2022年9月8日(木)

S1

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

- [1A01] ギ酸と二酸化炭素の可逆反応を可能にする Pd合金 触媒の開発 〇稻川 友貴¹、郡司 貴雄¹、松本 太¹ (1. 神奈川大学) 09:00 ~ 09:15 [1A02] ホウ素・窒素共ドープダイヤモンドの作製と CO2電解還元特性の評価 〇三宅 祐大¹、近藤 剛史¹、大竹 敦²、栄長 泰明²、東條 敏史¹、湯浅 真¹(1. 東京理科大学、2. 慶應義塾大学) 09:15 ~ 09:30 [1A03] CuSCN/Neutral Red電析膜の電解還元による COっ還元ハイブリッド触媒の構築 〇上野 篤彦¹、津田 勇希¹、中村 天彰¹、吉田 司¹(1.山形 大学) 09:30 ~ 09:45 [1A04] 液中プラズマ処理を施した酸化チタンの二酸化炭素 電解還元における触媒担持体への利用 〇高木 海^{1,2}、栗山 晴男²、早川 壮則²、芹澤 和泉²、鈴木
 - 考宗³、寺島 千晶^{1,3}、藤嶋 昭³(1. 東理大院理工、2. (株)オーク製作所、3. 東理大総研) 09:45 ~ 10:00

S1会場 | S1.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
 座長:中山 雅晴(山口大学)
 10:00 ~ 10:45 S1

[1A05] 亜鉛めっき電極の COっ電解還元特性

〇高辻 義行¹、木本 拓海¹、大森 雄太¹、春山 哲也¹ (1.
 九州工業大学)
 10:00 ~ 10:15

 [1A06] 酸素発生および CO2還元に向けたナノポーラス ニッケル膜の創成
 ○長家 樹¹、芝 駿介¹、國武 雅司²、加藤 大³、丹羽
 修⁴、松口 正信¹(1.愛媛大院理工、2.熊本大学、3. 産総 研、4. 埼玉工大)

- 10:15~ 10:30
- [1A07] Bi/UiO-66を前駆体とした電極触媒を用いた
 CO₂電解によるギ酸生成
 〇髙岡 祐太¹、ソン ジュンテ^{1,2}、渡邊 源規^{1,2}、高垣
 敦^{1,2}、石原 達己^{1,2}(1. 九州大学大学院、2. カーボン

10:30 ~ 10:45

S1会場 | S1.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 座長:高辻 義行(九州工業大学) 11:00 ~ 11:45 S1

[1A08] ヘムペプチドを組み込んだ PNIPA/カーボンナノ ファイバー被覆 FTO電極の活性制御 11:00 ~ 11:15 [1A09] 金ナノピラーアレイを利用した直接電子移動型薬剤 代謝センサの開発 大²、丹羽 修³、松口 正信¹ (1. 愛媛大院理工、2. 産総 研、3. 埼玉工大、4. 熊本大) 11:15 ~ 11:30 [1A10] ピレンの相互作用を用いたダイヤモンドライク カーボン表面への酵素固定化 〇小林 俊貴¹、毛塚 駿介¹、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹ (1. 福井大学大学院) 11:30~ 11:45 S1会場 | S1.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 座長:芝 駿介(愛媛大学) 11:45 ~ 12:30 S1 [1A11] 迷走神経刺激のためのハイドロゲルを基材としたソ フト有機カフ電極の開発 ○鎧塚 隼人¹、照月 大悟¹、大沢 伸一郎²、阿部 博弥 1,4 、荻原 由佳¹、中川 敦寬²、岩崎 真樹³、西澤 松彦¹ (1. 東北大学大学院工学研究科ファインメカニクス専攻、2. 東北大学医学系研究科神経外科学分野、3. 国立精神·神経 医療研究センター、4. 東北大学学際科学フロンティア研 究)

11:45 ~ 12:00

[1A12] 単層グラフェン電極に吸着したカリウムイオンが生体分子検出に与える影響
 ○児島 彩笑¹、鈴木 涼平¹、家田 知里²、丹羽 修³、上野 祐子^{1,2}(1.中央大学大学院理工学研究科、2.中央大学理 工学部、3.埼玉工業大学)
 12:00~12:15
 [1A13] 様々な反応場におけるビオロゲン部位のミクロ環境

や配向に依存した酸化還元応答 〇相樂 隆正¹、豊原 将己¹、大内 美里¹、小田 明日香¹、中 居 沙映¹ (1. 長崎大院工) 12:15 ~ 12:30 S1会場 | S1.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 座長:相樂 隆正(長崎大院工) 13:45 ~ 14:30 S1

[1A14] ナノ電極・ナノピペットを用いた電気化学イメージ

ング技術の新展開 〇高橋康史^{1,2}(1.名古屋大学、2.金沢大学) 13:45~ 14:30

S1会場 | S1.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
 座長:近藤 剛史(東京理科大学)
 14:30 ~ 15:15 S1

[1A15] メチレンブルー吸着による電子移動速度向上に関する評価
 〇深澤 怜¹、山下一郎²、韓 煥文²、清水 智弘¹、新宮原

正三¹、伊藤 健¹ (1. 関西大学大学院 理工学研究科、2. 大阪大学大学院 医学研究科)

14:30~ 14:45

 [1A16] 電気化学的酸化還元処理を施したリンモリブデート
 アニオン種の半定量的組成評価
 〇成瀬 晨司¹、室山 広樹¹、松井 敏明¹、江口 浩一¹(1. 京都大学)

14:45 ~ 15:00

[1A17] ダイヤモンド電極を用いた過酸化水素生成

O巽 友輔¹、フィオラニ アンドレア¹、イルハム イルハム
 ²、栄長 泰明¹(1. 慶應義塾大学、2. パジャジャラン大学)

15:00 ~ 15:15

S1会場 | S1.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 座長:吉田 司(山形大学) 15:30 ~ 16:30 S1

 [1A18] 1次元配列白金ナノ粒子修飾ポリウレタンナノ
 ファイバー電極を触媒とした燃料電池の開発
 〇後藤 慧史¹、目細 太一¹、髙村 映一郎¹、坂元 博昭¹(1. 福井大学)
 15:30~ 15:45

[1A19] ガス拡散電極ハーフセルに組み込んだコバルト/マンガン酸化物バイレイヤー薄膜の酸素発生/還元性能の評価と最適化
 ○木曾崇之¹、福原広祥¹、片山祐²、中山雅晴^{1,3}(1.山口大院創成科学、2.大阪大産研、3.ブルーエナジーセンター)
 15:45~ 16:00

〇岡田 拓也¹、安藤 うた¹、大井 佑莉¹、松本 充央¹、片倉 勝 2^1 、井上陽太郎³、綱島克 β^2 、山田裕久¹(1. 奈良工 業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産 業技術研究所) 16:00 ~ 16:15 [1A21] 種々の金属有機構造体から調製した炭素への白金ナ ノ粒子担持と酸素還元能評価 〇小寺 直 Λ^1 、上松 太郎¹、桑畑 進¹ (1, 大阪大学大学 院) 16:15 ~ 16:30 S1会場 | S1.分子機能電極 - 界面電子移動制御とその応用 セッション8 座長:西山 勝彦(熊本大学) 16:30 ~ 17:15 S1 [1A22] 塩水電解において塩素/酸素発生選択性およびその pH依存性を決定するための回転リングディスク電極 法 ○藤田 航¹、田中 沙樹¹、中山 雅晴^{1,2} (1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター) 16:30 ~ 16:45 「1A23] ハイブリッド薄膜電析における EosinYの酸素還元 触媒機構 〇中村 天彰¹、工藤 華¹、宇田 恭太¹、津田 勇希¹、吉田 司¹(1. 山形大学) 16:45 ∼ 17:00 [1A24] アルカリ性水溶液中におけるメタノール・エタ ノールの電解酸化の高活性・活性安定性を示す電極 触媒の開発 ○青柳 拓樹¹、金子 祐弥¹、柴崎 慎也¹、郡司 貴雄¹、松本

[1A20] 疎水性イオン液体を修飾した白金ナノ粒子上での酸

素還元反応の評価

太¹(1. 神奈川大学)

17:00 ~ 17:15

2022年9月9日(金)

S1

S1会場 | S1.分子機能電極 – 界面電子移動制御とその応用
 セッション9
 座長:吉原 佐知雄(宇都宮大学)
 09:00 ~ 09:45 S1

[2A01] マイクロプラスチックファイバーの酸化促進電解プロセスによる分解
 〇目細太一¹、高辻義行²、高村映一郎¹、春山哲也²、坂元博昭¹(1.福井大学、2.九州工業大学)
 09:00~09:15

 [2A02] 近赤外光照射 ON/OFFによる PNIPA/カーボンナノ ファイバー被覆 FTO電極の可逆応答制御
 O小森 喜久夫¹、劉 明昊¹、柿村 来帆¹、谷 勇太¹(1. 近畿 大学)
 09:15 ~ 09:30

[2A03] 透明多孔質電極を対極に有するハイブリットキャパシタ型 EC素子の電解液組成と発消色特性
 ○ の (1. 千葉大院工)
 09:30 ~ 09:45

S1会場 | S1.分子機能電極 – 界面電子移動制御とその応用
 セッション10
 座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)
 09:45 ~ 10:30 S1

[2A04] ボロンドープダイヤモンド電極のめっき浴中の有機
 添加剤分析への応用
 O佐伯泰我¹、吉原佐知雄¹、石川祥久²、元井健一郎
 ²、及川哲史²(1.宇都宮大学、2.日本プレーテック)
 09:45~ 10:00
 [2A05] ナフィオン修飾ダイヤモンド電極によるドーパミンの選択的電気化学測定
 ○奈佐和樹¹、イルハムイルハム¹、緒方元気¹、栄長泰明¹(1.慶應義塾大学)
 10:00~ 10:15
 [2A06] スプレーコート法による硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の作製
 ○森友希¹、近藤剛史¹、岡田祐二²、東條敏史¹、湯浅

 真¹ (1. 東京理科大学、2. 旭化成株式会社)

 10:15 ~ 10:30

S1会場 | S1.分子機能電極 – 界面電子移動制御とその応用
 セッション11
 座長:岡島 武義(東京工業大学)
 10:45 ~ 11:30 S1

[2A07] ボトムアッププロセスによる金属ナノ構造薄膜の形成および電極触媒への応用
 〇芝 駿介¹(1.愛媛大院理工)
 10:45~11:30

S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用
 セッション12
 座長:岸岡 真也(群馬大学)
 11:30 ~ 12:30 S1

[2A08] スルホネート基をもつ分子が裸および修飾 Au電極
 系で種々の相互作用に基づいて示す挙動
 O相樂 隆正¹、松岡 大地¹、牟田 光太朗¹(1.長崎大院

I) 11:30 ~ 11:45 [2A09] 省貴金属化を志向した貴金属ポルフィリン重縮合ポ リマー修飾 ナノカーボンの電気化学的触媒能 〇矢野 創 \pm^1 、馬場 聖蘭²、吉本 惣一郎⁴、西山 勝彦³ (1. 熊本大学 大学院自然科学教育部、2. 熊本大学 工学 部、3. 熊本大学 大学院先端科学研究部、4. 熊本大学 産業 ナノマテリアル研究所) 11:45 ~ 12:00 [2A10] 金属ナノ粒子触媒における硫化物ナノシートの修飾 効果 〇田鎖 玲子¹、北野 翔¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海 道大学) 12:00 ~ 12:15 [2A11] 酸化イリジウム電析反応に対する液撹拌の影響 〇長谷 海 \pm^1 、高橋 知亮¹、今林 慎一郎¹ (1. 芝浦工業大 堂) 12:15 ~ 12:30 S1会場 | S1.分子機能電極 – 界面電子移動制御とその応用 セッション13

座長:中山 雅晴(山口大学) 13:45 ~ 14:30 S1

[2A12] 細胞体における膜電位変化の伝播-シグナル伝達と

エネルギー産生-〇白井 理¹(1. 京都大学) 13:45 ~ 14:30

S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用 セッション14 座長:郡司 貴雄(神奈川大学) 14:30 ~ 15:30 S1

 [2A13] 動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス金膜の電析形成および CO2還元触媒への応用
 O芝 駿介¹、國武 雅司²、吉本 惣一郎²、加藤 大³、丹羽
 修⁴、松口 正信¹(1.愛媛大院理工、2.熊本大学、3.産総研、4.埼玉工大)
 14:30~14:45
 [2A14] レドックス活性有機電極での CO2吸脱着挙動の解析
 O飯島 剛¹、猪股 智彦²、増田 秀樹^{2,3}(1.株式会社デン ソー、2.名古屋工業大学、3.愛知工業大学)

14:45 ~ 15:00

 [2A15] 動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス銅膜 電極の形成と CO₂還元への応用
 O緒方 彩乃¹、芝 駿介¹、國武 雅司²、加藤 大³、丹羽
 修⁴、松口 正信¹(1.愛媛大院理工、2.熊本大、3. 産総 研、4. 埼玉工大) 15:00 ~ 15:15

[2A16] ホウ素ドープダイヤモンド電極の活性化とハロゲン
 フリー電解液中での CO₂還元
 O大竹 敦¹、杜 京倫¹、栄長 泰明¹(1. 慶應義塾大学)

15:15 ~ 15:30

2022年9月8日(木)

S2

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換 セッション1 (一般講演/学生講演) 座長:立間 徹(東京大学)、中村 一希(千葉大学) 10:45 ~ 12:00 S2

- [1B01] 合成反応の精密制御による AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_yコア /シェル量子ドットの合成収率の増大と発光スペクト ルの半値幅狭小化 〇平野 達也¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹ (1. 大阪大 学大学院、2. 名古屋大学) 10:45 ~ 11:00 [1B02] Zn-Ag-In-Seナノロッドの光反応を利用する半導体 ヘテロ構造体の形成 〇髙森 千鶴¹、増岡 ^{μ}¹、亀山 達矢¹、桑畑 進²、鳥本 司¹ (1. 名古屋大学、2. 大阪大学) 11:00 ~ 11:15 [1B03] 量子ドット/量子井戸構造をもつ Ag-Ga-Sナノ結晶 の作製と発光特性制御 〇大藤 秀斗¹、田中 澪月¹、都澤 \overline{s}^1 、亀山 達矢¹、上松 太郎²、桑畑 進²、鳥本 司¹ (1. 名大院工、2. 阪大院工) 11:15 ~ 11:30
- [1B04] 光導波路分光法を用いた Ru(bpy)₃²⁺系電気化学発光
 素子における電極近傍の redox挙動解明と素子特性
 向上
 O杉山 京平¹、中村 一希¹、小林 範久¹(1.千葉大学)
 - 11:30 ~ 11:45
- [1B05] アセン誘導体混合電解質の交流電圧応答性制御によ る白色電気化学発光 〇小山 真司¹、小林 範久¹、中村 一希¹(1. 千葉大学 大 学院工学研究院)

11:45 ~ 12:00

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換 セッション2(特別講演) 座長:鳥本司(名古屋大学) 12:00~12:30 S2

[1B06] 時間分解分光計測による光触媒の高活性化因子の解明
 〇山方 啓¹(1.岡山大学)

12:00~ 12:30

S2会場|S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション3(一般講演/学生講演) 座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質・材料研究機構)、辻 悦司(鳥取 大学)

13:45~15:30 S2

 [1807] ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池における酸化 ニッケル正孔輸送層の表面処理 〇柳田 真利¹、Khadka Dhruba Bahadu¹、白井 康裕¹、宮 野 健次郎¹ (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 13:45 ~ 14:00 [1808] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar¹、Yabuki Tomohide²、Shen Qing¹、Miyazaki Koji²、Hayase Shuzi¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1809] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出 希¹、佐藤 慶介¹ (1. 東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1810] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1. 東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1812] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 O関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
ニッケル正孔輸送層の表面処理 〇柳田 真利 ¹ 、Khadka Dhruba Bahadu ¹ 、白井 康裕 ¹ 、宮 野健次郎 ¹ (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 13:45 ~ 14:00 [1B08] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar ¹ 、Yabuki Tomohide ² 、Shen Qing ¹ 、Miyazaki Koji ² 、Hayase Shuzi ¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 〇小出 希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 〇氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 〇関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 ○柳田 真利¹、Khadka Dhruba Bahadu¹、白井 康裕¹、宮 野 健次郎¹ (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 13:45 ~ 14:00 [1B08] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar¹、Yabuki Tomohide²、Shen Qing¹、Miyazaki Koji²、Hayase Shuzi¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出 希¹、佐藤 慶介¹ (1. 東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1. 東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 O関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
野 健次郎 ¹ (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 13:45 ~ 14:00 [1B08] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar ¹ 、Yabuki Tomohide ² 、Shen Qing ¹ 、Miyazaki Koji ² 、Hayase Shuzi ¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出 希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 模一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 13:45 ~ 14:00 [1B08] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar¹、 Yabuki Tomohide²、 Shen Qing¹、 Miyazaki Koji²、 Hayase Shuzi¹ (1. The University of Electro-Communications、 2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出 希¹、佐藤 慶介¹ (1. 東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1. 東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 O関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 [1B08] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar¹、Yabuki Tomohide²、Shen Qing¹、Miyazaki Koji²、Hayase Shuzi¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 O関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar ¹ 、Yabuki Tomohide ² 、Shen Qing ¹ 、Miyazaki Koji ² 、Hayase Shuzi ¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar ¹ 、Yabuki Tomohide ² 、Shen Qing ¹ 、Miyazaki Koji ² 、Hayase Shuzi ¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
thermoelectric properties OBaranwal AjayKumar ¹ 、Yabuki Tomohide ² 、Shen Qing ¹ 、Miyazaki Koji ² 、Hayase Shuzi ¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 OBaranwal AjayKumar¹、Yabuki Tomohide²、Shen Qing¹、Miyazaki Koji²、Hayase Shuzi¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 O関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
Qing ¹ 、Miyazaki Koji ² 、Hayase Shuzi ¹ (1. The University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
University of Electro-Communications、2. Kyushu Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 O小出希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 O氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 Institute of Technology) 14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 〇小出希¹、佐藤 慶介¹(1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 〇関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹(1. 株式会社豊田中央研究所)
14:00 ~ 14:15 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発 電効率における細孔の影響 〇小出希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 〇氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 〇関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 [1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発電効率における細孔の影響 〇小出希¹、佐藤 慶介¹(1.東京電機大学) 14:15~14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能における DEP被覆効果 〇氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹(1.東京電機大学) 14:30~14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターとSi太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 〇関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹(1. 株式会社豊田中央研究所)
電効率における細孔の影響 〇小出 希 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 〇氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 〇関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 〇小出 希¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 〇氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 〇関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
14:15 ~ 14:30 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 〇氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO2電解還元 〇関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 [1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能 における DEP被覆効果 〇氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹(1.東京電機大学) 14:30~14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 〇関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹(1. 株式会社豊田中央研究所)
における DEP被覆効果 〇氷室 槙一 ¹ 、佐藤 慶介 ¹ (1. 東京電機大学) 14:30~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 〇関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
 〇氷室 槙一¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学) 14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO₂電解還元 〇関澤 佳太¹、佐藤 俊介¹、鈴木 登美子¹、森川 健志¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
14:30 ~ 14:45 [1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
[1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
Si太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO ₂ 電解還元 O関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
〇関澤 佳太 ¹ 、佐藤 俊介 ¹ 、鈴木 登美子 ¹ 、森川 健志 ¹ (1. 株式会社豊田中央研究所)
株式会社豊田中央研究所)
15:00 ~ 15:15
[1B13] 水素生成用(ZnSe) _x (Cu(In, Ga)Se ₂) _{1-x} 光カソードに
おける組成傾斜の効果
〇嶺岸 耕 ¹ 、山口 信義 ¹ 、杉山 正和 ¹ (1. 東京大学)
15:15 ~ 15:30
セッション4(特別講演)

座長:村越 敬(北海道大) 15:45 ~ 16:15 S2

[1B14] 半導体光触媒によるメタンの二酸化炭素改質

〇宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学)

15:45 ~ 16:15

S2会場 | S2.米電気化学とエネルギー変換 セッション5 (一般講演/学生講演) 座長:納谷 真一(近畿大学)、根岸 雄一(東京理科大学) 16:15 ~ 17:15 S2 [1B15] GaNモデル光触媒- Pt助触媒間におけるオーム性接 触形成の効果 O落合 貴也¹、山口 信義²、杉山 正和^{1,2}、嶺岸 耕² (1.

東大院工、2. 東大先端研)

16:15 ~ 16:30

[1B16] 電子トラップを活用した金属ナノ粒子複合型光触媒 の開発 〇秋山 倫輝¹、長川 遥輝¹、立間 徹¹(1. 東京大学生産技

術研究所)

16:30~ 16:45

 [1B17] 塩化アンチモン(III)で表面修飾した金ナノ粒子担 持酸化スズによる過酸化水素人工光合成
 ○寺西美和子¹、納谷真一¹、エンヨウソウ²、副島哲朗
 ²、杉目恒志³、多田弘明²(1.近畿大学有害物質処理 室、2.近畿大学総合理工学研究科、3.近畿大学理工学部)

16:45 ∼ 17:00

[1B18] Ptナノクラスターを助触媒とした光触媒水分解水素
 生成
 〇川脇 徳久¹、矢崎 大地¹、平山 大祐¹、加藤 康作³、吉川
 聡一²、山添 誠司²、山方 啓³、根岸 雄一¹(1. 東京理科大
 学、2. 東京都立大学、3. 岡山大学)

17:00~ 17:15

2022年9月9日(金)

S2

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換 セッション6(一般講演/学生講演) 座長:松永 真理子(中央大学)、北野翔(北海道大学) 09:30~10:30 S2

[2B01] ヘテロエピタキシャル接合を持つ酸化ルテニウム担 持酸化スズ系電極による水の電気化学的酸化反応 〇納谷 真一¹、杉目 恒志²、多田 弘明^{2,3}(1.近畿大学有害 物質処理室、2.近畿大学理工学部、3.近畿大学総合理工学 研究科)

09:30 ~ 09:45

 [2B02] ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子一酸 化亜鉛ナノプレートからなるプラズモニック光触媒 による純水からの過酸化水素合成
 OYAN YAOZONG¹、納谷 真一³、副島 哲朗¹、杉目 恒志
 ²、多田 弘明¹(1. 近畿大学総合理工学研究科、2. 近畿大 学理工学部、3. 近畿大学有害物質処理室)
 09:45 ~ 10:00

```
    [2B03] 中性域での長時間水電解に対するブラウンミラーラ
イト型 Fe-Co酸化物アノードの組成および構造変化
〇岡田 拓之<sup>1</sup>、辻 悦司<sup>1</sup>、北野 翔<sup>2</sup>、幅崎 浩樹<sup>2</sup>、菅沼 学史
    <sup>1</sup>、片田 直伸<sup>1</sup>(1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サス
ティナブル・ケミストリー研究センター、2. 北海道大学工
学研究院)
    10:00 ~ 10:15
```

[2B04] ディップコーティングを用いた二段階析出で作製した TiO₂/カーボンナノチューブ複合薄膜電極における水素生成
 〇石井 宏樹¹、松永 真理子¹(1. 中央大学)
 10:15~ 10:30

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換 セッション7 (特別講演) 座長:南本 大穂(神戸大学) 10:45 ~ 11:15 S2

[2B05] 光電気化学的手法による金属および化合物ナノ構造

の作製 〇西 弘泰¹(1. 富山大学) 10:45 ~ 11:15

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換 セッション8(一般講演/学生講演)

座長:髙橋 幸奈(九州大学)、亀山 達矢(名古屋大学) 11:15 ~ 12:30 S2

[2B06] 銀析出型 EC素子における銀ナノ粒子電析過程の暗 視野検鏡プラズモン観察と析出・溶解機構解明

> 〇宇治 駿¹、中村 一希¹、小林 範久¹ (1. 千葉大院工) 11:15 ~ 11:30

- [2B07] キラルな金ナノコロイドによる増感光電流の生成
 〇五十川 修志¹、亀山 達矢¹、鳥本 司¹(1.名大院工)
 11:30~11:45
- [2B08] 青色発光を呈する硫化ガリウムシェルで被覆した Ag(In_xGa_{1-x})S₂量子ドットの合成と高性能化 O松岡 里奈¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹(1. 大阪大 学大学院、2. 名古屋大学大学院)

11:45~ 12:00

[2B09] プラズモン共鳴銀ナノ構造の光電気化学的加工
 〇石田 拓也¹、黒木 秀起¹、亀岡 ゆり¹、井澤 哲舜¹、立間
 徹¹(1.東京大学生産技術研究所)
 12:00~12:15

 [2B10] p型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電
 変換セルに銀ナノ粒子の形状が及ぼす効果の検討
 〇髙橋 幸奈^{1,2}、山鳥 勇人¹、山本 果穂¹(1.九州大学、2. JSTさきがけ) 12:15 ~ 12:30

2022年9月8日(木)

S3

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション1(学生講演) 座長:光藤 耕一(岡山大学) 10:45~11:30 S3

[1C01] π拡張ヨードアレーンを用いた超原子価ヨウ素化合物の電解発生と触媒的 C-Nカップリング反応への利用
 ○吉永 昌平¹、信田 尚毅¹、跡部 真人¹(1. 横浜国立大学大学院)
 10:45~ 11:00
 [1C02] 縮合剤由来の廃棄物削減を目指した、電気化学的ペプチド合成法の開発
 ○永原 紳吾¹、岡田 洋平¹、北野 克和¹、千葉 一裕¹(1.東京農工大学大学院)
 11:00~ 11:15
 [1C03] 膜-電極接合体を用いたメタノール電解酸化によるホルムアルデヒド合成

○倉持 那奈子¹、平原 実留¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹(1. 埼玉大学)
11:15 ~ 11:30

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料 セッション2(学生講演) 座長:荻原 仁志(埼玉大学) 11:30 ~ 12:15 S3

[1C04] アニオン交換膜(AEM)型リアクターを用いた含窒
 素芳香族化合物の電解還元反応の開発
 ○清水 勇吾¹、信田 尚毅¹、跡部 真人¹(1. 横浜国立大学)
 11:30~11:45

[1C05] マイクロエマルション反応場による多環芳香族の1 段階飽和水素化電解

> 〇長井 一世¹、脇坂 暢¹ (1. 富山県立大学) 11:45 ~ 12:00

11145 12100

[1C06] ベンゾキノン還元体への選択的水素結合形成による
 熱化学電池のゼーベック係数の向上
 〇井上博王¹、周 泓遥¹、山田 鉄兵¹(1.東京大学)
 12:00~ 12:15

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料
 セッション3(学生講演)
 座長:仙北 久典(北海道大学)

14:00~14:45 S3

[1C07] 一電子移動を利用したリグニンモデル化合物の電気 化学的分子変換反応の開発 〇泉谷 留美¹、信田 尚毅¹、跡部 真人¹(1. 横浜国立大学 大学院) 14:00 ~ 14:15 [1C08] 含フッ素π共役高分子の電解還元的水素化反応 〇小磯 聡 \pm^1 、栗岡 智行¹、一二三 遼祐¹、冨田 育義¹、稻 木 信介¹ (1. 東京工業大学) 14:15 ~ 14:30 [1C09] High-throughput Polypyrrole Electrosynthesis Using A Single-Electrode Electrochemical System (SEES) 〇石 羽琳¹、ビラニ エレナ¹、徐 国宝²、稲木 信介¹(1. 東京工業大学、2. 中国科学院長春応用化学研究所) 14:30 ~ 14:45 S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料 セッション4(一般講演) 座長:岡田洋平(東京農工大学) 14:45 ~ 15:30 S3 [1C10] 可視光を駆動力とする四ハロゲン化炭素からの尿素 類のクリーンワンポット合成 〇嶌越 恒¹、田中 美帆¹、七條 慶太¹ (1. 九州大学) 14:45 ~ 15:00 [1C11] 金ナノ粒子塗工電極によるイオン液体中での二酸化 炭素電解還元 〇松本 $-^1$ 、多田 幸平 1 、竹田 さほり 1 、前田 泰 1 (1. 産業 技術総合研究所) 15:00 ~ 15:15 [1C12] The Use of Electrogenerated Chemiluminescence to Map the Distribution of Potential Gradient in **Bipolar Electrochemical Systems** OVillani Elena¹、梅津 和将¹、冨田 育義¹、稲木 信介¹ (1. 東京工業大学) $15:15 \sim 15:30$ S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料 セッション5(特別講演) 座長:嶌越 恒(九州大学) 15:45 ~ 16:15 S3 [1C13] 金属錯体を用いた CO2還元光触媒反応における溶媒 効果 〇山﨑 康臣¹ (1. 東京大学)

15:45 ~ 16:15

セッション6(特別講演) 座長:跡部 真人(横浜国立大学) 16:15~17:00 S3

[1C14] 金属錯体を触媒とする光/電気化学的小分子変換

〇正岡 重行¹(1. 大阪大学)

16:15 ~ 17:00

2022年9月9日(金)

S3

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料
 セッション7(一般講演)
 座長:諸藤 達也(学習院大学)
 10:45 ~ 11:30 S3

[2C01] 電解質イオンの配位を利用した2-アリールベンゾチオフェン類の電気化学的多電子酸化反応
 〇信田 尚毅¹、安野 有紀¹、吉永 昌平¹、跡部 真人¹(1.
 横浜国立大学大学院理工学府)
 10:45~11:00
 [2C02] 酸化電位ギャップ(ΔE_{cx})を指標とした電解レ

ドックス反応系の効率評価 〇岡本 -央¹、信田 尚毅¹、森住 春香²、北野 克和²、千葉 一裕²(1. 横浜国立大学、2. 東京農工大学)

11:00~ 11:15

[2C03] 電極表面におけるビニルシクロプロパン転位反応の 考察 〇堀口 元規¹、岡田 洋平²(1. 産業技術総合研究所、2.

> 東京農工大学) 11:15 ~ 11:30

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料 セッション8(特別講演) 座長:信田 尚毅(横浜国立大学) 11:30 ~ 12:00 S3

 [2C04] 特異な求電子的アリール化試薬: S-アリールフェノ チアジニウム
 O諸藤 達也¹(1. 学習院大学)
 11:30~12:00

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料
 セッション9(学生講演)
 座長:岡本 一央(横浜国立大学)
 13:45 ~ 14:30 S3

[2C05] 電解カルボキシル化反応によるα-ならびにβ-フェニ ル-β-アラニンの合成 〇松野 秀俊¹、佐藤 マリモ¹、高桑 茉由¹、仙北 久典¹(1. 北海道大学) 13:45 ~ 14:00

 [2C06] 電解手法によるアミン類の酸化を鍵とする含フッ素 複素環合成
 ○鎌田和哉¹、木場広智¹、西川晶¹、栗山正巳¹、山本 耕介¹、尾野村治¹(1.長崎大学)
 14:00~14:15
 [2C07] 電気化学的手法を用いた 1,2-ジメトキシベンゼンの 酸化的環化三量化反応
 ○仁木祐太¹、佐藤 英祐¹、光藤 耕一¹、菅 誠治¹(1.岡山

大学大学院自然科学研究科)

14:15~ 14:30

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料 セッション10(特別講演) 座長:稲木 信介(東京工業大学) 14:30 ~ 15:15 S3

[2C08] 機能集積型触媒を用いる高効率・高難度分子変換反応 〇本倉 健¹(1. 横浜国立大学) 14:30 ~ 15:15

2022年9月8日(木)

S4

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 1(一般講演・学生講演) 座長:舟橋 久景(広島大学) 09:00 ~ 10:00 S4

[1D01] Development of the therapeutic humanized monoclonal antibody sensor using anti-idiotype aptamer 〇永田 まどか¹、李 鎭熙¹、塚越 かおり²、池袋 一曲²、早出 広司¹(1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, 2. 東京農工大学) 09:00 ~ 09:15 [1D02] DNAアプタマーを用いたバイオセンサの開発 〇中嶋 悠祐¹、清水 智弘¹、新宮原 正三¹、伊藤 $ddatharpointset{def}$ (1. 関西大学大学院) 09:15 ~ 09:30 [1D03] 核酸共有結合タンパク質の探索と特性評価およびセ ンシング素子としての応用 〇小宮 英里香¹、髙松 祥平¹、津川 若子¹、早出 広司²、池 袋 一典¹、浅野 竜太郎¹(1. 東京農工大学、2. ノースカロ ライナ大学)

09:30 ~ 09:45

[1D04] 電気化学発光を用いる液滴分離不要のデジタルイム

ノアッセイ

〇伊藤 健太郎¹、井上(安田) 久美^{1,3}、伊野 浩介²、珠玖
 仁²(1.東北大学大学院環境科学研究科、2.東北大学大学
 院工学研究科、3.山梨大学大学院総合研究部)
 09:45~10:00

S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 2(一般講演・学生講演) 座長:伊藤健(関西大学) 10:00 ~ 11:00 S4

[1D05] 金ナノ粒子を用いる電気化学イムノセンサの感度特性評価
○大崎脩仁^{1,2}、Wilfred Espulgar¹、齋藤 真人²、民谷栄一^{1,3}(1. 産総研・阪大 先端フォトバイオ、2. 大阪大学 工学研究科、3. 大阪大学 産業科学研究所)
10:00~ 10:15
[1D06] グルコース脱水素酵素のスプリット化と電気化学イムノセンシング素子としての応用 飛田 悠花¹、〇平野 健輔¹、早出 広司²、津川 若子¹、池袋 ー典¹、浅野 竜太郎¹(1. 東京農工大学、2. ノースカロラ イナ大学)
10:15~ 10:30
[1D07] 光架橋性プローブ修飾磁気粒子の拡散度解析に基づ

> く新規 RNAセンサ 〇矢嶋 修登¹、神田 真穂¹、向當 綾子^{2,1}、Han-Sheng Chuang³、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹、末 信一朗¹(1. 福井大学、2. 日華化学株式会社、3. 国立成功大学) 10:30~ 10:45

 [1D08] プローブ修飾 Janus粒子の回転拡散の画像解析に基づく新規 RNAセンサ
 ○神田 真穂¹、矢嶋 修登¹、向當 綾子^{1,2}、陳 韋龍³、莊 漢聲³、髙村 映一郎¹、坂元 博昭¹、末 信一朗¹(1. 福井大 学、2. 日華化学株式会社、3. 台湾國立成功大學)
 10:45 ~ 11:00

S4会場 | S4.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:坂元 博昭(福井大学) 11:15 ~ 12:30 S4

 [1D09] イオンの直接膜透過における対イオン効果のデジタ ルシミュレーション
 〇北隅 優希¹、宋和 慶盛¹、白井 理¹(1.京都大学) 11:15~ 11:30
 [1D10] 人汗中の塩化物イオン連続モニタリングのためのセンサ素子の組成および構造の検討
 〇村松 直季¹、渡辺 日香里¹、Noya Loew¹、四反田

功^{1,2}、元佑 昌廣¹、向本 敬洋¹、小林 桃子¹、松尾 健右

¹、柳田 信也¹、鈴木 立紀¹、板垣 昌幸^{1,2}(1. 東京理科大 学、2. 東京理科大学研究推進機構研究院) 11:30~ 11:45 [1D11] ミリ秒高電界パルス印加による C6細胞の Ca²⁺上昇 誘起と神経突起伸長因子類の分泌促進 〇茂森 遼¹、篠原 寛明²、須加 実²(1. 富山大学大学院理 工学研究科、2. 富山大学学術研究部工学系) 11:45 ~ 12:00 [1D12] s-ADHと多孔質炭素を組み合わせた印刷型アセトン バイオセンサの作製と評価 〇押本 大誠¹、渡辺 日香里¹、Loew Noya¹、元祐 昌廣 ²、美川 務³、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大学 理工学研究科 先端化学専攻、2. 東京理科大学 工学部 機械工学科、3.理化学研究所) 12:00 ~ 12:15 [1D13] ペプチド修飾グラフェン FETによる超高感度スカ トール検出 ○猿渡 翔¹、ルンルヤンタナポン タラトン¹、本間 千柊 ¹、田中 祐圭¹、富澤 英之²、杉崎 吉昭²、磯林 厚伸²、早水 裕平¹、大河内 美奈¹(1. 東京工業大学、2. 株式会社東

芝)

12:15~ 12:30

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 4(学生講演) 座長:椎木 弘(大阪府立大学) 13:45 ~ 14:30 S4

 [1D14] 間葉系幹細胞スフェロイドの呼吸量測定およびマイクロ流体デバイスを用いた血管形成評価 〇今野 杏¹、伊野 浩介¹、梨本 裕司²、珠玖 仁¹(1.東北大学、2.東京医科歯科大学) 13:45~ 14:00

 [1D15] 細胞群に存在する標的細胞を分離してアレイ化する 技術の開発
 ○酒井健登¹、鈴木雅登¹、安川智之¹(1.兵庫県立大学

くりつか 健立 、 卵木 雅立 、 女川 首と (1. 共庫県立八子 大学院)

14:00~ 14:15

[1D16] 化学刺激ポンプを内蔵したハイドロゲル製培養マイ

クロチャンバーの開発 〇高木 淳也¹、山田 輝拓¹、井上 大輔¹、宮澤 匠生²、阿部 博弥³、照月 大悟¹、西澤 松彦¹(1.東北大学大学院工学研 究科、2.東北大学大学院医工学研究科、3.東北大学学際 フロンティア研究所) 14:15 ~ 14:30

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 5(一般講演)

```
座長:伊野 浩介(東北大学)
14:30 ~ 15:30 S4
```

[1D17] バイオセンサの高感度化に向けた電極構造の有限要 素シミュレーション 〇四反田 功¹、水野 真希¹、Loew Noya¹、渡辺 日香里 ¹、辻村 清也²、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大学、2. 筑波大 学) 14:30 ~ 14:45 [1D18] Simulation of Fuel &Oxygen Supply Methods in **Enzyme Biofuel Cells** OLoew Noya¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹ (1. 東京理科大学) 14:45 ~ 15:00 [1D19] 光化学系 IIにおける構造的摂動が第一キノン電子受 容体 Q_aの酸化還元電位に及ぼす影響: FTIR分光電 気化学法による解析 〇加藤 祐樹¹、野口 5^1 (1. 名古屋大学) 15:00 ~ 15:15 [1D20] Cryo-EMと生物電気化学が拓く直接電子移動型酵素 の新展開 O宋和 慶盛¹、鈴木 洋平¹、加納 健司²、北隅 優希」¹、白 井理¹(1. 京都大学大学院農学研究科応用生命科学専 攻、2. 京都大学産官学連携本部) 15:15 ~ 15:30 S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 6(一般講演・学生講演) 座長:中西 周次(大阪大学)

- 15:45 ~ 16:30 S4
- [1D21] グラフェン結合ペプチドを用いた細胞外小胞ミグラ ソーム捕捉場の構築
 ○齊藤 彰吾¹、田中 祐圭¹、大河内 美奈¹(1.東京工業大 学)
 15:45~ 16:00
 [1D22] ナノスケール空間における3 D金属有機構造体カプ セル酵素の開発
 ○毛塚 駿介¹、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹(1.福井大学) 16:00~ 16:15
 [1D23] 汗中に含まれる乳酸のリアルタイムモニタリングに 向けた乳酸センサとマイクロ流路の検討
 ○大曽根 優朗¹、Loew Noya¹、美川 務²、元祐 昌廣¹、小 林 桃子¹、鈴木 立紀¹、松尾 健右¹、向本 敬洋¹、柳田 信也
 - ¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大 学、2. 理化学研究所)

16:15~ 16:30

S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 7(一般講演・学生講演) 座長:田中 祐圭(東京工業大学) 16:30~17:30 S4 [1D24] レドックスポリマを用いた電気化学細菌センサの開 発 〇長峯 邦明¹、植木 青葉¹、牧野 大輝¹(1. 山形大学) 16:30~ 16:45 [1D25] シアノバクテリア Synechocystis sp. PCC 6803における細胞外電子移動の媒介物質特定の検 討 〇畑野 二郎¹、草間 翔子¹、嶋川 銀河^{1,2}、田中 謙也^{1,3}、三

- 宅 里佳¹、中西 周次¹(1. 大阪大学、2. 関西学院大学、3. 神戸大学)
 - 16:45 ~ 17:00
- [1D26] テトラゾリウム塩の電気化学特性に着目した細菌活 性評価 〇池田 光¹、床並 朗²、定永 靖宗^{1,2}、椎木 弘^{1,2}(1. 大阪

公立大学大学院、2. 大阪府立大学)

17:00 ~ 17:15

 [1D27] 界面高分子電解質複合体ハイドロゲルファイバーを 用いたバイオファブリケーション
 〇宇田川 喜信¹、伊野 浩介¹、瀧ノ上 正浩²、梨本 裕司
 ³、珠玖 仁¹(1.東北大学、2.東京工業大学、3.東京医科 歯科大学)
 17:15~ 17:30

2022年9月9日(金)

S4

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 **特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」** 座長:白井 理(京都大学)、朝倉 則行(東京工業大学) 09:15 ~ 12:00 S4

- [2D01] 特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」企画 趣旨説明 〇白井 理¹、朝倉 則行²(1. 京都大学、2. 東京工業大学)
 - 09:15 ~ 09:30

[2D02] 酸化還元タンパク質の分子内電子移動における指向

```
性の解析
```

O朝倉 則行¹(1. 東京工業大学)

- 09:30 ~ 10:00
- [2D03] 植物の全身を高速伝播する電気化学シグナル

〇豊田 正嗣¹ (1. 埼玉大学)

10:00 ~ 10:30

```
[2D01-06-4add] 休憩
```

10:30~ 10:45

〇小杉 始大¹、藤井 勇生¹、多々良 $涼-^1$ 、駒場 慎 $-^1$ (1.

[2D04] 膜貫通型金属酵素の電気化学と振動分光計測 の加藤 優¹、八木 一三¹(1. 北海道大学) 10:45 ~ 11:15

- [2D05] 表面分子集積と走査型プローブ顕微鏡による解析
 〇吉川 佳広¹(1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)
 11:15~11:45
- [2D06] 生物工学研究会特別企画総合討論「化学と電気が織 りなす新しい機能」 〇朝倉 則行¹(1.東京工業大学)

______ S4会場 | S4.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:辻村 清也(筑波大学)

11:45 ~ 12:00

 $13:45 \sim 14:45$ S4

 [2D07] 直接電子移動反応に基づく PQQの酸化還元反応の 解析
 〇武田 康太¹、五十嵐 圭日子¹、中村 暢文²(1.東京大 学、2.東京農工大学)

13:45 ~ 14:00

 [2D08] セロビオース脱水素酵素のヘム近傍部位への変異導入が電極との電子移動反応に及ぼす影響
 〇三村周平¹、古川日向子¹、松田聖史¹、武田康太²、五 十嵐圭日子²、中村暢文¹(1.東京農工大学大学院工学 府、2.東京大学大学院農学生命科学研究科)

14:00~ 14:15

[2D09] ビリルビンオキシダーゼ表面の糖鎖ミミックが直接 電子移動型酵素電極反応に与える影響 〇西田 紗也加¹、炭 ひなた²、片岡 邦重²、山下 哲²、宋和 慶盛¹、加納 健司³、北隅 優希¹、白井 理¹(1.京都大学大 学院農学研究科応用生命科学専攻、2.金沢大学大学院自然 科学研究科物質化学専攻、3.京都大学産官学連携本部) 14:15 ~ 14:30

[2D10] Development of a universal method to construct direct electron transfer type oxidoreductase complex based on Catcher/Tag technology
〇柳瀬 琢望^{1,2}、谷中 伸宇¹、浅野 竜太郎¹、池袋 一典
¹、津川 若子¹、奥田 順子²、早出 広司² (1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)
14:30 ~ 14:45

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 9(一般講演・学生講演) 座長:吉田 裕美(京都工芸繊維大学) 14:45 ~ 15:45 S4

[2D11] フェノチアジン系電解重合膜を用いたギ酸バイオア ノードの電気化学特性

東京理科大学) 14:45 ~ 15:00 [2D12] Carbon surface nanoarchitecture by covalent grafting of redox mediator: Design of enzyme electrode O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) 15:00 ~ 15:15 [2D13] 多段階酵素反応の有限要素法による電気化学シ ミュレーション ○藤田 紗織¹、Loew Noya¹、美川 務²、渡辺 日香里¹、四 反田 功¹、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大学、2. 理化学研究 所) 15:15 ~ 15:30 [2D14] マルチエンザイムシステムを組み込んだバイオア ノードを用いたバイオ電池の構築 〇木村 美智子¹、高村 映一郎¹、天谷 諭²、坂元 博昭¹、里 村 武範¹、櫻庭 春彦³、末 信一朗¹ (1. 福井大学、2. 東京 大学、3. 香川大学) 15:30 ~ 15:45

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 10(一般講演・学生講演) 座長:北隅 優希(京都大学) 16:00 ~ 17:00 S4

[2D15] ラット腸管内における尿酸・インドキシル硫酸排泄 動態の同時検出 ○藤田恭子¹、沓野里南¹、市田公美¹(1.東京薬科大 学) 16:00~ 16:15
[2D16] 電気浸透流を利用した経皮通電パッチの開発 〇井上大輔¹、宮澤匠生²、高木 淳也¹、山田 輝拓¹、加藤 康佑¹、照月大悟¹、阿部 博弥³、西澤 松彦¹(1.東北大学 大学院工学研究科、2.東北大学医工学研究科、3.東北大 学学際科学フロンティア研究所) 16:15~ 16:30

[2D17] ハイドロゲル製電気浸透ドラッグデリバリーデバイ

〇山田 輝拓¹、宮澤 匠生²、高木 淳也¹、井上 大輔¹、加藤 康佑¹、照月 大悟¹、阿部 博弥^{1,3}、西澤 松彦^{1,2} (1. 東北大 学大学院工学研究科、2. 東北大学大学院医工学研究科、3. 東北大学学際科学フロンティア研究所)

16:30~ 16:45

スの開発

[2D18] 対アニオンの濃度勾配を利用したカチオン性分子の リン脂質小胞への濃縮および放出法 〇山崎 毅¹、鎌田 和希¹、石田 尚人¹、前田 耕治¹、吉田 裕美¹ (1. 京工繊大院工芸科学) 16:45 ~ 17:00

2022年9月8日(木)

S5

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る 一般講演1 座長:丹羽 栄貴(弘前大学) 10:00 ~ 10:30 S5

[1E01] ペロブスカイト型ヒドリドイオン導電体 AELiH₃のイオン導電メカニズム O廣瀬 隆¹、松井 直喜¹、鈴木 耕太¹、平山 雅章¹、菅野 了次¹ (1. 東京工業大学)

10:00 ~ 10:15

[1E02] 酸素不定比量を制御した SrFeO₃₋₆の合成・結晶構 造・相転移挙動 志藤 広典¹、波多野 志帆¹、松田 悠汰¹、〇橋本 拓也¹(1.

日本大学)

10:15~ 10:30

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演

座長:大石 昌嗣(徳島大学) 10:45 ~ 11:30 S5

[1E03] プロトン導電性酸化グラフェンをベースとする膜型 反応器の開発

O児玉 大芽¹、中原 尊¹、ソハイル アハマド¹、猪股 雄介
 ¹、木田 徹也¹(1. 熊本大学)
 10:45 ~ 11:00

[1E04] 固体酸化物形水蒸気電解セルの負荷変動下における 電気化学挙動

> 〇岡部 駿也¹、松井 敏明¹、室山 宏樹¹、江口 浩一¹ (1. 京都大学)

11:00~ 11:15

[1E05] Niモデル電極を用いた SOEC運転時の劣化挙動分析
 〇八代 圭司¹、昆沙賀 菜々子¹、古橋 龍¹、Budiman Riyan
 Achmad¹、川田 達也¹ (1. 東北大学)
 11:15 ~ 11:30

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演

座長:松井 敏明(京都大学) 11:30 ~ 12:15 S5

[1E06] Designing Highly Efficient Catalysts by

〇ウ クワンテイング^{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 (I2CNER)、2. 九州大学工学部応用化学部門) $11:30 \sim 11:45$ [1E07] 欠陥制御を利用した(La,Sr)₂NiO₄₊₆の OER触媒特性 決定因子の探索 〇木幡 壮真¹、木村 勇太¹、雨澤 浩史¹、大石 昌嗣²、藤代 学、2. 徳島大学、3. 高知大学、4. 千葉工業大学、5. 東京 大学) 11:45 ~ 12:00 [1E08] 小型円筒型可逆動作燃料電池の初期特性に及ぼすア ノード基板の粒度制御 O劉 彬¹、Song Jun Tae¹、高垣 敦¹、石原 達己¹ (1. 九州 大学) 12:00 ~ 12:15 S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る 一般講演 座長:鈴木 耕太(東京工業大学) 14:00 ~ 14:45 S5

Infiltration for Intermediate-Temperature

CO₂/H₂O Co-Electrolysis

4:00 ~ 14:45 55

[1E09] Li₃NaSiO₄、 Li₄SiO₄の CO₂吸収・放出サイクル特性
 〇岩崎 俊平¹、吉野 太造¹、平井 麻菜美¹、橋本 拓也¹(1.
 日本大学)
 14:00 ~ 14:15

[1E10] La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃電解質隔膜を用いる電気透析リチウム回収の特性
 〇丹羽 栄貴¹、新村 潔人¹、本多 駿資¹、田副 博文
 ¹、佐々木 一哉¹(1. 弘前大学)
 14:15 ~ 14:30

 [1E11] La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃電解質隔膜を用いる電気透析リチウム回収におけるリチウム源溶液中共存イオンの影響
 〇進藤 裕太¹、新村 潔人¹、徳吉 諒哉¹、福坂 岳²、丹羽 栄貴¹、佐々木 一哉^{1,2}(1. 弘前大学大学院理工学研究
 科、2. 弘前大学理工学部)
 14:30~ 14:45

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演 座長:及川格(東北大学) 14:45 ~ 15:30 S5

[1E12] 中性子ラジオグラフィによる LAGP-LaPO₄コンポ ジットの拡散係数測定

〇高木 穂乃香¹、宋 方舟¹、八尾 健¹、薮塚 武史¹、高井 茂臣¹、林田 洋寿²、甲斐 哲也³、篠原 武尚³(1. 京都大 学、2. 中性子科学センター、3. J-PARCセンター) 14:45 ~ 15:00

- [1E13] La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃電解質隔膜を用いる電気透析⁶Li同位
 体濃縮の温度依存性
 O徳吉 諒哉¹、新村 潔人¹、進藤 裕太¹、福坂 岳²、丹羽
 - 栄貴¹、佐々木 一哉^{1,2}(1. 弘前大学大学院理工学研究

科、2. 弘前大学理工学部)

15:00 ~ 15:15

 [1E14] 新規フッ化物イオン伝導体の固体 NMR解析
 〇村上美和¹、丹羽 栄貴²、森 大輔³(1. 京都大学、2. 弘前大学、3. 三重大学)
 15:15~ 15:30

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る 一般講演

座長:村上 美和(京都大学) 15:45 ~ 16:30 S5

- 13.45 10.50 55
- [1E15] ジニトリルを構成要素とする Mgイオン伝導性分子 結晶電解質の開発 〇守谷 誠¹、塚田 圭一¹、内山 翔太¹、戸塚 杜¹(1. 静岡大 学)
 - 15:45 ~ 16:00
- [1E16] スピネル型(Mg,Zn)(Co,Fe,Mn)² O4の合成と正極特 性および平均・局所構造の検討
 O馬 駄力¹、北村 尚斗¹、石橋 千晶¹、井手本 康¹(1.東京 理科大学)

16:00~ 16:15

[1E17] リチウムイオン電池用負極材料 Ti₂Nb₁₀O₂₉の負極特
 性と平均・局所構造の検討
 北村 尚斗¹、〇永井 竜¹、石橋 千晶¹、井手本 康¹(1.東京
 理科大学)

16:15 ~ 16:30

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る 一般講演 座長:木村 勇太(東北大学)

```
16:30 ~ 17:15 S5
```

 [1E18] 室温成型可能な LiBH₄-Li₇La₃Zr₂O₁₂複合体型固体電 解質の作製
 ○坂本 陽太郎¹、石井 暁大¹、及川 格¹、高村 仁¹(1.東北 大学)
 16:30~ 16:45
 [1E19] LiCoO₂正極と NASICON型 LATP固体電解質の共焼 結過程の解明 -X線吸収分光および回折法による生成 物分析と熱力学計算による予測-

〇市原 文彦¹、大出 真知子¹、三好 正悟¹、増田 卓也¹(1.
 物質・材料研究機構)

```
16:45 ~ 17:00
[1E20] NASICON型 Li<sub>1.5</sub>Al<sub>0.5</sub>Ge<sub>1.5-x</sub>Ti<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>の合成、導電
特性および平均・電子構造解析
井手本 康<sup>1</sup>、O福田 海里<sup>1</sup>、石橋 千晶<sup>1</sup>、北村 尚斗<sup>1</sup>(1.
東京理科大学)
17:00 ~ 17:15
```

2022年9月9日(金)

S5

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る 一般講演 座長:鷲見 裕史(産業技術総合研究所)

```
09:00 ~ 09:45 S5
```

 [2E01] B型炭酸アパタイト系固体電解質の導電特性と熱的 安定性

 ○滝澤 眞¹、田中 優実²(1.東京理科大学大学院工学研究 科、2.東京理科大学工学部)
 09:00 ~ 09:15

 [2E02] 湿式法による混合伝導体

 Pr₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}Ga_{0.05}O₄の薄膜化と酸素透過特性
 ○森岡 滉史¹、Song Jun Tae^{2,3}、高垣 敦^{2,3}、石原 達己^{2,3}
 (1.九州大学統合新領域学府、2.九州大学工学研究院、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)
 09:15 ~ 09:30

 [2E03] 酸素欠陥を持つ Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{2-d} 薄膜の中低温域の 表面イオン伝導性
 〇小林 右京¹、野竹 剛¹、志賀 大亮²、組頭 広志²、樋口 透¹(1.東京理科大学大学院、2.東北大学多元物質学研究 所)

09:30 ~ 09:45

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演 座長:樋口透(東京理科大学)

- 09:45 ~ 10:30 S5
- [2E04] Co置換 Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃₋₆の作製とその構造安定性 〇横森 大輝¹、石井 暁大¹、及川 格¹、高村 仁¹(1. 東北大 学)

09:45 ~ 10:00

[2E05] 燃料極支持型固体酸化物燃料電池の評価と解析 〇鷲見 裕史¹、山口 祐貴¹、野村 勝裕¹、島田 寛之¹(1.

産業技術総合研究所)

10:00 ~ 10:15

 [2E06] CaTiO3系酸化物のAサイト欠損がイオン導電性に 及ぼす影響
 〇中根 萌衣¹、加藤 浩晃²、波岡 知昭¹、橋本 真一¹、野村 勝裕³(1. 中部大学、2. 三共製作所、3. 産業技術総合研究 所) 10:15 ~ 10:30

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演

座長:井口 史匡(日本大学) 10:45 ~ 11:30 S5

- [2E07] プロトン・デューテロン同位体効果を用いたプロトン伝導性セラミック燃料電池電極反応機構の解明 O奥山 勇治¹、下村 昌輝¹、春日 圭太¹(1. 宮崎大学) 10:45 ~ 11:00
- [2E08] プロトンセラミックスセルにおける金属窒化物カ ソードの検討 青木 芳尚¹、〇神谷 尚輝²、北野 翔¹、幅崎 浩樹¹(1. 北海

道大学工学研究院、2. 北海道大学総合化学院)

11:00~ 11:15

- [2E09] BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO₃₋₆薄膜の構造と中温域の特異な電 子-イオン混合伝導性 O武田 千広¹、樋口 透¹、金田 直大¹、野竹 剛¹(1.東京理 科大学大学院)
 - 11:15~ 11:30

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演

座長:青木 芳尚(北海道大学) 11:30 ~ 12:15 S5

[2E10] 多量の酸素欠陥を持つ BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O₃₋₆薄膜の酸素イオン伝導性
 〇門脇 勇優¹、村澤 秀明、野竹 剛¹、志賀 大亮²、組頭広志²、樋口 透¹(1.東京理科大学、2.東北大学多元物質

研究所)

- 11:30~ 11:45
- [2E11] Controlling ionic and electronic transport properties in protonic ceramic fuel cells with bilayer electrolytes OOrtiz Corrales Julian Andres¹、大友 順一郎²(1. 東京

大学、2. 東京工業大学)

11:45~ 12:00

[2E12] ペロブスカイト型プロトン導電体の弾性特性
 日當 圭佑²、佐多 教子³、Costa Remi³、芝田 司¹、紺頼
 大翔¹、清水 信²、湯上 浩雄²、〇井口 史匡¹(1. 日本大
 学、2. 東北大学、3. German Aerospace Center)
 12:00 ~ 12:15

2022年9月8日(木)

S6-1

```
S6-1会場 | S6.電池の新しい展開
セッション1(一般講演/学生講演)
座長:市坪 哲(東北大学)
09:00 ~ 10:00 S6-1
```

- [1F01] 亜鉛極の充放電挙動に与えるテルル添加効果の検討 〇青野 健人¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹ (1. 東京工業大学) 09:00 ~ 09:15
- [1F02] Enhancing cyclic performance of Zn anode in rechargeable Zn-ion batteries by electropolish treatment O朱 瑞傑¹、北野 翔¹、朱 春宇²、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹

(1. 北海道大学、2. 中国鉱業大学)

09:15 ~ 09:30

[1F03] Mg金属箔材の創製と二次電池適用

〇万代 俊彦¹、染川 英俊¹ (1. 国立研究開発法人物質・材
 料研究機構)

09:30 ~ 09:45

 [1F04] 金属リチウムの析出・溶解に伴う電極表面皮膜の光
 学的変化の電気化学表面プラズモン共鳴分光法による観察
 ○橘田 晃宜¹、吉井 一記¹、村井 健介¹、佐野 光¹(1. 産業 技術総合研究所)

09:45 ~ 10:00

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション2(学生講演) 座長:宮原 雄人(京都大学)

10:00 ~ 10:30 S6-1

- [1F05] キムワイプ/ポリエチレン複合セパレーターを用いた 非水電解溶液中でのリチウム金属負極の特性 〇長谷川拓海¹、森大輔¹、田港 聡¹、武田 保雄¹、山本 治¹、泉博章²、南浩成²、今西 誠之¹(1.三重大学大学 院、2.スズキ株式会社) 10:00~ 10:15
 [1F06] リチウム溶解析出反応への Al₂O₃被覆効果の解析 〇垣見 朋弘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)

10:15 ~ 10:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション3(一般講演/学生講演) 座長:宮原 雄人(京都大学) 10:45 ~ 11:15 S6-1

[1F07] 3DOMセパレータを用いた高安全性リチウム金属二

次電池の充放電特性の向上

- 〇新堀 雄麻¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 東京都立大学 院)
- 10:45 ~ 11:00
- [1F08] 難電析多価カチオン添加によるアルカリ金属負極の
 デンドライト成長抑制
 〇李 弘毅¹、村山 将来¹、市坪 哲¹(1. 東北大学金属材料
 研究所)
 - 11:00~ 11:15

S6-1会場 | S6.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)
- 11:15~12:00 S6-1
- [1F09] 難黒鉛化性炭素負極へのナトリウムイオン吸蔵脱離
 挙動に電解液が与える影響
 〇辻本尚大¹、李昌熹¹、宮原雄人¹、宮崎晃平¹、安部
 武志¹(1.京都大学)
 11:15~11:30
- [1F10] オペランド放射光回折法による低温下における
 Liイオンの黒鉛への 挿入・脱離反応メカニズム解析
 O藤本 宏之¹、高木 繁治¹、下田 景士¹、木内 久雄¹、岡崎
 健一¹、村田 徹行¹、小久見 善八¹、安部 武志¹(1. 京都大学)
 - 11:30~ 11:45
- [1F11] 穴あき電極を用いたラミネート電池内でのリチウム イオンプレドープとグラファイト負極上の SEI被膜 の組成分析
 〇山田 三瑠¹、蔦 将哉²、中村 奨²、安東 信雄³、郡司 貴雄
 ¹、松本 太¹(1. 神奈川大学、2. 長岡高専、3. 神奈川大学 工学研究所)
 - 11:45 ~ 12:00

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション5(特別講演1) 座長:今西 誠之(三重大学) 12:00~12:30 S6-1

[1F12] 薄膜型全固体電池における光リチウム脱離現象

〇平山 雅章¹(1. 東京工業大学) 12:00 ~ 12:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション6(一般講演/学生講演) 座長:薄井洋行(鳥取大学) 13:45~14:30 S6-1

[1F13] 微量活物質計測法を用いた Si系負極材料の充放電特 性評価

- 〇小嶌 一輝¹、宇賀治 正弥^{1,2}、山田 裕貴¹、桑畑 進¹ (1. 大阪大学、2.パナソニックエナジー(株))
 13:45 ~ 14:00
 [1F14] リチウムイオンバッテリーのサイクル特性を向上させるシリコンナノ多孔粒子負極の創製
 〇岩本 和樹¹、佐藤 慶介¹ (1.東京電機大学)
 14:00 ~ 14:15
 [1F15] シリコンナノ多孔質粒子負極を用いたリチウムイオンニ次電池の高容量化
 - 〇立花 孝通¹、佐藤 慶介¹(1. 東京電機大学)
 - 14:15 ~ 14:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

- セッション7(一般講演/学生講演) 座長:水畑 穣(神戸大学) 14:30 ~ 15:30 S6-1
- [1F16] 機能の異なる二種のシリサイドを含有する Siコンポジット電極の Li二次電池負極特性
 〇日野 望絵瑠^{1,3}、道見 康弘^{2,3}、薄井 洋行^{2,3}、西川 慶⁴、坂口 裕樹^{2,3} (1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院 エ、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 物質・材料研究機構) 14:30 ~ 14:45
 [1F17] SiO_xへの Snの添加がリチウム二次電池負極特性に与える効果

〇西田 尚大^{1,3}、薄井 洋行^{2,3}、道見 康弘^{2,3}、入江 航^{1,3}、廣 野 友紀^{2,4}、澤田 俊之⁴、坂口 裕樹^{2,3}(1. 鳥取大院持続性 科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 山陽特殊製鋼)

14:45 ~ 15:00

- [1F18] 種々の不純物元素をドープしたルチル型 TiO₂からなる電極のリチウムイオン電池負極性能
 ○定森 勇磨^{1,3}、薄井 洋行^{2,3}、道見 康弘^{2,3}、グエン テイハイ^{1,3}、坂口 裕樹^{2,3} (1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院 エ、3. 鳥取大GSC研究センター)
 15:00 ~ 15:15
- [1F19] リチウムイオン電池の電解液劣化に伴う寿命予測技
 - ○澤木 裕子¹、松本 修明¹ (1. マクセル(株))
 15:15 ~ 15:30

```
S6-1会場|S6.電池の新しい展開
セッション8(一般講演/学生講演)
座長:梅林泰宏(新潟大学)
15:45~16:30 S6-1
```

衏

[1F20] 2,2,2-Trifluoroethyl Acetateを用いた LiFSA電解 液のイオン溶媒和および電気化学特性 〇澤山 沙希¹、藤井 健太¹(1. 山口大学) 15:45~ 16:00 [1F22] 金属酸化物と共存する炭酸エチレンーグライム系二 元系溶液の電気伝導率 〇鈴木 良将¹、森口 悠介¹、田口 航平¹、牧 秀志¹、水畑 穣^{1,2} (1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学) 16:15~ 16:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション9(学生講演) 座長:上野和英(横浜国立大学) 16:30~17:15 S6-1

[1F23] リチウム塩スルトン溶液のイオン導電機構と
 Raman分光によるスペシエーション
 〇川名 結衣¹、大谷 恵理香¹、韓 智海¹、渡辺 日香里²、梅
 林 泰宏¹ (1. 新潟大学、2. 東京理科大学)
 16:30 ~ 16:45

 [1F24] 超濃厚 Li(N(SO₂CF₃)₂)溶液の輸送特性と双極子再配 向ダイナミクス
 ○大谷 恵理香¹、韓 智海²、柴田 幸司³、山口 毅⁴、渡辺 日香里⁵、梅林 泰宏² (1. 新潟大学 理学部、2. 新潟大学 自然科学系、3. 八戸工業大学 工学部、4. 名古屋大学大学 院 工学研究科、5. 東京理科大学 理工学部)
 16:45 ~ 17:00

 [1F25] Highly concentrated hybrid water-organic electrolyte for high-energy aqueous dual-ion battery
 O楊 登堯¹、渡邊 源規¹、SONG JUN TAE¹、高垣 敦¹、石 原 達己¹ (1. Kyushu University)
 17:00 ~ 17:15

2022年9月9日(金)

S6-1

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション10(一般講演/学生講演) 座長:小林剛((一財)電力中央研究所) 09:00~10:00 S6-1

 [2F01] リチウム硫黄二次電池に向けたポリマー被覆セパレータの作製と輸送特性
 〇山中一輝¹、松本充博¹、田港聡¹、森大輔¹、今西誠之¹(1. 三重大学大学院) 09:00 ~ 09:15
 [2F02] *In-situ* EIS法による Li-Glyme系溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池のレート特性に関する研究
 〇杉浦 雄俊¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1.

09:15 ~ 09:30 [2F03] In-situ EIS法を用いたリチウム硫黄電池の活物質粒 径と放電挙動の相関 〇恒川 俊介¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大学) $09:30 \sim 09:45$ [2F04] Effective electrochemical interfaces of C/Fe₃C microspheres for rapid polysulfide conversion in Li-S batteries OAdi Akylbek¹、谷口 泉¹ (1. 東京工業大学) $09:45 \sim 10:00$ S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション11(一般講演/学生講演) 座長:山田 博俊(長崎大学) 10:00 ~ 10:30 S6-1 [2F05] 導電性多孔質炭素を用いた硫黄系クレイ型電池用正 極の作製と性能評価 〇盛 致遠¹、毛利 将国¹、松前 義治¹、樋口 昌史¹ (1. 東海 大学) 10:00 ~ 10:15

[2F06] 溶融 Naと溶融 Sを隔離する固体電解質隔壁として、内部にスリット状の溶融 Naが供給される陰極室を持つ板状隔壁を使用する NaS二次電池
 〇大川 宏¹、大川 宏¹(1. 有限会社中勢技研)

10:15 ~ 10:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション12(一般講演/学生講演) 座長:山田 博俊(長崎大学) 10:45 ~ 11:15 S6-1

 [2F07] Y₂S₃添加 Li₂S正極活物質を用いた全固体 Li-S電池の 作製と電気化学特性評価
 ○藤井 凌¹、蒲生 浩忠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)
 10:45 ~ 11:00

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション13(学生講演) 座長:引間和浩(豊橋技術科学大学) 11:15~12:00 S6-1

 [2F09] X線 CTによる3次元電極構造を用いた1次元全固体電 池シミュレーション
 〇岩本 頌平¹、兒玉 学¹、柳 和明²、羽二生 大和²、藤井 雄太²、増田 直也²、樋口 弘幸²、末次 義幸²、平井 秀一郎¹ (1.東京工業大学、2.出光興産株式会社)
 11:15~ 11:30

東京理科大学)

 [2F10] X線コンピューター断層撮影を用いた AgI-Ag2O-P2O5ガラス固体電解質におけるデンドライト成長機構の解析
 〇櫻井 祐輔¹、作花 勇也¹、山重 寿夫²、折笠 有基¹(1. 立命館大学、2.トヨタ自動車)
 11:30~11:45
 [2F11] オペランド X線 CT法による全固体電池シリコン負

極の膨張収縮挙動解析 〇作花 勇也¹、渡部 綾香¹、山重 寿夫²、折笠 有基¹(1. 立命館大学、2. トヨタ自動車) 11:45 ~ 12:00

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション14 (特別講演2) 座長:安部 武志(京都大学) 12:00 ~ 12:30 S6-1

[2F12] アルミニウム金属負極アニオンニ次電池の現状と課題

○津田 哲哉¹ (1. 千葉大学)12:00 ~ 12:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション15(学生講演) 座長:折笠 有基(立命館大学) 13:45 ~ 14:45 S6-1

 [2F13] 5 V級全固体 Li電池における負極 – 硫化物固体電解 質問の界面修飾による界面抵抗低減
 ○大井 あすか¹、西尾 和記¹、枝村 紅依¹、武田 祐希¹、小 林 成¹、中山 亮¹、清水 亮太¹、一杉 太郎^{1,2}(1.東京工業 大学、2.東京大学)
 13:45 ~ 14:00

[2F14] Improved battery performance by controlling Li(FSA)(SN)₂ Electrolyte/positive electrode interface 〇鄭 瑞杰¹、渡邊 佑紀¹、小林 成¹、中山 亮¹、西尾 和記

¹、守谷 誠²、一杉 太郎^{1,3}(1.東京工業大学、2.静岡大学、3.東京大学)
 14:00 ~ 14:15

[2F15] 大型半固体電池の高性能化に向けた各種イオン液体 を含む LLZOフレキシブル電解質の検討 〇澤田 和尭¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹(1. 東京都立大

学)

14:15~ 14:30

[2F16] Ca, Sbを co-dopeした LLZ電解質の焼結性とその電 池特性 の林 真t¹ 渡邊 竪¹ 主松 早一¹ 良 (江 書剛¹ (1 丸州)

O林 真大¹、渡邊 賢¹、末松 昂一¹、島ノ江 憲剛¹ (1. 九州 大学大学院) S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演) 座長:渡邉賢(九州大学) 14:45~15:30 S6-1

 [2F17] ガーネット型リチウムイオン導電体の粒界への塩化 リチウムの導入による短絡抑制効果の検討
 O勝 涼太¹、森 大輔¹、赤谷 輝幸¹、田港 聡¹、今西 誠之¹
 (1. 三重大学大学院)
 14:45 ~ 15:00

[2F18] Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)のイオン伝導度に対する焼結条件の影響
 〇西 美奈¹、沓澤 大¹、小林 剛¹(1. 一般財団法人 電力中央研究所)

15:00 ~ 15:15

[2F19] 液相法により作製した Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃の低温焼
 結とイオン伝導性
 〇山田 博俊¹、山﨑 僚也¹、向原 彪亮²、森本 直樹²、矢野
 誠一²(1.長崎大学、2.堺化学工業株式会社)
 15:15~15:30

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション17(学生講演) 座長:渡邉 賢(九州大学) 15:45~16:00 S6-1

[2F20] 酸化物系固体電解質 LiTa₂PO₈の液相合成
 ○東浦 成哉¹、森 大輔¹、田港 聡¹、今西 誠之¹(1. 三重大 学大学院)
 15:45 ~ 16:00

2022年9月8日(木)

S6-2

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション1 (一般講演/学生講演) 座長:宮崎 晃平(京都大学) 09:00 ~ 10:00 S6-2

 [1G01] イミダゾール塩酸塩-シリカ複合系新規プロトン伝導体の作製と中温無加湿燃料電池への応用
 〇前川 啓一郎¹、西田 仁¹、引間 和浩¹、河村 剛¹、松田 厚範¹(1. 豊橋技術科学大学)
 09:00~09:15

[1G02] リン酸/イオン液体混合電解質中における白金担持
 窒素ドープグラフェン触媒の酸素還元活性及び耐久
 性の評価
 〇田中 千裕¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹(1.東京都立大

学)

09:15 ~ 09:30

- [1G03] 混合系水酸化物イオン伝導性イオン液体中における
 各触媒の酸素還元活性の評価
 〇若林 稜真¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹(1.東京都立大学)
 - 09:30 ~ 09:45
- [1G04] PEFC用電解質膜におけるプロトン伝導性ネット
 ワークの Cryo-STEM直接観察
 〇平原 実留^{1,2}、杉森 秀一³、荻原 仁志¹、陸川 政弘²(1. 埼玉大学、2. 上智大学、3. 技術研究組合FC-Cubic)
 09:45 ~ 10:00

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション2(一般講演) 座長:竹口 竜弥(岩手大学) 10:00~10:30 S6-2

- [1G05] 無担持 Ptナノシート触媒を用いた PEFC用アイオノマーフリー電極の発電特性と耐久性
 ○福長 博¹、佐々木 孝彰¹、カトリムザミル¹、スパンディアブドゥル¹、竹中 壮²(1. 信州大学、2. 同志社大学)10:00~10:15
 [1G06] 作動中燃料電池の電流密度切り替え時における触媒層内酸素分圧変化
 - 〇西山 博通¹、犬飼 潤治^{1,2} (1. 山梨大学 水素・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)
 10:15 ~ 10:30

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション3(一般講演/学生講演) 座長:竹口 竜弥(岩手大学) 10:45~11:15 S6-2

 [1G07] 窒素ドープ炭素触媒の合成と亜鉛空気二次電池の空気極特性
 〇キムソン¹、猪石佑以子¹、Song Jun Tae¹、高垣 敦¹、石原達己¹(1.九州大学)

10:45~ 11:00

 [1G08] メカノケミカル処理による窒素ドープカーボンブ ラック触媒の酸素還元特性
 〇立花 直樹¹、並木 宏允¹、染川 正一¹(1.東京都立産業 技術研究センター)
 11:00~ 11:15

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション4(一般講演/学生講演) 座長:高瀬 聡子(九州工業大学) [1G09] メカノケミカル処理により合成した N,Sドープ カーボンの酸素還元発生特性 ○湯浅 雅賀¹、清水 雅代¹、田中 未有¹(1. 近畿大学) 11:15 ~ 11:30 [1G10] PtCo合金触媒担持ケッチェンブラック自立膜による リチウム-空気二次電池の充電過電圧低減 ○粟田 理奈^{1,2}、米田 淑能¹、ラフマン エムデイ ミ ジャヌル^{1,2}、脇田 英延¹、竹口 竜弥^{1,2}(1. 岩手大学、2. ALCA-SPRING) 11:30~ 11:45 [1G11] 鉄系めっき電極の金属空気電池への応用ーめっき基 板と活性向上について ○瀧澤 玲雄¹、吉原 佐知雄¹、石川 祥久²、元井 健一郎 ²、及川 哲史²(1. 宇都宮大学、2. 日本プレーテック) 11:45 ~ 12:00 S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション5(一般講演/学生講演) 座長:清水 雅裕(信州大学) 13:45 ~ 14:45 S6-2 [1G12] ソフト化学法を用いた含水型オキシ水酸化ニッケル の合成と酸素発生反応活性評価

11:15~12:00 S6-2

〇小糸 進司¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹ (1. 東京工業大学) 13:45 ~ 14:00

- [1G13] 複合金属酸化物系ナノシート触媒を用いた酸素電極 特性 〇山本 恭寛¹、高瀬 聡子¹、清水 陽一¹(1. 九州工業大学 大学院)
 - 14:00 ~ 14:15
- [1G14] メディエータ含有空気極を用いた Li空気二次電池の 大容量充放電サイクル特性
 ○東 翔太¹、佐野 美月¹、茂呂 樹¹、小沢 文智¹、齋藤 守弘
 ¹、野村 晃敬² (1. 成蹊大学、2. 物質·材料研究機構)
 14:15 ~ 14:30
 [1G15] 高い化学的安定性を示す非水系リチウム酸素電池用 スルホンアミド系電解液
 ○西岡 季穂¹、齋藤 守弘²、松田 翔一³、中西 周次¹ (1.

大阪大学、2. 成蹊大学、3. 物質・材料研究機構)

14:30~ 14:45

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション6(学生講演) 座長:齋藤 守弘(成蹊大学) 14:45 ~ 15:30 S6-2

[1G16] ペロブスカイト構造を有する酸素発生触媒における

活性経時変化の制御 〇井上 雄太¹、宮原 雄人¹、宮崎 晃平¹、李 昌熹¹、坂本 遼²、安部 武志¹ (1. 京都大学大学院、2. 京都大学産官学 連携本部) 14:45 ~ 15:00 [1G17] プロトン性イオン液体中における Ti-Nb系酸化物の

プロトンニ次電池負極特性

〇河合 琢也¹、清水 雅裕¹、新井 進¹(1. 信州大学) 15:00 ~ 15:15

[1G18] LiV₃O₈ as positive electrode materials for rechargeable proton batteries Oケイカクヨウ¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹(1.東京工業大 学) 15:15 ~ 15:30

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演) 座長:棟方 裕一(東京都立大学) 15:45~16:30 S6-2

[1G19] 並列に接続された複数の電池の間に流れる電流の観察
 ○志村 重輔¹、植森 美紅²、渡辺 日香里²、四反田 功²、板 垣 昌幸²、林 沙織¹(1.株式会社村田製作所、2.東京理科 大学)

15:45~ 16:00

[1G20] インピーダンスパラメータを利用した MT法による リチウムイオン二次電池の異常検出-充電後の電圧 過渡応答によるインピーダンスパラメータの決定 〇高田 大輔¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹、志 村 重輔²、林 沙織²(1.東京理科大学、2.株式会社村田製 作所)

16:00 ~ 16:15

[1G21] NCAの H2単一相領域における構造緩和の速度論的 解析 〇由良 翔真¹、高井 茂臣¹、薮塚 武史¹、八尾 健¹、亢 健¹

(1. 京都大学)

16:15 ~ 16:30

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション8(一般講演/学生講演) 座長:高井 茂臣(京都大学) 16:30~17:15 S6-2

[1G22] 超高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体
 と 単層カーボンナノチューブからなるバインダーフ
 リー正極
 O石崎 学¹、朝比奈 悠太¹、寺島 僚¹、栗原 正人¹(1.
 山形大学)

16:30 ~ 16:45

[1G23] Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous nanostructured LiCoPO₄ as cathode materials of lithium-ion battery OCUI WENYU¹、谷口 泉¹(1.東京工業大学) 16:45 ~ 17:00
[1G24] LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂混合正極を用 いたリチウムイオン電池の特性と安全性に関する研 究

> 〇本崎 美夕¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹ (1. 東京都立大 学)

17:00 ~ 17:15

2022年9月9日(金)

S6-2

S6-2会場|S6.電池の新しい展開 セッション9(一般講演/学生講演) 座長:北村尚斗(東京理科大学) 09:00~10:00 S6-2

[2G01] 表面被覆した高電位正極を用いた全固体ポリマーニ 次電池の電気化学的評価 〇山嵜 大資¹、田港 聡¹、森 大輔¹、武田 保雄¹、今西 誠之 ¹(1. 三重大学大学院) 09:00 ~ 09:15 [2G02] The effect of lyotropic liquid crystal electrolyte coating on the electrochemical properties of NCM523 cathodes Oまりうむ まいしゃ¹、Yao Yuze²、Nagao Yuki²、Z ettsu Nobuyuki¹ (1. Shinshu University、2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)) 09:15 ~ 09:30 [2G03] NCM523/CNT複合バインダーレス電極の電気化学 特性におよぼす MW-,SW-CNTの混合比の影響 O姜 柱 吴¹、 是津 信行¹ (1. 信州大学)09:30 ~ 09:45 [2G04] リチウムイオン二次電池の低抵抗化・長寿命化を実 現する「Thick-Graphene」の開発 DEKA) 09:45 ~ 10:00

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション10(一般講演/学生講演) 座長:是津信行(信州大学) 10:00 ~ 10:30 S6-2

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

座長:津田 哲哉(大阪大学)

13:45 ~ 14:30 S6-2

セッション13(学生講演)

[2G05] 炭素材料の接触によるリチウムイオン二次電池正極 材料の電気抵抗の変化

> 伊藤 智博¹、立花 和宏¹、〇山本 喜久²、仁科 辰夫¹ (1. 山形大学大学院理工学研究科、2. 山形大学工学部) 10:00 ~ 10:15

 [2G06] 異なる水系リチウム電解液におけるニッケル系正極 材料の電気化学特性
 〇李 昌熹¹、宮原 雄人¹、宮崎 晃平¹、安部 武志¹(1. 京大院工)

10:15 ~ 10:30

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション11 (学生講演) 座長:是津 信行(信州大学) 10:45 ~ 11:15 S6-2

 [2G07] ナノサイズ岩塩型リチウム過剰バナジウム系正極材料の電気化学特性
 〇小沼樹¹、藪内直明¹(1.横浜国立大学) 10:45~11:00
 [2G08] リチウムイオン電池正極材料 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O₂の V置換

2 による 電池特性および結晶・電子構造 井手本 康¹、O大原 知己¹、石橋 千晶¹、北村 尚斗¹(1. 東京理科大学) 11:00 ~ 11:15

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション12(一般講演/学生講演) 座長:藪内 直明(横浜国立大学) 11:15~12:00 S6-2

[2G09] Liイオン電池正極材料0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O₂の 定常状態における平均・電子・局所構造の温度依存 性の検討 〇伊藤 弘志¹、石橋 千晶¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹ (1. 東京理科大学) 11:15~ 11:30 [2G10] 二体分布関数による Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, Mn)の結晶構造解析 ○廣井 慧¹、大石 昌嗣²、尾原 幸治¹ (1. 高輝度光科学研 究センター、2.徳島大学) 11:30~ 11:45 [2G11] リチウム過剰系正極材料0.4Li₂MnO₃-0.6LiNio 5Mno 5O2の差分 PDF 解析 〇藤田 裕亮¹、廣井 $慧^2$ 、尾原 幸治²、和泉 匡哉¹、大石 昌嗣¹(1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究センター)

[2G12] アルキルアミン塩酸塩/AICl₃ イオン液体を用いたア ルミニウムイオン電池 〇山本 龍雄¹、田中 暉大¹、山本 恭司¹、三宅 正男¹、池之 上 卓 2^1 、平藤 哲 3^1 (1. 京都大学) $13:45 \sim 14:00$ [2G13] 常温非水電解液中での Al(III)イオンの電解還元反応 の検討 〇川邊 瑞季¹、保坂 知宙¹、多々良 涼一¹、駒場 慎一¹ (1. 東京理科大学) 14:00 ~ 14:15 [2G14] 粘土分散液の半固体電解質としてのアルミニウム電 池への応用 伊藤 智博¹、〇樋口 和馬¹、立花 和宏¹、仁科 辰夫¹(1. 山形大学大学院理工学研究科) 14:15 ~ 14:30 S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション14(一般講演/学生講演) 座長:伊藤 智博(山形大学) 14:30 ~ 15:30 S6-2 [2G15] 硫黄の高電位反応を用いた高容量アルミニウムニ次 雷池の作製 〇藤野 史也¹、津田 哲哉²、上松 太郎¹、桑畑 進¹(1. 大阪大学大学院、2. 千葉大学) 14:30 ~ 14:45 [2G16] AICI₂-NaBr-KBr溶融塩中の硫黄正極の電気化学的評 〇伊賀 健斗¹、津田 哲哉²、上松 太郎¹、桑畑 進¹(1. 大阪大学大学院、2.千葉大学) 14:45 ~ 15:00 [2G17] Mg二次電池正極材料 MgCo_{2-x-v-z}Ni_xMn_vAl_zO₄系酸 化物の 第一原理計算を用いた安定構造および電子構造解析 石橋 千晶¹、〇竹内 稜¹、北村 尚斗¹、井手本 \mathbb{B}^1 (1. 東京理科大学) 15:00 ~ 15:15 [2G18] スピネル型0.3MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O₄-0.7Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O₄₋₋₋系酸化物の第一原理計算を

0.7Mg_{1.33}V_{1.57}NI_{0.1}O₄₋₋₋糸酸化物の第一原埋計算を 用いた放電時の安定構造および電子構造解析 石橋 千晶¹、O荻田 優介¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹(1. 東京理科大学) 15:15 ~ 15:30

11:45 ~ 12:00

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション15(学生講演) 座長:池澤 篤憲(東京工業大学) 15:45~16:30 S6-2

電池の開発

[2G19] 二酸化マンガンの2電子移動に基づく水系亜鉛二次

〇中村 巧汰¹、北村 仁¹、片山 祐²、中山 雅晴¹(1. 山口 大院創成科学、2. 大阪大産研)

15:45 ~ 16:00

[2G20] アルカリ電解液における二酸化マンガン正極の充放
 電挙動に対する機能性セパレータの影響
 〇岩崎朱璃¹、宮原 雄人¹、宮崎 晃平¹、李 昌熹¹、安部
 武志¹、永塚 智三²、高見 洋史²、佐藤 康司² (1. 京都大学
 大学院、2. ENEOS)
 16:00 ~ 16:15

[2G21] 酸化還元活性な亜鉛系金属有機構造体の開発 〇中鉢 智士¹、中村 天彰¹、吉田 司¹(1.山形大学大学

院)

16:15 ~ 16:30

2022年9月8日(木)

S7

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

一般講演1

座長:石本 修一(日本ケミコン(株)) 09:15 ~ 10:30 S7

[1H01] シームレス活性炭を用いた EDLCにおける電気二重 層形成過程の分析 〇畠山 義清¹、中島 理貴¹、塚田 豪彦²、白石 壮志¹(1. 群馬大学、2. アイオン(株)) 09:15 ~ 09:30
[1H02] 活性炭素繊維織布電極における電気二重層容量の電 解液溶媒依存性(II) 〇白石 壮志¹、畠山 義清¹、渡辺 裕¹(1. 群馬大学) 09:30 ~ 09:45
[1H03] 導電性ナノダイヤモンド電極を用いた水系電気二重 層キャパシタの電解液濃度の検討 〇佐藤 楓花¹、近藤 剛史¹、東條 敏史¹、湯浅 真¹(1.

東京理科大学)

09:45 ~ 10:00

[1H04] 特異的なナノ空間電極反応を導き出せる分子構造の 理解 ○滝本 大裕¹、仲宗根 魁哉¹、桂原 紅桜¹(1. 琉球大学)

10:00 ~ 10:15

[1H05] 電気二重層キャパシタの電気化学モデリング

O佟 立柱¹、永山 達彦¹ (1. 計測エンジニアリングシステム(株))
10:15~ 10:30

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

特別講演1 座長:白石 壮志(群馬大学) 10:45 ~ 12:15 S7

[1H06] 金属有機構造体、共有結合性有機構造体の焼成過程

における多孔質炭素化メカニズムの分析~キャパシ
 夕電極への応用~
 〇梅澤 成之¹ (1. 星和電機(株))

10:45 ~ 11:30

[1H07] 電気二重層エレクトレットの新展開

〇小野 新平¹ (1. 一般財団法人電力中央研究所) 11:30 ~ 12:15

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開 一般講演2 座長:畠山 義清(群馬大学) 13:45 ~ 14:30 S7

 [1H08] 酸素官能基を制御した酸化グラフェンの電気化学特性
 〇鯉沼陸央¹、河田陸人¹、津川樹¹、畠山一翔¹、伊田 進太郎¹(1.熊本大学)
 13:45~ 14:00
 [1H09] サイズの異なる2種ナノシートを用いた複合電極の 電荷蓄積挙動

〇竹村 祐太¹、齋藤 亮太¹、アンガ ヘルマワン²、村松
 佳祐³、杉本 渉^{1,2,3}(1. 信州大学大学院 繊維学専攻、2.
 信州大学繊維学部、3. 信州大学先鋭材料研究所)
 14:00~ 14:15

[1H10] イオノゲルを用いた耐水性複合負極の開発

〇小林 奈緒¹、村松 佳祐²、杉本 渉^{1,2,3} (1. 信州大学大学院 繊維学専攻、2. 信州大学先鋭材料研究所、3. 信州大学繊維学部)

14:15 ~ 14:30

57会場 | 57.キャパシタ技術の新しい展開 特別講演2

座長:杉本 渉(信州大学) 14:45 ~ 15:30 S7

[1H11] 密度汎関数法と溶液論のハイブリッド法を用いた電 気二重層キャパシタの電極界面シミュレーション

〇大谷 実¹(1. 筑波大学計算科学研究センター)

14:45 ~ 15:30

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

特別講演2

座長:杉本 渉(信州大学)

15:45 ~ 16:30 S7

[1H12] 多価イオン蓄電反応の高速化とキャパシタ技術

〇折笠 有基¹(1. 立命館大学)

15:45 ~ 16:30

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

全体討論

16:30~17:00 S7

[1H13] 全体討論

16:30 ~ 17:00

2022年9月9日(金)

S8

S8会場 | S8.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 (学生講演)
 座長:土谷 博昭(大阪大学)
 10:45 ~ 11:45 S8

- [2101] ファラデーインピーダンスシミュレーションによる Mgのアノード溶解挙動の解析 〇宮田 裕都¹、星 芳直¹(1.名古屋工業大学) 10:45~11:00
- [2102] アルミニウム合金/ハイテン対のガルバニック腐食評価に対する電気化学インピーダンス法の適用
 O渡部 梨子¹、星 芳直¹(1.名古屋工業大学)
 11:00~11:15
- [2103]²⁷AI NMRを用いた AICI₃-非水溶媒中におけるアル
 ミニウムイオンのスペシエーション
 〇永島 結¹、大谷 恵理香¹、北田 敦²、邑瀬 邦明³、韓 智海
 ¹、梅林 泰宏¹(1. 新潟大学院自然、2. 東京大学、3. 京都
 大学)

11:15 ~ 11:30

 [2104] 高い構造規則性をもつ酸化グラフェンを用いたガス バリア膜の開発
 ○津川樹¹、畠山一翔²、鯉沼陸央²、伊田進太郎²(1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所) 11:30~ 11:45

S8会場 | S8.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術 特別講演1 座長:多田 英司(東京工業大学) 11:45 ~ 12:30 S8

[2105] 電気化学インピーダンス法を駆使した自動車・エネ ルギー材料の腐食劣化機構解析 〇星 芳直¹(1. 名古屋工業大学)

11:45 ~ 12:30

S8会場 | S8.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術 特別講演2 座長:板垣 昌幸(東京理科大学) 13:45 ~ 14:30 S8

[2106] 鋼構造物の重度腐食等に対する表面処理技術の開発

〇貝沼 重信¹ (1. 九州大学) 13:45 ~ 14:30

S8会場 | S8.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:坂入 正敏(北海道大学)
 14:30~15:00 S8

[2107] フッ化物を含まない電解液を用いた陽極酸化による チタニアナノチューブ被膜の形成 O土谷博昭¹、佐藤 遼馬¹、藤本 慎司¹(1.大阪大学) 14:30~ 14:45
[2108] AICI₃--グライム系超濃厚溶液中の AI³⁺スペシ エーションと分子軌道計算 O韓 智海¹、永島 結¹、川名 結衣¹、北田 敦²、邑瀬 邦明 ³、梅林 泰宏¹(1.新潟大学、2.東京大学、3.京都大学) 14:45~ 15:00

S8会場 | S8.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 (一般講演) 座長:星 芳直(名古屋工業大学) 15:00 ~ 15:45 S8

[2109] Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples in NaCl solution Oジャンジュンホ¹、大井 梓¹、多田 英司¹(1.東京工業大 学) 15:00 ~ 15:15
[2110] 微小部電気化学測定による Znめっき鋼板の溶接部腐 食挙動解明

〇西角 美奈江¹、西田 義勝¹、莊司 浩雅¹ (1. 日本製鉄株式 会社)

15:15 ~ 15:30

[2111] 氷点下における各種金属材料の酸素還元挙動

○坂入 正敏¹、沈 童¹(1. 北海道大学) 15:30 ~ 15:45

2022年9月8日(木)

S9

S9会場 | S9.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 座長:北本 仁孝(東京工業大学) 10:45 ~ 12:30 59

 [1J01] 酸化ガリウム電子輸送層を用いた Ag- In- Ga-S系量子ドット電界発光(EL)素子の作製
 〇菅野 陸¹、泉 竜之介¹、上松 太郎¹、本村 玄一^{1,2}、鳥本 司³、桑畑 進¹(1.大阪大学大学院、2.NHK放送技術研究 所、3.名古屋大学)

10:45 ~ 11:00

[1J02] 酸化チタンナノ粒子のアニール温度条件が電気化学
 発光特性に及ぼす影響の調査
 〇川崎 諒¹、石松 亮-²、笠原 崇史¹(1. 法政大学、2.

九州大学)

- 11:00 ~ 11:15
- [1J03] Improvement of Luminescence Performances in AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_z Core/Shell Quantum Dots by Aluminum Doping OTepakidareekul Mananya¹, Uematsu Taro¹, T orimoto Tsukasa², Kuwabata Susumu¹ (1. Osaka

University、2. Nagoya University)

11:15~ 11:30

[1J04] 層状ナノ空間でのサブナノ Pd粒子の電気化学的合成
 〇安藤 岬¹、小野 隆太郎¹、森永 明日香¹、近藤 靖幸²、山
 田 裕貴²、片山 祐²、堤 宏守¹(1.山口大学、2.大阪大
 学)

11:30 ~ 11:45

[1J05] Ag₈GeS₆量子ドットの液相化学合成と化学組成制御
 による発光特性の向上
 〇久保 淳弥¹、亀山 達矢¹、鳥本 司¹(1.名古屋大学大学)

院)

- 11:45~ 12:00
- [1J06] 磁性ナノ粒子添加熱応答性ゲルの収縮挙動解明
 〇岡田 尚樹¹、櫻井 淳平¹、秦 誠一¹、岡 智絵美¹(1.名古 屋大学大学院 工学研究科)
 12:00~12:15
- [1J07] 自己組織化磁性ナノ粒子鎖を用いたロータス型多孔
 質樹脂作製
 〇小林 京貴¹、櫻井 淳平¹、長野 方星¹、秦 誠一¹、岡 智絵
 美¹(1.名古屋大学)

12:15 ~ 12:30

S9会場 | S9.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 秀島翔(東京都市大学) 13:45 ~ 15:30 S9

[1J08] 陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としたオーバーハ

ング型ピラーアレイの形成 〇栗田 萌亜名¹、柳下 崇¹ (1. 都立大都市環境) 13:45 ~ 14:00

- [1J09] Pd-Cu合金電析でみられる時空間パターンのナノ空間閉じ込めによる Pdナノヘリックスの自己組織化中田 昌宏¹、安田 拓海¹、宮本 真之¹、北田 敦¹、岡崎豊¹、Oda Reiko^{2,3}、邑瀬 邦明¹、O深見 一弘¹(1.京都大学、2.ボルドー大学、3.東北大学) 14:00~14:15
- [1J10] 層状水酸化物のトポタクティック変換による配向ナ ノポーラス酸化コバルト膜の形成
 〇品川勉¹、壽夏子²、大高敦²(1.大阪産業技術研究 所、2.大阪工業大学)
 14:15~ 14:30
- [1J11] 陽極酸化プロセスにもとづくモスアイ構造の形成と 作製条件が反射防止特性に与える影響
 〇惠谷 真有¹、柳下 崇¹(1.都立大都市環境)
 14:30~ 14:45
- [1J12] らせん状ナノ空間での湿式還元で得られる金ナノ構造体の形状制御と光学特性評価
 〇中谷 真大^{1,2}、Simon Poly³、Zakaria Anfar³、岡崎豊¹、Walid Baaziz⁴、Yann Battie⁵、Emilie Pouget³、Ovidiu Ersen⁴、邑瀬邦明¹、深見一弘¹、小田玲子^{3,6}(1.京都大学、2.大阪産業技術研究所、3.ボルドー大学、4.ストラスブール大学、5.ロレーヌ大学、6.東北大学)
 14:45~15:00
- [1J13] 微小貫通孔アレイへの導電性ペースト充填法の提案
 〇久保田恒喜¹、戸塚友理¹、遠藤彩音¹、長沼龍生¹、岩間智紀²、桑原哲夫¹、井上(安田)久美¹(1.山梨大学、2.東北大学)
 15:00~15:15
- [1J14] 高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化プロセスによるアル
 ミナスルーホールマスクの高効率形成
 〇山田 彩妃¹、柳下 崇¹(1.都立大院都市環境)
 15:15~ 15:30

S9会場 | S9.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 座長:柳下 崇(東京都立大学) 15:45 ~ 16:45 S9

[1J15] <111>-Au/Si基板上ナノテンプレート薄膜自己組織
 化酸化アルミニウムの電気化学的形成
 OKhoo Pei Loon¹、中村 武明¹、伊崎 昌伸¹(1. 豊橋技術
 科学大学)

15:45 ~ 16:00

[1J16] メソポーラス白金電極を用いた水電解による水素生

成

〇大石 耀大¹、松永 真理子¹(1. 中央大学) 16:00 ~ 16:15

 [1J17] Zn電析の表面形態にカチオン種が与える影響の電気 化学測定による解析
 〇高橋 ±¹、女部田 勇介¹、國本 雅宏¹、本間 敬之¹(1.
 早大先進理工)
 16:15 ~ 16:30

[1J18] スチリルベンゼン誘導体をゲストとした青色マイク
 口流体電気化学発光素子の検討
 〇加藤 えみり¹、石松 亮一²、笠原 崇史¹(1. 法政大学、2.
 九州大学)
 16:30~ 16:45

S10

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-1(一般講演・学生講演)
 座長:脇坂 暢(富山県立大学)
 09:00 ~ 10:00 S10

[1K01] アルカリ電解液中の Pt電極上 HERにおけるアルミニウムカチオン添加による活性化
 〇田中 駿乃介¹、星 永宏¹、中村 将志¹(1.千葉大学)
 09:00~09:15
 [1K02] 金属ナノ構造界面での水素発生反応における水分子

構造の解明 〇小山田 伸明¹、南本 大穂²、村越 敬³(1. 北海道大学大 学院総合化学院、2. 神戸大学大学院工学研究科、3. 北海道 大学大学院理学研究院) 09:15 ~ 09:30

- [1K03] 金属ポルフィリン薄膜の電気化学的還元によるナノ 粒子作製と触媒活性の評価 石本 一貴¹、西田 渚¹、小山 紗和¹、喜多 勇気¹、西山 勝彦
 ¹、〇吉本 惣一郎¹(1.熊本大学)
 - 09:30 ~ 09:45

[1K04] 炭酸コバルト OER触媒上における吸着アニオンのオペランド XAFS測定
 ○原田 一輝¹、吉田 真明¹(1.山口大院)
 09:45 ~ 10:00

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-2(一般講演・学生講演)
 座長:南本 大穂(神戸大学)
 10:00 ~ 10:30 S10

[1K05] オペランド全元素 XAFS観測による炭酸ニッケル水
 分解触媒の反応メカニズム解明
 〇吉田 真明¹、李 梓萌¹、坂井 ありす¹(1.山口大学)

©公益社団法人 電気化学会

```
10:00 ~ 10:15

[1K06] 直径5 nm以下のスピネル型鉄系複合酸化物超微粒子
の合成と酸素発生電極触媒としての応用

〇生田 亘<sup>1</sup>、多郎畑 匠<sup>1</sup>、辻 悦司<sup>1</sup>、菅沼 学史<sup>1</sup>、片田 直伸

<sup>1</sup>(1.鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケ

ミストリー研究センター)

10:15 ~ 10:30
```

S10会場 | S10.ナノスケール界面·表面の構造とダイナミクス セッション1-2(一般講演・学生講演) 座長:南本 大穂(神戸大学) 10:45 ~ 11:15 S10

[1K07] その場放射光 SAXS,XAS測定による白金触媒ナノ粒子の変化への雰囲気ガスの影響
 ○渡辺剛¹、川本 鉄平³、西山 博通²、平岡 裕治¹、福島 睛貴⁴、脇坂 暢⁴、廣沢 一郎⁵、犬飼 潤治²(1.(財) 高輝度光科学研究センター、2.山梨大学、3.山梨県産業技術センター、4.富山県立大学、5.九州シンクロトロン光研究センター)

10:45 ~ 11:00

[1K08] 電気化学-光電子分光複合装置を用いた Nafion-電極 間相互作用の解析

〇福島 晴貴¹、脇坂 暢¹(1. 富山県立大学)
 11:00 ~ 11:15

S10会場 | S10.ナノスケール界面 · 表面の構造とダイナミクス セッション1-3(一般講演・学生講演) 座長:吉田 真明(山口大学) 11:15 ~ 12:15 S10

[1K09] カフェイン修飾 Pt高指数面上の酸素還元反応を活性 化する構造 〇鈴木 琉 ${ 5}^{1}$ 、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大院工) 11:15 ~ 11:30 [1K10] ORRを高活性化する Pt単結晶電極上のカフェイン吸 着形態 〇久保 隆太¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大院工) 11:30 ~ 11:45 [1K11] アルカリ溶液における酸素還元反応に及ぼすナノ細 孔長の影響 〇中原 康太¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹ (1. 東京工業大学) 11:45 ~ 12:00 [1K12] 白金単結晶電極表面に吸着した硫黄種の酸化分解挙 動 〇諸岡 哲朗¹、Ganesan Elumalai¹、Devivaraprasad Ruttala¹、近藤 敏啓²、中西 卓也¹、增田 卓也¹(1. 物質・材料研究機構、2.お茶の水女子大学) 12:00 ~ 12:15

S10会場 | S10.ナノスケール界面 · 表面の構造とダイナミクス セッション1-4(特別講演) 座長:星永宏(千葉大学) 13:45 ~ 14:30 S10

[1K13] 全固体電池の界面プロセス・電極反応を対象とした

マルチモーダル解析 〇増田 卓也¹(1. 物質・材料研究機構) 13:45 ~ 14:30

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-4(学生講演)
 座長:星永宏(千葉大学)
 14:30~14:45 S10

[1K14] リチウム酸素電池における電解液の支持塩高濃度化
 によるカソード極の界面構造及び反応機構への影響
 〇神成幸輝¹、葛 愛民¹、徐 呈陽^{1,2}、井上 賢一¹、叶 深¹
 (1.東北大院・理、2.南航大・材料)
 14:30~ 14:45

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-5(一般講演・学生講演)
 座長:吉本 惣一郎(熊本大学)
 14:45 ~ 15:30 S10

[1K15] In-situ IV-SFG studies on the configuration of G4-Li[TFSA] electrolyte at the Pt electrode cycled around the edges of electrochemical window
○桑 羅霄¹、岩橋 崇¹、QI CHENGZI¹、Fujita Masahiro²、大内 幸雄¹ (1.東京工業大学、2.上智大学) 14:45 ~ 15:00
[1K16] 電極表面のアミノベンゼンチオールは SERS測定中 にプラズモン誘起反応を起こすか?
○池田 勝佳¹ (1.名古屋工業大学) 15:00 ~ 15:15

[1K17] 電位により誘起されるイオン液体/電極二重層界面の構造変化:温度による影響
 〇中川 隼人¹、池田 勝佳¹、本林 健太¹(1.名古屋工業大学大学院工学研究科)
 15:15~ 15:30

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-5(学生講演)
 座長:吉本 惣一郎(熊本大学)
 15:45 ~ 16:00 S10

[1K18] ATR-SEIRAS測定用の Pt無電解めっき法の開発およ び評価 〇所 大智¹、張 同言¹、白仁田 沙代子¹、大澤 雅俊^{1,2}、梅 田 実¹(1.長岡技術科学大学、2.北海道大学) 15:45~16:00

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-6(一般講演・学生講演)
 座長:本林健太(名古屋工業大学)
 16:00~17:15 S10

[1K19] Pd単結晶電極上の酸化物と ORR活性の相関 〇此田 理央¹、中村 将志¹、星 永宏¹ (1. 千葉大院工) 16:00 ~ 16:15 [1K20] 電解質水溶液の振動強結合状態の評価 〇福島 知宏¹、吉光 創之、森谷 佳司、村越 敬(1. 北海道 大学) 16:15 ~ 16:30 [1K21] ミセル型カプセルへの内包を利用したルテニウム三 核クラスターの電気化学挙動とナノ構造形成 〇五島 大河¹、手塚 菜々子¹、池田 祥貴³、阿部 正明³、吉 沢 道人²、吉本 惣一郎¹(1. 熊本大学、2. 東京工業大 学、3. 兵庫県立大学) 16:30 **~** 16:45 [1K22] AgInS₂/GaS₂コア/シェル量子ドットの MOF包埋と 発光機能安定化 〇上松 太郎¹、Tepakidareekul Manunya¹、鳥本 司²、桑 畑 進¹ (1. 大阪大学、2. 名古屋大学) 16:45 ~ 17:00 [1K23] ナノ多孔質電極による選択的イオン吸着 〇清原 健司¹、川合 悠 Λ^2 、山本 祐士²(1. 産業技術総合 研究所、2. 関西学院大学大学院) 17:00 ~ 17:15

2022年9月9日(金)

S10

```
S10会場 | S10.ナノスケール界面·表面の構造とダイナミクス
セッション2-1(一般講演・学生講演)
座長:神谷 和秀(大阪大学)
09:15 ~ 10:15 S10
```

```
    [2K01] 無電解メッキで作製した異元素添加 Cu<sub>2</sub>O電極による CO<sub>2</sub>電解還元
    ○嶺岸 耕<sup>1</sup>、小森 大輝<sup>1</sup>、山口 信義<sup>1</sup>、江部 広治<sup>1</sup>、熊谷 啓<sup>1</sup>、杉山 正和<sup>1</sup>(1.東京大学)
    09:15 ~ 09:30
```

[2K02] Zn-AI系層状複水酸化物の CO₂電気化学還元触媒特 性(Electrocatalitic property of Zn-Al Layered Double Hydroxides for CO₂ electrochemical reduction) 〇山口 登¹、松本 慶江子¹、ROSERO-NAVARRO Nataly
 Carolina¹、三浦 章¹、忠永 清治¹ (1. 北海道大学)
 09:30 ~ 09:45

[2K03] Zn-AI系層状複水酸化物を電極触媒に用いた気相 CO2還元反応(Gas-phase CO2 reduction reaction with Zn-AI based layered double hydroxide as electrocatalyst)
〇中里 亮介¹、松本 慶江子¹、山口 登¹、Rosero-Navarro Nataly Carolina¹、三浦 章¹、忠永 清治¹、Cavallo Margherita²、Bonino Francesca Carla²、Hadermann Joke³、Quintelier Matthias³(1.北海道大学、2.トリノ 大学、イタリア、3.アントワープ大学、ベルギー)
09:45 ~ 10:00
[2K04] ホイスラー合金からなる電気化学的二酸化炭素還元 電極触媒の開発
〇岩瀬 和至¹、小嶋 隆幸²、轟 直人¹、本間 格¹(1.東北大 学、2.信州大学)
10:00 ~ 10:15

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション2-2(一般講演)
 座長:中村 将志(千葉大学)
 10:15 ~ 10:30 S10

 [2K05] 銀-スズ合金触媒の合成と電気化学的 CO2還元活性の評価
 ○上村 赳之¹、岩瀬和至¹、本間格¹(1.東北大学大学院 多元物質科学研究所)
 10:15~ 10:30

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション2-2(学生講演)
 座長:中村 将志(千葉大学)
 10:45 ~ 11:30 S10

- [2K06] Ag担持 Cuナノ粒子の電気化学的二酸化炭素還元活
 性評価
 〇平野 杜萌¹、岩瀬 和至¹、本間 格¹(1. 東北大多元研)
 10:45 ~ 11:00
- [2K07] 金属銅電極上での CO₂電解における CO二量化反応 の第一原理分子動力学解析 O山本 泰暉¹、栗原 諒¹、原田 隆史²、中西 周次²、神谷

和秀²(1. 阪大院基礎工、2. 阪大院基礎工太陽セ)

11:00 ~ 11:15

[2K08] Cu100面における CO水素化反応と O₂還元反応の競 合反応に対する理論的研究 O名木田 海都¹、濱本 雄治¹、神谷 和秀¹、中西 周次¹、森 川 良忠¹ (1. 大阪大学)

```
11:15 ~ 11:30
```

```
S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション2-3(一般講演・学生講演)
座長:岩瀬 和至(東北大学)
11:30 ~ 12:15 S10
```

[2K09] 層状複水酸化物(LDH)に取り込まれた CO₂の電気化 学的作用による酸化還元挙動
〇平川 カ¹、日比野 俊行¹、大古 善久¹、寺本 慶之¹、A YMAN KOTB¹、金 賢夏¹(1.国立研究開発法人産業技術 総合研究所)
11:30~ 11:45
[2K10] Sn 修飾 PtPd 合金単結晶電極における亜酸化窒素還 元
〇齋藤 史恵¹、鄭 錦航¹、八木 一三^{1,2}、加藤 優^{1,2}(1. 北大院環境科学、2.北大院地球環境)
11:45~ 12:00
[2K11] Electrocatalytic nitrous oxide reduction reaction at Pt- Pd- Sn nanoparticles
〇シャルカー アビナッシュ チャンドロ¹、加藤 優^{1,2}、八木

一三^{1,2}(1. 北大院環境科学、2. 北大院地球環境)

12:00~ 12:15

S11

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム 明日をひらく技術・教育シンポジウム | 座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校) 09:30 ~ 10:30 S11

 [2L01] 非対称四級ホスホニウムカチオンを有するカルボン 酸アニオン型イオン液体の合成と物理化学特性 〇赤松 兵馬¹、綱島 克彦¹、奥野 祥治¹、山田 裕久² (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校) 09:30 ~ 09:45

 [2L02] 湿式法により表面改質した球殻状炭素粒子のモルフォロジー観察
 堀井翔¹、〇田畑柊¹、末廣優依¹、井上光浩²、宮越昭彦¹、梅田実³、小寺史浩¹(1.国立高専機構旭川高専、2. 富山大学水素研、3.長岡技大)

09:45 ~ 10:00

[2L03] 水中における気泡の濡れ挙動の評価法の検討

〇三輪 有平¹、平井 信充¹、南部 友梨子¹、大辻 敬太¹、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)

10:00 ~ 10:15

[2L04] シラン系樹脂コーティング膜上のバイオフィルム生 成量と濡れ性の関係 の堀井 雅也¹、平井 信充¹、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)

10:15 ~ 10:30

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム 明日をひらく技術・教育シンポジウム || 座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校) 10:45 ~ 11:30 S11

[2L05] 車載用リチウムイオン電池の現状と動向

〇宇恵 誠¹ (1. 早稲田大学)

10:45~ 11:30

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム III 座長:田村 健治(東京都公立大学法人 東京都立産業技術高等専門学校) 11:30 ~ 12:00 S11

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)

11:45~ 12:00

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム 明日をひらく技術・教育シンポジウム IV 座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校) 13:45 ~ 14:30 S11

[2L08] 電気化学に基づくセンサ・電池・着色法・教材の開

発
 〇野田 達夫¹(1. 大阪公立大学工業高等専門学校)
 13:45~14:30

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム 明日をひらく技術・教育シンポジウム V 座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校) 14:30 ~ 14:45 S11

[2L09] SDGs普及と啓発を指向した化学系教育的催事における地域連携および社会貢献事業のニーズとシーズの変遷
 〇田村健治¹(1.東京都公立大学法人東京都立産業技術高等専門学校)

14:30~ 14:45

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム VI 座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校) 14:45 ~ 15:15 S11

 [2L10] 密閉容器を用いて調製した Fe/N/C型酸素還元触媒の Nabaeモデルによるメカニズム分析
 〇樫村 和明¹、安田 悠晴¹、林 出帆¹、城石 英伸¹(1.東京 工業高等専門学校)
 14:45 ~ 15:00

[2L11] 還元型酸化グラフェンをベースとした非白金系酸素
 還元触媒の調製法最適化による高活性化
 〇林 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)
 15:00~ 15:15

2022年9月8日(木)

S12

S12会場 | S12.化学センサの新展開 バイオ01 座長:井上 久美(山梨大学) 09:45 ~ 10:30 S12

 [1M01] 四電極を持つマイクロウエルデバイスによる細胞の 網羅的電気回転計測と単一細胞の選択的操作
 〇鈴木 雅登^{1,2}、鶴田 未央¹、Shee Chean Fei³、内田 誠一
 ³、安川 智之^{1,2}(1. 兵庫県立大学、大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学、先端医療工学研究所、3. 九州大学、大学院 システム情報科学院)
 09:45 ~ 10:00

[1M02] 金属ナノ構造体を用いた細菌一括検出法の開発 〇板垣 賢広¹、中村 祥吾²、中尾 彰宏¹、西井 成樹²、定永 靖宗²、椎木 弘²(1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

[1M03] バイポーラクラーク型酸素電極アレイと細菌の薬剤 感受性測定への応用 O白土 裕介¹、薛 安汝¹、鈴木 博章¹(1. 筑波大学)

10:15 ~ 10:30

10:00 ~ 10:15

S12会場 | S12.化学センサの新展開 バイオ02 座長:上野 祐子(中央大学) 10:45 ~ 11:45 S12

[1M04] Realtime Detection of Vancomycin in Human Whole Blood using Disposable Sensor Chip Electrode OAaryashree Aaryashree¹、Choudhary Ashish¹、吉見 靖男¹、幡野 明彦¹、齋藤 健一²(1. 芝浦工業大学、2. 埼玉医大) 10:45 ~ 11:00

[1M05] 高密度カーボンナノチューブフォレストによるグアニンの電気化学計測
○長谷川直博¹、副島哲朗¹、納谷真一³、多田弘明¹、杉目恒志²(1.近畿大学総合理工学研究科、2.近畿大学理工学部、3.近畿大学有害物質処理室)
11:00~11:15
[1M06] ポーラスマイクロニードル電極による皮膚内物質センシング
〇山口修平¹、瀧沢凌平¹、辰井裕希¹、阿部結奈¹、阿部博弥¹、照月大悟¹、西澤松彦¹(1.東北大学大学院)
11:15~ 11:30

- [1M07] pH測定用 ISFETをアプタセンサに用いるための表面 修飾の検討 O井上(安田) 久美¹、SITI MASTURAH BINTI FAKHRUDDIN²、 江刺 正喜²、珠玖 仁²(1. 山梨大学、2.
 - 東北大学)
 - 11:30 ~ 11:45

S12会場 | S12.化学センサの新展開
 バイオ03
 座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)
 11:45 ~ 12:30 S12

 [1M08] 状態空間モデルを用いたグラフェン FETバイオセン サの応答解析
 〇牛場 翔太¹、宮川 成人¹、沖野 剛士¹、品川 歩¹、中野 友美¹、小野 尭生^{2,3}、金井 康²、谷 晋輔¹、木村 雅彦¹、松 本 和彦² (1. 株式会社村田製作所、2. 阪大産研、3. JSTさきがけ)
 11:45 ~ 12:00
 [1M09] RNAの高感度検出に向けた半導体バイオセンサへの 等温核酸増幅法の適用
 〇江南 陽裕¹、林 宏樹¹、藤田 博仁²、黒岩 繁樹¹、大橋

啓之¹、桒原 正靖²、門間 聰之¹、逢坂 哲彌¹ (1. 早稲田大 学、2. 日本大学)

12:00 ~ 12:15

 [1M10] An Oxytocin Sensor Based on an Organic Field-Effect Transistor Functionalized with a Molecularly Imprinted Polydopamine
 ○周奇¹、山梨 裕介²、中原 勝正²、長岡 宏一²、南豪¹ (1.東京大学、2. JNC石油化学)
 12:15~ 12:30

S12会場 | S12.化学センサの新展開

バイオ04 座長:吉田 裕美(京都工芸繊維大学) 13:45 ~ 14:30 S12

[1M11] VHH抗体修飾粒子の誘電泳動現象を用いた抗原検出 における微粒子サイズの依存性の評価 〇松本 惇希¹、鈴木 雅登¹、安川 智之¹(1.兵庫県立大学 大学院) 13:45 ~ 14:00
[1M12] フェニルボロン酸誘導体を用いた糖質用甘味センサ の応答調査 〇巫 霄¹、田島 健太郎¹、富吉 涼¹(1.福岡工業大学) 14:00 ~ 14:15
[1M13] 白金・ステンレス鋼電極対を用いた残留塩素センサ の開発 〇関 咲音¹、小寺 菜津美¹、岡崎 慎司¹、五明 智夫²、西田 将志²、西松 佑紀乃²、櫻庭 庄平³、黒田 真行³、市川 豊³ (1.横浜国立大学、2.愛知時計電機、3.東京都水道局) 14:15 ~ 14:30

S12会場 | S12.化学センサの新展開 バイオ05 座長:南豪(東京大学) 14:30 ~ 15:30 S12

[1M14] クーロメトリー法による無試薬ポータブル残留塩素 計の開発 〇藤田 昌司¹、高木 靖浩²、大野 千恵²、安慶名 麻華² (1. 株式会社イーシーセンス、2.株式会社イーシーフロン ティア) 14:30 ~ 14:45 [1M15] 液液界面薄層電解フローセルによるイオン性界面活 性剤の電量定量 〇岩崎 凌¹、内田 潤也、山名 雄大¹、前田 耕治¹、吉田 裕美¹(1. 京都工芸繊維大学) 14:45 ~ 15:00 [1M16] 電量測定型全固体イオンセンサ 辰巳 史帆¹、飯嶋 奏人¹、中田 武志¹、前田 耕治¹、〇吉田 裕美¹(1. 京都工芸繊維大学) 15:00 ~ 15:15 [1M17] 運動試験前後のアンモニウムイオン選択性電極の各 種分析評価 〇塩路 浩隆¹、小野田 資¹、松田 和大¹、内山 博允¹、長峯 邦明²(1.株式会社東レリサーチセンター、2.山形大学大 学院有機材料システム研究科) 15:15 ~ 15:30

S12会場 | S12.化学センサの新展開 バイオ清山賞 座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学) 15:45 ~ 16:15 S12

[1M18] 分子認識機能材料の創生とマイクロ空間における微小化学・バイオセンシング応用
 〇上野 祐子¹(1.中央大学)
 15:45~16:15

S12会場 | S12.化学センサの新展開

バイオ特別講演 座長:椎木弘(大阪府立大学) 16:15~17:00 S12

[1M19] バイオセンシングの要素技術の進展と今後の展望 〇篠原 寛明¹ (1. 富山大学学術研究部工学系)

16:15 ~ 17:00

2022年9月9日(金)

S12

S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス01 座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所) 09:30 ~ 10:15 S12

[2M01] 光学活性無機結晶と SnO2ガスセンサの複合化によるキラルガスの検知
 O岩井 大¹、増本 圭吾¹、愼改 豪¹、猪股 雄介¹、木田 徹也
 ¹(1. 熊本大学)
 09:30 ~ 09:45

 [2M02] 高エントロピー酸化物によるガス検知
 〇橋新 剛¹、谷口 遥夏¹、李 飛²、阿部 浩也²(1. 熊本大 学、2. 大阪大学)
 09:45 ~ 10:00

[2M03] SmFeO3を用いた VOC検知における粒径の影響 の板垣 吉晃¹、野口 歩夢¹、森 雅美¹ (1. 愛媛大学) 10:00 ~ 10:15

S12会場 | S12.化学センサの新展開
 ガス02-1
 座長:岩田 達哉(富山県立大学)
 10:15 ~ 10:30 S12

[2M04] Pt/SnO₂のガスセンシング機構における Pt量の効 果 O猪股 雄介¹、増本 圭吾¹、堂山 太輝¹、慎改 豪¹、木田 徹也¹(1. 熊本大学) 10:15 ~ 10:30

S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス02-2 座長:岩田 達哉(富山県立大学) 10:45 ~ 11:00 S12

[2M05] 線形判別分析を用いたセンサアレイによるガス種早 期判定法 ○伊藤 敏雄¹、小山 裕太郎^{1,2}、作村 諭一³、申 ウソク ¹、赤松 貴文¹、鶴田 彰宏¹、増田 佳丈¹(1. 産業技術総合 研究所、2. 愛知県立大学、3. 奈良先端科学技術大学院大 堂) 10:45 ~ 11:00 S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス03 座長:松口 正信(愛媛大学) 11:00~11:45 S12 [2M06] ジルコニアセンサの可燃性ガスに対する反応機構の 解明 〇川越 勇介¹、上田 太郎¹、長瀬 徳美²、鈴木 卓弥²、江戸 雅晴²、鎌田 海¹、兵頭 健生¹、清水 康博¹ (1. 長崎大 学、2.富士電機) 11:00 ~ 11:15 [2M07] プロトン伝導性酸化グラフェン膜を用いた電気化学 式 CO検知 ○尊田 航介¹、ソハイル アハマド¹、猪股 雄介¹、木田 徹也¹(1. 熊本大学) 11:15 ~ 11:30 [2M08] カチオン交換膜と貴金属電極を用いた室温作動可能 な COセンサの開発 〇大山 望夢¹、上田 太郎¹、岡安 克也²、江幡 弘道²、土肥 ホーチキ株式会社) 11:30 ~ 11:45 S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス04 座長:上田太郎(長崎大学) 11:45 ~ 12:30 S12

[2M09] コアーシェル型ポリアニリンミクロスフィア膜のアンモニアガス検知特性へのドーパントの影響

 ○藤定稜也¹、芝駿介¹、松口正信¹(1.愛媛大学大学院)
 11:45~ 12:00

 [2M10] 多孔質ガラスを用いたノナナール検出チップの反応

 性評価
 ○鈴木 彩加¹、平川陸²、村山海斗²、丸尾 容子^{1,2}(1.東北工業大学大学院、2.東北工業大学)

12:00~ 12:15

[2M11] 多孔質ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲル薄 膜の作製とその HCIガス吸着特性 S13 〇森 一翔¹、芝 駿介¹、松口 正信¹ (1. 愛媛大院理工) 12:15 ~ 12:30 S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス清山賞 座長:田村 真治(大阪大学) 13:45 ~ 14:15 S12 [2M12] 機能性セラミックスのガス検知機能最適化による高 感度ガスセンサの開発 〇上田 太郎¹ (1. 長崎大学) 13:45 ~ 14:15 S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス05 座長:板垣 吉晃(愛媛大学) 14:15 ~ 14:45 S12 [2M13] アパタイト型ケイ酸ユウロピウムを用いた接触燃焼 式水素ガスセンサ 〇櫻井 明日 $紀^1$ 、田村 真 $治^1$ 、今中 信 Λ^1 (1. 大阪大学) 14:15 ~ 14:30 [2M14] 吸着燃焼を利用した COセンサの開発 川 良春¹(1,矢崎エナジーシステム株式会社) 14:30 ~ 14:45 S12会場 | S12.化学センサの新展開 ガス06 座長:橋新剛(国立大学法人熊本大学) 14:45~15:30 S12 [2M15] ベイズ最適化を用いた温度変調最適化手法の提案と 選択性向上に関する検討 〇岩田 達 $tat{d}^1$ 、大倉 裕 $bat{d}^1$ 、佐伯 真 k^1 、吉河 武 c^1 (1. 富山県立大学) 14:45 ~ 15:00 [2M16] センサ温度変調におけるカテゴリごとのにおい識別 性能の違いとその最適化による高精度識別 〇佐伯 真 k^1 、大倉 裕貴¹、吉河 武文¹、岩田 達哉¹ (1. 富山県立大学) 15:00 ~ 15:15 [2M17] センサアレイによる呼吸器系疾患に関連する

VOCの分類と濃度の出力

○伊藤 敏雄¹、申 ウソク¹、増田 佳丈¹(1. 産業技術総合 研究所)

15:15 ~ 15:30

2022年9月8日(木)

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学 セッション1(一般講演/学生講演)

座長:獨古 董(横浜国立大学) 09:00 ~ 10:00 S13

[1N01] 層状遷移金属炭化物 MXeneと硫化物固体電解質の 界面における蓄電メカニズム 〇川合 航右¹、北浦 弘和²、細野 英司²、中島 宏³、塚崎 裕 χ^3 、森茂 ξ^3 、林晃 χ^3 、大久保將 ξ^1 (1. 早稲田大 学、2. 産業技術総合研究所、3. 大阪公立大学) 09:00 ~ 09:15 [1N02] Li₂S複合正極の界面制御による全固体 Li-S電池の反 応解析 〇蒲生 浩 $ext{blue}^1
ext{ of large field}
ext{ of l$ 大学) 09:15 ~ 09:30 [1N03] 固相法および液相法による Li, SnS, 電解質の作製と 構告評価 〇木村 拓哉¹、谷垣 隼大¹、中野 匠¹、本橋 宏大¹、作田 $敦^1$ 、辰巳砂 昌 $弘^1$ 、林 晃 $敏^1$ (1. 大阪公立大学) 09:30 ~ 09:45 [1N04] 中性子/放射光 X線散乱による正極/固体電解質界 面変化のその場観察 〇伊藤 耕太郎¹、清水 啓佑¹、松井 直喜¹、鈴木 耕太¹、菅 野了次¹、平山雅章¹(1. 東京工業大学) 09:45 ~ 10:00 S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学 セッション2(特別講演) 座長:大久保 將史(早稲田大学) 10:00 ~ 10:30 S13 [1N05] 結晶化ガラス界面の分子振動に基づくイオン輸送解 昍 〇尾原 幸治¹(1. 高輝度光科学研究センター)

10:00 ~ 10:30

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学

セッション3(一般講演 / 学生講演) 座長:木村 勇太(東北大学) 10:45 ~ 12:00 S13

[1N06] リチウムイオン伝導体単結晶育成とイオン伝導特性 〇丸山 祐樹¹、Salma Most Umme¹、大神田 康平¹、長尾 $雅則^1$ 、綿打 敏司¹、田中 功¹ (1, 山梨大学)

10:45 ~ 11:00 [1N07] 多結晶 Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃における粒界イオンダイナミ クスの SIMSによる可視化 〇長谷川 $源^1$ 、桑田 直明¹ (1. 国立研究開発法人物質 · 材 料研究機構) 11:00 ~ 11:15 [1N08] 電気化学測定と角度分解測定を同時に実現する実験 室型 HAXPES測定システムの開発 〇岩間 司^{1,2}、増田 卓也^{1,2} (1. 北海道大学、2. 物質・材 料研究機構) 11:15 ~ 11:30 [1N09] SiO_薄膜電極/固体電解質間の界面 Li⁺移動抵抗に酸 素量 xが与える影響 〇杉本 稜介¹、丸本 晃平¹、春田 正和²、稲葉 稔¹、土井 貴之¹(1. 同志社大学、2. 近畿大学) 11:30 ~ 11:45 [1N10] 電極・電解質界面の反応力場開発と分子動力学シ ミュレーション 〇小林 亮1 (1. 名古屋工業大学) 11:45 ~ 12:00 S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学 セッション4(特別講演)

座長:入山 恭寿(名古屋大学) 12:00 ~ 12:30 S13

[1N11] リチウムイオン電池負極と SEI形成

〇稲葉 稔¹ (1. 同志社大学)

12:00~ 12:30

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの
 科学
 セッション5(特別講演)
 座長:雨澤 浩史(東北大学)
 13:45~14:15 S13

[1N12] X線タイコグラフィによる蓄電固体材料のナノス ケール微細構造・化学状態イメージング 〇高橋 幸生¹(1. 東北大学)

13:45 ~ 14:15

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学

セッション6(一般講演 / 学生講演) 座長:桑田 直明(物質・材料研究機構) 14:15 ~ 15:30 S13

[1N13] 全固体イオニクスデバイスの電解質における化学ポ テンシャル分布 ~オペランドマイクロX線吸収分光法による実験的

評価~ 〇吉岡 輝紀¹、柳 将陽¹、影山 将汰¹、木村 勇太¹、中村 崇司¹、且井 宏和²、新田 清文³、関澤 央輝³、雨澤 浩史¹ (1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 高輝度光科学 研究センター) 14:15 ~ 14:30 [1N14] 全固体化による二相共存系電極材料の充放電反応メ カニズムの変化 〇木村 勇太¹、藤崎 貴也¹、中村 崇司¹、小林 慎太郎²、河 口 彰吾²、尾原 幸治²、鈴木 康広³、入山 恭寿³、雨澤 浩史 ¹ (1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 名古屋 大学) 14:30 ~ 14:45 [1N15] Coで部分置換した NASICON型固体電解質 LATPの焼結特件 〇三好 正悟¹、西原 佳彦¹、高田 和典¹ (1. 物質 · 材料研 究機構) 14:45 ~ 15:00 [1N16] Glass-ceramic $Na_x Ti_2(PO_4)_3$ electrode on Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ electrolyte and the electrochemical properties 〇賈 淑帆¹、大野 真之¹、王 健¹、長谷川 丈二²、赤松 寛文 ¹、林 克郎¹(1. 九州大学、2. 名古屋大学) 15:00 ~ 15:15 [1N17] 多孔質 NaZr₂(PO₄)₃およびカーボン複合体における 湿度感受伝導性とキャパシタ特性 片岡 菜々子¹、長谷川 丈二²、大野 真之¹、赤松 寛文¹、〇 林 克郎¹ (1. 九州大学、2. 名古屋大学) 15:15 ~ 15:30

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学

セッション7(特別講演) 座長:藪内 直明(横浜国立大学) 15:45~16:15 S13

[1N18] フッ化物シャトル電池の現状と展望 O安部 武志¹(1. 京都大学) 15:45 ~ 16:15

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学

セッション8(一般講演) 座長:松井 雅樹(北海道大学) 16:15 ~ 17:15 S13

[1N19] 固体電解質を放電過程でその場形成するコン バージョン型ハロゲン化物電極を用いた大容量全固 体リチウム電池 O猪石 篤¹、陶山 美幸¹、陳 伊新¹、坂本 遼²、アルブレヒ
 ト 建¹、岡田 重人¹、栄部 比夏里¹(1. 国立大学法人 九州
 大学、2. 国立大学法人 京都大学)

16:15 ~ 16:30

[1N20] xLiF-LiCrO₂コンポジット正極の充放電反応機構
 ○喜多條 鮎子¹、名波 拓馬²、武藤 俊介² (1. 山口大学大学院、2. 名古屋大学)

16:30 ~ 16:45

[1N21] Li塩高濃度ゲル電解質/金属 Li負極界面の設計とイオンダイナミクス
 〇前吉 雄太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)

16:45 ~ 17:00

 [1N22] Lithium-ion transfer at interface between inorganic solid electrolyte and highly concentrated liquid electrolyte O玉 智英¹、上野 和英^{1,2}、渡邉 正義²、獨古 薫^{1,2} (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学IAS) 17:00~ 17:15

2022年9月9日(金)

S13

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの 科学

セッション9(一般講演/学生講演) 座長:本山 宗主(九州大学) 09:00~09:45 513

 [2N01] 振動強結合状態におけるイオン伝導度変調
 ○福島 知宏¹、吉光 創之¹、森谷 佳司¹、村越 敬¹(1. 北海道大学)
 09:00 ~ 09:15

[2N02] 固体電解質界面におけるイオン・電子連結ダイナミ クスを用いた高性能リザバーコンピューティング 〇土屋 敬志¹、西岡 大貴^{1,2}、並木 航¹、高柳 真^{1,2}、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)

09:15 ~ 09:30

 [2N03] LATP系ガラスセラミックスの分極特性
 〇吉岡 稜祐¹、田中 優実²(1.東京理科大学大学院工学研 究科、2.東京理科大学工学部)

09:30 ~ 09:45

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの
 科学
 セッション10(特別講演)
 座長:館山 佳尚(物質・材料研究機構)

09:45~10:15 S13

[2N04] 第一原理基機械学習モデルによる蓄電固体材料中イオン分布のモンテカルロシミュレーション
 〇笠松 秀輔¹(1.山形大学)
 09:45 ~ 10:15

2022年9月8日(木)

S14

S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新
 材料電気化学01(一般講演/学生講演)
 座長:星芳直(名古屋工業大学)
 13:45~15:30 S14

[1001] 冷間加工を施したチタン基板上への陽極酸化チタニ アナノチューブ被膜成長 〇土谷 博昭¹、桐畑 元紀¹、中田 淳二¹、藤本 慎司¹ (1. 大阪大学) $13:45 \sim 14:00$ [1002] 種々のリン酸塩電解質を用いたアルミニウム陽極酸 化皮膜のナノ構造制御 〇寺島 彩紗¹、岩井 愛¹、菊地 竜也¹ (1. 北海道大) 14:00 ~ 14:15 [1003] Al:Cu₂O半導体層の電気化学的形成と電気的性質 ○橋本 悠衣¹、クー ペイルーン¹、モハマド ザムズリ ビン モハマド ザイン²、伊﨑 昌伸¹(1. 豊橋技術科学大学、2. マレーシアペルリス大学) 14:15 ~ 14:30 [1004] 非水系溶液を用いたポーラスアルミナの超高速電解 剥離 〇宮本 和ata1、岩井 愛¹、菊地 竜ata1(1. 北海道大) 14:30~ 14:45 [1005] 原子精度で合成した環状ニッケル多核錯体による酸 素生成反応の促進 〇岡田 知篤¹、船木 壮太¹、川脇 徳久¹、吉川 聡一²、山添

誠司²、根岸 雄一¹ (1. 東理大院理、2. 都立大院理) 14:45 ~ 15:00

[1006] 粒径約1nm白金ナノクラスターの高収率合成法の確 立と酸素還元活性の評価

〇西 直樹¹、三富 優介¹、Samanta Arpan¹、川脇 徳久

¹、根岸 雄一¹ (1. 東理大院理)

15:00~ 15:15

[1007] AICI₃-NaCI-KCI溶融塩における各種 AI-Cu合金のア ノード溶解挙動

> O大宅 翔貴¹、布村 順司^{1,2}、松島 永佳¹、京 良彦²、兒嶋 洋一²、上田 幹人¹(1. 北海度大学大学院、2. 株式会社U ACJ)

15:15~ 15:30

〇佐藤 衣c¹、松島 永佳¹、上田 幹人¹、Sokalu S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新 Eniola²、Brinkert Katharina²(1. 北海道大学、2. 材料電気化学02(特別講演 / 学生講演) University of Warwick) 座長:土谷 博昭(大阪大学) 10:00 ~ 10:15 15:45 ~ 17:15 S14 [2004] キラルナノ空間に閉じ込めた金属イオンの還元によ [1008] 熱力学に立脚した酸化物形成のための水溶液電気化 る合金ナノヘリックス作製 学プロセス設計 〇益木 晴一朗¹、中谷 真大^{1,2}、村上 勇樹¹、岡崎 豊¹、邑 ○伊﨑 昌伸¹ (1. 豊橋技術科学大学) 瀬 邦明¹、小田 玲子^{3,4}、深見 一弘¹(1. 京都大学、2. 15:45 ~ 16:30 大阪産業技術研究所、3. ボルドー大学、4. 東北大学) [1009] マイクロ~ナノギャップを有するガルバニアレーを $10:15 \sim 10:30$ 用いた結霜の極初期・早期段階での検出 ○平山 賢^{1,2}、ミッカウィー モアタズ¹、坂本 幸弘³、川喜 S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新 多 仁¹ (1. 国立研究開発法人 物質 · 材料研究機構、2. 材料電気化学04(特別講演 / 一般講演 / 学生講演) 座長:菊地 竜也(北海道大学) 千葉工業大学大学院、3.千葉工業大学) 10:45 ~ 12:30 S14 16:30 ~ 16:45 [1010] シリカ層上に作製したマイクロ~ナノギャップを有 [2005] 超濃厚電解液を活用した電析・電気めっき するガルバニアレーの表面状態と水接触による応答 〇邑瀬 邦明¹ (1. 京都大学) 電流の関係 10:45 ~ 11:30 ○飯田 和也^{1,2}、重藤 暁津¹、ゴズワミ レッカ¹、坂本 幸弘 [2006] 易水溶性 KF-KCI溶融塩中でのシリコンおよびチタ ³、川喜多 仁¹ (1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機 ン電析において膜の平滑性に与える電解条件の影響 構、2.千葉工業大学大学院、3.千葉工業大学) 〇安田 幸司¹、法川 勇太郎¹、野平 俊之¹ (1. 京都大学) 11:30 ~ 11:45 16:45 ∼ 17:00 [1011] 3Dインピーダンス法による金属触媒エッチングおけ [2007] エマルジョンを電解液に用いたミディアムエントロ るシリコンナノワイヤーの成長挙動の解析 ピー合金電析 ○浅野 弘靖¹、加藤 慎也¹、星 芳直¹(1. 名古屋工業大 〇村上 勇樹¹、北田 敦²、邑瀬 邦明¹、深見 一dlamedreftall (1. 学) 京都大学、2.東京大学) 17:00 ~ 17:15 11:45 ~ 12:00 [2008] アルカリ性濃厚乳酸浴からの Cu₂O電析における 2022年9月9日(金) Cu(II)錯体の影響 〇湯淺 隆祐¹、三浦 隆太郎¹、北田 敦²、深見 一J¹、邑瀬 S14 邦明¹(1. 京都大学、2. 東京大学) S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新 12:00 ~ 12:15 材料電気化学03(学生講演) [2009] 塩化物系濃厚水溶液を用いた三価クロム電析の 座長:阿相 英孝(工学院大学) EQCM解析 09:30 ~ 10:30 S14 〇鹿取 温希¹、北田 敦²、深見 一J¹、邑瀬 邦明¹(1. [2001] 水素ポンピングを活用した電気化学的 CO₂分離法の 京都大学、2.東京大学) 研究 $12:15 \sim 12:30$

〇金澤 颯大¹、名合 虎之 \uparrow ¹、松島 永佳¹、上田 幹人¹(1.

○岡﨑 大樹¹、高瀬 聡子¹、清水 陽一¹(1. 九州工業大学

[2002]パイロクロア型酸化物を用いた酸性電解質用水電解

[2003] InP電極を用いた光電気化学反応による重水素分離

S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新 材料電気化学05(学生講演) 座長:深見 一弘(京都大学) 13:45 ~ 15:30 S14

 [2O10] バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型チタン基複合 材料の創製
 O國毋 優香¹、阿相 英孝¹(1. 工学院大学)
 13:45~ 14:00

[2011] サイクリックボルタンメトリーを利用した多孔質

の研究

大学院)

北海道大学)

09:30 ~ 09:45

09:45 ~ 10:00

電極触媒の設計

TiO₂薄膜の電解析出 〇藤田 柊哉¹、北野 翔¹、青木 芳尚¹、須藤 幹人²、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学、2. JFEスチール(株)) 14:00 ~ 14:15

- [2O12] ステンレスの陽極酸化における電解条件が高規則性 ナノホールアレー形成に与える影響
 〇長田 悠雅¹、柳下 崇¹(1. 都立大院都市環境)
 14:15 ~ 14:30
- [2013] 幾何学形状を制御したアルミナスルーホールメンブレンの形成
 ○傍±陽太¹、柳下崇¹(1.都立大院都市環境)
 14:30~ 14:45
- [2014] Agの陽極酸化による規則性ナノホールアレーの形成
 〇豊嶋 彩香¹、柳下 崇¹(1. 都立大都市環境)
 14:45 ~ 15:00
- [2015] 各種 FeNi系合金のアノード酸化による酸素発生反応の活性化
 〇熊 澤韜¹、北野 翔¹、Quintero Giraldo David
 Alberto¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学)
 15:00 ~ 15:15
- [2016] 交流バイポーラ電解によるアルミニウムアノード酸 化皮膜の電解着色
 〇稲川和希¹、阿相英孝¹(1.工学院大学)
 15:15~ 15:30

2022年9月8日(木)

S15

S15会場 | S15.一般学術講演分類
 セッション1 (一般講演)
 座長:五百蔵 勉(産業技術総合研究所)
 09:00 ~ 09:15 S15

[1P01] 電気化学発光における電子移動距離とエキシマー発 光についての考察

> 〇石松 亮一¹、中野 幸二¹ (1. 九州大学) 09:00 ~ 09:15

s15会場|s15.一般学術講演分類 セッション2(一般講演) 座長:樋口 栄次(大阪公立大学) 09:15~10:30 S15

 [1P02] アイオノマ繊維からなる不織布を骨格とする燃料電 池空気極触媒層の発電性能
 〇吉野 修平¹、篠原 朗大¹、兒玉 健作¹、森本 友¹(1.
 (株)豊田中央研究所)

09:15 ~ 09:30

[1P03] 液中通電法による Au微粒子生成過程の電気化学的

分析 大学校) 09:30 ~ 09:45 [1P04] 電析した Ni-Sn触媒への Fe複合化とその OER特性 〇中邑 敦博¹、村中 武彦¹、中山 雅晴² (1. 山口産技セン ター、2.山口大院創成科学) 09:45 ~ 10:00 [1P05] 電解還元による CO2のエチレン変換に対するライフ サイクル CO2排出量評価 〇山口 信義¹、江部 広治¹、嶺岸 耕¹、杉山 正和¹(1. 東京 大学) 10:00 ~ 10:15 [1P06] PEM水電解セル加速劣化試験法の開発 〇五百蔵 勉¹、永井 つかさ¹、城間 純¹、秋田 知樹¹、安田 和明¹(1. 産業技術総合研究所) 10:15 ~ 10:30 S15会場 | S15.一般学術講演分類 セッション3(一般講演) 座長:小澤 真一郎(防衛大学校) 10:45 ~ 11:45 S15 [1P07] 構造機能相関解明に向けた 放射線グラフト重合高分 子電解質膜のナノイメージング ○茂木 俊憲¹、吉村 公男¹、ザオ ユエ¹、廣木 章博¹、前川 康成¹ (1. 量研高崎研) 10:45 ~ 11:00 [1P08] 大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"用の水電 解槽の要素技術開発 〇内野 陽介¹、藤田 泰宏¹、大野 純¹ (1. 旭化成株式会

社)

11:00 ~ 11:15

[1P09] 大型アルカリ水電解システム" Aqualyzer"の設計開 発と実証

〇藤田 泰宏¹、内野 陽介¹ (1. 旭化成株式会社)

11:15~ 11:30

[1P10] 大型アルカリ水電解システムの水素コスト最適化技 術の開発

〇大野 純¹、森田 浩平¹、内野 陽介¹、加戸 良英¹(1. 旭化 成株式会社)
 11:30~11:45

S15会場|S15.一般学術講演分類 セッション4 (一般講演・学生講演) 座長:山口信義(東京大学) 11:45 ~ 12:30 S15

[1P11] 海水電気分解の高効率選択的酸素生成のための電解

©公益社団法人 電気化学会

- [1P12] Different Types of Water Molecules in Anion
 Exchange Membrane Studied by Raman
 Spectroscopy
 OWakolo Solomon Wekesa¹ (1. University of
 Yamanashi)
 12:00 ~ 12:15
 [1P13] アルカリ水電解用金属酸化物カソードの耐久性に及
- (ごす中間層の影響
 〇樋口 栄次¹、外山 夏海¹、知久 昌信¹、井上 博史¹(1. 大阪公立大学)
 12:15 ~ 12:30

S15会場|S15.一般学術講演分類 セッション5前半(学生講演)

座長:福永明彦(早稲田大学) 13:45~14:30 S15

- [1P14] PEFCによる重水素分離への触媒担持量の検討 〇名合 虎之介¹、古澤 宏一朗¹、松島 永佳¹、上田 幹人¹ (1. 北海道大学)
 - 13:45 ~ 14:00
- [1P15] 高い気泡排出能を持つハイドロゲル電極の作製及び その評価

〇中嶋 律起¹、谷口 達也²、佐々木 雄太²、錦 善則³、Z
 aenal Awaludin³、中井 貴章³、加藤 昭博³、光島 重徳
 ^{1,4}、黒田 義之^{1,4} (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、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 先端科学高等研究院)

14:00~ 14:15

 [1P16] ハイブリッド水酸化コバルトナノシートの共同電解 析出を利用したアルカリ水電解アノード用複合金属 水酸化物触媒の形成
 〇水越大慈¹、谷口達也³、佐々木雄太³、錦善則⁴、A waludin Zaenal⁴、中井貴章⁴、加藤昭博⁴、光島重徳
 ^{1,2}、黒田義之¹(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.川崎重工業株式会社、4. デノラ・ペルメレック株式会社)
 14:15~ 14:30

S15会場 | S15.一般学術講演分類 セッション5後半(学生講演) 座長:上田 幹人(北海道大学) 14:30 ~ 15:30 S15

[1P17] アルカリ水電解槽における気泡脱離因子の解析と性 能評価 〇松川 和幸¹、黒田 義之^{1,2}、東野 孝浩³、奥野 一樹³、俵山 博匡³、細江 晃久³、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、3. 住友電気工業(株))
14:30~14:45

[1P18] 多孔質移動層の孔径と厚さが固体高分子水電解の分 極に及ぼす影響

〇石田 泰基¹、長澤 兼作²、佐野 陽祐³、黒田 義之^{1,2}、光
 島 重徳^{1,2} (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、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
 イノベーションセンター)

14:45 ~ 15:00

[1P19] アルカリ水電解における起動停止模擬加速劣化試験のパラメータ設定

〇円城寺 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^{1,2}、光島 重徳^{1,2}(1. 横浜国立大学大学
- 院、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

15:00~ 15:15

 [1P20] トルエン直接電解水素化における膜-電極接合体の熱処理温度と電流効率
 〇大井翔太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)
 15:15~ 15:30

S15会場 | S15.一般学術講演分類 セッション6(学生講演) 座長:黒田 義之(横浜国立大学) 15:45 ~ 17:15 S15

- [1P21] 超高速 CO₂電解における電流密度依存性とその反応 メカニズム解析
 〇井上 明哲¹、原田 隆史²、中西 周次²、神谷 和秀²(1. 阪大院基礎工、2. 阪大院基礎工太陽セ)
 15:45 ~ 16:00
 [1P22] High-Rate Electrolysis of CO₂ to Ethanol on Cu / Zn Catalysts
 OHettiarachchi Kaushika Hasini¹、井上 明哲¹、原田 隆史²、中西 周次²、神谷 和秀²(1. 阪大院基礎工、2. 阪大院基礎工太陽セ)
 16:00 ~ 16:15
- [1P23] 固体高分子型電解セルを用いた CO2還元反応にカチ オン種が与える影響

〇伊藤 翔太朗¹、加藤 慎太郎¹、中畑 祥子¹、原田 隆史

¹、中西 周次¹、神谷 和秀¹(1. 大阪大学)

16:15 ~ 16:30

[1P24] CO2電解還元用新規ナノ複合電極創製に向けた金属

薄膜の特性把握

〇越智 洋次郎¹、福永 明彦¹ (1. 早稲田大学)
16:30 ~ 16:45

- [1P25] Pt電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO₂メタネーションの高効率化に向けた電位ステップ法の適用
 O石橋 龍¹、迫田 泰斗¹、松田 翔風¹、白仁田 沙代子¹、梅田 実¹(1.長岡技術科学大学) 16:45~ 17:00
 [1P26] Sn担持酸化グラフェンを用いた電気化学的
 - CO2還元によるギ酸合成 の田野 佑磨¹(1. 熊本大学大学院) 17:00 ~ 17:15

2022年9月9日(金)

S15

S15会場 | S15.一般学術講演分類
 セッション7前半(学生講演)
 座長:赤松 謙祐(甲南大学)
 09:00~10:00 S15

 [2P01] アミド系抽出剤を利用した連続抽出-電解析出法による Pdの回収
 ○奥野 知樹¹、木下 了磨¹、松宮 正彦¹、佐々木 祐二²(1. 横浜国立大学、2.日本原子力研究開発機構)
 09:00 ~ 09:15
 [2P02] アミド系溶媒およびイオン液体からのアルミニウム

> 電析におよぼす酸素の影響 〇山本 恭司¹、東野 昭太²、池之上 卓己¹、三宅 正男¹、平 藤 哲司¹ (1. 京都大学、2. 大阪公立大学) 09:15 ~ 09:30

- [2P03] 金属錯体結晶の水分解電極触媒特性
 - 〇全 寅夏¹、高瀬 聡子¹、清水 陽一¹ (1.九州工業大学) 09:30 ~ 09:45
- [2P04] 電気化学的手法により作製した層状マンガン酸化物の反応場と混合原子価を利用した色素分解機構
 ○佐藤 匠¹、常盤 琴美¹、小岩 一郎¹、友野 和哲¹(1. 関東学院大学)
 09:45 ~ 10:00

S15会場|S15.一般学術講演分類 セッション7後半(学生講演) 座長:松田 翔風(弘前大学) 10:00~10:45 S15

[2P05] 固体高分子形燃料電池用カソード触媒としての Ti酸化物ベース触媒の酸素還元活性に対する影響因 子の検討 O小幡 もも¹、松澤 幸一²、竹内 悠¹、大城 善郎³、石原 晋次⁴、池上 芳⁵、永井 崇昭⁵、門田 隆二⁵、石原 顕光⁵ (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. 熊本県産業技術センター、4. 横浜国立 大学 研究推進機構 機器分析評価センター、5. 横浜国立大 学 先端科学高等研究院)

10:00 ~ 10:15

[2P06] 固体電解質膜を用いた電気めっきプロセスにおける 反応機構解析と皮膜構造評価 〇山田 詢介¹、髙嶋 洋平²、鶴岡 孝章²、赤松 謙佑² (1.

甲南大学大学院、2.甲南大学)

10:15 ~ 10:30

[2P07] 多層多孔質電極ペロブスカイト太陽電池のカーボン
 背面電極に対する酸化スズの混合効果
 〇大石 虹汰¹、伊藤 省吾¹(1. 兵庫県立大学)

10:30 ~ 10:45

S15会場|S15.一般学術講演分類 セッション8(学生講演) 座長:片倉 誠士(名古屋大学) 11:00 ~ 11:30 S15

```
[2P08] 酸化性溶液中における鉄の自然電位の自発的振動現象
```

O佐藤 凌¹、久下 晃雅¹、向山 義治¹ (1. 東京電機大学) 11:00 ~ 11:15

[2P09] 次世代 LIB電解液に資する DMC超濃厚電解液の特徴 と電気化学的評価

> 〇吉田 有里菜¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹ (1. 東京理科大学)

11:15~ 11:30

s15会場 | S15.一般学術講演分類 セッション9(一般講演) 座長:片倉 誠士(名古屋大学) 11:30~12:15 S15

[2P10] 新規ホウ酸アニオン系イオン液体の開発と物性評価 〇田端 憂也¹、渡辺 日香里¹、韓 智海²、四反田 功¹、梅林 泰宏²、板垣 昌幸¹(1.東京理科大学大学院、2. 新潟大学 大学院)

11:30~ 11:45

[2P11] 二成分イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着 ヒステリシスの研究

工業大学、2.上海大学、3. Sogang大学)

11:45 ~ 12:00

[2P12] ラマン分光法を駆使したイオン液体の構造解析:4 級ホスホニウムカチオンがアニオンのコン フォメーションに与える影響 〇松本 充央¹、竹内 一輝¹、縄手 祥希¹、井上 陽太郎³、綱 島 克彦²、山田 裕久¹(1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌 山工業高等専門学校、3. 地方独立行政法人大阪産業技術研 究所)

12:00~ 12:15

S15会場 | S15.一般学術講演分類 セッション10(学生講演) 座長:岩橋 崇(東京工業大学) 14:00~14:45 S15

- [2P13] イオン液体中における Zn析出 溶解反応におよぼす カチオン構造効果
 〇杉山 祐輔¹、清水 雅裕¹、吉井 一記²、新井 進¹(1.信州 大学、2. 産業技術総合研究所)
 14:00 ~ 14:15
- [2P14] ドナー性の異なる溶媒を用いた高濃度 Li塩溶液における溶液構造とLiイオン輸送の関係性
 ○重信 圭佑¹、都築 誠二²、篠田 渉³、獨古 薫^{1,2}、渡邊
 正義²、上野 和英^{1,2}(1. 横浜国立大学院理工、2. 横浜国立 大学IAS、3. 岡山大学基礎研)
 - 14:15~ 14:30
- [2P15] 近赤外分光法による電解質水溶液の吸収強度に対するアニオンの影響
 ○徐 竟超¹、牧 秀志¹、水畑 穣^{1,2} (1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学)
 14:30~ 14:45

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション11(一般講演) 座長:押切剛伸(山形県立産業技術短期大学校) 14:45~15:30 S15

- [2P16] 高濃度アルカリ金属塩水溶液におけるイオンペア形成と水和構造変化が及ぼす定量NMRの信号強度への影響
 〇牧秀志¹、福田 涼馬¹、松田 玲依¹、水畑 穣¹(1.神戸大学)
 14:45~15:00
- [2P17] 4 電極式セルおよび対称セルを用いた多孔性電極内 イオン輸送挙動の評価(2) 〇片倉 誠士¹、鈴木 康平¹、福塚 友和¹(1. 名古屋大学)
 - 15:00~ 15:15
- [2P18] AgCI沈澱生成の電位差滴定による AgCI溶解度積の 決定

〇垣内隆^{1,2}、谷郷龍之介²、谷篤史²、山崎毅²、小松原
 滉太²、山本雅博²(1. pH 計測科学ラボラトリー、2. 甲南大(理工))

S15会場|S15.一般学術講演分類 セッション12(一般講演) 座長:牧秀志(神戸大学) 15:45~17:00 S15

- [2P19] 磁気電析における奇のキラリティの挙動 O茂木 巌¹、青柿 良一²、高橋 弘紀¹(1. 東北大学、2. 職業大)
 - 15:45 ~ 16:00

 [2P20] 強磁場下での銅デンドライト結晶によるイオン空孔 由来ナノバブルの生成
 〇三浦 誠¹、押切 剛伸²、杉山 敦史^{3,4,5}、森本 良一⁶、茂木 巖⁷、三浦 美紀⁸、山内 悠輔^{5,9,10}、青柿 良一¹¹(1. 東北職 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. 埼玉県産業技術総合セン ター、7. 東北大学金属材料研究所、8. ポリテクセンター君 津、9. クィーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業

> 能力総合大学校) 16:00~ 16:15

[2P21] 高磁場下の水電解におけるイオン空孔対消滅による 熱発生

〇杉山 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^{3,9,10}、青柿 良一¹¹
(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. 東北職業能力開発
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. クイーンズランド大学、10. JST
ERATO、11. 職業能力開発総合大学校)

16:15 ~ 16:30

[2P22] 垂直磁場の下でのイオン空孔層の超流動性の可視化 〇押切剛伸¹、三浦 誠²、森本 良一³、杉山 敦史^{4,5,6}、三浦 美紀⁷、茂木 巌⁸、山内 悠輔^{6,9,10}、青柿 良一¹¹(1. 山形県 立産業技術短期大学校、2. 東北職業能力開発大学校、3. 埼玉県産業技術総合センター、4. 吉野電化工業株式会 社、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. 物質・材 料研究機構、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. JST ERATO、1 1. 職業能力開発総合大学校)

16:30 ~ 16:45

[2P23] 硫酸銅溶液における磁場電析中の流速計算と実験値の比較検討-2
 〇岩永 敦¹、宮沢 聡²(1. ワイラボ、2. アルプスアルパイン(株))
16:45 ~ 17:00

S1会場 | S1.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 座長:小森 喜久夫(近畿大学) 2022年9月8日(木) 09:00 ~ 10:00 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

[1A01] ギ酸と二酸化炭素の可逆反応を可能にする Pd合金触媒の開発
 O稲川友貴¹、郡司貴雄¹、松本太¹(1.神奈川大学)
 09:00 ~ 09:15
 [1A02] ホウ素・窒素共ドープダイヤモンドの作製と CO2電解還元特性の評価

O三宅 祐大¹、近藤 剛史¹、大竹 敦²、栄長 泰明²、東條 敏史¹、湯浅 真¹(1. 東京理科大学、2. 慶應義 塾大学)

09:15 ~ 09:30

[1A03] CuSCN/Neutral Red電析膜の電解還元による CO₂還元ハイブリッド触媒の構築

〇上野 篤彦¹、津田 勇希¹、中村 天彰¹、吉田 司¹(1. 山形大学)

09:30 ~ 09:45

[1A04] 液中プラズマ処理を施した酸化チタンの二酸化炭素電解還元における触媒担持 体への利用

〇高木 海^{1,2}、栗山 晴男²、早川 壮則²、芹澤 和泉²、鈴木 考宗³、寺島 千晶^{1,3}、藤嶋 昭³(1. 東理大院 理工、2. (株)オーク製作所、3. 東理大総研)

09:45 ~ 10:00

ギ酸と二酸化炭素の可逆反応を可能にする Pd 合金触媒の開発

〇稲川友貴,郡司貴雄,松本太(神奈川大応化)

Development of Pd alloys for reversible reaction of formic acid and carbon dioxide <u>Tomoki Inagawa</u>, Takao Gunji, and Futoshi Matsumoto (Kanagawa Univ.)

1. 目的

現在、水素(H₂)の需要が高まっている。H₂生成の研究は盛んに行われてますが、高価な金属の使用など課題が多くある。ギ酸(HCOOH)は Pd 触媒上で H₂と二酸化炭素(CO₂)に分解する。近年の研究では Ag や Bi などを Pd に添加することによって HCOOH の分解反応速度が大幅に向上することが報告されている[1-2]。この反応で生成した CO₂ は電気化学的 CO₂ 還元反応で再度 HCOOH を得ることができる(Figure 1)。このような循環プロセスを構築することで今まで不要とされていた CO₂ に新たな資源価値を付与できると考えた。そこで本研究では HCOOH と CO₂ の可逆反応を可能にする Pd 合金触媒の開発を検討した。



Figure 1 Pd 触媒上で進行する H₂生成 反応および電気化学的 CO₂ 還元反応

2. 実験

カーボンブラック(CB)担持 PdM 合金(PdM/CB: M=Ni, Co および Zn)の合成は、まず Pd の前駆体、第二元 素 M および CB を Ar 雰囲気下で THF 中に溶解させ、還元剤を加えた。この合成した触媒を用いて HCOOH 分解の測定を行い、得られた生成物を分析した。また、HCOOH 分解で生成したガスの体積の測定も行った。 次に CO2還元反応の測定を行った。電極はカーボン基板に触媒を塗布して作製した。反応は対極側と参照極 および作用極側をプロトン透過性の膜を隔てた H型セルを用いて行った。反応は CO2をバブリングして定電 位で 1 時間行いその後生成したガスと液層を抽出して分析を行った。その後、生成物量からファラデー効率 (FE)を算出して各触媒で比較した。

3. 結果および考察

XRD から目的物である PdM 合金は Pd の構造内に第二元素 M が 導入されていたことに起因するピークシフトを確認しており、また TEM から CB 上にナノ粒子として分散していることも確認した。 HCOOH 分解の結果から Pd/CB より PdNi/CB が高活性であること を確認したため、Ni の組成比を変えて同様の実験を行った。 PdNi₃/CB 触媒では非常に早い時間で PdNi/CB 触媒より高い活性を 示すことが確認できた。次に HCOOH の分解反応で高活性を示し た PdNi 系触媒を用いて CO₂還元反応を行った。PdNi/CB, PdNi₃/CB が低い電位で HCOOH の生成に関して非常に高い選択性を示すこ とが確認できた。2 つの結果をまとめたものを Figure 2 に示す。

HCOOH 分解でより高活性な触媒を探索するため、Pd にランタ ノイド系を添加した。HCOOH の分解には触媒への酸素吸着を弱め ると活性が向上し[2]、ランタノイド系はPtと合金化することによ り酸素吸着を弱める効果があると報告されている[3]。HCOOH 分解 の実験を行った結果、Pd/CB よりランタノイド系を添加した時の方 が大きく活性が向上していることが確認できる。そこで、XPS 測定 で価電子帯の分析を行った結果を Figure 3 に示す。Pd/CB よりラン タノイド系を添加した時の方が高エネルギー側にピークシフトし ていることが確認できた。このことから酸素種との吸着が弱まった ことによって活性が向上したと考察した。

参考文献

[1] S. Zhang et al., Angewandte, 2013, 52, 13. [2] X.Qin et al., ACS Catal. 2020, 10, 3921. [3] T.Gunji, et al, ACS Appl. Nano Mater. 2022 DOI: 10.1021/acsanm.1c04550





プロファイ

ホウ素・窒素共ドープダイヤモンドの作製と CO2 電解還元特性の評価

〇三宅祐大¹, 近藤剛史¹, 大竹 敦², 栄長泰明², 東條敏史¹, 湯浅 真¹ (東理大¹, 慶應大²)

Evaluation of Reactivity of CO₂ Electrochemical Reduction at Boron and Nitrogen Co-doped Diamond <u>Yudai Miyake</u>,¹ Takeshi Kondo,¹ Atsushi Otake,² Yasuaki Einaga,² Toshifumi Tojo,¹ and Makoto Yuasa¹ (Tokyo Univ. of Sci.,¹ Keio Univ.²)

1. 目的

CO₂を電解還元法により有用物質へ変換する技術が注目されている。ボロンドープダイヤモンド (BDD) は 長時間安定した CO₂ 電解還元が可能な新規電極材料として期待されている¹。一方、様々な構造の炭素材料 において、ヘテロ原子ドープが電極材料としての性質を大幅に変化させることが知られており、特に窒素ド ープによる CO₂還元活性の向上が期待されている²。そこで、本研究ではホウ素・窒素共ドープダイヤモンド (BNDD) 薄膜電極を作製し、CO₂電解還元特性の評価を行った。

2. 実験

マイクロ波プラズマ CVD 法 (MPCVD) により Si 基板上に BDD1~2 及び BNDD1~6 を製膜させた (Table 1)。炭素源にアセトン及びメタノール、ホウ素源にトリメトキシボラン、窒素源にアセトニトリルを用い、原 料溶液の組成を変化させることで、異なる仕込み B/C 比及び N/C 比の電極を作製した。ラマンスペクトル測 定、SEM 観察、二次イオン質量分析 (SIMS) によりダイヤモンドの製膜状態やホウ素・窒素ドープ量を確認 した。作製した電極を用い、二室型フローセルを用いて1時間の定電位電解を行った。陰極液には 0.5 M KCl 水溶液を用い、電解前に 30 分の CO₂パージを行った。

3. 結果および考察

まず、-3.0 V vs. Ag/AgCl で定電位電解を行った結 果、BNDD3 において最大のギ酸ファラデー効率、 BNDD5 において最大のギ酸生成量となり、BDD での 結果を上回った。これらは、SIMS で測定された B ド ープ量が高い電極であり、高い B ドープ量を維持し ながら N ドープを行うことで、CO2 電解還元の反応 性が向上することが分かった。

次に、−2.4 V vs. Ag/AgCl では、ギ酸生成量が減少 した一方で複数の電極で 90 %以上のギ酸ファラデー 効率が得られた。そのため、この電位は効率的な CO₂ 還元に適した条件であると考えられる。

最後に、-2.0 V vs. Ag/AgCl では、ギ酸生成量及びフ r ラデー効率が全体的に低い値となった。CO₂ 還元で は、中間体である CO₂ アニオンラジカルの生成が重要 となる。この反応には高電位印加が必要であり、今回 の電位は CO₂ 還元中間体の生成に十分ではなかったと 考えられる。しかし、各電極材料を比較すると、N ドー プ量が大きくなるに従いギ酸ファラデー効率が向上す る傾向が見られたため、N ドープによって CO₂ 還元中 間体の生成が促進されると考えられる。また、各電位 条件において、B ドープ量が低い電極ではギ酸生成量 及びファラデー効率が低下する傾向が見られたことか

Tab.1 各電極のホウ素・窒素仕込み量と実際のドープ量

асті ц					
Sample	Preparati	on	SIMS		
Sample	B/C [ppm	B/C [ppm] N/C [ppm] B/C [ppm] N/C [ppm]			
BDD1	20000	0	1061	1	
BDD2	40000	0	1178	0	
BNDD1	20000	100000	736	53	
BNDD2	2 20000	200000	511	106	
BNDD3	3 30000	100000	898	65	
BNDD4	40000	200000	858	92	
BNDD5	60000	100000	974	55	
BNDD	60000	200000	703	93	
140 _L	10			10	00
120	H2 HCOOH			90	5
120	HCOOH_FE			80	2 2
힡 100				70	כ כ
uni 80		· · · ·		60	Cienc
00 ^{ct} i				50) 19
npc				40) va
<u>40</u>		\sim		30	arac
20				20) ű
				1()
0		0 0	N (6	0	
PD,					

Fig. 1-2.0 V vs. Ag/AgCl での水素、ギ酸生成量及び ギ酸ファラデー効率.

ら、BドープはCO2還元中間体の安定化や電極の導電率向上に寄与していると考えられる。

(1) Y. Einaga, Bull. Chem. Soc. Jpn. 91, 1752-1762 (2018).

(2) K. Zhao, X. Quan, ACS. Catal. 11, 2076-2097 (2021).

CuSCN/Neutral Red 電析膜の電解還元による CO2 還元ハイブリッド触媒の構築

〇上野篤彦¹,津田勇希¹,中村天彰¹,吉田司¹ (山形大学¹)

Hybrid catalysts for CO₂ reduction by electrolytic reduction of CuSCN/Neutral Red electrodeposited films Atsuhiko Ueno¹, Yuki Tsuda¹, Tensho Nakamura¹, Tsukasa Yoshida¹ (Yamagata Univ.¹)

1. 目的

Cuは炭化水素への多電子還元が可能なことから CO2 還元反応において重要な 金属だが、プロトン性有機分子やポリマーとの複合化は、その活性と選択性を 高めるための新たな手段である¹。我々はチオシアン酸銅と有機色素のナノ構 造ハイブリッド薄膜(CuSCN/Dye)を、一つの電析浴から得る方法を確立した ²。CuSCN は還元的に金属銅に変換できるが、カチオン性フェナジン色素であ るニュートラルレッド(NR)は、その電解重合膜が水素発生反応に対して高い 活性を示したことから CuSCN との複合化に着目した。本研究では、CuSCN/NR 複合薄膜の電気化学的自己組織化を行い、これまでに確立した CuSCN/スチル バゾリウム色素のハイブリッドモデルに従い、その形成機構の検討を行った。



2. 実験

等量の 1.0 ~ 3.0 mM Cu(ClO₄)2、LiSCN、0.1 M LiClO₄を含む電解浴中に 5-700 μM の NR を加えたメタノ ール溶液中、FTO ガラス回転ディスク電極(RDE, ω = 500 rpm) を+0.2 V vs. Ag/AgCl に 180 秒カソード電解し た。CuSCN 析出のファラデー効率を 100%とし、析出した膜への色素導入量は吸光光度法で求めた。

3. 結果および考察

浴中の NR 濃度 (CNR)と NR 析出量 (PNR)の関係性は、低 CNR 領域では急峻に直線比例し、それ以降スロー プが降伏した(Fig. 2)。低 $C_{_{\rm NR}}$ 領域で得られた複合膜では NR が CuSCN 粒内に取込まれているのに対し、高 C_{NR} 領域ではジメチルアセトアミドに膜を浸漬することで CuSCN を溶解することなく NR を抽出可能であ り、ナノスケールでの相分離が確認された。これらは、CuSCN/DAS 系について見られた挙動に一致しており、 低濃度域では拡散律速、高濃度域では表面反応に律速された色素導入へと変化したためと考えられる。先行 研究にて確立されたモデルでは、色素析出レート Pave は拡散律速領域では、Levich 式を用いて

 $P_{\rm dye\,dif} = 0.62 \times C_{\rm dye} \times D_{\rm dye}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}}$ (1)となる。一方表面反応は以下の量論比での錯形成平衡が電析過程で維持される $CuSCN + 0.5 dye \rightleftharpoons (CuSCN)(dye)_{0.5}$ (2)

すなわち、2 つの CuSCN が形成するサイトに色素 1 つが結合し、その生成量は CuSCN 析出量にも依存する。 しかし、CuSCN 析出量は色素の存在に影響されず拡散律速であり、界面が常に平衡にあるなら Pdye もこれに 比例するので上記平衡の平衡定数 K は

$$K = \frac{P_{\rm dye}}{P_{\rm CuSCN} \times C_{\rm dye}^{0.5}} \tag{3}$$

のように計測された Pdye, PCuSCN を用いて記述できる。すなわち、表面反応律速の色素析出は

 $P_{\rm dye\,sur} = K \times 0.62 \times C_{\rm comp} \times D_{\rm comp}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{\rm dye}^{0.5}(4)$ と記述できる。C_{comp}, D_{comp} は浴中の CuSCN 前駆体濃度と拡散係数である。これらの関係から、析出機構のス イッチングを含めた P_{dye}を記述する単一式は、

$$P_{\rm dye} = \begin{cases} P_{\rm dye\,dif} = 0.62 \times D_{\rm dye}^{\frac{2}{3}} \times v^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{\rm dye} & C_{\rm dye} \leq \left(\left(K \times \left(\frac{D_{\rm comp}}{D_{\rm dye}} \right)^{\frac{2}{3}} \times C_{\rm comp} \right) \right)^{0.5} \\ P_{\rm dye\,sur} = K \times 0.62 \times D_{\rm comp}^{\frac{2}{3}} \times v^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{\rm comp} \times C_{\rm dye}^{1-n} & C_{\rm dye} > \left(\left(K \times \left(\frac{D_{\rm comp}}{D_{\rm dye}} \right)^{\frac{2}{3}} \times C_{\rm comp} \right) \right)^{0.5} \end{cases}$$
(5)

となる。Fig. 2 の実験データをこれに用いると、 $K = 44.6 \text{ mol}^{-0.5} \text{ cm}^{2.5}$, $D_{\text{NR}} = 4.66 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ として良好な フィッティングが得られ、NR は CuSCN に対し、DAS と同様の色素導入スイッチング挙動を示し(Fig.2)、こ れを支配する安定度定数 K は DAS の 71.9 mol^{-0.5} cm^{2.5}よりも小さな値を得た。これは双極子モーメントが NR では 6.77 Debye と DAS の 10.14 Debye よりも小さく、CuSCN との親和性が小さいためであると考えられる。 [1] X. Chen et al., Nat Catal., 4, 20–27 (2021)

[2] Y. Tsuda et al., Microsyst Technol., 24, 715–723 (2018)

液中プラズマ処理を施した酸化チタンの二酸化炭素電解還元における触媒担持体への利用

〇高木 海^{1,2}, 栗山 晴男², 早川 壮則², 芹澤 和泉², 鈴木 孝宗³, 寺島 千晶^{1,3}, 藤嶋 昭³ (東理大院理工¹, ㈱オーク製作所², 東理大総研³)

Use of In-liquid Plasma Treated Titanium Dioxide as a Catalyst Support in the Carbon Dioxide Electrolytic Reduction <u>Kai Takagi</u>,^{1, 2} Haruo Kuriyama,² Takenori Hayakawa,² Izumi Serizawa,² Norihiro Suzuki,³ Chiaki Terashima,^{1, 3} Akira Fujishima,³ (TUS,¹ ORC MFG,,² TUS RIST,³)

1. 目的

昨今,電解還元による二酸化炭素 (CO₂)の有用資源化が盛んに研究されている.導電性カーボンは,金や 鉛などの助触媒を担持させることで還元生成物の選択性を上げられるが¹,耐久性に乏しいのが難点である. そこで,安価で高耐久な代替材料として,酸素欠損により導電性を付与した酸型チタン (TiO₂)に注目した. 最近,水溶液中でプラズマを発生させ,水由来の水素から粉末の TiO₂を酸素欠損化できることが報告されて いる².本研究では,液中プラズマ処理で得られた酸素欠損 TiO₂ が CO₂ 電解還元における触媒担持体として 適応可能か検証を行った.

2. 実験

Fig. 1 に本研究で使用した液中プラズマ装置の模式図を示す. 5 %-NH₄OH 溶液 (200 ml) 中に TiO₂ 粒子(P25)を2.0 g分散させ、ペリスタティックポンプを 用いて反応器内を循環させた.冷却器を用いて溶液を常に4℃に保った他、粒子 の沈殿を防ぎ、プラズマ反応場に導入させるために、磁気攪拌子による撹拌を 行った.ピーク電圧4kV、周波数100 kHz、パルス幅0.5 μsの交流パルス電場を電 極間距離を1mmにしたタングステン棒電極に印加することで、溶液中にプラズ マを発生させた.4時間プラズマ処理を施した試料(P-P25)の他、比較用に還元 焼成法³を用いて酸素欠損 TiO₂(B-P25)を合成した.各試料の表面形状と結晶 構造はそれぞれ SEM と XRD により評価した.

Bipolar pulse power supply W rod OD 3 mm W rod OD 3 mm Magnetic Stirrer Fig. 1 液中プラズマ装置の 模式図

3. 結果および考察

Fig. 2 に未処理の P25, P-P25 および B-P25 の写真と SEM 像を示す. P25 は白色であるが,酸素欠陥の導入に伴い B-P25 では黒色に変化した. P-P25 は灰色であったことから,液中プラズマ処理により酸素欠陥が P25 に 軽度に導入されたと推測された.各試料の粒子形状を SEM 像から評価し たところ, B-P25 では粒子形状が乱れており,粒子同士で焼結が起きてい た. 一方, P-P25 は元の粒子形状を維持しており,液中プラズマ処理は形 状に影響は与えなかった.

Fig. 3 に各試料の XRD スペクトルを示す. P25 は、アナターゼとルチル の結晶が 85:15 で混在していることを確認した. P-P25 のスペクトルは P25 のそれとほぼ同じであることから、液中プラズマ処理は結晶構造を 維持しつつ、表面のみを酸素欠損化していると考察される.一方、B-P25 では、アナターゼとルチル由来のピークが大きく減少し、アモルファス 層に変化した.これらの結果から、従来の還元焼成に比べ、液中プラズマ 処理が優れていることを明らかにした.

発表当日は、各試料の界面結合状態および電気化学特性について報告 する.また、各試料に液相還元法を用いて銀を担持し、ガス拡散層に触媒 を塗布した電極を用いた CO2 電解還元特性についても報告する.

- (1) S. Liang *et al.*, *Journal of CO*₂ *Utilization*, **35**, 90 (2020).
- (2) Y. Mizukoshi et al., Applied Surface Science, 489, 255 (2019).
- (3) Jianle Xu et al., Nanotechnology, 28, 425701 (2017).



Fig. 3 各試料の写真と SEM 像





S1会場 | S1.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 座長:中山 雅晴(山口大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 10:45 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

[1A05] 亜鉛めっき電極の CO₂電解還元特性 ○高辻 義行¹、木本 拓海¹、大森 雄太¹、春山 哲也¹(1.九州工業大学) 10:00 ~ 10:15
[1A06] 酸素発生および CO₂還元に向けたナノポーラスニッケル膜の創成 ○長家 樹¹、芝 駿介¹、國武 雅司²、加藤 大³、丹羽 修⁴、松口 正信¹(1.愛媛大院理工、2.熊本大学、3.産総研、4.埼玉工大) 10:15 ~ 10:30
[1A07] Bi/UiO-66を前駆体とした電極触媒を用いた CO₂電解によるギ酸生成 ○高岡 祐太¹、ソン ジュンテ^{1,2}、渡邊 源規^{1,2}、高垣 敦^{1,2}、石原 達己^{1,2}(1.九州大学大学院、2. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所) 10:30 ~ 10:45

亜鉛めっき電極の CO2 電解還元特性

〇高辻義行,木本拓海,大森雄太,春山哲也(九工大生命体工)

Properties of galvanized electrodes in the electrochemical reduction of CO₂ <u>Yoshiyuki Takatsuji</u>, Takumi Kimoto, Yuta Omori and Tetsuya Haruyama (Kyutech Graduate School of Life Science and Systems Engineering.)

1. 目的

持続可能な社会を実現するためには、地球温暖化を阻止あるいは解決することが人類にとって解決すべき 課題のひとつである。地球温暖化を引き起こしている原因として知られている温室効果ガスの大部分を占め る二酸化炭素(CO₂)は、世界中で排出量の低減および削減に関する研究が進められている。世界的に化石燃 料の消費を抑え、CO₂の排出量低減を進めているが、地球温暖化は今も進んでいる。この問題を解決するた めに CO₂の排出量低減および削減ではなく、CO₂を有用化合物に変換する資源化に関する研究が進められて いる。CO₂は非常に安定な物質であり、別物質に変換することは簡単ではない。しかし、CO₂を還元すること ができれば、ギ酸、一酸化炭素、炭化水素類などの有用物質を得ることが可能である。再生可能エネルギー や余剰な熱・電気エネルギーを用いることで、新たな CO₂を排出せずに資源化することが可能となる。我々 は、CO₂を電気化学的に還元することで、CO₂の資源化を実現する研究を進めてきた。水溶媒に溶存させた CO₂を電気化学的に還元することで、CO₂の資源化を実現する研究を進めてきた。水溶媒に溶存させた CO₂を電解還元する場合、生成物は用いる電極の金属種によって異なる。ギ酸を生成する錫(Sn)、一酸化炭 素を生成する亜鉛(Zn)、炭化水素類を生成する銅(Cu)などがよく知られている。また、生成物の選択性や 効率は金属種だけでなく、構成する結晶面や電極表面の形状に影響されることが知られている。我々は今ま でに、亜鉛電極を陽極酸化することで、一酸化炭素の生成効率を高めた報告や、ギ酸生成選択性を向上させ た報告を今まで行っている¹²。本研究では、めっきによって作成した亜鉛電極を用いて CO₂の電解還元を行 い、生成物選択性や電解還元効率など、その特性を評価したので報告する。

2. 実験

亜鉛めっき電極の作成

ピロリン酸に亜鉛を溶解させ、各種添加剤を加えてめっき浴を調製し、直流電流めっきによって、亜鉛めっき電極を作成した。添加剤の有無や添加量を変化させ亜鉛めっき電極の最適化を行った。作成した亜鉛めっき電極は SEM や XPS によって表面分析を行った。

<u>CO2</u> 電解還元

亜鉛めっき電極を作用極、Ag/AgClを参照極、Ptを対極として、イオン交換膜で隔てたアノードとカソードのセルからなる三電極系 H型セルを用いて CO2電解還元を行った。0.1M KHCO3 に CO2を溶存させた溶液を電解質として、5 ml/min で CO2を流入させ、CO2電解還元反応を行った。電解還元生成物は、バリア放電ガスクロマトグラフィー(BID-GC)および陰イオンクロマトグラフィーで分析し、それぞれの定量結果に基づいて各電解還元生成物のファラデー効率を計算した。

3. 結果および考察

亜鉛めっき電極によって還元された CO2の生成物選択性は、亜鉛めっきしていない電極と比較して水分解 に伴う水素発生が抑制されており、一酸化炭素への変換選択性が向上していた。加えて、水素発生が抑制さ れ、一酸化炭素の選択性が向上した電極において、ギ酸の生成が抑制されていることが示唆された。ギ酸と 一酸化炭素の反応経路は異なることが報告されおり、その報告に一致する。そして、水素生成が多い場合は ギ酸の生成も多くなる傾向が確認できた。また、少量ではあるが炭化水素類であるメタンの生成も確認され た。炭化水素類を生成することができる銅電極では、メタンとエチレンが生成するが、亜鉛めっき電極では エチレンの生成は確認されず、メタンだけが生成した。これはエチレンが生成する過程の C-C 結合が形成さ れない、もしくは阻害されていると考えられる。

(1) Y. Takatsuji and T. Haruyama et.al., *Electrochimica Acta*, **290**, 255-261 (2018)

(2) Y. Takatsuji and T. Haruyama et.al., *Electrochemistry communications*, **138**, 107281 (2022)

酸素発生および CO₂還元に向けたナノポーラスニッケル膜の創成

〇長家 樹¹、芝 駿介¹、國武 雅司²、加藤 大³、丹羽 修⁴、松口 正信¹ (愛媛大院理工¹, 熊本大学², 産総 研³,埼玉工大⁴)

Fabrication of nanoporous nickel films for oxygen evolution and CO₂ reduction reactions. <u>Tatsuki Nagaya</u>,¹ Shunsuke Shiba,¹ Masashi Kunitake,² Dai Kato,³ Osamu Niwa,⁴ and Masanobu Matsuguchi¹ (Ehime Univ.,¹ Kumamoto Univ.,² AIST, ³Saitama Inst. Technol.⁴)

1.目的

ニッケル(Ni)は酸素発生反応(OER)や有機小分子酸化反応等の電極触媒として有用であり、安価で豊富に存 在することから注目されている金属である。その電極触媒活性の向上にむけ、ナノ構造化したニッケル材料 の開発が広く行われている。我々は水と油のナノチャネルが三次元網目状に絡みあった両連続相マイクロエ マルション(BME)を電析反応場とする「動的ソフトテンプレート法」を開発し、金基板上にナノポーラス金膜 を様々なサイズ・形状で形成することに成功している。本研究では動的ソフトテンプレート法によるナノポ ーラス Ni 膜の構築し、OER と二酸化炭素還元反応(CDR)に応用し、構造と触媒活性の関連を調べることを目 的とした。

2. 実験

水、油、界面活性剤、補助界面活性剤を所定量混合することで BME を調製した。具体的には、水相には、 硫酸ニッケル(II)六水和物とホウ酸を含む塩化ナトリウム水溶液、油相にシクロヘキサン、界面活性剤にラウ リルトリメチルアンモニウム(DTAC)、補助界面活性剤に 2-ブタノールを使用した。調製した BME をメッキ 液として、Ag/AgCl 参照電極、白金カウンター、金薄膜基板を用いてめっきした。メッキ面に直径 2 mm の孔 が空いたテープを貼り付けて面積規定したのち、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行い、OER また は CDR の活性評価を行った。具体的には、1 M KOH 水溶液中で 0-0.6 V の範囲で多重 CV 測定(30 cycles) 行い活性点となる水酸基を導入したのち、0.3 V (vs. Ag/AgCl)からポジティブ側に 1 mV s⁻¹の走査速度で LSV 測定し、ターフェルプロットにより活性を評価した。

3. 結果および考察

Fig1にそれぞれの形成したナノポーラスニッケル膜のSEM像を示す。DTAC 1.0gでは、粒径が約120 nm (Fig.1a)、DTAC 1.8gでは粒径が約100 nm (Fig.1b)、DTAC 2.4gでは約30 nm (Fig.1c)のナノ構造が得られた。 DTAC 濃度が増加するとともに構造が微細化された。これは、界面活性剤濃度が高くなると、BME 相の水相と油相の流路が細くなったからだと考えられる。したがって、ナノポーラスニッケル膜にBME の構造を反映させることに成功した。LSV 測定により得られたターフェルプロット図を Fig. 1d に示す。LSV はいずれも 1.55 V vs. RHE から電流値が立ち上がりはじめ、ターフェル勾配は DTAC 1.0, 1.8, 2.4 gの順に、221, 226, 192 mV dec⁻¹となった。このことから、DTAC 1.8gで作製した膜のOER 活性が、比較的高いことが明らかとなった。発表当日は CDR の結果もあわせて報告する。



Fig. 1(a-c) ナノポーラスニッケル膜の SEM 像: (a) DTAC 1.0 g, (b) DTAC 1.8 g, (c) DTAC 2.4 g/ (d) 1 M KOH 中での LSV 測定より算出したターフェルプロット。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K15369 および JP22H02184 の支援を受けて行われた.

Bi/UiO-66 を前駆体とした電極触媒を用いた CO2 電解によるギ酸生成

〇髙岡 祐太¹, Song Jun Tae^{1,2}, 渡邊 源規^{1,2}, 高垣 敦^{1,2}, 石原 達己^{1,2} (九大工院¹, l²CNER²)

Formic acid formation by CO₂ electrolysis using Bi/UiO-66-derived electrocatalysts <u>Yuta Takaoka</u>,¹ Jun Tae Song,^{1,2} Motonori Watanabe,^{1,2} Atsushi Takagaki,^{1,2} and Tatsumi Ishihara^{1,2} (Kyushu Univ.¹, I²CNER²)

1. 目的

カーボンニュートラルの観点から、CO₂再利用技術が求められている. CO₂再利用技術の中でも,再生可能 エネルギーを用いる CO₂ 電解還元(CO₂RR)は,再生可能エネルギーの蓄積から有力な手法として研究が行わ れている CO₂RR の代表的な生成物であるギ酸は,エネルギー貯蔵,輸送性の観点から注目されている.これ まで,Bi,Sn などでギ酸を生成する触媒が研究されてきたが,いずれも CO₂RR 活性は十分とは言えない¹⁾. 近年,Luo らによって電極触媒に Zr の水酸化物を用いると,CO₂RR 活性が向上することが報告された²⁾.ま た,Zr-MOF である UiO-66 は塩基性条件下において,Zr₆O₄(OH) 4 を形成することが知られている³⁾.本研究 では,Bi/UiO-66 およびアミン基を導入した UiO-66 (UiO-66-NH₂)を強塩基処理することで調製した Bi/UiO-66 誘導体を電極触媒として,CO₂電解還元によるギ酸合成について検討した。

2. 実験

UiO-66の合成は、テレフタル酸、トリエチルアミンとジメチルホルムアミド(DMF)を混合し、120℃のオ イルバスで予熱した. 次いで、DMF に溶解させた塩化ジルコニウム(ZrCl₄)を混合し、6 時間加熱した. 生成 物は、DMF と EtOH で洗浄し、一晩乾燥した. UiO-66-NH₂は、2-ミノテレフタル酸を用いて同様に作製した. NaBH₄還元法により UiO-66 および比較として市販の Zr(OH)₄に Bi を担持させた(Bi/UiO-66, Bi/UiO-66-NH₂). Bi/C は、ケッチェンブラックと硝酸ビスマスを混合後、NaBH₄により還元し得た. 電気化学評価のため、触 媒インク(触媒、5 wt%ナフィオン溶液、イソプロピルアルコール)をドロップキャスト法により、ガス拡散電 極に塗布した. CO₂ ガスフローセルに電極触媒を塗布した GDL を取り付け、1M KOH 水溶液を 15 mL min⁻¹ で5 分間流すことにより、UiO-66 誘導体を作製した. その後、電解液を交換し、サイクリックボルタンメト リー(CV)およびクロノアンペロメトリー法(CA)により反応活性を評価した. 反応生成物は、GC および LC で 定量した. また、XRD、SEM、FT-IR、Raman、XPS を用いてキャラクタリゼーションを行った.

3. 結果および考察

XRD および SEM により,UiO-66 に Bi ナノ粒子が担持さ れていることがわかった.また,1M KOH 水溶液による処理 後においては,XRD,FT-IR,Raman および SEM による測定結 果より,UiO-66 の構造は変化していることが明らかとなっ た.Fig.1 には,各電位での Bi/UiO-66 誘導体および Bi/C の 電流密度依存性を示している.Bi/UiO-66,Bi/UiO-66-NH₂誘導 体は,-0.7 V(vs.RHE)で約 280mA cm⁻² と,Bi/C よりも高い電 流密度を示した.Bi/UiO-66 誘導体におけるギ酸生成のファラ デー効率(FE)は,-0.4 V から-0.7 V (vs.RHE)の範囲で約 80 % と高い FE を示した.反応後の電極において,Bi/UiO-66 は FT-IR,Raman 測定においては炭酸イオンのピークが確認されこ とから,Zr と炭酸イオンの相互作用により,CO₂還元活性が 向上したと考えられる.

- (1) G. Wang et al., Chem. Soc. Rev., 50, 4993 (2021).
- (2) M. Luo et al., *Nat. Commun.*, **10**, 1 (2019).
- (3) J. B. Decoste et al., J. Mater. Chem. A, 1, 5642 (2013).



Bi/UiO-66-NH₂, Bi/C.

S1会場 | S1.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 座長:高辻 義行(九州工業大学) 2022年9月8日(木) 11:00 ~ 11:45 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

 [1A08] ヘムペプチドを組み込んだ PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 FTO電極の活 性制御
 O谷 勇太¹、谷川 滉¹、小森 喜久夫¹(1. 近畿大学)
 11:00~11:15

- [1A09] 金ナノピラーアレイを利用した直接電子移動型薬剤代謝センサの開発
 ○後藤 昴¹、芝 駿介¹、國武 雅司⁴、三重 安弘²、加藤 大²、丹羽 修³、松口 正信¹(1. 愛媛大院理 工、2. 産総研、3. 埼玉工大、4. 熊本大)
 11:15~11:30
- [1A10] ピレンの相互作用を用いたダイヤモンドライクカーボン表面への酵素固定化 〇小林 俊貴¹、毛塚 駿介¹、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹(1. 福井大学大学院)

11:30 ~ 11:45

ヘムペプチドを組み込んだ PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 FTO 電極の活性制御

〇谷 勇太、谷川 滉、小森 喜久夫(近大工)

Activity Control of PNIPA/Carbon Nanofiber-modified FTO electrode with Heme Peptide <u>Y. Tani,</u> H. Tanigawa, and K. Komori (Kindai Univ.)

1. 目的

熱や光、pH など外部刺激により構造や特性が変化するインテリジェント材料を用いて、体内埋込型デバ イスやバイオニック医療に搭載されるエネルギーデバイスの ON/OFF スイッチングやセンサの感度調節な どの研究開発が以前より注目されている。我々は最近、sp²炭素のグラフェンエッジ領域を表面に露出したカ ップ積層型カーボンナノファイバー(CSCNF)を電極材料として、その表面に熱感応性相転移ポリマーのポ リ(*N*-イソプロピルアミド)(P(NIPA))を電気化学的手法により高密度でグラフト形成させることに成功し た。また、カーボンナノ材料の多くは、生体透過性の近赤外光を吸収すると発熱することが知られており、 近赤外光を P(NIPA)/CSCNF 電極表面に照射 ON/OFF することで、電解液中に溶存させた酸化還元種 [Fe(CN)₆]³⁻⁴ との電子移動反応を、P(NIPA)の相転移作用によって可逆に制御できることも明らかにしている。 今回、P(NIPA)をベースとする共重合ポリマーの側鎖に酵素ペルオキシダーゼモデル・ヘムペプチド(HP)を 組み込んだ P(NIPA/HP)/CSCNF 被覆 FTO 電極を作製し、基質の過酸化水素(H₂O₂)に対する触媒還元電流 応答を、温度変化だけで無く、近赤外光照射によって可逆に制御できることを明らかにした。

2. 実験

FTO 膜付ガラス基板表面に CSCNF を被覆し、その表面にトリエトキシビニルシランを固定化した。得ら れた基板を、12.5 mM NaS₂O₈、630 mM NIPA、70 mM アリルアミン(AA)を含む硝酸ナトリウム水溶液中 に浸漬させ、-0.4 から-1.8 V(vs. Ag|AgCl)の間を 50 mV s⁻¹ で 30 回掃引することで、NIPA と AA の共重合 ポリマーP(NIPA/AA)を CSCNF 表面に形成させた。ポリマー中の AA のアミノ基に HP を化学的に結合させ ることで、P(NIPA/HP)/CSCNF/FTO 電極を作製した。得られた電極の活性評価では、+150 mV(vs. Ag|AgCl) を印加して、H₂O₂ に対する触媒還元電流応答を計測した。

3. 結果および考察

まず、CSCNF 電極表面に形成した P(NIPA/AA)の相転移温度を確かめるために、[Fe(CN)₆]^{3/4}のサイクリックボルタモグラムの温度依存性を調べた。約 30 ℃を境にして、低温側で酸化還元ピーク電流値が大きくなり、高温側で小さくなった。低温側では P(NIPA/AA)が親水性の伸長状態であるため、[Fe(CN)₆]^{3/4}が CSCNF 電極表面まで容易に拡散でき、一方で高温側では脱水和に基づく疎水性相互作用によって収縮したため、その立体障害障害により [Fe(CN)₆]^{3/4}の CSCNF 電極への拡散が妨害されたものと推測される。このことから、P(NIPA/AA)の相転移温度が約 30 °C であることを確認できた。次に 25 °Cと 45 °Cの 67 mM リン酸緩衝液中

(pH 7.4) において、P(NIPA/HP)/CSCNF 電極の H₂O₂に対する触媒還 元電流応答を評価した。その結果、25°Cに比べ 45°Cでは電流値が約 1 桁 大きくなった(図)。これは、相転移温度よりも低温側の 25°C ではポリ マーが伸長状態であるために、電極表面近傍の HP の密度が低下し、高 温側の 45°C ではポリマー収縮状態であるために、HP の密度が増大し たためと考えられる。

さらに、CSCNF/FTO 電極表面に近赤外光(>940 nm、34 mW cm⁻²)を 照射すると、約 50 °C まで上昇することを確認できていることから、相 転移温度よりも低温側の 25 °C のリン酸緩衝液にて、近赤外光照射 ON 時での H₂O₂ の触媒還元電流応答を調べたところ、45 °C のときの電流 応答とほぼ近い値を示した。一方で、HP を含まない P(NIPA/AA)/CSCNF 電極に近赤外光照射 ON/OFF しても、H₂O₂に対する還元電流応答はほ ぼ同じであった。このことから、近赤外光照射で強制的に P(NIPA/HP)/FTO 電極の H₂O₂に対する応答を制御できることが明らか になった。

ここで得られた知見は、応答感度をリモートで調節できる新規電気化学 バイオセンサに展開できるものと期待される。



図 H₂02の還元電流応答の比較

金ナノピラーアレイを利用した直接電子移動型薬剤代謝センサの開発

〇後藤昴¹, 芝駿介¹, 國武雅司², 三重安弘³, 加藤大³, 丹羽修⁴, 松口正信¹ (愛媛大院理工¹, 熊本大⁴, 産総研³, 埼玉工大⁴)

Development of a direct electron transfer-type drug metabolism sensor using gold nanopillar arrays <u>Subaru Goto</u>,¹ Shunsuke Shiba,¹ Masashi Kunitake,⁴ Yasuhiro Mie,² Dai Kato,² Osamu Niwa,³ and Masanobu Matsuguchi¹ (Ehime Univ.,¹ AIST,² Saitama Inst. Technol.,³ Kumamoto Univ.⁴)

1. 目的

直接電子移動(DET)型薬剤代謝センサは、薬剤代謝酵素であるシトクロム P450(CYP)の酵素活性を電気化学 的に検出するセンサである。電極表面に固定化した CYP の活性中心に、電気化学的に電子を供給することで 薬剤代謝反応を引き起し、流れた電流値の大きさから薬剤代謝反応の触媒回転数をリアルタイムで知ること ができる。これにより、薬物間相互作用等による CYP 活性の変化を安価かつ高速に検出できるため、効率的 な創薬スクリーニングが可能となる. ただし、電極から CYP への DET の実現には、酵素がはまり込むサイズ の穴と、CYP の活性を保持しつつ多量に吸着させる表面を実現する必要がある. そこで本研究では、動的ソフ トテンプレート法と呼ばれる独自の手法により、平坦な金電極表面に金のナノ凹凸を作り出し、その構造を 制御した. さらに、金チオール結合により様々な官能基をナノ凹凸表面に導入し、CYP への DET に適したバ イオ界面を探索した.

2. 実験

水と油が三次元網目状に混在した両連続相マイクロエマルション (BME)中で、水溶液側のみで金メッキ反応を進行させることで、電極 表面に金ナノ凹凸を形成した.この電極をチオール溶液に 24 時間浸 漬させ自己組織化膜を形成させた.続いて、2 mmφ の孔の空いた絶縁 シールを貼り付け電極面積を規定したのち、ミクロソーム CYP3A4 を 電極上に 5 µL 滴下し、15 分静置して CYP を吸着させた.その後、サイ クリックボルタンメトリ(CV)測定を薬剤(テストステロン)および阻害 剤(ケトコナゾール)の存在下で行うことで、流れた電流値から酵素活 性を評価した.

3. 結果および考察

本研究で形成した金ナノ凹凸を Fig.1(a)に示す. この SEM 像より, 平均ピラー高さが 175 nm のピラー構造を形成することに成功した. また、電位印加時間と金イオン濃度を変更することにより、ピラー数 密度を 61-458 µm⁻² の範囲で制御することに成功した. 作製した金ナ ノピラーアレイ電極に 2-ナフタレンチオールと CYP を順次修飾し, CV 測定を行った結果を Fig.1(b)に示す. 薬剤を含まない溶液中では CYP を触媒とした酸素の還元ピーク電流値が 95 nA, 薬剤存在下では 薬剤代謝に伴う還元ピーク電流値が 135 nA として確認され、これら のピークの電流値変化から酵素活性を評価することに成功したこと が確認できた. さらに阻害剤存在下では、CYP 触媒反応の阻害による ピーク電流の消失が確認された.以上より,DET を利用した薬剤代謝 の検出に成功したと考えられる.一方で、p-フルオロチオフェノール や4-メルカプト安息香酸などで修飾した場合,薬剤添加時の電流値変 化は僅かであった.これらの電極表面は、2-ナフタレンチオール膜表 面に比べて親水性であり、十分なミクロソーム CYP の吸着を実現で きなかった可能性がある.よって、2-ナフタレンチオールによって形 成される疎水性表面が、ミクロソーム CYP3A4 の吸着および CYP 活 性評価に適していると考えられる.



Fig.1 (a)形成したピラー構造の上面と断面 SEM 像, (b)CYP 活性評価時のサイクリッ クボルタモグラム

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K15369 および泉科学技術振興財団 2019 年度研究助成の支援を受けて行われた。

ピレンの相互作用を用いたダイヤモンドライクカーボン表面への酵素固定化

〇小林 俊貴, 毛塚 駿介, 高村 映一郎, 坂元 博昭(福井大院工)

Immobilization of enzymes on diamond-like carbon surfaces using pyrene interactions <u>Toshiki Kobayashi</u>¹, Shunsuke Kezuka¹, Eiichiro Takamura¹, Hiroaki Sakamoto¹ (Fukui Univ.¹)

1. 目的

近年、肌に直接装着することで特定の生体信号を測定 可能なウェアラブルバイオセンサが注目されている。ウ ェアラブルバイオセンサは肌と密着する必要があるため 電極には柔軟性の高さが求められる。しかし、グラフェ ン電極、金電極は柔軟性が低く、製造コストが高いため 産業応用には適してない。そこでダイヤモンドライクカ ーボン(DLC)に着目した。DLCはsp²、sp³の二つの炭素原 子の骨格構造を有しているため導電性、耐腐食性、高硬 度、高柔軟性などの特徴を有している。また、プラズマ CVD 法で製造するため、製造にかかるコストが低く大量 生産に向き、sp²、sp³の割合を制御することで目的に応じ



electrode with pyrene and enzymes

た特性を有する DLC を生成可能などの特徴も挙げられる。本研究では、新素材 DLC にピレン分子を π-π ス タックさせ、ピレン分子と酵素をアミド結合させ電極に酵素を固定化することを目的とした(図 1)。

2. 実験

DLC 電極(2×0.5 cm)を 0.5m M 1-Pyrenebutyric acid N-hydroxysuccinimide ester (PBSE)/エタノール溶液に2時 間浸漬させ DLC 表面ヘビレン分子を介して PBSE を修飾した(DLC/PBSE)。その後 0.1 mg/mL Pyrroloquinoline quinone 依存性グルコース脱水素酵素(PQQ-GDH)に DLC/PBSE を浸漬させ PBSE のスクシンイミドエステル 基と PQQ-GDH 表面のアミノ基とアミド結合させ、DLC/PBSE/PQQ-DGH 電極を作製した。その後電極表面に 非特異吸着している酵素を洗浄するため 0.1% Polysorbate 20 で洗浄した。

作製した DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極を作用極、参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に白金電極を用い、三電極 系で CV を行った。電位は 0 V~0.7 V の間で電位掃引し、掃引速度は 0.5 V/s で電位を印加した。メディエー ターにはフェロセンカルボン酸を用いた。インピーダンス測定では、5 mM フェリシアン化カリウム/フェロ シアン化カリウム溶液中で、印加電に 0.3 V、周波数, 0.1 Hz~10000 Hz の間で変動させ測定した。

3. 結果および考察

DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極を作用極に用いて CV を行った結果、グルコースの酸化による応答 電流が得られた。DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極と DLC/PQQ-GDH 電極で得られたグルコースの酸化 による応答電流値を比較すると、DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極で得られた応答電流値の値が大きかっ た。DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極を作用極に用いて Imp 測定を行った結果、DLC 電極と DLC/PBSE 電 極の結果を比較すると DLC/PBSE 電極のインピー ダンス値が高かった。よって PBSE 溶液に浸漬さ せることで DLC の sp²部位と PBSE のピレンが π - π スタックし PBSE が DLC に固定化できている 可能性が示唆された。また、DLC/PQQ-GDH 電 極と DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極の結果を比較する



と DLC/PBSE/PQQ-GDH 電極の応答電流値、インピーダンス値、双方とも高い値を示した。よって PBSE を 介すことで PQQ-GDH の固定化量が増加していることが示唆された。これらの結果より、DLC の sp²部位に PBSE をπ-πスタックで固定化することで、DLC のバイオ機能化に成功したと考える。 S1会場 | S1.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
 座長:芝 駿介(愛媛大学)
 2022年9月8日(木) 11:45 ~ 12:30 S1
 主催:分子機能電極研究会
 Zoomはこちら

- [1A11] 迷走神経刺激のためのハイドロゲルを基材としたソフト有機力フ電極の開発 〇鎧塚 隼人¹、照月 大悟¹、大沢 伸一郎²、阿部 博弥^{1,4}、荻原 由佳¹、中川 敦寛²、岩崎 真樹³、西澤 松 彦¹(1. 東北大学大学院工学研究科ファインメカニクス専攻、2. 東北大学医学系研究科神経外科学分 野、3. 国立精神・神経医療研究センター、4. 東北大学学際科学フロンティア研究) 11:45 ~ 12:00
- [1A12] 単層グラフェン電極に吸着したカリウムイオンが生体分子検出に与える影響 の児島 彩笑¹、鈴木 涼平¹、家田 知里²、丹羽 修³、上野 祐子^{1,2}(1. 中央大学大学院理工学研究科、2. 中央大学理工学部、3. 埼玉工業大学)

12:00 ~ 12:15

[1A13] 様々な反応場におけるビオロゲン部位のミクロ環境や配向に依存した酸化還元 応答

〇相樂 隆正¹、豊原 将己¹、大内 美里¹、小田 明日香¹、中居 沙映¹(1. 長崎大院工) 12:15 ~ 12:30

迷走神経刺激のためのハイドロゲルを基材としたソフト有機カフ電極の開発

○鎧塚隼人¹, 照月大悟¹, 大沢伸一郎¹, 阿部博弥¹, 荻原由佳¹, 中川敦弘¹, 岩崎真樹², 西澤松彦¹(東北大¹, 国立精神・神経医療研究センター²)

Development of Shape-Comfortable Hydrogel-Based Cuff Electrode for Vagus Nerve Stimulation <u>Hayato Yoroizuka</u>,¹ D. Terutsuki,¹ S. Osawa¹, H. Abe¹, Y. Ogihara¹, A. Nakagawa¹, M. Iwasaki² and M. Nishizawa¹

(Tohoku University,¹ National Center of Neurology and Psychiatry²)

1. 目的

カフ電極とは、神経束に巻き付けた状態で電気刺激を行う事を目的とした埋込電極である. チューブ状の 基板に電極が埋め込まれた構造であり、てんかんの発作軽減を目的とした迷走神経刺激療法(VNS)に広く用 いられている. この療法では、カフ電極を神経束に巻き付けて、長期間体内に埋め込む必要がある. しかし、 現在の一般的なカフ電極はシリコーン基板と金属電極で構成されており、神経束と比較して機械的に硬く、 MRI 撮影時にアーチファクトを発生する. そこで本研究では、ポリビニルアルコール(PVA)ハイドロゲルの基 板に、導電性高分子である PEDOT とポリウレタンを組み合わせた有機電極である PEDOT-PU を埋め込む事 で、生体適合性が高く、自律的に神経束に巻き付くカフ電極を開発した. PVA ハイドロゲルは構成物の 70 % が水であり、高い物質透過性を持つ. また、ヤング率も生体組織と同等であり、生体適合性に優れた基板材料 である. 有機電極は電気二重層容量が金属電極と比較して大いため、安全な刺激が可能となる¹.

2. 実験

Fig. 1 に, 2 層の応力状態の違いを利用して自律的にチューブ形状を 作成する機構の模式図を示す.1 層目となる PVA ゲルシートを引き延ば した状態で2 層目を接着させる事で,1 層目の収縮力によって変形する. この層の間に PEDOT-PU 電極を埋め込む事で, PEDOT-PU/PVA カフ電 極を構築した. PVA ゲルシートは凍結融解法を用いて作製した. PEDOT-PU 電極は,研究室で開発した手法²によって得た PEDOT-PU 膜を,操 作性向上のために 3 回折りたたむ事で作製した.得られた PEDOT-PU 電極を PEDOT 溶液に浸漬する事で,導電性や電気二重層容量を高めた. 作製した PEDOT-PU/PVA カフ電極は, MRI 撮影時のアーチファクトの 有無を測定し,電気化学的な性能評価を実施した.



Fig. 1 PVA 製カフ電極基板の変形 機構の模式図.

3. 結果および考察

Fig. 2a に各電極の MRI 画像を示す. シリコーン基板と白金電極に基づく電極はアーチファクトが発生した が、本研究のカフ電極ではアーチファクトは見られなかった. 次に、作製した PEDOT-PU/PVA カフ電極(Fig. 2b)と既存のカフ電極(Livanova 社)を用いてサイクリックボルタンメトリ(CV)を測定した(Fig. 2c). 各電極の CV から電気二重層容量を算出すると、27.0 mF/cm²(PEDOT-PU/PVA カフ電極)、および 0.19 mF/cm²(市販の カフ電極)であり、本研究のカフ電極が大きな容量を持つ事が示された. 電気二重層容量が大きい場合、神経 束への刺激の際に水の電気分解の心配がなく、安全な刺激が可能である. また、本研究のカフ電極でブタの迷 走神経を刺激した結果、徐脈を確認できた事から、VNS が可能なソフト有機カフ電極の開発に成功した.



Fig. 2 (a) MRI 画像, (i) Pt/Silicone 電極. (ii) PEDOT-PU/PVA 電極. (b) 開発した PEDOT-PU/PVA カフ電極の写真. (c)各電極の CV 曲線.

- 1. Oribe, S. et al. Hydrogel-Based Organic Subdural Electrode with High Conformability to Brain Surface. Sci. Rep. 9, 1–10 (2019).
- 2. Sasaki, M. *et al.* Highly Conductive Stretchable and Biocompatible Electrode-Hydrogel Hybrids for Advanced Tissue Engineering. *Adv. Healthc. Mater.* 3, 1919–1927 (2014).

単層グラフェン電極に吸着したカリウムイオンが生体分子検出に与える影響

O児島彩笑¹, 鈴木涼平¹, 家田知里², 丹羽修³, 上野祐子^{1,2}(中大院理工¹, 中大理工², 埼工大先端研³)

Effect of Potassium Ions Adsorbed on Monolayer Graphene Electrodes on Biomolecule Detection <u>Sae Kojima</u>^a, Ryohei Suzuki^a, Chisato Ieda^b, Osamu Niwa^c and Yuko Ueno^{a,b} (Graduate School of Science and Engineering, Chuo Univ.^a, Faculty of Science and Engineering, Chuo Univ.^b, Advanced Science Research Lab., Saitama Institute of Technology^c)

1. 目的

グラフェン表面がカリウムイオン(K⁺)に対して高い吸着相互作用を示すことが、理論計算から報告されている¹。我々はこれまでに、単層グラフェン表面での金属錯体の酸化還元反応において、グラフェン表面に吸着した K⁺と電気化学種の間に静電相互作用がはたらき、電気化学種の電荷符号と K⁺濃度に依存する反応の抑制/促進が起こることを報告している².本研究では、単層グラフェン電極表面で特有に観測される複数種の生体関連物質の挙動として、K⁺濃度の増加に伴ってピーク電流値が著しく増加するプロモーター効果及び、K⁺濃度の増加に伴ってピーク電流値が著しく減少するインヒビター効果を確認したので、報告する.

2. 実験

単層グラフェン電極は、これまでに報告した方法で作製した². グラファイト電極は、Pyrolytic Graphite (Basal Plane) 電極(PGBE, BAS Inc.)を使用した。試料溶液の調製は L(+)-アスコルビン酸ナトリウム(AA), 尿酸(UA), ドーパミン塩酸塩(DA)を用いた. 電解質溶媒には、0.1 M NaCl に KCl の終濃度がそれぞれ 0 M, 100 nM, 100 nM, 100 nM, 100 nM, 1 M になるように添加し使用した. UA に関しては 0.1 M PBS を用いて調製を行った. この電極を用いてそれぞれ 2 mM の[AA]⁻, 1 mM の[UA]⁻, DA のサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った.

3. 結果および考察

K⁺濃度の増加に伴って, [AA]⁻(Fig. 1), [UA]⁻(図無し)の 酸化反応において, ピーク電流値の著しい増大が確認さ れた.さらに, [AA]⁻, [UA]⁻の酸化開始電位の低下が観測 され, 過電圧降下が起こることを確認した.このことか ら, グラフェン表面に吸着している K⁺と[AA]⁻及び[UA]⁻ の間にはたらく静電相互作用により,電荷移動速度が向 上し,その結果 K⁺濃度が高くなるほどピーク電流値が増 大すると考えられる.

また, DA の還元反応においては, K⁺濃度の増加に伴ってピーク電流値が著しく減少した. DA の還元反応は, DA 酸化体であるキノン体が関わる反応であるが, 観測 された結果から, グラフェン電極表面に吸着した K⁺とキノン体の間に電荷移動を阻害する相互作用が生じている ことが示唆される.

なお,参照として用いた PGBE(配向グラファイト)電極 では[AA]⁻, [UA]⁻および DA のいずれも, K⁺濃度に依存 した CV 形状の変化は観測されなかった(図無し).

以上から、金属錯体だけでなく生体関連物質において も、K⁺によるプロモーター効果及びインヒビター効果が 観測されることが示され、これが単層グラフェン特有の 性質である可能性が高いことが分かった.



by using monolayer graphene electrode

【謝辞】本研究の一部は、JSPS 科研費 JP22K04899 の支援を受けて行われました。

(1) A. Lugo-Solis et al. Phys. Rev. 76, 235431(2007).

(2) S. Kojima et al., Chem. Sens. 38(A), 55-57 (2022).

様々な反応場におけるビオロゲン部位のミクロ環境や配向に依存した酸化還元応答

O相樂 隆正、豊原 将己、大内 美里、小田 明日香、中居 沙映(長崎大院工)

Redox Reaction of Viologen Moieties Embedded in Various Micro-Environments on Electrode Surfaces <u>Takamasa Sagara</u>, Masaki Toyohara, Misato Ouchi, Asuka Oda, Sae Nakai (Nagasaki Univ.)

1. 目的

ビオロゲンの一電子酸化還元は、誘電環境とその中でのアニオンとの相互作用、界面における分子配向、 ハイドロゲル中などでのミクロ環境、電極表面への固定化構造等に依存して多彩な応答として得られる。ビ オロゲンは、その安定性、電子移動過程の可逆性の高さ、色変化の特性、還元体が二量化する傾向等から、 電子シャトル、表示素子材料、イオン液体カチオンなどはもとより、超分子システムの構成ブロック、動的 ヒドロゲルの活性基、エネルギーデバイスの蓄電材料として重要な応用性を持っている。様々な反応場にお けるビオロゲン部位のミクロ環境や配向に依存した酸化還元応答の特徴と機能性を明確に記述することは、 機能素子への応用に不可欠である。

本発表では、ボルタモグラム(CV)と分光電気化学測定データに基づき、種々の系におけるビオロゲンユニットの酸化還元を議論する。具体的には、以下の四つの系でビオロゲンの一電子酸化還元(V²⁺ + e く V⁺)による応答の特徴を明らかにする: (i) 金電極上の自己集合膜(SAM)の表面や内部に組み込んだビオロゲン が示すアニオンに依存した酸化還元¹と、その多結晶電極と単結晶電極とでの相違²、(ii) 二本鎖ビオロゲン 界面活性剤の水面展開膜を転写した膜の挙動、(iii) ITO 電極上に新しい方法で構築した単分子層中のビオロ ゲンの酸化還元応答、(iv) ハイドロゲルを構成する高分子にペンダントしたビオロゲンの酸化還元応答³。

2. 実験

市販品にない化合物は、研究室内で合成した。測定はすべて、室温の Ar 雰囲気で、Ag/AgCl-sat KCl参照極を用いて行った。

3.結果および考察

- (i) Au(111)電極では、ビオロゲンが SAM の溶液側末端にあっても、共存アニオンの水和数が小さい(疎水性が高い)ほど、V²⁺/V⁺対の中点電位は negative にシフトした。一方、多結晶 Au 電極で同様のシフトを発現させるには、ビオロゲンを SAM 内部に埋め込む必要があった^{1,2}。興味深いことに、Au(111)で SAM 構成分子の固定化量が 3×10⁻¹⁰ mol cm⁻²を超える条件でも、KBr 水溶液中で、飽和吸着量の 1/3 に達する Br の吸脱着応答がビオロゲンの反応と共存して現れた²。
- (ii)2本のアルキル長鎖を持つビオロゲン誘導体(Fig.1の1)を、水面 上展開膜からベーサル面グラファイト電極に転写して得た付着膜の CVは、可逆性が高い酸化還元波を与えた。また、還元状態ではV⁺⁺ はモノマーに富んでいることが反射分光測定からわかった。一方、 Au 多結晶電極上では付着膜を作製できなかった。
- (iii) ITO 上にまず、p-アミノフェニルトリメトキシシラン(APhS)基礎膜を合成し、次いでアミド結合を介してビオロゲン誘導体を連結した(Fig. 1)。ビオロゲンの固定化量は、APhSトルエン溶液の濃度及びITOの浸漬時間で制御できた。溶液中に酸化還元種を加えた系の応答は、固定化量に対して興味深い依存性を示した。
- (iv) Fig. 1 に示したハイドロゲル(PLLV-GA-gel)は、ジチオナイト還元すると急速収縮を起こした³。また、エッジ面グラファイト電極上での電気化学応答を用いて、ゲルへのイオン交換性を明らかにできた。

4. 参考文献 [1] T. Sagara, Y. Hagi, and M. Toyohara, *Langmuir* **38**, 979 (2022). [2] T. Sagara and M. Toyohara, *J. Electroanal. Chem.* **919**, 116514 (2022). [3] B. Wang, H. Tahara, and T. Sagara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 36415 (2018).



PLLV-GA-gel

Fig. 1. Structures of two-chain viologen surfactant (**1**), monolayer on an ITO electrode, and viologen-pendant poly-*L*-Lys-based glutaraldehyde-crosslinked hydrogel.

S1会場 | S1.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
座長:相樂 隆正(長崎大院工)
2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S1
主催:分子機能電極研究会
Zoomはこちら

[1A14] ナノ電極・ナノピペットを用いた電気化学イメージング技術の新展開
 O高橋康史^{1,2} (1.名古屋大学、2.金沢大学)
 13:45~ 14:30

ナノ電極・ナノピペットを用いた電気化学イメージング技術の新展開

〇高橋 康史^{1,2,3} (名古屋大¹、金沢大²、JST 創発³)

Development of electrochemical imaging technology using nanoelectrodes and nanopipettes <u>Yasufumi Takahashi</u>,^{1,2,3} (Nagoya Univ.,¹ Kanazawa Univ.,² JST FOREST³)

1. 目的

走査型電気化学顕微鏡(SECM)は、マイクロ・ナノスケールの微小電極をプローブとして用いて、溶液中 で微小電極を走査しながら酸化還元電流を計測することで、試料表面での酸化還元種の濃度を電流の2次元 イメージとして取得できる¹。これまで、生体試料、触媒材料、蓄電材料評価、腐食など幅広い応用がなされ てきた。SECMの空間分解能は、マイクロスケールに制限されていることが課題であり、電極の微細化と、 電極と試料との距離を制御する技術により、空間分解能の向上が図られてきた。さらに、微小電極ではなく ガラスナノピペットを活用した電気化学イメージング手法が近年開発されており、これらの SECM の高分解 能計測や、電気化学イメージングに関して紹介する。

2. 実験

微小電極の微細化として、焼成グラファイトをクオーツピペット先端に形成する手法を確立した。この手 法では、クオーツピペットの大きさで、最終的な電極の大きさを制御することが可能であり、サブマイクロ スケールの電極を簡便に作製可能である。さらに、走査型イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)のイオン電 流をフィードバックシグナルに活用する手法を SECM に取り入れた²。キャピラリー内がセパレートされた *θ*型のクオーツ管で、一方を焼成グラファイト、もう一方を中空の状態として、SICM のイオン電流計測を可 能とした。この SECM-SICM の確立により、SECM の高解像度化でネックとなっていた2つの問題を同時に 解決した。さらに、材料科学に特化したナノスケールの電気化学計測手法として、ガラスナノピペットを用 いて試料表面にメニスカス状の電気化学セルを形成し、電気化学イメージングを行う走査型電気化学セル顕 微鏡(SECCM)について、これまで*θ*型を利用するものが一般的であったが、高解像度化のために、シング ルのガラスピペットでのイメージング手法の確立に取り組んだ。ホッピングするようにシングルナノピペッ トを動かし、試料表面に電気化学セルが生じた瞬間に生じる電流を利用して、ピペットのホッピング動作を 一時的に止めて、電気化学計測を行う手法を確立して、SECCM の解像度を飛躍的に向上させた³。

3. 結果および考察

まず、焼成グラファイトをクオーツ管内に形成し、電極を作製したところ、100 nm 以下の電極が作製でき ることを電子顕微鏡とサイクリックボルタンメトリーから確認すできた。次に、θ型のナノ電極を用いて、 SECM-SICM による計測を行い、分化させた PC12の形状や、神経伝達物質の放出を捉えることができた。さ らに、膜タンパク質(上皮成長因子受容体)の発現状態を電気化学的にイメージングすると、従来の手法に 比べ、非常に高い空間分解能で計測できることを確認した。さらに、焼成カーボンをθ型ピペットの両方に 堆積させ、その間に導電性高分子を修飾したトランジスタ型のセンサー⁴や pH 感受性の膜を形成したナノポ アセンサー⁵を作製することで、ATP や pH の計測を実現することに成功した。

次に SECM による蓄電・触媒材料の高解像度電気化学イメージングに取り組んだ。まず、リチウムイオン2 次電池の正極材料である LiCoO₂に関して、ZrO₂の被覆によるサイクル特性の向上メカニズムの解明に向けて、 SECCM によるイメージングを行った。ZrO₂の被服形態を鮮明に電気化学イメージとしてとらえることができ、 サイクル特性の向上と表面の保護に重要な役割を果たしていることが分かった⁶。さらに、SECCM を触媒材料 の評価に活用した。MoS₂ ナノシートは、水素発生のための触媒として期待されている。MoS₂ ナノシートの触 媒活性サイトがどのように分布しているかを可視化するために、SECCM によるイメージングを行った。その 結果、触媒活性サイトがナノシートのエッジ部分に局在していることを明らかとした⁷。現在、この手法を光 触媒の評価にも活用しており、当日その結果に関しても報告する予定である⁸。

- 1. Takahashi, Y.; et al., Anal. Chem., 2017, 89 (1), 342-357.
- 2. Takahashi, Y.; et al., Angew. Chem. Int. Edit., 2011, 50 (41), 9638-9642.
- 3. Takahashi, Y.; et al., Nat. Commun., 2014, 5, 5450.
- 4. Zhang, Y.; et al., Acs Nano 2016, 10 (3), 3214-3221.
- 5. Zhang, Y.; et al., Nat. Commun., 2019, 10 (1), 5610.
- 6. Inomata, H.; et al., Chem. Commun., 2019, 55 (4), 545-548.
- 7. Takahashi, Y.; et al., Angew. Chem. Int. Edit., 2020, 59 (9), 3601-3608.
- 8. Makarova, M. V.; et al., Acs Catal 2022, 12 (2), 1201-1208.

S1会場 | S1.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 座長:近藤剛史(東京理科大学) 2022年9月8日(木) 14:30 ~ 15:15 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

[1A15] メチレンブルー吸着による電子移動速度向上に関する評価

〇深澤 怜¹、山下 一郎²、韓 煥文²、清水 智弘¹、新宮原 正三¹、伊藤 健¹(1. 関西大学大学院 理工学 研究科、2. 大阪大学大学院 医学研究科)

14:30~ 14:45

[1A16] 電気化学的酸化還元処理を施したリンモリブデートアニオン種の半定量的組成 評価

〇成瀬 晨司¹、室山 広樹¹、松井 敏明¹、江口 浩一¹ (1. 京都大学)

14:45 ~ 15:00

[1A17] ダイヤモンド電極を用いた過酸化水素生成

〇巽 友輔¹、フィオラニ アンドレア¹、イルハム イルハム²、栄長 泰明¹(1. 慶應義塾大学、2. パ ジャジャラン大学)

15:00 ~ 15:15

メチレンブルー吸着による電子移動速度向上に関する評価

O深澤怜¹, 韓 煥文², 山下一郎², 清水智弘¹, 新宮原正三¹, 伊藤健¹, (関西大院¹, 大阪大院²)

Evaluation of electron-transfer rate improvement due to adsorption of Methylene Blue (MB) onto Au electrode <u>Ren Fukazawa</u>,¹ Huan WenYuan², Ichiro Yamashita², Tomohiro Shimizu,¹ Shingubara Shoso,¹ Takeshi Ito¹ (Graduate School Kansai Univ.,¹ Graduate School Osaka Univ.²)

1. 背景

DNA を電気化学的に検出する際にレドックスプローブと言われる酸化還元反応種を導入する手法がとら れている。これに対し、山下らは二次プローブとしてルテニウム(Ru)錯体を導入し、Ru 錯体が DNA とイン ターカレートすることで PCR による遺伝子増幅を電気化学インピーダンス(EIS)法を用いて高感度に検出で きる手法を提案している⁽¹⁾。この方法では、初期状態において電極近傍に存在する Ru 錯体によりインピーダ ンスが大きく減少することが分かっている。私達は、Ru 錯体と同様に DNA にインターカレーションするメ チレンブルー(MB)を用いた際に、インピーダンスの低下を確認している。本研究では、このインピーダンス の低下が電子移動速度の変化に関連しているものと仮定して検証を行った。電子移動速度の評価にはサイク リックボルタンメトリー (CV) を実施し、MB 濃度と標準電子移動速度定数k_s[cm/s]の関係を調査した。

2. 実験

電気化学測定は3電極系(作用電極:Au(ϕ 1.6 mm)、対向電極:Pt wire、参照電極:Ag/AgCl)を用いた。Au 電極を研磨後、電気化学的に洗浄したのち、MBを10~1000 nM になるように電解液に加え、CV を掃引速度 0.1~40 V/s の条件で実施し、ピーク電位の差から標準電子移動速度定数k_sを評価した⁽²⁾。k_sの評価には後述 の式を用い、移行係数 β =0.5、反応電子数 n=1、絶対温度 T=298.15 K、気体定数 R=8.314 J/(mol·K)、ファラ デー定数F = 96500 C/mol 拡散定数D = 6.0×10⁻⁶ cm²/s、掃引速度v = 0.1~40 V/sとして計算した。なお、 電解液は Tris-HCl (10 mM)とNa₂SO₄ (500 mM)を含んだ溶液に[Fe(CN)₆]^{3-/4-}をそれぞれ1 mM 混合した試薬 を使用した。

$$k_{s} = 2.18 \left(\frac{D\beta nFv}{RT}\right)^{1/2} exp\left[-\frac{\beta^{2} nF(E_{a} - E_{c})}{RT}\right]$$

3. 結果および考察

Fig.1 に CV の掃引速度v [V/s]とピーク電位の差 $\Delta E = (E_a - E_c)$ [mV] の測定結果を示し、Fig.2 に MB 濃度 における掃引速度と標準電子移動速度定数k_s[cm/s]の算出結果を示す。Fig.1、Fig.2 より MB 濃度の増加とと もにピーク差が小さくなっており、k_sが増加していることが分かる。これより、MB は電極に吸着することで 第一レドックスプローブの[Fe(CN)₆]^{3-/4-}と Au 電極間の電子移動を促進する触媒作用を持ち合わせ、それに より電気化学インピーダンス法の Rct が減少していると考えられる。



(1) K. Nobusawa, H.-W. Han, F. Takei, T.-C. Chu, N. Hashida, I. Yamashita, *Anal. Chem.*, 94 (22), 7747-7751 (2022) (2) R. J. Kllngler and J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.*, 85, 1731-1741 (1981)

電気化学的酸化還元処理を施したリンモリブデートアニオン種の半定量的組成評価

〇成瀬晨司(D3, naruse.shinji.62w@st.kyoto-u.ac.jp), 室山広樹, 松井敏明, 江口浩一(京大院工)

Semi-Quantitative Composition Evaluation of Electrochemically Redox-Treated Phosphomolybdate Anion Species Shinji Naruse, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の純水素燃料利用の置き換えを目的として、リンモリブデートアニオン (PMA); [PMo₁₂O₄₀]³⁻を燃料極反応媒体に用いたレドックスフローPEFC が報告されている¹. [PMo₁₂O₄₀]³⁻は水 溶液中で加水分解を受け Mo 配位数の異なる複数の PMA を生成する². また、PMA は N 個(N=I, II, IV)の電 子によって還元された還元体を形成する². つまり、使用する反応媒体中の PMA の酸化還元種組成は一定で はない。そこで本研究では、電気化学的酸化還元処理を施した複数の PMA の酸化還元種がレドックスフロー PEFC に与える影響を明らかにするために、³¹P NMR 測定による PMA 水溶液の半定量的組成評価を行った.

2. 実験

H₃PMo₁₂O₄₀・20H₂O, H₂SO₄を超純水に加えて酸化型 PMA 水 溶液(0.1 M PMA-0.5 M H₂SO₄)を調製した. この水溶液について 定電流電解(5.00 mA cm⁻², 25 °C, 169.9 min)を行い,還元型 PMA 水溶液を得た.電解質に Nafion[®]膜,燃料極に Carbon black,空気 極に Pt/C を使用した膜-電極接合体を作製した. セルの作動温度 は 80 °C とし,空気極には O₂ (Relative humidity: 100%)を供給し た.燃料極には、Ar バブリングを行いながら,還元型 PMA 水溶 液を送液ポンプにより供給した.この単セルを用いて、定電流通 電(5.00 mA cm⁻²)を行った.本研究では,酸化型 PMA 水溶液を定 電流電解によって還元し,得られた還元型 PMA 水溶液を定電流 通電試験によって完全に酸化させるという操作を交互に行った.

³¹PNMR 測定は二重管の外管に PMA 水溶液を入れ,内管にホ スホノ酢酸重水溶液(0.1 M)を内部標準として入れて行った.

3. 結果および考察

調製後(Sample 1)または定電流通電酸化後(Samples 3, 5)の酸化型 PMA 水溶液および定電流電解還元後(Samples 2, 4, 6)の還元型 PMA 水溶液について,内部標準を導入して³¹P NMR 測定を行った.得られた³¹P NMR スペクトルの積分値から計算した酸化型 PMA および還元型 PMA の濃度の内訳を Fig. 1(a),(b)にそれぞれ示す.電解還元および通電酸化を交互に行うことによって二量体([P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻)の濃度が増加し、仕込み PMA([PMo₁₂O₄₀]³⁻)および Mo 欠損型 PMA([PMo₁₁O₃₉]⁷⁻, [PMo₉O₃₄]⁹⁻)の濃度が減少した.繰り返しの電解還元および通電酸化によって PMA の加水分解・二量化が進行していることが判明した.電気化学的処理が及ぼすであろう PMA 分解に伴うリン副生成物は見られなかった.一方で,電解還元後の還元型 PMA 水溶液については,電解還元および通電酸化を交互に行うことによって PMA-[N] (N=I, II, IV)の他に,新たに還元型二量体(P₂Mo₁₈-[II])の生成が見られた。この還元体





は、**Fig.1 (a)**の二量体([P₂Mo₁₈O₆₂]⁶⁻)の増加とともに増加し、PMA の加水分解・二量化反応の進行度に影響を 受ける。この PMA 水溶液を PEFC の燃料極反応媒体として使用した場合、高い作動温度によって反応が促進 され、反応媒体中の P₂Mo₁₈--[II]の濃度が無視できなくなるまで大きくなると予想される.

(1) X. Zhao and J. Y. Zhu, *ChemSusChem*, 9, 197–207 (2016).
 (2) R. I. Maksimovskaya, *Polyhedron*, 65, 54–59 (2013).
 謝辞 本研究は, JSPS 科研費 18H03852 の助成を受けた.
 関係各位に深く感謝する.

ダイヤモンド電極を用いた過酸化水素生成

O巽 友輔¹, Andrea Fiorani¹, Irkham², 栄長 泰明¹ (慶應義塾大学¹, パジャジャラン大学²)

Electrochemical Generation of Hydrogen Peroxide with Boron-Doped Diamond <u>Yusuke Tatsumi</u>,¹ Andrea Fiorani,¹ Irkham², and Yasuaki Einaga¹ (Keio Univ.,¹ Universitas Padjadjaran²)

1. 目的

過酸化水素は紙パルプの漂白や工業用酸化剤、水質処理などに利用され、エコフレンドリーな酸化剤とし て注目を集めている。現在、過酸化水素は主にアントラキノン法によって製造されているが、より環境負荷 が少なく持続的な方法として電気化学的手法による製造に期待が寄せられている。

一方、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)は高い物理的、化学的安定性を持ち、従来電極材料と比べて特異 な電気化学特性を示すことから、本研究では BDD 電極を用いた過酸化水素生成の最適化を目指した。

2. 実験

ナフィオンを挟んだ2室型セルをそれぞれ電解液で満たし、作用極と対極を共に B/C 比 1% BDD、参照電 極を Ag/AgCl として、印加電圧 2.5 V のクロノアンペロメトリー(CA)によって電気化学的酸化を行なった。 この時、陽極側の電解質は1 M KHCO₃ と 1 M K₂CO₃ を混合して pH を調整することにより CO₃²⁻、HCO₃-の比 率を系統的に変化させ、それらの陰イオンの効果をそれぞれ調べた。また、過酸化水素生成量を増加させる ために生成量の電解電位、電解質濃度依存性を調べた。

なお、生成した過酸化水素は過マンガン酸カリウムと反応させ、紫外可視吸光測定により過マンガン酸カ リウムの吸光度変化を測定することによって定量を行なった。

3. 結果および考察

まず、陽極液に 1 M KHCO₃ 水溶液, 1 M K₂CO₃ 水溶液をそれぞれ用いて CA を 2 時間行い、各時間における生成量変化を比較したところ、右図の ようになった(図 1)。KHCO₃ 水溶液を用いた場合は最大 16.8 μ mol/cm² であ ったのに対し、K₂CO₃ 水溶液を用いた時は最大 118 μ mol/cm² の生成量を得 た。このことから、陰イオンが CO₃²であった場合は HCO₃ であった場合と 比べて過酸化水素生成に優位であることが示唆された。

KHCO₃ と K_2 CO₃ はそれぞれ平衡が成立しているため、pH に応じて存在 比率が変化する。CO₃²⁻の過酸化水素生成量増加への寄与を検証するために 1 M KHCO₃ 水溶液と 1 M K_2 CO₃ 水溶液を混合して pH を調整し、それぞれ の pH の電解液を陽極液として CA を行い、過酸化水素生成量を比較した ところ右図のようになり(図 2)、CO₃²⁻分率が増加するに従って pH が上 昇すると共に過酸化水素生成量も上昇した。

この時、 CO_3^2 分率の増大による過酸化水素生成量の増加が pH の上昇に 伴う OH の酸化電流値増大によるものではなく、 CO_3^2 自体の電気化学的酸 化に起因するものであることを確かめるため、0.1 M KCIO₄ (pH 11.9)を炭 酸イオンの含まれていないバックグラウンドとして用いて、クロノアンペ ロメトリー (CA) によって 0.1 M K₂CO₃ 水溶液を用いた場合と酸化電流値 の比較を行なったところ、 K_2CO_3 を用いた時に酸化電流値が大幅に上昇し た。このことから、 CO_3^2 の酸化が過酸化水素生成の経路となっていること が示唆された。これは、BDD 電極上では、 CO_3^2 の電気化学的酸化により $C_2O_6^2$ が効率的に生成し、これが水を酸化することによって過酸化水素が 生成したことが原因であると考えられる¹。

(1) Irkham et al., Anal. Chem., 93, 2336 (2021).







図 2 過酸化水素生成量の pH 依存性

S1会場 | S1.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 座長:吉田司(山形大学) 2022年9月8日(木) 15:30 ~ 16:30 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

- [1A18] 1次元配列白金ナノ粒子修飾ポリウレタンナノファイバー電極を触媒とした燃料電池の開発
 〇後藤 慧史¹、目細 太一¹、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹(1.福井大学)
 15:30~15:45
 [1A19] ガス拡散電極ハーフセルに組み込んだコバルト/マンガン酸化物バイレイ
 - ヤー薄膜の酸素発生/還元性能の評価と最適化 O木曾 崇之¹、福原 広祥¹、片山 祐²、中山 雅晴^{1,3}(1. 山口大院創成科学、2. 大阪大産研、3. ブ ルーエナジーセンター) 15:45 ~ 16:00
- [1A20] 疎水性イオン液体を修飾した白金ナノ粒子上での酸素還元反応の評価
 〇岡田 拓也¹、安藤 うた¹、大井 佑莉¹、松本 充央¹、片倉 勝己¹、井上 陽太郎³、綱島 克彦²、山田 裕久¹(1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所)
 16:00~16:15
- [1A21] 種々の金属有機構造体から調製した炭素への白金ナノ粒子担持と酸素還元能評価
 - 〇小寺 直 Λ^1 、上松 太郎¹、桑畑 進¹ (1. 大阪大学大学院)

16:15 ~ 16:30

1 次元配列白金ナノ粒子修飾ポリウレタンナノファイバー電極を触媒とした 燃料電池の開発

〇後藤慧史¹, 目細太一¹, 高村映一郎¹, 坂元博昭¹(福井大¹)

Development of Fuel Cells Catalyzed by One-Dimensionally Arrayed Platinum Nanoparticle Modified Polyurethane Nanofiber Electrodes Satoshi Goto,¹ Taichi Meboso,¹ Eiichiro Takamura,¹ and Hiroaki Sakamoto¹ (Fukui Univ.¹)

1. 目的

近年、地球規模で気候変動が問題となっており、クリーンなエネルギー源として燃料電池(FC)が注目さ れている。中でも、プロトン交換膜型燃料電池(PEMFC)は、高い出力密度と発電効率を示すため注目され ている。しかし、高コストな Pt を触媒として用いるため、触媒活性と安定性を維持しつつ、Pt 使用量を削減 することが課題となっている。現在課題解決のアプローチとして、コアシェル構造、多面体構造など、Pt の 形態や構造の改善といったことで Pt 触媒効率の向上に関するナノスケールでの研究が盛んに行われている が、メソスケールの研究は少ない。

金属ナノ粒子の触媒活性は粒子径や密度に影響を受けることが知られており、これらを制御することで更 なる高性能・高機能性材料の開発が可能となる。金属ナノ粒子の密度、配置制御法として、以前当研究グル ープでは、セグメント化ポリウレタン (PU) ナノファイバー (NF) 紡糸時に延伸力を加えることで、NF 表 面のハードセグメントが1次元的に直線状に配列し、延伸力を加えないと NF 表面のハードセグメントがラ ンダムに分布することを明らかにした [」]。加えて、ハードセグメント上に PtNPs が疎水性相互作用により自発 的に吸着することを見出した²。本研究では、1次元配列 PtNPs 修飾 PUNF を燃料電池電極へ応用する技術に ついて検討する。

2. 実験

2.1.1 次元配列 PtNPs 修飾 PUNF 電極の作製

1 wt%の MWCNT を含有した PUNF 紡糸溶液を用いて、エレクトロスピニング法によりカーボンフェルト (CF) 上へ NF を 30 min 紡糸した。その後、デシケータ内で NF を 1 晩乾燥させ、紡糸した MWCNT 含有 セグメント化 PUNF に PtNPs を一晩吸着させることで1次元配列 PtNPs 修飾 PUNF 電極を作製した。

2.2. 電気化学評価

測定は作用極に1次元配列 PtNPs 修飾 PUNF 電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 線を用いた3電極方 式で行った。電気化学インピーダンス分光法(EIS)では 5 mM フェリシアン化カリウム及び 5 mM フェロシ アン化カリウムを含む 0.1 M KCI 水溶液、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)の電解質溶液には 0.1 M KOH を用いた。 12000 PUNF+PtNPs

3. 結果および考察

3.1. EIS 分析

1 次元配列 PtNPs 修飾 PUNF 上で Pt の触媒反応により生成した電子 をより効率的に電極が受け取り可能か測定を行った。Fig.1の結果から、 MWCNT を PUNF 内に含有させることで、小さな半円を描くようにな り、NF 表面でより効率的に電子移動が可能になることが示された。

3. 2. LSV 測定

作製した 1 次元配列 PtNPs 修飾 PUNF 電極 を用いて酸素還元反応(ORR)と水素酸化反応 (HOR) が可能か検証した。Fig.2a の結果か ら、基質である O₂をバブリングすることで、 電流値の大幅な増大が見られた。また、Fig.2b では、特徴的な H₂酸化ピークが得られた。以 上のことから、作製した1次元配列 PtNPs 修 飾 PUNF 電極 ORR と HOR が可能で あることが示された。



10000

8000 (ohm)

6000 Ņ 4000

2000

1 wt%MWCNT含有PUNF+PtNPs

Fig.2 (a) Results of ORR, (b) Results of HOR

(1) H. Sakamoto, H. Asakawa, T. Fukuma, S. Fujita and S. Suye, Sci. Technol. Adv. Mater. 15, 015008 (2014).

(2) M. Taichi, H. Mayu, S. Hiroaki, T. Eiichiro and S. Shin-ichiro, Nanotechnology 31 455606 (2020).

ガス拡散電極ハーフセルに組み込んだコバルト/マンガン酸化物バイレイヤー薄膜の 酸素発生/還元性能の評価と最適化

O木曾崇之¹, 福原広祥¹, 片山 祐², 中山雅晴^{1,3} (山口大院創成科学¹, 大阪大産研², ブルーエナジーセ ンター³)

Evaluation and optimization of a bilayer film composed of cobalt/manganese oxide that was assembled for OER/ORR in a gas diffusion electrode half cell.

<u>Takayuki Kiso</u>¹, Hiroyasu Hukuhara¹, Yu Katayama², Masaharu Nakayama^{1,3} (Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University;¹ SANKEN, Osaka University²; and Blue Energy Center for SGE Technology³)

1. 目的

金属-空気二次電池の空気極には、酸素発生反応(OER)と酸素還元反応 (ORR)の両方に活性を示す二元機能触媒を用いる必要がある。Coおよび Mn 酸化物はそれぞれ単独で OER と ORR に活性を示すことが知られているが、 単一電極上で両機能を引き出すためには、不活性物質が基質・生成物、およ び電子の移動を妨害しないよう最適設計する必要がある。本研究では、まず、 カーボンペーパー(CP)の親水部に Co(OH)2 薄膜を電析させた。次に、 Co(OH)2/CP を KMnO4 水溶液に浸漬し、Co^{II}→Mn^{VII}間の電子移行により、 MnO2/CoOOH バイレイヤー形成を試みた。得られた電極の OER/ORR 活性 とサイクル安定性をガス拡散電極(GDE)ハーフセル中で調べた。



2. 実験

0.1 M Co(NO₃)₂を含む水溶液を-1.04 V (vs. Ag/AgCl)で陰分極することに より、CP 上に Co(OH)₂を電析させた。Co(OH)₂/CP を 0.1 M KMnO₄水溶液 に浸漬し、開回路で静置した。XPS 測定より、Co(OH)₂ 上で MnO₂が形成さ れたことを明らかにした。このとき、Co(OH)₂ は CoOOH に酸化された。こ のようにして得られた電極(MnO₂/CoOOH)の OER/ORR 活性を GDE ハーフ セルを用いて調べた。GDE 上面(触媒層)は 1.0 M KOH 水溶液と接触させ、 下面(ガス拡散層)から O₂ ガスを 40 mL min⁻¹で導入した¹。

3. 結果および考察

Fig. 1 は 1.0 M KOH 中, 5 mV s⁻¹で貴側に掃引したときの LSV である。 Co(OH)₂では 1~1.5 V で Co²⁺から Co³⁺への酸化電流が観察された。次いで, 1.5 V から OER 電流が現れ,最も高い OER 活性を示した。 $MnO_2/CoOOH$ は Co(OH)₂には及ばなかったが, MnO_2 のみよりも卑な電位から電流が立 ち上がった。ここで, $MnO_2/CoOOH$ では 1~1.5 V の Co²⁺→Co³⁺電流が現 れていないことに気づく。これは $Mn^{VII}O_4^-$ と Co^{II}(OH)₂間の電子移動によ り,Co^{III}OOH に酸化された(同時に MnO_2 が析出)ためと考えら れる。

Fig. 2 に 1.0 M KOH 中, 5 mV s⁻¹ で卑側に掃引したときの LSV を示す。この電位領域では Co(OH)₂ が最も不活性である。一方, MnO₂ は優れた活性を示した。MnO₂/CoOOH は不活性な Co(OH)₂ を含んでいるにも関わらず, MnO₂ よりも優れた活性を示した。

Fig. 3 は Co(OH)₂, MnO₂/CoOOH, MnO₂を被覆した CP 電極 を GDE ハーフセルにセットし,下部から O₂ ガスを流通させな がら,定電流密度 20 mA cm⁻²で陽分極と陰分極を交互に繰り返 したときの電位と時間の関係である。MnO₂ は 1000 秒付近か ら貴側の電位が徐々に増大し,4000s 付近で上限値を超えた。 他方,Co(OH)₂ は陰分極時の過電圧が大きく,4500s から電圧 の増大が顕著になった。これに対して,MnO₂/CoOOH は最も

Fig. 1 LSVs of the indicated catalysts recorded at 5 mV s⁻¹ in 1.0 M KOH solution.









Δ*E* 値が小さく,初期値(Δ*E*=0.764 V)が12,000s 間(60 サイクル)ほとんど変化せず,安定な応答が続いた。 (1) R. Marukawa, T. Kiso, T. Shimizu, Y. Katayama, M. Nakayama, *ACS Omega* **2022**, *7*, 18.

疎水性イオン液体を修飾した白金ナノ粒子上での酸素還元反応の評価

〇岡田 拓也¹, 安藤 うた¹, 大井 佑莉¹, 松本 充央¹, 片倉 勝己¹, 井上 陽太郎³,
 綱島 克彦², 山田 裕久¹, (奈良高専¹, 和歌山高専², 大阪産技研²)

<u>Takuya Okada</u>,¹ Uta Ando,¹ Yuri Oi,¹ Mitsuhiro Matsumoto,¹ Katsumi Katakura,¹ Yohtaro Inoue,³ Katsuhiko Tsunashima,² and Hirohisa Yamada¹ (NIT, Nara College.,¹ NIT, Wakayama College.,² ORIST³)

1. 目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)は、一般的に電極触媒として Pt が用いられる。Pt は酸素還元反応(ORR)において高い活性を示すものの、希少な金属であるため製造コスト増大の要因のひとつに挙げられる。近年、イオン液体(ILs)を修飾した Pt/C 触媒(Pt/C-SCILL: Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer)の ORR 活性の増大と耐久性の向上が報告⁽¹⁾されている。我々は、Pt/C-SCILL に好適な ILs の設計指針の取得を目的として、非プロトン性 4 級ホスホニウムをカチオンとする ILs を用いた Pt/C-SCILL の ORR 活性評価を行ってきた⁽²⁾。これまでの検討では、カチオン構造が大きい ILs を少量修飾した場合、ORR 活性が増大することを見出した。しかし 過剰に ILs を被覆すると、耐久性の観点からは望ましいものの、ORR 活性は減少した。この要因として O₂ または H⁺輸送に注目した。そこで本研究では、プロトン伝導に着目し、非プロトン性 4 級ホスホニウムカチオンからなる ILs に、H⁺源として ILs と同種のアニオンを持つ酸を混合し、ORR への影響について検討した。

2. 実験

4 級ホスホニウムカチオン(P_{XXXY}⁺, X=4, Y=12) とビス(トリフ ルオロメタンスルホニル)イミド(TFSA⁻)からなる ILs を用いた。 Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (H-TFSA)をプロトン源として ILs に混合した。Pt/C 触媒(TEC10V30E, TKK)を n-ヘキサノール に分散させた触媒懸濁液に、ILs または ILs-酸混合物を加えた。 このとき、ILs 層の厚みが炭素担体比表面積に対して 1 nm にな るように調製した。この懸濁液をグラッシーカーボン電極に滴下 し、Pt/C-SCILL 修飾電極を作製した。ORR 活性は回転電極法を 用いて評価した。支持電解質に 0.1 M HClO4、参照極に可逆水素 電極(RHE)、対極に白金線をそれぞれ用いた。電気化学活性表面 積(ECSA)はAr 雰囲気下で得られたサイクリックボルタモグラム (CV)の水素吸着波から求めた。質量比活性(MA),表面積比活性 (SA)はO2雰囲気下で得られた対流ボルタモグラムから Koutecky-Levich 式より得られた活性支配電流からそれぞれ算出した。

3. 結果および考察

Fig.1 に H⁺源を添加した Pt/C-SCILL 上での対流ボルタモグラム を示す。H⁺源を添加することにより、ORR の拡散限界電流の増加 がみられた。一般的に、H⁺の様に小さなカチオン種を ILs に添加し た場合、イオン間相互作用が増大し、粘性が増える傾向がある。し たがって、この様な電流増加は酸素種の物質輸送によるものとは 考えにくい。Fig. 2 に H⁺源の混合比に対する MA をプロットした 結果を示す。ILs 層の H⁺の割合が増加するにつれて活性が向上し、 市販触媒よりも最大で 1.8 倍の活性増大がみられた。以上の結果よ り、ILs 層中の H⁺輸送を改善することで Pt/C-SCILL 触媒の更なる 活性向上につながる可能性を見出した。

参考文献

S. Favero *et al.*, *Adv. Energy Sustainability Res.*, **2**, 2000062 (2021).
 安藤ら, 電気化学会第 89 回大会要旨集, 1Q10 (2022).



Fig. 1 Lenea sweep voltammograms at (black) $H^+/IL = 0$ and (red) $H^+/IL = 0.5$ Pt/C-SCILL modified electrodes for ORR.



Fig. 2 Effect of H^+/IL ratio on ORR activity of Pt/C-SCILL catalysts.

1A21

種々の金属有機構造体から調製した炭素への白金ナノ粒子担持と酸素還元能評価

〇小寺 直人, 上松 太郎, 桑畑 進 (大阪大学大学院工学研究科)

Support of platinum nanoparticles prepared from various metal-organic frameworks (MOFs) on carbon carrier and their oxygen reduction performances Naoto Kotera, Taro Uematsu, and Susumu Kuwabata (Osaka University)

1. 目的

カーボンニュートラルの解決策の一つとして、固体高分子形燃料電池が注目されている。当研究グループ では、イオン液体にスパッタすることでイオン液体中に分散した Pt ナノ粒子を合成できること、それと炭素 材料を混合することで簡単に Pt ナノ粒子を炭素材料に担持できること、ならびにその材料が空気極に使用す る酸素還元用の電極触媒として機能することを報告してきた¹⁾。特に、プロトン性イオン液体[DEMA][TfO]を 用いれば、常温で Pt ナノ粒子を様々な炭素担体に担持できるという事実を見出した²⁾。本研究では、新規な 炭素担体あるいは非白金系触媒として注目される金属イオンと有機リンカーで構成された MOF の 1 つであ る ZIF-8 由来の炭素を合成し、[DEMA][TfO]中にイオン液体—スパッタ法で調製した Pt ナノ粒子を担持する ことを試みた。そして、酸素還元能のある機能性炭素を使用することで Pt 量が極少量でも4電子還元反応が 進行させ得るかについて調査した。

2. 実験

ZIF-8の合成は、2-methylimidazole 6.6 g (methanol 200 mL)、Zn(NO₃)₂・6 H₂O 5.9 g (methanol 200 mL)を 60 分 攪拌することで合成した。それを methanol によって精製後、40 °Cで一晩真空乾燥した。調製した ZIF-8 1 g と 1.10-phenanetroline monohydrate 0.25 g を混合溶媒 (ethanol・ultrapurewater) に分散させ 2 時間攪拌を行い 80°Cで真空乾燥を行った。作製物を Ar フロー条件下、1050°C(昇温速度:5 °Cmin⁻¹)で 1 時間焼成し Zn-N-C を得た。[DEMA][TfO]に Pt スパッタを施すことで Pt ナノ粒子単分散イオン液体を調製し、それに Zn-N-C を混合して触媒を作製した。電気化学測定評価は、回転円板電極を用いた 3 電極式セル(RE; RHE、CE; Pt mesh) により行った。電解液は 0.1 M HClO₄ aq を使用した。作製した触媒を溶媒(isopropanol: H₂O = 3:1) に分散させ触媒量を統一した触媒インクを調製し、GC 電極表面に 400 µgcm⁻²塗布し乾燥させ、0.1 wt %に調 製した Nafion[®]溶液を 5 µL 塗布し乾燥させたものを試料電極とし、電極触媒評価に供した。

3. 結果・考察

ZIF-8 結晶の形状は特徴的な菱形十二面体を示していた が、焼成後 Zn-N-C は 50–100 nm の粒子が集まった不定形 の凝集体へと変化した。元素分析から C (88.3 wt%)、N (3.29 wt%)、O (4.31 wt%)、Zn (4.11 wt%)含有することが示された。 X 線結晶構造解析の結果 Graphite 由来のピークの存在を確 認した。導電性の優れた炭素の作製に成功した。作製した Pt 担持触媒は、TEM 観察・ICP 測定から、Pt の担持並びに担 持率 1.85 wtPt%を確認した。Figure は、調製した炭素触媒(Zn-N-C)と Pt 炭素触媒 (Pt/Zn-N-C)の酸素下での電気化学測定 結果 (回転数:1600 rpm)である。結果として、Pt/Zn-N-C が 高い質量活性 (501 Ag⁻¹)を示した。これは、窒素が含有され た炭素を用いたことで導電性が向上し、Zn 活性サイトとの 相乗効果の存在が示唆され、極少量の Pt で4電子還元反応 を進行できることを明らかにした。

(参考文献)

- (1) S.Kuwabata, T.Torimoto, *Electrochemistry*.**80**, 8, 635-640(2013)
- (2) T.Sasaki, S.Inoue, S.Kuwabata, *Electrochemistry*. **89**, 83-86 (2021)



Figure. Electrochemical measurement data of Zn-N-C (orange) and Pt/Zn-N-C (black) recorded in a O₂-saturated 0.1 M HClO₄ at 298 K. These scan rates were 10 mV s⁻¹.

S1会場 | S1.分子機能電極 - 界面電子移動制御とその応用

セッション8 座長:西山 勝彦(熊本大学) 2022年9月8日(木) 16:30 ~ 17:15 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

- [1A22] 塩水電解において塩素/酸素発生選択性およびその pH依存性を決定するための
 回転リングディスク電極法
 O藤田 航¹、田中 沙樹¹、中山 雅晴^{1,2} (1.山口大学、2.ブルーエナジーセンター)
 16:30 ~ 16:45
 [1A23] ハイブリッド薄膜電析における EosinYの酸素還元触媒機構
- 〇中村 天彰¹、工藤 華¹、宇田 恭太¹、津田 勇希¹、吉田 司¹ (1. 山形大学) 16:45 ~ 17:00
- [1A24] アルカリ性水溶液中におけるメタノール・エタノールの電解酸化の高活性・活 性安定性を示す電極触媒の開発 〇青柳 拓樹¹、金子 祐弥¹、柴崎 慎也¹、郡司 貴雄¹、松本 太¹(1. 神奈川大学)

17:00 ~ 17:15

塩水電解において塩素/酸素発生選択性およびその pH 依存性を決定するための 回転リングディスク電極法

〇藤田 航¹, 田中 沙樹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)

Rotating ring disk electrode method for determining chlorine/oxygen evolution selectivity in brine electrolysis and its pH dependence

Wataru Fujita¹, Saki Tanaka¹, and Masaharu Nakayama² (Yamaguchi Univ.,¹ Blue Energy Center²)

1. 目的

水素は有望なエネルギーキャリアであることから、カーボンニュートラル実現のために、再生可能エネル ギーを利用した水の電気分解は重要な役割を果たすと考えられている。海水は無尽蔵に存在する天然の電解 質であり、直接電解によって水素を製造できればその優位性はさらに高まる^{1,2}。塩水電解のアノードでは塩 化物イオンの酸化による塩素発生反応と水の酸化による酸素発生反応が競合する。これら反応選択性は pH と [Cl]に依存する。本研究では回転リングディスク電極(RRDE)を用いて、酸化イリジウム触媒電極上での塩素 /酸素発生反応(CER/OER)に由来する電流を分離定量することを試みた。さらに、異なる pH に調整した NaClO4 および NaCl 中での電流応答を調べた。

2. 実験

酸化イリジウム粉末を導電性カーボン(アセチレンブラック)およびバインダーと混錬することで触媒イン クを調製した。作用電極にはグラッシーカーボンディスクと白金リングを備えた RRDE を使用し、ディスク 部分に触媒インクを塗布した。この電極を 1600 rpm で回転させ、Cl-存在下(0.5 M NaCl)および非存在下(0.5 M NaClO₄)でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)によって CER と OER 電流の分離を試みた。さらに、 中性からアルカリ領域での CER/OER 挙動を調べるため、各溶液に NaOH を加えて pH を調整した 0.5 M NaCl あるいは 0.5 M NaClO₄ 水溶液中で LSV を行った。電位は Hg/HgO 参照電極で測定し、SHE 基準で表した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は 0.5 M NaCl(黒)および 0.5 M NaClO₄(赤)中での LSV で得られたディスク電流(上)およびリング電流(下) である。RRDE 法では電極の回転により溶液バルク→デ ィスク電極→リング電極の方向に基質が輸送される。Cl のアノード酸化によってディスク上で発生した塩素種は +0.50 Vにホールドした白金リング上で再還元される 3。 この還元反応は CER の逆反応であるため、NaCl 中のリ ング電流(i_{Ring})と別途決定した捕捉率(41.0%)から CER 由 来の電流(icer=|iRing/0.41|)(緑点線)を見積もることができ る。NaCl 中のディスク電流(i_{Disk})は OER と CER に由来す る電流の和であると仮定し、実測の iDisk と iRing から見積 もった icer の差より, OER 電流(ioer=iDisk-icer)を導出した (青点線)。一方, ClO4-は測定した電位範囲では酸化され ないため, NaClO₄ 中での *i*_{Disk}(赤)は OER に帰属される。 実際,NaClO4中でリング電流は観察されなかった。図よ り, NaClO₄ 中での実測 *i*Disk は, NaCl 中での RRDE 法に より算出した ioer(青点線)とよく一致した。以上より,



Fig. 1 RRDE measurements on IrO_2 at 1 mV s⁻¹ in 0.5 M NaCl and NaClO₄ solutions, where the ring potential was fixed at +0.50 V.

NaCl 中での RRDE 測定によって CER と OER 由来の電流の分離が可能であり, 触媒の両反応に対する選択性 を電位および電流の関数として見積もることができる。

- (1) M. Nakayama et al., Langmuir 2020, 36, 5227.
- (2) M. Nakayama et al., ACS Catal. 2021, 11, 6390.
- (3) M.T.M. Koper et al., J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 1027.

ハイブリッド薄膜電析における EosinY の酸素還元触媒機構

〇中村天彰,工藤華,宇田恭太,津田勇希,吉田司(山形大学)

Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis of Eosin Y in Electrodeposition of ZnO Tensho Nakamura, Hana Kudo, Kyota Uda Yuki Tsuda, Yoshida Tsukasa (Yamagata University)

1. 目的

酸素還元反応(ORR)を利用した亜鉛塩水溶液からの酸化亜鉛(ZnO)カソード析出は、低温で高結晶性の薄膜を与える 1. ここに EosinY などの有機色素を添加すると、構造制御剤(SDA)として作用し、多孔質かつ高結晶性の ZnO/Eosin Y (EY) ハイブリッド薄膜が得られ、色素増感太陽電池の光電極として高い性能を発揮した 2. EosinY は ORR 触媒として作用し、ZnO 析出を促進させる. ZnO 析出の総括反応は Zn²⁺+1/2 O₂+2e⁻→ZnO であるが、それは O₂+2H₂O+4e⁻→4OH⁻ (4 電子反応), O₂+2H₂O+2e⁻→HO₂⁻+OH⁻ (2 電子反応)および 生成した H₂O₂ の還元 HO₂⁻+ H₂O+2e⁻→3OH⁻の ORR によるによる塩基生成に基づく。反応電子数やその動力 学は、基板に用いる電極種類に依存するほか、EY の触媒作用に影響される.本研究では回転リングディス ク電極(RRDE)を用いて、製膜中の H₂O₂ 生成をモニターすることで、ORR 経路の変化を調べた.

2. 実験

作用極に Au-Pt RRDE (円盤直径 = 5 mm, ω = 1000 rpm), 対極に白金線,参照極に Ag/AgCl を用い, ディスク電位を-0.8, -1.0 V vs. Ag/AgCl, リングの電位を H₂O₂の酸化が予想される+0.75 V vs. Ag/AgCl とした 定電位電解時の定常電流を測定した.酸素飽和した 0.1 M KCl を用い,電解中に ZnCl₂を 5 mM の濃度にな るように添加して、ZnO 析出下での電流変化を調べた. さらに 30 μ M となるように Eosin Y を添加し EY 存 在下での ORR について調査した。ディスク電流(I_D)とリング電流(I_R)から以下の式を用いて ORR の反応電子 数 n を算出した³,

$$n = \frac{4I_D}{I_D + \frac{I_R}{N}} \qquad (1)$$

3. 結果および考察

Fig. 1 に *I*_Dおよび *I*_Rのクロノアンペログラム,および算出した *n*を示す. 両電位条件において、金ディス ク上で測定された約-0.8 mAの定常電流は,Levich 式から計算される O₂の4電子還元の拡散限界電流にほぼ 等しい値であった.リング電極もほとんど観測されず,算出した反応電子数 *n*もほぼ4となり,白金電極上 では酸素の4電子還元が起きていることがわかる. Au ZnO ZnO/EY

ZnCl₂を添加して ZnO が析出する条件となると、ID の減少がみられた. I_D が減少しても, I_R の値は増加し ていることから, ZnO 析出中は H₂O₂ の生成を伴う2 電子還元が起こることが示唆された. EY を添加する と両電位条件にて I_D の増加が観られた. これは EY の ORR 触媒作用によるものである. 一方 I_R は, EY が酸 化体として存在していると期待される-0.8 V では増加 し, EY の還元がおこる-1.0 V では減少した. これは-0.8 V では H₂O₂ 生成(2電子還元)が促進され, -1.0 V では還元された EY によって, ZnO 上で生成した H₂O₂ へのレドックスメディエーションが起きている 事が示唆された。以上より ZnO の析出および EY の酸 化還元の有無によって ORR 経路が変化していること が判明した.

今後は対流ボルタモグラムおよび数理モデルを用い た解析により,各条件での反応モデルの解明および, 反応速度定数等の算出を目指す.

(1) A.Goux, T. Pauporté, D. Lincot, Electrochim. Acta 51(15) 3168-3172 (2006)



Fig. 1 Chronoamperograms of 5 mM ZnCl₂ and 30 μ M EosinY added during electrolysis an O₂-saturated KCl solution at disk potential = -0.8 V (dashed line), -1.0 V vs. Ag/AgCl (solid line), ring potential = 0.75 V vs. Ag/AgCl, and the electrons transfer number.

(2) T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, Adv. Funct. Mater., 19, 17–43 (2009).

(3) R, Zhou, Y. Zheng, M. Jaroniec, S. Qiao, ACS Catal, 6(7), 4720–4728 (2016)

アルカリ性水溶液中におけるメタノール・エタノールの 電解酸化の高活性・活性安定性を示す電極触媒の開発

〇青柳拓樹¹, 金子祐弥¹, 柴崎慎也¹, 郡司貴雄¹, 松本 太¹(神奈川大工¹)

Development of Electrocatalysts Exhibiting High Activity and Activity Stability in Electrocatalytic Oxidation of Ethanol and Methanol in Alkaline Media Hiroki Aoyagi,¹ Yuya Kaneko,¹ Shinya Shibasaki,¹ Takao Gunji,¹ and Futoshi Matsumoto¹ (Kanagawa Univ.¹)

1. 目的

メタノール(MeOH)やエタノール(EtOH)を燃料とす るダイレクト形燃料電池は、水素燃料電池に比べて3 倍の重量エネルギー密度を有し、魅力的な発電デバイ スである。しかし、酸性溶液におけるプロトン交換膜 においては、これらの有機分子のクロスオーバーの問 題が生じ、最近では水酸化物イオン交換膜を用いるア ルカリ性水溶液における検討が行われている。しか し、アルカリ性水溶液における MeOH 及び EtOH の酸 化を促進する電極触媒の開発が進んでいない。そこで 本研究では、Pt 系触媒において高活性/高安定性電極 触媒を有する電極触媒を探索した結果を報告する。

2. 実験

Ptを20wt%担持したPt/カーボンブラック(Pt/CB)と 酢酸鉛(II)三水和物、硝酸ビスマス五水和物あるいは 塩化すず(IV)五水和物をエチレングリコール溶媒に分 散/溶解させ、マイクロ波を照射することでPb, Bi, Sn イオンが還元され、Ptと合金化することにより、PtPb, PtBi, PtSn ナノ粒子を合成した。この電極触媒をナフ ィオンを用いてグラッシーカーボン回転電極上に固 定し、0.5 M MeOH または EtOH/0.1 M 水酸化ナトリ ウム水溶液において電極触媒上での酸化反応を検討 した。

3. 結果および考察

Fig.1に合成した電極触媒におけるアルカリ性水溶 液中における MeOH 及び EtOH の酸化反応のボルタ モグラムを示す。これらの結果は酸性水溶液に比べて 3~20 倍の活性が観察された。次にこれらの酸化反応 の最大の問題点である電極触媒の活性安定性を確認 するために、定電位(-0.1 V)酸化反応における電流値の 安定性を検討した(Fig.2)。PtPb/CB, PtBi/CB において はメタノールの酸化反応における活性保持率がそれ ぞれ 87%, 99%を示すことが得られた。また、活性の 低下はナノ粒子表面から Pb, Bi, Sn などの第二元素の 溶出に起因することが考えられるため、高い安定性を 示した PtPb のメタノール酸化前後の粒子内の元素分 布を透過電子顕微鏡観察によって評価した(Fig. 3.)。Pt と Pb のライン分析の結果から、酸化反応後の粒子か ら Pb の溶出があまり見られなかった。高い活性と安 定性はナノ粒子表面の電子状態に起因すると考察さ れた。



Fig. 1 Voltammograms for (A) MeOH and (B) EtOH oxidation in 0.1 NaOH aqueous solutions under nitrogen atmosphere with GC electrodes at 1600 rpm and 10 mVs⁻¹.



Fig. 2 Constant-potential electrolysis at -0.1 V (vs. Ag/AgCl) for MeOH oxidation with rotating disk electrode in 0.1 NaOH aqueous solutions under nitrogen atmosphere at 1600 rpm and 10 mVs^{-1} . The values shown in figure were the retention of current density after 120 min.



Fig. 3 HAADF-STEM images and the EDS line profiles of Pt (red) and Pb(green) elements of PtPb/CB before (A) and after (B) MeOH oxidation.

S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用

セッション9 座長:吉原 佐知雄(宇都宮大学) 2022年9月9日(金) 09:00 ~ 09:45 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

[2A01] マイクロプラスチックファイバーの酸化促進電解プロセスによる分解

〇目細 太一¹、高辻 義行²、髙村 映一郎¹、春山 哲也²、坂元 博昭¹(1. 福井大学、2. 九州工業大学) 09:00 ~ 09:15

[2A02] 近赤外光照射 ON/OFFによる PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 FTO電極の 可逆応答制御

〇小森 喜久夫¹、劉 明昊¹、柿村 来帆¹、谷 勇太¹ (1. 近畿大学)

09:15 ~ 09:30

[2A03] 透明多孔質電極を対極に有するハイブリットキャパシタ型 EC素子の電解液組 成と発消色特性

〇兎澤 真衣子¹、中村 一希¹、小林 範久¹ (1. 千葉大院工)

09:30 ~ 09:45

マイクロプラスチックファイバーの酸化促進電解プロセスによる分解

O目細太一¹, 高辻義行², 高村映一郎¹, 春山哲也², 坂元博昭¹(福井大¹, 九州工業大²)

Degradation of microplastic fibers by electrochemical advanced oxidation process <u>Taichi Meboso¹</u>, Yoshiyuki Takatsuji¹, Eiichiro Takamura¹, Tetsuya Haruyama² and Hiroaki Sakamoto¹ (Univ. of Fukui¹, Kyushu Inst. Tech.²)

1. 目的

近年、マイクロプラスチック(MPs)問題は世界的な環境問題の1つとなっている。MPsの中でも、排出されている一次MPsの内、35%がマイクロプラスチックファイバー(MPFs)であることが報告されている。 合成繊維を用いた繊維製品を洗濯することで、MPFsが発生し、下水へと流れる。下水中に存在するMPFsは下水処理場にて全てを除去することができておらず、河川や海洋へMPFsが流れ出してしまっている現状である。したがって、MPFsを含むMPsを減少させる方法・分解する方法が求められている。

そこで、本研究では酸化促進電解プロセス(EAOPs: Electrochemical advanced oxidation process) による MPFs 分解技術の開発を目的とする。EAOPs とは、水中の O₂を電解還元することで生成させた H₂O₂に対して、試 薬添加や紫外線(UV)照射をすることで生成するヒドロキシラジカル(・OH)を用いた有機汚染物質分解シ ステムである。・OH は非常に強力な酸化剤であり、高い反応速度で有機汚染物質を攻撃し、有機汚染物質を 二酸化炭素、水、金属イオンまで分解する。これまでの EAOPs は水環境中の有機汚染物質に対する分解・除 去のみであったが、本研究では MPFs 分解への EAOPs 応用を試みる。

2. 実験

エレクトロスピニング法でポリアミド 66 (PA66)のナノファイバー不織布を作製し、分解対象サンプルとした。0.2 N 硫酸を電解液とし、PA66 不織布を浸漬させた。反応器内で白金板をアノードおよびカソードと

した二電極系で電圧印加(-1.6 V)、UV 照射($\lambda = 254 \text{ nm}, 678 \mu W/cm^2$)、 O₂ 供給(5 mL/min)を行うことでサンプルの分解処理とした。分解処理 を 3 日間連続して行い、分解処理終了後の PA66 不織布の観察と、電解液 をガスクロマトグラフ-質量分析計(GC-MS)による分析を行った。

3. 結果および考察

本実験では UV 照射と電圧印加を同時に行うことで・OH が発生するこ とを蛍光プローブ法によって確認した。3 日間連続して分解処理したサン プルの画像を図1に示す。(a)の UV 照射と電圧印加を行ったサンプルで は、ガラス基板上の PA66 不織布がほぼ消滅していた。一方で(b)の UV 照射のみ行ったサンプルでは、目立った不織布の減少がなく、ガラス基板 上に不織布が残っていた。この結果は UV 照射と電圧印加を同時に行うこ とで発生する・OH により PA66 の分解が促進され、分解された低

分子量の炭素化合物が電解液中へ放出されたのだと考えられる。 UV 照射と電圧印加を分解処理として行った際に使用していた 電解液中を各有機溶媒で二液分配することで、脂溶性成分を GC-MS で分析した。GC-MS の結果を図 2 に示す。酢酸エチルとヘキ サンに共通して 9-オクタデカンアミド(R.T.: 15.3)、酢酸エチル でヘキサデカンアミド(R.T.: 14.5) およびクエン酸アセチルトリ ブチル(R.T.: 14.8)、ヘキサンでオクタデカンアミド(R.T.: 14.5) およびクエン酸トリブチル(R.T.: 15.0)の MS スペクトルが得ら れた。電解液は硫酸のみであったため、アミド化合物やエステル 化合物が分解処理中に、分解サンプルである PA66 から硫酸中へ 放出されていることが予想される。

以上2点の結果より、本酸化促進電解プロセスが PA66 の分解 を促進していることが示唆された。



図 1.3 日間の分解処理後のサ ンプル。(a) UV 照射および電 圧印加を行った。(b) UV 照射 のみを行った。



図 2. 分解処理時の電解液を各有機溶 媒で液液抽出した GC-MS スペクトル。

近赤外光照射 ON/OFF による PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 FTO 電極の可逆応答制御

〇小森喜久夫^{1,2},劉明昊¹,柿村来帆¹,谷勇太²(近大工¹,近大院工²)

Reversible Control of Electrochemical Properties of PNIPA/Carbon Nanofiber-Modified FTO Electrodes upon ON/OFF Irradiation of Near-Infrared Light <u>K. Komori</u>, M. Liu, K. Kakimura, and Y. Tani (Kindai Univ.)

1. 目的

光や熱などの外部刺激に応答して構造や特性が変化するインテリジェント材料を利用した機能性電極界面の開発は、体内埋込型バイオニック医療などの電気化学センサの感度調節やエネルギーデバイスの ON/OFF スイッチングへの展開に期待されている。我々は最近、化学種との電子授受に有利とされるグラフェンエッジを露出したカップ積層型カーボンナノファイバー (CSCNF)の表面に、熱感応性相転移ポリマーのポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(PNIPA)をグラフト重合させた電極を作製した。カーボンナノ材料は、生体透過性の近赤外光を吸収すると発熱するため、作製した電極に近赤外光を照射 ON/OFF することにより、電解液中に溶存させた[Fe(CN)₆]^{3-/4}-との電子授受を PNIPA の相転移によって制御できることも明らかにしている。しかしながら、 [Fe(CN)₆]^{3-/4}-以外の化学種に対する電子授受の特性について、まだ十分に検討できていない。そこで今回、神経伝達物質として知られるドーパミンの電子授受について、近赤外光照射 ON/OFF での電極特性を評価した。

2. 実験

CSCNF を被覆した FTO 膜付ガラス基板を、700 mM NIPA と 12.5 mM Na₂S₂O₈を含む 0.25 M NaNO₃ 水溶液中に浸漬し、 -0.4~-1.4 V (vs. Ag|AgCl)の間を 50 mV s⁻¹で 60 サイクル掃 引して PNIPA/CSCNF/FTO 電極を作製した。CSCNF 表面にグ ラフト重合させた PNIPA の相転移温度は約 32 °C であった。 また、CSCNF/FTO 電極の裏側から近赤外光 (>940 nm、約 34 mW cm⁻²)を照射すると、おおよそ 1 分以内で約 50 °C に達す ることも確認した。25 °C の 67 mM リン酸緩衝液中 (pH 6.4) で、PNIPA/CSCNF/FTO 電極への近赤外光照射 ON/OFF 時にお いて、ドーパミンのサイクリックボルタンメトリーを行った。



3. 結果および考察

近赤外光を照射しない 25 °C のリン酸緩衝液中では、ドーパミンの酸化還元ピーク電流が得られた(図)。 次に、PNIPA/CSCNF/FTO 電極の裏側から近赤外光を照射すると、ドーパミンの酸化還元電流応答は小さくなった。このときの電流応答は、近赤外光を照射せずにリン酸緩衝液の温度を 45 °C に上げたときのものとほ ぼ同じであった。また、近赤外光照射を止めると、ドーパミンの酸化還元電流応答は近赤外光照射前の元の 大きさに戻った。これは、CSCNF/FTO 表面での近赤外光吸収に基づく光熱変換機構によって発熱し、親水性 状態だった PNIPA が脱水和による疎水性相互作用によって凝集したため、ドーパミンの CSCNF/FTO 電極表 面近傍への拡散が抑制されたからである。近赤外光照射を止めると、電極表面近傍が電解液によって冷やさ れ、PNIPA が水和により伸長状態になり、ドーパミンの電極近傍への拡散が容易になったからである。

一方で、近赤外光照射 OFF 時での 25 °C のリン酸緩衝液中において、PNIPA 未修飾の CSCNF/FTO 電極で のドーパミンの電気化学応答と比較してみた。その結果、PNIPA/CSCNF/FTO 電極でのドーパミンの酸化還元 ピーク電位差(約750 mV)は、CSCNF/FTO 電極のもの(約310 mV)と比べると大きくなった。ドーパミン の電子移動は内圏型機構で進行することが知られていることから、CSCNF 表面に存在する PNIPA がドーパ ミンの CSCNF との電子授受を妨害している可能性が考えられる。なお、外圏型機構で電子移動反応が進行す ることで知られる[Fe(CN)₆]^{3-/4}の場合、CSCNF 表面での PNIPA の存在有無に関係なく、酸化還元ピーク電位 差は、ほぼ同じであった。

以上より、PNIPA/CSCNF/FTO 電極で、ドーパミンとの電子移動反応を近赤外光照射で制御できた。また、 ドーパミンの電子授受を効率良く進行させるための電極界面の検討が必要になることも明らかになった。
透明多孔質電極を対極に有するハイブリットキャパシタ型 EC 素子の 電解液組成と発消色特性

〇兎澤真衣子, 中村一希, 小林範久(千葉大院工)

Electrolyte Composition and Coloration Properties in Hybrid Capacitor Electrochromic Device Having Transparent Porous Electrode as Counter Electrode <u>Maiko Tozawa</u>, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ)

1. 目的

エレクトロクロミズム(EC)とは、電気化学的な酸化還元反応により可逆的な色変化を示す現象である. これまで我々は、EC素子の対極として電気二重層キャパシタ特性を有する ITO 粒子修飾電極を用いること で、対極の電極反応に電気二重層の充電反応、もう一方の電極に EC 反応を利用したハイブリットキャパシ タ型 EC素子を報告してきた¹⁾.また、カチオン種の異なる第四級アンモニウム塩(TEABF4, TBABF4, THABF4) で素子を構築し、電解質種が電気二重層容量および素子発色特性に及ぼす影響を評価してきた.これまでの 検討により、これら3種類の電解質では、カチオンのイオン半径が最も小さな TEABF4 において最も良好な 特性が得られることが明らかとなっている.本報では、EC素子中の TEABF4 濃度と ITO 粒子修飾電極のキ ャパシタンスの関係を明らかとし、電解質濃度がアノーディック EC 材料である 10-フェニルフェノチアジン (PPT)の EC 特性に及ぼす影響を検討した.

2. 実験

テトラエチルアンモニウムテトラフルオロホウ酸塩 (TEABF4)を10 mM, 50 mM, 100 mM, 500 mM, 1000 mM と なるように炭酸プロピレン (PC)に溶解させた.これらの電解 液を用いて,作用極をITO 粒子修飾電極,対極を白金板,参照 電極を Ag/Ag⁺とした三極素子を構築し,クロノポテンショメト リー測定によりキャパシタンスを算出した.ITO 粒子修飾電極 は,30 wt.%のITO ナノ粒子分散液をITO 電極上にスピンコー ト後,200 ℃で1時間焼成する手順を3回繰り返して作成した. さらに,濃度の異なる電解液にPPTを30 mM となるように溶 解させた EC 溶液を用いて,作用極を平滑ITO 電極,対極をITO 粒子修飾電極とした二極素子を構築した.これらの素子に定電 圧を印加し,印加前後での吸収スペクトルを測定した.

3. 結果および考察

電解質濃度の異なる三極素子に定電流(0.02 mA)を印加した 際の充放電測定結果を Fig. 1 に示す. 直線の傾きから算出した ITO 粒子修飾電極のキャパシタンスは、10 mM で 7.1 F/cm³、 1000mM で 13.3 F/cm³となり, 電解質濃度に伴ってキャパシタ ンスが増加することが示唆された.これは、電解質濃度を高め たことで ITO 粒子電極の細孔内に存在するイオンの数が増加 し,電気二重層を形成しやすくなったためであると考えられる. PPT を加えた電解質濃度の異なる二極素子に+1.2 V を 20 s 間 印加した際の吸光度変化を Fig.2 に示す. 電圧印加によって 520 nm の吸収体が現れ,素子は透明からピンクに変化した. 電圧印 加前後での吸光度変化は、電解質濃度の増加によって増大し、 対向電極の電気二重層キャパシタンスが最大となった TEABF4 を用いた素子で最も大きな値を示した.これらの結果から,ハ イブリットキャパシタ型 EC 素子において,対極キャパシタン スを向上させて良好な発色を得るためには, EC 溶液中の初期 イオン濃度を十分に高める必要があることが示唆された.

(1) Z. Liang et. al., Phys.Chem.Chem.Phys. 20, 19892 (2018).



Fig. 1 Galvanostatic charge-discharge curves of ITO particle modified electrode in electrolyte with different TEABF₄ concentrations.



Fig. 2 Change in absorption spectra of the EC devices containing 10-Phenylphenothiazine under application of $\pm 1.2 \text{ V}/20 \text{ s.}$

S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用
 セッション10
 座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)
 2022年9月9日(金) 09:45 ~ 10:30 S1
 主催:分子機能電極研究会

Zoomはこちら

[2A04] ボロンドープダイヤモンド電極のめっき浴中の有機添加剤分析への応用 O佐伯泰我¹、吉原佐知雄¹、石川祥久²、元井健一郎²、及川哲史²(1. 宇都宮大学、2. 日本プ レーテック) 09:45 ~ 10:00

- [2A05] ナフィオン修飾ダイヤモンド電極によるドーパミンの選択的電気化学測定 O奈佐和樹¹、イルハムイルハム¹、緒方元気¹、栄長泰明¹(1.慶應義塾大学) 10:00~ 10:15
- [2A06] スプレーコート法による硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の作製 O森 友希¹、近藤 剛史¹、岡田 祐二²、東條 敏史¹、湯浅 真¹(1. 東京理科大学、2. 旭化成株式会社) 10:15 ~ 10:30

ボロンドープダイヤモンド電極のめっき浴中の有機添加剤分析への応用

〇佐伯泰我¹, 吉原佐知雄¹, 石川祥久², 元井健一郎², 及川哲史²(宇都宮大¹, 日本プレーテック²)

Taiga Saeki, ¹ Sachio Yoshihara¹, Yoshifusa Ishikawa,² Kenichiro Motoi,² Tetsushi Oikawa² (Utsunomiya Univ.¹, Nippon Platec ²)

1. 目的

ボロンドープダイヤモンド(以下 BDD とする)は本来絶縁 体であるダイヤモンドにホウ素を添加することで導電性が付 与された電極材料である.この BDD は高い硬度、耐腐食性、 耐溶液性などダイヤモンドの特性はそのままに,他の電極に 対して広い電位窓,低いバックグラウンド電流など固有の電 気化学特性も有している.(1) これらの特性を生かすことに よって,従来の電極では解析が不可能だった新規物質の解析 を行うことができる.本研究では,めっき浴中の添加剤の1つ であるクアドロールに対し,BDD 及び同じく炭素系電極材料で あるグラッシーカーボン(以下 GC とする)を用いて電気化学 分析を行った.

2. 実験

クアドロールの酸化還元ピークを測定するためにサイクリッ クボルタメトリー(CV)測定を行った.CV測定の条件として, 参照極に飽和カロメル電極(SCE),対極に白金メッシュ,また BDD 電極を作用極に用い,実験には電気化学測定システム(北 斗電工製,HZ-5000)を使用した.電位査範囲は0~2.5 V vs. SCE で,走査速度は 50 mV/s とした.また,比較として同じく炭素 系電極材料であるグラッシーカーボン(GC)を作用極として用 い測定を行った.電解液は、ピロリン酸カリウム0.944 mol dm⁻³, ピロリン酸銅 0.213 mol dm⁻³のピロリン酸銅浴にクアドロール を 0.05 mol dm⁻³, 0.10 mol dm⁻³, 0.15 mol dm⁻³を添加したものと Blank(クアドロールの添加なし)を使用した。

さらに BDD 電極を用い, 測定濃度を7点に増やし, 電位走査範 囲を0~3.0 V vs. SCE まで広げリニアスイープボルタメトリー (LSV) 測定を行った.

結果および考察

Fig 1,2 より, GC 及び BDD 電極を用いた CV 測定では, クア ドロールの酸化電流の発生電位が異なる結果となった.これ は, GC と BDD で混成軌道が異なることに起因したと考えられ る, sp²炭素である GC は表面が酸化反応に関与し, sp³炭素であ る BDD は表面が反応に関与しづらく,電極表面に発生した OH ラジカルが酸化反応に関与すると考えられる. (2) また Fig 3 より, BDD を用いた LSV 測定では 2.2V vs. SCE 付近において 0.075mol dm⁻³以下の低濃度で定量ができる可能性が高いことが 確認できた.

4. 参考文献

(1) P. Joshi, P. Riley, K. Y. Goud, R. K. Mishra, R. Narayan. Recent advances of boron-doped diamond electrochemical sensors toward environmental applications. (2022)

(2) A. V. Karim, P. V. Nidheesh, and M. A. Oturan, *Curr Opin Electrochem*, 30, 100855 (2021)



Fig 1 GC による CV 測定結果 (A) 0 mol dm⁻³ (B) 0.05 mol dm⁻³ (C) 0.10 mol dm⁻³ (D) 0.15 mol dm⁻³.



(A) 0 mol dm⁻³ (B) 0.05 mol dm⁻³ (C) 0.10 mol dm⁻³ (D) 0.15 mol dm⁻³.



 $\begin{array}{l} (A) \ 0 \ mol \ dm^{-3} \ (B) \ 0.025 \ mol \ dm^{-3} \\ (C) \ 0.05 \ mol \ dm^{-3} \ (D) \ 0.075 \ mol \ dm^{-3} \\ (E) \ 0.10 \ mol \ dm^{-3} \ (F) \ 0.125 \ mol \ dm^{-3} \\ (G) \ 0.15 \ mol \ dm^{-3}. \end{array}$

<講演番号は自動振番のため不要です>

ナフィオン修飾ダイヤモンド電極によるドーパミンの選択的電気化学測定

〇奈佐和樹、イルハム、緒方元気、栄長泰明(慶應大)

Selective electrochemical measurement of dopamine by Nafion-modified boron-doped diamond electrode Kazuki Nasa, Irkham Irkham, Genki Ogata, Yasuaki Einaga (Keio Univ.)

1. 目的

脳内神経伝達物質ドーパミンは,統合失調症やパーキンソン病に伴って脳内の放出量に異常をきたすこと が報告されている¹. これらの病態を理解し,新たな治療法を開発するために,脳内ドーパミン濃度を測定す る基礎研究が必須である.現在この測定のために針状カーボン電極を使用した電気化学測定が用いられてい るが,この手法の問題として,他の脳内物質であるアスコルビン酸やノルアドレナリンが測定の妨害となる 点があり,ドーパミンの選択的検出が困難である.この問題を解決するため,表面に分離膜を修飾し,選択 性を付与した電極で電気化学測定を行うことが考案されている.そこで,本研究では電極材料として高感度 かつ生体適合性や耐久性の優れたホウ素ドープダイヤモンド (BDD)²を用いた電気化学的手法に着目し,

BDD の表面に陽イオン交換膜である Nafion を修飾した Nafion-BDD 電極を作製した. この電極を用いてドーパミン(DA)をアス コルビン酸(AA)やノルアドレナリン(NA)の存在下で選択的に測 定することを目的とした.

2. 実験

マイクロ波プラズマ CVD 法により, ホウ素濃度 1%の BDD を 成膜した. BDD 表面に 5% Nafion 溶液を 20 µL 塗布し, Nafion-BDD を作製した. 電極は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観 察を行った. Nafion-BDD は作用極として使用し, 電解質には pH 6.9 の 0.1 M リン酸緩衝液を用いた. ドーパミンの電気化学特性 はサイクリックボルタンメトリー(CV)により評価した.

3. 結果および考察

Nafion-BDD 電極の SEM 観察より, Nafion 膜厚は 7.5±2 µm と わかった. Nafion-BDD を用いてドーパミンを CV 測定したとこ ろ、無修飾 BDD で測定した場合と比較し酸化ピーク電位が正側 にシフトし、ピーク電流値が増大した. ピークシフトは Nafion 内 の pH が低いことにより起こり, Nafion 内にドーパミンが蓄積, 濃縮したことによりピークの増大が起きたと考えられる.また, 妨害物質としてアスコルビン酸を測定したところ,無修飾 BDD で見られたアスコルビン酸酸化ピークはNafion-BDD で見られな かった(Fig.1). これは、アスコルビン酸が負電荷を持ち、陽イオ ン交換膜である Nafion に遮断されて BDD まで到達できないか らであると考えられる. ドーパミン, アスコルビン酸の混合溶液 の測定ではアスコルビン酸の影響を受けずにドーパミンを測定 することができた(Fig.1). 次に無修飾 BDD 及び Nafion-BDD で ドーパミン及びノルアドレナリン溶液を CV 測定したところ, ノ ルアドレナリンのピークは Nafion-BDD で相対的に小さくなっ た. このことからノルアドレナリンはより強く Nafion と相互作 用していることが分かった. 最適な膜厚や測定 pH の設定によ り, Nafion 修飾によりノルアドレナリン分離能が向上することを 示した(Fig.2).



Fig.1 CVs of DA, AA, and mixture of them measured by Nafion-BDD



Fig.2 Rate of increase of oxidation current of DA, and DA+NA measured by bare BDD, and Nafion-BDD

(1) H.Bernheimer, et al. J. Neurol. Sci. 20, 415-455 (1973). (2) Y. Einaga, J. Appl. Electrochem. 40, 1807-1816 (2010).

スプレーコート法による硫酸電解用塗布型ダイヤモンド電極の作製

〇森友希¹, 近藤剛史¹, 岡田祐二²東條敏史¹, 湯浅真¹(東理大¹, 旭化成²)

Preparation of Spray-Coated Diamond Electrodes for Sulfuric Acid Electrolysis <u>Yuki Mori</u>,¹ Takeshi kondo,¹ Yuji Okada², Toshifumi Tojo,¹ and Makoto Yuasa¹ (Tokyo Univ. of Sci.¹, Asahi Kasei²)

1. 目的

硫酸を電解酸化するとペルオキソニ硫酸という強力な酸化剤が生成する。この酸化剤はあらゆる有機物を 分解するため、様々な産業で利用が期待されている。しかし、硫酸の電解条件は強酸かつ高電位であるため、 多くの電極は自身が分解し使用することができない。ボロンドープダイヤモンド(BDD)は物理的化学的安 定性に優れており、自身が分解することなく硫酸を効率よく分解できることが知られている。しかし、BDD 電極では大面積化が高コストという課題がある。よって本研究ではボロンドープダイヤモンドパウダー (BDDP)を用いて、スケールアップに適したスプレーコート法により低コストで大面積の塗布型ダイヤモン ド電極を作製することを目的とした。

2. 実験

BDDP はマイクロ波プラズマ CVD 法によりダイヤモンド粉末 (粒子径 300 nm) 表面に BDD 層を成膜する ことにより作製した。BDDP 及びオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) を用いてゾル溶液を作製した。スプレ ー装置を用いて、ゾル溶液を Ti 基板上に塗工後、焼成することで塗布型電極を作製した。作製した電極の種 類は① 1 回塗布 (塗布→焼成 1 h)、② 2 回焼成 (塗布→焼成 1 h→塗布→焼成 1 h)、③ 2 回塗布 (塗布→塗 布→焼成 1 h)の3 種類とした。CV により電気化学特性評価を行った。また、10 M 硫酸中において定電流電 解を行い、酸化性活性種生成の電流効率の算出及び耐久性評価を行った。また、電解後における塗布型電極 の表面観察を SEM により行った。

3. 結果および考察

作製した電極の CV を測定したところ、どの条件の電極においても BDD 電極特有の広い電位窓を得られ ることが分かった(図 1a)。このことから作製した塗布型電極は BDD 電極と同様の電気化学特性を持つこ とが確認された。10 M 硫酸中で定電流電解(2.0 mA/cm²)を行ったところ、2 回焼成の電極のみ+3.6 V vs. Ag/AgCl 付近で電位が安定し、電位上昇が見られず高い耐久性を示した(図 1b)。また 36-71%と高い電流 効率での酸化性活性種の生成に成功した。電解後の塗布型電極表面を SEM により観察したところ、2 回焼成 の電極は電解前後で表面状態の大きな変化は見られず、Ti 基板の露出も、他の条件で作製した電極と比ベ少 なかった。これは、1 回塗布ではゾル溶液が Ti 基板全体を覆うことができず、基板の一部が露出したのに対





S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用
 セッション11
 座長:岡島 武義(東京工業大学)
 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:30 S1
 主催:分子機能電極研究会
 Zoomはこちら

[2A07] ボトムアッププロセスによる金属ナノ構造薄膜の形成および電極触媒への応用 O芝 駿介¹(1.愛媛大院理工)

10:45 ~ 11:30

<講演番号は自動振番のため不要です>

ボトムアッププロセスによる金属ナノ構造薄膜の形成および電極触媒への応用

O芝 駿介 (愛媛大院理工)

Bottom-up Synthesis of Nanostructured Film Electrodes for Electrocatalytic Application. Shunsuke Shiba (Ehime Univ.)

1. はじめに

金属の電極触媒作用は、その触媒材料のサイズ、原子組成、表面原子配列などの触媒自身の構造のほか、 触媒材料の担持状態(配向、固定化密度、担持物質との電子的な相互作用)やそれらが作り出す反応場とし てのナノ空間など、触媒以外の性質にも強く影響を受ける。前者の触媒材料の構造は、既に多くの金属種で コロイダルナノ粒子の合成法が確立されている。しかし、ナノ粒子を任意の基板上に配列・固定化する汎用 的かつ簡便な手法は確立されていない。例えば、ドロップキャスト等のトップダウンプロセスでは、ナノ粒 子間の間隙に形成されるナノ空間や配向性の制御は困難である。一方、基板上に触媒材料を直接成長させる ボトムアッププロセスでは、触媒の構造のみならず、ナノ材料の配向やナノ空間を制御した構造を実現でき る。本発表では、スパッタ法と電析法に基づく薄膜形成技術を用いた電極触媒について総括的に紹介する。

2. 共スパッタ法と電析法に基づく金属ナノ材料ハイブリッドカーボン薄膜電極触媒

スパッタ法とは、ターゲットにイオン衝撃を加えることで弾き飛ばされた原子を基板上に堆積させる薄膜 形成技術である。ここで、カーボンと2種金属の3つの独立したターゲットを基板に配向させ、同時に一極 集中的に成膜すると、カーボンと金属の低相溶性によりナノレベルで相分離が進行し、粒径2-5 nm 程度の微 細な合金ナノ粒子が高密度に分散したカーボン膜を任意の組成で得ることができる(Fig. 1a)¹。膜表面は極め て平坦であり、合金ナノ粒子の一部が表面に露出した状態で埋め込まれた高活性・安定な構造を有する。ニ ッケル銅合金ナノ粒子を埋め込んだ場合、糖を質量分析装置と同程度の検出限界(nM オーダー)で高感度検 出できた²。さらに、カーボンと金属のメッキ過電圧の違いを利用して、表面のナノ粒子上にのみ異種金属を 電析成長させることも可能である。これにより、基板上に垂直配向したヘテロダイマーナノ粒子を高い配向 性で得ることができ、その粒子間の電荷移動やグルコース酸化反応の促進が確認されている(Fig. 1b)³。

3. 動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス金属膜の電析形成

通常の水溶液を用いた電析では合理的なナノ構造制御が困難であるが、界面活性剤の自己集合体を鋳型と したソフトテンプレート法によりナノレベルの形状制御が可能となる。我々のグループでは、水と油のナノ チャネルが三次元網目状に絡み合った両連続相マイクロエマルション(BME)を電析反応場とした新規ナノポ ーラス金属膜の形成法を開発し、金を中心として構造制御に取り組んできた。BME はその自己組織化構造が 時々刻々と揺らいでいる点で独特であり、この特徴から動的ソフトテンプレートと名付けた。この手法によ り、金ナノスポンジ、金ナノピラーアレイ⁴、金ナノメッシュ⁵等の様々なモルフォロジのナノポーラス金膜 の形成に成功し、BME の溶液構造によりナノポーラス構造を制御できることも示した(Fig. 1c-e)。その一部の モルフォロジを白金、銀、ルテニウム、銅、ニッケル等でも実現できることが確かめられている。



Fig. 1. (a) Nanostructured film fabricated by co-sputtering technique and electrodeposition: (a) TEM image of Ni/Cu nanoalloy embedded carbon film; (b) TEM image of Pd/Ni heterodimer semi-embedded carbon film; (c-e) Nanoporous film electrode fabricated by dynamic soft templating: (c) gold nanopillar array, (d) porous gold nanomesh, (c) gold nanosponge.

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP20K15369, JP22H02184, JP17H03081, JP20K21133 の支援を受けて行われた。 参考文献 (1) Shiba et al., *Nanoscale* 2016, 8, 26, 12887; (2) Shiba et al., *Electroanalysis* 2018, 30, 7, 1407; (3) Shiba et al., *ACS Nano* 2022, 16, 7, 10589; (4) Shiba et al., *ACS Appl. Nano Mater.* 2020, 3, 8, 7750; (5) Shiba et al., *Electrochim. Acta* 2022, 426, 140761. S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用

セッション12 座長:岸岡 真也(群馬大学) 2022年9月9日(金) 11:30 ~ 12:30 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

- [2A08] スルホネート基をもつ分子が裸および修飾 Au電極系で種々の相互作用に基づ いて示す挙動 O相樂 隆正¹、松岡 大地¹、牟田 光太朗¹(1. 長崎大院工) 11:30 ~ 11:45
- [2A09] 省貴金属化を志向した貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー修飾 ナノカーボンの 電気化学的触媒能

○矢野 創士¹、馬場 聖蘭²、吉本 惣一郎⁴、西山 勝彦³(1. 熊本大学 大学院自然科学教育部、2. 熊本大学 工学部、3. 熊本大学 大学院先端科学研究部、4. 熊本大学 産業ナノマテリアル研究所)
 11:45 ~ 12:00

- [2A10] 金属ナノ粒子触媒における硫化物ナノシートの修飾効果 O田鎖 玲子¹、北野 翔¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹(1. 北海道大学) 12:00 ~ 12:15
- [2A11] 酸化イリジウム電析反応に対する液撹拌の影響 O長谷海士¹、高橋知亮¹、今林慎一郎¹(1.芝浦工業大学) 12:15~ 12:30

<講演番号は自動振番のため不要です>

スルホネート基をもつ分子が裸および修飾 Au 電極系で種々の相互作用に基づいて示す挙動

〇相樂 隆正, 松岡 大地, 牟田 光太朗 (長崎大院工)

Dynamic Behavior Reflecting Multiple-Mode Interactions for Sulfonate-Bearing Molecules at Au Electrodes <u>Takamasa Sagara</u>, Daichi Matsuoka, and Koutarou Muta (Nagasaki Univ.)

1. 目的

強電解質アニオンサイトであるスルホネート(-SO3)基やサルフェート基をもつ有機分子は、裸の金属電極上で、電極表面電荷および共存対カチオンとの静電相互作用が強く寄与をした吸着¹や相変化挙動²を示す。 これらの挙動においては、-SO3 基の周辺分子構造も、静電以外の相互作用に関与するはずである。静電相互 作用を主として電極表面上で高分子の付着-剥離を制御する系では、電位に依存した個々のサイトの挙動と、 それによる全体構造の変化の理解も不可欠である。

ところで、裸の金属電極表面電荷の電位変化と対照的に、酸化還元活性 SAM の活性サイトがもつ電荷の電 位変化は、式量電位の近傍のみで片符号側に起こる。また SAM では、面平均電荷よりも個々のサイトにおけ るイオン対生成が特徴的に効く³。従って、イオン種との相互作用を SAM の有無で比較することは興味深い。

本研究では、二つのAu電極系で、-SO₃·基をもつ有機分子の多様な挙動とその要因を検討した。裸のAu(111) 電極においては、*p*-toluenesulfonate (PTS⁻)と、その誘導体としての両親媒性分子 4-*N*-octylbenzene-sulfonate (OBS⁻)及び高分子電解質 poly(styrene sulfonate) (PSS⁻)の吸脱着を測定した。また、フェロセン末端アルキルチ オール SAM 修飾多結晶金電極においては、小さなアニオンだけでなく、Nafion やその部分構造体が、SAM 末端のフェロセニウムカチオン(Fc^+)サイトとの相互作用によって示すバインディングを追究した。

2. 実験

単結晶 Au(111)電極をアニールクエンチして作用極とし、 50 mM KClO₄を基礎溶液として、RHE(1.0 M HCl)参照極を用い て測定した。多結晶 Au 電極には、11-ferrocenyl-1-undecanethiol SAM を修飾し、種々の溶液中で Ag/AgCl-sat KCl を参照極として 測定した。測定はすべて、室温の Ar 雰囲気で行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に、Au(1 1 1)/20 mM PTS⁻カリウム塩(KPTS)のサイクリッ クボルタモグラム(CV)を示す。ピーク電流は掃引速度の 1.2~1.4 乗に比例し、ピーク電位は濃度の対数にほぼ一次で negative にシ フトした。この系の微分容量 Cの電位依存性は、Fig. 1 の応答よ りも negative な領域でも弱い吸着が起こっていることを示唆し た。OBS⁻は二つの電位領域で鋭い Cの変化を示した。 dodecylsulfate の吸脱着応答² との類似性から、OBS⁻がヘミミセル



Fig. 1. CV of a Au(1 1 1) electrode ($A = 0.275 \text{ cm}^2$) in 20 mM KPTS aqueous solution at various scan rates.

として吸着している電位領域が存在し、pzcより positive 電位領域では二分子膜を形成するものと推定した。 -SO₃-基の水和エネルギーと電極との静電相互作用エネルギーに加えて、鎖間相互作用が強く関与することと や、アルキル部位を Au 表面に接触させた吸着形態が存在することを示していて、PTS・と対照的である。PSS・ は、低ユニット濃度であっても緩慢な吸脱着応答を広い電位領域で与えた。トルエン部位やポリマーバック ボーンを電極に接した吸着も起こって複雑な挙動を示したものと推定できる。そのため、多数の-SO₃・基をも つ物質が PTS・の吸脱着のような鋭い付着と剥離を起こすには、予め高度に配向して揺らぎの少ない-SO₃・基優 先露出面を用意する必要性を指摘できる。

フェロセン SAM の表面にキャスト・熱処理した Nafion 膜が存在する時、Nafion 表面の-SO₃⁻基が Fc⁺部位 の対アニオンとして機能することがわかった。この時、溶液沖合に存在する ClO₄ など疎水性イオンや PTS は Nafion 膜を透過し、Fc⁺部位とのイオン対生成を、Nafion の-SO₃ 基と競争することがわかった。なお、水溶 Nafion やパーフルオロ鎖を持つ分子は、Fc が還元状態の SAM とも高い親和性があった。

4. 参考文献 [1] R. L. Garrell, J. E. Chadwick, D. L. Severance, N. A. McDonald, and D. C. Myles, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 11563 (1995). [2] T. Sagara and K. Izumi, *Electrochim. Acta*, **162**, 4 (2015). [3] K. Uosaki, Y. Sato, and H. Kita, *Langmuir* 7, 1510 (1991).

省貴金属化を志向した貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの 電気化学的触媒能

〇矢野 創士¹、馬場 聖蘭²、吉本 惣一郎³、西山 勝彦⁴(¹熊本大学大学院自然科学教育部,²熊本大学工学 部,³熊本大学産業ナノマテリアル研究所,⁴熊本大学大学院先端科学研究部)

Electrochemical Catalytic Activity of Precious Metal Porphyrin Polycondensation Polymer-Modified Nanocarbons Aimed at Saving Precious Metal

○<u>S. Yano¹</u>, S. Baba², S. Yoshimoto³, K. Nishiyama⁴ (¹Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, ² Faculty of Enfineering, Kumamoto University, ³Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University, ⁴Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

1. 目的

金属ポルフィリン錯体は精密な分子構造に裏付けられた優れた機 能を持っており酸素還元触媒としても期待されている。また、OH 基 を持つ芳香族と三級アミンを重縮合させることでシリカナノ粒子に 被覆されることが報告されている¹⁾。貴金属は希少で高価であるがそ の触媒機能はすでに様々な用途でその効果を発揮している。そこで 本研究では省貴金属および触媒機能部位の高分散を目的として、Pd, Ru, Rh を中心金属として有し、OH 基を持つポルフィリンを合成し三 級アミンであるトリメチルトリアジン(TA)と重縮合させることによ って得られたポリマーをカーボンブラック等のナノカーボンに 修 飾した貴金属ポルフィリンポリマー修飾ナノカーボン電極を作製 し、その触媒機能を検討した。



Fig. 1 CVs of O₂ at RhTPP(solid line), RuTPP(dashed line) and PdTPP(dotted line) polycondensation polymer modified carbon black electrode in 0.1 M KOH. Scan rate: 50 mV/s

2. 実験

4-ヒドロキシベンズアルデヒドとピロールをプロピオン酸中で反応させて TPP(OH)4の合成を行い、カラムクロマトグラフィーにより

精製をした。得られた TPP(OH)4 を Ru₃(CO)₁₂ と Ethanol 中で二時間加熱還流を行い RuTPP(OH)4 を合成した。同様にして、PdTPP(OH)4 と RhTPP(OH)4 を合成した。得られた化合物は UV, IR, Mass によって同定を行なった。この各種貴金属ポルフィリンを TA、Nano carbon(Fx-35)と Ethanol 85 ℃, 3 時間反応させてナノカーボンに担持させた貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー電極を作成した。修飾した電極の触媒能をサイクリックボルタンメトリー(CV)によって評価した。

3. 結果および考察

合成したポルフィリンの UV-vis スペクトルを測定したところ、各貴金属ポルフィリンでは TPP(OH)4 で観 測された 419 nm 付近のソーレー帯のピークシフトと 500-600 nm 付近の Q 帯のピークの変化がそれぞれ観測 された。予測されたマススペクトルが得られたことから各金属イオンが配位した TPP(OH)4 が得られたと考 えられる。

Fig. 1 に各貴金属ポルフィリンポリマー修飾ナノカーボン電極の 0.1 M KOH 中での酸素還元の CV を示した。RhTPP の場合、酸素の還元開始電位は 1.13 V で観測され 0.85 V(vs RHE)では電流密度が-1.35 mA/cm² であった。RuTPP の場合は開始電位が 0.70 V で観測され電流密度は-0.09 mA/cm² であった。PdTPP は開始電位が 0.95 V で観測され電流密度は-1.40 mA/cm² を示した。酸素還元の触媒能に関しては、RuTPP の場合は過電圧が大きかったが RhTPP, PdTPP の場合は過電圧がかなり低くなった。 更に 0.5 M H₂SO₄ 中での水素発生の触媒能を調べたところ、PdTPP, RhTPP の場合は極めて低い過電圧を示した。今後、修飾条件等を検討し、更なる触媒機能の更なる向上を図る。

1) H. Noguchi, T. Liu, S. Nozato, Y. Kuwahara, M. Takafuji, S. Nagaoka, and H. Ihara, Chem. Lett., 46, 1466(2017).

金属ナノ粒子触媒における硫化物ナノシートの修飾効果

〇田鎖玲子,北野翔,青木芳尚,幅崎浩樹 (北海道大学)

Effects of sulfide nanosheet modification on metal nanoparticle catalysts <u>Reiko Tagusari</u>, Sho Kitano, Yoshitaka Aoki, Hiroki Habazaki

(Hokkaido Univ)

1. 目的

環境負荷の少ないエネルギー運用技術として,再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解による水素 製造や燃料電池などが期待されていることから,高活性な電極触媒の開発が求められている.近年,遷移金 属硫化物(TMS)が優れた導電性を有する電極材料として注目されている.我々はこれまでに,TMSの一種 である WS₂を金属 Ir ナノ粒子に複合化することにより,アンモニアの電気化学的酸化反応において中間体で ある原子状窒素による被毒が緩和されたことを見出した.このことから,他の金属ナノ粒子に対しても,TMS を複合化することで電極触媒反応に優れた効果を示すことが期待される。本研究では、Pt ナノ粒子触媒にシ ート状 TMS を複合し,各種電極触媒反応に与える影響を検討すると共に、高性能な電極触媒材料を開発する ことを目的とする.

2. 実験

既報に従って、WS₂ と Pt ナノ粒子をワンポット加熱法¹ とソルボサーマル法² によりそれぞれ合成した.得られた WS₂ 粉末と Pt ナノ粒子をエタノール/ヒド ラジン混合溶液中,室温で 24 時間攪拌することにより表面に吸着しているオレ イルアミンを除去した.WS₂ 粉末と Pt ナノ粒子を DMF 溶媒に分散させ,分散 液を混合することで Pt/WS₂ 複合触媒を合成した.分散液を,回転電極上に塗布, 乾燥させて作用電極を作製した.Ar 飽和の 1.0 mol dm⁻³ KOH / 0.10 mol dm⁻³ NH₃ 水溶液および Ar 飽和の 1.0 mol dm⁻³ KOH 水溶液を用いてアンモニア酸化反応お よび水素発生反応を行った.参照電極には Hg/HgO 電極,対極には Pt 線を用い, 掃引速度は 10 mV s⁻¹ とした.

3. 結果および考察

合成した WS₂ を XRD により評価したところ, 六方晶構造のパターンを示し たが, シートの積層面に由来する(002)面のピークが見られなかった. TEM およ び STEM 観察より, WS₂ は幅 10 nm 程度の単層シート形状であり, Pt ナノ粒子 は粒径 20-50 nm 程度の(111)面が選択的に成長した星型の形状であることがわ かった (図 1(a)(b)). また, Pt/WS₂ 複合触媒では, Pt ナノ粒子の表面を覆うよう に WS₂ が複合していることがわかった (図 1(c)).

合成した触媒を用いてサイクリックボルタメトリーによるアンモニア酸化反応行ったところ、Ptナノ粒子のみの場合には、0.6 V vs RHE より貴な電位でアンモニア酸化による電流増大と、0.7 V vs RHE から Pt 表面への原子状窒素の被毒による電流減少が見られた³. 一方で、Pt/WS₂の場合には、被毒による電流密度の減少が緩和されたことから、Ptナノ粒子においても WS₂の複合により被毒が抑制されることが示唆された.また、水素発生反応においては、Pt ナノ粒子のみの場合と比較して Pt/WS₂ は高い電流密度を示したことから、WS₂の複合化により水素生成活性が向上することがわかった.これらの結果から、Pt/WS₂ はアンモニア酸化反応および水素発生反応に優れた触媒性能を示すことが明らかとなった.

[1] Yingping Pang, Adv. Mater. **31**, 1905540 (2019).

[2] Bao Yu Xia, Angew. Chem. 125, 12563 –12566 (2013).

[3] N. M. Adli et al., J. Electrochem. Soc., 165 (15) J3130-J3147 (2018).





図 1 (a)WS₂, (b) Pt ナノ粒子 の TEM 像および(c)Pt/WS₂の HAADF-STEM 像

酸化イリジウム電析反応に対する液撹拌の影響

〇長谷 海士, 高橋 知亮, 今林 慎一郎 (芝浦エ大・エ)

Influence of solution stirring on the electrodeposition reaction of iridium oxide Kaito Hase, Tomoaki Takahashi, and Shin-ichiro Imabayashi (Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology)

1.目的

酸化イリジウムは酸素発生反応(OER)の過電圧が小さいことから、電解用電極として利用されているほか、人工光合成の酸素発生触媒、固体 pH 電極や神経刺激用電極としての可能性も検討されている。電解用酸化イリジウム電極の作製は主に焼成法が用いられるが、電析法ではより OER 活性が高い酸化イリジウム(IrOx)が形成できる。我々は、これまでに提案されている電析液のなかで液安定性や被膜形成性の点から最も利用されている山中液(いをベースに、組成を見直した電析液について、電析反応や形成した IrOx の OER 特性を研究している。これまでの検討で IrOx 電析電位よりも高い電位と低い電位で起こる副反応が存在することがわかった。本発表では、液撹拌が電析反応に及ぼす影響を通して、低電位で起こる副反応について考察する。

2.実験

紙やすり(P800)などで均一に研磨した Ti 板表面の電析部($6 \text{ mm} \varphi$)以外をマスキングした後、 80° C の 0.8 M シュウ酸水溶液に 1 時間浸漬した。次いで Pt/Ti 電極を対極、Ag|AgCl (KCl_{sat})を参照極として、山中液または その組成を変えた電析液中、定電流条件($0.05 \sim 0.40 \text{ mA cm}^2$)で IrOx を電析させた。電析液を撹拌する場合 は、マグネットスターラー(IKA 社)を用いて 100 rpm で行った。電析中の Ti 板の電位から電析電位を、蛍光 X 線測定で決定した電析膜中の Ir 量から電析の電析速度と電流効率(電析の反応電子数を2と仮定)を求めた。

断面を紙やすりで均一に研磨し、80°C の 0.8 M シュウ酸水溶液に 30 分浸漬した後、Ti ディスク(5 mm φ×4 mm)をディスク交換可能な回転電極チップ (PINE research 社)を挿入した。上記と同様の方法 (0.05~0.60 mA cm⁻²、100 rpm)で Ti ディスクに IrOx を電析させた。

3. 結果および考察

Ti 板へ IrOx を定電流電析させるときに液を撹拌すると、多 くの場合 Ti 板の電位が低下し、電析が起こらなくなる。山中 液(Ir1,Oxal)および Ir5,Oxa0 液(数字は IrCl4およびシュウ酸 濃度の山中液に対する比)において、撹拌の有無で Ti 板の 電位が変化する様子を図 1 に示す。山中液において 0.05, 0.10 mA cm⁻²では撹拌によって Ti 板の電位が 0.60-0.65 V (●)から 0.40 V(〇)に低下したが、0.15 mA cm⁻²では変化せ ず電析への影響もなかった。Ir5,Oxa0 液では 0.1 mA cm⁻²以 上で液撹拌によって Ti 板電位が低下し(●→○)、電析が停 止した。また、液撹拌時の電位は 100 rpm 時の回転 Ti ディス ク電極の電位(▽)とほぼ一致した。液撹拌によって電析反応 物の供給が増えるので、より低い電位で電析が起こると予想 したが、電位は低下するものの電析が起こらない結果が得ら れた。よって、撹拌時には電析に至らない酸化反応が起きて おり、Ti 板電位は酸化副反応の電位に相当する。



図1 電析液の撹拌時と静止時における電位 の電流密度依存性

IrCl₄を除く電析液成分 H₂O₂, K₂CO₃ は撹拌時におこる酸化反応に関与しないこと、電析液の IrCl₄濃度が高い(Ir1→Ir3→Ir5)ほど撹拌時に流れる電流が大きいことから、IrCl₄に由来する物質 あるいは 電析前段の反応 が関わっていることが考えられる。

(1) K. Yamanaka, Jpn. J. Appl. Phys., 28, 632-637 (1989).

S1会場 | S1.分子機能電極-界面電子移動制御とその応用
セッション13
座長:中山 雅晴(山口大学)
2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:30 S1
主催:分子機能電極研究会
Zoomはこちら

[2A12] 細胞体における膜電位変化の伝播-シグナル伝達とエネルギー産生-

〇白井 理¹ (1. 京都大学) 13:45 ~ 14:30 <講演番号は自動振番のため不要です>

細胞体における膜電位変化の伝播-シグナル伝達とエネルギー産生-

〇白井 理(京都大)

Propagation of the Change in Membrane Potential within Cell Bodies-Signal Transmission and Energy Production-Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

1. 目的)

神経細胞では、K⁺ チャネルおよび Na⁺ チャネルの働きによって膜電位が変動し、それが軸索に沿って伝 播する. 平常時は、細胞内外の K⁺ 濃度比に応じた膜電位(静止電位)を示す.外部刺激によってシナプス 上の伝達物質受容体型 Na⁺ チャネルが開くと、Na⁺ が細胞内部へ流入し、細胞内外の Na⁺ 濃度比に起因す る膜電位(活動電位)に変化する. 膜電位変化が軸索に伝わり、閾値を超えると電位依存性 Na⁺ チャネルが 開き、活動電位を示す部位が軸索上に現れる. 活動電位がシナプス末端まで伝播すると、伝達物質を内包す るシナプス小胞が膜融合して伝達物質が放出され、情報が隣接する細胞に伝わる. 従来、神経伝導は Hodgkin-Huxley 式に基づいたコード理論によって説明されてきた. しかし、電位固定法や電流固定法ではアーティフ ァクトを生み出す恐れがあることやシナプス上の受容体型 Na⁺ チャネルの伝播への影響、過分極や不応時間 の発現機構も明確には解明されておらず、課題が多く残されている. また、細胞間の情報伝達は化学伝達で 主に議論されているが、組織内での迅速な情報伝達については化学伝達のみでは説明が困難である.

本研究では、各チャネルの機能を模擬した有機液膜型セルを複数個連結したモデル細胞系を用いて膜電位 変化の伝播を議論し、細胞集合体における隣接する細胞間での活動電位の伝播についても解説を行う. さら に、エネルギー産生という視点から、電気魚の発電機構についても言及し、類似の機構で発電するイオン交 換膜を利用する塩分濃度差発電における現状での課題とその改善法について提案を行う.

2. 実験

水相 1 (W1)|有機相 (M)|水相 2 (W2) の 3 相で構成される有機液膜型セルにおいて、W1 を細胞外液、M を細胞膜、W2 を細胞内液に見立てた.各水相の K⁺ および Na⁺ 濃度がそれぞれ静止電位および活動電位を 示すように溶液を調製した.等濃度の CF を含む各水相に銀-塩化銀電極を挿入し、W1 同士および W2 同 士を電気的に短絡させた.シナプスでの膜電位変化が軸索上に伝播する現象を模擬し、膜電位変化の発信側 (シナプス側) と受信側(軸索側)に分けて、各セルの膜電位を測定した.発信側には静止電位を示すセル (静止電位セル) と活動電位を示すセル(活動電位セル)を設置し、受信側との接続をスイッチで切り替え るようにした.受信側には複数の静止電位セルを並列に接続し、各セル間の回路上に抵抗を設置した.受信 側の各静止電位セルには並列に電位依存性チャネルを模擬した活動電位セルを接続し、リレースイッチによ って静止電位セルの膜電位が閾値に達すると回路網に接続するようにした.この有機液膜型セルを利用して、 多細胞モデル、電気魚の発電器官モデル、塩分濃度差発電用セルを構築し、それぞれの特性評価を行った.

3. 結果および考察

発信側を静止電位セルから活動電位セルへスイッチで切り替えると、各相で電荷の過不足が生じないよう に、発信側では Na⁺ が W1 から W2 へ、受信側では K⁺ が W2 から W1 へ移動することで環電流が発生 した.電位依存性 Na⁺ チャネルの働きを模擬した活動電位セルの導入により、局所的な膜電位の変化、伝播 の方向性等を再現できた.液膜型セル系での膜電位変化の伝播の解析結果に基づくと、活動電位の伝播は以 下のように理解できた.まず、シナプス上の受容体型 Na⁺ チャネルは比較的長時間開孔しており、伝播にお ける主電源の役割を果たす.つぎに、軸索上(ランビエ絞輪部分など)の電位依存性 Na⁺ チャネル(開寿命 は約 1 ms)の開孔は伝播を局所的に促進し、末端に到達する.また、電位固定法は電位固定用の電極内に電 流が流れるため、伝播を促進することが判明した.細胞集合体においても、ある細胞の膜電位が活動電位に 変化する際、環電流により、隣接する細胞の一部の膜電位が活動電位に変化する.化学伝達と同時に、電気 的な信号が次々に伝播するため、迅速な情報伝達が細胞集合体内で生じることが判明した.電気魚の発電機 構については、K⁺ チャネルおよび電位依存性 Na⁺ チャネルの機能を模擬した液膜型セルを組み合わせた模 擬細胞を構築し、複数の模擬細胞を直列あるいは並列に連結して発電器官を再現した.各セルを流れる電流 とその膜電位および模擬発電器官を介した電位差と電流の関係を解析し、発電機構とその特性を解明した. なお、この発電方式は塩分濃度差発電に類似しており、塩分濃度差発電の高度化をめざして改良を試みた. S1会場 | S1.分子機能電極 – 界面電子移動制御とその応用

セッション14 座長:郡司 貴雄(神奈川大学) 2022年9月9日(金) 14:30 ~ 15:30 S1 主催:分子機能電極研究会 Zoomはこちら

- [2A13] 動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス金膜の電析形成および CO2還元 触媒への応用
 O芝 駿介¹、國武 雅司²、吉本 惣一郎²、加藤 大³、丹羽 修⁴、松口 正信¹(1. 愛媛大院理工、2. 熊本大 学、3. 産総研、4. 埼玉工大)
 14:30~ 14:45
- [2A14] レドックス活性有機電極での CO2吸脱着挙動の解析 O飯島 剛¹、猪股 智彦²、増田 秀樹^{2,3}(1.株式会社デンソー、2.名古屋工業大学、3.愛知工業大学) 14:45 ~ 15:00
- [2A15] 動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス銅膜電極の形成と CO₂還元への 応用
 O緒方 彩乃¹、芝 駿介¹、國武 雅司²、加藤 大³、丹羽 修⁴、松口 正信¹(1.愛媛大院理工、2. 熊本 大、3. 産総研、4. 埼玉工大)
 15:00 ~ 15:15
- [2A16] ホウ素ドープダイヤモンド電極の活性化とハロゲンフリー電解液中での CO₂還 元
 - O大竹 敦¹、杜 京倫¹、栄長 泰明¹(1. 慶應義塾大学)

15:15 ~ 15:30

動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス金膜の電析形成 および CO₂ 還元触媒への応用

O芝 駿介¹, 國武雅司², 吉本惣一郎², 加藤 大³, 丹羽 修⁴, 松口正信¹ (愛媛大院理工¹, 熊本大², 産総研³, 埼玉工大⁴)

Electrochemical CO₂ reduction reaction using nanoporous gold film prepared via electrodeposition in dynamic soft template, <u>Shunsuke Shiba</u>,¹ Masashi Kunitake,¹ Soichiro Yoshimoto, Dai Kato, Osamu Niwa, and Masanobu Matsuguchi²

(Ehime Univ.,¹ Kumamoto Univ.,² AIST,³ Saitama Inst. Technol.⁴)

1. 目的

二酸化炭素の電解還元 (CDR) において、金は最も低い過電圧で CO₂を一酸化炭素(CO)に変換する優れた 電極触媒材料である。特にナノポーラス金(np-Au)は、物質輸送と反応活性の影響による孔の外側と内側にお ける反応場分離が CDR 触媒活性を向上する点で極めてユニークである¹。np-Au は、陽極酸化法や脱合金化 法等のトップダウン的な作製法を用いた報告が主である。残念ながら、これらの方法により得られる np-Au はナノスポンジ構造のみであり、同一作製手法から様々な構造をつくりわけることができていない。金属の 触媒作用はその合成プロセスに強く依存するため、異なる作製法で得られた np-Au の触媒活性を比較するの は科学的に好ましくない。本研究の目的は、我々が開発した動的ソフトテンプレート法^{2,3}の一手法のみで、 多彩なモルフォロジの金ナノポーラス構造を形成し、それらの構造と CO₂ 還元活性を比較することである。

2. 実験

水相として 20-50 mM のテトラクロロ金(III)酸イオン(AuCl₄)と支持塩を含む水溶液、有機相としてシクロ ヘキサンあるいはトルエン、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(SDS),補助界面活性剤として 2-メチ ル-2-ブタノール(2m2b)を使用し、それぞれ所定量を混合したのちに 3 時間以上室温で静置することで BME を調製した。得られたBME溶液中に三電極系を構築し、金薄膜電極上にナノポーラス金膜をメッキした。 CDR 活性は、CO₂を1h以上バブリングした 0.5 M 重炭酸カリウム(KHCO₃)水溶液中でリニアスイープボル タンメトリ(LSV)測定することで調べた。スキャン速度は 10 mV s⁻¹とした。

3. 結果および考察

動的ソフトテンプレート法により得られたナノポーラス金膜の FE-SEM 像を Fig. 1 に示す。水相に 30 mM AuCl₄と 1 M HCl、有機相にシクロヘキサンを含む BME 中で-0.30 V でメッキすると、リガメント直径が 30 nm 程度の金ナノピラーアレイが形成された。一方、支持塩を 1.4 M NaCl に変更した BME 中で-0.8 V 以下の 電位でメッキすると、リガメントサイズが 20 nm 程度の金ナノスポンジ膜が形成された。このように、水相

溶媒と電位制御によりモルフォロジを変化させるこ とに成功した。さらに、BME-1の有機相をトルエンに 変更した BME 中では、面内にナノサイズの多孔を有 する金ナノメッシュ電極が形成された。これは、トル エンが Au{111}面に選択的に吸着することで BME 中 を金が異方成長したためと考えられる。ここで、金ナ ノメッシュ電極と金ディスク電極の CDR 活性を比較 したところ、金ナノメッシュ電極では金ディスク電極 よりも約 0.2 V ポジティブな電位(-0.28 V vs. RHE) で CO₂ 還元が進行することが明らかとなった。発表 日当日は、作製した三種類のナノポーラス金膜の CDR 活性について報告する予定である。

参考文献: (1) Yoon et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 15282; (2) Shiba et al., ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 8, 7750; (3) Shiba et al., Electrochim. Acta 2022, 426, 140761. 謝辞:本研究は JSPS 科研費 JP20K15369 および JP22H02184 の支援を受けて行われた。



Fig. 1 BME-1, 2, 3中でメッキした(a)金ナノピラーアレイ、(b)金ナノスポンジ、(c)金ナノメッシュ膜のSEM像。(d)金ディスク電極と金ナノメッシュ膜電極を用いたCO2飽和溶液中でのLSV測定結果。

< 講演番号は自動振番のため不要です>

レドックス活性有機電極での CO2 吸脱着挙動の解析

飯島剛¹,猪股智彦², 増田秀樹^{2,3} ((株) デンソー¹,名工大院工², 愛工大院工³)

Mechanism of CO₂ Capture and Release on Redox-Active Organic Electrodes <u>Go Iijima</u>,¹ Tomohiko Inomata,² and Hideki Masuda^{2,3} (DENSO CORP.,¹ Nagoya Institute of Technology,² Aichi Institute of Technology³)

1.目的

地球温暖化の主要因の一つである CO₂をより高効率に回収する手法について研究が進められている。これ までの CO₂回収はアルカノールアミンなどのアミン吸着材で化学的に回収する手法が主流であったが、回収 した CO₂を吸着材から解離・再利用するためには大きな熱エネルギーが必要となり課題となっていた。そこ で、より高効率に CO₂吸着/脱離できる方法として、アントラキノンなどのレドックス活性有機物を電極に用 いた電気化学的 CO₂回収方法が提案されている¹。しかしながら、その CO₂吸着/脱離機構については不明点 が多く、低電位かつ高ファラデー効率で駆動する電極材料の設計にはその反応機構の解明が必須である。本 研究では、先行研究で提案されたアントラキノン(AQ)、ポリアントラキノン(PAQ)に加え、ベンゾチア ジアゾール(BTZ)、ポリビニルベンゾチアジアゾール(PBTZ)を用いて、電気化学測定による CO₂応答性 を比較評価した。さらに、反応機構をより明確にするため、金属ナノ粒子のプラズモン共鳴現象を利用した *in situ* の表面増強近赤外分光測定(ATR-SEIRAS)を適用するとともに DFT 計算によって考察を深めた。

2.実験

レドックス活性有機材料の準備

AQ および BTZ は市販のものを用いた。PAQ は有機金属脱八ロゲン法により、PBTZ はラジカル重合法に より合成し、¹H-NMR を用いて組成を確認した。

レドックス活性有機電極の作製

40 mg のレドックス活性有機ポリマー、120 mg のマルチウォールカーボンナノチューブを 40 mL の NMP に溶解させてインクを調整した後、電気化学測定電極ではグラッシーカーボンに対して、また ATR-SEIRAS 分析用電極では Au メッキ/Si プリズムにドロップキャストすることで作製した。

3.結果および考察

CV 測定により AQ および BTZ の CO₂ 応答性につ いて評価した (Fig. 1)。AQ においては、N₂下で観 察された二つのレドックスピークが CO₂下では貴 側のレドックスピークのみになることが確認され た。また、CO₂下で観察されたレドックスピークは N₂下の同電位で観察されたものよりも電流値が大 きいことから、CO₂下では同一電位で多電子反応が 進んでいると推察された。BTZ を用いた場合、N₂ 下では一電子レドックスピークが確認された一方、 CO₂下では還元波のみが観察された。このことから、 負電位領域で BTZ と CO₂とが強く結合しているこ とが示唆され、またその還元波は N₂下で観察され たときよりも大きいことから、BTZ においても多電 子の電気化学反応が進んでいる可能性が示された。



Fig. 1. CV measurements in an CH_3CN solution containing 1 mM redox-active monomer, (a) AQ and (b) BTZ, under N₂ (blue) and CO₂ (red) atmospheres.

続けて、PAQ、PBTZ プリズム電極を用いて ATR-SEIRAS 分析を行った。その結果、いずれのレドックス活 性有機電極においても CO₂の吸着が示唆されるピークを 2100~2200 cm⁻¹付近に観察された。また、PAQ 電極 よりも PBTZ 電極を用いた時の方が CO₂吸着に由来するピークが低波数側にシフトしていることは興味深い。 この結果について DFT 計算を用いて考察したところ、それぞれのレッドクス活性有機物に対する CO₂の吸着 エネルギーと相関することが推察された。

(1) V. S. Hatton, et al., Energy Environ. Sci. 12, 3530 (2019).

<講演番号は自動振番のため不要です>

動的ソフトテンプレート法によるナノポーラス銅膜電極の形成と CO2 還元への応用

〇緒方 彩乃¹, 芝 駿介¹, 國武 雅司², 加藤 大³, 丹羽 修⁴, 松口 正信¹ (愛媛大院理工¹, 熊本大², 産 総研³, 埼玉工大⁴)

Fabrication of Nanoporous Copper Film Electrode by Dynamic Soft Template Method for CO₂ Reduction <u>Ayano Ogata</u>,¹ Shunsuke Shiba,¹ Masashi Kunitake,² Dai Kato,³ Osamu Niwa,⁴ Masanobu Matsuguchi¹ (Ehime Univ.,¹ Kumamoto Univ.,² AIST,³ Saitama Inst. Technol⁴)

1. 目的

再生可能エネルギーが源である電気化学的 CO₂ 還元反応(CDR)は人工的に有価化合物を生成できるため, 持続可能性の問題解決策として期待されている.多くの金属触媒が CDR 活性を示すが,銅は特に,エタンや エタノール,プロパノールなどの C2・C3 化合物まで還元させることができる唯一の金属電極触媒である. しかし, CDR には高い過電圧を要するため,水素発生反応(HER)が競合的に生じる電位での CO₂ 還元を行う 必要があり,それに伴う CO₂ 還元に対するファラデー効率の低下が課題となっている.

本研究の目的は、高 CDR 活性で HER 活性の抑制も可能なナノポーラス銅膜電極の形成である.具体的に は、水相と油相のナノチャネルが三次元網目状に絡み合った溶液構造を持つ両連続相マイクロエマルション (BME)を電析反応場とした「動的ソフトテンプレート法」^{1,2}によりナノポーラス銅膜電極を形成し、そのサ イズ制御による銅の構造と CDR および HER 活性の関係について調べた結果を報告する.

2.実験

BME は CuCl₂を含む塩酸水溶液,ドデシル硫酸ナトリウム(SDS), 2-メチル-2-ブタノール(2m2b),シクロヘキサンを所定量混合して調製し た.この際,界面活性剤 SDS, 2m2b の量を変化させることで,Fig. 1a のような水相/油相ナノチャネル径の大きな BME(3 相系 BME)と小さな BME(1 相系 BME)を調製した。BME の水相のみで銅を電析させること で,金薄膜基板上にナノポーラス銅膜を形成した.メッキ電位や BME の溶液構造などを変化させてナノポーラス銅膜の構造制御を行った.

上記の3種類の電極と銅箔でCO2飽和0.5 M KHCO3 aq におけるサイ クリックボルタンメトリー (CV, +0.2~-1.5 V)を行い, CDR および HER 活性について評価を行った.

3. 結果および考察

水溶液,3相系 BME,1相系 BME の3種類の電析反応場でメッキを 行った結果を Fig.1b に示す.水溶液では、結晶性の高い針状構造にな り、3相系 BME では、ピラー径 100 nm のナノピラーと、数百 nm のサ ブマイクロ構造が観察された.後者の構造は、長時間メッキに伴うピラ ー先端を中心とした球状拡散層由来の構造と考えられる.1相系では、 ピラー径 50~100 nm の微細なナノピラーが得られ、3相系よりも密な 構造であることが分かった.以上の結果から、BME がテンプレートと

して機能していることが分かり, BME 構造を変更することで構造の制御が可能であることが明らかになった. これらの電極を用いた CV 測定により CDR 活性を調べた結果, 銅箔よりも作製した 3 種類の電極の方が CDR の立ち上がり電位が約 0.2 V ポジティブシフトしたことを確認した.

参考文献

1) Shiba et al., ACS Appl. Nano Mater. 2020, 3, 8, 7750-7760.

2) Shiba et al., Electrochim. Acta 2022, 426, 140761.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K15369 および JP22H02184 の支援を受けて行われた.



Fig.1 (a)3相系BMEと1相系BMEの溶液構造の模 式図, (b)水溶液, 3相系BME, 1相系BME中で形 成したナノポーラス銅膜の表面SEM画像(その他 の条件:メッキ電位 -0.55 V,メッキ時間 150s)

ホウ素ドープダイヤモンド電極の活性化とハロゲンフリー電解液中での CO2 還元

O大竹敦¹, 杜京倫¹, 栄長泰明¹(慶應義塾大学¹)

Activation of Boron-Doped Diamond Electrodes for Electrochemical CO₂ Reduction in a Halogen-free Electrolyte <u>Atsushi Otake</u>,¹ Jinglun Du,¹ and Yasuaki Einaga¹ (Keio Univ.¹)

1. 目的

ギ酸は、皮なめしや動物用飼料添加剤に古くから利用される産業上重要な化合物である。また、ギ酸燃料 電池や水素キャリアといった新しい用途が開発され、近年はエネルギー資源としても注目されている。ホウ 素ドープダイヤモンド(BDD)電極を用いて二酸化炭素(CO₂)の電解還元を行うと高効率でギ酸を生成する ことが知られている¹。BDD電極によるCO₂還元には主に塩化カリウム水溶液等の含ハロゲン電解液が使わ れるが、ギ酸溶液中にハロゲンイオンが存在すると燃料電池や水素キャリアに用いられる貴金属触媒を被毒 するため、ハロゲンを含まない電解液中でのギ酸製造が求められていた。

筆者らは、BDD 電極を用いてギ酸製造を行うと電解還元時の過電圧が経時的に低下し、ギ酸の生成効率 が上がる自己活性化とも言える現象を報告している²。本研究は、BDD 電極の活性化に注目し、それを積極 的に利用してハロゲンフリー電解液中でギ酸製造を行うことを目的とする。BDD 電極の活性化効果とそのメ カニズムについて報告する。

2. 実験

陰極に BDD 電極、陽極に白金電極を備え、両極を Nafion[™]膜で隔て た二室型フローセルを用いて二酸化炭素 (CO₂)の電解還元を行った¹。 まず、陰極液に 0.5M 塩化カリウム水溶液、陽極液に 0.5M 水酸化カリ ウム水溶液を用いて-2.0mA/cm²の電流密度で定電流電解を 60 分間行 った。これを BDD 電極の活性化工程とした。次に、陰極液の 0.5M 塩 化カリウム水溶液を 0.25M 硫酸カリウム水溶液に替え-2.0mA/cm²の電 流密度で定電流電解を 4 時間行った。これをギ酸製造工程とした。

ギ酸製造工程におけるギ酸のファラデー効率は、1 時間毎に陰極液 をサンプリングし、生成したギ酸を液体クロマトグラフィーで定量す ることにより求めた。BDD 電極の活性化を行った場合と行わなかった 場合とでギ酸のファラデー効率を比較した(Fig. 1)。

3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように、BDD 電極の活性化を行わなかった場合には 0.25M 硫酸カリウム水溶液中での CO₂ 還元におけるギ酸生成のファラ デー効率は 10~20%程度であった。BDD 電極の活性化を行った場合、 ギ酸のファラデー効率は飛躍的に向上し、90%以上となった。BDD 電 極の活性化によりハロゲンフリー電解液中でも高効率ギ酸製造が可能 になったと言える。

BDD 電極の活性化を行わない場合の主生成物が水素であることを 考えると、硫酸カリウム電解液中における BDD 電極表面での電子移 動において、電子受容体は水であると言える。BDD 電極の活性化は、 この電子受容体を CO₂に切り替える効果があると言うことができる。 BDD 電極の活性化によりサイクリックボルタモグラムの電流値が減 少していることから、BDD 電極の活性化により陰極での水素発生が抑 制されていることが分かった (Fig. 2)。この現象は、塩化物イオンによ る CO₂還元の促進、硫酸イオンによる CO₂還元の阻害、BDD 電極の表 面官能基の変化という複数の要因によって起こると考えている。





(1) K. Natsui, H. Iwakawa, N. Ikemiya, K. Nakata, and Y. Einaga, Angew. Chem. Int. Ed. 57, 2639 (2018)

(2) J. Du, A. Fiorani, T. Inagaki, A. Otake, M. Murata, M. Hatanaka, and Y. Einaga, *JACS Au*, 2, 6, 1375 (2022)

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション1 (一般講演/学生講演) 座長:立間 徹(東京大学)、中村 -希(千葉大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 12:00 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

- [1B01] 合成反応の精密制御による AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_yコア/シェル量子ドットの合成 収率の増大と発光スペクトルの半値幅狭小化
 〇平野達也¹、上松太郎¹、鳥本司²、桑畑進¹(1.大阪大学大学院、2.名古屋大学)
 10:45~11:00
- [1B02] Zn-Ag-In-Seナノロッドの光反応を利用する半導体ヘテロ構造体の形成 O髙森 千鶴¹、増岡 輝¹、亀山 達矢¹、桑畑 進²、鳥本 司¹(1.名古屋大学、2.大阪大学) 11:00~ 11:15
- [1B03] 量子ドット/量子井戸構造をもつ Ag-Ga-Sナノ結晶の作製と発光特性制御 O大藤 秀斗¹、田中 澪月¹、都澤 諒¹、亀山 達矢¹、上松 太郎²、桑畑 進²、鳥本 司¹(1.名大院工、2. 阪大院工)

11:15 ~ 11:30

[1B04] 光導波路分光法を用いた Ru(bpy)₃²⁺系電気化学発光素子における電極近傍の redox挙動解明と素子特性向上

〇杉山 京平¹、中村 一希¹、小林 範久¹ (1. 千葉大学)

11:30 ~ 11:45

[1B05] アセン誘導体混合電解質の交流電圧応答性制御による白色電気化学発光 O小山 真司¹、小林 範久¹、中村 一希¹(1. 千葉大学、大学院工学研究院) 11:45 ~ 12:00

1**B0**1

合成反応の精密制御による AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_y コア/シェル量子ドットの 合成収率の増大と発光スペクトルの半値幅狭小化

〇平野達也¹, 上松太郎¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹(阪大院工¹, 名大院工²)

Achieving high product yield and narrow photoluminescence spectrum for AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_y core/shell quantum dots by precise control of synthetic reactions <u>Tatsuya Hirano</u>,¹ Taro Uematsu,¹ Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

量子ドットは、数ナノメートルのサイズを有する半導体であり、幅広い波長域での光吸収と、バンドギャ ップエネルギーに相当する波長に半値幅の狭い蛍光スペクトルを呈することを特徴とする。毒性の高いカド ミウム系量子ドットに代わる低毒性の量子ドットが必要とされる中、当グループは3成分組成の化合物半導 体である硫化銀インジウム (AgInS₂, *E*_g = 1.87 eV)のコア量子ドット上に、硫化ガリウム (GaS_y)シェルを被 覆することで欠陥準位を除去し、バンド間遷移に伴う発光 (バンド端発光)を世界に先駆けて実現した¹。さ らに、コア粒子を硫化銀ガリウム (AgGaS₂, *E*_g = 2.6 eV)と合金化 する(AgIn_xGa_{1-x}S₂)ことによりバンドギャ ップ幅を増加させ、ディスプレイや照明への応用に欠かせない緑色発光を得ることに成功した。しかし、全 ての出発物質を混合し加熱するスタンダードなコロイド合成は、活性の高い銀塩と硫黄化合物の優先的反応 により、硫化銀 (Ag₂S)を中心とする粗大粒子の副生をともない、目的とする粒子の生成収率低下を招いた。 本研究に先立ち、Ag₂Sの生成とAgIn_xGa_{1-x}S₂粒子への転換を1バッチで行う多成分粒子合成法を開発し、電 気化学会 89 回大会にて報告した。このたび、コア粒子への GaS_xシェル形成時、試薬や材料の種類・添加の 順序を工夫することにより、コア/シェル化反応時のコアのダメージ低減に成功し、発光スペクトルのさらな る狭小化に成功したので報告する。

2. 実験

塩化インジウムとジエチルジチオカルバミン酸ガリウムを含むオレイルアミン溶液を 80 °C で加熱し、完 全溶解の確認後、加熱器を最大出力に設定して温度を上昇させた。130 °C に達した段階で酢酸銀溶液を注入

し、およそ2分後に200℃に達した後、その温度を20分間維持し、UV照射下 で橙色に発光する AgIn_xGa_{1-x}S₂ コアナノ粒子を得た。ジエチルジチオカルバミ ン酸ガリウム含むオレイルアミン溶液を加えて加熱し、170℃に到達した時に 合成した AgIn_xGa_{1-x}S₂粒子分散液を注入し、280℃までゆっくり昇温すること で GaS_yシェルを被覆した。さらに塩化ガリウムを追加し、280℃で30分間加 熱することで、単色性の高い緑色発光するコア/シェル量子ドットを得た。

結果および考察

Figure 1(a) に示す TEM 像から、平均粒径 4.0 nm、標準偏差 0.3 nm の非常に 単分散なコアナノ粒子が生成できたことがわかった。コア合成の途中、無色透 明の反応溶液が酢酸銀の注入によって瞬時に黒色に変化し、その後数分を経て 赤色へと変化する様子が観察され、沈殿物が一切生じなかったことから、Ag₂S ナノ結晶の生成と AgIn_xGa_{1-x}S₂への転換という 2 段階で反が進行したことが示 唆された。Figure 2 に示す AgIn_xGa_{1-x}S₂コア量子ドットの発光は、二つのスペク トルピークを有していた。600 nm 付近の幅広なスペクトルは、同族の量子ドッ トに特有の欠陥発光である。520 nm 付近の比較的狭小なピークは、一部のコア /シェル化した粒子に由来する発光であると考えられる。このコアナノ粒子に GaS_yシェルを被覆し、AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_yコア/シェル構造を生成したところ、525 nm 付近に単一のピークを有する半値幅 31 nm の狭小な発光スペクトルへと変化 した。これはバンド端発光と考えられ、従来(40 nm)よりも明らかに半値幅が 狭いため、高生成収率のみならず、粒子サイズ、組成の高度な制御が実現した ことが明らかになった。









(1) Uematsu, T.; Wajima, K.; Sharma, D. K.; Hirata, S.; Yamamoto, T.; Kameyama, T.; Vacha, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *NPG Asia Mater.* 2018, *10*, 713.

Zn-Ag-In-Se ナノロッドの光反応を利用する半導体ヘテロ構造体の形成

〇髙森 千鶴¹, 増岡 輝¹, 亀山 達矢¹, 桑畑 進², 鳥本 司¹(名古屋大¹, 大阪大²)

Formation of Hetero-structured Semiconductor Nanoparticles using Photoreaction of Zn-Ag-In-Se Nanorods <u>Chizuru Takamori</u>,¹ Ko Masuoka,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Susumu Kuwabata,² and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

サイズや組成によりエネルギー構造を自在に制御可能な、多元金属カルコゲナイドナノ粒子が、新しい太陽光エネルギー変換材料として注目されている。このような半導体ナノ粒子は別の半導体や金属とヘテロ接合することで、光エネルギー利用を高効率化することができる。これまでに私たちは、可視光領域にエネル ギーギャップを持つロッド形状 ZnS-AgInS2 固溶体ナノ粒子(ZAIS ナノロッド)を作製し、ロッド末端に組成の異なる楕円球状 ZAIS ナノ粒子をヘテロ接合させることで、ロッド単体と比較して高い光触媒活性を示すことを報告した¹。本研究では、太陽光利用の更なる高効率化を目的として、近赤外~可視・紫外光領域のより幅広い吸収帯をもつロッド形状 ZnSe-AgInSe2 固溶体ナノ粒子(ZAISe ナノロッド)に着目した。光励起で生じるキャリアを利用し、ZAISe ナノロッド上に PbSe ナノ粒子を析出させた PbSe-ZAISe ナノロッドを作製し、ヘテロ構造形成による光化学特性の変化を調査した。

2. 実験

ZAISe ナノロッドは、オレイルアミン(OLA)と1-ドデカンチオール(DDT) の混合溶媒中に、金属酢酸塩とセレノウレアを加えて250℃で加熱すること により作製した。得られた ZAISe ナノロッドの表面配位子を、3-メルカプト プロピオン酸(MPA) に置換することで水に分散させた。ここに、酢酸鉛と 正孔捕捉剤としてトリエタノールアミンを加えて、1~10分間 Xe ランプ光 (λ > 350 nm)を照射し PbSe-ZAISe ヘテロナノ粒子を得た。



合成直後の ZAISe ナノロッドはその表面が OLA や DDT などの長鎖有機 配位子により密に保護されている。ZAISe ナノロッド上での PbSe の析出を 容易にするため、表面配位子を鎖長の短い MPA に置換し水に分散させた (Fig. 1a)。作製した MPA 修飾 ZAISe ナノロッドは、平均のサイズが長軸 26 nm、短軸 4.3 nm であり、波長 750 nm よりも短波長側に立ち上がる吸収 スペクトルを示した。

ここに酢酸鉛を加え、Xe ランプ光を 10 分間照射したところ、TEM 像からは ZAISe ナノロッドとロッド端部に平均粒径 4.8 nm の球状粒子が確認された(Fig. 1b)。このとき、吸収端波長は 1600 nm へと長波長シフトした。 平均粒径 5 nm の PbSe ナノ粒子のエネルギーギャップは 0.82 eV との報告があり²、実験結果とも良く対応することから、光照射によって PbSe が析出したことが示唆される。1~10 分間光照射を行ったサンプルの XRD からは、 ZAISe ナノロッドのパターンに加えて PbSe のピークが観測され、光照射時間の増加にともないこのピーク強度が増大した(Fig. 2)。以上の結果から、 光照射によりロッド端部に生じた析出物が PbSe ナノ粒子であることが示唆 され、PbSe-ZAISe ヘテロナノ粒子が作製できたといえる。一方、酢酸鉛を 加えた後に光照射をせず、暗所で 10 分間保持しても、わずかに PbSe に由 来する XRD ピークが観測されるのみであった。TEM 観察でもヘテロ粒子 の生成は確認できなかった。すなわち、光照射により ZAISe ナノロッドを 励起することが、ヘテロ粒子形成に不可欠であることがわかった。ZAISe ナ









ノロッドを励起すると 800 nm 付近に発光ピークを示すが、PbSe-ZAISe ではこのピークが観測されず完全に 消光した。これは、ZAISe から PbSe への励起キャリアが移動し、光生成した電子-正孔対の電荷分離が効率 的に起きていることを示唆する。

(1) T. Torimoto, et al., J. Phys. Chem. C, 2018, 122, 13705. (2) J. Jasieniak, et al., ACS Nano, 2011, 5, 5888.

|量子ドット/量子井戸構造をもつ Ag-Ga-S ナノ結晶の作製と発光特性制御

○大藤秀斗¹,田中澪月¹,都澤諒¹,亀山達矢¹,上松太郎²,桑畑進²,鳥本司¹ (名大院工¹,阪大院工²)

Synthesis of Ag-Ga-S nanocrystals with quantum dot/quantum well structure and control of their photoluminescence properties <u>Shuto Ofuji</u>,¹ Mizuki Tanaka,¹ Makoto Tozawa,¹ Tatsuya Kameyama,¹ Taro Uematsu,² Susumu Kuwabata,² and Tsukasa Torimoto¹ (Nagoya Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

粒子サイズが 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は量子ドット (QD) と呼ばれ、粒径の変化に伴ってエネルギー ギャップが変化する。QD がシャープな発光ピークを示し発光波長が自在に制御可能であることを利用して、 ディスプレイ材料への応用が活発に研究されている。しかし、現在市販されている CdSe や PbS などの QD は、高毒性元素を含むことから利用が厳しく制限されている。一方で当研究室では、AgInS2 と AgGaS2 からな る低毒性固溶体 QD (Ag(In, Ga)S2) の液相化学合成に成功し、粒子組成による発光波長制御が可能であるこ とを報告した¹。しかし、この粒子サイズは 4.1 nm と小さく、粒子サイズを小さくすることによるこれ以上 の量子サイズ効果の制御は期待できない。そこで私たちは、量子サイズ効果をさらに強く発現させるために、 量子ドット/量子井戸構造に着目した。これまでに、狭いバンドギャップを持つ HgS シェル層(膜厚:0.9 nm) を CdS で挟み込んだ CdS コア/HgS シェル/CdS シェルからなる二重シェル構造を形成すると、HgS 量子井戸 内に電子および正孔が強く閉じ込められて発光波長の制御が可能となることが報告されている²。本研究で は、Ag-Ga-S (AGS) QD の発光材料への応用を目指し、AGS コアに In をドープしたのち GaS_xシェルで被覆 することで量子ドット/量子井戸構造を形成させ、その発光特性の制御を試みた。

2. 実験

コアとして用いる AGS QD は、Ag(S₂CNEt₂)、Ga(acac)₃、Ga(S₂CNEt₂)₃をオレイルアミン(OLA)と1-ドデ カンチオールの混合溶媒中にて 300 ℃で加熱することで合成した。得られた AGS QD をセチルトリメチルア ンモニウムクロリドと InCl₃ とともに OLA 中で 250 ℃で加熱することで、表面に In をドープした (In-AGS)。 さらにこの粒子を Ga(S₂CNEt₂)₃、GaCl₃ とともに OLA 中で 150~300 ℃で加熱し、粒子表面を GaS_xシェルに より被覆することで、In-AGS@GaS_x 量子ドット/量子井戸構造粒子を得た。

3. 結果および考察

AGS コアは、その合成時の Ag/Ga 比によって発光特性 が変化した。Ag/Ga=1.0 の仕込み比で合成した場合では、 化学量論組成に近い組成を持つ AGS QD が得られたが、非 常に弱い欠陥発光しか示さなかった。これは、格子間 Ag⁺ などの欠陥サイトの生成や Ag₂S 結晶相など副生成物が共 存するためと考えられる。一方、Ag/Ga を減少させて合成 した QD では、Ag/Ga 比の減少とともに発光強度が増大し た。Ag/Ga=0.35 で得た AGS QD (粒径: 6.5 nm)では、520 nm のブロードな欠陥発光とともに 445 nm にシャープな バンド端発光を示し、その発光量子収率は 2.4%となった。

AGS QD の表面欠陥サイトを除去するために、GaS_xシェルで被覆して AGS@GaS_x コアシェル構造粒子を得た。Fig. 1 に示すように、欠陥発光はほとんど消失して 445 nm のシャープなバンド端発光が増大し、発光量子収率も約 10% と大きく増加した。一方、AGS コア表面にあらかじめ In たドープした In AGS た作制して GaS シェル被要を行うよ



400 450 500 550 600 650 700 750 800 Wavelength / nm

Fig. 1 (a) PL spectrum of $AGS@GaS_x$ (blue line) and In-AGS@GaS_x (green and red lines). (b) A TEM image of $AGS@GaS_x$.

をドープした In-AGS を作製して GaSx シェル被覆を行うと、得られる In-AGS@GaSx のバンド端発光のピー ク波長が In ドープ量の増加とともに長波長シフトした。これらのことから、得られた QD はその表面に Type-I ヘテロ構造の量子ドット/量子井戸構造が形成されたことが示唆される。

(1) T. Kameyama, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 10, 42844-42855 (2018)

(2) A. Mews, A. Eychmuller, M. Giersig, D. Schooss, H. Weller, J. Phys. Chem, 1994, 98, 934-941

光導波路分光法を用いた Ru(bpy)3²⁺系電気化学発光素子における 電極近傍の redox 挙動解明と素子特性向上

〇杉山京平, 中村一希, 小林範久(千葉大院工)

Analyses of Redox Behavior of Ru(bpy)₃²⁺-Based Electrochemiluminescent Device on Electrode Surface Using Optical Waveguide Spectroscopy and Improvement of Device Performance <u>Kyohei Sugiyama</u>, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayasbi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1. 目的

電気化学発光(ECL)は、発光性物質の電気化学的な励起状態形成に基づく発光現象であり、フレキシブ ルデバイスへの応用が期待されている.我々は、Ru(bpy)₃²⁺を用いた交流 ECL 素子の特性向上に取り組み、これ まで交流 ECL 素子に TiO₂ 微粒子を加えるなど種々の手法により ECL 素子の長寿命化を報告してきた¹⁾.本研 究では、光導波路分光法を用いることで ECL 素子駆動中の電極近傍における吸光度変化を解析し、Ru(bpy)₃²⁺ の redox 挙動と素子特性の関係を明らかにすることを目的とした.

2. 実験

Ru(bpy)₃(PF₆)₂ (Ru(bpy)₃²⁺)を10 mmol/L、過塩素酸テトラ-n-ブチルア ンモニウム (TBAP)を100 mmol/L となるように炭酸プロピレン (PC) に溶解させ、ECL 溶液を調製した. ECL 溶液を,洗浄した導波路分光測定 用 ITO ガラス上に設置した電気化学測定用容器に加え,光導波路分光装 置 (システムインスツルメンツ, SIS-5100)に設置し,容器内にアルゴン を満たした. 白金線を対極, Ag/Ag⁺を参照極,導波路分光測定用 ITO ガラ スを作用極とし, ECL 溶液中における3極サイクリックボルタンメトリ ー (CV)測定を行い,同時に光導波路分光法により電極近傍における吸 光度変化を観察した.

同様の導波路分光測定系で $+1.2 V/5 s \rightarrow -1.9 V/5 s$ のステップ電圧を 印加中の吸光度変化を観察し, 電極近傍の redox 種の存在バランスについ て解析を行った.





3. 結果および考察

Fig.1 に, 掃引範囲を+1.7 V~-2.0 V, 掃引速度を 50 mVs⁻¹とし, 正 方向から掃引した際の Ru(bpy)₃²⁺溶液の CV 測定の結果と, 光導波路 分光法により測定した Ru(bpy)₃²⁺の MLCT 吸収帯 (450 nm)の経時変 化を示す. Ru(bpy)₃²⁺の酸化に起因する吸光度の減少と還元に起因す る吸光度の増加がみられた. 以上より, Ru(bpy)₃²⁺の酸化電位を+1.2 V, 第一還元電位を-1.9 V とした.

Fig.2 に, +1.2 V/5 s, -1.9 V/5 sのステップ電位をそれぞれ 50 回繰 り返し導波路分光測定系に印加した際の光導波路分光法による 450 nm の吸光度変化を示す. +1.2 Vの印加により酸化種の生成に起因し て 450 nm の吸光度は減少し, 還元電位である-1.9 V を印加すると, 還元種の生成に伴って吸光度が増加した. また, 電位を繰り返し印加 すると, 還元種の生成によって増加した吸光度が酸化電位の印加によ っても戻りきらず, 電極近傍に還元種が一定量存在し続けていること が示唆された. 講演では, 電極近傍における redox 種の存在バランス を考慮した電圧印加方法や素子特性の向上手法についても議論する. (1) S. Tsuneyasu, K. Ichihara, K. Nakamura and N. Kobayashi, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 18, pp.16317-16324(2016).



Fig.2 Difference in absorption spectrum from initial state at 450 nm of ECL solution using $Ru(bpy)_{3^{2+}}$ when a step potential of 1.2 V to -1.9 V isrepeatedly applied 50 times for 5 seconds.

アセン誘導体混合電解質の交流電圧応答性制御による白色電気化学発光

〇小山真司, 中村一希, 小林範久(千葉大院工)

White Electrochemiluminescence from Acene Derivatives Induced by the Control of AC Voltage Response for AC Voltage

Shinji Oyama, 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、この ECL素子に交流電圧を印加することで素子の安定性や応答速度、発光強度が向上することを報告してきた¹⁾。 ディスプレイへの応用には単一素子での白色発光の実現が重要であるが、複数の発光材料を含む混合系にお ける ECL は酸化還元反応が複雑となり、安定した白色発光が困難である。そこで、本研究では、青色発光を 示す 9,10-Diphenyl anthracene(DPA)および黄色発光を示す 5,6,11,12-Tetraphenylnaphthacene(Rub)を含む電 解質を用いた白色電気化学発光機構について分子間の電子移動の観点から議論する。 2.実験

支持電解質として過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを 100 mM 含む炭酸プロピレン/トルエン溶液(体 積比 1:1) に、ECL 材料として DPA を 15 mM もしくは 10 mM、Rub を DPA に対して様々な濃度比で溶解さ せることで ECL 溶液を調製した。これらの ECL 溶液に対して作用極に白金ディスク電極、対極に白金線電 極、参照電極に Ag/Ag⁺を用いて 3 電極型セルを構築し、サイクリックボルタンメトリー (CV) およびクロノ アンペロメトリー (CA) を測定した。また、作用極および対極に ITO 電極を用い 300 µm のシリコンスペー サーを介して間に ECL 溶液を挟み込み、表示面積 1.0×1.0 cm² の 2 電極型 ECL 素子を作製した。同素子に対 して±3.4 V, 50 Hz の矩形波交流電圧を印加し、ECL スペクトルおよび過渡電流応答を測定した。

3. 結果および考察

両分子単体溶液の CV における酸化還元電位(Rub (E_{ox} :+0.55 V, E_{red} :-2.35 V)、DPA (E_{ox} :+0.90 V, E_{red} :-3.10 V))より、DPA に対して Rub は低い酸化・還元電位を有することが分かった。また、両分子の 酸化・還元電位の関係より DPA から Rub への励起エネルギー移動お よび DPA と Rub 間の電子移動が期待でき、これらの混合比を検討す ることで、青・黄色の同時発光による白色 ECL が発現可能と考えら れる。

実際 DPA と Rub を 15 mM:0.05 mM の濃度で含む電解液を用いた ECL 素子に±3.4 V, 50 Hz の矩形波交流電圧を印加すると DPA と Rub 両方が発光し、白色 ECL を示した(Fig. 1)。また、0.05 mM の Rub の みを含む ECL 素子からは、発光がほとんど観測されないことから低 濃度では Rub は電極を介して酸化・還元をほとんど示さないことが 分かった(Fig. 1 赤線)。一方で両分子の共存よって DPA 由来の発光強 度は減少したが、Rub は単体ではほぼ光らない低濃度にも関わらず Rub 由来の ECL 強度は大幅に増強した。また、分光測定より、この 濃度比での励起エネルギー移動はほとんど認められないことが分か った。したがって、Rub の黄色 ECL の増強は、電極で生成された DPA⁻⁺, DPA⁻⁻が拡散し、Rub と電子移動反応を引き起こすことで Rub ⁺, Rub⁻⁻が生成され、誘起されたと考えられる。さらに Rub の黄色 ECL に加え、残存した DPA⁻⁺, DPA⁻⁻が青色 ECL を示すことで素子 として白色の ECL が実現したと考えられる。

そこで、DPA15 mM の過渡電流応答より DPA レドックス種の生成 物質量(①)、CA より DPA レドックス種の拡散層中に存在する Rub 物質量(②)を見積もった。そして、Rub 濃度と①と②の比(①/②)をプ ロットし、その際の ECL 発光色を示した(Fig. 2)。これより、①/②が 8.7 以上では発光色は白色、それより小さい場合では黄色を示すこと が示唆された。DPA10 mM においても同様に DPA レドックス種の生 成物質量(①)、DPA レドックス種の拡散層中に存在する Rub 物質量 (②)を求め、前述の①/②=8.7 の存在物質量比より白色 ECL を発現す ると予想される Rub 含有濃度を算出すると [Rub] =0.092 mM とな った。実際 [Rub] ≤ 0.092 mM を含む 10 mM DPAECL 素子では予想 通り白色を示したことから異なる DPA 濃度においても存在物質量比 により発光色が決定されていることが明らかとなった(Fig. 2)。 [1] T. Nobeshima et al, Adv. Optical Mater. 1, 144-149. (2013).



Fig. 1 ECL spectra from DPA/Rub (black) , only Rub (red) , and only DPA (blue) of the solution ECL devices under the application of ± 3.4 V, 50 Hz AC voltage.



Fig. 2 \bigcirc / \bigcirc dependence on Rub concentration for DPA 10 mM (black) , and DPA 15 mM (blue) in solution ECL under ± 3.4 V, 50 Hz AC voltage. The plot shows ECL color of each ECL device.

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション2(特別講演) 座長:鳥本司(名古屋大学) 2022年9月8日(木) 12:00 ~ 12:30 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[1B06]時間分解分光計測による光触媒の高活性化因子の解明

〇山方 啓¹(1. 岡山大学) 12:00 ~ 12:30 <講演番号は自動振番のため不要です>

時間分解分光計測による光触媒の高活性化因子の解明

O山方 啓¹(岡山大¹)

Unravelling the mechanism for the development of highly active photocatalysts by time-resolved spectroscopy <u>Akira Yamakata¹</u> (Okayama Univ.¹)

光触媒の性能を向上させるためには、反応を支配する光励起キャリアの動きやエネルギー状態を理解し、 それを制御することが重要である。時間分解分光計測を利用すれば、

これらの光励起キャリアを検出し、その動きを追跡することが可能で ある。特に、可視から近赤外域の過渡吸収測定では、欠陥に捕捉された 電子や正孔の動きを観察できる(図 1)。一方、中赤外域の過渡吸収測 定では伝導帯電子の挙動を直接観察できる。従来、これらの二つの計 測は別個の装置と別のグループによって行われてきた。しかし、これ を同じ条件で同時に測定することができれば、伝導帯電子とトラップ 電子の挙動を区別して理解することが可能になる。さらに、吸収され る光エネルギーを解析することでトラップ準位の深さを評価すること もできる。さらに、伝導帯電子が欠陥に捕捉される速度を解析するこ ともできる。そこで、我々は可視から中赤外域の過渡吸収をフェムト 秒から秒の時間領域で測定できる装置[1]を製作し、様々な光触媒材料 における光励起キャリアの挙動を調べてきた。



陥におけるキャリアの反応性など、光触媒の

高性能化に役立つ新しい知見を得ることが

できる。

その結果、これまで粉末欠陥は再結合中心として働き、光触媒活性を低下させる最大の原因だと考えられ てきたが、SrTiO₃の単結晶と粉末を比較した結果、粉末欠陥はこれまでの予想に反して再結合を抑制する効 果があることを見いだした [2]。これは、電子が欠陥にトラップされると正孔と衝突する確率が低下するため である。また、光触媒として最も良く用いられている TiO₂の光触媒活性がアナターゼ型とルチル型とで反応 ごとに異なる原因は、長らく謎であったが、酸素欠損などの電子トラップ準位の深さの違いが主要因である ことを見いだした [3,4]。アナターゼ型は電子トラップ準位が浅いため電子の反応活性が高い。一方、ルチル 型は電子トラップ準位が深いため電子の反応活性は低い。しかし、正孔との衝突確率が減少することで、正 孔の寿命が長くなり、そのため酸化活性が高くなる。つまり、電子トラップ準位の深さの違いが電子だけで はなく、正孔の反応性も支配していることを明らかにした。また、SrTiO₃に Na や Al をドープすると水分解 の量子効率が飛躍的に向上するが、これは浅い欠陥準位が形成され、電子寿命が著しく延びるためであるこ とを見いだした[5,6]。一方、Ga₂O₃の場合にも Ca や Zn をドープすると活性が向上するが、ドーパントの量 をバルクから表面にかけて増やしていくと、バルク中でトラップされた電子の表面への拡散が促進され、反 応に寄与できる電子の数が増えることを見いだした[7]。つまり、欠陥準位や不純物準位の数だけではなく、 その深さや空間分布をうまく制御することで活性を飛躍的に向上できることを明らかにした。

また、光触媒粒子に助触媒を担持すると反応活性が向上するが、これらは単に反応分子への電荷移動を加 速するだけではなく、電子や正孔を捕集することで、再結合を抑制する効果が有ることを実証した[1]。例え ば、Pt は再結合中心となる場合もあるが、粒径や分散性を上手く制御すればこの電荷分離効果を最大限に引 き出すことができる。また、CoO_xは酸素欠陥を補修しトラップ電子の反応性を高くする効果を有することを 見いだした [1]。講演では、これらの結果について詳しく発表する。

【参考論文】

- A. Yamakata, M. Kawaguchi, N. Nishimura, T. Minegishi, J. Kubota, and K. Domen, J. Phys. Chem. C, 118, 23897 (2014).
- (2) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and M. Kawaguchi, J. Phys. Chem. C, 119, 1880 (2015).
- (3) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, and H. Matsunaga, J. Phys. Chem. C, 119, 24538 (2015).
- (4) J. J. M. Vequizo, H. Matsunaga, T. Ishiku, S. Karnimura, T. Ohno, and A. Yamakata, ACS Catal., 7, 2644 (2017).
- (5) K. Kato, J. Z. Jiang, Y. Sakata, and A. Yamakata, ChemCatChem, 11, 6349 (2019).
- (6) A. Yamakata, H. Yeilin, M. Kawaguchi, T. Hisatomi, J. Kubota, Y. Sakata, and K. Domen, J. Photochem. Photobiol. A., 313, 168 (2015).
- (7) A. Yamakata, J. J. M. Vequizo, T. Ogawa, K. Kato, S. Tsuboi, N. Furutani, M. Ohtsuka, S. Muto, A. Kuwabara, and Y. Sakata, ACS Catal., 11, 1911 (2021).

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション3(一般講演/学生講演) 座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質・材料研究機構)、辻 悦司(鳥取大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 15:30 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[1B07] ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池における酸化ニッケル正孔輸送層の表面 処理

〇柳田 真利¹、Khadka Dhruba Bahadu¹、白井 康裕¹、宮野 健次郎¹(1. 国立研究開発法人物質·材料研究機構)

13:45 ~ 14:00

[1B08] Elucidating the role of metal oxide-Sn perovskite interface towards low efficiency of Sn-perovskite solar cells but providing better thermoelectric properties

OBaranwal AjayKumar¹, Yabuki Tomohide², Shen Qing¹, Miyazaki Koji², Hayase Shuzi¹ (1. The University of Electro-Communications, 2. Kyushu Institute of Technology) $14:00 \sim 14:15$

[1B09] シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS太陽電池の発電効率における細孔の影響 〇小出希¹、佐藤 慶介¹(1.東京電機大学)

14:15 ~ 14:30

[1B10] シリコンナノ構造/PEDOT:PSS太陽電池のセル性能における DEP被覆効果 O氷室 槙-¹、佐藤 慶介¹(1. 東京電機大学)

14:30 ~ 14:45

[1B12] Mn錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si太陽電池を用いた 高効 率太陽光 CO₂電解還元

〇関澤 佳 x^1 、佐藤 俊 γ^1 、鈴木 登美 γ^1 、森川 健 z^1 (1. 株式会社豊田中央研究所)

15:00 ~ 15:15

[1B13] 水素生成用(ZnSe)_x(Cu(In, Ga)Se₂)_{1-x}光カソードにおける組成傾斜の効果 O嶺岸 耕¹、山口 信義¹、杉山 正和¹(1. 東京大学) 15:15 ~ 15:30

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池における酸化ニッケル正孔輸送層の表面処理

〇柳田真利, カダカ ビ ドゥラバ, 白井康裕, 宮野健次郎(国立研究開発法人 物質・材料研究機構)

Surface Treatments of NiO_X (X>0) as Hole Transport Layer for Lead Halide Perovskite Solar cells <u>Masatoshi Yanagida</u>, Dhruba B. Khadka, Yasuhiro Shirai, and Kenjiro Miyano (NIMS)

1. 目的

スパッタによって形成した NiO_x (X>0)を正孔輸送層(HTL)とした逆構造型(HTL 側から光入射)のハロ ゲン化鉛ペロブスカイト(PVK)太陽電池は高い耐久性を示すことから¹,光電変換効率向上によって実用化が 進むと期待される.これまでの報告において,NiO_xを HTL とした PVK 太陽電池の効率が低い理由として① NiO_x上に PVK 層を製膜する際,NiO_xと PVK が反応することにより,PVK 層中に PbI₂粒が形成される².② NiO_xの欠陥準位が存在する³.等を示してきた.効率向上のため,NiO_xと PVK 層の間に PbI₂薄層⁴や CsBr 薄 層³を形成することにより,①と②を抑えて光電変換効率向上を行ってきた.今回,NiO_x表面に正孔輸送能 力と表面結合基であるホスホン酸基を有する分子を吸着させることにより,光電変換効率が向上したので報 告する⁵.

2. 実験

NiO_x は indium tin oxide (ITO)基板上に, 市販の NiO (99.9%)ターゲットを用いて高周波(RF)スパッタ装置により 作製した.スパッタ時間を調整して膜厚が 20 nm になるよ うに製膜した. MAPbI₃ PVK (MA⁺ = CH₃NH₃⁺)層は Two-step 法で製膜し, 第一段階で PbI₂薄膜を形成, 第二段階で MAI を積層後, 100 °Cでアニールすることによって PVK 層を形 成,最終的にデバイスを作製した. PVK 層を製膜する前に NiO_x上に正孔輸送能力と表面結合基であるホスホン酸基を 有する分子である[2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid(MeO-2PACz)を被覆,または被覆無しにより, MeO-2PACz の被覆の効果を調べた.



Fig. 1 PDS spectra of NiOx and MeO-2PACz/NiOx

3. 結果および考察

MeO-2PACz は ITO 基板上に自己組織化膜を形成し, PVK 太陽電池の HTL として作用することが報告されている⁶. また ITO 上に形成した NiO 粒子が MeO-2PACz の自己組織化膜形成を促進している報告もある⁷. 20 nm 以下の NiO_x 膜では膜の不均一性によりピンホールが生じると考えられ,正孔輸送能力がある MeO-2PACz は NiO_xのピンホールを埋めている可能性がある.以上を除いた NiO_x への MeO-2PACz 効果についての検討を行った. MeO-2PACz の被覆有無しの NiO_xにおいて,表面構造(粗さ)は走査型電子顕微鏡(SEM)像から大きな変化はなかった. MeO-2PACz を被覆させた NiO_xについて,X線光電子分光法(XPS)から P2pのピークが観測され,MeO-2PACz が NiO_x表面に存在することが確認できた.また Ni2p や O1s から NiOOH や Ni₂O₃ などの Ni³⁺の存在に由来するピークの積分強度が減少していることがわかった.さらに光熱偏向分光法(PDS)により,MeO-2PACz 被覆無しの NiO_x に比べ,MeO-2PACz の被覆では,NiO_xバンドギャップ以下の不純物準位が大きく減少していることがわかった(Fig.1).以上のことから NiO_x上に MeO-2PACz が吸着することにより NiO_xの Ni³⁺の存在に由来する不純物準位を取り除いていると考えた.XPS や PDS の結果と対応して,MeO-2PACz を吸着させた NiO_xを HTL に用いた PVK 太陽電池は開放電圧の向上が顕著であった.

- (1) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, Sol. Energy. Mater. Sol. Cell. 195, 323 (2019).
- (2) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, T. Miyasaka, and K. Miyano, Adv. Mater. Interfaces, 1901748 (2019).
- (3) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, S. Yashiro, M. Sumiya, T. Miyasaka, and K. Miyano, ACS Appl. Energy Mater. 4, 4530 (2021).
- (4) N. Pant, A. Kulkarni, M. Yanagida, Y. Shirai, T. Miyasaka, and K. Miyano, ACS Appl. Energy Mater, 3, 6215 (2020).
- (5) A. R. M. Alghamdi, M. Yanagida, Y. Shirai, G. G. Andersson, and K. Miyano, ACS Omega 7, 12147 (2022).
- (6) Amran Al-Ashouri et. al. Energy Environ. Sci., 12, 3356(2019).
- (7) Juanjuan Sun et. al. Sol. RRL. 5, 210663(2021).

Elucidating the Role of Metal Oxide-Sn Perovskite Interface Towards Low Efficiency of Sn-Perovskite Solar Cells but Providing Better Thermoelectric Properties

A. K. Baranwal^a, T. Yabuki^b, Q. Shen^c, K. Miyazaki^b, and S. Hayase^a

 ^a i-PERC, The University of Electro-Communications, Tokyo 182-0025, JAPAN
 ^b Department of Mechanical Engineering, Kyushu Institute of Technology, Kitakyushu, Fukuoka 804-8550, JAPAN
 ^c Faculty of Informatics & Engineering, The University of Electro-Communications, Tokyo 182-0025, JAPAN

Abstract

Tin halide perovskites (THP) are an attractive eco-friendly material alternative to the toxic Pb-based halide perovskites. THP materials show a broad electronic application of photovoltaics and thermoelectricity owing to the flexible corner-sharing MX₆ octahedra. It has been reported that when THPs CH₃NH₃SnI₃ (MASnI₃), CsSnI₃, or NH₂CHNH₂SnI₃ (FASnI₃) were used as an active layer in normal structure solar cells, the poor diode characteristics or short-circuited J-V curve were observed. In such solar cells, THP made direct contact with the metal oxide layer which results in high p-doping and high charge carrier density ensuring a poor diode rectification curve. However, the reason for the origin of such high p-doping leading to high carrier density is not explored yet.

To elucidate the role of metal oxide interfaces on the growth of THP, we fabricated various nanocomposite structures (CsSnI₃/metal-oxide) using several metal oxides (Al₂O₃, SnO₂, TiO₂, ZrO₂, and ZnO). Such nanocomposite showed a variable electrical conductivity of 288 S/cm (CsSnI₃/ZrO₂) and 115 S/cm (CsSnI₃). Further study showed that such an increased electrical conductivity arises because of the oxidation of Sn(II) of THP. The formed Sn(IV) under the effect of intermixed THP and inorganic metal-oxide was responsible for increased carrier density and electrical conductivity. The formation of such a high amount of Sn(IV) leads to poor diode characteristics in n-i-p-based THP solar cells. The reason behind the formation of such Sn(IV) was studied using Ultraviolet spectroscopic measurements and will be discussed in detail at the conference. However, such an anomalous behavior of THP can be utilized in thermal to electrical energy conversion. We report a better thermoelectric power factor performance of CsSnI₃/ZrO₂ nanocomposite (186.58 μ W/mK²) as compared to pristine CsSnI₃ thin film (148.61 μ W/mK²).

シリコンナノ多孔質粒子/PEDOT:PSS 太陽電池の発電効率における細孔の影響

〇小出希¹, 佐藤慶介¹(東京電機大学¹)

Effect of pores on power generation efficiency of silicon nanoporous particles/PEDOT:PSS solar cells <u>Nozomu Koide</u>,¹ Keisuke Sato,¹ (Tokyo Denki Univ.,¹)

1. 目的

太陽電池の発電効率の向上及び製造コストの低減に向け、シリコン(Si)に低コストで製造可能な有機ポリマー材料を組み合わせた無機有機太陽電池が開発されている。発電効率の向上には光キャリア数に影響をもたらす pn 界面領域を拡大することが重要である。その方法としてシリコンナノ多孔粒子(SiNPPs)を pn 界面領域に導入することで、比表面積が拡張し、発電効率を向上させることが可能となる。本研究室では化学試薬を用いた金属援用化学エッチングによる粒子の創製方法が確立している。しかしこの方法は化学試薬による化学反応の偏りから起因した細孔の制御が難しいといった欠点がある。そこで本研究では、従来の方法とは異なった創製方法である、ボールミルによる手法を用いる。これにより簡便かつ安価にシリコンナノ多孔粒子創製し、粒子表面の細孔制御と太陽電池の発電効率の関係について調査した結果を報告する。

2. 実験

SiNPPs の生成は以下の方法で行った。産廃材料である Si スラッジと純水を容器に入れ、30min 間ボールミル処理することで Si スラッジの粉砕と酸化層の成膜を行い酸化シリコン(SiO_x)粒子を生成した。その後、SiO_x 粒子を 1100℃、60min 間、600 で 30min 間と 60min 間加熱処理することで Si/SiO₂ 複合体を生成する。最後に酸化層をフッ化水素酸(HF)で除去することで細孔構造を有した SiNPPs を創製した。この SiNPPs に PEDOT:PSS を被覆した太陽電池を作製した。作製した試料の表面形態を走査型電子顕微(FE-SEM)、平均細孔径と比表面積を BET 窒素吸着法、太陽電池のセル性能をソーラーシミュレーターで評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 にアニールの温度と時間を変化させて作製した SiNPPs の細孔サイズ分布の測定結果を示す。アニ ールの条件を変化させても細孔サイズには大幅な変化は見られなかったが、時間と温度が高い場合、細孔サ イズのピークが鋭くなることが確認された。純水量 2mL、1100℃で 60min 間加熱処理した SiNPPs/PEDOT:PSS 太陽電池と SiNPPs を導入しない Si/PEDOT:PSS 太陽電池の電流密度-電圧特性を Fig. 2 に示す。SiNPPs を導 入しない太陽電池は 7.01%の発電効率を示したが、SiNPPs を導入することで 7.84%に発電効率を向上できた。 これは、SiNPPs の導入により Si/PEDOT:PSS に加え、SiNPPs/PEDOT:PSS でも pn 界面を形成できるため、pn 界面領域の拡張が影響したためである。



Figure 1. Pore size distribution of SiNPPs.



Figure 2. J-V characteristics of solar cells with and without SiNPPs.

シリコンナノ構造/PEDOT:PSS 太陽電池のセル性能における DEP 被覆効果

〇氷室槙一1,佐藤慶介1(電機大1)

DEP Coating Effect on Cell Performance of Silicon Nanostructure/PEDOT:PSS Solar Cells Shinichi Himuro,¹ Keisuke Sato¹ (Tokyo Denki Univ.¹)

1. 目的

無機有機太陽電池は安価で簡便な製造プロセスを可能とし、高い発電効率が期待できることから注目され ている. Si/PEDOT:PSS 太陽電池のセル性能向上への代表的なアプローチとして、Si 基板表面へのテクスチャ ー構造(ナノワイヤ,ナノコーンなど)の導入が挙げられる。テクスチャー構造を導入するメリットは光ト ラッピング効果の付与および pn 接合界面の増大である。しかし、テクスチャー構造の細孔に PEDOT:PSS が 浸透しないという課題がある. Si と PEDOT:PSS との密着性が不十分である場合、キャリア再結合を増加さ せて太陽電池の性能を大きく劣化させる原因となる.これまで Si と有機ポリマーの密着性を向上させるアプ ローチとして、有機層に活性剤を添加する方法と Si 基板表面に着目した方法が考えられてきた.しかし、我々 は密着性を大きく改善し得る新たなアプローチとして DEP (Diethyl phthalate) 被覆¹に注目している. PEDOT:PSS 層成膜後に DEP 溶液を滴下してスピンコート法で膜形成することを DEP 被覆と呼んでいる. 本研究の目的はシリコンナノ構造/PEDOT:PSS 太陽電池に DEP 被覆を施してセル性能を評価し、その有効性 を調査することである.

2. 実験

片面鏡面研磨された 1~10[Ω・cm]の n型 Si 基板(100)を用いた.洗浄後の鏡面研磨された面にナノワイヤ もしくはナノコーン構造を形成した.ナノワイヤ構造は,AgNO₃/HF 混合希釈溶液に 5 秒間,H₂O₂/HF 混合 希釈溶液に 30 秒間,HNO₃溶液に 15 分間,HNO₃/HF 混合希釈溶液に 5 秒間,順に基板を浸漬させることで 形成した.ナノコーン構造はナノワイヤ形成後の基板を KAuCl₄/HF 混合希釈溶液に 1 分間,Pure Etch Au100 に 15 分間,順に浸漬させることで形成した.PEDOT:PSS 層の成膜後,130℃で 5 分間アニール処理した. 次いで任意のアセトン量を混合した DEP 溶液を PEDOT:PSS 層の上から滴下してスピンコート法によって成 膜した.最後に電極としてテクスチャーを形成した面に Ag を,その背面に Al を高周波スパッタリング法 で成膜した.

3. 結果および考察

図 1(b)の DEP 被覆を施したセル断面の観察より, ナノワイヤ深部まで PEDOT:PSS の浸透を確認でき, DEP 被覆によりナノスケールの細孔にも PEDOT:PSS を浸透させることが可能であることが分かった. ナノワイ ヤおよびナノコーン構造いずれにおいても開放電圧が上昇したことから pn 界面の接合品質が改善してキャリア分離が促されていると考えられる. DEP 被覆を施したセルはエネルギー変換効率が上昇したことからも シリコンナノ構造/PEDOT:PSS 太陽電池に DEP 被覆は有効であると言える.

Structure	Nanowire		Nanocone	
DEP coating	w/o	W	w/o	W
$J_{\rm sc} [{ m mA}{ m cm}^{-2}]$	26.3	29.9	26.2	22.4
$V_{\rm oc}$ [V]	0.424	0.439	0.299	0.442
Fill factor	0.615	0.575	0.602	0.668
Efficiency [%]	6.86	7.54	4.71	6.62

Table 1. Photovoltaic characteristics of the textured Si/PEDOT:PSS

solar cells without DEP coating and with DEP coating.



Figure 1. Cross-sectional scanning electron images of the Silicon nanowire/PEDOT:PSS (a) without DEP coating and (b) with DEP coating.

(1) J. He, P. Gao, Z. Yang, J. Yu, W. Yu, Y. Zhang, J. Sheng, J. Ye, J.C. Amine, and Y. Cui, *Adv. Mater.*, 29, 1606321 (2017).

Mn 錯体触媒を担持したガス拡散型電解リアクターと Si 太陽電池を用いた 高効率太陽光 CO2 電解還元

O 関澤 佳太,1 佐藤 俊介,1 鈴木 登美子,1 森川 健志1(豊田中研1)

Highly Efficient Solar-to-CO Conversion by Coupling Silicon Photovoltaics with CO₂ Flow Electrolyzer using Earthabundant Molecular Catalysts and Fe oxyhydroxide catalysts (Toyota Central R&D Labs., Inc.) <u>Keita Sekizawa</u>,¹ Shunsuke Sato, ¹ Tomiko Suzuki, ¹ and Takeshi Morikawa¹

1. 目的

CO2 電解還元反応を駆動する触媒電極と太陽電池を直接連結した太陽光 CO2 電解還元システムは、太陽光変換効率 20%を超える高い効率が実現されており、カーボンニュートラルに向けた手法の一つとして期待が高まっている。しかし現状は、電気化学触媒に Ag や Ir などの貴金属を使用し、また反応に 2V 以上のセル電位を必要とするため、GaInP/GaInAs/Ge などの極めて高価な多接合 III-V 族半導体太陽電池を用いなければならない。社会実装には、資源量豊富な触媒で、安価な単結晶 Si 太陽電池の出力範囲で動作できる CO2 電解還元システムの開発が必要である。本研究では、従来用いられてきた固体金属触媒ではなく、分子触媒の Mn 錯

体¹を CO₂還元触媒として適用した。また H₂O 錯体触媒には、資源量 豊富な構成元素からなる Ni 添加β-FeOOH²を用いた。さらに、これら の触媒の活性を最大限に引き出すために、電解リアクターには、CO₂の 気相反応と低電気抵抗を両立可能な、膜/電極接合体を用いたガス拡散 電極方式(図 1)を導入した。以上により、市販の単結晶 Si 太陽電池で 多接合 III-V 族半導体と同等の電流密度と変換効率を可能にする、1.5 V 以下のセル電位での CO₂電解還元システムの実現を目指した。

2. 実験

図1に記載したように、流路付集電板に、カーボンペーパーに Mn 錯体触媒を担持したカソードを配置し、その隣に、アニオン交換膜、 Ni: β-FeOOH 担持 Ni フォームアノード、そして集電板を設置して載 せて固定した。この電解リアクターをポテンショスタットまたは太陽 電池と連結し、カソードおよびアノード集電板の流路に、CO₂ガスお よび 1M KOH 水溶液をそれぞれ流通させながら、2 電極方式で電気化 学測定を行った。カソードから排出されるガスをガスクロマトグラ ムで分析し、生成物の定量を行った。

3. 結果および考察

Mn 錯体および Ni: β -FeOOH からなる膜/電極接合体を導入したガ ス拡散型リアクターをポテンショスタットに接続し、1.2 から 1.5 V の各セル電位(E_{cell})で定電位電解を行った時の、電流密度(J)および生 成した CO および H₂のファラデー効率(FE)を図 2 に示す。1.25V 以 上で CO が発生し、1.35V 以上では CO 生成のファラデー効率(FE_{co}) は 94%以上であった。15 mAcm²に到達する電位は 1.4 V であり、既 報の Ag³や CoPc⁴をカソード触媒として用いた場合に比べて 0.3 V 以 上の低電位化を実現した。発表では、このガス拡散型電解リアクタ ーに単結晶 Si 太陽電池を接続し、擬似太陽光を照射したときの、太 陽光 CO₂電解還元についても報告する⁵。



図 1. 膜/電極接合体リアクターを 用いた太陽光 CO₂ 電解





S. Sato, T. Morikawa, et al. ACS Catal. 2018, 8, 4452–4458. (2) T. M. Suzuki, T. Morikawa, et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 2018, 91, 778-786. (3) R. B. Kutz, I. R., Masel, et al. Energy Technology 2017, 5, 929-936. (4) S. Ren, M. Robert, C. P. Berlinguette, et al. Science 2019, 365, 367-369. (5) K. Sekizawa, T. Morikawa, et al. submitted.

謝辞 本成果は、環境省「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」および国立研究 開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)「未踏チャレンジ 2050」の委託業務の結果得られた。

水素生成用(ZnSe)_x(Cu(In,Ga)Se₂)_{1-x}光カソードにおける組成傾斜の効果

〇嶺岸耕1,山口信義1,杉山正和1(東京大1)

Effects of composition gradient on $(ZnSe)_x(Cu(In,Ga)Se_2)_{1-x}$ photocathode for hydrogen evolution <u>Tsutomu Minegishi</u>,¹ Shingi Yamaguchi,¹ and Masakazu Sugiyama¹ (Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

(ZnSe)_x(Cu(In,Ga)Se₂)_{1-x} (ZnSe-CIGS) は吸収端波長が約 900 nm と近赤外域にあり,同時に反応の駆動力を反映する オンセット電位が>1.0 V vs. RHE と高電位であることから ソーラー水素製造用光カソードとして有望な材料である. ¹⁾ 一方,粒径が 100 nm 程度と比較的小さいことから,その Incident photon-to-current conversion efficiency (IPCE) は 65% 以下と改善の余地が大きかった.今回,ZnSe-CIGS に Te を 添加することで低融点化し,1 次粒子径を増大させること で IPCE の向上を図った.また,デバイスシミュレーション と構造解析の結果を組み合わせて特性変化の理由を明らか にした.



2. 実験

ZnSe-CIGS 薄膜は Mo コートガラス基板上に多元蒸着法 によって形成した.多元蒸着法では<10⁻⁵ Pa の真空チャンバ Fig.1 Enhancement of photoelectrochemical hydrogen evolution by composition gradient.

ー中で金属の Zn, Cu, In, Ga, Se を加熱, 蒸発させることで基板表面に供給して薄膜を得た. その際に, 金属 Te を同時にごく微量供給することで Te 添加 ZnSe-CIGS 薄膜を得た. 得られた試料は SEM-EDS, XRD, 断面 STEM 測定によって評価した. ZnSe-CIGS 薄膜表面に化学浴堆積法によって CdS を堆積し, さらに RF マグネトロンスパッタ法で総膜厚 3 nm の Mo/Ti 層を形成した上で水素生成触媒である Pt を 2 nm 真空蒸着法で堆積し, 光電極を得た. 得られた光電極は Ag/AgCl 電極, Pt 線を参照極, 対極とした 3 電極系で評価した.

3. 結果および考察

ZnSe-CIGS 薄膜調製中に Te をごく微量添加することで成膜温度を低温化しながらも粒径が増大すること が明らかとなった.²⁾ 薄膜作製条件を最適化した結果,固液界面と裏面電極の間が一枚岩,かつ In/Ga 組成 比が膜厚方向に変化する組成傾斜構造を有する ZnSe-CIGS 薄膜が得られた.この組成傾斜構造を有する ZnSe-CIGS 薄膜から得た光カソードは,従来の2層構造と比較して IPCE が顕著に向上,540 nm において 89%と光 の散乱・吸収を考慮すると内部量子効率が 100%に近いと考えられる値が得られた.また,有限要素法による シミュレーションから,2層構造ではバンドベンディング領域外で生じた光励起キャリアの利用効率は改善 せず,一方で組成傾斜構造ではバンドベンディング領域外で生じた光励起キャリアの利用効率が向上するこ とを確認した.以上より,組成傾斜構造は水分解用 ZnSe-CIGS 光カソードの IPCE 向上に有用であると結論 でき,また,他の光電極系や光触媒系においても同様に有用であると考えられる.

1) H. Kaneko et al. Adv. Funct. Mater. 2016, 26, 4570–4577.; H. Kaneko et. al., Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 15329 –15333.

2) T. Minegishi et al. Appl. Phys. Lett. 2021, 119, 123905 (5 pages).

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション4 (特別講演) 座長:村越敬(北海道大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:15 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[1B14] 半導体光触媒によるメタンの二酸化炭素改質

〇宮内 雅浩¹ (1. 東京工業大学) 15:45 ~ 16:15

半導体光触媒によるメタンの二酸化炭素改質

O宮内 雅浩¹, 庄司州作¹, 張 葉平¹, 櫛田 優¹, 山口 晃¹, 藤田武志², 阿部英樹³ (東工大¹, 高知工科大², NIMS²)

Dry Reforming of Methane Driven by Semiconductor-based Photocatalysts <u>Masahiro Miyauchi</u>,¹ Shusaku Shoji,¹ Yohei Cho,¹ Masaru Kushida,¹ Akira Yamaguchi,¹ Takeshi Fujita,² Hideki Abe.³ (Tokyo Institute of Technology,¹ Kochi University of Technology,² NIMS.³)

1. 目的

光触媒を用いた二酸化炭素還元の研究の多くは水中での反応を前提としていた。本研究では、気相反応で あるメタンの二酸化炭素改質(ドライリフォーミング反応(DRM): CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂)に着目した。 この反応は二大温室効果ガスを工業的に有用な合成ガスに転換できる魅力的な反応であるが、大きな吸熱か つアップヒル反応であるため、高い転換率を得るためには高温条件が必要だった。また、副生成物である固 体状炭素の析出(コーキング)の抑制も課題であった。本研究では、DRM 反応を低温かつ長期間安定に駆動 する半導体光触媒を開発した。

2. 実験

各種半導体/金属助触媒のナノコンポジット光触媒を合成した。フローリアクターを用い、一定の温度条件下で CH₄/ CO₂/Ar = 1/1/98 の比の混合ガスをフローし、励起光を照射した条件で気相生成物を分析した。 また、反応機構を議論するため、アクションスペクトル、電子スピン共鳴(ESR)による励起キャリアの追跡、 同位体を用いた化学反応種の追跡、気相光電気化学セルを用いた解析もおこなった。

3. 結果および考察

各種半導体/金属助触媒のナノコンポジットの光触媒 DRM 反応を検討した結果、チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃)、酸化タンタル(Ta₂O₅)、酸化セリウム(CeO₂) などの表面にロジウム助触媒を担持した材料において、 低温でも長期間安定に DRM 反応を誘起できることを見 出した(Fig. 1)。¹⁻³これらの光触媒の長期的 DRM 反応を 評価したところ、炭素析出がほとんど無く(触媒が劣化せ ず)、ターンオーバー数が 58,000 に達しても安定に合成ガ スを生成し続けた。² アクションスペクトルや ESR の結 果から、光励起キャリアが活性点になっていることが示 唆された。^{1,4}また、光電気化学的な解析や同位体の追跡 実験により、格子酸素イオンがメディエーターとして機 能することで、炭素析出することなく DRM 反応が進行す ることが明らかとなった。5,6また、更なる高活性化のた め、酸素イオン伝導体 (CeO₂)と金属の微細構造を最適化 したナノ相分離構造や、2酸窒化物(TaON)を用いた可視 光応答材料を開発した。7



- (1) S. Shoji, X. Peng, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi et al. *Nature Catalysis* **3**, 148 (2020).
- (2) S. Shoji, A.S.B.M. Najib, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi et al. Chem Catalysis 2, 1 (2022).
- (3) Y. Cho, A. Yamaguchi, M. Miyauchi, Catalysts 11, 18 (2021).
- (4) M. Kushida, A. Yamaguchi, M. Miyauchi, J. Energy Chem. 71, 562 (2022).
- (5) M. Kushida, A. Yamaguchi, Y. Cho, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi, ChemPhotoChem 5, 275 (2021).
- (6) T. Kujirai, A. Yamaguchi, M. Miyauchi et al. Chem. Commun. 57, 8007 (2021).
- (7) Y. Cho, A. Yamaguchi, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi et al. Chem. Commun. 56, 4611 (2020).
S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション5(一般講演/学生講演) 座長:納谷真一(近畿大学)、根岸雄一(東京理科大学) 2022年9月8日(木) 16:15~17:15 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[1B15] GaNモデル光触媒- Pt助触媒間におけるオーム性接触形成の効果 O落合貴也¹、山口信義²、杉山正和^{1,2}、嶺岸耕²(1.東大院工、2.東大先端研) 16:15 ~ 16:30

- [1B16] 電子トラップを活用した金属ナノ粒子複合型光触媒の開発 〇秋山 倫輝¹、長川 遥輝¹、立間 徹¹(1.東京大学生産技術研究所) 16:30~ 16:45
- [1B17] 塩化アンチモン(III)で表面修飾した金ナノ粒子担持酸化スズによる過酸化水 素人工光合成

〇寺西 美和子¹、納谷 真一¹、エン ヨウソウ²、副島 哲朗²、杉目 恒志³、多田 弘明²(1. 近畿大学有害 物質処理室、2. 近畿大学総合理工学研究科、3. 近畿大学理工学部)

16:45 ~ 17:00

[1B18] Ptナノクラスターを助触媒とした光触媒水分解水素生成
 〇川脇 徳久¹、矢崎 大地¹、平山 大祐¹、加藤 康作³、吉川 聡一²、山添 誠司²、山方 啓³、根岸 雄一¹
 (1. 東京理科大学、2. 東京都立大学、3. 岡山大学)
 17:00 ~ 17:15

GaN モデル光触媒-Pt 助触媒間におけるオーム性接触形成の効果

O落合 貴也¹, 山口 信義², 杉山 正和^{1,2}, 嶺岸 耕² (東大院工¹, 東大先端研²)

Effects of ohmic contact formation between GaN model photocatalyst and Pt cocatalyst <u>Takaya Ochiai</u>,¹ Shingi Yamaguchi², Masakazu Sugiyama^{1,2}, and Tsutomu Minegishi² (The University of Tokyo,¹ Research Center for Advanced Science and Technology²)

1.目的

ワイドギャップ半導体である GaN は,水の全分解が可 能な光触媒として注目されている¹. また, Pt は最も高 性能な水素生成触媒であり,助触媒として光触媒の表面 修飾に用いられる². しかし Pt と n型 GaN はショットキ 一接合を形成するため,光励起電子は GaN から Pt への 移動が妨げられて水素生成に寄与しづらいと考えられ る. そこで本研究では Pt と n型 GaN の間に Ti 層を挟み オーム性接触とすることで光キャリアの移動にどのよ うな影響を与えるかを検証する. また,酸素生成助触媒 として CoO_x を Ti/Pt 櫛型電極とともに修飾し,その影響 を調べた.

2. 実験

MOVPE 法で c 面サファイア基板上に形成した n 型 GaN エピタキシャル薄膜(n=2×10¹⁷ cm⁻³)を光触媒とし て用いた. CoO_xを含浸法と焼成によって, Fig.1のよう に島状に修飾した.その上にステンシルマスクを用いて 10 nm の Ti と 9 nm の Pt を櫛型に熱蒸着した.また, GaN 層に Ti を蒸着し,導線と In で接続することで GaN の電位を掃引できるようにした.測定時に不要な部分は エポキシ樹脂で被覆され, pH 9 の Na₂SO₄ 水溶液で満た したガラス製セル中に参照極である Ag/AgCl 電極、対 極の Pt 線とともに設置した.Xe ランプとバンドパスフ ィルターを用いて波長 355 nm の単色光を照射し,ポテ ンショスタットで光電流-電圧特性を得た。また,上記 の光を長時間照射した際に発生する水素をガスクロマ トグラフィーで定量した.

3. 結果および考察

まず櫛型電極無しの CoO_x修飾 GaN(CoO_x/GaN)を光ア ノード電極として評価した. Fig.2 より, CoO_xを修飾す ることで酸化電流のオンセット電位が 350 mV 程度低下 し,光電流密度も向上したことから酸素生成が触媒され ていることが確認された. さらに CoO_x/GaN 上に Ti/Pt の,オーム性接触の櫛型電極を水素生成助触媒として担 持し,水素生成量を比較した. Pt のみの場合ではショッ トキー障壁に妨げられていた光電子のPtまでの移動が, オーム性接触によってスムーズに行われ,水素生成反応 を進行しやすくなった. その結果, Fig.3 に示す通り, 3 時間後の水素生成量が Pt のみの場合には 0.61 µmol/cm² に対して, Ti/Pt では 0.99 µmol/cm² と増加した.

- (1) K. Ohkawa, W. Uchida, and M.Deura, *Japanese Journal* of *Applied Physics*, **52**, 8S (2013).
- S. Wang, A. Lu, and CJ. Zhong, Nano Convergence 8, 4 (2021).









Ti/Pt comb + CoO_x, Pt comb and Bare GaN

電子トラップを活用した金属ナノ粒子複合型光触媒の開発

〇秋山倫輝,長川遥輝,立間 徹(東京大学生産技術研究所)

Development of metal-TiO₂ nanocomposite photocatalysts utilizing electron trapping <u>Tomoki Akiyama</u>, Haruki Nagakawa, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)

1. 目的

光触媒と太陽光を用いた水分解反応による水素製造は、水素社会の実現に向けて注目されている。特に機能向上に向け、光触媒と金属ナノ粒子の複合化が検討されている。金属の析出には光析出法が一般的に用いられているが、本研究では、酸化物光触媒の光励起に伴い欠陥準位などにトラップされた電子を用いた、金属ナノ粒子の析出法を検討した。不活性ガス中で酸化物光触媒に光照射を行うと、酸素欠陥部に電子がトラップされる¹。金属イオンを加えるとトラップ電子により還元され、光触媒上に金属ナノ粒子が析出する。

我々は特に、モデル物質として酸化チタンと金助触媒の 複合体を選定し、従来の光析出法及びトラップ電子を用い た析出法により光触媒を作製した。さらに、作製した Au/TiO₂光触媒を用いて犠牲試薬存在下における酸化チタ ン励起による水素生成活性を比較した。

2. 実験

Fig.1 にトラップ電子を用いた Au 担持による Au/TiO₂ 作 製法(Electron Trap 法: ET 法)を示す。乳鉢で十分に混錬した TiO₂(HT0514, TOHO)50 mg とエタノール 50 vol%水溶液 5 mL を試験管に加え、窒素で置換した。その後 150 W Xe ラ ンプを 20 分間照射し、TiO₂にトラップ電子を蓄積させた。 さらに、暗所で HAuCl4水溶液を添加することで、金ナノ粒 子の還元析出を行った。光析出法(Photo-deposition 法, PD 法) では、TiO₂分散液に対してあらかじめ HAuCl4水溶液を添加 し、同等の条件で光照射を 20 分間行うことで金ナノ粒子の 担持を行った。水素生成活性の評価は、析出時に使用した 光源および試験管をそのまま使用した。生成した水素はガ スクロマトグラフィーによって 30 分ごとに定量を行った。

3. 結果および考察

Fig.2 に ET 法および PD 法によって作製した Au/TiO₂を 用いた場合の、酸化チタン励起による水素生成活性の測定 結果を示す。ET 法で作製した Au/TiO₂は、Au の担持量が 0.1 及び 0.2 wt%のどちらの場合でも、PD 法よりも高い活 性を示した。また、ET 法により作製した Au/TiO₂に関して は、PD 法のものに比べて、Au の局在表面プラズモン共鳴 (LSPR)に由来する拡散反射スペクトルのピークが長波長側 にシフトしていた。金属ナノ粒子と、屈折率の高い酸化チ タンとの接触面積が増加すると、LSPR 由来のピークが長波 長側にシフトすることが知られている²。そのため、Au ナ ノ粒子と酸化チタンとの接触面積が増加したことにより、 PD 法より ET 法で作製した Au/TiO₂の方が助触媒への電子 注入効率が高くなり、より高い水素生成活性を示したとい う可能性が考えられる。



Fig.1 トラップ電子を用いた Au/TiO2合成



Fig. 2 Au/TiO2による水素生成量の経時変化

H. Nagakawa, M. Nagata, ACS Omega, 6. 4395 (2021).
 K.-C. Kao, H. Nishi, T. Tatsuma, Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 3735 (2018).

塩化アンチモン(III)で表面修飾した金ナノ粒子担持酸化スズによる過酸化水素人工光合成

〇寺西美和子, 納谷真一, エン ヨウソウ, 副島哲朗, 杉目恒志, 多田弘明(近畿大)

Antimony chloride (III)-surface modified gold nanoparticle-loaded tin oxide for the artificial photosynthesis of hydrogen peroxide.

Miwako Teranishi, Shin-ichi Naya, Yaozong Yan, Tetsuro Soejima, Hisashi Sugime and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

1. 目的

太陽光エネルギーの約半分を占める可視光で駆動する光触媒を用いた純水と酸素からの過酸化水素合成は, 新たな人工光合成系として注目を集めている¹. そのための光触媒材料としては,過酷な条件下で長時間使用 することの可能な金属酸化物が特に有望である². また,高効率な H₂O₂ 生成のためには,2 電子酸素還元反 応(2e-ORR)に対する触媒作用を持つのと同時に,生成した H₂O₂ を分解しないことが大切になる.最近我々は,

酸化スズ (SnO₂)が H_2O_2 の吸着量が非常に少なく その分解が抑制できること、また、塩化アンチモン (III)で表面修飾することにより、可視領域の吸収 が誘起されることを見出した. そこで、本研究で は、2e-ORR に対する電極触媒作用を有する金ナノ 粒子と SnO₂ クラスターからなるナノ複合体 (Au@SnO₂)の酸化スズ表面を、塩化アンチモン (III)で修飾したナノ複合体 (Au@SnO₂-Sb(III))を合 成し、可視光照射による O₂と純水からの過酸化水 素合成を検討した.



Fig. 1. TEM image of Au@SnO₂-Sb(III) (a) and Au/SnO₂-Sb(III) (b).

2. 実験

SnO₂ ナノ粒子(富士フィルム和光製,粒径=22-43 nm)に析出沈殿法により金ナノ粒子を担持することで Au@SnO₂ を得た. SbCl₃のメタノール溶液中に Au@SnO₂ を分散させ、暗所で吸着させることで Au@SnO₂-Sb(III)を作製した. 合成した Au@SnO₂-Sb(III)を純水に分散し、LED を用いて可視光(波長=420 nm)を照射し、 生成した過酸化水素濃度を定量した. 比較用に SnO₂ ナノ粒子(Aldrich 製,粒径=約 100 nm)に尿素を用いた析 出沈殿法により金ナノ粒子を担持することで Au/SnO₂ を合成し、同様に Au/SnO₂-Sb(III)を作製した. 得られ た触媒を、空気飽和の純水に分散し、LED を用いて 420 nm の可視光を照射した. 生成した H₂O₂濃度を、比 色法により、定量した.

3. 結果および考察

Fig. 1a は、 SnO_2 クラスターに金ナノ粒子を担持した Au@SnO₂-Sb(III)の TEM 像を示す.大きな金ナノ粒子 1 つと SnO₂ クラスターからなるナノ複 合体であることがわかる.**Fig. 1b** は、比較的大きな SnO₂ ナノ粒子を用い て同様に合成した触媒 (Au/SnO₂-Sb(III))の TEM 像を示す.小さな金ナノ 粒子が SnO₂ の表面に高分散に担持されており、通常の金ナノ粒子担持金 属酸化物触媒と同様な構造を持つことがわかる.

Fig. 2は、Au@SnO₂-Sb(III)および Au/SnO₂-Sb(III)系における H₂O₂生成の 経時変化を示す.いずれの触媒も、H₂O₂生成に対して高い可視光活性を示 している.しかし、Au/SnO₂-Sb(III)系では、時間とともに生成速度の低下 している.これは、生成した H₂O₂が同時に分解していることを示す.一 方、Au@SnO₂-Sb(III)系では、時間に比例して H₂O₂ 濃度が増加しており、 H₂O₂ の分解が十分抑制されていることがわかる.Au@SnO₂-Sb(III)は、繰 り返し使用しても活性が維持されており、高い耐久性を有することが明ら かとなった.



Fig. 2. Time courses for the photocatalytic H_2O_2 generation from water and O_2 in the Au@SnO₂-Sb(III) and Au/SnO₂-Sb (III) systems under visible light irradiation ($\lambda_{ex} = 420$ nm) at 298 K.

(1) H. Tada, Nanoscale Adv. 1, 4238 (2019).

(2) L. Wang, J. Zhang, Y. Zhang, H. Yu, Y. Qu, and J. Yu, Small, 18, 2104561 (2022).

Pt ナノクラスターを助触媒とした光触媒水分解水素生成

〇川脇徳久¹, 矢崎大地¹, 平山大祐¹, 加藤康作³, 吉川聡一², 山添誠司², 山方 啓³, 根岸雄一¹ (東理大¹, 都立大², 岡山大³)

Hydrogen Evolution of water-splliting photocatalyst using Pt nanocluster cocatalyst <u>Tokuhisa Kawawaki</u>,¹ Daichi Yazaki,¹ Daisuke Hirayama,¹ Kosaku Kato,³ Soichi Kikkawa,² Seiji Yamazoe,² Akira Yamakata,³ and Yuichi Negishi¹ (Tokyo Univ. Sci.,¹ Tokyo Metropolitan Univ.², Okayama Univ.³)

1. 目的

カーボンニュートラル実現に向け、水と太陽光からクリーンなエネルギー源である水素を製造できる水分 解光触媒の研究が盛んに行われている.その高活性化には、金属ナノ粒子を助触媒として光触媒担体に担持 させることが有効である.しかし、従来の助触媒担持法(光電着法及び含浸法)では、助触媒の粒径や電子 状態を精密に制御することは困難である^{1,2}.そこで本研究では、微細な白金ナノクラスター(Pt NC)を助触 媒前駆体として合成し、可視光応答水分解光触媒であるグラファイト状窒化炭素光触媒(g-C₃N₄)上に担持さ せることで、その水素生成活性の向上を試みた.

2. 実験

Pt NC はポリオール還元/配位子交換法により合成した.得られた Pt NC と g-C₃N₄ をトルエン中で攪拌することで吸着させ、焼成処理をした(Pt_{NC}/gCN).得られた光触媒は、透過型電子顕微鏡(TEM)、X 線吸収微

細構造解析, 過渡吸収分光(TAS)等で評価した.また, 10 vol% メタノール水溶液中で可視光(≥410 nm)を照射することで,水 分解水素生成活性を測定した.比較として,光電着法及び含浸法 で調製した光触媒(Pt_{NP}PD/gCN および Pt_{NP}Imp/gCN)を用いた.

3. 結果および考察

本手法で調製した光触媒の水素生成活性は,光電着法及び含浸 法と比較してそれぞれ 3.5 倍,13 倍高い活性を示した(Fig.1). TEM 像より本手法で担持した Pt 助触媒粒子の平均粒径は 1.2 ± 0.2 nm であった(Fig.1, inset). ここから本手法は従来法で担持 した Pt 助触媒粒子より微細かつ単分散に担持していることが明 らかとなった.また,PtL3 殻 X 線吸収端近傍構造(XANES)よ り,本手法で担持した Pt 助触媒粒子は,従来法と比較して,金 属的な電子状態で担持されていた(Fig.2).このような電子状態 の違いが励起キャリアにどのような影響を及ぼすのかについて 調査するために,TAS による測定を行った.その結果,本手法で は,金属的な電子状態による励起キャリアの再結合が抑制された ことで,効率的に水素生成反応が進行したと推測された.以上よ り,本手法によりで担持した Pt 助触媒粒子は,①微細化による 活性点の増大,②金属的な電子状態によるキャリア再結合の抑制 により,高い水素生成能を示したと考えられる.

(1) T. Kawawaki, Y. Negishi *et al.*, *J. Mater. Chem. A* 8, 16081 (2020).
(2) T. Kawawaki, Y. Negishi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60, 21340 (2021).



Fig. 1. Comparisons of hydrogen evolution activity of each photocatalyst (Inset: TEM images of Pt_{NC}/gCN)



Fig. 2. Pt L_3 -edge XANES spectra of each photocatalyst and references (Pt foil and PtO₂)

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション6(一般講演/学生講演) 座長:松永 真理子(中央大学)、北野翔(北海道大学) 2022年9月9日(金) 09:30~10:30 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[2B01] ヘテロエピタキシャル接合を持つ酸化ルテニウム担持酸化スズ系電極による水の電気化学的酸化反応
 〇納谷 真-¹、杉目 恒志²、多田 弘明^{2,3}(1. 近畿大学有害物質処理室、2. 近畿大学理工学部、3. 近畿大学総合理工学研究科)
 09:30~09:45

[2B02] ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子一酸化亜鉛ナノプレートからなるプラズモニック光触媒による純水からの過酸化水素合成
 OYAN YAOZONG¹、納谷 真-³、副島 哲朗¹、杉目 恒志²、多田 弘明¹(1. 近畿大学総合理工学研究科、2. 近畿大学理工学部、3. 近畿大学有害物質処理室)
 09:45 ~ 10:00

[2B03] 中性域での長時間水電解に対するブラウンミラーライト型 Fe-Co酸化物アノードの組成および構造変化
 ○岡田 拓之¹、辻 悦司¹、北野 翔²、幅崎 浩樹²、菅沼 学史¹、片田 直伸¹(1.鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター、2.北海道大学工学研究院)
 10:00 ~ 10:15

[2B04] ディップコーティングを用いた二段階析出で作製した TiO₂/カーボンナノ チューブ複合薄膜電極における水素生成

〇石井 宏樹¹、松永 真理子¹(1. 中央大学)

10:15 ~ 10:30

ヘテロエピタキシャル接合を持つ酸化ルテニウム担持酸化スズ系電極による 水の電気化学的酸化反応

〇納谷真一,杉目恒志,多田弘明(近畿大)

Ruthenium(IV) oxide-loaded tin oxide electrode with heteroepitaxial junction for electrochemical water oxidation <u>Shin-ichi Naya</u>, Sugime Hisashi, and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

1. 目的

近年、エネルギー環境問題が深刻化する状況のもとで、水を電子・プロトン供与体として用いた人工光合成系の構築に対する要望が益々強まっている。人工光合成反応に共通するキープロセスは水の酸化反応(OER)であり、金属酸化物の中でも、酸化ルテニウム(RuO₂)は、強い化学的耐久性と高いOER 触媒活性を有する。このOER 電極性能を向上させるためには、電子収集電極の大面積化に加えて、RuO₂触媒と電子収集電極との間のスムーズなキャリア移動が重要になる。アンチモンをドープした SnO₂ (ATO)は、高い導電性と耐久性を持ち、さらにそのナノロッドアレイ(NRA)を形成させることにより、大表面積化が可能である。RuO₂と SnO₂は、ともにルチル型結晶構造を持ち、格子定数も近いことから原子レベルで整合した界面を経由したスムーズなキャリア移動が期待される¹. そこで本研究では、電子収集電極としてアンチモンドープ酸化スズナノロッドアレイ(ATO-NRA)電極を作製し、その表面からのRuO₂のヘテロエピタキシャル(HEPI)成長を検討するとともに、3電極セルを用いた OER 活性を評価した.

2. 実験

SnCl₂の 2-メトキシエタノール溶液をフッ素ドープ酸化スズ(FTO)電 極にディップコートし、500°C で 2 h 焼成することで SnO₂(seed)/FTO を 得た.これを、SnCl₄ と SbCl₃の水ーエタノールー塩酸混合溶液に浸漬 し、オートクレーブを用いた水熱反応を行うことで、ATO ナノロッド アレイを成長させた(ATO-NRA/FTO). RuCl₃の 67% MeOH 水溶液に、 FTO もしくは ATO-NRA/FTO を浸漬し、オートクレーブを用いた水熱 反応を行うことで、RuO₂//FTO および RuO₂//ATO-NRA/FTO 電極を作 製した(//は HEPI 接合を表わす). 電気化学評価のため、作用極に RuO₂//ATO-NRA/FTO, 対極に白金板、参照電極に Ag/AgCl、電解質溶 液に 0.1 M 過塩素酸ナトリウム水溶液を用いた 3 電極セルを作製し、 電流電位曲線を測定した.

3. 結果および考察

サンプルの SEM 観察により, FTO 基板からロッド長 0.76 µm, ロッド 径約 40 nm の ATO-NRA が成長していることが確認された. Fig. 1 は, RuCl₃ を原料とする水熱法により合成したサンプルの高分解能 TEM 像を示す. ATO-NR の側面に島状の RuO₂が担持されている. 結晶方位 は良く一致しており, RuO₂ と SnO₂ が(110)面同士で HEPI 接合してい ることが明らかである. さらに,得られたサンプルを用いて,水の酸 化反応に対する電流(J)-電位(E)曲線を測定した(Fig. 2).FTO および ATO-NRA/FTO 電極いずれの電極系においても,RuO₂ナノ粒子の担持 により OER 電流の立上り電位が大きくカソーディックシフトしてい る. また,電子収集電極の三次元化に伴って OER 電流が著しく増大し ている. さらに,この電流は,RuO₂ナノ粒子を用いて合成した Non-HEPI 電極の電流よりも著しく大きいことから,RuO₂-ATO の HEPI 接 合により,電極性能が大幅に向上することが明らかとなった.

(1) H. Tada, S. Naya, M. Fujishima, J. Phys. Chem. C. 124, 25657-25666 (2020).



Fig. 1. TEM image of RuO₂//ATO-NR.



Fig. 2. LSV for RuO₂//ATO-NRA, RuO₂//FTO, ATO-NRA/FTO, and FTO electrodes in 0.1 M NaClO₄ aqueous solution.

ヘテロエピタキシャル接合を有する金ナノ粒子―酸化亜鉛ナノプレートからなるプラズモ ニック光触媒による純水からの過酸化水素合成

Oエンヨウソウ・納谷真一・副島哲朗・杉目恒志・多田弘明 (近畿大学)

Hydrogen peroxide synthesis by a plasmonic photocatalyst consisting of faceted gold nanoparticles and zinc oxide nanoplate with heteroepitaxial junction

Yaozong Yan, Shin-ichi Naya, Tetsuro Soejima, Hisashi Sugime and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

1. 目的

過酸化水素は、副生成物が水のみであることから、汎用性のあるクリーンな酸化剤である.金ナノ粒子酸化チ タン(Au/TiO₂)への紫外光照射によってミリモル濃度レベルの過酸化水素が生成することが見出されて以来^[1], 必要な場所で必要量を得るための"on-demand 合成法"として、過酸化水素光触媒合成の研究が活発に行われ ている. 最近, 我々は, 酸素二電子還元触媒である Au ナノ粒子と過酸化水素に対する親和性の低い酸化亜鉛 からなる Au/ZnO が, Au/TiO2を超える紫外光活性を示すことを報告した^[2]. しかし, この系では, 光源とし て太陽光を有効に利用することはできない,また,ZnO のバンドギャップ励起で価電子帯中に生成した正孔 による自己溶解が問題となる.一方,Auナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により駆動されるプラズ モニック光触媒が新しい可視光応答型光触媒として大きな注目を集めている^[3]。最近, ヘテロエピタキシャル (HEPI)接合を有する Au/SrTiO3 ナノキューブ系プラズモニック光触媒が水の酸化反応に対して高い可視光活 性を示すこと、さらにこれが SrTiO3 ナノキューブとの HEPI 接合により誘起された金ナノ粒子のファセット 化にともなう光応答波長域の拡張とスムーズな界面電子移動による電荷分離の促進に起因することが明らか にされた^[4].本研究では、酸素二電子還元触媒作用を有するアンチモンドープ酸化スズ(ATO)ナノ粒子^[5]、Au ナノ粒子, ZnO ナノプレート(NPL)からなる三元ヘテロナノ構造体を合成し, Au ナノ粒子の LSPR が選択的 に励起される光照射条件下(λ>410 nm)において、触媒構造と酸素二電子還元に対するプラズモニック光触媒 活性の相関について検討を行った. 20

2. 実験

3 種類の触媒を調製し、それらの光触媒活性を比較した. 中和剤として1 M NaOH を用いた析出沈殿法により ZnO NPL 上に Au ナノ粒子を担持させた(タイプ 1: Au/ZnO NPL). 混錬-熱処理法により Au/ZnO NPL 上に ATO ナノ粒子を固定化した(タイプ 2: ATO/Au/ZnO NPL). 混錬-熱処理法で ATO ナノ粒子を ZnO NPL 上に固定化し、さらに析 出沈殿法を用いてその表面に Au ナノ粒子を担持した (タイプ 3: Au/ATO/ZnO NPL). 得られた各触媒微粒子を酸素飽和させたエタノ ール水溶液中に分散後、可視光照射下(λ >410 nm)において生成した 過酸化水素を比色法により定量した.



3. 結果および考察

Fig.1は,各触媒存在下,光照射1時間後に生成した過酸化水素生成量を示す.いずれの触媒系も,酸素二電子還元に対して可視光活

Fig. 1. Concentration of H_2O_2 produced after 1 hirradiation in the systems with type 1, type 2, type 3 catalysts.

性を示している. Au/ZnO NPL 系では、5.1 µM の過酸化水素が生成している. その表面に ATO ナノ粒子を固定 化した ATO/Au/ZnO NPL 系では、過酸化水素生成量が 3.3 µM に減少している. 興味深いことに、Au/ATO/ZnO NPL 系は、タイプ 1、2 を遥かに超える活性を示しており、過酸化水素生成量は 14.3 µM に達している. この タイプ 3 の高い可視光活性は、Au ナノ粒子の LSPR 励起にともなう ZnO 伝導帯へのホット電子注入に続く ATO への電子移動により電荷分離が促進される結果、Au ナノ粒子(酸化サイト)と ATO ナノ粒子(酸素二電子 還元サイト)の機能が明確に分離されたことに起因するものと考えられる. 発表では、触媒構造と活性の関係 を考察するとともに、純水からの過酸化水素生成に対する可視光活性についても報告する.

参考文献

- [1] M. Teranishi, S. Naya, H. Tada, J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 7850.
- [2] Kawano , M.Fujishima, H.Tada , Catal. Commun. 2020, 144, 106076.
- [3] H. Tada, Nanoscale Adv. 2019, 1, 4238.
- [4] K. Kurokawa, M. Fujishima, S. Naya, H. Tada, Chem. Commun. 2021, 57, 7232.
- [5] H. Tada, S. Naya, J. Phys. Chem. C 2022, DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c03648.

中性域での長時間水電解に対するブラウンミラーライト型 Fe-Co 酸化物アノードの 組成および構造変化

〇岡田拓之¹, 辻悦司¹, 北野翔², 幅崎浩樹², 菅沼学史¹, 片田直伸¹ (鳥取大¹, 北海道大²)

Changes of Chemical Composition and Crystal Structure on Brownmillerite-type Fe-Co Oxide Anodes for Prolonged Water Electrolysis in Neutral Conditions

<u>Hiroyuki Okada</u>,¹ Etsushi Tsuji,¹ Sho Kitano,² Hiroki Habazaki,² Satoshi Suganuma,¹ and Naonobu Katada¹ (Tottori Univ.,¹ Hokkaido Univ.²)

1. 目的

中性水溶液中での CO₂の電解還元は対反応である酸素発生反応 (OER)の過電圧が大きいため OER 触媒を 必要とする. ペロブスカイト (PV)型酸化物は代表的な OER 触媒であるが、その多くが中性条件ですぐに失 活する¹. これに対し、我々は PV 型構造の酸素欠損構造に相当するブラウンミラーライト (BM)型構造を 有する Ca₂FeCoO₅ が PV と比較し、中性での OER に対し高い活性と耐久性を有していることを報告した². さらに、Co の割合が多い Ca₂Fe_{0.75}Co_{1.25}O₅ の耐久性は、Ca₂FeCoO₅ に比べ著しく高かった.本研究ではこれら の耐久性をさらに詳細にペロブスカイト型酸化物と比較した.また Co/Fe 比の異なる 2 つの BM 型酸化物触 媒について、 24 時間の耐久性試験前後の構造、組成変化を調査した³.

2. 実験

既報^{2,4}を参考にクエン酸ゲル化法 800 ℃ 焼成で BM 型 Ca₂Fe_{2-x}Co_xO₅ (B-CFC-x, x = 1, 1.25) と PV 型 SrFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ (P-SFC-1), LaFe_{0.5}Co_{0.5}O₃ (P-LFC-1) を合成した. これらと酸処理アセチレンカーボンブラッ ク,中和 5 % Nafion®分散液と共にエタノールに分散させた. これを塗布したカーボンシート電極を作用極 (触媒量:0.2 mg cm⁻²), Pt 板を対極, Ag/AgCl/KCl (satd.)を参照電極として用いた三電極式セルで 4.7 mA cm⁻²の一定電流を印加し耐久性を評価した. 電解液には 0.6 M Na₂SO₄ aq. と 0.4 M NaH₂PO₄ aq.を混合し NaOH を pH が 7 になるまで添加したものを用いた. 耐久性測定 24 時間後に電極から触媒を剥がし,高分解能 TEM-EDS により触媒の構造,化学組成を調査した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に耐久性測定における電圧 の経時変化を示す. Co/Fe 比が等し く結晶構造の異なる B-CFC-1 と P-SFC-1, P-LFC-1 を比較すると反応 初期の電圧は B-CFC-1 が最も小さ かった. P-SFC-1, P-LFC-1 では反 応開始後速やかに電圧が増加した が, BM 型構造を有する B-CFC-1 で は電圧の増加が緩やかだった. さ らに B-CFC-1.25 では 60 時間以上 活性が持続した.

Fig. 2 に B-CFC-1 と-1.25 の耐久

25 B-CFC-1.25 2.4 2.4 ₩ 2.3 23 2.2 چ 2.1 2.1 Potential-*iR*/ 8.1 8.1 8.1 1.9 1.7 10 20 30 40 50 60 70 Time / h Fig. 1 Time courses of the potential in durability tests operated at 4.7 mA cm⁻² on B-CFC-1, -1.25, P-SFC-1, and P-LFC-1.



性試験 24 時間前後の HRTEM 像と EDS マッピングを示す. 反応 前には両者とも BM 型構造を有していたが, 24 時間以内に失活 した B-CFC-1 では表面から約 20 nm までの範囲がほぼ完全にア

Fig. 2 (a-d) HRTEM images and (e-h) EDS mappings of (a) (e) and (b) (f) CFCO-1, (c) (g) and (d) (h) CFCO-1.25 before and after the durability test under neutral conditions at 4.7 mA cm⁻² for 24 h.

モルファス化し Ca と Co が減少していた.一方で,活性が 24 時間以上持続した B-CFC-1.25 では BM 型構造 を一部維持しており Ca は減少したものの Co は減少しなかった.以上の結果は中性での OER に対する耐久 性において BM 型構造の維持と Co 溶出の抑制が重要であることを示唆している.

(1) B. Han et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 22576 (2015). (2) 岡田拓之, 電気化学秋季大会要旨. 2B05 (2021).
(3) H. Okada et al., Sustain. Energy Fuels, 6, 2709 (2022). (4) E. Tsuji et al., ChemSusChem, 10, 2864 (2017).
謝辞:本研究の一部は、科研費(22H02169), A-STEPトライアウト(JPMJTM20FS), 北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究(21BB1029) および(公財)高橋産業経済研究財団の助成を受けて行った.

<講演番号fは自動振番のため不要です>

ディップコーティングを用いた二段階析出で作製した TiO2/カーボンナノチューブ複合薄 膜電極における水素生成

〇石井宏樹, 松永真理子(中央大)

Hydrogen generation at TiO₂ / carbon-nanotube composite thin film electrodes prepared by two-step deposition using dip coating method Koki Ishii, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1. 目的

従来の化石燃料への依存は、環境汚染など深刻な問題を起こしており、太陽光から直接エネルギーを生み 出すことは、魅力的で望ましい方法である.我々はこれまで光触媒を用いた水分解反応のよる水素エネルギ ー生成に着目し検討を行っている.酸化チタン(TiO₂)は太陽光を吸収することで水分解反応による水素生成反 応を触媒できる代表的な光触媒である.また、カーボンナノチューブ(Carbon NanoTube: CNT)は、優れた電気 伝導性、高い比表面積を持つ性質により、酸化チタンと複合することで光触媒効率を改善することが期待で きる.以上のことから、それらの複合薄膜の作製に取り組んできた.

本研究では、ディップコーティング法においてコーティング溶液の溶媒の種類が薄膜の表面形態に与える 影響に着目し、異なる溶媒を用いて2段階析出でTiO₂-CNT 複合薄膜電極の作製し、光触媒活性を検討した.

2. 実験

薄膜電極の作製方法としてディップコーティング 法を用いて作製した.溶媒である 2-プロパノールま たはアセトンに CNT を 1 wt%加えて, 30 分間超音波 処理を行い,溶媒中に分散させた.その後,添加剤と してベンジルアルコール(BA)を TiO2の前駆体である チタンテトライソプロポキシド(TTIP)を溶媒中に加 え,1時間攪拌することでコーティング溶液を準備 した.2-プロパノール,アセトン,超純水を用いて不 純物を除去した ITO 基板を溶液に浸透させた後,引 き上げ,基板上に薄膜を作製した.大気中で 30 分間 乾燥後,昇温速度 100 ℃ h,焼成温度 400 ℃ で 1 h 焼成をした.この手順で基板上にアセトン,2-プロパ ノールの順で析出を行い,2 段階薄膜を作製した.

薄膜電極は3 電極式セルを用いて測定を行った. 参照極と対極には Ag/AgCl 電極と白金電極を使用 し,疑似太陽光を照射して光応答性能を評価した. 薄膜の表面形態は走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)を用いて観察した.

3. 結果および考察

まず,異なる溶媒を用いて薄膜の作製を行った. 溶媒として 2-プロパノールを用いた場合,基板表面 に粒子が立体的に堆積している(Fig.1a).一方,アセ トンを用いた場合は,細かい粒子が広く堆積してお り,平滑な表面を形成している(Fig.1b).



Fig.1 The SEM images of TiO₂ / carbon nanotube composite thin film electrodes prepared with (a) 2-propanol, (b) acetone



Fig.2 Comparison of photocurrent of each electrode for hydrogen generation reaction

続いて、光活性部位の多い高比表面積化を期待してアセトン溶媒と2-プロパノール溶媒の順に用いて2段 階堆積を行った.光電流値は2-プロパノール、アセトンの1段階堆積と比べ2段階堆積で大きい値を示すこ とが明らかとなった(Fig.2).特に、2-プロパノール溶媒を用いた2段階目の堆積において CNT を複合しない 場合に最も大きな光電流値を示した(Fig.2). S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション7 (特別講演) 座長:南本 大穂(神戸大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:15 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[2B05] 光電気化学的手法による金属および化合物ナノ構造の作製

〇西 弘泰¹(1. 富山大学) 10:45 ~ 11:15

光電気化学的手法による金属および化合物ナノ構造の作製

O西 弘泰 (富山大理)

Fabrication of Metal and Compound Nanostructures by Photoelectrochemical Methods <u>Hiroyasu Nishi</u> (Faculty of Science, Univ. of Toyama)

1. 緒言

金属やキャリア密度の高い化合物のナノ粒子に光を照射すると、光の電場振動とナノ粒子中の自由電子の 集団振動が共鳴し、光の吸収が起こる。この現象を局在型表面プラズモン共鳴(LSPR)とよぶ。LSPR によ って吸収される光の波長(共鳴波長)は、ナノ粒子のサイズや形状、粒子間距離、周期性などに大きく依存 する。そのため、LSPR を示すナノ粒子やナノ構造を用いる研究では、これらを如何に制御するかが鍵となる。 制御されたナノ粒子・ナノ構造の作製方法として、化学還元法や電子線リソグラフィー法などが広く知られ ているが、近年、LSPR の緩和過程で生じる電子正孔対によって、共鳴サイトで部位選択的に光電気化学反応 を駆動し、ナノ粒子を微細加工できることが明らかになってきた^{1,2}。本講演では、種々の金属および化合物 ナノ構造を光電気化学的に作製する手法について、原理や最近の研究展開を述べる。

2. 半導体電極上でのナノ構造作製

Au ナノ粒子と TiO₂を用いた典型的なプラズモン誘起電荷分離(PICS)系¹では、ナノ粒子上で酸化反応が 起こる。このとき、Pb²⁺の酸化反応を駆動すると、励起した LSPR モードの共鳴サイトに対応する部分で部位 選択的に PbO₂が析出する³。これを利用することで、様々な Au と PbO₂の複合ナノ構造を光電気化学的に作 製できる²。しかしながら、PbO₂の酸化析出以外の反応では、部位選択的に反応が進行しないことがある⁴。 そこで、部位選択的に導入した PbO₂を、ガルバニック置換反応によって別の物質に変換する手法を確立した。 同手法によって、助触媒として機能する MnO₂を Au ナノキューブの上面付近、界面付近、表面全体に導入し た 3 種類のナノ構造を作製したところ、ナノキューブの上面付近に MnO₂を導入した場合にのみ PICS の内部 量子収率が向上し、助触媒の導入部位の重要性が示唆された。

3. 透明電極上でのナノ構造作製

典型的な PICS 系には半導体が必須で、ナノ粒子上では酸化反応しか駆動できない。半導体を使用すること なく、部位選択的な還元反応も駆動できる系を構築できれば、本手法の汎用性が大幅に向上し、ナノ粒子自 身の異方成長などに適用できると考えられる。そこで、Au ナノロッドやナノキューブを担持した酸化インジ ウムスズ (ITO) 電極に、適切な電位を印加しながら各 LSPR モードに対応する波長の光を照射することで、 部位選択的な PbO2 の酸化析出反応や、Au の錯化溶解反応を駆動する手法を確立した⁵。次に、塩化白金酸の 存在下で、適切な電位を印加しながら同様の実験を行ったところ、光カソード電流が生じ、共鳴サイト付近 で部位選択的に Pt を含む析出物が生じること明らかになった。最近では、開回路状態の Au ナノキューブ担 持電極に、Ag イオンと電子ドナーの存在下で共鳴波長の光を照射することで、Ag を主成分とする析出物を 部位選択的に導入できることを見出しており、ナノ粒子上に導入できる材料の選択肢が広がりつつある。

4. 直線偏光照射による酸化鉛周期構造の作製

Pb²⁺を含む水溶液中で、ITO 電極に適切な電位を印加しながら直線偏光を照射すると、PbO₂の周期構造が 形成されることが明らかになった。偏光方向に沿った光電気化学的な PbO₂の成長と、入射光と PbO₂からの 散乱光の干渉によって電極表面生じる定在波が主な要因と考えられる。LSPR を示す粒子を使用しない、光を 用いた新しいナノ構造の作製手法としての研究展開が期待できる。

(1) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017). (2) T. Tatsuma and H. Nishi, *Nanoscale Horiz.* **5**, 597 (2020). (3) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.* **54**, 11741 (2018). (4) R. Ogata, H. Nishi, and T. Tatsuma, *Nanoscale* **13**, 681 (2021). (5) H. Nishi and T. Tatsuma, *Nanoscale* **11**, 19455 (2019).

謝辞 本研究は、東京大学生産技術研究所 立間研究室で行ったものです。立間徹教授ならびに研究室のスタッフの皆様、学生諸氏に厚く御礼申し上げます。

S2会場 | S2.光電気化学とエネルギー変換

セッション8(一般講演/学生講演) 座長:高橋 幸奈(九州大学)、亀山 達矢(名古屋大学) 2022年9月9日(金) 11:15 ~ 12:30 S2 主催:光電気化学研究懇談会 Zoomはこちら

[2B06] 銀析出型 EC素子における銀ナノ粒子電析過程の暗視野検鏡プラズモン観察と 析出・溶解機構解明

〇宇治 駿¹、中村 一希¹、小林 範久¹ (1. 千葉大院工) 11:15 ~ 11:30

- [2B07] キラルな金ナノコロイドによる増感光電流の生成 O五+川修志¹、亀山達矢¹、鳥本司¹(1.名大院工) 11:30~ 11:45
- [2B08] 青色発光を呈する硫化ガリウムシェルで被覆した Ag(In_xGa_{1-x})S₂量子ドットの 合成と高性能化

〇松岡 里奈¹、上松 太郎¹、鳥本 司²、桑畑 進¹ (1. 大阪大学大学院、2. 名古屋大学大学院) 11:45 ~ 12:00

- [2B09] プラズモン共鳴銀ナノ構造の光電気化学的加工 O石田 拓也¹、黒木 秀起¹、亀岡 ゆり¹、井澤 哲舜¹、立間 徹¹(1. 東京大学生産技術研究所) 12:00 ~ 12:15
- [2B10] p型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルに銀ナノ粒子の形 状が及ぼす効果の検討

〇髙橋 幸奈^{1,2}、山鳥 勇人¹、山本 果穂¹ (1. 九州大学、2. JSTさきがけ)

12:15 ~ 12:30

銀析出型 EC 素子における銀ナノ粒子電析過程の暗視野検鏡プラズモン観察と 析出・溶解機構解明

○宇治 駿, 中村 一希, 小林 範久(千葉大院工)

Dark-Field Plasmonic Observation of Ag Nanoparticles in Coloration Process and Electrodeposition / Dissolution Mechanism Analysis in Ag Deposition-Based EC Device. <u>Shun Uji</u>, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng. Chiba Univ)

1. 目的

物質はその電子状態により様々な発色を呈す。エレクトロクロミック(EC)素子は、その電子状態を電気 化学的な酸化還元反応により制御することで可逆的な色調変化を示す。我々は、銀の電解析出に基づき、透 明状態から単一素子中で様々な有彩色が発現可能な EC 素子を報告してきた¹⁾。生成される銀ナノ粒子は、局 在表面プラズモン共鳴(LSPR)により光を吸収・散乱するため、暗視野検鏡法を利用することで、個々の粒 子におけるミクロな LSPR 変化を捉えることができる²⁾。本研究では電析銀ナノ粒子の精密形態制御を目的 に、暗視野検鏡法を用いて素子駆動中の銀ナノ粒子の散乱光その場観察を行い、素子の駆動機構を解析した。

2. 実験

EC ゲル電解液は、硝酸銀 10 mmol/L、塩化銅(II)10 mmol/L、臭化リチウム 50 mmol/L となるようにジメチ ルスルホキシドに溶解し、ゲル化剤としてポリビニルブチラールを 10 wt.%の濃度で添加することで調製し た。ゲル電解液を ITO 電極で挟み込み 2 極 EC 素子を作製したが、暗視野顕微鏡の焦点距離に銀ナノ粒子を 析出させるため、作用極に厚さ 170 µm のカバーガラス型 ITO 電極を用いた。

作製した EC 素子を暗視野顕微鏡のステージ上に固定し、電圧 を印加しながら、素子の散乱光観察を行った。有彩色を発現する ステップ電圧印加法¹⁾を用い、核生成電圧の操作により析出密度 を制御し、粒子間相互作用のプラズモンカップリングが光散乱に 及ぼす影響を解析した。また、ハイパースペクトルカメラを用い て同素子中における単一粒子成長過程の LSPR 観察を試みた。

結果および考察

作製した EC 素子に、核生成電圧 $V_1 = -2.4, -2.5, -2.7 V(t_1 = 100 ms)$ 、共通の粒子成長電圧 $V_2 = -1.6 V(t_2 = 30 s)$ のステップ電圧 を印加した。暗視野観察による電圧印加後の散乱スペクトルが Fig. 1 である。 $V_1 = -2.4 V$ では、470 nm のみにピークが存在して いたが、 $V_1 = -2.5, -2.7 V$ では、470 nm 以外にも550 nm の肩や610 nm に明瞭なピークが発現した。プラズモンカップリングによる LSPR は単独粒子よりも長波長側に誘起することが知られている。 また、カップリング粒子数が多いほど、より長波長側で誘起するため、粒子析出状態の電子顕微鏡観察結果と併せて考えると、どの粒子でも発現した470 nm 付近のピークは単独粒子の LSPR、 V_1 = -2.5 V における550 nm の肩は2 - 3 個の少数粒子カップリング、 $V_1 = -2.7 V の 610 nm のピークは 4 個以上の多粒子間カップリング$

Fig. 2 に $V_1 = -2.4 \text{ V}$ ($t_1 = 100 \text{ ms}$)、 $V_2 = -1.6 \text{ V}$ ($t_2 = 120 \text{ s}$) 印加 中の単一粒子の散乱スペクトルと暗視野像を示す。印加開始 40 秒 では弱い青色の光を散乱しているが、80 秒では緑、120 秒では黄 色の散乱光に変化した。これは、銀ナノ粒子が成長したことで、 LSPR 帯が長波長シフトしたことに起因している。このように、初 めて EC 素子中の単一電析銀ナノ粒子のその場観察に成功した。 (1) A. Tsuboi, et. al, Chemistry of Materials, **26**, 6477 (2014). (2) Y. Liu, et. al, Nanoscale, **5**, 7458 (2013).



Fig. 2 Change in light scattering spectra of AgNPs generated in the EC device during step voltage application ($V_1 = -2.4$ V, $t_1 = 100$ ms, $V_2 = -1.6$ V, $t_2 = 120$ s), a: 40 s, b: 80 s, c: 120 s. Red scalebars indicate 5 μ m.

キラルな金ナノコロイドによる増感光電流の生成

〇五十川修志, 亀山達矢, 鳥本司(名大院工)

Generation of Sensitized Photocurrent by Chiral Gold Nanocolloids Shuji Isogawa, Tatsuya Kameyama, and Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

1. 目的

局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、貴金属ナノ粒子の近傍には入射光の数桁倍の局在化した光電場 が形成される。近年、ナノ粒子の構造制御により、コロイド法を用いたキラル形状の貴金属ナノ粒子の液中 での合成が可能となり、これらのキラル金粒子のLSPRが構造に起因した円偏光二色性を示すことが注目さ れている。一方、これまでに貴金属ナノ粒子おいて、LSPR励起された電子が電荷分離することにより光電流 を生成する現象が報告され¹、光電変換や電気化学的センサに利用されてきた。本研究ではコロイド法による キラル金(Au)ナノ粒子の合成方法の最適化を行い、これを酸化チタン(TiO₂)電極上に担持したときの、 光電流の照射光偏光依存性を評価した。

2. 実験

液相で合成した種結晶を含む水溶液に、塩化金酸とアスコルビン酸を添加することにより平均粒径 40 nm の立方八面体形状 Au ナノ粒子を作製した。ここに、キラル配位子として L-もしくは D-システインを加 え、さらに Au を成長させることでキラル Au ナノ粒子を作製した²。スプレー熱分解法でフッ素ドープ酸化 スズ (FTO) 基板上に TiO₂薄膜を作製し、この電極に電気泳動を用いてキラル Au ナノ粒子を担持した。こ のように作製した Au-TiO₂電極に光を照射することで、観測される電流を評価した。また円偏光を照射し、偏光依存性についても調査した。

3. 結果および考察

SEM 観察でシステインを添加して成長させた Au ナノ粒子の平均粒径は 80 nm であ り、そのサイズは用いるシステインのキラリティには依存しなかった。一方で、いずれ も粒子表面にねじれた構造が見られ、ねじれの方向は用いるシステインにより変化し た (Fig. 1)。L-システインを使い合成した Au 粒子分散水溶液の消光スペクトルにおい て、LSPR ピークが観測される 600 nm を中心に CD シグナルが観測でき、短波長で正 の CD ピークと長波長側で負の CD ピークが観測された (Fig. 2a)。この波長域にシス テインの吸収はなく、LSPR にキラリティが付与されたことがわかる。また、D-システ インを用いて合成した Au 粒子では、このシグナルが正負逆転し、さらにシステインを 加えずに作製した場合には CD シグナルが観測されなかった。このように、用いるシス テインの立体構造により、旋光性が制御可能であった。



Fig. 1 (a) SEM image of chiral Au nanoparticles synthesized with L-Cysteine.

L-システインを使い作製したキラル Au ナノ粒子を、TiO₂ を製膜した FTO 電極上に電気泳動により担持した。犠牲剤 として L-システインを含む水溶液中で、この電極に可視光 を照射すると、TiO₂のみの場合よりも大きなアノード光電 流が観測された。単色光照射時の Au-TiO₂ と TiO₂の IPCE 値の差(ΔIPCE)を照射波長に対してプロットすると、600 nm 付近にピークが現れた(Fig. 2b)。これは Au ナノ粒子の LSPR ピーク波長と対応しており、Au ナノ粒子の LSPR 励 起により生じたホットキャリアが TiO₂電極に注入され、光 電流として取り出されることが示唆された。講演ではさら に、キラル Au ナノ粒子を担持した Au-TiO₂電極に円偏光を 照射した際に生じる光電流の偏光依存性について議論す る。



Fig. 2 (a) CD spectra of chiral Au nanoparticles synthesized with different configuration of Cysteine. (b) Relationship between Δ IPCE and wavelength of incident light of Au-TiO₂ electrode.

(1) T. Tatsuma, et al., J. Am. Chem. Soc., 127, 7632 (2005). (2) H. E. Lee, et al., Nat. Commun., 11, 263 (2020).

青色発光を呈する硫化ガリウムシェルで被覆した Ag(In_xGa_{1-x})S₂ 量子ドットの合成と 高性能化

〇松岡里奈¹, 上松太郎¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹ (阪大院工¹, 名大院工²)

Synthesis and improvement of blue emitting Ag(In_xGa_{1-x})S₂ quantum dots with gallium sulfide shell <u>Rina Matsuoka</u>,¹ Taro Uematsu,¹ Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

半導体ナノ粒子(量子ドット)は、バンド構造に由来する幅広で吸光度の大きな光吸収と、スペクトル半 値幅の狭いバンド端発光を特徴とする蛍光材料である。セレン化カドミウムなどを中心に開発された量子ド ットのカドミウムフリー化が求められる中、当グループは多成分組成の硫化銀インジウム(AgInS₂)や硫化銀 インジウムガリウム(AgIn_xGa_{1-x}]S₂)からなる量子ドット上に、硫化ガリウム(GaS_y)シェルを被覆すること でバンド端発光を実現した¹²。単色性の高い緑や黄色の発光が得られたことで、次世代の低毒性量子ドット としてディスプレイや照明への応用が期待されている。本研究は、光の三原色の一つである青色を発光する 量子ドットを合成するため、硫化銀インジウム(バンドギャップ(E_g)=1.8 eV)と硫化銀ガリウム(E_g=2.7 eV)の合金組成によるバンドギャップチューニングを試みた。さらに、得られた量子ドット表面に、GaS_yシ ェルを被覆することで組成比を変化させた際の光学特性を調査した。

2. 実験

塩化インジウム、塩化ガリウムおよびジエチルジチオカルバミン酸ガリウムを含むオレイルアミン溶液を 真空下 80℃で加熱した後、アルゴン置換した。さらに昇温し、130℃に達した時点で酢酸銀溶液を注入した 後、150℃で0~20分間反応させた。その後、220℃~240℃の範囲で昇温し、10分間反応させ、UV 照射下で 橙色発光する Ag(In_xGa_{1-x})S₂ コアナノ粒子を得た。なお、比較のため150℃での加熱を省略し、1段階昇温に よる生成物も得た。GaSyシェル形成のため、ジエチルジチオカルバミン酸ガリウムと塩化アルミニウムを含 むオレイルアミン溶液を加熱した。溶液が170℃に到達した際、得られたコアナノ粒子を注入し、280℃まで ゆっくり昇温した。さらに塩化物イオンを追加し、280℃で30分間加熱することで、青色発光するコア/シェ ル量子ドットを得た。

結果および考察

Figure1(a),(b)は得られたコアナノ粒子の TEM 像である。 150℃で加熱することを省略し、1 段階昇温して得られた粒子 内に、コントラストの強い部分が存在することが明らかになっ た。これは、反応過程で生成する硫化銀の残存物であると考え られ、 $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ への転換が十分に進行していないことを 示唆している。2 段階で昇温した粒子内にはそのような部分は 見られず、 $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ への転換反応が完全に進行したこと が明らかになった。Figure 2 はコア合成原料に含まれる In/Ga 比を変化させた際の、 $Ag(In_xGa_{1-x})S_2/GaS_y$ コア/シェルナノ粒子 の蛍光スペクトルである。すべてのケースでスペクトル半値幅が狭 いバンド端発光が確認され、青色~青緑色の蛍光を示した。また、 原料に含まれる Ga 比の増加とともに、コアの E_g が増加したため、 それに対応して蛍光スペクトルピーク波長がブルーシフトした。

(1) T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, S. Kuwabata, *NPG Asia Mater.* **10**, 713 (2018).

(2) W. Hoisang, T. Uematsu, T. Torimoto, S. Kuwabata, *Inorg Chem.* **60**,13101 (2021).



Figure 1. TEM images of $Ag(In_xGa_{1-x})S_2$ NPs synthesized by (a) one step and (b) two step heating methods.



Figure 2. PL spectra of $Ag(In_x Ga_{1-x})S_2/GaS_y$ core/shell NPs obtained with different In/Ga ratio.

<講演番号は自動振番のため不要です>

プラズモン共鳴銀ナノ構造の光電気化学的加工

〇石田拓也,黒木秀起,亀岡ゆり,井澤哲舜,立間 徹 (東大生研)

Photoelectrochemical Fabrication of Plasmonic Silver Nanostructures <u>Takuya Ishida</u>, Shuki Kuroki, Yuri Kameoka, Akitoshi Isawa and Tetsu Tatsuma (IIS, the Univ. of Tokyo)

キラルなプラズモニックナノ構造は、局在表面プラズモン共 鳴(LSPR)により強いキラル光学応答を示すことが知られてお り、キラル分子センサーやメタマテリアルへの応用が期待され ている。しかし、キラル形状を持つナノ構造体の作製法は、主 に電子線リソグラフィーなどのトップダウン方式であり、大量 生産などの面から、より簡便で低コストなボトムアップ方式に よるキラル構造作製法¹⁻³の確立が重要である。

これまでに我々は、プラズモニックナノ構造体へ円偏光を照 射することで生じるキラルな電場分布と、その LSPR 緩和過程 において局在電場付近で生成する熱正孔による酸化反応 ⁴ を組 み合わせることで、円偏光によるキラル Au-PbO₂ナノ構造体の 作製を報告してきた^{1,2}。一方で、銀イオンとクエン酸イオンの 共存下における銀ナノ粒子の光生成 ⁵ や、クエン酸で保護され た銀ナノ粒子の光成長 ^{6,7}が知られている。本研究では、円偏光 照射による、ガラス基板上でのキラル Ag ナノ粒子の生成と評 価について報告する。

キラル Ag ナノ粒子は、硝酸銀一クエン酸ナトリウム水溶液 を入れたガラスセルに円偏光 (380-450 nm)を照射することで 作製した。円偏光が当たったガラス表面は黄色に着色した。こ の部分を SEM により観察すると、サイズ 10-100 nm の Ag ナノ 粒子がみられた。これらの粒子は、Ag の LSPR 由来と考えられ る光吸収を波長~430 nm 付近に示し、同じ波長域で円偏光二色 性 (CD)を示した (Figure 1)。このことから、CD が LSPR 由来 であることがわかった。また、作製時に照射する円偏光の回転 方向を反転させると、CD シグナルの正負が反転したことから、



Figure 1. (a) Extinction and (b) CD spectra of chiral Ag nanostructures on a glass plate.

キラル源は円偏光であることがわかった。SEM で観察された構造に基づき、FDTD 法による数値解析を行った結果、CD スペクトルを概ね再現することができた。

次に、キラル Ag ナノ粒子の形成過程について考察する。Ag⁺イオンとクエン酸の光化学反応⁵によって生じた初期の Ag の核がある程度の異方性を持てば、さらなる円偏光照射によって、核近傍にキラルな電場分布が生じる。その電場が強まった場所で優先的に Ag⁺イオンが還元され、キラル Ag ナノ粒子が生じたと考えられる。FDTD 法で、三角形や六角形の Ag ナノプレートに円偏光を照射した際の電場分布を計算すると、これらの構造体の周辺にキラルな電場分布が生じることがわかる。さらに、この電場分布は照射する円偏光の回転方向に対応することから、この円偏光により生じるキラルな電場分布がキラルな粒子形状をもたらしているといえる。実際、Ag⁺とクエン酸を含む水溶液に Ag ナノ粒子担持ガラス基板を浸漬し、Ag⁺とクエン酸の光化学反応が起こらない波長(620-740 nm)の光を照射したところ、Ag 粒子の成長がみられた。この反応は、主に熱電子による還元反応だと考えられる。

(1) K. Saito, T. Tatsuma, Nano Lett., 18, 3209 (2018).

- (2) K. Morisawa, T. Ishida, T. Tatsuma, ACS Nano, 14, 3603 (2020).
- (3) I. Gu, T. Ishida, T. Tatsuma, *Electrochemistry*, 90, 077006 (2022).
- (4) T. Tatsuma, H. Nishi, Nanoscale Horiz., 5, 597 (2020).
- (5) H. Tanimoto, S. Ohmura, Y. Maeda, J. Phys. Chem. C, 116, 15819 (2012).
- (6) R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, K. L. Kelly, G. C. Schatz, J. G. Zheng, Science, 294, 1901 (2001).
- (7) P. L. Redmond, X. Wu, L. Brus, J. Phys. Chem. C, 111, 8942 (2007).

p 型プラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルに 銀ナノ粒子の形状が及ぼす効果の検討

O髙橋幸奈^{1,2},山鳥勇人¹,山本果穂¹(九州大学¹,JST さきがけ²)

Investigation of the effects of silver nanoparticle shape on all-solid-state photovoltaic cells based on p-type plasmoninduced charge separation Yukina Takahashi,^{1,2} Yuto Yamadori,¹ and Kaho Yamamoto¹ (Kyushu Univ.,¹JST-PRESTO²)

1. 目的

金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により,共鳴波長の光エネルギーを捕集することができる. 共鳴波長は,金属ナノ粒子の金属の種類,粒径,形状,会合状態,周囲媒体の屈折率等によって,紫外から 近赤外の範囲で制御可能である.LSPR を示す金属ナノ粒子に適切な半導体を組み合わせて共鳴波長の光を 照射すると,その界面で電荷分離が進行する.この現象をプラズモン誘起電荷分離(PICS)といい,光電変換, 光触媒,センシングなどへの応用が期待されている¹.従来は主にn型半導体が用いられてきたが,酸化力が 金属ナノ粒子に生じるため,比較的安定性が高い銀を用いても速やかに酸化溶出が起きるなどの問題があっ た.そこで我々は,組み合わせる半導体としてp型半導体を用いた PICS を設計することで高い安定性を実現 したが,変換効率は同様の構造を持つn型を用いた従来系²にはまだ及んでいない.そのため,今回の報告で は金属ナノ粒子の共鳴波長に着目し,特に銀ナノ粒子(AgNP)の形状が全固体光電変換セルの光電気化学特性 に及ぼす効果について検討を行った.

2. 実験

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に AgNP を担持し,その上に p 型半導体である酸化ニッケル (NiO)を, RF マグネトロンスパッタ装置で積層して,アノード型光電極を作製した.作製した光電極上に, 対極として金をスパッタすることで,全固体光電変換セル(ITO/AgNP/NiO/Au)を作製した.作製した電極の 分析は,UV-vis スペクトル測定,走査型電子顕微鏡(SEM)などにより行った.光電流測定の光源は,白色光は 疑似太陽光(100 mW cm⁻²) にシャープカットフィルターを装着して用い,単色光は Xe ランプ(3.5×10¹⁶ photons s⁻¹ cm⁻²) にバンドパスフィルターを装着して用いた.

3. 結果および考察

SEM 観察より,電解析出法で担持した AgNP は,ほぼ球状である ことを確認している.これにより,ITO/AgNP 界面の接触面積が十 分でなく,ITO/NiO 界面での逆電子移動(広義の再結合)が優勢に 起きるため,光電変換効率が低いと考えられた.そこでこの問題を 解決するために,半球状(AgNH)および三角形平板状(AgPL)の形状 異方性 AgNP を用いた(Fig. 1).その結果,白色光照射下で得られる 光電流値は,いずれも球状 AgNP を用いた場合よりも高いことが分 かった.また,これらの形状異方性 AgNP を用いた場合は,より長 波長の光によって光電流が得られることも明らかにした.AgNH や AgPL は球状 AgNP よりも長波長に LSPR 吸収を示し,PICS 由来の 光電流は LSPR 吸収に沿って得られるためである.今後,担持量を 最適化することにより,さらなる光電変換効率の向上が期待できる.

Y. Tian, T. Tatsuma, J. Am. Chem. Soc. 127, 7632 (2005).
 Y. Takahashi, T. Tatsuma, Appl. Phys. Lett. 99, 182110 (2011).

謝辞

AgPL コロイド水分散液は、大日本塗料株式会社よりご提供いただきました.





Fig. 1. SEM images of AgNPs deposited on ITO electrodes; (a) spherical AgNPs, (b) AgNHs, and (c) AgPLs. S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料
 セッション1(学生講演)
 座長:光藤 耕一(岡山大学)
 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:30 S3
 主催:有機電子移動化学研究会

Zoomはこちら

 [1C01] π拡張ヨードアレーンを用いた超原子価ヨウ素化合物の電解発生と触媒的 C-Nカップリング反応への利用
 ○吉永昌平¹、信田尚毅¹、跡部真人¹(1.横浜国立大学大学院)
 10:45~11:00
 [1C02] 縮合剤由来の廃棄物削減を目指した、電気化学的ペプチド合成法の開発

- ○永原 紳吾¹、岡田 洋平¹、北野 克和¹、千葉 一裕¹ (1. 東京農工大学大学院) 11:00 ~ 11:15
- [1C03] 膜-電極接合体を用いたメタノール電解酸化によるホルムアルデヒド合成 の倉持 那奈子¹、平原 実留¹、荻原 仁志¹、黒川 秀樹¹(1. 埼玉大学)

11:15 ~ 11:30

π拡張ヨードアレーンを用いた超原子価ヨウ素化合物の電解発生と 触媒的 C-N カップリング反応への利用

〇吉永昌平¹, 信田尚毅¹, 跡部真人¹(横浜国大院理工¹)

Electrochemical generation of hypervalent iodines using π -extended iodoarenes and their use in catalytic C-N coupling reactions <u>Shohei Yoshinaga</u>,¹ Naoki Shida,¹ Mahito Atobe¹ (Yokohama National Univ.¹)

1. 目的

超原子価ヨウ素は、有機合成化学において広く利用される反応試薬であるが、一般にこれらの化合物の合成には、化学量論量の酸化剤を必要とするため、大規模利用における安全性や環境負荷が課題とされる¹。一方、超原子価ヨウ素はヨードアレーンの電解酸化により合成することも可能であり、電解発生した超原子価ヨウ素を基質と触媒的に反応させることで、極めて廃棄物が少なく安全な反応系を実現できる²。このような超原子価ヨウ素を電極メディエータとする研究はこれまでにも報告されているが、その数は限定的である。 その原因としては(i)ヨードアレーンの酸化電位が高く、基質共存下での選択的な酸化が困難である、(ii)1 電子酸化により生成するラジカルカチオンが不安定である、という2点の課題が挙げられる。

本研究では、酸化電位の低下とラジカルカチオンの安定化を指向し、π拡張構造を有するヨードアレーン、 9-iodo-10-mesitylanthracene(1)を設計することで、新たな電極メディエータの開発に取り組んだ。

2. 実験

種々ヨードアレーンを溶解した電解液に 0.1 M LiOTf in CH₂Cl₂ /CH₃CN (4/6)、作用極に Pt ディスク電極、対極に Pt 板 電極、参照電極に Ag/AgNO₃を用いサイクリックボルタンメト リー (CV) 測定を行った。また、保護基を有するアミノビフェ ニル類を基質として用い、適切な条件下でバルクスケールでの 電解を行い、超原子価ヨウ素の合成及び反応性を検討した。

3. 結果および考察

Figure 1 に種々のヨードアレーンを用いた CV 測定の結果を 示す。超原子価ヨウ素前駆体として利用されることも多い、4iodoanisoleや4-iodotolueneでは非可逆な酸化挙動を示したこと に対し、1 は 0.9 V 付近に酸化電流の立ち上がりを持つ可逆な 酸化還元応答を示した。これよりπ系の拡張による酸化電位の 低下とラジカルカチオンの安定化が示唆された。

続いて1を電極メディエータとするバルク電解を行った。触 媒量の1と塩基の存在下で様々な保護基を有する2aminobiphenylを基質として電解を行ったところ、電子求引性 のCF₃CO基を有する2aでは反応が進行しなかった一方、Boc 基を有する2dでは良好な反応の進行が見られた。脱保護が容 易なBoc基を保護基とするN-aminobiphenylの、電気化学的手 法を用いた酸化的カルバゾール環形成はこれまでに報告例が 無く、本触媒系の有用性が示された。



(1) A. Yoshimura, V. V. Zhdankin, Chem. Rev., 2016, 116, 3328-3435.

(2) M. Elsherbini, T. Wirth, Chem. Eur. J., 2018, 24, 13399–13407.



Figure 1. CVs of 1, 4-iodoanisole and 4-iodotoluene.



Table 1. Oxidative intramolecular C-Ncoupling reaction catalyzed by 1.

<講演番号は自動振番のため不要です>

縮合剤由来の廃棄物削減を目指した、電気化学的ペプチド合成法の開発

〇永原紳吾¹, 岡田洋平¹, 北野克和¹, 千葉一裕¹ (東農工大¹)

Electrochemical Peptide Synthesis Aiming for Reducing the Amount of Waste from Coupling Reagents Shingo Nagahara,¹ Yohei Okada,¹ Yoshikazu Kitano¹, and Kazuhiro Chiba¹ (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.¹)

1. 目的

近年、ペプチドは次世代医薬品の候補として注目を集めている。しかし、従来のペプチド合成法では大量の廃棄物が生じることが問題となっており、その一因として縮合剤由来の副生成物が挙げられる。縮合剤はアミノ酸を伸長するごとに量論量以上用いられており、反応後に生じる副生成物は回収が難しく、再利用されることなく廃棄物として蓄積していくのが現状である。そこで我々は、副生成物を回収し、縮合剤の再生が可能なペプチド合成法の開発を目指すこととし、トリフェニルホスフィン(Ph₃P)を陽極酸化することで生じるラジカルカチオンを縮合剤として利用するペプチド結合形成法に着目した。¹この反応では副生成物としてトリフェニルホスフィンオキシド(Ph₃PO)が生じるが、結晶性の高さを生かすことで従来の副生成物よりも回収が容易になることが期待される。さらに、Ph₃PO から Ph₃P への変換方法は様々な方法で達成されている²ことから、電解ペプチド合成法と Ph₃PO の回収法を確立することで、縮合剤のリサイクルという戦略の実現可能性を示すことができると考えた。また、アミノ酸のカルボキシ基の保護基を、長鎖アルキル鎖を有するベンジルアルコール(以降可溶性タグ)³とすることで、精製の簡便化を図ることにした。可溶性タグで保護されたペプチドは、THF や *c*-Hex には溶解する一方、MeCN 中では沈殿するため、濾過操作のみで目的のペプチドの精製及び Ph₃PO との分離が可能となる。以上の戦略の下、縮合剤のリサイクルが可能な電解ペプチド合成法の開発に取り組んだ。

2. 実験

Fmoc-Asp(O'Bu)-OH と H₂N-Asp(O'Bu)-Tag によるペプチド結合形成反応をモデル反応とし、反応条件の最 適化を行った。その後、モデル反応において Ph₃PO の回収プロセスの検討を行った。また、最適化条件を他 のアミノ酸にも適用し、基質適用範囲の探索を行った。最後に、オリゴペプチド合成への応用可能性を検討 した。

3. 結果および考察

モデル反応では、0.050 M Bu₄NClO₄/MeCN-c-Hex 電解質溶液中で、Ph₃P を 2 当量、2,6-lutidine を 3 当量、 両極白金電極を用いて、電流密度 0.67 mA/cm²,通電量 4.8 F の時に目的のペプチドが収率 95% (Scheme 1) で 得られ、これを最適条件とした。MeCN と c-Hex は完全には混和せず、二相を形成するため、反応後は c-Hex を回収することでペプチドを回収し、Ph₃PO とも分離することが可能となった。この結果、カラムクロマト グラフィーを行うことなく、Ph₃PO を 91%で単離することに成功し、縮合剤のリサイクルというコンセプト を実証できた。また、本反応系は生体内のペプチドを構成するアミノ酸 20 種すべてに適用可能であり、9 個 のアミノ酸で構成され、すでに医薬品として用いられているリュープロレリンの合成にも成功した。⁴



(1) H. Ohmori et al., Tetrahedron, **1991**, 47, 767-776; (2) D. Hérault et al., Chem. Soc. Rev., **2015**, 44, 2508-2528; (3) Y. Okada et al., J. Org. Chem., **2013**, 78, 320-327; (4) S. Nagahara et al., Chem. Sci., **2021**, 12, 12911-12917.

膜−電極接合体を用いたメタノール電解酸化によるホルムアルデヒド合成

〇倉持那奈子, 平原実留, 荻原仁志, 黒川秀樹 (埼玉大)

Synthesis of formaldehyde by electro-oxidation of methanol using a membrane-electrode assembly <u>Nanako Kuramochi</u>, Miru Yoshida-Hirahara, Hitoshi Ogihara, and Hideki Kurokawa (Saitama Univ.)

1. 目的

ホルムアルデヒド(FA)は化学工業において重要な基幹物質であり、合成樹脂の原料として用いられる。ま た電気化学法は、常温常圧の温和な条件で、将来的に再生可能エネルギー由来の電力を使用して物質合成が できるクリーンなプロセスである。当研究室では、電極膜とイオン伝導膜から構成される膜-電極接合体 (MEA)を用いてアルコール電解を行っている^{1,2}。アノード側ではアルコールの部分酸化生成物、プロトン、 電子が生成する。プロトンはイオン伝導膜を、電子は外部回路を通ってカソード上で水素が発生する。MEA を用いた電解では、溶液抵抗による過電圧を最小限に抑えられるため、高いエネルギー利用効率が達成され る。我々はこのシステムにより、Pt/Cを用いたメタノール電解により高選択的なギ酸メチル合成に成功して いる¹。このとき、副生成物としてFAが観測されていた。本研究では、MEAを用いたメタノール電解酸化に より、FAを高選択的かつ高速度で生成する電極触媒の開発および電解条件の検討を行った。

2. 実験

触媒,エタノール,ナフィオン溶液から成る触媒インクをカーボンペーパーに塗布・乾燥させてアノード,カソード電極を作製した。アノードには炭素担持貴金属触媒(M/C)を,カソードには Pt/C を使用した。これら電極とナフィオン膜を熱圧着して,MEA を作製した。MEA を集電体で挟んで電解ユニットとし,純メタノールを一定電圧(2.0 V)で電解した。生成物である FA, ギ酸メチル(MF),ジメトキシメタン(DMM)は GC-TCD で分析した。

3. 結果および考察

各種 M/C 触媒(M=Ru, Pd, Ir, Rh)を用いてメタノールを電解酸化したと きの電流密度の経時変化を Fig. 1 に示す。Ru/C の電流密度が最も高く, Pd/C はその 1/2 程度, Ir/C と Rh/C は Ru/C の 1/4 程度であった。目的生成物であ る FA のファラデー効率は Ru/C, Pd/C, Rh/C, Ir/C でそれぞれ 9, 46, 39, 26%であった。これらの結果より Pd/C は FA 選択率が最も高く, 比較的高 い電流密度を安定的に示したことから, Pd 触媒に着目してメタノール電解 条件を検討した。

ここまでは Fig. 2a(ii)のように, MEA と集電体からなる電解ユニットを メタノール中に浸漬して, 撹拌子で撹拌しながら電解を行った。この電解 条件に加え, 撹拌なし(Fig. 2a(i)), 撹拌しながら電解ユニットの横から不活 性ガスをバブリング(Fig. 2a(ii))の3 つの条件でメタノール電解挙動を比較 した。全ての条件においてメタノール酸化速度に変化はなかったが, 溶液 の撹拌および電解ユニット近傍をバブリングすることで, FA 選択率は高く なる傾向を示した(Fig. 2b)。Fig. 2b より, 撹拌やバブリングを行わないとき に副生成物である DMM の選択率が高いことがわかる。DMM は FA とメタ ノールのアセタール化により生成する。このとき, MEA 中のナフィオン膜 が酸触媒として作用し, アセタール化(DMM 生成)が進行する。撹拌やバブ リングにより反応場近傍の物質移動が促進されると, 生成した FA が電解 ユニット中から溶液へと速やかに移動すると考えられる。その結果, ナフ ィオンが介在する DMM 副生が抑制され, FA 選択性が向上したと推測さ れる。

(1) H. Ogihara et al, ACS Sustain. Chem. Eng. 8, 11532 (2020).

(2) H. Ogihara et al, *ChemSusChem.* **20**, 4431 (2021).



Fig. 1 Time course of current density for methanol electrolysis using M/C.



Fig. 2 (a) Schematic illustration of electrolysis system and (b) FE of anode products. (i) without stirring and bubbling, (ii) with stirring and without bubbling, (iii) with stirring and bubbling.

S3会場|S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料 セッション2(学生講演)

座長:荻原 仁志(埼玉大学) 2022年9月8日(木) 11:30 ~ 12:15 S3 主催:有機電子移動化学研究会

Zoomはこちら

[1C04] アニオン交換膜(AEM)型リアクターを用いた含窒素芳香族化合物の電解還元反応の開発
 ○清水 勇吾¹、信田 尚毅¹、跡部 真人¹(1. 横浜国立大学)
 11:30~11:45
 [1C05] マイクロエマルション反応場による多環芳香族の1段階飽和水素化電解
 ○長井 一世¹、脇坂 暢¹(1. 富山県立大学)

11:45 ~ 12:00

[1C06] ベンゾキノン還元体への選択的水素結合形成による熱化学電池のゼーベック係 数の向上

〇井上 博王¹、周 泓遥¹、山田 鉄兵¹ (1. 東京大学)

12:00 ~ 12:15

アニオン交換膜(AEM)型リアクターを用いた含窒素芳香族化合物の電解還元反応の開発

〇清水勇吾1, 信田尚毅1, 跡部真人1(横浜国大1)

Electrochemical Reduction of *N*-Heteroarenes Using an Anion-Exchange Membrane reactor <u>Yugo Shimizu</u>,¹ Naoki Shida,¹ and Mahito Atobe¹ (Yokohama National Univ.¹)

1. 目的

脂肪族環状アミン類は低分子医薬品において最も広く利用される部分骨格の1つである¹.脂肪族環状アミン類の合成法として、入手容易な含窒素芳香族化合物の直線的な水素化反応が挙げられ、均一系・不均一系の金属触媒を用いた様々な反応系が報告されている².特に、不均一系触媒は耐久性の高さや再利用可能性という点で魅力的であるが、一方で基質や生成物に含まれるルイス塩基性の窒素による触媒の被毒により、反応の進行が阻害されやすい、そのため、不均一系触媒による含窒素芳香族化合物の水素化反応には、一般に高温高圧条件や酸の添加が必要である².また、これらの反応系は還元剤としてH₂ガスを利用しているが、その製造には多大なエネルギー消費とCO₂排出が伴い、グリーンケミストリーの観点からも課題が残る.

そこで本研究では、穏和な条件で進行し、一切の添加物が不要な含窒素芳香族化合物の水素化反応の構築 を目指し、アニオン交換膜(AEM)型リアクターを用いた有機電解反応系の開発を行った.本反応系は、電 気エネルギーを駆動力としており、常温常圧下で反応が進行する.また、水由来のプロトンと電子を用いて 水添反応を行うため、H₂ガス不要の水素化が可能であり極めて環境調和性に優れている.本発表では、ピリ ジン類及びキノリン類の選択的水素化の結果について報告する.

2. 実験

本実験系はアニオン交換膜と電極からなる膜 電極接合体(MEA)がリアクターに組み込まれて いる(Fig. 1.).アニオン交換膜にはA201(トク ヤマ製),アノードにはDSE®電極を選定した.炭 素持金属触媒,アイオノマー,純水,1-Propanolを 混錬して作成したペースト状の溶液を,カーボン ペーパー上に塗布したものをカソードとして使 用した.アノード室には0.01 M KOH 溶液,カソ ード室には含窒素芳香族化合物を Methyl tert-Butyl Ether (MTBE)などエーテル溶媒に溶かした 溶液をそれぞれ 1.0 mL min⁻¹で循環させ,50 mA cm⁻²で電解を行った.反応後の電解液はガスクロ マトグラフィーにより分析することで,目的物の 収率を算出した.

3. 結果および考察

Table 1 には、ピリジンの水素化における陰極側 電極触媒の検討結果を示す. 触媒には、各種炭素 担持金属ナノ粒子触媒を用いた. 多くの電極触媒 で反応がほとんど進行しない中, Rh/Cを用いた場 合に 96%の収率でピペリジンを得ることに成功 した(Table 1). これは、固体高分子電解質電解装 置を用いたピリジン水添反応の初めての成功例 である. キノリンの場合は 1,2,3,4-テトラヒドロキ ノリンが 91%の収率で得られた. 本発表では、反



Figure 1. Schematic image of an AEM reactor.

Table 1. Influence of cathode catalyst on the electrocatalytic hydrogenation of pyridine in an AEM reactor^a

	AEM, catalyst	
	50 mA/cm ² MTBE	N H
Entry	Cathode catalyst (wt %)	Yield ^b (%)
1	Ni/AB (23.0)	N. D.
2	Ru/KB (27.0)	38
3	Rh/KB (28.9)	96
4	Pd/KB (29.3)	5
5	Ir/KB (29.9)	N. D.
6	Pt/KB (46.4)	6
7	Au/AB (18.9)	N.D.

"Experimental conditions: reaction time, 36 min; catholyte, 50 mM Py; amount of catholyte, 3mL; anolyte, 10 mM KOH; anode, nickel foam; temperature, *r.t.* ^bGC yield.

応条件最適化の詳細と、様々な置換基を有するピリジン類・キノリン類、及びその他含窒素芳香環の還元反応の検討結果についても併せて報告する.

(1) E. Vitaku, D. T. Smith, J. T. Njardarson, J. Med. Chem. 2014, 57, 10257-10274.

(2) R. Gunasekar, R. L. Goodyear, I. P. Silvestri, J. Xiao, Org. Biomol. Chem. 2022, 20, 1794.

マイクロエマルション反応場による多環芳香族の1段階飽和水素化電解

〇長井 一世¹, 脇坂 暢¹ (富山県大¹)

One-step hydrogenation electrolysis of polycyclic aromatics to saturated hydrocarbons in microemulsion reaction field <u>Issei Nagai</u>,¹ Mitsuru Wakisaka¹ (Toyama Pref. Univ.¹)

1. 目的

近年,常温・常圧で水素を貯蔵,輸送が可能である有機ハイドライド法は,水素エネルギー貯蔵の観点から 有力な候補の一つとされている. 有機ハイドライド法ではトルエン/メチルシクロヘキサン(MCH)系が一般的 に知られている. しかし,トルエン/MCH系(式1)と比べ,多環芳香族炭化水素であるナフタレン/デカリン系 (式2)のほうが1分子当たりの水素貯蔵量が多く,水素貯蔵密度が大きいため¹,水素貯蔵能力はナフタレン



ナフタレンの直接電解水素化に関する研究はいくつか報告されているが、テトラリンまでの部分水素化に 留まり、デカリンの合成に至っていない.そこで筆者らは、ナフタレンの電解にマイクロエマルション反応場 ²を用いることでナフタレンからデカリンへの1段階電解合成を試みた.

2. 実験

マイクロエマルションは、電解質の 0.5M H₂SO₄ 水溶液に基質のナフタ レン、2 種の界面活性剤を混合して調製した. すべての電気化学測定は ナフィオン膜で仕切った H型セル(Fig. 1)にて行い、作用極と対極にはそ れぞれ、Ti 板上に RF スパッタで製膜した Pt-Ru 電極と Pt 黒付き Pt 網を 用いた. 作用極側にマイクロエマルション電解液、対極側に 0.5M H₂SO₄ 水溶液を満たした. 電解は 60℃、作用極側の溶存酸素を除くために窒 素バブリングのもと行った. 電解後、FID 検出器付きガスクロマトグラ フ(GC)により生成物の定量分析を行った.

3. 結果および考察

調製したマイクロエマルションは組成比によって相構造が変 化しし、上部に現れるナフタレン濃度の高い相をA相、下部に 現れる相をB相とした. $0.5 \text{ M} \text{ H}_2 \text{SO}_4$ のサイクリックボルタモグ ラム(CV)では 0 V 付近で水素発生電流が確認された. 他方、マイ クロエマルション相における CV では、水素発生より高電位から 急激な還元電流が観察された. これは、Pt-Ru/Ti 電極触媒上の UPD 水素が吸着ナフタレン分子と反応することで消費され、空 いたサイトに即座に水素の吸着が起きるたためと考えられる. 150 分間、それぞれの電流値で定電流電解した際の生成物の GC 分析結果を Fig.2 に示す.テトラリンとともに cis デカリンと trans デカリンの生成も確認できた. また、A 相に比べ B 相のほうが cis デカリンを選択的に生成することが明らかとなった. さらに、ファラ デー効率もエマルション相に強く依存することが明らかとなった.



Fig. 1. The employed H-type Cell.



Fig. 2. Product yields after the electrolysis.

本研究は JSPS 科研費(21K04999)の支援のもと行われた.関係各位に感謝する.

(1)主藤祐功,大久保天,秀島好昭,須貝保徳,櫻元正,黒澤誠,田邊克守.北海道開発土木研究所月報, No.634:42-53(2006). (2) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem Commun.*, **64**, 5 (2016).

<講演番号は自動振番のため不要です>

ベンゾキノン還元体への選択的水素結合形成による熱化学電池のゼーベック係数の向上

O井上博王¹, 周泓遥¹, 山田鉄兵¹(東京大¹)

Enhanced Seebeck coefficient Thermocell Based on Formation of Selective Hydrogen Bond to Benzoquinone Dianion <u>Hirotaka Inoue</u>,¹ Hongyao Zhou,¹ and Teppei Yamada¹ (Univ of Tokyo.¹)

1. 目的

熱化学電池は、酸化還元電位の温度依存性により駆動する熱電変換材料であり、従来の無機固体材料と比較して高いゼーベック係数(単位温度差当たりの電圧, S_e)や低いコストといった点で注目を集める。熱化学電池の S_e は、酸化還元反応に伴う反応エントロピー(ΔS_{re})に比例する。我々は、超分子相互作用を利用した、酸化還元対への分子認識を利用して、 S_e の向上に取り組んできた。^[1]例えば、I₃-イオンは、低温でホスト分子 α -シクロデキストリンに選択的に捕捉され、高温側で放出される。このようなホストーゲスト反応エントロピーを利用することで、I⁻/I₃-熱化学電池の S_e は1.9 mV K⁻¹まで向上した。しかし、ホストーゲスト相互作用による、更なる S_e は困難である。そこで我々は、テトラクロロベンゾキノン(Cl-BQ)の非水溶媒中における酸化還元反応に着目した。二電子還元体 Cl-BQ²⁻は、一電子還元体(Cl-BQ⁻)および中性体(Cl-BQ)と比較して、強力な水素結合アクセプターである。そこで、水素結合能を有するエ



Figure 1. Schematic illustration of CI-BQ^{--/2-} based thermocell

タノール (EtOH) を添加すると、Cl-BQ²⁻に対して水素結合を形成する一方で、Cl-BQ⁻⁻に対してはあまり相互 作用しない。^[2]それにより、酸化還元によってエタノールとの会合状態に大きな変化が生じ、それに伴う大き な ΔS_{rc} が期待される (Figure 1)。本発表では、Cl-BQ^{--/2-}の熱化学電池を作製し、Cl-BQ²⁻と EtOH との選択的 水素結合による S_{c} の向上を報告する。

2. 実験

多様な濃度の EtOH とアセトニトリルとの混合溶媒に Cl-BQ⁻⁻ (0.5 mM)、Cl-BQ2−(0.5 mM)、および TBAPF₆ (100 mM) 加えて電解液とした。この電解液を用いた熱化学電池の S_eをアルゴン雰囲気下で測定した。また、 様々な濃度の EtOH を含む Cl-BQ 電解液の矩形波ボルタンメトリー (SWV) 測定を行った。

3. 結果および考察

Cl-BQ^{-/2-}の *S*_eは、EtOH 濃度増加に応じて 1.3 mV K⁻¹から徐々に 増大し、最大で 2.6 mV K⁻¹ ([EtOH] = 1.3 M) に達した (Figure 2)。 SWV 測定により、EtOH 添加に対する Cl-BQ の電位変化を調べたと ころ、Cl-BQ^{0/-}の *E*_{1/2}はほとんど変化しなかったのに対し、Cl-BQ^{-/2-} の *E*_{1/2}は EtOH 濃度の変化により、大きな変化を示した。*E*_{1/2}のシフ トを理論モデル式により解析することで、Cl-BQ⁻および Cl-BQ²⁻の それぞれに対する EtOH 会合数と会合定数を得た。[EtOH] = 1.3 M に おける EtOH 会合数は、Cl-BQ²⁻に対して 4 分子であるのに対し、Cl-BQ⁻に対して最大で 1 分子であり、EtOH が Cl-BQ2-に選択的に会合 することがわかった。また、会合エントロピーから ΔS_{re} をシミュレ ートすると実測値と良い一致を示した。したがって、*S*_e の向上は EtOH の Cl-BQ²⁻に対する選択的な水素結合に起因すると示された。 当日は、他の BQ 誘導体との比較も行うつもりである。



Figure 2. Thermoelectric voltage of Cl-BQ^{-r/2-} electrolyte with various concentrations of EtOH

H. Zhou, T. Yamada, N. Kimizuka, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021, 94, 1525–1546.
 N. Gupta, H. Linschitz, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 6384–6391.

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション3(学生講演) 座長:仙北久典(北海道大学) 2022年9月8日(木) 14:00 ~ 14:45 S3 主催:有機電子移動化学研究会 Zoomはこちら

[1C07] 一電子移動を利用したリグニンモデル化合物の電気化学的分子変換反応の開発 の泉谷留美¹、信田尚毅¹、跡部真人¹(1.横浜国立大学大学院)

14:00 ~ 14:15

- [1C08] 含フッ素π共役高分子の電解還元的水素化反応 O小磯 聡士¹、栗岡 智行¹、一二三 遼祐¹、冨田 育義¹、稲木 信介¹(1.東京工業大学) 14:15~14:30
- [1C09] High-throughput Polypyrrole Electrosynthesis Using A Single-Electrode Electrochemical System (SEES)

〇石 羽琳¹、ビラニ エレナ¹、徐 国宝²、稲木 信介¹(1. 東京工業大学、2. 中国科学院長春応用化学研 究所)

14:30 ~ 14:45

一電子移動を利用したリグニンモデル化合物の電気化学的分子変換反応の開発

〇泉谷留美¹・信田尚毅¹・跡部真人¹(横浜国大院理工¹)

Transformation of Lignin Model Compounds via Electrochemical Single-Electron Transfer <u>Rumi Izumiya</u>, Naoki Shida, Mahito Atobe (Yokohama National Univ.)

1. 目的

近年、化石資源の有限性や環境問題の観点から、再生 可能な資源である木質バイオマスの利用が重要視され ている。バイオマスの構成成分のうちリグニンは唯一の 含芳香族高分子であり、適切な分解¹⁾により様々な芳香 族化合物の出発原料となり得るが、強固な構造とその複 雑さ故に選択的反応が非常に困難とされている。本研究 では、電気エネルギーを駆動力とした電解反応を利用



Figure 1. Structure of BA.

し、電子移動をトリガーとする C-C 結合切断反応を検討した。これにより、従来の金属触媒や酸を用いた化 学的反応と比較して、温和な条件下での分解反応系の確立が期待される。

2. 実験

まずはリグニンに最も多く含まれる β-O-4 結合をモチーフとした低分子モデル BA を設計した (Figure 1)。 これに対し、アセトニトリル中で塩基としてピリジンを添加し、2室型セルで定電流電解を行った。一電子 移動と Brønsted 塩基によるプロトンの引き抜きを協奏的におこなう proton-coupled electron transfer (PCET)を 利用することで効率的にアルコキシラジカルを発生させ、β 開裂を誘発することで BA の C-C 結合を切断す る。さらに、塩基等の各種条件検討や電気化学的解析を実施することにより、本反応系を解析した。

3. 結果および考察

BA に対して 1 F/mol の定電流電解の結果、panisaldehyde が 20%の収率で得られ、所望の反応 が進行したことが示唆された (Table 1)。ここか ら 塩 基 の 種 類 を 検 討 した と ころ、2,4,6trimetylpyridine を使用することで収率が 38%に 向上し、加えて 2,2,2-trifluoroethanol (TFE)を添加 することでさらに 44%まで向上した。また、塩 基を加えない場合は反応がほとんど進行しない ことも確認している。これらの結果から、本反 応は PCET を経由した分子分解が進行している ことが支持されており、特にプロトン引き抜き に係る反応条件が収率に大きな影響を及ぼすこ とが明らかとなった。



$\begin{array}{c} \begin{array}{c} 20 \text{ mM base} \\ 0.1 \text{ M LITFO/CH_{3}CN} \\ C.C. \\ \hline \\ 10 \text{ mM BA} \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} 20 \text{ mM base} \\ 0.1 \text{ M LITFO/CH_{3}CN} \\ F \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} 0 \text{ mM base} \\ 0.1 \text{ M LITFO/CH_{3}CN} \\ F \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} 0 \text{ mM base} \\ 0.1 \text{ M LITFO/CH_{3}CN} \\ \hline \\ 1 \text{ F mol}^{-1}/0.5 \text{ mA cm}^{2} \\ Divided cell \\ p-anisaldehyde \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} 0 \text{ mM base} \\ F \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} 0 \text{ mM baa} \\ F \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{c} 0 \text{ mM base} \\ F \end{array} \xrightarrow{\begin{array}{$					
-	_		Yield (%)		
Entry	Base	Additive	<i>p</i> -anis aldehyde	BA	
1	pyridine	none	20	37	
2	2,6-dimetylpyridine	none	24	61	
3	2,4,6-trimetylpyridine	none	38	62	
4	diazabicycloundecene	none	6	55	
5	2,4,6-trimetylpyridine	TFE ^a	44	25	

発表においては反応条件最適化の詳細と、電気化学測定の結果についても併せて報告する。

(1) Z. Sun, Chem. Rev. 2018, 118, 614–678.

(2) S. T. Nguyen, P. R. D. Murray, and R. R. Knowles, ACS Catal. 2020, 10, 800–805.

含フッ素π共役高分子の電解還元的水素化反応

〇小磯聡士¹, 栗岡智行¹, 一二三遼祐¹, 冨田育義¹, 稲木信介¹(東京工業大学¹)

Electroreductive Hydrodefluorination of a Fluorine-Containing π -Conjugated Polymer Satoshi Koiso,¹ Tomoyuki Kurioka,¹ Ryoyu Hifumi¹, Ikuyoshi Tomita¹ and Shinsuke Inagi¹ (Tokyo Tech.¹)

1. 目的

含フッ素 π 共役高分子は、フッ素基の電子求引性に由来する特異な電子特性を示す ¹。そのため、フッ素 の導入率や置換位置を制御することにより π 共役高分子の電子物性のチューニングが可能である。含フッ素 π 共役高分子を合成する手法として、含フッ素モノマーの重縮合や高分子反応によるフッ素基の導入がある が、対応するモノマーの合成や選択的なフッ素基の導入が求められるため、フッ素の導入量と置換位置の制 御は困難である²。

Huang らは含フッ素芳香環の電解脱フッ素水素化反応を報告している³。本手法は電解反応を用いている ため、通電量制御によるフッ素基導入量の制御が期待できる。そこで本研究では, 選択的にフッ素基が導入 された π 共役高分子の合成を目的とし、テトラフルオロアレーン骨格を主鎖に含む π 共役高分子の電解脱フ ッ素水素化反応を行った。

2. 実験

フルオレン骨格とテトラフルオロベンゼンからなる交互共重合体 (PFOF4) を既報に従い合成した⁴。 PFOF4 のクロロホルム溶液を白金板または亜鉛板に塗布し高分子薄膜を作製した。これを作用極とし、対極 に白金板を用いて、Scheme 1 の条件で定電位電解反応を行った。その後、さらに 0 V (vs. Ag wire) を 15 分間 印加し、脱ドーピング処理を行った。得られた高分子膜を貧溶媒で洗浄し、¹H および¹⁹F NMR 測定により 脱フッ素水素化反応の進行と置換率を評価した。

3. 結果および考察

得られた高分子の¹⁹F NMR 測定において、原料のシグナルの減少を観測したことから、脱フッ素水素化反応の進行を確認した。陰極材料の検討を行った結果、白金板を用いると二置換体 (PFOF2) および一置換体 (PFOF1) が得られ、亜鉛板を用いるとパラ二置換体である PFOF2 が選択的に得られることが分かった。一方で、全水素化体 (PFOF0) は生成していなかった。

次に、PFOF2 膜を塗布した白金電極、亜鉛電極を用いて CV 測定を行い、電解反応における電極材料の影響について詳細に調査した。還元電位への電極材料の影響はなかったものの、亜鉛電極を用いた場合の PFOF2 のレドックス挙動は、白金電極を用いた場合よりも可逆性に優れていた。これは亜鉛電極を用いた場 合に PFOF2 の電解還元により生じたアニオン種は、白金電極を用いた場合よりも、反応性が低いことを示 しており、バルク電解の結果と一致した。



PFOF2



- (1) T. Endo et al., J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 2001, 39, 3143.
- (2) P. Dimitrii et al., Polymers 2020, 12, 2836.
- (3) J. Huang et al., Tetrahedron Lett. 2015, 56, 1520.
- (4) T. Kanbara et al., *Macromolecules* 2012, 45, 4128.

High-throughput Polypyrrole Electrosynthesis Using A Single-Electrode Electrochemical System (SEES)

〇石 羽琳¹, ビラニ エレナ¹, 徐 国宝², 稲木 信介¹ (東京工業大学¹, 中国科学院長春応用化学研究所²)

High-throughput Polypyrrole Film Electrosynthesis using A Single-Electrode Electrochemical System <u>Yulin Shi</u>,¹ Elena Villani,¹ Guobao Xu², Shinsuke Inagi¹ (Tokyo Tech., ¹ CIAC, CAS²)

1. 目的

Bipolar electrochemistry emerges as an appealing technique for gradient surface fabrication thanks to the wirelessly controllable potential distribution, generating an innate template on bipolar electrodes (BPEs)¹. The wireless nature of BPEs enables the construction of electrode arrays controlled by only two driving electrodes. Here we report a BPE array named the single-electrode electrochemical system (SEES)² for the high-throughput electrosynthesis of gradient polypyrrole (PPy) films via electropolymerization. As shown in Fig.1, the SEES comprises a plastic board with holes attached to an indium-tin oxide (ITO) electrode to create multiple microelectrochemical cells, which allow for parallel electrochemical reactions to be carried out simultaneously. Benefiting from this technique, the effects of various electrolysis conditions on film growth, such as applied voltage, electrodeposition time and electrolyte, etc., were systematically investigated in a high-throughput manner. The obtained polymer films were evaluated by film



Fig.1. Schematic illustration of the SEES setup used for pyrrole electropolymerization using $CuSO_4$ as the supporting salt (top) and corresponding reaction scheme (bottom). Py denotes pyrrole and PPy means polypyrrole, respectively.

length, thickness measurement, surface morphology, and wettability, verifying a gradient film formation. The newlydesigned SEES is distinguished by simpler cell fabrication at a lower cost. Moreover, it provides a straightforward comparison of experimental results and hence facilitates the condition screening process.

2. 実験

Fig.1 depicts the electrochemical reactions proceeding concurrently in four parallel cells using copper sulfate ($CuSO_4$) both for the supporting electrolyte and the sacrificial reduction. When an electric field is applied to both driving electrodes, a potential difference appears at the electrode-solution interface. Driven by this potential difference, Cu(II) ions are reduced to Cu at the cathode area. Meanwhile, pyrrole electropolymerization proceeds at the anode zone. Because of the gradient potential distribution in the cell, PPy films with a gradient thickness profile can be obtained.

結果および考察

We have successfully demonstrated the gradient PPy film formation in SEES and discussed the effect of electrolysis parameters. Longer and thicker film formation were achieved by a higher applied voltage, longer deposition time, or an elevated electrolyte concentration, which contributed to the cathodic current that facilitated anodic film growth. In contrast, thinner but longer films were achieved when the pyrrole concentration decreased. This is presumably due to the slow mass transfer such that the horizontal film growth was favored when the monomers in the above solution were depleted. In addition, the films are characterized by a gradient thickness profile along the lateral direction, which agrees with the gradient potential distribution in the bipolar cell. Observation by scanning electron microscopy (SEM) revealed a wrinkled surface, which is intrinsic to the film deposited on an ITO substrate³. Because of the difference in doping level, the morphology as well as wettability exhibit a significant dependence on the positions along the film.

- (1) N.Shida, Y. Zhou, S. Inagi, Acc. Chem. Res., 52, 2598 (2019).
- (2) W. Gao, K. Muzyka, X. Ma, B. Lou, G. Xu, Chem. Sci., 9, 3911 (2018).
- (3) M. J. Miles, W. T. Smith, J. S. Shapiro, Polymer, 41, 3349 (2000).

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション4(一般講演) 座長:岡田洋平(東京農工大学) 2022年9月8日(木) 14:45 ~ 15:30 S3 主催:有機電子移動化学研究会 Zoomはこちら

 [1C10] 可視光を駆動力とする四ハロゲン化炭素からの尿素類のクリーンワンポット合成
 ○嶌越恒¹、田中美帆¹、七條慶太¹(1.九州大学) 14:45 ~ 15:00
 [1C11] 金ナノ粒子塗工電極によるイオン液体中での二酸化炭素電解還元
 ○松本 -¹、多田 幸平¹、竹田 さほり¹、前田 泰¹(1.産業技術総合研究所) 15:00 ~ 15:15
 [1C12] The Use of Electrogenerated Chemiluminescence to Map the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems

OVillani Elena¹、梅津 和将¹、冨田 育義¹、稲木 信介¹(1. 東京工業大学) 15:15 ~ 15:30

可視光を駆動力とする四ハロゲン化炭素からの尿素類のクリーンワンポット合成

〇 嶌越 恒¹, 田中美帆¹, 七條慶太¹ (九州大¹)

Clean One-pot Synthesis of Ureas from Carbon Tetrahalides driven by Visible Light <u>Hisashi Shimakoshi</u>,¹ Miho Tanaka,¹ and Keita Shichijo² (Kyushu Univ.,¹)

1. 目的

尿素類は医薬品や殺虫剤などの合成に応用される有用化合物であり、工業的に多く用いられている。一般 に、これらの化合物はホスゲンを原料とし合成されているが、ホスゲンは有害な気体であり取り扱いづらい という欠点がある。そこで本研究では、触媒として金属イオンを表面修飾した可視光応答性酸化チタンにビ タミン B₁₂を複合化したハイブリッド触媒(B₁₂-Mg-TiO₂)を合成し、四塩化炭素(CCl₄) を原料としたホス ゲンフリーな尿素類の合成に取り組んだ。また、固体で取扱い容易な四臭化炭素(CBr₄)を用いても同様の 反応開発に取り組んだ。

2. 実験

B₁₂-Mg-TiO₂は、既報に従い合成した^{1),2)}。基質として CCl₄を6 mM、ジエチルアミン(Et2NH)を60 mM、 電子源として 0.1 mM のジイソプロピルエチルアミン(*i*-Pr₂NEt)を含むアセトニトリル溶液 10 mL に、B₁₂-Mg-TiO₂触媒を20 mg 加えて懸濁させた。本反応溶液に可視光(λ > 420 nm)を6時間照射して反応を行なった。生成物は、GC-MS, IR, NMR により同定した。

3. 結果および考察

B₁₂-Mg-TiO₂を触媒として可視光照射により、尿素誘導体(1)が収率80%で得られた。Et₂NHの濃度を15 mM まで減らすと、収率78%で塩化カルバモイル(2)が主生成物として得られた。ここにジブチルアミン("Bu₂NH)を加えると非対称尿素(3)が合成可能であった。さらに、溶媒をアルコールに変えるとカルバメート(4)が収率55%で生成した。また求核剤としてフェノールを用いると、ジェフェニルカーボネート(5)が収率43%で得られた。このように、本触媒反応によりCCl₄から多彩な化合物へ合成を達成した。また、基質としてCBr₄を利用しても同様の生成物が得られた。この場合は、基質の反応性向上に起因して、触媒としてビタミンB₁₂未修飾のMg-TiO₂を用いても反応が進行した。以上、常温、常圧の穏和な条件で可視光照射のみで進行するクリーンな電子移動触媒反応システムの開発に成功した。



Figure 1. (a) Structure of B₁₂-Mg²⁺-TiO₂ hybrid catalyst. (b) Photochemical trasformation of CCl₄ and CBr₄ by B₁₂-Mg²⁺-TiO₂.

(1) K. Shichijo, M. Fujitsuka, Y. Hisaeda, and H. Shimakoshi, J. Organomet. Chem. 2020, 907, 121058.

(2) K. Shichijo, M. Watanabe, Y. Hisaeda, and H. Shimakoshi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2022, in press.

<講演番号は自動振番のため不要です>

金ナノ粒子塗工電極によるイオン液体中での二酸化炭素電解還元

〇松本 一,多田 幸平,竹田 さほり,前田 泰 (産総研 電池技術研究部門)

Electrochemical Reduction of CO₂ in Ionic Liquids Using Composite Electrode Containing Au Nanoparticle <u>Hajime Matsumoto</u>, Kohei Tada, Sahori Takeda, and Yasushi Maeda (AIST RIECEN)

1. 目的

近年,地球温暖化対策として二酸化炭素の電解還元が注目されているがより低過電圧でかつ高い効率となる電極開発が重要である.我々はこれまでAuナノ粒子が特異な触媒能を示し,特にCOの気相酸化触媒として極めて高活性を有することを報告してきたが¹,本研究では本触媒をLIB電極と同様の方法で塗工した電極を用い,難揮発性でガス置換が容易なイオン液体中での二酸化炭素の電解還元を行ったので以下報告する.

2. 実験

1.2wt%の金ナノ粒子を担持したグラファイト粉体(1.2Au/C)の調製は既報によった¹. TEM 観察により 2~16 nm(平均粒径 4.0 nm)の金粒子が分散していることを確認した.結着剤(PVDF)と触媒を 1.2Au/C:PVDF = 88:12 wt% となるよう NMP に分散させたペーストを Al 集電箔上に両面塗工した.120℃で 3h 加熱真空乾燥した後,幅 23mm 高さ 17mm にカットし,上部 10 mm は導通のために塗工部分を剥離した.グラファイト担体のみを塗工した電極を比較として同様に調製した.電解液には C3mpyr[TFSA]を用いた.パージ式密閉容器(イーシーフロンティア,AC1A)内に電解液および電極をセットしたサンプル管を設置し(Fig.1),真空脱気後(<2 Pa), CO2(住友精化 UHP>99.995%) 2 bar 導入し,CV 測定あるいは所望の電位での定電位電解を行った.0.5~4.0 C 通電後の容器内の気体を 1bar分アルミバッグに採取し,GC-MS(島津製作所 QP2010 Ultra)によって還元生成物である CO の定量分析を行い,電流効率を算出した.

3. 結果および考察

まず C3mpyr[TFSA]中での CO2 電解挙動について CV 測定を検討 した. Au mesh 電極 (100 mesh, 2.6 cm²) では Ar ガスを導入した場 合には-3.0V vs Ag wire にイオン液体の還元分解と考えられる電流 が見られるのに対し、CO2を導入すると、-2.0 V vs Ag wire から大 きな還元電流が観測された(Fig.2a). 次に 1.2Au/C 塗工電極につ いても同様に検討した結果, Fig.2b に示すように, CO2 導入時に還 元電流が見られるが、興味深いことにその立ち上がり電位はかな り貴(-1.5 V vs Ag wire) であった. 非水溶媒中で Au 上では 2CO2 + 2e⁻ → CO + CO₃²⁻ により CO が主たる還元生成物として知られ ている². そこで次に定電位電解を検討し気相を GCMS で定量分 析した. その結果 CO が主として検出され, C3mpy[TFSA]が非水溶 |媒に類似した電解液であることが分かった.電解時の通電電気量 と CO 生成量から電流効率を算出したところ, 1.2Au/C の方が貴な 電位から CO が生成することが確認できた(Fig.3). これは Au ナノ 粒子表面の触媒活性点が多く、過電圧が低下したためと考えられ る.一方,電位が卑になるほど効率が低下しているが,これは担体 であるグラファイト相間へのイオン液体構成カチオンの挿入反応 によるものであり今後改善すべきポイントである.以上の結果か ら,Auナノ触媒を担持したグラファイト(1.2Au/C)は,CO2電解 還元触媒としても利用可能であることが示唆された.



Fig.1 Schematic illustration of an experimental setup for electroreduction of CO_2 dissolved in C₃mpyr[TFSA].



Fig.2 Cyclic voltammogram of a) Au mesh and b) Al coated with 1.2Au/C in C₃mpyr [TFSA] with Ar (blue) or CO_2 (red) introduced. Scan rate: 10 mV s⁻¹. T=25°C.



Fig.3 Potential dependence of Faradic efficiency on CO evolution from CO_2 electro reduction at a constant potential.

Y. Maeda, T. Akita, and M. Kohyama, *Catal. Lett.* 144, 2086 (2014).
 S. Ikeda, T. Takagi, and K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, 60, 2517 (1987).

C000198

The use of Electrogenerated Chemiluminescence to Map the Distribution of Potential Gradient in Bipolar Electrochemical Systems

○Villani Elena¹、梅津 和将¹、冨田 育義¹、稲木 信介¹(1. 東京工業大学)

Elena Villani,¹ Kazumasa Umezu,¹ Ikuyoshi Tomita,¹ and Shinsuke Inagi¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

1. Purpose

Bipolar electrochemistry is a versatile, green and sustainable electrochemical technology for the synthesis of novel functional materials.¹ 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.²

2. Experimental

The experimental method used in this work exploits the strong ECL emission of molecular probes (e.g. luminol or polymeric materials deposited on the electrode surface) 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_{tot}) is strong enough to trigger the electrochemical reaction. Since such ECL emissions are rather intense and relatively stable, the evolution of the potential distribution as a function of E_{tot} 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 ECL. Since the ECL emission was rather stable in the experimental conditions used, we could map the anodic potential difference established on a BPE in a reproducible and easy manner, with the use of a simple digital camera to record the ECL emission. Furthermore, we could also quantitatively estimate the potential difference, through its correlation with the ECL emission intensity, at given values of the total applied voltage, E_{tot} . Our approach helped to elucidate the potential distribution profiles in several bipolar electrolytic cells, corroborating our previous experimental results. 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.³



Figure 1: (a) Photographs of ECL emission of luminol and H_2O_2 in alkaline aqueous solution at a BPE in a linear bipolar electrochemical cell. (b) Correlation between two-dimensional ECL intensity profile for Etot = 35 V (black curve) and the calibration curve obtained in this study (red circles). This graph is used to generate the plot in (c) reporting the potential difference at the BPE vs distance starting from the anodic edge where ECL emission is generated. The red line represents the best linear fit.

⁽¹⁾ N. Shida, Y. Zhou, and S. Inagi, Acc. Chem. Res. 52, 2598 (2019).

⁽²⁾ Analytical Electrogenerated Chemiluminescence: from Fundamentals to Bioassays, Neso Sojic Ed., RSC Detection Science (2020).

⁽³⁾ E. Villani, and S. Inagi, Anal. Chem. 93, 8152 (2021).

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション5(特別講演) 座長:嶌越恒(九州大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:15 S3 主催:有機電子移動化学研究会 Zoomはこちら

[1C13] 金属錯体を用いた CO2還元光触媒反応における溶媒効果

〇山﨑 康臣¹(1. 東京大学) 15:45~ 16:15

金属錯体を用いた CO2 還元光触媒反応における溶媒効果

〇山崎 康臣¹(東京大¹)

Solvent Effect on Photocatalysis for CO₂ Reduction Using Metal Complexes <u>Yasuomi Yamazaki</u>¹ (UTokyo¹)

1. 目的

「光増感錯体」、「触媒錯体」、「還元剤」から構成される CO₂ 還元光触媒反応系は、高い反応選択性や反応効率を示し、人 工光合成の半反応として広く研究されてきた¹。しかし、この 反応系は、光増感錯体による光誘起電子移動反応(還元剤→ 光増感錯体→触媒の電子リレー)、触媒上での CO₂の多電子還 元反応、還元剤の犠牲的酸化反応等が同時に生じる複雑な反 応系となっている。そのため、「溶媒効果」の要因を明らかに することが難しく、限られた溶媒のみが用いられてきた。例 えば代表的な CO₂還元触媒である Re(I)錯体は、主溶媒として *N,N-ジメチル*ホルムアミド(DMF)(もしくは *N,N-ジメチル*ア セトアミド(DMA))、共溶媒としてトリエタノールアミン (TEOA)を混合した溶媒を用いた場合のみ特異的に高い活性 を示すため、この混合溶媒は一種の *Magic Solvent* として頻繁 に用いられてきた²。近年、TEOA が、Re 錯体内に CO₂を取



Fig. 1. Photocatalytic CO₂ reduction using metal complexes in various solutions.

り込む「CO₂ 補足能」を有していることが分かり、Re 錯体の触媒特性を大幅に増進できる共溶媒であること が明らかになった²。しかし、主溶媒の役割を含めた光触媒反応における「溶媒効果」に関する知見は大き く不足しており、30年以上に渡って Magic Solvent を上回る溶媒系の発見には至っていない。

2. 実験

そこで本研究では、典型的な光増感剤として Ir(III)錯体 (Ir, Fig. 1)、CO2 還元触媒として Re(I)錯体(Re, Fig. 1)を用いて様々な有機溶媒-TEOA 混合溶媒中における光触媒特性を系統的に調査した。触媒回転数(TON)や 触媒回転頻度(TOF)だけでなく、種々の混合溶媒中における光触媒特性の濃度依存性、錯体の光物性・光化学 特性・電気化学特性も系統的に測定し、主溶媒が光触媒反応のどの素過程に強く影響するかを考察した。

3. 結果および考察

典型的な反応条件として、Ir を 25 μM、Re を 25 μM、還元剤ベンゾイミダゾール誘導体を 0.1 M 含む DMA-TEOA 混合溶液に対し、CO₂雰囲気下 500 nm 以上の可視光を照射したところ、CO が選択的に生成し、TON_{co} =2687, TOF_{co}=100 h⁻¹となった。触媒錯体の濃度のみを 0.1 から 25 μM まで変化させて最大反応速度の濃度 依存性を調査したところ、およそ 1 μM までは単調に増加し、それ以上の濃度領域ではほとんど変化しなか った。主溶媒を DMSO、THF、MeCN へ変更して同様の実験を行ったところ全ての溶媒系でほぼ同様の傾向 を示した。この結果は、典型的な反応条件([Re]=25 μM)では、主溶媒の種類によらず、「触媒反応」では なく「光増感反応」が全体の反応速度を決定づけていることを示している。そこで光増感反応の効率を推し 量るために、Re 非存在下における光照射中の吸収スペクトル変化を測定し、Ir の一電子還元種が蓄積する効 率を比較した。DMA-TEOA 混合溶液中では、新たな吸収帯の立ち上がりが顕著に観測され、Ir の還元種が効 率よく蓄積する様子が確認された。興味深いことに主溶媒を DMSO や MeCN に変更したところ、還元種の蓄 積量は大きく減少した。これは、Ir の還元種から還元剤の酸化種へ電子を戻してしまう『電荷再結合』が DMA 系では大きく抑制されていることを示している。これらの結果は、*Magic Solvent* が光増感サイクルを促進す る DMA を主溶媒、触媒サイクルを促進できる TEOA を共溶媒とした1つの理想的な混合溶液であることが 明らかになった。発表では、詳細な検証結果と"溶媒依存性の触媒依存性"についても併せて報告する。

(1) Y. Yamazaki, H. Takeda, O. Ishitani, J. Photochem. Photobiol. C, 25, 106 (2015).

(2) T. Morimoto, T. Nakajima, S. Sawa, R. Nakanishi, D. Imori, O. Ishitani J. Am. Chem. Soc., 135, 16825 (2013).
S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション6(特別講演) 座長:跡部 真人(横浜国立大学) 2022年9月8日(木) 16:15 ~ 17:00 S3 主催:有機電子移動化学研究会 Zoomはこちら

[1C14] 金属錯体を触媒とする光/電気化学的小分子変換

〇正岡 重行¹ (1. 大阪大学) 16:15 ~ 17:00

金属錯体を触媒とする光/電気化学的小分子変換

O正岡重行¹(大阪大¹)

Photo/electrochemical Small Molecule Conversions Catalyzed by Transition Metal Complexes Shigeyuki Masaoka¹ (Osaka Univ.¹)

人類が直面するエネルギー・環境問題を背景に、太陽光エネルギーを直接あるいは太陽光から得られる電気化学エネルギーを利用して、水や二酸化炭素などの小分子を高付加価値分子へと変換できる触媒の開発に対する要請が高まっている。生体内では、主に金属錯体を活性中心に有する酵素が触媒として機能することで、これら小分子の変換反応が穏和な条件で進行している。しかしながら、同等の反応性を有する金属錯体を人工的に構築することは困難である。我々は、光あるいは電気化学的なエネルギーを駆動力とし、水¹⁵や二酸化炭素⁶¹²などの小分子を効率よく活性化ならびに変換できる金属錯体触媒の開発を行ってきた。その中で、酸化還元活性な金属イオンを複数有し且つ適した活性サイトを持つ五核金属錯体が、種々の小分子変換反応に対して特異的な触媒能を示すことを見出した³。特に、この五核錯体群において、その構成要素である金属イオンの種類ならびに配位子の構造がその反応性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった(Scheme 1)。本発表では、これら小分子変換反応のための金属錯体触媒の開発研究について、当研究室で得られた最近の成果を中心に紹介する。



Scheme. 1. Selected examples of our works: electrochemical water oxidation by pentanuclear iron complex (left),¹ CO₂ reduction by pentanuclear cobalt complex (middle),¹⁰ and electrochemical hydrocarboxylation of styrene by pentanuclear nickel complex (right).¹²

(1) M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, **2016**, *530*, 465.

- (2) V. K. K. Praneeth, M. Kondo, M. Okamura, T. Akai, H. Izu, S. Masaoka, Chem. Sci., 2019, 10, 4628.
- (3) M. Kondo, S. Masaoka, Acc. Chem. Res., 2020, 53, 2140.
- (4) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 5965.
- (5) M. Kondo, H. Tatewaki, S. Masaoka, Chem. Soc. Rev., 2021, 50, 6790.
- (6) S. K. Lee, M. Kondo, M. Okamura, T. Enomoto, G. Nakamura, S. Masaoka, J. Am. Chem. Soc., 2018, 140, 16899.
- (7) K. Kosugi, M. Kondo, S. Masaoka, Angew. Chem. Int. Ed., 2021, 60, 22070.
- (8) M. Tasaki, Y. Okabe, H. Iwami, C. Akatsuka, K. Kosugi, K. Negita, S. Kusaka, R. Matsuda, M. Kondo, S. Masaoka, *Small*, **2021**, 2006150.
- (9) T. Watanabe, Y. Saga, K. Kosugi, H. Iwami, M. Kondo, S. Masaoka, Chem. Commun, 2022, 58, 5229.
- (10) T. Akai, M. Kondo, Y. Saga, S. Masaoka, Chem. Commun, 2022, 58, 3755.
- (11) K. Kosugi, H. Kashima, M. Kondo, S. Masaoka, Chem. Commun, 2022, 58, 2975.
- (12) N. Yamaguchi, Y. Saga, T. Akai, K. Kosugi, M. Kondo, S. Masaoka, Submitted.

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション7(一般講演) 座長:諸藤 達也(学習院大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:30 S3 主催:有機電子移動化学研究会 Zoomはこちら

- [2C01] 電解質イオンの配位を利用した2-アリールベンゾチオフェン類の電気化学的多 電子酸化反応
 ○信田尚毅¹、安野有紀¹、吉永昌平¹、跡部真人¹(1.横浜国立大学、大学院理工学府)
 10:45~11:00
 [2C02] 酸化電位ギャップ(ΔE_{ox})を指標とした電解レドックス反応系の効率評価
- [2002] 酸 回電 位 平 (アファ (Δ L_{ox}) を 追 伝 で じ た 電 府 ビ ド ア フ ス 及 心 未 の 加 平 計 画 〇岡本 一央¹、信田 尚毅¹、森住 春香²、北野 克和²、千葉 一裕²(1. 横浜国立大学、2. 東京農工大 学)

11:00 ~ 11:15

[2C03] 電極表面におけるビニルシクロプロパン転位反応の考察 〇堀口元規¹、岡田洋平²(1.産業技術総合研究所、2.東京農工大学)

11:15 ~ 11:30

電解質イオンの配位を利用した 2-アリールベンゾチオフェン類の 電気化学的多電子酸化反応

〇信田尚毅¹, 安野有紀¹, 吉永昌平¹, 跡部真人¹ (横国大¹)

Electrochemical multielectron oxidation of 2-arylbenzothiophene derivative by the aid of coordination of the electrolyte Naoki Shida,¹ Yuki Yasuno,¹ Shohei Yoshinaga,¹ and Mahito Atobe (Yokohama Nat. Univ.¹)

1. 目的

電解反応を行う上で支持電解質は欠かすことができないが、支持電解質が有機電解反応においてどのよう な影響を与える影響は未だ明確ではなく、議論が進められている¹。発表者らは最近、π 拡張構造を有する カルコゲノフェンである 2,5-ジフェニルテルロフェンの電気化学的レドックス挙動が支持電解質に支配され ることを見出した²。例えば、支持電解質として Bu4NX [X=TfO, B(C₆F₅)₄]を、溶媒として CH₂Cl₂を用いた電 解液を用いた場合、比較的高いドナー性を有する TfO-では 2 電子酸化体である超原子価テルル化合物が得ら れるのに対し、B(C₆F₅)₄では選択的にラジカルカチオンが生成する。これはすなわち、支持電解質塩のアニオ ンのドナー性に応じて反応電子数が変化することを示している。

このような電解反応の反応電子数が支持電解質アニオンのドナー性に依って変化する現象の一般性を確認 することを目的とし、本研究では2-アリールベンゾチオフェン類の電解酸化反応を検討した。

2. 実験

基質として 6-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)benzo[*b*]thiophene(1)を用いた。5 mM の 1 を含む電解液を用い、 白金電極(2 cm × 2 cm)を陽陰極として用い、2 室型セルを用いた定電流電解にて通電を行った。弱配位性電 解液として 0.1 M Bu₄NB(C₆F₅)₄/CH₂Cl₂を、配位性電解液として 0.1 M LiTfO/CH₃CN をそれぞれ用いた。

3. 結果および考察

まず、弱配位性電解液を用いてベンゾチオフェン1の1F/molの通電を行った。電子スピン共鳴測定において シグナルが観測され、室温・大気下で比較的安定なラジカルカチオン1⁺⁺を形成していることが明らかとなった。 一方、配位性電解液を用いた場合、1F/molの通電ではラジカルカチオンは形成しなかった一方で、二量体2が 得られていることが確認された。また、弱配位性電解液で発生させた1⁺⁺に対して、通電終了後にBuANTfOを加 えると2が形成することも明らかとなり、1の酸化的ホモカップリングによる2の形成においては、比較的ド ナー性の強いアニオンであるTfO⁻が触媒的に作用していることが示唆された。さらに、配位性電解液中で、1 に対して2F/molの通電を行ったところ、チオフェニウム塩3がワンポットで得られた。以上より、ベンゾチオ フェン類縁体である1の酸化過程には、電解質由来のアニオンの配位性が強く影響していることを明らかとし た。発表では1の電気化学測定の詳細や、分光学測定についての結果も併せて報告する。



- (1) N. Shida, Electrochemistry, in press (DOI: 10.5796/electrochemistry.22-00074).
- (2) N. Shida, H. Nishiyama, F. Zheng, S. Ye, D. S. Seferos, I. Tomita, S. Inagi, Commun. Chem. 2019, 2, 124.

<講演番号は自動振番のため不要です>

酸化電位ギャップ(ΔEox)を指標とした電解レドックス反応系の効率評価

〇岡本 一央¹, 信田 尚毅¹, 森住 春香², 北野 克和², 千葉 一裕² (横浜国立大学¹, 東京農工大学²)

Evaluation for the efficiency of electrochemical redox reaction by oxidation potential gap (ΔE_{ox}) <u>Kazuhiro Okamoto</u>,¹ Naoki Shida,¹ Haruka Morizumi, Yoshikazu Kitano and Kazuhiro Chiba² (Yokohama National University¹, Tokyo Univ. of Agric. and Technol.²)

1. 目的

酸化的な 1 電子移動によって開始される芳香族クロスカップリング反応は、ハロゲンやホウ素などの官能 基を必要とせずに炭素-炭素結合を形成可能であることから合成上の有用性が高い.しかし、酸化的クロス カップリング反応の収率は芳香環上置換基の電子供与性/電子求引性の影響を大きく受け、特に電子豊富アリ ールと電子不足アリールをカップリングパートナーとした炭素-炭素結合形成反応は困難を極める¹.分子 間反応の場合、反応効率の低下はラジカルカチオンの SOMO と求核剤の HOMO とのエネルギー差が大きく なるためと解釈することが可能であるものの、分子内反応では分子軌道法に基づく解釈が困難となる. 我々 は、サイクリックボルタンメトリーにより得られる酸化電位 (*E*ox) が HOMO のイオン化ポテンシャルを反映 していることに着目し、反応点となるアリール間の酸化電位ギャップ (Δ*E*ox) を指標とすれば酸化的な分子内 クロスカップリング反応の効率を定量的に評価できると考え検討を進めた.

2. 実験

種々のベンズアニリド誘導体に対して,弱ドナー性電解液である MeNO₂-LiClO₄-HFIP 混合溶媒中²,メタン スルホン酸を添加剤として非分離セル中で白金電極を用いた定電流電解を行った.

3. 結果および考察

本研究においては,基質 となるベンズアニリドを 構成するアニリン部位と ベンゾイル部位それぞれ に対してサイクリックボ ルタンメトリー測定を行 い,得られた酸化電位の差

($E_{ox(benzoyl)} - E_{ox(aniline)}$)を ΔE_{ox} とした.様々な置換基 を有するベンズアニリド 誘導体の収率と ΔE_{ox} をプ ロットした結果, ΔE_{ox} が 0 に近いほど分子内クロス カップリング反応の収率 が向上した.一方で, ΔE_{ox} が正の値(アニリン部位の



酸化が優先)を示す場合には生成物の過剰酸化によって環化体ダイマーが得られたものの,分子内炭素-炭 素結合形成反応自体は進行していることから環化体モノマーとの合算収率をプロットに用いた.

次に、 ΔE_{ox} の物理化学的解釈を行うために計算化学を行った.分子内反応の場合、単分子内で SOMO と HOMO を議論することが困難であるため、1 電子酸化により生じるラジカルカチオンが環化遷移状態(TS) へ至るまでの活性化エネルギー(ΔE^{\ddagger})の大小を基質間で比較することとした、その結果、 ΔE^{\ddagger} も ΔE_{ox} と同様に 収率とよい相関を示したことから、酸化電位に基づいて基質の反応性の予測が可能であることが示された³.

- (1) T. Morofuji, A. Shimizu, J. Yoshida, Angew. Chem. Int. Ed. 51, 7259-7262 (2012).
- (2) K. Okamoto, K. Chiba, Org. Lett. 22, 3613-3617 (2020).
- (3) K. Okamoto, N. Shida, H. Morizumi, Y. Kitano, K. Chiba, Angew. Chem. Int. Ed. 61, e202206064 (2022).

電極表面におけるビニルシクロプロパン転位反応の考察

〇堀口元規¹, 岡田洋平² (産業技術総合研究所¹, 東京農工大学²)

Understanding vinylcyclopropane rearrangements at the electrode <u>Genki Horiguchi</u>,¹ and Yohei Okada² (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,¹ Tokyo University of Agriculture and Technology ²)

1. 目的

電気や光により駆動する有機合成プロセスでは、電極や半導体光触媒表面での電子移動が反応の「きっかけ」となる。電子の動きを直接的に観察することは難しいが、有機電解合成では生成物の構造解析に加え、 電解電圧や電流、通電量などの電解条件の検討、電気化学測定法の援用により、電子の移動機構を実験的に 推定することが可能となる。我々の研究グループでは、過塩素酸リチウム(LiClO4)・ニトロメタン(CH3NO2)系 における、電極や半導体光触媒表面での1電子酸化からはじまる結合形成反応を報告してきた。電極(または 光触媒)と分子の間の電子授受だけでなく、分子内電子移動が目的反応の進行における鍵となっていることが 示唆された。本研究では、1電子酸化から始まるビニルシクロプロパンの転位反応(Scheme 1)に焦点を当て、 電子移動プロセスに関する知見を実験的に得ることを目的とした。



Scheme 1. Oxidative SET-triggered radical cation vinylcyclopropane rearrangements.

2. 実験

電解液として、1 M LiClO₄/CH₃NO₂溶液を用いた。電解液 4 mL にビニルシクロプロパン 0.2 mmol を溶解 させた。電極(0.5-1 cm²)をセットし、定電位または定電流電解を行った。電極としてカーボンフェルト(CF)、 グラッシーカーボン(GC)、白金(Pt)を用い、通電量は 0.5 F とした。電気化学測定は、作用電極として GC ま たは Pt ディスク電極を、対極として Pt 線を、参照極として Ag/AgCl 電極を用いて行った。

3. 結果および考察

既往の酸化チタン光触媒を用いた研究では、ビニルシクロプロパン基質の2つの芳香環のいずれかに電子 供与基としてメトキシ基を導入すると、目的のシクロペンテンが高収率で得られることを確認した(Table 1, entry 1)。本研究では同様の反応を電解合成で行った。アノードにGCまたはPtを用いて定電流電解を行った 場合に、ビニルシクロプロパン1からはじまる転位反応が高効率で進行した(entry 3, 4)。一方で、ビニルシク ロプロパン3からはじまる転位反応の収率は低かった。CV測定より、反応性が高かったビニルシクロプロパ ン1では、酸化方向への電位掃引中に電極表面での転位反応の進行が示唆され、連鎖機構による目的反応の 進行が予測された。一方で、反応性が低かったビニルシクロプロパン3では、同様の現象が支持される測定 結果は得られなかった。電気化学的なビニルシクロプロパン転位反応は、特定の基質構造および電解条件の ときに、連鎖機構を介して触媒電気量で進行すると考えられる。

Table 1. Electrochemical vinylcyclopropane rearrangements.



Entry	Conditions	Yield of 2 (%)	Yield of 4 (%)
1	Photochemical; TiO ₂ , UV	95	94
2	Electrochemical; 0.5 mA, CF(+)-CF(-)	37 (23 ^a)	36
3	Electrochemical; 0.5 mA, GC(+)-CF(-)	95	41 (13 ^a)
4	Electrochemical; 0.5 mA, Pt(+)-CF(-)	93	18 (11 <i>ª</i>)
^a Recovered starting material.			

(1) Maeta, N; Kamiya, H.; Okada, Y. J. Org. Chem. 2020, 85, 6551.

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料

セッション8(特別講演) 座長:信田尚毅(横浜国立大学) 2022年9月9日(金)11:30~12:00 S3 主催:有機電子移動化学研究会 Zoomはこちら

[2C04] 特異な求電子的アリール化試薬: S-アリールフェノチアジニウム

〇諸藤 達也¹ (1. 学習院大学) 11:30 ~ 12:00

特異な求電子的アリール化試薬:S-アリールフェノチアジニウム

O諸藤達也(学習院大)

S-arylphenothiaziniums as a unique electrophilic arylation reagent Tatsuya Morofuji (Gakushuin Univ.)

1. 目的

遷移金属触媒を用いずに、アリール金属をアリール化してビアリール化合物を合成する手法の開発は未だ 挑戦的な課題である。数少ない手法として、アリール金属とトリアリールスルホニウムを反応させる手法が 知られている」。しかし、中間体として生じるスルフランからリガンドカップリングする過程の選択性制御は 困難であり、望みの非対称ビアリールが選択的に得られるかは基質に依存していた。

我々はアリールリチウムの一般的な求電子的アリール化試薬の開発を目的として検討を行い、新規硫黄試 薬である S-アリールフェノチアジニウムを見出した。また電気化学的手法による"カチオンプール"のコン セプトを取り入れ、一般性の拡大を目的とした検討をすることとした。

2. 実験、結果および考察

アリールリチウムと S-アリールフェノチアジニウム 1 を、THF 中で-78 ℃ で 30 分間、室温で 1 時間反応 させたところ、望みの非対称ビアリールと N-メチルフェノチアジンが得られた(Figure 1a)²。興味深いことに、 本反応の選択性は S-アリールフェノチアジニウムイオンに特異的であり、フェノチアジンの類縁体であるフ ェノキサチインやチアントレンから合成したスルホニウム塩を用いると、望みの非対称ビアリールは効率的 に生成せず、開環反応やジフェニルスルフィドの脱離が進行した。本選択性の原因を解明するべく、理論計 算を行った。続いて、1の電解合成を検討した。N-メチルフェノチアジンを電解酸化することで、対応するジ カチオン種を発生・蓄積し、続いてフェニルボロン酸を加えることで、1aが定量的に生成した(Figure 1b)。こ の知見を基にジカチオンをルイス酸で発生させる手法を開発し、極めて汎用性の高い S-アリールフェノチア ジニウム合成法を確立した。これによりビアリール合成法の一般性が広がった3。さらに S-アリールフェノチ アジニウムとアルコールやフェノール類を反応させると、0-アリール化が進行することが明らかになった 4。

a) Reaction of S-arylphenothiaziniums with aryllithiums



b) Electrochemical synthesis of S-phenylphenothiazinium



Figure 1. Synthesis and application of S-arylphenothiaziniums

- (1) Oae, S. Croat. Chem. Acta 1986, 59, 129.
- (2) Morofuji, T.; Yoshida, T.; Tsutsumi, R. Yamanaka, M.; Kano, N. Chem. Commun. 2020, 56, 13995.
- (3) Yoshida, T.; Honda, Y.; Morofuji, T.; Kano, N. Org. Lett. 2021, 23, 9664.
- (4) Yoshida, T.; Honda, Y.; Morofuji, T.; Kano, N. J. Org. Chem. 2022, 87, 7565.

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料
 セッション9(学生講演)
 座長:岡本 一央(横浜国立大学)
 2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:30 S3
 主催:有機電子移動化学研究会

Zoomはこちら

[2C05] 電解カルボキシル化反応によるα-ならびにβ-フェニル-β-アラニンの合成 O松野 秀俊¹、佐藤 マリモ¹、高桑 茉由¹、仙北 久典¹(1. 北海道大学) 13:45 ~ 14:00

- [2C06] 電解手法によるアミン類の酸化を鍵とする含フッ素複素環合成 O鎌田和哉¹、木場広智¹、西川晶¹、栗山正巳¹、山本耕介¹、尾野村治¹(1.長崎大学) 14:00~ 14:15
- [2C07] 電気化学的手法を用いた 1,2-ジメトキシベンゼンの酸化的環化三量化反応 O仁木 祐太¹、佐藤 英祐¹、光藤 耕一¹、菅 誠治¹(1. 岡山大学大学院自然科学研究科) 14:15 ~ 14:30

電解カルボキシル化反応によるα-ならびにβ-フェニル-β-アラニンの合成

〇松野秀俊¹,佐藤マリモ²,高桑茉由¹,仙北久典^{1,2,3}(北大院総合化学¹,北大工²,北大院工³)

Synthesis of α- and β-Phenyl-β-Alanines by Electrochemical Carboxylation. <u>Hidetoshi Matsuno</u>,¹ Marimo Sato,² Mayu Takakuwa,¹ and Hisanori Senboku^{1,2,3} (Graduate School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.,¹ School of Eng., Hokkaido Univ.,² Faculty of Eng., Hokkaido Univ.³)

1. 目的

二酸化炭素は安価で、毒性が低いため有用な C1 炭素源として知られている。我々はこれまでに二酸化炭素 存在下に電解還元を行う電解カルボキシル化反応を用いてα-アミノ酸を含む様々な有用カルボン酸の合成 に成功し、報告してきた。¹⁾ 今回、アセトフェノン誘導体から一段階で容易に合成可能なエナミドを出発物質 として二酸化炭素存在下に電解還元反応を行うと、アルケン部位への位選択的なモノカルボキシル化反応が 効率よく進行し、アミノ酸の一種であるα-フェニル-β-アラニンを得ることに成功した。また、水酸基をト リフルオロアセチル化した2-アミノ-1-フェニルエタノール誘導体を基質として電解カルボキシル化反応を行 うと、α-フェニル-β-アラニンの異性体であるβ-フェニル-β-アラニンが得られることも見出した。

2. 実験

陰極として白金板 (2×2 cm²)、陽極としてマグネシウム棒 (6 mm¢)を備えた一室型セルを用い、0.1 M の Bu4NBF4を含む脱水 DMF (10 mL) に基質 (1 mmol)を溶解した (エナミドを基質とした場合には反応系内 に所定量の H₂O を加えた)。その後、所定の反応温度にて二酸化炭素をバブリングしながら定電流電解を行 った。反応終了後、1 M 塩酸を加え、酢酸エチルで抽出した後、飽和 NaHCO3 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後、カルボン酸を酢酸エチルで抽出した。抽出した 有機層を水、飽和食塩水で洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。得られた粗生成物は、 1,3,5-トリメトキシベンゼンを内部標準として重 DMSO 溶媒中 ¹H NMR を測定し分析を行った。飽和 NaHCO3 水溶液で抽出後の有機層も同様の操作の後、1,4-ジニトロベンゼンを内部標準として CDCl3 溶媒中 ¹H NMR を測定し分析を行った。

3. 結果および考察

エナミド**1**を基質として電解カルボキシル化反応を行うとエナミド部位のβ位選択的にモノカルボキシル 化が進行し、相当するα-フェニル-β-アラニン**2**を高収率で得ることに成功した。



また、水酸基がトリフルオロアセチル化された **3a** を基質として電解カルボキシル化を行うと電解還元に よるトリフルオロアセトキシ基の脱離を伴ってカルボキシル化が進行し、α-フェニル-β-アラニンの異性体で あるβ-フェニル-β-アラニン **4** が得られることを見出した。一方、水酸基がアセチル化された **3b** では下記の 反応条件下では反応はほとんど進行しなかった。



その他の結果や反応機構等についても併せて報告する。

1) H. Senboku, Chem. Rec. 21, 2354 (2021).

<講演番号は自動振番のため不要です>

電解手法によるアミン類の酸化を鍵とする含フッ素複素環合成

〇鎌田 和哉,木場 広智,西川 晶,栗山 正巳,山本 耕介,尾野村 治(長崎大)

Synthesis of fluorine-containing heterocycles with electrochemical oxidation of amines <u>Kazuya Kamata</u>, Hirotoshi Kiba, Akira Nishikawa, Masami Kuriyama, Kosuke Yamamoto, Osamu Onomura (Nagasaki Univ.)

1. 目的

テトラヒドロイソキノリン(THIQ)骨格は、生物活性物質に広くみられる重要な構造の1つである¹。また、フッ素原子の生物活性物質への導入は、脂溶性の増大や代謝安定性の向上などの効果があり、製薬、化学、および農薬産業界から注目を集めている²。その中でも、官能基化された CF₂ユニットは重要な生物学的等価体として生物活性物質の開発に用いられている³。

このような背景の下、THIQ 誘導体に CF₂ユニットを導入する手法がいくつか報告されているが、基質一般 性および反応効率に改善の余地が残されている^{4,5}。そこで我々は、THIQ 誘導体の PIFA (PhI(OCOCF₃)₂)によ る化学的酸化と Reformatsky 反応剤を活用した含フッ素 THIQ 類合成法の開発に取り組んできた。この方法に より電子的および立体的に様々な性質を有する基質に対して高効率的に含フッ素ユニットを導入することに 成功した。さらに、有用な Boc 基を保護基とする THIQ 類やイソクロマン類などへの適用を目指し、電解酸 化を鍵とする一般性に優れた手法の開発にも着手した。

2. 実験

THIQ 誘導体、添加物およびアンモニウム塩を含む溶液を電解液として用いた。陽極としてグラファイト、 陰極として白金を用いて定電流電解を行った後、別途 THF 中において亜鉛粉末と BrCF₂CO₂Et より調製した Reformatsky 反応剤を加えて攪拌した。

3. 結果および考察

THIQ の窒素上にフェニル基を有する基質を用いて条件検討を行った結果、添加物によって収率が大きく 向上することが明らかとなり、目的物を高収率で得る条件を見出すことに成功した。基質適用範囲を検討し たところ、THIQ の窒素上の芳香族に電子求引基や電子供与基を有する基質や立体障害を有する基質に対し て高効率的に CF2ユニットを導入可能であることが確認された。また、THIQ の5位や6位に電子求引基や電 子供与基を導入した場合にも高収率で目的物を得ることができた。さらに、窒素上に電子豊富なナフチル基 やベンジル基といった脱保護が比較的容易な置換基を有する化合物においても良好な収率で目的とする含フ ッ素化合物を合成すると共に、効率的に脱保護が可能な条件を見出すことにも成功した。また、Boc 基によ り保護された基質においても中程度の収率で反応が進行した。加えて、条件を一部変更することにより、イ ソクロマンを用いた場合にも良好な収率で目的物を得ることが可能となった。



(1) Zheng, Q.-H.; Meng, W.; Jiang, G.-J.; Yu, Z.-X. Org. Lett. 2013, 15, 5928.

(2) Wang, J.; Sanchez-Rosello, M.; Aceña, J.; Pozo, C.; Sorochinsky, A. E.; Fustero, S.; Soloshonok, V. A.; Liu, H. Chem. Rev. 2014, 114, 2432.

- (3) Belhomme, M, C.; Besset, T.; Poisson, T.; Pannecoucke, X. Chem. Eur. J. 2015, 21, 12836.
- (4) Chen, Q.; Zhou, J.; Wang, Y.; Wang, C.; Liu, X.; Xu, Z.; Lin, L.; Wang, R. Org. Lett. 2015, 17, 4212.
- (5) Chu, L.; Zhang, X.; Qing, F.-L. Org. Lett. 2009, 7, 351.

電気化学的手法を用いた 1,2-ジメトキシベンゼンの酸化的環化三量化反応

〇仁木祐太, 佐藤英祐, 光藤耕一, 菅 誠治 (岡山大)

Oxidative Cyclotrimerization of 1,2-Dimethoxybenzene Using Electrochemical Techniques Yuta Niki, Eisuke Sato, Koichi Mitsudo, and Seiji Suga (Okayama Univ.)

1. 目的

カテコールや 1,2-ジメトキシベンゼンなどのカテコール誘導体を酸化的に環化三量化して得られるトリフ エニレンは、液晶材料の代表的母骨格として知られる重要な分子群である。一般的に酸化的環化三量化には、 塩化鉄 (III) などの化学的酸化剤が用いられてきたが、酸化剤由来の大量の廃棄物の発生が課題となってお り、よりクリーンな反応系の開発に向けて電気化学的手法の利用が望まれている。電気化学的手法を用いた カテコール誘導体の環化三量化は 1972 年の Parker の報告¹をはじめとして古くから試みられている。しか し、生成物トリフェニレンは原料よりも酸化電位が低く、過剰酸化が進行してしまう。過剰酸化により生じ た三量体のラジカルカチオンは、支持電解質の対アニオンとイオン対を形成して電極上に析出してしまうこ とが問題となり²、効率的に環化三量化を行うことが困難であった。我々は、この析出物を陰極還元すること で電極から剥離させれば、目的のトリフェニレンを効率よく得られると考えて研究に着手した³。

2. 実験

2.1. 陰極還元の効果

まず、1,2-ジメトキシベンゼンを陽極酸化して環 化三量化した後の、陰極還元の効果を調査した (Scheme 1)。両極室が隔離された分離型の電解セル を用いて、支持電解質としてテトラブチルアンモニ ウムテトラフルオロボラートを含む塩化メチレン 溶液中で 1,2-ジメトキシベンゼンを陽極酸化 (2 F/mol) した。その後、電極の極性を入れ替えて陰極 還元 (1 F/mol) を行った。

2.2 交流電解を用いた環化三量化

反応をより簡便なものとするため、交流電解を 用いた 1,2-ジメトキシベンゼンの環化三量化を行 った (Scheme 2)。交流電解では陽極と陰極が非常 に短い間隔で入れ替わり、2本の電極がどちらも作 用極となるので非分離型セルを用いた。

3. 結果および考察

3.1. 陰極還元の効果

陽極酸化により生じた析出物は陰極還元するこ

Scheme 1. 1,2-ジメトキシベンゼンの陽極酸化に続く陰極還元の効果







とで消失し、トリフェニレンが中程度の収率で得られた(50-56%)。一方で、陰極還元を行わなかった場合に は三量体のラジカルカチオンが電極上に残るため、トリフェニレンの収率は低下し再現性もなかった (32-50%)。以上より、電極上に析出したラジカルカチオンを陰極還元すれば、目的のトリフェニレンが効率よく 得られることが分かった。この結果を基に支持電解質や通電量などの条件を調整することで、最終的には目 的のトリフェニレンを良好な収率 (70-79%) で得ることに成功した。

3.2. 交流電解を用いた環化三量化

交流電解を用いても、良好な収率で目的物が得られた (43-54%, 57-71% in brsm)。このとき、電極上への 析出物の発生は抑制された。これは、陽極酸化により生じた三量体のラジカルカチオンが即座に陰極還元さ れるためであり、交流電源の使用によりトリフェニレンの効率的な合成に成功した。

(1) K. Bechgaard, V. D. Parker, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 4749.

- (2) A. Laguna, R. Ortíz, E. Weinhold, Port. Electrochim. Acta 2007, 25, 285.
- (3) E. Sato, Y. Niki, K. Mitsudo, S. Suga, Chem. Lett. 2022, 51, 629-632.

S3会場 | S3.有機電子移動化学が創り出す新合成・新機能・新材料
 セッション10(特別講演)
 座長:稲木 信介(東京工業大学)
 2022年9月9日(金) 14:30 ~ 15:15 S3
 主催:有機電子移動化学研究会
 Zoomはこちら

[2C08]機能集積型触媒を用いる高効率・高難度分子変換反応

〇本倉 健¹(1. 横浜国立大学) 14:30~ 15:15

機能集積型触媒を用いる高効率・高難度分子変換反応

本倉健 (横国大)

Highly Efficient/Challenging Molecular Transformation using Multifunctional Catalyst Ken Motokura (Yokohama National Univ.)

1. 目的

環境調和型の物質変換プロセスの実現には、触媒の使用量を低減させる高効率反応や、二酸化炭素・アル カンを基質とする高難度分子変換の実現へ向けて,新しい触媒・触媒系の開発が必要である.講演では,(1) 固体表面に金属錯体・有機分子・担体表面官能基を集積した固定化触媒による協奏的触媒作用 ', (2) 触媒粒 子間の水素逆スピルオーバー現象を活用したアルカン C-H 結合活性化反応², (3) 分子触媒とケイ素系還元剤 を用いる二酸化炭素の還元反応・還元的機能化反応³について述べる.

2. 実験

固定化触媒の調製では、主に担体としてメソポーラスシ リカを用い、金属錯体や有機分子をシランカップリング反 応によって導入した. 固体酸触媒としてはモンモリロナイ トやゼオライトを、担持金属触媒としてはハイドロタルサ イト固定化 Pd を用いた. CO2変換反応では、ケイ素系還元 剤と有機分子触媒を混合し、CO2 をバルーンあるいはオー トクレーヴで加圧して導入した. 生成物の定性・定量には, NMR, GC-FID, GC-MS を用いた.

3. 結果および考察

Pd 錯体と第三級アミンを固定した触媒は、求核剤のアリ ル化反応に高い活性を示した. アリル化剤を Pd 錯体が, 求 核剤を第三級アミンが協奏的に活性化するためである. Rh 錯体と第三級アミンをシリカ表面に共存させた触媒は、オ レフィンのヒドロシリル化反応に極めて高い活性を示し, Rh 基準の触媒回転数は 190 万回に達した. 固定化した金属 錯体と、担体であるメソポーラスシリカが有する Si-OH 基 との協奏作用も観測された. アリルアルコールの活性化反 応では、担体表面の Si-OH とアリルアルコールとの水素結 合によって C-O 結合の開裂が促進されていると考えられる (Fig.1(A)).



Fig. 1 (A) Concerted activation of allylic alcohol by supported Pd complex, (B) interparticle hydrogen transfer for direct alkylation using alkane, and (C) CO2 conversion using metallic Si.

アルカンを用いるベンゼンの脱水素型アルキル化反応では、固体酸触媒のみを用いると収率は最大で2%程 度にとどまる⁴. この反応系に固定化 Pd 触媒を添加すると、アルキル体の収率が大幅に向上した². 二つの触 媒粒子が物理的に接触しない条件ではこの加速効果は見られなかった. 固体酸によってアルカンの活性化と アルキル化反応が進行し,生成した水素原子が Pd へ移動し H2 へ再結合する機構を提案する (Fig. 1(B)).

CO2 の還元反応におけるケイ素系還元剤として、例えばソーラーパネル製造工程で廃棄されるシリコンウ エハを活用した.シリコンウエハから調製したシリコン粉末を用い,フッ化物塩を触媒として,CO2を還元 してギ酸を得ることに成功した (Fig.1(C)).反応条件の最適化によりギ酸収率は最高で 68%まで向上した.

(1) K. Motokura, et al. ACS Catal. 11, 11985 (2021); Angew. Chem. Int. Ed. 14, 2642 (2012); Adv. Synth. Catal. 355, 973 (2013); Catal. Sci. Technol. 5, 2714 (2015); Catal. Sci. Technol. 6, 5380 (2016); ACS Catal. 7, 4637 (2017); ChemCatChem 9, 2924 (2017); ChemCatChem 10, 4536 (2018); Org. Lett. 21, 9372 (2019); Mol. Catal. 1, 472, (2019); J. Phys. Chem. C 123, 14556 (2019); ChemCatChem, 12, 2783 (2020); ACS Catal. 10, 14552 (2020); Synthesis 53, 3227 (2021); Chem. Eur. J. 28, e202104001 (2022); Green Chem. 24, 3269 (2022).

(2) K. Motokura et al. JACS Au, 1, 119 (2021); Nano Express, 3, 014004 (2022).

(3) K. Motokura, et al. Chem. Lett. 44, 1217 (2015); Chem. Lett. 44, 1464 (2015); ACS Sustainable Chem. Eng. 7, 11056 (2019); Chem. Rec. 19, 1199 (2019); Chem. Lett. 48, 1417 (2019); Chem. Eur. J. 26, 7937 (2020); ChemSusChem 14, 281 (2021); Energy Adv. 1, 385 (2022).

(4) K. Motokura, et al. ChemPlusChem, 85, 450 (2020); J. Jpn. Petrol. Inst. 63, 289 (2020).

S4会場 | S4.生命科学と電気化学 セッション 1(一般講演・学生講演) 座長:舟橋 久景(広島大学) 2022年9月8日(木) 09:00 ~ 10:00 S4 主催:生物工学研究会 Zoom(はこちら

- [1D01] Development of the therapeutic humanized monoclonal antibody sensor using anti-idiotype aptamer O永田 まどか¹、李 鎭熙¹、塚越 かおり²、池袋 一典²、早出 広司¹ (1. The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University、2. 東京農工大学) 09:00 ~ 09:15
- [1D02] DNAアプタマーを用いたバイオセンサの開発 O中嶋 悠祐¹、清水 智弘¹、新宮原 正三¹、伊藤 健¹(1. 関西大学大学院) 09:15 ~ 09:30
- [1D03] 核酸共有結合タンパク質の探索と特性評価およびセンシング素子としての応用 〇小宮 英里香¹、高松 祥平¹、津川 若子¹、早出 広司²、池袋 一典¹、浅野 竜太郎¹(1.東京農工大 学、2.ノースカロライナ大学) 09:30 ~ 09:45
- [1D04] 電気化学発光を用いる液滴分離不要のデジタルイムノアッセイ
 O伊藤健太郎¹、井上(安田) 久美^{1,3}、伊野浩介²、珠玖仁²(1.東北大学大学院環境科学研究科、2.東北大学大学院工学研究科、3.山梨大学大学院総合研究部)
 09:45~ 10:00

Development of the therapeutic humanized monoclonal antibody sensor using anti-idiotype aptamer

〇永田まどか¹, 李鎭熙¹, 塚越かおり², 池袋一典², 早出広司¹(University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University¹, 東京農工大²)

Development of the therapeutic humanized monoclonal antibody sensor using anti-idiotype aptamer Madoka Nagata¹, Jinhee Lee¹, Kaori Tsukakoshi², Kazunori Ikebukuro², Koji Sode¹ (University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University,¹ Tokyo Univ. of Agric. and Technol.²)

1. Objective

Therapeutic monoclonal antibodies (mAbs) are the current most effective and expected medicines for a wide range of diseases, owing to their specificity and efficiency compared with conventional small-molecule pharmaceuticals, and are now being actively developed for many unmet clinical needs including a wide range of cancers, autoimmune diseases, and rheumatoid arthritis. To avoid adverse side effects, controlling the dose for the patient is the most crucial, although there is no in vivo continuous sensing system to monitor therapeutic mAbs.

Bevacizumab is one of the representative humanized mAbs that inhibits angiogenesis by binding to vascular endothelial growth factor (VEGF). Recently, our group has reported the anti-idiotype bevacizumab aptamer which recognizes the complementarity determining region of bevacizumab [1]. In this study, we developed an electrochemical aptamer-based (E-AB) sensor for bevacizumab using an anti-idiotype aptamer based on the square wave voltammetry (SWV) method.

2. Methods

Anti-bevacizumab idiotype aptamer, A14#1 was modified by amine reactive phenazine ethosulfate (arPES) [2]. PES-modified A14#1 was immobilized on Au planar electrode. Electrochemical measurements were performed using three-electrode cell using a platinum counter electrode, a Ag/AgCl reference electrode and a constructed aptamer electrode as a working electrode. Potential range was -0.4 to 0 V vs Ag/AgCl and step-potential was 25 mV. The frequencies investigated were 5, 10, 25, 50, 100, 250 and 500Hz.

3. Result and Discussion

By the addition of several concentrations of bevacizumab, the peak current change was observed depending on the target concentration in the PBS buffer. The correlation of peak current change and logarithmic values of bevacizumab concentration was observed with a dynamic range of 1-100 nM. The obtained limit of detection (LOD) was 6.3 nM, and no peak current change was confirmed with the addition of the human IgG kappa chain, guaranteeing the specificity of the measurement. Additionally, the fabricated E-AB sensor was able to detect the bevacizumab concentration in an artificial serum solution.

T. Saito *et al.*, *Biosensors and Bioelectronics*, 203, 114027 (2022)
 M. Nagata *et al.*, *Sensors*, 22, 1760 (2022)

DNA アプタマーを用いたバイオセンサの開発

〇中嶋悠祐¹, 清水智弘¹, 新宮原正三¹, 伊藤健¹(関西大学大学院¹)

Development of electrochemical biosensor using DNA aptamer

Yusuke Nakajima,¹ Tomohiro Shimizu,¹ Shoso Shingubara,¹Takeshi Ito,¹ (Graduate School, Kansai Univ.¹)

1. 目的

近年、日本では生活習慣病に罹患するリスクが高まっている。「このような生活習慣病に対する予防対策として疾病の早期発見や発病する前の未病状態を把握することが有効とされている。そのために人々が自身の健康状態を気軽に測定できるデバイスが必要とされている。近年、スマートウオッチでバイタル情報を得ることができるようになっており、今後は生体分子の計測も期待されている。我々は、そのデバイスに用いるセンサとして、リガンド分子に DNA アプタマーを用いた電気化学バイオセンサの開発を試みている。本報告では、電気化学インピーダンス分光法(EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy)を用いた電気化学バイオセンサについて報告する。EIS は、測定時間が短く、高感度の測定が可能など様々な利点がある。本研究では、一例として様々な疾病の原因となるストレスマーカーであるコルチゾールの検出を行った。

2. 実験

金電極 (ϕ =1.6 mm)を作用電極、白金ワイヤ電極を対向電極、Ag/AgCl 電極を参照電極とした。作用電極 に対してコルチゾールに特異的に結合する二重鎖 DNA アプタマーを固定化したのち、MCH(6-Mercapto-1hexanol)によるブロッキングを行った。なお、今回のセンサでは、図1に示すように二重鎖 DNA アプタマー のうち、一本は極端に配列が短く、もう一本がターゲットに特異的に結合するように設計した。コルチゾー ルと DNA アプタマーの結合力は二重鎖構造を形成する水素結合よりも強いため、DNA アプタマーはコルチ ゾールと結合した後に電極上から解離する。電荷移動を阻害していた DNA アプタマーが電極から離れたた め、コルチゾール滴下前よりも電荷移動が容易になり、R_{ct} が減少すると考えられる。使用した 2 つの DNA の塩基配列を以下に示す。²

①5'-AGC AGC ACA GAG GTC AGA TGC AAA CCA CAC CTG AGT GGT TAG CGT ATG TCA TTT ACG GAC C-3' ②5'-TGT GCT GCT TTT TTT TT -SH3'

続いて検出対象であるコルチゾール(0.1 ng/ml, 1.0 ng/ml, 10 ng/ml)を含有した溶液 10 μL を滴下した後、電極表面を純水で洗浄し、RedOx プローブとして K₃[Fe(CN)₆]及び K₄[Fe(CN)₆]をそれぞれ 10 mM 含んだ溶液中で電気化学測定を行った。EIS は AC 振幅 10 mVrms、周波数範囲 100 kHz~0.1 Hz で行った。

3. 結果および考察

Fig.2 にコルチゾールを滴下した際のナイキストプロットを示す。この結果から、センサのコンセプト通り にコルチゾールの濃度の増加に伴い、R_{et} が減少したことが確認できた。Fig.3 にコルチゾール濃度に対する R_{et} の変化率を示す。相関係数を示す R² は 0.9997 となり、非常に良好な検量線を示した。今後は、センサ感 度の経時変化や測定範囲の検証などを行っていく予定である。



(1) 厚生労働省 令和2年(2020)人口動態統計月報年計(概数)の概況 (2020)

(2) P. Pusomjit, P. Teeengam, N. Thepsuoarungsikul, S. Sanongkiet, and O. Chailapakul J. Microchemica Acta. Soc. 41, 188 (2021).

<講演番号は自動振番のため不要です>

核酸共有結合タンパク質の探索と特性評価およびセンシング素子としての応用

O小宮英里香¹, 高松祥平¹, 津川若子¹, 早出広司², 池袋一典¹, 浅野竜太郎¹ (東京農工大・院¹, Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University²)

Exploration and characterization of nucleic acid binding proteins and their application as biosensing elements. <u>Erika Komiya</u>,¹ Shouhei Takamatsu,¹ Wakako Tsugawa,¹ Koji Sode,² Kazunori Ikebukuro,¹ and Ryutaro Asano¹ (Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,¹ Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University²)

1. 目的

核酸-タンパク質複合体は、分子認識能を有する核酸アプタマーと、化学発光等のシグナルを得ることができる酵素を組み合わせることで、センシング素子としての応用が期待される。核酸アプタマーは、抗体に比べ化学合成が可能である等の利点を有するが、化学量論的かつ効率的に核酸と任意のタンパク質との複合体を作製する手法は確立されていない。

本研究では、核酸共有結合タンパク質を利用した均 ーかつ効率的な核酸-タンパク質複合体作製法の確立 と (Fig. 1)、得られた核酸-タンパク質複合体を用い た、ヒトヘモグロビン (Hb)の検出を目指した。



Fig.1 Fabrication of Nucleic acid-protein complex

2. 実験

結合様式の異なる4種の核酸共有結合タンパク質をデータベー スより選抜し、それぞれの構造遺伝子の合成遺伝子をもとに大腸 菌を用いて組換え生産を行った。His-tag 精製後、電気泳動により 核酸との結合能評価を行い最適なタンパク質を選抜した。次に Hb を認識する核酸アプタマーとグルコース酸化酵素 (GOx) との複 合体を、核酸共有結合タンパク質を用いて作製した。GOx の触媒 反応によって生じた過酸化水素とルミノール存在下で、Hb のペ ルオキシダーゼ活性によって生じる化学発光を Hb の検出指標と



Fig. 2 Scheme of Hb detection

した (Fig.2)。一方、我々は近年、タンパク質間を量論的に会合可能な SpyCatcher/SpyTag システムを用いた バイオセンシング素子の汎用的な調製法の開発に成功している^{1,2}。本研究においても、核酸共有結合タンパ ク質と GOx を個別に調製し、SpyCatcher/SpyTag システムを用いて融合させた。さらに、核酸アプタマーを反 応させることで、核酸アプタマー-GOx 複合体を調製し、それぞれの機能評価を行った。最後に、作製した複 合体を用いて緩衝液中、および血清中での Hb の検出を試みた。

3. 結果および考察

大腸菌で組換え生産されたタンパク質はいずれも目的とする核酸共有結合活性を有することが分かった。 これらのうち、核酸との結合効率が最も高かった核酸共有結合タンパク質を用いて核酸アプタマー-GOx 複合 体を調製した結果、得られた複合体が核酸アプタマーの本来のターゲットに対する結合能、および GOx の触 媒能を保持した状態で核酸-タンパク質複合体が作製できていることが確認された。作製した核酸アプタマー -GOx 複合体を用いて Hb を検出した結果、緩衝液中、血清中いずれにおいても Hb 濃度 4.0×10⁴~32×10⁴ g/dL の範囲で高い直線性が確認された。これは、生体試料を希釈することで、臨床検査で求められる測定範囲 7~ 20 g/dL を満たす。核酸共有結合タンパク質と酵素の融合には SpyCatcher/SpyTag システムを用いており、核 酸と酵素の組み合わせは簡便に変更可能であるため、今後様々な応用が期待される。

H. Kimura, D. Miura, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, R. Asano, *Biosens. Bioelectron.* 175, 112885 (2021).
 D. Miura, H. Kimura, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, R. Asano, *Talanta* 234, 122638 (2021).

<講演番号は自動振番のため不要です>

電気化学発光を用いる液滴分離不要のデジタルイムノアッセイ

O伊藤健太郎¹, 井上(安田)久美^{1,2}, 伊野浩介¹, 珠玖仁¹(東北大¹, 山梨大²)

Droplet-Free Digital Immunoassay Based on Electrochemiluminescence Kentaro Ito,¹ Kumi Y. Inoue,^{1, 2} Kosuke Ino,¹ and Hitoshi Shiku¹ (Tohoku Univ.,¹ Univ. Yamanashi²)

1. 目的

デジタルイムノアッセイ¹ は amol/L から fmol/L レベルの 優れた検出限界を有する高感 度イムノアッセイ系であり、 疾患の早期診断等への応用が 期待されている。しかし、fL レ ベルの微小液滴アレイが必要 であり、操作が複雑という訳 超がある。本研究では、簡便な デジタルイムノアッセイの確 ジタルイムノアッセイの離 くたい。 を用いる液滴不要なデ ジタルイムノアッセイの開発

を行った。ヤギイムノグロブリ



Fig.1 電気化学発光を用いるデジタルイムノアッセイ

ンG(IgG)を測定モデルとし、Poly horseradish peroxidase (HRP) を標識とした抗原抗体反応を粒子上で行った。チラミド結合 [Ru(bpy)₃]²⁺と過酸化水素を基質とした HRP の酵素反応を誘起する ことで、チラミド部がラジカルとなり粒子上のタンパク質のチロ シン残基と結合し、粒子が[Ru(bpy)₃]²⁺標識される。粒子を酸化イ ンジウムスズ(ITO)電極上に分散させ、トリプロピルアミン(TPA) と[Ru(bpy)₃]²⁺の共反応により ECL を示す粒子の数をカウントする ことで、ヤギ IgG のデジタルイムノアッセイを行った(Fig. 1)。

2. 実験

カルボキシ基修飾磁性粒子(d=2.8 µm)上に 6 µg/mL 抗ヤギ IgG 抗体を、カルボジイミドを用いて固定化した。粒子を 10 mg/mL ウ シ血清アルブミンでブロッキングした後、ヤギ IgG と反応させた。 この粒子をさらに 350 ng/mL ビオチン結合抗ヤギ IgG 抗体と反応 させた後、2.5 pmol/L ストレプトアビジン結合 poly HRP と反応させ た。最後に 500 µmol/L チラミド結合[Ru(bpy)₃]²⁺と 250 µmol/L H₂O₂ を基質とし、HRP の酵素反応を 37℃で 30 min 行った。粒子を ITO 電極上に分散させ、150 mmol/L TPA を含むリン酸緩衝液を添加し、 白金板を対極、Ag/AgCI 電極を参照極として ITO 電極に 1.3 V vs. Ag/AgCI を印加して ECL を誘起し、発光粒子数をカウントした。

3. 結果および考察

ヤギ IgG 0 pg/mL または 20 pg/mL と反応させた粒子の明視野像 と ECL 像 (Fig. 2) から、ヤギ IgG と反応させた場合のみ粒子が発 光することが分かった。また、ヤギ IgG 濃度の上昇とともに発光 する粒子の割合が増加した (Fig. 3)。ヤギ IgG 0 pg/mL の標準偏差 3 倍に対応する濃度は 0.7 pg/mL (4.7 fmol/L) であり、これが検出 限界といえる。本研究で、チラミドシグナル増幅と ECL を用いる ことで液滴不要のデジタル ELISA が可能であることが示された。 今後、臨床診断等への応用が期待できる。

(参考文献) 1. D. M. Rissin et al., Nat. Biotechnol., 2010, 28, 595-599.



Fig. 2 ヤギ IgG 0 pg/mLの(A)明視 野像,(B) ECL 像とヤギ IgG 20 pg/mL の(C)明視野像,(D) ECL 像



S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 2(一般講演・学生講演) 座長:伊藤健(関西大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 11:00 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

- [1D05] 金ナノ粒子を用いる電気化学イムノセンサの感度特性評価
 ○大崎 脩仁^{1,2}、Wilfred Espulgar¹、齋藤 真人²、民谷 栄一^{1,3}(1. 産総研・阪大 先端フォトバイオ、2. 大阪大学 工学研究科、3. 大阪大学 産業科学研究所)
 10:00 ~ 10:15
 [1D06] グルコース脱水素酵素のスプリット化と電気化学イムノセンシング素子として
- [1DU6] クルコース脱水素酵素のスフリット16と電気16字1 ムノセノシノク素于として の応用 _{飛田} 悠花¹、〇平野 健輔¹、早出 広司²、津川 若子¹、池袋 一典¹、浅野 竜太郎¹(1. 東京農工大学、2.

飛田 恐化 、〇平野 健輔 、早出 広可 、津川 右子 、池袋 一典 、浅野 電太郎 (1.東京晨工人字、2. ノースカロライナ大学)

10:15 ~ 10:30

[1D07] 光架橋性プローブ修飾磁気粒子の拡散度解析に基づく新規 RNAセンサ

〇矢嶋 修登¹、神田 真穂¹、向當 綾子^{2,1}、Han-Sheng Chuang³、髙村 映一郎¹、坂元 博昭¹、末 信一朗 ¹(1. 福井大学、2. 日華化学株式会社、3. 国立成功大学) 10:30 ~ 10:45

[1D08] プローブ修飾 Janus粒子の回転拡散の画像解析に基づく新規 RNAセンサ
 〇神田 真穂¹、矢嶋 修登¹、向當 綾子^{1,2}、陳 韋龍³、莊 漢聲³、髙村 映一郎¹、坂元 博昭¹、末 信一朗¹
 (1. 福井大学、2. 日華化学株式会社、3. 台湾國立成功大學)
 10:45 ~ 11:00

<講演番号は自動振番のため不要です>

金ナノ粒子を用いる電気化学イムノセンサの感度特性評価

O大崎 脩仁(PD, shuto-osaki@aist.go.jp)^{1,2}、Wilfred Espulgar¹、齋藤 真人²、民谷 栄一^{1,3} (産総研先端フォトバイオ¹、阪大院工²、阪大産研³) Characterization of Electrochemical Immunosensors Using Gold Nanoparticles Shuto Osaki,^{1,2}, Wilfred Espulgar¹, Masato Saito² and Eiichi Tamiya,^{1,3} (Photo-Bio OIL, AIST,¹ Osaka Univ. Eng.², Osaka Univ. SANKEN)

1. 目的

疾病の早期発見や予防医療を目的としてそれらの指標となるバイオマーカーを簡便に測定できる電気化学 バイオセンサが注目されている。電気化学バイオセンサは高感度かつ迅速な測定を得意としており Point of care testing (POCT)への適性も高いといった利点も有している。一方で多くの電気化学バイオセンサが抗体や 酵素などの分子認識素子を電極表面に直接修飾しているため電極の電子移動速度の低下を招き、電気化学測 定の感度を低下させる。電極表面の分子認識素子が電気化学的に与える影響を明らかにし、最適な測定条件 を探索することで感度の向上と原理解明につながり、効率的なセンサ開発が可能になる。本研究では我々が 独自に開発した Gold-Linked Electrochemical Immuno Assay (GLEIA)に着目した。本法は印刷電極上に固定した 1 次抗体と 2 次抗体修飾金ナノ粒子でイムノアッセイを行い、金ナノ粒子の酸化還元反応から抗原を定量す ることを原理としている。そこで抗体修飾電極と非修飾電極における金ナノ粒子の検出感度を比較すること で表面修飾の影響を明らかにした。また、電気化学測定条件を最適化することで感度の向上を検討した。

2. 実験

電気化学測定では作用極、対極、Ag/AgCl 参照電極が一体となった印刷電極(DEN-EP-PP, Biodevice technology, Japan)と小型のポテンショスタット(MiniSTAT100, Biodevice technology, Japan)を用いた。直径 60 nm、粒子数 2.6×10¹⁰ particles/mL の金ナノ粒子(BBI solutions, UK)を作用極上に 2 µL 滴下、自然乾燥することで電極に物理 吸着し、2 mol/L(M), KCl 溶液中で 1200 mV, 40s の事前酸化を行ってから Differential pulse voltammetry (DPV) による電気化学測定を行った。金ナノ粒子を利用するイムノアッセイは既報¹と同じ条件を用いた。

3. 結果および考察

Figure(a)は抗体非修飾の電極上で金ナノ粒子を測定した場合の Differential pulse voltammogram である。また Figure (b)は電極および金ナノ粒子に抗体を修飾した場合の結果である。同濃度の金ナノ粒子に対して得られるピーク電流値が明らかに低下していることがわかる。この時それぞれの LOD を計算したところ 5.0 fmol/L(M)および 0.1 pM となった。これらは電極、及び金ナノ粒子に修飾した抗体が電極の電子移動速度を低下させたことに起因すると考えられ、抗体修飾がバイオセンサの感度に及ぼす影響を定量化した。

イムノアッセイにおいて測定条件の最適化を試みたところ 150 mV のパルス電位を用いることで Limit of detection (LOD)として 9.3 pM を得た。これはパルス電位 50 mV の時に得られた LOD である 14.4 pM と比べ て高感度を示すもので、電気化学測定条件の最適化による感度向上を確認した。この時の LOD である 9.3 pM は印刷電極の金ナノ粒子に対する感度と比べておおよそ 1000 倍ほど低下している。また上述した抗体電極で

の金ナノ粒子への感度と比べても 10 倍程度の感度低下が見られた。こ の感度低下は抗原抗体反応の反応効 率が原因であると推察されイムノア ッセイが持つ原理的限界を示唆した と考える。結果から DPV の測定条 件、電極への抗体修飾、抗体活性が 与える影響を明らかにした。

(1) S. Osaki, et al., *Appl. Biochem. Biotech.*, **193**, 1311–1320 (2021)



Figure: Differential pulse voltammograms for AuNP detection on the bare (a) or antibody modified electrode (b)

グルコース脱水素酵素のスプリット化と電気化学イムノセンシング素子としての応用

飛田悠花¹, 〇平野健輔¹, 早出広司², 津川若子¹, 池袋一典¹, 浅野竜太郎¹ (東京農工大・院¹, Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University²)

Development of electrochemical immunosensing elements using split glucose dehydrogenase Yuka Tobita,¹ <u>Kensuke Hirano</u>,¹ Koji Sode,² Wakako Tsugawa,¹ Kazunori Ikebukuro,¹ and Ryutaro Asano¹ (Grad. Sch., Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,¹ Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University²)

1. 目的

任意の疾患関連マーカー の迅速かつ定量的な測定に 向けて、機器の小型化が可 能な電気化学的計測に期待 が寄せられている。抗体を 用いたイムノセンシングは 汎用性は高いものの、多く の場合、抗原に結合した抗 体と、結合していない抗体 を分離する操作 (B/F 分離)



を必要とするため、検出に時間を要する。そこで本研究は、B/F 分離が不要かつ汎用的な新規電気化学イム ノセンシング手法の開発を目指した。具体的には、電極反応のラベル酵素として Aspergillus flavus 由来 FAD 依存型グルコース脱水素酵素 (AfGDH) を用いた。AfGDH を人工的に二分割 (スプリット化) することで活性 を低減させた後、その両断片に抗体断片を融合させることで、抗体の抗原への結合がもたらす酵素活性の回 復を指標としたイムノセンシング素子の開発を目指した (Fig.)。抗体は、抗原結合部位のみで構成され、大 腸菌発現系を用いた調製が容易な一本鎖抗体 (scFv) を用い、スプリット化箇所を導入した AfGDH と scFv の 融合は汎用性を考え、タンパク質間を量論的かつ効率的に会合可能な SpyCatcher/SpyTag システム¹を用いた。

2. 実験

これまでのタンパク質のスプリット化に関する知見を基に *Af*GDH のスプリット化箇所を検討後、選定し たスプリット化箇所にプロテアーゼ認識配列を挿入した *Af*GDH を調製した。この際、これまでの我々の報 告をもとに¹、*Af*GDHの両末端に SpyCatcher を融合させた。まず、炎症反応の血中マーカーである C 反応性 タンパク質 (CRP)の検出を目指した。スプリット化箇所を導入した *Af*GDH をプロテアーゼ消化により二分 割後、SpyTag を融合させた抗 CRP scFv と、SpyCatcher 融合 *Af*GDH との複合体化によりセンシング素子を調 製した。抗体の結合能と酵素活性を評価後、本素子を用いた酵素活性に基づく比色定量による CRPの検出を 試みた。SpyTag を融合させた抗体を抗ヘモグロビン抗体に変えることで本手法の汎用性を確認後、さらに CRP の電気化学的な検出と、実用性検証のため血清中での検出を検討した。

3. 結果および考察

3箇所のスプリット化箇所を検討した結果、会合により酵素活性が回復する AfGDH のスプリット化箇所の 選定に成功した。続いて、プロテアーゼ認識配列を挿入した SpyCatcher 融合 AfGDH を作製した。SpyTag 融 合抗 CRP scFv との複合体化により調製したセンシング素子は、抗体と酵素の両機能を保持しており、また CRP の検出に利用可能であることも示された。抗ヘモグロビン抗体を用いた検出にも適用可能であったため 汎用性も有していた。さらに B/F 分離が不要で5分以内に CRP の臨床的意義のある濃度範囲 (0.6-100 nM)で の電気化学的な検出、および血清中での検出にも成功したため実用性も示された。本研究で開発したイムノ センシング素子は、任意の疾患関連マーカーの迅速かつ定量的な測定への応用が期待される。

(1) H. Kimura, D. Miura, W. Tsugawa, K. Ikebukuro, K. Sode, R. Asano, Biosens. Bioelectron. 175, 112885 (2021).

光架橋性プローブ修飾磁気粒子の拡散度解析に基づく新規 RNA センサ

〇矢嶋 修登¹、神田 真穂¹、向當 綾子^{1,2}、Han-Sheng Chuang³、高村 映一郎¹、 坂元 博昭¹、末 信一朗¹(1. 福井大学、2. 日華化学株式会社、3. 国立成功大学)

Novel RNA sensor based on diffusivity analysis of photocrosslinkable probe modified magnetic particles O<u>Shuto Yajima</u>¹, Maho Koda¹, Ayako Koto^{2,1}, Han-Sheng Chuang³, Eiichiro Takamura¹, Hiroaki Sakamoto¹, Shinichiro Suye¹ (1. Fukui Univ., 2. NICCA CHEMICAL CO, LTD., 3. National Cheng Kung University)

1. 目的

現在、新型コロナウイルスの PCR 検査では、検体採取、RNA から DNA への逆転写および PCR による DNA 増幅が行われる。この方法は、患者から検体を採取してから結果が出るまでに 2~4 時間程度かかり、煩雑な 操作が必要であることに加え、その精度にも課題が残っている。そのため、新型コロナウイルス検査には、 高感度かつ簡便で迅速な方法が求められている。

本研究では、標的 RNA と相補的な配列であるプロー ブを磁気粒子へ修飾し、RNA の回収およびの複合体粒 子の拡散挙動(拡散度: Diffusivity)を画像解析から算出 することで、拡散度を指標とした新規 RNA センサの開 発を目的とする(Fig.1)。2 種類の人工核酸を用いたプロ ーブ使用することにより、強固な結合による標的 RNA を捕捉と、生体試料に含まれる RNase による分解の抑 制とが可能となる。拡散度は溶液中でブラウン運動して いる粒子の画像解析から算出するため、粒径の小さな粒 子は拡散度が大きく、粒径の大きな粒子は拡散度が小さ くなる。プローブ修飾粒子の粒径と検出対象の濃度が高 くなるほどに、光架橋性プローブ修飾磁気粒子(PPMP) と標的 RNA との複合体のサイズが大きくなっていくた め、複合体の拡散度は低下する。本技術は逆転写反応 を必要とせず、直接 RNA を検出可能である。



Fig.1 Experiment Overview

2. 実験

・光架橋性プローブ修飾磁気粒子(PPMP)の設計・合成、および標的 RNA の回収

新型コロナウイルスの N タンパク質の塩基配列を持つプラスミド DNA から特定の塩基配列を増幅させ、 転写、精製を行い標的 RNA (1260 nt) を得た。標的 RNA とプローブ(5'-GGT AXT TCT ACT ACC TGG GCbiotin-3'、X:光架橋性人工核酸) 溶液 を混合し、唾液を含む溶液に溶解させ、ハイブリダイゼーションを行っ た。そこに波長 366 nm の光 を照射することで、光架橋性人工核酸によって標的 RNA とプローブを共有結 合させた。アビジン修飾磁気粒子溶液 (φ= 2.8 μm) を混合し、複合体を磁気粒子表面へ修飾させ回収した (PPMP と標的 RNA の複合体形成)。その後、変性剤と界面活性剤で洗浄を行い化学・物理的に非特異吸着物 質を取り除いた。

・PPMP と標的 RNA の複合体の検出

作製した複合体をスライドガラス上に 1.5 μL 滴下し、15 Hz、1016×760 pixel の動画を 20 秒間撮影した。撮影した 20 秒間の動画を、imageJ を用いて 1 frame ごとに分割した。その後、分割した画像を MATLAB で拡散度を算出し、センサシグナルとした。プローブ修飾磁気粒子をコントロールとして用い、PPMP(C)の拡散 度を基準とした相対拡散度 (Relative diffusivity) を比較した。

3. 結果および考察

RNA と結合した PPMP 複合体の相対拡散度は、複合体を形成していない PPMP(C)と比較し大きく減少した。また、光架橋なしの場合や、通常の DNA プローブを修飾した場合では、相対拡散度は減少しなかった。 光照射によって PPMP と標的 RNA の複合体が形成され、複合体のサイズが大きくなったことによって拡散 度が減少したことが示唆された。さらに、DNA で合成されたプローブでは、生体試料条件においてプローブ が分解され、複合体が形成されなかったため拡散度が低下しなかったと考えられる。

プローブ修飾 Janus 粒子の回転拡散の画像解析に基づく新規 RNA センサ

 〇神田 真穂¹、矢嶋 修登¹、向當 綾子^{1,2}、陳 韋龍³、莊 漢聲³、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹、末 信一朗¹(1. 福井大、2. 日華化学株式会社、3. 台湾國立成功大)
 Development of RNA sensor based on image analysis of rotational diffusion of probe-modified Janus particles <u>Maho Koda¹</u>, Shuto Yajima¹, Ayako Koto^{1,2}, Wei-Long Chen³, Han-Sheng Chuang³, Eiichiro Takamura¹, Hiroaki Sakamoto¹, Shin-ichiro Suye¹
 (1. Univ. Fukui, 2. NICCA CHEMICAL CO.,LTD., 3. National Cheng Kung Univ.)

1. 目的

新型コロナウイルス感染症を始めとする危険性の高いウイルスや病原性細菌の感染診断は PCR 検査によって行われている。特に RNA ウイルス検査は、サンプル採取、RNA 抽出、逆転写、PCR による増幅の複数の工程により行われている。現行法は、検査時間の長さや操作の複雑さが問題点として挙げられる。

本研究室ではプローブ修飾粒子による並進ブラウン運動を顕微鏡で撮影し、その運動の度合いである拡散 度を解析することで標的 DNA・RNA を検出する特異的、短時間かつ簡便な新規バイオセンサの開発を行っ てきたが、センサの感度不足が課題となっている。そこで本研究では、この RNA センサのさらなる高感度化 を目指し、プローブ修飾粒子について並進ブラウン運動よりも微細に変化する回転ブラウン運動に着目した。 溶液中における粒子の回転運動を考慮した Stokes-Einstein-Debye の関係式により、媒体の周囲温度と粘度が 適切に制御されている場合、粒子の回転拡散度は粒径の3 乗に反比例することがわかっている。また、反面

が蛍光性でもう半面をAuコーティングした二面性のある Janus 粒子を用いた場合、回転拡散度は粒子の回転ブラウ ン運動から得られる点滅信号の経過時間ごとの相関強度 である相関時間に相当することが報告されている。

したがって、本研究では Janus 粒子の Au コーティング 半面にプローブを修飾し、半面を蛍光にすることでプロー ブ修飾 Janus 粒子を作製した。その回転ブラウン運動から 相関時間を算出することで、RNA の逆転写や増幅工程を 必要としない簡便な新規 RNA センサの開発を目的として いる。



Fig. 1 Experiment Overview

2. 実験

本センサの評価では SARS-CoV-2 の N2 遺伝子に由来する RNA を標的 RNA として用い、その一部に相補 的な配列を持つチオール化プローブ(5'-GGT ATT TCT ACT ACC TGG GC-Thiol-3')を作製した。次に、スライ ドガラスに 1 µm 蛍光 PS 粒子溶液(最大励起波長 / 最大蛍光波長:468 nm / 508 nm)を滴下し乾燥させることで 粒子の単分子層を形成させ、その上から Au をスパッタリングすることで粒子半面を Au コートした Janus 粒 子を作製した。その後、チオール化プローブを Janus 粒子に固定化し、プローブ修飾 Janus 粒子とした。

作製したプローブ修飾粒子と標的 RNA を混合し、ハイブリダイゼーションを行い粒子と RNA の複合体を 形成させた。遠心分離で回収した複合体をスライドガラス上に 2 μL 滴下し、蛍光顕微鏡で観察を行い、 1824×1216 pixel、15 fps の条件で動画を 20 秒撮影した。ImageJ を用いて撮影動画を1 フレームごとに分割し、 MATLAB で解析することで相関時間を算出した。RNA 非存在条件の相関時間の値を基準とした相対相関時 間(Relative correlation time)で比較を行った。

3. 結果および考察

150 pM 標的 RNA 存在条件(RNA(+))と非存在条件(RNA(-))に おける Janus 粒子の回転ブラウン運動から算出した相対相関時 間を Fig. 2 に示す。標的 RNA 存在条件での相関時間は標的 RNA 非存在条件の相関時間を大きく上回った。プローブ修飾粒子が 標的 RNA を捕捉し複合体を形成した結果、Janus 粒子の粒径が 増大し、相関時間が増加したと考えられる。以上より、本セン サは標的 RNA の有無を有意的に測り分けられることが示唆さ れた。



Fig. 2 Result of image analysis

S4会場 | S4.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:坂元 博昭(福井大学) 2022年9月8日(木) 11:15 ~ 12:30 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

[1D09] イオンの直接膜透過における対イオン効果のデジタルシミュレーション O北隅 優希¹、宋和 慶盛¹、白井 理¹(1. 京都大学)

11:15 ~ 11:30

[1D10] 人汗中の塩化物イオン連続モニタリングのためのセンサ素子の組成および構造 の検討

〇村松 直季¹、渡辺 日香里¹、Noya Loew¹、四反田 功^{1,2}、元佑 昌廣¹、向本 敬洋¹、小林 桃子¹、松尾 健右¹、柳田 信也¹、鈴木 立紀¹、板垣 昌幸^{1,2}(1. 東京理科大学、2. 東京理科大学研究推進機構研究 院)

11:30 ~ 11:45

[1D11] ミリ秒高電界パルス印加による C6細胞の Ca²⁺上昇誘起と神経突起伸長因子類 の分泌促進 O茂森 遼¹、篠原 寛明²、須加 実²(1. 富山大学大学院理工学研究科、2. 富山大学学術研究部工学系)

- 11:45 ~ 12:00
- [1D12] s-ADHと多孔質炭素を組み合わせた印刷型アセトンバイオセンサの作製と評価 〇押本 大誠¹、渡辺 日香里¹、Loew Noya¹、元祐 昌廣²、美川 務³、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1.東京 理科大学 理工学研究科 先端化学専攻、2.東京理科大学 工学部 機械工学科、3.理化学研究所) 12:00~ 12:15
- [1D13] ペプチド修飾グラフェン FETによる超高感度スカトール検出
 ○猿渡翔¹、ルンルヤンタナポン タラトン¹、本間 千柊¹、田中 祐圭¹、富澤 英之²、杉崎 吉昭²、磯林
 厚伸²、早水 裕平¹、大河内 美奈¹(1.東京工業大学、2.株式会社東芝)
 12:15 ~ 12:30

イオンの直接膜透過における対イオン効果のデジタルシミュレーション

O北隅優希¹, 宋和慶盛¹, 白井 理¹ (京大院農¹)

Digital simulation for the counter ion effect on the ion transfer across the bilayer lipid membrane Yuki Kitazumi, ¹ Keisei Sowa, ¹ and Osamu Shirai ¹ (Kyoto Univ. ¹)

1. 目的

脂質二分子膜を主要な構成要素とする生体膜は非常に薄く疎水的な場とみなすことができる。疎水的な環 境には親水性のイオンがほとんど分配しないため、脂質二分子膜は親水的なイオンを透過させない絶縁膜と してふるまうことが知られている。我々は以前より人工脂質二分子膜を対象に脂質二分子膜を横切るイオン の直接透過について検討を続けてきた。その中で、膜に分配しやすい疎水性のイオンが共存する場合、イオ ン対形成により親水的な対イオンも膜に取り込まれるために、親水性の対イオンの透過性が向上することが 見出されている。イオンの膜透過はしばしば Goldman-Hodgkin-Katz の式を用いて記述されるが、その際のイ オンの透過係数における対イオンの影響を表現することはできない。そこで、系に存在するすべてのイオン の電気化学ポテンシャルを考慮した上で Poisson 方程式を解き、水相に挟まれた脂質二分子膜近傍のモデル 化を行った。今回、疎水性アニオンであるテトラフェニルホウ酸イオン(TPB)の添加が Na⁺と CFの膜透過に 与える影響についてシミュレーションを行った。

2. モデル

厚さが 100 µm である二つの水相間に厚さ 5 nm の脂質相を挟んだ状態をモデル化した。水相と脂質相の比 誘電率はそれぞれ 78 と 2 とした。イオンは Nernst-Plank 式に従って拡散、泳動し、各イオンの拡散係数は水 相と脂質相共に 10⁻⁹ m² s⁻¹ であると仮定した。水相と脂質相における各イオンの標準化学ポテンシャルは水 相から脂質相への標準イオン移動電位で記述し、Na⁺、Cl⁻、TPB⁻の標準イオン移動電位はそれぞれ 0.5 V、-0.4 V、0.3 V と仮定した。また、標準化学ポテンシャルが連続関数となるように水相と脂質相の間に厚さ 0.1 nm の遷移領域を設定した。イオンは点電荷と仮定し、水相の両端の電位差(*E*)及びイオンの濃度を境界条件とし て各イオンの濃度分布及び電位分布を計算した。また、様々な条件における定常電流を計算した。

3. 結果および考察

NaCl 100 mmol dm⁻³に NaTPB を加えた混合水溶液を 想定し、TPB⁻の濃度を変化させながら種々の E で計算 された膜透過電流密度(j)を Fig.1 に示した。電流電圧曲 線は原点に対称的なシグモイド型になった。TPB⁻濃度 が 0.1 mmol dm⁻³から 1 mmol dm⁻³と 10 倍になったにも 関わらず j の増加は4倍程度であった。そこで、膜透過 電流における各イオンの輸率(t)を見積もった。TPB⁻が 存在しない条件では tcl: tNa が 0.97: 0.03 であり、これは 膜内における各イオンの濃度比に相当した。この濃度比 は Na⁺および Cl⁻の標準イオン移動電位から予想される 濃度比100:2と、水相中の各イオンの組成比1:1の間 にあり、今回検討を行った厚さ 5 nm の膜内では電気的 中性が厳密に保たれないことが確認された。0.1 mmol dm^{-3} の TPB⁻が共存する場合、E=0 V における t_{Cl} 、 t_{Na} 、 tTPB はそれぞれ、0.0001、0.9838、0.0161 であった。すな わち、低濃度の TPB⁻存在下での膜透過電流の大部分は



Fig. 1 Potential-dependence of membrane permeation current at TPB⁻ concentration of (circles) 0, (squares) 0.1, and (triangles) 1 mmol dm⁻³.

Na⁺の透過に由来した。疎水的な TPB⁻は膜内に濃縮するため膜内濃度が大きいが、水相中の濃度が低く膜透 過電流における寄与が小さい。一方で Na⁺は膜内に分配した TPB⁻の電荷補償のために TPB⁻非共存下と比べ てより多く膜内に分配する。そのため膜内濃度が上昇し、水相中に高濃度に存在することと相まって Na⁺の 透過が膜透過電流の主要な成分となっていると理解される。また、膜中における TPB⁻の量は Eに依存してお り、 t_{TPB} は E = 0 V 付近で最大となった。 <講演番号は自動振番のため不要です>

人汗中の塩化物イオン連続モニタリングのための センサ素子の組成および構造の検討

〇村松直季¹, 渡辺日香里¹, Noya Loew¹, 四反田功^{1,2}, 元佑昌廣¹, 向本敬洋¹, 小林桃子¹, 松尾健右¹, 柳田信也¹, 鈴木立紀¹, 板垣昌幸^{1,2} (東京理科大学¹, 東理大総研院²)

Examination of Composition and Structure of Sensor Elements for Monitoring of Chloride Ions in Human Sweat <u>Naoki Muramatsu</u>¹, Hikari Watanabe¹, Noya Loew¹, Isao Shitanda^{1,2}, Masahiro Motosuke¹, Takahiro Mukaimoto¹, Momoko Kobayashi¹, Kensuke Matsuo¹, Shinya Yanagita¹, Tatsunori Suzuki¹, and Masayuki Itagaki^{1,2} (Tokyo University of Science¹, Research Institute for Science and Technology, TUS²)

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,ウェアラブルデバイスが注目 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.この問題を解決するために,転写印刷型塩化物イオンセンサを作製した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ことが示された.しかし,リアルタイムでのモニ タリングに使用するためには,センサの汗検出部において古い汗と新鮮な汗が混ざらないように常に古い汗 は排出される必要がある.また,発汗してからタイムラグのない素早い応答が必要であるため,応答性を向 上させる必要がある.そこで,本研究では高吸水性繊維(SAF)を用いた汗の排出機構の検討を行った.また, 参照極膜にノニオン性界面活性剤を添加することで,吸水性を高めて塩化物イオンセンサの応答性を向上さ せることを試みた.また,作製した塩化物イオンセンサを実際に人体に着装した試験を行った.

2. 実験

PET 基板上に、スクリーン印刷を用いて作用極としてカーボン電極、参照極 として銀塩化銀電極を印刷した(図1).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 ではセンサの応答性向上のため、固体参照極膜にノニオン性界面活性剤である F-127を2mg加えたセンサを作製し、比較実験を行った.試験溶液を0.1 mmol dm⁻³の塩化ナトリウム溶液とし、センサの電位が安定するまでセンサを浸漬さ せた.また、センサの保存安定性や pH 依存性などを評価した.実際に作製し たセンサは SAF を組み込み、運動している人の身体に装着し、実装評価試験を 行った.

3. 結果および考察

転写印刷型イオンセンサの応答性を向上させるために従来型² と F-127 を用いた 2 種類の塩化物イオンセンサの評価を行った. 0.1 mmol dm³の塩化ナトリウム溶液に長時間浸漬ながら開回路 電位を測定し,比較実験を行った.従来型のセンサ電位は溶液に 浸漬開始から約 1 時間で安定した.一方で,F-127 を用いて作製 した塩化物イオンセンサの開回路電位は約25分で安定した (図 2).このことから,非イオン性界面活性剤である F-127 を用いて 作製したセンサのほうがより応答安定までの時間が短く,従来型 よりもより応答性能が良いということが示唆された.これは,固 体参照極膜の濡れ性が向上したことによるものだと考えられる. 次に,F-127 を使用して作製した塩化物イオンセンサを用いて身 体上での実装試験を行った.測定結果より,発汗してから運動終 了までセンサの電位は減少した.これは,運動により汗中の塩化 物イオン濃度が上昇しているためと考えられた.詳細は当日報告 する.

(1) M. BaRiya, et al., *Nature Electoronics*, **1**, 160-171 (2018).

(2) 村松直季ら, 2021 年電気化学秋季大会, 2D06 (2021).



図1 センサの構造



図 2 F-127 を用いた塩化物イオンセンサ の応答性評価

ミリ秒高電界パルス印加による C6 細胞の Ca²⁺上昇誘起と 神経突起伸長因子類の分泌促進

O茂森 遼¹, 篠原寛明², 須加 実² (富山大院理工¹, 富山大学術研究部工学系²)

Induction of Intracellular Ca²⁺ Concentration Increase and Enhanced Secretion of Neurite-Inducing Factor from C6 Glioma Cells by Application of Millisecond High Electric Field Pulse <u>Ryo Shigemori</u>, Hiroaki Shinohara, and Minoru Suga (Univ. Toyama)

1. 目的

当研究室ではこれまでに、ナノ秒高電界パルスの印加により、ラットグリオーマ由来の C6 細胞の細胞内 Ca²⁺濃度の一過的上昇を誘起できることを明らかにするとともに、そのパルス印加によりグリオーマ細胞からの神経突起伸長因子(NIF)の分泌が促進されることを見出し報告してきた。また、ミリ秒の高電界パルス印加により細胞膜に穿孔を行えることはよく知られている。そこで本研究では、パルス幅をナノ秒からミリ秒へ変えた高電界パルスを C6 細胞に印加し、細胞内 Ca²⁺濃度の一過的上昇を誘起し、神経突起伸長因子(NIF)の分泌を促進できるかを検討した。

2. 実験

10%FBS を含む DMEM 培地を用いて C6 細胞を ITO 電極上に播種して一晩培養し、接着させた。その後、細胞内 Ca²⁺濃度を蛍光観測するため Fura2-AM を細胞に導入した。洗浄後、細胞外液を HBSS に置換し、厚 さ 50 μ m のスペーサーを挟んで金電極を ITO 電極と向かい合わせて倒立型蛍光顕微鏡のステージにセット した。そして、細胞内 Ca²⁺濃度を蛍光モニタリングしながら、ITO 電極を陽極としてパルス幅 0.5 ms の種々 の電界強度のパルスを印加し、その際の細胞内 Ca²⁺濃度上昇を観測した。ミリ秒パルスは、IWATSU 製、PG-230 型パルス発生器を用いて印加した。

パルス印加後、細胞外液を HBSS から 10%FBS を含む DMEM 培地に置換し、2 日間培養を継続した後、この馴化培地(CM)を採取し、神経前駆細胞モデルとしての PC12 細胞の培地と交換した。PC12 細胞の神経突起 伸長を 5~6 日間観察し、突起の長さが細胞体の 2 倍以上になった細胞を神経分化したとみなし、分化率を求 めた。

3. 結果および考察

電界強度 0.5 kV/cm、パルス幅 0.5 ms の矩形波パルスを C6 グリオーマ細胞に印加した際の細胞内 Ca²⁺濃度 上昇を観測した結果を図 1 に示す。C6 細胞において、ミリ秒パルス印加により一過的な細胞内 Ca²⁺濃度の上 昇を誘起できることが明らかになった。また、図 2 に示す通り、C6 細胞内の Ca²⁺濃度の上昇は、電界強度に 依存することが示された。パルス印加した C6 細胞の CM を用いた神経突起伸長の結果は、当日発表する。





図 1 電界強度 0.5 kV/cm、パルス幅 0.5 ms の矩形波 パルス印加による C6 細胞内の Ca²⁺濃度上昇の蛍光観測

図 2 0.5 ms の高電界パルス印加による C6細胞内 Ca²⁺濃度上昇の電界強度依存性

s-ADH と多孔質炭素を組み合わせた印刷型アセトンバイオセンサの作製と評価

〇押本 大誠¹, 渡辺 日香里¹, Loew Noya¹, 元祐 昌廣¹, 美川 務², 四反田 功¹, 板垣 昌幸¹ (東理大¹,理研²)

Fabrication and Evaluation of Printable Acetone Biosensor Combine s-ADH and Porous Carbon <u>Taisei Oshimoto¹</u>, Hikari Watanabe¹, Noya Loew¹, Masahiro Motosuke¹, Tsutomu Mikawa², Isao Shitanda¹, Masayuki Itagaki¹ (TUS¹, RIKEN²)

1. 目的

皮膚ガス中に含まれる揮発性有機化合物の濃度は代謝や疾患によって変化するため,選択的にモニタリン グをおこなう手法が求められている.その中でアセトンは脂質の代謝産物でありリアルタイムモニタリング をおこなうことで、ケトジェニックダイエットの指標や糖尿病の早期発見に役立つと考えられている¹⁾.本 研究では印刷型バイオセンサの技術を応用して電極材料としての多孔質炭素(GMgOC)と酵素である第2級 アルコールデヒドロゲナーゼ(s-ADH)を組み合わせた印刷型アセトンバイオセンサの作製と評価を行った. また、皮膚ガスに含まれるアセトンガスセンシングの可能性についても検証した.

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²⁾.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た.作用極(WE)上に s-ADHを滴下修飾してアセトンバイオセンサを作 製した.センサの概略図と構成を図 1 に示す. 作製したセンサの評価はクロノアンペロメトリ ーにて行った.1 mmol dm⁻³のアセトンと1 mmol dm⁻³の NADH, 10 mmol dm⁻³の 1-Methoxy PMS を含む 0.1 mol dm⁻³リン酸緩衝液 (pH 8.0)を調 製し測定溶液とした.電極上に測定溶液を 300 μ L 滴下し測定電位-0.4 V で 500 s 間測定をおこ なった.



3. 結果および考察

図 2 に本センサの測定原理を示 す.作用極の GMgOC によって酵素 が電極表面に固定化されているた め,基質であるアセトン存在下で は,補酵素である NADH とメディ エータである 1-Methoxy PMS の酸 化還元サイクルを介して電子授受 が起こる.アセトンが還元されるこ とで触媒還元電流値が増加する.

これまでに 1 mmol dm-3 アセトン





図2 本センサの測定原理

存在下では,500秒後の電流密度は-0.5 mA / cm²となり非存在下と比べて触媒還元電流の増加が確認できた. 現在溶液系で最適な酵素修飾量の決定と検量線の作製をおこなっている.また,ガス系で測定をおこない皮 膚ガス中のアセトン濃度をモニタリングできるのか検証をおこなっている.詳細は当日説明する.

1) Y. Yan et al., Royal Society of Chemistry Advances., 48, 25430 (2014).

2) S. Tsujimura et al., Bulletin of the Chemical Society of Japan, 93, 32 (2019).

ペプチド修飾グラフェン FET による超高感度スカトール検出

O猿渡 翔¹、ルンルヤンタナポン タラトン¹、本間 千柊¹、田中 祐圭¹、富澤 英之²、 杉崎 吉昭²、磯林 厚伸²、早水 裕平¹、大河内 美奈¹(1. 東京工業大学、2. 株式会社東芝)

1. 目的

化学分析や呼気診断技術において低濃度のガス検出は不可欠であり、重要性が増している。特に、生肉等に 含まれる揮発性有機化合物は多く存在し、これを高感度に検出するセンサの開発が求められている。本研究 では、生肉に含まれる分子としてスカトール、プローブとして匂いの受容体を担うタンパク質機能を模倣し 得るペプチドに着目した。ファージディスプレイ法により選抜したスカトール結合性ペプチドをグラフェン 電解効果トランジスタ(GFET)センサに修飾することで、高感度なスカトール検出技術の開発を目的とした。

2. 実験

標的分子として、スカトールと類似構造をもつトリプトファンに着目し、これを基板上に修飾することで、 スカトール結合配列の探索を行った。この基板に鎖状 7 残基ペプチドのファージライブラリー液を滴下し、 洗浄後、溶出した。これを 2 回繰り返すことで、高結合性を示すファージを選抜し、その可変領域の DNA 配 列を解析することで、候補ペプチドを選抜した。

候補ペプチドをセルロースメンブレン上にスポット合成後、異なる濃度のスカトール(1 nM~10 μM)を結合させた。これを溶出し、GC-MSによる分析を行うことで、結合量と解離定数 K_Dを算出した。またスカトールと類似した構造をもつインドール・インドール-3-カルボン酸・インドール-3-アセトアミド・ナフタレンとスカトールを100:1 で混合した溶液にペプチドアレイを結合し、同様の方法で測定した。

選抜された標的匂い分子結合性ペプチドとグラフェン結合性ペプチド¹を連結させた二機能性ペプチドをプ ローブとして GFET に修飾して、スカトール濃度(1pM~1nM)に対する電流値変化を測定した。また選抜 ペプチドのプローブとしての選択性を評価するために、スカトールと類似構造をもつ化合物(ナフタレン・イ ンドール)や果物の匂い成分であるリモネンにおいても同様の実験を行った。

3. 結果および考察

ファージディスプレイにより計 21 種の候補ペプチドが選抜され、そのうちの 12 配列において類似アミノ酸 3 残基からなる配列が含まれていた。これら 21 配列のペプチドアレイを作製し、GC-MS を用いた結合能評価の結果から、高結合性を示すペプチド4 種類が選抜された。また、この4 種の配列は過剰量の夾雑物存在下でもスカトール結合能の低下はみられなかったことから、プローブとしてスカトール選択性が高いことが示唆された。

選抜ペプチドを GFET に修飾し、スカトール溶液に対するセンサ応答を検討した結果、その解離定数が 1.39 ppt であることが示された。さらに、ナフタレン・インドール・リモネンに対するセンサ応答を検出したとこ ろ、スカトールと比較して応答が小さく、特異性がみられた。選抜されたペプチドは、スカトールに対して 結合性が高く、選択性を発揮するセンサプローブとして利用できることが示された。二機能性ペプチドを利 用する本手法は、センサ上に検出プローブを簡便に修飾できることから、様々な標的匂い分子のオンサイト センサの開発に利用できると期待される。

(1) Yuhei H. et al., ACS. Appl. Mater. Interfaces, 11, 20670-20677 (2019)

本成果は、内閣府が進める「戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)第2期/フィジカル空間デジタル データ処理基盤」(研究推進法人:NEDO)における研究開発によるものです。 S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 4(学生講演) 座長:椎木 弘(大阪府立大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

- [1D14] 間葉系幹細胞スフェロイドの呼吸量測定およびマイクロ流体デバイスを用いた 血管形成評価
 ○今野杏¹、伊野浩介¹、梨本裕司²、珠玖仁¹(1.東北大学、2.東京医科歯科大学)
 13:45~14:00
 [1D15] 細胞群に存在する標的細胞を分離してアレイ化する技術の開発
- ○酒井 健登¹、鈴木 雅登¹、安川 智之¹ (1. 兵庫県立大学大学院)
 14:00 ~ 14:15
- [1D16] 化学刺激ポンプを内蔵したハイドロゲル製培養マイクロチャンバーの開発 〇髙木 淳也¹、山田 輝拓¹、井上 大輔¹、宮澤 匠生²、阿部 博弥³、照月 大悟¹、西澤 松彦¹(1. 東北大 学大学院工学研究科、2. 東北大学大学院医工学研究科、3. 東北大学学際フロンティア研究所) 14:15 ~ 14:30

間葉系幹細胞スフェロイドの呼吸量測定および マイクロ流体デバイスを用いた血管形成評価

〇今野 杏¹, 伊野 浩介¹, 梨本 裕司², 珠玖 仁¹(東北大¹, 東京医科歯科大²)

Evaluation of respiratory activity and angiogenic capacity of mesenchymal stem cell spheroids using microfluidic devices An Konno,¹ Kosuke Ino,¹ Yuji Nashimoto², and Hitoshi Shiku¹ (Tohoku Univ.,¹ Tokyo Medical and Dental Univ.²)

1. 目的

間葉系幹細胞は,骨芽細胞や軟骨細胞など 様々な細胞に分化する能力を持ち,比較的容易 に患者から分離可能であることから注目されて いる.臨床医療において骨分化した間葉系幹細 胞を応用するには,臓器機能を代替し細胞機能 を維持することが重要となる.そこで,細胞機能 を模倣することで知られるスフェロイドを用い て,代謝活動の維持や生体内の血管との接続能 力について評価する必要があると考えた.本研 究では,我々のグループで開発した電気化学発 光(ECL)イメージング¹を用いて,骨分化過程に おけるヒト間葉系幹細胞(hMSC)スフェロイドの 呼吸量を測定した.また,過去に報告されたマイ クロ流体デバイス²を応用し,骨分化 hMSC ス フェロイドの血管新生能力を評価した.

2. 実験

hMSC スフェロイドを 15000 cells/well の播種 密度で7日間培養し,呼吸量測定と血管新生能 力評価を行った.ECL を用いた呼吸量測定法を Fig. 1A に示す.hMSC スフェロイドを金電極上 に置き,-0.3 V で 30 s, 0.7 V で 30 s 電位を掃引 し,呼吸で消費されなかった溶存酸素を発光シ グナルとして検出した.また,hMSC スフェロイ ドの血管新生能力の評価方法を Fig.1B に示す. マイクロ流体デバイス上に蛍光標識したヒト臍 帯静脈内皮細胞(HUVEC)と共に hMSC スフェロ イドを設置し,7日間培養した.その後,蛍光顕 微鏡で HUVEC の動きを観察した.



 Fig. 1
 hMSC スフェロイドの(A)呼吸量測定法および

 (B)血管形成の評価法.



Fig. 2 hMSC スフェロイドの(A)呼吸量 (S.D., n=9)と(B) 血管形成能の比較. (B)の赤色および赤色矢印は HUVECを,青色矢印は hMSC スフェロイドを表す.ス ケールバーは 200 μm.

3. 結果および考察

骨分化 hMSC スフェロイドの呼吸量は、未分化 hMSC スフェロイドの呼吸量の半分以下であり、分化によ り hMSC スフェロイドの呼吸量が低下することが示唆された(Fig. 2A). また骨分化 hMSC スフェロイドにお いて、未分化 hMSC で確認された HUVEC の誘導を確認できなかったことから、骨分化過程で血管新生能が 失われる可能性が示された(Fig. 2B). これらの原因としてはスフェロイドの細胞数の違いや分化度合いの違 いが考えられ、追加検討が必要であると言える.また、未分化 hMSC スフェロイドの機能を利用した骨分化 法の検討により、骨分化 hMSC スフェロイドの呼吸量向上や血管形成促進による機能向上が期待される.

(1) K.Hiramoto et al., Biomaterials and Bioelectronics, 181, 113123 (2021).

(2) Y. Nashimoto et al., Biomaterials, 229, 119547 (2020).

細胞群に存在する標的細胞を分離してアレイ化する技術の開発

〇酒井健登¹, 鈴木雅登^{1,2}, 安川智之^{1,2} (兵庫県大院理¹, 兵庫県大先端医工研²)

Development of a method to separate and array target cells from a cell population <u>Kento Sakai¹</u>, Masato Suzuki^{1,2}, and Tomoyuki Yasukawa^{1,2} (University of Hyogo¹, Advanced Medical Engineering Research Institute²)

1. 目的

等間隔に配列させたマイクロウエルに単一細胞を捕捉させた細胞アレイは、個々の細胞の機能や活性の経時解析ができ、単一細胞を評価する新しい分析手法として注目されている。複数の細胞種から構成される細胞集団から標的細胞のみの選択的なマイクロウエルへの捕捉は、セルソーティングと細胞のアレイ化を同時に達成できるため、標的細胞種で構成された細胞アレイの迅速な作製が実現される。細胞の選択的操法の1つに磁場がある。マイクロウエル底面から磁場を発生させると、磁性粒子が固定化された細胞のみがマイクロウエルに捕捉される。しかし、磁性粒子に作用する力は磁場への引力のみのため、磁性粒子で標識された細胞しかアレイ化できない。一方、誘電泳動(DEP)は、強電場領域への引力と強電場領域からの斥力を印加周波数によって容易に切り替えることができる。すなわち、細胞アレイ化に対する外部力の自由度が向上する。そこで本研究では、マウスの脾臓細胞中に約30%含まれるB細胞を標的細胞とし、B細胞の印加周波数に対するDEP 挙動を評価した。次に、B細胞以外を磁性粒子で標識し、磁性粒子で標識された細胞群のDEP 挙動を評価した。さらに、B細胞に強電場領域への引力が、磁性粒子標識細胞に強電場領域からの斥力が作用する周波数を用いB細胞アレイの構築を実証した。

2. 実験

ITO (Indium-Tin-Oxide) 基板上にフォトレジストでマイクロウエル (直径 16 μm、高さ 10 μm、ウエル間距 離 32 μm) を 10,000 ウエル作製した。このウエル表面から 30 μm 上方に ITO 基板を配置し DEP デバイスと した。マウスの脾臓細胞群に抗体修飾磁性粒子を反応させ、B 細胞以外の細胞に磁性粒子を標識した。磁性 粒子で標識された脾臓細胞群と CytoRed で蛍光染色した B 細胞群を混合した細胞懸濁液 (導電率 50 mS m⁻¹、 濃度 1.0×10⁷ cells mL⁻¹) を DEP デバイスへ導入し、交流電圧 (20 Vpp、100 kHz~1 MHz) を印加しウエルへ の捕捉率を評価した。

3. 結果および考察

B細胞の DEP 挙動を評価した。B細胞は、570 kHz 以上の周波数でウエ ル内に移動し、420 kHz 以下ではウエル間に移動した。磁性粒子は、測定 した全ての周波数においてウエルへの捕捉はみられなかった。磁性粒子が 標識された脾臓細胞は、800 kHz 以上の周波数でウエルに捕捉された。捕 捉される周波数の高周波数側へのシフトは、標識された磁性粒子に作用す る斥力の影響である。以上より、570kH以上 800kHz以下の周波数の印加 によって B 細胞のみをウエルに捕捉できると考えられる。そこで、B 細胞 と磁性粒子標識細胞の混合液をデバイスに導入(流速 0.28 mL min⁻¹)し、 700 kHz の交流電圧を印加した。Fig. 1(A) に電圧印加 10 分後の蛍光と光 学顕微鏡写真の合成画像を示した。矢印1 が磁気粒子標識細胞、矢印2 が B細胞、矢印3が両方の細胞が捕捉したウエルを示す。約40%のウエル から赤色の蛍光が観察された。これは細胞質が CytoRed で染色された B 細胞の捕捉を示す。一方、磁性粒子標識細胞は約5%のウエルで捕捉され た。よって、B細胞が選択的にウエルに捕捉できることがわかった。印加 周波数を両方の細胞が捕捉される1 MHz にすると、B 細胞および磁性粒 子標識細胞のいずれも捕捉され、B 細胞の選択的な捕捉は認められなか った (Fig.1(B))。以上より、誘電泳動の利用によって磁性粒子で非標識 の細胞を選択的にアレイ化できた。



Figure 1. Dielectrophoretic trapping of B cells (arrow1), magnetic particlemodified cells (arrow2) and both cells (arrow3). 10 min after applying AC voltage with 20 Vpp, (A) 700 kHz and (B) 1MHz.

化学刺激ポンプを内蔵したハイドロゲル製培養マイクロチャンバー

〇高木 淳也¹,山田 輝拓¹,井上 大輔¹,宮澤 匠生¹,阿部 博弥¹,照月 大悟¹,西澤 松彦¹ (東北大¹)

Hydrogel culture microchamber with built-in chemical stimulation pump Junya Takagi,¹ Akihiro Yamada,¹ Daisuke Inoue, ¹ Sho Miyazawa, ¹ Hiroya Abe, ¹ Daigo Terutsuki, ¹ and Matsuhiko Nishizawa¹ (Tohoku Univ.,¹)

1. 目的

細胞を3次元的に培養したスフェロイドは、再生医療や薬物 試験等の生物学的実験に有効である.本研究室では、ヒト iPS 由来心筋細胞(hiPSC-CM)のスフェロイドに効率的な電気刺 激を可能とする、培地交換が容易なハイドロゲル製密閉型マ イクロチャンバーアレイを開発した.本研究では、不要な電 気刺激を発生せず、純粋な化学刺激の実現を目的とし、マイ クロチャンバーに搭載する電気浸透流(EOF)を利用したマイ クロポンプを作製した.EOF ポンプを各マイクロチャンバー に個別に組み込むことで、特定のスフェロイドを刺激して、 他のスフェロイドへの影響を最小限に抑えることが期待さ れる.

2. 実験

細胞培養マイクロチャンバーは、15 wt%の PVA をジメチルスルホキ シド(DMSO)と水の混合溶液に溶解し、凍結解凍法を用いてハイドロ ゲルを作製した. PVA ハイドロゲルは培地中の種々の栄養成分を透 過可能であり,作製したマイクロチャンバーは純水による洗浄で DMSO を除去した. EOF ポンプは、フォトリソグラフィによって作 製した型にポリジメチルシロキサン(PDMS)を流し込むことで作製 した. 電気浸透流の発生には、カチオン性ハイドロゲル(APTAC)およ び,アニオン性ハイドロゲル(AMPS)組み合わせ、それぞれを Fig. 2 に示す箇所に充填して、UV 照射によってゲル化した. EOF ポンプ は、Fig. 2 に示す流量評価用モデルにおいて、液面の移動の観察から 流量を評価した. hiPSC-CM スフェロイドを形成するため、hiPSC-CM 細胞を 96 ウェルプレートで 3 日前培養した後、スフェロイドをマイ クロチャンバーで7 日間培養した.

3. 結果および考察

Fig. 3 に, 2 mA を印加した EOF ポンプの総流量を示す. 一定の傾きで総流量が増加し、電流停止後の総流量がほぼ 変化しないことから、制御性の優れたポンプであることが 示された.よって、精密かつ純粋な化学刺激を行うために ハイドロゲルを用いた EOF ポンプとしての利用が期待で きる.今後は,この EOF ポンプとハイドロゲル製マイクロ チャンバを組み合わせたデバイス内部でhiPSC-CM を培養 し,ポンプによるスフェロイドへの影響を調査する.

 S. Yoshida, K. Sumomozawa, K. Nagamine, and M. Nishizawa, *Biomedical Microdevices* 10.1007(2020)



Fig. 1. 化学刺激ポンプを内蔵したマイク ロチャンバー.



Fig. 2. 流量評価用の EOF ポンプ.



Fig. 3. シリンジポンプと EOF ポンプの 総流量の比較.

S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 5(一般講演) 座長:伊野 浩介(東北大学) 2022年9月8日(木) 14:30 ~ 15:30 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

 [1D17] バイオセンサの高感度化に向けた電極構造の有限要素シミュレーション 〇四反田 功¹、水野 真希¹、Loew Noya¹、渡辺 日香里¹、辻村 清也²、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大 学、2. 筑波大学) 14:30 ~ 14:45

 [1D18] Simulation of Fuel &Oxygen Supply Methods in Enzyme Biofuel Cells

OLoew Noya¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大学) 14:45 ~ 15:00

 [1D19] 光化学系 IIにおける構造的摂動が第一キノン電子受容体 Q_Aの酸化還元電位に及 ぼす影響: FTIR分光電気化学法による解析
 O加藤 祐樹¹、野口 巧¹(1.名古屋大学)
 15:00~15:15

[1D20] Cryo-EMと生物電気化学が拓く直接電子移動型酵素の新展開 の宋和 慶盛¹、鈴木 洋平¹、加納 健司²、北隅 優希」¹、白井 理¹(1. 京都大学大学院農学研究科応用生 命科学専攻、2. 京都大学産官学連携本部) 15:15 ~ 15:30

バイオセンサの高感度化に向けた電極構造の有限要素シミュレーション

〇四反田 功^{1,2}, 水野 真希¹, Loew Noya¹, 渡辺 日香里¹, 辻村 清也^{2,3}, 板垣 昌幸^{1,2} (東理大理工¹, 東理大総研院², 筑波大³)

Finite Element Simulation of Electrode Structure for Increasing Sensitivity of Biosensors <u>Isao Shitanda</u>,¹ Masaki Mizuno,¹ Noya Loew,¹ Hikari Watanabe,¹ Seiya Tsujimura,² and Masayuki Itagaki¹ (Tokyo University of Science,¹ University of Tsukuba²)

1. 目的

近年,体液中の生体物質を測定するバイオセンサが注目されており,多くの研究がなされている. 医療分 野やスポーツ分野における活用が期待されるバイオセンサでは,広い測定範囲で高感度かつ正確に測定可能 であることが求められる.最近,辻村らの研究によって,酵素との反応性が高い水溶性のキノン系メディエ ータを用いることで,基質の拡散が律速過程となり,少量のメディエータで高感度かつ広い測定範囲のグル コースバイオセンサストリップの作製が期待できると報告された¹.本研究では,さらなるバイオセンサの高 感度化のために電極構造に着目した.作用極をマイクロ電極の集合体にすることや,作用極上にナノワイヤ ーを修飾させることで電流値の増加が期待できる.本研究ではバイオセンサの高感度化を目的とし,Loewら が確立した有限要素法によるメディエータ型酵素電極反応のシミュレーションモデル²を参考に,既報¹のグ ルコースセンサストリップのシミュレーションモデルを作製し,電気化学シミュレーションを行った.基質 拡散律速型のセンサの電極近辺での基質およびメディエータの拡散プロファイルを明らかにした.さらに, 作製したモデルの電極構造を変えてシミュレーションを行い,電極構造による電極近辺での拡散プロファイ ルの変化を詳細に評価した.

2. 方法

シミュレーションソフトには COMSOL Multiphysics 5.6 を用いた.

シミュレーションモデルは既報¹の測定系を参考にして境界方程式やパラメー タを設定した.シミュレーションモデルを用いて,基質濃度 22.2 mM,印加電位 0.3 V としてクロノアンペロメトリシミュレーションを行い,実験結果とシミュ レーションのクロノアンペログラムを比較した.酵素触媒電極反応は Ping Pong Bi-Bi 機構を仮定した.さらに,電極構造を平板からマイクロ電極の集合体を仮 定した半球が一定間隔で並んだ表面形態を仮定し,同様の条件でクロノアンペ ロメトリシミュレーションを行い,定常状態電流値の変化を調べた.

3. 結果と考察

本要旨では半球が距離 25 µm または 35 µm で並んだ電極構造を仮定して シミュレーションしたときの結果を示す.距離の違いによってメディエー タ還元体の濃度プロファイルがどのように変化するかを検討した結果を 図1に示す.電極間距離が、35 µm のときに比べて、25 µm のときには、 1次元拡散に近い挙動となっている.図2に電極間距離による20秒後の クロノアンペロメトリの見かけの面積での電流密度の変化を比較したグ ラフを示す.この結果より、メディエータ還元体の拡散を3次元的にする ために半球間の距離をデザインすることでセンサの感度および時間安定 性が向上することが示唆された.

謝辞

本研究は,科研費(基盤 B), JST-ASTEP(育成型)ならびに東京理科大 学学長重点課題の支援を受けて行われました.

- (1) J. Morshed, R. Nakagawa, M. M. Hossain, Y. Nishina, and S. Tsujimura, *Biosens. Bioelectron*, **189**, 113357 (2021).
- (2) N. Loew, T. Ofuji, I. Shitanda, Y. Hoshi, Y. Kitazumi, K. Kano, and M. Itagaki, *Electrochim. Acta*, 367, 137483 (2021).






Simulation of Fuel & Oxygen Supply Methods in Enzyme Biofuel Cells

OLOEW, Noya¹, 渡辺 日香里¹, 四反田 功¹, 板垣 昌幸¹ (理科大¹)

Simulation of Fuel & Oxygen Supply Methods in Enzyme Biofuel Cells <u>Noya Loew</u>,¹ Hikari Watanabe,¹ Isao Shitanda,¹ and Masayuki Itagaki¹ (Tokyo Univ. of Science¹)

1. 目的

With enzyme biofuel cells on the verge of practical application, the methods of fuel supply to the bioanode and oxygen supply to the biocathode need to be given increased considerations. Depending on the type of application, different fuel supply methods are preferable. In turn, depending on the fuel supply method, the optimal cell configuration might differ. In this study, we have constructed an enzyme biofuel cell model for finite element method simulations. This model is based on our previously published model for mediator-type enzyme electrodes^{1,2}. As was the case for the mediator-type enzyme electrodes, this model has a high adaptability, and includes factors such as the double-layer capacity. Here, we compare different combinations of geometry and fuel and oxygen supply methods.

2. 実験

We simulated enzyme biofuel cells using the software package COMSOL Multiphysics. Both bioanode and biocathode were modeled similar to the mediator-type enzyme electrodes described in our previous works.^{1,2} Enzyme and mediator diffusions were restricted to a thin layer on top of the respective electrode. Mediator-electrode reactions involved two electrons each. The "product" (water) of the oxygen reduction at the biocathode was ignored, and the oxidized enzyme was set to react twice with mediator in order to return to its fully reduced form. Fuel, bioanode product and oxygen were allowed to diffuse freely in the electrolyte according to Fick's law. Depending on the fuel and oxygen supply methods, influx of fuel and/or oxygen, and outflux of bioanode product were set at the appropriate geometric boundary.

3. 結果および考察

The simulated biofuel cell in this study was "driven" by connecting the bioanode and biocathode electrically via a defined resistance. The potential of each electrode and the current flow through the system were calculated. Different electrode configurations, such as two electrodes facing each other, or two electrodes next to each other on a common plane, were compared. Different fuel and oxygen supply methods, representing different cell configurations, such as closed cell, open cell (batch mode), or flow cell, were also compared. For oxygen supply, gas permeable cathodes and solid cathodes were considered. Finally, different operating methods, such as under constant load, stepwise load change or under varying load, were evaluated. Figs. 1 and 2 show one such comparison of different fuel and oxygen supply methods in a cell with electrodes facing each other. A flow cell (a), an open cell in batch mode with a gas permeable cathode (b), one with a solid cathode (c), a closed cell with a gas permeable cathode that was sealed except for the cathode (d), a cell with a solid cathode that was not sealed (e), and a completely sealed cell (f) were compared here. The results illustrate the importance of constant, efficient fuel and oxygen supply. Cells with steady fuel supply (a-c) generated more power than cell without (d-f). In each group, better oxygen supply lead to a higher power output. This model should be very helpful for the design and development of biofuel cells.

- (1) N. Loew, T. Ofuji, I. Shitanda, Y. Hoshi, Y. Kitazumi, K. Kano, and M. Itagaki, *Electrochim. Acta*, **367**, 137483 (2021).
- (2) N. Loew, H. Watanabe, I. Shitanda, and M. Itagaki, *Electrochim. Acta*, **421**, 140467 (2022).



Fig. 1. Simulated current-potential curves of biofuel cell with different fuel and oxygen supply methods. (a) flow cell, (b) open cell with gas permeable cathode, (c) open cell with solid cathode, (d) closed cell with gas permeable cathode, (e) unsealed cell with solid cathode, (f) sealed cell.



Fig. 2. Simulated power-potential curves of biofuel cell with different fuel and oxygen supply methods. (a) flow cell, (b) open cell with gas permeable cathode, (c) open cell with solid cathode, (d) closed cell with gas permeable cathode, (e) unsealed cell with solid cathode, (f) sealed cell.

光化学系 II における構造的摂動が第一キノン電子受容体 QA の酸化還元電位に 及ぼす影響: FTIR 分光電気化学法による解析

〇加藤祐樹, 野口 巧 (名古屋大)

Effects of structural perturbations on the redox potential of the primary quinone electron acceptor Q_A in photosystem II <u>Yuki Kato</u> and Takumi Noguchi (Nagoya Univ.)

1. 目的

光合成の光化学系 II (PSII)では、ルーメン側に存在する Mn クラスターからスト ロマ側の二つのキノン分子 Q_A と Q_B へ電子が伝達される(Fig. 1)。この PSII の電子 伝達系において、Q_A の酸化還元電位 $E_m(Q_A^-/Q_A)$ は PSII の状態によって変動する ことが知られ、その結果電子伝達反応が制御されていると考えられている。しかし、 この制御機構の一例として、Mn クラスターを損傷させると $E_m(Q_A^-/Q_A)$ が+150 mV 程度シフトすることが示されてきたが、最近我々はこの E_m シフトは計測に用いら れた蛍光法に起因する問題であることを明らかにした¹。その上で、フーリエ変換 赤外(FTIR)分光法を用いた電気化学測定により Mn クラスターを損傷させても $E_m(Q_A^-/Q_A)$ はほとんど変化しないことを示した¹。そこで、本研究では FTIR 分光電 気化学法を用いて、PSII における Mn クラスター損傷以外の構造的摂動(Fig. 1)が



Fig. 1. Structure of PSII.

E_m(Q_A⁻/Q_A)に及ぼす影響を調べた。具体的には、(i)Q_A・Q_B間に存在する非ヘム鉄の配位子である炭酸水素イオンをギ酸イオンに置換する、(ii)電子伝達阻害剤として知られる DCMU あるいはブロモキシニルを Q_Bサイトに結合させる、という2つのストロマ側における摂動と、(iii)Mn クラスター近傍に存在する表在性タンパク質(PsbP, PsbQ および PsbO)を除去する、というルーメン側の摂動による影響を調べた。

2. 実験

PSII 膜標品はホウレンソウから精製した。ギ酸イオン置換や電子伝達阻害剤の結合、表在性タンパク質の 除去などの処理を施した PSII 膜標品にメディエーターと支持電解質を加えて試料溶液とした。この溶液を金 メッシュ電極を用いた薄層電解セルに封入し、電位を制御しながら光誘起 FTIR 差スペクトルを測定した。

3. 結果および考察

炭酸水素イオンーギ酸イオン置換が $E_m(Q_A^-/Q_A)$ に及ぼす影響を調べたところ、未処理の PSII では $E_m(Q_A^-/Q_A)$ は $-161 \pm 2 \text{ mV}$ であるのに対して、ギ酸イオン置換により $-108 \pm 1 \text{ mV}$ と 53 mV プラス側にシフト することが示された(Table 1)。この結果は過去に蛍光法で得られた結果とほどよく一致した。次に DCMU あ るいはブロモキシニルの Q_B サイトへの結合が $E_m(Q_A^-/Q_A)$ に及ぼす影響を調べると、25~28 mV の差異が生 じることが見出された(Table 1)。この電子伝達阻害剤の影響についても、過去に蛍光法で調べられて 100 mV ほどの差異があるとされたが、本結果はその 1/3 以下であった。そこで E_m 測定だけでなく、 Q_A^- の逆電子移 動の反応速度を FTIR 差スペクトルの時間変化から解析して $E_m(Q_A^-/Q_A)$ の差異を検証すると、30 mV 程度と 本研究の E_m 測定を支持する結果が得られた。以上より、2 通りのストロマ側の摂動が $E_m(Q_A^-/Q_A)$ に及ぼす影 響につき、本測定と蛍光法の結果を比較するとシフトの方向は一致するものの、シフトの大きさは蛍光法で は必ずしも正しく評価できていない場合があることが分かった。

表在性タンパク質の影響については、PsbP と PsbQ の 2 つを除去すると $E_m(Q_A^-/Q_A)$ は 14 mV 程度、PsbO まで除去すると 20 mV 程度マイナス側にシフトすることが分かった(Table 1)。表在性タンパク質の役割として

は、PSIIの形成過程において、反応中心タンパク 質に Mn クラスターが構築されたのちに、表在性 タンパク質が結合して Mn クラスターを安定化し ていることが知られる。本結果より、表在性タン パク質はこうしたルーメン側における役割だけ でなく、結合することにより $E_m(Q_A^-/Q_A)$ をプラス 側にシフトさせて、ストロマ側の電子伝達反応を 制御する役割があるものと考えられる。

Table 1: $E_m(Q_A^{-}/Q_A)$ in PSII after various treatments².

Sample	$E_{\rm m}({\rm Q_A}^-/{\rm Q_A})~({\rm mV})$		
Sample	+DCMU	+bromoxynil	$\Delta E_{\rm m} ({\rm mV})$
Intact PSII	$-161 \pm 2 \ (0)$	$-189 \pm 1 \ (0)$	-28
Formate-treated PSII	$-108 \pm 2 \ (+53)$	$-133 \pm 1 \ (+56)$	-25
NaCl-washed PSII	$-175 \pm 2 (-14)$		
lacking PsbP and PsbQ	$-1/3 \pm 2$ (-14)		
CaCl ₂ -washed PSII	-181 ± 1 (-20)		
lacking PsbP, PsbQ, and PsbO	$-181 \pm 1 (-20)$		

参考文献

(1) Y. Kato, A. Ohira, R. Nagao, and T. Noguchi, *Biochim. Biophys. Acta*, **1860**, 148082 (2019).

(2) Y. Kato, Y., and Noguchi, T., Biochemistry, 60, 3697-3706 (2021).

Cryo-EM と生物電気化学が拓く直接電子移動型酵素の新展開

O宋和慶盛¹, 鈴木洋平¹, 加納健司², 北隅優希¹, 白井理¹ (京大院農¹, 京都大学産官学連携²)

New Development of Direct Electron Transfer-type Redox Enzyme with Cryo-EM and Bioelectrochemistry Keisei Sowa,¹ Yohei Suzuki,¹ Kenji Kano,¹ Yuki Kitazumi,¹ and Osamu Shirai¹ (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反応を酵素電極反応と呼ぶ.本反応は,酵素-電極間の電子移動様式の違いにより,メディエータ電子移動型と直接電子移動型酵素電極反応(DET型反応)に分類される.前者は,様々な酵素を活用できる点や速度論的エネルギーロスが小さい点で優れているが,メディエータによる系の複雑化や高コスト,生体及び環境適合性に制限がある点が課題となる.一方,後者は,シンプルで設計自由度が高い理想的な反応系であるが,適用可能な酵素が限定的という課題を有する.

一般的に、DET 型反応が可能な酵素(DET 型酵素)は、基質の触媒反応中心と、電極との電子移動を担う電極反応中心を持つ.電極反応中心としては、酵素内コファクターである Cu や鉄硫黄クラスター([Fe-S])、 heme が知られている.酢酸菌 *Gluconobacter* 属由来のいくつかの膜タンパクは、DET 型酵素として知られている.例えば、fructose dehydrogenase

(FDH), alcohol dehydrogenase (ADH), aldehyde dehydrogenase (AlDH), gluconate dehydrogenase (GaDH) は、明瞭な DET 型反応が確認された酵素であり、DET 型反応を反応原理とする"第三世代型バイオセンサ"への応用展開が期待される.特に、*Gluconobacter japonicus* 由来の FDH は、非常に高い DET 型活性と酵素安定性を持つため、DET 型酵素のモデル



Fig. 1 Structure of FDH

として研究が進められている¹. FDH は、ヘテロ三量体膜タンパクであり、サブユニット I に触媒活性部位で ある flavin adenine dinucleotide (FAD) を、サブユニット II に電子伝達を担う 3 つの heme c(N 末端側から heme 1c, heme 2c, heme 3c と呼称する)を有している.本酵素は FAD において D-fructose の 2 電子酸化を触媒 する.これまで、heme c の軸配位子に相当するアミノ酸残基を置換した FDH 変異体の特性を生物電気化学的 に検証することで、FDH の DET 型電子移動経路が推定されてきた.さらに、2021 年に FDH の立体構造がク ライオ電子顕微鏡 (Cryo-EM) 技術によって解明され、FDH は、サブユニット I に[3Fe-4S]クラスターを持ち、 DET 型反応における電子移動経路は、FAD、[3Fe-4S]クラスター、heme 3c、heme 2c、電極の順であることが 判明した(図1)².そこで、本研究では、FDH で新しく発見された[3Fe-4S]クラスターを活用した DET 型反 応の実現や、その他の Gluconobacter 属由来の DET 型酵素の構造生物電気化学的解析を目的とする.

2. 実験

FDH のサブユニット II 欠損体 (Δc FDH) を発現・精製し, 電気化学測定に利用した. 自作した多孔質金電 極の表面をチオール溶液で修飾し, 様々な電極表面を持つ多孔質金電極を作製した. 本電極上に酵素溶液を 浸漬することで酵素機能電極を作製し, DET 型反応の有無を検証した. また, クライオ電子顕微鏡観察と単 粒子像解析技術を活用することで, *Gluconobacter* 属由来の DET 型酵素に対して立体構造解析を試みた.

3. 結果および考察

Δc FDH 修飾多孔質金電極において, 明瞭な DET 型触媒電流を確認できた. サブユニット I に存在する FAD は酵素内の奥深くに位置している.一方, [3Fe-4S]クラスターは酵素表層に位置しているため,本 DET 型反応では, [3Fe-4S]クラスターが電極反応中心として機能していると考えられる.さらに, DET 型反応の電流-電圧曲線をランダム配向モデルの理論式で解析し,本クラスターの電位や酵素-電極間電子移動速度を評価 した.当日は, *Gluconobacter* 属由来の DET 型酵素の Cryo-EM 構造解析結果についても報告する.

(1) S. Kawai, et al., Appl. Environm. Microbiol., 7 (5) 1654 (2013).

(2) Y. Suzuki, et al., ChemRxiv, https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-d7hl9 (2022)

S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 6(一般講演・学生講演) 座長:中西周次(大阪大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:30 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

[1D21] グラフェン結合ペプチドを用いた細胞外小胞ミグラソーム捕捉場の構築 〇齊藤 彰吾¹、田中 祐圭¹、大河内 美奈¹(1. 東京工業大学)

15:45 ~ 16:00

- [1D22] ナノスケール空間における 3 D金属有機構造体カプセル酵素の開発 O毛塚 駿介¹、高村 映一郎¹、坂元 博昭¹(1. 福井大学) 16:00 ~ 16:15
- [1D23] 汗中に含まれる乳酸のリアルタイムモニタリングに向けた乳酸センサとマイク 口流路の検討

○大曽根 優朗¹、Loew Noya¹、美川 務²、元祐 昌廣¹、小林 桃子¹、鈴木 立紀¹、松尾 健右¹、向本 敬洋
 ¹、柳田 信也¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1. 東京理科大学、2. 理化学研究所)
 16:15 ~ 16:30

グラフェン結合ペプチドを用いた細胞外小胞ミグラソーム捕捉場の構築

〇齊藤彰吾¹, 田中祐圭¹, 大河内美奈¹ (東京工業大¹)

1. 目的

近年、細胞が遊走時にその軌跡を残すように細胞培養面に形成される新たな細胞外小胞ミグラソームが報告された(1)。このミグラソームは、形成後4時間程度で消失することや観察には蛍光染色が必要であることもあり、詳細な観察や解析が進んでいない。また、遊走後に形成するといった特徴から、界面修飾分子の重要性が示唆されている。当研究室は、これまでペプチドを用いた細胞ーエレクトロニクス材料界面の構築について検討してきた(2)。この際、ペプチド配列によって細胞周辺に多数のミグラソーム様膜小胞が存在することを観察した。そこで本研究では、ミグラソームを捕捉する修飾分子としてペプチドに着目し、ミグラソームを効率的に捕捉するペプチド配列の検討を行った。また、基板に二次元ナノ材料として注目されるグラフェンを用い、ミグラソームを効率的に捕捉する界面を構築した。ミグラソームを安定に捕捉できる界面の構築により、ミグラソームの機能解析に向けた基盤技術となることが期待される。

2. 実験

グラフェンに結合するペプチド配列は、先行研究により芳香族環をもつアミノ酸はグラフェンと強く相互 作用することから、フェニルアラニンを有し、β-シート構造を形成する FEFQFNFK 配列に着目した。この配 列のグラフェン結合性を原子間力顕微鏡によって評価した。細胞膜親和性ペプチドの探索は、ペプチドアレ イを用いて行った。具体的には、候補ペプチドをセルロースメンブレン上に Fmoc-アミノ酸をスポット合 成し、ペプチドアレイを作製した。このペプチドアレイ上に NIH-3T3 細胞を播種後、細胞膜染色を行い、 細胞接着数を計数することで候補配列を選抜した。選抜されたペプチドを修飾した基板上にヒト皮膚線 維芽細胞 NHDF を播種し、タイムラプス撮影することで細胞の遊走能を評価した。撮影は、倒立顕微鏡 上に卓上インキュベーターを用意し、5% CO₂、37℃条件下で 24 時間行った。選抜した材料基板結合性 配列と細胞膜親和性ペプチドを連結したペプチドを合成し、これをグラフェン基板上に滴下することで 自己組織的にペプチド界面を構築した。この基板上に播種した NHDF を一晩培養し、細胞をホルムアル デヒドで固定した後に Cell Mask Orange で膜染色後、リトラクションファイバー上にあるミグラソーム を計数することでペプチド界面のミグラソーム形成能を評価した。

3. 結果および考察

原子間力顕微鏡で観察した結果、FEFQFNFK ペプチドはグラフェンと同様の表面構造を有する高配向性 熱分解グラファイトに対して結合性を示し、20μMの濃度で 90%以上の被覆率を示した。さらに、この配列 は先行研究で用いられたペプチド WWW よりも PBS 中で安定してグラファイト面に結合し、48 時間後もペ プチド界面が保持されることが示された。これは、グラファイト上でペプチドが安定したβ-シート構造を形 成することに基づくものと考えられる。

細胞膜親和性ペプチドの探索は、ペプチドアレイを用いた細胞アッセイにより、細胞膜透過性ペプチド pVEC(LLIILRRRIRKQAHAHSK)が細胞に対して強い結合能を有することが示された。さらに、タイムラプス を用いた NHDF の遊走評価により、他の候補配列や、一般的に細胞接着分子として用いられる RGD ペプチ ドおよびフィブロネクチンに比べて、pVEC を修飾した界面上で細胞の遊走距離が最大で1.6倍以上長くなる ことが示された。グラファイト上に作製したペプチド界面上で細胞遊走後に形成されたミグラソームを計数 した結果、pVEC ペプチドがインテグリンリガンドである RGD やフィブロネクチンに比べ、最大で3.8倍以上 の多くのミグラソームを形成していることが観察された。ミグラソームの形成数が向上した理由としては、 FEFQFNFK-pVEC ペプチド界面における細胞の遊走距離の増加や、ペプチドの生体膜に対する強い相互作用 によりミグラソームを安定して保持できたことが理由として挙げられる。

以上のことから、FEFQFNFK-pVECペプチドを用いてグラフェン上で安定なペプチド界面を構築すること により、細胞培養が可能である他、細胞遊走により形成されるミグラソームを捕捉できることが示された。

- (1) Ma et al., Cell Res., 25, 24-38, (2015)
- (2) Tatematsu et al., Biochem. Eng. J., 170, 107988, (2021)

ナノスケール空間における 3D 金属有機構造体カプセル酵素の開発

〇毛塚駿介¹, 高村映一郎¹, 坂元博昭¹(福井大¹)

Design and preparation of 3D metal-organic structure capsule enzymes in nanoscale space Shunsuke Kezuka,¹ Eiichiro Takamura¹ and Hiroaki Sakamoto¹ (Fukui Univ.¹)

1. 目的

生体分子の工学応用において、その分子機能および構造安定性を保持することは極めて重要である。特に バイオエレクトロニクス分野を始めとするヘテロジニアス系では、材料界面を反応場とするため構造・機能 の制御はより一層困難である。そこで、本研究では、剛直な構造骨格と生体分子親和性を有した金属有機構

造体(MOF)に注目した。MOF は、錯形成によ るナノサイズ構造を形成するため、MOF 内部 へ酵素取り込ませ、カプセル化することで生 体分子を保護することが可能である。MOF ナ ノ空間における生体分子は、過酷な物理的・ 化学的環境下においても、その反応性・安定 性を保持し続けることが期待される。本研究 ではグルコースオキシダーゼ(GOx)を水系で 合成可能なゼオライトイミダゾレート骨格 (ZIF-L)でカプセル化した GOx@ZIF-L を作製 し、その物性及び電気化学的評価を行った。



Fig. 1 Schematic illustration of Encapsulation of GOx into ZIF-L.

2. 実験

<u>1.GOx@ZIF-Lの作製</u>

40 mM 硝酸亜鉛六水和物を 2 ml、320 mM 2-メチルイミダゾール 2 ml、GOx 2 mg を混合し、1 時間撹拌することで、黄白色である GOx@ZIF-L を得た。

2. GOx@ZIF-Lの GOx 熱、化学薬品耐性評価

GOx@ZIF-L の熱、化学薬品耐性を評価するため、65℃、60%DMSO の条件で10分間インキュベートした 後、活性測定を行い、相対活性を算出した。GOx@ZIF-L の活性は、GOx と HRP が H₂O₂を中間生成物として グルコースと 2,2'-azino-bis 3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid (ABTS_{red})をグルコノラクトンと ABTS_{ox} に 変換するというカスケード反応に基づいて評価した。活性測定は、1.3 µg/ml の GOx、GOx@ZIF-L、4 µg/ml HRP、0.2 mM ABTS、50 mM HEPES-NaOH (pH 7.5)の溶液条件で行った。

3. 結果および考察

1. GOx@ZIF-LのTEM 観察

観察結果を Fig. 2 に示す。ZIF-L は 1 µm 程度の葉 状の構造体を示しており、表面はなだらかであった (Fig. 2:左)。一方で、ZIF-L に GOx を封入した場合(Fig. 2:右)、5 µm 程度のロッド状の構造体が確認され、表 面には微細な凹凸が確認された。GOx の等電点は4.2 であるため、pH 7 付近では負の表面電荷を示す。そ のため、ZIF-L 形成の過程で、Zn²⁺が GOx 表面に接近 しやすくなり、Zn-N の一部を GOx のカルボキシル基 が Zn-O に置換し、ZIF-L の構造が欠損することで、 表面の凹凸が形成されたことが考えられる。



Fig. 2 TEM image of ZIF-L (left) and GOx@ZIF-L (right).

2. GOx@ZIF-L の化学安定性評価

65℃の熱処理後の遊離(非カプセル化)GOx の相対活性は 13.2%であり、酵素の失活が確認された。しかし、GOx@ZIF-L の相対活性は 96.0%であったことから、ZIF-L でカプセル化することで、GOx の変性を防いでいることが示唆された。また、60% DMSO 処理後の遊離 GOx の相対活性は 35.5%であったのに対し、GOx@ZIF-L は 79.9%の活性を維持した。これらの結果は、ZIF-L の微細な細孔が熱および DMSO の拡散を阻害し、GOx の安定性を向上させたことが示唆された。

汗中に含まれる乳酸のリアルタイムモニタリングに向けた 乳酸センサとマイクロ流路の検討

O大曽根優朗¹, Loew Noya¹, 美川務², 元祐昌廣¹, 小林桃子¹, 鈴木立紀¹, 松尾健右¹, 向本敬洋¹, 柳田信也¹, 渡辺日香里¹, 四反田功¹, 板垣昌幸¹ (東理大理工¹, 理化学研究所²)

Investigation of Lactate Sensor and Micro channels for Real-Time Monitoring of Lactate in Sweat <u>Yuro Ozone¹</u>, Noya Loew¹, Tsutomu Mikawa², Masahiro Motosuke¹, Momoko Kobayashi¹, Tatsunori Suzuki¹, Kensuke Matsuo¹, Takahiro Mukaimoto¹, Shinya Yanagita¹, Hikari Watanabe¹, Isao Shitanda¹, Masayuki Itagaki¹ (Tokyo University of Science¹, RIKEN²)

1. 目的

体液中の乳酸値をモニタリングすることで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^{1,2}. そこで我々は、電極への汗の供給と排出の役割を担うマイクロ流路と印刷型の乳酸セ ンサを組み合わせたマイクロ流路付き乳酸センサを試作した¹. 一方でこれまでに、試作した流路のリザーバ ー、すなわちセンサの電極上にあり溶液が貯められる部分、は測定中に浸入した気泡が残存しやすい構造で あった. そのため、気泡がセンサの電極に接してしまいセンサの応答が不安定になってしまうことがあった. そこで本研究では、乳酸のリアルタイムモニタリングに向けてセンサとマイクロ流路の構造の検討をおこな った.

2. 実験

エポキシ基を表面に修飾した多孔質炭素である GMgOC 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 2.5 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. 参 照極には印刷型 Ag/AgCl 電極、対極には印刷型カーボン電極を用いた. 乳酸 センサの溶液流量の影響についてはクロノアンペロメトリーにて評価した. 測定は 10 mmol dm⁻³ 乳酸を含む 0.1 mol dm⁻³ リン酸緩衝液を用いて 3 電極系 で行った. 測定溶液は、実装試験の結果をふまえて pH4.5 に設定した. 図 1 に、作製したマイクロ流路付き乳酸センサに模擬汗腺を通じて乳酸溶液をシ リンジポンプで送液しながらセンサの応答評価をおこなったときを示す. ポ ンプから送液された乳酸溶液が、模擬汗腺を通じてマイクロ流路内に流れ込 み中央のリザーバーへと収集され、その後流路の外に排出される.



3. 結果および考察

汗中に含まれる乳酸を検出する際,運動強度や気温によって発汗 量が変化すると考えられる.そこで、シリンジポンプから送液する 溶液の流量を変化させたときの乳酸センサの応答について評価し た(図 2).溶液の流量は、実装試験の結果をふまえて 20~60 μL/min に設定した.溶液の流量 20~60 μL min⁻¹の範囲では、検出された電 流値に大きな差は確認されなかった.このことから、汗中に含まれ る乳酸を測定する際に溶液の流量が乳酸センサの応答に与える影 響は少ないといえる.現在、作製した乳酸センサを被験者に貼り付 けることで実装試験を行っている.詳細は当日報告する.

- (1) I. Shitanda et al, *Electrochimica Acta*. **368**, 137620 (2021).
- (2) X. Xuan et al, ACS sens. 6, 2763-2771 (2021).

4. 謝辞

本研究成果は, JST A-STEP 育成 JPMJTRUT21 ならびに JSPS 科研費 21H03344 の助成を受けたものです.

Fig. 1 マイクロ流路付き乳酸センサでの 応答評価の模式図





S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 7(一般講演・学生講演) 座長:田中 祐圭(東京工業大学) 2022年9月8日(木) 16:30 ~ 17:30 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

[1D24] レドックスポリマを用いた電気化学細菌センサの開発
○長峯邦明¹、植木青葉¹、牧野大輝¹(1.山形大学)
16:30~ 16:45
[1D25] シアノバクテリア Synechocystis sp. PCC 6803における細胞外電子移動の媒介物質特定の検討
○畑野二郎¹、草間 翔子¹、嶋川 銀河^{1,2}、田中 謙也^{1,3}、三宅 里佳¹、中西 周次¹(1.大阪大学、2.関西学院大学、3.神戸大学)
16:45~ 17:00

[1D26] テトラゾリウム塩の電気化学特性に着目した細菌活性評価

〇池田 光¹、床並 朗²、定永 靖宗^{1,2}、椎木 弘^{1,2}(1. 大阪公立大学大学院、2. 大阪府立大学) 17:00 ~ 17:15

[1D27] 界面高分子電解質複合体ハイドロゲルファイバーを用いたバイオファブリ ケーション

〇宇田川 喜信¹、伊野 浩介¹、瀧ノ上 正浩²、梨本 裕司³、珠玖 仁¹(1. 東北大学、2. 東京工業大学、3. 東京医科歯科大学)

17:15 ~ 17:30

レドックスポリマを用いた電気化学細菌センサの開発

〇長峯邦明¹, 植木青葉¹, 牧野大輝¹(山形大院有機¹)

Electric wiring between bacteria and an extracellular electrode via a redox polymer <u>Kuniaki Nagamine</u>,¹ Aoba Ueki,¹ and Daiki Makino¹ (Yamagata Univ.¹)

1. 目的

細菌同士は化学物質を授受することで情報伝達を行い,互いの増殖や遊走など様々な機能を制御している ことが近年の研究で明らかにされつつある.一方で,多種類の細菌が共存するなかで情報伝達物質を受容し た特定の細菌の活性がどのように変化するかを計測する技術がほとんどなく,新たな計測技術が求められて いる.本研究では,対象とする細菌と電極を,酸化還元物質を側鎖に修飾したポリマー(レドックスポリマ ー)で電気化学的に直接接続した新規細菌センサを構築し,異種細菌共存下での選択的細菌代謝活性計測の 実現を目指した.

2. 実験

細胞膜親和性のレドックスポリマと細菌を混合し電極表面に物理吸着させると、細胞内にレドックスポリ マが刺入され、細胞内酸化還元酵素と細胞外電極の間がレドックスポリマで電気的に接続されるという報告 例がある⁽¹⁾.本電極を用いると、細菌による栄養基質の酸化に伴い、細胞内酸化還元酵素からの電子がレド ックスポリマでの側鎖間電子伝達を経て電極まで受け渡される、とされているが、原理の詳細はまだ不明な 点が多い.

メディエータであるフェロセン(Fc)を側鎖として修飾した直鎖ポリエチレンイミン(Fc-LPEI)溶液,及び細菌(大腸菌 *E. coli*,あるいは枯草菌 *B. subtilis*)懸濁液を順次カーボンフェルト電極(直径 8 mm,厚さ 3 mmの円柱)に滴下した.この時,細菌表面の負電荷とカチオン性 Fc-LPEIの静電相互作用により,細菌はFc-LPEIを刺入された状態で凝集し,物理的にカーボンフェルト内に固定化されることを期待した.この電極とカーボンフェルト製対極,Ag/AgCl参照電極をリン酸緩衝水溶液(pH 7.4)に設置した.Fc が十分酸化される+0.6 V vs Ag/AgCl を印加し,20 mM グルコース添加に伴う電流の変化を計測した.

3. 結果および考察

Fig.1(a)に,作製した電極の電流応答を示 す.生きた大腸菌を固定化した電極ではグ ルコース添加に伴い電流が増加したのに対 し,死んだ大腸菌,あるいは Fc 未修飾 LPEI を固定化した場合は電流がほとんど変化し なかった.以上よりグルコース添加に伴う 電流増加は,生きた大腸菌と電極間での Fc を介した電子伝達によるものであることが 示唆された.また,生きた大腸菌を固定化 した電極ではバックグラウンド電流が大き くなった.これは大腸菌に内在する栄養源 を利用した代謝活性に起因すると考えられ



Fig. 1. (a) Amperometric responses detected by using the *E.coli*-Fc-LPEI-modified electrode. (b) Comparison of the amperometric responses between *E.coli* and *B.subtilis*.

る. Fig. 1(b)は大腸菌と枯草菌の電流応答の比較である.両者においてグルコース添加に伴う電流増加が得ら れたことから、本技術が細菌種特異的ではないことが示唆された.

参考文献

(1) G. Pankratova et al., Adv. Energy Mater., 9, 1900215 (2019).

シアノバクテリア Synechocystis sp. PCC 6803 における 細胞外電子移動の媒介物質特定の検討

〇畑野二郎¹, 草間翔子¹, 嶋川銀河^{1,2}, 田中謙也^{1,3}, 三宅里佳¹, 中西周次¹ (大阪大学¹, 関西学院大学², 神戸大学³)

Investigation to identify mediators of extracellular electron transfer in the cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803 <u>Jiro Hatano</u>,¹ Shoko Kusama,¹ Ginga Shimakawa,^{1,2} Kenya Tanaka,^{1,3} Rika Miyake¹ and Shuji Nakanishi¹ (Osaka Univ.,¹ Kwansei Gakuin Univ.² Kobe Univ.³)

1. 目的

光合成微生物シアノバクテリアは外部からの光照射に応答し、細胞 外電子移動(EET)を介して光電流を生成することが知られている.こ の現象は、環境発電や光合成の基礎理解の観点から関心を集めており、 我々も精力的に取り組んでいる^{1,2}.シアノバクテリアは細胞構造がシ ンプルで、また遺伝子工学的にも取り扱い易く、光合成 EET の研究に 適している.一方で、光電流生成の基礎的な知見が不足しており、EET メカニズムの全貌は未だ解明されていない.こうした背景のもと、本研 究では、シアノバクテリア Synechocystis sp. PCC 6803 をモデル種として 採用し、EET に関与する電子伝達物質の特定を試みた.



Fig. 1 Synechocystis sp. PCC 6803 における EET を介した光電流生成の説明模式図.

2. 実験

Synechocystis 細胞培養液は、酸の添加により pH を中性にしたのちに光照射下,または、暗黒下で一定時間 振盪し、得られた細胞と培養上清をそれぞれ L (light) 細胞・D (dark) 細胞、および L 上清・D 上清とした. また、Synechocystis 細胞は BG11 培地で培養後、透明電極 tin-doped-In₂O₃ (作用極) と Ag/AgCl (参照極)、白 金線(対極)を備えた電気化学セルに導入した. CV 測定は pH を規定した各上清 4 mL を導入し、掃引速度 5 mV s⁻¹で行った.

3. 結果および考察

我々は、これまでに、Synechocystis 細胞は培養時間の経過に伴い、細胞から上清中に Synechocystis 細胞一電極間の電子移動を媒介する成分 を分泌していることを明らかにしてきた³. また、EET 媒介成分が D 細胞中に存在しており、中性条件および光照射により細胞外に排出さ れて電極で酸化されること、L 上清に豊富に含まれていることも明ら かにしている⁴. 今回、D 上清および L 上清の CV 測定を行った結果、 L 上清においてのみ酸化電流が観測された(Fig. 2A). それぞれの上清 におけるアノードピークの電流値と種々の LC-MS ピークとの関係を 比較した結果、負イオンモードにおいて m/z 189 のみが相関を持つこ とが明らかになった (Fig. 2B). この結果から、L 上清中に含まれる EET 媒介成分が m/z 189 を持つ化合物であることが示唆された. また、EET 電流の増強を導く細胞培養上清の分析にも取り組んだ. より具体的に は、HPLC による成分分画および定電位電流測定を接続したシステム を構築し、その分子的実体の特定に取り組んでいる. 当日は、こうし た取り組みの最新状況について報告する.

- 1. J. Hatano et al., Photosyn. Res., 2022, online published
- 2. S. Kusama et al., Nat. Com., 2022, 13, 3067
- 3. 畑野二郎, 電気化学会第88回大会, オンライン, 2021年3月
- 4. 草間翔子, 電気化学会第89回大会, オンライン, 2022年3月



Fig. 2A 各上清における CV 測定結果およ び B CV +0.4 V (vs. Ag/AgCl) における電 流値に対する, LCMS ピーク強度. <講演番号>

ホルマザン色素の電気化学特性に着目した生菌計測法の開発

〇池田 光¹, 床並 朗², 西井成樹¹, 定永靖宗^{1,2}, 椎木 弘^{1,2} (大阪公立大¹, 大阪府大²)

Development of measurement of viable cell method focusing on the electrochemical properties of formazan dye <u>Hikaru Ikeda</u>,¹ Akira Tokonami,² Shigeki Nishii,¹ Yasuhiro Sadanaga,^{1,2} and Hiroshi Shiigi^{1,2} (Osaka Metropolitan Univ.,¹ Osaka Prefecture Univ.²)

1. 目的

細菌活性は医療, 製薬などの様々な分野での衛生・品質管理において必要不可欠な評価指標である. 従来, 細菌活性は培地培養法によって評価されており, 検査結果を得るまでに数日から一週間の時間を要すること から, 迅速検査が可能な手法の開発が切望されている. ホルマザン色素の一つである 3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) は水溶性で黄色の水溶液として得られる. 細胞膜を透過した MTT は細胞内で電子伝達体から電子を受け取り formazan に還元される。MTT formazan は不溶で細胞内に沈着す るため細胞は紫色を呈色する. このような呈色反応を利用したアッセイは細胞の生存率や増殖率の評価に広 く用いられている. 本研究では, MTT の電気化学特性に着目し, その生菌計測への適用について検討した.

2. 実験

大腸菌分散液 (5.5×10^6 CFU mL⁻¹) を 0.50 mM MTT 含有 NB 培地 1.0 mL に加え 1 時間培養した. 培養液 を遠心分離して得た沈殿を洗浄し, 超純水に分散した分散液 5.0 µL を ITO 電極 (直径: 2.0 mm) に滴下した. その後, ヒートガンで熱風を当て細菌を電極に固相化した. 作用極に ITO 電極, 対極に Pt コイル, 参照極に Ag|AgCl を用いて, リン酸緩衝液 (pH7.0) 中でサイクリックボルタンメトリ (CV) を行った.

3. 結果および考察

電位掃引 (vs. Ag|AgCl) を行うと、+0.10 V (= I_a), 及び+0.75V (= I_a) に2つの大きく鋭い酸化ピークが観 測された (Fig. 1). この2つの電流応答は、下式[1,2]の 反応に基づく.¹⁾

(I)	MTT	+	e ⁻	₹	MTT .		(中間体)	[1]
(II)	MTT ·	+	H^{+}	+	e^-	₹	formazan	[2]

I。は掃引速度と比例関係であったことから,得られた 電流応答は電極に吸着したホルマザン,すなわち細胞内 に沈着したホルマザンに起因すると考えられる.¹⁾これ らの電流応答は電極に吸着した菌数の増加と共に増大 している.このような電流応答は,他の菌種にも同様に 観察された.以上の結果より,電極上に吸着したホルマ ザンの電流応答に基づいた生菌数計測が可能であるこ とが明らかであった.



Fig.1 CVs of formazan generated by incubation for 1 h at 310 K with 0.50 mM MTT and *E. coli* cells of (a) 5.5×10^{6} (b) 5.5×10^{5} (c) 5.5×10^{3} (d) 5.5×10^{2} and (e) 0 CFU/mL.

- E. P. Marques, J. Zhang, Y.-H. Tse, R. A. Metcalfe, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, J. Electroanal. Chem., **395**, 133-142 (1995).
- (2) K. Ishiki, D. Q. Nguyen, A. Morishita, H. Shiigi, T. Nagaoka, Anal. Chem., **90**, 10903-10909 (2018).

界面高分子電解質複合体ハイドロゲルファイバーを用いたバイオファブリケーション

O宇田川喜信¹,伊野浩介¹,瀧ノ上正浩²,梨本裕司³,珠玖仁¹(東北大¹,東工大²,東京医科歯科大³)

Biofabrication using interfacial polyelectrolyte complexation hydrogel fibers <u>Yoshinobu Utagawa</u>,¹ Kosuke Ino,¹Masahiro Takinoue,² Yuji Nashimoto,³ Hitoshi Shiku,¹ (Tohoku University¹, Tokyo Institute of Technology², Tokyo Medical and Dental University³)

1. 目的

ハイドロゲルは含水性や生体適合性に優れており、細胞培養にお ける足場材料として盛んに研究されている。生体内には血管等のフ ァイバー構造が多く存在することや効率的な細胞培養が可能である ことから、ファイバー状のハイドロゲルが注目されている。界面高 分子電解質複合体 (IPC) ハイドロゲルは、カチオン性高分子とアニ オン性高分子の電気的な相互作用によって形成され、溶液界面を引 き上げることで容易にファイバー構造を作製できる (Fig. 1)。さら に、水溶液系、常温等の温和な条件で形成できることから、細胞培養 に応用できる。また、電気化学計測は低侵襲かつリアルタイムな評 価ができるため、細胞分析に広く応用されている¹。本研究では、IPC ファイバーを用いたハイドロゲルの電気化学接着²、3次元細胞培養 と細胞機能評価を行った。



2. 実験

パラフィンフィルム上にキトサン溶液とアルギン酸溶液の液滴を 作製し、それらの界面を引き上げることで IPC ファイバーを作製し

た。2本のファイバーを PBS 上に十字に設置し、交点に微小電極を近接させた。Au 電極に 0.95 V vs. Ag/AgCl (sat. KCl) を 300 s 印加することでファイバーを接着した。また、あらかじめファイバーに CaCO3 粒子を導入しておき、Pt 電極に 1.8 V を 60 s 印加することでファイバーを接着した。

次に、キトサン溶液(CaCl₂含有)とDNA 溶液を用いて IPC ファイバーを作製した。作製したファイバー をアルギン酸溶液に浸漬し、IPC ファイバーの外側にアルギン酸ゲルを形成することで、2 層構造のファイバ ーを作製した。乳がん細胞(MCF-7)をファイバー内で 14 日間培養し、走査型電気化学顕微鏡(SECM)を 用いて呼吸活性を評価した。また、血管内皮細胞(HUVEC)と線維芽細胞(3T3)を共培養し、血管形成を 評価した。

3. 結果および考察

Au 微小電極の電極反応によって次亜塩素酸が生成され、ファイバー内のキトサンと反応することで、キト サン間にシッフ塩基が形成し、ファイバーが接着した。また、Pt 微小電極の電極反応によってプロトンが生 成され、CaCO₃と反応して Ca²⁺が生成することで、アルギン酸ゲルが形成し、ファイバーが接着した。IPC フ ァイバーを用いることで、2 種類の高分子を利用した電気化学接着に成功した。

アニオン性高分子として DNA を用いて、2 層構造のファイバーを作製した。まず、ファイバー中心部に MCF-7を導入し、14日間培養するとファイバー状組織が形成された。SECM を用いて呼吸活性を計測した結 果、単位体積あたりの呼吸活性がスフェロイドより大きくなった。これは、アルギン酸ゲルの存在によって 細胞密度が高まったためであると考えられる。次に、中心部に HUVEC、外側に 3T3 を導入し、2 日間培養す るとファイバー内部に複数の血管構造が形成された。HUVEC 単一培養と比較した結果、共培養によって血管 形成が促進される傾向があった。これは 3T3 から放出される線維芽細胞増殖因子によって血管新生が促進さ れたためであると考えられる。今後は、IPC ファイバーと炭素材料を組み合わせることによって材料系への 応用も検討している。

(1) Y. Utagawa et al., Electrochemical Science Advances, (2021), e2100089

(2) Y. Utagawa et al., Micromachines, (2022), 13(3), 420

S4会場|S4.生命科学と電気化学

特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」 座長:白井理(京都大学)、朝倉則行(東京工業大学) 2022年9月9日(金) 09:15 ~ 12:00 S4 主催:生物工学研究会 Zoom(はこちら

[2D01]	特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」企画趣旨説明
	〇白井 理 ¹ 、朝倉 則行 ² (1. 京都大学、2. 東京工業大学)
	09:15 ~ 09:30
[2D02]	酸化還元タンパク質の分子内電子移動における指向性の解析
	〇朝倉 則行 ¹ (1. 東京工業大学)
	09:30 ~ 10:00
[2D03]	植物の全身を高速伝播する電気化学シグナル
	〇豊田 正嗣 ¹ (1. 埼玉大学)
	10:00 ~ 10:30
[2D01-06-4add]	休憩
	10:30 ~ 10:45
[2D04]	膜貫通型金属酵素の電気化学と振動分光計測
	〇加藤 優 ¹ 、八木 一三 ¹ (1. 北海道大学)
	10:45 ~ 11:15
[2D05]	表面分子集積と走査型プローブ顕微鏡による解析
	〇吉川 佳広 ¹ (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)
	11:15 ~ 11:45
[2D06]	生物工学研究会特別企画総合討論「化学と電気が織りなす新しい機
	能」
	〇朝倉 則行 ¹ (1. 東京工業大学)
	11:45 ~ 12:00

生物工学研究会特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」:企画趣旨説明

〇白井 理¹, 朝倉則行² (京大院農¹, 東工大生命理工²)

Osamu Shirai¹ and Noriyuki Asakura² (Kyoto Univ.,¹ Tokyo Tech.²)

生物機能の電気化学的な手法による解析は生化学・生物物理・生理学的な生物機能の理解において大いに役 立ってきた。近年は、生物機能を活かした医療用センサやバイオ素子の開発、バイオ燃料電池やバイオリア クターの構築、薬物輸送システムおよび薬物輸送評価系の構築、一細胞の挙動あるいは一分子反応の解析法 の確立など広く展開されてきた。今後は、異分野との融合がさらに加速されていくものと思われる。その際、 基盤となる電気化学にも改良の余地があり、基礎研究の重要性がさらに増していくと考えられる。また、研 究開発が細分化、先鋭化されてきており、基礎的な知見・知識の共有が危惧されているのも現状である。

今回の生物工学研究会主宰の特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」では、電気化学的な基礎研究 に基づいた測定法・解析法の開発、そしてそれに基づいて生物機能の発現機構の解明に取り組まれている先 生方に講演をしていただきます。総合討論では、講師の先生方(下記)とともに生物電気化学の現状・課題に ついて議論を行い、今後の展開についても意見交換をしたいと考えています。生物がさまざまな機能を生み 出す仕組みを電気と化学で解明しようとする新しい試みです。活発な議論を望んでいます。

特別企画講演者

朝倉 則行 先生 (東工大):酸化還元タンパク質の分子内電子移動における指向性の解析 豊田 正嗣 先生 (埼玉大):植物の全身を高速伝播する電気化学シグナル 加藤 優 先生 (北大):膜貫通型金属酵素の電気化学と振動分光計測 吉川 佳広 先生 (産総研):規則的分子配列構造の形成と走査型トンネル顕微鏡による解析

企画担当者 白井 理(京大) 朝倉則行(東工大)

酸化還元タンパク質の分子内電子移動における指向性の解析

〇朝倉則行 (東エ大)

Electrochemical measurement of directional electron transfer during redox process of proteins <u>Noriyuki Asakura</u> (Tokyo Tech.)

1. 目的

生体内のエネルギー生産はいくつもの酸化還元タンパク質を経由した電子移動反応により行われている。 これらタンパク質間の電子移動は、決まった順序で進行することにより、高いエネルギー変換効率を維持し ていることが知られている。これらの電子移動の秩序を保つために、タンパク質内の電子移動には指向性、 すなわち、電子の入口と出口が定まっていると考えられている。そこで、本研究では、酸化還元タンパク質 の電子移動反応の指向性とそのメカニズムを明らかにすることを目的とした。これを行うために、分光電気 化学、EQCM、プローブ電極を利用した測定法を改良し、タンパク質1分子の電子移動特性を調べた。

2. 実験

測定した酸化還元タンパク質は、ヘムを4つ有するシトクロム c₃および3つの鉄硫黄クラスターを有す る酵素ヒドロゲナーゼである。いずれの測定においても、電極上にタンパク質単分子層を均一な配向で構築 した。シトクロム c₃の場合は、電極に近接するヘムが異なる4種類の配向電極を調製し、酵素ヒドロゲナー ゼの場合は、活性部位が電極に近接する配向と溶液側に位置する配向の2種類を調製した。これらの単分子 層を利用して、それぞれの測定を行った。プローブ電極を利用した測定では、直径10μmの金電極先端にビ オローゲンを固定化し、電流テスターとして利用した。これをシトクロム c₃単分子層に接近させることによ り、シトクロム c₃の方向と電流値の関係を調べた。

3. 結果および考察

ビオローゲンを基盤電極へ接近させ ることにより、シトクロム G の特定のへ ムとビオローゲンを接触させることがで きる。また、プローブと基盤の電位を独立 に設定し、シトクロム G からビオローゲ ン、およびビオローゲンからシトクロム G の電子移動を測定した。

図1 に電極の模式図とプローブの相対 位置と電流値の関係を示した。この電極

Ⅰ プロブ				
	11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11 11	Current/10 ⁻¹⁰ A		
	怕刈炡直 /nm	ビオローゲン から	シトクロムc ₃ から	
	1	-5.9	1.3	
	2	-6.1	117.4	
\bigvee	4	-115.8	0.6	
	6	-6.9	1.5	
	8	-115.8	117.4	
基盤電極				

図1. ヘム1が電極に近接したシトクロム Gとの電子移動の検出

では、ヘム4が最初にビオローゲンと接触するので、相対位置2 nm にて電流値の増加が見られた。こ こからさらに、シトクロム G の直径に相当する2 nm 深さ方向に移動させると、逆向きの電流値の増加 が見られた。これは、シトクロム G の下部のヘム1とビオローゲンが接触したことによる電流である。 以上の測定により、分子内の電子移動指向性は、ヘム4からヘム1であることがわかった。

植物の全身を高速伝播する電気化学シグナル

〇豊田正嗣^{1,2,3}(埼玉大¹, サントリー生命科学財団², University of Wisconsin-Madison³)

Systemic Electrochemical Signals in Plants

Masatsugu Toyota,^{1,2,3} (Saitama University¹ Suntory SunRiSE² University of Wisconsin-Madison³)

1. 目的

植物に筋肉や神経はない。しかし、オジギソウのように、 触れられたことを感じて、瞬時に葉を動かす植物も存在する。 オジギソウは、器官の連結部位に葉枕と呼ばれる運動器官を 有し、接触や傷害などの機械刺激を受けると、葉枕まで刺激 情報が伝達し、葉枕の細胞および組織レベルの構造変化を介 して器官の運動が起こる。これまでの研究によって、機械刺 激は電気シグナルに変換されて伝達すること、葉の運動には Ca²⁺が関わっていることが示唆されてきた(Fig.1)。しかし、 オジギソウの運動を引き起こす長距離・高速シグナルは明ら かになっていない。さらに「オジギソウは何のために葉を動 かすのか」といった運動の生理学的意義に関しても、明確な 答えは得られていない。本研究は、オジギソウの全身を駆け 巡る高速電気化学シグナルおよびオジギ運動の生理学的役割 を解き明かすことを目的とする。



Fig. 1 Electrochemical signaling in Mimosa pudica

2. 実験

広視野(4 cm × 4 cm)・高感度(30 frames/s) 蛍光顕微鏡シ

ステム^{1,2} に、表面電位を測定できる電気生理学的装置を組み込んだ Ca²⁺/電気的シグナル同時測定系を構築 し、オジギソウの長距離・高速・電気化学シグナルのリアルタイム計測を試みた。また、ゲノム編集技術 (CRISPR/Cas9)を用いて、葉枕を形成するために必須な転写因子をノックダウンし、運動ができないオジギ ソウ変異体を作出し、解析に用いた。

3. 結果および考察

GFP 型の Ca²⁺バイオセンサーである GCaMP6f を発現させたオジギソウに傷害刺激を与えた時、損傷部位 で即座に細胞内の Ca²⁺濃度上昇(Ca²⁺シグナル)が起こり、この Ca²⁺シグナルは全身へと高速伝播した。こ の Ca²⁺シグナルとほぼ同じ時空間的パターンで、電気的シグナル(活動電位および変動電位)も全身を高速 伝播し、これらのシグナルに連動して葉の閉合運動が起こることがわかった。さらに、オジギソウを Ca²⁺チ ャネルのブロッカーや Ca²⁺キレーターで処理をすると、Ca²⁺/電気的シグナルおよび葉の運動が阻害されるこ とが明らかになった。これらの結果は、Ca²⁺/電気的シグナルがオジギソウの運動を引き起こす長距離・高速 シグナルであるというモデルを支持している。さらに、CRISPR/Cas9 を用いて運動ができないオジギソウの 変異体を作出し、昆虫の食害実験を行ったところ、オジギ運動ができない変異体は、野生型のオジギソウよ りも昆虫に捕食されやすいことがわかった。よって、オジギソウの運動の生理学的意義の1つは、虫害抵抗 性反応であることが示唆された。

- M. Toyota, D. Spencer, S. Sawai-Toyota, J. Wang, T. Zhang, A. J. Koo, G. A. Howe, and S. Gilroy, *Science* 361, 1112-1115 (2018)
- (2) T. Uemura, J. Wang, Y. Aratani, S. Gilroy, and M. Toyota, JoVE 172, e62114 (2021)

10:30~10:45 (2022年9月9日(金) 09:15~12:00 S4)

[2D01-06-4add] 休憩

膜貫通型金属酵素の電気化学と振動分光計測

〇加藤 優,八木一三(北海道大)

Vibrational Spectroscopy and Electrochemistry of Transmembrane Metalloenzymes <u>Masaru Kato</u> and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

膜タンパク質の中でも、遷移金属錯体を内包する膜貫通型金属酵素は生体内電子移動や高難度物質変換に 関与しているため、それらの動作原理の理解は高効率生体反応の起源を突き止めるために重要であるだけで なく、センサーや金属模倣触媒の開発[1]等の観点でも重要である. 膜貫通型金属酵素の酸化還元挙動を調べ る手法として、タンパク質フィルム電気化学 (protein film electrochemistry, PFE) がある[2]. PFE では、目的酵 素を電極表面に固定化し、電極電位の制御に伴う金属酵素-電極間電子移動を誘起させることで、電気化学的 な条件下での酵素活性を調べることができる. PFE の利点は、1 回の測定に必要なタンパク質がサブモノレ イヤー (≥10 pmol cm⁻²) 程度の極少量であり、希少な膜貫通型金属酵素でも測定可能である点や、補因子の酸 化還元電位や酵素活性が決定できる点である. PFE における課題は、得られた結果の解釈と電極表面での擬 似生体環境の構築である. PFE のみから得られる情報は主に電流-電位曲線であるため、酸化還元サイトが 1 つしかない単純な酸化還元タンパク質の場合であればそのデータの解釈は容易であるが、複数の酸化還元サ イトを内包し、更には、触媒活性も示す膜貫通型金属酵素の場合では、電流-電位曲線のみからどの部位が酸 化還元するのかを特定することすら困難である. また、膜貫通型金属酵素が自然界で存在する生体膜環境と はかけ離れた電極表面であるため、その酸化還元挙動を調べた結果が実際の酵素の生体内挙動をどれだけ反 映しているのかも未だ十分には明らかになっていない.

我々は、PFE に表面敏感な振動分光法である表面増強赤外吸収 (SEIRA) 分光測定を組み合わせることで、 膜貫通型金属酵素の反応機構,生体膜や水溶性タンパク質との相互作用等を理解するべく研究を進めている. 例えば、土壌や地下水等に存在する硝酸イオンを浄化する脱窒過程において一酸化窒素を亜酸化窒素へと変 換する膜貫通型金属酵素である一酸化窒素還元酵素 (NOR) はへム鉄と非へム鉄からなる鉄 2 核錯体活性サ イトを有するが、そのどちらの還元がきっかけとなり一酸化窒素還元短応を開始させることを明らかにし、 NOR の PFE-SEIRA 分光測定により、ヘム鉄の還元が一酸化窒素還元反応を開始させることを明らかにし、 NOR の酵素反応の理解に貢献することができた[3].また、NOR 固定化電極表面において、リン脂質からな る人工生体膜を構築し、その構築過程を追跡したところ、NOR とリン脂質間相互作用が膜構築を促進させる ことも明らかにすることができた[4].同様の電極表面での人工生体膜構築手法は他の膜貫通型金属酵素にも 適用可能であり、最近では、ミトコンドリア内部に存在し、酸素を水へと還元するチトクロム c 酸化酵素 (CcO) の固定化電極における人工生体膜の構築、そして、水溶性タンパク質であるチトクロム c との会合挙 動の追跡にも成功している[5].本発表では、これらの PFE-SEIRA 分光測定によって得られた結果を紹介し、 人工生体膜や水溶性タンパク質との相互作用による膜貫通型金属酵素の酸化還元挙動への影響等について議 論する.

[1] M. Kato, I. Yagi, e-J. Surf. Sci. Nanotechnol., 18, 81 (2020).

[2] F. A. Armstrong, J. Hirst, PNAS, 108, 14049 (2011).

[3] M. Kato, S. Nakagawa, T. Tosha, Y. Shiro, Y. Masuda, K. Nakata, I. Yagi, J. Phys. Chem. Lett., 9, 5196 (2018).

[4] M. Kato, Y. Masuda, N. Yoshida, T. Tosha, Y. Shiro, I. Yagi, *Electrochim. Acta*, 373, 137888 (2021).

[5] M. Kato, R. Sano, N. Yoshida, M. Iwafuji, Y. Nishiyama, S. Oka, K. Shinzawa-Itoh, Y. Nishida, Y. Shintani, I. Yagi, *under revision*.

規則的分子配列構造の形成と走査型トンネル顕微鏡による解析 〇吉川佳広(産総研)

Fabrication of Ordered Molecular Assemblies and Their Scanning Tunneling Microscopy Study <u>Yoshihiro Kikkawa</u> (AIST)

1. 目的

トップダウン手法では到達が困難な超微細な分子デバイスや、優れた特性を備えた機能表面の創製を実現 するためには、基板表面に機能性分子を規則的かつ大面積で集積化する分子集積手法が望まれる。これまで に、水素結合、金属配位、分散力あるいはハロゲン結合など様々な分子間相互作用を活用して、多様な超分 子集合構造が基板表面に作製されている。このようなナノサイズの二次元構造は、原子分解能を有する走査 型トンネル顕微鏡 (STM)によって明らかにされている。本講演では、金属錯体形成による大面積分子集積、 およびハロゲン結合による多成分分子集積に関する我々の研究について紹介する¹⁴。また、我々は「光で溶 ける」性質を持つ光応答性材料を、加水分解酵素によって分解される生分解性高分子の分解開始制御に適用 する研究も進めている⁵。この光応答性材料がどのような分子配列構造を有しているのかについても STM を 用いて解析を進めており、その内容についても紹介する。

2. 実験

各種化合物を 1-フェニルオクタンあるいは 1,2,4-トリク ロロベンゼンに溶解し、高配向グラファイト (HOPG) 表面 に滴下した。そして、固液界面に形成された単分子膜の二 次元構造を STM によって評価した。

3. 結果および考察

金属錯体形成能を有するルフィガロール誘導体1のSTM 像をFig.1Aに示す¹。図中の明るい部分がルフィガロール 骨格、暗い部分がアルキル鎖の存在する箇所に相当する。 本化合物は、ルフィガロールコアの水酸基で溶媒分子 (1,2,4-トリクロロベンゼン)を挟み込んだ二次元構造を形 成した。一方、Cu(II)との錯体形成を試験管内(*ex situ*)、も

しくは基板上のその場(*in situ*)で形成することで、ルフィガロールコアが連結された直線構造が形成される ことがわかった(Fig. 1B)。この時、*ex situ* 形成では多くの欠陥構造が導入されるのに対し、*in situ* では欠陥 が少ない配列構造が大面積で形成できることがわかった。

ハロゲン結合部位を有する分子2および3について、1-フェニルオクタン/HOPGの固液界面でSTM観察を行った ²⁴。単独の分子では直線構造を形成した。しかし、これら の分子を混合するとN・・・Iハロゲン結合のために、Fig. 2 に示すようなハニカム構造を形成できることがわかった。 また、コロネンを系中に導入することで、孔内にゲスト分 子として集積させることが可能であることを見出した。

「光で溶ける」化合物の二次元構造については、当日詳 述する。

【関連文献】

- (1) Y. Kikkawa, M. Nagasaki, S. Tsuzuki, T. Fouquet, S. Nakamura, Y. Takenaka, K. Hiratani, *Chem. Commun.*, 58, 1752 (2022).
- (2) Y. Kikkawa, M. Nagasaki, E. Koyama, S. Tsuzuki, K. Hiratani, Chem. Commun., 55, 3955 (2019).
- (3) Y. Kikkawa, M. Nagasaki, E. Koyama, S. Tsuzuki, T. Fouquet, K. Hiratani, Nanoscale Adv., 2, 4895 (2020).
- (4) Y. Kikkawa, M. Nagasaki, E. Koyama, S. Ito, S. Tsuzuki, Phys. Chem. Chem. Phys., 24, 17088 (2022).
- (5) Y. Kikkawa, S. Tanaka, Y. Norikane, RSC Adv., 7, 55720 (2017).



Fig. 1 STM images of rufigallol derivative **1** (A) and *in situ* prepared Cu(II) complex (B) observed at the HOPG/1,2,4-trichlorobenzene interface.



Fig. 2 STM image of halogen-bonded honeycomb structure at the HOPG/1-phenyloctane interface.

生物工学研究会特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」

O朝倉則行¹, 白井 理² (東工大生命理工¹, 京大院農²)

Noriyuki Asakura,¹ and Osamu Shirai² (Tokyo Tech.,¹ Kyoto Univ.²)

今回の生物工学研究会主催の特別企画「化学と電気が織りなす新しい機能」では、生物がさまざまな機能を生み出す仕組みを電気化学で解明しようとする新しい試みを積極的にご研究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を中心に、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。

ハイブリッド開催となりますが、ご参加いただいている皆様からのご意見・ご質問を受け、スムーズに進 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

「酸化還元タンパク質の分子内電子移動における指向性の解析」 朝倉 則行 先生(東京工業大学)

「植物の全身を高速伝播する電気化学シグナル」 豊田 正嗣 先生(埼玉大学)

「膜貫通型金属酵素の電気化学と振動分光計測」 加藤 優 先生(北海道大学)

「規則的分子配列構造の形成と走査型トンネル顕微鏡による解析」 吉川 佳広 先生(産業技術総合研究所)

企画担当者

白井 理(京大院農)

朝倉 則行 (東工大生命理工)

S4会場 | S4.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:辻村 清也(筑波大学) 2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:45 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

[2D07] 直接電子移動反応に基づく PQQの酸化還元反応の解析

〇武田 康太¹、五十嵐 圭日子¹、中村 暢文²(1. 東京大学、2. 東京農工大学)

13:45 ~ 14:00

[2D08] セロビオース脱水素酵素のヘム近傍部位への変異導入が電極との電子移動反応 に及ぼす影響

〇三村 周平¹、古川 日向子¹、松田 聖史¹、武田 康太²、五十嵐 圭日子²、中村 暢文¹ (1. 東京農工大学) 大学院工学府、2. 東京大学大学院農学生命科学研究科)

14:00 ~ 14:15

[2D09] ビリルビンオキシダーゼ表面の糖鎖ミミックが直接電子移動型酵素電極反応に 与える影響

〇西田 紗也加¹、炭 ひなた²、片岡 邦重²、山下 哲²、宋和 慶盛¹、加納 健司³、北隅 優希¹、白井 理¹ (1. 京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻、2. 金沢大学大学院自然科学研究科物質化学専 攻、3. 京都大学産官学連携本部)

14:15 ~ 14:30

[2D10] Development of a universal method to construct direct electron transfer type oxidoreductase complex based on Catcher/Tag technology 〇柳瀬 琢望^{1,2}、谷中 伸宇¹、浅野 竜太郎¹、池袋 一典¹、津川 若子¹、奥田 順子²、早出 広司²(1. 東京 農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校)

14:30 ~ 14:45

直接電子移動反応に基づく PQQ の酸化還元反応の解析

O武田康太(特任助教, kotakeda@g.ecc.u-tokyo.ac.jp)¹, 五十嵐圭日子 1¹, 中村 暢文² (東京大学¹, 東京農工大学²)

Redox properties of pyrroloquinoline quinone cofactor with direct electron transfer Kouta Takeda,¹ Kiyohiko Igarashi,¹ and Nobuhumi Nakamura² (Univ. Tokyo,¹ Tokyo Univ. Agric. Technol.²)

1. 目的

酸化還元酵素によって触媒される化学反応の多くは、電子とプロトンの移動を伴うため、反応過程におけ る両者の移動について調べることは触媒反応機構を理解する上で重要である. ピロロキノリンキノン(PQQ) はNADやFADに次ぐ第3の補酵素として同定されたキノン系化合物である. 近年, PQQを補酵素とする酵 素の遺伝子が幅広い生物種に存在することが推定されている¹. 担子菌 Coprinopsis cinerea 由来の PQQ 依存 性ピラノース脱水素酵素(CcPDH)は触媒部位の PQQ ドメインに加えてシトクロムドメインを有するマルチド メインな酵素で、シトクロムドメインは電極と DET が可能である. 発表者らは最近、金ナノ粒子修飾電極を 用いることで PQQ ドメイン単体においても効率的な DET 型酵素電極反応が可能であることを示した². DET 法の利点の一つは、酵素活性中心の酸化還元電位や電子移動反応について調べることが容易なことである. PQQ には酸化型、セミキノン型、還元型の三つの酸化還元状態があるため、1 電子移動過程と2 電子移動過 程が存在する. 本研究では酵素活性中心の PQQ の酸化還元反応を調べることを目的に、DET 法により酵素 内の PQQ の酸化還元電位を測定し、電位の pH 依存性の詳細について明らかにした.

2. 実験

担子菌 Coprinopsis cinerea 由来 PQQ 依存性ピラノース脱水素酵素(CcPDH)の PQQ ドメインを Pichia pastoris により組換え発現し、精製した酵素を試料とした.多結晶金電極上に粒子系が約 15 nm の金ナノ粒子の溶液 をキャスト、風乾し、金ナノ粒子修飾修飾電極を作製した.これに 2-mercaptoethanol を用いた SAM 膜を形成 させ、10 µM の PQQ ドメインの溶液に浸漬することで酵素を電極上に固定化した.作製した電極を作用極、 対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (3M NaCl)電極を用い、基質非存在下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

一般的に、水溶液中におけるフリーの PQQ の酸化還元反応では、セミ キノン型が不安定なため1 段階2電子移動(2E)が進行する.一方、タンパ ク質内の PQQ ではセミキノン型が安定化され、セミキノンを介した2 段 階1電子移動(1E1E)が進行することが報告されている.pH6.0の酢酸緩衝 液中、基質のない(触媒反応が進行しない)条件下で酵素固定化電極の CV を行ったところ、二対の酸化還元波が観測された.ピーク電位の間の電位 である-125 mV に酸化還元滴定した試料の電子スピン共鳴分光測定から、 セミキノンラジカルのシグナル(g=2.0065)が得られた.以上から、pH 6.0 において、DET による酵素内 PQQ の酸化還元反応がセミキノン型を介し た 1E1E であることが示された.一方、酵素を固定化していない電極を用 いて溶液中のフリーの PQQ の CV 測定をしたところ、一対の酸化還元波 が観測され、2E 反応であることが示された.次に、pH 4.5 から 10.0 の範 囲で CV を測定したところ、酸性から中性までは、酸化型/セミキノン型



Fig. 1. The midpoint potentials vs pH data for CVs of the PQQ domain of *Cc*PDH on electrodes. E_1 ; PQQ_{ox}/PQQ_{semiquinone}, E_2 ; PQQ_{semiquinone}/PQQ_{red}. The data have been fit using Nernst equation with acid dissociation equation.

とセミキノン型/還元型に由来する明瞭な酸化還元波が観測された.興味深いことに,酸化型/セミキノン型の 電位(E_1)は傾きが約55 mV/pH と1電子1プロトン反応であることが示されたが,セミキノン型/還元型(E_2)は pH 6.0 以上から pH に依存しなくなり,プロトンが関与しない1電子移動反応であることが示された(Fig. 1). ネルンスト式による解析から還元型における PQQH₂と PQQH⁰の pKa 値が 6.3 と求めることができた. pH 8.0 付近では E_1 と E_2 の電位が非常に近くなり,ピークの重なりがみられた。解析から E_1 と E_2 のクロスオーバー が起こっていることが考えられた. このことは,酵素内の PQQ の酸化還元反応が 1E1E から 2E となってい ることを示唆する.

(1) K. Takeda, et al., Curr. Opin. Chem. Biol. 49, 113-121, (2019).

(2) K. Takeda, et al., *Electrochim. Acta* 359, 136982 (2020).

セロビオース脱水素酵素のヘム近傍部位への変異導入が 電極との電子移動反応に及ぼす影響

〇三村周平¹, 古川日向子¹, 松田聖史¹, 武田康太², 五十嵐圭日子², 中村暢文¹ (東京農工大院工¹, 東大院農²)

Effects of mutation of cellobiose dehydrogenase in a region near heme *b* on electron transfer reaction with electrodes. <u>Shuhei Mimura</u>,¹ Hinako Furukawa,¹ Masafumi Matsuda¹, Kouta Takeda², Kiyohiko Igarashi² and Nobuhumi Nakamura¹ (Tokyo Univ. of Agri. and Technol.,¹ The Univ. of Tokyo²)

1. 目的

セロビオース脱水素酵素(CDH)は、溶解性多糖モノオキシゲナーゼ(LPMO)等との相互作用によりセルロー スの分解に何らかの役割を果たしているものと考えられている。ヘムドメインを有する CDH の多くは酵素 - 電極間の直接電子移動(DET)が可能であることから、バイオセンサ等への応用も期待されている。本酵素が 触媒する反応ではまず、触媒活性ドメインであるフラビンドメインにて基質の酸化が起こり、得られた電子 がドメイン間の電子伝達によりヘムドメインへと移動する。その後、LPMO 等の電子受容体へと電子が供与 される。この一連の反応ではドメイン間の電子移動が律速段階であることが知られている¹。ドメイン間の電 子移動に関する詳細な研究により、CDH の関与する反応全体の効率の向上や至適反応条件の拡大につながる ものと考えられる。本研究では Phanerochaete chrysosporium 由来 CDH(PcCDH)の野生型(WT)、およびヘムド メイン内のヘム近傍グルタミン酸残基に変異を加えた変異体(E162R、E162Q)について、自己組織化単分子膜 (SAM)を用いた金電極上への固定化、および電気化学測定を行い、変異導入がドメイン間の電子移動に及ぼ す影響を調べた。

2. 実験

研磨・洗浄した多結晶金電極上に金ナノ粒子(AuNPs, $\phi = 14 \text{ nm}$)を3回キャスト・風乾し、0.5 M H₂SO₄中で酸化還元処理を行った。次に1 mM の 11-mercapto-1-undecanol + 11-amino-1-undecanethiol (50:1 (v/v))混合水溶液中に一晩浸漬し、自己組織化単分子膜(SAM)を形成させた。この電極上に10 μ M の CDH 溶液 2 μ L および 0.25 %グルタルアルデヒド1 μ L をキャストし、2 時間静置して酵素を共有結合によって固定化した。作製した電極を作用極とし pH 3 - 9.5 でサイクリックボルタンメトリ(CV)測定を行い、基質であるセロビオース 10 mM の非存在下/存在下における電流値の変化を調べた。

3. 結果および考察

基質非存在下における CV 測定から、各 CDH、各 pH において一対の酸化還元ピークが観測された。これは、ヘ ムの酸化還元に由来するものと考えられる。このピーク電位 からへムの E_{1/2}を求め、pH に対してプロットしたところ、それ ぞれの CDH において pH が大きくなるほど E_{1/2}が低下して いた。また、E162R、E162Q 変異体では野生型に比べ E_{1/2} が高くなっていた。162 位アミノ酸残基 E (酸性 pK_a=4.2) が R (塩基性、pK_a=12.5) や Q (中性) に置き換わったことで、 ヘム近傍の表面電荷が変化し、鉄イオンが 2 価の状態をと りやすくなったためだと考えられる。基質の存在下では、酸 性条件にて触媒電流が観測され、電流値が最大となる pH は各 CDH において異なっていた(Fig. 1)。変異導入による ヘムの酸化還元電位の正方向へのシフトと電子移動の至 適 pH との関係について議論する予定である。

(1) K. Igarashi et al., FEBS J., 11, 2869 (2005).



Fig. 1. pH dependence of the catalytic current densities for CDHs (WT: black, E162R: red, E162Q: blue) with 10 mM cellobiose. The current densities at 250 mV (vs. Ag/AgCl, 3 M NaCl) were obtained by CV measurements with a 2 mV s⁻¹ scan rate.

ビリルビンオキシダーゼ表面の糖鎖ミミックが直接電子移動型酵素電極反応に与える影響

〇西田紗也加¹,炭ひなた²,片岡邦重²,山下哲²,宋和慶盛¹,加納健司³,北隅優希¹,白井理¹ (京大院農¹,金沢大院自然²,京大産官学連携本部³)

Effect of Glycan-mimic on the Surface of Bilirubin Oxidase on Direct Electron Transfer-type Bielectrocatalysis <u>Sayaka Nishida</u>,¹ Hinata Sumi,² Kunishige Kataoka², Satoshi Yamashita², Keisei Sowa¹, Kenji Kano³, Yuki Kitazumi¹, and Osamu Shirai¹ (Kyoto Univ.,¹ Kanazawa Univ.,² Kyoto Univ. SACI³)

1. 目的

酵素による触媒反応と電極反応が共役した酵素電極反応は,酵素反応 機構の解明や電気化学デバイス(バイオ電池/センサ/リアクタ)の基 盤原理として活用されている.特に,酵素が電極と電子移動する反応様 式を直接電子移動型酵素電極反応(DET型反応)と呼ぶ.本反応は,熱 力学的なエネルギー効率に優れており,シンプルで,設計自由度が高い などの利点を持つ.さらに,究極の電気化学バイオセンサとして知られ る第三世代型バイオセンサへの展開も大いに期待されている.





いる代表的酵素の一つであり,酸素から水への四電子還元を触媒する. 本酵素では、Type I Cu (T1 Cu)が電極反応部位として、Type II-III Cu クラスターが触媒活性部位として機能 する (Fig.1). 高効率な DET 型反応を実現するために、酵素内の電極反応部位が電極に近接するような配向 で電極上に吸着する必要がある. BOD の場合、T1 Cu 付近の酵素表面が正に帯電していることから、負の表 面電荷を持つ電極を利用することで、DET 型反応に適した酵素配向を実現されてきた.一方、BOD は、T1 Cu と反対側の領域に2本の N型糖鎖を有しており (Fig.1)、その組成は宿主によって異なる. 先行研究により、 一見 DET 型反応とは無関係に思える N型糖鎖の組成や鎖長が、BOD の酵素配向に大きな影響を与えること が明らかになった¹. しかし、2本の糖鎖の個別評価や糖鎖組成に関する詳細な検討は実施できていない. そ こで、本研究では、糖鎖結合残基を改変した BOD 変異体を作製し、ポリエチレングリコール類 (PEG)を糖 鎖ミミックとして修飾させることで、2本の N型糖鎖が DET 型反応に与える影響を電気化学的に評価する.

2. 実験

糖鎖修飾を受けない *E.coli* 由来の BOD (eBOD) を用いた.本酵素に対して,BOD の糖鎖結合残基である N472 と N482 の両方,あるいはそれぞれを Cys 残基に置換した変異体を作製し,マレイミド基を持つ PEG 試 薬と反応させることで,糖鎖ミミック修飾酵素を作製した.前述の eBOD と,結合位置が異なる 3 種類の糖 鎖ミミック修飾酵素 (N482C-PEG-eBOD, N472C-PEG-eBOD, N472/482C-PEG-eBOD) を電気化学実験に使用 した.電極材料には,多孔性炭素であるケッチェンブラック (KB) を用い,KB をグラッシーカーボン電極 上に塗布し,KB 電極を作製した.さらに,アミノ安息香酸 (ABA) 溶液中で電解酸化することで,電極表面 がカルボキシ基で修飾された ABA/KB 電極を作製した.本電極に各種 BOD を修飾し,回転電極法(4000 rpm), 100 mM リン酸緩衝液 (pH 7.0),25 °C,酸素飽和の条件で電気化学測定を行った.

3. 結果および考察

BOD 修飾電極のサイクリックボルタモグラムでは、DET 型反応に起因する触媒電流を確認できたが、電極上に修飾された ABA 由来の酸化還元シグナルも観測され、触媒電流を評価することが困難であった.そこで、クロノアンペロメトリーにおける 30 秒後の定常電流値を触媒電流として評価した.触媒ボルタモグラムをランダム配向モデルで解析したところ、N472 に糖鎖ミミックを持つ酵素(N472C-PEG-eBOD, N472/482C-PEG-eBOD)の酵素-電極間の電子移動速度定数は、N472 に糖鎖ミミックを持たない酵素(eBOD, N482C-PEG-eBOD)と比較して低下していた.N472 は、N482 と比較して、電極反応部位である T1 Cu 付近に近いため、糖鎖ミミックの立体障害が酵素配向に悪影響を及ぼしたと考察した.糖鎖ミミックである PEG の種類(鎖長や分枝構造、末端官能基)の影響に関しても、発表する予定である.

(1) Y. Suzuki, et al., Bioelectrochemisty, 146, 108141 (2022).

Development of a universal method to construct direct electron transfer type oxidoreductase complex based on Catcher/Tag technology

Takumi Yanase^{1,2}, Nobutaka Taninaka¹, Ryutaro Aasano¹, Kazunori Ikebukuro¹, WakakoTsugawa¹, Junko Shimazaki-Okuda², Koji Sode²
 (Tokyo University of Agriculture and Technology¹, Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University²)

1. Objectives

In vivo, continuous and real time monitoring of a variety of molecules based on enzyme reaction will enable us the precise tracking of biomarkers fluctuation. Oxidoreductases which are capable of direct electron transfer (DET) from redox active site of enzyme to electrode are the ideal biosensing molecules for continuous monitoring systems, being providing minimized interference of competitive reactions, simple and robust sensing system. Due to the limited availability of DET type enzymes in nature, the progresses of DET-type sensing systems have been strongly dependent on the technology development to realize DET-type bioelectrochemistry. Since our pioneering approach to make DET-type pyrroloquinoline quinone (PQQ) dependent glucose dehydrogenase¹, the method to prepare a fusion enzyme between oxidoreductase and heme-containing electron-transfer protein, has been recognized as the most promising and generalized technology to create DET-type enzymes. However, there are some inherent issues in this method, such as not all fusion proteins will be recombinantly produced as the soluble and active molecules, and the issue relating to the post-translational modification pathways for the maturation of cofactors.

To overcome these issues relating with fusion protein preparation, we focused on *in vitro* protein/protein complex formation technique to develop an alternative method to design DET-type oxidoreductase. This study introduces a versatile designing approach to construct DET-type oxidoreductases complexed with heme containing electron transfer protein based on our sensor molecule development method using SpyCatcher/SpyTag technology². To demonstrate the feasibility of this method, we demonstrate the construction of flavin dependent oxidoreductases, represented by DET-type D-amino acid oxidase (DAAOx), harboring heme *c* containing electron transfer domain, which are separatory expressed, and formed DET-type enzyme complexes *in vitro*.

2. Methods

SpyTag fused DAAOx derived from *Rhodotorula gracilis* (ST-DAAOx) and SpyCatcher fused cytochrome c-like molecule (CYTc) derived from *Rhizobium radiobacter* (CYTc-SC)³ were recombinantly expressed using *E. coli* BL21(DE3) as a host cell. Each molecule was purified from supernatant of disrupted cell by Ni²⁺ affinity chromatography. To prepare DAAOx - CYTc complex (CYTc-SC/ST-DAAOx), 0.15 mM ST-DAAOx was mixed with 0.15 mM CYTc-SC and incubated on ice for 2 hours. After incubation, samples were subjected to the size-exclusion chromatography to purify the complex. Dye-mediated DAAOx dehydrogenase activity of CYTc-SC/ST-DAAOx toward D-serine (0-30 mM as final concentration) was determined by PMS/DCIP assay. The internal electron transfer from FAD to heme in the presence of substrate was monitored, spectroscopically.

3. Results and Discussion

ST-DAAOx was successfully prepared as a soluble protein showing indistinguishable specific activity toward D-serine with original DAAOx. After mixing ST-DAAOx and CYTc-SC solution, the formation of CYTc-SC/ST-DAAOx complex was confirmed by SDS-PAGE analysis. CYTc-SC/ST-DAAOx maintained its DAAOx specific activity even after

complex formation. The spectroscopic observation of CYTc-SC/ST-DAAOx in the presence of D-serine resulted in the increase in the absorbance at 551 nm, which was derived from reduced state of heme c (Figure). This result revealed that thus constructed enzyme complex between DAAOx and CYTc, which was formed by the SpyCatcher/SpyTag technology, is capable of internal electron transfer to form reduced heme c, which is inherently capable of electron transfer with electrode. DET-ability evaluation of this complex and the feasibility of the proposed method for other flavin dependent oxidoreductases will be presented.



- 1. J. Okuda et al., Biochem. Biophys. Res. Commun., 2004 314 (3), 793-797
- 2. H. Kimura et al., Anal. Chem. 2018 90 (24), 14500-14506
- 3. R. Miyazaki et al., Bioelectrochem., 2018, 122, 115-122

S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 9(一般講演・学生講演) 座長:吉田 裕美(京都工芸繊維大学) 2022年9月9日(金) 14:45 ~ 15:45 S4 主催:生物工学研究会 Zoomはこちら

[2D11] フェノチアジン系電解重合膜を用いたギ酸バイオアノードの電気化学特性 O小杉 始大¹、藤井 勇生¹、多々良 涼一¹、駒場 慎一¹ (1. 東京理科大学) 14:45 ~ 15:00

[2D12] Carbon surface nanoarchitecture by covalent grafting of redox mediator: Design of enzyme electrode O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)

15:00 ~ 15:15

[2D13] 多段階酵素反応の有限要素法による電気化学シミュレーション

〇藤田 紗織¹、Loew Noya¹、美川 務²、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹ (1. 東京理科大学、2. 理化学研究所)

15:15 ~ 15:30

[2D14] マルチエンザイムシステムを組み込んだバイオアノードを用いたバイオ電池の 構築

〇木村 美智子¹、高村 映一郎¹、天谷 諭²、坂元 博昭¹、里村 武範¹、櫻庭 春彦³、末 信一朗¹(1. 福井 大学、2. 東京大学、3. 香川大学)

15:30 ~ 15:45

フェノチアジン系電解重合膜を用いたギ酸バイオアノードの電気化学特性

〇小杉始大,藤井勇生,多々良涼一,駒場慎一(東京理科大)

Electrochemical Properties of Formic Acid Bioanode Utilizing Electropolymerized Phenothiazine Films <u>Motohiro Kosugi</u>, Yuki Fujii, Ryoichi Tatara, and Shinichi Komaba (Tokyo University of Science)

1. 目的

バイオ燃料電池は、糖類などの酸化反応と酸素の還元反応を酵素により触媒し発電する装置である^{1,2}。バ イオアノードの電極材料には、酵素固定密度の増大のために比表面積の大きな炭素が広く用いられており、 我々はカーボンナノチューブ(CNT)にバインダーを混合した懸濁液を基板上に滴下、乾燥する電極作製法を 用いてきた。一般に、凝集性の高い CNT を水中に分散させるために界面活性剤を添加する方法が知られてい る^{3,4}。しかし、燃料電池内部でバイオアノードに含まれる界面活性剤が電解液へ溶出し、ガス拡散型バイオ カソードの三相界面に作用して、発電性能の低下を引き起こすという問題があった²。本研究では、界面活性 剤不使用でバイオアノードを作製するために、水中分散性が高いスクロース由来炭素を合成しバイオアノー ドに新たに適用した。バイオ燃料には、反応電位がグルコースよりも低いギ酸を選択し、我々が報告したフ ェノチアジン系モノマーであるメチレンブルーの電解重合膜を電極触媒として適用し⁵、電気化学特性を評価 した。

2. 実験

カーボンフェルト(CF)(厚さ2mm、直径11mm)上に、CNT分散液またはスクロースを900℃で加熱して作 製した親水性の炭素材料(SCR)の分散液を滴下し乾燥後、メチレンブルー(MB)の電解重合膜で修飾した。その 電極上に、ギ酸脱水素酵素(FDH)溶液を滴下しバイオアノードを作製後、0.15 mol dm-³のギ酸ナトリウムと10 mmol dm-³のニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)を含むリン酸緩衝液(0.1 mol dm-³、pH 7.0)中、25℃ で電気化学特性を評価した。

3. 結果および考察

Fig.1に作製した電極のサイクリックボルタモグラムを示す。 赤線は界面活性剤を添加した CNT を用いた場合、青線は界面活 性剤フリーで水分散した SCR を用いた場合の電極に対応する。 いずれの電極においても、基質(ギ酸)を含む電解液中で-0.05 V よりも貴な電位でギ酸イオン由来の酸化電流が得られ、その最大 電流密度は同等の値を示した。このことは、SCR が水中に十分に 分散するため、炭素分散液が電極基板である CF の内部まで浸透 することが可能となり、CF の繊維1本1本を均一に修飾して、 CNT と同等な高い比表面積でギ酸分解が進行することを示して いる。従って、SCR が CNT に代わる炭素材料として有用で、界 面活性剤を用いない電極作製が可能となった。

Fig. 2 に SCR 分散液を用いて作製したギ酸バイオアノードと、 ビリルビンオキシダーゼを用いたガス拡散型バイオカソード²を 組み合わせたフルセルの出力曲線を示す。作製したフルセルは開 回路電圧 0.59 V、最大出力密度 70 µW cm⁻²を示し、界面活性剤フ リーなギ酸バイオアノードを用いることで、ガス拡散型ギ酸バイ オ燃料電池の動作確認が行えた。

- (1) R. Toda, S. Komaba et al., *ChemElectroChem*, **8**, 4199 (2021).
- (2) R. Tatara, S. Komaba, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 074506 (2021).
- (3) A. Ben Tahar et al., J. Power Sources., 408, 1 (2018).
- (4) A. Hiratsuka et al., ACS Omega, 4, 5776 (2019).
- (5) 小杉ら、2021 年電気化学秋季大会、2D15



Figure 1. Cyclic voltammograms of the bioanodes using CNT (red line) and SCR (blue line) as carbon supports.



Figure 2. Current vs. voltage and power curve of the formate/ O_2 biofuel cell at 25 °C.

Carbon surface nanoarchitecture by covalent grafting of redox mediator: Design of enzyme electrode

<u>Md Motaher Hossain¹</u> and Seiya Tsujimura^{*1} (University of Tsukuba¹)

1. Introduction

An enzyme electrode has been developed that uses oxidoreductase as an electrocatalyst for glucose oxidation by electrochemical interaction with an electrode. A flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenase (FAD-GDH) has been used as an electrocatalyst to construct an enzyme electrode that is oxygen insensitive compared with commonly used glucose oxidase [1]. However, the active center of FAD-GDH is buried in the protein shell, which typically requires a mediator to promote the flow of electrons. The mediator, including organic quinone or dye, osmium, and ruthenium complex, has been used that is capable of electron transfer to the electrode. To construct a continuous biosensor and biofuel cell, the redox mediator is required to immobilize on the electrode surface to smoothly flow of electrons. Several techniques have been developed to immobilize mediators for improving electron flow from bulk to an electrode surface, including tethered to polymer backbone [2] or directly attached to FADGDH [3] or within the network of FADGDH [4]. A bound mediator can transfer electrons from the bulk to the electrode surface by electron hopping with an adjacent mediator [5]. It can be challenging to maintain an electron flow near an electrode surface when the mediator is immobilized by a polymer tether or within a redox network. In addition, to retain its long-term electrochemical activity, the redox molecule should be covalently attached to the electrode surface. The mediator can be immobilized through adsorption or electrostatic interactions near the electrode surface, but leakage may occur during long-term operation. In order to monitor biomolecules continuously and smooth flow of electrons at the surface, the redox component must be covalently bound to the support material without losing its electrochemical activity. In this report, a new hydride material was designed by grafting redox mediators onto porous carbon materials. The nanostructured carbon porous hybrid material was developed by a phenothiazine (PT) type (thionine, toluidine blue, azure A) mediator on the glassy carbon

material was developed by a phenothiazine electrode. The redox mediator embedded hybrid material improved the electron transfer and stability during glucose oxidation when immobilized with the FAD-GDH network.

P1) type (thionine, toluidine blue, azure A) mediator on the glassy carbon $HNO_{3} \xrightarrow{P_{4}} \xrightarrow{SOCl_{2}} \xrightarrow{P_{4}} \xrightarrow{P_{5}} \xrightarrow{P_$

2. Experimental

A magnesium oxide templated porous carbon (MgOC) was used (50, 100, and 200 nm). The carboxylic group was

Scheme1: Covalent grafting of PT mediator on the carbon surface

A magnesium oxide templated porous carbon (MgOC) was used (50, 100, and 200 mm). The carboxylic group was introduced to the carbon surface by treated with HNO₃. Then, the carboxylic group was transformed into an acyl chloride by treated coupling reagent thionyl chloride. After that, the covalent bond was formed by a reaction between acyl chloride and the primary amine when incubated with PT-type mediators (Scheme 1). Finally, a cross-linked enzyme network was immobilized on the redox-active porous material.

3. Results and Discussion

A porous hybrid material was designed with PT-type mediators, including thionine, toluidine blue, azure A, and methylene blue. The characterization of hybrid materials was carried out using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which allowed the evaluation of the nature of the grafted surface. This experiment has confirmed the surface element composition and valence state of hybrid material. An electrochemical investigation was conducted on the redox-active hybrid porous material using the immobilized cross-linked enzyme. The grafted electrode exhibited an exceptional current compared with the adsorbed redox molecule. This implies the redox monolayer was grafted into the porous carbon through the formation of covalent bonding with acyl chloride that improved the electron transfer at the vicinity of the surface. Inversely, the redox mediator was leached from the surface of porous material when it was adsorbed, and the performance is very negligible. In terms of stability, the redox molecule grafted electrode showed extensive stability compared with the adsorbed electrode. This indicates that the redox molecule grafted electrode retains its electrochemical activity during glucose oxidation. The grafted hybrid porous material is particularly attractive for long-term biomolecule detection and biofuel cell, especially for continuous glucose monitoring.

- (1) S. Tsujimura, S. Kojima, K. Kano, T. Ikeda, M. Sato, H. Sanada, And H. Omura, *Biosci. Biotechnol. and Biochem.* 70, 3, 654–659 (2006).
- (2) K. Murata, W. Akatsuka, T. Sadakane, A. Matsunaga, S. Tsujimura, Eletrochimica Acta. 136, 537-541 (2014).
- (3) R. D. Milton, D. P. Hickey, S. Abdellaoui, K. Lim, F. Wu, B. Tana, and S. D. Minteer, *Chem. Sci.* 6, 4867-4875 (2015).
- (4) M. M. Hossain, J. Morshed, and S. Tsujimura, Chem. Commun. 57, 6999-7002 (2021).
- (5) A. Heller, Current Opinion in Chemical Biology, 10, 664–672 (2006).

多段階酵素反応の有限要素法による電気化学シミュレーション

〇藤田紗織¹, Loew Noya¹, 美川務², 渡辺日香里¹, 四反田功¹, 板垣昌幸¹ (東理大理工¹, 理研²)

Finite Element Electrochemical Simulation of Multi-Step Enzymatic Reactions Saori Fujita¹, Loew Noya¹, Tsutomu Mikawa², Hikari Watanabe¹, Isao Shitanda¹ and Masayuki Itagaki¹ (Tokyo University of Science,¹ RIKEN,²)

1. 目的

乳酸バイオ燃料電池は汗中に含まれる乳酸を燃料とし、生体触媒である酵素を電極触媒に用いることで発 電する¹. 乳酸バイオ燃料電池の性能向上の一つの方法として多段階酵素反応²の利用が挙げられる. これま でに我々は、乳酸酸化酵素(LOx)とピルビン酸酸化酵素(POx)³や、LOxとピルビン酸脱炭酸酵素(PDC)およびア セトアルデヒド脱水素酵素(ALDH)⁴を用いることで4電子触媒酸化反応を利用した新たな乳酸バイオ燃料電 池を報告した.多段階酵素反応において、出力を高める、もしくは容量を高めるためには、酵素とメディエ ータの反応速度定数などによって配合比率を適切に設計することが重要である. そこで本研究では, 有限要

素法を用いた電気化学シミュレーションによって、多段階 酵素反応の評価を行うためのモデル構築および電気化学シ ミュレーションを行った.また、実験系との比較評価を行 った.本要旨では、シミュレーションの結果について述べ る.

2. 理論

シミュレーションソフトには COMSOL Multiphysics 5.6 を用いた.設定したシミュレーションモデルを図1に示す. 1 次元モデルとし、電極の厚みを 10 µm, 酵素反応層を 40 μm, 溶液層を5mmと設定した. 酵素, メディエータは酵 素反応層で、基質は溶液層で拡散するものとする.

3. 結果および考察

図2に印加電位-0.2Vでのインピーダンススペクトルを示 す. 高周波数域において容量性半円が見られた. 低周波数域 においては誘導性半円が見られた.図3に印加電位-0.2Vで の反応中間体 S2 の濃度の時間変化を示す.反応中間体 S2 は 時間遅れを伴って濃度が増加することがわかる.これは1段 階目の反応進行によって反応中間体の表面濃度が増加する 影響が2段階目の反応が促進することによる.これに対し て、溶液バルク側に S2 が拡散する影響は小さい. したがっ て、このような濃度変化が見られると考えられる. この時間 遅れを伴う反応中間体の増加により,誘導性挙動が見られた と考えられた.

4. 謝辞

本研究は、科研費(基盤 B)、JST-ASTEP(育成型)ならびに東京 理科大学学長重点課題の支援を受けて行われました.

5. 参考文献

(1) I. Shitanda, K. Takamatsu, A. Niiyama, T. Mikawa, Y. Hoshi, M. Itagaki and S. Tsujimura, J. Power Sources 436, 226844 (2019). (2) G. T. R. Palmore, H. Bertschy, S. H. Bergens and G. M. Whitesides, J. Electroanal. Chem. 443, 155 (1998).

(3) I. Shitanda, K. Hirano, N. Loew, H. Watanabe, M. Itagaki and T. Mikawa, J. Power Sources 498, 229935 (2021).

(4) I. Shitanda, M. Tsunaga, H. Watanabe, M. Itagaki, S. Tsujimura and T. Mikawa, Chem. Lett. 50, 1160 (2021).







Fig. 2 Impedance spectrum at -0.2 V



Fig. 3 Time dependence of S2 concentration at -0.2 V

マルチエンザイムシステムを組み込んだバイオアノードを用いたバイオ電池の構築

O木村美智子¹, 高村映一郎¹, 天谷諭², 坂元博昭¹, 里村武範¹, 櫻庭春彦³, 末信一朗¹ (福井大¹, 東大², 香川大³)

Construction of biofuel cells using bioanode with multi-enzyme system

Michiko Kimura,¹ Eiichiro Takamura,¹ Satoshi Amaya,² Hiroaki Sakamoto,¹ Takenori Satomura,¹ Haruhiko Sakuraba,³ and Shin-ichiro Suye¹ (Univ. Fukui,¹ Tokyo Univ.,² Kagawa Univ.³)

1. 目的

現在研究されている BFC の多くは、グルコー スを基質としているものが多く、グルコース 1 分子あたり 2 電子しか抽出できず、電池出力の 低さが課題として挙げられる。そこで、食品廃 棄物の主成分である L-プロリンを開始基質と し、4 種類の酵素を用いた多段階酵素反応を用



いて、L-プロリン1分子から6電子抽出することにより電池の高出力化を目指した(Fig. 1)。多段階酵素反応系を用いる場合、同一電極上にすべての酵素を修飾したとき、酵素が無作為に配置されるため、反応効率の低下が考えられた。そこで本研究室では、流路デバイス上に、4種類の酵素を多段階酵素反応の順に配置す

ることにより効率のよい反応系を企図した。この反応系は、NADH とメディエータを介して電極との電子伝達を行うため、基質とと もに、補酵素である NAD⁺やメディエータを常時供給しなければな らない。メディエータや NAD⁺を反応系に連続的に供給することは バイオ電池の高コスト化の原因となる。

これまでに本研究室では金基盤上に SAM を形成させ、これをス ペーサーとして前述の酵素群を修飾した電極の作製に成功してい る。今回は、本電極の機能向上を目指して第1段階目のL-プロリ ン脱水素酵素(LPDH)-メディエータ反応系について検討を行った。 ここでは、金基盤上に多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を修 飾し、さらに酵素にメディエータを修飾することで酵素分子上へ の電子伝達場の形成を試みた。(Fig. 2)。



Fig. 2 Scheme of Au/MWCNT/LPDH/Fc-COOH electrode

2. 実験

N-Methyl-2-pyrrolidinone (NMP) に分散させた 2 mg/ml MWCNT (ϕ =20-40 nm, L=1-2 µm) 溶液を流路電極 に滴下し乾燥させた。電極に 1-Pyrenebutyric acid *N*-hydroxysuccinimide ester (PBSE)溶液を滴下し、MWCNT 上 に PBSE を吸着させた。その後、N-(5-Amino-1-carboxypentyl)iminodiacetic acid free acid(AB-NTA) 溶液を滴下 し、PBSE のスクシイミド基と AB-NTA のアミノ基とを反応させた。EDC/NHS 溶液を滴下し、AB-NTA のカ ルボキシル基を活性化させた後、4 mg/ml の LPDH を滴下し、電極上に LPDH を修飾させた。最後に Fc-COOH/EDC/NHS を含む 100 mM HEPES-NaOH 緩衝液 (pH 7.0) を滴下し、LPDH へ Fc-COOH を修飾し、作 用極とした。また、Fc-COOH 修飾時の反応時間(1-3 h) を変化させた電極も作製し評価を行った。

3. 結果および考察

Au/MWCNT/LPDH/Fc-COOH 電極について、アンペロメトリー測定 を行った結果、L-プロリンに対して Fc-COOH を介した電流応答が確認 され、Fc-COOH が修飾されていることが示唆された(Fig. 3)。また、 電極への Fc-COOH の反応時間を検討したところ、反応時間 2 h 及び 3 h でおよそ 30 μ A/cm² の応答電流が確認された。一方、Fc-COOH を修 飾していない電極では、遊離の Fc-COOH 存在下での応答電流が 33.5 μ A/cm² であることから、Fc-COOH の修飾に際しては、反応時間 2 h で 十分であることが示唆された。



S4会場 | S4.生命科学と電気化学

セッション 10(一般講演・学生講演) 座長:北隅 優希(京都大学) 2022年9月9日(金) 16:00 ~ 17:00 S4 主催:生物工学研究会 Zoom(はこちら

[2D15] ラット腸管内における尿酸・インドキシル硫酸排泄動態の同時検出 O藤田 恭子¹、沓野 里南¹、市田 公美¹(1.東京薬科大学) 16:00 ~ 16:15

[2D16] 電気浸透流を利用した経皮通電パッチの開発 O井上 大輔¹、宮澤 匠生²、高木 淳也¹、山田 輝拓¹、加藤 康佑¹、照月 大悟¹、阿部 博弥³、西澤 松彦¹ (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学医工学研究科、3. 東北大学学際科学フロンティア研究 所)

16:15 ~ 16:30

[2D17] ハイドロゲル製電気浸透ドラッグデリバリーデバイスの開発

〇山田 輝拓¹、宮澤 匠生²、高木 淳也¹、井上 大輔¹、加藤 康佑¹、照月 大悟¹、阿部 博弥^{1,3}、西澤 松彦 ^{1,2}(1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学大学院医工学研究科、3. 東北大学学際科学フロン ティア研究所)

16:30 **~** 16:45

[2D18] 対アニオンの濃度勾配を利用したカチオン性分子のリン脂質小胞への濃縮および放出法

〇山﨑 毅¹、鎌田 和希¹、石田 尚人¹、前田 耕治¹、吉田 裕美¹(1. 京工繊大院工芸科学)

16:45 ~ 17:00

ラット腸管内における尿酸・インドキシル硫酸排泄動態の同時検出

〇藤田恭子, 沓野里南, 市田公美 (東京薬科大学)

Realtime Sensing of the Secretion of Uric Acid and Indoxyl Sulfate in a Rat Intestinal Loop Kyoko Fujita, Rina Kutsuno, and Kimiyoshi Ichida (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

1. 目的

尿毒症物質である尿酸やインドキシル硫酸は通常、腎臓から尿中に排泄されるが、腎機能の低下により排 泄率が低下し血清濃度が増加する。近年、これらの尿毒症物質の腎臓以外の排泄経路として、腸管に存在す るトランスポーターを介した排泄について報告されたが、情報は少なく詳細は明らかになっていない。腸管 における排泄動態解析への関心は高まるが、ターゲット分子検出法の煩雑さや経時追跡が困難であるなど改 善の必要があった。これに対して先行研究では、電気化学的手法を用いたラット腸管内の尿酸の排泄動態の リアルタイム測定について報告した。¹さらに、腸管内に排泄される尿酸とインドキシル硫酸を異なる電位で 検出可能にする電極構築を行い、インドキシル硫酸の排泄動態検出についても報告している。²本研究では、 健常ラットおよび腎機能低下モデルラットの腸管内における尿酸とインドキシル硫酸排泄動態の同時検出の 検討を行った。

2. 実験

直径 0.2 mmの金線をフレーム処理し、結晶面を制御した。この電極を 2-メルカプトベンズイミダゾール溶 液に浸漬することで、電極表面に自己集積単分子膜(SAM)を形成した。作製した SAM 修飾金電極を用いて、 緩衝液中に尿酸およびインドキシル硫酸を添加しながら、酸化電位と電流値変化を測定して検量線を作成し、 検出感度を確認した。麻酔後のラットを開腹し、腸管内に緩衝液を注入して腸管ループを作成し、SAM 修飾電 極を腸管内に固定化した。尿酸およびインドキシル硫酸検出電位(+0.4 V, +0.5 V)においてアンペロメトリ ー測定を行った。インドキシル硫酸の濃度変化は+0.4Vの電流値を差し引き算出した。健常ラットを用いた 測定において、一定時間経過後に生理食塩水、インドキシル硫酸を静脈投与しながら電流値測定を行った。 また、腎機能低下モデルラットである 5/6 腎臓摘出ラットの腸管内の尿酸とインドキシル硫酸濃度変化も同 様に測定した。

3. 結果および考察

2-メルカプトベンズイミダゾール SAM 修飾電極を用いて、緩 衝液中で尿酸及びインドキシル硫酸を添加しながら CV 測定を 行った結果、+0.4V 付近に尿酸、+0.5V 付近にインドキシル硫酸 の濃度変化に応じた酸化電流値の変化を確認した。1.0µg/mlの 尿酸およびインドキシル硫酸の濃度変化を 2.0E-7A、3.0E-7A の電流値変化としてそれぞれ検出可能であった。

健常ラットの腸管内における尿酸とインドキシル硫酸動態に ついて+0.4Vと+0.5Vのアンペロメトリー測定を行った結果、尿 酸排泄に伴う電流値増加を観測した。一方、インドキシル硫酸 排出に伴う電流値変化は観測されなかったが、静脈投与後には 電流値増加を観測した (Fig.1)。健常ラットでは腸管内へのイン ドキシル硫酸の排泄はほぼ無いことが示唆された。5/6 腎臓摘出 ラットの腸管内測定では、尿酸およびインドキシル硫酸に基づ



Fig. 1 ラット腸管内におけるインドキシ ル硫酸 (上)、尿酸(下)の濃度変化

く電位において、排泄に基づく電流値変化が観測され、健常ラットに比べて排泄速度は増加傾向であった。

K. Fujita, H. Yamada, M. Iijima, K. Ichida, *PlosOne* 14, e0226918 (2019).
 K Fujita, T. Nonaka, R. Kutsuno, K. Ichida, *Talanta*. 247, 123551 (2022).

電気浸透流を利用した経皮通電パッチの開発

〇井上大輔¹, 宮澤匠生¹, 高木淳也¹, 山田輝拓¹, 加藤康佑¹, 照月大悟¹, 阿部博弥¹, 西澤松彦¹ (東北大¹)

Development of transdermal energizing patch using electro-osmotic flow <u>Daisuke Inoue</u>,¹ Sho Miyazawa,¹ Junya Takagi, Akihiro Yamada, Kosuke Kato, Daigo Terutsuki, Hiroya Abe¹, Matsuhiko Nishizawa (Tohoku Univ.¹)

1. 目的

経皮投薬とは皮膚から薬剤を吸収させる手法であり,薬剤が分解されにく い,低侵襲であるといった利点がある「.効率よく経皮投薬を行う手法とし て,イオントフォレシスが注目を集めている.これは経皮に電流を流すこと で発生する電気浸透流(Fig.1)により薬剤を皮膚内に送達する手段である.ま たポーラスマイクロニードル(PMN)を用いることで,より迅速に薬剤投与が 期待できる.しかし,皮膚は負に帯電しているため,アノード側からは薬剤 浸透が起こるが,カソード側からは吸出しが発生し薬剤送達が出来ないとい う課題があった.



本研究では、ポリウレタンスポンジに荷電ハイドロゲルを充填さ せることで、アノード、カソード双方からの薬剤浸透を検討した.ま た、PMN に表面修飾を施すことで薬剤浸透の効率化を図った.

2. 実験

ポリウレタンスポンジに荷電ハイドロゲルを充填し,UV ランプで重合することで電荷を持つポリウレタ ンスポンジを作製した.このポリウレタンスポンジの性能を評価するために,ガラスキャピラリーに挟み込 み,直流電流を印加し,キャピラリー内部での水面の移動速度から流量を測定した(Fig.2).次に,PMNの基 材である poly-glycidyl methacrylate (PGMA)にシランカプリング処理を行い,その後荷電高分子を修飾するこ とで表面修飾 PGMA 板を作製した.表面修飾 PGMA 板についても,ガラスキャピラリーに挟み込むことで ポリウレタンスポンジ同様に流量を測定した.

3. 結果および考察

ウレタンスポンジにハイドロゲルを充填することで、電流密度に比例して電気浸透流が発生し、アニオン 性、カチオン性ハイドロゲルをそれぞれ充填したウレタンスポンジで、逆方向に水の流れが生み出されるこ とが確認された(Fig.3).また、カチオン性高分子を修飾した PGMA 板に電流を印加すると、電流密度に比 例して電気浸透流が発生することが確認された(Fig.4).以上より、荷電ハイドロゲルを充填したウレタンス ポンジ、表面修飾 PMN によってイオントフォレシスが促進される可能性が示された.



(1)Kusama, S. et al. Nat. Commun. 12, 1–11 (2021).

ハイドロゲル製電気浸透ドラッグデリバリーシステムの開発

 ○山田 輝拓¹, 宮澤 匠生¹, 高木 淳也¹, 井上 大輔¹, 加藤 康佑¹, 照月 大悟¹, 阿部 博称¹, 西澤 松彦¹(東北大¹)

Development of electro-osmotic drug delivery hydrogel system <u>Akihiro Yamada¹</u>, Sho Miyazawa¹, Junya Takagi¹, Daisuke Inoue¹, Kosuke Kato¹, Daigo Terutsuki¹, Hiroya Abe¹ and Matsuhiko Nishizawa¹ (Tohoku Univ.¹)

1. 目的

生体電極などのインプラントデバイスは、デバイスと生体組織との癒着や炎症反応を回避するために、ド ラッグデリバリーシステム(DDS)との併用が望まれる¹.インプラントデバイスには、高い生体適合性、柔 軟性、濡れ性を持ち、小型化が可能なシンプルな構造が求められる.そこで本研究では、カチオン性ハイド ロゲルとアニオン性ハイドロゲルを組み合わせた生体適合性の高い DDS デバイスの開発を目的とした.

2. 実験

Fig.1に,作製した DDS システムのデリバリー機能評価のための試験デバイスの模式図を示す.2本のシリコンチューブを平行に並べて配置し,先端に溶液チャンバーとガラスキャピラリーを接続した.それぞれのチューブには,カチオン性ハイドロゲルと アニオン性ハイドロゲルを充填した.電流はチューブから溶液チャンバーを通って別のチューブへと流れ,キャピラリー内に電気浸透流を発生させる.

輸送能力を評価するために、キャピラリー内の水面の移動長を測定した.印加電流は0mAから±3mAとし、ハイドロゲルを構成する荷電モノマー濃度を0.5 Mから1.5 Mまで変化させた.帯電したハイドロゲル(アニオン(A)/カチオン(C))と中性のアガロースハイドロゲル(N)を用いて、ハイドロゲルの極性と電気



Fig.1 Schematic of the electro-osmosis device for DDS.

浸透流の関係を検討した.5種類の組み合わせ(A-A, C-C, N-A, C-N, C-A)で電気浸透移動度(単位電流あたりの流速)を測定し、ローダミンBを用いたモデル薬剤輸送実験を実施した.

3. 結果および考察

Fig. 2 に試験デバイス内の流速を示す. 電気浸透流の流速は, 印加電流の大きさに比例して増加した. 一 方, ポリマー濃度が高くなると流速は低下し, 高密度なポリマーネットワークが水の流れを阻害することが 示された. Fig. 3 は, 異なる極性の組み合わせにおける電気浸透移動度を示している. A-A と C-C の組み合 わせでは, 送液と吸液の流れがそれぞれのチューブ内で同時に誘起されるため, キャピラリー内の流れはほ とんど見られなかった. 一方, A-C の組み合わせでは, 両方の流路で同じ方向の流れが誘起されるため, 単 一成分 (N-A, C-N) と比較して約2倍の移動度を示した. 薬剤輸送試験では, 電流印加によるローダミン B の輸送が実証された (Fig. 4).



(1) P. Wu, D. W. Grainger, Biomaterials. 27(11), 2450 (2006).

対アニオンの濃度勾配を利用したカチオン性分子のリン脂質小胞への濃縮および放出法

〇山﨑 毅¹, 鎌田 和希¹, 石田 尚人¹, 前田 耕治¹, 吉田 裕美¹(京工繊大院工芸科学¹)

Accumulation and release of cationic molecule into phospholipid vesicle by concentration gradient of anionic molecules <u>Tsuyoshi Yamazaki</u>,¹ Kazuki Kamada,¹ Naoto Ishida,¹ Kohji Maeda,¹ and Yumi Yoshida² (Kyoto Institute of Technology.¹)

1. 目的

リン脂質二分子膜からなるリポソームは Drug Delivery System (DDS) における優れた薬物キャリアとして 広く研究されている.実際にリポソームの内部水相に薬物を濃縮したリポソーム製剤が実用化されている. しかし、薬物の多くは親水的なイオン性分子であるために疎水的な脂質二分子膜を容易に膜透過しない.そ こで従来の濃縮法では、リポソーム内外の pH 差やイオン勾配を利用し薬物を中性分子として膜透過させる 方法が用いられてきたが、リポソーム内部水相が高濃度のイオンを添加する場合が多く、リポソームの分離 や精製をしなければならないといった制約があった.これに対し、当研究室でのグループは、標的のイオン 性分子と反対の電荷を有する対イオンを高濃度リポソーム外部水相に添加するだけで標的のイオン性分子を リポソーム内部水相に濃縮する技術を開発した.本研究では、様々な親水性物質(リン酸塩、塩化ナトリウ ム、スクロース、グリシン)を存在させた場合における巨大リポソームへのイオン性分子の濃縮を検討した. 一方で、巨大リポソームの外部水相の対イオンの濃度のみを希釈することによって、濃縮させたイオン性分 子のリポソーム外への放出についても検討した.

2. 実験

中性リン脂質である 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine と cholesterol からなる巨大リポソーム, すな わち giant unilamellar vesicle (GUV) を水和によって作製し, スライドガラス上に固定化した. その後広い pH で +1 価のカチオンとして存在するカチオン性蛍光分子 Rhodamine 6G (R6G⁺) の塩化物塩を含む溶液を GUV の外部水相に添加し平衡状態に達した後に, ClO₄-のナトリウム塩を含む溶液を GUV の外部水相に添 加し, R6G⁺ を GUV 内に濃縮させた. 水相には GUV 内外の浸透圧を調整するため, 高濃度の親水性物質 (スクロース, リン酸バッファー, 塩化ナトリウム, グリシンのいずれか) を添加した. GUV 内外の R6G⁺ の 蛍光強度を, 共焦点レーザー顕微鏡で測定した.

3. 結果および考察

Fig.1 は, GUV の内部水相中の R6G⁺ の蛍光強度を、外部水 相中の蛍光強度に対する比として表し, R6G+溶液添加後の時間 に対してプロットしたものである. R6G⁺ のみを添加した場合, GUV 内部水相の R6G⁺ は外部水相と同程度の蛍光強度を示 し, それ以上大きくならなかったが, R6G⁺ 溶液添加 18 分後に ClO₄- を含む溶液を添加すると, R6G⁺ が GUV の内部水相へ 濃縮された.このとき、スクロース存在下では、外部水相の最 大 9 倍近くまで濃縮されたが、リン酸イオン存在下では GUV 内部への濃縮は最大 4 倍程度にとどまった. GUV の内部水相 に存在するリン酸イオンが CIO4- の濃度勾配を相殺するよう に GUV の内部水相から外部水相へと膜透過したと考えられる. またスクロースが存在する系について, R6G 溶液添加 40 分後 に GUV 外部水相中の ClO₄-の濃度が 10 分の 1 になるよう に希釈したところ, 濃縮した R6G⁺ が GUV 内部水相から外部 水相への放出が確認された. ClO₄-の濃度を調節することによ って R6G⁺ の濃縮および放出が制御できると考えられる.



Fig. 1. The ratio of GUV's inside fluorescent intensity to outside intensity of R6G-. R6GCl: 2.5×10^{-6} M, NaClO₄: 1.0×10^{-2} M, 0.1 M sucrose (blue) or phosphate buffer (red).

S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演1

座長:丹羽 栄貴(弘前大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 10:30 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [1E01] ペロブスカイト型ヒドリドイオン導電体 AELiH₃のイオン導電メカニズム O廣瀬 隆¹、松井 直喜¹、鈴木 耕太¹、平山 雅章¹、菅野 了次¹(1.東京工業大学) 10:00 ~ 10:15
 [1E02] 酸素不定比量を制御した SrFeO₃₋₆の合成・結晶構造・相転移挙動

志藤 広典¹、波多野 志帆¹、松田 悠汰¹、〇橋本 拓也¹(1. 日本大学)

10:15 ~ 10:30
ペロブスカイト型ヒドリドイオン導電体 AELiH3 のイオン導電メカニズム

〇廣瀬隆(D1, hirose.t.ah@m.titech.ac.jp)¹,松井直喜¹,鈴木耕太¹,平山雅章¹,菅野了次¹(東工大¹)

Hydride-Ion Conduction Mechanism in Perovskite Hydrides AELiH₃ <u>Takashi Hirose</u>,¹ Naoki Matsui,¹ Kota Suzuki,¹ Masaaki Hirayama,¹and Ryoji Kanno² (TITech¹)

1. 目的

ヒドリドイオンが固体内を拡散するヒドリドイオン導電体は、ヒドリド駆動の電気化学デバイスの固体電解質としての応用が期待される.単純ペロブスカイト型 *AELiH*₃(*AE* = Ba, Sr)は、H⁻の三次元拡散により、低中温域において比較的高いイオン導電性を示すことが実験的に確かめられている[1].本研究では、第一原理計算を用いることで、AELiH₃の導電メカニズムを明らかにするとともに、イオン導電率のAサイトカチオン依存性を調べ、計算化学の観点から実験結果を検証した.

2. 実験

第一原理計算には、平面波基底 Projector Augmented Wave(PAW) 法に基づく VASP コードを用いた.平面波カットオフエネルギーは格 子サイズを含めた構造緩和には 520 eV,空孔導入時の格子サイズ を固定した内部座標のみの構造緩和時に 400 eV とした. H1 原子と 2 電子を取り除き H⁻空孔を導入した supercell を作成し、H⁻イオン拡 散のポテンシャル障壁の評価には Nudged Elastic Band(NEB)法を 用いた. AELiH₃ の H⁻拡散性の評価は、第一原理分子動力学 (DFT-MD)計算を用いた.カノニカルアンサンブルは Nose-Hoover 法に沿って Step 毎に決められた. 1ステップを 0.5 fs とし、10 万ステ ップ計算を行った.

3. 結果および考察

 $AELiH_3(AE = Ba, Sr, Ca)$ において, H 空孔含有構造の相対的な 安定性を下記式の生成エネルギーより評価した.

Ba₂₇Li₂₇H₈₀V_H + AELi₂₇H₈₁ → Ba₂₇Li₂₇H₈₁ + AE₂₇Li₂₇H₈₀V_H BaLiH₃(0 kJ mol⁻¹)や SrLiH₃(2.3 kJ mol⁻¹)と比較して, CaLiH₃(51.4 kJ mol⁻¹)において空孔は不安定に存在した. 続いて, NEB 法により H の空孔を介した隣接サイトへのホッピングの拡散障壁を算出した. BaLiH₃(39.1 kJ mol⁻¹), SrLiH₃(31.3 kJ mol⁻¹), CaLiH₃(14.4 kJ mol⁻¹) と, A サイトのイオン半径が小さくなるにつれ拡散障壁も減少した. こ れらの結果を Fig. 1 にまとめた. CaLiH₃ では見かけ上平坦な拡散の エネルギーランドスケープを有しており, 第一原理 MD 計算におい て CaLiH₃ は高い H-導電率 $\sigma_{1000 \text{ K}} = 4.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ を示した.

続いて,拡散障壁の A サイトカチオン依存性を調べた. 鞍点における Li-H 結合長の緩和度合い ξを下記式より算出した.

$$\xi = \frac{d(\text{Li} - \text{H})_{\text{normal}} - d(\text{Li} - \text{H})_{\text{saddle}}}{d(\text{Li} - \text{H})_{\text{normal}}}$$

A サイトカチオンのイオン半径が大きいほど、 ξ が大きくなり、拡散障 壁は増大した(Fig. 2(a)).大きい A サイトカチオンにより、鞍点にお いて H との幾何学的な反発が生じたことで、Li-H 結合長が収縮し た. 既報の K₂NiF₄型ヒドリドイオン導電体 LnSrLiH₂O₂ [2]と同様の 傾向が確かめられた.





Fig. 1 Migration barrier for hydride-ion hopping via the hydride-ion vacancies in $AELiH_3$ (AE = Ba, Sr, Ca).



Fig. 2 (a) Schematic representation of the H⁻ migration pathway in the *ab* plane. The red curve and dotted black line show the path with no change in the Li–H distance $(\xi \approx 0)$ and a distorted path $(\xi > 0)$, respectively. (b) Relationship between the migration barrier and the extent of relaxation of the Li–H bond.

酸素不定比量を制御した SrFeO3-δの合成・結晶構造・相転移挙動

志藤 広典 1, 波多野 志帆 1, 松田 悠汰 1, 〇橋本 拓也 1 (日大 1)

Preparation, Crystal Structure, and Phase Transition Behavior of $SrFeO_{3-\delta}$ with controlled δ Kosuke Shido,¹ Shiho Hatano,¹ Yuta Matsuda,¹ and <u>Takuya Hashimoto¹</u> (Nihon Univ.¹)

1. 目的

規則的な酸素欠損配列を持つ Ba₂In₂O₅や Ba₂Fe₂O₅の酸素欠損配列を不規則化して立方晶ペロブスカイト構造にすると、電気伝導特性が向上することが報告されている¹.本現象は新たなホール・イオン混合導電体を探索する指針となり得る. SrFeO_{3- δ}については常圧で合成すると、室温では酸素欠損が規則的に配列したペロブスカイト構造をとり、 δ =0.125 で正方晶²、 δ =0.25 で直方晶³をとることが報告されている.本物質を 300 °C 以上にすると、立方晶ペロブスカイト構造に相転移する⁴ことも報告されているが、相転移挙動の δ 依存性や相転移が電気伝導特性に与える影響について確定的な報告はない.本研究では得られた SrFeO_{3- δ}試料をアニール・急冷することによって δ を制御した試料を合成し、相転移挙動の δ 依存性や相転移が電気伝導特性に与える影響について調査した.

2. 実験

試料は SrCO₃ および Fe(NO₃)₃•9H₂O を原料とするペチーニ法で作製した. 化学量論比で量りとった原料を 希硝酸または蒸留水で溶解して混合した後, クエン酸およびエチレングリコールを加えた溶液を約 400 °C で 熱処理, 得られた前駆体を 750 °C, 12 h 空気中で熱処理の後, プレス成型したものを 1200 °C, 12 h 空気中で 焼結した. 得られた試料を空気中 400~700 °C で 48 h 以上アニール, 急冷して酸素量 3- δ を制御した試料を 合成した. 各試料について結晶構造を X 線回折, 相転移挙動を TG-DTA および DSC により評価した. また 4 端子法により高温での電気伝導特性も評価した.

3. 結果および考察

合成した試料およびアニール・急冷した試料はいずれもペロブ スカイト構造となっていた. 焼結後の試料は正方晶と直方晶の混 相であった.これは酸素量が不均一であるためと考えられ、アニ ール・急冷による酸素量の均一化を試みた. Fig. 1 に 400 ℃ およ び700℃でアニール後、急冷した試料の代表的X線回折ピークを 示す. 400 ℃ でアニール・急冷した試料は a=10.946 Å, c=7.707 Å の正方晶単相であったのに対し、700 ℃ でアニール・急冷した試 料はピーク本数が増加, a=10.960 Å, b=7.696 Å, c=5.464 Å の直方 晶単相であることがわかった。400 ℃, 700 ℃ でアニール・急冷 した試料の, TG から予想される酸素量は各々2.875, 2.740 であり 先行研究^{2,3}の結果と一致,酸素量制御により結晶系の制御が可能 であることが示された.DTA,DSC 測定では,両試料ともに 300 ℃ 付近で立方晶への相転移と同定できる吸熱ピークが観測された. 本結果は正方晶、直方晶で相転移温度が異なるという先行研究の 報告 4を否定するものとなった.また 500 ℃ でアニール・急冷し た試料は正方晶と直方晶の混相となり,酸素欠損量δによる300℃ 以下でのミシビリティーギャップの存在の報告4と合致した.

合成した焼結体試料の電気伝導は 300 ℃ で不連続に上昇し,酸素欠損の不規則化に伴う対称性向上が導電率向上に効果があることが示された.

(1) 橋本拓也, *熱測定* **41**, 54 (2014). (2) P. Aich et al., J. Mag. Mag. Mater. **486**, 165265 (2019). (3) E. A. Kiselev et al, Neorganich. Mater. **45**, 313 (2009). (4) Y. Takeda et al., J. Solid State Chem. **63**, 237 (1986).



Fig. 1 XRD peaks of SrFeO_{3- δ} annealed and quenched from 400 °C and 700 °C in air. The peaks of the specimens quenched from 400 °C and 700 °C were indexed as tetragonal and orthorhombic, respectively.

一般講演

座長:大石 昌嗣(徳島大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:30 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

[1E03] プロトン導電性酸化グラフェンをベースとする膜型反応器の開発

○児玉 大芽¹、中原 尊¹、ソハイル アハマド¹、猪股 雄介¹、木田 御也¹(1. 熊本大学)
 10:45 ~ 11:00

[1E04] 固体酸化物形水蒸気電解セルの負荷変動下における電気化学挙動 O岡部 駿也¹、松井 敏明¹、室山 宏樹¹、江口 浩一¹(1. 京都大学) 11:00 ~ 11:15

[1E05] Niモデル電極を用いた SOEC運転時の劣化挙動分析

〇八代 圭司¹、昆沙賀 菜々子¹、古橋 龍¹、Budiman Riyan Achmad¹、川田 達也¹ (1. 東北大学) 11:15 ~ 11:30

プロトン導電性酸化グラフェンを用いた膜型反応器の開発

〇児玉大芽¹, 中原尊¹, ソハイルアハマド¹, 猪股雄介¹, 木田徹也¹, (熊本大¹)

Development of a membrane reactor using proton-conducting graphene oxide <u>Taiga Kodama</u>,¹ Takeru Nakahara,¹ Ahmad Sohail,¹ Yusuke Inomata,¹ and Tetsuya Kida (Kumamoto Univ.,¹)

1.緒言

化石燃料の枯渇や地球温暖化などの環境問題解決のため、「水素」は、大気汚染物質が発生しないこと、エ ネルギー含有量が非常に多いといったメリットから、新たなクリーンエネルギー源として注目されている。 現在、多くの水素は炭化水素を原料とする水蒸気改質法や水性ガスシフト法で製造されている。これらの方 法は、低コストで大量に水素を製造できる点で他の方法よりも優れているが、副産物として大気汚染物質が 発生してしまう問題がある。そこで、新たな水素製造法である、気相電解が注目されている。本手法は水素 源を含む化合物ガスに電圧を印加するだけで、大気汚染物質を排出することなく、超高純度の水素が得られ るプロセスである。

本研究では、電解膜材料として安価かつ大量生産が可能な炭素材料である酸化グラフェン(GO)に着目した。GOは、グラファイトを酸化・剥離することで得られる2次元ナノシートであり、ヒドロキシ基、エポキシ基などの酸素官能基を有しているため、室温で高いプロトン伝導性を発現する。さらに、金属イオン(Ce⁴⁺)を導入することでプロトン伝導率や耐久性等の特性が向上することが報告されている。本発表では、酸化グラフェン(GO)を膜型反応器として作成し、電気化学的特性評価をした後、室温での気相電解による水素製造を検討した。

2. 実験

GO 分散液はグラファイトを原料として、Tour's 法にて調製した。この分散液に 0.005 mmol の硫酸セリウム四水和物(Ce(SO₄)₂・4H₂O)を加え、吸引濾過を行い、Ce⁴⁺-GO 膜を作製した。この Ce⁴⁺-GO 膜の電荷キャリア、プロトン伝導率を調べるために、室温および高湿度(RH>90%)下にてガラスセルを用いて輸率測定とインピーダンス分光法を行った。気相電解は、水蒸気とエタノール流通下で、アクリル製セルに GO 膜を挟み込むようにして行った。また、表面反応を促進させるために、触媒(Pt/C, IrO₂/Al₂O₃)を Ce⁴⁺-GO 膜の両面にドロップキャスト法にて塗布した。電解は、印加電圧を徐々に上昇させ、膜の両側に含まれるガス種をガスクロマトグラフィー(GC-2014、GC-8A、島津製作所)で測定した。水蒸気電解では、純水中でバブリングさせた Ar を流通させることで装置内に水を導入し、エタノール電解では、約5%のエタノール水溶液中でバブリングした Ar を導入した。

3. 結果および考察

GO 膜内の電荷キャリアを調べるために輸率測定を行い、プロトン輸率を求めたところ、1 に近い値となった。この結果により、室温においては Ce⁴⁺-GO 膜は還元されず、電荷キャリアはすべてプロトンであることが示唆された。次に、GO 膜と Ce⁴⁺-GO 膜のプロトン伝導率を調べたところ、GO:0.588 mS cm⁻¹、Ce⁴⁺-GO 膜のプロトン伝導本を導入した GO で、約2倍の値を示した。これは、Ce⁴⁺がGO のシート間に入りこみ、層間距離が広がったことで、水分子が層間に入り、プロトンの移動がしやすくなったためと考えられる。Fig. 1 はエタノールを気相電解した際の水素透過速度を表している。各印過電圧で、水素生成が確認された。一方、得られた透過速度と理論値でずれが確認され、一酸化炭素やアセトアルデヒドの生成といった副反応が競合している可能性が示唆された。今後、触媒調整などにより副反応の抑制を検討していく予定である。



(1) Hamidah, N. L. *et al.* Graphene Oxide Membranes with Cerium-Enhanced Proton Conductivity for Water Vapor Electrolysis. *ACS Appl. Nano Mater.* **3**, 4292–4304 (2020).

(2) Kida, T. *et al.* Water Vapor Electrolysis with Proton-Conducting Graphene Oxide Nanosheets. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, 11753–11758 (2018).

固体酸化物形水蒸気電解セルの負荷変動下における電気化学挙動

〇岡部 駿也¹, 松井 敏明¹, 室山 広樹¹, 江口 浩一¹ (京都大学院工¹)

Electrochemical behavior of solid oxide electrolysis cells under load fluctuations <u>Shunya Okabe</u>,¹ Toshiaki Matui,¹ Hiroki Muroyama¹ and Koichi Eguchi¹ (Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.¹)

1. 目的

エネルギー損失が少ない電気エネルギーの貯蓄・輸送手段として水素が注目されており,高効率な水素生 成システムの一つである固体酸化物形水蒸気電解セル(SOEC)の実用化が期待されている.SOEC の運転には 再生可能エネルギー由来の電力の使用が想定されるが,気象条件によって発電量が大きく変化する.このよ うな変動電源を直接利用することができれば,運用面や費用面でのメリットが大きいが,SOEC に適用した 際の電気化学的挙動に関する報告はほとんどない.SOEC に負荷変動を与えると,反応熱によりセル面内に 温度勾配が生じ,条件によってはセルが損傷する可能性がある.そこで本研究では,様々な負荷変動を与え た際の SOEC の電気化学的挙動を明らかにすることを目的とした.

2. 実験

燃料極に Ni–YSZ, 電解質に Y₂O₃–ZrO₃ (YSZ), 中間層に Ce_{1-x}Gd_xO_{2-x/2} (GDC), 空気極に(La, Sr)CoO₃ (LSC) が使用された市販の水素極支持型セルを使用した. 作動温度を 700 ℃ とし, 燃料極に 80% H₂O–20% H₂ を 100 mL min⁻¹, 空気極に O₂ を 100 mL min⁻¹ で供給し, 24 h 通電試験を行った. 方形波電流通電試験(Cycle)では, 0.662 A cm⁻²を中心に, 周期を 10, 20, 40 s, 振幅を 0.090, 0.173 A cm⁻² とし, 平均端子電圧が熱中立点で ある 1.29 V となるように電流値を設定した. 比較として, 端子電圧が 1.29 V となる 0.662 A cm⁻² で定電流通 電試験(Constant)も実施した. セル性能は電流–電圧特性と開回路条件での交流インピーダンス測定により評価した.

3. 結果および考察

方形波電流及び定電流の 24 h 通電により全体の抵抗の増大が観測さ れ,通電条件によらずセル性能は僅かに低下した.開回路条件でのイン ピーダンス測定結果をもとに、電極反応過程の寄与の度合いを確認する ために緩和時間分布(DRT)解析を用いて、分極抵抗を5つの抵抗成分R1~ R5 に分離した. 全抵抗成分のうち, R1 (5-15 kHz)と R3 (10-100 Hz)成分 が他の3つと比較して大きな値を示し、分極抵抗の大部分を占めていた. R1 は空気極における酸化物イオンの伝導に関する抵抗, R3 は水素極に 2004 おける水素の解離吸着に関する抵抗である¹. Fig. 1 (a) に R1 成分の経 時変化を示す.通電条件に依存せず,有意な差は見られなかった. Fig. 1 (b) に, R3 成分の経時変化を示す. R3 成分も経時変化は負荷変動の有 無や条件に対して明確な依存性を示さなかった. セルの個体差による初 期性能の違いと比較しても、R3成分の増加量は顕著ではないことから、 通電条件による違いは少なく,周期性のある負荷変動がR3成分に与える[、] 影響は小さいと考えられる. また,他の分極抵抗成分である R2, R4, R5 やオーム抵抗に関しても通電条件による有意な差は確認されなかった. これらの結果から、今回の通電条件下で24hの負荷変動を与えてもセル の電気化学的挙動に大きな変化は起きないことが明らかとなった.

(1) S. N, Sampathkumar, et al. Int. J. Hydrogen Energy, 47, 10175 (2022).

謝辞

本研究は、トヨタ・モビリティ基金「水素社会構築に向けた革新研究 助成」の支援を受けて実施した.関係各位に感謝いたします.



Fig. 1 R1 and R3 resistive components for a single cell (Ni-YSZ|YSZ|GDC|LSC) under the open circuit condition at 700 °C.

Ni モデル電極を用いた SOEC 運転時の劣化挙動分析

〇八代 圭司、昆沙賀 菜々子、古橋 龍、Budiman Riyan Achmad、川田 達也(東北大学)

Degradation Analysis of Ni Model Electrode during SOEC Operation

Keiji Yashiro, Nanakko Bisaka, Ron Furuhashi, Riyan Achmad Budiman, and Tatsuya Kawada (Tohoku Univ.)

1. 目的

2050年までにカーボンニュートラルを目指す中で、回収・貯留した二酸化炭素を高効率で合成燃料・原料の製造に再利用するために、固体酸化物セル(SOC)を用いた高温電解技術が注目されている.水蒸気電解では水蒸気から水素を、共電解では水蒸気及び二酸化炭素から水素と一酸化炭素からなる合成ガスを生成する. 固体酸化物形電解セル(SOEC)では固体酸化物形燃料電池(SOFC)用に設計されたセルが流用されることも多いが、燃料電池運転に比べ、電解運転時の方がセルの性能劣化が大きく、特に燃料極側での劣化が激しいとされている.本研究では、Ni燃料極をモデル化したセルにより、SOEC運転でのNi燃料極の劣化挙動を調べることを目的とする.

2. 実験

多孔質 Ni サーメット燃料極のモデル化では, Fig.1 に示すように SOC をサーメット電極/電解質/サーメット電極の断面を切り出したセルを模擬したモデル電極セルを考案し, MgO 単結晶基板上に 8YSZ をパルスレ ーザー堆積法(PLD)で製膜し、その上にマグネトロンスパッタで製膜した Ni を対向する櫛状にパターニング することで Ni モデル電極セルを作製した. モデル電極セルを作動温度まで昇温して電解運転をした際の形状 変化をレーザー顕微級で観察・評価することで劣化に繋がる燃料極中の Ni の移動状況を評価した.



Fig. 1 Ni/YSZ 多孔質電極のモデル化

3. 結果および考察

900℃で 100h 運転した前後の Ni モデル電極の形状測定結果を Fig.2 に示す.燃料電池運転では Jiao らが 報告¹しているように Ni が初期形 状から拡がっていくことが観察さ れたが,電解運転では Ni が界面か ら引いていくような傾向が見られ た.この結果は彼らが報告している ように過電圧による酸素ポテンシ ャルの変化で Ni の濡れ性が変化し ていることと対応していると考え られる.



Fig. 2 Ni モデル電極の 100h 運転前後での形状変化 (900°C, 30%H₂-3%H₂O -5%CO₂-Ar, 過電圧 600mV)

(1) Jiao et al J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 024516

一般講演

座長:松井 敏明(京都大学) 2022年9月8日(木) 11:30 ~ 12:15 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [1E06] Designing Highly Efficient Catalysts by Infiltration for Intermediate-Temperature CO₂/H₂O Co-Electrolysis
 Oウ クワンティング^{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 (I2CNER)、2. 九州大学工学部応用化学部門)
 11:30 ~ 11:45

[1E07] 欠陥制御を利用した(La,Sr)₂NiO₄₊₆の OER触媒特性決定因子の探索
 〇木幡 壮真¹、木村 勇太¹、雨澤 浩史¹、大石 昌嗣²、藤代 史³、高橋 伊久磨⁴、八木 俊介⁵、中村 崇司¹
 (1. 東北大学、2. 徳島大学、3. 高知大学、4. 千葉工業大学、5. 東京大学)
 11:45 ~ 12:00

[1E08] 小型円筒型可逆動作燃料電池の初期特性に及ぼすアノード基板の粒度制御 O劉 彬¹、Song Jun Tae¹、高垣 敦¹、石原 達己¹(1. 九州大学) 12:00 ~ 12:15

©公益社団法人 電気化学会

<講演番号は自動振番のため不要です>

Designing Highly Active Catalysts by Infiltration for Intermediate-Temperature CO₂/H₂O Co-Electrolysis

〇呉冠鼎¹²,石原達己¹²(九州大学¹,カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所²

Designing Highly Active Catalysts by Infiltration for Intermediate-Temperature CO₂/H₂O Co-Electrolysis <u>Kuan-Ting Wu (kt_wu@cstf.kyushu-u.ac.jp)</u>¹², Tatsumi Ishihara¹² (Kyushu Univ.,¹ I²CNER.²)

1. 目的

Solid oxide electrolysis cells (SOECs) are highly interested in the co-electrolysis of CO_2 and H_2O . Seeking highly efficient cathode with sufficient electrolysis current density at the intermediate-temperature range is an essential task for CO_2/H_2O co-electrolysis. Another critical subject is required for product control to control CO/H_2 ratio in product or suppress water gas shift reaction (WGSR) at relatively low temperatures (< 800°C). This work introduced an effective technique, *Infiltration*,^[1] to modify cathode for designing a highly active cathode with proper product control. Through the infiltration of nitrate salt solution, finely active oxide catalysts can be fabricated around the electrode matrix after annealing treatment. This provides a facile way for the tuning of electrolysis performance. In this study, we investigated the influence of electrolysis performance by introducing various selected functional oxide catalysts within the matrix of our potential La(Sr)Mn(Fe)O₃^[2] and CuFe₂O₄^[3] cathodes for intermediate temperature CO_2/H_2O co-electrolysis.

2. 実験

Perovskite oxide $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ (LSFM) and spinel oxide $CuFe_2O_4$ was synthesized by precipitation method and prepared as the scaffold of fuel electrodes (cathodes). Perovskites $Ba_{0.6}La_{0.4}CoO_3$ (BLC64) and $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ (LSGM9182) were synthesized by solid-state method and used as the air electrode (anode) and electrolyte, respectively, for all cells in this study. For infiltration process, various nitrate salts (e.g. lanthanides, transition metals and alkaline earth metals) will be prepared into solutions with deionized water. The as-prepared nitrate salt solutions will be infiltrated in the matrix of LSFM and $CuFe_2O_4$ electrodes, followed by a calcination process to form nano binary-metal oxide catalysts over the electrode scaffolds, as shown in Fig.1 (a). Galvanostatic measurements, electrochemical impedance spectroscopy and microstructural analysis have been conducted to investigate the cell performance. In addition, the composition of the gas products was analyzed by gas chromatography using a thermal conductivity detector.

3. 結果および考察

Fine binary-metal oxide catalysts have been successfully infiltrated over the as-prepared LSFM scaffold. The fabricated cells have been measured in CO₂/H₂O co-electrolysis with a fuel composition of 30%CO2/30%H2O-Ar at 700°C. As observed in Fig.1 (b), the results show that by the infiltration of lanthanides (Ce and Pr) oxides in the LSFM fuel electrode, the electrolysis current at 1.6 V can be significantly enhanced, accompanying with markedly decreased internal resistances of the cells. Particularly the cell infiltrated with Ce oxide catalyst performs promising electrochemical cell performance with the highest electrolysis current density, the lowest ohmic resistance and polarization resistance, and good stability in the operation in comparison with the performance of Prinfiltrated LSFM and pure LSFM. The cell also presents superior Coulombic (Faradaic) efficiency for CO+H₂ gas products, reaching more than 98 %.

(1) S. Kim, G. Kim and A. Manthiram, *Sustainable Energy & Fuels*, **5**, 5024 (2021).

(2) T. Ishihara, S. Wang and K.-T. Wu, *Solid State Ionics*, **299**, 60-63, (2017).

(3) K.-T. Wu, T. Ishihara, Solid State Ionics, **329**, 46-51, (2019).



Fig.1 (a) Schematic of infiltration procedure for the fabrication of fuel electrode; (b) Cell performance using Ce-, Pr-infiltrated, and free-infiltrated LSFM as fuel electrodes, measured in co-electrolysis of CO_2/H_2O

|欠陥制御を利用した(La,Sr)2NiO4+6の OER 触媒特性決定因子の探索

O木幡壮真¹, 木村勇太¹, 雨澤浩史¹, 大石昌嗣², 藤代史³, 高橋伊久磨⁴, 八木俊介⁵, 中村崇司¹ (東北大¹, 徳島大², 高知大³, 千葉工業大⁴, 東京大⁵)

Investigation on decisive factors of OER activity of (La,Sr)₂NiO_{4+δ} by oxygen defect control <u>Soma Kobata</u>,¹ Yuta Kimura,¹ Koji Amezawa,¹ Masatsugu Oishi,² Fumito Fujishiro,³ Ikuma Takahashi,⁴ Shunsuke Yagi,⁵ and Takashi Nakamura¹

(Tohoku Univ.,¹ Tokushima Univ.,² Kochi Univ.,³ Chiba Institute of Technology,⁴ The Univ. of Tokyo⁵)

1. 目的

水電解による高効率なグリーン水素製造技術確立において、酸素発生触媒(OER 触媒)の開発は重要な 研究課題の一つである。低コストと高活性の両立が期待される OER 触媒材料として、ペロブスカイト関連 酸化物がある。その触媒特性を決定づける因子として、遷移金属の電子状態¹や欠陥構造²など、様々な仮 説が提案されてきたが、触媒特性決定因子は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、層状ペロブス カイト酸化物における酸素欠陥および遷移金属価数が触媒特性に与える影響の解明を目的に、(La,Sr)₂NiO₄₊₈ 系材料の Sr 量と酸素欠陥量をそれぞれ独立に制御した触媒を合成し、その OER 触媒特性を評価した。

2. 実験

La、Sr、および Ni の硝酸水溶液を化学量論比で混合し、ペッチーニ法 により(La,Sr)₂NiO_{4+δ}の粉末試料を合成した。得られた粉末の酸素量を、雰 囲気制御アニールもしくはクーロン滴定用セルによる平衡酸素分圧制御に より処理することで La₂NiO₄、La₂NiO₄、La_{1.6}Sr_{0.2}NiO₄、La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄、 La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{3.9}を得た。X線回折により合成試料の相同定を行い、XAFS 法 により各試料における Ni 価数の比較を行った。回転ディスク電極を用い た電気化学測定により、OER 触媒特性を評価した。測定は 0.1 M 水酸化カ リウム水溶液中で行い、対極に Pt 電極、参照極には Hg/HgO 電極(0.1 M KOH)を用いた。電極の回転速度は 1600 rpm とした。

3. 結果および考察

Ni の価数が触媒特性に与える影響を評価するため、酸素定比組成に調整 した、La₂NiO₄ (Ni²⁺)、La_{1.8}Sr_{0.2}NiO₄ (Ni^{2.2+})、La_{1.6}Sr_{0.4}NiO₄ (Ni^{2.4+})の触媒特 性評価を行った。電流電圧曲線を Figure 1 に示す。Ni の価数が異なる三材 料において触媒性能の顕著な差は見られなかった。この結果より、Niの 価数が OER 触媒性能に与える影響は小さいことが示唆された。次に、酸 素組成が触媒特性に与える影響を評価するため、Niの価数が 2.2 価になる ように酸素量を調整した、La₂NiO_{4.1} ($[V_0^n] = 0$, $[V_1^{\times}] = 1.9$)、La_{1.8}Sr_{0.2}NiO₄ $([V_0^n] = 0, [V_i^{\times}] = 2.0)$ 、La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{3.9} ([V_0^n] = 0.1, [V_i^{\times}] = 2.0)の触媒特性評 価を行った。電流電圧曲線を Figure 2 に示す。非占有格子間サイトの量が 異なる二つの材料(La₂NiO_{4.1}、La_{1.8}Sr_{0.2}NiO₄)の触媒性能を比較すると、 格子間サイトの一部が酸素で埋まっている La2NiO4.1 では触媒性能の低下 が見られた。これは、OER において格子間空孔がある程度の触媒活性を 有することを示唆している。一方、酸素空孔量のみが異なる二つの材料 (La_{1.8}Sr_{0.2}NiO₄、La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{3.9})の触媒性能を比較すると、酸素空孔を有 する La1.6Sr0.4NiO3.9 において触媒性能の向上が見られた。この結果は、酸 素空孔が触媒活性を有することを示唆している。また、Figure 2 において 格子間空孔の存在による触媒性能向上と比べて、酸素空孔の存在による触 媒性能向上は際立って大きい。この結果は、酸素空孔が有する触媒活性が、 格子間空孔が有する触媒活性に比べて大きいことを示唆している。発表で は上記に加えて XAFS 法による各触媒の X 線吸収端の比較についても報告 する。





Figure 2. Linear sweep voltammograms of $(La,Sr)_2NiO_{4+\delta}$ with $Ni^{2.2+}$ state, $La_2NiO_{4.1}$ ($[V_0^-] = 0$, $[V_i^\times] = 1.9$), $La_{1.8}Sr_{0.2}NiO_4$ ($[V_0^-] = 0$, $[V_i^\times] = 2.0$) and $La_{1.6}Sr_{0.4}NiO_{3.9}$ ($[V_0^-] = 0.1$, $[V_i^\times] = 2.0$).

参考文献 (1) J. Suntivich, et al., Science, **334**, 1383 (2011). (2) S. Hirai, et al., J. Mater. Chem. A, **6**, 15102 (2018). 謝辞 本研究は科学研究費補助金(22H02174)の助成を受けて実施されたものです。

Ni-YSZ 基体管に対する Ni0 と ZrO₂の粒度の制御による SORC の性能向上

○劉彬¹, 石原達己¹(九州大学 I²CNER¹)

Improvement SORC performance by controlling the particle size of NiO and ZrO₂ for the Ni-YSZ substrate tube <u>Bin Liu</u>, Tatsumi Ishihara (Kyushu University I₂CNER¹)

1. 目的

再生可能エネルギーの平準化という観点で高効率電解技術が求められており、作動時間の関係などから可逆動 作型固体酸化物形セルの開発は重要な課題となっている。本研究ではガスのシールの容易な小型チューブ型可逆 動作型セルの検討を行っている。本研究ではNiO-YSZの性能の向上を目的に、NiO-YSZ燃料極基板に用いるNiOと YSZの粒径が SORC 性能に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

NiO-YSZ 円筒管として千葉セラミック社より提供された NiO-YSZ (66:34 wt%) を使用した。NiO-YSZ 円筒管を作 製する際に、出発原料として、異なる粒径の YSZ および NiO を混合し、4 種類の基板を作成した。 粒径として NiO (大:0.91µm 小:0.65µm)、ZrO₂ (大:0.62µm、小:0.25µm)を用いた。これらの円筒管を用いて、ディップコート 法により、反応抑止層、LSGM 電解質層を析出させ、1360℃で共焼結して、円筒型セルを作成した。空気極である Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO₃ (SSC)を長さ 10mm になるようにディップコートし、1100℃で焼成した。作成したセルにおいて 700℃ でH₂を使用して還元させ、その後、600℃、500℃の温度下で SOFC 試験と SOEC 試験を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1(a)には、異なる粒径サイズの Ni0/Zr02 の出発原料から 作製された Ni0-YSZ 基体管を用いたセルにおける 600℃での発 電特性を示した。発電特性は用いる Ni0 および Zr02 の粒径に 依存して変化し、いずれも粒径の大きな Ni0 および YSZ で作成 した Ni0-YSZ 基板を用いると出力が向上する傾向があった。と くに No. 220118 (Ni0 大/Zr02大)の基体管を用いたセルの場合、 最大出力密度は 0.37W/cm²と比較的、高い発電特性を示した。 一方、Fig. 1 (b)には、水蒸気電解における I-V 関係を示した。 SOFC と同様に、電解特性も粒径の影響が大きく、粒径が大きく なるほど、電流密度が大きくなった。内部抵抗の解析から、粒 径が大きくなるほど、電極の過電圧が小さくなり、とくにガス 拡散による低周波側の過電圧が小さくなることが分かった。そ こで、Ni0-YSZ 基板の粒径を制御することで、細孔構造を制御 でき、ガス拡散が行われやすくなるので、SORC 特性が向上でき たことが分かった。



謝辞:本研究は NEDO の支援(JPNP20005)によるものです。

Figure.1 Effects of NiO and YSZ particle size in NiO-YSZ substrate on SORC performance at 600°C (a) SOFC, (b) SOEC.

- 1E08 -

一般講演

座長:鈴木 耕太(東京工業大学) 2022年9月8日(木) 14:00 ~ 14:45 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [1E09] Li₃NaSiO₄、 Li₄SiO₄の CO₂吸収・放出サイクル特性 O岩崎 俊平¹、吉野 太造¹、平井 麻菜美¹、橋本 拓也¹(1.日本大学) 14:00~ 14:15
 [1E10] La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃電解質隔膜を用いる電気透析リチウム回収の特性 O丹羽 栄貴¹、新村 潔人¹、本多 駿資¹、田副 博文¹、佐々木 一哉¹(1.弘前大学) 14:15~ 14:30
 [1E11] La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃電解質隔膜を用いる電気透析リチウム回収におけるリチウム源 溶液中共存イオンの影響

〇進藤 裕太¹、新村 潔人¹、徳吉 諒哉¹、福坂 岳²、丹羽 栄貴¹、佐々木 一哉^{1,2} (1. 弘前大学大学院理 工学研究科、2. 弘前大学理工学部)

14:30~ 14:45

(1)

(2)

Li₃NaSiO₄、Li₄SiO₄の CO₂吸収・放出サイクル特性

O岩崎 俊平¹,吉野 太造¹,平井 麻菜美¹,橋本 拓也¹(日本大¹)

Cyclic Characteristics of CO₂ Absorption and Desorption of Li₃NaSiO₄ and Li₄SiO₄ <u>Shumpei Iwasaki</u>,¹ Taizo Yoshino,¹ Manami Hirai¹ and Takuya Hashimoto¹ (Nihon Univ.¹)

1. 目的

Li₃NaSiO₄およびLi₄SiO₄は各々(1), (2)式に従ってCO₂吸収を示す.

- Li₃NaSiO₄+CO₂→LiNaCO₃+Li₂SiO₃
 - $Li_4SiO_4+CO_2 \rightarrow Li_2CO_3+Li_2SiO_3$

本物質は軽元素から構成されているため、単位質量あたりの CO₂吸収量が大きい。また本反応は 400~700 ℃ 程度の高温・CO₂を含むガス中でおこるため、発電所や工場など高温で CO₂を排出する「その場」で使用可 能な CO₂吸収材料として検討されている. 我々は熱分析や X 線回折より(1)や(2)式で表される CO₂吸収が起 こる温度・CO₂分圧条件を確定するとともに、(1)式の吸収反応速度が(2)式のものよりもオーダーで速いこと を明らかにした¹. しかしながら、本物質の実用化に必要となる(1)、(2)の逆反応、CO₂放出反応の評価を実施 したところ、(1)の逆反応では反応途中で飽和してしまうことを観測した². これは 500 ℃ 以上で液相となる LiNaCO₃と Li₂SiO₃の界面に Li₃NaSiO₄が生成し Li や Na イオンの拡散を阻害するためと推定された. しかし ながら本実験は固相反応法で合成した粒径が 10 µm 程度の LiNaCO₃や Li₂SiO₃粒子で実施しており、実際に (1)の反応で生成した粒子を用いてはいなかった. 本研究では(1)および(2)式で生成された粒子を用いて、(1)お よび(2)の逆反応である CO₂放出反応挙動を評価するとともに、再度 CO₂吸収反応が起こるかどうかを検証、 (1)および(2)式の反応の可逆性を評価した. また CO₂吸収・放出が繰り返し起こるか、いわゆるサイクル特性 も評価した.

2. 実験

Li₃NaSiO₄およびLi₄SiO₄は固相反応法を用いて作製した。(1)および(2)式の反応の可逆性・サイクル特性の評価は TG-DTA を用いて行った。Pt パンにおよそ 20 mg の試料を入れた後,測定温度まで N₂気流中で 100 K/min で昇温後、30 min ごとに CO₂/N₂のガス切り替えを行い、可逆性・サイクル特性の評価を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 750 ℃で 30 min おきに N_2/CO_2 のガス切り替え を実施した場合の、Li₃NaSiO₄の CO₂吸収反応の反応率を 示す。反応率は TG により観測された質量変化より換算し た. ガス切り替えは N_2 と CO₂の間を 5 回往復させた。CO₂ に切り替えると、いずれの場合でも 1~2 分以内で反応率 はおよそ 0.95 に到達, (1)式の反応が速いことが示された. N_2 に切り替えると反応率は 3~4 分以内でおよそ 0.24 ま で低下, (1)式の反応が可逆であり、逆反応も十分に速いこ とが示された.またサイクル特性は 5 回程度までは再現性 があることも示された.サイクル回数が多くなると, N_2 中 の熱処理でも元の質量にわずかに戻らない原因は液相と なっている LiNaCO₃の揮発の可能性が考えられる.

粒径 10 μ m 程度の LiNaCO₃粒子と Li₂SiO₃粒子を混合し て(1)の逆反応を評価した場合、反応率が 0.2 程度で飽和し てしまったが、今回の実験では反応率の低い値での飽和は 見られなかった。これは本実験では粒径 20 μ m 程度の Li₃NaSiO₄を使用したため、750 °Cで CO₂を吸収させた場 合に生成した LiNaCO₃が液相となり Li₂SiO₃が多孔体化、 拡散を阻害する Li₃NaSiO₄ 層の厚みが薄くとも逆反応が 完結したためと考えらえる.



Fig. 1 Cycle characteristics of Li_3NaSiO_4 at 750 °C by switching N_2 and CO_2 gas

(1) M. Hirai et al., Dalton Trans., 50, 5301 (2021). (2) 岩崎俊平ら、電気化学会第 89 回大会、1116 (2022).

Lao.57Lio.29TiO3電解質隔膜を用いる電気透析リチウム回収の特性

〇丹羽 栄貴,新村 潔人,本多 駿資、田副 博文、佐々木 一哉(弘前大学)

Li-recovery properties with electrodialysis using La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ electrolyte Eiki Niwa, Kiyoto Shin-mura, Shunsuke Honda, Hirofumi Tazoe and Kazuya Sasaki (Hirosaki Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池の原料であるリチウム資源の需要は、大幅に拡大している。これまでのリチウム資源 回収法には、工程に長時間を要するなどの問題があり、新たな技術の確立が切望されている。酸化物として 最もリチウムイオン伝導度が高い(La,Li)TiO3を隔膜とする電気透析法は有望な技術の一つである。発表では、 電気透析のリチウム回収プロセスの回収速度、ファラデー効率、およびエネルギー効率について報告する。 2. 実験

電解質隔膜には、市販の La0.57Li0.29TiO3 の多結晶緻密焼結体の板(東邦チタニウム株式会社)を用いた。 La0.57Li0.29TiO3板の表裏両面の対称位置に、格子状の白金電極をスクリーン印刷にて塗布し、1100℃・1時間 で焼き付けた。1.0 M と 1.0×10⁻³ M の LiOH 水溶液をそれぞれアノードとカソード側の槽に設置した。マル チチャンネルポテンショガルバノスタット VMP-3 (Bio-Logic、France)を用いて、電位差を両電極間に印加 し、電流を測定した。大電流での電気透析では、安定化電源とデジタルマルチメータで測定された。

3. 結果および考察

Fig.1に電気透析中の印加電圧と電流の関係を示した。溶液のpHから見積もられる電気透析反応の理論的 電極電位は 0.933 V であり、この値から活性化過電圧ηを算出し、Fig. 1 の横軸の上部に示した。この電気透 析の反応は、電荷移動反応律速かつ過電圧が十分に大きいと仮定すると、以下のターフェルの式に従う。 $\eta = -\left(\frac{RT}{azF}\right)\ln i_0 + \left(\frac{RT}{azF}\right)\ln i = a + b\ln i \qquad (1)$

ここで、z, R, Tは、反応電子数、気体定数、絶対温度である。電流の過電圧依存性は、三つの領域に分けら れる。領域IIでは、図内の点線で示されたターフェルの式に従うように、過電圧の増加に伴い電流の対数が線 形的に増加した。印加電圧が0V以上かつ過電圧が0V以下の領域Iでは、電流は、ターフェルの式から逸脱 し、印加電圧の減少により大きく減少したが、正の電流が観測された。過電圧が0V以下では電流は流れな いはずだが、電圧印加時に生じる静電引力により電極近傍の局所的な pH の変化によって、理論電解電圧が 期待される値よりも小さくなったことに起因していると考えられる。

次に、ファラデー効率の過電圧依存性を Fig.2 に示す。領域 IとⅡでは、ファラデー効率は1 であった。領 域Ⅲでは、ファラデー効率は、1から逸脱し、過電圧の増大により急激に低下した。これは、La0.57Li0.29TiO3の Tiの一部が還元されことで自由電子が生成し、Li+輸率が1より低下したことを起因する。Fig.1にて、領域 III で過電圧が増加するにつれて、電流が急激に増回した理由も同様に電子伝導に起因していると考えられる。





Fig. 1 The relationship between overvoltage and the natural logarithm of the current during the electrodialysis using La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ electrolyte.

Fig. 2 The dependence of Faraday efficiency on the overvoltage during the electrodialysis using La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃ electrolyte.

Lao.57Lio.29TiO3電解質隔膜を用いる電気透析リチウム回収における リチウム源溶液中共存イオンの影響

〇進藤裕太¹,新村潔人¹,徳吉諒哉¹,福坂岳²,丹羽栄貴¹,佐々木一哉^{1,2} (弘前大学大学院理工学研究科¹,弘前大学理工学部²)

Influence of Coexisting Ions in Lithium Source Solution on Electrodialytic Lithium Recovery using La0.57Li0.29TiO3 Electrolyte

<u>Yuta Shindo</u>,¹ Kiyoto Shin-mura,¹ Ryoya Tokuyoshi,¹Takeru Fukusaka,² Niwa Eiki,¹ and Sasaki Kazuya^{1,2} (¹ Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University,² Department of Science and Technology, Hirosaki University.)

1. 目的

リチウムイオン電池の使用量とともに、リチウム資源の需要は急増している。現在の確認埋蔵量の大半 (59%)は塩湖中にある[1]。塩湖からのリチウム生産は、低コストの為好ましい。しかし、塩湖からリチウ ム生産の既存の方法は、長い天日蒸発期間を必要とし、急激な増産に対応できない。不安定な天候が計画的 生産を困難にする課題もある。近年は、鉱石からのリチウム生産が増え、供給の過半を占めている。鉱山か らの生産は高コストな為、リチウムの価格が急増している。塩湖から短い工程でリチウムを採取する技術が 望まれる。将来のリチウム資源不足の懸念を考慮すれば、高純度リチウムを低コストで大量に供給するため の第三のルートの開発も必要であり、低濃度だが無尽蔵なリチウムを含有する海水から低コストでリチウム を採取する技術の開発も望まれる。

塩湖や海水からのリチウム採取するための候補技術として、リチウムイオン伝導性固体電解質を使用する 電気透析法がある。当研究室では、少ないエネルギーで高速にリチウム採取できる電気透析技術の開発を目 指して研究している。リチウムイオン伝導性固体電解質である Lio.29Lao.57TiO3 を使用する電気透析により、高 純度リチウムを高速で採取できることを実験的に確認できた。しかし、海水や塩湖からリチウムを採取する 際には、海水中に含まれる種々のカチオンやアニオンの影響が懸念される。

本研究では、Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃電解質を使用した電気透析による塩湖や海水からのリチウム採取を想定した各種の代表的イオンについて、リチウム採取速度への影響を検討する。

[1] Xianhui Li, Yinghui Mo, Weihua Qing, Senlin Shao, Chuyang Y. Tang, and Jianxin Li, *Journal of Membrane Science* 591 (2019) 117317.

2. 実験

Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃の表裏両面にアノード電極(一次溶液側)とカソード電極(二次溶液側)をペースト焼成法 で形成した。アノード電極とカソード電極の間に 2.00 V の直流電圧を 1 h 印加し、電流の変化をモニターし た。一次溶液は水酸化リチウム水溶液(LiOH 1 mol/L, LiOH 0.001 mol/L),水酸化リチウムと水酸化ナトリ ウムの混合水溶液(LiOH 1 mol/L + NaOH 4 mol/L, LiOH 0.001 mol/L + NaOH 4 mol/L)などとした。二次溶液 は水酸化リチウム水溶液(LiOH 0.001 mol/L)とした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に電流の時間変化を示す。リチウム濃度が 同一の場合,LiOH 水溶液よりもLiOH と NaOH の 混合水溶液の方がLi 移動速度を示す電流値が大き いことと確認された。それぞれの溶液の水素イオン 濃度(pH)は,LiOH 1M;11.29,LiOH 1M+NaOH 4M; 12.95,LiOH 0.001M;10.94,LiOH 0.001M + NaOH 4M;13.49 であった。したがって,リチウム源溶液 中に高濃度のNaOH が存在することで,溶液のpH が高いことによる効果と推定される。当日の発表で は,他のイオン濃度の影響についても報告する。



Fig.1 Time relaxation of current during electrodialysis using Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃ electrolyte.

一般講演

座長:及川 格(東北大学) 2022年9月8日(木) 14:45 ~ 15:30 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [1E12] 中性子ラジオグラフィによる LAGP-LaPO₄コンポジットの拡散係数測定 O高木 穂乃香¹、宋 方舟¹、八尾 健¹、薮塚 武史¹、高井 茂臣¹、林田 洋寿²、甲斐 哲也³、篠原 武尚³ (1. 京都大学、2. 中性子科学センター、3. J-PARCセンター) 14:45 ~ 15:00
 [1E13] La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃電解質隔膜を用いる電気透析⁶Li同位体濃縮の温度依存性 O徳吉 諒哉¹、新村 潔人¹、進藤 裕太¹、福坂 岳²、丹羽 栄貴¹、佐々木 一哉^{1,2}(1. 弘前大学大学院理

工学研究科、2. 弘前大学理工学部)

15:00 ~ 15:15

[1E14] 新規フッ化物イオン伝導体の固体 NMR解析

〇村上 美和¹、丹羽 栄貴²、森 大輔³(1. 京都大学、2. 弘前大学、3. 三重大学) 15:15 ~ 15:30

中性子ラジオグラフィによる LAGP-LaPO4 コンポジットの拡散係数測定

 O高木穂乃香¹, Fangzhou Song¹, 八尾 健¹, 薮塚武史¹, 高井茂臣¹, 林田洋寿², 甲斐哲也³, 篠原武尚³
 (京都大¹, 中性子科学センター², J-PARC センター³)

Diffusion Coefficient Measurement on LAGP-LaPO₄ Composite by Means of Neutron Radiography <u>Honoka Takagi</u>,¹ Fangzhou Song,¹ Takeshi Yao,¹ Takeshi Yabutsuka,¹ Shigeomi Takai,¹ Hirotoshi Hayashida,² Tetsuya Kai,³ and Takenao Shinohara³ (Kyoto Univ.,¹ Neutron Science and Technology Center,² J-PARC Center³)

1. 目的

全固体電池はエネルギー密度や安全性の観点から次世代電池として期待されており,精力的に開発が行われている.NASICON型構造をもつLAGP(Li1.5Al0.5Ge1.5(PO4)3)は、空気中で安定な酸化物系のリチウムイオン伝導体である.耐還元性が高く固体電解質として有望であるが、導電率のさらなる向上が望まれる.

我々はこれまで、NASICON型リチウムイオン伝導体にLLTOやLa₂O₃を添加して共焼成することにより分解析出したLaPO₄を微分散させ、絶縁体分散効果¹により導電率を向上できることを報告してきた².

本研究では、LaPO4を微分散させたLAGPのトレーサー拡散係数を中性子ラジオグラフィによって測定し、 母体のLAGPの結果と比較した.

2. 実験

⁷Li₂CO₃, γ-Al₂O₃, GeO₂ および NH₄H₂PO₄ を 900 ℃でか焼して ⁷LAGP 前駆体を合成した. この前駆体に La₂O₃ を 8 wt%添加し,ボールミルで混合後,直方体に成型した. これを静水圧プレス後, 800 ℃で 4 時間焼 成して ⁷LAGP-LaPO₄焼結体試料を得た. 耐水研磨紙で厚さを 7.1 mm に揃えた.

⁷LAGP-LaPO₄直方体ペレットの端面に飽和 ⁶LiNO₃ 溶液を塗布し,300 ~ 500 ℃でアニール後,中性子を照 射して透過像を撮影した.中性子ラジオグラフィ実験は J-PARC の BL-22 で行い,透過中性子はコンバータ を介して CCD カメラで記録した.像の濃淡は Image-J で数値化し,得られたプロファイルに Lambert-Beer 則 と Fick の式により非線形フィットを行い,拡散係数を求めた.

3. 結果および考察

Fig.1 に⁷LAGP に対する透過強度比 I/I_0 の対数プロットを示す. プロファイルは Fick の式でよくフィット でき,これからトレーサー拡散係数を得た. 様々な温度で得られた拡散係数はアレニウスプロットで直線に 載った. Fig.2 に LAGP と LAGP-LaPO₄ コンポジットの拡散係数を比較して示す. コンポジットの拡散係数は 母体に比べて大きく,絶縁体分散効果の寄与により平均的にリチウムイオンの拡散が向上したと考えられる. また高温ほどバルク拡散の寄与が大きくなるため,コンポジットでは見かけ上活性化エネルギーが小さくな ると考えられた.



Fig. 1. Diffusion profiles of 6 Li in LAGP-LaPO₄ composites annealed at 500 °C for 20 - 80 min.

(1) C.C. Liang, J. Electrochem. Soc. 120 1289-1292 (1973).

(2) F. Song, M. Uematsu, T. Yabutsuka, T. Yao and S. Takai, Materials 14 3502 (2021).



Fig. 2. Arrhenius plots of the tracer diffusion coefficients of lithium ions in LAGP and LAGP-LaPO₄ composites.

La0.57Li0.29TiO3 電解質隔膜を用いる電気透析による⁶Li 同位体濃縮による温度依存性

〇徳吉諒哉¹,新村潔人¹,進藤裕太¹,福坂岳²,丹羽栄貴¹,佐々木一哉^{1,2}(弘前大学大学院理工学研究科¹, 弘前大学理工学部²)

Temperature effect on lithium isotope separation coefficient by electrodialysis using La0.57Li0.29TiO3 electrolyte

<u>Ryoya Tokuyoshi,</u>¹ Kiyoto Shin-mura,¹ Yuta Shindo,¹ Takeru Fukusaka,² Eiki Niwa,¹ and Sasaki Kazuya^{1,2}(Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University,¹ Department of Science and Technology, Hirosaki University.²)

1. 目的

核融合炉の国際的実験炉計画である ITER 計画では、重水素と三重水素(T)を燃料として使用する。T は、 自然界にほとんど存在しないので、核融合炉内でリチウムと中性子の核反応により製造される。高温プラズ マを維持するためのエネルギー収支を考慮すると、本用途のための質量数 6 の Li の同位体比率を 90 mol%以 上に濃縮する必要がる。⁶Li 同位体分離のための最も知られた方法である水銀アマルガム法は、水銀を使用 するため大きな環境負荷が伴うので、工業的ではない。電気透析法は、シンプルな単一工程の連続式処理工 程であり、有望である。Kobayashi¹らは、リチウム化合物中の Li イオン拡散係数を第一原理計算で計算し、 ⁶Li と ⁷Li の拡散係数比が温度により変化する可能性を示唆した。この温度依存性が存在すれば、適切な温度 への制御により高効率なリチウム同位体濃縮が実現できる。Shin-mura²らは、La_{0.57}Li_{0.29}TiO₃(LLTO)電解質 隔膜を用いる電気透析による ⁶Li 同位体濃縮による温度依存性を実験で調査し、⁶Li 移動の活性化エネルギー が量子効果によって ⁷Li のそれよりも約 5%小さいために低温域で ⁶Li 同位体濃縮率は向上することを報告し た。しかし、Shin-mura²らの結果は比較的大きなばらつきを含んでいた。本発表では、温度毎の実験回数を 増やし、LLTO電解質隔膜を用いる電気透析による ⁶Li 同位体濃縮率の温度依存性の精度を高めて実験し、同 位体濃縮時の温度影響を確認する。

(1) K. Kobayashi and T. Hoshino, Fusion Engineering and Design, 136 (2018) 205-209.

(2) K. Shin-mura, R. Tokuyoshi, H. Tazoe and K. Sasaki, Fusion Engineering and Design, 171(2021)112577.

2. 実験方法

LLTO の表裏両面にアノード電極(一次溶液側)とカソード電極(二次溶液側)をペーストの焼き付け法 で形成した。アノード電極とカソード電極の間に 2.00 Vの直流電圧を 1 h 印加した。溶液と電解質の温度は 273.15K-323.15K で変えられた。同位体濃縮率(Concentration Factor, *CF*)は、誘導結合プラズマ質量分析に よる同位体濃度をもとに、初期と電気透析後の二次側溶液中の同位体濃度より算出された。

3.結果および考察

Fig. 1 は CF の温度依存性を示す。CF には、大きなばらつきを有する小さな正の温度依存性が確認された。 正の温度依存性は、一次側 LLTO 表面への Li⁺の吸着解離が高温ほど激しくなる結果で説明されうる。Fig. 2 に⁶Li⁺と⁷Li⁺の移動量の温度依存性を示すように、Li⁺移動速度はアレニウスタイプの温度依存性を有した。 プロットの傾きから算出される見かけの活性化エネルギーは同位体種によらず同一であった。アレニウスプ ロットが折れ曲がることから、温度によって律速過程が変化する可能性が示唆された。



Fig.1 Temperature dependence of lithium isotope concentration factor (*CF*).



Fig.2 Arrhenius plots of ⁶Li⁺ and ⁷Li⁺ transferred to the secondary solution by electrodialysis.

フッ化物イオン伝導体の固体 NMR 解析

〇村上 美和¹, 丹羽 栄貴², 森 大輔³ (京都大¹, 弘前大², 三重大³)

Solid-State NMR study for new fluoride-ion conductor Miwa Murakami,¹ Eiki Niwa,² and Daisuke Mori³ (Kyoto Univ.,¹ Hirosaki Univ.,² Mie Univ.,¹)

1. 目的

ポストリチウムイオン電池の候補であるフッ化物シャトル電池の固体電解質として様々なフッ化物イオン 伝導体が検討されている¹。我々は最近、イオン伝導体としての報告例のない K₂BiF₅ に着目し、新しいイオ ン伝導体として K2BiF5系材料を合成し、結晶構造解析とイオン伝導性の評価を行った ²。本研究では、K2BiF5 において固体 ¹⁹F MAS NMR線形とスピン格子緩和時間(T)の温度依存性の解析から F 交換速度や活性化エネ ルギーを求め、Bond-valence site energy (BVSE)計算の結果と比較し、Fのダイナミクスについて議論した。

2. 実験

K₂BiF₅系材料は、KF, BiF₃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、Ar 中で 200℃, 10 時間焼成した。¹⁹F線形は OpenCore NMR 分光計(4.7 T; ¹⁹Fの共鳴周波数は 188.4 MHz)を用い、測定温度は 40~180℃、試料回転速度は 15kHz で測定した。¹⁹F T₁測定には JEOL ECA 分 光計(14 T; ¹⁹Fの共鳴周波数は 564.7 MHz)を用いた。

3. 結果および考察

図1に¹⁹F MAS NMR の温度依存性を示す。黒が実測、赤が計算線形を示し ている。40℃では複数サイトへのFイオンの分布に起因して非対称な線形が観 測され、100 ℃以上でFイオンのサイト間での交換により単一な線形へと変化 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、K2BiF5内をフッ化物イオンが拡散していることが示唆され た。³⁹K NMR も測定したが、明確な温度依存性は見られなかったことから、F イオンが伝導担体であると考えた。

線形計算には、結晶構造から DFT 計算で求めた化学シフトの F1~F4 の4 つ のピークに加えて、-40と-105 ppm に二つのピークを加えた6サイト間のラン ダムな交換(図の赤字が交換速度)を仮定して行った。追加の二つのピークに 関しては結晶構造が乱れたサイトを考えている。140℃以上では交換により単 一化したピークの T₂の増大(motional narrowing)が観測されて、サイト間の交換 は影響しなくなっている。そこでアレニウス式を用いて 40~140℃での交換速 度を解析したところ、活性化エネルギーとして 0.52(3) eV を得た。この値は、 T1の解析から得られた 0.43(2) eV より高く、伝導度の温度依存性から得られた 0.79(5) eV よりも低い。また、これらの活性化エネルギーは BVSE 計算で得ら れたb軸に沿った格子間サイトを介したF4の1次元拡散のエネルギー~0.278 eV などより高い。このような見え方の違いは、観測している対象と観測の特 徴的な時間スケールの違いにより、観ている過程が違っていることに起因して いると考えられ、講演では、マクロなイオン伝導との関係を基に議論する。





Munnangi and O. Clemens, J. Mater. Chem. A, 9, 5980–6012 (2021).



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 RISING2 (JPNP16001) および RISING3 (JPNP21006) の結果得られたものです。

一般講演

座長:村上 美和(京都大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:30 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [1E15] ジニトリルを構成要素とする Mgイオン伝導性分子結晶電解質の開発 O守谷 誠¹、塚田 圭一¹、内山 翔太¹、戸塚 杜¹(1. 静岡大学) 15:45 ~ 16:00
 [1E16] スピネル型(Mg,Zn)(Co,Fe,Mn)² O₄の合成と正極特性および平均・局所構造の検 討

〇馬 馼力¹、北村 尚斗¹、石橋 千晶¹、井手本 康¹ (1. 東京理科大学) 16:00 ~ 16:15

[1E17] リチウムイオン電池用負極材料 Ti₂Nb₁₀O₂₉の負極特性と平均・局所構造の検討 ¹れ村 尚斗¹、O永井 竜¹、石橋 千晶¹、井手本 康¹(1.東京理科大学)

16:15 ~ 16:30

ジニトリルを構成要素とする Mg イオン伝導性分子結晶電解質の開発

〇守谷誠¹, 塚田圭一¹, 内山翔太¹, 戸塚杜¹(静岡大¹)

Synthesis of Molecular Crystalline Electrolytes with Mg-Ion conductivity Using Dinitriles <u>Makoto Moriya</u>,¹ Keiichi Tsukada,¹ Shota Uchiyama¹ and Mori Totsuka¹ (Shizuoka Univ.,¹)

1. 目的

全固体マグネシウム電池の実現に向け、固体中で Mg イオンを高速に拡散させる固体電解質材料が求めら れている.ただし、Mg は電解質中では二価カチオンとして振る舞い、固体中のアニオン部位と強固な相互作 用を形成する傾向があるため、一価カチオンである Li イオンに比べると固体中での Mg イオンの拡散は困難 である.このような中、我々は結晶格子中で分子が規則的に配列した構造を持つ「分子結晶」(結晶性有機物) に注目してきた.分子結晶では、構成要素である金属塩と有機分子を結晶格子中で規則的に配列させること により、分子からなるイオン伝導パスを構築することが可能である.近年、我々のグループでは Li {N(SO₂CF₃)₂} (LiTFSA)と NCCH₂CH₂CN (SN)からなる分子結晶 Li(TFSA)(SN)₂が、室温で 10⁻⁴ S cm⁻¹ という 高い Li イオン伝導性を示すことを見出している¹.この結果を参考に、本研究では Mg イオン伝導性を有す る新規分子結晶電解質の開発を目的として、Mg {N(SO₂CF₃)₂} (Mg(TFSA)₂)と種々のジニトリルとの反応を検 討した.本発表では、ここから得られた分子結晶電解質の結晶構造や電気化学特性について紹介する.

2. 実験

Ar 下において, Mg(TFSA)₂と SN をモル比 1:3 で混合し加熱することにより, 粘性の高い無色透明の液体 を得た.この液体を室温下で静置することにより, Mg(TFSA)₂(SN)₃を単結晶として得た.得られた結晶を用 いて-120 ℃ で単結晶 X 線構造解析を行うことにより,この化合物の結晶構造を明らかにした.また,結晶 を粉砕した後,油圧プレスを用いて円盤状に加圧成型した試料を用いて電気化学測定を行った。この測定か ら,固体状態におけるイオン伝導率、Mg イオン輸率を評価した.

3. 結果および考察

図1に Mg(TFSA)(SN)₃の単結晶 X 線構造解析の結果を示す. Mg イオンは六配位構造をとり,いずれの配 位座もスクシノニトリルの窒素が占めている.また、3 分子のスクシノニトリルが,隣接する2 つの Mg イオ ンを架橋することにより,格子中には Mg イオンとスクシノニトリルからなる一次元鎖構造が構築されてい る.この一次元鎖構造の間隙に,TFSA アニオンが Mg イオンと相互作用することなく存在している.イオン 伝導率測定を-30 ℃ から100 ℃ の範囲で行ったところ,室温付近で10⁻⁶ S cm⁻¹程度,100 ℃ では5 × 10⁻⁵ S cm⁻¹という値であることが確認された.なお,イオン伝導の活性化エネルギーは47.5 kJ mol⁻¹であった. Mg イオン輪率を測定したところ,予備的な結果ではあるが約 0.46 であることが示された.



Fig. 1. Crystal structure of Mg(TFSA)₂(SN)₃ (Mg: green, C: gray, N: blue, O: red, F: light green, S: yellow)

(1) Kenjiro Tanaka, Yusuke Tago, Mitsuru Kondo, Yuki Watanabe, Kazunori Nishio, Taro Hitosugi, Makoto Moriya, *Nano Lett.*, **20**, 8200 (2020).

スピネル型(Mg,Zn)(Co,Fe,Mn)₂O₄の合成と正極特性および平均・局所構造の検討

O馬 馼力¹, 北村 尚斗¹, 石橋 千晶¹, 井手本 康¹ (東京理科大学¹)

Synthesis of spinel-type (Mg, Zn)(Co, Fe, Mn)₂O₄, and study of positive-electrode properties, average and local structures Wenli Ma,¹ Naoto Kitamura,¹ Chiaki Ishibashi,¹ Yasushi Idemoto (Tokyo University of Science ¹)

1. 目的

Mg 金属を負極として用いるマグネシウム二次電池は、次世代電池の有望な候補の1つである。顕著なメリットとしては、負極の Mg が非樹枝状に堆積するため安全であること、大容量であること、非常に資源量が 豊富で毒性のない化学元素であることがあげられ、このような特徴から特に定置用などの大規模バッテリー に適していると考えられる。正極材料としてはスピネル型構造(AB2O4)の(Mg, Zn)Co2O4 を母体とする材料が 有望であると考えられており¹⁾、これまでの研究により MgCo2O4 では放電時にスピネル型構造から岩塩型構 造へ、充電時に岩塩型構造からスピネル型構造に変化することが明らかになっている。この物質における平 均・局所構造は、四面体サイト(Aサイト)と八面体サイト(Bサイト)を他の元素により置換することで 変化すると考えられるが、置換と充放電特性の関係については依然不明な点が残されている。このような背 景から、本研究では Mg を Zn で置換した Mg_xZn_{1-x}Co2O4と Co を Fe 及び Mn で置換した試料に注目し、その 正極特性と平均・局所構造の関係を検討した。

2. 実験

試料の合成には逆共沈法を用いた。Coをベースとした $Mg_xZn_{1-x}Co_2O_4$ の合成では、各金属硝酸塩水溶液を x =0、0.25、0.5、1 となるように混合した後、炭酸ナトリウム水溶液に適下した。生じた沈殿物を乾燥し、ボールミル後、300°Cで焼成することで目的の試料を得た。Fe 及び Mn をベースとした試料についても同様に合成したが、焼成は 400°C及び 500°Cで実施した。このようにして得られた試料について粉末 X 線回折による相の同定 (Empyrean, PANalytical)、ICP-AES (ICPE9000, Shimadzu)による金属組成の決定、三極セルを用いた充放電試験を行った。また一部の粉末及び電極試料に対して、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、XAFS(BL14B2, SPring-8)により遷移金属元素の価数を観察した。また全散乱データ(BL04B2,Spring-8)により局所構造の検討をした。

結果および考察

得られた試料に対して XRD 測定を行った結果、焼成 条件を検討することで立方晶のスピネル型構造に帰属 された。ICP-AES により、組成は おおむね制御できて いることが明らかとなった。得られた試料について 充 放電試験を行った結果 (Figs. 1, 2)、MgCo₂O₄において 2 回目の放電容量の維持率は47.7%であったが、MgFe₂O₄ では2回目の放電容量の維持率はおよそ97.8%になった。 また、MgCo₂O₄の Mg の一部を Zn で置換することによ り、正極特性が改善されることがわかった。これらの知 見をもとにMgCo₂O₄のAサイトとBサイトの同時置換 を試みた。

さらに、これらの試料の正極特性と結晶構造の関係 を検討するため、Rietveld 解析を行った。その結果、 MgCo₂O₄に比べて MgFe₂O₄の方がAサイト(8aサイト) のカチオンミキシングが顕著であったが、金属と酸素 が形成する多面体の歪みは MgFe₂O₄において減少して いた。このことが、正極特性が改善した一因であると 考えられる。



Fig. 2 MgCo₂O₄ (300°C)の放充電曲線

参考文献

1. K. Shimokawa, T.Atsumi, M. Haradaet al., J Mater. Chem. A,7, 12225 (2019).

リチウムイオン電池用負極材料 Ti₂Nb₁₀O₂₉の負極特性と 平均・局所構造の検討

北村 尚斗, 〇永井 竜, 石橋 千晶, 井手本 康 (東理大理工)

Anode properties, average and local structures of Ti₂Nb₁₀O₂₉ anode material for lithium-ion batteries Naoto Kitamura, <u>Ryu Nagai</u>, Chiaki Ishibashi, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

近年、定置用・電気自動車用電源などの大型用途へのリチウムイオン電池の応用が推進されており、電極 材料にもさらなる高容量化と安全性の向上が求められている。現在市販されているリチウムイオン電池には 負極として主にグラファイトとチタン酸リチウムが使用されているが、前者は安全性に懸念点が残されてお り、後者は理論容量が低いという欠点がそれぞれ存在する。このような背景から、安全性と高容量を両立す る負極材料として、酸化チタンと酸化ニオブの固溶体である Ti-Nb-O 系化合物が多くの注目を集めている。 本研究では、その中でも Ti₂Nb₁₀O₂₉ に着目した。この材料ではリチウムイオンを吸蔵する際の電極電位が高 いため安全性に優れているうえ、炭素負極以上の高容量となることが見込まれている¹⁾。しかしこれらの負 極特性と結晶構造の関係には不明な点が多く残されている。そこで本研究では Ti₂Nb₁₀O₂₉ を合成し、負極特 性の評価を行った。また、放射光 X 線回折パターンを用いた Rietveld 解析により、その結晶構造とリチウム イオンの挿入経路を詳細に検討した。

2. 実験

試料は固相法を用いて合成した。酸化チタンと酸化ニオブを所定比で混合し、ボールミルをしたのちに焼 成(1100℃,24h,Air)して試料を得た。得られた試料について、粉末 X 線回折(XRD)測定により相の同定と格子 定数の算出を行い、ICP 発光分光分析による金属組成の分析を行った。また粒子形態を走査型電子顕微鏡 (SEM)および粒度分布測定にて評価した。さらに放射光 X 線回折測定(BL19B2,SPring-8)による Rietveld 解析 を行い、結晶構造を評価した。電気化学測定では、試料に導電材 C65 を混合し、ペレット化したものを負極 とし、二極式セルを用いて充放電試験を行った。

3. 結果および考察

得られた Ti₂Nb₁₀O₂₉の XRD から主要なピー クは全て単斜晶系(空間群 A2/m)で帰属できた。 また ICP 測定により試料の組成が制御できて いることを確認した。電気化学測定では、初回 充電容量は 0.1C における文献値¹⁾と同等程度 の約 300 mAh/g を得ることができた(Fig. 1)。さ らなる負極特性の改善を目指してボールミル 処理を行った。その結果、ボールミル処理を行 った試料は処理時間の増加に伴い負極特性が 低下していく結果となった。これはボールミル 処理によって試料の一部がアモルファス化し ており、結晶性が低下したためと考えられる。



これを改善するために熱処理(1100 ℃, Air, 1 h)を行った結果、初期状態の試料と比較して初回放電容量は低下 したが、サイクル特性を向上することができた。

Ti₂Nb₁₀O₂₉の詳細な結晶構造を検討するため、放射光 X 線回折測定を用いて Rietveld 解析を行った。その 結果、おおむね良好なフィッティングが得られ、結晶構造を決定することができた。また、(Ti, Nb)O₆ 八面体 を形成する金属サイトに着目すると、Ti の占有率が高いサイトでは歪みが大きいことが確認された。さらに 精密化した結晶構造を用いて結合原子価の総和(BVS)のマッピングを行った結果、(Ti, Nb)O₆ 八面体ネットワ ークの隙間を経由して Li⁺が挿入されることが示唆された。また八面体の歪みが小さい場所の近くにおいてよ り多くのリチウムイオンが吸蔵されていることが示唆された。

謝辞 本研究は科研費・学術変革領域研究(A)「超秩序構造が創造する物性科学」(課題番号 20H05880)の援助のもと実施した。関係各位に深く感謝する。

参考文献

1) C. Lin, S. Yu, H. Zhao, S. Wu, G. Wang, L. Yu, Y. Li, Z.-Z. Zhu, J. Li, S. Lin, Sci. Rep., 5, 17836 (2015).

一般講演

座長:木村 勇太(東北大学) 2022年9月8日(木) 16:30 ~ 17:15 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

[1E18] 室温成型可能な LiBH₄-Li₇La₃Zr₂O₁₂複合体型固体電解質の作製

 O坂本 陽太郎¹、石井 暁大¹、及川 格¹、高村 仁¹(1.東北大学)
 16:30 ~ 16:45

 [1E19] LiCoO₂正極と NASICON型 LATP固体電解質の共焼結過程の解明 -X線吸収分光

 および回折法による生成物分析と熱力学計算による予測 O市原 文彦¹、大出 真知子¹、三好 正悟¹、増田 卓也¹(1.物質・材料研究機構)

16:45~ 17:00 [1E20] NASICON型 Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5-x}Ti_x(PO₄)₃の合成、導電特性および平均・電子構造

解析

井手本 康¹、〇福田 海里¹、石橋 千晶¹、北村 尚斗¹(1. 東京理科大学)

17:00 ~ 17:15

<講演番号は自動振番のため不要です>

室温成型可能な LiBH₄-LiァLa₃Zr₂O₁₂複合体型固体電解質の作製

〇坂本陽太郎,石井暁大,及川格,高村仁 (東北大院工)

Room-temperature moldable LiBH₄-Li₇La₃Zr₂O₁₂-based solid-state electrolytes <u>Yotaro Sakamoto</u>, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, and Hitoshi Takamura (Tohoku Univ.)

1. 目的

Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) は、全固体 Li⁺二次電池の有望な固体電解質の一つである。Al 添加により安定化される 立方晶ガーネット型 LLZ は、室温で 10⁻³ S·cm⁻¹ 台の高い Li⁺伝導度を示す上、金属 Li と化学的に両立する。 しかし、LLZ は難焼結性材料なため粒界抵抗と電極との界面抵抗が大きく、実用化が難しい。そのため、成 形性に優れる有機系固体電解質と LLZ からなる複合体が研究されてきたが、低い Li⁺伝導度や、その作製に 熱処理を要する課題がある。そこで、本研究では室温での成形性に優れる無機系固体電解質 LiBH₄ と LLZ の 複合体に着目し、様々な混合率の LiBH₄-LLZ 複合体を作製して、その組織や相、電気化学的特性を評価した。

2. 実験

固相反応法で合成した Al 添加 LLZ を手粉砕または遊星型ボールミルで粉砕して LLZ 粉末を作製した (各々hmLLZ、bmLLZ と表記)。これらの LLZ 粉を Ar 大気下で LiBH₄ と 10 分間手混合し、200 MPa で静水圧 プレスして LLZ-LiBH₄ 複合体を作製した。X 線回折法 (XRD)、核磁気共鳴法 (NMR)、交流インピーダンス 分光法、耐電流負荷試験、サイクリックボルタメトリーで複合体の相や電気化学的特性を評価した。

3. 結果および考察

LiBH₄-hmLLZ 複合体の相対密度は LiBH₄-bmLLZ 複合体よりも高かった。これは hmLLZ の幅広い粒度分布 によると考えられる。hmLLZ の仕込み体積分率 (f_{LLZ}) が 80%の LiBH₄-hmLLZ 複合体は、室温成型で相対密 度 79.5%の緻密体となった。それ以上の f_{LLZ} では空隙が増加した。LiBH₄-hmLLZ 複合体は、立方晶 LLZ と単 斜晶 LiBH₄で構成されており、LiBH₄がわずかに水和されていたと示唆された。⁷Li static および MAS NMR では、複合体化による異相の生成や相転移は認められなかった。図 1(a)に、LiBH₄-hmLLZ 複合体の伝導度を 示す。伝導度は f_{LLZ} の増加に伴い単調に増加したが、空隙が多くなる $f_{LLZ}=0.9$ では全温度域で伝導度が低かっ た。LiBH₄が高温相となり LLZ 焼結体と同等の高い伝導度を示す高温域 (110-150 ℃) では、図 1(b)に示すよ うに、 f_{LLZ} の増加に伴い伝導度は加成則に従って単調に増加した。LiBH₄が低温相となり LLZ 比べ 3 桁程低 い伝導度を示す低温域 (60-100 ℃) では、 f_{LLZ} の増加に伴いパーコレーションモデルに従って伝導度が増加し た(図 1(b))。LLZ のパーコレーション閾値 (約 0.6) 以上の $f_{LLZ}=0.7,0.8,0.9$ では、低温域より 1 桁程高い伝導度 を示す中温域 (70-100℃) に観測された。これは、伝導度の低い LiBH₄が脱水し約 30%体積収縮し、相対的に LLZ の体積分率が高まるためと考えられる。LiBH₄-hmLLZ 複合体は $f_{LLZ}=0.8$ で伝導度 5.8×10⁻⁵ S·cm⁻¹を室温 近傍で示した。これは LiBH₄単体の伝導度より約 670 倍高い。この高伝導度な LiBH₄-hmLLZ 複合体の電圧耐 性は 100 ℃で 0.5 mA·cm⁻² と LLZ 焼結体と同等だったが、電極材料との界面形成に課題があった。



図 1 (a) LiBH4-hmLLZ 複合体のイオン伝導度と、(b)その fLLZ 依存性.

1P01

LiCoO2 正極と NASICON 型 LATP 固体電解質の共焼結過程の解明 -X 線吸収分光法および回折法による生成物分析と熱力学計算による予測-

〇市原文彦¹,大出真知子¹,三好正悟¹, 增田卓也¹(NIMS¹)

Co-sintering Process of LiCoO₂ Cathodes and NASICON-type LATP Solid Electrolytes Studied by X-ray Absorption Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Thermodynamic Calculation <u>Fumihiko Ichihara</u>¹, Machiko Ode¹, Shogo Miyoshi¹, Takuya Masuda¹, (NIMS.¹)

1. 目的

酸化物型全固体電池のための電極活物質/固体電解質界面は共焼結プロセスによって形成される。電極活物 質と固体電解質は単体では熱的に安定であるが、共焼結時には予期せぬ反応を引き起こし、イオン伝導性に 優れた界面を形成できない。こういった材料固有の反応性と焼結条件の関係は精力的に研究されているが、 その多くは多様な材料群および焼結温度・時間・雰囲気といった無数のプロセスパラメーターの経験的な組 み合わせ、あるいは網羅的な探索によって進められている。¹⁻³

そこで本研究では、まず液系リチウムイオン電池の実用正極である LiCoO₂ (LCO)と NASICON 系固体電解 質 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (LATP)の複合体を様々な混合比・焼結温度で共焼結し、X線回折法(XRD)およびX線 吸収分光法(XAS)によって、長周期構造を持つ結晶相のみならず長周期構造を持たない非晶質相を対象と して、反応生成物を定量分析した。さらに熱力学計算により反応生成物を予測し、実験結果との比較を行う ことによって反応機構の解明を試みると同時に、熱力学計算の有用性を検討した。

2. 実験

LCO および LATP 粉末を体積比 3:7、5:5、7:3 で混合した。LCO 単体あるいは LCO/LATP 複合体の錠剤を 形成し、300℃ から 900℃ まで 50℃ おきに 8 時間、大気中で焼結した後、XRD および XAS 測定を行った。 XRD パターンの Rietveld 解析に加え、XAS の主成分分析・線形結合フィッティングによって反応生成物の同 定・定量を行った。熱力学計算では市販のソフトウェア Factsage 8.1 と aiMP4.0 データベースを用いて、生成 物の予測を行った。この熱力学計算では、体積比 3:7、5:5、7:3 の時の化学組成で、Gibbs の自由エネルギー (GFE) が最小となる化合物の組み合わせを求めた。

3. 結果および考察

各体積比・温度で共焼結した結果、LCO/LATP 複 合体は体積比によらず、焼結温度としては比較的低 い 300°C で既に反応が起こり始め、 Co_3O_4 や Li_3PO_4 といった結晶相に加え、非晶質相の TiO₂が生成する ということが XRD および XAS 解析により明らかと なった。温度の上昇に伴ってさらに反応が進み、LCO と LATP に加え、 Co_3O_4 、 Li_3PO_4 および TiO₂が消費 され、LiCoPO₄、CoTiO₃ およびスピネル相の $Li_xCo_yTi_zO_4$ などが生成した。 Table.1 Products after sintering at 900°C in each volume ratio based on experimental results and thermodynamic calculation.

1	•			
Volume Ratio LCO:LATP	Experiment 900°C 8h	Calculation 900°C		
3:7	LiCoPO ₄ , TiO ₂ , Li ₃ PO ₄ , CoTiO ₃	LiCoPO ₄ , TiO ₂ , Li ₃ PO ₄ , <mark>CoTi₂O₅</mark>		
5:5	Li _x Co _y Ti _z O ₄ , Li ₃ PO ₄ , Co ₃ O ₄ , CoTiO ₃	Li ₂ CoTi ₃ O ₈ , Li ₃ PO ₄ , CoO, LiCoPO ₄		
7:3	LiCoO ₂ , Li ₃ PO ₄ , Li _x Co _y Ti _z O ₄ , <mark>Co₃O₄, Li₂TiO₃</mark>	LiCoO ₂ , Li ₃ PO ₄ , Li ₂ CoTi ₃ O ₈ , <mark>CoO</mark>		

各温度での生成物は LCO と LATP の体積比に依存して異なる。一例として Table 1 に実験および熱力学計 算に基づく 900°C での生成物を示す。ここで、実験結果と計算予測で一致する生成物を黒字で、一致しない 生成物を赤字で記載した。体積比 3:7 での両者を比較すると、実験結果の CoTiO₃ と計算予測の CoTi₂O₅のみ が異なっている。この CoTi₂O₅は TiO₂ と CoTiO₃の反応により生成するものと考えられ、反応前後の GFE の 差は-8.27 kJ/mol (at 298.15 K) と比較的小さな値を示した。つまり、実験結果と計算予測の両者において GFE の総和は類似した値を取り、比較的小さな差異により説明できるということが見出された。体積比 5:5 およ び 7:3 の場合においても同様に、生成物全体の GFE の総和を考慮することによって実験結果と計算予測の不 一致を説明できる見通しが得られている。熱力学計算による生成物予測を実験により検証することによって、 広範な条件下での高精度な反応予測の実現を目指している。

References

- 1. L. Miara et al., ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8, 26842-26850.
- 2. M. Gellert et al., *Ionics*, 2017, **24**, 1001-1006.
- 3. C.-Y. Yu et al., *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124**, 14963-14971.

NASICON 型 Li1.5Al0.5Ge1.5-xTix(PO4)3の合成、導電特性および平均・電子構造解析

井手本 康, 〇福田 海里, 石橋 千晶, 北村 尚斗 (東理大理工), 藤田 英史,田上 幸治 (DOWA エレクトロニクス(株)機能材料研)

Synthesis, conductive properties and average and electronic structure analysis of NASICON-type Li1.5Al0.5Ge1.5-xTix(PO4)3 Yasushi Idemoto, Misato Fukuda, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura (Tokyo Univ. of Science), Hidefumi Fujita, Koji Tanoue (DOWA Electronics Materials, Co. LTD.)

1. 目的

リチウムイオン伝導性固体を電解質として用いる全固体電池は、電解液を使わないため発火のリスクが少 なく、幅広い温度域で安定した性能を発揮し、高エネルギー密度の実現が期待できる。そのため、近年、電気 自動車などの普及とともに環境的、エネルギー的な観点で注目されているが、現行の電池では航続距離、充 電時間などに問題がある。NASICON 型固体電解質の Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5x}Ti_x(PO₄)₃ は、硫化物や酸化物に比べて、 空気中や水中での化学的安定性が高く、室温でイオン伝導性が比較的高いという利点が報告されている。し かし、実用化するためには、さらに導電率を高めること、低コストな材料を開発することが課題とされてい る。本研究では、組成が異なる Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5-x}Ti_x(PO4)₃ (x=0, 0.1, 0.2)を合成し、導電率測定により導電特性の 組成依存性を検討した。また、放射光 X 線回折を用いた平均・電子構造解析から、組成と平均・電子構造、 導電率の因果関係を考察した。

2. 実験

Li15Al05Ge1.5xTix(PO4)3を固相法を用いて合成した。固相法は、ボールミルを用いる方法¹⁾を参考にして行っ た。焼成時間を900℃に設定し、ボールミルの回転数を変化させた。Ge サイトへの置換は TiO₂(アナターゼ 型)を用いて x=0,0.1,0.2 の 3 試料を作製した。作製した試料の相の同定を粉末 X 線回折測定により行い、金 属成分の組成を ICP 発光分析装置を用いて決定した。得られた試料の焼結性評価は SEM (HITACHI, S-2600N) と真密度測定(Microtrac 製 BELPycno)で行い、導電特性を交流インピーダンス法(SP-300, Bio-Logic)により評 価した。これらの試料について、放射光 X 線回折(BL19B2,SPring-8)から得られたデータを用いて Rietveld 解 析(Rietan-FP)により平均構造を検討し、Maximum Entropy Method (MEM: Dysnomia)を用いて電子構造解析を行 った。

3. 結果と考察

Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5-x}Ti_x(PO₄)3の x=0, 0.1, 0.2の試料を合成した。粉末 X 線回折測定により得られたピークのすべ てを空間群 R-3c に帰属でき、NASICON 型構造の単一相が 確認できた(図1)。x=0.1, 0.2 では、出発原料のTiO2由来 の回折ピークがなく、格子定数が a 軸方向に延びていたた め、Ti が置換されていると考えられる。 焼結プロセスの影 響を検討するため、通常の大気中の焼結に加えて、十分に 粉砕した粉末を用いて放電プラズマ焼結(SPS)を行った。 その結果、SPS 法を適用すると導電率が向上することがわ かった。これは、SPS 焼結により密度、組成に偏りのない 均一な焼結体ができたためと考えられる。これらの試料に ついて放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析を行った。 その結果、各試料で良好なフィッティングを得ることがで き、Li は 6b サイトと 36f サイトの 2 つのサイトを占有し ていることが示唆された。また、Ti を Ge サイトに置換す ると、Ti⁴⁺より Ge⁴⁺のイオン半径が大きいため、PO₄ 四面体 の角度の歪みが大きくなり、導電性に影響を与えていると



考えられた。MEM による電子構造解析により、各試料で P-O1, O2 の結合は Al(Ge)-O1,O2 の結合より強いこ とがわかった。

参考文献

1) J. Ock et al., ACS Omega, 6, 16187-16193 (2021).

一般講演

座長:鷲見 裕史(産業技術総合研究所) 2022年9月9日(金) 09:00 ~ 09:45 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [2E01] B型炭酸アパタイト系固体電解質の導電特性と熱的安定性 ○滝澤 眞¹、田中 優実²(1.東京理科大学大学院工学研究科、2.東京理科大学工学部) 09:00 ~ 09:15
 [2E02] 湿式法による混合伝導体 Pr₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}Ga_{0.05}O₄の薄膜化と酸素透過特性

〇森岡 滉史¹、Song Jun Tae^{2,3}、高垣 敦^{2,3}、石原 達己^{2,3}(1. 九州大学統合新領域学府、2. 九州大学
 工学研究院、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)
 09:15 ~ 09:30

[2E03] 酸素欠陥を持つ Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{2-d}薄膜の中低温域の表面イオン伝導性 〇小林 右京¹、野竹 剛¹、志賀 大亮²、組頭 広志²、樋口 透¹(1.東京理科大学大学院、2.東北大学多元 物質学研究所)

09:30 ~ 09:45

B 型炭酸アパタイト系固体電解質の導電特性と熱的安定性

〇滝澤眞, 田中優実(東理大)

Conductive characteristics and thermal stability of B-type carbonated apatite-based solid electrolyte Shin Takizawa, Yumi Tanaka (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

B 型炭酸アパタイト(BCA)は、水酸アパタイト(HA; Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂)の Ca²⁺ を Na⁺、PO₄³⁻ を CO₃²⁻ によってそれぞれ部分置換した化合物であり、脊椎動物の骨や歯の無機主成分として知られるバイオマテリアルである。我々は、BCA が特定の組成範囲において 800 °C で 10⁻² S·cm⁻¹ に至る導電率を示し、広い酸素分圧範囲で輸率 1 を維持する酸化物イオン伝導体となることを見出すともに、BCA の OH⁻ をさらに F⁻ で部分置換することで (FCA; (Ca_{10-x}Na_{2x/3})[(PO₄)_{6-x}(CO₃)_x][(OH)_{2x/3},F_y])、10⁻² S·cm⁻¹ オーダーの導電率をより低温(600 °C ~ 700 °C) で発現させることに成功している ¹⁻²。FCA はクラーク数 17 位以内の軽元素のみから構成され、優れた環境安全性と高いイオン伝導性を兼ね備えた固体電解質として、中温作動型燃料電池や酸素センサへの応用が期待できる。そこで本研究では、FCA の実用化に向けて重要なファクターとなる熱的安定性に関する定量的な知見を得るべく、500 °C ~ 800 °Cの範囲における等温保持が導電特性に与える影響について検討した。

2. 実験

FCA 粉末は先行研究の合成手順²に倣い、Ca(NO₃)₂、Na₂HPO₄、Na₂CO₃および NaF を出発物質(仕込みモル比:CO₃²⁻/PO₄²=4、F⁻/CO₃²⁻=1、Ca²⁺/PO₄²⁻=1.67)とした湿式法により合成した。得られた粉末は CO₂雰囲気下、700 °C \circ 3 h か焼した後、一軸加圧成形し、CO₂雰囲気下、920 °C \circ 2 h 熱処理することで焼結体とした。さらに、得られた試料を、500 °C、600 °C、700 °C、800 °Cでそれぞれ等温保持しつつ(大気雰囲気下、最大 31 時間)、1 時間ごとに交流インピーダンス測定を行うことで、導電率の経時変化を評価した(アニール試験)。以降、アニール試験を行っていない試料を FCA-n、アニール試験に供した試料を FCA-aT (T:保持温度/°C)と表記する。FCA-n および FCA-aT の結晶構造と組成は、XRD 測定、FT-IR 測定および F⁻ 濃度測定によって評価し、導電特性は、大気雰囲気下、室温~850 °Cの温度範囲における 50 °Cごとの交流インピーダンス測定結果に基づいて評価した。

3. 結果および考察

Fig.1に、炭酸組成 x ≈ 0.92、フッ素組成 y ≈ 1.78 の FCA-n お よび FCA-a500~800 における導電率の Arrhenius プロットを示 す。いずれの試料においても、500℃~650℃にかけて導電率に 「立ち上がり」が生じていることが分かる。これは、特定組成の BCA および FCA で典型的にみられる挙動であり、アパタイト 骨格内における Na⁺/O² 間の欠陥会合の形成³ とその解離に基 づく熱誘起的・可逆的なイオン伝導パスの変化(低温領域:c軸 に沿って配列する OH サイトを介した一次元パス、高温領域: OH サイトと CO32 由来の酸素空孔を介した三次元パスを想定) によってもたらされているものと考えている。同様の立ち上が りはすべての FCA-aT 試料群でみられたが、アニール温度を 600 ℃以上とした場合には、「高温領域」において、アニール温 度の上昇とともに明確化する傾向を示す「屈曲」が生じ、さらに アニール温度を 800 ℃とすると、400 ℃以上の温度範囲で導電 率が低下し、特に「高温領域」において最大2桁に至る顕著な 減少が生じることが分かった。先行研究において、FCA 焼結体 を大気下で加熱すると、600 ℃付近で CO3²⁻の部分脱離(CO3²⁻ $\rightarrow CO^2 \uparrow + O^2$)が生じることが示されている。 CO_3^2 の脱離に 伴う PO43-サイト近傍の欠陥生成・欠陥会合構造の変化が、FCAa600~800 における O²⁻のキャリア密度および熱誘起的な伝導 パスの開放・閉鎖挙動に変調をもたらしたものと考えられた。





(1) Y. Tanaka, et al., J. Am. Ceram. Soc., 93[11], pp. 3577-3579 (2010)

- (2) 秋本菜緒ら、日本セラミックス協会 2021 年年会要旨, 2C07 (2021)
- (3) 設樂一希,田中優実、日本セラミックス協会 2019 年年会要、旨 3C03 (2019)

湿式法による混合伝導体 Pr2Nio.75Cuo.25Gao.05O4の薄膜化と酸素透過特性

〇森岡滉史¹, SongJunTae^{2,3}, 高垣敦^{2,3}, 石原達己^{2,3} (九州大学統合新領域学府¹, 九州大学工学研究院 ², 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所³)

Preparation of Pr₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}Ga_{0.05}O₄ mixed conductor thin film by wet process and its oxygen permeation property <u>Koji Morioka</u>¹, Jun Tae Song^{2,3}, Atsushi Takagaki^{2,3}, Tatsumi Ishihara^{2,3} (Kyushu Univ. Graduate School of Integrated Frontier Sciences¹, Kyushu Univ. Faculty of engineering², Kyushu Univ. I²CNER³)

1. 目的

エネルギー効率の向上から、空気からの効率的な酸素分離が求められている。酸素分離膜として混合伝導 体が期待されている。混合伝導体を用いた酸素透過膜では、気相中の酸素分子が分離膜表面で酸素イオンに 解離してバルク内を拡散し、その後、酸素イオンが酸素分子に再結合する。理論的に酸素透過速度は、イオ ン伝導度、電子伝導度、膜厚によって決定され、バルクでの酸素イオンの拡散が律速となる場合、膜厚が薄 くなるほど酸素透過速度は大きくなる¹。K₂NiF4型酸化物である Pr₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}O₄ は Ni サイトに Ga を添加す ることにより、極めて高い酸素透過率が得られる²。本研究では、Pr₂Ni_{0.75}Cu_{0.25}Ga_{0.05}O₄ (PNCG)薄膜を湿式法 で作製し、酸素透過速度の向上を検討した。

2. 実験

各金属の硝酸水和物、酢酸水和物を用いて錯体重合法により作製した PNCG 前駆体をボールミルで粉砕し た後、エチレングリコール・モノブチルエーテルを溶媒として分散剤と結着剤を混合してスラリーを作成し た。得られた PNCG スラリーはテープキャスト法で、薄膜を作成した。支持体として、各金属酸化物を用い て固相法より作製した PNCG に造孔材としてコーンスターチを用いて多孔化した φ 20mm のディスクを用い た。熱転写法で、PNCG フィルムを転写し、1260℃で共焼結を行った。PNCG 薄膜上には La0.6Sr0.4CoO3 (LSC) を表面触媒として取り付けた。酸素透過速度測定は 600℃から 1000℃の温度範囲で空気から He への透過速 度を求めた。透過した酸素は TCD-GC を用いて分析した。

3. 結果および考察

PNCG は Pechini 法で合成すると 1200℃焼成後に単相の結晶相 を得ることができた。Fig.1 中に示すように作製した PNCG は比 較的、大きな酸素透過を示し、1000℃での酸素透過速度は 155 μ mol/min cm² となった。一方、湿式法による PNCG の薄膜作 製において、PNCG の焼結による収縮が課題となり、焼結を行い やすくするために PNCG へ 10wt.%の YSZ を混合した。この添加 物により 1250℃でも PNCG は大きく収縮せず焼結できたが、反応 により一部、第二相の生成が観測された。Fig.1 には SDC または YSZ を混合した PNCG の酸素透過速度の温度依存性を示した。図 に示すように酸素透過速度は反応によりやや低下するものの、比 較的、大きな酸素透過を示すので、SDC や YSZ は焼結助剤として 使用できることが分かった。

PNCG の薄膜化を行うために、焼結による基板と膜材料の収縮 挙動を整合し、予備焼温度 1200℃、共焼結温度 1250℃で焼結する と、ほぼ収縮率が合うものの、焼結により PNCG にはクラックが 発生した。そこで、YSZ を混合した PNCG 膜を用いて、共焼結を 行った。Fig.2には得られた PNCG 膜の SEM 観察結果を示す。ク ラックのない緻密な PNCG 膜を得ることができた。Fig.1 には作製 した YSZ 添加 PNCG 膜の酸素透過速度の温度依存性を示す。酸 素の透過は観測されたが、透過速度は、大きく低下した。これは Fig.2 に示すように、基板の多孔度が小さかったためではないかと 考えている。今後、基板の多孔度を増加することで、大きな酸素 透過速度の達成が期待できる。

(1) N. Itoh et al., Journal of Membrane Science, 92, 239-246 (1994).

(2) T. Ishihara et al., Solid State Ionics, 179, 1367-1371 (2008).







Fig.2 作製した PNCG 膜の断面図

酸素欠陥を持つ Ceo.90Gdo.10O2-δ薄膜の中低温域の表面イオン伝導性

O小林右京¹,野竹剛¹,志賀大亮²,組頭広志²,樋口透¹(東理大¹,東北大多元研²) Surface Proton conduction of Ce_{0.90}Gd_{0.10}O₂₋₆ Thin Film in the Mid-low Temperature Region <u>Ukyo Kobayashi¹</u>, Go Notake¹, Daisuke Shiga², Hiroshi Kumigashira², and Tohru Higuchi¹ (Tokyo University of Science¹, IMRAM Tohoku University².)

1. 目的

蛍石型構造の YSZ や CeO₂ は 700℃以上の高温域で高い酸素イオン伝導性を示すことから、固体酸化物燃料 電池(SOFC)の電解質に応用可能である。その一方で、SOFC の作動温度を低下させるための研究が行われてき たが、現在のところ中温域で実用可能な SOFC の実現には至っていない。これまでの研究報告例で、YSZ や CeO₂ 系ナノ構造膜で、300℃以下の中低温域で表面プロトン伝導性を持つことが報告されており[1]、100℃以 下で安定かつ高いプロトン伝導性が実現できれば、表面イオン伝導を活かした実用的な燃料電池の作製も可能

であると考える。本研究では、酸素欠陥をもつ Gd-doped CeO₂(Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{2a)}薄膜をスパッタ法により作製し、構造・酸素欠陥量の定量的評価に加え、 100°C 以下で生じる表面プロトン伝導性を検証した。

2. 実験

固相反応法により作製した $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{2-\delta}$ セラミックターゲットを用い て、RF マグネトロンスパッタ法にて $Al_2O_3(0001)$ 基板上に種々の膜厚の薄膜 を成膜した。作製した GDC 薄膜は、X 線回折(XRD)による結晶構造評価、 X 線光電子分光法・X 線吸収分光による価数・電子構造評価を行った。ま た、GDC 薄膜表面に Pt 櫛型電極を成膜し、交流インピーダンス法によ り、Dry と Wet (Ar:H₂O=1:4)雰囲気下にて、20~600℃の中低温域でイオ ン伝導度を評価した。

3. 結果及び考察

Fig.1 は、GDC セラミックと 28, 68, 124 nm の膜厚を持つ GDC 薄膜 XRD の結果を示す。これらの薄膜は、Al₂O₃(0001)基板上に、(111)配向 性を示し、ピークが低角側にシフトしている。これは、基板と膜の格子 不整合により(111)面間隔が拡張したことを示唆する。

Fig.2 は、28 nm の膜厚を持つ Dry 及び Wet 雰囲気中での GDC 薄膜の 伝導度のアレニウスプロットを示す。中温域には、0.8~0.9eV の活性化 エネルギーを持って伝導度が低下し、Dry と Wet で伝導度の大きな差が 見られないことから、酸素イオン伝導性である。一方、Wet 雰囲気中での GDC 薄膜は、100°C 以下で温度の低下と共に伝導度が向上し、23°C で σ T=~10°Sem⁻¹K の高い伝導度を示している。また、Fig.3 に示すように、 イオン伝導特有の Cole-Cole プロットと光電子分光による O-H 結合の寄 与が観測されたことから、Grotthuss 機構による表面プロトン伝導性ある と考えられる[1]。

当日は、他の膜厚のアレニウスプロットや電子構造の結果も示し、GDC 薄膜の中低温域での表面イオン伝導性について報告する。

【参考文献】 [1] D. Nishioka, T. Tsuchiya & T. Higuchi, Nanoscale Research Letters 15 (2020) 42.



一般講演

座長:樋口 透(東京理科大学) 2022年9月9日(金) 09:45 ~ 10:30 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

 [2E04] Co置換 Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃₋₆の作製とその構造安定性 の横森 大輝¹、石井 暁大¹、及川 格¹、高村 仁¹(1.東北大学) 09:45 ~ 10:00
 [2E05] 燃料極支持型固体酸化物燃料電池の評価と解析 ○鷲見 裕史¹、山口 祐貴¹、野村 勝裕¹、島田 寛之¹(1.産業技術総合研究所) 10:00 ~ 10:15
 [2E06] CaTiO3系酸化物のAサイト欠損がイオン導電性に及ぼす影響 O中根 萌衣¹、加藤 浩晃²、波岡 知昭¹、橋本 真-¹、野村 勝裕³(1.中部大学、2. 三共製作所、3. 産

業技術総合研究所) 10:15 ~ 10:30

Co 置換 Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-∂}の作製とその構造安定性

〇横森 大輝¹, 石井 暁大¹, 及川 格¹, 高村 仁¹ (東北大院工¹)

 $\label{eq:states} Preparation of Co-substituted Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-\delta} \mbox{ and its structural stability} \\ \underline{Hiroaki Yokomori},^1 Akihiro Ishii,^1 Itaru Oikawa^1 \mbox{ and Hitoshi Takamura}^1 (Tohoku Univ.^1)$

1. 目的

ペロブスカイト型混合イオン電子伝導体である $Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3.\delta}$ は固体酸化物形燃料電池カソードや酸素透 過膜の候補材料である。La 系および Ba 系ペロブスカイト型混合伝導体と比較し、 $Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3.\delta}$ は高イオン 伝導度な一方で電子伝導度は低い。電子伝導度の増加には、La 系および Ba 系材料と同様、Co による Fe サ イト置換が有効と期待されるが、その固溶限は明らかでない。本研究では、 $Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3.\delta}$ に対する Co 固溶 限を実験的に決定し、その支配因子を DFT 計算による電子状態から考察した。

2. 実験

固相反応法で試料を作製し、X線回折法 (XRD)と走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X線分光(SEM-EDS)で相や組織を評価した。電気伝導度は直流四端子法で測定した。DFT 計算には VASP を使用し、交換相関汎関数に一般化勾配近似 (GGA-PBE)を採用し、CoとFeにはオンサイトクーロンポテンシャルを設定した。BiFeO₃,LaFeO₃,Bi_{8-x}Sr_xFe_{8-y}Co_yO_{24-x2}をk点メッシュ 4x4x4、カットオフエネルギー400 eV、電子系エネル ギー収束値 10⁻⁴ eV および格子系収束値 0.03 eV·Å⁻¹で計算した。

3. 結果および考察

Fe サイトに対し 3%以上 Co を添加すると CoFe₂O₄ と Bi₆Sr₂O₁₁ が出現した。Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3- δ}の焼結温度や雰囲気を調整しても、 Co 固溶限は変化しなかった。さらに、Co 置換による体積収縮 を相殺する効果を期待した Sc 共添加でも Co 固溶限は不変だっ た。以上より、Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3- δ}は Co をほぼ固溶しないと判断さ れた。実際、Co 添加により Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3- δ}の電気伝導度はほぼ 変化しなかった。

一方で、同じペロブスカイト型酸化物の Lao.7Sro.3FeO3-aは Co に対し完全固溶系である。Bi³⁺と La³⁺のイオン半径は同程度で あり構造因子の観点では大きな Co 固溶限の差を説明しにくい。 1) Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO₃₋₀は Co をほぼ固溶しないが、Sr リッチな Bi0.4Sr0.6FeO3-6では 30%Co 置換が可能なこと¹、2) 常圧下では BiFeO3 は容易に合成されるが BiCoO3 は合成困難なことを考慮 すると^{2,3}、BiとCoが共存する場合に系が特異的に不安定にな る機構があると考えられる。そこで、Bi8-xSrxFe8-vCovO24-x2の状 態密度を計算したところ、Bi および Co の濃化は電子のエネル ギーを高めていた (Fig. 1a)。ここで、Co 置換 Bi_{0.7}Sr_{0.3}FeO_{3-δ}が 固相反応法で作製され得る 900℃ 程度では熱力学的に Co₃O₄ が CoO に還元される温度であることを考慮すると、Bio,7Sro,3FeO3δの Co 固溶限が小さい理由は Co イオンの還元に伴う高エネル ギーな電子の生成が関与していると考えられる。実際、Fig. 1b の COHP 解析に示すように、Bi_{8-x}Sr_xFe_{8-v}Co_vO_{24-x/2}の価電子帯上 端は反結合性軌道で、電子の生成により系が不安定になると示 唆された。

(1) D. Khaerudini et al., Int. J. Hydrog. Energy 40 (2011) 11011.

(2) S. Sharma et al., J. Mater. Sci. Mater. Electron 25 (2014) 1915.

(3) K. Oka et al., J. Am. Chem. Soc 132 (2019) 9438.



Fig. 1 (a) $Bi_{8-x}Sr_xFe_{8-y}Co_yO_{24-x/2}$ の状態密度と (b) その Bi-O 結合についての Crystal Orbital Hamilton Population. インセットに E_F 近傍の 拡大図と Bi 6s-O 2p および Bi 6p-O 2p 軌道 の寄与を示す.

<講演番号は自動振番のため不要です>

燃料極支持型固体酸化物形燃料電池の評価と解析

O 鷲見 裕史¹, 山口 祐貴¹, 野村 勝裕¹, 島田 寛之¹ (産総研¹)

Evaluation and Analysis of Anode-supported Solid Oxide Fuel Cells <u>Hirofumi Sumi</u>,¹ Yuki Yamaguchi,¹ Katsuhiro Nomura,¹ and Hiroyuki Shimada¹ (AIST¹)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は 600~800 ℃ の高温で作動し,高い発電効率が期待されている.また,メ タンや液化石油ガス(LPG)等の炭化水素燃料による内部改質発電も原理的に可能である.日本では家庭用燃料 電池(エネファーム)として商品化され,電気抵抗低減のために電解質が薄膜化された燃料極支持型 SOFC が 用いられている.研究開発においては,発電性能や耐久性の向上に向けて直径 20~30 mm 程度のコインセル を用いて評価・解析が行われている.燃料極は支持体を兼ねているのでコインセルと同径であるのに対して, 空気極は集電抵抗低減等のために燃料極より小さい直径で薄膜電解質の反対側に非対称で形成されることが 多い.本研究では,空気極の直径が電気化学評価・解析結果に及ぼす影響について詳しく調べた.

2. 実験

燃料極として,焼成後に厚さ0.6 mm,直径22 mm となるニッケルースカンジア安定化ジルコニア(Ni-ScSZ) 多孔質基板を用い,その上に厚さ6 µm の ScSZ 薄膜電解質および厚さ1 µm のガドリニア添加セリア(GDC) 中間層を形成した.更にその上に厚さ20 µm,直径6,10,14 mm の La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}(LSCF)空気極を形成 した.集電体として白金メッシュを燃料極および空気極の上に貼付し,接触抵抗低減のために金ペーストを 塗布した.そして,上下のアルミナ製二重管にコインセルを挟み,燃料側を内径16 mm のガラスリングでシ ールし,内管から3%加湿水素や空気を供給,外管からガスを排出して750℃にて電気化学評価を行った.

3. 結果および考察

Fig.1は、空気極直径 6,10,14 mm のコインセルの電流-電圧、出力特性である.空気極の面積で規格化した電流密度および出力密度は、空気極直径の増加に伴って減少した.Fig.2は、開回路で測定した燃料極-空気極間のインピーダンススペクトルである.高周波数側の実軸との切片に相当するオーム損は空気極直径に依存せず、低周波数側の分極抵抗が主に変化した.これらのスペクトルを緩和時間分布(DRT)解析した結果がFig.3 である.高周波数側の燃料極反応過程に起因する *P*_{a1}, *P*_{a2}および空気極反応過程に起因する *P*_{c1}, *P*_{c2}¹は空気極直径に対してほぼ変化しなかったが、低周波数側のガス拡散過程に起因する *P*_{a3}, *P*_{a4}¹は空気極直径の増加に伴って増大した.燃料極の有効電極面積は空気極面積に依存し、燃料極基板内のガス拡散が発電性能に大きな影響を及ぼすことが示唆された.当日は、燃料利用率の影響についても報告する予定である.



Fig. 1. Current-voltage, power characteristics for anode-supported SOFCs with different cathode diameters.

Fig. 2. Impedance spectra for anodesupported SOFCs with different cathode diameters. Fig. 3. DRT spectra for anodesupported SOFCs with different cathode diameters.

(1) H. Sumi, H. Shimada, Y. Yamaguchi, T. Yamaguchi, and Y. Fujishiro, Electrochim. Acta 339, 135913 (2020).

<講演番号は自動振番のため不要です>

CaTiO3 系酸化物の A サイト欠損がイオン導電性に及ぼす影響

O中根萌衣¹,加藤浩晃^{1,2},波岡知昭¹,橋本真一¹,野村勝裕³ (中部大学¹,(現)三共製作所²,産業技術総合研究所³)

Influences of A-site defect of CaTiO₃-based perovskite oxide on ionic conductivity <u>Mei Nakane</u>,¹ Hiroaki Kato,^{1,2} Tomoaki Namioka,¹ Shinichi Hashimoto,¹ and Katsuhiro Nomura³ (Chubu Univ.,¹ Sankyo Seisakusho Co.,² National Institute of Advanced Industrial Science and Technology³)

1. 目的

CaTi_{0.93}Sc_{0.07}O_{3-δ}(CTS7)は、歪んだ直方晶であるにも関わらず、高い酸素イオン導電率を示す事が報告されている.そこで現在、Sc含有量や結晶構造とイオン導電率の相関を、電子密度分布解析などを用いて検討を進めている¹.この過程で、出発原料は、量論比どおりに秤量したにもかかわらず、作製したCTS7の組成を精度の高い波長分散型蛍光X線分析(WDX)したところ、Ca含有量が量論比と比較し欠損していることがわかった.本研究では、仕込み量が従来と同じCa_{1.00}Ti_{0.93}Sc_{0.07}(Ca1.00)に加え、Aサイト欠損を補填するためCa成分の仕込み量を4mol.%分過剰に加えて作製したCa_{1.04}Ti_{0.93}Sc_{0.07}(Ca1.04)の2つの試料を作製し、雰囲気制御下での導電率を測定・比較することで、Caの欠損がイオン導電性に及ぼす影響を検討した.

2. 実験

Cal.00 と Cal.04 の試料は固相反応法を用いて合成した. 出発原料はいずれも 99.99%の CaCO₃, TiO₂, Sc₂O₃ を用いて,一軸ボールミルにより混合後,1200℃,10時間でか焼した. か焼後は,遊星型ボールミルを用いて粉砕し,静水圧プレス(100 MPa)を用いて成形した. 成形体は 1530℃まで昇温し,10時間保持することで,焼結した. 焼結試料の組成は,WDX を用いて分析し,結晶相はX線回折を用いて確認した. 導電率測定は,交流四端子法(振幅 10 mV,周波数 4 Hz-1 MHz)を用い, 500℃-800℃における導電率の酸素分圧依存性を測定した.

3. 結果および考察

合成した Ca1.00 と Ca1.04 の相対焼結密度は、いずれも 95%以上であった. WDX による組成分析値を、Ti 含有量を基準として組成比に変換した結果を Table 1 に示す. いずれの試料においても、Ca 含有量が量論比 と比べ低下しており、Ca1.04 においても Ca は 1.00 に満たなかった. また、XRD 分析の結果、いずれの組成 においても、直方晶のペロブスカイト相(空間群: Pnma)単相が

得られ, Cal.04 の試料においても明らかな不純物相のピークは 検出されなかった.

Fig.1 に Ar 雰囲気中($p(O_2) = 10^4$ atm 付近)における Ca1.00 と Ca1.04 の導電率のアレニウスプロットを示す. 導電率の酸素 分圧依存性の結果から、この導電率は、酸素イオン導電率を示 していると考えられた. いずれも Ca1.00 の方が Ca1.04 と比べ、 イオン導電率が高くなることがわかった. このことから、Ca サ イトの欠損量が、酸素イオン導電率に大きく影響を与えること が分かった. 導電率の酸素分圧依存性などの結果については、 当日発表する.

Table 1 Elemental composition measured by WDX

_		Ca	Ti	Sc
$Ca_{1.00}Ti_{0.93}Sc_{0.07}O_{3-\delta}$	Initial raw material ratio	1.00	0.93	0.07
(Ca 1.00)	Measured ratio	0.947	0.93	0.074
$Ca_{1.04}Ti_{0.93}Sc_{0.07}O_{3-\delta}$	Initial raw material ratio	1.04	0.93	0.07
(Ca 1.04)	Measured ratio	0.985	0.93	0.074



Fig. 1 Arrhenius plots of ionic conductivity

参考文献

(1) 野村勝裕,橋本真一,波岡知昭,加藤浩晃,萩原健司,星川晃範,Ca(Ti,Sc)O_{3-δ}系酸化物イオン伝導体の 結晶構造と導電特性,第47回固体イオニクス討論会,徳島(2021)

一般講演

座長:井口 史匡(日本大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:30 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

[2E07] プロトン・デューテロン同位体効果を用いたプロトン伝導性セラミック燃料電 池電極反応機構の解明

〇奥山 勇治¹、下村 昌輝¹、春日 圭太¹ (1. 宮崎大学) 10:45 ~ 11:00

[2E08] プロトンセラミックスセルにおける金属窒化物カソードの検討 青木 芳尚¹、〇神谷 尚輝²、北野 翔¹、幅崎 浩樹¹ (1. 北海道大学工学研究院、2. 北海道大学総合化学 院)

11:00 ~ 11:15

[2E09] BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO₃₋₆薄膜の構造と中温域の特異な電子-イオン混合伝導性 O武田 千広¹、樋口 透¹、金田 直大¹、野竹 剛¹(1.東京理科大学大学院) 11:15 ~ 11:30

プロトン・デューテロン同位体効果を用いた プロトン伝導性セラミック燃料電池電極反応機構の解明

〇奥山勇治¹, 下村昌輝¹, 春日圭太¹ (宮崎大学¹)

Determining elementary of electrode reactions for protonic ceramic fuel cell by H/D isotope effect <u>Yuji Okuyama</u>,¹ Masaki Shimomura,¹ and Keita Kasuga¹ (Univ. Miyazaki¹)

1. 目的

プロトン伝導性セラミック燃料電池は 500-700℃で高い出力と発電効率を有した燃料電池として期待され ている。このタイプの燃料電池では従来のY安定化ZrO2を電解質とした酸化物イオンが動く燃料電池(SOFC) とは異なり、電解質をプロトンが動くことからカソード側でプロトンと酸素が反応して水を生成する。カソ ードとしては SOFC で用いられている酸素・電子混合伝導性酸化物である LSCF、LSM、LSC、BSCF などが 用いられている。これらの電極では電極内にプロトンが通らないことから電解質とカソード、気相の三相界 面で反応が起こっていると考えられる。 電気化学セルにおける電極反応機構に関する研究例は多くみられる。 とりわけインピーダンス測定を用いた電極反応の素反応を議論した報告があるが多くは活物質となるガスの 分圧を変化させた際の成分変化から素反応を推測している。プロトン伝導性セラミック燃料電池の電極反応 機構についても同様の手法を用いて議論しているものが多くみられる 12。しかしながら複数ある素反応をガ ス濃度の変化のみで分離することは非常に困難である。水素酸化反応や水蒸気生成反応は水素が関与するこ とからこれらの素反応の抵抗において H/D 同位体効果が観測されると考えられる。一方で酸素還元反応につ いてはカソード側の酸素が反応に関与することからカソード側の酸素分圧依存性よりインピーダンス成分を 帰属可能である。そこで本研究ではプロトン・デューテロン置換における同位体効果を利用することで電極 反応機構を明らかにする。燃料電池の発電時と停止時においてアノード側の燃料を軽水素から重水素に置換 した際のインピーダンスのカソード成分の変化を測定することで電極反応に関与する各インピーダンス成分 と素反応の帰属を試みた。

2. 実験

本研究では以下の燃料電池を構築して 800℃、交流 2 端子法にてインピーダンス測定を行った。測定には インピーダンスアナライザー(VSP-300)を用いた。

$(1.9\%H_2O-H_2 \text{ or } 1.9\%D_2O-D_2) Pd \mid BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta} \mid La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta} (1.9\%H_2O \text{ or } 1.9\%D_2O-21\%O_2)$

アノード側に(1.9%H₂O-H₂ or 1.9%D₂O-D₂)を用いることでアノードまたは電解質における同位体効果、カソード側に 1.9%H₂O or 1.9%D₂O-21%O₂-Ar を用いることでカソードにおける同位体効果を測定した。緩和時間分布(DRT)法による電気化学インピーダンス解析を用いて成分分離を行った。さらに、カソード抵抗の酸素分圧依存性を調べた。

3. 結果および考察

図 1 に 800℃、アノード側の雰囲気が 1.9%H₂O-H₂ と 1.9%D₂O-D₂の際の PCFC のインピーダンスの DRT 解析の結 果を示す。図に示すように最も高周波側のピーク P1 にて同 位体効果が確認された。このことから P1 がアノードに帰属 する成分であることがわかる。また、バイアス 0.6V にてイ ンピーダンスを測定した際にさらなる成分が観測された。こ の成分にも同位体効果が観測されたことからアノードから 流れた水素イオンと酸素による水蒸気生成に関係する成分 であることが考えられる。各成分の酸素分圧依存性や推測さ れる反応機構については当日詳しく報告する。

謝辞 この成果の一部はNEDOの委託業務 (**JPNP20003**)の 結果得られたものです。

(1) S. M. Choi et al., Applied Energy 233–234 (2019) 29–36
(2) H. Sumi et al., Scientific Reports 11(2021) 10622



Fig. 1 DRT spectra of PCFC under OCV at 800°C.
<講演番号は自動振番のため不要です>

プロトンセラミックスセルにおける金属窒化物カソードの検討

〇神谷尚輝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)

Evaluation of metal nitride cathodes in proton ceramic cells

Naoki Kamitani,¹ Sho Kitano², Hiroki Habazaki², and Yoshitaka Aoki²

(Graduate school of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido Univ.,¹ Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.²)

1. 目的

プロトン(H⁺)伝導性セラミックス電解質を用いた窒素還元リアクターは、再生可能エネルギー由来の電力 を活用して水と窒素からアンモニアを直接合成する手法であり、ハーバーボッシュ法に代わるアンモニア水 素キャリア製造法として注目されている¹。近年、窒化バナジウム(VN)はその様なプロトンセラミックスセル のカソードとして有効であると報告された¹。この結果は、VN等の金属窒化物が電子伝導性だけでなく、H⁺ 又はヒドリドイオン(H⁻)伝導性も有する可能性を示唆するが、詳しい評価は行われていない。本研究では、ス パッタ法によって作製した VN および MoN 薄膜の水素輸送能を調べ、またこれらを H⁺伝導性セラミックス 水蒸気電解セルのカソードに用い、400-600 ℃ の中温領域における水素発生電極性能を調べた。

2. 実験

プロトン伝導性ペロブスカイト BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-δ}(BZCYYb4411)の緻密焼結体を電解質としたバルク セルを作製した。BZCYYb4411 焼結体(10 mmΦ; 1mmd; 相対密度>93%)を固相法により作製し、その両面を 機械研磨したあと、片面に *M*N(*M*=Mo, V; 0.5 µm)および Ru 薄膜(50 nm)を、それぞれ反応性 RF-スパッタリン グ法および DC-スパッタリング法を用いて蒸着した。また、*M*N/Ru 二層薄膜(0.5 µm/50 nm; Ru 層が最表面) についても同様な方法で作成した。一方反対面には、電子/酸化物イオン/プロトンートリプル伝導体である PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+σ}(PBSCF)をスクリーンプリントし、多孔質アノードとした。この様にして作製したバル クセルを用い、アノード側に 3 %加湿 Ar ガス、またカソード側に N₂ ガスを供給し、400-600℃の中温領域で 水蒸気電解を行い評価した。*I-V* 測定は二端子法で行い、カソードを作用極とした。

3. 結果および考察

VN、Ru、および VN/Ru の各カソードを用いた電解セ ルの 600℃における水蒸気電解 *I-V* 曲線を図 1 に示す。Ru を用いたセルは、-2.0 V において、電流密度-30.6 mA cm⁻² を示したが、一方 VN を用いたセルでは、-2.0 V におけ る電流密度-1.56 mA cm⁻² となり、大きく減少した。この結 果は Ru 電極に比べ VN は水素発生反応に対する電極触媒 活性が著しく低いことを示唆している。ところが VN/Ru を用いた場合、VN 電極と比べて大きく電流が上昇し、-30.6 mA cm⁻²に達した。この値は Ru 電極を用いた場合と、 ほぼ同等である。以上の結果は、水素発生反応が BZCYYb4411/VN 界面ではなく、VN/Ru 界面で進行して いることを示しており、従って VN 相は H⁺又は H⁻イオン を伝導することが示唆された。

以上から、金属窒化物 VN は水素発生反応に対する活 性は低いが、イオン一電子両極性拡散による、水素透過電 極として働くことが確認された。

(1) V. Kyriakou, I. Garagounis, A. Vourros, E. Vasileiou, and M. Stoukides, *Joule*, 4(1), 142-158 (2020)



図1 各カソードを用いたプロトンセラ ミックス水蒸気電解セルの 600℃にお ける電流-電圧曲線.

BaCeo.9-xYo.1RuxO3-a薄膜の構造と中温域の特異な電子-イオン混合伝導性

O武田 千広,野竹 剛,金田 直大,門脇 勇優,樋口 透(東京理科大学大学院)

Structure of $BaCe_{0.9-x}Y_{0.1}Ru_xO_{3-\delta}$ thin film and unique electron-ion mixed conductivity in the medium temperature range Chihiro Takeda, Go Notake, Naohiro Kaneda, Takemasa Kadowaki, and Tohru Higuchi (Tokyo University of Science)

1. 目的

250~600°Cの中温域で作動する固体酸化物型(SOFC)燃料電池は、作動時間や発電効率など、他の燃料電池にはない大きな利点があるが、低温下に伴う電極/電解質界面での反応性の減少が課題となっている。従来

の電子伝導性の電極膜は、ガス/電極/電解質の三相界面でしか反応しないが、電子-酸素イオン混合伝導性の電極膜は表面全体で反応が生じることから、反応面積が広がり、電極反応の向上が期待できる。本研究では、Y³⁺, Ru⁵⁺を共置換した BaCeO₃ (BaCe_{0.9-x}Ru_{0.1}Y_xO_{3.8}: BCRY)薄膜をスパッタ法により作製し、結晶・価数・電子構造の評価に加え、300~600℃の中温域で電子-プロトン混合伝導性の有無を検証した[1]。

2. 実験

スパッタ成膜に用いた BCRY(x=0.1,0.2)セラミックスターゲットは、 固相反応法により作製した。MgO(001)基板上に膜厚を 95~350nm,成膜 温度を 550~650℃の条件下で薄膜を作製した。作製した膜の構造・結晶 性は X 線回折(XRD)、価数・組成・電子構造は X 線光電子分光法(XPS)、 X 線吸収分光法を用いて解析した。イオン伝導度は、交流インピーダン ス法を用い、250~600℃の中温域で Dry および Wet(Ar:H₂O=1:4)雰囲気 下にて測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、94.5~178.9. nm の膜厚を持つ BCRY(*x*=0.2)薄膜と セラミックスの XRD の結果を示す。MgO 基板上には、(002)の *c* 軸配向膜が作製され、セラミックス(29.20°)よりも低角側に位 置するが、膜厚依存性はない。これは、基板と膜の格子不整合 に伴う*c* 軸の格子定数の拡張である。

Fig.2 は、BCRY(x=0.2)薄膜の伝導度の酸素分圧(Po2)依存性を 示す。500℃での伝導度は Po2に依存せず合っていであることか らイオン伝導性、300℃では Po2に対して傾きΔ=0.1 を持って伝 導度が減少することから、電子-イオン混合伝導性である ことを示唆する。

Fig.3 は、Dry 及び Wet 雰囲気下で測定した BCRY(x=0.2) 薄膜の表面での伝導度のアレニウスプロットを示す。 375~600℃の温度域では、Dry と Wet で大きな差は見られ ず、活性化エネルギー(E_A)が 0.89 eV であることから、酸 素イオン伝導が支配的である。また、375℃以下での Wet では伝導度が Dry よりも上昇し、 E_A は 0.27 eV と減少し たことから、プロトン伝導の発現を示唆する。さらに、 Wet 膜にて O-H 結合のピークが XPS により確認できたこ とから、電子-プロトン混合伝導性であると考えられる。

当日は、Ru,Y置換量の異なる膜の結果と詳細な電子構造の結果も示し、表面で生じる電子-プロトン混合伝導性の機構について報告する。

[参考文献]

[1] M. Ochi et al., J. Phys. Soc. Jpn. 85 (2016) 034705.



S5会場 | S5.固体化学の新しい指針を探る

一般講演

座長:青木 芳尚(北海道大学) 2022年9月9日(金) 11:30 ~ 12:15 S5 主催:固体化学の新しい指針を探る研究会 Zoomはこちら

[2E10] 多量の酸素欠陥を持つ BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O₃₋₆薄膜の酸素イオン伝導性

〇門脇 勇優¹、村澤 秀明、野竹 剛¹、志賀 大亮²、組頭 広志²、樋口 透¹ (1. 東京理科大学、2. 東北大 学多元物質研究所)

11:30~ 11:45

[2E11] Controlling ionic and electronic transport properties in protonic ceramic fuel cells with bilayer electrolytes

OOrtiz Corrales Julian Andres¹、大友 順一郎²(1. 東京大学、2. 東京工業大学)

11:45 ~ 12:00

[2E12] ペロブスカイト型プロトン導電体の弾性特性

日當 圭佑²、佐多 教子³、Costa Remi³、芝田 司¹、紺頼 大翔¹、清水 信²、湯上 浩雄²、〇井口 史匡¹ (1. 日本大学、2. 東北大学、3. German Aerospace Center) 12:00 ~ 12:15

多量の酸素欠陥を持つ BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O₃₋₀薄膜の高酸素イオン伝導性

〇門脇勇優¹、村澤秀明¹、野竹剛¹、志賀大亮²、組頭広志²、樋口透¹(1.東京理科大学、2.高エネ研)

High ion conduction of BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3-δ} thin film with a lot of oxygen vacancies Takemasa Kadowaki¹, Hideaki Murasawa¹, Gou Notake¹, Daisuke Shiga², Hiroshi Kumigashira², Tohru Higuchi¹ (Tokyo University of Science¹, Photon Factory KEK.²)

1. 目的

固体酸化物燃料電池(SOFC)は CO₂排出量の少ない再生可能エネルギー源であるが、YSZ 電解質膜を用いた SOFC は起動時間が長いため、中温域で作動する SOFC の開発が急務である。これまで、アクセプタをドープ した BaCeO₃や BaZrO₃セラミックス電解質にて、イオン伝導度の向上を狙った研究がなされてきたが、未だ 実用可能な水準ではない。本研究では、酸素欠陥を生成させやすいスパッタ法により、Y-doped BaCeO₃- BaPrO₃ (BaCe_{0.5}Pr_{0.3}Y_{0.2}O_{3.6}: BCPY)薄膜を作製し、構造・電気特性の系統的な評価を通して、500°C 以下の中低温域 で実用可能なイオン伝導性を実現することを目的とした。

2. 実験

スパッタ成膜で使用した BCPY セラミックスターゲットは固相反応法により作製し、Al₂O₃ 基板に BCPY 薄膜を作製した。作製した薄膜は、X 線回折(XRD)による結晶構造評価、X 線光電子分光や X 線吸収分光、 共鳴光電子分光による価数・電子構造評価を行った。また、交流インピーダンス法により、300~500°C の中温 域で、BCPY 薄膜のイオン伝導度を評価した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、35~182 nm の膜厚を持つ BCPY 薄膜の XRD の結果で ある。Al₂O₃(0001)面と BCPY の(002)と(004)面を示し、BCPY が Al₂O₃ 基板に対して c 軸配向性を有している。膜厚増加に伴い c 軸 ピークは高角側へシフトし、161nm 以上の膜ではバルクの c 軸の格 子定数(~6.43Å)に近くなる。これは、格子不整合の緩和と酸素欠陥 の生成に起因していると考えられる。

Fig. 2 は、161 nmの膜厚を持つ BCPY 薄膜の伝導度のアレニウス プロットを示す。As-deposited(□)とWet-annealed(△)膜は、この温度 域でほぼ同じ伝導度を示していることから、プロトン伝導性は生じ ていない。これらの BCPY 膜の伝導度は、BaCe_{0.9}Y_{0.1}O₃ 薄膜の伝導 度よりも高く、ホール-プロトン混合伝導性を持つ BaPrO₃ 薄膜より も低い伝導度である。一方、伝導度の活性化エネルギー(E_A)は共に 0.57 eV 程度であることから、酸素イオン伝導が主であると考えら れる。また、酸素イオン伝導性を持つ YSZ 薄膜よりも約 3 桁ほど 伝導度が向上している。これは、混合原子価状態を持つ Ce と Pr の共置換により、多量の酸素欠陥が生成されたためである。

当日は、酸素分圧依存性や電子構造の結果も示し、BCPY 薄膜の 中高温域での高い酸素イオン伝導性について、詳細を報告する。 [Reference]



- 2. T. Higuchi et al, Solid State Ionics 261 (2016) 1
- 3. M. Takayanagi et al., Solid State Ionics 311 (2017) 46.



Controlling ionic and electronic transport properties in protonic ceramic fuel cells with bilayer electrolytes

Julián A. Ortiz-Corrales¹, and Junichiro Otomo² (UTokyo¹, TokyoTech²)

Introduction

The constant use of fossil fuels has led to increasing concerns about climate change and global warming. Consequently, the development of efficient, reliable, and renewable energy sources is critical. Fuel cell technology has stand out as a promising option because of its high efficiency and low emissions. Particularly, protonic ceramic fuel cells (PCFC) have gain traction due to their high ion conduction at intermediate temperatures, allowing them to work at lower temperatures than oxide-ion conducting solid oxide fuel cell (SOFC). Moreover, PCFCs can achieve higher theoretical efficiencies than conventional SOFCs. However, the transport of electrons and electron holes lowers the efficiency of the cell and is still a challenge to overcome. Previous studies have shown that it is possible to effectively block leakage current under opencircuit conditions with the use of bilayer electrolytes^{1,2}. In this study we aim to better understand how the transport properties of different materials affect the leakage current and activation overpotential of bilayer electrolytes, and therefore, the cell performance. Thus, allowing us to design better, more efficient fuel cells.

Methods

The terminal voltage, V_T , ion current density, and external current density, i_{ext} , of different combinations of bilayer electrolytes were predicted using a group of parametric integral equations based on the transport properties of the electrolytes as described in literature^{2,3}. The activation overpotential was included in the solution of the integral equations with a Butler-Volmer formulation. Afterwards, the power efficiency was calculated using the lower heating value of hydrogen, ΔH_{LHV} , as $\epsilon_{LHV} = (i_{ext}V_T)/(\Delta H_{LHV}N_{H_2})$, where N_{H_2} are the moles of hydrogen consumed per unit of time. All calculations were performed assuming a 3% wet hydrogen gas flowing on the anode side and a 3% wet air flowing on the cathode side. The effect of different values of ion and hole conductivity was explored. Additionally, the effect of the cathode exchange current density was also analyzed while it was fixed for the anode.

Results and Discussion

We observed that bilayer electrolytes consisting of two commonly used perovskite materials, such as, BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃₋₈ (BZY20) and BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O₃₋₈ (BZCYYb1711) produced no significant improvement in efficiency compared to its corresponding single layer electrolytes. In contrast, other materials with low hole conduction, like La_{27,846}W_{4,156}O_{54+ δ} v_{2- δ} (LWO67), were able to considerably increase the cell efficiency when used as the cathode-side electrolyte and combined with a perovskite material as the anode-side electrolyte. For instance, a BZCYYb1711|LWO67 exhibited high efficiencies of up to 76.8%, as shown in Figure 1. We also observed, that under certain conditions, for example, a cathode exchange current density of 1000 A m², a higher ion conductivity for the cathode-side electrolyte might lower the efficiency due to activation overpotential effects (Figure 1). According to our calculations, in order to prevent the efficiency to decrease at higher ion conductivities, the hole conductivity parameter should be less than approximately 1×10^{-3} S cm. Therefore, having a cathode-side electrolyte with a low hole conductivity appears to be a key factor to improve the cell performance.

Acknowledgements

This work was supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) under grant number JPNP20003.

References

- (1) Y. Matsuzaki et al., ECS Trans. 91, 1009 (2019).
- (2) H. Matsuo et al., J. Ceram. Soc. Jpn. 129, 147–153 (2021).
- (3) N.S.Choudhury et al., J. Electrochem. Soc. 118, 1398–1403 (1971).
- (4) M. Oishi et al., Solid State Ionics. **179**, 2240–2247 (2008).
- (5) K. Nomura et al., Solid State Ionics. 178, 661–665 (2007).
- (6) T. Somekawa et al., Int. J. Hydrogen Energy. 41, 17539–17547 (2016).
- (7) G. Kojo et al., Solid State Ion. **306**, 89–96 (2017).



Figure 1. Effect of the transport properties for the cathode-side electrolyte on the cell efficiency for a bilayer electrolyte with BZCYYb1711 as the anode-side electrolyte

<講演番号は自動振番のため不要です>

ペロブスカイト型プロトン導電体の弾性特性

日當圭佑¹, 佐多教子², Costa Remi², 芝田司³, 紺頼大翔³, 清水信¹, 湯上浩雄¹, 〇井口史匡³ (東北大¹, DLR², 日大³)

Elastic Properties of Perovskite Type Proton Conductors

Keisuke Hinata,¹ Noriko Sata,² Remi Costa,² Tsukasa Shibata, ³ Hiroto Konrai, ³ Makoto Shimizu, ¹ Hiroo Yugami, ¹ and Fumitada Iguchi ³ (Tohoku Univ., ¹ DLR, ² Nihon Univ. ³)

1. 目的

ペロブスカイト型プロトン導電体を電解質としたプロトン伝導性固体酸化物形燃料電池が機械的に成立す るには、電解質に加わる力をその破壊強度以下にすることが必須となる。そのため、その破壊強度ならびに 電解質に加わる力を決定する力に対する応答因子である弾性特性を知ることが、極めて重要となる。我々は 試料の加工性が乏しく緻密体の作製が困難な難焼結性のペロブスカイト型プロトン導電体の弾性特性を評価 するため、ペレットサイズの試験片でも弾性特性が評価可能な超音波法の採用、YSZ 多孔体を参照とした気 孔率による弾性率低下の補正を組み合わせイットリウム添加バリウムジルコネート系プロトン導電体 (BZY) の弾性特性評価を行ってきた^{1,2}。本研究では BZY に加え、B サイトのジルコニウムを一部セリウムに置換 し、電気化学的性能を向上させた改良型の電解質 (BZCY) についても同様の評価を行った。

2. 実験

本研究においては 10 mol%イットリウム添加バリウムジルコネート(BZY10)のジルコニウムをセリウム で置換した Ba(Zr_{0.9-x}Ce_xY_{0.1})O_{3-δ} (x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4:BZCY811,BZCY721,BZCY631,BZCY541)の組成を持 つ原料粉末を購入し用いた。原料粉末を成型後,1600℃ 20時間焼結することで試料を得た。弾性特性評価は 超音波透過法により行った。試料の超音波に対する音速をアルキメデス法や形状計測により評価した気孔率 を用いて補正し緻密状態の音速を求めた。各組成における理論密度,補正された音速より緻密状態における 弾性特性(ヤング率,ポワソン比)を得た。

3. 結果および考察

固相焼結法により得た4種の試料の中でBZCY811と BZCY541は気孔率が5%以下の緻密な試料となったが, BZCY721とBZCY631は10%,25%と気孔率が比較的高かっ た。しかし,YSZ多孔体を用いた補正式の範囲内であったため,本研究では上記試料で得られた音速を補正した上で,緻密 状態の弾性率を得た。ペロブスカイト系プロトン導電体ではプ ロトンの導入が酸素欠陥を介した水蒸気の水和により行われ, 水和の進行に伴う格子膨張と,弾性特性の変化が同時に起こ る。そこで,直接計測が困難なプロトン量に替え,非破壊で観 測可能でプロトン量を間接的に評価可能な格子定数を尺度と



Fig.1 Young's modulus of BZCYs as a function of lattice parameter

して得られた弾性特性の評価を行った。Fig.1 に各試料のヤング率を格子定数の関数として示す。なお, BZY10, BZCY811, BZCY721 については熱処理による水和, 脱水を意図的に行ったため複数のデータ点が得られているが, BZCY631, BZCY541 においては熱処理を行っていないため単一のデータ点となっている。+4 価のセリウムは+4 価のジルコニウムよりイオン半径が大きいため, 置換量が増えると格子定数が大きくなる。それと同時にヤング率はほぼ単調に低下するという傾向が得られた。

謝辞

本研究の一部は JST-Concert 及び科研費により実施されました。

参考文献

- (1) F. Iguchi, and K. Hinata, Metals, 11, 968 (2021).
- (2) 井口史匡他, 機械学会論文集, 投稿中.

セッション1(一般講演/学生講演)

座長:市坪 哲(東北大学)

2022年9月8日(木) 09:00 ~ 10:00 S6-1

主催:電池技術委員会

Zoomはこちら

[1F01] 亜鉛極の充放電挙動に与えるテルル添加効果の検討

 ○青野健人¹、池澤篤憲¹、荒井創¹(1.東京工業大学)
 09:00 ~ 09:15

 [1F02] Enhancing cyclic performance of Zn anode in rechargeable Zn-ion batteries by electropolish treatment

 ○朱瑞傑¹、北野翔¹、朱春宇²、青木芳尚¹、幅崎浩樹¹(1.北海道大学、2.中国鉱業大学)
 09:15 ~ 09:30

 [1F03] Mg金属箔材の創製と二次電池適用

 ○万代俊彦¹、染川英俊¹(1.国立研究開発法人物質・材料研究機構)
 09:30 ~ 09:45

 [1F04] 金属リチウムの析出・溶解に伴う電極表面皮膜の光学的変化の電気化学表面プ

ラズモン共鳴分光法による観察
 〇橘田 晃宜¹、吉井 一記¹、村井 健介¹、佐野 光¹(1. 産業技術総合研究所)
 09:45 ~ 10:00

亜鉛極の充放電挙動に与えるテルル添加効果の検討

〇青野健人,池澤篤憲,荒井創(東京工業大学)

The effects of tellurium modification on the charge-discharge behavior of zinc electrode Kento Aono, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

亜鉛電極は安価で高容量であるため、二次電池への応用 が期待されているが、充放電を繰り返すと不均一な反応に よって形状変化が生じ、放電容量が大きく低下するという 課題がある。その対策の一つに、トンネル構造を持つセレ ン化亜鉛による保護層を亜鉛極表面に構築する手法が報 告されている¹。原理としては、保護層が亜鉛イオンの横 方向の拡散を妨げることによって反応が均一化する効果 と、ZnSe が持つトンネル構造内で亜鉛イオンが迅速に輸 送されることで拡散律速を抑制する効果が考えられてい る。そこで本研究では、同族元素でよりイオン半径の大き いテルルに着目し、電極のテルル修飾効果を検証した。

2. 実験

亜鉛電極は、酸化亜鉛、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)、 カーボンブラック、酸化鉛を88:5:5:2 wt%の割合で混練 して得られるスラリーを、発泡銅に塗布、乾燥させること で作成した。一部の電極は、10 mmol dm⁻³ TeO₂ を添加した 酸化亜鉛飽和4.0 mol dm⁻³ KOH 水溶液中で、保持電位-1.2 V vs. Hg/HgO、電気量-13.3 mAh の条件で定電位電解修飾 を行った。対極に Ni(OH)₂ 合剤電極、参照極に Hg/HgO 電 極、電解液に酸化亜鉛飽和4.0 mol dm⁻³ KOH 水溶液を用い た 3 極式フルセルを構築し、充放電レート0.5C(約7.5 mA cm⁻²)、充電深度 50%で充放電試験を行った。また、テル ル修飾による特性改善メカニズムを明らかにするため、オ



Fig.1 Discharge capacities of the zinc electrodes.



Fig. 2 Operando confocal images of the ZnO composite electrodes (a) with and (b) without tellurium modification during 2nd charge.

ペランドX線回折測定(XRD)および共焦点顕微鏡観察を行った²。

3. 結果および考察

Fig. 1 に充放電測定における放電容量のサイクル変化を示す。テルル種の電解修飾によりサイクル特性が 向上し、90%容量維持までの亜鉛種の繰り返し数は約5.9倍に向上した。電解修飾後のオペランド XRD で は、充放電中に Te が電極上に存在していることが確認された。また、オペランド共焦点顕微鏡観察の結果、 電解修飾後の電極では充電時の Zn の析出がより均一になることが明らかとなった(Fig.2)。以上の結果より、 テルル修飾による電極特性改善メカニズムは ZnSe とは異なり、電極への Te 析出による Zn 析出の均一化で あることが明らかとなった。当日の発表では、Te 析出による Zn 析出均一化のメカニズムに関しても報告す る予定である。

参考文献

(1) T. C. Li, Y. V. Lim, X. S. Xie, X. L. Li, G. J. Li, D. L. Fang, Y. F. Li, Y. S. Ang, L. K. Ang, H. Y. Yang, *Small*, 17, 2101728 (2021).

(2) A. Ikezawa, M. Horiuchi, H.Arai, J. Power Sources, 507, 230291 (2021).

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP21K14712 の助成を受けて行われた。

Enhancing cyclic performance of Zn anode in rechargeable Zn-ion batteries by electropolishing treatment

O朱 瑞傑¹, 北野 翔¹, 朱 春宇², 青木 芳尚¹, 幅崎 浩樹¹, (北海道大学¹, 中国鉱業大学²)

Enhancing cyclic performance of Zn anode in rechargeable Zn-ion batteries by electropolishing treatment Ruijie Zhu,¹ Kitano Sho,¹ Chunyu Zhu,² Yoshitaka Aoki,¹ Hiroki Habazaki,¹ (Hokkaido University,¹ China University of Mining and Technology.²)

1. Introduction

Rechargeable aqueous zinc-ion batteries (RAZIBs) are considered as one of the most promising energystorage systems in the near future. However, imperfections, contaminations, and oxides in the zinc (Zn) surface can lead to a non-uniform nature of Zn metal anode, thus causing severe Zn dendrites growth or deterioration of battery performance. In order to solve this problem, a novel electropolishing method using diethylene glycol (DEG) based NaCl solution as an electrolyte is employed. The growth of Zn dendrites can be suppressed through improving the uniformity of the Zn metal surface, and thus the performance of the battery will be enhanced.

2. Experimental

Electropolishing Method: 10g NaCl was dissolved in 500 mL DEG to form the electrolyte. A Zn metal foil (2 cm X 3 cm) was immersed in the electrolyte as the working electrode, while a piece of aluminum foil (250 cm²) was used as the counter electrode. A constant current of 50 mA cm⁻² was applied to polish the Zn foil until it reached the desired gloss.



Fig. 1. Optical photo of (a) the EP Zn foil and (b) the Ori Zn foil.(c) Cyclic performance of different Zn||Zn symmetric cells.

Electrochemical Measurements: Zn||Zn symmetric cells using 2 mol dm⁻³ ZnSO₄ (pH =4.13) aqueous electrolyte were obtained by placing two pieces of Zn foil in the Swagelok cell, in which a piece of glass fiber was used as a separator. During the test, Zn metal was repeatedly electroplated/stripped on the Zn electrode surface under constant current density (40 mA cm⁻²). The electropolished Zn foils (EP Zn) or the original

untreated Zn foils (Ori Zn) were used in different symmetric cells. $Zn||MnO_2$ cells were assembled using the Ti mesh supported MnO_2 as a cathode and Zn foil as an anode. 2 mol dm⁻³ ZnSO₄ aqueous solution with 0.2 mol dm⁻³ MnSO₄ additive was used as the electrolyte. The Zn||MnO₂ cells were tested under constant current, and the cut-off voltages for charge and discharge were 1.85 V and 0.8 V, respectively.

_ත 400 100 MnO₂ load: 4 300 -80 Coulombic Efficiency (%) 4.2 mg cm-2 60 3 A g 200 40 Capacity 100 • EP Znill 20 Ori ZnjjMn0 0 -0 1000 2000 Cycle Number Fig. 2. Performance of Zn||MnO₂ cells

3. Results and Discussion

The appearance of the EP Zn and the Ori Zn are shown in **Fig. 1(a)** and **Fig. 1(b)**, respectively. The mirrorlike EP Zn surface is clean and smooth, whereas the untreated Ori Zn does not have a high gloss surface. As shown in **Fig. 1(c)**, the Zn||Zn symmetric cell using two Ori Zn electrodes finally declare a short-circuit after 1410 cycles (141 h). In contrast, the EP Zn symmetric cell can maintain stable cyclic performance for over 6000 cycles, which is four times higher than the Ori Zn cell. This is because the electropolishing pretreatment of Zn foil can effectively avoid the uneven deposition of Zn and the formation of Zn dendrites. Moreover, as exhibited in **Fig. 2**, the Zn||MnO₂ cell that uses the EP Zn as anode also shows a better cyclic performance than the Ori Zn||MnO₂ cell, indicating that the electropolish treatment has the potential to boost the development of RAZIBs.

Mg金属箔材の創製と二次電池適用

〇万代俊彦, 染川英俊(物材機構)

Fabrication of ultrathin magnesium foil and its application to rechargeable magnesium batteries <u>Toshihiko Mandai</u> and Hidetoshi Somekawa (National Institute for Materials Science)

1. 目的

金属そのものを負極活物質とした金属二次電池において,負極厚みはエネルギー密度に直結する極めて重要な物理パラメータである.例えば,リチウムイオン電池を模倣した仮想マグネシウム金属二次電池にて, マグネシウム金属負極以外の要素およびパラメータを固定し,負極利用量を 20 μm (areal capacity = 7.7 mAh cm⁻²)とすると,40 μm あるいは100 μm 厚のマグネシウム金属を用いた電池の体積エネルギー密度は,前者が 後者に比して 40%も高くなる.^{1,2} すなわち,マグネシウム金属は加工性に乏しい金属材料の代表であるが,高 エネルギー密度のマグネシウム金属二次電池の実現には箔化が不可欠である.そこで本研究では,構造材料 分野で醸成されてきた金属加工技術を活用し,^{3,4}マグネシウム金属の箔化を試みた.

2. 実験

平均粒径 100 μm, 純度 99.96%の市販鋳造マグネシウム金属を用い, 押出比 32, 温度 423 K で押出成形する ことで結晶粒を微細化した. 微細粒から成る約 2 mm 厚の押出板を 573 K で 0.5 mm 厚まで圧延し, 再度 573 K(温間)あるいは 523 K(冷間)にて圧延することで, 40 μm 厚のマグネシウム箔材を得た. 後方散乱電子回折法 (EBSD)および高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STAM)により, マグネシウム箔材の組織構造を 分析し, 定電流電位試験により電気化学特性を評価した. また 40×30 mm²サイズのラミネートセルを作製し, 電池特性を評価した.

3. 結果および考察

鋳造マグネシウム金属をそのまま圧延すると多数の耳 割れが発生し、箔材を得ることができなかった(Figure 1a). そこで結晶粒サイズがマグネシウム金属の延性や加 工性を決定づける因子であるという知見に基づき,34 予 め結晶粒を微細化した押出材を用いて 523~573 K にて圧 延した結果、 亀裂のない純マグネシウム箔材を創製する ことに成功した(Figure 1b). EBSD 像から Kernel average misorientation (KAM)値を評価した結果, 圧延温度によっ て粒界近傍の歪みの程度が異なり, 温間圧延材の方が冷 間圧延材よりも結晶粒サイズは大きいものの残留応力が 小さいことが分かった.2 電気化学的マグネシウム析出溶 解特性は金属組織構造の違いを顕著に反映し, 温間圧延 材の方が優れた特性を発現した(Figure 2). これまでの検 討から,結晶粒の微細化がマグネシウム金属の電気化学 活性向上に極めて効果的なことが分かっている.5 温間圧 延材は冷間圧延材よりも平均結晶粒サイズが大きいこと から、結晶粒サイズのみならず粒界近傍の歪みも電気化 学特性の制御因子であることが明らかとなった.



Figure 1. Aspects of (a) common rolled and (b) warm-rolled ultrathin magnesium foil. The figure was modified with a permission of ref. 2.



Figure 2. Galvanostatic magnesium depositiondissolution cycling profiles of [pMg || Cu] cells.

参考文献

(1) M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, *Mater. Horiz.*, 2020, **7**, 1937; (2) T. Mandai, H. Somekawa, *Batteries & Supercaps*, 2022, doi: 10.1002/batt.202200153; (3) H. Somekawa, T. Mukai, *Metal Mater. Trans.* 2015, **46A**, 894; (4) H. Somekawa, *Mater. Trans.*, 2020, **61**, 1; (5) T. Mandai, H. Somekawa, *Chem. Commun.*, 2020, **56**, 12122.

謝辞

本研究は先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池(JST ALCA SPRING)および,共創の場形成支援プログラム-先進蓄電池研究開発拠点(JST COI-NEXT)による支援を受けて実施した.関係各位に謝意を表す.

金属リチウムの析出・溶解に伴う電極表面皮膜の 光学的変化の電気化学表面プラズモン共鳴分光法による観察

O橘田 晃宜、吉井 一記、村井 健介、佐野 光 (産業技術総合研究所)

Optical Study of the Surface Film Formed during Li-Metal Deposition and Dissolution Investigated by Surface Plasmon Resonance Spectroscopy

Mitsunori Kitta, Kazuki Yoshii, Kensuke Murai and Hikaru Sano (AIST)

1. はじめに

金属リチウム二次電池やアノードフリー二次電池の開発において、電極表面における金属リチウムの析出 と溶解の基礎を理解することが重要である。これらの電極表面現象には、電解液の還元分解によって生じた 表面皮膜が関与すると考えられている。しかしながら、動作中の電極界面における表面皮膜の振る舞いに関 しては、未だ明らかにされていない部分が多い。本研究で我々は、表面皮膜の光学的特性に着目し、電気化 学表面プラズモン共鳴分光 (EC-SPR: Electrochemical Surface Plasmon Resonance) 法を用いて¹、金属リチウム の溶解と析出の各過程における表面皮膜の変化を、オペランドで調査したので報告する²。

2. 実験方法

ガラス板に銅を約 50 nm の厚みで真空蒸着し、作用極とした。電解液に は、炭酸プロピレン (PC) を溶媒とした 1 M LiPF₆ in PC を用いた。金属リ チウム箔を対極とし、作用極と対向させる形でオペランドセル (図 1) を組 み立てた。上記の工程はドライチャンバー内で行った。密閉したセルを光 学系に取り付け、入射角 = 反射角 = 60 度となるように全反射測定 (ATR: Attenuated Total Reflection) 構成を整えた。光源にはハロゲン白色光を用い、 ファイバ型マルチチャネル分光器によって SPR 吸収スペクトルを得た。充 放電サイクルは定電流モードで行った。また初期サイクルにおける皮膜形 成は、別途行った電気化学水晶振動子マイクロバランス法 (EQCM: Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) でも調査した。

3. 結果と考察

皮膜の光学特性と SPR 吸収スペクトルの関係をシ ミュレーションした結果を図 2(a) に示した。皮膜の光 学特性は複素屈折率 $n^* = N + iK$ で表現される。ここ で N は幾何光学的な屈折率を表す。さらに K は電磁 波の減衰に関する消衰係数であり、皮膜の透明度(色) に関係する。図 2(a) に示す通り SPR 吸収の強度は消 衰係数 K の値が増加することで顕著に減少する。こ れは皮膜の着色を意味する。図 2(b) には 2 cycle 目の 充電前と充電開始直後に測定された SPR 吸収スペク トルを示した。ここで、別途測定した EQCM の結果か ら、2 cycle 目の電極表面には 50~100 nm 程度の厚み の皮膜が形成されていることが確認できている。図に 示したように、シミュレーション結果と実測結果を合 わせて考えると、金属リチウムの析出が起こり始める 瞬間に、皮膜の色が急激に変化しうることが分かった。



Fig. 1 The ATR configuration of present EC-SPR experiment.



Fig. 2 (a) Simulated SPR reflectance spectra for various K values, K = 0 (blue) and K = 0.1 (red), respectively. (b) Experimental spectra acquired before charge (blue) and at a moment of charge start (red) with 2nd cycle, respectively.

本研究は JSPS 科研費 22K14606 の助成を受けて行われた。

M. Kitta, K. Murai, K. Yoshii and H. Sano, J. Am. Chem. Soc. 143 11160-11170 (2021).
 M. Kitta, K. Yoshii, K. Murai and H. Sano, ACS. Appl. Mater. Interfaces 14 28370-28377 (2022).

セッション2(学生講演) 座長:宮原 雄人(京都大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 10:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F05] キムワイプ/ポリエチレン複合セパレーターを用いた非水電解溶液中でのリチウム金属負極の特性
 ○長谷川 拓海¹、森 大輔¹、田港 聡¹、武田 保雄¹、山本 治¹、泉 博章²、南 浩成²、今西 誠之¹(1. 三重大学大学院、2. スズキ株式会社)
 10:00 ~ 10:15
 [1F06] リチウム溶解析出反応への Al₂O₃被覆効果の解析

〇垣見 朋弘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)

10:15 ~ 10:30

キムワイプを用いた際のリチウム金属二次電池の劣化抑制

O長谷川拓海¹, 森大輔¹, 田港聡¹, 武田保雄¹, 山本治¹, 泉博章², 南浩成², 今西誠之¹(三重大学大学 院¹, スズキ株式会社²)

Degradation control of lithium metal rechargeable batteries using Kimwipe <u>T. Hasegawa</u>,¹ D. Mori,¹ S. Taminato,¹ Y. Takeda,¹ O. Yamamoto,¹ H. Izumi,² H. Minami,² and N. Imanishi,¹ (Mie Univ.,¹ Suzuki Motor.²)

1. 目的

環境に対する意識が高まっている昨今、EV 用の高容量二次電池の開発が求められている。そこで、負極に リチウム金属を使用した電池に注目が集まっている。しかし、充電時にリチウムがデンドライトと呼ばれる 不均一な形態で析出し、容量劣化や短絡、それに伴う発火や爆発が課題である。多くのリチウムデンドライ ト抑制に関する研究がなされており、種々な方法が提案されている。中でも、Texas 大の Manthiram らはリチ ウム負極側にキムワイプ紙を組込むことで、析出形態が均一化され、リチウムデンドライトが抑制されるこ とを報告している[1]。本研究では、キムワイプ紙を用いた非水電解液溶液でのリチウムの溶解析出特性、SEM 等による形態観察を行い、キムワイプ紙を組込んだ際のリチウム析出メカニズムの解析を行った。

2. 実験

電解液には上海交通大学の Yang らにより報告された 1M lithium bis(fluor sulfonyl)imide (LiFSI) の 1,2dimethoxyethane (DME) / 1,4-dioxane (DX) (2:1 v/v) 溶液[2] を、セパレーターとして日本製紙クレシア社製の キムワイプ (KW) とセルガード社製のセルガード 2340 (PE) を用い、2032 型のコインセルを Ar グローブボ ックスで作製した。リチウム溶解析出のサイクル特性はリチウム対称セルを用い、充放電測定装置 (Nagano BTS30041) を使用して定電流下で測定した。リチウム溶解析出のクーロン効率は対極として銅を用い、電流 密度 1 mA/cm²、析出時間 1 時間、溶解時のカットオフ 1V で行った。また、走査電子顕微鏡 (Hitachi S4800) により析出時間経過毎の析出形態を観察した。

3. 結果および考察

Fig.1にKW/PE 複合セパレーターを用いた際の銅電極上でのリチウムの溶解析出のクーロン効率を示した。 1 mA/cm² のクーロン効率は、初期サイクルで 93%だったが、徐々に向上し 100 サイクルまでの平均効率は 98.3%で、Yang らの KW を用いていない 0.25 mA cm⁻²での測定値 98%とほぼ同じ値である。KW を介在させ ることによる、クーロン効率の変化は観測されなかった。実用電池では長期にわたり充放電させるので、高 電流密度での更なるクーロン効率の向上が望まれる。

Fig.2 に Li/KW/PE/1 M LiFSI in DME-DX (2:1 v/v) /PE/KW/Li 対称セルを用い、10 mA/cm²、1 h でのサイク ル性能を示した。KW を導入させることで、過電圧とサイクル寿命共に向上する事が確認された。

Fig.3 に一定時間リチウムを析出させた際の KW 断面を示した。リチウムが KW 中に析出していることが 確認され、膜厚も析出したリチウム量に比例して厚くなっている事が伺える。以上より、キムワイプの繊維 マトリックス組織間でリチウム析出が起こり、3 次元的リチウム極が形成していると考えており、これがリチウムデンドライト抑制に効果的であると示唆される。





Fig.3 Cross-section SEM images of KW after lithium deposition of (a) 1 mA / cm² and (b) 47mAh / cm² on copper electrodes at 1 mA / cm²

[1] C-H. Chang, S-H. Chung. Manthiram A, Adv. Sustainable Syst., 1, 1600034 (2017)
[2] R. Miso et al. Sci. Rep. 6, 21771 (2016)

リチウム溶解析出反応への Al₂0₃ 被覆効果の解析

〇垣見 朋弘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(三重大学¹,ソフトバ ンク株式会社²)

Effects of Al₂O₃ Coating on Lithium Deposition and Dissolution Reaction. <u>Tomohiro Kakimi¹</u>, Sou Taminato¹, Shuntaro Miyakawa², Takaya Saito², Daisuke Mori¹, Nobuyuki Imanishi¹ (Mie Univ.¹, SoftBank Corp.²)

1. 目的

リチウム金属は、3860 mAh/g と現行のリチウムイオン二次電池負極である炭素材料の約 10 倍の理論容 量をもつことや標準水素電極に対して-3.04 V と卑な電位を示すことから、高容量・高エネルギー密度な次世 代二次電池を作成することが出来る理想的な負極材料として注目されている。しかし、針状のデンドライト 析出やサイクル中の大きな体積変化、副反応等による低いクーロン効率が実用化への課題として存在する。 そのため、現在リチウム金属の反応挙動を制御するために種々の方法が試みられているが¹、電極上に ex situ で保護膜を被覆する手法、すなわち人工 SEI の導入は有用な方法の一つである²。そこで本研究では、パルス レーザー堆積法(PLD 法)を用いて、物理化学的に安定した無機材料で非常に硬く機械的強度の高い物質であ るアルミナ(Al₂O₃)を電極表面に被覆した。Al₂O₃薄膜の有無やその膜厚がリチウム溶解析出反応へ与える効果 を検証した。

2. 実験

Ar 雰囲気下チャンバー内で、Al₂O₃ターゲットに YAG レーザーを 1~3 時間照射し、Al₂O₃ 薄膜を Cu 電極 上に蒸着した。得られた薄膜試料について、SEM、EDX、TEM、XPS で表面形態や膜厚、構造などを評価し た。電気化学特性は、作用極に Al₂O₃ 被覆 Cu 電極または Cu 電極、対極に厚さ 200µm 金属リチウム、電解液 に 1 mol/dm³ LiPF₆/EC-DEC(1:1v/v %)75 µL で構成された 2032 型コインセルを用い、カットオフ電圧±1.5 V、 電流密度 0.5 mA/cm²、析出/溶解時間 1 時間、休止時間 10 分、測定温度 25 °C で評価した。作用極上に Li を 1 min、6 min、60 min それぞれ析出させた後、セルをグローブボックス内で解体して電極を洗浄し、Cu 電 極上、Al₂O₃ 被覆電極上それぞれにおける Li の析出形態を SEM を用いて観察した。

3. 結果および考察

SEM 観察より、PLD 法で蒸着した Al₂O₃ 薄膜は凹凸によるコントラストが見られず、平滑な表面形態であ ることが確認された。TEM、XPS 測定結果から、Al₂O₃ 薄膜は緻密で結晶構造がアモルファスであること、タ ーゲット材料である Al₂O₃ 焼結体の組成を維持して蒸着できていることが明らかとなった。また 1 時間蒸着 した試料は膜厚 15 nm 程度、3 時間蒸着では膜厚 80 nm 程度であった。作用極に無被膜 Cu 電極、Al₂O₃(1 時 間蒸着)/Cu 電極、Al₂O₃(3 時間蒸着)/Cu 電極を用いてクーロン効率の膜厚依存性を評価したところ、Al₂O₃(1 時間蒸着)/Cu 電極が高効率で、最も高い維持率を示した。そこで 1 min、6 min、60 min Li 金属を Cu 電極、 Al₂O₃(1 時間蒸着)/Cu 電極に析出させた試料について、析出形態観察を行い、クーロン効率が異なる原因を分 析した。Fig. 1 に Cu 電極、Al₂O₃(1 時間蒸着)/Cu 電極それぞれに Li を 1 min 析出させた後の SEM 画像を示 す。Cu 電極上では、微小な Li 核が電極全体に均一に存在した。Al₂O₃(1 時間蒸着)/Cu 電極上では、塊状の Li が凝集して析出していることが明らかとなった。この塊状の析出形態により、電極との電子伝導経路が十分 に確保され、また電解液の分解が抑制されるためクーロン効率が向上したと考えられる。当日は 6 min、60 min における Li 核成長の SEM 画像結果も併せて報告する。



Fig. 1 SEM images of the deposited Li for 1 min on (a) bare Cu and (b) $Al_2O_3(1 h)/Cu$ electrode. (1)R. Xu, et al., *Matter*, 1 (2019) 317–344.

(2)R. Wang, et al., J. Energy Chem. 48 (2020) 145–159.

セッション3(一般講演/学生講演) 座長:宮原 雄人(京都大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:15 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F07] 3DOMセパレータを用いた高安全性リチウム金属二次電池の充放電特性の向上 の新堀 雄麻¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹(1.東京都立大学院) 10:45~ 11:00

[1F08] 難電析多価カチオン添加によるアルカリ金属負極のデンドライト成長抑制 〇李 弘毅¹、村山 将来¹、市坪 哲¹(1. 東北大学金属材料研究所) 11:00~ 11:15 <講演番号は自動振番のため不要です>

構造制御されたセパレータによる不燃性リチウム金属二次電池の充放電特性の向上

〇新堀雄麻¹, 棟方裕一¹, 金村聖志¹(都立大院都市環境¹)

Application of 3DOM PI Separator to Lithium Metal Batteries with Ionic Liquids Based Electrolyte <u>Yuma Shimobri</u>, Hirokazu munakata and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

不燃性の二次電池を実現するための有望な電解質の候補として、イオン液体系電解液が注目されている。 しかしながら、従来使用されてきたポリオレフィン系セパレータはイオン液体系電解液との親和性が著しく 低く、セパレータの選択範囲が限られる。そのため、濡れ性が高いガラスフィルターをセパレータとして用 いられることが多い。ガラスフィルターは厚さと機械的特性に問題があり、リチウム金属の溶解・析出サイ クル特性が低くなるとされている¹。そこで、イオン液体系電解液に対して濡れ性が高く、かつ電気化学特性 に優れるセパレータとして 3 次元規則配列多孔構造ポリイミド (3DOM PI) セパレータを適応させる検討を 行った。3DOM PI セパレータはその特徴的な多孔構造によって濡れ性が高く、リチウムデンドライトを抑制 できることが報告されている²。本研究ではこの 3DOM PI セパレータを用いてより電気化学特性に優れたリ チウム金属二次電池を作製することを試みた。

2. 実験

本研究では、セパレータとしてガラスフィルター(Whatman、GF/A、260 µm)、界面活性剤処理されたポリ プロピレン(PP)セパレータ(Celgard[®]3401、25 µm)、3DOM PI セパレータ(30 µm)を使用した。イオン液 体系電解液には[LiFSI]₁[Pyr₁₃FSI]₁(LiFSI=Lithium bis(fluorosulfonyl)imide、Pyr₁₃FSI=N-methyl-Npropylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide))を使用した。電気化学特性評価としてLi対象セルによるLi溶解 析出サイクル試験を行った。試験条件として、電流密度は1 mA cm⁻²、溶解析出容量は1 mAh cm⁻²で行った。

3. 結果および考察

Fig.1にセパレータの異なるLi対象セルによる、Li 溶解析出試験の電位プロファイルを示す。ガラスフィ ルターを用いたセルでは Li 析出初期に分極が急激に 低下し、その後のサイクルでは分極が非常に小さくな っていることが確認された。この挙動は、Li 析出の不 均一性に起因する内部短絡の発生を示唆している。一 方で界面活性剤処理された PP セパレータと 3DOM PI セパレータを用いた電池は、より優れたサイクル特性 を示した。特に、3DOM PI セパレータを用いたセルで は、150 サイクル以上にわたって安定した Li 溶解析 出が確認された。大きな電流分布は不均一な Li 溶解 析出を誘発し、内部短絡を引き起こすことが知られて いる。したがって、3DOM PI セパレータを用いたセル の安定した電位プロファイルは、Li 溶解析出が均一 に進行していることを示唆している。実際に 3DOM PI を用いたセルでは、Li の析出がよりスムーズに行 われていることが確認された。



Fig. 1. Potential profiles of Li deposition/dissolution in the Li symmetric cell with different separators.

参考文献

(1) X Liu, M. Zarrabeitia, A. Mariani, X. Gao, H. M. Schütz, S. Fang, T. Bizien, G. Antonio and S. Paserini, *Small Methedos* 5, 2100168 (2021).

(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 JSPS 科研費(JP 21J21182)の助成を受けたものである。

難電析多価カチオン添加によるアルカリ金属負極のデンドライト成長抑制

O李 弘毅¹, 村山 将来¹, 市坪 哲¹(東北大¹)

Dendrite-free alkali metal electrodeposition induced by mixing difficult-to-reduce multivalent cations <u>Hongyi Li</u>,¹ Masaki Murayama,¹ and Tetsu Ichitsubo¹ (Tohoku Univ.¹)

1. 目的

蓄電池のエネルギー密度を向上させるため,高い理論容量を有する金属負極の使用が期待されている.しかし,金属単体の析出・溶解反応は制御が難しく,安定な充放電特性を維持することが困難である.特に、リチウムやナトリウムなどのアルカリ金属は,酸化還元反応の速度が非常に速いため,電極界面でのキャリアの枯渇により,拡散律速条件下でデンドライト成長が生じやすい¹.形成された微細なデンドライト結晶は,電極からの剥離により電池の内部抵抗が上昇するほか,電極間を貫通し内部短絡を引き起こす恐れがある.デンドライト成長を回避するため,電解液の高濃度化が有効である².しかし,粘性やコストの面に課題がある上,一般論として,サイクルに伴う継続的な SEI 層形成による容量劣化を完全に抑えることが難しい.本研究グループは,これまで,異なる特性をもつ元素の混合がもたらす相乗効果の活用に着目し,1 価カチオンと多価カチオンを併用したデュアルカチオン電池系を提案してきた³.特に,Li と Mg を併用する系において,同時電析により,Li のデンドライト成長が顕著に抑制されることを発見した⁴.多価カチオン元素を添加する効果を解明するため,本研究はアルカリ金属負極(Li,Na)の析出形態の制御に着目し,有機電解液中において,Mg より電析しにくい多価カチオン元素(Ca²⁺,Ba²⁺)を添加する効果を調査した.

2. 実験

アルカリ金属のLi⁺とNa⁺をキャリアとして、アルカリ土類金属のCa²⁺,Ba²⁺を多価カチオン添加剤として 用いた.電解液はTFSA⁻(Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)の金属塩(LiTFSA, NaTFSA, CaTFSA₂ etc.) と鎖状エーテルのG3溶媒(Triethylene glycol dimethyl ether)を用いて作製した.電析形態を比較するため、 それぞれの単一組成の電解液と多価カチオン塩を添加した電解液中に、定電位および定電流条件で電析実験 を行った.電析物の形態は電子顕微鏡(FE-SEM)で観察し、結晶構造、化学組成、化学状態をそれぞれX線 回折、誘導結合プラズマ分析(ICP)や軟X線発光分析を使用して調査した.電極反応における多価カチオン の影響を調べるため、Cyclic voltammetry(CV)実験で析出過程の反応速度の変化を調査した.さらに、ラマ ン分光測定と計算機シミュレーションを併用して、多価カチオンを添加した電解液の構造を解明した.

結果および考察

Li 塩や Na 塩のみの電解液では、定電位条件(-0.5 V vs Li or Na) あるいは定電流条件(2 mA cm⁻²) で 5 mAh cm⁻²の面積容量まで電析実験を行った結果、Li や Na 金属がデンドライト成長し、Cu 箔電極から剥離していることが見られた(Fig.1 左). 一方、Ca 塩(Fig.1 右)や Ba 塩を添加したデュアルカチオン電解液では電析物が平坦になっており、電極からの剥離がほとんどなかった. さらに、電析物の結晶構造と化学状態を調べ

た結果,析出物は主にLiやNa金属であることが示唆され,添加した多 価カチオンは還元されておらず,イオン状態で電析物に巻き込まれるこ とはあるものの,Li⁺やNa⁺のみが電極反応のキャリアであることを確認 した.デンドライト成長が抑制された原因について,CV実験の結果か ら,多価カチオンを添加した電解液では,Li⁺やNa⁺の還元速度が低下し ていることがわかった.シミュレーション結果から,反応速度の変化は 主に電解液の構造変化に起因しており,多価カチオンを添加したデュア ルカチオン電解液では,Li⁺/Na⁺とTFSA⁻は接近し,より結合が強い Contact-ion pair (CIP)の形成が促進されたことが明らかになった.溶媒 和結合の強化により,Li⁺やNa⁺の還元にかかる活性化エネルギーが上昇 し,電極表面に反応律速条件が維持され,拡散律速に起因するデンドラ イト成長が抑制されることが考えられる⁵.



Fig. 1 Electrodeposition morphology

(1) P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z. Bazant, Energ. Environ. Sci. 9, 3221 (2016).

- (2) Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, and A. Yamada, Nat. Energy 4, 269 (2019).
- (3) S. Yagi, T. Ichitsubo, Y. Shirai, S. Yanai, T. Doi, K. Murase, and E. Matsubara, J. Mater. Chem. A 2, 1144 (2014).
- (4) H. Li, T. Ichitsubo, S. Yagi, and E. Matsubara, J. Mater. Chem. A 5, 3534 (2017).
- (5) H. Li, M. Murayama, and T. Ichitsubo, Cell Rep. Phys. Sci. 3, 100907 (2022)

セッション4(一般講演/学生講演) 座長:道見康弘(鳥取大学) 2022年9月8日(木) 11:15~12:00 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F09] 難黒鉛化性炭素負極へのナトリウムイオン吸蔵脱離挙動に電解液が与える影響 O社本尚大¹、李昌熹¹、宮原雄人¹、宮崎晃平¹、安部武志¹(1.京都大学)

11:15 ~ 11:30

[1F10] オペランド放射光回折法による低温下における Liイオンの黒鉛への 挿入・脱離 反応メカニズム解析

〇藤本 宏之¹、高木 繁治¹、下田 景士¹、木内 久雄¹、岡崎 健一¹、村田 徹行¹、小久見 善八¹、安部 武志 ¹ (1. 京都大学)

11:30 ~ 11:45

[1F11] 穴あき電極を用いたラミネート電池内でのリチウムイオンプレドープとグラ ファイト負極上の SEI被膜の組成分析

〇山田 三瑠¹、蔦 将哉²、中村 奨²、安東 信雄³、郡司 貴雄¹、松本 太¹ (1. 神奈川大学、2. 長岡高 専、3. 神奈川大学工学研究所)

11:45 ~ 12:00

<講演番号は自動振番のため不要です>

難黒鉛化性炭素負極へのナトリウムイオン吸蔵脱離挙動に電解液が与える影響

〇辻本尚大,李昌熹,宮原雄人,宮崎晃平,安部武志(京大院工)

Effect of Electrolyte on Sodium-ion Storage Behavior into Non-graphitizable Carbon Negative Electrode Shota Tsujimoto, Changhee Lee, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

1. 目的

ナトリウムイオン電池(SIB)は、資源供給に不安のあるリチウムイオン電池の代替として注目されている二 次電池である.SIB の負極材料として主に難黒鉛化性炭素が用いられている.難黒鉛化性炭素は熱処理温度 などの合成条件によって構造や電気化学特性が異なり^[1]、細孔などを制御することで400mAhg⁻¹を超える容 量を有する難黒鉛化性炭素の合成が可能である^[2].しかし、ナトリウムイオンの難黒鉛化性炭素への吸蔵反応 はリチウムの場合と比べて電極/電解液界面での抵抗が大きく、高速充放電には不向きである^[3].本研究で は、電解液が界面反応に与える影響を解明することを目的として、種々の電解液を用いて難黒鉛化性炭素電 極へのナトリウムイオンの吸蔵脱離挙動に関して調べた.

2. 実験

負極活物質として, 難黒鉛化性炭素を 2000 ℃で熱処理したもの(HC-2000)を用いた. 作用極に HC-2000 と アセチレンブラック, ポリフッ化ビニリデンを 87:3:10(wt.%)で混合した合剤電極, 対極に天然黒鉛合剤電 極, 作用極にナトリウム金属を用いて三電極式セルを構築した. 電解液として, ナトリウム ビス(トリフ

ルオロメタンスルホニル)アミド(NaTFSA),ナトリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(NaFSA),ヘキサフルオロリン酸ナトリウム(NaPF₆)を1moldm⁻³炭酸エチレン(EC)+炭酸ジエチル(DEC)に溶解させたものを用いた.種々の電解液で3サイクルのサイクリックボルタンメトリー測定を行った後,0.2Vの電極電位でインピーダンス測定を行うことで,電解液が電極/電解液界面での抵抗に与える影響を調べた.電極電位を0.2 Vvs.Na⁺/Na,印加交流電圧を10mV,周波数範囲を100kHz-10mHzとした.

3. 結果および考察

インピーダンス測定によって得られたナイキストプ ロットを右図に示す.得られた半円弧が電極/電解液 界面での抵抗に起因すると考えられる.界面抵抗は NaTFSA/EC+DECを電解液に用いた系で最も大きく, NaFSA/EC+DECを用いた系で最も小さかった.このこ とから,電解液が界面抵抗に大きな寄与を与えている ことがわかった.当日は,電解液の還元分解により電極 表面に形成した被膜の影響も含め,電解液が界面抵抗 に与える影響について詳細に議論する.

- G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, and T. Abe, *ChemElectroChem*, 2, 1917 (2015).
- (2) A. Kamiyama, K. Kubota, D. Igarashi, Y. Youn, Y. Takeyama, H. Ando, K. Gotoh, and S. Komaba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 5114 (2021).
- (3) S. Tsujimoto, Y. Kondo, Y. Yokoyama, Y. Miyahara, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 070508 (2021).



Fig. Nyquist plots of HC-2000 composite electrode in 1 mol dm^{-3} NaTFSA/EC+DEC, 1 mol dm^{-3} NaFSA/EC+DEC, and 1 mol dm^{-3} NaPF₆/EC+DEC at 0.2 V.

オペランド放射光回折法による低温下における Li イオンの黒鉛への 挿入・脱離反応メカニズム解析

〇藤本宏之、高木繁治、下田景士、木内久雄、岡崎健一、村田徹行、小久見善八、安部武志(京大)

Analysis of Intercalation/Deintercalation Mechanisms of Li ion into Graphite at low temperature by operando synchrotron X-ray diffraction method <u>Hiroyuki Fujimoto</u>, Shigeharu Takagi, Keiji Shimoda, Hisao Kiuchi, Ken-ichi Okazaki, Tetsuyuki Murata, Zempachi Ogumi, and Takeshi Abe (kyoto Univ.)

1. 目的

筆者らは、既に Li イオン電池黒鉛負極の室温における充放電試験実施下での放射光 X 線を用いたオペランド観測を行い、002、101、hk0 の各回折線の Bragg 面間隔値 d の解析結果から、組成 LiC_xにおける x の値が 6,9,72 の倍数近傍で d 値に変曲点が現れることを見出している.¹⁻³ さらに、充放電曲線およびその微分曲線 V-dQdV にも、同様の組成位置で、変曲点が現れることを確認した.これらの結果から、面内で形成される超格子構造として、これまでに提案されている LiC_{6n} (n = 1, 2)と LiC_{9n} (n = 3 - 8)以外に新たに LiC_{72n} (n = 1, 2, 4)が存在することを見出し、その際に生じる最大 Stage 数を 8 であると結論付けた.しかしながら、低温での充放電反応では、LiC₆の組成に基づく放電容量 372 Ah/kg が得られず、反応メカニズムが室温における場合とは、異なることが予想される.本研究では、室温と低温下における反応メカニズムの違いを調べるため、電池作動温度を変えて放射光回折測定を行い、反応温度の反応メカニズムに及ぼす影響を調べることにした.

2.実験

作用極、対極および電解液にそれぞれ、天然黒鉛、金属 Li および 1M-LiPF₆/EC+EMC(3:7)を用いて、ラミ ネートセルを作成し、Li イオンの挿入・脱離過程を放射光回折測定により調べた.¹⁻³ セルをあらかじめ1 サイ クル充放電を行った後、2 サイクル目の充放電反応時のオペランド測定を行った.充電試験は 0 ℃および 25 ℃ で 0.01 - 2.5 V の電位範囲で行った.測定は、SPring-8 の BL28XU ビームラインを用いて、露光時間 10 秒とし て繰り返し連続測定を行った.得られた連続プロファイルデータ群を充放電曲線、その微分曲線および組成 LiC_x と同期させながら解析を行った.

3. 結果および考察

Fig.1 に、0 ℃および 25 ℃における SOC 1 %ご との充電時の黒鉛の 002 回折線プロファイルの変 化を示す.両者の最も異なる点は、0 ℃では Stage 1 の形成が認められないことである.25 ℃では、 Stage 1 の形成が始まるのが LiC_{9.5}付近からである ことを考慮すると、0 ℃では、回折を与えるほどの サイズの Stage 1 のドメインが成長していないと 考えられる.また、Stage 2 の生成領域(LiC_{15.5}-LiC_{8.9})も 25 ℃の場合(LiC₂₁-LiC_{6.5})に比べて、か なり狭くなっている.

(1) H. Fujimoto, H. Kiuchi, S. Takagi, K. Shimoda, K. Okazaki, Z. Ogumi, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 040509(2021).

(2) H. Fujimoto, S. Takagi, K. Shimoda, H. Kiuchi, K. Okazaki, T. Murata, Z. Ogumi, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 090515(2021)

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)において実施された。



Fig.1 The dynamic changes of 002 diffraction of graphite during the intercalation process at 0° C and 25 °C.

<講演番号は自動振番のため不要です>

穴あき電極を用いたラミネート電池内でのリチウムイオンプレドープと グラファイト負極上の SEI 被膜の組成分析

〇山田三瑠¹, 蔦 将哉², 中村 奨², 安東信雄³, 郡司貴雄¹, 松本 太¹ (神奈川大工¹, 長岡高専², 神奈川大工研³)

Li⁺ Ion Pre-doping in Laminated Cells prepared with Through-Holed Electrodes and

Composition Analysis of SEI Layer formed on Graphite Anodes <u>Mitsuru Yamada</u>,¹ Masaya Tsuta,² Susumu Nakamura,² Nobuo Ando,³ Takao Gunji,¹ Futoshi Matsumoto,¹ (Kanagawa Univ.,¹ National Institute of Technology, Nagaoka College.,² Research Institute for Engineering, Kanagawa Univ.,³)

1. 目的

リチウムイオン二次電池(LIB)の負極材料であるグラフ ァイトやシリコンは、初回充電時に不可逆容量が生じる。 不可逆容量の起因は、Solid Electrolyte Interphase (SEI)被膜 が負極粒子表面上に生成するためである。SEI 被膜の生成 は、電池容量の低下を招くことから、その解決策として負 極への Li⁺イオンプレドープ(LPD)が有効であるとされて いる。我々は、穴あき負極と正極が積層された電池内で LPD を行うことで不可逆容量を解消することができるこ とを報告している[1]。しかし、LPD で形成する SEI 皮膜の 組成が明らかになっていない。本研究では、従来の充電と LPD によって生成する SEI 被膜の組成、成分を X 線光電 子分光法(XPS)を用いて分析を行った結果を報告する。

2. 実験

負極活物質としてグラファイト(SMG-N-HE2-20、日立化 成製)を用いて負極を作製した。対極に Li 金属を用いてラ ミネート電池を作製した。従来の充電方法と LPD の 2 通り の条件でグラファイト負極に充電を行った。その後、グロ ーブボックス中で電池を分解し、トランスファーベッセル を用いて大気非暴露下で負極サンプルを XPS 装置内に移 動し、SEI の組成分析を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に充電及び LPD 過程によってグラファイト負極への各 Li⁺イオン挿入割合によって形成した SEI 被膜の C 1s 軌道の XPS 結果を示す。従来の充電過程で形成した SEI の 結果は充電割合 35%からピークパターンが大きく変化して おり、LPD 過程で形成した SEI 皮膜においては充電割合 50%からピークパターンが大きく変わっている。ピークパ ターンの変化前はグラファイトに関するピークであり、ピ ークパターンの変化後は C=O に関するピークがメインピ ークとなっている。充電過程では充電割合 35%から、LPD



Fig. 1 XPS analysis of C 1*s* orbital for SEI layer formed by (A) charging and (B) LPD processes. The values shown in figure are percentages of charge flowed in the cells against the theoretical amount of charge for full charging of graphite anodes.



Fig. 2 Element ratios in SEI layer formed by (A) charging and (B) LPD processes.

過程では 50%から電解液の還元により、グラファイト粒子表面に SEI 皮膜が形成はじめられたと考えられる。 Fig. 2 に各充電割合における SEI 皮膜の元素分析結果を示す。充電過程と LPD 過程では SEI 皮膜の元素割合 が大きく異なることがわかる。充電過程では充電割合 40%まで O 割合が増加しているが、40%以降では割合 が減少している。逆に F は、40%まで F 割合が減少し、40%以降は F 割合が増加傾向にあることがわかる。 XPS では数 nm の深さ分析を行っているため、Fig. 2 の組成変化は、SEI 被膜全体の組成が変わっていくので はなく、充電過程および LPD 過程において順次生成してくる SEI 被膜の表面組成が変化していると考えられ る。両過程とも酸素含有化合物が SEI 被膜の主成分であるが、F の含有率が大きく異なってくる。LPD 後の グラファイト負極は安定な充放電サイクルを示すことから、LPD 後の充放電サイクルで SEI の組成が変化し ていることが考えられる。

[1] T. Watanabe et. al., Electrochim. Acta, 324, 20, 134848 (2019).

セッション5(特別講演1) 座長:今西 誠之(三重大学) 2022年9月8日(木) 12:00 ~ 12:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F12] 薄膜型全固体電池における光リチウム脱離現象

〇平山 雅章¹ (1. 東京工業大学) 12:00 ~ 12:30

薄膜型全固体電池における光リチウム脱離現象

〇平山 雅章 (東工大物質理工)

Photo assisted lithium desertion in a thin-film battery <u>Masaaki Hirayama</u> (Tokyo Tech)

高エネルギー密度型蓄電池であるリチウムイオン電池は、固体内へのイオンの脱挿入反応による電気/化学 エネルギー変換で動作する.脱挿入反応を光/化学エネルギー変換で起こし、蓄電する試みは 1980 年代に Tributsch らが H⁺, Ag⁺, Cu⁺を可動イオンとして提案した (*Prog. Solid State Chem.*, 16, (1986) 195 など).しかし、 光励起キャリアに起因する光腐食(電極溶出)や電解液成分の分解などの副反応で光電極が劣化し、可逆性 に乏しい課題がある.反応解析も光電気化学的な手法にとどまっており、蓄電原理として未開拓な状況が続 いている.我々は、電解液と比較して広い電位窓を有する無機固体電解質を用いることで、光電気化学反応 場に安定な電極/電解質界面を有する薄膜型全固体電池を作製した.本講演では、代表的な n 型半導体光電極 である anatase 型 TiO₂ と非晶質 Li₃PO₄ 電解質からなる固体固体界面について、光リチウム脱離現象を調べた 成果を紹介する.

薄膜型全固体電池は物理蒸着法で作製した.LaSrAlO4(001)透明単結晶基板上にパルスレーザー堆積法で CaRuO3 集電体と anatase 型 Nb:TiO2 電極をエピタキシャル成長させた.スパッタリング法で非晶質 Li3PO4 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.Fig. la に電池概略と各層の厚みを 示す.得られた薄膜電池の非照射時定電流充放電測定から,TiO2 電極への可逆的なリチウム挿入・脱離が進 行を確認した.光電気化学実験は,Ar グローブボックス内で実施し,LaSrAlO4 基板側から波長 365 nm の紫 外光を照射した.照射前後のセル温度上昇変化は1℃以下であることから,温度上昇による電池特性の変化 は無視できる.TiO2 電極/Li3PO4 電解質界面に紫外光を照射しながら充電すると,非照射充電より容量が 20% 程度増加した.その後に非照射放電しても、増加した容量は可逆的に取り出せることから,光照射による充 電反応(リチウム脱離)の促進が認められた.さらに,光充電-放電を繰り返しても充放電容量は減少せず, 優れたサイクル安定性を示した.一方,Nb:TiO2 膜と有機電解液もしくは水溶液との界面では,電解液の分解 反応が進行し,光リチウム脱離を定量的に評価することは難しい.

光電気化学測定と放射光 X 線回折測定で反応機構を調べた.光電気化学測定から TiO₂ 電極は 2.5 V 付近に フラットバンド電位を示し, 2.5 V 以上では光酸化電流が増加した. 2.5 V 以上では界面に空乏層が形成され, 光照射で電子と分離した高電位正孔が酸化反応を促進していることがわかった(Fig. 1b). さらに, X 線回折 測定で TiO₂ 004 反射をオペランド追跡した結果,非照射時と比べてピーク変化が大きく,構造変化からも光 照射によるリチウム脱離が認められた. 固体固体界面は光リチウム脱離に適した反応場であり,今後の材料 探索や界面設計により光充電可能な蓄電デバイスの創成が期待される.



Fig.1(a)作製した薄膜電池と(b)光照射時におけるリチウム脱離モデル.

セッション6(一般講演/学生講演) 座長:薄井洋行(鳥取大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F13] 微量活物質計測法を用いた Si系負極材料の充放電特性評価

〇小嶌 一輝¹、宇賀治 正弥^{1,2}、山田 裕貴¹、桑畑 進¹(1. 大阪大学、2. パナソニックエナジー(株)) 13:45 ~ 14:00

[1F14] リチウムイオンバッテリーのサイクル特性を向上させるシリコンナノ多孔粒子 負極の創製

〇岩本 和樹¹、佐藤 慶介¹(1. 東京電機大学)

14:00 ~ 14:15

[1F15] シリコンナノ多孔質粒子負極を用いたリチウムイオン二次電池の高容量化

〇立花 孝通¹、佐藤 慶介¹(1. 東京電機大学)

14:15 ~ 14:30

1F13

微量活物質計測法を用いた Si 系負極材料の充放電特性評価

O小嶌一輝¹、川村黄河¹、宇賀治正弥^{1,2}、山田裕貴¹、桑畑 進¹ (大阪大学¹、パナソニックエナジー(株)²)

Electrochemical study on Si-based anode materials using the binder-free trace active material measurement method <u>Kazuki Kojima¹</u>, Kawamura Kouga¹, Masaya Ugaji^{1,2}, Yuki Yamada¹ and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.¹, Panasonic Energy Co., Ltd.²)

1. 目的

シリコン(Si)は次世代高容量Liイオン二次電池の負極活物質として注目されている。しかし、充放電時に 激しい体積変化を起こすことから、サイクル特性に問題を抱えている。当研究室では、泳動電着法(EPD)に よって微量の活物質粒子をバインダーフリーで電極表面に固定し、その電極挙動を視覚的に捉えることに成 功した(微量粒子計測法)¹。しかし、これまでの観察用電極の作成法は、合剤電極を作成する前のSi系粒子 の初期充放電挙動しか観察することができなかった。本研究では、合剤電極で充放電試験を複数サイクル行 った後の粒子の挙動を視認するため、あらかじめ作成した合剤電極から活物質粒子を取り出して Insitu SEM 観察することを可能にする電極の作成とその評価を目的とした。

2. 実験

活物質として、一酸化ケイ素(SiO)とグラファイトを5:95 wt%の比率で混合させたものを用いて負極合 剤電極を作製した。これの定電流充放電試験を1サイクル行った後、活物質を取り出し、プロピレンカーボ ネート(PC)中に懸濁させ、電着浴とした。集電体であるCuメッシュを陰極に、Pt板を陽極として、両電 極間を2 cm離して直流電圧150Vを1分間印加することによって、活物質であるSiOとグラファイトが電着 したバインダーフリー電極を作製し、これを作用極とした。対極にはコバルト酸リチウム正極を用い、電解 液を含浸させたガラス繊維セパレータを両電極で挟むことで、in-situ SEM観察用セルを構築した。これをSEM の試料室内に入れ、定電流定電圧充放電を行い、充放電時の活物質挙動をSEM観察した。電解液にはlithium bis(fluorosulfonyl)amide(Li[FSA])と1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide([C₂mim][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

この電極に対して EDS を用いて、 共析させたグラファイトと SiO を 区別して Insitu SEM 観察した結果 を Fig.1 に示した。SiO 粒子は充電 後、一軸方向で約 1.1 倍に拡大して おり、等方膨張すると仮定し 3 次 元に拡張した場合、充電後の粒子 の膨張は約 1.33 倍と算出された。 この値は充放電前後の電極中の粒 子を Exsitu SEM 観察した際の報告 値²に近しかったことから、本研究 で作成した電極は、粒子の充放電 挙動を十分に確認できることが示 唆された。したがって、この Insitu



Fig. 1 Insitu SEM images of SiO particles on a negative electrode (a) before and (b) after a charge process. (c) EDS elemental mapping in the same place as (a) and (b), respectively. Green: silicon; Red: carbon

SEM 観察用電極作成法を利用することで、合剤電極にて充放電試験を行った後の活物質粒子の電気化学的挙動を簡便に観察できるようになった。また、本手法を用いて、充放電試験を 100 サイクル行った合剤電極中の活物質粒子を電気化学的な挙動を調査したので報告する。

(1) K. Hosoya, T. Kamidaira, T. Tsuda, A. Imanishi, M. Haruta, T. Doi, M. Inaba and S. Kuwabata, et al., *Mater. Adv.*, **2020**, 1, 625-631.

⁽²⁾ K. Pan, F. Zou, M. Canova, Y. Zhu and J.-H. Kim, J. Power Sources, 2019, 413, 20-28.

リチウムイオンバッテリーのサイクル特性を向上させるシリコンナノ多孔粒子負極の創製 〇岩本和樹¹,佐藤慶介¹(東京電機大学¹)

Preparation of silicon nanoporous particle anodes for improved cycle performance of lithium-ion batteries Kazuki Iwamoto,¹ Keisuke Sato,¹ (Tokyo Denki Univ.,¹)

1. 目的

近年、リチウムイオン電池の負極活物質としてシリコン材料が検討されている。現在主流の負極活物質に はグラファイトが用いられているが、シリコン薄膜やシリコンナノ粒子に置き換えることで比容量を10倍以 上(4,200mAh/g)に拡張でき、低い動作電位(0.5 V vs. Li/Li+)を得ることができる。しかしながら、シリコン 内へのリチウムイオンの取り込みによる大きな体積膨張(>300%)の発生により、サイクル寿命が短くなり、 リチウムイオンの脱離によるナノ構造の収縮により固体電解質界面(SEI層)の破損が生じる等の課題がある。 上記で挙げた体積膨張に関する課題は、シリコンナノ粒子を多孔質化することで緩和させることが可能であ る。また、産廃物であるシリコンスラッジは太陽電池・半導体基板用途での製造過程で大量に排出されてお り、リサイクル資源としてバッテリー用途での活用に有望視されている。本発表では、シリコンスラッジを 2次加工処理することで多孔化したナノ粒子に Fe 被覆を施し、リチウムイオンバッテリーの負極材に用いた ときの充放電特性について検討した結果を報告する。

2. 実験

シリコンナノ多孔粒子は、金属援用化学エッチング (MACE)法によって作製した。洗浄した直径約 580 nm のシリコンスラッジをエッチング溶液に浸漬させ、粒子表面に多孔質構造を生成した。また、金属被覆は多 孔化したシリコンスラッジを Fe 被覆溶液に浸漬させ攪拌ののちアニール処理をすることにより、シリコンス ラッジ表面に鉄を被覆させた。作製したシリコンナノ多孔粒子の細孔径、比表面積、多孔度は BET 窒素ガス 吸着装置と全自動真表側定装置、多孔質構造は走査型電子顕微鏡 (SEM)、Atom%は電子マイクロアナライ ザー(EPMA)、充放電特性は充放電測定システムにより評価した。

3. 結果および考察

作製したシリコンナノ多孔粒子の SEM 像を Fig. 1 に示す。約 580nm のナノ粒子表面に対して一様に細孔構 造が形成されていることを確認した。この細孔構造を詳細に調べたところ、平均細孔径が 14.6 nm、比表面積 が 81.6 m²/g、真密度が 3.015 g/cm³ であり、比表面積と真密度から求めた多孔度は 49.5%であった。また、こ の試料に鉄を被覆した際の各元素の濃度は Si が約 99.66at%に対し Fe は約 0.34%であった。Fig.2 に、シリコ ンナノ多孔粒子とシリコンナノ多孔粒子に Fe 被覆したものを負極材に用いたリチウムイオンバッテリーの サイクル特性を示す。初期容量はシリコンナノ多孔粒子が約 3868mAh/g であるのに対し、Fe 被覆を施すこ とにより約 4152mAh/g に向上し、2~51 サイクル後の保持率は Fe 被覆前が約 40.4%であるのに対し、Fe 被覆 後は約 58.7%に向上した。これはシリコンナノ多孔粒子表面に Fe を被覆したことにより、界面抵抗が低くな ったことによるものと考えられる。



Figure 1. SEM image of Si nanoporous particles.



Figure 2. Capacity-cycle curves of Li-ion batteries using Si nanoporous particle anodes and Fe coating Si nanoporous particle anodes .

シリコンナノ多孔質粒子負極を用いたリチウムイオン二次電池の高容量化

High Capacity Lithium-ion Secondary Batteries with Silicon Nanoporous Particles Anodes 東京電機大学,(M1)立花 孝通,佐藤 慶介 Tokyo Denki University Takamichi Tachibana, Keisuke Sato E-mail: 22kmj21@ms.dendai.ac.jp

1. 目的

近年、リチウムイオン二次電池の負極活物質としてシリコン材料が検討されている。現在主流の負極活物 質にはグラファイトが用いられているが、シリコン膜やシリコンナノ粒子に置き換えることで比容量を10倍 以上 (4,200mAh g-1)に拡張でき、低い動作電位 (0.5 V vs. Li/Li+)を得ることができる。しかしながら、シリコ ン内へのリチウムイオンの取り込みによる大きな体積膨張の発生によりサイクル寿命が短くなり、リチウム イオンの脱離によるナノ構造の収縮により固体電解質界面の破損が生じる等の課題がある。今回は、ボール ミルを用いてシリコンナノ粒子の粒径を100nmに揃え、そのナノ粒子表面を多孔質化することで、体積膨張 の抑制ならびに容量の向上を試みた成果について発表する。

2. 実験

粒径が約 400nm の産廃シリコンスラッジをボールミルで 30 分間処理した後、金属援用化学エッチング (MACE)処理することでシリコンナノ多孔粒子を作製した。ナノ多孔粒子は、導電助剤、バインダーと混合させ、銅集電体上に塗工することで負極を作製した。リチウムイオン二次電池は、対極にリチウム金属箔、セパレータにポリエチレンメンブレン、負極にシリコンナノ多孔粒子、電解質液にヘキサフルオロリン酸リチウム/炭酸エチレンと炭酸エチルメチル/炭酸フルオロエチレンの混合液を用い、2032 コイン型ハーフセルとして作製した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、ボールミル後シリコンナノ粒子(ボール径 1mm と 5mm & 1mm)の分布比較図を示す。1mm の ボールでボールミル処理したシリコンナノ粒子の粒径は 91nm~120nm の領域に集中しているものの 180nm 以上の大きな粒子も残存していることが確認された。一方、5mm & 1mm のボールでボールミル処理したシリ コンナノ粒子は粒度分布幅を縮小させることができ、平均粒径が約 100nm 程度で一様なナノ粒子が形成され た。これより、大きなボールで予めナノ粒子を粉砕し、その後、小さなボールで微粉砕することで一様な粒 径を有したナノ粒子を形成できることが示唆された。

Fig. 2 に、5mm & 1mm のボールでボールミル処理したシリコンナノ粒子表面に多孔質構造を形成したナノ 多孔粒子の吸脱着等温線を示す。吸着脱着等温線より、吸着と脱着の経路の差があることからメソ細孔の形 成が確認できた。この細孔構造は、平均細孔径が 26.3nm、比表面積が 69.4m²/g であった。また、SEM 像か らも約 100nm のナノ粒子表面に対して一様に細孔構造が形成されていることが確認できた。





Figure 1. Capacity-cycle curves of Li-ion batteries using Si nanoparticle anodes and Si nanoporous particle anodes and phosphorus-doped Si nanoporous particle anodes.

Figure 2. Adsorption/Desorption Isotherms on Silicon Nanoporous Particles after Ball Milling.

セッション7(一般講演/学生講演) 座長:水畑穣(神戸大学) 2022年9月8日(木) 14:30~15:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F16] 機能の異なる二種のシリサイドを含有する Siコンポジット電極の Li二次電池負 極特性

〇日野 望絵瑠^{1,3}、道見 康弘^{2,3}、薄井 洋行^{2,3}、西川 慶⁴、坂口 裕樹^{2,3}(1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 物質・材料研究機構)
 14:30 ~ 14:45

- [1F17] SiO_xへの Snの添加がリチウム二次電池負極特性に与える効果
 O西田 尚大^{1,3}、薄井 洋行^{2,3}、道見 康弘^{2,3}、入江 航^{1,3}、廣野 友紀^{2,4}、澤田 俊之⁴、坂口 裕樹^{2,3}(1. 鳥 取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 山陽特殊製鋼)
 14:45 ~ 15:00
- [1F18] 種々の不純物元素をドープしたルチル型 TiO₂からなる電極のリチウムイオン電 池負極性能

○定森 勇磨^{1,3}、薄井 洋行^{2,3}、道見 康弘^{2,3}、グエン ティハイ^{1,3}、坂口 裕樹^{2,3}(1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター)
 15:00~ 15:15

[1F19] リチウムイオン電池の電解液劣化に伴う寿命予測技術

○澤木 裕子¹、松本 修明¹ (1. マクセル(株))

15:15 ~ 15:30

機能の異なる二種のシリサイドを含有する Si コンポジット電極の Li 二次電池負極特性

〇日野望絵瑠^{1,3},道見康弘^{2,3},薄井洋行^{2,3},西川慶⁴,坂口裕樹^{2,3} (鳥取大院持続性科学¹,鳥取大院工²,鳥取大 GSC 研究センター³,物質・材料研究機構⁴)

Anode Properties of Silicon Composite Electrodes Containing Two Silicides with Different Functions

for Lithium Secondary Batteries

<u>Noeru Hino</u>,^{1,3} Yasuhiro Domi,^{2,3} Hiroyuki Usui,^{2,3} Kei Nishikawa,⁴ and Hiroki Sakaguchi^{2,3} (Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,¹ Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,² Center for Research on GSC, Tottori Univ.,³ National Institute for Materials Science⁴)

1. 目的

Si は高い理論容量を有するため次世代の負極活物質として期待され ているが、その乏しいサイクル安定性が未だ実用化の障害となってい る.これまでに LaSi₂/Si 電極が Si 単独電極よりも優れたサイクル安定 性を示すことを見出してきた.走査型透過電子顕微鏡 (STEM)観察の 結果、充放電前では LaSi₂マトリックス相中に Si 相が微分散している 組織が形成されていたことから、弾性的な LaSi₂が Si からの応力を緩 和し電極崩壊を抑制したと考えられる.しかしながら、充放電後では その組織が Si 相中に LaSi₂相が微分散したものに変化し、両相の配置 が逆転していることがわかった¹.一方で、始めからシリサイド相が Si マトリックス相中に微分散している組織の場合には、剛性的なシリサ イドを用いるとサイクル性能が向上することを見出している²³.これ らのことから、LaSi₂/Si 中に剛性的なシリサイドを含有させるとサイク ル性能がさらに改善できると着想した.そこで CrSi₂/LaSi₂/Si を合成し サイクル寿命がさらに向上することを見出した.本研究では CrSi₂/LaSi₂/Si 混合相中における二種のシリサイドの割合が負極特性に およぼす影響を調べた.

2. 実験

メカニカルアロイング法により種々のコンポジット試料を合成した.これらを結着剤や導電助剤を使用しない当グループ独自のガスデポジション法により電極化した.この電極を試験極に,Li金属箔を対極に用いて二極式コインセルを構築した.イオン液体電解液にはN-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)にLithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)を濃度1 mol dm⁻³ (M)となるように溶解させたものを用いた.定電流充放電試験は電位範囲 0.005-2.000 V vs.Li⁺/Li,単体のSi あたりの電流密度 3600 mA g⁻¹で充電 (Li 吸蔵)容量を1000 mA h g⁻¹に規制し 30 °C の条件で実施した.



Fig. 1 は CrSi₂ と LaSi₂ の重量比の異なるコンポジット電極のサイクル寿命を示す. CrSi₂ の割合の増加と ともにサイクル寿命が向上することがわかった. この性能向上メカニズムを解明するために STEM および エネルギー分散型 X 線分光法 (EDS)により CrSi₂ と LaSi₂ の重量比の異なるコンポジット電極の微細組織を 観察した. Fig. 2 はそれらの電極の 1200 サイクル後における観察結果を示す. CrSi₂の割合によらず, サイク ル後においてもシリサイドマトリックス相中に Si 相が微分散しており, 大幅な組織の違いは生じないことが 明らかになった. また, 剛性的な CrSi₂の割合が多いものの方が優れたサイクル寿命を示したのは, 微細組織 の強度が増して構造安定性が一層改善されたためと考えられる. 一方で, CrSi₂の割合を 9 割まで高めたコン ポジット電極においてサイクル寿命の向上は認められなかったことから, 弾性的な LaSi₂ および剛性的な CrSi₂の割合のバランスが重要であると示唆された.

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支援の下に実施された ものである.また,STEM 観察は 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.

参考文献

- (1) Y. Domi, H. Usui, K. Nishikawa, and H. Sakaguchi, ACS Appl. Nano Mater., 4 8473 (2021).
- (2) Y. Kimura, Y. Domi, H. Usui, and H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, 88 330 (2020).
- (3) Y. Kimura, Y. Domi, H. Usui, and H. Sakaguchi, ACS Omega, 6 8862 (2021).



Fig. 1 Cycle life of various composite electrodes in 1 M LiFSA/Py13–FSA.



Fig. 2 Overlapping display of EDS maps of $CrSi_2: LaSi_2: Si$ (upper: 53: 15: 32wt.%, lower: 39: 27: 33 wt.%) electrodes. Yellow, blue, and white-colored areas denote $CrSi_2$, $LaSi_2$, and elemental Si, respectively.

SiOx への Sn の添加がリチウム二次電池負極特性に与える効果

O西田尚大^{1,3},薄井洋行^{2,3},道見康弘^{2,3},入江航^{1,3},廣野友紀^{2,4},澤田俊之⁴,坂口裕樹^{2,3} (鳥取大院持続性科学¹,鳥取大院エ²,鳥取大 GSC 研究センター³,山陽特殊製鋼⁴)

Effect of Sn Addition on the Anode Properties of SiO_x for Lithium-Ion Batteries Takahiro Nishida,^{1,3} Hiroyuki Usui,^{2,3} Yasuhiro Domi,^{2,3} Wataru Irie, ^{1,3} Tomoki Hirono, ^{2,4} Toshiyuki Sawada,⁴ Hiroki Sakaguchi^{2,3} (Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,¹ Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,² Center for Research on GSC, Tottori Univ.,³ Sanyo Special Steel⁴)

1. 目的

リチウム二次電池用負極活物質として SiO_x が実用化されている. SiO_x は Si と SiO₂ との混合相からなり, クラスター状の Si が網目状の四面体 SiO₄ 中に微分散した構造を有することを当研究室が以前に報告してい る¹. この材料は Li 吸蔵-放出時の Si の体積膨張による応力を SiO₂ マトリックスが緩和するため, Si 単体 電極と比較して良好な充放電サイクル特性を示すという特長をもつ. しかしながら, SiO₂ は極めて電子伝導 性に乏しいため電極材料としては好ましくない. そこで, SiO₂ への種々の元素添加によりこの問題の改善を 試みた結果, Sn を添加した場合に負極特性が向上することを最近見出してきた². 本研究では, サイクル寿 命のさらなる向上を目的として Sn の添加量が負極特性に与える影響を調べた.

2. 実験

負極活物質には、山陽特殊製鋼製の Sn 添加 SiO_x (Sn/SiO_x) 粉末を用いた. SiO_x 中の Si と SiO₂ の比 は 54:46 wt.%, Sn の添加量は 1 および 3 wt.%とした. この粉末を負極活物質として用い acetylene black, carboxymethyl cellulose, styrene-butadiene rubber とともに混錬機を用いて混合し、塗工量 1.0 mg cm⁻² 程度 で Cu 箔上に塗布し合剤電極を得た. この Sn/SiO_x 電極を試験極とし、Li 金属対極とガラス繊維セパレ ータを用いた 2032 型二極式コインセルを構築した. 電解液には propylene carbonate (PC) に lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA) を濃度 1 mol dm⁻³ (M) となるように溶解させたものを用いた. 充放電試験は電位範囲を 0.005-2.000 V vs. Li⁺/Li, 電流密度を 1.90-1.93 A g⁻¹ (1*C*) とし、充電(Li 吸蔵) 容量を 1000 および 750 mA h g(*Si*)⁻¹に規制して実施した.

3. 結果および考察

Fig. 1 は Sn を添加した SiO_x からなる電極の放電(Li 脱離)容量の推移を示す.充電容量を 1000 mAhg(Si)⁻¹ で制限した電極では, Sn の添加量の増加にともないサイクル寿命が伸長することを確認した.充電容量を 750 mAhg(Si)⁻¹に減らした場合では添加の効果がより顕著 に発揮され, 3 wt.%の Sn を添加したものからなる電極では 530 サイクルまでの長寿命化を達成した³.

電気抵抗率測定の結果, Sn の添加量増加にともない SiO_x の電子伝導性が向上することを確かめた. このこ とから, Sn 量が増加するにつれて SiO_x がより均一に Li を吸蔵-放出できるようになり,応力が集中しにく い構造となったことで電極の崩壊を軽減できサイクル 性能が向上したものと推察される.



Fig. 1 Anode performances of Sn/SiO_x electrodes cycled at charge capacity limitation of 1000 and 750 mA h g(Si)⁻¹ in 1 M LiTFSA/PC.

(1) H. Sakaguchi, T. Esaka et al., J. Electrochem. Soc., 151 (2004) A1572.

(2) T. Hirono, H. Usui, Y. Domi, W. Irie, T. Sawada, H. Sakaguchi, ACS Omega, 7 (2022) 1223.

(3) T. Hirono, H. Usui, Y. Domi, T. Nishida, W. Irie, T. Sawada, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, 90 (2022) 067001.

種々の不純物元素をドープしたルチル型 TiO2 からなる電極の リチウムイオン電池負極性能

O定森勇磨^{1,3}, 薄井洋行^{2,3}, 道見康弘^{2,3}, グエンテイハイ^{1,3}, 坂口裕樹^{2,3} (鳥取大院持続性科学¹, 鳥取大院工², 鳥取大 GSC 研究センター³)

Performances of Anodes Consisting of Various Impurity Elements-Doped Rutile TiO₂ for Li-Ion Batteries <u>Yuma Sadamori</u>,^{1,3} Hiroyuki Usui, ^{2,3} Yasuhiro Domi,^{2,3} Thi Hay Nguyen^{1,3} and Hiroki Sakaguchi, ^{2,3} (Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,¹ Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,² Center for Research on GSC, Tottori Univ.³)

1. 目的

現在,リチウムイオン電池の負極には高い安全性と優れたサイクル特性を有する Li₄Ti₅O₁₂が一部採用されている.一方,われわれはコストの面で有利なルチル型 TiO₂に着目している.これまでの研究では,Ti⁴⁺よりもサイズの大きい Nb⁵⁺や In³⁺などの不純物元素をドープすることで,負極性能が改善されることを見出してきた^{1,2}.ただし,これらの効果を高めるべくドープ量をさらに増やすと,格子内の圧縮ひずみが増大しルチル型構造を維持できなくなる問題がある.本研究では,Ti⁴⁺のサイズよりも小さい Fe³⁺を Nb⁵⁺もしくは In³⁺とともに共ドープすることでこの問題の解決を図った.

2. 実験

Fe-Nb-doped TiO₂ はゾルーゲル法により調製した. HCl 水溶液 (pH 0.3) 中に Ti 源として titanium tetraisopropoxide, Fe 源として iron ethoxide, Nb 源として niobium ethoxide を加えて攪拌し,溶液の洗浄・乾 燥を経て Fe 2 at.%-Nb 9 at.%-doped TiO₂ の粉末を得た. Fe-In-doped TiO₂ は同様の Ti 源と Fe 源を使用し, In 源 として indium isopropoxide を加えて水熱合成法により調製した. これらの共ドープ TiO₂をガスデポジション 法により Ti 箔上に製膜し電極とした. この電極を試験極とし,対極に Li 金属,電解液には lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide/propylene carbonate (LiTFSA/PC) を使用し, 2032 型二極式コインセルを構築 した. 定電流充放電試験は,温度 303 K,電流密度 335 mA g⁻¹ (1*C*),電位範囲 1.2–3.0 V vs. Li⁺/Li の条件で 実施した.

3. 結果および考察

Nb⁵⁺およびFe³⁺はそれぞれルチル型TiO₂に8および1.5 at.%までしか置換固溶しないが、これらを共ドープするとその構造を維持したまま総ドープ量を11 at.%にまで増加できた.また格子中のLi⁺拡散経路のサイズに関係する a 軸長の大きさが広がることが確かめられた.これは、共ドープすることでTi⁴⁺よりもサイズの小さいFe³⁺が格子の圧縮ひずみを緩和させ、より多くのNb⁵⁺が固溶できるようになったためと考えられる.一方、Fe³⁺をIn³⁺と共ドープした場合には、そのサイズが大き過ぎるために総ドープ量は2 at.%程度に留まり、a 軸長は広がらなかった.Fig.1 はこれらの共ドープTiO₂からなる負極の充放電サイクル性能を示す.Fe³⁺をNb⁵⁺と共ドープすることで放電容量が増加し、170 mAhg⁻¹の高容量を安定に維持する良好な負極性能が得られた.これは、 共ドープにより電子伝導性が向上する効果と、Li⁺拡散経路がさらに広がる効果の協奏が働いたためと考えられる.



本研究の一部は JSPS 科研費および住友化学産学共同講座「固体型電池システムデザイン」の助成を受けて実施した.関係各位 に感謝する.

H. Usui, Y. Domi, T. H. Nguyen. S. Izaki, H. Sakaguchi *et al.*, *Electrochemistry*, **90** (2022) 037002-1-9.
 坂口裕樹, 薄井洋行, 特許第 6364323 号 (平 30.7.6.)

Fig. 1 Cycling performances of various impurity-doped rutile TiO_2 electrodes. Values in parentheses indicate lattice parameter *a* of rutile TiO_2 .

リチウムイオン電池の電解液劣化に伴う寿命予測技術

〇澤木 裕子, 松本 修明 (マクセル(株))

Capacity prediction method of Lithium-ion batteries with damage of the electrolyte solution. <u>Yuko Sawaki</u>, Nobuaki Matsumoto (Maxell, ltd.)

1. 目的

2050年カーボンニュートラルの実現に向けて様々な取り組みが行われる中で,車載用リチウムイオン電池・ 蓄電池においてはリユース・リサイクルの促進が大きな課題となっている.これらの中で,例えば車載用と して活用されたリチウムイオン電池を別用途として再利用する「リユース」においては,主にその時点での 電池の生死や性能の評価により,リユースを行うか否かの判断やリユース用途の選定が行われている¹.一方 で,今後さらに「リユース電池」の使用が拡大すると予測される中では,現状性能の評価のみならず,未来 の性能を予測する寿命診断を,より正確に実施することが求められる.

従来より、電池を繰り返し使用するサイクル試験において、SEI 被膜などに代表される副反応による容量 劣化については、いわゆるルート則などを利用した予測が可能である.しかしながら、サイクル途中で様々 な要因により起こる容量の急落現象については、これを正確に予測することは難しいのが現状である.

これまでに、急落を起こす主要因の一つとされている電解液の劣化に着目し、これらがサイクル時の容量 変化に及ぼす影響について解析を行ってきた². 今回は、電池シミュレーションを活用し、現在の電池特性か ら電解液劣化の推移を予測し、どのポイントにおいて急落現象が起こるかを予測する寿命予測技術の開発を 行った.本発表では、予測方法とともに、AIを活用した急落点予測への取り組みについても紹介したい.

2. 実験

正極活物質として LCO, NCM のいずれかを用い,負極活物質として黒鉛,SiO を用いた各種使用済みリチ ウムイオン電池について,0.05C,0.2C,0.5C,1C レートで負荷特性を測定した.これらの負荷特性データお よび,各電池の仕様・構成情報をもとに,電池シミュレーションソフト(Bttery Design Studio/シーメンス (株)製)を用いて急落点の予測を行った.なお,本来の容量推移に対して何%減少した時点を「急落点」とす るかは任意に決めることができる.本研究では,急落現象の開始点(ゆるやかにルート則からの逸脱が始ま る点)を急落点として予測を実施した.このため,数~十数%の大きな容量現象が起こるまでにはまだ余裕の ある点での予測となるが,電池内部の充放電反応においては,この定義での急落点を過ぎると電極の局所に 負荷が集中し始め,電池の仕様によってはデンドライト生成などのリスクが増大する点でもある.どのよう な概念に基づいて「急落点」を定義するかは,それぞれの用途や電池仕様,活物質種に応じて決めることが できる.その後,使用済み電池をさらにサイクル試験を行い,予測の妥当性の評価を行った.

3. 結果および考察

本方法により実施した予測結果および,実際のサ イクル試験結果を Fig.1 に示す. Fig.1 の結果から,デ ンドライト析出などが発生せず安定な充放電を継続 したセルでは,急落点(Drop point)以降,電解液の物性 変化に伴い概ね予測通りの容量推移となることが確 認された.一方で,デンドライト析出が発生し微短絡 現象が見られたセルでは,本研究において急落点と 定義したポイント,すなわちルート則からの逸脱が o 起こる前後において不安定な充放電挙動を示すよう になり,デンドライト析出が確認されている.当日は それらの実験結果および予測方法の詳細も合わせて 紹介する.



- (1)(株)情報機構、「車載用 LIB のリユース/リサイクル技術と規制動向」, 214 (2022).
- (2) T. Shiba, Y. Sasaki and A. Ueda, 第57 回電池討論会要旨集, 3C21 (2016).

セッション8(一般講演/学生講演) 座長:梅林泰宏(新潟大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1F20] 2,2,2-Trifluoroethyl Acetateを用いた LiFSA電解液のイオン溶媒和および電 気化学特性 O澤山 沙希¹、藤井 健太¹(1. 山口大学)

15:45 ~ 16:00

[1F22] 金属酸化物と共存する炭酸エチレンーグライム系二元系溶液の電気伝導率 O鈴木 良将¹、森口 悠介¹、田口 航平¹、牧 秀志¹、水畑 穣^{1,2}(1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学) 16:15 ~ 16:30

2,2,2-Trifluoroethyl Acetate を用いた LiTFSA 電解液のイオン溶媒和および電気化学特性

〇澤山沙希(D1)¹,藤井健太¹(山口大院創成科学¹)

Ion-Solvation and Electrochemical Characteristics of Li-ion Complexes in Li-ion battery Electrolytes Using a 2,2,2-Trifluoroethyl Acetate solvent <u>Saki Sawayama</u>,¹ and Kenta Fujii,¹ (Yamaguchi Univ.,¹)

1. 目的

イオン-溶媒間相互作用(イオン溶媒和)は、蓄電デバイス用電解液のイオン伝導特性や電気化学的特性に直接影響を与える重要因子の一つである。その定性的尺度として、誘電率や親水性/疎水性、双極子モーメント、 電子対供与性/受容性など、各種溶媒パラメータが知られている。中でも、Gutmannドナー数(D_N 数)は、金属イオンに対する溶媒和力を予測する直接指標として電解液設計に用いられており、電池電極(電荷移動) 反応を支配する電極/電解液界面での脱溶媒和プロセスと密接に関係している。^{1,2-}本研究では、 D_N 数が極め て低いフッ素化溶媒 2,2,2-trifluoroethyl acetate (TFEAc, $D_N = 9.1$)³を主溶媒とした。希薄系 Li 塩電解液に対し て、電気化学特性を評価するとともに、Raman 分光実験と DFT 計算を組み合わせたイオン溶媒和構造の解析 を実施した。これらの結果に基づいて、電極/電解液界面における Li イオン脱溶媒和プロセスに及ぼす溶媒分 子の配位力および添加剤の効果について議論した。

2. 実験

Li 塩濃度 0~1.0 mol dm⁻³の LiTFSA/TFEAc 電解液 [2 成分系、Li:TFEAc=1/7.6 (by mol.)]と、ここに Ethylene carbonate (EC)を少量添加した電解液 [3 成分系、Li:TFEAc:EC=1/7.0/0.8 (by mol.)]をそれぞれ調製した。TFEAc と EC の混合比 (モル分率)は x_{EC} =0.1 に固定した。これらの電解液に対して、(1) 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)および充放電試験により電極反応特性を評価し、(2) Raman 分光スペクトルの定量解析および DFT 計算 [B3LYP/6-311+G(d,p)]により、Li イオンの溶媒和構造を分子レベルで明ら かにした。

3. 結果および考察

1.0 mol dm⁻³ LiTFSA/TFEAc 電解液(2 成分系)に対して CV 測定を行なった結果、初回サイクルでは Li イ オンの挿入/脱離反応に対応する電流応答が観測されたものの、その後のサイクルでは急速に電流密度が減少 した。一方、この電解液に EC を添加した 3 成分系電解液では、初回充電過程で電極上に EC 由来の不動態被 膜 SEI (Solid Electrolyte Interphase)が生成すること、これによりサイクル特性が大幅に改善することが分かっ

た。充放電レート試験では、ECを微量添加することにより、商 用カーボネート電解液を超える高速充放電が可能となることが 分かった (Fig. 1)。これら電解液に対して、Raman 分光測定およ び DFT 計算を行なった結果、2 成分系では、極めて低い塩濃度 (~0.2 mol dm⁻³)から Li イオンが接触イオン対: [Li(TFEAc)₂(TFSA)]を形成すること、一方、3 成分系では EC が配 位した混合配位錯体: [Li(TFEAc)(EC)(TFSA)]を形成し、その配位 比はおおよそ 1:1:1 であることが分かった。

以上の結果より、3成分系では、(1)[Li(TFEAc)(EC)(TFSA)]錯体 が充電過程で電極界面近傍に接近することで、配位 EC 由来の安 定した SEI 被膜形成が起こり、(2)弱い Li+…TFEAc 相互作用に よる容易な脱溶媒和過程、すなわち低い活性化エネルギーにより 速度論的に有利な充放電反応が発現することが示唆された。

- (1) Abe et al., J. Electrochem. Soc., 152, A2151-A2154 (2005).
- (2) Kondo et al., ACS Appl. Mater. Interfaces., 14, 22706–22718 (2022).
- (3) S. Sawayama et al., J. Phys. Chem. C., 125, 27098–27105 (2021).





金属酸化物と共存する炭酸エチレンーグライム系二元系溶液の電気伝導率

〇鈴木良将¹, 森口悠介¹, 田口航平¹, 牧 秀志¹, 水畑 穣^{1,2} (神戸大学¹,ヤゲウォ大学²) Electrical conductivity of ethylene carbonate-glyme binary solutions coexisting with metal oxides <u>Yoshimasa Suzuki</u>,¹ Yusuke Moriguchi,¹ Kohei Taguchi,¹ Hideshi Maki,¹ and Minoru Mizuhata^{1,2} (Kobe Univ.,¹ Jagiellonian Univ.²)

1. 目的

電池用電解質は電気伝導率の向上や電位窓の拡大等を目的として混合溶媒が用いられることが一般的である。先行研究にて、炭酸プロピレン (PC) と 1,2-ジメトキエタン (G1)の混合溶媒と金属酸化物界面において、 ¹H-qNMR 測定より酸化物表面に G1 が優先的に濃縮されるような相分離が起きること、ずり粘性測定により 酸化物表面に濃縮された G1 は粘度が増加することを明らかにした。そこに、LiClO4を加えていくと、G1 の Li⁺への溶媒和により SiO₂表面への G1 の濃縮による粘度の増加が緩和されることも明らかとなった。¹ 我々 は、この溶媒組成の不均化が、G1 のグライム溶媒のエーテル基の高い電子供与性によるものだと考え、エー

テル基の数の増加に伴い、不均化の程度も増加する事を予想した。一方ト リエチレングリコールジメチルエーテル (G3) は、Li⁺との安定した溶媒 和が知られており、溶液中では、Li⁺への溶媒和のため、不均化が抑制され ることも考えられる。本研究では、炭酸エチレン (EC) と G1、ジエチレ ングリコールジメチルエーテル (G2)、G3 との混合液を溶媒とする LiClO4 溶液をそれぞれ LiCoO2 粉体に混合し、電気伝導率測定を行うことで、グ ライム溶媒の構造と固液界面での不均化との相関について検討を行った。

2. 実験

EC と各グライムの混合溶媒に 1 mol L⁻¹ となるよう LiClO₄ を溶解させ、 電解液を調製した。この溶液に LiCoO₂ 粉末を所定の液相体積分率 (5 vol%) となるように混合し、加圧成型したものを試料とし、交流インピー ダンス測定を行った。また、EC と各グライムの混合溶媒および 1 mol L⁻¹ LiClO₄ EC と各グライムの混合溶液と fumed SiO₂ (FS)とを混合し、¹HqNMR 測定を行った。

3. 結果および考察

LiCoO₂との共存下(液相体積分率 5 vol%)での 1.0 mol L⁻¹ LiClO₄ EC_{1-x} (G1,G2,G3)x 溶液の電気伝導率をバルク時の電気伝導率で規格化した相対 電気伝導率のグライム溶媒組成依存性を Fig.1 に示した。既報¹の 1.0 mol L⁻ ¹ LiClO₄ PC_{1-x}G1_xと同様、1.0 mol L⁻¹ LiClO₄ EC_{1-x}G1_x溶液は、G1 の含有量の 増加に伴い、相対電気伝導率が減少した。一方、G2、G3 との混合液では、 グライム溶媒の含有量の増加により電気伝導率が増加することが確認され た。これは、¹H-qNMR 測定により得られた固液界面での溶液構造から説明 される。Fig. 2 (a) に FS/ EC_{0.5}G1_{0.5}および 1.0 mol L⁻¹ LiClO₄ EC_{0.5}G1_{0.5} での ¹H-qNMR 検出比の液相体積分率依存性を示した。図中に示した黒破線は、 液相体積分率から予想される¹H-qNMR 検出量を示している。Fig.2(a) から LiClO4の有無によらず、FSの添加により、G1の検出量が EC に比べ著しく 減少していることが確認される。既報 ¹と同様、G1 が固相表面に優先的に 濃縮され、粘度が増加したため、上記の相対電気伝導率の結果となったと考 えられる。FS/EC0.5G30.5 および 1.0 mol L⁻¹ LiClO4 PC0.5G30.5 での ¹H-qNMR 検 出比を示した Fig. 2 (b)より、FS/EC0.5G30.5 では、G3 の固相表面への優先的 な濃縮が確認されるが、FS/1.0 mol L⁻¹ LiClO₄ PC_{0.5}G3_{0.5} では G3 の Li⁺への配 位が安定であるため、G3の固相表面への優先的な濃縮が抑制されているこ とが明らかである。このため、LiCoO2との共存系においても、グライム溶媒 の含有量の増加により、溶液の粘度が低下し、相対電気伝導率が増加したと 考えられる。

(1) Y. Suzuki et al., J. Phys. Chem. C 126, 11810 (2022).

Fig. 2. Liquid volume fraction dependences of the 1 H-qNMR detection ratios for each solvent in (a)FS/1 mol L⁻¹ LiClO₄ EC_{0.5}G1_{0.5} or EC_{0.5}G1_{0.5} (b) FS/1 mol L⁻¹ LiClO₄ EC_{0.5}G3_{0.5} or EC_{0.5}G3_{0.5}.



Fig. 1. The grime solvent content dependence of the relative electrical conductivity, which the electrical conductivity in the 1.0 mol L⁻¹ LiClO4 EC_{1-x} (G1,G2,G3)_x / LiCoO₂ coexistence system (Liquid content: 5 vol%) is normalized by the electrical conductivity of the each bulk solution.



セッション9(学生講演) 座長:上野和英(横浜国立大学) 2022年9月8日(木) 16:30~17:15 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [1F23] リチウム塩スルトン溶液のイオン導電機構と Raman分光によるスペシ エーション
 〇川名 結衣¹、大谷 恵理香¹、韓 智海¹、渡辺 日香里²、梅林 泰宏¹(1. 新潟大学、2. 東京理科大学) 16:30~ 16:45

[1F24] 超濃厚 Li(N(SO₂CF₃)₂)溶液の輸送特性と双極子再配向ダイナミクス O大谷 恵理香¹、韓 智海²、柴田 幸司³、山口 毅⁴、渡辺 日香里⁵、梅林 泰宏²(1. 新潟大学 理学部、2. 新潟大学 自然科学系、3. 八戸工業大学 工学部、4. 名古屋大学大学院 工学研究科、5. 東京理科大学 理 工学部)

16:45 ∼ 17:00

[1F25] Highly concentrated hybrid water-organic electrolyte for high-energy aqueous dual-ion battery

O楊 登堯¹、渡邊 源規¹、SONG JUN TAE¹、高垣 敦¹、石原 達己¹ (1. Kyushu University) 17:00 ~ 17:15
リチウム塩スルトン溶液のイオン導電機構と Raman 分光によるスペシエーション

〇川名結衣¹, 大谷恵理香¹, 韓 智海¹, 渡辺日香里², 梅林泰宏¹(新潟大¹, 東京理科大²)

Ion Conduction Mechanism of Lithium Salt Sultone Solution and Speciation by Raman Spectroscopy <u>Yui Kawana</u>,¹ Erika Otani,¹ Jihae Han,¹ Hikari Watanabe,² and Yasuhiro Umebayashi¹ (Niigata Univ.,¹ Tokyo Univ. of Science²)

1. 目的

次世代リチウムイオン電池には、容量増加による高エネルギー密度化が求められており、高イオン伝導性 の電解液は容量増加に寄与する。リチウム塩濃度が高く、イオンが十分に溶媒和されない超濃厚溶液では、 特異的なイオン伝導が起きる¹。山田らは、アセトニトリル系超濃厚溶液を用いたリチウムイオン電池で高速 充放電できることを示した。また、獨古らは、スルホラン(SL: テトラヒドロチオフェン 1,1-ジオキシド)の超 濃厚溶液では、Li⁺の自己拡散係数は陰イオンや溶媒よりも大きいことを示した²。1,3-プロパンスルトン(PS) は SL の類縁体であり、5 員環の亜硫酸環状エステルである。DFT 計算により、5 員環に導入される酸素原子 の数が増えると、Li⁺の溶媒和構造は SL とほぼ同じであるものの、Li⁺に対する溶媒和力が弱くなる。電子 対供与性がリチウムイオン伝導に及ぼす影響を明らかにするため、種々のリチウム塩の PS 溶液中での電気 化学的性質を調べた。

2. 実験

熱重量示差熱分析は Rigaku Thermo plus EVO2 TG-DTA8122 を、示差走査熱量分析は Rigaku Thermo plus EVO2 DSCvesta を用いた。イオン導電率は HORIBA DS-51 を用い、粘性率と密度は Anton Paar Stabinger SVM3000 を用いた。また、JASCO RMP-510 を用いて Raman スペクトルを測定した。DFT 計算は、Gaussian16 を用い、B3LYP / cc-PVDZ レベルにより構造最適化および基準振動計算を行った。

3. 結果および考察

PS は融点が 31℃であり、室温では固体である。LiTFSA (TFSA: (CF₃SO₂)₂ N⁻) と PS を混合すると凝固点および融点 がともに低下し、液体の温度領域が拡大した。加えて、PS で は融点および凝固点以外に固体の相転移が観測でき、特に LiTFSA:PS = 1:20 では、昇温過程において発熱的な相転移が 観測され、低分子化合物には珍しく、興味深い。LiTFSA 濃度 が高くなるにつれ Walden プロット上の理想 Walden 線に近づ き、LiTFSA:PS = 1:2 の Walden プロット上の理想 Walden 線 上にプロットされた。Walden プロットはほぼ理想 Walden 線 上にプロットされた。Walden プロットの温度依存性の傾きは 25~85 ℃の温度範囲で 0.75 と小さく、イオン導電率と粘性 率の温度依存性は 25~85℃の温度範囲において Arrhenius 式 で近似できた。イオン伝導の緩和が粘性の緩和よりも小さい ことを示唆している。実際、イオン伝導の Arrhenius 活性化エ ネルギーは、粘性のそれよりも小さかった。また、LiTFSA-PS 溶液の Raman スペクトルでは、740 cm⁻¹付近の遊離 TSFA の



Fig.1. Self-diffusion coefficients of PS:LiPF₆ (1:2.5), LiFSA (1:2), LiBF₄ (1:2), LiTFSA (1:2) and LiClO₄ (1:2.5) at 25 $^{\circ}$ C.

Raman バンドに加え、LiTFSA 塩添加により高波数にシフトした新たな Raman バンドが 780 cm⁻¹付近に現れ、 濃度増加によりピーク強度が増加した。この挙動は、溶媒和イオン液体や SL 系超濃厚溶液と同様であり、接 触イオン対や会合体の生成が示唆された。LiPF6、LiFSA(FSA: (FSO₂)₂ N⁻)、LiBF4、LiTFSA、LiClO4 の PS 溶液 について自己拡散係数を測定した。LiTFSA では、陰イオンの自己拡散係数が溶媒より大きったものの、Li⁺ のそれは溶媒や陰イオンに比べ小さかった。一方、LiPF6、LiFSA、LiClO4 では Li⁺の拡散は陰イオンや溶媒 よりも速く、PS 溶液では SL 系超濃厚溶液と同様に高速 Li⁺ 伝導が起きることを見出した。

- (1) Yamada, Y. et. al. J. Am. Chem. Soc. 2014, 136, 13, 5039–5046
- (2) Dokko, K. et. al. J. Phys. Chem. B. 2018, 122, 10736-10745

超濃厚 Li(N(SO2CF3)2)溶液の輸送特性と双極子再配向ダイナミクス

O大谷恵理香¹,韓 智海¹,柴田 幸司²,山口 毅³,渡辺日香里⁴,梅林 泰宏¹(新潟大¹,八戸エ大²,名 古屋大³,東京理科大⁴)

Transport properties and dipole reorientation dynamics of super-concentrated Li(N(SO₂CF₃)₂) solution <u>Erika Otani</u>,¹ Han Jihae,¹ Kouji Shibata,² Tsuyoshi Yamaguchi,³ Hikari Watanabe,⁴ and Yasuhiro Umebayashi¹ (Niigata Univ.,¹ Hachinohe Institute of Technology.,² Nagoya Univ.,³ Tokyo Univ of Science,.⁴)

1. 目的

次世代リチウムイオン二次電池電解液や有用金属の次世代電析浴のとして溶媒和イオン液体 (SIL) や超濃 厚電解質溶液 (SCES) が期待されている。北田と邑瀬らによれば、Li(N(SO₂CF₃)₂):G5 = 2:1 (G5: CH₃O-(CH₂CH₂O)₅-CH₃)では配位子交換 Li⁺ 伝導が起きる。¹ また、獨古らはスルホラン(SL)系イオン液体で Li⁺ホッ ピング伝導が起こることが示唆され、溶媒よりも速い Li⁺の拡散を示した。² われわれは、Li(N(SO₂CF₃)₂):Gn = 1:1 (Gn: CH₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃, n = 2-4)³ および LiBF₄:SL = 1:X (X = 2-20) の誘電緩和スペクトルに 0.1 GHz 以下の極めて遅い緩和モードが現れ、この緩和が溶媒/陰イオン交換を経るリチウムイオン伝導と密接に関係 することを見出した。 一方、超濃厚 Li(N(SO₂CF₃)₂)水溶液の Walden プロットは、ほぼ理想 Walden 線上にあ り、特異的な Li⁺伝導が示唆されている。⁴本研究では、超濃厚 Li(N(SO₂CF₃)₂) 水溶液について、イオン伝導 機構を明らかにするため、誘電緩和分光 (DRS) および自己拡散係数測定により研究した。

2. 実験

DRS は、Agilent 85070E-050/-020 を Agilent PNA-L N5234A、Rohde&Schwarz ZNC3 または Agilent E4991A と組み合わせる同軸プローブ法により行った。また、HP 4287A RF LCR Meter を用いた遮断円筒導波管法⁵による測定を行った。

3. 結果および考察

DRS は、マイクロ波を用いて複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon^* - i\epsilon^*$ (ϵ^* : 誘電率、 ϵ^* : 誘電損失)を測定し、双極子の再配向 による応答を緩和として観測する。Fig.1 に水溶液系の ϵ^* を示す。純水の ϵ^* は文献値とよく一致した。1 mol dm⁻³ Li(N(SO₂CF₃)₂)溶液ではバルク水由来の緩和強度が減少した。また、強度は小さいものの、新たな緩和が 2.0

GHz 付近に現れた。一方、濃厚溶液ではバルク水の緩和がさらに減 少し、2.0 GHz 付近の緩和は Li(N(SO₂CF₃)₂):H₂O = 1:4 で強度が極 大となり、塩濃度増加に伴い、低下した。加えて、0.4 GHz 付近に 緩和が現れ、塩濃度の増加に伴い、緩和強度が増加した。生成分布 関数に基づき ⁶、濃厚溶液で 2.0 および 0.4 GHz 付近に現れる緩和 は、それぞれ接触イオン対、会合体 に帰属できる。一方、1 mol dm⁻³ で 2.0 GHz 付近に現れる緩和は、Li⁺の水和水、または、溶媒和イ オン対に帰属される。

特異的 Li⁺ 伝導が示唆されるグライム系 SIL³ や SL 系 SCES では 0.1 GHz 以下の極めて遅い緩和が現れる。一方、超濃厚水溶液では、 極めて遅い緩和は観測されず、Li⁺ の拡散は、陰イオンより速いも のの溶媒より遅い。これらの事実は、0.1 GHz 以下の極めて遅い緩 和が高速 Li⁺伝導と密接に関係することと矛盾しない。

(1) A.Kitada et al., J. Electochem. Soc, 168, 016506 (2021)

- (2) Dokko et al., J. Phys. Chem. B, 122, 10736 (2018)
- (3) N.Arai et al., J. Phys. Chem. C, 123, 30228 (2019)
- (4) Y. Yamada et al., Nature Energy, 1, 16129 (2016)
- (5) K. Shibata et al., IEICE Trans. Electron., E93-C, 1621 (2010)
- (6) H.Watanabe et al., J. Phys. Chem. B, 125, 7477(2021)



Fig.1 Dielectric relaxation spectra of $Li(N(SO_2CF_3)_2)$ aqueous solutions.

Highly concentrated hybrid water-organic electrolyte for high-energy aqueous dual-ion battery

oDengyao Yang¹,Motonori Watanabe¹,Jun Tae Song¹, Atsushi Takagaki¹, Tatsumi Ishihara^{*1}(九大¹)

1. 目的

Recently, aqueous electrolytes with high concentration were applied to develop dual-ion battery due to potentially realize high energy density. Though aqueous electrolytes have been reported for dual-ion battery, aqueous dual-ion batteries still performed lower discharge capacity because of narrow electrochemical stable window comparing with that of organic system. In our previous study, hybrid electrolyte of water and tetraglyme (G4) was studied, and it was found that addition of small amount of G4 is effective for expanding electrochemical stability window, especially preventing hydrogen evolution reaction. However, because of the limited potential of oxygen evolution reaction, the dual-ion battery using hybrid water-G4 electrolyte performed an ordinary capacity and operation voltage. Acetonitrile (AN) is stable against oxidative decomposition and used for electrolyte. In this study, hybridizing water and AN for electrolyte with high concentration supporting salts are applied to develop high-performance dual-ion battery with high energy density.

2. 実験

The ratio of H₂O and AN adopt molar ratio to calculate in prepared electrolyte. 20 mol 3LiTFSI/1LiTFSI in 1 kg hybrid H₂O/AN solvent with various molar ratio, labeled as 20m W, 20m W3A1, 20m W1A1 and 20m W1A3 where m means mol kg⁻¹. Graphitic carbon of KS6 was used for the positive electrode consist of 80 wt.% KS6 graphite, 15 wt.% of conductive acetylene black (AB, Denki Kagaku Kogyo) and 5 wt.% of sodium carboxymethylcellulose (CMC, type 1170, Daicel Fine Chem Ltd.) as binder. Charge-discharge curves were measured with constant current mode.

結果および考察

Fig. 1 shows the CV profiles of KS6 in 20m W and 20m W1A1 electrolyte. It is noted that an intense oxidation peak was always observed in the initially anodic scan in all electrolytes, which corresponding to the activation process similar as an ionic liquid electrolyte. Although the anion intercalation into graphite was occurred at a relatively high potential, CV peaks assigned to electrolyze water were also observed at 1.8-2.0 V vs. Ag/AgCl in 20m W electrolyte. While the reversible redox peaks were appeared in the hybrid water-AN electrolyte as shown in Fig. 1. In 20m W1A1 electrolyte, two oxidation peaks were observed clearly at 1.75 V and 1.99 V, corresponding to anion intercalation. On the cathodic process, two reduction peaks appeared at 1.72 V and 1.0 V, respectively, which representing an acceptor-type graphite intercalation compounds (GICs) formed. In addition, the water electrolysis is inhibited apparently in 20m W1A1 electrolyte compared with that in 20m W electrolyte, which indicated an oxidative tolerance of 20 m W1A1 electrolyte that inherited by AN addition.

A current density of 0.4 mA cm⁻² was used to examine the electrochemical performance of KS6/AC cell using 20m W1A1 electrolyte. The charge and discharge curves of the cell with upper cutoff voltage at 3.25 V is shown in Fig. 2 after different cycle number. The stability and reversibility can be observed. Two potential plateaus were observed at 2.8 V and 1.9 V in discharge curves and stably sustained after cycles. After initial decrease in discharge capacity, an average discharge capacity of 50 mAh g⁻¹ with an average coulombic efficiency of 85% were sustained over 200 cycles. The excellent cell performance suggests the hybrid aqueous and AN electrolyte, 20m W1A1, is useful for developing dual-ion battery due to improved oxidative tolerance. The energy density was also calculated without







battery case and it could be around 161 Wh kg⁻¹ which is assumed all solved ions used for charge. This study reveals that high energy density battery could be achieved by using 20m A1W1 hybrid electrolyte for dual-ion battery.

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション10(一般講演/学生講演) 座長:小林剛((一財)電力中央研究所) 2022年9月9日(金) 09:00 ~ 10:00 S6-1 主催:電池技術委員会

Zoomはこちら

[2F01] リチウム硫黄二次電池に向けたポリマー被覆セパレータの作製と輸送特性 〇山中一輝¹、松本充博¹、田港聡¹、森大輔¹、今西誠之¹(1.三重大学大学院) 09:00 ~ 09:15
[2F02] *In-situ* EIS法による Li-Glyme系溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池 のレート特性に関する研究 〇杉浦雄俊¹、渡辺日香里¹、四反田功¹、板垣昌幸¹(1.東京理科大学) 09:15 ~ 09:30
[2F03] In-situ EIS法を用いたリチウム硫黄電池の活物質粒径と放電挙動の相関 〇恒川 俊介¹、渡辺日香里¹、四反田功¹、板垣昌幸¹(1.東京理科大学) 09:30 ~ 09:45
[2F04] Effective electrochemical interfaces of C/Fe₃C microspheres for rapid polysulfide conversion in Li-S batteries

· · · · · OAdi Akylbek¹、谷口 泉¹(1. 東京工業大学)

09:45 ~ 10:00

リチウム硫黄二次電池に向けたポリマー被覆セパレータの作製と輸送特性

〇山中 一輝, 松本 充博, 田港 聡, 森 大輔, 今西 誠之 (三重大学)

Fabrication and Transport Properties of Polymer-Coated Separators for Lithium Sulfur Secondary Batteries Kazuki Yamanaka, Mitsuhiro Matsumoto, Sou Taminato, Daisuke Mori and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

1. 目的

リチウム硫黄二次電池は、高いエネルギー密度を有し安価な硫黄を使用しているため、電気自動車等様々 な分野での実用化が期待されている。しかし、硫黄の導電率の低さや、充放電過程での体積変化、中間反応 生成物の溶出などの課題が存在する。特に従来セパレータを使用した場合、正極側で反応途中の多硫化物が 溶け出し、負極へ拡散するレドックスシャトル現象による急速な劣化が課題である。そのため、セパレータ をポリマーで被覆し、細孔を埋めることで、多硫化物の拡散を抑制し電解液との濡れ性を向上させる研究が されてきた¹。セパレータにポリマーを直接塗布する手法では、充放電に伴う体積変化の影響でポリマーに割 れや剥離が生じる問題があった。そこで本研究では、セパレータとポリマーが強固に結合する原子移動ラジ カル重合(ATRP)法を用いてポリマーブラシセパレータを作製した。セパレータ表面状態の観察や電気化学 特性評価、多硫化物の透過抑制効果を評価した。

2. 実験

ポリマーブラシセパレータは ATRP 法を用いて作製した。まず、基材の PP セパレータをポリドーパミン緩 衝溶液に浸し、50 °C 大気中で攪拌し PP 表面に水酸基を導入した。次に Ar 雰囲気で満たしたグローブボッ クス中で 2-ブロモイソブチリルブロミド (BIBB)を付加し、開始点の固定化を行った。その後、ポリ(エチレ ングリコール)メチルエーテルアクリラート(PEGMA)を水中で重合させた。作製したセパレータについて、 SEM や FT-IR による表面状態観察、リチウム硫黄二次電池に使用した際の電気化学測定、H型セルを用いて 多硫化物の透過試験を行った。

3. 結果および考察

SEM 画像から、作製したセパレータは PEGMA のグラフト率の増加に伴い表面の細孔は減少していった。 FT-IR の結果から、PEGMA に由来する C=O 基の振動を観測し、セパレータに PEGMA が固定化されている ことを確認した。また正極に硫黄、負極に Li を用いたコインセルでの充放電結果から、PP セパレータを使用 したセルでは充電容量と放電容量の差が大きく、シャトル現象が示唆された一方で、PEGMA グラフトセパ レータを使用したセルでは充電容量と放電容量に大きな差は見られなかった。Fig. 1 に透過試験の結果を示 す。左側は PP セパレータ、右側は PEGMA グラフトセパレータを挟んだセルある。左室には Li₂S₆が溶解し たエーテル溶液、右室にはエーテル溶媒を満たした。右室側溶液を数時間ごとに分取し、紫外可視吸光度測 定を行った。その結果、ポリマーによって透過速度が大幅に減少し、透過抑制効果を確認した。PEGMA グラ フトセパレータは多硫化物の透過を抑制しつつ、Li イオンの輸送は妨げないためリチウム硫黄電池に効果的 なセパレータだと言える。



(1) C. Pei, J. Li, Z. Lv, H. Wang, W. Dong, Y. Yao, Int J Energy Res. 46, 10099-10110 (2022).

In-situ EIS 法による Li-Glyme 系溶媒和イオン液体を用いたリチウム硫黄電池の レート特性に関する研究

O杉浦雄俊¹, 渡辺日香里¹, 四反田功¹, 板垣昌幸¹ (東京理科大¹)

Study on characteristics of Lithium-Sulfur Battery with Li-Glyme Solvate Ionic Liquid Electrolyte by *in-situ* EIS <u>Yuto Sugiura</u>,¹ Hikari Watanabe,¹ Isao Shitanda,¹ and Masayuki Itagaki¹ (Tokyo University of Science¹)

1. 目的

正極活物質に安価で豊富な硫黄を用いたリチウム硫黄電池 (LiSB) は、理論容量が 1670 mAh g⁻¹ 大きく、 次世代二次電池として期待されている.しかしながら、放電時に硫黄の還元化学種であるリチウムポリスル フィドが電解液に溶出し、容量低下することが問題とされている.最近、リチウム塩濃度が高い超濃厚電解 質溶液(SCES)や溶媒和イオン液体(SIL)はポリスルフィド溶解性が極めて乏しく、これを電解液として用いた 正極不溶型 LiSB が提案された⁻¹.一方で、LiSB の放電挙動は用いる電池材料に強く依存し、その放電挙動は 解明されていない.本研究では SIL を電解液に用いた LiSB の放電挙動とレート特性との相関を明らかにす るために、充放電測定と電気化学インピーダンス測定(EIS)が同時におこなえる *in-situ* EIS 測定を試みた.

2. 実験

正極は、多孔質炭素と硫黄を水性バインダーで決着させ、 Al 集電体に塗布して得た. 負極には金属 Li 箔, セパレータ ーにはガラスセパレーターGA-55 を用いた. SIL はリチウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSA)とテト ラグライム(G4)および 1,1,2,2-テトラフルオロエチル-2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル(HFE)をモル比 1:1:4 で混 合して得た。これらをコインセル(CR2032)に組み込み、電池 とした. 測定には BioLogic 製の電気化学測定システム SP-150 を使用し、周波数範囲 500 kHz~10 mHz、対数掃引 1 桁 5 点 とした.1 サイクル目は0.05C(168 µA),2 サイクル目を0.025C (84 µA)と 0.1C (336 µA)に C レートを変えて充放電測定をお こなった.

3. 結果および考察

得られた *in-situ* インピーダンススペクトルに対して,時間 補間を行い,任意の DOD (depth of discharge) における瞬間の インピーダンススペクトル^{2,3}を決定した.2 サイクル目の放 電曲線と等価回路フィッティングにより決定した負極の電 荷移動抵抗 $R_{ct,N}$ と正極の拡散条件に関する定数 σ の各 DOD に対する変化を Fig.1 に示す.放電曲線では C レートを上げ ると DOD 20–35%で電圧が低下し,同じ DOD 範囲で $R_{ct,N}$ は



急激に増加した. 拡散のインピーダンスにおいても同じ DOD 範囲で急激な増加を確認した. 先行研究では G4 の拡散速度よりも Li の電荷移動反応(Li→Li⁺+e⁻)が速い場合, 負極界面で Li⁺に配位する G4 が不足するこ とで, G4 系 SIL の溶媒和構造が変化し, 粘度が上昇することが報告されている^{2,3)}. 粘度上昇と Li⁺に配位す る G4 の不足により, Li⁺の溶出が抑制されるため, 負極の電荷移動抵抗 $R_{ct,N}$ が増大し, また Li⁺の供給不足に より正極反応が拡散律速になると考えられる.

- (1) A. Nakanishi et al., J. Phys. Chem. C., 123 (23), 14229-14238, (2016).
- (2) Z. B. Stoynov and B. S. Savova-Stoynov, J. Elrctroanal. Chem., 183, 13, (1985).
- (3) 板垣 昌幸, 田谷 彰大, 渡辺 邦洋, Electrochemistry, 68, 596, (2000).
- (4) N. Serizawa et al., J. Electrochem. Soc., 160(9), A1529–A1533, (2013).
- (5) A. Miki et al., J. Mater. Chem. A, 9, 14700–14709, (2021).

In-situ EIS 法を用いたリチウム硫黄電池の活物質粒径と放電挙動の相関

〇恒川俊介¹,渡辺日香里¹,四反田功¹,板垣昌幸¹(東理大¹)

Relationship between active material particle size and discharge behavior of lithium sulfur batteries by using In-situ EIS

Shunsuke Tsunekawa,¹ Hikari Watanabe,¹ Isao Shitanda,¹ and Masayuki Itagaki¹ (Tokyo University of Science.¹)

1. 目的

安価で資源も豊富な硫黄を正極活物質として用いたリチウム硫黄電池(LiSB)は理論容量が1670 mAh g⁻¹ と高く,次世代蓄電池として注目を集めている.正極活物質である硫黄は絶縁体であるため、導電性カーボ ンと複合化し,正極として用いられている.しかしながら,理論容量を実質的に利用するためにはさらなる 正極材料の最適化が不可欠である.一方で電気化学インピーダンス測定(EIS)は、電極構造および電極反応 に関する知見を得るのに有用である.本研究ではLiSBの正極材料の最適化に向けた知見を得るために、硫黄 の粒径を制御した硫黄/炭素複合電極を作製する.この電極を用いてリチウム硫黄電池を作製し,*in-situ* EIS 法¹により正極材料の評価を行った.

2. 実験

硫黄(高純度化学)は 75µm 網目のふるいを用いて粒径を制御 した.硫黄とケッチェンブラック(ライオン)を水性バインダー で結着させ,アルミ箔に塗布し正極とした.負極およびセパレー ターには,金属リチウム(本城金属)とガラスセパレーターGA-55 (アドバンテック)をそれぞれ用いた.LiTFSA(TFSA:ビス-(ト リフルオロメタンスルホニル)アミド)とスルホラン(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で混合したものを電解液とした. これらを電気化学セル(東洋システム)に組み込み,LiSBとした. *In-situ* EIS 測定は,電気化学測定システム SP-150(BioLogic)を使 用し,50µA(0.025C-rate)で5サイクル充放電した.この直流電 流に応答交流信号が10 mV以下になるよう交流信号を重畳した. 周波数範囲は500 kHz~10 mHz,対数掃引1桁6点とした.

3. 結果および考察

粒径制御の有無に関わらず、今回用いた LiSB の放電曲線は 2.2 Vと2.1Vに2つのプラトー領域が見られた.これらはLiSBに特 徴的な放電挙動である.5 サイクル後の容量維持率は粒径制御し た LiSB では 64.0%, 粒径制御なしでは 32.9% となり, 粒径制御 を行うことで、容量維持率の向上が確認できた.図1に in-situ EIS 測定により得られた各 DOD(放電深度)におけるインピーダンス スペクトルを示す. 粒径に関わらず, 放電初期(DOD = 5%) で は2つの容量性半円が観測され、粒径を制御した LiSB の方がい ずれの容量性半円の直径が小さかった. 放電が進行するにつれて, 低周波数側の容量性半円が大きくなり、放電終期(DOD=75%) では高周波数側の容量性半円のみが観測された。粒径制御をして いないLiSB ではDODの進行に伴い高周波数側の容量性半円の直 径も増大したが、粒径を制御した LiSB では高周波数側の容量性 半円は DOD に依存せず一定となり, 粒径を制御することにより, 電池の内部抵抗が減少することが確認できた.当日は等価回路解 析を用いた詳細な議論を行う.





(○; 粒径制御なし, △; 粒径制御 75µm)

(1) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, J. Electroanal. Chem., 737, 78-84, (2015).

(a)

Effective electrochemical interfaces of C/Fe₃C microspheres for rapid polysulfide conversion in Li-S batteries

OAdi Akylbek, Taniguchi Izumi (TITech)

Effective electrochemical interfaces of C/Fe₃C microspheres for rapid polysulfide conversion in Li-S batteries <u>Adi Akylbek</u>, Taniguchi Izumi (TITech)

1. Introduction

Li-S batteries have a huge potential to replace conventional Li-ion counterparts, owing to their higher theoretical capacity (1675 mAh g⁻¹) and energy density (2600 Wh kg⁻¹)¹. Nevertheless, many technical issues such as poor conductivity, volume change and polysulfide shuttling must be overcome before commercializing them. Here, we prepared C/Fe₃C microspheres by spray pyrolysis (SP) with post thermal reduction to accelerate polysulfide conversion and enhance Li-S cell's performance.

2. Experimental section

The C/Fe₃C microspheres were prepared by SP with post thermal reduction. The precursor solution of iron nitrate, ammonium nitrate and sucrose in distilled water was spray-pyrolyzed at 700°C in N2 atm. (1.0 L min⁻¹). Then, the obtained particles were thermally reduced at 700°C for 4 h in 3%H₂/N₂ atm. (0.6 L min⁻¹). The crystal structure and morphology of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. A modified separator was prepared by vacuum filtrating the suspension of C/Fe₃C and polyvinylidene fluoride (PVDF) in ethanol at a weight ratio of 9:1 through a separator piece. A sulfur cathode was made of 80 wt.% S/AB (60 wt.% of S), 10 wt.% AB and 10 wt.% PVDF coated on Al foil and dried at 60°C for 4 h in a vacuum oven. An 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 LiNO₃. The CR2032 coin-type cells were assembled with a lithium foil as a reference and counter electrode to evaluate the electrochemical performances of the samples. The assembled cells were galvanostatically cycled in the potential window of 1.85-2.8 V at 0.2 C $(1 \text{ C}=1675 \text{ mA g}^{-1}).$

3. Results and discussion

C/Fe₃C-700 Intensity (a.u.) graphitic C (#000-0017) Fe₂C (#000-0645) ⁴⁰ ⁵⁰ 2θ (°) 10 20 30 60 70 80 **(b)**2.8 **Potential (V vs. Li/Li⁺)** PP bare C/Fe₂C Current density: 0.2 C 1st cycle 1.8L 400 800 1200 Specific capacity (mAh g⁻¹) 400

Fig. 1 XRD pattern and SEM image (inset) of C/Fe₃C microspheres (a); and charge/discharge curves of the cells with bare and C/Fe₃C separators (b).

Fig. 1a shows an XRD pattern and SEM image (inset) of C/Fe₃C microspheres synthesized by SP with post thermal reduction. The appeared XRD peaks were indexed to a graphitic carbon and Fe₃C. The SEM image of the sample showed that Fe₃C nanoparticles were evenly dispersed in carbon microspheres. **Fig.** 1b shows the cells' initial charge/discharge curves with bare and C/Fe₃C-modified separators in the potential window of 1.85–2.8 V at 0.2 C. The cells with a bare separator demonstrated an initial charge/discharge capacities of 700 mAh g⁻¹, whereas the cells with a C/Fe₃C-modified separator outperformed it with increased charge/discharge capacities of 1150 mAh g⁻¹. In addition, the C/Fe₃C microspheres decreased the cell's overpotential, indicating promoted polysulfide conversion.

(1) A. Manthiram, S. H. Chung, and C. Zu, Advanced materials, 27 (12), 1980-2006 (2015).

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション11(一般講演/学生講演) 座長:山田博俊(長崎大学) 2022年9月9日(金) 10:00 ~ 10:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [2F05] 導電性多孔質炭素を用いた硫黄系クレイ型電池用正極の作製と性能評価 O盛 致遠¹、毛利 将国¹、松前 義治¹、樋口 昌史¹(1.東海大学) 10:00 ~ 10:15
 [2F06] 溶融 Naと溶融 Sを隔離する固体電解質隔壁として、内部にスリット状の溶融 Naが供給される陰極室を持つ板状隔壁を使用する NaS二次電池

〇大川 宏¹、大川 宏¹ (1. 有限会社中勢技研) 10:15 ~ 10:30

導電性多孔質炭素を用いた硫黄系クレイ型電池用正極の作製と性能評価

O盛致遠¹, 毛利将国¹, 樋口昌史¹, 松前義治¹, (東海大学¹)

Preparation and performance evaluation of clay-like cathodes for lithium-sulfur batteries using conductive porous carbon.

1. 目的

リチウム硫黄電池は、理論容量の大きな硫黄を正極活物質に用いた電池であり、再生可能エネルギー の蓄電や電気自動車への搭載が期待されている次世代大容量二次電池である。硫黄は絶縁体であるため、 正極を作製する際には導電性炭素との複合化が必須である。クレイ型電池では硫黄と炭素と電解液を混 合し泥状にした正極を用いるため、電池作製プロセスの簡略化が期待でき、またバインダーを用いない ため高容量化も期待できる。しかし、硫黄系クレイ型電池においてどのような炭素材料が適しているか はまだわかっていない。そこで本研究では、様々な炭素材料を用いて硫黄系クレイ型電池を作製し、電 池性能評価を行い、最適な炭素材料を模索した。炭素材料の候補として、種々の汎用炭素だけでなく、 植物廃棄物から合成したバイオマス由来の炭素材料も検討した。

2. 実験

炭素材料の候補として、アセチレンブラック(AB:Li-250、デンカ)、ケッチェンブラック(KB: ECP600JD、ライオン)、カーボンナノチューブ(CNT:ZEONANO SG101、ゼオン)、植物廃棄物由来の 炭素(Plant-derived carbon; PDC)の4種類を用いた。大学内に大量廃棄されているモミジバフウの実を、 N₂雰囲気において 500℃で4時間焼成することで PDC を得た。硫黄と炭素が2~4:1の質量比になるよ うにメノウ乳鉢で20分間混合し、155℃で6時間加熱することで硫黄炭素複合体を得た。Ar 雰囲気下に おいて硫黄炭素複合体と電解液[Li(G4)][TFSA] (G4:Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether, TFSA: Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)を混合して泥(クレイ)状にした後、カーボンペーパーに塗布してク レイ型正極とした。セパレーターとしてガラスろ紙(GA-55)、負極として金属リチウム、電解液として [Li(G4)][TFSA]を用いてコイン電池(CR2032)を作製し、定電流充放電測定を行った。

3. 結果および考察

充放電試験結果を図1に示した。硫黄と炭素の質量比が2:1の場合、ABやPDCに比べてKBがより 高い放電容量を示し(809 mAh/g)、KBとCNTの両方を用いる(KB:CNT = 3:1)ことで放電容量は 1152 mAh/gまで増加した。これはCNT追加による電子伝導ネットワークの効率的な構築のためだと考 えられる。またKBを用いた場合、正極中の硫黄を増加させても(硫黄:KB=3:1)高い放電容量(1027

mAh/g)を示した。これは、クレイ型電池には 抵抗となり得るバインダーが含まれていない ためだと考えられる。バイオマス由来の PDC は最も低い放電容量を示したが、合成条件検討 や CNT との複合化により性能向上が期待でき る。これらの結果から、作製プロセスが簡便な 硫黄系クレイ型電池において、用いる炭素材料 を適切に選択することで高い放電容量を得ら れることが判明した。





厚さ方向の中央にスリット状の陰極室を持つ板状隔壁を 固体電解質とするNaS二次電池

〇大川 宏¹ (有限会社中勢技研¹)

NaS secondary battery with a plate-shaped partition wall, as a solid electrolite, having a slit-shaped cathode chamber in the center in the thickness direction <u>Hiroshi Ohkawa</u>,¹ (Yugenkaisya Cyuuseigiken ,¹)

1. 従来のNaS二次電池

従来のNaS二次電池の固体電解質隔壁として、上端開口で下端が 閉じた試験管形状の管状隔壁¹と厚さ方向の中央部に陰極室を持 つ板状の板状隔壁が知られている。管状隔壁は耐久性が高く実用 化されている。板状隔壁は製作が困難で、耐久性が期待できる板状 隔壁は報告されていない。

2. 製作した板状隔壁及びNaS二次電池

得られた板状隔壁は、図1にその模式図を示すように厚さ方向の 中央に破線で示された厚さ0.05mm程度のスリット状の空間(陰極 室)を持つ縦横100mm、厚さ6mm程度の板状体です。この板状隔壁は、 ガーゼを主としたシートを焼失模型としてβアルミナ造粒紛の間に 配置して板状の圧密体を作成し、焼成して作成したものです。図2



図 1



図2

はニップル及びアルミナ細管を接合した板状隔壁を示す。アルミナ細管を介して陰極 室に溶融Naを導入するものです。このアルミナ細管の先端に溶融Naを保持するNaタン クを接合し、板状隔壁及び溶融Sを内部に収納するSタンクを取り付けて製作したNaS単 電池を図3に示す。

このNaS単電池を用いて充放電試験を行った。外部抵抗0.6Ω程度で5.1A程度の放電 電流、2.7Vの充電電圧で1.4A程度の充電電流が計測された。同じ放電及び充電条件で、 18.5時間放電及び36時間充電を連続して繰り返し1カ月程度継続できた。

3. 考察

製作した板状隔壁を持つNaS二次電池の充放電試験が1カ月程度継続でき、改良により実用に耐える板状隔壁を製造できる可能性は高いと判断している。この板状隔壁を 持つNaS二次電池は、自己放電の少ない、脱炭素時代に相応しい大容量で長期蓄電の可 能な二次電池として期待されていた、NaS二次電池の復権を図るものでと考えている。

スリット状の陰極室を持つ板状隔壁は、陰極室の容積が極めて少ないため陰極室内 のNaも少なく、隔壁が破損して溶融Sと反応しても発生する反応熱が少なく、火災には 至らない。さらに、反応して生成した硫化ソーダは破面から陰極室内をNaタンク側に 向かって流れ、未反応の溶融Naと反応しNa組成の多い、高融点の硫化ソーダとなり、 自ら固化し、溶融Naと溶融Sの間に介在してそれ以上のNaとSとの反応を阻止する。 この 様にスリット状の陰極室を持つ板状隔壁を持つMaS二次電池は極めて安全な二次電 池です。さらに、この板状隔壁は建築用のタイルを製造するのと同じ方法、装置で 簡単に多量にかつ安価に製造できる。また、NaS二次電池を構成する主な元素はNa, C, 0, S, Al, Si及びFeで地球上に豊富に存在する。このためNaS二次電池も安価に製造でき、 脱炭素の時代に必要とする膨大な電気を安価にかつ長期に蓄電できる。





(1) NGK レヴュー 第60号

- 2F06 -

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開 セッション12(一般講演/学生講演) 座長:山田博俊(長崎大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:15 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[2F07] Y₂S₃添加 Li₂S正極活物質を用いた全固体 Li-S電池の作製と電気化学特性評価 O藤井 凌¹、蒲生 浩忠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) 10:45 ~ 11:00

Y2S3 添加 Li2S 正極活物質を用いた全固体 Li-S 電池の作製と電気化学特性評価

O藤井 凌¹, 蒲生浩忠¹, 引間和浩¹, 武藤浩行¹, 松田厚範¹ (豊橋技科大¹)

Electrochemical Properties of Y₂S₃-Doped Li₂S Cathode Active Material at All-Solid-State Li-S Batteries <u>Ryo Fujii</u>,¹ Hirotada Gamo,¹ Kazuhiro Hikima¹, Hiroyuki Muto¹, and Atsunori Matsuda¹ (Toyohashi Univ. Tech.¹)

1. 目的

正極活物質に高容量(理論容量:1166 mAh g⁻¹)な Li₂S を使用したリチウム硫黄(Li-S)電池の研究が進められて いる.その中でも、固体電解質を用いた全固体 Li-S 電池は、多硫化リチウムの溶出によるサイクル劣化(シャ トル効果)が発生しないため、放電容量の低下を抑制することができる.しかし、Li₂S は絶縁体であり、伝導 性の改善や電気化学的活性の向上が求められている.これまで、Li₂S への多価カチオン(Mg²⁺, Ca²⁺)や AlI₃の 添加により、得られる容量が向上することを報告した^{1,2}.しかし、固溶体形成によるイオン伝導性の改善, 電子伝導性の向上や酸化還元メディエータとしての効果など、電池特性改善には様々な因子が影響を与えて いる.影響因子の分離を目指し、イオン半径の関係から固溶体が形成しにくいと予想される Y₂S₃を添加した Li₂S 正極活物質を合成した.また、全固体電池の作製および電気化学特性を評価した.

2. 実験

(100-x)Li₂S·xY₂S₃(mol%)の混合粉末を遊星型ボールミリング処理することで正極活物質を合成した.正極活物質粉末,Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}固体電解質,導電助剤である炭素材料ケッチェンブラック(KB)を重量比 50:40:10 で混合し,遊星型ボールミリングを行うことで正極複合体を作製した.ミリング処理は,以下の3つの条件で行った:510 rpm 10 h, 370 rpm 10 h, 300 rpm 2 h. 合成した正極活物質(100-x)Li₂S·xY₂S₃(x = 0 - 50)および作製した正極複合体について XRD 測定,SEM-EDX 分析,TEM 観察などによって,結晶構造および形態解析を行った.得られた正極複合体を正極層,Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}を電解質層,Li-In 合金を負極層に用いて,全固体Li-S 電池を構築し,充放電試験により電池特性を評価した.

3. 結果および考察

 $x = 1 \sim 5$ の XRD パターンは Li₂S に帰属されるピークのみが確認され,添加量が増加するにつれてピークが ブロードになった. ピークシフトは見られなかった. x = 10 以上では, Li₂S のほかに LiYS₂ に帰属される回折 ピークを確認した. また, (100-x)Li₂S·xY₂S₃(mol%)を用いた全固体 Li-S 電池では, Y₂S₃添加量の増加に伴い 電池容量が低下し, x = 1を用いた場合が最大容量を示した.

Fig.1 に Li₂S および 99Li₂S·1Y₂S₃ 正極複合体を用いた全 固体 Li-S 電池の充放電曲線を示す Li₂S と比較し, x = 1 の 放電曲線は 1.2 V 付近の正極活物質への Li⁺の挿入に起因 する電位プラトーが大きいことがわかった.また, 30 サイ クル後の最大放電容量も 514 mAh g⁻¹から 783 mAh g⁻¹と大 きく増加した.以上より,微量の Y₂S₃ 添加で充放電容量が 改善されることを明らかにした.TEM 観察より, Y は Li₂S 表面に偏析していることが確認された.よって, 99Li₂S・ 1Y₂S₃ は Li₂S とほぼ同等のイオン伝導性と電子伝導性を示 すことも考慮すると,添加した Y₂S₃ は LiYS₂等として Li₂S 表面に存在し, Li₂S の電気化学的な酸化還元反応を促進す る役割を果たしていると考えられる.

謝辞:

本研究は、国立研究開発法人科学技術振興機構(JST)の先端的低炭素化技術開発・次世代蓄電池(ALCA-SPRING, JPMJAL1301)の支援を受けて実施した.TEM 観察は大阪公立大学森茂生博士、塚崎裕文博士の協力により行われた.

(1) N.H.H.Phuc., et al., Front. Energy 8, 606023 (2021).

(2) H. Gamo, et al., *Mater. Adv.* **3**, 2488–2494 (2022).



Fig.1 Charge-discharge curves of $50Li_2S-40Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}-10KB$ and $46.7Li_2S\cdot 3.3LiYS_{2}-40Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}-10KB$ (wt%) cycled at 0.1 C and 30 °C.

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション13(学生講演) 座長:引間和浩(豊橋技術科学大学) 2022年9月9日(金)11:15~12:00 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [2F09] X線 CTによる3次元電極構造を用いた1次元全固体電池シミュレーション ○岩本 頌平¹、兒玉 学¹、柳 和明²、羽二生 大和²、藤井 雄太²、増田 直也²、樋口 弘幸²、末次 義幸² 、平井 秀一郎¹(1.東京工業大学、2.出光興産株式会社) 11:15 ~ 11:30

 [2F10] X線コンピューター断層撮影を用いた AgI-Ag₂O-P₂O₅ガラス固体電解質におけ るデンドライト成長機構の解析 〇櫻井 祐輔¹、作花 勇也¹、山重 寿夫²、折笠 有基¹(1.立命館大学、2.トヨタ自動車) 11:30 ~ 11:45

[2F11] オペランド X線 CT法による全固体電池シリコン負極の膨張収縮挙動解析 O作花 勇也¹、渡部 綾香¹、山重 寿夫²、折笠 有基¹(1. 立命館大学、2. トヨタ自動車) 11:45 ~ 12:00

X線 CT による 3 次元電極構造を用いた 1 次元全固体電池シミュレーション

〇岩本頌平¹, 兒玉 学¹, 柳 和明², 羽二生大和², 藤井雄太², 増田直也², 樋口弘幸², 末次義幸², 平井秀一郎¹(東京工業大学¹, 出光興産株式会社²)

1D numerical simulation of all solid-state battery with 3D electrode structure by X-ray CT

Shohei Iwamoro,¹ Manabu Kodama,¹ and Kazuaki Yanagi,² Haniu Yamato,² Yuta Fujii, Naoya,² Hiroyuki Higuchi,² Yoshiyuki Suetsugu² and Shuichiro Hirai¹ (Tokyo Tech.,¹ Idemitsu Kosan Co.,Ltd.²)

1. 背景・目的

バルク型全固体電池における高速な充放電の実現には、電極内におけるリチウムイオンの円滑な輸送と界 面反応が必要であり、その実現には電極構造の最適化が求められる.電極構造の最適化の指針を得るには、 シミュレーションによる電極構造と電池性能の相関解明が有効である.本研究では、高精度な全固体電池の シミュレーションを目的として、X線CTにより計測された3次元電極構造を用いる1次元シミュレーショ ン手法を開発した.また、実験結果との比較により、シミュレーション手法の妥当性を評価した.

2. 研究手法

LPS ガラスとチタン酸リチウムをコートしたニッケル酸リチウムを体積分率 3:7 で転動ミルにより混合することで正極合剤を作製した.得られた正極合剤を用いて圧粉整形により、対極を Liln とする正極ハーフセ

ルを構築し、各放電速度における容量を計測した.別途作成した 正極圧粉体をハンドパンチ(野上技研)により φ 0.5mm に打抜き加 工し,X線撮影用除湿密閉治具に装填してX線 CT(リガク, Nano3DX)によりボクセルサイズ 325 nm で3次元像を取得した. 得られた3次元像の画像解析により、一般的な電池シミュレーシ ョンに用いられる SE ならびに活物質(AM)の屈曲度を算出した. 本研究ではさらに、シミュレーションの高精度化として、AM 体 積分率と SE-AM 接触比表面積から、AM 比表面積粒径を算出し た. AM 比表面積粒径を用いることで、反応界面面積と凝集構造 を含めたシミュレーションが可能となる.以上の構造パラメータ を用いて、COMSOL Multiphysics による1次元放電シミュレーシ ョンを実施した.実験ならびにシミュレーションは SE 粒径を 3 通り(1 µm, 2 µm, 6 µm) に変えて行った.

3. 結果 考察

Fig.1 に各粒径の SE により作成された正極の CT 像を示す.小 粒径(1 µm)の SE を用いた場合, AM 粒子間に SE 粒子が入り込 むことで AM の分散性が高いが, SE 粒径が増加すると AM 粒子 間に SE 粒子が入り込まなくなり,大粒径(6 µm)の SE では AM の 分散性が低い. Fig.2 に各 SE 粒径における放電容量の C-rate 依存 性について,実験ならびにシミュレーション結果を示す.実験と シミュレーションで概ね一致した結果が得られており, SE 粒径 の減少に伴う容量増加もシミュレーションで再現できている.こ のことから,本研究で採用した AM 比表面積粒径を用いた反応界 面面積と凝集構造を考慮する手法により,高精度な1次元シミュ レーションが可能であることが示された.また,シミュレーショ ン結果の検討から, SE 粒径の減少により AM の分散性が向上す ることで, AM 粒子内の実効的なリチウム拡散距離が減少するこ とが, fig.2 に示す, SE 粒径の減少による容量増加の原因である ことが示された.



Fig.1 X-ray CT images of electrodes with each SE particle sizes.



Fig.2 Discharge capacities as a function of C-rates in experiments and numerical simulations.

X 線コンピューター断層撮影を用いた Agl-Ag2O-P2O5 ガラス固体電解質における デンドライト成長機構の解析

O櫻井祐輔¹,作花勇也¹,山重 寿夫²,折笠有基¹(立命大¹,トヨタ自動車²)

Direct Observation of Dendritic Growth in AgI-Ag₂O-P₂O₅ Glass Electrolyte Using X-Ray Computed Tomography

Yusuke Sakurai¹, Yuya Sakka¹, Hisao Yamashige², Yuki Orikasa¹ (Ritsumeikan Univ.,¹ Toyota Mortor Corporation²)

1.目的

次世代電池として負極にリチウム金属を用いた全固体リチウム二次電池が期待されている。しかし、デン ドライト析出を機械的に抑制することは容易ではなく、金属負極の固体電解質中における電析挙動を解析す る必要がある。先行研究では、結晶性固体電解質 Li₂S-P₂S₅において、デンドライトは電解質の粒界に沿って 成長することが確認されている。¹また、剛性率がリチウム金属の数倍大きいガーネット型固体電解質におい ても、デンドライトは発生することが確認されている。²一方で、粒界を持たない非晶質固体電解質や単結晶 電解質でのデンドライト観察は報告例が非常に少ない。固体電解質中の電析挙動を解析する際、非破壊的に 挙動を可視化できる X 線コンピューター断層撮影(X 線 CT)が有用であるが、軽元素のリチウムは電解質中 の空隙と区別して観察することは非常に困難である。そこで本研究では、銀イオン伝導体を用いてガラス電 解質内における銀デンドライトの成長機構を観察することを目的とした。

2. 実験

大気中において AgI, Ag₂O, P₂O₅ をそれぞれ物質量比 1:1:1 で混合し、電気炉を用いて 530℃で 2 時間焼成 した。 焼成後、室温下で AgI-Ag₂O-P₂O₅ ガラス融液を ϕ 0.19 mm 石英ガラス管内で急冷し、厚みを約 1 mm に成形したものを電解質とした。また、厚み 50 um の Ag 箔を電極材料として使用し、両電極にステンレス 製の集電体を組み合わせることで Ag| AgI-Ag₂O-P₂O₅ |Ag 測定セルを作製した。この測定セルに対して定電 流測定を行う前後で X線 CT 測定を行った。CT 測定は大型放射光施設 SPring-8 の BL20XU で行い、20 keV の X線を使用した。そして、測定により得られた CT 画像を用いてデンドライトの成長機構を観察した。

3. 結果および考察

Fig.1 に±17.6 mA cm⁻²を各 5 秒間繰り返し通電する電流サイクル試験により得られた電圧の経時変化を示した。Fig.1 より、時間経過に伴い通電時の電圧が減少することが確認された。これはデンドライトの成長により、電極の有効面積が増加したことが原因であると考えられる。サイクル試験後における測定セルの CT 画像を Fig.2 に示した。X 線透過能に応じて、空隙やクラックは黒色、電解質は灰色、銀は白色で表されている。Fig.2 より、粒界を持たないガラス電解質においてデンドライトはクラック部分に析出し、それに沿って成長する様子が観察された。







Fig.2 Reconstructed X-ray CT image of the electrolyte layer close to silver electrode.

R. Sudo, Y. Nakata, K. Ishiguro, M. Matsui, A. Hirano, Y. Kakeda, O. Yamamoto, N, Imanishi, *Solid State Ionics*, 262, 151-154 (2014).

2)F. Yonemoto, A. Nishimura, M. Motoyama, N. Tsuchimine, S. Kobayashi, Y. Iriyama, J. Power Sources, 343 207-215 (2017).

オペランド X 線 CT 法による全固体電池シリコン負極の膨張収縮挙動解析

〇作花勇也¹, 渡部綾香¹, 山重寿夫², 折笠有基(立命館大学¹, トヨタ自動車²)

Expansion/contraction behavior analysis of all-solid-state battery using silicon negative electrode by operando X-ray computed tomography

Yuya Sakka,¹ Ayaka Watanabe,¹ Hisao Yamashige² and Yuki Orikasa¹ (Ritsumeikan Univ.,¹ Toyota Motor Corp.²)

1. 目的

次世代蓄電池として、現行のリチウムイオン電池の電 解液を固体電解質に置き換えた全固体電池が挙げられ る。全固体電池の更なる高容量化の達成に向けて、シリ コンは、リチウムとの合金化反応を利用した負極活物質 材料として期待されている。一方で、それを用いた充放 電反応では、合金化反応に伴って活物質の体積変化によ るサイクル特性の劣化が報告されている¹。しかし、報 告の多くは電極全体の体積変化を対象とした解析^{2,3}に とどまっており、活物質自体の体積変化を定量解析した 報告は極めて少なく、理論的な結晶サイズからその膨張 率などが推定されてきた。そこで本研究では、X線コン ピューター断層撮影法(X 線 CT)を用いて、全固体電池 におけるシリコン活物質の膨張収縮について検証した。 オペランド三次元構造解析を行うことで、充放電反応に 伴う単一のシリコン粒子における体積変化を実測し、定 量解析を行った。

2. 実験

LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂(NCM)、Li₁₀GeP₂S₁₂(LGPS)、アセチ レンブラック(AB)を重量比 1:1:0.2 で混合したものを正 極複合体、Si、LGPS、ABを重量比 1:1:0.1 で混合したも のを負極複合体とした。NCM 複合電極をシリコンへの リチウム供給源とした全固体セル Si | LGPS | NCM を、 内径 1 mm の円筒中に作製し、SPring-8 BL20XU に持ち 込み、充放電測定を行いながらオペランド X 線 CT 撮影 を行った。得られた X 線 CT 像からシリコン粒子を抽出 し、各充放電反応後に伴う単一のシリコンの膨張収縮を 定量解析した。



Fig. 1 に、Si | LGPS | NCM 充放電中の単一シリコン粒子の膨張収縮過程のX線CT 画像を示す。2 サイクルの充放電に伴って活物質の体積変化が確認できた。また、この時シリコンに挿入脱離されたリチウム量に対して、4 つの粒子の体積膨張率の平均値をプロットしたものをFig.2 に示す。1 サイクル目(1-4)と2 サイクル目(4-6)で、膨張収縮の挙動が異なっていることが分かる。この挙動の違いは、初期充電時(1-3)においてシリコン粒子の一部が結晶相からアモルファス相へ相変化するため、結晶相とアモルファス相における膨張収縮率の違いを示唆している。また、リチウム量が1以下であっても最大で400%まで膨張することが判明した。これは理論的な結晶サイズから推定される値よりも2倍以上大きな値であり、更なる高容量電池を開発するうえで、オペランド測定によって体積変化を実測することの重要性を示している。

謝辞:本研究の一部は NEDO「官民による若手研究者発掘支援事業」の支援により実施された。

(1) W. Zhang, J. Power Sources, 196, 1, 13-24 (2011).

(2) J.M. Paz-Garcia, O.O. Taiwo, E. Tudisco, D.P. Finegan, P.R. Shearing, D.J.L. Brett and S.A. Hall, *J. Power Sources.*, **320**, 196-203 (2016).

(3) P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller and V. Wood, Sci. Rep., 6, 27994 (2016).



Fig. 1. X-ray CT 3D images of expansion/contraction process of one Si particle during charge/discharge measurement



Fig. 2. Average volume expansion fraction of 4 silicon particles corresponding to the amount of lithium inserted into silicon. The error bars represent the highest and lowest volume expansion values. The numbers correspond to those in Fig. 1.

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション14(特別講演2) 座長:安部 武志(京都大学) 2022年9月9日(金) 12:00 ~ 12:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[2F12] アルミニウム金属負極アニオンニ次電池の現状と課題

○津田 哲哉¹ (1. 千葉大学) 12:00 ~ 12:30

アルミニウム金属負極アニオンニ次電池の現状と課題

〇津田哲哉(千葉大院工)

The Current Situation and Challenges of Aluminum Metal-Anode Anion Rechargeable Battery <u>Tetsuya Tsuda</u> (Chiba Univ.)

環境負荷の少ない循環型社会への期待の高まりとともに、二次電池に対する期待も増大の一途をたどり、 その研究開発競争は年々激しさを増している。言うまでも無く、次世代を担う超高性能二次電池がその主たる ターゲットであるが、既存のリチウムイオン二次電池に迫る性能を有する安価な汎用元素のみで構成される二次 電池に着目したものも増加する傾向にある。我々は塩化アルミニウム(AlCl₃)系イオン液体・溶融塩を利用した アルミニウム(Al)電析に関する知見を利用することで、Alの優れた資源性と高い理論容量を活かした新たな 二次電池系の構築を着想し、Al金属負極を利用したアニオン二次電池の開発に取り組んでいる。

Al 金属負極アニオン二次電池に関する研究は 1980 年代から行われており^{1,2}、現在もその当時と同じく、 AlCl₃のモル分率が 50 mol%を超える組成域にあるルイス酸性 AlCl₃系イオン液体・溶融塩中に存在する [Al₂Cl₇]と[AlCl₄]の関与する Al の析出・溶解反応を負極反応に利用している((1)式)。

$$4[Al_2Cl_7]^- + 3e^- \rightleftharpoons Al + 7[AlCl_4]^-$$
(1)

電解液には、塩化アルミニウム (AlCl₃)と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド (1-ethyl-3methylimidazolium chloride ([C₂mim]Cl)) などの有機塩を混合して得られる有機イオン液体や、NaCl、KCl など の無機塩を混合して得られる無機イオン液体といった 40 年以上前から知られているものを使用することが 一般的である。しかしながら、最近になって、AlCl₃と極性有機分子 (Base)を組み合わせた深共晶溶媒³や 室温付近で溶融状態を維持することのできる無機イオン液体^{4.5}などの報告が相次いでおり、電解液開発が活 発化する傾向にある。電解液にイオン液体を用いた場合、(1)式に示した Al 金属負極の反応は 100%に近いク ーロン効率を示し、電極反応の過電圧も他の多価金属負極と比較すると小さいことから、Al 金属負極とイオ ン液体電解液とのマッチングは非常に良好と言える。つまり、そのイオン液体電解液の中で利用できる正極 反応があれば電池系を構築できるが、魅力的な正極を見い出すことは容易ではない。このような背景から、 我々は約 10 年前から Al 金属負極アニオン二次電池用正極の開発を本格的に開始したが⁶、この状況を一変 させたのは、Lin らによって開発されたグラファイト発泡体正極である⁷。[AlCl₄]のグラファイト層間への挿 入・脱離反応をこの発泡体正極の電極反応に利用することで((2)式)、5000 mA g⁻¹の充放電速度において、 60 mAh g⁻¹程度の放電容量と 7000 回以上のサイクル安定性が達成できる。

$nC + [AlCl_4]^- \rightleftharpoons C_n[AlCl_4] + e^-$ (2)

現在でも、AI 金属負極アニオン二次電池に関する研究はグラファイト系正極を用いたものが多く、海外では この電池系のサンプル出荷も始まっている。しかしながら、正極容量に改善の余地が残されているため、高 容量正極に関する研究例も増えつつある。なかでも、AI 金属負極の高容量を十分に引き出すことのできる硫 黄正極に関連したものが多い。Li-S 電池での知見の多くを AI 金属負極アニオン二次電池に適用できるといっ たメリットはあるが、負極反応の電位が Li-S 電池よりも高いため電池電圧が低い、電極反応により生じる硫 黄由来生成物が電解液へ溶出するなどの課題がある。本講演では、上述した AI 金属負極アニオン二次電池の 研究開発状況だけでなく、この電池系が社会実装に向けて克服しなければならない課題について概説すると ともに、その課題に対する我々のアプローチについて、その一端を紹介する⁸⁹。

本研究は大阪大学在職中から取り組んできたものであり、桑畑 進教授、この研究課題に携わった学生・卒業生、共同研究者の皆様に厚く御礼申し上げる。また、研究費をご支援いただいた JST ALCA-SPRING、JST MIRAIの関係各位に謝意を表する。

(1) Gifford, et al., J. Electrochem. Soc., 135, 650 (1988); (2) Takami, et al., *ibid.*, 136, 730 (1989); (3) Abood, et al., *Chem. Commun.*, 47, 3523 (2011); (4) Chen, et al., *Chem. Commun.*, 56, 15297 (2020); (5) 津田、特願 2021-124608 (2021); (6) Tsuda, et al., J. Electrochem. Soc., 161, A908 (2014); (7) Lin, et al., *Nature*, 520, 324 (2015); (8) Tsuda, et al., *Chem. Commun.*, 58, 1518 (2022); (9) 津田ら, 電気化学会第 89 回大会 要旨集, 3G01 (2022).

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション15(学生講演) 座長:折笠 有基(立命館大学) 2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:45 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[2F13] 5 V級全固体 Li電池における負極 – 硫化物固体電解質間の界面修飾による界面 抵抗低減

〇大井 あすか¹、西尾 和記¹、枝村 紅依¹、武田 祐希¹、小林 成¹、中山 亮¹、清水 亮太¹、一杉 太郎^{1,2} (1. 東京工業大学、2. 東京大学)

13:45 ~ 14:00

[2F14] Improved battery performance by controlling Li(FSA)(SN)₂

Electrolyte/positive electrode interface

〇鄭 瑞杰¹、渡邊 佑紀¹、小林 成¹、中山 亮¹、西尾 和記¹、守谷 誠²、一杉 太郎^{1,3} (1. 東京工業大 学、2. 静岡大学、3. 東京大学)

14:00 ~ 14:15

[2F15] 大型半固体電池の高性能化に向けた各種イオン液体を含む LLZOフレキシブル 電解質の検討

〇澤田 和 $<math>^{1}$ 、棟方 裕 $^{-1}$ 、金村 聖 1 (1. 東京都立大学)

14:15 ~ 14:30

[2F16] Ca, Sbを co-dopeした LLZ電解質の焼結性とその電池特性 O林 真大¹、渡邊 賢¹、末松 昂一¹、島ノ江 憲剛¹(1. 九州大学大学院) 14:30 ~ 14:45

5V級全固体 Li 電池における負極 - 硫化物固体電解質間の界面修飾による界面抵抗低減

O大井あすか¹, 西尾和記¹, 枝村紅依¹, 武田祐希¹, 小林成¹, 中山亮¹, 清水亮太¹, 一杉太郎^{1,2}(東工大¹, 東大²)

Reducing Interface Resistance at Negative Electrode-Sulfide Solid Electrolyte by Interfacial Modification in 5-V-Class All-Solid-State Li Batteries <u>Asuka Oi</u>,¹ Kazunori Nishio,¹ Kurei Edamura,¹ Yuki Takeda,¹ Shigeru Kobayashi,¹ Ryo Nakayama,¹ Ryota Shimizu,¹ and Taro Hitosugi^{1,2} (Tokyo Tech¹, Univ. Tokyo²)

1. 目的

全固体 Li 電池のさらなる高出力化に向けて、5 V 級正極と硫化物固体電解質の利用が望まれる。しかし、 硫化物固体電解質-正極間の高い界面抵抗が高速充放電の妨げになっていた¹。そのような中、我々は Li₃PS4 硫化物固体電解質-5 V 級 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄(LNMO)正極の界面に着目し、薄膜型全固体 Li 電池の利用により定 量的に界面抵抗の起源を解明することに注力してきた。これまで、Li₃PO4 酸化物固体電解質を緩衝層として Li₃PS4-LNMO 界面に導入することにより界面抵抗を低減し、電池動作に成功した^{1,2}。さらに、Li 金属負極 -Li₃PS4 界面にも Li₃PO4 緩衝層を導入することで、安定な高速充放電(電流密度 30 mAcm⁻²、室温)が可能であ ることを見出した³。本研究では、Li-Li₃PS4 界面に酸化物固体電解質ではなく金属の Pt 薄膜を導入して Li -Li₃PS4 界面抵抗を低減し、さらに電流密度 30 mAcm⁻²以上において安定して高速充放電することに成功し たので報告する。

2. 実験

清浄界面を有する薄膜電池を全真空プロセスにより作製した⁴。0.5 wt% Nb ドープ SrTiO₃(100)単結晶基板 上に、集電体として LaNiO₃(100)エピタキシャル薄膜、正極として LNMO(100)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。その後、正極側の緩衝層として Li₃PO₄薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)に堆積し、Li₃PS₄ 固体電解質薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザ ー)により堆積した。Li₃PS₄薄膜上に対極として Li 金属薄膜を抵抗加熱蒸着法により堆積した。負極側の緩衝 層として、Li-Li₃PS₄ 界面に Pt 薄膜を DC マグネトロンスパッタ法により堆積した。作製した薄膜電池の電 池特性評価を高真空下(~1×10⁻⁵ Pa)、室温で行った。

3. 結果および考察

Figure 1(a)に作製した薄膜電池の模式図を示す。また、Figure 1(b, c)に Pt 緩衝層のない素子(b)と Pt 緩衝層 を導入した素子(c)の充放電曲線を示す。Pt 緩衝層を導入しない場合、30 mAcm⁻²(6,500C に相当)の高速充放電 において不安定な挙動を示した。対して、5 nm 厚の Pt 緩衝層を導入することで、30 mAcm⁻²の高速充放電の 安定化に成功した。当日は、界面抵抗の定量評価と電池特性の詳細を報告する。



Figure 1. (a) Schematic side view of a fabricated thin-film Li battery. Charge and discharge curves at the current density of 30 mAcm⁻² at room temperature for thin-film Li batteries (b) without, and (c) with a Pt buffer layer at the interface of Li and Li_3PS_4 .

- (1) K. Nishio, T. Hitosugi et al., ACS Appl. Mater. Interfaces (2022), In press, DOI:10.1021/acsami.2c05896
- (2) 西尾, 一杉 他, 電気化学会第88回大会, 1H15 (2021).
- (3) 大井, 一杉 他, 電気化学会第 89 回大会, 1E22 (2022).
- (4) M. Haruta, T. Hitosugi et al., Solid State Ion. 285, 118-121 (2016).

Improved battery performance by controlling Li(FSA)(SN)₂ electrolyte-positive electrode interface

<u>Ruijie Zheng</u>,¹ Yuki Watanabe,¹ Deng Jun¹, Shigeru Kobayashi,¹ Ryo Nakayama,¹ Kazunori Nishio,¹ Ryota Shimizu,¹ Makoto Moriya,² and Taro Hitosugi^{1, 3}

(Tokyo Institute of Technology,¹ Shizuoka University,² The University of Tokyo.³)

1. Introduction

Molecular crystals are a promising candidate for solid electrolytes for all-solid-state batteries because of their superior mechanical softness compared to inorganic solid electrolytes. Among them, a molecular crystal of $[\text{Li}\{N(SO_2F)_2\}(NCCH_2CH_2CN)_2]$, namely Li(FSA)(SN)_2, possesses a high lithium-ionic conductivity of 1.1×10^{-4} S cm⁻¹ at room temperature. We reported Li battery operation using the Li(FSA)(SN)_2 crystal as a solid electrolyte composed of LiCoO₂ (LCO) positive electrode^{1,2}. However, because of the decomposition of Li(FSA)(SN)_2, the battery can only operate with a charging cutoff voltage of 4.0 V vs. Li/Li⁺, resulting in a limited capacity. To overcome this issue, in this study, we introduced an amorphous Li₃PO₄ (LPO) as a buffer layer at the interface of Li(FSA)(SN)_2 and LCO. The insertion of the LPO buffer layer suppresses the decomposition, leading to an improved battery operation even at 4.3 V vs. Li/Li⁺.

2. Experiment

Figure 1(a) shows the schematic diagram of a fabricated battery. Firstly, a (111)-oriented Au thin film (100 nm) was deposited on an Al₂O₃(0001) substrate using DC magnetron sputtering to serve as a current collector. A (001)-oriented LCO thin film (50 nm) was deposited on the Au surface using RF magnetron sputtering. An amorphous LPO buffer layer (50 nm) was deposited on the LCO thin film using pulsed laser deposition with an ArF excimer laser. Next, a cold-pressed Li(FSA)(SN)₂ pellet (300 μ m) and a Li foil were sequentially placed on the LCO/Au/Al₂O₃(0001) sample. Finally, the battery sample was pressurized at 1 MPa and heat-treated at 323 K for one week to obtain adequate interfacial contact. The samples were never exposed to air from preparing the battery sample to the battery performance test to avoid effects from air contaminants³. The battery operation was conducted at 303 K.

3. Result and discussion

Figure 1(b) and (c) show the charge and discharge curves at different current densities of the battery without and with the LPO buffer layer. The battery with the LPO buffer layer can charge up to 4.3 V vs. Li/Li⁺, resulting in the discharge capacity of 118 mAh g⁻¹ at the current density of 100 μ A cm⁻². This value is 1.6 times higher than the battery without the LPO buffer layer. At a larger current density of 500 μ A cm⁻², the discharge capacity is even 3 times higher when introducing the LPO buffer layer. Because of the larger overpotential, the higher charging cutoff voltage brings a more significant capacity improvement to the battery.

In conclusion, the introduction of the LPO buffer layer suppresses the decomposition of Li(FSA)(SN)₂ at high voltage, thus leading to improved battery performance with a higher capacity. This study would contribute to the industrial application of molecular crystal solid electrolytes into bulk batteries.



Fig. 1. (a) Sketch of the battery structure. Charge/discharge performances of the batteries (b) without and (c) with Li₃PO₄ buffer layer.

K. Tanaka, Y. Tago, M. Kondo, Y. Watanabe, K. Nishio, T. Hitosugi, and M. Moriya, *Nano Lett.* 20, 8200-8204 (2020).
 R. Sasaki, M. Moriya, Y. Watanabe, K. Nishio, T. Hitosugi, and Y. Tateyama, *J. Mater. Chem. A*, 9, 14897-14903 (2021).

(3) S. Kobayashi, E. F. Arguelles, T. Shirasawa, S. Kasamatsu, K. Shimizu, K. Nishio, Y. Watanabe, Y. Kubota, R. Shimizu, S. Watanabe, and T. Hitosugi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 2703-2710 (2022).

大型半固電池の高性能化に向けた各種イオン液体を含む LLZO フレキシブル電解質の検討

〇澤田和尭, 棟方裕一, 金村聖志(都立大院都市環境)

Development of LLZO Flexible Electrolytes with Various Ionic Liquids for Improving Performance of Large Quasi-Solid-State Batteries <u>Kazuaki Sawada</u>, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metroporitan Univ.)

1. 目的

内部抵抗の低減は実用的な全固体電池の実現における課題であり、電極/固体電解質の界面抵抗の低減及び、 固体電解質の薄膜化が求められている。これらの課題を解決するために固体電解質とポリマー材料を組み合 わせたフレキシブル電解質に関する研究が近年注目されている^[1]。本研究室では、全固体電池に求められる 安全性を確保し、且つ電池内部の電流分布を均一化するために、フレキシブル電解質への不燃性電解液であ るイオン液体(ILs)の添加を検討してきた。本研究では、Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂(Al-LLZO)フレキシブル電解質 へ添加するイオン液体の選定を進めると共に本電解質を用いた電池を試作した。

2. 実験

固体電解質 Al-LLZO 粉末とエラストマー樹脂バインダーを重量比 16:1 で混錬し、室温・真空条件下で乾燥 させることでフレキシブル電解質前駆体を作製した。このフレキシブル電解質前駆体にリチウム塩として lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(Li-TFSI)を 1 mol dm⁻³の濃度となるように溶解させた 1-ethyl-3methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSI)及び、 N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (Pyr13-TFSI)を45 ℃で真空含浸を行った。得られたフレキシブル電解質の両 面に Au 電極を配置し、それぞれ 1 MHz-0.1 Hz の周波数域で-10 ℃ から 50 ℃ まで 10 ℃ ずつ温度を変化させ て交流インピーダンス測定を行った。また、Li|フレキシブル電解質|Liの構成のセルに 5 mV を印可して得た クロノアンペログラムから各フレキシブル電解質のリチウムイオン輸率を求めた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Li-TFSI/EMI-TFSI 及び Li-TFSI/Pyr13-TFSI を含 浸した固体電解質のイオン伝導性のアレニウスプロット を示す。得られた近似曲線は上に凸の形であり、これはイ オン液体由来の挙動であることがイオン液体のみの測定 結果から明らかになった。50 ℃ でのイオン伝導度は Li-TFSI/EMI-TFSI 含浸フレキシブル電解質は 0.70 mS cm⁻¹、 Li-TFSI/Pyr13-TFSI 含浸フレキシブル電解質で 0.24 mS cm⁻¹ であった。Li-TFSI/EMI-TFSI を添加したフレキシブル電 解質で高いイオン伝導性が得られたものの、クロノアンペ ロメトリー測定の結果、EMI-TFSI 含浸フレキシブル電解 質のリチウムイオン輸率は 0.07 と低い値であった。一方、 Pyr13-TFSI 含浸フレキシブル電解質では 0.37 のリチウム イオン輸率が得られた。リチウムイオン伝導度は、Li-TFSI/Pyr13-TFSI 含浸フレキシブル電解質の方が高い値を 有することが明らかになった。



Fig. 1 Temperature dependence of ionic conductivity of Al-LLZO flexible electrolytes with Li-TFSI/EMI-TFSI and Li-TFSI/Pyr13-TFSI

当日は、サイクル安定性及び、負極への安定性に富むことで知られているアニオン種に bis(fluorosulfonyl)imide (FSI)を含むイオン液体を適用したフレキシブル電解質のイオン伝導度についても報告する。また試作した電池の充放電特性についても報告する。

参考文献

[1] J. Zhang, X. Zang, H. Wen, T. Dong, J. Chai, Y. Li, B Chen, J. Zhao, S. Dong, J. Ma, L. Yue, Z. Liu, X. Guo, G.Cui, L. Chen, *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**, 4940-4948

Ca, Sb を co-dope した LLZ 電解質の焼結性とその電池特性

〇林真大^{1,2},渡邉賢¹,末松昂一¹,島ノ江憲剛¹(九大¹,株式会社デンソー²)

Sinterability and battery characteristics of Ca-Sb-doped LLZ electrolyte <u>Naohiro Hayashi</u>,^{1, 2} Ken Watanabe,¹ and Koichi Suematsu,¹ and Kengo Shimanoe¹ (Kyushu Univ.,¹ DENSO CORP.²)

1. 目的

ガーネット型 Li₇La₃Zr₂O₁₂(LLZ)は、室温で 10⁴S/cm を超える高いイオン伝導率が報告されており、全固体 電池用固体電解質として注目されているが、その高密度化には高温焼結を要する。高温焼結は、正極活物質 ー電解質界面での相互拡散に伴う高抵抗界面抵抗相の形成をもたらすため、焼結温度の低減が望まれている。 我々は、これまでに Ca, Bi の共ドープや Li-Bi-O 酸化物をナノコンポジット化させた原料により、750℃とい う低温での焼結を達成した。^{1,2} しかし、Bi を含有しているため、Li 金属を接触させると還元が起こり、セパ レータ層として使用できないという課題があった。そこで、Li 金属に対して安定、かつ低温焼結可能な LLZ の創生を目的とし、Ca と Sb を共ドープした LLZ について、Li-Sb 系酸化物を添加が及ぼす焼結性と Li イオ ン伝導性について検討した。また、得られた電解質を用いて一括焼結電池を作製し、電池特性も評価した。

2. 実験

Li_{6.5}La_{2.925}Ca_{0.075}Zr_{1.425}Sb_{0.575}O₁₂+xLi₇SbO₅ (LSO) の合成を固相法で行った。得られた LLZ 粉末を湿式粉砕後 に Li₃BO₃ (重量比 4.75%) と混合し一軸プレスにてペレット状に成型し、750℃×24H で焼結し電解質とした。 合成粉や電解質の微細構造観察を STEM-EDX を用いて行った。イオン伝導率を交流インピーダンス測定法、電 位窓をサイクリックボルタメトリー(CV)測定によって実施した。最も高い焼結性・伝導性を示した x=0.08 に ついて、LiCoO₂+LLZ+Li₃BO₃/LLZ+Li₃BO₃ のハーフセルを共焼結にて作製し、正極側に Au、負極側に Ag スパッ タを実施し負極として Li 金属を張り付けることで全固体電池とし充放電評価を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1に x=0.08 における合成粒子の STEM 像とLSO 添加量 x に対する相対密度、伝導率の関係を示す。LLZ 粒子中にナノサイズの異相(黒色部)が確認できる。本異相は制限視野回折像より Li-Sb-0 化合物であるこ とを確認している。密度・伝導率は x に対し上に凸の形状で変化し x=0.08 において最大値を示した。その値 は 87%・3.1×10⁻⁴S/cm であり、750℃といった低温焼結で高密度化が進行することが確認された。Li₃BO₃と Li-Sb-0 の相互作用で生成する Li-B-0 の低融点液相と、Li-Ca-Sb-0 液相が焼結進行に重要な役割を果たしてい ると考えている。x=0.08 の CV 測定結果を Fig. 2 に示す。Li の挿入/脱離に伴う電流のみが観測され、5V を 超える電位窓を有していることが確認できた。本電解質を用いて作製した全固体電池のレート特性を Fig. 3 に示す。いずれのレートにおいても安定した充放電が行える電池であることが確認できた。



Fig. 1 STEM image and Relative density, Conductivity at 298K.

Fig. 2 CV of Li/LLZ/Au recorded in the range of -0.5V to 5V.



Fig. 3 Rate characteristics of all-solidstate battery at 298K.

(1) 林真大ら,第34回秋季シンポジウム、講演番号3F02,(2021)
(2) 林真大ら,第62回電池討論会、講演番号1E19,(2021)

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演) 座長:渡邉賢(九州大学) 2022年9月9日(金) 14:45~15:30 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [2F17] ガーネット型リチウムイオン導電体の粒界への塩化リチウムの導入による短絡 抑制効果の検討
 ○勝 涼太¹、森 大輔¹、赤谷 輝幸¹、田港 聡¹、今西 誠之¹(1. 三重大学大学院) 14:45 ~ 15:00
 [2F18] Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)のイオン伝導度に対する焼結条件の影響
 ○西 美奈¹、沓澤 大¹、小林 剛¹(1. 一般財団法人 電力中央研究所) 15:00 ~ 15:15
 [2F19] 液相法により作製した Li₁₅Al₀₅Ge₁₅(PO₄)₃の低温焼結とイオン伝導性

〇山田 博俊¹、山﨑 僚也¹、向原 彪亮²、森本 直樹²、矢野 誠一² (1. 長崎大学、2. 堺化学工業株式会 社)

15:15 ~ 15:30

ガーネット型リチウムイオン導電体の粒界への 塩化リチウムの導入による短絡抑制効果の検討

O勝 涼太、森 大輔、赤谷 輝幸、田港 聡、今西 誠之(三重大学) Short Circuit Suppression by Introduction of Lithium Chloride into Grain Boundaries of Garnet-like Lithium Ionic conductors Ryota Katsu, Daisuke Mori, Teruyuki Akatani, Sou Taminato, Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

1. 目的

ガーネット型リチウムイオン導電体 Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) は高いリチウムイオン導電性を有している¹. また、LLZ の Li⁺を Ga³⁺で元素置換することで立方晶を安定化させた Li_{6.25}Ga_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ (LLZ-Ga) は Al³⁺で置換したものと比べ,比較的低温で焼結が可能で,より高いリチウムイオン導電性と金属リチウムに対する安定性を有している². 一方,負極に金属リチウムを使用した場合,充電時に金属リチウムがデンドライト状に析出し,LLZ-Ga の粒界を通じて短絡を引き起こすことが問題となっている³. そこで,粒界にリチウムイオン導電性が低く,化学的性質が異なる物質を導入することで,Li デンドライトによる内部短絡の抑制を検討した. これまでに LiCl を導入した結果,より高い電流密度で充放電が可能となり,短絡抑制に効果があることが分かった⁴. 臨界電流密度が向上した原因を明らかにするために,短絡後の試料について破断面の SEM 観察を行ったところ,LiCl の導入によりリチウムの析出形態に違いが見られた.また,耐短絡性が導入量により変化した.そこで,本研究ではLiCl の導入量とリチウムの析出形態との関係を調べた.また,界面付近および,試料中心部のみ粒界にLiCl を導入した試料を作製し、電気化学特性とリチウムの析出形態を調べた.

2. 実験

LLZ-Gaの合成は固相法で行った.所定のモル比のLi₂CO₃, Ga₂O₃, La(OH)₃, ZrO₂を秤量し、ヘキサン溶媒中 でボールミルにより混合した.リチウム揮発による組成ずれを抑制するためにLi₂CO₃は10 wt.%過剰に加え た.得られた試料粉末を800 ℃で12h仮焼した.仮焼後の試料を再びボールミルで粉砕後、ペレット成型 し、1050 ℃で12h本焼してLLZ-Gaを得た.仮焼と本焼は、Al³⁺の混入を防ぐためにAl₂O₃ルツボの内に金 箔を敷いて行った.LiClの導入は放電プラズマ焼結法 (SPS)を用いた共焼成により行った.本焼後のLLZ-Gaを乳鉢粉砕し、秤量したLiClとヘキサン溶媒中で乳鉢混合した.得られた試料粉末を900 ℃,80 MPaで焼 成して目的物質 (LLZ-Ga/LiCl)を得た.得られた試料について、XRD 測定による相同定、SEM・EDX 観察 によるLiClの形状および分布と焼結性の評価を行った.リチウム対称セルを用いて、交流インピーダンス測 定と充放電測定により電気化学特性を評価した.また、短絡後の試料について、破断面のSEM 観察を行い、 リチウムの析出形態と、LiClの分布について評価を行った.

3. 結果および考察

Fig.1.に LiCl 未導入試料(固相法合成・SPS 焼成 900 ℃) と, LLZ-Ga / LiCl (10 wt. %)の短絡後の試料の破断面の SEM・EDX 像を示す. LiCl の導入により,針状ではなく、 塊状にリチウムが析出することが分かった.また,焼成法の 違いによらず,LiClを未導入のLLZ-Ga では,針状に Li が析 出することが分かった.短絡後の LLZ-Ga / LiCl (1 – 20 wt. %) の SEM 観察の結果,導入量の増加により,塊状のリチウム 析出物の大きさが縮小することが分かった.また,LiClを1 wt.%導入した試料では,針状の析出物も確認され,二種の析 出形態が混在することが分かった.以上の結果から,LLZ-Ga の粒界へのLiCl の導入量が,析出形態に大きく影響すると考 えられる.次に、LLZ-Ga とLLZ-Ga / LiCl の積層により,リ チウムとの界面付近・試料中心部のみへのLiCl 導入を試み た.界面への導入では,界面抵抗が減少し,試料中心部への 導入では,臨界電流密度が向上することが分かった.Fi





(1) R. Murugan et al., Angrw. Chem. Int. Ed, 46, 7778 (2007). (2) Y. Matsuda et al., Solid State Ionics, 311, 69 (2017).
(3) B. Xu et al., J. Power Sources, 354, 69 (2017). (4)勝涼太他, 電気化学会第 89 回大会 要旨集 3E02 (2022).
謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 19H05793 の助成を受けて行われました。

Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)のイオン伝導度に対する焼結条件の影響

O西美奈(mi-nishi@criepi.denken.or.jp)¹, 沓澤大¹, 小林剛¹ (電力中央研究所¹)

Effect of sintering conditions on ionic conductivity of Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) <u>Mina Nishi</u>,¹ Dai Kutsuzawa¹ and Takeshi Kobayashi¹ (Central Research Institute of Electric Power Industry¹)

1. 目的

Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄)(NZSP)は、Na イオン電池の固体電解質材料として注目されている。NZSP を焼結する際 に、Na₂B₄O₇-10H₂O(NBO)などの焼結助剤を用いることにより、比較的低温でもNZSP のかさ密度を高めてイ オン伝導度を向上させることが可能である。しかし、全固体電池の電極活物質 Na₃V₂(PO₄)₃ は、NBO と一括 焼結時に反応するので¹、焼結条件の最適化が必要である。そこで本研究では、種々の焼結条件で作製した NZSP 試料のイオン伝導度を計測し、NZSP のイオン伝導度に対する各焼結条件の影響を調べた。

2. 実験

本研究では、NZSP(豊島製作所社製)粉末を、NBO 粉末と乳鉢で混合し、油圧プレス機を用いて圧縮成形した。得られた成形体をアルゴン雰囲気下で放電プラズマ焼結法(SPS)を用いて焼結を行った。SPS 内に設置したダイスに固定した熱電対で測定される焼結温度を、500℃、600℃、700℃とし、SPS 焼結時に定常的に加える圧力を5 kN または 10 kN とした。また NZSP に対して NBO の混合割合は NZSP に対して重量比で 5%、15%とした。これら試料について、X 線回折装置ならびに電子顕微鏡を用いて化合物特定ならびに形態評価を行い、重量ならびに形状計測により密度を算出し、電気化学測定装置でイオン伝導度を測定した。

3. 結果および考察

NZSP に対する NBO の混合重量割合を 10%として、SPS 焼結温度を 500℃、600℃、700℃と変えた試料を 比較すると、焼結温度が高いほどイオン伝導度が高くなった。本結果を密度で整理すると、SPS 焼結温度が 高いほど NZSP の緻密性が高くなり、イオン伝導度も高くなった。ただし NZSP 密度が約 2.3 g/cm³以上では、 イオン伝導度は殆ど変化しないことが分かった。次に SPS 焼結時の加圧力を 5kN と 10kN と変えた試料を比 較すると、加圧力が高いほど NZSP の緻密性が高くなり、イオン伝導度も高くなった。ただし焼結温度の結 果と同じく、NZSP 密度が約 2.3 g/cm³以上では、イオン伝導度が殆ど変化しないことが分かった。次に図 1 に示す通り NBO の NZSP に対する混合比を 5%と 15%と変えた試料を比較すると、NBO の混合比が 15%の 方が NZSP の緻密性が高くなり、イオン伝導度も高くなった。ただし 700℃焼結の場合、混合比が 15%に増 えてもイオン伝導度が殆ど変化しないことが分かった。 さらに 500℃で焼結した試料は、NBO 混合比を 15% にしても緻密性が約 2.2 g/cm³ 未満に留まり、混合比が 5%で 700℃焼結の場合と比較してイオン伝導度が 1 桁 以上低かった。これについて、インピーダンス測定結果を用いて、NZSP のイオン伝導に関わる抵抗を粒界抵 抗と粒内抵抗に分離したところ、500℃焼結の方がより大きな粒界抵抗を示した。一般に焼結温度が低温であ るほど粒成長は少ないため、粒界抵抗が大きくなったと考えられる。

まとめると、NZSP は焼結温度、加圧力、NBO の混合 割合が高くなるほど、NZSP の緻密性が高まりイオン伝 導度が高まるが、約 2.3 g/cm³以上の NZSP 密度にしても イオン伝導度に殆ど変化がなかった。また、焼結温度が 500℃の場合、NBO の混合割合を 15%まで増やしても NBO 混合比が 5%で 700℃焼結の試料に比べて、緻密性 が低くイオン伝導度が低かった。今後、焼結温度を 500℃ 以上、700℃未満の条件で加圧力を上げ、NBO の最適な 混合割合を特定することが求められる。

 D. Kutsuzawa, T. Kobayashi and S. Komiya, ACS Appl. Energy Mater., 5, 4025–4028 (2022).





|液相法により作製した Li1.5Alo.5Ge1.5(PO4)3の低温焼結とイオン伝導性

〇山田 博俊¹, 山﨑 僚也¹, 向原 彪亮², 森本 直樹², 矢野 誠一² (長崎大¹, 堺化学工業²)

Low-Temperature Sintering and Ionic Conduction of Li1.5Al0.5Ge1.5(PO4)3 Synthesized by Liquid Phase Process Hirotoshi Yamada,¹ Ryoya Yamasaki,¹ Hyosuke Mukohara², Naoki Morimoto², and Sei-ichi Yano² (Nagasaki Univ.,¹ Sakai Chemical Industry Co., Ltd.²)

1. 目的

固体電解質を用いた全固体電池は、安全性や高温特性などに優れ、新しい用途への応用が期待される。リン酸塩 系固体電解質は,多積層・チップ型蓄電池に用いられ, IoT デバイス用途などにむけた開発が行われている。リン酸 塩系を含む酸化物系固体電解質は、一般に焼結温度が高く、電気化学的に活性な界面を構築することが困難であ る。プロセス温度が高いと、活物質と固体電解質間の界面で異相が形成され、低プロセス温度では焼結が進まず粒 子間が点接触となる。本研究では、NASICON型固体電解質Li1.5(PO4)3(LAGP)を液相法で合成し、低温焼 結性と高イオン伝導性を兼ね備えた固体電解質を開発することを目的とする。

2. 実験

LAGP の合成には、出発物質として LiNO3, Al(NO3)3·9H2O, GeO2, (NH4)2HPO4を用いた¹。化学量論比となるよう に秤量した各原料を,純水に溶解してLAGP前駆溶液を調製した。前駆溶液には添加剤としてクエン酸あるいはシュ ウ酸を加えた。前駆溶液を乾燥固化し、400℃で仮焼成した。仮焼成粉末をペレット状に成型し、600℃で焼結した。 添加剤なし、クエン酸添加、シュウ酸添加して作製した試料を、それぞれ LAGP-na、LAGP-Cit、LAGP-Ox と表記す る。各試料の構造および物性は XRD, TG-DTA, EIS, FE-SEM により評価した。

3. 結果および考察

LAGP-na を作製する際, 前駆体の段階で GeO2 が析出し, 600℃ で焼結した後も GeO2 が残存した。SEM の反射電 子像 (Fig. 1(a)) には周囲より明るい領域が分散しており, EDS より GeO2 と示唆された。 GeO2 の偏析は GeO2 の溶解 度が低いためであり,前駆溶液にクエン酸やシュウ酸を添加することで,GeO2の析出が抑制された。しかし,LAGP-Cit では、熱処理中にクエン酸が炭化し、不純物として Al2Ge2O7が生成した。これに対して、LAGP-Ox では、有機物 の炭化は見られず, 600°C で LAGP の単一相が得られた。クエン酸の炭化は, 熱処理過程で生じる縮合リン酸の脱 水作用によると考えられる²。クエン酸は O/C 比が 1.2 と低いため, 脱水によって炭化しやすかったと考えられる。この とき生成したカーボンはLAGP前駆体の流動性と元素拡散を阻害し,粒成長が抑制され不純物を生成した。一方,シ ュウ酸は O/C = 2 と高く, 脱水されても熱分解し, カーボンが析出しなかった。これにより, LAGP の粒成長と界面接合 が進行したと考えられ(Fig. 1(b)), 相対密度は 70.5%と比較的高かった。

600°C で焼結した LAGP の全イオン導電率は、添加剤を加えない試料では室温では測定できないほど低く、高温 での測定値から10⁻¹⁰ S/cm程度と見積もられた。クエン酸あるいはシュウ酸を加えた系では,それぞれ2.1×10⁻⁶ S/cm, 1.9×10⁻⁵ S/cm であった(Fig. 2)。シュウ酸を添加剤に用いることで,不純物が抑制され,低温焼結した試料の導電率 が向上できることがわかった。





10-2

/ (S cm⁻¹)

Figure 2. Arrhenius plots of ionic conductivity of LAGP pellets obtained by sintering precursors with or without additives.

LAGP-Ox

32

36

LAGP-Cit

Figure 1. Cross-sectional SEM images of the pellets of (a)LAGP-na and (b) LAGP-Ox.

【参考文献】

- (1) 山﨑,山田,向原,森本,小﨑,矢野,2021 年電気化学秋季大会,1E07 (2021).
- (2) H. Nishizawa, J. Mater. Life Soc. 14 (2002) 165-173.

S6-1会場 | S6.電池の新しい展開

セッション17 (学生講演) 座長:渡邉 賢(九州大学) 2022年9月9日(金) 15:45 ~ 16:00 S6-1 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[2F20] 酸化物系固体電解質 LiTa₂PO₈の液相合成 の東浦成哉¹、森 大輔¹、田港 聡¹、今西 誠之¹(1. 三重大学大学院) 15:45 ~ 16:00

酸化物系固体電解質 LiTa2PO8の液相合成

〇東浦 成哉,森 大輔,田港 聡,今西 誠之(三重大)

Liquid phase synthesis of the oxide solid electrolyte, LiTa₂PO₈ <u>Naruya Higashiura</u>, Daisuke Mori, Sou Taminato, and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

1. 諸言

近年、高安全性、高耐久性の観点から従来のリチウムイオン電池の電解液の代わりに固体電解質を用いた全固体電池の研究が進められている。無機固体電解質では主に、硫化物系、酸化物系が挙げられる。中でも、大気安定性や取り扱いの容易さから、酸化物系固体電解質に注目が集まっている。酸化物系固体電解質 LiTa2PO8(LTPO)¹は高いイオン導電率、大気安定性を持つことから全固体電池用の電解質として注目されている。一方で、LTPOの主な合成法である固相法では高温・長時間の焼成が必要となり、Li揮発による組成ずれや、副反応による不純物の生成が懸念される。また環境的な負荷を低減するためにも、より低温・短時間での焼成が望まれる。そこで、本研究では液相法によるLTPOの合成を試みた。

2. 実験

LTPO の合成は固相法と液相法で行った。固相法では、所定のモル比の Li₂CO₃, (NH₄)₂HPO₄, Ta₂O₅を秤 量し、乳鉢混合を行った。得られた混合粉末を 600 °C, 8 h 仮焼した。仮焼試料を 1000 °C, 8 h 焼成した。得 られた試料をヘキサン溶媒中でボールミルによる粉砕混合後、ペレット成型し、1050 °C, 12 h 焼成し目的物 質を得た。液相法では、所定のモル比の LiNO₃, TaCl₅, H₃PO₄, クエン酸を秤量し、エタノールに溶解させ た。試料を 60 °Cで一晩加熱攪拌し、80 °Cで加熱しゲル化させた。ゲル化した試料を 400 °C, 3 h 加熱した。 得られた前駆体粉末を 600 °C, 8 h で仮焼した。仮焼試料をヘキサン溶媒中でボールミルによる粉砕混合後、 ペレット成型し、1050 °C, 8 h 焼成し目的物質を得た。得られた試料について、XRD 測定による相同定、 SEM 観察によって焼結状態を調べた。また、交流インピーダンス法によるイオン導電率測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1.に固相法で合成した LTPO の XRD パターンを示す。600 \circ , 8h 仮焼後のパターンでは Ta₂O₅ のピークが見られたため、反応は進行していないと考えられる。1000 \circ , 8h 焼成後では目的相のピークも見られたが、不純物相も多く見られた。この段階での相対密度を算出したところ、約 63 %と低い値であった。以上から 1000 \circ , 8h の焼成のみでは高い焼結性かつ単相での合成は困難であった。さらに 1050 \circ , 12h 焼成を行ったところ、目的物質のピークがほぼ単相で見られ、相対密度も約 91 %と高い値であった。そのため、固相法で高い焼結性で単相に近い LTPO を得るためには、1000 \circ U上で複数回の焼成が必要であると考えられる。Fig. 2.に液相法で合成した LTPO の XRD パターンを示す。600 \circ , 8h の仮焼によって得られた非晶質の状態を経て、1050 \circ , 8h で1回焼成するのみでほぼ単相で目的相が得られた。また、相対密度が約 89 %であり、固相法と同じく高い焼結性を持つことも確認された。講演では SEM 観察とインピーダンス測定の結果についても報告する予定である。



Fig. 1. XRD pattern for LTPO synthesized by a solid phase method Fig. 2. XRD pattern for LTPO synthesized by a liquid phase method

(1) Kim J, Kim J, Avdeev M, Yun H, Kim S, J. Mater. Chem. A, 6, 22478, (2018).

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

セッション1(一般講演/学生講演) 座長:宮崎晃平(京都大学) 2022年9月8日(木) 09:00 ~ 10:00 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

- [1G01] イミダゾール塩酸塩-シリカ複合系新規プロトン伝導体の作製と中温無加湿燃料電池への応用
 〇前川啓一郎¹、西田仁¹、引間和浩¹、河村剛¹、松田厚範¹(1.豊橋技術科学大学)
 09:00~09:15
 [1G02] リン酸/イオン液体混合電解質中における白金担持窒素ドープグラフェン触媒
- [1G03] 混合系水酸化物イオン伝導性イオン液体中における各触媒の酸素還元活性の評価

〇若林 稜真¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹(1. 東京都立大学)

09:30 ~ 09:45

[1G04] PEFC用電解質膜におけるプロトン伝導性ネットワークの Cryo-STEM直接観察 O平原実留^{1,2}、杉森秀一³、荻原仁志¹、陸川政弘²(1. 埼玉大学、2. 上智大学、3. 技術研究組合FC-Cubic)

09:45 ~ 10:00

イミダゾール塩酸塩-シリカ複合系新規プロトン伝導体の作製と 中温無加湿燃料電池への応用

〇前川啓一郎, 西田仁, 引間和浩, 河村剛, 松田厚範, (豊橋技科大)

Synthesis of Imidazole Hydrochloride-Silica Composite Proton Conductors and Their Application to Medium-Temperature Anhydrous Fuel Cells Keiichiro Maegawa, Jin Nishida, Kazuhiro Hikima, Go Kawamura, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. Tech.)

1. 目的

現在、リン酸(PA)をドープしたポリベンゾイミダゾール (PA-PBI) を電解質膜とし、150℃以上の中温無加 湿条件で作動する燃料電池が注目されている.電力密度の向上に向けて PA-PBI のプロトン伝導性の向上が重 要であり、当研究室では高い伝導性を示す固体プロトン伝導体の開発と、それを添加した新規コンポジット 電解質膜を作製してきた¹.本研究では、中温無加湿下で高プロトン伝導性を示す新規材料として、イミダゾ ール塩酸塩 (ImiHCl) と、二酸化ケイ素 (SiO₂)ナノ粒子の複合体 (ImiHCl-SiO₂) を作製した.今回は、 ImiHCl-SiO₂の物性評価と、得られた複合体を PBI 電解質膜に添加した中温・無加湿燃料電池の評価を行った.

2. 実験

ImiHCl と SiO₂ ナノ粒子(粒径約 10 nm)を xImiHCl-(100-x)SiO₂ (x = 40~100 wt.%)の重量比で混合し,遊星型ボールミルを用いて 450 rpm, 12h の条件で, Heptane を用いたメカニカルミリング(MM)を行った.得られた複合体は交流 インピーダンス試験によるプロトン伝導特性, FT-IR分光分析,¹H MAS NMR による解析を行った。PBI に対して 5 wt.%の複合体を添加した PBI 溶液をシャ ーレに流し込み,60°C~120°Cの条件で一晩乾燥した.5hの温水処理後, PA 溶 液 (85%,60°C)に浸漬して PA ドープレベル (PADL) =8 の条件で PA をドープし た.燃料電池評価はカソード,アノードに酸素,水素を供給し,150°C・無加湿 で行った.電極には EC-10-05-7 (Pt: 0.5mg/cm² 東陽テクニカ)を用いた.



Fig.1. Mixing ratio dependence of the anhydrous proton conductivity at 130° C of *x*ImiHCl - (100-*x*) SiO₂ (*x* = 40~100 wt.%).

3. 結果および考察

ImiHCl への SiO₂添加後 (x=40~90), 広い温度領域で高いプロトン伝導性を 示した. 130℃ における導電率を比較すると (Fig.1), x=60 が最も高いプロト ン伝導性 (1.4×10⁻² Scm⁻¹) を示した. 複合体の FT-IR 解析の結果 (Fig.2), SiO₂ の添加量が増加するほど ImiHCl の C-N に起因するバンドが高波数側にシフト した. ImiHCI内の窒素原子が、SiO2表面に存在するシラノール基 (-OH) によ ってプロトン化されたことが原因だと考えられる². また、¹H MAS NMR 解析 の結果 (Fig.3), SiO₂の増加とともにピーク幅が狭まる Motion narrowing が見 られたほか, HClやNHに起因するピークが低共鳴周波数(高磁場)側にシフ トした. 複合化した SiO2の酸素原子の電気陰性度によって ImiHCI 内のプロト ンの解離度が高まり、プロトンの動きが促進されたことが示唆される.以上よ り、複合化によるプロトン伝導性の変化は、ImiHCl-SiO2間の相互作用やプロト ン解離の促進が原因であると考えられる. 非プロトン伝導体である SiO₂の多量 添加では、逆にプロトン伝導性が低下するため、x=50以下でプロトン伝導性が 低下し, x=60 で最も高いプロトン伝導性を示したと考えられる。x=60 の ImiHCl-SiO₂を PBI 膜に添加して燃料電池特性を評価した結果, 無加湿 150℃に おける最大電力密度は 521 mW cm⁻² であった(添加前は 444 mW cm⁻²). また, ImiHCl-SiO2 複合体の添加により膜のプロトン伝導性の向上も確認された.よっ て複合体の添加により電解質膜のプロトン伝導性が向上し、中温・無加湿燃料 電池の発電特性を向上可能であることを見出した.



Fig.2. FT-IR spectra of xImiHCl - (100-x) SiO₂ (x = 40~100 wt.%).





(1) Y.X. Ooi, A. Matsuda et al., Solid State Ionics, 344, 115140, (2020).

(2) J. Wu, et al., Electrochimica Acta, 320, 134567 (2019).

謝辞:本研究の一部は NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」(JPNP20003) および科学研究費補助金基盤研究 A (18H03841)の支援を受けて行った.

リン酸/イオン液体混合電解質中における白金担持窒素ドープグラフェン触媒の 酸素還元活性及び耐久性の評価

〇田中 千裕,棟方 裕一,金村 聖志(都立大院都市環境)

Electrochemical evaluation of oxygen reduction reaction activity and durability of nitrogen-doped graphene supported platinum catalysts in phosphoric acid / ionic liquid mixed electrolytes <u>Chihiro Tanaka</u>, Hirokazu Munakata and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

1. 目的

燃料電池の発電特性を高める手段の1つとして作動温度を100 ℃以上の中温域にすることが挙げられる。我々は中温域で安定に使用できる電解質としてイオン液体(IL)の有望性を報告してきた¹。さらに、ILにリン酸(PA)を添加した混合電解質が熱的安定性だけでなくプロトン伝導性にも優れた中温無加湿燃料電池用電解質として機能することをこれまでに報告している²。また、触媒に関する検討を進め、白金担持窒素ドープグラフェン(Pt/NG)が IL 電解質中において、低白金量で優れた酸素還元(ORR)活性を示すことを報告した。本研究では Pt/NG 触媒のPA/IL 混合電解質中における ORR 活性および耐久性を評価し、中温無加湿燃料電池における更なる白金使用量低減の可能性を探索した。

2. 実験

N,N-diethylmethylamine(dema)と trifluoromethanesulfonic acid(TfOH)を 等モル量混合し、真空乾燥することでイオン液体[dema][TfO]を得た。 PA と [dema][TfO]をモル比 1:1 で混合し、真空乾燥することで PA/[dema][TfO](1:1)混合電解質を得た。参照極を可逆水素電極、対極を 白金メッシュとし、作用極に白金担持カーボン(Pt/C)、Pt/NG を 10 μ g 塗布したカーボンディスク電極をそれぞれ用いて、酸素雰囲気下、電 位範囲 0.05~1.2V vs. RHE、掃引速度 5 mV/s、回転速度 1600 rpm、120 °C の条件でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定を行い、各触媒の ORR 活性を評価した。また、酸素雰囲気下、電位範囲 1.0~1.5 V vs. RHE、 掃引速度 500 mV/s でサイクリックボルタンメトリー測定を 5000 サイ クル行い、各触媒の耐久性試験(DT)を行った。ORR 活性を 0.2 V vs. RHE における触媒中の白金 1 mg 当たりに流れる電流密度、耐久性を DT 前 後の 0.2 V vs. RHE における電流密度の維持率としてそれぞれ評価した。



Fig. 1 LSVs of (a) Pt/C and (b) Pt/NG before and after DT in [dema][TfO] and PA/[dema][TfO](1:1) at 120 °C.

3. 結果および考察

[dema][TfO]中、120 ℃ 酸素雰囲気下で得られた各電極触媒の DT 前後の LSV を Fig. 1 に示す。Pt/C 触媒 と Pt/NG 触媒の DT 前の ORR 活性はそれぞれ 0.066、0.759 A mg $_{Pt}^{-1}$ と求められた。DT 後の ORR 活性はそれ ぞれ 0.030、0.683 A mg $_{Pt}^{-1}$ に低下し、耐久性は 45%、90% と見積もられた。一方、PA/[dema][TfO](1:1)中では、 DT 前の ORR 活性はそれぞれ 0.095、0.603 A mg $_{Pt}^{-1}$ であり、DT 後に 0.054、0.555 A mg $_{Pt}^{-1}$ へ低下し、耐久性は 57%、92% であった。本結果から、Pt/NG は Pt/C よりも高い ORR 活性と耐久性を有し、NG が Pt 担体として 優れていることが示唆された。また、Pt/C は PA 添加により活性が向上したが、Pt/NG は活性が低減した。担 体である NG 自体の ORR 活性が関与しているものと考えられる。

(1) H. Munakata, T. Tashita, M. Haibara, K. Kanamura, ECS Transactions, 33, 463 (2010).

(2) J. Yu, S. Kikuchi, H. P. Peediyakkal, H. Munakata, K. Kanamura, ECS Meeting Abstracts, MA2017-02 1474 (2017).

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP22H02185 の助成を受けたものです。

混合系水酸化物イオン伝導性イオン液体中における各触媒の酸素還元活性の評価

O若林稜真, 棟方 裕一, 金村 聖志(都立大院都市環境)

Evaluation of oxygen reduction activity of various catalysts in mixed OH⁻ conducting ionic liquids <u>Ryoma Wakabayashi</u>, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

1. 目的

中温無加湿型燃料電池の実現に向けて、新たな電解質としてイオン液体が注目されている。イオン液体を 構成するアニオンとカチオンの組み合わせを容易に変更することができ、より良い電解質の開発に向けて 様々な組み合わせが研究されてきた。これまでに研究されてきた燃料電池用イオン液体はプロトン伝導性で あり強酸性である。我々は非白金系触媒の利用を目的に新たな電解質として水酸化物イオン伝導性イオン液 体の適用を進めてきた。これまで 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide (BMImOH)を主体とするイオン液体 系電解質の利用を検討してきた。酸素還元反応を円滑に進める上でフルオロアルキル鎖を含むアニオンの共 存が有効なことをこれまで明らかにしてきた。一方、酸素還元反応 (ORR)の大きな過電圧が依然として課 題であり、本研究ではその改善を目的に共存カチオンに関する検討を行った。

2. 実験

1-methylimidazole (0.10 mol) と dibutyl sulfate (0.12 mol) を混合し、45 ℃で 6 時間攪拌した後に 10 wt%の 水酸化バリウム水溶液を加え、硫酸バリウムを濾過によって取り除いた後に、*n*-heptane で 3 回洗浄すること で BMImOH を合成した¹。1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromrthanesulfonyl)imide (BMImTFSI) をモル 比 BMImOH/BMImTFSI=1/7 で混合したものを電解質とした。カチオン種が異なる新たな水酸化物イオン源と して tetrabutylphosphonnium hydroxide (TBPOH) を選択し、BMImTFSI とモル比 TBPOH/BMImTFSI=1/1 で混 合したものを電解質として用いた。白金電極あるいは GC 電極を作用極とし、対極に白金メッシュ、参照極 に可逆水素電極 (RHE) を用いて、電気化学測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に酸素飽和条件下の各混合イオン液体中における白 金電極の CV を示す。共存カチオン種が異なることで ORR 活 性が大きく異なることが確認された。BMImOH/BMImTFSI 中 での ORR の開始電位(Eonset)は 0.40 V vs. RHE であり、大き な過電圧が確認された。BMImOH 中のイミダゾリウムカチオ ンは平面的な構造であり、白金表面へ吸着して酸素還元活性 を低下させる可能性があり、これが過電圧増加の要因である と推測される。一方、嵩高い構造の四級カチオンである TBP+ を含む TBPOH/BMImTFSI 中では、ORR の開始電位がより貴 となり(*E*onset=0.59 V vs. RHE)、過電圧の低減が確認された。 立体的な四級カチオンである TBP+は白金に吸着した場合も ORR 活性点を阻害しにくいことが推測される。GC 電極にお いても白金には及ばないものの、過電圧が低減され、開始電 位は白金に匹敵することが確認された(Eonset=0.61 V vs. RHE)。水酸化物イオン伝導性イオン液体中では、カチオン種 の違いによる変化が観察されたことから、プロトン系とは異 なり ORR 活性の支配要因の一つはカチオン種であることが 示唆された。

(1) 烟台大学, 陈铭, 特許 CN 113666872 A

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K21094 の助成を受けたものです。



Fig.1 Cyclic voltammograms of (a) Pt (b) GC electrode in O_2 saturated BMImOH/BMImTFSI=1/7 and TBPOH/BMImTFSI=1/1 at 120 °C and at a scan rate of 5 mVs⁻¹.

PEFC 用電解質膜におけるプロトン伝導性ネットワークの Cryo-STEM 直接観察

〇平原実留^{1,2}, 杉森秀一³, 荻原仁志¹, 陸川政弘²(埼玉大学¹, 上智大学², 技術研究組合 FC-Cubic³)

Cryo-STEM Observation of Proton Conductive Network in Polymer Electrolyte Membranes <u>Miru Hirahara</u>,^{1,2} Hidekazu Sugimori,³ Hitoshi Ogihara,¹ and Masahiro Rikukawa² (Saitama Univ.,¹ Sophia Univ.,² FC-Cubic³)

1. 目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は高分子電解質膜、燃料極、酸素 極、セパレータから構成され、電解質膜のプロトン伝導性、電極 触媒活性、及び触媒層/ガス拡散層/流路のガス輸送特性によって 発電特性が大きく影響される。我々の研究グループでは、これら 主要構成技術における電解質膜の高速プロトン輸送化を目指し、 三次元分子間相互作用を導入したナノスケールでの電解質設計、 並びに PEFC の駆動力である水とプロトンの移動現象解明に着手 してきた。

これまでの研究において、透過型電子顕微鏡(TEM)と断層撮影 法を組み合わせた電子線トモグラフィー法により、電解質膜内部 の立体的情報をナノ空間分解能で得ることに成功した[1]。一方、 高分子電解質は伝導キャリアである水分子を吸着することでプ ロトン伝導を発現するため、更なる構造物性相関の解明には水吸 着に伴う構造変化をナノスケールで解析する必要がある。そこで 本研究では親水部と疎水部から成るブロック共重合型電解質膜 を対象に、水吸着時の構造評価としてクライオ電子顕微鏡法の新



Figure Proton conductivities (80 °C, 90% RH) and Cryo-STEM image (ADF-STEM) of S-6H multi-block copolymers. The bar of the STEM image shows 100 nm.

規適用を着想した。本発表では電解質膜内部の構造とプロトン伝導の相関調査を目的として、電子収集効率の高い STEM 暗視野法(ADF-STEM)と凍結試料観察を組み合わせた Cryo-STEM 技術を駆使することで、プロトン伝導に関わるネットワーク構造を水共存下において直接観察する。

2. 実験

(1)電解質膜の作製: 既報に従いブロック共重合型電解質 S-6H (14) x:y を合成し、溶媒キャスト法により厚 さ約 50 μm の自立膜を得た[2,3]。括弧内の数値は疎水部鎖長を示し、x:y は親水部と疎水部の比率を示す。

(2)Cryo-STEM 観察: ウルトラミクロトーム EM FC6 (Leica)を用いて試料膜を切り出し、厚さ約 80 nm の超 薄切片を作製した。次いで含水した超薄切片を-183 ℃ の液体エタン中で急速凍結し、非晶質氷包埋試料を得 た。JEM-ARM300F (JEOL)を用いて、加速電圧 200 kV、試料温度-180 ℃ の条件で Cryo-STEM 観察を行った。

3. 結果および考察

図にブロック共重合型電解質 S-6H (14) 2:1 の Cryo-STEM 観察結果を示した(ADF-STEM 像; 500 nm × 500 nm)。STEM 像の縦方向は膜厚方向に、横方向は膜面内方向に相当する。また各電解質膜の 80 °C、90% RH に おけるプロトン伝導率を併せて示した。軽元素からなる高分子試料は電子密度差が小さい為、通常は重金属 を用いた電子染色が必要である。しかし本研究では染色に伴う水の吸着阻害及び分子運動抑制を防止するため、組成コントラストの増大が可能な ADF-STEM 法を適切な条件で用いることで、無染色かつ含水条件での Cryo-STEM 観察に成功した。ADF-STEM 像の明部はスルホン酸基を含む親水部ドメインを示すと考えられる。S-6H (14) 2:1 は親水部ドメインが膜厚、膜面内の両方向に連結した連続相が観察され、プロトン伝導の 高速化に影響することが考えられる。更なる実験結果及びプロトン輸送特性との関係は発表時に議論する。 References: [1]平原実留,他 2名, *第68 回高分子討論会*, **1107** (2019). [2] M. Yoshida-Hirahara, et al., *RSC advances*, **10**, 12810-12822 (2020). [3] M. Yoshida, et al., *ECS Transaction*, **50**(2), 1045-1053 (2012).

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

セッション2(一般講演) 座長:竹口 竜弥(岩手大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 10:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1G05] 無担持 Ptナノシート触媒を用いた PEFC用アイオノマーフリー電極の発電特性 と耐久性

○福長 博¹、佐々木 孝彰¹、カトリ ムザミル¹、スパンディ アブドゥル¹、竹中 壮² (1. 信州大学、2. 同志社大学)

10:00 ~ 10:15

[1G06] 作動中燃料電池の電流密度切り替え時における触媒層内酸素分圧変化

〇西山 博通¹、犬飼 潤治^{1,2}(1. 山梨大学 水素・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)

10:15 ~ 10:30
無担持 Pt ナノシート触媒を用いた PEFC 用アイオノマーフリー電極の発電特性と耐久性

O福長 博¹, 佐々木 孝彰¹, カトリ ムザミル¹, スパンディ アブドゥル¹, 竹中 壮² (信州大学¹, 同志社大学²)

Performance and Durability of PEFC Ionomer-free Electrode Using Non-supported Pt Nanosheet Catalyst <u>Hiroshi Fukunaga</u>¹, Takaaki Sasaki¹, Muzamil Khatri¹, Abdul Rohman Supandi¹, Sakae Takenaka² (Shinshu Univ.,¹ Doshisha Univ.²)

1. 目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は,自動車用の動力源として実用化されているが,今後の普及のためには, 低白金触媒の開発が求められている.また,大型トラックなどの HDV に搭載するためには,高温で高い耐久 性が必要となる.数原子層の Pt から構成される Pt ナノシート (Pt(ns)) は,内部原子が少ない平面構造を持 つことから,高い質量活性と耐久性を有する¹.そこで,Pt(ns)を用い,カーボンフリー・アイオノマーフリ ーにすることで劣化要因を排除し,高活性で高耐久な電極の開発することを目的とする.

2. 実験

触媒として、酸化グラフェン上への Pt 粒子の吸着と酸化グラフェン除去により合成した多結晶 Pt(ns)を用いた². 触媒インクを調製し、カーボンペーパーに滴下またはスプレーしてカソード触媒層を作製した. これを Pt/C のアノードと共に電解質膜に熱圧着することで膜ー電極接合体 (MEA)を作製した. アノードに H₂, カソードに O₂ または空気をそれぞれ加湿して供給して 80°Cにて発電を行った. また、アノードに H₂, カソードに N₂を供給し、1.0 V-1.5 V で電位サイクルを印加し、電気化学的有効面積(ECSA)の変化を調べた.

3. 結果および考察

無担持 Pt(ns)を用いたアイオノマーフリー電極の特徴と課題 を明らかにするために,異なる塗布方法を用いて電極を作製し, MEA として発電を行った結果を Fig. 1 に示す.図からわかるよ うに低電流密度域において活性化過電圧が大きく,Pt(ns)の利用 率が低いことが示唆された.高電流密度域における性能は,酸素 条件で濃度過電圧は抑制され,Pt/C と同程度の性能を示したが, 空気条件では濃度過電圧が大きかった.これはリスタックした ナノシート間の空隙が小さく拡散が阻害された可能性が考えら れる.

Pt(ns)黒電極と Pt/C 電極を用いた MEA の起動停止模擬電位サ イクル試験を行い, ECSA の変化を測定した結果を Fig. 2 に示 す. Pt/C は 4000 サイクルで ECSA 残存率が 50%以下になったの に対し, Pt(ns)黒電極は 8000 サイクルでも 80%以上であった. このことから,高耐久な Pt(ns)黒を用い,カーボンとアイオノマ ーを用いないことで高耐久な電極を得ることができたと考えら れる.

謝辞 本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開 発機構(NEDO)の支援を受けて行われた. 関係各位に感謝を示 す.

- (1) W. Sugimoto and D. Takimoto, Chem. Lett., 50, 1304 (2021).
- (2) S. Takenaka, S. Miyake, S. Uwai, H. Matsune and M. Kishida, *J. Phys. Chem.*, **119**, 12445 (2015)



Fig. 1 I-V curves of MEA using Pt(ns) black prepared by drop and spray methods.



Fig. 2 Durability of MEA using Pt(ns) black and Pt/C.

作動中燃料電池の電流密度切り替え時における触媒層内酸素量変化

○西山博通¹, 犬飼潤治^{1,2}(山梨大学・水素・燃料電池ナノ材料研究センター¹, 山梨大学 クリーンエネル ギー研究センター²)

Oxygen partial pressure changes in the catalyst layer during current density jump in operation fuel cell. <u>Hiromichi Nishiyama</u>,¹ and Junji Inukai^{1,2} (Hydrogen and Fuel Cell nanomaterials center, University of Yamanashi,¹ Clean Energy Research Center, University of Yamanashi²)

1. 目的

プロトン交換膜燃料電池(PEMFC)は、クリーンで高効率なエネルギー変換デバイスとして研究が続けられている。PEMFCの動作には、電気化学反応や熱・質量・電子/イオン電荷の移動など多くの化学・物理現象が関わっており、内部反応分布の正確な理解と開発へのフィードバックが、PEMFCの性能と耐久性を向上させるために重要である。

これまで、電流密度ジャンプによるセル電圧の急激な低下と回復が、プロトン交換膜(PEM)内部のカソード表面におけるスルホン酸あたりの水分子の数(λ)のオーバーシュートと回復に、同期することを報告した¹。この λ のオーバーシュートは、カソード触媒層(CL)内部の酸素量の一時的な減少を示唆する。

本発表では、電流密度ジャンプ中のカソード CL 付近の酸素分圧(*p*(O₂))を測定した結果について報告する。

2. 実験

酸素感応色素 PtPP を直径 50 μ m の光マイクロプローブの先端に塗布して $p(O_2)$ 測定用のプローブを作製した。セルは、長さ 20 mm のストレート流路を 9 本有し、触媒面積は 20 mm x 20 mm である。中央流路の中心 位置のガス拡散層 (GDL) に、光マイクロプローブが挿入可能な穴を貫通させた。測定用プローブをカソー ド CL から 10 μ m の位置に設置し、80°C、80% RH 条件下、水素利用率 70%、空気利用率 40%にて 0.1 A cm⁻²の電流密度で発電した。その後、電流密度を 0.3, 0.5, 0.7 A cm⁻² へと変化させ、遷移状態における触媒層近 傍の酸素分圧を 0.4 s 毎に測定した。

3. 結果および考察

Fig.1、(a)、(b)に t = -5 から 10s におけるセル電圧と $p(O_2)$ の時間変 化をそれぞれしめす。電流密度は、t=0sにおいて切り替えた。 $p(O_2)$ は、空 気利用率一定という条件に反して、切り替え後の電流密度に応じて減少した。これは、生成された水によって、カソード CL 内部の酸素量が減少したと考えられる。0.3 A cm⁻²への電流密度変化においては、セル電圧は初期の急激な減少の後に回復した。 $p(O_2)$ はおよそ 1.0 s の間に急激に減少した後に緩やかに減少した。この $p(O_2)$ の減少は、電流密度切り替え後に、膜のカソード側での含水量オーバーシュートが解消され、同時に、流路内の水が減少したことによって、CL/ガス界面のガス拡散性が増加したためと考えられる。0.7 A cm⁻² への電流密度変化においては、セル電圧は初期の急激な減少の後に緩やかに減少した。これは、部分的なフラッディングのためと考察された。 $p(O_2)$ はおよそ 1.0 s の間に急激に減少した後に緩やかに増大した。これは、CL 内の水分量増大のために、CL/ガス界面でのガス拡散性が増加したことに起因すると考察される。0.5 A cm-2 への電流密度変化においては、これらの中間の挙動が測定された。

謝辞 本研究は、NEDO SPer-FC、ECCEED'30FC、ECCEED-GDL プロジェク トの下で行われた。

(1) H. Nishiyama, S. Takamuku, A. Iiyama, J. Inukai, J. Phys. Chem. C, 124 19508-19513 (2020).



Figure 1 Transient values of cell voltage (a) and $p(O_2)$ 10 μ m from CL (b) during current density jump from 0.1 to 0.3 (Red), 0.5 (Blue), and 0.7 A cm⁻² (Green)

セッション3(一般講演/学生講演) 座長:竹口 竜弥(岩手大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:15 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1G07] 窒素ドープ炭素触媒の合成と亜鉛空気二次電池の空気極特性 Oキムソン¹、猪石 佑以子¹、Song Jun Tae¹、高垣 敦¹、石原 達己¹(1.九州大学) 10:45~ 11:00 [1G08] メカノケミカル処理による窒素ドープカーボンブラック触媒の酸素還元特性

窒素ドープ炭素触媒の合成と亜鉛空気二次電池の空気極特性

〇キム ソン¹, 猪石 佑以子¹, Song Jun Tae¹, 高垣 敦¹, 石原 達己¹ (九州大学¹)

Synthesis of N doped C catalyst and air electrode characteristic for Zinc-air rechargeable batteries <u>SUN KIM</u>,¹ Yuiko Inoishi,¹ Jun Tae Song,¹ Atsushi Takagaki,¹ and Tatsumi Ishihara¹ (Kyushu University¹)

1. 目的

亜鉛空気二次電池は高いエネルギー密度と低いコスト、亜鉛の安全性から、リチウムイオン電池に代わる 電気自動車の新しい電源として注目されている。空気電池の主な反応である酸素還元反応(ORR)と酸素生 成反応(OER)の触媒として Pt, Pd なとの貴金属が多く用いられているが、これらの貴金属触媒はコストが 高く、充放電の繰り返し安定性が低いという課題点を持つ。そのため遷移金属酸化物、炭素材料などを用い た触媒が盛んに研究されている。

本研究では、ZIFs(Zeolitic imidazolate frameworks)を原料として窒素ドープ炭素材料触媒(NC)を噴霧熱 分解法で合成し、その酸素還元、酸素生成反応の活性と空気極特性の評価を行った。

2. 実験

噴霧熱分解法を用いて金属(M)を添加した酸化亜鉛(M-ZnO)を合成し、酸化亜鉛から ZIF-8(M-ZnO@ZIF-8)を合成し、最後に熱処理により窒素ドープ炭素触媒(M-NC)を合成した。^[1]

0.05 M の硝酸亜鉛水溶液に、亜鉛に対して金属が 5 at%になるように金属塩化物を溶かした溶液を、噴霧 熱分解法の原料溶液として用いた。500℃, N2 雰囲気で合成を行い、球状の形状を持つ M-ZnO を合成した。

合成した M-ZnO を N, N-dimethylformamide に分 散させ、2-methylimidazole 水溶液を加えて 24 時 間撹拌し、遠心分離して、M-ZnO@ZIF-8 が得ら れた。得られた ZIF-8 を 800℃, Ar 雰囲気で 2 時 間熱処理し、M-NC 触媒を合成した。

得られた触媒の特性を評価するため、RRDE を用いて三極法で測定を行い、酸素還元反応と 酸素生成反応の特性を比較した。また、ハーフ セルを用いた充放電の繰り返し安定性の比較 を行った。



Fig.1 SEM image of (a)M-ZnO (b)M-ZnO@ZIF-8 (c)M-NC

3. 結果および考察

噴霧熱分解法による合成では、原料溶液に超音波をかけ発 生する液滴を焼成するため、液滴の形状を反映した、球状の粒 子が得られた。(Fig.la)得られた生成物は ZIF の合成と熱処 理を行い M-NC を合成したあとも、球状を維持していた。ま た、一部の粒子は内部が空洞の様子が分かった。(Fig.lb, c) XRD 測定結果からは金属のピークのみ確かめられた。

M-NC は ZIF-8 の構造を反映したミクロポーラス構造を有 しており、700 m²/g 以上の高い BET 比表面積を示した。M-NC は酸素還元反応において優れた触媒活性を示し、特に原料溶 液に塩化鉄を添加した Fe-NC は、貴金属触媒である Pt/C とほ ぼ同様の高い ORR onset 電位を示した。(Fig.2)また、OER 活 性の低い Pt/C と比べて、Fe-NC は OER 反応でも比較的高い触 媒活性を有していた。以上の結果から、ZIF を原料として合成 した M-NC 触媒、特に Fe-NC 触媒が空気極触媒として優れた 活性を示すことが分かった。





[1] K. Im et al., Applied Catalysis B: Environmental, 260 (2020), 118192

メカノケミカル処理による窒素ドープカーボンブラック触媒の酸素還元特性

〇立花直樹, 並木宏允, 染川正一(東京都立産業技術研究センター)

Oxygen reduction properties of nitrogen-doped carbon black catalysts prepared by mechanochemical treatment <u>Naoki Tachibana</u>, Hiromasa Namiki, and Shoichi Somekawa (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

1. 目的

金属空気電池は理論エネルギー密度が極めて高いことから次世代の電源としての応用が期待されているが, その正極反応である酸素還元反応の進行が遅いため,活性の高い触媒が不可欠である.白金触媒は高い活性 を示すが,資源が限られ,コストが高い.窒素ドープカーボンは材料コストが低く,かつ比較的,高い酸素 還元活性を示すことから注目され,これまで CVD 法や窒素プラズマ処理といった様々な窒素ドープ法が提 案されている.真空装置が不要でスケールアップに適した熱処理法は,酸化グラフェンやカーボンナノチュ ーブ等の種々の炭素材料に対する簡便な窒素ドープ法として幅広く利用されているが,カーボンブラックに 対しては窒素ドープ量が1%程に限られ¹,そのドープ量は満足できるものではない.加登らは,ボールミル の容器内雰囲気を空気あるいは窒素としてメカノケミカル処理して得た窒素ドープグラファイトが EDLC 電 極材料として優れた特性を示すことを報告した².本研究ではカーボンブラックに対してメカノケミカル処理 による窒素ドープを検討し,得られた窒素ドープカーボンブラックの酸素還元活性を評価した.

2. 実験

市販の黒鉛化カーボンブラック(GCB)1gおよびジルコニアボール100gをミル容器(80 mL)に入れて, 遊星型ボールミル(PL-7, Fritsch)を用いて空気雰囲気下で300あるいは600 rpmで1時間,ミル処理した. 得られた試料をそれぞれ NGCB-300, NGCB-600とする. NGCB 表面の窒素の結合状態を X 線光電子分光 (XPS)によって評価した.また,酸素飽和の1.0 mol L⁻¹ KOH 中で回転ディスク電極を用いて3電極法によ

って NGCB の酸素還元活性を評価した。

3. 結果および考察

XPS スペクトルにおいて,NGCB-300 は窒素由来のピークが確認できなかったが,NGCB-600 はピークが確認でき,その約半分が Quaternary N の結合状態をとることがわかった (Fig. 1).また,その表面の窒素濃度は 2.20%であった.したがって,300 rpm ではボールから GCB に与えられるエネルギーがメカノケミカル反応を起こすには不十分であったが,600 rpm では高エネルギー反応場が速やかに生成したため窒素ドープできたものと考えられる.また,GCB,NGCB-300,NGCB-600 の BET 比表面積はそれぞれ 51,61,516 m²g⁻¹であり,細孔分布解析結果から NGCB-600 はメソ細孔が発達していることが分かった.

Fig.2 に GCB, NGCB-300 および NGCB-600 のリニアスイープボ ルタモグラムを示す. GCB と NGCB-300 の酸素還元開始電位は約 -0.12 V でほとんど変わらなかったが, NGCB-600 の酸素還元開始 電位は貴な方へ約 40 mV シフトした. NGCB-600 は表面にドープ された窒素が活性サイトを形成し, かつ比表面積が大幅に増加し たため, GCB と比較して優れた酸素還元活性を示したものと考え られる.

(1) N. Tachibana, S. Ikeda, Y. Yukawa, and M. Kawaguchi, *Carbon*, **115**, 515 (2017).

(2) Y. Kado, Y. Soneda, D. Horii, K. Okura, and S. Suematsu, *Electrochemistry*, **88**, 94 (2020). (本研究は JSPS 科研費 JP20K15223 の助成を受けたものです。)







Fig.2 GCB, NGCB-300 および NGCB-600 のリニアスイープボルタモグラム(電極 回転数:1600 rpm, 電位掃引速度:5 mV s⁻¹)

セッション4(一般講演/学生講演) 座長:高瀬 聡子(九州工業大学) 2022年9月8日(木) 11:15~12:00 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1G09] メカノケミカル処理により合成した N,Sドープカーボンの酸素還元発生特性 〇湯浅 雅賀¹、清水 雅代¹、田中 未有¹(1. 近畿大学)

11:15 ~ 11:30

[1G10] PtCo合金触媒担持ケッチェンブラック自立膜によるリチウム-空気二次電池の 充電過電圧低減

○粟田 理奈^{1,2}、米田 淑能¹、ラフマン エムデイ ミジャヌル^{1,2}、脇田 英延¹、竹口 竜弥^{1,2} (1. 岩手大 学、2. ALCA-SPRING)

11:30 ~ 11:45

[1G11] 鉄系めっき電極の金属空気電池への応用一めっき基板と活性向上について 〇瀧澤 玲雄¹、吉原 佐知雄¹、石川 祥久²、元井 健一郎²、及川 哲史²(1. 宇都宮大学、2. 日本プ レーテック)

11:45 ~ 12:00

メカノケミカル処理により合成した N,S ドープカーボンの酸素還元発生特性

〇湯浅雅賀、清水雅代、田中未有(近畿大学)

Oxygen reduction/evolution activity of N-doped and S-doped carbon synthesized via mechanochemical treatment <u>Masayoshi Yuasa</u>, Masayo Shimizu and Miu Tanaka (Kindai Univ.)

1. 目的

金属空気電池の空気極には主に触媒を担持したカーボンブラックが用いられるが、カーボンブラックは酸素発生反応でアノード酸化し電解液に溶出することが問題である。そこで、これまでに我々は、アノード酸化に耐性のある空気極材料の探索を行い、メカノケミカル法によって合成したグラフェン(Mechanochemically synthesized graphene: MSG)が、アノード酸化に耐性があり、かつ高い酸素還元発生活性を有することを報告している⁽¹⁾。本研究では、MSG に窒素や硫黄をドープし、MSG の酸素還元発生活性を高めることを検討した。

2. 実験

グラファイト 0.3 g と直径 10 mm のステンレス球をアルゴン雰囲気下でステンレス容器(12 cc)に充填した。 そして遊星型ボールミル装置を用いて 700 rpm で 2 時間ミリングし MSG を得た。窒素ドープ MSG (N-MSG) を合成する場合はメラミン 0.03 g とグラファイト 0.3 g を、硫黄ドープ MSG (S-MSG) を合成する場合は硫 黄 0.03 g とグラファイト 0.3 g を、700 rpm で 12 時間ミリングした。得られた試料をアニオン交換樹脂ととも に蒸留水に分散した後、回転リングディスク電極 (RRDE) のディスク電極上に滴下した。そして、白金線を 対極、参照極を Hg/HgO 電極、電解液を 1 mol L⁻¹ KOH 水溶液として、RRDE を 1600 rpm で回転させながら ディスク電極のリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った。そして、得られた酸素還元電流と酸素発 生電流を試料の表面積で割ることで、酸素還元反応および酸素発生反応に対する比活性を算出した。また、 得られた試料にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を 20 wt%添加し、これをガス供給層粉末(疎水性カーボ ン+30 wt% PTFE)と Ni 金網上に積層して空気極を作製した。この空気極の酸素還元発生特性を、対極に Pt 金 網、参照電極に Hg/HgO 電極、電解液に 8 mol L⁻¹ KOH 水溶液を用いて評価した。

3. 結果および考察

Fig.1 に、メカノケミカル法によるグラフェンを用いた空気極の酸素還元特性を示す。メカノケミカル法によるグラフェンを用いた空気極はいずれも、Modified Hummer's 法による窒素ドープグラフェンの空気極⁽²⁾より優れた酸素還元発生活性を示した。また、MSGを用いた空気極の酸素発生活性は、N,SドープでLaNiO₃を用いた空気極と同レベルにまで大幅に向上した。

メカノケミカル法によるグラフェン間で比表面積、比活性、 空気極の活性をそれぞれ比較した。比表面積は MSG、N-MSG、 S-MSG でそれぞれ 422.1、150.1、120.7 m²g⁻¹ であり、N,S ドープ で比表面積は低下した。比活性は酸素還元と酸素発生いずれも N,S ドープで向上した(Table 1)。そして、空気極においては、N,S ドープで酸素還元活性は低下し酸素発生活性は向上した (Fig.1)。以上の、比表面積、比活性、空気極の活性の関係から、 メカノケミカル法によるグラフェンを用いた空気極において は、酸素還元反応には活性点の質と数の両方が重要で、酸素 発生反応には活性点の数ではなく質が重要であるといえる。





Table 1. Specific activity for oxygen reduction/ evolution reaction of MSG, N-MSG and S-MSG

	Specific activity / mA cm ⁻²		
	Oxygen reduction Oxygen evoluti		
	at 0.4 V vs. RHE	at 1.8 V vs. RHE	
MSG	-1.01	14.1	
N-MSG	-2.12	38.1	
S-MSG	-2.26	50.1	

(1) M. Yuasa, M. Tanaka, M. Shimizu and M. Yishida, J. *Electrochem. Soc.* **168**, 070521 (2021).

(2) M. Yuasa, Y. Suenaga, R. Nakamura, K. Abe and S. Watanabe, J. Appl. Electrochem. 49, 1055 (2019).

(3) M. Yuasa, M. Nishida, T. Kida, N. Yamazoe and K. Shimanoe, J. Electrohem. Soc. 158, A605 (2011).

PtCo 合金触媒担持ケッチェンブラック自立膜による リチウム-空気二次電池の充電過電圧低減

O粟田理奈, 米田淑能, Md. Mijanur Rahman, 脇田英延, 竹口竜弥(岩手大)

Reduction of Charge Overpotential of Lithium-Air Secondary Batteries by PtCo/Self-Standing Ketjen Black Sheet Catalysts <u>Rina Awata</u>, Yoshino Maita, Md. Mijanur Rahman, Hidenobu Wakita, Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

1. 目的

リチウム-空気二次電池(LAB)は、高理論エネルギー密度であるが、難分解性正極堆積物により充電電圧が 上昇するため、サイクル性能に課題がある。正極触媒はこれまで広く研究されてきたが、過電圧低減とサイ クル性能がトレードオフになるとの報告例もある¹⁾。本研究では、高エネルギー密度(1.7 - 4.0 mAh cm⁻²)の LAB 開発のため、単位面積あたりのカーボン量が多いケッチェンブラック(KB)自立膜を用い、Ru, Pt, PtCo, FeCo 触媒を担持した正極を作成し、定電流放充電試験を行った。また、優れたサイクル性を示した PtCo 触 媒について、その要因を解析した。

2. 実験

NIMS 提供 KB 自立膜を用い以下の触媒を作成した。<u>PtCo/KB</u>: Pt(NH₃)₂(NO₂)₂水溶液中エタノールで還元 し Pt を担持後(Pt/KB)、CoCl₂水溶液中 pH10 で Co(OH)₂を析出させ Co を担持、900℃で還元。<u>Ru/KB</u>: KB 自 立膜を Ru 硝酸溶液に入れ、NaBH₄ で還元処理後、360℃で H₂ 還元。<u>FeCo/KB</u>: Fe(NO₃)₃, Co(NO₃)₃ 混合水溶 液を用い、Incipient Wetness 法で担持、360℃で還元。<u>酸処理 KB</u>: Ru を含まない硝酸溶液を用いて、Ru/KB と 同様の処理を行い、比較対象とした。電気化学測定には、負極に金属リチウム箔、電解液に 0.5M LiNO₃-0.5M LiTFSI-0.2M LiBr/TEGDME、セパレータにポリオレフィンセパレータを用いたセルで放充電試験(電流密度: 0.4 mA cm⁻²,カットオフ容量: 4 もしくは 1.7 mAh cm⁻²、カットオフ電圧 2.0 - 5.0 V vs. Li/Li⁺)を行った。また触 媒は N₂吸着により DH 法で細孔分布を求めた。

3. 結果および考察

カットオフ容量 4 mAh cm⁻²でサイクル性を比較したところ、サイクル 数は PtCo/KB≈酸処理 KB>Pt/KB≈Ru/KB の序列となった。最も優れた サイクル性を示した PtCo/KB を、酸処理 KB および FeCo/KB と、カット オフ容量 1.7 mAh cm⁻²で比較したところ、同様に PtCo/KB が最もサイク ル数が多く、Fig. 1 に示すように、0.85 mAh cm⁻²における各サイクルの 充電過電圧も PtCo/KB が全体的に低かった。合金化した PtCo上ではLi₂O₂ が易分解化することが報告されているが²⁾、Co 担持時に、Co 仕込み量通 りに Co が吸着されておらず合金化に限界があり、XRD でも同様の結果

となった。また、サイクル停止後の正極触媒の IR から、生成物(Li₂CO₃, Li の カルボン酸塩, LiOH, 電解液由来の物質)が酸処理 KB および PtCo/KB に同程 度に検出され、差異はなかった。N₂吸着により細孔分布を求めたところ、Fig. 2 に示すように、Pt/KB や FeCo/KB では通常の担持触媒で認められる細孔容積 の低下があるのに対し、PtCo/KB ではメソ孔が維持されており、Co 触媒の一 部が KB 自立膜外表面に担持されていることが示唆された。これは Co 担持時、 一部の Co(OH)₂が KB 自立膜外表面に形成されているためである。このため、 Li₂O₂ 形成に寄与すると考えられているメソ孔³⁾の増加が性能向上に寄与して いると推察した。

2.0 1.5 1.0 0.5 0.0 1.3 5 7 9 11 13 15 17 Cycle number





Fig. 2. Pore size distributions of the catalysts.

謝辞:本研究は JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA-SRING JPMJAL1301)の助成を受けて実施されました。

- [1] R. A. Wong et al., ACS Energy Lett., **2018**, 3, 592.
- [2] B. G. Kim et al., *Scientific Reports*, **2014**, 4, 4225.
- [3] K. Sakai et al., *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, 164, A3075.

1G11

鉄系めっき電極の金属空気電池への応用の検討一めっき基板と活性向上について

〇瀧澤玲雄¹, 吉原佐知雄¹, 石川祥久², 元井健一郎², 及川哲史²(宇都宮大学¹, 日本プレーテック²)

<u>Reo Takizawa</u>, ¹ Sachio Yoshihara¹, Yoshifusa Ishikawa,² Kenichiro Motoi,² Tetsushi Oikawa² (Utsunomiya Univ.¹, Nippon Platec ²)

1. 目的

近年,環境への負荷が少なく、理論容量が大きな電池として注目されている金属空気電池の二次電池 化に関する研究が進められている.しかし,二次電池化するにあたっては様々な課題が存在する.その 一つがコストに関するものである.現在,金属空気電池には触媒として白金などの高価且つ希少な物質 が用いられることが多い.本研究では,金属空気電池の安価な白金代替材料としてステンレス板や活性 炭繊維布などに鉄,ニッケル,タングステンの三元系合金めっきを施した電極を作製した.また,酸素 発生,還元反応の活性を向上させるためにめっき表面への金ナノ粒子の担持を試み,それぞれの表面観 察や電気化学測定によってその特性を評価した.

2. 実験

基板としてステンレス板 (SUS430)と活性炭繊維布

(kuraray,CH900-20)を用いた.前処理と して活性炭繊維布 (ACF)の場合は,無電 解ニッケルめっきの後,ニッケルストラ イクめっきを施し,電極を1×1 cm²に裁

Table 1	無電解ニ	ッケルめっ	っき浴組成	Table 2	本めっき浴組成
---------	------	-------	-------	---------	---------

浴組成	mol/dm³	浴組成	mol/dm ³
NiSO4 · 6H2O	0.114	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0.04
NaPH2O2 · H2O	0.094	$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.08
C-H-NaO-	0.122	Na ₂ WO ₄ · 2H ₂ O	0.12
C2H31NaO2	0.122	H_3BO_3	0.16

H₃Cit

Na₃Cit · 2H₂O

0.02

0.19

断した.ステンレス基板の場合はニッケルストライクめっき後1×2 cm² にマス キングした.本めっき浴として Fe・Ni・W の金属成分を含むめっき浴を作製し た.Table1に無電解ニッケルめっきの浴組成,Table2に Fe・Ni・W 成分を含む

めっき浴の組成を示す.作用極に前処理を行っためっき電極,対極に Ni 板を用いて,30 分間めっきを行った (ACF 電極は 15 分間とした). ステンレスを基板とした場合は Fe-Ni-W めっきの後に金ナノ粒子の担持 のため 0.5 mol/dm³ H₂SO₄ + 5×10⁻⁴ mol/dm³ AuCl₄ 溶液に浸漬させ,60 秒間電位を 0 V に保持した. そ の後,純水で洗浄し 0.1 mol/dm³ H₂SO₄ 溶液に浸漬させ,1300 mV で 7 秒間電位を保持した後,走査速度 20 mV/s で 500 mV までスイープさせた. 還元反応に対する活性評価方法として,作用極に作製しためっき 電極,対極に白金,参照極に SCE 電極,電解液に 0.1 M KOH を用い,走査速度 1 mV/s で LSV 測定を行っ た. その後,結果は RHE 換算して示した.

3. 結果および考察

ACF 電極とステンレス電極(Au 担持前)の酸素発生反応(以下 OER)に対する LSV 測定結果を Figure 1,酸素還元反応(以下 ORR)に対する LSV 測定結果を Figure 2 に示す. Figure 1 では,電流密度に関して ACF 電極が小さくなっているが,酸素発生電位に関してはどちらも 1.55 V vs.RHE 付近とほぼ差がない結果 となった.Figure 2 では,ACF 電極の電流密度がかなり小さくなっていた.また,酸素還元電位にも大きな差 があり,ステンレス電極は 0.40 V vs.RHE 付近であったのに対し,ACF 電極は 0.60 V vs.RHE 付近であった. この原因として,ACF 電極の比表面積が非常に大きいため液相,固相,気相の三相界面が多く形成されたことや,触媒としてのめっきが高分散され,空気極上での過酸化水素イオンの分解が促進されたことなどが考 えられる。金ナノ粒子担持電極では OER の活性向上は見られなかった.しかし,ORR の場合は酸素還元電

位が 0.48 V vs.RHE 付近であり, 担持 前と比較してよい活性を示した.こ れは金ナノ粒子の酸素に対する高い 電荷移動活性が関わっていると考え られる.

4. 参考文献

(1) 荒井 創 "亜鉛-空気電池の
 開発動向" 資源と素材 (Shogen-to-Sozai) Vol.117 p.177-182 (2001)



セッション5(一般講演/学生講演) 座長:清水 雅裕(信州大学) 2022年9月8日(木) 13:45~14:45 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[1G12] ソフト化学法を用いた含水型オキシ水酸化ニッケルの合成と酸素発生反応活性 評価

〇小糸 進司¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹ (1. 東京工業大学)

13:45 ~ 14:00

- [1G13] 複合金属酸化物系ナノシート触媒を用いた酸素電極特性 O山本 恭寛¹、高瀬 聡子¹、清水 陽一¹ (1. 九州工業大学 大学院) 14:00 ~ 14:15
- [1G14] メディエータ含有空気極を用いた Li空気二次電池の大容量充放電サイクル特性 O東 翔太¹、佐野 美月¹、茂呂 樹¹、小沢 文智¹、齋藤 守弘¹、野村 晃敬²(1. 成蹊大学、2. 物質·材料 研究機構)

14:15 ~ 14:30

[1G15] 高い化学的安定性を示す非水系リチウム酸素電池用スルホンアミド系電解液 O西岡 季穂¹、齋藤 守弘²、松田 翔一³、中西 周次¹(1. 大阪大学、2. 成蹊大学、3. 物質・材料研究機 構)

14:30 ~ 14:45

ソフト化学法を用いた含水型オキシ水酸化ニッケルの合成と酸素発生反応活性評価

〇小糸進司,池澤篤憲,荒井創 (東京工業大学)

Oxygen evolution reaction activity of highly crystalline nickel oxyhydroxide

synthesized by soft chemical method

Shinji Koito, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

アルカリ電解液における酸素発生反応(OER)は、アルカリ水 電解や金属空気二次電池空気極のアノード反応として用いられ ている。その電極触媒としては Ni-Fe 系層状複水酸化物(LDH) などが知られているが、さらなるエネルギー効率の向上のため に、その高活性化が求められている。Ni-Fe LDHの従来の合成法 としては、電析法、共沈法、水熱法等が知られているが、比較的 低温での合成法であるため、高結晶性試料の合成や組成の均一 化が困難であった。そこで本研究では、ソフト化学法に着目し た。ソフト化学法とは高温焼成により得られた高結晶性試料を 出発物質とし、トポケミカル反応を利用し準安定物質を合成す る手法である。本研究では、ソフト化学法を用いて高結晶性の Ni-Fe LDH を合成し、その OER 活性を共沈法で合成した低結晶 性試料と比較することで、高活性な OER 触媒の設計指針を得る ことを目的とした。

2. 実験

ソフト化学法試料は、固相法で得られた NaNi_{0.9}Fe_{0.1}O₂ を 1 mol dm⁻³(M) KOH 水溶液中で 24 時間攪拌することで合成した⁽¹⁾。前 駆体の NaNi_{0.9}Fe_{0.1}O₂ は、Na₂O₂: NiO_x: Fe₂O₃ = 0.55: 0.9: 0.05 mol%を Ar 雰囲気のグローブボックス内で混合し、O₂フロー下 の電気炉で 650 ℃、12 時間焼成することで合成した。共沈法試 料は 0.46 M Ni(NO₃)₂ + 0.051 M Fe(NO₃)₂ の混合水溶液 100 ml と 0.82 M NaOH + 0.102 M Na₂CO₃ の混合水溶液 100 ml を pH = 9.5







に制御しながら同時に滴下し、200mlの混合水溶液を撹拌することにより合成した⁽²⁾。得られた 試料のキャラクタリゼーションとして X 線回折測定 (XRD)、BET 比表面積測定を行った。OER 活性は回転電極を用いて評価した。作用極に合成した試料 250 μ g cm⁻²、導電剤炭素 50 μ g cm⁻²、 アニオン交換膜 50 μ g cm⁻² となるようにグラッシーカーボン上に塗工したディスク電極、対極 に Pt 線、参照極に Hg/HgO、電解液に O₂ 飽和 1.0 M KOH 水溶液を用いた三極式セルを構築し、 走査速度 10 mV s⁻¹、電極回転数 2000 rpm でリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った。

結果および考察

Fig. 1 にソフト化学法試料と共沈法試料の XRD を示す。ソフト化学法試料のピーク形状は共沈 法のピーク形状に比べ半値幅が狭く、結晶性の高い試料の合成を確認した。Fig. 2 にソフト化学 法と共沈法試料の LSV を示す。電流密度は BET 表面積で規格化した値を示している。ソフト化 学法試料は共沈法試料と比較して高い電流密度を示しており、より高い OER 活性を有すること が示唆された。当日は、ソフト化学法試料が高活性を示した要因についても報告する。

参考文献

(1) C. Delmas et al., solid state ion., 32/33, 104 (1989). (2) Y. Zhao et al., Chem. Mater., 14, 4286 (2002).

複合金属酸化物系ナノシート触媒を用いた酸素電極特性

〇山本恭寛, 高瀬聡子, 清水陽一(九工大院工)

Oxygen electrocatalystic properties of composite metal oxide-based nanosheets. <u>Takahiro Yamamoto</u>, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的

本研究では、金属-空気電池の酸素電極触媒として、電気化学表面積の向上で高活性化が期待できるマンガン酸化物ナノシートコロイド (nsc-MnOz) に注目した。親水コロイドのnsc-MnOz を種々の金属イオンと複合させ、難溶性で安定な金属複合マンガン酸化物 (MnOz/M) とし、高性能な酸素電極を作製することを目的として複合金属種等の効果を検討した。また一部置換体系のナノシートコロイド (nsc-Mn0.8M'0.2Oz) を用いたものについても検討を加えた。

2. 実験

ナノシートコロイドは、MnCl₂及び M'Cl₂ (M = Ni, Cu, Mo)の水溶液に H₂O₂を添加して、nsc-MnOz また は nsc-Mn_{0.8}M_{0.2}Oz を得た。これらコロイドのゼータ電位を測定し、さらに塩析点を決定するために溶液の導 電率を測定しながら、種々の金属硝酸水溶液を滴下した。その後、マイクロ波を用いて加熱処理後、遠心分 離と凍結乾燥によりマンガン系複合化触媒粉末(MnOz / M 又は Mn_{0.8}M_{0.2}Oz / M)を得た。得られた各触媒は、 XRD、XPS、SEM、TEM 等によりキャラクタリゼーションを行った。各触媒は、主にガス拡散型カーボン電 極(GDE)を用いて酸素電極特性を測定するとともに、グラッシーカーボンに担持した電極を KOH 水溶液中で の CV 測定より、電気化学表面積(ECSA)を求めた。

3. 結果と考察

nsc-MnOz のゼータ電位が約-38.8mV、nsc-Mn_{0.8}Mo'_{0.2}Oz も負のゼータ電位であった。Mn の一部置換量は複合化ナノシートのみの触媒活性が高かった Mn: M' = 0.8: 0.2 とした。添加金属種について、種々の金属を複合化させた触媒の中で Y が最も高い酸素還元活性を示した。添加量は MnOz: M^{×+} = 1: 0.5 の比で複合化を行った系の酸素還元電流値が最も高い値を示した。この値は塩析時の溶液の導電率が最小値を示す添加量よりも小さかった。SEM 像から複合系は MnOz 単体と異なる形態が見られた。また、TEM 像からは MnOz や MnOz/Y_{0.5}がナノシート構造を有していることを確認した。

Table.1 に各触媒担持 GDE の酸素還元電流 (+800 mV vs. RHE) とオンセットポテンシ ャル、ターフェル勾配値、ECSA を示した。 MnOz / Y_{0.5} 系の ECSA と酸素還元電流値が 2.46 mF / cm², 208 mA / cm² と MnOz 系と比 べて 3.2 倍の値を示し、最も高かった。なお ターフェル勾配は一部置換体の方が低い値 を示し、異種金属で置換することで反応活 性が高くなることが示唆された。

Table.1 ORR activities of various catalysts at 800 mV vs RHE, onset potential and ECSA.

Catalyst	Current density (mA · cm ⁻²) at 800mV vs RHE	Onset potential (mV) at 1mA	Tarfel slope (mV / decade)	ECSA (mF • cm ⁻²)
MnOz	65	933	-25.4	0.73
MnOz / Y _{0.5}	208	952	-23.0	2.46
Mn _{0.8} Ni _{0.2} Oz	6	898	-	-
Mn _{0.8} Ni _{0.2} Oz / Y _{0.5}	137	929	-21.0	-
Mn _{0.8} Mo _{0.2} Oz	93	927	-24.7	0.16
Mn _{0.8} Mo _{0.2} Oz / Y _{0.5}	175	938	-20.2	0.17

<講演番号は自動振番のため不要です>

メディエータ含有空気極を用いた Li 空気二次電池の大容量充放電サイクル特性

○東 翔太¹, 佐野美月¹, 茂呂 樹¹, 小沢文智¹, 齋藤守弘¹, 野村晃敬²(成蹊大理工¹, 物材機構²)

Cycle Performance at Large Capacity of Lithium-Air Battery Using Air Electrode Coated Redox Mediator <u>Shota Azuma</u>,¹ Mizuki Sano,¹ Itsuki Moro,¹ Fumisato Ozawa,¹ Morihiro Saito,¹ and Akihiro Nomura² (Seikei Univ.,¹ NIMS²)

1. 目的

次世代型大容量蓄電池と目されるリチウム空気電池であるが、その実用化にあたっては高出力化と高容量 化、および充放電サイクル特性の向上が課題となっている。電池の主な構成部位の一つである空気極では Li₂O₂の生成許容量増大やLi₂O₂電解に伴う充電過電圧の抑制によるエネルギー効率、および各電池材料寿命 の改善が上述の課題達成に必要である。我々は、放電生成物の酸化分解を媒介するレドックスメディエータ (RM)を空気極に導入することで、電解液へ添加した場合と比較してシャトル効果を抑制でき、充電過電圧 をより持続的に低減出来ることを実証してきた^[1]。本発表では、リチウム空気電池の高エネルギー密度化に向

をより持続的に低減出来ることを実証してきた^[1]。本発表では、リチウム空気電池の高エネルギー密度化に向けて、大容量充放電サイクル条件下(4 mAh/cm²: リチウムイオン電池容量 ~ 2 mAh/cm²の約 2 倍)における電池特性を評価し、空気極への RM 導入効果を検証する。

2. 実験

目付量 2.1 mg/cm²のシート状単層カーボン ナノチューブ(CNT, ZEONANO[®]SG101, 日本 ゼオン)に 1wt.%LiBr/*n*PrOH を滴下・乾燥し、 約 0.4 mg/cm²の LiBr を RM として添加して 空気極に用いた。1M LiTFSI/TEG を電解液、 Li 金属箔を負極としたリチウム空気電池を 作製した。作製した電池は 2.0~4.5 V の電圧 範囲内で 0.4 mA/cm²の電流密度にて 10 hの 放電と充電を繰り返した。多孔質カーボン (Ketjen Black, KB)を用いた空気極は参考文献 [1]に従って作製し、同様の評価を行った。

3. 結果および考察

LiBr を導入した CNT 空気極の SEM-EDS 観察により、LiBr は CNT 繊維表面上に均一 に付着していることを確認した(Fig. 1)。Fig. 2 に CNT 空気極および KB 空気極を使用し たリチウム空気電池の電圧プロファイルを 示す。どちらの空気極の場合でも RM とし て LiBr を空気極に添加することで、1 サイ クル目から最終サイクルに至るまで継続的 に充電過電圧の抑制効果が得られることが 確認できた。また、KB 空気極の場合、2.0 V



Fig. 1. (a) SEM image and (b) EDS mapping for Br element of CNT based air electrode with 0.4 mg/cm² LiBr.



Fig. 2. Voltage profiles of lithium-air batteries using CNT and KB based air electrode with/without LiBr as RM.

以上の放電圧を維持できる充放電サイクル数が最大4回程度であるのに対し、CNT 空気極ではより電圧が安定化し最大9回と倍以上のサイクル数を示した。これは CNT 電極の細孔構造および柔軟性が KB より多くの Li₂O₂の生成と空気極内への反応物の供給パスの維持を可能にしているためであると考えられる^[2]。SEM-EDS による電極観察結果や交流インピーダンス法による内部抵抗評価からも、RM 添加電極を用いることで過電 圧をより効果的に抑制出来ることを確認した。

謝辞

本研究は、JST 先端的低炭素化技術開(ALCA-SPRING(JPMJAL1301))、および NIMS 連携拠点推進制度の助 成を受けて実施された

参考文献:

[1] Yoshiya Hayashi et. al., Electrochemistry, 89, 557 (2021).

[2] Akihiro Nomura et. al., *Electrochimica Acta*, 400, 139415 (2021).

高い化学的安定性を示す非水系リチウム酸素電池用スルホンアミド系電解液

〇西岡季穂¹,齋藤守弘²,松田翔一³,中西周次^{1,3}(大阪大学¹,成蹊大学²,物質・材料研究機構³)

Sulfonamide-based electrolytes for aprotic lithium-oxygen batteries with high chemical stability <u>Kiho Nishioka¹</u>, Morihoro Saito², Shoichi Matsuda³, and Shuji Nakanishi^{1,3} (Osaka University.,¹ Seikei University², National Institute for Materials Science³)

1. 目的

非水系リチウム酸素電池(LOB)は高い理論重量エネルギー密度を有するが、充電時の過電圧が高いことに起 因して電解液の酸化分解が進行し、実用に足る良好な充放電サイクルが得られないという課題を抱えている。 LOB の実用化に向けては、高い化学的安定性を有する革新的な電解液を開発することが不可欠である¹。本 研究では、スルホンアミド官能基を有する *N,N-ジメチルエタンスルホンア*ミド (DMESA) に着目し、LOB に本来期待される高重量エネルギー密度の実現可能性の検証が可能な条件(電流密度 0.4 mA cm⁻², 容量 4 mAh cm⁻²)での評価を行った。

2. 実験

負極材料として金属リチウム箔、正極材料として多孔質炭素電極を用いた。電解液には 1 M Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)azanide (LiTFSA)/DMESA (DMESA 電解液)を使用した。比較対象の電解液としては 1 M LiTFSA/tetraglyme (G4 電解液), 0.5 M LiTFSA+0.5 M LiNO₃+0.2 M LiBr/tetraglyme (RM/G4 電解液)を採用した。各種電気化学測定には、リチウム電導性セラミックス(LIC-GC,OHARA)を用いて正極室と負極室が互い に分離された電気化学セルを使用した。

3. 結果および考察

図 1a-c にサイクル試験の結果を示している。 サイクル数は、G4、RM/G4、DMESA 電解液で それぞれ 16、19、12 回であった。DMESA 電解 液は、サイクル寿命が最も短かった一方で、充 電時に低電圧に留まる期間は最長であった。こ の傾向は、図 1d-f に示す dQ/dV プロットでより 明確に確認することができる。充電時の発生ガ ス分析の結果から、電圧領域(i)(ii)では Li₂O₂の 酸化分解が進行して O₂が発生し、電圧領域(iii) ではCO2を生成する副反応が進行していること が示唆された。DMESA 電解液では(i)~3.2 V に 最大の dQ/dV ピークが観測され、このピークは 充放電サイクルが終了する直前まで確認され た。また、DEMSA 電解液では CO2 生成に伴う ピーク(iii)が非常に小さかった。一方で、G4 電解液および RM/G4 電解液では、電圧領域(ii) 3.5-4.0 V に最大の dQ/dV ピークが観測された。 これらの結果は、DMESA が G4 系電解液より も充電時の化学的安定性が高いことを示唆し ている。当日は、充放電時の発生ガス分析や同 位体炭素正極を用いた結果などを含め、体系的 に進めた種々の実験結果について報告する²。

- (1) Z. Zhao et al, Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 15, 3874–3886.
- (2) <u>K. Nishioka</u> et al, ACS Appl. Energy Mater. **2022**, 5, 4, 4404–4412.



Figure 1 (a-c) Discharge–charge cycles and (d–f) dQ/dV plots obtained from the discharge–charge cycling under current-controlled conditions at 0.4 mA cm⁻² with a fixed capacity of 4.0 mA h cm⁻² in (a,d) 1 M LiTFSA/G4, (b,e) 0.5 M LiTFSA + 0.5 M LiNO₃ + 0.2 M LiBr/G4, and (c,f) 1 M LiTFSA/DMESA.

セッション6(学生講演) 座長:齋藤 守弘(成蹊大学) 2022年9月8日(木) 14:45 ~ 15:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [1G16] ペロブスカイト構造を有する酸素発生触媒における活性経時変化の制御 O井上雄太¹、宮原雄人¹、宮崎晃平¹、李昌熹¹、坂本遼²、安部武志¹(1.京都大学大学院、2.京都 大学産官学連携本部) 14:45 ~ 15:00
 [1G17] プロトン性イオン液体中における Ti-Nb系酸化物のプロトン二次電池負極特性

[1G1 /] プロトン性イオン液体中における II-Nb糸酸化物のプロトン二次電池負極特性 O河合 琢也¹、清水 雅裕¹、新井 進¹(1. 信州大学)

15:00 ~ 15:15

[1G18] LiV₃O₈ as positive electrode materials for rechargeable proton batteries Oケイ カクヨウ¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹(1. 東京工業大学)

15:15 ~ 15:30

ペロブスカイト構造を有する酸素発生触媒における活性経時変化の制御

O井上雄太¹, 宮原雄人¹, 宮崎晃平¹, 李昌熹¹, 坂本遼², 安部武志^{1,2} (京都大学大学院工学研究科¹, 京都大学産官学連携本部²)

Enhanced Oxygen Evolution Activities on Perovskite Oxides in Electrolytes with Transition Metal Cations <u>Yuta Inoue</u>,¹ Yuto Miyahara,¹ Kohei Miyazaki,¹ Changhee Lee,¹ Ryo Sakamoto² and Takashi Abe^{1, 2}(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,¹ Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto Univ.²)

1. 目的

亜鉛空気二次電池や水電解装置の空気極で進行する酸素発生反応(OER)を促進する触媒として、ペロブ スカイト酸化物(基本式 ABO₃)は有望な候補の一つである.その中でも Bao.5Sro.5Coo.8Feo.2O_{3-δ}などの一部の ペロブスカイト触媒では、OER 試験の経過とともに触媒表面において構造変化が起こり、その結果、OER 活 性が向上することが知られている¹.このような表面再構築は現在、以下の手順に従って進行していると考え られている.まず(1) OER に伴って各種金属イオンが溶出し、次に(2)電解液中に溶出した B サイトイオ ンが電極表面へ再堆積し、OER 活性種を形成する².

そこで本研究では、電解液中に微量の遷移金属イオンを添加し、上記(2)の手順を利用することでペロブス カイト触媒表面にバルク組成とは異なる金属イオン化合物を堆積させることによって、OER 活性制御を行う ことを目的とした.

2. 実験

ペロブスカイト触媒にはゾルゲル法によって合成した $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}(BSF)$ を使用した. BSF 粉末, アセチ レンブラック, カチオン伝導性アイオノマーである Nafion を重量比 5:1:1 で回転ディスク電極(RDE)上 に担持したものを作用極, 可逆水素電極(RHE)を参照極, 白金線を対極とした三極式セルを構築し, サイ クリックボルタンメトリー(CV)を繰り返し行うことで OER 活性の経時変化を評価した. 電解液には酸素 飽和 0.1 mol dm⁻³ KOH 及び 1 ppm のコバルトイオンを含む 0.1 mol dm⁻³ KOH 水溶液を使用した.

3. 結果および考察

0.1 mol dm⁻³ KOH および 1 ppm のコバルトイオンを含む 0.1 mol dm⁻³ KOH 水溶液中における CV 測定結果 を下図に示す. コバルトイオン未添加の電解液では CV 測定の繰り返しに伴い OER 活性が徐々に減少した. これは OER に伴う表面再構築によって BSF 触媒表面に OER 不活性種であるオキシ水酸化鉄が形成されたた めであると考えられる.

続いて、コバルトイオン添加の影響を比較すると、初期 活性は同程度であった.一方で、コバルトイオンを添加し た電解液ではサイクル経過に伴う OER 活性の低下は観察 されず、50 サイクル経過時には OER 電流値の増加および Tafel 勾配の減少が確認できた.これまでに、オキシ水酸 化鉄にコバルトをドープすることによって OER 活性が向 上することが報告されており³、OER に伴う表面再構築 によって電解液中に添加したコバルトイオンが触媒表面 に取り込まれることで OER 活性が向上したことが示唆さ れた.

より詳細な実験結果の解析やOER試験前後におけるキャラクタリゼーションは当日報告する予定である.



Fig. Cyclic voltammograms of BSF RDEs in KOH solution without and with 1 ppm Co ion.

- (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) E. Fabbri, M. Nachtegaal, T. Binninger, X. Cheng, B.-J. Kim, J. Durst, F. Bozza, T. Graule, R. Schäublin, L. Wiles, M. Pertoso, N. Danilovic, K. E. Ayers, and T. J. Schmidt, *Nat. Mater.*, 16, 925 (2017).
- (3) M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith, and S. W. Boettcher, J. Am. Chem. Soc., 137, 3638 (2015).

プロトン性イオン液体中における Ti-Nb 系酸化物のプロトン二次電池負極特性

〇河合琢也¹,清水雅裕¹,新井進¹(信州大院総合理工¹)

Electrochemical Protonation/Deprotonation of Ti-Nb Oxides in Protic Ionic Liquids <u>Takuya Kawai</u>,¹ Masahiro Shimizu,¹ Susumu Arai¹ (Shinshu Univ.¹)

1. 目的

電気化学デバイスにおいて、キャリアイオンの多様性が重視されるなか、Na, K, Mg, Ca,などの s ブロック 元素を活かす取り組みが盛んに検討されているものの、金属カチオンを含まない H⁺ のみに焦点を当てた研 究例は多くない. H⁺(H₃O⁺) がキャリアイオンとして存在する水溶液では、その電気化学的安定性が低いため 不可逆的な H₂ 発生が生じることが課題である. そこで我々は、非水溶媒中でも H⁺伝導が可能なプロトン性 イオン液体に着目した. これにより、溶液中では H₂O が一切存在しないため、Grötthuss 機構のような高速イ オン伝導は期待できないものの、電気化学的 H⁺付加–脱離において比較的高い反応可逆率が見込める. 本研 究では、比較的低い準位に伝導帯を有する TiNb₂O₇ に着目し、これにプロトン性イオン液体を適用すること で電気化学的 H⁺付加–脱離において反応可逆率の向上およびプロトン二次電池負極としての検討を行った.

2. 実験

TiNb₂O₇ は, 15 wt.% TiOSO₄水溶液および NbCl₅ を用いて水熱合成法により合成した.これらを活物質 (80 wt.%) とし, polyvinylidene difluoride (PVDF, 10 wt.%), acetylene black (10 wt.%) を混錬したものを Ti 箔上に塗 布・乾燥し, 合剤電極を得た. 1,1,1-trifluoro-*N*-((trifluoromethyl)sulfonyl)methanesulfonamide (HTFSA) および 1-methylimidazole (Im) または diazabicycloundecene (DBU) を任意のモル分率で混合し, プロトン性イオン液体 を調製した. これらを電解液とし, -1.5 ~ 0.5 V vs. Ag/AgCl in sat. NaCl の参照極に対して, サイクリックボ ルタンメトリーおよび定電流試験を実施し, TiNb₂O₇の電気化学的 H⁺付加一脱離の電気化学活性を調査した.

3. 結果および考察

Fig. 1a は 2 種類のプロトン性イオン液体の Pt 箔上にお ける還元側の電気化学的耐性を示す.比較として,弱酸の 1 M CH₃COOH 水溶液のそれも示す.両者の還元分解電位 の違いは,電離した H⁺が付加したカチオンの構造の安定 性に起因すると考えられる. (Im)_{0.6}(HTFSA)_{0.4} および (DBU)_{0.6}(HTFSA)_{0.4} は H₂O を含む電解液と比較して高い還 元耐性を示した.これらのことから,プロトン性イオン液 体を用いることで不可逆的な H₂ 発生の抑制により,H⁺付 加一脱離において高い可逆率が期待できる.等モル混合し た (DBU)_{0.5}(HTFSA)_{0.5} は室温付近で融点を示したものの, (Im)_{0.5}(HTFSA)_{0.5} は固体状態 (融点 42 °C) であったため, ここではその使用を避け,モル分率 6:4 のものを検討した.

Fig. 1b は(Im)_{0.6}(HTFSA)_{0.4}および (DBU)_{0.6}(HTFSA)_{0.4}を 電解液として使用した TiNb₂O₇ 電極の定電流充放電プロフ ァイルを示す. (Im)_{0.6}(HTFSA)_{0.4}において,その充電側では 約–1.25 V vs. Ag/AgCl にカチオンの還元分解を示唆する電 位プラトーが見られたものの,放電側では約 50 mA h g⁻¹ (10th) の可逆容量が得られた. これに対し, (DBU)_{0.6}(HTFSA)_{0.4}では,耐還元性が向上したことで反応 可逆率が改善した.酸性水溶液では不可逆的な H₂ 発生が 支配的であったのに対し,本研究で検討したプロトン性イ オン液体を用いることで,TiNb₂O₇が H⁺吸蔵-放出材料す ることが明らかとなった.



Fig. 1 (a) Linear sweep voltammograms of Pt electrodes in $(Im)_{0.6}(HTFSA)_{0.4}$ and $(DBU)_{0.6}(HTFSA)_{0.4}$. For comparison, the voltammogram for 1 M acetic acid is shown. (b) Galvanostatic charge/discharge profiles of TiNb₂O₇ electrodes at a current density of 387 mA g⁻¹ in the potential range between -1.5 and 0.5 V vs. Ag/AgCl.

LiV₃O₈ as positive electrode materials for rechargeable proton batteries

OXing Heyang,池澤篤憲,荒井創(東京工業大学)

Xing Heyang, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

1. Purpose

- Rechargeable energy storage devices have been widely applied to meet the development of social green economy storage. Aqueous proton batteries (APBs) are regarded as one of the most promising energy storage devices for the nextgeneration batteries. It is expected that H⁺ with small ionic radius only causes slight volume change in electrode material, so APBs may have long cycle life. Additionally, aqueous batteries can have higher safety, lower operating cost, less environmental pollution, and higher power characteristics, compared with organic electrolyte batteries.¹

In this study, we successfully demonstrate that LiV_3O_8 can be used as positive electrode materials for rechargeable proton batteries. The charge-discharge mechanism of the LiV_3O_8 electrode is also shown.

2. Experiment

Crystalline LiV₃O₈ was prepared by a conventional solid-state reaction by heating a stoichiometric mixture of Li₂CO₃ and V₂O₅ at 650 °C for 10 h.² For preparing the LiV₃O₈ electrode, LiV₃O₈ and carbon black were mixed with polyvinylidene difluoride with weight ratio of 85 : 10 : 5 wt%. The slurry was coated on a graphite sheet and dried at 80 °C overnight in an electric oven.

In cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests, a standard three-electrode configuration was used, where the LiV_3O_8 electrode, a Pt mesh, and a Ag/AgCl electrode were the working, counter, and reference electrode, respectively. The electrolyte was an aqueous solution of 50 wt% (ca. 7.1 mol dm⁻³) H₂SO₄.

Operando XRD was carried out to investigate the crystal structures of the obtained samples during charge and discharge process.

3. Result and discussion

- Figure 1 presents the cyclic voltammogram (CV) of LiV₃O₈ electrode tested at the scan rate of 10 mVs⁻¹ in the potential range of 0.4 – 1.2 V. The electrode exhibits symmetric redox peaks at 0.95 and 1.1 V, showing a highly reversible discharge/charge process probably attributed to H⁺ intercalation/deintercalation. The in-situ XRD patterns of the LiV₃O₈ electrode during charge and discharge are show in Fig. 2. During the first discharging

process, each diffraction peak associated with the LiV₃O₈ phase gradually disappears. So, we speculate it changes from layered crystal structure to amorphous structure. Protonation behavior is studied by the infrared spectroscopy and will be shown in the conference.

References

- (1) J. Li et al., Nano Energy, 89, 106400 (2021).
- (2) Köhler, J et al., Electrochim Acta, 46, 00515-6 (2000).



Fig. 1 Cyclic voltammograms measured at 10 mVs^{-1} of LiV₃O₈ electrode.



Fig. 2 In-situ XRD patterns obtained during cycling of LiV_3O_8 cathodes between 0.4 and 1.2 V vs. Ag/AgCl.

セッション7(一般講演/学生講演) 座長:棟方 裕一(東京都立大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [1G19] 並列に接続された複数の電池の間に流れる電流の観察
 ○志村 重輔¹、植森 美紅²、渡辺 日香里²、四反田 功²、板垣 昌幸²、林 沙織¹(1.株式会社村田製作 所、2.東京理科大学)
 15:45~ 16:00
 [1G20] インピーダンスパラメータを利用した MT法によるリチウムイオン二次電池の

異常検出-充電後の電圧過渡応答によるインピーダンスパラメータの決定 〇高田 大輔¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹、志村 重輔²、林 沙織²(1. 東京理科大学、2. 株 式会社村田製作所)

16:00 ~ 16:15

[1G21] NCAの H2単一相領域における構造緩和の速度論的解析

〇由良 翔真¹、高井 茂臣¹、薮塚 武史¹、八尾 健¹、亢 健¹(1. 京都大学) 16:15 ~ 16:30

並列に接続された複数の電池の間に流れる電流の観察

〇志村重輔¹, 植森美紅², 渡辺日香里², 四反田功², 板垣昌幸², 林沙織¹ (村田製作所¹, 東理大²)

Observing How the Charging Current is Distributed to Each Cell Connected in Parallel Jusuke Shimura,¹ Miku Uemori,² Hikari Watanabe,² Isao Shitanda,² Masayuki Itagaki,² and Saori Hayashi¹ (Murata Manufacturing Co., Ltd.,¹ Tokyo University of Science²)

1. 目的

近年,リチウムイオン二次電池の用途は,エネルギー貯蔵システムや電気自動車などのより大規模な機器 へと広がっている.こうした機器の多くは、リチウムイオン二次電池の単セルを複数本接続して,これらを 直列接続ないし並列接続している.また、すべての単セルの温度環境が同一であることは稀であり、すなわ ち外気温の影響を受けやすい筐体表面に近い箇所に配置された単セルと、熱が籠りやすい筐体中心部に配置 された単セルとが混在することがあり得る.リチウムイオン二次電池の劣化速度は温度環境に依存するため、 機器の経年使用の際に、様々な劣化度合いの単セルが直列接続ないし並列接続された状態になる可能性があ る.

本研究では、こうした劣化度合いが異なる単セルが複数本接続された場合に生じる現象の理解を目的とし、 まずは劣化度合いの異なる3本の単セルを並列接続した場合で、単セル間に流れる電流挙動を観察した.そ の結果、充電中および充電後において特徴的な電流挙動を観察したので報告する.

2. 実験

①試料の作製: リチウムイオン二次電池(村田製作所製 US18650FTC1, 正極 LFP, 負極 Gr, 容量 1.05 Ah) の正常品を3本,劣化品を2本用意した.劣化品は,50 ℃および90 ℃で,満充電状態で25 日間保存する ことにより作製した.②充電および電流測定:用意したリチウムイオン二次電池の中から3本を用いた,い くつかの並列接続したモジュール(以下「3 並列モジュール」と呼ぶ)を作製した.作製した3 並列モジュー ルは,ポテンショ/ガルバノスタット(Bio Logic SP-240)を用いて CC-CV 充電を行った.充電条件としては, CC 充電の電流値は3 I_t(I_t=1.05 A), CV 充電の電圧値は3.6 V とし, CV 充電は電流値が0.3 I_tを下回った時 点で停止した.各単セルに流れる電流値を,電流プローブ(横河計測 701917)とデータロガー(横河計測 Scope Coder DL950)を用いて計測した.

3. 結果および考察

正常品の単セル2本と,90 ℃で劣化させた単セル 1本とからなる3並列モジュールの実験結果を図1に 示す.

CC 充電中,正常品の単セルで電流が減少している時は劣化させた単セルで電流が増加し,また逆に,正常品の単セルで電流が増加している時は劣化させた単セルで電流が減少するといった,互いに相反する電流挙動が観察された(a).また,CC 充電から CV 充電に切り替わる直前において,劣化させた単セルに対する充電電流が急速に増加する電流挙動が観察された(b).CV 充電の終了直後,休止状態に入った後でも,正常品の単セルが放電し,劣化させた単セルが引き続き充電される電流挙動が観察された(c).

当日はこれらの挙動について詳しく報告する.



Fig. 1. Current distribution in the 3 parallel module containing the thermally degraded cell.

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 2020 年度「エネルギー・環境新技術先 導研究プログラム」の「高容量バッテリーの異常リスク低減・安全化技術開発」により実施した.関係各位 に深謝いたします.

インピーダンスパラメータを利用した MT 法による リチウムイオン二次電池の異常検出 - 充電後の電圧過渡応答によるインピーダンスパラメータの決定

〇高田大輔¹,渡辺日香里¹,四反田功¹,板垣昌幸¹,志村重輔²,林沙織² (東理大¹), 村田製作所²)

Anomaly Detection for Lithium-Ion Batteries Using MT Method with Impedance Parameters Daisuke Takata¹, Hikari Watanabe¹, Isao Shitanda¹, Masayuki Itagaki¹, Jusuke Shimura², and Saori Hayashi² (Tokyo University of Science¹, Murata Manufacturing Co., Ltd.²)

1. 目的

正常なリチウムイオン二次電池(LIB)の中に紛れた異常な LIB を検出する手法として、周波数特性分析器 (FRA) により決定した複数のインピーダンスパラメータを、マハラノビス・タグチ法¹(MT法)により解 析する方法が報告されている².本手法は高感度であり有用性が期待されるが,しかしながら FRA は高価な 装置であり、その解析機能を安価な充電器に搭載することは困難であるため、これが実用化の課題となって いる. そこで本研究では、FRA に代わるインピーダンスパラメータの決定方法として、充電後の電圧過渡応 答の波形分析に着目した.電圧緩過渡応答の波形分析により得られたインピーダンスパラメータを用いて MT 法による解析を試みたところ,異常な電池を感度よく検出することができたので,詳細について報告する.

2. 実験

①試料の作製:LIB(村田製作所製 US18650FTC1,正極 LFP,負極 Gr)の新品を9本,劣化品を10本用 意した.劣化品は 45 ℃から 90 ℃まで 5 ℃刻みの計 10 水準の温度環境において,それぞれ 1 本ずつ,満充 電状態で 25 日間保存することにより作製した. ②インピーダンスパラメータの取得:ポテンショ/ガルバノ スタット(Bio Logic SP-240)を用いて試料となる LIB を充電した.充電が終了し電流を遮断した後の電圧緩 和過程の波形を,スコープコーダ(横河計測 DL950)を用いて測定した. 電流遮断の 0.6 ms 後, 6.7 ms 後, 1 h 後の電圧変化量から 3 つのインピーダンスパラメータR₁, R₂, R₃を算出した. ③MT 法による解析: R₁, R_2 , R_3 を用いて MT 法の解析を行った.まず、新品から得られたインピーダンスパラメータ $\mathbf{x}_i = (R_1, R_2, R_3)^{\mathsf{T}}$ から、平均値ベクトルと分散共分散行列を求めた.そして、劣化品を含むすべての LIB について異常度aiを 計算した.また既報「に従って95%しきい値と99%しきい値を求め、これを異常検出の参考とした.

3. 結果および考察

図1に示す通り、新品の異常度はすべて95%しきい値 (赤線)を下回ったが,劣化品はすべて 99%しきい値(緑 線)を上回り、すなわち新品と劣化品とは明確に異なっ ていることが検出できた. 今回, 電流遮断後の時間が異 なる R₁, R₂, R₃の 3 つのパラメータに注目したが、これ らはそれぞれ,溶液抵抗成分,電荷移動抵抗成分,拡散 抵抗成分の特徴を含んでいると考えられる. 互いに異な る特徴を持ち独立性高く振舞ったため、これら3つのイ ンピーダンスパラメータを用いることが高感度な異常検 出に繋がったと考えられる.本方法は FRA を用いること なく簡便・安価に実施でき、社会実装が期待される.

- (1) 井手剛 "入門機械学習による異常検知 R による実践 ガイド", コロナ社 (2015), 15-55.
- (2) 高田ら, 電気化学会第 89 回大会 (2022), 1F04.



Thermally Degraded Cells



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 2020 年度「エネルギー・環境新技術先 **導研究プログラム」の「高容量バッテリーの異常リスク低減・安全化技術開発」により実施した。関係各位** に深謝いたします.

1G21

NCAのH2単一相領域における構造緩和の速度論的解析

O由良翔真¹,高井茂臣¹,薮塚武史¹,八尾健¹ 亢健¹ (京都大学¹)

Kinetic analysis of structural relaxation of NCA in the H2 single phase region <u>Shoma Yura</u>,¹ Shigeomi Takai,¹ Takeshi Yabutsuka,¹ Takeshi Yao,¹ and Jian Kang¹ (Kyoto Univ.¹)

1. 目的

我々はこれまで Ni-リッチ NCA について、比較的高電位 (Li_x(NCA)O₂に対して x ≤ 0.12)まで充電を行い、 Li 脱離直後から平衡に達するまでの構造変化を測定し、速度論が支配する状態から平衡論が支配する状態ま での緩和挙動を明らかにしてきた¹. 今回は Ni の含有量が異なる 3 種の NCA を x = 0.40 まで充電し、緩和直 後から 100 時間後に至るまで結晶構造の変化を調べ、解析で得られた Li 層間距離 d_{Li} に着目し、緩和速度の 組成依存性を評価した. 充電停止から 100 時間後にほぼ緩和が完了するものとし、緩和時間 $t(0h \leq t \leq 100h)$ における d_{Li} が一次反応の速度式 $d_{\text{Li}} = d_{\text{Li},0} \exp(-k_{\text{Li}} \cdot t)$ に従うと仮定し、非線形最小二乗法により速度定数 k_{Li} を求め、Co 添加による k_{Li} への寄与を調べた.

2. 実験

試験極は Al 量を固定して Ni / Co 比の異なる NCA (LiNi_{0.964-y}Co_yAl_{0.036}O₂, y = 0.031, 0.090, 0.149) (住友金 属鉱山) と導電助剤 AB, バインダーPVDF を 80: 10: 10 の重量比で NMP とともに混合し, アルミホイル上に 塗布・乾燥して得た. 対極に金属 Li, 電解液には 1M LiPF₆ (EC: DMC = 2: 1)溶液を用いて, Ar 雰囲気下で二 極式セルを作製した. これを 25 ℃で定電流充放電装置 (Hokuto SD-8) を用いて, 0.01 C で電気化学的にリチ ウム脱離を行った. Li_x(NCA)O₂ に対して x = 0.40 までリチウム脱離後, 速やかにセルを Ar 雰囲気下のグロー ブボックス内で解体し, 電極を DMC で洗浄後, 気密試料台にセットして XRD 測定を行った. 充電停止後 100 時間まで XRD 測定を行い, 空間群 $R\overline{3}m$ をもつ H2 相の単一相を仮定してリートベルト解析を行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 に各種 NCA を x = 0.40 までリチウム脱離した d_{Li} の緩和時間変化を示す. 低 Co 組成ほど d_{Li} は大きな 値を示し、いずれの組成においても d_{Li} は緩和時間とともに減少したが、高 Co 組成になると減少量は少なく なる傾向を示した. Fig. 2 に非線形最小二乗法により得られた d_{Li} の緩和の速度定数 k_{Li} の Co 組成依存性を示 す. 高 Co 組成ほど k_{Li} は小さく、緩やかに平衡に達することがわかった. Ni の一部を Co に置換すると、充 電時に構造が追随し易くなり、充電停止直後の状態と平衡状態とで構造の差異が少なくなり、平衡状態に至 る駆動力が小さくなったものと考えられた.





Fig. 1 Variation of Li interlayer distances with relaxation time up to 100 hours for $Li_{0.40}Ni_{0.964-y}Co_yAl_{0.036}O_2$.

Fig. 2 Rate constant of Li interlayer k_{Li} plotted against cobalt concentration.

(1) J. Kang, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, J. Electrochem. Soc. 878, 114566 (2020).

セッション8(一般講演/学生講演) 座長:高井茂臣(京都大学) 2022年9月8日(木) 16:30~17:15 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [1G22] 超高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体と 単層カーボンナノ チューブからなるバインダーフリー正極 O石崎 学¹、朝比奈 悠太¹、寺島 僚¹、栗原 正人¹(1.山形大学) 16:30 ~ 16:45
 [1G23] Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous nanostructured LiCoPO₄ as cathode materials of lithium-ion battery OCUI WENYU¹、谷口 泉¹(1.東京工業大学) 16:45 ~ 17:00
 [1G24] LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂混合正極を用いたリチウムイオン電池の特 性と安全性に関する研究

〇本崎 美夕¹、棟方 裕一¹、金村 聖志¹(1. 東京都立大学) 17:00 ~ 17:15 <講演番号は自動振番のため不要です>

超高速充放電を可能にするプルシアンブルー類似体と 単層カーボンナノチューブからなるバインダーフリー正極

〇石崎 学、朝比奈 悠太、寺島 僚、栗原 正人 (山形大学)

Binder-Free Cathodes Composed of Prussian-Blue Analogs and Single-Walled Carbon Nanotubes Realizing High-Rate Charge/Discharge <u>Manabu Ishizaki</u>, Yuta Asahina, Ryo Terashima and Masato Kurighara (Yamagata Univ.,)

1. 目的

イオン二次電池開発において、サイクル耐久性と高速充放電で容量が大きく劣化しない新しい正極構 造が求められている。一方、殆どの場合、正極活物質の探索に主眼が置かれ、活物質・炭素助電材・高 分子バインダーを所定の重量比で混錬する電極作製法が踏襲されている。本研究では、単層カーボンナ ノチューブ(SWNT)とプルシアンブルー類似体(PBA)ナノ結晶に着目した。直径 1-2 nm の SWNTs は バンドル構造の形成により、より長尺・より高導電性を発揮し、また、構造安定化にも寄与することか ら正極作製に適している。活物質は立方体形状(100 nm)の亜鉛 PBA(Fe-ZnPBA)ナノ結晶を用いた。こ の 2 つの物質を均一に複合化するため、Fe-ZnPBA を[Fe(CN)₆]⁴を用いた独自の表面修飾法により水 中に安定分散させ^[1]、SWNT 水分散液と均一に混合し、PTFE メンブランフィルターに濾過・堆積させ る簡便な方法で、バインダーフリー正極を作製し、その充放電特性を評価した。

2. 実験

Zn(NO₃)₂と K₄[Fe(CN)₆]水溶液を混合し Fe-ZnPBA ナノ結晶を得た。ナノ結晶に Na₄[Fe(CN)₆] を加え安定分散させた分散液を作製し、SWNT 水分散液と混合し、PTFE メンブランフィルター上 で濾過・洗浄・加熱乾燥した。濾過面積は 2.0 cm²、Fe-ZnPBA と SWNT は 2.0 mg と 31 μ g(重 量比 98.5:1.5)である。負極に Zn 板を用い、1 M Zn²⁺/4 M Na⁺非水系電解液中で充放電特性評価 を行った。正極では Na⁺の脱挿入が、負極では Zn⁰⇔Zn²⁺の溶解析出反応が起こる(Fig. 1)。

3. 結果および考察

作製したバインダーフリーFe-ZnPBA 電極は、200 C まで理論容量の 90%程度 の容量を保持し(1C = 69.2 mA/g)、高速 充放電が可能な正極性能を示し。SWNT バンドルが Fe-ZnPBA ナノ結晶に均一 に絡み合い、また適度な空隙を有する構 造により、優れたイオン移動経路と電子電 動経路が形成され、高いレートでの容量保 持が可能になったと考えらえる。



Fig.1 本研究で作製した Fe-ZnPBA を活物質とするイオ ン二次電池模式図.

[1] M. Ishizaki, et al., Green Chem. 2012, 14, 1537.

Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous nanostructured LiCoPO₄ as cathode materials of lithium-ion batteries

Wenyu Cui, and Izumi Taniguchi (Tokyo Tech.)

1. Abstract

 $LiCoPO_4$ is one of the active materials for Lithium-ion battery cathode presenting a much higher redox potential at approximately 4.8V versus Li^+/Li and has the theoretical capacity of 167mAh g^{-1[1]}. However, the poor conductivity and slow ionic diffusion relating to the one-dimensional ion transport channel obstruct the commercial application. Size reduction and morphology control^[2,3] have been reported to be efficient strategies for improving the electrochemical performance of LiCoPO₄. In this work, we introduce a one-pot synthesis method of spray pyrolysis to realize size reduction and morphology control, which remarkably enhances the performance of bare LiCoPO₄.

2. Method

The precursor solution was prepared by dissolving the required amounts of LiNO₃ (98 % purity), and Co(NO₃)₂·6H₂O (98 % purity) H₃PO₄ (85 % purity) or NH₄H₂PO₄ (99 % purity)in distilled water in a stoichiometric ratio. In addition, citrates were added to the solutions. The starting solutions prepared above were atomized at a frequency of 1.63 MHz using an ultrasonic nebulizer to form small droplets, which were subsequently carried into the reactor heated at 600 °C by air gas with a flow rate of 2 L min⁻¹. The crystalline phase and morphology of the resulting samples were analyzed by X-ray powder diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. The specific surface area of samples was determined by the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method from N₂ absorption-desorption isotherms.

3. Results and discussion

Figure.1 shows the XRD patterns of samples prepared from NH₄H₂PO₄ with citric acid. The diffraction peaks of the sample can be indexed to the olivine structure with Pnma space group without any impurity. From the cross-section FE-SEM image shown in the inset of Fig. 1, porous nanostrcuctured LiCoPO₄ particles confrimed. LiCoPO₄ could be prepared from NH₄H₂PO₄ with citric acid additive (19.7 $m^2 g^{-1}$) is much larger than the one prepared from H₃PO₄ without citrate additive (8.6 m² g^{-1}). The electrochemical properties of these samples will be reported in the oral presentation.



Figure 1. XRD pattern and cross-section FE-SEM image (inset) of porous nanostructured LiCoPO₄ synthesized from NH₄H₂PO₄ with citric acid by one-pot spray pyrolysis.

Reference

- [1] J. B. Goodenough, and Y. Kim, Chem. Mater. 22, 587 (2010).
- [2] Y. Li, and I. Taniguchi, Adv. Powder Technol. 30, 1434 (2019).
- [3] Y. Li, and I. Taniguchi, Adv. Powder Technol. 30, 180 (2019).

LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂混合正極を用いたリチウムイオン電池の特性と 安全性に関する研究

〇本﨑美夕, 棟方裕一, 金村聖志(都立大院都市環境)

Research on characteristics and safety of lithium-ion batteries with LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄/LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ mixed cathode <u>Miyu Motosaki</u>, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

リチウムイオン電池は、スマートフォン、デジタルカメラ、ノートパソコンなどの小型携帯機器の電源に 広く用いられている。その正極活物質として、従来から使用されてきた LiCoO₂に代わり Co の一部を Ni と Mn で置換した三元系材料の利用が広がっている。高価な Co をより安価な Ni や Mn で置換することで、正 極材料のコストを低減できるだけでなく、Ni 含有量を増やすことでより大きな容量密度を実現できる。しか し、Ni 含有率が高くなると正極活物質の熱的安定性が低下する。特に、Li⁺イオンが脱離した充電状態では結 晶構造中の酸素が放出されやすくなり、電池の発火事故につながる。一方で、リン酸塩系の正極材料である LiMPO₄(M=Fe and/or Mn)は、優れた熱的安定性を有する。しかし、電子伝導性に乏しい材料であり、高い出 力特性が要求される用途には適していないと考えられてきた。そこで、本研究では三元系正極とリン酸塩系 正極の各欠点を補う方法として、これらを混合した正極を検討した。三元系正極である LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂(NCM811)に Mn: Fe = 7:3 で含むリン酸塩正極 LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄(LMFP)を各比率で添加した 電極の容量密度や熱的安定性を検証した。

2. 実験

 Li_2SO_4 , MnSO₄ · 5H₂O, FeSO₄ · 7H₂O, (NH₄)₂HPO₄, carboxy methyl cellulose を用い、カーボンコートされた LMFP の前駆体を水熱法に より合成した。合成条件を、N₂ 雰囲気下 、200 ℃、3 時間とした。 得られた粉末を遠心分離および凍結乾燥により回収した。次に、遊 星ボールミル (400 rpm, 1 h×10) により粉砕した後 Ar /3% H2 雰囲 気下 において 700 ℃ で 1 時間の熱処理を行い、カーボンコート された LMFP を得た。NCM811 については市販のものを用いた。粉 末 X 線回折測定、走査型電子顕微鏡観察により、粒子の結晶構造 及び形状を調査した。LMFP と NCM811 の混合比を重量比で1:9、 2:8、3:7、4:6 と変えた混合正極活物質に導電助剤として CNT (TUBALL)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデンを 97.6(NCM811+LMFP): 0.4:2の割合で混合し、溶媒に N-メチルピロ リドンを用いてスラリーを調製し、AI 集電体上に塗布・乾燥するこ とで各多孔質電極を作製した。電解液には 1 mol dm-3 LiPF₆/EC:EMC=3:7(in.vol.)を用いた。対極に Li 金属を用いて 2032 型のコインセルを作製し、室温にて各混合正極の電気化学特性を評 価した。



Fig. 1 Discharge capacity of LMFP-NCM811 mixed cathode with different mixing ratios as a function of discharge C-rate.

3. 結果および考察

Fig. 1 に充電レートを 0.1 C に固定し、放電レートを 3 サイクルずつ 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10, 0.1 C に変えた レート試験結果を示す。各 C レートの放電容量は、NCM811 単体正極が最も大きく、LMFP の混合量を増加 させると放電容量は減少した。これは、NCM811 と比べて LMFP の容量密度が小さいためである。また、 NCM811 単体正極および LMFP/NCM811 混合正極ともに C レートの増加に伴って容量が減少した。一方、 LMFP 単体正極の容量減少は確認されなかった。本研究で合成された LMFP が優れたレート特性を有するこ とが分かった。また、混合正極においても容量減少は小さく、LMFP の混合による正極特性の低下はないも のと考えられる。当日は、LMFP/NCM811 各混合正極の熱的安定性も報告する。

(1) J. R. Dahn, U. von Sacken, M. W. Juzkov, H. AI-Janaby, J. Electrochem. Soc., 138, 2207 (1991)

セッション9(一般講演/学生講演) 座長:北村尚斗(東京理科大学) 2022年9月9日(金) 09:00 ~ 10:00 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[2G01] 表面被覆した高電位正極を用いた全固体ポリマー二次電池の電気化学的評価 〇山嵜大資¹、田港 略¹、森大輔¹、武田 保雄¹、今西 誠之¹(1. 三重大学大学院) 09:00~09:15
[2G02] The effect of lyotropic liquid crystal electrolyte coating on the electrochemical properties of NCM523 cathodes 〇まりうむまいしゃ¹、Yao Yuze²、Nagao Yuki²、Zettsu Nobuyuki¹(1. Shinshu University、2. Japan Advanced Institute of Science and Technology (JAIST)) 09:15~09:30
[2G03] NCM523/CNT複合バインダーレス電極の電気化学特性におよぼす MW-,SW-CNTの混合比の影響 〇菱柱具¹、是津信行¹(1.信州大学) 09:30~09:45
[2G04] リチウムイオン二次電池の低抵抗化・長寿命化を実現する「Thick-Graphene」の開発 〇境上健二¹、青山洋平¹、矢野亨¹(1.株式会社ADEKA)

09:45 ~ 10:00

PEO 系固体高分子電解質と 4V 級正極との界面の安定化

〇山嵜大資¹, 田港聡¹, 森大輔¹, 武田保雄¹, 山本治¹, 今西誠之¹(三重大学大学院¹)

Stabilization of interface between PEO-based lithium solid polymer electrolyte and 4-volt class cathode

Daisuke Yamasaki¹, Sou Taminato¹, Daisuke Mori¹, Yasuo Takeda¹, Osamu Yamamoto¹, and Nobuyuki

Imanishi¹ (Mie University¹)

1. 目的

Li(Ni,Co,Mn)O₂ (NMC)などの 4V 級正極材料は、PEO 系固体高分子電解質(SPE)電池において、可逆容量が大幅に低下することが知られている¹。このため、SPE の酸化分解を抑制するために、電極粒子表面を様々な無機固体物質で改質することが行われている。電極粒子表面に SEI 膜の構成元素の一つである無機化合物をコーティングすることで、有機電解液系の LIB のサイクル特性が向上することが知られている²。本研究では、無機化合物被覆 NMC と PEO 系リチウム SPE との界面の安定化挙動を検討した。

2. 実験

SPE は、PEO 分子量(MW:6×10⁵)と Li 塩(LiClO₄)をアセトニトリルにモル比 Li/O=1/18 で溶解し、テフロンシャーレにキャスティングすることにより作製した。作用極は、NMC(コ ーティングあり、なし)を90 wt%、アセチレンブラックを5wt%、PEO(MW:6×10⁵)を5wt% 配合し、これに N-methyl-2-pyrrolidoneを添加して作成したスラリーをアルミニウム箔上にキャ ストし、120 ℃で真空乾燥させた。NMC 正極材を用いた PEO 系 SPE の安定性を評価するため、 各電位での交流インピーダンス測定を行った。NMC 電極を用いたセル、Li/PEO/NMC を4.2V, 4.3V, 4.4V vs. Li/Li⁺に充電し、その電位を2時間保持した後、インピーダンス測定(1×10 6 Hz から 0.05 Hz まで)を行った。この操作を20回繰り返した。測定はすべて 80 ℃で行った。

3. 結果考察

様々な印加電位に対する R_{SPE/NMC}の時間変化を Fig.1 に示す。コーティングを施した系と施さない系とでは、増加率に大きな差が見られた。PEO/非コーティング NMC の界面抵抗は時間とともに大きく上昇した。この結果は、過去に報告された PEO 電解質の分解電位が 3.7-4.1 V の範囲で



PEO 電解負の分解電位か 3.74.1 V の範囲で あるとの報告 3 と一致する。一方、PEO/コー ティング NMC の界面は、無機化合物の存在 によって大きく安定化した。4.4V vs. Li/Li⁺に おいても、被覆 NMC の抵抗増加は非被覆 NMC の 1/3 程度に抑制された。このことか ら、無機化合物コーティングは、SPE/NMC 界 面の安定化に重要な役割を果たしているこ とが示唆された。

Fig.1 Time variation of interfacial resistance, $R_{SPE/NMC}$ under various applied potentials for SPEs. For coated NMC: $\triangle 4.2V$, $\Box 4.3V$, $\diamond 4.4V$ and non-coated NMC: $\blacktriangle 4.2V$, $\blacksquare 4.3V$, $\bigstar 4.4V$ vs. Li/Li⁺.



- (2) Z.Qu et al., Solid State Ionics, 365,115654(2021)
- (3) Y. Xie, K. Tatsumi, T. Fujieda, P.P. Prosini, T. Sakai, J. Electrochem. Soc., 147, 2050 (2000).

2G02

Study of the effect of polymer electrolyte coating on the electrochemical performance of nickel rich NCM523 cathode materials

Mayeesha Marium¹ (PD, Shinshu Univ¹), Yuze Yao² (JAIST²), Yuki Nagao² (JAIST²), and Nobuyuki Zettsu¹ (Shinshu Univ¹)

1. Introduction

Nickel rich layered oxides (LiNi_{1-x}M_xO₂, M = Co, Mn and Al) have attracted significant attention as cathode materials due to their high specific capacities and lower cost for the development of advanced Li-ion batteries. Coating of solid electrolyte thin films on the cathode as an artificial cathode electrolyte interface has been found to enhance both cyclability and C rate capability by not only providing a protective layer preventing the undesirable side reactions but also by improve Li transport kinetics¹. Recently, alkyl sulfonated polyimides (ASPIs) have been considered an attractive promising ionomer due to their anisotropic ion conducting behavior. It has the capability to form 1D ion proton conduction channel with an assistance of their lyotropic liquid crystal nature.². In this work, we systematically study the effect of an alkyl sulfonated polyimide (ASPI-2) and a lithium substituted ASPI-2 (ASPI-2-Li) on the electrochemical properties of LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ (NCM523) cathode material.

2. Experimental

The polymer ASPI-2 was synthesized by reaction of anhydride monomer 3,3'-Bis(sulfopropoxy)-4,4'-Diaminobiphenyl with the catalyst tryethylamine in m-cresol under Ar atmosphere at 150 °C. After centrifugation of the precipitates from polymerization reaction, the final product was obtained by passing through acidic ion exchange resin which was further treated with LiCl solution to obtain ASPI-2-Li. The polymer coated NCM523 powders with varying thickness were obtained by mixing a solution of the polymers (0.5% wt in 1:1 THF: water solvent) with the NCM523 powders by a conditioning mixer, followed by filtration and drying at 80 °C.

3. Results and Discussion

Transmission electron microscopy (TEM) showed the presence of 20-60 nm of nonuniform coating on the surface of the NCM523 particles. Discharge C rate capability, cyclability and impedance spectroscopy were investigated from 0.5C to 10C for Li based half cells with the coated and bare cathodes. Capacity degradation have been prevented and cyclic stability have been improved by coating of ASPI-2 Li on NCM523 (Fig. 1.). Electrochemical impedance spectroscopy of ASPI-2-Li at 50% SOC has shown that resistance element which is arising from cathode electrolyte interface becomes lower. It can be assumed that some interfacial layer assisting charge transfer is formed on the surface of the cathode when coated with lithiated ASPI-2-Li. At higher C rate cycling, when the system is diffusion limited, this layer can accumulate with the Li ions from the electrolyte increasing the local concentration of Li at the interface which in turn facilitates the ion transfer. The NCM523 powders with 1% coating showed more pronounced effect on improved capacity at lower C rate compared with the powders with 0.25% coating.



Capacity retention of bare NCM523, 0.25% coated and 1% coated NCM523 electrodes with various discharge rate from 0.5C to 10C. The charging rate was controlled to 0.5C in CCCV mode.

Therefore, from these results it can be suggested that coating of NCM523 surface ASPI-2-Li forms an effective interfacial layer which improves the diffusion kinetics and cyclic stability compared to protonated ASPI-2 coated and uncoated NCM523. Studies of X ray photoelectron spectroscopy (XPS), cyclic voltametric test will be carried out to get further insight on the structural and electrochemical properties of the polymer coated NCM523 materials.

Acknowledgment

This work is financially supported by JST-CREST (JPMJCR21B3).

- (1) Y. Charles-Blin, K. Nemoto, N. Zettsu and K. Teshima, Journal of Materials Chemistry A, 2020, 8, 20979–20986.
- (2) Y. Ono, R. Goto, M. Hara, S. Nagano, T. Abe and Y. Nagao, Macromolecules, 2018, 51, 3351–3359

2G03

NCM523/CNT 複合バインダーレス電極の電気化学特性におよぼす MW-,SW-CNT の混合比の影響

O姜柱昊¹, 是津信行¹(信州大¹)

Effect of MW- and SW-CNTs mixing ratio on electrochemical properties of NCM523/CNT composite binderless electrode Jooho Kang,¹Nobuyuki Zettsu¹ (Shinshu Univ¹)

1. 目的

カーボンナノチューブ(CNT)は、電子伝導性に加え、熱伝導性や機械特性が既存の球状カーボン材料より 優れることから、リチウムイオン二次電池への搭載にむけた研究は本格化している。当研究室では、CNT を 正極活物質 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂(NCM523)と複合化したバインダーレス正極を開発してきた。電極内部に蜘蛛 の巣状に CNT を張り巡らせることにより、電極内には三次元導電網が形成されるとともに、バインダー機能 が発現する。単層 CNT と多層 CNT を含む混合 CNT を導電性バインダーとして用いることで、既存のパワー 型リチウムイオン電池と同等以上の入出力特性とサイクル特性を実現した。活物質重量濃度を 99.5 wt%まで 高めても、電極内部の十分なリチウムイオンアクセシビリティが維持することができる^{1,2}。一方で、MW-CNT と SW-CNT それぞれの役割については十分に明らかではない。本発表では、MW-CNT と SW-CNT の混合比 を系統的に変化させた NCM523/CNT 複合バインダーレス電極の電気化学特性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験

正極活物質には粒径 5~20 µm の NCM523, 導電性バインダーには MW-CNT と SW-CNT を任意の割合で混 合した混合 CNT を用いた。正極活物質と混合 CNT の混合比率は 99.5:0.5 に固定した。MW-CNT と SW-CNT の混合比を 90:10, 93:7, 97:3 に系統的に変化させ,固形分濃度を 76%に統一した一連の合剤スラリーを作製 した。自転・公転方式撹拌機を用いて合剤スラリーを調整した。インピーダンス法および動的粘弾性測定か ら,スラリー内の CNT の分散状態を評価した。合剤スラリーをアルミ集電箔上に塗布し,バインダーレス電 極を作製した。FE-SEM 観察および電子抵抗測定から,電極内部に形成される三次元導電網の構造を解析し た。対極にリチウム金属を用いた R2032 型コインセルを作製し,定電流充放電測定および交流インピーダン ス測定,サイクリックボルタンメトリーにより,バインダーレス電極の電気化学特性を評価した。

3. 結果および考察

等価回路モデルおよび独自開発したアルゴリズムを用いて、インピーダンスパラメーターから算出される 直流電子抵抗、抵抗比率、CPE 成分の均一性から、スラリー内における CNT と NCM523 の分散状態を解析 した。ナイキストプロットは混錬後も時間変化し、定常状態に達するまでの時間は SW-CNT の混合比の低下 にともなって長時間化することがわかった。スラリーインピーダンスの全抵抗は 93:7,97:3,90:10 の順で大 きい値を示した。アルミニウム箔上に塗布した電極合剤層の体積抵抗率および表面抵抗、合剤層と集電箔の 界面抵抗をそれぞれ計測した結果、SW-CNT の混合比の増加にともなって体積抵抗率および界面抵抗は低抵 抗化する傾向が見られた。放電速度のみを変化させた条件で、各ハーフセルの定電流充放電試験をおこなっ た。いずれの混合比の条件においても、0.2 C で 167 mAh/g、5 C で 130 mAh/g の放電容量が得られた。混合 比による放電容量には顕著な差は見られなかった。一方、混錬後のスラリーの静置時間を固定し、定常状態 に達する前のスラリーをもちいて電極を作製し、同様の放電速度試験を行った結果、SW-CNT の混合比率の 増加にともない高い放電容量維持率を示した。以上のことから、ナイキスト線図の変化が定常状態に達する まで合剤スラリーを静置することにより、放電特性の観点からは、CNT 三次元伝導網の構造には顕著な差が 生じないことを示唆する。当日はサイクル特性に及ぼす効果についても議論する予定である。

謝辞

本研究は JST-CREST (JPMJCR21B3)の支援のもとに遂行されました。

- (1) D-W. Kim, N. Zettsu et al., J. Mater. Chem. A, 5 (2017), 22797.
- (2) D-W. Kim, N. Zettsu et al., J. Mater. Chem. A, 7 (2019), 17412.

リチウムイオン二次電池の低抵抗化・長寿命化を実現する"Thick-Graphene"の開発

O 搅上健二, 青山洋平, 矢野 亨 (株式会社 ADEKA)

Development of "Thick-Graphene" for Lithium-Ion Secondary Batteries with Low-Resistance and Long-Life Kenji Kakiage (ke-kakiage@adeka.co.jp), Yohei Aoyama, and Toru Yano (ADEKA Corp.)

1. 目的

当社が開発しているグラフェンは、主たる厚みが数十 nm の量産を志向した産業型の"Thick-Graphene"である.rGO とは異なり、非酸化プロセスで作製しているため欠陥がほとんど無く、一片が一桁 µm の比較的大きく剛直な 2D の板状である (Fig. 1).この形状的特徴を有する"Thick-Graphene"の、リチウムイオン二次電池における導電助剤としての機能を明らかにすることを目的として、セル評価を行った¹.



Fig. 1. SEM image of ADEKA's graphene.

2. 実験

当社グラフェンの NMP 分散液(20 wt%)を使用して、下記組成の正極を作製した. Ni-rich NCA [Li(Ni_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03})O₂] / (Carbon black [AB] + <u>X</u>) / PVDF = 96.0 / (1.2 + <u>0.3</u>) / 2.5, wt%

X = ADEKA's graphene, other graphene, AB

そして、上記正極・人造黒鉛-SiO 負極・カーボネート電解液から構成される 3 Ah 級のラミネート型セル(261 Wh/kg)を試作し、セルの EIS 解析ならびに充放電評価を行った.

3. 結果および考察

正極に用いる導電助剤を変更して評価を行った結果,当社グラフェンを適用することによるセル抵抗低減 が確認された(Fig.2).導電助剤の主な効果であるオーミック抵抗の低減と合わせて,電荷移動抵抗の改善に 大きな効果を示した.これはグラフェンの電子伝導性だけで無く,特徴形状に基づく機能も発現した結果と して理解される.すなわち,当社グラフェンはその剛直で大きく欠陥の少ない薄片形状を活かして,単なる 「導電助剤」では無く「電極助剤」として機能することが特長であると確認した.Fig.3には45℃での充放 電サイクル特性を示す.グラフェン適用による寿命向上が確認され,特に当社グラフェンの場合に改善効果 が顕著であった.この結果は,セル抵抗低減と合わせて,高温でのバインダー膨潤により正極が緩んだ場合 においても,当社グラフェンの形状特性に基づき,導電パスが保持さ

れた結果として解釈される.当日は,Si負極への適用効果についても 報告する.









(1) 撹上健二 他,二次電池の材料に関する最新技術開発(第7章 第4節 リチウムイオン二次電池用「グラフ エン分散液」の開発と添加効果),技術情報協会,332-339 (2022).

セッション10(一般講演/学生講演) 座長:是津信行(信州大学) 2022年9月9日(金) 10:00 ~ 10:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [2G05] 炭素材料の接触によるリチウムイオン二次電池正極材料の電気抵抗の変化 伊藤 智博¹、立花和宏¹、〇山本 喜久²、仁科 辰夫¹(1.山形大学大学院理工学研究科、2.山形大学工 学部) 10:00 ~ 10:15
 [2G06] 異なる水系リチウム電解液におけるニッケル系正極材料の電気化学特性

〇李 昌熹¹、宮原 雄人¹、宮崎 晃平¹、安部 武志¹(1. 京大院工)

10:15 ~ 10:30

炭素材料の接触によるリチウムイオン二次電池正極材料の電気抵抗の変化

伊藤智博1, 立花和宏1, 〇山本喜久2, 仁科辰夫1(山形大学大学院理工学研究科1, 山形大学工学部2)

Change of Electrical Resistance of Active Materials for Lithium-ion Secondary Batteries by Making Contact with Carbon Materials

Tomohiro Ito¹, Kazuhiro Tachibana¹, OYoshihisa Yamamoto², Tatsuo Nishina¹ (1. Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, 2. Faculty of Engineering, Yamagata University)

1. 目的

リチウムイオン二次電池は内部抵抗を小さくすることが望まれている.その中でも電解液やセパレーター について数多く研究されている.リチウムイオン二次電池の正極にはアルミニウムが使われている.私たちの 研究でアルミニウムと粉体正極活物質の接触では大きな抵抗が発生していることが分かっている.また正極 活物質であるマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)の導電率は 10⁻⁴ ~10⁻⁶ S/cm⁽¹⁾⁽²⁾と 3 桁のずれが報告されており, 測定方法は AC インピーダンス法が多く,セル形状はペレットや実験用セルで測定されている.実際の電池を 想像したときには電極材料と正極活物質は炭素の導電パスによってつながっている.本研究では,正極活物質 と炭素との接触に注目し,集電体金属や炭素材料をパラメータとして電極材料と正極活物質の接触による電 気抵抗変化について調査した.

2. 実験

正極活物質として LiMn₂O₄を使用した.

電極材料として, 金, カーボンナノチューブシート , アルミニウ ム箔を使用した. Figure1.に実験で使用したセルを示す. 電極材料 (Fig.1b)に, φ6 の穴をあけたスペーサー (Fig.1d)を乗せた. スペー サーの穴に, 正極活物質 (Fig.1a)を入れた. もう一方の面にも電極 材料を取り付け, 正極活物質を電極材料で挟んだ. 画鋲を取り付 けた洗濯ばさみを使用して, 弱い圧力を加えた.

ポテンショスタット (Hokuto Denko Corp. HAB-151) を使用し, 掃 引範囲-5V から+5V, 掃引速度 100mV/s で印加し, 電流電圧曲線か ら電気抵抗を得た.

3. 結果および考察

Figure 2 から炭素を電極材料に使用した場合, LiMn₂O₄の層の厚さが増すとともに電気抵抗が直線的に増加した.

金を使用した場合,炭素と比べ大きな電気抵抗が見られた. 図にはしていないがアルミニウム箔を使用した場合は 7MΩと大 きな電気抵抗が見られた.

LiMn₂O₄の表面は酸素過剰型と考えられ⁽³⁾, アルミニウム箔の場合 表面の酸化被膜は酸素欠損型の n 型半導体で酸化被膜側に空間電 荷層が形成されたと考えられた.金の場合は表面に酸化被膜が形 成しないことから電極側での空間電荷層は生成しない.

しかし, LiMn₂O₄ は半導体的であり, LiMn₂O₄ 側に空間電荷層が形成したと考えた.炭素を使用した場合,炭素は半金属であり状態密度 0,バンドギャップがないことが知られており, LiMn₂O₄ が接触した場合空間電荷層が形成しなかったと考えられた.

以上のことから,スラリーなどの合材に炭素を混合させることは 導電パスという機能だけではなく,正極活物質との接触抵抗を低減させることができる.



Figure 1.Schematic diagram of the conductivity cell for contacting the electrode material with the active material.



Figure 2.Relationship electrical resistance and between distance

(1) Y. Masaki, Richumuion-Nijidenchi -Zairyou to Ouyou- (Ed. Y. Masaki and A.Kozawa), Nikkankogyou, Nikkan Kogyo Shimbun, LTD, Tokyo, Chap. 1 (2000).

(2) B. Nageswara Rao, O. Padmaraj, D. Narsimulu, M. Venkateswarlu, and N.Satyanarayana, Ceram. Int., 41, 14070 (2015).
(3) K. Tachibana, T. Suzuki, C. Kanno, T. Endo, T. Ogata, T. Shimizu, S. Kohara, and T. Nishina, Electrochemistry, 71, 1226 (2003).

異なる水系リチウム電解液におけるニッケル系正極材料の電気化学特性

〇李 昌熹, 宮原 雄人, 宮崎 晃平, 安部 武志 (京大院工)

Electrochemical Properties of Ni-rich Cathode Materials in Various Electrolytes for Aqueous Lithium-ion Batteries <u>Changhee Lee</u>, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.)

1. 目的

LiNiO₂(LNO)と体表されるニッケル系正極材料は空気中の水 分や二酸化炭素との接触により、表面に不純物が生成しやすく、水 溶液でサイクル寿命が短いと予想されるため、水系二次電池用電極 材料としてほとんど報告されていない¹.しかし、高エネルギー密 度及び低価格でエコフレンドリーな水系二次電池の開発が求めら れるため、価格が安く、資源が豊富なことだけでなく、理論容量が 高いニッケル系正極材料を水系二次電池用電極材料として検討す ることは重要である.特に、ニッケル系正極材料の高い理論容量は 水溶液電解質の狭い電位窓に由来する水系二次電池の低いエネル ギー密度を補うことができると考えられる^{2,3}.本研究は異なるリチ ウム水溶液中におけるニッケル系正極材料の電気化学特性を調べ ることにより、劣化及び界面反応メカニズムを解明し、ニッケル系 正極材料を水系リチウムイオン二次電池用正極として適用するた めの指針を示すことを目的とする.



Fig. 1. (a) Schematic diagram of the mechanism of capacity degradation of LNO in aqueous electrolytes. (b) Cycle performance of LNO in 1.0 M and sat. mixed electrolytes.

2. 実験

共沈法により,前駆体を合成してから,LiOH·H₂Oと1:1.05(前駆

体:LiOH·H₂O) モル比で混合後 O₂雰囲気で焼結することにより,LNO などのニッケル系正極材料を合成した 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 解液には異なる濃度の LiNO₃,LiOH,LiN(CF₃SO₂)2水溶液又は混合水溶液電解質を用いた.

3. 結果および考察

In situ ラマン分光, in situ X 線回折分析, ex situ エックス線光電子分光測定などの測定により, リチウム水 溶液中におけるニッケル系正極材料の劣化は電極と電解液の界面で起こるプロトンイオンの挿入及びニッケ ルイオンの溶出に由来することが分かった (Fig. 1a). そのため, リチウム塩の濃度が異なる電解液, pH が異 なる電解液, アニオンの種類が異なる電解液などの様々なリチウム水溶液を適用することにより, 界面安定 性を改善し, 本システムの電気化学特性を向上させた.まず, リチウム塩の濃度が異なる電解液における結 果を見ると, リチウム塩の濃度を高めれば高めるほど界面における水分子と電極活物質の接触が抑えられ, 界面反応が安定化されることにより, 電気化学特性が向上されることが分かった.また, pH が異なる電解液 における結果により, pH10 の水溶液で最も優れるサイクル寿命特性が得られ, pH10 より酸性溶液ではプロ トンイオンの挿入が促進され, pH 10 より塩基性溶液では水の電気化学的酸化分解反応が起こることから, ニッケル系正極材料が劣化するということが示唆された.さらに, LiNO₃+LiOH 混合電解液の結果からは, 塩 の濃度を高めるとニッケル系正極材料の表面にカソード電解質界面と呼ばれる表面被膜が生成されるため, 界面反応が安定化され, リチウム水溶液におけるニッケル系正極材料の電気化学特性が向上されることが分 かった (Fig. 1b). このような結果から, 本システムの劣化原因がより明瞭になり, リチウム水溶液における ニッケル系正極材料の電気化学特性を向上させることにより, 水系二次電池用正極として適用するための指 針を示すことができたと考えられる.

(1) C. Lee, Y. Yokoyama, Y. Kondo, Y. Miyahara, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Power Sources* 447, 229036 (2020).
 (2) C. Lee, Y. Yokoyama, Y. Kondo, Y. Miyahara, T. Abe, and K. Miyazaki, *Adv. Energy Mater.* 11, 2100756 (2021).
 (3) C. Lee, Y. Miyahara, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Power Sources* 524, 231081 (2022).

セッション11 (学生講演) 座長:是津信行(信州大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:15 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomlac55

 [2G07] ナノサイズ岩塩型リチウム過剰バナジウム系正極材料の電気化学特性 〇小沼樹¹、藪内直明¹(1.横浜国立大学) 10:45~11:00
 [2G08] リチウムイオン電池正極材料 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O₂の V置換による 電池特性および結 晶・電子構造 井手本康¹、O大原知己¹、石橋千晶¹、北村尚斗¹(1.東京理科大学) 11:00~11:15

ナノサイズ岩塩型リチウム過剰バナジウム系正極材料の電気化学特性

〇小沼樹¹, 藪内直明¹(横国大¹)

Electrochemical Properties of Nanosized Rocksalt-type Li-excess Vanadium Oxides as Positive Electrode Materials <u>Itsuki Konuma</u>¹ and Naoaki Yabuuchi¹ (Yokohama National Univ.¹)

1. 目的

現在、リチウムイオン蓄電池は電気自動車等の大型デバイスに用いられており、更なる高容量化が求められている。それに伴い、高容量化が期待できるリチウム過剰正極材料の研究が盛んに行われている。当研究室においてもリチウム過剰材料である LiVO2 をベースとした Li₃NbO₄ との二成分系材料の報告を行っている。⁽¹⁾本研究では、更なる電気化学特性向上を目的とし Nb の代わりに Ti を用いた Li₂TiO₃-LiVO₂系材料である Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O₂の合成および評価を行った。⁽²⁾

2. 実験

Li₂CO₃, TiO₂ (anatase), V₂O₃ を湿式ボールミルにて 混合および乾燥後、アルゴン雰囲気化で 900 °C, 12 時間焼成することで試料を得た。また、ナノサイズ 化および電気伝導性の向上を目的としメカニカルお よび炭素複合化を行った。得られた試料の結晶構造 は X 線回折測定により解析し、電気化学特性は負極 として Li 金属もしくはインサーション材料を用い た定電流充放電試験により評価を行った。

3. 結果および考察

X線回折測定の結果、メカニカルミリングにより 得られた Lig/7Ti2/7V4/7O2は、低結晶性のカチオン不規 則配列岩塩型構造となることが確認された。本試料 の電気化学特性を確認するため、対極に Li 金属を用 いて定電流充放電試験を行ったところ 300 mA h g-1 程度の高容量を示すことが確認された。次に充放電 前後の結晶構造変化を確認するため ex-situ X 線回折 測定を行った。Fig.1に示すように、X線回折図形よ り充電後の試料では強度がわずかに変化しているも ののピーク位置のシフトが観察されなかった。これ は、リチウムの脱挿入により格子体積変化が進行し ていないことを示しており、高容量正極材料として はこれまでに報告されていない特徴である。本材料 の実用電池材料としての評価を目的とし、負極とし てチタン酸リチウム (LTO) を用いた電池作製して 充放電試験を行った。得られた充放電曲線および放 電容量プロットを Fig.2 に示す。負極に LTO を用い た場合 200 サイクル後において 250 mAhg⁻¹以上の 高容量が得られ、優れたサイクル特性を有すること が確認された。また、本セルは、両極とも充放電中 に体積変化が進行しない材料で構成されており、

このような特徴は実用電池としても大きな利点にな ると考えられる。当日は、これら結果に加え、本材 料の詳細な電気化学特性および充放電反応機構につ いて議論を行う。



Fig. 1. *Ex-situ* XRD patterns of nanosized Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O₂ before and after electrochemical cycles.



Fig. 2. Charge/discharge curves of electrochemical cells with nanosized $Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O_2$ and $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO). Discharge capacity retention is also shown in the inset.

参考文献

- (1) N. Nakajima and N. Yabuuchi, *Chem. Mater.*, **29**, 6927 (2017).
- (2) I. Konuma et al., and N. Yabuuchi, submitted
0.4Li₂MnO₃-0.6Li (Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O₂のV置換による 電池特性および結晶・電子構造解析

井手本 康, 〇大原 知己, 石橋 千晶, 北村 尚斗 (東理大理工)

Battery properties and crystal and electronic structure analysis of $0.4Li_2MnO_3$ - $0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ with V substitution

Yasushi Idemoto, Tomoki Ohara, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

現在リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を示すため、多くの小型機器などに用いられている。 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O₂は高エネルギー密度を示すため、正極材料として注目されているが、問題 点として初回充電時に不可逆容量が生じることや、レート特性が良くないこと、サイクルに伴う放電電位の 低下などが報告されている。当研究室ではこの系に着目しており¹⁾、室温(25℃)作動時に初回放電容量とし て約 250 mAh/g の容量を示すことを明らかにし、充放電過程における結晶構造を検討してきた。本研究では、 上記の問題点の改善と更なる高容量化、安定性の向上を目的として、この系についてバナジウム置換を行っ た 0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3*}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O₂(x=0、0.05、0.1)を新たに合成し、V 置換した試料の電池特性の評価 及び放射光 X 線回折測定による結晶・電子構造の検討を目的とした。

2. 実験

0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O₂ (x=0、0.05、0.1)は共沈法で合成した。水酸化リチウム一水和物を二 次蒸留水に溶解させたものに1 mol/L の各硝酸塩と0.3 mol/L 酸化硫酸バナジウムを加え、乾燥した後、前駆 体を得た。この前駆体において不足したリチウム量に見合う水酸化リチウム一水和物を加え、仮焼(600℃, Air, 15 h)、本焼(950℃, Air, 15 h)により試料を得た。得られた試料について粉末X線回折により相の同定を行い、 ICP により金属成分の組成を決定した。電気化学測定として、HS セルを用いて充放電サイクル試験(2.5~4.8 V vs. Li/Li⁺, 0.1C)により電池特性の検討を行った。また、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)から Rietveld 法

(RIETAN-FP)を用いて平均構造解析を行った。さら に XAFS (BL14B2, SPring-8)による電子・局所構造の 解析を行った。

3. 結果と考察

無置換体(x=0)と Mn の一部を V で置換した試料(x =0.05, 0.1)の合成を行った。粉末 X 線回折測定によ り得られたピークは全て、単斜晶 C2/m で帰属でき た。また ICP 測定により組成が制御されていること が確認された。充放電試験結果より(図1,2)、無置 換体と比較して容量増加(245 mAh/g)が見られたもの の、サイクル特性が著しく低下していることが分か った。V 置換により正極特性が変化した原因を明ら かにするため、放射光 X 線回折測定を行い、各組成 の試料の結晶構造解析を行った。x=0.05, 0.1 につい て Rietveld 解析を用いて平均構造を決定した結果、 Li 層に Ni がわずかに入り込むカチオンミキシング が見られた。また、金属一酸素間の結合長と結合角に より算出した歪みパラメータを比較し、結合距離か ら BVS を算出することにより、結晶構造を詳細に検 討した。更に XAFS により充放電前後の電池特性と 局所構造との関係を詳細に検討した。

参考文献

 Yasushi Idemoto, Takuya Hiranuma, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, J. Power Sources, 378, 198-208 (2018).



S6-2会場 | S6.電池の新しい展開 セッション12(一般講演/学生講演) 座長:藪内 直明(横浜国立大学) 2022年9月9日(金) 11:15 ~ 12:00 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

 [2G09] Liイオン電池正極材料0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O₂の 定常状態における平均・電子・局所構造の温度依存性の検討 O伊藤 弘志¹、石橋 千晶¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹(1.東京理科大学) 11:15 ~ 11:30
 [2G10] 二体分布関数による Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, Mn)の結晶構造解析 O廣井 慧¹、大石 昌嗣²、尾原 幸治¹(1.高輝度光科学研究センター、2.徳島大学)

11:30~ 11:45 [2G11] リチウム過剰系正極材料0.4Li₂MnO₃-0.6LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ の差分 PDF 解析 O藤田 裕亮¹、廣井 慧²、尾原 幸治²、和泉 匡哉¹、大石 昌嗣¹(1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究セ ンター)

11:45 ~ 12:00

Li イオン電池正極材料 0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O₂の 定常状態における平均・電子・局所構造の温度依存性の検討

〇伊藤 弘志, 石橋 千晶, 北村 尚斗, 井手本 康 (東京理科大学)

Electrode properties of 0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O₂ and temperature dependence of average, local and electronic structures during charge / discharge process <u>H. Ito</u>, C. Ishibashi, N. Kitamura, Y. Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1.目的 カーボンニュートラルへの実現に向けて、リチウムイオン電池の電気自動車への搭載が目指されて いる。これに伴い、現在商品化されている正極材料よりも高容量・高出力化が可能な新規正極材料の創製が 求められている。近年、このような材料として、高エネルギー密度を示す αLi₂MnO₃-(1-α)Li(Mn_xNi_yCo₂)O₂ 系正極材料が注目されているが¹⁾、初期充電時の4.5 V付近から起こるO₂,Li₂O脱離による不可逆容量が生じ ること、サイクル数増加に伴う分極が大きいことが問題点としてあげられる。当研究室では、組成(x, y, z) や固溶比(α)が正極特性に及ぼす影響を明らかにするため、種々の組成・固溶比を有する試料を合成し、 0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{1/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O₂(以下LMNC1077と表記)が優れたサイクル特性を示すことを明らかに している²⁾。また、LMNC1077とは組成が異なる0.5Li₂MnO₃-0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O₂について、作動温度(25℃、 60℃)を変えた5サイクルの充放電過程における平均構造変化について検討し、Mn や Ni が構造変化に影響を 与えることを示唆している³⁾。しかし、サイクル特性の良いLMNC1077については、充放電過程の平均・局 所・電子構造の温度依存性は未解明である。そこで本研究では、LMNC1077について温度を変えて電池特性 の評価を行うとともに、放射光 X 線を用いて定常状態の5 サイクル充放電時における平均・局所および電子 構造変化を検討することを目的とした。

2. 方法 LMNC1077 は既報²⁾の方法で合成した。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、充放電サイクル試験 (2.5~4.8 V vs. Li/Li⁺, 25℃, 60℃)を行い、電池特 性について検討した。充放電前と5サイクル放電後について、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) により電子密度分布を明らかにし た。また、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8) により XANES と EXAFS 解析 (Athena) を行い、電子・局所構造を検 討した。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)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温 度依存性を検討した。

3. 結果と考察 粉末 X 線回折測定による相の同定を行 ったところ、LMNC1077 は単斜晶の層状構造(空間群: *C2/m*)であることが確認できた。充放電試験を行ったと ころ、その放電容量は 60℃では約 300 mAh/g、25℃では 200 mAh/g となり、高温ほど放電容量が増加したが、高



Fig. 1 XANES observed at Mn *K*-edge of the pristine sample and discharged electrodes.

温ほどサイクルに伴う容量劣化が顕著であり、サイクル特性は低下した。充放電試験前の粉末について放射 光X線を用いた Rietveld 解析を行った。その結果、遷移金属層内では Mn が4g サイト、Ni が2b サイトに局 在化した構造であることがわかった。5 サイクル放電後の電極についても同様に放射光 X線回折測定を行っ た結果、Li 層の4h サイトへのカチオンミキシング量(Ni の占有率)が作動温度により差があることがわか った。さらに、電子・局所構造を詳細に検討するため、XAFS 測定を行った。Fig.1 に XANES スペクトルの 一例を示す。充放電に伴う Mn の価数変化は Ni, Co より大きく、この傾向は 60℃のほうが顕著であった。こ のことが高容量に寄与すると考えられる。EXAFS スペクトルの解析では、局所構造の変化については Mn の 影響が最も大きいことがわかった。

参考文献

1) M. M. Thackray, et al., J. Mater. Chem., 17, 2069 (2007).

- 2) 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).
- 3) 小板橋唯子,石田直哉,北村尚斗,井手本康,第60回電池討論会要旨集, 2A06 (2019).

二体分布関数による Li2MnO3-LiMeO2 (Me = Ni, Co, Mn)の結晶構造解析

〇廣井 慧¹, 大石 昌嗣², 尾原 幸治¹ (高輝度光科学研究センター¹, 徳島大²)

Structural analysis for Li₂MnO₃-LiMeO₂ (Me = Ni, Co, Mn) crystal using pair distribution function Satoshi Hiroi,¹ Masatsugu Oishi,² and Koji Ohara¹ (JASRI.,¹ Tokushima Univ.²)

1. 目的

リチウムイオン電池 (LIB) は優れたエネルギーストレージとして、既に数多くのポータブルデバイスに搭 載され、利用されている。近年では電気自動車の普及や大規模蓄電システムの構築が進められていることに 加え、社会情勢や元素戦略的観点から、より高性能で、かつ安価な LIB が求められている。本研究で注目し ている Li 過剰系層状酸化物(Li-rich layered oxide, LLO)系正極材料は、実容量が 250 mAh/g と、既存の正極材 料(~160 mAh/g)と比べて大きいことが知られている ¹。LLO のうち、Li2MnO3-LiMeO2 (Me=Ni, Co, Mn)は、充 放電プロファイルの挙動から初期充電過程で不可逆的な結晶構造の再配列が起きていることが示唆されてい るが2、初期充電後に新たに形成される結晶相がどのようなメカニズムで高容量を実現しているのかは明らか になっていない。本研究では、LLO が呈する高い充放電容量の起源の解明を目的として、 0.3Li2MnO3+0.7Li(Ni1/3C01/3Mn1/3)O3 正極材料を対象とした X 線全散乱測定を実施し、そこから得られる二体分布関 数(Pair distribution function, PDF)を利用して詳細な構造解析を行った。

2. 実験

対象とする LLO の 0.3Li2MnO3+0.7Li(Ni1/3C01/3Mn1/3)O3 は、LiOH と Ni-Co-Mn 炭酸塩から固相反応によって合成 した。これにカーボンと PVdF バインダーをそれぞれ 10wt%添加した材料を正極とし、負極と参照極(リチウム箔)、電 解液(1M LiPF6)を用いてアルミラミネートセルの単電池を作製した。カットオフ電圧を 2.0-4.8 V として室温で充放電 特性を評価した。所望の充放電回数に達した電池を Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体し、DMC で洗浄すること で正極粉末を得、石英キャピラリーに封入した。こうして作製した 6 つの充放電状態(Pristine, 1st half charge, 1st charge, 1st discharge, 20th charge, 20th discharge)の正極粉末に対し、放射光施設 SPring-8 の高エネルギーX 線回折 ビームライン BL04B2 にて X 線全散乱測定を行った。ビームライン専用の解析ソフトウェアを使い、観測された X 線 散乱強度に対して X 線吸収、コンプトン散乱、偏光因子補正等を施し、規格化およびフーリエ変換を行うことで試料 の PDF を得た。この PDF を用い、独自開発の結晶 PDF 解析法を適用することで、各充放電状態の結晶構造パラメ ータの精密化を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に、0.3Li2MnO3+0.7Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O3の各充電状態の 粉末に対する X 線全散乱測定によって得られた PDF を示す。全て の試料で100Åを超える長距離相関が確認された。r>20Åの長距 離領域では PDF の振動は概ね相似形であるが、r < 20 Å では状態 によって明らかに振幅と形状の異なる振動が散見され、結晶構造内 部の原子配列の変化が示唆された。短距離領域では、最近接 Me-O 結合に相当する 2.0 Å よりもさらに短距離の約 1.5 Å に小さなピーク が確認された。これは導電助剤として添加したカーボンに由来する 相関である。なお、LLO では充電による peroxide もしくは superoxide の形成が示唆されており³、それに伴うO-O相関が1.35-1.55Åに含 まれている可能性がある。しかしながら、これらは導電助剤の寄与と 重複しているため、本研究の X 線全散乱測定ではそれらの存在を裏付ける結果を得ることはできなかった。



Fig. 1 Experimental (black) and calculated (red) G(r) of electrode samples. The blue curves correspond to the difference. Rwp was calculated in the range of 10-120 Å.

講演では独自開発の結晶 PDF 解析法を紹介し、それを利用した結晶構造解析の結果について述べる。具体的に は、初期充電過程で起こる不可逆的な結晶構造の再配列と、初期充電後に新たに形成される結晶相が示す特有の 遷移金属移動現象の2点に注目し、詳細な議論を展開する予定である。

(1) N. Yabuuchi et al., J. Am. Chem. Soc. 133, 4404 (2011).

(3) M. Oishi et al., J. Power Sources 276, 89 (2015).

⁽²⁾ M. Oishi et al., J. Power Sources 222, 45 (2013).

リチウム過剰系正極材料 0.4Li₂MnO₃-0.6LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ の差分 PDF 解析

〇藤田裕亮¹,廣井慧²,尾原幸治²,和泉匡哉¹,大石昌嗣¹(徳島大¹, JASRI²)

Difference PDF analysis of lithium-rich cathode material 0.4Li₂MnO₃-0.6LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂ <u>Yusuke Fujita</u>,¹ Satoshi Hiroi,² Koji Ohara,² Masaya Izumi,¹ Masatsugu Oishi¹ (Tokushima Univ.,¹ JASRI²)

1. 目的

リチウムイオン電池(Lithium Ion Battery, LIB)は高いエネルギー密度を持つことから,電気自動車や,スマ ートフォンをはじめとする様々なデバイスに使用されている.これらの急速な発展により,高エネルギー密 度の需要が高まっているため,LIBの更なる高容量化が必要である.そこで,我々は高容量正極材料である Li 過剰系層状酸化物正極材料 (Li-rich Layered Oxides, LLOs)に着目した.LLOの実放電容量は 250 mAh/g以 上を示し,これは従来の正極材料(LiCoO₂)の約 164 mAh/gよりも大きい.LLO 電極は,初期充電過程におい て~4.5 V は電位勾配部,4.5 V 付近で電位平坦部を示し,電位平坦部での過程でリチウム脱離だけでなく,酸 素脱離等に伴って不可逆的に結晶再配列し,対称性の低い乱れた構造となる特徴を持つ.それ以降の充放電 過程においては電位平坦部が消失し,可逆的な充放電特性を示す^{1,2}.しかし,結晶再配列によって生じた乱 れた構造と LLO の電極特性との関係性は明らかになっていない.そこで我々は,LLO 正極の充放電に伴う構 造変化を調べるために,放射光施設 SPring-8 のビームライン BL04B2 を用いた X 線全散乱測定および,Pair Distribution Function(PDF,二体分布関数)解析を行った.減衰二体分布関数 *G(r)*を導出し,LLO 電極のLi イオ ン脱離挿入に伴う *G(r)*プロファイル変化の差分解析により各過程での構造変化を抽出した.また各充放電状 態試料 PDF の構造精密解析よりその構造変化を明らかにしたので報告する.

2. 実験

0.4Li₂MnO₃-0.6Li(Ni_{0.5}Mn_{0.5})O₂ は炭酸溶融塩法にて作製した.液相法にて得られた Ni と Mn 源の前駆体を Li 源と固相法にて合成して目的の粉末試料を得た.得られた粉末に導電助剤と結着剤を加え合剤正極を作製 した.合剤正極,負極,参照極(リチウム箔),電解液(1M LiPF₆, EC/EMC)を用いて単電池を作製した.カ ットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価を 50°C で行った.充放電後の電池を Ar 雰囲気のグローブボックス 内で解体し,電極を DMC で洗浄,乾燥した試料を石英キャピラリーに封入した.6つの充放電状態(Pristine, 1st half charge(1c-half), 1st charge(1c), 1st discharge(1d), 10th charge(10c), 10th discharge(10d))の正極粉末に対す る X 線全散乱測定を SPring-8 BL04B2 にて行い,構造因子 S(Q)を取得した.S(Q)をフーリエ変換し,導出し た G(r)プロファイルから PDFgui を用いて各充放電状態の結晶相構造情報を算出した.

3. 結果および考察

各充放電状態の構造因子 S(Q)プロファイルより $R\overline{3}m$ の結晶構造に由来する Bragg peak が確認された. それに加え, pristine と lc-half 試料では 1.8 Å⁻¹ 近傍に Li₂MnO₃構造由来の超格子構造に由来する弱いピークが 観測されたが, 初期充電後に超格子ピークが消失したことから, lc-half から lc の間に Li₂MnO₃ 相由来の遷移

金属層内の周期性が失われたことが推測される.図1 に G(r)プロファイルを示す.初期充電過程後に G(r) の振幅が弱くなった.これは1cではR3mに帰属さ れる結晶構造の中に,例えばカチオンミキシングの ように局所的な乱れた領域が存在していることが推 測される.電位勾配部と電位平坦部のそれぞれの反 応過程前後のG(r)プロファイルの差分解析を行った ところ,電位勾配部では層状材料Li(Ni0.5Mn0.5)O2相 由来の結晶構造変化,そして電位平坦部では基幹材 料Li2MnO3相由来の構造変化であることが示唆され た.結晶再配列によって得られる初期充電後の構造 は層状構造で精密化することができたが,カチオン ミキシングの効果や,スピネル相の生成の有無も検 討したので当日その詳細を紹介する.





(1) M. Oishi, et al. J. Power Sources, 222, 45 (2013). (2) N. Yabuuchi, et al. J. Am. Chem. Soc. 133, 4404 (2011).

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

セッション13(学生講演) 座長:津田 哲哉(大阪大学) 2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomlacちら

- [2G12] アルキルアミン塩酸塩/AICI₃ イオン液体を用いたアルミニウムイオン電池
 〇山本 龍雄¹、田中 暉大¹、山本 恭司¹、三宅 正男¹、池之上 卓己¹、平藤 哲司¹(1. 京都大学)
 13:45 ~ 14:00
 [2C12] 逆退北水電解液中での AI(川) くオンの電解滞一日店の検討
- [2G13] 常温非水電解液中での AI(III)イオンの電解還元反応の検討 〇川邊 瑞季¹、保坂 知宙¹、多々良 涼一¹、駒場 慎一¹(1. 東京理科大学) 14:00 ~ 14:15
- [2G14] 粘土分散液の半固体電解質としてのアルミニウム電池への応用 伊藤 智博¹、O樋口 和馬¹、立花 和宏¹、仁科 辰夫¹(1. 山形大学大学院理工学研究科) 14:15 ~ 14:30

アルキルアミン塩酸塩/AICI3 イオン液体を用いたアルミニウムイオン電池

〇山本龍雄 1, 田中 暉大 1, 山本 恭司 1, 三宅 正男 1, 池之上 卓己 1, 平藤 哲司 1 (京都大学 1)

Alkylamine hydrochloride/AlCl₃ ionic liquids for aluminum ion batteries

Tatsuo Yamamoto,¹ Akihiro Tanaka,¹ Takashi Yamamoto,¹ Masao Miyake,¹ Takumi Ikenoue,¹ and Tetsuji Hirato¹ (Kyoto Univ.¹)

1. 目的

アルミニウムは安価かつ単位体積当たりの電気容量が大きい特長をもつ。この特長からアルミニウムを負 極に用いるアルミニウムイオン電池 (AIB) が次世代電池として期待されている。AIB の研究では、電解液に 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC) と AlCl₃ からなるイオン液体が主に用いられている。 しかし、EMIC は高コストであり、実用化に際しては EMIC を用いない安価な電解液が望まれる。

近年、高価な EMIC の代替として、トリメチルアミン塩酸塩を用いた電解液¹が報告された。本研究では、 低コスト化に加え、電池の重量エネルギー密度の向上を見込み、トリメチルアミン塩酸塩より分子量の低い エチルアミン塩酸塩 (EtAmCl) とジメチルアミン塩酸塩 (Mt₂AmCl) に着目し、EtAmCl-Mt₂AmCl-AlCl₃イオ ン液体の AIB 用電解液としての可能性を検討した。

2. 実験方法

電解液には EtAmCl-Mt₂AmCl-AlCl₃(モル比 0.5:0.5:1.6) イオン液体を用いた。電解液中の溶存化学種を、 ラマン分光法を用いて分析した。この電解液を用いた際の AIB の正極および負極での反応を、サイクリック

ボルタモグラム (CV) により分析した。CV は、Mo 板にグラフ ォイル® (GrafTech Co.) を張り付けたグラファイト極または Pt 極を作用極とし、参照極に Al 線、対極に Al 板を用いて、掃引 速度 10 mVs⁻¹、温度 28 ℃ の条件で測定した。

3. 結果および考察

Figure 1 に EtAmCl-Mt₂AmCl-AlCl₃ イオン液体のラマンスペ クトルを示す。Al₂Cl-⁻ および AlCl4⁻ に由来するピークが見ら れた。これらの溶存化学種は EMIC-AlCl₃ イオン液体中の溶存 化学種と共通していることから、本電解液中でも、EMIC-AlCl₃ イオン液体を電解液に用いた場合と同様の AIB の充放電反応が 起こることが期待できる

Figure 2 に作用極にグラファイト極および Pt 極を用いた時 の CV を示す。Pt 極上では 0 V を境に Al の析出およびその 溶解によると思われる還元および酸化電流の立ち上がりが見 られた。また、還元波の電気量に対する酸化波の電気量はほぼ 100% であった。このことから負極上で Al の析出溶解が可 逆的に起こると考えられる。一方でグラファイト極上では、 AlCl₄ のグラファイトへの挿入・脱離によると思われる酸化・ 還元電流が見られた。また、酸化波の電気量に対する還元波の 電気量はほぼ 100% であった。

以上の結果から、作製したイオン液体中で AIB の動作に必 要な反応が起こることが確かめられた。当日はこのイオン液体 を電解液に用いた際の電池特性についても報告する。

(1) K. L. Ng, T. Dong, J. Anawati, Adv. Sustainable Syst., 2020.





Figure 2. Cyclic voltammograms for graphite and Pt electrodes in EtAmCI-Mt₂AmCI-AlCl₃ (0.5:0.5:1.6).

常温非水電解液中での Al(III)イオンの電解還元反応の検討

〇川邊瑞季,保坂知宙,多々良涼一,駒場慎一(東京理科大学)

Investigation of electrolytic reduction reaction of Al(III) ions in non-aqueous room-temperature electrolyte <u>Mizuki Kawabe</u>, Tomooki Hosaka, Ryoichi Tatara, and Shinichi Komaba (Tokyo University of Science)

1. 目的

Al(III)イオンの三電子電解還元反応は、クロロアルミネート系イオン液体中で可逆的に進行することが知られており、大容量な二次電池負極反応への応用も期待されている。しかし、クロロアルミネート系イオン液体は加水分解しやすく、取り扱いが困難であるという課題がある¹。近年、万代らによって塩化物イオンを含まない[Al(BIm)₆][TFSI]₃ (BIm = 1-Butylimidazole, TFSI = bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 電解液中で準可逆的なアルミニウム金属の溶解析出反応が進行することが報告されたものの、溶解析出の効率が低く二次電池負極への適用は困難である²。本研究では、アルミニウム溶解析出反応の制限要因を明らかにするため、[Al(BIm)₆][TFSI]₃ をはじめとする種々の Al[TFSI]₃ 系非水電解液を調製し、アルミニウム電析反応の可逆性や析出形態を調査した。

2. 実験

合成した Al[TFSI]₃ と BIm を 1:6 のモル比で混合することで [Al(BIm)₆][TFSI]₃ を調製した。電気化学試験には、三極式セル (作 用極: Pt 箔、参照極: Ag/Ag⁺電極、対極:活性炭電極)を用い、 70°C においてサイクリックボルタンメトリーに測定を行った。 定電流充放電試験は、 0.2 mA cm^2 の定電流で 0.2 mAh cm^2 の充電 容量規制で行った。10 サイクル目の充電 (還元)後と放電 (酸化) 後の作用極を走査型電子顕微鏡 (SEM) およびエネルギー分散 型X線分光法 (EDS) によって分析した。

3. 結果および考察

Fig.1に、[Al(BIm)₆][TFSI]₃中での走査速度 50 mV s⁻¹ および 1000 mV s⁻¹のサイクリックボルタモグラムを示す。 50 mV s⁻¹の走査速度では、明確な還元ピークが見られたものの、酸化ピークは電流密度が小さくブロードであった。 一方、1000 mV s⁻¹での走査時には明確な酸化還元ピークが 得られた。これより、Al(III)の電解還元により金属 Al が析 出、その後時間の経過とともに一部不動態化または酸化してしまうが、速い走査速度の場合は副反応が起こる前に溶 解反応が進行することが推察される。

Fig.2に定電流試験による充電(還元)後と放電(酸化) 後の電極の SEM 像および Pt の強度で規格化した EDS ス ペクトルを示す。-0.7 V 付近の還元で Al が析出、その後 の酸化で Al が溶解し、SEM 観察からも溶解・析出の様子 を確認した。充電後の EDS より、Al と O の強度比が増加 し、放電後に強度が減少した。したがって、一部酸化物を 含むものの金属 Al が充放電に伴い溶解析出していること が示唆された。当日は、析出物の詳細な分析や溶解析出特 性の電解質濃度および溶媒依存性についても発表する。

H. Yang et al., Angew. Chem. Int. Ed., 58, 11978 (2019).
 T. Mandai, P. Johansson, J. Phys. Chem. 120, 21285 (2016).

²⁰ 50 mV s⁻¹ 0 cm⁻² -20 i/mA -40 -60 1000 mV s⁻¹ -80 -100 0.0 -1.0 -0.5 0.5 1.0 Potential / V vs. Ag/Ag⁺





Fig. 2. (a) Charge-discharge curves of Pt electrode in [Al(BIm)₆][TFSI]₃ at 70 °C. SEM images of the tested electrodes (a) after 10th charge and (b) discharge, and (c) their EDS spectra after charge (red line) and discharge (blue line).

粘土分散液の半固体電解質としてのアルミニウム電池への応用

伊藤智博¹, O樋口和馬¹, 立花和宏¹, 仁科辰夫¹(山形大学大学院理工学研究科¹)

Application of clay dispersion as a semi-solid electrolyte to aluminum batteries Tomohiro Ito¹, <u>Kazuma Higuchi</u>¹, Kazuhiro Tachibana¹, Tatsuo Nishina¹ (Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University¹)

1. 目的

アルミニウム電池は2.7 Vの高い起電力を持ち8.1 W/gの高いエネルギー密度¹を持つ電池である.しかしア ルミニウムは皮膜を生成し電池として使えなくなる.そのためアルミニウム電池にはアルミニウムイオンを 取り出しながら皮膜を作らない電解液を使う必要がある.著者らの研究によると,粘土分散液はアルミニウム 表面の酸化皮膜を除去すると報告している².

粘土分散液は層状の化合物で,層間に水が配位したカチオンが存在する.粘土層間のカチオンは原子価の高 いカチオンほど入りやすい³.

粘土分散液を用いてアルミニウムイオンを粘土層間に取り出すことで,アルミニウム電池の半固体電解質として使えるかを検証する.

2. 実験

粘土分散液としてフルオロヘクトライト(pH9.6,Na_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})Si₄O₁₀F₂),ヘクトライト

(pH10.5,Na_{0.33}(Mg_{2.67}Li_{0.33})Si₄O₁₀OH₂),同程度の pH の緩衝溶液として NaOH-NaHCO₃水溶液(pH10.4,緩衝溶液) を用意した.

アクリル板(厚み 3mm と 2mm)を 2 枚用意し,3mm のアクリル板に Φ=10 mm の穴をあけた.アルミニウム箔 (4N)を用意し 15×35 mm²に切り取った.アクリル板の間にアルミニウム箔を挟みセロテープで固定した.電解 液をアクリル板の穴に入れ,アクリル板と水平になるようにした.テフロンコート銀線を 2 本用意しアクリル 板に垂直に差し込んだ.作用極をアルミニウム,対極,参照電極を銀につなげた.

電流密度1mA/cm²の条件で放電曲線を測定した.

3. 結果および考察

図1に放電容量と電位の関係を示す.フルオロヘクトライトでのアルミニウムの電位は-1.65 V だった.放電開始直後は-1.3 V となり IR は 0.35 V だった.その後 80 µAh で 0 V まで上昇した.それに較べて,緩衝溶液中でのアルミニウムの電位は-1.78 V だった. 放電開始直後は+0.8 V となり IR は 2.6 V だった.17 µAh で+10 V に上昇した.フルオロヘクトライトと緩衝溶液中では,IR の大きさの違いがみられた.同じスメクタイト族のヘクトライトでのアルミニウムの電位は-1.8 V だった.33 µAh で+10 V に上昇した.フルオロヘクトライトでは,ヘクトライトと較べても 10 µAh 以降の電位上昇速度に違いがあった.

粘土の端面の OH を F に置換したフルオロヘクトライトで は、他の粘土種の分散液や同じ pH の緩衝溶液に比べ電位上 昇を抑えられた.

図2に、アルミニウムに対する粘土分散液の作用のイメージ 図を示す、緩衝溶液では、アルミニウム表面に、抵抗成分が生成 し、電位が上昇したと考えられる、粘土分散液では、粘土によっ て、アルミニウム表面の自然酸化皮膜がなくなり、アルミニウ ムイオンが溶出する、アルミニウムイオンは、粘土層間の端面 を通って、沖合に移動しようとする、粘土粒子端面の置換基がF





図2 アルミニウムに対する粘土分散液の作用のイメージ図

のほうが、アルミニウムイオンが拘束されず移動しやすいので、電位上昇が抑えられる。

粘土の端面の OH を F に置換したフルオロヘクトライト分散液は,アルミニウム電池の半固体電解質とな りうる可能性が高い.

(1) 井川 享子, 堀場 達雄,空気電池、特開平 5-258782.

(2) 田邉悠,本間史将,伊藤智博,立花和宏,仁科辰夫,後藤佑太,篠木進,粘土/水分散液を使った金属表面酸化物除 去と化学研磨の可能性,表面技術協会 第143回講演大会要旨集, pp.19-20. (2021).

(3)鬼形 正伸.ベントナイトの特性とその応用.粘土科学. 2007 年 46 巻 2 号 pp. 131-138

S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

セッション14(一般講演/学生講演) 座長:伊藤智博(山形大学) 2022年9月9日(金) 14:30~15:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

- [2G15] 硫黄の高電位反応を用いた高容量アルミニウム二次電池の作製
 ○藤野史也¹、津田哲哉²、上松太郎¹、桑畑進¹(1.大阪大学大学院、2.千葉大学)
 14:30~ 14:45
 [2G16] AICI₃-NaBr-KBr溶融塩中の硫黄正極の電気化学的評価
 ○伊賀健斗¹、津田哲哉²、上松太郎¹、桑畑進¹(1.大阪大学大学院、2.千葉大学)
 14:45~ 15:00
 [2G17] Mg二次電池正極材料 MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO₄系酸化物の 第一原理計算を用いた安定構造および電子構造解析
- 第一原理計算を用いた安定構造および電子構造解析 石橋 千晶¹、〇竹内 稜¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹(1. 東京理科大学) 15:00 ~ 15:15
- [2G18] スピネル型0.3MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O₄-0.7Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O₄₋₋₋系酸化物の第一原理計 算を用いた放電時の安定構造および電子構造解析 石橋 千晶¹、O荻田 優介¹、北村 尚斗¹、井手本 康¹(1.東京理科大学) 15:15 ~ 15:30

硫黄の高電位反応を用いたアルミニウム二次電池の作製

O藤野 史也¹, 津田 哲哉², 上松 太郎¹,桑畑 進¹ (大阪大¹, 千葉大²)

Fabrication of Aluminum Secondary Battery Using High Potential Reaction of Sulfur cathode <u>Fumiya Fujino¹</u>, Tsuda Tetsuya², Taro Uematsu and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.¹, Chiba Univ.²)

1. 目的

低コストかつ高容量が期待できるアルミニウム二次電池はエネルギー需要の拡大に伴い、次世代型二次電 池の選択肢として考えられている。この電池系において、Al 金属負極の魅力を引き出すことのできる正極の 探索は研究課題である。我々は新たな正極材料として硫黄に注目している。本研究では、硫黄と炭素を組み 合わせた材料を作製し、塩化アルミニウム系無機イオン液体電解液中での硫黄の電気化学挙動を調査した。 特に、無機イオン液体を電解液に用いた場合に、硫黄の還元反応に加えて高電位域に出現する硫黄の酸化反 応を正極反応として利用する可能性について検討した。

2. 実験

電気化学測定には3電極または2電極式のセルを使用し、精製したAlCl₃、NaCl、KClを61.0:26.0:13.0 のモル比になるように混合して調製した無機イオン液体(共晶点:366 K)を電解液として用いた。正極活物 質には、硫黄と炭素材料を組み合わせたものを使用し、活物質、導電助剤、PTFE(polytetrafluoroethylene)を 攪拌後に混錬して作製した合材電極を正極に使用した。全ての実験操作はアルゴン雰囲気のグローブボック ス内で行った。

3. 結果および考察

タングステン電極を用いたサイクリックボルタンメトリー により、硫黄を添加した電解液中における硫黄の電気化学挙動 を調査したところ、1.0 V 付近および 1.5 V を超える電位域に おいて、複数の酸化還元波を確認することができた。それぞれ の電極反応は Gao や Mamantov らの報告から、(1)および(2)で 示される反応が起きている可能性が高い^{1,2}。

 $3S + 8[Al_2Cl_7]^- + 6e^- \neq Al_2S_3 + 14[AlCl_4]^-$ (1)

 $S + 6[AlCl_4]^- \neq [SCl_3]^+ + 3[Al_2Cl_7]^- + 4e^-$ (2)

電解液に硫黄を添加せず、合材電極を用いて同様の調査を行 うと、硫黄を添加した電解液で得られたものと酷似した酸化還 元挙動が確認され、多重サイクルを行っても消失することはな く (Fig. 1)、硫黄の高電位反応を正極反応として利用できるこ とが示唆された。種々の実験条件で充放電測定を行うことで、 2 V 付近に明瞭なプラトー領域が現れることも確認できた。この高 電位反応は4電子反応 (S \neq S⁴⁺ + 4e⁻) で進行することから、 アルミニウム金属負極アニオン二次電池の容量増大に寄与するこ とが期待される。



Fig. 1 Multiple cyclic voltammograms recorded at a sulfur composite electrode in a two-electrode cell with a 61.0-26.0-13.0 mol% AlCl₃–NaCl–KCl inorganic ionic liquid. The scan rate was 1 mV s⁻¹. The experiments were conducted at 393 K.

(1) T. Gao, X. Li, X. Wang, A. J. Pearse, M. Noked, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 55, 9898 (2016).

(2) G. Mamantov, M. Matsunaga, S. E. Springer, and J. P. Wiaux, J. Electrochem. Soc., 126, 231 (1979).

新たな無機イオン液体を電解液として用いたアルミニウム硫黄二次電池の作製

○伊賀 健斗¹, 津田 哲哉², 上松 太郎¹, 桑畑 進¹ (阪大院工¹, 千葉大院工²)

Fabrication of aluminum–sulfur rechargeable batteries using new ionic liquid as electrolyte <u>Kento Iga</u>,¹ Tsuda Tetsuya², Taro Uematsu¹, and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.¹, Chiba Univ.²)

1. 目的

低炭素社会は、二次電池の性能向上とその普及なくしては実現が困難であり、その要求に応えることのできる安価 な元素のみで構成された二次電池の開発が期待されている。このような背景から、我々は資源的に豊富なアルミニウ ム (Al) と硫黄 (S) に着目し、Al 金属を負極、S を正極に用いた高容量二次電池の開発に取り組んでいる。当研究 室は、電解液として高いイオン伝導度を有する塩化アルミニウム系無機イオン液体に注目している。これまでに用いて いた AlCl₃–NaCl–KCl (61.0-26.0-13.0 mol%) は融点 93 °C であり、実使用温度は 100 °C を超えるため、作動条件に 制約があった。本研究は、塩素の一部を臭素に置き換えた無機イオン液体として AlCl₃–NaBr–KBr (61.0-26.0-13.0 mol%) を調製し、電解液としての利用を試みた。このイオン液体は融点が 56 °C であり、80 °C 程度での電池動作が 可能である。また、反応に関与するアニオン種が Al₂Cl₇つから Al₂Cl₆Br⁻へと変化させることで、反応時の分子内結 合解離速度が向上し、過電圧減少や充放電レートの改善が期待される⁻。これらの検証のため、Br を含む無機 イオン液体電解液中における硫黄の還元反応の電気化学挙動、および二次電池としての性能を調査した。

2. 実験

昇華精製した AlCl₃、NaBr、KBr を 61.0:26.0:13.0 のモル比で混合し、共晶点 (329 K) 以上に昇温して得られた無機イオン液体を電解液として用いた。正極は、硫黄とカーボンナノチューブ (CNT) を 50:45 (wt%) の比率で混合し、150 ℃ で 5 時間加熱して得られた黒色粉末に 5 wt%相当の PTFE を添加し、混錬・シート 化にしたものを Mo 板に圧着して作製した。電気化学測定はアルミニウム板を負極とし、2 電極式セルにて 80 ℃で実施した。全ての実験操作はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。

3. 結果および考察

金属アルミニウムを対極として得られた硫黄合材電極の サイクリックボルタモグラムは、1対の酸化還元波を示した (Fig. 1)。Yang らの報告¹から、この電流は下記に示す硫黄 /硫化アルミニウムのレドックス反応によるものである可 能性が高い。

$3S + 8[Al_2Cl_6Br]^- + 6e^- \rightleftharpoons Al_2S_3 + 8[AlCl_3Br]^- + 6[AlCl_4]^-$

この結果に対応して、定電流充放電試験においては1V付 近に明瞭なプラトーが確認され、Brを含まない電解液を用いた 場合と比較して、充放電時の過電圧が小さいことが確認され た。さらに、サイクル特性試験においても、電解液がBrを含まな い場合と比較して放電容量の減少が抑制された。これは、動 作温度の低下(80°C)によって活物質である硫黄が固体状 態で維持され、溶出が抑制された結果であると考えられる。

(1) H. Yang and L. Yin, Angew. Chem. Int. Ed., **2018**, 57, 1898-1902.



Fig. 1 Cyclic voltammograms of two-electrode system using a sulfur/CNT composite electrode and a metal Al electrode. A 61.0-26.0-13.0 mol% AlCl₃–NaBr–KBr inorganic ionic liquid was used as electrolyte. The measurement was performed at 353 K with a scan rate of 1 mV s⁻¹.

スピネル型 MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO₄ 系酸化物の第一原理計算を用いた 安定構造および電子構造解析

石橋 千晶, 〇竹内 陵, 北村 尚斗, 井手本 康 (東理大理工)

Analysis of Stable Structures and Electronic structure of Spinel MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO₄ using First-Principle calculation Chiaki Ishibashi, <u>Ryo Takeuchi</u>, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

次世代二次電池として Mg 二次電池はコストが低く、高い体積エネルギー密度を持ち、安全性に優れると 期待されている。しかし正極中での Mg イオンの拡散速度が遅いことや Mg イオンの挿入脱離が困難などの 問題点があるため、正極材料の探索が必要である。当研究室ではこれまでに、MgCo₂O₄に Ni および Mn を置 換することで電池特性が向上することを報告した¹⁾。しかし、複数の置換種をもつ非常に複雑な結晶構造で あるために実験的手法のみで安定な局所構造を予測することは困難である。そこで、第一原理計算を用いる ことで充放電前だけでなく充放電時の安定な局所構造まで明らかにすることが可能である²⁾。本研究では、 スピネル構造 MgCo_{2-xyz}Ni_xMn_yAl_zO₄の充放電前の安定な局所構造を第一原理計算を用いて明らかにし、電子 状態を明らかにすることを目的とする。

2. 実験

試料は逆共沈法にて合成し、400℃で焼成した。得られた試料について、粉末 X 線回折及び ICP を用いて 同定を行い充放電試験を行った。また、MgCo_{0.2}Ni_{0.5}MnAl_{0.3}O₄の系について VASP を用いて構造緩和計算およ び部分状態密度(DOS)計算を行い、Al 置換体と無置換体の電子状態や構造パラメータの比較を行った。さら に、先行研究の放射光 X 線全散乱測定(Spring-8, BL04B2)に基づく PDF フィッテイングを行い、計算結果の実 験値に対する妥当性について検討した。交換・相関ポテンシャルには GGA-PBE を用いた。

3. 結果および考察

試料は MgCo_{0.5}Ni_{0.5}MnO₄(以下、無置換体)を合成した。合成した試料について粉末 X 線回折を行ったところ、主要なピークはすべて立方晶(*Fd-3m*)のスピネル型構造に帰属され、単一相が得られた。ICPより、おおよそ仕込み組成通りであったが、Mgがどの試料でも若干少なくなる傾向が見られた。充放電試験の結果、初回放電容量が231mAh/gであり、良好な初回放電容量が得られた。次に、第一原理計算を用いて、MgCo_{0.2}Ni_{0.5}MnAl_{0.3}O₄(以下 Al 置換体)について複数のモデルを作成し、安定な局所構造の探索をした。初期構造の原子数、座標は先行研究の中性子回折測定の結晶構造解析による占有率の値を元に決定した¹⁾。約70通りの元素配置の組み合わせに対して構造緩和計算を行い決定した Al



Fig. 1 MgCo_{0.2}Ni_{0.5}MnAl_{0.3}O₄の 局所構造モデル

置換体の安定な局所構造を Fig.1 に示す。Fig.1 の安定構造の平均結合長や歪みパラメータ、BVS は、先行研 究の結晶構造解析の結果と概ね一致した。さらに、放射光 X 線全散乱測定による PDF 解析を行ったところ Rwp=13.8%であり、主要なピークと良い一致を示していることから、本研究で得られた安定構造は実験結果 に矛盾しない妥当なモデルであることが明らかになった。更に、Fig.1 に示す Al 置換体および無置換体につ いて PDOS 計算を行った。Al 置換体では、Co は 2 価と 3 価の間、Ni は 2 価に近いが 3 価の可能性も示唆さ れ、Mn は 3 価から 4 価の間にあると考えられる。また、無置換体では、Co が多い分 Co の軌道成分が全体的 に多いものの、Co の PDOS のピーク形状は Al 置換体と大きな違いは見られなかった。Mn も同様に殆ど変化 は見られなかった。しかし、Ni は eg 軌道の up spin が伝導帯に多く存在していることから、無置換体では、 より 3 価に近い状態であることが分かった。このことから、Al 置換体では Co よりも価数の高い 3 価の Al を 置換することで、電荷補償の観点から Ni が低価数になったことが明らかになった。また、電子密度解析を行 い結合性の議論を行った。その結果 Al 置換体では 8a サイトと O の間の結合が弱く、16d サイトと O 間の結 合が強いことから無置換よりも Mg が拡散し易く、充放電時にホスト構造が安定することが示唆された。 **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。

参考文献

1) 平田 悠貴, 東京理科大学修士論文 (2020), 2)C. Ishibashi et al., J. Mater. Sci., 55, 13852-13870 (2020).

スピネル型 α MgCo_{1.5}Mn_{0.5}0₄-(1-α) Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}0₄ 系酸化物の第一原理計算を用いた 安定構造および電子構造解析

石橋 千晶, 〇荻田 優介, 北村 尚斗, 井手本 康 (東理大)

 $\begin{array}{l} \mbox{Stable and Electronic Structure Analysis of Spinel-Type αMgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4-(1-\alpha)Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ \\ Using First-Principles Calculations \\ \mbox{Chiaki Ishibashi, <u>Yusuke Ogita</u>, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science) } \end{array}$

1. 目的

Mg 二次電池は Mg が二価であるため高い体積エネルギー密度が期待されており、次世代型二次電池として $研究が行われている。当研究室では、<math>\alpha Mg Co_{1.5} Mn_{0.5} O_4$ -(1- α) $Mg_{1.33} V_{1.57} Ni_{0.1} O_4$ の様々な固溶比および組成につ いて検討し、 α =0.3の組成において充放電容量およびサイクル特性が特に向上したことを報告した¹⁾。しかし、 多種類の遷移金属が含まれている複雑な系であるため局所構造が未解明であり、電池特性向上の原因は不明 であった。そこで本研究では、第一原理計算を用いて 0.3Mg Co_{1.5} Mn_{0.5} O_4-0.7 Mg_{1.33} V_{1.57} Ni_{0.1} O_4 (以下 MCMVNO03)の放電時の安定な局所構造を決定し充放電に伴う構造変化および Mg 挿入メカニズムを明らか にし、更に詳細な電子状態について明らかにすることを目的とする。

2. 実験

本研究では実際に MCMVNO03 を合成し充放電特性の確認も行った。試料は逆共沈法を用いて合成を行った。得られた試料について粉末 X 線回折による相の同定、ICP 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、放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8)を行い、Rietveld 解析 (RIETAN-FP)により平均構造を明らかにした。第一原理計算を用いて充放電前および放電後のモデルに対して構造緩和計算を行い、局所構造の探索を行った。計算ソフトには VASP、汎関数には GGA-PBE を用いた。カットオフエネルギーが 550eV、*k*-point メッシュは 1×2×2 を適用して第一原理計算を行った。放電後のモデルは充放電前および放電時のモデルに Mg を空孔である 16*c* サイトに挿入して作成した。

3. 結果および考察

得られた試料に対して粉末 X 線回折を行った結果、スピネル型構造 Fd-3mの単一相が確認され、ICPによる金属組成分析を行ったところ、Vの組成量が少ないものの、およそ仕込み組成通りに制御されていることが確認された。放射光 X 線回折測定による平均構造解析では良好なフィッティングが得られ、8a サイトには Mg と Co, Mn のカチオンミキシングが生じていることが確認できた。また、充放電曲線からは5 サイクルまで約 100 mAh/g の放電容量が確認された。

さらに第一原理計算を用いて充放電前および放電時の安定な局所構造を求めた。Fig.1 に MCMVNO03 の a) 充放電前および b) 放電時 (Mg 挿入量 0.375) における構造緩和後の安定構造をそれぞれ示す。 Fig.1 b)において、空孔 16c サイトに挿入した Mg を緑丸で示した。 Fig.1 a)に示した充放電前の安定構造と比較すると、b)に示した放電時の安定構造では一部の 8a サイトの原子が 16c サイトに移動する岩塩型構造に変化していることが明らかになった。挿入した Mg は結晶内に局所的に配位したモデルが放電時は安定な傾向であり、岩塩相とスピネル相が共存している構造変化が生じていることが明らかになっ



 Fig.1
 MCMVNO03 の a)充放電前

 および b)放電後の安定な局所構造

た。また、8a サイトにミキシングしている遷移金属の中でも特に Mn は 16c サイトへ移動しにくいことが明 らかになった。また、充放電前後の Bond Valence Sum (BVS)を比較したときに、放電時の V の BVS が特に減 少したため V が最も還元反応に関与していることが明らかになった。また、歪みパラメーターを充放電前後 で比較したところ、放電時でも 16d サイトの Co-O₆ 八面体の歪みは小さく、ホスト構造の安定性に寄与して いる可能性があることが明らかになった。部分状態密度(Partial Density of States :PDOS)計算を行った結果、充 放電前は V の価数は 4 価付近であったが放電時は 3 価近くまで還元され、Mg の挿入に伴い Co と Mn も価数 が低下していることが明らかになった。講演時は遷移状態計算の結果も示し Mg の拡散について議論する。 **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。 **参考文献** 1) Y. Idemoto and R. Okada et al., *Electochemistry*, **90**, 027002 (2022). S6-2会場 | S6.電池の新しい展開

セッション15(学生講演) 座長:池澤 篤憲(東京工業大学) 2022年9月9日(金) 15:45 ~ 16:30 S6-2 主催:電池技術委員会 Zoomはこちら

[2G19] 二酸化マンガンの2電子移動に基づく水系亜鉛二次電池の開発
 〇中村 巧汰¹、北村 仁¹、片山 祐²、中山 雅晴¹(1.山口大院創成科学、2.大阪大産研)
 15:45~16:00
 [2G20] アルカリ電解液における二酸化マンガン正極の充放電挙動に対する機能性セパレータの影響

〇岩﨑 朱璃¹、宮原 雄人¹、宮崎 晃平¹、李 昌熹¹、安部 武志¹、永塚 智三²、高見 洋史²、佐藤 康司² (1. 京都大学大学院、2. ENEOS)

16:00 ~ 16:15

[2G21] 酸化還元活性な亜鉛系金属有機構造体の開発

〇中鉢 智士¹、中村 天彰¹、吉田 司¹ (1. 山形大学大学院) 16:15 ~ 16:30

二酸化マンガンの2電子移動に基づく水系亜鉛二次電池の開発

〇中村 巧汰¹, 北村 仁¹, 片山 祐², 中山 雅晴¹ (山口大院創成科学¹, 大阪大産研²)

Development of an aqueous zinc secondary battery based on two-electron transfer of manganese dioxide Kohta Nakamura,¹ Jin Kitamura,¹ Yu Katayama,² and Masaharu Nakayama¹ (Yamaguchi Univ.,¹ Osaka Univ.²)

1. 目的

酸性電解液中での MnO₂/Mn²⁺の溶解/析出を正極反応とした MnO₂-Zn 電池が 2019 年に Qiao らによって提案された¹。この系 では 2 電子移動に基づく高い理論容量(617 mAh/g)の発現が可能 になる。しかし,充電時(Mn²⁺+H₂O→MnO₂+4H⁺+2e⁻)に正極基板 に析出した低導電性の MnO₂ は析出量(=充電量)が大きくなると 溶解しにくくなり,高エネルギー密度での可逆性が損なわれる という問題がある。具体的に言うと、いくつかの研究において 2 電子移動相当の質量比容量(~600 mAh/g)が報告されているが、1 mAh/cm² 以上の面積比容量と十分なサイクル安定性を伴う研究 例はほとんどない²。本研究では電解液に酢酸バッファーと鉄 (III)塩を添加することにより、2 電子移動メカニズムで放電容量 2 mAh/cm²を少なくとも 100 サイクル持続できたので報告する。

2. 実験

作用極として処理済みのカーボンクロス(CC),対極として炭 素棒,参照極として Ag/AgCl(sat. KCl)を備えたビーカーセル中で 充放電試験を行った。電解液には ZnCl₂+MnCl₂+酢酸バッファー (HOAc/ NaOAc)+FeCl₃ (pH 3.5)を用いた。印加電流密度は 1 mA/cm²とした。充電時に Mn²⁺の酸化により MnO₂ が電析するた め,充電過程の通過電気量(2.0 mAh/cm²=7200 mC/cm²)より MnO₂ の析出量(3.24 mg/cm²)を規定した。

結果および考察

Fig. 1 は 100 サイクルの充放電試験の結果である。放電過程で 充電過程と同じ 2.0 mAh/cm²に到達したことから,可逆な 2 電子 移動が達成されたことが明らかになった。つまり、この条件にお いて MnO₂/Mn²⁺の還元/酸化による溶解/析出が可逆的に進行し た。放電曲線は3つの領域からなる((i)0.8~0.45 V, (ii)0.45~0.3 V, (iii)<0.3V)。Fig. 2a は Fig. 1 の電解液から酢酸バッファーを除い たものである。充電プラトーは+0.85 Vから+1.2 V(Ag/AgCl)にシ フトしており、OAc⁻非存在下ではプロトンアクセプター不在の ため, 析出反応が起こりにくいと理解される。一方, Fig. 2b は Fig. 1 から Fe(III)塩を除いたときの結果である。初期放電容量(1.7 mAh/cm²)は充電量の 85%となっており, CC 上に MnO₂の"溶け残 り"がある。また, Fig. 1 の領域 ii と iii は見られない。サイクル 毎にプラトー領域が短くなっており、"溶け残り"の蓄積により、 溶解の可逆性がさらに低下した。以上より, Fe 種が卑側の電位 で MnO2の溶解を促進したことは明らかであり、それが領域 ii と iii に反映されたと理解される。



Fig. 1 Galvanostatic cycling of a CC electrode in an aqueous MnCl₂ solution containing acetate buffer and FeCl₃.



Fig. 2 Galvanostatic cycling of a CC electrode in the same solution as that in Fig. 1 but without (a) buffer or (b) FeCl₃.

D. Chao, W. Zhou, C. Ye, Q. Zhang, Y. Chen, L. Gu, K. Davey, S.-Z. Qiao, Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 7823.
 J. Lei, Y. Yao, Z. Wang, Y.-C. Lu, Energy Environ. Sci. 2021, 14, 4418.

【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(JPNP21006)の結果得られたものです。

アルカリ電解液における二酸化マンガン正極の充放電挙動に対する 機能性セパレータの影響

O岩﨑朱璃¹, 宮原雄人¹, 宮崎晃平¹, 李昌熹¹, 安部武志¹, 永塚智三², 高見洋史², 佐藤康司²(京大院 エ¹, ENEOS²)

Effect of Functional Separators on Charge-Discharge Behaviors of MnO₂ cathodes in Alkaline Media <u>Akari Iwasaki</u>,¹ Yuto Miyahara,¹ Kohei Miyazaki,¹ Changhee Lee,¹ Takeshi Abe,¹ Tomomi Nagatsuka,² Hirofumi Takami,² and Yasushi Sato² (Kyoto Univ.,¹ ENEOS Corporation²)

1. 目的

次世代の大型蓄電デバイスとして水系亜鉛二次電池が注目されている.¹水系亜鉛二次電池の正極材料の候補として低コストかつ資源量が豊富なマンガン系酸化物が魅力的であり、電解二酸化マンガン(EMD)が好ましいと考えられる.正極材料の候補として、低コストかつ資源量が豊富なマンガン系酸化物が魅力的であり、EMD と Cu²⁺や Bi₂O₃を複合化させることで、高い可逆容量を示すことが近年報告されている.² 亜鉛イオンを含む電解液において、EMD 正極は ZnMn₂O₄ への不可逆な相転移によって不活性化する一方、亜鉛負極との適合性の観点からは亜鉛イオンを含む電解液を使用する必要性があることから、機能性セパレータを用いた 2 電解液系に関する検討が近年行われている.³本研究では隔膜としてアニオン交換膜を用い、EMD 正極の充放電挙動を評価することで、Zn-MnO₂二次電池の構築へ向けた検討を行うことを目的とした.

2. 実験

合剤電極として、EMD、アセチレンブラック(AB)、およびポリフッ化 ビニリデン(PVdF)を混合後、Ni メッシュに圧着させたものを用いた. EMDへのCu²⁺およびBi₂O₃の複合化は既報³を参考に行った.電気化学測 定にはFig.1に示すような2室型セルを用い、参照極には水銀-酸化水銀 電極(Hg/HgO)、対極には亜鉛金属、アニオン交換膜にはFumasep®FAAM-75-PK(FuMA-Tech 社製)を用いた.電解液について、作用極室には6 mol dm⁻³ KOH 水溶液もしくは酸化亜鉛を飽和させた 6 mol dm⁻³ KOH 水溶液, 対極室には酸化亜鉛を飽和させた 6 mol dm⁻³ KOH 水溶液を使用した.電 気化学測定として定電流充放電を行い、電流密度は 30 mA g⁻¹、電位範囲は -0.6-+0.45 V(vs. Hg/HgO)に設定した.また放電生成物のキャラクタリ ゼーションとして、ラマン分光測定を行った.



EMD 合剤電極について、作用極室の電解液に亜鉛イオン種が飽和 されている場合と含まれていない場合における放充電結果の比較を Fig. 2 に示す.アニオン交換膜を用いることで作用極側への亜鉛酸イ オンの拡散を抑制する事ができ、サイクル特性が向上することが示唆 された.また,EMDへの Cu²⁺, Bi₂O₃添加系においても同様にサイク ル特性が向上することが明らかとなった.電気化学測定後における EMD のキャラクタリゼーション結果,想定されるサイクル特性向上 機構およびアニオン交換膜依存性については当日報告する予定であ る.

(1) B. Dunn et al., Science, 334, 924 (2011).

(2) G. Gautam et al., Nat. Commun., 8, 14424 (2017).

(3) J. Huang et al., Electrochem. Commun., 81, 136 (2017).



Fig. 1 Schematic illustration of a two-chamber cell with a functional separator.



Fig. 2 Discharge-charge curves of EMD cathodes in 6 mol dm⁻³ KOH solution with or without ZnO addition.

酸化還元活性な亜鉛系金属有機構造体の開発

〇中鉢智士,中村天彰,吉田司(山形大)

Development of Redox active Zn-based Metal-Organic Frameworks Satoshi Chubachi, Tensho Nakamura, and Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ.)

1. 目的

金属イオンと有機配位子が配位結合によって三次元構造を形成している金属有機構造体(MOF)は、その 多孔質構造ゆえにガス吸着材、触媒、二次電池の活物質への応用が期待されている。近年、我々はマイクロ 波水熱合成法及び電解析出法により亜鉛—テレフタル酸(Zn-TPA) MOF の合成に成功した^{(1), (2)}。Zn-TPA MOF(Zn₃(OH)₄(TPA)·6H₂O)は亜鉛由来のプロトン選択的な酸化還元特性を示したためプロトン移動型電池の 活物質への応用が期待された一方で、繰り返しの充放電により容易に溶解し、サイクル寿命は乏しいことが 明らかになった。これは、MOF 構造中の金属イオンが酸化還元に寄与しているためだと考えられ⁽³⁾、可逆的 な酸化還元活性をもつ有機配位子を導入した MOF を活物質とすることで解決できる可能性がある。本研究 では、可逆的な酸化還元を示し、TPA と類似した構造を持つ 2,5-ジヒドロキシテレフタル酸(DHTPA)を有 機配位子とした Zn 系の MOF の電解析出法による合成を試みた。

2. 実験

成膜は、70°C に調温した 5 mM ZnCl₂, 0.05 M KCl, 200 μ M DHTPA 飽和酸素水溶液中で、作用極である FTO を自作の回転ディスク電極 (RDE) に専用アタッチメントを介して取り付け、対極に白金、参照極に Ag/AgCl を用い、 ω =500 rpm, -1.0 V vs. Ag / AgCl で 600 秒間の定電位電解によって行われた。比較のため、DHTPA を添加していない電解液及び DHTPA の代わりに TPA を 200 μ M となるように添加した電解液でも同様の条件で成膜した。

3. 結果および考察

それぞれの電解時のクロノアンペログラムを Fig. 1 に示す。先 行研究より、DHTPA 無添加及び TPA 添加の条件で電解した場合、 ZnO 及び Zn-TPA MOF が生成される⁽²⁾。析出反応は以下の通り。

 $Zn^{2+} + \frac{1}{2O^2} + 2e^- \rightarrow ZnO$ [1] $3Zn^{2+} + TPA^{2-} + O_2 + 4e^- + 8H_2O \rightarrow Zn_3(OH)_4(TPA) \cdot 6H_2O$ [2]

式[2]より、予想される Zn-DHTPA MOF の析出反応は以下の通り。 $3Zn^{2+} + DHTPA^{2-} + O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow Zn_3(OH)_4(DHTPA)$



the electrodeposition for 600 s with [TPA], [DHTP] = 0 M, [TPA] = 200 μ M and [DHTP] = 200 μ M.

[3]

TPA 及び DHTPA の添加により、ZnO の電解析出時に観測された酸素還元に由来する電流値は減少した。Zn-TPA MOF の場合、生成された膜表面での酸素還元活性が ZnO に比べて低いために酸素還元が抑制されてい ると考えられており⁽²⁾、DHTPA の添加時にも同様の作用が働いている可能性が高い。得られた膜の XRD パ ターンより、DHTPA を添加した場合、Zn-TPA MOF で観測されたような低角側に現れる規則的なピーク確認 されず、FTO 由来のピークのみが確認された。SEM 像より、DHTPA を添加して得られた膜は、ナノワイヤ 状のポーラス構造を形成していた。ナノワイヤのサイズが数 nm 程度と極めて小さいことから、XRD でのピ ークの観測が困難だったと考えられる。また、EDS 分析の結果から、DHTPA 添加により得られた膜中には Zn, C, O の元素が均一に分布していた。この膜を 7 M アンモニア水溶液に溶かしたところ、UV-vis スペクト ルより、325 nm 付近に DHTPA 由来の吸収ピークが確認された。以上のことから、電解析出法によって Zn と DHTPA の複合体が形成されることが分かった。今後の展望としては、結晶サイズの向上による構造の決定及 び Zn-DHTPA 複合体の充放電特性を評価することで、可逆的な酸化還元活性をもつ有機配位子が MOF 活物 質のサイクル寿命に与える影響を明らかにする。

Y. Hirai, et al., *Microsys. Technol.*, 24, 699 (2018).
 X. Li, et al., *J. POWER SOURCES*, 160, 542–547 (2006)

(2) T. Nakamura, et al., ECS Trans., 88, 343 (2018).

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

一般講演1

座長:石本 修一(日本ケミコン(株)) 2022年9月8日(木) 09:15 ~ 10:30 S7 主催:キャパシタ技術委員会 Zoomはこちら

[1H01] シームレス活性炭を用いた EDLCにおける電気二重層形成過程の分析 O畠山 義清¹、中島 理貴¹、塚田 豪彦²、白石 壮志¹(1. 群馬大学、2. アイオン(株)) 09:15 ~ 09:30

- [1H02] 活性炭素繊維織布電極における電気二重層容量の電解液溶媒依存性(II) O白石 壮志¹、畠山 義清¹、渡辺 裕¹(1. 群馬大学) 09:30 ~ 09:45
- [1H03] 導電性ナノダイヤモンド電極を用いた水系電気二重層キャパシタの電解液濃度 の検討 O佐藤楓花¹、近藤剛史¹、東條敏史¹、湯浅真¹(1.東京理科大学)

09:45 ~ 10:00

- [1H04] 特異的なナノ空間電極反応を導き出せる分子構造の理解 〇滝本 大裕¹、仲宗根 魁哉¹、桂原 紅桜¹(1. 琉球大学) 10:00 ~ 10:15
- [1H05] 電気二重層キャパシタの電気化学モデリング O佟 立柱¹、永山 達彦¹ (1. 計測エンジニアリングシステム(株)) 10:15 ~ 10:30

シームレス活性炭を用いた EDLC における電気二重層形成過程の分析

〇畠山義清¹, 中島理貴¹, 塚田豪彦², 白石壮志¹(群馬大学¹, アイオン(株)²)

Analysis of the Process of Electric Double Layer Formation in EDLC Using Seamless Activated Carbon <u>Yoshikiyo Hatakeyama</u>,¹ Riki Nakajima,¹ Hidehiko Tsukada,² and Soshi Shiraishi¹ (Gunma Univ.,¹ AION Co.,Ltd.²)

1. 目的

電気二重層の形成は EDLC の蓄電機能の根元であり、それが充電時どのように形成され、放電時どのよう に失われるか、興味を持たれるところである。特に比表面積や蓄電容量と関連の深いミクロ孔内での電気二 重層形成は重要であり、水系 EDLC では単純な無機塩を電解質として、その形成を時間分解オペランド小角 X 線散乱 (SAXS) により追跡した例がある¹. 今回我々は、当研究室において開発したシームレス活性炭(モ ノリス状連通マクロ/ミクロ孔性カーボン)を電極とする有機電解液型 EDLC について^{2,3}、充放電状態におけ る時間分解オペランド SAXS 測定を行った。測定は正負極それぞれについて行い、充放電に呼応した散乱強 度の変化を観測した。散乱強度や X 線透過率の変化が何を意味しているか、何が議論可能なのか報告する。

2. 実験

マクロ孔径 5 μm の多孔性フェノール樹脂(アイオン製ミクロ ライト)を 800 °C において炭素化,900 °C において 4 h の CO₂ 賦活を行い,直径 16 mm,厚さ 0.7 mm,比表面積は 1600 m² g⁻¹ 程度の電極を調製した.5-azoniaspiro[4.4]nonane tetrafluoroborate

(SBP-BF₄)を1Mの濃度で含む propylene carbonate (PC)を電解 液とし、当研究室設計・製作の電気化学セルをオペランド SAXS 測定用に改良して EDLC を構築した⁴. 充放電の電流密度は 80 mA g⁻¹,電圧範囲は 0–2.5 V とし, SAXS 測定は高エネルギー加 速器研究機構フォトンファクトリーの BL-6A において行った.

3. 結果および考察

Fig.1 に充放電曲線を, Fig. 2 に対応する正極の時間分解 SAXS パターンを示した.充放電に対し, SAXS パターンが変化してい ることがわかる.また,負極は正極とは逆の傾向を示すことが明 らかとなった. SAXS パターンの変化はミクロ孔の散乱が現れる, 散乱パラメータが 2 nm⁻¹以上の領域でも確認された.正極では散 乱強度が充電時に増大,放電時に減少する.この変化は細孔内の 電子密度変化に由来していると推察される.実際に正極に吸着す る BF₄-の電子密度は PC よりも高く,炭素マトリクスとの電子密 度差が大きくなることで散乱強度が増大することがわかった.講 演では正負極の比較や透過率測定の結果についても報告する.

謝辞

本研究は科研費基盤 C (21K05255), 近藤記念財団研究助成 (2019-01), 群馬大学 F-マテリアルプロジェクトの支援を受けて行われ た.また放射光実験は,放射光共同利用実験課題 2020G055, 2022G101 において実施した.



Fig. 2 時間分解 SAXS パターン

(1) C. Prehal, D. Weingarth, E. Perre, R. T. Lechner, H. Amenitsch, O. Paris, V. Presser, *Energy Environ. Sci.* 8, 1725 (2015).

(2) S. Shiraishi, Bol. Grupo Español Carbón 28, 18 (2013).

(3) T. Tagaya, Y Hatakeyama, S. Shiraishi, H. Tsukada, M. J. Mostazo-López, E. Morallón, D Cazorla-Amorós, J. Electrochem. Soc. 167, 060523 (2020).

(4) Y. Hatakeyama, A. Suga, I. Shimabukuro, S. Sugimoto, S. Shiraishi, J. Electroanal. Chem. 878, 114603 (2020).

活性炭素繊維織布電極における電気二重層容量の電解液溶媒依存性(II)

〇白石壮志¹, 畠山義清¹, 渡辺 裕²(群馬大院・理工¹, 群馬大・エ²)

Electrolyte-solvent dependence of the electric double layer capacitance in activated carbon fiber electrode (II) Soshi Shiraishi,¹ Yoshikiyo Hatakeyama,¹ and Yuu Watanabe² (Gunma Univ.,¹ Gunma Univ.(former affiliation)²)

1. 目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)に用いる電解液の溶媒は、EDLCの内部抵抗だけでなく耐電圧にも関わる ため、その選択は重要である。スルホラン(SL)やエチルイソプロピルスルホン(EiPS)といったスルホン 類は EDLC 用電解液の溶媒として、プロピレンカーボネート(PC)などの炭酸エステル系電解液よりも耐電 圧に優れる^{1,2}。しかし、SL系電解液を用いた場合、活性炭電極のミクロ孔の発達度によっては著しいイオン 篩効果が生じ、PC 系電解液と比べて容量がかなり小さくなる²。本研究では、ミクロ孔の発達が中程度の活 性炭素繊維(ACF)織布電極を用いて種々の溶媒を用いた電解液中における電気二重層容量(Ca)を評価し、 活性炭電極のイオン篩効果に影響を与える溶媒の物理化学的因子について考察を行った。

2. 実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内にて 0.5 mol L⁻¹の(C₂H₅)₃CH₃NBF₄(0.5 M TEMABF₄)を種々の有機 溶媒(アセトニトリル(AN)、PC、SL、および EiPS)に溶解させ、複数の電解液を調製した。これらの電解 液中におけるフェノール樹脂系 ACF 不織布 (BET 比表面積: 1280 m² g⁻¹, 平均ミクロ孔幅: 0.95 nm) 電極の Ca を三極式・定電流法(電流密度 10 mAg⁻¹,電位範囲 2-4 V vs. Li/Li⁺, 40℃)にて評価した。なお、本研究では 速度論的な効果、すなわち電解液のイオン伝導度が ACF の Cd に影響しないように電流密度を 10 mA g ⁻¹と非 常に小さく設定した。

3. 結果および考察

各電解液を用いた場合の定電流分極曲線を Fig.1 に示 す。また、各分極曲線から算出した Calを Table 1 にまと めた。イオン導電性が低い希薄な電解液(0.1 M TEMABF₄/PC) 中の C_{dl}は、0.5 M 濃度の場合とほぼ同程 度であった。この結果から十分に遅いレートであれば、 Cuに対するイオン伝導度の影響は小さいと言える。

スルホン (SL, EiPS) 系電解液では ACF の自然電位(約 3Vvs.Li/Li+) 以下の電位領域での曲線の傾きが急であっ た。これは、カチオン吸脱着に関してイオン篩効果が著 しく、カチオン吸脱着容量が小さいことを表している。

各種溶媒の粘性率は、SL(10 mPa s, 30 °C) > EiPS(5.6



Fig. 1 Polarization curves of activated carbon fiber cloth electrode in 0.5 M TEMABF4/solvents or 0.1 M TEMABF₄/PC with three-electrode cell.

mPas, 25°C) > PC (2.5 mPas, 25°C)) > AN (0.35 mPas, 25°C) であることから、Caは粘性率が支配してい るように見える。しかし、自然電位以上の領域(3-4V vs. Li/Li)での分極曲線の傾きから求めたアニオン吸 脱着に関わる容量は、溶媒依存性が小さかった。一方、溶媒の分子体積(@40°C)については、EiPS(0.21 nm³) >SL (0.16 nm³) > PC (0.14 nm³) > AN (0.089 nm³) の順となっており、溶媒の分子体積も容量の溶媒依存性 を決める重要な因子と考えられる。ミクロ孔内に存在する溶媒の分子体積が大きければミクロ孔内の電解質 イオン、特にイオン径の大きなカチオンの吸脱着が妨げられると考えられる。

(1) K Chiba et al I Electrochem Soc 158	
(1) K. Chiba, et al., 5 . Electrochem. Soc., 156,	
A872 (2011).	1
(2) Y. Watanabe and S. Shiraishi, TANSO, 288,	1
128 (2010)	
128 (2019).	Cation

Table 1	Capacitance in 0.5 M TEMABF ₄ /solvents ((10 mA g	z ⁻¹)
---------	--	----------	-------------------

	Capacitance/F g ⁻¹				
Process	PC	PC	AN	SL	EiPS
		(0.1M)			
Cation Adsorption (3→2 V vs. Li/Li)	89	92	119	29	34
Anion Adsorption (3→4 V vs. Li/Li)	105	106	118	101	92

A

導電性ナノダイヤモンド電極を用いた水系電気二重層キャパシタの電解液濃度の検討

〇佐藤楓花・近藤剛史・東條敏史・湯浅真 (東理大)

Investigation of Electrolyte Concentration in Aqueous Electric Double-layer Capacitors with Conductive Nanodiamond Electrodes <u>Fuka Sato</u>, Takeshi Kondo, Toshifumi Tojo, and Makoto Yuasa (Tokyo Univ. of Sci.)

1. 目的

電位窓の広い電極材料であるホウ素ドープナノダイヤモンド(BDND)と電位窓の広い電解質水溶液であ る高濃度過塩素酸ナトリウム水溶液を組み合わせることで、セル電圧の大きい水系 EDLC を作製可能である ことを示してきた。本研究ではさらなるエネルギー密度、出力密度の大きなデバイス作製を目指し、電解液 に使用している過塩素酸ナトリウム水溶液の最適濃度を検討した。

2. 実験

マイクロ波プラズマ CVD 法によりナノダイヤモンド粒子表面にホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 層を 成長させた後、空気中で熱処理を行って BDND を作製した。電極材料として BDND とポリフッ化ビニリデ ン (PVDF) を混錬し、BDND インクを作製した。その後、チタン箔に BDND インクを塗布することで電極 を作製した。電解液に 1,5,8 および 9 M 過塩素酸ナトリウム水溶液を用いて試作セルを作製した。電気化学 特性評価として、CV、定電流充放電試験を行い、エネルギー密度のレート特性について評価した。

3. 結果および考察

電解液濃度を1,5,8および9Mとしたデバイスにおける 電流密度とエネルギー密度の関係を図1に示す。高電流 密度において、8Mが最もエネルギー密度が大きくなって いる。この要因として、水の電気分解の抑制および電解 液の粘度が影響していると思われる。電解液が高濃度に なるほど、水溶液中の水分子が相対的に少なくなり、水 素結合が形成されにくくなる。これにより、水分子内の O-H結合が強まることで水の電気分解が抑制され、セル 電圧が向上する。実際に、1,5Mのセル電圧は2.0V、8, 9Mのセル電圧は2.3Vとなり、セル電圧が向上した。ま た一方で、濃度が増加するにつれて、電解液の粘度が上が り導電率は低下する¹。このことから、濃度が高いほど 高電流密度では容量が小さくなり、それに伴ってエネル ギー密度も低下したと考えられる。以上のことから、8 Mが最適であると判断した。





図 1 各濃度の NaClO₄ 中における BDND 電極の電流密度に
 対するエネルギー密度 (定電流充放電試験により算出)

特異的なナノ空間電極反応を導き出せる分子構造の理解

〇滝本大裕,仲宗根魁哉,桂原紅桜(琉球大)

Understanding the anomalous redox reaction of nano-confined molecules Daisuke Takimoto, Kaiya Nakasone, and Kureo Katsuhara (University of the Ryukyus)

1. 目的

キノン誘導体は,所望の電極特性を導き出せる設計自由度が高い利点の一方で,電荷移動抵抗が大きく, 酸化還元応答が乏しい.我々は,キノン誘導体を活性炭の1nm未満のナノ空間へ束縛させることで,酸化還 元応答が吸着系の挙動を示すことを発見した¹.この特異的な酸化還元反応は,ナノ空間に分子を束縛させた ことに起因することを明らかにした.本研究では,この特異的な酸化還元反応を導き出せる分子構造を明ら かにするとともに、キノン誘導体の構造が吸着量と反応速度定数に影響するか検討した.

2. 実験

種々のキノン誘導体を 0.5 M H₂SO₄に溶解し, 市販の活性炭を加えて混合・吸引ろ過することで, キノン誘 導体を束縛させた粉末状電極材料を作製した.これを超純水に分散しグラッシーカーボン電極へ 20 µg-carbon cm⁻²となるようにキャストし, その後 1 wt.% Nafion 溶液をキャストして試験電極を作製した.電気化学測定 は,対極に Pt メッシュ,参照極に銀塩化銀電極 (Ag/AgCl)を使用し, 0.5 M H₂SO₄ (25 ℃) で行った.キノ ン誘導体の吸着量を評価するために, 種々濃度のキノン誘導体と活性炭粉末の混合溶液を作製し,遠心分離 した後の上澄み溶液を用いて紫外可視吸収スペクトルで検討した.また, Laviron 式を用いて反応速度定数 (sec⁻¹)を求めた².

3. 結果および考察

種々分子の吸着に関して,吸着量と分子構造にどのよ うな関係があるか検討した.その結果,官能基の数が増 加するにつれて,吸着量が減少することがわかった.官 能基同士の静電的反発により吸着阻害が起きたため,官 能基と吸着量に関係があると考えられる.

種々分子に対する電気化学特性を評価した.その結 果,全ての束縛分子で吸着系の挙動に起因する酸化還元 応答を得られた.Laviron 式を用いて反応速度定数を算 出した結果,多環式化合物になると,反応速度定数が小 さくなることがわかった.これらの結果から,分子構造 は反応速度定数に影響を与える因子であることがわか った.

【謝辞】

本研究は、公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団 研究助成、公益財団法人近藤記念財団研究助成、および 公益財団法人東京応化科学技術振興財団の支援を受け て実施しました.関係各位に感謝申し上げます.

【参考文献】

1. D. Takimoto, K. Suzuki, R. Futamura, T. Iiyama, S. Hideshima, and W. Sugimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 31131 (2022).

2. E. Laviron, J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., **101**, 19 (1979).



Figure 1. Cyclic voltammograms of (a) BQDS, (b) HQ, (c) AQS, (d) AQDS in 0.5 M H_2SO_4 and (e) [Fe(CN)₆] ^{3-/4-} in 0.1 M KNO₃.

電気二重層キャパシタの電気化学モデリング

○佟 立柱¹, 永山 達彦¹ (計測エンジニアリングシステム¹)

Electrochemical Modeling of Electric Double Layer Capacitor <u>Lizhu Tong</u>¹, Tatsuhiko Nagayama¹ (Keisoku Eng. Sys.¹)

1. 目的

近年,電気化学キャパシタが二次電池に比べて高出力,長寿命の蓄電デバイスとして注目を浴び,盛んに 研究開発が行われている¹. その中でも電気化学キャパシタの代表である電気二重層キャパシタ(EDLC) は高 い信頼性,低環境負荷,入出力特性の高さなどの特徴を持ち,様々なアプリケーションに適用されている. 電気二重層キャパシタは電極と電解液との界面に生じる電気二重層を利用し,電荷を蓄える蓄電デバイスで ある. 充放電時に正極表面にマイナスイオンが,負極表面にプラスイオンが物理的に吸脱着する. その際に 電極と電解液との間に化学反応を伴わないため,充放電速度が速く,かつ繰り返し充放電による劣化が少な く長寿命である.

2. 実験

電気二重層キャパシタにおける幅が数ミクロンの多孔性炭素電極はナノサイズ細孔の凝集体である.多孔 性電極理論は電気化学モデルとしてリチウムイオン二次電池の解析に非常に多く応用されてきた². 多孔性 電極理論とともに希釈溶液理論は電気二重層キャパシタの解析に応用されている³.電気二重層キャパシタ の電極表面に表面電荷qの変化に対する化学種の濃度変化, dq_i/dqは,式(1)で示される.

$$z_j F j_j = -C \frac{dq_j}{dq} \frac{\partial (\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t}$$
(1)

ここで、 j_j は流束、Fはファラデー定数、 z_j はイオンの価数、 $\Phi_1 \ge \Phi_2$ はそれぞれ電極(マトリックス)電位と 電解質電位、Cはキャパシタンスである.電解液における電流密度iは次式で求まる.

$$\frac{\partial i}{\partial x} = aC \frac{\partial (\Phi_1 - \Phi_2)}{\partial t}$$
(2)

ここで, aは比表面積である.

3. 結果および考察

本研究では、多孔性電極理論を採用し、汎用解析ソフト ウェア COMSOL Multiphysics[®]によって電気二重層キャパ シタのモデリングを行った.計算ジオメトリは 0.93 M の塩 濃度である活性炭ーセパレーターー活性炭の 1D モデルで ある.ネルンスト・プランク式に基づく 3 次電流分布とイ ベントのインターフェースを用いて電気二重層キャパシ タの定電流 CC 充電—定電圧 CV 放電、定電流 CC 充放電 の計算を実行した.

図1は電気二重層キャパシタの充放電の1Dモデルの計算結果である.計算値(実線)は試験値(記号)³と一致した結果を図1(a)に示した.希釈溶液および多孔性電極の計算理論が電気二重層キャパシタの解析に適することを明らかにさせた.1mA/cm²,2mA/cm²,3mA/cm²,5mA/cm²の定電流 CC での充放電特性も得て,図1(b)に示された.

- (1) 野原愼士, 表面と真空 62 (12), 698-702 (2019).
- (2) 佟立柱, 福川真, 計算工学, Vol. 25, No. 4, 4145-4150 (2020).
- (3) M.W. Verbrugge and P. Liu, J. Electrochem. Soc. 152 (5), D79–D87 (2005).



(a) CC charge and CV discharge with a comparison with the experimental value (symbols).



Figure 1. Potential profiles on charge - discharge of an electric double layer capacitor.

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

特別講演1

座長:白石 壮志(群馬大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 12:15 S7 主催:キャパシタ技術委員会 Zoomはこちら

[1H06] 金属有機構造体、共有結合性有機構造体の焼成過程における多孔質炭素化メカ ニズムの分析~キャパシタ電極への応用~

○梅澤 成之¹ (1. 星和電機(株))
 10:45 ~ 11:30

- [1H07] 電気二重層エレクトレットの新展開
 - 〇小野 新平¹(1. 一般財団法人電力中央研究所)

11:30~ 12:15

金属有機構造体,共有結合性有機構造体の焼成過程における多孔質炭素化メカニズム分析 ~キャパシタ電極への応用~

〇梅澤成之(星和電機株式会社)

Mechanism underlying Pore Generation of Metal-Organic Frameworks/Covalent-Organic Frameworks-derived Carbons, and their Electrochemical Properties <u>Shigeyuki Umezawa</u> (SEIWA ELECTRIC MFG. CO.,LTD.)

1.目的

電気二重層キャパシタ電極材料に用いられる炭素の開発は、電極としてのいくつかの必要条件が課せられ、 それらに応じて、高比表面積、異種元素ドープ、あるいは金属粒子担持などの設計指針が決定される.組成、 結晶性、微細構造などが既知である炭素前駆体の焼成過程を詳細に分析することで、前駆体の性質が如何に して細孔形成に寄与しているかを明らかにすることを本研究の目的とする.金属有機構造体(Metal-organic frameworks (MOFs))、共有結合性有機構造体(Covalent-organic frameworks (COFs))の組成、結晶構造は既知で あるものが多く、これらを焼成し、キャパシタ電極として評価した研究は数多く報告されている¹.本講演の 前半は、亜鉛含有 MOF の焼成過程、得られた炭素のキャパシタ電極特性、後半はボロン含有 COF 焼成体の キャパシタ電極特性について報告する.

2. 実験

組成の異なる2種類の亜鉛(Zn)含有 MOF, ZMOF1($C_{16}H_{10}O_{4}Zn$)とZMOF2($C_{8}H_{4}O_{4}Zn$)を合成した.また比較 サンプルとして ZIF-8 ($C_{8}H_{10}O_{4}Zn$)を合成した.また比較 サンプルとして ZIF-8 ($C_{8}H_{10}O_{4}Zn$, SigmaAldrich 社製 Z1200)を用意した.得られた2種類のZMOF1,ZMOF2,そ して ZIF-8を200mL/min の窒素雰囲気のもと,10°C/min で 1000℃まで焼成し、5時間温度保持した後、自然冷却し、 得られた炭素(CZMOF1, CZMOF2, CZIF-8)の比表面積を測定 した.次に、ZMOF1,ZMOF2,そして ZIF-8を同じガス雰 囲気・流量,昇温速度で1100℃まで加熱しながら、その場 X線回折測定を行い、MOFの構造変化とZnの挙動について調べた.



Fig.1. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms and (b) Average pore size distribution of CZMOF1, CZMOF2, and CZIF-8

3. 結果および考察

Fig.1 に窒素吸着の測定結果 を示す. CZMOF1, CZMOF2, CZIF-8 の比表面積は 1266, 2678, 1369 m² g⁻¹ と算出された. Fig.2 は ZMOF1, ZMOF2, ZIF-8 の 400 から 1100℃までの XRD パターンを示 す. ZMOF1, ZMOF2 は 500℃付近か ら Zn0 の回折ピークが現れ, そ れぞれ, 950℃, 1050℃で消失し



ている. これは ZnO が炭素 (C) に還元され, Zn になり (ZnO + C \rightarrow Zn + CO), 更に Zn が昇華することで細孔 が生成したことを示唆している². ZMOF2 の Zn/C 比 (0.125) は ZMOF1 の 0.0625 に比べて大きく, 生成する ZnO 量が多く, それを還元する炭素の量も必要であり, 細孔をより多く生成したのではないかと考察している. 一方で, ZIF-8 の Zn/C 比は 0.125 であるが, ZnO の回折ピークは確認されない. これは, 不活性雰囲気 の焼成条件では, 炭素前駆体に酸素元素が含まれなければ, ZnO は生成しないためと考えられる. 当日の講演 では, 500℃までの MOF 骨格の変化, 高温領域 (~1000℃) における酸素元素の多孔質化への影響と, キャパシタ電極特性について詳細に報告する.

(1) A. Mohanty, et. al., J. Power. Sources. 488, (2021).

(2) B. Yan, et. al,, *Mater. Des.* **201**, (2021).

電気二重層エレクトレットの新展開

〇小野新平, 三輪一元 (電中研)

New Developments Using Electric Double Layer Electrets Shimpei Ono, and Kazumoto Miwa (CRIEPI)

1. 目的

イオンを利用した次世代エレクトロニクスである 「イオントロニクス」に注目が集まっている。そもそ も生命は、イオンおよび電子を利用して、センシン グ・情報伝達を行っている。しかし、現時点でイオン を利用したデバイスで実用化まで進んだのは電池や 電気二重層キャパシタに留まっている。これらの現 状を打破するために、我々は電解質に電圧を印加し た際に形成された電気二重層を利用したエレクトロ ニクスの開発を行っている。イオンの動きを制御し、 その機能を積極的に利用することで、材料の新機能 の探索も行うことができるようになった。

本講演では、電気二重層を形成した後に、イオンの 動きを固定化しエレクトレット(永久電荷)として利 用する研究に関して、その作製法、振動発電素子やエ レクトロニクス応用について紹介する。



図 電気二重層エレクトレットを利用した振動発電 素子の概念図。

2. 実験

電気二重層エレクトレットの作製には、陽イオン、陰イオン共に不飽和結合をもつイオン液体を選択した。 アクリレート系のポリマー材料、イオン液体、光重合開始剤を混合し、電極で挟み電圧を印加して電気二重 層を形成する。電圧を印加した状態のままで、UV 照射することで、イオン液体とポリマーが重合し電気二重 層エレクトレットを作製した。現時点では、電気二重層エレクトレット中の 99%以上のイオンを固定するこ とができるようになった。

3. 結果および考察

イオン液体の作り出す電気二重層がエレクトレット化していることを確かめるために、電気二重層エレク トレットを利用した振動発電素子を作製した(図)。電気二重層エレクトレットに、電極を接触、もしくは解 離することで、静電誘導で電極に電荷が蓄積、もしくは放出され、電流が流れる。また、電気二重層エレク トレットの陽イオンが蓄積している面と陰イオンが蓄積している面に電極を接触させたところ、発生する電 流が反転することから、電気二重層が固定化できていることを確認できた。直径 5mm の電気二重層エレクト レットを電極で挟み、電極と接触と解離を繰り返した結果、負荷抵抗 1MΩの両端に発生する電圧(流れる電 流量に比例)は最大で14Vに達し、0.13µJの電力量が得られた。この電力量は、単位面積あたりでは最大値 に近く、電気二重層エレクトレットによる発電が有効であることを示している。

また、電気二重層エレクトレットが電極に接触する瞬間を注視すると、接触の直前より電流が増加してい ることがわかる。これは、電気二重層エレクトレットが電極に近づくことにより、静電誘導で電極に電荷が 誘起されていることに起因する。電気二重層を利用した振動発電素子の発電メカニズムは完全に理解されて いる訳ではないが、静電誘導だけでなく、摩擦発電、接触帯電などが複雑に絡み合った発電であることがわ かってきた。

最近では、電気二重層エレクトレットの超強電界を利用することで、半導体材料に電気二重層エレクトレットを貼り付けるだけで、電子状態の制御もできるようになった。この電気二重層エレクトレットの研究は、 はじまったばかりであり、今後の発展が期待される。

本研究は、JST、さきがけ JPMJPR17R3、CREST JPMJCR15Q4、JPMJCR21Q2の支援を受けたものである。

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

一般講演2

座長:畠山 義清(群馬大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S7 主催:キャパシタ技術委員会 Zoomはこちら

[1H08] 酸素官能基を制御した酸化グラフェンの電気化学特性

〇鯉沼 陸 p^1 、河田 陸 d^1 、津川 樹¹、畠山 一翔¹、伊田 進太郎¹ (1. 熊本大学)

13:45 ~ 14:00

[1H09] サイズの異なる2種ナノシートを用いた複合電極の電荷蓄積挙動 O竹村 祐太¹、齋藤 亮太¹、アンガ ヘルマワン²、村松 佳祐³、杉本 渉^{1,2,3}(1. 信州大学大学院 繊維 学専攻、2. 信州大学繊維学部、3. 信州大学先鋭材料研究所) 14:00 ~ 14:15

[1H10] イオノゲルを用いた耐水性複合負極の開発

〇小林 奈緒¹、村松 佳祐²、杉本 渉^{1,2,3} (1. 信州大学大学院 繊維学専攻、2. 信州大学先鋭材料研究 所、3. 信州大学繊維学部)

14:15 ~ 14:30

酸素官能基を制御した酸化グラフェンの電気化学特性

○鯉沼 陸央¹、河田 陸人¹、津川 樹¹、畠山 一翔¹、伊田 進太郎¹(1. 熊本大学)

Electrochemical behavior of graphene oxide with controlled oxygen functional groups <u>Michio Koinuma</u>,¹ Rikuto Kawata,¹ Tatsuki Tsugawa,¹ Kazuto Hatakeyama,¹ and Shintaro Ida¹ (Kumamoto Univ.¹)

1. 目的

一般的な酸化グラフェン(GO)の作製法である Hummers 法で作製した GO 表面には、多種の酸素官能基が存 在しており、その酸素官能基が、電気絶縁性・プロトン伝導性などの様々な特性に大きな影響を与えている。 また、GO の酸素官能基は、還元によって減少し、その還元状態は、還元方法によって制御できることを報告 した。¹⁾ また、Hummers 法で作製した GO は、様々な酸素官能基を持つだけでなく、作製プロセスの酸化で 面内に多くの欠陥が生じるために、還元メカニズムを厳密に検討することは困難であった。一方、Brodie 法 で作製した GO は、エポキシ基の単一酸素官能基を有し、ほとんど欠陥がなく、非常に高い結晶性もつこと を報告してきた。²⁾ そこで、本研究では欠陥のない GO を様々な pH の水溶液中において、電気化学的に還元 することで電気化学的還元による GO の還元メカニズムを検討したので報告する。

2. 実験

Hummers 法と Brodie 法により作成した GO(それぞれ HGO, epGO とする)を N.N-ジメチルホルムアミド

に分散させ、グラファイトホイル基板上に滴下し、電極面積が10mm×10mmの 電極を作製した。KOH(塩基性)、リン酸緩衝溶液(中性)、HNO3(酸性)など の様々な溶液中で電流-電位曲線を測定した。また、電気化学還元後の電極表 面の組成や化学状態をXPS、FT-IRおよびRamanで測定し、酸素官能基と還元 電流の関係を検討した。電気化学測定には三電極法を採用し、対極として白金 板、参照極としてAg/AgCI電極を用いて測定を行なった。

結果および考察

Fig.1 は、中性溶液であるリン酸緩衝溶液中で測定した HGO および epGO 電極の電流一電位曲線である。epGO 電極の還元ピークの方が正電位になり、ピークの半値幅は狭くなった。Fig.2 は、リン酸緩衝溶液中で Fig.1 の電流一電位曲線をもとに、種々の還元電位で還元した電極表面の XPS 測定結果である。0 V付近の還元ピークは、エポキシ基の一部がヒドロキシ基に還元されることにより生じ、-0.4 V付近のピークは、エポキシ基が還元されることで表面の酸素 官能基がほとんど存在しなくなったことを示している。以上の結果から、エポ

キシ基のみをもつ epGO 電極は、中 性溶液中でほぼ完全に還元されるこ とが分かった。一方、様々な酸素官 能基を有する、HGO 電極では、電気 化学還元では、表面に一部、ヒドロ キシ基とカルボキシ基が残ることが わかった。現在、酸性溶液、塩基性 溶液中における epGO および HGO 電極の還元状況を検討しており、GO の電気化学還元メカニズムのpH効果 についても報告する。





Fig.2 リン酸緩衝溶液中 において様々な電位で保 持した epGOの XPS C1s スペクトル

1) M. Koinuma et. al., Chem. Lett. 42, 924-926 (2013).

2)T. Tsugawa et al., Bull. Chem. Soc. Jpn. 94, 2195-2201 (2021).

サイズの異なる2種ナノシートを用いた複合電極の電荷蓄積挙動

O竹村祐太¹, 齋藤亮太¹, アンガヘルマワン², 村松佳祐³, 杉本渉^{1,2,3} (信州大学大学院繊維学専攻¹, 信州大学繊維学部², 信州大学先鋭材料研究所³)

Charge accumulation behavior of composite electrodes with two types of nanosheets with different size <u>Yuta Takemura</u>,¹ Ryota Saito,¹ Angga Hermawan,² Keisuke Muramatsu,³ and Wataru Sugimoto^{1,2,3}. (Department of Textile Science and Technology, Shinshu University¹, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University², Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University³)

1. 目的

層状化合物を剥離することで得られるナノシートは高い比表面積を有する電極材料の1つとして注目されている。電極材料に用いる場合、ナノシートの再積層が生じ電解液イオンの拡散長や直列抵抗が増加することによりナノシートの電気化学的な利用率が低下する。電子伝導性の低い材料においては、特に再積層により電極全体の電子伝導性の低下が生じ利用率の低下が著しい¹。電極全体の電子伝導性を向上させるためにカーボン系材料を複合することが多いが、我々は少量の酸化ルテニウムナノシート(RuO₂(ns))を複合化することで導電助剤として機能することを見出した²。そこでナノシートの導電助剤としての挙動を検討するため、高い電子伝導性を有するナノシートとして RuO₂(ns)と電子伝導性の低い酸化マンガンナノシート(MnO₂(ns))をナノシート複合電極のモデルとした。本研究では、ナノシートサイズによる RuO₂(ns)-MnO₂(ns)複合電極の電荷蓄積挙動への影響を検討した。

2. 実験

既報^{3,4}を参考に MnO₂(ns)と RuO₂(ns)を合成した。超音波照射による破砕の有無で RuO₂(ns)のサイズを大型 と小型に分類した。MnO₂(ns)と RuO₂(ns)(大型)または RuO₂(ns)(小型)を所望のモル比で混合し、二成分系ナノ シートコロイドを調製した。グラッシーカーボン電極上に混合コロイド溶液を滴下後乾燥し、これを作用極 とした (20 μg cm⁻²)。電化蓄積能の評価は、サイクリックボルタンメトリーにて行った (2–500 mV s⁻¹, 0.6–1.2 V vs. RHE, 1.0 M Li₂SO₄ (25°C))。

3. 結果および考察

RuO₂(ns)(大型) - MnO₂(ns)(大型)複合体の サイクリックボルタモグラムを示す(v = 2mV s⁻¹)(Fig.1(a))。MnO₂(ns)に対しモル比 20% の RuO₂(ns)を添加すると MnO₂(ns)に由来す ると考えられる酸化還元電流(1.0 V vs. RHE) と電気二重層電流が増大した。これは高い電 子伝導性を有する RuO₂(ns)の添加によって、 電極全体の電子伝導性が向上したためであ ると考えられる。このことから、RuO₂(ns)が 導電助剤として機能していることを確認し た。続いて、小型化した RuO₂(ns)を MnO₂(ns) と複合し、サイクリックボルタンメトリーを



Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a) $RuO_2(ns)(large)$ -MnO₂(ns)(large) composites and (b) $RuO_2(ns)(small)$ -MnO₂(ns)(large) composites (molar ratio ($RuO_2:MnO_2 = 20:80$, v = 200 mV s⁻¹), (c) specific capacitance of the composite as a function of RuO_2 content (v = 200 mV s⁻¹), (amount of deposition: 20 µg cm⁻², 1.0 M Li₂SO₄(25°C)).

行った ($v = 200 \text{ mV s}^{-1}$) (Fig.1(b))。RuO₂含有量 20%において、RuO₂(ns)(大型)を用いた場合の酸化還元電流 と電気二重層電流は、RuO₂(ns)(小型)よりも大きい。RuO₂(ns)(大型)の方が複合電極全体の電子伝導性の向上 に寄与しやすいことを示唆する。また、RuO₂(ns)(小型)を用いた複合電極の場合は高い比静電容量が得るため には RuO₂(ns)(大型)よりも多くの RuO₂ 量を必要とした(Fig. 1(c))。したがって、導電助剤として機能する RuO₂(ns)のサイズが大きい方が、複合電極中の導電パスのネットワーク構造が形成しやすいと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、科学技術振興機構(JST)の産学共創プラットフォーム共同推進プログラム

- (OPERA JPMJOP1843)からの委託および石福金属興業(株)との共同研究による成果である。
- 1. A. Gambou-Bosca and D. Bélanger, J. Mater. Chem. A, 2, 6463 (2014).
- 2. R. Saito, Y. Sato, D. Takimoto, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, 88, 107 (2020).
- 3. Y. Omomo, T. Sasaki, Wang and M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 125, 3568 (2003).
- 4. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto, Inorg. Chem., 49, 4391 (2010).

イオノゲルを用いた耐水性複合負極の開発

〇小林 奈緒¹, 村松 佳祐², 杉本 渉^{1,2,3} (信州大学大学院繊維学専攻¹, 信州大学先鋭材料研究所², 信州 大学繊維学部³)

Development of water-stable multilayered anode using ionogel Nao Kobayashi,¹ Keisuke Muramatsu,² and Wataru Sugimoto^{1,2,3} (Department of Textile Science and Technology, Shinshu University,¹ Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University,² Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University³)

1.目的

耐水性複合負極と活性炭正極を用いた水系ハイブリッドキャ パシタは、4 V 級のセル電圧が得られるため高いエネルギー密度 を有する蓄電デバイスとして期待できる¹. 複合負極は、リチウ ムを水系電解質から保護する水に安定な固体電解質、固体電解質 とリチウムの接触を防ぐリチウムイオン伝導性中間層、負極材料 のリチウムの三層から構成される. これまで中間層として、イオ ン液体を含侵させた高分子ゲル電解質を用いてきたが、界面抵抗 が高いことが課題であった². 本研究では、sol-gel 法を用いて固 体電解質上に成膜可能なイオノゲルに着目し³、イオノゲルの成 膜条件が抵抗に与える影響を検討した.

2. 実験

水に安定なリチウム複合負極は,耐水性固体電解質として LTAP(Li_{1+x+y}Ti_{2-x}Al_xSi_yP_{3-y}O₁₂(x=0.3, y=0.2), 150 µm, オハラ社 製),中間層としてシロキサン系イオノゲル,負極にリチウム箔を 用いて作製した.イオノゲルの合成は既報⁴を参考に,イオン液 体に 0.5 M リチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)/1-メ チル-1-プロピルピロリジウムビス(フルオロスルホニル)イミド (P13FSI)を用いて, sol-gel 法で行った.電気化学インピーダンス 測定を行いリチウム複合負極の各抵抗成分を分離し,評価した.

3. 結果および考察

自立膜および固体電解質 LTAP 上にキャスト成膜したイオノゲ ルを用いて複合負極を作製した.複合負極の電気化学インピーダ ンススペクトル,および等価回路をもとに各抵抗成分を分離した 結果を Figure 1 に示す.同程度の膜厚の場合,自立膜とキャスト 膜でバルク抵抗および粒界抵抗は有意な差がないのに対して,界 面抵抗はそれぞれ 609 Ω cm², 185 Ω cm² と成膜方法が大きく影響 した.イオノゲルは無機のシリカ骨格のため柔軟性に乏しく,自 立膜ではイオノゲルと LTAP の接触面積が低下した一方で,キャ



Fig. 1 (A) Impedance spectra of Li | ionogel buffer layer with different film formation and thicknesses | LTAP | 1.0 M Li₂SO₄ | Pt cell at 25°C. (B) Deconvoluted resistance using an equivalent circuit.

スト膜では緻密な界面を形成したことが界面抵抗の低下に寄与したと考えられる.また,キャスト成膜により薄膜化が可能となり膜厚が低いイオノゲルを合成できる.この薄膜化したイオノゲルを用いることでバルク抵抗および粒界抵抗の低下も確認することができた(Fig.1 赤).このように,イオノゲルのキャスト成膜可能という特長を活かすことで,耐水性複合負極の低抵抗化を達成した.

(1) S. Makino, Y. Shinohara, T. Ban, W. Shimizu, K. Takahashi, N. Imanishi and W. Sugimoto, RSC Adv., 2, 12144 (2012).

- (2) Y. Sato, S. Makino, D. Mochizuki, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, 88, 139 (2020).
- (3) M.-A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer and A. Vioux, Chem. Mater., 18, 3931 (2006).
- (4) D. S. Ashby, R. H. DeBlock, C.-H. Lai, C. S. Choi and B. S. Dunn, Joule, 1, 344 (2017).

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

特別講演2

座長:杉本 渉(信州大学) 2022年9月8日(木) 14:45 ~ 15:30 S7 主催:キャパシタ技術委員会 Zoomはこちら

[1H11] 密度汎関数法と溶液論のハイブリッド法を用いた電気二重層キャパシタの電極 界面シミュレーション

〇大谷 実¹(1. 筑波大学計算科学研究センター)14:45 ~ 15:30

密度汎関数法と溶液論のハイブリッド法を用いた電気二重層キャパシタの 電極界面シミュレーション

O大谷実(筑波大)

Electrode Interface simulation of EDL capacitors using hybrid density functional and liquid theory technique Minoru Otani (Tsukuba Univ.)

1.目的

電気二重層キャパシタにおいて電極と電解液の界面は、電極上へ導入される電子を由来とする余剰電荷と 電気二重層側へ蓄積されるカチオン・アニオンなどのイオンによる電荷が接する場であり、特殊な(もつれ た)界面である。つまり、金属電極(固体)と液体という異なる相が接しつつ、固体内の電子と液体内のイ オンという全く異なる性質を持つものが、"電荷"という共通の性質によって電場を介して相互作用をしてい る。このような複雑な場において、さらに化学反応をも考慮する必要があるというのが電気化学界面の面白 いところである。ここで起こる電気化学反応は、早い電子移動と遅い液体の緩和を同時に考慮する必要があ り、理論的に扱うには計算時間・規模の面で課題が多い。しかし、蓄電池などのデバイス性能や耐久性を向 上させるためには、電気化学界面の構造や化学反応に関する情報は必須であり、より正確な知見が求められ ている。

2. 理論

我々は、密度汎関数法を用いて化学反応に関与する電子を量子力学的に扱い、液体の緩和現象は古典溶液 論を用いて記述する方法論(ESM-RISM)¹⁴の開発を行なっている。ESM-RISMでは,電子移動反応が関わる部 分を量子力学に立脚した密度汎関数法(DFT)と有効遮蔽媒質(effective screening medium: ESM)法¹で扱い,電気 二重層を形成する電解液部分は参照相互作用点モデル(reference interaction site model: RISM)³で古典溶液論の 範囲内で効率良く扱っている. ESM-RISM では,仮想的なポテンショスタット²を導入することにより、電 極に印加する電位を制御しながらシミュレーションを行うことが可能である。これにより、電位に依存した 電気二重層の構造や、電位を制御しながら電気化学反応を観察することが可能となる⁴。具体的な計算モデル は図 1 のようになっており、金属電極や電極に吸着した分子などは DFT であらわに扱い、電解液の部分は RISM で扱っている。RISM を用いることにより、熱平衡状態の電解液の分布関数を得ることができ、界面付 近のイオン分布も図1のように可視化することができる。

3. 結果および考察

これまでに ESM-RISM を用いて、MXene 電極を用いた電気二重層キャパシタにおいて、制限された空間内 における擬容量や負の誘電率の発現などを明らかにしてきた⁵⁻⁷。講演では、我々が開発した一連のシミュレ ーション技術の詳細と、これらの"もつれた界面"を有する電気二重層キャパシタに関する研究及び最近の ESM-RISM の適用事例を紹介する。

- (1) M. Otani and O. Sugino, *Phys. Rev. B*, **73**, 115407 (2006).
- (2) N. Bonnet, T. Morishita, O. Sugino, and M. Otani, *Phys. Rev. Lett.*, **109**, 266101, (2012).
- (3) S. Nishihara and M. Otani, Phys. Rev. B, 96, 115429 (2017).
- (4) J. Haruyama, T. Ikeshoji, and M. Otani, *Phys. Rev. Mater.*, 2, 095801 (2018).
- (5) A. Sugahara, Y. Ando, S. Kajiyama, K. Yazawa, K. Gotoh, M. Otani, M. Okubo and A. Yamada, *Nature Commun.*, **10**, 850 (2019).
- (6) K. Kim, Y. Ando, A. Sugahara, S. Ko, Y. Yamada, M. Otani, M. Okubo, and A. Yamada, *Chem. Mater.*, **31**, 5190 (2019).
- (7) T. Shimada, N. Takenaka, Y. Ando, M. Otani, M. Okubo, and A. Yamada, *Chem. Mater.* **34**, 2069 (2022).



Fig. 1. Voltage effects on the interfacial Li⁺ concentration.

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

特別講演2

座長:杉本 渉(信州大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:30 S7 主催:キャパシタ技術委員会 Zoomはこちら

[1H12] 多価イオン蓄電反応の高速化とキャパシタ技術

〇折笠 有基¹ (1. 立命館大学) 15:45 ~ 16:30

多価イオン蓄電反応の高速化とキャパシタ技術

O折笠有基(立命館大)

Electrochemical Reactions for Fast Multivalent-ion Storage with Capacitor Technology <u>Yuki Orikasa</u> (Ritsumeikan Univ.)

蓄電デバイスの高エネルギー密度化は、ポータブルデバイスおよび自動車用途の利用拡大にとって重要な 課題である。多価イオンキャリアーを用いた電気化学反応は、イオンあたりの反応に寄与する電子数が増加 するため、蓄電容量の増加が期待できる。多価イオンキャリアーの研究は、これまで、マグネシウム金属負 極を用いた二次電池を中心に進められてきた。マグネシウム金属二次電池のエネルギー密度は正極材料に依 存するため、高電位で容量が大きい正極活物質を活用することが望ましい。しかしながら、現状では、リチ ウムイオン電池用の正極活物質の電位・容量に匹敵する材料さえ見いだせていないのが現状である。これは、 マグネシウムイオンが2 価であることに由来する。マグネシウムイオンの半径がリチウムイオンとほぼ同じ であるため、マグネシウムイオンが正極ホスト構造に挿入されたとき、マグネシウムイオンとなスト構造を 形成するイオンとの静電相互作用がリチウムイオンに比べて単純には 2 倍となる。つまり、キャリアーイオ ンを格納するホスト構造内でのイオンの拡散係数が低くなる。活性化エネルギーを考慮すると¹、リチウムイ オンの拡散長は、室温の場合、1 時間で約 1 μm、マグネシウムイオンでは 1 nm と大きな差がある。多価イオ ンの固相内拡散は本質的にリチウムイオンより極めて遅いため、室温付近で動作可能にするには、活物質の 粒径を 1 nm 程度にするか、構造中のマグネシウム固体内拡散を制御して、活性化エネルギーを低減させるこ とが必須である。

マグネシウムイオンの拡散パスを確保しつつ、高い容量密度を達成するために、多次元の拡散パスを有す るポリアニオン化合物を用いた材料設計を進めた。リチウムイオン電池正極として報告がある Li₂FeSiO₄は2 次元のリチウム拡散パスを有していると考えられている。この構造を保ちつつキャリアーイオンをマグネシ ウムイオンに置き換えると、300 mAh g⁻¹を超える高い容量密度を実現でき、放電後の電極は MgFeSiO4に相 当する ²。しかしながら、動作温度が 55℃であり、マグネシウムイオンの遅い固相内拡散の影響は依然とし て残っている。室温作動で比較的短時間の充放電反応を実現させるべく、ナノ構造を有する電極活物質の設 計を行った。粒径が数ナノメートルの活物質は取扱が難しいだけでなく、充放電反応時の安定性に問題が生 じる可能性がある。この問題に対して、カーボン構造中に数ナノメートルの活物質を埋め込む構造体を用い た。超遠心法によりカーボンと FePO4を複合化させた活物質(以後 UC-FP と表記)は、リチウムイオンの挿 入脱離反応において、数十秒での充放電反応が進行することが報告されている 3。このナノ構造体を利用した マグネシウム二次電池正極の充放電反応では、平均電位2V対 Mg²⁺/Mgで 150 mAhg¹の可逆容量が観測さ れ、数十サイクルにわたって安定している。放電した試料を電子エネルギー損失分光法で組成分析すると、 粒子の Fe:Mg の原子量比は 75:25 であり、Mg_{0.33}FePO4 の組成に相当することがわかった。結晶性 FePO4 で は、容量は低く、約50重量%で混入させた炭素による非ファラデー反応の寄与である。一方で、UC-FPの容 量はレートに強く依存し、C/20 での 150 mAh g⁻¹から 10C での 50 mAh g⁻¹である。この結果は、炭素による 非ファラデー反応に加えて、FePO4 へのマグネシウムイオンの挿入に対応するファラデー反応が進行してい ることを示している。本研究で作製した UC-FP では、長距離秩序は乱れているが、短距離秩序(すなわち Fe-O-P の局所構造)は維持されており、中距離秩序(すなわち異なる多面体間の結合)は、ガラスに見られるよ うな自由空間に対応する構造の柔軟性を示している。そのため、固体中にスムーズな拡散経路が形成され、 強い相互作用を持つ2価のマグネシウムイオンも固相中を移動できると考えられる。

謝辞 本研究を進めるにあたって、内本喜晴教授(京都大学)、直井勝彦教授(東京農工大学)をはじめ、多 くの方々のサポートをいただきました。お世話になった方々に深く感謝致します.

(1) Z. Rong, R. Malik, P. Canepa, G. Sai Gautam, M. Liu, A. Jain, K. Persson, G. Ceder, Chem. Mater., 27, 6016 (2015).

- (2) Y. Orikasa, T. Masese, Y. Koyama, et al, *Sci. Rep.*, 4, 5622 (2014).
- (3) K. Naoi, K. Kisu, E. Iwama, et al, Energy Environ. Sci., 9, 2143-2151 (2016).
- (4) Y. Orikasa, K. Kisu, E. Iwama, et al, Chem. Mater., 32, 1011-1021 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.キャパシタ技術の新しい展開

全体討論

2022年9月8日(木) 16:30 ~ 17:00 S7 主催:キャパシタ技術委員会 Zoomはこちら

[1H13] 全体討論

16:30 ~ 17:00
16:30~17:00 (2022年9月8日(木) 16:30~17:00 S7)

[1H13] 全体討論

S8会場 | S8.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(学生講演) 座長:土谷博昭(大阪大学) 2022年9月9日(金) 10:45~11:45 S8 主催:腐食専門委員会 Zoomはこちら

[2I01] ファラデーインピーダンスシミュレーションによる Mgのアノード溶解挙動の解 析

〇宮田 裕都¹、星 芳直¹ (1. 名古屋工業大学)

10:45 ~ 11:00

[2102] アルミニウム合金/ハイテン対のガルバニック腐食評価に対する電気化学イン ピーダンス法の適用

○渡部 梨子¹、星 芳直¹ (1. 名古屋工業大学)

11:00 ~ 11:15

[2I03] ²⁷AI NMRを用いた AICI₃ー非水溶媒中におけるアルミニウムイオンのスペシ エーション

〇永島 結¹、大谷 恵理香¹、北田 敦²、邑瀬 邦明³、韓 智海¹、梅林 泰宏¹ (1. 新潟大学院自然、2. 東京 大学、3. 京都大学)

11:15 ~ 11:30

[2104] 高い構造規則性をもつ酸化グラフェンを用いたガスバリア膜の開発 〇津川樹¹、畠山一翔²、鯉沼陸央²、伊田進太郎²(1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学産業ナノマテリア ル研究所)

11:30 ~ 11:45

ファラデーインピーダンスシミュレーションによる Mg のアノード溶解挙動の解析

〇宮田 裕都¹, 星 芳直¹ (名工大¹)

Analysis of anodic dissolution behavior of Mg by faraday impedance simulations <u>Hiroto Miyata</u>,¹ Yoshinao Hoshi¹ (NITech¹)

1. 目的

Mg はアノード分極にともない水素ガスが発生する.この現象は、自然電位における水素発生速度とアノー ド分極時の水素発生速度の差が負となることから Negative Difference Effect^{1,2}と呼ばれている.近年では、ア ノード分極初期においてこの差が正の場合があることから Anomalous Hydrogen Evolution³と報告されており、 Mg の溶解と水素発生に関する反応機構はいまだ議論が続いている.本研究では、3Dインピーダンス法により Mg のインピーダンススペクトルを測定し、ファラデーインピーダンスシミュレーションにより、水素発生反 応を考慮した Mg のアノード溶解機構を検討した.

2. 理論

電気化学反応により水素が発生する Mg の溶解モデル ⁴を踏まえ,反応式(1)~(3)よりファラデーインピー ダンスシミュレーションをおこない, Mg のアノード溶解挙動について検討した.

$$2Mg + 4Mg^* + 2H_20 \xrightarrow{\Lambda_1} 2Mg^* H + 2Mg^* OH + 2Mg^{2+} + 4e^{-}$$
(1)

$$Mg + Mg^* H + H^+ \xrightarrow{h_2} Mg^* + Mg^{2+} + H_2 + e^-$$
(2)

$$Mg + Mg^* OH \rightarrow Mg^* + Mg^{2+} + OH^- + e^-$$
 (3)

 $K_1 \sim K_3$ は(1)~(3)の反応式における反応速度定数を示す.これらの反応において,吸着中間体 Mg^{*}H および Mg^{*}OH は互いに独立していると仮定した.反応式(1)~(3)から Mg^{*}H による電極表面における物質収支およ び中間体の吸脱着による電流は Mg^{*}H の電極被覆率 θ_H ,最大吸着量 β_H を用いて以下のように表せる.

$$\beta_H \frac{\mathrm{d}\theta_H}{\mathrm{d}t} = K_1 (1 - \theta_H) - K_2 \theta_H \tag{4}$$

$$I = F\{K_1(1 - \theta_H) + K_2\theta_H\}$$
(5)

(4), (5)式をテイラー展開し, (4)式より $\frac{\Delta \theta_H}{\Delta E}$, (5)式よりアドミッタンス A_F をそれぞれ求めることでファラデーインピーダンス Z_F を計算した. Z_F を含む電気化学インピーダンスは以下の式により求めた.

$$Z = R_{sol} + \frac{Z_F}{j\omega Z_F C_{dl} + 1} \tag{6}$$

同様の方法により Mg^*OH に関する Z_F を含む電気化学インピーダンスを計算することでファラデーインピー ダンスシミュレーションをおこなった.

結果および考察

0.1 M NaCl 水溶液中における Mg のインピーダンススペクトルでは 2 つの容量性半円と誘導性半円が現れ, 貴な電位への分極にともないインピーダンススペクトルは小さくなる. 今回のファラデーインピーダンスシ ミュレーションにより得られたインピーダンススペクトルでは,測定結果と同様に 2 つの容量性半円と誘導 性半円が表現されており,貴な電位への分極にともないインピーダンススペクトルは小さくなった. この結 果に対し,容量性半円の直径および誘導性半円の直径の比の関係から,Mg のアノード溶解機構を検討した.

(1) G. Song et al., Corros. Sci., 39, 1981 (1997).

(2) A. Atrens, W. Dietzel, Adv. Eng. Mater., 9, 292 (2007).

(3) M. Esmaily et al., Prog. Mater. Sci., 89, 92 (2017).

(4) J. A. Yuwono et al., *Electrochem. Commun.*, 104, 106482 (2016)

アルミニウム合金/ハイテン対のガルバニック腐食評価に対する 電気化学インピーダンス法の適用

〇渡部 梨子¹, 星 芳直¹ (名工大¹)

Application of electrochemical impedance spectroscopy to evaluate galvanic corrosion of aluminum alloy/high-tensile steel couple <u>Riko Watanabe</u>,¹ Yoshinao Hoshi¹ (NITech¹)

1. 目的

自動車車体の軽量化を目的としたマルチマテリアル化にともない,異種金属接触腐食(ガルバニック腐食) への対策が喫緊の課題となっている.ガルバニック腐食とは,腐食性環境において電極電位の異なる異種金 属が金属接触している場合に電極電位の卑な金属の腐食がより促進される現象である¹⁾.本研究では,アルミ ニウム合金/ハイテン対のガルバニック腐食評価に対して,時間情報を保持した電気化学インピーダンス法で ある 3D インピーダンス法²⁻⁵⁾を適用した.ガルバニック腐食環境を模擬した電気化学セルにより乾湿繰り返 し試験においてアルミニウム合金/ハイテン対の 3D インピーダンスの測定をおこない,時間に対する各々の 電極の電荷移動抵抗を評価した.

2. 実験

本研究では自動車材料のガルバニック腐食環境を模擬した電気化学セルを開発した.この電気化学セルでは、アルミニウム合金板とハイテン板を対面に設置し、形成したすき間内に電解液が浸透するようにしてある.この電気化学セルを用いて、三電極系により電気化学インピーダンスの測定をおこなった.作用極にはアルミニウム合金、対極にはハイテン、参照極には飽和 KCl 銀/塩化銀電極を用いた.参照極の飽和 KCl 銀/塩化銀電極は、作用極-対極間の電流線分布を考慮して、すき間の近傍に設置してある.3D インピーダンスの測定では、作用極と対極の電位差を 0 V [®] とすることでガルバニック腐食を模擬し、周波数範囲を 100 kHz ~ 0.01 Hz,対数掃引 1 桁 5 点とした.この電気化学セルを恒温恒湿槽に設置し、乾湿繰り返し試験中における 3D インピーダンスの測定をおこなった.

3. 結果および考察

恒温恒湿槽内において、開発した電気化学セルにより乾湿繰り返し試験中の 3D インピーダンス測定をお こなった.この測定は三電極系によりおこなうことで、アルミニウム合金(作用極)-ハイテン(対極)、ア ルミニウム合金(作用極)、ハイテン(対極)のインピーダンスを同時に測定することが可能となる⁵⁾.乾湿 繰り返し試験において、湿潤環境における任意の時間のアルミニウム合金(作用極)-ハイテン(対極)の瞬 間インピーダンスでは、高周波数領域と低周波数領域に半円と半円の一部が観察された.このとき、アルミ ニウム合金(作用極)およびハイテン(対極)のインピーダンススペクトルを確認することにより、アルミ ニウム合金(作用極)-ハイテン(対極)の瞬間のインピーダンスでは高周波数領域の半円がアルミニウム合 金、低周波数領域の半円の一部がハイテンに起因していることが明らかとなった.この手法により、乾湿繰 り返し試験におけるガルバニック腐食模擬環境において2電極間の電流と各電極のインピーダンススペクト ルから見積もられる電荷移動抵抗の逆数を評価することにより、ガルバニック腐食挙動を調査した.

- (1) 伊藤伍郎, 腐食科学と防食技術, コロナ社, 87 (1969).
- (2) 星 芳直, 板垣昌幸, 表面技術, 72, 462 (2021).
- (3) H. Watanabe, S. Omoto, Y. Hoshi, I. Shitanda and M. Itagaki, J. Power Sources, 507, 230258 (2021).
- (4) 星 芳直, 四反田 功, 板垣昌幸, Electrochemistry, 84, 892 (2016).
- (5) M. Itagaki, K. Honda, Y. Hoshi, I. Shitanda, J. Electroanal. Chem., 737, 78 (2015).
- (6) V. N. Tran, A. Ooi, E. Tada and A. Nishikata, J. Electrochem. Soc., 167, 131507 (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)の委託業務(JPNP1 4014)の結果得られたものです。

²⁷AI NMR を用いた AICI₃-非水溶媒中におけるアルミニウムイオンのスペシエーション

〇永島 結¹, 大谷恵理香¹, 北田 敦², 邑瀬邦明³, 韓 智海¹, 梅林泰宏¹(新潟大¹, 東京大学², 京都大学³)

²⁷Al NMR speciation of aluminum ions in AlCl₃-nonaqueous solvents <u>Yui Nagashima</u>,¹ Erika Otani,¹ Atsushi Kitada² Kuniaki Murase³ Jihae Han¹ and Yasuhiro Umebayashi¹ (Niigata Univ.,¹ Univ. of Tokyo,² Kyoto Univ.³)

1. 目的

金属アルミニウムは、融点 1012℃の氷晶石を用いた溶融電解で生産され、エネルギーコストが高く、Al 生産 1 t 当たり 12.7 t の CO₂を排出すると考えられている。CO₂ 削減に向け低温・常温溶融塩の電解浴が探索されてきた。一方、北田らは一連のグライム類(CH₃O(CH₂CH₂O)nCH₃, Gn)のうち、ジグライム(n = 2: G2)を用いた場合のみ良好なアルミニウムの溶解・析出反応が起きることを見出した^[1]。最近、室温で電析可能な電解浴溶媒としてγ-ブチロラクトンなど非水溶液も期待されている^[2]。われわれは、AlCl₃がアセトニトリル(AN)やスルホラン(SL)にモル分率 0.15以上溶解することを見出した。しかし、アルミニウム電析挙動やその分子論的要因、Al³⁺-Cl⁻錯体生成反応は不明である。本研究では、非水溶媒中におけるアルミニウムの酸化還元挙動を調べるとともに、Al³⁺-Cl⁻錯体生成反応について²⁷Al NMR、Raman分光、誘電緩和分光(DRS)、および、分子軌道計算により研究した。

2. 実験

²⁷Al,¹H,¹³C NMR および Raman スペクトルは、それぞれ、Bruker 400MHz、RFT-6000 (JASCO)を用いて測 定した。DRS 法では Keysight PNA-L N5234B ネットワークアナライザと Agilent 85070E-050 同軸プローブを 用いた。Al³⁺溶媒和錯体およびクロロ錯体を構造最適化し、基準振動と NMR 化学シフトを計算した。

3. 結果および考察

AlCl₃-AN 溶液の ²⁷Al NMR スペクトルでは 5 つのピークが独立 に観測され、それぞれ[AlCl_n]⁽³⁻ⁿ⁾⁻ (n=0-4)の Al³⁺-Cl⁻錯体と帰属し た。 Al³⁺-Cl⁻錯体の理論化学シフトと実測値からスケーリングファ クターを求め、以降の理論化学シフトの補正に用いた。Figure 1 に AlCl₃-SL 溶液の²⁷Al NMR スペクトル、NMR シミュレーション、 および理論化学シフトを示す。AlCl3-SL 溶液では 104 ppm にシャ ープなピークが現れ、4 配位構造の Al³⁺-Cl-錯体に帰属した。-20 ppm 付近にはシャープなピークと、その低磁場側にブロードなピー クが観測され、6配位構造の Al³⁺-Cl⁻錯体に帰属した。また、60 ppm 付近に観測されたブロードなピークは5配位構造の Al³⁺-Cl-錯体に 帰属した。また、5配位構造のシグナルはAlCl3濃度高くなるにつれ、 低磁場側は著しく、高磁場側は緩やかに強度が減少した。AlCl3 濃度 が高くなると4配位構造と6配位構造のシャープなピークは高磁場 側にシフトしながら半値幅が増加し、²⁷AINMR シグナルが平均化さ れて観測された。これらは、Al³⁺が関与する化学交換が NMR 時間ス ケールより速いことを示し、SL が単座溶媒であることを考えると興 味深い。4配位、5配位および6配位構造の3種を仮定したシミュレ ーションは、概ね実測スペクトルを再現した。DRS では AlCl3 濃度 が高くなるにつれて、バルク SL に帰属される 4 GHz 付近の緩和強 度が減少し、接触イオン対に帰属される1GHz付近のピークが増加 した。これは、双極子モーメントを持つ AlCl₃や AlCl²⁺の生成を示 唆する。

[2] Xiaoyu Wen et al., J. Phys. Chem. Lett., 2020, 11, 1589–1593.



Figure 1. ²⁷Al NMR spectra of the AlCl₃-SL solution, a simulation and theoretical NMR signals of Al^{3+} —Cl⁻ complexes of $[Al_pCl_q(SL)_r]^{3p-q}$; (*p*, *q*, *r*) from top to bottom.

^[1] Kitada et al., *Electrochimica Acta*, 2016, **211**, 561-567.

高い構造規則性を持つ酸化グラフェンを用いたガスバリア膜の開発

〇津川 樹¹, 畠山 一翔², 鯉沼 陸央², 伊田 進太郎² (熊本大¹, 熊本大産業ナノ²)

Development of gas barrier film using graphene oxide with high structural regularity <u>Tatsuki Tsugawa</u>¹, Kazuto Hatakeyama², Michio Koinuma², and Shintaro Ida² (Kumamoto Univ.¹, Institute of Industrial Nanomaterials (IINa), Kumamoto Univ.²)

1. 目的

酸化グラフェン(GO)は、主に炭素と酸素原子からなる二次元材料である。GO は炭素原子がハニカム状に 結合した平面構造を有し、表面には多種の酸素官能基やグラファイト由来の sp² 炭素領域、高密度の欠 陥がランダムに存在する構造を有することから、様々な特性を示すことが知られている。また、GO は 比較的柔軟性が高く、高アスペクト比であり、水やジメチルホルムアミドなどの様々な溶媒に分散するた め、ガスバリア利用に向けた優れたポテンシャルを持った、多様な形状の積層膜を作製することができ る。しかしながら、多種の酸素官能基をもち、多くの欠陥サイトを有する一般的な GO 膜は、流量と選択性 を高いレベルで両立可能なガス分離膜として盛んに研究されている一方で、GO 面内に存在する高密度 の欠陥が、ガスバリア性能の低下を引き起こしてしまう。本研究では、欠陥構造が少なく、我々が初め て作製に成功した単一酸素官能基を有する構造規則性の高い epGO(epoxy group-controlled Graphene Oxide)¹膜を用いて、高性能なガスバリア特性が得られることを報告する。

2. 実験

Brodie 法により作製した酸化グラファイトを、pH 12.5 に調整した NH₃ 溶液中で剥離し、epGO 分散液 を得た。比較の為、一般的な Hummers 法によって GO 分散液を作製した(HGO)。吸引濾過法により、膜 厚 4.5 μm に調整した自立膜を作製し、H₂ガスに対する各 GO 膜および市販の高分子膜(25 μm カプトン、 25 μm PET)のガスバリア性能を評価した。ガスバリア性能は、膜の片側から流量 50 mL/min で H₂/Ar ガ スを流し、20kPa の差圧によって透過したガスはガスクロマトグラフィーで分析した。

3. 結果および考察

Fig. 1 は、吸引濾過法によって得られた HGO 膜と epGO 膜 の H₂ ガスバリア性能評価結果である。共に 4.5 μ m の膜厚で ありながら、2.5 時間 H₂/Ar 透過時に、epGO 膜は、従来用い られている HGO 膜の約 320 倍の H₂ ガスバリア性を示すこと が明らかになった。また、epGO 膜と市販されている高分子 膜の H₂ ガスバリア性能評価結果を Fig. 2 に示す。膜厚が 4.5 μ m の epGO 膜は、膜厚が 25 μ m カプトン膜よりも H₂ ガスバ リア性が優れ、25 μ m PET 膜と同等の性能を示した。膜厚を 考慮すると epGO 膜は市販の高分子膜よりもかなり薄い膜で、 高い H₂ ガスバリア性を有することを示している。これらの 結果は、epGO が有する規則性の高く、欠陥が少ない構造が 関係していると考えられる。欠陥構造がない GO 膜は、非常 に優れたガスバリア性を持つことが示唆され、これらは今後 の GO 膜の産業利用に対して重要な結果であると考える。

1) T. Tsugawa, et. al, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2021, 94, 2195-2201



H₂ガスバリア性能評価結果

S8会場 | S8.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

特別講演1

座長:多田 英司(東京工業大学) 2022年9月9日(金) 11:45 ~ 12:30 S8 主催:腐食専門委員会 Zoomはこちら

[2105] 電気化学インピーダンス法を駆使した自動車・エネルギー材料の腐食劣化機構 解析

〇星 芳直¹(1. 名古屋工業大学) 11:45 ~ 12:30

電気化学インピーダンス法を駆使した自動車・エネルギー材料の腐食劣化機構解析

〇星 芳直 (名工大)

Analysis of Corrosion Degradation Mechanisms of Automotive and Energy Materials by Electrochemical Impedance Spectroscopy Yoshinao Hoshi (NITech)

1. 目的

自動車材料の軽量化やエネルギーデバイスの小型化にともない,特定環境下における金属材料の腐食 劣化対策が課題となっている.これらの課題解決に向け,当クループでは電気化学インピーダンス法の 特長を最大限に生かした自動車・エネルギー材料の腐食評価・モニタリングに関する研究に取り組んで いる¹⁻⁸.本発表では,EISを利用した(1)金属溶解のリアルタイムイメージングに関する研究⁹⁻¹²,(2) Mgのアノード溶解と水素発生機構に関する研究^{13,14}について紹介する.また,最近当グループが進め ている 3D インピーダンス法^{1,7}による自動車材料の腐食評価法の開発や燃料電池自動車材料の高耐食化 に向けた新規表面処理法の開発など、注目研究分野における高耐食材料開発に関連した研究内容を紹介 する。

2. 内容

(1)金属溶解のリアルタイムイメージングに関する研究 9-12

電気化学測定と同時に金属・合金表面および断面の動画観察をおこなうことで、アノード溶解機構の 解析や腐食診断法の開発に取り組んでいる.銅と亜鉛の二元系合金では、定電流分極中における黄銅断 面の溶解進展の様子を動画観察する手法を開発した 9. 定電流分極中に測定される黄銅の電極電位と深 さ方向への進展過程を同時解析することにより、黄銅の脱亜鉛腐食機構(亜鉛の選択溶解、銅と亜鉛の 同時溶解)の解析が可能となる.本研究では、定電流分極中にインピーダンススペクトルを測定するこ とにより、電流分布を考慮した腐食診断法の開発を行っている.

(2) Mgのアノード溶解と水素発生機構に関する研究^{13,14}

Mg はアノード分極にともない水素ガスが発生するため、水素発生を考慮したアノード溶解機構を解 析する必要がある.当グループでは、電気化学測定中に Mg から発生した水素ガスをガスクロマトグラ フィーにより *in-situ* 解析する手法を開発した^{13,14}.この手法により、Mg の分極曲線測定中において Mg の溶解にともない発生する水素ガスの検出が可能となり、アノード分極中に発生する水素ガスは分極に ともない発生速度が増加することが明らかとなった。このとき測定される Mg のインピーダンススペク トルに対して、ファラデーインピーダンスシミュレーションにより水素発生反応を考慮した Mg のアノード 溶解機構の解析を行っている.

- (1) 星 芳直, 板垣昌幸, 表面技術, 72, 462-466 (2021).
- (2) Y. Hoshi et.al., Mater. Trans., 62, 655-660 (2021).
- (3) 星 芳直ほか, 銅と銅合金, 59, 151-155 (2020).
- (4) Y. Hoshi et.al., J. Electrochem. Soc., 166, C3316-C3319 (2019).
- (5) Y. Hoshi et.al., *Electrochemistry*, 87, 78-83 (2019).
- (6) 星 芳直ほか, 銅と銅合金, 56, 178-183 (2017).
- (7) 星 芳直, 四反田功, 板垣昌幸, Electrochemistry, 84, 892-898 (2016).
- (8) Y. Hoshi et.al., J. Power Sources, 288, 168-175 (2015).
- (9) 星 芳直ほか, 銅と銅合金, 印刷中.
- (10) Y. Hoshi et.al., J. Electrochem. Soc., 165, C243-C245 (2018).
- (11) 星 芳直ほか, 表面技術, 69, 34-37 (2018).
- (12) Y. Hoshi et.al., J. Electrochem. Soc., 164, C450-C452 (2017).
- (13) Y. Hoshi et.al., J. Electrochem. Soc., 168, 031510 (2021).
- (14) Y. Hoshi et.al., J. Electrochem. Soc., 163, C303-C305 (2016).

S8会場 | S8.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

特別講演2

座長:板垣 昌幸(東京理科大学) 2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:30 S8 主催:腐食専門委員会 Zoomはこちら

[2106] 鋼構造物の重度腐食等に対する表面処理技術の開発

〇貝沼 重信¹ (1. 九州大学) 13:45 ~ 14:30

鋼構造物の重度腐食等に対する表面処理技術の開発

〇貝沼重信¹,池田龍哉²,森田裕史³,豊田雄介⁴(九州大学¹,池田工業²,スギノマシン³,西日本高速道路⁴)

Development of Surface Treatment Technique for Severely Corroded Steel Structures <u>Shigenobu Kainuma</u>,¹ Tatsuya Ikeda,² Yushi Morita,³ and Yusuke Toyota⁴ (Kyushu Univ.,¹ Ikeda Kogyo Co., Ltd,² Sugino Machine Ltd,³ West Nippon Expressway Co., Ltd⁴)

1. はじめに

鋼構造物における塗替え塗装後の塗膜の耐久性や防食性能は、鋼素地調整後の塩類や腐食生成物の残留度 に依存する.そのため、鋼素地の付着物除去や粗面形成の品質向上を目的として、動力工具、ブラスト処理 やレーザー処理などの様々な表面処理技術が検討されてきた.ブラスト処理については、経済的かつ効率的 に比較的高品質の鋼素地が得られるため、鋼構造物の素地調整法として採用されてきた.しかし、重度腐食 部や狭隘・入隅部の腐食損傷に対しては、塩類を含む腐食生成物を十分に除去できず、塗替え塗装後の比較 的早期に塗膜下腐食が発生することが多い¹.特に、無塗装仕様の耐候性鋼については、緻密で強固な保護性 さびが鋼素地に生成されるため、一旦、重度腐食が生じると孔食底部の塩類を含む腐食生成物の除去は困難 になる¹.そのため、無塗装から塗装に仕様変更後も腐食進行を抑制できず、部材の貫通・破断などの耐荷力 に関わる致命損傷に至る場合がある.また、劣化した溶融亜鉛めっきや金属溶射の皮膜についても、ブラス ト処理では十分に除去できないため、これらの仕様を塗装に変更し、防食性能を回復することは困難である. そこで、著者らはブラスト処理などの従来技術に比して、除せい、除塩効果と処理効率を飛躍的に向上させ た超高水圧に研磨材を加えた混相流体による素地調整技術 AWT (Abrasive Water-jet Treatment)を開発した.

2. AWT の概要

AWT は航空機体のカーボン・アラミド繊維,自動車 エンジンの高合金鋼などや積層材を高精度に切断す る技術 AWJ (Abrasive Waterjet)を応用した表面処理技 術である.本技術では超高水圧に研磨材を加えた混相 流体を鋼表面の研削量に配慮した拡散ノズルで対象 面に噴射し,塩類を含む腐食生成物,塗装,めっきや 金属溶射の皮膜を高速除去することで,鋼素地を蘇生 する.無塗装耐候性鋼などの腐食生成物層の厚さが 10mm 程度以上に達する重度腐食部については,その 層のクラックや2次孔食の細部に至るまで超高圧の混



Fig.1. SEM-EDX analysis of severely corroded weathering steel treated by abrasive blast and AWT

相流体が侵入・研削することで、1工程で剥離・除去する. なお、AWT の水圧は約250MPa であり、研削材 にはブラスト処理に比して、粒度が小さいガーネットを用いる. 噴射時の水温は、60℃程度になる.

3. 鋼素地の研削性状、研削材の残留度および除せい・除塩効果

試験体の鋼板には、表面をフライス加工した普通鋼板(JIS G3106 SM490A)と重度腐食した無塗装耐候性 鋼橋から採取した腐食鋼板(JIS G3114 SMA400AW)を用いた.ブラスト処理とAWTの投射・噴射の距離と 対象面に対する角度は、それぞれ 100~300mm と 90°とした.研削材にはガーネット(#30-60, #80 および #120)を用いた.ブラストとAWTの研削材の使用量は、それぞれ約 6kg/min と 0.6kg/min とした.ブラスト の投射圧力は 0.7MPa とし、AWT の噴射圧力と水量は、それぞれ 230MPa と 11.9 L/min とした. なお、AWT には開発した拡散ノズルを用いた.鋼素地の研削性状(研削範囲と最大研削深さ)は、3 次元形状測定レーザ 一顕微鏡(スポット径:0.2 µm,移動分解能:0.01 µm)を用いて測定した.また、線粗さは触針式表面粗さ 測定機(測定力:0.75 mN,針先端形状 R:2 µm)を用いて、基線長を 10 mm として算出した.鋼素地の線粗 さは Ra, Rzjis および RSm で評価した.鋼素地における研削材の残留度および除せい・除塩効果を分析する ために、ガーネットの主成分である Al, Si, O および塩類の Cl に着目して SEM-EDX 分析した.素地調整後 の鋼素地表面の塑性変形とそれに伴う硬度変化は、Vickers 硬さ試験で分析した.また、表面処理後の鋼素地 の電気化学特性を評価するために、分極曲線と EIS を測定した.ここでは、ブラスト処理と AWT で素地調整 した腐食鋼板表面を対象とした SEM-EDX の分析結果を Fig.1 に示す.

(1) Japan Society of Civil Engineers (JSCE), Issues and Countermeasures for Recovering Anticorrosion Performance of Steel Structures in Atmospheric Environment, Maruzen, (2019).

S8会場 | S8.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:坂入 正敏(北海道大学) 2022年9月9日(金) 14:30~15:00 S8 主催:腐食専門委員会 Zoomはこちら

[2107] フッ化物を含まない電解液を用いた陽極酸化によるチタニアナノチューブ被膜の形成

〇土谷 博 B^1 、佐藤 遼 B^1 、藤本 慎 1^1 (1. 大阪大学)

14:30~ 14:45

[2108] AICI₃ -- グライム系超濃厚溶液中の AI³⁺スペシエーションと分子軌道計算 O韓 智海¹、永島 結¹、川名 結衣¹、北田 敦²、邑瀬 邦明³、梅林 泰宏¹(1. 新潟大学、2. 東京大学、3. 京都大学)

14:45 ~ 15:00

フッ化物を含まない電解液を用いた陽極酸化によるチタニアナノチューブ被膜の形成

O土谷博昭、佐藤遼馬、藤本慎司(阪大)

Formation of Titania Nanotube Films by Anodization in Fluoride-Free Electrolytes <u>Hiroaki Tsuchiya</u>, Ryoma Sato, Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1. 目的

フッ化物を含む電解液中でのチタンの陽極酸化によりチタニアナノチューブ被膜が形成できることが知ら れている.酸化チタンは様々な分野で利用される機能性材料であるためチタニアナノチューブ被膜にも様々 な応用が期待され、国内外で盛んに研究されている.一方でチタニアナノチューブ被膜形成に用いられる電 解液に含まれるフッ化物が被膜の密着性を低下させることが指摘されるようになった.そのためフッ化物を 含まない電解液を用いた陽極酸化によるチタニアナノチューブ被膜の形成が期待されている.本研究では高 温濃厚硫酸溶液を用いた陽極酸化によるチタニアナノチューブ被膜の形成を検討した.

2. 実験

陽極酸化には厚さ 0.5 mm の純チタン板(純度; 99.5%)から, 5 mm×80mm の短冊状に切り出した試験片を使 用した.切り出した短冊状試験片をアセトン,メタノール,脱イオン水の順に 5 分間ずつ超音波洗浄を行っ たのち,直ちに陽極酸化実験に供した.陽極酸化は白金板を対極とした 2 電極セル内で,様々な濃度の濃厚 硫酸溶液を電解液として実施した.電圧を 0 V から所定の陽極酸化電圧まで 1 V/s で掃引したのち,その電圧 で所定の時間,陽極酸化を実施した.本研究ではホットプレートを用いて,陽極酸化中の電解液温度を 50℃ から 180℃の範囲で一定に保持した.陽極酸化後の試験片表面を脱イオン水で洗浄,乾燥させたのち,表面形 態および構造を電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM),原子間力顕微鏡(AFM)により評価した.

3. 結果および考察

様々な温度に保持した95%濃厚硫酸溶液において、電圧を20Vにして10分間、陽極酸化を行った.電解 液温度が高いほど、陽極酸化中に大きな電流が生じた.電解液温度が50℃の場合に、陽極酸化中にチタン試 験片表面が電解液と接していた浸漬部に干渉色が確認できたが、それ以上の温度では干渉色は確認できず 180℃では電解研磨が生じ試験片表面が鏡面になった.一方、浸漬部より上にある未浸漬部ではいずれの電解 液温度においても干渉色が見られた.試験片表面微細構造をFE-SEMで観察すると、未浸漬部では本研究で 検討した温度範囲(50℃~180℃)でポーラス構造の形成が確認できたが、浸漬部ではポーラス構造が確認でき たのは電解液温度が50℃においてのみであった.次に150℃に保持した85~95%の濃厚硫酸溶液中で、電圧 を20Vにして陽極酸化を行うと、陽極酸化中の電流遷移は硫酸濃度によって、大きく異なった.95%硫酸溶 液では印加電圧の増加とともに陽極酸化電流は増加した.電圧が20Vに達した直後に電流は急激に減少し、 その後、時間の経過とともに減衰した.一方、85%または90%硫酸溶液を用いて行った陽極酸化では、電圧 の増加とともに電流は著しく増加し、安定した陽極酸化を行なえずチタン表面に均一な被膜は形成しなかっ たが、95%硫酸溶液では均一な被膜が形成した.また未浸漬部においてポーラス構造が形成していた.未浸 漬部では、メニスカスによって形成した硫酸液膜が吸湿して液膜内の含水量が高くなるとともに液膜温度も

150℃より低くなっている、すなわち未浸漬部では濃度が95%より低く、温度が150℃より低い電解液で陽極酸化が行われポーラス構造が 形成したと考えられる.そこで50,70,90 および110℃に保持した 90%硫酸溶液中で陽極酸化を行った.陽極酸化電圧および時間はそれ ぞれ20V,10分とした.110℃の硫酸溶液で陽極酸化を行った際に浸 漬部で得られたSEM像をFig.1に示す.図より浸漬部にポーラス構 造が形成していることが分かる.また110℃以外の、いずれの溶液温 度においてもポーラス構造が形成し、90℃のとき最も規則的な細孔配 列が得られた。このように陽極酸化条件を制御することによって、フ ッ化物を含まない電解液を用いた陽極酸化においてもポーラス構造 を形成できることが分かった。



Fig. 1 SEM image of Ti surface after anodization at 20 V in 90% H_2SO_4 at 110 °C.

AICI3—グライム系超濃厚溶液中の AI3+スペシエーションと分子軌道計算

〇韓 智海¹, 永島 結¹, 川名 結衣¹, 北田 敦², 邑瀬 邦明³, 梅林 泰宏¹ (新潟大¹, 東京大², 京都大³)

Al³⁺ Speciation and Molecular Orbital Calculations in AlCl₃-Gylme Superconcentrated Solutions <u>Jihae Han</u>,¹ Yui Nagashima,¹ Yui Kawana,¹ Atsushi Kitada,² Kuniaki Murase,³ and Yasuhiro Umebayashi¹ (Niigata Univ.,¹ Univ. of Tokyo,² Kyoto Univ.³)

1. 目的

アルミニウムの還元析出反応は、水の分解電位より卑な電位であるため、非水電解浴が用いられている。 AlCl₃系溶融塩や有機溶媒など種々の非水溶媒を用いた研究が報告されているが、大気中の水との反応性や電 析温度が高いなどの難がある。^[1,2] 最近、北田と邑瀬らは、グライム類 (CH₃O(CH₂CH₂O)_n CH₃, Gn)を用いた アルミニウムの電気化学反応では、ジグライム (n=2:G2)を溶媒に用いた場合のみ良好な Al 溶解・析出反 応が起きることを見出した。^[3] しかしながら、AlCl₃—G2 溶液中の Al³⁺-Cl⁻ 錯体生成反応および Al 溶解・ 析出反応の分子論的要因は明らかにされていない。本研究では、反応活性種の同定や反応機構の解明を目的 としてグライム系 AlCl₃溶液中の Al³⁺のスペシエーション分析を行なった。

2. 実験

¹H-, ¹³C-, ²⁷Al-NMR スペクトルは Bruker 400 MHz NMR を、Raman スペクトルは FT-Raman6600 (JASCO)を 用いて測定した。また、誘電緩和分光 (DRS) スペクトルは Keysight PNA-L N5234B ネットワークアナライザ と Agilent 85070E-050 同軸プローブを用いて複素誘電率 $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon$ " (ϵ ': 誘電率、 ϵ ": 誘電損失) を測定した。 孤立気相中の Al³⁺-Gn (n = 1 - 5) 錯体とクロロ錯体を構造最適化し、基準振動と NMR 化学シフトの計算を行 なった。AlCl₃-Acetonitrile 溶液の ²⁷Al NMR スペクトルと Al³⁺-Cl⁻ 錯体の理論化学シフトからスケーリン グファクターを求め、以降の理論化学シフトの補正に用いた。

3. 結果および考察

- AlCl₃—Gn (n = 2 - 4) 溶液の ²⁷Al-NMR スペクトルでは、張ら^[4] と同様に 104, 60, 25 ppm 付近に 3 つのピークが観測され、それぞ れ 4 配位、5 配位、6 配位構造の Al³⁺-Cl⁻ 錯体に帰属した。AlCl₃ 塩濃度の増加に伴い、5 配位構造のピークの強度は大きく減少し、 4 配位、6 配位構造のピークは、高磁場側にシフトしながら半値幅 が増加した。これらは、Al³⁺ が関与する化学交換が NMR 時間スケ ールより速いことを示し、²⁷Al NMR シグナルが平均化されて観測 された。4 配位、5 配位および 6 配位構造の 3 種を仮定したシミュ レーションは、概ね実測スペクトルを再現した。

Figure 1 に AlCl₃-G2 溶液の DRS スペクトルを示す。DRS は AlCl₃ 塩濃度の増加に伴い、溶媒由来の緩和が減少し、接触イオン 対に帰属される 1 GHz 付近の緩和が観測された。これは、双極子 モーメントを有する AlCl₃ や AlCl²⁺ の生成を示唆している。一方、 エチレンオキシド鎖長が長くなるにつれて接触イオン対に帰属さ れる緩和はより低周波側に現れた。これは、ニートのグライムの粘 性と一致し、溶液の粘性の増加に伴うものと考えられる。



Figure 1. Dielectric relaxation spectra observed for the AlCl₃-G2 solution.

^[1] Pradhan et al., Materials Chemistry and Physics, 143(2), 564-569 (2014).

^[2] Jiang et al., Surface & Coating Technology, 201, 6309-6317 (2007).

^[3] Kitada and Murase et al., *Electrochimica Acta*, **211**, 561-567 (2016).

^[4] Zhang et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 12, 43289-43298 (2020).

S8会場 | S8.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(一般講演) 座長:星 芳直(名古屋工業大学) 2022年9月9日(金) 15:00 ~ 15:45 S8 主催:腐食専門委員会 Zoomはこちら

 [2109] Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples in NaCl solution Oジャン ジュンホ¹、大井 梓¹、多田 英司¹(1.東京工業大学) 15:00 ~ 15:15
 [2110] 微小部電気化学測定による Znめっき鋼板の溶接部腐食挙動解明 O西角 美奈江¹、西田 義勝¹、莊司 浩雅¹(1.日本製鉄株式会社)

15:15 ~ 15:30

[2111] 氷点下における各種金属材料の酸素還元挙動

〇坂入 正敏¹、沈 童¹ (1. 北海道大学)

15:30 ~ 15:45

<講演番号は自動振番のため不要です>

Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples in NaCl solution

OJunho Jang, Azusa Ooi, Eiji Tada (Tokyo Institute of Technology¹)

Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples in NaCl solution Junho Jang, Azusa Ooi, and Eiji Tada (Tokyo Institute of Technology¹)

1. Introduction

The use of multi-materials is being promoted in structural materials for automobiles, and fuel efficiency is being improved by replacing steel with lightweight metallic materials such as aluminum. Steels for automotive usage is often galvanized to protect it from corrosion, so galvanic corrosion between aluminum and zinc in an atmospheric environment is a very important issue in evaluating automotive durability. Zinc is usually considered to be an anode when combined with aluminum, but since the corrosion potentials of the two are relatively close, their galvanic corrosion behavior can be complicated by environmental conditions. Therefore, the purpose of this study is to clarify the galvanic corrosion behavior of joint pairs consisting of zinc and aluminum in corrosive environment conditions.

2. Experimental method

A galvanic couple used in this study was made of AA1050 Al plate and zinc plate. The plate of both materials was 10mm width and 15-mm length. After lead wires were connected to each plate, both plates were embedded together in an epoxy resin. In this study, both plates were placed separately along the surface with gap sizes from 500 um so that a

coplanar galvanic couple was prepared. The surface of the galvanic couple was ground with SiC papers up to JIS 2000 grit and rinsed in EtOH. The test solutions used in this study were aqueous NaCl solutions at various concentrations ranging from 0.01 to 2 M and they were prepared with Milli-Q water and reagent grade chemicals. Galvanic corrosion experiments were done for 72 h in the test solutions, and galvanic current and corrosion potential of the couple were measured to investigate galvanic corrosion behavior of the couples.



Fig. Transients of galvanic currents, i_{Gal} and couple potentials, E_{Gal} during the immersion in the test solutions.

3. Results and discussion

Figure shows transients of E_{Gal} and i_{Gal} for zinc and AA1050 couples during the immersion for 3 days in the test solutions. As can be seen from the figure, initially after immersion, the couple potentials showed low values with increasing concentration and did not change significantly with immersion time. The galvanic current initially showed large values with zinc as anode, but became very small with immersion time, showing no concentration dependence. Surface observations were made to investigate this change in the behavior. Pitting corrosion was observed on AA1050 at all NaCl concentrations. The galvanic currents were positive, indicating that zinc was the main anode, but in fact pitting corrosion also occurred on AA1050, suggesting that AA1050 also shares some of the anode at all NaCl concentrations.

Acknowledgment

This paper is based on results obtained from a project, JPNP14014, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

微小部電気化学測定による Zn めっき鋼板の溶接部腐食挙動解明

〇西角美奈江¹, 西田義勝¹, 莊司浩雅¹(日本製鉄株式会社¹)

A Study on Corrosion Behavior of Arc Welded Galvanized Steel by Milli-scale Electrochemical Measurements <u>Minae Nishikado</u>,¹ Yoshikatsu Nishida,¹ Hiromasa Shoji,¹ (Nippon Steel Corporation,¹)

1. 緒言

建材や自動車分野での鋼板の溶接方法としてアーク溶接が多用されている.溶接材に Zn めっき鋼板を用いた場合,ビード近傍の Zn めっきが溶接熱により蒸発するなど様々な表面状態の領域が隣り合って存在するため,腐食挙動が複雑となる.そこで本研究では,Zn めっき鋼板の溶接部周辺における各領域の電気化学的な挙動を,微小部電気化学測定方法により調査することで腐食挙動解明を試みた.

2. 実験

供試材として板厚 1.6 mm, 引張強さが 270MPa 級の合金化溶 融亜鉛めっき鋼板(以下, GA 鋼板)を用いた. 溶接ワイヤは軟鋼 用(日鉄溶接工業製, YM-24T)を用いてアーク溶接した. 作製し たアーク溶接試験片の Zn めっき部, ビード止端部近傍, 溶接 ビード部を Fig.1 の通り領域分けし, 測定領域以外を樹脂被覆 後, 内径 10 mm の塩ビ製のチューブを接着し, 測定液が溜まる ようにした. 測定液は 5%NaCl 水溶液を用い, 室温で分極測定 を行った.

3. 結果および考察

Fig.2 に分極測定結果を示す.以下に,各領域の結果と考察を 述べる.

<u>Zn めっき部</u>腐食電位は約-0.85 V vs Ag/AgCl を示し,従来報告されている Zn-Fe 合金のδ相が示す値¹とほぼ一致している. また,カソード電流は-0.9~-1.05 V vs Ag/AgCl で 2×10⁻⁵ A/cm² と,溶存酸素の理論拡散限界電流密度とほぼ一致していた. <u>ビード止端部近傍</u>Fig. 2 に示す通り,Zn めっき部と比較 して①腐食電位が貴にシフトし,②カソード電流値が1桁 程度大きい傾向にあった.①については,ビード止端部近 傍は,溶接熱によりZn めっきが蒸発し鋼が露出した領域 が存在するためと考えられる.②については,カソード反応である溶存酸素の還元反応に加えて,Fe 上での水の電気 分解反応が関与したためと推定した.

<u>溶接ビード部</u>表面は Fe スケールで覆われているため, Zn めっき部,ビード止端部近傍よりも貴な腐食電位を示した.カソード電流はビード止端部近傍と同等の値であった.

4. 結論

GA 鋼板の溶接部周辺における各領域の微小部電気化学 測定を実施し、ビード止端部近傍は Zn めっき部よりカソ ード電流が大きく、腐食電流も大きいことを明らかにした.



Fig.1. アーク溶接した GA 鋼板の 微小部電気化学測定箇所(赤枠内)



1) 小成佳史,河野研二,池田貢基,牛立斌,材料と環境, Vol. 70, 170 (2021)

<講演番号は自動振番のため不要です>

氷点下における各種金属材料の酸素還元挙動

〇坂入正敏¹, 沈 童¹ (北大院工¹)

Oxygen redaction behavior on metals at subzero temperatures Masatoshi Sakairi,¹ and Tong Shen¹ (Hokkaido Univ.¹)

1. 目的

北海道に代表されるように日本の積雪寒冷地域は国土面積の約60%ほどであり、これらは日本海側に広く分 布している。温度が低いため融雪塩の影響がなければ積雪寒冷地における金属の腐食速度は遅いと考えられ てきた。しかし、近年の研究から低温においても腐食速度が大きく低下しないことが報告されている⁽¹⁻³⁾。例 えば、M. Esmaily ら⁽²⁾は、亜鉛の曝露試験を相対湿度を95%、CO2濃度を400 ppm、温度を-4~22 ℃に制御 した範囲で行った結果、-0.5~22 ℃の温度範囲において亜鉛の腐食速度は温度に依存せずほとんど同じであ ることが明らかにされた。また、面田ら⁽³⁾は、電気抵抗式腐食センサを用いて、炭素鋼の腐食量の継時変化を 1年間測定することにより、高塩害環境では低温でも100~200 µm/y と非常に速い腐食速度であることを明ら かにした。これらの積雪寒冷地が温度から予想されるより厳しい腐食環境である理由として、雪の下におい ても太陽光によって温められた金属板上で、融雪により形成した水膜を通じて酸素が供給されるためである と考えられる。この観点から、谷口ら⁽⁴⁾は金属上に形成した水膜中における酸素拡散挙動に及ぼす水膜の厚さ や温度勾配、溶液組成の影響を調査した。

しかし,氷点下の水溶液中における酸素の還元挙動については不明である。そこで,本研究においては,各 種金属材料をもちいて酸素の還元挙動を電気化学的に調査した。

2. 実験

試料には、アルミニウム合金(A6061 と A1050)および炭素鋼をエポキシ樹脂に埋め込んで用いた。試験前 に SiC 耐水研磨紙を用いて#240 から#4000 まで流水中で研

磨し、高純度水とエタノール中で各 300 s 超音波洗浄した。 溶液には、1 から 20 mass%NaCl を用いた。恒温水槽に電気 化学セルを浸漬することで溶液温度を低温恒温水槽中で不 凍液を循環することで-20 ℃から 20 ℃に制御した。 浸漬電位 (E_{rest})を 3600 s 測定した後、 E_{rest} -15 mV からカソー ド方向に走査速度 20 mV/min で動電位分極を行った。参照電 極には室温の Ag/AgCl (飽和 KCl)を用い、対極には Pt 板を 用いた。

3. 結果および考察

Fig. 1 に A6061 と炭素鋼の 10 mass% NaCl 中で温度を変えて 測定した分極測定の結果を示す。温度と材料組成に関係な く, Erest-15 mV からカソード方向に分極を開始すると酸素の 拡散限界電流に対応する電流密度の停滞領域が観察できる。 この停滞領域の電流値は、炭素鋼において 0 \mathbb{C} > -6 \mathbb{C} > 20 \mathbb{C} であり、A6061 において 20 \mathbb{C} > -6 \mathbb{C} > 0 \mathbb{C} であ る。温度依存性に組成の違いが得られた。

なお,他の濃度と温度においても同様に酸素の拡散限界電流 が測定された。本結果から,氷点下においても酸素の供給は 十分であることが示唆される。

(1) T. Shinohara, A. Tahara, and T. Dara, Proc. of the 5th Asian Materials Data Symposium, Hanoi, 85(2016).

(2) M. Esmaily, N. Mortazavi, J. E. Svensson, and L. G. Johansson, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, C864 (2016).

(3) 面田真孝, 水野大輔, 石川信行, 藤田栄, 第65 回材料と 環境討論会講演集, A307 (2018).

(4) 谷口雅也, 坂入正敏, *防錆管理*, **64**, 212 (2020).



Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of carbon steels and A6061 in 10 mass% NaCl solutions.

S9会場 | S9.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 座長:北本 仁孝(東京工業大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 12:30 S9 主催:ナノ・マイクロファブリケーション研究会 Zoomはこちら

- [1J01] 酸化ガリウム電子輸送層を用いた Ag- In- Ga- S系量子ドット電界発光(EL)素子の作製
 O菅野 陸¹、泉 竜之介¹、上松 太郎¹、本村 玄一^{1,2}、鳥本 司³、桑畑 進¹(1. 大阪大学大学院、2.
 NHK放送技術研究所、3. 名古屋大学)
 - 10:45 ~ 11:00
- [1J02] 酸化チタンナノ粒子のアニール温度条件が電気化学発光特性に及ぼす影響の調 査

〇川崎 諒¹、石松 亮一²、笠原 崇史¹ (1. 法政大学、2. 九州大学) 11:00 ~ 11:15

[1J03] Improvement of Luminescence Performances in AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_z Core/Shell Quantum Dots by Aluminum Doping OTepakidareekul Mananya¹, Uematsu Taro¹, Torimoto Tsukasa², Kuwabata Susumu¹ (1. Osaka University, 2. Nagoya University)

11:15 ~ 11:30

- [1J04] 層状ナノ空間でのサブナノ Pd粒子の電気化学的合成
 O安藤岬¹、小野隆太郎¹、森永明日香¹、近藤靖幸²、山田裕貴²、片山祐²、堤宏守¹(1.山口大学、2.大阪大学)
 11:30~ 11:45
- [1J05] Ag₈GeS₆量子ドットの液相化学合成と化学組成制御による発光特性の向上 O久保 淳弥¹、亀山 達矢¹、鳥本 司¹(1.名古屋大学大学院) 11:45 ~ 12:00
- [1J06] 磁性ナノ粒子添加熱応答性ゲルの収縮挙動解明 〇岡田尚樹¹、櫻井淳平¹、秦誠一¹、岡智絵美¹(1.名古屋大学大学院 工学研究科) 12:00 ~ 12:15
- [1J07] 自己組織化磁性ナノ粒子鎖を用いたロータス型多孔質樹脂作製 O小林 京貴¹、櫻井 淳平¹、長野 方星¹、秦 誠一¹、岡 智絵美¹(1.名古屋大学) 12:15 ~ 12:30

1**J**01

酸化ガリウム電子輸送層を用いた Ag–In–Ga–S 系量子ドット電界発光(EL)素子の作製

O菅野 陸¹,泉 竜之介¹,上松 太郎¹,本村 玄一^{1,2},鳥本 司³,桑畑 進¹ (大阪大¹,NHK 放送技 術研究所²,名古屋大³)

Fabrication of Ag–In–Ga–S quantum dot EL devices with gallium oxide electron transport layers <u>Riku Sugano</u>,¹ Ryunosuke Izumi,¹ Taro Uematu,¹Genichi Motomura,^{1,2}Tsukasa Torimoto,³and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Science & Technology Research Laboratorise,²Nagoya Univ.³)

1. 目的

直径が数ナノメートルの半導体結晶である半導体ナノ粒子(量子ドット)は、蛍光を発し、それがバンド構造に由来して単色性が高く、幅広い吸収波長領域で発光することから、次世代蛍光材料として注目されている。この量子ドットを有機 ELの発光層として利用し、電流励起による発光を得るデバイスは量子ドット LED (QLED)と呼ばれ、研究開発が進められている。QLED は一般的な有機 EL よりも色純度の高い発光を示し、ディスプレイの高色域化に寄与する。カドミウム(Cd)を含む量子ドットを用いた QLED は、研究段階において高い性能を示したが、毒性による使用制限から、Cd フリー量子ドットによる QLED 合成が必須となった。そこで、我々のグループが開発し、コア/シェル化によりスペクトル半値幅の狭いバンド端発光が実現した硫化銀インジウム量子ドット¹および硫化銀インジウムガリウム量子ドット²の QLED 化を試みた。しかし、そのデバイスの電流励起発光スペクトルは、元の量子ドットには見られなかった幅広な成分を含んでいた。本研究は電子輸送材料の種類の選択、量子ドットの耐久性改善や組成変化による発光輝度と色純度の変化を調査した。

2. 実験

既報にしたがって AgInS₂/GaS₂ および Ag(In_xGa_{1-x})S₂/GaS_x コア/シェル量子ドットを合成した。ITO (透明陰極) パターン付きガラス基板上に、電子輸送層としてZnOナノ粒子膜またはGa₂O₃スパッター膜を形成した。 続いて、発光層として先に合成した量子ドットをスピンコートし、さらに TCTA (正孔輸送層)、MoO₃ (正孔 注入層)、Al (陽極)を順に真空蒸着してEL 素子を得た。

3. 結果および考察

発光層として AgInS₂/GaS_x、電子輸送層として ZnO また はGaO₃を用いて作製したQLEDの電界発光(EL) スペクト ルを Figure 1 に示す。ZnO を用いた素子は、長波長側に半 値幅の広い欠陥発光成分を示したが、この部分を GaO₃スパ ッター膜に変更したところ、欠陥発光成分が大幅に抑制さ れ、純度の高い黄色発光が得られた。ZnO を用いたデバイ スは、光励起発光させたスペクトルにも欠陥成分が確認さ れたため、硫化ガリウムシェルが ZnO により変性すること が原因であると予想された。すなわち、ZnO ナノ粒子中の Zn²⁺イオンは GaS_x シェルに拡散しやすく、これによって ZnS-GaS_x 合金を形成し、GaS_x シェルの欠陥除去効果が喪失 したためと考えられる。

 Ga_2O_3 電子輸送層を用いた EL 素子の発光層として、 Ag(In_xGa_{1-x})S₂/GaS_xを導入することで、531 nm にピークを有 する高純度の緑色発光に成功した (Figure 2)。その素子の最 大輝度は 63.9 cd/m² であり、最大外部量子効率は 1.13% であ った。

(1)Genichi Motomura et al. Appl. Phys. Lett. **117**, 091101 (2020).

(2) Watcharaporn Hoisang et al. Inorg. Chem. 60, 13101 (2021).



Figure 1. EL spectra of the QLEDs using $AgInS_2/Ga_x$ core/shell QDs as emitting layer. ZnOnanoparticle film and Ga_2O_3 sputtered film were used as electron transport layers.



Figure 2. (a) EL spectra and (b) EL–voltage plots for the QLEDs using $Ag(In_xGa_{1-x})S_2/GaS_x$ core/shell QDs as emitting layer.

<講演番号は自動振番のため不要です>

酸化チタンナノ粒子のアニール温度条件が電気化学発光特性に及ぼす影響の調査

〇川崎 諒¹, 石松 亮一², 笠原 崇史¹(法大院理工¹, 九大院工²)

An effect of annealing temperatures of titanium dioxide on electrogenerated chemiluminescent performances Ryo Kawasaki,¹ Ryoichi Ishimatsu,² Takashi Kasahara¹ (Hosei Univ.,¹ Kyushu Univ.²)

1. 目的

近年,電気化学発光(ECL)素子は,溶液材料の特徴である流動性や柔軟性を有した次世代の自発光ディスプレイの応用に期待されている¹. 我々は,同一基板上に複数の ECL 素子を集積化するために,マイクロ流体 ECL 素子を提案している². さらに,250 ℃ でアニールした酸化チタンナノ粒子(TiO₂ NPs)を組み込んだマイクロ流体 ECL 素子の作製手法を発展させ,ルテニウム錯体の大幅な輝度向上を観測した³. しかし,TiO₂ NPs のアニール温度が発光特性に及ぼす影響は未解明であった.本研究では,アニール温度が発光特性に及ぼす影響を調査するため,異なる温度条件でアニール処理を行ったTiO₂ NPs を組み込んだ単純構造 ECL 素子の発光特性評価を行う.

2. 実験

発光性分子 Ru(bpy)₃(PF₆)₂を,炭酸プロピレン(PC)に溶解することで,125 mM の ECL 溶液を調製した(Fig. 1(a)). アノード,カソードには、フッ素添加酸化スズ(FTO)ガラス基板を用いており、ウェットエッチング法により、それぞれ 5 mm、2mm にパターンを形成した.アノード基板には厚さ 7 μ m のスペーサーとしてネガ型フォトレジスト SU-8 を成膜した. TiO₂ ペーストはポリエチレングリコール(平均分子量:360~440), TiO₂ NPs(平均粒径:21 nm, Aeroxide P25, Sigma-Aldrich),酢酸水溶液を 50:40:10 wt%の比率で混ぜることで調製した. そのペーストをカソード基板上に成膜した後,450 °C (Device 1),350 °C (Device 2),250 °C (Device 3)で30 分間アニール処理を行った(Fig. 1(b)). TiO₂ NPs を組み込んでいない素子を Device 4 とした.

3. 結果および考察

Fig. 1(c)に電流密度-電圧-輝度(*J-V-L*) 特性を示す. Device 1 に直流電圧 3.0 V 印加時で図中のような橙赤色 発光を示した. そしてアニール温度を増加させることで, Device 1 の最大輝度は 91.9 cd/m² (at 3.3 V) を示し, Device 2 よりも 1.55 倍, Device 3 よりも 2.20 倍の輝度増強が観測された. この結果より, TiO₂ NPs のアニー ル温度を増加することで, Ru(bpy)₃²⁺への電子注入が促進されたことが考えられる. 高温でアニールを行うこ とで,より多くの還元種(Ru(bpy)₃⁺)が生成され,キャリアバランスが改善されたことが示唆された. 今後はキ ャリア注入,発光メカニズムの解明のため,物性の観点から TiO₂ NPs の表面分析を行う予定である.



Figure. 1(a) Chemical structures of $Ru(bpy)_3(PF_6)_2$ and PC. (b) Design of the ECL cell with TiO₂ NPs. (c) Photograph of Device 1 (inset) and *J*-*V*-*L* characteristics of Device 1-4.

謝辞:本研究は,日本学術振興会科研費番号 JP21K14170 の助成を受けて行いました.

- (1) R. Nishimura, E. Nihei, Jpn. J. Appl. Phys, 55, 042101, 2016
- (2) T. Kasahara, S. Matsunami, T. Edura, R. Ishimatsu, J. Oshima, M. Tsuwaki, T. Imato, S. Shoji, C. Adachi, J. Mizuno, *Sens. Actuators A*, 214, pp. 225-229, 2014.
- (3) K. Okada, R. Ishimatsu, J. Mizuno, T. Kasahara, Appl. Phys. Express, 13, 107001, 2020

1J03

Improvement of Luminescence Performances in AgIn_xGa_{1-x}S₂/GaS_z Core/Shell Quantum Dots by Aluminum Doping

Manunya Tepakidareekul,¹ Taro Uematsu,¹ Tsukasa Torimoto,² and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. Introduction

As cadmium-free alternatives of semiconductor quantum dots (QDs), chalcopyrite I–III–VI QDs, such as silver indium gallium sulfide (AgIn_xGa_{1-x}S₂ or AIGS) QDs, have been developed as fluorophores that can be applied in optoelectronic devices. These QDs exhibit photoluminescence (PL) with a moderate quantum yield (QY), but their PL spectra were broader than conventional cadmium selenide QDs. The origin of broad spectra was assigned to defect-related transitions, which were found to be eliminated by coating these QDs with gallium sulfide (GaS₂).¹ Although the AIGS/GaS_z core/shell QDs emitted a narrow band-edge luminescence, these QDs were less stable because the GaS_z shells were amorphous, which were easily damaged by light-irradiation, oxygen, and moisture. It is, therefore, necessary to find a simple and efficient method to steadily stabilize the core/shell QDs without affecting their optical properties. Herein, enhancement of the stability of AIGS/GaS_z core/shell QDs by doping aluminum into GaS_z shell (Ga_yAl_{1-y}S_z) is reported. Aluminum in the shell of QDs is expected to be oxidized to form an aluminum oxide (Al₂O₃) layer, which prevents degradation and leads to higher stability.

2. Experiment

Gallium acetylacetonate, aluminum isopropoxide, and dimethylthiourea were used as gallium, aluminum, and sulfur sources, respectively, and they were mixed with AIGS QDs solution in oleylamine, followed by heating to 280 °C under argon atmosphere for growing shell over the core QDs. With keeping other synthetic parameters constant, a mole fraction of Al/Ga was varied from 0:1, 0.33:1, 1:1, and 3:1. After cooling down to room temperature, a small amount of HCl was added and heated to improve the quality of the shells.

3. Results and discussion

As shown in Figure 1a, the absorption and PL spectra continuously shifted to longer wavelengths as the Al/Ga ratio increased. Figure 1b shows that the particle size increased from 4.3±10 nm to 7.6±1.9 nm. EDX analyses show that the atomic ratio of aluminum were 0, 0.27, 0.46, and 0.67 for the samples prepared at Al/Ga ratios of 0:1, 0.33:1, 1:1, respectively. These results suggest that the redshift of the optical spectrum by Al addition is partly due to a decrease in quantum confinement by an increase in overall particle size. However, it is also expected that the defect state in the shell affects the band structure. In Figure 1c (XPS), a single Al 2p peak was observed at 74.1 eV, corresponding to oxidized aluminum species such as Al-S or Al-O. These results suggest that aluminum atoms were doped in shell, but it was impossible to identify whether they were oxides or sulfides. The highest PL QY (41%) was obtained for the QDs prepared at Al/Ga = 1:1 with Al+Ga = 0.3 mmol. The resulting sample maintained a PL intensity of as high as 84% even after storage at room temperature for two weeks. The faborable result should be due to the Al₂O₃ self-passivation layer and the increase in the shell thickness (Figure 1d).



Figure 1 a) UV–vis and PL spectra and b) TEM images of AIGS/Ga_yAl_{1-y}S_z core/shell QDs synthesized with different Al/Ga molar ratio. c) Al 2p XPS spectrum of core/shell QDs (Al/Ga = 1:1). d) Long-term stability of the core/shell QDs

(1) T. Uematsu, K. Wajima, D. K. Sharma, S. Hirata, T. Yamamoto, T. Kameyama, M. Vacha, T. Torimoto, S. Kuwabata, *NPG Asia Mater.* **10**, 713 (2018).

層状ナノ空間でのサブナノ Pd 粒子の電気化学的合成

O 安藤 岬¹, 小野 隆太郎¹, 森永 明日香¹, 近藤 靖幸², 山田 裕貴², 片山 祐², 堤 宏守¹ (山口大院創¹, 阪大産研²)

Electrochemical synthesis of sub-nano Pd particles in layered nano spaces <u>Misaki Ando</u>,¹ Ryutaro Ono,¹ Asuka Morinaga,¹ Yasuyuki Kondo,² Yuki Yamada,² Yu Katayama,² and Hiromori Tsutsumi,¹ (Yamaguchi Univ.,¹ SANKEN, Osaka Univ.²)

1. 目的

Pd 触媒は、水素発生反応(HER)、有機化合物(MeOH や EtOH)の酸化などの電気化学的プロセスに対し 高い活性を示すため幅広く応用¹されている。しかし、Pd は高価であり、その使用量削減が求められる。そ のため、その他の貴金属触媒と同様、Pd 触媒のダウンサイジング化による質量活性の向上²が検討されてい る。しかし、既報の微細 Pd 粒子の合成法は複雑なマルチステップ³からなる。一方、我々のグループでは 電気化学的に合成した層状 MnO₂の層間に前駆体 Pt 錯体を導入し、ナノ空間内でメタル化することで Pt 微 細粒子の簡便な合成に成功した⁴。そこで本研究では、層間に Pd 錯体を導入し、電気化学的にメタル化する ことで、微細 Pd 粒子の合成を試みた。電気化学測定及び分光学的手法により、メタル化処理後の試料の詳 細なキャラクタリゼーションを行った。

2. 実験

50 mM [CH₃(CH₂)₃]₄NCl (TBACl)–2 mM MnSO₄水溶液中で定電位保持(@+1.0 V_{Ag/AgCl})により前駆体であるTBA⁺/MnO₂をFTO(Fluorine–doped tin oxide)基板に電 析した。得られたTBA⁺/MnO₂を0.1 M Pd(NH₃)₄Cl₂水溶液に10 h浸漬し、イオン交 換によりPd(NH₃)₄²⁺/MnO₂を得た。さらに、メタル化処理として0.05–1.5 V_{RHE}の 領域でのサイクリックボルタンメトリー(CV)を行い、Pd/MnO₂を合成した。CV 測定(-0.1 – 1.5 V_{RHE})により、HER活性も評価した。CV 測定には三電極式セル を用い、電解液に0.1 M KOH水溶液、作用極に作製した各試料、対極に炭素棒、 参照極にAg/AgCI電極を用いた。X線回折(XRD)測定及びX線光電子分光法(XPS) により各試料の解析を行った。



3. 結果および考察

Fig. 1 では、約 0.3 V_{RHE} の還元ピークがサイクルを重ねるごとに減衰した。 これは $Pd(NH_3)_4^{2+}$ の還元ピークに由来し、サイクルを重ねるごとに Pd へのメタ ル化が進行したことが予想される。

そこで各試料(TBA⁺/MnO₂, Pd(NH₃)₄²⁺/MnO₂, Pd/MnO₂)の構造解析を行った。 Fig. 2 (a)に各試料の XRD 測定の結果を示す。いずれの試料でも、層構造特有の 等間隔の回折ピークが見られた。TBA⁺/MnO₂の回折ピークから算出した層間距 離は 0.81 nm であり、TBA⁺の分子サイズ約 0.80 nm に対応⁵していた。同様に、 Pd(NH₃)₄²⁺/MnO₂, Pd/MnO₂の層間距離は 0.30 nm, 0.26 nm と算出された。これら は、Pd(NH₃)₄²⁺, Pd 原子のサイズ(それぞれ 0.29 nm, 0.27 nm^{4,6})に概ね対応してお り、層間に Pd(NH₃)₄²⁺, Pd サブナノ粒子(Pd_{sub})が収容されている事と矛盾はない。

Fig. 2 (b),(c),(d)に各試料の XPS 測定の結果を示す。Mn3s にて、各試料のピーク分裂幅より平均酸化数を算出⁷した。それぞれ Mn^{3.7+}, Mn^{3.3+}, Mn^{3.2+}となり、MnO₂の Mn⁴⁺とは異なった。これは各試料において Mn^{3+が} MnO₂結晶内(Mn⁴⁺, O²)に共存しており、Mn³⁺に結合した O²⁻の電荷補償のためにカチオン種(TBA⁺, Pd(NH₃)₄²⁺, K⁺)が層間に導入したことが考えられる。N1s では、TBA⁺/MnO₂にて約 402 eV に TBA⁺の N⁺由来のピークが見られ、Pd(NH₃)₄²⁺/MnO₂ では約 400 eV に Pd(NH₃)₄²⁺の NH₃ 由来のピークが観測され、Pd/MnO₂では N1s ピークが消失 した。これは、Pd(NH₃)₄²⁺が Pd_{sub} にメタル化され、NH₃配位子が脱離したと解 釈できる。Pd3d では、Pd(NH₃)₄²⁺/MnO₂ にて Pd²⁺由来のピークが見られ、Pd/MnO₂ 種類のピーク が存在することが示唆された。これらの結果より、MnO₂ 層間内に存在した Pd(NH₃)₄²⁺のメタル化が示唆された。

(1) G. Michal *et al.*, *Electrochim. Acta.*, **53**, 26 (2008). (2) X. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 11 (2011). (3) A. Zalineeva *et al.*, *Langmuir.*, **31**, 5 (2015). (4) 小野隆太郎 6, 2021 年電気化学秋季大会, 2021 年9月8日. (5) M. Nakayama *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **105**, 106492 (2019). (6) H. Akiba *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 10238 (2016). (7) E. Beyreuther *et al.*, *Phys. Rev. B*, 73, 155425 (2006).

 $\begin{array}{c} & \mbox{Potential / V vs. RHE} \\ Fig. 1 CVs of Pd(NH_3)_4{}^{2+}/MnO_2 \\ electrode in 0.1 M KOHaq, measured \\ at a scan rate of 50 mV s^{-1}. \end{array}$



Fig. 2 (a) XRD patterns and XPS spectra of (b) Mn 3s, (c) N 1s, and (d) Pd 3d photoemission lines for TBA⁺/MnO₂, Pd(NH₃)₄²⁺/MnO₂, and Pd/MnO₂.

Ag8GeS6量子ドットの液相化学合成と化学組成制御による発光特性の向上

○久保 淳弥,亀山 達矢,鳥本 司(名大院工)

Improvement of photoluminescent property of colloidally synthesized Ag₈GeS₆ quantum dots by controlling chemical composition Junya Kubo, Tastuya Kameyama, and Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

1. 目的

量子ドットは、半導体粒子を数ナノメートルサイズにまで小さくした材料であり、分子とバルク半導体と の遷移領域にある物質といえる。従って量子ドットは、サイズに依存する特異な物理化学的性質を示す。近 年では、太陽光エネルギーの有効利用や生体イメージングへの利用のため、近赤外光(NIR)領域にエネルギ ーギャップ(Eg)を有する量子ドットの開発が盛んに行われている。しかし現在は、CdやPbといった高毒 性元素を含む量子ドットが主な対象であり、その使用範囲が厳しく制限されている。そこで本研究では低毒 性元素からなる複合硫化物の1つである Ag₈GeS₆に着目し、その量子ドットの液相合成法を開発した。さら に、この量子ドットの発光特性の向上を目指して、粒子組成制御とコアシェル化による表面無輻射失活サイ トの除去に取り組んだ。

2. 実験

グリコール酸ゲルマニウム(IV)は既報(1)の方法で合成した。Ag₈GeS₆量子ドット作製には、ジエチル ジチオカルバミン酸銀(I)、グリコール酸ゲルマニウム(IV)およびチオ尿素を前駆体として用い、オレイル アミン(OLA)と1-ドデカンチオール(DDT)の混合溶媒中で、窒素雰囲気下150℃で熱分解することによって 量子ドットを得た。この際に、前駆体中のGe/(Ge+Ag)比を様々に変化させた。熱分解生成物を遠心分離する ことによって上澄みと沈殿に分離し、上澄み溶液にメタノールを加えて量子ドットを分離した。さらに、ア セチルアセトナート亜鉛(II)とチオアセトアミドをシェル前駆体として用い、Ag₈GeS₆量子ドットとともに OLA 中で窒素雰囲気下 50℃にて反応を行い、Ag₈GeS₆@ZnS コアシェル量子ドットを得た。

3. 結果および考察

Ge/(Ge+Ag)の仕込み比を変化させて 150℃で合成したとこ ろ、得られた Ag₈GeS₆は、Fig.1 に示すように平均粒径が約4.7 nm の球状粒子であり、その組成はいずれの仕込み比でも化学 量論組成に近いものであった。Eg は、いずれも1.51 eV であっ た。しかし、発光特性は仕込み金属組成によって変化し、Ge-rich な条件(Ge/(Ge+Ag)=0.63)で得た量子ドットでは、Fig.2 に示 すように、約810 nm にピークを持つブロードな発光ピークを 示した。この発光量子収率(PLQY)は3.1%であった。このよ うな室温での近赤外発光は、これまで Ag₈GeS₆ 半導体では報告 されておらず、粒子内あるいは表面の Ag 空孔のような欠陥サ イトが発光に影響していると考えられる。そこで、この欠陥サ イトを不動態化させ PLQY を向上させるためより大きな Eg を 有する硫化亜鉛を用いてコアシェル化を行った。

さらに近赤外発光特性向上のために、粒子表面を ZnS シェル で被覆した Ag8GeS6@ZnS コアシェル量子ドットを合成した。 ZnS シェル被覆により、平均粒径が 4.9 nm とわずかに増大し た。一方 ZnS シェル被覆後の量子ドットは、発光ピーク波長が 約 850 nm へと長波長シフトし(Fig. 2)、PLQY は 5.9%と約 2 倍増加した。このことから、コアシェル化によってコア粒子表 面に存在する無輻射失活サイトが除去できることが示唆され る。

参考文献 (1) J. Jacek, et al., Chem. Mater. 26, 5482-5491 (2014)



Fig. 1 TEM images of Ag_8GeS_6 (a) and $Ag_8GeS_6@ZnS QDs$ (b).



Fig. 2 Absorption and PL spectra of Ag_8GeS_6 and $Ag_8GeS_6@ZnS$ QDs.

磁性ナノ粒子添加熱応答性ゲルの収縮挙動解明

〇岡田尚樹, 櫻井淳平, 秦 誠一, 岡 智絵美 (名古屋大)

Shrinking Behavior of Magnetic-Nanoparticle-Containing Thermo-Responsive Gels <u>Naoki Okada</u>, Junpei Sakurai, Seiichi Hata, and Chiemi Oka (Nagoya Univ.)

1. 目的

N-イソプロピルアクリルアミド (NIPA) を主成分としたゲルは,下限臨界溶液温度 (LCST) 以上に加熱されると収縮し体積が減少する.この LCST 前後での体積変化量は,ゲルへの強磁性酸化鉄ナノ粒子添加により増加することが報告されている¹.しかし,その原因解明は行われていない.本研究では,磁性ナノ粒子添加熱応答性ゲルの収縮率増加の原因解明と収縮挙動解明を目的に,ナノ粒子の磁性,粒子添加量,バイアス磁場がゲル収縮率に及ぼす影響を調査した.

2. 実験

強磁性酸化鉄ナノ粒子添加ゲル (NIPA-MNP ゲル) および,反磁性シリカナノ粒子添加ゲル (NIPA-SNP ゲル) を異なる粒子添加量で作製し,ゲル質量変化から収縮率を評価した.収縮率の算出には式 (1) を用いた. ここで, *m*_{T°C}は温度 T[°]C におけるゲルの質量である. NIPA ゲルの LCST は約 32[°]C であることから, 20[°]C と 40[°]C でゲル質量測定を実施した.バイアス磁場の影響調査では,ゲル近傍にネオジム磁石を設置して実験を 行った.

Shrinking ratio (%) =
$$\frac{m_{20^{\circ}\text{C}} - m_{40^{\circ}\text{C}}}{m_{20^{\circ}\text{C}}} \times 100$$
 (1)

3. 結果および考察

NIPA-MNP ゲルおよび NIPA-SNP ゲルの収縮率は、ナノ粒子添加量の増加に対し同様の傾向を示し、NIPA ゲルの収縮率増加に添加ナノ粒子の磁性は寄与しないことがわかった. 収縮率増加要因を明らかにするため に、ゲル表面構造観察を実施した結果、ナノ粒子添加 NIPA ゲルではナノ粒子添加なしのゲルでは見られな かった微細な穴が確認された. この穴の存在により、ゲル内外への水の移動が容易になり、ゲル収縮率が増 加したと考えられる. NIPA ゲルに MNP を添加すると収縮率は増加するが、外部磁場をかけると、収縮率は さらに増加することがわかった. これは、ゲルに添加した MNP の磁化に伴う粒子間引力の発生に起因してい ると考えられる. この結果は、バイアス磁場の強さを利用したゲル収縮率制御の可能性を示している.



Fig. 1. Shrinking ratio of NIPA-MNP gels with/without external magnetic field (MF) and NIPA-SNP gels including 0.2, 0.4, 1.0 vol% nanoparticles, and a pure NIPA gel when ambient temperature changes from 20°C to 40°C.

謝辞

本研究の一部は、「大倉和親記念財団研究助成金」「内藤科学技術研究助成金」の助成を受けたものである.

(1) G. Filipcsei, A. Szilagyi, I. Csetneki and M. Zrinyi, Macromol. Symp. 239, 130 (2006).

<講演番号は自動振番のため不要です>

自己組織化磁性ナノ粒子鎖を用いたロータス型多孔質樹脂作製

〇小林京貴,櫻井淳平,長野方星,秦 誠一,岡 智絵美(名大)

Fabrication of Lotus-Type Porous Resin Using Self-Assembled Magnetic Nanoparticle Chains <u>Atsuki Kobayashi</u>, Junpei Sakurai, Hosei Nagano, Seiichi Hata, and Chiemi Oka (Nagoya Univ.)

1. 目的

本研究の目的は、無電力高熱流速熱輸送を実現するロータス型多孔質 UV 硬化性樹脂を、一様な磁場中に おいて、磁性ナノ粒子 (MNP) が自己組織化して鎖を形成する性質を利用して作製することである.本手法 では、高い流体透過率、大きな毛細管力を持つ樹脂を作製可能であり、発熱密度増加の続く電子機器の冷却 に向けての応用が期待できる.ここでは、MNP として粒子径 70-250 nm の酸化鉄ナノ粒子を、樹脂として PAK-01 を用いて、多孔質樹脂の作製を行った結果を示す.

2. 実験

ロータス型多孔質樹脂の作製手法を Fig.1 に示す.まず,未硬化樹脂と MNP を混合する.次に,一様磁場 中に試料を静置して,MNP 鎖を形成させた状態で UV を照射し,樹脂を硬化させる.ここで,UV を試料直 上からではなく斜め上方向から照射すると,MNP 鎖の陰に入る部分の樹脂の硬化を抑制できる.その後,洗 浄で未硬化樹脂を除去すると,MNP 鎖の陰部分に細孔が形成される.最後に,塩酸処理で MNP 鎖を除去す ることで,ロータス型多孔質樹脂が得られる.本研究では,未硬化樹脂中 MNP 濃度を 5 wt%として試料作製 を行った.また,MNP 鎖形成とロータス型細孔形成の関係を確認するため,磁場印加無の試料も作製した.



Fig. 1. A schematic illustration of a fabrication process of lotus-type porous UV curable resin.

3. 結果および考察

磁場印加有試料の塩酸処理前後の表面 SEM 画像を Fig. 2 に示す.塩酸処理前の画像から,MNP 除去前の 試料でも,MNP 鎖による UV 吸収の効果によって,その陰部分に細孔が形成されていることがわかる.試料 表面の細孔径は,塩酸処理により 3-11 µm から 4-14 µm にわずかに増加した.これは,塩酸処理によって MNP が除去,また樹脂がエッチングされたことに起因する.塩酸処理後の磁場印加有・無試料の表面に,10 µL の 水滴をそれぞれ滴下した結果,磁場印加有試料では,15 秒で水滴が試料内に吸収され下面に到達した一方, 磁場印加無試料では,5分間経過後も水滴に変化は見られなかった.このことから,一様磁場下での MNP の 自己組織化を利用したロータス型多孔質樹脂作製の可能性が確認できた.





Fig. 2. SEM images of a sample (a) before and (b) after MNP-chain removal with HCl aq.

謝辞

本研究の一部は、MEXT 科研費 JP20H02085、公益財団法人日東学術振興財団の助成を受けたものである.

S9会場 | S9.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

秀島 翔(東京都市大学)

2022年9月8日(木) 13:45 ~ 15:30 S9

主催:ナノ・マイクロファブリケーション研究会

Zoomはこちら

[1J08] 陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としたオーバーハング型ピラーアレイの形成 〇栗田 萌亜名¹、柳下 崇¹(1. 都立大都市環境)

13:45 ~ 14:00

[1J09] Pd-Cu合金電析でみられる時空間パターンのナノ空間閉じ込めによる Pdナノへ リックスの自己組織化

中田 昌宏¹、安田 拓海¹、宮本 真之¹、北田 敦¹、岡崎 豊¹、Oda Reiko^{2,3}、邑瀬 邦明¹、O深見 一弘¹ (1. 京都大学、2. ボルドー大学、3. 東北大学)

14:00 ~ 14:15

[1J10] 層状水酸化物のトポタクティック変換による配向ナノポーラス酸化コバルト膜の形成

〇品川 勉¹、壽 夏子²、大高 敦²(1. 大阪産業技術研究所、2. 大阪工業大学)

14:15 ~ 14:30

[1J11] 陽極酸化プロセスにもとづくモスアイ構造の形成と作製条件が反射防止特性に 与える影響

〇惠谷 真有¹、柳下 崇¹(1. 都立大都市環境)

14:30 ~ 14:45

[1J12] らせん状ナノ空間での湿式還元で得られる金ナノ構造体の形状制御と光学特性 評価

○中谷 真大^{1,2}、Simon Poly³、Zakaria Anfar³、岡崎 豊¹、Walid Baaziz⁴、Yann Battie⁵、Emilie Pouget³、Ovidiu Ersen⁴、邑瀬 邦明¹、深見 一弘¹、小田 玲子^{3,6}(1. 京都大学、2. 大阪産業技術研究 所、3. ボルドー大学、4. ストラスブール大学、5. ロレーヌ大学、6. 東北大学)

14:45 ~ 15:00

[1J13] 微小貫通孔アレイへの導電性ペースト充填法の提案

〇久保田 恒喜¹、戸塚 友理¹、遠藤 彩音¹、長沼 龍生¹、岩間 智紀²、桑原 哲夫¹、井上(安田) 久美¹ (1. 山梨大学、2. 東北大学)

15:00 ~ 15:15

[1J14] 高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化プロセスによるアルミナスルーホールマスクの 高効率形成

〇山田 彩妃¹、柳下 崇¹ (1. 都立大院都市環境)

15:15 ~ 15:30

<講演番号は自動振番のため不要です>

陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型としたオーバーハング型ピラーアレイの形成

〇栗田萌亜名,柳下 崇(都立大都市環境)

Preparation of Nanopillar Arrays with Overhang Structures Using Anodic Porous Alumina as a Template <u>Moana Kurita</u> and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. **目的**

基板の表面構造を制御し微細な凹凸構造を形成すると、ロータス効果に基づく高い撥水特性を示す表面を得ることができる.このような、微細構造が形成された表面が示す撥水特性は表面構造に依存して変化することから、撥水特性の最適化を図るためには表面構造の制御が必須となる.我々はこれまでに、アルミニウムを酸性浴中で陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナを基盤材料としたナノピラーアレイの形成と濡れ性評価について検討を進めてきた[1-3].その結果、鋳型となるポーラスアルミナの作製条件を制御し、ポリマーナノピラーアレイの直径や間隔の制御を行うと濡れ性が変化し、構造の最適化を行えば、水滴接触角が150度を超える超撥水表面も得られることを明らかにした.通常、陽極酸化で得られるポーラスアルミナの細孔形状は、シリンダー形状であり、底部は半球状の構造を有している.そのため、陽極酸化ポーラスアルミナを鋳型として得られるポリマーピラーの形状は、先端が半球状のシリンダー形状となる.もし、ポリマーピラーの先端形状を任意に制御することが可能になれば、撥水特性の更なる制御が可能になると期待できる.そこで、本報告では、陽極酸化ポーラスアルミナの細孔形状制御とそれを鋳型としたポリマーピラーアレイの作製、更には、得られたナノピラーアレイ形成表面の撥水特性について検討を行った結果を示す.また、表面張力の高い水だけでなく、n-へキサデカンなど表面張力の低い油の撥液性についても評価した.今回は、先端部分の曲率が変化したピラーアレイとオーバーハング構造を有するナノピラーアレイの作製について検討を行った結果について報告する.

2. 実験

アニール処理したアルミニウム板を電解研磨した後,500 nm 周期のモールドでテクスチャリングし,規則的 な窪みパターンを形成した.これを 0.1M リン酸水溶液中で 0℃,200V の条件で陽極酸化し,細孔中心間距 離が 500 nm の理想配列ポーラスアルミナを作製した.細孔底部の曲率制御を行う際には,中性浴中で様々な 電圧条件下において細孔底部の平坦化処理を行った.また,オーバーハング構造の作製を行う際には,ALD による TiO₂のコーティングを行った後,再陽極酸化とエッチングを組み合わせた手法により,細孔底部が拡 大した構造を作製した.得られた試料を鋳型として,ポリメタクリル酸メチル (PMMA) に構造転写すること で,幾何学構造が制御されたポリマーナノピラーアレイの作製を行った.得られた試料の撥液性は,表面を フルオロアルキルシランで処理した後,各溶液を用いて接触角測定を行うことで評価した.

3. 結果および考察

図1には、ALDによる TiO₂のコーティングを組み合わせた手 法で作製したポーラスアルミナ鋳型の断面像と、鋳型プロセス によって形成したオーバーハング構造を有する PMMA ピラー アレイの SEM 像を示す.ポーラスアルミナの断面像より試料 底部のみの細孔径が拡大した細孔構造が得られている様子が 観察できる.細孔径の変調の程度は、作製条件を変化させるこ とによって制御することが可能であった.また、ポリマーピラ ーアレーの SEM 像より、先端部分の直径が拡大したオーバー ハング型のナノピラーアレイが形成されている様子が観察で きる.得られた試料を用いて水滴や油滴の接触角測定を行った ところ、先端形状の制御により、撥液特性に変化が現れる様子 が確認された.



図1 ポーラスアルミナ (左) およびポリ マーピラーアレイ(右)の SEM 像

- [1] T. Yanagishita, T. Murakoshi, T. Kondo, H. Masuda, RSC Adv., 8, 2041 (2018).
- [2] T. Yanagishita, M. Yoshida, and H. Masuda, Langmuir, 37, 10573 (2021).
- [3] T. Yanagishita, T. Sou, and H. Masuda, RSC Adv., 12, 20340 (2022).

Pd-Cu 合金電析における時空間パターンのナノ空間閉じ込めによる Pd ナノヘリックスの自己組織化

中田昌宏¹, 安田拓海¹, 宮本真之¹, 北田 敦¹, 岡崎豊¹, Reiko Oda^{2,3}, 邑瀬邦明¹, 〇深見一弘¹(京大¹, Univ. Bordeaux², 東北大³)

Self-organization of Pd nanohelices formed by the confinement of a spatiotemporal pattern in electrodeposition of Pd-Cu within nanopores Masahiro Nakata,¹ Takumi Yasuda,¹ Masayuki Miyamoto,¹ Atsushi Kitada,¹ Yutaka Okazaki,¹ Reiko Oda,^{2,3} Kuniaki Murase,¹ and Kazuhiro Fukami¹ (Kyoto Univ.,¹ Univ. Bordeaux,² Tohoku Univ.³)

1. 目的

電子工学や光学の分野において、らせん状ナノ材料(ナノヘリックス)が注目を集めている.ナノヘリッ クスは不斉炭素原子を持つ有機分子の自己集合による作製が主流である¹.この手法では溶液中でのナノヘリ ックス作製となるためそれらが分散してしまい、基板に垂直配列したナノヘリックスの作製は困難であるこ とや、不斉炭素をもつ化学物質でなければナノヘリックスが作製できないといった課題があった.そのため、 従来の化学合成とは異なるアプローチでのナノヘリックス作製手法が求められている.我々は電気化学系で みられる時空間パターン形成をナノスケールの界面や空間に閉じ込めることによってキラル対称性の破れを 誘起し、らせん状ナノ構造体を作製する研究を進めている.本研究では、Pd と Cu の合金電析において過去 に報告のない 2 次元の微細な時空間パターン形成がみられること、その微細な時空間パターン形成を陽極酸

化ポーラスアルミナ (AAO) メンブレンを電極としてナノ空間に閉じ込めることで、合金中の Pd-rich 相がらせん状に分布して析出することを見出したので報告する.

2. 実験

本実験で用いた作用極は、平滑 Au 電極および AAO メンブレン底面 に Au を蒸着した電極を用いた.電解液には PdCl₂, CuCl₂·2H₂O ならび に HCl を含む水溶液を用い、リニアスイープボルタンメトリ(LSV)と 定電位電析を行った.電極重量変化を検出するために EQCM 測定を LSV と同時に実施した.比較のため、Pt-Cu と Au-Cu の定電位電析も実施し た.Pt 源には H₂PtCl₆·6H₂O を、Au 源には HAuCl₄·4H₂O をそれぞれ PdCl₂ の代わりに使用した.析出物の観察は FE-SEM により行った.

3. 結果および考察

平板電極上に電析した Pd-Cu 電析物の SEM 像を図 1 に示す.表面に は渦巻状の時空間パターンの形成が確認された.この電析物は Pd-rich 相 と Cu-rich 相から成り,断面にはその積層パターンが確認された. AAO メンブレン電極を用いて同条件で電析を行ったところ,ナノロッド状析 出物が得られた. 化学エッチングにより Cu-rich 相を選択的に溶解させ たところ,Pd-rich 相がらせん状に析出していたことがわかった(図 2). これらの結果より,Pd-rich 相のらせん状析出は時空間パターン形成をナ ノ空間へ閉じ込めた結果であることが示唆された. また Pt-Cu や Au-Cu でも合金電析を行ったところ Pd-Cu の場合と同様に,微細な時空間パタ ーンの形成が確認され,AAO メンブレン電極の孔内で Pt-rich 相や Aurich 相がらせん状に析出することを確認した.本講演では時空間パター ンの発現メカニズムやらせん構造形成のメカニズムについて,EQCM 測定の結果や電析物の分析結果をもとに報告する.

[1] Y. Wang, J. Xu, Y. Wang, H. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 2930-2962 (2013).



図 1. 平板電極上の Pd-Cu 電析 物.(a)は表面,(b)は断面を示す.



図 2. AAO メンブレン電極を用 いた際に得られた Cu-rich 相エ ッチング後の Pd-Cu 電析物.

層状水酸化物のトポタクティック変換による配向ナノポーラス酸化コバルト膜の形成

〇品川 勉¹, 壽 夏子², 大高 敦² (大阪技術研¹, 大阪工業大学²)

Formation of oriented cobalt oxide nanoporous films via topotactic-like transformation from layered cobalt hydroxides <u>Tsutomu Shinagawa</u>,¹ Natsuko Kotobuki,² and Atsushi Ohtaka² (ORIST,¹ OIT²)

1. 目的

ナノ粒子などのナノ材料を基板上に配列して集積するために、テンプレートや自己組織的作用を利用する 手法が研究されている.特に大きな比表面積をもち、外部から分子やイオンのアクセスが可能なナノポーラ ス体は、各種電極をはじめ、センサーや触媒材料の高機能化に寄与するナノ構造体として活用されている. 層状水酸化物塩(layered hydroxide salts; LHSs)は M^{II}(OH)_{2-mx} A_x^{m-} nH₂O の組成をもち、加熱分解すると、酸化 物ナノ粒子が集合したナノポーラスな酸化物を生成する.熱分解の際に原子配列骨格と元の結晶外形が見か け上維持された「トポタクティックな仮晶」を経ることがいくつかの LHSs で報告されており、この特徴を利 用すれば、配向酸化物ナノポーラス膜を自発的に形成できる^(1,2).

本研究では、層状水酸化コバルトの加熱分解による配向ナノポーラス酸化コバルトの形成に着目した.安定な酸化コバルトには、Co₃O₄(立方晶スピネル構造)とCoO(立方晶 NaCl 構造)の2種類存在し、近年ではその水分解触媒能が注目されている⁽³⁾.水溶液電解法による層状水酸化コバルトの配向成膜の検討、および加熱処理によるナノポーラスCo₃O₄、CoOの形成について報告する.

2. 実験

水酸化コバルトの電析: Co(NO₃)2·6H₂O 水溶液を電解液とし, F-SnO₂ 膜付きガラス基板 (FTO 基板;析出 面積 3 cm²) を作用極 (カソード),対極に Pt 板を用いた定電流電解を室温で実施した.加熱処理:FTO 基板 上に得られた析出物を大気中 550 ℃ または真空雰囲気中 500 ℃ で 1 時間加熱処理し, Co₃O₄ と CoO に変換 した.評価:析出物の形態,結晶構造,化学状態,光学特性を走査型電子顕微鏡(FESEM),X線回折(XRD), X線光電子分光法(XPS),紫外-可視-近赤外分光法(UV-vis-NIR),フーリエ変換赤外分光法(FTIR),レーザーラ マン分光法で評価した.

3. 結果および考察

硝酸コバルト水溶液を用いた定電流電解析出を種々検討したところ, 厚さ約 400 nm の連続膜が FTO 基板上に得られる条件を見出した(図 la). この連続膜は厚さ約 30 nm の膜が基板に平行に積み重なった構造 を有し, XRD 測定から(001)配向した低結晶性層状水酸化コバルト(層 間距離 8.3 Å) であることがわかった(図 lb).また, XPS と UV-vis-NIR, FTIR 測定結果から,得られた層状水酸化コバルトは $Co^{II}(OH)_{x}(NO_{3})_{y}\cdot nH_{2}O$ の組成をもち,その水酸化物層は八面体配位 $Co(OH)_{8}$ と四面体配位 $Co(OH)_{4}$ から構成されることが示唆された.

大気中または真空雰囲気中での加熱処理により,(001)配向層状水酸化 コバルト連続膜はナノポーラス構造をもつ(111)-Co₃O₄ 膜および(111)-CoO 膜に変換される結果が得られた.これまで,µm サイズの水酸化コ バルト結晶粒子から酸化コバルトへのトポタクティック変換は観察さ れているが⁽⁴⁾, cm サイズの低結晶性連続膜からのトポタクティック変換 は本研究が初めての例であり,こうした Co(OH)_x→Co₃O₄, Co(OH)_x→CoO トポタクティック変換を可能とする原子配列骨格の類似性についても 考察した.

参考文献

- 1. T. Shinagawa, M. Chigane and M. Takahashi, Cryst. Growth Des., 22, 4122 (2022).
- 2. T. Shinagawa, M. Chigane and M. Izaki, ACS Omega, 6, 2312 (2021).
- 3. S. L. Zhang, B. Y. Guan, X. F. Lu, S. Xi, Y. Du and X. W. Lou, Adv. Mater., 32, 2002235 (2020).
- 4. R. Ma, M. Osada, L. Hu and T. Sasaki, Chem. Mater., 22, 6341 (2010).



図 1. (001)配向層状水酸化コバルト電析膜の(a)断面 FESEM 像と(b)XRD パターン

陽極酸化プロセスにもとづくモスアイ構造の形成と作製条件が反射防止特性に与える影響

惠谷真有, 〇柳下 崇(都立大都市環境)

Fabrication and Characterization of Moth-Eye Structures Based on the Anodization Process Mayu Etani and <u>Takashi Yanagishita</u> (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

基板表面にテーパー形状の突起配列を形成すると、表面反射を抑制する効果が得られる.このようなモス アイ型の反射防止構造は、誘電体多層膜からなる反射防止コーティングと比較して、波長依存性や角度依存 性が小さいために、レンズやディスプレイの部材など様々な応用が期待されている.我々は、これまでに、 AIの陽極酸化によって得られるポーラスアルミナをモールドとしたナノインプリントによって、基板の表面 にモスアイ構造を効率的に形成できることを報告してきた [1-3].陽極酸化によって形成されるポーラスアル ミナの細孔構造は円柱形状であるが、陽極酸化とエッチングを交互に繰り返すことによって、モスアイ構造 の形成に適したテーパー形状の細孔を有するポーラスアルミナを作製することができる[4].この方法によれ ば、陽極酸化時間やエッチング時間を変化させることで直線的に細孔径が変化したテーパー形状だけでなく、 細孔径の連続的な変化の程度を任意に制御することも可能であり、作製条件を調節することでモスアイ構造 が示す反射防止特性の最適化をはかることができる[5].本発表では、陽極酸化とエッチングの繰り返し回数 が陽極酸化ポーラスアルミナの細孔形状やナノインプリントによって得られるモスアイ構造の反射防止特性 に与える影響について検討を行った結果を示す.

2. 実験

テーパー状細孔を有するポーラスアルミナの作製には, 陽極酸化とリン酸水溶液を用いた孔径拡大処理を 繰り返す手法を用いた. 電解研磨処理した Al 板を,

シュウ酸浴を用いた定電圧条件下で所定の時間陽 極酸化を行った後,試料をリン酸水溶液に浸漬しエ ッチングを行った.この操作を繰り返すことによっ て細孔形状をテーパー状に制御した(図1).この 時,トータルの陽極酸化時間とエッチング時間を固 定して,繰り返し回数を変化させたポーラスアルミ ナを作製した.陽極酸化を行ったポーラスアルミナ の表面は,あらかじめ,フルオロアルキルシランを 用いて離型処理を施したのち,光ナノインプリント によって基板上にモスアイ型の反射防止構造を形 成した.得られた試料の構造は,電子顕微鏡により 評価した.また,反射防止特性は,5度の正反射条 件下で反射スペクトルを測定することによって評 価した.





3. 結果および考察

本手法で得られたモスアイ型反射防止構造を形成した試料の反射率を測定した結果,平滑な基板に比べて 表面反射率の低減が観察された.これは,ナノインプリントによって基板表面に形成した微細構造が,反射 防止構造として機能したことを示している.また,陽極酸化ポーラスアルミナモールドの作製を行う際の, 繰り返し工程数が多い方が,テーパー形状がスムーズとなり反射率が低下する様子も観察された.

[1] T. Yanagishita, T. Kondo, H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. B, 36, 31802 (2018).

- [2] T. Yanagishita, G. Otani, H. Onomoto, T. Kondo, H. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys., 58, 68005 (2019).
- [3] T. Yanagishita, M. Omata, and H. Masuda, Jpn. J. Appl. Phys., 61, 038001 (2022).
- [4] T. Yanagishita, k. Yasui, T. Kondo, Y. Kawamoto, K. Nishio, and H. Masuda, Chem. Lett., 36, 530 (2007).
- [5] T. Yanagishita, K. Nishio, and H. Masuda, J. Vac. Sci. Technol. B, 26, 1856 (2008).

らせん状ナノ空間での湿式還元で得られる金ナノ構造体の形状制御と光学特性評価

O中谷真大^{1,2}, Simon Poly³, Zakaria Anfar³, 岡崎 豊¹, Walid Baaziz⁴, Yann Battie⁵, Emilie Pouget³, Ovidiu Ersen⁴, 邑瀬邦明¹, 深見一弘¹, 小田玲子^{3,6} (京都大¹, 大阪産技研², ボルドー大³, ストラスブール大⁴, ロレーヌ大⁵, 東北大⁶)

Shape control of gold nanostructures formed by the reduction in an aqueous solution within helical nanocavities, and their optical properties

<u>Masahiro Nakaya^{1,2}</u>, Simon Poly³, Zakaria Anfar³, Yutaka Okazaki¹, Walid Baaziz⁴, Yann Battie⁵, Emilie Pouget³, Ovidiu Ersen⁴, Kuniaki Murase¹, Kazuhiro Fukami¹, and Reiko Oda^{3,6} (Kyoto Univ.¹, Osaka Research Inst. of Science and Technology², Univ. of Bordeaux³, Univ. of Strasbourg⁴, Univ. of Lorraine⁵, Tohoku Univ.⁶)

1. 目的

円二色性やエナンチオ選択性を示すキラルな金ナノ構造体は、円偏光制御や分子センサーなど様々な応用 が期待される材料であるが、らせん状ナノ構造といったキラルナノ構造は一般的な手法では作製が困難であ る.そこで本研究では、シリカとらせん状分子集合体が形成するらせん状ナノ空間での湿式還元に着目した. ジェミニ型カチオン性両親媒性分子は対イオンとして酒石酸アニオンが存在する場合(gemini-tartrate)、らせ ん状分子集合体を自己組織化により形成することが知られている¹.また、そのらせん状分子集合体をシリカ で被覆した構造体(Silica-helix)がゾルゲル反応により作製可能であることも知られている(図1)¹.最近では、 両親媒性分子の対イオンである酒石酸アニオンを他のアニオンヘイオン交換が可能であることも報告されて いる².今回我々は、らせん状シリカのナノ空間中ヘイオン交換により AuCla⁻¹イオンを導入し、湿式還元によ る金ナノ構造体の作製を試みた.その結果、還元条件により粒子状およびらせん状の金ナノ構造体が得られ ることがわかった.本講演ではそれらの形成機構と光学特性への影響について報告する.

2. 実験

水溶媒中に分散させた gemini-tartrate の自己組織化によりらせん分子集合体を形成させた.次に加水分解し たオルトケイ酸テトラエチル水溶液と混合させ、シリカのゾルゲル反応を行うことで Silica-helix を作製した. その後、Silica-helix を塩化金酸カリウム(KAuCl4)水溶液ですすぎ、両親媒性分子の対イオン(酒石酸アニオ ン)を AuCl4-イオンへ交換することで Silica-helix 中へ金前駆体を導入し湿式還元を行った.還元後のサンプ ルは TEM により観察した.金電極を用いて KAuCl4 水溶液でのカソード分極、および還元剤水溶液でのアノ ード分極測定を行い、金の還元析出挙動を考察した.これらに加え、円二色性分散計を用いて得られたサン プルの光学特性評価を行った.

結果および考察

TEM 画像から、クエン酸三ナトリウムとタンニン酸の混合溶液(SC&TA)を還元剤として用いた場合は、 シリカ中に金ナノ粒子の析出が確認された(図1(a)).一方、アスコルビン酸(AA)を還元剤として用いた場合 は、シリカ中にらせん状の金ナノ構造体が析出していることが明らかとなった(図1(b)). KAuCl4および各種 還元剤の分極曲線から、SC&TA の場合は金表面では電荷移動反応律速で還元が進行して等方的に析出するの に対し、AA の場合は AuCl4⁻イオンの拡散律速で還元が進行することが示唆された.これらの結果より AA 還元の場合は、らせんナノ空間に沿った一次元方向の AuCl4⁻イオンの拡散により、らせん状に異方析出した

と考えられる.また,右巻き・左巻きの Silica-helix から作製した金ナノ粒子で は,可視領域において対称的な円二色性 が発現した.一方,金ナノらせん構造体 では可視および赤外領域において対称 的な円二色性がみられたことから,その スペクトル形状は構造体の析出形状に 強く依存することが明らかとなった. (1) T. Delclos *et al.*, *Nano Lett.* **8**, 1929 (2008).

(2) N. Ryu *et al.*, *Chem. Commun.* **52**, 5800 (2016).



Figure.1 (左)シリカ被覆されたらせん分子集合体(Silica-helix)の作製および還元プロセス. (右)クエン酸三ナトリウムとタンニン酸の混合溶液(a)およびアスコルビン酸(b)を還元剤 として用いた場合の金ナノ構造体のTEM画像

微小貫通孔アレイへの導電性ペースト充填法の提案

〇久保田 恒喜¹ (PD,koki@yamanashi.ac.jp), 戸塚 友理¹, 遠藤 彩音¹, 長沼 龍生¹, 岩間 智紀²,
 桑原 哲夫¹, 井上(安田) 久美¹ (山梨大学¹, 東北大学²)

Proposal of conductive paste packing method to arrayed micro through-holes O<u>Koki Kubota¹</u>, Yuuri Totsuka¹, Ayane Endo¹, Ryusei Naganuma¹, Tomoki Iwama², Tetsuo Kuwabara¹, and Kumi Y Inoue¹ (University of Yamanashi¹, Tohoku University²)

1. 目的

本研究では、クローズドバイポーラー電極(cBPE)アレイ作製を簡便かつ容易に行うことを目的として、 微小貫通孔アレイへペーストを均一に充填に充填できる新たな手法である「ペースト圧力充填法(Paste Press Packing method: PPP 法)」を考案した. PPP 法と手塗り込み法で作製した cBPE アレイを比較検討することに より PPP 法の有用性を示した.また、cBPE アレイ作製以外の用途での利用についても検討した.

2. 実験

PPP 法:70 mmøのステンレス柱を切断し図 1 に示す PPP 法専用のジグを作製した.貫通孔膜上にペーストを塗布し保護膜で挟み込み,さらにジグで挟み込んだ後,油圧プレス機で数十 MPa の圧力でプレスすることにより,微小貫通孔へペーストの充填を行った.微細貫通孔膜には、8 μmøの貫通孔を有するトラックエッチド膜(ipPORE)および日本軽金属より提供されたアルミナ膜(AO 膜,平均細孔径 600 nmø)を用いた.また,充填ペーストにはアセチレンカーボンブラックとパラフィンオイルを質量比 1:1 で混合した後にペースト製造機(ASONE, AS100)で均一分散させて作製したカーボンペースト(CP)と市販の Au ペースト(田中貴金属工業,AUROFUSE)を用いた.



図1 作製したジグ

手塗り込み法:綿棒を用いて 8 µmøトラックエッチド膜に CP を塗り込んだ.手

塗り込みでは,先行研究「により還元型酸化グラフェン(RGO)を塗布することで均一発光を示すことが確 認されているため本研究でも RGO を片面に塗布した.

評価:ペースト充填後の cBPE 膜を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した.また, cBPE アレイとしての性能 評価を行った. 膜を挟んで測定試料(0.1 M KCl を含む 5mM K₃[Fe(CN)₆]水溶液)とルミノフォア水溶液(0.1 M KCl を含む 10 mM Ru(bpy)/トピプロピルアミン(TPA))を設置し、それぞれの溶液に駆動電極としてポテンショスタットの対極端子および作用極端子に接続した Pt 板(32 mm×5 mm)を浸漬した. Ag/AgCl (sat. KCl) を参照電極として試料溶液中に設置した.電位を 0 V~-3 V~0 V に 100 mV/s で掃引し、サイクリックボルタモグラム(CV 曲線)および CCD カメラで電気化学発光(ECL)イメージを取得して評価した.

金ロッド作製法としての利用検討:8µmøトラックエッチド膜にAuペーストを充填後,電気炉内で300℃で2時間焼成し膜を取り除くことにより微小金ロッドを得た.金ロッドはSEMおよびエネルギー分散エックス線分光(EDX)により観察および組成確認を行った.

3. 結果および考察

PPP 法と手塗り込み法で ECL を比較したところ,手塗り込み法では,複数回塗り込みを行わないと均一発 光が得られなかった.また,作製者によって充填度合いのばらつきが散見された.他方,PPP 法では,RGO なしで発光を示した.また,作製者が異なっても毎回同様に均一発光を示した.このことから PPP 法は cBPE アレイ作製手法として有用であることが分かった.プレス機の圧力を変えて充填を行ったところ,充填圧の ECL 挙動への明確な依存性は確認できなかった.より小さい貫通孔を有する AO 膜においても SEM 観察か ら充填できていることを確認した.これらの結果から PPP 法はマイクロサイズ,ナノサイズの貫通孔へペー ストを均一充填する方法として非常に有用であることが分かった.作製した金ロッドはマイクロサイズであ り EDX の結果 Au の単一ロッドであることが確認された.このことから,PPP 法を用いて微小ロッドなどの 作製も容易に行えることが確認された.

(1) T. Iwama, K.Y. Inoue, and H. Shiku, Anal. Chem., 94, 8857-8866 (2022).

<講演番号は自動振番のため不要です>

高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化プロセスによる アルミナスルーホールマスクの高効率形成

〇山田彩妃,柳下 崇(都立大院都市環境)

High-Throughput Preparation of Alumina Through-Hole Masks by Anodization Using Concentrated Sulfuric Acid Saki Yamada and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的 サイズの均一な細孔が規則配列した陽極酸化ポーラスアルミナ薄膜は、ドライエッチングによる基 板加工を行う際のエッチングマスクや、基板上に規則的なナノドットアレイを作製するためのマスクとして 有用な素材である.我々は、これまでに、Si 基板やガラス基板など、所望の基板上にポーラスアルミナマス クを形成し,基板加工を行う手法について検討を進めてきた.従来の作製プロセスでは,陽極酸化によって A1 基板上にポーラスアルミナ薄膜を形成した後、地金部分を選択的に溶解除去し、基板上にマスクの貼り付 けを行っていた.しかしながら,通常,マスクの膜厚は1μm以下であるため機械強度に乏しいために大面積 化が難しく、また、地金の溶解が必須であるため効率的なアルミナマスクの形成が難しいといった問題点を 有した.本発表では,これらの問題点の解決を目指し,高濃度硫酸浴を用いた多段陽極酸化プロセスによる アルミナスルーホールマスクの高効率形成について検討を行った.我々は、これまでに、高濃度の硫酸浴中 で陽極酸化を行うと著しく溶解性の高いアルミナ層の形成が可能であり、その溶解性は陽極酸化に用いる硫 酸浴濃度に依存して変化することを報告してきた[1].これは、皮膜内部に取り込まれる硫酸アニオン由来の 不純物濃度が、陽極酸化に用いる電解液の濃度に依存して変化するためである.そこで、アルミナマスクと して機能するポーラスアルミナ層の形成を行った後,濃度の異なる高濃度硫酸浴で更に二回陽極酸化を行い, 三層構造を有するアルミナ層の形成を行う.初めのエッチングでは,皮膜底部の最も溶解性の高いアルミナ 層のみが選択的に溶解除去され地金から皮膜の剥離が可能になるが、アルミナマスクの底部には支持層とし て機能する高濃度硫酸化成層が残っているためハンドリングを行うための機械強度を確保することができる. 最後に支持層部分を溶解除去すれば、所望の基板上に各細孔が貫通したアルミナマスクの形成が可能になる

と期待できる.本プロセスでは,残存地金を繰り返 しマスク形成に用いることも可能であるため,効率 的な形成法としても有望である.

2.実験 図1にスルーホールマスクの作製プロセスを示す.電解研磨した A1 板に,0.3Mの硫酸溶液中,25 Vの定電圧条件下において陽極酸化を行い,マスク部分となるポーラスアルミナ薄膜層を作製した.その後,12 M,16 Mの高硫酸溶液中で陽極酸化を行い三層構造からなる陽極酸化ポーラスアルミナを作製した.得られた試料に短時間のエッチングにより,16Mの硫酸中で形成されたアルミナ層のみ溶解除去を行い,地金から二層構造を有するメンブレンを剥離した.最後に、メンブレンを基板上でエッチングを行うことにより,基板上にスルーホールアルミナマスクを作製した.

3. 結果および考察 図2に基板上に作製されたア ルミナスルーホールマスクの SEM 像を示す.サイズ の均一な細孔が配列した膜厚 230nm のアルミナマス クが形成されている様子が観察できる. 陽極酸化時 間の制御によって,マスクの膜厚制御も可能であっ た.

[1] T. Yanagishita, A. Kato, T. Nakamura, and H. Masuda, ECS J. Solid State Sci. Technol., 10, 013007 (2021).





図2. 基板上のアルミナスルーホールマスク

S9会場 | S9.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 座長:柳下 崇(東京都立大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:45 S9 主催:ナノ・マイクロファブリケーション研究会 Zoomはこちら

- [1J15] <111>-Au/Si基板上ナノテンプレート薄膜自己組織化酸化アルミニウムの電気 化学的形成
 OKhoo Pei Loon¹、中村 武明¹、伊崎 昌伸¹(1. 豊橋技術科学大学) 15:45 ~ 16:00
- [1J16] メソポーラス白金電極を用いた水電解による水素生成 O大石 耀大¹、松永 真理子¹(1. 中央大学)
 - 16:00 ~ 16:15
- [1J17] Zn電析の表面形態にカチオン種が与える影響の電気化学測定による解析 O高橋 ±¹、女部田 勇介¹、國本 雅宏¹、本間 敬之¹(1. 早大先進理工) 16:15 ~ 16:30

[1J18] スチリルベンゼン誘導体をゲストとした青色マイクロ流体電気化学発光素子の 検討

〇加藤 えみり¹、石松 亮一²、笠原 崇史¹(1. 法政大学、2. 九州大学)

16:30 **∼** 16:45

<講演番号は自動振番のため不要です>

<111>-Au/Si 基板上ナノテンプレート薄膜自己組織化酸化アルミニウムの電気化学的形成

OKhoo Pei Loon¹, 中村 武明¹, 伊崎 昌伸¹(豊技大¹)

Electrochemical Preparation of Thin Film Anodic Aluminium Oxide Nanotemplate on <111>-Au/Si Substrate <u>Pei Loon Khoo</u>,¹ Takeaki Nakamura,¹ and Masanobu Izaki¹ (Toyohashi Univ. Tech.¹)

1. 目的

陽極酸化アルミニウム(AAO)ナノホールアレイは、電気化学的に形成できる自己組織化ナノ構造体であり ¹、ナノフォトニクス構造形成による光制御への応用が期待される.バルク AAO は、バルクアルミニウム (AI)箔の陽極酸化により形成し、マスクテンプレートとしてターゲット基板に転写して利用するため、太陽電 池などの光学素子などへの活用には課題がある.そこで、本研究では、AAO を光学素子形成用テンプレート として活用するために、AI 薄膜を用いて導電性基板上に陽極酸化により薄膜 AAO を直接形成する方法を検 討した.その結果、<111>Au/Si 基板上に形成した<111>AI 薄膜を用いることにより、ナノホールが規則垂直 配列した薄膜 AAO を形成することができた.

2. 実験

<111>-Au/Si 基板上に、高周波マグネトロンスパッタリング法によりスパッタ電力 100 W, スパッタ時間 30 分の条件で Al 薄膜を形成した. 成膜後, 373 K で 1h 加熱処理を行った. 陽極酸化は、高電流電源装置(Keithley, SMU 2640)を用い、シュウ酸水溶液 0.3 M 中で、陰極に白金板を使用し、陽極酸化電圧 10~40 V 行った. Al 薄膜の構造と形態は、XRD、AFM、FE-SEM により調べた. また、AAO 形態に及ぼす基板の影響を調べるた め、FTO/SLG 基板上に真空熱蒸着(ULVAC、VPC-260F)を用 いて形成した Al 薄膜についても比較した.

3. 結果および考察

FTO 上形成した Al 薄膜は曇った外観を示し,結晶方位 は FTO 基板方位の影響によりランダムであった.一方, <111>-Au/Si 基板上に形成した Al 薄膜は鏡面外観を示し, 20/ω 測定より Al が<111>優先配向していることが確認され た.また, AFM 観察より<111>-Au/Si 上形成された Al 薄膜 の算術平均粗さ Ra は 4 nm であり, FTO 上の Al と比べて 約 8 倍小さく,平滑で均一な Al 薄膜が形成できた.

陽極酸化電圧の上昇に伴うナノホールの直径と間隔の増加傾向が見られた.FTO上に形成した AAO は大きな表面起伏を有し、ナノホールの方向は分散しており、均一に形成できなかった.これは、AI 薄膜が粗い島状粒子の集合体であり、結晶方位がランダムであるためと考えられた.

<111>-Au/Si上では、平滑で比較的規則配列した薄膜 AAO が形成でき、陽極酸化電圧 40 V においてナノホールが均一 に垂直配列した AAO 薄膜を形成できた.これは、AI 薄膜 が平滑で強い<111>配向を有することが要因と考えられた.

ナノホールが垂直配列した AAO 薄膜は導電基板上直接 形成可能であることから,ナノ構造テンプレートとして多 機能ナノ構造半導体やフォトニック構造構築の応用へ寄与 することが期待される.

参考文献

(1) Masuda et al., Science, 268(1995), 1466-1468.
 謝辞
 本研究は科研費 21K14717 の助成を受けたものです.



Fig.1 The surface FE-SEM images of the thin-film AAO fabricated on <111>-Au/Si anodized at 10 V, (a), 20 V (c), 30 V (e), and 40 V (g), and their respective cross-sectional surfaces (b), (d), (f), and (h).

メソポーラス白金電極を用いた水電解による水素生成

〇大石耀大,松永真理子(中央大)

Hydrogen generation by water-splitting using mesoporous platinum electrodes <u>Yota Oishi</u>, Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1. 目的

近年,持続可能な循環型社会の構築が求められている.そのため,限りある資源の有効活用のため廃棄物の活用や,化石燃料を使用せず,二酸化炭素などの排出を抑える再生可能エネルギーの活用が挙げられる. そこで本研究では,バイオディーゼル燃料の生産過程で副産物として生成されるグリセロールと再生可能エネルギーの水素に着目している.グリセロール溶液において水電解を行うと,グリセロールの酸化と同時に水素の生成を行うことができる.アノードでジヒドロキシアセトン,グリセルアルデヒド,グリセリン酸,ギ酸などの有用な化学物質に変換することができ,カソードで水が水素に変換される¹.この反応の電極触媒として,白金電極は優れた触媒活性を示すが,高価であるため使用量を減らすことが課題である.そのため本研究では,高価な白金電極の代替材料として,多孔質であり白金そのものの表面積を大きくしたメソポーラス白金電極に注目している.グリセロール溶液中での水電解の反応の活性に,溶液のpH が影響していることから,メソポーラス白金電極を用いて,異なる pH のグリセロール溶液での水電解の比較を行った.また,このメソポーラス白金の膜厚を変化させることで,より水素生成が行える電極の条件を検討した.

2. 実験

1 wt%の界面活性剤 Brij 58 を含む 20 mM のテトラクロリド白金(II)酸カリウムの水溶液を調整する. 調整 した溶液に白金基板電極を漬け、ポテンショスタットにより一定の電位を印加することでメソポーラス白金 を還元析出させる. この時、析出時間を変えることで膜厚が異なるメソポーラス白金電極を作製した. 溶液 の pH 条件による比較では、中性溶液として 0.1 M グリセロールを含む 0.1 M Na₂SO₄溶液、酸性溶液として 0.1 M グリセロールを含む 0.1 M H₂SO₄溶液、アルカリ性溶液として 0.1 M グリセロールを含む 0.1 M NaOH 溶液を用いた. 三電極式セルの作用電極と対極には作製したメソポーラス白金電極、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いて分極曲線や電気化学インピーダンス測定を行い、溶液の pH や膜厚による水素生成反応を評価 した. また、1 M H₂SO₄中におけるサイクリックボルタンメトリーによる水素吸着ピークから、メソポーラス 白金電極の電気化学活性表面積を算出した.

3. 結果および考察

はじめに,溶液の pH を変化させたグリセロール 溶液での水電解による活性の比較を行った.その結 果,アルカリ性のグリセロール溶液において,メソ ポーラス白金電極を用いた時,電荷移動抵抗が小さ く,交換電流密度は大きくなり,最も水素生成反応 の活性が高くなった.

続いてこの結果から、アルカリ性のグリセロール 溶液において、析出時間を変化させることで膜厚を 変化させたメソポーラス白金電極を用いて分極曲線 の測定を行った.分極曲線から得られた交換電流密 度より、析出時間と交換電流密度の関係を Fig.1 に 示す.この結果より、析出時間が長くなるにつれ、 交換電流密度は大きくなり、析出時間が 100 s を超



Fig.1 Exchange current density of the mesoporous Pt electrodes, prepared with different Pt deposition times, in 0.1 M NaOH solution including 0.1 M glycerol.

えると交換電流密度は減少した.一方,水素吸着領域より算出した電気化学活性表面積と電気化学インピー ダンス測定の結果から,析出時間 125 s までの測定範囲内において,析出時間が長くなるにつれ,電気化学活 性表面積が増大し,電荷移動抵抗は小さくなることが分かった.

(1) Chin Liu, Makoto Hirohara, Tatsuhiro Maekawa, Ryongsok Chang, Tomohiro Hayashi and Chia-Ying Chiang, *Applied Catalysis B : Environmental* **265**, 118543, (2020).
Zn 電析の表面形態にカチオン種が与える影響の電気化学測定による解析

〇高橋士¹, 女部田勇介¹, 國本雅宏¹, 本間敬之¹(早大 先進理工¹)

Electrochemical Analyses of Effect of Cationic species on Surface Morphology Electrodeposited Zn <u>Moto Takahashi</u>,¹ Yusuke Onabuta,¹ Masahiro Kunimoto,¹ and Takayuki Homma¹ (Dept. of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.¹)

1. 目的

近年再生可能エネルギーの導入加速に向けて不可欠となる次世代大規模蓄電デバイスとして、リチウムイ オン電池に代わる、安価且つ高エネルギー容量を有する Zn 負極系二次電池が着目されている.この実用化に 向け、充放電効率の向上や短絡防止などの観点から Zn 負極の形態制御が課題として挙げられている.特に充 電時に生じる異常析出形態、中でも、低電流密度条件下で生じるフィラメント状の mossy 構造の抑制が求め られる.従来の研究では、金属添加剤や有機添加剤の効果に着目し、その導入が検討されているが、中でも 近年では、Li をはじめとするアルカリ金属系カチオン種の効果が注目されている¹.本検討では、Zn 電析に おける表面形態に Li カチオン種が与える影響とそのメカニズムを、電気化学インピーダンス分光法(EIS) を含めた種々の電気化学測定を用いて解析した.

2. 実験

電気化学測定の作用極には化学的機械研磨を行った Cu 基板,対極には Zn ワイヤー,参照極には Hg/HgO 電極をそれぞれ用いて三電極系とした.電解液には 6 mol/L KOH および 4 mol/L + 2 mol/L LiOH を使用し, OH 濃度が等しい条件で Zn 前駆体濃度(ZnO)を 0.5 mol/L として比較実験を行った. EIS は-1.38 V にて交 流振幅 10 mV,周波数範囲 1 Hz~100 kHz で測定した.また表面形態の観察には走査型電子顕微鏡を使用した.

3. 結果および考察

まず -5 mA/cm² で 700 s 電析した後の析出 Zn の表面形態を比較した (Fig. 1). その結果,不規則な析出形態である mossy 構造のサイズが, Li⁺の添加時 に低下することが確認された.これは、Li⁺による mossy 構造の析出抑制効果 を示唆するものであると考えられる. 定電流測定の結果, 過電圧の減少の開 始が Li⁺の添加によって遅延することが認められた. この過電圧の減少は表面 形態のラフネス増大を意味すると考えられるが、この測定結果から、Li+は mossy 構造の析出を抑制する効果を有すると考えられた. この表面形態に対 する Li⁺の効果を, EIS 測定で得られる Nyquist プロットの変化に基づいてさ らに詳細に解析した.その結果、Li+無添加の条件では電析時間の経過に対す る円弧の縮小が著しかったのに対し、Li⁺添加時にはその変化が抑制される傾 向にあった.加えて電荷移動抵抗の減少もLi+添加時に抑制されることが確認 され、前述した種々の結果同様に mossy 構造の抑制が示唆された. これらの Li⁺の添加効果については電極界面の溶媒和構造が影響していると考えられ る. 従来の計算解析により、析出した Zn 原子の表面拡散が電極界面の Li+の 溶媒和構造に起因して促進されることで, mossy 構造の最初期に現れる微小 突起構造の発生が抑制されることが示唆されている². このような効果が, 本検討において検出された mossy 構造析出の抑制やサイズ低下といった Li⁺ の作用につながっていると考えられる.



Fig.1. SEM image of Electrodeposition of Zn on Cu electrode at -5 mA/cm² for 700 s with (a) 6 mol/L KOH, (b)4 mol/L KOH + 2 mol/L LiOH + 0.5 mol/L ZnO

1. T. Otani, T. Yasuda, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, Y. Fukunaka, T. Homma, *Electrochim. Acta*, **305**, 90-100 (2019).

2. Y. Onabuta, S. Wang, M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, ECS Meeting Abstracts, MA2020-02 (2020).

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費基盤 B (JP21H01642)の助成を受け実施された.

<講演番号は自動振番のため不要です>

スチリルベンゼン誘導体をゲストとした青色マイクロ流体電気化学発光素子の検討

〇加藤えみり1, 石松亮-2, 笠原崇史1(法大院理工1, 九大院工2)

Blue microfluidic electrogenerated chemiluminescence device using a styryl-benzene derivative as a guest molecule <u>Emiri Kato¹</u>, Ryoichi Ishimatsu², and Takashi Kasahara¹ (Hosei Univ.¹, Kyushu Univ.²)

1. 目的

電気化学発光(ECL)素子は、発光性溶液を透明電極で挟み込む構成の自発光素子であり、次世代のディスプレイ創生に向けて注目を集めている.従来、発光性溶液は1種類の発光性材料を有機溶媒に溶解して調製される.我々はこれまでに、有機 EL の発光過程を参考に、複数の分子間のエネルギー移動機構を利用したホストーゲスト系溶液を提案し、光の3原色である RGB 発光を実証してきた¹⁻³.本研究では、青色 ECL の更なる発展に向けて、ゲスト材料としてスチリルベンゼン誘導体を用いた新規溶液を提案する.

2. 実験

ホスト分子として2-*tert*-butyl-9,10-di(naphth-2-yl)anthracene (TBADN), ゲスト分子として1-4-di-[4-(*N*,*N*-diphenyl)amino]styryl-benzene (DSA-Ph)を用いた(Fig. 1(a)). アセトニトリルと1,2-ジクロロベンゼンの混合溶媒 (1:2 (v/v))に, TBADN (7 mM)とDSA-Ph (2 mM)を溶解した. さらに,溶液中の有機分子のイオン電導を補助するために, 1,2-ジフェノキシエタン(180 mM)を添加した. 調製した溶液は, Fig. 1(b)に示す電極付きマイクロ流体デバイスで評価した. 陽極基板には酸化インジウムスズ(ITO)が成膜されたポリエチレンテレフタレート (PET)フィルムを,陰極基板にはフッ素添加酸化スズ(FTO)が成膜されたガラス基板をそれぞれ用いた. 先行研究に従い⁴, MEMSプロセスと真空紫外線処理を用いた直接接合技術によって,電極間距離5µmのSU-8流路を作製した.

3. 結果および考察

Fig. 1(c)から,ホスト TBADN のフォトルミネッセンス(PL)スペクトルと,ゲスト DSA-Ph の吸収スペクト ルの重なりが確認できる.このことから,励起状態となった TBADN からゲストへのエネルギー移動が期待 できる.流路内に溶液を充填した素子に直流電圧 7V を印加すると,視認できる青色発光が観測され(Fig. 1(d) inset),得られた ECL スペクトルは 478 nm にピーク位置を有することが分かった(Fig. 1(d)).一方で,ホスト を含まない溶液は発光を示さなかった.以上の結果から,ホスト TBADN からのエネルギー移動を介することで,効率よく DSA-Ph 分子の ECL 発光が得られたと結論付けられる.詳細な発光メカニズムについては,電気化学的観点からの考察を含めて当日報告する.



Fig. 1. (a) Chemical structure of TBADN and DSA-Ph. (b) The fabricated microfluidic device. (c) The absorption and PL spectra of luminescent materials. (d) The ECL spectra of with and without host solution at 7 V. The inset is a photograph of the microfluidic device with TBADN+DSA-Ph solution.

謝辞:本研究は、日本学術振興会科研費番号JP21K14170の助成を受けて行いました.

- (1) T. Kasahara, S. Matsunami, T. Edura, R. Ishimatsu, J. Oshima, M. Tsuwaki, T. Imato, S. Shoji, C. Adachi, and J. Mizuno, *Sens. Actuators A* **214**, 225 (2014).
- (2) Y. Koinuma, R. Ishimatsu, E. Kato, J. Mizuno, and T. Kasahara, *Electrochem. Commun.* 127, 107047 (2021).
- (3) E. Kato, R. Ishimatsu, Y. Koinuma, J. Mizuno, and T. Kasahara, Jpn. J. Appl. Phys. 61, 060903 (2022).
- (4) K. Okada, R. Ishimatsu, J. Mizuno, and T. Kasahara, Appl. Phys. Express 13, 107001 (2020).

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション1-1(一般講演・学生講演) 座長:脇坂暢(富山県立大学) 2022年9月8日(木) 09:00 ~ 10:00 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

- [1K01] アルカリ電解液中の Pt電極上 HERにおけるアルミニウムカチオン添加による 活性化
 〇田中 駿乃介¹、星 永宏¹、中村 将志¹(1.千葉大学)
 09:00 ~ 09:15
- [1K02] 金属ナノ構造界面での水素発生反応における水分子構造の解明
 〇小山田 伸明¹、南本 大穂²、村越 敬³(1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 神戸大学大学院工学研究
 科、3. 北海道大学大学院理学研究院)
 09:15~ 09:30
- [1K03] 金属ポルフィリン薄膜の電気化学的還元によるナノ粒子作製と触媒活性の評価 石本 一貴¹、西田 渚¹、小山 紗和¹、喜多 勇気¹、西山 勝彦¹、〇吉本 惣一郎¹(1. 熊本大学) 09:30 ~ 09:45
- [1K04] 炭酸コバルト OER触媒上における吸着アニオンのオペランド XAFS測定 O原田 -輝¹、吉田 真明¹(1.山口大院)

09:45 ~ 10:00

アルカリ電解液中の Pt 電極上 HER におけるアルミニウムカチオン添加による活性化 〇田中 駿乃介、星永宏、中村 将志(千葉大院工)

Activation of the HER on Pt Electrode in Alkaline Solution Added with Aluminum Cation Syunnosuke Tanaka, Nagahiro Hoshi, and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

1. 目的

脱炭素化社会実現のため水素燃料に注目が集まっているが、クリーンな水素製造法である水電解法は Pt 等の貴金属を使用するため使用量削減が求められている.電極反応などの不均一触媒反応は表面/界面構造によって反応活性は大きく変化するため、高活性な表面/界面構造の探索や活性サイトを有する触媒開発は重要である¹.原子レベルで表面原子配列が規制された単結晶基板を用いた研究において、Pt 電極上の水素発生反応(HER)は酸・アルカリどちらも Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)の序列となる^{2,3}. このような表面構造依存性は、反応中間体種である吸着水素の安定性や反応機構の違いに起因する.アルカリ溶液中における HER は、水のOH 結合の解離による水素の吸着過程が律速段階であると考えられている³.

HER 活性は、プロトン豊富な酸性中と比較しアルカリ中では低くなるが、アルカリ金属カチオンや有機カ チオンの界面への導入によっての HER 活性は異なり、カチオン種により HER 活性を向上させることができ る.特にPt 電極においては、アルカリ金属水酸化物水溶液中では K⁺< Na⁺<Li⁺となり⁴、電気二重層(EDL)の 構造が HER 活性に影響を及ぼす⁵.一方、多価カチオンの研究は少なく、なかでも Al³⁺は Al³⁺/Al の標準電極 電位は比較的卑電位であり、電析せず EDL 構造に影響を及ぼすことが考えられる.本研究では、Pt 単結晶電 極を用いてアルカリ中の Al³⁺カチオン添加による HER 活性化について報告する.

2. 実験

火炎溶融法(Clavilier 法)により Pt 単結晶を作製し⁶,背面反射ラウエ法を用いて配向を決定した.単結晶は H₂-O₂ 炎でアニールし,Ar 雰囲気下で冷却した.電気化学測定には回転ディスク電極を用いた.表面構造を 0.1 mol L⁻¹ LiOH 中の Cyclic Voltammetry(CV)により確認した.HER 活性は Al(ClO₄)₃ 添加した Ar 飽和 0.1 mol L⁻¹ LiOH 中において Liner Sweep Voltammetry (LSV)測定し,-0.1 V(RHE)の還元電流密度で評価した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に Pt 基本指数面における HER 活性の Al³⁺濃度依存性を示 す. Pt(110)では 0.1 mmol L⁻¹以下の濃度では活性に変化がなかった が, 1 mmol L⁻¹以上では Al³⁺カチオンが増加するにつれて HER 活性 が向上し、5 mmol L⁻¹付近で最大活性となることが明らかとなった. 10 mmol L⁻¹以上の添加濃度では溶液内で重合した Al(OH)₃の白色沈 殿が生じ,著しく活性が低下した. 一方, Pt(111)と Pt(100)電極上に おいては Al³⁺添加により HER 活性はほぼ変化しなかった. Al³⁺添加 後の活性序列は添加前と同様の Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)であった. Al³⁺による高活性化は Pt(110)で顕著であり,特定の表面 Pt サイト に有効である可能性が示唆された.



Fig. 1. Concentration dependence of Al^{3+} on HER activity on Pt(*hkl*) in LiOH added with Al^{3+} .

- (1) T. J. Schmidt, P. N. Ross, and N. M. Markovic, *J. Electroanal. Chem.* **524**, 252 (2002).
- (2) J. Barber, S. Morin, and B. E. Conway, J. Electroanal. Chem. 446, 125 (1998).
- (3) J. H. Barber and B. E. Conway, J. Electroanal. Chem. 461, 80 (1999).
- (4) S. Tanaka et al., Int. J. Hydrogen Energy 46, 28078 (2021).
- (5) Y. Jiang et al., Appl. Catal. B Environ. 293, 120220 (2021).
- (6) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, J. Electroanal. Chem. 107, 205 (1980).

金属ナノ構造界面での水素発生反応における水分子構造の解明

〇小山田 伸明¹, 南本 大穂^{2†}, 村越 敬² (北大院総化¹, 北大院理²)

Investigation of the Interfacial Water Structure at the Nano-Structured Electrode Under Hydrogen Evolution Reaction <u>Nobuaki Oyamada¹</u>, Hiro Minamimoto^{2†}, Kei Murakoshi²

(Grad. Sch. of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.,¹ Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hokkaido Univ.²)

1.目的

電気化学界面における水分子構造は吸着層から数 nm にかけて種々の配向 をとり、イオン種とも連関した結合ネットワーク構造などバルクとは異なる 特異な性質をもつため、プロトンが共役する多電子移動反応を制御する上で 無視できない要素である.幾何的にナノ構造化された電極においては、同位 体選択性が変調することが報告されているが¹、その際の水の界面状態につい ては気体発生中の界面分光の難しさにより未解明な部分が多い.そこで本研 究では電気化学的な水素発生反応(HER)が進行する Agナノ構造体電極界面の 水構造を表面増強 Raman 散乱(SERS)分光により検証し²、電気化学反応制御 に向けた界面情報の解明に取り組んだ.本実験では、電気化学系と光学系お よび静水圧制御系を組み合わせることで高感度に界面の水分子構造の観測を 可能とし、電気化学反応中における水分子状態を把握することに成功した.

2.実験

作用極として酸化還元サイクルによりナノ構造化した SERS 活性 Ag 線を 用い Au 線を対極・参照極とした三電極式セルを静水圧力系に組み込み,反応 中の界面水を Raman 散乱により観測した. H₂O と D₂O の混合比を調整し,支 持電解質を 0.1 M または 0.5 M NaClO₄条件で溶解した水溶液を試料とした. セル内圧力は静水圧制御により最大 75 MPa まで変化させながら Raman 測定 を行った.励起光波長は 514 nm のレーザーを 50 倍対物レンズにて集光し, 電気化学反応進行下の界面水分子の分光情報を取得した.

3. 結果および考察

Fig. 1 には 30 MPa の条件で取得したナノ構造 Ag 界面での H₂O の SERS スペクトル(黒線)の電気化学電位依存性を示している. Ag 界面においては 全ての電位条件において 3400 cm⁻¹ 付近に H₂O の OH 伸縮振動が確認され た. 同圧力下において取得したバルク水の Raman スペクトルを図下(青破線) に示すが、電極電位を還元電流が明確に観測される-1.8 V(vs. Ag/AgCl)より 負電位領域側に掃引した際に 560 cm⁻¹ と 1608 cm⁻¹にバルク中では検出でき なかった束縛回転運動と HOH 変角振動の出現を観測した.このシャープな 変角振動から, HER 進行中の Ag 電極においては水分子が one H-down 配向 をとりながら電極と相互作用していることが示された. 一方で Fig.2 に示す ように D₂O 溶液中で同様の実験を行った際には OD 伸縮振動に相当する波 長領域で-0.7 V(vs. Ag/AgCl)より負電位において Na⁺に水和した D₂O の伸縮 振動(2659 cm⁻¹)が顕著に観測され,界面において濃縮した Na⁺水和水層の存 在が実証された.このピーク強度は水素発生が進行すると減少し,HER 進 行下において Na⁺水和水層が one H-down 配向水と競合しながら,最終的に は HER に関与する水分子が規則的に配向した構造をとることが明らかにな った.本実験から HER に伴う界面水構造形成における動的な変化に同位体 依存性があることが示唆された.以上よりナノ構造体界面において特異的に 水和構造形成が制御される可能性が示された.

(1) H. Minamimoto et al., Electrochem. Acta. 304, 87 (2019).

(2) N. Oyamada et al., J. Am. Chem. Soc. 144, 2755 (2022).

†Present address: 神大院工; Dept. of Chem. Sci. and Eng., Grad. Sch. of Eng., Kobe Univ.



Fig. 1. Raman spectrum of $0.1 \text{ M NaClO}_4 \text{ H}_2\text{O}$ solution in bulk (blue dot, bottom) and EC-SERS spectra at the roughed Ag electrode (black line) are obtained under 30 MPa at room temperature.





金属ポルフィリン薄膜の電気化学的還元によるナノ粒子作製と触媒活性の評価

石本 一貴, 西田 渚, 小山 紗和, 喜多 勇気, 西山 勝彦, 〇吉本惣一郎 (熊本大学)

Formation and Electrocatalytic Characterization of Nanoparticles Produced by Electroreduction of Metalloporphyrins Thin Films

Kazutaka Ishimoto,¹ Nagisa Nishida,¹ Sawa Koyama,¹ Yuuki Kita,¹ Katsuhiko Nishiyama,¹ <u>Soichiro Yoshimoto¹</u> (Kumamoto Univ.¹)

1.目的 カーボンニュートラル実現に向け,電極触媒の作製や活性向上に向けた反応機構の解明に関する 研究が多く報告されるようになってきた.白金などの貴金属を非貴金属に置き換えたり,非金属(カーボンを ベースとした異種元素ドーピンググラファイト)など種々の取り組みがなされているが,一方で作製プロセ スが複雑であったり時間を要するなど,まだまだ解決,改善すべき問題もある.そこで本研究では,これま で我々のグループで得た金属ポルフィリンに関する知見を活かし,ポルフィリン錯体を電極に修飾しこれを 電解還元することで,定量的かつ均一なサイズ制御に期待しナノクラスターの作製を行った.またその電気 化学的な評価として,水素発生反応(HER)に対する活性を検討した.

2. 実験 100 μM の白金,あるいは金テトラポルフィリン (PtTPP/AuClTPP),白金オクタエチルポルフィリン (PtOEP) ベンゼン溶液それぞれ 10 μL を事前にアルミナペーストで研磨したグラッシーカーボンディスク

電極表面あるいは使用直前に劈開した清浄な高配向性熱分解グ ラファイト(HOPG)上にキャストし、金属ポルフィリンを修飾 し作用電極として用いた.その後、原子間力顕微鏡(AFM)に よる表面観察、および 0.5 M 硫酸中にて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)を行なった.参照電極には可逆水素電極あるいは銀/ 塩化銀電極、対極にはグラッシーカーボンロッドを用いて電解 還元し、1~3時間後における HER 測定を行った.

3. 結果および考察 電解をしなかった単なる薄膜電極では水 素発生反応は過電圧が大きく-0.9 V 付近から HER に伴う電流 が観測された.一方,種々の金属ポルフィリン薄膜の 0.5 M 硫 酸中, -1.4 V で 3 時間電解後に得られた LSV を Fig. 1 に示し た. 10 mA/cm²に達するときの過電圧は, PtTPP は-0.36 V, PtOEP は-0.35 V, AuCITPP は-0.54 V であり, HER 活性は PtOEP, PtTPP、AuCITPPの順であった. また PtTPP より PtOEP がより 急勾配となり、同じ白金を含むポルフィリンでも骨格の違いに よって活性に違いがあることが示唆された.次に PtTPP 薄膜の 3時間電解後に得られた AFM 像を Fig. 2 に示した. 像中, 線の 粒子の高さは 50 nm ほどであった. 電解前の AFM 像はポルフ ィリンの凝集体と考えられる大小さまざまなスポットが多数観 察されたが、電解後は均一な粒子が形成された、これは金属ポ ルフィリン中心の白金イオンが電解還元により0価の白金クラ スター形成に起因しており、形成されたクラスターにより HER 活性が発現したと考えられる. AuCITPP 薄膜を電解還元した場 合にも同様な AFM 像が得られており、白金や金イオンを含む 金属ポルフィリンは電気化学的に還元され、電解時間によって その粒子サイズが制御されることが明らかとなった.



Fig. 1 0.5 M 硫酸中 -1.4 V vs. RHE で 3 時間 電解後に得られた PtTPP, PtOEP, および AuCITPP 薄膜の LSV. 掃引速度: 50 mV s⁻¹.



Fig. 2 PtTPP 薄膜を 0.5 M 硫酸中 -1.4 V vs. RHE で 3 時間電解後に得られた AFM 像。

<講演番号は自動振番のため不要です>

炭酸コバルト OER 触媒上における吸着アニオンのオペランド XAFS 測定

○原田一輝¹, 吉田真明¹(山口大¹)

Operando XAFS measurements of adsorbed anions on cobalt carbonate OER catalysts Kazuki Harada,¹ and Masaaki Yoshida¹ (Yamaguchi Univ.¹)

1. 目的

近年、持続可能な社会の実現に向けて、再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造が注 目を集めている。しかし、現在の技術では酸素生成反応(OER)効率が低く、より効率的な OER 触媒の開発が 求められている。このような状況の中で、Coイオンを含む炭酸カリウム緩衝液中で電析したコバルト酸化物 触媒(炭酸コバルト触媒, CoC_i)が高い OER 活性を持つ触媒として開発された⁽¹⁾。この触媒に対してこれまで 様々な分析が行われているが、溶液中の炭酸イオンの役割についてはまだ十分にはわかっていない。

本研究では、CoC_iと触媒上に吸着した炭酸イオンについて、オペランド条件下で全反射型赤外分光(ATR-IR)測定と X 線吸収微細構造(XAFS)測定を行うことにより、炭酸コバルト触媒上における吸着アニオンの役 割を調べた。

2. 実験

Co²⁺イオンを含む炭酸カリウム水溶液中において、作用極薄膜(ITO または Au)に電圧を印加することにより、CoC_iの電析を行った。続いて、溶液を硫酸カリウム、炭酸カリウムと交換しながら触媒活性を調べた。 その後、触媒反応を起こした状態で、ATR-IR 測定と XAFS 測定を行い、触媒やその表面の吸着分子に対して オペランド分光分析を行った。

3. 結果および考察

最初に、CoCiの活性について調べるため、CoCiと、Co²⁺を含む硫酸カリウム溶液中で電析した硫酸コバルト触媒(CoSi)の酸素発生電流を測定した。その結果、CoCiは大きな酸素発生電流が流れており、高い電気活性を持つことがわかった。

次に、触媒反応下の CoC_iに対してオペランド Co-K 端 XAFS 測定を行い、反応中の触媒内 Co の局所構造を調べ た。その結果、CoC_i内において Co 種は、高酸化数 Co を 有する CoOOH 構造をとっていることが判明した。さら に、CoC_i は数 nm の CoOOH クラスターが多数積層して 触媒を形成していることが示唆された(Figure 1)。

次に、触媒内の炭酸イオンの挙動を調べるため、オペ ランド C-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、触媒表面 に吸着した炭酸イオンが観測され、CoOOH クラスターの 周りに炭酸イオンが吸着していることが分かった。また、 電極電位を触媒活性電位の高電位に変えると、C の吸収 ピークが高エネルギー側にシフトしていることが観測さ れた。炭酸イオンの吸着が強くなることで、高酸化数 Co が安定化されていると考えられる。



最後に、電解質溶液を炭酸カリウム溶液(KC_i)から硫酸

カリウム溶液(KS_i)へと交換し電気活性試験やオペランド Figure 1 Co-K 端 FT-EXAFS

分光分析を行った。電気活性試験の結果、KS_i中では電流値が小さいのに比べて、KC_i中では大きな酸素発生 電流が流れた。この状態でオペランド C-K 端 XAFS 測定を行うと、KS_i 溶液に交換しても炭酸イオンが吸着 したままであることが分かった。

以上のことから、CoCiは高い触媒活性を持ち、触媒表面に吸着した炭酸イオンが、活性サイトとなる高酸 化数 Coの安定化に寄与していることが示された。

(1) K. S. Joya, K. Takanabe, and H. J. M. de Groot, Adv. Energy Mater., 4, 1400252 (2014).

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション1-2(一般講演・学生講演) 座長:南本 大穂(神戸大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 10:30 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[1K05] オペランド全元素 XAFS観測による炭酸ニッケル水分解触媒の反応メカニズム 解明 O吉田 真明¹、李梓萌¹、坂井 ぁりす¹(1.山口大学)

10:00 ~ 10:15

[1K06] 直径5 nm以下のスピネル型鉄系複合酸化物超微粒子の合成と酸素発生電極触媒 としての応用

〇生田 亘¹、多郎畑 匠¹、辻 悦司¹、菅沼 学史¹、片田 直伸¹ (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サス ティナブル・ケミストリー研究センター)

10:15 ~ 10:30

オペランド全元素 XAFS 観測による炭酸ニッケル水分解触媒の反応メカニズム解明

〇吉田真明¹, 李梓萌¹, 坂井ありす¹(山口大¹)

Elucidation of Reaction Mechanism of Nickel Carbonate Electrocatalyst for Water-Splitting by Operando All-Element XAFS Observation <u>Masaaki Yoshida</u>,¹ Li Zimeng,¹ and Arisu Sakai¹ (Yamaguchi Univ.¹)

1. 目的

エネルギー問題を解決する1つの方法として、再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造 法が提案されている。この製造方法では、水素生成に比べて酸素生成の過電圧が課題となっており、優れた 酸素生成用の電極触媒の開発が進められている。その中でも、炭酸ニッケルが優れた触媒として機能するこ

とが報告されている[1,2]。しかし、なぜこれらの触媒が優れ た機能を持つかは分かっておらず、その機能の解明が望まれ ている。そのような中で我々は、触媒反応下で分析するオペ ランド X 線吸収微細構造(XAFS)測定に取り組んでおり、硬 X線(>5 keV)・テンダーX線(2~5 keV)・軟 X線(< 2keV)を組 み合わせて、触媒内の全元素を分析するオペランド全元素 XAFS 観測に力を入れている(Fig. 1)。そこで本研究では、オ ペランド全元素 XAFS 観測により、炭酸ニッケル水分解触媒 の測定を行い、その役割を明らかにすることを目的に実験を 行った。



Fig.1. オペランド全元素 XAFS 観測.

2. 実験

まず初めに、Ag/AgClを用いた三電極式セルを用いて、Ni²⁺イオンを含む炭酸カリウム緩衝溶液中において 電極電位を印加することで、炭酸ニッケル触媒の電析を行った。続いて、SPring-8 の BL01B1 や KEK-PF の BL9A においてオペランド Ni-K 端 XAFS 測定を、UVSOR の BL3U においてオペランド O-K 端・C-K 端 XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

最初に、調製した炭酸ニッケル触媒の活性試験を行った所、効率的に水を分解する様子が観測され、調製 したサンプルが水分解触媒として機能することを確認した。次に、触媒のNiの電子状態と局所構造を明らか にするため、オペランドNi-K端XAFS測定を行った。非活性電位の低電位に対し、活性電位の高電位ではス ペクトルが高エネルギー側にシフトする様子が観測された。リファレンス試料の半吸収点(規格化したスペク トルの強度が0.5 となるエネルギー位置)を基に、非活性電位と活性電位の触媒のNi価数を見積もったとこ ろ、それぞれ2価と3.6価になった。また、EXAFS解析を行った所、触媒内のNiの局所構造はNi(OH)2から γ-NiOOHに構造変化しており、γ-NiOOHが水分解反応に寄与することが示された。

続いて、触媒内の酸素の化学状態を調べるため、オペランド O-K 端 XAFS を行った。しかし、Ni-K 端 XAFS の結果とは異なり、電離・水和・吸着などの影響で酸素の化学状態が明確に定まっていないため、非活性電位において Ni(OH)2の明確な吸収ピークが観測されなかった。一方で、高電位においてはγ-NiOOH 由来の吸収ピークが明確に観測されており、触媒内の酸素の化学状態もγ-NiOOH と一致することが分かった。

最後に、触媒内の炭酸の役割を調べるため、オペランド C-K 端 XAFS 測定を行った。その結果、非活性電 位において 290.5 eV 付近に吸着炭酸イオンに帰属される吸収ピークが観測された。そこから電極電位を活性 電位に変えると、吸着炭酸のピークが高エネルギー側にシフトする様子が観測された。これは、吸着炭素イ オンから Ni 触媒側に電子が移動していることを意味しており、炭酸イオンが強く吸着することで γ-NiOOH という活性サイトを生成していることを示唆している。そのため、炭酸イオンの吸着によって誘起された γ-NiOOH の存在が炭酸ニッケル触媒の活性の起源であることが明らかになった。

- (1) K. S. Joya et al., Adv. Energy Mater., 4, 1400252, (2014).
- (2) X. Sun et al., Sustainable Energy Fuels, 1, 1287, (2017).

直径 5 nm 以下のスピネル型鉄系複合酸化物超微粒子の合成と 酸素発生電極触媒としての応用

〇生田亘¹, 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 Iron-Based Composite Metal Oxide Smaller than 5 nm in Diameter and Its Application to Oxygen Evolution Electrocatalyst

Watari Ikuta,¹ Takumi Tarohata,¹ Etsushi Tsuji,¹ Satoshi Suganuma,¹ and Naonobu Katada¹ (Tottori Univ.¹)

1. 目的

Co₃O₄などのスピネル型単純酸化物は粒子径を数 nm の超微粒子にすると電子特性が変化し,酸素発生反応 (OER)に対する活性が大きく向上する例も報告されている^{1,2}.一方,一般的にスピネル型単純酸化物に比 べて NiCo₂O₄や NiFe₂O₄などのスピネル型複合酸化物は OER に高活性である³.そこで本研究では種々のス ピネル型鉄系複合酸化物(MFe₂O₄, *M*:Ni, Mn, Co, Ca)の超微粒子化を目指し,ソルボサーマル(ST)法に よりどの組成や温度で超微粒子になるかを調べた.また,OER に対して高活性なスピネル型 NiFe₂O₄につい て,超微粒子とバルク粒子の OER 活性を比較した.

2. 実験

ST 法では M (M: Ni, Mn, Co, Ca): Fe = 1:2のモル比になるように塩化物または硝酸塩をイオン交換水と プロピレングリコールの混合溶液(体積比 1:1)に溶解させた. 攪拌しながらジェタノールアミンを滴下し, 得られた懸濁液をオートクレーブに入れ,所定の合成温度(M: Ni (165~190°C), Mn (130~175°C), Co (160°C), Ca (120~175°C))で3時間保持した.その後,8500~10000 rpmで遠心分離を行い,固体をエタノールとイ オン交換水で1回ずつあるいは3回ずつ洗浄した.これらの試料を以後,M-T (T: 合成温度/C)と示す.ま た, ゾル-ゲル (SG)法⁴でバルク粒子(結晶子径:14 nm)も合成し,Ni-SGと示す.構造解析と元素分析に

は XRD, HRTEM, EDS および XPS を用いた. 電気化学測定には三電極式セルを用 いた. 硝酸処理 Acetylene carbon black, Ni-*T*, 中和ナフィオンをエタノールに分散 させ触媒インクを調製した. これらをグラッシーカーボン電極上に触媒が 0.02 mg cm⁻²になるように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, 4 mol dm⁻³ KOH aq.を電解液とした.

3. 結果および考察

Fig. 1 より Ni, Co, Mn-*T* はどの合成温度でもスピネル型 *M*Fe₂O₄の XRD パターン を示した. Ca-*T* はスピネル型 CaFe₂O₄ ではなくスピネル型 Fe₃O₄のパターンを示し た.シェラーの式より Ni, Co-*T* の結晶子径は 1.6~3.7 nm と見積もられた. Mn-*T* の 結晶子径は合成温度 150°C 以下では 1.2~2.9 nm であったが、160°C 以上では 15 nm 以上に増大した. HRTEM より Ni, Co, Mn, Ca-*T* のそれぞれの粒子で格子縞が見ら れ、平均粒子径は 2.5~5.0 nm であった. また、EDS より Ni, Co, Mn-*T* のそれぞ れ数個の粒子の組成は *M*: Fe = 0.9: 2.1 であったが、Ca-*T* では Ca: Fe = 0.1: 2.9 で、Ca はほとんど置換していなかった. 以上より、ST 法を用いて Ni, Co, Mn-*T* の直径 5 nm 以下の超微粒子が得られたと言える.

Fig. 2 に Ni-T (165~190°C)の電流-電圧曲線を示す.いずれの試料でも約 1.5 V vs. RHE 以上で OER 由来の酸化電流が観測された.Ni-SG に比べ Ni-T の電流密度 は高かった (図示は省略).縦軸に電流密度 J,横軸に電気二重層容量 C の対数を とった Fig. 2 の挿入図では,異なる温度で合成した Ni-T では J と C に直線関係が みられたが,Ni-SG はこの直線から著しく低い電流密度側に外れた.したがって,Ni-SG に比べ Ni-T には超微粒子化に伴う表面積の増大だけではなく,質的な活性 向上の要因があると考えられる.XPS 測定より,超微粒子化すると表面 Ni と酸 素欠損が増加することがわかり,これが活性向上に寄与したと推察される.









(1) M. Lin et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* 57, 1441 (2018). (2) Y. Tong et.al., *Inorg. Chem. Front.* 6, 2055 (2019). (3) M. Cui et.al., *Chem. Mater.* 31, 7618 (2019). (4) 多郎畑 匠, *電気化学会第88 回大会要旨*, 3Q17 (2021).

(謝辞)本研究の一部は、科研費(22H02169)、北海道大学触媒科学研究所共同利用・共同研究(21B1029) および(公財)高橋産業経済研究財団の助成を受けて行った. S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション1-2(一般講演・学生講演)
座長:南本 大穂(神戸大学)
2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:15 S10
主催:ナノ界面・表面研究懇談会
Zoomはこちら

[1K07] その場放射光 SAXS,XAS測定による白金触媒ナノ粒子の変化への雰囲気ガスの 影響

○渡辺 剛¹、川本 鉄平³、西山 博通²、平岡 裕治¹、福島 晴貴⁴、脇坂 暢⁴、廣沢 一郎⁵、犬飼 潤治² (1. (財) 高輝度光科学研究センター、2. 山梨大学、3. 山梨県産業技術センター、4. 富山県立大学、5. 九州 シンクロトロン光研究センター)

10:45 ~ 11:00

[1K08] 電気化学-光電子分光複合装置を用いた Nafion-電極間相互作用の解析

〇福島 晴貴¹、脇坂 暢¹ (1. 富山県立大学)

11:00 ~ 11:15

その場放射光 SAXS,XAS 測定による白金触媒ナノ粒子の変化への雰囲気ガスの影響

〇渡辺剛¹(研究員, t5511001@spring8.or.jp),川本鉄平²,西山博通²,平岡裕治¹,福島晴貴³, 脇坂暢³,廣沢一郎⁴,犬飼潤治² (JASRI¹,山梨大²,富山県立大³,SAGA-LS⁴)

Effect of gases on Pt nanoparticle catalysts investigated by in situ SAXS and XAS measurements <u>Takeshi Watanabe</u>,¹ Teppei Kawamoto,² Hiromichi Nishiyama,² Yuji Hiraoka,¹ Haruki Fukushima,³ Mitsuru Wakisaka,³ Ichiro Hirosawa,⁴ and Junji Inukai² (JASRI,¹ Yamanashi Univ.,² Toyama Pref. Univ.,³ SAGA-LS.⁴)

1.目的

固体高分子形燃料電池の耐久性向上に対し,Pt 系触媒の 劣化抑制は極めて重要である.最近、我々は触媒動作環境下 の活性と粒子形態・化学結合状態との相関を検討するため に,放射光を用いたその場小角 X 線散乱(SAXS)と X 線吸収 分光(XAS)測定システムと,放射光実験専用のチャンネル フロー電気化学セルを開発した¹.本研究では,開発したシ ステムと該当セルを用いて,酸素、窒素ガス飽和下での耐久 試験中における触媒粒子形態・化学状態を評価することで, これらの物性へ及ぼす雰囲気ガスの効果を調べた.

2. 実験

同視野 XAS, SAXS 測定は SPring-8 BL19B2 にて行った. 試料は田中貴金属社製白金触媒である TEC10E50E を用い た. チャンネルフローセル内の 10 mm × 4 mm のカーボン電 極上に 100 μ g/cm² の試料を担持した. 担持した触媒はナフ ィオンを厚さ約 100 nm で被覆することにより,カーボン電 極上からの剥離を防いだ. 燃料電池の負荷変動を模擬した電 位サイクル (0.6 - 1.0 V) 試験中に, XAS, SAXS の順番で 測定を行った. 実験中は,セル内に窒素(室温、75°C) およ び酸素ガス (75°C) に置換した 0.1 M 過塩素酸水溶液を連続 して供給した. その場 XAS/SAXS 測定中の電極電位は 0.4 V vs. RHE とした. XAS 測定では Pt L_{III}端を用い, 蛍光 XAS 測 定を実施した. SAXS 測定では X 線エネルギーを Pt L_{III}吸収 端近傍の 11.5, 11.55 keV に選択することで,異常分散 SAXS 測定を実施した.

3. 結果および考察

Fig. 1 には窒素雰囲気下における Pt 触媒の平均粒径電位

サイクル依存性を示す. Pt 触媒の平均粒径は、電位サイクルを行うことで室温では 1.10 倍に増大、75℃では 1.54 倍に増大した. 窒素雰囲気下でのサイクル試験、SAXS 測定直後の XA スペクトルを Fig. 2 に示す. 電 位負荷試験中、0.4V において、Pt ナノ粒子は金属として存在した. 窒素ガス雰囲気下では触媒粒子が凝集し たが、高温環境下では特に凝集が加速された. 講演では、酸素ガス雰囲気下の結果についても併せて報告す る.

(1) T. Watanabe, T. Kawamoto, K. Suda, Chinapang Pondchanok, Yuji Hiraoka, Ichiro Hirosawa and J. Inukai, *ECS Transactions*, **98**, 477 (2020).



Fig. 1. Evolution of diameter size of Pt particles against of degradation cycles.



Fig. 2 XA spectra of Pt catalysts in 0.1 M HClO₄ purged with N_2 gas at 75°C. Inset graphs displays the peak height of white line at R.T. and 75°C.

電気化学-光電子分光複合装置を用いた Nafion-電極間相互作用の解析

○福島 晴貴¹, 脇坂 暢¹ (富山県大¹)

Analysis of Interaction between Nafion and Electrocatalysts Studied by Photoelectron Spectroscopy Combined with an Electrochemical Cell <u>Haruki Fukushima</u>¹ and Mitsuru Wakisaka¹ (Toyama Prefectural Univ.¹)

1. 目的

電気化学-光電子分光法(EC-XPS)は、電極を外気に曝さずに溶液から引き揚げ真空に持ち込み、表面吸着種 の電子状態を電位の関数として精密に解析することが可能である.著者らはこれまでに EC-XPS を用いるこ とで、Pt 多結晶スパッタ薄膜¹, Pt 単結晶低指数面^{2,3},およびグラッシーカーボン(GC)上に直接分散させた Ptナノ粒子⁴などのモデル電極上における吸着酸素種の解析を行い,Pt の表面酸化過程を明らかにしてきた. 実用的な Polymer Electrolyte Membrane (PEM)型の燃料電池や水電解装置の電極では、触媒層に Nafion など電 解質バインダーが用いられる.Nafion バインダーと電極間の相互作用について、赤外分光法や表面 X 散乱、 走査型トンネル顕微鏡、X 線吸収分光法を用いた研究が報告されている.しかし、Nafion バインダーが及ぼ す Pt 電極の電子状態変化について、XPS を用いた詳細な解析を行った研究は未だない.そこで本研究では、 EC-XPS を用いて Nafion 電極間の相互作用を電極電位の関数として解析を行った.実用高比表面積カーボン 担持 Pt ナノ粒子触媒のほか、Pt 板、Au 板、グラッシーカーボン(GC)板に Nafion を塗布したモデル電極につ いても解析を行い、Nafion の吸着特性について詳細に検討した.

2. 実験

実験はすべて EC-XPS 装置内で行った.実用触媒には TEC10E50E を用い,鏡面仕上げした GC 基板に分散 担持後, Nafion バインダーで固定させた.モデル電極の Pt 板, Au 板, GC 板は, Nafion バインダーの密着性 と厚みを調整するため,鏡面研磨した後に#600 のサンドペーパーで表面を荒らした.溶液には 2.5 mM H₂SO₄ を用い, XPS 測定時における支持電解質の影響を低く抑えた.参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた.試験 極を電解質溶液に浸漬した後,所定の電位サイクルによって各試験極表面の洗浄化を行った.試験極の引き 上げは,電極電位で Freeze-evacuation 法²により行った. XPS 測定には, Al Kα線を用い,光電子取り出し角 は 75°とした⁴.

3. 結果および考察

Fig.1 は,各電極における F1s 束縛エネルギー値を電 極電位に対してプロットしたものである.F1s シグナ ルは,Nafion 骨格に含まれるのフッ素に由来する.図 中の●,O,×,△は,それぞれ TEC10E50E,Pt 板, Au 板,GC 板電極に対応する.全ての電極において, 電位が上がるにつれて F1s が低束縛エネルギー側にシ フトすることが明らかとなった.ただし,Au 電極は 0.6~0.8V の間で一度高束縛エネルギー側にシフトする 様子が観察された.当日は得られたデータから Nafion と電極の相互作用について議論を行う.

- (1) M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2750 (2008).
- (2) M. Wakisaka, H. Suzuki, S. Mitsui, H. Uchida, and M. Watanabe, *Langmuir*, 25, 1897 (2009).
- (3) M. Wakisaka, Y. Udagawa, H. Suzuki, H. Uchida, and M. Watanabe, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 1662 (2011).
- (4) S. Miyashita, M. Wakisaka, A. Iiyama, and H. Uchida, *Langmuir*, **33**, 8877 (2017).



Fig.1. Binding Energies of F1s for Nafion on various test electrodes as a function of potential.

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション1-3(一般講演・学生講演)
座長:吉田 真明(山口大学)
2022年9月8日(木) 11:15 ~ 12:15 S10
主催:ナノ界面・表面研究懇談会
Zoomはこちら

 [1K09] カフェイン修飾 Pt高指数面上の酸素還元反応を活性化する構造 〇鈴木 琉斐¹、中村 将志¹、星 永宏¹(1.千葉大院工) 11:15~ 11:30
 [1K10] ORRを高活性化する Pt単結晶電極上のカフェイン吸着形態 〇久保 隆太¹、中村 将志¹、星 永宏¹(1.千葉大院工) 11:30~ 11:45
 [1K11] アルカリ溶液における酸素還元反応に及ぼすナノ細孔長の影響 〇中原 康太¹、池澤 篤憲¹、荒井 創¹(1.東京工業大学) 11:45~ 12:00
 [1K12] 白金単結晶電極表面に吸着した硫黄種の酸化分解挙動 〇諸岡 哲朗¹、Ganesan Elumalai¹、Devivaraprasad Buttala¹、近藤 敏啓²、中西 卓

〇諸岡 哲朗¹、Ganesan Elumalai¹、Devivaraprasad Ruttala¹、近藤 敏啓²、中西 卓也¹、増田 卓也¹ (1. 物質・材料研究機構、2. お茶の水女子大学) 12:00 ~ 12:15

カフェイン修飾 Pt 高指数面上の酸素還元反応を活性化する構造

O鈴木 琉斐, 中村 将志, 星 永宏 (千葉大院工)

Surface Structure Activating the Oxygen Reduction Reaction on the High-index Planes of Pt Modified with Caffeine <u>Rui Suzuki</u>, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

燃料電池の普及のためには酸素還元反応(ORR)高活性な電極触媒を開発し て、Ptの使用量を低減する必要がある.ORRはPt電極表面の構造規整で活性 化され¹、さらに疎水性有機物を電極に修飾することによっても大きく活性化 される²⁴.我々は、Pt(111)にカフェイン(Fig.1)を修飾することによりORR活 性が11倍に向上することを報告した⁵.本研究では、(111)構造を持つn(111)-(111)系列のPt高指数面電極を用いて、カフェイン修飾によりORR活 性が最も向上する表面構造を検討した.

2. 実験

使用した Pt 単結晶面の剛体球モデルを Fig. 2 に示す.回転ディスク 電極(RDE)を用い酸素飽和した 0.1 M HClO4 中で電位走査速度 0.010 V s⁻¹で 0.05 V(RHE)から正方向に電位走査して linear sweep voltammogram (LSV)を測定した.電極回転速度は 1600 rpm である.ORR 面積比活性 (*j*_k)の評価には 0.90 V(RHE)での面積比活性を用いた.Pt 単結晶電極の カフェイン修飾は所定濃度のカフェイン水溶液を電解液に添加して 行なった.

3. 結果および考察

カフェイン修飾前後の n(111)-(111)系列の Pt 高指数面の j_{K} を Fig.3 に示す.カフェインを修飾していない bare の Pt 高指数面 は Pt(110) n = 2 を除いてステップ原子密度(d_{S})が大きくな るほど j_{K} も大きくなる¹.カフェインを修飾することによ り、測定した n(111)-(111)系列のすべての Pt 高指数面で j_{K} が向上している.カフェイン修飾後の j_{K} は Pt(331) n=3 が 最大であり、ORR 活性増大率は Pt(111)が 11 倍と最も大 さい. n = 2,7を除いて(111)テラス原子列数が大きくなる ほど ORR 活性向上率も大きくなる.

Fig. 4 にカフェイン修飾前後の酸化物生成電気量(Qox) を示す. Pt(331) n=3 では、カフェインの添加によって jk が 増大しても Qox は低下しない. このことからカフェイン による ORR 活性の向上には疎水性による酸化物生成の抑 制効果だけではなく、吸着水の構造変化やカフェインの 吸着形態も寄与していると考えられる.

4. 謝辞

本研究の一部は、NEDOの支援を受けて実施された.

参考文献

- A. Hitotsuyanagi, M. Nakamura, N. Hoshi, Electrochim. Acta, 82, 512 (2012).
- M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, J. Electrochem. Soc. 8, F498 (2019).
- (3) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Nat. Commun. 9, 4378 (2018).
- (4) N. Wada, M.Nakamura, N. Hoshi, Electrocatalysis, 11, 275 (2020).
- (5) 鈴木琉斐, 中村将志, 星永宏, 2022 年春季電気化学大会 (2022).



Fig. 1 Structure of Caffeine.



Fig. 2 Hard sphere models of the high-index planes of the examined Pt.



Fig. 3 Specific activity for the ORR $j_{\rm K}$ at 0.90 V(RHE) on the Pt surfaces containing (111) structure before and after modification with caffeine.



Fig. 4 Q_{OX} on n(111)–(111) series of Pt electrodes before and after the modification with caffeine.

カフェイン修飾 Pt 単結晶電極の赤外スペクトル

O久保 隆太, 中村 将志, 星 永宏 (千葉大院工) Infrared Spectra of Caffeine Modified Pt Single Crystal Electrodes Ryuta Kubo, Masashi Nakamura, Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1.緒言

酸素還元反応(ORR)高活性な電極触媒開発は燃料電池普及のための最重要課題の一つである.構造規整された Pt 単結晶電極を用いることで ORR を高活性化する表面構造が明らかにされている^{1,2}.一方,表面酸化物である PtOH は ORR を阻害する³.また,疎水性有機物質を Pt 電極に修飾することで ORR 活性が向上することが報告されている⁴⁶.我々はカフェインを Pt 単結晶電極に修飾すると, Pt(111)電極の ORR 活性は 11 倍, Pt(110)電極は 2.4 倍活性化するが, Pt(100)は活性が変化しないことを報告した⁷.

本研究では赤外反射分光法(IRAS)を用いてカフェイン修飾 Pt 単結晶電極の表面吸着種を観測し, ORR 活性 に関与する PtOH およびカフェインの吸着構造を検討した.

2.実験

電解液には1 μM のカフェインを含む 0.1 M HF/D₂O を用いた. IRAS 測定には電位変調を利用した SNIFTIRS を用い,参照スペクトルを 0.1 V(RHE),試料スペクトルを 0.2~1.0 V(RHE)で測定して差スペクトルを計算した.

3. 結果および考察

カフェイン修飾により ORR 活性阻害種である PtOH の面外変角振動 (δ_{PtOH})バンドの積分強度は Pt(111), Pt(110), Pt(100)上でそれぞれ 80%, 15%, 8%減少した.カフェインは Pt(111)と Pt(110)上の PtOH 生成を抑制し ORR を活性化している.しかし, Pt(100)上では PtOH が減少しているのに活 性は変化しないので,カフェインの吸着構造も調べる必要がある.

赤外スペクトルの表面選択則によると、双極子モーメントが電極表面に 平行な振動モードは赤外不活性であり、それ以外は赤外活性である.カ フェインの振動モードのうち、1700~1750 cm⁻¹に現れる C=O 面内伸縮振 動(v_{C=0})の双極子モーメントは C=O を含む分子面に平行、1400cm⁻¹付近 の CH₂ はさみ振動(δ_{C-H})の双極子モーメントは C=O を含む分子面に垂直 である. ORR 活性が向上する Pt(111)と Pt(110)では v_{C=0} が観測されたが δ_{C-H} は観測されなかった.このことから、Pt(111)と Pt(110)上でカフェイ ンは C=O 基を表面に対して垂直にして吸着している(Fig. 1).また、Pt(111) 上では Pt(110)に比べ水の弱い水素結合由来のバンドが大きく減少してお り、Pt(111)における ORR 活性の大幅な向上に関与していると考えられ る.

ORR 活性が変化しない Pt(100)電極では $v_{C=0} \ge \delta_{C-H}$ が両方観測された. この結果は Pt(100)表面に対してカフェインが分子面を斜めにして吸着していることを示す(Fig. 1).また、Pt(100)電極には 2020cm⁻¹ と 1810cm⁻¹に on-top CO, bridge-bonded CO のバンドが現れた.このバンドはカフェイン



が分解して生成した吸着 CO のバンドの可能性がある. Pt(100)では吸着 CO による被毒と斜めに吸着したカフェインの立体障害が PtOH の減少を相殺して, ORR 活性が変化しないと考えられる.

謝辞

本研究の一部は NEDO の受託を受けて実施された.

参考文献

- (1) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. Cahan, E. Yeager, J. Electroanal. Chem., 377, 249 (1994).
- (2) N. Hoshi, M. Nakamura, A. Hitotsuyanagi, *Electrochim. Acta*, **112**, 899 (2013).
- (3) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, Electrocatalysis, 6, 295 (2015).
- (4) M. Asahi, S, Yamazaki, N, Taguchi, T, Ioroi, J. Electrochem. Soc., 166, 498 (2019)
- (5) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Nat. Commun., 9, 4378 (2018).
- (6) N. Wada, M. Nakamura, N, Hoshi, Electrocatalysis, 11, 275 (2020).
- (7) 鈴木琉斐, 中村将志, 星 永宏, 2021 年電気化学春季大会(オンライン), 2H02 (2022.3.16)

アルカリ溶液における酸素還元反応に及ぼすナノ細孔長の影響

〇中原康太,池澤篤憲,荒井創(東京工業大学)

The effect of nanopore length on oxygen reduction reactions in alkaline electrolyte solutions Kota Nakahara, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

1. 目的

アルカリ水溶液における酸素還元反応(ORR)は金属空気電池や アルカリ形燃料電池の空気極で用いられる反応であるが、高い過電 圧が実用化の障壁となっている。過電圧の高さは、電極触媒活性が低 いことによる活性化過電圧と、液相における酸素輸送が遅いことに よる濃度過電圧に起因している。これらの過電圧を低減するために、 実用系の空気極は多孔質構造を有しており、電極設計のさらなる最 適化を行うためには、ORR に対する細孔の影響を理解することが必 要である。特に、アルカリ溶液中では炭素担体も ORR 活性を示すた め¹、炭素担体上に多く形成されるメソ孔(ca. 2 nm)の影響を解明 することが重要である。我々はこれまで、均一なメソ孔径を有するモ デル電極触媒(Fig.1)を用いることで、メソ孔がORRに与える影響 を調べてきた²。その結果、メソ孔内では ORR 活性が低下すること が明らかとなったが、濃度過電圧および活性化過電圧の寄与を分離 することはできていなかった。本研究では、メソ孔が活性化過電圧お よび濃度過電圧に与える影響を明らかにすることを目的として、細 孔長を変えた同電極を用いて ORR 解析を行った。電極触媒には ORR 速度論が比較的確立している白金を用いた。

2. 実験

モデル電極は、界面活性剤で形成された液晶相を鋳型として、白金 を電解析出させて作製した³。作用極にAuディスク、対極にPt線、 参照極にKCl飽和Ag/AgCl、固体電解質にH₂O: ヘキサクロロ白金 (IV)酸:オクタエチレングリコールモノドデシルエーテル=29:

29:42 wt%を混錬して得られるゲルを用いた三極式セルを用いて、 析出電位-0.055 V、析出電気量を ca. 45、110、380、900 nm の細孔長が得られ



Fig. 1 The schematic and TEM image of the mesoporous Pt electrode.





析出電位-0.055 V、析出電気量を ca. 45、110、380、900 nm の細孔長が得られる条件に既定して電解析出を行った。細孔構造を調べるため、透過電子顕微鏡(TEM)像観察を行った。ORR 解析は、回転電極を用いて行った。作用極に上記モデル電極または平板 Pt 電極、対極に Pt 線、参照極に Hg/HgO、電解質に O₂ 飽和 1.0 mol dm⁻³ KOH を用いた三極式セルを用いた。走査速度 20 mV s⁻¹、走査範囲+0.05-+1.05 V vs. RHE、電極回転数 2000 rpm において、貴電位方向のリニアスイープボルタンメトリーを行った。

3. 結果および考察

Fig.1 にメソポーラス電極の TEM 像を示す。既報3と同様に、孔径1.8 nm、中心間距離4.9 nm の孔がハニ カム状に配列していることが確認された。Fig.2 にメソポーラス電極及び平板電極の Tafel plot を示す。電流 密度は、活性化支配電流を電気化学表面積(ECSA: Electrochemical Surface Area)で規格化した値で示してい る。細孔長の増大に伴って ORR 電流が減少する傾向が得られた。これはメソ孔内で生じる酸素拡散抵抗によ るものと考えられる。一方、細孔長の短い電極は低過電圧領域で平板電極を超える ORR 電流を示した。この 結果は、メソ孔内で生じる酸素拡散抵抗の影響が小さい条件では、平板電極上よりもメソ孔内の方が ORR が 有利であることを示しており、メソ構造により活性化過電圧が低減することを示唆している。当日の発表で は、1.0 mol dm⁻³ KOH(溶存酸素濃度:0.843 mmol dm⁻³)に対して酸素輸送が有利な 0.1 mol dm⁻³ KOH (溶存酸素濃度: 1.21 mmol dm⁻³)を用いた ORR 測定の結果も報告する。

参考文献

(1) N. Ramaswamy et al., J. Phys. Chem. C, 115, 18015 (2011).

(2) 中原, 池澤, 荒井, 電気化学会第 89 回大会要旨, 1P09 (2022).

(3) G. S. Attard et al., Science, 278, 838 (1997).

白金単結晶電極表面に吸着した硫黄種の酸化分解挙動

〇諸岡哲朗¹, Ruttala Devivaraprasad¹, Elumalai Ganesan¹, 宍戸玉緒¹, 中西卓也¹, 近藤敏啓², 増田卓也¹(物質・材料研究機構¹, お茶の水女子大学²)

Oxidative Desorption Behavior of Sulfur Species Adsorbed on Pt Single Crystal Electrode Surface <u>Tetsuro Morooka</u>,¹ Ruttala Devivaraprasad,¹ Elumalai Ganesan,¹ Tamao Shishido,¹ Takuya Nakanishi,¹ Toshihiro Kondo,² and Takuya Masuda¹ (National Institute for Materials Science (NIMS),¹ Ochanomizu University²)

1. 目的

燃料電池において、大気や燃料などに含まれる微量の硫黄種が電極触媒である Pt ナノ粒子の表面に吸着すると、電気化学活性面積が失われ出力が低下する(被毒)。Pt ナノ粒子の表面は多様な原子配列により構成されており、被毒耐性に優れた新材料の開発指針を得るためには、各面方位における硫黄種の吸着・脱離挙動の解明が不可欠である。本研究では、電気化学測定および種々の表面分析法によって、Pt 単結晶(111)、(100)、(110)面に吸着した硫黄種の吸着・脱離挙動を観察した。

2. 実験

清浄な単結晶 Pt 電極を 1 mM Na₂S 水溶液に 1 時間浸漬することによって硫黄を吸着させた後、0.1 M HClO₄ 水溶液中において電気化学測定を行った。表面化学種およびその吸着構造を決定するため X 線光電子分光お よび表面 X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 は硫黄が吸着する前後における Pt(111)電極の電流—電位曲線である。水素やアニオンの吸脱着といった清浄な Pt(111)電極特有の 電気化学挙動は、硫黄の吸着によって阻害された。正電位限界を 0.7 V とした場合、電位サイクルを繰り返しても変化が観られず、表面は被 毒されたままであるが、0.8 V より正電位まで走査することによって 硫黄種の酸化分解を示す電流が観察され、水素の吸着脱離波(-0.2 V~+0.1 V)が回復した。正電位限界をより正側として、またサイクル 回数を重ねるほど、硫黄種の酸化電流が大きくなるとともに、水素の 吸着脱離波の回復がより顕著になった。

硫黄種が吸着した Pt 電極について多様な正電位限界までサイクル を繰り返し、裸の Pt 電極と水素吸着脱離波の電気量を比較した結果 (Fig.2)、0.8 Vより正電位側まで走査することによって吸着硫黄種が酸 化脱離するということが確認された。他の面方位である Pt(110)、 Pt(100)電極でも同様の電気化学測定を行った結果、Pt(110)電極は Pt(111)電極と同様の傾向を示すが、Pt(100)電極では 0.9 V でも依然と して硫黄が脱離しない。このように、硫黄種の酸化的分解反応の起こ りやすさは面方位によって顕著に異なり、Pt(111)および Pt(110)電極と 比べて Pt(100)電極では硫黄種の酸化脱離が起こりにくいということ が明らかとなった。

表面 X 線回折法によって Pt(111)および Pt(100)電極における硫黄種 の吸着構造およびその電位依存性を解析した結果、硫黄種は Pt(111)電 極では($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°構造、Pt(100)電極では($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°構造で吸着して おり、Pt(111)電極では($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°に対応する回折ピーク強度が 0.8 V で半分程度まで減少し、さらに 1.0 V で消失した。一方、Pt(100)電極 での($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°の回折ピーク強度は、1.0 V で半分程度まで減少し、 1.1 V で消失した。($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)R30°構造では一つの硫黄種に対して三つの 白金原子が、($\sqrt{2} \times \sqrt{2}$)R45°構造では四つの白金原子が配位しており、硫 黄種がより安定化された後者において酸化分解が起こりにくいので はないかと考えられる。



Fig. 1. Cyclic voltammograms of the Sadsorbed Pt(111) electrode in 0.1 M $HCIO_4$ aqueous solution with a scan rate of 50 mV s⁻¹ at a hanging-meniscus configuration.



Fig. 2. H-adsorbed area ratio of Pt(111), (110) and (100) electrode depending on the upper potential limit.

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション1-4(特別講演) 座長:星永宏(千葉大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[1K13] 全固体電池の界面プロセス・電極反応を対象としたマルチモーダル解析

〇増田 卓也¹ (1. 物質·材料研究機構)

13:45 ~ 14:30

<講演番号は自動振番のため不要です>

全固体電池の界面プロセス・電極反応を対象としたマルチモーダル解析

〇増田卓也^{1,2}(物質·材料研究機構¹,北海道大学²)

Multimodal Analysis of Interfacial Processes and Electrochemical Reactions in All-solid-state Batteries <u>Takuya Masuda</u>,^{1, 2} (NIMS,¹ Hokkaido Univ.²)

1. 目的

可燃性電解液を酸化物系の固体電解質に置き換えた酸化物型全固体電池は、安全性の向上はもとより、従 来のリチウムイオン電池とは異なる構造・設計の採用により、エネルギー密度をはじめとした多様な電池特 性を向上させ得るとして期待を集めている。IoT 機器などに向けた小型の電池は積層セラミックコンデンサ と類似したプロセスにより構築され、既に複数の企業により市販されているが、車載など、より広範な用途 への展開を図る上では、材料・製造プロセス・電池動作の各段階に重要な課題を抱えている。

本研究ではこのうち製造プロセスおよび電池動作に焦点を当て、反応機構の本質的な理解に基づき、特性 および寿命の制御指針を獲得するための取り組みを進めている。本講演においては、1.X線分光法および 回折法による固体電解質と電極の界面形成プロセスの解明に加え、2.X線光電子分光法および原子間力顕 微鏡による電極相および電極/電解質界面における電気化学反応のその場観察に関して報告する。

2. 実験

リチウムイオン電池の実用正極 LiCoO₂ と高いイオン伝導性を有する固体電解質 Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃の複合体を多様な混合比・焼結温度で共焼結し、X線吸収分光法およびX線回折法を相補的に用いて、結晶・非晶相の両面から各温度での反応生成物を定量分析し、反応機構を類推した。

また、独自に開発したオペランドX線光電子分光装置(Fig. 1)¹および最新の原子間力顕微鏡技術(Fig. 2)²により、薄膜型の全固体電池におけるSi負極へのLi脱挿入過程をその場実時間観察することによって、反応機構の解明を試みた^{3,4}。



Fig. 1. Schematic illustrations of operando XPS.^{1, 3, 4}



Fig. 2. Nanomechanical mapping by AFM.²

3. 結果および考察

LiCoO₂ と Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ の共焼結によって多様な反応生成物が生じることが明らかになった。これまで、こうした分解反応は抑制すべきものとして取り扱われてきたため、機構の理解が立ち遅れていたが、実験結果と熱力学計算による反応予測との比較・検証により、最小限の実験にて高いイオン伝導性を持つ良好な界面形成をもたらす材料群の提案に結び付けたいと考えている。

また、Si 負極における電極反応に関しては、Si への Li 挿入・脱離により擬可逆的に応答する Li_xSi に加え、 Si 表面の自然酸化膜への Li 挿入や表面 Li 種と真空槽の残留ガスの反応により Li₄SiO₄、Li₂O といった不可逆 種が生成することが見出された。これらを定量的に分析するとともに、電気量あるいは Li_xSi における Li 組 成である x に対する XPS ピークの相関を明らかにし、Li 挿入・脱離および相転移現象などを系統的にまとめ ることに成功した。

- (1) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, Journal of Physics Communications, 2021, 5, 015001.
- (2) H. Sakai, Y. Taniguchi, K. Uosaki, T. Masuda, Journal of Power Sources, 2019, 413, 29-33.
- (3) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11, 6649-6654.
- (4) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, Journal of Physical Chemistry Letters, 2022, 13, 7363-7373.

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション1-4(学生講演) 座長:星永宏(千葉大学) 2022年9月8日(木) 14:30 ~ 14:45 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[1K14] リチウム酸素電池における電解液の支持塩高濃度化によるカソード極の界面構 造及び反応機構への影響

○神成 幸輝¹、葛 愛民¹、徐 呈陽^{1,2}、井上 賢一¹、叶 深¹ (1. 東北大院・理、2. 南航大・材料)
 14:30 ~ 14:45

リチウム酸素電池における電解液の支持塩高濃度化による カソード極の界面構造及び反応機構への影響

〇神成 幸輝 (D1, koki.kannari.q2@dc.tohoku.ac.jp)¹, 葛 愛民¹, 徐 呈暘^{1,2}, 井上 賢一¹, 叶 深¹ (東北大院理¹, 南航大²)

<u>Koki Kannari</u>,¹ Aimin Ge,¹ Chengyang Xu,^{1,2} Ken-ichi Inoue¹ and Shen Ye¹ (Graduate School of Science, Tohoku Univ.,¹ Nanjing Univ. of Aeronautics and Astronautics²)

1. 目的

リチウム酸素電池は理論的なエネルギー密度が大きいため、次世代二次電池として期待されている。しか し、特にカソード極における酸素還元反応(ORR)と酸素発生反応(OER)に関連した様々な問題点があり、期待 された性能を発揮するには至っていない。その問題の一つが、充放電に伴う溶媒分解である。高い充電過電 圧や反応性の高い反応中間体によって電解液中の溶媒分子が分解されることで、充放電のサイクル性が著し く低下してしまう。この溶媒分解を抑える方法として、電解液の支持塩高濃度化が注目されている。リチウ ムイオン電池系では高濃度電解液の導入により、リチウム金属と溶媒分子の副反応抑制や電気化学的な分解 に対する高い安定性を実現できると報告された¹。リチウム酸素電池系においても、高濃度電解液の導入は報 告されているが²、実際の反応の最中に電極表面で起きる変化についての理解はまだ十分ではない。電解液の 支持塩濃度を変化させることで、カソード表面の溶媒分子の様子やORR/OERの反応機構がどのように変化 するのか、分子レベルで解明することを目指した。

2. 実験

本研究では、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミド (LiTFSI)のアセトニトリル(MeCN)電解液を使用した。濃度は 0.1 M、1.6 M、4.2 Mを代表としたいくつかの電解液を用意した。界面構造や反応 機構の観測には、表面増強ラマン散乱(SERS)を活用した。スパッタ法 により用意した金電極をカソードのモデル材料として、サイクリック ボルタンメトリー(CV)による電気化学反応の測定と同時に SERS によ るその場観測を行った³。

3. 結果および考察

ラマン散乱により電解液バルク中の溶媒和の様子を観測した。図 1 のラマンスペクトルが示すように、MeCN中では 2252 cm⁻¹に CN 伸縮 振動のピークが見られるが、濃度上昇により 2277 cm⁻¹に Li⁺と溶媒和 している CN が新たなピークとして出現する。二つのピークの強度変 化から、およそ Li⁺: MeCN が 1:3 か 1:4 で溶媒和殻を形成しているこ とが分かった。この溶媒和により溶媒分子の安定性が向上していると 考えられる。バルクにおける溶媒和の評価に加え、金電極表面では吸着 CN⁻種の存在も確認された。これらの知見を踏まえた上で、行った電気 化学測定の結果を図 2 に示した。0.1 M と 1.6 M の結果から、支持塩濃 度を濃くした際に充放電過電圧の低下や電流値の上昇という性能の向 上が期待できる変化が確認されたが、この範囲の濃度では 4.0 V を超え



Fig. 1. Raman spectra of LiTFSI-MeCN solutions at various concentrations





る高い酸化電位において大きな酸化電流が流れ、溶媒が電気化学的に分解してしまうことも示された。一方、 4.2 M という高濃度電解液を用いると、粘性の上昇に伴って反応速度が遅くなり放電過電圧が大きくなるが、 高い酸化電位おける酸化電流の抑制、すなわち電位窓の拡大が確認された。OER の電位が 3.1 V になり充電 過電圧が低下することも分かった。さらに、その場 SERS 測定により、主な放電生成物 Li₂O₂ や表面吸着種の 電位に対する挙動が支持塩濃度によって異なることが明らかになった。

- Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama and A. Yamada, J. Am. Chem. Soc. 136, 5039-5046 (2014).
- (2) R. Tatara, D. G. Kwabi, T. P. Batcho, M. Tulodziecki, K. Watanabe, H. Kwon, M. L. Thomas, K. Ueno, C. V. Thompson, K. Dokko, Y. Shao-Horn and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9162-9172 (2017)
- (3) X. Han, K. Kannari and S. Ye, Curr. Opin. Elecrochem., 17, 174-183 (2019)

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
セッション1-5(一般講演・学生講演)
座長:吉本 惣一郎(熊本大学)
2022年9月8日(木) 14:45 ~ 15:30 S10
主催:ナノ界面・表面研究懇談会
Zoomはこちら

[1K15] In-situ IV-SFG studies on the configuration of G4-Li[TFSA] electrolyte at the Pt electrode cycled around the edges of electrochemical window O桑 羅霄¹、岩橋 崇¹、QI CHENGZI¹、Fujita Masahiro²、大内 幸雄¹(1. 東京工業大学、2. 上智大 学)

14:45 ~ 15:00

[1K16] 電極表面のアミノベンゼンチオールは SERS測定中にプラズモン誘起反応を起 こすか?

〇池田 勝佳¹ (1. 名古屋工業大学)

15:00~ 15:15

[1K17] 電位により誘起されるイオン液体/電極二重層界面の構造変化:温度による影響

〇中川 隼 Λ^1 、池田 勝 \pounds^1 、本林 健 Λ^1 (1. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

15:15 ~ 15:30

In-situ IV-SFG Studies on the Configuration of G4-Li[TFSA] Electrolyte at the Pt Electrode Cycled Around the Edges of Electrochemical Window

Luoxiao Sang,¹ Takashi Iwahashi,¹ Chengzi Qi,¹ Masahiro Fujita,² and Yukio Ouchi¹ (Tokyo Tech.,¹ Sophia Univ.²)

1. Introduction

Recently, solvate ionic liquids (SILs) have been developed as potential electrolytes in lithium-based batteries (LBs). SILs are composed of salt and solvent, where solvent molecules strongly coordinate to the cation or anion of the salt to form stable complex ions. Most popular SILs are the mixtures of glyme and lithium bis(trifluoro methylsulfonyl)amide Li[TFSA], [Li(glyme)][TFSA], where stable [Li(glyme)]⁺ complex cations can be formed. In LBs, solid electrolyte interface (SEI) and cathode electrolyte interface (CEI) are formed on the electrode by reduction and oxidation of electrolytes, respectively. It is widely known that they play an important role in cycling performance of LBs. However, it

is still unclear how SEI and CEI is formed from [Li(glyme)][TFSA] SILs and affects the behavior of [Li(glyme)]⁺ complex cation and [TFSA]⁻ anion at the electrode/SIL interface. In this work, infrared-visible sum frequency generation (IV-SFG) vibrational spectroscopy is applied to study the potential dependence of platinum (Pt)/[Li(G4)][TFSA] SILs (G4: tetraglyme) interfacial structure, where the SEI and CEI is formed with the application of potentials around the edge of electrochemical window. The chemical structures of G4 and Li[TFSA] are shown in Fig. 1.

2. Experimental

Li[TFSA] salt was mixed into G4 solvent with a molar ratio of 1:1 to form [Li(G4)][TFSA] SILs,. The electrochemical properties of [Li(G4)][TFSA] SILs as well as potential dependent SFG measurements are conducted with a threeelectrode cell. The working electrode is a polycrystalline Pt disk. The reference and counter electrodes are Ag/Ag⁺ and a Pt wire, respectively. HZ-5000 (Hokutodenko) electrochemical workstation is used to control the potential of Pt disk in the SFG measurement and also to perform cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry (CA). A mode-locked picosecond Nd:YAG laser (pulse duration of 20 ps, repetition rate of 10 Hz) system is used to carry out SFG measurement. The polarization combination used in this work is ssp (denoting in order spolarized SF, s-polarized visible and p-polarized IR fields).

3. Results and discussion

Figs. 2 and 3 show the SFG spectra of (Pt)/[Li(G4)][TFSA] SILs interfaces before and after cycled beyond reduction and oxidation limits of electrochemical window, where SEI and CEI is formed on Pt surface, respectively. In Fig.2a, the SF signal derived from v_{ss-SO2} of [TFSA]⁻ anion (at 1130cm⁻¹) increased when the potential was shifted from -2.0 V to 0.5 V before the application of negative potentials by CA. However, with the formation of SEI after CA at -4.2 V (reduction side), the v_{ss-SO2} signal from the [TFSA]⁻ anion did not respond to the change of potential as shown in Figs. 2b. As for the case of oxidation side (CEI) in Fig. 3b, the peak intensity derived from the [Li(G4)]⁺ complex cation at 1040 cm⁻¹ increases with the potential change from -2.0 V to 0.5 V after CA at 3.0 V, while the peak did not



Li



(a-i) -2.0V (b-i) -2 0V Before CA CA at -4.2V 1130 cm 1040 cm unit 1010 cm⁻¹ [Li(G4)] 1210 cm intensity / arbitrary Free G4 1250 cm CF3 Vas-CE3 XA 0.5V (a-ii) 0.5V (b-ii) Before CA CA at -4.2V 1040 cm* 2 1130 cm [Li(G4)]* 1010 cm⁻¹ 1210 cm SF ree G 1250 c 0. 0-1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300 1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300 Wavenumber / cm⁻¹





(i) before and (ii) after CA at 3.0 V (Oxidation, CEI)

change with potential before CA as shown in Fig. 3a. These results suggest that the Pt/[Li(G4)][TFSA] interface structure differs with SEI and CEI formed after cycled around the edges of electrochemical window at reduction and oxidation sides. Details will be discussed in the presentation.

電極表面のアミノベンゼンチオールは SERS 測定中にプラズモン誘起反応を起こすか?

〇池田勝佳(名エ大)

Electrochemical SERS measurement of 4-aminobenzenethiol and related molecules Katsuyoshi Ikeda (NITech)

1. 目的

新しい光化学反応の一形態として、プラズモン誘起反応が注目されている。一般にプラズモン共鳴エネル ギーは、紫外から近赤外までの幅広い領域で自在に制御可能である。したがって、プラズモン誘起反応では、 従来の光化学とは異なる設計指針による光エネルギーの有効利用が期待されている。その一方で、プラズモ ン誘起反応は金属表面のナノ空間(ホットスポット)で進行するため、その反応過程をその場観察する手段 は限られている。これに対して、同じくホットスポット内での信号増強効果を利用する表面増強ラマン散乱 (SERS)は、プラズモン誘起反応をその場観察するのに適した手法として認識されている。特に、アミノベン ゼンチオールの SERS スペクトルは、その特徴的な振動バンドがプラズモン誘起反応の活性評価の指標とし てよく用いられてきた。このとき、この振動バンドがアミノベンゼンチオールの2量体化によって生じたト ランス体アゾ基のラマンモードであるという帰属が前提条件となっている¹。しかし、この振動バンドの帰属 については、元々は振電相互作用に基づく選択的共鳴増強効果であるとの説明がなされていた²。本講演で は、各種条件下におけるアミノベンゼンチオールの SERS スペクトルについて、低振動領域を含む広帯域測 定で再検討した結果について報告する。

2. 実験

4-アミノベンゼンチオール(ABT)のプラズモン誘起 2 量体化によって出来ると考えられている p,p'dimercaptoazobenzene (DMAB)を合成し、SERS スペクトルの比較を行った。SERS 測定は、波長 632.8 nm の He-Ne レーザーの発振を体積グレーティングフィルタで狭帯域化したものを用い、同フィルタでレイリー光

を除去してから CCD 分光器で測定することにより、10 cm⁻¹から 2000 cm⁻¹ま での広帯域で一挙に SERS スペクトルを得た。得られたスペクトルは、既報 に従って SERS 感受率に変換した^{3,4}。SERS 活性基板には、電気化学的酸化還 元サイクルの印加で粗表面化した金基板、もしくは金単結晶のファセットを 用いた。これらの表面に自己組織化によって各分子の単分子膜を作成して、 SERS 測定を行った。単結晶面の測定の場合には、金ナノ粒子を単分子膜上に 吸着させてギャップモードプラズモンを励起可能な構造とした。

3. 結果および考察

図は、金粗表面上で測定した ABT と DMAB の SERS スペクトルである。 ABT については同じ基板上でも測定箇所によってスペクトルが異なるため、 特徴的なピークが強く表れている箇所(青)とほとんど見えていない箇所(黒) を選んで表示している。このように ABT の SERS スペクトルでは、特徴的な ピーク出現の仕方が安定しておらず、時には励起光の照射によって徐々に強 くなるなど、確かに光反応が進行しているかのようなふるまいを示すことが 知られている。また、指紋領域では DMAB とスペクトルがよく一致している ことも見て取れる。ところが、低振動数領域を比較するとその様子が大きく 異なることが分かった。詳しくは当日報告する。

(1) Y. -F. Huang, H. -P. Zhu, G. -K. Liu, D. -Y. Wu, B. Ren, Z. -Q. Tian, J. Am. Chem. Soc. 132, 9244 (2010).

(2) M. Osawa, N. Matsuda, K. Yoshii, I. Uchida, J. Phys. Chem. 98, 12702 (1994).

(3) M. Inagaki, T. Isogai, K. Mobotayashi, K. -Q. Lin, B. Ren, K. Ikeda, *Chem. Sci.* **11**, 9807 (2020).

(4) R. Kamimura, T. Kondo, K. Motobayashi, K. Ikeda, *Physica Stat. Solidi B* DOI: 10.1002/pssb.202100589.



800 1000 1200 1400 1600 Raman shift (cm⁻¹)

Fig. 1. SERS spectra of ABT and DMAB on rough Au surfaces

電位により誘起されるイオン液体/電極二重層界面の構造変化:温度による影響

〇中川隼人,池田勝佳,本林健太(名工大院工)

Temperature Dependence of Restructuring Behavior of the Electric Double Layer at an Ionic liquid/Electrode Interface Hayato Nakagawa, Katsuyoshi Ikeda, and Kenta Motobayashi (Nagoya Institute of Technology)

1. 目的

近年、卑な金属の還元析出反応を利用する技術の重要性が高まる中、電位窓が広く難燃性を示すイオン液体が、電解液として注目されている。電気化学反応を設計する上で、反応の舞台となる電解液/電極界面の構造・環境を考えることは基本的なことだが、特にイオン液体では、特異な電極界面構造が反応メカニズムと密接に絡む場合があることがわかってきた。具体的には、イオン液体/電極界面では正負のイオンが交互に積層した、従来の希薄電解質溶液とは異なる構造をとる。¹この秩序的な構造に由来して、正負のイオンの入れ替わりに活性化障壁が存在し、電位走査に対するヒステリシス的な界面構造変化として現れる。²さらに、この活性化障壁を伴う構造変化と連動するような Co 電析反応の進行が観測された。³

イオン液体は不揮発性を示すため、従来の希薄電解質溶液が蒸発するような高温での利用が可能である。 例えば、金属電析反応が高温で試されているが、その結果として多くの金属で電析過電圧が減少する様子が 報告された。⁴その原因としてイオン液体/電極二重層界面の構造変化の挙動が温度に依存していることが考 えられるが、その詳細は不明である。そこで本研究では、界面敏感な振動分光法である表面増強赤外吸収分 光法(surface-enhanced infrared absorption spectroscopy: SEIRAS)を用いて、高温におけるイオン液体/電極界面 構造の電位応答の直接観測を試みた。

2. 実験

イオン液体には、1-propyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C₃mpyr][TFSA])を用いた。 作用極には、Si 半円筒プリズム上に無電解めっきにより作成した SEIRA 活性な薄膜電極を用いた。対極は Pt、参照極は Ag/Ag⁺電極である。水分の影響を除くため、測定は真空中で行った(<1×10⁴Torr)。液温をヒー ターによって上昇させ十分安定した後で、溶液の分解の起こらない電位範囲で SEIRAS 測定を行った。

3. 結果および考察

22~97℃の各温度において、電極電位を走査しながら SEIRAS 測定を行った。結果得られた、[TFSA]アニオン に対応する SEIRA バンドの強度の電位依存性を Fig.1 に 示す。この場合バンド強度はアニオンの電極表面濃度と 対応し、図中に示す変曲点が界面 1 層目のイオンの入れ 替わりの開始を示している。このイオン入れ替わりの開 始電位は、温度に応じて変化したのがわかる。これは、高 温ほど構造変化の活性化障壁が小さくなることを示して いる。界面構造変化の経路上で経由する、より秩序の乱 れた状態が、高温では相対的により安定になるからと解 釈される。室温における界面構造変化の挙動が、高温での 金属電析反応における過電圧低減のメカニズムを説明で きると考えられる。

- (1) M. Mezger et al., Science, 322, 424, (2008)
- (2) K. Motobayashi et al., J. Electroanal. Chem., 800, 126, (2017)
- (3) K. Motobayashi et al., J. Phys. Chem. Lett., 11, 8697, (2020)
- (4) Y. Katayama et al., J. Electrochem. Soc., 154, D534, (2007)



Fig.1. SEIRAS band intensity of CF₃ stretch mode of [TFSA]⁻ for [C₃mpyr][TFSA]/Au as a function of the electrode potential recorded during the negative-/positive-going potential scans (left/right panel, respectively) at 2 mV/s. Schematic images of interfacial structures are also shown at the bottom.

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション1-5(学生講演) 座長:吉本 惣一郎(熊本大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:00 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[1K18] ATR-SEIRAS測定用の Pt無電解めっき法の開発および評価

〇所 大智¹、張 同言¹、白仁田 沙代子¹、大澤 雅俊^{1,2}、梅田 実¹(1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大 学)

15:45 ~ 16:00

SEIRAS 測定用 Pt 無電解めっき液の作製

O所大智¹,張同言¹,白仁田沙代子¹,大澤雅俊^{1,2},梅田実¹(長岡技術科学大学¹,北海道大学²)

Preparation of Pt electroless plating solution for SEIRAS measurement <u>Daichi Tokoro</u>,¹ Dougen Tyou¹, Sayoko Shironita¹, Masatoshi Osawa,^{1,2} and Minoru Umeda¹ (Nagaoka University of Technology,¹ Hokkaido University²)

1. 目的

ATR 配置の SEIRA 分光(ATR-SEIRAS)の成功の鍵は薄膜電極の作製にある. Miki らが Pt の無電解めっき膜 を用いて ATR-SEIRAS 測定に成功して以来⁽¹⁾, 無電解めっき法が標準的な方法となった. Miki らは, 市販の めっき液(田中貴金属工業, レクトロレス Pt 100)を用いることによって最初の成功を収めたが, このめっき液 は近年販売中止となってしまった. そこで本研究では, 市販の Pt 無電解めっき液と同等程度の SEIRA 効果 を示す無電解めっき液を開発することを目的とした. 本研究では, Pt 錯体 + アンモニア + ヒドラジンを基 本組成としためっき液を独自に作製した. アンモニアは pH 調整に, ヒドラジンは還元剤として用いる. 浴安 定化剤や平滑化剤などの添加物は加えていない. SEIRAS 測定にはナノサイズの表面粗さが必要となるため, 平滑化はむしろ不要であり, ラボで少量使用することを想定しているため安定化剤も不要である. したがっ て, これら添加剤を含まない基本組成でのめっきを試みた. Pt 錯体にはジニトロジアンミン白金, テトラニ トロ白金, ヘキサクロロ白金の3 種類を用いることで錯体の違いによる影響の調査を行った. 作製した Pt 薄 膜電極の特性は, Cyclic voltammetry(CV)と吸着 CO をプローブ分子とする SEIRAS 測定により評価した.

2. 実験

測定には3極式電気化学セルを用いた.SiのATR プリズムに それぞれの Pt 錯体で作製しためっき液を用いてめっきを行い (めっき温度 62 ℃, めっき時間 30 min), それを作用極とした. 対極には Pt 箔,参照極には Ag|Ag2SO4,電解液には 0.5 M H2SO4 を用いた.それぞれ最初に電極表面のクリーニングを行った後 に,保持電位 0.05 V vs. SHE で CO バブリングを行い,15 min 後 のスペクトルを CO 飽和スペクトルとした.

3. 結果および考察

掃引範囲 0.05 ~ 1.4 V vs. SHE, 初期電位 OCV, 掃引速度 10 mV/s, 掃引方向は貴側で 3cycle 電位掃引し, 得られた 2cycle 目 のボルタモグラムを Fig. 1 に示す. 作製した Pt めっき電極はど れも Pt に特有なボルタモグラムが得られており, Pt 無電解めっ き電極としての Pt 薄膜の製膜に成功しているといえる. CV よ り得られるラフネスファクターは市販のものと比較して 2 倍程 度であった. ただ, CV の形は全体的にやや右肩上がりとなって いる. つまり抵抗成分が含まれていることが示唆されるため, 改善の余地があると考える. Fig. 2 に保持電位 0.05V vs. SHE, CO バブリング 15 min 後の SEIRA スペクトルを示す. 全ての Pt めっき電極で 2050~2100 cm⁻¹ に吸着 CO のスペクトルが確認で きた. 吸着 CO の最大ピーク強度に注目すると, ジニトロジア ンミン白金が最も大きく, 市販のめっき液のめっき時間は 5



Fig. 1 Second cycle of cyclic voltammograms for each Pt electroless plated electrode.



Fig. 2 SEIRA spectrum measured at 0.05 V vs. SHE after CO bubbling for 15 minutes.

min であるのに対し、本研究では 30 min となっている. 今後は更なるめっき時間の短縮が課題である.

(1) A. Miki, S. Ye, T. Senzaki, M. Osawa, J. Electroanal. Chem., 563, 23-31(2004).

謝辞:本研究におけるめっきの実施に関してご指導を賜りました長岡技術科学大学の赤星晴夫特任教授に 深謝いたします. S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション1-6(一般講演・学生講演)
 座長:本林健太(名古屋工業大学)
 2022年9月8日(木) 16:00 ~ 17:15 S10
 主催:ナノ界面・表面研究懇談会
 Zoomはこちら

[1K19] Pd単結晶電極上の酸化物と ORR活性の相関 O此田 理央¹、中村 将志¹、星 永宏¹(1.千葉大院工) 16:00~ 16:15
[1K20] 電解質水溶液の振動強結合状態の評価 O福島 知宏¹、吉光 創之、森谷 佳司、村越 敬(1.北海道大学) 16:15~ 16:30
[1K21] ミセル型カプセルへの内包を利用したルテニウム三核クラスターの電気化学挙 動とナノ構造形成 O五島 大河¹、手塚 菜々子¹、池田 祥貴³、阿部 正明³、吉沢 道人²、吉本 惣一郎¹(1.熊本大学、2.東 京工業大学、3.兵庫県立大学)

16:30 ~ 16:45

[1K22] AgInS₂/GaS_xコア/シェル量子ドットの MOF包埋と発光機能安定化 O上松太郎¹、Tepakidareekul Manunya¹、鳥本 司²、桑畑 進¹(1. 大阪大学、2. 名古屋大学) 16:45 ~ 17:00

[1K23] ナノ多孔質電極による選択的イオン吸着 〇清原健司¹、川合悠介²、山本祐士²(1.産業技術総合研究所、2.関西学院大学大学院) 17:00~ 17:15

Pd 単結晶電極上の酸化物と ORR 活性の相関

〇此田 理央, 中村 将志, 星 永宏 (千葉大院工)

Correlation between the ORR Activity and Pd Oxides on Single Crystal Electrodes of Pd <u>Rio Konota</u>, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

1. 目的

酸素還元反応(ORR)高活性な電極触媒開発が燃料電池普及のための最重要課題の一つである.酸性溶液中 での Pd 基本指数面の ORR 活性序列は Pd(110) < Pt(111) < Pd(100)であり¹, Pt 基本指数面の活性序列 Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)² と真逆である. Pd(100)の ORR 活性は Pt(110)の 3 倍高い¹. Pt 単結晶電極上においては表 面酸化物である PtOH が ORR 活性阻害種である³. しかし, Pd 単結晶電極上において ORR 活性に影響を与 える因子は不明である.

本研究では、赤外反射分光法(IRAS)を用いて酸性溶液中での Pd 単結晶電極の表面吸着種をその場測定し、 Pd 電極上の ORR の活性阻害種を検討した.

2. 実験

電解液には 0.1 M HF を,作用極には Pd(111), Pd(100), Pd(110), Pd(911) = 5(100)-(111), Pd(511) = 3(100)-(111) を用いた. IRAS 測定には電位変調を利用した SNIFTIRS を用い,4 cm⁻¹の分解能で各電位 1280 回積算した. 参照スペクトルを 0.2 V(RHE),試料スペクトルを 0.3~0.9 V(RHE)で測定して差スペクトルを計算した.

3. 結果および考察

すべての Pd 単結晶電極で 0.40 V(RHE)以上の電位で 1085 cm⁻¹付近にバンドが現れた. この波数は Pt 単結 晶電極上の PtOH の面内変角振動 δ_{PtOH} の波数 ³と近く,重水中ではこのバンドは検出範囲外の 900 cm⁻¹以下

へ低波数シフトした。以上の結果から,1085 cm⁻¹付近のバン ドを PdOH 面内変角振動 **δ**PdoH と帰属した.

0.90 V(RHE)での Pd 単結晶電極の ORR 面積比活性 j_k を同 電位での δ_{PdOH} バンド積分強度に対してプロットしたグラフ を Fig. 1 に示す. j_k と δ_{PdOH} 積分強度の間に負の相関がある. この結果は, Pt 電極と同様に, Pd 電極でも PdOH が ORR 阻 害種であることを示す.



謝辞

この研究の一部は NEDO の支援で行われた.

参考文献

- (1) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, J. Phys. Chem. C., 113, 12625 (2009).
- (2) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, J. Electroanal. Chem., 377, 249 (1994).
- (3) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, Electrocatalysis, 6, 295(2015).

電解質水溶液の振動強結合状態の評価

O福島知宏¹、吉光創之^{2、}村越 敬¹(北大院理¹,北大院総化²)

Investigation of vibrational coupling behavior of water in aqueous electrolyte solutions Tomohiro Fukushima, Soushi Yoshimitsu, and Kei Murakoshi (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

1. 目的

分子の振動エネルギーと共振場のエネルギーが一致するときに振動ポラリトン状態が生じる。特にポラリ トン状態における真空 Rabi 分裂エネルギーは量子相関の指標となる。真空 Rabi 分裂エネルギーが大きい場 合には振動強結合と呼ばれる状態が生じ、種々の化学反応ダイナミクスの改革が起きることが知られつつ有 る。¹ 我々はこれまでに水分子の OH 伸縮の結合強度が弱結合状態から超強結合状態の間で制御可能である ことに加えて、² 超強結合状態においては希薄電解質水溶液のイオン伝導度が一桁以上も向上することを見 出している。^{3,4} 本研究においては電解質水溶液の振動強結合状態に関して検討を行い、それらの濃度依存性 に関して検討を行ったので報告する。

2. 実験

 CaF_2 窓板上に Ti / Au を 10 nm および SiO₂ を 20 nm 蒸着した鏡面を向かい合わせ、共振器の有する厚さが 1 μ m から 5 μ m の範囲で制御可能なセルを作成した。DMSO-水混合系において、濃度依存性の評価を行った。

電解質水溶液の濃度は 0.01 M として、振動強結合状態の 評価に関しては赤外分光透過スペクトル計測により評 価を行った。

3. 結果および考察

Figure に共振器中に水を導入した際の赤外分光透過ス ペクトルを示す。共振器モードに由来したピーク(5000-5800 cm⁻¹)と振動強結合状態におけるポラリトン状態の 形成に由来したピーク(3000 - 3700 cm⁻¹)の存在を確認し た。また共振器の厚みを制御することにより共振器モー ドを変化させることにより、O-H 伸縮モード(3400 cm⁻¹) および変角振動(1600 cm⁻¹)の前後においてポラリトン状 態に由来するピークが観測された。ポラリトン状態に由 来するピークの強度や波数は共振器モードに依存して 変調することが観測された。共振器モードとポラリトン 状態のピーク波数をプロットすることにより半交差挙 動が観測され、真空 Rabi 分裂に起因する明瞭なピークの 分裂が確認された。また最大で 760 cm⁻¹の真空 Rabi 分裂 エネルギーが確認され、系が超強結合状態にあることが 示された。実際に真空 Rabi 分裂エネルギーは DMSO-水 コン合計においては、水の濃度依存性から確認された濃 度領域でのポラリトン状態の形成が確認された。さらに は同様の実験を電解質水溶液においても観測したとこ ろ、振動強結合が同様に観測され、電気化学系における 振動ポラリトン状態の生成指針が示された。



Figure. IR transmission spectra of water-DMSO in cavity with variable concentration with molar fraction of water with (a) 1, (b) 0.6, (c) 0.25, and (d) 0.1. Typical cavity thickness : $1.5 - 2 \mu m$.

(1) H. Minamimoto, R. Zhou, T. Fukushima, K. Murakoshi, Acc. Chem. Res. 2022, 55 (6), 809-818.

- (2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, J. Phys. Chem. C 2021, 125 (46), 25832-25840.
- (3) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144 (27), 12177-12183.
- (4) 福島ら、2022 年電気化学会秋季大会要旨 2022, 2N01.

ミセル型カプセルへの内包を利用したルテニウム三核クラスターの 電気化学挙動とナノ構造形成

O五島 大河¹, 手塚 菜々子¹, 池田 祥貴², 阿部 正明², 吉沢 道人³, 吉本 惣一郎¹ (熊本大¹, 兵庫県立大², 東工大³)

Electrochemical behavior and formation of nanostructures of trinuclear ruthenium complexes using micellar capsules <u>Taiga Goto</u>,¹ Nanako Tezuka,¹ Shoki Ikeda,² Masaaki Abe,² Michito Yoshizawa,³ Soichiro Yoshimoto¹ (Kumamoto Univ.,¹ Univ. Hyogo,² Tokyo Tech.³)

1.目的 Ru 三核クラスター錯体は中心に3つの Ru イ オンを有する金属錯体であり、その形状と軸配位子の選 択性の高さから、水素結合を介した1次元ワイヤや2次 元シート形成といった超分子構造の形成による新たな ビルディングブロック材料として注目されている¹.本 研究室では、溶媒に溶けにくい疎水性分子であるナノグ ラフェンの水溶液中への可溶化に成功しており²、さら に複雑な金属錯体であるフタロシアニンの内包に成功 した³.



Fig. 1 Chemical structures of V-shaped amphihilic molecule 1 and 2.

本研究では、疎水性の複核錯体へ拡張するため Fig. 1 に示す Ru 三核クラスターを内包させ、さらなるカ プセルの有用性について調査をおこない、基板上での構造形成を試みた.

2. 実験 両親媒性分子1とゲスト分子の[Ru₃(CH₃COO)₆(CO)(ina)₂]: 2 をメノウ乳鉢上で2:1の割合で混合 して磨り潰し,超純水に溶解した後に紫外可視吸収 (UV-vis) スペクトル測定により内包状態を確認した.可 溶化された Ru 三核クラスター 2 内包カプセルを 0.1~0.5 M の硫酸水溶液と混合し, UV-vis スペクトルに よる吸収の経時変化追跡とサイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定を行った.また,金基板上に 形成された吸着層を走査型トンネル顕微鏡 (STM) によって観察した.

3. 結果および考察 両親媒性分子 1 に内包させた後純水に可溶化させることで,濃い青色の溶液が得られた.これは 2 をメタノール中に溶解させたときの溶液とほぼ同じ色であり、ミセル化したことで純水に可溶化したと考えられる.Fig. 2 の UV-vis スペクトルでは、300 ~ 500 nm に 1 のアントラセン環に由来するピークが観測され、500 ~ 700 nm の付近に 2 に由来する吸収帯が現れた.また、0.1 M, 0.5 M, 1.0 M H₂SO₄中に混合させた溶液中で UV-vis スペクトルを測定した.濃度が濃くなるほど 2 由来の吸収ピークが時間経過とともに減少した.そこで、1.0 M H₂SO₄中で 1 時間金単結晶電極を

浸漬させ 0.1 M H₂SO₄ 中で CV を測定したところ, 0.8 V vs. RHE 付近に一対の酸化還元のピークが観測された. このレド ックスピーク電流値は浸漬時間に依存し大きくなったため, 金電極表面上に 2 が吸着したと考えられる. 硫酸の濃度を制 御することによって 2 の放出速度が変化すること明らかとな った. さらにこの条件で Au(111)基板に吸着させて大気中に て STM 観察をおこなったところ,不明瞭ではあるが,約 0.6 nm の大きさのスポットが部分的に配列している様子が捉え られた. 現在, STM 像の解析とさらなる最適な濃度の測定条 件を探索している.



Fig. 2 UV-vis spectra of $(1)_n \supseteq (2)_m$ in pure water.

【参考文献】

(1) M.Abe et al., Dalton Trans. 2011, 40, 2289. (2) Origuchi et al., Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 15481.

(3) Yohsimoto et al., Electrochem. Commun. 2022, 135, 107218.

1K22

AgInS₂/GaS_xコア/シェル量子ドットの MOF 包埋と発光機能安定化

O上松 太郎¹, Tepakidareekul Manunya¹, 鳥本 司², 桑畑 進¹ (阪大院工¹, 名大院工²)

Photoluminescence Stability Enhancement of AgInS₂/GaS_x Core/shell QDs by Encapsulation in MOFs <u>Taro Uematsu</u>,¹ Tepakidareekul Manunya,¹ Tsukasa Torimoto², and Susumu Kuwabata¹ (Osaka Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. 目的

カドミウムフリー量子ドット蛍光体の 1 つである硫化銀インジウム (AgInS₂) 量子ドットは、バンドギャ ップ内に存在する欠陥準位を介したスペクトル半値幅の広い発光の改善が課題であった。我々はこの量子ド ットに硫化ガリウム (GaS_x) シェルを被覆することで、表面欠陥の除去に成功し、同量子ドットから世界初と なるバンド端発光を実現した¹。GaS_x シェルはアモルファスであることをはじめ、以前より量子ドットシェ ルに多用されていた硫化亜鉛とは異なる多くの性質を有していた。しかし、残念ながら耐久性はそれほど高 くなく、水分等の影響により、液中に分散した状態にてわずか数日で発光特性が悪化した。これを解決する ために GaS_x シェルの厚膜化や無機材料マトリクスへの包埋を試みており、一定の耐久性向上が実現してい る。このたび、温和な条件で高次構造を生成する金属有機構造体 (MOF) を用いることで AgInS₂/GaS_x コア/ シェル量子ドットを外側から保護することを目的とし、MOF 中への量子ドットの包埋を実現するための反応 設計を行った。複合体の発光特性は、MOF の種類に強く依存しており、骨格に Zn²⁺を含む代表的な MOF で ある ZIF-8 を用いた場合、数時間で無発光になったのに対し、In³⁺とフマル酸によって構成される InMOF に 包埋した場合には、バンド端発光が維持された²。

2. 実験

既報に従って AgInS₂/GaS_x コア/シェル量子ドットを合成した。続いて InMOF の合成溶媒であるメタノール への溶解度を確保するため、コア/シェル量子ドットの配位子を元のオレイルアミンから 6-アミノ-1-ヘキサノ ールへと置換した。硝酸インジウムと量子ドットを含むメタノール溶液の pH を、テトラメチルアンモニウ ム添加によってそれぞれ 1.8, 2.4, 3.0 および 3.3 に変化させ、それぞれの溶液に硝酸インジウムと同モル量の フマル酸を添加した。溶液を静置して 10 分後、得られた橙色沈殿物を回収した。

3. 結果および考察

橙色粉末の TEM 像から、数十 nm の構造体に重なるように、コントラストの違う粒子状物質の存在が確認 された (Figure 1a)。高分解能 TEM 像から、この粒子状物質に結晶格子縞が確認されたこと、サンプルを回転 させても粒子状物質が構造体外部にはみ出さなかったことから、InMOF 中に量子ドットが包埋されているこ とが明らかになった。pH=3.3 の条件で MOF 包埋した粉体サンプルの発光スペクトルは、半値幅の狭いバン ド端発光を維持しており、包埋操作による欠陥発光の増加は見られなかったが、それよりも低い pH で包埋 したサンプルは、欠陥発光の増加を示した。また、包埋の前後で発光ピーク波長が 7 nm 長波長シフトした

(Figure 1b)。これは、量子ドット周囲環境の変化による影響であると考えられ、GaS_xシェルの表面に結合する分子が6-アミノ-1-ヘキサノールから MOF へと変化したことにより、軌道準位に変化が生じ、量子閉じ込め効果が変化した結果であると考えられる。 包埋された量子ドットの耐久性は向上しており、メタノール分散状態では1日程度しか発光を維持できなかったのに対し、InMOF への取り込み後は1週間後も全く変化しなかった。

 Uematsu, T.; Wajima, K.; Sharma, D. K.; Hirata, S.; Yamamoto, T.; Kameyama, T.; Vacha, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 713–726.
 Tepakidareekul, M.; Uematsu, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *CrystEngComm* **2022**, *24*, 3715-3723.



Figure 1. (a) TEM image of $AgInS_2/GaS_x$ core/shell quantum dots embedded in InMOFs. (b) PL spectra of the core/shell quantum dots before and after incorporating in InMOFs.

<講演番号は自動振番のため不要です>

ナノ多孔質電極による選択的イオン吸着

〇清原 健司¹, 川合 悠介², 山本 祐士² (産総研¹、関西学院²)

Selective Ion Adsorption by Porous Electrodes <u>Kenji Kiyohara</u>,¹ Yusuke Kawai,² and Yuji Yamamoto² (AIST,¹ Kwansei Gakuin Univ.²)

1. 目的

塩海水や汽水などを脱塩する新しい手法として、キャパシタ脱塩法(Capacitive Deionization=CDI)が注目されている. CDI は、電圧を印加した二つの電極の間に塩水(電解質水溶液)を流し込み、塩水中の正負イオンを極性の異なる電極に静電的に吸着させることにより、脱塩された水を取り出す手法である. 特に近年では、CDI を多くのイオン種が含まれる塩水から特定のイオン種を選択的に吸着させる手法として利用することが期待されており、多くの研究が進められている.

我々は分子動力学を用いて、多孔質電極と電解質水溶液の界面におけるイオン、水分子、多孔質電極の間 の相互作用を計算し、多孔質電極を用いたイオン種選択的吸着のメカニズムについて調べた.

2. 実験

多孔質電極と電解質水溶液の界面のモデルを作成し、イオンが電圧を印加した多孔質電極の細孔内に入って電極内に吸着される過程でイオンが越えなければならない自由エネルギー障壁を,イオン種,電極の細孔径,印加電圧の関数として分子動力学法を用いて計算した.カチオン種としては Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ba^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} を,アニオン種としては Cl⁻用い,細孔径は電極を構成する原子の間隔で 8~11 Å, 電圧は 0~1.0 V の間で変化させて調べた.

自由エネルギー障壁は、まずイオンがバルク水溶液中から電極の細孔内に入る経路に沿ってイオンに働く カの平均(mean force)を計算し、次にそれを経路に沿って積分して自由エネルギーのポテンシャル(potential of mean force)を求めることによって計算した.また、電極近傍におけるイオンの水和状態についても詳しく 調べ、自由エネルギー障壁の起源について、分子構造の観点から解析した.

3. 結果および考察

さまざまなイオン種,多孔質電極の細孔径,印加電圧に対して、イオンが多孔質電極に吸着される過程で 越えなければならない自由エネルギー障壁の高さは、それぞれの条件に応じて異なる値を示した。この自由 エネルギー障壁の高さは、イオンが多孔質電極に吸着されにくい程度を表していると考えることができる.

二価と三価のカチオンの吸着のされにくさを比較すると、三価のカチオンの方が吸着されにくいことがわ かった.イオンの水和状態を解析すると、三価のカチオンの方が二価のカチオンに比べて水和構造がよりは っきりしており,水和半径も大きく,これらのことが小さい細孔に吸着される際の障害になっていることが 明らかになった.印加電圧が 0.5 V のときは,三価のカチオンは電極の細孔径が 11 Å と比較的大きくても水 和半径の大きさのために細孔内に入らないのに対して,多くの二価のカチオンは細孔径が 9 Å と比較的小さ くても部分的な脱水和により細孔内に入る.印加電圧が 1.0 V になると,細孔径が 9 Å 以上では二価のカチ オンも三価のカチオンも細孔内に入る.また,二価のイオン同士や三価のイオン同士でも、イオン種によっ て自由エネルギー障壁の高さの違いが見られた.

このように、水溶液中のイオンの電極への吸着のされにくさは、イオン種、電極の細孔径、印加電圧によって異なるため、電極の細孔径および印加電圧を精密に制御することによって、多くのイオン種が含まれる水溶液から特定のイオン種を選択的に吸着させることができる可能性が示唆された.

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス
 セッション2-1(一般講演・学生講演)
 座長:神谷和秀(大阪大学)
 2022年9月9日(金) 09:15 ~ 10:15 S10
 主催:ナノ界面・表面研究懇談会
 Zoomはこちら

 [2K01] 無電解メッキで作製した異元素添加 Cu₂O電極による CO₂電解還元 O嶺岸 耕¹、小森 大輝¹、山口 信義¹、江部 広治¹、熊谷 啓¹、杉山 正和¹(1.東京大学) 09:15 ~ 09:30
 [2K02] Zn-AI系層状複水酸化物の CO₂電気化学還元触媒特性(Electrocatalitic property of Zn-AI Layered Double Hydroxides for CO₂ electrochemical reduction) O山口 登¹、松本 慶江子¹、ROSERO-NAVARRO Nataly Carolina¹、三浦 章¹、忠永 清治¹(1. 北海道

〇山口 登'、松本 慶江子'、ROSERO-NAVARRO Nataly Carolina'、三浦 章'、忠永 清治' (1. 北海道 大学)

09:30 ~ 09:45

[2K03] Zn-AI系層状複水酸化物を電極触媒に用いた気相 CO₂還元反応(Gas-phase CO₂ reduction reaction with Zn-AI based layered double hydroxide as electrocatalyst)
 ○中里 亮介¹、松本 慶江子¹、山口 登¹、Rosero-Navarro Nataly Carolina¹、三浦 章¹、忠永 清治¹、 Cavallo Margherita²、 Bonino Francesca Carla²、Hadermann Joke³、Quintelier Matthias³(1. 北海道大学、2.トリノ大学、イタリア、3.アントワープ大学、ベルギー)
 09:45 ~ 10:00

[2K04] ホイスラー合金からなる電気化学的二酸化炭素還元電極触媒の開発 O岩瀬和至¹、小嶋隆幸²、轟直人¹、本間格¹(1.東北大学、2.信州大学) 10:00~ 10:15

無電解メッキで作製した異元素添加 Cu₂O 電極による CO₂ 電解還元

O嶺岸耕¹, 小森大輝¹, 山口信義¹, 江部広治¹, 熊谷啓¹, 杉山正和¹ (東京大¹)

Electrochemical reduction of CO₂ using different element added Cu₂O electrodes prepared by electroless plating <u>Tsutomu Minegishi</u>,¹ Daiki Komori,¹ Shingi Yamaguchi,¹ Hiroji Ebe,¹ Hiromu Kumagai,¹ and Masakazu Sugiyama¹ (Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

地球規模での環境への影響が危惧されていることから,カ ーボンニュートラル社会の構築が世界的な課題となって いる.このような状況下, CO_2 から有用物質を得る手法と して電解還元が注目されている.多くの電極触媒では COおよび HCOOH が得られるが, Cu を電極触媒として用いる と $CH_4 や C_2H_4, C_2H_5OH$ が得られる事が知られている.¹ 我々 はこれまで, Zn 添加 Cu_2O を電極触媒に用いることで 50% を超えるファラデー効率 (FE) で C_2H_4 が得られることを報 告してきた.²一方, 10 時間程度経過すると C_2H_4 の FE に 顕著な低下が見られる他, 競合反応である H_2 生成のさら なる抑制といった観点で課題があった. 今回, 無電解メッ キによってごく微量の A1 を添加した Cu_2O (A1: Cu_2O)を調



製し,ガス拡散電極として CO₂電解還元を検討したところ,24 時間以上にわたって顕著な劣化なく47%以上のファラデー効率(FE)でエチレンを生成することが確認できたので報告する.

2. 実験

Cu₂O 電極はカーボンブラックが塗布されたカーボンペーパーを基材に用い,ガス拡散電極(GDE)として評価 した.DC マグネトロンスパッタ法によって前駆体である Cu 層,あるいは Al 添加 Cu 層を形成し,硫酸銅水 溶液に浸漬することで得た.CO₂電解還元は電解液に1 M の KHCO₃水溶液(pH 8-9)を用い,ポテンショスタッ ト(北斗電工,HZ-7000)に試料,可逆水素電極(RHE),対極として Pt メッシュ電極を接続した3電極系で計測 を行った.気相生成物はマイクロ GC(ジーエルサイエンス,Agilent 990 マイクロ GC)を用いたオンライン分 析で,液相生成物は反応終了後の反応液を採取して FID-GC(アジレント,8890GC システム)により定量した.

3. 結果および考察

図1にA1:Cu₂0 電極の24時間にわたるCO₂電解還元反応実験の結果を示す.C₂H₄のFE は反応開始とともに 徐々に向上し、約10時間経過時点で最大となり48%に至った.また,その後も顕著な低下を示さずに24時 間経過時点でも47%と比較的高いFE を示した.24時間の反応後に電解液を分析した結果,C₂H₆OH および HCOOH のFE はそれぞれ22%,0.4%であった.以上より,C2成分のFE は少なくとも24時間にわたって約70%に達す ることが確認できた.SEM-EDX分析から従来顕著であったCu₂Oの還元がA1添加によって抑制されていること が確認されたことから,A1添加によって触媒中の酸素含有量が維持されたことが長時間にわたってC₂H₄のFE が高い値に保たれた原因と考えられる.発表ではCu 前駆体の厚さやA1添加量の影響,反応前後での構造の 変化をはじめとした詳細な検討結果について報告する.

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP18016)の結果得られたものです.

(1) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, and O. Koga, *Electrochimica Acta* 39, 1833-1839 (1994).

(2) 嶺岸耕,小森大輝,江部広治,山口信義,杉山正和,2021 年電気化学秋季大会,2021 年 9 月 8-9 日,北 海道大学(オンライン開催),1K20.
Zn-AI 系層状複水酸化物の CO2 電気化学還元触媒特性

〇山口登¹, 松本慶江子¹, Nataly Carolina ROSERO-NAVARRO¹, 三浦章¹, 忠永清治¹(北大¹)

Electrocatalitic property of Zn-Al Layered Double Hydroxides for CO₂ electrochemical reduction <u>Noboru Yamaguchi</u>,¹ Keeko Matsumoto,¹ Nataly Carolina ROSERO-NAVARO,¹ Akira Miura,¹ and Kiyoharu Tadanaga¹ (Hokkaido Univ.¹)

1. 目的

「2050 年カーボンニュートラル」を実現するために、CO₂ 電気化学還元触媒の開発が求められている.貴金属を用いた触媒は、高い触媒活性が報告されている一方、高価で資源が限られている.そこで、様々な金属イオンの組み合わせで合成可能な層状複水酸化物(LDH)が安価な電極触媒として期待されている.層状構造をもつ LDH は一般式[$M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_{2}$][$A^{n-}_{x/n} \cdot yH_{2}O$]で表され、層間に H₂O と Aⁿ⁻を含んでおり(Aⁿ⁻:n 価の アニオン)、アルカリ水溶液下で高い安定性を示す.本研究では、Zn-Al 系 LDH に着目し、様々な Zn/Al 比で Zn-Al 系 LDH を合成し、電気化学的 CO₂ 還元反応(CO₂RR)活性の評価を行った.

2. 実験

本研究では, Zn-Al 系 LDH を Zn/Al=2, 3, 4 のモル比で共沈法により合成した. 原料となる Zn と Al の硝酸塩を水に溶解し,炭酸ナトリウム水溶液に pH=10, 80 ℃ で滴下した. その後,室温で 17 時間熟成し,蒸留水で洗浄,乾燥し生成物を得た. 得られた生成物に対して, XRD および SEM-EDX 測定を行った.

定電位電解に用いる作用極は、LDHと導電助剤、バインダーを混合し塗布・乾燥することにより作製した. KHCO3電解液を用いた定電位電解およびガスクロマトグラフ(GC)測定による生成物の定量により、CO2RR 活性の評価を行った.また、定電位電解後の電極についても XRD および SEM-EDX 測定を行った.

3. 結果および考察

合成した LDH の XRD パターンから, LDH の生成を確認した.しかし, Zn3All, Zn4All LDH は, LDH と ともに ZnO のピークが観測された.さらに, SEM-EDX 測定において, Zn が局在している領域が確認された ことから, LDH と ZnO が混在していると考えられる.

Fig.1 に Zn2Al1, Zn3Al1, Zn4Al1 LDH における GC 測定により得られた生成物をもとに計算した結果を示 す. すべての LDH において定電位電解により CO と H₂の発生が確認された.その中で最大の電流密度, CO のファラデー効率を示したのは Zn2Al1 LDH で, -1.4 V RHE において-15.2 mA cm⁻², 77%であった.合成し た LDH と定電位電解後の電極の XRD パターンを比較すると,すべての LDH に大きな差がみられなかった ことから,定電位電解による LDH の分解は確認されなかった.しかし,Zn3Al1,Zn4Al1 LDH は ZnO のピー クが消滅し,Zn4Al1 LDH は新たに ZnCO₃のピークが発現した.よって,Zn2Al1 LDH は定電位測定に対する 安定性をもつと考えられる.





<講演番号は自動振番のため不要です>

Zn-AI 系層状複水酸化物を電極触媒に用いた気相 CO2 還元反応

〇中里 亮介 (PD, nakazato-ryosuke@eng.hokudai.ac.jp)¹, 松本 慶江子¹, 山口 登¹, Nataly Carolina Rosero-Navarro¹, 三浦 章¹, 忠永 清治¹, Margherita Cavallo², Valentina Crocella², Francesca Bonino², Joke Hadermann³, Matthias Quintelier³ (北大¹, トリノ大・イタリア², アントワープ大・ベルギー³)

Gas-phase CO₂ reduction reaction with Zn-Al based layered double hydroxide as electrocatalyst <u>Ryosuke Nakazato (PD, nakazato-ryosuke@eng.hokudai.ac.jp)</u>¹, Keeko Matsumoto¹, Noboru Yamaguchi¹, Nataly Carolina Rosero-Navarro¹, Akira Miura¹, Kiyoharu Tadanaga¹, Margherita Cavallo², Valentina Crocella², Francesca Bonino², Joke Hadermann³, Matthias Quintelier³ (Hokkaido Univ.¹, Univ. of Torino², Univ. of Antwerp³)

1. 目的

電極触媒を用いた電気化学的 CO2 還元反応(CO2RR)は、太陽光発電などによって得られる電力を高効率 に使用できるため、日本が目標とする『2050 年カーボンニュートラル』に貢献しうる有望な CO2 資源化技術 である.

当研究グループでは、安価な元素で構成される Zn-Al 系層状複水酸化物(Zn-Al LDH)が、CO₂RR の電極 触媒として働くことを見出しており、これまでは溶存 CO₂RR 系での反応効率評価を行ってきた.しかしなが ら、溶存 CO₂RR では一般に、CO₂の低い飽和溶解度(33.4 mM)や遅い拡散速度(大気中の約10000分の1)、 pH 範囲の作動制限(pH6~10)により高過電圧が生じ、反応効率が制限される¹.近年、このような制限を打 開する反応系としてガス拡散電極(GDE)を用いた気相 CO₂RR が注目を集めている.本研究では Zn-Al LDH を電極触媒に用いた気相 CO₂RR を試みた.

2. 実験

既報文献²を参考に, pH10, 80℃条件下での共沈法に より,金属硝酸塩の混合溶液($[M_1^{2+}]/[M_2^{3+}] = 2.0 \text{ mol}/$ mol) 中から,3種の LDH (Zn-Al, Ni-Al および Ni-Fe) を合成し,XRD および SEM-EDX によって同定を行っ た.得られた各 LDH,導電助剤,バインダー,エタノ ールを混合した触媒インクを,ガス拡散層カーボンペ ーパー(GDL36BB, SIGRACET)にドロップキャストす ることで触媒塗布 GDE を作製した.触媒塗布 GDE を 作用極として3電極系のフロー型気相 CO₂RR を行い, CO と水素(H₂)の生成量をそれぞれ GC-TCD および FID によって評価した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に示すように各合成物は、LDH に特徴的な XRD パターンを有し、SEM-EDX から得られた $[M_1^{2+}]$ / $[M_2^{3+}]$ 組成比もほぼ仕込み比通りであったため、そ れぞれ目的の LDH として同定された.

これらの LDH を 1.0 M KHCO₃ 水溶液を電解液と した気相 CO₂RR に用いると, Fig. 2 に示すように, Ni-Al および Ni-Fe LDH では H₂生成に由来する部分 電流が支配的で, Zn-Al LDH のみ CO 生成に由来する 部分電流が優勢的となる結果が得られた. このことか ら気相 CO₂RR において, Zn-Al LDH が有望な CO 生 成触媒であることが示された.

4. 参考文献

W.-H. Cheng *et al.*, *ACS Energy Lett.* 5, 470 (2020).
 D. A. Islam *et al.*, *RSC Adv.* 5, 13239 (2015).



Fig. 1. 合成した各 LDH の XRD パターン.



Fig.2. 1.0 M KHCO₃ 水溶液を電解液とした気相 CO₂RR で得られた CO および H₂ の部分電流密度.

ホイスラー合金からなる電気化学的二酸化炭素還元電極触媒の開発

〇岩瀬 和至¹, 小嶋 隆幸², 轟 直人¹, 本間 格¹ (東北大¹, 信州大²)

Heusler alloy particles as electrocatalysts for carbon dioxide reduction reactions <u>Kazuyuki Iwase</u>,¹ Takayuki Kojima,² Naoto Todoroki¹ and Itaru Honma¹ (Tohoku Univ.,¹ Shinshu Univ.²)

1. 目的

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO2RR)は、再生可能エネルギーから得られる電力を用いて工場等から 排出される二酸化炭素(CO₂)を再資源化できる手法として注目されている。CO2RRにおいては、多様な生 成物(副反応により生成される水素、一酸化炭素、ギ酸、炭化水素等)が生成されうることから、生成物の 選択性は一つの重要な要素である。CO2RRも含めて多くの触媒反応では、触媒活性及び生成物の選択性は金 属活性中心の電子状態、及びその立体構造(配位数や表面原子配列)に支配される。つまり、金属活性中心 を有する触媒において、上述の要素を適切に制御する事により、CO2RR生成物の選択性が制御できると期待 される。

3元系の金属間化合物であるホイスラー合金は、金属間化合物として特異な結晶構造及び電子状態を有し、 主に磁性材料として研究されてきた合金材料である。金属活性中心の電子状態は上述の通り触媒材料として 重要であることから、ホイスラー合金は近年(電極)触媒材料としても注目され始めている¹。そこで本研究 では、ホイスラー合金触媒を初めて CO2RR 触媒として展開した。特に Ni₂MnSn と Ni₂MnIn の CO2RR 活性 を、ガス拡散電極を用いて評価した。

2. 実験

アーク溶解法により目的のホイスラー合金のインゴットを作製した。得られたインゴットを乳鉢で手粉砕 してふるいにより 20 μm 以下のものを選別し、水素雰囲気でアニールすることによって触媒粒子とした。得 られた触媒粒子をエアブラシによりガス拡散電極に塗布し、1 M KHCO3 溶液を電解液として、3 電極系で定 電流測定により CO2RR 活性を評価した。

3. 結果および考察

粉末 X 線回折パターンから、目的とするホイスラー合金である Ni₂MnSn と Ni₂MnIn が単相で合成できてい ることを確認した。放射光による X 線吸収近傍構造(XANES)解析により、ホイスラー合金触媒に含まれる それぞれの金属元素は、それぞれの元素単体と異なる電子状態を有することを確認した。それぞれのホイス ラー合金粒子を塗布した電極の走査型電子顕微鏡(SEM)像及びエネルギー分散型 X 線分光法(SEM-EDX) による解析から、ホイスラー合金触媒は分解や組成変化することなく電極上に担持されたことを確認した。

次に、Ni₂MnSn と Ni₂MnIn の CO2RR 活性を評価した。25mA での定電流測定の結果を Fig. 1 に示す。 Ni₂MnSn の主生成物は副反応由来の H₂であったのに対して、Ni₂MnIn の主生成物はギ酸イオンであった。単 体金属の Mn および Ni は、既報より CO2RR 活性を有さないことが報告されており²、In 粒子と Sn 粒子の

CO2RR 測定を測定したところ、どちらの主生成物も既報と同様にギ酸イオンであることを確認した(Fig. 1)。また、電解後の 触媒電極の構造解析を行ったところ、電解による特定の元素 の触媒表面への偏析等は確認できなかった。これらの実験結 果は、Ni₂MnSn と Ni₂MnIn の CO2RR 活性の違いは、三元系の ホイスラー合金である Ni₂MnSn と Ni₂MnIn の特異な原子配列 や電子状態に起因することを示唆している³。当日は、触媒活 性評価の結果の詳細や、電解前後の構造解析の詳細について も議論する。





Fig. 1 ホイスラー合金触媒及び In、Sn 単体粒子の CO2RR 活性。

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2-2(一般講演) 座長:中村 将志(千葉大学) 2022年9月9日(金) 10:15 ~ 10:30 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[2K05] 銀-スズ合金触媒の合成と電気化学的 CO2還元活性の評価

〇上村 赳之¹、岩瀬 和至¹、本間 格¹ (1. 東北大学大学院多元物質科学研究所) 10:15 ~ 10:30

銀—スズ合金触媒の合成と電気化学的 CO2 還元活性の評価

O上村赳之¹, 岩瀬和至¹, 本間格¹(東北大¹)

The synthesis of Ag-Sn intermetallic compounds as electrocatalysts for CO₂ electro-reduction <u>Takeyuki Kamimura</u>,¹ Kazuyuki Iwase¹ and Itaru Honma¹ (Tohoku Univ¹)

1. 目的

電気化学的 CO₂還元反応(CO2RR)は、CO₂を一酸化炭素(CO)やギ酸(HCOOH)、炭化水素等に再資源化する 手法として注目される。CO2RR では、任意の生成物に対する選択性の制御が重要である¹。従来の研究では、 金属電極や合金触媒からなる触媒開発が行われてきた。合金触媒の中でも金属間化合物は、通常の合金とは 異なる組成、原子配列(結晶構造)をとり、特異な電子状態を有する。これらの性質により、金属間化合物 触媒は従来の合金触媒とは異なる反応活性、生成物選択性を示す触媒材料として注目されており²、CO2RR でも特異な反応活性、生成物選択性を示すと期待できる³。そこで本研究では、CO と HCOOH を高い電流効 率で生成する銀(Ag)とスズ(Sn)からなる金属間化合物である銀一スズ合金触媒(Ag/Sn)を合成した。特に本研 究では、合金材料や触媒材料の合成手法として報告され始めているメカニカルアロイングを用い⁴、合成した Ag/Sn の CO2RR 活性を評価した。

2. 実験

Ag/Sn は、Ag 粉末(粒子径 50-60 nm)と Sn 粉末(粒子径 60-80 nm)を目的とする仕込み比で混合したものを、 遊星ボールミルでメカニカルアロイングすることで合成した。得られた Ag/Sn 触媒の CO2RR 活性は、ガス

拡散電極を作用極に用いて、1 M KHCO3 を電解液として定 電流測定により評価した。生成物の分析は、ガスクロマト グラフィーと核磁気共鳴装置を用いて行った。

3. 結果および考察

特に本要旨では、触媒合成の際に Ag:Sn=4:1 とし、600 r.p.m.で 30 時間メカニカルアロイングすることで合成した Ag/Sn 触媒の結果について示す。得られた Ag/Sn の X 線回 折(XRD)パターンを Fig. 1(a)に示す。得られた試料では、前 駆体である Ag 単体及び Sn 単体に帰属されるピークは確 認されず、金属間化合物であるζ相の Ag₄Sn に帰属される ピークのみが確認された。アルゴンエッチングを用いて、 X 線光電子分光(XPS)による深さ方向の元素濃度を解析し たところ、表面の Sn の割合は Ag: Sn の仕込み比より高か った。この結果は、Ag/Sn が結晶構造としてはく相である Ag4Snの構造を取るが、表面にSn が多く内部にSn が少な い構造となっていることを示唆する。得られた Ag/Sn の CO2RR 活性の電流値依存性評価の結果を Fig. 1(b)に示す。 Ag/Sn では、測定したいずれの電流値でも HCOOH が主生 成物として電流効率およそ80%以上で得られた。また、副 反応である水素発生はいずれの電流値でも電流効率10%以 下であった。この結果は、Ag/Sn の表面により高濃度で存 在する Sn の影響であると推察される。当日は、構造解析の 詳細や電気化学測定の詳細についても議論する。

(1) K. P. Kuhl et al., J. Am. Chem. Soc., 36, 14107-14113 (2014).

(2) L. Wesley et al., J. Am. Chem. Soc., 39, 1885-1893 (2017).

(3) K. Iwase et al., Chem. Commun., 58, 4865-4868 (2022).

(4) J. D. Bellis et al., Chem. Mater., 33, 2037-2045 (2021).



Fig. 1 (a) 合成したサンプル及び前駆体の XRD パターン。(b) Ag/Sn の CO2RR 活性の電 流値依存性。

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2-2(学生講演) 座長:中村 将志(千葉大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:30 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[2K06] Ag担持 Cuナノ粒子の電気化学的二酸化炭素還元活性評価 O平野 杜萌¹、岩瀬 和至¹、本間 格¹(1.東北大多元研) 10:45 ~ 11:00

[2K07] 金属銅電極上での CO₂電解における CO二量化反応の第一原理分子動力学解析 O山本 泰暉¹、栗原 諒¹、原田 隆史²、中西 周次²、神谷 和秀²(1. 阪大院基礎工、2. 阪大院基礎工太陽 セ)

11:00 ~ 11:15

[2K08] Cu100面における CO水素化反応と O₂還元反応の競合反応に対する理論的研究 O名木田 海都¹、濱本 雄治¹、神谷 和秀¹、中西 周次¹、森川 良忠¹(1. 大阪大学) 11:15 ~ 11:30

Ag 担持 Cu ナノ粒子の電気化学的二酸化炭素還元活性評価

〇平野 杜萌¹, 岩瀬 和至¹, 本間 格¹ (東北大多元研¹)

Ag-decorated copper nanoparticles as electrocatalysts for CO₂ reduction reaction <u>OTomo Hirano</u>,¹ Kazuyuki Iwase¹ and Itaru Honma¹ (Tohoku Univ¹)

1.目的

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO2RR:CO2 reduction reaction)は、 CO2を再資源化する手法として近年注目されている。CO2RR では、 生成物の選択性が触媒活性評価の重要な指標のひとつである。これ までの研究では CO2RR 触媒の中で、銅(Cu)触媒が炭化水素を比較的 高効率で生成しうることから注目されている。一方 Cu 触媒では、2 電子還元生成物として一酸化炭素(CO)やギ酸(HCOOH)、多電子還元 生成物としてメタン(CH4)やエチレン(C2H4)、エタノール(C2H5OH)等 など種々の生成物が生成されることから、任意の生成物の選択性を 制御する電極触媒が求められている。そのような背景から発表者ら は、銀(Ag)を担持した Cu ナノ粒子を電極触媒として用いることで、 CO2RR 中間体として重要である*CO(*:吸着サイト)の生成量の増加 により、多電子還元生成物の選択性制御を試みた。

2. 実験

既報を参考に Ag 担持 Cu ナノ粒子を合成した¹。市販の Cu ナノ粒 子を脱酸素エタノール溶媒中で、アルゴン雰囲気下で硝酸銀(AgNO₃) 溶液を滴下し加熱還流することで、Ag 担持 Cu ナノ粒子を得た。 AgNO₃溶液の滴下量を変化させることで Ag の担持量を Cu に対して 5, 10 mol%にそれぞれ制御した Ag 担持 Cu ナノ粒子を合成した。 CO2RR 活性の評価は、ガス拡散電極(GDE)を作用極とした電気化学 セルにおいて、1 M KHCO₃ を電解液とし、30 分間の定電流電解を行 うことにより評価した。

3.結果および考察

粉末 X 線回折(XRD)パターンより、いずれの試料においても前駆体 となる Cu および担持した Ag に帰属されるピークが確認され、酸化 物等の副生成物に帰属されるピークは確認されなかった(Fig.1)。Ag 担持量に比例して、Ag のピーク強度が大きくなっていることが確認 でき、Ag が担持できていることが示唆された。透過型電子顕微鏡 (TEM)像より、Agを5mol%担持した試料では、STEM-EDXの結果か らも、Cu粒子へのAgドープと、Agナノ粒子の存在を確認した(Fig.2)。 以上 XRD と TEM による構造解析結果により、Ag 担持 Cu ナノ粒子 が合成できたことを確認した。CO2RR 活性評価の結果、CO2RR 生成 物として CO や HCOOH、CH4、C2H4、エタノール、1-プロパノール など種々の生成物の生成が確認され、副反応として水素(H2)も生成さ れた。特に Ag を担持することで CH4 の選択性が変化した。500 mA の定電流測定条件下では、Agを適量担持することにより CH4のファ ラデー効率が約21%程度まで向上した(Fig.3)。当日はその他構造解析 の詳細や、Ag 担持量が CO2RR 活性に与える影響についても議論す る。

(1) Y. Sun, et al., J. Am. Chem. Soc., 126, 3892-3901(2004).





Fig2. (a)前駆体 Cu ナノ粒子及び(b)Ag 5 mol%担持 Cu ナノ粒子の TEM 像。



Fig3. CH4の電流効率の Ag 担持量依存性(電流値: 500 mA)。

金属銅電極上での CO2 電解における CO 二量化反応の第一原理分子動力学解析

〇山本 泰暉¹, 栗原 諒¹, 原田 隆史¹, 中西 周次¹, 神谷 和秀¹ (阪大院¹)

Study on CO dimerization on Cu electrodes during CO₂ electrolysis by *ab initio* molecular dynamics <u>Hiroki Yamamoto</u>,¹ Ryo Kurihara,¹ Takashi Harada,¹ Shuji Nakanishi,¹ and Kazuhide Kamiya¹ (1. Osaka University)

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(CO₂RR)技術に大きな注目が集まっている¹. CO₂RR 技術の社会実装に向けては、C₂以上の高付加価値化合物(C₂₊)を高速かつ高選択的に合成する必要がある. 我々のグループでは、銅ナノ粒子を搭載したガス拡散電極を用い、1.5 A/cm²以上の超高電流密度で CO₂ を C₂₊に還元できることを見出だした². この超高速電解系においては、電流密度の増加と共に C₂₊のファラ デー効率が上昇することが確認された.選択性と反応速度が両立するメカニズムとして、我々のグループで は反応中間体である CO の局所分圧が向上することで、CO 二量化反応の活性が向上したと仮説をたてている が、その証拠は得られていない.そこで本研究では、CO 二量化反応活性に CO 分圧などが与える影響を明ら かにするために、種々の条件で第一原理分子動力学を用いた反応経路解析を行った.

2. 実験

DFT 計算コードとして Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)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 400 eV を用い、ファンデルワールス力の補正に DFT-D3 法を用いた.分子動力学シミュレーションは全てカノニカ ル(NVT)アンサンブルで行い、Nose-Hoover thermostat により温度を制御した.反応経路解析のために Blue moon ensemble を利用し、Cu(100)上に吸着した二つの CO 分子による CO 二量化反応の活性化エネルギーを算出し た.始状態の構造として、二つの CO 分子が吸着している Cu(100)に 20 個の水分子を溶媒として配置した場 合(2CO_{ab})と、この構造の水溶媒中に CO 分子を一つ加えた場合(2CO_{ab}) LO_{ac})を採用した.

3. 結果および考察

CO 二量化反応の反応経路解析から得られた遷移状態を図1に、エネルギーダイアグラムを図2に示す.CO 局所分圧の上昇を模擬するために水溶媒中にCOを1個配置した場合、銅上に吸着した二つのCO分子によるCO二量化反応の活性化エネルギーが0.1 eV 程度小さくなった.CO-CO中間体に含まれる酸素原子と水分子に含まれる水素原子間の動径分布関数を図3に示す.水溶媒中にCOが存在することで、短いO-H間距離からピークが立ち上がることが示された.つまり、水溶媒中に存在するCO分子により水溶媒の結合ネットワークが変化し、CO-CO中間体との相互作用が増大したことで遷移状態が安定化されたと推測される.これらの結果は触媒表面付近のCO分圧が上昇することでCO二量化反応の活性が向上することを示唆している.







図 3. CO-CO 中間体の酸素原 子と水分子の水素原子による 動径分布関数

(1) K. Kamiya et al, Chem. Lett. 50, 166–179 (2021).

(2) A. Inoue et al, ChemRxiv (2022). doi:10.26434/chemrxiv-2022-k123z.

Cu100 面における CO 水素化反応と O2 還元反応の競合反応に対する理論的研究

O名木田海都¹, 濱本雄治¹, 神谷和秀¹, 中西周次¹, 森川良忠¹(大阪大¹)

The electrochemical reduction reaction of carbon monoxide in the presence of oxygen: A first-principles study <u>Kaito Nagita</u>,¹ Yuji Hamamoto,¹ Kazuhide Kamiya,¹ Shuji Nakanishi,¹ and Yoshitada Morikawa,¹ (Osaka Univ.,¹)

1. 目的

エネルギー問題への懸念を背景に、CO₂の電気化学的な還元 資源化(CO2RR)に注目が集まっている.CO2RRの社会実装にお いては、空気中からの混入や対極での水の酸化反応に由来する 微量酸素の還元反応が、CO₂ 還元反応と競合することが懸念さ れる.しかし、酸素混入の影響については CO2RR の電流密度 の向上¹と低下²の両方が報告されており、いまだ統一的な見 解は得られていない.これは CO₂ 電解の特性が触媒表面反応、 物質輸送、さらには電解条件等の様々な影響を受けるためであ ると考えられる.このような背景から、本研究では、混入酸素 が CO₂ 電解に与える影響に関して、触媒表面での分子スケー

ルでの反応に焦点を絞り, 第一原理計算により解析を行っ ^{Fig. 1 Cu(100)表面上} た. 特に, CO2RR の中でも吸着 CO(CO*)の水素化ステップを中心に検討した.

2. 実験

第一原理計算は Quantum ESPRESSO を用いた. 触媒表面 は 3 層からなる 4×4 サイズの Cu100 面を利用して行った. 真空層は 16 Å とし,最下層を固定して構造最適化を実行し た.交換相関汎関数には RPBE-D2 を,擬ポテンシャルはウ ルトラソフト型を利用した. 波動関数のエネルギーカット オフは 640 eV に設定し,活性化エネルギー(E_a)は CI-NEB 法 の利用によって得られた遷移構造と初期構造のエネルギー 差から算出した. 酸素の影響を検討するためのモデルとし て,銅表面に酸素還元中間体(吸着 O 原子(O*)および吸着 OH(OH*))が存在する表面を利用した.

3. 結果および考察

O*およびOH*の被覆率を変化した時にCO*水素化反応の Eaに与える影響について検討した.Fig.2(a)にはO*が吸着 していない場合および、その被覆率が5/16の場合のエネル ギーダイアグラムと構造を、Fig.2(b)にはO*の被覆率を変 えた場合のEaの変化をそれぞれ示す.O*中間体の被覆率が 増加するにつれ,CO*水素化反応のEaが減少することが分 かった.特に,O*の被覆率が5/16(=約31%)の場合,O*が吸 着していない清浄表面と比較してEaがO.3 eV 程度低下し た.このEaの低下は,混入酸素がCO2RRの反応速度を増 加させることを意味する.一方で,触媒表面をこれらの酸素



Fig.1 Cu(100)表面上での酸素と CO の競合反応 中心に検討した



するエネルギーダイアグラム

還元中間体が覆うことで CO2RR の反応サイトは減少する. (b)被覆率に対する活性化エネルギーの変化 つまり,上記の正負の効果のバランスによって CO2RR の速度が決まると考えられる.発表では遷移状態の 電子状態解析によって,活性化エネルギーが減少した理由に関しても考察する。

(1) He, M. et al. Nat. Commun. 11, 3844 (2020).

(2) Xu, Y. et al. Energy Environ. Sci. 13, 554-561 (2020).

S10会場 | S10.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2-3(一般講演・学生講演) 座長:岩瀬和至(東北大学) 2022年9月9日(金) 11:30 ~ 12:15 S10 主催:ナノ界面・表面研究懇談会 Zoomはこちら

[2K09] 層状複水酸化物(LDH)に取り込まれた CO₂の電気化学的作用による酸化還元挙動 O平川 カ¹、日比野 俊行¹、大古 善久¹、寺本 慶之¹、AYMAN KOTB¹、金 賢夏¹(1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所) 11:30 ~ 11:45

[2K10] Sn 修飾 PtPd 合金単結晶電極における亜酸化窒素還元 O齋藤 史恵¹、鄭 錦航¹、八木 一三^{1,2}、加藤 優^{1,2} (1. 北大院環境科学、2. 北大院地球環境) 11:45 ~ 12:00

[2K11] Electrocatalytic nitrous oxide reduction reaction at Pt– Pd– Sn nanoparticles

○シャルカー アビナッシュ チャンドロ¹、加藤 優^{1,2}、八木 一三^{1,2}(1. 北大院環境科学、2. 北大院地 球環境)

12:00 ~ 12:15

<講演番号は自動振番のため不要です>

層状複水酸化物(LDH)に取り込まれた CO2の電気化学的作用による酸化還元挙動

〇平川力,日比野俊行,大古善久,寺本慶之,Ayman KOTB,金賢夏,(産総研)

Electrochemical Redox Behavior of Layered Double Hydroxide (LDH) capturing CO₂. <u>Tsutomu Hirakawa</u>, Toshiyuki Hibino, Yoshihisa Ohko, Yoshiyuki Teramoto, Ayman Kotb and Hyn-Ha Kim (AIST)

1. 目的

大気中の CO₂ を Al, Mg などの金属カチオンに吸着させると、CO₃ の形状で取り込まれて層状複水酸化物 (LDH)を形成することが知られている。¹⁻³ LDH から CO₃を取り出すには化学的手法が用いられるが、こ れを電気化学的に行うことができれば CO₂の有効利用に向けた手法の一つとなる可能性がある。そこで本研 究では、この LDH の酸化還元挙動を電気化学的手法により測定し、LDH の構造的変化について調査したの で報告する。

2. 実験

LDH は Mg-Al または Mg-Fe の 2 種類を CO₃ と合わせて 0.75Mg-0.25Fe(OH)₂-0.125CO₃-mH₂O の mol 比で合成した。CO₃ には炭酸ナトリウムを用いた。LDH 懸濁液を、1 cm × 7 cm× 0.1 cm の導電性透明ガラス電極(ITO)の4 cm²に塗布し、293-298 K の温度範囲にて 120時間保持することで LDH 電極を作製した。ITO 電極は、0.1 M NaOH 水溶液及びアセトン/エタノール 50/50 %v/v に浸漬させ各 30 分間超音波にて洗浄したものを使用した。電気化学計測はガルバノポテンシオスタット HZ-5000(北斗電工)を用いた。カウンター電極(CE)には白金を用い、参照電極(RE)に Ag / AgCl(飽和 KCl)電極を用いた。電解質には硝酸カリウム(KNO₃) at pH 4.6 および炭酸水素カリウム(KHCO₃) at pH 8.2 を用い、100 mL の超純水(18.2 MΩ cm, Milli-Pore)に溶解させることで 1 M 電解水溶液を調製した。LDH に取り込まれた CO₂の酸化還元特性にはサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を実施した。還元電流特性についてはクロノアンペロメトリー(CA)を用いて分析した。各種分析では、N₂(95%)、H₂(99.99%)、CO₂(99.9%)ガスのいずれかを電解水溶液に飽和溶解させて実施した。

3. 結果および考察

Fig1 には、KNO3 水溶液中における LDH 電極の CV 曲線を示した。 $E_{pc} = +0.0325$ V に大きな I_{pc} が観察さ れ、また $E_{pa} = +0.205$ V に微小なピークを有する I_{pa} が +0.1 V から positive 側に広い範囲で観察された。これ ら酸化還元電位及び電流値は 3 回の CV サイクルで安 定であった。また、H2または CO2 飽和条件下でも、N2 条件下と同じ CV 曲線であった。このような CV 曲線 は ITO 電極単体からは観察されなかったことから、 LDH に固有であることを示している。

$$2\text{CO}_{3}^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$$

$$\Leftrightarrow \text{C}_{2}\text{O}_{4}^{2-} + 2\text{H}_{2}\text{O} \cdot \cdot \cdot (1)$$

 CO_3^2 の酸化還元反応として式(1)が知られており、水溶 液中における E は+0.0083 V である。⁴ LDH 電極から 観察された E_{pc} は 0.0242 V 程 positive 側にあったことか ら、これは CO_3 を含めた LDH の構造体が還元されてい



Fig. 1, Cyclic Voltammogram of LDH electrode.

ると考えられる。KHCO3水溶液中で E=+0.05V における CA 分析から、LDH 電極の I はコットレル式に従い 自然拡散に対応する電流が観測されたことから、液中 CO3²の還元反応に寄与すると考えられる。

- (1) T. Hibino and A. Tsunashima, Chem. Mater. 10, 4055 (1998).
- (2) T. Hibino and W. Jones, J. Mater. Chem. 11, 1321 (2001).
- (3) T. Hibino and M. Kobayashi, J. Mater. Chem. 15, 653 (2005).
- (4) 電気化学便覧, 3 章, 92 (2002).

<講演番号は自動振番のため不要です>

Sn 修飾 PtPd 合金単結晶電極における亜酸化窒素還元

O齋藤史恵¹, 鄭錦航¹, 加藤優^{1,2}, 八木一三^{1,2} (北大院環境科学¹, 北大院地球環境²)

Nitrous Oxide Reduction at Sn-modified PtPd Single Crystalline Electrodes <u>Fumie Saito</u>,¹ Jinhang Zheng,¹ Masaru Kato, ^{1,2} Ichizo Yagi, ^{1,2} (Graduate School of Env. Sci., Hokkaido Univ.¹, Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ².)

1. 目的

亜酸化窒素(N₂O)は大気中に長く存在し、地表からの熱を吸収する能力も高いことから、二酸化炭素の約300 倍の温室効果を有すると言われている¹. 近年、工業や農業による N₂O ガスの排出が増加しており、N₂O 濃度の低減化は必要不可欠である. N₂O 還元には様々な方法があるが、電気化学的還元は環境に配慮した方法として注目されている. 過去の研究より、Pt, Pd, Sn を含んだ電極の界面において、電気化学的な硝酸塩(NO₃) 還元や N₂O 還元の触媒活性を向上させることが知られている². N₂O 還元は電極材料とその表面構造に強く 依存し³、原子レベルで表面構造を制御できる単結晶電極は、亜酸化窒素還元反応(N₂ORR)の表面構造と反応 活性の相関関係を調査するのに非常に適した電極である. 酸性溶液中での N₂ORR は、電極表面の水素吸着と N₂O 吸着の競合により活性が支配されていると考えられている². 本研究では、酸性溶液中及び塩基性水溶液 中で Sn 修飾 Pt, Pd, X at%Pd-Pt 単結晶電極の N₂ORR に対する触媒性能の評価を行った (Figure 1).

2. 実験

実験に用いた単結晶電極は Clavilier 法によって作製した⁴. X at%Pd-Pt 合金単結晶(X = 5~20)は, Pt 単結晶 に対応する Pd 量を添加することで得た^{5,6}. 特定の面をもつ単結晶電極の表面を評価するため, 0.5 M H₂SO₄ 中(Ar 飽和)でのサイクリックボルタンメトリー(CV)を測定した. 単結晶電極表面を Sn で修飾するため, 0.1 mM SnCl₂を含む 0.1 M HClO₄ 溶液に 5~10 秒間浸漬した. N₂ORR に対する単結晶電極の触媒活性は, pH=1.0 の 0.1 M HClO₄(N₂O 飽和) 及び pH=13 の 0.1 M NaOH (N₂O 飽和) の溶液中で CV を測定し, 評価を行った. また, 作製した Xat%Pd-Pt 合金単結晶電極の表面組成は, オージェ電子分光(AES)装置(JAMP-9500F)を用い て決定した.

3. 結果および考察

酸性及び塩基性溶液中での Sn 修飾の有無における 5 at%Pd-Pt(111)の N₂ORR 測定結果では、どちらも Sn 修飾後に活性が低 下しており、Sn 修飾は(111)面において N₂ORR 活性を抑制するこ とが示唆された.また、 $\theta_{sn}=0$ の電極では、塩基性での最大電流密 度が酸性の約 10 倍の値を示した.酸性では 0.36 V vs. RHE から負 の電位になるにつれ活性が低下しており、水素吸着が N₂O の吸着 を阻害していることが示唆される.しかし、Ar 飽和の酸性及び塩 基性溶液中の CV には水素吸脱着領域に変化はなかったが、塩基 性溶液中での N₂ORR ではピーク電位が酸性よりも負側にシフト した.これは、塩基性溶液中での N₂ORR は、電極表面の水素吸着 に依存していないことを示唆している.Pd 含量ごとの N₂ORR 活 性の比較や表面組成についての詳細は当日報告する.



Figure 1 (111)面単結晶電極上での N₂ORRの模式図

- (1) H. Tian et al., Nature, 586, 248 (2020).
- (2) A.C.Sarker, M. Kato, I. Yagi, Electrochim Acta., 425, 140628 (2022).
- (3) A. Kudo, A. Mine, *Appl. Surf. Sci.*, **121**, 538 (1997).
- (4) J. Clavilier, J. Electroanal. Chem., 107, 211 (1980).
- (5) M. Kato, M. Okui, S. Taguchi, I. Yagi, J. Electroanal. Chem., 800, 46 (2017).
- (6) M. Kato, Y. Unuma, M. Okui, Y. Qu, J. Zheng, S. Taguchi, F. Kiguchi, M. Torihata, Y. Gao, N. Hoshi, I. Yagi, *Electrochim. Acta*, 398, 139281 (2021).

Electrocatalytic nitrous oxide reduction reaction at Pt–Pd–Sn nanoparticles

Abinash Chandro Sarker,¹ Masaru Kato,^{1,2} and Ichizo Yagi^{1,2} (¹Graduate School of Env. Sci., Hokkaido Univ., ²Faculty of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

1. Purpose

Nitrous oxide (N₂O) is an ozone-depleting and global warming gas and can be removed using green technology electrocatalytic reduction. Electrocatalytic N₂O reduction reaction (N₂ORR) has been widely studied on noble metal electrodes including Pt and Pd. Generally, Pt and Pd show low N₂ORR activity in acidic media because of the competitive adsorption of N₂O with hydrogen, although they can produce N₂ with about 100% Faradaic efficiency [1]. The improvement of the N₂ORR activity was reported at trimetallic PtPd/Sn interfaces of Pt-Pd nanoparticles (NPs) prepared by a dry method on fluorine-doped tin oxide (FTO) electrodes in our previous study [2]. In this work, we synthesized Pt–Sn and Pt–Pd–Sn NPs by a wet chemical method and investigated their N₂ORR activity in acidic media.

2. Experiments

Pt–Sn NPs were synthesized in a modified method based on a reported synthetic procedure [3]. Pt–Pd–Sn NPs were also synthesized in a similar synthetic procedure of Pt–Sn NPs by replacing some amounts of Pt with Pd. Pt–Sn and Pt–Pd–Sn NPs were characterized by TEM (transmission electron microscopy), STEM (scanning transmission electron microscopy), EDS (energy dispersive spectroscopy) mapping, X-ray powder diffraction (XRD), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Cyclic voltammograms (CVs) of the electrodes were recorded in a 0.1 M HClO4 aqueous solution at a sweep rate of 10 mV s⁻¹ under Ar and N₂O. The gaseous products were analyzed by gas chromatography.

3. Results and Discussion

The TEM, STEM, and EDS mapping images of carbon-supported Pt–Sn NPs (Pt–Sn/C) and Pt–Pd–Sn NPs (Pt–Pd–Sn/C) revealed the formation of Sn-patched Pt and Pt-Pd mixture NPs (Fig. 1). X-ray diffraction (XRD) patterns of the Pt–Sn/C and Pt–Pd–Sn/C indicate the representative face-centered cubic (fcc) structure. The trimetallic Pt–Pd–Sn/C showed higher N₂ORR current density than the bimetallic Pt–Sn/C. A similar result was reported in our previous study, in which the trimetallic Pt/Pd/FTO electrode showed higher N₂ORR current density than the bimetallic N₂ORR current density that the bimetallic Pt/Pd/FTO electrode showed higher N₂ORR current density that the bimetallic Pt/Pd/FTO electrode [2]. The N₂ORR current density of Pt–Pd–Sn/C at +0.16 V vs. RHE was found to be -0.57 mA cm⁻², which is about two

times higher than -0.25 mA cm⁻² at Pt/Pd/FTO electrode. Furthermore, Pt–Pd/C without Sn showed very lower N₂ORR activity than Pt–Pd–Sn/C. Thus, the effective role of PtPd/Sn interfaces of the Pt–Pd–Sn/C has been confirmed for high N₂ORR activity. In XPS data, the charge transfer from Sn to Pt and Pd at Pt–Pd–Sn/C suggests the modulation of the adsorption ability of N₂O and hydrogen at the PtPd/Sn interface. The Pt–Pd–Sn/C and Pt–Sn/C showed almost 100% FE for N₂ at +0.06 V vs. RHE or more positive potential, but at 0.0 V vs. RHE, the lower value of the FE of H₂ at Pt–Pd–Sn/C than at Pt–Sn/C indicates the suppression of H₂ evolution reaction as well as H-adsorption at PtPd/Sn interfaces. The Pt–Pd–Sn/C showed three times higher turnover frequency (TOF) of 5.29 mol_{N2} mol_(Pt+Pd)⁻¹ min⁻¹ than the Pt–Sn/C at +0.06 V vs. RHE, although both the interfaces showed about 100% FE of N₂ at +0.06 V vs. RHE or more positive potential. Even this value of TOF of N₂ is about 88 times greater than that on Pd foil electrode at +0.1 V vs. RHE calculated from a recently published report [4].



Fig. 1. TEM image of Pt-Pd-Sn/C.

(1) A. Kudo and A. Mine, J. Electroanal. Chem. 408, 267 (1996).

- (2) A.C. Sarker, M. Kato, and I. Yagi, Electrochim. Acta, 425, 140628 (2022).
- (3) Y. Liu, M. Chi, V. Mazumder, K.L. More, S. Soled, J.D. Henao, and S. Sun, Chem. Mater. 23, 4199 (2011).
- (4) B.H. Ko, B. Hasa, H. Shin, Y. Zhao, and F. Jiao, J. Am. Chem. Soc. 144, 1258 (2022).

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム
 明日をひらく技術・教育シンポジウム |
 座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)
 2022年9月9日(金) 09:30 ~ 10:30 S11
 主催:技術・教育研究懇談会
 Zoomはこちら

 [2L01] 非対称四級ホスホニウムカチオンを有するカルボン酸アニオン型イオン液体の 合成と物理化学特性
 〇赤松 兵馬¹、綱島 克彦¹、奥野 祥治¹、山田 裕久²(1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専 門学校)
 09:30~09:45

- [2L02] 湿式法により表面改質した球殻状炭素粒子のモルフォロジー観察
 堀井翔¹、〇田畑柊¹、末廣優依¹、井上光浩²、宮越昭彦¹、梅田実³、小寺史浩¹(1.国立高専機構 旭川高専、2.富山大学水素研、3.長岡技大)
 09:45~10:00
- [2L03] 水中における気泡の濡れ挙動の評価法の検討

〇三輪 有平¹、平井 信充¹、南部 友梨子¹、大辻 敬太¹、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)

10:00 ~ 10:15

[2L04] シラン系樹脂コーティング膜上のバイオフィルム生成量と濡れ性の関係 O堀井 雅也¹、平井 信充¹、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)

10:15 ~ 10:30

非対称四級ホスホニウムカチオンを有する カルボン酸アニオン型イオン液体の合成と物理化学特性

〇赤松兵馬¹,綱島克彦¹,奥野祥治¹,山田裕久²(和歌山高専¹,奈良高専²)

Synthesis and physicochemical properties of carboxylate-based ionic liquids based on asymmetrical quaternary phosphonium cations. Hyoma Akamatsu,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Yoshiharu Okuno,¹ and Hirohisa Yamada² (NIT Wakayama College,¹ NIT Nara College²)

1. 目的

イオン液体はカチオンとアニオンから成る融点が100℃以下の有機塩 であり,高イオン導電性,難揮発性,高い熱安定性等の分子性液体には 見られない特異な特徴を有する 1. その中でもハロゲンフリーで環境に やさしく、かつ生体適合性もあるカルボン酸アニオンを有するイオン液 体も知られているが、その多くは窒素系カチオンとの組み合わせによる ものである.一方,四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体2は, 高い輸送特性や熱安定性を有するという特長があるにも拘わらず、その 報告例は少ない.そこで当研究グループでは,これまでにトリエチルオ クチルホスホニウム (P2228) カチオンと種々のカルボン酸アニオンを 組み合わせたイオン液体の物理化学特性を報告してきた、本発表では、 非対称型の四級ホスホニウムカチオンとしてトリブチルオクチルホス



Fig. 1 Structures of phosphonium cations.

ホニウム (P4448) カチオンを選定し、新たなカルボン酸アニオン型イオン液体の合成およびその物理化学特 性を調査した結果を報告する.

2. 実験

前駆体臭化物 (P4448-Br) を溶解させた水溶液にアニオン交換樹脂 (Amberlite IRN78 OH, Alfa Aesar) を加 え、穏やかに撹拌することにより、中間体水酸化物 (P4448-OH) を得た.この水酸化物水溶液に等モルのカ ルボン酸(ギ酸,酢酸,プロピオン酸,酪酸)を加えて中和し,50℃で減圧脱水することにより,目的のカ ルボン酸アニオン型ホスホニウム塩を得た.得られた4種のイオン液体の密度,粘度,電気伝導率等の物性 を測定した.

3. 結果および考察

得られたイオン液体の 25℃ での物性値を Table 1 に示 す. また,比較として典型的なホスホニウムイオン液体 <u>Ca</u> (P4448-TFSA) の物性値についても示す.

今回得られたギ酸塩 (P4448-HCO₂), 酢酸塩 (P4448-MeCO₂), プロピオン酸塩 (P4448-EtCO₂), 酪酸塩 (P4448-PrCO₂)は、すべて室温で液体となった.このことは P4448 カチオンの非対称性により融点が低下したものと 考えられる.

密度については P4448-HCO2 が最も高い値を示し、ア ルキル鎖の伸長に伴い密度が低下した.また密度から数 密度を見積もったところ,数密度についても密度と同様 ^{ρ: Density at 25 °C, η: Viscosity at 25 °C, σ: Conductivity at 25 °C,}

Table 1 Physicochemica	l properties o	fр	hospl	honi	um
carboxvlates at 25 °C.					

rboxy	lates	at	25	
-------	-------	----	----	--

Carboxylate	Liquid / Solid	ρ / (g cm ⁻³)	η / (mPa s)	σ / (mS cm ⁻¹)
P4448-HCO ₂	Liquid	0.921	755	0.077
P4448-MeCO ₂	Liquid	0.917	544	0.087
P4448-EtCO ₂	Liquid	0.914	355	0.105
P4448-PrCO ₂	Liquid	0.910	353	0.093
P4444-MeCO ₂ ³⁾	Solid	_	_	_
P4444-EtCO2 ³⁾	Solid	_	—	_
P4448-TFSA	Liquid	1.16	250	0.268
				_

の傾向となった.これらのことは、よりイオンサイズの小さいのときに HCO2数密度が高くなったことを示 している.本発表では、輸送特性についても議論する予定である.

(1) D. R. MacFarlane, et al, Acc. Chem. Res., 40, 1165 (2007).

(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, 9, 2353 (2007).

(3) J. Shimada, et al, ECS Trans., 75, 105 (2017).

湿式法により表面改質した球殻状炭素粒子のモルフォロジー観察

堀井翔¹, 〇田畑柊¹, 末廣優依¹, 井上光浩², 宮越昭彦¹, 梅田実³, 小寺史浩¹ (国立高専機構 旭川高専¹, 富山大学 水素研², 長岡技大³)

Imaging and Characterization of Surface-Modified Spherical Carbon Particles by Wet Process Kakeru Horii,¹ OSyu Tabata,¹ Yui Suehiro,¹ Mitsuhiro Inoue,² Akihiko Miyakoshi,¹ Minoru Umeda,³ Fumihiro Kodera¹ (Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,¹ University of Toyama,² Nagaoka University of Technology³)

1. 目的

フラーレンに代表される球殻状炭素粒子は、広い分野で大きな便益をもたらすと期待されている. 電極材 料としても様々な活用が模索されており、表面改質による高機能化・新機能発現は重要な要素技術である. これまでに著者らは、マイクロ波+分解触媒による気相下メタン直接分解法を用いて Ni 内包オニオンライク カーボン (Ni@OLC) を合成し、その電極応用に取り組んできた.¹また、Ni@OLC のモデル化合物として球 殻状炭素粒子の代表格である Fullerene C₆₀ を選択し、湿式法を用いる表面改質について検討を進めてき た.²³本研究では、湿式法を用いたこれらの球殻状炭素粒子の表面改質の効果について、TEM 等を用いたモル フォロジー観察を試みたので報告する.

2. 実験

球殻状炭素粒子として Fullerene(C₆₀, 99.5%, Fujifilm Wako. Pure Chemical Co.)を用いた. 湿式処理剤とし て, Hydrogen Peroxide(Fujifilm Wako. Pure Chemical Co.)および Sodium Hypochlorite(Fujifilm Wako. Pure Chemical Co.)を用いた. 湿式処理液の調製には, Milli-Q 水製造装置(Milli Q academic, Millipore)により精 製した超純水(18 MΩ・cm)を使用した. 球殻状炭素粒子を湿式処理液に任意時間浸漬させることにより表 面処理を実施した. 浸漬後の球殻状炭素粒子は, 濾過および減圧乾燥させた. 処理による表面状態の変化は, 多目的レーザラマン分光光度計 (RMP-500, JASCO), フーリエ変換赤外分光光度計 (FT/IR-6600, JASCO), X 線光電子分光分析装置 (PHI5000 VersaProbe, ULVAC-PHI), 電気化学システム(HAG-1512m, Hokuto Denko) 透過型電子顕微鏡 (JEM-2100, JEOL)により解析した.

3. 結果および考察

湿式処理液に任意時間浸漬させ表面処理を施 した球殻状炭素粒子 Fullerene C₆₀の TEM 画像を Fig.1 に示す. Fig.1(a)と(b)の処理液は、それぞれ H₂O₂および NaClO である. Fig.1(a)から、グリッ ド上に凝集しているものの球殻状の炭素粒子が 観察される.一方, Fig.1(b)からは、球殻状の炭 素粒子はほとんど観察されなかった.また, Fig.1(a)と(b)の比較から、その粒子径は、(a)より も(b)の方が明らかに縮小していた.このことは、 湿式処理液の成分差による表面改質の効果と考 えられた.



Fig.1 TEM Images of wet treatment of C_{60} powder using (a) H_2O_2 or (b) NaClO as oxidant.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
(2) 前森, 堀井, 田畑, 古崎, 宮越, 小寺, 2021 年 電気化学秋季大会要旨, 2J01 (2021).
(3) 堀井, 前森, 田畑, 古崎, 宮越, 小寺, 2022 年 電気化学会第 89 回大会要旨, 1Q04 (2022).

水中における気泡の濡れ挙動の評価法の検討

〇三輪 有平¹, 平井 信充¹, 南部 友梨子¹,大辻 敬太¹,幸後 健¹,小川 亜希子¹,黒田 大介¹,兼松 秀行¹ (鈴鹿工業高等専門学校¹)

Study of evaluation method for wetting behavior of bubbles in water <u>Yuhei Miwa¹</u>, Nobumitsu Hirai¹, Yuriko Nanbu¹, Keita Otsuji¹, Takeshi Kogo¹, Akiko Ogawa¹, Daisuke Kuroda¹, Hideyuki Kanematsu¹(National Institute of Technology Suzuka College¹)

1. 目的

地球温暖化は化石燃料使用量の増加や森林破壊による大気中の二酸化炭素の割合の増加が1つの原因とさ れている。その中でも人為起源の温室効果ガス総排出量に占めるガス別排出量の65%が化石燃料であるため、 現在脱炭素社会の実現を目指し新たな燃料の開発が進めてられている。そこで注目されているのが水素エネ ルギーである。太陽エネルギーと光触媒を用いた水の電気分解による水素の製造など、電気化学反応による 電極からの効率的な気体の離脱挙動についての研究は、反応の高速化の観点から重要である。そこで本研究 では基礎研究として、金属電極の代替とし腐食や酸化等の問題のないガラス、フッ素樹脂およびアクリル板 を用いて水中における気泡の接触角および離脱角と大気中における水滴の接触角および離脱角を比較し、水 中における気泡の濡れ挙動の評価法を検討することを目的とする。

2. 実験

濡れ性の測定には接触角計(DMo-501,協和界面科学製)を用いた。基板にはガラス、フッ素樹脂、アクリル 板を使用した。それぞれの測定回数は10回とした。

大気中における液滴の接触角測定はまず純水を吸引した注射器をディスペンサに設置した。ディスペンサ を用いて針先に液滴を作製し基板に着滴させ接触角の測定を行った。作製した液滴体積 3 µℓ、着滴後 3 秒後 の条件で測定した。

水中における気泡の接触角測定はまずガラスセルを純水で満たし、セル内の金属板に測定する基板を磁石 で固定し水中に沈めた。注射器の針先を折れ線型の水中用に変更しディスペンサに設置した。ディスペンサ を用いて針先に気泡を作製し基板に着滴させ接触角の測定を行った。作製した気泡の大きさは基板との接触 半径が約1 mmとした。

3. 結果および考察

図1に各基板への大気中における液滴の接触角の測定結果を示す。図1より液滴の濡れやすさはガラス、 アクリル板、フッ素樹脂の順になっていることがわかる。図2に各基板への水中における気泡の接触角の測 定結果を示す。図2より気泡の濡れやすさはフッ素樹脂、アクリル板、ガラスの順になっていることがわか る。これらより大気中における液滴の濡れやすさと水中における気泡の濡れやすさには逆関係が見られた。 詳細な液滴と気泡の濡れやすさや離脱角の関係性について当日発表する。







Fig.2 Contact angles of bubbles on glass, fluoroplastic, and acrylic in water

シラン系樹脂コーティング膜上のバイオフィルム生成量と濡れ性の関係

〇堀井雅也,平井信充,幸後健,小川亜希子,黒田大介,兼松秀行(鈴鹿高専)

Relationship between the amount of biofilm formation and wettability on silane-based resin coating films <u>Masaya Horii</u>, Nobumitsu Hirai, Takeru Kogo, Akiko Ogawa, Daisuke Kuroda, Hideyuki Kanematus (NIT Suzuka)

1. 目的

現在、屋外にある世界中の岩や木材で造られている世界遺産などの文化財等には、長い年月により風化が 進み微細な孔ができ、そこに雨水等が浸透することによる劣化や崩壊が進んでいるという問題がある。この ような問題を解決するためには、風化により形成された微細孔を塞いで雨水等の浸透を防ぐことができ、更 に岩や木材が本来持つ色彩に影響を与えないように無色透明な被膜剤が必要である。この様な問題を解決す る候補の1つとして、シラン系樹脂コーティング膜が上がっている。シラン系樹脂コーティング膜とは、透 明で耐久性に優れており、ガス等も透過しにくいという優れた特徴を有した被膜剤である。今回は、これら の性質に加えバイオフィルム等の汚れが付着しにくいという性質も有したシラン系樹脂コーティング膜の実 現を最終目標として研究を行った。

2. 実験

今回の研究では、組成の異なるシラン系樹脂コーティング膜を塗布したガラス基板について実験を行った。 このシラン系樹脂コーティング膜にはオリゴマーAとBというオリゴマーが含まれている。オリゴマーBはオ リゴマーAに比べ疎水性であるフェニル基が多く含まれているという特徴を有している。このオリゴマーA/ オリゴマーBの割合が100/0から10刻みで、30/70までの8種類の組成のパーミエイト基板をサンプルとし て実験を行った。

これらの基板上に、純水など数種類の液体を滴下し、協和界面化学株式会社製の接触角計 DMo-501 を用いて接触角を測定し、Zisman プロットにより各基板の固体表面自由エネルギーを求めた。

また、各基板上のバイオフィルム生成量も評価するために、模擬バイオフィルムとして 10g/1 のアルギン 酸ナトリウム水溶液を作製し、同様に接触角を測定した。さらに、海洋ビブリオ菌を用いて実際にバイオフ ィルムをサンプルの基板上に作製し、その生成量をキッコーマンバイオケミファ製のルミテスターによる A3 法により測定した。

3. 結果および考察

測定した接触角と、Zisman プロットにより求めた。 固体表面エネルギーから各基板についての純水と模擬 バイオフィルムの付着仕事を算出した。図1は純水の 付着仕事である。

付着仕事の値が大きいほど、付着しやすいと考える ことが出来るので、80/20のシラン系樹脂コーティン グ膜上には他のシラン系樹脂コーティング膜上に比べ 純水が付着しにくいと言うことが分かった。

今回の結果からは、シラン系樹脂コーティング膜の 組成の違いによって純水の付着仕事は異なり、オリゴ マーA/B が 80/20 のシラン系樹脂コーティング膜が最 も水をはじきやすいということが分かった。



また、模擬バイオフィルムの付着仕事や A3 法による実際のバイオフィルム生成量測定の結果、それらの 関係性の詳細については当日発表する。 S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム
明日をひらく技術・教育シンポジウム II
座長:平井信充(鈴鹿工業高等専門学校)
2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:30 S11
主催:技術・教育研究懇談会
Zoomはこちら

[2L05] 車載用リチウムイオン電池の現状と動向 O宇恵 誠¹(1. 早稲田大学) 10:45 ~ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

<講演番号は自動振番のため不要です>

車載用リチウムイオン電池の現状と動向

〇宇恵 誠(早稲田大)

Current status and trends of automotive lithium ion batteries <u>Makoto Ue</u> (Waseda Univ.)

1. はじめに

リチウムイオン電池は 1991 年にソニー社によって命名、商品化され、モバイル電子機器の普及に貢献して きたが、2009 年に三菱自動車社によって世界初の量産電気自動車 i-MiEV が商品化されるに到り、現在では 電気自動車用駆動電源が最大の用途となっている (Fig. 1)¹。全世界における新車販売台数において、電気自 動車 (PHEV+BEV) がハイブリッド車 (HEV) を追い越した 2021 年を EV シフト元年ということができる。我が国 においても、BEV 専用プラットフォームを採用した電気自動車が販売開始されるようになり、ハイブリッド 車王国からの変化の兆しが現れてきた。本講演では全世界の主要 BEV を紹介するとともに、そこに搭載され ているリチウムイオン電池の性能について、技術的観点から現状と動向について、私見を交えて解説をして みたい。

2. 車載用リチウムイオン電池のエネルギー密度

車載用中大型リチウムイオン電池は、民生用小型リチウムイオン電池に比較して、当初は安全性、信頼性 重視の観点からエネルギー密度は低く抑えられていたが、現在ではその差はなくなっている(Fig. 2)²。最新 の車載用リチウムイオン電池のエネルギー密度はNi 含量が 90%を超える LiNi_xCo_yM₂O₂ 正極(M = Mn, Al or both, 放電容量 210~220 mAh/g)の使用により 280 Wh/kg 以上にまで向上している。一方、LiFePO₄ 正極(放電 容量 150~165 mAh/g)を使用するリチウムイオン電池もエネルギー密度(150~185 Wh/kg)は低いものの、低コ スト、高安全性という特徴を活かし、また、Cell to Pack 技術の採用により電池パックとしてのエネルギー 密度が 150Wh/kg にまで飛躍的に向上し、三元系正極の電池パック(140~180 Wh/kg)に迫る勢いで市場を拡大 している。

3. 車載用リチウムイオン電池の他の特性

次に重要な特性として、パワー密度、寿命、安全性、コストが挙げられる。最高瞬間放電レートは電池パックとして 3C 程度、最高充電レートは最新 BEV モデルで 2~3C が限界である。8 年間、16 万 km で容量維持率 70 %が平均的な保証寿命であるが、高級車の電池パックは液冷機構の採用、急速充電の制限設定などで電池 を保護しているので、容量維持率の実力



(1) B3, 矢野経済研究所データを使用.

(2) M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, Mater. Horiz., 7, 1937 (2020), Fig.3(a)に追記.

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム
 明日をひらく技術・教育シンポジウム III
 座長:田村健治(東京都公立大学法人 東京都立産業技術高等専門学校)
 2022年9月9日(金) 11:30 ~ 12:00 S11
 主催:技術・教育研究懇談会
 Zoomはこちら

 [2L06] 四級ホスホニウム型準包接水和物の熱力学特性におよぼすカチオン構造依存性 の東 さくら¹、綱島 克彦¹、嶋田 仁²、土田 裕介³、菅原 武²、谷 篤史⁴(1. 和歌山工業高等専門学 校、2. 大阪大学、3. 米子工業高等専門学校、4. 神戸大学) 11:30~11:45
 [2L07] アルカリ溶液中での Mo添加 Zr酸化物系触媒の酸素発生反応 O野坂 敦史¹、石原 顕光²、松澤 幸一³(1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高

〇野坂 敦史 、石原 頭元 、松澤 辛一 (1. 横浜国立人学人学阮理工学府、 等研究院、3. 横浜国立大学大学院工学研究院)

11:45 ~ 12:00

四級ホスホニウム型準包接水和物の熱力学特性におよぼすカチオン構造依存性

O東さくら¹,綱島克彦¹,嶋田 仁²,土田 裕介³,菅原 武²,谷 篤史 4 (和歌山工業高等専門学校1,大阪大学2,米子工業高等専門学校3,神戸大学4

Cationic structure dependence on thermodynamic properties of semiclathrate hydrates based on quaternary phosphonium salts Sakura Azuma,¹ Katsuhiko Tsunashima,¹ Jin Shimada,² Yusuke Tsuchida,³ Takeshi Sugahara² and Atsushi Tani⁴

(NIT Wakayama College,¹ Osaka Univ.,² NIT Yonago College,³ Kobe Univ.⁴)

1. 目的

準包接水和物 (SCH) は、水分子の水素結合からなる籠状分子 (ケージ) に四級オニウム塩を内包した結 晶状の包接化合物である¹. 典型的な SCH のゲストとしてテ トラブチルアンモニウム (TBA) 塩やテトラブチルホスホニ ウム (TBP) 塩が知られており, 対アニオンはケージに参加す る¹. SCH は、大気圧下では室温付近(約 273 - 300 K)で比較 的大きな融解エンタルピー(約 160~240 J・g⁻¹)を伴って相 変化することが知られている^{1,2}.これらの利点より, 蓄冷熱 媒体としての利用が検討されている^{1,3}.これまで当研究室グ ループでは、様々な化学構造を有する四級ホスホニウム塩を 設計・合成し、それらをゲストとする種々の SCH の熱力学的 性質を精査してきた³.本発表では、四級ホスホニウムカチオ ン構造の変化が SCH の熱力学特性に及ぼす影響について議論 し、当該四級ホスホニウム塩類のゲスト物質としての可能性 を評価した結果を報告する.

C_4H_9		
$H_9C_4 - P^+ R$	Br	
\dot{C}_4H_9		

R	Abbreviation
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	P4444-Br ²⁾
CH ₂ CH ₂ (CH ₂) ₂ CH ₃	P444(i-5)-Br ²⁾
CH ₂ (cyclobutane)	P444(1c4)-Br

Fig. 1 Chemical structures of phosphonium bromides employed in this work.

2. 実験

P444R-Br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P444R-Brを真空乾燥後, 水溶液濃度 W [w/w %] が, 5, 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, SCHを生成させるために低温庫で十分に冷却した. 得られたSCHを270 Kの恒温槽にて一 昼夜保持した後,270 Kから0.1 K/stepの速度で昇温した.適度な頻度で攪拌し、5時間経過しても結晶量に差 がなければ昇温した. 平衡温度は、SCHが完全に溶解した温度として観測した.

3. 結果および考察

P444(1c4)-Br 並びに P4444-Br, P444(i-5)-Br (Fig. 1) をゲスト物 質とする SCH の相平衡図を Fig. 2 に示す. P444(1c4)-Br をゲスト 物質とする SCH の最高相平衡温度は 279.5 K であるのに対し, 無 置換型の P4444-Br および P444(i-5)-Br をゲスト物質とする SCH の 最高相平衡温度はそれぞれ 282.4 K, 288.8 K を示した. この結果 より、アルキル鎖に環状構造を導入すると、無置換型と比較して 平衡温度を低下させる可能性があることが示唆された. またこれ は、環状構造の導入によりケージの空間サイズにやや適合しなく なったため、ケージの安定性が低下したことに起因すると考えら れる.

- (1) 日本エネルギー学会天然ガス部会他, "非在来型天然ガスのす べて",日本工業出版,pp.215-216 (2014).
- (2) T. Suginaka, et al., Fluid Phase Equilibria, 317, 25-27 (2012).
- (3) J. Shimada, et al., Chem. Eng. Sci., 236, 116514 (2021).



1 Equilibrium temperature (T)-Fig. composition (x) diagrams in the P444R-Br. R=i-5 in blue³, R=4 in black², R=1c4 in red is present study.

<講演番号は自動振番のため不要です>

アルカリ溶液中での Mo 添加 Zr 酸化物系触媒の酸素発生反応

○野坂敦史¹, 石原顕光², 松澤幸一³(横浜国大院理工¹, 横浜国大 IAS², 横浜国大院工³)

Oxygen Evolution Reaction of Mo added Zr Oxide-based Catalyst in Alkaline Solution. <u>Atsushi Nozaka¹</u>, Akimitsu Ishihara², and Koichi Matsuzawa³ (Grad. Sch. Eng. Sci. Yokohama Natl. Univ.¹, IAS Yokohama Natl. Univ.², Grad. Sch. Eng. Yokohama Natl. Univ.³)

1. 目的

水素はカーボンニュートラルを実現するエネルギーキャリアとして重要である.再生可能エネルギー(再エネ)由来の電力を用い,水電解で製造される水素は製造から使用まで CO₂フリーであり,グリーン水素と呼ばれる¹⁾.アルカリ水電解(AWE)はグリーン水素製造デバイスとして期待されるが,アノード材料の Ni は再エネ由来の電力で予測される電位変動(VRE)で劣化する²⁾.従って,再エネを用いた AWE アノードには VRE 耐久性を備えた材料が求められる.これまで我々は,Mo 添加 Zr 酸化物に注目しスパッタ(SP)法を用いた薄膜モデル電極でその OER 活性向上と VRE 耐久性を検討してきた³⁾.本研究では,アークプラズマ蒸着(APD)法と原子層堆積(ALD)法を用いて Mo 添加 Zr 酸化物を成膜し,更なる OER 活性向上の検討を行った.

2. 実験

電極作製は APD 法および ALD 法を用いた.表面研磨した Ti ロッド基板上に ALD により基板加熱温度 225℃で前駆体にテトラキス(ジメチルアミド)ジルコニウム(IV)(TDMAZr)と水を用いて ZrO₂を2nm 程度成膜 した.その上に APD により MoO₃を酸素分圧pO₂ = 0.74 Pa,基板加熱温度 300℃で 75 shots 蒸着した.さらに これを Ar 雰囲気下で 300℃,1 時間焼成した(ALD_ZrO₂-APD_MoO₃).また SP により Ti ロッド上に中間層と

して TaO_x を 5 min 成膜した後、前述と同様に ALD で ZrO₂ を 10 nm、 APD で MoO₃ を 75 shots 成膜し焼成した電極を用意した(ALD_ZrO₂-APD_MoO₃/TaO_x). 電気化学測定は窒素雰囲気下 30°Cの 7 M KOH 中の 三電極式セルで行った. 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(GC)板を用いた. Slow Scan Voltammetry(SSV)や Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)を行い, OER 活性評価及び 各種抵抗成分等を検討した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に SP で Mo を 16 at%添加した ZrO_x(SP_Mo16at%-ZrO_x)³^o 及び 今回作製した系の Tafel plot を示す. 横軸は幾何面積基準の電流密度 (*i*geo)とした. 1.8 V 以降では ALD_ZrO₂-APD_MoO₃ の *i*geo が最も大きか ったが, Tafel 勾配は SP_Mo16at%-ZrO_x: 178 mV dec⁻¹, ALD_ZrO₂-APD_MoO₃: 100 mV dec⁻¹, ALD_ZrO₂-APD_MoO₃/TaO_x: 96 mV dec⁻¹ とな り, ALD_ZrO₂-APD_MoO₃ と ALD_ZrO₂-APD_MoO₃/TaO_x は Tafel 勾配 が同程度だった.

Fig. 2には各種試料の被膜抵抗(R_{film})の結果を示す. SP_Mol6at%-ZrO_x は他と比較して最も大きく,次に中間層を形成した ALD_ZrO₂-APD_MoO₃/TaO_x で,ALD_ZrO₂-APD_MoO₃ が最も小さい結果となっ た.また,どの系も電荷移動抵抗は大きな差は見られなかった.これ らの結果と Fig. 1 の結果を比較すると, R_{film} の小さい系が i_{geo} が大き くなり,本研究では被膜抵抗の低減が OER 電流密度の増大に寄与し たと考えられる.

謝辞

本研究は(公財)日立金属・材料科学財団,(公財)八洲環境技術振興財 団,(公財)天野工業技術研究所の助成を受けて実施した.関係各位に 感謝申し上げます.

文献

- (1) K. Otaet al, *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
- (2) S. Fujita et al, *Electrocatal.*, **8**, 422 (2017).
- (3) 野坂敦史 他, 第89 回電気化学会大会講演要旨集, 3K14 (2022).



Fig. 1 Tafel plots of Mo-ZrO_x formed by Sputter and ALD/APD.



Fig. 2 Film resistances of Mo- ZrO_x formed by SP and ALD/APD.

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム
明日をひらく技術・教育シンポジウム IV
座長:平井信充(鈴鹿工業高等専門学校)
2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:30 S11
主催:技術・教育研究懇談会
Zoomはこちら

[2L08] 電気化学に基づくセンサ・電池・着色法・教材の開発 〇野田 達夫¹(1. 大阪公立大学工業高等専門学校)

13:45 ~ 14:30

<講演番号は自動振番のため不要です>

電気化学に基づくセンサ・電池・着色法・教材の開発

〇野田達夫 (大阪公立大高専)

Development of Sensors, Batteries, Coloring Methods, and Teaching Materials Based on Electrochemistry <u>Tatsuo Noda</u> (Osaka Metropolitan University College of Technology)

1. はじめに

大阪公立大学工業高等専門学校(2022年4月に校名変更)に着任して以降,電気化学プロセスに"ひと工 夫"を入れた教育研究活動に取り組んできた."ひと工夫"とは「ちょっとした工夫をすること」と国語辞典 に記載されているように,決して華々しい成果がある訳ではないが,これまで電気化学会「明日をひらく技 術・教育シンポジウム」で発表させて頂いたことを中心に本発表では振り返りたい.前半は研究活動に関す ること,後半では教育活動に関することをお話しするとともに,2022年4月から始まった本校の新しいカリ キュラムの中での取り組みについても触れる.

2. 研究活動について

当研究室では、電気化学に基づくセンサ・電池・着色法の開発を目的とし、主に以下の4つのテーマに取り組んでいる.本発表では、それぞれのテーマの内容と得られた成果について紹介する.

①基質の入れ替えを利用したバイオセンサ

シクロデキストリンなどで基質を包接することにより、酵素膜電極の応答を阻害できる.本来は酵素 膜電極に応答しない物質を、包接された基質と入れ替えることで間接的に測定可能か検討している.

②カーボンナノチューブ薄層を利用した抵抗値センサ

表面にカーボンナノチューブの薄層を形成した基板を作製し、物質の吸着による抵抗値の変化から、 手軽に吸着物量を測定できないか試みている.

③グリセリン酸化電解に向けたパラジウムめっき電極

パラジウムの無電解めっきを施した電極に着目し、めっき方法の検討を通じて、グリセリンへの高い 酸化活性が得られる電極の作製を目指している.

④交流電解によるアルミニウムの着色

アルミニウムに陽極酸化処理を施すことで、表面の酸化被膜による構造色が発現する.印加電圧など 電解条件の制御により、狙い通りの着色を行う方法を模索している.

3. 教育活動について

本校の専攻科2年では、課題解決学習(PBL)型実験実習の時間が設けられており、本科および専攻科の学 習を踏まえて他の専門コースの学生と協力して同一課題に取り組んでいる.小中学生向けの実験教材開発を 軸とし、受講学生らとともに、微生物燃料電池を題材とした小学生向け公開講座の開催や、水溶液の電気伝 導度に親しむ教材開発を行ってきた.また、2022年4月から本校では、機械系・電子情報系を中心とした新 しいカリキュラムがスタートし、発表者自身も"電気回路×化学"をテーマとした新たな実験実習を担当す ることとなった.本発表では、今まさに試行錯誤しながら実施している1年生での実験実習の様子を一部紹 介するとともに、新しいカリキュラムでの電気化学の位置づけについてお話ししたい.

4. 謝辞

上記の研究活動および教育活動を行うにあたり、ご助力を頂いた先生方、学生の皆様に感謝を申し上げま す.また、本発表で紹介した研究内容の一部は、JSPS 科研費 JP21K05247 の助成を受けたものです. S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム
明日をひらく技術・教育シンポジウム V
座長:平井信充(鈴鹿工業高等専門学校)
2022年9月9日(金) 14:30 ~ 14:45 S11
主催:技術・教育研究懇談会
Zoomはこちら

[2L09] SDGs普及と啓発を指向した化学系教育的催事における地域連携および社会貢献 事業のニーズとシーズの変遷

〇田村 健治¹ (1. 東京都公立大学法人 東京都立産業技術高等専門学校) 14:30 ~ 14:45

SDGs 普及と啓発を指向した化学系教育的催事における 地域連携および社会貢献事業のニーズとシーズの変遷

〇田村健治¹(産技高専・品川¹)

Changes in the needs and seeds of regional cooperation and social contribution projects in educational events of chemical fields for aimed at popularization and enlightening SDGs <u>Kenji Tamura</u>¹ (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology¹)

1. はじめに

高等教育機関が担うべき社会貢献事業の一環として、地域連携を基盤とする教育的催事などの企画・運営・ 実践を継続してきた^{1,2}。小・中学生などを対象とする導入教育分野、地域・親子などを対象とする社会教育 分野、一般・社会人などを対象とする生涯教育分野、さらに教員・技術者・企業などを対象とする実務教育 分野などにおける幅広い世代の受講者ならびに多様な興味関心を有する受講者に対する本事業の概要と依頼 者(受講者)側のニーズならびに主催者側のシーズの変遷を報告し、現状解析を行う。

2. 本事業の概要

多くの高等教育機関において、入学生獲得のための広報活動として施設見学を兼ねた様々な教育的催事な どに着手してきた。これらを地域連携事業あるいは社会貢献事業として発展的に継続している事例が散見さ れている。近年、依頼者(受講者)側からの要請に応じて、受入型の催事に加え、出張型の催事についても 受講者数ならびに実施講座数は急激な増加傾向で推移してきている。

2019 年 12 月以降、新型コロナウイルス感染症の罹患者が発生し、地球規模での感染爆発へと移行したため、これまでの日常生活においても新生活様式の導入が余儀なくされ、教育機関における教育・研究にも多大な影響を受ける結果となり、関連事業の実施について大きな制約を強いられる状況に陥った。本事業についても同様に 2020 年度については実施困難となり、受講者数ならびに実施講座数ともに大きく減少した。

感染症対策が徹底され、新生活様式が定着した 2021 年度には、受講者数ならびに実施講座数ともにコロナ 禍以前の約 6~7 割程度まで増加し、原状回復の兆しが見られる(下表1.)。

		受講者数					
年度	講座数	小学生	中学生	社会人*1	教員など	技術者	合計
2019	47	177	606	186	92	12	1073
2020	16	32	24	204	10	6	276
2021	30	30	324	152	70	10	586
2022^{*2}	20	0	276	46	46	0	368

表1. 本事業の実施概要

*1 高校生以上の一般社会人 *2 2022 年 4 月から 8 月上旬までの実績

3. 本事業のニーズならびにシーズの変遷

主催者側のシーズは、広報活動の旗印の下、施設・設備あるいは知力・経験を活かした物的・人的財産を 根拠とするものであるが、依頼者側のニーズとのマッチングがかみ合わないと無用の長物となり、認知され ることなく埋没してしまう事例はそこここで山積しているものと考えられる。依頼者側が求めているものは 何か、このタイミングで何が実現できるかなどについて柔軟かつ迅速に検討し、依頼者側の最新ニーズに応 じた主催者側のシーズ更新ならびに相応の催事運営が事業継続の肝となるものと考えられる。

一例を挙げると、導入教育分野における催事では、①児童・生徒のキャリア支援、②総合学習の外部支援、 ③課外活動の外部支援、④その他(保護者参観・教育委員会視察・メディア取材などへの対応)をはじめと する依頼者側のニーズの多様性が現在のトレンドとなっている。

(1) K. Tamura, 86th Spring Meeting Electrochem. Soc. Jpn., 1M08, Kyoto (2019).

(2) K. Tamura, *Chemical Communication Award 2018 Jury Special Award* (Japan Union of Chemical Science and Technology)

S11会場 | S11.明日をひらく技術・教育シンポジウム
 明日をひらく技術・教育シンポジウム VI
 座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)
 2022年9月9日(金) 14:45 ~ 15:15 S11
 主催:技術・教育研究懇談会
 Zoomはこちら

[2L10] 密閉容器を用いて調製した Fe/N/C型酸素還元触媒の Nabaeモデルによるメカ ニズム分析 O樫村和明¹、安田悠晴¹、林出帆¹、城石英伸¹(1.東京工業高等専門学校)

14:45 ~ 15:00

[2L11] 還元型酸化グラフェンをベースとした非白金系酸素還元触媒の調製法最適化に よる高活性化

〇林 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) 15:00 ~ 15:15

密閉容器を用いて調製した Fe/N/C 型酸素還元触媒の Nabae モデルによるメカニズム分析

O樫村 和明¹, 安田 悠晴¹, 林 出帆¹, 城石 英伸¹ (東京工業高等専門学校¹) Oxygen reduction analysis with the Nabae model for Fe/N/C catalysts prepared using a closed vessel <u>Kazuaki Kashimura</u>,¹ Yusei Yasuda,¹ Izuho Hayashi,¹ Hidenobu Shiroishi,¹ (NIT, Tokyo College,¹)

1. 目的

固体高分子形燃料電池の普及のためには, 非白金系酸素 還元触媒の開発が重要である. 実用化のためには, 過酸化 水素が生成する 2 電子還元反応の割合が極めて小さい触 媒を開発する必要がある. そのためには酸素還元メカニズ ムを正確に解析する必要があるが, 従来の Damjanovic モ デル(Fig. 1(a))には 4 電子還元率を過大評価してしまうと いう問題があった.

近年,難波江らによって Damjanovic モデルを改良した Nabae モデル(Fig. 1(b))¹⁾が提唱され,酸素還元反応の正確 なメカニズム分析が可能となった.そこで本発表では,当 研究室で開発した密閉容器を用いて調製した Fe/N/C 型酸 素還元触媒の分析を,Nabae モデルを用いて行った結果に ついて報告する.



Fig. 1 (a) Damjanovic model and (b) Nabae model for oxygen reduction¹⁾

2. 実験

ケッチェンブラック(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 体スラリーをスプレードラム乾燥装置²⁾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³⁾に入れ,Ar置換の後,14℃/min で 800℃まで昇温の後,室温まで急 冷することで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 20 分間行うこと で触媒を得た.

調製した触媒の酸素還元活性は回転リングディスク電極法を用いて評価を行った.振盪(3 h)・超音波(90 s)照射することにより調製した 2.00 mg/mL 触媒-2-PrOH 懸濁液を 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 5~20 µL キャストし温風乾燥後, 0.1 wt% Nafion[®]を 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 0.1 M 硫酸中で評価を行った.過酸化水素還元活性は窒素下で 2.5 mM 過酸化水素-0.1 M 硫酸中において回転ディスク電極(RDE)法を用いて評価を行った.データの解析方法は文献^{1,2})に従って行った.



catalyst amounts.

3. 結果および考察

Fig. 2 に電気化学測定の結果から触媒量による補正を行った電

流値の割合を示す. それぞれの電流値は Fig. 1(b)に示す反応電流と対応しており, 直接四電子還元機構によって生じる電流(I₁⁰)の割合が2電子還元である過酸化水素生成による電流(I₂⁰)や過酸化水素から水を生成する 電流(I₃⁰)の割合と比較して高いことが明らかとなった.

酸化グラフェンをベースとした触媒の酸素還元メカニズムについては当日報告する.

(1) A. Muthukrishnan and Y. Nabae, J. Phys. Chem. C, 120, 22515 (2016).

- (2) 難波江 裕太, 電気化学, 89(1), 48-52 (2021).
- (3) 樫村 和明ほか, 電気化学会第 88 回大会講演要旨, (2021) 3T21.
- (4) 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.

2L11

還元型酸化グラフェンをベースとした非白金系酸素還元触媒の 調製法最適化による高活性化

〇林 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)

Improvement of catalytic activity of non-platinum-based oxygen reduction catalysts based on reduced graphene oxide by the optimization of the preparation method

OIzuho Hayashi¹, Hidenobu Shiroishi¹, Mika Shiraishi², Mikka Nishitani Gamo² (NIT, Tokyo College¹, Toyo Univ.²)

1. 目的

固体高分子形燃料電池の普及には、高価で希少な白金の代替となる非貴金属系酸素還元触媒の開発が必要 とされている.本研究では、安価なグラファイトを元に Hummers 法より合成した酸化グラフェンを用いて、 より安価な非白金系酸素還元触媒の開発を目的とした.触媒前駆体乾燥方法が触媒活性へ与える影響を検討 するとともに、触媒前駆体調製時の原料比を最適化することによって酸素還元活性の向上を目的とした.

2. 実験

2.1 触媒の合成

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 □により酸化し,洗浄することで酸 化グラフェン懸濁液を調製した.酢酸鉄(II),水,Ketjenblack[®](ECP-600JD,LION),塩酸ヒドロキシアミンを 加え,加熱攪拌(30 min, 50℃)を行った.酸化グラフェンをイオン交換水に超音波分散させた後,酢酸鉄(II)に 対して 2~18 モル等量の酢酸亜鉛二水和物を加え 10 分間の超音波照射を行った.上記 2 つの懸濁液を混合 し,ロータリーエバポレーターにより乾固させ,触媒前駆体とした.触媒前駆体を Ar 置換したステンレス製 密閉容器を用いて,昇温速度 14℃/min で 800℃まで加熱し,急冷した後,管状炉を用いてアルゴン雰囲気下, 1050℃で 20 分間二段階目の熱処理を行い,N-doped 還元型酸化グラフェン(N-rGO)を調製した.

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.得られた触媒を,2.00 mg/mL になるよう に 0.10 wt% Nafion® 2-PrOH 溶液に懸濁(振盪 750 rpm, 1h,振盪前後超音波照射 1.5 min)させ,触媒懸濁液を 得た.これを Pt リング-GC ディスク(ϕ 6)電極の GC 電極上にキャストし(触媒量: 0.0707 mg cm⁻²),温風乾燥し, 触媒修飾電極を得た. RRDE 測定は,作用極に修飾電極,対極には GC 電極,参照電極には RHE を用い,0.10 MHClO₄ 中で測定した.また,走査速度は 5 mV s⁻¹,電極回転速度は 600 rpm とした.酸素還元電流は,酸素 下で得られた電流から窒素下で得られた電流を差し引くことによって算出した.

3. 結果および考察

Table 1 に触媒前駆体調製時の原料比と 0.6 V 時の酸素還元電流質量活性 *I*disk, 0.6 v, 立ち上がり電位 *E*onset(@0.1 mAmg⁻¹)および四電子還元率(%H₂O)²),電気二重層の充電容量(0.05 V~1.2 V)を示す.酢酸亜鉛の添加量の増加に伴い触媒活性が向上し,Fe:Zn:Phen=1:9:10 で最大となったが,更に添加すると大きく減少することが明らかとなった.触媒活性が向上した理由として,0.6 V における電流値と CV 面積が強い正の相関(相関係数0.97)を示すことから,酢酸亜鉛添加量が増えることによって,触媒が賦活化され電気化学的活性表面積が増加したことが考えられる.その他の成分比による最適化については,当日報告する.

Fe:Zn:Phen	I _{disk,0.6 V} / mA mg ⁻¹	E _{onset} /V	%H ₂ O _{0.6 V}	Q _{DL,0.05 to 1.2 V} / mC
1:2:10	2.35	0.789	72.3	0.522
1:6:10	7.16	0.825	85.2	0.706
1:9:10	13.8	0.851	93.1	0.826
1:18:10	8.09	0.838	88.2	0.712

Table 1. Results of RRDE measurements for the catalysts.

1) 森本 直樹, 博士論文, 岡山大学(2018).

2) T. Okada et al., J. Electrochem. Soc., 146, 2562-2568 (1999).

S12会場 | S12.化学センサの新展開

バイオ01 座長:井上久美(山梨大学) 2022年9月8日(木) 09:45 ~ 10:30 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[1M01] 四電極を持つマイクロウエルデバイスによる細胞の網羅的電気回転計測と単一細胞の選択的操作
 〇鈴木 雅登^{1,2}、鶴田 未央¹、Shee Chean Fei³、内田 誠一³、安川 智之^{1,2}(1. 兵庫県立大学 大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学 先端医療工学研究所、3. 九州大学 大学院システム情報科学院)
 09:45~10:00

[1MO2] 金属ナノ構造体を用いた細菌一括検出法の開発 の板垣 賢広¹、中村 祥吾²、中尾 彰宏¹、西井 成樹²、定永 靖宗²、椎木 弘²(1. 大阪府立大学、2. 大阪 公立大学) 10:00 ~ 10:15

[1M03] バイポーラクラーク型酸素電極アレイと細菌の薬剤感受性測定への応用 Off 1、薛 安汝¹、薛 安汝¹、鈴木 博章¹ (1. 筑波大学)

10:15 ~ 10:30

四電極を持つマイクロウエルデバイスによる細胞の 網羅的電気回転計測と単一細胞の選択的操作

O鈴木雅登^{1,2}, 鶴田未央¹, Shee Chean Fei³, 内田誠一³, 安川智之^{1,2} (兵庫県大院理¹, 兵庫県大先端医 工研², 九州大院システム情報³)

Simultaneous Electrorotaton and Selective Manipulation of Single Cells by Microwell with Four Microelectodes <u>Masato Suzuki</u>,^{1,2} Mio Tsuruta,¹ Fei Chean Shee,³ Seiichi Uchida,³ and Tomoyuki Yasukawa^{1,2} (Grad. Sch. Sci., Univ of Hyogo,¹ Adv. Med. Eng. Re. Inst., Univ. of Hyogo,² Grad. Sch. Info. Sci. Elec. Eng. Kyuushu Univ.³)

1. 目的

回転電場中の細胞には誘起双極子が発生し、この電荷と回転電場の相互作用によって細胞ヘトルクが作用 しその場で回転する.この現象は電気回転と呼ばれる.誘起される双極子の大きさは、細胞の誘電特性(細 胞膜容量と細胞質の導電率)に依存するため回転速度を計測するだけで簡便で迅速に細胞の誘電特性が算出 できる.我々はこれまでに、2枚のくし形電極基板を直交交差させた3次元グリッド電気回転デバイスを提 案し、一度に数百個の単一細胞への一括電気回転を報告してきた¹.また、溶液の流れの影響を回避するため のマイクロウエルを持つ電気回転デバイスも提案し、細胞の逐次的な電気回転計測を報告してきた².本研究 では、この2つの電気回転デバイスを融合させ一度に数百個の細胞に対して電気回転速度の経時解析が可能 な電気回転デバイスを開発した³.このデバイスを用いて溶液の流れの存在下での電気回転速度を評価し、溶 液の流れが電気回転速度に及ぼす影響を評価した.

2. 実験

電気回転デバイス(Fig. 1A)は以下の手順で作製した. Indium-Tin Oxide (ITO) マイクロバンド電極(電極幅 40 µm)を 20 µm 間隔で 40 本配置した. 次にエポキシ系のフォトレジストを用いて長方形状のマイクロウエ ル(20 µm×26 µm, 高さ 20 µm)を作製した. この時,マイクロウエルの両短辺側に ITO マイクロバンド電極

の一部(5 μ m×26 μ m)がウエル底面に含まれるよう配置した.マイクロウエルを形成するフォトレジストの上面にAu/Crマイクロバンド電極を底面のITOマイクロバンド電極に対して90°の方向に形成させた.最後にAu/Cr電極の一部(5 μ m×30 μ m)のみ露出させてフォトレジストで絶縁被膜した.アクリルで作製した菱形状(短辺6mm,長辺8mm,高さ5mm,容量240 μ L)の液溜めを電極基板へ装着し,その液溜めに電気回転用溶液(導電率100mSm⁻¹)に置換したK562細胞懸濁液(8×10⁴ cellsmL⁻¹)を導入した.導入後10分間静置しマイクロウエルへ細胞を捕捉させ,交流電圧をデバイスへ印加し電気回転を誘導した.

3. 結果および考察

Fig. 2(A)に細胞懸濁液導入 10 分後の光学顕微 鏡写真を示した.ウエルへの細胞の捕捉が観察 され全ウエルの 35%で単一細胞の捕捉が見られ た.電極(a)~電極(d)に対して位相を 90°ずつず らした交流電圧(250 kHz, 1.6Vpp)を印加すると, ウエルに捕捉された K562 細胞はその場で回転 を始め,回転速度は 4.9 radian s⁻¹(34 細胞)であ った.続いて溶液を流速 100 µm s⁻¹潅流させ回転 速度を評価した.潅流の開始前後で回転速度に 有意な違いはなく(Fig.2B),細胞のウエルへの 捕捉によって溶液流れの影響を受けずに電気回 転計測が実施できた.当日は溶液の流れと負の 誘電泳動を組み合わせた細胞の選択的回収や, 薬剤を含む溶液を加えた際の回転速度の変化に ついても発表する.



Figure 1. (A) Micrograph and (B) cross-sectional view of the microwell electrorotation device.



Figure 2. (A) Micrograph of the rotating K562 cells in the microwell electrorotation device. (B) Linear correlation between the rotation rates with and without fluidic flow.

(1) S. Kawai et al., Analyst, 145, 4188 (2020). (2) R. Takeuchi et al., Anal. Sci., 37, 229 (2021). (3)鈴木雅登ら, 特開 2021-185813

金属ナノ構造体を用いた細菌一括検出法の開発

〇板垣賢広¹, 中村祥吾², 中尾彰宏², 西井成樹², 定永靖宗², 椎木弘²(阪府大院工¹, 阪公大院工²)

Development of Simultaneous Detection of Multiple Bacterial Species Using Metal Nanostructures <u>Satohiro Itagaki</u>,¹ Syougo Nakamura,² Akihiro Nakao,² Shigeki Nishii,² Yasuhiro Sadanaga,² and Hiroshi Shiigi² (Osaka Prefecture Univ.,¹ Osaka Metropolitan Univ.²)

1. 目的

細菌は生態系の形成に不可欠な構成要素であるが、その一部は食中毒や感染症の要因となるため、食品工 場や病院などでは定期的な微生物検査が行われている.一般的な検査法であるコロニー計数法では培養に数 日を要するため、危害要因の早期特定を実現できる新たな検査法の開発が望まれている.そこで本研究グル ープでは金属ナノ粒子を用いた細菌検出法を開発してきた^{1,2}.本研究では、短時間での測定や装置の小型化 に有利な電気化学の原理を用いた細菌の検出法を検討した。電気化学標識として金属ナノ粒子を導電性高分 子マトリクスに内包させた金属ナノ構造体を利用し、細菌に標識した金属ナノ構造体の電流応答から、細菌 数の定量、および複数菌種の同時検出を行った.

2. 実験

1%塩化金(Ⅲ)酸四塩化物水溶液に m-トルイジン(mTD)溶液を加え、80℃で 20分間撹拌することで, 高分子粒子中に多数の金ナノ粒子(粒径 5 nm)を内包した粒径 100 nm のナノ構造体(AuNS)分散液を得た (0.11 mg/mL).同様にして硫酸銅とアニリン用いて CuNS 分散液を作製した.これらナノ構造体に対してタ ンパク質固定化試薬である NHS/EDC を用いて抗体を導入し,抗大腸菌 O26 抗体修飾 AuNS (AuNS 標識)と 抗黄色ブドウ球菌抗体修飾 CuNS (CuNS 標識)を作製した.樹脂基板上に作用極と参照極,対極をカーボン インクおよび銀インクを用いてスクリーン印刷したチップ電極を作製し,作用極上に標識と細菌の混合溶液 を滴下,乾燥させた後,リン酸緩衝液(pH 7.0)中で微分パルスボルタンメトリ(DPV)を行った.

3. 結果および考察

各標識の DPV を行ったところ, AuNS 標 識は-0.38 V に, CuNS 標識は-0.18 V にそ れぞれ酸化ピークが得られた.これは,ナノ 構造体のポリマーまたは金属ナノ粒子由来 の電流応答であると推察される.この電流応 答に着目し,細菌検出を行った.標識と細菌 の混合溶液をそれぞれ作用極上に滴下し, DPV を行ったところ,-0.38 V と-0.18 V に 標識由来のピークが得られた.標識に基づく 電流応答は互いに干渉することなく観察さ れたため,二つの菌種を同時に測定すること が可能となった.一定菌数の大腸菌 O26 では ピーク電流値(0.4 μA)が一定であったが, 黄色ブドウ球菌は,菌数の増加に伴い電流応



Fig. 1 (A) DPVs of labeled *E. coli* O26 and *S. aureus* on the printed electrode in phosphate buffer solution (pH 7.0). *S. aureus* (a) 0, (b) 2.5, (c) 5.0, (d) 7.5×10^5 cells with 1.0×10^5 cells of *E. coli* O26. (B) Relationship between number of *S. aureus* and peak current (I_p).

答も上昇した. 黄色ブドウ球菌数とピーク電流値の関係をプロットすると, 正の相関を示した。以上のことから, 本手法によって複数菌種の同時検出の可能性が示された.

- (1) S. Itagaki, S. Tanabe, H. Ikeda, X. Shan, S. Nishii, Y. Yamamoto, Y. Sadanaga, Z. Chen, H. Shiigi, *Analyst*, 147, 2355 (2022).
- (2) S. Tanabe, S. Itagaki, K. Matsui, S. Nishii, Y. Yamamoto, Y. Sadanaga, H. Shiigi, *Anal. Chem.*, 10.1021/acs.analchem.2c01188.

バイポーラクラーク型酸素電極アレイと細菌の薬剤感受性測定への応用

〇白土裕介¹, 薛 安汝¹, 木下 学², 鈴木博章¹(筑波大¹, 防衛医大²)

Bipolar Clark-type Oxygen Electrode Arrays and Their Application to Bacterial Drug Susceptibility Measurement <u>Yusuke Shirato</u>,¹ An-Ju Hsueh,¹ Manabu Kinoshita,² and Hiroaki Suzuki¹ (Univ. of Tsukuba,¹ National Defense Medical College ²)

1. 目的

医療診断,細胞工学の展開に伴い,細胞の呼吸 活性評価の必要性が高まっている.演者らのグル ープでは,これまでに細胞の呼吸活性測定のため の微小クラーク型酸素電極を報告してきた¹⁾.し かし,これを多数アレイ化する場合,端子数の増 加等の問題があった.この問題を解決し,微量試 料中の溶存酸素濃度の同時一括検出を実現する ために,バイポーラ電気化学を応用したクラーク 型酸素電極アレイを作製した.このデバイスを用 いて細菌の呼吸活性測定及び抗生物質の有効性 評価を行った結果について報告する.

2. 実験

Fig.1に使用したデバイスの構造を示す.ガラス基板上に4×4個のバイポーラ電極(BPE)アレ

イ,駆動電極を形成した.BPEは、溶存酸素を検出するカソード、電気化学発光(ECL)を生じるアノードをリード線で接続した構造となっている.電解液を収容する容器は厚膜フォトレジスト(SU-8)により形成した.BPEのカソード側には、カソードごとに1つの容器を形成し、注入口を設けて厚さ50µmの酸素透過膜を被覆した後に、脱気により電解液を導入した.電解液は1.0 M KCl, 5.0 wt%ソルビトールを含む1.0 M Tris-HCl緩衝液(pH 8.5)を使用した.その後、試料溶液を収容する16 個の直径 2 mmのチャンバーを形成した 5 mm厚のアクリル容器を固定した.一方、BPEのアノード側には1つの共通の容器を形成した.容器には、1.0 M KCl、5 mM [Ru(bpy)₃]²⁺、25 mM tripropylamineを含む 50 mM リン酸緩衝液を満たし、アクリル板で蓋をした.

このデバイスを用いて、大腸菌の呼吸活性の一括測定及び抗生物質 存在下での大腸菌の呼吸活性変化の測定を行った.異なる濃度の大腸 菌懸濁液,抗生物質を用い、20分ごとに駆動電極間に2.8 Vを印加し て ECL を測定した.測定間はデバイスを37℃に保持した.

3. 結果および考察

ECL 強度は溶存酸素濃度に対して直線的に変化した.Fig. 2 に異な る濃度の大腸菌懸濁液を用いた際の ECL 強度の変化を示す.大腸菌濃 度に対応した ECL 強度の減少が認められた.Fig. 3 に濃度 10⁸ CFU/mL の大腸菌懸濁液に異なる濃度の抗生物質(piperacillin)を添加した際の ECL 強度の変化を示す.抗生物質濃度 1 mg/mL 以上では ECL が認め られ,抗生物質による大腸菌の呼吸活性の抑制が示唆された.

(1) A.J. Hsueh, S. Park, T. Satoh, T, Shimizu, K. Koiwai, M. Nakashima, Y. Morimoto, M. Kinoshita, H. Suzuki, *Anal. Chem.*, **93**, 5577-5585 (2021).







Fig. 2 Changes in ECL intensity observed with *E. coli* suspensions of different concentrations (0, 10⁶, 10⁷, 10⁸ CFU/mL).



Fig. 3 Changes in ECL intensity in the presence of piperacillin (0, 0.1, 1, 10 mg/mL) in *E. coli* suspensions (10^s CFU/mL).

S12会場 | S12.化学センサの新展開

バイオ02 座長:上野 祐子(中央大学) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:45 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

- [1M04] Realtime Detection of Vancomycin in Human Whole Blood using Disposable Sensor Chip Electrode OAaryashree Aaryashree¹、Choudhary Ashish¹、吉見 靖男¹、幡野 明彦¹、齋藤 健一²(1. 芝浦工 業大学、2. 埼玉医大) 10:45 ~ 11:00
- [1M05] 高密度カーボンナノチューブフォレストによるグアニンの電気化学計測
 ○長谷川 直博¹、副島 哲朗¹、納谷 真一³、多田 弘明¹、杉目 恒志²(1. 近畿大学総合理工学研究科、2. 近畿大学理工学部、3. 近畿大学有害物質処理室)
 11:00~11:15

[1M06] ポーラスマイクロニードル電極による皮膚内物質センシング

〇山口 修平¹、瀧沢 凌平¹、辰井 裕希¹、阿部 結奈¹、阿部 博弥¹、照月 大悟¹、西澤 松彦¹ (1. 東北大 学大学院)

11:15 ~ 11:30

[1M07] pH測定用 ISFETをアプタセンサに用いるための表面修飾の検討
 〇井上(安田) 久美¹、SITI MASTURAH BINTI FAKHRUDDIN²、 江刺 正喜²、珠玖 仁²(1.山梨大学、2.東北大学)
 11:30~11:45

Realtime Detection of Vancomycin in Human Whole Blood using Disposable Sensor Chip Electrode

Aaryashree ¹, Choudhary Ashish ¹, Yasuo Yoshimi ¹, Akihiko Hatano ¹, Keni-chi Saito ²
 (1. Shibaura Institute of Technology, 2. Saitama Medical University)

1. Purpose

Therapeutic Drug Monitoring (TDM) is necessary for the treatment of underdosing of antimicrobial agents that can lead to the development of resistant strains. Vancomycin (VCM) represents a high-risk antimicrobial agent, and its blood levels require monitoring. However, conventional TDM using immunoassays entails high hospital costs and labor requirements. Therefore, in this study, we aimed to develop disposable, inexpensive sensors needed to determine VCM levels in the blood. A disposable VCM sensor was made using carbon paste electrodes grafted with molecularly imprinted polymers (MIP), where the target molecule is radically copolymerized to generate molecular recognition elements.

2. Experiment

VCM imprinted poly(methylene bisacrylamide-co-methacrylic acid-co-Allylaminocarboxypropyonic-3-ferrocene) was grafted on graphite particle surface by a procedure similar to our previous work [1], This grafted graphite was kneaded with silicone oil to make a paste to use as the sensing material in the working electrode of a three-electrode chip [2] based on PET film as shown in Fig 1. Differential pulse voltammetry was performed in buffer saline and in spiked human blood (0-60 mg mL⁻¹).

3. Results and Discussions

Fig. 2 shows the influence of VCM concentration on the redox current at 0.8 V in buffer saline and spiked human blood. The therapeutically effective vancomycin concentration level in plasma ranges from 20 to 40 μ gL⁻¹, and the dynamic range at the MIP electrode is found in the range of 0-60 μ gmL⁻¹ vs. the concentration of VCM. The MIP sensor was sensitive to VCM in buffer saline and spiked human blood. However, it is observed that the sensitivity in human blood is 6.5 times higher than that in buffer saline. Such an elevated response in human blood can be attributed to the possible presence of concomitant drugs in the blood. This result indicated the possibility of VCM monitoring directly in human blood, considering the effect of interferences such as concomitant drugs, uric acid, etc.



MIP-CP(working electrode, WE), Ag/AgCl ink (reference electrode, RE),

• Ungrafted carbon paste (counter electrode, CE)

Fig 1: Flexible PET-chip sensor



Fig 2: Response of the MIP sensor in buffer saline and in whole human blood

Table 1: Comparison of the sensitivity of the MIP sensor in buffer saline				
and human blood.				
Matrix	Correlation coefficient (R ²)			
Saline	0.004	0.890		
Human Blood	0.026	0.989		

[1] Y. Yoshimi, Y. Yagisawa, R. Yamaguchi, and M. Seki, Sen. Act. B Chem., 259, 455–462, 2018.

[2] Aaryashree, T. Ohishi, and Y. Yoshimi, *Molecules.*, 27, 2456, 2022.

Acknowledgment

The research is supported by Grant in Aid of KAKENHI (Grant No. 22K18187)
高密度カーボンナノチューブフォレストによるグアニンの電気化学計測

〇長谷川直博,副島哲朗,納谷真一,多田弘明,杉目恒志(近畿大学)

Electrochemical detection of guanine using high density carbon nanotube forest

Naohiro Hasegawa, Tetsuro Soejima, Shin-ichi Naya, Hiroaki Tada, and Hisashi Sugime (Kindai Univ)

1. 目的

DNA や RNA などの核酸塩基は生体で基本的かつ重要な役割を担っており,その迅速かつ効果的な検出・ 分析方法が望まれている.核酸塩基の中でもグアニンは,酸化還元電位が一番低く比較的容易に酸化される ため,電気化学計測による核酸塩基の定量においても重要である.電気化学バイオセンサーは,分析対象物 を高感度に検出できる手法の一つであり,スパッタによるカーボン膜電極を用いた DNA 中の塩基の酸化に よる一塩基多型の検出法などが開発されている^[1].カーボン材料の中でもカーボンナノチューブ(CNT)は電子 移動速度が速く CNT 自体の電気抵抗が低いという特長に加えて,化学気相成長(CVD)法によって電極の上に 高密度に垂直に配向した状態(CNT フォレスト)を合成することで比表面積が大きい立体的な電極の形成が可 能である^[2].本研究では炭素基板上に CNT フォレストを CVD 法により直接合成するオリジナルの技術を用 いて電極を作製し,グアニンの電気化学的酸化還元の検討を行った.カーボン電極と比較することでグアニ ンの CNT 上での特徴的な酸化還元学動を調べた。

2. 実験

カーボン基板上に Ti, Nb を下地層として, Co を触媒層としてスパッタ法により担持し, CVD 法を用いて C₂H₂を炭素源として 450 °C,常圧にて CNT を 150 s 合成した^[2]. 合成した CNT フォレストは SEM によって 構造を観察した.マイクロ電極を測定するためのプローバーによる電気化学測定系を用いて,作用電極に合成した CNT フォレスト基板(CNTF 基板),対極に Pt,参照電極に Ag/AgCl を用いて,塩化カリウム水溶液中 (100 mM, pH 1,塩酸によって調整)のグアニンをサイクリックボルタンメトリー(CV)にてスキャンレート 5 mV/s で電気化学測定を行い,カーボン基板と性能を比較した.

3. 結果および考察

CNTF 基板(a)とカーボン基板(b)を用いたグアニン(1 mM)の CV 測定の結果を Fig. 1 に示す. CNTF 基板で はカーボン基板よりも電気二重層容量の充電によるバックグラウンド電流が 15 倍ほど大きくなっており,比 表面積の増大が確認された. どちらの基板においても 1 V 付近にグアニンの酸化由来の不可逆な酸化ピーク

が観察され,初回サイクルの電流値は CNTF 基板の方がカーボン基板よりも約2.6倍大きかった。一方で,2回目 以降のサイクルでは電流値が減少し, CNTF 基板の方がカーボン電極より顕 著に減少した。また特に CNTF 基板で は0.1-0.5 V付近に複数の酸化還元ピ ークが確認され,グアニンが酸化した 生成物である 8-oxoguanine などが可逆 的に酸化還元していることが示唆された^[3]。これらの酸化還元のピークセ パレーションが小さいことから CNT の速い電子移動や大きな比表面積の 有用性が確認された。



Fig. 1 CV results of (a) CN1F substrate and (b) carbon substrate Guanine: 1 mM in 100 mM KCl, scan rate: 5 mv/s.

参考文献

- [1] D. Kato, N. Sekioka, A. Ueda, R. Kurita, S. Hirono, K. Suzuki, O. Niwa, Angew. Chem. Int. Ed. 47, 6681 (2008).
- [2] H. Sugime, T. Ushiyama, K. Nishimura, Y. Ohno, S. Noda, Analyst 143, 3635 (2018).
- [3] Q. Li, C. Batchelor-McAuley, R.G. Compton, J. Phys. Chem. B 114, 7423 (2010).

ポーラスマイクロニードル電極による皮膚内物質センシング

〇山口修平 ', 瀧沢凌平 ', 辰井裕希 ', 阿部結奈 ', 阿部博弥 ', 照月大悟 ', 西澤松彦 ' (東北大 ')

Intradermal Substance Sensing with Porous Microneedle Electrode Shuhei Yamaguchi,¹ Ryohei Takizawa,¹ Yuina Abe,¹ Hiroya Abe,¹ Daigo Terutsuki,¹ and Matsuhiko Nishizawa¹

(Tohoku Univ.¹)

1. 目的

生体内物質をモニタリングする技術は予防医学の分野で注目を集めている.ウェアラブルな生体内モニタリングデバイスには,経時 測定が可能であり,携帯性に優れる電気化学的測定手法が用いられている.またマイクロニードル(MN)を用いて低侵襲に皮膚角質層 を突破し,様々な皮内物質を測定する技術が発展している. (a)

本研究ではポーラスマイクロニードル (PMN) ^{1,2}をもとに,皮内 物質の測定を目的とした PMN 電極を開発し,皮膚内物質のターゲ ットとして H_2O_2 を測定した. H_2O_2 は活性酸素種 (ROS) の代表種で

Fig. 1. Image of the PMN electrode.

ある. 生体組織は外界から刺激を受けると ROS を産生する. 皮膚は常に外界の刺激に曝されているが, ROS の産生が過剰となると, しわ, しみといった老化や皮膚がんをはじめとする様々な皮膚疾患の原因となると 考えられている³.

2. 実験

PMN の針先端以外を絶縁膜でコーティングし、その上に Pt のスパッタリングを行った後、再度針先端以 外に絶縁膜をコーティングすることで PMN 電極は作製された.電極の性能を評価するために PMN 電極を用 いて異なる濃度の H₂O₂溶液(0.05–1 mM)の測定を行った.次に電極をブタ皮膚に刺入し、皮膚内 ROS 測定 を行った.このとき、ROS の産生させる試薬であるメナジオン(2-Methyl-1,4-naphthoquinone)を注射したブ タ皮膚(メナジオン群)と、アジ化ナトリウムに浸漬し代謝を阻害した後、メナジオンを注射したブタ皮膚 (代謝阻害メナジオン群)を用意し、コントロール群に対する電流変化を比較した.

結果および考察

作製した PMN 電極の写真を Fig.1 に示す. PMN 電極は Pt 層を絶縁膜で挟む3 層構造を PMN 表面に持つ. 測定系の2 極はそれぞれ針の先端と基板部に位置しており,単一の針のみで測定が可能である.電極を用い て H₂O₂ 溶液を電流測定した結果 (Fig.2),溶液濃度の増大に伴う電流値の増大がみられ,H₂O₂ 濃度変化を測 定可能であることが確認された.また,電極をブタ皮膚に刺入し (Fig.3a),表皮組織内の H₂O₂ 濃度を測定し た結果 (Fig.3b),メナジオン群の電流変化がコントロール群,代謝阻害メナジオン群に比べ上昇傾向にあっ たことから, PMN 電極を用いてブタ皮膚内の H₂O₂ 濃度変化を測定できたと考えられる.



Fig. 2. Calibration curve.

Fig. 3. Intradermal ROS measurement. (a)Experimental system (b)Result

(1) Nagamine, K. et al. Biomed. Microdevices 19(3), 68 (2017).

- (2) Abe, Y. et al. Biomed. Eng. Adv. 1, 100004 (2021).
- (3) Ogawa, F. et al. Jpn. J. Clin. Immunol 29(6)349-358 (2006).

pH 測定用 ISFET をアプタセンサに用いるための表面修飾の検討

〇井上(安田) 久美¹, SITI MASTURAH BINTI FAKHRUDDIN², 江刺 正喜², 珠玖 仁²(山梨大¹, 東北大²)

Surface Modification of pH-sensitive ISFET to Use as Aptasensor

Kumi Y. Inoue,¹ Siti Masturah Binti Fakhruddin,² Masayoshi Esashi,² and Hitoshi Shiku² (Univ. Yamanashi,¹ Tohoku Univ.²)

1. 目的

電界効果トランジスタ(FET)を検出装置とするアプタセンサは、小型装置で洗浄操作なく目的タンパク質 等を特異検出できる方法である。その特長から、皮下組織中に留置して健康状態をモニタリングするための 連続計測センサへの利用に向いていると考えられる。本研究では、市販で入手しやすい pH 測定用イオン選 択性 FET (ISFET)をアプタセンサに利用するためのゲート修飾法を検討した。検討に用いた ISFET のゲー ト表面の Ta₂O₅は、水溶液との界面で OH 基を生じ、H⁺感受性を示す。ゲート表面を各種シラン処理するこ とで、この H⁺感受性を低下させて、アプタマーの構造変化によるゲート絶縁膜下のチャネル導電率変化を高 感度に検出することを目指した。

2. 実験

Ta₂O₅を厚さ 730 nm でスパッタリングした Si ウェハ小片の表面もしくは ISFET (アイスフエトコム社製) のゲート表面をメチルトリメトキシシラン (MTMS),トリクロロシラン (TCS),アミノシラン (APTMS) もしくはエポキシシラン (GPTMS) で気相処理した.400 µL のシランをペトリ皿に入れて,真空チャンバー 内で,GPTMS は 80°C,その他は室温で一晩反応させた.反応後に無水エタノールで洗浄し,90°C で 1 時間 加熱してシラン分子同士の架橋反応を促進した.APTMS 処理試料はアプタマー修飾に先立ち,5%グルタル アルデヒド (GA) と室温で一晩反応させた.アミン末端をもつ C 反応性タンパク (CRP) 結合アプタマー (Apt; 2 µM) を APTMS+GA 処理もしくは GPTMS 処理した試料表面と室温で一晩反応させ、PBS で洗浄 後,50 mM エタノールアミン溶液中に一晩浸漬してブロッキングした.対象実験のために、2 µM Apt を無処 理の試料表面と室温で一晩反応させて物理吸着させた試料 (bFET-Apt) を作成した.表面修飾の状態は Si ウ ェハ基板で作製した試料を対象に、X 線光電子分光法 (XPS) で確認した.ISFET 出力電圧の pH 依存性は、 pH 6.86 の pH 標準液で ISFET の出力電圧を 0 V にあわせた後に溶液に KCl もしくは NaOH を添加してゆき, ガラス pH メーターで測定した溶液の pH と、ISFET の出力電圧を 1 V に合わせ、CRP を 0.002-20 µg/mL になるよ うに添加しながら出力電圧を記録した.

3. 結果および考察

XPS の結果から、すべてのシラン処理により試料表面の Ta 元素 の割合が減少し, Si 元素の割合が増加したことがわかった. この ことから、シラン層が形成されたことが確認できた. ISFET 出力 電圧の pH 依存性は, 未処理, MTMS 処理, TCS 処理, APTMS 処 理, GPTMS 処理でそれぞれ 56.2, 49.5, 28.3, 57.2, 54.4 mV/pH だっ た.TCS 処理で最もH⁺感受性が低下することが分かったが,MTMS 処理および TCS 処理は、アプタマーのアミノ基末端との反応性を 持たせることが困難なため、以降は、APTMS 処理と GPTMS 処理 についてのみ検討した. APTMS-GA-Apt と GPTMS-Apt の pH 依存 性はそれぞれ 53.9, 45.9 mV/pH で, GPTMS 処理の方が H⁺感受性 が低下することが分かった.次に, ISFET 出力の CPR 濃度依存性 を評価したところ, GPTMS-Apt は APTMS-GA-Apt, bFET-Apt, 未 処理 ISFET と比較して感度が良く、2µg/mL の CRP を明確に検出 できることが分かった (Fig.1). 炎症反応のモニタリングには, 血 中 CRP を 1-3 μg/mL の感度で検出できればよく, さらなる H⁺感受 性の低減が望まれるものの, 簡易なアプタセンサの作製法として, ISFET ゲート表面を GPTMS 処理する方法の有用性が示された.



Fig. 1. Gate voltage change during CRP detection after calibration to 0 V in 0 μ g/mL solution Error bars represent the standard deviations (n = 3).

バイオ03 座長:吉見 靖男(芝浦工業大学) 2022年9月8日(木) 11:45 ~ 12:30 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[1M08] 状態空間モデルを用いたグラフェン FETバイオセンサの応答解析
 〇牛場 翔太¹、宮川 成人¹、沖野 剛士¹、品川 歩¹、中野 友美¹、小野 尭生^{2,3}、金井 康²、谷 晋輔¹、木村 雅彦¹、松本 和彦²(1.株式会社村田製作所、2.阪大産研、3.JSTさきがけ)
 11:45~12:00
 [1M09] RNAの高感度検出に向けた半導体バイオセンサへの等温核酸増幅法の適用

[1MU9] RNAの高感度快出に回りた半導体ハイオセンサへの寺温核酸増幅法の適用 O江南 陽裕¹、林 宏樹¹、藤田 博仁²、黒岩 繁樹¹、大橋 啓之¹、桒原 正靖²、門間 聰之¹、逢坂 哲彌¹ (1. 早稲田大学、2. 日本大学)

12:00 ~ 12:15

[1M10] An Oxytocin Sensor Based on an Organic Field-Effect Transistor Functionalized with a Molecularly Imprinted Polydopamine O周 奇¹、山梨 裕介²、中原 勝正²、長岡 宏一²、南 豪¹(1.東京大学、2.JNC石油化学) 12:15 ~ 12:30

状態空間モデルを用いたグラフェン FET バイオセンサの応答解析

〇牛場翔太¹, 宮川成人¹, 沖野剛士¹, 品川歩¹, 中野友美¹, 小野尭生^{2,3}, 金井康² 谷晋輔¹, 木村雅彦¹, 松本和彦²(株式会社村田製作所¹, 阪大産研², JST さきがけ³)

State-Space Modeling of Graphene FET Biosensors <u>Shota Ushiba</u>,¹ Naruto Miyakawa,¹ Tsuyoshi Okino,¹ Ayumi Shinagawa,¹ Tomomi Nakano,¹ Takao Ono,^{2,3} Yasushi Kanai,² Shinsuke Tani,¹ Masahiko Kimura,¹ and Kazuhiko Matsumoto² (Murata Manufacturing Co., Ltd.,¹ Osaka Univ.,² JST, PRESTO²)

1. 目的

グラフェン FET (G-FET) バイオセンサは,表面敏感であり sub-nM の検出下限を示す¹. しかし,G-FET では検出対象分子が無くとも長 時間に渡って電流値が変化 (ドリフト) する. ドリフトの原因はこれ まで複数提案があるが²,物理的にドリフトを抑制することは容易で はない.本研究では,ドリフトが乗じた G-FET の時系列データから, 検出対象分子への応答を分離する方法として,状態空間モデル (State-space model: SSM)の適用可能性を検討することを目的とした ³. SSM は時系列データの解析に用いられるフレームワークの1つと して知られている.

2. 実験

G-FET は、CVD 合成したグラフェンを Si/SiO₂ 基板上に転写して作 製した. G-FET 上をリン酸緩衝生理食塩水 (D-PBS, 15 mM) で満たし、 Ag/AgCl 電極を D-PBS に浸して G-FET にゲート電圧を印加した. G-FET の伝達特性を継続的に測定しながら、検出対象となるウシ血清 アルブミン (BSA) の濃度を上げながら間欠的に G-FET 上に滴下し た (Fig. 1. (a)). Fig. 1. (a) は、BSA を滴下する前からセンサ出力 (Charge neutrality point: CNP) が一定ではなく徐々に変化しているこ とを示している. つまり、ドリフトが生じていることがわかる. Fig. 1. (a) の時系列データは、SSM に当てはめて解析した.

3. 結果および考察

SSM は、検出対象分子への応答はラングミュアの吸着等温式に従い、またドリフトは緩やかに変化すると仮定して構築した (Fig. 1. (b)). SSM のパラメータはマルコフ連鎖モンテカルロ法で推定した. 推定したパラメータを用い、得られた時系列データを BSA への応答 とドリフトに分離した (Fig. 1. (c)(d)). 複数の SSM を構築し、G-FET の応答モデルを広く使えるベイズ情報量規準 (WBIC)を用いて比較 した. その結果, 2 階差分トレンドが今回得られたドリフトを記述す るのに最も適したモデルであることが明らかとなった. 背景の物理 現象が不明であっても、複数の SSM を比較することで、適切なモデ ルを選択することが可能である. また、SSMを用いた解析はG-FET に 限らず、ISFET などの他の FET バイオセンサにも適用可能である. そ のため、本手法は FET バイオセンサの可能性をさらに拡げると考え る.

(1) T. Ono et al., Jpn. J. Appl. Phys. 56, 030302 (2017).

(3) S. Ushiba et al., Jpn. J. Appl. Phys. 59, SGGH04 (2020).



Fig.1. (a) Time-series data of the CNP against BSA. The arrows indicate the time at which BSA is introduced to the sensor. (b) Graphical model of the developed SSM. (c) Measurement data of CNP (red) and baseline estimated using the SSM (black). (d) The dynamic response to BSA. The shaded area indicates the 95% Bayesian confidence interval.

⁽²⁾ N. Miyakawa et al., Sensors 21, 7455 (2021).

RNA の高感度検出に向けた半導体バイオセンサへの等温核酸増幅法の適用

O江南陽裕¹, 林宏樹¹, 藤田博仁², 黒岩繁樹¹, 大橋啓之¹, 桒原正靖², 門間聰之¹, 逢坂哲彌¹ (早稲田大¹, 日本大²)

Application of Isothermal Nucleic Acid Amplification to Semiconductor Biosensor toward Highly Sensitive RNA Detection <u>Akihiro Enami</u>,¹ Hiroki Hayashi,¹ Hiroto Fujita,² Shigeki Kuroiwa,¹ Keishi Ohashi,¹ Masayasu Kuwahara,² Toshiyuki Momma,¹ and Tetsuya Osaka¹ (Waseda Univ.,¹ Nihon Univ.²)

1. 目的

昨今, 癌やウイルス感染の検査に適用可能な RNA の検出手法が強く求められている.中でも,電界効果ト ランジスタ(Field Effect Transistor: FET) バイオセンサは, RNA の迅速・簡便な検出デバイスとして期待さ れている.本センサの RNA 検出感度の向上を目指す上で,FET ゲート絶縁膜上で核酸増幅反応を進行させる ことが有効となる. 核酸増幅反応の適用により, Target RNA の負電荷のみならず,デバイ長内で増幅された 核酸の負電荷に由来する界面電位変化も FET バイオセンサが検出するため,センサ応答の増加が期待される. 本検討では,核酸増幅法として,等温(37°C)で進行する一段階反応である三者開始複合体形成によるシグナ ル増幅(Signal Amplification by Ternary Initiation Complexes: SATIC)法¹を FET バイオセンサに適用すること により, RNA の高感度検出を試みた.

2. 実験

自己組織化単分子膜である Aminopropylsilane 膜を形成した n-チャネル型 FET に対して,架橋剤である Glutaraldehyde を介して 5'-NH₂-DNA プライマーを固定化し,Ethanolamine でキャッピングを行うことで,プ ライマー固定化 FET を作製した.そして,ゲート電圧を掃引することで V_g - I_d 曲線を取得した.その後,環状 DNA,デオキシヌクレオチド三リン酸 (dNTPs),BSA,及び Target RNA 含有反応用緩衝液を滴下し,FET 表 面に三者開始複合体を形成した.最後に,phi29 DNA ポリメラーゼを滴下し、37°C で静置することで,SATIC 反応を進行させた.そして,再度 V_g - I_d 曲線を取得し、閾値電圧シフト (ΔV_g) を算出した.

3. 結果および考察

初めに、SATIC 法の反応時間の選定を目的として、phi29 DNA ポリメラーゼによる核酸の増幅時間と ΔV_g の関係を調査した. そ の結果、0 min~30 min にかけて、反応時間に依存するセンサ応答 の増加が確認された. 一方、30 min と 60 min における ΔV_g には、 差が確認されなかった. 0 min~30 min における応答の増加は、FET 表面における核酸の増幅に起因する. 一方、30 min で ΔV_g が飽和 した理由は、FET バイオセンサの電荷検出可能範囲であるデバイ 長(7.4 nm)内が増幅された核酸で満たされたためと考えられる. 以上より、FET 表面における増幅時間として、短時間且つ応答が 大きく得られた 30 min を選定した.

次に、Target RNA に対する本センサの特異性の評価を目的とし、 ネガティブコントロールと Target RNA 検出時の ΔV_g を比較した. その結果、Target RNA においてのみ核酸の増幅に由来する応答が確 認された (Fig. 1). 従って、プライマー固定化 FET バイオセンサが RNA を特異的に検出可能なことが示された.



Fig. 1. ΔV_g derived from nucleic acid amplified by SATIC system on FETs in a reaction buffer with the 1 μ M target RNA, 1 μ M non target RNA, and 0.1 U/ μ L α -amylase, respectively. Error bars indicate the 95% confidence intervals. The asterisks, ***, indicate p < 0.001 (0.1% significance level).

最後に、FET バイオセンサの RNA 検出に対する濃度依存性評価 を目的として、Target RNA 濃度を 1 fM~1 nM とした溶液を用いて SATIC 反応進行前後の ΔV_g を測定した.その 結果、Target RNA の濃度に依存する応答の増加が確認された.以上より、SATIC 法により増幅された核酸に由 来する負電荷を介して、FET バイオセンサによる短時間且つ高感度な RNA 検出が達成された.

(1) H. Fujita, Y. Kataoka, S. Tobita, M. Kuwahara, and N. Sugimoto, Anal. Chem. 88, 7137-7144 (2016).

An Oxytocin Sensor Based on an Organic Field-Effect Transistor Functionalized with a Molecularly Imprinted Polydopamine

<u>Qi Zhou</u>,^{1,2} Yusuke Yamanashi,³ Katsumasa Nakahara,³ Hirokazu Nagaoka³ and Tsuyoshi Minami¹ (The Univ. of Tokyo¹, JSPS DC1², JNC Petrochemical Corp.³)

1. Purpose

Oxytocin is a representative peptide hormone, the psychological association with peripheral effects of which has also been vigorously investigated. The biomarker in human saliva has been analyzed by using instrumental methods such as enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) and high-performance liquid chromatography (HPLC), while the conventional techniques require large equipment, pre-treatment of samples, and time-consuming measurement. Therefore, organic field-effect transistors (OFETs) are those of the most promising candidates as facile sensor platforms¹. In addition, molecularly imprinted polymers (MIPs) possessing specific pores are known as the attractive materials for the highly selective detection of target molecules. Thus, we have developed an extended-gate-type OFET functionalized with MIP which can achieve highly sensitive detection of oxytocin (Fig. 1a).

2. Experimental

First, we designed the MIP by DFT optimization with dopamine as a monomer for the MIP (Fig. 1b). Next, oxytocin was functionalized on the Au electrode through the Au-S interaction for uniforming the orientation of the template (i.e., oxytocin) on the electrode. Cyclic voltammetry (CV) was then utilized for electrochemical polymerization of dopamine (Fig. 1c). The CV measurement with a three-electrodes system (*i.e.*, the oxytocin-attached electrode, Ag/AgCl and Pt wire as work, reference and counter electrodes, respectively) was carried out in a phosphate buffer solution (50 mM, pH 7.0) with dopamine (6.0 mM). After this period, oxytocin was extracted from the MIP by CV in a KOH solution. On the other hand, the OFET part was fabricated according to our previous report¹. Finally, the MIP-attached electrode was combined with the OFET part was fabricated according to our previous report¹.

with the OFET for the detection of oxytocin. The transfer characteristics of the fabricated device were operated with constant drain voltage (V_{DS}) at -3 V, and the sweep voltage (V_{GS}) was applied to the gate electrode from 0.5 V to -3 V.

3. Results and Discussion

In the electrochemical polymerization of dopamine, a decreasing tendency in the current peak of CV was observed (Fig. 1c), which indicated the formation of the MIP layer on the electrode. Meanwhile, no obvious oxidation/reduction peak of dopamine appeared because the functionalized oxytocin limited the approach of dopamine to the electrode. In addition, the typical reduction peak of the Au-S bond was observed in the first cycle of CV in the extraction procedure (Fig. 1d).

We demonstrated the oxytocin detection using the MIP-modified OFET. The selectivity test was carried out against eight analytes generally contained in human saliva (*i.e.*, serum albumin, potassium ions, calcium ions, oxytocin, lactic acid, uric acid, and vasopressin). The MIP-OFET sensor exhibited the highest response to oxytocin, revealing its appropriate discriminability. Moreover, Fig. 1e displays changes of the drain current (I_{DS}) and threshold voltage (V_{TH}) with increasing oxytocin concentration in human saliva (ethics authorization code: 20-108). A nonlinear increase of V_{TH} was observed with pg/mL levels of oxytocin, which indicated that the MIP-OFET sensor can achieve sensitive oxytocin detection.

Reference:

K. Ohshiro, Y. Sasaki, Q. Zhou, X. Lyu, Y. Yamanashi,
 K. Nakahara, H. Nagaoka and T. Minami, *Analyst* 147, 1055 (2022) (Front Cover, Hot Article).



Fig. 1. (a) Schemathic illustration of the MIP modified extendedgate-type OFET for oxytocin detection. (a) The DFT optimized molecular complex. The CV results of (b) the electrochemical polymerization and (c) the extraction procedure. (d) Transfer characteristics upon adding oxytocin (0–100 pg/mL) in real saliva. Inset: the corresponding V_{TH} change.

バイオ04 座長:吉田 裕美(京都工芸繊維大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S12 主催:化学センサ研究会

Zoomはこちら

[1M11] VHH抗体修飾粒子の誘電泳動現象を用いた抗原検出における微粒子サイズの依存性の評価

〇松本 惇希¹、鈴木 雅登¹、安川 智之¹ (1. 兵庫県立大学大学院)

13:45 ~ 14:00

- [1M12] フェニルボロン酸誘導体を用いた糖質用甘味センサの応答調査 O巫 霄¹、田島 健太郎¹、富吉 涼¹ (1. 福岡工業大学) 14:00 ~ 14:15
- [1M13] 白金・ステンレス鋼電極対を用いた残留塩素センサの開発
 ○関 咲音¹、小寺 菜津美¹、岡崎 慎司¹、五明 智夫²、西田 将志²、西松 佑紀乃²、櫻庭 庄平³、黒田 真行³、市川 豊³(1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機、3. 東京都水道局)
 14:15~14:30

VHH 抗体修飾粒子の誘電泳動現象を用いた 抗原検出における微粒子サイズの依存性の評価

O松本 惇希¹, 鈴木 雅登^{1,2}, 安川 智之^{1,2} (兵庫県立大院¹, 兵庫県大先端医工研²)

Diameter dependence for the immunosensing based on dielectrophoretic behavior of particles modified with VHH antibody

Atsuki Matsumoto, Masato Suzuki, and Tomoyuki Yasukawa (¹ Univ. of Hyogo, ² Advanced Medical Engineering Research Inst, Univ. of Hyogo)

1. 目的

誘電泳動は不均一電場中の微粒子に力が作用する現象であり、その力の大きさと方向は粒子の直径および 粒子と分散溶媒の誘電特性(導電率,誘電率)で定義される.電場強度の強い方向への引力を正の誘電泳動 (Positive DEP: p-DEP), 斥力を負の誘電泳動(Negative DEP: n-DEP)と呼び,印加する交流電圧の周波数によっ て制御される.p-DEP から n-DEP に切り替わる DEP 力が作用しない周波数を交差周波数という.交差周波数 は、微粒子の表面導電率が減少すると低周波数側へ移動する.これまでに、アプタマー修飾微粒子への分析 対象物質を捕捉に伴う微粒子表面導電率の減少を交差周波数の低周波数へのシフトで評価する分析方法を提 案した¹⁾.さらに、この方法を抗原-抗体反応へ拡張し、VHH 抗体固定化微粒子への抗原の結合を交差周波 数の変化量として検出してきた²⁾.しかし、交差周波数の変化量が小さく検出可能な抗原の濃度範囲に課題 があった.そこで本研究では、交差周波数に影響をおよぼすもう1つの因子である粒子の直径に着目した. 粒径が小さいほど交差周波数は高周波数を示すため、抗原結合時に低周波数側への交差周波数の大きな減少

2. 実験

カルボキシ基修飾ポリスチレン微粒子(COOH-PSt, 直径 200 nm or 500 nm)に抗 Rabbit-IgG VHH 抗体を固定化した.抗原(Rabbit-IgG)を反応させ微粒子表面に抗原-VHH 抗体複合体を形成させ,その微粒子の誘電 泳動現象を評価した.微粒子の誘電泳動には,繰り返し凸-凸構造を持つ電極基板を用いた.凸と凸の間の距離は 10 µm で,凸先端を含む領域(30×40 µm,ウエル領域)以外を絶縁被膜した.交流電圧の印加周波数を 0.5 MHz 刻みで 1~10 MHz の範囲で走査し,ウエル領域の微粒子の占有率を画像解析で評価した.

3. 結果および考察

VHH 抗体修飾微粒子(↓ 200 nm)に, 周波数 1.0 MHz の交流電圧 (20 Vpp)を印加すると、微粒子は電極の凸-凸間に集積し(Fig.1 A), その占有率は 36 %であった. これは, 微粒子への p-DEP の作用を 示す.印加周波数を増加させると,微粒子の占有率は6.5 MHz で8% に減少し、画像から微粒子の捕捉を判別できなかった(Fig.1B). そ こで、微粒子の占有率が 10 %を下回った周波数を交差周波数とし た. 次に, VHH 抗体修飾微粒子に抗原 (Rabbit IgG) を反応させ抗原 -VHH 抗体複合体を形成して, 交差周波数を評価した(Fig.2). 粒径 200 nm の抗原-VHH 抗体複合体を形成させると, VHH 抗体修飾微粒 子と比較して交差周波数が低周波数側へシフトした.これは,抗原-抗体反応によって微粒子の表面導電率が減少した影響である. さら に,抗原濃度を大きくすると,交差周波数は低周波数側へ大きくシフ トした. よって粒径 200nm の場合, 抗原濃度(100 nM~1000 nM)を交 差周波数のシフト量から検出できることを示唆する.一方,粒径 500 nmの抗原-VHH 抗体複合体の場合,抗原濃度が 250 nM のときから交 差周波数は低周波数側ヘシフトして,抗原濃度が 500 nM 以上のとき 交差周波数は大きく低周波数側へシフトして交差周波数は測定でき なかった.以上から, 粒径 200 nm の VHH 抗体修飾微粒子では, 交 差周波数が粒径 500 nm のときと比較して高周波数側にあるので検出 できる濃度域が拡大した. また, 小さな微粒子を用いることで低濃度 まで検出できた.









Figure 2. Cross-over frequencies of VHH antibody-modified particles treated with different concentrations of rabbit-IgG.

フェニルボロン酸誘導体を用いた糖質用甘味センサの応答調査

〇巫 霄¹, 添田新太郎¹, 手島蒼央¹, 吉冨裕貴¹, 富吉 涼¹, 田島健太郎¹, 池崎秀和², 都甲 潔³ (福岡工大¹, インテリジェントセンサーテクノロジー², 九大³)

Research on A Sweetness Sensor for Carbohydrates using Phenylboronic Acid Derivatives <u>Xiao Wu</u>,¹ Shintaro Soeda,¹ Ao Teshima,¹ Yuki Yoshitomi,¹ Ryo Tomiyoshi,¹ Kentaro Tashima,¹ Hidekazu Ikezaki² and Kiyoshi Toko.³ (Fukuoka Inst. Tech.,¹ Insent,² Kyushu Univ.³)

1. 目的

現在,味の評価方法の一つとして味覚センサが用いられている.味覚センサは、ヒトには甘味,塩味,酸 味,苦味,うま味の基本五味の味受容体が存在することを模倣し,味質毎に応答する脂質高分子膜を受容部 として測定する¹⁾.その基本原理は,各味を呈する物質の持つ共通の物理化学特性を利用しており,味物質と 脂質高分子膜との静電的相互作用や疎水性相互作用による膜電位変化によって味を認識しているが,電荷を 有しないかつ疎水性の弱い糖質系の甘味物質の計測は困難である.一方,ボロン酸は共有結合によって糖の ジオール基と環状エステルを形成することが知られており,糖質のレセプター部位として注目されている. また,ボロン酸は糖質と錯体することで,ボロン酸に電位変化が発生し,膜電位計測の可能性がある.そこ で,本研究では、モノフェニルボロン酸とその誘導体を脂質高分子膜に導入することで、非荷電糖質系用甘 味センサの開発を目指し、糖質系に対する応答調査を行った.

2. 実験

味覚センサには味認識装置 SA402B((株) インテリジェントセンサーテクノロジー)を用いた.センサ受 容膜は,脂質(tetradodecylammonium bromide: TDAB),可塑剤(dioctyl phenylphosphonate: DOPP),支持材 (polyvinyl chloride: PVC)及びニトロフェニルボロン酸(NPBA)の3種類(2-NPBA, 3-NPBA, 4-NPBA)から構成されており、テトラヒドロフラン溶媒中で混合し、シャーレに入れた後、ドラフト内で3日間乾燥させることで製膜した.甘味サンプルとして、単糖、二糖、糖アルコール、二糖の化学修飾系、計12種類のサンプルを測定した.測定手順として、最初に基準液(30 mM KCl)中での膜電位 V_rを測定した後、サンプル(基準液ベース)中での膜電位 V_sを測定する.V_sと V_rの差分 V_s-V_rは応答値(相対値)とする.

3. 結果および考察

Fig.1 に 3-NPBA の異なる濃度で作製したセンサ膜の糖応答を示した. その結果, 3-NPBA が添加されたセンサ膜では応答値がすべて正値になっており,ボロン酸の量が増えると応答値も増加する傾向がみられた. 一方, Fig.2 に示すように, 2-NPBA 含有膜を使用したセンサはラクトースに対する応答値が一番高いものの, その他の糖応答値が一番低いことが確認された. 3-NPBA 含有膜は, 3 つの膜の中で一番高い糖応答を示して おり,フェニルボロン酸(PBA)を使用した膜よりも高い応答を示した(データは示さない).本研究ではフ ェニルボロン酸誘導体を脂質高分子膜に導入することで,糖質系のジオール基とボロン酸の錯体結合を利用 することにより,非荷電甘味物質の電位測定を可能にした. 今後は応答の原因を検討し、ボロン酸を使用し た糖質系用甘味センサの開発が期待されている.



Fig. 1. Relationship between sensor output and 3-NPBA concentration.



Fig. 2. Sensor output to carbohydrates using 2-NPBA, 3-NPBA and 4-NPBA.

4. 謝辞:本研究は JSPS 研究費 JP21H05006 の助成を受けたものである.

(1) X. Wu, Y. Tahara, R. Yatabe, K. Toko, Analytical Sciences, 36, 2, 147-159 (2020).

白金・ステンレス鋼電極対を用いた残留塩素センサの開発

(横浜国大院工^a、愛知時計電機^b、東京都水道局^c) 菜津美a、岡崎 〇関 咲音 a、 小寺 慎司 a、 智夫^b、西田 将志b、 西松 佑紀乃▷、 五明 真行[◦]、櫻庭 庄平°、 黒田 市川 豊℃

DEVELOPMENT OF A RESIDUAL CHLORINE SENSOR USING PLATINUM -STAINLESS STEEL ELECTRODE COUPLE

Sakine SEKI^a, Natsumi KODERA ^a, Shinji OKAZAKI ^a, , Tomoo GOMEI ^b, Masashi Nishida ^b, Yukino NISHIMATSU ^b, Masayuki KURODA ^c, Shohei SAKURABA ^c, and Yutaka ICHIKAWA ^c

1. 目的

残留塩素に対する応答性の異なる2種の固体金属を電極として使用し、その電位差から残留塩素濃度を測定するセンサの開発を行った。残留塩素に対する感度の大きいPtを検知極、感度の小さいSUS316を補償極として組み合わせ、験前の浸漬条件や電極の表面状態を変化させたときの結果を報告する。

2. 実験

残留塩素に対する応答を調べる前に、各電極に各種の初期安定化浸漬処理や表面処理を施した。作用極に は Pt,SUS316、参照電極には飽和 Ag|AgCl 電極を使用し、電極間電位を高入力インピーダンス電位差計で測 定した。電位を安定させるため計器に1時間接続後に実験を開始した。給水装置の性能評価試験に使用する 浸出液に基づいて調整した模擬水道水を試料溶液として使用した。実験中溶液は撹拌子を用いて常時撹拌し た。

3. 結果および考察

電極表面を粒度 28 µm のエメリー紙湿式研磨後、初期 浸漬条件を変化させた場合の残留塩素応答を調べた結果を Fig.1 に示す。初期浸漬条件は、Fig.1 中に示した 5 種類であ る。Pt は、事前に塩素水に浸漬した 2 ケースでは 0.1~0.2mg/L 期間の応答の安定が早いため、一定期間塩素水に浸漬する ことにより短時間で安定した応答が得られる状態になると 考えられる。SUS316 は、研磨直後以外は初期電位こそ異な るものの 0.1~0.2mg/L 期間の応答の安定までの時間は同程 度なので、模擬水道水への浸漬をある程度行うことで短時 間に応答を安定化できるものと考えられる。

次に、電極研磨に使用する研磨紙の粒度を変化させた場 合の残留塩素応答を調べた。初期浸漬条件は塩素水1日浸漬 の後模擬水道水で1日浸漬に固定した。残留塩素応答の比較 結果をFig.2に示す。Ptの応答幅(残留塩素の濃度変化によ って生じる電位変化量)が大きく、SUS316の応答幅が小さ い傾向は粒度によって変化しないが、電位変化の時間応答性 や初期電位を含めた応答の特徴としてPt、SUS316ともに粒 度との明確な相関性はみられなかった。なお、SUS316は初 期電位が100 mV以上と0 mV以下で二極化している。現段 階ではその原因は不明であるが、おそらく、研磨によっても たらされた物理的な表面の凹凸や欠陥などが、電極表面に露 出する組織や組成など、電極表面状態の差異をもたらした可 能性が考えられる。



Fig.1 Potential changes of Pt and SUS316 electrode with time after various pretreatments.



Fig.2 Potential changes of Pt and SUS316 electrodes polished under different conditions.

バイオ05 座長:南豪(東京大学) 2022年9月8日(木) 14:30 ~ 15:30 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

 [1M14] クーロメトリー法による無試薬ポータブル残留塩素計の開発
 ○藤田昌司¹、高木靖浩²、大野千恵²、安慶名麻華²(1.株式会社イーシーセンス、2.株式会社 イーシーフロンティア)
 14:30~14:45
 [1M15] 液液界面薄層電解フローセルによるイオン性界面活性剤の電量定量

- 〇岩崎 凌¹、内田 潤也、山名 雄大¹、前田 耕治¹、吉田 裕美¹(1. 京都工芸繊維大学) 14:45 ~ 15:00
- [1M16] 電量測定型全固体イオンセンサ 辰巳 史帆¹、飯嶋 奏人¹、中田 武志¹、前田 耕治¹、〇吉田 裕美¹(1. 京都工芸繊維大学) 15:00~ 15:15
- [1M17] 運動試験前後のアンモニウムイオン選択性電極の各種分析評価
 〇塩路 浩隆¹、小野田 資¹、松田 和大¹、内山 博允¹、長峯 邦明²(1.株式会社東レリサーチセン ター、2.山形大学大学院有機材料システム研究科)
 15:15~15:30

クーロメトリー法による無試薬ポータブル残留塩素計の開発 〇藤田昌司¹,高木靖浩²,大野千恵²,安慶名麻華²(イーシーセンス¹,イーシーフロンティア²)

Development of reagentless portable residual chlorine meter by coulometry method <u>Masashi fujita¹</u>, yasuhiro takagi², chie ohno², asaka agena² (EC sense co.,LTD.¹, EC frontier co., LTD.²)

1. 目的

カット野菜などの加工・製造の現場における食品の除菌・殺菌には次亜塩素酸ナトリウムが用 いられ、残留塩素(有効塩素)濃度の管理は、一般的に DPD 試薬を用いる吸光光度法が使用されて いる。しかし、これらは手作業による測定であり、連続したモニタリングは困難である。電気化 学法は無試薬で連続モニタリングが可能である一方、定期的な電極のメンテナンスや検量線の 作成など煩雑な作業が必要である。そこで我々は、クーロメトリー方式で無試薬かつ検量線作成 が不要なセンサーの作製および持運び可能な小型フロー分析装置の開発を試みた。

2. 実験

3. 結果と考察

作用電極は次亜塩素酸イオンが全電解するよう表面積の大きいチタンメッシュを用いた。メッシュサイズは 15×60mmとし金メッキ処理を施した。対極と参照電極には作用電極と同じサイズの 15×60mmの銀板を用い、銀板には塩化物イオンを含侵させたろ紙を押し付けた。2 電極間には陽イオン交換膜を配置し2室型構造のカートリッジ型センサーを構築した(写真 1)。

フロー分析装置は 110(W)×110(D)×100(H)mm と小型サイズで、ポンプ および電源を内蔵しサンプル溶液の吸引/排出が行える構造である。 カートリッジ型センサーは簡単に装置に脱着でき、測定時は+300mV の一定電位が印加される。作用電極側にのみ 1mL/min でサンプル溶液が 連続的に流れ、次亜塩素酸イオンの還元電流を測定し濃度換算する。



Photo.1 カートリッジセンサー

1ml/min で連続的に流れる次亜塩素酸イオンを含む溶液は、金メッキチタンメッシュ電極上で還元反応が起きる一方、対極/参照電極側ではろ紙中に含侵された塩化物 イオンと銀が塩化銀になる酸化反応が起きる。連続測定において銀の反応サイトが減

少するため電解効率が低下することが確認できた。 そこで測定時に要した電気量と同じ逆電流を間欠的に 流すことで塩化銀を元の銀に還元させることができ、 連続的に安定な測定が可能であることがわかった。 また図1のように 50ppm までの濃度でほぼ 100%の電 解効率が達成でき検量線を必要としない全量分析が可 能であった。実際にキャベツやレタスなどのカット野 菜の洗浄後の溶液についても公定法とのクロスチェッ クを行ったので詳細を報告する。



液液界面薄層電解フローセルによるイオン性界面活性剤の電量定量

〇岩崎 凌, 内田 潤也, 山名 雄大, 前田 耕治, 吉田 裕美 (京工繊大院工芸科学)

COULOMETRIC DETERMINATION OF IONIC SURFACTANTS

USING THE THIN-LAYER ELECTROLYSIS FLOW CELL WITH A LIQUID-LIQUID INTERFACE

Ryo Iwasaki, Junya Uchida, Yudai Yamana, Kohji Maeda, Yumi Yoshida (Kyoto Institute of Technology.)

1. 目的

イオン性界面活性剤の一種である過フッ素アルキル化合物 (PFAS:per-and polyfluoroalkyl substances) は、 優れた界面活性能や難分解性などの特徴を有するため、撥水剤や消火剤をはじめとして広く利用されてきた. 一方、PFAS が生体に対して高い蓄積性や細胞毒性有すると示唆する報告や、難分解性であるために環境残 留性が高いと危惧する報告もあり^{1,2},一部の PFAS に対し製造と使用が制限されている.これらの背景によ り、現在、環境水や水道水に対して低い基準濃度が設定され、環境水や生体試料を対象としたオンサイトで の簡便な PFAS 測定技術が必要とされている.従来、PFAS は LC/MS を用いて測定されていたが、装置が 大型であり、検量線を要するなど操作も煩雑であることから、オンサイトの測定には適していなかった.そ こで、本研究では、液液界面薄層電解フローセルを用いた PFAS の電量測定法を提案する.同法は、イオン の界面移動に基づいて電量測定をするもので、PFAS など難酸化還元イオンの測定に適している.また、電気 化学測定であるため大型装置を必要とせず、電量測定法であるため装置を校正することなく、現場で容易に 直接定量ができる.本研究では、PFAS の一種である perfluorohexane sulfonate (PFHxS⁻) を分析対象とした.

2. 実験

測定に用いた液液界面薄層電解フローセルは、Ag/AgCl 電極とカーボンペースト電極の間に、試料水溶液 用の流路を形成したテフロン製スペーサーと、テフロン多孔膜に 2-nitrophenyl octyl ether (NPOE) を含浸さ せた有機液膜を挟み込んだ構造をしている.カーボンペースト電極と有機液膜間の電位を一定にするため、 カーボンペースト電極上には、導電性高分子ペーストを塗布した(導電性高分子被覆カーボン電極).導電性 高分子ペーストは、疎水性アニオンである tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB⁻) をドープした poly(3,4-ehylenedioxythiophene),bis-poly(ethyleneglycol) (PEDOT-PEG: TFPB) と acetylene carbon black と po ly(vinylidene fluoride) を混合することによって作製した. 2電極間に電位を印加し、支持電解質を含む水相 をシリンジポンプで流路に流しながら、任意のタイミングで PFHxS⁻ を含む試料水溶液 0.5 µL を注入して 測定を行った.

3. 結果および考察

薄層電解フローセルにおいて PFHxS⁻の界面移動を確認するため、 水相を停止させて、電解セル内でサイクリックボルタモグラムを測定 した (Fig. 1 inset).約 –0.25 V に PFHxS⁻の水相から有機相への界面 移動を示す電流ピークが観察された.-0.25 V よりも負の電位領域で 界面移動が生じるため、電量測定する際の印加電位を-0.35 V とした. Fig. 1 は、-0.35 V を印加した電解セルに水相を流し、流路に 50 μ M PFHxS⁻を含む試料溶液を 0.5 μ L 注入したときに測定された電流ピー クである.Fig.1 の電流ピークを積分して計算した電気量は、インジェ クトした PFHxS⁻の濃度と体積から計算された電気量の理論値の98% に相当した.したがって、電流ピークを積分することによって、PFHxS⁻の電量定量が可能である.

- (1) Maestri, L. et al., Rapid Commun. Mass Spectrom. 20, 2728–2734 (2006).
- (2) Giesy, J. P., Naile, J. E., Khim, J. S., Jones, P. D. & Newsted, J. L., *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **202**, 1–52 (2010).



Fig. 1 Peak current for the transfer of PFHxS⁻ in injecting 0.5 μ L of 50 μ M PFHxS⁻. Applied potential: -0.35 V, flow rate: 0.1 mm min⁻¹. (Inset figure) cyclic voltammogram for the transfer of PFHxS⁻.

電量測定型全固体イオンセンサ

辰巳史帆, 飯嶋奏人, 中田武志, 前田耕治, 〇吉田裕美 (京工繊大院工芸科学)

AN ALL-SOLID-STATE COULOMETRIC ION SENSOR

Shiho TATSUMI, Kanato IIJIMA, Takeshi NAKATA, Kohji MAEDA and <u>Yumi YOSHIDA</u> (Kyoto Institute of Technology.¹)

1. 目的

簡便に測定できる安価なイオンセンシングデバイスは、遠隔医療におけるオンサイト検査やウェアラブル デバイスによる健康状態のモニタリングなどに不可欠である.このようなイオンセンシングデバイスは、① 衛生上使い捨てである、②校正等の操作をすることなく迅速に測定できる、③診断に必要な精度とデバイス 間再現性を有する、という3つの条件を満たさなくてはならない.全固体型イオンセンサは、このような条 件を満たすイオンセンシングデバイスの候補として広く研究されている.従来のイオンセンサにおける内部 水溶液のかわりに、イオン伝導性と電子伝導性を変換する内部固体層(導電性高分子、無機インサーション 物質など)を用いるもので、スクリーン印刷で多量生産できるため、①の条件をクリアできる.しかし、電 位測定型のイオンセンサが②と③の条件を満たすためには、多量生産したイオンセンサが、校正をすること なく標準溶液に対してわずかな誤差で同一電位を示さなくてはならず、いまだ実用化されたものはない.本 研究では、イオンセンシングの方式を電位測定型から電量測定型にして、導電性高分子を内部固体層とした 電量測定型カリウムイオンセンサを開発した [1].電量測定では、電位を印加して、試料中にふくまれている 目的イオンを感応膜に移動させ、それにともなって流れたイオン移動電流を電気量として検出する.1mV 単 位で印加電位を制御する必要がなく、電気量から直接イオンの物質量を評価できるため、デバイス間再現性 が高い高精度イオンセンサとなり得る.

2. 実験

電量測定型全固体イオンセンサの構造を Fig. 1 に示す. 試料水溶液 1 μ L をスペーサー内の穴に滴下し, イオン選択 膜を被覆した導電性高分子被覆炭素電極と Ag/AgCl 電極で 挟み込んだ.導電性高分子インクとして, 疎水性アニオンで ある tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (TFPB⁻)を ドープした poly(3,4-ehylenedioxythiophene),bis-poly(ethylene glycol) (PEDOT-PEG: TFPB) のメタノール分散液を用いた. イオン選択膜として, 支持電解質と K⁺ のイオノフォアであ る valinomycin を含む o-nitrophenyl octyl ether を含浸させ たテフロン多孔質膜 (厚さ 30 μ m)を用いた.



Fig.1 All-solid state coulometric ion sensor

3. 結果および考察

電量測定はポテンシャルステップクロノアンペロメトリーで行った.開回路電位から K⁺ がイオン選択膜へ 移動する電位にステップし,その時流れるイオン移動電流を測定したところ,電流は 60 秒ほどでほぼゼロ 電流になった (Step 1).再度同様に電位ステップをしたところ,充電電流に相当する電流しか流れなかった (Step 2).したがって,試料溶液中に存在する K⁺ は,Step 1 でほとんどが選択膜に移動したと判断できる. 電量測定では,Step 1 の電流から Step 2 の電流を差し引き,それを積分することで電気量を求めた.K⁺ 濃 度が 0.1 mmol dm⁻³ から 0.8 mmol dm⁻³ の範囲において,試料体積と濃度から計算した理論値に対して,測定 値は 86%から 92%を示した.平均して 11%の系統誤差が生じていた.これについては現在,さらなる改善を 検討中である.一方.測定の精度は 5%以下であった.この誤差は,主に試料体積の誤差に由来するものであ り,電量測定自体は高い精度で実施できている.血清中の K⁺ の標準値が 0.38 mmol dm⁻³ から 0.49 mmol dm⁻³ であることを考慮すると,本研究の電量測定法によって 10 倍に希釈した血清中の K⁺ の異常値を判断できる と考えられる.

(1) S. Tatsumi, T. Omatsu, K. Maeda, M. Mousavi, G.M. Whitesides, Y. Yoshida, *Electrochim. Acta*, 408 (2022) 139946.

運動試験前後のアンモニウムイオン選択性電極の各種分析評価

〇塩路浩隆¹、小野田資¹、松田和大¹、内山博¹、李茜¹、長峯邦明²(東レリサーチセンター¹,山形大²)

Analytical Evaluation of Ammonium Ion-Selective Electrode Before and After Exercise Test <u>Hirotaka Shioji,</u>¹ Motoshi Onoda,¹ Kazuhiro Matsuda,¹ Hironobu Uchiyama,¹ Xi Li,¹ Kuniaki Nagamine² (Toray Research Center, ¹ Yamagata Univ.²)

1. 目的

近年、血液を使用せず、汗や涙、尿などを診断対象とする、身体的に負担が少ない非侵襲型バイオセンサが注目されている¹。運動負荷レベルを汗中のアンモニウムイオンをモニターすることで検知するイオン選択性電極(イオンセンサ)もその一つである。一般的に、アンモニウムイオン用のイオノフォアとしてベンジルエーテル型化合物や天然物であるノナクチンが使用される。ただし、ノナクチンの場合、アンモニウムイオンはカリウムイオンとイオン半径が近く、選択率はNH4+/K+=約10とされており、選択性という点では問題点がまだまだある。また、運動によるデバイスへの負荷が懸念されるため、耐久性を考慮した設計も必要となる。今回、運動試験前後のアンモニウムイオンセンサ(ノナクチン使用)について各種分析を行い、運動試験によってセンサにどのような変化が生じているのかについて調べた。

2. 実験

アンモニウムイオン選択性電極の構成を Fig. 1 に示す。 基板から、Ag 配線、カーボン、イオン感応膜の順に構成され ている。また、電位安定化のために、イオン感応膜とカーボ ンの間には PEDOT: PSS が塗布されている。運動試験前後のイ オン感応膜中の各成分の深さ方向分布を調べるために、GCIB-TOF-SIMS、断面状態を観察するために SEM、断面の元素分布 を調べるために、SEM-EDX を使用した。



Fig. 1 Structure of ammonium ion-selective sensor.

3. 結果および考察

運動試験前後のイオン感応膜の GCIB-TOF-SIMS 測定を行った。当初、ノナクチンや可塑剤の分布が運動試 験前後で変化するのかを調べることを目的としていたが、両化合物とも TOF-SIMS の感度が低く、有意な結果 が得られなかった。一方、ノナクチンにアンモニウムおよびカリウムが捕捉されたイオンは高感度に検出さ れ、その深さ方向での分布を調べることが可能であった。まず、運動試験前では、最表面で有意にアンモニ ウムとカリウムが捕捉されたイオンが検出され、内部ではその強度は低い結果が得られた。一方で、運動試 験後においては、アンモニウムイオンを捕捉したノナクチンのみならず、カリウムイオンを捕捉したノナク チンも内部まで均等に存在することが判明した。

次に、運動試験前後のセ ンサ断面を SEM 観察および EDX 測定を実施した(Fig. 2)。運動試験後ではカーボ ンと銀配線の界面に剥離が 観測された。これは、運動 試験による負荷の影響と予 想される。また、運動試験



Fig. 3 SEM image of ammonium ion sensor before and after exercise test and EDX image after exercise test.

後には運動試験前にはなかった層 X がイオン感応膜とカーボンの界面に形成されていた。そこで層 X の組成 を調べるために、SEM-EDX を行った結果、カリウムが存在することが判明した。また、カリウム以外に硫黄も 同一の層内で存在することが判明した。硫黄が PEDOT:PSS 由来と考えると、イオン感応膜を移動したカリウ ムイオンがカーボンまでたどり着いた時点で、PEDOT:PSS に捕捉されたものと考えられる。更なる検証が必 要ではあるが、カリウムイオンの捕捉が進むとセンサの電気特性にも影響を与えることが予想されるため、 注意が必要と考えられる。

(1) K. Nagamine, S. Tokito, Sensors and Actuators B, 349, 130778 (2021).

バイオ清山賞 座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:15 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[1M18] 分子認識機能材料の創生とマイクロ空間における微小化学・バイオセンシング 応用

> 〇上野 祐子¹ (1. 中央大学) 15:45 ~ 16:15

分子認識機能材料の創生とマイクロ空間における 化学・バイオセンシング応用

○上野祐子 ^ª (中央大学 ^ª)

Functional Materials for Molecular Recognition and Application to Chemical-and Biosensing in Microspaces Yuko Ueno^a (Chuo Univ.^a)

1. はじめに

本講演の前半では、清山賞の受賞理由となった研究テーマの中から蛍光検出型グラフェンバイオセンサに ついて紹介する。このセンサでは、蛍光色素標識したアプタマーで修飾したグラフェン表面を用いて、ガン マーカなどの重要なタンパク質を選択的かつ高感度に検出する。このグラフェンセンサをマイクロ流路の内 部に固定することで、集積化・アレイ化が可能となり、また 1 µL 以下の溶液試料をデバイスに滴下するだけ で検出が可能となった [1]。後半は、現在取り組んでいる単層グラフェン電極を用いた電気化学検出特性に関 する研究を紹介する。単層グラフェン表面に β -シクロデキストリン(β -CD)のピレン誘導体(py- β -CD)を固定し、 β -CD の被覆率が 0.5 を超える高密度修飾電極を作製した。両連続相マイクロエマルジョン(BME)中におい て難水溶性フェロセン(Fc)の酸化還元特性を調べたところ、 β -CD 周囲の微小な水ドメインがフェロセニウム イオン[Fc]⁺¹の濃縮場として機能し、非修飾グラフェン電極と比較して[Fc]⁺¹→[Fc]⁰の還元ピーク電流値が大 きく増加することが分かった[2]。

2. 蛍光検出型グラフェンバイオセンサ

本研究のグラフェンバイオセンサは、グラフェンが可視光のすべての波長領域において蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)の優れたアクセプターとして動作すること、またその sp²ドメインにはπ-π相互作用によりアプタマーなどの1本鎖 DNA がよく吸着すること、という2つの特徴を利用しており、他の材料では実現できない機能の付与に成功している。アプタマーの片端をピレン、反対の端を蛍光色素で標識しておく。 ピレンはグラフェンとπ-π相互作用により強く物理吸着するため、グラフェン表面にアプタマーを強く固定することができる。標的分子が存在しない場合、アプタマーがグラフェン表面に吸着するので、蛍光色素もグラフェン表面に近傍に位置する。グラフェンが FRET アクセプターとして作用するため、蛍光色素の発光はほとんど検出されない。アプタマーの標的分子が存在するとき、アプタマーはグラフェン表面から離れて標的分子と複合体を形成するため、アプタマーの先端に修飾した蛍光色素がグラフェン表面から離れる。 FRET 効率はグラフェンー蛍光色素間の距離に応じて鋭敏に変化するため、蛍光回復が観測される。この蛍光を応答信号として、標的分子を検出することができる。

3. β-CD 修飾単層グラフェン電極を用いた BME 中のフェロセン検出特性

本研究では、包接化合物 β -CD のピレン誘導体(py- β -CD)を合成し、 一段階反応で単層グラフェン表面に固定することで、被覆率 0.5 を超 える高い修飾密度の β -CD 修飾単層グラフェン(CD(+))電極の作製に成 功した。この電極を使用して、BME 中の Fc のサイクリックボルタモ グラム(CV)を測定し、CD(+)および非修飾単層グラフェン電極 CD(-)に おける応答の違いを比較した。[Fc]⁺¹→[Fc]⁰の還元ピークは CD(-)では ほとんど観測されなかったが、CD(+)では大幅な電流値の回復がみら れた(Fig. 1)。 β -CD の外側は親水性なので、グラフェン表面の β -CD 分子の周りに多くの小さな水ドメインが形成され、それが油-水界面 の密度を増加させると考えられる。一方、[Fc]⁺¹は BME 中の界面活性 剤と複合体を形成し、油-水界面に存在することが報告されている。 CD(+)における電流値回復は、親水的な β -CD 外側に微小な水ドメイン が形成されるのに伴い、電極表面の油-水界面密度が増加し、[Fc]⁺¹の 濃縮場として機能するためと結論した[3]。





[1] Y. Ueno et al., Anal. Chim. Acta, 866, 1 (2015). [2] S. Narafu et al., J. Electroanal. Chem., 920, 116575 (2022).

バイオ特別講演 座長:椎木弘(大阪府立大学) 2022年9月8日(木) 16:15 ~ 17:00 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[1M19] バイオセンシングの要素技術の進展と今後の展望

○篠原 寛明¹ (1. 富山大学学術研究部工学系)16:15 ~ 17:00

バイオセンシングの要素技術の進展と今後の展望

〇篠原 寛明(富山大学学術研究部工学系)

Progress of Uunderlying Technologies for Biosensing and Future Prospect <u>Hiroaki Shinohara</u> (Univ. Toyama)

1. はじめに

バイオセンサが誕生し 50 年以上になるが、この間に遺伝子工学を利用 する生体材料の設計、トランスデューサと情報処理技術の発達など、要素 技術の著しい進歩により、バイオセセンシング、さらにはバイオミメティ ックセンシングへと発展してきた。本報では、非天然アミノ酸導入タンパ ク質の合成、表面プラズモン共鳴イメージングや電界配向現象を利用する バイオセンシングなど、演者とその共同グループの研究を中心にこうした 要素技術の進展と今後の展望について述べたい。



2. 遺伝子工学を利用する人工タンパク質の設計と利用

Fig.1. Uunderlying technologies for development of biosensing.

1990年代に入り遺伝子工学技術を利用して、バイオセンサの主要構成要 素である酵素、抗体、受容体などへの変異導入やキメラ化を行った組換え体蛋白質の作製が可能となった。 演者は、岡山大学の助教授時代、宍戸昌彦教授、芳坂貴弘助手(現北陸先端科学技術大学院大学教授)との 共同で、4 塩基コドン-アンチコドン対を用いる細胞外タンパク質合成系での非天然アミノ酸の部位特異的導 入による人工機能タンパクの研究に取り組んだ¹。その1つとして、ラクダー本鎖抗体のHvフラグメントの 抗原認識部位に蛍光性非天然アミノ酸を部位特異的に導入することにより、抗原-抗体反応による蛍光消光か らnMレベルの抗原を極めて短時間にBF分離を要せず検出することに成功した²。

3. プローブを要しないトランスデューサの発展と利用

1980年代から ISFET をはじめとした半導体デバイスや QCM が、さらに 1990年代に入り SPR 測定装置がバ イオセンサのトランスデューサとして大活躍を始めた。センシングに酵素や蛍光色素で標識したプローブ分 子が必要なくなり、抗原-抗体反応や DNA のハイブリダイゼーションなどで生じる微量な物理変化(荷電変 化、質量変化、屈折率変化等)を高感度に迅速に検出できるようになった。演者らは 2007年ごろから 2 次元 SPR イメージング装置を用いた細胞内底部反応の屈折率観察を始め、個々の肥満細胞におけるアレルゲン刺 激応答の SPR 観察からアレルゲンの定量検出³を行うとともに、アレルギー応答を抑制する漢方薬成分のス クリーニングへの応用⁴も行った。また、神経モデル細胞を用いたアセチルコリン受容体のアゴニストやア ンタゴニストのセンシング⁵、筋細胞を用いたインスリンやそのアナログのセンシング⁶も実現した。さらに、 細胞膜に発現する受容体の薬物刺激応答の変化から神経細胞への分化を評価する方法の開発⁷も行ってきた。

研究室の須加助教が主に取り組んでいる電界配向を利用する酵母細胞の非侵襲生死判定8も当日紹介する。

4. 最後に

IT、ICT と AI の発展に伴い、バイオセンシング、バイオミメティックセンシングが増々発達し、デジタル ヘルスケアの時代を迎え⁹、さらに SDG s の多くの課題の解決への展開が期待できる。こうした中、演者ら は、改めて電気化学(電子移動)を利用するバイオセンシングに戻り、微生物から動物細胞まで、細胞内代 謝反応のモニタリングとその応用としての薬物(医薬品)評価への応用にも取り組んでいる¹⁰。こうした取 り組みは単一細胞レベルから多細胞集団まで、細胞機能のモニタリングと制御利用の双方向を可能にするも のと期待している。

【参考文献】

- (1) 篠原寛明, 芳坂貴弘, 宍戸昌彦, Electrochemistry, 68(5), 352 (2000).
- (2) H. Hamada, H. Shinohara, M. Sisido et al, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 13, 3379 (2005).
- (3) M. Horii, H. Shinohara, Y. Iribe, M. Suzuki, Analyst, 136, 2706 (2011).
- (4) Lin Yang, X. Zhu, M. Suga, H. Shinohara, *Electrochemistry*, 89(1), 7 (2021).
- (5) H. Shinohara, Y. Sakai, T. A. Mir, Analytical Biochemistry, 441, 185 (2013).
- (6) Y. Shiraishi, H. Shinohara, M. Suga, Biology, Engineering and Medicine, (2018), doi:10.15761/BEM.1000134.
- (7) T. A. Mir, H. Shinohara, Analytical Biochemistry, 443 46 (2013).
- (8) M. Suga, A. Kunimoto, H. Shinohara, *Biosensors and Bioelectronics*, 97, 53 (2017).
- (9) 篠原寛明分担執筆, 冨永昌人監修, 近未来のデジタルヘルスを支える酵素バイオ技術, CMC 出版 (2022).
- (10) M. A. Alim, M. Suga, H. Shinohara, *Electrochemistry*, 89(6), 579 (2021).

ガス01 座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所) 2022年9月9日(金) 09:30 ~ 10:15 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[2M01] 光学活性無機結晶と SnO2ガスセンサの複合化によるキラルガスの検知 O岩井大¹、増本 圭吾¹、愼改 豪¹、猪股 雄介¹、木田 徹也¹(1. 熊本大学) 09:30 ~ 09:45 [2M02] 高エントロピー酸化物によるガス検知

〇橋新 剛¹、谷口 遥夏¹、李 飛²、阿部 浩也²(1. 熊本大学、2. 大阪大学) 09:45 ~ 10:00

- [2M03] SmFeO3を用いた VOC検知における粒径の影響
 - 〇板垣 吉晃¹、野口 步夢¹、森 雅美¹ (1. 愛媛大学)

10:00 ~ 10:15

光学活性無機結晶と SnO2 ガスセンサの複合化によるキラルガスの検知

〇岩井大1, 增本圭吾1, 愼改豪1, 猪股雄介1, 木田徹也1(熊本大1)

Combination of asymmetric crystals and SnO₂ gas sensor for detection of chiral gases <u>Masaru Iwai</u>,¹ Keigo Masumoto,¹ Hiroki Doyama,¹Takeshi Shinkai,¹ Yusuke Inomata,¹ and Tetsuya Kida¹ (Kumamoto Univ.¹)

1. 目的

自然界に存在する植物の芳香成分や有用成分に含まれている揮発性分子は、光学異性体であることがある。 これらの異性体は食品や医薬品、芳香剤などに使用されている。人間はが匂い受容体がL-アミノ酸からなる タンパク質で構成されており光学異性体を識別可能である。鏡像異性によって生理活性が異なることから、 生体の反応を考える上では鏡像異性体の区別は重要である。一方、微量ガス成分のままキラリティーを迅速 に同定する手法は存在していない。本研究では微量ガス成分を検知できる半導体ガスセンサに注目した。セ ンシング材料に不斉場を与えることでキラルなガスの識別が実現できると考えられる。CsCuCl₃はらせん状 の結晶構造をもつ光学活性無機結晶であり、原料水溶液の蒸発によって容易に結晶を得ることができる。し かし、単に蒸発させるだけではラセミ双晶となる。本研究では光学活性な結晶構造を有する CsCuCl₃のエナ ンチオ選択的な合成方法を確立し、光学活性ガスに対する CsCuCl₃を用いたセンサの特性評価を行った。

2. 実験

<u>2.1 (R,S)-CsCuCl₃の合成</u>

酒石酸の存在下で結晶化させることで光学活性な CsCuCl3 を合成した。塩化銅二水和物(0.88 g, 2.6 mmol), 塩化セシウム(0.68 g, 2.0 mmol),(L or D)-酒石酸(0.30 g, 2.0 mmol)を水(3.0 mL)に溶解させ、50℃ で徐々に揮発させた。その後、吸引ろ過、エタノールで洗浄し針状結晶を得た。

<u>2.2 CsCuCl₃を用いたセンサデバイスの作製</u>

ホットソープ法により Pt ドープ SnO₂ ナノ結晶 (10 wt%) を合成した⁽¹⁻²⁾。 金櫛型電極を有するアルミナ基板上に合成した Pt-SnO₂ をセンシング層とし てスクリーン印刷後、イソプロパノールに分散させた (R or S)-CsCuCl₃を吸 着層としてスピンコーティングし、センサデバイスを得た。

2.3 キラルガスに対するセンサ応答の評価

センサ測定は100℃で行った。検出ガスとして(R,S)-1-フェニルエチルアミン(空気中で7000 ppm)を空気(流量:100 mL min⁻¹)流通下で測定した。

結果および考察

Fig. 1に単結晶 XRD 測定によって得られた CsCuCl₃の結晶構造を示す。L-酒石酸共存下で結晶化した場合は右巻きの CsCuCl₃ (*P6₁22*)、D-酒石酸を用い た場合は左巻きの CsCuCl₃ (*P6₅22*) が得られることが分かった。CsCuCl₃の相 安定性を調べるために TG/DTA 測定を行ったところ、150℃で相転移すること がわかり、150℃以上でアキラルな構造 (P6₃/nmc) に変化していることが示 唆された³⁾。そこで、センサ測定を 100℃でおこなったまた CsCuCl₃は導電性 を持たないため低温で作動する 10 wt%Pt-SnO₂をセンシング材料として使用 した。 (R, S)-1-フェニルエチルアミンに対してセンサ測定を行ったところ、 (S)-CsCuCl₃を用いたセンサは (R)-フェニルエチルアミンに選択的な応答を 示した。一方で (R)-CsCuCl₃を用いたセンサは (S)-フェニルエチルアミンに 選択的な応答を示すことが分かった (*Fig. 2*)。以上の結果から、CsCuCl₃を 用いたセンサはキラルガスを識別するセンシング特性を示すことが分かっ た。



Fig. 1 Crystal structures of CsCuCl₃ (Laft: *P*(-22) Pickt: *P*(-22)



Fig. 2 The sensitivity to (R,S)-phenylethylamine

- Hines, M. A.; Guyot-Sionnest, P. Synthesis and Characterization of Strongly Luminescing ZnS-Capped CdSe Nanocrystals. J. Phys. Chem. 1996, 100 (2), 468–471.
- (2) Efros, A. Auger Processes in Nanosize Semiconductor Crystals. 2003, 52-72.
- (3) Nakagawa, N.; Abe, N.; Toyoda, S.; Kimura, S.; Zaccaro, J.; Gautier-Luneau, I.; Luneau, D.; Kousaka, Y.; Sera, A.; Sera, M.; Inoue, K.; Akimitsu, J.; Tokunaga, Y.; Arima, T. Magneto-Chiral Dichroism of CsCuCl3. Phys. Rev. B 2017, 96 (12), 121102.

高エントロピー酸化物によるガス検知

○橋新 剛¹, 谷口 遥夏², 李 飛³, 阿部 浩也³ (熊本大院先端¹, 熊本大工², 阪大接合研³)

Gas detection by high energy oxides

<u>Takeshi Hashishin</u>,¹ Haruka Taniguchi,² Fei Li,³ and Hiroya Abe³ (FAST, Kumamoto Univ.,¹ Eng, Kumamoto Univ.², JWRI, Osaka Univ.³)

1. 目的

我々は以前の研究で空乏層がガス検知の高感度化を示唆する証拠として,200℃での3ppmH₂Sに対する応答においてp型MgOとn型MgFe₂O₄のp-n接合効果が現れていることを実験的に示唆する結果を得た¹.この根拠を示すため,p-MgO/n-MgFe₂O₄/Fe₂O₃からなるコアシェル微小球の界面のポテンシャル障壁をケルビンプローブ力顕微鏡(KPFM)によってp-n接合効果による空乏層増大を可視化した².このようにスピネル酸化物はガス検知において有望な感応材の候補であると言える.本研究では、ガス検知用感応材として高エントロピースピネル酸化物に着目した.スピネル構造を構築する際にガス検知に有用な高エントロピー源を特定することを目的とし、6種類のカチオン(Co,Cr,Fe,Mn,Ni,Zn)から5種類のカチオンの組合せで6通りの高エントロピー酸化物(HEOs)を水熱法により調製³し、被検ガス(7ppmNO₂、1000ppmH₂、3ppmNH₃、3ppmH₂S)に対する HEOs の応答特性について議論した.

2. 実験

HEOs を合成するための典型的な手順³として、5つの等モル金属溶液(各2mL、合計10mL)を10mLの KOAC/EG 溶液と混合し、オートクレーブに密封した.オートクレーブを加熱(473 K, 7.2 ks)した後、室温 まで自然放冷した.生成物を回収し、遠心分離により脱イオン水およびエタノールで3回洗浄の後、真空オ ーブン内で乾燥(323 K, 24 h)させた.最後に、HEOs の結晶化のために、生成物を焼結(873 K, 7.2 ks)し た。誘導結合プラズマ(ICP)分析により、これら6つのHEOs[1#(CoCrFeMnNi)₃O4, 2#(CoCrFeMnZn)₃O4, 3# (CoCrFeNiZn)₃O4, 4#(CoCrMnNiZn)₃O4, 5#(CoFeMnNiZn)₃O4, and 6#(CrFeMnNiZn)₃O4]の5つの構成要素がほぼ等モル 量で存在することを確認した。6つの各試料の5mass%水懸濁液を調製し、スクリーンプリントと金ペースト を用いてアルミナ基板に転写した金櫛形電極にマイクロピペットを用いて櫛歯部に9 μLの懸濁液を滴下し、 焼成(773 K, 10.8 ks)を経てセンサ素子とした。6種 HEOs の4種被検ガス(7 ppm NO₂, 5000 ppm H₂, 3 ppm NH₃, 3 ppm H₂S)に対するセンサ応答を調べた.

3. 結果および考察

6 種類の HEOs の XRD パターンはいずれも Fd-3m の空間群を 持つスピネル構造に帰属され,他の結晶相は存在しなかった(本 紙不掲載).シェラーの式から算出した 1#~6#の結晶子サイズは 小さい順に 6#: 28.2 nm, 3#: 35.4 nm, 2#: 77.0 nm, 5#: 79.2 nm, 4#: 84.8 nm, 1#: 98.2 nm であった.6 種類の HEOs の結晶子サイ ズあたりの H₂S に対するセンサ応答を調べた結果, 3#と 6#は特に センサ応答が高い傾向にあった(本紙不掲載).この傾向は他の被 検ガス (NO₂, H₂, NH₃) に対しても同様であった.6 種 HEOs のガ ス選択性を 373 K で調べた結果, H₂S に対する選択性を示した。 Ni-Zn フェライト (Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄) は 498 K で 50 ppm H₂S に対し

て最大のセンサ応答を示すことが報告されている⁴.図1に423K



Fig. 1 Sensor response of spinel oxides at 423 K as a function of the H_2S concentration.

におけるスピネル酸化物のセンサ応答(%)とH₂S濃度の関係を示す。図内にFe_{1-x}Zn_x[Ni_{1-x}Fe_{1+x}]O4⁴, Fe[NiFe]O4⁴ の50ppmH₂Sに対するセンサ応答(%)をそれぞれ中括弧と矢印で示している.AサイトとBサイトに含ま れるカチオン数が多い方がセンサ応答が高い傾向にあることから、スピネル酸化物によるガス検知において はハイエントロピー酸化物に用いるカチオン種を多くすることで高いセンサ応答を実現可能と考えられる。

(1) T. Hashishin, et al., Sens. Mater. 28, 1229 (2016).; (2) C. Sakaguchi, et al., Sci. Rep. 10, 17055 (2020).; (3) F. Li, et al., Nanoscale Adv., 4, 2468 (2022).; (4) V.D. Kapse, et al., Mater. Chem. Phys. 113, 638 (2009).

SmFe0₃を用いた VOC 検知における粒径の影響 の板垣 吉晃¹,野口 歩夢¹,森 雅美¹ (愛媛大¹)

Effect of particle size in VOC detection using SmFeO₃ <u>Yoshiteru Itagaki</u>,¹Ayumu Noguchi,¹ and Masami Mori¹ (Ehime Univ.)

1. 目的

一般に, p 型半導体ガスセンサの応答は n 型のそれに比べて劣ると言われている。p 型半導体酸化物表面 で起こる触媒反応は, 酸素の負電荷吸着により形成される蓄積層内の正孔濃度を効果的に変化させる。した がって, p 型半導体ガスセンサの応答の応答性は吸着酸素量と触媒活性に大きく依存する。我々のグループ では p 型半導体酸化物である SmFeO₃を用いたガス検知を行っており,シアノ錯体 Sm[Fe(CN)₆]・4H₂O の低 温熱分解によって調製された SmFeO₃粒子は高い比表面積を有し, n 型半導体に匹敵するセンサ応答特性を発 現することを見出している[1]。本研究では, 錯体をオゾン雰囲気で低温熱分解することにより高表面積な SmFeO₃を得ることに成功した。そこで,同材料を用い,揮発性有機化合物(VOC)対象ガスとして,さらな る高感度検知の可能性について検討したので報告する。

2. 実験

シアノ錯体 Sm[Fe(CN)₆]・4H₂O をオゾン気流下,600°C で熱分解することで SmFeO₃の単相を得た。得られ た粉末をエタノール中でミリング粉砕し,比表面積 20 m²/g のサンプル A を得た。さらに,サンプル A の分 散液を静置し,上澄み成分である比表面積 26 m²/g のサンプル B を得た。それぞれの粉末は電気泳動堆積法 を用いてセンサ基板上に堆積させた。堆積した膜を 600°C で焼成した後,作動温度 285 および 320°C におい て VOC 検知を行った。VOC 被検ガスとして,ガスパーミエーターにより 1~5ppm の濃度に調製したエタノ ール,トルエン,ヘキサン,ジクロロメタンを用い,400 mL/min の流速でチャンバー内に流通し,センサ素 子の電気抵抗変化をデジタルエレクトロメーターにて計測した。

3. 結果および考察

Fig.1 に 285 および 320℃ でのエタノールおよびトルエン中のサ ンプル Α および Β の応答を示す。センサ応答は,サンプル Α では 320℃ よりも 285℃ で高く, サンプル B では逆の傾向を示した。5 ppm エタノールに対するサンプル A の応答は 145 に達し、5 ppm ト ルエンでは約60であった。一方, サンプル B のセンサ応答は, 320℃ では 5ppm エタノールで約 125 であったが, 5 ppm のトルエンに対す る応答は 25 以下であり, サンプル A の場合よりもはるかに低かった。 以上より、SmFeO3 微粒子はいずれも ppm レベルのエタノールを非常 に高い応答性で検出でき、さらにサンプル B は、エタノールをトル エンに対して選択的を有することが分かった。また、サンプルBはト ルエンだけでなく、ヘキサンとジクロロメタンに対しても高い選択性 を示すことが分かった。エタノールとトルエンに対するセンサ応答は いずれもガス分圧 (P) のべき乗 (S=aPⁿ) に比例した。サンプルA で はnはほぼ1に近く,サンプルBではnは0.6~0.7付近であった。こ のことから、サンプルAではガス吸着が応答に大きく関わっており、 一方でサンプルBでは表面でのVOCの酸化反応が関わっていること が示唆された。両サンプルの焼き付け後の検知膜の電子顕微鏡観察よ り、サンプルAは微粒子が集合した形態が観察されたが、より高表面 積であるサンプル B は、粒成長の度合いがサンプル A に比して大き いことが分かった。粒成長したサンプルB表面では、エタノールとト ルエンの活性の差が顕著に現れ,酸化性の高いエタノールでより高い 応答が得られたものと考察した。



Fig.1 Concentration dependences of sensors responses ($R_{\rm VOC}/R_{\rm air}$) in ethanol and toluene: (a) sample A and (b) sample B at 285 and 320°C.

[1] M. Mori, Y. Itagaki, J. Iseda, Y. Sadaoka, T. Ueda, H. Mitsuhashi, M. Nakatani, Sens. Actuators B, 202, 31 (2014).

ガス02-1 座長:岩田 達哉(富山県立大学) 2022年9月9日(金) 10:15 ~ 10:30 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[2M04] Pt/SnO₂のガスセンシング機構における Pt量の効果 O猪股 雄介¹、増本 圭吾¹、堂山 太輝¹、慎改 豪¹、木田 徹也¹(1. 熊本大学) 10:15 ~ 10:30

Pt/SnO2のガスセンシング機構における Pt 量の効果

O猪股 雄介¹、増本 圭吾¹、堂山 太輝¹、慎改 豪¹、木田 徹也¹(1. 熊本大)

The Effect of Pt Loading on Ethanol Sensing Mechanism of Pt-SnO2

Yusuke Inomata,¹ Keigo Masumoto,¹ Hiroki Douyama,¹ Takeshi Shinkai ¹ and Tetsuya Kida ¹ (Kumamoto Univ.¹)

<u>1. 目的</u>

無機半導体を用いる半導体ガスセンサは ppm-ppt レベルのガス 成分を定量検知可能な技術として,無機ガス (一酸化炭素,アン モニア,水素,etc.)や揮発性有機化合物 (VOC)等の有害ガス, 可燃性ガスやにおい検知に用いられている.n型金属酸化物半導体 である酸化スズ (SnO₂)を用いたガスセンサは,その表面吸着酸 素が還元性ガスによって脱離する際の抵抗値変化を利用してガス を検知している.SnO₂への貴金属 (Pt, Pd, etc.)の添加により,(1) 可燃性ガスの活性化,(2)スピルオーバー効果による酸素吸着量の 増加によってセンサ応答の増大することが提案されている.一方 で,貴金属量に応じたガスセンサ材料表面での酸化中間体生成や 金属酸化物表面の酸化還元状態とセンサ感度との関係は完全には 理解されていない.本研究では,*in situ*分光法 (IR・UV-vis)を用い て,Pt/SnO₂のエタノールに対するガスセンシング機構とPt 量の関 係の解明を目的とした.

<u>2. 実験</u>

Pt-SnO₂ (0-20 wt%) ナノ結晶はホットソープ法によって合成した. センサ素子は金櫛形電極を有するアルミナ基板上にスクリーンプリント法によりセンサ材料を塗布し作製した. 作製したセンサ素子のエタノールガス検知特性は,4 Vの直流電圧を印加し,100 ppm EtOH/air 流通下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した. *In situ* IR スペクトルはセンサデバイスを空気流通下で前処理 (450°C, 45 min)後,100 ppm EtOH/air 流通下でMCT 検出器により測定した. *In situ* UV-vis スペクトルは同様の前処理後,1000 ppm EtOH/N₂流通下で測定した.

<u>3. 結果および考察</u>

XRD 測定から SnO₂中の Pt の状態を分析したところ 5 wt% では Pt は SnO₂にドープされ原子状で存在し, 10 wt%以上では Pt ナノ粒 子が存在することが示唆された.室温-400°C の温度域 Pt/SnO₂ (0-20 wt%)のエタノールガス (100 ppm)に対する応答を測定した ところ, Pt 添加により室温付近でもセンサ応答を示し, 100°C 以下 の低温域では Pt 量が 10 wt%のときセンサ応答が最大で,最適な Pt 量が存在することがわかった (*Figure 1*). Pt-SnO₂ (0-20 wt%)を塗 布したセンサデバイスを用いて EtOH/air 流通下 (30°C) での *in situ* IR スペクトル測定をおこなったところ, Pt 量に応じて hydroxy (-OH) およびエタノール酸化中間体ピークが変化し,エタノール 酸化機構が Pt 量で異なることが示唆された. SnO₂ および 10 wt% Pt/SnO₂について, EtOH/N₂ 流通下 (300°C) での *in situ* UV-vis スペ クトル測定から Sn のレドックスサイクルを評価した. SnO₂ では



Fig. 1 Sensor responses of Pt/SnO_2 (0, 5, 10 and 20 wt%) to EtOH as a function of temperature. Conditions: gas mixture, 100 ppm EtOH/air; flow rate, 100 mL min⁻¹.



Fig. 2 In situ UV-vis spectra of (a) SnO_2 and (b) 10 wt% Pt/SnO₂ during 1000 ppm EtOH/N₂ exposure at 300°C. Procedure: 1st air \rightarrow EtOH/N₂ (0.5 h) \rightarrow 2nd air.

EtOH/N₂流通下にて表面還元で生じた酸素欠陥による Sn²⁺に由来する吸収 (500 nm <) が増大したが (*Figure 2a*), 10 wt% Pt/SnO₂ では大きく観測されなかった (*Figure 2b*). 以上の結果から, Pt/SnO₂ では気相酸素により Pt 表面でエタノール酸化が進行し, 生成した表面吸着種がセンサ応答発現に寄与していることが示唆される.

ガス02-2 座長:岩田 達哉(富山県立大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 11:00 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[2M05] 線形判別分析を用いたセンサアレイによるガス種早期判定法

○伊藤 敏雄¹、小山 裕太郎^{1,2}、作村 諭一³、申 ウソク¹、赤松 貴文¹、鶴田 彰宏¹、増田 佳丈¹(1. 産業技術総合研究所、2. 愛知県立大学、3. 奈良先端科学技術大学院大学)
 10:45 ~ 11:00

線形判別分析を用いたセンサアレイによるガス種早期判定法

O伊藤敏雄¹,小山裕太郎^{1,2},作村諭一³,申ウソク¹,赤松貴文¹,鶴田彰宏¹,増田佳丈¹ (産総研¹,愛知県立大²,奈良先端大³)

Development of rapid discrimination method for odors using semiconductive gas sensor array on linear discriminant analysis

<u>Toshio Itoh</u>¹, Yutaro Koyama^{1,2}, Yuichi Sakumura³, Woosuck Shin¹, Takafumi Akamatsu¹, Akihiro Tsuruta¹, Yoshitake Masuda¹ (AIST¹, Aichi Prefectural Univ.², NAIST³)

1. 緒言

半導体式センサアレイから得られたシグナルを多変量解析や機械学習で解析することで、ガス種の分類か ら識別まで行うことができる。一般的に、ガスが発生して濃度が増加し、一定になると、半導体式センサの 抵抗値も一定になるので、このときの抵抗値から各センサの応答値が求められ、これを用いてガス濃度や場 合によってはガス種の判定に用いられる。半導体式センサの抵抗値が充分に変化するまでの待機時間が必要 になるので、この待機時間にガス種の識別ができれば、例えば換気システムとの連動によるにおい充満に達 する前の換気等への応用が期待できる。本発表では、線形判別分析(LDA)を用いて早期にガス種を識別す る方法を報告する。

2. 実験方法

ガスセンサは TGS2600、TGS2602、TGS2610、TGS2620(以上、フィガロ技研製)、粒径数 nm の Pt、Pd、 Au 各 1 wt%を添加した粒径約 100 nm の SnO₂を膜厚 4.6 nm、2.8 nm で素子化したセンサ(順に#31b、#33b と表記)、10%の Zr をドープした CeO₂のセンサ(CeZr10: No.9 と表記)、CeZr10/Al₂O₃/Pt 添加 CeZr10 の順に 積層させたセンサ(No.71 と表記)、以上の 8 種類を用いた。TGS シリーズには 5 V を印加し、#31b・#33b は 250°C、No.9・No.71 は 400°Cとなるよう通電させた。センサ試料室へのガス流量は常に 500 mL/min、O₂/N₂比 は常に 20/80、湿度は常に 60%とした。ターゲットガスは Decane・Nonanal・Acetoin・Acetone・Methyl*i*-butyl ketone (MiBK)・Isoprene とし、センサ試料室到達時に 1 ppm となるようにした。センサの抵抗値は 5 秒毎に 取得した。ターゲットガスは 20 分間導入した。この測定を各ターゲットガス 3 回行った。ターゲットガス導入から 2 分間の全ての抵抗値をテストデータ、3~20 分間の 1 分毎の抵抗値をそのターゲットガスの訓練デ ータ、ターゲットガス導入から 1 分前の抵抗値を"ターゲットガスの無い steady state"の訓練データとした。

3. 結果と考察

- 例として、Fig. 1 に、Nonanal を 2 分間導入し たときのデータをテストデータとしたときの LD スコアを示す。テストデータの LD スコアは、 Nonanal の導入から5秒毎に取得した2分間の抵 抗値のデータ計25点を変換したものであり、時系 列にプロットを直線で結んで図示した。 ターゲットガスの無い steady state の訓練データ のLDスコアを基準にすると、Nonanalの訓練デー タの LD スコアの方向に向かって進むことが分か った。そのため、グラフ上におけるテストデータ の LD スコアが進む角度を判定方法に用いれば、 ガス発生直後のセンサ抵抗値が変動している区間 であってもガス種の識別ができる。Fig.1 に示し たテストデータにおいては、Nonanal に正しく判 定できたのは、比較例の kNN ではガス導入から 70 秒後であったのに対し、本研究で開発した方法は 15 秒後であった。





ガス03 座長:松口 正信(愛媛大学) 2022年9月9日(金) 11:00 ~ 11:45 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[2M06] ジルコニアセンサの可燃性ガスに対する反応機構の解明 〇川越勇介¹、上田太郎¹、長瀬徳美²、鈴木卓弥²、江戸雅晴²、鎌田海¹、兵頭健生¹、清水康博¹ (1. 長崎大学、2. 富士電機) 11:00 ~ 11:15 [2M07] プロトン伝導性酸化グラフェン膜を用いた電気化学式 CO検知 〇尊田航介¹、ソハイルアハマド¹、猪股雄介¹、木田 御也¹(1. 熊本大学)

11:15 ~ 11:30

[2M08] カチオン交換膜と貴金属電極を用いた室温作動可能な COセンサの開発
 O大山 望夢¹、上田 太郎¹、岡安 克也²、江幡 弘道²、土肥 学²、鎌田 海¹、兵頭 健夫¹、清水 康博¹(1.
 長崎大学、2.ホーチキ株式会社)
 11:30~11:45

ジルコニアセンサの可燃性ガスに対する反応機構の解明

O川越勇介¹, 上田太郎¹, 長瀬徳美², 鈴木卓弥², 江戸雅晴², 鎌田 海¹, 兵頭健生¹, 清水康博¹ (長崎大院工¹, 富士電機株式会社²)

Elucidation of Inflammable Gas Sensing Mechanism of Zirconia-Based Potentiometric Sensors

<u>Yusuke Kawagoe</u>¹, Taro Ueda¹, Tokumi Nagase², Takuya Suzuki², Masaharu Edo², Kai Kamada¹, Takeo Hyodo¹, and Yasuhiro Shimizu¹ (Graduate School of Engineering, Nagasaki Univ.¹, Fuji Electric Co., Ltd.²)

1. 諸言

工場やビル,病院,ホテルなどの大型の建物では,ボイラーにより化石燃料を燃焼することで得る熱エネルギーを空調等に利用している.その燃焼制御のために,安定化ジルコニア(YSZ)とPt 電極からなる固体 電解質型センサ(ジルコニアセンサ)が使用されているが,不完全燃焼で発生するガス(一酸化炭素(CO)と 水素(H₂))濃度を測定・活用できれば,さらに高効率な燃焼制御が実現する.これまでに,Auを含む電極を ジルコニアセンサの検知極に用いることで,還元性ガスを高感度に検知可能なことが多く報告されている. 本研究では,Auを少量添加した YSZ 含有 Pt 系検知極および YSZ 含有 Pt 対極を用いたジルコニアセンサを 作製し,CO および H₂に対する応答特性を評価した.また,電気化学的手法を用いた解析により,その応答 メカニズムを明らかにすることを目的とした.

2. 実験方法

センサ素子は、Pt と Au を 95:5 (重量比) で混合し、これに YSZ を 22 wt%となるように加えたペースト (以後、PtAu ペーストと表記) および YSZ を 15 wt%含む Pt ペーストを YSZ 基板にスクリーン印刷するこ とで検知極および対極を取り付け、1,300°C で熱処理することで作製した. 作製したセンサ素子を S-t (S: 検 知極材料 (PtAu, Pt); t: 検知極膜厚 (15, 30, 45, 100 (μm))と表記する. Pt 対極の膜厚は 45 μm とした. センサ 応答特性は、作動温度 650°C で、流量 200 cm³ min⁻¹ となるようにベースガス (3% O₂ in N₂) に被検ガス (H₂, CO(1,000 ppm)) を導入した際の起電力 (E) を測定することで評価した. 応答値 (ΔE) は、被検ガス中の起電 力とベースガス中の起電力との差と定義した. 電極反応を解析するため、ベースガス、被検ガス中の平衡電 位での複素インピーダンス測定 (振幅:±50 mV, 周波数範囲:1 MHz-0.1 Hz) を行った.

3. 結果と考察

PtAu-15 センサの H₂ および CO に対する応答曲線から、いずれもベースガス中の起電力はほぼ 0 mV であり、ガスを被検ガスに切り替えると起電力が負の方向に変化し、再度ガスをベースガスに切り替えると元の 起電力に戻ることがわかった.同様の測定を 2 回繰り返したが、ほぼ同じ起電力変化を示し、H₂ のほうが CO よりも大きく変化した.各ガスの応答値と検知極膜厚の関係から CO および H₂ に対する応答は、膜厚の増加 に伴って増加する傾向が見られた.また、いずれの膜厚においても、H₂ に対する応答の方が大きくなった.

本センサの起電力応答は、電極反応場である3相界面(検知極/YSZ/gas)における被検ガスの電気化学的酸 化反応(式1(H₂を例として記述))と酸素の電気化学的還元反応(式2の順反応)が同時に進行して生じる 混成電位により決定されると考察している.

$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	(1)
$O_2 + 4e^- \rightleftharpoons 2O^{2-}$	(2)

この際,一部の被検ガスは3相界面に到達する拡散過程で燃焼して電位応答に寄与できないため,検知極の 膜厚は薄い方が大きなセンサ応答を示すと考えられるが,H₂とCOの応答値は膜厚が大きい方がより大きな 値を示した.

そこで、PtAu-*t*センサ (*t*:15,100) の空気中および被検ガス中での複素インピーダンス測定を行い、得られ たナイキストプロットから3 相界面で進行する電極反応を考察した.等価回路は、高周波数側から YSZ 粒内 (YSZ(g))、YSZ 粒界 (YSZ(gb))、対極の電荷移動 (Pt/YSZ)、検知極の電荷移動 (SE/YSZ) に由来する抵抗成分 (*R*_m) や容量成分 (*C*_m) と考えた (m: 由来する部位 (YSZ(g), YSZ(gb), Pt/YSZ, SE/YSZ)). PtAu-*15* センサでは、 *R*_{YSZ(g})や *R*_{YSZ(gb})はガスの種類に依存しなかった. 一方、*R*_{Pt/YSZ}+*R*_{SE/YSZ} は被検ガスを導入することで小さくな ること、CO 中より H₂ 中のほうが小さいことを確認した. なお、Pt-45 センサのベースガス中の *R*_{YSZ(gb})や *R*_{YSZ(gb}) は PtAu-*15* センサとほぼ同じであるが、Pt-45 センサのベースガス中の *R*_{Pt/YSZ}+*R*_{SE/YSZ} は PtAu-*15* センサと比較 すると非常に小さかった. この *R*_{Pt/YSZ}+*R*_{SE/YSZ} は、酸素の酸化還元(式 (2))に由来する電荷移動抵抗であるこ とを考えると、上述した *R*_{Pt/YSZ}+*R*_{SE/YSZ} の変化は Pt に Au が添加されたことで酸素の酸化還元活性が低下した ことが原因と考えられる. さらに、PtAu-*15* 検知極では、被検ガス中の方がベースガス中よりも *R*_{Pt/YSZ}+*R*_{SE/YSZ} が小さいことから、ベースガス中よりも酸素の電気化学的還元反応の反応速度が大きくなり、それと同等の 被検ガスの電気化学的酸化反応が進行することが示唆された. ところが、PtAu-*100* センサでは、被検ガス中 の方がベースガス中よりも *R*_{Pt/YSZ}+*R*_{SE/YSZ}が大きくなった. 被検ガス中の検知極での反応速度はベースガス中 よりも小さいと考えられる. 詳細は当日報告する.

プロトン伝導性酸化グラフェン膜と酸化物電極を用いた電気化学式ガスセンサによる CO 検知と応答解析

〇尊田航介¹, Sohail Ahmad², 猪股雄介², 木田徹也² (熊大院自然¹、熊大院先端²)

CO Detection and Response Analysis by Electrochemical Gas Sensor Using A Proton-Conducting Graphene Oxide Membrane Fitted with oxide electrode

Kosuke Sonda,¹ Sohail Ahmad,² Yusuke Inomata,² and Tetsuya Kida² (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University^{1, 2})

1. 目的

ガスセンサとは、有害なガスを定量検知するための重要な技術である。他のセンシング技術と比較し電気 化学センサは、感度が高く、低コストで応用が容易であるという利点がある。中でも固体電解質を用いた電 気化学式ガスセンサは、コンパクトな構造とシンプルな検出メカニズム、可燃性ガスに対する高い選択性な どから、次世代のガスセンサとして有望視されている。しかし、イットリウム安定化ジルコニアなどの従来 の電気化学式ガスセンサは、高温で動作するため消費電力が大きい、リークが多い、配向感度が低いなどの 問題があった。本研究ではこれらの欠点を克服するため、室温でプロトン導伝性を示す酸化グラフェン膜を 用いることで室温で動作可能な消費電力を抑えたプロトン伝導性グラフェンベースの電気化学センサの開発 とその応答解析を目的とした。

2. 実験

材料合成 酸化グラフェン(GO)は Tour's 法で合成した。原料であるグラファイト粉末を過マンガン酸カリ ウム、硫酸、リン酸を用いて酸化させ、洗浄後、超音波処理により酸化グラフェン分散液を調製した後に、 Ce(SO₄)₂・4H₂Oを加え吸引濾過で自立膜を作製した。検知極には白金担持酸化スズを用いた。原料の bis-(2, 4pentanedionato)tin(IV) dichloride と 1, 2-hexadecanedio の混合物にオレイルアミン、ジベンジルエーテ ル、白金錯体を加え真空下で加熱攪拌した後に、アルゴン雰囲気下で同様に加熱攪拌を行い、洗浄、オゾン 処理、アニーリングを行い合成した。参照極には導電性カーボンを用いた。

ガスセンサ ガスセンサ特性を評価するために、センサデバイスを作製した。G0 膜の検出電極側に 10 wt%Pt-Sn02をドロップキャスト法で塗布した。同様にして、参照電極にも導電性カーボンを配置した。センサの反応は、検知電極側に対象ガスを流したときの電圧の変化から観察した。

3. 結果および考察

まず、GO 膜内の電荷キャリアを調べるために、輸率を測定した。 ネルンストの式から算出したプロトンの輸率は、t≒1であった。こ の結果から、室温では還元が進まず、未還元の Ce4+-G0 膜中の電荷キ ャリアはすべてプロトンであることがわかった。次に、金属イオン の導入によるプロトン導伝性の違いを検証するため、GO 膜と Ce⁴⁺-GO 膜のプロトン伝導性を調べた。GO 膜と Ce4+-GO 膜のプロトン伝導 性は、電気化学インピーダンス法で溶液抵抗を測定して求めた。そ の結果、プロトン伝導度は 0.598 mScm⁻¹ (GO)と 1.04 mScm⁻¹ (Ce⁴⁺-GO)で、Ce⁴⁺-GO が高いプロトン伝導度を示した。Ce⁴⁺イオンにより、 層間距離が広がった結果、水分子が層間にアクセスするようになり、 プロトンの輸送が促進され、プロトン伝導率が向上したと考えられ る。センサ測定の結果を Fig. 1(a) に示す。CO を流通した際に電圧 差が上昇し、濃度依存性も確認された。また、Fig. 1(b) に示すよ うに Pt-SnO₂センサは 10 ppm の EtOH に対し 20 mV, 200 ppm の H₂に 対し 90 mV, 200 ppm の C0 に対し 125 mV の応答を示したことから CO に対する高い選択性を持つことが分かった。90%応答時間は4分, 回復時間は7分であった。これらの結果は、Pt-SnO2がCOの電気化 学的な酸化反応を進行させる電極触媒活性を有することを示してい る。



Figure 1 (a) Sensor responses for Pt-SnO₂ at room temperature.

(b) Sensor responses of Pt-SnO₂ sensor for various gases.

カチオン交換膜と貴金属電極を用いた室温作動可能な CO センサの開発

O大山望夢¹, 上田太郎¹, 岡安克也², 江幡弘道², 土肥 学², 鎌田 海¹, 兵頭健生¹, 清水康博¹ (長崎大院工¹、ホーチキ株式会社²)

Development of CO Sensors Using Proton-Conducting Polymer Membrane and Noble-Metal Electrodes Operable at Room Temperature <u>Nozomu Oyama¹</u>, Taro Ueda¹, Katuya Okayasu², Hiromichi Ebata², Manabu Dohi², Kai Kamada¹, Takeo Hyodo¹, and Yasuhiro Shimizu¹ (Nagasaki Univ.¹, Hochiki Corp.²)

1. 目的

一酸化炭素 (CO) は、人体に重大な悪影響を及ぼすガスであるものの、無色・無臭の気体であるため、人間自身がその発生に気づくことは困難である. そのため、高性能な CO センサの開発が求められている. 我々のグループでは、室温で優れたイオン伝導性を有し、固体高分子形燃料電池の電解質材料などに利用されているアニオン導電性ポリマー (ACP) を電解質とした電気化学式ガスセンサの研究を行ってきた¹⁾. 本研究では、カチオン導電性ポリマー (Nafion) を用いて、Au と Pt を電極として用いたセンサ素子 (Au/Pt, 基準極: Pt)を作製し、電気化学的な CO 検知特性(応答信号:電流変化あるいは電位変化)を明らかにすることを目的とした.

2. 実験

<u>2.1. センサの作製</u>くし型電極は、アルミナ基板上にAuペースト(TR1403,田中貴金属),Ptペースト(TR7907, 田中貴金属)をスクリーン印刷後(電極間距離:約1.0mm),乾燥・大気中で1h焼成(1000°C(Pt),800°C(Au)) することで作製した.この基板表面にNafion溶液(Sigma-Aldrich,274704)を25μL滴下・乾燥して製膜する ことで、Au/Ptセンサを得た.同様の手順で、Au/AuおよびPt/Ptセンサも得た.

<u>2.2. CO 応答特性の評価</u> 電流-電圧特性は、合成空気(O₂濃度: 21%)中の CO 濃度(0,500,1,000 ppm)を 変化させ、サイクリックボルタンメトリ(CV、電圧範囲: ±0.8 V、測定温度: 30°C、相対湿度: 60%RH(30°C)) により評価した. 起電力応答特性は、ガス雰囲気を変化させた際の起電力(E)の変化を測定した. 応答値 (ΔE)は、被検ガス中の起電力(E_{co} あるいは E_{H_2})とベースガス中の起電力(E_{base})との差と定義した. 測定 温度は 30°C、相対湿度は 60%、ガス流量は 100 cm³ min⁻¹に制御した.

3. 結果および考察

Au/Pt センサを用いて、合成空気中および CO 中で CV 測定したところ,合成空気中と比べて CO 中では, 正に電位を掃引すると領域 (i) (+0.16 V 付近) で大きな電流ピークを示した.このピークは, CO 濃度の増加 とともに大きくなった.電位を負に掃引したときも,領域 (ii) (-0.2~-0.8 V) の電流値が CO 濃度の増加とと もに大きくなった.Au/Pt センサの電極反応を考察するために,Au/Au および Pt/Pt センサも同様のガス雰囲 気で CV 測定した.Au/Au センサの CV 波形では,正に電位を掃引した際に,合成空気中と比べて CO 中にお いて+0.25 V 付近に電流ピークが確認された.また,わずかであるが,このピークは CO 濃度の増加とともに 大きくなった.さらに,CV 波形は原点に対して対称であり,負に電位を掃引した際も-0.25 V 付近で電流ピ ークを示した.Pt/Pt センサの CV 波形では,正に電位を掃引した際に,合成空気中と比較して CO 中におい て,+0.2~+0.8 V 付近で CO 濃度の増加とともに電流値が増加した.また,CV 波形は原点に対して対称であ り,負に電位を掃引した際にも,-0.2~-0.8 V 付近で CO 濃度の増加とともに電流値が増加した.したがって, Au/Pt センサの領域 (i) の電流増加は Au 電極上で,領域 (ii) の電流増加は Pt 電極上で,ともに CO が電気 化学的に酸化したために生じたと考えられる.Au や Pt を電極に用いたセンサは,適切な電位を印加するこ とで CO 酸化電流が生じる電流検知型センサとして作動すると考えられる.Au/Pt センサを H₂中でも CV 測 定したところ,合成空気中と比べて H₂中では,正に電位を掃引すると領域 (i) (+0.29 V 付近) で大きな電流 ピークを示した.このピークは H₂濃度の増加とともに大きくなった.電位を負に掃引したときも,領域 (ii) (0~-0.8 V)の電流値が H₂濃度の増加とともにたたの 12 V せきいため Au/Pt センサた

す電位は、CO中(+0.16 V付近、500 ppm)と比べると約 0.13 V大きいため、Au/Pt センサに印加する電位 を制御することで、H₂に対して CO を選択的に検知できる可能性があることがわかった。Au/Pt センサの種々 の濃度の CO および H₂に対する起電力応答特性も評価した。Au/Pt センサは、合成空気中で負の電位を示し、 ガスを CO あるいは H₂に切り替えると E が正に応答した。応答値は、CO あるいは H₂濃度の対数と直線関係 を示し、H₂応答値は CO 応答値よりも大きかった。本センサの被検ガス(CO あるいは H₂)に対する起電力 応答は、被検ガスの電気化学的酸化反応(式 (1)、CO の場合)と O₂の電気化学的還元反応(式 (2))が同一 電極上で起こることで形成される混成電位で説明できると考えられる。

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$$

(1) (2)

一般的に, CO や H₂などの還元性ガスに対しては負の起電力応答を示すが,今回は正に応答した.これは, 参照極として用いた Pt 電極で,これらのガスに対して負に電位が変化したうえ,その変化量が主電極である Au 電極よりもより大きかったためと考えられる.詳細は当日報告する.

(参考文献) 1) T. Goto et al., *Electrochim. Acta*, **166**, 232 (2015), T. Hyodo et al., *J. Elelctrochem. Soc.*, **163**, B300 (2016), T. Hyodo et al., *Sens. Actuators.*, **287**, 42 (2019), T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B.*, **300**, 127041 (2019).

ガス04

座長:上田 太郎(長崎大学) 2022年9月9日(金) 11:45 ~ 12:30 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

 [2M09] コアーシェル型ポリアニリンミクロスフィア膜のアンモニアガス検知特性へのドーパントの影響
 O藤定稜也¹、芝駿介¹、松口正信¹(1.愛媛大学大学院) 11:45~12:00
 [2M10] 多孔質ガラスを用いたノナナール検出チップの反応性評価

〇鈴木 彩加¹、平川 陸²、村山 海斗²、丸尾 容子^{1,2} (1. 東北工業大学大学院、2. 東北工業大学) 12:00 ~ 12:15

[2M11] 多孔質ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲル薄膜の作製とその HCIガス吸 着特性

〇森 一翔¹、芝 駿介¹、松口 正信¹ (1. 愛媛大院理工)

12:15 ~ 12:30

コアーシェル型ポリアニリンミクロスフィア膜の アンモニアガス検知特性へのドーパントの影響

O藤定 稜也, 芝 駿介, 松口 正信 (愛媛大院理工)

Effect of dopant species on ammonia gas sensing characteristics of core-shell-type polyaniline microspheres <u>Ryoya Fujisada</u>, Shunsuke Shiba, and Masanobu Matsuguchi, (Ehime Univ.)

1. 目的

ヒトの呼気中に含まれる微量のNH₃ガスをモニタリングすることで様々な疾病の早期発見に役立つとされ ている。そのために、高感度で高精度、かつ簡易な測定デバイスとしてのガスセンサが求められている。我々 は、NH₃ガスセンサの検知材料として、導電性高分子のポリアニリン(PANI)の利用を検討している。PANIは、 プロトン酸のドープによって導電性を示し、脱ドープすると絶縁性を示す。この導電性の変化はNH₃ガスの 吸脱着に応じて室温で可逆的に起こることから、室温作動型NH₃ガスセンサの検知材料として有望である。 本研究室では、粒子径が数µm 程度のポリスチレン(PSt)球状微粒子を PANI で被覆したコアーシェル型 PANI 球状微粒子 (PSt@PANI) から成る検知膜を作製することで、これまでに報告された PANI をベース材料に用 いたセンサの中でもっとも大きな応答値を得ることに成功している。しかし、実用化のためには、応答時間 や回復性、長期安定性など、まだ多くの検知特性の改善が必要である。一方、PANI を用いたセンサでは、ド ーパントに用いるプロトン酸の構造が特性に大きく影響することが知られている。そこで本研究では、スル ホ基を持ち分子構造の異なる酸をドーパントとして選択し、検知特性との関係を調べることで、さらなるセ ンサ特性の改善を目指した。

2. 実験

分散重合により作製した PSt 微粒子の懸濁液に、ポリ(2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸) (PAMPS)とアニリンモノマー、ペルオキソニ硫酸アンモニウムを加えてアニリンの酸化重合を行うことで、 PAMPS でドープした PANI で PSt 微粒子表面を被覆した(以後、PSt@PANI(PAMPS)と略す)。また、同様の 手順で、スルホサリチル酸(SSA)、またはポリ(4-スチレンスルホン酸)(PSS)でドープした PANI で被覆した微 粒子を作製した。さらに比較として、硫酸で再ドープした PANI で被覆した微粒子も作製した。それぞれの PANI 微粒子懸濁液を櫛型金電極を有するアルミナ基板上にキャストし、150 °Cで 30 分間の熱処理を行うこ とでセンサを作製した。作製したセンサは、30 °C一定の測定セルにセットし、N₂ ガスを導入して電気抵抗値 が安定化したときの値を初期抵抗値 R_N とした。その後、250 ppm の NH₃ ガスを導入した後の抵抗値を R_G と し、30 分間 NH₃ ガスを導入した後、再び N₂ ガスを 30 分間導入した。

3. 結果および考察

Figure 1 に、PSt コア 微 粒 子 と、 PSt@PANI(PAMPS)の FE-SEM 画像を示した。 PSt 球状微粒子の平均直径は 2.18 μ m であっ たのに対し、PANI で被覆後は 2.33 μ m となっ た。これより、PSt 球状微粒子が、厚さ 75 nm の PANI によって均一に被覆されていること が確認できた。他の酸でドープした PANI を 用いた場合も、被覆後に平均直径が拡大した。

次に、異なる酸でドープした PANI 球状微粒子膜 センサのNH₃ガス検知特性をFig.2に示した。縦軸の $\Delta R/R_N$ はセンサの応答値で、アンモニアガスを導入した際の抵抗 値の変化量 $\Delta R = R_G - R_N \otimes R_N$ で割った値である。高分子に スルホ基が結合した PAMPS や PSS でドープした PANI を 用いた球状微粒子センサは、低分子の硫酸でドープした PANI を用いた球状微粒子センサと比較して応答値は減少 したものの、応答時間を大幅に短縮することができた。こ の理由としては、ドーパントの高分子鎖にスルホ基が固定 されているという特徴から、PANI 鎖間のドープが可能に なり、結果として高分子鎖が PANI 鎖間を広げてガスの拡 散を容易にする働きをしたのではないかと考えられる。



Fig. 1 SEM images of (a) PSt spherical particles, (b) PSt@PANI(PAMPS).





多孔質ガラスを用いたノナナール検出チップの反応性評価

〇鈴木彩加¹, 平川陸², 村山海斗², 丸尾容子^{1,2} (東北工大院工¹, 東北工大²)

Reactivity of nonanal detection chip using porous glass <u>Ayaka Suzuki</u>,¹ Riku Hirakawa,² Kaito Murayama,² and Yasuko Y. Maruo^{1,2} (Grad. Sch. Eng., Tohoku Inst. Tech.,¹ Tohoku Inst. Tech. ²)

1. 目的

ノナナールは、健常者に比べて肺がん患者の呼気中から高濃度で検出されることが報告されており¹、肺 がんの非侵襲的なバイオマーカーとして注目されている。本研究では、トリフェニルメタン(TPM)色素とノナ ナールの反応に着目し、TPM 色素と多孔質ガラスを組み合わせたノナナール検出チップを開発した。また、 ppb レベルのノナナールを検出するため、酢酸及びりん酸を用いて作製した検出チップの反応性を評価し、 より高感度な検出を可能とする組成を検討した。

2. 実験

2.1 溶液系での反応

パラローズアニリン塩酸塩 1.40×10⁻³ mol L⁻¹、亜硫酸ナトリウム 3.50×10⁻² mol L⁻¹、塩酸 5.32×10⁻² mol L⁻¹、溶媒をイオン交換水とした混合溶液に、酢酸 1.51 mol L⁻¹ 及びりん酸 0.06 mol L⁻¹ を加え、TPM 色素混合溶液 11 mL を調製した。ノナナール溶液 6.7×10⁻⁵ mol L⁻¹を加え、その後任意時間静置した。吸光度の測定は、紫外可視分光光度計(V-730, JASCO)を用いた。

2.2 ノナナール検出チップの作製と曝露実験

検出チップの基板は、4 mm×4 mm×1 mmの多孔質ガラスを用いた。混合溶液に酢酸1.51 mol L⁻¹及びりん酸 0.01 mol L⁻¹を加えた含浸溶液 11 mL を調製し、多孔質ガラスを 24 時間含浸させた。その後窒素気流中で 24 時間乾燥させて作製した。乾燥窒素が封入された 50 L テドラーバッグにノナナール溶液とイオン交換水を注入し、任意濃度のノナナール雰囲気(25℃、RH50%)を作製した。検出チップをノナナール雰囲気中で 24 時間曝露し、曝露後は任意時間静置を行った。検出チップの吸光度の測定は、紫外可視分光光度計(U-4100, HITACHI)を用いた。

3. 結果および考察

溶液系ではノナナールと反応直後に 600 nm における吸光 度が増加し、時間経過とともに減少していくことから反応生 成物は分解されたと考えられる。検出チップでは、0 ppb 以外 の全濃度条件で時間経過とともに 620 nm における吸光度が 増加し、曝露後 168 時間静置後も減少が確認されなかったた め分解が起こらなかったと考えられる。これより、ノナナー ルの反応生成物が生成後に分解されない多孔質ガラスを用 いて実験を行った。Fig.1 に 620 nm における吸光度差とノナ

ナール濃度の関係を示す。24時間曝露直後と曝露後24時間



Fig.1 Relationship between absorbance difference at 620 nm and nonanal concentration.

静置後の 620 nm における吸光度差とノナナール濃度には正の相関があった。これより、24 時間曝露後のノ ナナール濃度算出式は(1)式で表される。

$\Delta Abs_{620} = 0.0018 \times [nonanal]$ (1)

また、検出限界は 2ppb と計算された。これは肺がん患者と健常者の呼気中ノナナール濃度の境界値と同レベルの濃度であり、この検出チップは呼気レベルのノナナールを定量することが可能であることが示唆された。

謝辞

本研究の一部は公益社団法人双葉電子記念財団の自然科学研究助成を受けてなされたものです。関係の 方々に深く感謝いたします。

(1) Patricia Fuchs, et al., Int. J. Cancer, 126, 2663-2670(2010)

多孔質ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)ゲル薄膜の作製とその HCI ガス吸着特性

〇森 一翔, 芝 駿介, 松口正信 (愛媛大院理工)

Preparation of porous poly(*N*-isopropylacrylamide) gel thin films and their HCl gas adsorption properties <u>Kazuto Mori</u>, Shunsuke Shiba, and Masanobu Matsuguchi (Ehime Univ.)

1. 目的

ポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)_(pNIPAM)膜は HCl ガスを 多量に可逆的に吸着する性質があるため、室温作動の水晶振動子型 HCl ガスセンサ用検知膜への応用が期待できる。しかし、センサと して実用化するためには、応答速度、回復性などにまだ改善が必要 であった。本研究では、水相と油相の両方が連続相として三次元網 目状に混在した両連続相マイクロエマルション(BME) (Fig.1)を重合 の反応場として利用することで、微細な三次元多孔質 pNIPAM ゲル



Fig. 1 Image of three-phase BME.

薄膜の作製を目指した。また、作製した多孔質 pNIPAM ゲル薄膜の HCl ガス吸着特性を水晶振動子を用いて 調べることで、HCl ガスセンサへの応用の可能性を調べた。

2. 実験

まず、*N*-イソプロピルアクリルアミド(モノマー)、過硫酸アンモニウム(開始剤)、*N*,*N*'-メチレンビスアクリルアミド(架橋剤)、ドデシル硫酸ナトリウム(界面活性剤)を水に溶解させ、油相となるトルエンを加えた後、 2-ブタノール(補助界面活性剤)を入れて撹拌し、1時間静置することで三相に分離した溶液を調製した。次に、 調製した溶液の中間層(BME 相)を抽出して水晶振動子上にドロップキャストした。溶液の上から *N*,*N*,*N'*,*N'*-テトラメチルエチレンジアミンを滴下した。その後、作製した膜を水に 2 時間浸漬し、最後に 80 °Cで減圧乾燥することでトルエンを除き、多孔質 pNIPAM ゲル薄膜を作製した。作製した pNIPAM ゲル膜の形態は、走 査型電子顕微鏡(SEM)を用いて確認した。また、pNIPAM ゲル膜の HCl ガス吸着特性の測定は、水晶振動子マ イクロバランス法を用いて 30 °Cで行った。水晶振動子は膜作製の前に固有共振周波数を測定した。このとき の周波数を F_0 、ゲル膜塗布後に窒素雰囲気下で 60 分安定化させた後の共振周波数を F_N とした。その後、96 ppm の窒素希釈 HCl ガスを 60 分間導入した後の共振周波数を F_g とし、最後に再び窒素雰囲気に戻した。本 研究では、応答値 *S* を *S* = ($F_N - F_p$)/($F_0 - F_N$)で定義した。

3. 結果および考察

作製した pNIPAM ゲル薄膜の表面構造を Fig. 2 に 示した。水中でゲル化させた場合、直径が 300 ~ 1000 nm の大きな孔を有するバルキーな膜が得られ た。一方で BME を重合の反応場としてゲル化させ た場合、直径が数十 nm から 100 nm の微細な三次元 多孔質構造を有する pNIPAM ゲル薄膜が得られた。

次に、作製したゲル薄膜の HCl ガス吸着特性を調 (a) Poly べた結果を Fig. 3 に示した。なお、縦軸の応答値 S は、pNIPAM 膜 1g あたりの吸着量に相当する。BME 中で重合した pNIPAM ゲル薄膜では、水中で重合した pNIPAM ゲル薄膜と比較してすばやく HCl ガスが吸着し、5 分ほどで吸 着平衡に達し、得られた応答値は約 2 倍に増加した。応答値が 大きくなった理由は、膜がより微細な多孔質構造となったこと で、pNIPAM ゲル膜の表面積が大きくなり、HCl の吸着サイト が増加したためと考えられる。また、応答速度が速くなった理 由としては、BME 中での重合によって微細な 3 次元ネットワ ーク構造が生成したことで、膜骨格内部へのガス拡散の影響を 抑制できた結果ではないかと考えている。ただし、応答の可逆 性にはまだ改善が必要であり、BME 組成を変更することでよ り微細な多孔質構造を作製することを検討している。



Fig. 2 SEM image of fabricated pNIPAM gel films: (a) polymerized in BME, (b) polymerized in water.



Fig. 3 Response to 100 ppm of HCl gas of pNIPAM gel films: (a) polymerized in BME, (b) polymerized in water.
S12会場 | S12.化学センサの新展開

ガス清山賞 座長:田村 真治(大阪大学) 2022年9月9日(金) 13:45 ~ 14:15 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

[2M12] 機能性セラミックスのガス検知機能最適化による高感度ガスセンサの開発

〇上田 太郎¹ (1. 長崎大学) 13:45 ~ 14:15 <講演番号は自動振番のため不要です>

機能性セラミックスのガス検知機能最適化による高感度ガスセンサの開発

〇上田太郎(長崎大院工)

Development of Sensitive Gas Sensors by Optimization of Functional Ceramics for Gas Detection <u>Taro Ueda (Nagasaki University)</u>

1. 緒言

半導体ガスセンサは、我々の暮らしの安全・安心を守るために、ガス漏れ警報器やアルコールチェッカー、 空気清浄機の空気質モニタリング等に広く利用されている.感ガス体である金属酸化物への貴金属ドーピン グやナノ粒子化、形態制御で特性を改善できることが報告されており、研究も盛んである.また、酸素イオ ン導電体である安定化ジルコニア (YSZ) を利用したジルコニア酸素センサは、自動車や工場の燃焼制御用セ ンサとして広く用いられている.この電極には主に Pt が使用されているが、貴金属や金属酸化物に変更する ことで、可燃性ガスや酸化性ガスに特異的に応答する特性を示すため、広く研究されている.本講演では、 清山賞受賞対象となった研究のなかから、固体電解質型ガスセンサと半導体ガスセンサについて、我々の最 近の研究成果を報告し、ガスセンサの高性能化に資する機能性セラミックスの設計指針を紹介する.

2. 電極反応場の最適化による固体電解質型センサの特性改善

筆者らは、酸素貯蔵能を有し、優れた触媒活性を示すことが報告されている酸化セリウム (CeO₂) に着目し、 Au に CeO₂を添加した検知極と Pt 参照極を YSZ に取り付けたセンサ素子が、トルエン (C₇H₈) に対して大き な負の起電力応答 (ΔE) を示すことを見出した。トルエン応答は、電極反応場である3 相界面(検知極/YSZ/ ガス) におけるトルエンの電気化学的酸化反応と酸素の電気化学的還元反応が同時に進行して生じる混成電 位により決定されると考察している。実際に、素子の空気中およびトルエン中における分極曲線を測定した ところ、Au に CeO₂を添加することで、トルエンの酸化電流値が増加することを確認した。その一方で、一 部のトルエンは 3 相界面に到達する拡散過程で燃焼して電位応答に寄与できないため応答値は減少する。そ こで、より高濃度のトルエンが 3 相界面に到達するようにするため、スピンコート法を用いて YSZ 基板上に 種々の量の CeO₂を添加した Au 薄膜検知極 (Au-nCeO₂(x), n: 8, 16, 24 wt%; x: スピンコート回数) を作製し た。その結果、CeO₂添加量が 8 wt% (n: 8) の場合は、トルエン応答は検知極膜厚の減少とともに増加した。 その一方で、CeO₂添加量が最大の場合 (n: 24) は、予想とは異なり、膜厚の増加に伴いトルエン応答値が増 加した. CeO₂はイオン導電性を示すため、Au に CeO₂を添加することで電子と酸素イオンの混合導電体とし て機能する。つまり、トルエンの電気化学的酸化反応は検知極とガスで形成される3 相界面(Au/CeO₂/ガス) でも進行し、センサ応答値に影響したことが考えられた。

3. ガス拡散性の最適化による半導体ガスセンサの特性改善

超音波噴霧熱分解法により直径が 100 nm 以下の PMMA 微粒子(直径 m nm)をテンプレートとして、多 孔質な金属酸化物を調製し、センサ特性の改善に取り組んでいる. Au を添加した多孔質(pr-)In2O3 微粒子 (pr-In₂O₃(*m*)および pr-Au/In₂O₃(*m*), *m*: 28, 70) を合成した. 粒子は全て球状で,表面には PMMA 微粒子の形状に 由来する発達した球状細孔が確認でき、pr-In₂O₃(28)は pr-In₂O₃(70)よりも細孔直径が小さく、比表面積も大 きかったが、Au の添加は、多孔質 In2O3 粉末の形態や比表面積に大きな影響を与えなかった. これらの粉末 を用いたセンサは,作動温度を 200℃ 以下とすることで,Au 未添加の場合と比較して劇的に NO2 応答を向 上できることを見出した. Au 添加により NO2 応答が向上する原因について, 拡散反射フーリエ変換赤外分光 法 (DRIFT) を用いて、金属酸化物表面へのガス吸着挙動を評価し、Auの添加が NO2応答特性向上に与える 影響を考察した. pr-In₂O₃(70)および pr-Au/In₂O₃(70)センサを用いて評価したところ,いずれも 3 種類の NO₂ 吸着種が観察された.また,それらのピークは,Auを添加したほうがより明確に確認できた.さらに,一部 のピークは、pr-Au/In₂O₃(70)センサのほうが低波数側で観察され、Au の添加により、In₂O₃表面の In と NO₂ の O との吸着強度が向上したことが示唆された.ただし, NO2 の吸着に関連するブロードなピークは, pr-In₂O₃(70)センサのほうが大きく, NO₂の吸着量は Au の添加で減少したと考えられた.また, In₂O₃に Au を添 加することで、In₂O₃ 表面への吸着酸素や水酸基の量は増加していることを確認した. したがって, Au の添 加により NO2 応答値が増加したのは、NO2 の In2O3 表面への吸着量は減少したものの、吸着強度が増加した 結果,電子的相互作用が増加し,より多くの電子が In₂O₃ から NO₂に移動した結果であると考察した.

S12会場 | S12.化学センサの新展開

ガス05 座長:板垣 吉晃(愛媛大学) 2022年9月9日(金) 14:15 ~ 14:45 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

 [2M13] アパタイト型ケイ酸ユウロピウムを用いた接触燃焼式水素ガスセンサ 〇櫻井明日紀¹、田村真治¹、今中信人¹(1.大阪大学) 14:15~ 14:30
 [2M14] 吸着燃焼を利用した COセンサの開発 ○采女泰久¹、笹原隆彦¹、小澤尚史¹、波多野博憲¹、名川良春¹(1.矢崎エナジーシステム株式会 社)

14:30 ~ 14:45

アパタイト型ケイ酸ユウロピウムを用いた接触燃焼式水素ガスセンサ

〇櫻井明日紀,田村真治,今中信人(阪大院工)

Catalytic Combustion-type Hydrogen Sensor Based on Apatite-type Europium Silicate Asuki Sakurai, Shinji Tamura, and Nobuhito Imanaka (Osaka Univ.)

1. 目的

水素 (H₂) は有力なクリーンエネルギー源であるが、爆発下限濃度が4%と低いため、迅速かつ精度よくH₂ を検知可能なセンサによりH₂漏洩を未然に防ぐ必要がある。

H₂ ガスセンサの中でも燃焼触媒と Pt コイルのみで構成される接触燃焼式センサは、小型かつ長寿命であ り、幅広いガス濃度に対して高い定量性を示すことから、実用的なその場計測用センサとして期待されてい る。しかしながら、Pt/γ-Al₂O₃触媒を用いた従来のセンサでは、H₂ガス濃度の検知に 200°C 程度の高温が必 要であり¹、触媒性能の向上によるセンサ作動温度の低温化が望まれている。低温での H₂燃焼を実現するに は、Pt に効率よく活性な酸素を供給できる材料を助触媒として導入することが効果的であり²、そのような助 触媒の候補として、酸化物イオン伝導を示すことが知られているアパタイト型ケイ酸ユウロピウム (Eu₁₀Si₆O₂₇)³ があげられる。

本研究では、低温作動可能な接触燃焼式 H₂ ガスセンサの開発を目指し、Eu₁₀Si₆O₂₇の Si⁴⁺サイトを価数変化 を起こす Mn^{2+/3+/4+}で部分置換した Eu₁₀(Si_{1-x}Mn_x)₆O_{27- δ} (0 $\leq x \leq 0.15$)を助触媒に選択し、これに Pt を担持した 7 wt% Pt / Eu₁₀(Si_{1-x}Mn_x)₆O_{27- δ}を用いた接触燃焼式センサの H₂検出特性を評価した。

2. 実験

化学量論量の Eu(NO₃)₃ 水溶液、Mn(OCOCH₃)₂ 水溶液、および Na₂SiO₃・9H₂O を用いて共沈法により Eu₁₀(Si_{1-x}Mn_x)₆O_{27-δ}を合成し、得られた粉末に Pt-PVP コロイドエタノール溶液を加え、含浸法により 7 wt% Pt / Eu₁₀(Si_{1-x}Mn_x)₆O_{27-δ}を得た。助触媒の酸素放出特性は、H₂-Ar 混合ガス流通下における水素昇温還元 (H₂-TPR) 測定により評価した。H₂燃焼活性は、固定床流通式装置を用いて触媒に H₂ -Air 混合ガスを流通させ、触媒通過後のガスをガスクロマトグラフで分析することで評価した。センサ素子はグリセリンに分散させた 触媒を白金コイルに塗布し、加熱によりグリセリンを除去することで作製した。センサ素子を取り付けたブ リッジ回路をチャンバー内に設置し、H₂存在下でのブリッジ電圧を測定することで、センサ特性を評価した。 センサ出力は V_{gas} - V_{air} (V_{gas} : H₂存在下でのブリッジ電圧、V_{air} : 空気中におけるブリッジ電圧) とした。

3. 結果および考察

合成した Eu₁₀(Si_{1-x}Mn_x)₆O_{27-δ} (0 $\leq x \leq 0.15$) 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。水素昇温還 元測定の結果、いずれの試料においても、240°C 付近に Mn の価 数変化に伴う酸素放出による還元ピークが観測され、かつ Eu₁₀(Si_{0.90}Mn_{0.10})₆O_{27-δ} が最も低温で酸素を放出することがわかっ た。また、これらの助触媒に Pt を担持した 7 wt% Pt / Eu₁₀(Si_{1-x}Mn_x)₆O_{27-δ} について室温における H₂燃焼率を調べたとこ ろ、7 wt% Pt / Eu₁₀(Si_{0.90}Mn_{0.10})₆O_{27-δ} が最も高い H₂燃焼活性を示 し、室温においても H₂を完全燃焼できることがわかった。

最も優れたH2燃焼活性を示した7wt%Pt/Eu10(Si0,90Mn0.10)6O27-6 触媒を用いたセンサのH2検出特性を調べた結果、本センサは室 温においてもH2ガス濃度の増加に伴いセンサ出力が増大し(図 1)、その90%応答時間(センサ出力値変化の90%変化するのに要 する時間)は約13秒(ガス拡散時間を含む)であり、迅速な応答 を示すことがわかった。また、センサ出力値とガス濃度との間に は直線的な関係が認められ、本センサは室温においてもH2ガス 濃度を定量的に検知可能であることがわかった。



Fig. 1. Response curve to H_2 gas concentration change from 0 to 3000 ppm for the sensor applying 7 wt% Pt / Eu₁₀(Si_{0.90}Mn_{0.10})₆O₂₇₋₅ catalyst.

- (1) 北口久雄, 水素エネルギーシステム, 30, 35 (2005).
- (2) A. Hosoya, S. Yasuhara, S. Tamura, and N. Imanaka, Chem. Lett., 44, 437 (2015).
- (3) J. Sansom, E. Kendrick, and J. Tolchard, J. Solid State Electrochem., 10, 562 (2006).

吸着燃焼を利用した CO センサの開発

〇釆女 泰久、笹原 隆彦、小澤 尚史、波多野 博憲、名川 良春 (矢崎エナジーシステム㈱)

Development of adsorption/combustion type CO gas sensor <u>Yasuhisa Uneme</u>, Takahiko Sasahara, Naofumi Ozawa, Hironori Hadano, and Yoshiharu Nagawa (Yazaki Energy System Corp.)

1. 目的

現在、電池式都市ガス警報器に搭載されている CO センサは警報濃度が中毒指標である 300ppm と低濃度 検知が必要である為、接触燃焼式では十分な出力が得られず、警報器の CO センサとして用いられていない。 ところで、これまで我々は低濃度ガスに対しても大きなセンサ出力が得られる吸着燃焼式ガスセンサを報告 している^{1,2}。これは触媒上に吸着したガスをフラッシュ燃焼させることで吸着量に依存した出力を得るもの である。しかし、CH₄、CO、H₂等の無極性あるいは低有極性ガスは γ-Al₂O₃ 上への吸着作用が弱いため、吸着 燃焼が得られないことが分かっている。そこで本研究では低濃度の CO ガス検知を目指し、γ-Al₂O₃ に各種金 属を担持した触媒を用いたマイクロガスセンサを作製し、その CO に対する応答特性を調べた。

2. 実験

シリコン基板の薄膜エアブリッジ構造上へ形成された一対の Pt マイクロヒータにガス検知素子として 15wt%M/ γ -Al₂O₃ (M = Pt, Pd, Rh, Ru, Au)、補償素子として γ -Al₂O₃ をそれぞれ塗布し、 焼成することでガスセンサを得た。検知素子および補償素子はブ リッジ回路に組み込み、ブリッジ回路の印可電圧を制御すること で任意の素子温度とした。また、本センサは 1~60 秒間 OFF、0.1 秒間 ON の間欠駆動方式とした。ON 期間中のセンサ出力をモニ タし、CO ガス中と Air 中の変化幅を ΔV とした。

3. 結果および考察

図1に15wt%M/ γ -Al₂O₃ (M = Pt, Pd, Rh, Ru, Au)を塗布して作製 した各センサの550ppmのCOに対する応答特性を示す。各セン サは30秒間 OFF / 0.1 秒間 ON の条件で駆動させ、素子温度は 300°Cにした。Pd、Rh、Ru、Auを担持した触媒ではパルス駆動 による大きなピーク波形は得られなかったが、一方でPtを担持 した触媒ではパルス加熱 ON 直後から 0.025 秒後に極大値を持つ ピーク波形が確認された。

図2にxwt%Pt/γ-Al₂O₃(x = 15, 30, 40, 50)を塗布したセンサの CO応答特性を示す。担持量の増加に伴い、吸着燃焼ピークの高 さが増加することが分かり、担持量が40wt%のときに最も高いセ ンサ感度を示した。また、15wt%Pt/γ-Al₂O₃と比較して約5倍の 値を示すことが確認された。本センサの原理を調べる為にCOパ ルス吸着測定及びBET比表面積測定を実施した結果、Pt 担持量 の増加に伴い比表面積は低下したが、一方で金属表面積は増加す る傾向が確認された。この結果より本センサの吸着燃焼現象は従 来の担体への吸着ではなく、Pt上に吸着したCOが寄与している ことが示唆される。



Fig. 1 Response profiles of the catalytic combustion type micro gas sensors utilizing $15wt\%M/\gamma$ -Al₂O₃ (M = Pt, Pd, Rh, Ru, Au) to 550 ppm CO at 300°C.



Fig. 2 Relationship between the gas sensitivity and CO concentration for the sensors utilizing x wt%Pt/ γ -Al₂O₃ (x = 15, 30, 40, 50) at 300°C.

また、間欠駆動のパルス周期、素子温度が CO 吸着燃焼特性に与える影響を調べた結果、センサ素子温度: 200°C、0.03 秒 ON、60 秒 OFF で CO を検知できることが分かり、5 年間の電池駆動が実現可能であることが分かった。

(1) T. Sasahara, A. Kido, H. Ishihara, T. Sunayama and M. Egashira, Sens. Actuators B, 108, 478(2005).

(2) T. Sasahara, H. Kato, A. Saito, M. Nishimura and M. Egashira, Sens. Actuators B, 126, 536(2007).

S12会場 | S12.化学センサの新展開

ガス06

座長:橋新 剛(国立大学法人熊本大学) 2022年9月9日(金) 14:45 ~ 15:30 S12 主催:化学センサ研究会 Zoomはこちら

- [2M15] ベイズ最適化を用いた温度変調最適化手法の提案と選択性向上に関する検討 O岩田 達哉¹、大倉 裕貴¹、佐伯 真彬¹、吉河 武文¹(1. 富山県立大学) 14:45 ~ 15:00 [2M16] センサ温度変調におけるカテゴリごとのにおい識別性能の違いとその最適化に
 - よる高精度識別 O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) 15:00 ~ 15:15
- [2M17] センサアレイによる呼吸器系疾患に関連する VOCの分類と濃度の出力 O伊藤 敏雄¹、申ゥソク¹、増田 佳丈¹(1. 産業技術総合研究所) 15:15 ~ 15:30

ベイズ最適化を用いた温度変調最適化手法の提案と選択性向上に関する検討

〇岩田達哉, 大倉裕貴, 佐伯真彬, 吉河武文(富山県立大)

Optimization of temperature modulation based on Bayesian optimization and the investigation of selectivity improvement <u>Tatsuya Iwata</u>, Yuki Okura, Maaki Saeki, and Takefumi Yoshikawa (Toyama Pref. Univ.)

1. 目的

半導体ガスセンサなどのいわゆるケミレジスタ型センサにおける温度変調は、その温度や温度変化の速度に応じたセンサ応答の時系列データから、検出対象とするガス種やにおい種の情報をより多く得ることを可能にする.これまでに我々は、温度変調のポテンシャルを最大限引き出すべく、振幅と周波数が周期的に変化するヒータ電圧波形を提案し、その有望性を実証してきた^(1,2).本研究では、データ駆動型最適化手法であるベイズ最適化を用いたヒータ電圧波形最適化手法を提案し、その有望性を検証した.さらにガスの選択的検出に関する可能性についても報告する.

2. 実験

ガスセンサに MEMS 半導体センサ(TGS8100,フィガロ技研), 対象ガスとしてにおいを模し,酢酸ブチルをベースに種々のガスを 混合したガス6種を用いた.ガス濃度はいずれも数10 ppmとなる ように調整した.これらのガスに暴露した状態でヒータ電圧を印加 したときのセンサコンダクタンス(Gs)を評価した.データは計2400 データ(6ガス種×400データ)を取得した.得られたGsを規格化した 後,高速フーリエ変換(FFT)を施し,これからデータベクトルを構築 した.その後,主成分分析(PCA)によって,次元削減を行った.ベイ ズ最適化の目的関数には Davies-Bouldin index (DBI)⁽³⁾を採用し,主 成分スコア(PC1-PC5)に対して計算した.DBI が小さいほど同一の ガス同士の分布のまとまりが小さく,異なるガス間での分布が離れ ていることを示す.したがって,DBI を最小化するようにベイズ最







against DBI.

適化を行った.一方で,主成分スコアに対し機械学習を用いた識別モデルを構築した.機械学習アルゴリズ ムにはサポートベクタマシン(線形カーネル)を用い,6回交差検証法により,識別率を評価した.

3. 結果および考察

図1に観測された DBI の最小値と試行パラメータとの関係を示す.9回の試行で DBI が11.9 から4.9 へ小 さくすることができ、ベイズ最適化による DBI 最小化に成功した.一方で、識別率と DBI の関係を図2に示 す.おおよそ、DBI が小さくなるほど識別率が大きくなっており、DBI が最適化の良い目的関数になってい るといえる.実際に最適化前後において識別率は59.2%から76.3%へ向上した.これらの結果は、ベイズ最 適化のパラメータ最適化への適用可能性を示すものである.また、試行パラメータによっては、全体の識別 率は低くとも、特定のガスに対して高い識別率を示すようなパラメータが見られた.これは本研究で提案し た温度変調技術とその最適化手法が、ガス選択性の向上にも応用可能であることを示す.

謝辞

本研究開発は総務省 SCOPE(受付番号 192105002)の委託ならびに JSPS 科研費 22H03559 の助成を受けたものです.

- (1) T. Iwata, M. Saeki, Y. Okura, and T. Yoshikawa, Sens. Actuators B, 354, 131225 (2022).
- (2) M. Saeki, Y. Okura, T. Yoshikawa, and T. Iwata, in 2021 IEEE Sensors,, p. 1-4 (2021).
- (3) D. L. Davies and D. W. Bouldin, IEEE-PAMI, PAMI-1, 224-227 (1979).

センサ温度変調におけるカテゴリごとのにおい識別性能の違いと その最適化による高精度識別

〇佐伯真彬,大倉裕貴,吉河武文,岩田達哉(富山県立大学)

Category-Dependent Odor Discrimination Accuracy Based on Sensor Temperature Modulation and Its Optimization for Highly Accurate Discrimination <u>Maaki Saeki</u>, Yuki Okura, Takefumi Yoshikawa and Tatsuya Iwata (Toyama Prefectural Univ.)

1. 目的

半導体ガスセンサは、ヒータに周期的に変化する信号(ヒータ電圧)を印加しセンサ温度を変調することで、 その振幅や周波数に応じて選択性が変化することが報告されている¹. そこで我々は、小型・低消費電力で高 精度なにおいセンシングの実現に向け、振幅や周波数が周期的に変化する変調信号をヒータ電圧として用い ることを提案し、単一素子においセンシングにおける提案手法の有望性を実証した². さらに、識別対象のに おいカテゴリに応じて変調信号を最適化する手法を構築した³. 本研究では、複数のにおいカテゴリそれぞれ に対してヒータ電圧に用いる変調信号の最適化を行い、異なるカテゴリのにおいに対して同一素子でのアダ プティブな識別可能性を検証した.

2. 実験

6種の混合ガスおよび5種のスパイスそれぞれに対し, MEMS 半導体ガスセンサ(TGS8100, フィガロ技研) を暴露した. その後, センサヘヒータ電圧を印加した時の, 各においカ

テゴリに対するセンサコンダクタンスを取得した. 本研究では、ヒータ電圧に用いる変調信号を表す式²³中のパラメータ の内、図1に示すように、変調信号の電圧の最大値および最小値、すな わちセンサの温度範囲を決めるパラメータである Voおよび Vonset をベイ ズ最適化により最適化した³.取得したコンダクタンスを最大値および 最小値で規格化した後、その周波数スペクトルから作成したデータ行列 に対し主成分分析を行い、その結果をもとにカテゴリごとにパラメータ 最適化を複数回行った.さらに各パラメータに対する4次元の主成分ス コアをもとにサポートベクターマシンを用いて識別率を評価した.



used as the heater voltage

3. 結果および考察

混合ガスの識別では P_{mix} : $V_0 = 0.9$ V, $V_{offset} = 0$ V, スパイスの識別では P_{spice} : $V_0 = 0.35$ V, $V_{offset} = 0.7$ V の時にそれぞれ識別率が最も高くなり, 混合ガスに対しては 99.3%, スパイスに対しては 97.4%の識別率が得られた. さらに, これらの最適パラメータ(P_{mix} , P_{spice})をそれぞれ用いた時の混合ガスおよびスパイスに対する識別率を評価すると, 図 2 に示すように, 混合ガスの識別では P_{spice} よりも P_{mix} , スパイスの識別では P_{mix} よりも P_{spice} を用いた時の方が高い識別率を示した.

これらの結果から,においカテゴリごとに識別に最適なヒータ電圧のパラメ ータは異なり,パラメータの最適化により,複数のにおいカテゴリに対してア ダプティブかつ高精度な識別を1種類の半導体ガスセンサで行うことが可能 であることを実証した.



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. P. Lee and B. J. Reedy, Sens. Actuators B Chem., 60, 35-42 (1999).
- (2) T. Iwata, M. Saeki, Y. Okura and T. Yoshikawa, Sens. Actuators B Chem., 354, 131225 (2022).
- (3) T. Iwata, Y. Okura, M. Saeki and T. Yoshikawa, Proc. APCOT 2022, 1-2 (2022).



Accuracy

for mixed gases **for** spices

Fig. 2. Discrimination accuracies for mixed gases (blue) and spices (orange) when using P_{mix} and P_{spice} , respectively.

センサアレイによる呼吸器系疾患に関連する VOC の分類と濃度の出力

〇伊藤敏雄, 申ウソク, 増田佳丈 (産総研)

Classification of VOCs associated with respiratory diseases and regression of their concentrations using semiconductive sensor array

Toshio Itoh, Woosuck Shin, Yoshitake Masuda (AIST)

1.緒言

新型コロナウイルスの感染に対する検査は PCR 検査や抗原検査が行われている。これらの方法は、新型コ ロナウイルスの感染が強く疑われるときの検査としては有用である。しかし、これらの方法は専門的な技術 を持つ者が行う必要があるので、呼吸器系疾患に対する日常のスクリーニング用途として簡便に実施できる 新たな方法が望まれている。そこで、半導体式センサそのものはその場でシグナルを取得できることから、 センサアレイのシグナル群を機械学習に掛けて判定する方法を検討する。この場合、呼気中の特定のガス種 のみを検知することはできないが、呼気ガスを混合ガスとして計測し傾向をつかむことで疾患のスクリーニ ングを行うことができるものと考えられる。本発表では、呼吸器系疾患者の呼気に含まれる VOC の報告を参 考に選択した 7 種の VOC に対するセンサシグナルを取得し、これらをニューラルネットワーク (NN) に掛 けて VOC 種の分類および濃度の出力を行った結果を報告する。

2. 実験方法

ガスセンサは、即時の実用性を想定するため、全て市販のセンサである TGS2600、TGS2602、TGS2603、 TGS2610、TGS2611、TGS2612、TGS2620、TGS2444(フィガロ技研製)をセンサアレイとした。呼吸器系疾 病の患者の呼気に含まれる VOC の報告に基づき、ターゲットガスとして、1) 2-Ethyl-1-hexanol、2) Diacetyl、 3) n-Propyl acetate、4) 1,3-Di-tert-butylbenzene、5) Isododecane、6) Benzilideneacetone、7) acetaldehyde を選定し た。これらの成分は、センサ評価時において、1)~6)は溶媒から、7)はパーミエーションチューブ(ガステッ ク製)からガスを作製した。揮発性の違いにより、本研究の同一条件下において 1)4)5)6)は 0.1~1.1 ppm の間 で4 点の濃度、2)3)は 1.5~16.8 ppm の間で4 点の濃度、7)は 2.0 ppm のみの濃度となった。また、代謝で呼 気に必ず含まれる 8) Acetone と 9) Isoprene は、選定したターゲットガス種に近い濃度域で存在するため、同 様に検討すべきと考えた。8)9)は標準ガスボンベのガスを希釈して 0.05~1.0 ppm の4 点の濃度とした。セン サ試料室へのガス流量は常に 200 mL/min、O2/N2 比は常に 20/80、湿度は常に 60%とした。各ターゲットガ スの導入時間は 20 分とした。それぞれの目的に応じて、2 種類の計測試験を行った。

【1】各ターゲットガスの分類と濃度の判定:1)~9)のそれぞれ単独で4種の濃度のガス[7)のみ1種の濃度] を作製してセンサアレイで計測。(1)最大濃度のガス種が正しいガス種か(≒ガス種が正しく分類されたかど うか)、(2)異なるガスが共存と判定されても正しいガス種の濃度の1/10以下か、(3)正しいガス種の濃度が本 来の濃度の±20%か、を正答率として判定基準にした。

【2】模擬患者呼気と模擬健常者呼気の識別:1),4),5),6),8),9)の混合ガス [2),3),7)は濃度が高く、これらが含 まれると簡単に識別できると判断して割愛]を「模擬患者呼気」、8),9)の混合ガスを「模擬健常者呼気」とみ なし、それぞれ幾つかの混合比で模擬ガスを作製してセンサアレイで計測。出力層に出力された数値(合計 1)を本研究ではそのまま割合と定義し、模擬患者呼気と模擬健常者呼気に区分して平均を求め、本研究で はこれを正答率とした。

3. 結果

【1】では、全データが 429 組となり、訓練データ 343 組、テストデータ 86 組とした。 (1)のみで判定したときの正答率は 96.5%を示し、ガス種の分類はほぼ正確であることが示された。今回用いた市販の 8 センサと NN で十分なガス種分類性を担保できることが分かった。(1)(2)(3)全てを満たす正答率は 53.5%まで低下した。この値をどこまで良くするのか、どの程度の性能が要求されるのかは引き続き見極めが必要である。

【2】では、全データが 182 組となり、訓練データ 145 組、テストデータ 37 組とした。NN による「模擬 患者呼気ガス」と「模擬健常者呼気ガス」の本研究における正答率は、何れも 99%以上となり、非常に高い 水準で分類できることが示された。

セッション1(一般講演/学生講演) 座長:獨古薫(横浜国立大学) 2022年9月8日(木) 09:00~10:00 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

 [1N01] 層状遷移金属炭化物 MXeneと硫化物固体電解質の界面における蓄電メカニズム
 〇川合 航右¹、北浦 弘和²、細野 英司²、中島 宏³、塚崎 裕文³、森 茂生³、林 晃敏³、大久保 將史¹(1. 早稲田大学、2. 産業技術総合研究所、3. 大阪公立大学)
 09:00 ~ 09:15

- [1N02] Li₂S複合正極の界面制御による全固体 Li-S電池の反応解析
 〇蒲生 浩忠¹、引間 和浩¹、松田 厚範¹(1. 豊橋技術科学大学)
 09:15 ~ 09:30
- [1N03] 固相法および液相法による Li₄SnS₄電解質の作製と構造評価 O木村 拓哉¹、谷垣 隼大¹、中野 匠¹、本橋 宏大¹、作田 敦¹、辰巳砂 昌弘¹、林 晃敏¹(1. 大阪公立大 学)

09:30 ~ 09:45

[1N04] 中性子/放射光 X線散乱による正極/固体電解質界面変化のその場観察 O伊藤 耕太郎¹、清水 啓佑¹、松井 直喜¹、鈴木 耕太¹、菅野 了次¹、平山 雅章¹(1.東京工業大学) 09:45 ~ 10:00

層状遷移金属炭化物 MXene と硫化物固体電解質の界面における蓄電メカニズム

O川合航右¹,北浦弘和²,細野英司²,中島宏³,塚崎裕文³,森茂生³,林晃敏³,大久保將史¹ (早稲田大学¹,産総研²,大阪公立大学³)

Charge storage mechanism at the interface between MXene and sulfide-based solid electrolyte <u>Kosuke Kawai</u>,¹ Hirokazu Kitaura,² Eiji Hosono,² Hiroshi Nakajima,³ Hirofumi Tsukasaki,³ Shigeo Mori,³ Akitoshi Hayashi,³ and Masashi Okubo¹ (Waseda Univ.,¹ AIST,² and Osaka Metropolitan Univ.³)

1. 目的

蓄電デバイスの性能向上に向け、無機固体電解質を用いた全固体電池が広く研究されている。従来の電極材料はリチウムイオンの挿入脱離に伴い大きな体積膨張収縮を示すため、充放電を繰り返すことで電極-電解質界面が剥離し、電池性能が低下する¹。一方、一般式 $M_{n+1}X_nT_x$ (M = Ti, V, Cr, Nb, Mo, etc.; X = C, N; T = O, F, Cl, OH, etc.; n = 1–3) で表される層状遷移金属炭化物/窒化物 MXene(マキシン)は、リチウムイオンの挿入脱離に伴う体積膨張収縮が極めて小さいことが知られており、全固体電池を安定に駆動する電極材料として機能することが期待される (Fig.1)²。本研究では、優れた化学的安定性および大きな充放電容量を示す Ti₃C₂T_x を全固体電池の電極材料に応用する。組み合わせる固体電解質としては、室温で混合・加圧することにより良好な固固界面を形成する Li₃PS₄ ガラスを用いた。

2. 実験

前駆体 Ti₃AlC₂を 6 mol dm⁻³ HCl および 0.9 mol dm⁻³ LiF 混合水溶液中で 15 時間撹拌し、Al を選択的に脱離 することで Ti₃C₂T_xを得た³。遊星型ボールミルを用いて Li₂S および P₂S₅(モル比 3:1)を 500 rpm で 20 時間 混合することで、Li₃PS₄ガラスを得た⁴。チタンテトライソプロポキシドおよび Li 金属(モル比 5:4)を溶解 させたエタノールに LiCoO₂粉末を分散し、80 °C でエタノールを揮発させた後、残った粉末を大気中 250 °C で 30 分焼成することで、Li-Ti 酸化物で被覆した LiCoO₂を得た⁴。粉末 X 線回折(XRD)および透過電子顕 微鏡(TEM)により、充放電に伴う試料の構造変化を追跡した。Li₃PS₄ガラスのペレットに Ti₃C₂T_x-Li₃PS₄ガ ラス混合粉末(50:50 wt%)を均一に載せ、室温 330 MPa で 5 分加圧することで電極を作製した。ハーフセル では、Li-In 合金(55:45 mol%)を対極として用いた。フルセルでは、Li-Ti 酸化物で被覆した LiCoO₂-Li₃PS₄ ガラス-アセチレンブラック混合粉末(38:60:2 wt%)を対極として用いた。

3. 結果および考察

粉末 XRD 測定の結果、Ti₃C₂T_xおよび Li₃PS₄ ガラスの合成 に成功したことが分かった^{3.4}。得られた試料を用いて全固 体セルを作製して定電流充放電試験を行ったところ、低電 流(<10 mA/g) では有機電解液を用いた時に得られる電極 特性と同様の特性(容量:196 mAh/g、作動電圧:1.4 V vs. Li/Li⁺) が確認された(Fig.1)。また、充放電後の電極に対 して XRD 測定および TEM 観察を行ったところ、Ti₃C₂T_xの 層間距離は充放電深度に依らず一定であることが明らかと なった。一方、電流密度の増加に伴い全固体セルが示す容 量は大きく減少した。この結果は、(i)Li₃PS₄ ガラスのバル ク抵抗、(ii)Ti₃C₂T_x-Li₃PS₄ ガラス界面抵抗が高いことに起因 すると考えられる。一方、MXene 電極の構造変化が小さい ことに起因して、200 サイクル後も初期容量の 79%を維持 する良好なサイクル特性が得られた。



Fig. 1 Electrode performance of $Ti_3C_2T_x$ in solid and liquid electrolytes.

参考文献: (1) R. Koerver, et al., Chem. Mater. 29, 5574–5582 (2017). (2) M. Okubo, et al., Acc. Chem. Res. 51, 591–599 (2018). (3) S. Kajiyama, et al., Adv. Energy Mater. 7, 1601873 (2017). (4) H. Kitaura, et al., Electrochemica Acta 55, 8821–8828 (2010).

謝辞:本研究は科研費 新学術領域「蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの科学」の援助を 受けて実施されたました。関係各位に深く感謝申し上げます。

Li₂S 複合正極の界面制御による全固体 Li-S 電池の反応解析

〇蒲生浩忠,引間和浩,松田厚範(豊橋技科大)

Understanding the Reaction of All-Solid-State Li-S Batteries by the Interface Control of Li₂S Composite Cathode <u>Hirotada Gamo</u>, Kazuhiro Hikima, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. Tech.)

1. 目的

全固体 Li-S 電池は,既存の Li イオン二次電池に代わる高エネルギー密度を有する次世代電池として,期待されている.しかし,正極活物質材料である Li₂S または S の乏しい電子・イオン伝導性は、その高い理論容量の利用率を制限する.これまで,正極活物質に十分な電子・イオン伝導経路を付与するために,高伝導性炭素材料や固体電解質との複合化が検討されてきた¹.大野らは,全固体 Li-S 電池の特性が正極複合体内のイオン輸送特性により制限されていることを明らかにした².本研究では,2つの異なる回転数(250 と 510 rpm)で遊星型ボールミル処理を行うことで,Li₂S と固体電解質の界面状態を制御した Li₂S 複合正極を作製した.作製した複合正極の酸化還元反応を調査することで,正極内の固体電解質の役割をより詳細に検討した. 2.実験

Li₂S を遊星型ボールミル 510 rpm, 10 h の粉砕処理をすることで, 微細化した. 微細化された Li₂S と VGCF 重量比 5:1 で混合し, 35 g の ZrO₂ ボール(直径 4 mm)を用いて 510 rpm, 10 h 混合した. 得られた混合物とメ

を重量比 5:1 で混合し、35gの ZrO₂ボール(直径 4 mm)を用いて 510 rpm, 10h 混合した.得られた混合物とメカノケミカル法によって合成した非晶質 Li₃PS₄を重量比 6:4 で混合し、35gの ZrO₂ボール(直径 4 mm)を用いて 250 rpm (Li₂S-250)または 510 rpm(Li₂S-510)で 2 h 混合した.得られた Li₂S-250 および-510 (5 mg),メカノケミカル法によって合成した Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} 固体電解質 (80 mg),Li-In 負極で構成されたセルを一軸プレスすることにより、全固体 Li-S 電池を作製した.得られた複合正極について、XRD 測定および SEM-EDS 測定による評価を行い、微細構造を評価した.また、作製した電池について、カットオフ電圧 0.6-3.0 V (vs. Li-In),動作温度 30 °C,Cレート 0.1C (0.291 mA)の条件で充放電試験を行い、電池特性を評価した.

3. 結果および考察

ミリング処理による固体電解質の粒子形態の変化を調査するために,250 rpm および 510 rpm の回転数でミリング処理を施した Li₃PS₄ について SEM 観察を行った.高回転数のボールミル処理により,より微細な二次 粒子径を有する固体電解質が形成されたことを確認した.Li₂S-250 および Li₂S-510 では,Li₂S に由来する XRD

パターンのみが観測され、半値幅から同様の結晶性を有して いることを確認した.したがって、今回適用したミリング処理 により、Li2Sの結晶性は同じ、かつ複合化された固体電解質の 微細構造が異なる複合正極を作製できた. Fig.1 に作製した Li₂S-250 と Li₂S-510 のサイクル安定性を示す. 両者共に初回 サイクルで約350 mAhg⁻¹の放電容量を示し、サイクルを重ね るごとに容量が一旦増加した.しかし,Li₂S-510の容量は徐々 に減少し、100 サイクル後の容量維持率は 59%であった.一方 で、Li₂S-250 は安定した電池特性を示した. 正極内の固体電解 質は,酸化プロセスで高い電気化学的活性を有する化学種に 分解することが知られている². したがって, Li₂S-510 では, 微細な固体電解質の形成により固体電解質と正極活物質(また は導電助剤)の界面接触面積が増大することで、分解反応が進 行したと考えられる. この分解反応の進行がサイクル安定性 を低下させると推察される.当日は,充放電曲線の微分曲線や 電気化学的インピーダンス分光を用いて反応を解析し,全固体 Li-S 電池の電気化学的反応について詳細に議論する. 謝辞

本研究は JSPS 特別研究員奨励費の助成を受けて実施された. 参考文献

- (1) Motohiro Nagai et al., J. Mater. Chem. 22, 10015 (2012).
- (2) Saneyuki Ohno et al., Adv. Funct. Mater. 31, 2010620 (2021).



Fig.1 Cycle stabilities of Li-In | Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5} | Li₂S-250 and Li₂S-510 cells cycled in the voltage of 0.6-3.0 V vs. Li-In under 0.1C at 30 °C.

固相法および液相法による Li4SnS4 電解質の作製と構造評価

〇木村拓哉,谷垣隼大,中野 匠,本橋宏大,作田 敦,辰巳砂昌弘,林 晃敏(大阪公立大学)

Solid-Phase and Liquid-Phase Synthesis and Structural Evaluation for Li₄SnS₄ Electrolytes <u>Takuya Kimura</u>, Hayata Tanigaki, Takumi Nakano, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Metropolitan University)

1. 目的

次世代電池として期待されている全固体リチウム電池の実現には,高いイオン伝導度を有する硫化物電解 質の開発が必須である.硫化物電解質は,出発原料の混合粉末を加熱し反応を進行させる固相法や,固相法 の1つであり,機械的エネルギーによって反応を進行させるメカノケミカル法,溶媒中で反応を進行させる 液相法など様々な方法で合成されている.

例えば、Li4SnS4 電解質は、固相法では orthorhombic Li4SnS4¹⁾、メカノケミカル法および液相法では hexagonal Li4SnS4^{2,3)}がまず得られる. これらの電解質は同じ局所構造ユニット SnS4⁴⁻四面体から主に構成されるが、結晶構造や室温イオン伝導度は異なり、メカノケミカル法で得た hexagonal Li4SnS4 は 1.1×10⁻⁴ S cm⁻¹、固相法 で得た orthorhombic Li4SnS4 は 7.0×10⁻⁵ S cm⁻¹の値を示す. また、液相法で得たサンプルのイオン伝導度は、 10⁻⁵ S cm⁻¹程度であることがわかっている. このように同じ組成においても、各合成方法によって得られる 電解質のイオン伝導度や構造に違いがある. 電解質探索の観点において、組成だけでなく、合成方法による 構造やイオン伝導特性の違いを検討することは重要である.

本研究では、メカノケミカル法と液相法による合成において、Li₄SnS₄電解質について生成過程の追跡や得られた電解質の特性について評価、比較を行った.

2. 実験

メカノケミカル法による合成では、出発原料である Li₂S と SnS₂ を所定の組成比となるように秤量した後、 遊星型ボールミル装置でメカノケミカル処理を行うことで、試料粉末を得た.液相法による合成では、出発 原料である Li₂S と Sn, S を所定の組成比となるように秤量した後、イオン交換水を加え 80°C で 24 時間攪拌 した.その後、水溶液を 150°C で 3 時間真空熱乾燥させることで試料粉末を得た.得られた試料粉末につい て、X 線回折(XRD)測定や Raman 分光分析、交流インピーダンス法によるイオン伝導度の評価を行った.

3. 結果および考察

メカノケミカル法および液相法により合成した Li₄SnS₄の XRD パターンより, hexagonal Li₄SnS₄ が得ら れたことがわかった.

Fig. 1 にメカノケミカル法および液相法により得ら れたサンプルの Raman スペクトルを示す. どちらのサ ンプルにおいても、350 cm⁻¹付近に SnS4⁴⁻四面体に帰属 可能なバンドが観測された.また、メカノケミカル合成 サンプルでは、290 cm⁻¹付近に四面体が連結した SnS3²⁻ ユニットに帰属可能なバンドも観測された.また、液相 合成時の水溶液の Raman スペクトルより、SnS4⁴⁻が存 在することがわかった.

このことから、メカノケミカル合成サンプルが複数 の構造ユニットを有することに対して、液相合成サン プルは、反応進行時から直接単一の構造ユニットを有 することが明らかになった.



(2) K. Kanazawa *et al.*, *Inorg. Chem.* 57, 9925 (2018).
(3) 谷垣ら, 第 23 回化学電池材料研究会ミーティング 2-08 (2022).



Fig. 1 Raman spectra of Li₄SnS₄ prepared *via* a mechanochemical process and liquid-phase synthesis.

中性子/放射線X線散乱による正極/固体電解質界面変化のその場観察

O伊藤耕太郎(D2, ito.k.bc@m.titech.ac.jp)¹, 清水啓佑², 松井直喜², 鈴木耕太², 菅野了次², 平山雅章¹ (東工大 物質理工¹, 東工大 科学技術創成研究院²)

In-situ observation of cathode/solid electrolyte interface change in all-solid-state batteries using neutron / syncrotron X-ray scattering

ITO Kotaro,¹ SHIMIZU Keisuke,² MATSUI Naoki,² SUZUKI Kota,² KANNO Ryoji² and HIRAYAMA Masaaki¹(Tokyo Tech, Sch. of Mat. ad Chem. Eng.¹, Tokyo Tech, Inst. of Innovative Res.²)

1. 目的

全固体リチウム電池の正極/固体電解質界面における反応抵抗と,固体電解質側界面近傍におけるイオン 分布との関連が指摘されている^[1,2].詳細理解には電池動作時における界面を非破壊でその場観察することが 重要である.放射光X線および中性子線は,透過力が高いため,電池部材に埋もれた正極および固体電解質 界面近傍を観察可能であることに加えて,中性子線はLiの検出が可能である.本研究では,中性子反射率 (NR)法で充放電時の正極/固体電解質界面の構造データを取得した.放射光X線回折測定と電気化学測定か ら得られる組成・構造情報と組み合わせることで,界面領域のイオン濃度分布を解析し,電気化学反応との 関連を調べた.

2. 実験

RF スパッタリング法で SrRuO₃集電体,および LiCoO₂(LCO)正極のエピタキシャル薄膜を SrTiO₃(100)単結 晶基板上に合成した.LCO 電極上に Li₃PO₄(LPO)固体電解質,Li 負極をそれぞれ RF スパッタリング法,真 空加熱蒸着法を用いて積層させることで薄膜電池を得た.放射光 XRD は,SPring-8 BL22XU 内に設置された 多軸回折計および NaI シンチレーションカウンター検出器を利用し,電流印加を行いながら,003 および 104 反射をオペランド測定した.*In-situ* NR は,J-PARC MLF, BL16 内に設置された time-of-flight 反射率計(SOFIA) にて,所定の容量まで電流印加した後,開回路電圧が平衡に達してから測定した.いずれの測定においても, 大気による Li の失活を防ぐため,真空排気可能な自作の電気化学セル内に薄膜電池を設置した.

3. 結果および考察

作製した薄膜電池は電圧範囲 4.2 V-3.0 V において, 初回充電 166 mAhg-1,初回放電容量142 mAhg-1を示した.放電容量は理論値に 近く, LCO 膜全域が反応することを確認した.2 サイクル以降, 不可逆容量は1mAhg⁻¹以下となり,優れたサイクル特性を示した. Fig.1 に電池作製後(OCV),初回充放電および2回目放電後におけ る in-situ NR スペクトル解析結果と中性子散乱長密度(nSLD)プ ロファイルを示す. 薄膜電池では解析パラメータ数が多く(各層 の膜厚, SLD, 粗さ), 構造モデルの特定が難しい. パラメータ数 を減らすため、LCO 膜内部の SLD 値を充放電容量から見積もら れる Li 量と operando XRD から求めた格子体積を基に決定し, NR 解析で固定した. OCV では Li/Li₃PO₄/LiCoO₂/SrRuO₃の4 層モデル で実験値と良好に一致した.一方,初回充電以降は電解質側界面 層(10~20 nm)を導入した5層モデルで実験値との一致が向上し た. LCO は充放電前後で膜厚変化はなく、界面層は LPO に由来す る. 界面層の nSLD 値は LPO よりも高く, "Li は負の nSLD を持 つことから,Li 欠損の導入が示唆された. 電気化学インピーダン ス解析で界面層形成後に反応抵抗が減少したことから、固体電解 質側界面での組成変化が正極界面反応の速度と可逆性に影響する 可能性を明らかにした.

[1] J. Haruyama et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, (2017) 9, 1, 286–292.
[2] J. Haruyama et al., Chem. Mater., (2014) 26, 14, 4248-4255



Fig 1. Observed and calculated *in-situ* NR spectra and SLD profiles at OCV, 1stC, 1stD and 2ndD conditions.

セッション2(特別講演) 座長:大久保 將史(早稲田大学) 2022年9月8日(木) 10:00 ~ 10:30 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[1N05] 結晶化ガラス界面の分子振動に基づくイオン輸送解明

○尾原 幸治¹ (1. 高輝度光科学研究センター)10:00 ~ 10:30

結晶化ガラス界面の分子振動に基づくイオン輸送解明

O尾原幸治¹(高輝度セ¹)

Elucidation of Ion transport Based on Molecular Vibrations at the Interface of Sulfied Glass-ceramics Koji Ohara¹ (JASRI/SPring-8¹)

1. 目的

ガラスのイオン輸送現象を分子レベルで理解し制御することは、全固体電池の実用化における固体、特に ガラス電解質の開発に必要不可欠である。有力な固体電解質候補の Li₃PS4 結晶化ガラスは室温で PS4³⁻アニオ ン分子振動(パドルホイール効果とも呼ばれる)とカチオン Li⁺イオン輸送に強い相関があること、さらにカ チオンの相関拡散(リチウムイオン同士の相互作用)が高いイオン輸送の本質であると提案されている¹.し かし、ガラス構造内における Li⁺イオンの状態は無秩序であるとみなされ議論されていない。そこで、我々は 化学結合をトポロジカルに解析する Bader 解析²と第一原理分子動力学法(AIMD)の組み合わせにより、ガラ スおよび結晶化ガラス中の Li イオンの電荷状態変遷を評価し、その理解からイオン輸送を理解することを目 的とした。

2. 実験および計算

Li₃PS₄のガラスおよび一部結晶化したガラスは,510 rpmの回転速 度で116 hおよび130 hミリングすることにより合成された.作製 した試料について,SPring-8のBL04B2 ビームラインにて X 線全散 乱実験,J-PARCのMLFのBL21 にて中性子全散乱実験,JEM-2100Fを 用いて TEM 測定を実施した.得られた全散乱データより二体分布関 数(PDF)データをフーリエ変換より求めた.

AIMD シミュレーションは NVT アンサンブルにて,DFT に基づいて 2fs の時間ステップで実施された.数百ステップの平衡化 AIMD 実行 の後、約 2,000 ステップの本番実行が行われた.PS4³⁻アニオンは平 衡化および生成ランの間,結合の切断は観察されなかった.平衡計 算の終了後,原子配置を 800 ステップ(すなわち 1.6 ps)にわたって サンプリングした.次に、Bader 電荷解析を各 Li イオンに対して 行い,各イオンの部分電荷を推定した.各軸に対して 0.2Å のグリッ ドサイズを使用した.電子密度のトポロジーを用いてゼロフラックス 面を基準に領域を分割し,解析した.

3. 結果および考察

図1は、1.6 ps 間の AIMD シミュレーションにて求めた Li₃PS4 ガラ スの Li イオンの価数変遷である.見てわかるように価数も振動して おり、これら Li イオンの振動を詳細に解析することにより、我々は 最終的に Li₃PS4 においてガラス、結晶にかかわらず 3 種類の Li イオ ンが同様に存在することを発見した.さらに、イオン伝導性が向上す る一部結晶化した Li₃PS4 結晶化ガラスの構造について、X線、中性 子、電子線の PDF を再現する機械学習ポテンシャルを組み合わせた 逆モンテカルロ(RMC)シミュレーションより構築した.その結果、 図2 に示すような電荷雲を持つ自由度の高い Li イオン(分類 3)が 4.0-5.0 Å の距離で協調的に存在することを発見した.

Li イオンの電荷状態を考慮することで,ガラス中のLi イオンに状態が異なるものが存在し,瞬間的かつ時間平均構造となる PDF のデータからも,分類 3 のLi イオンが 4.0-5.0 Å の距離で存在することを確認した. このような Li の協調的存在が,結晶化ガラス界面構造において高イオン伝導性発現の要因である可能性が示唆された. (1) J. G. Smith, D. J. Siegel, *et al.*, *Nat. Commun.* 11(1), 1483 (2020). (2) A. Walsh, *et al.*, J. Phys. Chem. Lett. 8(9), 2074 (2017).



Figure1 Mean valence and variance during 1.6 ps for the Li ions as evaluated by AIMD simulation and Bader charge analysis.



Figure2 Visualization of charge density of the Li3-type ions based on the charge density obtained using the Bader method.

セッション3(一般講演/学生講演) 座長:木村勇太(東北大学) 2022年9月8日(木) 10:45~12:00 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[1N06] リチウムイオン伝導体単結晶育成とイオン伝導特性 〇丸山 祐樹¹、Salma Most Umme¹、大神田 康平¹、長尾 雅則¹、綿打 敏司¹、田中 功¹(1. 山梨大学) 10:45 ~ 11:00

- [1N07] 多結晶 Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃における粒界イオンダイナミクスの SIMSによる可視化 O長谷川 源¹、桑田 直明¹(1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構) 11:00 ~ 11:15
- [1N08] 電気化学測定と角度分解測定を同時に実現する実験室型 HAXPES測定システムの開発 〇岩間 司^{1,2}、増田 卓也^{1,2}(1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構)

7石间 り 、 垣口 早じ (1. 10, 伊迪入子、 2. 初貝・ 約科伽カ

11:15~ 11:30

- [1N09] SiO_x薄膜電極/固体電解質間の界面 Li⁺移動抵抗に酸素量 xが与える影響 O杉本 稜介¹、丸本 晃平¹、春田 正和²、稲葉 稔¹、土井 貴之¹(1. 同志社大学、2. 近畿大学) 11:30~ 11:45
- [1N10] 電極・電解質界面の反応力場開発と分子動力学シミュレーション O小林 ^{高1} (1. 名古屋工業大学)

11:45 ~ 12:00

リチウムイオン伝導体単結晶育成とイオン伝導特性

〇丸山祐樹¹, Salma Most. Umme¹, 大神田康平¹, 長尾雅則¹, 綿打敏司¹, 田中功¹(山梨大¹)

Growth and ionic conductive properties of lithium-ion conductor single crystals

<u>Yuki Maruyama</u>,¹ Most. Umme Salma,¹ Kohei Ookanda,¹ Masanori Nagao,¹ Satoshi Watauchi,¹ and Isa Tanaka¹ (Univ. Yamanashi¹)

1. 目的

リチウムイオン伝導体バルク単結晶は、物質本来の電気化学特性を明らかにして高性能全固体リチウムイ オン二次電池の開発に必要不可欠な材料である. 我々は、層状構造特有のイオン伝導異方性に着目し、ダブ ルペロブスカイト型構造を有するリチウムイオン伝導性酸化物の単結晶育成し、イオン伝導異方性を明らか にすることを目的とし、これまでに赤外線集光加熱による溶媒移動浮遊帯域溶融(Traveling solvent floating zone: TSFZ) 法により、Li_{3x}La_{2/3*}TiO₃ や Li_xLa_{(1-x)/3}NbO₃ などの分解溶融化合物の単結晶の育成に成功し、イ オン伝導異方性を明らかにしている^{1,2}.本研究対象物質のダブルペロブスカイト型構造を有する Li_xLa_{(1x)/3}TaO₃ は、Li,La 層と TiO₆ 八面体層が *c* 軸方向に積層した層状構造をとり、結晶構造から Li イオン伝導 に異方性があることが推測される.そこで本研究では、イオン伝導異方性を明らかにするために、TSFZ 法に より育成条件を検討して Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ 単結晶を育成し、育成単結晶のイオン伝導特性を調べた.

2. 実験

原料の Li₂CO₃, La₂O₃, Ta₂O₅ を Li_{0.18}La_{0.27}TaO₃ 組成 (x = 0.18) になるようにそれぞれ秤量し混合した. 混合粉末を空気中で 800°C, 2 h 仮焼し, 再混合後, 1500°C, 24 h 本焼成した. 本焼成粉末を棒状に成形し, ラバープレス法により加圧したのち, 1500°C, 5 h 焼結して原料棒とした. 溶媒は, 原料組成よりも 8 mol% LiTa₃O₈ 不足側の組成として, 原料作製と同様の操作で合成した. 結晶育成には, 四楕円型赤外線加熱炉を用いて, アルゴン雰囲気中, 育成速度 5-10 mm/h で行った. 光源には 500-1000 W ハロゲンランプを用いた. 結晶評価では, 原子吸光分析により結晶中の Li 濃度を求め, 電子線プローブマイクロアナライザーにより La₂Ti₂O₇ 単結晶, BaTa₂O₆ 単結晶を標準試料に用いて, La および Ta の定量分析を行った. 背面反射 Laue 法および二次元検出器を用いた X 線回折分析により育成結晶の方位を同定した. また, 交流インピーダンス 法により育成結晶のイオン伝導度とその温度依存性を測定した.

3. 結果および考察

これまでの研究によって Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ は, Ta 過剰相と液相に 分解溶融することがわかったため, 原料組成よりも 8 mol% LiTa₃O₈ 不足側の組成の溶媒を用いて TSFZ 育成を行った. Fig.1 に示すように, アルゴン雰囲気中で育成することで, 直径約 5 mm, 長さ約 20 mm のクラックのない Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ 単結晶を得た.

Table 1 に Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ 育成結晶および焼結 体のイオン伝導度と活性化エネルギーを示す. Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ 結晶の [110] と [001] のイオ ン伝導度は、 $\sigma_{[110]} = 2.8 \times 10^{-5}$ S/cm および $\sigma_{[001]} = 1.8 \times 10^{-5}$ S/cm であることがわかり、その異 方性は $\sigma_{[110]}/\sigma_{[001]} \approx 1.6$ であった. さらに、育 成結晶中の Li 濃度は、x = 0.086(1) であり、 仕込み組成よりも低いにもかかわらず、Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ 単結晶では、Li_xLa_{(1-x)/3}TaO₃ 焼結体 (x = 0.18) よりも約 5 倍高いイオン伝導度を示 した.また、活性化エネルギーは、 [110] で最 も低い値を示した.これらの結果は、c 軸方向

Growth direction Growth direction の 成よりも 8 mol% 成を行った. Fig.1 とで,直径約 5 mm, 新生見た得た Fig.1 Li La, arTaO



 Table 1
 Ionic conductivities and activation energies of LLTaO samples.

Sample	Ionic conductivity σ (10 ⁻⁵ S·cm ⁻¹)	Activation energy E _a (eV)
Single crystal [110]	2.8	0.29
Single crystal [001]	1.8	0.34
Polycrystalline LLTaO ($x = 0.18$)	0.53	0.31

よりも ab 面内のイオン伝導度が高いことを示しており, [001] の Li⁺ イオンの移動度がイオン伝導度を支 配していることを示唆している.

(1) Y. Maruyama et al., R. Soc. Open Sci., 5, 181445 (2018).

(2) M. S. Ali et al., Solid State Ionics., 350, 115330 (2020).

多結晶 Lio.29Lao.57TiO3 における粒界イオンダイナミクスの SIMS による可視化

〇長谷川源,桑田直明(物材機構)

Visualization of grain boundary ion dynamics in polycrystalline Li_{0.29}La_{0.57}TiO₃ with SIMS <u>Gen Hasegawa</u> and Naoaki Kuwata (NIMS)

1. 目的

バルク拡散,粒界拡散,異種界面でのイオンダイナミクスのうちどの過程がイオン伝導を律速しているか は全固体電池の開発において最も重要な問いの一つである.本研究では,SIMSを用いた同位体トレーサー実 験の解析により,粒界でのイオンダイナミクスを可視化することを目的とする.高いLi⁺イオン伝導性を持つ 固体電解質材料であるLi_{0.29}La_{0.57}TiO₃(LLTO)をモデル材料とし,Li⁺イオン伝導におけるバルクと粒界の寄 与を⁶Li同位体トレーサー実験,PFG-NMR,インピーダンス分光法(IS)を用いて評価した.

2. 実験

試料は東邦チタニウムから購入したLLTO 多結晶を用いた.同位体交換には1mol L⁻¹の濃度の⁶LiNO₃水溶液(⁶Li: ⁷Li = 95:5)を使用した.試料端のみを溶液に浸漬し,室 温 (23°C)で同位体交換を行った(Fig.1).同位体分布の 観測には TOF-SIMS5 (ION-TOF)を使用し, -110° Cで測 定した.測定後の試料を電気炉内で熱処理して拡散を進行 させ,もう一度 SIMS 測定を行うことで拡散係数の温度依 存性を評価した(Fig. 1).⁷Li-NMR 測定は40–120°Cの間 では ECA-400 (JEOL), 120–450°C の間では ECA-500 (JEOL) と高温拡散プローブを用いた.伝導度は IS で評 価した. $-33-197^{\circ}$ C の間では 4990EDMS-120K(東陽テク ニカ)を使用し,24–461°C の間では ProboStat (NORECS) と, Solartron 1260 (Solartron Analytical)を使用し測定を 行った.

3. 結果および考察

室温で⁶Li同位体交換を行った直後と200℃で3.75hア ニール後の SIMS プロファイルを Fig. 2a の黒丸(•)と赤 丸(•)で示す.この分布は拡散方程式をもとに解析する ことができ、有効拡散係数 $D_{\rm eff}$ は室温で 8.3 × 10⁻⁹ cm²s⁻¹, 200°C で 6.6×10⁻⁷ cm²s⁻¹と求まった. IS (■), PFG-NMR (o), SIMS (△) で測定した Li 拡散係数の温度依存性を Fig. 2b に示す. IS で観測されたバルク伝導度は NMR の結 果とよく一致した. SIMS で測定されたDeffは他の手法と比 較して小さい値を示した. これは粒界の影響を受けている ためである. 粒界拡散係数Dgbを議論するために SIMS マ ッピング測定を行った (Fig. 3b). 同位体濃度が粒界で大き く変化していることがわかる (Fig. 3a). 連続の式より粒界 での濃度変化ACと NMR で測定したD_{bulk}から粒界拡散の 大きさを算出し、その値は $D_{\rm gb}/\delta = 2.8 \times 10^{-6} \, {\rm cm \, s^{-1}}$ となっ た. 平均粒子径 15 μ m と D_{bulk} , D_{gb}/δ をもとに D_{eff} を算出 すると 3.6×10⁻⁹ cm²s⁻¹となり、長距離拡散から求まるD_{eff} $(8.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1})$ と一致する.

以上より本研究ではLLTOの粒界拡散をSIMSより初めて可視化した.マッピング測定から得られた D_{gb} は D_{bulk} の値と組み合わせることにより,長距離のイオンダイナミクス (D_{eff})を説明できることを示した.



Fig. 1 Schematic of ⁶Li isotope exchange and SIMS line measurements.



Fig. 2 (a) SIMS line profiles of LLTO and (b) temperature dependence of Li diffusion coefficient with different techniques.



Fig. 3 (a) Line profile of ⁶Li isotope ratio across a grain boundary and (b) SIMS isotope mapping of LLTO.

電気化学測定と角度分解測定を同時に実現する実験室型 HAXPES 測定システムの開発

〇岩間司^{1,2}, 增田卓也^{1,2} (北大¹, NIMS²)

Development of a laboratory-based HAXPES apparatus enabling angle resolved measurements under bias applications <u>Tsukasa Iwama</u>,^{1,2} Takuya Masuda,^{1,2} (Hokkaido Univ.,¹ NIMS.²)

1. 目的

全固体電池の広範な普及に向けた課題の1つとして高レートでの充放電を可能とするイオン伝導度の向上 があげられており、個別の材料レベルのみならず、電極/固体電解質界面におけるイオン輸送抵抗の起源の 解明を目指した研究が推進されている¹。

硬 X 線光電子分光法(HAXPES)は、汎用的な X 線源である Al Kα線(1488 eV)よりも高エネルギーな(5~10 keV)硬 X 線を照射することによって発生する高い運動エネルギーを持った光電子を分析するものであり、試料表面から比較的深い領域(10 nm 以上)の化学組成や電子状態に関する情報を非破壊的に得ることができる手法である。このような特徴から HAXPES は複層構造を有する固体試料において表面層によって埋もれた界面の非破壊分析に用いられてきた²。

本研究では、電極相に埋もれた固体酸化物系電解質の電子状態・化学組成を深さ分解分析することが可能 な実験室型硬X線光電子分光(HAXPES)装置を開発して、電圧を印加した状態での界面イオン伝導度の支 配因子解明を目指した取り組みを進めている。装置の原理実証として、電圧印加に対する金属試料の光電子 ピーク位置の変化を観察、半導体表面上の酸化物の厚さを決定したほか、充放電前後における薄膜電池試料 の電極反応及び界面観察を実施した。

2. 方法

真空中に保持された試料に対して電気化学測 定と角度分解測定を可能にするサンプルホルダ 一、電圧印加機構を開発した。

試料への電圧印加が可能であることを実証す るために、2つの金の標準試料を作用極(WE)と 対極(CE)として用い、ポテンショスタットを介 して Fig.1 (a)のような回路を形成した。WE はア ナライザーと等電位、CE はアナライザーから絶 縁されている。WE-CE 間にさまざまな電圧を印加 した状態における金の光電子ピーク位置の変化 を観察した。

3. 結果および考察

Fig.1 (b) にサンプルホルダーに対して直流電 圧を印加した時の Au 4f 光電子ピークを示す。ア ナライザーと等電位な WE は印加電圧に依らず 同一なピークを示したのに対して、アナライザー から絶縁された CE の光電子ピーク位置は印加電 圧およびその極性に合致したピークシフトを示 した。このように、真空中に保持された試料に対 して 真 空外 部 から 電 圧 を 印 加 した 状態で HAXPES 測定ができるということが実証された。

発表においては充放電時における薄膜電池の 計測結果についても詳細に報告する。

- Vardar, G. et al. Chemistry of Materials 30, 6259-6276 (2018).
- (2) Kobayashi, K. et al. Applied Physics Letters 83, 1005-1007 (2003).



Fig.1 (a) Schematic illustration of the sample holder for bias applied HAXPES. (b) Au 4f photoelectron spectra in each electrode under bias condition.

<講演番号は自動振番のため不要です>

SiOx 薄膜電極/固体電解質間の界面 Li⁺移動抵抗に酸素量 x が与える影響

O杉本稜介¹, 丸本晃平¹, 春田正和², 土井貴之¹, 稲葉 稔¹ (同志社大¹, 近大²)

Effect of oxygen content x on Li⁺ transfer resistance between SiO_x thin film electrode and solid-state electrolyte <u>Ryosuke Sugimoto</u>,¹ Masakazu Haruta,² Takayuki Doi, and Minoru Inaba² (Doshisha Univ.,¹ Kindai Univ.²)

1. 目的

安全性の高い二次電池として、大気中で安定な酸化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池 (LIB)が注目されている。しかし、一般的に酸化物系固体電解質は硬くもろいため、電極との接合性が低い。 既存の液系 LIB と同等の電池性能を得るためには、固体/固体界面の抵抗低減が不可欠であるが、そのために 界面抵抗率の定量的議論が有効と考えられる。そこで、本研究では、モデル電極として高容量負極活物質で ある SiO_x 薄膜と、酸化物系固体電解質 Li_{6.6}La₃Zr_{1.6}Ta_{0.4}O₁₂ (LLZT)を用いて固/固界面の抵抗解析を行った。固 /固界面及び固/液界面の抵抗を定量的に比較するため、表面が平滑な LLZT ペレットに SiO_x 薄膜をスパッタ することでモデル界面を形成し、交流インピーダンス法により単位面積当たりの抵抗を求めた。SiO_x 負極は 初回充電時に副生成物を生じる¹⁾。そこで、酸素量 x が異なる SiO_x 薄膜を用いて充放電性能および界面 Li⁺移 動抵抗を調べ、副生成物が界面 Li⁺移動に与える影響を考察した。

2. 実験

精密研磨またはサンドペーパーを用いて研磨を施した LLZT 固体電解 質(0.5 mmt、15 mmφ)の片面に Au 薄膜を DC スパッタし、その反対側の 面に RF マグネトロンスパッタリング法により SiO_x 薄膜(100~250 nmt、7 mmφ)を成膜した。このとき酸素ガス流量を 0~1 sccm の範囲で調節し、酸 素量 x を 0~1.8 の範囲で制御した。続いて、Au 薄膜上に Li 対極 (0.2 mmt、 13 mmφ)を張り合わせ、SiO_x|LLZT|Au-Li ハーフセルを作製した。充放電 試験は、温度 30℃、電圧範囲 0.020-1.5 V で行い、充放電速度は 1-10 サ イクル目が 0.1 C レート(10 時間で理論容量に達する電流値)、11-100 サイ クル目は 0.2 C レートとした。放電は定電流モード、充電は定電流・定電 圧モードで行った。所定のサイクル後に満放電容量の 50%まで充電して 定常状態を保持し、交流インピーダンス測定を行った。交流印加電圧は 10 mV、周波数範囲は 7 MHz~0.5 Hz とした。

3. 結果および考察

Fig.1 に SiO_{0.4}薄膜/精密研磨 LLZT 界面および SiO_{0.4}薄膜/電解液界面の Arrhenius plot を示す。これらの結果より、固/固界面の Li⁺移動の活性化エ ネルギーは固/液界面より 0.083 eV 低いと分かった。一方、30℃における 固/固界面抵抗率は 360.6 Ω cm² であり固/液界面抵抗率 58.9 Ω cm² の 6 倍 であった。Fig.2 に SiOx|LLZT|Au-Li ハーフセルのナイキストプロットと 等価回路を示す。R_{et1}は LLZT|Au-Li 界面、R_{et2}は SiO_x|LLZT 界面の Li+ 移動抵抗を表す。Li-Au|LLZT|Au-Li セルを交流インピーダンス測定する と、特性周波数が約2kHzの円弧が1つ現れたため、この円弧のCPE定 数を Fig2 の等価回路に帰属してフィッティングを行い、R_{ct2}を求めた。 SiOxのxを0から0.40、0.86、1.23に上昇させると、R_{ct2}がそれぞれ643 から 1209、1666、1804 Ωに増加した。これらの結果より、酸素量 x の増 加に伴い SiO_x|LLZT 界面の Li⁺移動抵抗が増大することがわかった。初回 充電時、SiOx が Li⁺と不可逆的に分解反応して Li₂O や Li₄SiO₄ などの副生 成物が生じ、界面に留まる¹⁾。この副生成物が SiO_x|LLZT 界面の Li⁺移動 を阻害するため、xと Ret2に正の相関が認められたと推測される。当日は SiOxの充放電特性や充放電サイクル後の形態変化について議論する。 (1) H. Takezawa et al., J. Power Sources, 244, 1491 (2013).



Fig.1 Temperature-dependence of interfacial resistance between SiO_x and precisely polished LLZT, and between SiO_x and 1 M LiPF₆/EC+DEC (1:1 by vol.).



Fig.2 Nyquist plots of Li-Au | #2000-polished LLZT | SiO_x cells at 50 % SOC in the 4th cycle.

<講演番号は自動振番のため不要です>

電極・電解質界面の反応力場開発と分子動力学シミュレーション

〇小林 亮¹ (名工大¹)

Development of reactive force-field for electrode/sold-electrolyte interface <u>Ryo Kobayashi</u>,¹ (Nagoya Inst. Tech.¹)

1. 目的

安全性・耐熱性・エネルギー密度の高い次世代リチウムイオン電池候補として全固体電池の開発が盛んで あり、イオン伝導度の高い固体電解質材料のみならず電極と固体電解質界面において低抵抗かつ機械的に安 定な界面となることが求められる.しかしながら、多くの電極・電解質界面において接着性が悪かったり、 Li デンドライトを形成してしまうなどの問題がある.しかしながら、複雑界面における過渡的状況を実験的 に観測することは難しくLi デンドライト形成機構の理解が不十分であり解決に至っていない.本研究は、電 極・電解質界面の分子動力学シミュレーション(MD)を行うための原子間力場(ポテンシャル)の構築を目的 とする.

2. 実験

Li 金属および LLZ0 セラミックス,また原子間の電荷移動を扱うために電荷可変型のクーロン相互作用を 採用し、それに伴う相互作用変化を扱うためにクーロン相互作用以外には Modified EAM (MEAM)ポテンシャ ルを採用する.種々の組成・構造での形成エネルギーや動径分布関数などを再現するよう力場パラメータを 最適化する.その際、単元系から化合物系へとパラメータを段階的に最適化してくことで、一度に最適化す るパラメータ数を抑制して効率的な力場構築を行う.種々の組成・構造の形成エネルギーを再現可能な力場 を構築し、その Li/LLZ0 界面における性質の検証を行う.

3. 結果および考察

パラメータ最適化を行った力場は, Li, La, Zr, 0 の 4 元素の間の様々な組成・構 造において第一原理計算から得られる各元 素の原子当たり Bader 電荷をよく再現す る. また, 種々の組成・構造の形成エネル ギー差をよく再現することが示された.こ のことは、この力場を用いたシミュレーシ ョンにおいて、Li/LLZO 界面で形成される 構造や第二相形成などがよく再現されるこ とが予期される.この力場を用いて構築し た Li/LLZO 界面モデルを右図に示したが, 界面における Li 原子の電荷が金属 Li 側の 0価から LLZ0 側の1価に自然に変化して いる様子が再現されている.講演では、力 場構築の詳細および力場を用いた Li/LLZO 界面シミュレーション詳細について議論す る.



図 1(a)反応力場を用いて得られた Li/LLZ0 界面の安定構造 と(b)原子電荷の空間分布.

セッション4 (特別講演) 座長:入山 恭寿(名古屋大学) 2022年9月8日(木) 12:00 ~ 12:30 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[1N11] リチウムイオン電池負極と SEI形成

〇稲葉 稔¹ (1. 同志社大学) 12:00 ~ 12:30 <講演番号は自動振番のため不要です>

リチウムイオン電池負極と SEI 形成 O稲葉 稔(同志社大学理工学部)

SEI formation on the negative electrodes in lithium-ion batteries <u>Minoru Inaba</u> (Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University)

EV 用途のリチウムイオン電池(LIB)としては、現状の 150-200 Wh/kg のエネルギー密度では実用的な航続 距離が得られず、300~500Wh/kg の高エネルギー密度の蓄電池開発が必要とされている。LIB の高エネルギ 一密度化に向けては、高容量負極、正極の開発が不可欠であり、負極では黒鉛に代わって、シリコン負極、 リチウム金属負極の実用化が期待されている。しかし、実用化に向けてはさまざまな課題が残されており、 これらの新規負極材料の実用化には特に溶媒分解と不動態皮膜(Solid Electrolyte Interphase, SEI)の制御が不可 欠である。負極上での溶媒分解と SEI 形成に関する研究は、1970 年代のリチウムー次電池の頃から始まり、 1990 年代の後半からはさまざまなその場測定法や放射光を用いた新しい分析法が加わり、非常に活発になっ ている。しかし、50 年にわたり議論されてきたにもかかわらず、未だにその実態は明らかになっていないの が現状である。

SEIの概念は Peled により 1979 年に始めて導入され¹、その後さまざまな研究者によって今日までにリフ ァインされてきている²。最もベースとなるモデルが Peled のモザイクモデル³であり、このモデルでは有機、 無機物質がモザイク状に負極表面に皮膜として存在するとする。表面皮膜の組成に関しては、赤外分光法、 XPS、GS-MS などの分析手法で解析が行われてきた。初期には XPS による分析の結果から、LiF や Li₂CO₃、 Li₂O、LiOH などの無機化合物の薄層が生成し、これが皮膜の主成分であり、SEI の役割を果たすと考えてき た。しかし、このような無機化合物が十分なリチウムイオン伝導性を示すと考えるのは不自然である。赤外 分光法を用いた表面層の分析結果より、溶媒の還元によってリチウムアルキルカーボネート ROCO2Li やリ チウムアルコキシドなどが生成することが示されている。また、これらの還元生成物と水あるいは CO₂ との 反応によって Li₂CO₃ や LiF のような無機物も生成する。これらの成分解析結果を総合して考えると、Peled の モザイクモデルは負極表面に生成する不動態皮膜のモデルとしては妥当でではないかと思われる。すなわち、 電解質から生成した LiF、Li₂Oや Li₂CO₃のような無機の化合物が多孔性の層を構成し、その孔の中をリチウ ムアルキルカーボネートやリチウムアルコキシド、EC の還元分解により生成したオリゴマーなどが埋めてい る。有機的な部分をリチウムイオンが通過してリチウムイオン伝導性が保持される。

モザイクモデルは不動態皮膜のモデルとして妥当とは考えられるが、重要な観点が一つ抜けている。それ は、負極活物質の極表面、つまり負極活物質/不動態皮膜の界面にある本質的に SEI として機能しているも のは何かという点が示されていない。この点を改良した一例が Edstrom らのモデル⁴⁾である。このモデルでは 負極活物質表面に薄い LiF 層が存在し、SEI として機能しているというモデルである。また、近年では無機化 合物として LiF が重要であることが多くの研究者から報告されているが、LiF のイオン伝導性は低く、このモ デルが正しいかに関しては疑問が残る。正極活物質上にも LiF が生成することがしばしば報告されており、 正極の場合には LiF が生成すると非常に高抵抗化するという事実も忘れてはいけない。

本稿では、我々が進めてきた黒鉛負極、シリコン負極、リチウム金属負極の開発で得られた SEI の解析結 果をもとに、LIB 負極における SEI 形成に関して議論したい。

参考文献

- 1) E. Peled, J. Electrochem. Soc.. 126, 2047 (1979).
- 2) M. Gauthier, T. J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H. H. Chang, D. P. Fenning, S. F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, and Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6**, 4653 (2015).
- 3) E. Peled, D. Golodnitsky, and G. Ardel, J. Electrochem. Soc., 144, L208 (1997).
- 4) K. Edström, M. Herstedt, and D. P. Abraham, J. Power Sources, 153, 380 (2006).

セッション5(特別講演) 座長:雨澤 浩史(東北大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:15 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[1N12] X線タイコグラフィによる蓄電固体材料のナノスケール微細構造・化学状態イ メージング

〇高橋 幸生¹ (1. 東北大学) 13:45 ~ 14:15

X線タイコグラフィによる蓄電固体材料のナノスケール微細構造・化学状態イメージング

高橋幸生(東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター)

Nanoscale structures and chemical-state imaging of solid-state battery materials by X-ray ptychography Yukio Takahashi (International Center for Synchrotron Radiation Innovation Smart, Tohoku Univ.)

1. はじめに

X線の可干渉性(コヒーレンス)を利用したイメージング技術である「X線タイコグラフィ」は、高い空間分解能と感度を実現できるX線顕微法である」。一方、「X線吸収微細構造(XAFS)法」は、X線吸収原子の局所的な化学状態(価数、対称性)と局所構造を得る、放射光で最もよく用いられる分析法の一つであり、蓄電固体材料の解析でも頻繁に用いられている。近年、X線タイコグラフィ計測を入射X線のエネルギー軸方向に発展させることで、X線タイコグラフィの有する高い空間分解能でXAFS解析を行うことが可能となり²、蓄電固体材料の新たなキャラクタリゼーションツールとして注目されている。本講演では、X線タイコグラフィの原理と計測・解析技術の説明に加え、スピネル型ニッケルーマンガン酸リチウム(LNMO)粒子の解析に適用した例³を中心にいくつかの蓄電固体材料に適用した最近の結果について紹介する。

2. スピネル型ニッケル-マンガン酸リチウム粒子の不均一構造の可視化

スピネル型 LNMO は高いエネルギー密度と作動電圧を有する正極活物質として注目されている。しかし、 充放電サイクルに伴う性能劣化が実用化への大きな課題となっており、その主要因として LNMO 粒子内部 のナノスケールでの組成・価数等の不均一性が関連すると予想されていた。X 線タイコグラフィによるスピ ネル型 LNMO 粒子の観察は、大型放射光施設 SPring-8 の理研ビームライン BL29XUL にて行った。Ni 及び Mn の 2 元素の各 K 殻吸収端近傍の X 線エネルギー点で、LNMO 粒子を 2 次元走査しながら回折パターンを 測定し、位相回復計算を実行することで、Ni 及び Mn の各 K 殻吸収端でそれぞれ 80 nm、60 nm の空間分解 能で再構成振幅・位相画像と対応する XAFS 及び位相スペクトルを得ることに成功した。再構成画像から得 られる XAFS 及び位相スペクトルを分析することで、Ni 及び Mn の元素組成比分布や価数分布粒子全体の電

子密度分布を得ることができた。これらの各 化学状態パラメータの空間分布は、LNMO 粒 子内に組成・化学状態に複数の要素が不均一 に分布していることを示唆する。この結果を 踏まえて、これらのパラメータ間の相関性を 分類抽出する目的で、データクラスタリング を用いて調べた。その結果、統計的に 3 つの 相関性分布 G₁、G₂、G₃にグループ分けするこ とができた。G₁、G₂、G₃各グループのもつ相 関関係を注視すると、それぞれ規則型、不規則 型、不純物相と予想される構造分布をもち、主 成分である G₁粒子中心部、その他は粒子が外 郭部に分布する傾向があるということが示唆 された。



図 スピネル型 LNMO 粒子内化学状態パラメータ間の相関 散布図(左)とデータクラスタリングによる分類・抽出に より得られた相関グループの2次元実空間内の分布図(右)

3. 今後の展開

現状では、測定粒子は電池として働く前の止まった状態であるが、次の段階として正極活物質粒子が実際 に電池として働いているオペランドでのX線タイコグラフィ計測への展開が期待される。現在、東北大学青 葉山新キャンパスにおいて、放射光施設 NanoTerasu が建設中であり、X線タイコグラフィはその光源性能の 向上の恩恵を最大級に受ける測定技術である。今後、更なる計測時間の短縮化、空間分解能の向上、オペラ ンド計測の普及・高度化が見込まれる。

(1) 高橋幸生, 日本放射光学会誌, 31, 111 (2018)

- (2) M. Hirose, N. Ishiguro, H. C. Dam, M. Tada, Y. Takahashi et al., Communications Chemistry 2, 5 (2019)
- (3) H. Uematsu, N. Ishiguro, E. Hosono, H. C. Dam, M. Okubo, Y. Takahashi et al., J. Phys. Chem. Lett. 12, 5781 (2021)

セッション6(一般講演/学生講演) 座長:桑田 直明(物質・材料研究機構) 2022年9月8日(木) 14:15 ~ 15:30 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[1N13] 全固体イオニクスデバイスの電解質における化学ポテンシャル分布 ~オペランドマイクロ X 線吸収分光法による実験的評価~ 〇吉岡 輝紀¹、柳 将陽¹、影山 将汰¹、木村 勇太¹、中村 崇司¹、且井 宏和²、新田 清文³、関澤 央輝³、雨澤 浩史¹(1.東北大学、2.産業技術総合研究所、3.高輝度光科学研究センター) 14:15~ 14:30

 [1N14] 全固体化による二相共存系電極材料の充放電反応メカニズムの変化
 〇木村勇太¹、藤崎貴也¹、中村崇司¹、小林慎太郎²、河口彰吾²、尾原幸治²、鈴木康広³、入山恭 寿³、雨澤浩史¹(1.東北大学、2.高輝度光科学研究センター、3.名古屋大学)
 14:30~14:45

[1N15] Coで部分置換した NASICON型固体電解質 LATPの焼結特性 OE好 正悟¹、西原 佳彦¹、高田 和典¹(1. 物質・材料研究機構) 14:45 ~ 15:00

 [1N16] Glass-ceramic Na_xTi₂(PO₄)₃ electrode on Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ electrolyte and the electrochemical properties
 O買 淑帆¹、大野 真之¹、王 健¹、長谷川 丈二²、赤松 寬文¹、林 克郎¹(1.九州大学、2.名古屋大学)

15:00~ 15:15

[1N17] 多孔質 NaZr₂(PO₄)₃およびカーボン複合体における湿度感受伝導性とキャパシ 夕特性

片岡 菜々子¹、長谷川 丈二²、大野 真之¹、赤松 寛文¹、〇林 克郎¹(1. 九州大学、2. 名古屋大学) 15:15 ~ 15:30

全固体イオニクスデバイス電解質における化学ポテンシャル分布 ~オペランドマイクロX線吸収分光法による実験的評価~ 〇吉岡輝紀¹,柳将陽¹,影山将汰¹,木村勇太¹,中村崇司¹, 且井宏和²,新田清文³,関澤央輝³,雨澤浩史¹(東北大¹,産総研², JASR¹³)

Chemical Potential Distribution in All-Solid-State Ionics Device Electrolyte ~Experimental Evaluation by *Operand* Micro X-Ray Absorption Spectroscopy~ <u>Teruki Yoshioka</u>¹, Masaharu Yanagi¹, Shota Kageyama¹, Yuta Kimura¹, Takashi Nakamura¹, Hirokazu Katsui², Kiyofumi Nitta³, Oki Sekizawa³ and Koji Amezawa¹ (Tohoku Univ.¹, AIST², JASRI³)

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)や全固体リチウムイオン電池(ASS-LIB)をはじめとする、全固体イオニ クスデバイスの電解質では、電極間の化学ポテンシャル差に起因する化学ポテンシャル分布が形成され、そ の様子は作動条件によって大きく変化する。この化学ポテンシャル分布を理解することは、電解質の熱力学 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。このような背景から、例え ば、SOFC 電解質における酸素ポテンシャル分布について言えば、これまでに主として数値解析による詳細 な検討が多く行われてきている¹。しかし、実際の分布を実験的に評価した例は少なく²、特にデバイス作動 下でのオペランド評価の例は皆無である。以上を踏まえ本研究では、分極下の 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。

2. 実験

図1に、測定に用いた三極セルの概略図を示す。電解質には、 Mnを5mol%固溶させたYSZの焼結体を用いた。Mn-YSZ 試料(約 $5 \times 4 \times 2 \text{ mm}$)の表面、裏面、側面にはそれぞれ作用極、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には、通電により生じる酸素ポテンシャル分布が気相中の酸素との平衡に影響されないよう、レーザーCVD により Al₂O₃ 薄膜を製膜した。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、



3. 結果および考察

Mn-YSZ の Mn-K 吸収端 XAS スペクトルは、Mn イオ ンの酸化還元に伴い、そのピーク位置が高/低エネルギー 側にシフトする。この性質を利用し、通電下の Mn-YSZ 電解質における酸素ポテンシャル変化を、Mn 価数変化と してオペランド評価した。Pt 電極を分極させた状態で、 エネルギーを Mn-K 吸収端近傍で固定した集光入射 X 線 を Mn-YSZ に照射・走査し、その際の X 線吸収量を計測 した。この測定を分極直後から連続して繰り返し行い、 OCV 下での X 線吸収量との比を取ることで、分極に伴う 酸素ポテンシャル分布の経時変化を評価した。観測され た Pt 作用極 – 対極間における酸素ポテンシャル分布の経 時変化を図 2 に示す。比が 1 より小さい部分(赤)では 分極により酸素ポテンシャルが増加したことを、1 より







大きい部分(紫)では減少したことを表す。これより、分極により電極近傍において酸化/還元状態が生じる こと、その影響は時間と共に電解質内部へ伝播することが明らかになった。また分極開放に伴い、電解質内 に生じたポテンシャル分布は電極側より緩和され、元の状態に戻る様子も観測された。

参考文献 [1] N. S. Choudhury, et al., JECS., 117, 1384 (1970)., [2] A. Minishige, et al., SSI, 135, 481 (2000). 謝辞 本研究は、新学術領域研究「蓄電固体界面科学」(22H04605)の助成を受けて実施された。 <講演番号は自動振番のため不要です>

全固体化による二相共存系電極材料の充放電反応メカニズムの変化

〇木村勇太¹, 藤崎貴也¹, 中村崇司¹, 小林 慎太郎², 河口彰吾², 尾原幸治², 鈴木康広³, 入山恭寿³, 雨澤浩史¹(東北大¹, JASRI², 名古屋大³)

Altered (Dis)charge Mechanism of Phase-Separating Battery Electrodes in Solid State Batteries Yuta Kimura,¹ Takaya Fujisaki,¹ Takashi Nakamura,¹ Shintaro Kobayashi,² Shogo Kawaguchi,² Koji Ohara,² Yasuhiro Suzuki,³ Yasutoshi Iriyama,³ and Koji Amezawa¹ (Tohoku Univ.,¹ JASRI,² Nagoya Univ.³)

1. 目的

全固体電池において、電極材料は、固体電解質等による機械的な拘束や、電極/固体電解質界面に発生しう る空間電荷層などの影響により、液系のリチウムイオン電池に用いられる際とは異なる環境におかれる。 のため、全固体電池に用いられた際の電極材料の電気化学特性は、液系リチウムイオン電池に用いられた場 合とは異なる可能性がある。例えば、Keeらは、二相共存系電極材料の一つである、Fe2(MO4)3 (FMO)の充放 電挙動が、液系電解質を介して充放電した場合と、固体電解質を介して充放電した場合で異なることを報告 している¹。これは、固体電解質を用いることにより、二相共存系電極材料の充放電メカニズムが変化するこ とを示唆しているが、その詳細は明らかになっていない。そこで本研究では、固体電解質上に成膜された FMO 薄膜の充放電反応メカニズムを、放射光 XRD 測定等によって調べるとともに、全固体化による充放電反応メ カニズムの変化の原因を、固体電解質基板による拘束によって生じる、応力・ひずみの観点から考察した。 2. 実験

FMOの薄膜を、PLDにより固体電解質基板(LATP、株式会社オハラ)の同一面上の2箇所に成膜し、1枚を 作用極、もう1枚を参照極とした。FMO の膜厚は、いずれも約 150 nm であった。固体電解質基板の反対側 には、対極として、LiCoO2(膜厚約100nm)の薄膜を成膜し、薄膜型モデル全固体電池を作製した。このモデ ル全固体電池を、充放電レート 0.1~10 C で充放電しつつ、薄膜 XRD 測定(BL02B2, SPring-8)を行ない、作用 極 FMO 薄膜の X 線回折ピークの変化を観察した。X 線のエネルギーは 15.5 keV、X 線の入射角度は 0.5°と した。検出器には、多連装配置1次元半導体検出器(MYTHEN)を用いた。 Capacity / mAh · cm⁻²

3. 結果および考察

Figure 1(a)に、モデル全固体電池を 0.2C で充放電した際の充放電曲線を示 す。なお、本図の電位は、参照極 FMO 薄膜の電位(~3.0 V vs. Li⁺/Li)を基準と した、作用極 FMO 薄膜の電位を示している。充電時(Li 挿入時)、作用極 FMO 薄膜の電位は単調に減少し、液系電解質を用いた場合に見られるような電位 平坦部²は明確には観察されなかった。充電容量は、約21μAh/cm²であり、 理論容量の約 64%であった。放電時(Li 脱離時)には、充電時とほぼ対称な放 電曲線が得られ、放電容量は約 21 µAh/cm² であった。Figure 1(b)に、充放電 時の各充放電容量における、11.4~12.0°において見られるX線回折ピーク(単 斜晶の FMO における 021 ピーク)の変化を示す。充電容量 5µAh/cm²までは、 ピークの低角度側へのわずかなシフトがみられた。充電容量 5~12 μAh/cm² の間では、ピークが徐々に低角度側にシフトするとともに、ピーク強度が減 少し、かつブロードになった。充電容量 12~17 µAh/cm²の間では、ピークが 徐々に低角度側にシフトしつつ、これまでとは反対にピーク形状が徐々にシャープになり、かつ強度も増加していった。充電容量 17 µAh/cm²以上では、 ピーク強度・形状は大きく変化せず、ピーク位置が徐々に低角度側にシフト した。放電時には、充電時とはほぼ真逆のピーク変化が観察された。このよ うな挙動からは、FMO を固体電解質上で充放電した際には、広い Li 組成域 において固溶反応により充放電が進行し、中間の狭い Li 組成域においての み二相反応となったことが推測される。このように、固体電解質上でのFMO の充放電挙動は、液系電解質を用いた場合に見られる典型的な二相反応の挙 動とは明確に異なった。固体電解質を用いた場合に FMO の充放電反応メカ ニズムが変化した原因としては、固体電解質基板による拘束によって生じる ひずみが考えらえる。LiFePO4 などの二相共存系電極材料では、 二相間の界 面ひずみにより、相分離が抑制されると報告されている^{3,4}。基板の拘束によ るひずみが、FMO の相間の界面ひずみを増進する方向に働く場合、FMO の 充放電時の相分離が抑制され、固溶反応の領域が拡大することも考えられる。発表においては、基板の拘束 によるひずみが FMO の充放電反応メカニズムを変化させる可能性について、より詳細に議論する。



Fig.1 (a) Charge-discharge curve of the model thin-film type solid state battery, (b) variation of an XRD peak of FMO during (dis)charge.

(1) Y. Kee et al., Electrochem. Commun. 130, 107108, (2021), (2) J.-L. Yue et al., Sci. Rep. 5, 8810, (2015), (3) P. Bai et al., Nano Lett., 11, 4890, (2011), (4) T. Ichitsubo et al., J. Mater. Chem. A, 1, 2567, (2013). 謝辞 本研究は、新学術領域研究「蓄電固体界面科学」(22H04605)の助成を受けて実施された。

Co で部分置換した NASICON 型固体電解質 LATP の焼結特性

〇三好正悟¹, 西原佳彦¹, 高田和典¹(物材機構¹)

Influence of Cobalt Introduction on the Sintering Behavior of NASICON-type Electrolyte LATP Shogo Miyoshi,¹ Yoshihiko Nishihara,¹ and Kazunori Takada¹ (NIMS¹)

1. 目的

酸化物型全固体電池において良好な性能を実現するためには、酸化物電解質の緻密化と粒子間のイオン伝 導性接合を達成するとともに、電解質と電極活物質を接合して界面におけるイオン伝導性を確保する必要が ある。これらの緻密化と接合を共焼成により行う場合には固相間反応により高抵抗な異相が生成する可能性 があるため、焼成温度を下げることなどにより反応を低減させる必要があると考えられる。NASICON型固体 電解質である Li_{1+a}Al_aTi_{1-a}(PO₄)₃ (LATP)は比較的高いイオン伝導性と化学的安定性を示すが、緻密化には 1000℃程度以上の高温焼成を必要とする。これまでに LATP と Olivine 型正極 LiCoPO₄ (LCP)の共焼成を検討 したところ、800℃における焼成により緻密な焼結体が得られることが明らかとなった¹。そこで本研究では Co の共存が LATP の焼結特性に及ぼす影響を明らかにし、低温焼結のための指針を得ることを目的とする。

2. 実験

Co を添加した系として平均組成 Li_{1.3+2x}Al_{0.3}Co_xTi_{1.7-x}(PO₄)₃ (series(A))及び Li_{1.3-2y}Co_yAl_{0.3}Ti_{1.7}(PO₄)₃ (series(B)) を検討した。これらは各々、LATP に対して Co₃(PO₄)₂-Li₃PO₄ 及び Co₃(PO₄)₂-Ti₃(PO₄)₄ を付加した組成に相当 するが、Co が Ti サイト及び Li サイトを+2 価で占有した場合に NASICON 相のストイキオメトリーが維持さ れる組成である。これらの粉末(豊島製作所製)を一軸成型した後に静水圧加圧し、600~900℃において焼成し た。得られた焼結体の嵩密度を評価し、XRD 測定を行った。また、Ar イオンミリングにより作製した断面に ついて SEM-EDS による分析を行うとともに、一部の試料について STEM-EDS による分析を行った。

3. 結果および考察

series(A)における焼結体の相対密度とCo量xの関係をFig.1に 示す。700℃以上で焼結の進行が認められ、一定焼成温度において x とともに相対密度が向上して x≥0.1 ではほぼ一定となった。 x=0.1、800℃焼成における相対密度はほぼ 100%であり、LATP-LCP 混合粉末と同様の高い焼結性が観測された。一方、series(B)では顕 著な相対密度の向上は認められなかった。

series(A)および(B)の x, y=0.02 までの試料では、XRD において Coを含む共存相が確認されず、EDS マッピングにおいても Coの 偏在は確認されなかったことから、Coは NASICON 相に固溶して いると考えられる。series(A)の $x \ge 0.05$ では XRD において LCP と LiTiO(PO₄)が同定され、これらの共存相のピーク強度は x ととも に上昇したが、系全体の平均組成が維持されると仮定すれば P/O 比が PO₄³⁻より高いアニオンの塩が共存すると推定される。SEM 像



と併せて取得した反射電子像において粒界や三重点の近傍に輝度が著しく低い領域が観察され、さらに STEM-EDSにより同様の領域においてTi、Al、Coが著しく希薄であることが示されたことから、Li-P-Oから 成る相が存在すると考えられる。さらに、相対密度の上昇や焼成プロセスを模擬した線膨張測定における収 縮が700℃付近で急激に進行することから液相の生成が推測される。以上から、series(A)の x≥0.05 では融点が 660℃付近である LiPO3 が共存相として生成し、液相が生じて高い焼結性を示すと推定した。

一方、顕著な焼結性の向上を示さない series(B)における生成相として、y=0.05, 0.1 では LCP と AlPO₄ が確認され、y=0.2, 0.3 では AlPO₄、Co₂P₂O₇、Co(TiO)₂(PO₄)₂の共存が示唆されたが、これらには LiPO₃のような低融点化合物は含まれない。以上から Co が LATP と共存しても組成により焼結性が全く異なり、著しく高い焼結性を示す組成では平衡相として LiPO₃ と考えられる低融点化合物が生成すると考えられる。

(1) K. Ishii, T. Uchikoshi, S. Miyoshi, M. Ode, T. Ohno, and K. Takada, Mater. Lett. 324, 132736 (2022).

Glass-ceramic Na_xTi₂(PO₄)₃ thin film electrode on Na₃Zr₂Si₂PO₁₂ electrolyte and the electrochemical properties

OShufan Jia¹, Saneyuki Ohno¹, Jian Wang¹, George Hasegawa², Hirofumi Akamatsu¹, Katsuro Hayashi^{*,1}

(Kyushu Univ.,¹ Nagoya Univ.²)

1. Introduction

Oxide-based all-solid-state batteries (ASSBs) have been developed to miniature electronic devices with a monolithic laminated structure like multi-layer ceramic capacitors (MLCCs). The thickness of component layers will be reduced to 1 μ m-scale in the future. In this study, a dense crystalline Na₃Ti₂(PO₄)₃ (NTP) layer as a cathode with 1 μ m-scale thickness is formed on a ceramic electrolyte of Na₃Zr₂(SiO₄)₂(PO₄) (NZSP) by the spin coating of glass powder suspension and subsequent crystallization (Glass-ceramic process) ¹. Cells with a configuration of Na | NZSP | NTP without any conductive aid in cathode were constructed, and the electrochemical performance and transportation properties have been investigated. The methodology paves a way for rapid examinations of electrode material compatibility and electrode design for next-generation oxide-based ASSBs.

2. Experimental Procedures

NTP glass was prepared via a conventional melting-quenching method. ² Fine glass powder was obtained by a planetary ball milling. A glass suspension was prepared via mixing the NTP glass powder, polyvinylpyrrolidone K30 and ethanol. Spin coating was carried out by dropping a suspension onto a disk-shaped NZSP ceramics. Samples with different thicknesses were prepared by varying the number of coatings by 5-20 times. They were annealed at 850 °C for 0.5 h in 5% H₂/Ar. Electrochemical properties were measured using a cell of Na | NZSP | NTP constructed via a bonding of metallic Na onto the other side by mechanical pressing.

3. Results and Discussion

Crystalline NTP layer was formed on the NZSP ceramic electrolyte through spin coating of the suspension of NTP glass powder and subsequent heat-treatment at 850 °C. (Fig. 1) The thickness of the NTP layer was controlled in 0.6–2.2 µm by different coating cycles (5–20 times). No impurity phase was observed in NTP/NZSP. In Na | NZSP | NTP cells, better performances were achieved in thinner NTP layer. The sample with 0.6 µm-thick NTP layer (5 coating cycles) exhibited the stable charge/discharge cycles with very small polarization (< 0.03 V), and its initial capacity of ~60 mAh g⁻¹ is retained > 80% after 60 cycles at 25 °C. The capacity at 0.1C was retained by ~80% even at –20 °C.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) analysis (Fig. 2) revealed that the NZSP | NTP interface has a major resistivity contribution to the whole battery and becomes dominant under (near-)fully charged and discharged states with chemical compositions of $NaTi_2(PO_4)_3$ and $Na_3Ti_2(PO_4)_3$, respectively. The large resistances at the two states result from the limited diffusion of electrons in $NaTi_2(PO_4)_3$ and the limited diffusion of Na^+ ions in $Na_3Ti_2(PO_4)_3$. The diffusion of electrons and Na^+ ions are balanced at the intermediate charged and discharged states. The methodology in the present study may be useful for electrode design for the oxide-based ASSBs.

References

- H. Yamauchi, J. Ikejiri, K. Tsunoda, A. Tanaka, F. Sato, T. Honma, and T. Komatsu, *Sci. Rep.* 10, 9453 (2020).
- (2) S. Jia, H. Akamatsu, G. Hasegawa, S. Ohno, and K. Hayashi, Ceram. Int. (2022).



Fig. 1 Structure of the cell and a charge/discharge property.



Fig. 2 EIS during a charge/discharge process and a plot of Warburg constant against the state of charge.

多孔質 NaZr2(PO4)3 およびカーボン複合体における湿度感受伝導性とキャパシタ特性

片岡 菜々子¹、長谷川 丈二²、大野 真之¹、赤松 寛文¹、〇林 克郎¹(九州大学¹、名古屋大学²)

Humidity-Sensitive Electrical Conductivity and Capacitor Property in Porous NaZr₂(PO₄)₃-Carbon Composites Nanako Kataoka¹, George Hasegawa², Saneyuki Ohno¹, Akamatsu Hirofumi¹, <u>Katsuro Hayashi¹</u> (Kyushu Univ.¹, Nagoya Univ.²)

1. 目的

一般的なスーパーキャパシタ(SC)では有機もしくは水性電解液が用いられ、用途や使用条件が制限される。 無機材料の利用や電解質固体化が、その解決となり得る。本研究では、多孔質固体電解質/カーボン複合体を 電極として用いた新たな全固体 SC の作製を行った。複合電極の作製には、共連続多孔質固体電解質を作製 し、その細孔中へカーボン源を導入して炭化する手法を新たに用いた。

2. 実験

相分離を伴うゾルーゲル法を用いて NaZr₂P₃O₁₂ (NZP)の共連続多孔質を作製した。その細孔中へレゾルシ ノールホルムアルデヒドゲルを導入し、加熱炭化させて多孔質 NZP/カーボン複合体を得た。作製した複合体 を電極として、プロトン伝導体である Nafion 膜をセパレータとして用いた二極対称 SC セルを作製した。作 製した多孔体と複合体は SEM や窒素吸脱着測定によって、また SC セルではサイクリックボルタンメトリー (CV)等の電気化学特性について評価を行った。

3. 結果および考察

共連続多孔質 NZP の作製及びその細孔中へのカーボン導入が確認された(Fig. 1a)。表面積はそれぞれ 36、 252 m² g⁻¹であり、マクロ、メソ孔がカーボンで被覆充填されつつも、新たにカーボン由来によるマイクロ孔の形成が認められた(Fig. 1b)。

多孔質 NZP では湿度 40-80 %RH の範囲で約2桁のイオン伝導度変化が見いだされ、80 %RH で 1.1 × 10⁻⁵ S cm⁻¹であった。この湿度感受伝導性には、多孔体の表面吸着水層中での Na⁺, OH⁻および H₃O⁺伝導の寄与が 考えられ、湿度の増加による吸着層厚の増加、および吸着領域の拡大と接続によるパーコレーション伝導が 関与していると考えられる。

カーボン充填複合体一対と Nafion 膜を用いたキャパシタにおいて計測した CV(Fig. 2)では、容量成分が認められ、定電流測定では、3.2×10⁻³ Ag⁻¹において 3.1 Fg⁻¹の静電容量が得られた。カーボンのマイクロ孔表面での吸着水層に電気二重層が形成され、それらが容量へ寄与している事が示唆される。





Fig. 1 (a) SEM images of porous NZP and porous NZP/carbon composites; and (b) their pore size distributions.

Fig. 2 CV curves at room temperature measured in an NZP/carbon-Nafion membrane cell.

セッション7(特別講演) 座長:藪内 直明(横浜国立大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 16:15 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[1N18] フッ化物シャトル電池の現状と展望 O安部 武志¹(1. 京都大学)

15:45 ~ 16:15

<講演番号は自動振番のため不要です>

フッ化物シャトル電池の現状と展望

〇安部武志(京都大学工学研究科)

Fluoride Shuttle Batteries: Current Status and Prospects <u>Takshi Abe</u> (Kyoto Univ)

1. 緒言

フッ化物シャトル電池は密閉系電池の中で理論的には最も高いエネルギー密度を示す電池系であるため、 2009 年から始まった革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING プロジェクト)では、この電池系の構築 が可能かどうかの検証を薄膜電池を用いることにより行った。RISING2 では、その結果を受けて、バルク型 のフッ化物シャトル電池を構築するための要素技術の開発を行い、様々な正負極活物質、電解質材料につい て検討した。また、高度解析技術を活用し、活物質の反応解析および電解質のイオン伝導機構などを詳細に 調べた。その結果、銅系正極、マグネシウム系負極を用いることにより、100 Wh/kg 以上のエネルギー密度 を実証し、電解質層の厚みを低減することにより 300 Wh/kg 以上のエネルギー密度になることを検証した。 RISING3 では、これらの成果をもとに、さらなる材料開発を進めている。本稿では、これまでの成果の概要 および今後の展望について紹介する。

2. 要素技術

1) 正極: 正極材料の候補としては、Ag、Cu、Bi、Fe などがあり、この中で Cu と Fe は理論容量がそれ ぞれ 843 mAh/g、1440 mAh/g と高い。そこで、Cu 正極について研究開発を進めた結果、固体系で 400 mAh/g 以上の放電容量を取り出せることを見出した。また、Cu と金属フッ化物とを複合化することにより、Cu の 利用率を向上させることが可能となった。合剤電極の最適化により、さらに利用率を向上できるため、高容 量正極として非常に有力な材料であることが分かった。Fe 系正極についても研究開発を進めており、高い容 量を取り出すこと可能であることを見出した。

2) 負極: 負極材料には多くの金属および金属フッ化物について検討を進めた。負極の候補となる金属として、電位領域を考えるとTi、Zr、Al、Mg、Ca、Ce、La などが挙げられる。これらの金属もしくは金属フッ化物について、研究開発を進めた結果、特にAl が高容量を示すことがわかった。また、La 系負極ではサイクル特性を向上させる指針も見出すことができた。

3) 電解質:フッ化物イオン伝導性固体電解質およびアニオンアクセプター含有電解液の開発を進めた結果、 固体電解質では Ba 系固体電解質で 10⁻³ S/cm 以上の伝導性を示すものを開発できた。また、ホウ素系アニオ ンアクセプターにより液系フッ化物シャトル電池用電極の体積膨張を緩和し、さらに活物質の電解液への溶 解度を抑制できた。

3. フルセル技術の構築

上記技術をもとに、フルセルを構築した。正極には Cu 系材料、負極には Mg 系材料、電解質には CaBa 系 固体電解質を用いた。フルセルの作動を検証するために反応温度は 200℃とした。良好な充放電曲線を示す ことがわかる。固体電解質層の厚みにエネルギー密度は依存するが、この電池系で 300 Wh/kg を達成できる ことが検証できた。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合研究開発機構 (NEDO)の委託事業 (JPNP16001, JPNP21006) において得られたものであり、関係各位に謝意を表する。

セッション8(一般講演) 座長:松井 雅樹(北海道大学) 2022年9月8日(木) 16:15~17:15 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

- [1N19] 固体電解質を放電過程でその場形成するコンバージョン型ハロゲン化物電極を用いた大容量全固体リチウム電池
 O猪石 篤¹、陶山 美幸¹、陳 伊新¹、坂本 遼²、アルブレヒト 建¹、岡田 重人¹、栄部 比夏里¹(1. 国立 大学法人 九州大学、2. 国立大学法人 京都大学)
 16:15 ~ 16:30
- [1N20] *x*LiF-LiCrO₂コンポジット正極の充放電反応機構 O喜多條 鮎子¹、名波 拓馬²、武藤 俊介²(1. 山口大学大学院、2. 名古屋大学) 16:30 ~ 16:45
- [1N21] Li塩高濃度ゲル電解質/金属 Li負極界面の設計とイオンダイナミクス O前吉 雄太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) 16:45 ~ 17:00
- [1N22] Lithium-ion transfer at interface between inorganic solid electrolyte and highly concentrated liquid electrolyte
 ○玉 智英¹、上野 和英^{1,2}、渡邉 正義²、獨古 薫^{1,2}(1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学IAS)
 17:00~ 17:15

<講演番号は自動振番のため不要です>

固体電解質を放電過程でその場形成するコンバージョン型ハロゲン化物電極を用いた 大容量全固体リチウム電池

O猪石篤¹, 陶山美幸¹, 陳伊新¹, 坂本遼², アルブレヒト建¹, 岡田重人¹, 栄部比夏里¹ (九大¹, 京大²)

High capacity all-solid-state battery enabled by In Situ Formation of ionic conductor by lithiation of magnesium halide <u>Atsushi Inoishi</u>,¹ Miyuki Suyama,¹ Yixin Chen,¹ Ryo Sakamoto,² Ken Albrecht,¹ Shigeto Okada,¹ and Hikari Sakaebe¹ (Kyushu Univ.,¹ Kyoto Univ.²)

1. 目的

安全性やエネルギー密度の向上を目的として、全固体リチウム電池が注目されている。全固体電池で は通常、イオン伝導性の高い活物質を除き、電極合材中のイオン伝導経路を確保するために電極合材の 中に固体電解質を含めて作製される。しかしこれは電池の実質容量を低下させる要因となる。我々はこ れまで、水素化物系負極にリチウムを挿入させることで「その場形成」するリチウム塩を利用すること で電極合材の中に固体電解質が不要な大容量負極となることを見出している¹.例えば、Mg(BH₄)₂負極 では(1)式の通り高イオン伝導性のLiBH₄が生成する。

 $Mg(BH_4)_2 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Mg + 2LiBH_4 \qquad (1)$

一方でイオン伝導性がそれほど高くない LiH がリシエーションで生成する MgH₂ も固体電解質その場 形成負極として利用可能である². 今回は, リシエーションによって生成する Li 塩のイオン伝導性が異 なる、各種のハロゲン化マグネシウムの負極反応について検討した.

2. 実験

固体電解質には LiBH₄、対極には金属 Li を用いた。固体電解質(LiBH₄)を含有する電極合材は活物 質:LiBH₄:AB=40:30:30(重量比)、含有しない電極合材は活物質:AB=70:30(重量比)とし、 400 rpm で 30 分間ボールミルすることにより作製した。電池は PEEK 管とステンレス治具を用いて 380 MPa のコールドプレスにより作製し、定電流充放電試験は動作温度 120°C、電圧範囲 0.75~1.2 V、電 流密度 0.05 mAcm⁻² で行った。電池の作製及び充放電試験はいずれもアルゴングローブボックス中で行 った.

3. 結果および考察

Fig.1 に MgCl₂ 負極を用いた全固体リチウム電池の充放電曲 線を示す。LiBH₄を含まない電極合材を用いた場合、465 mAh/g の放電容量(理論容量の 82%)を示し、イオン伝導経路を確保 できる固体電解質がその場形成することが示唆された。

本研究は、JSPS 科研費 21K05243、22H04621 (蓄電固体界面科 学)の助成を受けたものです。

(1) H. Sato, R. Sakamoto, H. Minami, H. Izumi, K. Ideta, A. Inoishi, and S. Okada, *Chem Commun.*, **57**, 2605-2608 (2021).

(2) A. Inoishi, H. Sato, Y. Chen, H. Saito, R. Sakamoto, H. Sakaebe, and S. Okada, *RSC Adv.*, **12**, 10749-10754 (2022).



Fig. 1. Discharge-charge profiles for the all-solid-state lithium battery using MgCl₂ electrode.
xLiF-LiCrO2コンポジット正極の充放電反応機構

O喜多條 鮎子¹、名波 拓馬²、武藤 俊介²(山口大¹, 名古屋大²)

Electrochemical Reactions of Compound X (Times New Roman 10 pt, Centered) <u>Hanako Denka</u>,¹ Ichitaro Denka,¹ and Manabu Denka² (Denka Univ.,¹ Denka Inst.²) (Times New Roman 10 pt, Centered, Underline the speaker)

1. 目的

電気自動車の駆動用電源としての大型Liイオン二次電池は、更なる高エネルギー密度化だけでなく電極材 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LiCoO₂やCoの利用量を 削減したLiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂などが利用されている。一方、同じ層状岩塩型LiCrO₂の理論容量147 mAh/g(0.5 電子反応時)は、LiCoO₂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 LiCrO₂(結晶 子サイズ:50 nm)では、電気化学的に不活性である¹。このLiCrO₂の電気化学特性を改善するために、LiCrO₂の結晶子サイズを 16 nm まで小さくすることによって 150 mAh/g の可逆容量を示す²。しかしながら、結晶子 サイズを小さくしても約 0.5 電子反応分の容量しか得られていない。それに対し、我々のグループでは、LiCrO₂ ナノ粒子に対し、LiF を添加することによって、その可逆容量が増大することを見出した³。しかしながら、 得られた試料のサイクル特性には課題があり、その要因を見出すことは必要不可欠である。そこで本研究で は、LiF を過剰添加した xLiF-LiCrO₂混合正極の充放電反応機構については、X 線吸収分析や X 線回折法を用 いて検討した結果を報告する。

2. 実験

xLiF-LiCrO₂混合正極(x=0~1.5)の調製は、メカニカルミリングを用いて調製した。各組成で量り取った LiFとLiCrO₂(総量1.5g)をジルコニアボールとともに粉砕容器に入れ、600 rpmで6時間、大気雰囲気下で 混合した。均一な炭素コンポジットを得るために、ABを加え、400 rpm、1時間混合粉砕を行った。電極は、 得られた試料、AB及び、ポリフッ化ビニリデンを重量比80:15:5 へ N-メチル-2-ピロリドンを加え、スラ リーを調製し、これをAI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。X線吸収分析及び、X線回折測定 に用いた電極は、各充放電電位まで電池反応させたものを解体・洗浄したものを用いて測定した。Cr K-edge XANESスペクトル及び、X線回折測定は、九州シンクロトロン光研究センターのBL15にて行い、Cr L-edge 及び、O K-edge NEXAFS 測定は、九州シンクロトロン光研究センターの BL 12 にて行った。

3. 結果および考察

図1にm-LCO及び、LiF-LCOのinitial、3.95 V充電後、4.5 V充電後および、2.0 V放電後 の電極について、Cr K-edge XANES 測定を行 った結果を示す。その結果、どちらの試料にお いても、充電反応時に Cr K 吸収端の位置は高 エネルギー側へシフトし、放電反応後には初 期の状態に戻っていることがわかる。しかし ながら、変化量については、LiF-LCOのすが 大きい。これは、m-LCOよりもLiF-LCOの可 逆容量が大きいことと良い一致を示してい る。一方、X 線回折測定の結果では、いずれの



Fig. 1 Cr K-edge XANES spectra for m-LCO and LiF-LCO electrodes after charge-discharge reaction.

試料においても初期の状態から、4.5 V 充電後であっても、回折ピーク位置には、変化が見られず、格子定数 は変化しないことが明らかとなった。しかしながら、各回折ピーク強度を見ると、強度が低下している様子 が確認された。そのため、充電反応が進行するにつれて一部、非晶質化している可能性が示された。当日は、 Cr L-edge や O K-edge NEXAFS 測定結果も含め詳細を報告する。

- 1) S. Komaba, et al., Electrochem. Commun., 12, 355 (2010).
- 2) G. X. Feng, et al., J. Mater. Chem., 19, 2993 (2009).
- 3) 喜多條ら、第62回電池討論会要旨集、3A02 (2021).

Li 塩高濃度ゲル電解質/金属 Li 負極界面の設計とイオンダイナミクス

O前吉雄太, 吉井一記, 栄部比夏里 (産総研)

Designing Li Salt-Concentrated Gel Electrolytes/Li Metal Anodes Interfaces and its Ion Dynamics <u>Yuta Maeyoshi</u>, Kazuki Yoshii, and Hikari Sakaebe (AIST)

1. 目的

究極の高容量負極材料である金属 Li を用いた固体電池は、高いエネルギー密度と安全性の両立が期待され る。しかし、固体電解質/金属 Li 界面の不安定性や Li の針状析出などに起因して、金属 Li 負極の充放電反応 効率が低く、サイクル寿命が短いことが問題となっている。有機溶媒に lithium bis(fluorosulfonyl) imide (LiFSI) を高濃度に溶解した電解液は、金属 Li 表面に良好な solid electrolyte interphase (SEI) を形成し、金属 Li 負極 を安定化することが知られている¹⁻³。LiFSI 高濃度電解液を含有する高分子ゲル電解質は、柔軟性と高濃度 電解液の機能により、固体電解質/金属 Li 界面を安定化すると期待される。本研究では、LiFSI 高濃度ゲル電 解質/金属 Li 界面をモデルとして、Li 析出溶解挙動の評価と界面イオンダイナミクスの解析を行った。

2. 実験

LiFSI と sulfolane (SL) を混合して高濃度 LiFSI/SL 電解液 (1:3 by mole) を調製した。高濃度電解液と poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP) を 7:3 の重量比で acetone に溶解し、溶液キャス ト法により高濃度ゲル電解質を得た ⁴。調製した電解質を用いて Cu|Li ハーフセルを作製し、Li 析出溶解試 験を行った。サイクル後の Li 表面の SEI を X 線光電子分光法 (XPS) により分析した。各電解質を用いて Li|Li 対称セルを作製し、交流インピーダンス測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. la に高濃度 LiFSI/SL 電解液およびゲル電解質を用いた Li 析出溶解試験の結果を示す。ゲル電解質は 電解液と比べて高効率な Li 析出溶解サイクルを実現した(20 サイクルの平均クーロン効率 97.8%)。Li|Li 対 称セルでの交流インピーダンス測定結果より、ゲル電解質では界面抵抗が低く、ゲル電解質/金属 Li 負極界面 での電荷移動が速いことが示された(Fig. 1b)。Li 析出溶解反応の高速化により、Li の針状析出やデッド Li の形成が抑制され、クーロン効率が向上したと推察される。サイクル後の Li 箔の XPS 分析により、ゲル電解 質によって形成された SEI には、LiF や SO_x がより多く含まれることが確認された。この無機系 SEI 中での 高速な Li⁺輸送などにより低界面抵抗が発現したと考えられる。当日は電解質中の Li⁺の配位構造や Li の析出 形態なども併せて議論する。



Fig. 1. (a) Coulombic efficiency vs. cycle number of Li deposition/stripping cycling in Cu|Li half-cells using LiFSI/SL electrolyte solution and gel electrolyte at a current density of 0.5 mA cm^{-2} and a deposition capacity of 1.0 mAh cm^{-2} . (b) Nyquist plots of electrochemical impedance spectroscopy measurements for Li|Li symmetric cells using the electrolytes at 25 °C.

謝辞 本研究は日本学術振興会・科学研究費助成事業 若手研究 (JP21K14731)、新学術領域研究「蓄電固体界 面科学」(JP22H04626)、公益財団法人池谷科学技術振興財団の助成を受けたものです。

J. Qian *et al.*, *Nat. Commun.* 6, 6362 (2015). (2) Y. Maeyoshi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11, 25833 (2019).
 Y. Maeyoshi *et al.*, *Electrochemistry* 90, 047001 (2022). (4) J. Ock *et al.*, *Electrochemistry* 89, 567 (2021).

Lithium-ion transfer at interface between inorganic solid electrolyte and highly concentrated liquid electrolyte

<u>Ji-young Ock</u>,¹ Kazuhide Ueno,^{1,2} Masayoshi Watanabe² and Kaoru Dokko^{1,2*} ¹Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University, ²Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University 79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240-8501, Japan E-mail: ock-jiyoung-gs@ynu.ac.jp

Introduction

To achieve high power density of lithium batteries, it is important to understand the lithium-ion transfer kinetics at the electrode/electrolyte interfaces. However, the complex redox reaction accompanied by accepting electrons at the electrode/electrolyte interfaces made difficult in precisely distinguish the lithium-ion transfer reaction at the interface. In this work, lithium-ion transfer at the interface between inorganic and organic electrolytes were investigated by using four-probe impedance measurement. The anionic effects of the organic electrolytes on the interfacial charge transfer resistance at the inorganic and organic electrolytes were investigated using different Li salts such as LiCF₃SO₃ (LiOTf), LiClO₄, LiN(SO₂CF₃)₂ (LiTFSA) and LiN(SO₂F)₂ (LiFSA) in propylene carbonate (PC). The interfacial resistances of different inorganic electrolytes (LiCGC and LLZTO) in PC-based electrolytes were elucidated.

Experimental

PC and Li salts, such as LiOTf, LiClO₄, LiTFSA and LiFSA were mixed to prepare liquid electrolytes at molar ratios of [Li salt]/[PC] = 1/3 or 1/10. These electrolytes keep liquid state at room temperature. The liquid electrolytes were prepared in a glove box filled with argon gas overnight at room temperature until a homogeneous liquid was obtained. To investigate the Li ion charge transfer property at the interface between the liquid electrolyte and solid electrolyte, a four-probe cell was assembled using an Ohara glass (LiCGC) or LLZTO plate, and AC impedance measurements were conducted. To further evaluate the interfacial resistance of the electrode/electrolyte with highly concentrated liquid electrolyte, Li4Ti₅O₁₂ (LTO)/LiFePO4 (LFP) full cells were assembled in two-electrode cells. We assembled LTO/LFP full cells, in which electrochemical reaction occurs at a potential range higher than 1 V vs. Li/Li⁺. Therefore, the SEI formation on the surface of negative electrode will be minimized, as well as reduction reaction of the electrolyte. The full cells were characterized by a series of techniques such as AC impedance measurements and galvanostatic charge/discharge cycling measurements.

Results and Discussion

Propylene carbonate (PC) has a high dielectric constant and strong ability to solvate the alkali metal salts. We particularly focused on Li-ion charge transfer at the solid/liquid interface from the relatively low salt concentration of [Li salt]/[PC]=1/10 to the high salt concentration of [Li salt]/[PC]=1/3 (Fig. 1). Except for the LiFSA based electrolyte, the RLiCGC/LE gradually increased with increasing the Li salt concentration. Probably, the Coulombic interaction between ionic species increases with the concentration in the liquid electrolyte, resulting in the higher interfacial resistance. Among the investigated PC-based electrolytes of [Li salt]/[PC]=1/3, the LiFSA based electrolyte showed the smallest Li-ion charge transfer resistance (RLiCGC/LE) of 20 Ω cm² at 30 °C. On the other hand, the LiOTf based one has a relatively strong Lewis basicity and tends to increasing cation-anion interactions, resulting in a large Li-ion charge transfer resistance of 364 Ω cm² at 30 °C.^{1,2} In addition, the Li-ion charge



Fig. 1 Li-ion charge transfer resistance between PC-based liquid electrolytes and LiCGC plate (RLiCGC/LE) in 4-probe cell at 30 °C.

transfer kinetics significantly affects the battery performance of the cell and will be presented.³

References

- 1. K. Dokko et al., J Phys Chem B 122, 10736-10745, (2018).
- 2. K. Ueno et al., Phys Chem Chem Phys 17, 8248-8257, (2015).
- 3. J. Ock et al., Electrochemistry 89, 567-572, (2021).

S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの科学

セッション9(一般講演/学生講演) 座長:本山宗主(九州大学) 2022年9月9日(金) 09:00 ~ 09:45 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[2N01] 振動強結合状態におけるイオン伝導度変調

 ○福島 知宏¹、吉光 創之¹、森谷 佳司¹、村越 敬¹(1. 北海道大学)
 09:00 ~ 09:15

 [2N02] 固体電解質界面におけるイオン・電子連結ダイナミクスを用いた高性能リザバーコンピューティング

 ○土屋 敬志¹、西岡 大貴^{1,2}、並木 航¹、高栁 真^{1,2}、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)
 09:15 ~ 09:30

 [2N03] LATP系ガラスセラミックスの分極特性

〇吉岡 稜祐¹、田中 優実² (1. 東京理科大学大学院工学研究科、2. 東京理科大学工学部) 09:30 ~ 09:45

振動強結合状態におけるイオン伝導度変調

O福島知宏¹、吉光創之²、森谷 佳司²、村越 敬¹(北大院理¹,北大院総化²)

Modulation of ionic conductivity of aqueous electrolyte solutions under vibrational strong coupling Tomohiro Fukushima, Soushi Yoshimitsu, and Kei Murakoshi (Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

1. 目的

電解質水溶液においてイオンは水和し、水溶液中をイオンが伝導する。電解質のイオン伝導において静的 水和構造および動的水和ダイナミクスが重要であることが知られている。さらには電極一電解質界面での電 荷移動においても水和ダイナミクスは重要な役割を果たす。近年では分子物性の制御指針として振動ポラリ トン状態が着目されている。振動ポラリトンは分子の振動エネルギーと共振場のエネルギーが一致するとき に生じ、量子相関の指標となる真空 Rabi 分裂エネルギーが大きい場合には、種々の化学反応ダイナミクスの 改革が起きることが知られつつ有る。¹ 我々はこれまでに水分子の OH 伸縮の結合強度が弱結合状態から超 強結合状態の間で制御可能であることに加えて、^{2,3}本研究では振動強結合状態を利用した電解質の水和イオ ン伝導の精密制御に関して報告する。⁴

2. 実験

CaF₂ 窓板上に Ti / Au を 10 nm および SiO₂ を 20 nm 蒸着した鏡面を向かい合わせ、共振器の有する厚さが 1 μ m から 5 μ m の範囲で制御可能なセルを作成した。電解質水溶液の濃度は 0.01 M として、振動強結合状態の評価に関しては赤外分光透過スペクトル計測により評価を行った。また白金線を使用した二極式電気化学 交流インピーダンス計測によりイオン伝導度に関して評価を行った。

3. 結果および考察

赤外分光計測により共振器モードが水分子の OH 伸縮モード(3400 cm⁻¹)と一致した際に、準位の分裂が観 測され、760 cm⁻¹の Rabi 分裂エネルギーを有する振動強結合状態であることが明らかとなった。強結合状態

は種々の電解質水溶液において同様に観測され、イオンに 溶媒和していない水が振動強結合に関与していることが 示唆された。電気化学交流インピーダンス計測により、イ オン伝導特性に関して検討を行った。鏡面を有さない CaF2 窓板を利用してバルクのイオン伝導度 (obulk)を計測し、鏡 面を有する共振器においても同様に共振器中でのイオン 伝導度 (ocav)を計測した。非常に興味深いことに同一のセ ル定数を有するにも関わらず、共振器中においてはイオン 伝導度の変化が観測され、さらにはイオン種に依存してい ることが明らかとなった(Figure)。Stokes 領域においては大 きなイオン伝導の変化が観測されず、結合を有するような イオン種に対してのみ選択的な変調が観測された。さらに は正の水和を示すようなイオン種においてはイオン伝導 変調が観測されなかったのに対して、負の水和を示すイオ ンに関してはイオン伝導変調が観測された。

以上の検討から、共振器を用いた振動強結合における水 和構造制御に基づくイオン伝導制御の指針が示された。



Figure. Modulation of ionic conductivity of aqueous electrolyte solutions. Ionic conductivity of bulk (black) and vibrational strong coupling (red) are plotted to the ionic radius (r_{ion}). Gray line represents the stokes limits of aqueous electrolytes.

(1) H. Minamimoto, R. Zhou, T. Fukushima, K. Murakoshi, Acc. Chem. Res. 2022, 55 (6), 809-818.

- (2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, J. Phys. Chem. C 2021, 125 (46), 25832-25840.
- (3) 福島ら、2022 年電気化学会秋季大会要旨 2022, 1K20.

(4) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, J. Am. Chem. Soc. 2022, 144 (27), 12177-12183.

固体電解質界面におけるイオン・電子連結ダイナミクスを用いた 高性能リザバーコンピューティング

O土屋敬志¹, 西岡大貴^{1,2}, 並木航², 高栁真^{1,2}, 井村将隆¹, 小出康夫¹, 樋口透², 寺部一弥¹, (物材機構¹, 東理大²)

High Performance Reservoir Computing Achieved by Ion-Electron Coupled Dynamics at Solid Electrolyte interfaces <u>Takashi Tsuchiya</u>,¹ Daiki Nishioka,^{1,2} Wataru Namiki, Makoto Takayanagi,^{1,2} Masataka Imura,¹ Yasuo Koide,¹ Tohru Higuchi,² and Kazuya Terabe¹ (NIMS,¹ Tokyo Univ. of Sci.²)

1. 目的

近年,深層学習に代表される人工ニューラルネットワーク(ANN)情報処理が急速に発展し様々な分野で活用 されているが、学習時の消費電力が非常に大きいことが問題となっている.計算過程で電力を激しく消費す るニューロンやシナプスの働きを電気回路で再現して計算量を低減する脳型コンピュータの試みも行われて いるが、依然として自然知能とは大きな隔たりがある.こうした階層型 ANN の物理実装の致命的欠点を避け るため、物理現象の非線形応答を利用して圧倒的に少ない計算量での学習を可能にする ANN 計算、「物理リザ バーコンピューティング」が注目されている.本研究では固体電解質界面近傍で誘起されるイオン・電子連 結ダイナミクスを用いた物理リザバーコンピューティングを行い、高い計算性能を見出したので報告する¹.

2. 実験

Li⁺伝導性固体電解質であるLi-Si-Zr-0薄膜(LSZO)とダイヤモンド(100)単結晶を用いて電気二重層トラン ジスタ(EDLT)を作成した(図1).このEDLTでは負のゲート電圧を印加するとLi⁺空孔がLSZO/ダイヤモンド界 面近傍に形成され、このLi⁺空孔の負電荷とダイヤモンド表面の正孔によるEDL形成によってダイヤモンド表 面の正孔濃度が可逆的に増加して低抵抗化し、ドレイン電流が増加する².ゲート電極に電圧パルスを印加す るとドレイン電流に過渡応答が観察されるが、EDLの充電量に依存して変化するダイヤモンド表面の抵抗_{Ria}、 Li⁺伝導抵抗 R と C_{EDL}の直列回路となるため、例えば電流の立ち下がりと立ち上がりで応答速度が大きく異な る、履歴に応じて様々な強度のスパイク状のEDL充放電電流が重畳するなどの特殊な過渡応答を示す.この EDLT にゲート電極からランダム雑音波形を入力し、二次非線形変換予測タスクの計算性能を評価した.

3. 結果および考察

教師データとしてランダム雑音波形 u(k),および Y(k)=f(y(k-1),y(k-2),u(k))で定義される二次非線形方 程式で変換し得た Y(k)を用いた.u(k)を入力した際に長さの異なるチャネル8個から得たドレイン電流を用 い,各ドレイン電流に対して10個の仮想ノードを適用して合計80個のリザバー状態を得た.これらを用い て様々な教師データを入力し学習を繰り返した後に、学習に使用していない「試験データ」を入力し、正解 波形 Y(k)を予測させた結果を図2(a)に示す。未知波形の特徴をよく捉えた予測波形を出力することが確認 できた。先行研究との予測誤差の比較を図2(b)に示す。同様にイオンと電子が過渡応答に関与するメムリス タ(抵抗変化素子)より1桁以上誤差が低く³,高性能なスキルミオン型スピントルク振動子(STO)⁴よりさら に低い誤差を示した.講演では画像認識タスクやカオス解析の結果についても報告する.

【参考文献】(1) D. Nishioka, T. Tsuchiya et al. arXiv:2207.02573 (2022).(2) T. Tsuchiya, M. Takayanagi et al. Commun. Chem. 4, 117 (2021). (3) C.Du et al. Nat. Commun.8,2204(2017). (4) W. Jiang et al. Appl. Phys. Lett. 115, 192403 (2019).



図 1. EDL 型物理リザバーの模式図¹.

図 2. (a) 試験データを用いた予測波形と正解波形の比較.
 (b) 先行研究^{3,4} との予測誤差の比較

LATP 系ガラスセラミックスの分極特性

〇吉岡稜祐, 杉本敦哉, 田中優実(東理大)

Polarization characteristics of LATP based glass ceramics <u>Ryosuke Yoshioka</u>, Atsuya Sugimoto, Yumi Tanaka (Tokyo Univ. of Science)

1. 目的

全固体 LIB の本格的な社会実装に向けて、高性能なリチウムイオン伝導体の開発や高速な電荷移動反応を 担う電極/電解質界面構造に関する研究が活発化している。固体電解質や混合伝導体において、欠陥や歪み、 母相とは特性の異なる不連続相の存在は、イオン拡散の阻害因子となり得る局所的な電荷蓄積(分極)を誘 発する。このため我々は、直流電界下で電気を流す性質を利用するこれらの材料に対して、電気を流さない 現象、すなわち分極に着目した評価・解析を取り入れることで、全固体 LIB の性能に及ぼすイオン拡散の阻 害因子を明らかにすることを目指している。本研究では、NASICON 型構造を有する Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO₄)₃ が内在 するガラスセラミックス系リチウムイオン伝導体(LATP)と金属電極により構成されるモデル対称セルおよ び LATP を電解質に用いたモデル電池を対象に、直流電界下において LATP 内部や電極界面に誘起される分 極状態の凍結を試みるとともに、熱刺激脱分極電流(TSDC)法に基づいてその緩和挙動について検討した。

2. 実験

市販のLATP 板(8 mm×8 mm×0.15 mm)の両面に白金電極($\Phi 6$ mm×150 nm)をスパッタ製膜することで 作製した対称セル(Pt/LATP/Pt)および電解質としてLATP、正極材料にLiCoO₂、負極材料にFe₂(MoO₄)₃を用 いたモデル電池(Au/Pt/FMO/LATP/LCO/Pt)に対して、温度範囲 25℃~450℃、周波数範囲1Hz~10⁶Hzで交 流インピーダンス測定を行うことで導電率を見積もった。また、別途用意した対称セルおよびモデル電池に ついて、27℃で1h、1.2Vの直流電界を印加したのち、電界下で-183℃まで冷却することで、セル内におけ る分極の誘起およびその凍結を試みた。さらに、-183℃において電界を解除したのち、5℃/minで200℃まで 昇温する過程における TSDCを測定し、その温度依存性を解析することで、分極緩和に要する緩和障壁を見 積もった。

3. 結果および考察

Fig.1は、充電方向に直流電界を印加したの ちに分極凍結処理したモデル電池の TSDC 測定 結果である。-150℃~200℃にかけて複数の電流 ピーク(プラス側:放電方向、マイナス側:充 電方向)が確認され、直流電界印加過程で流れ た電荷量に対する緩和電荷量(放電方向のみ) の割合は約 77%であった。すなわち、200℃ま での昇温において、約23%の「分極キャリア」 が緩和せずに系内に残留している可能性が示 唆された。さらに、TSDC の理論式を用いたフ イッティング解析を行ったところ、緩和障壁 (*E*_{dr})と時定数(7)の組み合わせが異なる、お おむね5種類の分極状態が形成されているもの と推定された。このうち、約-120℃および約 25℃を頂点とするピーク(図中の P1 および P3) において、インピーダンス測定結果から想定見 積もられた LATP の Li⁺ 伝導障壁 (*E_{ic}*; 0.16 eV



Fig. 1 TSDC curves of Au/Pt/FMO/LATP/LCO/Pt cell polarized under 1.2 V at 27°C for 1 h

および 0.32 eV @ 20℃~100℃、0.23 eV および 0.38 eV @ 170℃~390℃)に近い約 0.3 eV の *E*_{dr} が得られ、これ らのピークが LATP 内の Li⁺トラップに基づく分極の緩和に由来している可能性が示唆された。P2、P4(放電方 向)および P5(充電方向)の由来は現在不明であるが、電極からの Li⁺ 脱離に伴う放電電流に加えて、LATP/電 極界面における分極や空間電荷の緩和が含まれている可能性も考慮し、今後、詳細な検討を進めてゆく。 S13会場 | S13. 蓄電固体デバイスの創成に向けた界面イオンダイナミクスの科学

セッション10(特別講演) 座長:館山 佳尚(物質・材料研究機構) 2022年9月9日(金) 09:45 ~ 10:15 S13 主催:新学術「蓄電固体界面科学」 Zoomはこちら

[2N04] 第一原理基機械学習モデルによる蓄電固体材料中イオン分布のモンテカルロシ

ミュレーション O笠松 秀輔¹(1.山形大学) 09:45~ 10:15

第一原理基機械学習モデルによる蓄電固体材料中イオン分布の モンテカルロシミュレーション

O笠松秀輔(山形大理)

Monte Carlo Simulation of Ion Distributions in Interface Ionics Systems Using First-Principles Based Machine Learning Models <u>Shusuke Kasamatsu</u> (Yamagata Univ.)

1. 目的

蓄電デバイス創成のためには,蓄電固体材料中の 元素配置の規則・不規則性や界面イオン蓄積現象の 微視的理解が欠かせない.そして,「原子スケール で何が起こっているのか」を理論的に可視化するた めの手法として,第一原理計算への期待は大きい. しかしながら,蓄電固体材料は多数のイオン・欠陥 種による膨大な配置自由度を有しているため,熱力 学・電気化学の原理に基づいたモデリングを計算コ ストの大きい第一原理計算だけで行うのは困難で ある.そこで我々は,第一原理計算,機械学習,そ して高並列統計熱力学計算手法を組み合わせる



Fig. 1: Schematic of abICS framework

abICS (ab Initio Configuration Sampling)フレームワーク(Fig. 1)を開発し¹, イオン伝導体およびその界面に適 用することとした.

2. 計算手法

abICS では以下の学習サイクルによって,第一原理計算を再現する機械学習モデルを構築し,統計熱力学 サンプリングを行う.

- (1) ランダムに生成した多数の原子配置に対して第一原理計算を行い、訓練データ(原子配置とエネルギーの対応関係)を用意する
- (2) 用意した訓練データを使って、原子配置からエネルギーを予測する機械学習モデルを構築する
- (3) 機械学習モデルを使って、レプリカ交換モンテカルロ法による原子配置の統計熱力学サンプリングを 行う
- (4) モンテカルロ計算で出現したイオン配置をサンプリングし,それぞれに対して第一原理計算を行うこ とで,機械学習モデルの精度の評価を行う
- (5) 不十分であった場合は、(4)で計算した結果を訓練データに追加し、(2)から繰り返す.

3. 結果および考察

本手法を、中温動作型燃料電池のプロトン伝導性電解質として 有望視されている Sc ドープジルコン酸バリウムに適用し、ドーパ ント・欠陥秩序がキャリア導入(水和)に及ぼす影響を調べた². 得られた機械学習モデルは第一原理計算を非常に良く再現した (BaZrO₃ユニットあたりの2乗平均平方根誤差2 meV 未満).これ を用いた統計熱力学サンプリングから、酸素空孔の水和活性は隣 接する Sc イオンが少ない方が高いが、そのような酸素空孔は存在 比が小さく、最終的に最も水和に寄与するのは Sc イオン 2 つに挟 まれた酸素空孔であることを明らかにした(Fig. 2).講演では、 イオン伝導体界面の空間電荷層効果の解析についても紹介す る.



(1) S. Kasamatsu et al., arXiv preprint: 2008.02572.

(2) K. Hoshino, S. Kasamatsu, et al., ChemRxiv preprint. DOI: https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-wddg0

S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新
材料電気化学01(一般講演/学生講演)
座長:星 芳直(名古屋工業大学)
2022年9月8日(木) 13:45 ~ 15:30 S14
主催:会員提案シンポジウム「材料電気化学」オーガナイザーー同 Zoomはこちら

- [1001] 冷間加工を施したチタン基板上への陽極酸化チタニアナノチューブ被膜成長 O土谷博昭¹、桐畑元紀¹、中田淳二¹、藤本慎司¹(1.大阪大学) 13:45~ 14:00
- [1002] 種々のリン酸塩電解質を用いたアルミニウム陽極酸化皮膜のナノ構造制御 〇寺島 彩紗¹、岩井 愛¹、菊地 竜也¹(1. 北海道大) 14:00~ 14:15
- [1003] AI:Cu₂O半導体層の電気化学的形成と電気的性質
 O橋本 悠衣¹、クー ペイルーン¹、モハマド ザムズリ ビン モハマド ザイン²、伊崎 昌伸¹(1. 豊橋技術科学大学、2. マレーシアペルリス大学)
 14:15~ 14:30
- [1004] 非水系溶液を用いたポーラスアルミナの超高速電解剥離 O宮本和哉¹、岩井愛¹、菊地竜也¹(1. 北海道大) 14:30 ~ 14:45
- [1005] 原子精度で合成した環状ニッケル多核錯体による酸素生成反応の促進 〇岡田 知篤¹、船木 壮太¹、川脇 徳久¹、吉川 聡一²、山添 誠司²、根岸 雄一¹(1. 東理大院理、2. 都立 大院理)

14:45 ~ 15:00

- [1006] 粒径約1nm白金ナノクラスターの高収率合成法の確立と酸素還元活性の評価 〇西 直樹¹、三富 優介¹、Samanta Arpan¹、川脇 徳久¹、根岸 雄一¹(1. 東理大院理) 15:00 ~ 15:15
- [1007] AICI₃-NaCI-KCI溶融塩における各種 AI-Cu合金のアノード溶解挙動 O大宅 翔貴¹、布村 順司^{1,2}、松島 永佳¹、京 良彦²、兒嶋 洋一²、上田 幹人¹(1. 北海度大学大学 院、2. 株式会社UACJ) 15:15 ~ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

冷間加工を施したチタン基板上への陽極酸化チタニアナノチューブ被膜成長

〇土谷博昭、桐畑元紀、中田淳二、藤本慎司(阪大)

Growth of Anodic Titania Nanotube Films on Cold-Worked Ti Substrates <u>Hiroaki Tsuchiya</u>, Genki Kirihata, Junji Nakata, Shinji Fujimoto (Osaka Univ.)

1. 目的

アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することにより形成する直管状細孔を有する酸化被膜、ポーラス アルミナは古くから知られ,その形成機構に関する検討や様々な分野への応用展開が行われてきた.一方で, アルミニウム以外のバルブ金属に関しては直管状細孔を有する酸化被膜の形成が報告されることは長い間, なかったが、2000年前後からフッ化物を含む電解液で陽極酸化を行うことによりアルミニウム以外のバルブ 金属表面にも直管状細孔を有する酸化被膜を形成できることが報告されるようになった.特にチタン表面に 形成する直管状細孔酸化被膜はチタニアナノチューブと呼ばれ、国内外で盛んに研究されるようになった. その成果として、チタニアナノチューブ被膜が初めて報告された際には、その膜厚は数百 nm 程度であった が、電解液の pH や粘性を制御することにより膜厚が数 µm から数百 µm のチタニアナノチューブが報告され るようになった.このようにチタニアナノチューブの形態に及ぼす陽極酸化条件として電解液の液性が主に 検討されてきた、一方、陽極酸化による被膜形成は電解液と金属基板間の相互作用によって行われるにもか かわらず、これまでは金属基板の影響が検討されることはほどんどなかった.近年、金属積層造形技術が注 目され、造形体の形状だけでなく内部組織を制御することによって力学特性を最適化する検討が盛んに行わ れている.金属積層造形で製造された金属材料は様々な分野で応用され、その際に材料表面へ多孔質被膜の 形成が要求されることも考えられる。そこで本研究では金属材料の組織、特に材料中の欠陥が陽極酸化チタ ニアナノチューブ被膜成長に及ぼす影響について検討することを目的として、冷間加工により欠陥を導入し た純チタンの陽極酸化挙動および被膜形態を調査した.

2. 実験

圧延ロール機を用いて圧下率 50%または 80%まで冷間加工を施した純チタン基板(純度 99.5%)を供試材と した.冷間加工した試料表面を SiC 耐水研磨紙で研磨したのち,ダイヤモンドペーストおよびコロイダルシ リカを用いて鏡面にした.鏡面研磨した試料をアセトン,イソプロパノールおよびメタノールの順にそれぞ れ5分間ずつ超音波洗浄を行った.陽極酸化は白金板を対極とした2電極セル内で,電解液を0.05M NH4F お よび2 wt.%H2Oを含むエチレングリコールを用いて,所定の陽極酸化電圧で様々な時間,保持することで行 った.陽極酸化終了後,エタノールで試料表面を洗浄・乾燥させた.形成した陽極酸化被膜形態を,電界放 射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて評価した.

3. 結果および考察

圧下率 50%の冷間加工を施した試料と受け入れまま試料を比較すると,陽極酸化中に生じる電流はいずれ の試料においても電圧印加直後に急激に減少したのちは,時間の経過とともに減衰し定常値へと収束した. また電流値の大きさは圧下率 50%の冷間加工を施したチタン試料の方が大きくなった.陽極酸化により形成 した酸化被膜の形態は受け入れまま材と冷間加工材ともにナノチューブ状であった.ナノチューブ径には冷 間圧延の影響はほとんど見られなかったが,ナノチューブ被膜の厚さは 50%の冷間加工を施した試料で顕著 に厚くなった。すなわち陽極酸化に用いる基板が陽極酸化反応,すなわち酸化被膜成長に影響することが分 かった.

種々のリン酸塩電解質を用いたアルミニウム陽極酸化皮膜のナノ構造制御

〇寺島彩紗¹,岩井愛¹,菊地竜也¹(北海道大¹)

Nanostructure control of anodic aluminum oxide films using various phosphate electrolytes Ayasa Terashima, Mana Iwai, and Tatsuya Kikuchi (Hokkaido University)

1. 目的

アルミニウムを電解質水溶液に浸漬して陽極酸化(アノード酸化)すると、酸性・塩基性水溶液ではポー ラス皮膜が、中性水溶液ではバリヤー皮膜が生成することが知られている。従来は、数種類の酸性および中 性の電解質を用いてアノード酸化することが一般的であったため、電解質水溶液の pH がアノード酸化皮膜 のナノ構造にどのような影響を与えるのか、詳細な知見に乏しかった。本研究においては、リン酸水溶液と pH の異なる6種類のリン酸塩電解質水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化することにより、アルミニ ウム表面に生成する酸化皮膜のナノ構造の変化を詳細に検討した。

2. 実験

純度 99.999 wt%のアルミニウム板を超音波洗浄および電解研磨したのち、リン酸水溶液および 6 種類のリン酸塩水溶液(293-343 K)に浸漬し、20-200 Vの定電圧アノード酸化を 60 min 行った。用いた水溶液は pH の低い順に、0.3 M リン酸(H₃PO₄, pH = 1.1 at 293 K)、0.3 M リン酸二水素ナトリウム(NaH₂PO₄, pH = 4.3)、0.3 M ヘキサメタリン酸ナトリウム(Na₆P₆O₁₈, pH = 5.3)、0.3 M トリポリリン酸ナトリウム(Na₅P₃O₁₀, pH = 8.7)、0.3 M リン酸水素二ナトリウム(Na₂HPO₄, pH = 9.0)、0.2 M ニリン酸ナトリウム(Na₄P₂O₇, pH = 10.5) および 0.3 M リン酸三ナトリウム(Na₃PO₄, pH = 12.5) である。アノード酸化試料の表面および破断面を電界 放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)および走査透過型電子顕微鏡(STEM)により観察した。

3. 結果および考察

図1は、電解質アニオンが同じ PO4³⁻である a) NaH₂PO₄、b) Na₂HPO₄および c) Na₃PO₄を用い、100 V の 定電圧アノード酸化を 60 min 行った際に得られた酸化皮膜の破断面を SEM により観察した写真である。弱 酸性の a) NaH₂PO₄を用いた場合には、底部に半球状のバリヤー層をもつ典型的なポーラス皮膜が生成した。 一方、弱塩基性の b) Na₂HPO₄においては、極めて平滑なバリヤー皮膜の内層と、微細な細孔をもつポーラス な外層からなる特異なポーラス皮膜が観察される。このポーラス層の細孔間隔は、従来予測される値 (250 nm) よりも極めて小さい。また、比較的強塩基性の c) Na₃PO₄ を用いた際には、非常に厚いポーラス層と平滑な バリヤー層からなるポーラス皮膜が形成される。二リン酸塩 (Na₄P₂O₇) および三リン酸塩 (Na₅P₃O₁₀) を用 いた場合には、細孔内壁に無数の突起状構造をもつ特異なポーラス皮膜が生成することもわかった。得られ たアノード酸化皮膜のナノ構造を模式的にまとめたものが図 2 である。酸性水溶液では典型的な Keller-Hunter-Robinson 構造をもつポーラス皮膜が、中性水溶液ではバリヤー皮膜が生成するのに対し、塩基性水溶 液では上述した特徴的なナノ構造をもつポーラス皮膜が生成する。



Fig.1 SEM images of anodic oxide film formed by anodizing at 293 K and 100 V in a) 0.3 M NaH₂PO₄, b) 0.3 M Na₂HPO₄, and c) 0.3 M Na₃PO₄ solutions.

a) Acidic	b) Neutr	al	c) Alkaline		7				
Smooth pore walls			Feathered	d pore w	valls		Narrov	v pores	
					- M.				
Spherical barrier layer			Spherical	barrier l	ayer	F	lat bar	rier lay	er
		. 1 0	 					4	

Fig.2 Schematic diagrams of the anodic oxide formed by anodizing aluminum in various phosphate solutions with different pH values.

Al:Cu₂O半導体層の電気化学的形成と電気的性質

O橋本悠衣¹, クーペイルーン¹, モハマドザムズリビンモハマドザイン², 伊崎昌伸¹ (豊技大¹, UniMAP²)

Electrochemical preparation and electrical characteristics of Al-doped Cu₂O semiconductor layers <u>Yui Hashimoto</u>, ¹ Pei Loon Khoo, ¹ Mohd Zamzuri,² Masanobu Izaki¹(Toyohashi Univ. Tech. ¹ UniMAP. ²)

1. 目的

バンドギャップエネルギー2.1 eV の Cu₂O 半導体は単体太陽電池および Si 多接合太陽電池のトップセル, ならびに光電気化学水分解用光カソード材料として注目されており,その光電変換特性は電気的性質と関係 する.本研究では、アルミニウム塩を添加した銅-乳酸錯体水溶液から電気化学的に Al: Cu₂O 層を形成し、そ の構造ならびに光学的・電気的性質を検討した.その結果、Cu₂O 半導体に Al 不純物をドーピングすること により、電気的性質が変化し、p型からn型に転換することが明らかとなった.

2. 実験

3 電極式セルを用いて製膜を行った.作用極・対極・参照電極は,それぞれ ZnO 層を電気化学的に形成した形成した ITO 基板・銅板・Ag/AgCl である.アルミニウム塩を 0,0.001,0.01,0.1 M 添加した酢酸銅と 乳酸混合水溶液を pH 12.5 に調整後,電位-0.4 V vs. Ag/AgCl,電荷量-1.5 C/cm² で電解析出を行った.製膜後 に真空中で 150℃加熱を行った.

3. 結果および考察

Al 添加量 0~0.01 M では, -0.4 V vs. Ag/AgCl 付近から Cu₂O 生成に伴う還元電流が認められたが, 0.1 M で は電流が変化する電位が卑な側にシフトしており, Al 0.1 M 添加により Cu₂O の析出反応の変化が示唆され た. Al 添加量 0~0.01 M では赤褐色の均一な外観, 0.1 M 添加した Al:Cu₂O 層は茶褐色外観であった. EPMA 分析により Al ピークが確認でき,含有率は 0.001 M:0 ppm, 0.01 M:34 ppm, 0.1 M:216 ppm であった.

Al:Cu₂O 層の XRD には, ITO と立方晶 Cu₂O のピークのみが検出され, Al 酸化物や水酸化物の回折ピーク は認められなかった.回折角度から算出した Cu₂O の格子定数は, Al 添加量によらずほぼ一定であり, Al 添 加による変化は認められなかった.しかし, Al.0.01 M と 0.1 M 添加した Al:Cu₂O 層では. Cu₂O(200)と(111)の ピーク強度にやや変化が見られ,配向性の変化が示唆された. Al 添加量 0~0.1 M により得られた Al:Cu₂O 層 は,柱状結晶粒の集合体であり, 0.1 M では結晶形状がやや異なり,配向性変化が示唆された. Al:Cu₂O 層の 構造ならびに粒子組織に加熱処理による影響は観測されなかった.

Al:Cu₂O 層の吸光曲線では, Al 添加量によらず 600 nm 付近に吸収端が確認され, 直接遷移型と考えて求めた バンドギャップエネルギーは 2.0 eV であった. Mott-Schottky プロットを図 1 に示す. Al 0~0.01M 添加した Al:Cu₂O 層は, p 型半導体特有の負の勾配を示したが, Al 添加量の増加に伴い勾配は大きくなり, キャリア密 度の減少を示唆した. そして, Al 0.1 M 添加した Al:Cu₂O 層は正の勾配を示し, n 型半導体であることを示し

た. Al 含有率が低い ため,状態を明らか にすることはできな いが, Al は Al³⁺とし て存在すると予想さ れることから, Al が ドナーとして作用し ていることを示唆し ている.



非水系溶液を用いたポーラスアルミナの超高速電解剥離

O宮本和哉¹, 岩井愛¹, 菊地竜也¹(北海道大¹)

Ultra-rapid electrochemical separation of porous alumina using a non-aqueous solution <u>Kazuya Miyamoto</u>,¹ Mana Iwai,¹ and Tatsuya Kikuchi¹ (Hokkaido Univ.¹)

1. 目的

アルミニウムのポーラス型アノード酸化皮膜(ポーラスアルミナ)は、さまざまなナノ構造作製のための 鋳型やフォトニック結晶、メンブレンなど、幅広いナノテクノロジーに応用されている。アルミニウム素地 からポーラスアルミナを剥離する方法として、化学溶解を用いた方法がよく知られているが、プロセスが多 段にわたり、皮膜のハンドリングに技術を要するといった問題点があった。近年、過塩素酸系電解研磨溶液 を用いたアノード分極によってポーラスアルミナを剥離する方法が報告されているが、この方法は爆発性の 過塩素酸を使用するため、工業的な応用が困難である。本研究においては、安定かつ安全な非水系溶液であ る塩化ナトリウム(NaCl)/エチレングリコール(EG)溶液をポーラスアルミナの電解剥離に適用し、アノー ド分極挙動および皮膜の剥離挙動を詳細に検討した。

2. 実験

電解研磨した 5N アルミニウム板を 0.3 M 硫酸水溶液(283 K)に浸漬して定電圧アノード酸化を行い、ア ルミニウム表面にポーラスアルミナを形成した。アノード酸化ののち、試料を 1 M NaCl/EG 溶液(293 K) に浸漬して定電圧アノード分極を種々の時間行い、それぞれの過程における試料の表面を走査型電子顕微鏡

(SEM) および走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により観察した。分極後試料を1M 塩化ナトリウム水溶液 および 0.5 M ホウ酸/0.05 M 四ホウ酸ナトリウム混合水溶液に浸漬し、自然浸漬電位測定、アノード分極曲 線の測定および電気化学インピーダンス測定を行った。アノード分極によって剥離したポーラスアルミナを 0.52 M リン酸水溶液 (303 K) に浸漬し、ポーラスアルミナの溶解挙動を検討した。

3.結果および考察

25 V の硫酸アノード酸化試料を NaCl / EG 溶液に浸漬 して電圧を直線的に増大すると、25 V 以上の電圧におい て電流密度が急激に増大した。図1は、28-36Vの定電圧 アノード分極を3s行った際の電流密度—時間曲線および 分極後の試料の外観写真を示している。いずれの電圧にお いても、電流密度が複雑な増減を繰り返していることがわ かる。最初の極小値(36 V: 0.05 s、32 V: 0.08 s、28 V: 0.2 s)では、ポーラスアルミナはアルミニウム表面に密着し たままである(図1左下)。一方、第二の極小値(36V:0.5 s、32 V: 0.8 s、28 V: 2.5 s)では、ポーラスアルミナはアル ミニウム表面から完全に剥離し、自立したポーラスアルミ ナ膜を得ることができた(図1右下)。36Vの分極により、 わずか0.5 sの短時間でポーラスアルミナを高速剥離でき ることがわかった。図 2aは、36Vの分極によって剥離し たポーラスアルミナの裏面を SEM により観察したもので ある。剥離したポーラスアルミナの底部にはバリヤー皮膜 が残存している様子が観察される。一方、この試料を 0.52 M リン酸水溶液に 5 min 浸漬すると、バリヤー層が優先 的に化学溶解し、スルーホールメンブレンが得られた。自 然浸漬電位測定、アノード分極曲線の測定および電気化学 インピーダンス測定により、ポーラスアルミナ形成試料を NaCl / EG 溶液に浸漬してアノード分極すると、ポーラス アルミナ底部のバリヤー層に極微細な欠陥が生じるため、 リン酸水溶液浸漬によってバリヤー層が優先的に溶解す るものと考えられた。



Fig. 1 Current density-time curves during anodic polarization of the aluminum specimen covered with porous alumina in a 1 M NaCl/EG solution and the corresponding surface appearance of the specimen.



Fig. 2 SEM images of the backside morphologies of the free-standing porous alumina film a) before and b) after immersion in a $0.52 \text{ M H}_3\text{PO}_4$ solution at 303 K for 5 min.

原子精度で合成した環状ニッケル多核錯体による酸素生成反応の促進

〇岡田知篤¹, 船木壮太¹, 川脇徳久¹, 吉川聡一², 山添誠司², 根岸雄一¹ (東理大¹, 都立大²)

Activity Improvement of Oxygen Evolution Reaction using Tiara-shaped Polynuclear Nickel Complexes Synthesized with Atomic Accuracy <u>Tomoshige Okada,</u>¹ Sota Funaki,¹ Tokuhisa Kawawaki,¹ Soichi Kikkawa,² Seiji Yamazoe,² and Yuichi Negishi¹ (Tokyo Univ. Sci.,¹ Tokyo Metropolitan Univ.²)

1. 目的

循環型エネルギー社会の実現に向けて、電気化学的な水分解水素生成反応や二酸化炭素還元が注目されて いる.このとき、対極にて生じるアノード反応である酸素生成反応(OER)を効率的に進行させることは、 これらの反応系の更なる高機能化において、特に重要である¹.そこで安価で比較的高活性な OER 触媒の創 製を目的として、卑金属であるニッケル(Ni)に注目した.本研究では、微細な Ni 多核錯体を原子精度で合 成・単離し、その OER 活性を電気化学測定により評価した.

2. 実験

硝酸ニッケル(II)をプロパノールに溶解し、フェニルエタンチオール(PET)、トリエチルアミンを加えて液 相還元することで粗生成物を合成した². 薄層クロマトグラフィー(TLC)により、この粗生成物を3種類の Ni多核錯体へ単離した. 続いて、各サイズのNi多核錯体を、それぞれカーボンブラック(CB)上に吸着し、 Ni多核錯体触媒(Ni_n/CB(n=4,5,6))を得た. 調製したNi_n/CBのリニアスイープボルタモグラム(LSV)を

得ることで、OER 活性を評価した.また、一般的な触媒作製 法である含浸法にて調製した Ni 酸化物ナノ粒子触媒(NiO-IM/CB)を用いて、本手法と比較した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に, TLC により単離した Ni 多核錯体のマトリック ス支援レーザー脱離イオン化 (MALDI) 質量スペクトルを示 す.得られた 3 種類の単離物から,それぞれ m/z=1332,1664, 1998 にピークが確認され,Ni₄(PET)₈,Ni₅(PET)₁₀,Ni₆(PET)₁₂ と帰属された.また,透過電子顕微鏡 (TEM) 像から,CB上 の Ni 多核錯体 (粒径: 1.0 ± 0.1 nm) が凝集することなく担持 できていることが示唆された (Fig. 2, inset).続いて,Fig. 2 に Ni_n/CB の LSV を示す.Ni₅/CB の OER 質量活性は,従来法の NiO-IM/CB (NiO 粒径: 1.6 ± 0.3 nm) に比べて,約 1.9 倍高い 値を示した (at 1.6 V vs. RHE).Ni5 核錯体触媒は,反応中間 体 (O*, HO*, HOO*) の吸脱着に有利な電子状態を有してい たため,従来法 (含浸法) にて調製した Ni 酸化物ナノ粒子触 媒や Ni4 および 6 核錯体よりも特異的に高い OER 活性を示 したと推測される.



T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Iwamatsu, S. Hossain and Y. Negishi, *Nanoscale Horiz.* 6, 409. (2021).
 Y. Pan, J. Chen, S. Gong and Z. Wang, *Dalton Trans.* 47, 11097. (2018).

粒径~1 nm 白金ナノクラスターの高収率合成法の確立と酸素還元活性評価

〇西直樹¹, 三富優介¹, Samanta Arpan¹, 川脇徳久¹, 根岸雄一¹ (東理大¹)

Establishment of High-Yield Synthesis of ~1 nm Platinum Nanoclusters and Evaluation of Their Oxygen Reduction Activity <u>Naoki Nishi</u>,¹ Yusuke Mitomi,¹ Arpan Samanta,¹ Tokuhisa Kawawaki,¹ and Yuichi Negishi¹ (Tokyo Univ. Sci.¹)

1. 目的

固体高分子型燃料電池はエネルギー効率が高く,有害物質を排出しないことから環境に優しい次世代の電 池として注目を集めている.この燃料電池内ではアノード側で水素酸化反応,カソード側で酸素還元反応 (ORR)が進行しており,その中でも特に ORR が律速段階となっている.このカソード側には電極触媒とし て,白金ナノ粒子(Pt NPs: 粒径 3–5 nm)を担持した触媒が広く利用されているが Pt は非常に高価で希少な 貴金属であるため,その使用量を低減しつつ高い ORR 活性を有する触媒の開発が求められている.この課題 解決の方策として,Pt の「微細化」が挙げられる^{1,2}.そのため,本研究では Pt NPs より微細な Pt ナノクラ スター(Pt NC; 粒径~1 nm)を,単分散かつ高収率にて合成する手法の確立に取り組んだ.また,得られた Pt NC の ORR 活性を電気化学測定によって評価し,実用的な燃料電池触媒の創製に取り組んだ.

2. 実験

エチレングリコールに水酸化ナトリウム,塩化白金酸六水和物を溶解させた溶液を反応溶液として,この 反応溶液を80℃で15分間加熱した後,異なる加熱温度(120-150℃)と攪拌時間(10-60 min)にてPt NC を核生成させ,その後核成長のみが起きる90℃にて長時間攪拌を行った.さらに,精製操作によってPt~51 量体 NC を得た.得られた Pt~51 量体 NC をトルエン中でカーボンブラック(CB)と攪拌することによって,

Pt~51 量体 NC を CB 上に吸着させた. その後, 200 ℃ にて焼 成することで配位子の一部を除去し, Pt~51 量体 NC 担持触媒 (Pt_s1/CB) を得た. さらに, 調製した Pt~51/CB を用いて電気 化学測定を行い, その ORR 活性を評価した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に加熱温度と攪拌時間を変化させた際に,得られた Pt~51 量体 NC の Pt 質量当たりの収率を示す. 2 段階加熱によ る従来法における収率は 48.4%であったのに対し,3 段階加熱 による本手法を用いることによって収率が 80.7%まで向上し た.次に,Fig. 2 に Pt_51/CB の焼成前後における ORR 質量活 性と市販の白金ナノ粒子触媒 (Pt_NP/CB) における ORR 質量活 性を示す.これより,焼成によって ORR 質量活性は増大して いた.焼成によって配位子が除去され,活性サイトとなる白金 原子表面への酸素吸着能が向上したためであると考えられ る.さらに,焼成後の Pt_51/CB は, Pt_NP/CB と比較して高活性 を示すことが明らかとなった.

(1) Y. Negishi et al., J. Phys. Chem. C 121, 11002. (2017).

(2) Y. Negishi et al., Nanoscale 13, 14679. (2021)



Fig. 1. Yields of Pt~51 NC per amount of Pt with different synthesis condition.



Fig. 2. ORR mass activities of Pt_{-51}/CB before and after calcination, and Pt_{NP}/CB .

AICI₃-NaCI-KCI 溶融塩における AI および AI-Cu 金属間化合物のアノード溶解

 O大宅翔貴¹, 松島永佳¹, 上田幹人¹, 布村順司², 京良彦², 兒島洋一²

 (北海道大¹, 株式会社 UACJ²)

Anodic dissolution of Al and Al-Cu intermetallic compounds in AlCl₃-NaCl-KCl molten salt <u>Shoki Oya</u>,¹ Hisayoshi Matsushima,¹ Mikito Ueda,¹ Junji Nunomura,² Yoshihiko Kyo,² and Yoichi Kojima² (Hokkaido Univ.,¹ UACJ²)

1. 目的

使用済み Al 合金のリサイクルでは、Al 合金を鋳物やダイカストの原料として用いるカスケードリサイクルが主流で あるが、この方法では品質の低下が避けられない。カスケードリサイクルを繰り返すと合金中に多くの添加元素が蓄積 されるため、リサイクルできないレベルのスクラップ Al が排出されることになる。電解精製法がこの Al 合金のリサイクル に適用されると、合金添加元素を多く含む Al 鋳物材から純度の高いアルミニウムが電析する可能性がある。ジュラル ミンなどで知られる Al-Cu 合金は、合金中に Al と Cu の金属間化合物が形成されている。Al よりも貴な Cu との金属 間化合物のアノード溶解挙動を調べることで、電解精製条件について重要な知見が得られると考えられる。そこで本 実験では、Al-Cu 合金をアノードとして電気化学測定と電解精製実験を行い、アノード表面で起こる溶解挙動を検討 した。

2. 実験

電解精製に用いる電解液は AlCl₃、NaCl および KCl を 61:26:13 のモル比で混合した溶融塩であり、これを 150 °Cで保持した。電解槽内に配置される試験極の Al-Cu 合金は、Al - 5wt%Cu の展伸材であり、対極には Ti 板を 用い、電極間距離を 2 cm とした。参照極には Al 線を用いて Linear Sweep Voltammogram(LSV)測定と定電位の電 解精製実験を行った。LSV 測定は、Al-Cu 合金の他に参考試料として純 Al と純 Cu を試験極に用い、0 V から 1.5 V (vs. Al/Al(III))でスキャン速度を 1 mV s⁻¹で測定を行った。電解精製実験の電位は、0.5 V と 0.8 V とし、電気量密度 は 500 C cm⁻² で行った。電解精製後のアノードおよびカソードは、それぞれ純水で電解液の除去後、SEM、XRD お よび XRF で観察および元素分析を行った。

3. 結果および考察

LSV 測定では、純 Al は 0V 付近から直線的に電流密度が増加し、Al-Cu 合金では、純 Al と同様に 0V から溶解電流が増加するが、0.3V 付近から少し電流密度が減少し、その後、緩やかに増加した。純 Cu は、約 0.6 V から溶解電流が流れた。0.5 V と 0.8 V の電解精製実験中の電流密度の変化を Fig. 1 に示す。この図より、0.5 V では、約 50 mA cm⁻²の電流密度で電解が進行するのに対して、0.8 V では、250 mA cm⁻²の電流密度に到達していることがわかる。電解精製後のカソードの分析からはどちらの電解電位においても Cu は 0.1%以下であった。この結果





より、0.8 V は Cu が溶解する電位であるが、大きな電流密度では合金表面から Al の溶解が優先的に起こり、 XRD で確認される Al₂Cu 等の金属間化合物中の Cu は、溶解反応に関与していないと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援の下に行われたものである。関係者各位に謝意を表する。

S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新
材料電気化学O2(特別講演/学生講演)
座長:土谷博昭(大阪大学)
2022年9月8日(木) 15:45 ~ 17:15 S14
主催:会員提案シンポジウム「材料電気化学」オーガナイザーー同 Zoomはこちら

[1008] 熱力学に立脚した酸化物形成のための水溶液電気化学プロセス設計

 ○伊崎昌伸¹(1.豊橋技術科学大学)
 15:45~ 16:30

 [1009] マイクロ〜ナノギャップを有するガルバニアレーを用いた結霜の極初期・早期
 段階での検出

 ○平山賢^{1,2}、ミッカウィーモアタズ¹、坂本幸弘³、川喜多仁¹(1.国立研究開発法人物質・材料研究機構、2.千葉工業大学大学院、3.千葉工業大学)
 16:30~ 16:45

 [1010] シリカ層上に作製したマイクロ〜ナノギャップを有するガルバニアレーの表面

 状態と水接触による応答電流の関係

○飯田 和也^{1,2}、重藤 暁津¹、ゴズワミ レッカ¹、坂本 幸弘³、川喜多 仁¹(1. 国立研究開発法人 物 質・材料研究機構、2. 千葉工業大学大学院、3. 千葉工業大学) 16:45 ~ 17:00

- [1011] 3Dインピーダンス法による金属触媒エッチングおけるシリコンナノワイヤーの 成長挙動の解析
 - 〇浅野 弘靖¹、加藤 慎也¹、星 芳直¹ (1. 名古屋工業大学)

17:00 ~ 17:15

熱力学に立脚した酸化物形成のための水溶液電気化学プロセス設計

〇伊崎昌伸(豊技大)

Thermodynamic Design of Electrochemical Processes for Fabricating Oxide Semiconductors and the Devices <u>Masanobu Izaki</u> (Toyohashi Univ. Tech.)

1. はじめに

水溶液電気化学反応によって、ZnO、CuO、Cu₂O などの酸化物層ならびに半導体素子を形成することができる。 その析出反応は酸化-還元反応、酸-塩基反応、配位子交換反応が関与し、それらと関係する水溶液中溶解化学種 の pH 依存性、電位-pH 図、溶解度曲線を活用して設計することができる。これらの各反応に関係する標準電極電位 や平衡定数は、各物質の化学ポテンシャルを用いて計算した標準反応ギブス自由エネルギーより求めることができ る。ここでは、水溶液中での電気化学反応の熱力学的取り扱いについて述べたのち、電気化学的酸化物形成などの 実例を引きながら、熱力学をどのように活用してきたかについて説明を行う。

水溶液電気化学反応による酸化物層の直接形成技術の熱力学的設計

図1に、Zn-水系ならびにCu-NH₃-水系電位-pH図を示す。硝酸(NO₃-)イオンや溶存酸素(O₂)が共存する場合、 陰分極によりZn²⁺(aq)領域からZnO(s)領域まで基板近傍のpHを上昇させれば、ZnO層が析出する。

 $NO_3^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-, \Delta_rG^0 = -0.819 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, E^0 = 0.004 \text{ V(SHE)}$

1/2O₂ + H₂O + 2e⁻ ⇒ 2OH⁻、 $\Delta_r G^0$ = -85.91kJ·mol⁻¹、E⁰ = 0.44 V(SHE) 一方、Cu-水系水溶液から電気化学的にCuO層を直接形成することは困難であ る。Cu-NH₃-水系電位-pH図では、pH9-10付近にCu-NH₃ 錯体による溶解領 域が現れる。この領域から図中赤矢印のように陽分極を行うと、界面 pH が低下 し、基板上にCuOが析出する。硝酸イオンの還元反応などを誘起する陰分極な らびに酸素発生反応を誘起する陽分極を活用することによって、酸化物もしくは 水酸化物を直接形成できる



3. ZnO 層中への不純物導入技術の熱力学的選択

ZnO 層の抵抗率を低減するために活用する In₂O₃の形成反応と平衡 pH は、以下の通りである。 2In³⁺ + 3H₂O
<sup>
→</sup> In₂O₃+6H⁺: pH=2.57-1/3·log[In³⁺]

In³⁺/In₂O₃の平衡 pH は Zn²⁺/ZnO と大きく異なるため、In³⁺を含有する水溶液から In:ZnO を形成することは困難であ るが、平衡 pH が近い Ce は混合水溶液から同時析出可能である。

一方、下記置換反応の標準反応ギブス自由エネルギーは負であることから、ZnO 層形成後、In³⁺含有水溶液への浸 漬によって In³⁺ZnO 層を形成できる。

 $3 \text{ ZnO} + 2 \text{In}^{3+} \rightleftharpoons \text{In}_2 \text{O}_3 + 3 \text{Zn}^{2+} : \Delta_r \text{G}^0 = -121.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

このように、標準反応ギブス自由エネルギーを活用して同時析出と置換析出を使い分けることにより、不純物添加酸化物層形成が可能となる。

4. 単一水溶液から CuO-Cu₂O 積層体を形成する電気化学プロセスの熱力学的設計と実証

すでに Cu₂O 単層を銅-乳酸錯体水溶液から、CuO 層を Cu-NH₃ 錯体水溶液から電気化学的に形成できるが、こ れらの溶液系から CuO/Cu₂O 積層体やナノ構造体を形成することは容易ではない。そこで、陽分極により CuO、陰 分極により Cu₂O を形成できる銅-酒石酸錯体溶液系を考案すると共に、バンドギャップエネルギーよりも大きなエネ ルギーの光を照射し、p型半導体である Cu₂O 層や CuO 層の少数キャリアを活用する、光電気化学電位スイッチン グ法により、CuO, Cu₂O 単層、CuO/Cu₂O ならびに Cu₂O/CuO 積層体、CuO-Cu₂O ナノ混合体を形成した。

謝辞

本研究の一部は、NEDO、JST-CREST、JSPS 科研費などの助成により行われたことを記し、謝意を評します。 文献

1) M. Izaki, T. Omi, *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 2439(1996).

2) M. Izaki, P. L. Khoo, T. Shinagawa, J. Electrochem. Soc., 168, 112510(2021).

マイクロ〜ナノギャップを有するガルバニアレーを用いた 結霜の極初期・早期段階での検出

〇平山 賢^{1,2}, ミッカウィーモアタズ¹, 坂本 幸弘³, 川喜多 仁¹ (物材研¹, 千葉工大院², 千葉工大³)

Detection of very early and early stages of frost formation using galvanic array with micro to nano gaps <u>Ken Hirayama^{1,2}</u>, Moataz Mekawy¹, Yukihiro Sakamoto³ and Jin Kawakita¹ (NIMS¹, Postgraduate of Chiba Institute of Technology ², Chiba Institute of Technology³)

1. 目的

結霜は物体の表面に水蒸気が昇華して氷が生成する白霜と結露し水滴が凝固して発生する水霜があり¹,作物や機械,電子部品など様々な分野に影響を及ぼしている.霜の検知については,現状では優れたセンサがなく,実用的な手段が目視に限られることから,野外での凍霜害の実態解明を困難にしている.

演者らは、図1のような異種金属からなる細線(アレー)を絶縁基 板上に一定間隔(最小値100nm)で交互に並べ、隣接するアレー間を 水滴や吸着水分子の集合体が架橋するように接触した際に、ガルバニ 作用により自発的に流れる電流を計測することで、水滴や吸着水分子 を検知・定量可能なセンサを開発している.本研究では、結霜を極初 期・早期に検知するセンサの開発を目的として、センサ表面での微視 的な氷形成過程とその際のセンサ応答電流との関係を調査した.



2. 実験

シリコンチップ表面にシリカ層を形成し、その上にアルミニウム (Al) と金 (Au) からなるアレーを対向櫛型に並べて電極とした.アレー自体 の幅と厚さをそれぞれ 1.0, 0.2 µm とし、アレーの組数を 92, アレー間 のギャップを 0.5~10 µm の間で設定した.シリコンチップ表面には白金 (Pt)の細線も実装されており、合わせて本研究におけるセンサチップ とした.なお、Pt の電気抵抗値と実測温度の比例式より、センサチップ の表面温度を見積もった.センサチップを計測モジュールに装着し、ア レー電極間の応答電流および Pt 抵抗値を 0.1 s ごとに計測した.図 2 に 実験装置の構成図を示す.センサチップ表面周囲をチャンバで覆い、チ ャンバ内の水蒸気分圧を任意に設定した状態で、センサチップ裏面をペ ルチェ素子と熱伝導体を用い、センサ表面を所定温度まで冷却した.光 学顕微鏡を用いて、センサチップ表面の観察・撮影を行った.

3. 結果および考察

図3にセンサ表面温度を20から-20℃まで冷却した際のセンサチッ プからの応答電流の経時変化,および任意時間におけるセンサ表面の 顕微鏡画像を示す.冷却に伴い,応答電流は急激に上昇した後,徐々 に低下し,ピーク形状を示した後,定常となった.その際,ピークが 現れる時間まで,センサ表面では水滴(液相)のみが観測され,ピー ク後には,氷(固相)のみが観測された.これらの挙動は,水蒸気分 圧によらず,同様に観測された.また,比較的大きい水滴の場合には, 凝固に伴い応答電流に加え,センサ表面温度もピーク形状を示した.

センサの応答電流は、過冷却状態を含め水が液相の場合には、電極 を覆う水滴の総面積と導電性に依存し、凝固熱の発生によりピーク形 状を示すことを明らかにした.これらにより、本センサを用いた結霜 の検知が可能であることが示唆された.

(1) 澁谷和樹, 登尾浩助; 農業農村工学論文集, 88, IV_21-IV_22 (2020).

図1 結霜センサの動作原理



図2 結霜実験の装置構成図



図3 A1 とAuからなるガルバニアレ ーを設けたセンサチップの表面温度 を降下させた場合のアレー間の応答 電流の経時変化と任意時間における センサ表面の顕微鏡画像

シリカ層上に作製したマイクロ〜ナノギャップを有するガルバニアレーの表面状態と 水接触による応答電流の関係

〇飯田 和也^{1,2}, 重藤 暁津¹, ゴズワミ レッカ¹, 坂本 幸弘³, 川喜多 仁¹ (物材研¹, 千葉エ大院², 千葉エ大³)

Surface Conditions of Galvanic Arrays with Micro to Nano Gaps Fabricated on Silica Layers and response current due to water contact

<u>Kazuya Iida</u>^{1, 2}, Akitsu Shigetou¹, Rekha Goswami¹, Yukihiro Sakamoto³, Jin Kawakita¹ (NIMS¹, Postgraduate of Chiba Institute of Technology², Chiba Institute of Technology³)

1. 目的

図1に示すように、絶縁基板表面に異種金属からなる細線(ガルバ ニアレー)をマイクロ〜ナノサイズのギャップを設けて交互に並べ、 隣接する細線を跨ぐように水滴や吸着水分子の集合体が接触した際に 得られる電流を計測することで、微小・微量な水の検知や定量が可能 となる¹⁾.この動作原理を図2に示すようなセンサデバイスへと発展 させることで、指から蒸発する汗計測を基にした体調判定などを目指 している.本研究では、センサのさらなる高感度化に向け、酸などに よる表面処理を行い、その前後でのセンサ応答電流の計測、顕微鏡観 察やX線光電子分光(XPS)による分析から、センサの応答電流と表 面状態との関係を調査することを目的とした.



図1 センサチップ表面

2. 実験

シリコンチップ表面にシリカ層を形成し、その上にアルミニウム と金からなるアレーを対向櫛歯形状に並べ電極とした(図 1).ア レーの幅と厚さをそれぞれ 1.0,0.15 µm、ギャップを 0.5~10 µm、 組数を 47~100 組に設定し、センサチップとした.センサチップ表 面を 50℃の水およびクエン酸水溶液(0.1%)に浸した.センサチ ップを特注の計測モジュールに装着し、その表面に水滴を付着させ た際の応答電流を計測した.また、センサチップ表面について光学 および電子顕微鏡による観察および XPS による分析を行った.

3. 結果および考察

50℃の水およびクエン酸水溶液に浸した前後のセンサチッ プについて、水滴付着による応答電流の定常値を図3に示す. 50℃の水に浸すことにより、センサ応答は最大2倍へと増加 し、クエン酸水溶液を用いることで、最大30倍程度まで増加 した.顕微鏡を用いたセンサチップ表面の観察では、水およ びクエン酸水溶液に浸す前後で、アレーおよびギャップ間に 大きな違いは見られなかった.他方、XPSの解析結果から、炭 素由来のスペクトル強度が減少する傾向が得られた.

以上より,酸などを用いることで,センサチップ表面,特 にアレー表面に付着した有機物などを低減することができ, これによりアレー間の導電性を向上させることができたと考 えられる.なお,これらの有機物は主にセンサチップの製造 工程に起因する可能性が高く,農業用ハウスを含む実環境に



図2 センサチップからの電流応答 を計測するモジュール



図3 水滴付着によるセンサ応答電流

おけるセンサ利用では、少なくとも2年に渡り定常的な電流応答を示すことが確認できている.

(1) E. Terada et al., J. Electrochem .Soc., 168 (2021) 047512.

3D インピーダンス法による金属触媒エッチングおける シリコンナノワイヤーの成長挙動の解析 〇浅野弘靖¹,加藤慎也¹,星芳直¹(名工大¹)

Analysis of growth behavior of Si nanowires on metal-assisted chemical etching by 3D impedance spectroscopy <u>Hiroyasu Asano</u>,¹ Shinya Kato,¹ and Yoshinao Hoshi¹ (NITech¹)

1. 目的

ナノ加工技術の発展により、半導体分野ではナノ構造を用いたデバイス開発がおこなわれている. 従来の ナノ加工技術における加工時間やコストの課題に対し、これらを解決する新規手法として金属触媒エッチン グ(MACE)が注目されている. MACE とは触媒として金属粒子を半導体基板上に析出させたのち、HF と H₂O₂の混合液に浸漬させることで触媒反応による局所的なエッチングにより半導体基板を選択的に溶解する 手法である. このエッチングは電気化学反応により進行すると考えられているが、反応機構には不明点が多 く、精度の高い微細加工実現に向けた反応機構の解明が求められている¹. そこで本研究では MACE におけ るシリコンナノワイヤーの成長挙動を 3D インピーダンス法により評価し、反応機構を調査した.

2. 実験

電気化学セルの模式図を Fig.1 に示す. 電気化学測定は 3 電極法でおこなった. 作用極には Si 電極, Si 上に Ag を析出させた電極(Si_{Ag}電極),および Ag 電極を用いた. Si 電極と Si_{Ag} 電極には(100)n 型単結晶シリコン(0.0012 Ω cm)を用いた. HF に溶解しないテフロンテープで反応 面以外を被覆した後,超純水(18.2 M Ω cm)で調整した 4.8 M HF 水溶液中に 20 秒浸漬し酸化皮膜を除去したものを Si 電極とした. また Si 電極を 4.8 M HF と 0.015 M AgNO₃ の混合液に 60 秒浸漬し置換めっきによって表面に Ag を 析出させた電極を Si_{Ag} 電極とした. Ag 電極は Si 電極と 同じ面積の純 Ag 板を 2000 番まで湿式研磨したものとし た. また参照極は HF に溶解しないポリカーボネートに より作製した飽和 KCl Ag/AgCl (SSE) 電極を使用し,対 極には Pt 線を用いた. 4.8 M HF と 0.64 M の H₂O₂ の混合 液 (エッチング溶液²) 中における 3D インピーダンスの



Fig. 1 Schematic of setup for electrochemical measurement of Si, Si_{Ag} and Ag electrodes.

測定では, Si_{Ag} 電極の自然電位である-110 mV vs. SSE に Si 電極, Si_{Ag} 電極,および Ag 電極を定電位分極し, 交流振幅 10 mV, 周波数範囲は 100 kHz から 100 mHz, 対数掃引は 1 桁 5 点とし, 30 分間インピーダンスを 繰り返し測定した.測定装置にはポテンショ/ガルバノスタット(Bio-Logic Sciences Instruments, SP-200)を使用 した.

3. 結果および考察

定電位分極中においてインピーダンスを測定すると、任意の時間において Si 電極, Si_{Ag} 電極,および Ag 電極のナイキスト線図上に容量性半円と誘導性半円が確認できた.このとき、Si_{Ag} 電極と Si 電極からはガス 発生が確認できたが、Ag 電極からはガス発生が確認できなかった.このことから MACE におけるガス発生 は Si のアノード分極に起因していることを示唆している.また試験後の電極断面を観察すると Si_{Ag} 電極は表 面に MACE による微細構造が確認できた.インピーダンススペクトル、ガス発生挙動および断面観察の結果 に基づき、MACE における反応機構を検討した.

- (1) Huang, Zhipeng, et al., Adv. Mater. 23.2, 285-308 (2011).
- (2) Shinya Kato, et al., Nanoscale Res. Lett., 8, 1-8 (2013).

S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新
材料電気化学O3(学生講演)
座長:阿相 英孝(工学院大学)
2022年9月9日(金) 09:30 ~ 10:30 S14
主催:会員提案シンポジウム「材料電気化学」オーガナイザーー同 Zoomはこちら

 [2001] 水素ポンピングを活用した電気化学的 CO₂分離法の研究 ○金澤颯大¹、名合 虎之介¹、松島 永佳¹、上田 幹人¹(1.北海道大学) 09:30~09:45
 [2002] パイロクロア型酸化物を用いた酸性電解質用水電解電極触媒の設計 〇岡﨑 大樹¹、高瀬 聡子¹、清水 陽一¹(1.九州工業大学大学院) 09:45~10:00
 [2003] InP電極を用いた光電気化学反応による重水素分離の研究

〇佐藤 衣吹¹、松島 永佳¹、上田 幹人¹、Sokalu Eniola²、Brinkert Katharina²(1. 北海道大学、2. University of Warwick) 10:00 ~ 10:15

[2004] キラルナノ空間に閉じ込めた金属イオンの還元による合金ナノへリックス作製 O益木晴一朗¹、中谷真大^{1,2}、村上勇樹¹、岡崎豊¹、邑瀬邦明¹、小田玲子^{3,4}、深見一弘¹(1.京都 大学、2.大阪産業技術研究所、3.ボルドー大学、4.東北大学) 10:15 ~ 10:30

水素ポンピングを活用した電気化学的 CO2分離法の研究

O金澤颯大,名合虎之介,松島永佳,上田幹人(北大院工)

Research on electrochemical CO₂ separation method using hydrogen pumping Sota Kanazawa, Toranosuke Nago, Hisayoshi Matsushima, and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.¹)

1. 目的

脱炭素社会に向け、様々な CO₂回収技術が研究されている。それらのうち、アミン溶媒を用いた化学吸収 法は有力な手法の一つとされ、製鉄所や発電所等への実証研究が進められている。その方式では、まず吸収 塔で排気ガスから溶媒へ CO₂を選択的に溶解させ、その後、回収塔で高温に加熱したアミン蒸気から CO₂ガ スとアミン溶媒とに再分離し回収する。しかしこのプロセスでは多量の熱エネルギーが必要となり、さらに 塔内部の材料は高温のアミン蒸気に暴露されるため、材料の耐久性が懸念される。そこで本研究では、その 回収塔に替わる方法として、水素ポンピングを応用した電気化学透析法による CO₂回収を考察した。

2. 実験

実験は、JARI 燃料電池標準セルに二つのスペーサーを挿入し、陽イオン交換膜を介してアノード室とカソ ード室に分けた。アノード室に K₂CO₃ 溶液、カソード室に KCl 溶液を、それぞれ送液ポンプを用いて循環さ せた。マスフローコントローラーを用いて、アノードに H₂ ガスを一定流量にて供給した。直流電源装置を使 い、種々のセル電圧にて電解を行った。アノードで発生した気体は、四重極型質量分析計(QMS)に導入し、 ガス中に含まれる成分を分析した。

3. 結果および考察

Fig.1 に H₂ ガスを供給し、定電圧電解を行ったときの電流密度-電圧曲線を示す。水の理論分解電圧(1.23V) よりも小さい値から電流が検知された。これは、水素ポンピングと呼ばれる H₂ ガスの酸化還元反応(H₂ \$ 2H⁺ + 2e⁻)によると考えられる。両極に Pt 触媒を用いているため、水素ポンピング反応では過電圧を抑える ことができ、小さな電圧値から反応が起った。また、セル電圧を大きくすると電流上昇の傾きが小さくなっ た。これは電解電流値の上昇により発生する CO₂ ガス量が増加し、電極の反応有効面積を小さくしたと考え られる。

電解中は、アノード溶液中にガス発生が観察された。その発生したガスを気液分離装置で分離し、回収し たガスを QMS で分析した。Fig. 2 に、発生した CO₂ ガスの割合とセル電圧の関係を示す。今回の実験では、 いずれの電圧でも CO₂ ガスの割合が 90%以上であった。これはアノードでは水電解が起らず、O₂ ガスが発生 しなかったことを意味する。すなわち、セル電圧を制御することで水素ポンピング反応が優先的に起り、ア ノード室に H⁺が効率的に供給されることで、高純度な CO₂ ガス回収が可能となる結果であった。



Fig. 1 Current density-Voltage curve during hydrogen pumping reaction.



Fig. 2 Ratio of CO_2 to O_2 gas at several cell voltages.

パイロクロア型酸化物触媒を用いた酸性電解質用水電解電極の設計

〇岡崎 大樹、高瀬 聡子、清水 陽一(九工大院工)

Water electrolysis electrode design for acidic electrolytes using pyrochlore-type oxide catalysts <u>Daiki Okazaki</u>, Satoko Takase, and Yoichi Shimizu (Kyushu Institute of Technology)

1. 目的

水の電気分解は水を用いて、電力を水素に変換する技術であり、再生可能エネルギーから効率よく水素を 製造するために見直す必要がある。その中でもプロトン交換膜法を用いた酸性条件下での水電解は、大きな 電流密度、高いガス純度、満足のいく電圧効率により、水素製造のための最も有望なデバイスである。しか し、酸性条件で安定な白金系電極触媒が必要であり、コストや耐久性に課題があるため、高い性能と耐久性 を有する非白金系触媒の開発が重要となっている。そこで化学的耐久性に優れた Bi₂Ru₂O₇系パイロクロア酸 化物に着目した。本研究では、水熱法で Bi_{2x}Y_xRu₂O₇(x=0~1)、Bi_{2x}Mn_xRu₂O₇(x=0~1)を合成し、酸性溶液 中での水素発生反応(HER)、酸素発生反応(OER)特性を検討した。さらに作用機構についても検討を加えた。

2. 実験

Bi_{2-x}Y_xRu₂O₇、Bi_{2-x}Mn_xRu₂O₇の合成は、置換金属を含む金属塩水溶液を NaOH 水溶液で共沈させたものを 180~220°C、12~24時間で水熱処理した。得られた各触媒は、XRD、XPS、SEM 等によってキャラクタリゼ ーションを行った。電気化学的特性は、0.5M-H₂SO₄中、各触媒を担持したグラッシーカーボン回転ディスク 電極(RDE)を用いたサイクリックボルタンメトリー (CV)およびリニアスイープボルタンメトリー(LSV)によ り N₂雰囲気下で測定を行なった。さらに比較として、アルカリ金属、アルカリ土類金属を部分置換した Bi₂₋ xM_xRu₂O₇(M=Na, K, Ca, and x = 0~1)の水熱法合成を行い、測定した。

3. 結果および考察

XRD 分析から、水熱法で合成した触媒粉末は、 $Bi_{2*X}Y_xRu_2O_7$ 、 $Bi_{2*x}Mn_xRu_2O_7$ ($BiMnRu_2O_7$ を除く)どちらもパ イロクロア型酸化物の単相が得られたことを確認できた。部分置換した $Bi_{2*x}Y_xRu_2O_7$ 、 $Bi_{2*x}Mn_xRu_2O_7$ のピー クシフトは $Bi_2Ru_2O_7$ の Bi と置換した金属(Y, Mn)のイオン半径によって変化したことを確認した。また、格 子状数の変化も確認した。BET 比表面積測定から、各触媒の表面積は、20-24 m²/g であり、 $Bi_2Ru_2O_7$ が 23.8 m²/g と一番大きい値を示した。さらに XPS スペクトルを確認したところ、Ru 3d スペクトルから、 $Bi_2Ru_2O_7$ よりも $Bi_{2*x}Y_xRu_2O_7$ 、 $Bi_{2*x}Mn_xRu_2O_7$ の一部の置換系が Ru^{4+} の割合が多くなっており、Ru の低エネルギー側へ

シフトしたことがわかった。また、O ls スペクトル より、いずれの酸化物も格子酸素、吸着酸素エネル ギーに大きな差はないが、Bi_{2-x}Y_xRu₂O₇の吸着 OH⁻ が多く Bi_{2-x}Mn_xRu₂O₇ は逆に小さいこともわかっ た。

次に、窒素飽和条件下で RDE を用いた I-V 曲線 から、BRO 系触媒の HER、OER、特性を評価した。 Table. 1 に $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ 、 $Bi_{2-x}Mn_xRu_2O_7$ 系 触媒の HER、OER 特性をまとめて示した。OER 特 性は、 $Bi_2Ru_2O_7$ の電流値が 85μ A で、 $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ 、 $Bi_{2-x}Mn_xRu_2O_7$ が約 120μ A と大きな差は無かった。 一方で HER 特性は、 $Bi_{2-x}Mn_xRu_2O_7$ が他の触媒と比 べて高い活性を示した。また、アルカリ金属、アル カリ土類金属を部分置換した $Bi_{2-x}M_xRu_2O_7$ につい ては、 $Bi_2Ru_2O_7$ より低い活性を示した。

触媒活性については、格子欠陥の影響があると思われるため、TPD等で確認する。さらに SEM、EDS、 XPS、測定による Bi_{2-x}Y_xRu₂O₇、Bi_{2-x}Mn_xRu₂O₇系触 媒のキャラクタリゼーションと水電解の作用機構 の検討を加えた。

Table. 1 HER and OER performance of BRO						
Material	HER μA@(-0.15V)	OER μA@(2.1V)				
Bi ₂ Ru ₂ O ₇	-89.5	85				
$Bi_{1.8}Mn_{0.2}Ru_2O_7$	-307	125				
$Bi_{1.5}Mn_{0.5}Ru_2O_7$	-253	123				
$Bi_{1.8}Y_{0.2}Ru_2O_7$	-150	113				
$Bi_{1.4}Y_{0.6}Ru_2O_7$	-192	120				
BiYRu ₂ O ₇	-233	117				

InP 電極を用いた光電気化学反応による重水素分離の研究

O佐藤 衣吹¹、松島 永佳²、上田 幹人²、Sokalu Eniola³、Brinkert Katharina³
 (1. 北大工、2. 北大院工、3. University of Warwick)

Deuterium Isotope Separation by Electrochemical Reactions of InP Electrode during Water Electrolysis <u>Ibuki Sato¹</u>, Hisayoshi Matsushima², Mikito Ueda², Eniola Sokalu³, and Katharina Brinkert³ (Hokkaido University¹, Graduate School of Hokkaido University², University of Warwick³)

1. 目的

燃料に水素同位体の重水素(D)や三重水素(T)を用いた核融合が、近年注目を集めている。この反応には、それら高純度な燃料が必要となるが、同位体同士は物理化学的性質が非常に似ているため、個々の同位体を分離・濃縮することは困難である。今まで、我々は固体高分子形水電解(PEMWE)を使って重水素分離を研究してきた^{1,2}。今回は P 型半導体である InP 光電極に着目し、D 同位体分離を行い、従来の水電解法との比較を検証した。

2. 実験

セルは三電極式で、作用極は Rh 助触媒を担持した InP 電極、対極は Pt 線、参照極は Ag/AgCl 電極とした。電解質は 1M HClO₄ とし、D 濃度を 10 at%に調製した。光は、ハロゲン光源にて 100 mW/cm² で照射した。比較として、作用極に Pt と Rh 線を用いた実験も行った。電解はポテンショスタットを使い、リニアスイープ(LS)測定および定電流電解を行った。発生した気体は、四重極質量分析(QMS)を用いて分析し、D 分離能を評価するために分離係数 α を求めた。

3. 結果および考察

Fig. 1. に、InP、Pt、RhのLS 測定結果を示す。光照射しない InP は、電位範囲が-0.3V~+0.25V で還元電 流を検知しなかった。一方 InP に光照射すると、電極から気泡が発生し電流が流れた。また Pt および Rh 線 では、電位が-0.2V 以下から水素発生が起こった。Fig. 2 に、InP から発生した気体を回収し QMS で測定した結果を示す。電極から発生した水素ガス中には、H2 および HD が検出されたが、D2 はほとんど検出され なかった。これは、今まで報告した Pt 触媒を用いた PEMWE と同様な傾向であった。しかし、得られたイオン化電流値から発生ガス中の H と D の割合を求めると、Pt に比べて InP の方が大きく、分離性能が高か ったことが分った。本発表では、Rh についても報告する予定である。

参考文献

K. Harada et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 31389 (2020).
 H. Matsushima et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F566 (2019).







Fig. 2 QMS ion currents of H2, HD, and D2, at InP electrode.

キラルナノ空間に閉じ込めた金属イオンの還元による合金ナノへリックス作製

O益木晴一朗¹, 中谷真大^{1, 2}, 村上勇樹¹, 岡崎豊¹, 邑瀬邦明¹, 小田玲子^{3, 4}, 深見一弘¹ (京都大学¹, 大阪産業技術研究所², ボルドー大学³, 東北大学⁴)

Fabrication of nanohelical alloys by the reduction of metal ions confined in a chiral nanocavity <u>Seiichiro Masuki</u>,¹ Masahiro Nakaya,^{1,2} Yuki Murakami,¹ Kuniaki Murase,¹ Reiko Oda,^{3,4} and Kazuhiro Fukami¹ (Kyoto Univ.,¹ Osaka Research Institute of Industrial Science and Techinology,² Univ. Bordeaux,³ Tohoku Univ.⁴)

1. 目的

ナノヘリックス(ナノサイズらせん状構造体)は、その形状や円偏光応答特性を活かし、ナノマシンやナノセンサなどに利用されている.現在主流のナノヘリックス作製法はキラル有機分子の自己集合による化学的なアプローチである.近年、有機物では実現できない高い機械的特性や触媒活性を付与したナノヘリックスを金属で作製し、MEMS用ばねや不斉触媒としての利用を目指す研究に注目が集まっている.しかし、現在提案されている金属ナノヘリックス作製方法は特殊な環境や装置を必要するなどの問題がある.我々は、 有機ナノヘリックスにシリカをコーティングした材料(シリカテンプレート)を鋳型とした金属ナノヘリックスの作製に取り組んでいる¹.KAuCl4水溶液によりシリカテンプレート内にAuCl4をイオン交換で導入し、 還元剤を用いて無電解還元するという新たな作製方法を開拓した(Figure 1).これまで当該手法で作製に成功したのはAuナノヘリックスのみである.金属Auは金属の中では機械的特性や触媒活性に劣る.そこで本研究ではばねや触媒としての性能を向上させることを目的に、Auナノへリックスの合金化に注目し、Au-Pd 合金のナノへリックス作製を試みた.

2. 実験

N,N'-Dihexadecyl-N,N,N',N'-tetramethylethylene diammonium L-tartrate を溶解度以上で3日静置し自己集合した 有機ナノヘリックス水分散液に TEOS 水溶液を加え, sol-gel 法でヘリックス表面を多孔質のシリカで被覆す ることによりシリカテンプレートを作製した.シリカテンプレート水分散液に KAuCl4⁻, PdCl2, HCl の混合 水溶液を加え,シリカ皮膜の微細孔を介したイオン交換により各金属イオンをシリカテンプレート内に導入 した.比較のため,混合水溶液は Au:Pd の濃度比を 1:1, 1:2, 1:4 とした.イオン交換後の試料を 5 mM アス コルビン酸水溶液により無電解還元し,各試料について TEM 観察及び EDS による元素分析を実施した.

3. 結果および考察

今回実験した全ての条件で Au-Pd 合金ナノヘリックスの作製に成功した.また,EDS による元素分析の結 果,混合水溶液の Pd イオン濃度の上昇とともに、還元後のヘリックスの平均 Pd 組成が上昇することがわか った.また,ヘリックス中の Pd 組成に不均性一が認められた.これはアスコルビン酸に還元される際の金属 イオンの拡散速度差に起因すると考えられる.混合水溶液の組成と比較するとヘリックスの Pd 含有量が少な いという特徴も共通して認められた.このことから,AuCl4^{-が} PdCl4²⁻よりもイオン交換されやすいというこ とがわかった.これらの錯体はどちらも平面四角形構造であり、中心の Au³⁺,Pd²⁺のイオン半径もほぼ同じで あることから,錯体の形状以外にイオン交換されやすさに影響する因子が存在すると考えられる.



Figure 1.シリカテンプレートによる Au ナノヘリックスの作製方法

(1) Y. Okazaki, et al., Chem. Common., 54, 10244 (2018).

S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新 **材料電気化学04(特別講演/一般講演/学生講演)** 座長:菊地 竜也(北海道大学) 2022年9月9日(金) 10:45 ~ 12:30 S14 主催:会員提案シンポジウム「材料電気化学」オーガナイザーー同 Zoomはこちら

- [2005] 超濃厚電解液を活用した電析・電気めっき 〇邑瀬邦明¹(1.京都大学) 10:45~ 11:30
 [2006] 易水溶性 KF-KCI溶融塩中でのシリコンおよびチタン電析において膜の平滑性 に与える電解条件の影響 〇安田幸司¹、法川勇太郎¹、野平俊之¹(1.京都大学) 11:30~ 11:45
 [2007] エマルジョンを電解液に用いたミディアムエントロピー合金電析 〇村上勇樹¹、北田敦²、邑瀬邦明¹、深見一弘¹(1.京都大学、2.東京大学) 11:45~ 12:00
 [2008] アルカリ性濃厚乳酸浴からの Cu₂O電析における Cu(II)錯体の影響
- [2008] アルカリ性濃厚乳酸浴からの Cu₂O電析における Cu(II)錯体の影響 ○湯淺 隆祐¹、三浦 隆太郎¹、北田 敦²、深見 一弘¹、邑瀬 邦明¹(1. 京都大学、2. 東京大学) 12:00 ~ 12:15
- [2009] 塩化物系濃厚水溶液を用いた三価クロム電析の EQCM解析 O鹿取 温希¹、北田 敦²、深見 一弘¹、邑瀬 邦明¹(1. 京都大学、2. 東京大学) 12:15 ~ 12:30

超濃厚電解液を活用した電析・電気めっき

〇邑瀬邦明 (京大院工)

Electrochemical Deposition and Plating Utilizing Highly Concentrated Electrolytes Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

1. はじめに

水溶液を電解して金属や化合物を析出させる電析は、材料工学における要素技術として、金属製錬、電気 めっき、エレクトロニクス実装、化学電池といった幅広い分野で使われる。電析に使う浴(電析浴)の設計 は、電析を材料工学へ展開する上でのポイントだが、最適化された電析浴中の金属塩や支持塩の濃度は0.5~ 2.0 mol L⁻¹程度のものが多い。Debye-Hückelの極限則が成り立つ濃度 0.01 mol L⁻¹以下を希薄水溶液と呼ぶこ とにすれば、実用される電析浴の塩濃度はそれなりに大きい。金属塩濃度をある程度大きくすれば、電極-電 解液界面という2次元反応場でしか起こらない電析が、拡散律速となるのを防ぐことができる。ただし、塩 濃度を過度に大きくすると、イオン間相互作用によって電析浴の粘性が増し、反応物の移動にとってかえっ て不利となる。これに対して最近、塩濃度をきわめて大きくし、イオンとの相互作用のない水分子(自由水) が少ない環境をつくることが、水系の電析浴設計の新しい方向性として認識され始めている。ここでは、水 の活量を抑制することによる水素発生の低減や、このような特殊な環境下でのみ安定に存在できる錯体種の 活用が期待される。本講演では「超」濃厚な水系電析浴にかかわる、演者らの最近の研究事例を紹介する。

2. 水和物溶融体を溶媒とする金属めっき

塩化カルシウム CaCl₂や塩化リチウム LiCl は、室温においてもきわめて高濃度まで水に溶解する。こうし て得たいわゆる水和物溶融体の研究は、1960 年代にまで遡ることができる¹ものの、その材料工学への活用 は限定的だったといえる。演者らは、CaCl₂-H₂O 系や LiCl-H₂O 系の水和物溶融体を「溶媒」に用いる(*i*) 3 価 クロムめっき²、(*ii*) 銀 Ag の置換めっき³、(*iii*) 新しい鉛 Pb 電解⁴などを研究してきた。(*i*) は環境負荷の高 い6 価クロムを用いないだけでなく、従来の装飾用 3 価クロムめっきでは不可能だった高い電流効率(60~ 80%) で結晶性の硬質 Cr 厚膜を電析できる。(*ii*) と(*iii*) では、この系の高い塩化物イオン活量を活かし、一 般には難溶性と認識される塩化銀 AgCl や塩化鉛 PbCl₂を塩化物錯体(アニオン錯体)として溶存させている。 Ag めっきや Pb 電解の実用電析浴は、シアン化物やケイフッ酸(Betts 法)など、排水基準が厳しいイオン種を 含むことがある。一般的な水溶液よりも粘性が 1 桁程度高い水和物溶融体は、高電流密度での電析には向か ないが、環境面での使い勝手がよい。この高い粘性や、アニオン錯体からの電析であることによる小さめの 交換電流密度は、デンドライト析出を抑制して電析物の平滑性を向上させることにも寄与している。

3. アルカリ性の濃厚 α-ヒドロキシ酸水溶液を用いる Cu₂O 電析

p型 Cu₂O 半導体は、太陽電池や水素発生電極のための安価な材料として注目され、電析による薄膜形成 の研究は多い。Cu₂O の電析研究には 30 年をこえる歴史があり、ここでは濃度 0.4 mol L⁻¹の Cu(II) 塩に対し 乳酸イオンを 3 mol L⁻¹の高い濃度で含むアルカリ性電析浴が使われてきた ^{5.6}。興味深いことに、銅(II)/乳酸 のモル比を保ったまま、全体の濃度を低くすると(例えば 0.016 mol L⁻¹の銅(II)塩に対し 0.12 mol L⁻¹の乳酸 を含む場合)、アルカリ性領域では建浴できず Cu(OH)2が沈殿する。希薄では沈殿し、濃厚なら溶解するこの 現象はグリコール酸のような他のα-ヒドロキシ酸でも見られる。濃厚な乳酸を含むアルカリ性の電析浴での Cu(II) 化学種の状態には諸説あったが、演者らは、それらがα-ヒドロキシ基からも水素イオンが解離した特 異な状態の乳酸イオンを配位子とする錯体種 Cu(H-1L)L⁻および Cu(H-1L)2²⁻(L⁻= CH₃CH(OH)COO⁻、H-1L²⁻= CH₃CH(O⁻)COO⁻) であることを見出し⁷、錯生成定数を決定して電位-pH 図を描いた⁸。電位-pH の描画は、 2つの錯体種と得られる Cu₂O の相関を電析過電圧を統一して比べるなど、より詳しい考察を可能にした。

(1) C. A. Angell, J. Electrochem. Soc., 112, 1224 (1965); (2) K. Adachi, et al., Electrochim. Acta, 338, 135873 (2020);
(3) K. Adachi, et al., J. Electrochem. Soc., 166, D409 (2019); (4) M. Miyamoto, et al., J. MMIJ, 137, 103 (2021); (5) A. E. Rakhshani, et al., Thin Solid Films, 148, 191 (1987); (6) T. D. Golden, et al., Chem. Mater., 8, 2499 (1996); (7) T. Chen, et al., J. Electrochem. Soc., 165, D444 (2018); (8) T. Chen, et al., J. Electrochem. Soc., 166, D761 (2019).

謝辞: 本講演の内容は北田 敦先生(東京大学)、深見一弘先生(京都大学)、安達 謙先生(東北大学)ならびに演者の研究室の学生との共同研究である。また、本研究は科研費(20H05663)の補助を受けて実施した。

易水溶性 KF–KCI 溶融塩中でのシリコンおよびチタン電析において 膜の平滑性に与える電解条件の影響

〇安田幸司, 法川勇太郎, 野平俊之(京都大学)

Effect of Electrolytic Conditions on Smoothness of Silicon and Titanium Films Electrodeposited in Water-Soluble KF–KCl Molten Salts Kouji Yasuda, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1. 目的

我々は、シリコンやチタン、タングステンといった材料の成膜法として、電解液に KF-KCl 混合溶融塩を 用いた電析法を提案している。KF は、アルカリ金属フッ化物およびアルカリ土類金属フッ化物の中で特異的 に水への溶解度が高く、KCl も水への溶解度が高いために、電析物表面に付着した塩は水洗によって容易に 除去できる。これまでに、溶融 KF-KCl 中に K₂SiF₆を添加した系、ならびに K₂TiF₆と金属 Ti を添加した系に おいて、それぞれ平滑かつ緻密で基板への密着性の高い Si 膜と Ti 膜を得ることに成功している¹²。一方で、 水溶液系の金属電析においては、多結晶析出物の断面組織を Fischer の析出形態区分で分類し、電流密度に対 するイオン濃度の比率、ならびに添加剤などの陰極表面への吸着強度(Inhibition intensity)に対してプロットす る Winand ダイアグラムにより、電解条件との相関関係が整理されている³。

本研究では、923–1073 K において定電流電解で得られる Si ならびに Ti 電析膜に関し、その平滑性や緻密 性に対して電流密度とイオン濃度が与える影響について検討した結果を報告する。また、水溶液系の Winand ダイアグラムとの比較により、溶融塩系での電析形態への影響因子に関して議論を行う。

2. 実験

実験は、1073 K の共晶 KF-KCl (45:55 mol%)中へ Si(IV)イオン源として K₂SiF₆を添加した浴、または 923 K の共晶 KF-KCl 中へ Ti(III)イオン源として K₂TiF₆とスポンジ Ti を添加した浴中で行った。作用極には Ag または Ni 電極、対極にグラッシーカーボンまたは Ti 棒、参照極として Si 板または Ti 棒を用い、電位は K⁺/K 電位で較正した。電流密度と浴中のイオン濃度を変化させて定電流電解を行い、電析試料を作製した。得られた試料は表面に付着した塩を水洗除去した後、SEM による断面分析を行った。

3. 結果および考察

代表的な断面 SEM 像として、K₂SiF₆濃度 3.5 mol%において得られた電析 Si 膜を Fig. 1 に示す。また、各 電流密度と Si イオン濃度で得られた Si 膜の形態を Fig. 2 にまとめた。(a)カソード電流密度 200 mA cm⁻²にお いては、密着性があり、厚さ 30 µm 程度の緻密かつ比較的平滑な Si 膜が形成したが、(b)高電流密度である 400 mA cm⁻²においては、コブ状になっており、表面が平滑ではなかった。このような高電流密度領域での電 析組織は、Winand ダイアグラムで示される傾向と同様であり、溶融塩系と水溶液系とで類似性があることが 見出された。当日は、Ti 系の結果に加え、電析形態への影

響因子に関する検討内容を報告する。



– 100 µm

Fig. 1 Cross-sectional SEM images of the Si layers obtained on Ag substrates at (a) 200 and (b) 400 mA cm⁻² in molten KF–KCl– $K_2SiF_6(3.5 \text{ mol}\%)$ at 1073 K.



Fig. 2 Relationship between electrolysis conditions and morphology of Si deposits on Ag substrate in molten $KF-KCl-K_2SiF_6$ at 1073 K.

(1) K. Yasuda, K. Saeki, T. Kato, R. Hagiwara, and T. Nohira, J. Electrochem. Soc. 165, D825 (2018).

- (2) Y. Norikawa, K. Yasuda, and T. Nohira, J. Electrochem. Soc. 166, D755 (2019).
- (3) R. Winand, Hydrometallurgy 29, 567 (1992).

エマルジョンを電解液に用いたミディアムエントロピー合金電析

〇村上勇樹¹, 北田 敦², 邑瀬邦明¹, 深見一弘¹ (京大¹, 東大²)

Electrodeposition of a Medium-Entropy Alloy in an Emulsion

Yuki Murakami,¹ Atsushi Kitada,² Kuniaki Murase,¹ and Kazuhiro Fukami¹ (Kyoto Univ.,¹ The Univ. of Tokyo²)

1. 目的

ハイエントロピー合金(HEA)はほぼ等原子比率の5種類以上の元素で構成される単相固溶体であり,優れた強度と靱性を両立できる.5種類未満の元素から成る等比率合金はミディアムエントロピー合金(MEA)と呼ばれ,HEAに匹敵する機械特性を示すものも知られている.HEAやMEAは構成元素を選ぶことで優れた耐摩耗性と耐食性も付与できるため、表面処理皮膜への応用が期待されている.しかし、これらの作製法は鋳造が主流であるため、応用はバルク材料に限られている.HEAやMEAが電析により作製できれば、これら合金の応用展開が加速すると期待できる.しかし、一定の電析電位のもとで各元素の析出過電圧が異なるため組成が等原子比率からずれやすいことや、元素の組み合わせによっては異常共析が起こり組成の制御が困難であることがHEAやMEAの電析における課題である.そこで、本研究ではCoNiCu三元系をモデル系としてwater-in-oil型エマルジョンを電解液に用いたMEAの電析に取り組んだ.これらの構成元素はCuとCo,Niの電極電位が大きく異なること、およびCoとNiが異常共析型であることを考慮して選択した.さらに、油相および水相への添加剤が電析物の形状や組成に与える影響についても調べた.

2. 実験

両親媒性の支持電解質である過塩素酸テトラブチルアンモニウムを溶解させた 1,2-ジクロロエタン 10 mL を油相, 金属塩を溶かした水溶液 100 µL を水相として超音波ホモジナイザーを用いて water-in-oil 型エマルジョンを調製した. 金属塩は CoCl₂·6H₂O, NiCl₂·6H₂O, CuCl₂·2H₂O を用いた. 添加剤として乳化剤である Aerosol OT と増粘剤である glycerol を加えた. 電位-1.5 V vs. Ag/AgCl 3 M NaCl, 電析時間 1 h での定電位電析により 膜状電析物を得た.

3. 結果および考察

動的光散乱法による液滴径の測定から電解環境ではエマルジョン中の液滴の肥大化が促進され,電析が起こりづらいことがわかった¹. そこで,乳化状態を維持するため超音波処理しながら電解することで MEA 薄膜の作製に成功したが,表面には数百 nm サイズの凹凸が多数存在した(図 1). そこで,エマルジョンの化学的な安定化として乳化剤である Aerosol OT を油相に加えたところ表面の凹凸が抑制されて平滑化した.これは乳化剤により液滴と電極の接触角が変化したことが要因であると考えられる.さらに,水相に glycerol を加えて液滴内の粘性を上げることで,さらなる平滑化が確認された(図 2a).この試料の断面 TEM 観察から,結晶粒サイズは約 5 nm であり結晶粒の微細化が平滑化の要因であると考えられる.加えて、STEM-EDS を用いて厚さ方向の元素分布を調べたところ,各構成元素は電析膜に均一に分布していることがわかった(図 2b).また,合金組成は Co:Ni:Cu = 36:35:29 であり,ほぼ等原子比率であることが確認された.



(1) Y. Murakami et al., Electrochem. Commun. 128, 107057 (2021).

アルカリ性濃厚乳酸浴からの Cu2O 電析における Cu(II)錯体種の影響

〇湯淺隆祐¹, 三浦隆太郎¹, 北田敦², 深見一弘¹, 邑瀬邦明¹(京都大¹, 東京大²)

Effect of Cu(II) Complexes on Cu₂O Electrodeposition Using Highly Concentrated Lactate Basic Aqueous Solution <u>Ryusuke Yuasa</u>,¹ Ryutaro Miura,¹ Atsushi Kitada,² Kazuhiro Fukami,¹ Kuniaki Murase¹ (Kyoto Univ.,¹ Tokyo Univ.²)

1. 目的

p-Cu₂O/n-ZnO 太陽電池は低コストで作製できることから注目されている[1]. この系では六方晶の ZnO の {0001}面との格子整合性を考慮して, Cu₂O は<111>優先配向のものが望ましい. 現在, Cu₂O 薄膜は気相蒸着 法を用いて作製されるが,水溶液から作製すると作製コストが抑えられるなど利点が多い. 銅-乳酸-水系の 電解液からの電析 Cu₂O 薄膜の配向性が電析電位・電流密度および pH に依存することが示唆されているが [2],その要因は詳細に調べられていない. 我々の先行研究によって, 銅-乳酸-水系の電解液中の未知の錯体 種の存在とその錯形成定数が明らかとなり,それをもとに電析を説明するための新たな電位-pH 図が作成さ れた[3,4]. そこで本研究では, 銅-乳酸錯体種が配向性や半導体特性などの電析 Cu₂O に与える pH の影響を より詳しく調べた.

2. 実験

3.0 M 乳酸と 0.4 M 酢酸銅(II)を含む水溶液を電解液として用い,種々の pH に調整した上で,各 pH における析出過電圧を統一して FTO 基板上に Cu₂O 薄膜を電析した.電位-pH 図が作成されたことで銅-乳酸錯体種と Cu₂O の正確な平衡電位が明らかとなり,析出過電圧の統一が可能となった.電解浴は,一日程度熟成させることで,錯形成が平衡に達したものを使用した.得られた試料は XRD によって配向性を評価し,ホール効果測定により Cu₂O の比抵抗を調べた.

3. 結果および考察

XRD 測定から、pH 8.24 の浴では無配向の Cu₂O が析出し、過電圧を大きくすると Cu が共析するとわかった.pH 9.40 の浴からは<100>配向、pH 9.86 以上の浴から<111>配向の Cu₂O が析出した(Fig.1). 錯体種の反応性の違いが析出物や配向性に影響したと考えている.比抵抗測定から、pH 9.57 以下の浴では比抵抗が大きく、pH 10.3 以上の浴からは比抵抗が小さい Cu₂O が析出することを確認した.以上の結果から、pH の変化と錯体種の違いは、Cu₂O 内のキャリア密度に影響し、Cu₂O の反応性や、配向性、表面形態が変化すると考えている. 錯体種と電析 Cu₂O の比抵抗については次のような関係があると予測した.低 pH の浴では Cu(H₋₁L)L⁻の存在割合が大きく、対称性の低い錯体であることから Cu²⁺の還元が起こりやすい状態であると考えられる. その結果、析出する Cu₂O は Cu 欠損が少なくなり、ホール密度が小さく比抵抗の大きいものになる.高 pH 浴では対称性の高い錯体 Cu(H₋₁L)₂²⁻が多くなり、[OH⁻]が大きいことから、Cu₂O は酸素の過剰取り込みによって Cu 欠損は多くなり、ホール密度が大きく比抵抗が小さくなると考えられる.



[1] M. Izaki, et al., J. Phys. D. Appl. Phys., 40, 3326–3329 (2007); [2] B. Mohamad Fariza, et al., J. Electrochem. Soc., 158, D621 (2011); [3] T. Chen, et al., J. Electrochem. Soc., 165, D444–D451 (2018); [4] T. Chen, et al., J. Electrochem. Soc., 166, D761–D767 (2019).

謝辞:ホール効果の測定では,大阪産業技術研究所の品川 勉博士のお世話になりました.

塩化物系濃厚水溶液を用いた三価クロム電析の EQCM 解析

O 鹿取温希¹, 北田 敦², 深見一弘¹, 邑瀬邦明¹ (京大院工¹, 東大院工²)

EQCM Analyses of Chromium Electrodeposition in Chloride Hydrate Melt-based Trivalent Chromium Baths <u>Haruki Katori</u>,¹ Atsushi Kitada,² Kazuhiro Fukami,¹ and Kuniaki Murase¹ (Kyoto Univ.,¹ The Univ. of Tokyo²)

1. 目的

Cr めっきは硬度や耐摩耗性,耐食性に優れ,様々な工業製品の表面処理に用いられている.しかし硬質 Cr めっきに使われる現行のめっき浴は人体・環境に有害な六価クロムを含むものであり,環境調和に即した代替めっき浴の開発が急務である.我々はこれまでに,金属塩化物塩(LiCl や CaCl₂など)の濃厚水溶液を用いることで,水の電気分解の抑制と高い塩化物イオン活量により,結晶性を有する Cr 皮膜を三価のクロムイオンから高い電流効率で電析できることを報告した¹.現行プロセスの代替には,めっき皮膜の硬度及び密着性のさらなる向上が必要であるが,その詳しい電析過程も解明にはおよんでいない.そこで本研究では,電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法を用いて電析過程を *in-situ* 解析することで,塩化物系濃厚浴での電解挙動を明らかにし,皮膜の改質に有効な知見を得ることを目的とした.

2. 実験

EQCM 法を用いて, 電極質量変化および 電極近傍の液粘性変化をその場測定した. 水晶振動子上に Au を蒸着した電極を作用 極とし, 対極に炭素電極, 参照電極に Ag/AgCl 電極(3.33 M KCl)を用い, 電流 密度 -50 mA cm⁻²で1 min の定電流電解を 行った. 電析物が浴中へ再溶解することが 認められたため, 電解直後から自然電位を 測定し, QCM 応答と合わせて溶解挙動も 解析した. 組成が CrCls: LiCl: H₂O = 1.0: 11.1: 55.5 (モル比)の濃厚水溶液を用い, 緩衝剤としてホウ酸を加えた浴について も解析した. 同条件で電析した皮膜の断面 TEM 観察を行い, EQCM 解析との整合性 を調べた.



図1 定電流電解時(左)と溶解時(右)のEQCM解析結果 (a) CrCl₃: LiCl: H₂O = 1.0: 11.1: 55.5 (モル比) (b) CrCl₃: LiCl: H₂O = 1.0: 11.1: 55.5 + 30 g dm⁻³ H₃BO₃

3. 結果および考察

図1左に定電流電解における EQCM 解析結果を示す.電流 効率は、3電子反応と Faraday の法則を仮定した質量増加と、 QCM の周波数変化から実測した質量増加をもとに算出した. 電解開始から数秒の間,電位(Ag/AgCl 基準)は -0.6 V 程度 に留まり、電極質量に変化はない.この間、クロムは還元され ず、プロトン還元が支配的であると示唆される.また、共振抵 抗が急激に減少しており、これは、成長した水素気泡が電極近 傍の電解液密度を下げることに対応すると考えられる.図1

図2 断面 STEM 像((a), (b) は図1に対応)

右は電解後の溶解挙動の解析結果である.電解後100sほど経過した後,自然電位は -0.8Vから -0.4V程度 にジャンプし,これと同期して共振周波数および共振抵抗に特徴的な折れ曲がりと極大が認められた.これ らから,電解初期にはプロトン還元の集中に伴い,局所的なpH上昇が生じ,基板表面近くにクロムの水酸化 物などが顕著に共析していることが示唆された.断面 STEM像(図2)には,酸素を多く含む非晶質組織が 認められた.ホウ酸添加により非晶質組織の共析は大幅に抑制されたが,それでも基板の最表面にはホウ酸 無添加浴と同様の非晶質組織が認められ,溶解挙動の EQCM 解析と整合する結果であった.

謝辞 本研究は,科研費(20H05663)と一般財団法人中西奨学会 2022 年度研究助成により行われた. 文献 (1) K. Adachi, A. Kitada, K. Fukami, K. Murase, *Electrochim. Acta*, **338**, 135873 (2020). S14会場 | S14.材料電気化学が拓く金属・半導体の技術革新
材料電気化学05(学生講演)
座長:深見 一弘(京都大学)
2022年9月9日(金) 13:45 ~ 15:30 S14
主催:会員提案シンポジウム「材料電気化学」オーガナイザーー同
Zoomはこちら

[2010] バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型チタン基複合材料の創製
 〇國毋優香¹、阿相英孝¹(1. 工学院大学)
 13:45~14:00
 [2011] サイクリックボルタンメトリーを利用した多孔質 TiO₂薄膜の電解析出
 ○藤田柊哉¹、北野翔¹、青木芳尚¹、須藤 幹人²、幅崎 浩樹¹(1. 北海道大学、2. JFEスチール(株)

)

14:00 ~ 14:15

[2012] ステンレスの陽極酸化における電解条件が高規則性ナノホールアレー形成に与 える影響

〇長田 悠 \mathfrak{R}^1 、柳下 崇¹ (1. 都立大院都市環境)

14:15 ~ 14:30

- [2O13] 幾何学形状を制御したアルミナスルーホールメンブレンの形成 O傍± 陽太¹、柳下 崇¹(1. 都立大院都市環境) 14:30 ~ 14:45
- [2014] Agの陽極酸化による規則性ナノホールアレーの形成 O豊嶋 彩香¹、柳下 崇¹(1. 都立大都市環境) 14:45 ~ 15:00
- [2015] 各種 FeNi系合金のアノード酸化による酸素発生反応の活性化

〇熊 澤韜¹、北野 翔¹、Quintero Giraldo David Alberto¹、青木 芳尚¹、幅崎 浩樹¹(1. 北海道大学) 15:00 ~ 15:15

[2O16] 交流バイポーラ電解によるアルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色
 O稲川 和希¹、阿相 英孝¹(1. 工学院大学)
 15:15~ 15:30

バイポーラ電気化学を用いたヤヌス型チタン基複合材料の創製

〇國毋優香, 阿相英孝 (工学院大)

Preparation of Janus type titanium-based composites by bipolar electrochemistry Yuuka Kokubo, Hidetaka Asoh (Kogakuin Univ.)

1. 目的

駆動電極間に導電性の被加工物(バイポーラ電極, BPE: Bipolar Electrode)を配置し電圧を印加すると, 駆動電極のアノードに対向した BPE の表面では還元反応, カソードに対向した表面では酸化反応が同時に進行する。このバイポーラ電気化学の異方性を利用した研究の一例として, 同一試料(BPE)の表面と裏面で異なる化学的・物理的性質を持つ, ヤヌス型試料の作製が挙げられる¹⁻³。本研究では BPE の表裏で進行する酸化・還元反応を活用し,板状あるいは球状の Ti を基材とした,多様なヤヌス型複合材料の創製を目的した。

2. 実験

駆動電極(炭素板)の間に, Ti 板(2 cm×2 cm)は垂直に, Ti 球(φ 5 mm)はメッシュ状の袋(ポリエス テル製)に入れ, BPEとして電解セルの中央に配置した。0.01 mol dm⁻³のリン酸または硫酸銅(II)水溶液を 電解液として,駆動電極間に直流電圧を印加し,バイポーラ電解を行った。試料表面の色彩を分光測色計, 皮膜厚さをグロー放電発光分析法(GD-OES),走査型電子顕微鏡で評価した。

3. 結果および考察

垂直に配置した Ti 板に対してリン酸電解液中でバイポーラ電解を施すと、駆動電極のカソードに対向した BPE の表面では酸化反応により酸化皮膜が生成し、アノードに対向した BPE の表面では還元反応により水素 が発生した。駆動電極のカソード対向面は生成した酸化皮膜に起因する干渉色、アノード対向面は金属光沢 が観察され、TiO₂(酸化皮膜)/Ti(金属)の二面性を持つ、ヤヌス型試料が作製された。印加電圧を変化さ せると干渉色は変化し(Fig. 1a-c)、GD-OES の Ti のプロファイルから見積もられる、皮膜/素地界面までのス パッタリング時間は、印加電圧が高くなるほど長くなった(Fig. 1d)。ゆえに印加電圧が高いほど、BPE 上に

生成した酸化皮膜が厚いことがわかった。硫酸銅(II)電解液中 で同様にバイポーラ電解を施すと、駆動電極のカソード対向面 ではリン酸電解液の系と同様に酸化皮膜の生成、アノード対向 面では還元反応により銅の析出が進行し、Ti板の表裏で異なる 物質を付与することができた。

Ti 板の表裏で酸化皮膜の厚さが異なるヤヌス型試料を作製す るため、駆動電極間に 60 V 印加して片面に皮膜を形成した後、 駆動電極の極性を反転させ、40 V または 80 V で再びバイポーラ 電解を施した。2回目に印加する電圧が、1回目よりも高い、ま たは低い場合でも、表裏で異なる色の干渉色を呈した。従来の アノード酸化は試料に直接通電するため、試料の表裏に異なる 厚さの酸化皮膜を付与する場合はマスキングなどを施し、高い 電圧から印加する必要がある。しかし、本手法を用いれば、マス クフリーかつ印加する電圧の順番を問わず、二面性を付与する ことが可能であった。また、Ti 球でも形状の違いによらず、Ti 板と同様に二面性を持つヤヌス球を作製できた。



Fig. 1. Digital photographs of titanium sheet after bipolar electrolysis at (a) 40V, (b) 60 V and (c) 80 V. (d) GD-OES depth profiles.

(1) G. Loget, J. Roche, E. Gianessi, L. Bouffier, A. Kuhn, J. Am. Chem. Soc., 134, 20033 (2012).

(2) M. Ketkaew, S. Assavapanumat, S. Klinyod, A. Kuhn, C. Wattanakit, *Chem. Commun.*, **58**, 4312 (2022).

(3) 溝田奏子, 阿相英孝, 表面技術協会第 145 回講演大会講演要旨集, 64 (2022).

サイクリックボルタンメトリーを利用した多孔質 TiO2 薄膜の電解析出

○藤田柊哉¹, 北野翔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)

Cathodic deposition of porous TiO₂ thin films using cyclic voltammetry <u>Shuya Fujita</u>,¹ Sho Kitano,¹ Yoshitaka Aoki,¹ Mikito Suto,² Hiroki Habazaki¹ (Hokkaido Univ.¹, JFE steel²)

1. 目的

高効率な太陽電池としてペロブスカイト太陽電池が注目されているが,その耐久性が優れたタイプとして, 最近炭素を電極とする多層多孔質層状電極ペロブスカイト太陽電池が報告されている[1]。このタイプの太陽 電池では,多孔質な電子輸送層を製膜することが求められる。本研究では,この多孔質層をTiF₆-を含む水溶 液からのカソード析出法により形成することを検討した。すでに筆者らは,筆者らは,TiF₆-を含む水溶液か らの定電流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緻密層として成膜できることを見出し ている[2]。本研究では,サイクリックボルタンメトリーによる多孔質形態のTiO₂薄膜をフッ素ドープ酸化 スズ (FTO)基板上に製膜を試み,形態観察を行った.さらに絶縁性の評価や結晶性の評価も行った。

2. 実験

基板として FTO ガラス (~7 Ω sq⁻¹)を用いた。Pt を対極, 銀塩化銀電極を参照極とする三電極系にて K₂TiF₆ と NH₄NO₃を含む水溶液中おいて, 掃引電位-1.2~0.6 V, 掃引速度 50 mV s⁻¹に設定し所定のサイクル数でサイ クリックボルタンメトリーによるカソード析出を行うことにより TiO₂薄膜を成膜した。成膜試料の形態観察 は SEM を用いて行った。 また, FTO に製膜した TiO₂はアモルファス構造であったため, 500°C熱処理 30 分 行うことで結晶化させた。 薄膜の結晶性は Raman 分光法により評価し, Ti 付着量は XRF によって決定した. さらに加熱前後の絶縁性を評価するためにインピーダンス測定による抵抗値も測定した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に 10 mmol L⁻¹ K₂TiF₆ と 1.0 mol L⁻¹ NH₄NO₃ を含む電解液からサイクリックボルタン メトリーにより製膜した TiO₂薄膜の断面 SEM 写 真を示す。FTO カラス基板上にデンドライト状に 成長した多孔質 TiO₂ 膜が生成しているのが確認 できる。既報[2]の定電流法では主に緻密な TiO₂ 膜が生成するが、今回、電析液中の K₂TiF₆の濃度 を低減し、NH₄NO₃ を含む電解液中においてガス 発生を伴わない硝酸還元反応をサイクリックボ



Fig. 1 Cross-sectional SEM image of the deposited TiO₂/FTO glass.

ルタンメトリー法により行うことで、電極近傍の pH 上昇による多孔質な TiO₂膜の析出を密着性良く行うこ とができたと推察している。この析出膜は結晶性が低いが、500°Cにて熱処理を行うことでアナターゼ相に結 晶化することも Raman 分光分析により確認できた。

[1] E. Kobayashi, R. Tsuji, D. Martineau, A. Hinsch, S. Ito, Cell Reports Physical Science, 2 (2021) 100648.

[2] Y. Sato et al., Electrochem. Commun., 108 (2019) 106561.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan
ステンレスの陽極酸化における電解条件が高規則性ナノホールアレー形成に与える影響

〇長田悠雅,柳下 崇(都立大院都市環境)

Effect of Electrolytic Conditions on Formation of Highly Ordered Nanohole Arrays in Anodization of Stainless Steel Yuga Osada and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

陽極酸化によれば、多様な金属表面に多孔質の酸化皮膜を形成することができる. 我々は、これまでに、 AIやTiの陽極酸化において、陽極酸化に先駆けて微細な窪みパターンの形成を行うと、陽極酸化の初期に窪 み部分から細孔形成が誘導されるため、規則的なナノホールアレー構造が得られることを報告してきた. 最 近の検討では、この様なテクスチャリングプロセスが、AIやTiだけでなく、様々な金属の陽極酸化に適用で きることを明らかにした[1-3]. その中で、ステンレスの陽極酸化では、陽極酸化条件の最適化を図ることで、 アスペクト比が、100を超える高規則性ナノホールアレーの作製にも成功した[4]. ステンレスの陽極酸化で は、AIやTiで得られるような高アスペクト比の高規則性ナノホールアレーの作製が可能であるが、既報の条 件では、陽極酸化が可能な上限電圧に限界があったことから、得られるナノホールアレーの細孔周期範囲が 制限されるといった問題点があった. これまでの検討では、NH4Fを含むエチレングリコールを電解液とした 系で陽極酸化の検討を進めてきたが、最近の検討において、電解液に用いる有機溶媒を変更すると陽極酸化 挙動に変化が生じる様子が見出された. そこで、本発表では、ステンレスの陽極酸化における、有機溶媒の 種類が高規則性ナノホールーアレー形成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

適切な条件で作製した高規則性ポーラスアルミナを,電解研磨を施したステンレス板 (SUS304) に張り付けた.続いて,Arイオンビームによるドライエッチングを行うことで,ポーラスアルミナマスクの構造に対応した窪みパターンをステンレス基板表面に形成した.窪みを形成したステンレス板を,様々な組成の電解液中で陽極酸化した.得られた試料の構造はSEMにより観察を行った.また,陽極酸化後の試料をクロム酸とフッ酸を含む水溶液中に浸漬し,酸化皮膜のみを選択的に溶解除去した後,残った地金表面の観察を行うことで,酸化皮膜底部の細孔配列を評価した.

3. 結果および考察

以前より検討を進めてきた 0.1 M NH₄F を含むエチレングリコールを用いてステンレスの陽極酸化を行うと, 70 V 以上の電圧では安定な陽極酸化を行うことが難しく, NH₄F の濃度を希薄にすれば高電圧での陽極酸化

は可能なものの,得られる酸化皮膜の構造は不均一であり, 規則的なナノホールアレー形成に適したものではなかっ た.そのため,NH4Fを含むエチレングリコールを用いたス テンレスの陽極酸化では,細孔周期が 80 nm を超えるナノ ホールアレーの作製は困難であった.図1には,100 nm 周 期の窪みパターンを形成した後,エチレングリコールとグ リセリンの混合溶液に NH4F を溶解した電解液中で陽極酸 化を行った結果を示す.SEM 像より,規則的なナノホール アレーが形成されている様子が観察された,表面で誘導さ れた細孔は,膜厚方向に対して1µ以上保持されている様子 も確認された.本検討の結果より,ステンレスの陽極酸化に おいても,陽極酸化に用いる電解液の溶媒を様々に変化さ せることで,得られるナノホールアレーの細孔周期の拡大 が可能であることが示された.



図1 得られた 100 nm 周期高規則性ナノ ホールアレーの表面 SEM 像

[1] T. Yanagishita, T. Masuda, T. Kondo, and H. Masuda, Electrochem. Commun., 123, 106916 (2021).

- [2] T. Yanagishita, T. Masuda, and H. Masuda, RSC Adv., 12, 6848 (2022).
- [3] T. Yanagishita, T. Masuda, and H. Masuda, J. Electrochem. Soc., 169, 072504 (2022).
- [4] T. Yanagishita, Y. Osada, T. Masuda, and H. Masuda, J. Electrochem. Soc., 169, 063502 (2022).

幾何学形状を制御したアルミナスルーホールメンブレンの形成 〇傍士 陽太,柳下 崇(都立大院都市環境)

Fabrication of Alumina Through-Hole Membranes with Controlled Geometrical Structures <u>Youta Boushi</u>, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

AI の陽極酸化によって形成されるアルミナスルーホールメンブレンは、サイズの均一な直行細孔が高密度 に配列した構造を有することから、精密ろ過用のフィルターメンブレンをはじめ様々な応用が期待できる. 我々は、これまでに、細孔が規則的に配列したフィルターメンブレンの効率的な作製手法として、二層陽極 酸化法を提案し報告してきた[1]. アルミナスルーホールメンブレンを, ろ過用フィルターとして利用する際 には、溶液透過性能と機械強度の観点から、その膜厚が重要となる.膜厚が薄い場合には、圧力損失が小さ くなるため透過流量は向上するが,機械強度が低くなるため自立膜としてのハンドリングが難しい.一方で, 機械強度に優れた厚いメンブレンでは、溶液透過特性が低下するため効率的なろ過分離を行うことが困難に なる. このような問題点を解決するために, 陽極酸化電圧を変化させて 2 回陽極酸化を行いフィルター層と 支持層の細孔径を変化させる手法などが検討されてきているが,陽極酸化で得られるポーラスアルミナの細 孔径拡大には限界があり、根本的な解決策はこれまでに報告されていなかった.本報告では、この様な問題 点が解決可能な、新規な幾何学形状を有するアルミナスルーホールメンブレンの作製手法について検討した 結果を示す.具体的には、フィルターメンブレンとして機能する薄膜層と支持膜として機能する厚膜層から なるアルミナメンブレンの作製を行った.今回提案する幾何学形状を制御したアルミナスルーホールメンブ レンでは、フィルター部分の細孔径や膜厚が任意に制御可能であり、これまでに報告してきた二層陽極酸化 法と組み合わせることによって、一つの Al 地金から繰り返し規則的なメンブレンの作製を行うことも可能で ある.得られたアルミナスルーホールメンブレンは、気体や液体の分離膜をはじめ様々な応用が期待できる.

2. 実験

図1に実験プロセスを示す. Al 板を陽極酸化し, 試料表 面に細孔が規則配列したポーラスアルミナを形成した. マ イクロパターンを有する PDMS スタンプを用いて, 酸化皮 膜の表面にレジストマスクを形成した. 得られた試料にエ ッチングを施し, マスク開口部のアルミナ層のみを溶解除 去した. 熱処理により, 試料表面のレジストマスクを除去 した後, 再度, 陽極酸化を行い皮膜底部にフィルター層と して機能するポーラスアルミナを形成した. その後, 電解 液を高濃度硫酸に変え, 陽極酸化することで皮膜底部に溶 解性の高いアルミナ層を形成し, エッチングにより皮膜底 部を除去することで地金からの剥離とスルーホールを同時 に行い, 幾何学形状が制御されたポーラスアルミナメンブ レンを得た.

3. 結果および考察

図2に本検討で得られたメンブレンの観察結 果を示す. 試料断面 SEM 像から,支持層として 機能する直径 5 µm のマイクロホールアレーの 上部にフィルター層として機能するナノホール アレー構造が形成されている様子が観察でき る.また,表面及び断面の高倍率 SEM 像より, 得られたメンブレンでは,ナノ細孔が規則配列 し,薄膜層,支持層部分のどちらの細孔も貫通 している様子が観察された.得られたアルミナ スルーホールメンブレンは,効率的なろ過分離 を行うためのフィルターとしての応用が期待で きる.

[1] T. Yanagishita and H. Masuda, Electrochim. Acta., 184, 80 (2015).





図 2. 得られたメンブレンの表面と断面 SEM

Ag の陽極酸化による規則性ナノホールアレーの形成

〇豊嶋彩香, 柳下 崇(都立大都市環境)

Preparation of Ordered Nanohole Arrays by Anodization of Ag Sayaka Teshima and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的

陽極酸化プロセスにもとづけば、電極として用いた金属基板の表面に金属酸化物からなるナノホールアレ ーの作製を行うことができる.近年では、従来より広く検討が進められてきた AI の他にも、様々な金属で陽 極酸化ナノホールアレーの形成に関する検討が進められてきた.その結果、陽極酸化ナノホールアレーが作 製できる素材も多様化し、得られたナノホールアレーの応用に関しても、光触媒や太陽電池など様々な機能 化研究が活発に検討されている.今後、陽極酸化が適用可能な金属が拡大すれば、陽極酸化ナノホールアレ ーの応用分野も益々拡大するものと期待できる.我々は、これまでに、陽極酸化によってナノホールアレー の形成が見出されてきた様々な素材に対しテクスチャリングプロセスを適用することで、規則的なナノホー ルアレーの形成が可能であることを報告してきた[1-4].我々の検討の結果、あらかじめ窪みパターンを形成 した金属基板に陽極酸化を行うと、AI や Ti 以外の金属であっても、各窪みが細孔発生の開始点として機能す ることが明らかになった.本発表では、これまでに、陽極酸化によってナノホールアレーの形成が報告され ていない、Ag に対してテクスチャリングプロセスを用いた陽極酸化を適用した結果を報告する.

2. 実験

Ag 表面への規則的な窪みパターンの形成には、細孔が規則配列したポーラスアルミナマスクを用いたドラ イエッチングにより行った.細孔中心間距離 100nm のポーラスアルミナマスクは、電解研磨した Al 板を 0.3M シュウ酸水溶液中、16℃、40V 定電圧条件下において陽極酸化することによって作製した.得られたポーラ スアルミナマスクをバリア層が上になるように Ag 表面に張り付け、Ar イオンミリングによってマスクのス ルーホールと Ag 表面のエッチングを行い、規則的な窪みパターンを形成した.その後、Ag 表面のポーラス アルミナマスクをクロム酸フッ酸によって選択的に溶解除去し、水酸化カリウムとフッ化アンモニウムを含 むエチレングリコール溶液中で定電圧条件下において陽極酸化した.得られた試料は、SEM、EDS を用いて 構造や組成の評価を行った.

3. 結果および考察

図 1(a)に示した SEM 像は、ドライエッチング後の Ag 表面像である. Ar イオンミリングにより Ag 表面に 規則的な窪み配列が形成された様子が観察された. また、図 1(b)に示した SEM 像は本プロセスにより形成し た Ag のナノホールアレーの表面像であり、図 1(c)に示した SEM 像はその SEM 断面像である. 陽極酸化に よって、あらかじめ Ag 表面に形成した窪みパターンの構造に対応した、100nm 周期の規則的なナノホール アレー構造が得られている様子が観察された.



図 1(a) テクスチャリング後の Ag, (b) 陽極酸化後の試料表面, (c) 陽極酸化後の試料断面

- [1] T. Yanagishita, T. Masuda, T. Kondo, and H. Masuda, Electrochem. Commun., 123, 106916 (2021).
- [2] T. Yanagishita, T. Masuda, and H. Masuda, RSC Adv., 12, 6848 (2022).
- [3] T. Yanagishita, T. Masuda, and H. Masuda, J. Electrochem. Soc., 169, 072504 (2022).
- [4] T. Yanagishita, Y. Osada, T. Masuda, and H. Masuda, J. Electrochem. Soc., 169, 063502 (2022).

各種 FeNi 系合金のアノード酸化による酸素発生反応の活性化

O熊 澤韜, 北野 翔, Quintero Giraldo David Alberto, 青木 芳尚, 幅崎 浩樹 (北大)

Activation of oxygen evolution reaction by anodizing of various FeNi-based alloys <u>Ozetao Xiong</u>, Sho Kitano, David Alberto Quintero Giraldo, Yoshitaka Aoki, Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

1. Introduction

Hydrogen production by water splitting using renewable energy is crucial toward realizing carbon neutrality by 2050. Alkaline water electrolysis is the cheapest electrochemical process to produce hydrogen, but the sluggish kinetics of oxygen evolution reaction (OER), inducing the high OER overpotential, reduces the efficiency of hydrogen production. Thus, highly active and durable electrocatalysts for OER need to be developed. Recently, our group reported that anodizing of FeNiCo alloy to form a nanoporous anodic film markedly increased the OER activity in a KOH electrolyte [1-2]. In addition, the anodized alloy revealed excellent durability exhibiting a low constant overpotential over 200 h. The high activity is associated with the formation of porous amorphous or poorly crystalline FeNiCo oxyhydroxide film from its fluoride precursor formed by anodizing in fluoride-containing ethylene glycol electrolytes. The FeNiCo alloy is cost-effective and can be used as a current collector. Thus, the OER activation of FeNiCo alloy by anodizing is promising to convert a current collector to a highly active electrode. The anodizing behavior and OER activity may be dependent upon the alloy composition. In this study, several commercially available FeNi and FeNiCo alloys were anodized, and their OER activity was evaluated to elucidate the role of each alloying element and find an optimum alloy composition.

2. Experimental

The alloys used in this study were 45 Permalloy (Fe-45.6 mass% Ni), 78 Permalloy (Fe-77.8 mass% Ni), Invar 42 (Fe-40.9 mass% Ni), Super-Invar (Fe-32.0 mass% Ni-5.0 mass% Co), and Kovar alloy (Fe-29.7 mass% Ni-16.3 mass% Co) plates. These alloys were anodized at 10 V in ethylene glycol electrolyte containing 0.54 mol L⁻¹ ammonium fluoride and 2.5 mol L⁻¹ Milli-Q water at 293 K for 30 min to form a nanoporous anodic film. The OER activity of the alloys with and without anodic films was evaluated by CV measurements with a potential sweep rate of 10 mV s⁻¹ in 1.0 mol L⁻¹ KOH electrolyte at room temperature. EIS was used to understand the electrochemical behavior of the anodized alloys. The surface and cross-section of the alloys after anodizing and OER measurements were observed by SEM and analyzed by EDS.

3. Results and Discussion

Porous anodic films, consisting of a $(FeNi)F_2$ or $(FeNiCo)F_2$ phase, were developed on all the alloys, as confirmed by XRD and EDS analysis. Figure 1 shows the CV curves of the alloys before and after anodizing, measured in KOH electrolyte. The as-received alloys show the relatively small OER activity variation, with the overpotential for OER at 10 mA cm⁻² is 0.32 – 0.34 V. Obviously, the overpotential is markedly reduced for all the alloys after anodizing, disclosing that the anodizing



Figure 1. CV curves of the alloys before and after anodizing, measured in $1.0 \text{ mol } L^{-1}$ KOH electrolyte.

treatment is effective in activating all FeNi and FeNiCo alloys for OER. The most active alloy is Kovar after anodizing, and the 78 Permalloy revealed the lowest activity. The low OER activity of the anodized 78 Permalloy was associated with the formation of a thin anodic film of only \sim 100 nm, whereas the Kovar formed a >1 µm thick anodic film.

M. Nishimoto, S. Kitano, D. Kowalski, Y. Aoki, H. Habazaki, ACS Sustainable Chem. Eng., 9 (2021) 9465-9473.
 M. Nishimoto, Z. Xiong, S. Kitano, Y. Aoki, H. Habazaki, Electrochim. Acta, 427 (2022) 140875.

交流バイポーラ電解によるアルミニウムアノード酸化皮膜の電解着色

〇稲川和希, 阿相英孝 (工学院大)

Electrolytic coloring of porous type anodic oxide films on aluminum by AC bipolar electrolysis Kazuki Inagawa, Hidetaka Asoh (Kogakuin Univ.)

1. 目的

アルミニウムの電解着色とは、一次電解で作製したアノード酸化ポーラスアルミナの孔の底部に対して、 金属塩を溶解した水溶液中での二次電解によって、金属粒子を析出させてアルミニウムを着色する手法であ る^{1,2}。これまで当研究グループでは、バイポーラ電気化学における酸化反応に着目し、反応に直接関与しな い駆動電極間に配置したワイヤレス(無接続)のアルミニウムの表面にポーラスアルミナの形成を試みてき た³。本研究では、バイポーラ電解における還元反応に着目し、直接電解で作製したポーラスアルミナの孔底 部に間接的に金属を析出させることを目的に、ポーラスアルミナのバリヤー層厚さと電解着色時の実効電圧 の関係を調査した。

2. 実験

Al 板(純度 99.99%,反応面積 10 cm²)を 5wt%水酸化ナトリウム水溶液中に 1 分浸漬後,30vol%HNO3水 溶液に浸漬することで前処理を行った。1 mol dm⁻³ 硫酸(20 °C)中で定電圧電解を行い,アノード酸化ポー ラスアルミナを作製後,電解セルの中央に試料を垂直に配置した。NiSO4-H₃BO3 混合溶液中で,①試料に直 接通電する,②駆動電極間に電圧を印加し,試料に間接的に通電する(バイポーラ電解),これら2つの方法 で正弦波交流電解着色を行った。電解着色を行う前に,作製した皮膜のバリヤー層の厚さを調整するために 5 wt%リン酸水溶液中に試料を浸漬し,化学溶解を行った。生成した皮膜の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM)と再アノード酸化,着色後の皮膜の明度(*L**)を分光測色計,皮膜内の Ni の分布をグロー放電発光分析 装置(GD-OES)で分析した。

3. 結果および考察

3.1 交流電解着色 20 V の定電圧で 30 分電解することでポーラスアルミナを作製後,5 分交流電解着 色を行った。試料の明度 *L**を縦軸,交流のピーク電圧 *V_p* と皮膜生成時の電圧 *V_f*の比(*V_p / V_f*)を横軸にプ ロットした(Fig. 1)。*V_p/V_f*の値が 0.57 では着色が確認できなかったが,0.78 から着色し,1.13 で最も濃い

黒色の着色となった。 V_p/V_f の値が 1.41 を超えるとガス発生が顕著 になり、皮膜の剥離が起こりブロンズ色に淡色化した。この傾向は 既報²の結果と一致した。

3.2 バイポーラ電解着色 20 Vの定電圧で 30 分アノード酸化 した試料をバイポーラ電極として、交流の実効電圧 V_{eff} : 50 V (ピー ク電圧 70.7 V)を駆動電極間に 5 分印加したが、着色は確認できな かった。そこで、20 V で皮膜を作製後、試料を 5wt%リン酸に浸漬 し、化学溶解を行った。化学溶解後の試料は、ホウ酸-ホウ砂混合溶 液中で再アノード酸化を行い、ジャンプ電圧からバリヤー層厚さを 調整した。当初の皮膜に対し、半分のバリヤー層厚さまで化学溶解 した試料をバイポーラ電極として、 V_{eff} が 60 V (ピーク電圧 84.9 V) の交流を駆動電極に 2 分印加した際には、試料中央部において着色 が確認された。このとき、 V_f が 10 V であるとみなすと、 V_p/V_f は 8.49 となる。直接印加時では V_p/V_f が 1.13 であったため、バイポーラ電 解時は、より高い電圧を駆動電極に印加する必要があるが、間接的 なアプローチでも電解着色が可能であることが分かった。

(1) 馬場宣良, 佐藤敏彦, 金属表面技術, 27, 491 (1976).

(2) 川口朋子, 小野幸子, 佐藤敏彦, 増子昇, 表面技術, 41, 690 (1990).

(3) H. Asoh, M Ishino, H. Hashimoto, RSC Adv., 6, 90318 (2016).



Fig. 1. Change of L^* value with V_p/V_f value on anodic oxide films formed in sulfuric acid at 20 V for 30 min and subsequently colored in nickel sulfate solution.

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション1 (一般講演) 座長:五百蔵 勉(産業技術総合研究所) 2022年9月8日(木) 09:00 ~ 09:15 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[1P01] 電気化学発光における電子移動距離とエキシマー発光についての考察

〇石松 亮一¹、中野 幸二¹(1. 九州大学) 09:00 ~ 09:15

電気化学発光における電子移動距離とエキシマー発光についての考察

〇石松亮一¹, 中野幸二¹(九大院工¹)

Relationship between the Electron Transfer Distance and Excimer Electrogenerated Chemiluminescence <u>Ryoichi Ishimatsu</u>,¹ Koji Nakano¹ (Kyushu Univ.¹)

1. 目的

電極反応で生成する発光材料のラジカルイオン種間で電子移動が起こり、その励起状態が形成し、その後 放射失活する現象は、電気化学発光(ECL)として知られている。電気化学発光では、励起状態の近傍に基底 状態が存在するので、エキシマーやエキシプレックス発光が起こりやすいと考えられる。このような励起複 合体の形成は、ラジカルイオン種間の電子移動距離と励起状態の寿命が大きく関係している。つまり、励起 状態の寿命が長く、電子移動距離が短い場合において、励起複合体を形成しやすいと考えられる。励起状態 の寿命は photoluminescence (PL)寿命測定等から容易に決定できるが、電子移動距離については、電気化学発 光が拡散を伴う系であるので、その見積もりが困難である。したがって、電子移動距離と励起複合体形成の 関係はよくわかっていない。そこで、この関係を明らかにすべく、本研究では、エキシマーPLを示す 2,7-Ditert-butylpyrene (DiBuPy)を用い、時間分解 ECL スペクトルを取得することによって、ECL のモノマー成分と エキシマー成分の割合から、電子移動距離について考察を行った。

2. 実験

作用電極に GC disk(d=3 mm)、対極に Pt コイル、参照極に Ag 線を用いた。溶媒にはアセトニトリル、支持電解質には 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate を用いた。電気化学アナライザーを用いて、DiBuPy のラジカルアニオンとカチオンが生成するようなステップ電圧($\oint \rightarrow$ E)を印加し、ECL を発生させた。光ファイバーを使って分光器を備えた EMCCD カメラに導入することによって ECL 時間分解スペクトルを記録した。

3. 結果および考察

図1に、電位を負から正にステップさせた際の、ECL の初期(~1 ms)のスペクトルを示す。PL スペクトル との比較から、390 nm 付近の発光がモノマー由来であ り、470 nm 付近のブロードな発光がエキシマー由来で あることが分かった。DiBuPyの濃度減少とともに、エ キシマーECL 成分が減少し、50 µM と 20 µM における ECL スペクトルは一致した。したがって、50 µM 以下 では、ラジカルアニオンとカチオン間の電子移動で生 成する励起状態と基底状態のペアによって ECL のモ ノマーとエキシマー発光の割合が決定され、高濃度で は、このペア以外の、近傍に存在する基底状態の DiBuPy がエキシマー発光の増加に寄与していること がわかる。

異なる DiBuPy 濃度における PL 寿命や PL 定常状態

2 Normalized ECL intensity 500 μM 200 1.5 100 50 1 20 0.5 0 350 400 450 500 550 600 650 Wavelength / nm

スペクトル測定と、この ECL スペクトルから、ECL において生成する励起状態におけるモノマー(M*)と エキシマー(D*)の比は[D*]/[M*]≈1.1 であることが分かった。つまり、電子移動で生成した DiBuPy のモノ マーの励起状態のほぼ半分が、近傍にある基底状態とペアを作り、エキシマーを形成している。この結果は、 電子移動が、一般的に言われている"contact ion-pair"形成よりも離れた距離で起こっていることを示唆してい る。発表当日は蛍光寿命や拡散係数、分子動力学シミュレーション結果から電子移動距離についての考察を 行う予定である。

図 1. 異なる濃度における DiBuPy の ECL スペ クトル。

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション2(一般講演) 座長:樋口 栄次(大阪公立大学) 2022年9月8日(木) 09:15~10:30 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

- [1P02] アイオノマ繊維からなる不織布を骨格とする燃料電池空気極触媒層の発電性能 O吉野 修平¹、篠原 朗大¹、兒玉 健作¹、森本 友¹(1.(株)豊田中央研究所) 09:15 ~ 09:30
- [1P03] 液中通電法による Au微粒子生成過程の電気化学的分析 O小澤 真一郎¹、北郷 萌¹、宮崎 尚¹、岡本 庸一¹(1. 防衛大学校) 09:30 ~ 09:45
- [1P04] 電析した Ni-Sn触媒への Fe複合化とその OER特性 O中邑 敦博¹、村中 武彦¹、中山 雅晴²(1. 山口産技センター、2. 山口大院創成科学) 09:45 ~ 10:00
- [1P05] 電解還元による CO2のエチレン変換に対するライフサイクル CO2排出量評価 O山口 信義¹、江部 広治¹、嶺岸 耕¹、杉山 正和¹(1.東京大学) 10:00 ~ 10:15
- [1P06] PEM水電解セル加速劣化試験法の開発

〇五百蔵 勉¹、永井 つかさ¹、城間 純¹、秋田 知樹¹、安田 和明¹(1. 産業技術総合研究所) 10:15 ~ 10:30

アイオノマ繊維からなる不織布を骨格とする燃料電池空気極触媒層の発電性能

〇吉野修平¹, 篠原朗大¹, 兒玉健作¹, 森本友¹((株) 豊田中央研究所¹)

The performance of the polymer electrolyte fuel cells with catalyst layer with ionomer nanofibers scaffolding <u>Shuhei Yoshino</u>, Akihiro Shinohara, Kensaku Kodama, Yu Morimoto (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

1. 目的

触媒とアイオノマ溶液とを分散させたインクの塗工・ 乾燥で作製される従来型の触媒層においては、低湿での プロトン輸送抵抗を下げるためにアイオノマの体積分 率(ϵ_i)を上げると、空隙率(ϵ_v)が低下し酸素および水の輸 送特性が低下する。このトレードオフを解消するには、 連続した空隙を持つ不織布を骨格とする触媒層構造が 有効であると考えられる。本発表では、アイオノマ繊維 のエレクトロスピニングと触媒インクのエレクトロス プレーとを、電解質膜に対して交互に実施することで作 製した触媒層(catalyst layers with ionomer nanofiber scaffoldings, iNFS-CLs¹, Fig. 1)の電極特性および発電性 能について報告する。

2. 実験

Nafion D2020 及び Polyethyleneoxide のメタノール溶液 と触媒インク(メタノール/超純水 = 9/1 (v/v), アイオノ マ/カーボン重量比(I/C) =0.4, 固形分比率 1.5wt%) とを 交互に紡糸口に送液しながら,前者の時は紡糸口に 15 kV を,後者の時は 20 kV を印加して,アノードを備え た電解質膜のカソード側に堆積させた。前者の送液時間 を変えることで I/C が異なる触媒層を作製した。比較と して白金目付量を等しくした従来型の触媒層(Conv.)を 作製した。これらをガス拡散層とともにセル化し,複数 の湿度条件下(30~165%RH の 5 点)で評価した。

3. 結果および考察

Fig. 2 に, iNFS-CLs と Conv. (それぞれに触媒層の I/C, ε_i および ε_v を付記)の 0.5 V における電流密度の湿度依存 性を示す。Conv.は, I/C を 0.8 から 1.0 に増やすとプロ トン輸送が支配的な低湿での性能は向上するが,排水性 が重要な高湿での性能が低下する。これは, I/C 増加に 伴う ε_v の減少のためと考えられる。他方, iNFS では I/C を増やして ε_v が低下しても(iNFS1.0→3.0),高湿性能が Conv. - 0.8 並みに維持され,かつより ε_v の大きい Conv.-1.0 よりも性能が高いことがわかる。これは,不織布の



Fig. 1 Schematic diagram of the structure of ionomer nanofiber scaffolding catalyst layer.



Fig. 2 Humidity dependence of current density at 0.5 V (IR-corrected).

連続した空隙が酸素と水の輸送に効果的であるためと考えられた。低湿においても, iNFS-1.0 の方が*ε*_i が同 等な Conv.-0.8 よりも性能が高く, iNFS 構造はプロトン輸送にも有効であることが分かる。他方, それ以上 に*ε*_iを増やしても低湿性能は向上しなかった。インピーダンス解析から, iNFS 構造はファイバ量が多いほど むしろプロトン伝導度が低下することが分かり, その理由として, 不織布を構成する繊維同士が結着してい ないことで, 厚み方向のプロトン輸送経路が効果的に形成されていないことが考えられた。

(1) S. Yoshino, A.Shinohara, K. Kodama and Y. Morimoto, J. Power. Sources. 476, 15 (2020).

液中通電法による Au 微粒子生成過程の電気化学的分析

O小澤 真一郎¹, 北郷 萌¹, 宮崎 尚¹, 岡本 庸一¹(1.防衛大学校)

Electrochemical Analysis of Au Nanoparticle Formation Process by The Electric Current Application Shinichiro Ozawa,¹ Moe Hokugo,¹ Hisashi Miyazaki¹ and Yoichi Okamoto¹ (NDA¹)

1. 目的

陽極、陰極に同じ材料の電極(Au, Ag, Si など)を設置したビーカーに、電解質として無機塩(Na₂SiO₃, Na₂CO₃, Na₂SO₄ など)を溶解した電解質溶液を満たし、2A, 10 ~ 30Vの条件で数時間、液中通電法を実施することにより、電極材料由来の微粒子生成を確認したことを報告している¹。液中通電法による金属微粒子の生成過程では、H₂Oの電気分解、電極材料のイオン化、さらに生成したイオンの再還元による微粒子成長過程の主に3 つの反応が同時(もしくはある反応が律速)に進行すると考えられる。その中でも液中通電法により生成する Au 微粒子は、実験条件の最適化により粒子径制御が可能になれば、さまざまな分野で有用な材料となり得る。今回、Au 微粒子の生成過程の詳細を検討するために、3 電極セルを用いた電気化学測定を行い、得られた結果について考察する。

2. 実験

液中通電法は、2 電極による通電実験のため、陽極、陰極それぞれで生じる電極反応を個々に解析すること ができない。したがって、本実験では、参照電極を加えた3 電極とした電気化学測定(サイクリックボルタン メトリー、クロノアンペロメトリー)を用いて、作用電極で生じるアノード溶解反応の解析を行なった。電解 セルは、参照電極(Ag/AgCl sat. KCl)、作用極(Au ディスク: 直径 2 mm)、対極(Pt ワイヤー)により構成した。 電解質 NaCl を所定濃度(0.1, 0.5, 1.0 mole / l)になるように超純水に溶解し、電解質溶液を調整した。サイク リックボルタンメトリーは、電位走査範囲 0 ~ +1.6 V、電位走査速度 0.05 V / s に設定し、電位走査は酸化 方向に実施した。

3. 結果および考察

0.1,0.5 および 1.0 mole /1 NaCl 電解質溶液を用いたサイクリック ボルタングラムを Fig. 1 に示す。NaCl 濃度の増加に伴い、酸化ピ ーク電流の増加および酸化ピーク電位のわずかなマイナス側への シフトを確認した。サイクリックボルタンメトリー後の NaCl 溶液 が、薄い黄色透明に変化したため、測定前後の NaCl 溶液の UV-vis スペクトルをそれぞれ測定した。(測定後-測定前)差スペクトル には、225,316 nm にピークが現れ、これらのピークは Au イオン (AuCl₄[¬])生成に起因することが示唆された²。続いて、測定後の NaCl 溶液に還元剤(アスコルビン酸)を添加したところ、薄い黄 色透明の NaCl 溶液が速やかに紫→茶→黒と変色し、微粒子の沈澱 を目視により確認した。この微粒子を遠心分離により回収し、XRD により解析を行なった結果、Au であることを確認した(Fig.2)。

液中通電法による Au 微粒子の生成過程を理解するために、3 電 極電気化学測定により Au のアノード溶解を追跡した。今回使用し た NaCl 溶液中では、酸化ピーク電位+1.2 V(vs. Ag/AgCl sat. KCl)付 近で Au イオン (AuCla⁻)の生成と液中安定性を確認した。

(1) Y. Okamoto, K, Kimura, H. Nakatsugawa, H. Miyazaki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **65**, 548 (2018).

(2) M.D. Đurović, R. Puchta, Ž. D. Bugarčić, R. v. Eldik: *Dalton Trans.*, **43**, 8620 (2014).





電析した Ni-Sn 触媒への Fe 複合化とその OER 特性

〇中邑敦博¹,村中武彦¹,中山雅晴²(山口産技センター¹,山口大院創成科学²)

Incorporation of Fe during electrodepsotion of Ni-Sn catalysts and its effect on OER properties <u>Nobuhiro Nakamura</u>,¹ Takehiko Muranaka,¹ and Masaharu Nakayama² (Yamaguchi Pref. Industrial Technology Inst.,¹ Yamaguchi Univ.²)

1. 目的

水電解の陽極として、NiとFeの酸化物,水酸化物,LDH構造を有する複合酸化物は,過電圧が低く,貴金属の代替として有望視されてきた¹⁾.一方,電析により合成したNi-Sn合金は、低コスト,かつ析出形態・構造を制御でき,防蝕や装飾といった従来の用途に加え,近年では、電極特性も報告されている²⁾.本研究では、Ni,Sn,Feの3元素を複合させた触媒を電析により合成し、めっき浴組成および電流密度が酸素発生反応(OER)の特性に及ぼす影響を調べた.

2.実験

30 メッシュの Ni 平織金網を作用極とした. めっき浴(pH 8.5, 50 ℃) は NiCl₂, SnCl₂, FeCl₃からなり,電流密度 -10~200 mA/cm² で,通過電気量が 48 C/cm²となるよう析出量を制御した. 作製し た Ni-Sn-Fe 被覆 Ni のキャラクタリゼーションには走査型電子顕微 鏡(SEM),エネルギー分散型 X 線分析装置(EDX), X 線回折装置 (XRD)を用いた.電気化学試験は,窒素飽和した 1.0 M KOH 水溶 液中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV),サイクリック ボルタンメトリー(CV)により実施した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に異なる電流密度で陰分極した Ni-Sn-Fe 被覆 Ni における 表面の成分分析結果を示す.電流密度 -10, -40 mA/cm² では, Ni:Sn 比が 1:1 であり, -80 mA/cm²以降では, Ni:Sn 比が変化したことに 加え, Fe 含有量が増加した. Ni-Sn-Fe 被覆 Ni の結晶性を評価し た. XRD により Ni-Sn-Fe 被覆 Ni の回折パターンを取得すると, 全ての電流密度において, Ni と Sn の平衡状態図に記されている Ni₃Sn, Ni₃Sn₂, Ni₃Sn₄相, あるいは平衡状態図に従わない電析で得 られる特有の NiSn 相 ³のいずれかの結晶相に帰属された. また, 電流密度 -80 mA/cm²以降では, ピークトップが低角度側へシフト することが分かり, これと成分分析結果を合わせると, イオン半 径の大きな Fe が Ni-Sn 合金の上述いずれかの結晶相へ固溶した構 造を有していることが示唆される.

Fig. 2 に 1.0 M KOH 中における LSV から算出した Ni-Sn-Fe 被覆 Niの OER に対する 10 mA/cm²過電圧およびターフェル勾配を示す. 電流密度の増大に伴い,過電圧,ターフェル勾配が共に小さくなった.この時,触媒表面に球状のモルフォロジーが現れた(図中 SEM 像). LSV を電気二重層容量から算出した ECSA によって規格 化すると,120 mA/cm²以上での分極により,大幅に活性が向上す ることが分かった.このことから,Ni-Sn-Fe 被覆 Niの OER 電流 の増大は,有効表面積の増大に加え,結晶性や組成(Ni, Sn, Fe, O) 比が最適な電子構造をもたらした結果と推察される.

- (1) D. A. Corrigan, J. Electrochem. Soc. 134, 377-384 (1987).
- (2) S. Shetty et al., Metall. Mater. Trans. B. 48, 632-641 (2017).
- (3) S. Oue et al., *Mater. Trans.* **70**, 804-808 (2006).



Fig. 1. Chemical composition of Ni-Sn-Fe films electrodeposited at different current densities. (Inset: SEM image of Ni-Sn-Fe film prepared at -120 mA/cm².)



Fig. 2. Overpotentials at 10 mA/cm² and Tafel slopes for OER before and after being normalized to the ECSA.

電解還元による CO2のエチレン変換に対するライフサイクル CO2 排出量評価

〇山口信義¹, 江部広治¹, 嶺岸耕¹, 杉山正和¹(東京大¹)

Evaluation of Life Cycle CO2 Emission from Electrochemical Reduction of CO2 to Ethylene Shingi Yamaguchi,¹ Ebe Hiroji,¹ Tsutomu Minegishi,¹ and Masakazu Sugiyama¹ (The Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

近年、CO₂ 排出量削減の観点から CO₂をエチレンなどの有用化学品に変換する技術開発が広く試みられて いる。その中でも、電気化学的手法は再生可能エネルギーを電源として利用できることから注目を集めてい る。CO₂の電解還元では、エチレンをはじめとするマルチカーボン生成に対するファラデー効率が低いこと、 また反応の過電圧のために大きなセル電圧が必要となっていることが主要な問題となっており、これらの改 善を目指した研究が盛んに行われている¹。加えて、陰イオン交換膜を使用した場合に生じる CO₂ クロスオ ーバー(カソード側からアノード側への CO₂の移動)や、それに起因する転化率の低さといった問題も存在 しており²、社会実装のためにはこれらの解決も必要とされている。一方、大気中の CO₂削減を目的とした場 合、CO₂の回収や電解を含む全プロセスからの排出 CO₂が、固定化 CO₂を下回る「カーボンネガティブ」の 達成が必須であり、そのためにはライフサイクル全体での CO₂ 排出量評価が必要となる。しかし、このよう なライフサイクルの観点から、それぞれの課題について達成すべき目標値を検討した研究はこれまで行われ てこなかった。

そこで本報告では、CO₂ 電解還元によって特にエチレンを生成する場合に焦点を当て、優先的に解決すべき課題の抽出と達成すべき水準の明確化を目的として、ライフサイクル CO₂ 排出量の評価を行った。

2. 評価条件

図1に示すような、CO2電解、未反応&クロス オーバーCO2リサイクル、深冷分離工程を含むプ ロセスフローモデルを想定し、各プロセスの運転 パラメータを仮定することでライフサイクル CO2 排出量の評価を行った。本報告では、エチレン生 成のファラデー効率を80%、電解セルの電圧を3 V、CO2転化率を10%、クロスオーバー率を50%、 未反応&クロスオーバーCO2リサイクルエネル ギーを3GJ/t-CO2、深冷分離エネルギーを5GJ/t-



図 1.本報告の CO2 電解還元のプロセスフローモデル

C₂H₄として計算を行った。ただし供給エネルギーは全て太陽光発電によって賄われ、1 kWh あたり 30 g の CO₂が排出されると仮定した。また、設備で使用する鉄の質量から設備建設に伴う CO₂排出量を算出した。

3. 結果および考察

上記の仮定を用いた時の、各プロセスからのエチレン1トンあたり の CO₂排出量を図2に示す。これより、CO₂がクロスオーバーし、転 化率が10%と低い条件下であっても、排出 CO₂から固定化 CO₂を引 いた合計の CO₂が負の値となる(カーボンネガティブ)ことが明らか となった。また、排出 CO₂の内訳より電解工程由来の CO₂排出が最も 多く、次いで未反応&クロスオーバーCO₂リサイクル工程由来の排出 量が多いことが分かった。一方、深冷分離工程および設備由来の CO₂ 排出量は限定的であった。以上より、カーボンネガティブ達成におい てはセル電圧の低減とファラデー効率の向上、および未反応&クロス オーバーCO₂リサイクルにかかるエネルギーの低減が重要であること が明らかとなった。



(この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP18016)の結果得られたものです。)

1. M. G. Kibria et al., Adv. Mater. 31, 1807166 (2019) 2. J. E. Huang et al., Science 372, 1074-1078 (2021)

PEM 水電解セル加速劣化試験法の開発

〇五百蔵 勉,永井 つかさ,城間 純,秋田 知樹、安田 和明(産業技術総合研究所)

Accelerated stress test for PEM water electrolyzsers <u>Tsutomu Ioroi</u>, Tsukasa Nagai, Zyun Siroma, Tomoki Akita and Kazuaki Yasuda (AIST)

1. 目的

再生可能エネルギーによるグリーン水素製造技術としてプロトン交換膜形水電解(PEMWE)の研究開発が活発化している。しかし、再エネのような不安定電源による劣化挙動や耐久性に関する知見は十分ではなく、より低コストで高耐久な電解セルの実現のためには活性発現・劣化機構の解明やそれらに基づく加速劣化試験法の開発が急務である。これまで我々は小型のラボ電解セルを用いて、約2,000時間の連続電解を行い、その劣化挙動を報告してきた¹。再エネによる電解では、安定電源による電解に比べて電解セルの起動停止回数が多くなり易く、劣化要因の1つと考えられる。そこで本研究は、PEMWEの起動停止を模擬した加速試験条件を提案し、その劣化挙動について検討することを目的とした。

2. 実験

小型電解セルは電極面積が1または10 cm²のものを用いた²³。 MEA は Nafion 膜(主に115 膜)、および市販 IrOx 触媒(BET 面積 約 100 m² g⁻¹)をアノードに、市販 Pt/C 触媒(Pt 40~50 wt.%)を カソードに用い、担持量は Ir 1mg cm⁻²、Pt 0.15~1 mg cm⁻² とした。 PTL 層にはアノード側に白金メッキチタン繊維焼結板(厚さ 0.55 mm)、カソード側にはカーボンペーパー(厚さ 0.28 mm)を用い た。運転温度は 80°C、大気圧とした。コンディショニングとして、 1 A cm⁻² で 50 時間程度運転した後、起動停止模擬加速試験(AST) に移行し、最大 100,000 サイクル程度の加速試験を実施した。

3. 結果および考察

ラボ電解セルに液絡経由で RHE を設置し電解停止後のアノード 電位を観察すると、アノード電位は次第に低下し最終的に水素電 位付近(~0V vs RHE)で一定になった。加圧電解時は電位の低下



Fig.1 (a) Start-up/shut-down AST profile for PEM water electrolyzer, (b) Typical cell voltage increase@0.2 A/cm² during AST cycles.

速度が加速することから、アノード電位の低下はカソード側からのクロスオーバー水素が原因と考えられる。 PEM 水電解セルの起動停止時にはこのようなアノード電位の変化が繰り返されると想定されるため、起動停 止模擬加速試験として高負荷の定電流電解(4A cm²)と定電位制御(0.1 V vs RHE)を矩形波で繰り返す Fig. 1 のようなサイクルを検討した。定電流制御と定電位制御時間を種々変化させ、初期からの電圧上昇@0.2 A cm²を AST 時間に対してプロットした結果を Fig. 2 に示す。各ステップ10 秒で劣化速度は最大になり、4 A cm²連続運転に比べ劣化が約5倍加速された。加速劣化試験後の MEA 分析より、膜中アノード近傍への酸化 イリジウム粒子の析出や純水中へのイリジウムの溶出、フッ素イオン溶出等、連続電解試験後の MEA と同 様な現象が確認され、類似のメカニズムにより劣化が加速されたと考えられる。

4. 謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14021)の結果得られたものです。関係各位に感謝致します。

- (1) 五百蔵、永井、城間、安田、電気化学会第89回大会、2K05.
- (2) 五百蔵、城間、永井、秋田、安田、電気化学会第87回大会、3D10.
- (3) 光島、五百蔵、黒田、長澤、内山、折笠、井上、樋口、安藤、中嶋、三角、内本、電気化学、90(2),136 (2022).

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション3 (一般講演) 座長:小澤 真一郎(防衛大学校) 2022年9月8日(木) 10:45 ~ 11:45 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

- [1P07] 構造機能相関解明に向けた 放射線グラフト重合高分子電解質膜のナノイメージ ング O茂木 俊憲¹、吉村 公男¹、ザオ ユエ¹、廣木 章博¹、前川 康成¹(1. 量研高崎研) 10:45 ~ 11:00
- [1P08] 大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"用の水電解槽の要素技術開発 O内野 陽介¹、藤田 泰宏¹、大野 純¹(1. 旭化成株式会社) 11:00 ~ 11:15
- [1P09] 大型アルカリ水電解システム" Aqualyzer"の設計開発と実証 O藤田 泰宏¹、内野 陽介¹(1. 旭化成株式会社) 11:15 ~ 11:30
- [1P10] 大型アルカリ水電解システムの水素コスト最適化技術の開発 O大野 純¹、森田 浩平¹、内野 陽介¹、加戸 良英¹(1. 旭化成株式会社) 11:30~ 11:45

構造機能相関解明に向けた放射線グラフト重合高分子電解質膜のナノイメージング

〇茂木俊憲, 吉村公男, ザオ ユエ, 廣木章博, 前川康成 (量研高崎研)

Nano-imaging of radiation-grafted polymer electrolyte membranes for structure-function relationship elucidation <u>Toshinori Motegi</u>, Kimio Yoshimura, Yue Zhao, Akihiro Hiroki, Yasunari Maekawa (Takasaki Advanced Radiation Research Institute, National Institutes for Quantum Science and Technology (QST))

1. 目的

燃料電池や水素発生装置など次世代エネルギーデバイスのキーマテリアルである高分子電解質開発では、 機械強度とイオン伝導性の向上が急務である。化学組成(分子設計)からのみでなく、ミクロン~ナノ領域で の高分子会合状態(階層構造)に基づいた新たな材料物性・機能予測手法を確立することが求められている。 初めに、階層構造に影響する製膜過程が不要な放射線グラフト重合で作製した高分子電解質膜を対象に、原 子間力顕微鏡(AFM)による構造計測を行った。特に AFM 位相像は表面の吸着性や硬さを画像化し、高分子物 性の違いに起因する相分離構造などを直接計測できる¹。また、散逸分子動力学(DPD)シミュレーションから、 中性子散乱実験から得た膜階層構造を再現し、物性・機能予測のためのデータセット構築を目指した。

2. 実験

厚さ 50 μm の Ethylene tetrafluoroethylene (ETFE)基材膜に Ar 雰囲気下、15 kGy のγ線を照射した。スチレン 40 vol% のトルエン溶液に浸漬し、0.2 M クロロスルホン酸/1,2-ジクロロエタン溶液、引き続き純水に 50 °C

で浸漬し、ポリスチレンスルホン酸(PSSA)が グラフト重合した ETFE 高分子電解質膜 (ETFE-g-PSSA)を得た。室温大気中(RH~30%) にて、ばね定数 1.6 N/m の探針を用いて電解 質膜断面の AFM 計測を行った。ETFE-g-PSSAのDPDシミュレーションはJ-OCTAの COGNAC モジュールにて行った。

Scheme 1. Preparation Scheme of ETFE-PEM Using Radiation-Induced Graft Polymerization of Styrene into ETFE Film, Followed by Sulfonation



3. 結果および考察

グラフト率(GD)の異なる ETFE-g-PSSA の膜断面 AFM 位相像から、位相シフト量の小さい領域に硬い PSSA グラフト鎖に由来する構造が見られ、GD 増加に伴い面積増加することがわかった(図(a), 黒色領域)。また、 PSSA 由来の構造面積比と膜重量測定から算出した体積比は良い一致を示し、定量的評価が可能であること が分かった。次に、PSSA 由来のイオン伝導に寄与する構造のサイズ(重心半径)を画像解析から算出したとこ ろ、GD39%までは単調に増加して約 12 nm となるのに対し、GD49%で顕著に増加した(図(b))。GD の閾値(こ こでは約 40%)を超えると、隣接した PSSA 由来の構造が融合することで、イオン伝導パスの連結性などに 影響を及ぼすことを示している。従来注目されなかった 10 数 nm の親水性ドメインは中性子散乱ならびに祖 視化シミュレーション²からも示されてきており、今後、電解質膜機能の設計が可能になると期待される。



Fig. 1. (a) Binarized AFM phase images of cross sections of ETFE-g-PSSA films with different grafting degree (GD). The phase shift distribution is shown at the bottom. (b) Plot of radius of center of mass (\blacksquare , left axis) and water content (\circ , right axis) of PSSA graft-derived structures versus GD.

(1) T. Motegi et al., Langmuir in press (2022). (2) S. Okushima, et al., Polymer 230, 124036 (2021).

大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"用の水電解槽の要素技術開発

〇内野 陽介¹,藤田 泰宏¹,大野 純¹(旭化成¹)

Development of elemental technology of water electrolyzer for large alkaline water electrolysis system "Aqualyzer" <u>Yosuke Uchino</u>¹, Yasuhiro Fujita¹, Jun Ohno¹ (Asahi Kasei Corp.¹)

1. はじめに

地球規模の気候変動問題の解決のために、再生可能エネルギー(再エネ)由来のグリーン水素が注目されている。旭化成は、事業展開している食塩電解の技術をベースに、2010年より再エネ対応のアルカリ水電解システムを開発してきた¹。さらに、NEDO事業²による再エネ対応の水素製造施設「福島水素エネルギー研究フィールド(FH2R)」向けに、10MW級の大型アルカリ水電解システムを立上げ、2020年より運用を開始している。本講演では、大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"用の水電解槽の技術開発について発表する。

2. 主要な技術課題

アルカリ水電解システムは、水素を製造するための水電解槽(AWE)と整流器や圧縮機等の付帯設備で構成 される。その主要機器である AWE は、アルカリ水溶液中で水を電気分解して、水素を発生させる技術であ る。AWE の電解性能は、水素製造コスト(¥/Nm³)に集約され、水素発生の電力原単位(kWh/Nm³)が低い程優れ る。一方で、再エネ由来の電力を用いて AWE にて水素を製造する場合、電力供給の低下時には AWE が停止

する。AWE の停止時においても、陽極および陰極 間の化学ポテンシャルの差によって起電力が生じ る。この起電力を有する陽極および陰極間は電子 伝導性を有するバイポーラ板とリブで接続されて いる。アルカリ水溶液をフィードするためのマニ ホールドによってイオン電流路が形成されると、 AWE 内で閉回路が形成され、正通電時とは逆向き に電流(逆電流)が流れる(図 1)³。この逆電流が、 AWE の停止の度に繰返し発生すると、電極の触媒 が溶解・脱落などで失活し、電力原単位が上昇する 問題がある。そこで、再エネ対応の AWE 開発にお ける主要な技術課題を、電力原単位の低減および 逆電流による電力原単位の上昇の抑制と定めた。



3. 要素技術開発

電力原単位の低減のために、セル構造には、食塩電解で培った電極と膜を接合させることで電力損失を極限まで低減させることが出来る Zero Gap 技術を応用した。また、陰極には食塩電解で使用される活性陰極の技術を応用し、最適化を検討した。陽極には、新規に高活性かつ高比表面積の多孔性電極を開発した。それら技術を統合し、電力原単位の低減を達成した。逆電流による電力原単位の上昇の抑制のために、一般的な逆電流対策に用いられるポーラリィ電流、犠牲電極、マニホールド設計の最適化などの技術を応用した。また、それら技術に加え、新規に逆電流の予測システムと制御システム⁴も開発した。今後の展望として、開発した AWE を FH2R 向け大規模水電解システムに実装し、商品としての長期的な性能の実証を行う。

- (1) 内野陽介,藤田泰宏,エネルギー・資源,43 169 (2022).
- (2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「水素社会構築技術開発事業/水素エネルギーシ ステム技術開発/再エネ利用水素システムの事業モデル構築と大規模実証に係る技術開発」.
- (3) Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki and S. Mitsushima *Electrochemistry*, **86** 138 (2018).
- (4) J. Ohno, Y. Uchino, 電解装置の運転方法, WO2020-241129 (2020).
- ※"Aqualyzer"は旭化成の登録商標です。

大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"の設計開発と実証

○藤田 泰宏¹, 内野 陽介¹(旭化成¹)

Design development and demonstration of large alkaline water electrolysis system "Aqualyzer" <u>Yasuhiro Fujita</u>¹, Yosuke Uchino¹ (Asahi Kasei Corp.¹)

1. はじめに

再生可能エネルギー(再エネ)由来の電力を水電解することで得られるカーボンフリーな"グリーン水素" は、クリーンなエネルギー源としてだけでなく、化石資源に代わる基礎化学品の原料としても広く活用が期 待されている。旭化成は、事業展開している食塩電解技術をベースに、2010年よりアルカリ水電解の技術開 発に取り組んできた¹。2018年には、NEDO事業²による再エネを活用した水素製造施設「福島水素エネルギ ー研究フィールド(FH2R)」向けに、1ユニットとして世界最大規模となる10MW級の大型アルカリ水電解シ ステムの設計開発に着手し、建設・試運転を経て2020年より本格運用を開始した。本講演では、FH2R向け に設計開発した大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"の概要や実証試験の成果について発表する。

2. 大型アルカリ水電解システムの概要

大型アルカリ水電解システムの外観を図1に示す。 電解槽は電極面積2.7 m²の大型電解枠を170セル直列 に積層した構成としている。製造された水素ガスはア ルカリ除去・冷却の後、圧縮機により0.8 MPaGに昇圧 される。さらに精製装置で不純物(酸素、水分)を取り除 き、FH2R内の別設備に供給する。また、再エネ変動お よび系統ディマンドレスポンス指令に応答するため、 水素製造量は最小300 Nm³/hから最大2,000 Nm³/hの 間で変動可能な設計とした。



図1 FH2R 大型アルカリ水電解システム外観

3. 主な実証試験成果

(1)変動応答速度:従来、アルカリ水電解装置は変動速度に劣るとされていたが、実証試験の結果、最小・ 最大出力間を 20 秒以下で遷移できることを確認した。2022 年度からは FH2R 構内の太陽光出力との連携運 転など、実条件での試験を実施中である。

(2) 水素品質:精製後の水素は、燃料電池自動車向け水素規格 ISO14687:2019, Type I, grade D を満足した。

4. 今後の計画

当社は、NEDO/グリーンイノベーション基金事業に対して日揮ホールディングスとともに応募し、2021 年8月に採択された³。本基金を活用し、2025年度までに大型アルカリ水電解システム"Aqualyzer"を上市 するとともに、2030年度までにはアンモニアやメタノールといった基礎化学品を再エネ由来の水電解水素か ら合成する大型グリーンケミカル実証プラントを立ち上げ、世界全体の脱炭素に貢献していく所存である。

- (1) 内野陽介,藤田泰宏,エネルギー・資源,43 169 (2022)
- (2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「水素社会構築技術開発事業/水素エネルギーシ ステム技術開発/再エネ利用水素システムの事業モデル構築と大規模実証に係る技術開発」
- (3)「グリーンイノベーション基金事業/再エネ等由来の電力を活用した水電解による水素製造/水電解装置の大型化技術等の開発、 Power to X 大規模実証/大規模アルカリ水電解水素製造システムの開発および グリーンケミカルプラントの実証」
- ※"Aqualyzer"は旭化成の登録商標です。

大型アルカリ水電解システムの水素コスト最適化技術の開発

O大野 純¹, 森田 浩平¹, 内野 陽介¹, 加戸 良英¹ (旭化成¹)

Development of hydrogen cost optimization technology on large-scale alkaline water electrolysis system Jun Ohno¹, Kohei Morita¹, Yosuke Uchino¹, Yoshihide Kado¹ (Asahi Kasei Corp.¹)

1. はじめに

地球規模の課題である気候変動問題の解決に向け、120以上の国と地域が「2050年カーボンニュートラル」 という目標を掲げている。その達成のために、再生可能エネルギー(再エネ)由来のグリーン水素の利活用 が注目されている。グリーン水素普及のためには水素コストの低減が必須であり、太陽光発電や風力発電な どの変動性再エネ(Variable Renewable Energy, VRE)を水電解システムの入力とする場合、水素コストを最小 化する設備条件を評価する必要がある。本講演では、VREを入力とする大型アルカリ水電解システムの水素 コスト最適化技術について発表する。

2. 評価方法

VRE を入力とする水電解システムの水素コストを評価するために、①入力となる再エネ電力、②旭化成の 水電解セルの特性を反映した電圧および熱的応答モデル、③大型水電解システムの運転制御モデル、④水素 コストの評価モデルを連携させ、図1に示すシミュレーションモデルを構築した。シミュレータにはマルチ ドメイン物理モデリングソフト SimulationX を用いた。初めに、評価地点の環境データ(日射量、風況)を気

象データベース Meteonorm より入手し、太陽光およ び風力の発電シミュレーションを経て、VRE の時系 列データを出力した。次に、設備条件である再エネ 発電設備と電解設備の容量をパラメータとし、VRE を入力とする水電解システムの運転シミュレーシ ョンを行い、運転状態の動的な変化を考慮して消費 電力、水素製造量、電解設備コスト、運用コストを 算出した。最後に、これらを用いて水素コストを最 小化する設備条件を評価した。



図1 水電解シミュレーションモデル

3. 評価結果

図2に示すシミュレーション結果の一例より、入力電力の変動に伴い水電解設備の運転状態が変化し、水 素製造量が変動する様子がわかる。再エネ設備容量と電解設備容量をパラメータとして前記シミュレーショ ンを実行し、図3に示す水素コストに対する応答曲面を得た。この結果より、水素コストを最小化する設備 条件を定量化するとともに、再エネの種別によってその最適点が大きく異なることを明らかにした。



S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション4 (一般講演・学生講演) 座長:山口 信義(東京大学) 2022年9月8日(木) 11:45 ~ 12:30 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoom(はこちら

 [1P11] 海水電気分解の高効率選択的酸素生成のための電解質エンジニアリング 〇小宮 大輝¹、高鍋 和広¹(1.東京大学) 11:45 ~ 12:00
 [1P12] Different Types of Water Molecules in Anion Exchange Membrane Studied by Raman Spectroscopy OWakolo Solomon Wekesa¹(1. University of Yamanashi) 12:00 ~ 12:15
 [1P13] アルカリ水電解用金属酸化物カソードの耐久性に及ぼす中間層の影響 O樋口 栄次¹、外山 夏海¹、知久 昌信¹、井上 博史¹(1.大阪公立大学)

12:15 ~ 12:30

海水電気分解の高効率選択的酸素生成のための電解質エンジニアリング

〇小宮大輝¹, 高鍋和広¹(東京大学¹)

Electrolyte engineering for highly efficient and selective oxygen evolution reaction in seawater electrolysis <u>Hiroki Komiya</u>,¹ Takanabe Kazuhiro¹ (The Univ. of Tokyo¹)

1. 目的

海水の直接電解は、電解プロセスの簡素化による水素製造コストの低減や生活水の節約を可能にするため、 循環型社会において重要な役割を果たすと期待される。しかし、陽極では塩化物イオン(CI-)の酸化反応に より有害な塩素や次亜塩素酸が生成するため、高い選択率・効率での酸素生成反応(OER)が望まれる。本 研究では、塩化物イオン存在下での選択的な OER を達成するために、電極触媒や電解液条件の詳細な検討を 行うだけでなく、OER と CI-酸化反応(COR)の熱力学的電位差を利用することで¹、実用運転条件に近い電 流密度・温度での選択的 OER を達成したので報告する。

2. 実験

電気化学的測定は三電極式セルを使用し、対極を Pt ワイヤー、参照極を Ag/AgCl 電極(内部溶液:飽和 KCl) とした。作用極の電極触媒である CoO_xH_y、FeO_xH_y、および CoFeO_xH_yはそれぞれ 7.5 mM 硝酸鉄・九 水和物、15 mM 硝酸コバルト・六水和物、またこれら 2 つの前駆体を混合した溶液中で-10 mA cm⁻²の一定 電流密度を Ti フェルト(TF) 1×1 cm²に印加し作成した。高温での測定では、参照電極周辺温度を 25℃に 保ちながら行った。酸素ガス生成効率(FE₀₂)評価には、ガスクロマトグラフィー装置に接続した二室式の フリットセルを用い、Ar ガスをキャリアガスとした。次亜塩素酸塩のファラデー効率(FE_{HC})は、FE₀₂評価 後に残った溶液に N,N-diethyl-*p*-phenylenediamine (DPD)粉末を添加し、吸光光度計で溶液の吸光度を測定す ることにより評価した。OER 性能試験では、O₂ ガスを系に導入しながら行った。電位の *iR* 補正に用いる抵 抗値はインピーダンス測定により評価した。

3. 結果および考察

作成した CoFeO_xH_y 電極は既報の論文にみられるような、水酸化物特有の三次元表面構造を擁しており²、 コバルトと鉄の2+/3+それぞれが均一に分布しているコバルト鉄複合酸化物であることが、X 線回析法や X 線光電子分光法等の表面分析により明らかになった。この電極を用いてホウ酸緩衝溶液(pH 9.2)の濃度と対カ チオンを調整し、OER 性能を比較した。結果として濃度 1.0 mol kg⁻¹のホウ酸カリウム緩衝溶液(K-borate) 中で効率的な酸素生成が可能であることが分かった。また、CoFeO_xH_yが単一元素触媒である CoO_xH_y、FeO_xH_y と比較すると高い OER 性能を示した。これは CoFeO_xH_yが 3 倍近い電気化学二重層を持つこと、またほぼ同 等の Tafel slope と見かけの活性化エネルギーを示した事から、活性点の性質の改善ではなく、活性点数の増

加に起因したと考えられる。この電極と 1.0 mol kg⁻¹K-borate (pH 9.2)を用いて、電位窓が O₂選択性や耐久性にどのような 影響を与えるかを調査した。塩素酸化反応電位(1.72 V_{RHE}) より低い電位では電解液中の Cl⁻は O₂ 選択性と耐久性に影 響を与えなかったが、1.72 V_{RHE} より高い電位では次亜塩素 酸の生成、触媒の劣化が顕著であり、O₂選択性と耐久性向上 に向けて操作電位の制御が重要であることが明らかになっ た。最後に、工業レベルでの海水電解を目標にし、80°C で の選択的 OER を試みたところ、CoFeO_xH_y電極触媒上で選択 率 99%以上の酸素生成を 500 mA cm⁻²、1.67 V_{RHE} という高い 効率で達成した (Fig. 1)。熱力学的計算により 80°C では OER の標準電極電位(E^0)と COR の E^0 がそれぞれ 1.18 V と 1.71 V となり、上記の高い選択率は COR の E^0 より下で OER が進 行したことに起因すると考察できる。



 kg^{-1} K-borate + 0.5 mol kg^{-1} KCl.

(1) F. Dionigi, T. Reier, Z. Pawolek, M. Gliech, and P. Strasser, *ChemSusChem*, 9, 962 (2016).
 (2) M. S. Burke, M. G. Kast, L. Trotochaud, A. M. Smith, and S. W. Boettcher, *J. Am. Chem. Soc.*, 137, 3638 (2015).

Different Types of Water Molecules in Anion Exchange Membrane Studied by Raman Spectroscopy Solomon Wekesa Wakolo,¹ Hiromichi Nishiyama,¹ Junji Inukai¹

¹University of Yamanashi

1. Purpose

Anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) are promising energy conversion devices due to their potential use of non-platinum catalyst. The water management inside AEMFCs is very different from that inside polymer exchange membrane fuel cells (PEMFCs). The behavior of water in the cell is still not well understood. We used Raman spectroscopy for the first time to investigate the water content, as well as types of water molecules in an anion exchange membrane (AEM).

2. Experimental Method

QPAF-4 membrane film (Fig. 1) of IEC of 2.0 and thickness 30 μ m was synthesized as reported [1]. The cell was assembled as illustrated in Fig. 2 [3]. An airtight transparent quartz window 200 μ m thick was mounted at the cathode endplate to allow the laser beam access to the GDE on the cathode side. A pin hole of diameter 500 μ m was punched at the center of the cathode GDE to allow access to the QPAF-4 membrane. Directly opposite the hole on the other side of the membrane, a thin Pt disk was placed to reflect the Raman signal back into the Raman microscope into the spectrometer. Nitrogen gas was fed to both the cathode and anode at a flow rate of 25ml min⁻¹. The cell temperature was maintained at 60 °C. The relative humidity of the gas was varied from 30% to 100% in steps of 10% RH. A 633 nm laser light of 1 mW was used. The exposure time was 15 s with 5 accumulations. At each humidity level, the system was allowed to stabilize for 3 hours before measurement.



Fig. 2 Assembly of the cell

3. Results and discussion

Figure 3(a) shows the normalized spectra recorded at the center of the membrane at different relative humidity values. The water quantity in the membrane increased with increasing RH. Figure 4 is a plot of the ratio of the area of OH peak to that of the C=C double bond. The membrane hydration increased with increasing relative humidity.

4. Conclusion

We succeeded in using Raman spectroscopy to investigate the water molecules in an AEM. The OH stretching band is now deconvoluted for different types of molecules, which will be presented at the conference.

References

[1] H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, and K. Miyatake, "Robust anion conductive polymers containing perfluoroalkylene and pendant ammonium groups for high performance fuel cells", *J. Mater. Chem. A*, 5, 24804 (2017).

[2] K. Otsuji, N. Yokota, D. A. Tryk, K. Kakinuma, K. Miyatake, and M. Uchida, "Performance hysteresis phenomena of anion exchange membrane fuel cells using an Fe–N–C cathode catalyst and an in-house-developed polymer electrolyte", *J. Power Sources*, 487, 229407 (2021).
[3] H. Nishiyama, S. Takamuku, K. Oshikawa, S. Lacher, A. Iiyama, and J. Inukai, "Chemical States of Water Molecules Distributed Inside a Proton Exchange Membrane of a Running Fuel Cell Studied by Operando Coherent Anti-Stokes Raman Scattering Spectroscopy", *J. Phys. Chem. C*, 124, 9703 (2020).







Fig. 4. Plot of ratio of change in water per C=C double bond with increasing relative humidity

アルカリ水電解用金属酸化物カソードの耐久性に及ぼす中間層の影響

〇外山夏海, 知久昌信, 樋口栄次, 井上博史 (大阪公大)

Effect of Interlayer on Durability of Metal Oxide Cathode in Alkaline Water Electrolysis Natsumi Toyama, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Metropolitan Univ.)

1. 目的

一般に、再生可能エネルギーによって発電した電力を用いてアルカリ水電解を行う場合、電解槽に供給される電力に変動が生じ、電解が停止することが予想される。電解槽はマニフォールドを通じてバイポーラ板の表と裏の電極が電解液で繋がっており、電解を止めると電気化学反応を伴う逆電流が流れる¹⁾。したがって、起動と停止が繰り返されると逆電流による電極の劣化が加速される。本研究では起動と停止を模擬した試験法を用いた起動停止劣化試験法²⁾を用いて、アルカリ水電解用のRu-lanthanoid 系酸化物電極の耐久性に及ぼす中間層の有無の影響を調べた。また、各電極での水素発生電流密度の低下原因が触媒成分の溶出あるいは脱落のどちらによるものかを明らかにするために、試験前後の電極の質量測定ならびに試験後の電解液の誘導結合プラズマ質量(ICP-MS)分析を行った。

2. 実験

カソードには、Ni 基板上に Ru-lanthanoid 系酸化物触媒を担持した電極(中間層なし、中間層あり)を用いた。アノードには Pt メッシュ、参照電極には可逆水素電極(RHE)を用いた。起動停止を模擬するために、7 M KOH 水溶液中(30 °C)、 $-0.6 \, \text{A cm}^{-2}$ で1分間電解した後、逆電流試験として種々の上限電位($E_{MAX} = 0 \sim 0.7 \, \text{V vs. RHE}$)まで電位掃引し、その電位で1分間保持するプロトコルを200回行った。その後、2 mV s⁻¹の掃引速度で0から-0.4 V vs. RHE までリニアースイープボルタモグラム(LSV)測定を行った。試験後の電解液は ICP-MS 分析を行った。

3. 結果および考察

200回の起動停止劣化試験を10回繰り返したときの各電極のLSVから求めた-0.2 V での水素発生電流密度 (j_{geo})の変化をFig.1に示す。 中間層なしの電極の場合、 $E_{MAX} = 0.2$ V 以下では j_{geo} 値の低下は小さかったが、 $E_{MAX} = 0.3$ V 以上では最初の 200回の起動停止で j_{geo} 値は急激に減少し、触媒の脱落も激しかった。 $E_{MAX} = 0.7$ V では、200回の起動停止後から徐々に j_{geo} 値が増大した。また、 $E_{MAX} = 0.7$ V では、200回の起動停止後には Ni 基板の表面が荒れており、交流インピーダンス法で求めた電気二重層容量は $E_{MAX} = 0.3$ V のときよりも大きく、Ni 基板の腐食が示唆された。一方、中間層ありの電極では、いずれの E_{MAX} 値でも j_{geo} 値はゆっくりと低下し、その低下量の差は中間層なしの電極より小さく、触媒の脱落量も少なかった。ICP-MS 分析の結果、どの電極や条件においても電解液中への触媒成分の溶出は非常に少なかった。これらの結果より、 j_{geo} 値の主な低下原因は触媒の脱落であり、中間層は触媒の脱落を大幅に抑制するのに有効であることがわかった。



Fig. 1 i_{geo} of hydrogen evolution at -0.2 V for metal oxide electrodes (a) with and (b) without interlayer.

謝辞

本研究は、国立開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「水素利用等先導研究開発事業/水 電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発/アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化」の委 託を受けて実施した。また、本実験で用いた電極はデノラ・ペルメレック株式会社に提供を受けた。関係各 位に感謝する。

- (1) Y. Uchino, T. Kobayashi, S. Hasegawa, I. Nagashima, Y. Sunada, A. Manabe, Y. Nishiki, S. Mitsushima, *Electrocatalysis*, 9, 67 (2018).
- (2) 光島重徳, 五百蔵勉, 黒田義之, 長澤兼作, 内山智貴, 折笠有基, 井上博史, 樋口栄次, 安東航太, 中嶋隆, 三角隆太, 内本喜晴, *電気化学*, 90, 136-158 (2022).

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション5前半(学生講演) 座長:福永明彦(早稲田大学) 2022年9月8日(木) 13:45 ~ 14:30 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[1P14] PEFCによる重水素分離への触媒担持量の検討
 O名合虎之介¹、古澤 宏一朗¹、松島 永佳¹、上田 幹人¹(1. 北海道大学)
 13:45 ~ 14:00
 [1P15] 高い気泡排出能を持つハイドロゲル電極の作製及びその評価
 O中嶋 律起¹、谷口 達也²、佐々木 雄太²、錦 善則³、Zaenal Awaludin³、中井 貴章³、加藤 昭博³、光

島 重徳^{1,4}、黒田 義之^{1,4} (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、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 先端科学高等研究院) 14:00 ~ 14:15

[1P16] ハイブリッド水酸化コバルトナノシートの共同電解析出を利用したアルカリ水 電解アノード用複合金属水酸化物触媒の形成 O水越大慈¹、谷口達也³、佐々木雄太³、錦善則⁴、Awaludin Zaenal⁴、中井貴章⁴、加藤昭博⁴、光 島重徳^{1,2}、黒田義之¹(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.川 崎重工業株式会社、4.デノラ・ペルメレック株式会社)

14:15 ~ 14:30

PEFC による重水素分離への触媒担持量の検討

○名合虎之介¹, 古澤宏一朗¹, 松島永佳¹, 上田幹人¹ (北大院工¹)

Examination of catalyst loading amount for deuterium separation by PEFC <u>Toranosuke Nago</u>,¹ Koichiro Furusawa,¹ Hisayoshi Matsushima,¹ and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.¹)

1. 目的

重水素(D)やトリチウムなどの水素同位体は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まりつつある。またフランスで建設されている実証核融合炉では、PEM型水電解を用いた水素同位体分離工場の併設も予定されている。水素同位体分離において、従来の工業プロセスでは低い分離性能や膨大なエネルギーを要することから、新たな手法が必要とされている。そこで我々は、水素同位体の分離と発電を同時に行える固体高分子形燃料電池(PEFC)に着目し研究している。前回はセルに水素ガス循環系を施し、その循環量とガス利用率の関係からD分離について報告した[1]。一方、今まで触媒担持量が分離性能に与える影響については詳細に調べられていない。そこで今回は、触媒担持量とガス利用率の関係からD分離について報告する。

2. 実験

PEFC は JARI セル(幾何学面積:25 cm²)とし、触媒には種々の担持量(0.1~2.0 mg/cm2)の Pt/C を両電極に使った。アノードに H₂ と D₂の水素混合ガス(D₂濃度:10 at%)を供給し、カソードに O₂ ガスを供給した。D 分離 は室温で行い、可変抵抗器を用いて PEFC を定出力電流で運転させた。分離評価は、アノードから排出されるガスに含まれる D 濃度を、四重極型質量分析計で分析し分離係数 α を求めた。

3. 結果および考察

Fig.1 に、水素ガス利用率による α の変化を触媒担持量毎に示す。なお α の値は、PEFC 前後でのガス中の H 濃度の比を意味する。供給された水素混合ガスは、発電反応によってガス中の D が優先的に消費されるため、何れの触媒担持量でも H 濃度が増加し $\alpha > 1$ となった。ガス利用率の影響に関しては、出力電流を増加 させてガス消費量を高めると、セルから排出される未反応ガスが減少し、 α は増加した。Pt/C 担持量が少な いとき(0.1,0.5mg/cm²)、 α は約 1.5~3.3 であった。一方、高い触媒担持量(2.0mg/cm²)では、 α は 1.5~5.2 とな り、ガス利用率を大きくすると効果的に D が分離されることが分かった。

本実験では D 分離に対する触媒能を調べるため、サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。Fig.2 に示 すように、Pt 触媒上に吸着した水素 UPD に起因するピークが観察され、図中に示す領域(a)から活性表面積 (ECSA)を求めることができた。当日は、各触媒担持量での ECSA の結果と α との関係について考察する予定 である。

参考文献





Fig.1 Relation gas utilization rate and α at several amount of catalyst loading.



Fig.2 Cyclic voltammograms of MEA with 2.0 mg/cm² Pt/C (Scan rate of 10 mV/s).

高い気泡排出能を持つハイドロゲル電極の作製及びその評価

○中嶋律起¹、谷口達也²、佐々木雄太²、錦善則³、Zaenal Awaludin³、 中井貴章 3、加藤昭博 3、 光島重徳 1.4、 黒田義之 1.4 (横浜国立大学大学院理工学府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、 横浜国立大学先端科学高等研究院4)

Preparation and evaluation of hydrogel electrodes with high releasing ability of evolved bubbles Ritsuki Nakajima¹, Tatsuya Taniguchi², Yuta Sasaki², Yoshinori Nishiki³, Zaenal Awaludin³, Takaaki Nakai³, Akihiro Kato³, Shigenori Mitsushima^{1,4}, and Yoshiyuki Kuroda^{1,4} (Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.,¹ Kawasaki Heavy Ind., Ltd.,² De Nora Permelec, Ltd.,³ Adv. Chem. Energy Res. Center, Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.⁴)

1. 目的

近年、水電解は再生可能エネルギーから得られる電気を水素に変換す る技術として注目されている。水電解を高電流密度で効率的に運転する ためには、比表面積が大きい多孔質電極の利用が有望である。一方、表 面積を大きくするために細孔径を小さくしていくと、生成気泡による細 孔閉塞の問題が生じてしまう。¹そこで本研究では、均質で柔軟な構造を 取るハイドロゲルを電極材料として用い、局所的な気泡形成の抑制によ る気泡排出促進を検討した(Fig. 1)。



Illustrations Fig. 1 the (a) hydrogel and (b) porous electrodes.



Fig. 2 Polarization curves of the hydrogel and (b) porous electrodes.



Fig. 3 The change ratio of the OER activity of the (a) hydrogel and (b) porous electrodes as a function of the thickness of catalyst layer.

2. 実験

有機修飾されたハイブリッド水酸化コバルトナノシート (Co-ns)²を 触媒とし、PFA 製セル中で1MKOH 電解液に分散させて用いた。作用極 に Ni 板、参照極に可逆水素電極 (RHE)、対極に Ni コイルを用い、800 mA cm⁻²で所定の時間定電流電解し、作用極上にハイドロゲル状の Co-ns からなる触媒層を形成した (ゲルと表記)。触媒活性はサイクリックボル タンメトリー (CV)、交流インピーダンス (EIS) により評価した。比較 試料として、Co(NO3)2の熱分解により剛直な骨格の多孔質 Co3O4 電極を 調製した(多孔体と表記)。

3. 結果および考察

試料の分極測定により、幾何面積あたりではゲルの方が多孔体よりも 高活性であった (Fig. 2)。サイクリックボルタモグラムから得られる $Co^{2+/3+}$ 及び $Co^{3+/4+}$ に起因するアノードピーク電気量 (O_a) と、触媒層厚さ (t)の間に直線関係がみられた。Qaは電気化学的に利用可能な反応点量 に比例するため、どちらの試料も広い意味での多孔質構造と言える。1.6 V vs. RHE における Q_aで規格化した比電流密度(*i**)を考える。各電極 の最大比電流密度(i*max)に対する比電流密度(i*(i*max)-1)を触媒層厚 さに対してプロットしたところ、t=15 µm におけるゲルの i*減少率は多 孔体の約 1/5 だった (Fig. 3)。これは、ナノシート間に形成された微小細 孔が触媒層内での気泡形成を抑制し、さらにハイドロゲルの柔軟な構造 がその構造維持や骨格構造の最適化に寄与したためと考えられる。

以上より、ハイドロゲル電極は気泡排出に優れた酸素発生電極となる 可能性が示された。本研究の一部は JSPS 科研費(20H02821)の補助を受 けて実施した。

- (1) F. Yang et al., Adv. Energy Mater., 10, 2001174 (2020).
- (2) Y. Kuroda et al., Chem. Eur. J., 23, 5023 (2017).

ハイブリッド水酸化コバルトナノシートの共同電解析出を利用したアルカリ水電解アノー ド用複合金属水酸化物触媒の形成

O水越大慈¹,谷口達也²,佐々木雄太²,錦善則³,ザエナル アワルディン³,中井貴章³,加藤昭博³,光島 重徳^{1,4},黒田義之^{1,4}(横浜国立大学大学院 理工学府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 先端科学高等研究院²)

Formation of metal hydroxide-based composite anode catalysts for alkaline water electrolysis via co-electrodeposition of hybrid cobalt hydroxide nanosheets

<u>Daiji Mizukoshi</u>,¹ Tatsuya Taniguchi,² Yuta Sasaki,² Yoshinori Nishiki,³ Zaenal Awaludin,³ Takaaki Nakai,³ Akihiro Kato,³ Shigenori Mitsushima,^{1,4} Yoshiyuki Kuroda^{1,4} (Yokohama National University, Graduate School of Engineering Science,¹ Kawasaki Heavy Industries Ltd.,² De Nora Permelec Ltd.,³ Yokohama National University, Institute of advanced sciences⁴)

1. 目的

再生可能エネルギーなど変動の大きい電源を用いたアルカリ水電解では、逆電流による電極の劣化が問題 となっている¹。我々はハイブリッド水酸化コバルトナノシート(Co-ns)を分散させた電解液を用い、変動 電源下で自己修復可能なアノード触媒を報告してきた²。β-FeOOH ナノロッド(FeOOH-nr)は自己修復能を 有し、酸素発生反応(OER)に高活性であるが³、電極への堆積量が小さいため頻回な修復操作が必要となる と考えられる。そこで本研究では Co-ns と FeOOH-nr を組み合わせて用いることで、触媒修復の際のその場 複合化を促し、自己修復作用と高活性を両立する触媒を検討した。

2. 実験

Co-ns² 及び Fe-OOH-nr³ は既報に従い合成した。電気化学測定は PFA 製の三電極セルを用い、作用極に 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。電解液には 40ppm 相当の Co-ns、FeOOH-nr 分散液またはその両方(混合触媒)を添加し、①定電流 電解(800 mA cm⁻²)、②電位掃引(CV, 0.5–1.8 V vs. RHE, 5.0 mV s⁻¹, 1 サイクル)、③CV(0.5–1.6 V vs. RHE,

50 mV s⁻¹, 1 サイクル)、④交流インピーダンス測定(EIS, 1.6 V vs. RHE, 10⁻¹–10⁵ Hz, 振幅 10 mV)を行い、触媒の OER 活性を検討した。

3. 結果および考察

分極測定より、混合触媒は各触媒を単独で用いたときよりも OER 活性が高かった (Fig. 1)。電流密度が 100 mA cm⁻² のときの過電圧 は、混合触媒で 302 mV、Co-ns のみで 353 mV、FeOOH-nr のみで 310 mV だった。混合触媒における Fe 担持量は 26.5 μ g cm⁻² と、 FeOOH-nr を用いた場合の 2.00 μ g cm⁻² を大きく上回っており、こ れが高活性の理由であると考えられる。電極上に析出した触媒の構 造を TEM によって観察したところ、Co-ns が FeOOH-nr を取り囲む ように複合化されていることが分かった (Fig. 2)。電解液中で Cons と複合化することにより、FeOOH-nr に Co-ns の堆積しやすい特 徴を付与することができたと考えられる。

以上より、Co-ns と FeOOH-nr の分散液を混合して用いることで、 Co-ns の助けにより FeOOH-nr の担持量を増加させることができた。 この技術は、自己修復に適用困難な高活性触媒の自己修復触媒への 利用の可能性を示している。尚、本研究の一部は JSPS 科研費 (20H02821)の補助により実施した。ここに謝意を示す。

参考文献

- (1) Y. Uchino et al., Electrocatalysis 9, 67 (2018).
- (2) Y. Kuroda et al., Electrochim. Acta 323, 1348122 (2019).
- (3) Y. Kuroda et al., J. Sol-Gel Sci. Technol., in press







Fig. 2 TEM image of the mixed catalyst layer

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション5後半(学生講演) 座長:上田 幹人(北海道大学) 2022年9月8日(木) 14:30 ~ 15:30 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[1P17] アルカリ水電解槽における気泡脱離因子の解析と性能評価
 〇松川和幸¹、黒田義之^{1,2}、東野孝浩³、奥野一樹³、俵山博匡³、細江晃久³、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、3. 住友電気工業(株))
 14:30~14:45

[1P18] 多孔質移動層の孔径と厚さが固体高分子水電解の分極に及ぼす影響
 〇石田 泰基¹、長澤 兼作²、佐野 陽祐³、黒田 義之^{1,2}、光島 重徳^{1,2} (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、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 イノベーションセンター)
 14:45 ~ 15:00

[1P19] アルカリ水電解における起動停止模擬加速劣化試験のパラメータ設定
 〇円城寺 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^{1,2}、光島 重徳^{1,2}(1. 横浜国立大学大学院、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)
 15:00~ 15:15

[1P20] トルエン直接電解水素化における膜-電極接合体の熱処理温度と電流効率 O大井翔太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)

15:15 ~ 15:30

アルカリ水電解槽における気泡脱離因子の解析と性能評価

〇松川和幸¹, 黒田義之^{1,2}, 東野孝浩³, 奥野一樹³, 俵山博匡³, 細江晃久³, 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,住友電気工業株式会社³)

Performance Evaluation and Analysis of Bubble Detachment Factors in Alkaline Water Electrolyzer <u>Kazuyuki Matsukawa</u>¹, Yoshiyuki Kuroda^{1,2}, Takahiro Higashino³, Kazuki Okuno³, Hiromasa Tawarayama³, Akihisa Hosoe³ and Shigenori Mitsushima^{1,2}

(Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.¹, IAS, Yokohama Natl. Univ.², Sumitomo Electric Industries, Ltd.³)

1. 目的

再生可能エネルギー由来の電力を水素に変換して輸送・貯蔵するための技術として水電解が注目される。ア ルカリ水電解はシンプルな構造で低コスト材料を用いることができる一方で、発生気泡が電解の効率を低下 させることが問題となる⁽¹⁾。アルカリ水電解の高電流密度化に向けて、本研究では、Niフォームを電極とし た時の気泡脱離に関連する因子について解析を行い、気泡脱離の向上が性能に与える影響を評価した。

3.3

2. 実験

アノード及びカソードに電解液流路を兼ねる Ni 多孔体(孔径 0.45m, 1cm², 1mm 厚)を用いた強制流型のアルカリ水電解槽を 用いた。 参照極として飽和 KCl 中 Ag/AgCl 電極、電解液は 7M KOH 溶液であり、温度 30℃とした。電気化学的な測定と しては定電流電解(0.5~250 A F⁻¹,100 秒保持)を行い、アノード 側 10,20,50,100 mL/min、カソード側 100 mL/min で液を循環さ せ、それぞれ測定を実施した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に分極曲線の流量依存性を示す。流量を増加するとセル 電圧が低減でき、特に 1.5A cm⁻²以上の高電流密度で顕著だっ た。気泡挙動の解析のため Fig. 2 に電流密度 1.5 A cm⁻²におけ る電位変化とその離散フーリエ変換による振動解析結果を示 す。縦軸が電位振動の振幅、横軸が振動の周期である。流量 10 及び 20 mL/min において、1Hz 付近に、1 秒周期程度の大き な振動に対応する大きなピークが現れた。流量を 10 から 20 mL/min に増やすと、この大きなピーク周波数は 0.92 から 1.29 Hz に遷移した。この大きな振動は多孔体内で合一した大気泡 の成長・脱離で生じると考えられる。高流量では電極内に蓄積 する大気泡が成長しきる前に短周期で離脱するため、ピーク周 波数が高周波側にシフトするとともに、セル電圧低減につなが ったと考えられる。以上のように、振動解析によって可視化が 困難な気泡挙動の解析が可能となった。

謝辞

本研究の一部は、(国)新エネルギー・産業総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14021)により実施された。関係各位に感謝する。



Fig. 2 Frequency spectrum for potential change at 1.5 A cm^{-2} .

(1) F. Yang, M. J. Kim, M. Brown, B. J. Wiley, Advanced Energy Materials, 10, 2001174(2020)

多孔質移動層の孔径と厚さが固体高分子水電解の分極に及ぼす影響

〇石田泰基¹,長澤兼作²,佐野陽祐³,黒田義之^{1,2},光島重徳^{1,2}(横浜国立大学大学院理工学府¹, 横浜国立大学先端科学高等研究院², 三菱マテリアル株式会社イノベーションセンター³)

Effect of pore size and thickness of porous transport layers on the polarization of PEM water electrolysis Taiki Ishida,¹ Kensaku Nagasawa,² Yosuke Sano,³ Yoshiyuki Kuroda,^{1,2} and Shigenori Mitsushima^{1,2} (1. Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ., 2. Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ., 3. Innovation Center, Mitsubishi Materials Corp.)

1. 目的

CO2 排出の抑制に向けて再生可能エネルギーの大量導入が期待 されているが、その変動性によるインバランス解消のため、電力を 水素に変換して貯蔵・利用する Power to Gas (P2G)技術を確立する ことが重要である。固体高分子水電解は P2G の重要技術の一つで あり、高い電流密度で運転できる一方、貴金属使用などによる高コ ストの課題がある。そこで、低コスト化のために効率を維持して高 電流密度化する必要があり、水の供給やガス排出、電子伝導を担う 多孔質移動層(PTL)は重要な要素である¹。

本研究では、アノードの PTL における電子伝導と物質移動の向 上を目的に PTL の孔径や厚さが電解性能に及ぼす影響を調査した。 2. 実験

アノード触媒に IrOx(TKK, ELC-0110, 1.0 mg_{lr}/cm²)、カソード触媒 に Pt/C(TKK, TEC10E50E, 1.0 mgpt/cm²)、電解質膜に Nafion[®]115 (Du Pont)を使用した1 cm²の膜-電極接合体の小型電解槽で、PTL がア ノード流路を兼ねるものと平行流路を用いた。PTL はアノードに Pt めっき Ti 多孔体(MMC, Table. 1)、カソードにカーボンペーパー (39BC, SIGRACET®GDL)を用いた。参照極に2本の水素吸蔵 Pd 電 極を用いて iR 分を除きアノードとカソードに分離した分極を測定 した 2。運転温度は 80℃、アノードとカソードにそれぞれ 10 及び 2 ml/min で純水を供給した。

3. 結果および考察

Figure.2に分極分離して iR 成分を除いたアノード・カソード電 位と電流密度の関係を示す。電位は反応過電圧と物質移動過電圧 ηmass からなり、アノードに注目すると、PTL が厚く孔径が大きいと その分極は大きくなった。ここで、アノード分極からターフェル勾 配分を差し引くことでアノードの物質移動分極が得られる。この物 質移動分極は電流密度に比例し、その傾きを算出して得られた物質 移動抵抗 R_{mass}と PTL の厚さの関係を Fig. 3 に示す。PTL が厚くな ると物質移動抵抗は大きくなり、その傾きも大きくなった。これは PTL が厚い方が水の線速が遅く、触媒層への反応基質の水の供給や 生成物の酸素の排出が遅いためと考えられる。また、孔径を 600 µ mから300µmに小さくすると物質移動抵抗は増加したが、良いセ ル性能を示した。これは、物質移動よりも触媒層からの集電抵抗が 小さくなる効果の方が大きかったと考えられる。

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。関係各位に感謝 する。

- (1) M. Carmo, D.L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, Int. J. Hydrogen Energy. **38,** 4901-4934 (2013).
- (2) K. Nagasawa, T. Ishida, H. Kashiwagi, Y. Sano, S. Mitsushima, Int. J. Hydrogen Energy. 46, 36619-36628 (2021).

Table. 1. Parameters of PTL		
Pore size/µm	Porosity/%	Thickness/mm
600	87	2.5
600	85	1.5
600	85	1.0
600	84	0.5
300	85	1.0



Fig. 2. Tafel plots of anode and cathode iR removed polarization curves



アルカリ水電解における起動停止模擬加速劣化試験のパラメータ設定

〇円城寺 勇斗¹, アシュラフ アブドルハリム², 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)

Parameter Determination of Start-Stop Simulated Accelerated Degradation Tests for Alkaline Water Electrolysis Hayato Enjoji,¹ Ashraf Abdel Haleem², Kensaku Nagasawa², Yoshiyuki Kuroda^{1,2} and Shigenori Mitsushima^{1,2} (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,¹ Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.,²)

1. 目的

近年、再生可能エネルギー由来の電力を用いたアルカリ水電解(AWE)により水素を製造する Power to gas 技 術が注目されている.AWE の電極は電源の起動停止に伴う逆電流により劣化が懸念される.起動停止条件下 で高耐久・高活性な電極を開発するためには、劣化メカニズムを未だ解明し、これに基づいた加速劣化試験 を行う必要がある.

本研究では、逆電流を考慮した実用条件模擬の加速劣化試験(ADT) について各パラメータの検討を行いプ ロトコルの確立を目指した.

2. 実験

劣化試験は参照極に RHE、対極に Ni コイル、作用極は NiCo 酸化物を Ni 基板に担持した 1 cm² メッシュ 電極をそれぞれ用いた3電極式セルで行った.前処理として80℃、1Aで2hの定電流電解を行った.ADTプ ロトコルは(1) 600 mA cm⁻²、60 s の定電流電解、(2) 開放電位(OCV)からアノード電位 Emin(=0.3、0.5、0.7、 1.3 V vs. RHE)まで-500 mV s⁻¹で電位走査、(3) E = Emin で電位保持時間 tmin [s]の定電位保持からなる 3 ステッ プを1サイクルとし、計2000サイクルとした¹. 測定温度は25℃とし、7molL⁻¹KOH水溶液中で評価した. ADT 200 サイクル毎に性能評価の電気化学測定としてサイクリックボルタンメトリー(CV、電位範囲: 0.5-1.8 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(周波数範囲: 10⁶-10⁻¹ Hz、バイアス電位: 1.6 V、振幅: 10 mV)を行った.

3. 結果および考察

Figure 1 に CV で 50 mA cm⁻² と なったアノード電位の ADT サイ クル依存性を示す. Emin=0.3~0.7 V 条件では ADT 前後で約 0.2 V の過電位が増加した. Emin=1.3 V 条件では過電位増加が見られな かった. これはプロトコル(2)の 電位走査および(3)に入る際に1.2 V vs. RHE 付近の Ni や Co の酸化 還元電位を通過するときに劣化 するためと考えられる^{2,3}. Figure 2 $\& E_{\min} = 0.5 \text{ V} \ \ \ t_{\min} = 10 \sim 120 \text{ s}$ における定電流電解時の電位の サイクル依存性を示す. tmin が長



the ADT cycle number of CVs.

Fig.2 Potential at 600 mA/cm^2 as a with 10 to 120 s of the holding time at 0.5 V vs. RHE.

いほど電位上昇が早く劣化が促進された.この結果より、(2)の負の電位走査で価数変化を起こした触媒成分 が(3)の定電位保持中に徐々に溶出していることが考えられる. 定電位保持の電位は触媒の還元ピーク電位を ある程度下回る 0.5V 付近に設定が必要であり、その電位における保持時間を長くし、60s 前後までのばすこ とで少ないサイクルにて劣化促進されることがわかった.

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 DSE®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。 (1) A. Abdel Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal, S. Mitsushima, *Electrochemistry*, 89(2), 186-191 (2021).

(2) Z. Liu, G. Wang, X. Zhu, Y. Wang, Y. Zou, S. Zang, S. Wang, Angew. Chem. Int. Ed. 59, 2-9 (2020).

(3) S. R. Mellsop, A. Gardiner, B. Johannessen, A. T. Marshall, Electrochimica Acta, 168, 356-364 (2015).

トルエン直接電解水素化における膜-電極接合体の熱処理温度と電流効率

〇大井翔太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)

Relationship between current efficiency and heat treatment temperature of membrane-electrode assembly for electrochemical toluene hydrogenation

Shota Oi,¹ Kensaku Nagasawa,² Yoshiyuki Kuroda^{1,2} and Shigenori Mitsushima^{1,2} (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,¹ Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.²)

1. 目的

再生可能エネルギーを有効利用するために、水素を大規模に貯蔵、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。本研究室は、プロトン交換膜(PEM)を介してトルエン(TL)の水素化と水電解を同時に行う電解合成技術における電流効率の向上に取り組んできた¹。水素化を行うカソードでは触媒層内のTLの物質移動が重要である。アノードからPEMを介して移動する随伴水は、触媒層空孔内のTLの拡散を阻害し、電流効率を低下させる。またアイオノマーを介して触媒表面へTLが到達する場合、アイオノマーのTL透過度も重要となる¹。本研究は、膜-電極接合体(MEA)の熱処理温度を変えることで、随伴水量の低減とTL透過度の増加による電流効率の向上を目的として、MEAの熱処理温度が電流効率に及ぼす影響を調査した。

2. 実験

アノードは酸素発生用 DSE[®](デノラ・ペルメレック(株))、カソード はカーボンペーパー(10BC, SGL carbon ltd.)に PtRu/C(TEC61E54, TKK) と 5%Nafion[®]分散液(DuPont)を Nafion/Carbon(重量比)=0.8 として 0.77 ± 0.05 mg_{-PtRu} cm⁻² 担持したものを用いた。カソードは Nafion117[®](DuPont)と 80-140°C、4 MPa で 10 分間ホットプレスし MEA とした。アノードに 1.0 M H₂SO₄、カソードに 10 %TL(対 MCH 比)を 10 mL min⁻¹で循環させ、セル温度を 60°Cとして、定電圧測定、交流イ ンピーダンス測定、電流効率測定及び、随伴水の膜透過量の測定を行 った。また、Nafion115[®](DuPont)と 5%Nafion[®]分散液を乾燥させ膜状と したアイオノマー試料を MEA と同条件で熱処理し、1.0 M H₂SO₄ 中及 び 1.0 M H₂SO₄ 浸漬後に TL 中で小角 X 線散乱(SAXS)測定を行った。

3. 結果および考察

Figure 1 に各熱処理温度における内部抵抗及びセル電圧と電流密度の関係を示す。内部抵抗に熱処理温度依存性は見られなかった。一方、 120℃と 127℃におけるセル電圧は高電流密度域でわずかに低下し、 電流効率の差による過電圧の影響だと考えられる。Fig. 2 に電流効率 100%を保てる最大電流密度及び散乱ベクトルが 1 mm⁻¹時の H₂SO₄ 中 と H₂SO₄ 浸漬後 TL 中のアイオノマーの散乱強度差と熱処理温度の 関係を示す。100-120℃間で電流効率 100%時の電流密度は減少し、 140℃では再び増加した。散乱強度差も同様に 120℃で低下し、140℃ では再び増加した。SAXS の散乱強度は電子密度差の二乗に比例する ため、アイオノマー内に TL が浸透すると散乱強度の差が出る。よっ て、散乱強度の差が非常に小さい 120℃ではアイオノマー内の TL 濃 度が低く、電解時の濃度勾配も小さくなる。これより 120℃における 電流効率の低下は、アイオノマーの TL 透過度が低下したことでア イオノマーを介した触媒表面への TL 供給が制限されるためだと考 えられる。

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 JPNP 14021 2021 として実施した。酸素発生用 DSE®はデノ ラ・ペルメレック株式会社より供給頂いた。関係各位に感謝する。



Fig. 1 Current density dependence of internal resistance and *iR* corrected cell voltage for MEAs heat-treated at 80-140°C.



Fig. 2 Maximum current density at 100% of current efficiency (Circle) and intensity difference at 1 nm⁻¹ of scattering vector between in H_2SO_4 and in TL after immersion in H_2SO_4 for ionomer (Triangle) as a function of heat treatment temperature.

(1) K. Nagasawa, K. Tanimoto, J. Koike, K. Ikegami, S. Mitsushima, J. Power Sources, 439, 227070 (2019).

S15会場 | S15.一般学術講演分類

セッション6 (学生講演) 座長:黒田 義之(横浜国立大学) 2022年9月8日(木) 15:45 ~ 17:15 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[1P21] 超高速 CO₂電解における電流密度依存性とその反応メカニズム解析 O井上 明哲¹、原田 隆史²、中西 周次²、神谷 和秀²(1. 阪大院基礎工、2. 阪大院基礎工太陽セ) 15:45 ~ 16:00

- [1P22] High-Rate Electrolysis of CO₂ to Ethanol on Cu / Zn Catalysts OHettiarachchi Kaushika Hasini¹、井上 明哲¹、原田 隆史²、中西 周次²、神谷 和秀²(1. 阪大院基礎 工、2. 阪大院基礎工太陽セ) 16:00 ~ 16:15
- [1P23] 固体高分子型電解セルを用いた CO2還元反応にカチオン種が与える影響 O伊藤 翔太朗¹、加藤 慎太郎¹、中畑 祥子¹、原田 隆史¹、中西 周次¹、神谷 和秀¹(1. 大阪大学) 16:15 ~ 16:30
- [1P24] CO₂電解還元用新規ナノ複合電極創製に向けた金属薄膜の特性把握 O越智洋次郎¹、福永明彦¹(1. 早稲田大学) 16:30 ~ 16:45
- [1P25] Pt電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO₂メタネーションの高効率化に向 けた電位ステップ法の適用 O石橋 龍¹、迫田 泰斗¹、松田 翔風¹、白仁田 沙代子¹、梅田 実¹(1. 長岡技術科学大学) 16:45 ~ 17:00
- [1P26] Sn担持酸化グラフェンを用いた電気化学的 CO2還元によるギ酸合成

〇田野 佑磨¹(1. 熊本大学大学院)

17:00 ~ 17:15

超高速 CO2 電解における電流密度依存性とその反応メカニズム解析

〇井上明哲¹, 原田隆史¹, 中西周次¹, 神谷和秀¹ (阪大院¹)

The Product Selectivity Dependence on Current Density during Ultra-High-Rate CO₂ Reduction Reactions <u>Asato Inoue</u>,¹ Takashi Harada,¹ Shuji Nakanishi,¹ and Kazuhide Kamiya¹ (Osaka Univ.¹)

1. 目的

カーボンニュートラルの実現に向けて、再生可能エネルギー由来の電力を駆動力とした CO₂ 電解が大きな注目を集めている¹.本技術の社会実装に向けて は、高付加価値化合物を高速(高電流密度)で生成することが必要不可欠であ る.そのような背景のもと近年、ガス拡散電極(Gas Diffusion Electrode, GDE)を 用いて基質 CO₂ をガス状のまま反応界面に供給することで反応を高速化する 試みが活発になりつつある.しかしながら GDE を用いたガス状 CO₂ 電解の反 応界面は、触媒/電解液/ガス状 CO₂からなる複雑な三相界面(Fig. 1)であり、そ の設計指針は未だ確立されていない.多くの先行研究では CO₂ 電解に好適な 強アルカリ電解液を用いた場合でも、その電流密度は 500 mA/cm² 程度にとど まっていた.我々は、三相界面の各種構成要素を調和的に機能させることで、 高い電流密度が出づらい中性電解液を用いて、1 A/cm²を超える超高速 CO₂電 解を目指した.本発表ではこの超高速電解における生成物の詳細と、その 反応メカニズムを議論する.



Fig. 1. A Schematic image of the GDE cell and the three-phase interface for CO₂ electrolysis

2. 実験

イソプロパノールと Nafion ionomer の混合溶液中に銅ナノ粒子触媒(CuNPs, Cu nanoparticles)を超音波分散 させることで触媒インクを調製した.その触媒インクを GDE 上に滴下することで作用極を作製した.1 M KCl 水溶液を電解液として用いて定電流条件での電解還元を 30 分間おこない、ガスクロマトグラフィーおよび ¹H NMR を用いて生成物の定量をおこなった.

3. 結果および考察

Fig. 2 に全電流密度(Jtotal)に依存した各生成物のファラデー効率 (FE)と C₂₊生成(C₂H₄, C₂H₅OH, n-C₃H₇OH, CH₃COOH)の部分電流密度 (j_{C2+})を示した. 全電流密度の上昇に伴って C₂₊生成物のファラデー 効率(FEc2+)が増加し、Jtotal = 1600 mA/cm²において FEc2+は最大で 76%に到達した. さらに Jtotal を上昇させると同等の FEc2+を維持した まま j_{C2+}が上昇し、J_{total} = 2400 mA/cm² において j_{C2+} = 1.7 A/cm² に到 達した.この jc2+は世界最高値であり、またその選択性の高さも世界 最高レベルであった^{2,3}.以上の結果から、本電解系において電流密 度(反応速度)と選択性がトレードオンの関係性を示すことが明らか となった. Fig.3には推察されるその反応メカニズムを示す.まず、 反応の高速化に伴って中間生成物 CO の濃度が上昇し、C2+生成のキ ーステップである CO 二量化反応が促進されたと考えられる. 加えて プロトン消費速度も上昇し、CO2電解に好適な強アルカリ環境が触媒 表面において構築されたと考えられる.本発表では上記 2 項目に加 え、電流密度の上昇に伴う三相界面の動的な変化や GDE 内部への電 解液の浸透具合の変化、超高速電解の耐久性についても議論する.

- 1. Kamiya, K., Fujii, K., Sugiyama, M. & Nakanishi, S. Chem. Lett. 50, 166–179 (2021).
- Inoue, A., Harada, T., Nakanishi, S., Kamiya, K. ChemRxiv, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-k123z
- 3. Möller, T. et al. Energy Environ. Sci. 14, 5995–6006 (2021).



Fig. 2. Faradaic efficiency (FE) of each product and C_{2+} partial current density (j_{C2+}) against total current density (J_{total})



Fig. 3. A schematic image of the three-phase interface during ultra-high-rate CO_2 reduction reactions.

High-Rate Electrolysis of CO₂ to Ethanol on Cu/Zn Catalysts

Hettiarachchi Kaushika Hasini¹, Asato Inoue¹, Takashi Harada¹, Shuji Nakanishi¹, and Kazuhide Kamiya¹ (Osaka

Univ.¹)

1. Purpose

The electrochemical CO₂ reduction reaction (ECR) has attracted intensive attention as a technology to achieve a carbon-neutral society. Both a high reaction rate and good selectivity are simultaneously required for the social implementation of ECR. The reaction selectivity can be tuned by doping appropriate foreign metals into Cu metal catalysts. For example, introducing Zn atoms in Cu metals is known to catalyze selective C₂H₅OH production [1]. In addition, the use of gas diffusion electrodes (GDEs) to reduce gaseous CO₂ is one approach for high-rate electrolysis. Our group has successfully developed a GDE-equipped electrolysis reactor that allowed us to achieve ultra-high-rate ECR exceeding the current density of 1 A/cm² [2]. Based on these backgrounds, the objective of this study was set to evaluate C₂H₅OH production at high-rate electrolysis conditions using the electrolysis reactor carrying CuZn/GDE.

2. Experiment

Cu/Zn composite catalysts are prepared by a wet chemical reduction of $Cu(CH_3COO)_2$ and $Zn(CH_3COO)_2$ with NaBH₄ as reductant. Then, the catalyst ink was drop-casted onto a commercial GDE substrate (0.5 cm²). Electrochemical measurements were performed under constant current conditions in 1 M KOH electrolyte.

3. Results and Discussion

Figure 1(a) represents the Faradaic Efficiency (FE) with the current density of the prepared Cu₉₉Zn₁ nanoparticle catalyst. Whereas the FE for CO decreased with increasing current density, the FE for C₂H₅OH increased significantly with increasing current density. The faradaic efficiency for C₂H₅OH production increased with the current density and reached 61% at a total current density of 1.4 A/cm². The partial current density for C₂H₅OH (*i*C2H5OH) reached up to 0.85 A/cm², which is a record value (Figure 1(b)). In contrast, C₂H₄ was the main product on pure Cu catalysts.

Next, let us discuss the mechanism of the high selectivity for C_2H_5OH on $Cu_{99}Zn_1$ using density functional theory calculations (DFT). It has



Figure 1. (a) FE distribution of $Cu_{99}Zn_1$ catalyst with different current densities in 1 M KOH electrolyte (b) The partial current density j_{C2H5OH} and FE_{C2H5OH} in literatures and in this work.



Figure 2. (a) The reaction pathways for ethylene and ethanol formation (b) Formation energy for *CCH (ethylene path) and *HCCOHH (ethanol path) of Cu and CuZn catalyst

been reported that the key intermediates in the production of C_2H_5OH and C_2H_4 are *HCCOHH and *CCH, respectively (Figure 2a) [3]. Therefore, we calculated the formation energy for these two intermediates, as shown in Figure 2b. The formation energy of *CCH for C_2H_4 increased by the addition Zn atoms, indicating that the C_2H_4 pathway became unfavorable. In contrast, the formation energy of *HCCOHH for C_2H_5OH pathway on Cu/Zn catalysts was 0.2 eV lower than that on pure Cu. The DFT results clearly indicated that the stabilization energy of intermediates was tuned by the addition Zn atoms, resulting in the high selectivity for C_2H_5OH .

4. References

[1] C. T. Dinh, et al., Science, 2018, 360, 783.

[2] A. Inoue, T. Harada, S. Nakanishi, K. Kamiya, ChemRxiv, DOI: 10.26434/chemrxiv-2022-k123z

[3] Li. Y Chris, et al., J.Am. Chem. Soc., 2019, 141, 21, 8584-8591.

固体高分子型電解セルを用いた CO2 還元反応にカチオン種が与える影響

○伊藤 翔太朗¹、加藤 慎太郎¹、中畑 祥子¹、原田 隆史¹、中西 周次¹、神谷 和秀¹(1. 大阪大学)

The effect of cations on CO₂ reduction reaction in a membrane electrode assembly <u>Shotaro Ito¹</u>, Shintaro Kato¹, Shoko Nakahata¹, Takashi Harada¹, Shuji Nakanishi¹, Kazuhide Kamiya¹ (1. Osaka University)

1. 目的

再生可能エネルギー由来の電力を用いた CO₂ 電解が注目を集 めている. CO₂ 電解によってカーボンニュートラルを達成する ためには駆動電圧の低減が必須である. 従来の液体電解質型セ ルでは,液体層を薄くするのに限度があり,駆動電圧を低減す ることが困難とされる. そのような背景のもと,液体層の厚み を極限まで薄くした固体高分子型電解セルによる CO₂ 電解系 の開発が望まれる. しかし,固体電解質系においては,その反 応界面の複雑さゆえに CO₂ 電解活性を決定づける因子に関す る体系的知見が得られていない. 特に,高付加価値生成物であ る C₂₊生成に必要な因子を明らかにすることができれば,本技 術の大きな発展につながる. 本研究では,固体高分子型電解セ ルでの CO₂ 還元反応を系統的に評価することで,その C₂₊生成 活性向上に必要な因子を明らかにすることを目指した.





2. 実験

固体高分子電解質にアニオン交換膜(AEM)を用いた.カソードには銅ナノ粒子を搭載したガス拡散電極 (GDE)を、アノードには酸化イリジウムを担持した Ti メッシュをそれぞれ用いた(Figure 1).生成物評価は ガスクロマトグラフィーおよび NMR により行った.

3. 結果および考察

Figure 2(a), (b)にアノード溶液として 0.1 M KHCO3 水 溶液もしくは純水を用いた場合の生成物のファラデー効 率を示す.純水をアノード溶液に用いた場合には、C₂₊ 生成物が確認されなかったのに対して、KHCO3を用いた 場合には 50 %のファラデー効率で C₂H₄の生成が確認さ れた.この時の作動電圧は約4Vであり、液体電解質系 の場合(>10 V)と比較して大きく低減された. また, 0.1 M KHCO3を用いた実験において、反応後にセルを解体する とカソード流路に K⁺由来の塩の固着が確認された.これ はアノード溶液由来の K+が AEM を貫通し、カソード表 面にまで到達していたことを意味する¹. また Figure 2(c) に示すように、AEM を使用前に KOH 溶液に浸透させる ことで、K⁺を十分に含有させた場合はアノード溶液に純 水を用いても C₂₊の生成が確認された.これは、カソー ド表面に到達する K⁺が C₂₊生成に必要であることを示 唆する結果である.発表においては、K+の役割に関する 考察や生成物の電流密度依存性、またカチオン交換膜を 使用した実験結果についても紹介する.



Figure 2. Faradaic efficiencies of CO_2 reduction products using the MEA cells. Membrane: AEM Current density: (a and b) -300 mA/cm², (c)-120 mA/cm², (c) AEM was soaked in 1 M KOH prior to the use.

(1) Yi Xu, Jonathan P. Edwards, Shijie Liu, Rui Kai Miao, Jianan Erick Huang, Christine M. Gabardo, Colin P. O'Brien, Jun Li, Edward H. Sargent, and David Sinton, ACS Energy Lett. **6**, 809–815 (2021).

C000192

CO2 電解還元用新規ナノ複合電極創製に向けた金属薄膜の特性把握

O越智洋次郎¹、福永明彦¹、(早稲田大学、応用化学科¹)

Yojiro Ochi, ¹ and Akihiko Fukunaga¹ (Waseda Univ.¹)

1. 目的

近年、化石燃料の利用に由来した CO₂の放出による地球温暖化が大きく問題視されており、様々な対策が 検討されている。その中でも CO₂の電解還元による再利用は、CO₂フリーな燃料や化学製品を製造できる可 能性があるため、カーボンリサイクルとしても期待されている。具体的には、太陽光発電などの再生可能エ ネルギーによる電力の供給は昼頃がピークになる一方で、電力の需要は朝や夜にピークが訪れるため、昼間 につくられるエネルギーが余分になってしまう可能性がある。この余剰分のエネルギーを CO₂の電解還元に 利用し燃料や化学製品を製造する手法が考えられている。しかし、現在の CO₂の電解還元では、2 電子還元 の CO 生成が主であり、そのため CO から化学製品や燃料を作製するための後段の化学プロセスとその原料 水素が必要である。そこで、CO₂から CO の合成のための 2 電子還元反応と、続いて CO から CH₄や CH₃OH の合成のための 4 電子還元、6 電子還元を連続で行うことの出来る新規電極の開発が求められている。本検 討では、Si 基板上に複合電極を作成するための基礎研究として、Si 基板上に 100nm の Au 薄膜(Ar によるエ ッチング処理をしたものと合わせて二種類)と 100nm の Cu 薄膜を作成し、それらを電極として CO₂電解還元 を行なった。

2. 実験

まず、Fig.1 に従って Si 基板をアセトンとイソプロパ ノールで各5分間超音波洗浄した。その後イオンビーム スパッタを用いて Si 基板上に 100nm の Au 薄膜を二種 類、Cu 薄膜を一種類作成した。Au 薄膜の一種類は成膜 後 Ar ビームを用いてエッチング処理を行なった。作成 した電極を作用極として用いて、CO₂の電解還元を行な った。(対向極は Pt wire、参照極は Ag/AgCl を用いた。) N_2 バブリングで脱気させた後に 5cc/min の供給速度で CO₂バブリングを行なった。それにより CO₂飽和した 0.5MKHCO₃溶液中で、50mV/s の走査速度で LSV 測定 を行った。その後、E=-1.2V、-1.4V、-1.6V、-1.8V vs. Ag/AgCl の各電位で 10 分間の電解還元を行った。得ら れた生成物は、CO や H₂などの気体生成物はガスクロマ トグラフィーで定性分析と定量分析を行い、液体性生物



においては、HCOOH はイオンクロマトグラフィーを、CH₄や CH₃OH などは GC-MS を用いて定性分析と定 量分析を行なった。また、電極の物性計測には FE-SEM、XPS、XRD を用いた。

3. 結果および考察

Ar エッチング処理を施した Au 薄膜と、Au 薄膜、Cu 薄膜 の三つの電極で行なった LSV 測定の結果を Fig. 2 に示す。 この結果より、Ar エッチングを行なった Au 薄膜電極が最も 低い電流密度を持ち、Cu 薄膜電極が最も高い電流密度を持 っことが分かった。また、CO についてのファラデー効率 は、Au 薄膜では-1.4V vs. Ag/AgCl において最も高く、およ そ 15%程であったが、Ar エッチングを行なったことで-1.2V vs. Ag/AgCl において最も高く、およそ 40%にまで増加して いたことが分かった。





Fig. 2 LSV 測定結果
Pt 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO2 メタネーションの 高効率化に向けた電位ステップ法の適用

〇石橋龍, 迫田泰斗, 松田翔風, 白仁田沙代子, 梅田実(長岡技術科学大学)

Application of Potential Step Method for High Efficiency in CO₂ Methanation by Membrane Electrode Assemblies with Pt Electrocatalyst. <u>Ryu Ishibashi</u>, Taito Sakoda, Shofu Matsuda, Sayoko Shironita, Minoru Umeda (Nagaoka University of Technology)

1.目的 近年の環境問題のひとつである地球温暖化の解決に向けた対策として, CO₂の固定化が重要視されている.当研究室では,これまで Pt/C 電極触媒を用いた CO₂還元を検討してきた.作用極に低濃度の CO₂を 供給することで,理論電位に近い低過電圧条件下で CH₄ 生成を達成した¹⁾.またこのときのファラデー効率 は 6.8%であった.さらなる高効率化に向け, CH₄の前駆体である CO_{ads} と H_{ads}形成電位と異なる 2 つの電位に て CH₄ を生じさせる三電位ステップ法を考案した²⁾.これまで,三電位ステップ法における各電位は最適化 されているが,各電位の保持時間については,詳細な議論は行われていない.保持時間の最適化を行うことで, CH₄ 生成効率のさらなる向上が見込める.本研究では,各電位における保持時間を変更し, CH₄ 生成に与え る影響を調査することで, CH₄ 生成効率の向上を目指した.

2. 実験 カーボンペーパー上に 46.2 wt.% Pt/C+Nafion 分散液 を用いた作用極および対極と可逆水素電極(RHE)を形成後, Nafion117 膜で挟み込み, 固体高分子形セルに組み込んだ. セル温度を 40°Cに設 定し, 対極に 100 vol.% H₂, 作用極に 4 vol.% CO₂ (Ar 希釈)の飽和加湿 ガスをそれぞれ 50 cm³ min⁻¹で供給した. 電位ステップ実験では, 初期 電位(E₁)を 0.26 V vs. RHE, 第 1 電位(E₁)を 0.10 V vs. RHE, 第 2 電位 (E₂)を 0.18 V vs. RHE, 第 3 電位(E₃)を 0.26 V vs. RHE にて電位ステッ プし, この一連の電位ステップを 5 cycles 行った. 各電位における保持 時間を個別に変更し, ファラデー効率に与える影響を調査した. 生成物 分析には, 質量分析計を使用した. 作用極からの排出ガスを質量分析計 に直結し, リアルタイムで分析が可能なインライン質量分析測定 (inline MS) を用いた.

3. 結果および考察 Fig.1 に時間に対する電位ステップ法での電位プ ログラムとこれに応答する電流密度および m/z 15 シグナル(for CH4)を 示す. 第1電位(E₁)にステップすると, 還元電流, m/z 強度ともに鋭いピ ークが現れるが短時間で減衰する. 第 2 電位(E2)に電位ステップすると 酸化ピーク電流が流れ、その後連続的な CH4 生成が起こる. CH4 生成量と 消費された電流のクーロン量から、見かけのファラデー効率を算出し た. Fig. 2 に各電位の保持時間を個別に変更した際の見かけのファラデ ー効率を示す. 第1電位(Eı)における保持時間の増加でファラデー効率 は減少し,2sのとき極大値をとっている.これは,Fig.1からも分かるよ うに第 1 電位(E₁)における CH₄ 生成が被毒によって失活していること に起因する. 第 2(E2)、第 3 電位(E3)における保持時間の増加に伴いフ ァラデー効率が増加する傾向が見られる. 第2 電位(E2)と第3 電位(E3) の役割には, 電荷の回収をすることも踏まえている. 第2電位(E₂)にお ける CH4 生成は、第1 電位(E1)とは異なり、長時間で継続的に起こって いるためと考えられる. 第3 電位(E₃)では, CH4 生成は起こらないもの の、Pt表面のCOadsを形成する電位であることから、Pt表面の被毒を解消 し、CO_{ads}の再配置が起こる.そのため、第3電位(E₃)における保持時間 の増加が見かけのファラデー効率を増加させたと考える. 各電位にお ける保持時間を調査した結果, 第3 電位(E₃)を 300 s とすることで見か けの CH4 生成ファラデー効率は 72.3%となり, 三電位ステップ法の適用 による CH4 生成の大幅な高効率化が認められた.

1) M. Umeda et al., ACS Appl. Energy Mater. 3, (2020) 1119.

2) 迫田 泰斗, 松田 翔風, 梅田 実, 第 62 回電池討論 (2021) 2C01.

謝辞:本研究は JSPS 科研費 基盤(A) JP20H00282 の助成を受けたものである.



Time / s Fig. 1 Potential program applied, current response, and in-line MS signal of m/z 15. $E_1=0.10$ V vs. RHE for 2 s $E_2=0.18$ V vs. RHE for 30 s $E_3=0.26$ V vs. RHE for 30 s





Sn 担持酸化グラフェンを用いた電気化学的 CO2 還元によるギ酸合成

〇田野佑磨¹, 渡瀬祐哉¹, 石井雄基¹, 津川樹¹, 山本恭寬², 飯田理子², 高瀬聡子², 畠山一翔¹, 猪股雄介¹, 木田徹也¹ (熊本大¹, 九州工業大²)

Tin-loaded graphene oxide for the production of formic acid by electrochemical CO₂ reduction <u>Yuma Tano</u>,¹ Yuya Watase,¹ Yuki Ishii,¹ Tatsuki Tsugawa,¹ Takahiro Yamamoto,² Yoshiko Iida,² Satoko Takase,² Kazuto Hatakeyama,¹ Yusuke Inomata,¹ and Tetsuya Kida¹ (Kumamoto Univ.,¹ Kyusyu Institute of Techology.²)

1. 目的

- 二酸化炭素 (CO₂) は代表的な温室効果ガスであり、その生成の抑制および利用によって大気中の CO₂ 濃度 を減少させることが急務の課題である。近年、常温・大気圧下の条件での電気化学的還元法によって CO₂ を 炭化水素など有用な化合物に変換する研究が行われている。様々な触媒の中で Sn 触媒は、CO₂ 還元において 高い選択性でギ酸生成を触媒し、50%~60%程度のファラデー効率でギ酸が得られることが知られている。一 方、実用化には材料作成時のコスト削減やファラデー効率の向上が求められる。そこで本研究では、炭素骨 格内の N 原子に由来する高い CO₂ 吸着能力を持つ窒素ドープ還元型酸化グラフェンに Sn ナノ粒子を担持し た触媒 (Sn/NrHGO) およびエポキシ基のみを有し高い構造規則性を持つ epGO を触媒担体とした Sn/epGO の 開発を行い、電気化学的 CO₂ 還元による高効率なギ酸生成を目指した。-

2. 実験

- ハマー法により合成した酸化グラフェン (HGO)、ホットソープ法により合成した SnO₂ナノ粒子および尿 素を混合し 60°Cで加熱攪拌することによって SnO₂ 担持窒素ドープ GO (SnO₂/NrHGO) を作製した。また、改 良ブローディ法により合成した epGO と SnO₂ナノ粒子を混合し 60°Cで加熱攪拌することで SnO₂ 担持 epGO (SnO₂/epGO) を作製した。さらに、H₂/Ar (5%) 雰囲気下において 700°Cで還元処理を行い Sn 担持還元型 N HGO (Sn/NrHGO) および Sn 担持還元型 epGO (Sn/repGO) を合成した。それぞれの触媒は元素マッピング (EDS) により特性評価をおこなった。その後、Sn/NrHGO、Sn/repGO とポリエチレンテレフタレート (PTFE) を混合し作製した Sn/NrHGO/PTFE 粉末および Sn/repGO/PTFE 粉末をプレス法により Ni メッシュに塗布する ことで、CO₂還元用電極を作製した。電気化学セルとして陰イオン交換膜で区切った H 型の 2 区画セルを使 用し、対電極は Pt 板、参照電極は Ag/AgCI 電極、電解液は 0.3 M KHCO₃ を用いた。Chronoamperometry (CA) 測定により、電気化学的 CO₂還元実験および電流密度の時間変化のモニタリングを行った。電気化学的 CO₂ 還元により得られた生成物は HPLC、GC-BID により定性・定量を行い、ファラデー効率を算出した。

3. 結果および考察

- EDS 測定から、作製した Sn/repGO では粒径 5 nm の金属 Sn ナノ粒子が epGO 上に均一に分布しているこ とが確認された (Fig. 1)。Sn/NrHGO・Sn/repGO いずれの電極においても、電気化学的 CO₂ 還元の主生成物は ギ酸 (HCOOH) であり、副生成物として一酸化炭素 (CO) が確認された。Fig. 2 にそれぞれの電極における 各電位のギ酸生成のファラデー効率を示す。Sn/repGO を用い、-0.7 V の条件下において最大のギ酸ファラデ ー効率 21.4%を示した。これらの結果から、Sn/repGO では epGO 上への均一な Sn ナノ粒子担持が高い CO₂ 還元活性に寄与し、epGO が触媒担体として適していることが示唆された。



Fig. 1 HAADF, Elemental mapping of Sn/epGO.



Fig. 2 HCOOH Faraday efficiency at each electrode.

セッション7前半(学生講演) 座長:赤松謙祐(甲南大学) 2022年9月9日(金) 09:00 ~ 10:00 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[2P01] アミド系抽出剤を利用した連続抽出-電解析出法による Pdの回収

〇奥野 知樹¹、木下 了磨¹、松宮 正彦¹、佐々木 祐二² (1. 横浜国立大学、2. 日本原子力研究開発機 構)

09:00 ~ 09:15

- [2P02] アミド系溶媒およびイオン液体からのアルミニウム電析におよぼす酸素の影響 O山本 恭司¹、東野 昭太²、池之上 卓己¹、三宅 正男¹、平藤 哲司¹(1. 京都大学、2. 大阪公立大学) 09:15 ~ 09:30
- [2P03] 金属錯体結晶の水分解電極触媒特性

〇全 寅夏¹、高瀬 聡子¹、清水 陽一¹ (1. 九州工業大学) 09:30 ~ 09:45

[2P04] 電気化学的手法により作製した層状マンガン酸化物の反応場と混合原子価を利 用した色素分解機構

〇佐藤 匠¹、常盤 琴美¹、小岩 一郎¹、友野 和哲¹(1. 関東学院大学)

09:45 ~ 10:00

アミド系抽出剤を利用した連続抽出-電解析出法による Pd の回収

〇奥野 知樹¹, 木下 了磨¹, 松宮 正彦¹, 佐々木 祐二² (横浜国大院·環境¹, 原子力機構²)

Recovery of Pd by continuous extraction-electrodeposition method using amide-based extractant Tomoki Okuno,¹ Ryoma Kinoshita,¹ Masahiko Matsumiya,¹ and Yuji Sasaki² (Yokohama National Univ.,¹ JAEA²)

1. 目的

我が国の持続的発展において希少価値の高い白金族金属を効率的に回収するための技術開発は重要である。 本研究では多座配位能を有する新規のアミド系抽出剤: N,N,N',N',N'',N'', hexaoctyl-nitrilotriacetamide (NTAamide(C8)と略記)[1]を適用し、溶媒抽出法と電解析出法を連携させた湿式精錬技術の確立を目的とする。 2. 実験

溶媒抽出法における抽出機構解析では水相に 1.0×10² mg dm-3 [PdCl42-] in 1.0 mol dm-3 HCl 溶液を使用した。抽出 剤:NTAamide(C8)濃度は4.0×10⁻⁴~3.0×10⁻¹ mol dm⁻³の範 囲で段階的に変化させた。希釈剤は高誘電率の acetophenone (AP), 1,2-dichloroethane (DCE), 1-octanol (OC) を選定した。酸濃度依存性試験ではイオン強度一定の条件 下で、HCI 濃度を段階的に変化させ、酸濃度を活量に換算し た上で抽出挙動を評価した。本試験における抽出率:E と分 配比:D は ICP-AES 分析値から E=100D/(D+Vag/Vorg), D=[Mⁿ⁺]org/[Mⁿ⁺]aqの式に基づいて算出した。

抽出-電解試験では、水相に 1.0×10³ mg dm⁻³ [PdCl4²⁻] in 1.0 M HCl 溶液を使用し、抽出平衡後、同一の有機相に対し て、水相側を入れ替える操作を 5 回連続で実施することで、 電解浴中のPd(II)濃度をmMオーダーまで上昇させた。電解試 験では、作用極に Cu 基板(電極面積: 18.0cm²)、対極に 0.1 M TBAP in AP、擬似参照極として Pt wire を使用した。過電 圧:-2.5V vs. Pt Q.R.E.の条件下で電解試験を行い、電解前後 の Cu 基板の重量変化から電流効率を評価した。電析物は XPS により化学結合状態を評価した。

3. 結果及び考察

抽出機構解析結果を Fig.1(a)に示す。希釈剤 AP, DCE, OC において、傾きは 1.75, 1.83, 1.24 であることが判明した。 本結果から AP, DCE では Pd²⁺: NTAamide(C8)=1:2 のモル 比で抽出錯体を形成し、OC では 1:1 のモル比で錯形成する ことが示唆された。Fig.1(b)から酸濃度依存性が無いこと及び 抽出剤の化学量論係数を考慮した結果、以下のアニオン交 換抽出機構で進行することが明らかとなった。 $[PdCl_4^{2-}]_{aq} + 2[NTAamide(C8)]_{org} \rightleftharpoons$





Fig. 1 Extraction behavior of Pd(II) using NTAamide(C8) in three kinds of diluents.



Fig. 2 XPS analysis of the electrodeposits with three kinds of electrolytes. (a) AP, (b) DCE and (c) OC

 $[PdCl_4^{2-}]_{aq} + [NTAamide(C8)]_{org} \rightleftharpoons [Pd(Cl_2(NTAamide(C8))]_{org} + 2[Cl_a^{-}]_{aq}(OC)$

連続抽出では各段階の抽出率に基づいて、電解浴中の Pd(II)濃度を算出した結果、AP, DCE, OC に対して、98.5, 86.4, 61.4mM までそれぞれ濃縮されていることを確認した。電解中は Pd(II)の拡散律速に伴う限界電流が観測され、 理想的な電流曲線が得られた。電析前後の Cathode 重量変化から電流効率を評価した結果、AP の場合に 91.4%の 高い電流効率が得られており、連続抽出-電解析出法の有効性が示唆された。

電析物の XPS 解析結果を Fig. 2 に示す。金属 Pd(0), PdO(Pd²⁺), PdO₂(Pd⁴⁺)に対する理論的な結合エネルギーは 335.1-335.5, 336.1-336.5, 337.8-338.2eV[2]であることが判明している。各電解浴:AP, DCE, OC に対する電析物の 3d5/2 エネルギーは 335.2, 335.2, 335.1eV であったことから、Pd 金属の形態で析出されることを確認した。 参考文献

[1] Y. Sasaki et. al., SERDJ, 24(2) (2017) 113-122. [2] Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1992).

アミド系溶媒およびイオン液体からのアルミニウム電析におよぼす酸素の影響

〇山本恭司¹, 東野昭太², 池之上卓己¹, 三宅正男¹, 平藤哲司¹(京都大¹, 大阪公立大²)

Effects of oxygen on electrodeposition of aluminum from amide-based solvents and ionic liquids <u>Takashi Yamamoto</u>,¹ Shota Higashino,² Takumi Ikenoue,¹ Masao Miyake,¹and Tetsuji Hirato¹ (Kyoto Univ.,¹ Osaka Metropolitan Univ.²)

1. 目的

耐食性や熱・電気伝導性に優れる Al を他材料へコーティングする低コストな手法として、電析法が注目 されている。Al 電析浴は吸湿性が高く加水分解により電析不可能となるため、一般的に、Al 電析は不活性 ガス雰囲気中で行われる。不活性ガス雰囲気を維持するためには、グローブボックスなどの、大気から隔離 された密閉環境が必要である。しかし、このような密閉環境での電析では、作業性が悪く、また基板の洗浄 などの水溶液を用いる工程を連続して行うことが出来ないため、生産性が低い。Al 電析浴の吸湿を防ぐには、 除湿さえ行えば十分であり、必ずしも不活性ガスを用いる必要はないと考えられる。除湿した空気雰囲気(以 下、乾燥空気)は、大気に対して半開放の状態でも維持することができる。したがって、乾燥空気中での Al 電析が可能となれば、プロセスの連続性の向上によるコストの低下が期待できる。

当研究室のこれまでの研究で、アセトアミド (AcAm) など のアミド類と AlCl₃ からなる深共晶溶媒を電解液に用いる と、乾燥空気中でも Al 電析が可能と判明した¹. 一方, 1-エ チル-3-メチル-イミダゾリウムクロリド (EMIC) と AlCl₃ か らなるイオン液体を電解液に用いた場合は,乾燥空気中では均 一な Al 膜が得られなかった。空気中の酸素が電析に影響する と考えられるが、酸素存在下での Al 電析の成否を決める要因 は未だ不明である。

本研究では、乾燥空気中において電析を行った時の浴成分の 変化を、紫外可視分光法 (UV-vis)、ラマン分光法および核磁気 共鳴分析 (NMR)を用いて調べた。また、乾燥空気中において 電析を行った際に得られた副生成物を、ガスクロマトグラフィ 一質量分析 (GC-MS) およびフーリエ変換赤外分光法 (FTIR) を用いて分析した。



Figure 1. Al electrodeposits obtained from EMIC-AlCl₃ (1:2) and AcAm-AlCl₃ (1:1.3) baths in Ar and dry air.

2. 実験方法

EMIC-AlCl₃(モル比 1:2)、AcAm-AlCl₃(モル比 1:1.3)を電析浴として用いた。Ar 雰囲気のグローブボック スおよび乾燥空気雰囲気のドライチャンバーにおいて、定電流電析を Cu 板上に行った。電析浴中の溶存化 学種を、UV-vis、ラマン分光法および NMR を用いて分析した。乾燥空気中における EMIC-AlCl₃ 浴を用い た電析で得られた副生成物を GC-MS および FTIR を用いて分析した。

3. 結果および考察

乾燥空気中において EMIC-AICl₃ 浴および AcAm-AICl₃ 浴を用いて電析を行い、電析浴の吸光スペクトル の変化を UV-vis を用いて調べた。EMIC-AICl₃ 浴での電析では電析中に新たなピークが現れた一方、AcAm-AICl₃ 浴での電析では電析による吸光スペクトルの変化は見られなかった。Ar 中および乾燥空気中での電析 浴中の Al イオン種に関して、ラマン分光法および NMR を用いて調べたところ、電析前、電析後のどちら についても、雰囲気による Al イオン種の変化は見られなかった。乾燥空気中での電析による浴成分の変化 は、有機カチオン種に関係している可能性が示唆される。EMIC-AICl₃ 浴を用いて乾燥空気中で電析を行うと、 カソード上部に黒色の副生成物が得られた。この黒色物質を GC-MS で分析したところ質量数 126 の物質 が検出された。また、黒色物質を FTIR で分析したところ、黒色物質の分子構造は EMIC の分子構造に類似 しており、さらに黒色物質は C=O 二重結合を持つと分かった。以上の結果から、乾燥空気中における EMIC-AICl₃ 浴を用いた電析では、EMI⁺ カチオンと酸素が反応したと考えられる。

(1) Yamagami et al., Journal of the Electrochemical Society, 2022

金属錯体結晶の水分解電極触媒特性

OJEON INHA、高瀬聡子、清水陽一(九工大院工)

Electrochemical water-splitting characteristics of metal-phthalocyanine-based catalysts JEON INHA, Satoko Takase, Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的

再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による高効率水素の生成法が、水素利用社会の実現のために 必要とされ、なかでもプロトン導電体を用いた高効率セルが注目されている。そのため酸性中でも安定に作 動する低コストで高活性な電極触媒の開発が重要となっている。これまでに、化学的に安定な金属フタロシ アニン(MPc)が積層構造を形成すること、中心金属により触媒特性が異なること等を明らかにしてきた。そこ で本研究では金属錯体系水電解触媒を開発するため、MPcの積層構造の制御と、MPcへのアクセプター分子 の導入を試みた。ここでは、種々の電解液中で MPc 積層体の調製法、および得られた触媒の積層構造形態や アクセプター導入が水素発生(HER)特性に及ぼす影響を検討した。

2. 実験

各 MPc 系触媒は、市販の MPc(M=Fe, Co)粉末をトリフルオロ酢酸含有ジクロロメタン溶液に溶解させ、 NaOH 水溶液、ヨウ素溶液、KPF6 水溶液、KBF4 水溶液に混合する界面析出法[1]により、ヨウ素イオン導入系 (MPc-Ix)や BF4 イオン導入系(MPc-BF4)、PF6 イオン導入系(MPc-PF6)MPc 積層体として調製を試みた。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、電極特性評価は、得られた触媒粉末をグ ラッシーカーボン電極に担持し、種々のpHの電解水溶液中で、主に窒素飽和下で分極測定により行った。

3. 結果および考察

XRD分析により、界面析出法で得られた粉末は、ヨウ素添加系では、FePc は I_2 が金属に配位した交互積層体(MPc- I_2)として、また CoPc は、MPc と I_3 ・の分離積層体(MPc-I)と確認できた。

KPF₆水溶液または KBF₄水溶液を用いた析出条件では、CoPc では MPc-I 系に似た同じ XRD パターンが得られたが、FePc はヨウ素添加系とは異な XRD パターンであった。UV-Vis 分析より、CoPc と FePc 系いずれも、ヨウ素添加系、PF₆添加系、及び BF₄添加系粉末のスペクトルから 500nm 付近に電荷移動錯体特有の吸収より、MPc からアクセプター種への電荷移動を確認した。この吸収はヨウ素系より BF₄ と PF₆の添加系で強く見られた。また、MPc 単独系とヨウ素系と比べて PF₆添加系と BF₄添加系では、Q バンドのレッドシフトが見られ、第1電子遷移エネルギーの低下が示唆された。種々の電解液条件での分極測定より 0.1mA の還元電流を示す電位を表1にまとめて示した。検討した MPc 系触媒の中で CoPc-BF₄が 0.5M H₂SO4 電解液(pH = 0)で HER に対して、-0.177 V vs. RHE と低い過電圧を示すことを見出した。CoPc-PF₆、FePc-BF₄ 及び Fe-PF₆もヨウ素導入系より過電圧が小さかった。一方、pH=4 と 7の電解液中では、FePc-BF₄ と CoPc-BF₄が低過電圧で HER 還元電流が見られた。以上の結果より、BF₄ と PF₆の添加系が高活性を示したことから、電子遷移エネルギーの変化が関与していると考えられる。

Table.1 The overpotential (V vs. RHE)	at -0.1 mA fo	or water splitting	with MPc-based	catalysts in	various
electrolytes conditions.					

pH of electrolyte	CoPc-I	CoPc-BF ₄	CoPc-PF ₆	FePc-I2	FePc-BF ₄	FePc-PF ₆	Pt/C
pH 0	-0.373	-0.177	-0.233	-0.461	-0.271	-0.244	0.042
pH 4	-0.911	-0.834	-0.884	-1.032	-0.924	-1.049	-0.241
pH 7	-0.899	-0.897	-0.946	-1.156	-0.876	-1.119	-0.361

(1) S. Takase, Y. Aoto, Y. Shimizu, Chem. Lett. 45(9), 1066 (2016).

電気化学的手法により作製した層状マンガン酸化物の反応場と 混合原子価を利用した色素分解機構

O佐藤匠,常盤琴美,小岩一郎,友野和哲(関東学院大学)

Decomposition mechanism of dye using the reaction field and mixed valence of layered manganese oxides prepared by electrochemical method. <u>Sato Takumi</u>, Kotomi Tokiwa, Ichiro Koiwa, Kazuaki Tomono (Kanto Gakuin Univ.)

1. 目的

繊維産業,紙・パルプ,染料・染料中間体産業など,様々に排出される残留染料は,自然水資源や排水処 理システムに取り込まれる多種多様な有機汚染物質であると報告されている。その中でも、繊維用染料の10 ~25%は染色過程で失われ、2~20%は水性排水として様々な環境構成要素に直接排出されており¹⁾,環境負 荷が懸念される²⁾。これらの有機色素を水系から界面活性剤の凝集性を利用して,回収できることを T. Saitoh らが報告している³⁾。当研究室では,層間に機能性もつ層状マンガン酸化物薄膜を一段階で作製することを 得意としている。本研究では,層間内脂質二分子膜構造の形成を行い⁴⁾,水系からの有機色素の分解及び,色 素分解機構の解明を目指して,有機色素に対する作製薄膜の吸着特性を検討した。

2. 実験

5 mM の硫酸マンガン(;MnSO4・5H₂O)と15 mM の トリメチルステアリルアンモニウムクロリド (;C₁₈H₃₇(CH₃)₃NCl)の20 ml 混合水溶液に対し,定電位 電解(設定電位;+0.8,1 V vs Ag/AgCl)を行い,通過電荷 量は600 mC に設定し薄膜(C₁₈H₃₇(CH₃)₃ NCl/MnO₂)の 作製を行った。有機染料としてカチオン性のクリスタ ルバイオレット(CV)およびアニオン性のボルドー S(BS)の捕集・分解は,作製薄膜を24時間浸漬するこ とで行った。紫外可視分光分析(UV-vis)により測定し, 浸漬前後の濃度変化を調べた。

3. 結果および考察

 $C_{18}H_{37}(CH_3)_{3}NCl/MnO_2 薄膜を CV および BS 溶液に$ 24 時間浸漬した。Fig. 1 には各溶液の浸漬前後の UVvis 結果を示す。Fig. 1a の浸漬前に観測される 590 nm付近は、CV の特徴的な吸収帯である。24 時間の浸漬を試みたところ、約 5.0%の濃度減少を確認した。同様に、Fig. 1b の 510 nm 付近の BS 由来の吸収帯においては、約 60.7 %の減少であった。これらの結果より、作製薄膜に対する有機色素の吸着は、イオン選択性があることが示唆された。当日は、作製薄膜の吸収前後におけるマンガン酸化物の酸化状態や電荷移動メカニズムについても論じる。

参考文献

- (1) Zaharia Carmen *et al.*, Textile Organic Dyes, INTECH, 2012.
- (2) U. Shankerv, *et al.*, Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications, Elsevier, 2021, 806.
- (3) T. Saitoh, et al., J. Enviro. Chem. Eng., 2, 752, (2014).
- (4) K. Takahasi, et al., Bachelor Thesis, Kanto-Gakuin Univ, (2020).



Fig. 1 UV-vi results before and after immersion in (a) CV and (b) BS solutions adjusted to 1.0×10^{-2} mM for fabricated thin films.

セッション7後半(学生講演) 座長:松田翔風(弘前大学) 2022年9月9日(金) 10:00 ~ 10:45 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[2P05] 固体高分子形燃料電池用カソード触媒としての Ti酸化物ベース触媒の酸素還元活性に対する影響因子の検討
 〇小幡もも¹、松澤幸一²、竹内悠¹、大城善郎³、石原晋次⁴、池上芳⁵、永井崇昭⁵、門田隆二⁵、石原顕光⁵(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. 熊本県産業技術センター、4. 横浜国立大学研究推進機構機器分析評価センター、5. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

10:00 ~ 10:15

[2P06] 固体電解質膜を用いた電気めっきプロセスにおける反応機構解析と皮膜構造評価

〇山田 詢介¹、髙嶋 洋平²、鶴岡 孝章²、赤松 謙佑²(1. 甲南大学大学院、2. 甲南大学)

10:15 ~ 10:30

[2P07] 多層多孔質電極ペロブスカイト太陽電池のカーボン背面電極に対する酸化スズ の混合効果

〇大石 虹汰¹、伊藤 省吾¹(1. 兵庫県立大学) 10:30 ~ 10:45

固体高分子形燃料電池用カソード触媒としての Ti 酸化物ベース触媒の 酸素還元活性に対する影響因子の検討

O小幡 もも¹, 松澤 幸一¹, 竹内 悠¹, 大城 善郎², 石原 晋次¹, 池上 芳¹, 永井 崇昭¹, 門田 隆二¹, 石原 顕光¹ (横浜国大¹, 熊本県産業技術センター²)

Factors affecting oxygen reduction reaction activities of Ti oxide-based catalysts as cathodes for polymer electrolyte fuel cells <u>Momo Obata</u>¹, Koichi Matsuzawa¹, Yuu Takeuchi¹, Yoshiro Ohgi², Shinji Ishihara¹, Kaoru Ikegami¹, Takaaki Nagai¹, Ryuji Monden¹ and Akimitsu Ishihara¹ (Yokohama Nat, Univ.¹, Kumamoto Industrial Research Institute²)

1. 目的

PEFCの本格普及のために、我々は、酸素還元反応(ORR)の白金代替触媒として、作動条件下での化学的安定性が高く、安価で埋蔵量の多い 4、5 族酸化物に着目してきた。これまで、炭窒素含有有機環状錯体(TiOTPyzPz)を原料として、低酸素分圧下で焼成して得られた Ti 酸化物ベース触媒に優れた ORR 活性を見出してきた¹。また、酸化チタンへの Fe や Ni、Zn の添加で活性が向上し^{2,3}、中でも Fe 及び Zn の同時添加によって ORR 活性が向上することを見出している⁴。しかし、Fe や Zn の添加効果は明らかになっていない。本研究では、Fe 及び Zn の添加効果を解明し、ORR 活性向上の要因の検討を行った。

2. 実験

2,3-ジシアノピラジン、尿素、及びチタンイソプロポキシドを、キノリンに加えて、8 時間の還流を行い TiOTPyzPz の合成を行った。Fe 及び Zn を添加したい場合には、酢酸鉄及び酢酸亜鉛を合成前に混合し、 TiOTPyzPz と同様に、還流し前駆体を合成した。これらの前駆体を、2%H₂+0.05%O₂/Ar の低酸素分圧下、900 ℃で3h 焼成し、Ti酸化物ベース触媒を得た。触媒粉末を φ=5.2 mm のグラッシーカーボンロッド上に担持

し、作用極とした。電気化学測定は 0.5 MH₂SO₄ 中 30 ℃ の条件下で行い、 参照極は可逆水素電極(RHE)とした。

結果および考察

Zn の添加効果を調べるために、Fe と Zn を同時添加した触媒につい て、Fe の添加原子比率を Ti:Fe = 1:0.1 に固定し、Ti 対する Zn の添加原子 比率を、0(添加なし)、0.1、0.2、0.3 及び 0.5 と変えたときの 0.8 V におけ る i_{ORR} と二重層容量の Zn 添加比率依存性を Fig.1 に示す。Zn の添加比率 0.2 まで $|i_{ORR}|$ が増大し、0.3 以降では減少に転じた。また、BET 比表面積、 及び二重層容量も Zn の添加比率 0.2 まで緩やかに増大し、0.3 以降では緩 やかに減少した。二重層容量は電気化学的に機能する表面積に比例すると 考えるられる。Zn の沸点(907 °C)から考えると、熱処理時の Zn の昇華に より比表面積が増大し、それが二重層容量の増大をもたらし、 $|i_{ORR}|$ の増大 に寄与したと推定される。

次に、Feの添加効果を調べるために、FeとZnを同時添加した触媒に おいて、Znの添加原子比率をTi:Zn = 1:0.3 に固定し、Ti 対するFe添加 原子比率を0(添加なし)、0.05、0.1、0.2及び0.3と変えたときの0.8 V に おける i_{ORR} と二重層容量の変化をFig.2に示す。Feを0.1添加すると $|i_{ORR}|$ は増大したが、それ以上の添加による $|i_{ORR}|$ の変化は小さかった。一 方で、Feの添加による二重層容量の変化は小さかった。Feの添加は、活 性サイト密度の増加、あるいは、質の向上に寄与したと考えられ、その効 果はTi:Fe = 1:0.1 で飽和し、それ以上の添加は $|i_{ORR}|$ に影響しなかった。



Fig.1 Dependence of addition rate of Zn on ORR current at 0.8 V and double-layer capacitance.



Fig.2 Dependence of addition rate of Fe on ORR current at 0.8 V and double-layer capacitance.

(1) T. Hayashi et al., *Electrochim. Acta*, **209**, 1 (2016).

(2)昭和電工株式会社,門田隆二 他,燃料電池用電極触媒の製造方法,遷移金属炭窒酸化物の製造方法,燃料電池用電極触媒およびその用途.国際公開番号 WO2011/099493 国際公開日 2011.8.18.
(3)渡辺啓太 他, 2021 年電気化学秋季大会講演要旨集,1H02,(2021).
(4)小幡もも 他,第29 回燃料電池シンポジウム講演予稿集,P14,310 (2022).

固体電解質膜を用いた電気めっきプロセスにおける反応機構解析と皮膜構造評価

〇山田詢介¹, 髙嶋洋平², 鶴岡孝章², 赤松謙佑²(甲南大学大学院¹, 甲南大学²)

Kinetic analysis for electrodeposition using polyelectrolyte membranes and characterization of deposited films <u>Shunsuke YAMADA</u>, Yohei TAKASHIMA, Takaaki TSURUOKA, and Kensuke AKAMATSU (Konan Univ.)

1. 目的

近年、ULSIの高集積化・高機能化に伴い、基板配線は微細化、多層化してきている。これに伴い、少品種・ 大量生産から多品種・少量生産へと製造工程のシフトが進みつつある。従来の高濃度電解質溶液を用いた電 気めっきプロセスは、煩雑な浴管理、廃液処理など環境への影響に課題があり、省エネルギー性に優れ低環 境負荷型のめっきプロセスの開発が望まれている。当研究室では、廃液レス及び低濃度電解質からの高速め っきを可能にする新規電析システム(Solid Electrodeposition: SED)を報告し、界面イオン輸送機構の解明と実 証を行ってきた¹。本研究では、添加剤の記憶説に基づく予備吸着機構を使用する銅電析プロセスを用い、SED 法に対する添加剤の効果について、皮膜構造解析及び反応速度解析を行い検討した。

2. 実験

電解質として硫酸銅、高分子電解質膜として Nafion[®](N117)フィルム(スルホン酸基をアニオンとして有す る)、アノードとして Cu mesh、カソードとして金蒸着板を用いた。フィルムを硫酸銅水溶液に浸漬し Cu イ オンを吸着させ、その後、SED 装置のカソード側に電解質膜を取り付け、めっきを行った。この際、金蒸着 板にはあらかじめ添加剤(SPS, JGB, PEG 等)を吸着させた。続いて、得られためっき皮膜について SEM 観察 を行い、皮膜構造評価を行った。また、その際に得られた電流密度曲線と、定電圧電解における銅イオン濃 度及び電流密度の時間変化を表す速度式とを比較し、理論式の妥当性について検証した。

3. 結果および考察

定電圧電解において、電流の時間変化を評価したところ、電解の進行に伴って電流値は減少し、一定時間

で電流値は一定値を示した(図2)。これは、反応初期ではめっき反応速 度が電解質膜と溶液の界面でのペネトレーション速度を上回っており、 電流値が減少し、ペネトレーション速度と釣り合った時点で定常状態と なることに起因すると考えられる。電解に伴う電解質膜中のイオンの物 質収支に基づく反応速度式を用いた比較検討の結果、理論予測と実測電 流変化は良い一致を示した。また、本反応においては電解質膜と溶液の 界面におけるイオンペネトレーションが律速であることが明らかとな った。

カソード分極曲線の測定結果から、予備吸着した添加剤は、撹拌を行 わない本法においても銅電析に対して作用効果を示すことが明らかと なった。銅電析を定電圧電解、定電流電解のそれぞれで行い、添加剤を 基板に予備吸着させた際の析出した銅皮膜の構造評価を行ったところ、 カソードと電解質膜の間に添加剤を予備吸着させた系において、析出し た銅皮膜は比較的平滑であり、本系においても添加剤の使用は有効であ ることがわかった。

(1) K.Akamatsu et.al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 11, 13896–13906(2021).



図2. 電流の時間変化

印刷可能なペロブスカイト太陽電池のカーボン背面電極に対する酸化スズの混合効果 に関する報告

O大石 虹汰¹, 辻 流輝¹, 塩木 貴也¹,伊藤 省吾¹ (兵庫県立大学¹)

Report on the effect of tin oxide mixing on the carbon back electrode of printable perovskite solar cells Kota Oishi,¹ Ryuki Tsuji,¹ Takaya Shioki¹, Seigo Ito (University of Hyogo¹.)

1. 目的

- 近年,正孔輸送層と電極にカーボンを使用したペロブ スカイト太陽電池(Multi-Porous-Layered-Electrode-Perovskite Solar Cells: MPLE-PSC)が開発された. この 太陽電池は耐久性が大変高く, MAPbI₃ に 4-aminovaleric acid (5-AVAI)を混ぜることにより封止無しで 1000 時 間以上の光耐久性能維持が報告されている. この理由と して,この系の太陽電池は正孔輸送層を用いないことか ら,ペロブスカイト層(発電層)の劣化を抑制できるため と考えられる. このことから,従来のペロブスカイト太陽 電池の耐久性問題は大幅に改善された. しかし,印刷可能 なカーボン背面電極を使用したペロブスカイト太陽電池 において,発電効率と再現性の課題は非常に重要である. この課題を克服するために,本研究では PSCs におけるカ ーボン背面電極に酸化スズを混合した。結果として、カーオ

ーボン背面電極に酸化スズを混合した.結果として,カーボン電極 に酸化スズを混合することは,高い発電効率をもたらすだけでな く,高い再現性を付与することが示された.[1-5]

2. 実験

- FTO 基板上に緻密 TiO₂ 層をスプレー熱分解法によって堆積させた.次に,多孔質 TiO₂ 層スクリーン印刷によって堆積させた後,500度で焼成処理を行った.同様に,ZrO₂層,カーボン層をスクリーン印刷によって堆積させ,400度で焼成処理を行った.最後に,(5-AVA)_{0.05}(MA)_{0.95}PbI₃前駆体溶液を滴下し,アニーリング処理を行い MPLE-PSC を完成させた.

3. 結果および考察

Fig. 1 の結果より酸化スズをカーボン電極に最適な割合で混合 した太陽電池は,発電効率が 11.02 %まで上昇した. これは,酸化 スズを混合していない太陽電池の発電効率に対して 13.6 %の向上 であった.また Fig.2 の結果より,各種金属酸化物を混合した

PSCs と比較して SnO₂の発電効率および再現性の向上は顕著であ

った. これは従来の MPLE-PSC の作製過程において,光吸収材料であるペロブスカイト前駆体溶液が 多孔質カーボン層を効率よく通過することが困難であったが,酸化スズを導入することでペロブスカイ ト結晶がスムーズに受光面まで到達できるようになり,光電変換効率が安定して高い性能が得られたと 考えられる.本研究結果はその実用化に向けて非常に有望であり,学会では更なる分析結果を報告する. [1] A.Mei, *et al.*, *Science* **345**, 295 (2014)

- [2] R.Tsuji, et al., Electrochemistry 88, 418 (2020)
- [3] R.Tsuji, et al., Photonics 7, 133 (2020)
- [4] D.Bogachuk, R.Tsuji, et al., Carbon 178, 10 (2021)
- [5] E. Kobayashi, R.Tsuji, et al., Cell Rep. Phys. Sci. 2, 100648 (2021)

cm-2 20 Current dentsity / mA 16 SnO₂ without metal oxcide 12 Jsc Voc V PCE FF ample mA cm 8 % SnO₂ 20.64 0.85 62.77 11.02 4 without 19.06 0.85 59.57 9.70 0 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 Voltage / V





Figure 2: Box plots of MPLE-PSCs mixed with various metal oxides.

セッション8 (学生講演) 座長:片倉 誠士(名古屋大学) 2022年9月9日(金) 11:00 ~ 11:30 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[2P08] 酸化性溶液中における鉄の自然電位の自発的振動現象
 ○佐藤 凌¹、久下 晃雅¹、向山 義治¹(1.東京電機大学)
 11:00 ~ 11:15
 [2P09] 次世代 LIB電解液に資する DMC超濃厚電解液の特徴と電気化学的評価
 ○吉田 有里菜¹、渡辺 日香里¹、四反田 功¹、板垣 昌幸¹(1.東京理科大学)
 11:15 ~ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2P08

酸化性溶液中における鉄の自然電位の自発的振動現象

O<u>佐藤凌</u>¹, 久下晃雅¹, 向山義治¹ (東京電機大学¹)

Corrosion potential oscillation of iron in oxidizing solutions <u>Ryo Sato</u>,¹ Terumasa Kuge,¹ Yoshiharu Mukouyama¹ (Tokyo Denki University¹)

1. 目的

鉄は濃硝酸中では表面が不働態被膜で覆われ溶解が起こらない。ここで、少量の水を添加すると、不働態 被膜の形成とその破壊が交互に繰り返されながら溶解が進行するようになり、自然電位の自発的な振動現象 が発現する[1]。鉄を過酸化水素を含むリン酸水溶液に浸した場合も、自然電位の振動現象を伴いながら鉄の 溶解が進行することが知られている[2]。このような振動の発現は、正と負のフィードバック機構が鉄の腐食 反応系に備わっていることを意味しており、非線形ダイナミクスの観点から興味深い。そこで、本研究では、 これらの酸化性溶液中での鉄の電気化学挙動を調べ、振動の発生機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

三電極方式を用いて室温における鉄の電気化学的特性を調べた。作 用極は鉄線(長さ7mm, 直径0.5mm)とし, その電位は標準水素電極 基準とした。溶液は0.5 M H₃PO₄ + 1.5 M H₂O₂溶液とした。

3. 結果および考察

Fig.1に電気化学測定の結果を示す。電位規制下では、約0.4Vよ り高い電位では、鉄が不働態化しているために電流がほとんど流れない(Fig.1a)。過酸化水素が無い場合には約0.7Vより正の電位で不働 態化が起こることから、過酸化水素の存在により不働態化電位(Flade 電位)が卑な電位にシフトすることが分かる[2]。0.4Vより低い電位 では還元電流が観測される。これは、鉄電極上での過酸化水素の還元 反応(1式)によるものと考えられる。

 $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$ (1) ただし、0.3 V 付近において電流の振動が発現する。これは、鉄の不 働態化と活性溶解(2式)が交互に進行しているためと考えられる。 Fe \rightarrow Fe²⁺ + 2e⁻ (2)

一方,電流規制下では、-5 mA $\leq I \leq 0$ mA において電位の振動 が発現する (Fig. 1b)。電流を 0 mA にすると自然電位が自発的に振動 する (Fig. 1c)。0.4 V を跨いで電位が振動することから,振動の低電 位側では過酸化水素の還元反応 (1 式) が進行していることが分かる。 また,電流振動も発現することから類推すると,電位振動の高電位側 では鉄の活性溶解 (2 式) が進行していると考えられる。

一般的に電気化学振動現象は、負性微分抵抗(Negative differential resistance, NDR)の働きによって発現する。鉄の腐食系では不働態化 によって NDR が発現するため、自然電位の振動にも NDR が関与し ていると考えられる。発表では、この考えに基づき振動の発生機構を 説明する。

4. 参考文献

- [1] 櫻田ゆり, 久下晃雅, 向山義治, 鉄の腐食電位の自発的振動現象, ECSJ Fall Meeting, 2021, 1M06.
- [2] 石原顕光,朝倉祝治,リン酸-過酸化水素混合溶液中における鉄の 振動現象としきい値電位, Zairyo-to-Kankyo 42 (1993) 564.



Fig. 1 Current (*I*)—potential (*E*) curves for a Fe-wire electrode in 0.5 M H_3PO_4 + 1.5 M H_2O_2 solution, measured under (a) potential-controlled conditions and (b) current-controlled conditions. (c) Time course of corrosion potential of the Fe electrode.

次世代 LIB 電解液に資する DMC 超濃厚電解液の特徴と電気化学的評価

〇吉田有里菜¹, 渡辺日香里¹, 四反田功¹, 板垣昌幸¹ (東京理科大¹)

Characteristics and electrochemical evaluation of DMC super based concentrated electrolyte solution for the next generation LIB electrolyte solution Yurina Yoshida,¹ Hikari Watanabe,¹ Isao Shitanda¹ and Masayuki Itagaki (Tokyo University of Science¹)

1. 目的

現在リチウムイオン二次電池(LIB)の高エネルギー密度化が求められており,電池の作動電圧向上が必要 とされている.現行 LIBの正極集電体には,Alが使用されている.しかし,現行 LIBの電解液では高電圧下に おいて,電解液による Al 腐食が進行することが問題として挙げられる.そこで注目されているのが「超濃厚 電解液(SCES)」である.SCES は溶媒がリチウム塩の 2~3 倍程度しか含まれていない電解液であり,高電圧 下においても Al の腐食が抑制することが報告されている¹.Li 塩にリチウムフルオロスルホニルイミド (LiFSI)を用いた SCES では,LiF を含む不働態皮膜が集電体上に形成されるため,Al 腐食が抑制されること が提案されている¹.しかしながら,F を含まない Li 塩における SCES の Al 集電体の防食性についての報告 がなく,F に Al 腐食抑制があるのか明確ではない.そこで本研究では,SCES の Al 集電体の防食性についての報告 明らかにすることを目的として,F を含まない Li 塩の SCES における Al 集電体の防食性と液体分子構造を調 査した.

2. 実験

電解液の原料として、DMC (TCI, 98 %), LiClO₄ (富士フイルム和光純薬(株), 98 %),LiFSI (キシダ化 学, 99 %)をそれぞれ用いた. Li 塩と DMC をモル比 1:2 で混合し電解液を調製した. また現行 LIB で用い られている Li 塩濃度が 1 mol /dm³の希薄電解液も調製した. Al のアノード分極曲線の測定は,電気化学シス テム (HZ-70000, 北斗電工)を使用し,浸漬電位から 6 V vs Li/Li⁺まで分極した.走査速度は希薄電解液が 100 mV/ min, 超濃厚電解液が 5 mV/ min で行った.作用極に Al 箔 (1N30, 宝泉), 対極および参照極には Li 箔 (本城金属)を用いた.作用極のサイズは 0.2 cm² とした.加えて, 分極後の電極は DMC で洗浄後,X 線光電子 分光 (XPS) 測定により電極表面生成物の評価を行った. また, DFT 計算は Gaussian9 を用いて B3LYP/+G8(d,p)レベルで構造最適化を行った.

3. 結果および考察

Fig. 1 に SCES および希薄電解液における Al のアノー ド分極曲線を示す.希薄電解液では, LiClO₄系と LiFSI 系 でそれぞれ 3.9 V vs Li/Li⁺, 3.58 V vs Li/Li⁺でアノード電 流が観測された.一方で SCES では,どちらの系において も 6 V vs Li/Li⁺まで分極しても電流密度が 100 μ A/cm²以 下であった.希薄 LiClO₄電解液中では,塩化物イオンの 発生により Al 腐食が起こることが知られている².今回, LiClO₄塩において SCES にすることで,高電圧下でも Al



腐食が起こらず,電解液として使用可能であることが分かった.これは,希薄電解液とSCESでは電解液構造 が異なることから塩化物イオンの発生を抑えられていること,または電極表面上の電解液の分解生成物が異 なっていることが要因となっていると考えた.

(1) J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C. Chiang, Y. Tateyaki, and A. Yamada, *Nature Communications*, 7, 1-9, (2016). (2) P. M. Natishan, and W. E. O'Grady, *Electrochem*, 161, C421, (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

セッション9 (一般講演) 座長:片倉 誠士(名古屋大学) 2022年9月9日(金) 11:30 ~ 12:15 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[2P10] 新規ホウ酸アニオン系イオン液体の開発と物性評価

〇田端 憂也¹、渡辺 日香里¹、韓 智海²、四反田 功¹、梅林 泰宏²、板垣 昌幸¹ (1. 東京理科大学大学 院、2. 新潟大学大学院)

11:30 ~ 11:45

[2P11] 二成分イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着ヒステリシスの研究 O岩橋 崇¹、周 尉²、Kim Doseok³、大内 幸雄¹(1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学) 11:45 ~ 12:00

[2P12] ラマン分光法を駆使したイオン液体の構造解析:4級ホスホニウムカチオンが アニオンのコンフォメーションに与える影響 〇松本充央¹、竹内一輝¹、縄手祥希¹、井上陽太郎³、綱島克彦²、山田裕久¹(1.奈良工業高等専門 学校、2.和歌山工業高等専門学校、3.地方独立行政法人大阪産業技術研究所) 12:00~ 12:15

新規ホウ酸アニオン系イオン液体の開発と物性評価

〇田端 憂也¹,渡辺 日香里¹,韓 智海²,四反田 功¹,梅林 泰宏²,板垣 昌幸¹, (東理大¹,新潟大²)

Development and characterization of new borate based ionic liquids <u>Yuya Tabata, 1</u> Hikari Watanabe, 1 Jihae Han, 2 Isao Shitanda, 1 Yasuhiro Umebayashi 2 and Masayuki Itagaki 1 (Tokyo University of Science, 1 Niigata University 2)

1. 目的

リチウム-グライム系溶媒和イオン液体(SIL)は、オリゴエーテル であるグライム (CH₃O-(CH₂CH₂O)_n-CH₃) がLi⁺に溶媒和した錯イ オンとその対イオンのみからなり¹⁾、リチウムイオン二次電池の電 解液として期待されている.リチウム-グライム系 SIL では電極近 傍で Li⁺がグライム同士の溶媒交換による輸送されるホッピング 伝導が提案されている.一方でグライム過剰な SIL では Li⁺が錯イ オンのまま電極に共挿入され²⁾、電池劣化につながる.本研究では フリーな溶媒が少ない SIL を開発し、電気化学評価をおこなった.

2. 実験

先行研究³に基づき, Fig. 1 に示すリチウムホウ酸塩(LGB*m*, *m*=1-7)を合成した.溶液物性を明らかにするために,示差走査熱量(DSC),イオン導電率および粘性率測定をおこなった.Li⁺輸率は, 電気化学インピーダンス測定とクロノアンペロメトリーを併用し て求めた.酸化安定性を確認するためLSVをおこなった.走査速 度は 1.0 mV/s,電極は CE, RE に Li, WE に白金を用いた.

3. 結果と考察

LGB1,LGB2のDSC測定では、降温過程ではピークが観測さ

れず,昇温過程で凝固および融解ピークが観測された.これはイオン液体によく見られる現象であり 4,イ オン液体に似た性質を示すと考えられる.LGBm の分子量が大きく,かつ陰イオンの分子構造の対称性が良 いほど粘度が高く,導電率が低下した.電気化学測定によって求めたLi⁺輸率 (t_{Li+})は現行Liイオン電池電 解液よりも高く,特にnおよび n'が3以上のLGBm (m = 1~3)は0.5以上の輸率を示した.LSV測定 (Fig. 2)では,m = 1~3のLGBm のアノード電流が最も貴な電位で観測され,陰イオンのグライム側鎖が短いほど 卑な電位にシフトした.m = 1~3のLGBm では比較的長いグライム側鎖間でリチウムホッピング伝導が働く ため, t_{Li+} が大きく,酸化安定性が高くなったと考えられる.LCO正極を用いた半電池の充放電試験において, m = 4~7のLGBm を電解液に用いた場合では充放電不可能であったが,m = 1~3のLGBm では5サイクル目 まで安定に充放電することができた.

T. Tamura *et al.*, *Chem. Lett.*, **39**, 753-755, (2010).
 H. Moon *et al.*, *J Phys Chem* **118**, 20246–20256, (2014).
 O.Yamamuro *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **135**, 054508, (2011).
 O.Yamamuro *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **135**, 054508, (2011).



Fig. 1 Molecular structure of the borate based ionic liquids (LGB*m*). LGB1: n = 4 n' = 4 LGB5: n = 3 n' = 2LGB2: n = 3 n' = 3 LGB6: n = 4 n' = 1LGB3: n = 3 n' = 4 LGB7: n = 3 n' = 1LGB4: n = 4 n' = 2



Fig. 2 Linear sweep voltammograms

二成分イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着ヒステリシスの研究

O岩橋崇¹,周尉²,Kim Doseok³,大内幸雄¹(東工大¹,上海大²,Sognag大³)

Anion Adsorption/Desorption Hysteresis at Binary Ionic Liquid/Electrode Interfaces <u>Takashi Iwahashi</u>,¹ Wei Zhou,² Doseok Kim,³ and Yukio Ouchi¹ (Tokyo Tech.,¹ Shanghai Univ.,² Sogang Univ.³)

1. 目的

常温で液相を呈する塩であるイオン液体の電気化学界面において,既存の理論モデルでは説明できない電 気二重層構造の顕著な電位応答ヒステリシス,すなわち電位の変更履歴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. これはイオン吸脱着がゼロ電荷電位 (PZC) では生じず,過電圧を要することに対応 するが²,その要因は明らかでない. 我々はイオン液体/電極界面のイオン吸脱着に要する過電圧要因の理解 を目的として,界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光 (IV-SFG)を用いてイオン液体/電 極界面のアニオン吸脱着挙動の電位応答を追跡し,電気二重層モデルと比較することで当該界面のアニオン 吸脱着に要する過電圧の定量化を試みてきた³. 本研究では二成分イオン液体/電極界面の電位応答ヒステリ シスの評価から,アニオン吸脱着の過電圧における電気二重層や拡散層の寄与を検討した.

2. 実験

二成分イオン液体のカチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium ($[C_4mim]^+$), アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($[TFSA]^-$) および trifluoromethanesulfonate ($[OTf]^-$) を用いた. SFG 測定用 電気化学分光セルは三電極系で構成され,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,

まず系の電位窓内にて電位を正から負に 0.5V ずつ変更してアニオン脱離過程の SFG スペクトルを測定した後,電位を負から正に 0.5V ずつ変更してアニオン吸着過程の SFG スペクトルを測定した.

3. 結果および考察

Fig. 1 に[C₄mim][TFSA]と[C₄mim][OTf]をモル比 1:1 にて混合した 二成分イオン液体[C4mim][OTf]0.5[TFSA]0.5/Pt 界面の SFG スペクト ルの電位応答を示す. +1.0V 印加時では (Fig. 1a), [OTf]-吸着種由 来の SO₃対称伸縮振動モード(SO₃-ss) が 1047cm⁻¹付近に観測され るが、 [TFSA] 由来のシグナルは観測されなかった. これは、正電 位印加時に電極表面が[OTf]-吸着種で占有されることを示唆する. 電位変更履歴正→負 (PtoN) において, SO3-ss シグナルは-2.0V で も減衰しないが (Fig. 1b), -2.5V で概ね消失した (Fig. 1c). なお, -2.5V にて観測される 1038cm⁻¹付近の小さなピークは, 電極表面近 傍に存在するが,吸着していない[OTf]-に帰属される¹. 続いて,電 位変更履歴負→正(NtoP)において、0.0Vでも[OTf]-吸着種由来の SO3-ss シグナルが全く回復しないが (Fig. 1d), +1.0V で回復した (Fig. 1a). Fig. 2 に二成分イオン液体[C₄mim][OTf]_{0.5}[TFSA]_{0.5}/Pt 界 面と単成分イオン液体[C₄mim][OTf]/Pt 界面における, [OTf]-吸着種 由来の SO3-ss シグナル強度の電位応答を示す³. いずれの界面にお いても、電極表面アニオン吸着種は[OTf]-であるにもかかわらず、 SO3-ss シグナル強度の電位応答は二成分イオン液体と単成分イオ ン液体とで大きく異なることが分かる.当日は、当該ヒステリシス 挙動における電気二重層や拡散層の寄与を議論する.

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12**, 672 (2010).

(2) K. Motobayashi et al., Electrochem. Commun. 100, 117 (2019).

(3) 岩橋崇ら, 2022 年電気化学会第 89 回大会, 1P07, 他.



Fig. 1. SFG spectra of [C₄mim][OTf]_{0.5} [TFSA]_{0.5}/Pt interface at (a) +1.0 V, (b) −2.0 V, (c) −2.5 V and (d) 0.0 V after (c). The molecular formulas of ions are given as inset.



ignal amplitude at (a) binary [C4mim][OTf]_{0.5}[TFSA]_{0.5}/Pt and (b) neat [C4mim][OTf]/Pt interfaces.

ラマン分光法を駆使したイオン液体の構造解析:4級ホスホニウムカチオンがアニオンの コンフォメーションに与える影響

O松本 充央¹, 竹内 一輝¹, 縄手 祥希¹, 井上 陽太郎³, 綱島 克彦², 山田 裕久¹ (奈良高専¹, 和歌山高専², 産技研³)

Structural analysis of ionic liquids by means of Raman microscopy: effects of quaternary phosphonium cations on the conformation of anions <u>Mitsuhiro Matsumoto¹</u>, Takeuchi Kazuki¹, Nawate Shoki¹, Inoue Yohtaro³, Tsunashima Katsuhiko², Yamada Hirohisa¹

(NIT, Nara College,¹ NIT, Wakayama College,² TRI-Osaka³)

1. 目的

イオン液体はカチオン骨格の構造に応じて、いくつかの種 類に分類でき、イミダゾリウムカチオン、ピリジニウムカチオ ン、4級アンモニウムカチオンなどがよく用いられる。これに 対し、我々は以前から4級ホスホニウムカチオン(Fig. 1)か らなるイオン液体に着目した研究を展開している。このよう なホスホニウムイオン液体は、同じアルキル基構造を有する アンモニウムイオン液体と比較して、高いイオン伝導度を示 すなどの利点を有する。最近、我々は高周波インピーダンス測 定とラマン・テラヘルス分光測定を組み合わせることで、ホス ホニウムイオン液体の優れた電荷輸送特性をミクロな視点か



Fig. 1. Chemical structure of phosphonium ionic liquids and abbreviation.

ら説明した。今回我々は、側鎖アルキル基の構造が異なるホスホニウムイオン液体のラマンスペクトルを測定し、それらがアニオンのコンフォメーションに与える影響について考察した。

2. 実験

ハロゲン化アルキルを用いたトリアルキルホスフィンの 4 級化反応とビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSA)塩を用いたアニオン交換反応により目的のイオン液体を得た。測定試料として、グローブボックス内 120℃で一晩加熱処理したイオン液体を用いた。顕微鏡の対物レンズに対して 532 nm の可視光レーザーを集光し、試料に照射した。試料からのラマン信号を回折格子で分光し、冷却 CCD カメラで検出した。

3. 結果および考察

図 2 は P4441-TFSA と P444(16)-TFSA の低波数領域のラマン スペクトルを示している。この領域には TFSA アニオン由来の ピークが多く見られ、250-350 cm⁻¹付近のバンドは rocking モー ド、400 cm⁻¹のバンドは wagging モードである。両振動モードは さらに複数のピークに分かれており、これらはそれぞれ Cisoid と Transoid のコンフォマーに対応する。これはイオン液体中で は、カチオンとの相互作用によって熱力学的に不利な Cisoid が 安定化されることを意味する。ホスホニウムカチオンの側鎖ア ルキル基の鎖長を変えて、同様にラマンスペクトルを測定した ところ、P444X-TFSA 系では、非対称部位(X)が長くなるほど、 Cisoid 由来のピーク強度が僅かに高くなることが分かった。一 方、このようなアルキル鎖長依存性は P222X-TFSA 系では見ら れなかった。類似の傾向は高波数領域に現れるカチオン由来の CH 伸縮振動バンドにも現れた。これは、P444X-TFSA 系と P222X TFSA 系では TFSA アーオンとの相互作用メカーズムが大



P444(16)-TFSA (C1: Cisoid, C2: Transoid).

P222X-TFSA 系では TFSA アニオンとの相互作用メカニズムが大きく異なることを示唆している。

(1) T. Cosby, Z. Vicars, M. Heres, K. Tsunashima, and H. Sangoro, J. Chem. Phys. 148, 193815 (2018).

セッション10(学生講演) 座長:岩橋 崇(東京工業大学) 2022年9月9日(金) 14:00 ~ 14:45 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[2P13] イオン液体中における Zn析出 – 溶解反応におよぼすカチオン構造効果 の杉山 祐輔¹、清水 雅裕¹、吉井 一記²、新井 進¹(1. 信州大学、2. 産業技術総合研究所) 14:00 ~ 14:15

[2P14] ドナー性の異なる溶媒を用いた高濃度 Li塩溶液における溶液構造と Liイオン輸 送の関係性

〇重信 圭佑¹、都築 誠二²、篠田 渉³、獨古 薫^{1,2}、渡邉 正義²、上野 和英^{1,2}(1. 横浜国立大学院理 工、2. 横浜国立大学IAS、3. 岡山大学基礎研)

14:15 ~ 14:30

[2P15] 近赤外分光法による電解質水溶液の吸収強度に対するアニオンの影響 O徐 竟超¹、牧 秀志¹、水畑 穣^{1,2}(1.神戸大学、2. ヤゲウォ大学)

14:30 ~ 14:45

イオン液体中における Zn 析出 – 溶解反応におよぼすカチオン構造効果

〇杉山祐輔¹, 清水雅裕¹, 吉井一記², 新井 進¹ (信州大院総合理工¹, 産総研²)

Cation Structure Effects on Zinc Deposition/Stripping in Ionic Liquid Electrolytes <u>Yusuke Sugiyama</u>,¹ Masahiro Shimizu,¹ Kazuki Yoshii,² Susumu Arai¹ (Shinshu Univ.,¹ AIST²)

1. 目的

イオン液体は、難燃性・不揮発性・広い電位窓などユニークな特徴を有することから、電析や蓄電デバイスの電解液としての応用が検討されている.イオン液体に金属イオンを溶解した電解液中で PZC よりも十分に低い電位においては、負に帯電する電極表面上にイオン液体のカチオンが集積し、この電荷を相殺すべくアニオンに配位され負電荷を帯びた金属イオンが次いで列をなし電気二重層を形成する.金属析出反応が進行するには、金属イオンが電気二重層を通過することに加え、アニオンからの脱配位が必要となるため、中性分子である水や有機溶媒系に比べ電荷移動速度が小さくなると予想される.本研究では、イオン液体の電位窓範囲内で析出-溶解反応が可能な Zn に焦点を当て、電析反応におよぼすカチオン構造効果を検討した.

2. 実験

対アニオンを bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA⁻) とし,次の3つのカチオンのそれぞれから構成されるイオン液体を合成した: *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium (Pyr_{1,3}⁺), 1-heptyl-1-methylpyrrolidinium (Pyr_{1,7}⁺), 1-((3-ethoxyethoxy)methyl)-1-methylpyrrolidinium (Pyr_{1,20201}⁺). これらに Zn(TFSA)₂ を溶解し,電解液を調製した. 試験極: glassy carbon (GC),対極: Zn 箔,参照極: Zn wire (in 50 mM ZnCl₂/EMI-TFSA) からなる三極式セルを構築し、サイクリックボルタンメトリーにより Zn 電析 (a) (b)

を構築し、サイクリックホルタンメトリーにより Zn 竜杆 におけるカチオン構造修飾効果を検討した.

3. 結果および考察

Fig. 1a-b に種々のイオン液体に [Zn(TFSA)₂] を 0.1, 0.2, 0.3 のモル分率で溶解した電解質のラマンスペクトルを示 す. 742 cm⁻¹のバンドは TFSA⁻ の S-N-S 伸縮振動に由来 するものであり, Zn(TFSA)₂ を含む系ではその振動モード のバンド位置が 750 cm⁻¹の高波数側へシフトした. これ は, Zn²⁺ に配位する TFSA⁻ に起因し,溶液中で [Zn(TFSA)_x]^{2-x} のが形成されていることが分かる. Zn 濃度 の増大にともない Pyr_{1,7}-TFSA 中では配位に関与するアニ オンのバンド強度が大きくなったのに対し, Pyr_{1,20201}-TFSA 中ではその上昇率が穏やかであった. TFSA⁻ の平均 溶媒和数は Pyr_{1,20201}-TFSA 中で 2.5, Pyr_{1,7}-TFSA 中では 3.7 であることを確認した.

Fig. 1c は 100 mM Zn(TFSA)₂/IL 中における GC 上での Zn 析出 – 溶解挙動を示す. Pyr_{1,7}-TFSA 中での Zn 析出開始電 位は – 0.26 V vs. Zn/Zn²⁺ であったのに対し, Pyr_{1,20201}-TFSA 中では – 0.45 V であり,極めて大きな析出過電圧を示した. Pyr_{1,3}-, Pyr_{1,7}-TFSA では Zn²⁺ は主に [Zn(TFSA)₃]⁻ として 存在するのに対し, Pyr_{1,20201}-TFSA 中では TFSA⁻の溶媒和 数が減少する – 方で, Pyr_{1,20201}⁺ が Zn²⁺ の配位に関与して いることをラマン分光解析から明らかにした. この錯イオ ンが極めて安定であることが大きな析出過電圧の原因と 推察される.当日はその詳細とカチオン構造が Zn の析出 形態におよぼす効果についても発表する.

参考文献

M. Shimizu, Y. Sugiyama, K. Yoshii *et al.*, *ChemElectroChem*, **9** (2022) e202200357.



Fig. 1 (a) Raman spectra of $[Zn(TFSA)_2]_x[Cation-TFSA]_{1-x}$ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3). in the range from 720 to 780 cm⁻¹. (b) Deconvoluted Raman band of the electrolytes with Zn(TFSA)₂ concentration of x=0.3. (c) Cyclic voltammograms corresponding to Zn-deposition/stripping on a glassy carbon electrode in 100 mM Zn(TFSA)₂/Cation-TFSA.

ドナー性の異なる溶媒を用いた高濃度 Li 塩溶液における溶液構造と Li イオン輸送の関係

O重信圭佑¹,都築誠二²,篠田渉³,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 IAS²,岡山大学基礎研³)

Relation between solution structures and Li ion transport properties of highly concentrated Li salt electrolytes with different donor number solvents

Keisuke Shigenobu,¹ Seiji Tsuzuki,² Wataru Shinoda,³ Kaoru Dokko,^{1,2} Masayoshi Watanabe,² and Kazuhide Ueno^{1,2} (Yokohama National Univ. Eng. Sci.,¹ Yokohama National Univ. IAS,² Okayama Univ.³)

1. 目的

Li系二次電池の充放電の高速化には、電池を構成する電解質のイオン伝導率・Liイオン輸率等の輸送特性の向上が重要である¹。我々の研究グループでは、オリゴエーテル類のグライム(Gn: CH₃-(O-CH₂-CH₂-)_n-O-CH₃)やスルホラン(SL)といった溶媒を用いた高濃度 Li 塩溶液に関し、分光学的手法から決定される溶媒和構造と濃厚電解液理論に基づいたイオン輸送との関連性を実験的アプローチから評価してきた²⁻⁴。過去の検討から、イオン輸送特性といったマクロな物性は、電解液中における微視的な溶媒やイオンの凝集構造・配位時間に起因すると推測しているが、実験的にその溶液構造を可視化し、配位時間を算出する事は困難である。

本研究では、溶媒のドナー性(ドナーナンバー(DN))を一つの指標として、Li 塩をアニオンのドナー性が低い Li[FSA]に固定し、溶媒のドナー性を変化させた高濃度 Li 塩溶液を検討対象とした。すなわち、溶媒と Li イオンとの相互作用を変化させ、その輸送特性の違いを実験的に確認した。そのうえで、計算化学的手法である分子動力学(MD)シミュレーションを行う事により、溶媒のドナー性が異なる電解液の溶液構造の違いを 導出すると同時に、Li イオン-溶媒・Li イオン-アニオン間におけるリガンドの配位時間"Residence time"を見 積もり、それらが輸送特性に及ぼす影響を評価した。

2. 実験

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて、Li[FSA]と種々の溶媒:fluoroethylene carbonate (FEC), ethylene carbonate (EC), tetrahydrofuran (THF) & dimethyl sulfoxide (DMSO)をそれぞれ 1:1.5 のモル比で混合し、液体電解質を調製した。これらについて、粘度・密度、イオン伝導率、Li イオン輸率等各種物性評価を行った。また、ドナーナンバー(DN)は1 mol dm⁻³ Li[TFSA]電解液中における溶媒の DN であり、²³Na NMR より見積もった⁵。

3. 結果および考察

Figure 1に溶媒のドナーナンバーと電気化学的に見積もられる Li イオン輸率(t_{Li}^{EC})及び MD シミュレーションから見積もられる溶媒の Li イオンに対する配位数の関係性を示した。FEC は DN=7.9 と Li イ オンに対し弱配位であり、溶媒の配位数は 1.21 と小さい一方、 t_{Li}^{EC} は 0.73 と高い値を示した。また、溶媒のドナー性が大きくなるに伴い、 配位数は増加すると同時に、 t_{Li}^{EC} は低くなることを確認した。

以上から、溶液構造とLiイオン輸率及びドナーナンバーとの間に 相関性があることが示唆された。

当日はこれら結果に加え、Liイオン-溶媒・Liイオン-アニオン間 におけるエネルギーの違いやリガンドの配位時間"Residence time"と イオン輸送特性との関係についても報告する。

(1) K. M. Diederichsen et al., ACS Energy Lett., 2017, 2, 2563–2575.

(2) K. Ueno et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 8248-8257.

(3) K. Dokko et al., J. Phys. Chem. B., 2018, 122, 10736–10745.

(4) K. Shigenobu et al., J. Non-Cryst. Solids: X, 2021, 11-12, 100071.

(5) M. Schmeisser et al., Chem. Eur. J., 2012, 18, 10969-10982.



Figure 1, Li⁺ transference number and accumulative coordination number of solvents vs DN of solvents.

近赤外分光法による電解質水溶液の吸収強度に対するアニオンの影響

〇徐 竟超¹,牧 秀志¹,水畑 穣^{1,2}(神戸大学¹,ヤゲウォ大学²)

Influence of anions on absorption intensity of aqueous electrolyte solutions by near-infrared spectroscopy <u>Jingchao Xu</u>,¹ Hideshi Maki,¹ and Minoru Mizuhata^{1,2} (Kobe Univ.,¹ Jagiellonian Univ.²)

1. 目的

水溶液中のイオンの溶媒和構造が反映される分子内相互作用に起因する赤外分光法、ラマン分光法はイオ ンと溶媒分子との相互作用を知る上で古くから活用されてきた。しかしながら、水分子に関しては非対称振 動にもとづく赤外活性な振動は著しく強く、液膜程度の光路長を要するため、試料間の定量性を得にくい。 また、ラマン分光法は散乱光の分布や溶液内吸収とのバランスにより厳密な定量的解析を行うことは困難で ある。これに対して、近赤外分光は通常の分光セルを用いることができ、また、一定の吸光係数をもつと考 えられる媒体に対しては倍音や結合音など多くの吸収の要因をもつバンド解析により、多様なイオン種に対 する依存性や相違点から溶媒和構造に関するイオン溶媒間の相互作用を定量的に知ることができる。

我々はこれまで定量¹H-NMR を用い、溶媒分子の実測値と理論値との差の濃度依存性から、溶液構造に関 する研究を行ってきた¹。また水に fumed silica を 20 vol%まで加えたスラリーを加えることによって近赤外 (NIR)分光による定量性を検証した²。これらの結果を元に光学的に良好な定量性を有する近赤外分光法によ り、種々のリチウム塩水溶液を対象とし水の吸収強度と水素結合の変化に着目し、濃度依存性およびアニオ ン種による溶液構造の変化を定量的に検討した。

2. 実験

LiX (X = Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, TFSA⁻, 1/2 SO₄²)の水溶液の飽和溶液(25 °C)の濃度は ICP 発光分光分析法で定量し所定の濃度に希釈した。測定対象とする溶液を 1 mm または 10 mm の光路長を持つ石英セルを用い、UV-VIS-NIR 分光器 V7200(日 本分光)により NIR スペクトルを測定した。得られたスペクトルについて 850-1400 nm (1 cm), 1200-1800 nm (1 mm)を中心に解析した。各試料中の一定体積中 有の水分量は、溶液の濃度と密度から見かけの体積分率として算出した。波形は Gauss 関数として解析し、溶媒の吸光度が Lambert-Beer 則によると仮定した理想 的な強度と比較し、溶媒和による影響について検討した。

3. 結果および考察

Figure 1 で見られる約 6800 cm⁻¹の水分子の v1 + v3 の吸収は電解質溶液におい ては Figure 2 に示すように水の見かけの体積分率に依存した。とりわけ、オキソ 酸および TFSA をアニオンとする電解液においては濃度と共に強い水素結合に 基づくピークが顕著に減少することがわかった。また、LiTFSI 以外の電解質系 において、溶液の密度、濃度から算出された水の理論存在値よりも、実際検出 された水の量が減少されたことが示された。これは、水分子がアニオンとカ ò チオンとの相互作用により、誘電率が低下し、近赤外光の吸収係数が低下し たと考えられ、そして、アニオンの電荷密度や、親水性により、相互作用す る水分子の数と範囲も異なっているため、理論値からの低下の量もそれぞれ 異なっていると考えている。Cl⁻, NO₃⁻, ClO4⁻の添加により、低波数側の水のク ラスター構造に関するピークの強度が減少され、高波数側の自由水や、一個水 素結合を持つ水分子のピークの強度が増大されたことが示唆された。一方、SO4²⁻ が溶存した系では強度の低下が著しく、また低波数側の吸収の減少もみられ ないことから、水素結合ネットワークが保たれている水分子のみ近赤外吸収 に寄与すると示唆される結果を得た。

H. Maki et al. *Electrochemistry*, **87**, 139 (2019).
 徐他,日本化学会第102年会,A202-1vn-05 (2022).



Fig.1. OH combination band; $v_1 + v_3$ of H₂O at around ca. 6800 cm⁻¹



Fig. 2. Relative absorption intensity in various electrolyte solutions to v_1+v_3 of H_2O in pure water.

セッション11(一般講演) 座長:押切剛伸(山形県立産業技術短期大学校) 2022年9月9日(金)14:45~15:30 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

 [2P16] 高濃度アルカリ金属塩水溶液におけるイオンペア形成と水和構造変化が及ぼす 定量NMRの信号強度への影響
 〇牧 秀志¹、福田 涼馬¹、松田 玲依¹、水畑 穣¹(1.神戸大学) 14:45 ~ 15:00
 [2P17] 4 電極式セルおよび対称セルを用いた多孔性電極内イオン輸送挙動の評価(2) 〇片倉 誠士¹、鈴木 康平¹、福塚 友和¹(1.名古屋大学) 15:00 ~ 15:15

[2P18] AgCI沈澱生成の電位差滴定による AgCI溶解度積の決定

〇垣内 隆^{1,2}、谷郷 龍之介²、谷 篤史²、山﨑 毅²、小松原 滉太²、山本 雅博²(1. pH 計測科学ラボラト リー、2. 甲南大(理工))

15:15 ~ 15:30

高濃度アルカリ金属塩水溶液におけるイオンペア形成と水和構造変化が及ぼす 定量NMRの信号強度への影響

〇牧秀志, 福田涼馬, 松田玲依, 水畑穣(神戸大)

Effect of Ion Pair Formation and Hydration Structural Change on Signal Intensity of Quantitative NMR in High Concentration Alkali Metal Salt Aqueous Solution

Hideshi Maki, Ryoma Fukuda, Rei Matsuda and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

1. 目的

高濃度電解質水溶液におけるイオンペア生成挙動などのイオン間相互作用や水和構造および水素結合ネットワークに関する知見は、溶媒の電位窓異常拡大など濃厚溶液で特有な電気化学的物性の発現機構の観点から重要である。それらの理解には、水分子の量が少ないため充分な水和圏が構成されていない高濃度電解質水溶液中での溶液内の分子論的相互作用やそれらの動的挙動などを知ることが必要である。'H qNMR によって検出された H₂O 量は、水溶液の密度測定から求められた H₂O の理論存在量と比較して小さい値を示す[1,2]。これは第一水和圏近傍の水分子が①中心イオンからの静電的相互作用によってその活量を失っていること、および②運動性を強く制限されることで NMR 信号が極端に広幅化するためであると考えられる。すなわち¹H qNMR で決定される H₂O 量はイオンペア生成挙動や水和構造の変化を反映する。本研究では、同じアルカリ金属イオンである Li 塩および Na 塩の高濃度水溶液ついて定量 NMR 測定を行い、高濃度アルカリ金属塩水溶液におけるイオンペア形成と水和構造、またそれらに及ぼすアニオン種の影響に関する議論を行う。

2. 実験

XCl, XBr, XNO₃, XClO₄, X₂SO₄ (X=Li, Na)の各電解質を飽和状態に近い濃度になるよう純水に溶解させた。 それら原溶液を基に 25 種類の濃度の溶液を調製した。調製した溶媒に対し¹H、⁷Li, ²³Na qNMR 測定、pH 測

定を行いイオン対生成挙動および溶媒和構造を推定した。¹H qNMR による H₂O 量は、純水の¹H qNMR のシグナル面積を基 準に決定した。H₂O の理論存在量の算出<u>に</u>用いる溶液の密度は Anton Paar 社製デジタル密度計 DMA602 により得た。

3. 結果および考察

Fig. 1 に濃厚水溶液の¹H qNMR 測定により検出された H₂O 量 の電解質濃度依存性を示す。図の×印は試料溶液の密度測定によ り計算された実際の H₂O 存在量(○)と¹H qNMR で検出された H₂O 量(●)の差(=水の非検出量, A_{un})である。A_{un}の変化は電解 質濃度に対して単調ではなく、Aun は水和構造の形成のためイオ ン濃度の増大に従って当初増大するが、その増加傾向は緩和する。 これは Solvent-separated ion pair(SSIP)の形成による脱水和が発生 し、水の検出量が増大したことに起因する。さらに高濃度になる と LiCl 水溶液以外では Contact ion pair(CIP)の形成のため脱水和 が顕著となり水の検出量が一層増大して Aum は減少に転じた。Li 系、Na 系共に Aumの量はアニオンが NO3 の場合(×)が Cl の場 合(×)よりも多い。これは大きなイオン半径を有する NO₃-と カチオン間のイオン相互作用が小さくイオン対を形成しにくい ためと考えられる。また Li 系、Na 系共にアニオンが ClO4 や特 に SO4²⁻の場合は Aun は小さい値となった。これらのアニオンは カチオンとの静電的相互作用が極めて弱く、SSIP などのイオン 対を形成せず、さらにアニオンによる水素結合ネットワークの構 造破壊によってカチオン近傍の水分子の運動性や活量がそれほ ど低下していないことを示唆している。



Fig. 1 Detected H₂O ratios by ¹H qNMR in XCl and XNO₃ aq. Open symbols; calculated H₂O amount from the sample solution density (y axis). Close symbols; detected H₂O amount by ¹H qNMR (y axis). Cross symbols; differential value between O and \bullet (i.e., A_{un} . y2 axis).

[1] H. Maki, et al, Electrochemistry, 87, 139 (2019) [2]牧 秀志ら, 溶融塩および高温化学, 62, 170 (2019).

4 電極式セルおよび対称セルを用いた多孔性電極内イオン輸送挙動の評価(2)

〇片倉 誠士, 鈴木 康平, 福塚 友和 (名古屋大学)

Evaluation of ion transport phenomena in porous electrodes using four-electrode- and symmetric-cell (2) <u>Seiji Katakura</u>, Kohei Suzuki, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

1. 目的

蓄電池を始めとした種々の電気化学デバイスの特性制御のために多孔性電極内におけるイオン輸送律速過 程の解明は重要である。多孔性電極中のイオン輸送は細孔内に浸透した電解液を介して行われるため、その 電極構造が大きな影響を与える。多孔性電極内電解液中のイオン輸送挙動の評価法として、2枚の電極を対 向させた構造の対称セルを用いた方法が知られている¹。これは2電極式での測定となるため、2枚の電極が 同質でなければならないこと、電極界面の電荷移動反応など電極内イオン輪送以外の過程が測定に影響を与 えることなどに注意をする必要がある。また、充電状態を制御して蓄電池用電極を評価するためには、事前 に別のセルで電極を充電して解体する必要が生じ、正確な測定がより困難になる。そこで我々は多孔性電極 を隔壁として用いた4電極式セルによる評価法を提案している²。しかし、本手法によって得られたイオン伝 導度と2電極式セルの結果は乖離していた³。我々はその解離の原因が4電極式セルの隔壁部分が非対称な構 造であるためと考え、本研究では対称性の高い隔壁を用いて検討を行った。

2. 実験

黒鉛スラリーを穴あき銅箔に塗布/乾燥して黒鉛合剤電極を作製した。黒鉛には鱗片状天然黒鉛(SNO15,粒径15 μ m)を用いた。これらの電極を隔壁として、電極にリチウム金属を用いて4電極式セルを組み、交流インピーダンス測定を行った。隔壁の配置は、1.電極を1枚(1 sheet)、2.合剤電極を黒鉛が内向きになるように2枚重ね(2 sheet-facing)3.合剤電極を黒鉛が外向きになるように2枚重ね(2 sheet-opposite)の3種類とした。電解液には1 mol dm⁻³ LiClO₄/炭酸エチレン(EC)+炭酸ジエチル(DEC)(1:1 vol%)を用いた。また、比較のため対称セルによる測定も行った。

3. 結果および考察

Fig.1に得られたナイキストプロットを示す。(a)の1 sheet の場合、 穴あき銅箔部分に由来する~5000 Hz の円弧以外に、~100 Hz と~1 Hz の円弧が現れた。(b)の2 sheet-facing の場合、1 sheet と同様に3つの 円弧が現れた。しかしながら、時間の経過によりナイキストプロッ トが変化し一定状態にならず、イオン伝導度を求めることはできな かった。(c)の2 sheet-opposite の場合はナイキストプロットの時間変 化はなかった。1 sheet よりも~100 Hzの円弧は小さくなり、~1 Hzの 円弧は大きくなった。ナイキストプロットにおいて穴あき銅箔以外 の抵抗成分を合剤内イオン輸送抵抗と帰属して、黒鉛部分の厚さと 幾何面積を用いて求めた見かけのイオン伝導度を電極の多孔度に対 してプロットしたものを Fig. 1(d)に示す。4 電極式セルの1 sheet と 2 sheet-opposite で得られたイオン伝導度はおよそ同一直線上にプロ ットされた。すなわち、今回の SNO15 を用いた結果では、4 電極式 セルを用いた評価法において、隔壁の対称性の影響は小さいことが 分かった。一方、対称セルで得られたイオン伝導度は多孔度が大き いときは直線から大きく外れていた。この原因に関しては、さらな る検討が必要である。



Fig. 1 Nyquist plots for four-electrode cells with (a) 1 sheet, (b) 2 sheet-facing, and (c) 2 sheet-opposite geometries, and (d) apparent ionic conductivity for (closed) non-pressed and (opened) pressed electrodes.

(1) N. Ogihara, Y. Itou and S. Kawauchi, J Phys. Chem. Lett., 10, 5013 (2019).

(2) T. Fukutsuka, K. Koyamada, S. Maruyama, K. Miyazaki and T. Abe, Electrochim. Acta, 199, 380 (2016).

(3) 片倉誠士、鈴木康平、福塚友和、2022 年 電気化学会第 89 回大会要旨集 3002.

AgCl 沈澱生成の電位差滴定による AgCl 溶解度積の決定

〇垣内隆¹,谷郷龍之介²,谷篤史²,山崎毅²,小松原滉太²,山本雅博²
 (pH 計測科学ラボ¹,甲南大²)

Determination of the solubility product of AgCl based on potentiometric titration of the formation of AgCl precipication Takashi Kakiuchi,¹ Ryunosuke Tanigou,² Atsushi Tani,² Takeshi Yamazaki,² Kota Komatsubara,² and Masahiro Yamamoto² (pH Sci.Tech. Lab.¹, Konan Univ.²)

【緒言】イオン液体塩橋 (ILSB) を用い, NaCl 水溶液を AgNO₃ 水溶液で電位差滴定すると,得られた滴定曲線に計算 曲線を回帰させることにより,AgCl の熱力学的な溶解度積 K_{sp} を決定できる可能性がある [1].温度 25.0° において 0.01 mol dm⁻³ NaCl を 0.01 mol dm⁻³ AgNO₃ 水溶液で滴定した. 【方法】用いた電池は,

Ι	Π	III	IV	V	VI	VII
Ag	AgCl	c mol dm⁻³ NaCl	ILSB	Aqueous Na ⁺ , Cl ⁻ , Ag ⁺ , NO ₃ ⁻ solution	AgCl	Ag

ILSB として イオン液体 tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide を poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene) でゲル化し切り抜いた円板を円筒型膜ホルダーに装着した.相 III の組成は,相 V の 試料溶液の滴定前のそれと同一である.滴定には,自動滴定装置(京都電子 MCU-710M/S)を使用した. 【結果】 K_{sp} と 試料溶液の初期濃度を調節パラメータとして滴定曲線全体を表現する回帰曲線を得た.溶液中の各イ オン種の活量係数は,すべて Davies 式に従うと仮定した.

結果を表1に示す.異なる測定時期(表の1-2,3-4,5-7)に,異なる測定者(1-4,5-7)によって得られた結果は, 互いに良く一致している. K_{sp} の平均値 1.859×10^{-10} は,これまでに数多く報告されている値の分布の中央値よりや や大きい. pK_{sp} の標準偏差は,従来の報告値の 1/3 以下である.

	$K_{_{ m sp}}$	$pK_{sp}^{(1)}$	$n^{(2)}$	$E_{_{ m cell}}^{^{ m eqv}}$	$c_{\rm NaCl}^{0,\rm V}$ 3)	$V^{^{\mathrm{eqv}4)}}$	$V_{\rm KEM}^{\rm eqv}$ 5)	測定日
	$\times 10^{-10}$			V	mol dm^{-3}	mL	mL	月/日,年
	1.879	9.726	112	0.1667	9.980E-3	19.86	19.89	1/27, 2022
	1.846	9.734	99	0.1669	9.982E-3	19.87	19.87	1/27, 2022
	1.782	9.749	115	0.1684	1.042E-2	20.74	20.74	9/27, 2021
	1.871	9.728	110	0.1679	1.045E-2	20.79	20.64	9/27, 2021
	1.949	9.710	90	0.1662	9.980E-3	20.00	20.04	12/4,2020
	1.773	9.752	94	0.1674	9.954E-3	19.95	19.93	12/4,2020
	1.916	9.718	94	0.1666	1.004E-2	19.98	19.98	12/4,20206
ave	1.859	9.731		0.1671				
sdev	0.065	0.015		0.0008				

1) $\overline{pK_{sp}} = -\log_{10}K_{sp}$, 2) 滴定点の数, 3) NaCl 試料溶液の初期濃度 (回帰値), 4) 等量点到達に要した 0.01 mol dm⁻³ AgNO₃ 溶液 (*f* 既知) の体積. pK_{sp} 値からの計算値, 5) 同左, 滴定装置の表示値.

 K_{sp} は等量点の電位 E_{cell}^{eqv} と次式の関係にある. $E_{cell}^{eqv} = -[RT/(2F)]\ln[(\gamma_{Cl^-}^{v,eqv}/\gamma_{Ag^+}^{v,eqv})K_{sp}] + (RT/F)\ln(\gamma_{Cl^-}^{m}c_{Cl^-}^{m})$ 表の E_{cell}^{eqv} 値は $\gamma_{Cl^-}^{v,eqv}/\gamma_{Ag^+}^{v,eqv} = 1$ と仮定して求めた. E_{cell}^{eqv} の標準偏差 0.8 mV は, イオン液体塩橋による液間電位差が 安定であることを示している. 等量点到達に必要な AgNO₃ 溶液の体積が用いた滴定装置の指示値ときわめて良く一 致したことも注目に値する.

セッション12(一般講演) 座長:牧 秀志(神戸大学) 2022年9月9日(金) 15:45~17:00 S15 主催:大会学術企画委員会 Zoomはこちら

[2P19] 磁気電析における奇のキラリティの挙動 O茂木 巌¹、青柿 良⁻²、高橋 弘紀¹(1. 東北大学、2. 職業大) 15:45 ~ 16:00

[2P20] 強磁場下での銅デンドライト結晶によるイオン空孔由来ナノバブルの生成 〇三浦 誠¹、押切 剛伸²、杉山 敦史^{3,4,5}、森本 良一⁶、茂木 巖⁷、三浦 美紀⁸、山内 悠輔^{5,9,10}、青柿 良一 ¹¹(1. 東北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. 埼玉県産業技術総合センター、7. 東北大学金属 材料研究所、8. ポリテクセンター君津、9. クィーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業能力総 合大学校)

16:00 ~ 16:15

[2P21] 高磁場下の水電解におけるイオン空孔対消滅による熱発生

O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 ^{3,9,10}、青柿 良一¹¹(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. 東北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. クイーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業能力開発総合大学校)

16:15 ~ 16:30

[2P22] 垂直磁場の下でのイオン空孔層の超流動性の可視化

〇押切 剛伸¹、三浦 誠²、森本 良一³、杉山 敦史^{4,5,6}、三浦 美紀⁷、茂木 巌⁸、山内 悠輔^{6,9,10}、青柿 良一
 ¹¹(1.山形県立産業技術短期大学校、2.東北職業能力開発大学校、3.埼玉県産業技術総合センター、4.吉野電化工業株式会社、5.早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6.物質・材料研究機構、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.JST
 ERATO、11.職業能力開発総合大学校)
 16:30~16:45

[2P23] 硫酸銅溶液における磁場電析中の流速計算と実験値の比較検討-2

O岩永 敦¹、宮沢 聡²(1. ワイラボ、2. アルプスアルパイン(株)) 16:45 ~ 17:00

磁気電析における奇のキラリティの挙動

O茂木 巖¹, 青柿良一², 高橋弘紀¹ (東北大金研¹, 職業大²)

Behavior of Odd Chirality in Magnetoelectrodeposition <u>Iwao Mogi</u>,¹ Ryoichi Aogaki,² Kohki Takahashi¹ (Tohoku Univ.,¹ Polytech Univ.²)

1. はじめに 磁気電析は電析膜の表面にキラリティを誘発する[1,2]. キラリティの発現は、マイクロ MHD 渦流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し、マイクロ MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる. したがって、キラリティの符号は磁場の極性に依存する.これまで多くの実験において、磁場反転によ りキラリティの符号も反転すること(奇のキラリティ)が確認されている.しかしながら、銅の磁気電 析では、弱磁場や特異吸着などの電析条件において、奇のキラリティの破れが見つかっている.ここで は、種々の磁気電析条件で、奇のキラリティの出現挙動を概観し、マイクロ MHD 渦流のゆらぎとキラ ル対称性との関係を考察する.

2. キラル対称性の磁場, 添加剤濃度, 電極径依存性 Fig.1 は磁気電析膜のキラル対称性を磁場と添加剤(KCI) 濃度を軸とするグラフ上にマッピングしたものである. 奇のキラリティ(O)は左上の高磁場―低濃度域でのみ 観察される. 少し磁場が減少し濃度が増加すると奇のキラリティの破れ(B)が現れる. さらに低磁場―高濃度 域ではキラリティは消失する(A). Fig.2 は磁場―電極径を軸としてマッピングしたものである. グラフ中央の ほぼ対角線付近に奇のキラリティが観察され, その周辺に奇のキラリティの破れが現れる. その外側ではキ ラリティは消失する. 回転磁気電析でも, 磁場―回転周波数の軸上にマッピングを行うと, 奇のキラリティ の領域とその破れの領域を確認できた. これらの結果から, マイクロ MHD 渦流のゆらぎが極めて小さいと きだけ奇のキラリティが現れ, ゆらぎが大きくなるにつれて, それは容易に破れることがわかる.

[1] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, (2015) 1479-1485.
[2] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, *Curr. Opin. Electrochem.* 7 (2018) 1-6.



Fig. 1. Mapping of chiral symmetry on the axes of magnetic field vs. the concentration of chloride ions *C*. O: odd chirality; B: breaking of odd chirality; A: achirality.



Fig. 2. Mapping of chiral symmetry on the axes of magnetic field vs. electrode diameter d (logarithmic scales).

強磁場下での銅デンドライト結晶によるイオン空孔由来ナノバブルの生成

〇三浦 誠¹, 押切剛伸², 杉山敦史^{3,4,5}, 森本良一⁶, 茂木 巖⁷, 三浦美紀⁸, 山内悠輔^{5,9,10}, 青柿良一¹¹

 (東北能開大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,物質・材料研究機構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,Univ. of Queensland⁹, JST ERATO¹⁰,職業大¹¹)

Nanobubble Formation from Ionic Vacancies on Copper Dendrites under a High Magnetic Field <u>M. Miura</u>¹, Y. Oshikiri², A. Sugiyama^{3,4,5}, R. Morimoto⁶, I. Mogi⁷, M. Miura⁸, Y. Yamauchi^{5,9,10}, R. Aogaki¹¹ (Tohoku Polytechnic College¹, Yamagata College of Industry and Technology², Yoshino Denka Kogyo, Inc.³, Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation⁴, National Institute for Materials Science⁵, Saitama Industrial Technology Center⁶, Tohoku Univ.⁷, Polytechnic Center Kimitsu⁸, , Univ. of Queensland⁹, JST ERATO¹⁰, Polytechnic Univ.¹¹)

1.目的 電極反応の電子移動における運動量と電荷保存則からイオン空孔が溶液中で生成する[1].生成直後のエネルギー的に不安定な裸のイオン空孔は溶媒和により安定化され、イオンの雲から放出される溶媒和 エネルギーを空孔核内にため込む.その結果、高磁場を用いて符号の異なるイオン空孔を衝突させると、イオ ン空孔の対消滅により蓄積した溶媒和エネルギーを熱として放出する[2].同符号のイオン空孔の衝突では多 数の電荷を持つナノバブルが生成し、活性点への特異吸着により電極反応を阻害する.ナノバブル生成で残っ たイオン空孔の量を対消滅の過剰熱測定から求めることで、ナノバブル生成量を決定することができる.

2. 理論と実験 図1に示すように、溶媒和したマイナスとプラスのイオン空孔は分極した溶媒分子に囲ま れた 0.1 nm 程度の真空の空孔核で構成される. そこでカソードとアノードで生成するマイナスとプラスの空 孔を高磁場下で生じる電解液の流れを利用して衝突させると(図2の循環型 MHD 電極を利用),空孔核に 蓄積された溶媒和エネルギーが熱として放出される. ゼロ磁場下で電極に銅を使用した循環型 MHD 電極を 硫酸酸性溶液中で通電すると、水電解によりカソードでは水素発生、アノードでは銅酸化膜を通して酸素発 生が起こる. 一方,高磁場下で電流掃引すると、初めは水電解が起こるが、電流増加とともにイオン空孔か ら生じるナノバブルの特異吸着により、カソードでは銅デンドライト生成、アノードでは酸化皮膜破壊によ る銅の溶解反応が進行する.

$\mathrm{Cu}^{2+} + 2\mathrm{e}^{-} \rightarrow \mathrm{Cu} + \mathrm{V}_{2-}$	(カソード反応)	(1)
$\mathrm{Cu}-\mathrm{2e}^{-}\rightarrow\mathrm{Cu}^{2+}+\mathrm{V}_{2+}$	(アノード反応)	(2)

ここでV₂₋とV₂₊はマイナス2価とプラス2価のイオン空孔を表す.生成したイオン空孔のほとんどはナノバブルに変化して電極活性点に特異吸着する.この捕捉を逃れたイオン空孔が次式により過剰熱を放出する.

 $V_{2-} + V_{2+} \rightarrow \text{Null} + \gamma_{\text{col}}Q_{\text{ann}}$

(3)

ここでγ_{col}Q_{ann}は測定熱量で,イオン空孔の捕捉がない場合は 15T の磁場で 410 kJ mol⁻¹が得られている. 3. 結果 15T の磁場下で捕捉が十分でない場合 124 kJ mol⁻¹程度の熱量が求まるが(70%のナノバブル変換率). ほとんどの場合, すべてのイオン空孔がナノバブル化して測定熱量がゼロとなる. この時,本来反時計回りの曲線となる Joule 熱容量軌跡は,図3の様に原点を通りセル電圧に比例する傾きの直線になる. 謝辞 本研究の一部は,東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題(202112-HMKPC-0014) 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. lonic vacancy.(a) negative vacancy;(b) positive vacancy.

Fig. 2. Top view of C-type MHDE. (a) cathode; (b) anode; (c) MHD flow.



Fig. 3 Joule's heat capacity locus by a current sweep rate of 0.2 mAs⁻¹ at 15T in a 500 mol m⁻³ sulfuric acid solution.

高磁場下の水電解におけるイオン空孔対消滅による熱発生

○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^{3,9,10}, 青柿良一¹¹ (吉野電化工業¹, 早大ナノ・ライフ創新研究機構², 物材³, 東北能開大⁴, 山形産技短大⁵, 埼玉県産業技術総合 センター⁶, ホ[°]リテクセンター君津⁷, 東北大金研⁸, The Univ. of Queensland⁹, JST-ERATO¹⁰, 職業大¹¹)

Heat Production by the Pair Annihilation of Ionic Vacancies in Water-Electrolysis under a High Magnetic Field <u>Atsushi Sugiyama</u>,^{1, 2, 3} Makoto Miura,⁴ Yoshinobu Oshikiri,⁵ Ryoichi Morimoto,⁶ Miki Miura,⁷ Tetsuya Osaka,² Iwao Mogi,⁸ Yusuke Yamauchi,^{3, 9, 10}, and Ryoichi Aogaki¹¹

(Yoshino Denka Kogyo, Inc.,¹ Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation,² NIMS,³ Tohoku Polytechnic College,⁴ Yamagata College of Industry and Technology,⁵ Saitama Industrial Technology Center,⁶ Polytechnic Center Kimitsu,⁷ IMR, Tohoku Univ.,⁸ The Univ. of Queensland,⁹ JST-ERATO,¹⁰ Polytechnic Univ.¹¹)

1.目的 電極反応の電子移動における運動量と電荷保存則からイオン空孔が溶液中で生成する[1].生成直後のイ オン空孔はエネルギー的に不安定であり溶媒和によりイオンの雲を作り安定化すると共に,空孔核内に溶媒和エネ ルギーを貯め込む.そこで高磁場を用いて符号の異なるイオン空孔同士を衝突させると,イオン空孔の電荷中和と共 にイオン空孔は消滅して蓄積した溶媒和エネルギーを熱として放出する[2].ここでは白金電極による硫酸酸性水電 解で生成する空孔を中和消滅させた時に観測される過剰熱について報告する.

2. 理論と実験 硫酸酸性溶液中の白金電極による水電解は次式で表される.

ここでV_とV2+はカソードとアノードで生成するマイナス1価とプラス2価のイオン空孔を表す.3つの空孔が同時に衝突する確率は極めて小さいので,衝突は中間体V4を経て次の2段階で起こる.

$$V_{-} + V_{2+} \rightarrow V_{+}^{*}$$
 (プラス1価中間体生成) (3)

$$V_{-} + V_{+}^{*} \rightarrow Null$$
 (中和消滅)

(4)

3. 結果 磁場 15 T における測定熱量を理論熱量で割って得られる**衝突効率** γ_{col} を実効衝突断面積 σ_{rel} でプロットした(図 3). ここで銅酸化還元反応とフェリシアン・フェロシアンイオン酸化還元反応での 2 価および 1 価空孔間の衝突で得られる γ_{col} もそれぞれの σ_{rel} でプロットした. また横軸の σ_{rel} は銅反応の衝突断面積で規格化している. 原点を通る直線が理論衝突効率である. 衝突する空孔中間体が 2 価空孔と同じ大きさの場合(図 1A)の理論値 γ_{col} は $\sigma_{rel} = 0.815(図 3 中 Line A)のとき, 1 価空孔と同じ大きさの場合(図 1B)は<math>\sigma_{rel} = 0.457(図 3 + Line B)$ のときの値となる. 実測の平均値 $\gamma_{col} = 0.686(\bigcirc$ は $\sigma_{rel} = B$ のときではなく $\sigma_{rel} = A$ のときの理論値に良く一致している。このため 1回目に続き 2回目の衝突は 10⁻¹⁰秒間隔で連続して起こっていることになる. またイオン空孔は気体分子として運動し, 水電解の予測過剰熱 303 kJmol⁻¹に対して、実測値は335 ± 215 kJmol⁻¹となった.



Fig. 1 Collision of V_{+}^{*} with V_{-} . 1A.Fig. 2 Circulation-typeFig. 3 γ_{col} vs. σ_{rel} plot. \bigcirc , Copper; \bigcirc , Ferri-Ferro; \bigcirc ,
Water. Line A at $\sigma_{rel} = 0.815$; Line B at $\sigma_{rel} = 0.457$.

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(202112-HMKPC-0014) および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた.

(1) R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016). https://doi.org/10.1038/srep28927(2) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **10**, 20072 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-76611-3

垂直磁場の下でのイオン空孔層の超流動性の可視化

〇押切剛伸¹, 三浦 誠², 森本良一³, 杉山敦史^{4,5,8}, 三浦美紀⁶, 茂木 巖⁷, 山内悠輔^{8,9,10},青柿良一¹¹ (山形産技短大¹,東北能開大²,埼玉県総合技術研究センタ⁻³, 吉野電化工業⁴, 早大ナノ・ライフ創新研究機構⁵, ホ² リテクセ ンター君津⁶, 東北大金研⁷, 物質・材料研究機構⁸, クィーンス^{*}ラント^{*}大学⁹, JST ERATO¹⁰, 職業大¹¹)

Visualization of the Superfluidity of an Ionic Vacancy Layer under a Vertical Magnetic Field <u>Y. Oshikiri 1</u>, M.Miura ², R. Morimoto ³, A. Sugiyama ^{4,5,8}, M.Miura ⁶, I. Mogi ⁷, Y. Yamauchi^{8,9,10}, R. Aogaki ¹¹ (Yamagata College of Industry & Technology¹, Tohoku Polytechnic College², Saitama Industrial Technology Center³, Yoshino Denka Kogyo, Inc.⁴, Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation⁵, Polytechnic Center Kimitsu⁶, Tohoku Univ.⁷, National Institute for Materials Science ⁸, Univ. of Queensland ⁹, JST ERATO ¹⁰, Polytechnic Univ.¹¹)

1.目的 垂直磁場中で電極反応を行うと電極上に垂直 MHD 流れと呼ばれる竜巻状の回転運動とともに水 素や酸素発生反応とは無関係にマイクロバブルクラスターが発生するが、同時に電極上ではイオン空孔層が 形成される.電極反応から生み出されるイオン空孔はエントロピー生成ゼロの粒子なので、空孔層では粘性 ゼロの超流動性が現れる.この超流動性と空孔層の可視化について理論的検討を行ったので報告する.

2.理論 イオン空孔は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、運動量と電荷 を持つ荷電粒子として振舞う.生成直後の裸のイオン空孔は真空中の裸のイオンと同様にエネルギー的に不 安定であり直ちにイオンの雲をまとって安定化する(溶媒和).その際、イオンでは放出される溶媒和エネル ギーによりエントロピーが生成されるが、イオン空孔ではこのエネルギーを空孔核の拡張仕事に使うために エントロピー生成を行わない.その結果、溶媒和空孔は0.1 nm 程度の真空の核の周りを分極した溶媒分子が 取り囲んだ構造をとることになる.生成した溶媒和空孔は、1 秒ほどで今度は空孔核が収縮して消滅する. これは生成過程の逆で、空孔核の溶媒和エネルギーはイオンの雲の解消に使用され、この時もエントロピー 生成はない.即ちイオン空孔はその一生を通じてエントロピー生成の無い等エントロピー粒子として振舞う.

また、溶媒和空孔の移動には空孔核の生成消滅を伴うから、その移動においても、等エントロピー性が保たれる.エントロピーが溶媒分子の乱雑度を表す物理量であることを考えると、イオン空孔はその移動において周囲の溶媒分子の配置状態に影響を与えず、溶媒分子と相互作用をしないと結論できる.すなわち、イオン空孔は溶媒中を粘性抵抗なしに運動する理想気体分子としてふるまうのである.

垂直磁場中で電極反応を行うと電極上に垂直 MHD 流れと呼ばれる竜巻状の回転運動とともに、電極上では 粘度ゼロのイオン空孔層が形成される(図1).この電極で銅電析を行うと、マイクロ、ナノサイズの微視的 渦流が生じ、キラルならせん転移を生成することが知られている[1].キラルな結晶核が形成される過程は1. 電極上にキラル 2D 核が生まれ、2.キラル 2D 核上にキラル 3D 核が生まれ、3.キラル 3D 核上にキラルらせ ん転移が生まれるという3 段階で起こる[2].3 段階には結晶と同じ大きさのキラルな渦流が付随する.この 渦流は一対の上向きと下向きの流れと時計回り反時計回りの回転方向からなる(図2).しかしながら流れの 寸法が小さくなると粘性力が圧倒的に大きくなり渦は回転できない.粘性流はレイノルズ数 Re~1.0 で表され るから、溶液動粘度 vは代表速度 U と代表長さ l の積で評価される.したがって 3D 核において渦の回転に必 要な動粘度の値は v~ Ul~10⁻¹² m²s⁻¹ となり通常の値の 100 万分の1 となる.らせん転移の渦流ではさらに 100 万分の1 小さな値が必要なので、空孔層では粘性ゼロが実現していることが数字からもわかる.



Fig. 1 Vertical MHD flow Fig. 2 Nano-vortex. a, Downward one. b, Upward one. c, A pair of vortexes

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(202112-HMKPC-0014) 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). https://doi.org/10.1038/srep02574

(2) R. Morimoto, et al, Magnetochemistry, 8, 71, 2022. https://doi.org/10.3390/magnetochemistry8070071

硫酸銅溶液における磁場電析中の流速計算と実験値の比較検討-2

O岩永敦¹, 宮沢聡²

Numerical simulation of MHD on Cu electrodeposition and Comparison of Experimental Results-2 A. Iwanaga¹,and S. Miyazawa²(Y-labo¹, ALPSALPINE Co.,Ltd.²)

1. 目的

界面付近の撹拌効果により複雑形状への均一膜形成及び高速化を狙う磁気メッキ装置設計のためのシミュ レーションプログラムの開発に取り組んできた¹。本プログラムの妥当性を検証することを目的とする。

2. 解析方法

流体速度を含むイオン保存則から導出される化学輸送方程式により濃度分布を求め、次に濃度分布から浮 力を求め、更に予め求めた磁束密度と電流密度との外積からローレンツ力を求め、ナビエストークス式の外 力項として硫酸銅溶液内の流速を求めた。Paradiso/intel-MKLを各方程式の求解に利用して並列計算を行い、 高速化した。更に 3D 計算まで対応可能とした。前回報告¹ではローレンツ力を浮力に対して過大に評価し、 Konig らの流速実測値²と大きな乖離が生じた。今回はその実験結果が示唆している両力の均衡状態を作り出 すために、ローレンツ力のみを故意に低減して(0.15 から 1.0 の係数値を乗じて)解析を試みた。

3. 結果および考察

Konig らが行った磁気メッキ装置(Fig1)を模擬し、解析モデル(2D)を作成した。又メッキ装置内の外力項と その時間変化を模式的に図示した(Fig2)。上記係数値を1.0,0.75,0.5,0.375,0.25,0.15 と変化させ陰極近傍 (y=0.2mm, z=10mm)での鉛直方向流速の時間変化の計算結果を実験結果と比較した(Fig3,Fig4)。尚、磁束密度 分布は Konig 論文²を元に決定した。硫酸銅溶液 0.05 M,動粘性係数 1.3e⁶ m²/s,密度変化率 1.58e⁴ m³/mol,拡 散係数 4.42e⁻¹⁰ m²/sec,輸率 0.36 と想定した。係数値 0.375 で力の均衡を示す流速 0 が発生し更に 0.25 になる と浮力がローレンツ力より優勢となった事を示す鉛直上方流速領域が明確に現れ、実験結果の傾向を再現し た。そこで係数値を 0.25 として磁気メッキ初期 20sec 及び平衡状態に到達したと予想される 75sec における 拡散層領域(y=0.0~0.4mm, z=10mm)での流速変化を電流密度条件 1.25mA/cm² と 1.88mA/cm² で実験値と比較 した(Fig5,Fig6)。磁気メッキ初期つまりローレンツ力優勢の時間においては実験結果とほぼ同じ流速値と比較 した(Fig5,Fig6)。磁気メッキ初期つまりローレンツ力優勢の時間においては実験結果とほぼ同じ流速値と比較 したの浮力は拡散層での濃度分布に依存するが、論文に記載の無かった硫酸銅溶液の拡散定数,密度変化率,輸 率等の想定値が実態と異なっている事が考えられる。今後これらを変化させて計算を行う予定である。

(1)岩永,松島,宮沢 電気化学会第84回大会講演要旨集1J11(2017)

(2) Jorg Konig et al., *Electrochimica Acta* 56 (2011) 61650-6156.

