2022年3月15日(火)

S2

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1(一般講演)

座長:北村 房男(東京工業大学)

09:00 ～ 10:15 S2 (オンライン)

[1A01(一般講演)] 近赤外光照射による PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 ITO電極の応答制御

○小森 喜久夫[1]、井原 稜[1]、豊田 祐貴[1]、中田 充俊[1] （1. 近畿大学）

09:00 ～ 09:15

[1A02(一般講演)] 新奇なビオロゲン誘導体修飾電極の挙動－透明電極上 SAMおよび炭素電極上二本鎖分子吸着膜

○相樂 隆正[1]、宇都宮 貢[1]、中居 沙映[2]、養父 龍介[1] （1. 長崎大院工、2. 長崎大工）

09:15 ～ 09:30

[1A03(一般講演)] ナノ白金電極を用いたトンネル電流による距離制御 SECM測定

○山田 弘[1]、安永 健治[1]、山中 信敬[1] （1. 防衛大学校）

09:30 ～ 09:45

[1A04(一般講演)] 両連続相マイクロエマルションにおけるイオン拡散挙動

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

09:45 ～ 10:00

[1A05(一般講演)] 濃厚溶液中における電気化学反応(1)

○青柳 拓樹[1]、戸井田 凪[1]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

10:00 ～ 10:15

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション2(学生講演)

座長:近藤 剛史(東京理科大学)

10:30 ～ 11:15 S2 (オンライン)

[1A06(学生講演)] Simultaneous determination of ozone and free chlorine on the boron-doped diamond electrode

○彭 真[1]、イルハム イルハム[1]、赤井 和美[1]、冨﨑 真衣[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶応義塾大学）

10:30 ～ 10:45

[1A07(学生講演)] Mo修飾ホウ素ドープダイヤモンドを用いた窒素の電解還元によるアンモニア生成

○倉持 智[1]、フィオラニ アンドレア[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学）

10:45 ～ 11:00

[1A08(学生講演)] Ptーランタノイド合金の創出と ORR活性

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

11:00 ～ 11:15

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:北村 房男(東京工業大学)

11:15 ～ 12:00 S2 (オンライン)

[1A09(学生講演)] Niと Feを導入したタングステン酸化物の OER特性とその pH依存性

○平岡 英憲[1]、武田 愛理[1]、中山 雅晴[1]、東 正信[2] （1. 山口大学、2. トクヤマ）

11:15 ～ 11:30

[1A10(学生講演)] **Enhanced efficiency and stability in Sn-based perovskite solar cells by trimethylsilyl halide surface passivation**

○zhang zheng[1]、Muhammad Kamarudin[1]、Ajay Baranwal[1]、Chen Mengmeng[1]、Shen Qing[1]、早瀬 修二[1] （1. 電気通信大学）

11:30 ～ 11:45

[1A11(一般講演)] スルホネート基をもつ小分子や高分子の裸および修飾 Au電極への吸着と付着

○相樂 隆正[1]、松岡 大地[1]、牟田 光太朗[1] （1. 長崎大院工）

11:45 ～ 12:00

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

13:00 ～ 13:45 S2 (オンライン)

[1A12(一般講演)] カーボンナノチューブを用いた白金フリー電池触媒のデザイン・作製

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

13:00 ～ 13:15

[1A13(学生講演)] 血中テオフィリン濃度の長期測定を目指した導電性ダイヤモンドライクカーボン(DLC)電極のファウリング耐性評価

○大石 勇太[1]、近藤 剛史[1]、平塚 傑工[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. ナノ

©公益社団法人 電気化学会

テック株式会社）

13:15 ～ 13:30

[1A14(学生講演)] プラズマ処理含窒素カーボン薄膜を用いた血清タンパク存在下での電気化学分析

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

13:30 ～ 13:45

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:芝 駿介(愛媛大学)
13:45 ～ 14:30 S2 (オンライン)

[1A15(一般講演)] グラファイトに吸着した希土類ビスフタロシアニン錯体の電気化学特性

○北村 房男[1]（1. 東京工業大学）

13:45 ～ 14:00

[1A16(学生講演)] 電解重合法によるポリニュートラルレッド修飾電極の作成

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

14:00 ～ 14:15

[1A17(学生講演)] ポリニュートラルレッド修飾電極の水素発生触媒機能

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

14:15 ～ 14:30

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション6(受賞講演)

座長:松本 太(神奈川大学)
14:45 ～ 15:45 S2 (オンライン)

[1A18(受賞講演)] ダイヤモンド電極の創製と機能開拓

○栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

14:45 ～ 15:45

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション7(学生講演)

座長:松本 太(神奈川大学)
15:45 ～ 16:15 S2 (オンライン)

[1A19(学生講演)] ZnO薄膜電析における酸素還元反応の電気化学的分析

○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）

15:45 ～ 16:00

[1A20(学生講演)] ガス拡散電極上に作製したMnO_2/$Co(OH)_2$バイレイヤー触媒のOER/ORR活性

○木曾 崇之[1]、石田 智也[1]、中山 雅晴[1,2]（1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター）

16:00 ～ 16:15

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション8(学生講演)

座長:岡島 武義(東京工業大学)
16:30 ～ 17:45 S2 (オンライン)

[1A21(学生講演)] 金属担持有機構造体による高速 CO2電解還元とその第一原理解析

○加藤 慎太郎[1]、橋本 啄哉、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1]（1. 阪大基礎工学研究科附属太陽エネ研）

16:30 ～ 16:45

[1A22(学生講演)] ダイヤモンド電極を用いた薄層型フローセルによる CO_2還元

○二本木 奨吾[1]、大竹 敦[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

16:45 ～ 17:00

[1A23(学生講演)] スプレードライ法を用いた白金担持グラファイト化ナノダイヤモンド触媒の作製

○田中 寛久[1]、近藤 剛史[1]、中森 祐未[2]、鄭 貴寛[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1]（1. 東京理科大学、2. 株式会社ダイセル）

17:00 ～ 17:15

[1A24(学生講演)] 有機色素ペアを導入した無機半導体ハイブリッド薄膜の電解析出

○鈴木 碧[1]、津田 勇希[1]、木村 純也[1]、山口 寛登[1]、中村 天彰[1]、孫 麗娜[1]、吉田 司[1]（1. 山形大学）

17:15 ～ 17:30

[1A25(学生講演)] CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜の電解析出における色素導入機構

○上野 篤彦[1]、津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、Stadler Philipp[2]、吉田 司[1]（1. 山形大学、2. ヨハネスケプラー大学リンツ）

17:30 ～ 17:45

S3

©公益社団法人 電気化学会

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】
セッション1(学生講演)

座長:鳥本 司(名古屋大学)
09:30 ～ 10:15 S3 (オンライン)

[1B01(学生講演)] Ge増感型熱利用電池の発電安定性におけるグリセリン溶媒の検討
○木幡 春輝[1]、望月 泰英[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）
09:30 ～ 09:45

[1B02(学生講演)] Ge系増感型熱利用電池における炭酸プロピレン電解液の検討
○池田 拓未[1]、望月 泰英[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）
09:45 ～ 10:00

[1B03(学生講演)] Ag_2S増感型熱利用電池の作製と評価
○樋田 圭晴[1]、望月 泰英[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）
10:00 ～ 10:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション2(学生講演)

座長:松下 祥子(東京工業大学)、南本 大穂(北海道大学)
10:30 ～ 12:00 S3 (オンライン)

[1B04(学生講演)] エピタキシャル強誘電体薄膜の光電気化学特性評価
○鎌田 悠祐[1]、權 相曉[1]、神野 伊策[1]、向山 義治[2] （1. 神戸大学、2. 東京電機大学）
10:30 ～ 10:45

[1B05(学生講演)] ゾルゲル電気泳動法を用いて作製したTiO_2/CNT複合薄膜に電気泳動溶媒組成が与える影響
○余 躍海[1]、松永 真理子[1] （1. 中央大学）
10:45 ～ 11:00

[1B06(学生講演)] 光電気化学キャパシタ用TiO_2電極のクロロフィル*a*被覆による光電変換特性の改善
○小島 晴香[2,3]、薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、坂口 裕樹[1,3] （1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター）
11:00 ～ 11:15

[1B07(学生講演)] High-Efficiency Lead-Free Wide Bandgap Perovskite Solar Cells via A site, Doping, and Surface passivation Engineering
○チン モンモン[1]、沈 青[1]、早瀬 修二[1] （1. 電気通信大学）
11:15 ～ 11:30

[1B08(学生講演)] 炭素電極を備えた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のホール輸送能力の強化
○辻 流輝[1]、田中 健一朗[1]、大石 虹太[1]、塩木 貴也[1]、鶴岡 脩真[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）
11:30 ～ 11:45

[1B09(学生講演)] 硝酸還元によるTiO_2薄膜のカソード析出とペロブスカイト太陽電池への応用
○藤田 柊哉[1]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、須藤 幹人[2]、辻 流輝[3]、伊藤 省吾[3]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学、2. JFEスチール（株）、3. 兵庫県立大学）
11:45 ～ 12:00

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション3(一般講演)

座長:渦巻 裕也(日本電信電話(株))、柳田 真利(国立研究開発法人物質・材料研究機構)
13:00 ～ 14:30 S3 (オンライン)

[1B10(一般講演)] 有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の高効率化に向けた元素分布制御に関する研究
○辻村 秀太[1]、別所 毅隆[1]、瀬川 浩司[1] （1. 東京大学）
13:00 ～ 13:15

[1B11(一般講演)] ペロブスカイト太陽電池の発電層結晶形成における塩素添加物の効果
○高橋 冴実[1]、瀬川 浩司[1] （1. 東京大学）
13:15 ～ 13:30

[1B12(一般講演)] 酸化ニッケル正孔輸送層を用いたペロブスカイト太陽電池
○柳田 真利[1]、カダカ ドゥラバ[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）
13:30 ～ 13:45

[1B13(一般講演)] Bi担持 UiO-66を用いる電気化学的CO_2還元反応によるギ酸合成
○髙岡 祐太[1]、Song JunTae[1]、渡邊 源規[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大）
13:45 ～ 14:00

[1B14(一般講演)] 繊維状 Cu電極/電解質膜複合体を用いた光電気化学的気相 CO還元反応
○里 紗弓[1]、渦巻 裕也[1]、鴻野 晃洋[1]、小松 武志[1] （1. 日本電信電話株式会社 NTT先端集積デバイス研究所）
14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

[1B15(一般講演)] NiO/InGaN光電極における InGaN層膜厚が光電気化学特性に及ぼす影響

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

14:15 ～　14:30

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション4(特別講演/一般講演/学生講演)

座長:村越 敬(北海道大学)、横野 照尚(九州工業大学)
14:45 ～ 16:15 S3 (オンライン)

[1B16(特別講演)] 脱「バンド構造モデル」ー光触媒反応機構の解明にむけて

○大谷 文章[1] （1. 北海道大学）

14:45 ～　15:15

[1B17(学生講演)] 超架橋ヒドロキノン薄膜の作製と光触媒的な過酸化水素生成特性

○片瀬 光哉[1]、宇佐美 久尚[1]、春山 晃寿[2]、大栗 延章[2] （1. 信州大学、2. 富士電機）

15:15 ～　15:30

[1B18(学生講演)] 固体電解質型気相光電気システムを用いたメタンの水蒸気改質の反応サイトの分離

○鯨井 友貴[1]、山口 晃[1]、藤田 武志[2]、阿部 英樹[3]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学、2. 高知工科大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

15:30 ～　15:45

[1B19(学生講演)] 回転ディスク電極法を用いた光触媒の温度依存性の調査

○張 葉平[1]、山口 晃[1]、楊 悦[1]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学）

15:45 ～　16:00

[1B20(一般講演)] 光学解析を用いた光反応器モジュールの構造検討

○春山 晃寿[1]、大栗 延章[1]、宇佐美 久尚[2]、片瀬 光哉[2] （1. 富士電機株式会社、2. 国立大学法人信州大学）

16:00 ～　16:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション5(一般講演)

座長:杉浦 隆(岐阜大学)、山口 晃(東京工業大学)
16:30 ～ 18:00 S3 (オンライン)

[1B21(一般講演)] 菱面体硫化ホウ素(r-BS)の光触媒特性

○宮﨑 啓佑[1]、日下 陽貴[2]、宮川 仁[3]、谷口 尚[3]、近藤 剛弘[2]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学、2. 筑波大学、3. 物質・材料研究機構）

16:30 ～　16:45

[1B22(一般講演)] 電撃連打法による白金ナノスポンジ電極の創製と電解オゾン生成への応用

○落合 剛[1]、佐々木 萌[1]、矢矧 束穂[1]、濱田 健吾[1] （1. (地独)神奈川県立産業技術総合研究所）

16:45 ～　17:00

[1B23(一般講演)] オゾンと光触媒の併用による臭気成分の分解や綿布の漂白

○濱田 健吾[1]、落合 剛[1]、青木 大輔[1]、阿久津 康久[1]、平林 康男[1]、鯉渕 礼門[3]、眞角 晏奈[3]、見矢野 恭平[2]、石川 洋輔[2]、名倉 俊成[2]、木村 悟隆[3] （1. （地独）神奈川県立産業技術総合研究所、2. 日清紡テキスタイル株式会社、3. 長岡技術科学大学）

17:00 ～　17:15

[1B24(一般講演)] 偏光照射による酸化鉛ナノ構造の異方成長

○西 弘泰[1]、川井 朱理[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

17:15 ～　17:30

[1B25(一般講演)] Ag– In– Ga– S四元系量子ドットの良質かつ高収率合成法の開発

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

17:30 ～　17:45

[1B26(一般講演)] プラズモン TLCを利用した形状及び光化学特性の異なる多元量子ドットの精密分離

○秋吉 一孝[1]、前田 結衣[1]、山口 奈緒子[1]、亀山 達矢[1]、坪井 泰之[2]、石原 一[3]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. 阪市大院理、3. 阪大院基礎工）

17:45 ～　18:00

2022年3月16日(水)

S3

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション6(学生講演)

座長:立間 徹(東京大学)、昆野 昭則(静岡大学)
08:45 ～ 10:15 S3 (オンライン)

[2B01(学生講演)] 固体窒素源を用いて合成した Gd-Ti酸窒化物粒子の構造と光電気化学的性質

○岩塚 有我[1]、萬関 一広[1]、江崎 友紀[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

08:45 ～　09:00

[2B02(学生講演)] 金ナノ粒子ー酸化チタン系プラズモニック光触媒の活性に及ぼす酸化チタン結晶型の影響

©公益社団法人 電気化学会

○森田 陽子[1]、秋田 敦宣[1]、藤島 武蔵[2]、杉目 恒志[2]、納谷 真一[3]、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）

09:00 ～ 09:15

[2B03(学生講演)] 金トライアングルナノプレートの超音波合成およびフォトサーマル触媒への応用

○杉田 翔麻[1]、納谷 真一[2]、多田 弘明[1]、杉目 恒志[3] （1. 近畿大学総合理工学研究科、2. 近畿大学有害物質処理室、3. 近畿大学理工学部）

09:15 ～ 09:30

[2B04(学生講演)] プラズモニック光物質変換系による水素発生反応の表面プロセス探索

○佐藤 大樹[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院）

09:30 ～ 09:45

[2B05(学生講演)] 近赤外光応答を示す Ag-Ge-S量子ドットの液相合成と組成に依存する光化学特性

○久保 淳弥[1]、亀山 達矢、鳥本 司 （1. 名古屋大学大学院）

09:45 ～ 10:00

[2B06(学生講演)] WO３の結晶構造複合化によるメチレンブルー高効率光酸化分解

○伊藤 皇聖[1]、内田 涼太[1]、野田 啓[1] （1. 慶應義塾大学）

10:00 ～ 10:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション7(特別講演/一般講演)

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)、瀬川 浩司(東京大学)

10:30 ～ 11:45 S3 (オンライン)

[2B07(一般講演)] 金属ナノ粒子／ p型半導体界面のプラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの特性評価

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

10:30 ～ 10:45

[2B08(一般講演)] Molecular modeling verification of perovskite solar cells as $PbI_6(MeNH_3)_4$-based solar cells

○栁田 祥三[1]、栁田 真利[2]、柳澤 将[3]、瀬川 浩司[4] （1. 大阪大学、2. 物質・材料研究機構、3. 琉球大学、4. 東京大学）

10:45 ～ 11:00

[2B09(一般講演)] 過電圧によるヴォルケーノ頂点の移動：理論予測と実験検証

○大岡 英史[1] （1. 理研）

11:00 ～ 11:15

[2B10(特別講演)] 高感度電気化学分光手法による光機能電極の評価と高機能化

○南本 大穂[1] （1. 北海道大学）

11:15 ～ 11:45

2022年3月15日(火)

S4

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

【有機電子移動化学の新展開】

セッション1(学生講演)

座長:岡田 洋平(東京農工大学)

11:00 ～ 12:00 S4 (オンライン)

[1C01(学生講演)] 1,3,6,8-テトラアリール置換フェナントレン誘導体の合成と光物理的および電気化学的特性の研究

○松野 航平[1]、西田 純一[1]、川瀬 毅[1]、北口 波[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

11:00 ～ 11:15

[1C02(学生講演)] THIQ類の電解酸化による含フッ素複素環合成法の開発

○鎌田 和哉[1]、木場 広智、西川 晶、栗山 正巳[1]、山本 耕介[1]、尾野村 治[1] （1. 長崎大学）

11:15 ～ 11:30

[1C03(学生講演)] レドックス活性イオン液体の開発と水素発生触媒反応への応用

○佐藤 綾[1]、久枝 良雄[1]、嶌越 恒[1] （1. 九州大学）

11:30 ～ 11:45

[1C04(学生講演)] 二段階光励起反応を利用する Dual触媒システムの開発

○佐々木 海斗[1]、穴井 佑樹[1]、七條 慶太[1]、久枝 良雄[1]、嶌越 恒[1] （1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション2(特別講演/一般講演)

座長:西田 純一(兵庫県立大学)

13:15 ～ 14:30 S4 (オンライン)

[1C05(一般講演)] Selective Deposition of Aggregation Induced Emission Molecules on

©公益社団法人 電気化学会

Patterned Metal/conducting polymers Electrodes by an Electrolytic Micellar Disruption Approach

○周 亜倩[1]、張 厳匀[1]、ビラニ エレナ[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1] （1. 東京工業大学）

13:15 ～ 13:30

[1C06(一般講演)] オリゴ(3-メトキシチオフェン)のポリマーブレンド膜を用いた金属調光沢エレクトロクロミズム

○渡邉 和真[1]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学工学研究院）

13:30 ～ 13:45

[1C07(特別講演)] ヘテロ原子を導入した縮合多環芳香族化合物の合成と性質

○小峯 正敏[1] （1. 大阪市立大学）

13:45 ～ 14:30

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション3(特別講演/一般講演/学生講演)

座長:嶌越 恒(九州大学)

14:45 ～ 16:15 S4 (オンライン)

[1C08(学生講演)] カテコールの陽極酸化重合に基づくヘキサヒドロキシトリフェニレンの電解フロー合成

○中村 悠人[1]、佐藤 康司[2]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学、2. ENEOS(株)）

14:45 ～ 15:00

[1C09(学生講演)] 電解ホスホニル化反応によるπ共役高分子のポスト機能化

○谷口 晃平[1]、栗岡 智行[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. JSTさきがけ）

15:00 ～ 15:15

[1C10(一般講演)] プロピレンの電解エポキシ化に活性を示すPtOxアノードの性質

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

15:15 ～ 15:30

[1C11(一般講演)] 触媒量の電気によって駆動する新規転位反応の開発

佐藤 英祐[1]、仁木 祐太[1]、刀脇 樂[1]、○菅 誠治[1] （1. 岡山大学）

15:30 ～ 15:45

[1C12(特別講演)] レドックス活性な金属錯体の自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層への応用

○田原 圭志朗[1]、池田 貴志[1]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] （1. 兵庫県立大学）

15:45 ～ 16:15

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション4(特別講演/一般講演/学生講演)

座長:菅 誠治(岡山大学)

16:30 ～ 18:00 S4 (オンライン)

[1C13(学生講演)] 流動電位を利用する芳香族モノマーの電解重合法の開発

○岩井 優[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. JSTさきがけ）

16:30 ～ 16:45

[1C14(学生講演)] 電解発生酸を用いた共有結合性有機構造体の電解合成

○白倉 智基[1]、廣畑 智紀[1]、一二三 遼祐[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

16:45 ～ 17:00

[1C15(一般講演)] 擬分離型セルを用いる電子豊富な芳香族化合物の電解アミドメチル化反応

○葉山 瑞希[1]、松野 秀俊[2]、仙北 久典[3] （1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院総合化学院、3. 北海道大学大学院工学研究院）

17:00 ～ 17:15

[1C16(特別講演)] 高速合成化学と有機電解への展開について

○永木 愛一郎[1] （1. 京都大学）

17:15 ～ 18:00

2022年3月16日(水)

S4

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

【有機電子移動化学の新展開】

セッション5(特別講演/一般講演)

座長:稲木 信介(東京工業大学)

09:00 ～ 10:15 S4 (オンライン)

[2C01(一般講演)] オリゴセレノフェンを導入したフタルイミド化合物の合成と n型半導体特性

○西田 純一[1]、森川 誼己[1]、角屋 智史[2]、佐藤 寛泰[3]、川瀬 毅[1] （1. 兵庫県立大学工学研究科、2. 兵庫県立大学理学研究科、3. リガク）

09:00 ～ 09:15

[2C02(一般講演)] 超音波乳化とマイクロリアクターを併用する連続フローエマルション電解システムの開発

©公益社団法人 電気化学会

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

09:15 ～ 09:30

[2C03(一般講演)] エナミド類の電解ジカルボキシル化反応によるアスパラギン酸誘導体の合成

○松野 秀俊[1]、高桑 茉由[1]、仙北 久典[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

09:30 ～ 09:45

[2C04(特別講演)] 大きな動きと熱安定性を兼ね備えた分子スイッチの高分子応用

○今任 景一[1,2] （1. 広島大学、2. JSTさきがけ）

09:45 ～ 10:15

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション6(受賞講演/一般講演)

座長:仙北 久典(北海道大学)

10:30 ～ 12:00 S4 (オンライン)

[2C05(一般講演)] Taドープ $BiVO_4$光電極を用いたグリセロールの電気化学的変換

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

10:30 ～ 10:45

[2C06(一般講演)] 電解グリコシル化重合によるキチンオリゴ糖前駆体の合成と環状オリゴ糖合成への応用

Rahman Md Azadur[1]、遠藤 大史[1]、越智 雅治[1]、黒田 佳奈[1]、濱多 智昭[2]、川野 貴宏[2]、酒井 啓[2]、○野上 敏材[1] （1. 鳥取大学、2. 株式会社コガネイ）

10:45 ～ 11:00

[2C07(一般講演)] 簡便な分光電気化学測定法を用いたビフェニルのラジカルアニオンのプロトン付加反応速度の見積もり

○石松 亮一[1]、中野 幸二[1] （1. 九州大学）

11:00 ～ 11:15

[2C08(一般講演)] ベンジルアルコールのカソード酸化プロセスに関する考察

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

11:15 ～ 11:30

[2C09(受賞講演)] 有機電解反応における電解質の配位挙動の解析と戦略的電解質設計への展開

○信田 尚毅[1] （1. 横浜国立大学　大学院工学研究院）

11:30 ～ 12:00

2022年3月15日(火)

S5

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション1(学生講演)

座長:田中 祐圭(東京工業大学)

08:45 ～ 10:15 S5 (オンライン)

[1D01(学生講演)] Open circuit potential based D-Serine sensor based on engineered D-Amino Acid Oxidase

○Boyer Allie[1]、Hatada Mika[1]、Takamatsu Shouhei[2]、Asano Ryutaro[2]、Tsugawa Wakako[2]、Ikebukuro Kazunori[2]、Sode Koji[1] （1. University of North Carolina at Chapel Hill、2. Tokyo University of Agriculture and Technology）

08:45 ～ 09:00

[1D02(学生講演)] 構造生物電気化学からみるフルクトース脱水素酵素の直接電子移動

○鈴木 洋平[1]、宋和 慶盛[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、2. 京都大学産官学連携本部）

09:00 ～ 09:15

[1D03(学生講演)] ガス拡散型バイオカソードにおける酵素架橋による長期耐久性向上

○大山 真紀子[1]、ホッサイン モタハー[1]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

09:15 ～ 09:30

[1D04(学生講演)] Improvement of enzyme and mediator immobilization by porous carbon material and crosslinker towards the glucose oxidation

○Hossain Md Motaher[1]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

09:30 ～ 09:45

[1D05(学生講演)] マルチ銅オキシダーゼの酵素電極反応における Cu^{2+}依存性還元的不活性化現象の速度論的解析

○足立 大宜[1,2]、Ievgen Mazurenko[1]、北隅 優希[2]、加納 健司[3]、宋和 慶盛[2]、Elisabeth Lojou[1] （1. フランス国立科学研究センター、2. 京大院農、3. 京大産官学連携本部）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

[1D01-05-6add] 学生講演　個別質疑応答
10:00 ～　10:15

S5会場 | S5.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:長峯 邦明(山形大学)
10:30 ～ 12:00 S5 (オンライン)

[1D06(学生講演)] 有限要素法によるグルコースセンサストリップの電気化学シミュレーション
○水野 真希[1]、ノヤ レーブ[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、辻村 清也[2]（1. 東京理科大学、2. 筑波大学）
10:30 ～　10:45

[1D07(一般講演)] Small Angle X-Ray Scattering Analysis of Common Redox Enzymes – A New Tool for Investigating the Mechanism of Biosensors and Bioelectrochemical Systems
○Loew Noya[1]、三浦 ちか[1]、佐竹 泉紀[1]、小倉 卓[1,2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学、2. 日光ケミカルズ株式会社）
10:45 ～　11:00

[1D08(一般講演)] ミネラリゼーションペプチドにより合成された金ナノ粒子の触媒活性
○桐木 友花[1]、田中 祐圭[1]、大河内 美奈[1]（1. 東京工業大学）
11:00 ～　11:15

[1D09(学生講演)] 小角 X線散乱法による電解液中のビリルビンオキシダーゼの形態評価
○三浦 ちか[1]、ノヤ レーヴ[1]、小倉 卓[2,3]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学　理工学部、2. 東京理科大学　研究推進機構、3. ニッコールグループ　日光ケミカルズ株式会社）
11:15 ～　11:30

[1D10(学生講演)] LOx/PDC/ALDHを利用したバイオアノードの電気化学インピーダンス評価
○藤田 紗織[1]、平野 快[1]、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）
11:30 ～　11:45

[1D11(一般講演)] 藍染め染色液の電気化学的解析と微生物燃料電池への応用
○竹内 道樹[1]、中川 香澄[2]、菊地 真由[3]、宋和 慶盛[3]、松永 桃花[2]、阪本 鷹行[2,4]、安藤 晃規[3]、小川 順[3]、加納 健司[5]、櫻谷 英治[2,4]（1. 京大院農・産業微生物、2. 徳島大院・先端技術、3. 京大院農・応用生命、4. 徳島大・生物資源、5. 京大・産官学）
11:45 ～　12:00

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション3(一般講演)

座長:井上 久美(山梨大学)
13:00 ～ 13:45 S5 (オンライン)

[1D12(一般講演)] Repを利用した DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体の構築
○三重 正和[1]、本間 彩花[1]、西田 慶[1]、小畠 英理[1]（1. 東京工業大学）
13:00 ～　13:15

[1D13(一般講演)] Olfactory receptor derived peptide-based graphene field effect transistor sensor for highly sensitive limonene detection
○Rungreungthanapol Tharatorn[1]、本間 千柊[1]、田中 祐圭[1]、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）
13:15 ～　13:30

[1D14(一般講演)] インドキシル硫酸検出電極の構築とラット腸管内におけるインドキシル硫酸動態の解析
○藤田 恭子[1]、野中 大誠[1]、市田 公美[1]（1. 東京薬科大学）
13:30 ～　13:45

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション4(特別講演/一般講演)

座長:大河内 美奈(東京工業大学)、川野 竜司(東京農工大学)
13:45 ～ 14:30 S5 (オンライン)

[1D15(特別講演)] 生物工学研究会の温故知新～生物電気化学から生命電子工学への展開～
○篠原 寛明[1]（1. 富山大学学術研究部（工学系））
13:45 ～　14:15

[1D16(一般講演)] 特別企画　温故知新セミナー　企画趣旨説明と質疑応答
○三重 正和[1]（1. 東京工業大学）
14:15 ～　14:30

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション5(一般講演)

©公益社団法人 電気化学会

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)
14:45 ～ 16:15 S5 (オンライン)

[1D17(一般講演)] **Evaluation of cytotoxic effect of itaconic acid in yeast cell via electrochemical monitoring of intracellular NADH using a modified double mediator system**
○モハマド　アブドゥル アリム[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院生命融合科学教育部）
14:45 ～ 15:00

[1D18(一般講演)] 経皮抽出生体内成分の電気化学的検出法の開発
○長峯 邦明[1]、工藤 菜月[1] （1. 山形大学）
15:00 ～ 15:15

[1D19(一般講演)] 培養血管組織の評価に向けた電気化学デバイス・システムの開発
○伊野 浩介[1]、白 皓仁[1]、赤坂 理世[1]、小松 慶佳[1]、梨本 裕司[1]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学）
15:15 ～ 15:30

[1D20(一般講演)] 修飾した低比重リポタンパク質(LDL)に対するリコンビナント LDL関連受容体の親和性の評価
○武田 晴治[1]、吉川 大亮[1]、三上 宏騎[1]、濱向 青緒[1]、後潟 夏菜子[2]、高須賀 太一[2] （1. 北海道科学大学、2. 北海道大学）
15:30 ～ 15:45

[1D21(一般講演)] 皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発－５
阿部 結奈[1]、○西澤 松彦[1] （1. 東北大学）
15:45 ～ 16:00

[1D22(一般講演)] イオン性分子の脂質二分子膜への分配とそれを利用した脂質小胞内への自己濃縮法
○吉田 裕美[1]、大松 照政[1]、石田 尚人[1]、鎌田 和希[1]、前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）
16:00 ～ 16:15

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション6(学生講演)
座長:舟橋 久景(広島大学)
16:30 ～ 17:45 S5 (オンライン)

[1D23(学生講演)] マイクロ流体デバイスを用いた血管内皮細胞由来一酸化窒素の電気化学計測
○宇田川 喜信[1]、伊野 浩介[2]、梨本 裕司[2,3]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学　環境科学研究科、2. 東北大学　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

[1D24(学生講演)] 疎水性イオン共存下における脂質二分子膜を介したイオン透過電流の電気化学的解析
○山田 悠介[1]、成瀬 徹[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] （1. 京都大学大学院農学研究科）
16:45 ～ 17:00

[1D25(学生講演)] 患者由来がん細胞の電気化学測定による酸素消費量の不均一性の評価
○宍戸 昌太郎[1]、梨本 裕司[2,3]、伊野 浩介[2]、小沼 邦重[4]、井上 正宏[4]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学大学院工学研究科、3. 東北大学学際科学フロンティア研究所、4. 京都大学大学院医学研究科）
17:00 ～ 17:15

[1D26(学生講演)] ポリアニリンを用いたウェアラブル皮膚pHセンサの開発
○千葉 健太郎[1]、松井 弘之[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）
17:15 ～ 17:30

[1D23-26-5add] 学生講演　個別質疑応答
17:30 ～ 17:45

2022年3月16日(水)

S5

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】
セッション7(特別講演/一般講演)
座長:四反田 功(東京理科大学)
09:00 ～ 10:15 S5 (オンライン)

[2D01(一般講演)] 特別企画「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」企画趣旨説明
○伊野 浩介[1] （1. 東北大学）
09:00 ～ 09:15

[2D02(特別講演)] マイクロ流体デバイスと生物を融合させたMicrophsiological Systemの創成
○木村 啓志[1] （1. 東海大学）
09:15 ～ 09:45

[2D03(特別講演)] 強制的な細胞凝集法によるスフェロイドのデザイン
○小島 伸彦[1] （1. 横浜市立大学）
09:45 ～ 10:15

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション8(特別講演/一般講演)
座長:伊野 浩介(東北大学)
10:30 ～ 11:45 S5 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

[2D04(特別講演)] マイクロデバイス技術を用いた培養骨格筋組織の構築と利用

○清水 一憲[1]（1. 名古屋大学）

10:30 ～ 11:00

[2D05(特別講演)] MEAを用いた化合物の神経毒性評価法の開発

○鈴木 郁郎[1]（1. 東北工業大学）

11:00 ～ 11:30

[2D06(一般講演)] 特別企画「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」総合討論

○四反田 功[1]（1. 東京理科大学）

11:30 ～ 11:45

2022年3月17日(木)

S5

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション9(一般講演)

座長:朝倉 則行(東京工業大学)

08:45 ～ 10:15 S5 (オンライン)

[3D01(一般講演)] Dual glucose and lactate flexible electrode using open circuit potential detection.

○Probst David[1]、李 仁榮[1]、Batchu Kartheek[1]、Daniele Michael[1]、早出 広司[1]（1. The University of North Carolina at Chapel Hill）

08:45 ～ 09:00

[3D02(一般講演)] Development of POCT type insulin sensor employing anti-insulin scFv based on faradaic Electrochemical Impedance Spectroscopy

○Khanwalker Mukund[1]、藤田 倫子[2]、李 鎭熙[1]、Wilson Ellie[1]、伊藤 広平[2]、浅野 竜太郎[2]、池袋 一典[2]、LaBelle Jeffrey[3]、早出 広司[1]（1. The University of North Carolina at Chapel Hill、2. 東京農工大学、3. Grand Canyon University）

09:00 ～ 09:15

[3D03(一般講演)] **改良型グリセロール 3-リン酸酸化酵素の構築と使い捨て型中性脂肪センサーへの応用**

○桐 升[1]、畑田 実香[2]、平賀 健太郎[1]、奥田 順子[2]、李 仁榮[2]、津川 若子[1]、早出 広司[2]（1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校）

09:15 ～ 09:30

[3D04(一般講演)] 構造生物電気化学からみるギ酸脱水素酵素の直接電子移動

○吉川 達偲[1]、宋和 慶盛[1]、加納 健司[2]、北隅 優希[1]、白井 理[1]（1. 京都大学大学院、2. 京都大学産官学連携本部）

09:30 ～ 09:45

[3D05(一般講演)] 3次元グリッド電極デバイスを用いた一括電気回転による T細胞の免疫活性化の評価

○藤本 萌[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1]（1. 兵庫県立大学）

09:45 ～ 10:00

[3D06(一般講演)] シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC 6803の細胞外電子伝達メカニズムの解明

○草間 翔子[1]、田中 謙也[1]、畑野 二郎[1]、河本 尚大[1]、嶋川 銀河[1]、田畑 裕[1]、三宅 里佳[1]、中西 周次[1]（1. 阪大院・基礎工附属太陽エネC）

10:00 ～ 10:15

S5会場 | S5.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:津川 若子(東京農工大学)

10:30 ～ 12:00 S5 (オンライン)

[3D07(一般講演)] アミノ酸ジペプチドにおけるプロトン伝導

○瀬溝 人生[1]、甲斐 美花[1]、西村 仁[1]、松尾 康光[1]（1. 摂南大学）

10:30 ～ 10:45

[3D08(学生講演)] 有機メディエータが連結したポリマーのグルコースバイオアノードへの応用

○栗山 宏斗[1]、甲田 優太[1]、長崎 幸夫[1]、辻村 清也[1]（1. 筑波大学）

10:45 ～ 11:00

[3D09(学生講演)] ITO固定化シトクロムc_3を用いた分光電気化学測定

○川島 優一[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[3D10(学生講演)] [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロムc_3の分子間電子移動反応の測定

○下古立 晋[1]、相川 智洋[1]、朝倉 則行[1]（1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

[3D11(学生講演)] 反応蓄積型酵素センサによる高感度計測の検討

○下豊留 嵩[1]、齋藤 柚希[1]、長峯 邦明[1]（1. 山形大学）

©公益社団法人 電気化学会

11:30 ～ 11:45

[3D07-11-6add] 学生講演　個別質疑応答

11:45 ～ 12:00

2022年3月15日(火)

S8-1

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1(一般講演/学生講演)

座長:関 志朗(工学院大学)

08:45 ～ 09:30 S8-1 (オンライン)

[1E01(一般講演)] Requirements for High Performance Li-S Battery Using Sulfolane Electrolyte with Limited Amount of Lithium Anode

李 尚霖[1]、○劉 佳麗[2]、野村 奈央[1]、浅野 日花莉[1]、上野 和英[1,2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大高等研究院）

08:45 ～ 09:00

[1E02(学生講演)] エーテル系濃厚電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への適用

○石川 遼[1]、重信 圭佑[1]、須藤 拓[1]、都築 誠二[2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2] （1. 横浜国立大学、2. 横浜国大IAS）

09:00 ～ 09:15

[1E03(一般講演)] カチオンーπ相互作用を利用したリチウム硫黄ポリマー電池の作製と特性

本吉 良[1]、劉 佳麗[2]、都築 誠二[2]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、○渡邉 正義[2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS）

09:15 ～ 09:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

09:30 ～ 10:15 S8-1 (オンライン)

[1E04(一般講演)] 硫黄系活物質「 SPAN」の適用による次世代リチウム-硫黄二次電池の高エネルギー密度化

○撹上 健二[1]、矢野 亨[1] （1. 株式会社ADEKA）

09:30 ～ 09:45

[1E05(学生講演)] Li-S電池の加速寿命試験法の構築

○岡西 健人[1]、角田 宇蘭[1]、町田 和輝[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大　先進工、2. 横浜国大IAS）

09:45 ～ 10:00

[1E06(一般講演)] アモルファス金属多硫化物正極のアニオンレドックス

○下田 景士[1]、倉谷 健太郎[2]、竹内 友成[2]、村上 美和[1]、栄部 比夏里[2] （1. 京都大学、2. 産総研関西センター）

10:00 ～ 10:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:竹内 友成(産業技術総合研究所)

10:30 ～ 11:15 S8-1 (オンライン)

[1E07(一般講演)] Li_2S / C複合正極を用いたリチウム硫黄電池の特性

浅野 日花莉[1]、李 尚霖[1]、劉 佳麗[2]、上野 和英[1,2]、獨古 薫[1,2]、○渡邉 正義[2]、小島 敏勝[3]、竹市 信彦[3]、幸 琢寛[4]、山川 幸雄[4] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS、3. 産業技術総合研究所関西センター、4. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

10:30 ～ 10:45

[1E08(学生講演)] メソポーラスカーボンナノデンドライトを硫黄担体に用いたリチウム硫黄正極の高性能化

○李 尚霖[1]、劉 佳麗[2]、上野 和英[1,2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大高等研究院）

10:45 ～ 11:00

[1E09(学生講演)] 溶液含浸による S／ C複合電極の作製と全固体リチウムー硫黄電池への応用

○丹羽 さくら[1]、ロゼロナバロ ナタリーカロリーナ[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1]、藤本 美咲[2]、馬庭 陸[2]、荻原 航[2]、諸岡 正浩[2] （1. 北海道大学、2. 日産自動車株式会社）

11:00 ～ 11:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:下田 景士(京都大学)

11:15 ～ 12:00 S8-1 (オンライン)

[1E10(一般講演)] Li_2S– V_2S_3系多硫化物正極の作製と全固体電池への応用

○乙山 美紗恵[1]、竹内 友成[1]、田口 昇[1]、倉谷 健太郎[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）

11:15 ～ 11:30

[1E11(一般講演)] 鉄含有多硫化物(Li_xFeS_y)の作製と全固体電池への適用

○竹内 友成[1]、田口 昇[1]、乙山 美紗恵[1]、倉谷

©公益社団法人 電気化学会

健太郎[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1E12(学生講演)] ハロゲン系固体電解質の安定性と全固体リチウム硫黄電池への利用

○柳原 祥馬[1]、林 克郎[1]、大野 真之[1] （1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:西尾 和記(東京工業大学)
13:00 ～ 13:45 S8-1 (オンライン)

[1E13(学生講演)] An electron/ion dual conductive integrated cathode Li_2S-LiI-MoS_2 for high-energy-density all-solid-state lithium-sulfur batteries

○潘 雯麗[1]、山本 健太郎[1]、渡邊 稔樹[1]、内山 智貴[1]、上杉 健太朗[2]、竹内 晃久[2]、作田 敦[3]、林 晃敏[3]、辰巳砂 昌弘[3]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学 人間・環境学研究科、2. 高輝度光科学研究センター、3. 大阪府立大学 工学研究科）

13:00 ～ 13:15

[1E14(学生講演)] Li_2S– Li_2O– LiI系正極材料の作製と全固体Li/S電池への応用

○藤田 侑志[1]、作田 敦[1]、本橋 宏大[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

13:15 ～ 13:30

[1E15(一般講演)] 全固体硫黄正極内のイオン輸送と反応分布の中性子によるオペランド計測

○大野 真之[1] （1. 九州大学）

13:30 ～ 13:45

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6(一般講演)

座長:鈴木 耕太(東京工業大学)
13:45 ～ 14:30 S8-1 (オンライン)

[1E16(一般講演)] Anti-perovskite型(Li_2Fe)SO正極活物質の合成と電気化学特性評価

○三浦 雅也[1]、引間 和浩[1]、蒲生 浩忠[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:45 ～ 14:00

[1E17(一般講演)] 全固体電池中の硫化物固体電解質/正極活物質界面の反応の分析

○岡本 遼介[1] （1. 住友金属鉱山株式会社）

14:00 ～ 14:15

[1E18(一般講演)] 高精度クーロメトリーによる硫化物全固体電池正極の劣化反応解析

○森野 裕介[1]、川本 浩二[1]、塚崎 裕文[2]、森 茂生[2] （1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）、2. 大阪府立大学）

14:15 ～ 14:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演)

座長:大野 真之(九州大学)
14:45 ～ 15:30 S8-1 (オンライン)

[1E19(学生講演)] 全固体三極式セルによる三元系正極材料の電極特性評価とサイクル特性評価

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

14:45 ～ 15:00

[1E20(一般講演)] 全固体 Li電池における硫化物系固体電解質 Li_3PS_4-正極 $LiCoO_2$界面研究：電子状態制御された $LiNbO_3$緩衝層の導入効果

武田 祐希[1]、○西尾 和記[1]、久留島 康輔[2]、今関 大輔[1]、枝村 紅依[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学、2. 東レリサーチセンター）

15:00 ～ 15:15

[1E21(一般講演)] 全固体 Li電池における硫化物系固体電解質– $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$正極の界面抵抗起源の解明

○枝村 紅依[1]、西尾 和記[1]、須藤 幹人[2]、丸山 玄太[3]、長野 林太郎[2]、着本 享[3]、武田 祐希[1]、今関 大輔[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学、2. JFEスチール、3. JFEテクノリサーチ）

15:15 ～ 15:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:内山 智貴(京都大学)
15:30 ～ 16:15 S8-1 (オンライン)

[1E22(学生講演)] 5 V級 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正極を利用した全固体 Li電池の電解質－電極界面緩衝層導入による室温高速充放電の安定化

○大井 あすか[1]、西尾 和記[1]、枝村 紅依[1]、武田 祐希[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学）

15:30 ～ 15:45

[1E23(一般講演)] 硫化物系全固体電池における黒鉛負極の高入力化

©公益社団法人 電気化学会

○宮原 雄人[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、長山 大悟[2]、川本 浩二[2]
（1. 京都大学大学院、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）
15:45 ～ 16:00

[1E24(学生講演)] 還元安定性の異なる硫化物電解質を用いた全固体 Li対称セルの X線 CT観察

○稲岡 嵩晃[1]、保手浜 千絵[1]、小和田 弘枝[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]
（1. 大阪府立大学）
16:00 ～ 16:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9(一般講演/学生講演)

座長:乙山 美紗恵(国立研究開発法人　産業技術総合研究所)
16:30 ～ 17:15 S8-1 (オンライン)

[1E25(一般講演)] 負極用多孔質集電体を用いた全固体電池におけるリチウム金属負極特性

○新蔵 翔太[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、林 晃敏[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学大学院）
16:30 ～ 16:45

[1E26(学生講演)] Visualizing lithium deposition in solid electrolytes by *operando* X-ray computed tomography

○パク ジェヒ[1]、ヤン スンフン[1]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、作田 敦[2]、林 晃敏[2]、辰巳砂 昌弘[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 大阪府立大学）
16:45 ～ 17:00

[1E27(学生講演)] Studies on the suppression of lithium dendrite formation in halides(LiBr, LiI) doped Li_3PS_4

○ヤン スンフン[1]、高橋 勝國[1]、山本 健太郎[1]、尾原 幸治[2]、渡邊 稔樹[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、作田 敦[3]、林 晃敏[3]、辰巳砂 昌弘[3]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI）、3. 大阪府立大学）
17:00 ～ 17:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10(一般講演/学生講演)

座長:田港 聡(三重大学)
17:15 ～ 17:45 S8-1 (オンライン)

[1E28(一般講演)] Mn置換ドープ $CsSnCl_3$固体電解質を用いた全固体塩化物イオン電池の室温動作

○猪石 篤[1]、坂本 遼[1]、趙 敏言[1]、アルブレヒト 建[1]、栄部 比夏里[1]、岡田 重人[1] （1. 国立大学法人 九州大学）
17:15 ～ 17:30

[1E29(学生講演)] 液体金属を用いた集電体レス・プリンテッドバッテリの開発

○西脇 優希[1]、遠藤 拓馬[1]、水口 覚[1]、ニャムジャルガル オチルホヤグ[1]、上野 和英[1]、太田 裕貴[1] （1. 横浜国立大学）
17:30 ～ 17:45

2022年3月16日(水)

S8-1

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11(学生講演)

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)
08:45 ～ 09:30 S8-1 (オンライン)

[2E01(学生講演)] カリウムイオン伝導性 K_3PS_4ガラスの作製と評価

○奈須 滉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）
08:45 ～ 09:00

[2E02(学生講演)] カリウムイオン伝導体 K_3SbS_4の水溶液合成

○木村 拓哉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）
09:00 ～ 09:15

[2E03(学生講演)] 水和した Li_4SnS_4電解質のキャラクタリゼーション

○木村 拓哉[1]、中野 匠[1]、谷垣 隼大[1]、高柳 拓真[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）
09:15 ～ 09:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12(一般講演/学生講演)

座長:作田 敦(大阪府立大学)
09:30 ～ 10:15 S8-1 (オンライン)

[2E04(一般講演)] 液相法による硫化物固体電解質の多量体化とシート電池用バインダへの応用

○加藤 敦隆[1]、山本 真理[1]、宇都野 太[2]、樋口 弘幸[2]、高橋 雅也[1] （1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所、2. 出光興産株式会社）
09:30 ～ 09:45

[2E05(学生講演)] 硫黄ラジカルを介した $Li_7P_3S_{11}$固体電解質の液相合成と特性評価

○蒲生 浩忠[1]、永井 篤志[1]、引間 和浩[1]、松田

©公益社団法人 電気化学会

厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

09:45 ～ 10:00

[2E06(一般講演)] 水分存在下における $Li_{10}GeP_2S_{12}$型固体電解質の劣化機構解析

○佐藤 美帆[1]、藪崎 拓海[1]、吉野 和宙[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13(一般講演/学生講演)

座長:林 晃敏(大阪府立大学)

10:30 ～ 11:00 S8-1 (オンライン)

[2E07(学生講演)] 硫化物系固体電解質への Al_2O_3混合と大気安定性評価

○藪崎 拓海[1]、佐藤 美帆[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

10:30 ～ 10:45

[2E08(一般講演)] 元素置換した Li_2ZrCl_6固体電解質の電気化学特性

○土居 篤典[1]、タッセル セドリック[2]、中島 秀人[1]、久世 智[2]、乾 直樹[2]、安部 武志[2]、陰山 洋[2] （1. 住友化学株式会社、2. 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻）

10:45 ～ 11:00

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14(特別講演/受賞講演)

座長:今西 誠之(三重大学)

11:00 ～ 12:00 S8-1 (オンライン)

[2E09(受賞講演)] 電解質塩溶媒和物の基礎物性と蓄電池応用に関する研究

○獨古 薫[1] （1. 横浜国立大学）

11:00 ～ 11:30

[2E10(特別講演)] 犠牲塩と鉄系アニオンアクセプタからなる混合正極

○岡田 重人[1]、堀 博伸[1]、Dimov Nikolay[1]、喜多條 鮎子[2] （1. 九州大学、2. 山口大学）

11:30 ～ 12:00

2022年3月17日(木)

S8-1

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション15(一般講演/学生講演)

座長:松井　直喜(東京工業大学)

08:45 ～ 09:30 S8-1 (オンライン)

[3E01(一般講演)] 酸化物系リチウムイオン導電体におけるひずみ効果の研究

千葉 琢史[2]、清水 信[2]、湯上 浩雄[2]、○井口 史匡[1] （1. 日本大学、2. 東北大学）

08:45 ～ 09:00

[3E02(一般講演)] 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）

09:00 ～ 09:15

[3E03(学生講演)] **溶融塩による$Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$固体電解質上への$Li_4Mn_5O_{12}$の作成**

○吉田 湧太[1]、及川 聖[1]、荒地 良典[1] （1. 関西大学）

09:15 ～ 09:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演)

座長:木村 勇太(東北大学)

09:30 ～ 10:15 S8-1 (オンライン)

[3E04(一般講演)] 不燃性電解液の添加による正極/固体電解質界面抵抗の低減

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

09:30 ～ 09:45

[3E05(学生講演)] スパッタ法によるアモルファス薄膜リチウムイオン電池の作製

○辻 健太[1]、吉田 将康[1]、松田 菜月[1]、水畑 穣[1]、神野 伊策[1] （1. 神戸大学）

09:45 ～ 10:00

[3E06(学生講演)] RFスパッタリング法による $LiCoO_2$配向膜の合成と電気化学特性評価

○伊藤 耕太郎[1]、伊藤　広貴[1]、松井 直喜[1]、鈴木 耕太[1]、佐々木 俊介[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17(一般講演/学生講演)

座長:荒地 良典(関西大学)

10:30 ～ 11:00 S8-1 (オンライン)

[3E07(学生講演)] *Operando* 3D High-resolution Observation of Reaction Distribution Formation in Composite Solid State

©公益社団法人 電気化学会

Battery Electrodes Using Imaging Nano CT-XAFS

○黄 溯[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、石黒 志[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、宇留賀 朋哉[2]、竹内 友成[3]、奥村 豊旗[3]、唯 美津木[4,5]、内本 喜晴[6]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 産業技術総合研究所、4. 名古屋大学、5. 理化学研究所放射光科学研究センター、6. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3E08(一般講演)] AD法を用いた $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$被覆 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$基板の作製とその電池特性

○石垣 範和[1]、坂倉 美雪[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

10:45 ～ 11:00

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18(特別講演/受賞講演)

座長:安部 武志(京都大学)
11:00 ～ 12:00 S8-1 (オンライン)

[3E09(受賞講演)] 放射光 X線を用いた高度解析による電子論的設計指針に基づく電極材料の創生

○山本 健太郎[1] （1. 京都大学）

11:00 ～ 11:30

[3E10(特別講演)] イオン液体を電解質に用いたナトリウム二次電池

○萩原 理加[1]、松本 一彦[1]、黄 珍光[1] （1. 京都大学）

11:30 ～ 12:00

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19(一般講演/学生講演)

座長:猪石 篤(国立大学法人 九州大学)
13:00 ～ 13:45 S8-1 (オンライン)

[3E11(一般講演)] NASICON型オール酸化物全固体ナトリウム電池の低温作製

○沓澤 大[1]、小林 剛[1]、小宮 世紀[1] （1. 一般財団法人電力中央研究所）

13:00 ～ 13:15

[3E12(学生講演)] 全固体ナトリウム二次電池におけるハードカーボン電極／固体電解質界面でのイオン移動抵抗の解析

○野上 稜人[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、竹内 和也[2]、松永 朋也[2]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学、2. トヨタ自動車）

13:15 ～ 13:30

[3E13(学生講演)] リンを負極活物質に用いた全固体ナトリウム電池の作製と評価

○奈須 滉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

13:30 ～ 13:45

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション20(一般講演/学生講演)

座長:多々良 涼一(東京理科大学)
13:45 ～ 14:30 S8-1 (オンライン)

[3E14(一般講演)] ビスマスーアンチモン固溶体を用いた電極のナトリウムイオン電池負極特性

○薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、糸田 惟竜[2,3]、坂口 裕樹[1,3] （1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター）

13:45 ～ 14:00

[3E15(学生講演)] 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極表面被膜が与える影響

○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）

14:00 ～ 14:15

[3E16(一般講演)] イオン液体電解質中における炭素電極上のSEI形成に関する考察

○桂木 大輝[1]、水野 将希、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院）

14:15 ～ 14:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション21(一般講演/学生講演)

座長:薄井 洋行(鳥取大学)
14:45 ～ 15:30 S8-1 (オンライン)

[3E17(学生講演)] PAN系バインダーを用いて作製したナトリウムイオン電池用 Ti系酸化物負極の電気化学特性

○石川 哲也[1]、藪内 直明[1]、パンディ アロック[1]、石垣 雄平[2]、浅見 健志[2]、菅藤 諒介[2] （1. 横浜国立大学、2. デンカ株式会社）

14:45 ～ 15:00

[3E18(一般講演)] Na伝導性高分子固体電解質のイオン伝導・全固体電池に及ぼす分子構造の影響

○阿部 遼[1]、大竹 祐衣[1]、金井 大和[1]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

15:00 ～ 15:15

[3E19(一般講演)] 無機酸化物を被覆した正極活物質を用いた全固体 Naポリマー電池の正極/電解質界面の劣化抑制

○市川 貴陽[1]、大竹 祐衣[1]、平岡 紘次[1]、小林 剛[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 電力中央研

©公益社団法人 電気化学会

究所）
15:15 ～ 15:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション22(一般講演/学生講演)
座長:沓澤 大(（一財）電力中央研究所)
15:30 ～ 16:15 S8-1 (オンライン)

[3E20(一般講演)] グライム系電解液に適合するNaイオン電池正極用Al_2O_3コート層状酸化物の合成
○前島 捷人[1]、時田 祐輔[1]、久保田 圭[1]、保坂 知宙[1,2]、多々良 涼一[1,2]、ギョクタシュ ムスタファ[3]、アーデルヘルム フィリップ[3]、駒場 慎一[1,2]（1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB、3. ベルリン・フンボルト大学）
15:30 ～ 15:45

[3E21(学生講演)] P’2型 Na層状酸化物系正極材料の電気化学特性に影響する因子の検討
○清水 航介[1]、藪内 直明[1,2]（1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）
15:45 ～ 16:00

[3E22(一般講演)] ハロゲン含有プルシアンブルー類似体の沈殿合成とナトリウムおよびカリウム電池特性
○星 悠樹[1]、保坂 知宙[1,2]、多々良 涼一[1,2]、駒場 慎一[1,2]（1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）
16:00 ～ 16:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション23(一般講演/学生講演)
座長:宮原 雄人(京都大学)
16:30 ～ 17:15 S8-1 (オンライン)

[3E23(一般講演)] カリウム含有バナジウムフッ化物の合成とカリウム電池正極特性
○眞柄 和史[1]、保坂 知宙[1,2]、ペトラ ラメッシュ[1]、平山 拓海[1]、石川 貴博[1]、多々良 涼一[1,2]、久保田 圭[1,2]、駒場 慎一[1,2]（1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）
16:30 ～ 16:45

[3E24(学生講演)] Potassium storage behavior of graphite negative electrode in FSA-based ionic liquid electrolyte
○ヤダヴ アリシャ[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
16:45 ～ 17:00

[3E25(学生講演)] K[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA]イオン液体中におけるグラファイト負極の充放電挙動
○小林 大展[1]、ヤダヴ アリシャ[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
17:00 ～ 17:15

2022年3月15日(火)

S8-2

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション1(一般講演)
座長:奈良 洋希（早稲田大学）
08:45 ～ 09:30 S8-2 (オンライン)

[1F01(一般講演)] 機械学習を活用した二次電池の電気化学パラメータ推定技術 ー物性値を逆推定して性能を予測する二次電池モデリング技術ー
○堀川 裕史[1]、吉永 典裕[1]、海野 航[1]、大西 敦郎[1]、八木 亮介[1]（1. 東芝研究開発センター）
08:45 ～ 09:00

[1F02(一般講演)] リプル電流による LIBの劣化要因の解析
○平井 勢児[1]、西口 博人[1]（1. 三菱電機株式会社）
09:00 ～ 09:15

[1F03(一般講演)] リチウムイオン二次電池における微小内部短絡の電圧挙動
○林 沙織[1]、志村 重輔[1]（1. 株式会社 村田製作所）
09:15 ～ 09:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2(一般講演/学生講演)
座長:有吉 欽吾(大阪市立大学)
09:30 ～ 10:15 S8-2 (オンライン)

[1F04(学生講演)] 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
○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）
09:30 ～ 09:45

[1F05(一般講演)] 低温環境下におけるリチウムイオン二次電池の微分容量法を用いた劣化解析
○渡部 大地[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1]（1. 長岡技術科学大学）
09:45 ～ 10:00

[1F06(一般講演)] 急速充電下におけるリチウムイオン電池のオペランド劣化診断技術開発を目的とした電気化学インピーダンス法による内部状態

©公益社団法人 電気化学会

解析

○金井 佑太[1]、海野 航[1]、盛本 さやか[1]、八木 亮介[1]、高澤 孝次[2]、内古閑 修一[2]、横島 時彦[3]、逢坂 哲彌[3] （1. 東芝研究開発センター、2. 東芝電池事業部、3. 早稲田大学）

10:00 ～ 10:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:朝倉 大輔(産業技術総合研究所)
10:30 ～ 11:15 S8-2 (オンライン)

[1F07(学生講演)] operando X線 Computed tomography法を用いた過充電状態におけるリチウムイオン二次電池内不安全現象の直接観察

○石 現[1]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、櫻井 吉晴[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 高輝度光科学研究センター）

10:30 ～ 10:45

[1F08(一般講演)] 正極熱分解過程の In-situ評価解析

○東間 崇洋[1]、白岡 那規[1] （1. 住友金属鉱山(株)）

10:45 ～ 11:00

[1F09(一般講演)] 高温サイクル試験が $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$正極の熱安定性に与える影響

○駒形 将吾[1]、伊藤 勇一[1]、近藤 広規[1] （1. （株）豊田中央研究所）

11:00 ～ 11:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4(学生講演)

座長:北村 尚斗(東京理科大学)
11:15 ～ 12:00 S8-2 (オンライン)

[1F11(学生講演)] $Li_xNi_{0.874}Co_{0.090}Al_{0.036}O_2$の中電位領域(0.20 ≤x ≤0.35)における緩和解析

○由良 翔真[1]、高井 重臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2]、亢 健[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 京都大学）

11:30 ～ 11:45

[1F12(学生講演)] Nbを含有させたリチウムイオン蓄電池用高容量 Ni系正極材料の探索

○八巻 冴歌[1]、藪内 直明[1,2] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）

11:45 ～ 12:00

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:高井 茂臣(京都大学)
13:00 ～ 13:45 S8-2 (オンライン)

[1F13(一般講演)] 原子層堆積法による界面層の形成が $LiNiO_2$正極の電気化学特性に及ぼす影響

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

13:00 ～ 13:15

[1F14(学生講演)] **Impact of Li_3PO_4 buffer layer at the interface of [Li(G4)][TFSA] ionic liquid electrolyte and $LiCoO_2$ positive electrode on battery operations**

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

13:15 ～ 13:30

[1F15(学生講演)] 酸化物コーティングによる表面電位のイオン移動に与える影響(2) ― $LiCoO_2$/$LiClO_4$ PC溶液系―

○鈴木 良将[1]、飯田 卓磨[1]、篠原 史憲[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大）

13:30 ～ 13:45

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6(学生講演)

座長:大石 昌嗣(徳島大学)
13:45 ～ 14:30 S8-2 (オンライン)

[1F16(学生講演)] $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$多孔質正極内のイオン伝導性に及ぼす不可逆容量の影響評価

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

13:45 ～ 14:00

[1F17(学生講演)] $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の初期および定常状態サイクルにおける平均・局所・電子構造のレート依存

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

14:00 ～ 14:15

[1F18(学生講演)] $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の電池特性の温度、レート依存および量子ビームを用いた充放電過程の平均・局所・電子構造解析

○橘 ひかり[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

©公益社団法人 電気化学会

14:15 ～　14:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演)

座長:川合 航右(早稲田大学)

14:45 ～ 15:30 S8-2 (オンライン)

[1F19(学生講演)] Restraining Oxygen Release and Suppressing Structure Distortion in Single-Crystal Li-Rich layered Cathode Materials

○孫 健銘[1,2]、劉 銀珠[1,2]、曹 鑫[2]（1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所）

14:45 ～　15:00

[1F20(一般講演)] 高容量正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me = Ni,Mn,Co) の結晶二体分布関数 PDF解析

○大石 昌嗣[1]、廣井 慧[2]、和泉 匡哉[1]、内本 喜晴[3]、尾原 幸治[2]（1. 徳島大学、2. 公益財団法人高輝度光科学研究センター、3. 京都大学）

15:00 ～　15:15

[1F21(一般講演)] 300mAh/g級　$Li_2Mn_2O_3$-$LiNiO_2$固溶体材料の放電レート特性向上について

○中村 仁[1]（1. ToyotaTinyLabo（TTL） 合同会社）

15:15 ～　15:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:藪内 直明(横浜国立大学)

15:30 ～ 16:15 S8-2 (オンライン)

[1F22(学生講演)] Li過剰系岩塩型層状酸フッ化化合物：$Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$の結晶構造と電池特性

○アイレシデン アブリケム[1]、松永 利之[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、ガオ シェンハン[2]、内山 智貴[1]、渡邊 稔樹[1]、セドリック タッセル[2]、陰山 洋[2]、内本 喜晴[1]（1. 京都大学　人間環境学研究科、2. 京都大学　工学研究科）

15:30 ～　15:45

[1F23(一般講演)] 酸素レドックス反応における巨大電位ヒステリシス

○川合 航右[1]、Shi Xiang-Mei[1]、竹中 則雄[1,2]、Jang Jeonguk[1]、Mortemard de Boisse Benoit[1]、土本 晃久[1]、朝倉 大輔[3]、吉川 純[4]、中山 将伸[2,5]、大久保 將史[1,2]、山田 淳夫[1,2]（1. 東京大学、2. 京都大学ESICB、3. 産業技術総合研究所、4. 物質・材料研究機構、5. 名古屋工業大学）

15:45 ～　16:00

[1F24(学生講演)] 典型元素置換によるカチオン不規則Li_5FeO_4正極の高エネルギー化

○中村 祐輝[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1]（1. 東北大学）

16:00 ～　16:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9(学生講演)

座長:山本 健太郎(京都大学)

16:30 ～ 17:15 S8-2 (オンライン)

[1F25(学生講演)] 定電圧充電時の $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$正極の抵抗上昇に及ぼす負極の影響

○中村 太一[1]、前川 敦志[1]、有吉 欽吾[1]（1. 大阪市立大学大学院）

16:30 ～　16:45

[1F26(学生講演)] 非水および水系電解液中における$LiFePO_4$の相転移挙動

○山本 智妃呂[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1]（1. 東京工業大学）

16:45 ～　17:00

[1F27(学生講演)] 穴あき LIB正極材料/活性炭ハイブリッド構造を用いた LIB用高入出力正極の開発

○山田 三瑠[1]、蔦 将哉[2]、中村 奨[2]、安藤 信雄[3]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1]、鈴木 靖生[4]、ラーマン ミザヌール[4]、小松 大輔[4]（1. 神奈川大学　工学部、2. 長岡工業高等専門学校、3. 神奈川大学工学研究所、4. 武蔵精密工業）

17:00 ～　17:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10(一般講演)

座長:小林 弘明(東北大学)

17:15 ～ 18:00 S8-2 (オンライン)

[1F28(一般講演)] ピコ秒パルスレーザーを用いて作製されたリチウムイオン二次電池用穴あき電極の構造と性能

○原田 駿平[1]、山田 三留[1]、蔦 将哉[2]、中村 奨[2]、安東 信雄[3]、杣 直彦[4]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1]（1. 神奈川大学工学部、2. 長岡工業高等専門学校、3. 神奈川大学工学研究所、4. ワイヤード）

17:15 ～　17:30

[1F29(一般講演)] 有機活物質の実用化に向けた合剤電極の設計

○内田 悟史[1]、八尾 勝[1]、加藤 南[1]、安藤 尚功[1]、竹市 信彦[1]、谷本 一美[1]、宮川 絢太郎[2]、齊藤

©公益社団法人 電気化学会

貴也[2]、高柳 良基[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. ソフトバンク株式会社）

17:30 ～ 17:45

[1F30(一般講演)] 自己形成されたポリ炭酸ビニレンを活物質として用いた二次電池の作製と評価

○大林 祐介[1]、亀岡 優翔[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

17:45 ～ 18:00

2022年3月16日(水)

S8-2

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11(一般講演/学生講演)

座長:西川 慶(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

08:45 ～ 09:30 S8-2 (オンライン)

[2F01(学生講演)] イオン液体系リチウム金属二次電池への3DOM PIセパレータの適応および電気化学特性評価

○新堀 雄麻[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学院）

08:45 ～ 09:00

[2F02(一般講演)] 基材材料の設計に基づく3DOMセパレータの機能性向上

○大賀 慎之輔[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

09:00 ～ 09:15

[2F03(一般講演)] 金属 Liの溶解析出制御を目的とした銅集電体上の高分子被膜設計

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

09:15 ～ 09:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12(一般講演/学生講演)

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

09:30 ～ 10:15 S8-2 (オンライン)

[2F04(学生講演)] ビス(フルオロスルホニル)アミド系イオン液体電解液中において Li上に形成する固体電解質界面相の経時変化

○山下 凌[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[2F05(学生講演)] 高濃度電解液中でのリチウム金属析出に伴う電極近傍での濃度場測定

○亀水 豪[1]、西川 慶[2]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学大学院、2. 物質・材料研究機構）

09:45 ～ 10:00

[2F06(一般講演)] マイクロ電極を用いたリチウム金属の析出・溶解現象の基礎研究

○西川 慶[1]、篠田 啓介[1]、金村 聖志[1,2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 東京都立大学）

10:00 ～ 10:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13(一般講演/学生講演)

座長:平山 雅章(東京工業大学)

10:30 ～ 11:00 S8-2 (オンライン)

[2F07(一般講演)] リチウムイオン電池用負極材料 $TiNb_2O_7$の局所構造の検討

○北村 尚斗[1]、小野寺 陽平[2]、松原 暉[1]、李 盛洲[3]、中田 彩子[4]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学、2. 京都大学、3. 筑波大学、4. 物質・材料研究機構）

10:30 ～ 10:45

[2F08(学生講演)] $Li_4Ti_5O_{12}$負極活物質単一粒子を用いた精密電気化学計測

○松本 慎史[1]、髙井 香沙音[1]、澤橋 保[1]、西川 慶[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 物質・材料研究機構）

10:45 ～ 11:00

2022年3月17日(木)

S8-2

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション14(一般講演/学生講演)

座長:是津 信行(信州大学)

08:45 ～ 09:30 S8-2 (オンライン)

[3F01(学生講演)] Anatase型 TiO_2エピタキシャル膜電極反応の*in situ*表面 X線回折測定によるその場観察

○吉本 将隆[1]、鈴木 耕太[1]、田村 和久[2]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学、2. 日本原子力研究開発機構）

08:45 ～ 09:00

[3F02(学生講演)] アークプラズマ堆積法による Li-Si負極膜の合成と機械特性の実測

○淺野 翔[1]、畠 純一、松井 直喜[2]、鈴木 耕太[2]、菅野 了次[2]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学

©公益社団法人 電気化学会

物質理工学院、2. 東京工業大学　科学技術創成研究院）

09:00 ～　09:15

[3F03(一般講演)] ケイ素と機能の異なる二種のシリサイドからなる電極のリチウム二次電池負極特性

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

09:15 ～　09:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15(一般講演/学生講演)

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)
09:30 ～ 10:15 S8-2 (オンライン)

[3F04(一般講演)] 量産品 Si粉(Silgrain® e-Si 408)を使用した高容量 Si系負極の電極化技術の開発と電池評価

○森下 正典[1]、山野 晃裕[1]、綿田 正治[1]、佐藤 淳[1]、仙石 文衣理[2]、吉澤 啓典[2]（1. 山形大学、2. エルケム・ジャパン株式会社）

09:30 ～　09:45

[3F05(学生講演)] ポーラスナノシリコン電極の充放電サイクル特性に及ぼす低弾性カーボンナノチューブバインダーの効果

○中田 雄大[1]、河辺 奈津実[1]、是津 信行[1]（1. 信州大学）

09:45 ～　10:00

[3F06(学生講演)] 農産系バイオマスの熱水抽出物を利用した酸化ケイ素-炭素コンポジットの調製

○大林 和矢[1]、工藤 真二[2]、林 潤一郎[2]、喜多條 鮎子[1]（1. 山口大学　創成科学研究科、2. 九州大学　先導物質化学研究所）

10:00 ～　10:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演)

座長:森下 正典(山形大学)
10:30 ～ 11:00 S8-2 (オンライン)

[3F07(一般講演)] バインダの粘弾性挙動と SiO混合負極への適用

○入江 麗奈[1]、横谷 昌輝[1]、山田 純也[1]（1. 株式会社大阪ソーダ）

10:30 ～　10:45

[3F08(学生講演)] 次世代電池用 SiO負極への Li-ナフタレニド溶液を用いた Liプレドープ技術の応用

○榎本 光[1]、日又 悠輔[1]、福西 美香[1]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学）

10:45 ～　11:00

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17(一般講演)

座長:道見 康弘(鳥取大学)
13:00 ～ 13:45 S8-2 (オンライン)

[3F09(一般講演)] リチウムイオン電池用 SiO負極活物質の状態分析

○高原 晃里[1]、庄司 孝[1]、吉元 政嗣[1]、小林 弘典[2]（1. (株)リガク、2. 産業技術総合研究所）

13:00 ～　13:15

[3F10(一般講演)] 微量活物質計測法を用いた Si系負極材料の電気化学特性調査

○小嶌 一輝[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学）

13:15 ～　13:30

[3F11(一般講演)] 電気化学インピーダンス法によるグラフェンライクグラファイトの急速充電特性の要因解明

○稲本 純一[1]、小見山 慎平[1]、内田 悟史[2]、松尾 吉晃[1]（1. 兵庫県立大院工、2. 産業技術総合研究所）

13:30 ～　13:45

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18(一般講演/学生講演)

座長:石川 正司(関西大学)
13:45 ～ 14:30 S8-2 (オンライン)

[3F12(一般講演)] グラフェンライクグラファイトのアニオン挿入脱離特性

芦田 裕介[1]、稲本 純一[2]、○松尾 吉晃[2]、田村 宜之[3]（1. 兵庫県立大学、2. 兵庫県立大学大学院、3. エナジーウィズ）

13:45 ～　14:00

[3F13(学生講演)] 種々のグラフェンライクグラファイトにおけるアニオン挿入脱離反応の評価

○榎 翔也[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1]（1. 兵庫県立大院工）

14:00 ～　14:15

[3F14(学生講演)] FSA系および FTA系イオン液体中におけるグラファイト正極挙動の比較検討

○二階堂 貴文[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

14:15 ～　14:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

©公益社団法人 電気化学会

セッション19(一般講演/学生講演)
座長:稲本 純一(兵庫県立大学)
14:45 ～ 15:45 S8-2 (オンライン)

[3F15(一般講演)] N-rGOを用いた新規デュアルカーボン型高速充放電電池
○タク 亮[1]、吉江 将[1]、尾崎 伸司[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）
14:45 ～ 15:00

[3F16(学生講演)] Solvated structure analysis of hybrid tetraglyme-water electrolyte enabled high-voltage dual-ion battery
○楊 登堯[1]、Song Juntae[2]、渡邊 源規[1,2]、高垣 敦[2]、石原 達己[1,2] （1. Kyushu University、2. Kyushu University）
15:00 ～ 15:15

[3F17(一般講演)] コバルトナノワイヤー/銅繊維シート電極を用いた新規蓄電素子の電気化学的特性評価
○中村 圭太[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. （株）巴川製紙所）
15:15 ～ 15:30

[3F18(一般講演)] 硫酸亜鉛電解液における銅ナノワイヤー/銅繊維シート電極の正極特性評価
○大原 和樹[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院、2. （株）巴川製紙所）
15:30 ～ 15:45

2022年3月15日(火)

S8-3

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション1(一般講演)
座長:高瀬 聡子(九州工業大学)
09:00 ～ 09:45 S8-3 (オンライン)

[1G01(一般講演)] Synthesis of one-dimensional vanadium-doped CoS/Co9S8 heterojunctions as bifunctional electrocatalysts for zinc-air battery
○黄 会勇[1] （1. 九州工業大学）
09:00 ～ 09:15

[1G02(一般講演)] Petal-like FeS_x/WS_2 Heterojunction as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Envolution Reaction
○陳 翰林[1]、馬 廷麗[1]、李 艷強[2] （1. 九州工業大学、2. 大連理工大学）
09:15 ～ 09:30

[1G03(一般講演)] 鉄系めっき電極の金属空気電池への応用の検討ーめっき浴組成の最適化についてー
○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. 宇都宮大学大学院、2. 日本プレーテック）
09:30 ～ 09:45

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2(一般講演/学生講演)
座長:石原 達己(九州大学)
09:45 ～ 10:15 S8-3 (オンライン)

[1G04(一般講演)] アルカリ水溶液中における Sr-Fe系層状ペロブスカイト型酸化物の充放電挙動解析（3）
○田代 駿介[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院、2. 大阪大学産業科学研究所）
09:45 ～ 10:00

[1G05(学生講演)] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 空気極触媒における活性挙動の pH依存性
○井上 雄太[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）
10:00 ～ 10:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3(一般講演/学生講演)
座長:宮崎 晃平(京都大学)
10:30 ～ 11:15 S8-3 (オンライン)

[1G06(学生講演)] 複合化マンガン酸化物ナノシートの湿式合成と酸素電極触媒特性
○山本 恭寛[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九工大院工）
10:30 ～ 10:45

[1G07(一般講演)] スピネル型酸化物触媒を用いた多孔性非炭素系空気極のサイクル性能
○藤原 直子[1]、五百蔵 勉[1]、森田 昌行[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 京都大学）
10:45 ～ 11:00

[1G08(学生講演)] 亜鉛-空気二次電池のためのマイクロカプセル状の $NiCO_2O_4$ 空気極触媒の合成と繰り返し特性
○キム ソン[1]、猪石 佑以子[1]、Song Jun Tae[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）
11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:藤原 直子(産業技術総合研究所)
11:15 ～ 12:00 S8-3 (オンライン)

[1G09(一般講演)] 酸素電極用複合触媒におけるカーボン担体が触媒活性および耐久性に与える影響
○倪 佳媛[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院、2. 大阪大学産業科学研究所）
11:15 ～ 11:30

[1G10(一般講演)] 電気化学質量分析を用いた水酸化カリウム水溶液における炭素腐食反応解析
○池澤 篤憲[1]、喜田 樹里[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）
11:30 ～ 11:45

[1G11(学生講演)] 多層カーボンナノチューブを空気極に用いたリチウム–空気二次電池のサイクル特性の改善
宇井 幸一[1]、○上村 俊成[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学大学院）
11:45 ～ 12:00

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:松田 翔一(国立研究開発法人　物質・材料研究機構)
13:00 ～ 13:45 S8-3 (オンライン)

[1G12(一般講演)] 新規 AZADO系 Redox Mediatorを用いたリチウム空気二次電池の充電特性改善
○福永 真依子[1]、望月 丈史[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学）
13:00 ～ 13:15

[1G13(学生講演)] Li-空気二次電池における空気極への種々のメディエータ塗工効果とメカニズム解析
○佐野 美月[1]、茂呂 樹[1]、堀内 優樹[1]、林 義哉[2]、福西 美香[1]、菅原 一輝[1]、大塚 裕美[3]、野村 晃敬[3]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大院工、3. 物質・材料研究機構）
13:15 ～ 13:30

[1G14(学生講演)] アミド系電解液を利用したリチウム酸素電池における易分解性 Li_2O_2の形成
○西岡 季穂[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学・大学院基礎工学研究科）
13:30 ～ 13:45

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6(一般講演/学生講演)

座長:宇井 幸一(岩手大学)
13:45 ～ 14:30 S8-3 (オンライン)

[1G15(一般講演)] リチウム空気電池用イオン伝導ポリマー膜の創出
○栄村 弘希[1]、島津 綾子[1]、生駒 啓[1]、沢本 敦史[1]、佃 明光[1] （1. 東レ株式会社）
13:45 ～ 14:00

[1G16(学生講演)] 自己修復能を有するゲルポリマー電解質を用いたリチウム空気電池の作製と評価
○福島 魁人[1]、石﨑 貴裕[1]、田中 健一[1] （1. 芝浦工業大学）
14:00 ～ 14:15

[1G17(一般講演)] 500Wh/kg級リチウム空気電池の開発と劣化機構解析
○松田 翔一[1,2]、小野 愛生[1] （1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　エネルギー環境材料研究拠点、2. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構　NIMS-SoftBank先端技術開発センター）
14:15 ～ 14:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演)

座長:石橋 千晶(東京理科大学)
14:45 ～ 15:30 S8-3 (オンライン)

[1G18(一般講演)] Mgイオン二次電池用正極材料 $FePO_4$内包カーボン複合体の高速充放電特性
○沖田 尚久[1]、原田 雄太[1]、小泉 京也[1]、笠井 麻理菜[1]、岩間 悦郎[1,2]、折笠 有基[3]、直井 和子[4]、直井 勝彦[1,2] （1. 東京農工大学、2. 次世代キャパシタ研究センター、3. 立命館大学、4. (有)ケー・アンド・ダブル）
14:45 ～ 15:00

[1G19(学生講演)] Mn含有遷移金属ナノスピネル酸化物のMg電池正極特性
○飯村 玲於奈[1]、 小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）
15:00 ～ 15:15

[1G20(一般講演)] MOFを前駆体とするスピネル正極合成とマグネシウム電池応用
○小林 弘明[1]、董 誠[1,2,3]、本間 格[1] （1. 東北大学、2. 北京科技大学、3. 山東理工大学）
15:15 ～ 15:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8(一般講演/学生講演)

©公益社団法人 電気化学会

座長:松井 雅樹(北海道大学)
15:30 ～ 16:15 S8-3 (オンライン)

[1G21(学生講演)] Mg二次電池正極材料 $Mg_{1.33-y}(V_{1.67-x+y}Mn_x)O_4$の電気化学特性と量子ビームを用いた充放電過程の平均・局所・電子構造の組成依存
○髙松 実奈[1]、石橋 千晶[1]、石田 直哉[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] (1. 東理大理工)
15:30 ～ 15:45

[1G22(学生講演)] Mg二次電池正極材料 $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$の電極特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析
○加納 顕人[1]、石田 直哉[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)
15:45 ～ 16:00

[1G23(一般講演)] $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4 - (1-\alpha)Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ ($\alpha = 0.3$)固溶系正極のMg二次電池特性および平均・電子構造
○荻野 泰代[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)
16:00 ～ 16:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9(一般講演/学生講演)
座長:岩間 悦郎(東京農工大学)
16:30 ～ 17:15 S8-3 (オンライン)

[1G24(学生講演)] 表面修飾した$MgMn_2O_4$および$(Mg,Zn)Mn_2O_4$の
合成条件・電池特性の検討と平均・局所・電子構造解析
○井村 智哉[1]、北村 尚斗[1]、石田 直哉[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)
16:30 ～ 16:45

[1G25(一般講演)] 負極/電解液/セパレータ界面における
Mg析出溶解挙動
○万代 俊彦[1]、金村 聖志[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 公立大学法人東京都立大学)
16:45 ～ 17:00

[1G26(一般講演)] マグネシウム電析における$B[HFIP]_4^-$アニオンの電解液/電極の界面での安定性
○中林 志達[1]、万代 俊彦[2]、斎藤 誠[1]、金村 聖志[1] (1. 東京都立大学 大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)
17:00 ～ 17:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10(一般講演/学生講演)
座長:万代 俊彦(国立研究開発法人物質・材料研究機構)
17:15 ～ 17:45 S8-3 (オンライン)

[1G27(学生講演)] ポリクラウンエーテルを被覆したマグネシウムービスマス鋳造合金の電気化学的評価
○栗田 聖平[1]、藤津 悟[1]、山吹 一大[1]、松本 敏治[2] (1. 山口大院創成科学、2. (株)戸畑製作所)
17:15 ～ 17:30

[1G28(一般講演)] 電析マグネシウム金属の配向制御
○丹野 智裕[1]、松井 雅樹[1,2] (1. 神戸大学、2. 北海道大学)
17:30 ～ 17:45

2022年3月16日(水)

S8-3

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】
セッション11(一般講演)
座長:岡田 昌樹(京都大学)
09:00 ～ 09:30 S8-3 (オンライン)

[2G01(一般講演)] 柔粘性イオン結晶電解質を用いたフッ化物シャトル電池用正極材料の充放電挙動
○山本 貴之[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)
09:00 ～ 09:15

[2G02(一般講演)] モリブデン系シアノ架橋金属錯体における電気化学的フッ化物イオンインターカレーション反応
○斉藤 誠[1]、西村 崇[1] (1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所)
09:15 ～ 09:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12(一般講演)
座長:斉藤 誠(地方独立行政法人大阪産業技術研究所)
09:30 ～ 10:15 S8-3 (オンライン)

[2G03(一般講演)] フッ化物シャトル二次電池用炭素正極の電気化学挙動
○稲生 朱音[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] (1. 兵庫県立大学大学院)
09:30 ～ 09:45

[2G04(一般講演)] **Li-フッ化黒鉛電池の二次電池化に関する研究**
○伊藤 優汰[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平

©公益社団法人 電気化学会

[1]、山崎 穣輝[2]、山田 貴哉[2]、平賀 健太郎[2]、安部 武志[1] （1. 京大院工、2. ダイキン工業株式会社）

09:45 ～ 10:00

[2G05(一般講演)] 種々の水系電解質におけるマンガン系酸化物正極の充放電挙動

○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、2. ENEOS）

10:00 ～ 10:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13(一般講演/学生講演)

座長:山本 貴之(京都大学)

10:30 ～ 11:00 S8-3 (オンライン)

[2G06(一般講演)] 水系亜鉛負極電池用 Mn酸化物の探索

○岡田 昌樹[1]、新倉 順二[1]、森田 昌行[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[2G07(学生講演)] 亜鉛電解液におけるフッ化黒鉛電極の電気化学特性

○松尾 有輝也[1]、李 昌熹[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院）

10:45 ～ 11:00

2022年3月17日(木)

S8-3

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション14(一般講演)

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

08:45 ～ 09:30 S8-3 (オンライン)

[3G01(一般講演)] Al金属負極アニオン二次電池の高容量・高電圧駆動を可能とする硫黄コンポジット正極の開発

○津田 哲哉[1]、辻 優人[1]、佐々木 淳也[1]、上村 祐也[1]、妹尾 博[2]、小島 敏勝[2]、内田 悟史[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 産業技術総合研究所）

08:45 ～ 09:00

[3G02(一般講演)] Al金属負極アニオン二次電池の硫黄-炭素複合正極における硫黄の高電位反応

○妹尾 博[1]、山下 直人[1]、内田 悟史[1]、小島 敏勝[1]、津田 哲哉[2]、辻 優人[2]、桑畑 進[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学大学院）

09:00 ～ 09:15

[3G03(一般講演)] スルホニルイミド型シングルイオン伝導性ポリマーの合成とその電気化学特性

○諏訪 康貴[1]、中島 秀人[1]、窪田 博之[2]、山田 泉[3]、島野 哲[3]、久世 智[3]、乾 直樹[3]、安部 武志[3]、大内 誠[2] （1. 住友化学株式会社、2. 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻、3. 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻）

09:15 ～ 09:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15(一般講演/学生講演)

座長:上野 和英(横浜国立大学)

09:30 ～ 10:15 S8-3 (オンライン)

[3G04(一般講演)] シングルイオン伝導性ポリマーとイオン液体の複合型電解質とその電気化学特性

○中島 秀人[1]、諏訪 康貴[1]、窪田 博之[2]、山田 泉[3]、島野 哲[3]、久世 智[3]、乾 直樹[3]、安部 武志[3]、大内 誠[2] （1. 住友化学株式会社、2. 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻、3. 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻）

09:30 ～ 09:45

[3G05(学生講演)] PEO電解質の側鎖分極性付与によるイオン伝導度向上メカニズムの解明

○香川 優太[1]、岡倉 舜弥[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1] （1. 工学院大先進工）

09:45 ～ 10:00

[3G06(学生講演)] 高分子固体電解質のカチオン種(Li^+、Na^+、 Ca^{2+}、 Mg^{2+})によるイオン輸送/電極反応機構の詳細分析

○平岡 紘次[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院、2. 横浜国立大学）

10:00 ～ 10:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演)

座長:喜多條 鮎子(山口大学大学院)

10:30 ～ 11:00 S8-3 (オンライン)

[3G07(一般講演)] The effect of Li[FSA] concentration in an ionic liquid electrolyte on stable cycling of trirutile $Li_{0.5}FeF_3$

○鄭 亞雲[1]、松本 奈々[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3G08(学生講演)] 環状カーボネートを溶媒に用いた高濃度Li塩溶液における Liイオンー溶媒間の相互作用と Liイオン輸送・電気化学特性への

©公益社団法人 電気化学会

影響

○重信 圭佑[1]、須藤 拓[1]、田淵 真優[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. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS、3. 岡山大学理）

10:45 ～ 11:00

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17(一般講演)

座長:松本 一彦(京都大学)

13:00 ～ 13:45 S8-3 (オンライン)

[3G09(一般講演)] **アニオン由来 SEI設計に基づく難燃性・消火性有機電解液の開発**

Jianhui Wang[1]、山田 裕貴[1,2,3]、袖山 慶太郎[4]、渡部 絵里子[1]、高田 拡嗣[1]、館山 佳尚[4]、○山田 淳夫[1] （1. 東京大学 工学系研究科、2. 京都大学 ESICB、3. 大阪大学 産業科学研究所、4. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

13:00 ～ 13:15

[3G10(一般講演)] 高安全性・多機能性電解液溶媒の合理的分子設計

Qifeng Zheng[1]、山田 裕貴[1,2,3]、Rui Shang[4]、○高 晟齊[1]、中村 栄一[4]、山田 淳夫[1,2] （1. 東京大学 工学系研究科、2. 京都大学 ESICB、3. 大阪大学 産業科学研究所、4. 東京大学理学系研究科）

13:15 ～ 13:30

[3G11(一般講演)] フッ素置換エーテルを含有した電解液による LIBの高温作動

○本多 晴也[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、日高 知哉[2]、山崎 穣輝[2]、石川 正司[1] （1. 関西大学、2. ダイキン工業）

13:30 ～ 13:45

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18(学生講演)

座長:山田 裕貴(大阪大学)

13:45 ～ 14:30 S8-3 (オンライン)

[3G12(学生講演)] 高濃度 Li塩／プロピレンカーボネート電解液中の Li^+の配位構造が $LiCoO_2$薄膜電極の電荷移動反応速度に及ぼす影響

○宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[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 ）

13:45 ～ 14:00

[3G13(学生講演)] $LiCoO_2$電極とスルホラン高濃度 Li塩/スルホラン電解液の界面における電荷移動反応速度の解析

○宮崎 柊兵[1]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1,2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS）

14:00 ～ 14:15

[3G14(学生講演)] $LiMn_2O_4$薄膜電極/高濃度 Li塩電解液界面の電荷移反応速度の解析

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

14:15 ～ 14:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19(一般講演/学生講演)

座長:津田 哲哉(大阪大学)

14:45 ～ 15:15 S8-3 (オンライン)

[3G15(一般講演)] NaClO4水溶液への2価アルコール添加効果

喜多條 鮎子[1]、○山根 広大[1]、吉田 享次[2]、小林 渉[3] （1. 山口大学大学院、2. 福岡大学、3. 東ソー株式会社）

14:45 ～ 15:00

[3G16(学生講演)] アニオン性界面活性剤の機能性を利用した水系リチウム塩電解液の設計と電池適用

○近藤 慎司[1]、橋本 慧[2]、森永 明日香[3]、片山 祐[3]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1]、上野 和英[1] （1. 横浜国立大学、2. 東京大学、3. 山口大学）

15:00 ～ 15:15

2022年3月15日(火)

S9-1/S9-2

S9-1/S9-2会場 | S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

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

セッション1(一般講演)

座長:松田 厚範(豊橋技術科学大学)

08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

[1H01(一般講演)] 固体酸化物形可逆燃料電池(r-SOC)用の燃料極材料の研究

○山田 敬[1]、松本 滉平[1]、夏越 克哉[1]、立川 雄也[1]、松田 潤子[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

08:45 ～ 09:00

[1H02(一般講演)] SOEC空気極の耐久性に関する研究

○池川 和孝[1]、夏越 克哉[2]、遠藤 直希[2]、宮良 健吾[3]、立川 雄也[2,3,4,5]、松田 潤子[3,4]、佐々木

©公益社団法人 電気化学会

一成[2,3,4,5,6]（1. 九州大学　工学部、2. 九州大学　工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学　持続的共進化地域創成拠点、6. 九州大学　カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

09:00 ～　09:15

[1H03(一般講演)] SOEC高温共電解プロセスの最適設計

○中島 友平[1]、立川 雄也[1]、佐々木 一成[1]（1. 九州大学）

09:15 ～　09:30

[1H04(一般講演)] 固体酸化物形電解セル用インターコネクタの高耐久化

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

09:30 ～　09:45

[1H05(一般講演)] $PrO_{11/6}$-$Tb_{7/4}$-CeO_2 3元系 SOFC用空気極材料の検討

○千葉 玲一[1]、川口 凜[1]、堀江 一馬[1]、藤井 雄大[1]、溝井 駿介[1]（1. 日本大学）

09:45 ～　10:00

[1H06(一般講演)] 過酷運転環境における固体酸化物形燃料電池の電気化学特性 (2)

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

10:00 ～　10:15

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開一材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

【燃料電池の展開一材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】

セッション2(学生講演)

座長:五百蔵 勉(産業技術総合研究所)

10:30 ～ 11:45　S9-1/S9-2 (オンライン)

[1H07(学生講演)] Ptを含む遷移金属ハイエントロピー合金単結晶表面の酸素還元反応特性

○千田 祥大[1]、富森 雄[1]、江幡 朋陽[2]、田口 昇[3]、五百蔵 勉[3]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学工学部材料科学総合学科、3. 産業技術総合研究所）

10:30 ～　10:45

[1H08(学生講演)] Pt/遷移金属高エントロピー層/Pt(111)モデル表面系の酸素還元反応特性

○富森 雄[1]、千田 祥大[1]、江幡 朋陽[2]、田口 昇[3]、五百蔵 勉[3]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院　環境科学研究科、2. 東北大学　工学部　材料科学総合学科、3. 産業技術総合研究所）

10:45 ～　11:00

[1H09(学生講演)] 層状ナノ空間での電析反応による微細Pt触媒の合成

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

11:00 ～　11:15

[1H10(学生講演)] 白金ナノシート触媒の開発とカソード触媒特性

○須田 祐矢[1]、都倉 勇貴[2]、當麻 志乃[3]、杉本 渉[1,2,4]、滝本 大裕[3,4]（1. 信州大学大学院　繊維学専攻、2. 信州大学繊維学部、3. 琉球大学理学部、4. 信州大学先鋭材料研究所）

11:15 ～　11:30

[1H11(学生講演)] 燃料電池における重水素分離に対するアノードガス循環量の影響

○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）

11:30 ～　11:45

S9-1/S9-2会場 | S9-2.燃料電池の展開一材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

セッション3(学生講演)

座長:内山 智貴(京都大学)

13:00 ～ 13:30　S9-1/S9-2 (オンライン)

[1H12(学生講演)] Ceと Niの Co-infiltrationによるチューブ型可逆動作固体酸化物燃料電池の安定性向上

○劉 彬[1]、譚 喆[1]、丹羽 栄貴[1]、SONG JUN TEA[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1]（1. 九州大学）

13:00 ～　13:15

[1H13(学生講演)] Improvement of PCFC performance by optimizing leakage current using multilayer electrolytes

○Julian Ortiz Corrales[1]、大友 順一郎[2]（1. 東京大学、2. 東京工業大学）

13:15 ～　13:30

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開一材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション4(学生講演)

座長:内山 智貴(京都大学)

13:30 ～ 14:30　S9-1/S9-2 (オンライン)

[1H14(学生講演)] 酸化物を用いた固体高分子形燃料電池の化

©公益社団法人 電気化学会

学劣化に関する研究

○高木 謙斗[1]、野田 志云[1]、井上 裕介[1]、安武 昌浩[1]、西原 正道[1]、松田 潤子[1]、林 灯[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

13:30 ～ 13:45

[1H15(学生講演)] 複素環式化合物強酸塩をベースとするプロトン伝導体の合成と中温無加湿燃料電池への応用

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

13:45 ～ 14:00

[1H16(学生講演)] 架橋したポリアクリル酸と強酸からなる無加湿系電解質膜の調製

○佐藤 克海[1]、中山 孟紀[1]、梶田 貴都[1]、野呂 篤史[1,2] （1. 名古屋大学 大学院工学研究科 有機高分子化学専攻、2. 名古屋大学 未来社会創造機構 マテリアルイノベーション研究所）

14:00 ～ 14:15

[1H17(学生講演)] スパッタリング法により作製した Al-Cr膜の界面接触抵抗と耐食性評価

○森川 大[1]、星野 太一[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

14:15 ～ 14:30

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション5(学生講演)

座長:林 灯(九州大学)

14:45 ～ 16:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

[1H18(学生講演)] 水素燃料電池カソード触媒の安定化に関する検討

○田鍋 舞斗[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

14:45 ～ 15:00

[1H19(学生講演)] Pt(111)の過酸化水素生成特性にタングステン酸化物が及ぼす影響

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

15:00 ～ 15:15

[1H20(学生講演)] アークプラズマ蒸着白金量を制御した Pt/Nb-Ti_4O_7触媒の劣化解析

○馬 永炳[1]、梶間 博敬[1]、永井 崇昭[2]、黒田 義之[1,2]、石原 顕光[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

[1H21(学生講演)] ドーパミン由来窒素ドープカーボンを被覆した Pt/C触媒のアイオノマー特異吸着抑制効果

○高 雲飛[1]、内山 智貴[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]、櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. Nissan ARC、3. JASRI、4. FC-Cubic）

15:30 ～ 15:45

[1H22(学生講演)] Pdナノワイヤコア Ptシェル触媒の合成とオペランド X線吸収分光計測による解析

○曹 偉傑[1]、内山 智貴[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]、櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 日産アーク、3. 高輝度光科学研究センター、4. 技術研究組合 FC-Cubic）

15:45 ～ 16:00

[1H23(学生講演)] 固体高分子形燃料電池セルの高温・低加湿運転条件における Pt触媒のオペランド X線吸収分光計測

○小林 照[1]、内山 智貴[1]、柿沼 克良[2]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、松本 匡史[3]、今井 英人[3]、櫻井 吉晴[4]、朝岡 賢彦[5]、辻 庸一郎[5]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 山梨大学、3. Nissan ARC、4. JASRI、5. FC-Cubic）

16:00 ～ 16:15

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション6(学生講演)

座長:松島 永佳(北海道大学)

16:30 ～ 17:45 S9-1/S9-2 (オンライン)

[1H24(学生講演)] 窒素ドープカーボン酸素還元触媒の酸電解液中での活性低下メカニズム

○林田 健志[1]、引田 悠介、Santosh Singh[1]、武安 光太郎[1]、中村 潤児[1] （1. 筑波大学大学院）

16:30 ～ 16:45

[1H25(学生講演)] Palladium Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide and Multiwall Carbon Nanotubes catalyst for Alkaline Ascorbic Acid Fuel Cell Application

○HASAN MD. MAHMUDUL[1]、遠藤 宣隆[2]、垣花 百合子[2]、比嘉 充[2]、LI ZHONGPING[1]、長尾 祐樹[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 山口大学）

16:45 ～ 17:00

[1H26(学生講演)] PEFC白金代替カソード触媒のためのピラジンカルボン酸を用いた炭窒素含有4族酸化物への異元素添加が酸素還元触媒能に及

©公益社団法人 電気化学会

ぼす影響

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

17:00 ～　17:15

[1H27(学生講演)] PEFC非白金カソード触媒としてのCNT担持炭窒素含有4族酸化物の酸素還元活性の向上

○小幡 もも[1]、松澤 幸一[2]、竹内 悠[3]、大城 善郎[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 理工学部、2. 横浜国立大学大学院 工学研究院、3. 横浜国立大学大学院　理工学府、4. 熊本県産業技術センター、5. 横浜国立大学 先端科学高等研究院）

17:15 ～　17:30

[1H28(学生講演)] 4族酸化物薄膜の物性が酸性溶液中での酸素還元反応に与える影響

○渡辺 友理[1]、松澤 幸一[2]、永井 崇昭[3]、池上 芳[3]、門田 隆二[3]、今西 哲士[4]、山本 春也[5]、石原 顕光[3] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 横浜国立大学 大学院 工学研究院、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院、4. 大阪大学 大学院 基礎工学研究科、5. 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所）

17:30 ～　17:45

2022年3月16日(水)

S9-1/S9-2

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】セッション7(一般講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)
08:45 ～ 10:15　S9-1/S9-2 (オンライン)

[2H01(一般講演)] Pt_3Fe高指数面での酸素還元反応および耐久性に対する疎水性物質の効果

○鈴木 あかね[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

08:45 ～　09:00

[2H02(一般講演)] カフェイン修飾 Pt単結晶電極上の酸素還元反応

○鈴木 琉斐[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

09:00 ～　09:15

[2H03(一般講演)] Pt単結晶電極の酸素還元反応を高活性化する疎水性物質の赤外スペクトル

○久保 隆太[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学大学院）

09:15 ～　09:30

[2H04(一般講演)] イオン塩修飾による Pt系触媒の高活性化と高耐久性化

○大門 英夫[1]、市側 靖治[1]、西川 翔真[1]、肥後 雄太[1]、岩井 聡希[1]、佐藤 優美[1]、眞鍋 臣子[1]、岸本 裕子[1]、土井 貴之[1]、稲葉 稔[1] （1. 同志社大学）

09:30 ～　09:45

[2H05(一般講演)] メラミン類による白金触媒の耐久性向上効果

○山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、田口 昇[1]、五百蔵 勉[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:45 ～　10:00

[2H06(一般講演)] 水素中の H_2Sが PEFC性能に及ほ゛す影響とガス遮断による被毒回復挙動

○清水 貴弘[1]、松田 佳之[1]、高橋 研人[1]、沼田 智昭[1]、橋正 好行[1]、今村 大地[1] （1. 一般財団法人日本自動車研究所）

10:00 ～　10:15

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション8(一般講演)

座長:山崎 眞一(産業技術総合研究所)
10:30 ～ 12:00　S9-1/S9-2 (オンライン)

[2H07(一般講演)] Pt表面上のイオン液体カチオン構造が酸素還元反応に及ぼす影響

○山田 裕久[1]、安藤 うた[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、片倉 勝己[1]、井上 陽太郎[3]、山崎 脩平[2]、綱島 克彦[2] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪技術研）

10:30 ～　10:45

[2H08(一般講演)] Pdドープ TiO_2単結晶電極上におけるORR活性化因子

○恩田 拓実[1]、山本 春也[2]、出崎 亮[2]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工、2. 量子科学技術研究開発機構）

10:45 ～　11:00

[2H09(一般講演)] SnO_2担体を用いたセルの高電流密度域での発電性能に関する研究

○小川 泰知[1]、井上 裕介[1]、山本 浩太郎[1]、安武

©公益社団法人 電気化学会

昌浩[1]、野田 志云[1]、西原 正通[1]、松田 潤子[1]、林 灯[1]、佐々木 一成[1]（1. 九州大学）

11:00 ～ 11:15

[2H10(一般講演)] Nanostructured Pt Catalysts Supported on Cerium Oxides for Oxygen Reduction Reaction

○史 国玉[1]、太農 哲朗[1]、Tryk Donald A.[1]、飯山 明裕[1]、内田 誠[1]、柿沼 克良[1]（1. 山梨大学）

11:15 ～ 11:30

[2H11(一般講演)] Pt/Nb-SnO_2系電極触媒における Ptの形状等の制御と性能との相関

○柿沼 克良[1]、史 国玉[1]、太農 哲朗[1]、荒田 知里[2]、雨宮 功[2]、渡辺 純貴[2]、松本 匡史[2]、今井 英人[3]、内田 誠[1]、飯山 明裕[1]（1. 山梨大学、2. 日本化学産業、3. 日産アーク）

11:30 ～ 11:45

[2H12(一般講演)] 固体高分子形燃料電池の Pt-酸化物ナノコンポジット電極触媒の研究

○西泉 亮佑[1]、井上 裕介[1]、安武 昌浩[1]、野田 志云[1]、西原 正通[1]、松田 潤子[1]、林 灯[1]、佐々木 一成[1]（1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

2022年3月17日(木)

S9-1/S9-2

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

【燃料電池の展開ー材料からシステムまで（ AFC、PEFC(アルカリ膜型、 DMFC等を含む)、 PAFC）】セッション9(一般講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

[3H01(一般講演)] 担体へのイオン照射による炭素担持Pt触媒の酸素吸着状態変化

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

08:45 ～ 09:00

[3H02(一般講演)] Consideration of 4 electron pathway of oxygen reduction reaction in hierarchically porous ca-bon-based catalyst

○奈良 洋希[1,2]、Kim Minjun[3]、Faershteyn Konstantin[4]、Fernando Joseph[4]、Xu Xingtao[5]、Lim Hyunsoo[6]、Na Jongbeom[3]、Golberg Dmitri[4,5]、Tang Jin[7]、山内 悠輔[3,2,5]（1. 早稲田大学、2. JST-ERATO山内物質空間テクトニクスプロジェクト、3. クイーンズランド大学、4. クイーンズランド工科大学、5. 物質・材料研究機構、6. KETI、7. 華東師範大学）

09:00 ～ 09:15

[3H03(一般講演)] 金属有機構造体由来炭素への白金ナノ粒子担持とその電極触媒評価

○小寺 直人[1]（1. 大阪大学）

09:15 ～ 09:30

[3H04(一般講演)] メソポーラスカーボン担体からなる触媒層の性能および構造評価

○安福 大智[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1]（1. 九州大学）

09:30 ～ 09:45

[3H05(一般講演)] 異なる炭素担体を用いた PEFC用 PtCo ナノワイヤー(NW)/Cカソード触媒における酸処理の影響と電気化学的特性の関係

○才川 雅登[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、吉田 拓未[1]、Md.Mijanur Rahman[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1]（1. 岩手大学）

09:45 ～ 10:00

[3H06(一般講演)] ネットワーク構造を有する規則的メソポーラスカーボン担持 Pt触媒の ORR活性

○宮尾 敏広[1]、西野 華子[1]、山崎 博子[1]、佐藤 智子[1]、田本 加代子[1]、内田 誠[1]、飯山 明裕[1]、柴沼 知哉[2]、小泉 直人[2]（1. 山梨大学、2. 日揮ユニバーサル（株））

10:00 ～ 10:15

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション10(一般講演)

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)

10:30 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (オンライン)

[3H07(一般講演)] 燃料電池を使った水素同位体分離における水蒸気による影響

○古澤 宏一朗[1]、名合 虎之助[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]（1. 北海道大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[3H08(一般講演)] 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と共存アニオンの影響

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

©公益社団法人 電気化学会

10:45 ～ 11:00

[3H09(一般講演)] ラマンイメージングによる PEFC面内の水素分圧分布計測

○大平 紘敬[1]、水谷 千晶[1]、小川 幸慈[1]、前田 正史[1]、水野 覚[1] （1. 株式会社SOKEN）

11:00 ～ 11:15

[3H10(一般講演)] イオン液体系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および耐久性の評価

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

11:15 ～ 11:30

[3H11(一般講演)] アニオン交換薄膜における加湿制御下の水酸化物イオン伝導性の評価

○長尾 祐樹[1]、WANG Fangfang[1]、WANG Dongjin[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

11:30 ～ 11:45

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション11(学生講演賞表彰式)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

11:45 ～ 12:00 S9-1/S9-2 (オンライン)

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション12(一般講演)

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

13:00 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (オンライン)

[3H12(一般講演)] 固体高分子形燃料電池アノードにおけるPtナノ粒子/酸化物複合触媒におけるH_2O_2生成反応の第一原理計算による検討

○尾澤 伸樹[1]、吉田 賢統[1]、久保 百司[1] （1. 東北大学）

13:00 ～ 13:15

[3H13(一般講演)] PtCo/C水素アノード触媒の過酸化水素発生抑制機構の解析

○内田 裕之[1]、Imran Muhammad[1]、松本 匡史[2]、荒尾 正純[2]、今井 英人[2] （1. 山梨大学、2. 日産アーク）

13:15 ～ 13:30

[3H14(一般講演)] Effect of Pt-loading and carbon support of Pt/C anode catalysts on the durability of Nafion electrolyte membrane

○バーバー モハメド[1]、Imran Muhammad[1]、内田 裕之[1] （1. 山梨大学）

13:30 ～ 13:45

[3H15(一般講演)] PEFCの電極内プロトン抵抗測定手法の開発

○水田 陽介[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1] （1. 九州大学）

13:45 ～ 14:00

[3H16(一般講演)] 電気化学-光電子分光法を用いたPEFC用電極触媒およびバインダーの電子状態解析

脇坂 暢[1]、○福島 晴貴[1] （1. 富山県立大学）

14:00 ～ 14:15

[3H17(一般講演)] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO_2電解還元に湿度が与える影響

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

14:15 ～ 14:30

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション13(一般講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

14:45 ～ 15:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

[3H18(一般講演)] 高表面積炭素材料に担持した合金 Pt-Niナノワイヤー触媒の酸素還元反応活性

Garavdorj Batnyagt[1]、吉田 拓未[1]、才川 雅登[1]、Md.Mijanur Rahman[1]、宇井 幸一[1]、○竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）

14:45 ～ 15:00

[3H19(一般講演)] Ptナノワイヤの酸素還元反応下におけるオペランド X線吸収分光計測

○内山 智貴[1]、曹 偉傑[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]、櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 日産アーク、3. JASRI、4. FC-Cubic）

15:00 ～ 15:15

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション14(特別講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

15:15 ～ 16:00 S9-1/S9-2 (オンライン)

[3H20(特別講演)] トヨタ自動車における燃料電池開発について

○佐野 誠治[1] （1. トヨタ自動車）

15:15 ～ 16:00

2022年3月15日(火)

©公益社団法人 電気化学会

S7

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション1(学生講演)

座長:北村 尚斗(東京理科大学)
13:00 ～ 13:45 S7 (オンライン)

[1I01(学生講演)] Infinite layer構造を有する全固体フッ化物電池 $SrFeO_2$正極のフッ化物イオン挿入脱離反応機構の解明

○王 彦昌[1]、山本 健太郎[1]、宮脇 淳[2]、松永 利之[1]、木内 久雄[3]、中西 康次[4]、壬生 攻[5]、内山 智貴[1]、渡邊 稔樹[1]、高見 剛[1]、三木 秀教[6]、射場 英紀[6]、前田 和彦[7]、原田 慈久[3]、陰山 洋[8]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 量子科学技術研究開発機構、3. 東京大学　物性研究所、4. 兵庫県立大学高度産業科学技術研究所、5. 名古屋工業大学大学院　工学研究科、6. トヨタ自動車、7. 東京工業大学　理学院、8. 京都大学大学院　工学研究科）

13:00 ～ 13:15

[1I02(学生講演)] 電気化学リアクターを用いたペロブスカイト酸化物へのフッ素ドープ

○勝又 琢也[1]、山本 孟[1]、麻生 亮太郎[2]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1]、中村 崇司[1,3] （1. 東北大学、2. 九州大学、3. JSTさきがけ）

13:15 ～ 13:30

[1I03(学生講演)] Design strategies of cathode materials by employing linear coordination surrounding Cu center for all-solid-state fluoride-ion battery

○張 大同[1]、山本 健太郎[1]、内山 智貴[1]、高 勝寒[2]、渡邊 稔樹[1]、松永 利之[1]、中西 康次[3]、木内 久雄[4]、三木 秀教[5]、井手 一人[5]、射場 英紀[5]、原田 慈久[4]、前田 和彦[6]、陰山 洋[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学大学院　人間・環境学研究科、2. 京都大学大学院　工学研究科、3. 兵庫県立大学　高度産業科学技術研究所、4. 東京大学　物性研究所、5. トヨタ自動車、6. 東京工業大学　理学院）

13:30 ～ 13:45

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

セッション2(学生講演)

座長:山本 健太郎(京都大学)
13:45 ～ 14:30 S7 (オンライン)

[1I04(学生講演)] 欠陥スピネル型 $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$の正極特性と平均・局所構造の検討

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

13:45 ～ 14:00

[1I05(学生講演)] 等価元素置換した Na_3SbS_4固体電解質の結晶構造とイオン輸送の相関

○前川 舞有[1]、吉田 傑[1]、赤松 寛文[1]、林 克郎[1]、大野 真之[1] （1. 九州大学）

14:00 ～ 14:15

[1I06(学生講演)] スピネル型(Mg,Zn)(Co,Fe) Oの合成と正極材料および平均•局所構造の検討

○馬 馭力[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

14:15 ～ 14:30

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

セッション3(学生講演)

座長:中村 崇司(東北大学)
14:45 ～ 15:30 S7 (オンライン)

[1I07(学生講演)] 種々のリチウム系固体電解質/電極界面における酸素授受挙動の in-situ観察

○高柳 真[1,2]、土屋 敬志[1]、小倉 弓枝[3]、間嶋 拓也[3]、上田 茂典[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、3. 京都大学）

14:45 ～ 15:00

[1I08(学生講演)] 蛍石型 $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$の H^-導電特性

○泉 善貴[1,2]、竹入 史隆[1,2,3]、岡本 啓[1,2]、齊藤 高志[4]、神山 崇[2,4]、小林 玄器[1,2] （1. 分子科学研究所、2. 総合研究大学院大学、3. JSTさきがけ、4. 高エネルギー加速器研究機構）

15:00 ～ 15:15

[1I09(学生講演)] H^-· e^-混合導電体 $BaTiO_{3-x}H_x$の電極特性

○内村 祐[1,2]、竹入 史隆[1,2,3]、岡本 啓[1,2]、齊藤 高志[2,4]、神山 崇[2,4]、小林 玄器[1,2] （1. 分子科学研究所、2. 総合研究大学院大学、3. JSTさきがけ、4. 高エネルギー加速器研究機構）

15:15 ～ 15:30

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:石山 智大(産業技術総合研究所)
15:30 ～ 16:15 S7 (オンライン)

[1I10(学生講演)] Anhydrous Grotthuss mechanism for fast proton transport in dense oxide-ion array of α-MoO_3

©公益社団法人 電気化学会

○馬 子涵[1]、石 香梅[1]、西村 真一[1]、高 晟齊[1]、大久保 將史[2]、山田 淳夫[1] （1. 東京大学、2. 早稲田大学）

15:30 ～ 15:45

[1I11(学生講演)] $(La,Pr,Ca)_2NiO_{4+\delta}$系層状ペロブスカイト型酸化物の平均・局所構造に与える部分置換の影響

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

15:45 ～ 16:00

[1I12(一般講演)] 混合導電性酸化物電極の昇温脱離法による吸着種評価

○笠谷 涼介[1]、高橋 瑛美[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学）

16:00 ～ 16:15

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション5(一般講演)

座長:橋本 拓也(日本大学)

16:30 ～ 17:15 S7 (オンライン)

[1I13(一般講演)] ナトリウムイオン伝導性 Na_2S-In_2S_3系電解質の作製と評価

○本橋 宏大[1]、奈須 滉[1]、保手浜 千絵[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

16:30 ～ 16:45

[1I14(一般講演)] CeF_3のイオン伝導機構の固体^{19}F-NMR解析

○村上 美和[1]、松本 星哉[2]、嶺重 温[2] （1. 京都大学、2. 兵庫県立大学）

16:45 ～ 17:00

[1I15(一般講演)] リチウムイオン電池正極材料における応力印加による Li化学ポテンシャル変調の定量的評価

○芳賀 義弥[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、桑田 直明[2]、川田 達也[1]、河村 純一[1]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

17:00 ～ 17:15

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション6(一般講演)

座長:樋口 透(東京理科大学)

17:15 ～ 18:00 S7 (オンライン)

[1I16(一般講演)] Li_4SiO_4、 Li_3NaSiO_4の CO_2吸収・放出速度およびサイクル特性

岩崎 俊平[1]、三橋 万緒[1]、○橋本 拓也[1] （1. 日本大学）

17:15 ～ 17:30

[1I17(一般講演)] 固体イオニクス材料の高温光応答

○倉田 真樹[1]、岩田 涼佑[1]、不破 彰吾[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学）

17:30 ～ 17:45

[1I18(一般講演)] 拡張緩和時間分布解析法の開発

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

17:45 ～ 18:00

2022年3月16日(水)

S7

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性】

セッション7(一般講演)

座長:兵頭 潤次(九州大学)

08:45 ～ 09:30 S7 (オンライン)

[2I01(一般講演)] Internal and interfacial proton transport of polymer thin film modulated by carboxylic acid functional group concentration

○Suwansoontorn Athchaya[1]、長尾 祐樹[1]、山本 勝宏[2]、永野 修作[3]、松井 淳[4] （1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 名古屋工業大学、3. 立教大学、4. 山形大学）

08:45 ～ 09:00

[2I02(一般講演)] Ba欠損 $Ba_3Y_4O_9$の Zr置換による化学的安定性・電気伝導特性への影響

○橋本 篤典[1]、植野 雄大[1]、畑田 直行[1]、宇田 哲也[1] （1. 京都大学）

09:00 ～ 09:15

[2I03(一般講演)] 高温赤外分光法に基づくセリア中のプロトン拡散機構の推定

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

09:15 ～ 09:30

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション8(一般講演)

座長:八代 圭司(東北大学)

09:30 ～ 10:15 S7 (オンライン)

[2I04(一般講演)] 面内圧縮ひずみを導入したイットリウム添加ジルコン酸バリウム薄膜におけるプロトン拡散

©公益社団法人 電気化学会

○兵頭 潤次[1]、山崎 仁丈[1] （1. 九州大学）
09:30 ～ 09:45

[2I05(一般講演)] Tailored and improved conductivity through $Ba(Z_xCe_{10-x})_{0.08}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ceramics perovskites

○クワティ レオナルド[1,2]、イワノバ マリヤ[2]、ミューレンバーグ ウィルヘルム、石原 辰巳[1]、広重 松本[1] （1. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University、2. Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), Forschungszentrum Jülich , Germany）
09:45 ～ 10:00

[2I06(一般講演)] プロトン伝導性酸化物を用いた燃料電池における電子リーク量の同定

○別枝 大世[1]、Veeramani Vediyappan[1]、島田 寛之[2]、深堀 由季乃[1]、Kwati Leonard[1]、水谷 安伸[2]、松本 広重[1] （1. 九州大学、2. 産業技術総合研究所）
10:00 ～ 10:15

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

セッション9(特別講演)

座長:高村 仁(東北大学)

10:30 ～ 11:00 S7 (オンライン)

[2I07(特別講演)] リン酸塩ガラス系プロトン伝導体の新規開拓と中温作動電気化学デバイスへの展開

○石山 智大[1] （1. 産業技術総合研究所）
10:30 ～ 11:00

2022年3月15日(火)

S10/S1

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション1(学生講演)

座長:石川 正司(関西大学)

09:00 ～ 10:15 S10/S1 (オンライン)

[1J01(学生講演)] EDLC用シームレス活性炭電極の長期耐久試験における窒素ドープの効果

○中島 理貴[1]、白石 壮志[1]、畠山 義清[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大院・理工、2. アイオン（株））
09:00 ～ 09:15

[1J02(学生講演)] DMC系電解液とシームレス活性炭電極を組み合わせた電気二重層キャパシタの長期高電圧充電耐性と発生ガス分析

○浜田 圭[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2] （1. 群馬大院・理工、2. アイオン(株)）
09:15 ～ 09:30

[1J03(学生講演)] 低環境負荷蓄電素子としての NaCl水溶液を電解液とする電気二重層キャパシタの開発

○小野寺 英晴[1]、坪田 敏樹[1] （1. 九州工業大学）
09:30 ～ 09:45

[1J04(学生講演)] 有効凍結を用いた垂直配向 GOナノシート薄膜の作製

○櫻井 凱都[1]、望月 大[1] （1. 東京電機大学）
09:45 ～ 10:00

[1J05(学生講演)] イオノゲルを用いた低抵抗型リチウム複合負極の開発

○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）
10:00 ～ 10:15

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション2(学生講演)

座長:白石 壮志(群馬大学)

10:30 ～ 12:00 S10/S1 (オンライン)

[1J06(学生講演)] 含窒素有機物硫酸塩を用いたセルロース由来メソ孔活性炭調製およびキャパシタ特性

○Chen Qi[1]、武藤 明徳[1] （1. 大阪府立大学）
10:30 ～ 10:45

[1J07(学生講演)] メラミン熱分解中間生成物の EDLC電極材料への応用

○YILIYA AISHAN[1]、武藤 明徳[1] （1. 大阪府立大学）
10:45 ～ 11:00

[1J08(学生講演)] ナノ空間に束縛された分子の超高速酸化還元応答に対する濃度依存性

○鈴木 啓介[1]、秀島 翔[2]、杉本 渉[1,3,4]、滝本 大裕[4,5] （1. 信州大学　大学院　繊維学専攻、2. 東京都市大学、3. 信州大学繊維学部、4. 信州大学先鋭材料研究所、5. 琉球大学）
11:00 ～ 11:15

[1J09(学生講演)] ナノ構造を制御した酸化マンガンナノシートー酸化ルテニウムナノシートの電気化学特性

○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）

©公益社団法人 電気化学会

11:15 ～ 11:30

[1J10(学生講演)] $Li_3V_2(PO_4)_3$への異種金属固溶によるバナジウム溶出抑止と$Li_4Ti_5O_{12}$//$Li_3V_2(PO_4)_3$フルセルの長期サイクル安定化

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

11:30 ～ 11:45

[1J11(学生講演)] Ir固溶層状酸化マンガンのレドックスピークの可逆性向上

○齋藤 亮太[1]、田中 秀樹[2]、手嶋 勝弥[2,3]、滝本 大裕[2]、秀島 翔[1,2,4]、杉本 渉[1,2,4]（1. 信州大学大学院総合工学系研究科、2. 信州大学先鋭材料研究所、3. 信州大学工学部、4. 信州大学繊維学部）

11:45 ～ 12:00

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション3(特別講演)

座長:杉本 渉(信州大学)

13:00 ～ 14:30 S10/S1 (オンライン)

[1J12(特別講演)] キャパシタ電極中におけるイオン液体の特異な構造とキャパシタ特性への影響

○二村 竜祐[1]（1. 信州大学）

13:00 ～ 13:45

[1J13(特別講演)] 電解液中のイオン輸送挙動の解析および束縛空間内における電解液状態の推測

○内田 悟史[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

13:45 ～ 14:30

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション4(特別講演)

座長:白石 壮志(群馬大学)

14:45 ～ 16:15 S10/S1 (オンライン)

[1J14(特別講演)] 電気化学界面とマルチスケール計算科学

○古山 通久[1]（1. 信州大学）

14:45 ～ 15:30

[1J15(特別講演)] ナノ結晶界面・結晶内のイオン配列制御による蓄電反応の高速化

○岩間 悦郎[1,2]（1. 東京農工大学、2. 次世代キャパシタ研究センター）

15:30 ～ 16:15

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション5(全体討論)

座長:杉本 渉(信州大学)

16:30 ～ 17:00 S10/S1 (オンライン)

[1J-1630-1add] 全体討論

16:30 ～ 17:00

2022年3月16日(水)

S10/S1

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション6(一般講演)

座長:畠山 義清(群馬大学)

10:30 ～ 11:15 S10/S1 (オンライン)

[2J01(一般講演)] カーボンレス板状リン酸鉄リチウム結晶の合成と諸特性について（巨大容量キャパシタとしての理解と展開）

○中村 仁[1]（1. ToyotaTinyLabo（TTL） 合同会社）

10:30 ～ 10:45

[2J02(一般講演)] 遷移金属炭化物 MXeneにおける電気二重層構造の表面官能基依存性

○島田 頌[1]、竹中 規雄[1,2]、安藤 康信[2,3]、大谷 実[2,4]、大久保 將史[2,5]、山田 淳夫[1,2]（1. 東京大学、2. 京都大学、3. 産総研、4. 筑波大学、5. 早稲田大学）

10:45 ～ 11:00

[2J03(一般講演)] Effect of Temperature on Ultrafast Pseudocapacitive Behavior of Nb_2O_5 and Lithium Storage Mechanism

○張 劭寧[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション7(受賞講演)

座長:石川 正司(関西大学)

11:15 ～ 12:00 S10/S1 (オンライン)

[2J04(受賞講演)] 低抵抗3000 F大型リチウムイオンキャパシタの開発と民生品への応用

○安東 信雄[1]、小島 健治[1]、名倉 哲[1]、田口 真[1]（1. 武蔵エナジーソリューションズ株式会社）

11:15 ～ 12:00

2022年3月17日(木)

©公益社団法人 電気化学会

S10/S1

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

【溶液化学の新しい展開】

セッション8(特別講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

10:30 ～ 11:15 S10/S1 (オンライン)

[3J01(特別講演)] 不均一分子集合系のモデリングと分子輸送機能の解明

○石井 良樹[1] （1. 兵庫県立大学）

10:30 ～ 11:15

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション9(特別講演)

座長:亀田 恭男(山形大学)

11:15 ～ 12:00 S10/S1 (オンライン)

[3J02(特別講演)] エントロピー駆動の実効相互作用：膜と分離

○秋山 良[1] （1. 九州大学）

11:15 ～ 12:00

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション10(一般講演)

座長:上野 和英(横浜国立大学)

13:00 ～ 13:45 S10/S1 (オンライン)

[3J03(一般講演)] 中性子回折実験による分子間相互作用が水分子内構造に及ぼす影響の直接決定

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

13:00 ～ 13:15

[3J04(一般講演)] EC+DEC溶媒と EC+DMC溶媒の輸送特性はなぜ・どのように異なるのか？

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

13:15 ～ 13:30

[3J05(一般講演)] 電気伝導率測定による有機溶媒中のフッ化物イオンの溶存状態解析

○横山 悠子[1,2]、川﨑 三津夫[2]、安部 武志[1,2]、加納 健司[2] （1. 京都大学大学院 工学研究科、2. 京都大学 産官学連携本部）

13:30 ～ 13:45

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション11(学生講演)

座長:上野 和英(横浜国立大学)

13:45 ～ 14:00 S10/S1 (オンライン)

[3J06(学生講演)] リチウム塩スルトン溶液の基礎物性と電気化学特性

○川名 結衣[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）

13:45 ～ 14:00

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション12(一般講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

14:00 ～ 14:30 S10/S1 (オンライン)

[3J07(一般講演)] 金属イオン錯形成により架橋する四分岐高分子を用いた超濃厚電解液のゲル化メカニズムと電解質特性

○藤田 小雪[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

14:00 ～ 14:15

[3J08(一般講演)] FSA型イオン液体を溶媒とする超濃厚LiFSA電解液の溶液構造解析および電極反応特性

○川口 翼[1]、大杉 茉由[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

14:15 ～ 14:30

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション13(学生講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

14:45 ～ 15:00 S10/S1 (オンライン)

[3J09(学生講演)] 高濃度 Li塩/スルホラン溶液におけるイオン相関と Liイオン輸送特性への影響

○須藤 拓[1]、重信 圭佑[1]、獨古 薫[1,2]、渡邊 正義[2]、上野 和英[1,2] （1. 横浜国立大学院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究院）

14:45 ～ 15:00

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション14(一般講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

15:00 ～ 15:15 S10/S1 (オンライン)

[3J10(一般講演)] リチウムイオン電池電解液中の拡散係数と輸率を簡易に決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳[1,2]、劉 銀珠[1]、松田 弘文[1]、徐 偉倫[2]、千坂 光陽[3]、大宮司 啓文[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学、3. 弘前大学）

15:00 ～ 15:15

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション15(一般講演)

座長:亀田 恭男(山形大学)

15:15 ～ 16:15 S10/S1 (オンライン)

©公益社団法人 電気化学会

[3J11(一般講演)] in-situインピーダンス法によるリチウムー硫黄電池の固液界面反応に関する研究ー電解液依存性ー

○渡辺 日香里[1]、上野 和英[2]、四反田 功[1]、獨古 薫[2]、渡邉 正義[2]、板垣 昌幸[1]、梅林 泰宏[3] （1. 東京理科大学、2. 横浜国立大学、3. 新潟大学）

15:15 ～ 15:30

[3J12(一般講演)] グライム系超濃厚 $AlCl_3$溶液中の Al^{3+} 溶存化学種に関する分子軌道法によるアプローチ

○韓 智海[1]、永島 結[2]、川名 結衣[1]、藤井 健太[3]、北田 敦[4]、邑瀬 邦明[4]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学院、2. 新潟大学、3. 山口大学院、4. 京都大学院）

15:30 ～ 15:45

[3J13(一般講演)] スルホラン系 $AlCl_3$溶液を用いたアルミニウム電析反応とスペシエーション

○韓 智海[1]、永島 結[2]、川名 結衣[1]、藤井 健太[3]、張 澤磊[4]、北田 淳[4]、紫色 邦明[4]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学院、2. 新潟大学、3. 山口大学院、4. 京都大学院）

15:45 ～ 16:00

[3J14(一般講演)] 誘電緩和分光による超濃厚電解質溶液に関する研究

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

16:00 ～ 16:15

2022年3月16日(水)

S11

S11会場 | S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション1(一般講演)

座長:原 正則(豊田工業大学)

09:00 ～ 10:30 S11 (オンライン)

[2K01(一般講演)] Synergy between Rh and Ir on electrocatalysis for the hydrogenation of toluene to methylcyclohexane

○アヘメド アルブルシ[1]、井口 翔之[1]、Yamanaka Ichiro[1] （1. 東京工業大学）

09:00 ～ 09:15

[2K02(一般講演)] アルカリ水電解用アノード酸化 Fe-Ni-Co合金電極の高活性化

○北野 翔[1]、西本 政広[2]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩紀[1] （1. 北大院工、2. 北大院総合化学）

09:15 ～ 09:30

[2K03(一般講演)] アニオン交換膜水電解における両極過電圧の分離に関する検討

○伊藤 博[1]、大橋 真智[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:30 ～ 09:45

[2K04(一般講演)] 固体高分子形水電解用酸化イリジウム触媒の活性と電子構造

○内山 智貴[1]、任 亜丹[1]、藤田 光晴[2]、有馬 一慶[2]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、黒田 義之[3]、光島 重徳[3]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 田中貴金属工業、3. 横国大）

09:45 ～ 10:00

[2K05(一般講演)] PEM型水電解セルの劣化解析

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

10:00 ～ 10:15

[2K06(一般講演)] 水素合成を目的とする尿素水電解のための各種アノードの検討

○岡野 歩[1]、井口 翔之[1]、梶野 剛延[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. （株）デンソー）

10:15 ～ 10:30

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション2(一般講演)

座長:井口 翔之(東京工業大学)

10:30 ～ 12:00 S11 (オンライン)

[2K07(一般講演)] BNドープグラフェンを担体に用いた IrO_2ナノ粒子水電解アノード触媒の開発

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

10:30 ～ 10:45

[2K08(一般講演)] 共存イオン濃度を最小限に抑えた電解次亜塩素酸水の組成と特性の研究

○菊地 憲次[1]、吉川 敏一[1]、堀田 国元[1,2] （1. 公益)ルイ・パストゥール医学研究センター、2. 一般社団法人　機能水研究振興財団）

10:45 ～ 11:00

[2K09(一般講演)] 電極構造の改良による気相 CO_2電解還元の高効率化

○兼古 寛之[1]、杉本 梨乃[1]、ジア チンシン[1]、福永 哲也[1] （1. 出光興産株式会社）

11:00 ～ 11:15

[2K10(一般講演)] Ni単原子触媒による CO_2電気化学還元反

©公益社団法人 電気化学会

応

○杉本 梨乃[1]、兼古 寛之[1]、ジア チンシン[1]、福永 哲也[1]、神谷 和秀[2] （1. 出光興産株式会社、2. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

[2K11(一般講演)] Mo_6S_8、及び、 $M_xMo_6S_8$（ M = Cu, Ni, Ag, Sn）を電極触媒に用いた CO_2還元

○由井 悠基[1]、Aisnada An Niza[2]、山口 晃[2]、井部 将也[1]、平田 裕人[1] （1. トヨタ自動車株式会社、2. 東京工業大学）

11:30 ～ 11:45

[2K12(一般講演)] 高効率ゼロギャップ型 CO_2電解セルスタックの開発

○清田 泰裕[1]、小藤 勇介[1]、小野 昭彦[1]、御子柴 智[1]、北川 良太[1] （1. 株式会社東芝）

11:45 ～ 12:00

2022年3月17日(木)

S11

S11会場 | S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション3(学生講演)

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

09:00 ～ 10:00 S11 (オンライン)

[3K01(学生講演)] バイポーラ電解によるグラファイトの剥離と高機能化

○小田島 希[1]、村松 勇輔[1]、越川 明[1]、橋本 英樹[1] （1. 工学院大学）

09:00 ～ 09:15

[3K02(学生講演)] 高配向性グラファイトシートの硫酸中における電気化学的剥離

○前川 隆一[1]、久留 匠[1]、村松 勇輔[1]、西川 泰司[2]、橋本 英樹[1] （1. 工学院大学、2. 株式会社カネカ）

09:15 ～ 09:30

[3K03(学生講演)] 気相合成したTa化合物薄膜の電解 O_3生成特性

○坂田 良真[1]、轟 直人[1]、松本 聡[2]、石亀 弘基[2]、松山 聡[2]、和田山 智正[1] （1. 東北大院環境、2. 石福金属興業）

09:30 ～ 09:45

[3K04(学生講演)] トルエン直接電解水素化用カソードの親疎水制御による反応選択率向上

○工藤 大輝[1]、長澤 兼作[3]、黒田 義之[2,3]、光島 重徳[2,3] （1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学大学院理工学府、3. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

09:45 ～ 10:00

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション4(学生講演)

座長:中西 周次(大阪大学)

10:00 ～ 11:00 S11 (オンライン)

[3K05(学生講演)] コバルトドープ二酸化マンガンの塩水中でのアノード挙動とその pH依存性

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

10:00 ～ 10:15

[3K06(学生講演)] 複合金属フタロシアニン系触媒の水分解特性

○全 寅夏[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九工大院工）

10:15 ～ 10:30

[3K07(学生講演)] 酸性中における非貴金属二元系酸化物ベース薄膜の酸素発生反応

○小原 悠磨[1]、平山 想真[1]、石原 顕光[1]、松澤 幸一[1] （1. 横浜国立大学）

10:30 ～ 10:45

[3K08(学生講演)] Bi-Ru系パイロクロア型酸化物電極触媒の水電解特性

○岡﨑 大樹[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九工大院校）

10:45 ～ 11:00

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション5(学生講演)

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

11:00 ～ 12:00 S11 (オンライン)

[3K09(学生講演)] Cu電極における CO2ガス相を利用した電気化学的還元特性

○宮﨑 涼[1] （1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[3K10(学生講演)] $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C電極触媒を用いた低過電圧 CO_2還元 : Pt/Ru比の検討

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

11:15 ～ 11:30

[3K11(学生講演)] カルバゾールデンドリマーで修飾したAu電極の二酸化炭素還元特性

○吉田 壮太[1]、轟 直人[1]、アルブレヒト 建[2]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院 環境科学研究科、2. 九州大学 先導物質化学研究所）

©公益社団法人 電気化学会

11:30 ～ 11:45

[3K12(学生講演)] ガス状 CO2の超高速電解による C2+化合物の選択生成

○井上 明哲[1]、原田 隆史[2]、中西 周次[1,2]、神谷 和秀[1,2] （1. 阪大院・基礎工、2. 阪大太陽エネ研）

11:45 ～ 12:00

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション6(学生講演)

座長:轟 直人(東北大学)

13:00 ～ 14:00 S11 (オンライン)

[3K13(学生講演)] ガス発生反応用の電極触媒材料の活性評価法

○竹永 優[1]、李 坤朋[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理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

13:00 ～ 13:15

[3K14(学生講演)] Mo-Zr酸化物系触媒のアルカリ溶液中での酸素発生反応

○野坂 敦史[1]、石原 顕光[2]、松澤 幸一[3] （1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 横浜国立大学大学院工学研究院）

13:15 ～ 13:30

[3K15(学生講演)] ナノシートを複合した形状制御 Pdナノ粒子の電極触媒特性

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

13:30 ～ 13:45

[3K16(学生講演)] 層状ナノ空間に Ni(II)-Fe(III)を共収容した新規酸素発生触媒の開発

○森永 明日香[1]、白井 敬介[1]、堤 宏守[1]、中山 雅晴[1]、片山 祐[1] （1. 山口大学）

13:45 ～ 14:00

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション7(学生講演)

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

14:00 ～ 14:45 S11 (オンライン)

[3K17(学生講演)] 非貴金属アノード触媒と炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜形水電解セルの性能・耐久性評価

○高橋 彩夏[1]、大辻 寛二[2]、岩瀧 敏夫[3]、太農 哲朗[3]、柿沼 克良[3]、宮武 健治[3,4,5]、内田 誠[3] （1. 山梨大学 工学部 応用化学科、2. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、3. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、4. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、5. 早稲田大学 理工学術院）

14:00 ～ 14:15

[3K18(学生講演)] 酸素発生反応に対する $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$スピネルの Niイオンの価数の影響

○趙 豪[1]、内山 智貴[1]、折笠 有基[2]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、錦 善則[3]、光島 重徳[4]、内本 善晴[1] （1. 京都大学、2. 立命館大学、3. デノラ・ペルメレック、4. 横浜国立大学）

14:15 ～ 14:30

[3K19(学生講演)] Snドープ Ni-Fe電極の OER活性に与えるめっき浴組成および電流密度の影響

○中邑 敦博[1]、村中 武彦[1]、中山 雅晴[2] （1. （地独）山口県産業技術センター、2. 山口大院 創成科学）

14:30 ～ 14:45

2022年3月15日(火)

S15/S12

S15/S12会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

【クロモジェニック材料の新展開】

セッション1(特別講演/学生講演)

座長:小林 範久(千葉大学)

13:45 ～ 14:30 S15/S12 (オンライン)

[1L01(特別講演)] 調光銀ミラーデバイスのための要素技術の開発

○青木 純[1] （1. 名古屋工業大学）

13:45 ～ 14:15

[1L02(学生講演)] 白金触媒を用いた調光銀ミラーデバイスの作製とサイクル特性評価

○森田 久也[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

14:15 ～ 14:30

S15/S12会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)

14:45 ～ 16:15 S15/S12 (オンライン)

[1L03(学生講演)] 暗視野検鏡法を用いた銀析出型 EC素子の銀ナノ粒子生成過程その場観察と発色機構

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

14:45 ～ 15:00

[1L04(学生講演)] Ir錯体を用いた青色発光のための電気化学

©公益社団法人 電気化学会

発光素子の性能評価

○岩井 一真[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学院）

15:00 ～ 15:15

[1L05(一般講演)] メタロ超分子ポリマーにおける発光の電気化学スイッチング

○樋口 昌芳[1]、Mondal Sanjoy[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

15:15 ～ 15:30

[1L06(一般講演)] Bilayer electrodeの概念を応用したエレクトロクロミズムの多色化新機構

○松井 淳[1]、萱場 裕貴[1]、石崎 学[1]、金井塚 勝彦[1]、近藤 慎一[1]、栗原 正人[1]、三ツ石 方也[2] （1. 山形大学、2. 東北大学）

15:30 ～ 15:45

[1L07(学生講演)] 有機エレクトロクロミック分子によるポリスチレンナノ粒子修飾電極上の構造色制御

○大木 洋史[1]、小林 直人[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大院工）

15:45 ～ 16:00

[1L08(学生講演)] 黄色エレクトロクロミック導電性高分子の合成及び EC特性評価

○大島 彰人[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

16:00 ～ 16:15

S15/S12会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:青木 純(名古屋工業大学)

16:30 ～ 17:30 S15/S12 (オンライン)

[1L09(学生講演)] ハイブリットキャパシタ型 EC素子の電気二重層容量と発色性能に及ぼす電解質イオン種の効果

○兎澤 真衣子[1]、梁 壮[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大院工）

16:30 ～ 16:45

[1L10(一般講演)] 斜入射堆積法により作製した WO_3薄膜のエレクトロクロミック特性に対する成膜圧力上昇効果

田野 裕貴[1]、○井上 泰志[1]、高井 治[2] （1. 千葉工業大学、2. 関東学院大学）

16:45 ～ 17:00

[1L11(一般講演)] WO_3/NiO積層膜を用いた2色表示エレクトロクロミック素子

○門脇 唯[1]、阿部 良夫[1]、川村 みどり[1]、金 敬鎬[1]、木場 隆之[1] （1. 北見工業大学）

17:00 ～ 17:15

[1L12(一般講演)] 酸化物ナノシート構造体の成膜とそのエレクトロミック特性評価

○諸星 美咲[1]、金 敬鎬[1]、阿部 良夫[1] （1. 北見工業大学）

17:15 ～ 17:30

2022年3月17日(木)

S15/S12

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】>
セッション4(一般講演/学生講演)

座長:坂入 正敏(北海道大学)

08:45 ～ 09:45 S15/S12 (オンライン)

[3L01(学生講演)] 光電気量マッピングによる鉄箔膜の水素透過分布測定

○正木 啓登[1]、安住 和久[1] （1. 北海道大学）

08:45 ～ 09:00

[3L02(一般講演)] 光電気量マッピング法による大気腐食のin-situ解析

勝家 陽介[1]、○安住 和久[1] （1. 北海道大学）

09:00 ～ 09:15

[3L03(学生講演)] 電極表面のリアルタイムイメージングとインピーダンス測定による Mgのアノード溶解挙動の解析

○宮田 裕都[1]、星 芳直[1] （1. 名古屋工業大学）

09:15 ～ 09:30

[3L04(一般講演)] 隙間腐食における局部再不動態化過程の化学イメージセンサによる検出

○宮本 浩一郎[1]、大嶋 宏暢[1]、吉信 達夫[1] （1. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション5(学生講演)

座長:坂入 正敏(北海道大学)

09:45 ～ 10:15 S15/S12 (オンライン)

[3L05(学生講演)] 銀粒子を用いたシリコンの金属触媒エッチングに対する電気化学インピーダンス解析

○浅野 弘靖[1]、加藤 慎也[1]、星 芳直[1] （1. 名古屋工業大学）

09:45 ～ 10:00

[3L06(学生講演)] Bipolar plates with improved anti-corrosive properties and high conductivity for anion exchange membrane fuel cells

©公益社団法人 電気化学会

○Peng Sili[1]、Badam Rajashekar[1]、Hasan Md. Mahmudul[1]、松見 紀佳[1]、長尾 祐樹[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

10:00 ～ 10:15

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション6(一般講演)

座長:安住 和久(北海道大学)
10:30 ～ 11:15 S15/S12 (オンライン)

[3L07(一般講演)] 各種金属材料の低温 NaCl溶液における電気化学挙動

○坂入 正敏[1]、Shen Tong[1]（1. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[3L08(一般講演)] 銅管の蟻の巣状腐食形成に及ぼす pHの影響

○酒井 崇佑[1]、宮本 博之[1]、後藤 琢也[1]（1. 同志社大学・理工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[3L09(一般講演)] 亜鉛のアノード酸化皮膜の形態と光電気化学特性

増田 凌也[1]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、安住 和久[1]、○幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション7(特別講演)

座長:安住 和久(北海道大学)
11:15 ～ 12:00 S15/S12 (オンライン)

[3L10(特別講演)] 鉄の全面腐食へのγ線照射の影響

○井上 博之[1]（1. 大阪府立大学）

11:15 ～ 12:00

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:土谷 博昭(大阪大学)
13:00 ～ 13:45 S15/S12 (オンライン)

[3L11(学生講演)] 新しい封孔処理法により形成したアルミニウム合金表面アノード酸化物皮膜形態と耐食性について

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

13:00 ～ 13:15

[3L12(学生講演)] アルミニウム合金表面に形成したポーラス皮膜細孔を利用した自己修復性電着塗膜の耐食性

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

13:15 ～ 13:30

[3L13(一般講演)] アルミニウム陽極酸化による細孔径500nmの厚膜フィルターの作製

○高尾 将和[1]、国枝 航[1]、村瀬 康裕[1]、吉田 和広[1]（1. 株式会社村田製作所）

13:30 ～ 13:45

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション9(特別講演)

座長:土谷 博昭(大阪大学)
13:45 ～ 14:30 S15/S12 (オンライン)

[3L14(特別講演)] 1次元無機ナノ材料を基盤とした多孔質薄膜の創製および機能展開

○岡田 健司[1]（1. 大阪府立大学）

13:45 ～ 14:30

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション10(一般講演/学生講演)

座長:呉 松竹(名古屋工業大学)
14:45 ～ 15:45 S15/S12 (オンライン)

[3L15(学生講演)] 皮膜充填型自己修復性塗膜を形成したアルミニウム合金の欠陥形成時における耐食性評価

○平澤 晃大[1]、冨岡 弓乃[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

14:45 ～ 15:00

[3L16(学生講演)] 自己修復性ダブルレイヤー形成によるアルミニウム合金の防食とカプセル分散量の増加による高耐食性化

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

15:00 ～ 15:15

[3L17(学生講演)] 修復剤内包カプセル分散型自己修復性塗膜の欠陥修復性におよぼす分散カプセル形態の影響

○鈴木 幸四郎[1]、辻 湧貴[1]、河村 弥季[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

15:15 ～ 15:30

[3L18(一般講演)] チタニアナノチューブ形成に及ぼす電解液組成の影響

○土谷 博昭[1]、藤本 慎司[1]（1. 大阪大学）

15:30 ～ 15:45

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション11(一般講演/学生講演)

座長:千葉 誠(旭川工業高等専門学校)

©公益社団法人 電気化学会

15:45 ～ 16:15 S15/S12 (オンライン)

[3L19(学生講演)] スクリーン印刷によるステンレス鋼の耐食性チタン化合物コーティングの開発
○岡田 藍[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）
15:45 ～ 16:00

[3L20(一般講演)] 次世代車載端子向けの高導電性・耐熱性Ag-Grapheneと Sn-Graphene複合めっきの諸特性向上およびメカニズム解明
○呉 松竹[1]、武井 悠朔[1]、佐藤 弘崇[1]、平山 銀士[1]、神谷 友斗[1]、松原 孝至[1] （1. 名古屋工業大学）
16:00 ～ 16:15

2022年3月15日(火)

S13

S13会場 | S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】
セッション1(学生講演)
座長:末松 昂一(九州大学)
09:30 ～ 10:15 S13 (オンライン)

[1M01(学生講演)] $SmFeO_3$を用いた半導体式 VOCセンサにおける膜構造の影響
○野口 歩夢[1]、森 雅美[1]、板垣 吉晃[1] （1. 愛媛大学）
09:30 ～ 09:45

[1M02(学生講演)] 多孔質 CuO_x-SnO_2系ガスセンサへのAu添加が VOC検知特性に与える影響
○渡来 壮一朗[1]、上田 太郎[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）
09:45 ～ 10:00

[1M03(学生講演)] 多孔質ガラスを基板とするガス検出チップを用いたアセトン及び NO同時分析法の研究
○浅沼 光吾[1]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学大学院、2. 東北工業大学）
10:00 ～ 10:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション2(学生講演)
座長:上田 太郎(長崎大学)
10:30 ～ 11:15 S13 (オンライン)

[1M04(学生講演)] c-$La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$酸化物イオン伝導体を用いた COセンサの検知特性
○三方 堅斗[1]、渡邉 賢[1]、末松 昂一[1]、井手 慎吾[1,2]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九大院総理工、2. 三井金属鉱業（株））
10:30 ～ 10:45

[1M05(学生講演)] 多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究IV ーリアルタイム測定法の検討ー
○渡部 聡大[1]、及川 拓巳[2]、伊藤 幸大[1]、辛島 彰洋[1,2]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学大学院、2. 東北工業大学）
10:45 ～ 11:00

[1M06(学生講演)] イオン液体ゲルを用いた透明・高通気性マルチモーダル薄膜センサの開発
○伊佐野 雄司[1]、藤田 創[2]、村上 航輝[1]、倪 思捷[1]、黒瀧 悠太[1]、高野 珠実[1]、磯田 豊[1]、松田 涼佑[1]、中村 史香[1]、西躰 優希[1]、Nyamjargal Ochirkhuyag[1]、井上 航太[1]、川上 寛樹[1]、大久保 佑亮[3]、上野 和英[1]、渕脇 大海[1]、藤枝 俊則[2]、太田 裕貴[1] （1. 横浜国立大学、2. 東京工業大学、3. 国立医薬品食品衛生研究所）
11:00 ～ 11:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション3(学生講演)
座長:田村 真治(大阪大学)
11:15 ～ 11:30 S13 (オンライン)

[1M07(学生講演)] シッフ試薬と異なる酸を用いた2種類のノナナール検出チップの反応性評価
○鈴木 彩加[1]、河村 直人[2]、佐藤 優妃[2]、岸里 知真[1]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学、2. 東北工業大学大学院）
11:15 ～ 11:30

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション4(一般講演)
座長:田村 真治(大阪大学)
11:30 ～ 12:00 S13 (オンライン)

[1M08(一般講演)] 白金を担持した酸化タングステンと二酸化ケイ素の複合膜の水素応答特性
○田島 千尋[1]、岡崎 慎司[1] （1. 横浜国立大学）
11:30 ～ 11:45

[1M09(一般講演)] ポリアニリングラフト膜から成るフレキシブルアンモニアガスセンサの作製と評価
○堀尾 海斗[1]、角中 塁[1]、芝 駿介[1]、松口 正信[1] （1. 愛媛大学）
11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション5(一般講演)

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)

13:00 ～ 13:45 S13 (オンライン)

[1M10(一般講演)] セリウムージルコニウムーニッケル複合酸化物を用いた接触燃焼式 CH_4ガスセンサ

○田村 真治[1]、李 沅俊[1]、加藤 那弥子[1]、今中 信人[1] （1. 大阪大学）

13:00 ～ 13:15

[1M11(一般講演)] 加湿下における低濃度メタン検出に向けた SnO_2表面への Pd担持法の検討

○末松 昂一[1]、リュウ チェンチェン[1]、内山 瑛人[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

13:15 ～ 13:30

[1M12(一般講演)] Pt/ZnOナノロッドの光照射下におけるガス検知特性の機構解明

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

13:30 ～ 13:45

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション6(一般講演)

座長:板垣 吉晃(愛媛大学)

13:45 ～ 14:30 S13 (オンライン)

[1M13(一般講演)] 多孔質 In_2O_3系半導体式 NO_2センサ：Au担持が応答特性に及ぼす効果 II

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

13:45 ～ 14:00

[1M14(一般講演)] MoO_3をレセプターとする SnO_2-MEMSガスセンサの検知特性

三田村 康平[1]、○末松 昂一[1]、増本 勝司[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

14:00 ～ 14:15

[1M15(一般講演)] 半導体式センサを用いた運転者の呼気計測による運転の楽しさ評価

○伊藤 敏雄[1]、佐藤 稔久[1]、赤松 貴文[1]、申 ウソク[1] （1. 産業技術総合研究所）

14:15 ～ 14:30

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション7(特別講演)

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

14:45 ～ 15:30 S13 (オンライン)

[1M16(特別講演)] MEMSと生体モニタリングシステム

○前中 一介[1] （1. 兵庫県立大学）

14:45 ～ 15:30

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション8(特別講演)

座長:上野 祐子(中央大学)

15:30 ～ 16:15 S13 (オンライン)

[1M17(特別講演)] ヒト嗅覚受容体セルアレイセンサの開発と社会実装

○黒田 俊一[1] （1. 大阪大学）

15:30 ～ 16:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション9(学生講演)

座長:南 豪(東京大学)

16:30 ～ 17:15 S13 (オンライン)

[1M18(学生講演)] 味覚センサの受容膜に使用される二種類の脂質の電気特性

○荊 逸飛[1]、向 展毅[1]、池崎 秀和[2]、都甲 潔[3,4] （1. 九州大学大学院システム情報科学府、2. インテリジェントセンサーテクノロジ、3. 九州大学高等研究院、4. 五感応用デバイス研究開発センター）

16:30 ～ 16:45

[1M19(学生講演)] 単層グラフェン電極を用いた Ir錯体検出における
カリウムイオンのプロモーター効果

○児島 彩笑[1]、丹羽 修[2]、上野 祐子[1] （1. 中央大学、2. 埼玉工業大学）

16:45 ～ 17:00

[1M20(学生講演)] 多孔質ナノシート電極における配向性が食物アレルゲン検出性能に及ぼす影響

○尾形 雄太[1]、杉本 渉[1,2,3]、秀島 翔[4] （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、4. 東京都市大学）

17:00 ～ 17:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション10(学生講演)

座長:秀島 翔(東京都市大学)

17:15 ～ 18:00 S13 (オンライン)

[1M21(学生講演)] ダイヤモンド電極を用いたヒト尿中の利尿薬トリアムテレンの検出

○石井 夏奈子[1]、緒方 元気[1]、栄長 泰明[1] （1.

©公益社団法人 電気化学会

慶應義塾大学理工学部）

17:15 ～ 17:30

[1M22(学生講演)] シグナリングプローブ方式 DNAマイクロアレイのハイブリダイゼーション挙動解析

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

17:30 ～ 17:45

[1M23(学生講演)] ラインイメージングセンサを用いたCFP法に基づく食品混入微生物の高精度菌種判別モデルの開発

○多胡 光[1]、田中 雄介[1]、纐纈 宏也[1]、前田 義昌[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、吉野 知子[1]、松永 是[1]、田中 剛[1] （1. 東京農工大院工、2. 株式会社マルコム）

17:45 ～ 18:00

2022年3月16日(水)

S13

S13会場 | S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション11(一般講演)

座長:前田 耕治(京都工芸繊維大学)

09:00 ～ 09:15 S13 (オンライン)

[2M01(一般講演)] 誘電泳動を用いたマイクロウェルアレイ電極への標的細胞の選択捕捉

○酒井 健登[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学）

09:00 ～ 09:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション12(学生講演)

座長:前田 耕治(京都工芸繊維大学)

09:15 ～ 09:45 S13 (オンライン)

[2M02(学生講演)] カスケード反応とレドックスサイクルによる二つのシグナル増幅システムを有する多項目検出電気化学イムノアッセイ

○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）

09:15 ～ 09:30

[2M03(学生講演)] イオン選択性電極を含む閉回路によるバイポーラ電極の電位制御

○トウ イ[1]、Nurul Asyikeen Ab Mutalib[1]、牧谷 涼[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

09:30 ～ 09:45

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション13(学生講演)

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)

09:45 ～ 10:00 S13 (オンライン)

[2M04(学生講演)] 延長ゲート有機トランジスタ型イムノセンサによるヒト唾液中のオキシトシン検出

○大代 晃平[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石油化学株式会社）

09:45 ～ 10:00

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション14(一般講演)

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)

10:00 ～ 10:15 S13 (オンライン)

[2M05(一般講演)] 疑似抗原との競合を利用した半導体型バイオセンサによる血清中5-フルオロウラシルの検出

○林 宏樹[1]、藤田 真佑里[1]、黒岩 繁樹[1]、大橋 啓之[1]、門間 聰之[1]、岡田 政久[2]、芝崎 太[2]、逢坂 哲彌[1] （1. 早稲田大学、2. 東京バイオマーカー・イノベーション技術研究組合）

10:00 ～ 10:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション15(一般講演)

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)

10:30 ～ 10:45 S13 (オンライン)

[2M06(一般講演)] カソーディックルミノフォアを用いるバイポーラ電気化学顕微鏡によるドーパミン検出

○井上（安田） 久美[1,2]、小松 万葉[2]、岩間 智紀[2]、珠玖 仁[2] （1. 山梨大学、2. 東北大学）

10:30 ～ 10:45

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション16(一般講演)

座長:田中 剛(東京農工大学)

10:45 ～ 11:30 S13 (オンライン)

[2M07(一般講演)] マイクロ流路ディスクを用いた卵黄中のサルモネラ菌センシング

○久保 いづみ[1]、荒牧 成美[1] （1. 創価大学）

©公益社団法人 電気化学会

10:45 ～ 11:00

[2M08(一般講演)] ワイン分析用の反射 UV-Vis分光法

川口 俊一[1]、○ベイガム パルビン[1]、諸角 達也[1]、曾根 輝雄[1] （1. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

[2M09(一般講演)] 無機ヒ素の価数別定量のための銀電極を用いたストリッピングボルタンメトリー

佐々木 佐和[1]、吉田 裕美[1]、○前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

11:15 ～ 11:30

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション17(表彰式)

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

11:30 ～ 12:00 S13 (オンライン)

2022年3月15日(火)

S14/S18

S14/S18会場 | S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション1(学生講演)

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

09:15 ～ 10:30 S14/S18 (オンライン)

[1N01(学生講演)] 単層グラフェン多孔体の圧縮変形を用いた新規発電機構の検討

○山部 咲知[1]、吉井 丈晴[1]、野村 啓太[2]、伊藤 仁[1,3]、塚田 佳子[3]、西原 洋知[1] （1. 東北大学、2. 東京大学、3. （株）日産自動車）

09:15 ～ 09:30

[1N02(学生講演)] 構造規則性の高い酸化グラフェンの応用

○津川 樹[1]、畠山 一翔[2]、松田 潤子[3]、鯉沼 陸央[2]、伊田 進太郎[2] （1. 熊本大学、2. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター）

09:30 ～ 09:45

[1N03(学生講演)] AlOの陽極酸化にもとづく傾斜構造制御による水滴移動挙動の評価

○傍士 陽太[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大都市環境）

09:45 ～ 10:00

[1N04(学生講演)] ALDを用いた二層陽極酸化による大周期アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成

○伊藤 榛華[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大都市環境）

10:00 ～ 10:15

[1N05(学生講演)] 半導体シェル被覆による Ag-Au-S量子ドットの近赤外発光特性の向上

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

10:15 ～ 10:30

S14/S18会場 | S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:柳下 崇(東京都立大学)

10:45 ～ 12:00 S14/S18 (オンライン)

[1N06(学生講演)] Zn-Ag-In-Seナノロッドを用いたヘテロ構造体の作製とその電荷分離特性

○髙森 千鶴[1]、増岡 輝[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. JST-さきがけ、3. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

[1N07(一般講演)] 垂直配向 MgOナノウォールの電気化学的合成と CO_2吸着特性

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

11:00 ～ 11:15

[1N08(学生講演)] 超濃厚水溶液からのコバルト電析挙動

○三浦 隆太郎[1]、北田 敦[1]、深見 一弘[1]、邑瀬 邦明[1] （1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

[1N09(一般講演)] 電解・無電解法によるアニオン交換膜型水電解プロセス用触媒電極の形成

○藤村 樹[1]、佐久間 翔吾[2]、平井 綾香[2]、石橋 勇輝[3]、國本 雅宏[3]、福中 康博[1]、伊藤 博[4]、本間 敬之[1,2,3] （1. 早稲田大学　ナノライフ創新研究機構、2. 早稲田大学　先進理工学研究科　応用化学専攻、3. 早稲田大学　先進理工学部　応用化学科、4. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1N10(学生講演)] 三次元炭素骨格への亜鉛電析による高性能亜鉛イオン電池負極材料開発

○立花 慎之介[1]、小林 弘明[1]、勝山 湧斗[2]、工藤 朗[1]、本間 格[1] （1. 東北大学、2. カリフォルニア大学ロサンゼルス校）

11:45 ～ 12:00

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

【電力貯蔵技術の新しい展開】

セッション3(特別講演)

座長:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

13:00 ～ 14:00 S14/S18 (オンライン)

[1N11-11-1add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

13:00 ～ 13:05

[1N11(特別講演)] ゼロエミッション社会実現に向けた電池電力貯蔵技術への期待と課題

○池谷 知彦[1] （1. (一財)電力中央研究所）

13:05 ～ 13:55

[1N11-11-3add] 休憩

13:55 ～ 14:00

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション4(特別講演)

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)

14:00 ～ 14:45 S14/S18 (オンライン)

[1N12(特別講演)] 系統用蓄電池に関する最新動向　～NAS電池の設置事例と亜鉛二次電池（ ZNB）の開発について～

○鬼頭 賢信[1] （1. 日本ガイシ（株））

14:00 ～ 14:45

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション5(特別講演)

座長:大平 昭博(産業技術総合研究所)

14:45 ～ 15:30 S14/S18 (オンライン)

[1N13(特別講演)] レドックスフロー電池の活用事例

佐藤 縁[2]、○柴田 俊和[1] （1. 住友電気工業、2. なし）

14:45 ～ 15:30

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション6(一般講演)

座長:大平 昭博(産業技術総合研究所)

15:30 ～ 16:00 S14/S18 (オンライン)

[1N14-14-1add] 休憩

15:30 ～ 15:45

[1N14(一般講演)] 対称セルの電気化学測定によるレドックスフロー電池用多孔電極内の物質輸送解析

○石飛 宏和[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2]、冨田 夏美[2]、中尾 公人[3]、井手 智紀[1]、中川 紳好[1] （1. 群馬大学、2. アイオン（株）、3. 東洋エンジニアリング（株））

15:45 ～ 16:00

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション7(一般講演)

座長:辻村 清也(筑波大学)

16:00 ～ 16:30 S14/S18 (オンライン)

[1N15(一般講演)] ナノ空間に分子を閉じ込めた高速充放電型フロー電極の開発

○滝本 大裕[1]、平良 優斗[1] （1. 琉球大学）

16:00 ～ 16:15

[1N16(一般講演)] 集積型分子による有機レドックスフロー電池の高エネルギー密度化への挑戦

○大平 昭博[1]、舩木 敬[1]、細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、兼賀 量一[1]、酒井 孝明[1]、佐藤 縁[1] （1. 産業技術総合研究所）

16:15 ～ 16:30

2022年3月17日(木)

S20

S20会場 | S20.一般学術講演分類

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

セッション1(一般講演)

座長:水畑 穣(神戸大学)

09:30 ～ 10:15 S20 (オンライン)

[3O01(一般講演)] 三電極法を応用した試料溶液非接触参照電極によるフェロシアン化物イオンのサイクリックボルタンメトリー

○齊藤 和憲[1]、柳川 輝[2]、髙橋 活真[1]、中釜 達朗[1]、朝本 紘充[1] （1. 日本大学生産工学部、2. 日本大学大学院生産工学研究科）

09:30 ～ 09:45

[3O02(一般講演)] 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

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

09:45 ～ 10:00

[3O03(一般講演)] 磁気電析のキラル対称性におよぼすマイクロ電極の効果

○茂木 巌[1]、青柿 良一[2]、高橋 弘紀[1] （1. 東北大学、2. 職業能力開発大学校）

10:00 ～ 10:15

S20会場 | S20.一般学術講演分類

セッション2(一般講演)

座長:向山 義治(東京電機大学)

10:30 ～ 11:30 S20 (オンライン)

[3O04(一般講演)] 高磁場下の銅 MHD電極による水電解におけるイオン空孔の電荷中和消滅と熱発生

○三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、高木 智士[6]、森本 良一[7]、茂木 巌[8]、三浦 美紀[9]、山内 悠輔[5,10,11]、青柿 良一[12] （1. 北海道職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 早稲田大学ナノ・ライ

©公益社団法人 電気化学会

フ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、7. 埼玉県産業技術総合センター、8. 東北大学金属材料研究所、9. ポリテクセンター君津、10. クィーンズランド大学、11. JST ERATO、12. 職業能力開発総合大大学校）

10:30 ～ 10:45

[3O05(一般講演)] 高磁場下の白金 MHD電極による水電解におけるイオン空孔の電荷中和消滅と熱発生

○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] （1. 吉野電化工業株式会社、2. 早稲田大学ナノライフ創新研究機構、3. 物質･材料研究機構、4. 北海道職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. ポリテクセンター君津、8. 東北大学金属材料研究所、9. クィーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業能力開発総合大学校）

10:45 ～ 11:00

[3O06(一般講演)] 垂直ＭＨＤ流れの下でのイオン空孔層における超流動性の可視化

○押切 剛伸[1]、高木 智士[2]、浅田 隆志[2]、三浦 誠[3]、森本 良一[4]、杉山 敦史[5,6,7]、茂木 巖[8]、青柿 良一[9] （1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、3. 北海道職業能力開発大学校、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 吉野電化工業株式会社、6. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、7. 物質・材料研究機構 、8. 東北大学金属材料研究所、9. 職業能力開発総合大学校）

11:00 ～ 11:15

[3O07(一般講演)] 様々な溶液環境下におけるステンレス鋼の自然電位の経時変化挙動解析

○澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、田中 善人[2]、西松 佑紀乃[2]、五明 智夫[2]、吾妻 耕一[2] （1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機）

11:15 ～ 11:30

S20会場 | S20.一般学術講演分類

セッション3(学生講演)

座長:片倉 誠士(名古屋大学)

11:30 ～ 12:00 S20 (オンライン)

[3O08(学生講演)] 定量 NMRによる非水系高濃度電解質溶液におけるナトリウムイオンのイオン対形成挙動解析

○高 瑛徹[1]、元平 ゆき奈[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

11:30 ～ 11:45

[3O09(学生講演)] 界面伝播の可視化による液膜電位振動の同期機構の解明

○伊東 拓[1]、筒井 美結[1]、道川 佳世子[1]、吉田 裕美[1]、前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

11:45 ～ 12:00

2022年3月15日(火)

S16

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション1(一般講演/学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

09:00 ～ 10:15 S16 (オンライン)

[1P01(一般講演)] 電極活物質/酸化物固体電解質界面形成層の XAFS構造解析

○市原 文彦[1]、三好 正悟[1]、増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構）

09:00 ～ 09:15

[1P02(一般講演)] 銀電極界面における亜鉛デンドライト抑制添加剤の表面増強その場ラマン分光

猶原 奈穂[1]、髙橋 貴美子[1]、○伊藤 隆[1] （1. 東北大学）

09:15 ～ 09:30

[1P03(一般講演)] 炭素材料を塗布した無電解めっき電極／有機電解液界面での SEIRAS測定

○所 大智[1]、田澤 航平、白仁田 沙代子[1]、大澤 雅俊[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

09:30 ～ 09:45

[1P04(一般講演)] 固液界面での極限微小素材の特性解明に向けたシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法の進展

○葛目 陽義[1,2,3]、Tang Yuansen[3]、山元 公寿[2,3] （1. 山梨大学、2. JST-ERATO、3. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[1P05(学生講演)] 各種金属電極表面における表面増強電子ラマン散乱測定

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

10:00 ～ 10:15

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

©公益社団法人 電気化学会

セッション2(一般講演)
座長:増田 卓也(物質・材料研究機構)
10:30 ～ 11:30 S16 (オンライン)

[1P06(一般講演)] 電極の半球状ナノ構造がもたらすイオン液体の電気化学的挙動の変化
○宇野 弘樹[1]、宮口 奈穂[1]、福井 賢一[1,2]、今西 哲士[1] （1. 大阪大学、2. 分子科学研究所）
10:30 ～ 10:45

[1P07(一般講演)] 電解液/電極界面におけるアニオン吸脱着の過電圧要因の研究
○岩橋 崇[1]、岸田 響[1]、 成紫[1]、周 尉[2]、Kim Doseok[3]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学）
10:45 ～ 11:00

[1P08(一般講演)] 硫酸中におけるパラジウム単結晶電極での酸素還元反応の面依存性
○風間 瑞穂[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）
11:00 ～ 11:15

[1P09(一般講演)] アルカリ水溶液における酸素還元反応に与える電極ナノ構造の影響
○中原 康太[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）
11:15 ～ 11:30

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション3(特別講演/一般講演)
座長:星 永宏(千葉大学)
13:00 ～ 14:00 S16 (オンライン)

[1P10(特別講演)] 半導体光触媒による水の全分解反応：マイクロ電極による生成酸素の時間分解検出
○大西 洋[1,2] （1. 神戸大学、2. 分子科学研究所）
13:00 ～ 13:45

[1P11(一般講演)] 超臨界水熱プロセスを用いた5元素スピネル酸化物の合成とその酸素発生活性
○岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）
13:45 ～ 14:00

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション4(学生講演)
座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)
14:00 ～ 14:30 S16 (オンライン)

[1P12(学生講演)] ペロブスカイト酸化物 $BaFe_xCo_{1-x}O_{3-d}$ へのFドープとその酸素発生活性
○大高 正幹[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）
14:00 ～ 14:15

[1P13(学生講演)] 高静水圧条件下における水素発生反応の電極界面分子構造
○小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院）
14:15 ～ 14:30

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション5(一般講演/学生講演)
座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)
14:45 ～ 15:15 S16 (オンライン)

[1P14(学生講演)] アルカリ電解液における水素発生中のPt(110)表面/界面構造
○田中 駿乃介[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大学）
14:45 ～ 15:00

[1P15(一般講演)] ナノ構造形状制御による同位体選択的水素発生反応の高機能化
南本 大穂[1]、○本間 瑞穂[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）
15:00 ～ 15:15

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション6(一般講演/学生講演)
座長:岩瀬 和至(東北大学)
15:15 ～ 16:00 S16 (オンライン)

[1P16(一般講演)] グラフェン―パラジウム電極の量子トンネル効果による水素同位体分離能の発現
○保田 諭[1]、松島 永佳[2]、朝岡 秀人[1]、Gueriba Jessiel[3]、Diño Wilson [3]、福谷 克之[4,1] （1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学、3. 大阪大学、4. 東京大学）
15:15 ～ 15:30

[1P17(一般講演)] 振動強結合状態下における水和イオンの構造とイオン伝導挙動の特異性
○福島 知宏[1]、吉光 創之[2]、村越 敬[1] （1. 北大院理、2. 北大院総化）
15:30 ～ 15:45

[1P18(学生講演)] 単一銅原子触媒による一酸化炭素の選択電解還元とその第一原理解析
○大橋 圭太郎[1]、原田 隆史[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）
15:45 ～ 16:00

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

©公益社団法人 電気化学会

セッション7(学生講演)
座長:南本 大穂(北海道大学)
16:00 ～ 16:15 S16 (オンライン)

[1P19(学生講演)] 銅系層状複水酸化物を前駆体とした二酸化炭素還元電極触媒の開発
○平野 杜萌[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] (1. 東北大多元研)
16:00 ～ 16:15

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション8(一般講演/学生講演)
座長:南本 大穂(北海道大学)
16:30 ～ 17:00 S16 (オンライン)

[1P20(一般講演)] 異種元素添加 Cu_2O電極を用いた CO_2の電解還元
○嶺岸 耕[1]、小森 大輝[1]、山口 信義[1]、江部 広治[1]、杉山 正和[1] (1. 東京大学)
16:30 ～ 16:45

[1P21(学生講演)] The silver gas diffusion electrode catalyst morphology influence on the electrochemical CO2 reduction selectivity
○モンゴル バトプレブ[1]、山口 信義[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1]、中野 義昭[1] (1. The University of Tokyo)
16:45 ～ 17:00

2022年3月16日(水)

S16

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】
セッション9(一般講演/学生講演)
座長:吉本 惣一郎(熊本大学)
09:15 ～ 10:15 S16 (オンライン)

[2P01(学生講演)] 高効率ペロブスカイト型太陽電池の下地基板としての自己組織化単分子層修飾金単結晶電極の構築
○高張 真美[1]、足達 日和[1]、亀岡 ゆり[1]、近藤 敏啓[1] (1. お茶の水女子大学)
09:15 ～ 09:30

[2P02(学生講演)] Solution-phase Synthesis of red-emitting Cu-In-Ga-S@GaZnS_x quantum dots and their electroluminescence properties
○江 暢[1]、亀山 達矢[1]、本村 玄一[3]、岩崎 有希子[3]、都築 俊満[3]、上松 太郎[2]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院、3. NHK放送技術研究所)
09:30 ～ 09:45

[2P03(一般講演)] 結合様式の異なる配位子による多成分量子ドットの安定化と発光強度変化
○上松 太郎[1]、Hoisang Watcharaporn[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)
09:45 ～ 10:00

[2P04(学生講演)] キラルな金ナノ粒子上での半導体量子ドットの作製とその光学特性
○五十川 修志[1]、亀山 達矢[1,2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学、2. JSTさきがけ)
10:00 ～ 10:15

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション10(一般講演)
座長:上松 太郎(大阪大学)
10:30 ～ 11:30 S16 (オンライン)

[2P05(一般講演)] ホモシステイン修飾単結晶電極におけるエナンチオ選択的電子移動
○岡 紗雪[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] (1. 北海道大学)
10:30 ～ 10:45

[2P06(一般講演)] 多環系芳香族炭化水素単分子膜を利用したチオール分子の孤立化
○吉本 惣一郎[1]、緒方 裕斗[1] (1. 熊本大学)
10:45 ～ 11:00

[2P07(一般講演)] 分子コンテナ法を利用した多環芳香族炭化水素薄膜の形成と構造評価
○吉本 惣一郎[1]、橋口 春太[1]、村岡 智子[1]、佐々野 仙梨[1]、織口 咲[1]、深港 豪[1]、吉沢 道人[2] (1. 熊本大学、2. 東京工業大学)
11:00 ～ 11:15

[2P08(一般講演)] ツビッターイオン基を有するナノ構造分子膜の表面構造・機能解析
○澤口 隆博[1]、田中 睦生[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 埼玉工業大学)
11:15 ～ 11:30

2022年3月15日(火)

S17/S6

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】
セッション1(学生講演)
座長:武 成祥(小山工業高等専門学校)
09:00 ～ 10:15 S17/S6 (オンライン)

[1Q01(学生講演)] カルボン酸アニオン型ホスホニウム塩の

©公益社団法人 電気化学会

低融点化と特性解析

○赤松 兵馬[1]、綱島 克彦[1]、山﨑 脩平[1]、奥野 祥治[1]、山田 裕久[2]、本間 俊将[3]、高原 茉莉[4]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 一関工業高等専門学校、4. 北九州工業高等専門学校）

09:00 ～ 09:15

[1Q02(学生講演)] シクロブタン環を有する四級ホスホニウム塩の合成と準包接水和物生成挙動

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

09:15 ～ 09:30

[1Q03(学生講演)] スルホネートアニオンを有するホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

○長谷川 駿[1]、綱島 克彦[1]、山﨑 脩平[1]、奥野 祥治[1]、山田 裕久[2]、本間 俊将[3]、髙原 茉莉[4]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 一関工業高等専門学校、4. 北九州工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[1Q04(学生講演)] 湿式法により表面改質した球殻状炭素粒子の電極挙動

○堀井 翔[1]、前森 果歩[1]、田畑 柊[1]、古崎 睦[1]、宮越 昭彦[1]、小寺 史浩[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

09:45 ～ 10:00

[1Q05(学生講演)] 燃料電池型電解セルを用いた窒素ドープ還元型酸化グラフェンの CO_2 還元能の評価

○新奥 孝太[1]、林 出帆[1]、城石 英伸[1]、原田 祐弥[2]、吉田 司[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）

10:00 ～ 10:15

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション2(一般講演)

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)
10:30 ～ 11:00 S17/S6 (オンライン)

[1Q06(一般講演)] SDGs啓発を指向した化学系生涯教育事業の展開とその検証

○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）

10:30 ～ 10:45

[1Q07(一般講演)] インタラクティブ電子ビックの作製と専門英語教育への活用

○武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井 圭[1]、酒井 洋[1]（1. 小山工業高等専門学校）

10:45 ～ 11:00

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション3(特別講演)

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)
11:00 ～ 11:45 S17/S6 (オンライン)

[1Q08(特別講演)] 微生物をみる，はかる，つかう

○椎木 弘[1]、田邉 壮[1]、松井 響平[1]、保田 聖ニ[1]（1. 大阪府立大学）

11:00 ～ 11:45

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション4(特別講演)

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)
13:00 ～ 13:45 S17/S6 (オンライン)

[1Q09(特別講演)] マイクロ波メタン分解を応用したクリーンエネルギー変換

○小寺 史浩[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

13:00 ～ 13:45

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション5(学生講演)

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)
13:45 ～ 14:30 S17/S6 (オンライン)

[1Q10(学生講演)] イオン液体修飾 Ptナノ粒子上での酸素還元活性の評価

○安藤 うた[1]、岡田 拓也[1]、姚 宇[1]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

13:45 ～ 14:00

[1Q11(学生講演)] シラン系樹脂コーティング膜上へのバイオフィルム付着性に及ぼす純水及び模擬バイオフィルム溶液の濡れ性の影響

○堀井 雅也[1]、平井 信充[1]、佐野 勝彦[1,2]、鈴木 彰[2]、澤田 善秋[2]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、黒田 大介[1]、兼松 秀行[1]（1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 株式会社ディ・アンド・ディ）

14:00 ～ 14:15

[1Q12(学生講演)] 紫外線照射したガラス基板上へのバイオフィルム生成能および純水、模擬バイオフィルム溶液の濡れ性評価

○三輪 有平[1]、平井 信充[1]、佐野 勝彦[1,2]、鈴木 彰[2]、澤田 善秋[2]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、黒田 大介[1]、兼松 秀行[1]（1. 鈴鹿工業高等専門学

©公益社団法人 電気化学会

校、2. 株式会社ディ・アンド・ディ）
14:15 ～ 14:30

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション6(学生講演)
座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)
14:45 ～ 15:30 S17/S6 (オンライン)

[1Q13(学生講演)] ホスホニウムイオン液体を電解質とした高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の電気化学挙動の解析
○栗原 悠花[1]、竹内 一輝[1]、下浦 大和[2]、山崎 脩平[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
14:45 ～ 15:00

[1Q14(学生講演)] LDHを電解質としたAFCの発電特性とイオン伝導機構の検討
○宇賀 正紘[1]、山田 裕久[1]、前田 和樹[2]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）
15:00 ～ 15:15

[1Q15(学生講演)] ホスホニウムイオン液体電解質中におけるリチウム二次電池負極特性の評価
○竹内 一輝[1]、栗原 悠花[1]、下浦 大和[2]、山崎 脩平[2]、片倉 勝己[1]、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）
15:15 ～ 15:30

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション7(学生講演)
座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)
15:30 ～ 16:30 S17/S6 (オンライン)

[1Q16(学生講演)] 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スプレードラム法と加圧熱処理による高活性化
○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）
15:30 ～ 15:45

[1Q17(学生講演)] スプレードラム乾燥法と密閉容器を用いて調製した非白金系酸素還元触媒の分散法の検討
○安田 悠晴[1]、林 出帆[1]、城石 英伸[1]、宮澤 薫一[2]、田中 優実[2]（1. 国立東京工業高等専門学校、2. 東京理科大学）
15:45 ～ 16:00

[1Q18(学生講演)] Cuコア-Ruシェル/TiO_2/CP触媒を用いた低温常圧下における選択的窒素還元触媒の開発
○鷹取 樹[1]、今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学）
16:00 ～ 16:15

[1Q19(学生講演)] シラン処理した TiO_2/CPへの Ruナノ粒子の電析とその特性
○比留間 湧介[1]、水野 梨花[1]、今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2]（1. 国立東京工業高等専門学校、2. 東洋大学）
16:15 ～ 16:30

2022年3月16日(水)

S17/S6

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】
セッション8(学生講演)
座長:牧 秀志(神戸大学)
10:30 ～ 11:00 S17/S6 (オンライン)

[2Q01(学生講演)] スルホン溶媒の構造が溶融 Li塩溶媒和物の輸送特性に及ぼす影響
○陳 奕銓[1]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1,2]（1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS）
10:30 ～ 10:45

[2Q02(学生講演)] 複素インピーダンス分光法とクロノアンペロメトリー法によるイオン液体の分極反転ダイナミクスの解明
○小出 太貴[1]、高 相圭[1]、木下 健太郎[1]（1. 東京理科大学 ）
10:45 ～ 11:00

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション9(一般講演)
座長:松本 一(産業技術総合研究所)
11:00 ～ 12:00 S17/S6 (オンライン)

[2Q03(一般講演)] 非対称アミドアニオンと第四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体の合成と特性解析
○山崎 脩平[1]、西川 皓介[1]、舟浴 佑典[1]、山田 裕久[2]、綱島 克彦[1]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）
11:00 ～ 11:15

[2Q04(一般講演)] インピーダンスおよびラマン分光法を用いた４級ホスホニウムイオン液体の誘電

©公益社団法人 電気化学会

特性解析

○山田 裕久[1]、松本 充央[1]、竹内 一輝[1]、岡田 拓也[1]、片倉 勝己[1]、井上 陽太郎[3]、山崎 脩平[2]、綱島 克彦[2] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪技術研）

11:15 ～ 11:30

[2Q05(一般講演)] 定量ＮＭＲによる Al^{3+}および La^{3+}イオンのイオン対生成挙動解析

○牧 秀志[1]、長谷川 茜[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

11:30 ～ 11:45

[2Q06(一般講演)] レドックスイオン液体のボルタンメトリーと拡散係数評価

○田原 弘宣[1]、宮地 将希[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大学）

11:45 ～ 12:00

2022年3月17日(木)

S17/S6

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

セッション10(一般講演)

座長:宇井 幸一(岩手大学)

10:45 ～ 11:15 S17/S6 (オンライン)

[3Q01(一般講演)] 未焼結酸化物固体電解質のイオン伝導特性に及ぼす柔粘性イオン結晶添加効果

○松本 一[1]、鈴木 雅裕[2] （1. 産業技術総合研究所、2. ジェイテクト）

10:45 ～ 11:00

[3Q02(一般講演)] Al-Cu二元系合金の EmImCl-$AlCl_3$イオン液体中でのアノード溶解挙動

○布村 順司[1,2]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]、京 良彦[1]、兒島 洋一[1] （1. 株式会社UACJ、2. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション11(学生講演)

座長:上田 幹人(北海道大学)

11:15 ～ 12:00 S17/S6 (オンライン)

[3Q03(学生講演)] EMI-TFSA/$AlCl_3$浴を用いるアルミニウムの電析

宇井 幸一[1]、○小山 壱[1]、竹口 竜弥[1]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大学、2. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

[3Q04(学生講演)] 金属スパッタ蒸着によるコアシェル構造Au@Niナノ粒子膜の作製と尿素酸化電極触媒活性の向上

○伊藤 由実[1]、秋吉 一孝[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）

11:30 ～ 11:45

[3Q05(学生講演)] アルカリ金属塩を含むビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体中において白金電極上に形成する固体電解質境界相の電気化学的評価

○加藤 奨大[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

11:45 ～ 12:00

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション12(一般講演)

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

13:00 ～ 13:45 S17/S6 (オンライン)

[3Q06(一般講演)] 室温溶融塩中における CuF_2電解による F_2製造：収率向上の検討

○林 秀磨[1]、萩原 理加[1]、松本 一彦[1]、島 圭太（1. 京都大学）

13:00 ～ 13:15

[3Q07(一般講演)] 分岐鎖構造の導入によるイオン液体の電気化学安定性の向上とリチウムイオン二次電池への適用

○斎藤 拓己[1]、大畑 俊貴[1]、柿部 剛史[1]、中村 龍哉[1]、松田 聡[1]、岸 肇[1] （1. 兵庫県立大学院工）

13:15 ～ 13:30

[3Q08(一般講演)] A Dual Electrolyte for Intermediate-temperature Na-S Batteries Integrated with Inorganic Ionic Liquid and β”-Alumina

○Wang Di[1]、Hwang Jinkwang[1]、Chen Chih-yao[2]、Kubota Keigo[2]、Matsumoto Kazuhiko[1,2]、Hagiwara Rika[1,2] （1. 京都大学、2. 産総研・京大 エネルギー化学材料オープンイノベーションラボラトリ）

13:30 ～ 13:45

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション13(学生講演)

座長:後藤 琢也(同志社大学)

13:45 ～ 14:30 S17/S6 (オンライン)

[3Q09(学生講演)] イオン液体電解質を用いたナトリウム二次電池におけるレート特性の Na^+濃度依存性

©公益社団法人 電気化学会

○石尾 吉史[1]、眞鍋 光毅[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

13:45 ～ 14:00

[3Q10(学生講演)] 溶融 KF– KCl– K_2SiF_6中における液体Zn電極を用いた結晶性 Si電析に与える電気量の影響

○茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

14:00 ～ 14:15

[3Q11(学生講演)] 溶融 LiCl-KCl中における CO_2と H_2Oを原料としたダイヤモンド電解合成の試み

○堀場 由梨奈[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

14:15 ～ 14:30

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション14(受賞講演)

座長:水畑 穣(神戸大学)

14:45 ～ 15:15 S17/S6 (オンライン)

[3Q12(受賞講演)] イオン液体および種々の電荷担体を用いた次世代型蓄電池に関する研究

○山本 貴之[1] (1. 京都大学)

14:45 ～ 15:15

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション15(特別講演)

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

15:15 ～ 16:00 S17/S6 (オンライン)

[3Q13(特別講演)] 溶融塩を利用するチタンの脱酸とアップグレードリサイクル

○岡部 徹[1] (1. 東京大学)

15:15 ～ 16:00

2022年3月15日(火)

S19

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

【電子材料及びナノ機能素子技術】

セッション1(一般講演)

座長:小林 清輝(東海大学)

09:00 ～ 10:15 S19 (オンライン)

[1R01(一般講演)] 鋭利な突起構造体を有する Au電極の作製およびその有機デバイス応用

○辰口 響哉[1]、山川 まいあ[1]、松田 翔風[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)

09:00 ～ 09:15

[1R02(一般講演)] 無電解めっきによる微細配線応用に向けたRu膜の形成と評価 (II)

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

09:15 ～ 09:30

[1R03(一般講演)] 貴金属触媒を用いた湿式 Si-TSV形成における HF-H_2O_2濃度比の効果

○村田 恭輔[1]、依岡 拓也[1]、白岩 直哉[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1]、清水 智弘[1] (1. 関西大学)

09:30 ～ 09:45

[1R04(一般講演)] シリコンの抵抗率による金属援用エッチング挙動の違い

○東 恭平[1]、古川 恭平[1]、西中 凜[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] (1. 兵庫県立大学)

09:45 ～ 10:00

[1R05(一般講演)] シリコンの導電型による金属援用エッチング挙動の違い

○西中 凜[1]、古川 恭平[1]、東 恭平[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] (1. 兵庫県立大学)

10:00 ～ 10:15

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

セッション2(特別講演)

座長:上野 和良(芝浦工業大学)、新宮原 正三(関西大学)

10:30 ～ 12:00 S19 (オンライン)

[1R06(特別講演)] 光走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子反応の観察

○数間 恵弥子[1] (1. 理化学研究所)

10:30 ～ 11:15

[1R07(特別講演)] Cu-SiCNハイブリッド接合を用いた3Dインテグレーション技術

○井上 史大[1] (1. 横浜国立大学)

11:15 ～ 12:00

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

セッション3(特別講演)

座長:八重 真治(兵庫県立大学)

13:00 ～ 14:30 S19 (オンライン)

[1R08(特別講演)] フレキシブル化合物薄膜太陽電池の開発

○峯元 高志[1] (1. 立命館大学)

13:00 ～ 13:45

[1R09(特別講演)] 固体電解質膜を介したイオン輸送による新規電析プロセスの開発

○赤松 謙祐[1] (1. 甲南大学)

13:45 ～ 14:30

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

©公益社団法人 電気化学会

セッション4(学生講演)
座長:八重 真治(兵庫県立大学)
14:45 ～ 16:45 S19 (オンライン)

[1R10(学生講演)] 3d遷移金属の添加によりシリコン窒化膜に形成される欠陥準位
○西垣 祐汰[1]、小林 清輝[1] （1. 東海大学大学院）
14:45 ～ 15:00

[1R11(学生講演)] GaAs膜のプラスチック上合成と分光感度の初実証
○西田 竹志[1,2]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] （1. 筑波大学、2. 学振特別研究員）
15:00 ～ 15:15

[1R12(学生講演)] フレキシブル薄膜電池に向けた $Si_{1-x}Ge_x$負極の層交換合成
○野沢 公暉[1]、村田 博雅[2]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] （1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所）
15:15 ～ 15:30

[1R13(学生講演)] 超臨界 CO_2金属エッチングの温度・エッチャント濃度依存性
○竹内 創太[1]、近藤 英一[1] （1. 山梨大学）
15:30 ～ 15:45

[1R14(学生講演)] シリコンナノ多孔質粒子負極を用いたリチウムイオンバッテリーの性能評価
○岩本 和樹[1]、佐藤 慶介[1]、深田 直樹[2] （1. 東京電機大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）
15:45 ～ 16:00

[1R15(学生講演)] ドープ多層グラフェンを用いたパッチアンテナの作製
○松永 健太[1]、秋本 知輝[1]、Ekkaphop Ketsombun[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）
16:00 ～ 16:15

[1R16(学生講演)] 電流印加多層グラフェン CVDの Ni触媒層における電流の影響
○時田 純平[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）
16:15 ～ 16:30

[1R17(学生講演)] 電流を印加した多層グラフェンの層交換成長
○土田 龍太郎[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）
16:30 ～ 16:45

記念講演

記念講演会場 | S21.産官学マッチングプラットフォーム

【産官学マッチングプラットフォーム】
セッション1(特別講演)
座長:安部 武志(京都大学)、入江 寛(山梨大学)
13:00 ～ 14:30 記念講演 (オンライン)

[1AW01(特別講演)] 水素エネルギーを取り巻く状況
○大平 英二[1] （1. 新・エネルギー・産業技術開発機構）
13:00 ～ 13:30

[1AW02(特別講演)] 産総研 福島再生可能エネルギー研究所での水素関連技術開発
○古谷 博秀[1] （1. 産業技術総合研究所）
13:30 ～ 14:00

[1AW03(特別講演)] 水素社会に向けた高効率水素製造システムの開発
○長田 憲和[1] （1. 東芝エネルギーシステムズ）
14:00 ～ 14:30

記念講演会場 | S21.産官学マッチングプラットフォーム

セッション2(特別講演)
座長:入江 寛(山梨大学)、多田 英司(東京工業大学)
14:45 ～ 16:15 記念講演 (オンライン)

[1AW04(特別講演)] 再生可能エネルギーからの水素製造および CO2有効利用のためのメタネーション技術
○泉屋 宏一[1] （1. 日立造船）
14:45 ～ 15:15

[1AW05(特別講演)] 再生可能エネルギーを利用した直接MCH電解合成技術の開発
○高野 香織[1] （1. ENEOS）
15:15 ～ 15:45

[1AW06(特別講演)] カーボンニュートラルの実現へ！ CO2フリーの水素社会構築を目指したP2G システム技術開発
○坂本 正樹[1] （1. 山梨県企業局）
15:45 ～ 16:15

2022年3月16日(水)

記念講演

記念講演会場 | 記念講演

【記念講演】
セッション3(学会賞受賞講演)
座長:跡部 真人(横浜国立大学)
14:50 ～ 15:30 記念講演 (オンライン)

[2AW01(学会賞受賞講演)] 構造制御と界面設計に基づく蓄電池・燃料電池材料のマルチス

©公益社団法人 電気化学会

ケール創製

○金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

14:50 〜　15:30

記念講演会場 | 記念講演

セッション4(第40回加藤記念講演)

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

15:30 〜 16:10 記念講演 (オンライン)

[2AW02(第40回加藤記念講演)] ガラス、イオニクス、そして全固体電池

○辰巳砂 昌弘[1] （1. 大阪府立大学）

15:30 〜　16:10

©公益社団法人 電気化学会

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

【分子機能電極－界面電子移動制御とその応用】

セッション1(一般講演)

座長:北村 房男(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 09:00 ～ 10:15 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A01(一般講演)] 近赤外光照射による PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 ITO電極の応答制御

○小森 喜久夫[1]、井原 稜[1]、豊田 祐貴[1]、中田 充俊[1] （1. 近畿大学）

09:00 ～ 09:15

[1A02(一般講演)] 新奇なビオロゲン誘導体修飾電極の挙動－透明電極上 SAMおよび炭素電極上二本鎖分子吸着膜

○相樂 隆正[1]、宇都宮 貢[1]、中居 沙映[2]、養父 龍介[1] （1. 長崎大院工、2. 長崎大工）

09:15 ～ 09:30

[1A03(一般講演)] ナノ白金電極を用いたトンネル電流による距離制御 SECM測定

○山田 弘[1]、安永 健治[1]、山中 信敬[1] （1. 防衛大学校）

09:30 ～ 09:45

[1A04(一般講演)] 両連続相マイクロエマルションにおけるイオン拡散挙動

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

09:45 ～ 10:00

[1A05(一般講演)] 濃厚溶液中における電気化学反応(1)

○青柳 拓樹[1]、戸井田 凪[1]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1A01

近赤外光照射による PNIPA/カーボンナノファイバー被覆 ITO 電極の応答制御

○小森喜久夫，井原　稜，豊田祐貴，中田充俊（近大工）

Control of Electrochemical Properties of PNIPA/Carbon Nanofiber-Modified ITO Electrodes upon Near-Infrared Light Irradiation

K. Komori, R. Ihara, Y. Toyoda, and M. Nakata (Kindai Univ.)

1．目的

光や熱など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の利用は、機能性電極界面の設計で重要であり、電気化学センサやエネルギーデバイス、バイオニック医療などの応答感度制御や ON/OFF スイッチングへの応用に期待されている。インテリジェント材料の代表例として、温度変化によって相転移するポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPA）が、電気化学領域を含む様々な分野で利用されている。一方で我々は、化学種の吸着や、化学種との電子移動に有利とされる、グラフェンエッジを表面に露出したカーボンナノファイバー（CNF）の電極材料への検討を進めてきている。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で知られており、例えば PNIPA のような熱感応性相転移ポリマーを被覆した CNF 電極を構築した場合、CNF を電極材料だけでなく光熱変換材料としても利用できれば、体内埋込型電気化学デバイスのリモート制御に展開できるものと期待される。そこで本研究では、表面に PNIPA を修飾したカップ積層型カーボンナノファイバー（CSCNF）被覆 ITO 膜付ガラス基板を作製し、ガラス基板側から近赤外光照射 ON/OFF 時において、PNIPA の相転移に基づく $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ との電極反応制御の実現可能性を検証した。

2．実験

ITO 膜付ガラス基板表面に CSCNF 分散液を塗布して乾燥させた後、CSCNF 表面にトリエトキシビニルシランを固定化した。700 mM NIPA と 12.5 mM ペルオキソ二硫酸ナトリウムを含む 0.25 M $NaNO_3$ 水溶液中に得られた基板を浸漬し、–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 を合成した。得られた PNIPA/CSCNF/ITO 電極の特性を、近赤外光（> 940 nm、20～34 mW cm^{-2}）を照射しながら、1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ を含む 0.1 M KCl 水溶液中でサイクリックボルタンメトリーにより評価した。

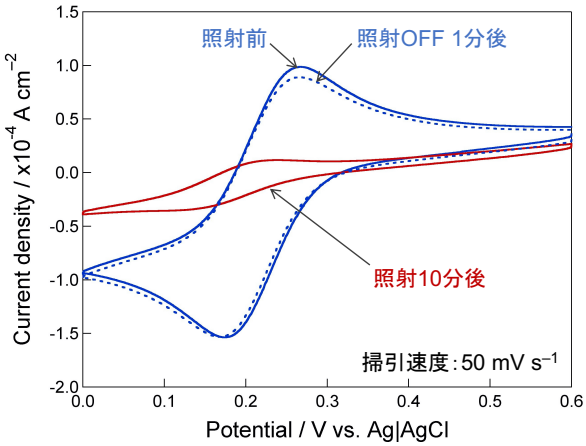


図　25 ˚Cの0.1 M KCl水溶液中における近赤外光照射ON/OFF時での$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$のCV曲線

3．結果および考察

まず、作製した PNIPA/CSCNF/ITO 電極での $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ のレドックス応答温度依存性を調べたところ、約 32 ˚C を境にして、低温側よりも高温側で $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ の酸化還元ピーク電流が小さくなった。これは、PNIPA が相転移温度よりも低温側では親水性の伸張状態であるため、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ が電極表面近傍まで拡散できるものの、高温側では脱水和による疎水性相互作用で凝集し、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ が立体障害の影響も受けるために電極近傍に拡散できなくなったからである。このことから、CSCNF/ITO 電極表面に形成した熱感応性 PNIPA の相転移温度が、約 32 ˚C であることを確認した。

次に、PNIPA の相転移温度よりも低い 25 ˚C の電解液中で、近赤外光を照射しながら $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ のレドックス応答特性を評価した（図）。その結果、近赤外光照射 OFF 時の場合と比べて、酸化還元ピーク電流が小さくなった。また、近赤外光照射を止めると、酸化還元ピーク電流が近赤外光照射 OFF 時の元の大きさに戻った。これは、CSCNF/ITO 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、これにより PNIPA の凝集化が進行したため、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ の電極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、電極表面が電解液によって冷やされ、PNIPA が水和により伸張状態になるため、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$ の電極近傍への拡散が可能になったからである。

以上より、PNIPA/CSCNF/ITO 電極での化学種に対する応答を、近赤外光照射によって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、エネルギーデバイスやバイオニック医療のリモートスイッチ ON/OFF に展開できるものと期待される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A02

新奇なビオロゲン誘導体修飾電極の挙動－
透明電極上 SAM および炭素電極上二本鎖分子吸着膜

○相樂隆正[1]，宇都宮 貢[1]，中居沙映[2]，養父龍介[1]（長崎大院工[1]，長崎大工[2]）

Redox Behavior of Newly Prepared Viologen Adlayers: SAM on ITO and Two-chain Surfactant Cast film
Takamasa Sagara,[1] Mitsugu Utsunomiya,[1] Sae Nakai,[2] Ryusuke Yofu[1]
(Nagasaki Univ.,[1]Grad. School of Engineering and [2]School of Engineering)

１．目的

ビオロゲンは化学的に安定で、電気化学的可逆性が高い有機酸化還元活性中心として、多様な場面で用いられる。電子移動メディエータはもとより、蓄電材料や超分子の構成ブロックの他、分子エンジン発動系や発色素子などへの応用[1]も広い。ITO などの透明電極上に、配向や密度を制御してビオロゲンを共有結合で安定に固定化できれば、センサーや光電子移動系などのプラットフォームとして有用であり、配向単分子膜として再現性良く用意できることが要請される。また、ビオロゲンを親水性ヘッドとする両親媒性分子は、混ざり合わない 2 つの液液界面にラメラ層構造を形成して電子移動メディエータとして機能するなどが期待される。しかし、これまで電極上や気液界面で検討されたものは、一本長鎖型[2]や 4,4’-bipyridinium 環両端にアルキル鎖を結合したもの[3]が多く、片端に二本鎖を導入したものは知る限りない。

以上を踏まえ、本研究では 2 つの系を新奇なビオロゲンを用いて構成することを目的とした。すなわち、ITO 表面を、アミノ基を持つシロキサンで修飾した後にアミド結合でビオロゲンを導入した系と、2 本のアルキル長鎖を片端に持つビオロゲン誘導体を合成し、水に不溶なその分子の吸着層をカーボン電極上に構成した系を検討した。

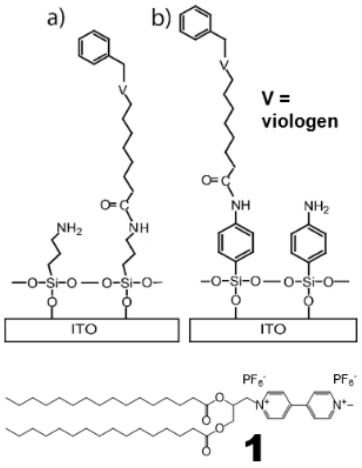


Fig. 1. Anticipated structures of viologen-incorporated monolayers and the molecular structure of **1**.

２．実験

ITO 上で土台を構成するシラン原料として、3-aminopropyl triethoxysilane (APS)と *p*-aminophenyl trimethoxysilane (APhS)を用いた。カルボン酸末端のビオロゲン誘導体との間でのアミド結合生成は EDC/NHS で行った。予想構造を Fig. 1 に示した。また、Fig. 1 の **1** を合成し、グラファイトベーサル面(BPG)電極上での単分子膜を、水面上の **1** の平衡展開 L 膜に水平付着する方法で用意した。参照極には Ag /AgCl/sat-KCl を用いた。

３．結果および考察

Fig. 2 に、ITO 上 APhS-基礎膜ビオロゲン系(a)と、**1** 付着膜系(b)における典型的なサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。いずれの系も、単分子膜相当の薄層電気化学応答を示した。ITO 修飾電極への平面偏光の入射角を変化させて測定した電位変調透過スペクトルから、ビオロゲン長軸の配向が表面法線に対して 45º に近いことがわかった。また、溶液中のアニオンのソフトネスが高くなると、酸化還元電位が negative シフトした。

1 付着膜の CV (Fig. 2-b)から求めた二次元密度は 3.2×10^{-10} mol cm^{-2} で、酸化還元を繰り返しても減衰がない安定性を示した。KPF_6 水溶液中で **1** が示す CV 応答は、KCl 水溶液中に比べて 1/3 未満に減少した。

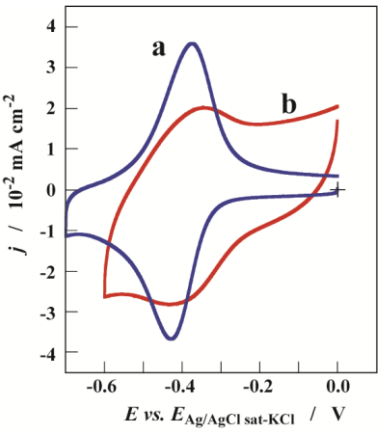


Fig. 2. CVs at 0.1 V s^{-1} for an ITO electrode of **Fig. 1-b** in 50 mM phosphate buffer of pH = 7.0 (a) and a BPG electrode horizontally touched to the Langmuir film of **1** at its equilibrium spreading pressure in 0.1 M KCl (b).

参考文献：[1] T. Sagara, H. Tahara, *Chem. Rec.* **2021**, *32*, 2375. [2] S. A. John, H. Kasahara, T. Okajima, K. Tokuda, T. Ohsaka, *J. Electroanal. Chem.* **1997**, *436*, 267. [3] Y. S. Obeng, A. Founta, A. J. Bard, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 121.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A03

ナノ白金電極を用いたトンネル電流による距離制御 SECM 測定

○山田　弘，安永 健治，山中　信敬（防衛大）

Simultaneous Observation of Faradaic and Tunneling Current at a Flat Surface Using Tunneling-Current-Based Constant-Distance Scanning Electrochemical Microscopy with a Platinum Nanoelectrode

Hiroshi Yamada, Kenji Yasunaga and Nobutaka Yamanaka (National Defense Academy)

１．目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)において，解像度向上のため，微細な電極を再現性良く作成する必要性に迫られている．微細な電極を試料表面にできるだけ近接させるためには，電極だけでなくシール部も含めた電極全体の微細化が必要である．我々は，石英ガラスキャピラリに多孔質の熱分解ポリジメチルシロキサンを詰め，キャピラリ内部にカーボンを析出させたのち，白金メッキによりキャピラリ先端内部に白金を析出させることでシール部も含めた電極全体半径が 100nm 程度の白金電極を作成し，トンネル電流による距離制御 SECM によりナノサイズの孔を有する金薄膜および Pt ナノ粒子析出させた HOPG 表面の観察を行った．[1]

２．実験

外形 1.5 ㎜の石英管(QT150-100-7.5, Sutter 社)をプーラー(P-2000, Sutter 社)により作成したキャピラリ(外径 0.1~0.2 μm)に先端に多孔質の熱分解 PDMS(p-PDMS)詰めた後，キャピラリ内にブタンガスを導入し，先端部分を加熱して炭素を析出させた．この電極を 10.0 mM H_2PtCl_6/0.1 M HCl 溶液内で白金メッキした．白金電極は 1.0 mM フェロセニルメチルトリメチルアンモニウム(FA^+)水溶液中でサイクリックボルタモグラム(CV)，SECM 測定を行った．SECM 探針はピエゾ素子駆動の 3 次元ステージにより走査した．

３．結果および考察

ナノ白金電極を FA^+水溶液中で平滑な白金表面に，白金ナノ電極と基板との間にトンネル電流が観測されるまで近接させて測定したアプローチカーブを Fig. 1(a-c)に示す．(a,b)はローパスフィルタを介さない電流((b)は(a)の拡大図)で(c)は 10 Hz のローパスフィルタを介した電流である．ローパスフィルタを介さないアプローチカーブ(a,b)では，表面より数 nm の距離に近づいたとき，急激なトンネル電流の増加が観測され，電流が 100 pA を超えたとき，近接を停止した．ローパスフィルタを介した電流では，トンネル電流による増加が急激であるため，それは観測されていない．Fig.1(d)はアプローチカーブ測定後に撮影した Pt ナノ電極の SEM 像である．Fig.1(c)のプロット(黒丸は電極反応が拡散律速であるとき，白丸は見かけの電子移動速度定数が 2.2×10^{-2} cm/s としたとき)は Fig.1(d)に示した電極の模式図の大きさでデジタルシミュレーションにより計算した結果である．0.8 μm の孔を有する Isopore 膜に Au をスパッタした表面(a,c)および HOPG 表面に Pt ナノ粒子を析出させた表面(b,d)を，トンネル電流を閾値とすることで探針/基板距離が一定となるよう走査して測定した形状イメージ(a,b)と SECM 像(c,d)を Fig.2 に示す．サブミクロンの孔および Pt ナノ粒子の形状を観測すると同時に表面の電気化学的活性を視覚化することができた．Fig.2(c)では，穴がない部分では FA^+のレドックスサイクリングにより，電流が大きく観測された．また，Pt ナノ粒子と HOPG 表面における電子移動速度に大きな差がないため，Fig.2（d）の SECM 像で明確な電流値の違いは観測されなかったと考えられる．

(1) H Yamada, N Yamanaka, K Yasunaga Electrochemistry, 89, 323-327 (2021)

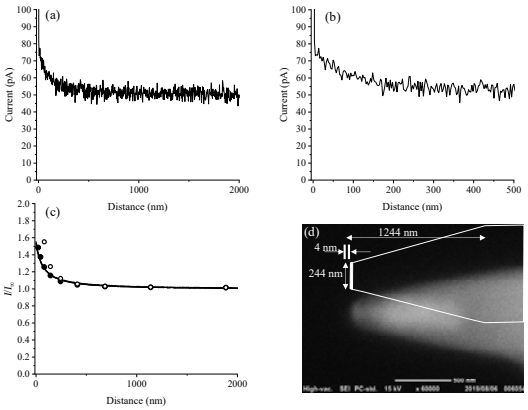


Fig. 1 (a) Approach curves of the raw current signal at E_{tip} = 0.5 V when the tip was moved toward the Pt surface in 1.0 mM FA^+/0.14 M NaCl. (b) Expanded curves shown in (a). (c) Approach curves of the low-pass-filtered current signal at E_{tip} = 0.5 V simultaneously acquired with the curves shown in (a). (d) A secondary electron SEM top-view image (at a tilt angle of 90°) at an accelerating voltage of 15 kV and a schematic of the electrode geometry used for the digital simulation of the approach curves.

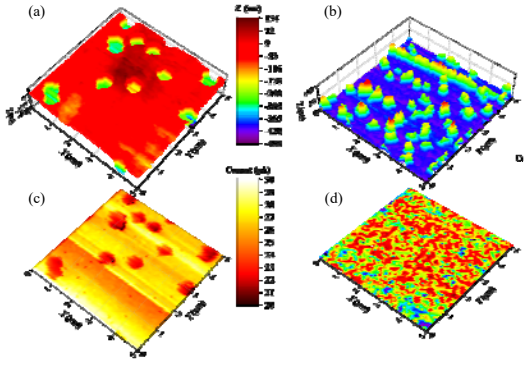


Fig. 2 (a,b) Topographic and (c,d) SECM images of an Au-sputtered Isopore membrane (a,c) and Pt nano-particles deposited at a HOPG surface (b,d) in 1.0 mM FA^+/0.14 M NaCl at E_{tip} = 0.5 V. The current was acquired at 100 nm intervals in the X and Y directions. Acquisition of these images required ~30 min.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A04

両連続相マイクロエマルションにおけるイオン拡散挙動

○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[1]，熊本大[2]，産総研[3]，埼玉工大[4]）

Diffusion Behavior of ionic molecules in Bicontinuous Microemulsion

Shunsuke Shiba,[1] Masashi Kunitake,[2] Dai Kato,[3] Osamu Niwa,[4] and Masanobu Matsuguchi[1]
(Ehime Univ.,[1] Kumamoto Univ.,[2] AIST,[3] Saitama Inst. Technol.[4])

１．目的

両連続相マイクロエマルション(BME)は、100 nm 程度あるいはそれ以下の径を有する水相と有機相のナノチャネルが二種の界面活性剤に仕切られた状態で三次元網目状に絡み合った構造をしており、両相とも閉じていない連続状態で存在する。その両連続構造のため、どちらかの相に塩を溶かせば電気化学反応場として活用できる。登壇者は BME 中に金属塩を溶解させ、BME をテンプレートとした新たなナノポーラス金属膜のメッキ形成法を開発し、動的ソフトテンプレート法と命名した(1)。その過程で、ニッケルや銅等、金属前駆体（金属イオン）が有する電荷が、BME を構成するイオン性界面活性剤（ドデシル硫酸ナトリウム: SDS）と反対の場合、メッキ速度が極めて遅くなる現象を見出した。おそらく、イオン性界面活性剤で構成された水相ナノチャネル内では、界面活性剤とイオン性分子の間の静電相互作用が、分子拡散に大きく影響を与えていると思われる。そこで本研究では、代表的ないくつかのイオン性レドックス種を用いて、イオン性界面活性剤よりなる BME 中でのイオン性分子拡散挙動を電気化学的に調べることを目的とした。

２．実験

5 mM のレドックス種（フェリシアニド等）が溶解した 1.1 M 塩化ナトリウム(NaCl)水溶液 5 mL, 界面活性剤適量, 補助界面活性剤である 2-butanol を適量、cyclohexane 5 mL を混ぜることで、上層と下層に過剰な有機相と水相を伴う三相溶液を得た。その中間層である BME 相には、水相と有機相が同体積含まれるように 2-butanol 添加量を調節した。界面活性剤には、アニオン性の SDS か、カチオン性のドデシルトリメチルアンモニウムクロリド(DTAC)を使用した。BME をガラスセスに移し、その中に表面を酸化したグラッシーカーボン(GC)電極、銀塩化銀電極、白金カウンターで三電極液を構築し、サイクリックボルタンメトリ(CV)測定を行った。比較として、2.5 mM のレドックス種が溶解した水溶液中でも同測定を行った。

３．結果および考察

本要旨においては、フェリシアニド($Fe(CN)_6^{3-}$)を用いた実験のみに記述を限定する。$Fe(CN)_6^{3-}$水溶液は黄色を呈するが、DTAC ベースの BME では、過剰水相（三相溶液の下層）が透明であった。DTAC と $Fe(CN)_6^{3-}$の間に強い静電相互作用が働き、DTAC が局在する BME 相に $Fe(CN)_6^{3-}$が局在分布した結果と考えられる。一方、SDS ベースの BME では、三相溶液の下層（過剰水相）と BME 相が共に $Fe(CN)_6^{3-}$由来の黄色を呈していた。SDS と $Fe(CN)_6^{3-}$に働く静電反発が、BME 中の $Fe(CN)_6^{3-}$を過剰水相側に追い出すことで低濃度化させている可能性がある。

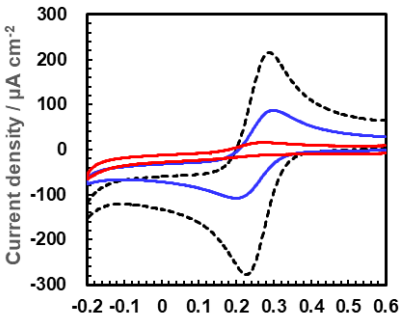


Fig. 1 Cyclic voltammograms of 2.5 mM $Fe(CN)_6^{3-}$ dissolved in 1.1 M NaCl aq.(black), SDS-based BME (blue), and DTAC-based BME (red).

図 1 にフェリシアニド($Fe(CN)_6^{3-}$)の CV 測定結果を示す。水溶液中では、還元ピーク電流値が 678 μA cm^{-2} であり、ピークセパレーション(ΔE)は 62 mV であることから可逆な電気化学反応が生じていることが確認された。一方、DTAC ベースの BME では、三相溶液中の $Fe(CN)_6^{3-}$が BME 相に局在しているにもかかわらず、ほとんど還元ピークが見られなかった。このことは、$Fe(CN)_6^{3-}$が DTAC に吸着したことで拡散速度が極めて低下しているか、あるいは DTAC が酸化 GC 表面に吸着して反応阻害をしている可能性が考えられる。一方、SDS ベースの BME では還元ピーク電流値が 306 μA cm^{-2} と半減し、ΔE は 95 mV に増加した。このメカニズムはまだ明らかではない。以上より、界面活性剤とイオン性化合物の間に働く静電相互作用が、$Fe(CN)_6^{3-}$の分布や分子運動に影響を与えることは明らかである。

(1) S.Shiba, S. Hirabayashi, O. Niwa, D. Kato, M. Kunitake, and M. Matsuguchi, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**(8), 7750 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A05

濃厚溶液中における電気化学反応(1)

○青柳拓樹[1]、戸井田　凪[1]、郡司貴雄[1]、松本　太[1]
（神奈川大工[1]）

Electrochemical Reactions in Water-in-Salt Electrolytes
Hiroki Aoyagi[1], Nagi Toita[2], Takao Gunji[1], Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa Univ.[1])

１．目的

近年、金属塩を溶媒に高濃度に溶解させた溶液(濃厚電解質溶液)が電気化学反応の高速化、広い電位窓の発現など様々な付加価値を示すことで注目されている。応用例としては二次電池、めっき反応などがある。電解質塩や溶媒の組み合わせによる様々な機能・機能が報告されているが、電気化学反応の基礎に着目した研究はまだまだ少ない。我々は、基礎的な電気化学反応を用いて濃厚電解質溶液中における電気化学反応を検討している。本講演では、濃厚電解質溶液における酸素還元反応(ORR)を検討した結果を報告する。

２．実験

金属塩として、リチウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、カルシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(CaTFSI)、塩化カルシウム($CaCl_2$)、塩化リチウム(LiCl)、塩化カリウム(KCl)などを用いた。これらの金属塩を超純水に所定濃度になるように溶解させて、電解質溶液とした。金属塩を溶解させる時には、溶解過程において、溶解させる温度、時間を様々に変えて電解質溶液とした。電気化学測定においては、参照電極として市販のカロメル電極(RE-2BP, BAS 製)を、作用電極はグラッシーカーボン(GC)電極を、対極には白金線を用いた。電解質溶液に酸素ガスをバブリングすることにより、酸素飽和状態の溶液における ORR に関するボルタモグラムをポテンショスタットを用いて測定した。

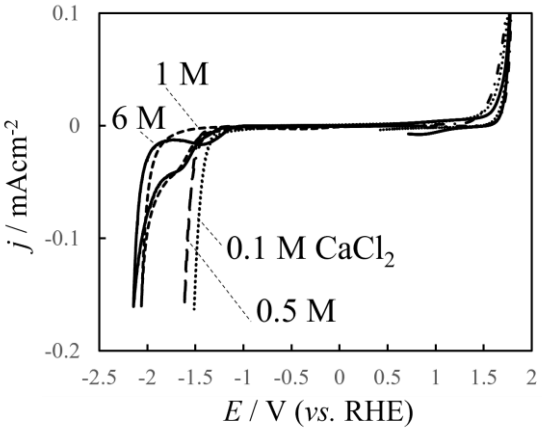


Fig. 1 Cyclic voltammograms in $CaCl_2$ aqueous solutions under argon atmosphere to determine potential windows with GC electrodes at 10 mVs^{-1}

３．結果および考察

Fig.1 に $CaCl_2$ 水溶液における $CaCl_2$ 濃度の違いによる電位窓の変化を示している。正電位側の電位窓は $CaCl_2$ の濃度に依って変化しないが、負電位側の電位窓は $CaCl_2$ の濃度が高くなると、水素発生に関する電位が負側へ移動していくことが観察され、$CaCl_2$ の濃厚溶液においての電位窓の拡張が確認できた。LiTFSI の溶液においても同様の挙動を観察することができた。次に、これらの溶液で ORR を検討した。電位窓が違った大きさで観察される $CaCl_2$ 水溶液における ORR に関するボルタモグラムを Fig.2 に示す。0.1 M $CaCl_2$ の水溶液における酸素還元反応は、-0.5 V 付近に 1 段階目の還元波($O_2 \rightarrow H_2O_2$)、-1 V 付近に 2 段目の還元波($H_2O_2 \rightarrow H_2O$)を示しており、-1.5 V 付近から大きな還元反応は水素発生に関する還元電流と考えられる。$CaCl_2$ の濃度が高くなるに従って、1 段目、2 段目の還元波が負電位側へシフトしていくことが見られた。また、還元電流が劇的に小さくなる挙動が観察された。様々な金属塩を用いた電解質溶液において、電解質の濃度の違いによって ORR の挙動が大きく違ってくることが確認できた。講演では、金属塩の性質と ORR 特性の変化の関係について検討した結果を詳しく報告する。

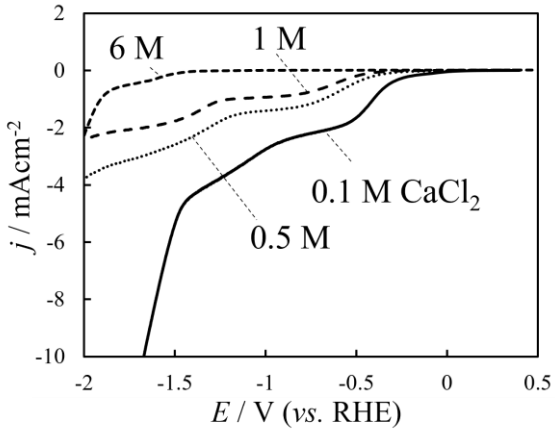


Fig. 2 Rotating disk electrode measurements for oxygen reduction reaction in oxygen-saturated $CaCl_2$ aqueous solutions with GC electrodes at 10 mVs^{-1} and 2000 rpm.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション2(学生講演)

座長:近藤 剛史(東京理科大学)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:15 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A06(学生講演)] Simultaneous determination of ozone and free chlorine on the boron-doped diamond electrode

○彭 真[1]、イルハム イルハム[1]、赤井 和美[1]、冨﨑 真衣[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶応義塾大学）

10:30 ～ 10:45

[1A07(学生講演)] Mo修飾ホウ素ドープダイヤモンドを用いた窒素の電解還元によるアンモニア生成

○倉持 智[1]、フィオラニ アンドレア[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学）

10:45 ～ 11:00

[1A08(学生講演)] Ptーランタノイド合金の創出と ORR活性

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

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1A06

ホウ素ドープダイヤモンド電極によるオゾンおよび遊離塩素の電気化学的な同時検出

〇彭真，イルハム，赤井和美，冨﨑真衣，栄長泰明（慶大理工）

Simultaneous Electrochemical Detection of Ozone and Free Chlorine with a Boron-doped Diamond Electrode

Zhen Peng, Irkham, Kazumi Akai, Mai Tomisaki, Yasuaki Einaga (Keio University)

１．目的

O_3 and free chlorine play significant roles in disinfection and organic degradation. There are numerous reports about their mixed-use, yet detection of the residual concentrations is not easily accomplished, whilst the interactions between them remain unclear. Electrochemical detection for O_3 and free chlorine is a promising method. However, their reduction/oxidation peak position is distributed over a broad potential range from around -0.5 to 1.4 V,[1-3] which means the electrode needs to have an extremely wide potential window. Boron-doped diamond (BDD) has an excellent wide potential window, which entirely covers the required potential range. On the other hand, it is hoped that its chemically inert surface and low background current will enhance the possibility to accurately and simultaneously detect O_3 and free chlorine. Based on it, the interaction mechanisms are expected to be revealed.

２．実験

1% BDD, fabricated by microwave plasma chemical vapor deposition, is used as the electrode owing to its wide potential window and stability for the simultaneous detection of three strong oxidants. The characterization of BDD was conducted by scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. After a pretreatment at -3.5 V for 50 s to generate a H-terminated surface, cyclic voltammetry from -1.7 V to 1.7 V was conducted to record the electrochemical characteristics of O_3 and free chlorine in aqueous solutions with various pH in a three-electrode system. It is noted that all the electrochemical tests in the electrolytes containing O_3 water were started around 80 s after taking fresh O_3 water from the O_3 generator, followed by UV measurements at around 100 s to confirm the O_3 concentration in each experiment.

３．結果および考察

Only when the pH is below 5, up to 180 min after mixing, can precise measurements of the peak at 0.35 V for O_3 be done, even in the presence of free chlorine which exists in the form of HClO. During this period, HClO also remains stable and can be accurately monitored at -0.78 V after the O_3 concentration has fallen to 0 ppm. The mechanism indicates that hydroxy radicals are generated after O_3 reduction, which oxidizes the H-terminated BDD surface converting it to an O-terminated surface. This proves to be unfavorable for the reduction of HClO at the BDD electrode.

When the pH is set higher to 6, the depletion time for O_3 in a mixture is much shorter than in the acidic solution. The reduction peak for O_3 has already disappeared after only 5 min. This is because the O_3 is consumed by ClO^- through a fast chemical reaction. The residual concentration of free chlorine (HClO and ClO^-) can be accurately determined from the peaks at -0.55 and 1.41 V when the O_3 has been entirely consumed by ClO^-.

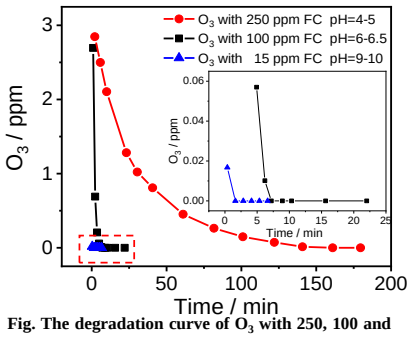


Fig. The degradation curve of O_3 with 250, 100 and 15 ppm free chlorine in acidic (red line), basic (black line) and quasi-neutral (blue line) solution.

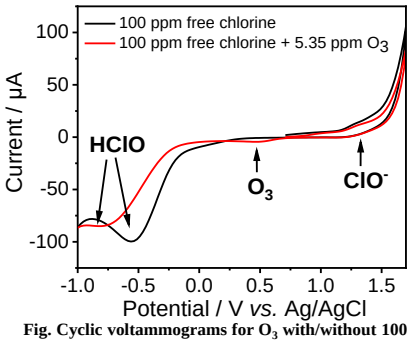


Fig. Cyclic voltammograms for O_3 with/without 100 ppm free chlorine (HClO and ClO^-) at pH=6-6.5.

(1) T. Watanabe, K. Akai and Y. Einaga, *Electrochem. Comm.*, 2016, **70**, 18-22.
(2) Y. Ishii, T. A. Ivandini, K. Murata and Y. Einaga, *Anal. Chem.*, 2013, **85**, 4284-4288.
(3) M. Murata, T. A. Fujishima and Y. Einaga, *J. Electroanal. Chem.*, 2008, **612**, 29-36.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A07

Mo 修飾 BDD を用いた窒素の電解還元によるアンモニア生成

○倉持智，フィオラニアンドレア，栄長泰明（慶應大）

Ammonia production by electroreduction of nitrogen using Mo-modified BDD

Satoru Kuramochi, Andrea Fiorani, and Yasuaki Einaga (Keio Univ.,)

１．目的

現在、アンモニアの生産はハーバー・ボッシュ法によって賄われているが、これは厳しい条件を必要とし、大量の二酸化炭素を排出しているのが現状である．そのため、窒素の電解還元によるアンモニア生成がより環境にやさしい方法として注目されているが、現状そのファラデー効率などの結果は十分なものであるとはいい難い[(1)]．そこで本研究では、最適な電極システムの構築を目的とした．はじめに、窒素の電解還元用の電極として報告例のある Mo[(2)]を用い、検討を行った．さらに、より効率を高める試みとして、Mo の微粒子化による効果を期待するとともに、安定性、耐久性等に優れたホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極を支持体とする Mo 修飾 BDD の作製を行った．窒素の電解還元のファラデー効率の電位依存性等について、Mo 電極、Mo 修飾 BDD 電極のそれぞれを用いた検討を行い、比較した．

２．実験

金属 Mo 板を作用極、DSA(IrO_2&Ta_2O_5)電極を対極、銀塩化銀電極を参照電極として、作用極側溶液(0.2 M Li_2SO_4 水溶液 50 mL)に窒素を溶存させ、各電位(-0.7～-1.1 V *vs.* Ag/AgCl)にてクロノアンペロメトリで 2 時間還元を行った. 電解還元により生成したアンモニアは、インドフェノール青吸光光度法を用いて定量した. また同様に、モリブデン酸イオンを含んだ溶液を-1.5 V *vs.* Ag/AgCl の電位において 20 分間還元することで BDD 電極表面に Mo を電着させた Mo 修飾 BDD を作製し、これを作用極とした場合の各電位(-0.4～-0.8 V *vs.* Ag/AgCl)における電解還元を行った．

３．結果および考察

金属 Mo 電極を用いて、0.2 M Li_2SO_4 水溶液中にてさまざまな電位において窒素還元を行ったところ、アンモニア生成が確認された．ファラデー効率は-0.8 V *vs.* Ag/AgCl において最高値 3.28%を示し、-0.8 V 以外の電位での電解還元においては、ファラデー効率は小さくなることが分かった(図)．これは電位が卑になるほど窒素還元は起きやすくなるが、同時に競合反応である溶液中のプロトン還元も激しくなり、窒素還元が阻害されるためだと考えられる．

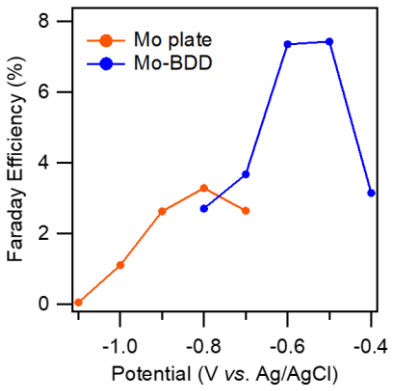


図. 金属Mo板とMo修飾BDDの窒素還元ファラデー効率の電位依存性

次に、Mo 修飾 BDD を用いた場合、ファラデー効率は-0.5 V *vs.* Ag/AgCl において最高値 7.43%を示した．これは、金属 Mo 板を電極とした場合よりも貴な電位で反応が進行しており、ファラデー効率は 2 倍以上の値を示した．これは、修飾による微粒子構造や Mo の酸化数の違いの影響によるものであると考えられる．すなわち、Mo の価数を制御した電極や、他の条件で作製した Mo 修飾 BDD を用いることによって、より高効率なアンモニア生成も期待される．

(1) C. Guo, et. Al, Energy Environ. Sci. **11**, 45-46 (2018).
(2) X. Guo, X. Wan, and S. Jianglan, Cell Reports Physical Science. **100447**, 1-24, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A08

Pt-ランタノイド合金の創出と ORR 活性

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

Preparation of Pt- Lanthanide alloys and their ORR activity

Shino Tanaka,[1] Tomoki Inagawa,[1] Kaito Otsuka,[1] Futoshi Matsumoto[1] and Takao Gunji[1] (Kanagawa Univ.[1])

１．目的

固体高分子型燃料電池のカソード側で進行する酸素還元反応(ORR)は Pt 電極触媒上で進行する．今まで Pt と 3*d* 遷移金属の組み合わせやコアシェル化など, Pt 触媒の質量活性の向上を目指す研究が数多く行われてきた．ごく最近では, Pt と希土類元素を合金化(Pt-*RE*; *RE* = LA, Sm, Gd, Tb など)することで, 極めて高い触媒活性を示すことが報告されている.[1] しかし, 化学合成法による Pt と希土類元素の合金化およびナノ粒子化は困難を極め, 今まで報告されてきた Pt-*RE* 触媒のほとんどはバルク体であり, 化学合成による Pt-*RE* の報告例は少ない．そこで本研究では Pt ナノ粒子を含む非プロトン性溶媒中で *RE* の前駆体を強力な還元剤によって還元させることで, Pt-*RE*(*RE* = La, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy)を合成することを試みた．また, 合金化した触媒の ORR 活性の検討を行った．

２．実験

ナスフラスコ内にカーボン上に高分散担持している Pt ナノ粒子を量り取り, 不活性雰囲気下で溶媒中に 1 時間分散させた．次にナスフラスコ内の Pt ナノ粒子に溶媒と前駆体を分散させたものを少しずつ滴下し，さらに 1 時間分散させた．その後, 添加剤を加え, 一晩攪拌しながら保持した．合成した粉末に超脱水メタノールを入れて 10 分間、2 回遠心分離を行った．最後に得られた粉末を 4 時間真空乾燥し, 環状電気炉を用い, Ar 雰囲気下で 500 ℃ もしくは 800 ℃ で焼成を施した．

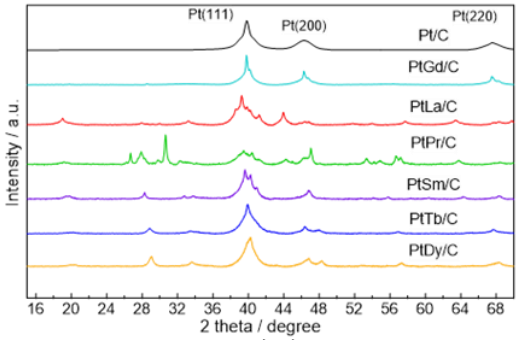


Figure 1 Pt/C および合成した Pt-L/C の X 線回折図

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt/C および得られた PtLa/C, PtPr/C, PtSm/C, PtGd/C, PtTb/C および PtDy/C の焼成後の XRD 結果を示す. PtLa/C, PtPr/C, PtSm/C, PtTb/C および PtDy/C の場合, 800 ℃ で焼成することで焼成前と異なる回折パターンを得ることができた．このことから, Pt との合金が得られたと考えられる．また, すべての合成した触媒においてナノ粒子でカーボン上に分布していることも確認している．一方で PtGd/C の場合, 800 ℃ で焼成を施した場合, 焼成前と比べてほとんど変化がなかった．このことから, 合金化はされていないと判断した．合金化が確認できた Pt-*RE* (*RE* = La, Pr, Sm, Tb, Dy)において酸素還元反応における質量活性および表面比活性を求めた結果, 最も活性が良かった希土類元素が La であった(Fig. 2)．そのため，まず PtLa/C において, 焼成温度と構造の関係性を検討した．

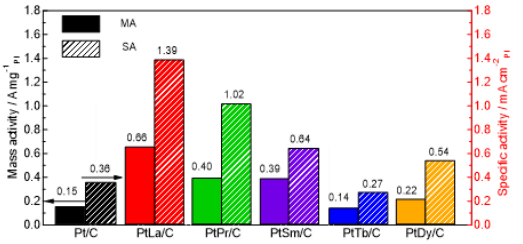


Figure 2 各触媒の質量活性および表面比活性

Fig. 3 に Pt/C と PtLa/C の酸素還元反応のボルタモグラムおよび質量活性と表面比活性を示す．従来使用されている Pt/C の質量活性は 0.15 A mg^{-1} であったが, 合成した PtLa/C では, La の添加や焼成で粒径が肥大したにもかかわらず 0.66 A mg^{-1} と従来の Pt の約 4.4 倍の質量活性を示した．発表では合成した PtLa/C の電子状態を踏まえての考察についても報告する．

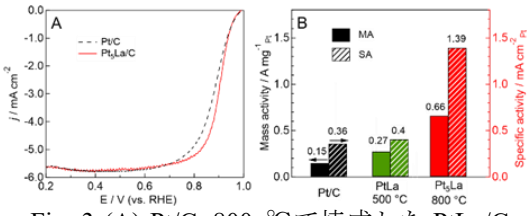


Fig. 3 (A) Pt/C, 800 ℃で焼成した PtLa/C の酸素還元反応および(B)各触媒の質量活性および表面比活性

(1) Escudero-Escribano et al., *Science* 2016, **352**, 73

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:北村 房男(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 11:15 ～ 12:00 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A09(学生講演)] Niと Feを導入したタングステン酸化物の OER特性とその pH依存性

○平岡 英憲[1]、武田 愛理[1]、中山 雅晴[1]、東 正信[2] （1. 山口大学、2. トクヤマ）

11:15 ～ 11:30

[1A10(学生講演)] **Enhanced efficiency and stability in Sn-based perovskite solar cells by trimethylsilyl halide surface passivation**

○zhang zheng[1]、Muhammad Kamarudin[1]、Ajay Baranwal[1]、Chen Mengmeng[1]、Shen Qing[1]、早瀬 修二[1] （1. 電気通信大学）

11:30 ～ 11:45

[1A11(一般講演)] スルホネート基をもつ小分子や高分子の裸および修飾 Au電極への吸着と付着

○相樂 隆正[1]、松岡 大地[1]、牟田 光太朗[1] （1. 長崎大院工）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1A09

Ni と Fe を導入したタングステン酸化物の OER 特性とその pH 依存性

○平岡英憲[1]，武田愛理[1]，中山雅晴[1]，東　正信[2]（山口大学[1]，トクヤマ[2]）

OER Activity of Tungsten Oxides Incorprated with Ni and Fe and Its pH dependence

Hidenori Hiraoka,[1] Airi Takeda,[1] Masaharu Nakayama,[1] and Masanobu Azuma[2]
(Yamaguchi Univ.,[1] Tokuyama Corp.[2])

１．目的　酸素発生反応(OER)は多くのエネルギー変換反応に共通するアノード反応だが、4 電子移動に由来する反応の遅さが各種システムの効率を制限している。貴金属電極触媒は高い OER 活性を有するが、実用化の観点から遷移金属元素を利用した触媒設計が望ましい。中でも水熱合成による NiFe 酸化物は OER に対して高い触媒活性をもつことが知られている [1]。一方、我々は常圧で簡易なポリオール法を用いてタングステン酸化物に複数の遷移金属を導入することにより OER のベンチマーク触媒である RuO_2 に匹敵する性能がもたらされることを報告した [2]。本研究では Ni と Fe を導入したタングステン酸化物をジエチレングリコール中で合成し、アルカリ水電解および食塩電解に適用することで OER および塩素発生(CER)に対する活性とその pH 依存性を明らかにした。

２．実験　pH 5.5 に調整したジエチレングリコールに総モル 5 mmol の $M(CH_3COO)_2$ (M = Fe^{2+}, Ni^{2+})を加え、さらに 5 mmol の Na_2WO_4 を溶解した。この混合溶液を激しく撹拌しながら、220℃で 1 時間還流した。室温まで冷却した後、生成物を酢酸、エタノールおよび蒸留水で洗浄し、室温で 5 時間真空乾燥することで触媒粉末を得た。得られた触媒粉末をナフィオン、導電性カーボンと混練し、触媒インクとして回転ディスク電極上にキャストした。アルカリ水電解は 1.0 M KOH 水溶液中、アルカリ食塩電解は NaOH(1.0~0.01 M)を含む 0.5 M NaCl 水溶液中、LSV により行った。

３．結果および考察　Fig. 1 は Fe^{2+}(a)、Ni^{2+}(b)、および両者の等モル混合物(c)を含む Na_2WO_4 溶液から合成した触媒粉末の XRD パターンである。a はウォルフレマイト相に帰属される。b と c は a とは異なるブロードな回折パターンを示した。これらの触媒粉末は加熱処理するとウォルフレマイト相に特有のパターンを示したことから、同じ組成で結晶化が進んでいない未発達のウォルフレマイトであると推察される。c の XPS スペクトルにおいて Ni 2p と Fe 2p 領域にピークが観察され、両元素がタングステン酸化物に導入されたことが明らかになった。この生成物を合成法とモル比に基づいて $p\text{-}Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ と表す。

Fig. 2 は各触媒の 1.0 M KOH 水溶液中での LSV である。比較のため、市販 IrO_2 の LSV を同図に付す。$p\text{-}Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ において最も卑側から OER 電流が観察され、10 mA cm^{-2} 到達時の過電圧は 297 mV と見積もられた。この結果から、触媒を $p\text{-}Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ に固定し、アルカリ食塩電解における OER/CER 特性を調べた。Fig. 3 は $p\text{-}Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ 触媒の異なる pH に調整した 0.5 M NaCl 水溶液中での LSV である。pH 13 以上では 1.5 V 付近からアノード電流が見られ単調に増大したが、pH 12 では約 20 mA cm^{-2} でプラトーが観察された。これは、アルカリ条件下の OER の反応基質である OH^-の電極表面での消費と拡散による供給が同じ速度で起こったためと考えられる。さらに電位を貴にすると約 2.2 V から電流が再び増大し、NaOH 無しの NaCl の応答と一致した。この電流応答は pH 12 を境に反応基質が OH^-から H_2O に切り換わったことを表している [3]。CER 効率もまた pH<12 で増大することから、CER は H_2O の酸化と競合すると理解される。

1) M. Gong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 8452-8455 (2013).
2) A. Takeda *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **120**, 106834 (2020).
3) T. Nishimoto *et al.*, *J. Catal.*, **391**, 435 (2020).

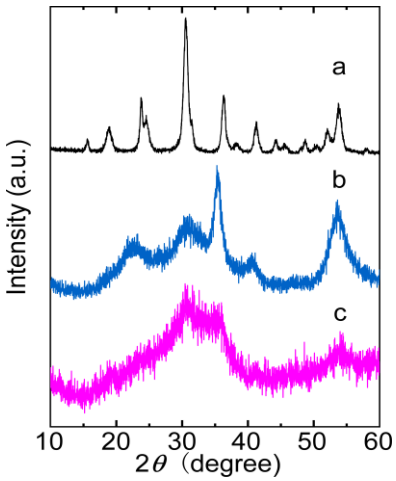


Fig. 1 XRD patterns of the samples synthesized with Na_2WO_4 and acetate salts of Fe^{2+}(a), Ni^{2+}(b), and Fe^{2+}+Ni^{2+}(c).

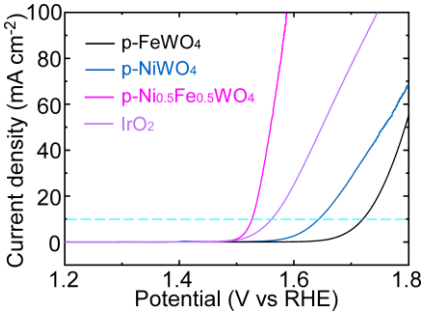


Fig. 2 LSVs of the indicated catalysts taken in 1.0 M KOH solution at a scan rate of 1 mV s^{-1}.

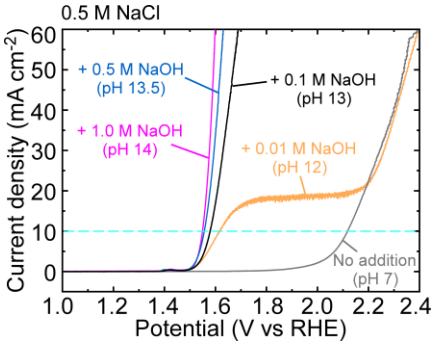


Fig. 3 LSVs of the indicated catalysts taken in 0.5 M NaCl solution with and without NaOH (1.0 ~ 0.01 M) at a scan rate of 1 mV s^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Enhanced efficiency and stability in Sn-based perovskite solar cells by trimethylsilyl halide surface passivation

Zheng Zhang [a,*], Muhammad Akmal Kamarudin,[a,]Ajay Kumar Baranwal,[a a] Chao Ding Mengmeng Chen, [a, *] Qing Shen,[a *] Shuzi Hayase[a,*]

a. Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communication, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo,182-8585, Japan

ABSTRACT: Lead free tin perovskite solar cells (PKSCs) is the most suitable alternative candidate for conventional lead perovskite solar cells. However, the efficiency and the stability are insufficient, mainly because of the poor film quality and numerous defects. Here we introduce an efficient strategy based on a simple trimethylsilyl halide surface passivation to increase the film quality and reduce the defect density. At the same time, a hydrophobic protective layer on the perovskite surface is formed, which enhanced the PKSCs' stability. The efficiency of the solar cell after the passivation was enhanced from 10.05 % to 12.22% with the improved open-circuit voltage from 0.57 V to 0.69 V. In addition, after 92 days of storage in N_2 filled glovebox, the modified T-PKSCs demonstrated high stability maintaining 80% of its initial efficiency. This work provides a simple and widely used strategy to optimize the surface/interface optoelectronic properties of perovskites for giving more efficient and stable solar cells and other optoelectronic devices.

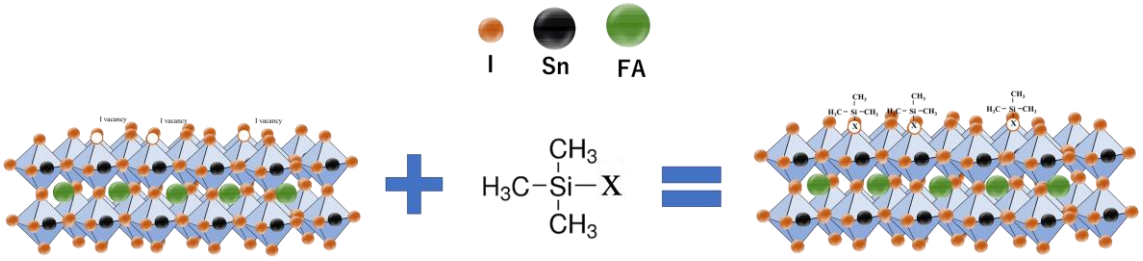


Figure 1 One of possible explanations of Me_3SiX surface passivation

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A11

スルホネート基をもつ小分子や高分子の裸および修飾 Au 電極への吸着と付着

○相樂隆正，松岡大地，牟田光太朗（長崎大院工）

Adsorption and Adhesion of Small and Macro Molecules Possessing Sulfonate Groups on Electrode Surfaces
Takamasa Sagara, Daichi Matsuoka, Koutaro Muta (Nagasaki Univ., Grad. School of Engineering)

1．目的

裸の電極表面やイオン電荷をもつ電極表面超薄膜に、表面イオン電荷をもつソフトマターが水溶液側から近づいて生じる静電相互作用を考える。ソフトマター側のアニオンサイトとして、pH に依存しない強電解質の共役塩基の代表はスルホネート基（$-SO_3^-$）である。裸の金属電極は、最大±30 μC cm^{-2} の表面電荷を pzc との電位差に対応して持ち得る。イオン電荷をもつ分子の単層の電荷密度もそれに近い。そのため、誘電率が高い水中においても、電極と$-SO_3^-$基を密集した物質とを接近させた状態で、電極電位の変化が静電相互作用を主とする巨視的な付着エネルギーの変化をどれだけ生むことができるのか、興味深い。巨視的付着力の電気化学スイッチングへの応用も期待できる。水中に分散した Nafion と Pt 電極との相互作用における静電的効果に言及した報告はある[1]が、巨視的ソフトマターとしての電極への吸着・付着がどのように電位依存するのか、明確な理解は未熟である。

本研究は、$-SO_3^-$基をもつ小分子や高分子の Au(111)電極表面への吸着に加え、フェロセン SAM 修飾金電極と$-SO_3^-$基をもつ Nafion 膜表面などとの相互作用を実験的に検討し、上記の課題への足掛かりを得ようとするものである。そのため、*p*-トルエンスルホネート(PTS^-)、オクチルベンゼンスルホネート(OBS^-)、ポリスチレンスルホネート(PSS^-)の Au(111)電極表面への吸着の測定から、アルキル鎖の付加や高分子化の効果を検討した。また、Au 多結晶電極上フェロセン末端アルキルチオール SAM(Fc-SAM)への、Nafion など$-SO_3^-$基をもつ種々の分子の付着の効果を検討した。

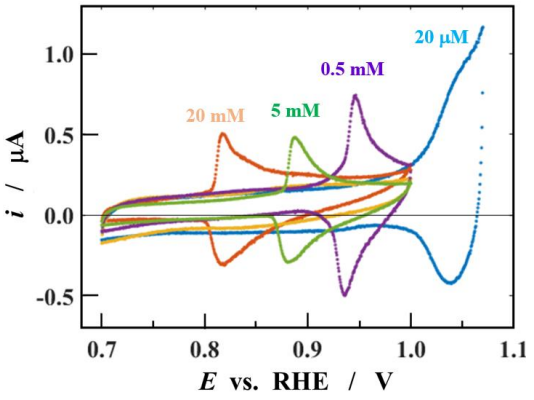


Fig. 1. CVs at 20 mV s^{-1} for an Au(111) electrode in PTS^- potassium salt + 50 mM $KClO_4$ solution.

2．実験

単結晶 Au(111)電極(表面積 0.275 cm^2)での測定では RHE を、Au 多結晶電極での測定では Ag/AgCl/sat-KCl を参照極として用い、室温アルゴンガス雰囲気下で行った。

3．結果および考察

PTS^-カリウム塩水溶液中 Au(111)電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig. 1 に示す。立ち上がりが鋭い吸脱着波を顕わに示したが、20 μM では Au 表面酸化と重なり、その濃度未満では界面微分容量からも吸着は検出できなかった。一方、PSS^-では pzc より 0.3 V 以上 negative な電位でも緩慢な吸脱着応答を与えた。しかし、OBS^-が示すアルキル鎖を含んだ相変化が鋭く起こることによる応答の重畳は観られなかった。

Fig. 2 の CV が示すように、Fc-SAM の上に Nafion のキャストフィルムを被覆した系だけでなく、膨潤した Nafion 膜を押し付けた系でも、ポリマー表面の$-SO_3^-$基が、Nafion 膜を透過してきた ClO_4^-と競争して、酸化生成したフェロセニウムカチオンとのイオン対生成相互作用を起こすことがわかった。なお、ClO_4^-の Nafion 膜透過能は、Gómez-Marín らの報告[2]と矛盾が無い。

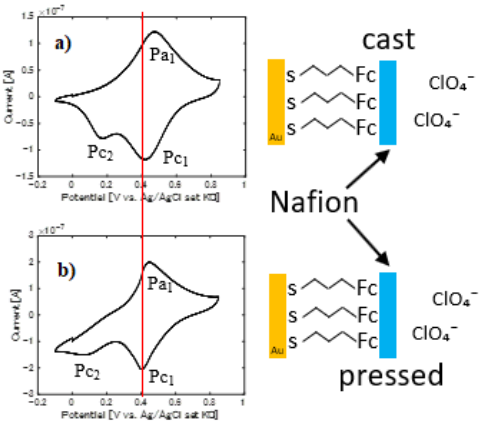


Fig. 2. CVs at 50 mV s^{-1} for Fc-SAM(C11)-covered poly-Au electrode in 50 mM $KClO_4$ solution with a) a Nafion cast film on the SAM and b) a Nafion film physically pressed to the electrode.

参考文献：
[1] T. Matsuda, K. Ikeda, K. Uosaki, *Langmuir* **2013**, *29*, 2420.
[2] A. M. Gómez-Marín, A. Berná, J. M. Feliu, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, ***114***, 20130.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:45 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A12(一般講演)] カーボンナノチューブを用いた白金フリー電池触媒のデザイン・作製

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

13:00 ～ 13:15

[1A13(学生講演)] 血中テオフィリン濃度の長期測定を目指した導電性ダイヤモンドライクカーボン(DLC)電極のファウリング耐性評価

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

13:15 ～ 13:30

[1A14(学生講演)] プラズマ処理含窒素カーボン薄膜を用いた血清タンパク存在下での電気化学分析

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

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1A12　カーボンナノチューブを用いた白金フリー電池触媒のデザイン・作製

Pandian Ganesan[1], Chaerin Kim[1], Aleksandar Staykov[1],Hiroaki Shu[2], 上島 貢[2], ○中嶋直敏[1]（九大[1], 日本ゼオン[2]）

Design and Fabrication of a carbon nanotube-based Pt-free metal catalyst

Pandian Ganesan,[1] Aleksandar Staykov,[1] Hiroki Shu, [2] Mitsugu Uejima,[2] and Naotoshi Nakashima[1]
(Kyushu Univ.,[1] ZEON Co.[2])

１．目的

The development of a cost-effective, efficient and durable bifunctional electrochemical catalyst for the oxygen reduction and oxygen evolution reactions is a key factor for the commercialization of efficient and cost-effective energy conversion and storage devices, such as the zinc-air battery, and water electrolyzer. Here we report the design and synthesis of a carbon nanotube-based Pt-free hybridized catalyst with high ORR and OER performances and their application to Zn-air battery with high performance.

２．３．実験結果および考察

In recent years, a sustainable and low-carbon emission energy chain has attracted much attention. Toward the goal, the development of Pt-free metal electrocatalysts for fuel cells, water splitting and batteries with high performance, durability, and scalability is a strong social demand for the next-generation eco-friendly energy society[1]. Recently, we have have reported i) nanocarbons /iron phthalocyanine (II) hybrids with well-defined nanostructures that show excellent efficiency and durability for oxygen reduction reaction (ORR)[2,3], ii) decorating unoxidized-carbon nanotubes with homogeneous Ni-Co-spinel nanocrystals that show superior performance for oxygen evolution (OER) and oxygen reduction reactions[4] and iii) Fe^{III}-doped nickel sulfides/carbon nanotube hybrid catalyst for alkaline electrolyte membrane water electrolyzer and enhanced Zn-air battery performance[5].

In this study, we report the design and synthesis of a non−precious metal−coordinated polymer, and then a nanocarbon (Vulcan, porous carbon, 2−differernt multi−walled carbon nanotubes, or single−walled carbon nanotubes) as the conducting support was combined to prepare seven different catalysts. The catalysts were found to act as an efficient catalyst for oxygen reduction reaction (ORR), and oxygen evolution reaction (OER). The present study is of importance in the development of advanced energy materials in batteries and molecular catalysis.

References

[1] N. Nakashima (Editor), “Nanocarbons for Energy Conversion-Supramolecular Approach-”, Springer, **2018**, pp. 1-564.
[2] J. Yang, J. Tao, T. Isomura, H. Yanagi, I. Moriguchi, N. Nakashima, *Carbon*, **2019**, *145*, 565-571.
[3] J. Yang, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 1184-1191
[4] J. Yang, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, art.no.45384.
[5] P. Ganesan, A. Staykov, H. Shu, M. Uejima, N. Nakashima, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 10961-10975.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A13

血中テオフィリン濃度の長期測定を目指した導電性ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 電極のファウリング耐性評価

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

Evaluation of Fouling Resistance of Conductive Diamond-Like Carbon (DLC) Electrodes for Long-Term Measurement of Theophylline Concentration in Blood

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

１．目的

ダイヤモンドライクカーボン (DLC) は、化学的安定性や生体親和性に優れていることから、生体からの物質検出を行う電気化学センサーの電極材料として有用である[1]。電気化学検出により、生体中での薬剤のリアルタイムモニタリングへの応用も可能となるが、血中での電気化学検出では、タンパク質などが電極表面に付着することにより感度の低下を引き起こすファウリングが問題となる。本研究では、ファウリング抑制が期待できる DLC 電極をウシ血漿及びウシ全血中に浸漬し、ぜんそく治療薬であるテオフィリンのウシ血液中からの検出特性を評価した。

２．実験

HiPIMS 法により導電性 Si 基板上に DLC 薄膜を成膜し、DLC 電極を作製した。DLC 成膜時の基板電圧を 50, 75, 90, 150 V とし、テオフィリン検出用電極としての最適条件を検討した。ウシ血漿にテオフィリンを溶解させ、0, 50, 100, 200, 250 μM のテオフィリン溶液を調製した。これらの溶液に、作製した DLC 電極を 3 時間浸漬して、1 時間ごとに CV を行い、浸漬時間に対する検量線の傾きの変化を調べた。更に、0-250 μM のテオフィリンを溶解したウシ全血に DLC 電極を 18 時間浸漬させ、全血浸漬の 3, 6, 9, 18 時間後に DPV を行った。

３．結果および考察

基板電圧 50, 75, 90, 150 V で作製した DLC の XPS を測定し、C 1s スペクトルの波形分離を行ったところ、sp^3/sp^2 炭素比は 90 V で最も大きかった (それぞれ 0.441, 0.542, 0.636, 0.581) 。これらの DLC 電極を用いて CV を行い、検量線を作製した結果、血漿に 0-3 時間浸漬した際の検量線の傾きの減少率は、90 V で最も小さかった (それぞれ 46.4, 22.0, 3.96, 10.5%) 。これは、π-π 相互作用により血漿中のタンパク質が電極表面に吸着しやすくなるため、sp^2 炭素成分が最も少ない、基板電圧 90 V で作製した DLC 電極で最も検量線の傾きの減少率が小さかったと考えられる。基板電圧 90 V の DLC 電極をウシ全血中に 18 時間浸漬した後に DPV を行ったところ、直線性のある検量線を得ることができ (Fig. 1.) 、全血浸漬後 3–18 時間における検量線の傾きの変化率は±10%以内であることが分かった。更に、浸漬時間 3–18 時間での 100 μM における相対標準偏差を算出したところ、いずれの浸漬時間においても 5%以内であることが分かった。これは、DLC の表面が平滑であることから、電極表面への血液中のタンパク質の吸着が抑制され、ファウリングの影響が軽減されたからであると考えられる。これらのことから、DLC 電極は、血液中での長期的なテオフィリン濃度測定に応用可能であることが示唆された。

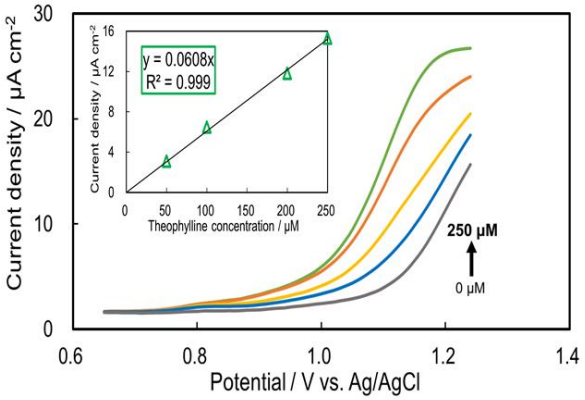


Fig. 1. DPVs for 0–250 μM theophylline in bovine blood at DLC electrode (90 V) after immersion for 18 h. Inset indicates the calibration curve.

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A14

プラズマ処理含窒素カーボン薄膜を用いた血清タンパク存在下での電気化学分析

○太田 早紀[1]，小澤 友範[1]，芝 駿介[2]，矢嶋 龍彦[1]，鎌田 智之[3]，加藤 大[3]，丹羽 修[1]
（埼玉工大[1]，愛媛大[2]，産総研[3]）

Electrochemical Detection in the Presence of Serum Proteins by Plasma-treated Nitrogen-doped Carbon Film Electrodes

Saki Ohta,[1] Tomonori Ozawa,[1] Shunsuke Shiba,[2] Tatsuhiko Yajima,[1] Tomoyuki Kamata,[3] Dai Kato,[3] and Osamu Niwa[1]
(Saitama Inst. Tech.,[1] Ehime Univ.[2], AIST[3])

１．目的

カーボン材料は導電性に優れ、金や白金と比較して電位窓が広く加工が容易であることから電気化学センサの電極材料として環境、医療、食品などの幅広い分野で用いられている．しかしながら、疎水性の低分子や分子量の大きい分子を含む溶液中での電気化学分析では、疎水性相互作用により電極表面に分子が吸着し、感度の低下を招く．我々はこれまでに、超平坦なカーボン薄膜電極にプラズマ処理を施し、窒素や酸素を含む親水的な官能基を電極表面に導入することで、高濃度のウシ血清アルブミン（BSA）の吸着を抑制することに成功した[1]. 本研究ではカーボン薄膜電極に水及びアンモニア水の水蒸気雰囲気下でプラズマ処理を施した．処理した電極を用いてヒト血清アルブミン、γ-グロブリンの血清タンパク質存在下でアセトアミノフェン（APAP）のサイクリックボルタンメトリ（CV）測定を行い、血清タンパク質による吸着汚染耐性を評価した.

２．実験

アンバランストマグネトロンスパッタ法で作製したスパッタナノカーボン薄膜電極に水（H_2O）及びアンモニア水（NH_3/H_2O）の二種類の水蒸気雰囲気下でプラズマ処理を施した．H_2O プラズマ処理は超純水をアルゴン（Ar）ガスでバブリングすることで反応管内に水蒸気を送り、出力 100 W のプラズマで 60 秒間処理を施した．NH_3/H_2O 処理では 10 v/w%のアンモニア水を Ar ガスでバブリングし、アンモニアを含む水蒸気雰囲気下で出力 100 W のプラズマで 60 秒間処理を施した．電気化学測定は、0.1 M のリン酸緩衝液で 50 μM の APAP の CV 測定を行った後、ヒト血清アルブミンを 50 mg/mL、γ−グロブリンを 15 mg/mL 添加し、再度 CV 測定を行った.

３．結果および考察

APAP の CV 測定結果を Fig. 1 の(a)に示す．未処理の電極では APAP のピークセパレーション（ΔE）は 0.551 V であったのに対し、プラズマ処理を施した電極では ΔE が増加した．H_2O プラズマ処理電極では ΔE が 1.042 V であり最も大きくなったことから電極表面の酸素を含む官能基と APAP の OH 基の間で静電反発が生じていると考えられる．次に H_2O 及び NH_3/H_2O プラズマ処理電極で測定した血清タンパク質添加後の APAP の CV 測定結果を Fig. 1 の(b)に示す. H_2O プラズマ処理電極では血清タンパク質存在下で酸化ピークを確認することができたが、還元ピークはみられなかった．これは H_2O プラズマ処理によって電極表面が親水化されたことで血清タンパク質との疎水性相互作用を抑えることができるが、APAP とは静電反発が生じるために感度が低下したと考えられる．一方で、NH_3/H_2O プラズマ処理電極では血清タンパク質の添加前後で ΔE の変化は 0.918 V から 1.057 V であり、酸化還元ともに明瞭なピークを確認することができた．これは NH_3/H_2O プラズマ処理電極の表面が酸素を含む官能基によって親水化されたことに加え、窒素を含む正電荷の官能基と APAP の OH 基の間で静電相互作用が生じ、H_2O プラズマ処理電極よりも感度が良くなったと考えられる.

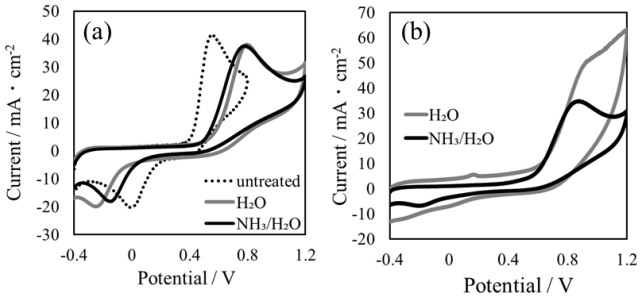


Fig. 1(a)アセトアミノフェンの CV 測定結果，(b)血清タンパク質添加後のアセトアミノフェンの CV 測定結果

(1) Saki Ohta, Shunsuke Shiba, Tatsuhiko Yajima, Tomoyuki Kamata, Dai Kato and Osamu Niwa, *J. Photopolym. Sci. Thechnol*, **32**, 523, (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:芝 駿介(愛媛大学)

2022年3月15日(火) 13:45 ～ 14:30 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A15(一般講演)] グラファイトに吸着した希土類ビスフタロシアニン錯体の電気化学特性

○北村 房男[1] （1. 東京工業大学）

13:45 ～ 14:00

[1A16(学生講演)] 電解重合法によるポリニュートラルレッド修飾電極の作成

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

14:00 ～ 14:15

[1A17(学生講演)] ポリニュートラルレッド修飾電極の水素発生触媒機能

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

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1A15

グラファイトに吸着した希土類ビスフタロシアニン錯体の電気化学特性

○北村房男[1]（東工大[1]）

Electrochemical Properties of a Bis(phthalocyaninato)lanthanide complex adsorbed on nano-graphites

Fusao Kitamura[1] (Tokyo Inst. of Tech.[1])

１．目的

一連のランタノイド元素を中心金属に持つビスフタロシアニン錯体は，2 枚のフタロシアニン環により金属イオンがサンドイッチされた構造（Fig. 1）をもち，通常のモノフタロシアニン錯体と比べてより多くの可逆な酸化還元過程が広い電位領域にわたって現れる．またこれに伴い，溶液色が青，緑，赤・・・と明瞭に変化するため，古来調光デバイスへの応用が検討されてきた。本錯体は，一部の有機溶媒には可溶であるが，水への溶解性は極めて低いため，水溶液中における電気化学挙動の解明およびアプリケーションに関してはあまり研究が進んでいない．本報告では，カーボンナノチューブやグラフェンナノパウダーなどのナノグラファイト材料の表面に錯体を吸着させた複合体を作製し，それらの電気化学挙動を水溶液中において検討した．

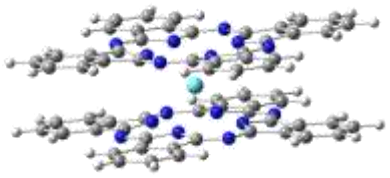


Fig. 1 Molecular structure of lanthanide bisphthalocyanine complex ($LnPc_2$).

２．実験

実験に用いた錯体は，当研究室で合成した，ユウロピウムイオン（Eu^{3+}）を中心金属とし，テトラブチルアンモニウムイオン（TBA^+）を対イオンとするビスフタロシアニン錯体（以下，$TBA[EuPc_2]$と略記する）である．単層カーボンナノチューブ（公称直径 1.1 nm）および高比表面積グラフェンナノパウダーへの吸着は，錯体をメタノールに溶かした溶液に，適当量の吸着基材を投入して超音波照射や機械攪拌をおこなった後，室温で一昼夜放置し，溶液色が完全に無色透明となることで確認した．電気化学測定では，錯体を吸着したこれらの炭素材料をグラッシーカーボンなどの基板電極上へキャストしたものを作用極とし、主に酸性水溶液中でサイクリックボルタンメトリーを実施した。一室型のセルを用い，補助極には白金線，参照極には銀−塩化銀電極を用いた．

３．結果および考察

グラフェンナノパウダーに吸着させた錯体の CV を Fig. 2 に示す．図には−0.05 V と+0.43 V を中心とする 2 組の酸化還元対が現れている．これらは以前に報告した，基板電極上に錯体を直接キャストして作製した多層析出膜の CV で見られたのと同様であるが，電流応答特性が非常に安定であるなどの改善がみられた．このことは，単層カーボンナノチューブに錯体を吸着させた場合でも同様であったが，電流ピークの形状はグラフェンナノパウダーの場合とは若干異なっていた．また，電位掃引範囲を負側に拡げると，正側の対の酸化電流ピークの形状や電流値に変化が生じた（Fig. 2）．こうした挙動は，錯体を有機溶媒中に溶解した場合とはまったく異なる．CV パターンは水溶液の pH によっても大きく変化することから，水素イオンが電極反応に大きく関与していることが示唆され興味深い．

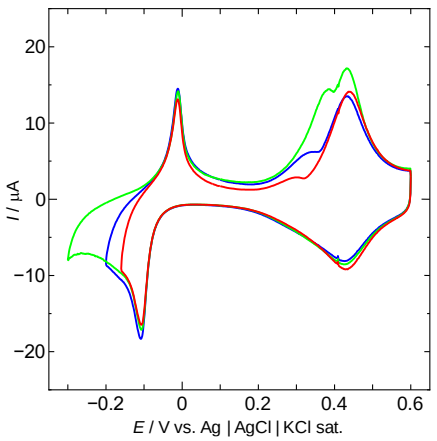


Fig. 2 CVs of $EuPc_2$-deposited graphene nano-powders cast on a GC electrode in aqueous 0.5 M HCl solution. Sweep rate was 50 mV s^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A16

電解重合法によるポリニュートラルレッド修飾電極の作製

○河野大樹[1]，原田祐弥[1]，Xinjie Dai[1]，Philipp Stadler[2]，新奥孝太[3]，林出帆[3]，城石英伸[3]，吉田司[1]
（山形大[1]，ヨハネスケプラー大リンツ[2]，東京高専[3]）

Preparation of poly(neutral red) modified electrode by electrolytic polymerization method
Daiki Kono[1],Yuya Harada[1], Xinjie Dai[1],Philipp Stadler[2],Kota Shinnoku[3],Iduho Hayashi[3],
Hidenobu Shiroishi[3],Tsukasa Yoshida[1](Yamagata Univ.[1], Johannes Kepler Univ. Linz[2], National Institute of Technology, Tokyo College[3])

1．目的

水素結合性を有する導電性高分子は水素発生反応(HER)電極触媒機能を有し，白金等の代替材料として注目される．電解重合ポリニュートラルレッド(PNR)はその一つである(1)が，製膜機構は解明されておらず，その成膜状態と HER 触媒活性の相関も明らかになっていない．本研究ではニュートラルレッド(NR)の電気化学挙動を調べると共に，その電解重合を定量的に評価して製膜条件と得られる膜の状態の関係を調べた．

2．実験

5 mM NR – 0.1 M H_2SO_4 水溶液中で FTO(Asahi DU, 10 Ω /sq.)膜付きガラス(4 cm^2)を作用極として，窒素雰囲気下で種々の電解条件下で PNR を製膜し，生成レートや NR 酸化チャージと膜吸光度の関係を調べた．

3．結果および考察

NR は+1 V vs. Ag|AgCl 付近に酸化ピークを示し，ラジカル重合するが，NR が還元される-0.2 V 付近まで電位掃引する CV 法で製膜するのが常である(Fig. 1a)．製膜中は PNR の擬可逆還元対が増大するため，膜成長のモニタにも都合が良い．試みに卑側への電位掃引を禁じると，酸化ピークは(Fig. 1b)の様に著しく減衰する．ところが CV の積分から求めたアノード電気量と PNR の吸光度を対比すると，PNR の吸光度は電気量に比例しており，析出のクーロン効率は PNR の還元の有無によらず一定であった．

定電位酸化でも著しい電流の減衰がみられたが，それは原料となる NR の Depletion のためではなく，析出した PNR が NR の酸化に対して不活性なためと考えられた．酸化生成した PNR は硫酸イオンがドープされた状態にあることを FT-IR で確認したが，その脱ドープ電流ピークが+0.3 V 付近に現れる．その手前と後に相当する+0.7 と+0.2 V まで掃引し，電位を保持する条件で電析すると，やはり NR 酸化電流は減少したが，Fig. 1c の様に脱ドープしない場合が薄く，脱ドープによって若干膜が厚くなり，やはり還元状態まで掃引することで膜成長が速くなった．すなわち，酸化重合中に膜に導入された硫酸イオンの脱離，さらには PNR を還元して水素付加体とすることで，NR の酸化が容易な表面状態を形成しており，そのことが PNR の析出に対して CV 法が好適となる理由と分かった．

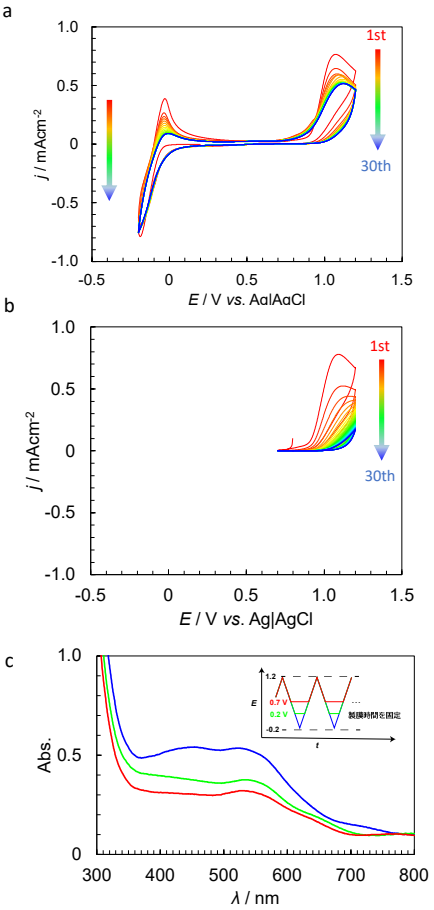


Fig.1 a: -0.20 V – 1.20 V vs. Ag|AgCl および b: 0.70 - 1.20 V vs Ag|AgCl での，PNR 電解重合のサイクリックボルタモグラム（5 mM NR- 0.1 M H_2SO_4 中，窒素雰囲気下，走査速度 50 mVs^{-1}）．c: 各還元側終端電位で製膜した PNR 薄膜の紫外可視吸収スペクトルと製膜時の電位サイクル．

(1) 原田, 河野, Stadler 他, *2021 電気化学秋季大会要旨* 1A21 (2021) .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A17

ポリニュートラルレッド修飾電極の水素発生触媒機能

○原田 祐弥[1]，河野 大樹[1]，Xinjie Dai[1]，Stadler Philipp[2]，新奥 孝太[3]，林 出帆[3]，城石 英伸[3]，吉田 司[1]
(山形大[1]，ヨハネス ケプラー大・リンツ[2]，東京高専[3])

Hydrogen Evolution Reaction Using Poly Neutral Red Modified Electrode
Yuya Harada[1], Kono Daiki[1], Dai Xinjie[1], Philipp Stadler[2], Kota Shinoku[3], Izuho Hayashi[3], Hidenobu Shiroishi[3], Tsukasa Yoshida[1] (Yamagata Univ., [1] Johannes Kepler Univ. Linz, [2] National Inst. of Technology, Tokyo College [3])

1．目的

持続可能な社会実現のために，再生可能エネルギーの貯蔵技術として水電解の技術開発が急務である．カソード側の水素発生反応(HER)の電極触媒には，希少な貴金属等が用いられるのが常であったが、水素結合性の官能基やヘテロ原子を有する導電性高分子がメタルフリーな電極触媒になることが見出された．ポリニュートラルレッド(PNR)は比較的高い HER 触媒活性を有するが(1)，詳細な HER 反応機構は明らかになっていない．本研究では，電気化学測定と可視光吸収スペクトルのその場測定によって，PNR の触媒機構を調べた．

2．実験

FTO 膜付きガラス上に PNR を電解重合製膜し，1M トリフルオロメタンスルホン酸(TfOH)に HCl と NaOH を添加した電解溶中でレドックス挙動の pH 依存性を調べた．同電極を石英光学窓を備えたセルにセットし、ダイオードアレイ分光器により吸収スペクトルのその場測定した．

3．結果および考察

PNR は，酸性条件で偽可逆なレドックス対を示し、pH 上昇と共に-61.8 mV/pH シフトしてピークが徐々に消滅する(Fig. 1, a)．すなわち反応電子数と同数のプロトンが付加する反応である．しかし，その可逆率は約 2 割程度であり，例えば Fig. 1b の様に NR 残基当たり 2 電子還元 2 プロトン付加(PNR-H_2)から、1 電子 1 プロトンへの変化(PNR-H)に対応すると考えられる．酸性条件で還元すると，500 nm 付近に極大を持つブロードな吸収が減衰して薄い黄色のロイコ体に変化する．PNR を定電位還元した後開回路状態にすると、Fig. 2c の様にスペクトルが徐々に回復する様子が観察された。すなわち、プロトン付加体の会合によって H_2 が脱離する Tafel 機構によって HER が進行していることが分かった。還元前と還元後の 545 nm の吸光度比から，PNR-H_2 比率($x_{\mathrm{PNR-H_2}}$)を算出した．そして下記にように一次反応に対応させたところ，良好なフィッティングを示した．

$$r_{\mathrm{H2}} = -\frac{dC_{\mathrm{PNR-H_2}}}{dt} = -kt \qquad (1)$$

$$x_{\mathrm{PNR-H_2}} = \frac{C_{\mathrm{PNR-H_2}}}{C_{0-\mathrm{PNR-H_2}}} = \exp(-kt) \qquad (2)$$

更に，その反応速度定数 k は 9.98×10^{-4} mol/s と算出され，この過程が律速段階であることを示している．

(1) 原田，河野，Stadler 他，*2021 電気化学秋季大会要旨* 1A21 (2021) .

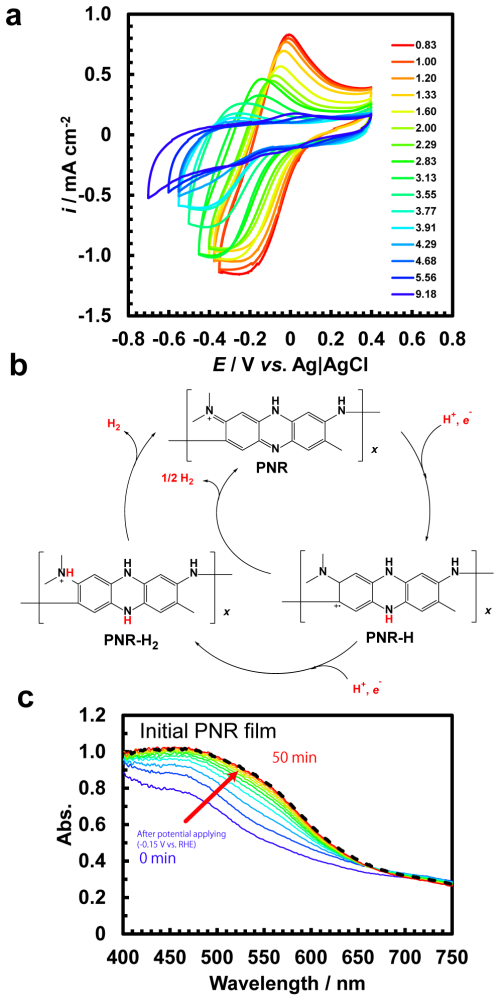


Fig. 1 a: HCl-NaOH 中における PNR レドックスの pH 依存性，b: 推測される PNR のレドックスと HER 触媒機構，c: -0.15 V vs. RHE を 5 分印加後，開回路状態，窒素雰囲気下での PNR 吸収スペクトルの経時変化．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション6(受賞講演)

座長:松本 太(神奈川大学)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 15:45 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A18(受賞講演)] ダイヤモンド電極の創製と機能開拓

○栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学）

14:45 〜 15:45

©公益社団法人 電気化学会

1A18

ダイヤモンド電極の創製と機能開拓

〇栄長泰明（慶大）

Electrochemical Application of Boron-doped Diamond Electrodes

Yasuaki Einaga (Keio Univ.)

１．目的

ホウ素を高濃度にドープした導電性ダイヤモンド薄膜（ダイヤモンド電極）は、優れた電気化学特性をもち、この数年来、ユニークな電極材料として期待されている[1-3]。我々はこれまで、ダイヤモンド電極を用いて、主に生体関連物質・環境汚染物質等の微量分析にむけてその基礎的な評価を行ってきたが、電気化学センサーとしての実用化は視野に入ってきている。一方で、電位窓が広い、残余電流が小さいといった特性はもちろん、きわめてすぐれた耐久性、活性種を効率的に生成できる特性にも改めて注目することで、新しい応用展開が広がってきた。ここでは、医療応用を含む電気化学センサーとしての展開[4,5]に加え、新しい有機合成法としての利用法[6]、さらに CO_2 還元による有用物質生成用の電極としての機能[7-9]などについて、最近の展開を紹介する。

２．結果および考察

医療への応用：薬物の生体内でのリアルタイム測定[4,5]

利尿剤であるブメタニドは、副作用として難聴を引き起こすとされている。実際にモルモットの内耳蝸牛に、我々の作製したマイクロサイズの針状ダイヤモンド電極を挿入し、ブメタニドの濃度をリアルタイムでモニターした。同時に、聴覚の指標となる内リンパ液電位もモニターし、それらの相関を観測した。その結果、薬物投与後、薬物の濃度上昇に伴って実際に聴覚が低下していることがリアルタイムで観測された[4]。

さらに近年、生体内複数箇所での薬物動態についても同時モニターすることにも成功した。神経作用薬であるメチルコバラミンは、内耳や神経の治療に用いられる一方で、内耳への到達が疑問視されている。これをふまえ、モルモット内耳および筋組織の 2 カ所で同時に薬物動態を測定することを試みた。その結果、筋組織にはメチルコバラミンの到達が観測された一方で、内耳では観測されず、この薬物が内耳には到達しないことを支持する結果であった[5]。

これらの局所生体計測方法は、様々な臓器や多彩な薬物に適用可能であり、次世代の創薬や治療法の展開に大きく貢献すると期待される。

CO_2 還元による有用物質合成[7-9]

ダイヤモンド電極を用いたフロー系のセルを構築した。陽極液として 0.1M の水酸化カリウム水溶液、陰極液として CO_2 を溶解させた 0.5M 塩化カリウム水溶液を用いて、定電位電解（電位を-2.5V(vs. Ag/AgCl)付近）を行うことで、電解効率約 100%でギ酸を生成させることに成功した[7]。これは、ダイヤモンド電極が不活性であり、CO_2 還元反応の中間体が電極上に吸着しにくいため、吸着していない中間体から生成しやすいギ酸が得られたと考えられる。また、電解質として過塩素酸カリウムを用い、電解条件を整えることにより、一酸化炭素の生成も達成した（電流効率: ~68%）[8]。すなわち、ダイヤモンド電極上での CO_2 還元では、電解質を選定することにより、最終生成物を制御できることを見出した。CO_2 還元反応中の全反射赤外分光 (ATR-IR) 測定を行うことで、中間体の電極上への吸着特性の違いが主生成物の違いの原因であることが示唆された。

さらに近年、フロー系の電解において、連続流動ではなく、間欠流動を用いることがギ酸生成に重要であることを見出した[9]。これは、ギ酸生成において、生成する反応中間体の反応性の制御が重要であることを示唆しており、実用化を目指した、CO_2 還元システムの大型化に向けて重要な知見であると考えられる。

(1) 栄長泰明「ダイヤモンド電極」(日本化学会編・共立出版)(2015). (2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **91**, 1752 (2018). (3) *Chem. Rev. Soc.* **48**, 157 (2018). (4) *Nature Biomed. Eng.* **1**, 654 (2017). (5) *Anal. Chem.* **92**, 13742 (2020). (6) *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 5443 (2012). (7) *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2639 (2018). (8) *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 7414 (2019). (9) *ACS Sustainable Chem. Eng.* **9**, 5298 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション7(学生講演)

座長:松本 太(神奈川大学)

2022年3月15日(火) 15:45 ～ 16:15 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A19(学生講演)] ZnO薄膜電析における酸素還元反応の電気化学的分析

○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）

15:45 ～ 16:00

[1A20(学生講演)] ガス拡散電極上に作製した MnO_2/$Co(OH)_2$バイレイヤー触媒のOER/ORR活性

○木曾 崇之[1]、石田 智也[1]、中山 雅晴[1,2] （1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1A19

ZnO 薄膜電析における酸素還元反応の電気化学的解析

○中村天彰(D1)，工藤華，宇田恭太，津田勇希，吉田司（山形大学）

Electrocatalysis of Oxygen Reduction Reaction for Electrodeposition of ZnO Thin Films

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 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 $Zn^{2+} + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow ZnO$ であるが、それは $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$（4 電子反応）または $O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2O_2 + 2OH^-$（2 電子反応）の ORR 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、Eosin Y 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 H_2O_2 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，ディスクとリングの電位をそれぞれ拡散限界 ORR と H_2O_2 の酸化が予想される-1.0，+0.7 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 $ZnCl_2$ 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．リング電極の捕集効率（N ＝ 0.238）は，$K_3Fe(CN)_6$ 水溶液を用いて測定した．ディスク電流(I_D)とリング電流(I_R)から、ORR の反応電子数（$n = 4I_D / (I_D + I_R/N)$）と H_2O_2 生成割合（$H_2O_2\,[\%] = 100 \times 2I_R / (NI_D + I_R)$）を算出した [3]．

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 と H_2O_2 の割合を示す。白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 O_2 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．

一方, $ZnCl_2$ を添加して ZnO が析出する条件となると、I_D の減少がみられた．それに伴って I_R の値は増加しており，2 電子還元による H_2O_2 の生成が示唆された．また、反応電子数を算出すると約 2.8 となった．H_2O_2 によるヨウ化物イオンの酸化反応を用いた定量分析からも，反応電子数は約 3.2 と算出された．すなわち，ZnO 電析中は電極上で ORR の速度が低下し，H_2O_2 の生成を伴う 2 電子還元が起こることが分かった．どちらの結果からも反応電子数は約 3 と計算されたことから，4 電子還元や，生成した過酸化水素の再還元($H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$)および不均化分解($2H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2$)によって生じた酸素の還元が起きている可能性が考えられる．今後は，ZnO 電析時の詳細な反応経路や，EosinY の効果が ORR の速度に及ぼす影響ついても調査する．

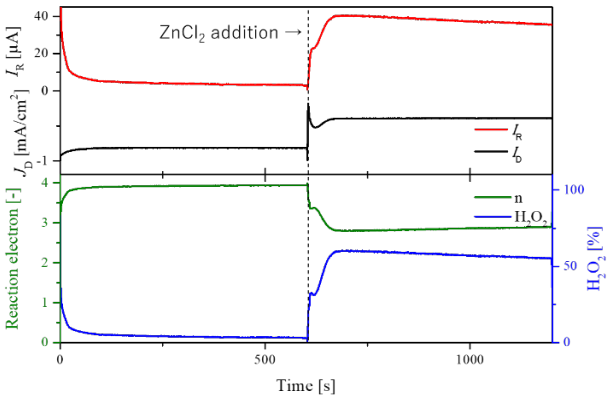


Fig. 1 Chronoamperograms of 5 mM $ZnCl_2$ added during electrolysis an O_2-saturated KCl solution at ω = 1000 rpm, disk potential = -1.0 V vs. Ag/AgCl, ring potential = 0.6 V vs. Ag/AgCl (above), and the percentage of H_2O_2 formation and the electrons transfer number (below).

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A20

ガス拡散電極上に作製した $MnO_2/Co(OH)_2$ バイレイヤー触媒の OER/ORR 活性

○木曾崇之[1]，石田智也[1]，中山雅晴[1,2]（山口大院[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

OER/ORR activity of $MnO_2/Co(OH)_2$ bilayer catalysts fabricated on a gas diffusion electrode.

Takayuki Kiso[1], Tomoya Ishida[1] , Masahuru Nakayama[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center[2])

１．目的

様々なエネルギー貯蔵システムの中で、亜鉛－空気二次電池は高い理論エネルギー密度(1218 Wh kg^{-1})[1]、水系電解液の安全性、低コストというメリットにより注目されている。正極(空気極)での充電および放電過程では、それぞれ酸素発生反応(OER)と酸素還元反応(ORR)が起こるが、どちらも遅い反応であり、その大きな過電圧が亜鉛－空気二次電池のエネルギー効率を制限している。ORR では、環境負荷が小さく、比較的高活性な MnO_2 が有効な触媒になり得るが、MnO_2 は OER 不活性である[2]。これを補完するために、本研究では OER 活性な $Co(OH)_2$ 薄膜をカーボンペーパー(CP)上に電析法により作製し、次いで $Co(OH)_2$/CP を $KMnO_4$ 水溶液に浸漬することで $MnO_2/Co(OH)_2$ バイレイヤー構造の形成を試みた。さらにこの電極の ORR/OER 活性をガス拡散電極(GDE)ハーフセル[3]中で評価したので報告する。

２．実験

0.1 M $Co(NO_3)_2$ 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。この電極を 0.1 M $KMnO_4$ 水溶液に浸漬し、自然電位で 17h 静置した。このとき、薄膜の Co^{2+}から液相の Mn^{7+}への電子移動により、$Co(OH)_2$ 膜上で MnO_2 が形成されると考える。このようにして得られた電極($MnO_2/Co(OH)_2$ と表記する)の GDE ハーフセルに組み込み、ORR/OER 活性を調べた。GDE ハーフセル中の上面(触媒層)は 1.0 M KOH 水溶液と接触させ、下面(ガス拡散層)には O_2 ガスを 40 mL min^{-1} で導入した。

３．結果および考察

Fig. 1 に 1.0 M KOH 中、掃引速度 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、単体 MnO_2 は優れた活性を示した。$MnO_2/Co(OH)_2$ では、単体で最も不活性な $Co(OH)_2$ を含んでいるにも関わらず MnO_2 よりもやや優れた活性を示した。各電極で 20 mA cm^{-2} を達成した電位はそれぞれ、CP (0.80 V)、$Co(OH)_2$ (0.76 V)、MnO_2 (0.86 V)、$MnO_2/Co(OH)_2$ (0.87 V)と見積もられた。

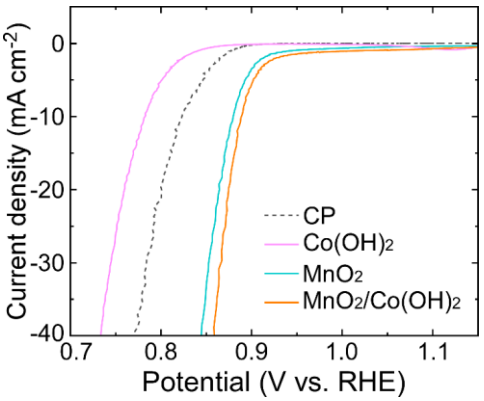


Fig. 1. ORR LSVs of the indicated catalysts recorded at 5 mV s^{-1} in 1.0 M KOH solution.

Fig. 2 に 1.0 M KOH 中、掃引速度 5 mV s^{-1} で貴側に掃引したときの結果を示す。$Co(OH)_2$ では 1～1.5 V で Co^{2+}から Co^{3+}への酸化電流が観察され、1.5 V から OER 電流が現れ、最も高い OER 活性を示した。$MnO_2/Co(OH)_2$ は $Co(OH)_2$ には及ばなかったが、MnO_2 のみよりも明らかに卑な電位から電流が立ち上がった。ここで、$MnO_2/Co(OH)_2$ では 1～1.5 V で Co^{2+}→Co^{3+}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、$Co^{III}OOH$ に変換された(同時に MnO_2 が析出する)ことを意味する。各電極で 20 mA cm^{-2} を達成した電位はそれぞれ、CP (1.83 V)、$Co(OH)_2$ (1.58 V)、MnO_2 (1.73V)、$MnO_2/Co(OH)_2$ (1.67 V)となった。すなわち、バイレイヤー化によって MnO_2 の低い OER 活性が補完されたと推察される。各電極の ORR/OER における 20 mA cm^{-2} 達成時の電位差は CP (1.03 V) > MnO_2 (0.87 V) > $Co(OH)_2$ (0.82 V) > $MnO_2/Co(OH)_2$ (0.80 V)の順になり、$MnO_2/Co(OH)_2$ のバイファンクショナリティーが明らかになった。

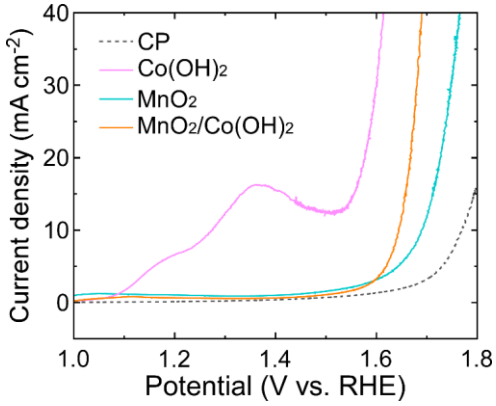


Fig. 2. OER LSVs of the indicated catalysts recorded at 5 mV s^{-1} in 1.0 M KOH solution.

(1) F. Jing *et al.*, *Adv. Mater.* **29**, 1604685 (2017).
(2) M. Nakayama *et al.*, *Electrochim. Acta* **354**, 136592 (2020).
(3) G.W. Sievers *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **11**, 988 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

セッション8(学生講演)

座長:岡島 武義(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:45 S2 (オンライン)

主催：分子機能電極研究会

[1A21(学生講演)] 金属担持有機構造体による高速 CO2電解還元とその第一原理解析

○加藤 慎太郎[1]、橋本 啄哉、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 阪大基礎工学研究科附属太陽エネ研）

16:30 ～ 16:45

[1A22(学生講演)] ダイヤモンド電極を用いた薄層型フローセルによる CO_2還元

○二本木 奨吾[1]、大竹 敦[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学）

16:45 ～ 17:00

[1A23(学生講演)] スプレードライ法を用いた白金担持グラファイト化ナノダイヤモンド触媒の作製

○田中 寛久[1]、近藤 剛史[1]、中森 祐未[2]、鄭 貴寛[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. 株式会社ダイセル）

17:00 ～ 17:15

[1A24(学生講演)] 有機色素ペアを導入した無機半導体ハイブリッド薄膜の電解析出

○鈴木 碧[1]、津田 勇希[1]、木村 純也[1]、山口 寛登[1]、中村 天彰[1]、孫 麗娜[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

17:15 ～ 17:30

[1A25(学生講演)] CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜の電解析出における色素導入機構

○上野 篤彦[1]、津田 勇希[1]、中村 天彰[1]、Stadler Philipp[2]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. ヨハネスケプラー大学リンツ）

17:30 ～ 17:45

©公益社団法人 電気化学会

1A21

金属担持有機構造体による高速 CO_2 電解還元とその第一原理解析

○加藤慎太郎[1]，橋本啄哉，原田隆史[1]，中西周次[1]，神谷和秀[1]（阪大基礎工学研究科附属太陽エネ研[1]）

High-Rate CO_2 Electrolysis by Metal-Doped Covalent Organic Frameworks: A Computational and Experimental Hybrid Approach

Shintaro Kato,[1] Takuya Hashimoto, Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhide Kamiya[1] (RCSEC, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.[1])

1．目的

二酸化炭素(CO_2)電解還元の高速化に向けて，ガス拡散電極(GDE)を用いた気体状 CO_2 の直接電解が大きな注目を集めている．GDE を用いた高速電解下においても分子レベルでの設計によって活性及び選択性を精密制御できる電極触媒材料が求められている．そこで，我々は多孔質高分子材料である共有結合性トリアジン構造体の細孔内に金属活性中心がドープされた M-CTF に着目した．当研究室では M-CTF がその中心金属種に由来した多様な電極触媒能を示すことを見出してきた[1,2]．本研究では，各種金属中心を担持した M-CTF を搭載した GDE を用いて CO_2 電解活性の系統的評価とその第一原理解析を行うことで、高速 CO_2 電解条件下においても金属種に対応した反応活性が得られるかを検討した．

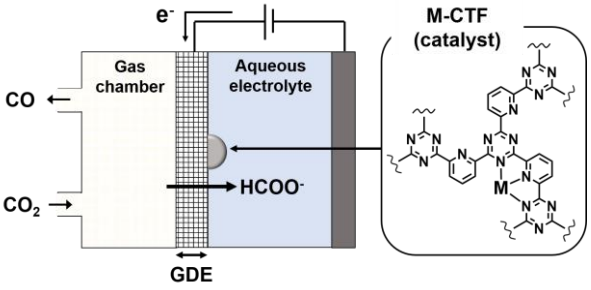


Figure 1. (left) Schematic illustration of GDE carrying M-CTF, (right) Molecular structure of M-CTF.

2．実験

第一原理計算は周期境界条件を導入した密度汎関数法(DFT)により行った．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 Ry を用い，k 点メッシュは 2×2×1 の逆格子空間をサンプリングした．

3．結果および考察

CO_2電解におけるCO生成はCOOH*およびCO*をそれぞれ1電子および2電子還元中間体として経由することが知られている[3]．Figure 2にそれぞれの素反応のエネルギーダイアグラムを示す．-0.98 Vの電位を印可した場合，Ni-CTFのみが全ての反応素過程において発エルゴン的となった．この結果から，Ni-CTFが最も高効率でCO生成を進行することが示唆された．Ru-およびCo-CTFはCOOHとCOの両方に強く結合し，CO脱離が律速となる一方，Sn-およびCu-CTFはCO_2の活性化によるCOOH*の生成が律速となった．また，各M-CTFについて第一原理計算から得られたCOOHの吸着エネルギーに対し，実際に実験から得られたCO生成の部分電流密度をプロットしたところ，Ni-CTFおよびCo-CTFを頂点とした火山型序列を示した(Figure 3)．これらの結果は，GDE上での高速電解条件下においても、M-CTFの金属の選択によって反応中間体の吸着エネルギーが適切に調節されることで最適な活性を発現することを示している．

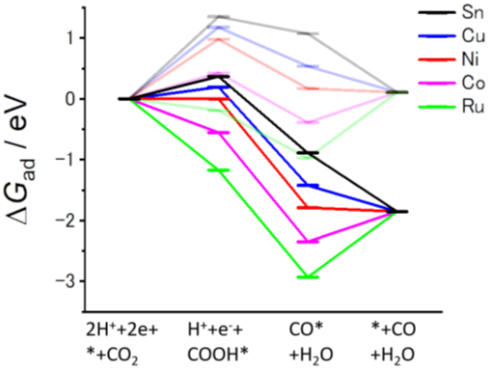


Figure 2. Energy diagram for CO generation with M-CTFs at 0 V vs. CHE (pale lines) and -0.98 V vs. CHE (dark lines).

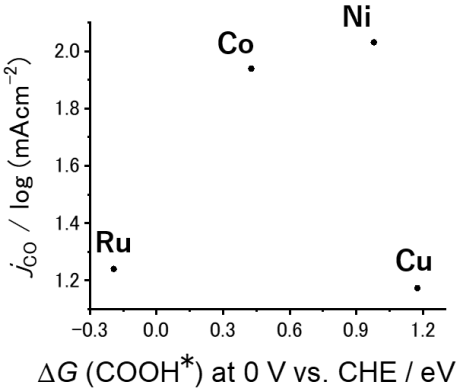


Figure 3. Partial current density for CO generation as a function of adsorption energy of COOH with M-CTFs, Potential: -0.9 V vs. RHE, Electrolyte: 1 M $KHCO_3$ aq

(1) K. Kamiya. *Chem. Sci.*, **2020**, *11*, 8339.
(2) S. Kato, K. Iwase, T. Harada, S. Nakanishi, and K. Kamiya. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2020**, *12*, 29376.
(3) L. Gong, X. Wang, T. Zheng, J. Liu, J. Wang, Y. C. Yang, J. Zhang, X. Han, L. Zhang, and Z. Xia., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, *9*, 3555.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A22

ダイヤモンド電極を用いた薄層型フローセルによる CO_2 還元

○二本木奨吾，大竹敦，栄長泰明（慶大理工）

Electrochemical CO_2 reduction in thin-layer flow cell using boron-doped diamond electrodes
Shogo Nihongi, Atsushi Otake, and Yasuaki Einaga (Keio University.)

１．目的

ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極を用いた二室型フローセルによる CO_2 還元において、高効率でのギ酸生成が報告された [1]。今後、実用化に向けたギ酸の大量生産のためには、大型のシステムを用いる必要があり、スペースの確保、CO_2 排出量の増加も課題となる。一方、セルの薄層化は、ギ酸生成量を減らさずに小型化でき、省エネ、省スペース化が期待される。そこで本研究では、BDD を用いた薄層型フローセルにおける CO_2 還元の特性を調べた。

２．実験

参照電極を流路入口に接続することで、薄層化が可能な二室型フローセルを作製した。新規セルにおいて、参照電極の位置、セル厚さ、ポンプ流量による影響を調べた。作用極はホウ素仕込み濃度 0.1% BDD を用いた。電解は CO_2 を溶解させた KCl 水溶液を用いて、-2 mA/cm^2 の定電流電解にて行った。生成物の分析および定量は各種クロマトグラフィーによって行った。

３．結果および考察

はじめに、作製したセルにおいて、参照電極の位置による影響を調べた。参照電極の位置はセル内とセル入口で比較した。その結果、還元電位は-2.6 V (vs. Ag/AgCl) 付近と観測され、それらの電位のずれは小さく、セル入口に配置することでも問題ないことを確認した。ギ酸生成についても同様であり、薄層型セルでの実験が可能となった。

次に、セル厚さを系統的に変化させる実験を行った。セル内の流速を一定にするために、セル厚さごとにポンプ流量を調整し、それぞれ、定電流電解を行った。その結果、どの厚さにおいても、効率的にギ酸が生成され、ギ酸生成量はどのセル厚さにおいても概ね同程度であることが分かった (図 1)。すなわち、ギ酸生成量を減らさずに小型化することができたと考えられる。

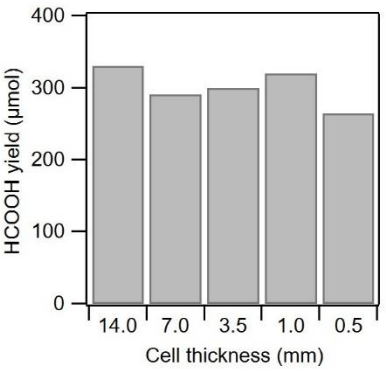


図 1. セル厚さごとのギ酸生成量

次に、セルが厚い場合 (14.0 mm) と薄い場合 (1.0, 0.5 mm) でポンプ流量の影響を調べた。その結果、セルが厚い場合は、ポンプ流量の低下に伴いギ酸生成量が減少した。一方、セルが薄い場合は、少ないポンプ流量においてもギ酸生成量が減少しないことが分かった (表 1)。これは薄層型セルでは少ないポンプ流量でも物質供給が十分であるためと考えられる。以上のことから、セルの薄層化により、少ないポンプ流量においても、効率的にギ酸生成を行うことに成功したと言える。

表 1. セル厚さ、ポンプ流量、ギ酸生成量の関係

セル厚さ (mm)	ポンプ流量 (ml/min)	ギ酸生成量 (μmol)
14.0	400	330.5
14.0	20	173.4
1.0	20	235.7
1.0	28.6	319.9
0.5	14.3	263.9

(1) K. Natsui et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 2639 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A23

スプレードライ法を用いた白金担持グラファイト化ナノダイヤモンド触媒の作製

○田中 寛久[1]、近藤 剛史[1]、中森 祐未[2]、鄭 貴寛[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] (東京理科大学[1]、株式会社ダイセル[2])

Preparation of platinum-supported graphitized nanodiamond catalysts by spray-drying method
Hirohisa Tanaka,[1] Takeshi Kondo,[1] Yumi Nakamori,[2] Takahiro Tei,[2] Toshifumi Tojo,[1] Makoto Yuasa[1] (Tokyo Univ. of Sci.,[1] Daicel Corp.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) は低温で作動し、高出力密度であるため、小型軽量化が可能である。しかし PEFC の課題として、カソードでの酸素還元反応触媒の劣化が挙げられる。一般的なカソード触媒である白金担持カーボンでは、高電位の印加により担体が腐食することで白金が脱離、凝集し、触媒活性が低下する。そのため高耐久性をもつ触媒担体が求められている。オニオンライクカーボン化ナノダイヤモンド (OLC-ND) は導電性を有し、従来の触媒担体材料であるカーボンブラックよりも高強度であるため、これを触媒担体に用いることで高耐久な電極触媒の作製が期待できる。従って本研究では OLC-ND の燃料電池用触媒担体への応用を目指し白金担持 OLC-ND (Pt/OLC-ND) の作製及び評価を行った。

２．実験

ナノ白金分散液、ナノダイヤモンド (ND) 水分散液から、Pt 仕込み量が ND に対して 3 wt% となるように水系スラリーを調製し、スプレードライ法により乾燥粉末化することで球状の Pt/ナノダイヤモンド (Pt/ND) 複合粒子を作製した。これを真空中で熱処理を施すことにより ND をグラファイト化することで Pt/OLC-ND を得た。TEM、XPS、導電率測定により作製した Pt/OLC-ND のキャラクタリゼーションを行った。200 ℃、2 h の条件で水素還元処理を行った後、0.1 M $HClO_4$ aq 中での 1000 サイクルの CV (走査速度 100 mV/s) を行った。その後、酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ aq 中での CV (走査速度 50 mV/s) により Pt/OLC-ND の酸素還元触媒活性評価を行った。

３．結果および考察

作製した Pt/ND、Pt/OLC-ND の TEM 像を図 1 (a) – (d) に示す。スプレードライ法を用いることで、白金が分散して ND に担持された球状粒子が造粒できたことが確認できた (図 1a) 。また、Pt/ND ではダイヤモンドと Pt 粒子が見られたが (図 1b) 、Pt/OLC-ND では Pt とともに湾曲した球状のグラファイト層が確認でき (図 1d) 、Pt/ND を真空中で熱処理することにより ND が OLC 化したことが示された。また、XPS 測定により、Pt 4f ピークが観測され、Pt/OLC-ND 粒子表面の Pt/C 重量比は 1.31%であることが分かった。導電率測定を行ったところ、Pt/ND の導電率が 3.6×10^{-7} S/cm であったのに対し Pt/OLC-ND では 3.7 S/cm であった。Pt/ND を OLC 化することで電極触媒として十分な導電率が得られた。電気化学特性評価として、0.1 M $HClO_4$ aq 中での Pt/OLC-ND の CV を行ったところ、白金特有のピークが見られなかったため、1000 サイクルの CV を行った。その結果、水素脱着ピークが現れ、サイクル数を重ねるほどピーク電流値は増大した。図 1 (e) に酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ aq 中での Pt/OLC-ND の CV を示す。Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$ aq 中ではピークが現れなかったのに対し、酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ aq 中では 0.36 V 付近に酸素還元ピークが現れた。したがって Pt/OLC-ND は酸素還元触媒活性を有していることが示された。

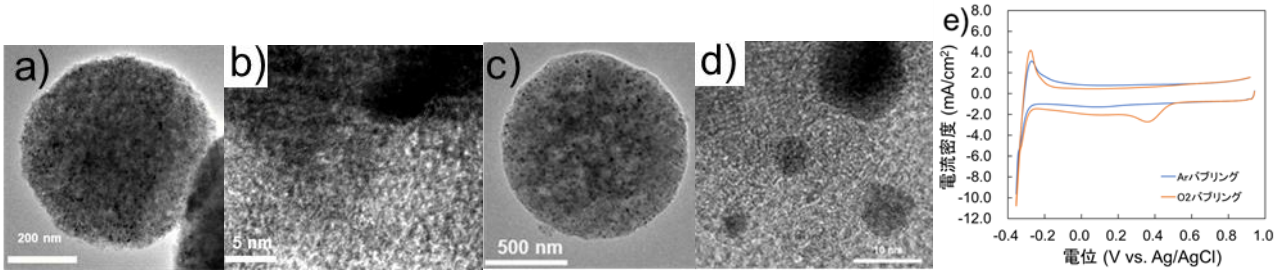


図 1 (a) (b) Pt/ND の TEM 像 (c) (d) Pt/OLC-ND の TEM 像 (e) Pt/OLC-ND 電極における酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ aq 中の CV (走査速度 50 mV/s)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A24

有機色素ペアを導入した無機半導体ハイブリッド薄膜の電解析出

○鈴木碧[1]，津田勇希[1]，木村純也[1]，山口寛登[1]，中村天彰[1]，孫麗棚[1]，吉田司[1]（山形大[1]）

Electrolytic precipitation of an Inorganic semiconductor hybrid thin film with organic dye pair introduced
Midori Suzuki,[1] Yuki Tsuda,[1] Junya Kimura[1], Hiroto Yamaguchi[1], Tensho Nakamura[1], Sun Reina[1] and Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata Univ.[1])

1．目的

アニオン性の Eosin Y（EY）は ZnO と、カチオン性の Methylene Blue（MB）(図 1)は CuSCN と選択的に複合化する[1,2]。一方、両色素はクーロン相互作用と疎水相互作用のために電荷移動錯体のペアを形成する。本研究では水溶液からの CuSCN 薄膜電析条件を構築すると共に、上記色素ペアが CuSCN に導入された三元系ハイブリッド薄膜の電解析出を試みた。

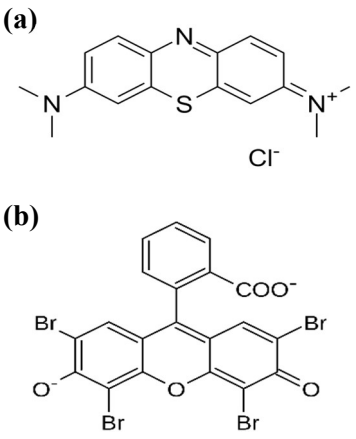


図 1.(a)MB の構造式、(b)EY の構造式

2．実験

純水に硫酸銅(II)とチオシアン酸カリウムを 5.0 mM ずつ、硫酸カリウム 0.1 M を含む CuSCN 電析浴中で FTO ガラス基板を用いる自作回転電極(RDE)を+0.2 V vs. Ag/AgCl に 3 分間カソード分極して CuSCN 薄膜を得た。MB と EY を浴中に種々の濃度で添加してハイブリッド薄膜を得た。

3. 結果および考察

薄膜の XRD パターンより、β-CuSCN の析出が確認された。RDE の回転数を 300-700 rpm に変化させた対流ボルタモグラムには、+0.25 V vs. Ag/AgCl 付近からプラトー電流が現れ、Levich プロットは原点を通る直線となった（図 2）。CuSCN 生成の活性種をアルコール系と同様に Cu^{2+}と SCN^-の 1:1 錯体、$[Cu(SCN)]^+$であると仮定すると、その拡散係数は 6.38×10^{-6} cm^2 s^{-1}（水中、室温）と決定された。

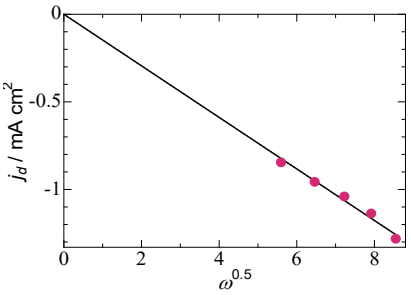


図 2 CuSCN 電析の Levich プロット

浴中に MB 又は EY を 20 μM 添加すると、MB は色素で青色に着色された CuSCN/MB ハイブリッド膜を与えるのに対して、EY は膜中に全く取り込まれなかった（図 3）。カチオン性の MB が CuSCN の Cu^+を置換する強い吸着性を示すのに対して、アニオン性の EY が全く吸着されないハイブリッド化の強い選択律を示している。ところが、MB と EY の双方を 20 μM ずつ添加すると、MB のみならず EY も膜中に取込まれることが、EY に特徴的な 520 nm 付近の吸収ピークから明らかである（図 3）。これは溶液中で MB と EY が色素ペアを形成し、MB が EY を連れ込む様にして CuSCN/MB/EY 三元系ハイブリッドを形成したためと理解できる。MB/EY 比などハイブリッド形成の化学量論比について議論する。

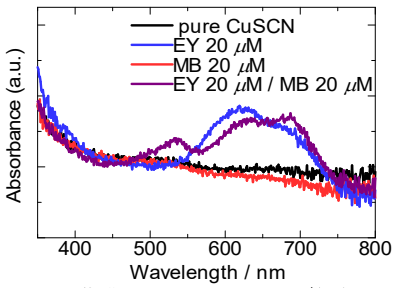


図 3. 薄膜の吸収スペクトル（色素なし、EY のみ添加、MB のみ添加、EY と MB 双方添加）

[1] T Yoshida et al., *Adv. Func. Mater.*, 19, 17–43, 2009

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A25

CuSCN/有機色素ハイブリッド薄膜の電解析出における色素導入機構

○上野篤彦[1]，津田勇希[1]，中村天彰[1], Philipp Stadler[2]，吉田司[1]（山形大[1]，Linz University[2]）

Dye loading mechanism in electrolytic deposition of CuSCN/organic dye hybrid thin film

Atsuhiko Ueno,[1]Yuki Tsuda,[1] Tensho Nakamura[1], Philipp Stadler[2], and Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ.,[1] Linz Univ.[2])

１．目的

電気化学反応によって自発形成が誘起される無機/有機ハイブリッド材料には、協奏的新規機能が期待される。我々は p 型半導体性の CuSCN 薄膜カソード電解におけるカチオン性ジメチルアミノスチルバゾリウム (DAS) 色素複合化過程について、それを定量的に説明するモデルの構築に成功した[1]。本研究では、DAS に類似した棒状構造のニュートラルレッド(NR)について製膜と組成分析を行い、同様のモデルによる説明が可能かを検証すると共に、色素導入を支配する因子を定量的に解明した。

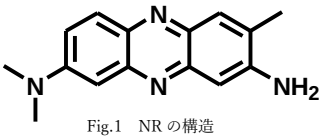


Fig.1　NR の構造

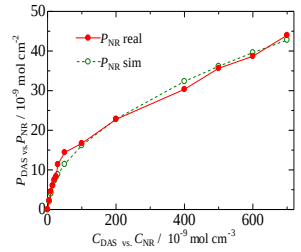


Fig.2 C_{NR} と P_{NR} に関する理論値と実験値

２．実験

等量の 1.0 mM $Cu(ClO_4)_2$、LiSCN、電解質として 0.1 M $LiClO_4$ 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 C_{NR} と NR 析出量 P_{NR} の関係を調べると、C_{NR} = 30 μM 付近ま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_{NR} 領域で得られたハイブリッド膜では 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。

DAS を含むスチルバゾリウム色素について確立されたモデルでは、色素析出レート P_{dye} は以下の様に記述される。拡散律速領域では、Levich 式を用いて CuSCN の析出レートとは無関係に

$$P_{\mathrm{dye\ dif}} = 0.62 \times C_{\mathrm{dye}} \times {D_{\mathrm{dye}}}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

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

$$\mathrm{CuSCN} + 0.5\ \mathrm{dye} \rightleftarrows (\mathrm{CuSCN})(\mathrm{dye})_{0.5} \quad (2)$$

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 P_{dye} もこれに比例するので上記平衡の平衡定数 K は

$$K = \frac{P_{\mathrm{dye}}}{P_{\mathrm{CuSCN}} \times {C_{\mathrm{dye}}}^{0.5}} \quad (3)$$

のように計測された P_{dye}, P_{CuSCN} 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

$$P_{\mathrm{dye\ sur}} = K \times 0.62 \times C_{\mathrm{comp}} \times {D_{\mathrm{comp}}}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times {C_{\mathrm{dye}}}^{0.5} \quad (4)$$

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、

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

となる。Fig. 2 の実験データをこれに用いると、K = 44.6 $mol^{-0.5}$ $cm^{2.5}$, D_{NR} = 4.66×10^{-7} cm^2 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]Y. Tsuda et al., *J. Electrochem. Soc.,* 166(9), B3098-B3102 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション1(学生講演)

座長:鳥本 司(名古屋大学)

2022年3月15日(火) 09:30 ～ 10:15 S3 (オンライン)

主催：光電気化学研究懇談会

[1B01(学生講演)] Ge増感型熱利用電池の発電安定性におけるグリセリン溶媒の検討

○木幡 春輝[1]、望月 泰英[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

[1B02(学生講演)] Ge系増感型熱利用電池における炭酸プロピレン電解液の検討

○池田 拓未[1]、望月 泰英[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[1B03(学生講演)] Ag_2S増感型熱利用電池の作製と評価

○樋田 圭晴[1]、望月 泰英[1]、磯部 敏宏[1]、中島 章[1]、松下 祥子[1] （1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1B01

Ge 増感型熱利用電池の発電安定性におけるグリセリン溶媒の検討

○木幡春輝[1]，望月泰英[1]，磯部敏宏[1]，中島章[1]，松下祥子[1]（東工大[1]）

Investigation of glycerin solvent for Ge-sensitized thermal cells
Haruki Kohata,[1] Yasuhide Mochiduki,[1] Toshihiro Isobe,[1] Akira Nakajima[1], Sachiko Matsushita[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

我々は日本に豊富に存在する低温排熱を利用すべく、色素増感型太陽電池に着想を得た半導体増感型熱利用電池(Semiconductor-sensitized thermal cell, STC)の構築に取り組んでいる[1]。色素の光励起の代わりに半導体の熱励起電荷を利用し電解質イオンの酸化還元反応を起こす STC は、設置温度で化学平衡に到達すると放電は終了するが、回路を開くことで別の化学平衡に移動し再放電する放電・回復挙動を持つことを特徴とする。これまでに Ge 半導体/銅イオン含有ポリエチレングリコール(PEG)電解質にて 80 ºC 程度での発電が確認されているが、電解質の長期安定性が乏しいことが課題である。そこで電解質の安定性向上を目的とし、新たな溶媒としてグリセリンを用いた STC についてその発電特性の検討を行った。

２．実験

STC の作製は Ar 雰囲気下で、以下の手順で行なった。CuCl, $CuCl_2$, グリセリン, LiCl を、ホットプレート上 80 ºC にて 1 時間混合することで電解液を作製した。電解質の濃度は、グリセリン 1 g に対して LiCl(0.30 mmol/g)、Cu イオン(0.25 mmol/g, Cu^+:Cu^{2+} = 1:1)とした。熱励起電子の輸送材料として *n*-Si を選定し、*n*-Si 基板上に熱励起電荷生成層 Ge を蒸着させた基板(トーニック(株)製)を使用した[1]。作製した電解質を FTO 対極に 1 µL 滴下し、スペーサーである絶縁テープ（114 µm）を挟んで *n*-Si / Ge 基板を被覆させることで Ge-STC を作製した。この時、Ge 側が電解質に接するようにした。得られたセルに対し、*I-V* 測定による電気化学特性評価および長期動作測定を行った。長期動作は、[300 nA 一定電流放電 → 開回路状態放置による電池性能の回復]のサイクルを繰り返すことで測定した。測定の際の作用電極は *n*-Si/Ge 電極とし、温度は 80 ºC で一定とした。

３．結果および考察

Table. 1 にグリセリン電解質セルと PEG-600 溶媒を用いた既存のセル[2]における開放電圧、短絡電流、最大出力の結果を示す。PEG 電解質と比較してグリセリンを用いた場合に高い短絡電流密度が得られた。これはグリセリンの比誘電率(47)が PEG-600(10 程度)より大きいことにより、酸化還元種のイオン移動を促進する効果が得られたためであると考えられる。それに伴い、既存の PEG 電解質を上回る出力を得ることに成功した。

Table 1. Electrochemical properties of PEG-600 and glycerol electrolyte.

溶媒	開放電圧 [mV]	電流密度 [µA/cm²]	最大出力 [µW/cm²]
PEG-600	350	4.8	1.29
グリセリン	250	7.9	5.50

Fig. 1 に長期動作測定中における、開放電圧(Voc)・短絡電流(Isc) の放電サイクルに伴う変化を示す。2 度目の放電サイクル以降、Voc・Isc ともに安定して放電前の値まで回復した。STC の回復挙動は電極間をイオンが行き来することで生じるため、回復挙動の優劣は放電後開回路状態におけるイオン移動のしやすさによって決まる。[2]したがって高い熱的安定性および比誘電率を持つグリセリンを用いることで STC の長期安定性能が得られたと考えられる。

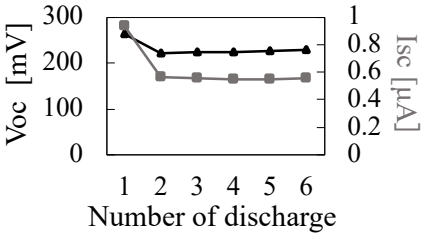


Fig. 1. Open circuit voltage(Voc)[▲] and short circuit current(Isc)[■] change during long-term operation.

交流インピーダンス測定を用いた詳細な電気化学特性の調査や電解質成分の最適化に向けた検討など、その他の結果については発表にて報告する。

【謝辞】JST 共創の場、JST SCORE IdP GAP ファンド、科研費・基盤 B(21H02041)、トーニック(株)、東工大 OFC

(1) S. Matsushita, T. Araki, B. Mei, S. Sugawara, Y. Inagawa, J. Nishiyama, T. Isobe, and A. Nakajima, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 18249-18256
(2) H Kohata et al., 10 May 2021, PREPRINT, available at Research Square, https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-384614/v7

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B02

Ge 系増感型熱利用電池における炭酸プロピレン電解液の検討

○池田拓未，望月泰英，磯部 敏宏、中島 章、松下 祥子 (東京工業大学)

Examination of propylene carbonate electrolyte in Ge-sensitized thermal cell

Takumi Ikeda, Yasuhide Mochizuki, Toshihiro Isobe, Akira Nakajima, and Sachiko Matsushita (Tokyo Tech.)

1．背景・目的

我々は熱エネルギーを電気エネルギーに変換する半導体増感型熱利用電池(STC)の研究を行っている。STC は色素増感型太陽電池から着想を得ており、半導体内の熱励起電荷により電解質イオンを酸化還元し発電する [1]。STC の発電は、電解質イオンの酸化還元反応が設定温度での平衡状態に達すると終了するが、スイッチを切り、熱源で放置することで発電時と異なる平衡状態に移り、発電性能が回復する [2,3]。

これまで、β-$FeSi_2$, 有機ペロブスカイト，Ag_2S, $CuFeS_2$, Ge を半導体層として用いた STC[2-4] の発電が確認されてきた。特に電解液溶媒にポリエチレングリコール 600 (PEG600)を用いた Ge 系 STC は 80 ℃で良好な発電・回復特性が確認されたが、長期間使用による電解液の劣化や低出力といった課題がある。そこで本報告では、出力向上を目的とした新たな電解質探索として、溶媒に炭酸プロピレンを用いて検討を行ったので報告する。

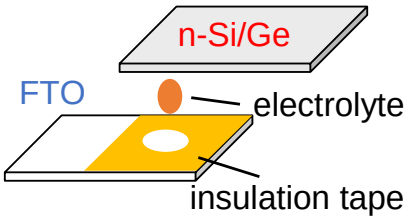


Fig. 1 Schematic diagram of STC.

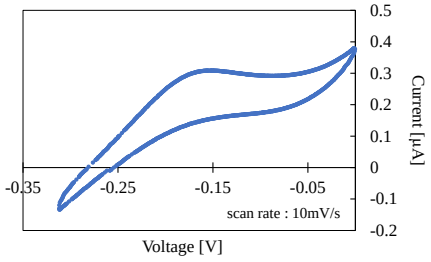


Fig. 2 I-V curve of PC-KCl STC at room temperature.

2．実験

Ge 系 STC の作製は、n-Si/Cr/Ge 基板(以降 Ge 基板、トーニック社製)および FTO 基板、炭酸プロピレン (PC)、支持電解質として塩化カリウム(KCl)を用い、混合条件は既報 [2-4] に倣った。作製したセル(以降、PC-KCl セルと呼称)に対し、作用極を Ge 基板、対極を FTO 基板とし、電気化学測定システム (VSP-300、Bio Logic) を用い、サイクリックボルタンメトリー (CV)測定等を室温で行った。電極/電解質接触面積は 8.77 mm^2、作用極-対極間距離は 114 μm であった。

3．結果および考察

作製した試料の模式図を Fig. 1 に、CV 測定の結果を Fig. 2 に示す。開放電圧約 250 mV、短絡電流 0.4 μA の発電が確認でき、PC-KCl セルは室温で発電特性を有していると考えられる。PEG600 を用いた 80 ℃での既報 [2] に近い短絡電流と開放電圧が得られており、良好な発電性能が期待される。発表では、高周波誘導結合プラズマ分析、クロノポテンショメトリー、電気化学インピーダンス分光法による測定も併せて、長期的な発電性能、および発電要因について考察する。

(1) S. Matsushita, A. Tsuruoka, E. Kobayashi, *et al.*, *Mater. Horiz.* **4**, 649 (2017).
(2) S. Matsushita, T. Araki, S. Sugawara, *et al.*, *J. Mater. Chem. A.* **7**, 18249 (2019).
(3) H. Kohata, M. Obinata, T. Ikeda, *et al.*, 10 May 2021, PREPRINT (Version 7) available at Research Square [https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-384614/v7]
(4) T. Ikeda, H. Sekiya, H. Kohata, *et al.*, *J. Electroanal. Chem. A.* **895**, 115413 (2021).

謝辞
JST 共創の場(JPMJPF2004)、JST SCORE IdP GAP ファンド、科研費・基盤 B (21H02041)、トーニック株式会社、三櫻工業株式会社、サカタインクス株式会社、東工大 OFC

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B03

Ag_2S 増感型熱利用電池の作製と評価

○樋田圭晴[1]，望月泰英[1]，磯部敏宏[1]，中島章[1]，松下祥子[1]（東工大[1]）

Fabrication and evaluation of Ag_2S sensitized thermal cells

Yoshiharu Hida,[1] Yasuhide Mochizuki,[1] Toshihiro Isobe,[1] Akira Nakajima,[1] and Sachiko Matsushita[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

半導体増感型熱利用電池（STCs）は、色素増感型太陽電池における色素を半導体に変え、熱励起電荷で電解質イオンの酸化還元反応を起こす、新しい熱エネルギー変換システムである[1,2]。熱源に埋めて電気が取り出せるため、壁の中、地下など設置場所を選ばない。現在、大気中でも安定な硫化銀（Ag_2S）を半導体電極として使用した系において発電性能が確認されている[3]が、出力や長期安定性、デバイスの密封性などの側面で課題がある。これらの改善を目的として、電極材料、電解質、電池構造および発電特性の検討を行った。

２．実験

FTO ガラス基板上に TiO_2(P25)ペーストを塗布・乾燥した後、TiO_2 上に Ag ペーストを塗布した。得られた基板を 0.02 M S N-N ジメチルホルムアミド溶液に含浸させることで Ag を硫化し、100 ℃, 12h 真空乾燥して Ag_2S 電極を得た。電極の結晶相を XRD 測定により確認し、バンド特性を UV-Vis-NIR にて測定した。上記の Ag_2S 電極にフェロセン系ジメチルスルホキシド(DMSO)電解液を滴下し、スペーサーを挟んで Ti/Pt 系合金を導電膜とする導電性プラスチックフィルムを被覆させることで電気化学セルを得た。本セルに対し、室温下、2 電式で電気化学測定を行い、電池特性の評価を行なった。

３．結果および考察

作製した電極からは Ag_2S のピークが確認され、バンドギャップは 1.01 eV を示した。

電解質濃度およびスペーサー厚(電極間距離)が異なる 2 種類のセルの、CV 測定(Scan rate: 10 mV/s)から得られた開放電圧(OCV)および短絡電流(I_{SC})を Table 1 に示す。また、室温下で[定電流放電]→[放電終了後開回路の状態で 5 h 放置]→[再放電]のサイクルを繰り返す長期動作測定を行なった(Table 2)。本系において、室温下で発電および発電後の回復性能が確認された。さらに、スペーサー厚の変更および支持電解質の添加により、出力や各回の放電時間は大幅に増加し、長期動作性能の向上が示唆された。支持電解質や電極間距離が電池特性に与える影響に関する議論は、発表にて行う。

Table 1　Detail of electrolytes and spacer thickness, and output from CV curves.

	Cell 1	Cell 2
Electrolyte	10 mM ferrocene	5 mM ferrocene + 0.4 M $LiClO_4$
Spacer	85 μm	11 μm
OCV	0.31 V	0.29 V
I_{sc}	0.19 μA	1.76 μA

Table 2　Discharging time from long-term measurement at room temperature.

(Discharge)	Cell 1	Cell 2
1st	0.12 h [50 nA]	113 h [100 nA]
2nd	0.14 h [30 nA]	1.4 h [100 nA]
3rd	1.1 h [10 nA]	15 h [100 nA]

(1) S. Matsushita, *et. al., Mater. Horiz.*, 4, 649, 2017.
(2)東京工業大学, 熱電発電素子及びそれを含む熱電発電モジュール, 並びにそれを用いた熱電発電方法, 特許第 6803076 号, 2020/12/02.
(3) Y. Inagawa, *et. al., J. Phys. Chem. C*, 123, 12135, 2019.

謝辞
JST 共創の場(JPMJPF2004), 科研費・基盤 B (21H02041), JST SCORE IdP GAP ファンド, トーニック(株), サカタインクス（株）, 東工大 OFC

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション2(学生講演)

座長:松下 祥子(東京工業大学)、南本 大穂(北海道大学)
2022年3月15日(火) 10:30 ～ 12:00 S3 (オンライン)
主催：光電気化学研究懇談会

[1B04(学生講演)] エピタキシャル強誘電体薄膜の光電気化学特性評価

○鎌田 悠祐[1]、權 相曉[1]、神野 伊策[1]、向山 義治[2] （1. 神戸大学、2. 東京電機大学）

10:30 ～ 10:45

[1B05(学生講演)] ゾルゲル電気泳動法を用いて作製した TiO_2/CNT複合薄膜に電気泳動溶媒組成が与える影響

○余 躍海[1]、松永 真理子[1] （1. 中央大学）

10:45 ～ 11:00

[1B06(学生講演)] 光電気化学キャパシタ用 TiO_2電極のクロロフィル*a*被覆による光電変換特性の改善

○小島 晴香[2,3]、薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、坂口 裕樹[1,3] （1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター）

11:00 ～ 11:15

[1B07(学生講演)] High-Efficiency Lead-Free Wide Bandgap Perovskite Solar Cells via A site, Doping, and Surface passivation Engineering

○チン モンモン[1]、沈 青[1]、早瀬 修二[1] （1. 電気通信大学）

11:15 ～ 11:30

[1B08(学生講演)] 炭素電極を備えた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のホール輸送能力の強化

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

11:30 ～ 11:45

[1B09(学生講演)] 硝酸還元による TiO_2薄膜のカソード析出とペロブスカイト太陽電池への応用

○藤田 柊哉[1]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、須藤 幹人[2]、辻 流輝[3]、伊藤 省吾[3]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学、2. JFEスチール（株）、3. 兵庫県立大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1B04

エピタキシャル強誘電体薄膜の光電気化学特性評価

○鎌田悠祐[1]，權 相曉[1]，神野伊策[1]，向山義治[2]（神戸大[1]，東京電機大[2]）

Evaluation of photoelectrochemical properties of epitaxial ferroelectric thin film

Yusuke Kamada,[1] Sang Hyo Kweon,[1] Isaku Kanno,[1] and Yoshiharu Mukouyama[2] (Kobe Univ.,[1] Tokyo Denki Univ.[2])

１．目的

近年，光電気化学反応を用いた水の分解が注目されており，半導体材料を中心に様々な光電極に関する研究が検討されている．ペロブスカイト型強誘電体材料は大きな自発分極を有しており，新しい光電極への応用の可能性が期待されている[1]．本研究では，無バイアス条件下での水分解を目的として，チタン酸ランタン鉛((Pb,La)TiO_3, PLT)の c 軸配向エピタキシャル薄膜を作製しその光電気化学特性を調べた．

２．実験

RF マグネトロンスパッタリング法を用いて MgO(001)上に Pt 電極層及び PLT 薄膜を成膜し，X 線回折法(XRD)により結晶構造を評価した．作製した PLT 薄膜を水酸化ナトリウム水溶液(0.1mol/L)中に入れて表面に紫外可視光（キセノンランプ光源）を照射し，Pt 箔を対極とした二電極法及び三電極法（電位の基準は標準水素電極(SHE)に換算）により光電気化学特性の評価を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した PLT 薄膜の結晶構造評価結果を示す. XRD パターンから, ペロブスカイト構造の(001)面, (002)面にそれぞれ対応する回折ピークがみられ，c 軸配向薄膜であることが確認できた．また，逆格子測定によりエピタキシャル薄膜であることが確認できた.

光電気化学特性の測定結果を Fig. 2 に示す．Fig. 2(a)電流特性の測定結果(Linear Sweep Voltammogram, LSV)から，光照射下において SHE に対して-0.3 V から+1.6 V まで電位を掃引した際に還元電流が発生しており，作製した PLT 薄膜が光カソードの性質を示すことが分かる. また, Fig. 2(b)の電圧特性の測定結果(Open Circuit Potential, OCP)から，過電圧を考慮した水分解に必要な電圧を上回る+2.31 V の光起電力を確認することができた．これは，PLT の自発分極により引き起こされる内蔵電場によって誘発されたエネルギーバンドの曲がりに起因すると考えられる．

無バイアス条件（PLT と対極の間の電圧がゼロの状態）で 15 時間光照射した後、発生した気体を GC-BID で分析したところ、0.21 μmol/cm^2 の水素の発生を確認することができた．この結果は無バイアス条件下で光生成された電子及び正孔が自発的に分離し、光電気化学反応に寄与していることを示唆している．

(1) C. Jiang, S.J.A. Moniz, A. Wang, T. Zhang, J. Tang, *Chem Soc Rev*, Vol. 46, No. 15, (2017), pp. 4645-4660.

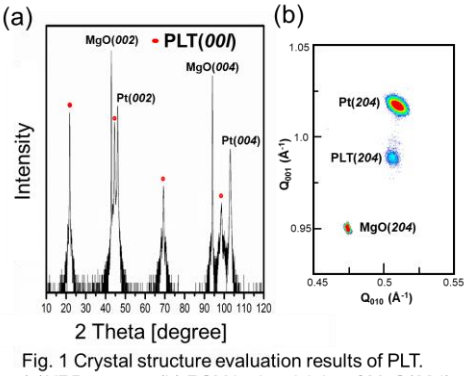


Fig. 1 Crystal structure evaluation results of PLT. (a)XRD pattern. (b) RSM in the vicinity of MgO(204).

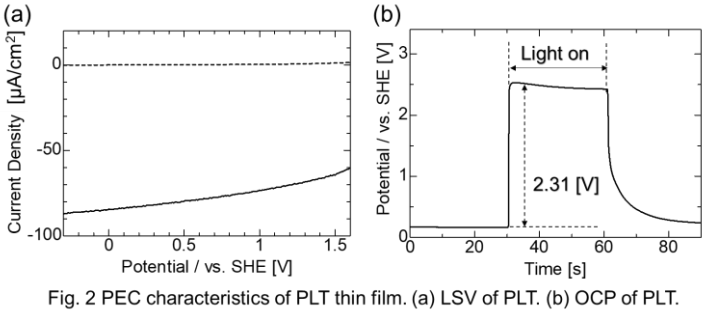


Fig. 2 PEC characteristics of PLT thin film. (a) LSV of PLT. (b) OCP of PLT.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B05

ゾルゲル電気泳動法を用いて作製した TiO_2/CNT 複合薄膜に電気泳動溶媒組成が与える影響

〇余躍海，松永真理子（中央大）

Effect of electrophoretic solvent composition on TiO_2/CNT composite thin films prepared by sol-gel electrophoresis

Yuehai Yu,　Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

1．目的

太陽光と光触媒を用いた水分解反応による水素生成手法は環境に優しい二次エネルギー生成方法であるが，水素生成の高効率化が一つの課題となっている．

本研究では更なる高効率化を目指し酸化チタン薄膜と複合する担体として，優れた電気伝導性や機械強度を有するカーボンナノナノチューブに注目し，大掛かりな装置を必要とせず低コスト性や制御性に優れた電気泳動法を用いて研究を行っている．今年度は特に電気泳動速度や溶質の分散性に大きな影響を与える電気泳動浴の粘度，誘電率を変化させるため，電位泳動浴の溶媒としてアセトンとジプロパノールの混合溶媒に注目して検討を進めた．アセトンは粘度が低く誘電率が高い利点を有し，電気泳動速度を増大させる．しかしながら，カーボンナノチューブとの親和性が低く，溶媒中に均一に分散しにくい傾向がある．一方，ジプロパノール溶媒は粘度が高く，誘電率が低い代わりに，カーボンナノチューブに対する分散性が高い．そのため，酸化チタン・カーボンナノチューブ複合薄膜を堆積するため，混合溶媒の使用が望ましいと考えられる．

2．実験

溶媒としてアセトン/ジプロパノールをそれぞれ重量比率に合わせ，更にベンジルアルコール(Benzyl alcohol)と Multi-Walled Carbon Nanotube (MWCNT)を規定量加え超音波攪拌(30 min)を行った．混合溶液にチタンテトライソプロポキシドを加水分解されて作った酸化チタンゾルを加える．この時加える量を変化させた．その後磁気攪拌(30 min)および超音波攪拌(30 min)を行い TiO_2/CNT 溶液の作成を行った．TiO_2/CNT 溶液に ITO 基板を陰極，Ti/Pt 基板を陽極で浸漬し，電気泳動電着法(5 min, 10 V)により，ITO 基板に TiO_2/CNT 薄膜を堆積させた．作用極を TiO_2/CNT を堆積した ITO 基板， 参照極を Ag/AgCl，対極を Pt 電極で三電極式のセルを組み，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

粘度値が低く TiO_2 ゾルが堆積しやすいアセトンと CNT に親和性が高いジプロパノールをそれぞれ比率で混合したため，アセトン比増加により堆積した TiO_2 の量が増加したが CNT の量も減少した．2（アセトン）:18（ジプロパノール）の溶媒を用いた際にインピーダンス値が最も小さく，優れた光触媒活性（大きな光電流値）が得られた．

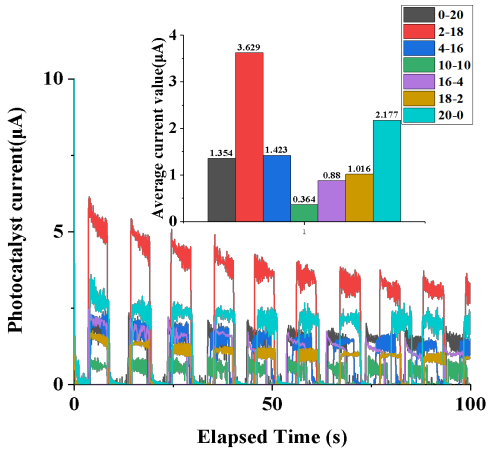


Fig1.Comparison of photocurrent produced in hydrogen evolution reaction of photocatalyst(Aseton-Isopropanol)

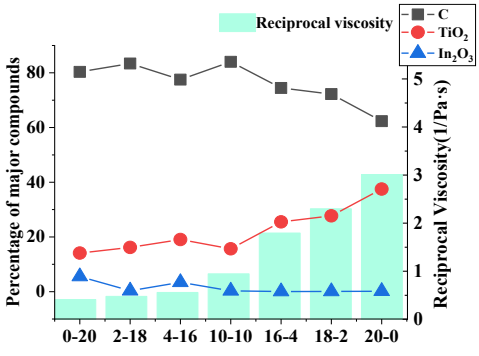


Fig2. The molar ratios of the main compounds obtained by EDS analysis and the reciprocal of the viscosity values of each mixed solution

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B06

光電気化学キャパシタ用 TiO_2 電極のクロロフィル *a* 被覆による光電変換特性の改善

○小島晴香[1,3]，薄井洋行[2,3]，道見康弘[2,3]，坂口裕樹[2,3]
(鳥取大院持続性科学[1]，鳥取大院工[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3])

Improvement in the Photoelectric Conversion Properties of TiO_2 Electrodes by Chlorophyll *a* Coating for Photoelectrochemical Capacitors

Haruka Kojima[1,3], Hiroyuki Usui[2,3], Yasuhiro Domi[2,3], 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

単一のデバイスを用いて，太陽光を電力に変換し，そのまま貯蔵できれば極めて有意義なことである．光電気化学キャパシタは，太陽電池とその低い充電電圧でも動作可能な電気化学キャパシタを組み合わせた新しいデバイスである．これまでにわれわれは安価な光電変換材料として TiO_2 を，Na^+を吸着する電極材料に MnO_2 を選択し，これらを一体化させた複合電極において，光照射に基づく充放電反応が発現することを見出してきた[1]．また，電解液への NADPH（$C_{21}H_{21}N_7O_{17}P_3$）添加により，光起電力が大きく向上することを確認してきた[2]．しかし，NADPH の枯渇によりその高い光起電力を維持することができない．そこで本研究では，自然界の光合成メカニズムにおいて，クロロフィル *a* の光吸収により生じる励起電子によって NADPH が再生される反応に着目した．このメカニズムの適用により，光起電力のサイクル安定性の向上を試みた．

2．実験

水熱合成法により調製した TiO_2 をガスデポジション法により Ti 箔上に製膜し，この電極をアセトンに溶かしたクロロフィル *a* 溶液に浸漬後，乾燥させてクロロフィル *a* 被覆 TiO_2 電極を得た（Fig. 1）．これを試験極とし，対極に Ti 箔，参照極に Ag/AgCl 電極，電解液に 0.5 M Na_2SO_4 水溶液，添加剤として NADPH を用いて三極式セルを構築した．このセルに負荷抵抗を接続し，1.0 kW m^{-2} の模擬太陽光を 30 秒間照射した際の電位降下幅を光起電力と定義し，評価を行った．また，NADPH の再生を確認するため，光充放電試験後の添加剤を含む電解液を用いて紫外可視吸光度測定による評価を行った．

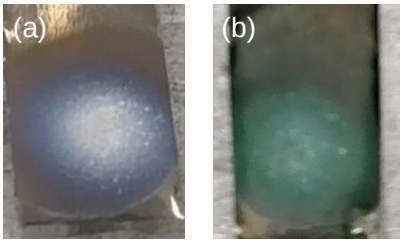


Fig. 1 (a) TiO_2 electrode and (b) Chlorophyll *a*-coated TiO_2 electrode.

3．結果および考察.

TiO_2 電極へのクロロフィル *a* の被覆が光起電力に与える影響を調べるため，添加剤ありの電解液を用いて光充放電試験による評価を行った．Fig. 2 は被覆の有無による TiO_2 電極の光起電力の推移の違いを示す．添加剤ありの場合，被覆なし電極はサイクルごとに光起電力の低下が見られたのに対し，被覆電極は 100 サイクル後も安定して高い光起電力を示すことが確認された．この結果から，クロロフィル *a* の励起電子によって NADPH の再生が行われたことが示唆される．これを確認するため，吸光度測定により光充放電試験後の電解液の NADPH の残存量を調べた．Fig. 3 はクロロフィル *a* の有無による電解液の吸光度スペクトルの違いを示す．被覆電極を用いた際の電解液中の NADPH 濃度が被覆なし電極よりも高いことが明らかとなった．この結果から期待通り，クロロフィル *a* の被覆により，NADPH 存在下における光起電力のサイクル安定性の向上が確かめられた[3]．

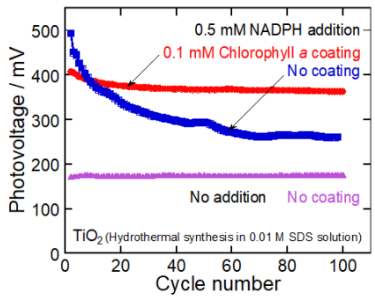


Fig. 2 Change in photovoltage of Chlorophyll *a*-coated TiO_2 electrode.

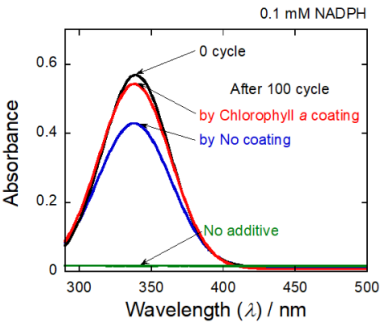


Fig. 3 Result of spectrophotometric analysis of NADPH after photo charge and discharge.

参考文献

(1) H. Usui, K. Koseki, T. Tamura, Y. Domi, H. Sakaguchi, *Mater. Lett.*, **186**, 338 (2017).
(2) H. Usui, S. Nonaka, S. Suzuki, Y. Domi, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Electron. Mater.*, **1**, 823 (2019).
(3) H. Usui, H. Kojima, Y. Domi, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Bio Mater.*, **4,** 5975 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

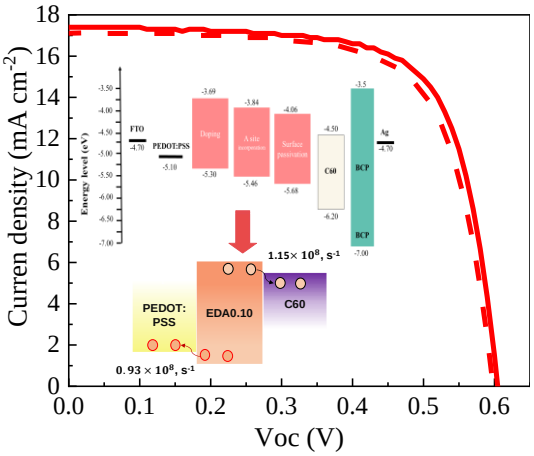
High-Efficiency Lead-Free Wide Bandgap Perovskite Solar Cells via A site, Doping, and Surface passivation Engineering

Mengmeng Chen, Qing Shen, Shuzi Hayase

Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communication, 1-5-1 Chofugaoka, Chofu, Tokyo,182-8585, Japan

Authors email: Mengmeng Chen chenmengmeng1017@gmail.com

Tin (Sn) based perovskite solar cells (PSCs) are rapidly getting attention due to their relatively less toxic nature compared to lead-PSCs. However, Sn perovskites previously reported are narrow-bandgap materials. Wide-bandgap perovskites, which are the key materials for the top layer of lead-free tandem solar cells, are rarely researched up to now. Here, it is demonstrated that optoelectronic properties of the $GA_{0.06}(FA_{0.8}Cs_{0.2})_{0.94}SnI_2Br$ based wide-bandgap perovskite can be improved by exploring (1) Germanium (II) Iodide (GeI_2) doping, (2) incorporation of Ethylenediamine Bromide ($EDABr_2$) at A site, (3) EDA passivation. The incorporation of big organic cation $EDABr_2$ in the wide-bandgap tin perovskite crystal structure together with GeI_2 doping made the carrier lifetime of perovskite absorber increase from 1.1 ns to 22.8 ns and the power conversion efficiency (PCE) was enhanced from 2.55% to 4.86% with an increment of Voc > 100 mV. Further, we achieved the balanced charge transfer by using EDA passivation on the optimized perovskite surface film. As a result, the efficiency was improved from 4.86% to 7.50%, which is the highest efficiency among lead-free wide bandgap PSCs. This enhanced photovoltaic performance of the wide-bandgap tin perovskite device presents a wide application in lead-free tandem towards commercial development.



Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B08

炭素電極を備えた多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のホール輸送能力の強化

○辻 流輝(D2, r2g128@gmail.com)[1], 田中 健一朗[1], 大石 虹太[1], 塩木 貴也[1] 鶴岡 脩真[1], 伊藤 省吾[1]
(兵県大[1])

Enhancement of Hole Transport Ability in Carbon-based Multi-Porous-Layered-Electrode Perovskite Solar Cells
Ryuki Tsuji,[1] Kenichirou Tanaka,[1] Kouta Oishi,[1] Takaya Shioki,[1] Syuuma Tsuruoka,[1] Seigo Ito[1] (Univ. of Hyogo[1])

1．目的

ペロブスカイト太陽電池(perovskite solar cells: PSCs)は 20%以上の光電変換効率(power conversion efficiency: *PCE*)が得られており，印刷や塗布プロセスのみで製造可能であることから，高効率・低コストを可能とする次世代太陽電池として期待されている．しかし，用いられる有機材料が周囲雰囲気に対して不安定なため，長期耐久性について課題がある．そこで我々は，電子輸送層(酸化チタン，TiO_2)，スペーサー層(酸化ジルコニウム，ZrO_2)，裏面電極 (carbon) の多層多孔質構造からなる multi-porous-layered-electrode perovskite solar Cells (MPLE-PSCs) に注目した[1]. MPLE-PSCs は全作製プロセスを非真空下で実施することができる．また，~10 μm の厚い炭素層が周囲雰囲気から発電層を保護することで，高い長期安定性を有している[2-5]．しかし，正孔輸送層を有さないため正孔抽出能力が低く，一般的な薄膜型 PSCs と比較して *PCE* が低いことが課題である．本研究では，酸化ニッケル(NiO)を正孔輸送材料として適用し，正孔抽出・輸送能力の向上を図った．NiO の導入方法はカーボン中に添加，または多孔質層としての 2 タイプを検討した(Fig. 1).

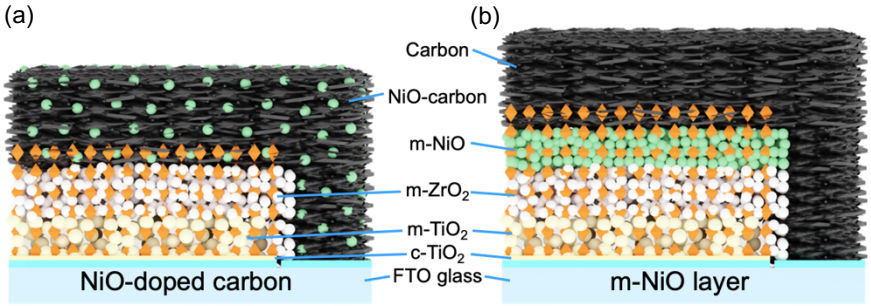


Fig. 1. Structure of MPLE-PSCs with NiO.
(a) with NiO-doped carbon, (b) with m-NiO layer.

2．実験

導電面を分離し洗浄した FTO ガラス上にスプレー熱分解法で TiO_2 緻密層を，スクリーン印刷法で多孔質 TiO_2, ZrO_2, NiO，カーボン層をそれぞれ印刷し，400~500 ℃で各層を焼結した．次いで，カーボン層から$(5\text{-AVA})_x(MA)_{1-x}PbI_3$ ペロブスカイト前駆体溶液を滴下・浸透させ，加熱乾燥による溶媒の除去・ペロブスカイト材料の結晶化を経て MPLE-PSCs を完成させた．得られた各デバイスに対して，各種測定を実施した．

3．結果および考察

作製した MPLE-PSCs の *J-V* カーブを Fig. 2 に示す. NiO を追加しない場合(without)，短絡電流密度(J_{sc})・開放電圧(V_{oc})は共に小さかった．一方，NiO をカーボン中に添加した場合(Fig. 1a)，特に V_{oc} が向上し，NiO 多孔質層を導入した場合(Fig. 1b)，特に J_{sc} が向上する傾向が見られた．NiO 多孔質層を導入することで，並列抵抗が大きく向上しており，電荷の再結合を効果的に抑制できると考えられる．また，NiO をカーボン中に添加することで，価電子帯上端のエネルギーレベルのシフトが観察され，これが V_{oc} の向上に寄与したものと考えられる．これら両方を取り入れたデバイスは *PCE* が 15.2%であった．

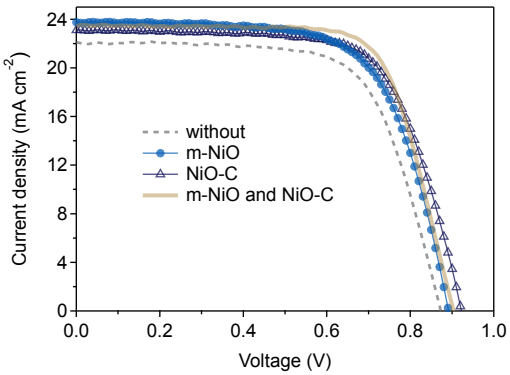


Fig. 2. *J-V* curves of each MPLE-PSC.

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B09

硝酸還元による TiO_2 薄膜のカソード析出とペロブスカイト太陽電池への応用

○藤田柊哉 [1]，北野翔 [1]，青木芳尚 [1]，須藤幹人 [2]，辻流輝 [3]，伊藤省吾 [3]，幅崎浩樹 [1]
（北海道大学 [1]，JFE スチール㈱[2]，兵庫県立大学 [3]）

Cathodic deposition of TiO_2 thin films using nitrate reduction and its application to perovskite solar cells
Shuya Fujita,[1] Sho Kitano,[1] Yoshitaka Aoki,[1] Mikito Suto,[2] Ryuki Tsuji,[3] Seigo Ito,[3] Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido Univ.[1], JFE steel[2], Univ. Hyogo[3])

１．目的

TiO_2 はペロブスカイト太陽電池において電子輸送層 (ETL)として利用されるが，ロール to ロールプロセスへの適用には，その低温成膜プロセスが求められている。筆者らは， TiF_6^{2-}を含む水溶液からのカソード析出法により，金属基板上に直接アナターゼ膜を短時間で成膜できることを見出している[1]。この成膜法では，数秒以内に 100 nm 程度の膜厚の TiO_2 薄膜を金属基板上に製膜できるとともに，析出膜は高温熱処理を必要とすることなく，アナターゼ結晶性であるという特徴を有する。本研究では，このカソード析出法を用いて TiO_2 薄膜をフッ素ドープ酸化スズ（FTO）基板上に製膜するとともに，これを ETL とするペロブスカイト型太陽電池の特性評価を行った。また，金属基板で用いていたカソード分極による水素発生を伴う TiO_2 のカソード析出とガス発生が少ない硝酸還元を利用したカソード析出の比較検討も行った。

２．実験方法

基板として FTO ガラス (~7 Ω sq^{-1})を用いた。Pt を対極とする二電極系で K_2TiF_6 と K_2SO_4，KNO_3 もしくは NH_4NO_3 を含む水溶液中おいて，所定の電流密度でカソード分極することにより TiO_2 薄膜を成膜した。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 TiO_2 はアモルファス構造であったため，水蒸気処理による結晶化を 95ºC において行った。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。また，一部試料については，オージェ電子分光法（AES）による解析も行った。ペロブスカイト太陽電池特性は，析出 TiO_2 薄膜上にメソポーラス TiO_2, ZrO_2, 炭素を順次スクリーン印刷により成膜し，最後にペロブスカイトの前駆体溶液を含浸，結晶化させたセルを用いて評価した。

３．結果および考察

水素発生反応を伴う 0.1 mol L^{-1} K_2SO_4 または 0.1 mol L^{-1} KNO_3 を含む電解液から製膜した TiO_2 薄膜は，析出量が増えると剥離が生じ，また, 析出時間が短く剥離のない条件においても, FTO/TiO_2/ZrO_2/C 多層膜の絶縁性が低く，優れた太陽電池特性は得られなかった。一方，1 mol L^{-1} KNO_3 もしくは 1 mol L^{-1} NH_4NO_3 を含む電解液における定電流カソードで析出では, ガス発生をほとんど伴うことなく成膜が起こり，この場合は TiO_2 膜の剥離を生じることなく析出時間とともに析出量が増えた。また，析出膜の緻密性も大きく改善し，スプレー法で製膜した緻密な TiO_2 薄膜を用いた場合と同等以上の太陽電池特性も得られた。

KNO_3 と NH_4NO_3 を含む電解液中からは同様の形態の TiO_2 薄膜が得られたが, Fig.1 に示すように前者の場合は水蒸気や 500℃の熱処理でも結晶化が生じなかった。これは，AES 分析の結果，K^+イオンを含む TiO_2 薄膜が生成するためであることがわかり，NH_4NO_3 を含む電解液を用いることでカチオンの取り込みが抑制され, 水蒸気処理により結晶化することが明らかとなった。

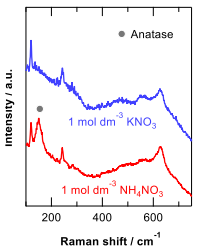


Fig.1 Raman spectra of the TiO_2 films deposited from the KNO_3- and NH_4NO_3-containing electrolytes.

参考文献
[1] Y. Sato *et al*., *Electrochem. Commun.*, **108** (2019) 106561.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション3(一般講演)

座長:渦巻 裕也(日本電信電話(株))、柳田 真利(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 14:30 S3 (オンライン)

主催：光電気化学研究懇談会

[1B10(一般講演)] 有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の高効率化に向けた元素分布制御に関する研究

○辻村 秀太[1]、別所 毅隆[1]、瀬川 浩司[1] （1. 東京大学）

13:00 ～ 13:15

[1B11(一般講演)] ペロブスカイト太陽電池の発電層結晶形成における塩素添加物の効果

○高橋 冴実[1]、瀬川 浩司[1] （1. 東京大学）

13:15 ～ 13:30

[1B12(一般講演)] 酸化ニッケル正孔輸送層を用いたペロブスカイト太陽電池

○柳田 真利[1]、カダカ ドュラバ[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）

13:30 ～ 13:45

[1B13(一般講演)] Bi担持 UiO-66を用いる電気化学的 CO_2還元反応によるギ酸合成

○髙岡 祐太[1]、Song JunTae[1]、渡邊 源規[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大）

13:45 ～ 14:00

[1B14(一般講演)] 繊維状 Cu電極/電解質膜複合体を用いた光電気化学的気相 CO還元反応

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

14:00 ～ 14:15

[1B15(一般講演)] NiO/InGaN光電極における InGaN層膜厚が光電気化学特性に及ぼす影響

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

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1B10

有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池の高効率化に向けた元素分布制御に関する研究

○辻村 秀太, 別所 毅隆, 古江 美和子, 野々村 一輝, 玉木 浩一, 木下 卓巳, 瀬川 浩司（東大）

Studies on the Control of Elemental Distribution toward Efficient Organometal Halide Perovskite Solar Cells

Shuta Tsujimura, Takeru Bessho, Miwako Furue, Kazuteru Nonomura, Koichi Tamaki, Takumi Kinoshita, and Hiroshi Segawa (The Univ. of Tokyo)

１．目的

有機金属ハライドペロブスカイトは、低コストかつ高性能な次世代太陽電池として注目されるペロブスカイト太陽電池（PSC）の発電層として研究されている。一般的に、太陽電池の発電層の構成元素の分布を膜厚方向に制御し、価電子帯や伝導帯のエネルギーを傾斜させることで、キャリア拡散の向上や再結合の減少により太陽電池の高効率化が可能であることが知られている [1]。しかしながら、膜厚方向への連続的な元素分布制御がなされたペロブスカイト膜は未だ確認されていない。本研究では、有機アンモニウムイオン、鉛イオン、ハロゲン化物イオンから成るペロブスカイト結晶 $FAPb(I_{0.817}Br_{0.183})_3$ において、結晶表面にヨウ化物イオン（I^-）を接触させ母材ペロブスカイト中の臭化物イオン（Br^-）とイオン交換処理を行うことで、処理表面側から基板側へ膜厚方向に従ってハロゲン化物イオンの分布制御を試みた。X 線回折、光吸収スペクトル、光電子分光などの解析から、バンド端のエネルギー位置が膜厚方向に変化したことが示唆された。

２．実験

洗浄処理を施した FTO 基板に、スプレー噴霧法にてチタン前駆体を主成分とするエタノール分散液を噴霧し、酸化チタン薄膜を作製した。その後、酸化チタンペーストのエタノール分散液をスピンコーターにて塗布、さらに焼結し、ナノ粒子酸化チタンを積層した。N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）：ジメチルスルホキシド（DMSO）= 4 : 1（体積比）の混合溶媒に 1.15 M ヨウ化鉛（PbI_2）、 0.60 M 臭化ホルムアミジニウム（FABr）、0.49 M ヨウ化ホルムアミジニウム（FAI）、0.44M 塩化メチルアンモニウム（MACl）となるよう調整した溶液を作製し、ペロブスカイト前駆体とした。その溶液を上記基板上に滴下し、スピンコーターを用いて塗布した。適量のクロロベンゼン（CB）をスピン中の基板上に滴下したのち、ホットプレートにてアニールし、基本組成となる母材ペロブスカイト膜を作成した。加えて、母材ペロブスカイト上に FAI を蒸着し積層した。FAI が蒸着された基板をスピンコーターに固定し、回転中にイソプロパノール（IPA）を適量滴下することで余剰なハロゲン化ホルムアミジニウムを取り除いた。その後、6000 rpm にて 20 秒間回転させることで基板表面を乾燥させ、遮光し常温で基板を保持した。

３．結果および考察

X 線回折パターンから、$FAPb(I_{0.817}Br_{0.183})_3$ 母材ペロブスカイトは立方晶を示すことが明らかとなった。また FAI 蒸着処理時間の増加とともに（002）ピーク位置が低角側に移動した。これは母材ペロブスカイト結晶格子中の Br^- がイオン半径のより大きな I^- に置換され格子定数が増加したことを示唆した。組成比が明確な単膜と比較することで、ヨウ素の構成比率が 0.817 から 0.900 に段階的に変化したと考えられる。ヨウ素構成比率 0.900 の単膜と比べ、ピークの半値全幅（FWHM）のブロード化から、複数の結晶格子定数を与える組成が混在していると示唆された。加えて、光吸収スペクトルにて緩やかな立ち上がりを示す吸収端が確認され、膜中に複数のバンドギャップを有すると考えられた。Br^- と I^- の比率を変化させた単膜の $FAPb(I_{1-x}Br_x)_3$ の光吸収スペクトルの比較から、バンド端のエネルギー位置が膜厚方向に傾斜していると示唆された。

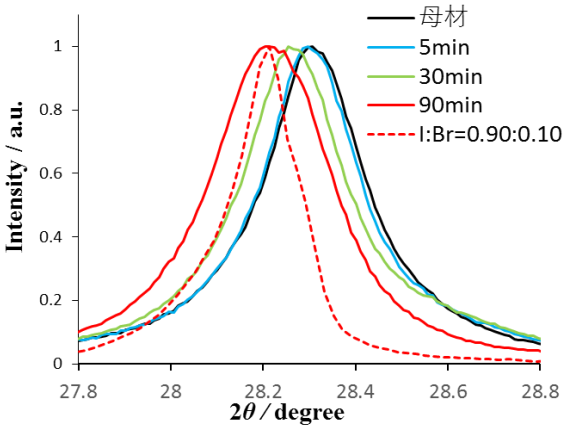


Fig. The XRD pattern of (002) of perovskite crystal before and after the ion exchange.

(1) Kawano, Y.et al. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells,* **205**, 110252 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B11

ペロブスカイト太陽電池の発電層結晶形成における塩素添加物の効果

○高橋 冴実[1]，瀬川 浩司[1]（東大[1]）

The Effect of Chloride Additives in Crystallization of the Photoabsorption Layer in Perovskite Solar Cells

Saemi Takahashi[1] and Hiroshi Segawa[1] (Univ. Tokyo[1])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池は結晶系シリコン太陽電池に匹敵するエネルギー変換効率をより低コストな材料と簡単な塗布プロセスで実現できることから注目を集めている．現在ペロブスカイト層の成膜は主にヨウ化鉛とヨウ化メチルアンモニウムを混合した前駆体溶液を基板にスピンコートし，途中で貧溶媒を散布することで急速に結晶成長を促す貧溶媒法が主流となっている．しかしこの手法では平坦で均一な膜が得られる反面結晶内部に性能低下の要因となる結晶粒界が生じやすいことが明らかになっている．またこの手法は大量の有機溶媒を用いることから大面積化や大量生産に不向きであるといえる．このような背景をふまえ本研究ではヨウ化鉛の代わりに塩化鉛を用いた前駆体溶液を塗布する手法に着目した．この成膜法は一段階法とよばれ界面が不均一になりやすい一方で得られるペロブスカイト層の結晶性が高いことが明らかになっている．この手法では原料に含まれる塩素が結晶形成において重要な役割を果たすと考えられているものの，最終的には気化してペロブスカイトの組成に残らないためにその役割については未解明である．そこで本研究ではペロブスカイト結晶の形成過程における塩素材料の効果について検討を行った．

２．実験

本研究ではペロブスカイト結晶の形成において塩素材料を用いて成膜を行い，それがペロブスカイト太陽電池の光電変換特性やペロブスカイト膜の物性に与える効果について検討を行った．まず従来の成膜手法である貧溶媒法の材料組成に塩素添加物である塩化メチルアンモニウム（MACl）を適用してペロブスカイト太陽電池を作製し，光電変換特性を比較した．そして次にそれらのペロブスカイト膜について物性を評価し，前駆体溶液に塩素材料を用いることによるペロブスカイトの結晶の変化を検討した．

３．結果および考察

太陽電池セルの性能評価の結果，従来の手法で作成した太陽電池セルとくらべて前駆体溶液に塩素添加物を用いてペロブスカイト膜を成膜することで光電変換特性が向上する結果が得られた．作製したセルを電子顕微鏡にて観察すると，従来の手法で作製したペロブスカイト膜で確認されていた結晶粒界が塩素添加物を用いたペロブスカイト膜では低減されていることが明らかになった（Fig.1）．これにより太陽電池性能の低下の要因となるキャリアの再結合や内部抵抗が改善されたことでより性能が向上したと考えられる．

そこで塩素添加物の効果についてより詳しく検討するためにそれらのペロブスカイト膜の物性を検討したところ，いずれの膜も塩素の添加量によらず $MAPbI_3$ に近い組成で形成されていることが確認された．また前駆体溶液中の塩素添加物の量に応じて結晶粒子のサイズが増大することが確認され，それに伴い膜内部の結晶粒界が低減されることが明らかになった．以上の結果からペロブスカイトの前駆体溶液に塩素材料を添加して成膜したペロブスカイト膜は結晶粒子サイズに変化が生じていることが確認され，これによって結晶粒界が低減されることで太陽電池性能向上において効果的であることが明らかになった．

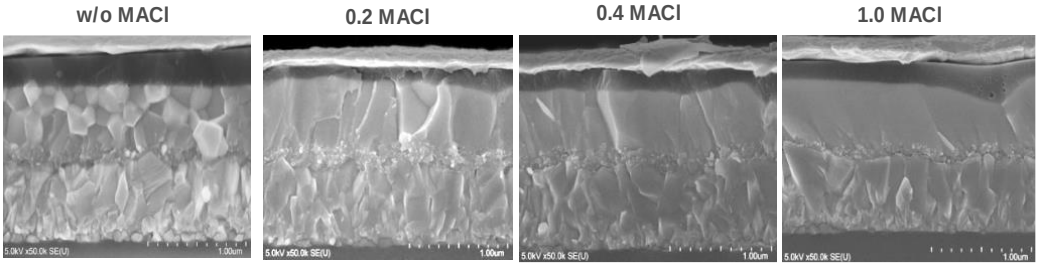


Fig. 1 それぞれの MACl 添加量で作製したペロブスカイト太陽電池の断面 SEM.
MACl の添加量が増えるにしたがって結晶粒界が低減する様子が確認される．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B12

酸化ニッケル正孔輸送層を用いたペロブスカイト太陽電池

○柳田 真利[1]，カダカ ドゥラバ[1]，白井 康裕[1]，宮野 健次郎[1]
（国立研究開発法人 物質･材料研究機構[1]）

Durability of $CH_3NH_3PbI_3$ perovskite solar cells based on NiOx as hole transport layer.
Masatoshi Yanagida,[1] Khadka B Dhruba,[1] Yasuhiro Shirai,[1] and Kenjiro Miyano[1] (NIMS[1])

１．目的

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池は低温プロセスで高い光電変換効率を得られることから，低コストプロセスで高効率な太陽電池として期待され, 研究が活発に行われている．スパッタで製膜した NiOx を正孔輸送層とした逆構造型（光を正孔輸送層側から入射）のペロブスカイト太陽電池（構造 indium tin oxide (ITO)/NiOx/ $CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト/ phenyl-C_{61}-butyric acid methyl ester (PCBM)/ Aluminum doped zinc oxide (AZO)/Ag）について，光電変換特性や耐久性を調べてきた[1-3]．前回，NiOx 表面処理を行うことにより耐久性を維持しながら高効率化できることを示した[3]．今回，有機系正孔材料である Poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine](PTAA)と NiOx をそれぞれ正孔輸送層としたペロブスカイト太陽電池の劣化機構を走査型透過電子顕微鏡(STEM)で観測し，比較検討したので報告する[4].

２．実験

NiOx は ITO 上に，NiO (99.9%)ターゲットを用いてスパッタした．PTAA は ITO 上にクロロベンゼン溶液をスピンコートすることにより製膜した. ペロブスカイト層は PbI_2 薄膜を形成後，CH_3NH_3I を積層し，100 ℃でアニールすることによって作製した. その後, PCBM と AZO，Ag を順番にコートし，封止することで太陽電池を作製した.

３．結果および考察

NiOx と PTAA を正孔輸送層としたそれぞれのデバイスについて､疑似太陽光連続照射下での耐久試験を 20℃，60℃，85℃のそれぞれの温度下で行った。PTAA デバイスは 100 時間以内に光電変換効率の低下が観測された．一方，NiOx デバイスは 20℃，60℃において 1000 時間以内で光電変換効率がほぼ一定で，85℃でも光電変換効率が 100 時間以内で低下が観測されたものの，その後 1000 時間まで, ほぼ一定の値を示した．耐久試験後のデバイスを集束イオンビーム(FIB)で切り出し，STEM で観測した．図 1(1)に劣化試験前の試料，図 1 (2)に 85℃，疑似太陽光連続照射 1000 時間後の試料の結果を示した．劣化前は両デバイスともに界面が明確に観測された．劣化後，NiOx デバイス(図 1(2) (a))では PCBM/ペロブスカイト界面の変質が観測され，またペロブスカイト層においては PbI_2 形成や空孔，粒界などが観測された．しかし総じて界面は維持されていることがわかった．一方，PTTA デバイス(図 1(2) (b))は各界面が破壊され，劣化が大きく進行していることがわかった．PTAA の紫外光吸収や熱による分解に伴い，ペロブスカイト及び界面が破壊されていると考えられる．本結果から NiOx デバイスが耐久性に優れていることが再確認された．NiOx デバイスの結果から，$CH_3NH_3^+$の分解や CH_3NH_3I の揮発などによって PbI_2 形成し，また $CH_3NH_3PbI_3$ も 50℃付近で相転移するなどして，劣化が進行することがわかった.

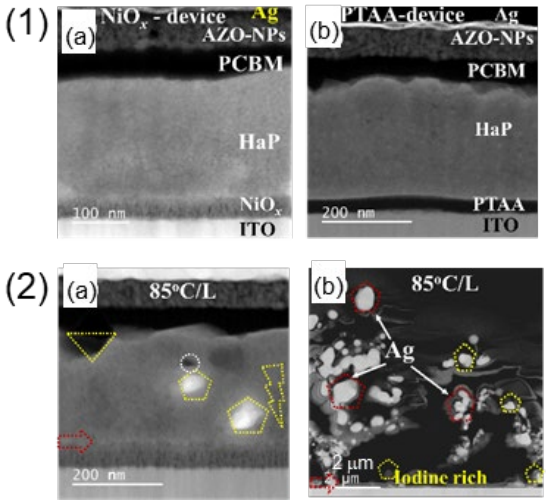


図 1 ペロブスカイト太陽電池の断面の STEM 像[4]
(1) 耐久試験前, (2) 85℃, 疑似太陽光連続照射 1000 時間後．正孔輸送層をそれぞれ(a)NiOx と(2)PTAA としたデバイス．点線の三角は変質，丸は空孔、五角形は PbI_2，ギザギザは粒界. Hap は $CH_3NH_3PbI_3$ ペロブスカイト.

(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, S. Yashiro, M. Sumiya, T. Miyasaka, and K. Miyano, ACS Appl. Energy Mater. 4, 4530 (2021).
(3) 2021 電気化学秋季大会　2B14.
(4) D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, K. Miyano, ACS Appl. Energy Mater. 4, 11121 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B13

Bi 担持 UiO-66 を用いる電気化学的 CO_2 還元反応によるギ酸合成

○髙岡 祐太[1]，Song Jun Tae[1]，渡邊 源規[1]，高垣 敦[1]，石原 達己[1]（九州大[1]）

Formic acid synthesis by electrochemical CO_2 reduction using Bi-loaded UiO-66

Yuta Takaoka,[1] Jun Tae Song,[1] Motonori Watanabe,[1] Atsushi Takagaki,[1] and Tatsumi Ishihara[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

気候変動の観点から，二酸化炭素(CO_2)の変換技術が注目を集めている．CO_2 変換技術の中でも，再生可能エネルギーを用いる電気化学的 CO_2 還元反応(CO_2RR)は，温和な反応条件，生成物の制御が可能であることから有力な手法として期待されている．特に，CO_2RR での生成物であるギ酸は，エネルギー貯蔵，輸送性に優れ，実用化の可能性が高い化合物である．これまで，Bi，Sn などでギ酸を生成する触媒がいくつか報告されており，ナノ構造制御などの様々な検討が触媒活性の向上のために行われてきた．しかしながら，CO_2RR の活性は十分に高くない[1]．Nam らは Ag 触媒と金属有機フレームワーク(MOF)を複合化し，CO_2RR 時の中間体を安定化させることにより，高い CO 生成特性を示すことを報告した[2]．本研究では，ギ酸生成触媒である Bi を MOF と複合し，触媒特性に与える影響を検討した．さらに，UiO-66 の官能基を変化させた際の CO_2 還元反応に与える影響についても検討した．

2．実験

MOF 材料については，Zr-MOF (UiO-66)，アミン基を導入した UiO-66 (UiO-66-NH_2)，UiO-66-NH_2 にアルキル基を導入した UiO-66-NH-R6 を用いた．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 °C 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($ZrCl_4$)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-NH_2 は，2-ミノテレフタル酸を用いて，同じ手法で作製した．UiO-66-NH-R6 は，UiO-66-NH_2，超脱水アセトニトリルとヘキサン無水物を混合し，窒素雰囲気で 24 時間加熱することで作製した．$NaBH_4$ 還元法により各 MOF に Bi を担持させた(Bi/UiO-66，Bi/UiO-66-NH_2，Bi/UiO-66-NH-R6)．電気化学的評価のため，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．CO_2RR は，サイクリックボルタンメトリー(CV)およびクロノポテンシオメトリー法により CO_2 ガスフローセル反応器で評価した．反応生成物は，GC および LC で定量した．また、XRD，SEM，FTIR 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，各 MOF に Bi ナノ粒子が担持されていることがわかった．Figure 1 は，ギ酸のファラデー効率(FE)と電流密度から見積もった各サンプルのギ酸生成電流密度(J_{HCOOH})の比較を示している．調整したすべての触媒は，-0.88 V から-1.15 V (vs. RHE)の範囲で約 90 %と高い FE を示していることから，CO_2RR 活性を示すことが明らかになった．Bi/UiO-66 は，アミノ基を導入した Bi/UiO-66-NH_2 と比較すると，低い電位では電流密度に大きな差は見られない．しかし，-0.94 V を境に過電圧に差が生じた．一方，Bi/UiO-66-NH-R6 は低い電位領域において，Bi/UiO-66，Bi/UiO-66-NH_2 より過電圧が低い．これは，疎水化により触媒表面近傍での pH が変化するためであると考えられる[3]．以上より，UiO-66 の疎水化が CO_2RR の活性向上に有用であることがわかった．

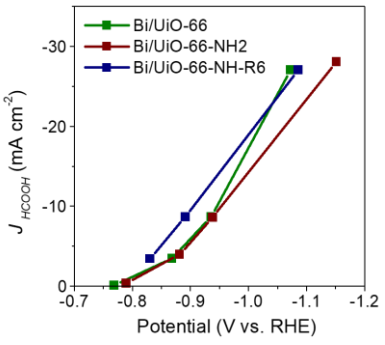


Figure 1. The comparison of Partial current density for HCOOH production (J_{HCOOH}) for Bi-coupled MOF catalysts.

(1) G. Wang, J. Chen, Y. Ding, P. Cai, L. Yi, Y. Li, C. Tu, Y. Hou, Z. Wen and L. Dai, *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 4993, (2021).
(2) D-H. Nam, O. Shekhah, G. Lee, A. Mallick, H. Jiang, F. Li, B. Chen, J. Wicks, M. Eddaoudi and E. H. Sargent, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 21513, (2020).
(3) P. Yue, Q. Fu, J. Li, L. Zhang, L. Xing, Z. Kang, Q. Liao and X. Zhu, *Chem. Eng. J.*, **405**, 126975, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B14

繊維状 Cu 電極/電解質膜複合体を用いた光電気化学的気相 CO_2 還元反応

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

Photoelectrochemical CO_2 Reduction Reaction with Cu Fiber Electrodes on Proton Exchange Membrane

Sayumi Sato, Yuya Uzumaki, Akihiro Kohno, and Takeshi Komatsu
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation)

１．目的

光電気化学的 CO_2 還元には電解液に溶解させた CO_2 を還元する系(溶存系)が広く用いられており、光電極である窒化ガリウム(GaN)系半導体薄膜に光を照射すると、還元電極である Cu 表面において H_2O を電子源とした CO_2 還元反応(HCOOH、CO、CH_4 生成)が進行すると報告されている [1]。我々は、還元反応場への CO_2 供給量の増大を目的とし、気相の CO_2 を直接的に還元する系(気相系)を検討している。これまで、無電解めっき法を用いて電解質膜の片面に Cu 電極を形成した複合体を作製することで、気相系において CO_2 還元反応が進行し、溶存系と比較して CO_2 還元反応のファラデー効率が向上することを報告した [2]。本研究では、更なるファラデー効率向上を目的として、Cu 電極の空隙径増大による電極内の CO_2 拡散性向上に取り組んだ。異なる空隙径の繊維状 Cu 電極を電解質膜と接合することで繊維状 Cu 電極/電解質膜複合体を作製し、これを用いた時の光電流値の測定や H_2 および CO_2 還元生成物の生成量の測定を行うことでファラデー効率を評価した。

２．実験

繊維状 Cu 電極には、繊維間の空隙径(仕込み値)が異なる Cu 繊維焼結体、Sample A: 1.81 μm, Sample B:10.1 μm, Sample C: 576 μm を用いた。電解質膜には Nafion™ 117(ShigmaAldrich 社)を用い、熱圧着法により繊維状 Cu 電極を Nafion™ 117 の片面に接合した。この複合体を、酸化反応槽と還元反応槽を隔てるように設置し、還元槽に CO_2(純度 99.9%以上)を 5 sccm で流すことで気相の CO_2 を Cu 電極に供給した。光電極には、NiO を助触媒層、AlGaN を光吸収層とした NiO/AlGaN/n-GaN/Sapphire を用い [3]、1.0 mol/L KOH 水溶液で満たした酸化槽内に設置した。Xe 光源(朝日分光 MAX-303、波長 450 nm 以上カット)からの光を照度 2.2 mW/cm^2(λ≦ 365 nm)に調整し、光電極(面積約 2.2 cm^2)に照射した。光電極-Cu 電極間の光電流を、ポテンショガルバノスタット(Solartron 社 1287A)を用いて測定した。還元槽内の生成ガスである H_2、CO、CH_4、C_2H_4 をガスクロマトグラフ(GL Science 社 Agilent 490 Micro-GC)で、生成液体である HCOOH、HCHO、CH_3OH, と C_2H_5OH を液体クロマトグラフ(島津製作所社 Prominence)、ガスクロマトグラフ質量分析計(島津製作所社 GCMS-QP2020)でそれぞれ定量した。

３．結果および考察

Sample A、B、C について光照射から 1h 後の光電流密度(光電極の光照射面積で規格化)を算出すると、それぞれ 0.15 mA/cm^2、0.14 mA/cm^2、0.15 mA/cm^2 であった。これより、酸化還元反応に消費された電子数は 3 試料で同程度であることが分かった。還元槽では、H_2 および HCOOH の生成を確認し、その他の CO_2 還元生成物の量は検出限界以下であった。光照射から 3h 後に還元槽内で検出された HCOOH の生成量は、それぞれ 1.6 μmol、2.7 μmol、5.5 μmol であった。光電流と HCOOH の生成量をそれぞれ、3h で全還元反応に消費された電子数 N_{Total} と HCOOH 生成の反応に消費された電子数 N_{HCOOH} に換算し、N_{Total} に対する N_{HCOOH} の割合として算出したファラデー効率は、繊維状 Cu 電極の空隙径の増加に従い向上した(Fig.1)。この結果から、繊維状 Cu 電極の空隙径を増大させたことが、CO_2 の拡散性の向上に寄与し、ファラデー効率向上に効果的であったと考える。

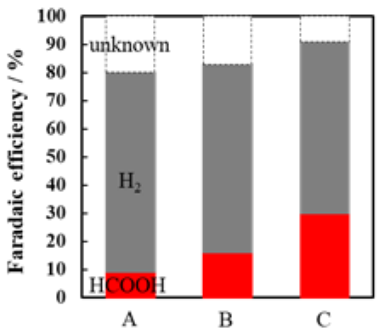


Fig. 1. Faradaic efficiencies for different pore diameters of Cu fiber electrodes (A: 1.81 μm, B: 10.1 μm, C: 576 μm).

(1) S. Yotsuhashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 02BP07 (2012).
(2) 里ら，2019年　電気化学秋季大会，1B05.
(3) 小野ら，2018年 電気化学会第85大会，1Q21.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B15

NiO/InGaN 光電極における InGaN 層膜厚が光電気学特性に与える影響

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

Photoelectrochemical Properties in Water Splitting Reaction using NiO/InGaN Photoanodes with Different InGaN Layer Thickness

Yuya Uzumaki, Sayumi Sato, Akihiro Kohno, and Takeshi Komatsu
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation)

１．目的

太陽光の紫外域を吸収可能な窒化ガリウム(GaN, バンドギャップ：約 3.4 eV)は、その価電子帯上端および伝導帯下端が水の酸化準位およびプロトンの還元準位を跨ぐことから、水分解反応の光電極として用いられる[1]。GaN と窒化インジウム(InN)の混晶である InGaN を光吸収層とした InGaN/n-GaN ヘテロ構造を用いた光電極では、InGaN は GaN よりもバンドギャップが狭いことから、太陽光の紫外域から可視域まで吸収することができ、水分解反応を高効率化する材料として期待されている[2,3]。更なる高効率化のためには、InGaN 層で吸収しきれずに透過した光を最大限吸収することを目的とした InGaN 層厚膜化による光電流の向上が必要である。一方で、InGaN 層の厚膜化は、欠陥(転位)増による電子正孔対の再結合増により光電流を低下させることが想定される。そこで本研究では、異なる InGaN 層厚さの InGaN/n-GaN 光電極を作製した。光透過率および結晶性の指標のひとつである表面粗さを測定し、光電流に与える影響を評価した。

２．実験

サファイア基板上に InGaN 層の厚さ(100, 200, 500, 700 nm)が異なる $In_{0.02}Ga_{0.98}N$/n-GaN ヘテロ構造薄膜を有機金属気相成長法により作製した。$In_{0.02}Ga_{0.98}N$ は、n-GaN から $In_{0.02}Ga_{0.98}N$ 表面方向へ In 組成が増加する(0→2%)組成傾斜構造とした[2,3]。これら薄膜について分光光度計を用いて光透過率を、原子間力顕微鏡を用いて表面粗さ(算術平均粗さ R_a)を評価した。次に、この薄膜上に Ni を真空蒸着した後、ホットプレートを用いて空気中で 290 度、1 時間熱処理を行い、層状の NiO 助触媒を形成した[4]。得られた薄膜を水の酸化反応用光電極、Pt 線を還元電極として 1 mol/L NaOH 水溶液に浸した。キセノンランプ(朝日分光社製 MAX-350)を用いて、λ≦400nm において AM1.5G と同じ強度に調整した光を光電極(光照射面積 1 cm^2)に照射した。ポテンショ-ガルバノスタット(Solartron 社製 1287A)を用いて光電極-Pt 線間の光電流-電圧特性を評価した。

３．結果および考察

光を照射したときの NiO/InGaN 光電極と Pt 線間の光電流は、電圧を掃引するに従い増加し、起電力分に加えて約 1 V 以上電圧掃引した際には濃度過電圧による寄与が現れておよそ一定となった(Fig. 1)。約 1 V 以上印加時の光電流は、InGaN 層厚さが 500 nm のときに最大であった。InGaN/n-GaN ヘテロ構造薄膜の光透過率は、InGaN 層厚さの増加に伴い低下したことから、InGaN 層の光吸収は増加していると考えられる。また、InGaN 表面の粗さ R_a は増加したことから、InGaN 層の結晶性は低下(欠陥量は増加)したと考えられる。これらの結果から、InGaN 層厚さを増やすことは、光吸収増による電子正孔対の生成量増加をもたらし、光電流を増加させる効果がある一方で、結晶性低下による欠陥起因の電子正孔対再結合増加をもたらし、光電流を低下させる効果があり、このような相関関係において InGaN 層厚さ 500nm で光電流が最大となったと考える。

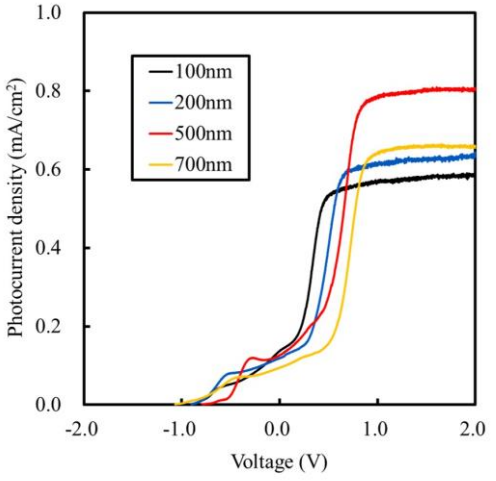


Fig. 1. Photocurrent-voltage characteristics with different InGaN layer thickness

(1) S. Yotsuhashi et al., Applied Physics Letters **100**, 243904 (2012).
(2) K. Ohkawa, ECS Transactions **66** (1), 135-138 (2015).
(3) 渦巻ら、電気化学会第 85 回大会、1Q22 (2018).
(4) Y. Uzumaki et al., Book of Abstract, ICARP, P1-61 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション4(特別講演/一般講演/学生講演)

座長:村越 敬(北海道大学)、横野 照尚(九州工業大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 16:15 S3 (オンライン)

主催：光電気化学研究懇談会

[1B16(特別講演)] 脱「バンド構造モデル」ー光触媒反応機構の解明にむけて

○大谷 文章[1] （1. 北海道大学）

14:45 ～ 15:15

[1B17(学生講演)] 超架橋ヒドロキノン薄膜の作製と光触媒的な過酸化水素生成特性

○片瀬 光哉[1]、宇佐美 久尚[1]、春山 晃寿[2]、大栗 延章[2] （1. 信州大学、2. 富士電機）

15:15 ～ 15:30

[1B18(学生講演)] 固体電解質型気相光電気システムを用いたメタンの水蒸気改質の反応サイトの分離

○鯨井 友貴[1]、山口 晃[1]、藤田 武志[2]、阿部 英樹[3]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学、2. 高知工科大学、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

15:30 ～ 15:45

[1B19(学生講演)] 回転ディスク電極法を用いた光触媒の温度依存性の調査

○張 葉平[1]、山口 晃[1]、楊 悦[1]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学）

15:45 ～ 16:00

[1B20(一般講演)] 光学解析を用いた光反応器モジュールの構造検討

○春山 晃寿[1]、大栗 延章[1]、宇佐美 久尚[2]、片瀬 光哉[2] （1. 富士電機株式会社、2. 国立大学法人信州大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1B16

脱「バンド構造モデル」－光触媒反応機構の解明にむけて

大谷文章（北大触媒研）

Study on Heterogeneous-photocatalysis Mechanism to Go beyond Band-structure Model

Bunsho Ohtani (Institute for Catalysis, Hokkaido University)

---

1. バンド構造モデル　不均一系光触媒反応（heterogeneous photocatalysis）に相当する反応はふるくから知られていたが，それらは本来自発的に進行するギブズエネルギー変化が負の反応であった．1972年に，単結晶酸化チタン(IV)電極をもちいる光電気化学反応による水の水素と酸素への分解というギブズエネルギー変化が正の反応が起こりうることが報告された[1]結果，半導体材料による光－化学エネルギー変換への興味が一気にたかまった．このみじかい論文は実験の詳細などについて不明な点が多かったため，とくに電気化学分野の研究者が追試を行って確認され，さらに，半導体粒子に白金などを担持させたものが，「short-circuited micro photoelectrochemical cell」であるというとらえ方[2]がひろまり，光触媒反応を電極反応のアナロジーとかんがえ，その機構を電気化学の立場から理解することが定着した．すなわち，半導体の価電子帯の電子が伝導帯に光励起されるによって，伝導帯電子と価電子帯の正孔が生じ，それぞれが表面に吸着された基質を還元，酸化するというものである．これを「バンド構造モデル」とよぶことにする．

2.「まがり」のないバンド構造をもつ光触媒粒子　1970から1980年代には，光触媒はnあるいはp型の不純物半導体であり，電気化学的には，電解質溶液と半導体のフェルミレベルが一致するように，不純物順位と電解質溶液のあいだで電子移動がおこって，空間電荷層（空乏層）が生じるとかんがえ，「まがった」バンド構造が描かれていた．この「空間電荷層内」で光吸収がおこれば，電子と正孔が効率よく「電荷分離」する．しかし，これを粒子系にあてはめると，その不純物密度から推定される空間電荷層の厚みが粒径以上になると予想されることや，n型およびp型の場合に，内部に移動した電子と正孔がどうやって表面に到達するのかを説明できないなどが問題となり，しだいに光触媒粒子については「バンドのまがり」は考慮されなくなった．そこには，半導体としての特徴はなく，電子構造としては絶縁体をおなじであるし，基本的に電位勾配による自発的な電荷分離は起こりえないので，再結合して消滅するはずである．

3.「表面構造」の欠落　バンド構造は結晶バルクについて定義されるから，表面においてバンドがどうなるのかは一義的にはきめられず，その表面構造をあきらかにする必要がある．しかし，通常はとくに解析がおこなわれることはなく，1本の「たて線」として表面が描かれ，エネルギー構造はバルクとおなじと考える（そもそも電気化学では，表面構造は「表面準位」としてしかとらえられない）．したがって，バルクの結晶構造がおなじなら，描かれるバンド構造はおなじである．たしかに「その光触媒反応が起こるか否か」という熱力学的な考察なら，電荷が通過するだけでしかない表面がどのような構造でもかまわないが，光触媒活性のような速度論的考察にはその表面構造の評価が不可欠である．光触媒材料は，表面構造をもふくめた構造評価がなければ活性を議論するのはむずかしい．

4. 多電子移動の機構　電気化学では，反応基質は標準電極電位（standard electrode potential＝SEP）にもとづいて認識されることが多い．このSEPは熱力学的なパラメータであり，どのような電子数の移動でも表現できる．たとえば，水の酸化あるいは酸素の還元にかかわるものとしては，それぞれ1，2および4電子移動に相当する3つの電気化学平衡について定義されているが，1つの電子あるいは正孔しか含まないバンド構造モデルでは，そのいずれの電位を考慮するのかについての根拠はない．金属電極なら多数個の電子移動が可能であるが，1つの光子を吸収吸収することによって1対の電子－正孔しか生じえない光触媒において，どうやって多電子移動が起こるのかを，バンド構造モデルにもとづいて解明するのはむずかしいと言わざるをえない．

5. 光触媒の同定と速度論モデルの必要性　これらのことを考慮すれば，より活性がたかい光触媒を開発するためには，表面構造やアモルファスなどの非結晶成分をふくめた構造評価にもとづく光触媒粒子の同定がまず必要であり，これについてのわれわれの試みを紹介する[3]．また，熱力学ではなく，表面構造や多電子移動の効果を包含した速度論的なモデルを構築することが重要である．多電子移動をふくむ光触媒反応の速度論についての最近の成果についてものべる．

(1) A. Fujishima and K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972). (2) A. J. Bard, *J. Phys. Chem.* **86**, 172 (1982). (3) B. Ohtani , and M. Takashima, *Catal. Sci. Technol.*, in press. [10.1039/D1CY01955D]

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B17

超架橋ヒドロキノン薄膜の作製と光触媒的な過酸化水素生成特性

○片瀬　光哉[1]，宇佐美　久尚[1]，春山　晃寿[2]、大栗　延章[2]（信州大[1]，富士電機[2]）

Preparation and Photocatalytic Characterization of Hyper-coupled Poly-hydroquinone Thin Film for H_2O_2 evolution

Koya Katase,[1] Hisanao Usami,[1] Akitoshi Haruyama,[2] Nobuaki Ohguri,[2]
(Shinshu Univ.,[1] FUJI ELECTRIC CO., LTD..[2])

１．目的

H_2O_2 は環境負荷が非常に小さい酸化剤や漂白剤、エネルギー媒体として利用されている。過酸化水素の工業的製造法ではアントラキノン法が利用されているが、環境負荷や安全性の観点から代替法が検討されている。中でも、光触媒法は光エネルギーを用いて水と酸素から H_2O_2 を合成できるため、低環境負荷で持続可能な合成法として注目されている。

典型的な光触媒である TiO_2 は利用できる波長域が狭いほか、O_2 の二電子還元の選択性が低く H_2O_2 を分解しやすい。(1) 一方、高架橋型ポリマーを用いた有機半導体は紫外光から可視光まで広く利用できるので、さらなる高活性化が見込まれる。(2)

光触媒を実用的な流通式反応器に利用するためには、反応溶液との分離や励起光の有効利用の観点から、導光可能な担体に固定することが望ましい。しかし、有機光触媒は疎水性の熱硬化性高分子であり、光透過性が高いガラス反応器に担持した報告例は無い。

本研究ではガラス基板上に超架橋ヒドロキノン（HQ）薄膜をその場重合法により製膜し、紫外可視吸収スペクトルおよび赤外吸収スペクトルにより膜の構造を解析した。同様の手順により透明導電性基板表面に HQ 薄膜を製膜し、電気化学的な酸化還元に伴う吸収スペクトル変化を観測し、電荷移動錯体の形成を調査した。この薄膜を純水に浸漬し、波長 420 nm 以上の可視光を照射して過酸化水素発生特性を評価した。また、同等の波長域で単色光 LED 光源を用いてアクションスペクトルを測定した。

２．実験

トリメトキシフェニルシラン(PTMS)を 2-プロパノールに溶解させ、酢酸を添加して重合させた。室温まで冷却後、トルエン－水で抽出し、トルエン層を減圧留去して PTMS オリゴマーの透明粘稠液体を得た。これをクロロホルムで希釈し、Pyrex ガラス基板上にディップコートし、焼成することにより無色透明の薄膜を製膜した。塩化鉄（III）とジメトキシメタンをジクロロエタンに溶解させた溶液中に上記基板を反応させた後、塩化鉄（III）とヒドロキノンのジクロロエタン溶液中にて重合させ、超架橋ヒドロキノン薄膜フィルムを担持したガラス基板を得た。

３．結果および考察

作製したポリマー膜の紫外可視吸収スペクトルを測定すると、Fig. 1 のように 400 nm 以上の可視域に吸収帯が拡張されることが分かった。特に、ヒドロキノンポリマー膜（HQ）はベンゼンポリマー膜(以下 BZ)と比較するとヒドロキノンポリマー膜(以下 HQ)では 350～450 nm の波長域に CT 遷移と推定される吸収帯が観測された。赤外吸収スペクトルを測定すると BZ と HQ とも C-H 伸縮振動、芳香族の C=O 伸縮振動と芳香環の C=C 伸縮振動に帰属されるピークが観測され、芳香環の架橋部 C=O と芳香環内のキノイド構造を有することが示唆された。

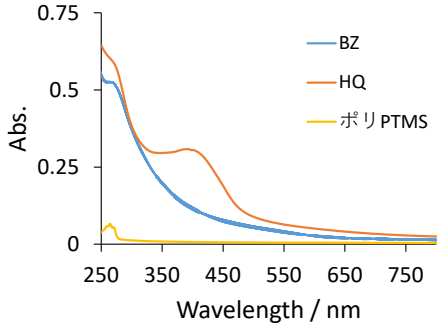


Fig. 1 BZ および HQ 薄膜の吸収スペクトル

ガラスに担持したポリマー膜を水 60 ml 純水に浸漬し空気をバブリングさせながら Xe ランプ（λ≥420 nm）を 4 h 照射したところ BZ 膜 1 cm^2 あたり 0.06 μmol、HQ 膜 1 cm^2 あたり 0.11 μmol の H_2O_2 を生成した。HQ のアクションスペクトルは Fig. 1 と対応付けられる 350～450 nm の光で活性を示すことが分かった。

４．参考文献

(1) X. Li et al, *Langmuir*, **2001**, 17, 4118-4122.
(2) L. Zhang et al, *Langmuir* **2017**, 33 1867–1871.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B18

固体電解質型気相光電気化学システムを用いたメタンの水蒸気改質の反応サイトの分離

○鯨井友貴[1]，山口晃[1]，藤田武志[2]，阿部英樹[3]，宮内雅浩[1]（東工大[1]，高知工大[2]，NIMS[3]）

Reaction Site Separation of Photocatalytic Steam Reforming of Methane With Gas-Phase Photoelectrochemical System
Tomoki Kujirai,[1] Akira Yamaguchi,[1] Takeshi Fujita,[2] Hideki Abe,[3] and Masahiro Miyauchi[1]
(Tokyo Inst. of Tech.,[1] Kochi Univ. of Tech.[2] National Inst. for Materials Sci.[3])

１．目的

非常に強力な温室効果ガスであるメタンの改質反応は、付加価値の高い分子を合成するために用いられる CO と H_2 の混合ガスを生成することができ、メタンを資源として有効利用する技術として注目されている。メタンの水蒸気改質反応（SRM ; $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$）は、他のメタン変換反応に比べて、メタン 1 分子から H_2 を多く生成できるという利点がある。しかし、SRM を促進させるためには高温が必要であり、また副反応である水性ガスシフト（$CO+H_2O \rightarrow CO_2+H_2$）による CO_2 の発生も問題になっている。私たちのグループでは、メタンの光触媒的乾式改質に関する研究を通じて、酸素イオン伝導性を有する固体電解質を用いた気相光電気化学（GPEC）システムを構築し [1]、従来の粉末触媒では不可能 [2] であった酸化サイトと還元サイトの個別評価を可能とした。本研究では、SRM における副反応による CO_2 生成を抑制するために、光照射が可能な GPEC システムを用い SRM の反応サイトの分離を狙った(図 1)。Pt 担持イットリア安定化ジルコニア（Pt/YSZ）を光触媒もしくは電極として用い、粉末系と GPEC システムでの SRM 活性を比較した。また、SRM における光照射と光生成キャリアの影響をアノード、カソードそれぞれに光照射を行うことで分析した。さらに、電子スピン共鳴（ESR）測定を行い、Pt/YSZ 粉末触媒の光生成キャリアの挙動を分析した。

２．実験

Pt/YSZ 粉末触媒は含浸法により合成した。GPEC で使用したセルは，YSZ ペレットに Pt/YSZ 粉末触媒をスクリーン印刷することにより作製した。気相生成物の分析は、GPEC ではバリア放電イオン化検出器(BID)を備えたガスクロマトグラフィー(GC)、粉末系ではマイクロ GC(TCD 検出器)、を用いて行った。ESR 測定は光生成キャリアを分析できるオペランドシステムを用いて、雰囲気および光照射の条件を制御して行った。

３．結果および考察

粉末系では副反応である CO_2 の生成が見られたのに対し、GPEC システムを用いることで、図 2 に示すように、SRM は化学量論的に進行し、反応サイトの分離により CO_2 の発生を抑制することに成功した。また、紫外線照射により反応が促進され、その効果はアノード側、カソード側ともに確認された。ESR 測定の結果、SRM において光生成した電子は Pt に移動して H_2 生成反応に利用され、一方光生成した正孔は CH_4 と反応していることがわかった。GPEC システムで得られた知見は、イオン伝導性を有し、イオンがメディエーターとして酸化還元反応を結びつける光触媒の設計指針の提示に貢献することが期待される。

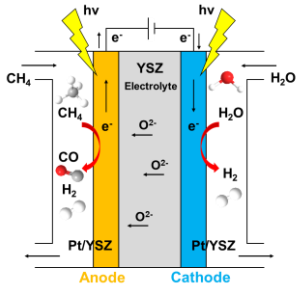


図 1 固体電解質型気相光電気化学システムを用いたメタンの水蒸気改質の概略図

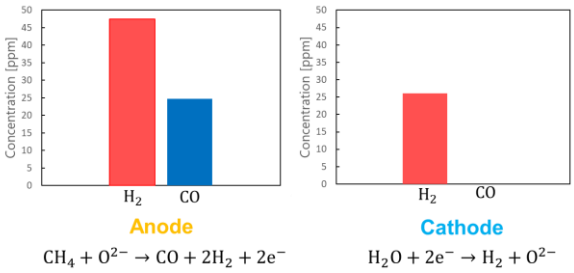


図 2 紫外線照射、700℃の条件での固体電解質型気相光電気化学システムを用いたメタンの水蒸気改質における生成物濃度

(1) M. Kushida, A. Yamaguchi, Y. Cho, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi, ChemPhotoChem, 5, 275, (2021).
(2) S. Shoji, X. Peng, A. Yamaguchi, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Cho, T. Yamamoto, S. Matsumura, M.W. Yu, S. Ishii, T. Fujita, H. Abe, M. Miyauchi, Nat. Catal., 3, 148–153 (2020).
(3) T. Kujirai, A. Yamaguchi, T. Fujita, H. Abe, M. Miyachi, Chem. Common. 57, 8007‐8010 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B19

回転ディスク電極法を用いた光触媒の温度依存性の調査

○張 葉平[1]、山口 晃[1]、楊 悦[1]、宮内 雅浩[1] (1. 東京工業大学)

Investigation of temperature dependence of photocatalysis using rotating disk electrode method

Yohei Cho[1], Akira Yamaguchi[1], Yue Yang[1], Masahiro Miyauchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

1．目的

光触媒は多種多様な反応に展開されており、近年では加熱下で光触媒反応が調べられることも多い。しかし、光触媒反応に対する温度の影響は十分に検討されていない。光触媒反応では光励起キャリアが寿命を持つ点で他の触媒や電気化学反応と異なり、既存の反応速度理論をそのまま適用することができないと考えられる。本研究は、フォトン量と温度をパラメータとして反応速度を議論し、量子収率の向上の指針を与えることを目的とした。実験には、反応速度の議論に使われる回転ディスク電極法を光触媒反応に導入した。

2．実験

実験系は、図１のように回転ディスク電極に光が照射できるセルを用い、外部ジャケットによって温度を制御した。光触媒には酸化反応において実績のある IrO_2/TiO_2 を使用し、反応にはトリエタノールアミンの酸化を扱った。回転数は 13~3200 rpm、温度は 10~70℃で実験を行った。外部電位はサイクリックボルタンメトリーの結果から、暗所では反応が起こらない 0.3 V (vs Ag/AgCl)に設定した。高原には 300W の水銀キセノン光源の全波長を用いた。

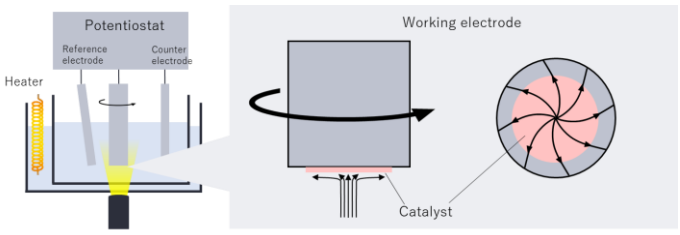


図１　本研究で使用した実験系

3．結果および考察

図２に光強度と温度を変化させたときの光電流の回転数依存性を示した。４つのグラフは光強度が異なり、それぞれのグラフ内には各光強度において種々の温度で測定したときの光電流を示す。

まずは回転数 0 rpm（y 軸上）の温度の影響について考える。ここに示される結果は回転していない一般の光触媒の結果と捉えられる。どの光強度においても温度の上昇は光電流の向上につながっている。これは一般の触媒反応のアレニウスの式にあらわされる通りである。しかし、光強度ごとの電流を見ると、温度による電流の増加は高光強度の方が大きく上昇することがわかる。これは、低光強度では光励起キャリアの定常量に対して基質反応速度が低温でもすでに十分に速いため反応速度のさらなる向上があまり見込めず、他方高光強度では光励起キャリアの定常量が多いため、反応速度の向上はそれまで反応前に再結合してしまっていた光励起キャリアが新たに利用できるようになり、光電流が大きく向上するためだと考えられる。

次に回転数の依存性を考える。回転数は一般の光触媒における攪拌に対応させることができる。それを踏まえると、低光強度の時には攪拌をすることにより量子収率の向上が望める。他方、高光強度の時には攪拌が量子収率の低下を引き起こす。低光強度のときのグラフは暗所における一般の電気化学における回転ディスク電極法の結果に類似しているのに対し、高光強度の回転数の上昇に対して電流が減少するトレンドは光触媒特有の結果である。これは光触媒における光励起キャリアが有する寿命に由来すると考えられ、シミュレーションによる結果とともに当日議論する。

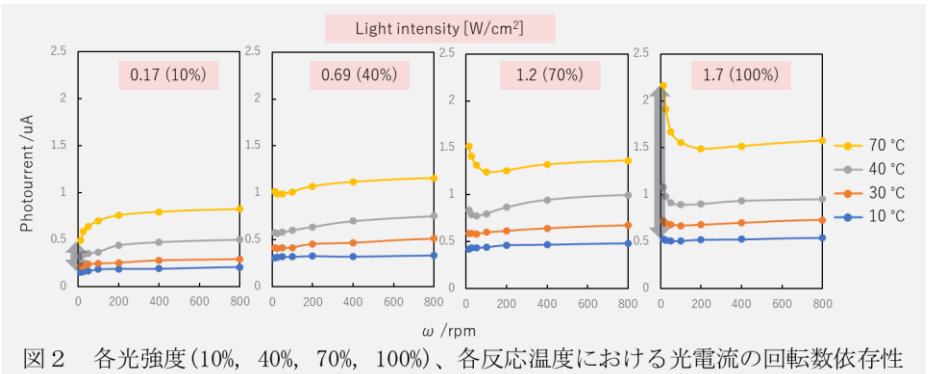


図２　各光強度(10%, 40%, 70%, 100%)、各反応温度における光電流の回転数依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B20

光学解析を用いた光反応器モジュールの構造検討

○春山晃寿 [1]，大栗延章 [1]，宇佐美久尚 [2]，片瀬光哉 [2]（富士電機 [1]，信州大学 [2]）

Structural study of photo-reactor module by optical analysis
Akitoshi Haruyama,[1] Nobuaki Ohguri,[1] Hisanao Usami,[2] and Koya Katase[2] (Fuji Electric Co., Ltd.,[1] Shinshu Univ.[2])

1．目的

HACCP に基づく衛生管理の義務付け，及び人手不足の社会課題への対応として，安心安全や省人省力化に貢献する殺菌洗浄装置の創出を目的に，懸濁系有機物を高効率に分解する光反応器モジュールを開発している．光反応器は，ガラス容器の内部に光触媒を表面に担持した複数のガラス粒体を融着連結した多孔質容器[1]であり，粒体の間隙を分解殺菌対象となる懸濁系流体(有機物)が流通する．容器外部から励起光を照射すると励起光がガラス粒体の融着部を介して粒体中を導光するため，全ての粒体表面で光触媒反応が生じ，低透過率の懸濁系有機物に対しても高効率な分解殺菌が可能となる．

本研究では分解性能の最大化を目的に，粒体の融着率や光源配置等をパラメータとして反応器内の導光を光学解析し，受光量を求めて光反応器モジュールの最適構造を抽出した．また，抽出した最適構造の光反応器モジュールを試作し，分解性能を評価した．

2．実験

2.1.光学解析による最適構造の抽出

円筒型容器を対象に，光反応器モジュールの構成要素である融着率や照射距離等のパラメータ(Fig.1)の組合せを LHD 法[2]により 28 条件設定し，それに基づき 3D 解析モデルを作成した．照度解析は，Synopsis 社製光学解析ソフト LightTools を用いた．なお，光触媒は TiO_2 光触媒を想定し，励起効率が最大となる紫外線 LED の特性値(波長 365 mm，出力 1.05 W/個)を光源に設定した．分解性能は，照度解析から求まる受光量(粒体表面照度×粒体表面積)で評価が可能であり，粒体表面照度や粒体表面積が大きいほど向上する．そのため，応答曲面法を用いて各条件の離散的な解析結果から，受光量が最大となる最適構造を抽出した．

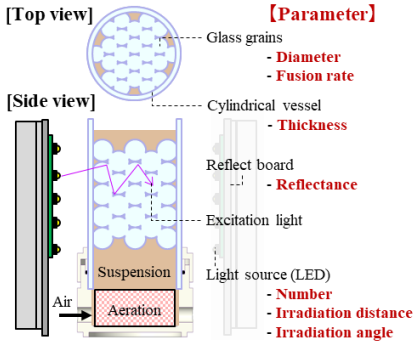


Fig.1. Photo-reactor module / Parameter

2.2.光反応器モジュールの試作/性能評価

光学解析で抽出した最適構造を基に，光反応器モジュールを試作した．なお，ガラス粒体の融着率は，外径 6 mm のホウケイ酸ガラス粒体を円筒容器内に充填し，焼成時の温度(800-1,000 ℃)により制御を図った．光反応器の分解性能は，容器内に懸濁系流体を満たし，外部から励起光を照射した際の有機物の分解速度を分光学的に測定する事で評価した．

3．結果および考察

3.1.光学解析による最適構造の抽出

受光量を最大化する最適構造の結果(抜粋)を Fig.2 に示す．各パラメータには最適値があり，例えば融着率は 3.1 %が最適値となった．これは，融着率が増加すると伴に励起光の導光経路が広くなり粒体表面の照度は増加するが，その一方で粒体表面積が減少するためと考えられる．

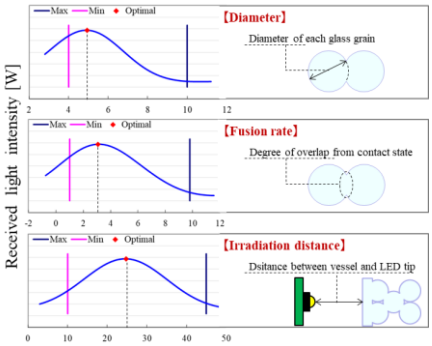


Fig.2. Optimal parameter (excerpt)

3.2.光反応器モジュールの試作/性能評価

光反応器の融着率は，試作した光反応器を切断し，切断面の光学顕微鏡像から測定した．融着率と焼成温度の関係を Fig.3 に示す．融着率は焼成温度に対して線形的に増加し，焼成温度で融着率の制御が可能であることが判った．なお，試作した光反応器の分解性能の評価結果は，講演内で詳細を述べる．

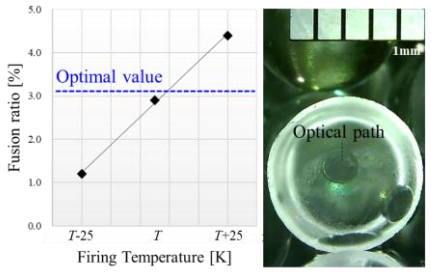


Fig.3. Control of fusion rate

(1) H. Usami, et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 332, 595-601 (2017).
(2) D. Macky, et al., *A.S.A and A.S.Q. Technometrics.* 42, 33-34 (2000)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション5(一般講演)

座長:杉浦 隆(岐阜大学)、山口 晃(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 18:00 S3 (オンライン)

主催：光電気化学研究懇談会

[1B21(一般講演)] 菱面体硫化ホウ素(r-BS)の光触媒特性

○宮﨑 啓佑[1]、日下 陽貴[2]、宮川 仁[3]、谷口 尚[3]、近藤 剛弘[2]、宮内 雅浩[1] （1. 東京工業大学、2. 筑波大学、3. 物質・材料研究機構）

16:30 ～ 16:45

[1B22(一般講演)] 電撃連打法による白金ナノスポンジ電極の創製と電解オゾン生成への応用

○落合 剛[1]、佐々木 萌[1]、矢矧 束穂[1]、濱田 健吾[1] （1. (地独)神奈川県立産業技術総合研究所）

16:45 ～ 17:00

[1B23(一般講演)] オゾンと光触媒の併用による臭気成分の分解や綿布の漂白

○濱田 健吾[1]、落合 剛[1]、青木 大輔[1]、阿久津 康久[1]、平林 康男[1]、鯉渕 礼門[3]、眞角 晏奈[3]、見矢野 恭平[2]、石川 洋輔[2]、名倉 俊成[2]、木村 悟隆[3] （1. （地独）神奈川県立産業技術総合研究所、2. 日清紡テキスタイル株式会社、3. 長岡技術科学大学）

17:00 ～ 17:15

[1B24(一般講演)] 偏光照射による酸化鉛ナノ構造の異方成長

○西 弘泰[1]、川井 朱理[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学）

17:15 ～ 17:30

[1B25(一般講演)] Ag– In– Ga– S四元系量子ドットの良質かつ高収率合成法の開発

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

17:30 ～ 17:45

[1B26(一般講演)] プラズモン TLCを利用した形状及び光化学特性の異なる多元量子ドットの精密分離

○秋吉 一孝[1]、前田 結衣[1]、山口 奈緒子[1]、亀山 達矢[1]、坪井 泰之[2]、石原 一[3]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. 阪市大院理、3. 阪大院基礎工）

17:45 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

1B21

菱面体硫化ホウ素(r-BS)の光触媒特性

○宮﨑 啓佑[1]，日下 陽貴[2]，山口 晃[1]，宮川 仁[3]，谷口 尚[3]，近藤 剛弘[2]，宮内 雅浩[1]
（東京工業大学[1]，筑波大学[2]，物質・材料研究機構[3]）

Photocatalytic Properties of Rhombohedral Boron Sulfide
Keisuke Miyazaki,[1] Haruki Kusaka,[2] Akira Yamaguchi,[1] Masashi Miyakawa,[3] Takashi Taniguchi,[3] Takahiro Kondo,[2] and Masahiro Miyauchi[1] (Tokyo Tech,[1] University of Tsukuba,[2] NIMS[3])

1．目的

これまで金属酸化物、窒化物などの光触媒に関する研究が数多く行われてきたが、その多くは d_0 金属、d_{10} 金属をベースとした物質が主であった。[(1)] また窒素と炭素からなる C_3N_4 の光触媒特性が報告されているが[(2)(3)]、非金属からなる光触媒材料は限定されている。そこで、本研究ではこれまでに光触媒として報告例の無い菱面体硫化ホウ素(r-BS)[(4)]に着目し、その光触媒材料としての可能性を調べた。

2．実験

r-BS は層状化合物で、高温高圧条件（5.5 GPa、1600℃、40 分）で合成した。[(4)] 得られた r-BS 粉末、純水、そして酸化反応の犠牲剤として乳酸をそれぞれ閉鎖系リアクターに入れ、Ar 雰囲気下で短波長カットオフフィルターを介した可視光（150 W Xe ランプ）を照射し、水素生成のアクションスペクトルを評価した。また所定時間おきに Ar パージを行いながら水素濃度を繰り返し測定し、長時間の光照射前後の水素生成能力を確認した。

3．結果および考察

図 1 に r-BS の水素生成のアクションスペクトルを示す。助触媒をつけない条件でも、吸収スペクトルに応じて水素が生成していることが確認できた。長時間光照射を行ったところ、図 2 に示すように 50 時間の光照射後も水素生成能力を有し、さらに光照射に伴って光触媒の性能が上昇した。光照射による活性向上の理由として、層状化合物の微細組織の変化や、酸化・還元活性サイトの増加が起因していると考えられるが、詳しい考察については当日報告する。

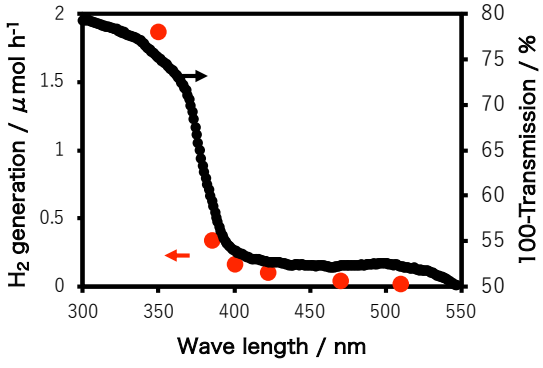


図1　水素生成のアクションスペクトル

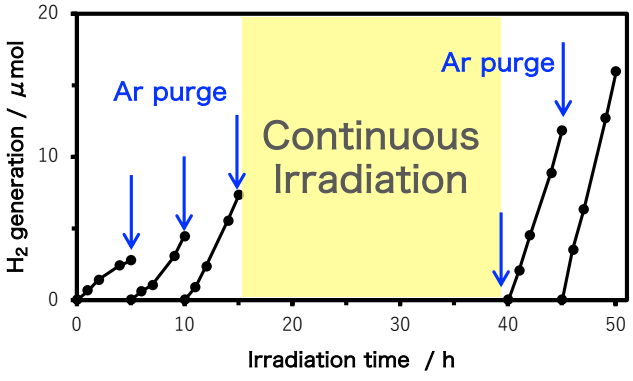


図2　150 W Xe ランプ(全光)を照射した時の水素生成

(1) K. Maeda, and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 7851–7861 (2007).
(2) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, *Nat. Mater.*, **8**, 76–80 (2009).
(3) K. Maeda, X. Wang, Y. Nishihara, D. Lu, M. Antonietti, and K. Domen, *J. Phys. Chem. C*, **113,** 7851-7861 (2009).
(4) H. Kusaka, R. Ishibiki, M. Toyoda, T. Fujita, T. Tokunaga, A. Yamamoto, M. Miyakawa, K. Matsushita, K. Miyazaki, L. Li, S. L. Shinde, M. S. L. Lima, T. Sakurai, E. Nishibori, T. Masuda, K. Horiba, K. Watanabe, S. Saito, M. Miyauchi, T. Taniguchi, H. Hosono, and T. Kondo, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 24631–24640 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B22

電撃連打法による白金ナノスポンジ電極の創製と電解オゾン生成への応用

○落合　剛[1]，佐々木萌[1]，矢矧束穂[1]，濱田健吾[1]（(地独)神奈川県立産業技術総合研究所[1]）

Electrolytic ozone generation at Pt nano-sponge electrode prepared by multiple electrostrike method

Tsuyoshi Ochiai,[1] Moe Sasaki,[1] Tsukaho Yahagi,[1] and Kengo Hamada[1] (KISTEC[1])

1．目的

新型コロナウイルスの感染拡大をうけ，オゾンを用いた感染対策が注目されている．従来のオゾン発生方法は，気相中での UV-C 照射や放電，ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極等を用いた液相中での電気分解によるオゾン水生成[1]などが実用化されている．しかしながら，いずれも大きなエネルギーや高コストな材料を必要とする．本研究では，「電撃連打法」という簡便な手法で，高効率かつ低コストにオゾンを生成できる白金ナノスポンジ電極を作製した．

2．実験

リン酸緩衝液中にチタン板(陽極)と白金棒(陰極)を浸漬し，直流 7.5 V の電圧を印加した状態で両極をこすり合わせた．この操作を電撃連打法と命名した[2]．両極を離し，それぞれの極から泡が生じることを確認した(Fig. 1 右上)．こうして作製した電極を，電解セルに組み込み，密封した 36 L の反応器の中で電解実験を行い，発生したオゾンガス濃度をモニタリングした(Fig. 1 左下)．オゾン生成電極として知られている BDD 電極等でも同じ実験を実施し，比較した．

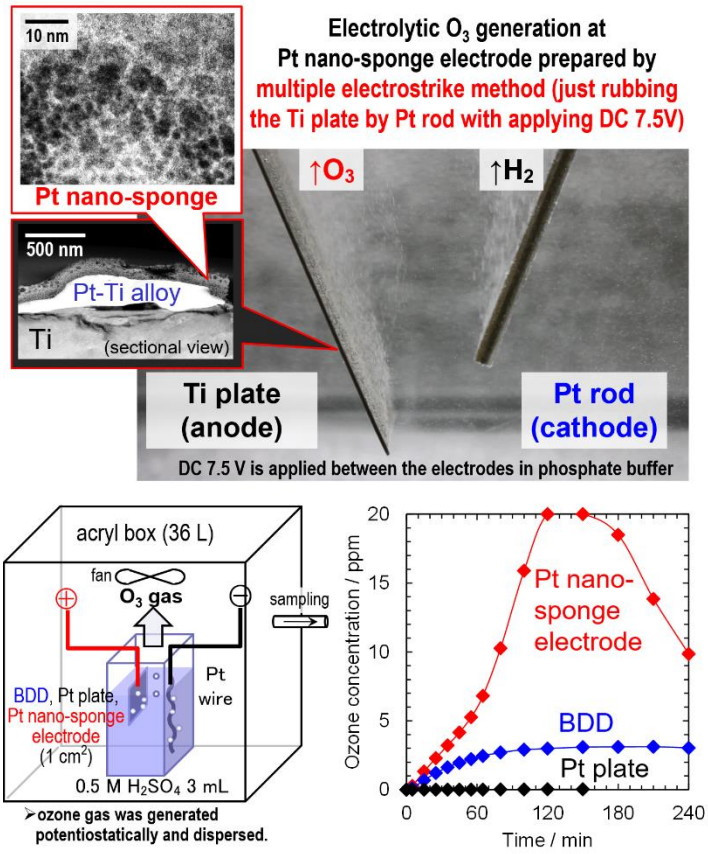


Fig. 1. (upper) Photographs of electrolytic ozone generation at Pt nano-sponge electrode prepared by multiple electrostrike method. (lower) Comparison of ozone generation efficiency of the electrodes.

3．結果および考察

白金棒をこすりつけたチタン板の表面を SEM-EDS および TEM で観察した結果，白金とチタンが合金になっていることがわかった．さらに電解によって，その合金の最表面に白金ナノスポンジが形成される様子も観察された(Fig. 1 左上)．電解オゾン生成試験の結果を Fig. 1 右下に示す．電撃連打法で作製した白金ナノスポンジ電極は，BDD 電極よりも高濃度のオゾンを生成できるが，次第にオゾン生成能が低下していった．

SEM-EDS 分析の結果，白金ナノスポンジの中には，電解質由来の元素が入り込んでいることもわかった．したがって，この白金ナノスポンジ構造が，電解質中で水を電解することによって，電気化学触媒的に水を酸化してオゾンに変えていることが示唆された．また，ナノスポンジ構造が電解の進行とともに成長し，剥がれやすくなることで，オゾン生成能が低下すると考えられた．現在我々は，このメカニズムをふまえ，電極の製造方法を改良し，連続して安定的にオゾンを生成できる方法を検討している．詳細は講演にて報告する．また，本講演の次の講演 **1B23** にて，オゾンと光触媒反応とを組み合わせた促進酸化処理とその応用についても報告する[1]．

(1) K. Hamada, T. Ochiai, T. Tsuchida, K. Miyano, Y. Ishikawa, T. Nagura, N. Kimura, *Catalysts* **10**, 1265 (2020), https://www.mdpi.com/2073-4344/10/11/1265.
(2) M. Hayashi, T. Ochiai, S. Tago, H. Saito, T. Yahagi, A. Fujishima, *Chemistry Letters* **48**, 574 (2019), https://www.journal.csj.jp/doi/10.1246/cl.190103.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B23

オゾンと光触媒の併用による臭気成分の分解や綿布の漂白

○濱田健吾[1]，落合　剛[1]，青木大輔[1]，阿久津康久[1]，平林康男[1]，鯉渕礼門[3]，眞角晏奈[3]，見矢野恭平[2]，
石川洋輔[2]，名倉俊成[2]，木村悟隆[3] (KISTEC[1]，日清紡テキスタイル株式会社[2]，長岡技術科学大学[3])

Combination of ozone and photocatalysis for decomposition of odor components and bleaching of cotton fabrics
Kengo Hamada[1], Tsuyoshi Ochiai[1], Daisuke Aoki[1], Yasuhisa Akutsu[1], Yasuo Hirabayashi[1], Ayato Koibuchi[3],
Anna Makado[3], Kyohei Miyano[2], Yosuke Ishikawa[2], Toshinari Nagura[2], Noritaka Kimura[3]
(KISTEC[1], Nisshinbo Textile Inc.[2], Nagaoka University of Technology[3])

1．目的

近年の空気汚染の深刻化・多様化に伴い，空気浄化を目的としてオゾンをはじめとする促進酸化技術（AOPs）や光触媒の応用が加速している[1,2]．特に光触媒は，製品の性能評価方法として JIS 規格が定められており，空気清浄機やフィルターなどへの活用が散見される．しかし，これら技術を用いた空気浄化では，臭気成分の分子量が大きい場合に最終生成物の二酸化炭素とは別に中間生成物が生成されることが知られており[3]，さらなる分解性能の向上が求められる．そこで本研究では，空気浄化の分野で注目される光触媒およびオゾンの複合化について検討した．臭気物質の除去量と生成する CO_2 量を計測する従来の評価方法に加え，試料から脱離した中間生成物を観測することで，光触媒とオゾンを併用した場合の分解性能および分解挙動について考察した．

2．実験

光触媒試料を設置した 0.5 L 反応器にスチレンガス(25°C, 50%RH, 5 ppm)およびオゾンガス(12 ppm または 0 ppm)を常時通気した．また，光触媒反応のために反応器外部から紫外線(30 mW/cm^2 : 310-380 nm)を照射した．反応器出口から排出されるガス中のスチレンおよび二酸化炭素の濃度をガスクロマトグラフィ法で，オゾンガスの濃度を検知管法で計測した．また，中間生成物の評価は，反応器出口から排出されるガスを濃縮管で捕集し，その後，二硫化炭素で吸着成分を抽出し GC-MS で成分分析した．

3．結果および考察

Fig. 1 に各反応条件における反応器出口ガスの成分分析の結果を示す．条件 (a)では，スチレンと極微量のベンズアルデヒドが検出された．条件 (b)では，ベンゼン(23.8 min)，スチレン(35.2 min)，ベンズアルデヒド(38.8 min)，安息香酸(45.6 min)のピークが確認された．また，光触媒とオゾンを組み合わせた条件(c)では，オゾンのみの反応と同様のピークが確認されたが，ベンゼン，ベンズアルデヒド，安息香酸のピークはスチレンのピークに比べ強度が減少した．また，出口ガス中のオゾン濃度は光触媒を併用した場合に半分以下まで抑制された．主成分であるスチレン，二酸化炭素について，条件(c)では，スチレンの減少量が条件(b)と同等であり，二酸化炭素の生成量が条件(a)と同等であった．なお，条件(b)では二酸化炭素は生成されなかった．以上のことから，光触媒とオゾンを併用することで単一処理に比べて分解性能が向上することが判明した．また，オゾンはスチレンと反応するだけでなく，光触媒の表面に作用し消費されることが示唆された．なお，本講演では AOPs の活用例として綿布の漂白についても最新の研究成果を報告する．

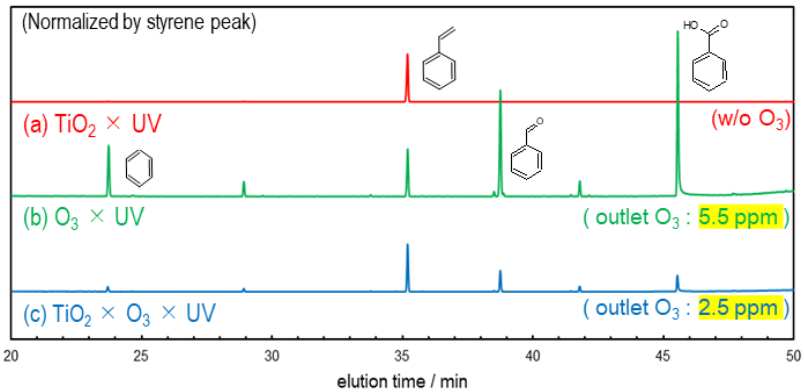


Fig. 1. Gas chromatograms of gas components at reactor outlet by activated carbon tube- solvent extraction method on each reaction.

1. T. Ochiai, K. Nakata, T. Murakami, Y. Morito, S. Hosokawa, A. Fujishima, *Electrochemistry* **10**, 79 (2011).
2. K. Hamada, T. Ochiai, T. Tsuchida, K. Miyano, Y. Ishikawa, T. Nagura, N. Kimura, *Catalysts* **10**, 1265 (2020).
3. W. Zhang, G. Li, H. Liu, J. Chen, S. Ma, M. Wen, J. Kong, T. An, *Appl. Catal. B* **272**, 118969 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B24

偏光照射による酸化鉛ナノ構造の異方成長

○西 弘泰，川井 朱理，立間 徹（東大生研）

Anisotropic Growth of Lead Oxide Nanostructures upon Irradiation of Polarized Light

Hiroyasu Nishi, Akari Kawai, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

１．目的

光の波長程度、またはそれ以下のサイズ領域で周期や形状が制御されたナノ構造は、光の回折やプラズモン共鳴、それらのカップリングなどに基づくユニークな光学特性を示すため、光電気化学、光学、プラズモニクスなどの分野で広く研究されている。このような制御されたナノ構造は、電子線リソグラフィーなどのトップダウン法によって作製されることが多いが、近年ではレーザー誘起周期構造（LIPSS）[1]のように、可視光を用いて比較的大面積に周期構造を作製する手法も研究されている。当研究室でも、可視光照射下でのプラズモン誘起電荷分離（PICS）[2]に基づき、光の回折限界以下のサイズ領域でプラズモニックナノ粒子を加工できることを報告している[3]。本研究では、レーザーやプラズモニックナノ粒子を用いることなく、偏光フィルタを通したキセノン光源からの光を、鉛イオンを含む水溶液中で、電位を制御した透明電極に照射するだけで酸化鉛ナノ構造を光電気化学的に作製する手法を新たに見出した。

２．実験

2 枚の酸化インジウムスズ（ITO）電極を作用極および対極として 0.5 mM の硝酸鉛を含む水溶液に浸漬し、作用極に Ag|AgCl 電極（飽和 KCl）に対して+0.95 V の電位を印加しながら、キセノン光源と直線偏光子から得られた直線偏光（>400 nm）を集光しながら約 160 分間照射した。得られた構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）、分光光度計、X 線光電子分光（XPS）装置を用いて評価した。

３．結果および考察

ITO 電極に直線偏光を照射するとアノード光電流が流れ、数百秒の誘導期の後に大きく電流が増加した（図 1a）。光照射後に ITO 電極上に生成した構造の SEM 像を図 1b に示す。偏光方向に沿って異方的に成長した周期的なナノ構造が形成されていることが明らかになった。光学スペクトルおよび XPS スペクトルの経時変化を調べたところ、反応初期に Pb(II)化合物が生成している可能性があること、吸収端が反応に伴って長波長シフトすること、最終的に得られる図 1b のナノ構造が PbO_2 を主成分としていることがわかった。反応の初期過程の詳細は現段階では明らかではないが、Pb(II)化合物を経て生じた PbO_2 の光励起に基づいて溶存 Pb^{2+}から PbO_2 への酸化反応が起こるようになり、光電流が増加したと推定される。またその際、偏光方向に対応したナノ構造の端部で優先的に Pb^{2+}の光酸化反応が起こるため、図 1b のような異方的なナノ構造に成長したと考えられる。発表ではナノ構造の周期の制御方法などについても述べる予定である。

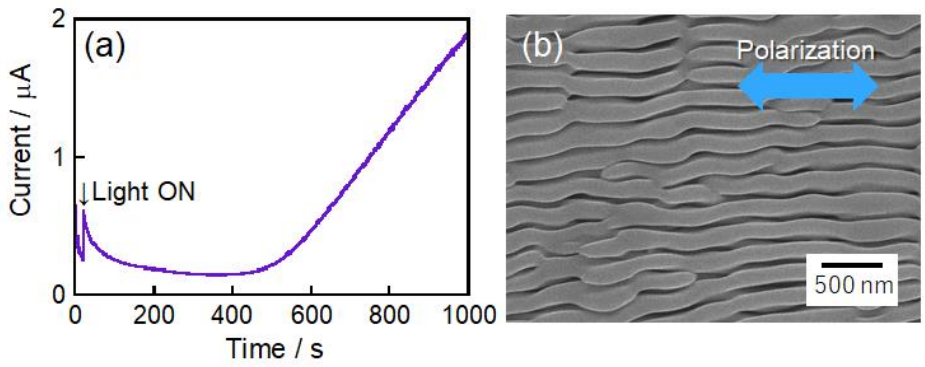


Figure 1. (a) Photocurrent response of an ITO electrode upon irradiation of linearly polarized light (>400 nm) and (b) SEM image of the resulting lead oxide nanostructure.

(1) J. Bonse and S. Gräf, *Laser Photonics Rev.* **14**, 2000215 (2020).
(2) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(3) T. Tatsuma and H. Nishi, *Nanoscale Horiz.* **5**, 597 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B25

Ag–In–Ga–S 四元系量子ドットの良質かつ高収率合成法の開発

○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]）

Development of methods for synthesizing high-quality Ag–In–Ga–S quaternary Quantum Dots with high yield

Tatsuya Hirano,[1] Taro Uematsu,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

コロイド状半導体ナノ粒子（量子ドット）は、数ナノメートルのサイズに微粒子化した結晶性の半導体であり、幅広い波長域での光吸収と、バンドギャップに応じた波長にスペクトル半値幅の狭い蛍光を発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 ($AgInS_2$, 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 ($AgGaS_2$, E_g = 2.6 eV) との合金化 ($AgIn_xGa_{1-x}S_2$) する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。[2] しかし、4 つの成分が互いに異なる反応特性を有するため、すべ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法を用いた場合、活性の高い銀塩と硫黄化合物が優先して反応し、硫化銀 (Ag_2S) を中心とする粗大粒子が沈殿物として副生し、目的粒子の生成収率を低下させしまう。その反応環境は、本来の反応にも悪影響を及ぼし、粒径や組成の不揃いを誘発するため、コア粒子合成後の複雑な精製プロセスを必要とした。本研究は、粗大粒子の副生をゼロとすることを目指した新たな多成分ナノ粒子合成反応の開発を目的として行った。インジウム、ガリウムの硫化物に比べ、Ag_2S の生成が素早く起こることに着眼し、この反応を抑えるのではなく、むしろ利用する方向で反応設計を行った。つまり、加熱した硫黄化合物の中に銀塩を高速注入することで急速な核発生を引き起こし、Ag_2S ナノ結晶の数を高めて粒径を小さく保ち、その後の温度上昇でインジウム、ガリウム源と反応させ、$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ に転換する 1 バッチ 2 段階反応によって粒径、組成の揃った 4 成分組成量子ドット合成を行った。

２．実験

酢酸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、試薬の完全溶解を確認した後、加熱器を最大出力に設定して温度上昇を開始した。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 °C に達した後、その温度を 20 分間維持したところ、UV 照射下で橙色に発光する $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コアナノ粒子が得られた。その後、既報 [1] にしたがって硫化ガリウムシェルを被覆し、さらに塩化物イオンの存在下 260 °C で 30 分間加熱し、単色性の高い蛍光を発するコア/シェル量子ドットを得た。

３．結果および考察

Figure 1 に示す $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア量子ドットの発光は、600 nm 付近をピークとする幅広なスペクトルを有していたため、同族の量子ドットに特有の欠陥発光であることが明らかになった。また、Figure 2 に示す TEM 像から、平均粒径 3.9 nm、標準偏差 0.5 nm の非常に単分散なナノ粒子生成が判明した。反応の途中、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、一切の沈殿物を生じなかったことから、Ag_2S ナノ結晶の生成と $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ への転換という 2 段階反応の進行が示唆された。このコアナノ粒子に硫化ガリウムシェルを被覆し、$AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェル構造を生成したところ、500 nm 付近に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 (Figure 1)。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。

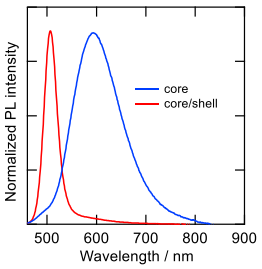


Figure 1. PL spectra of $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ core and $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ core/shell nanoparticles.

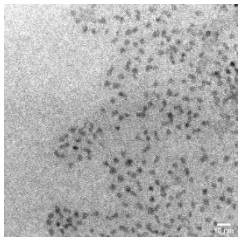


Figure 2. TEM image of $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ core NPs.

(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.
(2) Hoisang, W.; Uematsu, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *Inorg Chem* 2021, *60*, 13101.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1B26

プラズモン TLC を利用した形状及び光化学特性の異なる多元量子ドットの精密分離

○秋吉一孝[1]・前田結衣[1]・山口奈緒子[1]・亀山達矢[1]・坪井泰之[2]・石原　一[3]・鳥本　司[1]
（名大院工[1]，阪市大院理[2]，阪大院基礎工[3]）

Precise Separation of Multinary Quantum Dots with Different Shapes and Photochemical Properties by Plasmon TLC
Kazutaka Akiyoshi,[1] Yui Maeda,[1] Naoko Yamaguchi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Yasuyuki Tsuboi,[2] Hajime Ishihara,[3] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka City Univ.,[2] Osaka Univ.[3])

１．目的

半導体量子ドット(QD)は、半導体を数ナノメートル以下のサイズまで小さくすることにより、粒径に応じた特異な光化学特性を示すため、次世代の光機能材料として注目されている。当研究室では、ZnS-$AgInS_2$ (ZAIS)固溶体で構成される低毒性な QD の合成に成功し、固溶比に応じた光学特性の制御を報告してきた[1,2]。しかし、液相化学還元で合成された QD はサイズのばらつきが大きく、より精密に光化学特性を制御するためには、合成して得られた QD の単分散化が必要である。そこで当研究室では、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を用いた光トラッピング[3]と薄層クロマトグラフィー(TLC)を組み合わせることにより、光照射による ZAIS QD のサイズ選択的分離手法を見出した(プラズモン TLC)[4]。本研究では、Au ナノ粒子の LSPR による増強電場を利用し、多元 QD の高効率なサイズ選択的光捕捉及び分離を行った。

２．実験

クエン酸法で合成した粒径 12 nm の球状 Au ナノ粒子を逆相シリカゲル TLC プレートの一部分に幅が約 7 mm の帯となるよう担持した(Au-TLC)。このとき、QD 展開後に Rf 値が 0.20 – 0.375 となる位置に担持した。また、様々な粒径・形状の ZAIS QD は既報[1,2]の手法で液相合成した。クロロホルムとオレイルアミンの混合溶液を移動相とし、種々の光強度の 820 nm 光照射下で ZAIS QD を Au-TLC プレートに展開させた。

３．結果および考察

Au-TLC プレートの拡散反射スペクトルは、500 – 1000 nm に Au ナノ粒子由来のブロードな LSPR ピークを示した。この Au-TLC プレートに 3 – 19 nm 球状、ライス形状、ロッド形状の QD をスポットし、混合溶液で展開した。いずれのプレートでも光照射を行わない場合、QD は Au ナノ粒子担持領域では捕捉されず、Rf = 0.6 – 0.8 の位置まで移動した。一方、種々の光強度で 820 nm 光照射下で展開した場合、ある光強度以上の光を照射すると QD は、TLC プレートの Au ナノ粒子担持部分に光捕捉された。また QD サイズが大きくなるほど、光捕捉に必要な照射光強度の値（閾値）は小さくなった。

次に、光強度を 0.65 W/cm^2 に固定し、Rf 値と QD の形状の影響を調査した。球状・ライス形状の QD とロッド形状の QD を光照射下で展開すると、粒子サイズが大きいほど Rf 値が小さくなる傾向が見られた。しかし、Au ナノ粒子により光捕捉される QD サイズは、その形状によって異なった。球状・ライス形状の QD では長軸 7.9 nm 以上、さらに短軸 4 nm のロッド形状の QD では長軸 21 nm 以上で Au ナノ粒子担持部分に光捕捉された。

LSPR 増強電場により生じる引力は、対象となる QD の分極率に依存し、さらに分極率は粒子の体積に依存する。そこで、QD の体積と Rf 値の関係を求めた。Fig. 1 に示すように、いずれの形状においても QD の体積が大きいほど Rf 値が小さくなり、体積 260 nm^{3}以上の QD が Au 担持領域で光捕捉されることがわかった。

また、QD を光励起できる単色光を用いてプラズモン TLC を行うと、QD に光誘起された誘起分極が Au ナノ粒子による光捕捉に大きく影響すると考えられる[5]。講演では、サイズが同じで光学特性の異なる QD を対象にしたプラズモン TLC による粒子分離についても報告する。

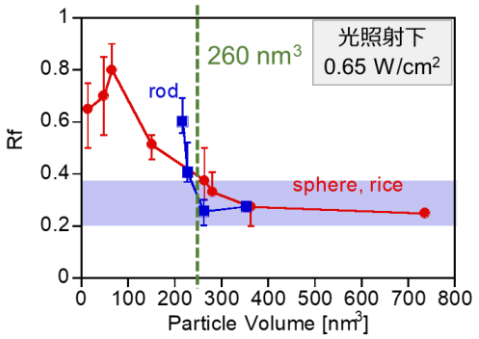


Fig.1 Relationship between the R_f values of ZAIS QDs (sphere, rice, and rod) and the light intensity of 820 nm-light irradiation.

(1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 24740 (2015). (2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 27151 (2016). (3) Y. Tsuboi, *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5**, 2957 (2014). (4) 山口奈緒子 他，電気化学会第 87 回大会，講演番号 3L13, 2020.3.17-19. (5) H. Fujiwara, *et al.*, *Sci. Adv.*, **7**, eabd9551 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

セッション6(学生講演)

座長:立間 徹(東京大学)、昆野 昭則(静岡大学)

2022年3月16日(水) 08:45 ～ 10:15 S3 (オンライン)

主催：光電気化学研究懇談会

[2B01(学生講演)] 固体窒素源を用いて合成した Gd-Ti酸窒化物粒子の構造と光電気化学的性質

○岩塚 有我[1]、萬関 一広[1]、江崎 友紀[1]、杉浦 隆[1] （1. 岐阜大学）

08:45 ～ 09:00

[2B02(学生講演)] 金ナノ粒子ー酸化チタン系プラズモニック光触媒の活性に及ぼす酸化チタン結晶型の影響

○森田 陽子[1]、秋田 敦宣[1]、藤島 武蔵[2]、杉目 恒志[2]、納谷 真一[3]、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）

09:00 ～ 09:15

[2B03(学生講演)] 金トライアングルナノプレートの超音波合成およびフォトサーマル触媒への応用

○杉田 翔麻[1]、納谷 真一[2]、多田 弘明[1]、杉目 恒志[3] （1. 近畿大学総合理工学研究科、2. 近畿大学有害物質処理室、3. 近畿大学理工学部）

09:15 ～ 09:30

[2B04(学生講演)] プラズモニック光物質変換系による水素発生反応の表面プロセス探索

○佐藤 大樹[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院）

09:30 ～ 09:45

[2B05(学生講演)] 近赤外光応答を示す Ag-Ge-S量子ドットの液相合成と組成に依存する光化学特性

○久保 淳弥[1]、亀山 達矢、鳥本 司 （1. 名古屋大学大学院）

09:45 ～ 10:00

[2B06(学生講演)] WO３の結晶構造複合化によるメチレンブルー高効率光酸化分解

○伊藤 皇聖[1]、内田 涼太[1]、野田 啓[1] （1. 慶應義塾大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

固体窒素源を用いて合成した Gd-Ti 酸窒化物粒子の構造と光電気化学的性質

○岩塚 有我[1]、萬関 一広[1]、江崎 友紀[1]、杉浦 隆[1]（1. 岐阜大学）

Synthesis of Gd-Ti oxynitrides using a solid-nitrogen source for photocatalyst applications

Yuga Iwatsuka, Tomonori Esaki, Kazuhiro Manseki and Takashi Sugiura (Gifu Univ.)

１．目的

La - Ti 複合酸化物に窒素を導入することで合成される $LaTiO_2N$ は、約 2.1 eV のバンドギャップを持つことから、可視光応答型光触媒材料として研究が行われている [1)]。本研究では、固体窒素源による希土類-チタン複合酸化物の窒化に着目し、ランタン以外の希土類を用いて酸窒化物微粒子の合成を試みた。前駆体合成において、チタンにサレンを配位させた錯体を用い、さらにこれを希土類イオンに配位させることによって、熱処理で得られる複合酸化物の組成均一性の向上を図った。一例として、Gd - Ti 酸窒化物微粒子を用いてナノ構造を明らかにするとともに、電極を作製し、光電気化学的性質について調べた。

２．実験

チタン - サレン錯体と $Gd(NO_3)_3・6H_2O$ を Ti：Ga = 1 : 1 メノウ乳鉢で混合し、これを空気下 700℃で 2 時間熱処理することにより、Gd - Ti 複合酸化物前駆体を合成した。この前駆体と固体窒素源 Li_3N を窒素雰囲気下においてメノウ乳鉢で混合した。この時、窒素とチタンの比 N : Ti = 1 : 3 で行った。試料をカーボンるつぼに移し、電気炉に入れ、試料乾燥のために真空中 200℃、30 分保持した後、窒素雰囲気下において 500～600℃、2 時間合成を行った。放冷後、試料を 0.5 M 硝酸水溶液および蒸留水で洗浄し、乾燥した。XRD 測定、拡散反射スペクトル測定、SEM 測定、TEM 測定により、得られた試料を評価した。さらにペースト電極を作成し、光電気化学評価を行った。

３．結果および考察

チタン - サレン錯体と Gd イオンを混合して熱処理して得られた前駆体粉末は白色であった。この粉末を、N/Ti = 3、反応温度 550℃、反応時間 2 時間の条件で窒化したところ、Fig. 1 の挿入写真に示すように茶褐色の粉末が得られた。現在、X 線回折、EDX、電子線回折などによる構造解析を行っている。Fig. 1 の拡散反射スペクトルから得られた吸収スペクトルとその Tauc プロットからバンドギャップは 1.8 eV 程度であることが推定された。Fig.2 に、得られた複合酸化物の TEM 像を示す。ドメインサイズが 5 ～ 10 nm のナノ粒子が生成されていることがわかる。各粒子には格子縞が観測され、それぞれの粒子は高結晶性であることがわかった。発表では、電極を作製して光電気化学特性などを測定した結果についても報告する。

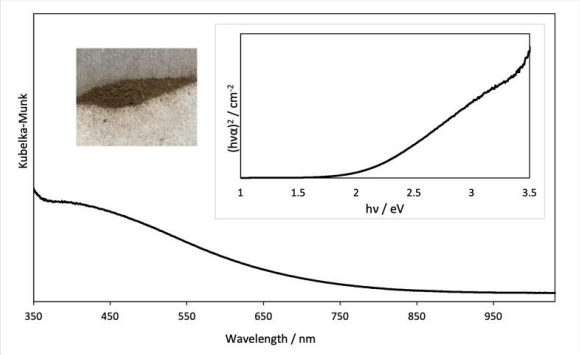


Fig.1 合成した Gd-Ti 複合酸化物の吸収スペクトルとその Tauc プロット および 粉末の写真
合成条件：550℃，2 時間

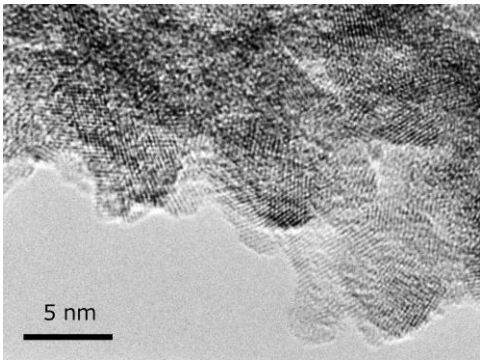


Fig.2 合成した Gd-Ti 複合酸化物の TEM 像
合成条件：550℃，2 時間

1) Fuxiang Zhang, Akira Yamakata, Kazuhiko Maeda, Yosuke Moriya, Tsuyoshi Takata, Jun Kubota, Katsuya Teshima, Shuji Oishi, and Kazunari Domen, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 8348–8351 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B02

金ナノ粒子ー酸化チタン系プラズモニック光触媒の活性に及ぼす酸化チタン結晶型の影響

○森田陽子，秋田敦宣，藤島武蔵，杉目恒志，納谷真一，多田弘明（近畿大）

TiO_2-Crystal Form Effect on the Activity of Au/TiO_2 Plasmonic Photocatalysts

Yoko Morita, Atsunobu Akita, Musashi Fujishima, Hisashi Sugime, Shin-ichi Naya and Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

1．目的

光触媒は，太陽光から化学エネルギーへの変換を行う重要な材料であり，現在の深刻なエネルギー・環境問題の解決のため，その開発は急務である．金ナノ粒子担持酸化チタン（Au/TiO_2）は新たな可視光応答型光触媒として，様々な反応に対して活性を示すことから，プラズモニック光触媒として大きな注目を集めている．プラズモニック光触媒は，その作用機構により，ホット電子移動型（HET），プラズモン共鳴エネルギー移動型とも呼ばれている局所電場増強型（LEFE）に分類される [1]．TiO_2 単独で紫外光応答型光触媒として使用した場合とは逆に，HET 型プラズモニック光触媒反応では，ルチル型酸化チタンを担体とした Au/ルチル TiO_2 の方が，アナターゼ型を用いた Au/アナターゼ TiO_2 よりも，様々な反応に対してはるかに高い活性を示すことが知られている [2]．従って，この TiO_2 結晶型効果は，表面反応などの化学過程だけではなく，光捕集ーホット電子注入ー電荷分離からなる一連の物理プロセスの効率に起因することが示唆される．一方，最近我々は，$SrTiO_3$ ナノキューブからヘテロエピタキシャル成長させた Au ナノ粒子にファセットが形成されること，そして，これにより界面周辺に強い局所電場が生じることでプラズモニック光触媒による酸素発生反応の活性が飛躍的に増大することを明らかにしている [3]．そこで本研究では，TiO_2 の結晶型がプラズモニック光触媒の活性に対して与える影響について，Au ナノ粒子のファセット化に着目して検討を行った．

2．実験

担体としては，前もって 650℃で 4 時間焼成した市販のルチル型 TiO_2（TAYCA 製，MT-700B，平均粒径 80 nm）とアナターゼ型 TiO_2（石原産業製，A-100，平均粒径 150 nm）を用いた． 中和剤として尿素を用いた析出沈殿法により，Au ナノ粒子を TiO_2 上に担持した．400℃-600℃で 1-24 時間焼成することで，Au ナノ粒子のサイズが異なる Au/TiO_2 を合成した．

3．結果および考察

これまでに数多くの論文で報告されている通り，アナターゼ型 TiO_2 上の Au ナノ粒子は半球状で担持されることが TEM 観察により確認された．しかし，ルチル型 TiO_2 に担持された Au ナノ粒子の一部は，**Fig. 1** (a) の HR-TEM 像に示すように台形状をしておりファセットが形成されている．詳細な結晶構造の解析から，$(111)_{Au}//(110)_{TiO2}$ の配向性を有するヘテロエピタキシャルが形成され，その結果 Au ナノ粒子表面にファセットが誘起されることが明らかとなった．そこで，ファセット Au ナノ粒子の個数をカウントし，ファセット化確率を算出した．**Fig. 1** (b)に，Au ナノ粒子のサイズ（d_{Au}/nm）とファセット化確率の関係を示す．Au/アナターゼ TiO_2 では，いずれのサイズでもファセット粒子は殆ど存在しない．これに対し，Au/ルチル TiO_2 では，サイズの微小化に伴って急速にファセット化確率が増加し，d_{Au} = 3.6 nm では約 14%に達している．本研究では，これらの実験結果および 3D-FDTD 法による局所電場計算結果に基づいて，代表的なプラズモニック光触媒材料である Au/TiO_2 の活性に及ぼす TiO_2 結晶型および Au ナノ粒子サイズの効果を統一的に説明することを試みる．

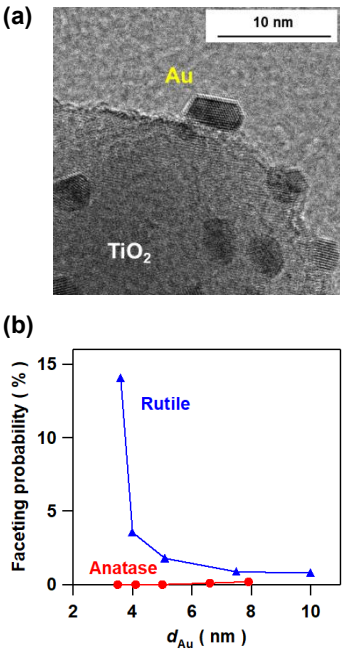


Fig. 1. (a) HR-TEM image of Au/rutile TiO_2 (d_{Au} = 3.6 nm). (b) Plots of faceting probability as a function of Au particle size (d_{Au}) on Au/rutile TiO_2 and Au/anatase TiO_2.

(1) H. Tada, *Nanoscale Adv.* **1**, 4238 (2019).
(2) K. Kimura, S. Naya, Y. Jin-nouchi, H. Tada, *J. Phys. Chem. C* **116**, 7111 (2012).
(3) K. Kurokawa, M. Fujishima, S. Naya, H. Tada, *Chem. Commun.* **57**, 7232 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B03

金トライアングルナノプレートの超音波合成およびフォトサーマル触媒への応用

○杉田翔麻，納谷真一，杉目恒志，多田弘明（近畿大）

Ultrasonication synthesis of Au triangle nanoplate and its application to the photothermal catalyst

Shoma Sugita, Shin-ichi Naya, Hisashi Sugime, Hiroaki Tada (Kindai Univ.)

１．目的

太陽光エネルギーの約半分は近赤外光であるが，一光子あたりのエネルギーが小さいため，化学反応の駆動力としてはあまり利用されていない．このため，近赤外光フォトサーマル効果により触媒反応を促進することができれば，太陽光エネルギーのさらなる有効利用につながる．金ナノ粒子は，可視域に局在表面プラズモン共鳴（LSPR）による強い吸収を持ち，ナノロッドやナノプレート等の形状異方性を持たせることで LSPR が分裂する．この場合に，長波長側の吸収が特に強く，その吸収ピークが近赤外領域までシフトする．しかし，これまでの異方性金ナノ粒子は，形状制御剤として有機分子を添加することにより合成されており，表面に強く吸着した形状制御剤が触媒活性を低下させるという問題がある．一方，塩化金酸にアルコールを加えて超音波を照射すると，還元反応が進行して金ナノ粒子が生成することが知られている [1)]．最近，我々は炭酸プロピレン（PC）への超音波照射に伴って，これまでに報告されているアルコール類に比べて，はるかに多くの一酸化炭素（CO）が発生することを見出した．CO は金との相互作用が強く，その吸着エネルギーは金のファセットに依存する．さらに，金ナノ粒子担持酸化チタン（Au/TiO_2）は CO 低温酸化に対して高い触媒活性を有することから，金ナノ粒子表面から容易に除去される．従って，TiO_2 微粒子を分散させた PC への超音波照射で系内に発生させた CO により金ナノ粒子の形状異方性を誘起することができれば，クリーンな表面を持つ高活性な近赤外フォトサーマル触媒の新奇合成法になるものと期待される．本研究では，異方性 Au/TiO_2 の超音波合成と，過酸化水素によるシンナミルアルコール酸化反応に対する触媒活性および触媒活性に及ぼす近赤外フォトサーマル効果について検討を行った．

２．実験

ルチル型酸化チタン（TAYCA, MT-700B，平均粒径 80 nm）を，塩化金酸と PC を含む水溶液に分散させた．温度を 30℃に保持して，超音波照射を行った．その際, 15 分ごとに気相と液相が混合するように激しく振り混ぜた．

３．結果および考察

Fig. 1 は，超音波合成した Au/TiO_2 の TEM 像を示す．一辺の長さが 40 nm で厚さ 15 nm 程度の三角ナノプレート（triangler nanoplate, TPL）形状を持つ Au TPL が形成されていることがわかる．**Fig. 2** は，拡散反射法で測定した紫外－可視－近赤外吸収スペクトルを示す．TiO_2 は紫外領域に吸収を持つのみである．析出沈殿法により，半球状の金ナノ粒子を担持した Au/TiO_2 は, 590 nm 付近に LSPR 由来する吸収ピークを持つ．一方，超音波合成した TPL-Au/TiO_2 のスペクトルでは, 580 nm 付近のピークに加え, 1200 nm 付近に異方性金ナノ粒子に特徴的なブロードで強い吸収が現れている．また，気液混合操作を行わずに超音波合成したサンプルのスペクトルでは，長波長側の吸収が弱くなっている．さらに，比較のために PC を含む塩化金酸水溶液からの光析出により調製した Au/TiO_2 は，長波長側のピークを持たない．以上の結果から，超音波照射による PC 分解で生成した CO が金ナノ粒子の形状制御剤として働くこと，また，その効果を助長するために 気液混合操作が重要であることを示している．

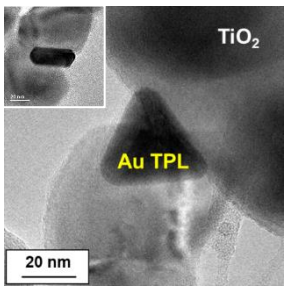


Fig. 1. TEM image of TPL-Au/TiO_2 synthesized by ultrasonication.

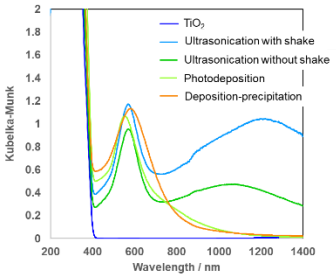


Fig. 2. UV-Vis-NIR absorption spectra for various Au/TiO_2 and TiO_2.

TPL-Au/TiO_2 の熱触媒活性を評価するため，過酸化水素によるシンナミルアルコールの酸化反応を行った．暗所にて, Au TPL/TiO_2 は熱触媒活性を示し，反応時間と共にシンナムアルデヒド濃度が増加した．興味深いことに 800-1000 nm の近赤外光を照射することにより，反応が顕著に促進されることが明らかになった．

(1) M. Gutiérrez, A. Henglein, J. K. Dohrmann, *J. Phys. Chem.* **91**, 6687 (1987).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B04

プラズモニック光物質変換系による水素発生反応の表面プロセス探索

○佐藤大樹[1]，南本大穂[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]）

Investigation of Surface Molecular Process of Hydrogen Evolution Reaction in Plasmonic Conversion System
Daiki Sato,[1] Hiro Minamimoto,[2] Kei Murakoshi,[2]
(Grad. of Sch. Chem. and Eng.,[1] Fac. of Sci., Hokkaido Univ.[2])

１．目的

大きさ数十から数百ナノメートルの金属ナノ構造に光を照射することによって局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる自由電子の集団振動が誘起される。金属ナノ構造とワイドバンドギャップ半導体を組み合わせたプラズモニック光電変換電極において、可視光照射により光電気化学反応が進行することが知られており、これまでに多くの研究がなされてきた[1]。プラズモニックアノード電極の研究が数多くなされている一方で、プラズモニックカソード電極を用いた系も提案されており、水素発生反応(HER)系において特異的なpH依存性の報告がなされている[2]。本研究では、プラズモニック金属ナノ構造をp型半導体に導入したプラズモニックカソード電極を作製し、プラズモンが誘起する水素発生反応系において、同位体分子を用いることでその特徴的な界面分子挙動を観測した。さらには同位体効果の波長依存性を調査することで、プラズモン場における光と物質の相互作用により発現する特異的な反応過程を明らかにすることを目指した。

２．実験

p 型半導体である GaP 単結晶表面に、プラズモン活性な金属ナノ構造を担持したプラズモニック電極を Nanosphere lithography (NSL) 法により作製した。それらの基板を作用極、Pt 板を対極、Ag/AgCl を参照極とした三極式セルを用いて、0.5 M $NaClO_4$aq.中において電極電位制御下で光電流測定を行った。本実験では電解質水溶液として任意の量の D_2O を含む溶液を使用し、Xe ランプ光源を用いて可視光(1000 nm > λ > 640 nm)またはバンドパスフィルターを用いた単色光照射により光電気化学測定を行った。

３．結果および考察

Fig. (a)は NSL 法により作製した金属ナノ構造の消光スペクトルである。800 nm 付近にピークが観測され、電極の近赤外応答が確認された。また p 型 GaP の表面に作製した構造(GaP/Au NSL)の AFM 像から、本手法により作製した基板上に一様に金属ナノ粒子が担持されたことが確認された。この電極を用いて、水・重水を電解質水溶液として用いて光電気化学測定を行った。通常、金属または半導体電極における HER に見られる同位体効果では、電解質水溶液中の重水含有量の増加に伴い電流値は小さくなる。しかしながら Fig. (b)に示したようにプラズモニック光電変換系においては、重水の混合量の増加に伴い光電流値が大きくなるという逆同位体効果が観測された。この応答を速度論的手法によるシミュレーション解析をしたところ、観測された逆同位体効果はプラズモン場において、重水素原子の表面吸着過程が通常の電極系と比較して極端に加速されていることに起因することが示唆された。さらに単一波長の光を照射し、得られる光電流値とその同位体効果の波長依存性を調査したところ、プラズモン特性と光電応答の相関を明らかにした。以上の検証を通じて、プラズモニック光電変換系における光と物質の相互作用により発現する特異的な分子プロセスに関する知見を明らかにした。さらには、プラズモン誘起プロトン共役電子移動反応における系の高効率化に向けた電極設計指針を明確にした。

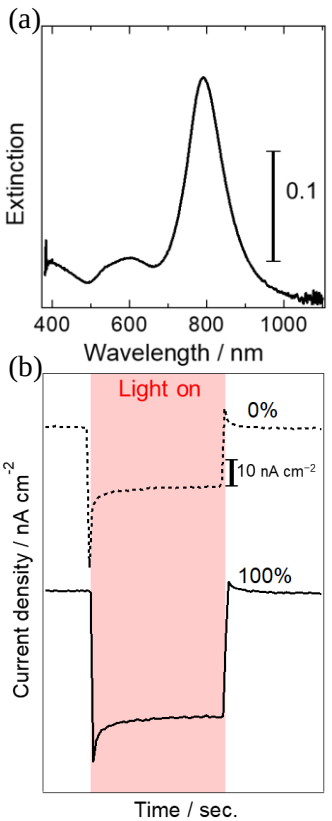


Fig. (a)Extinction spectrum for Au nano structure on glass fabricated by NSL, (b) Photocurrents for GaP/Au NSL electrode obtained under visible light illumination (1000 nm > λ > 640 nm). The electrolyte solutions were 0.5 M $NaClO_4$aq. Percentages indicate the content of D_2O The electrochemical potential of the electrode was −0.3 V vs. Ag/AgCl.

(1) Y. Tian, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) D. Sato, *et al.*, *Chem. Lett.* **49**, 806 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B05

近赤外応答を示す Ag-Ge-S 量子ドットの液相合成と組成依存する光化学特性

○久保 淳弥，亀山 達矢，鳥本 司（名大院工）

Liquid-phase Synthesis of Ag-Ge-S Quantum Dots and Their Composition-dependent Photochemical Properties in Near IR Region

Junya Kubo, Tastuya Kameama, and Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

１．目的

量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子（量子ドット）は、バルクとは異なった特異な物理化学特性を示すことから、新規発光材料や高効率光-エネルギー変換システムの開発のために注目されている材料である。現在、高品質な粒子の液相合成法が確立されている、CdS, CdSe や PbS などの二元半導体ナノ粒子が、主な研究対象となっている。しかし、Cd や Pb などの高毒性元素を含むために、使用範囲が非常に限定される。広範囲な実用化のためには、低毒性で資源量の豊富な元素からなる新規半導体ナノ粒子の開発が必要不可欠である。そこで、本研究では低毒性元素のみで構成され、希少性の高い元素を含まない化合物半導体である Ag_8GeS_6（AGS）に着目し、これらのナノ粒子の液相合成法を開発するとともに、得られた粒子の光化学特性を評価した。

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。AGS 粒子合成には、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、オレイルアミンと 1-ドデカンチオールの混合溶媒中で、窒素雰囲気下 200℃で熱分解することによりナノ粒子を作製した。この際、前駆体中の金属イオン比を Ag/Ge=0.58 とした。反応後の懸濁液を遠心分離して上澄み液と沈殿に分離した。さらに上澄み溶液中に含まれるナノ粒子を分離するために、メタノールを加えて沈殿させたのちクロロホルム溶液に溶解させた。沈殿には、クロロホルムを添加して AGS ナノ粒子を抽出した。

３．結果および考察

反応後の懸濁液を遠心分離して得た沈殿と上澄みからそれぞれ球状ナノ粒子を得たが、そのサイズは異なっていた。Fig. 1 に 得られた AGS 粒子の TEM 像を示す。沈殿（Fig. 1a）と上澄み(Fig. 1b)から得られた粒子（それぞれ AGS(p)および AGS(s)と記す）の平均粒径はそれぞれ 8.0 nm および 5.9 nm と求まり、AGS(s)の方がより小さい粒子となった。いずれの粒子も斜方晶 Ag_8GeS_6 に帰属される XRD パターンのみを示した。しかし粒子組成は化学量論組成から期待される Ag/Ge=8 よりも非常に小さく、AGS(p)粒子では Ag/Ge=4.8、AGS(s)粒子では Ag/Ge=3.4 となり、いずれも Ag-poor な AGS ナノ粒子が生成した。

Fig. 2 に、AGS 粒子の吸収および発光スペクトルを示す。AGS(s)粒子の吸収端は 805 nm にあり、AGS(p)粒子のもの(825 nm)よりも 20 nm 短波長シフトしていた。これより AGS(s)および AGS(p)の Eg は、各々1.54 および 1.50 eV と求められた。この変化は、粒径減少による量子サイズ効果の発現、あるいは化学量論組成からの組成ずれによるものと考えられる。また、いずれの粒子からも、約 800 nm にピークを持つブロードな発光ピークが観察され、発光強度は Ag 欠陥のより多い AGS(s)粒子の方が大きくなった。このような発光特性は、これまでの Ag_8GeS_6 ナノ粒子では報告されておらず、粒子内部の Ag 欠陥サイトが発光の発現に大きく影響していると考えられる。

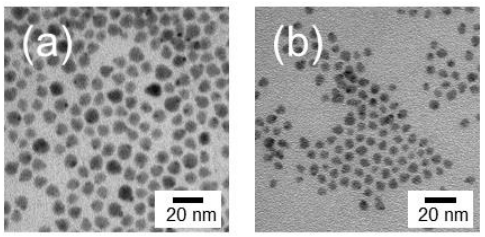


Fig. 1 TEM images of AGS(p) (a) and AGS(s) NPs (b) prepared with Ag/Ge=0.58.

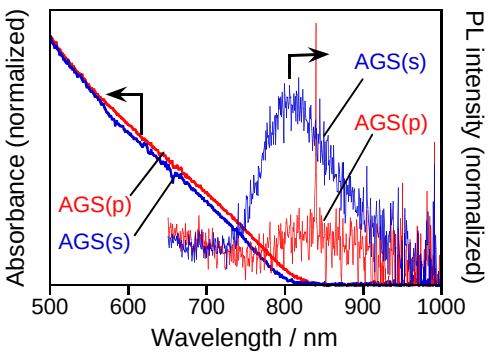


Fig. 2 Absorption and PL spectra of AGS(s) and AGS(p) NPs.

参考文献　(1) J. Jacek, et al., *Chem. Mater.* **26**, 5482-5491 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B06

WO_3の結晶構造複合化によるメチレンブルー高効率光酸化分解

○伊藤皇聖[1]，内田涼太[1]，野田啓[1]（慶應義塾大学[1]）

Highly efficient photo-oxidative decomposition of methylene blue by complexation of WO_3 with different crystal phases

Kosei Ito,[1] Ryota Uchida,[1] and Kei Noda[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

光触媒は太陽光によるエネルギーのみで様々な有害物質を酸化分解できる材料として注目を集めている。光触媒の中でも WO_3 はバンドギャップ（BG）が比較的狭いため、可視光応答性があり、さらに価電子帯上端が貴側に位置するため、強い酸化力を持っている等の優れた性質を持っている。一方、電荷の再結合が速く、光触媒表面の分解反応過程が判明しづらい等の問題点があった。本研究では、WO_3 の構造制御を行うことで、電荷分離の促進を行い、水質汚染や汚れの原因となっているメチレンブルー（MB）の分解速度を評価することで光触媒表面での酸化分解の反応過程を検討した。

２．実験

タングステン酸ナトリウム二水和物を出発原料とした水熱法を用いて WO_3 を合成し、助触媒として Pt を光析出法により 1wt%担持した。紫外可視吸収スペクトル（UV-Vis）、X 線回折（XRD）、走査型電子顕微鏡（SEM）、透過型電子顕微鏡（TEM）、エネルギー分散型 X 線分析（EDX）等を用いて合成した WO_3 の結晶構造や BG を求めた。また、MB の光酸化分解速度を UV-Vis により測定した。

３．結果および考察

Fig.1 の XRD 分析より、水熱合成途上に加えるシュウ酸の滴下濃度を 0～0.1M の間で増加させることで、発現する結晶相が六方晶 WO_3（h-WO_3）から三斜晶 WO_3（t-WO_3）へと転移していく様子が観察された。Fig.2 の SEM 像より、シュウ酸の滴下濃度を 0 から 0.05M に増加させると WO_3 粒子のナノフラワー化が進んでおり(1)、XRD との相関性からシュウ酸が吸着しやすいナノロッド形状の WO_3 の端面（(001) 面）が h-WO_3 から t-WO_3 に転移していると推測される。また EDX 分析の結果、Pt は t-WO_3 側にのみ堆積しており、t-WO_3 の価電子帯と伝導帯が h-WO_3 のそれよりも卑側に位置することから(2)、光触媒反応において Z スキームが作用する可能性が示唆された。続いて、Fig.3 に可視光照射下での MB の光酸化分解測定結果を示す。シュウ酸を 0.025M 滴下した場合、滴下しなかった場合よりも MB の分解能力が低かった。これは WO_3 に対して MB の吸着量が減少したことに起因しており（Fig.4）、MB の酸化分解は主に h-WO_3 側の光励起正孔が担っていると考えられる。またシュウ酸を 0.05M 加えて作製した WO_3 において、最も MB の分解能力が高かった。これは h-WO_3 と t-WO_3 が適切な割合で複合結晶として形成されたため、Z-スキームが作用しやすくなったからであると推測している。

(1) Shah Zeb et.al, *Sensors & Actuators: B. Chem* **305** (2020) 127435.
(2) Mingchao Feng et.al, *Materials Research Bulletin* **109** (2019) 168–174.

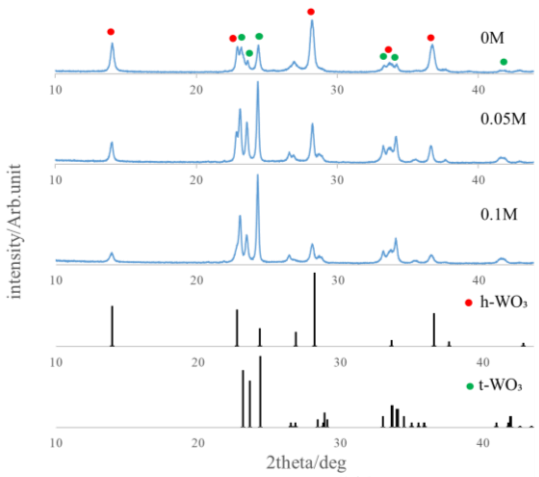


Fig.1 XRD分析

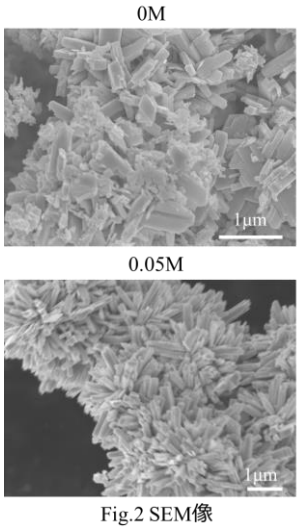


Fig.2 SEM像

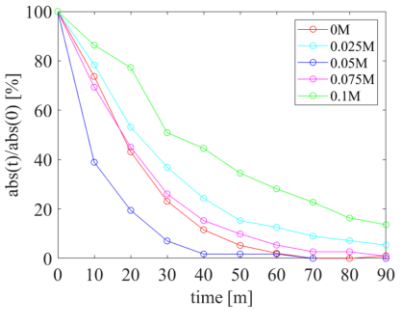


Fig.3 MB光酸化分解測定データ

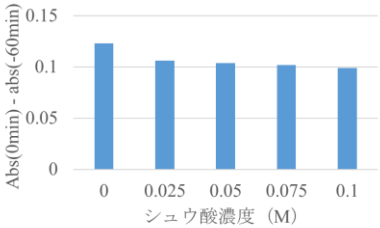


Fig.4 MB吸着量

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

【光電気化学とエネルギー変換】

セッション7(特別講演/一般講演)

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)、瀬川 浩司(東京大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:45 S3 (オンライン)

主催：光電気化学研究懇談会

[2B07(一般講演)] 金属ナノ粒子／ p型半導体界面のプラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの特性評価

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

10:30 ～ 10:45

[2B08(一般講演)] Molecular modeling verification of perovskite solar cells as $PbI_6(MeNH_3)_4$-based solar cells

○柳田 祥三[1]、柳田 真利[2]、柳澤 将[3]、瀬川 浩司[4] （1. 大阪大学、2. 物質・材料研究機構、3. 琉球大学、4. 東京大学）

10:45 ～ 11:00

[2B09(一般講演)] 過電圧によるヴォルケーノ頂点の移動：理論予測と実験検証

○大岡 英史[1] （1. 理研）

11:00 ～ 11:15

[2B10(特別講演)] 高感度電気化学分光手法による光機能電極の評価と高機能化

○南本 大穂[1] （1. 北海道大学）

11:15 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2B07

金属ナノ粒子／p 型半導体界面のプラズモン誘起電荷分離を利用した全固体光電変換セルの特性評価

○髙橋幸奈[1,2]，山鳥勇人[1]，中野友里花[1]，村山太郎[1]，山田　淳[3]（九大[1]，JST さきがけ[2]，現所属：ISIT[3]）

Evaluation of Solid State Photovoltaic Cells Based on Plasmon-induced Charge Separation at the Interface between Metal Nanoparticle and p-Type Semiconductor

Yukina Takahashi,[1,2] Yuto Yamadori,[1] Yurika Nakano,[1] Taro Murayama,[1] and Sunao Yamada[3] (Kyushu Univ.,[1] JST-PRESTO,[2] present address: ISIT[3])

１．目的

金属ナノ粒子は共鳴する波長の光照射下で局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により、光エネルギーを粒子表面近傍のナノ空間に局在化することができる。また n 型半導体と組み合わせた際には、電子が半導体に移動し、正の電荷が金属ナノ粒子上に生じるプラズモン誘起電荷分離(PICS)という現象が起きるため、光電変換デバイスや光触媒への応用が期待されている[1]．しかし，電子受容的な性質を持つ金属ナノ粒子の側に正電荷が生じるため，電荷分離効率が低く，金属ナノ粒子自体が酸化溶解してしまうため，系や材料が限られるという問題点があった．金属ナノ粒子に組み合わせる半導体として p 型半導体を採用することで，従来型 PICS の問題点を克服できる，新型 PICS システムの確立を目指している．今回は，新型 PICS を利用した全固体光電変換セルの光電気化学的特性の評価を行った結果を報告する。

２．実験

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に，金属ナノ粒子の耐熱性を向上するアルミナナノマスクをディップコート法で製膜し，その孔に金属イオンを含む水溶液からの電解析出法によって、銀や銅の金属ナノ粒子(MNP)を担持した。その上に，p 型半導体を積層し，対極として金をスパッタすることで，ITO/MNP/p-type semiconductor/Au セルを得た．キャラクタリゼーションは、UV-vis スペクトル測定，X 線光電子分光(XPS)、走査型電子顕微鏡(SEM)などにより行った。

３．結果および考察

アルミナのマスクを導入することで、電解析出法で得られる銅ナノ粒子(CuNP)は均一性を増し、平均粒径 52.8 ± 12.5 nm の CuNP が得られる。さらに耐熱性も向上することを報告している。また CuNP と酸化ニッケル(NiO)の組み合わせが新型 PICS に適用可能であることも明らかにしている。しかし、AgNP を用いたセルに比べて、光電流・光電圧のいずれも小さかった。

そこで、担持した CuNP の XPS 測定を行った結果、CuNP は金属銅（コア）とその表面が自然酸化して生じた酸化銅（シェル）のコアシェル構造が形成されていることがわかった。また、担持した CuNP の断面を FIB-SEM で観察した結果、厚さ 10 – 20 nm 程度の均一な酸化層が形成していることが確認された(Fig. 1)。この酸化層が抵抗として働くことで、CuNP/NiO 界面の電荷分離効率を低下させていると推察された。

酸化銅は p 型半導体であり、金属銅ともショットキー接触を形成することが期待できるため、NiO を積層せずに、酸化層とのコアシェル構造の CuNP のみでセルを形成したところ、NiO を用いた場合よりも大きな光電流・光電圧が得られることがわかった。つまり、CuNP 表面が自然酸化して生じる酸化銅は p 型半導体として機能するため、単純な構造である ITO/CuNP/Cu_xO/Au セルが可能であることが分かった。酸化銅の厚みや酸化状態を最適化することにより、特性がさらに向上すると期待される。

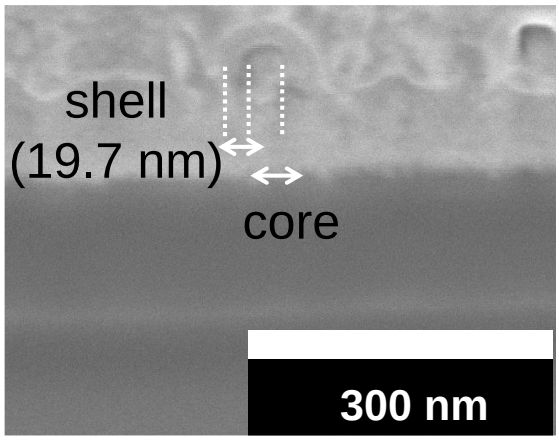


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of CuNP@Cu_xO.

(1) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B08

Molecular modeling verification of perovskite solar cells as $PbI_6(MeNH_3)_4$-based solar cells

○柳田 祥三[1]，柳田 真利[2]，柳澤 将[3]，瀬川 浩司[4]
（大阪大学[1]，物質・材料研究機構[2]，琉球大学[3]，東京大学[4]）

Molecular modeling verification of perovskite solar cells as $PbI_6(MeNH_3)_4$-based solar cells
Shozo Yanagida,[1] Masatoshi Yanagida,[2] Susumu Yanagisawa,[3] and Hiroshi Segawa[4]
(Osaka Univ.,[1] NIMS,[2] Univ. of Ryukyu,[3] Univ. of Tokyo[4])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池(PSC)はヨウ化鉛のアンモニウム塩[$PbI_6(MeNH_3)_4$]が中心的役割を持つ．アノード電極にアナタース酸化チタン膜，カソード電極上に spiro-OMeTAD 膜を用いた PSC は，Anode/anataseTiO_2/[$PbI_6(MeNH_3)_4$]$_2$/(spiro-OMeTAD)/cathode の van der Waals (*vdW*)分子会合体とみなすことができる．[$PbI_6(MeNH_3)_4$]の *vdW* 二量体[$PbI_6(MeNH_3)_4$]$_2$ は，全可視光領域に吸収を持ち，優れた短絡電流密度(*J*sc)，形状因子(*ff*))と開放電圧 *V*oc 与える役割をもつ．本発表は，密度汎関数による PSC の高い変換効率(η)の理論検証である．

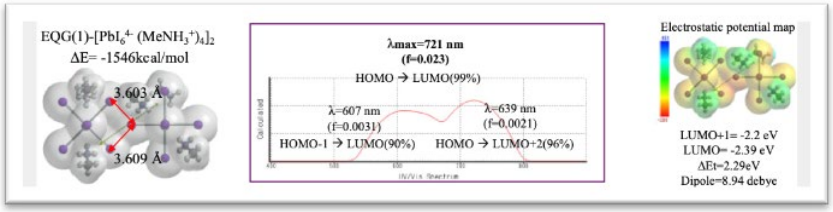


Fig.1. Equilibrium geometry of a van der Waals (*vdW*) dimer of [EQG(1)-$PbI_6^{4-}(MeNH^{3+})_4$]$_2$ and the DFT/MM-drived theory UV/Vis spectrum.

２．実験

密度汎関数理論に基づく分子モデリング（DFT/MM: B3LYP, 6-31G*）から理論検証を行った．

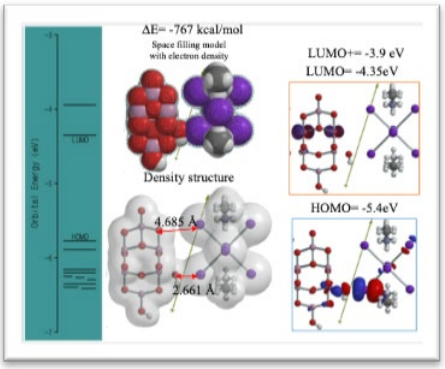


Fig.2. Molecular orbital energy structure of a vdW interface structure of [$HOTi_9O_{18}H$&DFT- $PbI_6^{4-}(MeNH^{3+})_4$].

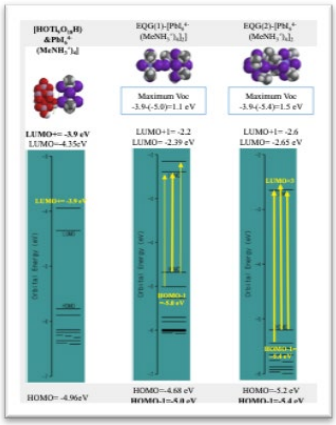


Fig.3. Photo-formed electron energy structure relationship of [$HOTi_9O_{18}H$&$PbI_6^{4-}(MeNH^{3+})_4$] and isomers of [$PbI_6^{4-}(MeNH^{3+})_4$]$_2$, EQG(1) and EQG(2), which are verifying respectable *V*oc of PSC.

３．結果および考察

Fig. 1 に[$PbI_6(MeNH_3)_4$] の *vdW* 二量体の一つ EQG(1)の平衡立体構造（表示は density structure と electrostatic potential map）とその UV/Vis spectrum を示す．生成熱（ΔE= -1546kcal/mol）は大きく．強固に *vdW* 会合すること，UV/Vis spectrum は黒色・全色性を示し，優れた *J*sc を確証できる．また，LUMO＋1 と LUMO 間の energy gap は ΔEt=0.19eV であり，アンモニウム塩[$PbI_6(MeNH_3)_4$]間の優れた電子伝導性を示し，*ff* が 1 に近いことを説明できる．Fig. 2 が示すアンモニウム塩[$PbI_6(MeNH_3)_4$]と anatase TiO_2 層[$HOTi_9O_{18}H$]から成る界面は，その生成熱がΔE＝-767kcal/mol であることから，良好な界面を形成していることを示している．界面立体構造の LUMO＋1 と LUMO 間の energy gap が ΔEt=0.45eV であることから，アンモニウム塩[$PbI_6(MeNH_3)_4$] /TiO_2 層界面では，逆電子移動が抑制されることを示している．Fig. 3 は PSC が 1V に近い *V*oc の与える事実の検証結果を示す．開放電圧は，アンモニウム塩[$PbI_6(MeNH_3)_4$]が会合した TiO_2 の LUMO 軌道のエネルギーポテンシャルと，アンモニウム塩の *vdW* 二量体の HOMO 軌道のエネルギーポテンシャルとの差で決定されると考えた．アンモニウム塩吸着の TiO_2 層[$HOTi_9O_{18}H$]の平衡立体構造の LUMO 軌道のエネルギーポテンシャルが -3.9 eV と求められた．一方，[$PbI_6(MeNH_3)_4$] の *vdW* 二量体，EQG(1)と EQG(2)それぞれの UV/Vis spectrum 解析で得た HOMO-1 軌道エネルギーポテンシャルが，-5.0 eV，-5.4eV と求められた．*V*oc は，EQG(1)の場合は 1.1 V，EQG(2)の場合は 1.5 V と検証・予見できた．

(1) S. Yanagida, M. Yanagida, S. Yanagisawa, and H. Segawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **57**, 121602 (2018).
(2) S. Yanagida, S. Yanagisawa, M. Yanagida, and H. Segawa, *J. Electrochem. Soc.* **164,** E3598 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B09

過電圧によるヴォルケーノ頂点の移動：理論予測と実験検証

○大岡英史 [1], Marie E. Wintzer[1], 中村龍平 [1,2]（理研 [1], 東工大 [2]）

Shift of the Volcano Apex with Overpotential: Theoretical Prediction and Experimental Confirmation

Hideshi Ooka,[1] Marie E. Wintzer,[1] and Ryuhei Nakamura[1,2] (RIKEN,[1] Tokyo Tech.[2])

１．目的

電極触媒は燃料電池や水素製造など、次世代のクリーンエネルギー技術の中核であり、その活性向上は喫緊の課題と言える。このことに向けて、触媒と基質の吸着エネルギーの最適化が重要であると広く認識されている。近年ますます加速している計算化学や機械学習を活用した in silico 触媒開発でも、吸着エネルギーを活性の第一支配因子として材料スクリーニングが行われている。

一方、現在最適と認識されている吸着エネルギーは、平衡電位近傍の活性を最大化するものであり、必ずしも実際の触媒活性を最大化するとは限らない。2005 年に発表された Computational Hydrogen Electrode (CHE) モデル [1] によると、最適な吸着エネルギーとは電極触媒反応の各素反応に等しい過電圧がかかるようにするものである。これは、各素反応に等しい熱力学的駆動力を与えることで、ある速度定数が律速となることを防止する発想に基づいている。しかし、素反応によって過電圧に対する応答性（電子移行係数 α）が異なる可能性がある他、平衡電位で全ての素反応の速度定数が同じである保証もない。つまり、これまで最適と思われてきた吸着エネルギーよりもさらに活性向上を可能とする吸着エネルギーがある可能性が考えられる。

２．実験

最適な吸着エネルギーを予測するため、水素発生反応に対し、反応速度論に基づき数理モデル [2] を構築した。バトラー・ヴォルマーの式をもとに各速度定数の電位依存性を記述し、定常状態近似により反応全体の速度を予測した。また、数理モデルを検証するため、硫酸酸性中で白金の触媒活性を測定した。機械学習を利用することで実験結果に対し理論式のフィッティングを行い、白金の吸着エネルギーを算出した。[3]

３．結果および考察

図１に数理モデルから予測される水素発生反応の触媒活性を示す。水素発生反応には二つの素反応があり、図１では１つ目の素反応の速度定数が平衡電位で 8 桁大きいと仮定している。この場合、過電圧を大きくするにつれて、ヴォルケーノ・プロットの頂点が右に移動する。これは、二段目の素反応が速度論的に不利であり、それが律速とならないようにするためには一段目の素反応よりも駆動力を大きくする必要がある、と解釈できる。

この理論予測を検証するため、硫酸電解液中で白金の水素発生活性を測定した（図２、黒）。そして、得られた実験データに対し、遺伝的アルゴリズムを活用し、理論曲線（図２、赤）をフィッティングすることで白金の吸着エネルギーを 0.094±0.002 eV と算出した。これは活性が高いと認識されている白金の吸着エネルギーが、従来から最適と考えられてきた 0 eV から顕著にずれていることを示している。さらに、速度定数など、その他のモデルパラメーターを固定したまま、吸着エネルギーを 0 eV に変化させた理論曲線（図２青）を計算したところ、平衡近傍では白金よりも活性が高かった一方、過電圧が 100 mV 以上になると白金よりも活性が低くなることが分かった。これは、「最適な過電圧が過電圧に依存する」という、図１の結果を支持する結果である。

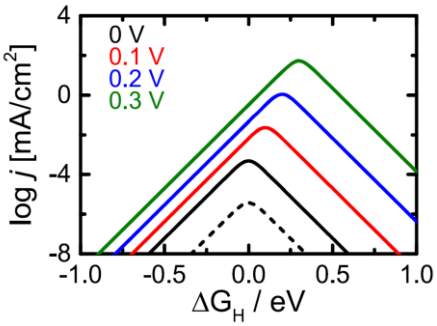


Fig. 1. Potential dependence of the volcano plot.

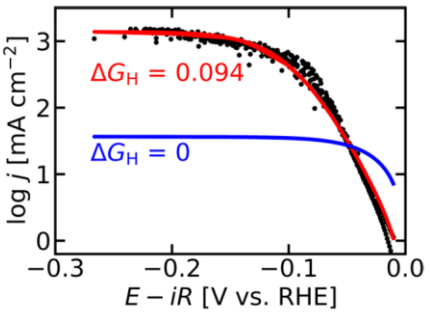


Fig. 2. Experimental data of platinum (black) with the fitted theoretical line (red). A hypothetical catalyst with a binding energy of 0 eV is shown in blue.

(1) Rossmeisl et al, *Chem. Phys.* **2005**, *319*, 178−184.(2) Ooka et al, *JPCL* **2019**, *10*, 6706−6713. (3) Ooka et al, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 6298−6303.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B10

高感度電気化学分光手法による光機能電極の評価と高機能化

〇南本大穂（北大院理）

Investigations of Functional Photoelectrodes using Newly Developed Electrochemical Spectroscopic Technique

Hiro Minamimoto (Hokkaido Univ.)

１．目的

ナノ界面における光電気化学反応においては、通常の電極系とは異なる特異な電荷移動プロセスや分子応答が発現し、反応活性や選択性の向上が達成される。これまでに、新規な光電気化学系を構築し、特異な光エネルギー変換特性や光分子操作現象を発現させ、その界面プロセスの特徴を分光電気化学的手法によって明らかとしてきた。以上の取り組みを通じて、異相界面の幾何構造や外部摂動を精密に設計・制御するための電極設計指針を明らかとし、局所界面における新規物性開拓と高効率反応系創出に向けた指針を獲得した。

２．実験

構造を精密に制御した金属ナノ電極を半導体電極や金属電極表面に作製し、種々の電気化学測定を行った。

３．結果および考察

これまでに新たに開発した高感度分光手法を用いて、例えば金属ナノ構造とワイドバンドギャップ半導体の組み合わせであるプラズモニック光電変換系においては、金属ナノ構造により誘起される光電気化学反応において、反応に寄与する励起種の絶対電気化学電位や空間局在性に関する情報を初めて明らかにした(図 a)。[1-3] これら得られた特徴に基づき反応系設計の最適化に向けた取り組みを推進し、より高度な光閉じ込め機能と反応選択性を有する電極系を創出した。また、光と分子が強く相互作用するナノ構造電極においては、電気化学界面での分子の表面拡散挙動が室温下においても変調され、暗下での吸着平衡とは異なる分子凝縮層が形成することによって新たな光電気化学応答が発現することを見出している(図 b)。[4] これらに加えて、開発した電気化学分光手法を種々のナノ構造電極の電気化学分子プロセス評価に適用し、光電気化学特性との相関を明らかにしている。中でも電気化学水素発生反応の観測においては、特定のナノ電極構造電極表面では水素トンネリングなどの量子過程が関わる特定の反応素過程が加速されることを見出し、その起因が同位体選択的な水分子の特徴的な濃縮構造形成にあることを明らかとしている(図 c)。現在では、それらユニークな界面機能が発現する電極系の設計・作製をさらに展開し、電気化学反応の高効率化に向けた取り組みを推進している。[5]

以上の光機能電極の評価を通じて、ナノ構造界面において電気化学電極反応において、分子選択的界面プロセスの加速といった新たな機能開発に成功した。

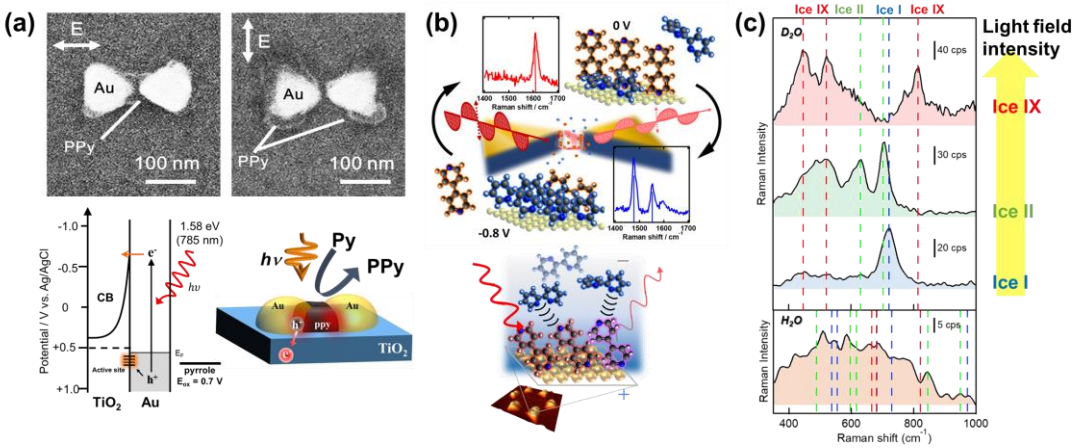


Fig. (a) Schematics of spatial distribution of the reaction active sites and energy diagram for plasmonic photoconversion system. (b) Graphene-based Raman measurements for the determination of the absolute electrochemical potential of the metal nanostructured surface. (c) Unique pH dependence of visible light-induced hydrogen evolution reaction on plasmonic cathode electrode.

H. Minamimoto *et al*., (1) *J. Phys. Chem. C*, **120**, 16051 (2016); (2) *J. Chem. Phys.*, **152**, 123702 (2020); (3) *Nanoscale,* **13**, 1784(2021); (4) *J. Phys. Chem.*, **123**, 24740 (2018); (5) *Electrochimica Acta*, **304**, 87 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

【有機電子移動化学の新展開】

セッション1(学生講演)

座長:岡田 洋平(東京農工大学)

2022年3月15日(火) 11:00 ～ 12:00 S4 (オンライン)

主催：有機電子移動化学研究会

[1C01(学生講演)] 1,3,6,8-テトラアリール置換フェナントレン誘導体の合成と光物理的および電気化学的特性の研究

○松野 航平[1]、西田 純一[1]、川瀬 毅[1]、北口 波[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

11:00 ～ 11:15

[1C02(学生講演)] THIQ類の電解酸化による含フッ素複素環合成法の開発

○鎌田 和哉[1]、木場 広智、西川 晶、栗山 正巳[1]、山本 耕介[1]、尾野村 治[1] （1. 長崎大学）

11:15 ～ 11:30

[1C03(学生講演)] レドックス活性イオン液体の開発と水素発生触媒反応への応用

○佐藤 綾[1]、久枝 良雄[1]、嶌越 恒[1] （1. 九州大学）

11:30 ～ 11:45

[1C04(学生講演)] 二段階光励起反応を利用する Dual触媒システムの開発

○佐々木 海斗[1]、穴井 佑樹[1]、七條 慶太[1]、久枝 良雄[1]、嶌越 恒[1] （1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1C01

1,3,6,8-テトラアリール置換フェナントレン誘導体の合成と光物理的および電気化学的特性の研究

○松野 航平、西田 純一、北口 波、川瀬 毅 （兵庫県立大院工）

Synthesis of 1,3,6,8-tetraaryl substituted phenanthrene derivatives and study of photophysical and electrochemical properties

Kouhei Matsuno, Jun-ichi Nishida, Nami Kitaguchi, Takeshi Kawase (Grad. Sch. Engi, Univ. of Hyogo)

１．目的

フェナントレンは、大環状化合物、ヘリセン化合物、π-拡張炭化水素化合物などの機能性化合物を構築する上で重要なπ電子コアユニットである。 HOMO-LUMO のエネルギーギャップが比較的大きく、青色発光化合物への応用が期待できる。フェナントレンの発光材料への応用として、9,10 位がフェニル基やシアノ基などの置換基で修飾された化合物の研究が行われている。一方、1,3,6,8 位の 4 方向で共役系を拡張させた X 型のフェナントレン化合物（図 1）の物性探索研究は知られていない。

4 方向に共役系を拡張した X 型の化合物として、ピレン誘導体は発光およびエレクトロクロミック材料 [1] などへの用途で研究されているが、4 方向に共役系を持つフェナントレンを合わせて評価することで、新しい知見や利用法が見つかる可能性が期待できた。

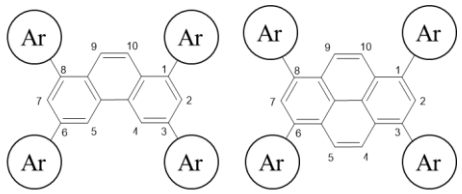


Figure 1. X-shaped phenanthrene (left) and pyrene (right) systems

２．実験

臭素及び塩素基が導入されたスチルベン化合物を合成し、そこから光環化反応によって 4 つのハロゲン置換基を持つフェナントレン化合物を合成した。光反応の条件検討を行い、反応時間及び反応方法を最適化した。そして、これらの 4 つのハロゲン置換基を持つ化合物を利用して、 4 つの *t*–ブチルフェニル、ジメチルフルオレニル、ジフェニルアミノフェニルユニットを持つテトラアリールフェナントレン化合物 **TAP1–3**（図 2）を合成した。さらに、1,8 位と 3,6 位の置換基としてジフェニルアミノフェニル及びピリジル基を持つ 2 種類のドナー–アクセプター型化合物 **TAP4**,**5** を合成した。これらの発光特性やエレクトロクロミズム特性などを調査した。

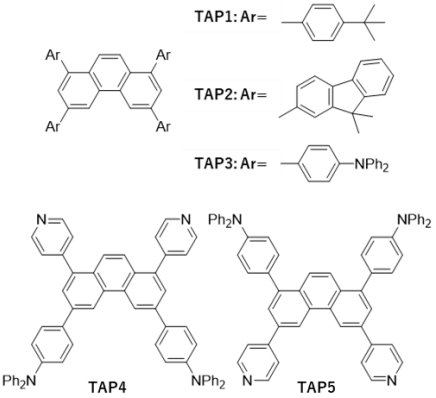


Figure 2. Structures of tetraaryl-substituted phenanthrene derivatives TAP1-3 and D-A type analogs TAP4 and TAP5.

３．結果および考察

4 方向の共役系を持つ **TAP1–3** は、ジクロロメタン溶液中、波長 350~450 nm に青~青紫色の蛍光を示した。蛍光の量子収率は、共役ユニットを拡張させることで向上し、ジフェニルアミノフェニルユニットを持つ化合物 **TAP3** では 0.76 であった。同じ共役系を持つピレン化合物と比べ、より短波長側に蛍光ピークを示す。ピリジル基が導入されたドナーアクセプター型 **TAP4** と **5** は、**TAP3** と比べて長波長側の 450~500 nm に青色~青緑色の蛍光を示し、より顕著な溶媒依存性を示した。

電気化学的測定を行ったところ、ドナーアクセプター型の **TAP4**, **5** は、酸化側への掃引に際して、電極表面上に重合膜を提供した（図 3）。これらの薄膜は、印加電圧を変化させることで黄、赤、青の 3 つの色調に変化するエレクトロクロミズムを示すことを確認した。

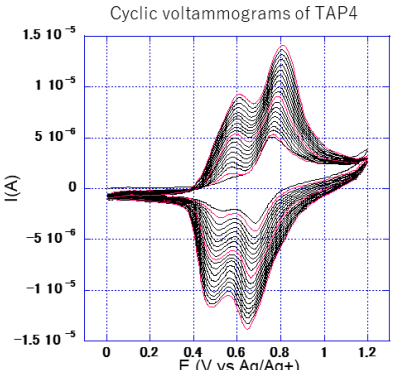


Figure 3. Cyclic voltammogram recorded during the oxidative electropolymerization of **TAP4** in dichloromethane (V vs Ag/Ag^{+}).

(1) T-G. Sun, Zhi-Juan Li, Jiang-Yang Shao, and Yu-Wu Zhong, *polymers* **11**, 73 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C02

THIQ 類の電解酸化による含フッ素複素環合成法の開発

○鎌田 和哉、木場 広智、西川 晶、栗山 正巳、山本 耕介、尾野村 治（長崎大）

Synthetic method for fluorine-containing heterocycles via electrochemical oxidation of THIQs

Kazuya Kamata, Hirotoshi Kiba, Akira Nishikawa, Masami Kuriyama,
Kosuke Yamamoto, Osamu Onomura (Nagasaki Univ.)

１．目的

テトラヒドロイソキノリン(THIQ)骨格は、生物活性物質に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 CF_2 ユニットは重要な生物学的等価体として、生物活性物質の開発に用いられている [3]。

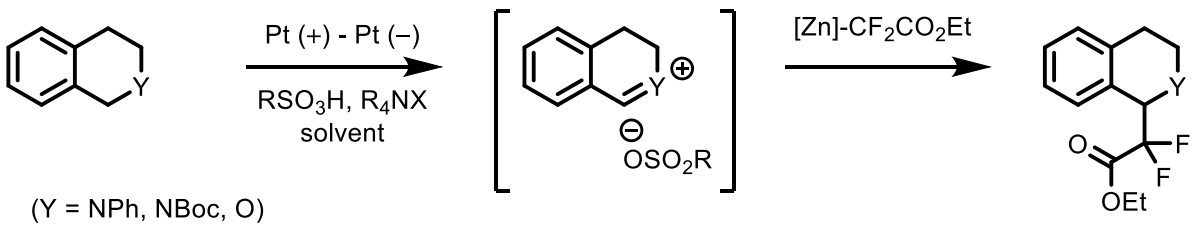
このような背景の下、THIQ 誘導体の 1 位にジフルオロアセトアミドを導入する手法が報告されているが、基質一般性および反応効率に改善の余地が残されている [4]。そこで我々は、THIQ 誘導体の PIFA ($PhI(OCOCF_3)_2$)による化学的酸化法と Reformatsky 反応剤を活用した含フッ素 THIQ 類合成法の開発を行ってきた。この方法により電子的および立体的に様々な性質を有する基質に対して高効率的に含フッ素ユニットを導入することに成功した。しかし、窒素上の置換基は芳香族に限定されており、有用な保護基である Boc 基を有する THIQ 類やイソクロマン類などの変換は困難であった。そこで、電解酸化による一般性に優れた手法の開発を試みた。

２．実験

THIQ 誘導体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。陽陰極ともに白金板を用いて定電流電解を行った後、別途 THF 中にて亜鉛粉末と $BrCF_2CO_2Et$ 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や Boc 基を有する基質やイソクロマンに対して電解酸化を行った。特に、スルホン酸を共存させたところ [5]、良好な収率で目的物を合成することに成功した。



(1) Zheng, Q.-H.; Meng, W.; Jiang, G.-J.; Yu, Z.-X. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5928-5931.
(2) Wang, J.; Sanchez-Rosello, M.; Aceña, J.; Pozo, C.; Sorochinsky, A. E.; Fustero, S.; Soloshonok, V. A.; Liu, H. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 2432-2506.
(3) Belhomme, M, C.; Besset, T.; Poisson, T.; Pannecoucke, X. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 12836-12865.
(4) Chen, Q.; Zhou, J.; Wang, Y.; Wang, C.; Liu, X.; Xu, Z.; Lin, L.; Wang, R. *Org. Lett.* **2015**, *17*, 4212-4215.
(5) Samuel, S, L.; Yosuke D.; Osamu O. *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 351–356.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C03

レドックス活性イオン液体の開発と水素発生触媒反応への応用

○佐藤綾[1]，久枝良雄[1]，嶌越恒[1]（九州大[1]）

Development of Redox-active Ionic Liquid and Application to Catalytic Reactions for Hydrogen Generation

Aya Sato,[1] Yoshio Hisaeda,[1] and Hisashi Shimakoshi (Kyushu Univ.,[1])

1．目的

イオン液体は，融点が低く常温で液体である塩であり，その熱安定性や高いイオン伝導性から，これまで有機合成化学や電気化学における反応溶媒としての応用が達成されてきた．中でも，酸化還元応答を示すイオン液体はレドックス活性イオン液体(Redox-active ionic liquid, RIL)と呼ばれ，近年注目されている．本研究では，そのようなレドックス活性イオン液体を用いた電解水素発生に取り組んだ．

水素は燃焼した際の副生成物は水のみで環境にやさしく，貯蔵も可能であるという点から，化石燃料に代わるエネルギー源として近年注目されている．これまで，電気分解により水素を発生させる手法が報告されているが，その中でも特に金属錯体を触媒とする研究は盛んに行われている．しかし，金属を用いているという点でコスト面や環境面で課題が残っている．そこで本研究では，金属錯体は利用せず，有機分子であるイオン液体を電子メディエーターとして利用した電解水素発生の反応系の構築を検討した．

2．実験

カチオンにピリジニウムイオンを有する固体塩 p-EtMe•I(**2**)を合成しそこからアニオン交換を行うことで, 目的とする新規イオン液体(**3**)を合成した. 同定は, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR により行い，CV および電解 UV-vis を用いてレドックス活性について評価した. プロトン源として酢酸を用い，溶媒・電解質がある条件で酸存在下でのイオン液体 **3** の CV 測定を行い，電解水素発生実験を行った．発生した水素は，GC により分析し定量した．



Fig. 1. イオン液体の合成スキーム.

3．結果および考察

固体塩 **2** は収率 52%，新規イオン液体 **3** は収率 56%で合成に成功し，上記手法で同定した．CV 測定では，$E_{1/2}$ = -0.63 V (*vs.* Ag/AgCl)と-1.47 V に可逆な酸化還元波が観察され，また，-1.0 V と-1.7 V 印加下の UV-vis 測定により吸収波長の変化が観測されたことから，電位によってイオン液体の電気的特性が切り替わり，イオン液体 **3** のレドックス活性を確認した．

イオン液体 **3** に酢酸を滴下しながら CV 測定を行うと，-1.3 V 付近で触媒電流が観測された．そのため，溶媒・電解質のある条件でイオン液体 **3** を加え-1.3 V で酢酸の定電位電解を行うと，水素発生を確認することができた．

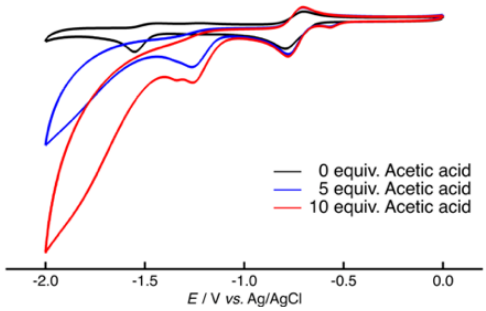


Fig. 2. 酢酸を滴定した RIL(**3**)の CV.
[RIL(**3**)] = 1 mM, [acetic acid] = 0, 5, 10 mM, [NBu_4PF_6] = 0.1 M in CH_3CN, W.E; glassy carbon, C.E; Pt wire, R.E; Ag/AgCl.

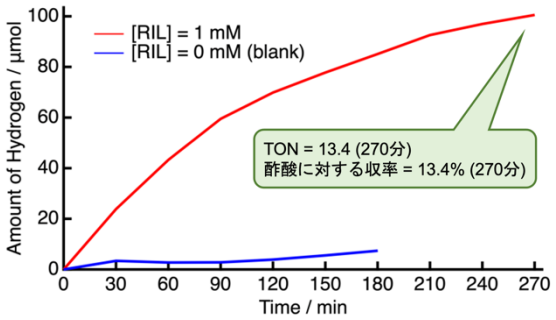


Fig. 3. RIL(**3**)を用いた電解水素発生.
[RIL(**3**)] = 1 mM, [acetic acid] = 100 mM, [NBu_4PF_6] = 0.1 M in CH_3CN, W.E; carbon felt, C.E; carbone felt, R.E; Ag/AgCl, Electorlysis at -1.3 V (*vs.* Ag/AgCl).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C04

二段階光励起反応を利用する Dual 触媒システムの開発

○佐々木 海斗[1]，穴井 佑樹[1]，七條 慶太[1]，久枝良雄[1]，嶌越 恒[1]（九州大学[1]）

Development of Dual Catalytic System Using Two Step Photon Reaction

Kaito Sasaki,[1] Yuki Anai,[1]Keita Shichijo,[1]Yoshio Hisaeda,[1] and Hisashi Shimakoshi,[1] (Kyushu Univ.,[1])

1．目的

近年再生可能エネルギーである光を利用した新たな合成法の開拓が行われている。2014 年にドイツの Konig はペリレンジイミド(PDI)を利用し、二光子分の可視光を吸収させることで高還元種をつくり、ハロゲン化アリールの脱ハロゲン化を行うことに成功している[1]。しかし触媒回転数(TON)が低く効率的に脱ハロゲン化が行えていない点が課題として挙げられる。そこで本研究ではビタミン B_{12} 誘導体(Co(II))及び Ir(dtbdpy)(ppy)$_2$ の Dual 触媒(Fig.1)を利用し、それぞれ 1 回の可視光吸収で二段階励起種である Co(I)*を生成させ、ハロゲン化アリールの脱ハロゲン化を効率的に行った。またホウ素源として(Bpin)$_2$ を加えることにより鈴木-宮浦カップリングに有用なホウ素化合物を合成することも試みた。

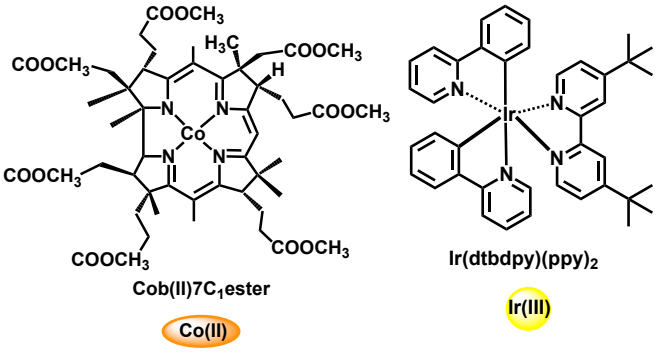


Fig.1 B_{12}誘導体とIr(dtbdpy)(ppy)$_2$の構造

2．実験

基質(4-ブロモベンゾニトリル)、電子源(*N,N*-ジイソプロピルエチルアミン)、触媒(ビタミン B_{12} 誘導体)、光増感剤(Ir(dtbdpy)(ppy)$_2$)、内部標準(ビフェニル)が含まれるメタノール溶液 8 mL をシュレンク管に加えて Freeze-pump-thaw 法で脱気を行い、光を 24 時間照射して反応をおこなった。24 時間後反応溶液を GC-MS で分析し、内部標準法を用いて生成物の収率を計算した。またこの反応系に対してホウ素源に(Bpin)$_2$、塩基に炭酸カリウムを加え、同様に内部標準法で生成したホウ素化合物の収率を計算した。

3．結果および考察

基質の脱ハロゲン体を収率 35 %、TON:369(B_{12} ベース)で得ることに成功した(Fig.2)。Konig の系は最大 TON:20 なので効率的に脱ハロゲン化を行えたことがわかる。さらに $NaBH_4$ で Co(II)を還元する化学還元法と比べて 10 倍以上の TON となることがわかり[2]、光照射により生成する Ir 励起種から Co(II)へ電子移動する光還元法は Co(II)を効率的に還元できることが明らかになった。先行研究[2]より光還元法により生成した Co(I)が光励起されて Co(I)*となり、これがハロゲン化アリールへの一電子還元及びアリールラジカルの生成を経由する反応であることが予想される(Fig.3)。また(Bpin)$_2$ を添加することにより対応するホウ素化合物を得ることにも成功した。

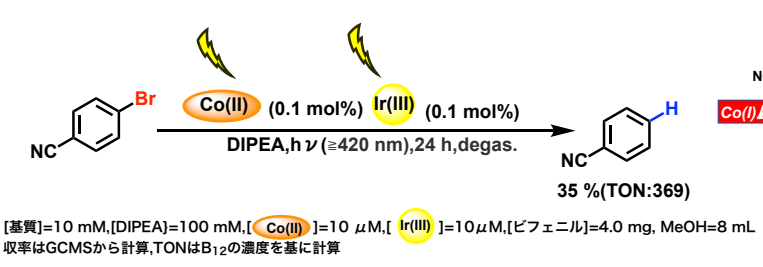


Fig.2 脱ハロゲン化反応のスキーム

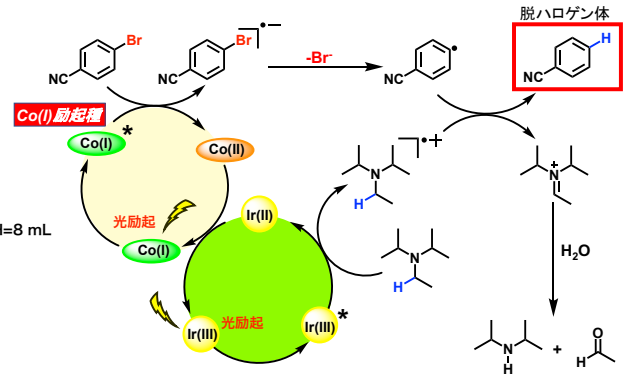


Fig.3 予想される反応機構

1 I. Ghosh, T. Ghosh, J. I. Bardagi, B. Konig, *Science,* **2014,** *346,* 725-728.
2 H. Shimakoshi, K. Shichijo, S. Tominaga,Y. Hisaeda, M. Fujitsuka, T. Majima, *Chem. Lett.* **2020,** *49,* 820-822.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション2(特別講演/一般講演)

座長:西田 純一(兵庫県立大学)

2022年3月15日(火) 13:15 〜 14:30 S4 (オンライン)

主催：有機電子移動化学研究会

[1C05(一般講演)] Selective Deposition of Aggregation Induced Emission Molecules on Patterned Metal/conducting polymers Electrodes by an Electrolytic Micellar Disruption Approach

○周 亜倩[1]、張 厳匀[1]、ビラニ エレナ[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1] （1. 東京工業大学）

13:15 〜 13:30

[1C06(一般講演)] オリゴ(3-メトキシチオフェン)のポリマーブレンド膜を用いた金属調光沢エレクトロクロミズム

○渡邉 和真[1]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学工学研究院）

13:30 〜 13:45

[1C07(特別講演)] ヘテロ原子を導入した縮合多環芳香族化合物の合成と性質

○小嵜 正敏[1] （1. 大阪市立大学）

13:45 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1C05

Selective deposition of aggregation induced emission molecules on patterned metal/conducting polymers electrodes by an electrolytic micellar disruption approach

○周 亜倩[1]，張 厳匀[1]，ビラニ エレナ[1]，冨田 育義[1]，稲木 信介[1]（東京工業大学[1]）

Selective deposition of aggregation induced emission molecules on patterned metal/conducting polymers electrodes by an electrolytic micellar disruption approach

Yaqian Zhou,[1] Yanyun Zhang,[1] Elena Villani,[1] Ikuyoshi Tomita[1] and Shinsuke Inagi[1] (Tokyo Tech[1])

１．目的

The family of aggregation-induced emission (AIE) compounds exhibit color-tunable fluorescence in the solid state[1]. Herein, using a micellar disruption approach, we proposed an electrochemical strategy for positioning AIE molecules on metal/conducting polymers (CPs) pretreated electrodes to fabricate a variety of photoluminescent and electroluminescent patterns in a controllable and facile way.

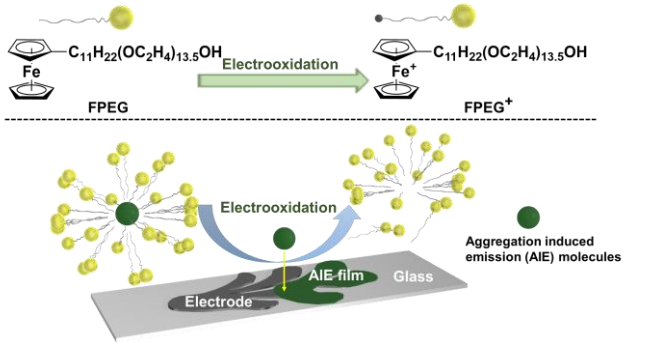


Figure 1. Patterning process of AIE molecules on an electrode surface using a micellar disruption method.

２．実験

The metal-modified insulating glasses were prepared using gold sputtering and CP-decorated insulating glasses / indium tin oxide (ITO) conductive glass were achieved by electropolymerization of aromatic monomers. All of them were used as electrodes after washing. Besides, an aqueous solution containing 2.0 mM FPEG, 0.1 M LiBr and 10 mM AIE compound was sonicated for 2 h and stirred for 5 days to prepare a micellar solution. The supernatant was then separated for electrolysis[2,3].

３．結果および考察

Micelles composed of FPEG electroactive surfactant were broken during the electrooxidation process to release the incorporated AIE molecules such as tetraphenylethene, hexaphenylsilole, tris(4-nitrophenyl)phenylethene or 4,7-bis[4-(diphenylamino)phenyl]-2,1,3-benzothiadiazole on electrode surfaces, endowing the conductive region with a luminescent property. These electrodes could be not only metal patterns, but also multifarious CP patterns. Interestingly, benefiting from the superior catalytic performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) on the oxidation of FPEG surfactant, the amount of AIE molecule released on PEDOT film was significantly improved than other CP films, such as, polypyrrole (PPY) and polythiophene (PT) films. Therefore, the distinguishing luminescence on one consecutive CP pattern composed of PEDOT and PT segments also can be realized. Finally, the gradient luminescent pattern was achieved on the branching PEDOT film when employing a bipolar electrochemical system. In the future, the present method is promising to make more personalized patterns by combining with other advanced surface pretreatment techniques, such as 3D printing of PEDOT patterns on the soft hydrogel. Certainly, applicative AIE materials could be extended from molecules to polymers, moving a step forward to more plentiful luminescent patterns.

(1) Y. Chen, J. W. Y. Lam, R. T. K. Kwok, B. Liu, B. Z. Tang, *Mater. Horiz.*, **6,** 428 (2019).
(2) T. Saji, K. Hoshino, Y. Ishii, M. Goto, *J. Am. Chem. Soc.*, **113,** 450 (1991).
(3) Y. Zhou, N. Shida, I. Tomita, S. Inagi. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60,** 14620 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C06

オリゴ(3-メトキシチオフェン)のポリマーブレンド膜を用いた金属調光沢エレクトロクロミズム

○渡邉和真[1]，塚田学[1]，星野勝義[1]（千葉大院工[1]）

Metal-Like Luster Electrochromism Using Polymer Blend films of oligo(3-methoxythiophene)
Kazuma Watanabe,[1] Satoru Tsukada,[1] and Katsuyoshi Hoshino[1] (Chiba Univ.,[1])

１．目的

我々は、溶媒可溶の 3-メトキシチオフェンのオリゴマーの塗布により金色調光沢膜が形成されることを見出している[1]。また、作製したチオフェンオリゴマー膜に電気化学還元を施し脱ドープすることで、金色から緑色光沢色に塗膜の色が変化する光沢エレクトロクロミズムが発現することも報告した[2]。しかし、この塗膜に繰り返し電位を印加することで塗膜が徐々に剥離してしまう課題があった。本研究では、塗膜の強度を向上させるためオリゴ(3-メトキシチオフェン)(O3MeOT)と汎用透明樹脂のブレンド膜を作製したところ、光沢色変化を損なうことなく上記課題を解決できたのでその結果について報告する。

２．実験

過塩素酸イオンがドープされた O3MeOT とポリエステル(PES)を、質量比 1:0.5, 1:1, および 1:2 となるようにγ-ブチロラクトンに溶解することで塗布液を作製し、酸化インジウムスズコートガラス基板上にキャストした。その後、80℃で温風乾燥することにより塗布膜を得た。エレクトロクロミック特性は、支持電解質である $LiClO_4$ を溶解した水と 1-ブタノールの混合溶媒（体積比 96:4）に各ポリマーブレンド膜電極を浸漬し、クロノアンペロメトリー(CA)を用いて検討した。また、CA と同時に紫外可視吸収スペクトル測定を用い、各ポリマーブレンド膜電極の色変化挙動を検討した。なお各測定は、対向電極には白金リング、そして参照電極には銀塩化銀電極を用い、窒素雰囲気下で行った。

３．結果および考察

ブレンド膜に金色調着色電位（0.7 V）および緑色光沢着色電位（−0.5 V）を印加したときの測定前後の塗膜の外観を Table 1 にまとめた。チオフェンオリゴマー単独膜(1:0)と 1:0.5 の膜は測定後の塗膜に剥離が見られるのに対し、1:1 の膜, 1:2 の膜は剥離が見られなかった。1:2 の膜は光沢色変化に伴う吸光度変化が乏しく、測定後には光沢感が失われたのに対し、1:1 の膜は良好な色変化特性を示すとともに測定後も光沢感を損なわなかった。これは、PES を混合したことにより、O3MeOT と PES が塗膜内で相溶性が高い状態で存在しており、ドーパントのドープ/脱ドープに伴う伸縮・膨潤による膜形態の劣化が抑制されたためだと考えられる。しかし、PES の混合比率が高くなるとドーパントの出入りが困難となり、それに伴う色変化の程度が減少してしまう。さらに、光沢が失われたことは、光沢の原因構造であるエッジオンラメラ微結晶構造が電位掃引によって減少することを示しており（エッジオン構造が消失するか光沢のないフェイスオン微結晶に変化する）、PES の過剰ブレンドも好ましくはないと考えられる。

Table 1 Appearance of the blend films before and after repeated color change tests

	O3MeOT:PES = 1:0	1:0.5	1:1	1:2
Before cycle tests				
After cycle tests				

(1) 星野，日本画像学会誌, **60**, 497-510 (2021).
(2) 寺島，星野，第 120 回日本画像学会研究討論会要旨集, pp.11~14 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C07

ヘテロ原子を導入した縮合多環芳香族化合物の合成と性質

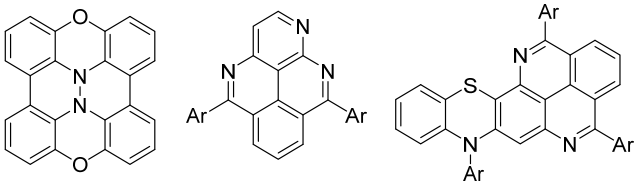
○小嵜正敏（阪市大）

Syntheses and Properties of Heteroatom-Containing Fused Polycyclic Aromatic Compounds

Masatoshi Kozaki (Osaka City Univ.)

１．目的

ヘテロ原子を含む縮合多環芳香族化合物は剛直な縮環骨格と非局在化したπ共役系を有しており，ヘテロ原子の特性にもとづく多様な半導体特性，発光特性が期待できる．本研究ではフェノキサジン，フェノチアジン，ピレンをそれぞれ母骨格として用いて，多数のヘテロ原子を含む縮合多環化合物を設計した．これら化合物を合成し分子構造，光物理特性，酸化還元特性を解明することを目的とした．



1　　2　　3

２．実験

フェノキサジン骨格を二つ有する縮合多環化合物 **1** を合成した．また，ジアザピレン **2** および窒素原子の位置が異なる異性体を新たに開発した方法を用いて合成した．さらに，電子豊富なフェノチアジン骨格と電子不足のジアザピレン骨格から構成される化合物 **3** を合成した．合成した分子の構造を X 線構造解析によって解明した．光物理特性は吸収・蛍光スペクトル測定，蛍光量子収率測定によって評価した．サイクリックボルタモグラム（CV）測定によって電気化学的性質を解明した．化合物 **1** のラジカルカチオン塩を単離し構造を X 線構造解析によって解明した．

３．結果および考察

化合物 **1** のフェノキサジン骨格は結晶中で二つのベンゼン環の二面角が 167–169° のバラフライ構造をしていた（Fig. 1）[1]．また，二つの窒素原子は縮環骨格の最小二乗平面から上下に位置していた．CV 測定を THF 中で行うと半波電位 −0.20 V vs Fc/Fc^+ に可逆な酸化波が観測され，**1** が高い電子供与性をもち安定なラジカルカチオンを生成することが分かった．CH_2Cl_2 中 $(4\text{-}BrC_6H_4)_3N\cdot SbF_6$ で **1** を化学酸化して得たラジカルカチオン塩 $\mathbf{1}^+\cdot SbF_6$ は平面構造を有していた．酸化に伴い縮環骨格が大きく構造変化することを明らかにした．

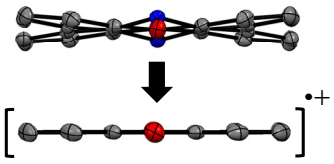


Fig. 1. Molecular structures of **1** and $\mathbf{1}^+\bullet SbF_6$.

トリアザピレン **2** は結晶中で平面構造の縮環構造を有していた[2]．合成した含窒素ピレン類では，ピレン骨格へ導入する窒素原子数の増加に伴い，極大吸収・蛍光波長が長波長シフトし HOMO–LUMO 差が減少した．窒素原子導入によりピレンでは観測されなかった還元波が得られ（ **2**: −1.94 V vs Fc/Fc^+），窒素原子数の増加に伴い電子受容性が向上した．

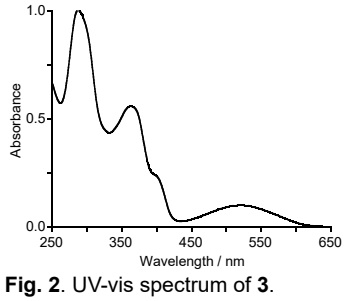


Fig. 2. UV-vis spectrum of **3**.

化合物 **3** の CH_2Cl_2 溶液の吸収スペクトルは分子内電荷移動に起因するブロードな吸収（極大波長 522 nm）を示した（Fig. 2）．化合物 **3** の CH_2Cl_2 溶液を波長 361 nm の光で励起すると極大波長 505 nm の蛍光が観測された．蛍光の極大波長は顕著な溶媒極性依存性を示した．化合物 **3** は CH_2Cl_2 中で半波電位 0.11 V vs Fc/Fc^+ に可逆な酸化波を −1.64 V (peak potential) に不可逆な還元波を示した．

(1) N. Yokoyama, N. Tanaka, N. Fujimoto, R. Tanaka, S. Suzuki, D. Shiomi, K. Sato, T. Takui, M. Kozaki, K. Okada, *Chem. Asian J.* **16**, 72, (2021). T. Miyamae, M. Haraguchi, Y. Tachi, S. Suzuki, M. Kozaki, K. Okada *Org. Lett.* **22**, 6790 (2020).
(2) Y. Omura, Y. Tachi, K. Okada, M. Kozaki, *J. Org. Chem.* **84**, 2032 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション3(特別講演/一般講演/学生講演)

座長:嶌越 恒(九州大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 16:15 S4 (オンライン)

主催：有機電子移動化学研究会

[1C08(学生講演)] カテコールの陽極酸化重合に基づくヘキサヒドロキシトリフェニレンの電解フロー合成

○中村 悠人[1]、佐藤 康司[2]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学、2. ENEOS(株)）

14:45 ～ 15:00

[1C09(学生講演)] 電解ホスホニル化反応によるπ共役高分子のポスト機能化

○谷口 晃平[1]、栗岡 智行[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. JSTさきがけ）

15:00 ～ 15:15

[1C10(一般講演)] プロピレンの電解エポキシ化に活性を示す PtOxアノードの性質

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

15:15 ～ 15:30

[1C11(一般講演)] 触媒量の電気によって駆動する新規転位反応の開発

佐藤 英祐[1]、仁木 祐太[1]、刀脇 樂[1]、○菅 誠治[1] （1. 岡山大学）

15:30 ～ 15:45

[1C12(特別講演)] レドックス活性な金属錯体の自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層への応用

○田原 圭志朗[1]、池田 貴志[1]、小澤 芳樹[1]、阿部 正明[1] （1. 兵庫県立大学）

15:45 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1C08

カテコールの陽極酸化重合に基づくヘキサヒドロキシトリフェニレンの電解フロー合成

○中村悠人[1]，佐藤康司[2]，信田尚毅[1]，跡部真人[1]（横浜国立大[1]，ENEOS(株)[2]）

Flow Electrosynthesis of Hexahydroxytriphenylene via Anodic Polymerization of Catechol
Yuto Nakamura,[1] Yasushi Sato,[2] Naoki Shida,[1] and Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.,[1] ENEOS Corp.[2])

１．目的

ヘキサヒドロキシトリフェニレン(HHTP)は液晶ディスプレイや有機ビルディングブロック，有機超伝導体などに応用されるディスコチック液晶化合物の製造中間体である(Fig.1). HHTP は 1,2-ジヒドロキシベンゼン(カテコール)の酸化重合により合成されるが，従来の合成法は化学量論量の酸化剤や強酸性条件，鉄(III)イオンとの錯体形成，ないしヒドロキシ基の保護を要することから，環境負荷が大きく操作が煩雑であった．本研究で我々は，カテコールの陽極酸化重合に基づく酸や金属試薬，保護基等を使用しない HHTP の合成法を開発した(Fig.2)[1].

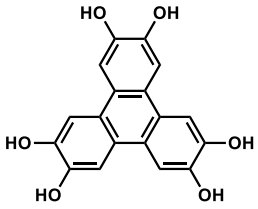


Fig.1. HHTP の構造

２．実験

カテコール(50 mM)と支持電解質(Bu_4NPF_6，100 mM)を含む電解液を，陽陰極間に 80 μm の間隙を有する電解フローマイクロリアクターの内部に流通しながら，理論通電量(2 F mol^{-1})の定電流電解を実施した．電解後の溶液はリアクターから速やかに排出された．反応後，セル内の残渣を THF 溶媒で溶出させ，先の排出液と併せて溶媒を留去した後，シリカゲルに通じて Bu_4NPF_6 を除去し，HPLC により収率を算出した．

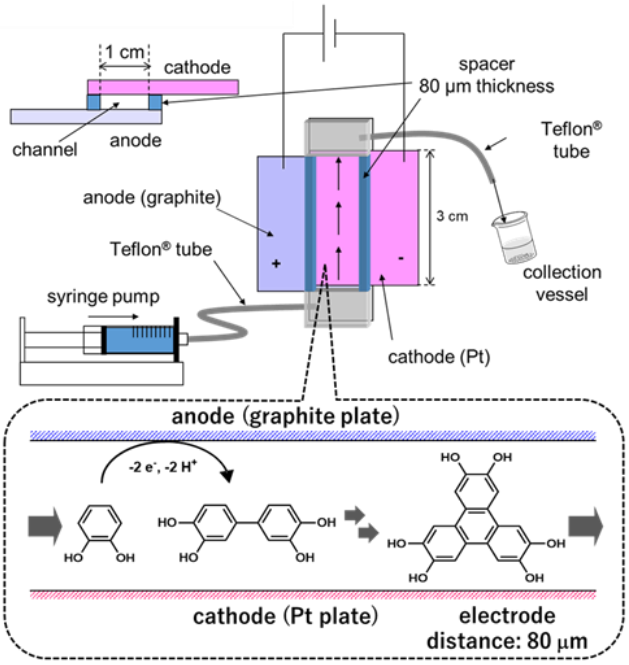


Fig.2. 本研究で使用したフローマイクロリアクター

３．結果および考察

電解溶媒にヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用いた場合，20%の収率で HHTP が生成した．他方，わずかに吸湿した HFIP を用いた場合は収率が 4%まで低下した(Table 1).

カテコールが 1 電子酸化されて生じるラジカルカチオンは誘電率の小さな HFIP 溶媒中でプロトンを解離しないが，誘電率の大きな水が HFIP に混入することでプロトン解離が誘発され，セミキノンラジカルを生ずると考えられる．DFT 計算によれば，酸化重合の反応箇所となる不対電子はラジカルカチオン状態では炭素原子上に，セミキノンラジカル状態では酸素原子上に集中して存在する (Fig.3). 従って，水を殆ど含まない HFIP 溶媒中では炭素原子間の結合形成により HHTP が生成し，水を僅かに含む HFIP 溶媒中では酸素原子を反応点とする副反応が進行したものと考察される．

Table 1. HFIP/H_2O 溶媒を用いた HHTP 合成の収率

Solvent	HHTP yield[c] (%)
HFIP	20
HFIP (moisture absorbed)[b]	4
HFIP/H_2O=80/20 (vol./vol.)	N.R.
HFIP/H_2O=50/50 (vol./vol.)	N.R.

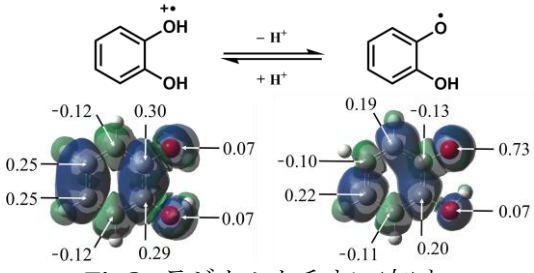


Fig.3. ラジカルカチオン(左)とセミキノンラジカル(右)の不対電子密度

(1) Y. Nakamura, Y. Sato, N. Shida and M. Atobe, *Electrochemistry* **89**, 395 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C09

電解ホスホニル化反応によるπ共役高分子のポスト機能化

○谷口 晃平[1], 栗岡 智行[1], 信田 尚毅[2], 冨田 育義[1], 稲木 信介[1,3]
（東京工業大学[1], 横浜国立大学[2], JST さきがけ[3]）

Post-functionalization of π-conjugated polymers via electrochemical phosphonylation
Kohei Taniguchi,[1] Tomoyuki Kurioka,[1] Naoki Shida,[2] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,3]
(Tokyo Tech.,[1] Yokohama Nat. Univ.,[2] JST PRESTO[3])

1．目的

π 共役高分子は、主鎖に沿って拡張された π 電子系に基づいた優れた電子物性を示す。そのため、高分子主鎖に機能団を導入することにより、そのチューニングが可能である。高分子主鎖に機能団を導入する手法の一つとして、電解反応を用いたポスト機能化法 (高分子電解反応) がある[1]。本反応は置換率を通電量によって制御可能であるため、それに伴う機能化度の調整ができる。当研究室では、求核性ドーパントである塩化物イオンを用いたポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) の電解塩素化反応を報告している[2]。しかしながら、高分子に導入可能な機能団の多くは求核性ドーパント由来であり、その種類には制限がある。

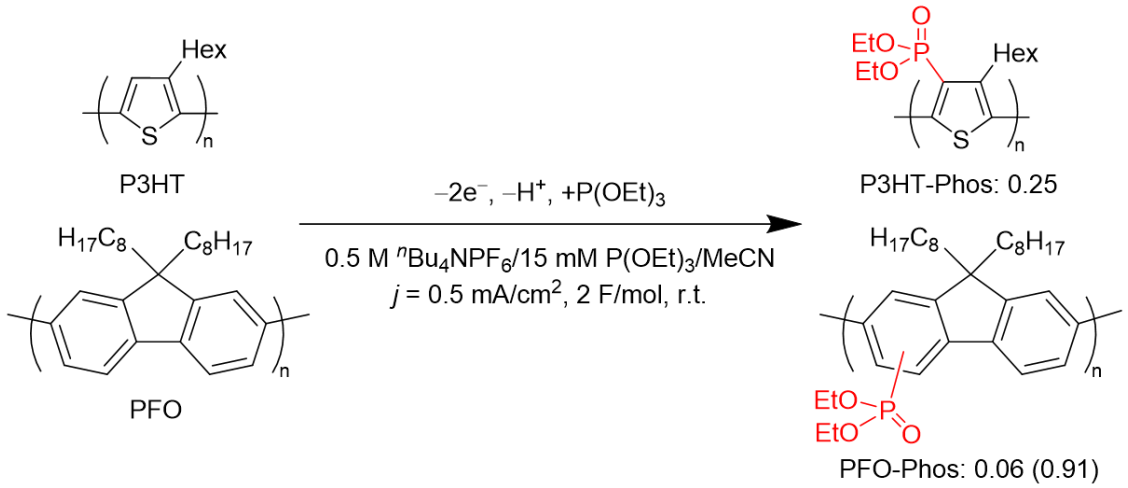
そこで本研究では、導入可能な機能団の拡張を目的とし、非求核性ドーパントと中性求核剤である亜リン酸トリエチルを用いて高分子電解反応を行った。反応条件は Lei らの報告を参考に設定した[3]。

2．実験

P3HT またはポリ(9,9-ジオクチルフルオレン) (PFO) のクロロホルム溶液を白金板にキャストし、π 共役高分子膜を作製した。この白金板を作用極とし、対極に白金板を用いて、**Scheme 1** の条件で定電流電解を行った。電解反応後の高分子膜に対して、0.1 M ^{n}Bu$_4$NPF$_6$/MeCN 中で定電位電解反応 (−0.2 V vs. SCE) を行い、脱ドーピングを行った。脱ドーピング後の高分子膜を貧溶媒で洗浄し、^{1}H および ^{31}P NMR 測定よりホスホニル基の導入と置換率を調査した。

3．結果および考察

電解ホスホニル化反応により得られた高分子の ^{1}H および ^{31}P NMR 測定から、高分子主鎖にリン酸エステル基が導入されたことを確認した。P3HT について反応条件検討を行った結果、**Scheme 1** の条件を最適反応条件とした。一方、PFO について最適反応条件で電解反応を行うと、反応中に溶解して高置換度な PFO-Phos 膜を得ることができなかった。そこで、塩基としてルチジンを添加すると、電解反応中の高分子膜の溶出の抑制に成功し、高置換度な PFO-Phos を得た。また、PFO-Phos の光学特性評価を行った結果、発光色および発光強度が変化することが分かった。



Scheme 1. Anodic phosphonylation of P3HT and PFO. The numbers represent the degree of substitution. The number in parentheses describes the degree of substitution of PFO with 15 mM of lutidine as an additive.

(1) T. Kurioka and S. Inagi, *Chem. Rec.*, **21**, 2107 (2021).
(2) S. Hayashi, S. Inagi and T. Fuchigami, *Synth. Met.*, **159**, 1792 (2009).
(3) Y. Yuan, J. Qiao, Y. Cao, J. Tang, M. Wang, G. Ke, Y. Lu, X. Liu and A. Lei, *Chem. Commun.*, **55**, 4230 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C10

プロピレンの電解エポキシ化に活性を示す PtOx アノードの性質

○井口翔之[1]，小島佑太[1]，齊藤　穂[1]，山中一郎[1]（東京工業大[1]）

Chemical Properties of PtOx anode for Electrochemical Epoxidation of Propylene
Shoji Iguchi,[1] Yuta Kojima,[1] Minori Saito,[1] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

プロピレンオキシド（以下，PO）は重要な工業原料であるが，クロロヒドリン法やハイドロパーオキサイド法などの環境負荷が大きいプロセスにより製造されている．そのため，環境負荷が小さく高効率で PO を合成可能な C_3H_6 直接酸化法の開発が望まれている．我々は既に，Nafion 膜を電解質として用いる SPE 電解法が新規 PO 合成法として有効であることを報告している[1]．また，SPE 電解法で使用するアノードとして，Pt black を空気中で焼成して部分的に酸化した PtOx アノードが，優れた PO 生成活性を示すことが分かっている．本研究では，電解反応中に PtOx アノードの Pt L_3 端 XAFS スペクトルを測定し，PO 生成反応の活性点と予想している白金酸化物種の電子状態を解析した．

２．実験

PtOx 触媒は既報に従い調製した[1]. PtOx 触媒，vapor grown carbon fiber (VGCF)，polytetrafluoroethylene (PTFE) の混合物を φ16 mm に成型したものをアノードとした．カソードは，50wt%Pd/C 触媒を GDL 上に塗布して作製した．アノードとカソードで Nafion 膜を挟み，ホットプレスにより膜電極接合体（MEA）を作製した．電解反応中の *in-situ* XAFS 実験は， PF-BL9C（KEK）にて行った．MEA を *in-situ* XAFS 用セルの中央部にセットし，カソード室には中位まで水を加えた．カソード室に He ガスを，アノード室に C_3H_6 ガスを流通させ，両極間電圧を制御して定電圧電解を行いながら，Pt L3 端 XAFS スペクトルを透過法で 60 秒毎に測定した．規格化したスペクトルの White-line 強度から，電解反応中の Pt 種の電子状態の変化を評価した．

３．結果および考察

これまでに実施した XPS や *ex-situ* XAFS から，PtOx 触媒の表面には白金酸化物種（Pt^{2+} や Pt^{4+}）が偏析し，Pt^0 をコアとするコアシェル構造を形成していることが分かっている[1]．Fig.1 に C_3H_6 ガスを流通させながら，OCV（0-20 分）および +1.8 V (SHE)（20-60 分）で保持したときの，Pt L_3 端 XAFS スペクトルの White-line 強度の経時変化を示す．Pt L_3 端の White-line 強度は，Pt 5*d* 軌道の充足率（＝酸化数）と強い相関があることが知られている[2]．OCV で保持した 20 分間，Pt black と PtO_2 の White-line 強度が一定であるのに対して，PtOx の場合には徐々に White-line 強度が低下した．これは，PtOx 表面の反応性の高い白金酸化物種が C_3H_6 と反応し，Pt が還元されたことを示している．+1.8 V (SHE) の電位を印加すると，PtOx は速やかに酸化され，その後は酸化状態が一定であった．水の酸化反応による活性な表面酸素種の生成（Pt 種の酸化）と，表面酸素種と C_3H_6 との反応（Pt 種の還元）の両方が定常的に進行していることが強く示唆される．発表では，PO 生成に活性な白金酸化物種の電解反応中の挙動について，議論する．

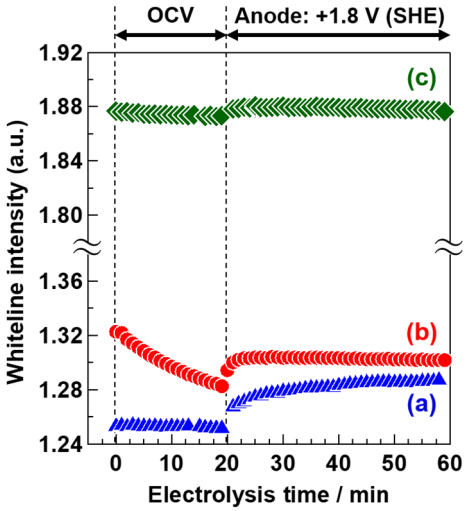


Fig.1 Time courses of white-line intensity in XANES spectra of (a) Pt black, (b) PtOx, and (c) PtO_2 anodes applied to electro-epoxidation of C_3H_6.

謝辞 本研究の一部は，CREST 「革新的反応」 JPMJCR18R1 の支援を受けて行われました．XAFS スペクトルの測定は，高エネルギー加速器研究機構（KEK）の PF-BL9C において実施しました（実験課題番号：2019G629）．

(1) S. Iguchi et al., *Catal. Sci. Technol.*, in press.
(DOI: 10.1039/D1CY01888D11)
(2) T. Yamamoto et al., *Bunseki Kagaku*, **64**, 889 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C11

触媒量の電気によって駆動する新規転位反応の開発

佐藤英祐，仁木祐太，刀脇 樂，○菅 誠治（岡山大院自然）

Development of rearrangement reactions triggered by a catalytic anodic oxidation

Eisuke Sato, Yuta Niki, Gaku Tachiwaki, Seiji Suga (Okayama University)

１．目的

電気の力で駆動する有機電解合成法は、環境低負荷な化学変換を可能とする。特に、電気の力を触媒的に利用できれば、エネルギー効率の観点から重要であるだけでなく、学術的にも興味深い。近年では、千葉らによる[2+2]環化付加反応や Diels-Alder 反応[1]、Francke らによる Newman-Kwart 型の転位反応[2]などが報告されているものの、陽極酸化を触媒的に利用するためには綿密な反応設計が必要であり、その報告例は限られている。我々は、電子豊富なフェノールやエノールエーテル構造を有する化合物の陽極酸化を行うことで生じるラジカルカチオン種を触媒的に用いることができれば、効率的な骨格変換が可能になると考えて研究に着手した。その結果、触媒的な陽極酸化によって駆動する Claisen 転位反応と Ferrier 転位反応の 2 種類の転位反応が進行することを見出した。

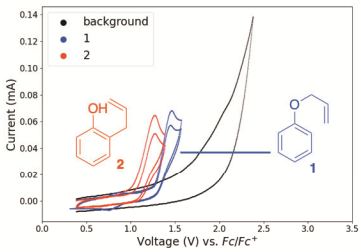
２．アリルフェノールの Claisen 転位反応

まず、アリルフェノールの Claisen 転位反応に取り組んだ。予備検討として、出発原料の CV 測定を行ったところアリルフェノール **1** の酸化波を観測でき、陽極酸化条件下においてラジカルカチオン種が発生しうることが確認できた (Figure 1)。その一方で、転位成績体 **2** が原料よりも低い電位で酸化されることもわかった。したがって、陽極酸化条件において望みの転位反応が進行したとしても、過剰酸化を受けてしまい目的化合物 **2** の収率が減少してしまう可能性が示唆された。本問題を解決するために、陽極酸化後の反応混合物を反応場から即座に排出することができるフロー合成装置の活用も視野にいれ検討を行うこととした。

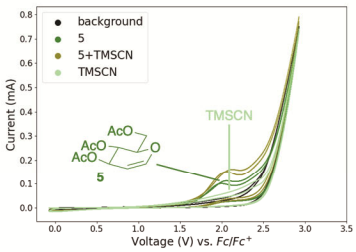
続いて、Claisen 転位反応を試みた (Scheme 1)。様々な条件検討の結果、$LiClO_4$ 存在下 CH_3NO_2 溶液中で分離型の電解セルを用いて 4-メトキシアリルフェノール **3** の陽極酸化を行うと、望みの転位体 **4** が得られた。この転位反応において電流効率が 600%となり触媒量の通電によって進行したことから、反応機構についても興味深い。また、本骨格変換はマイクロフロー電解リアクターを用いることによっても進行した。

３．グルカールの Ferrier 転位反応

Claisen 転位反応と同様に、グルカール **5** についての CV 測定を行った (Figure 1)。その結果、出発原料 **5** の酸化波が確認され、陽極酸化条件下でのラジカルカチオン種が発生しうることが分かった。本反応においては、転位体 **6** の酸化は観測されなかった。この CV 測定の結果をもとに、陽極酸化によって進行する Ferrier 転位反応を試みた (Scheme 2)。すなわち、TMSCN の共存下、グルカール **5** の陽極酸化を行うと望みの転位体 **6** を得ることができた。本骨格変換は 0.1 F/mol という触媒量の通電によって進行したため、グルカール **5** の陽極酸化によって生じたラジカルカチオン種が触媒的に作用して、反応が進行していると考えている。

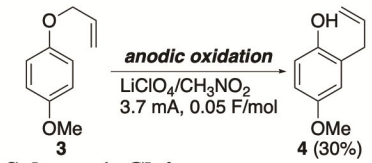


0.1 M $LiClO_4/CH_3NO_2$, substrate: 1.0 mM
working electrode: Pt, counter electrode: Pt coil
reference electrode: Ag/Ag^+, reference: Fc/Fc^+
scan rate: 100 mV/s

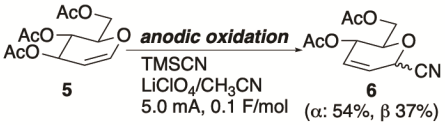


0.1 M $LiOTf/CH_3CN$, substrate: 0.05 M
working electrode: Pt, counter electrode: Pt coil
reference electrode: Ag/Ag^+, reference: Fc/Fc^+
scan rate: 100 mV/s

Figure 1. Cyclic Voltammograms



Scheme 1. Claisen rearrangement



Scheme 2. Ferrier Rearrangement

(1) Chiba, K.; Miura, T.; Kim, S.; Kitano, Y.; Tada, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11314-11315. Okada, Y.; Yamaguchi, Y.; Ozaki, A.; Chiba, K. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6387-6393.
(2) Broese, T.; Roesel, A. F.; Prudlik, A.; Francke, R. *Org. Lett.* **2018**, *20*, 7483-7487.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C12

レドックス活性な金属錯体の自己組織化単分子膜の作製と有機トランジスタの電荷捕獲層への応用

○田原圭志朗，池田貴志，小澤芳樹，阿部正明（兵庫県立大）

Fabrication of Self-Assembled Monolayers from Redox-Active Metal Complexes and Applications to Charge Trapping Layers in Organic Transistors

Keishiro Tahara, Takashi Ikeda, Yoshiki Ozawa, and Masaaki Abe (Univ. of Hyogo)

1．目的

材料表面を機能化する有効な手法として、自己組織化単分子膜(self-assembled monolayer, SAM)の作製が挙げられる。SAM は、厚みがわずか分子一層というユニークな特徴があり、自己組織化を利用した温和かつ簡便な作製条件、分子レベルでの高い均一性などの利点がある。これまでレドックス活性 SAM のほとんどは、電極表面に固定化され、可逆で速やかな電子移動が検討・利用されてきた。我々は、絶縁体表面を新たなターゲットとすることで、レドックスの応答の遅れを利用した機能開拓ができると考えた。本研究では、SiO_2 表面に作製した金属錯体 SAM が、有機トランジスタ動作に及ぼすユニークな効果を報告する（図 1）。

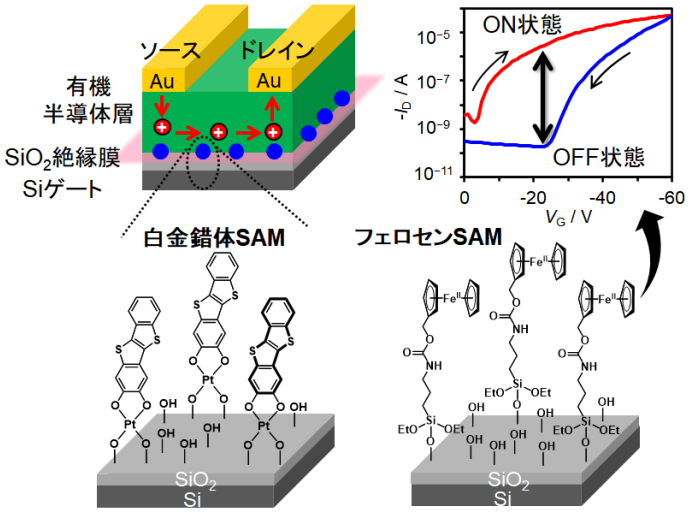


図 1 金属錯体 SAM を利用した有機トランジスタ

2．実験

SAM を構成する金属錯体として、フェロセンと白金カテコラト錯体を選択した。フェロセンとトリエトキシシリル基を共有結合で連結した新規シランカップリング剤を開発し、シリコン基板の SiO_2 熱酸化膜表面上に SAM を作製した（図 1 右下）。また、白金錯体の補助配位子と SiO_2 表面の水酸基の間での配位子交換反応を利用して、白金錯体の SAM を作製した（図 1 左下）。SAM の上方に長鎖アルキル基を有するベンゾチエノベンゾチオフェン(C8-BTBT)を、さらに金を真空蒸着させて有機トランジスタを作製した（図 1 左上）。

3．結果および考察

フェロセン及び白金錯体 SAM で修飾したシリコン基板は、ともに水の接触角が増大し、表面が疎水化された。原子間力顕微鏡(AFM)の高さプロファイルや光電子分光法から、単分子層の形成を確認した。その上方に接合させた有機半導体薄膜は、グレインサイズの大きい、平滑な表面であることが AFM 観察から分かった。薄膜中で C8-BTBT 分子は、ホール輸送に有利な、基板に対して直立した配向を取っていた。

フェロセン SAM の有機トランジスタは、良好な伝達特性を示した。ゲート電圧を逆方向に掃引すると顕著なヒステリシスが観測され、同一のゲート電圧でドレイン電流の ON/OFF の 2 状態を取った（図 1 右上）。掃引 2 回目以降は、ヒステリシスは小さくなったが、ゲートに逆電圧を印加すると、捕獲されていたホールが解放され、ヒステリシスは復元した。フェロセン SAM が電気的双安定性を与え、不揮発性メモリの電荷捕獲層として活用できる可能性が示された [1]。

白金錯体 SAM は、SiO_2 表面上で、BTBT 骨格を含むπ拡張カテコラト配位子が 1 電子酸化されていることが分かった。作製した有機トランジスタは、一般的なシランカップリング剤で SAM 処理した有機トランジスタに比べて、ホール移動度が向上した。これは、1 電子酸化された白金錯体の化学ドープの効果、及び SAM と有機半導体層の共通の BTBT 骨格が界面で噛み合う効果に起因すると考えられる [2]。白金錯体 SAM は、π拡張したカテコラト配位子全体にホールを非局在化できる。このため、フェロセン SAM よりも電子ドナー性が高いにも関わらず、ホールを捕獲せず、移動度増大に寄与し、有機トランジスタはヒステリシスを示さなかった。接合させる SAM の種類によりバルク材料の電荷輸送特性が改変できることを見出した。

(1) T. Ikeda, K. Tahara and M. Abe *et al.*, *Langmuir* **36**, 5809 (2020).
(2) K. Tahara, Y. Ashihara and M. Abe *et al.*, *Inorg. Chem.* **59**, 17945 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション4(特別講演/一般講演/学生講演)

座長:菅 誠治(岡山大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 18:00 S4 (オンライン)

主催：有機電子移動化学研究会

[1C13(学生講演)] 流動電位を利用する芳香族モノマーの電解重合法の開発

○岩井 優[1]、信田 尚毅[2]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,3] （1. 東京工業大学、2. 横浜国立大学、3. JST さきがけ）

16:30 ～ 16:45

[1C14(学生講演)] 電解発生酸を用いた共有結合性有機構造体の電解合成

○白倉 智基[1]、廣畑 智紀[1]、一二三 遼祐[1]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1,2] （1. 東京工業大学、2. JSTさきがけ）

16:45 ～ 17:00

[1C15(一般講演)] 擬分離型セルを用いる電子豊富な芳香族化合物の電解アミドメチル化反応

○葉山 瑞希[1]、松野 秀俊[2]、仙北 久典[3] （1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院総合化学院、3. 北海道大学大学院工学研究院）

17:00 ～ 17:15

[1C16(特別講演)] 高速合成化学と有機電解への展開について

○永木 愛一郎[1] （1. 京都大学）

17:15 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

1C13

流動電位を利用する芳香族モノマーの電解重合法の開発

○岩井優[1]，信田尚毅[2]，冨田育義[1]，稲木信介[1,3]（東京工業大学[1]，横浜国立大学[2]，JST さきがけ[3]）

Development of electropolymerization of aromatic monomers using a streaming potential
Suguru Iwai,[1] Naoki Shida,[2] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,3] (Tokyo Tech,[1] Yokohama Natl. Univ.,[2] JST PRESTO[3])

1．目的

外部電場の存在下、低支持電解質濃度条件で駆動するバイポーラ電極は、外部電源と直接接続されていないなどの特徴を有しており、多くの注目を集めている[1]。また、廃棄物となる支持電解質の使用量を削減できるため、環境調和型の電解反応系として期待されている。当研究室では、電解フッ素化反応において、バイポーラ電極を用いることで支持電解質の使用量を従来の 1/100 以下に削減することに成功している[2]。

また、内径の小さな流路に低支持電解質濃度の溶液を送液すると、流動電位と呼ばれる界面動電現象により、流路の入り口と出口の間に電位差が発生することが知られている。Crooks らは、この流動電位を用いてバイポーラ電極を駆動させることに成功しており、銀の酸化溶出を観測している[3]。

本研究では、流動電位を用いてバイポーラ電極を駆動することにより、有機電解合成に応用することを目的とし、ピロールなどの芳香族モノマーの電解重合を検討した(**Figure 1**)。

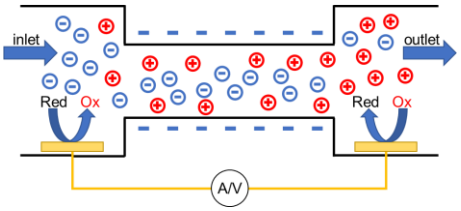
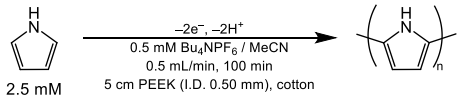


Figure 1. Schematic illustration of a bipolar electrode using a streaming potential.

Table 1. The results of streaming potential (E_{str}) measurement.

Entry	Filling	Inner diameter (I.D.) [mm]	Concentration [mM]	Flow rate [mL/min]	ΔP [MPa]	E_{str} [V]
1	-	0.25	0.5	1.0	0.0	0.0013
2	Cotton	0.50	0.5	0.5	9.6	2.241
3	Cotton	1.00	0.5	1.0	2.7	2.245
4	Cotton	0.50	1.0	0.5	10.3	1.728
5	Cotton	0.50	0.1	0.5	9.7	2.393



Scheme 1. Electropolymerization of pyrrole using a streaming potential.

2．実験

まず、電極間を電圧計に接続し、流動電位を測定した。流路材料としてポリエーテルエーテルケトン(PEEK)を用い、Bu_4NPF_6/MeCN 溶液を電解液として 2 分間送液して測定した。

次に、電極間を電流計に接続し、ピロールなどの芳香族モノマーを含む溶液を送液した。また、送液後の電極を作用極としてサイクリックボルタンメトリー測定を行い、得られたポリマーの酸化還元挙動の調査を行った。

3．結果および考察

流動電位の測定の結果を **Table 1** に示す。流路に脱脂綿を充填することで流路での圧力損失(ΔP)が生じ、流動電位の発生が確認された。また、流路の内径や支持電解質濃度を変更すると流動電位の減少が見られ、流路の内径や支持電解質濃度が流動電位の大きさに重要であることが分かった。

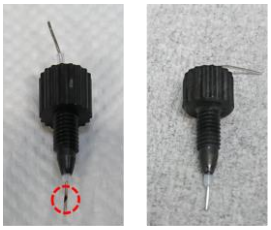


Figure 2. Photographs of the electrodes after pumping the electrolyte .

次に、流動電位の測定で得られた結果を基に、**Scheme 1** に示す条件でピロールを含む電解液を送液した。その結果、電解重合に伴う電流が観測され、電解重合の進行が示唆された。実際に、**Figure 2** のように上流側の電極の先端にポリピロールの析出が確認された。また、サイクリックボルタンメトリー測定では、ポリピロールのドープ・脱ドープに起因する応答が観測された。これらのことから、流動電位によりバイポーラ電極が駆動され、上流側がアノード、下流側がカソードとしてピロールの電解重合が進行したと考えられる。発表では、Bu_4NPF_6/MeCN 溶液以外の溶液や他の芳香族モノマーの電解重合についても報告する。

(1) N. Shida, Y. Zhou, S. Inagi, *Acc. Chem. Res.*, **2019**, *52*, 2598–2608.
(2) K. Miyamoto, H. Nishiyama, I. Tomita, S. Inagi, *ChemElectroChem*, **2019**, *6*, 97–100.
(3) I. Dumitrescu, R. K. Anand, S. E. Fosdick, R. K. Crooks, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 4687–4689.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C14

電解発生酸を用いた共有結合性有機構造体の電解合成

○白倉智基[1]，廣畑智紀[1]，一二三遼祐[1]，冨田育義[1]，稲木信介[1,2]
（東工大[1]，JST さきがけ[2]）

Electrochemical synthesis of covalent organic frameworks using electrogenerated acids
Tomoki Shirokura,[1] Tomoki Hirohata,[1] Ryoyu Hifumi,[1] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1,2]
(Tokyo Institute of Technology,[1] JST PRESTO.[2])

1．目的

共有結合性有機構造体（COF）は，有機分子が共有結合によって連結した結晶性多孔質材料である．軽量で比表面積が大きいことに加え，特にイミン結合を有する COF は安定性や骨格デザインの自由度に優れることから，分子の貯蔵や分離，触媒やセンシング材料等への応用が期待されている[1]．しかし，既存の合成法には高温高圧条件下での長時間反応，もしくは環境負荷の大きな酸触媒が必要であるため，より温和かつ簡便な合成法の開発が求められる．また，イミン系 COF の電極上へのボトムアップ合成は実現されておらず，デバイス応用に向けて高度な薄膜技術と形態制御が望まれる．本研究では，電解酸化により電極近傍で局所的に生じる酸（電解発生酸；EGA）を酸触媒に用いることで，COF の電解合成および電極上へのボトムアップ合成に成功した（Figure 1）．

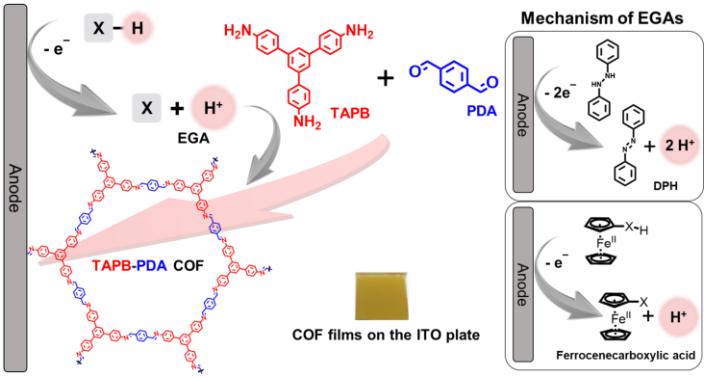


Figure 1. Synthesis of COFs film by EGAs.

2．実験

1,3,5-Tris(4-aminophenyl)benzene （TAPB），terephthalaldehyde（PDA），および電解発生酸（EGA）として 1,2-diphenylhydrazine（DPH）もしくは ferrocenecarboxylic acid（FcCOOH）を，電解質（Bu_4NPF_6）を含むニトロメタン溶液に溶解させて電解液を調製した．作用極に ITO 透明電極，対極に白金電極，参照電極として銀-銀イオン参照電極（Ag/ $AgNO_3$）を用いた．電位掃引法（電位範囲；-0.5～0.5 V，走査速度；0.02 V/sec.，サイクル数；20）もしくは定電位電解法（0.0 V）によって EGA を発生させて電解合成を行い，ITO 電極上に得られた構造体は MeCN で洗浄した．FT-IR および CP-MAS ^{13}C NMR，小角 X 線散乱（SAXS）を用いて構造解析を行った．さらに，SEM を用いて形態観察を行った．

3．結果および考察

DPH，FcCOOH のいずれの EGA を用いた場合においても，ITO 電極上に均一な黄色の薄膜が得られた．得られた構造体に対して FT-IR および CP-MAS ^{13}C NMR 測定を行い，イミン結合（C=N）に由来するピークを観測した．さらに，SAXS を用いた結晶構造解析により，各結晶面に帰属できるピークを観測したことから，得られた構造体は結晶性を有していることが分かった（Figure 2）．以上の結果から，TAPB-TPAL COF の形成を確認した．また，d 値（d = 3.12）より算出した格子定数は a_{100} = 36.0 Å であり，報告されている TAPB-TPAL COF の細孔サイズ[2]に対応することが分かった。

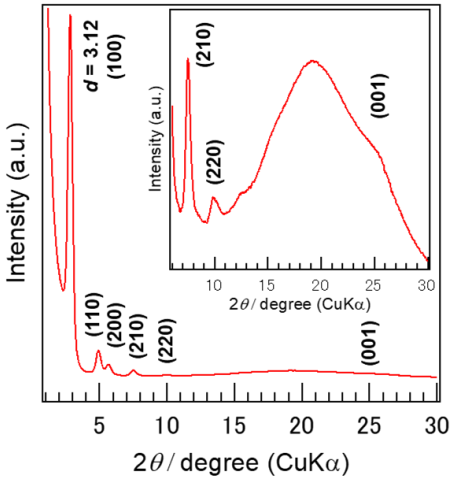


Figure 2. SAXS diffraction pattern of TAPB-PDA COFs using DPH as an EGA.

(1) K. Geng, T. He, R. Liu, S. Dalapati, K. T. Tan, Z. Li, S. Tao, Y. Gong, Q. Jiang and D. Jiang, *Chem. Rev.*, **120**, 8814 (2020).
(2) S. A. Ahmed, Q. Liao, Q. Shen, M. M. F. Ashraf Baig, J. Zhou, C. Shi, P. Muhammad, S. Hanif, K. Xi, X. Xia and K. Wang, *Chem. Eur. J.*, **26**, 12996 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C15

擬分離型セルを用いる電子豊富な芳香族化合物の電解アミドメチル化反応

○葉山瑞希[1]，松野秀俊[2]，仙北久典[1,2,3]（北大工[1]，北大院総合化学[2]，北大院工[3]）

Electrochemical Amidomethylation of Electron-rich Aromatic Compounds by Electrolysis Using a Quasi-divided Cell
Mizuki Hayama,[1] Hidetoshi Matsuno,[2] and Hisanori Senboku[1,2,3]
(School of Eng., Hokkaido Univ.,[1] Graduate School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.,[2] Faculty of Eng., Hokkaido Univ.[3])

１．目的

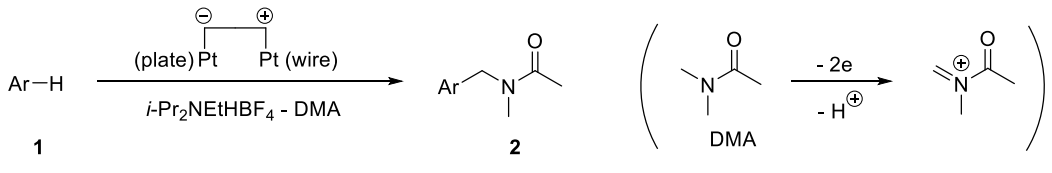
芳香族化合物の Friedel-Crafts 型アミドメチル化反応は、芳香族化合物に含窒素官能基を導入できる有用な反応である。*N*-アシルイミニウムイオンが反応の活性種でありアミドやカーバマートの酸化によって発生することができるが、酸化剤として過酸化物を用いる必要がある。一方、有機電解合成は有機基質と電極間での電子の授受によって有機分子変換反応が達成できる環境調和型の有機合成反応であり、過酸化物などの酸化剤を用いることなく *N*-アシルイミニウムイオンを容易に発生させることができる。しかしながら、一般的に *N*-アシルイミニウムイオンの前駆体となるアミドやカーバマートよりも反応系に共存する求核剤の方が電解酸化を受けやすいため、反応を進行させるにはカチオンプール法などの特殊な手法を用いる必要があった。今回我々は擬分離型セル（quasi-divided cell）中に基質となる電子豊富な芳香族化合物、イミニウムイオン前駆体となるアミド系反応溶媒、支持電解質のみという簡便な反応系を新たに構築し、電解酸化反応を行ったところ電子豊富な芳香族化合物が酸化されることなく芳香族化合物の直接アミドメチル化反応が進行することを見出した。

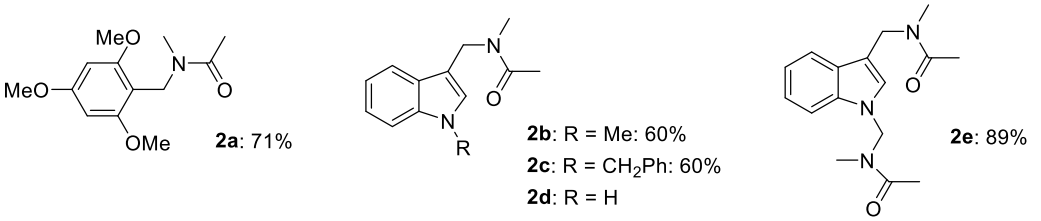
２．実験

陰極として白金板(2×2 cm^2)、陽極として白金線(1 mmφ×2 cm)を備えた一室型セルを用い、0.1 M の支持電解質 *i*-$Pr_2NEtHBF_4$ を含む DMA(10 mL)に基質 **1**（1 mmol)を溶解し、窒素雰囲気下所定の温度にて定電流電解を行った。反応後、減圧下に溶媒を留去し飽和塩化アンモニウム水溶液を加えた後に酢酸エチルで抽出した。有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し溶媒を留去した。得られた粗生成物は、1,4-ジニトロベンゼンを内部標準として $CDCl_3$ 溶媒中 ^1H NMR を測定し分析を行った後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離・精製することで目的生成物 **2** を得た。

３．結果および考察

1,3,5-トリメトキシベンゼン(**1a**)、*N*-メチルインドール(**1b**)、*N*-ベンジルインドール(**1c**)の反応ではそれぞれ対応するモノアミドメチル化体 **2a-c** が良好な単離収率で得られた。**1a** の反応では少量のジアミドメチル化体も副生した。また、*N*-置換インドール **1b-c** のアミドメチル化は主に 3 位で進行した。一方、*N*-無置換インドール(**1d**)を基質として用いた場合、2-4 F/mol の通電量では 3 位のモノアミドメチル化体 **2d** と 1 位と 3 位のジアミドメチル化体 **2e** の混合物を与えるが、6 F/mol の通電量では生成物はほぼ **2e** に収束し単離収率 89%で **2e** を得ることに成功した。詳細な反応条件やその他の結果等についてもあわせて報告する。





Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高速合成化学と有機電解合成への展開について

フラスコでは実現不可能な超高速合成化学へのフローマイクロリアクター研究ならではのアプローチに関して、1．不安定活性種の制御、2．反応集積化、などの高速合成化学の関する我々の取り組みについて、有機電解合成の内容を中心に紹介したい。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

【有機電子移動化学の新展開】

セッション5(特別講演/一般講演)

座長:稲木 信介(東京工業大学)

2022年3月16日(水) 09:00 ～ 10:15 S4 (オンライン)

主催：有機電子移動化学研究会

[2C01(一般講演)] オリゴセレノフェンを導入したフタルイミド化合物の合成と n型半導体特性

○西田 純一[1]、森川 誼己[1]、角屋 智史[2]、佐藤 寛泰[3]、川瀬 毅[1] （1. 兵庫県立大学工学研究科、2. 兵庫県立大学理学研究科、3. リガク）

09:00 ～ 09:15

[2C02(一般講演)] 超音波乳化とマイクロリアクターを併用する連続フローエマルション電解システムの開発

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

09:15 ～ 09:30

[2C03(一般講演)] エナミド類の電解ジカルボキシル化反応によるアスパラギン酸誘導体の合成

○松野 秀俊[1]、高桑 茉由[1]、仙北 久典[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院）

09:30 ～ 09:45

[2C04(特別講演)] 大きな動きと熱安定性を兼ね備えた分子スイッチの高分子応用

○今任 景一[1,2] （1. 広島大学、2. JSTさきがけ）

09:45 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2C01

オリゴセレノフェンを導入したフタルイミド化合物の合成と n 型半導体特性

○西田純一[1]，森川誼己[1]，角屋智史[2]，佐藤寛泰[3]，川瀬　毅[1]（兵庫県大院工[1]，兵庫県大院理[2]，リガク[3]）

Synthesis and semiconductor properties of phthalimide compounds with oligoselenophene units
Jun-ichi Nishida,[1] Yoshiki Morikawa,[1] Tomofumi Kadoya,[2] Hiroyasu Sato,[3] and Takeshi Kawase[1] (Grad. Sch. Engi., Univ. Hyogo,[1] Grad. Sch. Sci., Univ. Hyogo,[2] Rigaku[3])

１．目的

フタルイミド（PI）は優れた熱安定性、電子受容性を持ち、この化合物を利用した発光材料や半導体は、センサーや発光素子への応用が期待できる。これまでに当研究室では、*N* 位にトリフルオロメチルフェニル基が導入された PI 化合物が同一方向に揃った対称中心のない結晶を形成し、機械的な力を光に変換するトリボルミネッセンスを示すことを見出している。[1)] チオフェンなどの化合物が導入された PI 化合物においても、同様な PI カラム構造を維持することが特徴であり、この PI カラムを電子輸送層として利用した n 型半導体が得られないか興味が持たれた。私達は、電界効果トランジスタ（FET）法で評価することを考え、ターチオフェン体 **3T** から n 型 FET 特性が得られることを見出した。より大きなセレン原子を含むセレノフェンに置き換えることで分子間の相互作用を強くすることができると期待され、セレノフェン、ビセレノフェン、ターセレノフェン、フェニルセレノフェンを含んだ PI 化合物 **1**–**4** を合成し、化合物 **2**–**4** から n 型 FET 特性が得られることを見出した。その電子輸送性は光によって顕著な応答特性を持つことを見出しており、それらの結果について報告する。[2)]

２．実験

セレノフェンを導入した PI 化合物 **1** は、ブロモ置換した PI 化合物にセレノフェンを含んだスズ試薬を Stille カップリングする方法で合成している。このセレノフェン体 **1** を臭素化し、セレノフェン、ビセレノフェン、ベンゼンを含むスズ試薬と反応させることで **2**–**4** を合成した。ビセレノフェン体 **2** は、単結晶の X 線結晶構造解析を行い、ビチオフェン体 **2T** とほぼ同型の結晶構造を形成することを確認し、サイズが大きい Se 原子間の優位な相互作用も見積もられている。FET はボトムコンタクト型に金電極を配置した基板に、真空蒸着法で薄膜活性層を作成して評価した。

３．結果および考察

ビセレノフェン体 **2** は、FET において、1.3×10^{-4} cm^2 / Vs の電子移動度を示す。この移動度は基板を加熱して作成した薄膜においては、より高い配向の薄膜が得られるに伴い 8.9×10^{-4} cm^2 / Vs に向上した。注目すべきは閾値電圧であり、5 V 以下の値が得られている。この化合物の DMF 中の還元電位は、フェロセン基準で −1.64 V 程度であり、同じレベルの LUMO を有していた過去の研究例より顕著に小さい負の電圧で駆動している。分子が集合体を形成することで、電子受容性が向上していると考えられる。次に、この FET に、light-emitting diode（LED）によって、光を照射すると、FET の飽和ドレイン-ソース電流（I_{DS}）はおよそ 6 倍程度に増加され、オーミックの法則に従うような金属的な電気伝導特性が発現する。ターセレノフェン体 **3** では、**2** とは少し異なり、LED 照射下でも FET の飽和電流が測定範囲内で維持された出力特性が観測され、より高い電子移動度も得られている。化合物の構造に依存した n 型 FET 特性の結果や、LED の光強度に応答する実験などの結果についても報告する。

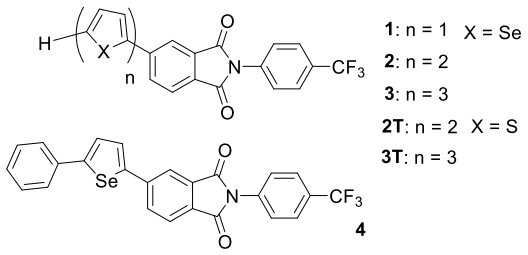


Fig. 1. Molecular structures of PI derivatives.

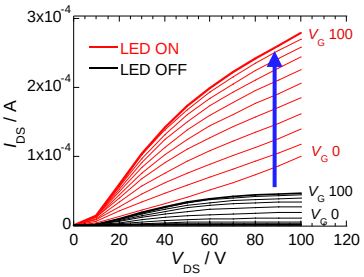


Fig. 2. FET characteristic of PI **2**.

(1) J.-i. Nishida, H. Ohura, Y. Kita, H. Hasegawa, T. Kawase, N. Takada, H. Sato, Y. Sei, and Y. Yamashita, *J. Org. Chem.* **81**, 433 (2016). (2) J.-i. Nishida, Y. Morikawa, A. Hashimoto, Y. Kita, H. Nishimoto, T. Kadoya, H. Sato, and T. Kawase, *Mater. Adv.* **2**, 7861 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C02
超音波乳化とマイクロリアクターを併用する連続フローエマルション電解システムの開発

○跡部真人，三上莉桜，信田尚毅（横国大院工）

Development of Continuous Flow Emulsion Electrolysis System Using Acoustic Emulsification and Microreactor

Mahito Atobe, Rio Mikami and Naoki Shida (Yokohama National University)

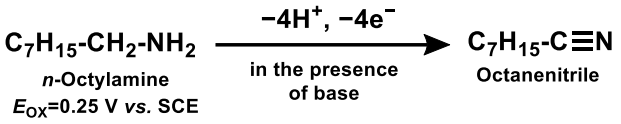
1．目的

水は極性、安全性、価格などの面から電解合成において理想的な溶媒である。しかし、多くの有機物は水にほとんど溶けないため、このような有機物の電極反応を水系電解液中において実施するには電解液中に液滴として分散させるエマルション電解法が用いられる。しかしながら、通常の機械撹拌では、形成される液滴サイズが数十マイクロメートルオーダー以上であるため、実用的な反応速度を得ることは困難になる。

これに対し我々は、超音波による安定かつ微細なエマルション形成を利用することで、水溶液中において反応基質の電解反応が円滑に進行することを見出した[1]。本研究では、電解生成物の生産性向上を指向し、超音波乳化とマイクロリアクターを併用した連続フローエマルション電解システムの構築を目的とした。

2．実験

n-Octylamine の電解酸化反応をモデル反応に選定した(Scheme 1)。冷却水用ジャケット付きの超音波照射容器に KOH aq./*n*-octylamine の二相溶液を満たし、20 kHz 超音波を 30 分間照射することで、容器内の二相液をプレ乳化した。続いて、シリンジポンプを用いて一定の流速比で KOH aq.と *n*-octylamine を超音波照射部へ送液し、引き続き、容器出口から排出されたエマルション溶液を電解フローマイクロリアクターに導入することで定電流電解を行った。また、電解後の溶液をさらに液-液セパレーターに導入することで、二相電解液から生成物を分離した(Figure 1)。



Scheme 1. Electrochemical oxidation of *n*-octylamine.

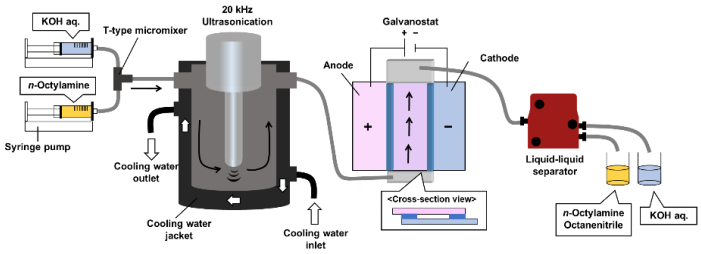


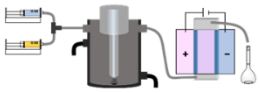
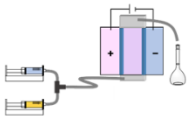
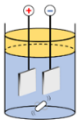
Figure 1. Schematic representation of the integrated flow emulsion electrosynthetic system for the oxidation of n-octylamine.

3．結果および考察

フロー乳化により作製したエマルション溶液を電極面積 1×3 cm^2 のリアクターに導入し、定電流電解を実施した。電解条件(流速・電流密度・KOH aq.の濃度)の検討により、78%の電流効率で目的生成物を得ることに成功した。

続いて、本システムの優位性を示すために比較実験を行った(Table 1)。超音波照射を行わず T 字ミキサーでのみ二相系を混合した後にリアクターに導入した場合(Entry2)、ビーカーを反応容器とし、撹拌下で二相系を電解した場合(Entry3)、ともに電流効率は大きく減少した。このことから、所望のエマルション電解を効率的に行うためには、超音波乳化とフローマイクロリアクターを併用する必要があることが確認された。

Table 1. Emulsion electrolysis with various systems

Entry	System	Current efficiency (%)
1		78
2		27
3		30

つぎに生産性向上を指向し、リアクターの電極面積を 1×3 cm^2 から 2×8 cm^2 に拡張したところ、収率 87%で目的生成物が得られた。また、その際の生産性は 3 cm^2 リアクター使用時の 5 倍(0.34 g h^{-1})に達した。

さらに、電解後の溶液を液-液セパレーターへと導入することで、二相電解液から生成物（油相）を分離することに成功した。加えて、この一連のフローエマルション電解システムを用いて長時間の電解を行ったところ、目的生成物をグラムスケールで合成することにも成功した。

1. M. Atobe, S. Ikari, K. Nakabayashi, F. Amemiya and T. Fuchigami, *Langumuir*, 2010, **26**, 9111-9115.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C03

エナミド類の電解ジカルボキシル化反応によるアスパラギン酸誘導体の合成

○松野秀俊[1]，高桑茉由[1]，仙北久典[1,2]（北大院総合化学[1]，北大院工[2]）

Synthesis of Aspartic Acid Derivatives by Electrochemical Dicarboxylation of Enamides

Hodetoshi Matsuno,[1] Mayu Takakuwa,[1] and Hisanori Senboku[1,2]
(Graduate School of Chem. Sci. and Eng., Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Eng., Hokkaido Univ.[2])

１．目的

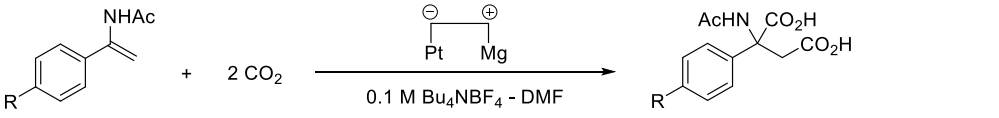
二酸化炭素は安価で、毒性が低いため有用な C1 炭素源として知られている。特に、二酸化炭素と有機分子との炭素－炭素結合形成をともなう付加反応はカルボキシル化反応と呼ばれ、カルボン酸合成のための有用な反応であるが、強い求核試薬や遷移金属触媒を必要とする。一方、有機電解合成は基質と電極間での電子の授受によって有機分子変換反応が達成できる環境調和型の有機合成反応として近年再び注目を集めている。我々はこれまでに二酸化炭素存在下での電解還元による電解カルボキシル化反応を用いてα-アミノ酸を含む様々な有用カルボン酸の合成に成功し、報告してきた。[1] 今回、アセトフェノンから一段階で容易に合成可能なエナミドを出発物質として電解カルボキシル化反応を行うと、アルケン部位へのジ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アスパラギン酸誘導体が得られることを見出した。

２．実験

陰極として白金板(2×2 cm^2)、陽極としてマグネシウム棒を備えた一室型セルを用い、0.1 M の支持電解質 Bu_4NBF_4 を含む DMF(10 mL)にエナミド **1** (1 mmol)を溶解し、所定の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。電解終了後、反応液に 1M 塩酸を加え、酢酸エチルで有機化合物を抽出した。その後、有機層から飽和 $NaHCO_3$ 水溶液でカルボン酸を抽出した。この水層に 3M 塩酸を加えて酸性とした後、酢酸エチルで抽出したのち無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去した。カルボキシル化生成物は 1,3,5-トリメトキシベンゼンを内部標準として ^{1}H NMR によって解析し、収率を算出した。飽和 $NaHCO_3$ 水溶液で抽出後の有機層も同様の操作の後、*p*-ジニトロベンゼンを内部標準として ^{1}H NMR によって解析を行った。

３．結果および考察

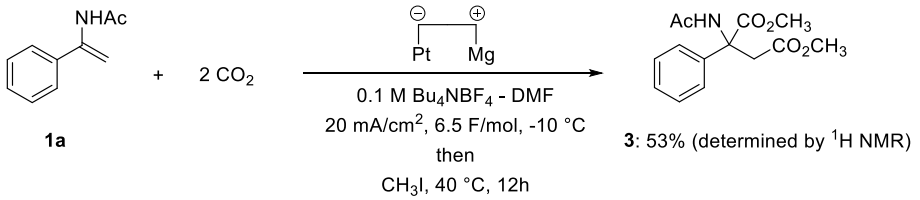
エナミド **1a** を基質として電解ジカルボキシル化反応を行うと抽出後の物質収支が低く、生成物が水に溶けやすいことが考えられた。そこで、パラ位に置換基を有するエナミド **1b** を用いて反応を行ったところアルケン部位がジカルボキシル化されたアスパラギン酸誘導体 **2b** を収率よく得ることに成功した。



1a: R = H
1b: R = *iso*-Bu

2a: low yield
2b: 84% (determined by ^{1}H NMR)

エナミド **1a** に関して、電解後の溶液をヨウ化メチルで処理することで直接エステル化反応を行ったところアスパラギン酸誘導体 **3** が中程度の収率で生成していることを確認することができた。



1a

3: 53% (determined by ^{1}H NMR)

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C04

大きな動きと熱安定性を兼ね備えた分子スイッチの高分子応用

○今任景一[1,2]（広島大[1]，JST さきがけ[2]）

Polymer Applications of Molecular Switches Combining Large Movement and High Thermal Stability

Keiichi Imato,[1,2] (Hiroshima Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

外部刺激をインプットして制御された機械的な動きをアウトプットする分子マシンは、機能性分子として広範な分野で利用が期待され、注目を集めている。その中でも光可逆的に異性化する分子スイッチは、小さな構造やシンプルな動き、光刺激のメリット（高い時空間分解など）から広く利用されている。特に容易に合成でき、異性化に伴う動き（構造変化）が大きなアゾベンゼン（AB）があらゆる分野で最も用いられてきた（Fig. 1）。しかし、*Z* 体の熱異性化が室温でも迅速に進行するため（$t_{1/2}$ < 数日）、動きを精密に制御できなかった。同じく代表的な分子スイッチのスピロピラン（SP）も室温で熱異性化が進み、加えて動きも小さい。ジアリールエテン（DAE）は熱安定性に優れるが、やはり動きが小さい。つまり、これまでの分子スイッチは大きな動きと高い熱安定性を両立できず（Fig. 1）、これが原因でソフトマテリアルでの利用は限られた。

以上の背景から、本研究では新たな分子スイッチとして、スティッフスチルベン（SS）とヒンダード SS（HSS）に着目した（Fig. 1）。SS は AB と同様に容易に合成でき、動きも大きく、さらに熱安定と言われる。古くから知られていたが、最近になって分子スイッチとしての利用が始まった[1]。一方、中心二重結合の立体障害が大きな HSS は SS と異なる光・熱物性が期待できるが、論文は合成と構造解析が中心の 3 報のみと化学は未開拓であった[2]。そこで本研究では、SS と HSS の分子スイッチとしての性能を調査した後、高分子に応用して、高分子の構造や物性を光スイッチングすることを目的とした。また、分子スイッチは機械のため、力に対する応答性は利用する上で重要になる。高分子鎖を介して分子スイッチを引っ張ることで、その応答性の解明にも取り組んだ。

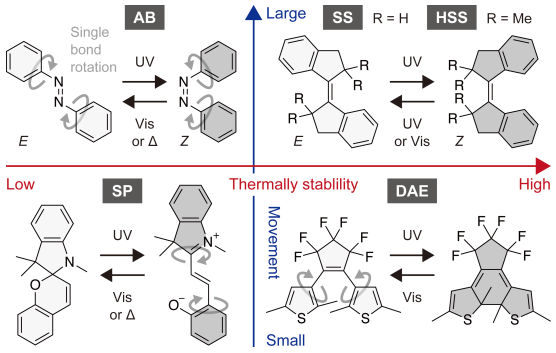


Fig. 1. Classification of molecular photoswitches.

２．実験

異性化に伴う炭素間距離の変化を DFT 計算により求め、最も変化が大きな 6 と 6'位の炭素に OMe 基を修飾した SS と HSS の各異性体を合成・単離した。*E* 体には 300 と 365 nm の LED を、*Z* 体には 385 と 405 nm の LED を照射し、様々な溶媒中で光異性化とその可逆性を調査した。熱異性化は DMSO 中で 120–140 °C に加熱して調べた。続いて、HSS の両末端を一級 OH 基に変換した後、共重合モノマーとの重付加あるいは重縮合により一分子鎖に複数の HSS を有する高分子を合成し、溶液構造とバルク物性の光応答性を SEC と DSC 測定から評価した。また、原子移動ラジカル重合（ATRP）開始基を HSS の両末端に修飾した後、アクリル酸メチルを重合することで一分子鎖中央に 1 つだけ HSS を有する高分子も合成した。この THF 溶液に超音波を照射して高分子鎖を介して HSS に力を加え、その応答性を評価した。

３．結果および考察

DFT 計算から AB < SS < HSS の順に異性化に伴う動きが大きくなることがわかった。最大の光異性化率は、SS の *E*→*Z* が 70%と *Z*→*E* が 100%に対して、HSS は両方向ともに 90%を示した。さらに HSS の 20 °C の $t_{1/2}$ は約 1000 年と見積られ、動きの大きさと光異性化率、熱安定性のいずれも AB に優ることが明らかになった。一分子鎖に複数の HSS を有する高分子の溶液構造は、光照射により可逆的に収縮・膨張した。バルクのガラス転移温度は光照射により室温を越えて変化し、ガラスと粘性液体間を光変換できた。また、一分子鎖中央に 1 つだけ HSS を有する高分子溶液の超音波照射から、HSS が力で *Z*→*E* に異性化することを見出した。

(1) S. J. Wezenberg et al., ***Angew. Chem. Int. Ed.***, **2020**, *59*, 13192.
(2) (a) K. Ogawa et al., ***Acta Cryst.***, **1995**, *B51*, 240; (b) T. Shinmyozu et al., ***J. Org. Chem.***, **2007**, *72*, 1073; (c) T. Shinmyozu et al., ***J. Org. Chem.***, **2007**, *72*, 6251.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学の新展開

セッション6(受賞講演/一般講演)

座長:仙北 久典(北海道大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 12:00 S4 (オンライン)

主催：有機電子移動化学研究会

[2C05(一般講演)] Taドープ $BiVO_4$光電極を用いたグリセロールの電気化学的変換

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

10:30 ～ 10:45

[2C06(一般講演)] 電解グリコシル化重合によるキチンオリゴ糖前駆体の合成と環状オリゴ糖合成への応用

Rahman Md Azadur[1]、遠藤 大史[1]、越智 雅治[1]、黒田 佳奈[1]、濱多 智昭[2]、川野 貴宏[2]、酒井 啓[2]、○野上 敏材[1] （1. 鳥取大学、2. 株式会社コガネイ）

10:45 ～ 11:00

[2C07(一般講演)] 簡便な分光電気化学測定法を用いたビフェニルのラジカルアニオンのプロトン付加反応速度の見積もり

○石松 亮一[1]、中野 幸二[1] （1. 九州大学）

11:00 ～ 11:15

[2C08(一般講演)] ベンジルアルコールのカソード酸化プロセスに関する考察

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

11:15 ～ 11:30

[2C09(受賞講演)] 有機電解反応における電解質の配位挙動の解析と戦略的電解質設計への展開

○信田 尚毅[1] （1. 横浜国立大学　大学院工学研究院）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2C05

Ta ドープ $BiVO_4$ 光電極を用いたグリセロールの電気化学的変換

〇舘野拓之，陳　仕元，望月剛久，佐山和弘（産総研）

Photo-electrochemical oxidation of glycerol to dihydroxyacetone using a Ta-doped $BiVO_4$ photoanode in acidic media

Hiroyuki Tateno, Shin-Yuan Chen, Takehisa Mochizuki, and Kazuhiro Sayama (AIST)

１．目的

グリセロールはバイオマス製造過程における主要な副生成物の一つとして知られており，その有効利用法の開発が求められている．光電気化学反応は太陽光エネルギーの利用により，従来法と比べてわずかな電気エネルギーで反応を進行させることのできる手法である．グリセロールの光電気化学的変換反応では，反応溶液の pH により生成物の選択性が大きく影響を受けることが知られており，ジヒドロキシアセトンなどの C3 化合物を選択的に合成しようとした場合酸性条件で反応を行う必要がある [1]．$BiVO_4$ は可視光利用可能かつ酸化反応安定なため，有力な光電極材料の一つとして期待されているが，酸性溶液中では不安定であり，上記の反応に用いた場合反応中の劣化が大きな問題となる．我々のグループでは Ta_2O_5 を $BiVO_4$ 上に被覆することで化学的安定性が向上することを見出しているが，Ta_2O_5 が $BiVO_4$ 上の反応点を覆ってしまうために光電流値が大きく低下してしまう [2]．これに対し本講演では，$BiVO_4$ にわずかな量の Ta をドープすることで $BiVO_4$ の酸性条件での安定性を向上させ，酸性溶液中でのグリセロールからジヒドロキシアセトンへの選択的変換に成功したので報告する．

２．実験

Ta:$BiVO_4$ 電極の作製法を図１に示す．FTO 基板上に W 前駆体溶液をスピンコートで塗布，大気下で焼成し WO_3 膜を製膜したのち，Bi，V 前駆体溶液を同様に塗布・焼成することで $BiVO_4$ 電極を作製した．さらに，$BiVO_4$ 電極上に Ta（2atm% for V），Bi，V 前駆体溶液を塗布・焼成することで Ta:$BiVO_4$ 電極を作製した．また，比較対象として $BiVO_4$ 電極上に Ta 前駆体溶液のみを塗布・焼成することで TaO_x/$BiVO_4$ 電極を作製した．作製した電極を作用極（4 cm^2），対極として Pt コイル，参照極として Ag/AgCl 電極，光源としてソーラーシミュレーター（100 mW cm^{-2}），一室型反応器を用い，基質として 1.0 M グリセロールを 25 mM H_2SO_4 水溶液に溶解させ，定電位電解法（1.2 V vs. RHE）にて光電解酸化を行った．

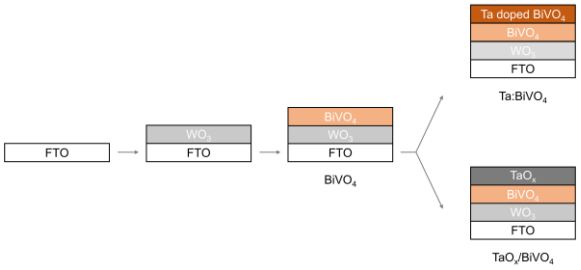


図１．Ta:$BiVO_4$ 光電極の作製法

３．結果および考察

25 mM H_2SO_4 水溶液中，$BiVO_4$, Ta:$BiVO_4$, TaO_x/$BiVO_4$ 電極を用いて，光照射下でグリセロールの定電位電解を行った結果を図２に示す．$BiVO_4$ 光電極を用いた場合では通電時間とともに電流密度が大きく低下した．2 時間通電後の電極の写真から，$BiVO_4$ の接液部が溶出している様子が確認できる．Ta:$BiVO_4$ と TaOx/$BiVO_4$ を用いた場合ではいずれも安定性が大きく向上し，電流密度の低下は抑制され，通電後の電極にも大きな劣化は見られなかった．一方，Ta:$BiVO_4$ では $BiVO_4$ に対する Ta ドープ $BiVO_4$ の積層による光利用効率の向上により電流値が向上したが，TaO_x を被覆した場合は $BiVO_4$ へのグリセロールの接触が抑制されるために低下した．Ta:$BiVO_4$ を用いた場合のジヒドロキシアセトン生成の電流効率は 61%と他の電極よりも優れていた（$BiVO_4$: 40%，TaO_x/$BiVO_4$: 52%）．更に，より強酸性条件である 100 mM H_2SO_4 を含むアセトン－水混合溶媒を用いることで，ジヒドロキシアセトンを 94%と高い電流効率で得ることに成功した．

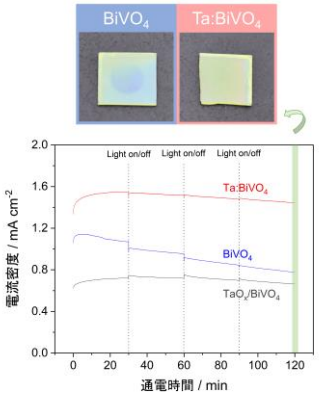


図２．Ta:$BiVO_4$ 光電極を用いた 25 mM H_2SO_4 溶液中でのグリセロールの定電位電解

(1) H. Xiao, Y. Xiong, B. Liu *et al.*, *Nat. Commun.* **10**, 1779 (2019).
(2) R. Saito, Y. Miseki, W. Nini, and K. Sayama, *ACS Comb. Sci.* **17**, 592 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C06

電解グリコシル化重合によるキチンオリゴ糖前駆体の合成と環状オリゴ糖合成への応用

Rahman Md Azadur[1]，遠藤大史[1]，越智雅治[1]，黒田佳奈[1]，濱多智昭[2]，川野貴宏[2]，酒井　啓[2]，
野上敏材○[1]（鳥取大[1]，株式会社コガネイ[2]）

Electrochemical Reactions and Its Application to Synthesis of Cyclic Oligosaccharides
Md Azadur Rahman,[1] Hirofumi Endo,[1] Masaharu Ochi,[1] Kana Kuroda,[1] Tomoaki Hamada,[2] Takahiro Kawano,[2]
Hiraku Sakai,[2] and Toshiki Nokami[1] (Tottori Univ.,[1] Koganei Corp.[2])

１．目的

オリゴ糖合成の効率化・迅速化が糖質科学研究のボトルネックと言われて久しく，自動合成を含む様々な合成方法が提案されている[1]. 我々もこれまでに電気化学的手法を用いたオリゴ糖の液相電解自動合成法を開発している[2]。本手法はワンポットでグリコシド結合を 1 つずつ構築する手法であるため，構成単糖が異なる複雑なオリゴ糖が合成可能であるが, オリゴ糖の鎖長が長くなるにつれて合成の所要時間も延びる. 従って，単一の構成単糖からなるオリゴ糖を合成する場合には重合反応による合成のメリットが大きい．そこで今回我々は電解グリコシル化重合を検討し，キチンオリゴ糖前駆体の迅速合成を達成するとともに，異性化反応を経由したワンポットでの環状オリゴ糖合成を実施したので報告する.

２．実験

電極にカーボンファイバーを備えた H 型の分離型電解セルに，塩化メチレンを溶媒として支持電解質にはテトラアルキルアンモニウムトリフラートを用いた．定電流条件下の電解グリコシル化重合において最適化したパラメータとして，電気量・電流値，電解温度・重合温度，脱離基が挙げられる．ワンポットでの環状オリゴ糖合成では，電解グリコシル化重合を行ったのちに昇温してグリコシド結合の異性化を行い，さらに電解グリコシル化反応を行って鎖状オリゴ糖を環状オリゴ糖へと変換した.

３．結果および考察

2 位にフタルイミド基を有し, 4 位が無保護のチオグリコシドをモノマーに用いて電解グリコシル化重合を検討したところ，6 糖（n = 4）までのキチンオリゴ糖前駆体の生成が確認された（Fig. 1）．電気量・温度が高い方がよりモノマーの転化率は高かったが，生成物をチオグリコシドとして得るためには過剰な通電は好ましくない．従って，より長鎖のオリゴ糖を得るためには，モノマーを追加してワンポットで再度電解グリコシル化重合を行う必要がある.

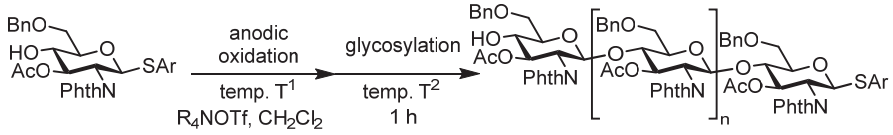


Fig. 1. Electrochemical glycosylation polymerization.

電解グリコシル化重合により 6 糖以上の生成が確認されたので，2,3-オキサゾリジノン保護基[3]を有するチオグリコシドをモノマーに用いて，ワンポットでの環状オリゴ糖合成を試みた（Fig. 2）．収率は各々10%に満たないが，環状 6 糖と 7 糖を得た.

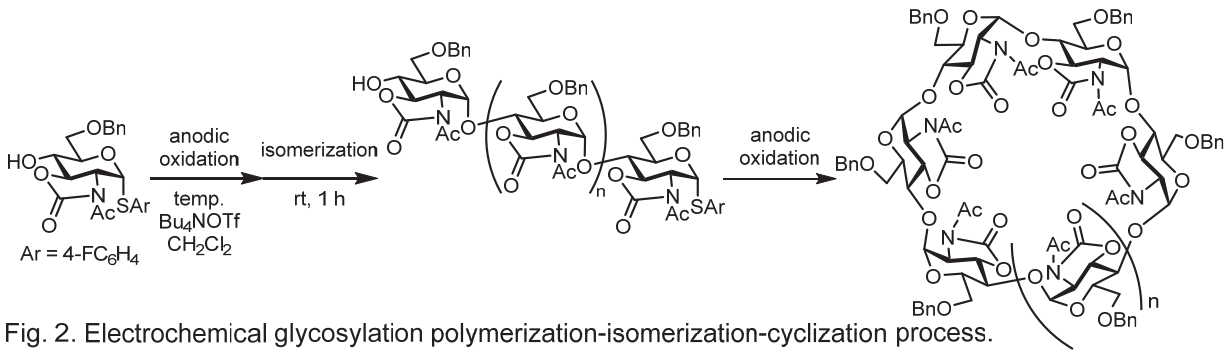


Fig. 2. Electrochemical glycosylation polymerization-isomerization-cyclization process.

(1) M. Panza, S. G. Pistorio, K. J. Stine, and A. V. Demchenko, *Chem. Rev.* **118**, 8105 (2018).
(2) A. Shibuya, and T. Nokami, *Chem. Rec*. **21**, 2389, (2021).
(3) S. Manabe, H. Satoh, J. Hutter, H. P. Lüthi, T. Laino, and Y. Ito, *Chem. Eur. J.* **20**, 124 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C07

簡便な分光電気化学測定法を用いたビフェニルのラジカルアニオンのプロトン付加反応速度の見積もり

○石松亮一[1]，中野幸二[1]（九大院工[1]）

A facile time-resolved spectroelectrochemical method for the determination of the rate constant of protonation for radical anion of biphenyl

Ryoichi Ishimatsu,[1] and Koji Nakano[1] (Kyushu Univ.[1])

１．目的

われわれはこれまでに、数 ms の時間分解能を持つ簡便な分光電気化学測定系を構築してきた。一般的な分光電気化学測定系で用いられる薄層セルや、透明電極を用いる系とは異なり、本手法は、図 1 に示すように、通常の 3 電極式セルと分光器から構成される。電圧印加時に変化する反射光強度から、ラジカルイオン種の吸収スペクトルを測定することが可能である。バブリングによる脱酸素も、通常の電気化学測定と同様に可能である。このような利点のもと、今回は、芳香族炭化水素の中でも、負に大きな還元電位を持つビフェニル（−2.7 V vs SCE）に着目した。ビフェニルのラジカルアニオンの可視吸収スペクトル、モル吸光係数を測定し、さらにプロトン付加反応の速度を算出することを目的としている。

２．実験

3 電極式電気化学セルを用いた。作用極（WE）には、グラッシーカーボン（GC）disk 電極を、対極（CE）には白金コイルを、参照極（RE）には銀線を用いた。ハロゲンランプからの白色光を GC 電極表面に照射し、その反射光を、分光器を備えた EMCCD カメラで検出した。電圧印加の前後の光強度から吸光度を算出した。電気化学アナライザーが発生するトリガーシグナルによって、電流と光強度の取得が同時に開始された。本手法における吸光度（Abs.）は以下のように記述できる。

$$\mathrm{Abs.} = \frac{2\varepsilon Q}{SF} \times 10^3 \quad (1)$$

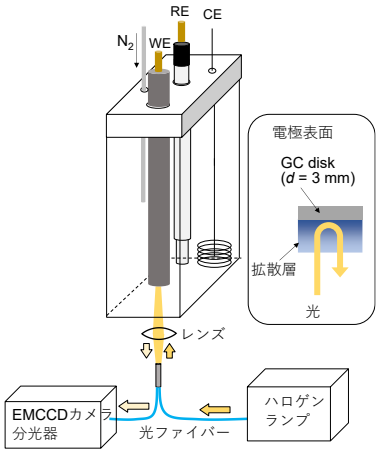


図 1.分光電気化学測定の模式図.

ここで、ε (M^{-1} cm^{-1})、Q (C)、S (cm^2)、F (C mol^{-1})はそれぞれモル吸光係数、電荷量、電極面積、ファラデー定数である。ビフェニルのラジカルアニオンはポテンシャルステップ法によって発生させた。この時の Abs.を、得られたεを用いて物質量（mol）に変換した。プロトンの供与体としてエタノール（EtOH）を用いた。エタノールの存在下におけるラジカルアニオンの物質量変化を、有限要素法に基づくシミュレーションソフト（Comsol Multiphysics）を用いて解析することによってプロトン付加反応速度 k_H を算出した。溶媒にはジメチルホルムアミドを、支持電解質には 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate を使用した。

３．結果および考察

ビフェニルの還元ピーク電位を超えるような電位を発生させた際の吸収スペクトルの時間依存性を図 2(a)に示す。(1)式を用いて算出した 650 nm におけるεは、9000 M^{-1} cm^{-1} であった。図 2(b)には、異なる EtOH 濃度におけるビフェニルのラジカルアニオン量の時間依存性を示している。EtOH の濃度増加によってラジカルアニオンの量は減少した。ラジカルアニオンとエタノールの 2 分子反応を仮定したシミュレーション結果のフィッティングによって、k_H = 1.4 M^{-1} s^{-1} が得られた。このように、シミュレーションと分光電気化学測定を組み合わせることにより、ラジカルイオンが関与する比較的遅い反応を追跡できることが分かった。

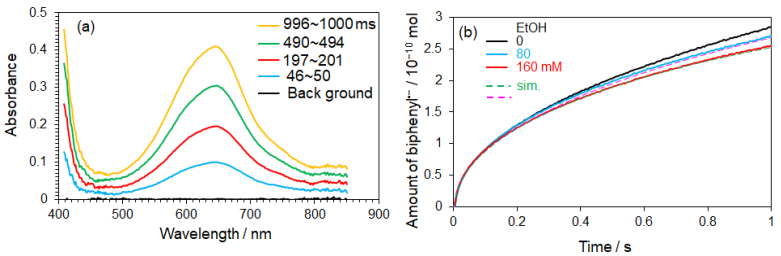


図 2. (a) ビフェニルのラジカルアニオンの可視吸収スペクトル, (b) EtOH 存在下におけるラジカルアニオンの量の時間変化.ビフェニルの濃度：5 mM (a), 10 mM (b).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C08

ベンジルアルコールのカソード酸化プロセスに関する考察

○堀口元規，神谷秀博，岡田洋平（東京農工大学）

Understanding the cathodic oxidation process of benzyl alcohol

Genki Horiguchi, Hidehiro Kamiya, and Yohei Okada (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.)

１．目的

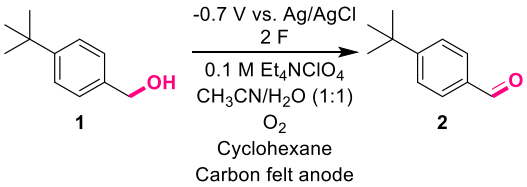
両極合成とは，アノードとカソードの双方で物質生産を行う電解合成プロセスである。特に，単一の出発物から単一の目的物を得る両極合成プロセスでは, 単一の製品を最大 200%の電流効率で得ることができる[1–4]。そのような手法で酸化反応を行う場合，本来還元反応が進行するカソードで酸化を行う必要がある。これを実現する手法として，カソードで一度酸素を還元して活性酸素種を発生させ，その高い酸化力を利用して酸化反応を進行させる戦略がある。本研究ではこの手法に着目し，カソード酸化によりベンジルアルコールからベンズアルデヒドを合成することを目的とした。本発表では，目的のカソード酸化プロセスに対する各種電解条件の影響について報告する。

２．実験

4-*tert*-ブチルベンジルアルコールの酸化反応をモデル反応とした。アセトニトリル 20 mL と Milli-Q 水 20 mL の混合溶液に支持塩として過塩素酸テトラエチルアンモニウムを 0.1 M となるように溶解させ，電解溶媒とした。電解溶媒に酸素を 30 分間流通させた後，ベンジルアルコール 0.5 mmol を溶解させた。生成物の過酸化防止のためにシクロヘキサン 20 mL を加え，2 相溶媒とした。電極をセットし，3 電極式にて定電位電解した。参照電極として銀/塩化銀電極を用いた。

３．結果および考察

電解液の CV 測定より，-0.5 V vs. Ag/AgCl 付近で酸素還元に由来する還元電流が観測された。そこで，カソードとアノードにカーボンフェルトを用いて-0.7 V vs. Ag/AgCl にて定電位電解した(Fig. 1)。その結果，通電量 2 F にて対応するベンズアルデヒドを 86%の収率で得ることに成功した(Entry 1)。副生成物は観測されず，反応選択性も高かった。アルゴン飽和した電解液を用いて同条件で電解合成をすると収率が 58%まで低下した。以上より，活性酸素種によりベンジルアルコールの酸化が進行したと推測された。続いて，アノードをカーボンフェルトで統一し，カソード材質の影響を調査した。グラッシーカーボンや白金，ニッケルを用いた場合にも高い収率および選択性で目的のベンズアルデヒドを得ることに成功した(Entry 2-4)。これらの電極でも酸素還元による酸素活性種発生が問題なく進行したと推測される。一方で，アルミニウムを用いた場合には通電開始直後に電流値の急激な低下が起きた。電極表面の観察および分析により，アルミニウム表面に酸化被膜が形成されたことが示唆された。カソードとして用いたにもかかわらず急速に酸化被膜が形成した原因として，系中に酸素活性種が発生したことが推測された。高い酸化力を有する酸素活性種が酸化被膜の形成を進行させ，電極を不働態化したと想定される。



Entry	Cathode material	Yield of **2** (%)[a]
1	Carbon felt (CF)	86 (14)
2	Glassy carbon (GC)	77 (23)
3	Pt	81 (13)
4	Ni	70 (26)
5	Al	-[b]

[a] Determined by ^{1}H NMR analysis using dibromomethane as an internal standard. Recovered starting material is reported in parentheses.
[b] Passivation of cathode was observed.

Fig. 1 Effect of various cathodes on the cathodic oxidation of benzyl alcohol.

(1) Li, W.; Nonaka, T. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 592. (2) Shen, Y. *et al. Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 1041. (3) Hilt, G. *ChemElectroChem* **2020**, *7*, 395. (4) Strehl, J. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 9996.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2C09

有機電解反応における電解質の配位挙動の解析と戦略的電解質設計への展開

○信田尚毅[1]（横国大院工[1]）

Investigation on the Coordination Behavior of Electrolyte and its Rational Design for Electrosynthesis

Naoki Shida[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．はじめに

電解反応において電解質を溶媒に添加することは必須であるが、有機電解反応において電解質が及ぼす影響が系統的に議論されたことはほとんどなかった。このような観点から発表者は、電解質イオンが電解酸化により発生したカチオン性有機活性種の反応性に与える影響について、さまざまな事例を通して知見を獲得し報告してきた。本講演では、発表者のこれまでの研究を総括しつつ、最新の研究事例を踏まえながら有機電解合成における戦略的電解液設計の指針を提案したい。

２．正孔触媒反応の反応効率に対する電解質配位の影響と濃厚 $LiClO_4/MeNO_2$ 電解液の利用[1,2]

有機物の一電子酸化状態（ラジカルカチオン）を活性中間体として反応を行う正孔触媒反応（hole catalysis）において、対アニオンの影響に注目し研究を行なった[1]。Ru 触媒を用いた可視光レドックス反応系を用いる Diels-Alder 反応をモデル反応とし、有機塩として Bu_4NX（X = TsO, TfO, ClO_4, BF_4, PF_6, $B(C_6F_6)_4^-$）を添加して反応を行なったところ、全ての場合で有機塩無しの場合よりも収率が低下した。また、アニオンのドナー性が高いほど収率が減少した。本結果は、正孔触媒反応においてはドナー性の高いアニオンがカチオンに配位することでその反応性を低減することを明らかにした。

濃厚 $LiClO_4/MeNO_2$ 電解液は、イオンを豊富に溶解しているにも関わらず、上記反応において優れた性能を示す電解液である。発表者は、ラマン分光分析によりその特異な溶液化学をはじめて明らかとした[2]。具体的には、濃厚 $LiClO_4/MeNO_2$ 電解液中では ClO_4^- が Li^+ と強く相互作用し、凝集体を形成することが示唆された。$LiClO_4$ が会合することで ClO_4^- の見かけのドナー性が低減し、ラジカルカチオンへの配位が抑制する。

３．テルロフェン類のレドックス化学[3]

発表者は、テルルを含む 5 員環芳香族化合物であるテルロフェンの電気化学的レドックス挙動を調査し、電解質由来アニオンのテルル上への配位が、酸化過程に大きく影響することを見出した[3]。2,5-ジフェニルテルロフェン（**PT**）の電気化学的酸化還元挙動を調査したところ、ハロゲン化物イオンに加え、弱配位性アニオンである ClO_4^-, BF_4^-, PF_6^-においても電解酸化過程でテルルへの配位が起こり、2 電子酸化体である超原子価化合物を選択的に与えることを明らかとした。一方、より配位性の弱い $B(C_6F_6)_4^-$を用いた場合、テルルへの配位が起こらず、1 電子酸化体であるラジカルカチオン $\mathbf{PT}^{\bullet+}$を与えた。この研究により、**PT** の酸化過程における反応電子数は、電極電位ではなくアニオンの配位の有無に支配されることが明らかとなった。

４．フルオロアルコールの溶媒和を利用した新規電解フッ素化電解液の設計[4]

フッ化アルカリ金属（MF）は安価で安定なフッ素源であり、MF を支持電解質兼フッ素源として用いる電解フッ素化反応の開発が望まれている。発表者は、フルオロアルコールが MF を高濃度で溶解することに着目し、電解フッ素化の新規電解液を開発した[4]。本系では、F^-が水素結合を受けることでその求核性と塩基性を適切に低減させ、電解発生したカルボカチオンと効率的に反応することで電解フッ素化を達成する。

５．終わりに

電解質は有機電解合成において「黒子」のような役割としてみなされがちであり、その影響の多くは見過ごされてきたと言える。発表者は電解質の配位が有機電解反応に与える影響に興味を持って研究に取り組み、幸運にもいくつかの興味深い知見を得ることができた。これらの研究は、発表者が学位取得後、博士研究員および教員として遂行したものであり、発表者個人では到底完遂することが出来なかった。項目 2 は東京農工大学　千葉一裕先生、項目 3,4 は東京工業大学　稲木信介先生、それぞれの研究グループにおいてご指導と激励を賜りながら遂行した。心より感謝申し上げたい。また、発表者のこれまでの研究に関わって頂いた全ての皆様にも深く御礼申し上げる。

６．参考文献

[1] N. Shida, Y. Imada, S. Nagahara, Y. Okada, K. Chiba, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 24. [2] N. Shida, Y. Imada, Y. Okada, K. Chiba, *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 570–574. [3] N. Shida, H. Nishiyama, F. Zheng, S. Ye, D. S. Seferos, I. Tomita, S. Inagi, *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 124. [4] N. Shida, H. Takenaka, A. Gotou, T. Isogai, A. Yamauchi, Y. Kishikawa, Y. Nagata, I. Tomita, T. Fuchigami, S. Inagi, *J. Org. Chem.* **2021**, 86, 16128–16133.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション1(学生講演)

座長:田中 祐圭(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 08:45 ～ 10:15 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[1D01(学生講演)] Open circuit potential based D-Serine sensor based on engineered D-Amino Acid Oxidase

○Boyer Allie[1]、Hatada Mika[1]、Takamatsu Shouhei[2]、Asano Ryutaro[2]、Tsugawa Wakako[2]、Ikebukuro Kazunori[2]、Sode Koji[1] （1. University of North Carolina at Chapel Hill、2. Tokyo University of Agriculture and Technology）

08:45 ～ 09:00

[1D02(学生講演)] 構造生物電気化学からみるフルクトース脱水素酵素の直接電子移動

○鈴木 洋平[1]、宋和 慶盛[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、2. 京都大学産官学連携本部）

09:00 ～ 09:15

[1D03(学生講演)] ガス拡散型バイオカソードにおける酵素架橋による長期耐久性向上

○大山 真紀子[1]、ホッサイン モタハー[1]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

09:15 ～ 09:30

[1D04(学生講演)] Improvement of enzyme and mediator immobilization by porous carbon material and crosslinker towards the glucose oxidation

○Hossain Md Motaher[1]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

09:30 ～ 09:45

[1D05(学生講演)] マルチ銅オキシダーゼの酵素電極反応における Cu^{2+}依存性還元的不活性化現象の速度論的解析

○足立 大宜[1,2]、Ievgen Mazurenko[1]、北隅 優希[2]、加納 健司[3]、宋和 慶盛[2]、Elisabeth Lojou[1] （1. フランス国立科学研究センター、2. 京大院農、3. 京大産官学連携本部）

09:45 ～ 10:00

[1D01-05-6add] 学生講演　個別質疑応答

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1D01

Open circuit potential based D-Serine sensor based on engineered D-amino acid oxidase

Allie Boyer[1], Mika Hatada[1], Shouhei Takamatsu[2], Ryutaro Asano[2], Wakako Tsugawa[2], Kazunori Ikebukuro[2], and Koji Sode[1]
(Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, Chapel Hill, NC, USA[1], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

1. Objective

The objective of this study is to develop an open circuit potential (OCP) based continuous D-serine (D-Ser) sensor using an engineered D-amino acid oxidase (DAAO) with improved quasi-direct electron transfer (DET) ability. D-Ser is a target amino acid for a future electrochemical sensor because it is a biomarker for various cognitive disorders.[1] DAAO has been used as a biorecognition molecule for D-Ser, and the development of electrochemical sensors for D-Ser using DAAO have been reported.[2] Regarding the principles for enzyme based electrochemical sensors, DET mechanism is ideal, but DAAO does not have DET ability. Thus, in this study, we report the engineering of DAAO to be quasi-DET type enzyme by the modification of amine-reactive phenazine ethosulfate (arPES)[3] at the proper position for electron transfer. Then, we evaluated the engineered enzymes electrochemically, to investigate the electron transfer ability with an electrode via modified arPES, and obtained an engineered DAAO capable of improved quasi-DET ability. Finally, we developed OCP based sensor using engineered DAAO for the D-Ser continuous monitoring.

2. Method

We designed engineered DAAOs by observing the 3D structure of DAAO using PyMOL molecular Graphics System, Version 2.3.3 Schrödinger, LLC. The control enzyme and designed three different mutant enzymes were produced recombinantly and purified. The dye-mediated dehydrogenase activity of prepared enzymes was evaluated. Then, arPES modified enzymes were immobilized on the electrode and chronoamperometry measurements were performed to evaluate the quasi-DET ability of engineered enzymes. Finally, D-Ser was measured by OCP measurement using engineered DAAO immobilized electrode.

3. Result and Discussion

We designed engineered DAAOs by introducing Lys residue to be modified with arPES at the proximity of FAD, the cofactor of DAAO, from its 3D structure. We selected three residues to be substituted with Lys according to the five criteria: they do not interact with the substrate or FAD, they do not serve the role for catalytic reaction, they are on the surface of the enzyme, they are within 20 Å from N5 of FAD, and they are around the substrate pocket.[4,5] Based on the results of dye-mediated dehydrogenase activity evaluation, all three mutants kept comparable activity to the control enzyme. So, all three enzymes were evaluated electrochemically. As the result of chronoamperometry analysis, with varied D-Ser concentrations using the arPES modified DAAO immobilized electrodes, all electrodes showed an increased resulting current dependent on the D-Ser concentration. Mutant 3 showed the highest resulting current for all D-Ser concentration range (0.025-30 mM). Therefore, arPES modified mutant 3 has the most improved quasi-DET ability. Furthermore, based on the OCP based D-Ser measurement using mutant 3 for the DAAO immobilized electrode, D-Ser concentration was successfully measured. The obtained signal was larger compared with the control for the low D-Ser concentrations range (<1 mM), at physiological levels. Therefore, we have successfully developed an OCP based D-Ser sensor using DAAO with improved quasi-DET ability. We will also report a development of OCP based D-Ser sensor using micro-sized electrode for the future development of implantable continuous D-Ser sensor.

(1) M.A.B. MacKay, M. Kravtsenyuk, R. Thomas, N.D. Mitchell, S.M. Dursun, and G. B. Baker. *Frontiers in Psychiatry*. **10,** 25 (2019).
(2) E. Rosini, P. D'Antona, and L. Pollegioni, L. *International Journal of Molecular Sciences*. ***21*****(13),** 4574 (2020).
(3) M. Hatada, N. Loew, Y. Inose-Takahashi, J. Okuda-Shimazaki, W. Tsugawa, A. Mulchandani, and K. Sode. *Bioelectrochemistry*. **121,** 185 (2018).
(4) K. Hiraka, K. Kojima, W. Tsugawa, R. Asano, K. Ikebukuro, and K. Sode. *Biosensors and Bioelectronics*. **151**, 111974 (2019).
(5) M. Hatada, S. Saito, S. Yonehara, W. Tsugawa, R. Asano, K. Ikebukuro, and K. Sode. *Biosensors and Bioelectronics*. **177,** 112984 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D02

構造生物電気化学からみるフルクトース脱水素酵素の直接電子移動

○鈴木洋平 [1]，宋和慶盛 [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本部 [2]）

Structural bioelectrochemistry in the direct electron transfer type bioelectrocatalysis of D-fructose dehydrogenase

Yohei Suzuki, Keisei Sowa, Kenji Kano, Yuki Kitazumi, and Osamu Shirai（Kyoto University）

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．その中でも，酵素と電極が直接的に電子授受を行う直接電子移動型酵素電極反応（DET 型反応）は，系の複雑化や熱力学的エネルギーの損失等を回避できる理想的な反応系であるため，第三世代型バイオセンサ等への展開が期待できる．

酢酸菌 *Gluconobacter japonicus* 由来の D-fructose dehydrogenase （FDH）はヘテロ三量体膜タンパク質であり，サブユニット I 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 1*c*, heme 2*c*, heme 3*c* と呼称する）を有している．本酵素は D-fructose の 2 電子酸化に対して高い DET 型反応活性を有する [1]．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 型反応における酵素内電子移動経路が推定されてきた [1]．一方，FDH は立体構造が不明であるため，構造生物学的な観点からの考察は十分に行われていない．そこで，本研究では，構造予測/解析技術と電気化学的な検討を組み合わせることで，FDH における酵素内電子移動経路をより詳細に解析した．

2．方法

構造解析技術を活用することで，FDH の立体構造情報を取得した．また，Web サービス「PDB 2PQR」と「APBS」を用いて，得られた立体構造の表面電荷を計算した．更に，4-mercaptobenzoic acid（MBA, pK_a = 4.1）または 4-aminothiophenol（APh, pK_a = 8.7）で修飾した平板金電極に FDH を吸着させ，触媒電流を記録した．

3．結果および考察

FDH の立体構造を分解能 3.6 Å で解明した（PDB ID: 7W2J）．本結果は，DET 型反応が可能な膜結合型フラボヘムタンパクとして，初めての解析例である．また，本酵素はサブユニット I に三鉄四硫黄クラスター（F3S）を有していることが判明した．FAD から heme 3*c* までの長距離電子移動距離が長い点を考慮すると，F3S は酵素内部の電子伝達に関与していると考えられる．

各 pH における表面電荷を計算したところ，pH 4.5 では，pH 6.0 と比較して酵素表面で正電荷を帯びている部分の割合が大きかった．一方，heme 2*c* 近傍は，いずれの場合も負電荷を帯びていた．そこで，表面電荷を制御した電極を用いた電気化学測定によって，各 pH における FDH の触媒電流を記録した．pH 4.5 の場合，正に帯電した電極（APh 電極）では，負に帯電した電極（MBA 電極）と比べて，大きな触媒電流が得られた（Fig. 1A）．一方，pH 6.0 の場合，両者の触媒電流の大きさに有意差はなかった（Fig. 1B）．電極の帯電状態が両 pH で同様であると仮定すると，本結果より，heme 2*c* が電極活性部位として機能することが強く示唆される．

また，heme 2*c* は F3S，heme 3*c* と比較して酵素表面までの距離が近い点，heme 2*c* から最外層までの経路上に長距離電子移動を促進する芳香族アミノ酸 [2] が 2 つ存在する点も明らかになった．以上の結果より，構造生物学的な観点からも，heme 2*c* が FDH の DET 型反応における電極活性部位であることが裏付けられた．

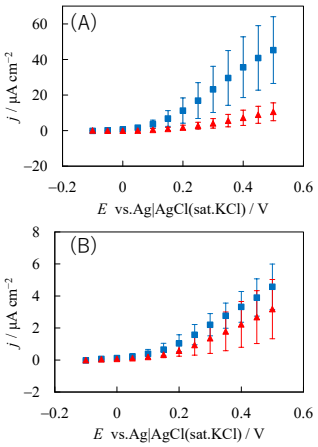


Figure 1. Catalytic oxidation of D-fructose at FDH adsorbed positively (blue squares) or negatively (red triangles) charged electrodes in (A) pH 4.5 or (B) pH 6.0 buffer solutions containing 0.2 M D-fructose.

(1) T. Adachi, *et. al.*, *Bioelectrochemistry*., **129**, 1 (2019).
(2) S. Acebes, *et. al.*, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 3946 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D03

ガス拡散型バイオカソードにおける酵素架橋による長期耐久性向上

○大山　真紀子，ホッサイン モタハー，辻村　清也（筑波大）

Improved long-term durability by enzymatic cross-linking in gas-diffusing biocathode
Makiko Oyama, Motaher Md. Hossain, and Seiya Tsujimura (Univ. of Tsukuba)

１．目的

バイオ燃料電池（BFC）は糖やアルコールといった環境負荷の少ない物質を燃料として発電する電池である。BFC の触媒としては、常温、常圧、中性付近の pH といった穏やかな条件で高い活性を持つ酵素が使用される。BFC のカソードには、電極上で酸素の 4 電子還元反応の触媒として作用するビリルビンオキシダーゼ（BOD）が広く用いられている。しかし、BFC のカソードには、出力電流密度が低く、また耐久性が低いという問題点がある。この原因としては、電極表面からの酵素の脱落や酵素の活性の低下が考えられる。BOD は直接電子移動（DET）型反応とメディエータ電子移動（MET）型反応の両方に対応できる酵素である。BOD のメディエータである 2,2'-アジノ-ビス(3-エチルベンゾチアゾリン-6-スルホン酸)（ABTS）を用いた反応も試みてきたが、ABTS 分子を BOD とともに安定に固定化することは困難である。本研究では出力電流密度と長期安定性の向上を目指し、電極表面への酵素の修飾方法を工夫してメディエータを使用しない直接電子移動（DET）反応を用いる大気中から電極上での触媒反応に必要な酸素を獲得することができる多孔質炭素とカーボンクロスを利用したガス拡散バイオカソードの作製を試みた。電極触媒として用いた BOD は、種々の架橋剤を用いて Nafion ゲルマトリックスに組み込んで電極表面に修飾した。今回は種々の架橋剤の重量比の出力電流密度への影響、そして長期安定性について報告する。

２．実験

40 wt%ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）分散液をカーボンクロスの片面に塗布し、370 ℃で乾燥させ、撥水加工を施した。多孔質炭素である酸化マグネシウム鋳型炭素（MgOC）インクを、3 mL のイソプロパノール、50 mg の PTFE 粉末、および 50 mg の MgOC（細孔径 100 nm）を超音波分散させて調整した。 次に、MgOC インクをカーボンクロスの非撥水面に塗布し、60°C で乾燥させてガス拡散電極を得た。BOD は *Myrothecium verrucaria* 由来のものを用いた。BOD の架橋剤として、ジエポキシ化合物である、エチレングリコールジグリシジルエーテル（EDGDE）、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（PEGDGE）、マルチエポキシ化合物であるソルビトールポリグリシジルエーテル（SPGE）、NHS エステル化合物である（4,7,10,13,16-ペンタオキサノナデカン二酸ジ(N-スクシンイミジル)（Bis（NHS） PEG5）、4,7,10,13,16,19,22,25,28-ノナオキサヘントリアコンタン二酸ジ(N-スクシンイミジル)（Bis（NHS）PEG9）、そしてグルタルアルデヒド（GA）をビリルビンオキシダーゼの架橋剤として用いた。また BOD のみ、BOD と架橋剤のみ、BOD と Nafion のみについても比較のため実験を行った。また架橋反応時間や反応温度についても検討した。0. 1M リン酸バッファー（pH 7.2）を用いて BOD 溶液、種々の架橋剤溶液と Nafion 溶液を準備し、それらをさまざまな割合で混合して種々の温度にてインキュベートし、BOD を架橋したものを Nafion ゲルマトリックスに組み込んだものを調整した。それをガス拡散電極上に修飾してバイオカソードを得た。それらの電極の酸素還元電流をポテンショスタットで測定した。

３．結果および考察

架橋剤に SPGE を用いて架橋させて、Nafion ゲルマトリックスに組み込んだものをガス拡散電極に修飾したものにおいて、GA 架橋のもの[1]より約 2 倍高い電流密度値を獲得した。マルチエポキシ化合物である SPGE は他の架橋剤と比較して酵素表面のアミノ基との結合部位を多く持っているということより、アミノ基との架橋部位が 2 つの架橋剤よりも BOD がより架橋しやすくなり、高い電流密度を得られたと考えられる。BOD＋SPGE＋Nafion のガス拡散電極への修飾量やリン酸バッファーの濃度の検討によって、このガス拡散バイオカソードのさらなる性能向上が期待できる。当日、長期耐久性に及ぼす架橋剤の効果についても報告する予定である。

(1) G. Sedenho, A. Hassan, L. Macedo and F. Crespilho, *J. Power Sources* **482** 229035 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D04

Improvement of enzyme and mediator immobilization by porous carbon material and cross-linker towards the glucose oxidation

Md Motaher Hossain and Seiya Tsujimura (Univ. of Tsukuba)

1. Introduction

Flavin adenine dinucleotide-dependent glucose dehydrogenases (FAD-GDH) have been widely used to design an enzyme electrode for the glucose sensor. Typically, fungal FAD-GDH is required a redox mediator to transfer electrons from the FAD center to the electrode. Recently thionine (TH) has been used as a redox mediator for FAD-GDH due to its high bimolecular rate constant [1] and low formal potential. Co-immobilization of an enzyme and a redox mediator on the electrode surface is required for the continuous operation in glucose biosensors and biofuel cells. For instance, recently, an enzyme electrode was designed by a redox cross-linked network using epoxy cross-linker (CL) poly (ethylene glycol) diglycidyl ether (PEGDGE) [2]; however, in this case, the key problem is the current production efficiency (1.42 µA/µg of enzyme). This is due to the limit of glucose mass transfer, slow electron diffusion rate, and unstable cross-linking reaction. To solve these problems, two strategies are proposed: firstly, using magnesium oxide template carbon (MgO-C) as electrode material which improves the glucose mass transfer, interact redox network with carbon wall and high enzyme loading. Secondly, selecting cross-linkers (CLs) which affects the structure of the redox network and its stability.

2. Experiment

A composite solution was prepared with weight ratios of 45% FAD-GDH, 25% CL, and 30% TH. Di-epoxy: PEGDGE (MW 174, 500, 1000, 2000, and 6000); multi-epoxy: sorbitol polyglycidyl ether and trimethylolpropane polyglycidyl; NHS-ester based: bis (NHS) PEG_9 (PEG_9); aldehyde based: glutaraldehyde were investigated as CL. The composite was loaded onto the electrode surface and allowed to cure for 30 h in a drying cabinet (1% humidity, 26 °C) [2]. For the MgO-C electrode, a mixture of 40 mg MgO-C (mean pore size 10, 20, 35, 50, 100, and 200 nm) (Toyo Tanso), 200 µL PVDF binder (#9305, Kureha), and 400 µL NMP was ultrasonicated for 1min. The ink was dropped on glassy carbon (GC) electrode (surface area 0.071 cm^2) and allowed to dry for 16 h at 60°C. The amperometric experiment was conducted at 0.2 V vs. Ag|AgCl|KCl (saturated), 10 h, 200 mM glucose, pH 7, 25°C.

3. Results and Discussion

Herein, to improve current production by porous MgO-C material, the weight ratio of CL and mediator, a pore size of MgO-C, and loading amount into different MgO-C pore were studied. The amperometry result showed that at the weight ratio of 30:25 TH:CL on MgO-C electrode, the catalytic current was improved 2.5-fold compared with flat GC electrode. This indicates that the redox composite was formed a thin and uniform layer into the pore structure of MgO-C; however, the micrometer scale thickness of the redox composite was formed into the GC electrode impede the mass transfer of glucose. Then the catalytic current was checked by 420 µg/cm^2 of redox composite loading in different pore sizes of MgO-C (10, 20, 35, 50, 100, and 200 nm). The result showed that current was increased with increasing pore size of MgO-C and maximum at 100 nm pore size; this may be attributed to the improvement of glucose diffusion through the pore. The dependency of loading with a different pore size was investigated. When the loading amount was low (70, 140, and 280 µg/cm^2), the catalytic current is independent of the pore size; this is due to at low loading, the pore size is sufficient for glucose mass transfer. However, when the loading amount was high (420, 630, 845, and 1120 µg/cm^2), the catalytic current was relatively low at small pore size, this can be explained by the small pore is filled with the redox composite at high loading that may cause depletion of glucose mass transfer. The CLs were studied to immobilize the FAD-GDH and TH by a redox cross-linked network. Results showed that, in the case of epoxy type CL (PEGDGE), the low molecular weight (MW 500) showed a higher catalytic current than the high molecular weight (MW 6000). This might be due to the high molecular weight PEGDGE (mole ratio of TH : PEGDGE, MW 6000 is 24.9 : 1), reducing the number of immobilized FAD-GDH and TH. Conversely, NHS ester-based cross-linker (PEG_9) improved the current production by 1.5-fold compared with an epoxy-based cross-linker (PEGDGE MW 500). This can be explained; the PEG_9 reacts with the amine group of TH and FAD-GDH to immobilize as a redox cross-linked network. However, the epoxy cross-linker, unable to react with aromatic amine (TH) at room temperature, reacts with the primary amine of FAD-GDH to make a network of enzymes wherein the TH is interrupted.

(1) N. Tsuruoka, T. Sadakane, R. Hayashi, and S. Tsujimura, Int J Mol Sci. 2017, 18(3), 604
(2) MM. Hossain, J. Morshed, S. Tsujimura, Chem. Commun., 2021,57, 6999-7002.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D05

マルチ銅オキシダーゼの酵素電極反応における Cu²⁺依存性還元的不活性化現象の速度論的解析

○足立大宜[1,2]，Ievgen Mazurenko[1]，北隅優希[2]，加納健司[3]，宋和慶盛[2]，Elisabeth Lojou[1]
（フランス国立科学研究センター[1]，京大院農[2]，京大産官学連携本部[3]）

Kinetic analysis of Cu^{2+}-dependent reductive inactivation in bioelectrocatalysis by multi-copper oxidases

Taiki Adachi[1,2], Ievgen Mazurenko[1], Yuki Kitazumi[2], Kenji Kano[3], Keisei Sowa[2], and Elisabeth Lojou[1]
(CNRS[1], Kyoto Univ. Agriculture[2], Kyoto Univ.[3])

１．目的

マルチ銅オキシダーゼ（MCO）は，酸素の 4 電子還元を触媒し，電極反応と共役して直接電子移動（DET）型酵素電極反応を進行する．特に，MCO の 1 つである Cu efflux oxidase（CueO）は，高い DET 型活性を有する一方，生体内では Cu^{+}を Cu^{2+}へと酸化することで，活性酸素種から生体組織を保護する役割を担っている．また，CueO の溶液活性は，Cu^{2+}を添加することで上昇することが知られているが [1]，電極触媒活性に対する Cu^{2+}の影響は未だ十分に評価されていない．そこで本研究では，CueO の DET 型酵素電極反応における Cu^{2+}添加効果の検証および速度論的解析を試みた．

２．実験

CueO は，正に帯電した電極上で配向が制御され，DET 型反応が促進される [2]．そこで，グラッシーカーボン（GC）電極表面に，NH_2 修飾カーボンナノチューブ（CNT-NH_2）の *N*-メチル-2-ピロリドン分散液を滴下・減圧乾燥することで，CNT-NH_2 修飾 GC 電極を作製した．次に，本電極上に CueO を修飾した電極を作用極とし，0.1 M 酢酸緩衝液（pH 5.0）中，25 °C，4000 rpm の条件で電気化学測定を行った．

３．結果および考察

CueO は，CNT-NH_2 修飾 GC 電極上で明瞭な DET 型酸素還元触媒波を示した（図 1，黒破線）．次に，0.5 mM $CuSO_4$ を添加すると，過電圧の増大に伴って触媒電流が減少した（図 1，赤実線）．一方，酸化的条件では触媒能が再生したことから，Cu^{2+}は CueO の DET 型反応を可逆的および還元的に不活性化することが示唆され，溶液反応とは異なる挙動が確認された．

本不活性化／再活性化現象について，可逆一次反応をモデルとして電流時間曲線を速度論的に解析したところ，不活性化速度定数（k_I）および再活性化速度定数（k_A）について次の結果が得られた．

（1）k_I は Cu^{2+}濃度に比例して増大する一方，k_A は Cu^{2+}濃度に依存せず一定の値を示した．

（2）k_I，k_A ともに電位に対して直線自由エネルギー関係を示した．

以上の結果より，本還元的不活性化現象について，①Cu^{2+}が酵素に配位結合，②配位した Cu^{2+}が電極由来の還元力によって還元，③配位部位の大きな構造変化に伴って酵素が失活，という反応機構を推察した．

講演では，他の MCO（CueO のヘリックス欠損変異体，*Bacillus pumilus* 由来ビリルビンオキシダーゼ）の結果についても議論する．

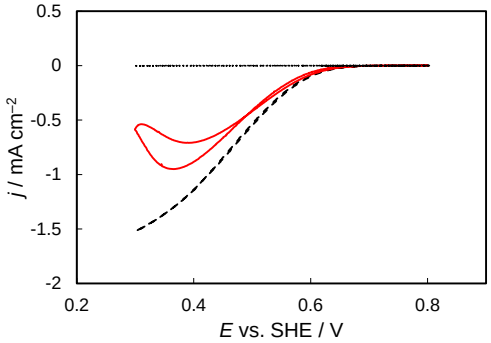


図 1　CueO による DET 型 O_2 還元
（掃引速度：5 mV s^{-1}）
点線：background（Ar 雰囲気）
黒破線：$CuSO_4$ なし（O_2 雰囲気）
赤実線：+ 0.5 mM $CuSO_4$（O_2 雰囲気）

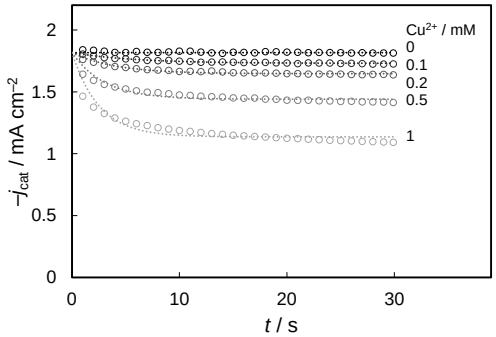


図 2　Cu^{2+}依存性還元的不活性化の速度論解析
（O_2 雰囲気，E = 0.35 V）
丸印：実験値
点線：フィッティング曲線

(1) S.A. Roberts et al. *J. Biol. Chem.* 278 (2003) 31958.
(2) T. Adachi et al. *Electrochemistry* 88 (2020) 185.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

10:00 〜 10:15 (2022年3月15日(火) 08:45 〜 10:15 S5)

[1D01-05-6add] 学生講演　個別質疑応答

©公益社団法人 電気化学会

S5会場 | S5.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:長峯 邦明(山形大学)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 12:00 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[1D06(学生講演)] 有限要素法によるグルコースセンサストリップの電気化学シミュレーション

○水野 真希[1]、ノヤ レーブ[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、辻村 清也[2] （1. 東京理科大学、2. 筑波大学）

10:30 ～ 10:45

[1D07(一般講演)] Small Angle X-Ray Scattering Analysis of Common Redox Enzymes – A New Tool for Investigating the Mechanism of Biosensors and Bioelectrochemical Systems

○Loew Noya[1]、三浦 ちか[1]、佐竹 泉紀[1]、小倉 卓[1,2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 日光ケミカルズ株式会社）

10:45 ～ 11:00

[1D08(一般講演)] ミネラリゼーションペプチドにより合成された金ナノ粒子の触媒活性

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

11:00 ～ 11:15

[1D09(学生講演)] 小角 X線散乱法による電解液中のビリルビンオキシダーゼの形態評価

○三浦 ちか[1]、ノヤ レーヴ[1]、小倉 卓[2,3]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学　理工学部、2. 東京理科大学　研究推進機構、3. ニッコールグループ　日光ケミカルズ株式会社）

11:15 ～ 11:30

[1D10(学生講演)] LOx/PDC/ALDHを利用したバイオアノードの電気化学インピーダンス評価

○藤田 紗織[1]、平野 快[1]、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）

11:30 ～ 11:45

[1D11(一般講演)] 藍染め染色液の電気化学的解析と微生物燃料電池への応用

○竹内 道樹[1]、中川 香澄[2]、菊地 真由[3]、宋和 慶盛[3]、松永 桃花[2]、阪本 鷹行[2,4]、安藤 晃規[3]、小川 順[3]、加納 健司[5]、櫻谷 英治[2,4] （1. 京大院農・産業微生物、2. 徳島大院・先端技術、3. 京大院農・応用生命、4. 徳島大・生物資源、5. 京大・産官学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1D06

有限要素法によるグルコースセンサストリップの電気化学シミュレーション

○水野 真希[1], Noya Loew[1], 渡辺 日香里[1], 四反田 功[1,2], 板垣 昌幸[1,2], 辻村 清也[3]
(東京理科大[1], 東理大総研院[2], 筑波大[3])

Electrochemical Simulation of Glucose Sensor Strips Using Finite Element Method

Masaki Mizuno,[1] Noya Loew,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki,[1] and Seiya Tsujimura[2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2] University of Tsukuba[3])

1．目的

現在，自己血糖測定可能なグルコースセンサが糖尿病管理のために広く用いられている．その多くは主にメディエータの拡散が律速過程である.一方で，辻村らは，メディエータとして一般的なフェリシアン化物やフェロセン誘導体よりも，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るグルコースセンサの作製が可能であると報告した [1]．基質の拡散が律速であることによって，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センサを開発できる．しかし,グルコース拡散律速型のセンサの電極表面における基質およびメディエータの拡散プロファイルについての詳細な評価は行われていない. Loew らはこれまでにバイオセンサの基質およびメディエータの二重拡散を考慮した有限要素法を用いたシミュレーションによって基質・メディエータの拡散プロファイルを評価してきた [2]．そこで，本研究では既報 [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い，電極付近での各物質の濃度プロファイルを評価した．

2．実験

既報のグルコースセンサストリップは，金電極を作用極としている．作用極上にはキノリン-5,8-ジオンと FAD-GDH(フラビンアデニンジヌクレオチド依存型グルコース脱水素酵素)が乾燥状態で乗っている [1]．測定は，ストリップ中に溶液が浸透しはじめてからすぐにクロノアンペログラムを測定している．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，グルコース濃度 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．

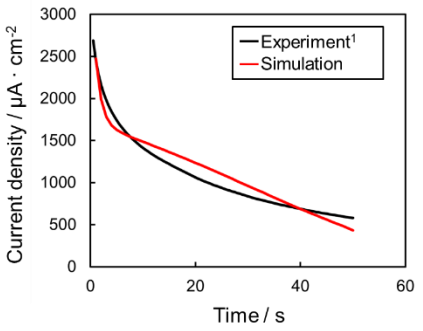


Fig. 1 Comparison of chronoamperograms in experiment and simulation

3．結果および考察

図 1 にシミュレーションと実験 [1] で得られたクロノアンペログラムの比較を示す．実験の際にはメディエータと酵素が電極上に乾燥された状態で保持されている．これを考慮し，シミュレーションでは初期状態でメディエータと酵素が，溶液中に均一に溶けておらず電極付近にのみに溶解していると仮定したところ，実験結果とシミュレーションで得られた電流時間曲線の概形がほぼ一致した．図 2 に，基質とメディエータ還元体の濃度プロファイルの時間変化を示す．メディエータ還元体の拡散層は電極付近のみで形成し，時間変化に伴いほぼ変化しない．一方，基質の拡散層厚は時間とともに増加している．この結果から，クロノアンペロメトリにおいて電流値は基質の拡散に制御されていることがわかる．

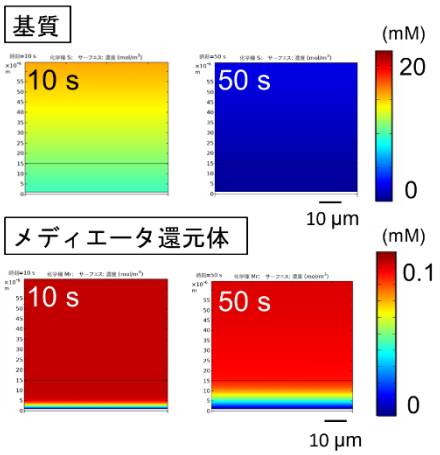


Fig. 2 Concentration profiles of substrate and reduced mediator at 10 s and 50 s.

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D07

Small Angle X-Ray Scattering Analysis of Common Redox Enzymes – A New Tool for Investigating the Mechanism of Biosensors and Bioelectrochemical Systems

○LOEW, Noya[1]，三浦 ちか[1]，佐竹 泉紀[1]，小倉 卓[1]，渡辺 日香里[1]，四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]（理科大[1]，日光ケミカルズ[2]）

Small Angle X-Ray Scattering Analysis of Common Redox Enzymes – A New Tool for Investigating the Mechanism of Biosensors and Bioelectrochemical Systems

Noya Loew,[1] Chika Miura,[1] Mizuki Satake,[1] Taku Ogura,[1,2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo Univ. of Science[1], Nikko Chemicals[2])

１．目的

Structural information of enzymes is helpful in several ways for the understanding and optimization of biosensors and bioelectrochemical systems. Knowledge of the nature and position of amino acids comprising specific enzymes has helped with understanding the details of the reaction mechanism as well the access mechanism of substrates to the active center, and has led to improved immobilization strategies. Due to its potential to yield high-resolution information, X-ray crystallography is the standard method to obtain these structural data. However, the nature of X-ray crystallography requires the enzymes to be statically fixed into a crystal lattice, and any information on flexible or intrinsically disordered domains is lost. With small angle X-ray scattering (SAXS), low-resolution structural information of proteins in solution can be obtained without special sample preparation[1]. Thus, SAXS provides structural data of enzymes in their “native” state as well as information on flexible or disordered domains. Furthermore, SAXS can be used to study the structural changes in response to different environments, such as pH, the presence of stabilizing or destabilizing agents, or reducing and oxidizing environments.

As proteins in solution are oriented randomly, SAXS experiments measure the average scattering, and the data is recorded as average intensity versus scattering radius. *Ab initio* modeling programs have been developed, which reconstruct the overall shape of the average particle from the scattering data[2,3]. Such *ab initio* modeling is especially useful in cases where little other structural data is available. Other programs refine high-resolution models obtained by X-ray crystallography using SAXS data and result in high-resolution models that are more congruent with the state of the protein in solution[4,5].

SAXS experiments are often carried out with synchrotron X-ray sources, such as at Spring-8, where the risk of the high-energy beams damaging the sample has to be considered. Furthermore, availabilities at synchrotrons are limited. In recent years, laboratory scale SAXS devices have become available, that work with x-ray beams of an intensity that minimizes potential damage to the sample, while maintaining a high enough signal-to-noise ratio to achieve reliable SAXS data.

In this study, we analyze common redox enzymes in different conditions relevant to the construction and operation of biosensors and bioelectrochemical systems using SAXS.

２．実験

Solutions of commercially available common redox enzymes, such as glucose oxidase (*Aspergillus niger*, Sigma), and bilirubin oxidase (*Myrothecium verrucaria*, Amano enzyme) were inserted into glass capillaries and sealed. SAXS data was recorded with a Xeuss 3.0 (Xenocs SAS) and analyzed with the ATSAS analysis suite[6].

３．結果および考察

Structure changes of the enzymes between air saturated buffer and argon saturated buffer in presence of substrate or mediator indicate that the enzymes change their conformation between an “open” and a “closed” conformation depending on their redox state.

(1) A. G. Kikhney, and D. I. Svergun, *FEBS Lett.* **589**, 2570 (2015).
(2) V. V. Volkov, and D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **36**, 860 (2003)
(3) D. Franke, and D. I. Svergun, *J. Appl. Cryst.* **42**, 342 (2009).
(4) A. Panjkovich, and D. I. Svergun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 5707 (2016).
(5) M. C. Pillon, and A. Guarné, *Biochim. Biophys. Acta Proteins Proteom.* **1865**, 1623 (2017).
(6) D. Franke, M. V. Petoukhov, P. V. Konarev, et al. *J. Appl. Cryst.* **50**, 1212 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D08

ミネラリゼーションペプチドにより合成された金ナノ粒子の触媒活性

○桐木友花[1]，田中祐圭[1]，大河内美奈[1]（東工大[1]）

Catalytic activity of gold nanoparticles synthesized by biomineralization peptide

Yuka Kiriki,[1] Masayoshi Tanaka,[1] and Mina Okochi[1] (Tokyo Institute of Technology.[1])

１．目的

金ナノ粒子(AuNPs)は、サイズや大きさ、表面分子などを調節することで反応特性を制御可能であり、他の遷移金属と比較して高い化学選択性および位置選択性を示す触媒として注目されている。また生物は、骨や歯に代表されるように形態制御された無機鉱物を温和な条件下で生成することで知られる。このバイオミネラリゼーションプロセスを理解し模倣することで、機能性 AuNPs を環境負荷のかからないグリーンな条件で合成制御可能となると期待されている。当研究グループはこれまでに、多種多様なペプチド配列の中から AuNPs のグリーン合成に資するペプチドライブラリーを取得し、配列に応じて様々なサイズや形状の AuNPs を合成できることを示してきた[1, 2]。本研究では、ペプチドを用いて合成された AuNPs の中でも、特にサイズの小さい、粒径 2 nm 程度の AuNPs に着目し、この高い比表面積をもつ AuNPs による触媒活性を評価した。

２．実験

これまでに同定したペプチド 3 種類(G1, G2, G3)を用いて粒径 2 nm 程度の AuNPs を合成し、4 ニトロフェノール還元反応、メチルオレンジ分解反応における触媒活性を評価した。

4 ニトロフェノール還元反応では、$NaBH_4$ 溶液(20 mM, 196 µl)に 4 ニトロフェノール溶液(15 mM, 2 µl)、AuNPs 溶液(Au : 0-32 µg/ml, 2 µl)を順次添加し、溶液の吸収スペクトルを時間経過とともに測定した。4 ニトロフェノールに由来する 400 nm における吸光度から $\ln(C_0/C_t)$ (C_0, C_t はそれぞれ時間 0, t での 4 ニトロフェノール濃度)を時間 t に対してプロットし、疑似一次速度式から反応速度定数 k_{app} を算出した。さらに、他の様々な濃度の AuNPs を触媒として用いて同条件で実験を行い、k_{app} を算出し、Au 濃度に対してプロットすることで触媒に固有の触媒定数 K_1 を算出した。メチルオレンジ分解反応においても、$NaBH_4$ 溶液(100 mM, 196 µl)にメチルオレンジ溶液(5 mM, 2 µl)、AuNPs 溶液(Au : 0-16 µg/ml, 2 µl)を順次添加し、同様の手順で実験を行い、メチルオレンジに由来する 465 nm における吸光度を測定することで、k_{app}，K_1 を算出した。

３．結果および考察

4 ニトロフェノール還元反応、メチルオレンジ分解反応における溶液の吸光度変化から、ペプチドを用いて合成されたサイズの小さい AuNPs を触媒として添加したところ、AuNPs を添加しない場合に比べ、反応が著しく速く進み、AuNPs が触媒作用を有することが観察された。また、$\ln(C_0/C_t)$対 t のプロットが直線関係を示し、疑似一次速度式に即して反応が進行していることが観察され、直線の傾きからそれぞれの条件における k_{app} が算出された。さらに、k_{app} が Au 濃度に比例していることが確認され、G1, G2, G3 で合成した AuNPs における触媒固有の触媒定数 K_1 をそれぞれ算出し、既報の化学合成による AuNPs と比較した。例えば、メチルオレンジ分解反応において、G1 で合成した AuNPs($K_1 = 2.11\times10^{-5}$ s^{-1}・mg^{-1})は、アスコルビン酸で合成された AuNPs($K_1 = 3.99\times10^{-6}$ s^{-1}・mg^{-1})[3] と同等の値を示すことが確認された。これによりペプチドによって合成制御された AuNPs の触媒としての可能性が示された。今後、異なるアミノ酸配列のペプチドによって合成された AuNPs の触媒活性への影響を詳細に評価する。

(1) M. Tanaka, Y. Takahashi, L. Roach, K. Critchley, S. D. Evans, and M. Okochi, *Nanoscale Adv.* **1**, 71-75 (2019).
(2) M. Tanaka, M. Hayashi, L. Roach, Y. Kiriki, T. Kadonosono, T. Nomoto, N. Nishiyama, J. Choi, K. Critchley, S. D. Evans, and M. Okochi, *Acta Biomater*. **9**, 519-531 (2021).
(3) S. Ye, F. Benz, M. C. Wheeler, J. Oram, J. J. Baumberg, O. Cespedes, H. K. Christenson, P. L. Coletta, L. J. C. Jeuken, A. F. Markham, K. Critchley, and S. D. Evans, *Nanoscale*. **8**, 14932-14942 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D09

小角 X 線散乱法による電解液中のビリルビンオキシダーゼの形態評価

○三浦 ちか [1]，Noya Loew [1]，小倉 卓 [2,3]，渡辺 日香里 [1]，四反田 功 [1,2]，板垣 昌幸 [1,2]
（東理大理工 [1]，東理大総研院 [2]，日光ケミカルズ [3]）

Morphological evaluation of bilirubin oxidase in electrolyte solution by small angle X-ray scattering
Chika Miura,[1] Noya Loew,[1] Taku Ogura,[2,3] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1,2] Masayuki Itagaki,[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] RIST TUS,[2] Nikko Chemicals Co. Ltd.[3])

１．目的

我々は，多孔質炭素材料を印刷した汗中の乳酸や尿中の糖から発電するバイオ燃料電池について報告してきた [1,2]．バイオ燃料電池の出力と安定性はアノード側に十分な燃料が供給できる場合，カソードの性能によって決まる．カソードの性能向上のためには，カソード還元酵素であるビリルビンオキシダーゼ(BOD)の溶液内および炭素材料表面における形態について詳細に評価する必要がある．従来，BOD の形態については，結晶化酵素を用いた解析が用いられてきた [3]．しかし，溶液内での酸化還元による形態変化などを評価した研究例はほぼない．そこで本研究では，小角 X 線散乱法(SAXS)を用いて，バイオ燃料電池に用いられる電解液中における BOD の形態について評価した．また，酸素存在下やメディエータ存在下における BOD の酸化還元に伴う形態変化について検証した．本要旨では，電解液中の BOD の形態変化を SAXS で評価した結果について述べる．

２．実験

SAXS 装置は 1～300 nm サイズの分子レベルの構造体情報が得られる Xenocs 社の Xeuss 3.0 を使用した．SAXS とは小さい角度領域の散乱 X 線を観測しナノスケールの構造解析を行う手法で，物質中の電子密度分布情報を通じてサイズや形状，平均構造がわかる．ソフトウェアには ATSAS を用い，BOD の結晶モデルと SAXS のデータを用いて，タンパク質の内部の構造や形状を推定した．

10 mM リン酸緩衝液に BOD を溶かし，10, 20, 50, 100 mg/mL の BOD 溶液を作製した．さらに，アルゴン雰囲気下で，別の 10, 20, 50, 100 mg/mL の BOD 溶液と，10 mM リン酸緩衝液で作製した 50 mM の ABTS 溶液を混合した．それぞれを SAXS 測定用キャピラリーに充填し，ディテクター距離 1000，測定時間 600 秒で SAXS 測定を行った．なお，BOD のみを含む溶液中では BOD は酸化体として存在し，ABTS と混合した場合には主に還元体として存在していると考えた．解析は protein data bank の BOD の 6IQZ モデル [3] を用いてフィッティングし，BOD の酸化体と還元体で比較検討を行った．

３．結果および考察

Figure 1 にフィッティング結果を示した．(a)と(b)を比べると，(b)の T1 銅の周りに対して(a)の T1 銅の周りに隙間ができていることがわかる．これは，T2/T3 銅サイトで酸素の還元が起こると，T1 銅が Cu^{+}から Cu^{2+}になり，その後 ABTS が存在する(b)では T1 銅は Cu^{+}になるが，ABTS のない(a)では T1 銅は Cu^{2+}のままで，周りのヒスチジンはじめプラスチャージのアミノ酸と反発し，隙間ができている，もしくは対アニオンが Cu^{2+}に近づいてくることで隙間ができていると考えられる．

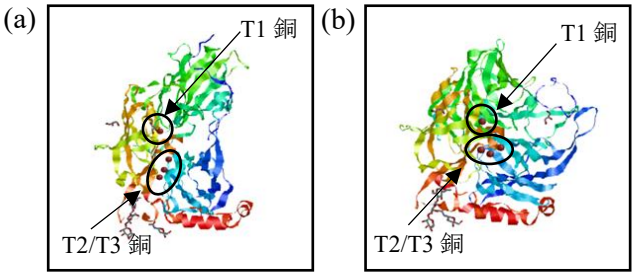


Fig. 1 Structure of BOD (6IQZ) refined using SAXS data. (a) oxidized BOD, (b) reduced BOD

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．

参考文献

(1) I. Shitanda, Y. Morigayama, R. Iwashita, H. Goto, T. Aikawa, T. Mikawa, Y. Hoshi, M. Itagaki, H. Matsui, S. Tokito, and S. Tsujimura, *J. Power Sources* **489**, 229533 (2021).
(2) I. Shitanda, Y. Fujimura, S. Nohara, Y. Hoshi, M. Itagaki, and S. Tsujimura, *J. Electrochem. Soc.* **166**, B1063 (2019).
(3) M. Akter, T. Tokiwa, M. Shoji, K. Nishikawa, Y. Shigeta, T. Sakurai, Y. Higuchi, K. Kataoka, and N. Shibata, *Chem. Eur. J.* **24**, 18052 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D10

LOx/PDC/ALDH を利用したバイオアノードの電気化学インピーダンス評価

○藤田 紗織[1], 平野 快[1], 美川 務[2], 渡辺 日香里[1], 四反田 功[1,3], 板垣 昌幸[1,3]
(東理大理工[1], 理研[2], 東理大総研院[3])
Electrochemical impedance evaluation of bioanode fabricated by LOx/PDC/ALDH
Saori Fujita[1], Kai Hirano[1], Tsutomu Mikawa[2], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1,3] and Masayuki Itagaki[1,3]
(Tokyo University of Science,[1] RIKEN,[2] RIST TUS[3])

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．LOx/PDC/ALDH を利用した反応系は，3 つの酵素系を利用して，乳酸からピルビン酸への 2 電子酸化反応とアセトアルデヒドから酢酸への 2 電子酸化反応の計 4 電子反応を利用している[4]．本研究では，LOx/PDC/ALDH の電極特性を，電気化学インピーダンスによって詳細に解析した．

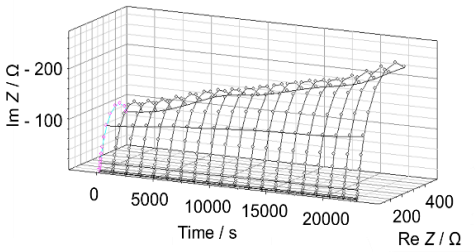


Fig. 1 3D Impedance Spectrum of LOx bioanode at -100 mV vs. Ag/AgCl

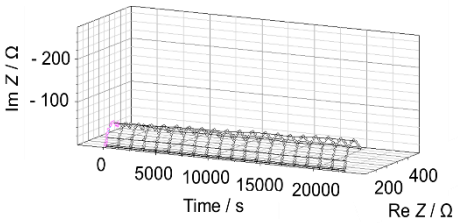


Fig. 2 3D Impedance Spectrum of LOx/PDC/ALDH bioanode at -100 mV vs. Ag/AgCl

2．実験

MgO 鋳型炭素を含むインクをカーボンクロスに浸し，60 ℃で 48 h 乾燥させ，作用極とした．次に，100 mM 1,2-ナフトキノンを含むアセトニトリル溶液を電極に 25 μL 滴下した後，LOx 50 U, PDC 3000 U, ALDH 2000 U を含む溶液を 75 μL 電極に滴下し，酵素修飾電極とした．測定は 200 mM 乳酸を含む 1 M リン酸緩衝液中で 3 電極系にて行った．参照極は飽和 KCl/Ag/AgCl 電極，対極には白金線を用いた．測定電位は-100 mV, -75 mV vs. Ag/AgCl とした．電位振幅は 10 mV，周波数範囲は 10 kHz～1 mHz として 3D インピーダンス測定を行った．

3．結果および考察

図 1 に LOx 修飾電極，図 2 に LOx/PDC/ALDH 修飾電極の 3D インピーダンススペクトルを示した．LOx/PDC/ALDH 修飾電極は LOx 修飾電極と比較して，容量性半円が小さいことがわかった．また，LOx 修飾電極では時間経過とともに容量性半円が大きくなった．図 3 には，インピーダンススペクトルから求めた電荷移動抵抗 R_{ct} の時間変化を示した．これより，LOx/PDC/ALDH 修飾電極は，LOx 修飾電極と比較して R_{ct} が小さく，電極の時間安定性が優れていることがわかった．

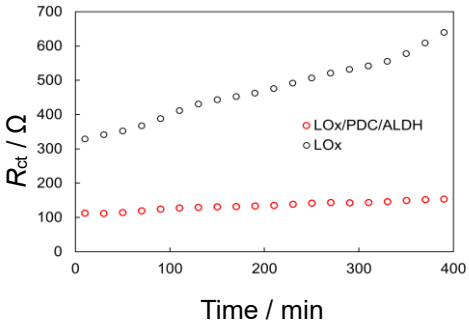


Fig. 3 Time dependency of charge transfer resistance R_{ct}

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．

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D11

藍染め染色液の電気化学的解析と微生物燃料電池への応用

○竹内道樹[1]，中川香澄[2]，菊地真由[3]，宋和慶盛[3]，松永桃花[4]，阪本鷹行[2,4]，
安藤晃規[3]，小川　順[3]，加納健司[5]，櫻谷英治[2,4]
（京大院農・産業微生物[1]，徳島大院・先端技術[2]，京大院農・応用生命[3]，
徳島大・生物資源[4]，京大・産官学[5]）

Electrochemical analysis and application to microbial biofuel cells of *Aizome*, indigo-dye fermenting suspension
Michiki Takeuchi,[1] Kasumi Nakagawa,[2] Mayu Kikuchi,[1] Keisei Sowa,[1] Momoka Matsunaga,[2] Takaiku Sakamoto,[2] Akinori Ando,[1] Jun Ogawa,[1] Kenji Kano,[1] and Eiji Sakuradani[2] (Kyoto Univ.,[1] Tokushima Univ.[2])

１．目的

日本の伝統的な染色法である藍染めは，高アルカリ条件下のインジゴ還元というユニークな微生物機能が利用されている．水に不溶性のインジゴは，微生物により還元されることで，水に可溶なロイコインジゴ（還元型インジゴ）へと変換される．種々のインジゴ還元微生物は報告されているものの，インジゴ還元メカニズムの詳細は不明であった．本研究では，藍染め染色液におけるインジゴ還元メカニズムの解析を行い，さらに，微生物燃料電池としての性能の評価を行った．

２．実験

藍染め染色液より，嫌気性細菌用培地の GAM 培地（pH 10.0）を用いて，インジゴ還元菌を単離・取得した．取得した菌株をインジゴ反応液（1 mM インジゴ，100 mM $NaHCO_3$-Na_2CO_3 buffer）と反応させ，生成したロイコインジゴ量を比較することで，インジゴ還元能を評価した．最もインジゴ還元活性が高かった *Enterococcus* sp. K2-3′を用いて，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定により，電子供与体の検討を行った．インジゴが水に不溶であり，電極との反応が困難であったため，インジゴと同等の酸化還元電位を有するメチルビオロゲン（MV）を電子受容体として用いた．

また，藍染め染色液を利用した微生物燃料電池の構築を検討した．藍染め染色液には，メディエーターとなるインジゴが既に含まれているため，外部から人工的なメディエーターを添加することなく，微生物燃料電池の構築が可能である．アノードにカーボンフェルト電極，カソードにガス拡散型白金メッシュ電極を用いて，微生物燃料電池を構築し，電池特性を評価した．

３．結果および考察

Enterococcus sp. K2-3′を用い，MV に対する電子供与体の検討を行ったところ，アセトアルデヒドが電子供与体であることがわかった（図）[1]．また，還元型 MV がメディエーターとして機能することで，アセトアルデヒドがエタノールへと還元されることもわかった．藍染め染色液において，染色能を維持するために日本酒が加えられることから，藍染め染色液中の微生物は，日本酒由来のエタノールをアセトアルデヒドへと変換した後，生成したアセトアルデヒドを電子供与体として用いて，インジゴを還元していると推定された．

藍染め染色液を用いた微生物燃料電池の電池特性を評価した結果，開回路電圧は 0.6 V，最大出力密度は 32 μW cm^{-2} であった．また，最大出力が得られる条件で，連続稼働安定性を評価したところ，アノード性能の劣化により出力密度は 30 分で急激に低下した．一方で，開回路電圧の安定性を評価したところ，アノード電位は 2 日間安定であった．しかし，2 日後には，蒸発による液面低下によりカソードの性能が劣化したため，開回路電圧は初期値より約 80 mV 減少した．性能の向上には電極の検討などが必要であるが，藍染め染色液を用いた微生物燃料電池の構築に初めて成功した[2]．

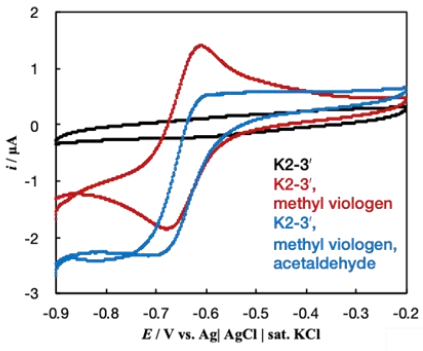


図　MV をメディエーターとして用いた *Enterococcus* sp. K2-3′ によるアセトアルデヒドの触媒的酸化還元反応

(1) K. Nakagawa, et al, *J. Electrochemistry* **89**, 25 (2020).
(2) M. Kikuchi, et al, *Catalysts* **11**, 1080 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション3(一般講演)

座長:井上 久美(山梨大学)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:45 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[1D12(一般講演)] Repを利用した DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体の構築

○三重 正和[1]、本間 彩花[1]、西田 慶[1]、小畠 英理[1] （1. 東京工業大学）

13:00 ～ 13:15

[1D13(一般講演)] Olfactory receptor derived peptide-based graphene field effect transistor sensor for highly sensitive limonene detection

○Rungreungthanapol Tharatorn[1]、本間 千柊[1]、田中 祐圭[1]、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）

13:15 ～ 13:30

[1D14(一般講演)] インドキシル硫酸検出電極の構築とラット腸管内におけるインドキシル硫酸動態の解析

○藤田 恭子[1]、野中 大誠[1]、市田 公美[1] （1. 東京薬科大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1D12

Rep を利用した DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体の構築

○三重正和，本間彩花，西田慶，小畠英理（東工大）

Construction of nanostructures with DNA-protein hybrid molecules conjugated by Rep
Masayasu Mie, Ayaka Homma, Kei Nishida and Eiry Kobatake (Tokyo Tech)

１．目的

近年，DNA は遺伝情報の伝達物質としてのみならず，バイオマテリアル材料としても注目されている．中でもボトムアップ的に構築可能な DNA ナノ構造体は，バイオセンシングや Drug Delivery System 担体など様々な分野において研究が進んでいる．しかしながら，DNA のみからなるナノ構造体に高度な機能を持たせることは困難である．この構造体に高度な機能を付与するためには，機能性タンパク質を導入し，DNA-タンパク質ハイブリッドナノ構造体とする必要がある．これまでに当研究室では，ウイルス等の複製開始タンパク質（Rep）が，その認識配列を有する一本鎖 DNA（ssDNA）と共有結合する特性を利用した DNA-タンパク質ハイブリッド分子構築法を開発した [1,2]．この手法では，官能基を修飾した DNA と目的タンパク質を化学結合する従来法と異なり，目的タンパク質と Rep の融合タンパク質を構築し，Rep 認識配列を有する ssDNA と混合することにより，DNA の修飾を必要とせずに簡便に DNA-タンパク質ハイブリッド分子の構築が可能である (Fig.1A)．本研究では，この手法を用いて作製した DNA-タンパク質ハイブリッド分子を四面体 DNA ナノ構造体に導入し，DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体の構築が可能であるか検討を行った (Fig.1B)．

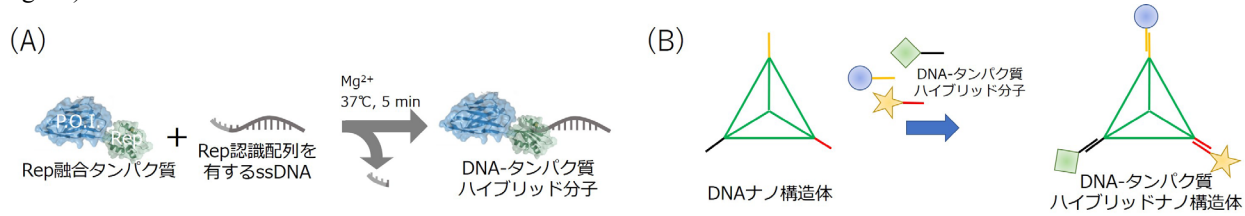


Fig. 1 (A)Rep を利用した DNA-タンパク質ハイブリッド分子構築法 (B)本研究の概念図

２．実験

はじめにマウス IgG を特異的に認識する Nanobody と PorcinCircoVirus2 (PCV2) 由来 Rep の融合タンパク質 (Nanobody-Rep) の発現プラスミドを構築し，大腸菌発現系を用いて発現・精製を行った．精製後，構築した融合タンパク質が，その抗体結合能と DNA 結合能を保持しているかを評価した．同様に，当研究室において構築した NanoLuc と Rep の融合タンパク質 (NanoLuc-Rep) の発現･精製を行い，その機能を評価した．四面体 DNA ナノ構造体は，既に報告されている配列を参考に構築し，電気泳動により四面体構造が形成されていることを確認した．構築した DNA ナノ構造と，その各頂点から伸びた ssDNA と相補的な配列を有する DNA-タンパク質ハイブリッド分子を混合した後，DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体の形成を電気泳動により評価した．

３．結果および考察

四面体 DNA ナノ構造の各頂点に DNA-タンパク質ハイブリッド分子の ssDNA と相補的な配列をそれぞれ有する DNA ナノ構造体を構築した．得られた DNA ナノ構造体と DNA-タンパク質ハイブリッド分子を混合した後，電気泳動を行った．DNA およびタンパク質の染色を行ったところ両者でみられるバンドの位置が一致した．この結果から，DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体が構築できたことが示唆された．さらに，Nanobody-Rep および NanoLuc-Rep を提示したナノ構造体とマウス IgG を混合した後に電気泳動を行ったところ，IgG の結合に依存したバンドのシフトが観察された．以上の結果から，Rep を利用して構築した DNA-タンパク質ハイブリッド分子を用いて，タンパク質を目的位置に提示した DNA-タンパク質ハイブリッド分子ナノ構造体の構築が可能であること示された．

(1) Y. Mashimo, H. Maeda, M. Mie and E. Kobatake, *Bioconjugate Chem*. **23**, 1349 (2012)
(2) M. Mie, T Niimi, Y. Mashimo and E. Kobatake, *Biotechnol. Lett*. **41**, 357 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D13

Olfactory receptor derived peptide-based graphene field effect transistor sensor for highly sensitive limonene detection

○Rungreungthanapol Tharatorn (D2)[1]、本間 千柊[1]、田中 祐圭[1]、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）

Tharatorn Rungreungthanapol (D2)[1], Chishu Homma[1], Masayoshi Tanaka[1], Yoshiaki Sugizaki[2], Atsunobu Isobayashi[2], Yuhei Hayamizu[1] and Mina Okochi[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Toshiba corporation)

1. Objective

Volatile organic compounds (VOCs) are the fundamental elements of odors and have been targeted in various applications. The development of VOC sensor mimicking the property of olfactory receptor (OR) is highly demanded. However, the usage of whole OR protein as target recognition probe is still problematic due to their complicated preparation process. Therefore, this study aims to develop a novel biosensor using small peptide molecule with OR-like property for the detection of limonene, the major VOC from citrus, by employing an array-based peptide screening technique coupled with graphene field effect transistor (GFET).

2. Experiments

Limonene binding peptide was isolated from a portion of olfactory receptor (OR) found in fruit fly, which can precisely detect limonene in nature[1]. The library of short peptides designed from OR was synthesized on cellulose membrane and utilized for the binding assay with limonene solution (Figure 1A). The limonene binding peptide was selected by the evaluation of limonene binding capability using Gas chromatography-Mass spectrometry (GC-MS). The isolated peptide was functionalized onto GFET and the limonene detection was evaluated.

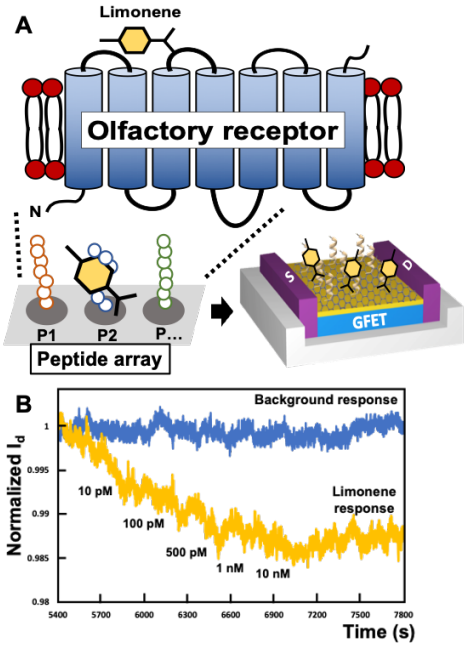


Fig. 1. (A) Screening of limonene binding peptide from OR and (B) GFET real-time signal from limonene detection

3. Results and Discussion

From the binding assay between 64 different peptides and limonene, a peptide, named to P3, was selected as the best limonene binding peptide. The P3 peptide conjugated with a reported graphene binding peptide was simply immobilized onto the GFET sensor via a single step self-assembly[2]. The limonene detection was demonstrated by monitoring the real-time responses using the peptide functionalized GFET. As limonene containing solution was introduced, the drain current (I_d) rapidly decreased with the concentration dependent manner as shown in Figure 1B. A Langmuir isotherm model was utilized to investigate a binding kinetics between P3-GFET sensor and limonene. The linear detection was ranged from 1 pM to 1 nM with the dissociation constants (K_d) as low as 161 pM. Finally, P3-GFET sensor displayed its specificity with the highest response amplitude for limonene, while it showed relatively small signal for other small molecules and VOCs such as hexane, benzaldehyde and menthol. In conclusion, a novel peptide probe for limonene sensing was isolated from a series of peptide designed from OR using a peptide array-based screening technique. The peptide functionalized GFET sensor showed a rapid, sensitive and selective limonene detection property. The VOC sensor could be utilized for various applications including quarantine, environmental monitoring and breath-based diagnosis in the future.

(1) A. Barbosa, *et al*. Trends Biotechnol. **36**, 1233-1258 (2018).
(2) P. Li, *et al*. ACS Appl Mater. Interfaces. **11**, 20670-20677 (2019).

Acknowledgement
This work was supported by the Cabinet Office (CAO), Cross-ministerial Strategic Innovation Promotion Pro- gram (SIP), “Intelligent Processing Infrastructure of Cyber and Physical Systems” (funding agency: NEDO).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D14

インドキシル硫酸検出電極の構築とラット腸管内におけるインドキシル硫酸動態の解析

○藤田恭子，野中大誠，市田公美（東薬大薬）

Development of detection electrode and analysis for indoxyl sulfate dynamics in rat intestine

Kyoko Fujita, Taisei Nonaka and Kimiyoshi Ichida (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

１．目的

インドキシル硫酸は低分子型の尿毒症物質の一つであり、通常は腎臓から尿中に排泄されるが、腎不全では血清インドキシル硫酸濃度が顕著に増加する。近年、腎臓以外のインドキシル硫酸の排泄経路として腸管に存在するトランスポーターの可能性に関して報告があるが、詳細はまだ明らかになっていない。腸管は尿酸やインドキシル硫酸などの尿毒症物質の腎外排泄経路として関心が集まるが、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排泄動態のリアルタイム測定について報告した。本研究では、ターゲット分子をインドキシル硫酸とし、先行研究で用いた電極では困難であった尿酸応答との分離検出を可能にする電極構築を行った。さらに作成した電極を用いて、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インドキシル硫酸排泄動態の測定を行った。

２．実験

直径 0.2 ㎜の金線をフレーム処理し、結晶面を制御した。この電極を 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。インドキシル硫酸検出電位においてアンペロメトリック測定を行うことで、腸管内に排泄されたインドキシル硫酸の濃度変化に伴う電流値変化を経時的に測定した。また、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経時的に電流値を測定した。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、+0.3V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。+0.5Vにおいて1.0μg/mlのインドキシル硫酸濃度変化を1.4E-6Aの電流値変化として検出可能であった。SAM修飾電極を用いて、尿酸、インドキシル硫酸を定量・分離検出可能であることを確認した。

ラット腸管内におけるインドキシル硫酸排泄動態について、作成した2-メルカプトベンズイミダゾールSAM修飾電極を用いて+0.5Vにおけるアンペロメトリー測定を行った。健常ラットのSham群および生理食塩水を静脈投与した群（i.v. Saline）では電流値変化は観測されず、腸管内のインドキシル硫酸排泄は確認されなかった。一方、インドキシル硫酸を静脈投与した群(i.v. IS)では投与後の電流値増加が観測され、腸管内へのインドキシル硫酸の排泄が示唆された(Fig. 1)。5/6腎臓摘出ラット（Nx）の腸管におけるインドキシル硫酸排泄動態について、同様にアンペロメトリー測定を行った。その結果、経時的なインドキシル硫酸濃度の増加が確認され、Sham群と比較して有意差も確認された。この結果から腎機能低下によって腸管へのインドキシル硫酸排泄が亢進していることが示された。

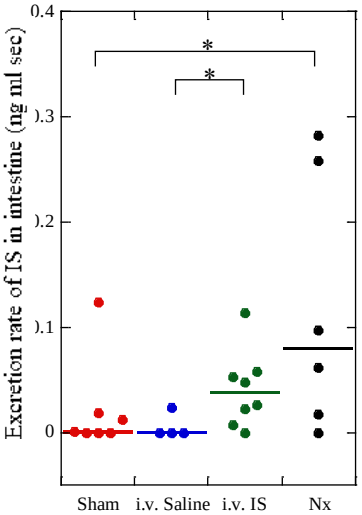


Fig.1 Secretion rate of indoxyl sulfate (IS) in the intestinal closed loop of the sham group, i.v. saline group, i.v. IS group, and 5/6 nephrectomized rat (Nx) group.

(1) K. Fujita, H. Yamada, M. Iijima, K. Ichida, *PlosOne* (2019) 14, 1-11.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション4(特別講演/一般講演)

座長:大河内 美奈(東京工業大学)、川野 竜司(東京農工大学)

2022年3月15日(火) 13:45 〜 14:30 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[1D15(特別講演)] 生物工学研究会の温故知新〜生物電気化学から生命電子工学への展開〜

○篠原 寛明[1]（1. 富山大学学術研究部（工学系））

13:45 〜 14:15

[1D16(一般講演)] 特別企画　温故知新セミナー　企画趣旨説明と質疑応答

○三重 正和[1]（1. 東京工業大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1D15

生物工学研究会の温故知新～生物電気化学から生命電子工学への展開～

○篠原寛明（富山大学学術研究部工学系）

Developing New Ideas Beased on Study of the Past in Biotechnology Research Group: Development from Bioelectrochemistry to Bioelectronics

Hiroaki Shinohara (Faculty of Engineering, Academic Assembly, Univ. Toyama)

【はじめに】

40 年前、恩師の薫陶のもと、生物電気化学の研究を歩み始めた学生の頃から、いくつかの大学で教員として教育・研究に励みながら、今まで見てきた生物工学研究会の伸展をお話ししたく思います。特に良き恩師、諸先輩、競争相手、後輩、学生たちに恵まれる中、自身の生物電気化学から生命電子工学への研究展開を軸に、本分野に関心ある若い研究者の皆さんに「温故知新」の大切さについて語りたく思います。

【人工光合成、人工神経を目指して】

1980 年、埼玉大の応用化学科で飯田武揚先生のご指導の下、“葉緑体電池”に関する卒業研究で私の研究活動は始まりました。当時、今と違う意味で化石燃料の代替が求められ、“人工光合成”という新しいテーマが輝いていました。良き師、先輩に恵まれ、電気化学の基礎を学び、生物電気化学の世界に入りました。

翌年、筑波大の物質工学系におられた相澤益男先生の下に大学院修士課程から入り、クロロフィル電極で人工光合成の研究を続けました。M1 の終わりごろ、先生がアメリカ出張からいつものように元気になって帰られ、当時 IBM Research Laboratory で研究していたピロールの電解重合を追試してみるように指示され、そこから電気化学ドーピングで導電性と半導性を制御できる導電性高分子の研究もスタートしました。そして、私が博士課程に進学する際、先生が授けて下さったテーマが、“人工神経”でした。隣の研究室の白川英樹先生（2000 年度ノーベル化学賞受賞）より、ポリアセチレンフィルムを供与いただき、有機溶媒中での電気化学還元でアセチルコリンをドーピングし、正電位印加で電気化学脱ドーピングする過程が、神経系における活動電位の到達により神経シナプス前膜から神経伝達物質が放出されるモデルになるだろうというアイデアです。先生の大胆な発想に魅了され、次は、ポリピロール膜へのグルタミン酸アニオンの電気化学ドーピング・脱ドーピングを利用し、水系での人工神経シナプス前膜モデルを作製しようと早速、取り組みました。当時、導電性高分子は軽くて成形し易いバッテリー材料として期待され、研究が進んでいましたが、先生は、私たちに「絶対、電池の研究をするな、人と違うオリジナルな研究をするように」と、この人工神経という、未だに誰もなしていない研究テーマを与えて下さいました。また、相澤先生は、ご自身のアメリカ留学時代のご体験から、“物質変換、エネルギー変換、情報変換”の同時進行性も良くお話し下さいました。酵素を用いる電池は出力が小さいからうまくいかないと考えていたのに、医療に役立つ酵素センサの土台となったのが良い例ということです。相澤先生、碇山先生の薫陶を受けることができ、また学会発表で他大学の優れた先生方、学生たちと触れ合い、多くの刺激を感受して研究モチベーションは自然と上がって行きました。

【細胞機能の計測と制御を目指して】

1985 年、相澤先生の東工大へのご異動に伴い、助手に任用いただいた私は、先生の補助をする形で、後輩にあたる学生たちと導電性高分子を活用する人工神経、酵素センサの研究とともに、細胞機能制御に関する研究も進めるようになりました。下記の酸化還元酵素機能の計測・制御と併せて、正に生物機能を計測・制御するバイオエレクトロニクス研究に入りました。IT0 電極上で培養した動物細胞への定電位印加により、電位に依存して接着能や増殖能に影響が出る発見とその機構の検討は、後輩たちに受け継がれ、私も現在の富山大での須加助教と共同して高電界パルス印加による細胞機能制御の研究につなげています。

【第 3 世代酵素センサ、バイオエレクトロニクス素子の創製を目指して】

現在、実用されている血糖値センサは電子メディエータを用いる第 2 世代の酵素センサですが、1980 年代初めから、酸化還元酵素や金属タンパク質と電極の直接電子移動を図る研究が始まりました。世界的な大先生方から、電子移動プロモータ、電子リレーシステム、分子ワイヤ、電子伝達ペプチドなどの新コンセプトが提案され、一方で、遺伝子組換えによる金属タンパク質の酸化還元電位の調節や酸化還元酵素の基質特異性、触媒反応の制御もできるようになりました。そのような中、私にとっては、1990-1991 年のスイス連邦工科大の Prof. M. Grätzel の下へ留学しての TiO_2 電極へのフラビン補講素の吸着・電子移動研究、さらに 1994 年から岡山大の助教授となり、宍戸昌彦先生と共同させていただいた 4 塩基コドン法による非天然アミノ酸を導入した人工タンパク質の創製研究は、バイオエレクトロニクス素子開発へとつながるものでした。[1)]

この続きは、ぜひ大会当日聴講いただければうれしく思います。正に大先達たちの研究は宝の山であり、若い研究者の皆さんに、温故知新で新しい発想を持ち、大きな発展を成していただきたいと願っています。

1）篠原寛明、月刊「化学工業」、53 (7)、44-51(2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D16

特別企画　温故知新セミナー　企画趣旨説明と質疑応答

大河内美奈[1]，川野竜司[2]，○三重正和[1]（東工大[1]，農工大[2]）

Special session for “developing new ideas based on study of the past”

Mina Okochi,[1] Ryuji Kawano,[2] and Masayasu Mie[1] (Tokyo Tech,[1] Tokyo Univ. of Agric. and Technol.[2])

生物工学研究会では先輩方がなされてきたご研究やご発想などを勉強し、温故知新を実践しながら研究の将来を考える場として、温故知新セミナーを開催しております。

これまで温故知新セミナーでは、生物電気化学を基盤とする生物工学分野をけん引され、大学での職を退かれた後もなお一層のご活躍をされている先生方にご講演をいただいてまいりました。本年度は、これまでと趣向を変えて、いまなお現役大学教員として永きにわたり生物工学研究会を最前線で支えられております富山大学　学術研究部（工学系）教授　篠原寛明　先生　にご講演をお願いいたしました。

篠原先生は、生体分子・細胞の機能制御やセンシングに長年にわたって取り組まれ、生物電気化学から生命電子工学へと研究を展開し、本分野をけん引されてまいりました。その内容は、ITO 電極上での細胞培養における細胞機能の電気的制御から、表面プラズモン共鳴（SPR）を利用した非侵襲で迅速な細胞評価など多岐にわたります。

本セミナーでは篠原先生に、ご自身のご研究の展開のみならず、常に最前線におられたからこそ知り得る当研究会の変遷についてもお話いただければと考えております。また最後の総合討論では、我々後輩へのメッセージに加え、本研究会の在り方など現役の大学教員という立場からご意見をいただき、参加者との質疑応答と合わせて討論を進めたいと考えております。

ぜひ、学生諸子を含め、若い研究者の方々に積極的にご参加いただければ幸いです。

企画担当

大河内　美奈　（東工大）

川野　竜司　（農工大）

三重　正和　（東工大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション5(一般講演)

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 16:15 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[1D17(一般講演)] Evaluation of cytotoxic effect of itaconic acid in yeast cell via electrochemical monitoring of intracellular NADH using a modified double mediator system

○モハマド　アブドゥル アリム[1]、篠原 寛明[1]、須加 実[1] （1. 富山大学大学院生命融合科学教育部）

14:45 〜 15:00

[1D18(一般講演)] 経皮抽出生体内成分の電気化学的検出法の開発

○長峯 邦明[1]、工藤 菜月[1] （1. 山形大学）

15:00 〜 15:15

[1D19(一般講演)] 培養血管組織の評価に向けた電気化学デバイス・システムの開発

○伊野 浩介[1]、白 皓仁[1]、赤坂 理世[1]、小松 慶佳[1]、梨本 裕司[1]、珠玖 仁[1] （1. 東北大学）

15:15 〜 15:30

[1D20(一般講演)] 修飾した低比重リポタンパク質(LDL)に対するリコンビナント LDL関連受容体の親和性の評価

○武田 晴治[1]、吉川 大亮[1]、三上 宏騎[1]、濱向 青緒[1]、後潟 夏菜子[2]、高須賀 太一[2] （1. 北海道科学大学、2. 北海道大学）

15:30 〜 15:45

[1D21(一般講演)] 皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発－５

阿部 結奈[1]、○西澤 松彦[1] （1. 東北大学）

15:45 〜 16:00

[1D22(一般講演)] イオン性分子の脂質二分子膜への分配とそれを利用した脂質小胞内への自己濃縮法

○吉田 裕美[1]、大松 照政[1]、石田 尚人[1]、鎌田 和希[1]、前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1D17

Evaluation of cytotoxic effect of itaconic acid in yeast cell via electrochemical monitoring of intracellular NADH using a modified double mediator system

Mohammad Abdul Alim[1,2], Hiroaki Shinohara[1] , Minoru Suga[1]
([1]Univ. of Toyama, [2]BSMRSTU Gopalganj)

1. Purpose

In last 88th ECSJ meeting, we have already presented the usefulness of electrochemical measurement with a modified double mediator system (1-methoxy-5-methylphenazinium methyl sulfate (mPMS)/$[Fe(CN)_6]^{3-}$(FeCN)) for rapid monitoring of intracellular NADH in yeast cells and yeast cell counting [1]. Furthermore in last PRiME meeting, we have presented the applicability of PMS/FeCN system for the evaluation of acute cytotoxic effect of nystatin in yeast cells [2]. Nystatin is an antifungal drug induces the cell membrane disruption. Our result demonstrated that nystatin at low concentration inhibits the intracellular metabolic activity. In this meeting, we would like to represent the applicability of our double mediator system to evaluate the acute cytotoxicity of other metabolic inhibitors in yeast cells. It is well known that itaconic acid is a famous inhibitor of succinate dehydrogenase (SDH) in TCA cycle [3,4]. Here we have checked the metabolic inhibition effect of itaconic acid in yeast cells. Our result demonstrated that electrochemical assay with mPMS/FeCN system is faster than WST-1 assay. We expect that our system could be applicable to evaluate the acute cytotoxicity of various kinds of antifungal drugs.

2. Experimental Method

The yeast *Schizosaccharomyces pombe* cells were cultured in L-tube containing YE medium according to the article [5]. After culturing, cells were washed with HBSS and 100 µL of yeast cell suspension/HBSS (1×10^6 cells/well) was taken in wells of a 96 well plate. After taking, itaconic acid was added (final conc; 0 to 25 mM) to each well. After 1 h incubation, 15 µL mPMS (final conc. 10 µM) and 15 µLFeCN (final conc. 500 µM) solutions were added into each well (In every case, the total volume of experimental medium was 150 µL). Additionally, after 10 minute incubation at 30℃, chronoamperometric oxidation current was measured by the application of +0.5 V vs. Ag/AgCl on screen printed carbon electrode to evaluate the acute cytotoxicity of the itaconic acid. In case of WST-1 assay, same number of yeast cells were incubated with itaconic acid for 1 h and additionally after 2.5 h incubation with WST-1 cell counting kit, the absorbance of produced formazan was measured at 450 nm by a multi plate reader.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows that the measured oxidation current decreased with increasing itaconic acid concentration after 1 h exposure of yeast cells with itaconic acid. This decrease of oxidation current was due to the inhibition of SDH in TCA cycle that induced the decrease of mitochondrial NADH in yeast cells as we expected. The similar tendency of decrease of itaconic acid concentration dependent absorbance of produced formazan was observed in WST-1 assay. In case of our method, it takes only 10 minutes incubation of mPMS/FeCN double mediators with yeast cells to evaluate the acute cytotoxicity of itaconic acid after 1 h exposure with itaconic acid. On the other hand, more than 2.5 h is needed in WST-1 assay after 1 h exposure of yeast cells with itaconic acid. So we can say our electrochemical assay with mPMS/FeCN system is better than WST-1 assay for the evaluation of acute cytotoxicity of fast acting drugs.

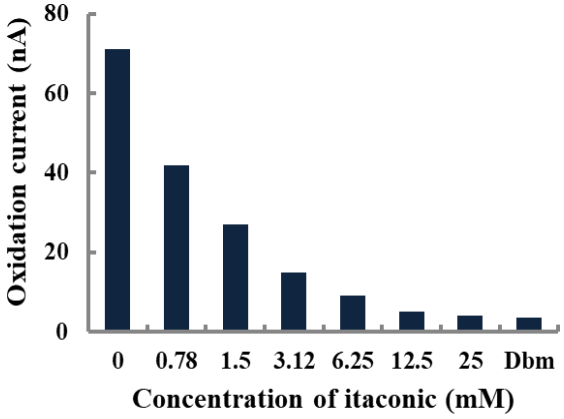


Fig.1 Itaconic acid concentration dependent oxidation current in mPMS/FeCN system after 1 h exposure of yeast cells with itaconic acid.

References

[1] M.A. Alim, H. Shinohara, and M. Suga, Proceedings of the 67th Chemical Sensor Symposium, Nagoya, March 19 (2020), 76-78.
[2] M.A. Alim, H. Shinohara, andM. Suga, PRiME 2020, (2020) M02-3315, Oct.5.
[3] T. Cordes, M. Wallace and A. Michelucci et al, J. Biol. Chem. 291 (2016) 14274–14284.
[4] T. Cordes and C.M. Metallo, Metabolites. 11 (2021) 1–14.
[5] M. Suga, A. Kunimoto and H. Shinohara, Biosens. Bioelectron. 97 (2017) 53–58.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D18

経皮抽出生体内成分の電気化学的検出法の開発

○長峯邦明，工藤菜月（山形大工）

Non-destructive transepidermal detection using the electrochemical sensing device

Kuniaki Nagamine and Natsuki Kudo (Faculty of Engineering, Yamagata Univ.)

１．目的

生体を傷つけることなく生体内の化学的情報を計測可能なセンシングデバイスは、医療分野における非侵襲診断のみならず、スマート農業分野における植物の非破壊診断においても重要視される。現在スマート農業分野で利用されるセンシング技術は、気温、水分蒸散量、土壌 pH など周辺環境のセンシング技術が多く、非破壊的な植物体内化学成分センサの市販例はほとんどない。当研究室ではこれまで、ハイドロゲルに触れるだけで汗成分を採取・検出可能なハイドロゲル被覆汗成分センサを医療応用で開発してきた。本研究は、それを植物体内物質の非破壊抽出・検出に応用することを目指した基礎研究である。

２．実験

植物体内成分の抽出原理

本研究では植物葉におけるリーチング現象に着目した。葉の表層には水分の蒸散や病害虫の侵入等から葉内部を守るクチクラ層が形成され、葉の裏には呼吸や水分調整を行う気孔が存在する。リーチング現象が起こる要因は 2 つあり、1 つ目がクチクラ層の破壊による流出、2 つ目が長時間の雨により気孔が閉じなくなったことによる流出である。これらの原理を基に本研究では、葉を水溶液に浸すだけで植物体内成分が抽出可能か調べた。

実験方法

マイクロチューブ内に充填した水溶液に植物の葉全体を浸漬した。その後、水溶液を回収し、市販センサ・定量キット（乳酸：アークレイ社製ラクテートプロ 2、グルコース：比色定量キット、イオン種：堀場社製コンパクトイオンメータ）を用いて各種成分を定量した。

３．結果および考察

Fig.1 に、水溶液に抽出された各種成分の濃度を示す。いずれの成分も市販センサや定量キットで定量可能な濃度で水溶液中に抽出された。これより、リーチング現象を利用した葉内成分の非破壊抽出が可能であることが示された。現在、ハイドロゲル被覆センサによる抽出・検出の可能性を評価している。

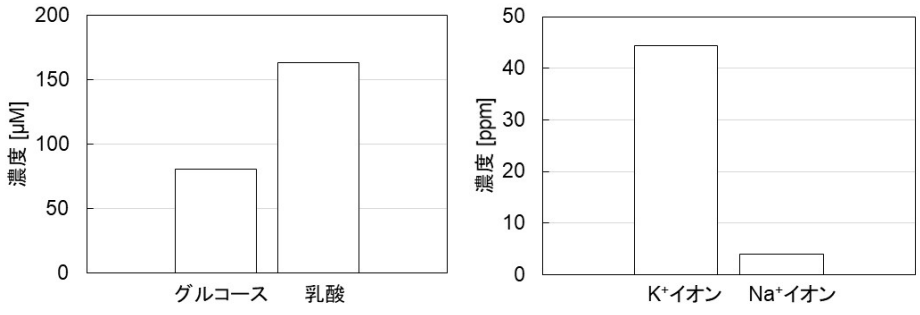


Fig. 1. Concentrations of ingredients extracted from the leaf.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D19

培養血管組織の評価に向けた電気化学デバイス・システムの開発

○伊野浩介、白 皓仁、赤坂理世、小松慶佳、梨本裕司、珠玖 仁（東北大）

Electrochemical Devices/Systems for Evaluation of Engineered Vasculature

Kosuke Ino, Hao-Jen Pai, Rise Akasaka, Keika Komatsu, Yuji Nashimoto, Hitoshi Shiku (Tohoku Univ.)

１．目的

血管は栄養の吸収や老廃物の排出、薬剤の透過を担っており、生体内で重要な臓器である。現在、体外で培養細胞を用いて血管組織を作製する研究が盛んに行われており、薬物試験に利用されている。一方、効率的な薬剤評価のためには、血管バリア機能や管形成能といった細胞機能を評価する必要がある。そこで、本研究では電気化学に注目したデバイス・システムを開発した。

２．CMOS センサアレイを用いた血管内皮細胞層の電気化学透過性評価システムの開発 [1]

化学物質の透過性（バリア機能）を評価する手法として、多孔膜上に培養した細胞層を用いる方法がある。従来法では、片側から蛍光物質を添加して、逆から漏れ出てきたものを回収・計測していたが、リアルタイムかつ局所の評価が難しかった。そこで多数の電気化学センサを配置したデバイスを用いた計測システムを提案した（図 1）。この戦略では、$[Fe(CN)_6]^{4-}$が入った溶液に血管内皮細胞層を設置して、$[Fe(CN)_6]^{4-}$の酸化電流を計測することで透過性を評価した。本手法では局所情報が取得できるため、従来法と比べて優れている。講演では、ガン細胞との相互作用の結果を紹介して、開発した計測システムの正当性・有用性を述べる。

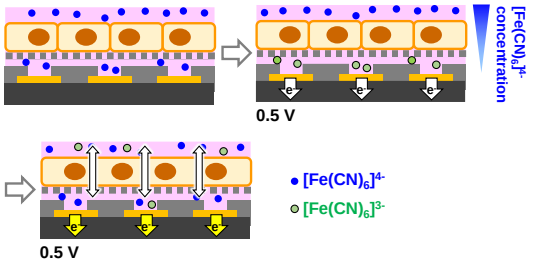


図 1 電気化学センサアレイを用いた透過性評価の測定スキーム。Reproduced from Ref. 1. Licensed under CC BY 4.0.

３．血管内皮細胞の管腔形成を評価するための、微小流路電気化学デバイス [2]

血管内皮細胞の管腔形成能は、ガン浸潤や薬剤効能で重要である。したがって、in vitro モデルにおける管腔形成を評価する必要がある。最も簡単な評価法では、コラーゲンゲル内で培養した血管細胞を光学顕微鏡で観察している。一方、管腔形成や溶液還流能を正確には評価できず、解決する手法が求められていた。そこで本研究ではイオン電流を指標にした管腔形成評価のための微小流路システムを開発した（図 2）。この手法は、管腔形成によりイオン流が多くなることを利用している。まず始めに微小流路デバイスで血管内皮細胞を培養して血管形成を確認した。講演ではイオン電流と管腔形成の相関性を述べる。開発した手法は、顕微鏡観察と溶液交換が不要であるため、既存手法と比べて優位である。

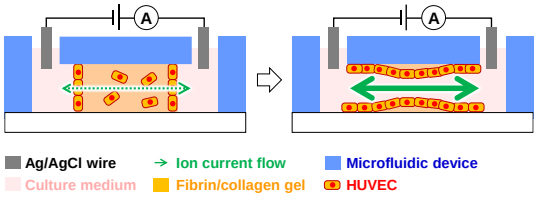


図 2　管腔形成の計測スキーム。血管に流れるイオン電流を計測する。Reproduced from Ref. 2. Licensed under CC BY 4.0.

４．まとめ

本研究では、培養血管組織に評価に向けた様々な電気化学デバイス・システムを開発した。これらを含む血管の電気化学計測の英文総説を報告しており [3]、こちらも合わせて参照されたい。開発したデバイス・システムは、in vitro モデルを用いた薬剤スクリーニングへの展開が期待できる。

４．謝辞

2021 年度「若手・中堅研究費助成」（電気化学会）の助成を受けて研究が行われました。関係者各位に深く御礼申し上げます。

(1) K. Ino, H. Pai, K. Hiramoto, Y. Utagawa, Y. Nashimoto, and H. Shiku, *ACS Omega* **6**, 35476 (2021).
(2) R. Akasaka, M. Ozawa,Y. Nashimoto, K. Ino, and H. Shiku, *Micromachines* **12**, 1491 (2021).
(3) Y. Utagawa, K. Hiramoto, Y. Nashimoto, K. Ino, H. Shiku, *Electrochem. Sci. Adv.* e2100089 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D20

修飾した低比重リポタンパク質(LDL)に対するリコンビナントLDL関連受容体の親和性の評価

○武田 晴治[1]、吉川 大亮[1]、三上 宏騎[1]、濱向 青緒[1]、後潟 夏菜子[2]、高須賀 太一[2]
(北海道科学大学[1]、北海道大学[2])

Binding properties of recombinant LDL related receptors to various modified LDL
Seiji Takeda,[1] Daisuke Yoshikawa,[1] Hiroki Mikami, [1] Ao Hamamuki,[1] Kanako Ushirogata[2]and Taichi Takasuka[2]
(Hokkaido Univ. Sci.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

低比重リポタンパク質(LDL)はLDL受容体を介して脂質を組織に輸送する役割もある。しかし、酸化など修飾により受容体への認識が変化することが知られている。特に酸化変性したLDLはLDL受容体への親和性が低下して、CD36やLOX1などにより取り込まれ、冠動脈疾患などの進展と関連があることが知られている。これらLOX1など受容体に認識されるLDL、またはLDL受容体による結合が弱いLDLは、危険なLDLとなる可能性があると予想している。当研究室ではLDL関連の組み換え受容体由来物質を用いて危険なLDLのスクリーニング方法を検討している。そこで、本発表ではLDL関連受容体の細胞外部分のリコンビナントと酸化、糖化など修飾したLDLの相互作用をバイオレイヤー干渉法(BLI法)、動的光散乱法(DLS)により解析した。

２．実験

LDLはヒト血清から超遠心法を用いて、比重1.019～1.063の分画をLDL(直径25-29nm)として用いた。37℃でグルコース存在下、または非存在下で0～4日加温することでLDLを自然酸化させた。LDLの酸化状態はチオバルビツール酸反応物質(TBARS)量として評価した。

C末端またはN末端にHisタグを導入した市販のリコンビナントLDL受容体由来タンパク質(r-LDL)、LOX1受容体由来タンパク質(r-LOX1)を利用した。これらはLDLの認識部分を含むとされる可溶性分子である。BLI法による結合測定にはFORTEBIO社、Octet K2を用いた。センサー素子はHisタグ抗体を固定化した素子を用いた。2本のセンサーにリコンビナント(5μg/mlまたは10μg/ml)の一つを固定化後、アルブミンを非特異的に吸着させた。次にLDLまたは修飾LDLを添加して相互作用を測定した。また、DLS法(Malvern社, Zetasizer Nano ZS)により受容体を添加後のLDLの粒子径の変化を観察した。

３．結果および考察

r-LDL(約130KDa)をセンサーに固定化後に、0～120時間、37℃で自然酸化させたLDLをpH7.4で添加した。LDLの酸化時間が長くなるにつれてr-LDLへの結合量は低下していくことがわかった。センサーへのr-LDLへの結合量と比較するとLDLの吸着量は小さく、固定化されたr-LDLに対して吸着しているLDLは少ないと考えられる。pH6で同様にして測定すると酸化0時間LDLよりも、酸化48時間のLDLに対して吸着する傾向が観察された。

一方、r-LOX1をセンサーに固定化した場合、酸化0時間LDLでも吸着は観察されたが、酸化時間が約48-72時間のLDLに対して吸着量が増加する傾向が観察された。また、TBARSの結果と比較すると、TBARSが増加している状態での酸化LDLに対してr-LOX1の親和性が高いことが判明した。この結果は細胞でLOX1を発現させている系での報告と矛盾しない結果となり、r-LOX1がLOX1受容体とLDLの認識が似ている可能性があると考えられる。

また、DLS法によりリコンビナントと各種LDLを添加した場合の粒子径の変化は、r-LDLと酸化0時間LDL、r-LOX1-酸化48時間LDLで観察されており、これらの結果はBLI法の結果と矛盾しなかった。リコンビナントLDL関連受容体由来物質を利用することによるLDLの評価方法の可能性について議論したい。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D21

皮膚イオントロニクスデバイスの研究と開発－５

阿部 結奈，西澤 松彦（東北大学 工学研究科）

Research on Iontronic Skin Devices
Yuina Abe, Matsuhiko Nishizawa (Graduate School of Engineering, Tohoku University)

超高齢化，大規模自然災害，そしてコロナ渦を通して，リモート化した高効率な新社会システムへの移行が進み，遠隔セルフ医療に用いるウェアラブルデバイスの開発も急がれている。心拍数や行動など物理的な生体情報のモニタリングは急速に普及している。しかし，皮膚下（体内）の生化学情報への低侵襲アプローチは未だ困難である。その解決には，デバイス工学における技術革新が必要であり，従来の「小さく・細かく・薄く」に加えて，人工デバイス（電子駆動）と生体システム（イオン・分子駆動）をシームレス接合するための「イオントロニクス」に基づく技術開発が必須である（図 1）。

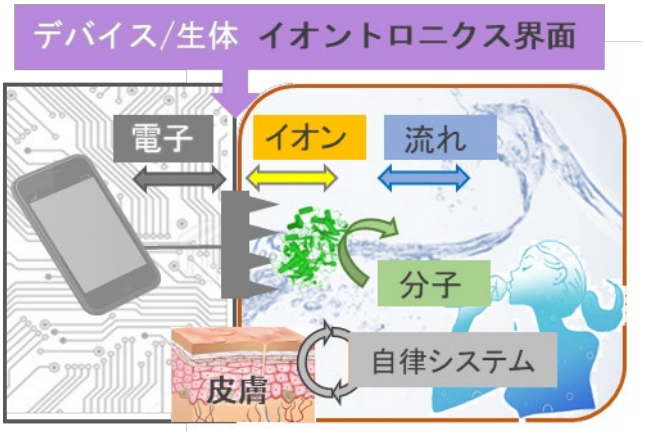


図 1 イオントロニクス技術で繋ぐデバイス／皮膚界面

本研究では，デバイスと生体（皮膚）の界面親和性を飛躍的に高める多孔性マイクロニードルなどのイオントロニクス技術を創出し，皮膚を介して計測・モジュレーションを行う皮膚パッチの技術を開発している。皮膚機能のイオニクスも探求している。皮膚の上層部には「表皮電位（イオン濃度差）」が生じており，バリア機能の保持や皮膚感覚・皮膚免疫との関連が指摘されている。また，皮膚への通電（イオン流）および帯電粒子の塗布には美容効果や皮膚疾患への治療効果が知られている。すなわち皮膚自体が電気的（イオニック）であり，イオントロニクス技術を駆使すれば，皮膚の恒常性維持機構および皮膚感覚・皮膚免疫の自律メカニズムが探求できると考えられる。皮膚機能のイオニクスを理解することは，皮膚親和性に優れるパッチデバイスの創出にも必要不可欠であり，皮膚バリアの改善・保持や各種皮膚炎症・疼痛・痒みの緩和，および，簡便で安全なセルフメディケーション（自主服薬）やワクチン投与に有効な皮膚パッチの開発によって，リモート・セルフ医療の拡充に貢献できると考えている（図 2）。



図 2 開発する皮膚パッチ型セルフ医療デバイスと皮膚通電デバイスのプラットフォーム BIPP®

【関連論文】
Adv. NanoBiomed. Res., 2, 2100066, (2022); APL Bioeng., 5, 041509 (2021); Biomed. Eng. Adv., 1 (2021); Nat. Commun., 12 (2021) 658; ACS Appl. Electron. Mater., 2020, 2, 170; J. Phys. Energy, 2 (2020) 044004.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D22

イオン性分子の脂質二分子膜への分配とそれを利用した脂質小胞内への自己濃縮法

○吉田裕美，大松照政，石田尚人，鎌田和希，前田耕治（京工繊大）

Distribution of ionic species into a bilayer lipid membrane and their self-accumulation in liposomes

Yumi Yoshida, Terumasa Omatsu, Naoto Ishida, Kazuki Kamata, and Kohji Maeda[2] (Kyoto Inst. Tech.)

１．目的

生体膜の基本骨格である脂質二分子膜は，超薄膜であるために膜内外を区切る境界として認識されることが多い．その場合，電荷を有するイオン性分子が，単独で膜透過すると考えられている．これに対し，脂質二分子膜内では電気的中性が保たれ，カチオンがアニオンをともなって膜に分配するとしたイオン対分配モデルも提案されている [1-3]．同モデルにしたがえば，イオン性分子の膜透過に対する共存イオンの影響を説明することができる．しかし，脂質二分子膜に対するカチオンとアニオンの分配を実験的に評価したものは少なく，イオン対分配モデルが広く認められるまでには至っていない．本研究では，カチオンとアニオンの対が電気的中性を保つように脂質二分子膜内に分配するとしたイオン対分配モデルを，リポソームを用いた抽出実験に基づいて実証するとともに [4]，同モデルにしたがって，共存イオンによる標的イオン性分子のリポソーム内水相への自己濃縮を実現する．

２．実験

標的イオンとして，広い pH で蛍光性カチオンとして存在する rhodamine 6G$^+$ (R6G$^+$) を選び，giant unilamellar vesicle (GUV) 内への膜透過を，共焦点レーザー顕微鏡によって測定した．GUV の外部水相に 1.0×10^{-5} M (= mol dm^{-3}) R6GCl を添加し，5 分毎に蛍光強度を測定した．次に R6G$^+$ の蛍光強度変化がなくなったことを確認した後，疎水性アニオン X$^-$ (ClO_4^-，BF_4^-) のナトリウム塩をリポソーム外部水相に添加し，同様に測定を行った．

３．結果および考察

イオン対分配モデルにしたがえば，大過剰の疎水性対イオン X$^-$ をリン脂質小胞の外部水相に添加することによって，① X$^-$ とともに標的イオン R6G$^+$ が脂質二分子膜に分配する，② R6G$^+$ の膜透過性が高くなる，③大過剰の X$^-$ 添加による小胞内外の X$^-$ の濃度勾配によって R6G$^+$ が小胞内部水相に濃縮すると考えられる．GUV 内外の水相が 0.1 M phosphate buffer (pH 7) のみを含んだ状態で，1.0×10^{-5} M R6GCl を GUV 外部水相に添加したところ，R6G$^+$ が GUV 内部水相へと膜透過し，外部水相とほぼ同一の濃度で平衡に達した [Fig. 1 (b)]．R6G$^+$ は疎水性イオンであることから，共存する親水性アニオン (リン酸イオン) とともに添加直後の R6G$^+$ の濃度勾配にしたがって内部水相へと膜透過したと考えられる．次に，高濃度の $NaClO_4$ を GUV 外部水相に添加した．添加直後から R6G$^+$ が GUV 内部水相へと濃縮する様子が観察され，$NaClO_4$ 添加後 10 分経過すると，内部水相の R6G$^+$ 濃度は，外部水相の約 2 倍以上に達し，R6G$^+$ は内部水相に自己濃縮された [Fig. 1 (c)]．この自己濃縮は，標的イオンと対イオンの脂質二分子膜への分配モデルが成立していることを示唆している．

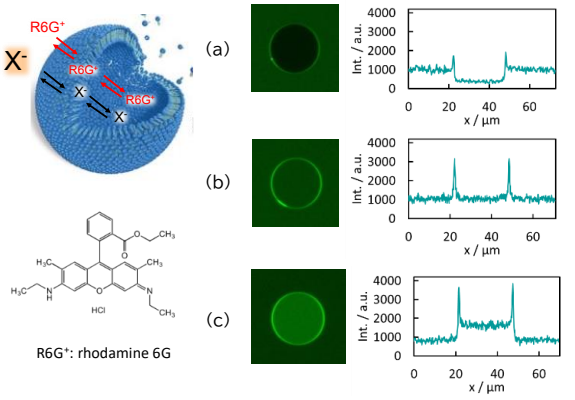


Fig. 1. Accumulation of R6G$^+$ into a vesicle. (a) just after adding 10^{-5} M R6G$^+$, (b) 10 min later, (c) 10 min after adding 10^{-2} M ClO_4^-

(1) E.A. Liberman, V.P. Topaly, *Biochim. Biophys. Acta,* 163 (1968) 125–136.
(2) J. Gutknecht, A. Walter, *J. Membr. Biol.,* 47 (1979) 59–76.
(3) O. Shirai, Y. Yoshida, S. Kihara, *Anal. Bioanal. Chem.,* 386 (2006) 494–505.
(4) K. Murakami, K. Hori, K. Maeda, M. Fukuyama, Y. Yoshida, *Langmuir,* 32 (2016) 10678–10684.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション6(学生講演)

座長:舟橋 久景(広島大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:45 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[1D23(学生講演)] マイクロ流体デバイスを用いた血管内皮細胞由来一酸化窒素の電気化学計測

○宇田川 喜信[1]、伊野 浩介[2]、梨本 裕司[2,3]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学　環境科学研究科、2. 東北大学　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

[1D24(学生講演)] 疎水性イオン共存下における脂質二分子膜を介したイオン透過電流の電気化学的解析

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

16:45 ～ 17:00

[1D25(学生講演)] 患者由来がん細胞の電気化学測定による酸素消費量の不均一性の評価

○宍戸 昌太郎[1]、梨本 裕司[2,3]、伊野 浩介[2]、小沼 邦重[4]、井上 正宏[4]、珠玖 仁[2] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学大学院工学研究科、3. 東北大学学際科学フロンティア研究所、4. 京都大学大学院医学研究科）

17:00 ～ 17:15

[1D26(学生講演)] ポリアニリンを用いたウェアラブル皮膚 pHセンサの開発

○千葉 健太郎[1]、松井 弘之[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

17:15 ～ 17:30

[1D23-26-5add] 学生講演　個別質疑応答

17:30 ～ 17:45

©公益社団法人 電気化学会

1D23

マイクロ流体デバイスを用いた血管内皮細胞由来一酸化窒素の電気化学計測

○宇田川喜信 [1]，伊野浩介 [2]，梨本裕司 [2,3]，珠玖仁 [2]（東北大院環境 [1]，東北大院工 [2]，東北大学際研 [3]）

Electrochemical measurement of nitric oxide released from vascular endothelial cells using a microfluidic device
Yoshinobu Utagawa,[1] Kosuke Ino,[2] Yuji Nashimoto,[2,3] Hitoshi Shiku,[2]
(Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.[1], Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.[2], FRIS, Tohoku Univ.[3])

1．目的

Organ-on-a-chip は，マイクロ流体デバイス上に細胞を培養し，組織や臓器を再現する生体模倣システムである．薬剤スクリーニングへの応用が期待され，様々な組織や疾患のモデルが開発されている．電気化学計測は，低侵襲かつリアルタイム計測が可能という利点から細胞分析に広く利用されている [1]．しかし，マイクロ流体デバイスと電気化学計測を組み合わせた報告は少ない．そこで本研究では，マイクロ流体デバイスに多孔電極を組み込み，血管内皮細胞から放出される一酸化窒素（NO）の電気化学計測を試みた．

2．実験

多孔電極を組み込んだマイクロ流体デバイスを Fig. 1A に示す．多孔電極は，PET 多孔膜に Au をスパッタして作製した．最初に，NO 標準溶液を用いたサイクリックボルタンメトリーによって本デバイスの NO 検出能を調査した．次に，流路内をコラーゲンでコートし，血管内皮細胞を培養した．NO 電気化学計測スキームを Fig. 1B に示す．NO は血管内皮細胞に存在する NO 合成酵素（eNOS）によって L-アルギニン（L-Arg）を基質として産生されるシグナル分子である．本デバイスは細胞直下に多孔電極が配置されるため，NO のような半減期の短い細胞代謝物質の計測に有利である．デバイス内で血管内皮細胞を Day 3 まで培養し，参照極（Ag/AgCl（sat. KCl））を設置して，多孔電極に 0.85 V を印加した．その後，600 s で L-Arg 溶液を添加して，1200 s まで電流値をモニタリングした．また，本計測方法は低侵襲であるため，同一サンプルを用いて Day 12 まで 3 日ごとに同様の NO 計測を行った．

3．結果および考察

NO 標準溶液を用いたサイクリックボルタンメトリーにより，0.85 V 付近に NO 濃度依存性のある酸化電流ピークが観測され，本デバイスで NO 計測が可能であることを確認した．次に，Day 3 での NO 計測結果を Fig. 2 に示す．L-Arg 溶液を添加した場合，添加直後に電流値が上昇し，約 20 秒で最大値に達した．一方で，L-Arg と eNOS 阻害剤である *N*ω-ニトロ-L-アルギニンメチルエステル（L-NAME）の混合溶液を添加した場合，電流値はほとんど変化しなかった．この結果から，本デバイスで血管内皮細胞から放出される NO の電気化学計測に成功した．最後に，同一サンプルを用いた NO 計測による酸化電流増加量（ΔI）の変化を Fig. 3 に示す．Day 3 から Day 6 の間で ΔI が大きく上昇し，さらに Day 12 まで高い値を維持した．この結果から，細胞の成熟により eNOS の発現量が増大したと考えられ，細胞の成熟度を評価可能であることが示唆された．今後は，多孔電極を生かしてペリサイトの共培養による血液脳関門モデルの開発を行う．

(1) Y. Utagawa *et al.*, *Electrochem. Sci. Adv.*, (2021), e2100089

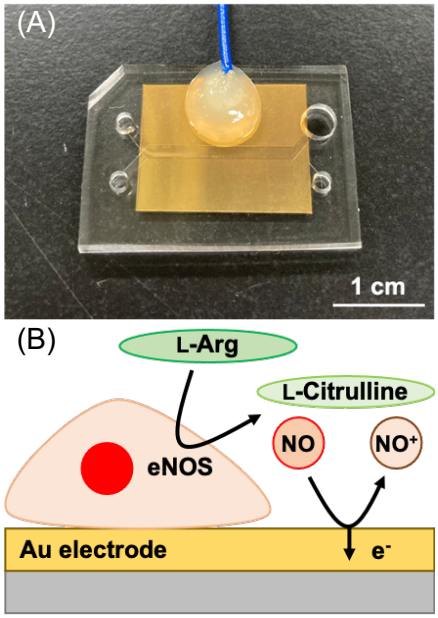


Fig. 1 (A) 作製したマイクロ流体デバイス
(B) NO 電気化学計測スキーム

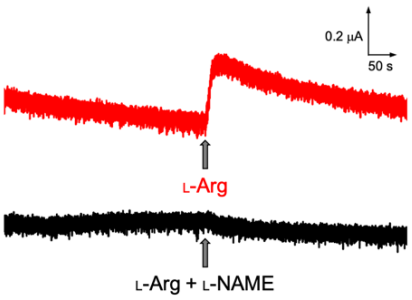


Fig. 2 Day 3 における NO 計測結果

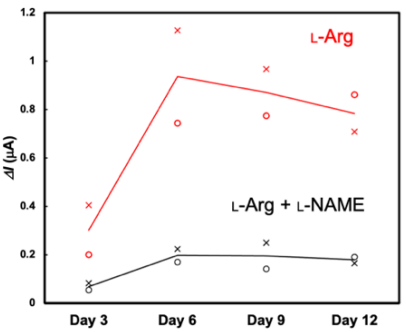


Fig. 3 Day 3~12 における酸化電流増加量

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D24

疎水性イオン共存下における脂質二分子膜を介したイオン透過電流の電気化学的解析

○山田悠介，成瀬　徹，宋和慶盛，北隅優希，白井　理（京大院農）

Electrochemical Analysis of Ion Permeation Current Through Bilayer Lipid Membrane in the Presence of Hydrophobic Ions

Yusuke Yamada, Toru Naruse, Keisei Sowa, Yuki Kitazumi, and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

１．目的

細胞膜の基本構造を形成する脂質二分子膜（BLM）は親水性イオンに対して透過障壁として働く．隣接する水相に親水的なイオンのみが存在する場合，BLM はコンデンサのように機能し，電圧を印加すると膜表面の電気二重層の充電による電流が流れる．一方，親水性イオンに加え疎水的なイオンが共存する場合，充電電流のほかにイオンの膜透過に由来すると思われる電流が観察される．本電流は疎水性イオン自体の BLM への吸脱着と膜透過に由来すると説明されていた[1]．しかし，白井らは疎水性イオンと共に親水性イオンも膜内部へ分配すると考え，放射性元素を用いた実験から，定電位印加時に流れる定常電流に親水性イオンの透過が関与していることを明らかにした[2]．さらに，大松らは疎水性イオンとその対イオンの BLM への分配を考慮したモデルを構築し，定常状態における膜電位 - 膜電流間の関係式を提案した[3]．本研究では，疎水性イオンであるテトラフェニルホウ酸イオン（$TPhB^-$）の存在下における BLM を介した膜電位 - 膜電流の関係を測定し，既報[3]のモデルと比較して膜内イオン濃度およびイオンの透過機構について検討した．

２．実験

直径 1 mm の孔をあけた厚さ 0.2 mm の PTFE シートを 2 個のガラスセルの間に挟み，2 室（水相）を 0.1 M NaCl aq.（M = mol dm^{-3}）で満たした．その後，10 mg mL^{-1} の卵黄由来レシチンと 5 mg mL^{-1} のコレステロールのデカン溶液を PTFE シートの孔に塗り付けることで BLM を作製した．$TPhB^-$の影響を調べる際には，NaTPhB を高濃度に含む水溶液を水相に添加し，よく撹拌した後に測定を行った．なお，電気化学測定は 40 °C 雰囲気下において，対極として Pt 線，参照極として Ag|AgCl 電極を用いた 4 電極式で行った．

３．結果および考察

水相の $TPhB^-$濃度を様々に変化させて測定したサイクリックボルタモグラム（CV）を図 1 に示す．CV は掃引速度 1 mV s^{-1} で測定した．既報[3]のモデルによれば疎水性イオン共存時の定常状態におけるボルタモグラムはシグモイド型になる．実際に，4×10^{-6} M 以上の $TPhB^-$が共存する系においてはシグモイド型の波形が得られた．そこで，本結果をモデルに当てはめたところ，NaTPhB の水相｜BLM 間における分配平衡定数 K_D は 0.4 ± 0.3（$n = 3$，信頼度 90 %）と評価された．

一方，$TPhB^-$濃度が 1×10^{-6} M 以下の場合，掃引範囲内において原点に対して対称なピークを伴う新たな挙動が観測された．同様の波形がノーマルパルスボルタンメトリーでも得られたことから，本測定で生じたピークは濃度分極由来ではなく，別の現象に由来するものと考えられる．その物理的な描像に関しては現在検討中である．

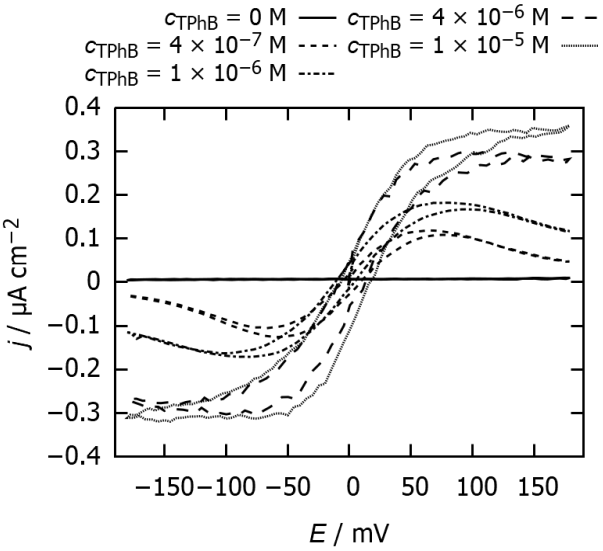


図 1．CV の $TPhB^-$濃度（c_{TPhB}）依存性

(1) C. J. Bender, *Chem. Soc. Rev.*, **17**, 317 (1988).
(2) O. Shirai, et al., *Chem. Lett.*, **38**, 1038 (2009).
(3) T. Omatsu, et al., *Biochim. Biophys. Acta, Biomembr.*, **1863**, 183724 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D25

患者由来がん細胞の電気化学測定による酸素消費量の不均一性の評価

○宍戸昌太郎[1]，梨本裕司[2,3]，伊野浩介[2]，小沼邦重[4]，井上正宏[4]，珠玖仁[2]
（東北大院環境[1]，東北大院工[2]，東北大学際研[3]，京都大院医[4]）

Electrochemical Measurement of Oxygen Consumption Rate of Cell Aggregates to Analyze a Heterogeneity of Patient-Derived Cancer Cells

Shotaro Shishido[1], Yuji Nashimoto[2, 3], Kosuke Ino[2], Kunishige Onuma[4], Masahiro Inoue[4], Hitoshi Shiku[2]
(Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.[1]・Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.[2]・FRIS, Tohoku Univ.[3] ・Grad. Sch. Med., Kyoto Univ.[4])

１．目的

がんは不均一な細胞集団で形成されており、同一患者由来のがん細胞においても細胞間で代謝や薬剤感受性の違いが存在する。したがって、この不均一性の理解は、がんの性質の解明、ひいてはがん治療において重要となる。私たちはこれまで、走査型電気化学顕微鏡（SECM）を用いて非侵襲かつリアルタイムな細胞の電気化学測定を行ってきた[1]。本研究では、患者由来がん細胞塊の酸素消費量（OCR）を SECM で継時的に測定し、酸素消費量の変化や成長度合いの不均一性に関して考察した。また、大腸がん由来細胞株（HCT116）についても同様に酸素消費量を測定し、患者由来がん細胞塊との比較を行った。

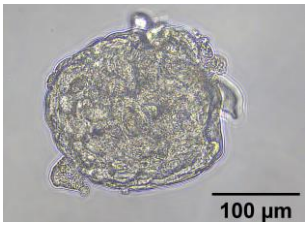


Fig. 1 CTOS 写真

２．実験

本研究では「Cancer tissue-originated spheroid（CTOS）」法[2]で樹立された大腸がん由来の KUC16 CTOS を測定対象とした。CTOS 法は、細胞-細胞間接着を維持したまま、腫瘍組織からがん細胞を調整、培養する手法である。細胞解離酵素（TrypLE）による処理で継代後、4 日後に半径 50～150 μm の CTOS（Fig. 1）を分取し、SECM での酸素消費量測定を行った。CTOS を測定用培地（ERAM-2）で満たした逆円錐ウェルプレートに導入し、CTOS 近傍に Pt ディスク電極（φ=1 μm）をセットした。－0.5 V vs. Ag/AgCl の電位を印加し、酸素還元電流をモニタリングしながら、Pt ディスク電極を三回上下動させた。CTOS 近傍とバルクにかけての電流値の勾配から球面拡散理論[1]に従って酸素濃度勾配を計算し、酸素消費量を求めた。比較対象である HCT116 は Hanging Drop 法で KUC16 CTOS と類似のサイズを有する凝集塊を作成し、同様の方法で SECM による酸素消費量計測を行った。

３．結果および考察

KUC16 CTOS、及び HCT116 凝集塊の半径と酸素消費量（OCR）のプロットを Fig. 2 に示す。CTOS の酸素消費量は半径 100 μm 程度以下では半径の増加に伴って増加する傾向にあったが、半径 100 μm 程度の領域では同程度の半径でも酸素消費量に大きな CTOS 間差がみられた。HCT116 の酸素消費量は、同様に半径依存性はあるが、多様性は観察されなかった。酸素消費量の経時測定では、増殖による半径増加に伴って酸素消費量が増加するサンプルが多く見られる一方、半径の増加がないにも関わらず酸素消費量が増大したサンプルが見られた。このような KUC16 CTOS の酸素消費量のばらつきは、患者由来がん細胞間の不均一性を反映している可能性があると考える。患者由来がん細胞の酸素消費量の不均一性評価を通し、将来的にはがんの酸素消費量と活動状態の多様性との関連性を解明したい。

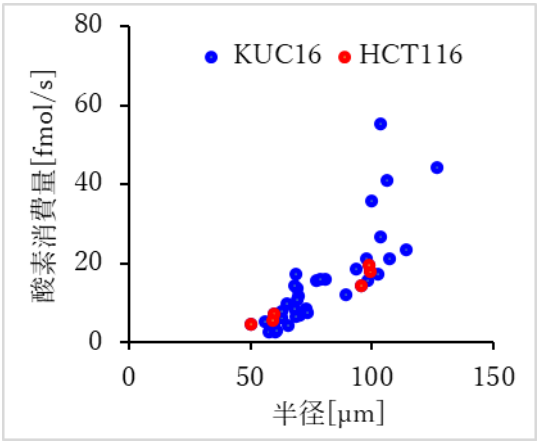


Fig. 2 KUC16 及び HCT116 の酸素消費量
青：KUC16 赤：HCT116

(1) H. Shiku et al., Anal. Chim. Acta, 2004, Vol. 522, 51-58.
(2) J. Kondo et al., PNAS, 2011, Vol. 108, 6235-6240.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1D26

ポリアニリンを用いたウェアラブル皮膚 pH センサの開発

○千葉健太郎，松井弘之，長峯邦明（山形大工）

Development of the polyaniline-based wearable skin pH sensor

Kentaro Chiba, Hiroyuki Matsui, and Kuniaki Nagamine (Faculty of Engineering, Yamagata Univ.)

１．目的

皮膚表面 pH は皮膚バリア機能や皮膚疾患の指標となることが示唆されている．皮膚表面 pH の変動の連続計測により，皮膚バリア機能の評価や皮膚疾患の診断および治療への応用が可能になると期待される．市販皮膚表面 pH センサは棒状であり，その先端部を皮膚に押し付けて使用するが，その測定結果が押し付け具合に依存することが多いため繰り返し押し付けによる連続測定を困難としていた．そこで本研究では，皮膚に貼付可能な薄膜型 pH センサの開発を目的とした．

２．実験

本研究では，pH 感応性ポリアニリン（PANi）修飾電極と，基準電位を示す Ag/AgCl 参照電極を同一基板上に配置した薄膜型 pH センサを作製した．Fig.1 に PANi 修飾電極の概要図を示す．Polyethylene naphthalate（PEN）フィルム上に作製した銀配線の先端部にカーボンインクを塗布し，配線部を UV 硬化性樹脂により絶縁した．その後，アニリン塩酸塩水溶液中での電解重合によりカーボン表面に PANi 層を形成した．PANi 層表面では，測定溶液の pH に応じたプロトン化と脱プロトン化による電気化学的平衡が形成され，ネルンスト式に従う電位差が形成される．これより，PANi 修飾電極の電位と溶液 pH との間に反比例の関係がもたらされる．

Fig.2 は参照電極の概要図である．銀配線先端部に Ag/AgCl 層，内部電解質層，ニトロセルロース製液絡層，絶縁層をそれぞれ積層させた．Ag/AgCl 参照電極の電位は内部電解質中の飽和 Cl^-イオンとの電気化学的平衡で安定化されるため基準電位を示すことができる．

この薄膜型 pH センサを電位差計に接続し，種々 pH の標準液に浸漬させたときの 2 電極間の電位差を測定することで pH 応答性を評価した．

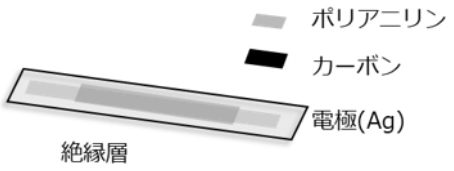


Fig. 1 Structure of the PANi-based pH sensor electrode.

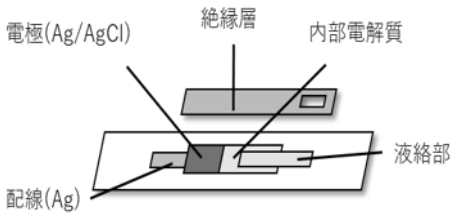


Fig. 2 Planar Ag/AgCl reference electrode.

３．結果および考察

Fig. 3 に，測定溶液の pH を変化させたときの薄膜型 pH センサの電位応答を示す．pH の増減に反比例して迅速かつ可逆的に 2 電極間の電位差が変化した．pH あたりの電位差の変化量を感度と定義すると，感度は 61.6 mV/pH （N=12）であり，ネルンスト式から得られる理論値 59.2 mV/pH に近い値を示した．現在は，固形石鹸で洗浄した皮膚をモデルに（皮膚の pH 緩衝能により，皮膚表面 pH がアルカリ化したのちに，元の弱酸性に戻ることが知られている．），皮膚表面 pH の連続計測の可能性を検討している．

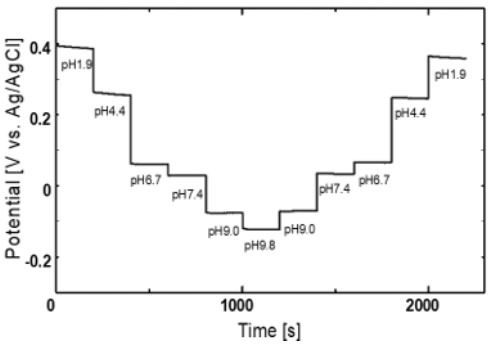


Fig. 1 Potentiometric response of the PANi-based sensor against pH change in a range of 1.9-9.8.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

17:30 〜 17:45 (2022年3月15日(火) 16:30 〜 17:45 S5)

[1D23-26-5add] 学生講演　個別質疑応答

©公益社団法人 電気化学会

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション7(特別講演/一般講演)

座長:四反田 功(東京理科大学)

2022年3月16日(水) 09:00 〜 10:15 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[2D01(一般講演)] 特別企画「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」企画趣旨説明

○伊野 浩介[1]（1. 東北大学）

09:00 〜 09:15

[2D02(特別講演)] マイクロ流体デバイスと生物を融合させた Microphsiological Systemの創成

○木村 啓志[1]（1. 東海大学）

09:15 〜 09:45

[2D03(特別講演)] 強制的な細胞凝集法によるスフェロイドのデザイン

○小島 伸彦[1]（1. 横浜市立大学）

09:45 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2D01

特別企画「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」企画趣旨説明

○伊野浩介（東北大）

Objective on the Special Section “Toward the Integration of Cell and Tissue Engineering with Electrochemistry”
Kosuke Ino (Tohoku Univ.)

細胞工学、組織工学において、今後電気工学・電気化学が果たす役割は大きい。例えば、培養システムに電気化学バイオセンサを組み込むことで、リアルタイムに生体臓器構築の評価や、細胞機能解析が期待される。また電極刺激による細胞機能発現の制御も可能であり、生体臓器構築において必須の技術になっている。そこで本企画では、細胞工学、組織工学の研究を第一線で行っている研究者の方にご講演いただき、最先端の話題をご紹介いただくとともに、今後の電気化学分野との融合について議論したい。この時間では企画趣旨説明を行う。

特別企画 ご講演者

・小島伸彦先生（横浜市立大学）
「強制的な細胞凝集法によるスフェロイドのデザイン」
・木村啓志先生（東海大学）
「マイクロ流体デバイスと生物を融合させた Microphsiological System の創成」
・清水一憲先生（名古屋大学）
「マイクロデバイス技術を用いた培養骨格筋組織の構築と利用」
・鈴木郁郎先生（東北工業大学）
「MEA を用いた化合物の神経毒性評価法の開発」

企画担当者

・伊野浩介（東北大学）
・四反田功（東京理科大学）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D02

マイクロ流体デバイスと生物を融合させた Microphysiological System の創成

○木村啓志[1]（東海大[1]）

Microphysiological Systems based-on Combination of Microfluidic Device Technology and Biology

Hiroshi Kimura[1] (Tokai Univ.[1])

概要

最近、マイクロ流体デバイス技術によって実現される Organ-on-a-chip をはじめとする生体模倣システム（Microphysiological System: MPS)を創薬現場で利用する試みが世界的に進められている[1]。医薬品業界では実験動物とヒト間の種差を克服するために、動物実験に代わる新たな in vitro 試験系が望まれていたことがその背景にある。マイクロ流体デバイスを細胞培養に応用する場合、従来の細胞培養器具では難しい機械的な刺激の付加や化学的な刺激の時空間制御などが可能となり、細胞機能の維持・向上を期待することができる。また、MPS と様々な検出系とを組み合わせることによって、細胞アッセイの自動化・ハイスループット化なども期待できる。米国では 2012 年頃から多額の公的資金を投じて MPS 開発研究が進められ、最近ではメガファーマが積極的に MPS 技術を利用し始めている状況である。欧米諸国では多くの MPS 関連ベンチャー企業が立ち上がり、すでに複数の企業から実用的な製品が販売されている。我が国における MPS の実用化研究は欧米諸国の取り組みからやや出遅れていたが、2017 年に AMED（国立研究開発法人日本医療研究開発機構）で MPS 開発研究事業が立ち上がり、産官学連携による MPS 製品化体制が整えられた。本事業の特徴は、MPS の製品化を目指して、アカデミアだけでなく製造企業や製薬企業から多くの研究者が参画するコンソーシアムが形成されているところである。この施策が奏功し、本事業の最終年度となる 2021 年度には、製品化が見込まれる MPS が複数存在している状況である。我々の研究グループは、本授業内で図 1 に示す複数の MPS の事業化に携わっている。Fluid3D-X は多孔膜によって仕切られる上下層流路を有するマイクロ流体デバイスであり、多孔膜上で上皮細胞を培養することで膜型臓器モデルとして物質輸送を評価することができる。オンチップポンプ型多臓器 MPS は 2 つの 24 穴サイズの細胞培養ウェルがマイクロ流路で連結された多臓器培養ユニットを有しており、異なる臓器間の相互作用を評価できる細胞培養システムである[2]。本講演では、MPS の概要と、我々の研究グループで開発中の MPS についての内容を紹介する。

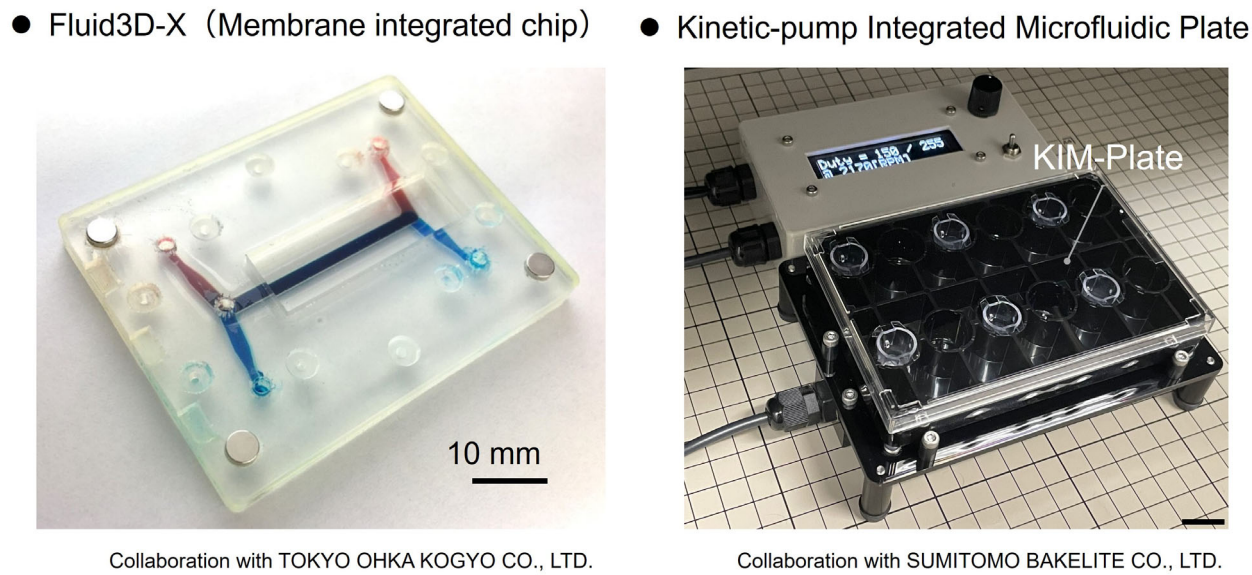


Fig. 1. Microphysiological systems for commercialization by collaborating with development companies

(1) H. Kimura H, Y. Sakai, and T. Fujii, *Drug Metabolism and Pharmacokinetics* **33**, 43-48. (2018).
(2) K. Shinha, W. Nihei, H. Nakamura, et al., *Micromachines* **12**, 1007-1007 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D03

強制的な細胞凝集法によるスフェロイドのデザイン

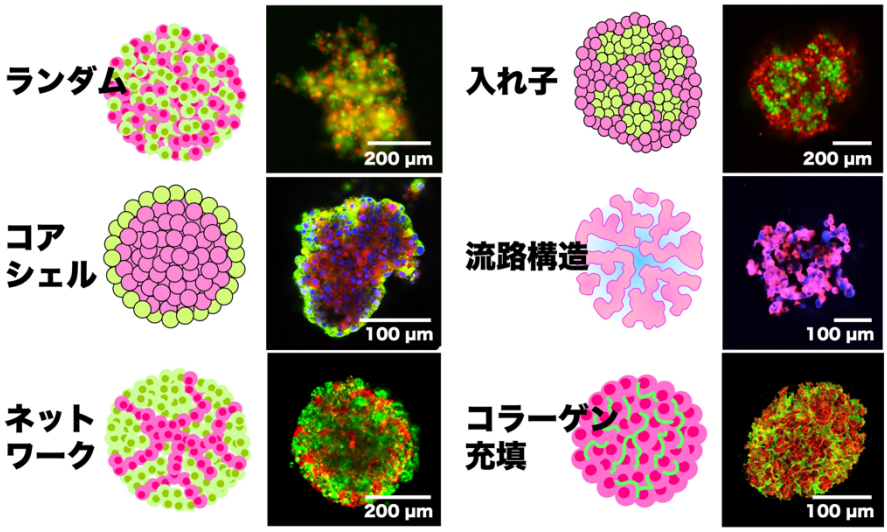
○小島伸彦[1]（横浜市大[1]）

Design of Multicellular Spheroids by Forced Cell Agglutination

Nobuhiko Kojima,[1] (Yokohama City Univ.[1])

スフェロイドとは、数千個の細胞を凝集させて作製したボール状の人工組織を指す。例えば肝細胞では、平面培養よりもスフェロイド培養のほうが高い肝分化機能を示す。その原因は、スフェロイド培養が実際の臓器に近い細胞微小環境を再現しているためと考えられている。我々は、より生体に近い微小環境を再現するため、スフェロイド内部のデザインを制御する技術を開発してきた。この技術は、培地中に分散した細胞を短時間のうちに強制的に凝集させるというものである。具体的には、3%のメチルセルロースを分散させた高粘性な培地に対して、例えば2000個程度を含む1 µlの細胞懸濁液を吐出することで、10〜30 分程度で細胞を凝集状態にすることができる[1]。任意の異なる種類の細胞を組み合わせることだけでなく、細胞以外の粒状のマテリアルを細胞とともに凝集させて、スフェロイドに埋め込むこともできる[2]。また、培地に分散した高分子材料を細胞とともに凝集させることも可能である[3]。このような手法によって、臓器の疾患状態を再現することや、生体に存在し得ないデザインを付与することも可能である。本講演では、生体類似デザインが創薬などの分野にどのように貢献するかを紹介するとともに、人工的なデザインがもたらす電気化学とのコラボレーションの可能性についても言及したい。

[1] Kojima, N., Takeuchi, S. and Sakai, Y. Rapid aggregation of heterogeneous cells and multiple-sized microspheres in methylcellulose medium. *Biomaterials*, **33**, 4508-4514 (2012).
[2] Kojima, N., Takeuchi, S. and Sakai, Y. Fabrication of microchannel networks in multicellular spheroids. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **198**, 249-254 (2014).
[3] Tao, F., Sayo, K., Sugimoto, K., Aoki, S., and Kojima, N. Development of a tunable method to generate various three-dimensional microstructures by replenishing macromolecules such as extracellular matrix components and polysaccharides. *Sci. Rep.* **10**, 6567 (2020).



強制的な細胞凝集技術によって作製されたスフェロイドの例。様々な種類の細胞を寄せ集めて、ボール状の3次元組織を作製することができる。細胞配位の制御や流路構造の付与、コラーゲン等の充填などを組み合わせて、細胞を取り巻く微小環境をデザインすることができる。疾患状態の臓器や、生体に存在し得ない全く架空の臓器をつくることもできる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション8(特別講演/一般講演)

座長:伊野 浩介(東北大学)

2022年3月16日(水) 10:30 〜 11:45 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[2D04(特別講演)] マイクロデバイス技術を用いた培養骨格筋組織の構築と利用

○清水 一憲[1]（1. 名古屋大学）

10:30 〜 11:00

[2D05(特別講演)] MEAを用いた化合物の神経毒性評価法の開発

○鈴木 郁郎[1]（1. 東北工業大学）

11:00 〜 11:30

[2D06(一般講演)] 特別企画「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」総合討論

○四反田 功[1]（1. 東京理科大学）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

2D04

マイクロデバイス技術を用いた培養骨格筋組織の構築と利用

○清水一憲（名大）

Development of engineered skeletal muscle tissue models using microdevices and their application

Kazunori Shimizu (Nagoya Univ.)

近年，マイクロスケール技術を利用した生体模倣細胞培養システムの開発が進んでおり，創薬疾患・基礎生物学研究での応用が期待されている．骨格筋は，運動や姿勢制御を担う重要な組織であり，機能不全が発症すると運動機能が抑制され QOL が大きく低下する．我々は骨格筋を対象に，新たな細胞培養システムの開発を進めてきた [1].

培養骨格筋細胞は電気パルス刺激などに応答して収縮するというユニークな特徴をもつが，従来のプラスチック培養皿を用いた平面培養法では骨格筋細胞の収縮力を測定することができない．そこで我々は，マイクロデバイス技術を用いて，培養骨格筋組織の収縮力定量評価系を開発した（Fig.1）[2]。シリコンゴムで作製したマイクロデバイスのダンベル型ポケットに骨格筋細胞を混ぜたハイドロゲルを入れる．培養を継続すると自己組織化により，2 本のマイクロポストを巻き込んだ培養筋組織が形成される．電気パルス刺激を負荷すると培養筋組織が収縮し，マイクロポストが動く．その変位量から収縮力を定量することができる．これまでに様々な由来の培養骨格筋細胞で構築した筋組織の収縮力評価に成功した [2-5]．さらに，構築した培養筋組織の培養液にデキサメタゾンを添加することで，収縮力低下を伴う筋萎縮状態を再現した筋萎縮モデルを構築できることを見出した [2,4]．この筋萎縮モデルを用いて収縮力を指標とするスクリーニングを行い，抗筋萎縮ペプチドの開発に成功した [6]．また，生体内での骨格筋細胞の収縮機構を模倣するため，マイクロデバイスの改良を行った．これを用いて，運動神経細胞と培養骨格筋組織の共培養を行い，運動神経細胞からの刺激で収縮する培養骨格筋組織の収縮力の評価に成功した [7]．本講演ではこうした研究成果を紹介し、今後の展望を述べる。

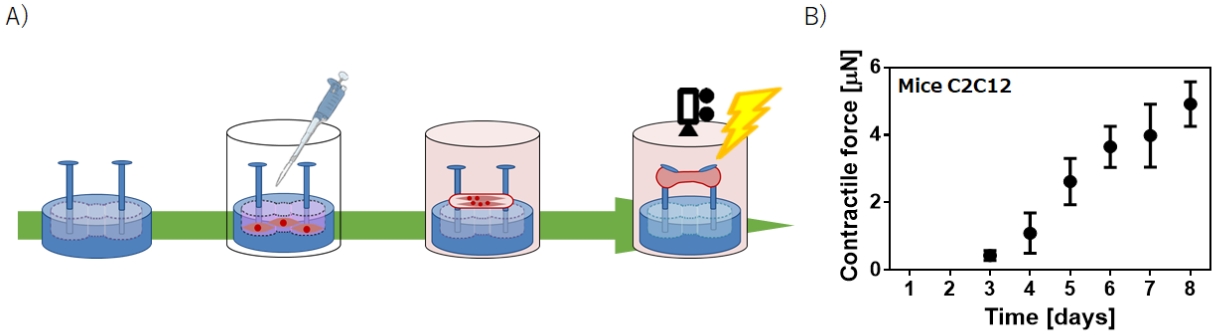


Fig. 1. A) Process for fabrication of engineered skeletal muscle tissue models on the microdevices for contractile force measurement. B) Generation of contractile force of C2C12 tissues in response to the electrical pulse stimulation.

(1) 清水一憲，生物工学会誌, 99, 122 (2021)
(2) K. Shimizu, R. Genma, Y. Goto, S. Nagasaka, and H. Honda, *Bioengineering* **4**, 56 (2017).
(3) K. Shimizu, S. Ohsumi, T. Kishida, O. Mazda, and H. Honda, *J. Biosci. Bioeng.* **129**, 632 (2020).
(4) T. Nagashima, S. Hadiwidjaja, S. Ohsumi, A. Murata, T. Hisada, R. Kato, Y. Okada, H. Honda, and K. Shimizu, *Advanced Biosystems* **4**, 2000121(2020).
(5) I. M. Rashid, T. Ito, D. Shimojo, K. Arimoto, K. Onodera, R. Okada, T. Nagashima, K. Yamamoto, Z. Khatun, H. Okano, H. Sakurai, K. Shimizu, M. Doyu, Y. Okada, *bioRxiv* doi.org/10.1101/2021.11.22.468571
(6) K. Yamamoto, S. Ohsumi, T. Nagashima, H. Akiyama, H. Honda, and K. Shimizu, *SSRN* doi.org/10.2139/ssrn.4000295
(7) K. Yamamoto, N. Yamaoka, Y. Imaizumi, T. Nagashima, T. Furutani, T. Ito, Y. Okada, H. Honda, and K. Shimizu, *Lab Chip* **21**, 1897 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D05

MEA を用いた化合物の神経毒性評価法の開発

〇鈴木郁郎（東北工大）

Development of neurotoxicity assessment of compounds using MEA measurement system

Ikuro Suzuki (Tohoku Institute of Technology)

医薬品開発の早期に神経毒性の有無やその順位付け、および作用機序を予測することができれば、医薬品開発のコストと時間が大幅に短縮される。前臨床試験における精度の高い神経毒性リスク評価法の開発を進めるとともに、実験動物とヒトにおける種差の問題、In vitro 試験の in vivo への外挿性の問題を解決することが求められる。本講演では、培養細胞、脳オルガノイド、脳スライス、生体脳における化合物に対する電気活動の変化を最先端の CMOS 微小電極アレイ（CMOS-MEA）計測技術などとともに紹介し、波形データから神経活動の状態を検出する解析法および AI 解析法などを紹介する。また、波形データから作用機序を予測する方法や神経毒性の前兆状態を予測する方法についても紹介し、in vitro, ex vivo, in vivo で得られたデータの解釈と一致性について議論したい。

(1) N. Matsuda, A. Odawara, Y. Ishibashi, K. Kinoshita, A. Okamura, T.Shirakawa, I. Suzuki*, Raster plots machine learning to predict the seizure liability of drugs and to identify drugs. *Sci Rep*, 2022, in press
(2) R. Yokoi, T. Kuroda, N. Matsuda, A. Odawara, I. Suzuki*, Electrophysiological responses to seizurogenic compounds dependent on E/I balance in human iPSC-derived cortical neuronal networks. *Journal of Pharmacological Sciences*, 148(2), 267-278, 2022
(3)Yokoi R, Shibata M, Odawara A, Ishibashi Y, Nagafuku N, Matsuda N, Suzuki I*, Analysis of signal components < 500 Hz in brain organoids coupled to microelectrode arrays: a reliable test- bed for preclinical seizure liability assessment of drugs and screening of antiepileptic drugs, *Biochem and Biophys Res*, 28:101148, 2021
(4)N. Matsuda, Kenichi Kinoshita, Ai Okamura, Takafumi Shirakawa, and Ikuro Suzuki*, Histograms of Frequency-Intensity Distribution Deep Learning to Predict the Seizure Liability of Drugs in Electroencephalography, *Toxicological Sciences*, 182(2), 229-242.,2021
(5)Y Ishibashi, A Odawara, K Kinoshita, A Okamura, T Shirakawa, I Suzuki., Principal Component Analysis to Distinguish Seizure Liability of Drugs in Human iPS Cell-Derived Neurons. *Toxicological Sciences*, 184(2), 2021, 265–275, 2021
(6) R Roberts, S Authier,D Mellon, M Morton, I Suzuki, RB Tjalkens, JP Valentin, JB Pierson, Can We Panelize Seizure?, *Toxicological Sciences*, 2021, 179(1), 3-13
(7) Yuan X, Schröter M, Obien MEJ, Fiscella M1, Gong W, Kikuchi T, Odawara A, Noji S, Suzuki I, Takahashi J, Hierlemann A, Frey U* Versatile live-cell activity analysis platform for characterization of neuronal dynamics at single-cell and network level, *Nature communication*, 11, 4854, 2020,
(8) Shirakawa T, Suzuki I* “Approach to Neurotoxicity using Human iPSC Neurons: Consortium for Safety Assessment using Human iPS Cells”, *Current Pharmaceutical Biotechnology*, 20, 2019, 1-7 (9) Yokoi R, Okabe N, Matsuda N, Odawara A, Karashima A, Suzuki I*. “Impact of sleep-wake-associated neuromodulators and repetitive low-frequency stimulation on human iPSC-derived neurons.”, *Frontiers in Neuroscience*, 2019 May, 13:554,1-15

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D06

特別企画「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」総合討論

○四反田　功（東京理科大学）

Discussion on the Special Session
"Toward the Integration of Cell and Tissue Engineering with Electrochemistry"
Isao Shitanda (Tokyo University of Science)

今回の生物工学研究会主宰の「細胞・組織工学と電気化学との融合に向けて」の 4 名の講師の先生方と，講演の内容を踏まえて，細胞工学・組織工学に適用されている電気化学手法の現状と今後の課題等について議論を行いたい．さらに，電気化学会会員との連携の可能性について意見交換をしたいと考えている．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

【生命科学と電気化学】

セッション9(一般講演)

座長:朝倉 則行(東京工業大学)

2022年3月17日(木) 08:45 ～ 10:15 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[3D01(一般講演)] Dual glucose and lactate flexible electrode using open circuit potential detection.

○Probst David[1]、李 仁榮[1]、Batchu Kartheek[1]、Daniele Michael[1]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill）

08:45 ～ 09:00

[3D02(一般講演)] Development of POCT type insulin sensor employing anti-insulin scFv based on faradaic Electrochemical Impedance Spectroscopy

○Khanwalker Mukund[1]、藤田 倫子[2]、李 鎭熙[1]、Wilson Ellie[1]、伊藤 広平[2]、浅野 竜太郎[2]、池袋 一典[2]、LaBelle Jeffrey[3]、早出 広司[1] （1. The University of North Carolina at Chapel Hill、2. 東京農工大学、3. Grand Canyon University）

09:00 ～ 09:15

[3D03(一般講演)] **改良型グリセロール 3-リン酸酸化酵素の構築と使い捨て型中性脂肪センサーへの応用**

○桐 升[1]、畑田 実香[2]、平賀 健太郎[1]、奥田 順子[2]、李 仁榮[2]、津川 若子[1]、早出 広司[2] （1. 東京農工大学、2. ノースカロライナ大学チャペルヒル校）

09:15 ～ 09:30

[3D04(一般講演)] 構造生物電気化学からみるギ酸脱水素酵素の直接電子移動

○吉川 達偲[1]、宋和 慶盛[1]、加納 健司[2]、北隅 優希[1]、白井 理[1] （1. 京都大学大学院、2. 京都大学産官学連携本部）

09:30 ～ 09:45

[3D05(一般講演)] 3次元グリッド電極デバイスを用いた一括電気回転による T細胞の免疫活性化の評価

○藤本 萌[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学）

09:45 ～ 10:00

[3D06(一般講演)] シアノバクテリア*Synechocystis* sp. PCC 6803の細胞外電子伝達メカニズムの解明

○草間 翔子[1]、田中 謙也[1]、畑野 二郎[1]、河本 尚大[1]、嶋川 銀河[1]、田畑 裕[1]、三宅 里佳[1]、中西 周次[1] （1. 阪大院・基礎工附属太陽エネC）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3D01

Dual glucose and lactate flexible electrode using open circuit potential detection

David Probst[1], Inyoung Lee[1], Kartheek Batchu[1], Michael Daniele[1], Koji Sode[1]
(Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, Chapel Hill, NC, USA[1])

1. Objective

Wearable sensors are a quickly growing field in both medical and consumer markets. As these sensors become smaller, and used for more decision-making purposes, both the accuracy, and reliability must improve. The current technological limitations with amperometric based sensors are the dependence of large surface area, limit of detection, and power consumption. Open circuit potential (OCP) based electrochemical sensing principle, on the other hand, is not affected by the size/area of electrode, and requires very little to no power to drive the reaction, since the change in potential requires no activation energy for either glucose or lactate. In this paper, we report quasi-direct electron transfer, or 2.5th generation type engineered enzyme based OCP sensors for both glucose and lactate on a single flexible substate electrode in both buffer and synthetic serum. The sensors were tested over the human physiological range for a wearable sweat sensor and were compared to amperometric detection in terms of sensitive.

2. Method

The engineered type lactate oxidase (eLOx)[1,2,3] was designed and developed by introducing mutation into flavin mononucleotide (FMN) lactate oxidase, to repress its oxidase by keeping dye-mediated dehydrogenase activity, and to expand its dynamic range by relieving substrate inhibition property, and by conjugating amine reactive phenazine ethosulfate (arPES). Fungus derived flavin adenine dinucleotide glucose dehydrogenase (FADGDH) was also conjugated with arPES[4]. The anode's were prepared by using prepared arPESGDH and arPESeLOx immobilized onto either gold disk electrodes or gold flex electrodes with mesoporous carbon using either glutaraldehyde vapor deposition, or physical absorption. The reference was prepared Ag/AgCl with a platinum counter electrode.

3. Result and discussion

Concentration dependent changes were clearly seen for both glucose and lactate using the open circuit potential. Glucose was detected from 0.01mM - 0.1mM concentration, which is like the concentration found in sweat, while lactate was measured from 1mM – 10mM. The sensor was validated using synthetic serum for both OCP and chronoamperometric detection for the physiological range. We show the impact of changing the ionic strength between buffer and synthetic serum on both the OCP and amperometric sensors sensitivity.

1) K. Hiraka et al., Biosens.Bioelectron.,103:163-170 (2018)
2) K. Hiraka et al., Biosens.Bioelectron., 151: 111974 (2020)
3) K. Hiraka et al., Biosens.Bioelectron., 176: 112933 (2021)
4) M. Hatada et al., Bioelectrochem., 121:185-190 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D02

Development of POCT type insulin sensor employing anti-insulin scFv based on faradaic electrochemical impedance spectroscopy

Mukund Khanwalker[1], Rinko Fujita[2], Jinhee Lee[1], Ellie Wilson[1], Kohei Ito[2], Ryutaro Asano[2], Kazunori Ikebukuro[2], Jeffrey LaBelle[3], Koji Sode[1]
(Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, Chapel Hill, NC, USA[1], Department of Biotechnology and Life Science, Graduate School of Engineering Tokyo University of Agriculture and Technology[2], Department of Bioengineering, College of Engineering Science and Technology, Grand Canyon University, Phoenix, Arizona, USA[3])

1. Objective

The main cause of diabetes is the breakdown of the insulin transduction pathway, in which there is glucose homeostasis is promoted by increasing uptake into cells. For Type I diabetes, there is little to no production of insulin due to pancreatic β cells being destroyed. Therefore, the necessary insulin receptors are not activated and the signaling pathway is halted. As a result, high concentrations of glucose remain in the bloodstream. For Type II diabetes, insulin is produced from the pancreas, however, there is a defect in how the insulin receptors bind to insulin. The following results in glucose not being converted into energy within cells. Patients also have difficulties administering correct dosage of insulin to maintain normal glycemic levels. Therefore, a robust point-of-care insulin sensor will provide more precise dose of insulin to enhance current treatment pathways for diabetes mellitus. In this study, an insulin sensor was designed based on the faradaic electrochemical impedance spectroscopy (EIS) with the combination of anti-insulin scFv which is immobilized on a gold planar electrode surface using a self-assembled monolayer (SAM).

2. Method

Recombinant anti-insulin scFv with histidine-tag (His-tag) in its C-terminal region, was prepared using *Escherichia coli* as the host microorganism. Gold disk electrodes were functionalized with anti-insulin scFv using dithiobis succinimidyl undeconoate (DSU) and Nickel-NTA self-assembled monolayer (SAM). Electrochemical impedance spectroscopy under single frequency measurement was used to measure insulin concentrations.

3. Result and discussion

Sensor performance was confirmed via the concentration-dependent faradic electrochemical impedance change using potassium ferricyanide as a redox probe. The optimal frequency for measurement was determined to be the peak slope of the calculated impedance correlation with respect to frequency. At the identified frequency, a calibration curve was generated, and impedance response was plotted logarithmically across concentration. Comparison of the DSU and Nickel-NTA method was accomplished, and it was found that both methods were available to develop a POCT biosensor designed to measure insulin. In addition, the sensor displayed capability to measure in clinical samples as insulin concentrations within a concentration range of 10pM-100nM, were identified in artificial serum containing bovine serum albumin. The sensor also displayed excellent specificity to insulin, in the presence of other non-target proteins, such as insulin-like growth factor-1 (IGF-1) and glucagon. The results indicate the feasibility of using the single-frequency analytical method through faradaic electrochemical impedance spectroscopy for specific, sensitive detection of insulin.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D03

改良型グリセロール 3-リン酸酸化酵素の構築と使い捨て型中性脂肪センサーへの応用

○桐升 [1]，畑田実香 [2]，平賀健太郎 [1]，奥田順子 [2]，李仁榮 [2]，津川若子 [1]，早出広司 [2]，
（東京農工大・院 [1]，Joint Department of Biomedical Engineering,
The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2]）

Development of disposable triglyceride biosensor applying engineered glycerol 3-phosphate oxidase

Sheng Tong[1], Mika Hatada[1], Kentaro Hiraka[1], Junko Okuda-Shimazaki[2], Inyoung Lee[2],
Wakako Tsugawa[1], and Koji Sode[2]
(Tokyo University of Agriculture and Technology[1], Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University[2])

１．目的

中性脂肪 (Triglyceride, TG) は脂質異常症をはじめ様々な疾病のバイオマーカーである。TG の臨床検査ではリポプロテインリパーゼとグリセロールキナーゼにより生成するグリセロール 3-リン酸 (Glycerol 3-phosphate :Glp) をグリセロール 3-リン酸酸化酵素 (Glycerol 3-phosphate oxidase :GlpO)とペルオキシダーゼ、および発色試薬を組み合わせた比色定量にもとづく酵素測定法が主流である。一方で GlpO と電気化学法を組み合わせたより簡便な TG 測定法の開発が期待されている。酸化酵素と人工電子受容体（メディエータ）を用いる電気化学酵素センサの場合、溶存酸素とメディエータが電子授受において競合し、応答電流値が影響を受けることが課題である。当研究グループではこれまでに、様々な酸酸化酵素を対象として活性中心への酸素のアクセスを制限することにより酸化酵素活性を抑制した変異体の作成及びメディエータ型酵素センサーへの応用について報告している [1-8]。さらに、使い捨て型のくし型電極（Interdigitated electrode; IDE）を用いる高感度の酵素電極の可能性についても報告してきた [9]。本研究では、GlpO の活性中心への酸素のアクセスを制限する変異体の構築、および構築した GlpO 変異体と IDE を用いる TG 測定用使い捨て型酵素センサの開発について報告する。

２．実験

GlpO の立体構造を予測し、得られたモデル構造に対して分子内通路予測ツール CAVER を用いて、GlpO 分子内での酸素の活性中心への通路を予測した。予測された酸素の通路近傍のアミノ酸残基の中で、酸素の通路を遮るような嵩高い残基への部位特異的変異導入を行った。得られた変異型および野生型 GlpO を、大腸菌を用いて組換え生産し、精製酵素の酵素特性を評価した。変異型または野生型 GlpO、メディエータとして塩化ヘキサアンミンルテニウム (Ⅲ)を用い、種々の濃度の Glp をスクリーン印刷カーボン電極 (SPCE) または IDE を用いてクロノアンペロメトリー法により測定した。

３．結果および考察

種々の変異酵素を検討した結果、脱水素酵素活性が維持された一方で、酸化酵素活性が大幅に低下した変異型 GlpO が得られた。これは、部位特異的変異導入の結果、酸素の通路が塞がれたことで酸素の活性中心へのアクセスが難しくなり､酸素よりメディエータに優先的にFADから電子が授受されたためと考察された。SPCE を用いる酵素センサの評価の結果、野生型および変異型 GlpO どちらを用いた場合にも Glp 濃度依存的な応答電流値の増加が観察されたが、特に変異型を用いた場合に測定対象となる GlpO 低濃度側において高い電流値と高い直線性が得られた。さらに使い捨て電極として IDE を用い、一方の電極を作用極、もう一方を対極として用いた場合に、SPCE と比較して感度が 2.4 倍向上し、優れた応答再現性が達成された。以上より、酸素との反応性を低下させた変異型 GlpO および使い捨て IDE を用いることで、高感度かつ正確性の高い TG 測定用使い捨て型酵素センサが開発可能であることが示された。

(1) S.Kim *et al., Biotechnol. Let.* 32(8):1123-9(2010), (2) S.Kim *et al., Biotechnol. Let.,* 34(3):491-7(2012), (3) Y.Horaguchi *et al., Int. J. Mol. Sci.* 2;13(11):14149-57 (2012), (4) K.Kojima *et al., J. Mol. Cat. B*, 88, 41-46 (2013), (5) Y.Horaguchi *et al., Electrochim. Acta*, 126, 20, 158–161 (2014), (6) T.Shimasaki *et al., Sci. Rep*. 7(1):2790 (2017), (7) K.Hiraka *et al., Biosens. Bioelectron.* 30;103:163-170 (2018), (8) K.Hiraka *et al., Biosens. Bioelectron.*, 151, 1 March, 111974 (2020), (9) M.Hatada *et al, Molecules,* 26(3), 734(2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D04

構造生物電気化学からみるギ酸脱水素酵素の直接電子移動

○吉川達偲[1]，宋和慶盛[1]，加納健司[2]，北隅優希[1]，白井　理[1]（京大院農[1]，京都大学産学官連携本部[2]）

Structural bioelectrochemistry in the direct electron transfer type bioelectrocatalysis of formate dehydrogenase

Tatsushi Yoshikawa, Keisei Sowa, Kenji Kano, Yuki Kitazumi, and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

１．目的

酵素電極反応は酸化還元酵素反応と電極反応の共役系であり，酵素と電極が直接的に電子授受を行う場合を直接電子移動型酵素電極反応（DET 型反応）と呼ぶ．低分子酸化還元物質を必要とする従来の反応系と比較すると，DET 型反応は，系の複雑化や熱力学的エネルギー損失等を回避できるため，高効率かつ環境負荷の小さいバイオデバイスの創出に繋がる．

メタノール資化性菌（*Methylorubrum extorquens* AM1）由来タングステン含有ギ酸脱水素酵素（FoDH1）は，αサブユニットに存在するタングステンプテリン活性部位において CO_2/$HCOO^-$の相互変換を，βサブユニットに存在するフラビンモノヌクレオチド（FMN）活性部位において NAD^+/NADH の相互変換を触媒する[1]．また，本酵素は DET 型反応が可能な酵素であることが知られている[2]．しかしながら，その立体構造が解明されていないことから，本酵素の DET 型反応機構には不明な点が多い．そこで，本研究では，構造予測/解析技術と生物電気化学的手法を組み合わせて FoDH1 の DET 型反応機構を考察した．

２．実験

構造解析技術を活用することで，FoDH1 の立体構造を取得し，各コファクターから酵素表面までの最短距離や FoDH1 表面の電荷分布を計算した．また，金多孔質電極を 4-アミノチオフェノール（4-ATP, $pK_a = 8.7$），あるいは 4-メルカプトピリジン（4-MP, $pK_a = 2.2$）により修飾し，電極表面状態が異なるチオール修飾電極（4-ATP/PGE，および 4-MP/PGE）を作製した．本電極に FoDH1 を吸着させ，1 M リン酸緩衝液（pH 7.0）中，25 °C，Ar 雰囲気において，NADH 及び $HCOO^-$の酸化反応のサイクリックボルタモグラム（CV）をそれぞれ記録した．

３．結果および考察

構造解析技術によって，分解能 2.2 Å での解析に成功した．FoDH1 のαサブユニットには 3 つの 4Fe-4S クラスター（それぞれ A1～A3）及び 2Fe-2S クラスター（A4）が，βサブユニットには 1 つの 4Fe-4S cluster（B1）と 1 つの 2Fe-2S クラスター（B2）が存在することが分かった．各 Fe-S クラスターから酵素表面までの最短距離を見積もったところ，B2 が最も酵素表面に近いことが分かった（10.5 Å）．さらに，FoDH1 の表面電荷の分布を計算したところ，βサブユニットがαサブユニットに比べてより負に帯電しており，特に，B2 [2Fe-2S]の周辺は，負の電荷が局在していた．

FoDH1 を吸着させた二種類の電極（4-ATP/PGE と 4-MP/PGE）では，基質ごとに性質が異なる DET 型酸化電流を確認できた．本結果をランダム配向モデルに基づいて速度論的に解析したところ，基質が NADH の場合では 4-ATP/PGE がより DET 型反応に有利であったのに対し，基質が $HCOO^-$の場合では 4-MP/PGE の方がより DET 型反応に有利であることが分かった．前者における電極反応部位は B2 [2Fe-2S]と推定できる一方で，後者の場合には B2 [2Fe-2S]以外にも電極反応部位が存在することが判明した．

当日は，両者の DET 型反応における２つの電極反応部位や複数の酵素内電子移動経路（図１）に関する研究成果を報告する．

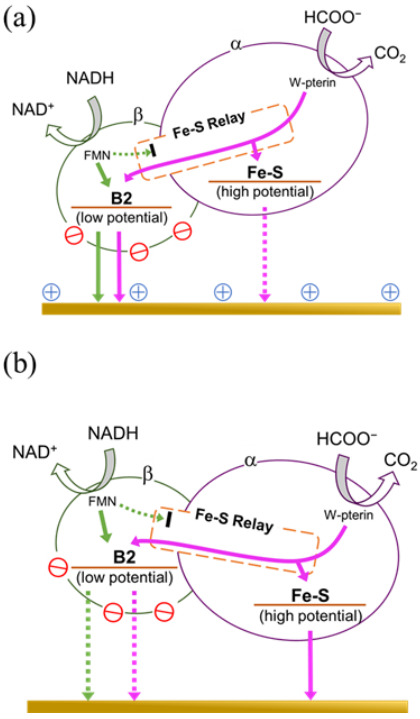


図 1　(a) 4-ATP/PGE，(b) 4-MP/PGE における FoDH1 の電子移動経路

(1) M. Laukel et al., *Eur. J. Biochem.*, **270**, 325 (2003).
(2) K. Sakai et al., *Sensing and Bio-sensing Research*., **5**, 90 (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D05

3 次元グリッド電極デバイスを用いた一括電気回転による T 細胞の免疫活性化の評価

○藤本萌，鈴木雅登，安川智之（兵庫県大）

Evaluation of immune activation of T cells by simultaneous electrorotation using a 3D grid electrode device
Moe Fujimoto, Masato Suzuki, and Tomoyuki Yasukawa (University of Hyogo.)

１．目的

がんの治療法の一つに、T 細胞を移植する方法が注目されている。T 細胞は抗原提示細胞から提示されるペプチドを認識して活性化する。活性化した T 細胞はエキソサイトーシスによってサイトカインを分泌し、キラーT 細胞を招集してがん細胞を殺傷する。しかしながら、この T 細胞活性化による治療効果にはばらつきがある。この一因に、近年の単一細胞解析によって明らかにされた細胞集団の不均質性がある。不均質な T 細胞の集団から、特定の免疫活性化能をもつ細胞を取得し培養できれば、細胞集団が均質化され、治療効果の改善が期待できる。

そこで、細胞に対して非侵襲的な評価に電気回転法に着目した。電気回転とは、回転電場中の細胞が回転する現象であり、回転速度から細胞の電気特性（細胞膜容量、細胞質導電率）が算出できる。エキソサイトーシスが起こると細胞の膜面積が増加し、細胞膜容量の増加が予想される。回転速度から活性化された T 細胞を識別できると着想した。本研究では、Jurkat 細胞を Phorbol 12-Myristate 13-Acetate (PMA)/Ionomycin 処理して免疫活性化させ、回転速度を計測した。

２．実験

PMA（100 ng mL^{-1}）と Ionomycin（1000 ng mL^{-1}）を細胞懸濁液に添加し、2 時間半 37℃で静置し、Jurkat 細胞を免疫的に活性化させた。その後、電気回転溶液（100 mS m^{-1}, 培地と 300 mM のマンニトール溶液の混合液）に細胞を置換し、電気回転を行った。電気回転には 3 次元グリッド電極デバイスを用いた。本デバイスは、2 枚のくし型電極基板（電極幅, 電極間隔ともに 20 μm）がスペーサ（厚み 30 μm）を介して直交に対向した構造である。1 つのグリッドを構成する 4 本の電極にそれぞれ 90° ずつ位相をずらして交流電圧を印加し、グリッド内に回転電場を誘起させ、細胞の回転速度を計測した。

３．結果および考察

電極に交流電圧（3 Vpp, 400 kHz）を印加すると、Jurkat 細胞はグリッドに捕捉され、回転電場と逆方向に回転した。本デバイスは、複数個の細胞の一括電気回転が可能である（Fig. 1）。印加電圧の周波数を 200 kHz から増加させると Jurkat 細胞の回転速度は増加し、400 kHz で最大回転速度に達した。その後周波数を増加させると減少した（Fig. 2A）。この細胞集団の回転速度を理論値とフィッティングし、細胞膜容量と細胞質導電率を算出した。測定した Jurkat 細胞集団の細胞膜容量と細胞質導電率はそれぞれ 9.64 mF m^{-2}、0.32 S m^{-1} だった。この結果は Kawai らの結果と同程度の値であった [1]。免疫活性化した Jurkat 細胞集団においても同様に回転実験を行った。解析をしたうちの一部の細胞のピーク周波数が 300 kHz へとシフトした（Fig. 2B）。同様に活性化させた Jurkat 細胞集団の電気特性を算出すると、それぞれ 10.69 mF m^{-2}、0.28 S m^{-1} だった。これは活性化によってサイトカインが産生され、細胞膜面積が増加し、膜容量が増加したことに由来すると考えられる。

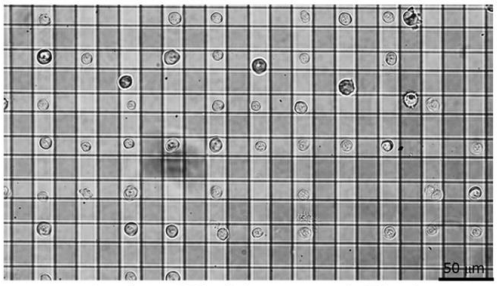


Figure. 1 3次元グリッド電極デバイスによる一括電気回転

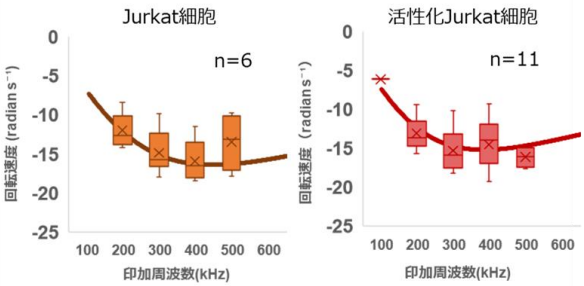


Figure. 2 細胞の電気回転速度
(A) 活性化前Jurkat細胞集団 (B) 活性化後Jurkat細胞集団

(1) S. Kawai, M. Suzuki, S. Arimoto, T. Korenaga, T. Yasukawa, *Analyst*. **12**, 145 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D06

シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 の細胞外電子伝達メカニズムの解明

○草間 翔子[1]、田中 謙也[1]、畑野 二郎[1]、河本 尚大[1]、嶋川 銀河[1]、田畑 裕[1]、三宅 里佳[1]、中西 周次[1]
（阪大院・基礎工附属太陽エネ C[1]）

Analysis of mechanism of extracellular electron transfer from cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC 6803
Shoko Kusama,[1] Kenya Tanaka,[1] Jiro Hatano,[1] Naohiro Kawamoto,[1] Ginga Shimakawa,[1] Hiro Tabata,[1] Rika Miyake[1] and Shuji Nakanishi[1] (Grad. Sch. Eng. Sci. RCSEC, Univ. Osaka[1])

１．目的

近年、微生物の光合成によって生じる水由来の高エネルギー電子を、細胞外に取り出して利用する微生物太陽電池 (BPV) の研究が注目を集めている。原核光合成生物であるシアノバクテリアは、そのシンプルな細胞構造と取り扱い易さから BPV に適した微生物種と考えられてきたが、その細胞外電子伝達 (EET) のメカニズムの詳細は不明であった[1]。本研究では、シアノバクテリア *Synechocystis* sp. PCC 6803 (以下、*Synechocystis*) 細胞が曝される様々な外的環境が EET 活性に及ぼす影響を調査する過程で、EET を媒介する成分の細胞外への排出が促進される条件を見出した。EET 媒介成分の同定を目指した取り組みを通して、シアノバクテリアの EET メカニズムの一端を明らかにすることを目的とした。

２．実験

作用極 (酸化インジウムスズ (ITO))、参照極 (銀/塩化銀)、対極 (白金) からなる 3 電極系を用いて *Synechocystis* 細胞の電流生成能を評価し、EET 活性の指標とした。*Synechocystis* 細胞培養液は、酸を添加したのちに光照射下、または、暗黒下で一定時間インキュベートし、得られた細胞、および、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。培養上清 4 mL に対して細胞 48 μg chlorophyll を、注射針を用いて ITO 電極上へ静かに注入・積層し、定電位法 (+0.25 V vs. Ag/AgCl) 、および、微分パルスボルタンメトリー (DPV) による測定に供した。光依存的細胞電流は、細胞に白色光 (70 μmol photons m^{-2} s^{-1}) を照射した際の電流値の変化によって計測した。

３．結果および考察

定電位測定の結果、D 細胞では L 上清 (Fig. 1, 青線)、および、D 上清 (Fig. 1, 黒線) 中いずれにおいても光依存的な電流生成が見られたのに対して、L 細胞では L 上清 (Fig. 1, 赤線)、および、D 上清 (Fig. 1, 橙線) 中いずれにおいても光依存的な電流生成は認められなかった。酸素電極により測定した光合成活性が L 細胞と D 細胞で同程度であったこと、また L 上清存在下では L 細胞、D 細胞に関わらず光照射前から電流生成が見られた (Fig. 1, 赤線と青線) ことから、EET 媒介成分は L 細胞から L 上清中へ全て排出された状態であると考えられた。さらに DPV 測定の結果、L 上清のみ (Fig. 2, 桃色線) と光照射時の D 細胞 (Fig. 2, 黒実線。黒点線は暗黒下の D 細胞) のボルタモグラムは、ともに+0.3 V vs Ag/AgCl にピークを示した。このことから EET 媒介成分は、D 細胞中には存在しており光照射によって細胞外へ排出されて電極による酸化を受けること、また L 上清に豊富に含まれていること、が示唆された。現在、この EET 媒介成分の同定を目指した取り組みを行っている。

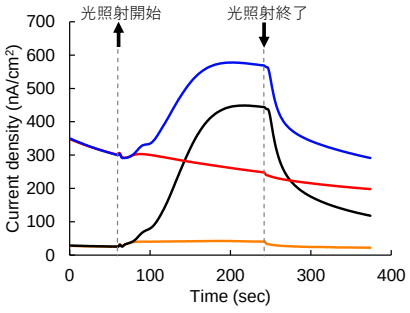


Fig. 1 Amperometric i-t curves of L/D-cells in L/D-supernatant (sup).

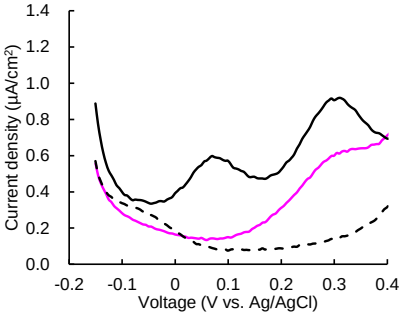


Fig. 2 Differential pulse voltammograms of L-sup only and D-cells in D-sup either under illumination or in the dark.

(1) McCormick, A. J. et al. *Energy Environ. Sci.* 8, 1092–1109 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.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:津川 若子(東京農工大学)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 12:00 S5 (オンライン)

主催：生物工学研究会

[3D07(一般講演)] アミノ酸ジペプチドにおけるプロトン伝導

○瀬溝 人生[1]、甲斐 美花[1]、西村 仁[1]、松尾 康光[1] （1. 摂南大学）

10:30 ～ 10:45

[3D08(学生講演)] 有機メディエータが連結したポリマーのグルコースバイオアノードへの応用

○栗山 宏斗[1]、甲田 優太[1]、長崎 幸夫[1]、辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

10:45 ～ 11:00

[3D09(学生講演)] ITO固定化シトクロムc_3を用いた分光電気化学測定

○川島 優一[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[3D10(学生講演)] [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロムc_3 の分子間電子移動反応の測定

○下古立 晋[1]、相川 智洋[1]、朝倉 則行[1] （1. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

[3D11(学生講演)] 反応蓄積型酵素センサによる高感度計測の検討

○下豊留 嵩[1]、齋藤 柚希[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

11:30 ～ 11:45

[3D07-11-6add] 学生講演　個別質疑応答

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3D07

アミノ酸ジペプチドにおけるプロトン伝導

○瀬溝 人生[1]、甲斐 美花[1]、西村 仁[1]、松尾 康光[1] (摂南大学[1])

Proton conduction in amino-acid dipeptides

Hitoki Semizo,[1] Haruka Kai,[1] Hitoshi Nishimura,[1]and Yasumitsu Matsuo[1] (Setsunan Univ. [1])

1．目的

よく知られているように、製造および廃棄プロセスにおいて環境負荷のない低コストの燃料電池の製造が求められている。生体由来物質を使用するバイオ燃料電池は、環境にやさしく、安価である。我々はこれまでコラーゲンやキチンが、水和によりプロトン伝導性を示し、燃料電池の電解質として利用可能であることを示唆してきた[1-2]。また、生体由来物質である「タンパク質」を構成するアミノ酸には、多くの種類があり、様々な側鎖を有し、主鎖と結合している官能基がプロトン伝導性に深く関与していることを明らかにしてきた。これらの結果は、タンパク質におけるアミノ酸配列がプロトン伝導実現に重要な要素であることを示唆している。そこで、本研究では、側鎖の異なるグリシルセリン（Gly-Ser）と、グリシルプロリン（Gly-Pro）ジペプチドの結晶を作製し、アミノ酸側鎖の水和とプロトン伝導性の関係について調べた。

2．実験

ジペプチド結晶は、水溶液蒸発法を用いて、飽和溶液から作製した。また、プロトン伝導性は、相対湿度を変化させながら、100Hz から 1MHz の周波数領域において、インピーダンスを測定することにより調べた。

3．結果および考察

Fig. 1 は一例として、Gly-Ser 結晶のプロトン伝導度の水和数依存性を示している。ここで、n は Gly-Ser 1 分子に結合する水分子の数を表している。 Fig. 1 に示されるように、乾燥状態（n = 0）ではプロトン伝導が実現しないが、n が 0.2 程度になると、プロトン伝導が観測され、その伝導度は n の増加とともに増加する結果が得られた。この結果は、Gly-Ser 結晶のプロトン伝導は水和によって実現されることを示しており、Gly-Ser 中の水和殻が重要な役割を果たしていることを示唆している。 この水和殻の形成とプロトン伝導との関係を調べるために、水和に伴う結晶構造の変化を調べた。Fig. 2 は一例として、n = 2 のときの Gly-Ser の水和構造を示している。水和は Gly-Ser の OH 基を基点として、Gly-Ser 分子間に介在し、n = 2 では、8 個の水分子が Gly-Ser 分子と水和殻を形成し、安定化していることがわかった。これらの結果は、Gly-Ser 分子間で形成される水和殻と水分子間のプロトン交換がプロトン伝導の実現に重要な役割を果たしていることを示唆している。

発表では、Gly-Ser と側鎖が異なる Gly-Pro の水和とプロトン伝導性の関係についても報告する。

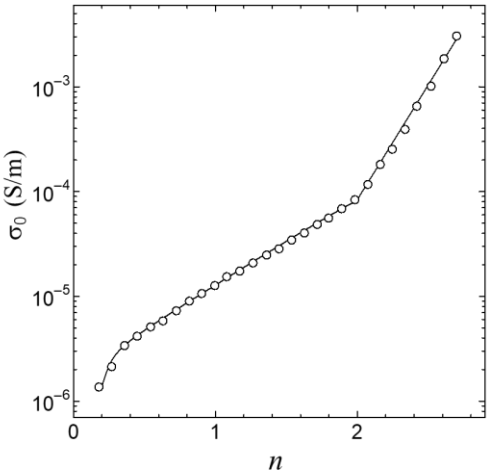


Fig. 1. Humidity dependence of the proton conductivity of Gly-Ser crystals.

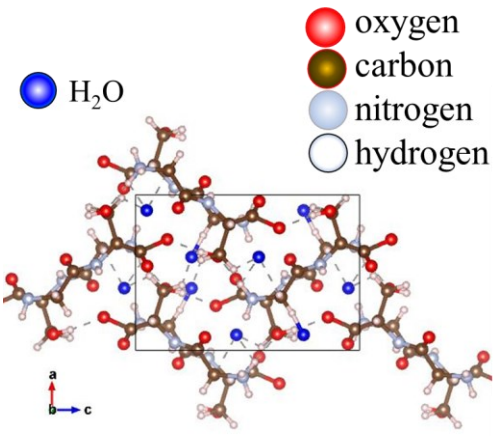


Fig. 2. Hydration structure of Gly-Ser.

(1) Y. Matsuo, The Journal of Fuel Cell Technology, **13** 60-64 (2014).
(2) T. Kawabata, Y. Matsuo, Journal of Materiomics, **5** 258-263 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D08

有機メディエータが連結したポリマーのグルコースバイオアノードへの応用

○栗山宏斗[1]，甲田優太[1]，長崎幸夫[1]，辻村清也[1]（筑波大学[1]）

Polymer with Pendant Organic Mediator for Glucose Bioanode
Hiroto Kuriyama,[1] Yuta Koda,[1] Yukio Nagasaki[1] and Seiya Tsujimura[1] (University of Tsukuba,[1])

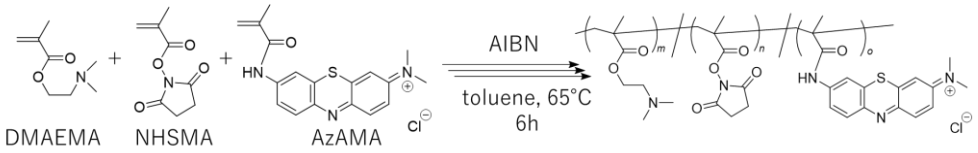
１．目的

グルコースを酸化する電極は血糖センサやバイオ燃料電池への応用が期待され，その発展は医療や日常生活に利益をもたらす．グルコース酸化電極における酵素―電極間の電子伝達メディエータとしてこれまで様々な金属錯体や有機分子が研究されてきた．その中でも本研究ではフェノチアジン誘導体の一つであるAzureA に注目した．フェノチアジン誘導体は酵素であるフラビンアデニンジヌクレオチド依存性デヒドロゲナーゼ(FAD-GDH)との電子伝達において優れており [1]，酸化還元電位も応用に適したものであることが多い(AzureA の場合は－0.19 V vs.Ag/AgCl).

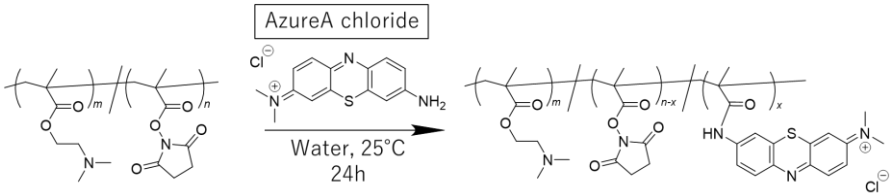
また本研究では親水基となる 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate (DMAEMA)と１級アミンとの反応部位となる N-Succinimidyl Methacrylate (NHSMA)からなるポリマーを重合した．AzureA および FAD-GDH は１級アミンを有するため，ポリマーの NHSMA 部位と反応させることでメディエータ，酵素を導入したレドックスポリマーを合成することができる．このレドックスポリマーを電極に用いることでメディエータや酵素が電極上へ安定に固定化され，連続使用に適したバイオアノードの開発が期待できる．

２．実験

AzureA 含有ポリマーの合成において２種類のアプローチを試した．１つ目は Methacryloyl Chloride と AzureA を合成して作った AzAMA を DMAEMA および NHSMA とともに共重合させる方法である(Scheme1). ２つ目は DMAEMA と NHSMA を共重合した後，そのコポリマーと AzureA を反応させてレドックスポリマーを得る方法である(Scheme2)．どちらの方法も目的とするポリマーの構造は同一である．得られたポリマーはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)と ^{1}HNMR によってその構造や AzureA の修飾を確認した．最後にこれらのポリマーを酵素 FAD-GDH と混ぜ，懸濁液を電極上にのせた後，サイクリックボルタンメトリー(CV)によって電気化学特性を確かめた。



Scheme1. Synthesis of AzureA-modified redox polymer



Scheme2. Synthesis of AzureA-modified redox polymer

３．結果および考察

２つ目のアプローチにおいて観察されたグルコース酸化電流密度は, ポリマーを用いずに AzureA と酵素のみを電極上にのせたときと比べて大きく上昇した．AzureA および FAD-GDH がポリマーと化学的に結合することによって電極上に安定に固定化されて，このような電流密度の上昇につながったと考えられる．

(1) N. Tsuruoka, T. Sadakane, R. Hayashi and S. Tsujimura, *Int. J. Mol. Sci.***18**, 60, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D09

ITO 固定化シトクロム c_3 を用いた分光電気化学測定

○川島優一[1]，朝倉則行[1]（東京工業大学[1]）

Spectroelectrochemical study of cytochrome c_3 immobilized on ITO electrode
Yuichi Kawashima,[1] Noriyuki Asakura[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

シトクロム c_3 は、分子内に 4 つのヘムを有する電子伝達タンパク質である。電子を供与する際に電子を一時的に保持し、その間に電子伝達パートナーを認識している。本研究では、分光電気化学測定を用いて、シトクロム c_3 が電子を保持する時間を測定することを目的とした。シトクロム c_3 は酸化還元に伴い吸収スペクトルが変化する。シトクロム c_3 の電子受容部位ヘムIと電子供与部位ヘムIVをそれぞれ ITO 電極側に配向させて固定化し、時間分解吸収スペクトル変化から分子内電子移動速度を測定した。

２．実験

シトクロム c_3 の分子内電子移動速度を測定するためには、ITO 電極上にシトクロム c_3 が単分子層で固定化され、固定化されたシトクロム c_3 のヘムIまたはヘムIVが電極側に位置している必要がある。そこで、ITO 電極上にヘムと同じ構造を持つ FePPIXの単分子層を構築し、ヘムIまたはヘムIVを選択的に欠損させたシトクロム c_3 を用いて再構成した。

分子内電子移動速度の測定には、分光電気化学測定を用いた。電極によりシトクロム c_3 を酸化還元させると同時に分光測定を行い、4 ms ごとに時間分解吸収スペクトルを取得した。電極界面への電位印加と分光測定の同期の遅延時間は 10 ns 以内である。

３．結果および考察

調製した電極の CV を行い、FePPIX、シトクロム c_3 が単分子層で固定化されていることを確かめた。Fig.1 はシトクロム c_3-ITO 電極の吸収スペクトルである。破線は 0.041 V 印加時の吸収スペクトル、実線は−0.559 V 印加時の吸収スペクトルである。破線と実線を比較すると、Soret-band のピークが 408 nm から 420 nm にシフトしている。このことから、破線は酸化体、実線は還元体であることがわかった。

シトクロム c_3 の分子内電子移動速度の測定を行った。Fig.2 (a)はヘムI配向シトクロム c_3-ITO 電極の 420 nm における吸光度の時間変化である。0.041 V を印加してシトクロム c_3 を酸化型に保持した後、−0.559 V に電位をステップさせ、電子を供与した。時間分解吸収スペクトルを測定し、420 nm における吸光度変化を一次反応速度式に当てはめて解析した。解析した結果、分子内電子移動速度が 20.4 s^{-1} であることがわかった。Fig.2 (b)はヘムIV配向シトクロム c_3-ITO 電極の 420 nm における吸光度の時間変化である。−0.559 V を印加してシトクロム c_3 を還元型に保持した後、0.041 V に電位をステップさせ、電子を受容した。時間分解吸収スペクトルを測定し、420 nm における吸光度変化を解析した結果、分子内電子移動速度が 9.3 s^{-1} であることがわかった。

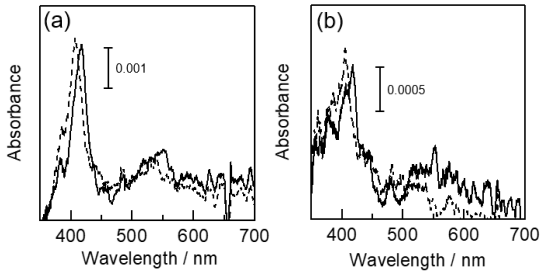


Fig1. Absorption spectra of (a) heme I and (b) heme IV oriented cytochrome c_3-ITO electrode at 0.041 V (dotted line) and at −0.559 V (solid line).

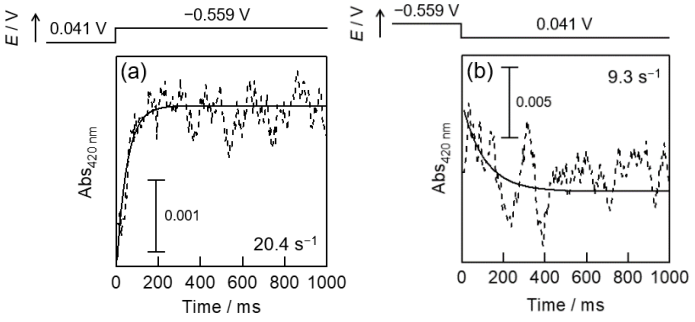


Fig2. Absorption change at 420 nm of (a) heme I and (b) heme IV oriented cytochrome c_3-ITO electrode during potential step.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D10

[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の分子間電子移動反応の測定

○下古立 晋[1]、相川 智洋[1]、朝倉 則行[1]（東京工業大学[1]）

Measurement of intermolecular electron transfer reaction between [Ni-Fe] Hydrogenase and Cytochrome c_3

Shin Shimofurutachi,[1] Tomohiro Aikawa,[1] and Noriyuki Asakura[1] (Tokyo Institute of Technology [1])

１．目的

タンパク質間電子移動反応ではタンパク質同士が互いを認識することで、決まった相手とのみ電子の授受を行うことが知られている。しかし、この際の電子移動経路や電子移動速度を調べる手法がなく、明らかにされていない。

本研究では、直径 10 μm の微小電極を用いて 1 分子同士を意図的に接触させ、電子移動複合体での分子間電子移動を調べることを目的とした。この手法を用いて、生体内で電子伝達ペアである[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の電子移動の方向を調べた。これまでの研究から、シトクロム c_3 の分子内電子移動には指向性があり、Heme Iで電子を受容し、Heme IVで電子を供与することが示唆されている。そこで、それぞれの電子伝達部位が直接接触する配向の電極を調製し、電極同士を接近させることで、[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の電子移動を測定した。

２．実験

微小電極には[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼを固定化した。活性点である[Ni-Fe]クラスターが電極側に位置する配向で固定化した。基盤電極にはシトクロム c_3 を固定化した。Heme Iが電極側に位置する配向で固定化した Heme I配向電極と Heme IVが電極側に位置する配向で固定化した Heme IV配向電極をそれぞれ調製した。

ピエゾモーターを用いて微小電極を 0.1 nm スケールで基盤電極へ接近させた。接近させた各地点で微小電極のサイクリックボルタンメトリーを行い、分子同士の接触を調べた。さらに、2 分子の接触点においてサイクリックボルタンメトリーを行うことにより電子移動複合体となった状態の電子移動を電流値として測定した。

３．結果および考察

Fig.1(a)では、シトクロム c_3 を還元型にするために Heme I配向電極に−0.41 V の電位を印加し、微小電極のサイクリックボルタンメトリーを行った。−0.2 V 付近でアノード電流値の上昇が見られた。これは、シトクロム c_3 から [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼに電子移動し、[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼの分子内電子移動を経て微小電極の電流が流れ始めたことを示している。

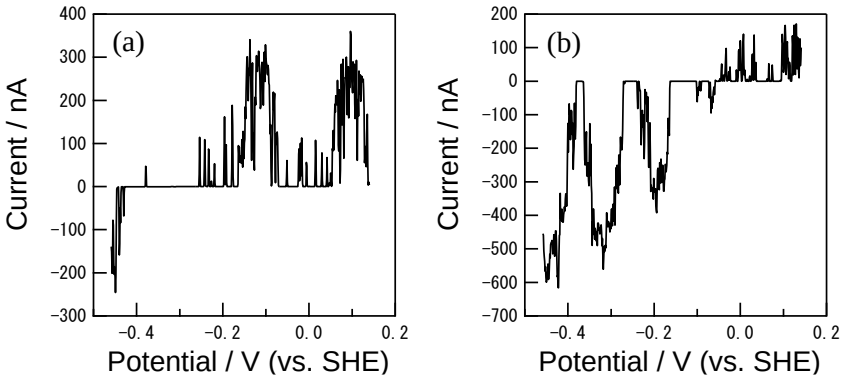


Fig.1 Cyclic voltammograms of tip electrode (a) at −0.41 V of Heme I-oriented electrode potential and (b) at −0.06 V of Heme IV-oriented electrode potential.

Fig.1(b)では、シトクロム c_3 を酸化型にするために Heme IV配向電極に−0.06 V の電位を印加し、微小電極のサイクリックボルタンメトリーを行った。−0.2 V 付近でカソード電流値の増加が見られた。このことから、Fig.1(a)とは逆に [Ni-Fe]ヒドロゲナーゼからシトクロム c_3 への電子移動が見られたことがわかった。

以上のことから、[Ni-Fe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の電子伝達部位を接触させ、分子間電子移動を測定できたことがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D11

反応蓄積型酵素センサによる高感度計測の検討

〇下豊留嵩，齋藤柚希，長峯邦明（山形大工）

Highly sensitive enzyme-based electrochemical biosensor employing accumulation of enzymatic reaction product

Shu Shimotoyodome, Yuzuki Saito, and Kuniaki Nagamine (Faculty of Engineering, Yamagata Univ.)

１．目的

近年、日常的な自己健康管理を目指した非侵襲的な体液成分計測技術の開発が活発化している。特に汗や唾液の成分は血液成分との相関性が示唆されているが、血液中に比べ成分濃度が非常に低いため高感度なセンサが望まれる。本研究ではグルコースを検出対象モデルとし、酵素反応生成物を蓄積することでセンサシグナルの増幅が可能な新規電気化学酵素センサの開発を目指した。

２．実験

・反応蓄積型酵素センサの動作原理（Fig. 1）

本センサは、FAD 依存型グルコース脱水素酵素（FAD-GDH）とトルイジンブルー（TB）で修飾された電極（GDH/TB 電極）と、プルシアンブルー（PB）修飾電極（PB 電極）から構成される。両電極を短絡して等電位にした後にグルコースを加えると、GDH によるグルコースの酸化に伴い TB が還元され電極電位は負方向に推移する。この電位差を解消するために電子が PB 電極に移動し、PB を還元し続ける（蓄積反応）。この蓄積された還元型 PB を酸化するときに流れる電流からグルコースを検出した。

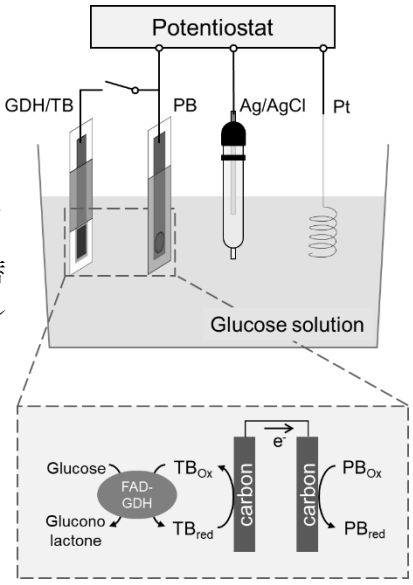


Fig. 1 Experimental setup and operational principle of the present enzyme-based sensor.

・センサの作製方法

GDH/TB 電極：ステンシル法によりポリエチレンナフタレート（PEN）フィルム基板上にカーボン電極パターン（3 mm x 20 mm）を作製し、カプトンテープでリード部を絶縁した。その先端部に 3 mm x 5 mm のテフロンバンクを作製した。バンク内の電極表面に多孔質カーボン（内孔径 : 150 nm）を修飾後、10 mM TB 水溶液と 100 unit/μL FAD-GDH 水溶液を滴下し多孔質カーボン内孔壁面に吸着させた。

PB 電極：ステンシル法により PB 含有カーボンペーストを PEN フィルム基板上に塗布し、焼成した。カプトンテープを用い、直径 3 mm の円形感応部を露出させながらリード部を絶縁した。

・測定方法

10 mM グルコースを含むリン酸緩衝水溶液（pH 7.4）に GDH/TB 電極、PB 電極、Ag/AgCl 参照電極、Pt 対極を設置した。GDH/TB 電極と PB 電極を種々時間短絡させ、PB 還元体を蓄積させた。その後、GDH/TB 電極と PB 電極の短絡を断ち、作用極を還元型 PB 蓄積電極にした 3 極式測定を行った。還元型 PB 蓄積電極に 0.2V vs. Ag/AgCl の電位を印加し、PB の酸化電流を測定した。

３．結果および考察

蓄積した還元型 PB の酸化電流値測定結果を Fig. 2 に示す。蓄積時間の増加に伴い PB 酸化電流が増加した。これより、上記動作原理に基づいた還元型 PB の蓄積が進行したことが示唆された。現在、この応答の再現性と検出限界を調べている。

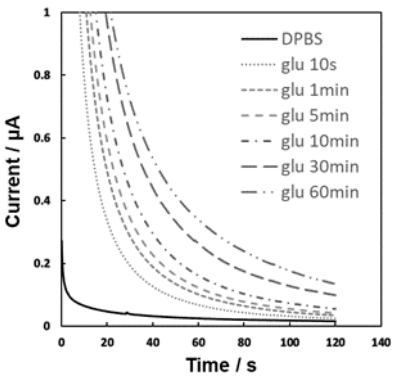


Fig. 3 Oxidation current response of reduced PB according to the accumulation time.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

11:45 〜 12:00 (2022年3月17日(木) 10:30 〜 12:00 S5)

[3D07-11-6add] 学生講演　個別質疑応答

©公益社団法人 電気化学会

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1(一般講演/学生講演)

座長:関 志朗(工学院大学)

2022年3月15日(火) 08:45 ～ 09:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E01(一般講演)] Requirements for High Performance Li-S Battery Using Sulfolane Electrolyte with Limited Amount of Lithium Anode

李 尚霖[1]、○劉 佳麗[2]、野村 奈央[1]、浅野 日花莉[1]、上野 和英[1,2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]（1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大高等研究院）

08:45 ～ 09:00

[1E02(学生講演)] エーテル系濃厚電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への適用

○石川 遼[1]、重信 圭佑[1]、須藤 拓[1]、都築 誠二[2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2]（1. 横浜国立大学、2. 横浜国大IAS）

09:00 ～ 09:15

[1E03(一般講演)] カチオンーπ相互作用を利用したリチウム硫黄ポリマー電池の作製と特性

本吉 良[1]、劉 佳麗[2]、都築 誠二[2]、上野 和英[1]、獨古 薫[1]、○渡邉 正義[2]（1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

1E01
Requirements for High Performance Li-S Battery Using Sulfolane Electrolyte with Limited Amount of Lithium Anode

○Jiali Liu,[1] Nao Nomura,[2] Hikari Asano,[2] Kazuhide Ueno,[1,2] Kaoru Dokko,[1,2] and Masayoshi Watanabe[1]

(Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.,[1]
Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.[2])

1. Introduction

Lithium sulfur (Li-S) battery is one of the most promising candidates for the next generation energy storage system due to its high theoretical energy density and low cost of S. However, several barriers still hinder its large scale commercial application, including dissolution of long chain polysulfides (Li_2S_m, m = 4–8; LiPSs), low utilization of sulfur, large volume expansion, and low Coulombic efficiency (CE). Among them, the shuttle issue, which occurs by the migration of Li_2S_m from the cathode to the anode side, will lead to the serious corrosion of lithium metal, capacity loss, and low CE. Electrolyte design based on an understanding of solvation structure is considered as a rational method to inhibit the shuttle effect[1] and aggressive reaction on lithium metal. In our previous work,[2] we proposed highly concentrated Li[TFSA] in sulfolane (SL) solvent, which has extremely low LiPSs solubility and enables relative high rate capability of Li-S battery. Although SL-based HCE electrolytes show attractive points towards sulfur cathode, its irreversible decomposition on lithium anode has also been revealed in previous work.[3] Therefore, the understanding of SL-based electrolytes for the anode reversibility is strongly needed to give further regulation on long life and high energy density of Li-S battery.

2. Experimental

The lithium reversibility was studied by Li/Li, Li/Cu cell. The morphologies of the deposited Li were checked by SEM photos. The SEI film formed in different conditions were analyzed by XPS measurements. The charge and discharge performance of Li-S cells were determined by using coin cell and pouch cell. To further evaluate the stability of lithium anode in different electrolytes, limited anode coin cell was also investigated.

3. Results and Discussion

Fig.1 a) shows the diagram of lithium reversibility in SL electrolytes with binary [TFSA]/[FSA] salts. It can be understood that the electrolyte of $[Li(SL)_2][TFSA]$ showed poor lithium reversibility and low CE. The lithium deposited on Cu (1 mAh cm^{-2}) exhibits obvious unsmooth morphology. When it was employed in a pouch type Li-S cell under relative harsh condition (sulfur > 4 mg cm^{-2}, E/S =3.5), dendrite quickly formed at 12th cycle. With the partial substitution by Li[FSA], the CE is gradually increased, and the 20% [FSA] substitution results in 95% CE. Moreover, the lithium deposition on Cu is also shiny and smooth. To systematic study the determining factors for the lithium reversibility, different electrolytes including low concentration (LCE), high concentration (HCE) and localized high concentration electrolytes (LHCE) were evaluated based on the [TFSA]/[FSA] molar ratio of 8/2. It was found that the LHCE showed highest Li/Li^+ potential, anion reductive activity, and also the formation of more stable SEI film. As shown in Fig. 1 b), the Li/Li cell test clearly demonstrates the difference in lithium reversibility between them.

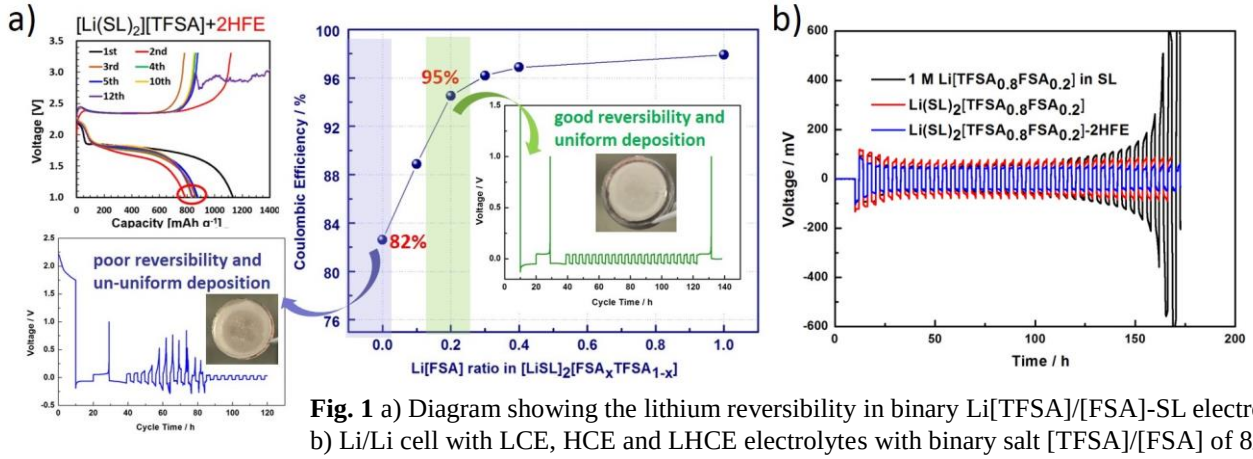


Fig. 1 a) Diagram showing the lithium reversibility in binary Li[TFSA]/[FSA]-SL electrolytes. b) Li/Li cell with LCE, HCE and LHCE electrolytes with binary salt [TFSA]/[FSA] of 8/2.

(1) H. Moon, et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 3957-3970, (2015).
(2) A. Nakanishi, et al., *J. Phys. Chem. C*, **123,** 14229-14238, (2019).
(3) Y. Ugata, et al, *ACS Appl. Energy Mater*., **4,** 1851-1859, (2021).

Acknowledgement: This research was supported by JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301), Japan.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E02

エーテル系濃厚電解液の基礎物性とリチウム硫黄電池への適用

○石川　遼[1]，重信　圭佑[1]，須藤　拓[1]，都築　誠二[2]，獨古　薫[1,2]，渡邉　正義[2]，上野　和英[1,2]（横浜国大院理工[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

Fundamental properties of liner ether-based concentrated electrolytes and their applications for Li-sulfur battery
Toru Ishikawa,[1] Keisuke Shigenobu,[1] Taku Sudoh,[1] Seiji Tsuzuki,[2] Kaoru Dokko,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ. [2])

１．目的

リチウム硫黄電池は正極活物質に硫黄、負極にリチウム金属を用いたリチウム系二次電池である。正極活物質である硫黄は理論容量が 1672 mAh g^{-1} と高い値を示し、同じく高い理論容量(3860 mAh g^{-1})と最も卑な酸化還元電位を有するリチウム金属負極と組み合わせれば、リチウムイオン電池をはるかに凌ぐエネルギー密度が見込める。負極側では、電解液が強い還元的条件に晒される事になるため、良好な Solid Electrolyte Interphase(SEI)の形成に加えて電解液の還元安定性も求められる。加えてリチウム硫黄電池の電解液には、反応中間体であるリチウムポリスルフィドを溶かす硫黄種可溶性電解液とリチウムポリスルフィドを溶かしにくい硫黄種難溶性電解液があり、我々の研究グループでは硫黄種の拡散に起因するレドックスシャトルの抑制、クーロン効率や容量維持率の向上が見込める硫黄種難溶性電解液に着目し、検討を進めている[1,2]。以上を踏まえ、本研究では還元安定性が高く、硫黄種を溶かしにくい電解液の実現を目的とし、ドナーナンバーや比誘電率といった溶媒のパラメーターに着目し、直鎖状のエーテルである *normal*-butyl methyl ether (*n*-BME) と methyl propyl ether (MPE)を溶媒として選択した。これら溶媒を用いた電解液の基礎物性、電気化学特性やイオン輸送特性を確認する事に加え、リチウム硫黄電池への適用を行い、電池性能を評価した。

２．実験

不活性 Ar ガス雰囲気下のグローブボックス内にて、電解液([Li(*n*-BME or MPE)*x*][TFSA], x = 1.5 and 3)を調製した後、これらを電解液に用いたリチウム対称セルを作成した。作成したセルを用い、電気化学的手法である直流分極法にてリチウムイオン輸率($t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$)を見積もった。

リチウム硫黄電池の適用に際して、既報の論文に従って硫黄正極を作製した[3]。作製した正極とリチウム金属を用い、コインセル及びパウチセルを作製し、電池試験を行った。

３．結果および考察

各電解液の濃度(c)、粘度(η)、イオン伝導率(σ)、リチウムイオン輸率($t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$)及びその積($\sigma \times t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$)を **Table 1** に示した。[Li(*n*-BME or MPE)$_3$][TFSA]の電解液は粘性が比較的低く、イオン伝導率の値が高いという結果が得られた。また、リチウムイオン輸率は濃度に依らず高い値を示した。この要因一つとして、電解液中でイオンと溶媒が凝集したクラスター構造(Aggregate, AGG)を形成していることが考えられる[4]。イオン伝導率と輸率の積で比較した場合、電解液バルクにおけるイオン輸送特性として[Li(*n*-BME or MPE)$_3$][TFSA]の電解液が優れていると考えられる。従ってこの結果に加え、当日は[Li(*n*-BME or MPE)$_3$][TFSA]の電解液をリチウム硫黄電池に適用した充放電試験とレート試験も併せて報告する。

Table 1 c, η, σ, $t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$ and $\sigma \times t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$ of *n*-BME- and MPE-based electrolytes at 30 °C.

	c / mol dm^{-3}	η / mPa s	σ / mS cm^{-1}	$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$	$\sigma \times t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$
[Li(*n*-BME)$_{1.5}$][TFSA]	3.13	72.3	0.38	0.69	0.26
[Li(*n*-BME)$_3$][TFSA]	2.05	5.39	1.37	0.70	0.96
[Li(MPE)$_{1.5}$][TFSA]	3.42	96.3	0.41	0.64	0.26
[Li(MPE)$_3$][TFSA]	2.28	4.89	1.81	0.70	1.27

(1) K. Dokko *et al*., *J. Electrochem. Soc.*, **2013**, 160, 8, A1304‐A1310.
(2) A. Nakanishi *et al*., *J. Phys. Chem. C*., **2019**, 123, 23, 14229‐14238.
(3) J. Liu *et al*., *Sustain. Energy Fuels.*, **2021**, 5, 1821‐1831.
(4) Y. Zhou *et al*., *ACS Energy Lett*., **2022**, 7, 461‐470.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E03

カチオンーπ相互作用を利用したリチウム硫黄ポリマー電池の作製と特性

本吉 良[1]，劉 佳麗[2]，都築誠二[2]，上野和英[1]，獨古 薫[1]，○渡邉正義[2]（横浜国大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Preparation and evaluation of Li-S polymer battery utilizing cation-π interaction

Ryo Motoyoshi [1], Jiali Liu [2], Seiji Tsuzuki [2], Kazuhide Ueno [1], Kaoru Dokko [1], and Masayoshi Watanabe [2]
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ. [1],
Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[2])

１．目的

リチウム硫黄(Li-S)電池は正極活物質に硫黄、負極に Li 金属を用いた二次電池であり、安価で高性能な次世代二次電池として注目されている。実用化を考えた際、高分子を用いたシート状の正極、負極、電解質を連続的に積層する roll-to-roll 工法が適用できれば、製造工程の迅速・簡便化が図れる。これを具現化するためには、あらかじめ電解液を含有した高分子ゲル正極、および高分子ゲル電解質の適用が有効と考えられる。従来、カチオンーπ 相互作用によるイオン液体のカーボンナノチューブ(CNT)分散効果が報告されているが[1]、当研究室では Li 塩高濃度電解液にも CNT 分散効果があることを報告している[2]。本研究では、炭素材料の Li 塩高濃度電解液への分散性を利用したゲル正極の作製と、高分子ゲル電解質と組み合わせた Li-S ポリマー電池の構築を目的とした。本発表では炭素材料と電解液の間に働く相互作用について計算科学的に解析した結果と、充放電試験による電池性能について報告する。

２．実験

バイアル瓶に炭素材料(CNT, KB : Ketjen black)と電解液[Li(SL)$_x$][TFSA] (SL : sulfolane, [TFSA] = [N(SO$_2$CF$_3$)$_2$], x=2, 3, 4, 9, 20) を加えて混合し、試験管倒立法でゲル化の判定を行った。ゲル正極は硫黄、炭素材料、高分子(PVDF : Poly(vinylidene fluoride))、Li 塩高濃度電解液[3] [Li(SL)$_2$][TFSA] に NMP (*N*-methyl-2-pyrrolidone) を加えて混合して作製した。ゲル電解質[4]は PVDF-HFP : Poly(vinylidene fluoride-*co*-hexafluoropropylene)に[Li(SL)$_2$][TFSA]を加え作製した。液体電解質とセパレーターを用いて作製した Li-S 電池と、ゲル電解質を用いて作製した Li-S ポリマー電池について定電流充放電試験を行った。DFT 計算には Gaussian 16 を用いた。

３．結果および考察

Fig. 1(a)は電解液の体積当たりの KB の含有量 0.01 g cm^{-3}に[Li(SL)$_2$][TFSA]または[Li(SL)$_9$][TFSA]を加えて調整したサンプルの写真である。この結果から、電解液の塩濃度が高いとゲル状態を示し、塩濃度が低い場合は流動性のあるゾル状態を示すことがわかった。同様の検討を炭素含有量と電解液の塩濃度を変えて行い、結果をプロットした結果を **Fig. 1(b)**に示す。ここで○はゲル状態を表し、×はゾル状態を表す。この結果から、炭素含有量が高いほどゲル状態を示すことがわかり、これは炭素によるネットワーク構造が形成されているためであると考えられる。また、電解液の塩濃度が高濃度であるとゲル状態を示す領域も存在し、これは Li$^+$と炭素上の π 電子間のカチオンーπ 相互作用により、炭素の凝集構造が解消され、ネットワーク形成の構築に寄与したためであると考えた。この推察を裏付けるため、炭素材料のモデル物質として選択したコロネンと、Li$^+$, TFSA$^-$, SL との錯体の最安定構造と安定化エネルギーを DFT 計算により求めた結果を **Fig. 2** に示す。その結果、炭素材料と Li$^+$の安定化エネルギーは他の物質に比べて非常に大きいことがわかった。当日は作製した Li-S ポリマー電池の充放電試験結果についても報告する。

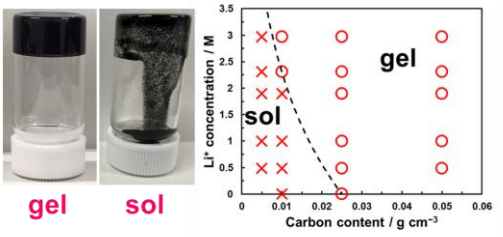


Fig. 1(a) The pictures of gel state and sol state. **(b)** The phase diagram of the mixture of KB and SL based electrolyte. Circle mark (○) means gel state and cross mark (×) means sol state.

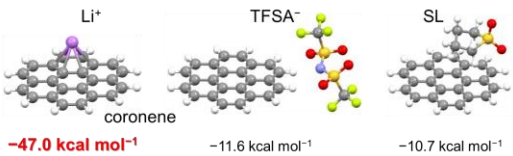


Fig. 2 Optimized structures and stabilization energies of Li$^+$/coronene, TFSA$^-$/coronene and SL/coronene complexes calculated at B3LYP/6-311G** level with Grimme's D3 correction.

(1) T. Fukushima *et al.*, Science, **2003**, 300, 2072.
(2) R. Tamate *et al.*, Electrochem. Commun., **2019**, 109, 106598.
(3) A. Nakanishi *et al.*, J. Phys. Chem. C, **2019**, 123, 14229.
(4) T. Michot *et al.*, Electrochim. Acta, **2000**, 45, 1347.

謝辞:本研究は科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成(JPMJAL1301)を受けて実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

2022年3月15日(火) 09:30 ～ 10:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E04(一般講演)] 硫黄系活物質「 SPAN」の適用による次世代リチウム-硫黄二次電池の高エネルギー密度化

○撹上 健二[1]、矢野 亨[1] （1. 株式会社ADEKA）

09:30 ～ 09:45

[1E05(学生講演)] Li-S電池の加速寿命試験法の構築

○岡西 健人[1]、角田 宇蘭[1]、町田 和輝[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大 先進工、2. 横浜国大IAS）

09:45 ～ 10:00

[1E06(一般講演)] アモルファス金属多硫化物正極のアニオンレドックス

○下田 景士[1]、倉谷 健太郎[2]、竹内 友成[2]、村上 美和[1]、栄部 比夏里[2] （1. 京都大学、2. 産総研関西センター）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1E04

硫黄系活物質「SPAN」の適用による次世代リチウム - 硫黄二次電池の高エネルギー密度化

○撹上健二，矢野　亨（株式会社 ADEKA）

Development of Next Generation Lithium-Sulfur Batteries with High Gravimetric Energy Density by using Sulfurized Polyacrylonitrile (SPAN) Cathode Active Materials

Kenji Kakiage and Toru Yano (ADEKA Corp.)

１．目的

ユビキタス元素から成るメタルフリーな硫黄系活物質は高容量を有し、この硫黄系活物質を用いたリチウム - 硫黄二次電池（Li-S 電池）は SDGs 達成のキーとなる次世代蓄電池の 1 つとして期待されている [1]. しかし、現行のリチウムイオン二次電池に比べて電池寿命が短く、Li-S 電池の本格的な普及は目処が立っていないのが現状である．硫黄変性ポリアクリロニトリル（sulfurized polyacrylonitrile：SPAN）は、硫黄成分のカーボネート系電解液との副反応が抑制された長寿命型の硫黄系活物質であり [2-4]、我々は SPAN の量産化検討を行っている [5-7]．当社 SPAN を正極活物質として用いた Li-S 電池のポテンシャルを明らかにすることを目的として、充放電特性の評価、ならびに高重量エネルギー密度セルの試作を検討した．

２．実験

SPAN（硫黄含有量：38 wt%）を kg スケールで合成し、水系塗工にて SPAN 正極（SPAN / AB / SBR / CMC-Na = 92.0 / 5.0 / 1.5 / 1.5, wt%；カーボンコート Al 集電体；1-5 mAh/cm^2）を作製した．そして、Li-S セル（SPAN 正極｜1.0 M $LiPF_6$ in EC-$DEC_{50/50,vol\%}$｜Li 金属負極：CR2032 コイン型またはパウチ型）を組立て、充放電特性を 1.0-3.0 V の電圧範囲で評価した．さらに硫黄含有量を 48 wt%に増大させた高容量型 SPAN も合成し、同様の検討を行った．なお、セルの充放電試験はいずれも初期作動（0.1C-rate, 30 ºC, 10 サイクル）後に実施した．

３．結果および考察

SPAN（硫黄含有量：38 wt%）正極は、0.1C-rate, 30 ºC にて 550 mAh/g-SPAN（1447 mAh/g-S）の安定化容量を示した．また、コインセルでの充放電サイクル試験においては、0.5C-rate, 30 ºC で 500 サイクル後も容量維持率は 100%であり、長寿命な Li-S 電池を実現できる可能性を示した．

Fig. 1 には、高容量型 SPAN（硫黄含有量：48 wt%）正極を用いたコインセルの 0.1C-rate, 30 ºC における充放電サイクル特性および充放電曲線を示す．硫黄含有量の増大に伴い、SPAN 容量は 685 mAh/g に向上した．また、60 ºC に温度を上昇させた場合には、725 mAh/g の容量が得られた．

そして、高容量型 SPAN と三次元のアルミセルメット集電体（住友電気工業製）を組み合わせた高目付正極を作製し、50 μm 厚の Li 金属負極と積層させて 3 Ah 級の軽量 Li-S パウチセルを試作した結果、現行電池の約 2 倍となる重量エネルギー密度 500 Wh/kg（<0.1C）の実証に成功した．

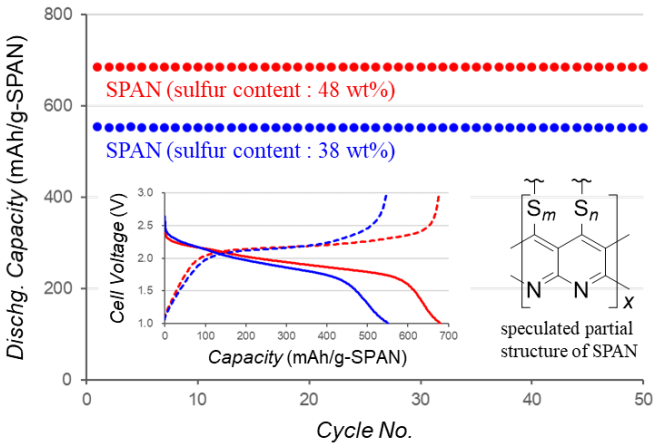


Fig. 1. Cycle performance and chg./dischg. curves (0.1C-rate, 30 ºC) of the CR2032 coin-type cells with SPAN cathodes / Li-metal anode.

(1) A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, and Y.-S. Su, *Chem. Rev.* **114**, 11751 (2014). (2) J. Wang, J. Yang, J. Xie, and N. Xu, *Adv. Mater.* **14**, 963 (2002). (3) S. S. Zhang, *Energies* **7**, 4588 (2014). (4) T. Miyuki, T. Kojima, and T. Sakai, *The Latest Technological Trend of Rare Metal-Free Secondary Batteries*, CMC Publishing, Tokyo (2013). (5) 株式会社 ADEKA, プレスリリース（2018 年 12 月 17 日）. (6) 撹上健二, 月刊 JETI, 2019 年 4 月号（Vol. 67, No. 4）, 52 (2019). (7) 撹上健二, 月刊車載テクノロジー, 2019 年 7 月号（Vol. 6, No. 10）, 42 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E05

Li-S 電池の加速寿命試験法の構築

○岡西 健人[1]，角田 宇蘭[1]，町田 和輝[1]，渡邉 正義[2]，関 志朗[1]（工学院大[1]，横浜国大[2]）

Construction of accelerated calendar evaluation method for lithium-sulfur batteries
Kento Okanishi[1], Uran Tsunoda[1], Kazuki Machida[1], Masayoshi Watanabe[2] and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.[1], Yokohama National Univ.[2])

１．目的

次世代蓄電池の 1 つとしてリチウム硫黄(Li-S)電池が期待され，国内外で精力的に研究開発が進められている．Li-S 電池は正極活物質である分子状硫黄(S_8)が多段階電子移動反応を伴う充放電過程を経るため，高い理論容量(1,672 $mAhg^{-1}$)を有することが大きな利点である。一方で，S_8 正極はその反応中間体である多硫化リチウム(Li_2S_x：x=2-8)が充放電過程で電解液へ容易に溶出するため，寿命性能が著しく低下することが実用化に向けて課題となっている．そこで，Li_2S_x を溶出させない正極不溶型電解液として，SL 系 Li 塩高濃度電解液や溶媒和イオン液体の適用が提案されており，これによる Li_2S_x の溶解抑制及び Li-S 電池の寿命の改善が報告されている [1]．しかし，実用化を見据えた中長期的な Li-S 電池に特化した寿命診断法に関する報告例は皆無である．本研究では，Li-S 電池の実用化時に重要となる加速寿命試験法の確立を目的とし，温度や充電状態(SOC)をパラメータとした Li-S コインセルの保存試験を実施した．

２．実験

S_8(活物質):Ketjen Black(KB:導電助剤):Titanium Black(TiB:添加剤)=24:8:1 (wt%)で混錬し，Ar 雰囲気下にて溶融した．作製した複合体にバインダー溶液(CMC:SBR)を加え，S_8/KB/TiB:CMC:SBR=96.5:1.5:2 (wt%)のスラリーを作製し，これを C コートされた Al 集電体に塗布，乾燥し，ϕ16 mm に打ち抜き円盤状の S_8 正極として用いた [2]．作製した 235 枚の S_8 正極は均質性を高めるために，一枚毎に全て秤量し，活物質重量分布（Fig.1）から得られた値のうち平均値±標準偏差に収まる電極のみを採用した．採用した S_8 正極及び Li 金属負極，電解液(HFE(希釈剤):SL(溶媒):LiTFSA(電解質塩)=4:2:1)を用いて，2032 型コインセルに封入し，Li-S 電池を作製した．作製したセルはプレサイクルとして 30 ℃で 3 サイクルの充放電を行った． 3 サイクル目の放電容量が 800 mAh g^{-1} 以下のセルを最初に取り除き，さらに S_8 の平均放電容量±11%に収まるセルのみを保存試験に適用した．選定されたセルの SOC をそれぞれ 0, 30, 50, 70, 100%に調整し，30, 40, 50, 60 ℃での保存試験を行った． セルは 1 ヵ月(28 日～30 日)毎に充放電試験を行い，その際の充放電特性を評価した．

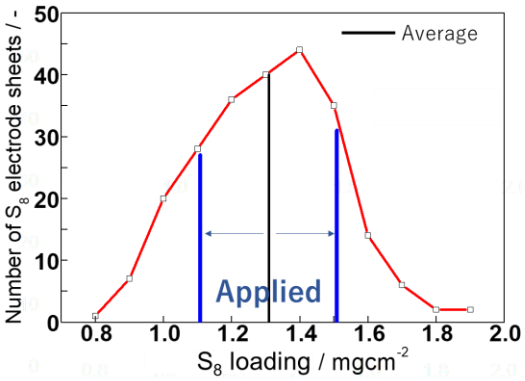


Fig.1 Weight distribution of the loading active material in S_8 electrodes.

３．結果および考察

Fig.2 に 30℃における各 SOC で保存されたセルの 1 ヵ月後の初期を 100%とした際の容量維持率を示す．結果より全てのセルにおいて保存試験前より放電容量が低下した．特に SOC70%で保存したセルは容量低下が比較的大きいことが確認された．Li_2S_x 種は x の値によって電解質への溶解度が異なることが知られる [3]．一般に S_8 正極の多段階の充放電反応は非常に複雑とされ，その反応経路は明確でないが，この結果より Li-S 電池における初期の放電過程(SOC70%)では電解液への溶解性が高い Li_2S_x 種が比較的多く生成され，保存期間中に Li_2S_x が電解質に溶解し，放電容量の劣化を引き起こしたと考えられる．発表当日では長期間保存時，及びその他の温度での保存結果も併せて報告し，保存条件の変化と容量特性の相関を報告予定である．

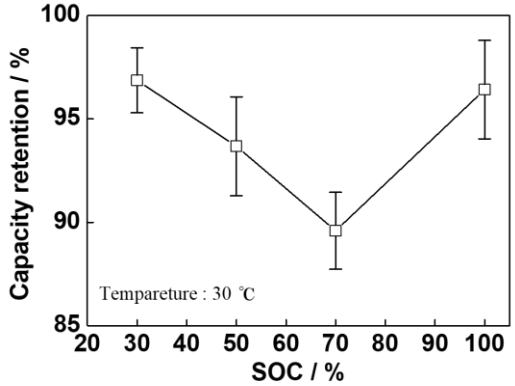


Fig.2 Capacity retention of after 1month preservation test in each SOC at 30℃.

(1) M. Yanagi, *et. al., J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070531 (2020).
(2) J. Liu, *et. al., Sustain. Energy Fuels*, **5**, 1821 (2021).
(3) K. Ueno, *et. al., J. Phys. Chem. C*, **117**, 20509 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E06

アモルファス金属多硫化物正極のアニオンレドックス

○下田景士[1]，倉谷健太郎[2]，竹内友成[2]，村上美和[1]，栄部比夏里[2]
（京大 産官学[1]，産総研 関西センター[2]）

Anion Redox in Amorphous Transition Metal Polysulfides, MS_4 (M = Ti, V)
Keiji Shimoda,[1] Kentaro Kuratani,[2] Tomonari Takeuchi,[2] Miwa Murakami,[1] Hikari Sakaebe[2]
(SACI, Kyoto Univ.,[1] AIST[2])

1．目的

硫黄は高い理論容量を持つことから、次世代型蓄電池の正極材料として期待されている($S + 2Li^+ + 2e^- \rightleftarrows Li_2S$; 1672 mAh g^{-1})。一方で、硫黄は絶縁材料であるため電子・イオン伝導性に乏しく、また充放電反応時に多硫化物イオンとして電解液に溶出するという欠点がある。我々は金属硫化物に着目し、新奇な多硫化物電池を作製することで上記の欠点を改善する試みを進めてきた。さらに近年は、Li 過剰系酸化物正極のアニオンレドックスについての理解が進んでおり、金属硫化物正極のレドックス種に関しても再注目されている。

アモルファス TiS_4 (a-TiS_4)は 1.5–3.0 V の電位領域で 690 mAh g^{-1} の初期放電容量を示す[1]。Sakuda らは、X 線全散乱データを用いた二体分布関数(PDF)解析、X 線吸収分光法(XAS)及び密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学(DFT-MD)計算を用いて、Li 挿入に伴う a-TiS_4 の構造変化の解析を行った[1]。本研究では、核磁気共鳴(NMR)分光及び X 線光電子分光(XPS)を用いて、充放電に伴う a-TiS_4 の構造変化とレドックス種について新たな視点から解析を行った。DFT-MD により得られた a-Li_xTiS_4 構造モデルを用いて、S による電荷補償についても詳細に検討した[2]。当日は、アモルファス VS_4 (a-VS_4)のオペランド NMR を用いた解析結果についても言及する予定である[3]。

2．実験

a-TiS_4試料はTiS_2 : S = 1 : 2 (モル比)の混合粉末をボールミル処理することで作製された[1]。一方で、a-VS_4はVS_4結晶をボールミル処理することで作製された[4]。活物質、ケッチェンブラック、バインダーを混合して正極合剤を作製し、対極にはLi箔、電解液は1M $LiPF_6$溶液(EC : EMC = 3 : 7 v/v)を用いてラミネートセルを作製した。充放電評価は電圧範囲を1.75–3.0 Vとして、30 °Cで定電流測定(12.2 mA g^{-1})を行った。目的とする容量または電圧で電気化学測定を中断し、Ar雰囲気のグローブボックス内で電極を解体した。電極試料はDMCで洗浄し、NMR及びXPS測定に用いられた。さらにオペランド^{7}Li NMR測定を実施し、充放電に伴う局所構造変化のその場観察を行った。

3．結果および考察

オペランド ^{7}Li NMR 測定からは、Li 挿入に伴って a-TiS_4 から a-$Li_{\sim 4}TiS_4$ へとアモルファス構造が連続的に変化することが示唆された。XPS 測定からは、Li 挿入に伴う S 種の変化が確認でき、アニオンレドックスによる電荷補償であることが確認できた。DFT-MD 計算による a-Li_xTiS_4 モデル構造の解析から、Li 挿入に伴う S-S 結合の切断、Ti 配位数の減少などがわかった。また、Bader 電荷解析からも Ti ではなく S の価数変化が確認できた[2]。以上の結果は、Sakuda らによる既報[1]と整合するものであるが、本研究では硫黄の価数変化についてより詳細に評価することができた。さらに下限電圧を広げると、Ti の価数変化が生じ、金属 Ti が生成するコンバージョン反応が起こると考えられる。

[1] Sakuda *et al*., *J. Am. Chem. Soc*. **139**, 8796 (2017).
[2] Shimoda *et al*., under review.
[3] Shimoda *et al*., under review.
[4] Shimoda *et al*., *RSC Adv*. **9**, 23979 (2019).

本研究は NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発事業(RISING2)」の助成の下で行われた(P16001)。

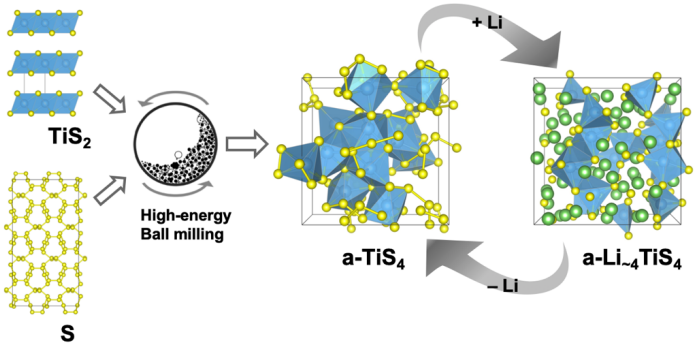


Fig.1 Simulated amorphous TiS_4 and its lithiated structures.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:竹内 友成(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E07(一般講演)] Li_2S / C複合正極を用いたリチウム硫黄電池の特性

浅野 日花莉[1]、李 尚霖[1]、劉 佳麗[2]、上野 和英[1,2]、獨古 薫[1,2]、○渡邉 正義[2]、小島 敏勝[3]、竹市 信彦[3]、幸 琢寛[4]、山川 幸雄[4] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS、3. 産業技術総合研究所 関西センター、4. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

10:30 ～ 10:45

[1E08(学生講演)] メソポーラスカーボンナノデンドライトを硫黄担体に用いたリチウム硫黄正極の高性能化

○李 尚霖[1]、劉 佳麗[2]、上野 和英[1,2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大高等研究院）

10:45 ～ 11:00

[1E09(学生講演)] 溶液含浸による S／ C複合電極の作製と全固体リチウムー硫黄電池への応用

○丹羽 さくら[1]、ロゼロナバロ ナタリーカロリーナ[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1]、藤本 美咲[2]、馬庭 陸[2]、荻原 航[2]、諸岡 正浩[2] （1. 北海道大学、2. 日産自動車株式会社）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1E07

Li_2S/C 複合正極を用いたリチウム硫黄電池の特性

浅野日花莉[1]、李　尚霖[1]、劉　佳麗[2]、上野和英[1,2]、獨古　薫[1,2]、○渡邉正義[2]
小島敏勝[3]、竹市信彦[3]、幸　琢寛[4]、山川幸雄[4]
(1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大 IAS、3. 産業技術総合研究所 関西センター、4. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

The performance of Li-S battery using Li_2S / C cathode.

Hikari Asano, Shanglin Li, Jiali Liu, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe (Yokohama National Univ.)
Toshikatsu Kojima, Nobuhiko Takeichi (AIST Kansai Center), Takuhiro Miyuki, Yukio Yamakawa (LIBTEC)

１．目的

リチウム硫黄電池は正極活物質に硫黄、負極に金属リチウムを用いた二次電池であり、理論エネルギー密度が大きいなどの多くのメリットを持つ反面、いくつかの問題点が存在する。その一つに、リチウムの溶解析出に伴う電解液の枯渇、リチウムデンドライトの形成がある。硫黄の放電生成物である Li_2S を正極活物質として用いることで、リチウム金属フリーな黒鉛のような負極と組み合わせた高容量リチウム硫黄電池の実現が可能となり、リチウムデンドライト問題が解決できる。これまで我々のグループでは Li_2S 電極の集電体としてカーボンペーパーや発泡アルミを用いてきた[1]が、更なるエネルギー密度向上のためには、軽くて安価なアルミ箔を集電体とした Li_2S 電極を用いることが望ましい。そこで本研究ではアルミ箔集電体を用いて Li_2S/C 複合電極を作製し、負極にグラファイト電極や銅箔（アノードレス Li-S 電池）を用いて作製した電池の特性について電解液組成との相関の観点から調査を行ったので報告する。

２．実験

Li_2SO_4-KB (KB : Ketjen Black) 混合物を高温処理して KB で硫酸イオンを還元し Li_2S-KB 複合体を得た[1,2]。分散助剤とバインダーに分子量の異なる poly(*N*-vinyl pyrrolidone) (PVP)を用い、溶媒に *N*-methyl pyrrolidone (NMP)を使用して、Li_2S : 炭素 : 分散助剤 : バインダー = 45 : 55 : 6 : 14 の重量比でスラリーを作製し、アルミ箔への塗付・乾燥により Li_2S-炭素複合正極を作製した。負極にグラファイト電極、電解液として lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiTFSA)と sulfolane (SL)を 1:2 の割合で混合した電解液をハイドロフルオロエーテル (HFE)で希釈した$[Li(SL)_2][TFSA]$: HFE = 1 : 2 および、LiTFSA と lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)と SL と HFE を 1-*x*:*x*:2:2 の割合で混合した電解液を用いてセルを作製した。初期充電時は Li_2S 活性化のために cut-off 電圧 4.4 V, 1/48 C、それ以降のサイクルでは 1.1～3.3 V, 1/24 C, 30℃で充放電試験を行った。

３．結果および考察

これまで用いてきた Li_2S 電極スラリー[2]をアルミ箔上に塗布した場合、炭素の著しい凝集により、均質な電極を作製することが困難であった。分散助剤として比較的分子量の小さい PVP を用いることで、炭素種を NMP に良好に分散させることが可能となり、アルミ箔上に均一にスラリーを塗布することができた。このスラリーを用いることで Li_2S の担持量が 3 mg cm^{-2} 程度の電極をアルミ箔集電体上に作製できた。これは従来の発泡アルミ集電体を用いた電極と同程度である[2]。

Fig. 1 に Li_2S 担持量 3.91 mg cm^{-2} の電極を用い、対極にグラファイトを用いたフルセルの放電容量とクーロン効率を示す。塗布電極を用いた場合も、250 サイクル以上に渡り安定した充放電挙動を示すことを確認した。講演では負極にグラファイト電極を用いて作製した電池の特性、さらに銅箔を負極に用いたアノードレス Li-S 電池について、Li 負極の可逆性増大のために、LiTFSA に加えて LiFSA を添加した際の電解液組成と充放電特性の相関を議論する。

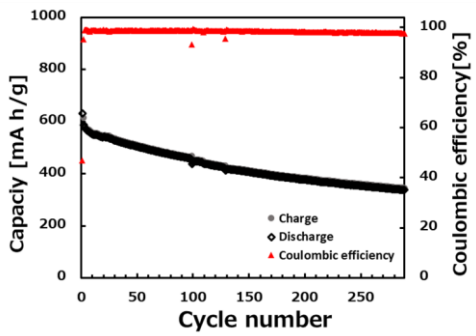


Fig. 1 Discharge capacity and Coulombic efficiency for a graphite||Li_2S full cell.

謝辞 ： 本研究は科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成(JPMJAL1301)を受けて実施した。本研究の一部は、LIBTEC で実施される NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第 2 期）(SOLiD-EV, JPNP18003)」との連携による成果を含む。関係各位に謝意を表す。

参考文献

(1). Z. Li *et al.*, *Nanoscale*, **7**, 14385-14392 (2015).
(2). T. Seita *et al.*, *ACS Energy Lett*, **5**, 1-7 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E08

メソポーラスカーボンナノデンドライトを硫黄担体に用いたリチウム硫黄正極の高性能化

○李 尚霖[1]，劉 佳麗[2]，上野和英[1,2]，獨古 薫[1,2]，渡邉正義[2]
（横浜国大院理工[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

High Performance Cathode Using Mesoporous Carbon Dendrite as Sulfur Host Material in Lithium-Sulfur Batteries

Shanglin Li,[1] Jiali Liu,[2] Kazuhide Ueno,[1,2] Kaoru Dokko,[1,2]and Masayoshi Watanabe[2]
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.,[1]
Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[2])

１．目的

リチウム硫黄(Li-S)電池の極めて高い理論エネルギー密度から、現行のリチウムイオン電池の壁を超えることが可能であり、かつ安価な二次電池が創製できることが期待されている。しかし、実際の Li-S 電池を高エネルギー密度化するためには、単位電極面積あたりの硫黄担持量の増加および電解液量の削減が必須である。ところが、汎用有機電解液は正極放電生成物（ポリスルフィド）を大量に溶解し、硫黄担持量 S [mg]に対する電解液量 E [μL]を表す E/S 値を削減すると、放電容量が極めて低くなることが報告されている[1]。そこで我々はポリスルフィド難溶性電解液を開発し、パウチセルを作製することで電解液量の削減を実現して来た。一方、硫黄担持量の増加は世界的に試みられているが、ある程度以上に増加させると、正極内部の電子伝導パスおよびイオン伝導パスが不十分になるため硫黄の利用率が低くなり、単位面積当たりの放電容量が逆に減少する事例が多く報告されている[2]。

このような研究背景から、本研究では多孔質炭素材料「メソポーラスカーボンナノデンドライト(MCND)」を硫黄担体として利用することにより、高硫黄担持正極作製時によく見られる電極表面の亀裂のない高品位正極を実現できた。本研究は、従来のケッチェンブラック(KB)炭素硫黄複合正極より、効率的に硫黄担持量を増すことだけではなく、より優れたレートおよびサイクル特性を有する高性能硫黄正極の創製を目的とした。

２．実験

炭素材料に KB 又は MCND（日鉄ケミカル&マテリアル社製）を用いて、溶融熱含浸法により、炭素硫黄複合体(KB or MCND/S = 1/3 wt/wt)を作製した。水系バインダーにカルボキシメチルセルロース(CMC)とスチレンブタジエンラバー(SBR)、正極多機能添加剤にチタンブラック(TiB)、集電体にアルミ箔を用いて、炭素硫黄正極(KB or MCND/S : TiB : CMC : SBR = 93.5 : 3 : 1.5 : 2)を作製した。これらの炭素硫黄正極の様子を走査電子顕微鏡(SEM)とエネルギー分散型 X 線分析(EDX)により観測した。また、負極にリチウム金属、電解液にポリスルフィド難溶性スルホラン(SL)系電解液を用いて、コインセルまたはパウチセルを作製し、定電流充放電試験、定電流間欠滴定法(GITT)、交流インピーダンス測定(EIS)などの電気化学測定を行なった。

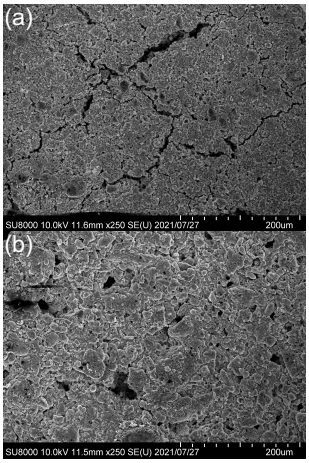


Fig.1 SEM photographs of high S-loading cathodes (> 5 mg cm^{-2}): (a) KB and (b)MCND as sulfur host carbon.

３．結果および考察

Fig.1a,b から、KB/S 複合正極と比較し、MCND/S 硫黄複合正極では、高硫黄担持条件(> 5 mg cm^{-2})においても亀裂の無い高品位な複合電極が作製できた。これは MCND では、樹枝状の炭素同士が互いに絡み合って、スラリーに使われる溶媒が蒸発する際に、大きな亀裂が発生しないためと考えられる。また、種々の電気化学測定結果から、KB/S 複合正極より、MCND/S 硫黄複合正極を用いた Li-S セルでは、より優れたレート及びサイクル特性を確認できた。詳しい結果は、当日の発表で説明する。

謝辞 : 本研究は科学技術振興機構(JST)による先端的低炭素化技術開発(ALCA)の助成(JPMJAL1301)を受けて実施した。

(1) M. Hagen, *et al., Adv. Energy Mater.*, **5**, 1401986 (2015).
(2) M. Ue *et al., Mater. Horiz.,* **7**, 1937-1954 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E09

溶液含浸による S／C 複合電極の作製と全固体リチウム－硫黄電池への応用

○丹羽さくら [1]，ロゼロナバロナタリーカロリーナ [1]，三浦章 [1]，忠永清治 [1]，藤本美咲 [2]，馬庭陸 [2]，荻原航 [2]，諸岡正浩 [2]（北海道大学 [1]，日産自動車株式会社 [2]）

The preparation of the S/C composite electrode by solution impregnation and application to all-solid-state lithium-sulfur batteries

Sakura Niwa,[1] Nataly Carolina Rosero-Navarro,[1] Akira Miura[1], Kiyoharu Tadanaga[1] Misaki Fujimoto[2], Riku Maniwa[2], Wataru Ogihara[2] and Masahiro Morooka[2] (Hokkaido Univ.,[1] Nissan Motor Co., Ltd.[2])

１．目的

リチウム－硫黄電池は硫黄の低いコストと高い理論容量（1675 mAh g^{-1}）[1]から、次世代の蓄電池として注目されている．しかし、有機液体電解質を用いたリチウム－硫黄電池では、充放電時に生成する多硫化物が電解液へ溶出するといった課題がある．そこで、全固体電池とすることで多硫化物の溶出を防ぐことが検討されている．また、硫黄には電子伝導性が低いといった性質があるため、硫黄を正極として用いる際は導電助剤と複合化する必要がある．本研究では、より効率的に正極内の硫黄を利用することを目指して、硫黄を溶解した溶液を用いて硫黄と導電助剤である炭素との複合電極を作製した．さらに、これを用いた硫黄正極複合体を作製し、全固体リチウム－硫黄電池を構築した。

２．実験

本研究では、硫黄を溶解する溶媒として二硫化炭素とトルエンを用いた．二硫化炭素を用いた手法では、硫黄を二硫化炭素に溶解した溶液に炭素を加えて撹拌し、55 ℃で撹拌しながら乾燥させた後、オートクレーブを用いて 155 ℃で 12 時間保持して調製した[2]. トルエンを用いた手法では、硫黄をトルエンに加えて 90℃で撹拌しながら溶解した溶液に炭素を加えて撹拌し、90℃で撹拌しながら乾燥させて調製した．さらに、これらに固体電解質を加えて硫黄正極複合体を作製した．それぞれの正極複合体において、硫黄 : 固体電解質 : 炭素 ＝ 50 : 40 : 10 (重量比)とした．これを正極とし、セパレーター部分に $75Li_2S{\cdot}25P_2S_5$ 固体電解質、負極にリチウム／インジウムを用いて全固体リチウム－硫黄電池を構築した．

３．結果および考察

二硫化炭素を用いて調製した複合電極の XRD パターンでは、gamma 相の硫黄に帰属されるピークが見られ、トルエンを用いて調製した複合電極の XRD パターンでは、原料の硫黄と同様の alpha 相に帰属されるピークが見られた. また、SEM 像より、ともに硫黄と複合化する前の炭素と比べて、形態の変化は見られなかった．

硫黄と複合化する前の炭素と、複合化した後の複合体の吸脱着等温線を図 1 に示す．複合化前の炭素の比表面積は、1.3×10^3 m^2 g^{-1} であり、二硫化炭素およびトルエンを用いて調整した複合体の比表面積は、それぞれ 8.5 m^2 g^{-1}, 1.1×10^1 m^2 g^{-1} となった．これより、硫黄を溶解させた溶液を用いて硫黄を含浸させることで、比表面積が大幅に低下することが確認された．

さらにこれらの複合電極を用いた全固体リチウム－硫黄電池を構築し、その充放電挙動を確認した．

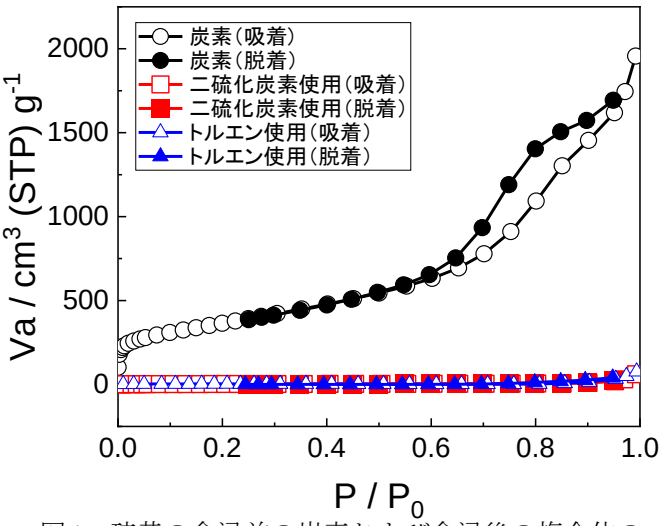


図１　硫黄の含浸前の炭素および含浸後の複合体の吸脱着等温線

[1] C. Oh, N. Yoon, J. Choi, Y. Choi, S. Ahn and J. K. Lee, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 5750–5760.
[2] X. Li, Y. Wang, C. Xu and L. Pan, *J. Solid State Electrochem.*, 2017, **21**, 1101–1109.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:下田 景士(京都大学)

2022年3月15日(火) 11:15 ～ 12:00 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E10(一般講演)] Li_2S– V_2S_3系多硫化物正極の作製と全固体電池への応用

○乙山 美紗恵[1]、竹内 友成[1]、田口 昇[1]、倉谷 健太郎[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）

11:15 ～ 11:30

[1E11(一般講演)] 鉄含有多硫化物(Li_xFeS_y)の作製と全固体電池への適用

○竹内 友成[1]、田口 昇[1]、乙山 美紗恵[1]、倉谷 健太郎[1]、栄部 比夏里[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1E12(学生講演)] ハロゲン系固体電解質の安定性と全固体リチウム硫黄電池への利用

○柳原 祥馬[1]、林 克郎[1]、大野 真之[1] （1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1E10

Li_2S–V_2S_3 系多硫化物正極の作製と全固体電池への応用

○乙山美紗恵，竹内友成，田口　昇，倉谷健太郎，栄部比夏里（産総研）

All-Solid-State Batteries with Positive Electrodes Containing Li_2S–V_2S_3 Metal Polysulfides

Misae Otoyama, Tomonari Takeuchi, Noboru Taguchi, Kentaro Kuratani and Hikari Sakaebe (AIST)

１．目的

全固体リチウム電池の高エネルギー密度化に向けて，高容量を示す多硫化物正極の適用が期待されている．多硫化物正極は，約 2 V (vs. Li^+/Li)の酸化還元電位を示すことから，硫化物型全固体電池に適用した際に，高電位酸化物正極を用いる際に必要であった電極活物質へのコーティング等が不要という利点がある．これまでに，我々は，低結晶性の VS_4 が比較的高い電子伝導度を示し，電解液を用いた電池において，高容量を示すことを報告してきた [1]．本研究では，高容量負極である Si との組み合わせを志向して，Li を含有した充電開始型の V 系金属多硫化物の作製を試みた．その際，絶縁体である Li_2S に対して，電子伝導度の高い V_2S_3 を複合化させることで，高い電子伝導性を付与し，Li 含有量が多く，高エネルギー密度が見込める材料を検討した．

２．実験

出発原料の Li_2S と V_2S_3 に対して，遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル処理により，$Li_xVS_{0.5x+1.5}$ 正極(x = 5~8)を作製した．X 線回折測定および TEM 観察により，構造を評価した．得られた正極と，アルジロダイト型固体電解質(SE)，導電助剤として AB もしくは VGCF をボールミル混合することにより，正極複合体を得た．正極層と SE 層，対極 Li-In を積層し，室温で一軸プレスすることによって，直径 10 mm の全固体電池を構築した．3 V (vs. Li-In)まで初期充電させたのち，初期充電時の容量規制およびカットオフ電位 0~3.4 V (vs. Li-In)で，25 °C または 45 °C で電池を作動させた．その際，0.13, 0.25, 0.64, 1.3, 0.13 mA cm^{-2} と 10 サイクルずつ電流密度を変化させた．

３．結果および考察

得られた正極の XRD パターンより，Li_2S に由来する回折ピークと V_2S_3 に由来するブロードな回折ピークを観測した．また，得られた正極の電子伝導度は，10^{-1}~10^{-2} S cm^{-1} オーダーであった．Li_5VS_4 および $Li_6VS_{4.5}$: SE : AB = 40 : 50 : 10 (wt.%)の複合体を用いて，全固体電池を作製し 25 °C で作動させたところ，電流密度を 0.13 から 0.64 mA cm^{-2} に変えても容量劣化しないことがわかった．さらに，正極の電子伝導度が高かったことから，導電助剤を含まない複合体を検討したところ，Li_5VS_4 : SE = 80 : 20 (wt.%)の配合比で理論容量(626 mAh g^{-1})の 94%の初期充電容量を示した．また，この複合体に VGCF を 1 wt.%添加した場合，複合体のローディング量を 2 倍(13.4 mg cm^{-2})にしても理論容量の 90%の初期充電容量を示し，厚膜化が可能であることが示唆された．さらに，$Li_8VS_{5.5}$ の場合，VGCF を 1wt.%添加した複合体を用いると，複合体のローディング量 6.9 mg cm^{-2}，作動温度 45°C で，724 mAh g^{-1} (正極複合体あたり 573 mAh g^{-1})の初期充電容量，すなわち理論容量(758 mAh g^{-1})の 96%の容量を示すことが明らかとなった．充放電時の正極の反応機構については，当日発表する．

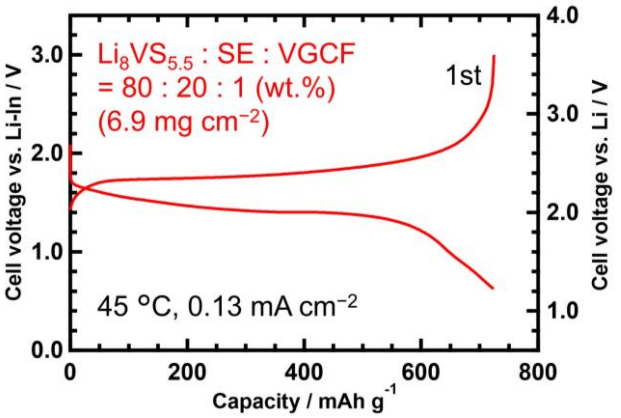


Fig. 1. Charge-discharge curves of the all-solid-state cell with the $Li_8VS_{5.5}$ composite positive electrode.

謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第 2 期）（JPNP18003)」の委託を受けて実施されたものです．関係各位に深く感謝申し上げます．

参考文献

(1) K. Koganei *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 239 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E11

鉄含有多硫化物(Li_xFeS_y)の作製と全固体電池への適用

○竹内友成[1]，田口昇[1]，乙山美紗恵[1]，倉谷健太郎[1]，栄部比夏里（産総研[1]）

Preparation of Fe-containing Polysulfides (Li_xFeS_y) and their Application for All-solid-state Batteries
Tomonari Takeuchi,[1] Noboru Taguchi,[1] Misae Otoyama,[1] Kentarou Kuratani,[1] and Hikari Sakaebe[1] (AIST[1])

１．目的

硫化リチウム（Li_2S）は約 1170mAh・g^{-1} の理論容量を持ち，高エネルギー密度電池用正極活物質として有望な材料の一つである．しかしながら，電子伝導性に乏しいため高率充放電特性に欠けるという課題があった．我々は Li_2S と FeS を複合化させることで半導体程度の導電性を持つ Fe 含有多硫化物正極材料（Li_8FeS_5）を作製し，有機電解液を用いたセルで 700mAh・g^{-1} を超える放電容量が得られることを見出してきた[1]．本研究では，様々な Li 含有比率の組成（Li_xFeS_y）を作製して硫化物系固体電解質を用いた全固体電池へ適用し，その充放電特性を評価することにより高エネルギー密度電池作製に適した正極材料の検討を行ったので報告する．

２．実験

Li_xFeS_y は既報[1]の方法に従い，市販の Li_2S と FeS を混合後，還元雰囲気下 600℃で熱処理し，更にアセチレンブラック（AB）を 5〜10 重量%混合してメカニカルミリング処理することにより作製した．得られた複合体は，アルジロダイト型硫化物系固体電解質と混合して正極合材を作製し，正極合材／固体電解質／InLi 箔の圧粉体を積層して加圧成型することにより直径 10mm のペレット電池を作製した．充放電特性評価は，電流密度 0.13 – 1.3 mA・cm^{-2}（50 – 500 mA・g^{-1}）で 1.0 – 3.0 V の範囲で充電より実施した．

３．結果および考察

得られた Li_xFeS_y はいずれも黒色で，XRD パターンからは低結晶性の Li_2S から成ることが分かった．原子吸光および ICP 発光分析より見積もった原子比は，いずれも原料混合比から見積もられる値に近い値であった（例えば Li_8FeS_5 の場合，Li : Fe : S = 7.77(8) : 1.00(1) : 4.80(5)）．また，各試料の導電率は Fe 含有比率の低下により低下する傾向を示した（例えば，AB10%複合の Li_8FeS_5 は 6.9×10^{-3} S・cm^{-1}，$Li_{12}FeS_7$ は 2.5×10^{-4} S・cm^{-1}）．

硫化物系固体電解質を用いた圧粉成型の全固体電池は，図 1 に示す通りの充放電特性を示した．いずれも AB を 5%複合させた Li_xFeS_y を用いたもので，容量値は AB を除いた Li_xFeS_y の重量で規格化している．一連の Li_xFeS_y の中では $Li_{10}FeS_6$ が最も高い充放電容量を示しており，これは Li および S 含有比率を増加させた場合の容量増大効果と，Fe 含有比率の低下による導電率の低下効果のバランスによるものと考えられる．

各試料の微細構造や充放電メカニズムなどについては当日発表する予定である．

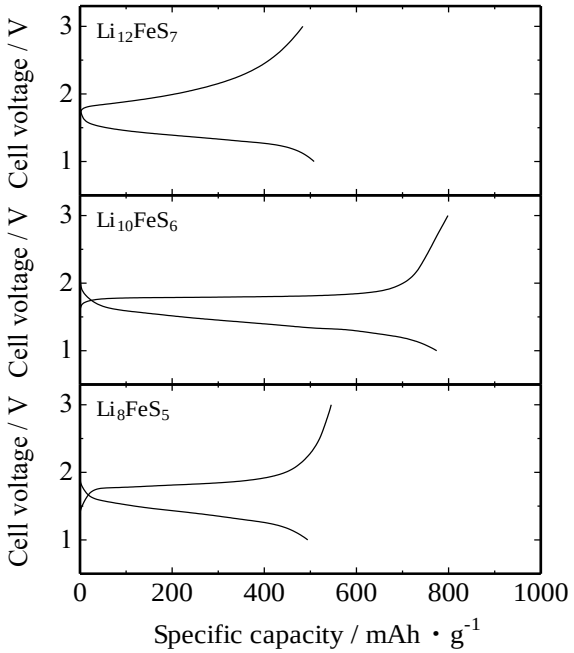


Fig. 1 Charge and discharge curves for all-solid-state cells with Li_8FeS_5, $Li_{10}FeS_6$, and $Li_{12}FeS_7$ cathode materials at 0.13 mA・cm^{-2} (50 mA・g^{-1}). The capacity values are normalized by Li_xFeS_y mass.

参考文献

(1) T. Takeuchi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A5231 (2019).

謝辞　本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第２期）（SOLiD-EV, JPNP18003）」委託研究により実施いたしました．関係各位に深く感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E12

ハロゲン系固体電解質の安定性と全固体リチウム硫黄電池への利用

○柳原 祥馬[1]，林 克郎[1]，大野 真之[1]（九州大[1]）

Compatibility assessment of halogen-based solid electrolytes toward solid-state lithium-sulfur batteries

Shoma Yanagihara,[1] Katsuro Hayashi,[1] and Saneyuki Ohno[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

従来のリチウムイオン電池の理論限界が近づく中、大容量なリチウム硫黄電池が次世代電池として注目されている。[1] 硫黄正極実現へ最大の課題は反応中間体の電解液への溶出に起因する劣化であったが、電池の全固体化により中間体の溶出は完全に阻止できることが分かってきた。一方で、絶縁性の活物質をキャリア輸送担体である電解質や炭素と複合化する際に、新たに顕在化する課題もある。[2] 全固体化のカギを握る電解質として主に酸化物、硫化物、ハロゲン化物が近年検討されているが、酸化物は粒界抵抗の低減に焼結を要すため、低い融点を持つ硫黄での利用は難しい。高いイオン伝導を有する硫化物は、複合化こそ比較的容易であるが、電気化学的安定性に乏しく、リチウム硫黄電池の動作電圧内でも分解し、特に酸化分解に伴いイオン伝導性の低い分解生成物を生じる。[3] その点、ハロゲン化物は室温プレスで緻密化が可能であり、硫化物に比べて酸化耐性も高いため有望な候補材料である。[4] 現在までにハロゲン系固体電解質の全固体リチウム硫黄電池利用の検討はほとんどない。そこで本研究ではハロゲン系固体電解質の電気化学的安定性と複合体内のイオン輸送、そして硫黄活物質との適合性を検証した。

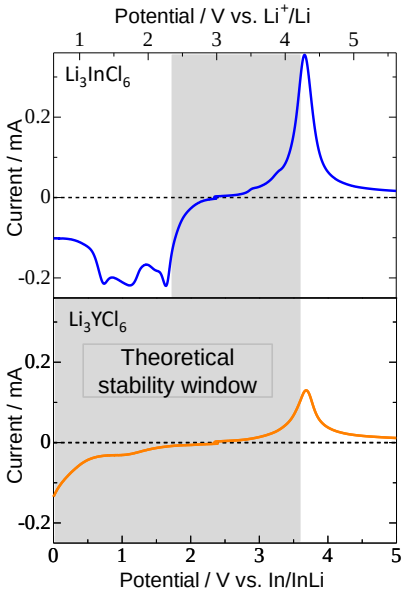


Fig. 1. Results of linear-sweep voltammetry (Gray shades show a theoretically predicted stability window)

2．実験

ハロゲン系固体電解質(SE)として Li_3InCl_6 と Li_3YCl_6 をメカノケミカル法で作製し、炭素(C)、または硫黄(S)と炭素との複合体もボールミル混合により準備した。固体電解質の電位窓は SE-C 複合体をリニアスイープボルタンメトリー(LSV)で調べた。掃引速度は 0.05 mV/s で、重量比は m(SE):m(C) = 90:10 の複合体を正極に用いた。さらに複合正極のサイクル特性を SE-C-S 複合体を用いて調べた。その際、固体電解質と炭素、硫黄の混合比率や電流密度、温度をパラメータとして変化させながら充放電試験を行った。

3．結果および考察

Li_3InCl_6 と Li_3YCl_6 に対して行った LSV による安定性解析の結果を図 1 に示す。高電位では二つの SE はともに酸化を示す正の反応電流が 3.6 V vs. In/InLi 付近で観測された。この電位は構造中の塩素の酸化電位と一致しており、灰色で示した理論予測による安定性予測ともよく一致する。一方低電位側では Li_3InCl_6 と Li_3YCl_6 で挙動が大きく異なる。硫黄正極の動作電位は In/InLi 負極に対し 1-3 V 程度であるが、Li_3YCl_6 はその電位範囲で安定であり、Li_3InCl_6 は低電位側 2 V vs. In/InLi 付近ですでに著しい還元分解が観測された。これは即ち、Li_3InCl_6 は硫黄正極の利用には耐えられないことを示しており、実際に作成した Li_3InCl_6-C-S 正極から得られた容量はごく微量であった。一方 Li_3YCl_6 を用いて作製した硫黄正極からは 1300 mAh/gs を上回る初期放電容量が確認されたが、サイクルに伴い著しい劣化が観測された。本発表では主にその原因について輸送と安定性の観点から考察を重ねる。

1. Janek, J. & Zeier, W. G. A solid future for battery development. *Nature Energy* vol. 1 (2016).
2. Ohno, S. & Zeier, W. G. Toward Practical Solid-State Lithium–Sulfur Batteries: Challenges and Perspectives. *Accounts Mater. Res.* **2**, (2021).
3. Ohno, S. *et al.* Materials design of ionic conductors for solid state batteries. *Prog. Energy* **2**, (2020).
4. Li, X. *et al.* Progress and perspectives on halide lithium conductors for all-solid-state lithium batteries. *Energy and Environmental Science* vol. 13 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:西尾 和記(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:45 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E13(学生講演)] An electron/ion dual conductive integrated cathode Li_2S-LiI-MoS_2 for high-energy-density all-solid-state lithium-sulfur batteries

○潘 雯麗[1]、山本 健太郎[1]、渡邊 稔樹[1]、内山 智貴[1]、上杉 健太朗[2]、竹内 晃久[2]、作田 敦[3]、林 晃敏[3]、辰巳砂 昌弘[3]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学 人間・環境学研究科、2. 高輝度光科学研究センター、3. 大阪府立大学 工学研究科）

13:00 ～ 13:15

[1E14(学生講演)] Li_2S– Li_2O– LiI系正極材料の作製と全固体 Li/S電池への応用

○藤田 侑志[1]、作田 敦[1]、本橋 宏大[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

13:15 ～ 13:30

[1E15(一般講演)] 全固体硫黄正極内のイオン輸送と反応分布の中性子によるオペランド計測

○大野 真之[1] （1. 九州大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1E13

An electron/ion dual conductive integrated cathode Li_2S-LiI-MoS_2 for high-energy-density all-solid-state lithium-sulfur batteries

○潘雯丽 [1]，山本健太郎 [1]，渡邊俊樹 [1]，内山智貴 [1]，上杉健太朗 [2]，竹内晃久 [2]，作田敦 [2]，林晃敏 [3]，辰巳砂昌弘 [3]，高見剛 [1]，松永利之 [1]，内本喜晴 [1]（京大 [1]，JASRI[2]，大阪府立大 [3]）

Wenli Pan,[1] Kentaro Yamamoto,[1] Toshiki Watanabe,[1] Tomoki Uchiyama,[1] Kentaro Uesugi,[2] Akihisa Takeuchi,[2] Atsushi Sakuda,[3] Akitoshi Hayashi,[3] Masahiro Tatsumisago,[3] Tsuyoshi Takami,[1] Toshiyuki Matsunaga,[1] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Kyoto Univ.,[1] JASRI,[2] Osaka Prefecture Univ.[3])

1. Introduction

All-solid-state lithium-sulfur batteries (ASSLSBs) are one of the most promising next-generation large scale energy storage devices due to their remarkably high theoretical energy density. However, the practical energy density is largely diluted with high proportion of non-active additives in cathode composites, such as carbon additives and solid-state electrolytes (SSEs). A strategy to overcome this problem is to utilize the cathode materials that have high electronic and ionic conductivity themselves without carbon additives and SSEs[1]. In this study, we developed an integrated cathode Li_2S-LiI-MoS_2 without any carbon and SSEs to fill the gap between theoretical energy density and practical energy density, shown in Figure 1. We examined the electrochemical performance and the reaction mechanism by using electrochemical measurements and X-ray absorption spectroscopy.

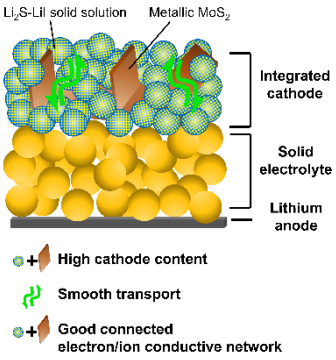


Fig.1. The illustration of the integrated cathode Li_2S-LiI-MoS_2.

2. Experimental

Li_2S-LiI-MoS_2 was synthesized by mixing Li_2S, LiI and MoS_2 as raw materials with ball milling method. The characterization of the prepared Li_2S-LiI-MoS_2 was conducted by Synchrotron XRD coupled with pair Distribution Function analysis, Raman spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The electronic and ionic conductivity were measured by DC polarization and AC impedance. The batteries composed of Li_2S-LiI-MoS_2 as cathode, Li_3PS_4 as SSE and Li-In alloy as anode were assembled in the glove box filled with Ar atmosphere. The charge-discharge curves were obtained by galvanostatic measurement. The electronic structure and morphology of the Li_2S-LiI-MoS_2 after electrochemical measurements were examined by X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) for S *K*-edge, Mo *K*-edge and *L*-edge.

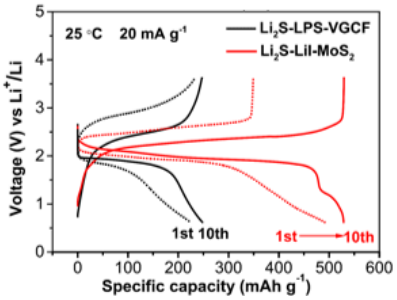


Fig.2. The charge/discharge curves of Li_2S-Li_3PS_4-VGCF and Li_2S-LiI-MoS_2.

3. Results and Discussion

The charge/discharge curves of the Li_2S-LiI-MoS_2 by comparison of typical cathode composite Li_2S-Li_3PS_4-VGCF are shown in Figure 2. The Li_2S-LiI-MoS_2 shows a discharge capacity of 530 mAh g^{-1} with an average voltage of 1.92 V (vs Li/Li^+). The charge compensation was attributed to Mo and S, confirmed by XAS for S *K*-edge, Mo *K*-edge and Mo *L*-edge. The fully charged sample shows the relatively high ionic conductivity of ~10^{-4} S cm^{-1}, which proves this conductive network could be effective at different state of charge.

The energy density of the Li_2S-LiI-MoS_2 estimated from the discharged capacity and the average voltage was 1020 Wh kg^{-1} (based on the whole cathode electrode mass). This energy density is higher than that of sulfur-C based and Li_2S-C based ASSLSB, and typical cathode-based ($LiFePO_4$, $LiNiMnCoO_2$, $LiMn_2O_4$ and $LiCoO_2$) LIBs[2-3], as shown in Figure 3. The relatively high electronic and ionic conductivity of the Li_2S-LiI-MoS_2 cathode itself realized the high energy density based on the whole cathode electrode mass.

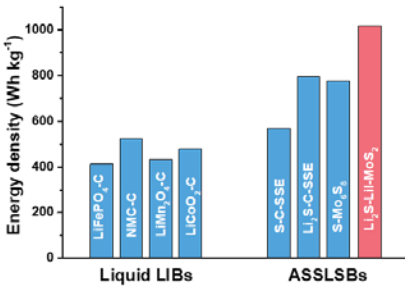


Fig. 3. The comparison of energy density between liquid LIBs and ASSLSBs which are composed of different cathode electrodes (based on the whole cathode electrode mass).

(1) 作田敦ら，第 60 回電池討論会, 3F01.
(2) Yan, H. *et al.*, *Nano letters.* **2019**, *19*, 3280-3287.
(3) Li, M. *et al.*, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2008723.

Acknowledgements
This research was financially supported by JST ALCA-SPRING Project (Grant Number: JPMJAL1301).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E14

Li_2S–Li_2O–LiI 系正極材料の作製と全固体 Li/S 電池への応用

○藤田侑志，作田敦，本橋宏大，辰巳砂昌弘，林晃敏（阪府大院工）

Preparation of Li_2S–Li_2O–LiI Positive Electrode Material and Its Application to All-Solid-State Li/S Batteries
Yushi Fujita, Atsushi Sakuda, Kota Motohashi, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

全固体リチウム硫黄(Li/S)電池は、理論重量エネルギー密度が高いことから、次世代蓄電池として注目されている。中でも、正極活物質として硫化リチウム(Li_2S)を利用した際には、1167 mAh g^{-1} の高い理論容量を有することから高エネルギー密度化が期待される。しかし、Li_2S は電子伝導度とイオン伝導度が低いことから、活物質として十分に利用できていない。この課題に対して、当研究グループは、Li_2S–LiI 系正極材料が室温、2C レートの測定条件で 2000 サイクル間、優れた出力特性およびサイクル特性を示すことを報告した [1]。しかし、Li_2S を導電助剤と複合化していることから、正極中に含まれる Li_2S は重量比で 30%と少量であり、正極複合体あたりの重量エネルギー密度は十分ではない。より一層の高エネルギー密度化には、活物質含有量の増加と活物質利用率を向上させる必要がある。
本研究では、室温で 10^{-5} S cm^{-1} 程度のイオン伝導度を示す Li_2O–LiI 系非晶質固体電解質 [2]に着目した。Li_2S と Li_2O–LiI をメカノケミカル法によって複合化した Li_2S–Li_2O–LiI 系正極材料を作製した。この正極材料を用いて全固体セルの高エネルギー密度化を試みた。

２．実験

Li_2S (99.9%, ミツワ化学薬品)、Li_2O (99.9%, フルウチ化学)、LiI (99.999%, シグマアルドリッチ)を出発原料として、遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル法により、Li_2S–Li_2O–LiI 試料を作製した。得られた試料と導電助剤である Vapor grown carbon fiber (VGCF)を乳鉢混合後、ボールミル処理により複合化した。得られた試料を硫化物固体電解質(SE)と、乳鉢もしくはボールミルを用いて複合化することで正極複合体を得た。正極複合体中の Li_2S、Li_2O–LiI、VGCF、SE は、重量比で 30:20:10:40 と 40:10:10:40 の二種類を作製した。正極層に作製した正極複合体、セパレータ層に硫化物 SE、対極に Li-In 合金を用いた全固体セルを構築し、定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に、正極中の Li_2S 含有量が 30 wt.%で $66.7Li_2O{\cdot}33.3LiI$(mol%)試料を用いた際の全固体セルのレート特性を示す。Li_2S の理論容量(1167 mAh g^{-1})に匹敵する高容量を示した。$66.7Li_2O{\cdot}33.3LiI$ 試料のイオン伝導度が比較的高い [2]ため、電極内に十分なイオン伝導経路が形成されたために、高容量が得られたと考えられる。
正極中の Li_2S 含有量が 40 wt.%の全固体セルにおいても、理論容量に匹敵する充放電特性を示した。Li_2S を 10 mg cm^{-2} 含む全固体セルは、室温、0.1 C レートの条件下で作動し、50 サイクル後で、1060 mAh g^{-1} の大きな可逆容量が得られた。

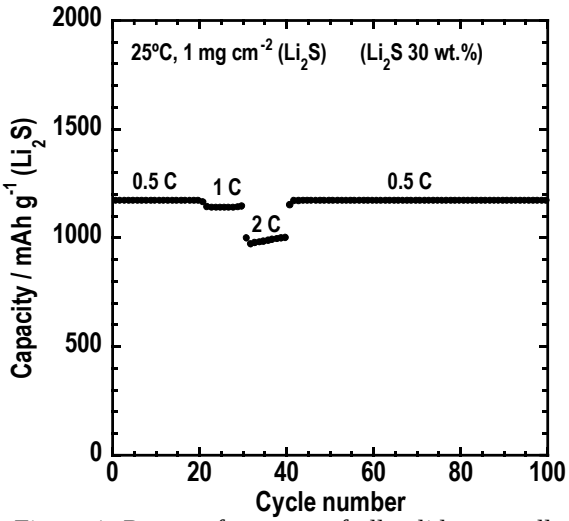


Figure 1. Rate performance of all-solid-state cells Li–In / SE / Li_2S–$66.7Li_2O{\cdot}33.3LiI$–VGCF–SE. Li_2S : Li_2O–LiI : VGCF : SE = 30 : 20 : 10 : 40 (wt.%).

参考文献

(1) T. Hakari, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, *Adv. Sustainable Syst.*, **1** [6] (2017) 1700017.
(2) Y. Fujita, Y. Kawasaki, T. Inaoka, T. Kimura, A. Sakuda, M. Tatsumisago, and A. Hayashi, *Electrochemistry*, **89** [4] (2021) 334.

謝辞 本研究の一部は、JST ALCA-SPRING (Grant JPMJAL1301)の一環で行われました。関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E15

全固体硫黄正極内のイオン輸送と反応分布の中性子によるオペランド計測

○大野真之（九大）

Visualizing reaction fronts and transport limitations in solid-state Li-S batteries via operando neutron imaging

Saneyuki Ohno (Kyushu Univ)

１．目的

飛躍的な蓄電デバイスのエネルギー密度向上には現行方式からの脱却が求められ、大容量が期待できる硫黄の正極利用は検討に値する。これまで反応中間体の電解液への溶出との戦いが主戦場であった硫黄正極実現へ向けた研究だが、全固体化により溶出が回避できることが分かり、次々世代電池として全固体リチウム硫黄電池の実用化へ向けた取り組みが盛んに行われている。

一方で、イオンも電子も通さない硫黄の利用には電解質や炭素といったキャリア伝導担体との複合化が不可欠であり、固体材料の複合化に起因する新たな課題も表面化する [1]。微細かつ緻密に複合化された正極内では、イオン輸送が有効媒質近似による予測と比較して極めて遅いことが分かってきた [2]。硫化物固体電解質を用いた場合には、電解質/電子伝導助剤界面での分解生成物がイオン輸送に与える影響も無視できない。特に酸化分解による生成物のイオン伝導度は極めて低く、複合体中の有効イオン伝導度を著しく低下させる [3]。従って、これまで頻繁に律速であると議論されてきた硫黄活物質内のイオンや電子の拡散以上に、複合体内のマクロなイオン輸送が鈍重であり律速である可能性があった。そこで本研究ではオペランド中性子ラジオグラフィーと in-situ トモグラフィーを用いて複合体中のリチウム濃度の時間変化をとらえることで、正極厚み方向の不均一な反応分布の可視化を目指した。

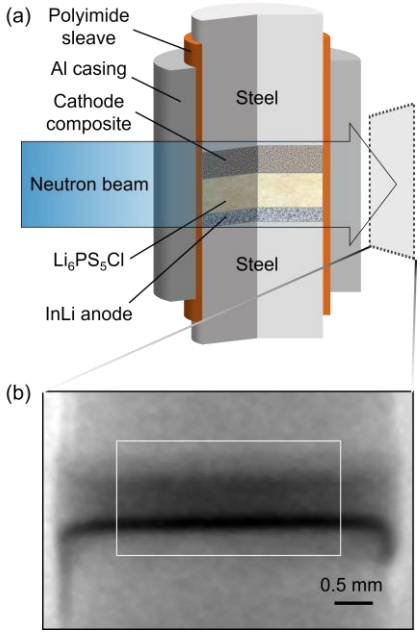


Fig.1: (a) A schematic of the operando measurement cell design and (b) an exemplary attenuation measurement result showing the degree of attenuation from different cell components.

２．実験

中性子によるオペランド計測に向けて、中性子を透過しやすく、かつ気密性を保つことのできる専用の全固体電池向けのセル（Fig.1(a)）を設計し、構築した。硫化物固体電解質を用いた In/InLi | Li_6PS_5Cl | S/C/Li_6PS_5Cl を、12 mAh cm^{-2} と大きな放電容量を発現する正極量で作製し、可視化のために用いた。中性子を用いた測定はベルリンのヘルムホルツセンターにある CONRAD2 を用いて行った。

３．結果および考察

自作したセルを用いて中性子の吸収測定をオペランドで行い、Fig.1(b)に示す各部材の中性子吸収の差により現れる濃淡を介して、放電深度に依存するリチウムの正極厚み方向の反応分布の可視化に成功した。その結果、複合体中のマクロなイオン輸送の遅さに由来する、リチウム源・セパレータ側から集電体側へ向けて正極内を移動する反応前線の観測に成功し、全固体リチウム硫黄電池の開発に向けたボトルネックが複合体中のイオン輸送であることを明らかにした。

(1) Ohno, S.; Zeier, W. G. Toward Practical Solid-State Lithium–Sulfur Batteries: Challenges and Perspectives. *Accounts Mater. Res.* **2021**, *2* (10), 869–880.
(2) Dewald, G. F.; Ohno, S.; Hering, J. G. C.; Janek, J.; Zeier, W. G. Analysis of Charge Carrier Transport Toward Optimized Cathode Composites for All-Solid-State Li−S Batteries. *Batter. Supercaps* **2021**, *4* (1), 183–194.
(3) Ohno, S.; Rosenbach, C.; Dewald, G. F.; Janek, J.; Zeier, W. G. Linking Solid Electrolyte Degradation to Charge Carrier Transport in the Thiophosphate-Based Composite Cathode toward Solid-State Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (18), 2010620.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6(一般講演)

座長:鈴木 耕太(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 13:45 〜 14:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E16(一般講演)] Anti-perovskite型(Li_2Fe)SO正極活物質の合成と電気化学特性評価

○三浦 雅也[1]、引間 和浩[1]、蒲生 浩忠[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

13:45 〜 14:00

[1E17(一般講演)] 全固体電池中の硫化物固体電解質/正極活物質界面の反応の分析

○岡本 遼介[1] （1. 住友金属鉱山株式会社）

14:00 〜 14:15

[1E18(一般講演)] 高精度クーロメトリーによる硫化物全固体電池正極の劣化反応解析

○森野 裕介[1]、川本 浩二[1]、塚崎 裕文[2]、森 茂生[2] （1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）、2. 大阪府立大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1E16

Anti-perovskite 型(Li$_2$Fe)SO 正極活物質の合成と電気化学特性評価

○三浦雅也，引間和浩，蒲生浩忠、松田厚範（豊橋技術科学大学 [1]）

Synthesis and Electrochemical Analysis of Anti-perovskite Cathode Materials for All-Solid-State Batteries

Masaya Miura, Kazuhiro Hikima, Hirotada Gamo, and Atsunori Matsuda (Toyohashi University of Technology)

１．目的

現在、電気自動車の普及に伴い、有機電解液を使用しない安全性の高い次世代電池として全固体リチウム二次電池が注目されている。さらなる高エネルギー密度化のため、$LiCoO_2$ などの既存全固体電池用正極活物質に代わる新規正極材料の開発が求められている。近年、アンチペロブスカイト構造を有する正極活物質(Li$_2$TM)ChO (TM = Fe, Co, Mn、Ch = S, Se)が発見され、有機電解液系電池では優れたレート特性と高い放電容量を示すことが報告された [1]。全固体電池においても優れた電池特性を示す可能性があるが、これまで全固体電池に適用した報告例はない。そこで本研究では、(Li$_2$Fe)SO 正極活物質の全固体電池への適用可能性を調べるため、(Li$_2$Fe)SO を合成し、結晶構造、電気化学特性及び電気化学特性評価を行った。

２．実験

出発原料である Li_2O と S 及び遷移金属元素の Fe を所定の化学量論比になるよう秤量し、遊星型ボールミルを用いて、Ar 雰囲気中 300 rpm で 2 時間混合することで前駆体試料を得た。前駆体試料を加圧成形し、Ar 雰囲気下で 650 ℃、2h で焼成し、(Li$_2$Fe)SO を合成した。得られた粉末について X 線回折(XRD)、交流インピーダンス測定、直流分極試験で結晶構造および電気化学特性評価を行った。(Li$_2$Fe)SO と $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ 固体電解質をメノウ乳鉢で 10 分間混合することで正極複合体を作製した。得られた正極複合体、$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ 固体電解質、負極 Li-In 合金を用いて全固体リチウム電池を作製し、定電流充放電試験(0.05C、0.6 V-2.4 V vs. Li-In at 60℃)を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に合成した(Li$_2$Fe)SO の XRD パターンを示す。全ての回折ピークが空間群 $Pm\bar{3}m$ で帰属可能であり、立方晶アンチペロブスカイト構造を有する(Li$_2$Fe)SO 正極活物質が得られたことを確認した。Figure 2 に 90(Li$_2$Fe)SO-10$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (wt%)正極複合体を用いた全固体電池の充放電曲線を示す。初回サイクルの放電容量は 232 mAh g^{-1} を示した。2 サイクル目以降、多段階の充放電プラトーを経て徐々に容量が増加し、20 サイクル目では 270 mAh g^{-1} の可逆容量が得られた。$Fe^{2+/3+}$および $S^{2-/1-}$の酸化還元反応に起因する多電子反応が可逆的に進行していることが示唆された [2]。また、(Li$_2$Fe)SO の電子・イオン伝導性を評価したところ、それぞれ室温で 8.5×10^{-5} S/cm, 3.4×10^{-4} S/cm であった。この高い電子・イオン伝導性が、高い活物質充填率(90 wt%)においても、高い可逆容量と安定したサイクル特性を示した理由の一つであると考えられる。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 JP21K14716 の助成により実施した。

参考文献

(1) K.T. Lai, *et al.*, *J. Amer. Chem. Soc.*, **139**, 28, 9645–9649 (2017).
(2) D. Mikhailova, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 11, 6593‑6599 (2018).

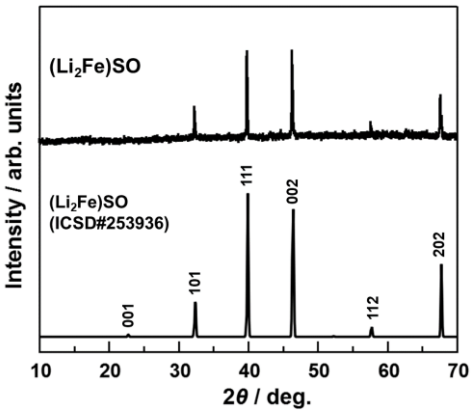


Fig. 1 X-ray diffraction patterns (CuKα) of (Li$_2$Fe)SO cathode materials.

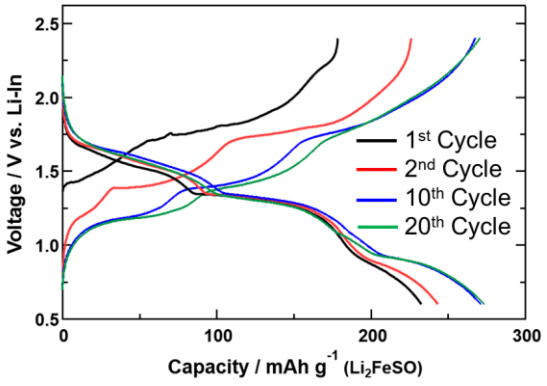


Fig. 2 Charge-discharge curves of the 90(Li$_2$Fe)SO-10$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (wt%) at a current density of 0.075 mA cm^{-2} (0.05 C) at 60℃.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A01

全固体電池中の硫化物固体電解質/正極活物質界面の反応の分析

○岡本 遼介[1]（住友金属鉱山[1]）

Analysis of Interface between Sulfide Solid Electrolyte and Cathode Active Material in All Solid State Battery
Ryosuke Okamoto,[1] (Sumitomo Metal Mining,[1])

１．目的

近年の環境規制の強化に呼応して、リチウムイオン電池を動力としたバッテリー電気自動車の開発に注目が集まっている。車載用電池の有望な候補として、硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池（以下、全固体電池）が挙げられる。全固体電池には従来の有機電解液を用いた電池よりも高い充電上限電圧（4.3～4.5V）での運用が期待される。本報告では 4.5V(Li/Li$^+$)で保持した場合の固体電解質/正極活物質界面で起きる反応の分析結果について述べる。

２．実験

正極活物質 $Li(NiCoAl)_1O_2$ (Ni≧0.8, NCA)、固体電解質 $1.5Li_2S$-$0.5P_2S_5$（LPS）および負極活物質メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を NCA-LPS|LPS|MCMB-LPS となるように積層したペレット状加圧成形物を全固体電池として、25℃、0.05C, 4.35-2.35V (対 Li$^+$/Li 電位で 4.5-2.5V 相当)で充放電後、60℃で 4.35V の低電圧で 14 日間保持した。再度 25℃で放電したのち、大気非曝露条件で分解した電池断面の NCA/LPS 界面を STEM-EDS で分析した。

３．結果および考察

加圧成形直後の NCA/LPS 界面を Fig.1 に示す。概観としてグラフ右側は NCA 相であるため Ni および O が、左側は LPS 相であるため P および S がそれぞれリッチである。LPS 相内には本来存在しない O が検出された。界面から約 8 nm を境に NCA 寄りに O 濃度約 36 at%、LPS の”沖”のほうで約 10 at%の二領域に分かれる。S 濃度と O 濃度は相補的に増減し、その総和は約 76%で一定である。一方で P 濃度は SE 相中で約 20at%で変動が少ない。(O+S)/P 物質量比がおよそ 4 倍であるため、SE 相は Li_3PS_4 と Li_3PO_4 の混合物で構成されると考えられる。これはグローブボックス環境中の微量の水分により、LPS が加水分解されたことを示唆する。界面付近で O 濃度が特に増加するのは環境の効果に加えて、NCA が不純物として含む水分と LPS が反応したためと考えられる。

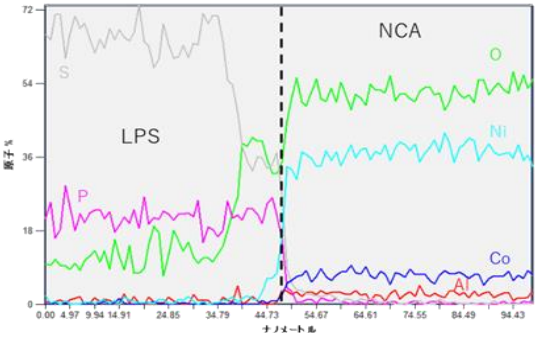


Fig. 1 EDS line profile around an LPS/NCA interface before durability test.

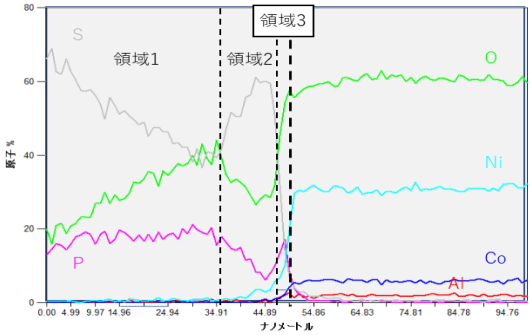


Fig. 2 EDS line profile around an LPS/NCA interface after durability test.

Fig. 2 に高電圧保持試験後の NCA/LPS 界面を示す。P 濃度の変化に注目すると SE 相を 3 領域に分類できる。第一の領域は NCA 表面から 13 nm 超離れた領域で P 濃度は約 18%で一定である。この間、O と S の濃度の総和は約 80 at%であった。この領域は形成直後界面と同じように Li_3PS_4 と Li_3PO_4 の混合物で構成されていると考えられる。第二の領域は NCA 表面から 2 nm 超 13 nm 以下にあり、P 濃度が減少し、代わりに S 濃度が増加する。これは Li_3PS_4 と Li_3PO_4 以外の単体 S または Li_2S などの存在を意味する。界面から約 2nm 以内の第三の領域では、P 濃度は第一領域と同等の約 20at%かつ O 濃度が高いことが特徴である。O/P 物質量比約 3 であるためメタリン酸塩(PO_3^{-1})の存在が示唆される。Zhu 等の報告[1]によると、Li_3PO_4, $LiPO_3$ の酸化還元電位はそれぞれ 4.2V、4.5V（vs. Li$^+$/Li）であるため、加圧成形直後に見られた Li_3PO_4 成分が酸化分解を受けて $LiPO_3$ が生成したと考えられる。

(1) Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, *J. Mater. Chem. A* **4**, 3253 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E18

高精度クーロメトリーによる硫化物全固体電池正極の劣化反応解析

○森野裕介[1]，川本浩二[1]，塚崎裕文[2]，森茂生[2]（LIBTEC[1]，大阪府大[2]）

Degradation Analysis of Sulfide-Based All-Solid-State Battery Cathode by Using High-Precision Coulometry
Yusuke Morino,[1] Koji Kawamoto,[1] Hirofumi Tsukasaki,[2] and Shigeo Mori[2] (LIBTEC,[1] Osaka Prefecture Univ.[2])

１．目的

全固体 LiB への期待として高温下や正極高電位での電池駆動が挙げられる．液系 LiB では連続的な溶媒分解や電解液自体の熱分解が制約となって原理上実現が困難であるのに対し，全固体 LiB においては高電位正極の報告も多数あり，高電位化実現のポテンシャルを秘めている[1]．そこで我々は，イオン伝導度や成形性の面でメリットを有する硫化物系固体電解質と液系 LiB で一般的に用いられる層状三元系正極活物質を用いた全固体電池に対して，様々な充電上限電位でのサイクル試験を行った．試験は高精度クーロメトリー[2,3]を用いてサイクル毎の電荷挙動を精密測定し，各パラメータからの劣化解析の検討することを目的とした．

２．実験

Argyrodite 型硫化物固体電解質（SE，三井金属鉱業製）と，正極活物質 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523，住友金属鉱山製）に 2 – 10 nm の $LiNbO_3$ 均一被覆したものとを 50:50 v/v で混合して正極, In-Li 合金を対極に加圧成型セルを作製した．セル容量は 2 mAh 程度になるように設計した．充放電には精密充放電評価システム（Novonix 製，UHPC シリーズ）を用い，60℃のもと，充電は 0.3 C-rate の電位カットオフで 4.25 – 4.65 V（以降，電位は *vs.* Li/Li^+換算），放電は 0.3 C-rate の CC 放電後に 0.01 C-rate 電流まで 3.0 V 保持の CV で実施した．試験後セルは 3.95 V で取り出し，電子回折法およびホロコーン暗視野法[4]にて TEM 観察を実施した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，4.25 V および 4.45 V サイクルの充放電曲線，放電容量維持率およびクーロン効率を示した．各々の充放電曲線・放電容量維持率を見ると，放電容量維持率の差は 10 cyc 時点で約 2%であった．そこで，精密測定したクーロン効率を比較すると，4.45 V においては各充放電毎に 0.0005 pt の僅かな効率の低下が確認された．この僅かなクーロン効率低下が SE/正極界面劣化に起因すると考え，界面近傍を TEM で観察した（Fig. 2）．4.25 V では正極活物質近傍の SE は Argyrodite 構造の電子回折パターンを維持しているのに対し，4.45 V においては Argyrodite 構造の電子回折パターンはやや鈍化し，LiCl 相が析出する分解挙動が確認された．これは，正極電位の上昇によって SE の酸化分解反応が進行したものと推定している．また前述のクーロン効率低下は SE のこの酸化分解に由来するものと考え得る．

当日は各上限電位におけるサイクル試験その他の各パラメータ変化や材料解析の結果から，SE/正極活物質の合材層内における界面劣化挙動について，より詳細に議論する．

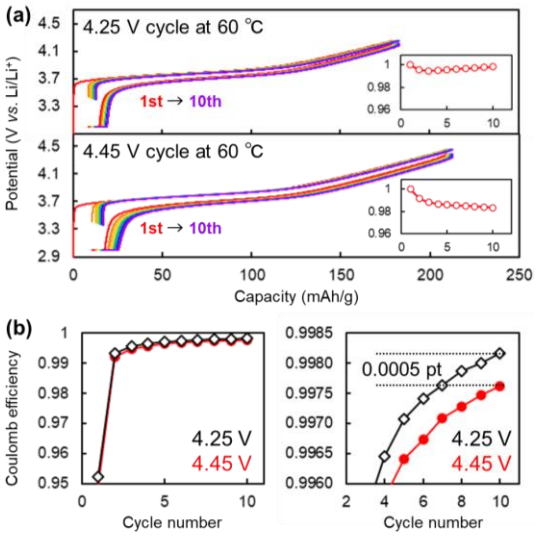


Fig. 1. (a) Charge/discharge curves at 4.25V and 4.45 V cycle. Each inset is the retention of discharge capacity. (b) The whole and magnification of coulombic efficiency.

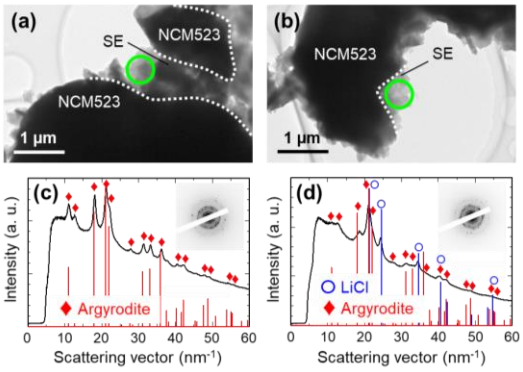


Fig. 2. TEM and electron diffraction after (a), (c) 4.25 V and (b), (d) 4.45 V cycle at 60 ℃. The diffraction patterns were measured at green circle regions in TEM images.

(1) Y. Morino, *et al.*, *J. Power Sources*, **509**, 230376 (2021).
(2) A. J. Smith, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A196 (2010).
(3) A. J. Smith, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A1136 (2011).
(4) H. Tsukasaki, *et al.*, *Solid State Ionics*, **317**, 122 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演)

座長:大野 真之(九州大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 15:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E19(学生講演)] 全固体三極式セルによる三元系正極材料の電極特性評価とサイクル特性評価

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

14:45 ～ 15:00

[1E20(一般講演)] 全固体 Li電池における硫化物系固体電解質 Li_3PS_4-正極 $LiCoO_2$界面研究：電子状態制御された $LiNbO_3$緩衝層の導入効果

武田 祐希[1]、○西尾 和記[1]、久留島 康輔[2]、今関 大輔[1]、枝村 紅依[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学、2. 東レリサーチセンター）

15:00 ～ 15:15

[1E21(一般講演)] 全固体 Li電池における硫化物系固体電解質– $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$正極の界面抵抗起源の解明

○枝村 紅依[1]、西尾 和記[1]、須藤 幹人[2]、丸山 玄太[3]、長野 林太郎[2]、着本 享[3]、武田 祐希[1]、今関 大輔[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1] （1. 東京工業大学、2. JFEスチール、3. JFEテクノリサーチ）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1E19

全固体三極式セルによる三元系正極材料の電極特性評価とサイクル特性評価

○福西吾郎[1]，田淵真優[1]，池澤憲篤[1]，岡島武義[1]，北村房男[1]，鈴木耕太[1]，
平山雅章[1]，菅野了次[1]，荒井創[1]（東工大[1]）

AC impedance analyses of NCM523 composite electrodes with all-solid-state three electrode cells and estimation of degradation mechanisms

Goro Fukunishi,[1] Mayu Tabuchi,[1] Atsunori Ikezawa,[1] Takeyoshi Okajima,[1] Fusao Kitamura,[1] Kota Suzuki,[1] Masaaki Hirayama,[1] Ryoji Kanno,[1]and Hajime Arai[1] (Tokyo Tech.[1])

1．目的

安全面や出力特性の向上が期待される全固体リチウムイオン電池において，$LiCoO_2$ より低コスト・高容量である $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523）が有望な正極材料として検討されているが，全固体系における長期安定性が課題である一方で劣化要因には不明点が多く残されている．従来の液系リチウムイオン電池では，素過程別に抵抗・容量成分を評価できる交流インピーダンス法を用いることで，劣化モードの診断が行われてきた．一方，全固体系では主に Li-In 対極を用いた二極式セルにより交流インピーダンス測定が行われているが，単極のインピーダンスを抽出することは容易ではない．我々はチタン酸リチウムの部分還元体（R-LTO）を活物質とした参照極を開発し，全固体三極式セルによる $LiCoO_2$ 正極の交流インピーダンス測定に成功している[1]．本研究では，バルク型電池における NCM523 合剤電極の活物質粒径，混合比が単極インピーダンスに与える影響を調べることで抵抗成分の帰属を行い，ついで充放電サイクル劣化後の抵抗成分を解析することで支配的な劣化モードの帰属を行った．

2．実験

R-LTO 参照極は既報[1]と同様の手法で作製した．作用極に $LiNbO_3$ を被覆した NCM523，導電助剤として気相成長炭素繊維（VGCF），および固体電解質の粉末を混合した合剤電極，対極に Li-In 合金，参照極に R-LTO，固体電解質にガラスセラミックス型 Li_2S-P_2S_5-LiI（LPSI）もしくは Argyrodite 型 Li_2S-P_2S_5-LiCl（LPSCl）を用いた全固体三極式セルを構築した．電気化学測定として定電流充放電試験と交流インピーダンス測定を実施し，また解体した電極の形態観察として SEM/EDX による形態観察を実施した．

3．結果および考察

固体電解質として LPSI を使用した系における NCM523 単極のインピーダンス（**Fig. 1**）には，複数の抵抗成分（R_1〜R_4）が確認された．活性化エネルギーと充電深度依存性などから，実軸切片 R_1 をセパレーター層内のイオン輸送抵抗，そのすぐ低周波数側（1 MHz 付近）にある小さな円弧成分 R_2 を集電体|NCM523 間電子抵抗，円弧の主成分である R_3 と R_4 を NCM523|LPSI 界面での電荷移動に関連した抵抗と帰属した．VGCF と LPSI の比率を変えた際（NCM523＝49 wt%固定で LPSI : VGCF＝49 : 2.0, 43 : 8.0 および 35 : 16 wt%），LPSI 比率減少に伴い R_3 と R_4 が単調に増加したことから（**Fig. 1**），これらの抵抗成分には合剤電極内のイオン輸送抵抗も含まれることが分かった．

上述のセルに対して充放電サイクル試験を実施し，前後で SEM/EDX 観察を実施したところ，LPSI 系では固体電解質側へ Mn 元素の移動が確認された．また交流インピーダンス測定（**Fig. 2**）ではサイクル試験に伴い R_3+R_4 が増大し周波数応答が変化したことから，NCM523|LPSI 界面における Mn 元素の移動に伴う抵抗増大がサイクル劣化の主要因と推察された．当日は LPSCl 系における劣化モードについても言及する．

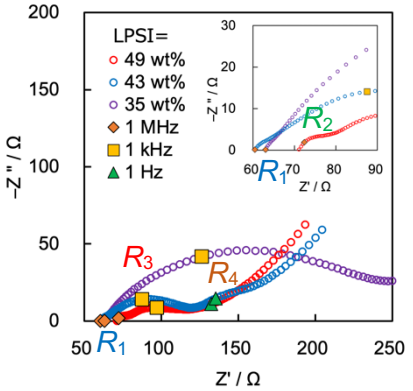


Fig. 1 Nyquist plots of NCM523 +LPSI composites with different mass ratios of VGCF.

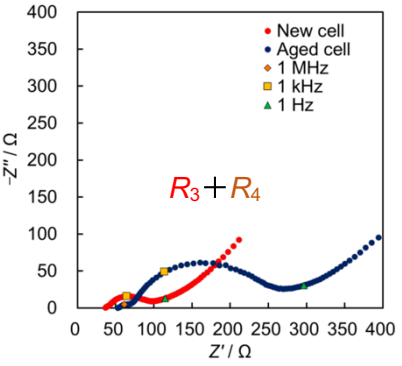


Fig. 2 Nyquist plots of NCM523 +LPSI composite electrodes before and after the cycle tests.

[1] A. Ikezawa et al., *Electrochem. Commun.*, **116**, 106743 (2020).

謝辞：本研究の一部は NEDO SOLiD-EV の支援により行われた．関係各位に感謝を示す．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E20

全固体 Li 電池における硫化物系固体電解質 Li_3PS_4-正極 $LiCoO_2$ 界面研究：電子状態制御された $LiNbO_3$ 緩衝層の導入効果

○武田祐希[1]、西尾和記[1]、久留島康輔[2]、今関大輔[1]、枝村紅依[1]、中山亮[1]、清水亮太[1]、一杉太郎[1]
（東京工業大学[1]、東レリサーチセンター[2]）

Impact of the electronic state of Nb in $LiNbO_3$ buffer layer at the interface of Li_3PS_4 sulfide electrolyte and $LiCoO_2$ positive electrode on solid-state battery performance

Yuki Takeda[1], Kazunori Nishio[1], Kosuke Kurushima[2], Daisuke Imazeki[1], Kurei Edamura[1], Ryo Nakayama[1], Ryota Shimizu[1], Taro Hitosugi[1] (Tokyo Institute of Technology[1], Toray Research Center[2])

１．目的

硫化物系固体電解質を利用した全固体 Li 電池の高出力化に向けて、硫化物系固体電解質－正極間の高い界面低抗が課題となっている [1]。その高い界面抵抗を低減するために、酸化物系固体電解質を緩衝層として導入する手法が知られている [2]。しかし、緩衝層の電池動作改善メカニズムは未だ不明瞭である。本研究では、硫化物系固体電解質－正極における界面抵抗起源や緩衝層の電池動作改善メカニズムの解明に向けて、清浄な界面を形成した薄膜型全固体 Li 電池を活用した [3]。そして、電子伝導としては絶縁体である Li_3PO_4 を緩衝層として導入することで界面抵抗を劇的に低減し電池動作に成功した。[4]さらに、電子伝導性を制御した $LiNbO_3$ 薄膜を緩衝層として導入した場合、電池特性が緩衝層の電気伝導性に応じて変化することを見出した。

２．実験

試料を大気に曝さない全真空プロセスによって薄膜型全固体 Li 電池を作製し、清浄な界面を形成した [5]。Al_2O_3(0001)単結晶基板上に集電体として Au(111)薄膜を DC マグネトロンスパッタ法により堆積した。Au(111)薄膜上に $LiCoO_2$(001)エピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法(PLD 法、KrF エキシマレーザー)で堆積した。緩衝層として、Li_3PO_4、または $LiNbO_3$ 薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)で $LiCoO_2$(001)薄膜上に堆積した。$LiNbO_3$ 薄膜は酸素雰囲気圧力(P_{O2})を 0.13 – 13.3 Pa の範囲で作製した。その緩衝層上に、Li_3PS_4 固体電解質薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)で堆積した。Li_3PS_4 上に対極として Li 薄膜を真空加熱蒸着法により堆積した。薄膜電池試料の電池特性評価は高真空下(~1 × 10^{-5} Pa)、室温にて行った。

３．結果および考察

Figure (a)に作製した薄膜電池の模式図を示す。Figure(b)にサイクリックボルタンメトリーの結果を示す。P_{O2} = 13.3 Pa で成膜した $LiNbO_3$ を導入すると、3.9 V vs Li/Li^+に $LiCoO_2$ の $Co^{3+/4+}$に由来する急峻な酸化還元ピークを観測した。その一方で、P_{O2}≦1.33 Pa で $LiNbO_3$ を作製すると過電圧が大きく急峻な酸化還元ピークは観測されなかった。なお、P_{O2}≦1.33 Pa で作製した $LiNbO_3$ 薄膜では電子伝導性が発現しており、酸素欠損が影響していると考えられる。したがって、$LiNbO_3$ における Nb の電子状態が緩衝層として電池動作を改善する重要な因子であることを示唆している。当日は、Li_3PO_4 を緩衝層とした薄膜電池の結果と、$LiNbO_3$ 緩衝層の物性と電池特性の相関の詳細を報告する。

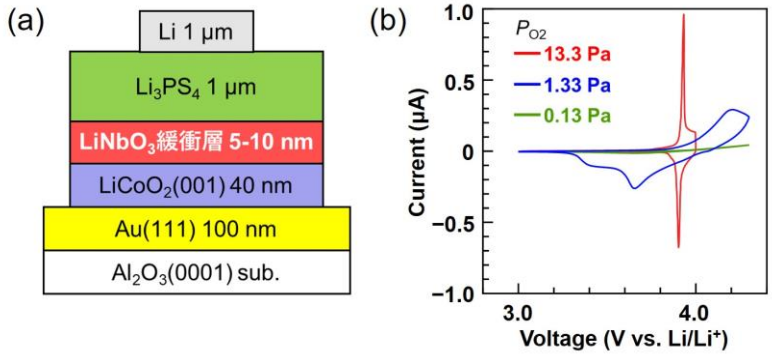


Figure. (a) Schematic side view of a thin-film Li battery. (b) Cyclic voltammogram.

(1) A. Banerjee *et al*., *Chem. Rev*., **120**(14) (2020) 6878.
(2) K. Takada *et al*., *Solid State Ion*., **179** (2008) 1333.
(3) M. Haruta, T. Hitosugi *et al*., *Nano Lett.*, **15** (2015) 1498.
(4) 2021 年電気化学会第 88 回大会、講演番号：3H05、武田発表
(5) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.*, **285** (2016) 118

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E21

全固体 Li 電池における
硫化物系固体電解質-$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ 正極の界面抵抗起源の解明

○枝村 紅依[1]，西尾 和記[1]，須藤 幹人[2]，丸山 玄太[3]，長野 林太郎[2]，着本 享[3]，武田 祐希[1]，
今関 大輔[1]，清水 亮太[1]，一杉 太郎[1]（東工大[1]，JFE スチール[2]，JFE テクノリサーチ[3]）

Investigation of the origin of the interface resistance between
Li_3PS_4 sulfide electrolyte and $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ positive electrode in all-solid-state Li batteries
Kurei Edamura,[1] Kazunori Nishio[1], Mikito Suto,[2] Genta Maruyama,[3] Rintaro Nagano,[2] Susumu Tsukimoto,[3]
Yuki Takeda,[1] Daisuke Imazeki,[2] Ryota Shimizu,[1] and Taro Hitosugi[1]
(Tokyo Institute of Technology,[1] JFE Steel Corporation,[2] JFE Techno-Research Corporation[3])

１．目的

高速充放電可能な全固体 Li 電池の実用化に向けて、超イオン伝導体である硫化物系固体電質の利用が期待される。しかし、硫化物系固体電解質と電極の界面抵抗が高いことが課題となっている[1]。我々は界面抵抗の発生起源を解明するために、清浄界面を有する薄膜型全固体 Li 電池を作製し、界面抵抗の定量的な研究を進めてきた[2]。本研究では、硫化物系固体電解質 Li_3PS_4 と、層状岩塩型 $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$(NCA)正極材料の界面に着目し界面抵抗を定量評価した。その結果、Li_3PS_4－NCA 界面に Li_3PO_4 を緩衝層として導入することで界面抵抗を 1/60,000 低減し電池動作に成功したので報告する。

２．実験

薄膜電池は以下の手順により作製した。$SrTiO_3$(001)単結晶基板上に集電体として $LaNiO_3$ エピタキシャル薄膜、その上に NCA エピタキシャル薄膜をパルスレーザー堆積法(PLD 法、KrF エキシマレーザー)によりそれぞれ堆積した。固体電解質として Li_3PS_4 を PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積した。対極として Li 金属薄膜を真空抵抗加熱蒸着法により堆積した。また、NCA エピタキシャル薄膜上に緩衝層として酸化物系固体電解質 Li_3PO_4 を PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積させた。清浄界面を形成するために薄膜電池を全真空プロセスにて作製した[3]。薄膜電池の電池特性評価を室温、高真空下(~1×10^{-5} Pa)にて行った。

３．結果および考察

Figure 1(a)に緩衝層を導入していない薄膜電池の断面模式図を示す。この薄膜電池におけるサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果を Fig. 1(b)に示す。CV 曲線から明瞭な酸化還元ピークは観測されなかった。次に、Li_3PO_4 を緩衝層として導入した薄膜電池(Fig. 1(c))の CV 曲線を Fig. 1(d)に示す。Ni^{4+}/Ni^{3+}に由来する酸化・還元ピークを~3.7 V vs. Li/Li^+で観測した。この結果は緩衝層の導入による界面抵抗の低減に依っている。当日は、界面抵抗と電池特性の関係、及び界面抵抗起源となる界面構造の詳細を報告する。

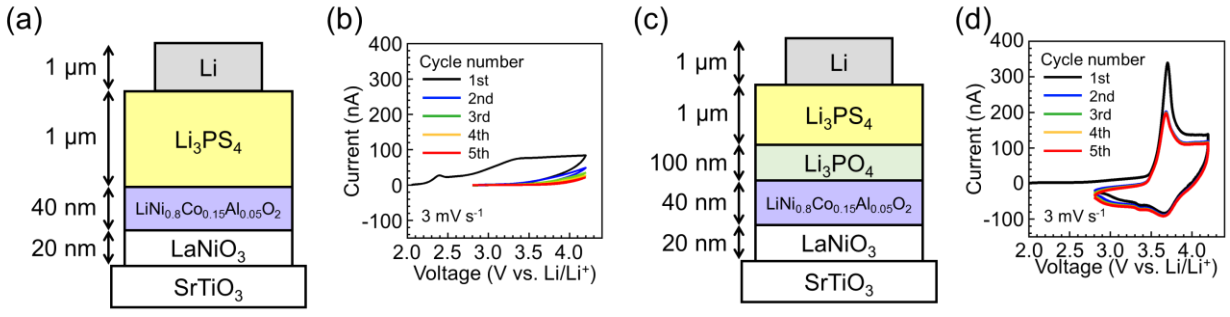


Fig. 1 Thin-film battery without Li_3PO_4：(a) Schematically illustrated side view. (b) Cyclic voltammogram. Thin-film battery with Li_3PO_4：(c) Schematically illustrated side view. (d) Cyclic voltammogram.

(1) A. Banerjee *et al*., *Chem. Rev*., **120**(14) (2020) 6878.
(2) M. Haruta, T. Hitosugi *et al*., *Nano Lett.*, **15** (2015) 1498.
(3) M. Haruta, T. Hitosugi *et al*., *Solid State Ion.*, **285** (2016) 118.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:内山 智貴(京都大学)

2022年3月15日(火) 15:30 ～ 16:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E22(学生講演)] 5 V級 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正極を利用した全固体 Li電池の電解質－電極界面緩衝層導入による室温高速充放電の安定化

○大井 あすか[1]、西尾 和記[1]、枝村 紅依[1]、武田 祐希[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1]（1. 東京工業大学）

15:30 ～ 15:45

[1E23(一般講演)] 硫化物系全固体電池における黒鉛負極の高入力化

○宮原 雄人[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、長山 大悟[2]、川本 浩二[2]（1. 京都大学大学院、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

15:45 ～ 16:00

[1E24(学生講演)] 還元安定性の異なる硫化物電解質を用いた全固体 Li対称セルの X線CT観察

○稲岡 嵩晃[1]、保手浜 千絵[1]、小和田 弘枝[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪府立大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1E22

5 V 級 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極を利用した全固体 Li 電池の電解質－電極界面緩衝層導入による室温高速充放電の安定化

○大井あすか [1]，西尾和記 [1]，枝村紅依 [1]，武田祐希 [1]，中山亮 [1]，清水亮太 [1]，一杉太郎 [1]（東工大 [1]）

Stable fast charge and discharge at room temperature of all-solid-state Li batteries using 5-V-class $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ positive electrode by introducing buffer layers at electrolyte-electrode interfaces

Asuka Oi,[1] Kazunori Nishio,[1] Kurei Edamura,[1] Yuki Takeda,[1] Ryo Nakayama,[1] Ryota Shimizu,[1] and Taro Hitosugi[1]
(Tokyo Tech[1])

１．目的

実用化が期待される全固体 Li 電池の高エネルギー密度、高出力化に向けて、硫化物系固体電解質や 5 V 級正極の利用が望まれる。しかし、5 V 級正極を用いた全固体 Li 電池における高速充放電を達成させるために、硫化物系固体電解質－電極間の高い界面抵抗を低減しなければならない。これまでに我々は薄膜型電池を利用した界面抵抗の定量研究を行い、Li_3PS_4 硫化物系固体電解質－5 V 級 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)正極界面に緩衝層として Li_3PO_4 を導入することで、界面抵抗を低減し高速充放電(電流密度 20 $mAcm^{-2}$、室温)を達成した [1]。本研究では、Li 金属負極－Li_3PS_4 界面にも Li_3PO_4 を緩衝層として導入することで電流密度 30 $mAcm^{-2}$ 以上の室温高速充放電を安定化させ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 [2]。0.5 wt% Nb ドープ $SrTiO_3$(100)単結晶基板上に、集電体として $LaNiO_3$(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。Li_3PS_4 固体電解質薄膜は PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積した。Li_3PS_4 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。Li_3PS_4－電極界面に、緩衝層として Li_3PO_4 薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)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。Figure 1(b, c)に充放電曲線を示す。Li－Li_3PS_4 界面に Li_3PO_4 緩衝層を導入しない場合、30 $mAcm^{-2}$(6500C 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、Li－Li_3PS_4 界面に Li_3PO_4 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。

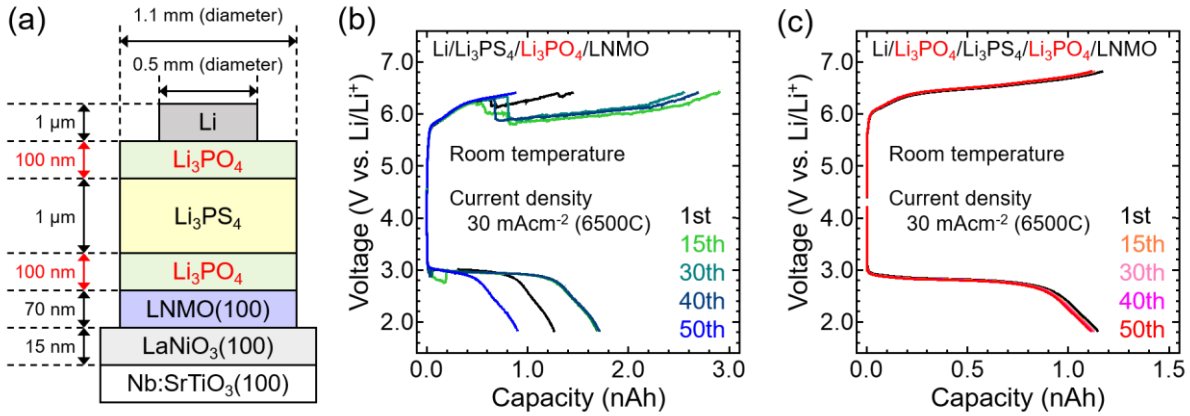


Figure 1. (a) Schematic side view of a fabricated thin-film Li battery. Charge and discharge curves at the current density of 30 $mAcm^{-2}$ at room temperature for thin-film Li batteries (b) without, and (c) with a Li_3PO_4 buffer layer at the interface of Li and Li_3PS_4.

(1) 西尾、一杉 他, 電気化学会第 88 回大会, 1H15 (2021).
(2) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.* **285**, 118-121 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E23

硫化物系全固体電池における黒鉛負極の高入力化

○宮原雄人[1]，近野義人[1]，石澤喜代美[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]，長山大悟[2]，川本浩二[2]，
（京大院工[1]，技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター[2]）

Graphite negative electrodes with high-rate capability for all-solid-state lithium-ion batteries

Yuto Miyahara,[1] Yoshito Chikano,[1] Kiyomi Ishizawa,[1] Kohei Miyazaki,[1] Takeshi Abe,[1] Daigo Nagayama,[2] and Koji Kawamoto[2] (Kyoto Univ.,[1] Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Center[2])

１．目的

近年，次世代の電気自動車（EV）用電源として硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池（ASSLIB）に関する研究が盛んに行われている．ASSLIB を EV に搭載するためにはエネルギー密度の向上とともに高い入力特性が要求されており，負極活物質候補である黒鉛系材料においても高入力化が必要である．高入力化のアプローチとして，本研究では反応サイトに着目した．すなわち，Li イオンの挿入サイトであるエッジサイトが豊富に存在すると考えられるメソカーボンマイクロビーズ（MCMB）黒鉛について入力特性を評価し，高入力化に資する黒鉛負極特性について検討を行った．

２．実験

黒鉛材料として，MCMB（MG-12, MG-11, MG-10: China Steel Chemical Corp.製）を用いた．MCMB に関して，粒径依存性や導電助剤（VGCF: 昭和電工製）の添加効果を評価した．電気化学測定には 2 極式の圧粉型ハーフセルを用いた．作用極には黒鉛材料とアルジロダイト系固体電解質（三井金属鉱業製）の混合材，対極には Li–In 合金，電解質にはアルジロダイト系固体電解質を用いた．充放電測定は CCCV モードで行い，電圧範囲を−0.57 V – +0.88 V，CC 電流を 0.1C，CV カットオフを 0.01C に設定した．交流インピーダンス測定は SOC10%毎に行い，交流振幅を 10 mV，周波数範囲を 1 MHz – 10 mHz に設定した．

３．結果および考察

MCMB 黒鉛に関して，BET 比表面積はそれぞれ 1.9 $m^2\ g^{-1}$（MG-10），1.6 $m^2\ g^{-1}$（MG-11），0.9 $m^2\ g^{-1}$（MG-12）であり，液系 LIB において MG-10 は高レート用途，MG-12 は高容量用途として特徴づけられている．Fig. 1 に MCMB 黒鉛におけるハーフセル測定結果を示す。いずれの MCMB 黒鉛についても 310 mAh g^{-1} 程度の可逆容量であり，液系 LIB における容量（0.1C の CC 充放電で 340 mAh g^{-1} 以上）よりも小さかった．一方で，MG-12 に対して VGCF を少量添加することで可逆容量が大幅に向上していることから，電子伝導パスを形成させることで負極合剤層内における利用率が改善した可能性が示唆された．続いて，インピーダンス測定で得られた R_{CT} から 0.07 V vs. Li^+/Li における R_{CT} を算出した結果を Table 1 に示す．比表面積および VGCF の有無と R_{CT} には良い相関性が見出されており，黒鉛／電解質間の界面形成と電子伝導パス形成を両立させることの重要性が確認できた．当日は不可逆容量やクーロン効率といったその他の全固体電池特性について，材料物性との相関性を報告する予定である．

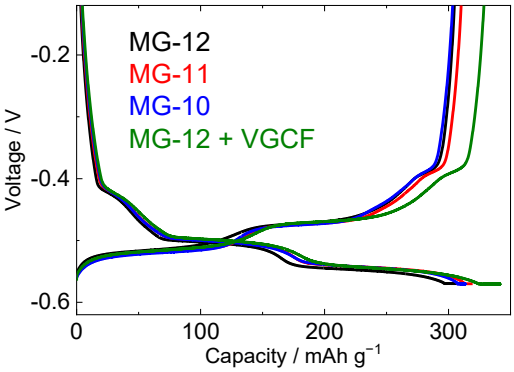


Fig. 1. Charge-discharge curves of MCMB graphites.

Table 1: Summary of R_{CT} for MCMB graphites

Material	R_{CT} / Ω cm^2	Material	R_{CT} / Ω cm^2
MG-10	10.8	MG-12	15.4
MG-11	12.5	MG-12 + VGCF	13.2

謝辞

本研究は，NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第 2 期）（SOLiD-EV，JPNP18003）」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ深く謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E24

還元安定性の異なる硫化物電解質を用いた全固体 Li 対称セルの X 線 CT 観察

○稲岡嵩晃，保手浜千絵，小和田弘枝，本橋宏大，作田 敦，辰巳砂昌弘，林 晃敏（阪府大院工）

X-ray CT observation of all-solid-state Li symmetric cells using sulfide electrolytes with different reduction stability

Takeaki Inaoka, Chie Hotehama, Hiroe Kowada, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

全固体電池の高エネルギー密度化に向けて、高い理論容量と最も卑な酸化還元電位を有するリチウム金属負極の利用が期待されている。しかし、充放電に伴うリチウムデンドライト析出による電池の短絡が課題である。これまでに我々は、X 線 CT 測定によりリチウムデンドライト析出に伴う電解質層内部のクラック発生挙動を観察し、クラックの起点が Li/Li_3PS_4 界面付近であることを報告した[1]。Li_3PS_4 の還元分解に伴う体積膨張によりクラックが生成し、そのクラックに沿ってリチウムが析出し、短絡が生じる。耐還元性に優れた Li_3PS_4-LiI 系ガラス電解質を用いたセルでは、電解質の還元分解およびクラック生成を抑制できる。また、Li/Li_3PS_4 界面に緩衝層として Sn 薄膜を挿入することで、界面を安定化できることを報告した[2]。これまでの研究では、定電流サイクル試験におけるクラック生成挙動に着目していた。ただし、リチウム溶解析出反応と電解質内のクラック生成が同時に生じていたため、電解質の化学的安定性のみに着目した検討が不十分であった。本研究では、電解質の還元分解によるクラック生成機構に着目した。還元安定性の異なる硫化物電解質を用いたセルと Sn 薄膜を挿入したセルに対して、X 線 CT 測定により短絡後のセル内部の経時変化を観察した。

２．実験

室温での一軸プレスにより、直径 10 mm の電解質ペレットを成形した。電解質には Li_3PS_4 ガラス、54 Li_3PS_4·46LiI(mol%, LPSI)ガラス、アルジロダイト型($Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$)結晶を用いた。Sn 薄膜を挿入したセルについては、Li_3PS_4 ガラスペレットの両面に、スパッタリングにより Sn 薄膜を成膜した。電解質ペレットの両面に、リチウム箔、集電体としてステンレス箔を貼り付け、ラミネートパウチに真空封入した。最後に冷間静水圧プレス(CIP)を行うことで、リチウム対称セルを構築した。作製したセルに対し、25°C で定電流サイクル試験を行った。短絡後のセルの内部を、X 線 CT を用いて観察した。リガク製の高分解能 3D X 線顕微鏡 nano 3DX を用いて、Mo 線源を使用し、分解能 10.4 μm/voxel で 10.63 mm×10.63 mm の範囲を CT 撮影した。またクラック生成箇所について、断面 SEM 観察も行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に短絡から 7 日後と 45 日後の Li/Li_3PS_4/Li セルの X 線 CT 像を示す。短絡から 7 日後にはクラックは明瞭には観測されなかったが、45 日後には多くのクラックが観測された。Sn 薄膜を挿入したセルでは、クラックの発生は抑制されていたが、時間経過に伴いクラックの大きさが増大した。これより、定電流サイクル試験後においても、電解質が徐々に還元分解してクラックの数や大きさが増大していることが明らかとなった。耐還元性に優れた LPSI ガラス電解質と、アルジロダイト型電解質を用いたセルでは、クラックの数や大きさの経時変化は抑制された。断面 SEM 観察では、LPSI ガラス電解質においては、リチウムが析出した箇所以外でのクラックは観測されなかった。一方、アルジロダイト型電解質においては、リチウム析出箇所以外にもクラックが伝播していることが観測された。これより、クラック生成には、電解質の化学的安定性に加え、機械的な性質が影響していることが示唆された。

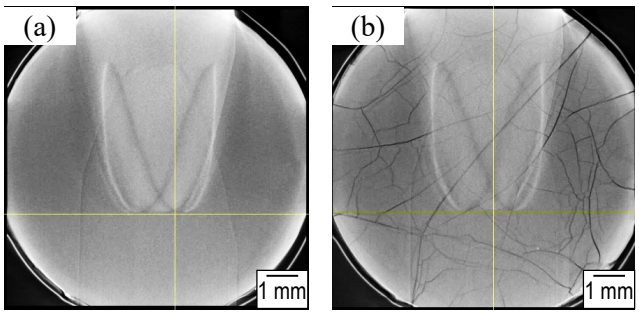


Fig. 1 Tomograms of the Li/Li_3PS_4/Li cell after (a) 7 days and (b) 45 days from short-circuiting.

謝辞

本研究は JST ALCA-SPRING(JPMJAL1301)の一環として行われたものであり、関係各位に感謝致します。

参考文献

(1) M. Otoyama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13** (2021) 5000-5007.
(2) 稲岡ら，第 61 回電池討論会講演要旨集, 2F13, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9(一般講演/学生講演)

座長:乙山 美紗恵(国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E25(一般講演)] 負極用多孔質集電体を用いた全固体電池におけるリチウム金属負極特性

○新蔵 翔太[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、林 晃敏[1]、井上 博史[1] （1. 大阪府立大学大学院）

16:30 ～　16:45

[1E26(学生講演)] Visualizing lithium deposition in solid electrolytes by *operando* X-ray computed tomography

○パク ジェヒ[1]、ヤン スンフン[1]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、作田 敦[2]、林 晃敏[2]、辰巳砂 昌弘[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 大阪府立大学）

16:45 ～　17:00

[1E27(学生講演)] Studies on the suppression of lithium dendrite formation in halides(LiBr, LiI) doped Li_3PS_4

○ヤン スンフン[1]、高橋 勝國[1]、山本 健太郎[1]、 尾原 幸治[2]、渡邊 稔樹[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、作田 敦[3]、林 晃敏[3]、辰巳砂 昌弘[3]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI）、3. 大阪府立大学）

17:00 ～　17:15

©公益社団法人 電気化学会

1E25

負極用多孔質集電体を用いた全固体電池におけるリチウム金属負極特性

○新蔵翔太，知久　昌信，樋口　栄次，林　晃敏，井上　博史（阪府大院工）

Electrochemical Performance of Li Metal Negative Electrode in All-Solid-State Battery with Porous Current Collector

Shota Shinzo, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, Akitoshi Hayashi, and Hiroshi Inoue (Osaka Pref. Univ.)

1．目的

全固体型金属リチウム二次電池は、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を大きく上回る次世代電池として実用化が期待されている。しかし、リチウム析出時に過度な応力が生じると固体電解質の粒界やクラック内でデンドライトが容易に成長することが問題であった。演者らは以前に、微小な空間を有する多孔質集電体を用い、その空間内部でリチウムを析出溶解させることによりリチウムの応力上昇の緩和とデンドライト成長の抑制に成功した[1]。また、高開孔率を有する多孔質集電体を用いることで、99 %のクーロン効率を維持しながら 300 回以上充放電を繰り返すことが可能であることも見出した。しかし、最高のクーロン効率に達するまで充放電サイクルを繰り返す必要があった[2]。本研究では、このような初期活性化サイクルにおけるクーロン効率損失の原因を解明するため、軟 X 線発光分光分析(SXES)によりサイクル中に析出したリチウムの化学結合状態を分析した。また、初期活性化サイクルにおけるクーロン効率を改善するために真空条件下で充放電サイクル試験を行った。

2．実験

多孔質集電体は、市販の電鋳ふるい(ASONE S11H30)にスパッタコーターを用いて金をコーティングしたものを使用した。固体電解質には $54Li_3PS_4$・46LiI ガラス固体電解質を使用した。正極には Li-In 合金を使用した。セルの構築方法は既報[2]の通りであり、負極側にリチウム金属は存在しない。サイクル試験における電流密度は 0.1 mA cm^{-2}、析出時間は 1 時間、サイクル数は 50、温度は 30 ℃とした。試験後、SXES により多孔質集電体の孔内部に析出したリチウムの化学結合状態分析を行った。比較のため、同じ電流密度で 6 時間析出した後の負極の分析を行った。真空条件下での充放電サイクル試験は、外部と導通をとったデシケーター内部にセルを入れ、ロータリーポンプを用いてデシケーター内部を真空引きしながら行った。

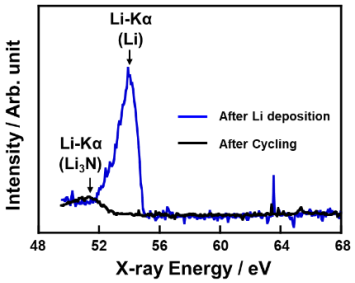


Fig. 1. SXES spectra of deposited Li in a pore of porous current collector.

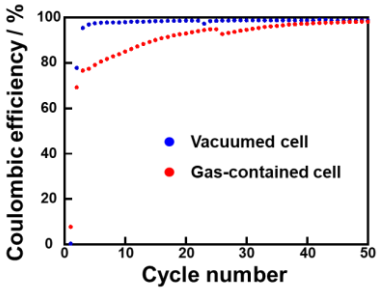


Fig. 2. Coulombic efficiency as a function of cycle number for the vacuumed and gas-contained cells.

3．結果および考察

Fig. 1 に多孔質集電体の孔内部に析出したリチウムの SXES スペクトルを示す。サイクル後において、窒化リチウムに基づくピークのみが見られた。高エネルギー範囲における SXES スペクトルでは、窒素ピークの他に、酸素ピークが見られた。また、6 時間のリチウム析出試験後には、リチウム金属に基づく大きなピークが見られた。これらの結果は、サイクル後の孔内部に存在するリチウムは窒化リチウムや酸化リチウムであることを示唆している。窒化リチウムや酸化リチウムの生成は、析出したリチウム金属の一部とセル内部の微量な窒素や酸素との反応によるものであり、リチウム析出溶解サイクルの可逆性を低下させていることを示唆している。

セル内部の気体の影響を排除した場合のクーロン効率を評価するために、真空条件下でサイクル試験を行った。Fig. 2 に真空条件下におけるセルと気体が含まれるセルのクーロン効率を示す。真空条件下でサイクル試験を行うことで初期活性化サイクルでのクーロン効率が改善され、6 サイクル目におけるクーロン効率は、気体が含まれるセルでは 80 %程度であったのに対し、真空条件下のセルでは 96 %を超えた。この結果より、初期活性化サイクル中におけるクーロン効率の損失は、リチウム金属とセル内部の微量な窒素や酸素と反応したことにより溶解可能なリチウム金属が減少したためであることが明らかとなった。

(1) S. Shinzo, et. al. *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2020), 12, 20, 22798
(2) S. Shinzo, et. al. *ACS Appl. Energy Mater.* (2021), 4, 11, 12613

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E26

Visualizing lithium deposition in solid electrolytes by operando X-ray computed tomography

○パク ジェヒ [1]、ヤン スンフン [1]、渡邊 稔樹 [1]、山本 健太郎 [1]、内山 智貴 [1]、高見 剛 [1]、作田 敦 [2]、林 晃敏 [2]、辰巳砂 昌弘 [2]、内本 喜晴 [2] (京大院人・環 [1]、 大阪府立大 [2])

Jaehee Park,[1] Seunghoon Yang,[1] Toshiki Watanabe,[1] Kentaro Yamamoto,[1] Tomoki Uchiyama,[1] Tsuyoshi Takami,[1] Atsushi Sakuda,[2] Akitoshi Hayashi,[2] Masahiro Tastumisago,[2] Yoshiharu Uchimoto[1]
(Gra. Sch. Hum. Environ. Stud., KyotoU,[1] Osaka Pref. U[2])

1. Introduction

All-solid-state batteries using a lithium metal anode are eagerly awaited for practical use due to their extremely high energy density[1-3]. It was recently reported that the form of lithium metal deposition in a solid-state electrolytes (SSEs) is only growth via grain boundaries form the lithium metal, but also deposition inside the solid electrolyte that is not in direct contact with the lithium metal due to the high electronic conductivity of the SSE or reaction products[1,2]. In this study, the isolated spallation inside the sulfide SSE (Li_3PS_4: LPS) during battery operation was directly visualized for the first time, utilizing operando X-ray computed tomography (CT).

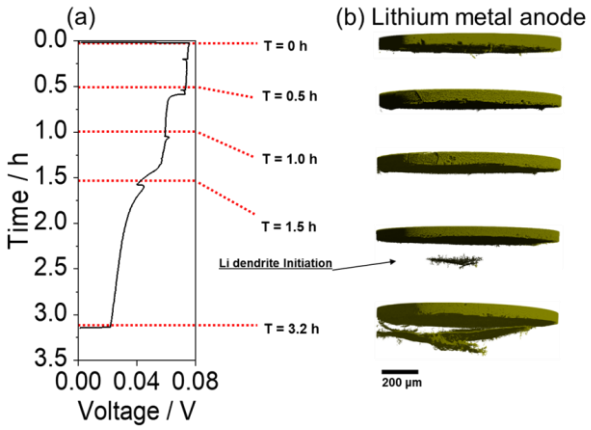


Fig. 1. (a) Galvanostatic voltage curves of the Li/LPS/Li cell measured during plating under the current density of 0.8 mA cm^{-2} at 25 °C. (b) 3D renderings of top lithium electrode showing reduction while polarizing.

2. Experimental

Li/SSE/Li cells were constructed in a diameter of 10 mm and 1 mm for the CCD measurements and X-ray CT measurements by using SPring-8 BL20XU respectively[1]. X-ray CT images for behavior change with the electrochemical operation were collected in micro and nano scales at 25 °C every 30 mins. After a series of data processing steps, these shadow images were converted to cross-sectional slices that were then stacked together to render a 3D reconstruction of the cell.

3. Results

The 3D imaging data coupled with precise species segmentation show that the lithium metal deposition start point is spatially separated from the lithium metal anode. The gradient in thickness of a lithium filament with repeated charging, widening the plating-susceptible region horizontally in the process and eventually led to cell failure. A high correlation of the volume of generated lithium dendrite and top electrode with theoretical volume clarifies that the presence of the defects in the SSE is filled with lithium during the charging process. The lithium nucleation initiates along the pre-existing voids where local electronic conductivities are high during the plating. The spallation then widens from the nucleation across the electrolyte horizontally. Accompanied with streak fracture widening through the SSE, does a Li/LPS/Li cell finally short circuit.

The decomposition of LPS pellet is proven by XAFS and EIS measurements which show gradual increase in impedance of surface layer with a decrease in impedance of charge transfer owing to the increased surface area of lithium. These conclusively reveal that the lithium dendritic structures can emanate under the condition where numerous cavities are located in proximity of the pre-existing crack inside the LPS even at the remote place from the interface.

References

(1) M. Otoyama, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **13**, 5000–5007 (2021).
(2) Q. Tu, G. Ceder, et al., *Matter.* **4**, 3248–3268 (2021).
(3) F. Han, C. Wang, et al., *Nature Energy.* **4**, 187–196 (2019).

Acknowledgements

This research was financially supported by the Japan Science and Technology Agency (JST), Advanced Low Carbon Technology Research and Development Program (ALCA), Specially Promoted Research for Innovative Next Generation (SPRING) Batteries Project (Grant Number: JPMJAL1301).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E27

Studies on the suppression of lithium dendrite formation in halides (LiBr, LiI) doped Li_3PS_4

○ヤン スンフン[1]、高橋　勝國[1]、山本 健太郎[1]、尾原 幸治[2]、渡邊 稔樹[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、
作田 敦[3]、林 晃敏[3]、辰巳砂 昌弘[3]、内本 喜晴[1] (京大院人・環[1]、 大阪府立大[2])

Seunghoon Yang[1], Takahashi Masakuni[1], Koji Ohara[2], Toshiki Watanabe[1], Kentaro Yamamoto[1], Tomoki Uchiyama[1], Tsuyoshi Takami[1], Atsushi Sakuda[3], Akitoshi Hayashi[3], Masahiro Tastumisago[3], Yoshiharu Uchimoto[1]
(Gra. Sch. Hum. Environ. Stud., KyotoU[1], JASRI[2], Osaka Pref. U[3])

1．Introduction

Using lithium metal as an anode accompanies with lithium dendrites originating from reactions with the solid electrolyte, leading to reduced battery performance. To overcome this, the use of lithium-halide-doped Li_3PS_4 has attracted attention. LiI-doped Li_3PS_4 has shown the highest lithium dendrite growth suppression among lithium-halide-doped systems, but the reason for this is unclear. In this study, we attempted to clarify the factors affecting lithium dendrite suppression ability by comparing the results for LiBr-doped Li_3PS_4 with previously reported results for LiI-doped Li_3PS_4[1].

2．Experimental

LiBr doped Li_3PS_4 (70Li_3PS_4–30LiBr) was synthesized by ball milling according to desirable molar ratio and annealed at the temperatures. The crystal and local structures, and ionic conductivity of the prepared (100-x)Li_3PS_4-xLiBr were investigated by XRD, Pair distribution function (PDF) analysis and impedance spectroscopy. The high-energy X-ray diffraction experiment that is carried out at the beamline BL04B2 in SPring-8, Japan. Critical current density (CCD) of the prepared LiBr doped Li_3PS_4 was measured by galvanostatic cycling test at 100 ºC. The interfacial information between LiBr doped Li_3PS_4 and Li metal after the CCD test was investigated by X-ray computed tomography (CT) with 30 keV at beamline BL20XU, X-ray absorption spectroscopy for S *K*-edge and P *K*-edge at beamline BL27SU at SPring-8, and high frequency impedance spectroscopy.

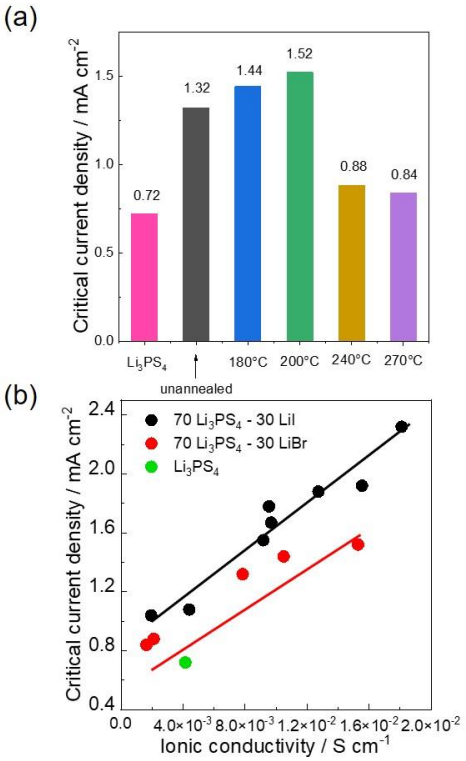


Figure 1. CCDs of Li_3PS_4 and 70Li_3PS_4–30LiBr unannealed and after being annealed at 180, 200, 240, and 270 °C (a). Correlations between the ionic conductivity at 100 °C and the CCD of Li_3PS_4, LiI-doped Li_3PS_4, and LiBr-doped Li_3PS_4 before annealing and after annealing at various temperatures (b).

3．Results

PDF analysis revealed that the 70Li_3PS_4–30LiBr solid electrolyte has a structure inserted by bromine between the PS_4^{3-} anions. The ionic conductivity of the 70Li_3PS_4–30LiBr increased when annealing temperature was increased, reaching five times the value of the unannealed sample at 200 °C, and then decreased. The structure analysis proves that the change in ionic conductivity was attributed to the formation of a high ionic conductivity thio-LISICON II phase and low ionic conductivity of crystalline Li_3PS_4 and LiBr phases. The CCD of the 70Li_3PS_4–30LiBr before and after annealing was higher than that of Li_3PS_4 whereas was lower than that of LiI-doped Li_3PS_4 before and after annealing (Fig. 1). The X-ray CT shows the formation of crack in Li_3PS_4 but, it was not in the 70Li_3PS_4–30LiBr like LiI-doped Li_3PS_4. However, slight decomposition product was observed in the 70Li_3PS_4–30LiBr after CCD test by XAS, which was not observed in the LiI-doped Li_3PS_4. Moreover, the high frequency impedance spectroscopy showed that the interfacial resistances of the three solid electrolytes were different in the order Li_3PS_4 > LiBr-doped Li_3PS_4 > LiI-doped Li_3PS_4, indicating lithium dendrite suppression is due to the ionic conductivity of the stable interfacial layer between the solid electrolyte and lithium metal as well as the suppression of electrolyte reduction and the improvement of the ionic conductivity of the solid electrolyte.

(1). M. Takahashi, T. Watanabe, K. Yamamoto, K. Ohara, A. Sakuda, T. Kimura, S. Yang, K. Nakanishi, T. Uchiyama, M. Kimura, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Y. Uchimoto, *Chem. Mater.* (2021), **33**, 4907–4914.

Acknowledgement
This research was financially supported by JST ALCA-SPRING Project (Grant Number: JPMJAL1301).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10(一般講演/学生講演)

座長:田港 聡(三重大学)

2022年3月15日(火) 17:15 〜 17:45 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1E28(一般講演)] Mn置換ドープ $CsSnCl_3$固体電解質を用いた全固体塩化物イオン電池の室温動作

○猪石 篤[1]、坂本 遼[1]、趙 敏言[1]、アルブレヒト 建[1]、栄部 比夏里[1]、岡田 重人[1] （1. 国立大学法人 九州大学）

17:15 〜 17:30

[1E29(学生講演)] 液体金属を用いた集電体レス・プリンテッドバッテリの開発

○西躰 優希[1]、遠藤 拓馬[1]、水口 覚[1]、ニャムジャルガル オチルホヤグ[1]、上野 和英[1]、太田 裕貴[1] （1. 横浜国立大学）

17:30 〜 17:45

©公益社団法人 電気化学会

1E28

Mn 置換ドープ $CsSnCl_3$固体電解質を用いた全固体塩化物イオン電池の室温動作

○猪石篤[1]，坂本遼[1]，趙敏言[1]，アルブレヒト建[1]，栄部比夏里[1]，岡田重人[1]（九大[1]）

Room Temperature, All-Solid-State Chloride-Ion Batteries Using $CsSnCl_3$-based Electrolyte

Atsushi Inoishi,[1] Ryo Sakamoto,[1] Zhao Minyan[1], Ken Albrecht[1], Hikari Sakaebe[1] and Shigeto Okada[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

フッ化物をはじめとするアニオン移動型電池は両極に様々な金属を選択可能な大容量コンバージョン反応が可能であり、次世代の高エネルギー密度型電池として注目されている。フッ化物には高い化学的安定性、高容量、高電圧、固体電解質の高いイオン伝導性等の多くのメリットがあり多くの研究報告がある一方で、塩化物イオンが移動する電池に関する報告は少ない。その大きな理由の一つとして、塩化物は電解液へ溶解しやすいためサイクル劣化が顕著という課題がある。その一方で塩化物はフッ化物に比べてヤング率が低く可塑性が高い。これは全固体電池を構築する上では有利であることから、我々は全固体塩化物イオン電池に着目している。これまで、$Pb_{0.98}K_{0.02}Cl_{1.98}$を固体電解質とし、$BiCl_3$正極と Pb 負極の組合せで全固体塩化物イオン電池が良好に動作することを報告している[1)]。しかし、固体電解質のイオン伝導度の問題により 160℃の高温で動作させる必要があった。そこで我々は、室温でも高い塩化物イオン伝導度を示すペロブスカイト型$CsSn_{0.95}Mn_{0.05}Cl_3$に注目した。$CsSnCl_3$は室温近傍で相転移を起こすが、Sn サイトの一部を Mn で置換することにより室温で高イオン伝導相が室温で安定化されることを見出している。本研究では、この固体電解質を用いた全固体塩化物イオン電池の室温動作に関して報告する。

2．実験

$CsSn_{0.95}Mn_{0.05}Cl_3$は原料をグローブボックス中でポッドに封入し、600 rpm で 12 時間メカニカルミリングすることにより得た。固体電解質の導電率はコールドプレスにより得たペレットに Pt スパッタを施し、交流インピーダンス法により測定した。正極には$BiCl_3$の合材、負極には Sn 箔を用いた。正極合材組成は $BiCl_3$：$CsSn_{0.95}Mn_{0.05}Cl_3$：アセチレンブラック=4 : 5 : 1 とし、まずは$BiCl_3$をメカニカルミリング（600 rpm、12 時間）によりカーボンコートした後、乳鉢を用いて$CsSn_{0.95}Mn_{0.05}Cl_3$を混合することで作製した。電池は PEEK 管とステンレス治具を用いてコールドプレスにより作製し、電池の作製及び充放電試験はいずれも Ar グローブボックス中で行った。

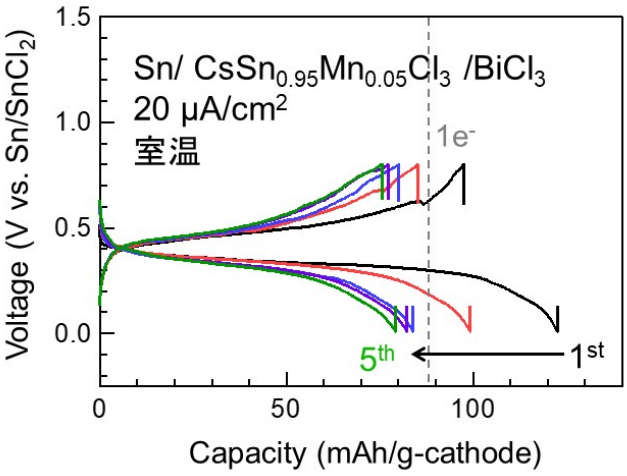


Fig.1. Discharge-charge profiles for All-Solid-State Chloride-Ion Batteries Using $CsSnCl_3$-based Electrolyte.

3．結果および考察

DSC 測定により立方晶ペロブスカイト型構造の安定領域を確認したところ、$CsSnCl_3$では昇温過程で 115℃付近に吸熱ピークが確認されたのに対し、Mn 置換した材料では吸熱ピークが観測されず、XRD からも高イオン伝導性の立方晶ペロブスカイト型構造が室温で確認された。交流インピーダンス法により導電率を測定したところ、相転移の影響により $CsSnCl_3$では室温で 10^{-7} Scm^{-1}オーダーの導電率しか示さなかったが、$CsSn_{0.95}Mn_{0.05}Cl_3$では室温でも 10^{-4} Scm^{-1}を超える高い導電率を示すことが分かった。図 1 で示すように、この固体電解質を用いて Sn 負極と$BiCl_3$正極の組合せで電池を作製したところ、室温で充放電できることが明らかとなった。サイクルを繰り返しても顕著な劣化は起こらず、サイクル安定性はBiF_3正極を用いたフッ化物電池の場合よりも大幅に向上した[2)]。

(1) R. Sakamoto, N. Shirai, A. Inoishi and S. Okada, *ChemElectroChem* **8**, 4441-4444 (2021).
(2) I. Mohammad, R. Witter, M. Fichtner and A. Reddy, *ACS. Appl. Energy Mater.* **1**, 4766-4775 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E29

液体金属を用いた集電体レス・プリンテッドバッテリの開発

〇西躰 優希[1]，遠藤 拓馬[1]，水口 覚[1]，ニャムジャルガル オチルホヤグ[1]，上野 和英[1]，太田 裕貴[1]
（横浜国立大学[1]）

Current-collector free printed batteries using liquid metal

Yuuki Nishitai[1], Takuma Endo[1], Satoru Mizuguchi[1], Nyamjargal Ochirkhuyag[1], Kazuhide Ueno[1] and Hiroki Ota[1]
(Yokohama National Univ.[1])

1．目的

近年の IoT 技術の発展に伴い，様々なウェアラブルデバイスが普及している．ウェアラブルデバイスは人体に直接装着するため，その駆動に用いられるバッテリにも柔軟さが求められている．これを実現するための手法の一つに薄膜化があり，電池の薄膜化へのアプローチとして，印刷技術を用いたプリンテッドバッテリがある．同一平面に電極を構成するプリンテッドバッテリでは，集電体と呼ばれる金属薄膜を真空蒸着によって成膜し，その後電極材料をスクリーンプリントする方法がある[1]．しかし，真空蒸着は複雑なため，プロセスの簡易化が求められている．

そこで本研究では，高い生体適合性と高導電性を示す Ga 合金の液体金属に注目した．従来の導電性の低い炭素材料等に替わって液体金属を用いることで，電極自体の導電性が向上し集電体の機能を有した電極を作製することが可能であると考えられる．また，液体金属は常温で液体であるため機能性インクとしての応用も容易である．以上より，両極に液体金属を用いたプリンテッドフルバッテリの作製を本研究の目的とする．

2．実験方法

目的とするプリンテッドバッテリのコンセプトを Fig. 1 に示す．まず，液体金属を用いた電極の材料構成について検討した．検討のために，Ga と Sn を用いた液体金属，粘度調整用ニッケルパウダー(Nip)，活物質を用いて電極を作製し，コイン型ハーフセルに組み込み，充放電試験によって電気化学特性の評価を行った．両極について評価した後，検討した液体金属電極を絶縁体基板上にプリントし，ラミネート型ハーフセルを作製した．同様に充放電試験を行い，電気化学特性の評価を行った．

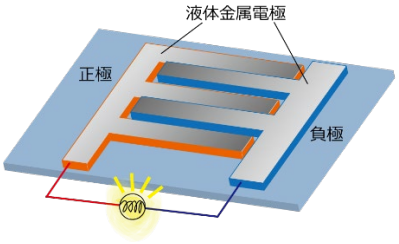


Fig. 1 The concept of a printed full battery.

3．結果および考察

今回作製した液体金属電極には，負極活物質であるチタン酸リチウム(LTO)，正極活物質であるチタン硫化リチウム(LTS)，粘度調整用の Nip を用いた．これらの材料比を検討するため，負極において LTO と Nip の割合を変化させたものを作製し，充放電試験を行った結果を Fig. 2a に示す．これより，液体金属に対して LTO を 1 %，Nip を 2 %含ませたときに最も高い容量密度を示すことがわかった．正極についても同様に，活物質 LTS を 1 %，Nip を 2 %含ませた結果が Fig. 2b である．このグラフより，正極の放電容量は約 250 mAh/g となることがわかった．

次に，上記の液体金属電極を PET フィルムにプリントし，ラミネート型ハーフセルを作製した結果を Fig. 2c,d に示す．その結果，リチウムイオンバッテリとしての動作は確認されたものの，負極は約 50 mAh/g，正極は約 90 mAh/g となり，それぞれ 70 %，65 %の容量劣化が確認された．

PET フィルムで容量が劣化した原因として，基板と電解液の相性が悪く，腐食等を起こしていることが考えられる．そのため，今後は基板と電解液の検討を行い，容量の改善を試みる．その後，両極に液体金属を用いてプリンテッドフルバッテリに応用する．

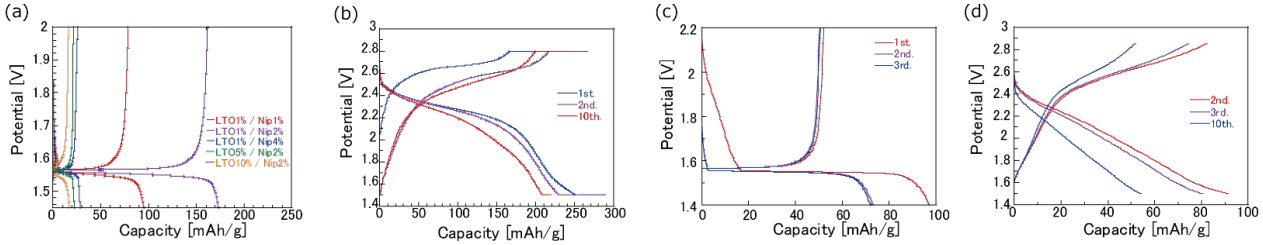


Fig. 2 Charge-discharge experiments. (a)anode using liquid metal which changed the ratio of LTO and Ni powder. (b)cathode using liquid metal. (c)anode using liquid metal coated on insulator substrate. (d)cathode using liquid metal coated on insulator substrate.

(1) Kun-Young Kang, Young-Gi Lee, Dong Ok Shin, Jin-Chul Kim, Kwang Man Kim, *Electrochimica Acta* **138**, 294-301 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11(学生講演)

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

2022年3月16日(水) 08:45 ～ 09:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2E01(学生講演)] カリウムイオン伝導性 K_3PS_4ガラスの作製と評価

○奈須 滉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

08:45 ～ 09:00

[2E02(学生講演)] カリウムイオン伝導体 K_3SbS_4の水溶液合成

○木村 拓哉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

09:00 ～ 09:15

[2E03(学生講演)] 水和した Li_4SnS_4電解質のキャラクタリゼーション

○木村 拓哉[1]、中野 匠[1]、谷垣 隼大[1]、高柳 拓真[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

2E01

カリウムイオン伝導性 K_3PS_4 ガラスの作製と評価

○奈須 滉，本橋 宏大，作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏（阪府大）

Synthesis and characterization of K_3PS_4 glass as potassium ion conductor

Akira Nasu, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

全固体電池は、高いエネルギー密度と安全性が期待されることから、研究が盛んになされている。近年、可動イオン種として従来用いられているリチウムに加えて、ナトリウムやカリウムなどのより安価かつ普遍的な元素の利用が検討されている。これまでリチウムやナトリウムを利用した固体電解質では、その成形性と高いイオン伝導度から、Li_3PS_4 や Na_3PS_4 などの硫化物電解質が注目されている[1,2]。一方でカリウムイオン伝導体では硫化物の報告例はほとんどなく、設計指針が示されていない。イオン伝導体としてのガラス材料では、伝導に寄与するキャリアイオンの濃度を高めることによってイオン伝導度が増加する傾向がある[3]。

本研究では、カリウムを可動イオン種とするチオリン酸塩 K_3PS_4 に着目し、そのガラス化の検討とカリウムイオン伝導性を評価した。また、得られた各種物性を同じオルト組成の PS_4^{3-}ユニットを有する Li_3PS_4 や Na_3PS_4 ガラスと比較検討し、硫化物におけるカリウムイオン伝導体の設計指針について検討した。

２．実験

出発原料として K_2S、P、S を乳鉢混合し、炭素るつぼを用いて熱処理することによって K_3PS_4 結晶を作製した。この際、出発原料である K_2S は不安定であるため、あらかじめ CHNS 元素分析によって含有硫黄量を決定し、そこから添加する P と S の混合比を決定した。熱処理条件としては、毎時 100ºC で 700ºC まで昇温し、12 時間保持後、500ºC までは毎時 50ºC で冷却し、その後は室温まで炉冷した。得られた K_3PS_4 結晶に対して、遊星型ボールミル装置を用いて 310 rpm で 20 時間処理することによってガラスを得た。

３．結果および考察

Fig. 1 には、熱処理によって作製した K_3PS_4 結晶とボールミル処理で得られた K_3PS_4 ガラスの XRD パターンを示す。K_3PS_4 結晶では、既報の直方晶 K_3PS_4 に帰属可能なパターンを観測した。また、K_3PS_4 ガラスでは、ハローパターンが観測された。またガラスの DTA 測定では、180ºC にガラス転移現象、210ºC に結晶化による熱変化がそれぞれ観測された。DTA 測定後の析出結晶相は、熱処理で得られた相と同じ直方晶 K_3PS_4 であり、準安定相は観測されなかった。Raman 分光分析では、K_3PS_4 の結晶とガラスのどちらにおいても、420 cm^{-1} に PS_4^{3-}ユニットに帰属可能なピークが観測され、Li_3PS_4 や Na_3PS_4 と同様に K^+と PS_4^{3-}ユニットから構成されるイオンガラスであることが分かった。K_3PS_4 ガラスのカリウムイオン伝導度は、25ºC で 4.0×10^{-10} S cm^{-1}、110ºC では 3.6×10^{-7} S cm^{-1} であった。一方で K_3PS_4 結晶では、室温での伝導度の測定は困難であり、110ºC では、2×10^{-10} S cm^{-1} であったことから、ガラス化に伴って伝導度が 3 桁以上増加することがわかった。しかし、Li_3PS_4 や Na_3PS_4 のガラスと比較すると伝導度は大きく低下しており、より大きなイオン半径を有するカリウムイオンにとっては、チオリン酸塩ガラス中におけるイオン伝導が困難であると考えられる。

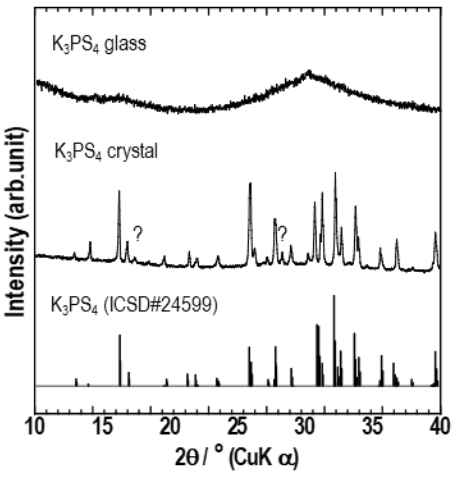


Fig. 1　XRD patterns of K_3PS_4 crystal and glass obtained by heat treatment and subsequent ball milling.

(1) A. Hayashi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2** (2001) 477.
(2) A. Hayashi *et al.*, *Nature Commun.*, **3** (2012) 1.
(3) F. Mizuno *et al.*, *Adv. Mater.*, **17** (2005) 918.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E02

カリウムイオン伝導体 K_3SbS_4 の水溶液合成

○木村拓哉，本橋宏大，作田 敦，辰巳砂昌弘，林 晃敏（阪府大院工）

Synthesis of Potassium Ion Conductor K_3SbS_4 from Aqueous Solution

Takuya Kimura, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture University)

１．目的

全固体電池の実現にむけて，アルカリ金属イオン伝導体が注目されている．リチウムイオン伝導体やナトリウムイオン伝導体について，固相法や液相法で合成された電解質のイオン伝導度や成形性が報告されている．アルカリ金属イオン伝導体を系統立てて評価するために，カリウムイオン伝導体の作製および特性評価は必要である．

硫化物電解質において，中心元素にアンチモンを用いた Li_3SbS_4 [1]や Na_3SbS_4 [2,3]は水分に対する安定性が高く，大気に曝しても硫化水素が発生しないことがわかっている．特に Na_3SbS_4 は室温において 10^{-3} S cm^{-1} の高いイオン伝導度を示し，また出発原料を水に溶解，撹拌後，熱処理することで固体電解質を得る水溶液を介した合成が報告されている．一方，K_3SbS_4 については，固相合成法による報告例 [4,5]はあるものの，カリウムイオン伝導体としての報告はない．

本研究では，水を溶媒とした液相法を用いて，カリウムイオン伝導体 K_3SbS_4 を作製し，構造およびイオン伝導度の評価を行った．

２．実験

出発原料である Sb_2S_3 粉末を目的の組成になるように秤量した後，$K_2S_{3.5}$ 水溶液とイオン交換水を所定量加え，80°C で 24 時間攪拌した．続いて水溶液を 150°C で 3 時間真空熱乾燥させることで，固体電解質粉末を得た．得られた粉末試料に対して，X 線回折（XRD）測定や熱重量-示差熱分析（TG-DTA），Raman 分光分析を行った．また，粉末試料を室温で一軸成形することにより粉末成形体を作製し，そのイオン伝導度を交流インピーダンス法により測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，水溶液を介して作製後，150°C で真空熱乾燥して得られた試料の XRD パターンを示す．真空熱乾燥後の試料では，K_3SbS_4 と $K_2S_2O_3$ が析出していることがわかった．液相合成により主相として目的の化合物である K_3SbS_4 が得られることがわかった．

得られた試料の Raman スペクトルでは，Li_3SbS_4 や Na_3SbS_4 で SbS_4^{3-} に帰属されている波数にピークが観測されたことから，SbS_4 四面体が存在することがわかった．

試料の粉末成形体の 25°C におけるイオン伝導度は 3.9×10^{-8} S cm^{-1}，活性化エネルギーは 58 kJ mol^{-1} であった．

これらの結果より，10^{-3} S cm^{-1} のイオン伝導度を示す Na_3SbS_4 が特異的に高いイオン伝導性を示すことや液相合成により得られた K_3SbS_4 が Li_3SbS_4 結晶よりもイオン伝導度が高いことが明らかになった．

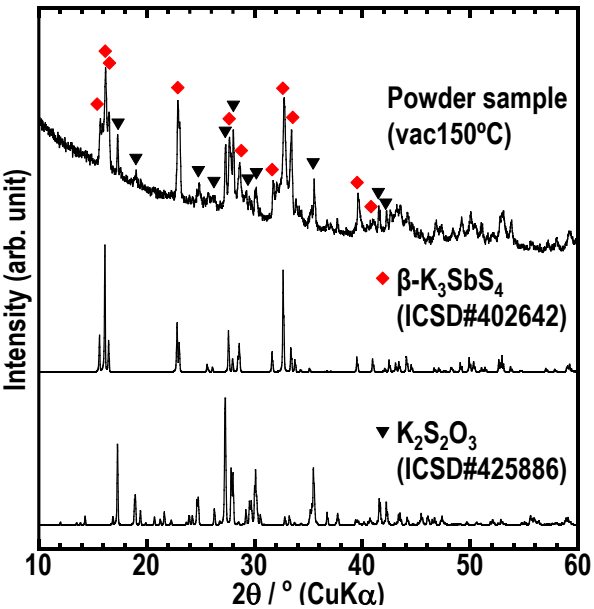


Fig. 1 XRD pattern of powder sample prepared *via* liquid-phase synthesis.

(1) T. Kimura *et al.*, *Solid State Ionics* **333**, 45 (2019).
(2) A. Banerjee *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 9634 (2016).
(3) L. Zhang *et al.*, *Adv. Sci.* **3**, 1600089 (2016).
(4) H. A. Graf *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 67 (1976).
(5) W. Bensch *et al.*, *Z. Krsit. New Cryst. St.* **212**, 95 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E03

水和した Li_4SnS_4 電解質のキャラクタリゼーション

○木村拓哉，中野 匠，谷垣隼大，高柳拓真，本橋宏大，作田 敦，辰巳砂昌弘，林 晃敏（阪府大院工）

Characterization for Hydrate of Li_4SnS_4 Solid Electrolytes

Takuya Kimura, Takumi Nakano, Hayata Tanigaki, Takuma Takayanagi, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture University)

１．目的

全固体リチウム電池の実用化には，高いイオン伝導度と化学的安定性を有する硫化物電解質の開発が必須である．我々はこれまでに，硫化物電解質の課題である硫化水素発生量の抑制にむけて，スズやアンチモンを用いた Li_4SnS_4 や Li_3SbS_4 電解質をメカノケミカル法により作製し報告している [1,2]．リンを用いた Li_2S-P_2S_5 系電解質の中で最も硫化水素発生量が少ない Li_3PS_4 [3]と比較しても，硫化水素発生量が大幅に少ないことが明らかになっている．しかしながら，大気暴露時の構造変化については十分に明らかになっていない．

一方，電解質の作製法として，大量合成が可能な液相法が注目されている．しかしながら，リチウムイオン伝導性硫化物電解質では，有機溶媒を用いた合成例が多く，安全性の高い水溶液を介した例はない．

本研究では，Li_4SnS_4 電解質に着目し，所定の露点に調湿した窒素ガスをフローしながら X 線回折（XRD）測定を行い，湿分暴露時の構造変化を評価した．暴露後試料において析出した結晶の構造解析や暴露後試料のイオン伝導度評価を行った．さらに Li_4SnS_4 の水溶液合成についても検討した．

２．実験

乾燥アルゴン雰囲気下で，出発原料である Li_2S 粉末と SnS_2 粉末を所定の組成比になるように秤量した後，遊星型ボールミル装置でメカノケミカル処理をすることで，Li_4SnS_4 組成の電解質粉末を得た．続いて，260°C において 2 時間熱処理することで，ガラスセラミック電解質を得た．また水溶液合成については，所定の組成比の原料混合物に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．

温度・露点を調節した窒素ガスをフローしながら，X 線回折測定（大気暴露 *in-situ* XRD 測定）を行うことで湿分暴露時の試料の構造変化を評価した．さらに，暴露後の試料を真空乾燥することで，構造の回復について検討した．得られた粉末試料に対して，XRD 測定や熱重量-示差熱分析（TG-DTA），Raman 分光分析，交流インピーダンス法によるイオン伝導度測定を行った．また，暴露後の Li_4SnS_4 の構造について結晶構造解析を行った．

３．結果および考察

露点−20°C の環境下での大気暴露 *in-situ* XRD 測定では，暴露直後は暴露前と同じ hexagonal 相由来のピークが観測された．暴露 2 時間後には XRD パターンが大きく変化し，帰属不明なピークが観測された．

また，帰属不明なピークは，正方晶系で指数付けが可能であり，未知結晶構造解析を行うと Fig. 1 に示すような Li_4SnS_4 が水和した $Li_4SnS_4{\cdot}4H_2O$ であることがわかった．この水和物を真空熱乾燥すると無水物に変化することから，可逆的に水の吸収・放出できることが明らかになった．

さらに，原料混合物にイオン交換水を加え，24 時間攪拌後，真空熱乾燥すると原料が残存するものの，hexagonal 相に帰属できるピークが観測され，液相合成が可能であることが示唆された．

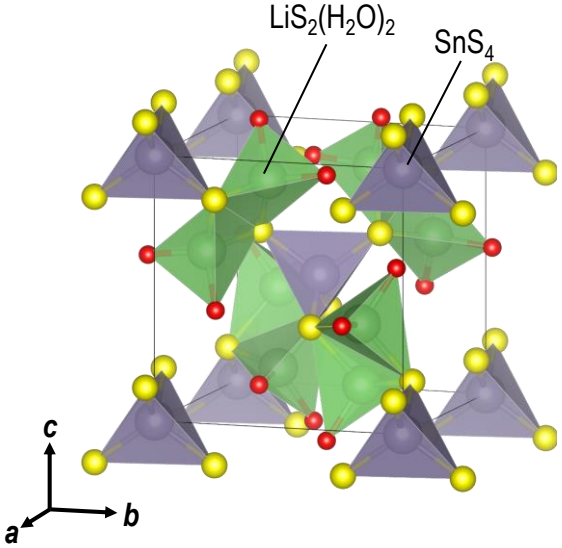


Fig. 1　Crystal structure for $Li_4SnS_4{\cdot}4H_2O$ (draw using VESTA).

(1) K. Kanazawa *et al.*, *Inorg. Chem.* **57**, 9925 (2018).
(2) T. Kimura *et al.*, *Solid State Ionics* **333**, 45 (2019).
(3) H. Muramatsu *et al.*, *Solid State Ionics* **182**, 116 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12(一般講演/学生講演)

座長:作田 敦(大阪府立大学)

2022年3月16日(水) 09:30 ～ 10:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2E04(一般講演)] 液相法による硫化物固体電解質の多量体化とシート電池用バインダへの応用

○加藤 敦隆[1]、山本 真理[1]、宇都野 太[2]、樋口 弘幸[2]、高橋 雅也[1] （1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所、2. 出光興産株式会社）

09:30 ～ 09:45

[2E05(学生講演)] 硫黄ラジカルを介した $Li_7P_3S_{11}$ 固体電解質の液相合成と特性評価

○蒲生 浩忠[1]、永井 篤志[1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

09:45 ～ 10:00

[2E06(一般講演)] 水分存在下における $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型固体電解質の劣化機構解析

○佐藤 美帆[1]、藪崎 拓海[1]、吉野 和宙[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2E04
液相法による硫化物固体電解質の多量体化とシート電池用バインダへの応用

○加藤敦隆[1]，山本真理[1]，宇都野太[2]，樋口弘幸[2]，高橋雅也[1]（大阪産業技術研究所[1]，出光興産[2]）

Polymerization of sulfide solid electrolytes by a liquid-phase technique and their application to binders for sheet-type all-solid-state batteries

Atsutaka Kato,[1] Mari Yamamoto,[1] Utsuno Futoshi,[2] Hiroyuki Higuchi,[2] and Masanari Takahashi[1]
(Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology,[1] Idemitsu Kosan[2])

１．目的

全固体リチウム電池は、高い安全性と高出力・高エネルギー密度特性を兼ね備えた蓄電池として、実用化が期待されている。全固体リチウム電池に用いられる固体電解質の中でも、硫化物固体電解質は、高いイオン伝導性と常温加圧でも緻密化する優れた可塑性を有している。[1)]そのため、電池内部で良好なイオン伝導経路が形成でき、低抵抗な電池を作製することができる。しかし、従来の硫化物固体電解質は、柔軟性が乏しく、繰り返しの充放電に伴う電極活物質の体積変化に追随できずに、容量劣化が観測されていた。[2)]そこで、発表者らは、従来の硫化物固体電解質の構造を有機物ポリマーのような高分子構造にすることを試みた。[3)] Li_3PS_4 固体電解質を出発に、ヨウ素を用いて架橋させることで、PS_4 四面体がジスルフィド結合でつながった柔軟な構造をもつ多量体が作製できることを見出した。また、作製した多量体をバインダとして用いることにより、スラリー塗工プロセスで固体電解質や電極合剤のシートを作製できることを明らかにした。

本研究では、硫化物固体電解質の多量体化を、従来行っていたボールミルによる固相反応に加えて、量産に有利な液相反応で行うことを検討した。また、液相で作製した硫化物多量体をバインダとして用いて、固体電解質および正極複合体のシートを作製し、導電率測定や電池特性評価を行った。

２．実験

はじめに、Li_2S と P_2S_5 を所定比で反応させることで、Li_3PS_4 固体電解質を作製した。次に、アニソール溶媒中に Li_3PS_4 固体電解質と I_2 を 25 質量パーセント濃度になるように添加し、一定温度で攪拌することで液相中での多量体化を試みた。得られた多量体溶液を乾燥させた後、X 線回折測定や Raman 分光分析により構造解析を行った。また、合成した多量体をバインダとして用いて、Li_3PS_4 固体電解質シートを作製し、交流インピーダンス法によって導電率測定を行った。3 元系正極材料(NCM)、アルジロダイト型硫化物電解質、アセチレンブラック、硫化物多量体バインダを含む正極複合体シートを作製し、充放電特性評価やインピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

Li_3PS_4 固体電解質と I_2 をアニソール溶媒中で反応させたところ、モル比で 1:1 の組成以上の I_2 を加えたときに均一な溶液を得ることができた。これを乾燥し X 線回折測定を行ったところ、多量体化反応の副生成物である LiI のピークが観測され、Raman 分光分析では、架橋による S-S 結合の形成が確認されたことから、液相中でも多量体化が進行することがわかった。液相中で合成した硫化物多量体をバインダとして用いて、Li_3PS_4 固体電解質のシートを作製し、導電率を測定したところ、10^{-4} S cm^{-1} 台の高い導電率を保持していた。また、硫化物多量体バインダを含む NCM 正極複合体シートを作製し、充放電特性を評価したところ、0.1 C で 158 mAh/g の放電容量が得られ、初回充電後のインピーダンス測定では、界面抵抗由来の円弧成分が 10 Ω以下と小さい値が得られた(Fig. 1)。以上より硫化物多量体は抵抗低減に有効なバインダとして働くことがわかった。

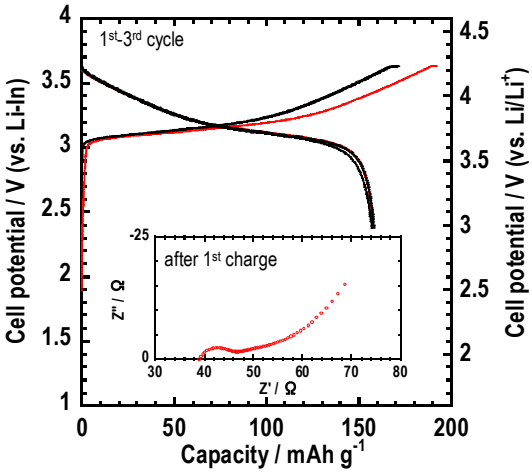


Fig. 1 Charge-discharge curves for 3 cycles of NCM composite sheets with the sulfide polymer binder. The inset shows Nyquist plots after the 1st charge.

参考文献
(1) A. Sakuda *et al.*, *Scientific Reports*, **3** (2013) 2261.
(2) S. P. Culver *et al.*, *Chem. Mater.*, **30** (2018) 4179-4192.
(3) A. Kato *et al.*, *Commun. Mater.*, **2** (2021) 112.

謝辞：本研究の一部は NEDO SOLiD-EV（JPNP18003）の一環で実施したものであり関係各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E05

硫黄ラジカルを介した $Li_7P_3S_{11}$ 固体電解質の液相合成と特性評価

○蒲生浩忠，永井篤志，引間和浩，松田厚範（豊橋技術科学大学）

Liquid-Phase Synthesis and Characterization of $Li_7P_3S_{11}$ Solid Electrolytes via Sulfide Radical

Hirotada Gamo, Atsushi Nagai, Kazuhiro Hikima, and Atsunori Matsuda (Toyohashi University of Technology)

１．目的

難燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池は，高い信頼性を有する次世代電池として注目されている．全固体電池の高性能化には，高いイオン伝導性を有する固体電解質の開発が必要であり，これまでに $Li_7P_3S_{11}$ や Li_6PS_5Cl 等の高イオン伝導性硫化物固体電解質が発見された．全固体電池の実用化にあたって，より低コストかつ大量合成可能な製造技術が要求される．硫化物固体電解質の合成方法の中でも，液相法は，低温で生成物が得られるため低コストであり，量産性が高い．しかし，$Li_7P_3S_{11}$ や Li_6PS_5Cl の液相合成では，不溶性の Li_3PS_4 中間体を経由するため，長い反応時間(24 時間以上)を必要とする [1]．最近では，可溶化剤として過剰の硫黄を添加する液相合成法が提案されたが，反応時間は依然として長い [2,3]．本研究では，過剰硫黄の添加および溶媒選択により，活性な硫黄ラジカルを含む前駆体溶液を調製し，超短時間かつ大量合成可能な液相合成を実現する．本手法により，$Li_7P_3S_{11}$ を合成し，構造・電気化学特性を評価した．

２．実験

Li_2S, P_2S_5, S をモル比 7:3:5 で混合し, アセトニトリル(ACN), テトラヒドロフラン(THF), エタノール(EtOH)の混合溶媒に添加した．数分間攪拌後，出発原料が溶解し，黒色の前駆体溶液が得られた．前駆体溶液を 130 ºC で 1 時間真空乾燥を行い，得られた粉末を 270 −350 ºC のホットプレート上で 1 時間熱処理することで，$Li_7P_3S_{11}$ 固体電解質(PS-$Li_7P_3S_{11}$)を合成した. 比較用として, 従来の液相合成法(CL)とボールミリング処理(BM)によって $Li_7P_3S_{11}$ を合成した．合成した固体電解質について，構造解析および電気化学安定性を評価した．前駆体溶液について，UV-Vis 測定を行うことで，溶液中の化学種を同定し，本研究が提案する新規液相合成法の反応メカニズムを調査した．

３．結果および考察

従来 ACN の単一溶媒を用いた $Li_7P_3S_{11}$ の液相合成では 50 ℃で 72 時間程度反応処理が必要であったが，ACN-THF-EtOH 混合溶媒および過剰の硫黄を添加することで反応処理の時間をわずか 2 分にまで短縮することができた．UV-Vis スペクトルから，ACN-THF-EtOH 混合溶媒中の前駆体溶液では, 硫黄ラジカル $S_3^{\cdot-}$が形成されることが分かった． $S_3^{\cdot-}$は，強い求核剤であるため，反応の促進剤として作用したと考えられる．Fig.1 に合成した試料の導電率温度依存性を示す．硫黄ラジカルを介して合成した本研究（PS）の $Li_7P_3S_{11}$ が最も高い導電率を示し，室温で 1.2 mS cm^{-1} の値を示した．これは，従来のボールミリング法（BM）や液相合成法（CL）による試料(BM-, CL-$Li_7P_3S_{11}$)の導電率と比べて高い値であった．当日は，より詳しく電気化学特性について報告する．

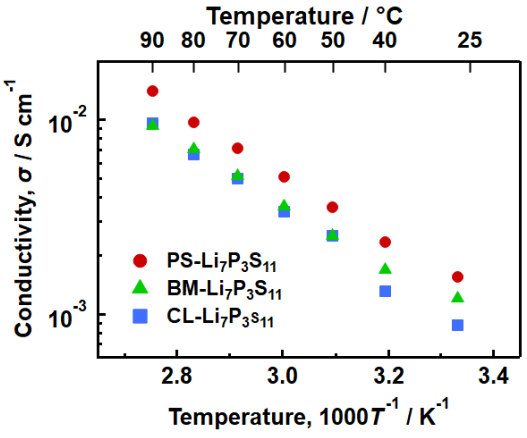


Fig.1 Temperature dependence of ionic conductivity for CL-, BM-, PS-$Li_7P_3S_{11}$ solid electrolytes.

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 SOLiD-EV project (JPNP18003)により実施した.

参考文献

(1) Xu, R. C. et al., *Electrochim. Acta*, **219**, 235-240 (2016).
(2) Lim, H.-D. et al., *Adv. Mater. Interfaces*, **5**, 1701328-170136 (2018).
(3) Kim, M.-J. et al., *Small Methods*, 2100793-2100804 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E06

水分存在下における $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型固体電解質の劣化機構解析

○佐藤美帆[1]，藪崎拓海[1]，吉野和宙[1]，鈴木耕太[2]，菅野了次[2]，平山雅章[1,2]
（東工大物質理工[1],東工大科創研[2]）

Degradation Mechanism Analysis of $Li_{10}GeP_2S_{12}$-Type Solid Electrolytes under Moisture Environment
Miho Sato, Takumi Yabuzaki, Kazuhiro Yoshino, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, and Masaaki Hirayama (Tokyo Tech.)

1．目的

硫化物固体電解質は大気混入時における相変化とイオン導電性の低下が課題である．イオン導電性に優れる $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型固体電解質について，カチオン種による H_2S 生成量の違いなど大気安定性に関する報告は少なく[1]，劣化機構は明らかでない．本研究では，$Li_{3.35}Ge_{0.35}P_{0.65}S_4$ (LGPS)および $Li_{3.27}Sn_{0.27}P_{0.73}S_4$ (LSnPS)固体電解質について，水分環境下への暴露を行い，処理前後における構造とイオン導電率の変化を調べた．得られた結果から，カチオン種による $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型固体電解質と大気成分との反応の違いを考察した．

2．実験

固相法で合成した $Li_{3.35}Ge_{0.35}P_{0.65}S_4$ (LGPS)および $Li_{3.27}Sn_{0.27}P_{0.73}S_4$ (LSnPS)固体電解質ペレットを露点温度 0, –10, –30 °C に調節したグローブボックス内に 2 時間暴露した．露点–30 °C で暴露した際の H_2S 発生量を 1 時間計測した．暴露後試料をガラスチューブオーブンで 120 °C, 1 時間真空加熱乾燥した．暴露前後の構造変化を X 線回折, Raman 分光, FE-SEM/EDX 観察から，イオン導電率変化を交流インピーダンス測定から調べた．Pristine の導電率を 100%とした時の暴露後の導電率を導電率の維持率として定義した.また TG–DTA で吸着水分量を調べた．

3．結果および考察

Fig. 1 に露点 0, –10, –30 °C で 2 時間暴露した LGPS, LSnPS の Raman スペクトルとイオン導電率を示す. LGPS では–10 °C で PS_4^{3-}由来のピーク形状変化を観測し，0 °C ではより大きく変化した．0 °C ではイオン導電率が暴露前の 8%と大きく低下し，LGPS が水分と反応し，低導電性相に変化したと考えられる．LSnPS では–10 °C で顕著なスペクトル変化は観測されなかった．0 °C でスペクトル変化が観測されたものの，導電率は暴露前の 30%と LGPS より高い値を示した．Fig. 2 に 0 °C 暴露後 LGPS と LSnPS の TGA 曲線を示す. LSnPS がより大きな重量減少を示し，多くの水分が残存された．さらに，暴露時の H_2S 生成量も LSnPS ＜LGPS であった．これらの結果から LSnPS が LGPS よりも水分に対する安定性に優れることが分かった．一方，露点–10, –30 °C における導電率の維持率は LGPS の方が高い値を示した．露点で $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型構造安定性の序列が入れ替わるとは考えにくい．水分量が少ない環境下におけるイオン導電性の低下には，H_2S 生成を伴う相転移よりも，水分吸着や水和物形成などが影響している可能性がある．以上より，$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型固体電解質の大気安定性がカチオン種で異なること，露点環境によりイオン導電性の低下の主機構が変化する可能性を明らかにした．

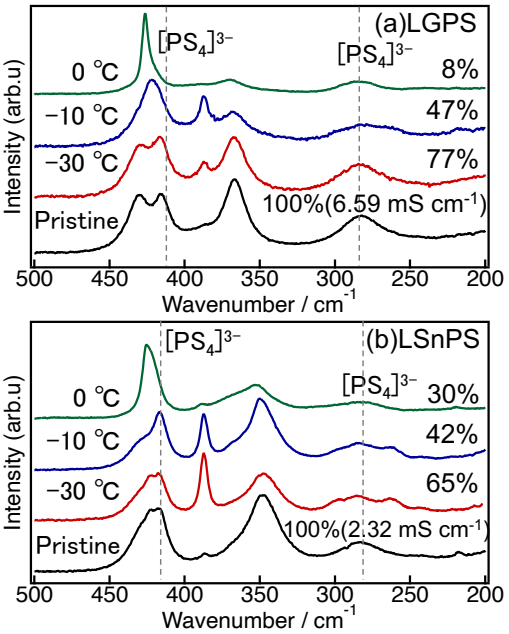


Fig. 1 Raman spectra and ionic conductivities of (a)LGPS and (b)LSnPS for the sample exposed at different dew points.

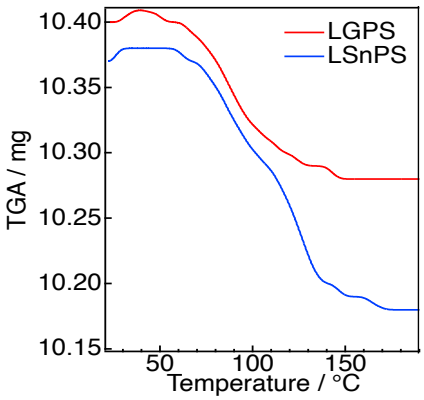


Fig. 2 TGA curves of LGPS and LSnPS exposed at 0 °C.

(1) J. Liang *et al*., *Chem. Mater.* **32**, 2664–2672 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13(一般講演/学生講演)

座長:林 晃敏(大阪府立大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:00 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2E07(学生講演)] 硫化物系固体電解質への Al_2O_3混合と大気安定性評価

○薮崎 拓海[1]、佐藤 美帆[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

10:30 ～ 10:45

[2E08(一般講演)] 元素置換した Li_2ZrCl_6固体電解質の電気化学特性

○土居 篤典[1]、タッセル セドリック[2]、中島 秀人[1]、久世 智[2]、乾 直樹[2]、安部 武志[2]、陰山 洋[2] （1. 住友化学株式会社、2. 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2E07

硫化物系固体電解質への Al_2O_3 混合と大気安定性評価

○薮崎 拓海[1], 佐藤 美帆[1], 鈴木 耕太[2], 菅野 了次[2], 平山 雅章[1,2]（東工大物質理工[1],東工大科創研[2]）

Mixing of Al_2O_3 into Sulfide Solid Electrolytes and Evaluation of Air Stability

Takumi Yabuzaki, Miho Sato, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, and Masaaki Hirayama (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

硫化物固体電解質はイオン導電性には優れる一方、水分存在下で硫化水素生成を伴う相転移が生じ、イオン導電率が低下することが課題である[1]。酸素導入など元素置換による材料開発が試みられているが[2]、十分な耐水性の改善には至っていない。別の改善策として異物質との混合により、硫化物固体電解質への水分吸着量を下げることが考えられる。本研究では、結晶系硫化物電解質 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を対象として[3]、ナノサイズ Al_2O_3 粒子を混合した電解質複合体を合成した。Al_2O_3 ナノ粒子表面は水分子との相互作用が大きく、材料粒界や空隙位置に導入されることで、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 内への水分の移動を抑制できると期待した。本報告では、出発原料に Al_2O_3 ナノ粒子を加えて $Li_{10}GeP_2S_{12}/Al_2O_3$ 複合体を合成し、構成物質の相同定と微細構造観察を実施した。得られた電解質複合体ペレットについて、露点-30 ℃暴露前後におけるイオン導電率変化を比較することで、Al_2O_3 混合効果を検証した。さらに得られたペレットで作製した全固体電池の電気化学測定について調べた。

２．実験

$LGPS/Al_2O_3$ 複合体は固相法で合成した。出発原料 Li_2S、P_2S_5、GeS_2 に所定量の Al_2O_3 ナノ粒子を加え，30 分間振動ミル混合した。この前駆体を Ar フローさせた電気炉で 550 ℃、8 時間焼成した。得られた試料は粉末 X 線回折で相同定し，走査型電子顕微鏡で微細構造を観察した。大気暴露試験は、90 MPa でペレット成型した試料を、露点-30 ℃に調整した高真空グローブボックス（高純度乾燥空気を使用）に入れ、予めグローブボックス内に入っている 1 L 耐圧ボトルの中で所定時間暴露することで実施した。大気暴露試験以外の実験は全て Ar 雰囲気下で実施した。

３．結果および考察

3, 10, 30wt%の Al_2O_3 を混合した $LGPS/Al_2O_3$ 複合体で粉末 X 線回折を行い、LGPS と比較して、それぞれ高角のピークシフトが観測された。この結果から、LGPS と Al_2O_3 が僅かに反応している可能性が高いと考えられる。また、同試料をペレット成型し、ペレット断面を SEM で観察すると、Al_2O_3 ナノ粒子が 3wt%で LGPS 粒子内部、10, 30wt%では空隙にも存在していることを確認した。

Fig. 1 に、固体電解質に対する Al_2O_3 ナノ粒子重量比率とイオン導電率の関係性を示す。30wt%の混合比率でもイオン導電率変化は 1 mS cm^{-1} 未満であり、イオン導電率を保持したまま試料を合成することができた。一方で、40wt%以降ではイオン導電率が低下傾向にあり、過剰量の Al_2O_3 ナノ粒子が Li イオン導電を阻害していることが分かる。

また、Fig. 2 に、大気暴露前試料と大気暴露 1 時間後試料のイオン導電率比較を示す。今回の結果から、3, 10wt%の Al_2O_3 混合試料で大気暴露後の安定性が僅かに向上し、10wt%の Al_2O_3 を混合した場合が最もイオン導電率の低下率が低いことが分かった。空隙に存在する Al_2O_3 ナノ粒子による、物理的な水分子侵入阻害や化学的な選択的水分吸着が起こっている可能性が考えられる。

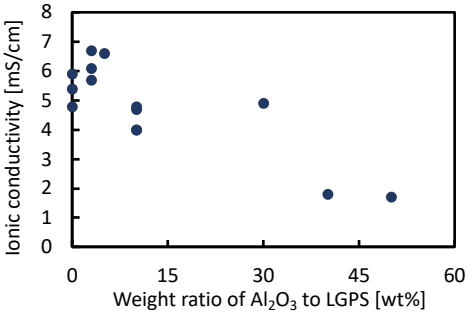


Fig. 1. Lithium ion conductivities of (100−*x*)LGPS -*x*Al_2O_3 composite electrolytes (*x*: wt%)

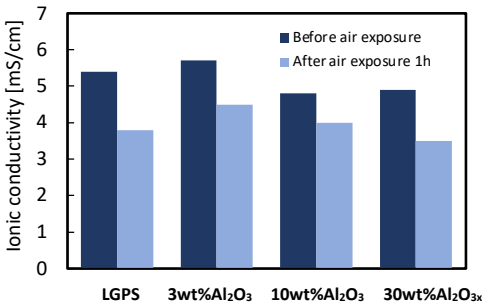


Fig. 2. Lithium ion conductivities of (100−*x*)LGPS-*x*Al_2O_3 compsite electrolytes before and after exposure to Ar atmosphere with a dew point of -30°C

(1) H. Muramatsu, *et al*., *Solid State Ionics*, 182 (2011).
(2) Y. Sun, *et al*., *Journal of Power Sources* 324 (2016).
(3) N. Kayama, *et al*., *Nature Materials*, 10(9) (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E08

元素置換した Li_2ZrCl_6 固体電解質の電気化学特性

○土居篤典[1]，Tassel Cedric[2]，中島秀人[1]，久世智[2]，島野哲[2]，乾直樹[2]，安部武志[2]，陰山洋[2]
（住友化学[1]，京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻[2]）

Electrochemical properties of doped Li_2ZrCl_6 solid electrolyte
Atsunori Doi[1], Cedric Tassel[2], Hideto Nakajima[1], Satoru Kuze[2], Satoshi Shimano[2], Naoki Inui[2], Takeshi Abe[2] and Hiroshi Kageyama[2] (Sumitomo Chemical Co., Ltd[1], Graduate School of Engineering, Kyoto University[2])

1．目的

全固体リチウムイオン電池は、高い安全性、高出力特性、高エネルギー密度を兼ね備えることのできる次世代電池として注目されている。近年、ハロゲン化物固体電解質が高いイオン伝導度と 4 V［vs. Li^+/Li］を超える電位での安定性を有することから注目されている。[1-3] しかし、まだ十分に元素置換がハロゲン化物固体電解質の電気化学特性に与える影響について検討されていない。本研究では、塩化物固体電解質 Li_2ZrCl_6 における元素置換が結晶構造と電気化学特性に与える影響について検証を行った。

2．実験

試料は LiCl，LiBr，$ZrCl_4$ を原料として、ボールミルにより合成した。粉末 X 線回折測定により、得られた試料の結晶構造解析を行った。交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度を測定した。さらに、$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を正極活物質に、Li-In を負極活物質に、合成した試料と Li_6PS_5Cl とを張り合わせたものを固体電解質にそれぞれ用いて圧粉セルを作製し、充放電試験を行った。

3．結果および考察

Figure 1 に、合成した試料のイオン伝導度の温度依存性を示す。Cl 席を Br で部分置換した $Li_2ZrCl_{5.5}Br_{0.5}$ において 25℃で 0.61 mS/cm のイオン伝導度が得られ、Li_2ZrCl_6 のイオン伝導度 0.33 mS/cm と比較し向上していることを確認した。イオン伝導度が向上した要因として、Br 置換によるイオン拡散経路の拡張が考えられる。

さらに、固体電解質層に Li_2ZrCl_6，$Li_2ZrCl_{5.5}Br_{0.5}$ を用いたそれぞれのセルについて、60℃における充放電特性を確認した。Figure 2 に、充放電曲線を示す。$Li_2ZrCl_{5.5}Br_{0.5}$ を用いたセルで、0.1C（0.19 mA/cm^2）、1C（1.9 mA/cm^2）、3C（5.7 mA/cm^2）の電流密度において、それぞれ 165 mAh/g、151 mAh/g、114 mAh/g の放電容量が得られ、Br 置換による固体電解質のイオン伝導度の向上に伴う、充放電容量の向上が確認された。当日は、高電位における充放電特性についても議論する。

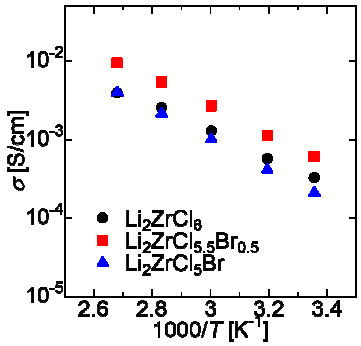


Fig.1 Temperature dependence of total ionic conductivities of doped Li_2ZrCl_6.

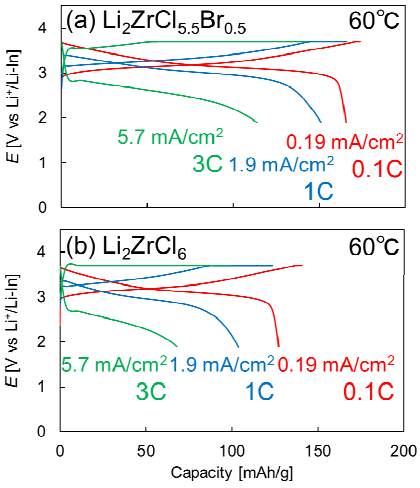


Fig.2 C-rate capabilities of charge-discharge performance of (a) $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode/$Li_2ZrCl_{5.5}Br_{0.5}$/Li_6PS_5Cl/Li-In anode cell and (b) $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ cathode/Li_2ZrCl_6/Li_6PS_5Cl/Li-In anode cell at 60℃

(1)T. Asano, *et al., Adv. Mater.* 2018, **30**, 1803075
(2)H. Kwak, *et al, Adv. Energy. Mater.* 2021, 2003190
(3)土居　他、第 62 回電池討論会　講演番号　1F13（2021）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14(特別講演/受賞講演)

座長:今西 誠之(三重大学)

2022年3月16日(水) 11:00 〜 12:00 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2E09(受賞講演)] 電解質塩溶媒和物の基礎物性と蓄電池応用に関する研究

○獨古 薫[1] （1. 横浜国立大学）

11:00 〜 11:30

[2E10(特別講演)] 犠牲塩と鉄系アニオンアクセプタからなる混合正極

○岡田 重人[1]、堀 博伸[1]、Dimov Nikolay[1]、喜多條 鮎子[2] （1. 九州大学、2. 山口大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2E09

電解質塩溶媒和物の基礎物性と蓄電池応用に関する研究

獨古　薫（横浜国大院工）

Study on Fundamental Properties of Solvate Electrolytes and Their Application in Batteries

Kaoru Dokko (Yokohama National University)

１．はじめに

電解質塩を溶媒に溶解させた電解液中では，塩は溶媒和され，カチオンとアニオンに解離する．電解質塩を高濃度（3 mol/L 程度以上）にすると，全ての溶媒分子がイオンに配位して溶媒和イオンを形成し，カチオンにアニオンも配位して接触イオン対やイオン凝集体が形成される．このような高濃度電解液は，溶融状態の電解質塩溶媒和物とみなすことができる．[1] リチウム系二次電池の電解質である Li 塩は，溶媒と定比で結晶性の溶媒和物を形成することが知られており，その結晶構造も報告されている．また，溶融状態の Li 塩溶媒和物は，良好な熱安定性や広い電位窓を有することから，近年，リチウム系二次電池の電解液として期待され，活発に研究が行われている．我々の研究グループでは，Li 塩をはじめとする様々な電解質塩の溶媒和物の構造，熱物性，輸送特性，電気化学特性，蓄電池応用について系統的に研究を進めてきた．これまでの電解質塩溶媒和物に関する研究成果の概要を紹介する．

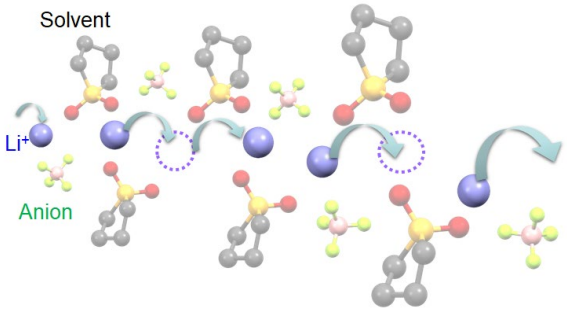


Figure 1. Li^+ ion hopping conduction in highly concentrated electrolytes.[2]

２．電解質塩溶媒和物の輸送物性

様々な溶媒に Li 塩を溶解させた電解液の輸送特性を解析し，Li 塩をスルホラン(SL)に 3 mol/L 超の高濃度で溶解させた電解液で，古典的な電解質溶液論では説明できない特異なイオン伝導機構が発現することを見出した．高濃度電解液中ではイオン凝集体(AGGs)が高密度に形成されるが，AGGs の中で Li イオンが動的に配位子（溶媒およびアニオン）を次々と交換することで伝導するホッピング伝導機構が発現し(**Figure 1**)，Li イオン輸率が 0.6~0.8 と向上することを明らかにした．[2] 高い Li イオン輸率はリチウム系二次電池の高出力化に有用であり，今後，詳細なイオン伝導メカニズムを明らかにすることで，新たな電解液の設計指針を提示したいと考えている．

３．電解質塩溶媒和物の蓄電池応用

高濃度電解液のリチウムイオン二次電池(LIB)やリチウム硫黄(Li-S)電池，リチウム空気(Li-air)電池など次世代蓄電池への応用についても取り組んでいる．高濃度電解液では，溶媒の化学ポテンシャル，すなわち，活量が極めて低くなり，電池内部における副反応の抑制に効果的である．例えば，溶媒活量が低くすることで電解液の酸化安定性を向上することが可能であり，LIB 正極における電解液の酸化分解を抑制することができる．[3] また，Li-S 電池や Li-air 電池では，正極における反応中間体が電解液に溶出してしまうことが課題であったが，溶媒活量が低くすることで反応中間体の溶出を抑制することが可能である．[4,5] 高濃度電解液を用いることで次世代蓄電池電池の長寿命化と高性能化が達成されることを期待している．

謝　辞

本研究は横浜国立大学に着任後から取り組んできたものであり，ご指導・ご鞭撻を賜った渡邉 正義 特任教授，研究室教職員，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，研究費のご支援を頂いた JSPS, NEDO, JST, 文科省元素戦略プロジェクトの関係各位に謝意を表する．

文　献

(1) Y. Ugata et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 21419-21436 (2021).
(2) K. Dokko et al., *J. Phys. Chem. B*, **122**, 10736-10745 (2018).
(3) K. Yoshida et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121-13129 (2011).
(4) K. Dokko et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1304-A1310 (2013).
(5) R. Tatara et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9162-9172 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2E10

犠牲塩と鉄系アニオンアクセプタからなる混合正極

○岡田重人[1]，堀　博伸[1]，ディモフ ニコライ[1]，喜多條鮎子[2]（九大[1]，山口大[2]）

Composite Cathodes with Sacrificial Salt and Iron-based Anion Acceptor

Shigeto Okada,[1] Hironobu Hori,[1] Nikolay Dimov,[1] and Ayuko Kitajou[2] (Kyushu Univ.,[1] Yamaguchi Univ.[2])

１．目的

コンバージョン反応する鉄系正極は、低コストと大容量を両立できるため、次世代正極として有望であるが、コンバージョン正極はLi源を内包しておらず、炭素負極とイオン電池構成を組めない問題がある。そこで、犠牲塩と鉄系アニオンアクセプタからなる混合正極を検討した。その狙いと利点は、① 単に正極にLi源を付与するだけでなく、② 初回不可逆容量の穴埋めができ、③ 製造工程で炭酸ガスの発生を伴わない常温プロセスであり、④ 報告例のない化合物組成の代替正極として使える点にある。そして５つ目の利点として、室温駆動可能な逆コンバージョン正極への展開の可能性についても紹介する。

２．実験

混合正極の調製は、いずれも室温にてメカニカルミリング法を用いて行った。一例としてLiFeOFの代用正極の調製例を示すと、Ar雰囲気において、LiF：FeO ＝ 1：1のモル比で雰囲気制御容器に密閉し、これを600 rpmで混合後、さらにアセチレンブラック（AB）を加え、2回に分けて混合した。電極ペレットは、活物質：AB：PTFE バインダー ＝ 70：25：5（重量比）で混合し、ディスク状に成形したものを用いた。得られた試料の電気化学特性は、電解液に1 M $LiPF_6$ in EC：DMC ＝ 1：1 in vol.、負極にLi金属もしくは$Li_4Ti_5O_{12}$を用いた2032コインタイプセルで評価した。

３．結果および考察

犠牲塩と鉄化合物の混合正極はK. Kangらによる LiF と FeF_2 の混合正極が最初の報告[1)]と思われる。我々は、未だ直接合成の報告例がないものの、もし合成できれば、LiFeOF のようにコストパフォーマンスに優れた正極活物質となりうる組成を目標に、しかもより最適な犠牲塩を目指して LiF よりもイオン解離しやすいLi_2O[2)]や硫酸塩、炭酸塩などのポリアニオン系、さらには Li 系から、Na 系[3)]へと拡張し、最終的には逆コンバージョン反応[4)]への展開を検討してきた（Table 1）。当日はその過程で得られた様々なトピックスを紹介する。

Table 1 Typical Composite Cathodes with Sacrificial Salts

Composite Cathode	After Initial Charge	After Following Discharge	Theoretical Capacity
$FeF_2 + LiF$	$FeF_3 + Li^+ + e^-$	$LiFeF_3$	224 mAh/g
$FeO + LiF$	$FeOF + Li^+ + e^-$	LiFeOF	274 mAh/g
$2FeSO_4 + Li_2SO_4$	$Fe_2(SO_4)_3 + 2Li^+ + 2e^-$	$Li_2Fe_2(SO_4)_3$	130 mAh/g
$2FeSO_4 + Na_2SO_4$	$Fe_2(SO_4)_3 + 2Na^+ + 2e^-$	$Na_2Fe_2(SO_4)_3$	120 mAh/g
$NaFePO_4 + Na_2CO_3$	$NaFePO_4CO_3 + 2Na^+ + 2e^-$	$Na_3FePO_4CO_3$	192 mAh/g
$Fe + 3LiF$	$FeF_3 + 3Li^+ + 3e^-$	$3LiF + Fe$	601 mAh/g

引用文献

(1) S. W. Kim, K. -W. Nam, D. -H. Seo, J. Hong, H. Kim, H. Gwon, K. Kang, *Nano Today*, **7**, 168-173 (2012).
(2) A. Kitajou, E. Kobayashi, S. Okada, *Electrochemistry*, **83**, 885-888 (2015).
(3) B. Xie, R. Sakamoto, A. Kitajou, K. Nakamoto, L. Zhao, S. Okada, Y. Fujita, N. Oka, T. Nishida, W. Kobayashi, M. Okada, T. Takahara, *Sci. Rep.*, **24**, 3278-3285 (2020).
(4) H. Hori, S. Okada, *Electrochemistry*, **83**, 909-913 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション15(一般講演/学生講演)

座長:松井　直喜(東京工業大学)

2022年3月17日(木) 08:45 ～ 09:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E01(一般講演)] 酸化物系リチウムイオン導電体におけるひずみ効果の研究

千葉 琢史[2]、清水 信[2]、湯上 浩雄[2]、○井口 史匡[1] （1. 日本大学、2. 東北大学）

08:45 ～　09:00

[3E02(一般講演)] 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）

09:00 ～　09:15

[3E03(学生講演)] **溶融塩による$Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$固体電解質上への$Li_4Mn_5O_{12}$の作成**

○吉田 湧太[1]、及川 聖[1]、荒地 良典[1] （1. 関西大学）

09:15 ～　09:30

©公益社団法人 電気化学会

3E01

酸化物リチウムイオン導電体におけるひずみ効果の研究

千葉　琢史[1]，清水　信[1]，湯上　浩雄[1]，○井口　史匡[2]（東北大学[1]，日本大学[2]）

Strain effect in lithium ionic oxide conductors
Takumi Chiba,[1] Makoto Shimizu,[1] Hiroo Yugami,[1] Fumitada Iguchi [2] (Tohoku Univ.,[1] Nihon Univ.[2])

１．目的

脆性材料である酸化物系電解質を用いた全固体リチウムイオン電池においては，固固界面が強固に結合しせん断力を伝達するため，充放電時のリチウムイオン脱挿入に伴う活物質の体積変化による大きな化学応力が導入され，充放電時のセル損傷，劣化を引き起こす原因となっている。一方で固体のイオン導電体は圧縮応力下において負の導電率依存性を示し，ペロブスカイト型リチウムイオン導電体であるリチウムを添加したチタン酸ランタン（LLTO）においても 1GPa の静水圧下において 50%の導電率低下が報告されている [1]。そのため，この大きな化学応力は電解質，活物質におけるイオン導電率に影響を与えセル性能を変化させる可能性がある。しかし，多くのリチウムイオン導電体が開発されているのに対し，この静水圧下におけるイオン導電率の変化，すなわちひずみ効果の報告例は限られており，酸化物系の固体電解質として期待されているガーネット型のリチウムイオン導電体(LLZO)や NASICON 型のリチウムイオン導電体(LAGP)についてその依存性は明らかになっていない。そこで本研究ではこれらの酸化物系固体リチウムイオン導電体に着目し，等方圧下での導電率変化を評価可能な装置を作製し導電率の圧力依存性について評価した。

２．実験

豊島製作所から購入した $Li_{0.33}La_{0.55}TiO_3$（LLTO），$Li_{6.25}La_3Zr_2Al_{0.25}O_{12}$（LLZO），$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$（LAGP）焼結体（直径 10 ㎜，厚さ 1mm）を用い，焼結体を 1/4 し，両側に Au をスパッタ，電極としリード線と R 熱電対を兼ねた白金線と白金ロジウム線を銀ペーストで電極に接合，試料とした。内径 21mm，外径 120mm の機械構造用炭素鋼（S45C）製シリンダーと 15 トンまで加圧可能な油圧プレスを組み合わせ圧力媒体に窒化ホウ素を用いることで等方圧の負荷装置とした。導電率の測定は 2 端子交流インピーダンス法を用い高周波側切片からバルク導電率を得た。得られたバルク導電率から測定中における温度変化による影響を取り除くため R 熱電対の測定結果から温度補正を行った。加圧力とシリンダー断面積から求めた等方圧 P に対する導電率の依存性から式 1 を用いて活性化体積ΔV を求め評価指標とした。

$$\Delta V = -kT\frac{\partial \ln\sigma}{\partial P} \quad (1)$$

３．結果および考察

試料の荷重印加時の導電率は，温度による変化，繰り返し測定誤差を超え変化し，等方圧の増加により導電率は減少した。このことから LLTO 以外のリチウムイオン導電体もひずみ効果を示す事が明らかになった。図 1 に LAGP における等方圧と導電率の変化率を示す。圧力が 200 MPa 程度まで増加した際の導電率の減少率は 10 %程度であった。この依存性より活性化体積を求めると 2.2 cm^3mol^{-1} となり稲熊らが報告している LLTO の活性化体積 1.6～1.7 cm^3mol^{-1} より大きい値となった。残り 2 種のリチウムイン導電体における活性化体積，結晶構造，イオン伝導経路との関係については講演で紹介する。

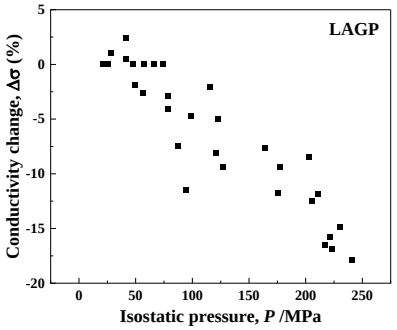


Fig.1 Conductivity change of LAGP as a function of isostatic pressure

謝辞

本研究の一部は科研費（挑戦的萌芽研究：16K13657，基盤 B：21H02023），豊田理研特定化学研究の助成により行われました。

参考文献

(1) Y. Inaguma, *et al.*, *J.Electrochem.Soc.*, **142**, L8 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E02

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、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 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (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 Ga^{3+}で元素置換することで立方晶を安定化させた $Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ-Ga) は Al^{3+}で置換したものと比べ，比較的低温で焼結が可能で，より高いリチウムイオン導電性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、短絡の経路となる粒界に Li イオン導電率が低い物質を導入し、Li デンドライトによる内部短絡の抑制を検討した．これまでに導入物質として LiCl を選択し、5-20wt.% 導入した結果、焼成温度 900℃までは共焼成による LLZ-Ga 粒界への導入が可能であることが分かった．また、導入により短絡抑制結果が見られた [4]．一方で、LiCl の導入によりイオン導電率の低下が見られた．そこで、本研究では、LiCl を 1、3wt.%導入した試料を作製し、粒界での LiCl の形態観察や、各測定結果から導入量と特性との関係を調べた．また、LiCl の有無による Li デンドライトの析出形態の変化を調べた．

２．実験

LLZ-Ga の合成は固相法で行った．所定のモル比の Li_2CO_3, Ga_2O_3, $La(OH)_3$, ZrO_2 を秤量し，ヘキサン溶媒中でボールミルにより粉砕混合した．リチウム揮発による組成ずれを抑制するために Li_2CO_3 は 10wt. %過剰に加えた．得られた試料粉末を 800 ºC で 12 h 仮焼した．仮焼後の試料を再びボールミルで粉砕混合後，ペレット成型し，1050 ºC で 12 h 本焼して LLZ-Ga を得た．仮焼と本焼は，Al^{3+}の混入を防ぐために Al_2O_3 ルツボの内に金箔を敷いて行った．LiCl の導入は放電プラズマ焼結法(SPS 法)を用いた共焼成により行った．本焼後の LLZ-Ga を乳鉢粉砕し，秤量した LiCl とヘキサン溶媒中で乳鉢混合した．得られた試料粉末を 900 ºC, 80MPa で焼成して目的物質を得た．得られた試料について，XRD 測定による相同定，SEM・EDX 観察による LiCl の形状・分布と焼結性の評価を行った．また、三点曲げ試験を実施し、機械的強度の測定を行った．電気化学特性について、Li 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評価を行った．

３．結果および考察

Fig.1.に 900 ºC で焼成した LLZ-Ga/LiCl(0-20wt.%) の XRD パターンを示す．試料のパターンは立方晶ガーネット相のパターンと一致した．また、導入量の変化による、反射のシフトは見られなかった．LLZ-Ga / LiCl の SEM･EDX 観察の結果, 導入量により Cl の元素分布が変化することが分かった． Fig. 2.に LLZ-Ga / LiCl(0-20wt.%) のインピーダンスプロットを示す． LiCl 導入試料は，導入前と比べ各抵抗成分すべてが増加していることが分かった．加えて、LiCl 導入試料のみに注目すると、1-10wt.%にかけて界面抵抗が減少傾向にあることが分かった．以上の結果より，LiCl の導入量および分布が界面抵抗に影響すると考えられる．Fig. 3.に Li 対称セルを用いて測定した LLZ-Ga / LiCl(0-20wt.%) の連続充放電曲線を示す．LiCl の導入によって、より高い電流密度でも充放電が可能になることが分かった．また、短絡後の試料破断面の SEM 観察から、Li デンドライトの析出形態の違いがみられた．

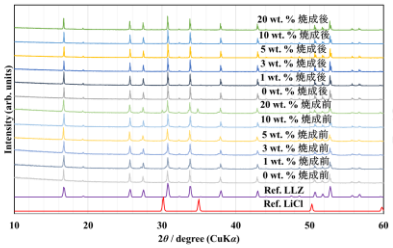


Fig. 1. XRD pattern for LLZ-Ga / LiCl.

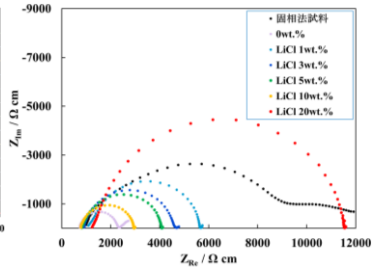


Fig. 2. Impedance plot for LLZ-Ga / LiCl

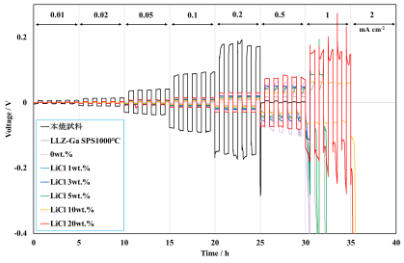


Fig. 3. Voltage-time profile of Li symmetrical cell with LLZ-Ga / LiCl

(1) R. Murugan et al., *Angrw. Chem. Int. Ed*, **46**, 7778 (2007). (2) Y. Matsuda et al., *Solid State Ionics*, **311**, 69 (2017).
(3) B. Xy et al., *J. Power Sources*, **354**, 69 (2017). (4)勝涼太 他, 2021 年電気化学秋季大会 要旨集 1G23 (2021).

謝辞 本研究の一部は JSPS 科研費 19H05793 の助成を受けて行われました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E03

溶融塩による $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ 固体電解質上への $Li_4Mn_5O_{12}$ の作成

○吉田　湧太[1]，及川　聖[1]，荒地　良典[1]（関西大[1]）

Preparation of $Li_4Mn_5O_{12}$ on $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$ solid electrolyte using molten salt

Yuta Yoshida,[1] Hijiri Oikawa,[1] and Yoshinori Arachi[1] (Kansai Univ.[1])

１．目的

現在，酸化物系固体電解質による全固体 Li 二次電池の研究開発が活発に進められている． 我々はペロブスカイト型固体電解質 $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$(LLTO)焼結体上に，溶融塩原料の焼成により作成される $LiCoO_2$(LCO)は高い電気化学的活性を発現することを明らかにしている[1]． また，LLTO 焼結体上の表面を予め多孔体化させた後，そこに溶融塩 LCO を充填することにより，高い電気化学的活性を保持した複合電極として機能することを見出している[2]． この溶融塩による液相を介した焼結プロセスは，全固体電池における電極層形成に有効であり，LCO 以外の電極層への適用およびその有効性の実証を目指している． 本研究では， 溶融塩による手法でスピネル型 $Li_4Mn_5O_{12}$(LMO)の作成を試み，その生成相および電気化学的特性を評価した．

２．実験

出発原料として $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $LiNO_3$ と LiCl を共晶組成である 88:12(mol%)で混合したものを用いた．それらを少量の純水と混合した． この LMO の溶融塩原料を LLTO 焼結体上に滴下し， 450°C 10 h 10°C/min O_2 flow の条件で焼成した． 生成相の同定を XRD 測定にて行った． また電気化学的特性評価を全固体電池にて行った． 作用極側に Au をスパッタし，対極(In-Li 合金)と固体電解質間に硫化物固体電解質($Li_{10}GeP_2S_{12}$)を挟んだハーフセルの評価，および両側に Au をスパッタし，LMO を負極として，正極に LCO を用いた全てが酸化物からなる全固体電池の評価を行った． 電池評価には定電流充放電測定を行った． 測定温度は 50°C，定電流値は C/100, Cut-off 電圧はハーフセルでは 2.0-3.0 V，フルセルでは 0-1.8 V とした．

３．結果および考察

LLTO 焼結体上へ溶融塩を滴下し 450°C 10 h O_2 flow で焼成したところ，その試料における XRD パターンの全てのピークが LMO と LLTO に帰属可能であり，LLTO との反応物等の不純物相は存在しなかった．LMO の算出した立方晶の格子定数は a=8.15748(30) Å であり，報告されている値[3]とほぼ一致した． 溶融塩原料から LMO が得られたことから，LLTO 焼結体上の表面を予め多孔体化し，LMO を溶融塩によって充填させた複合電極として全固体セルで定電流充放電測定を行った． その定電流充放電曲線を Fig. 1 に示す． 電圧プラトーが 2.3 V *vs.* In-Li に存在する典型的な LMO の充放電曲線[3]が得られた． 溶融塩 LMO は電気化学的活性と高いサイクル性能を示すことが明らかになった． そこで，溶融塩原料から作成される LCO ならびに LMO 電極層を組み合わせた全て酸化物から成るフルセル評価を行った． その定電流充放電曲線を Fig. 2 に示す． 横軸の容量は LCO 基準である． LCO のハーフセルではサイクル毎に容量低下が見られたが，フルセルにおいては高い容量維持率を示した． つまり LCO のハーフセルにおけるサイクルに伴う容量低下は，負極側に原因があることが明らかになった． したがって，溶融塩による手法は，LMO 電極層作成にも適用可能であることが実証され，全固体電池における酸化物負極の高いサイクル性の可能性を示した．

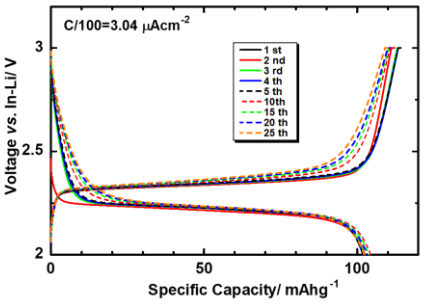


Fig. 1 Constant current charge-discharge curve of $Li_4Mn_5O_{12}$ prepared on LLTO using molten salt (at 50°C).

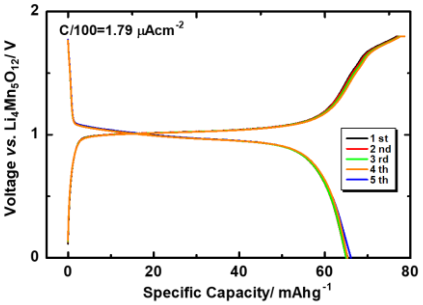


Fig. 2 Constant current charge-discharge curve of $LiCoO_2$ and $Li_4Mn_5O_{12}$ full-cell prepared by molten salt (at 50°C). Specific Capacity is based on $LiCoO_2$.

(1) 天野 雄貴ら，第 58 回電池討論会，講演番号 3C04, (2017)
(2) 及川 聖ら，第 62 回電池討論会，講演番号 1D08, (2021)
(3) Akihisa Kajiyama, *et al.*, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **Vol. 47, No. 11** (2000) 1139-1143.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演)

座長:木村 勇太(東北大学)

2022年3月17日(木) 09:30 ～ 10:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E04(一般講演)] 不燃性電解液の添加による正極/固体電解質界面抵抗の低減

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

09:30 ～ 09:45

[3E05(学生講演)] スパッタ法によるアモルファス薄膜リチウムイオン電池の作製

○辻 健太[1]、吉田 将康[1]、松田 菜月[1]、水畑 穣[1]、神野 伊策[1] （1. 神戸大学）

09:45 ～ 10:00

[3E06(学生講演)] RFスパッタリング法による $LiCoO_2$配向膜の合成と電気化学特性評価

○伊藤 耕太郎[1]、伊藤　広貴[1]、松井 直喜[1]、鈴木 耕太[1]、佐々木 俊介[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3E04

不燃性電解液の添加による正極/固体電解質界面抵抗の低減

○澤田 和尭，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大学）

Reduction of Interfacial Resistance between Cathode and Solid Electrolyte by Addition of Non-flammable Liquid Electrolyte

Kazuaki Sawada, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metroporitan Univ.)

１．目的

現在広く普及しているリチウムイオン電池は、高エネルギー密度を有する一方、可燃性有機電解液を利用しているため、発火や液漏れといった危険性がある。これらの問題の解決へ向けて、近年、安全性に優れた不燃性の固体電解質を用いた全固体電池に注目が集まっている。固体電解質は、熱的安定性、電気化学安定性に優れるというメリットを有するものの、正極と固体電解質との界面形成が課題となっている。本研究では、正極と固体電解質の界面抵抗を低減し、且つ電池としての安全性を確保するため、不燃性電解液であるイオン液体の添加を検討してきた。本発表では、添加の方法の違いによる界面抵抗値の変化及び電気化学的特性の変化について報告する。

２．実験

固相法で作製した $Li_{6.25}Al_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (Al-LLZ)ペレットを固体電解質として用いた。また、正極活物質として $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NCM622)、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとしてpolyvinylidene difluoride を重量比 92:4:4 で含むスラリーを作製した。得られたスラリーをドクターブレードで Al 集電体上に塗工し、80 °C の真空乾燥機で一晩乾燥させた塗工電極を直径 8 mm に打ち抜き用いた。1 mol dm^{-3} の lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (Li-TFSI)を含む 1-ethyl-3-metylimidazolium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (EMI-TFSI)をイオン液体(Li-TFSI/EMI-TFSI)として作製した。Li-TFSI/EMI-TFSI を固体電解質上に滴下してから正極を貼り合わせた方法及び、Li-TFSI/EMI-TFSI を 60 °C で 24 時間、正極に真空含浸してから固体電解質と張り合わせた方法でそれぞれセルを作製した。NCM622/Al-LLZ/Li の構成でセルを組み、充放電試験の前に 1 MHz-0.1 Hz の周波数領域、交流振幅 10 mV の条件で交流インピーダンス測定を行った。その後、カットオフ電位を 2.5-4.3 V、電流密度を 100 μA cm^{-2} とし、60 °C で CC-CV の設定で充放電試験を行った。

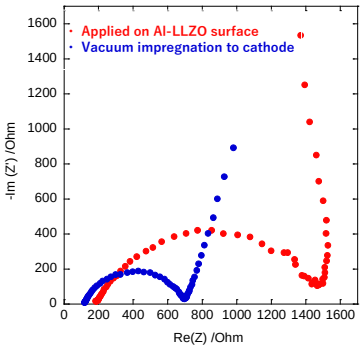


Fig. 1 Comparison of impedance spectra between different methods of adding Li-TFSI/EMI-TFSI at 60 °C (frequency range : 1 MHz-0.1 Hz, ac amplitude : 10 mV).

３．結果および考察

Li-TFSI/EMI-TFSI を正極に添加しないセルでは、分極が大きく、円弧を確認することができなかった。一方で、Li-TFSI/EMI-TFSI を固体電解質上に滴下したセル、正極中に Li-TFSI/EMI-TFSI を真空含浸したセルでは、Fig. 1 に示すように、それぞれ 1300 Ωおよび、550 Ωの界面抵抗の値を示した。これらの結果から、イオン液体を添加することで正極/固体電解質の界面で、イオン伝導パスが増加していることが示唆された。また、真空含浸による正極内へのイオン液体の十分な充填により、正極内でのイオン伝導パスが増大し、正極/固体電解質の界面抵抗値がより低減したことが考えられる。

Fig. 2 に Li-TFSI/EMI-TFSI を添加方法の異なるセルのそれぞれの充放電曲線の比較を示す。固体電解質上に Li-TFSI/EMI-TFSI を滴下して作製したセルは 171 mA h g^{-1} の初期放電容量を示した。正極に Li-TFSI/EMI-TFSI の真空含浸を行ったセルでは 188 mA h g^{-1} を示した。この結果から、イオン液体を正極中に十分に充填することで正極の利用率が向上することが確認された。

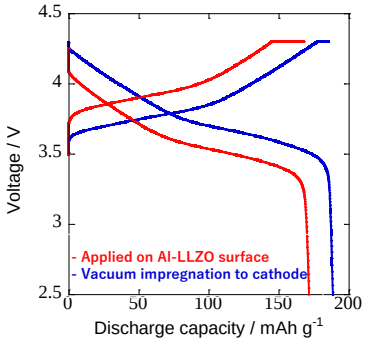


Fig. 2 Comparison of charge/discharge curves between different addition methods at 60 °C (a current density of 100 μA cm^{-2}).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E05

スパッタ法によるアモルファス薄膜リチウムイオン電池の作製

○辻　健太，吉田将康，松田菜月，水畑　穣，神野伊策（神戸大学）

Fabrication of amorphous thin-film lithium-ion battery by sputtering method

Kenta Tsuji, Masayasu Yoshida, Natsuki Matsuda, Minoru Mizuhata and Isaku Kanno (Kobe Univ.)

１．目的

我々はこれまで MEMS デバイスへ集積化可能な全固体薄膜リチウムイオン電池に関する研究を行ってきた[1]．本研究ではスパッタ法を用いたアモルファス層の積層成膜により，室温下で全固体薄膜リチウムイオン電池を作製した．室温成膜プロセスにより樹脂などの耐熱性の低い基板を選択することができる．本研究ではガラス及びポリイミド基板上に作製したアモルファス薄膜電池を作製し，その充放電特性を評価した．

２．実験

3 元 RF マグネトロンスパッタ装置を用いてガラスまたはポリイミド(PI)基板上に，正極，固体電解質および負極としてリン酸三リチウム添加酸化バナジウム(VO-LPO, 0.5 μm)，LiPON (0.75 μm)，シリコン(Si, 0.2 μm)をそれぞれ成膜し，薄膜電池を作製した．薄膜電池の断面構造とガラスおよび PI 基板上薄膜電池（それぞれ G-cell および PI-cell）の外観写真を Fig. 1 に示す．作製した薄膜電池は，紫外線硬化樹脂で封止処理を施した後，大気中 25℃環境下でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定と充放電測定した．

３．結果および考察

CV 測定の 2 サイクル目の結果を Fig. 2 に示す．測定の結果，G-cell および PI-cell ともに明瞭な充放電電流ピークが観察でき，充電および放電電流のピークはそれぞれ約 4.2 V および 1.5 V 付近に確認できた．次に 4.76 μA/cm^2 の定電流で充放電を 30 サイクル繰り返し，単位面積あたりの充放電容量およびサイクル特性を評価し，その結果を Fig. 3 に示す．今回の充放電測定においてガラス基板上 G-cell では初期放電容量 8.7 μAh/cm^2，30 サイクル後の放電容量が 3.9 μAh/cm^2 を示した．一方，ポリイミド基板上 PI-cell は初期放電容量が 8.8 μAh/cm^2，30 サイクル後の放電容量が 5.4 μAh/cm^2 であった．以上よりポリイミド基板上への成膜によりサイクル特性が向上する結果が得られた。一方，充放電容量は各層の成膜条件に大きく依存するため，今回見られた充放電特性の差は成膜条件のばらつきの範囲内であると考えている．今後，薄膜電池の構造および成膜条件の最適化により容量およびサイクル特性向上を図る予定である．

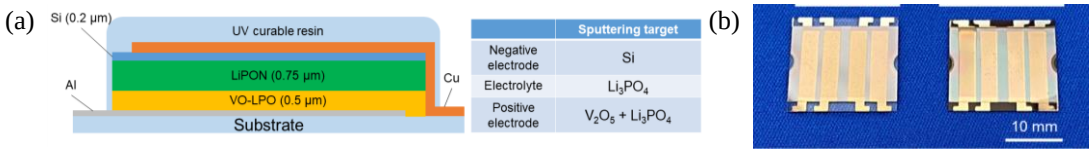


Fig.1 (a) Cross-section of thin-film cell. (b) Optical image of G-cell(right) and PI-cell(left).

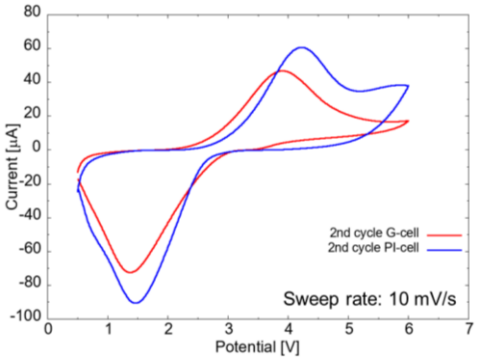


Fig. 2 Cyclic voltammogram of thin-film cells

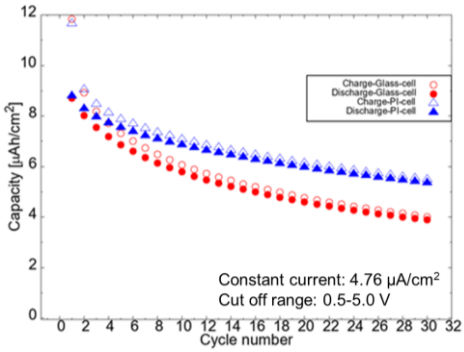


Fig. 3 Variations of charge-discharge capacity of the thin-film cells

(1) S. Kanazawa et al., *Thin Solid Films*, **697**, 137840 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E06

RF スパッタリング法による $LiCoO_2$ 配向膜の合成と電気化学特性評価

○伊藤耕太郎[1]，伊藤広貴[1]，松井直喜[1]，鈴木耕太[1]，佐々木俊介[1]，菅野了次[1]，平山雅章[1]（東工大[1]）

Synthesis and Electrochemical characterization of oriented $LiCoO_2$ films by RF sputtering method
Kotaro Ito[1], Hiroki Ito[1], Naoki Matsui[1], Kota Suzuki[1], Shunsuke Sasaki[1], Ryoji Kanno[1], Masaaki Hirayama[1] (Tokyo Tech[1])

1．目的

全固体リチウム電池は信頼性の高さから、次世代型の蓄電池として期待されている。中でも薄膜型電池は、IoT 機器やウェアラブル端末などへの応用が期待されており、小型かつ高出力な性能が求められる。本研究では、RF スパッタリング法を用いることで、PLD 法では困難な、サブミクロンオーダーの $LiCoO_2$ 配向膜の合成を試みた。Li イオン拡散経路を制御した、サブミクロン $LiCoO_2$ 膜の電気化学特性を評価することで、正極内部での Li イオン拡散の詳細を明らかにすることを目的とした。

2．実験

RF スパッタリング法を用いて、$SrRuO_3/SrTiO_3(100)$単結晶基板上に、$LiCoO_2$ 膜を合成した。また成膜中に Li が拡散しやすいため、ターゲットには Li を過剰量とした $Li_{1.4}CoO_x$ ターゲットを使用した。X 線回折により配向性および結晶性を、SPM により $LiCoO_2$ 膜の表面形態を調べた。$LiCoO_2$ 膜電極上に、Li_3PO_4 固体電解質を RF スパッタリング法により堆積した。また Li 負極を抵抗加熱蒸着法により成膜し、薄膜電池を合成した。得られた薄膜電池試料に対し、Ar 雰囲気、室温にて、電池特性評価を行った。

3．結果および考察

RF スパッタリング法により合成した $LiCoO_2$ 膜の XRD では、$SrTiO_3$ 基板の(100)方向、$SrRuO_3$ 集電体の(100)方向のピークの他には、層状岩塩型 $LiCoO_2$(*R*-3m)の(104)方向に帰属されるピークのみが観測された。さらに、成膜時間を長くすることで得られた $LiCoO_2$ 膜の XRD（Fig 1）においても、同様のピークが観測され、$LiCoO_2$ 膜に由来するピーク強度は膜厚に比例して増大した。このことから、RF スパッタリング法を用いた成膜により、Li イオン拡散経路を制御しながら、高結晶性を有する $LiCoO_2$ 膜の膜厚を自由に制御できることが確認された。

Fig. 2 に、異なる電流密度での定電流定電圧充放電の結果を示す。3.9 V および 4.1 V 付近に電位平坦部が観測された。後者は Li^+の秩序/無秩序転移に由来するものであり、純度の高い $LiCoO_2$ 膜が合成されたことを示す[1]。5C レートに相当する電流密度においても、初期容量の約 97%の放電容量を保持し、良好な電池特性を示した。当日は、これらの結果に加え、所定の RF 出力（90-120 W）で合成した $LiCoO_2$ 膜の結晶性および電池特性、電気化学インピーダンス測定の結果を報告する。

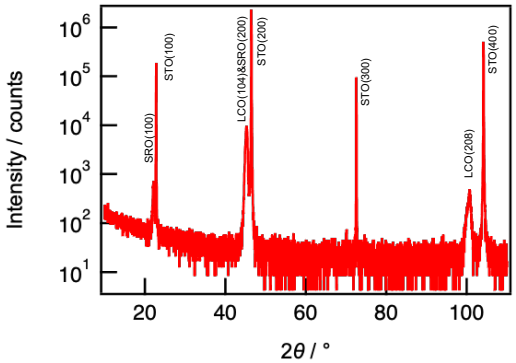


Fig 1. X-ray diffraction pattern of the (104) oriented $LiCoO_2$ thin film by RF sputtering method.

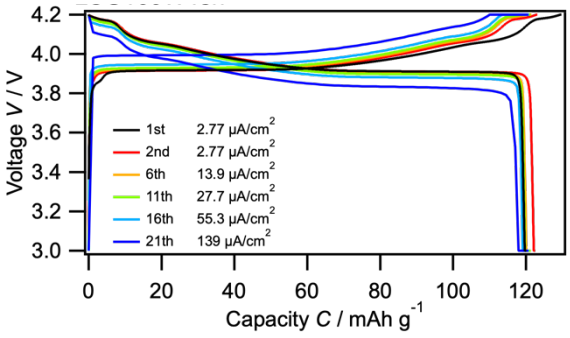


Fig 2. Charge-discharge curves of $LiCoO_2$ thin film by RF sputtering method.

4．参考文献

(1) J. N. Reimers, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2091, (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17(一般講演/学生講演)

座長:荒地 良典(関西大学)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 11:00 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E07(学生講演)] *Operando* 3D High-resolution Observation of Reaction Distribution Formation in Composite Solid State Battery Electrodes Using Imaging Nano CT-XAFS

○黄 溯[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、石黒 志[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、宇留賀 朋哉[2]、竹内 友成[3]、奥村 豊旗[3]、唯 美津木[4,5]、内本 喜晴[6]、雨澤 浩史[1] （1. 東北大学、2. 高輝度光科学研究センター、3. 産業技術総合研究所、4. 名古屋大学、5. 理化学研究所放射光科学研究センター、6. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3E08(一般講演)] AD法を用いた $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$被覆 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$基板の作製とその電池特性

○石垣 範和[1]、坂倉 美雪[1]、本山 宗主[1]、入山 恭寿[1] （1. 名古屋大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

3E07

Operando 3D High-resolution Observation of Reaction Distribution Formation in Composite Solid State Battery Electrodes Using Imaging Nano CT-XAFS

○黄 溯[1]，木村 勇太[1]，中村 崇司[1]，石黒 志[1]，関澤 央輝[2]，新田 清文[2]，宇留賀 朋哉[2]，
竹内 友成[3]，奥村 豊旗[3]，唯 美津木[4,5]，内本 喜晴[6]，雨澤 浩史[1]
（東北大[1]，JASRI[2]，産総研[3]，名大[4]，理研[5]，京大[6]）

Operando 3D High-resolution Observation of Reaction Distribution Formation in Composite Solid State Battery Electrodes Using Imaging Nano CT-XAFS

Su Huang,[1] Yuta Kimura,[1] Takashi Nakamura,[1] Oki Sekizawa,[2] Kiyofumi Nitta,[2] Nozomu Ishiguro,[1] Tomoya Uruga,[2] Tomonari Takeuchi,[3] Toyoki Okumura,[3] Mizuki Tada,[4,5] Yoshiharu Uchimoto,[6] and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] JASRI,[2] AIST,[3] Nagoya Univ.,[4] RIKEN SPring-8 Center,[5] Kyoto Univ.[6])

1. Introduction

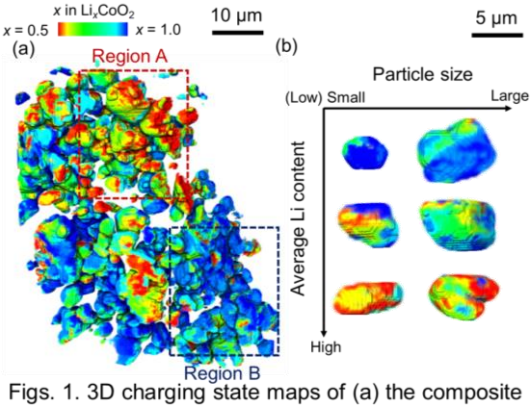
Solid state batteries (SSBs) have drawn wide attention because of their superior thermal stability and performances. In the composite SSB electrodes, the particles of active material (AM) and solid electrolyte (SE) are three-dimensionally distributed and form complex ionic and electronic pathways. Therefore, especially at high current densities, a shortage of ions and/or electrons supply may locally occur in composite SSB electrodes, leading to mesoscopic inhomogeneous reaction distribution involving numerous AM particles and microscopic reaction distribution in each single AM particle. Such reaction distributions can greatly deteriorate the capacity and power output of SSBs. Therefore, it is important to understand the origin of the inhomogeneous reaction distribution for development of high-performance SSBs. For the above background, we have developed a three-dimensional (3D) *operando* observation technique of the reaction distribution based on CT-XAFS[1], which can three-dimensionally visualize the electrochemical reaction within relatively wide areas (several hundred μm cubic area) in composite electrodes[2]. However, the spatial resolution of the current technique (a few μm) was not high enough to get the knowledge of the microscopic reaction distribution within AM particles and their interfaces. In this study, we developed a 3D *operando* visualization technique with higher spatial resolution, which enable us to observe both the meso- and the microscopic reaction distributions in electrodes based on imaging nano CT-XAFS. Furthermore, we performed the *operando* observation of a model composite SSB electrode and quantitatively analyzed the critical factors contributing to the reaction distribution formation.

2. Experimental

We fabricated a model SSB cell with the configuration of Li_xCoO_2 (LCO)-$Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ (LCBO) composite electrode|LCBO electrolyte|poly (ethylene oxide) (PEO)-based polymer electrolyte|Li metal electrode. The cell was charged to 70 mAh·g^{-1} (x = 0.74) with a constant current. To achieve higher spatial resolution, we performed the imaging nano CT-XAFS measurements (rotation angle range: -90 to 90°, rotation angle step: 0.1°, exposure time: 180 ms) in the energy range near Co *K*-edge (7724.6-7729.2 eV) using an imaging optics comprised of a conical-shape mono-capillary beam condenser and an objective Fresnel zone plate. The 3D charging state distribution in the electrode was obtaind by evaluating the peak top energy of the Co-*K* edge at each voxel in the observed area.

3. Results and Discussion

Figure 1(a) shows the 3D charging state (Li content) map of the composite SSB electrode after charge. The observation area was ~50×50×50 μm^3. The voxel size was ~140 nm. Colored and uncolored areas stand for the regions where the AM exists or not. Red and blue areas stand for the charged (x = 0.5) and discharged (x = 1.0) AMs. In region A in Fig. 1(a), the AMs showed a higher charging state (green to red), while AMs in region B showed a lower charging state (blue to green). This indicated that the reaction proceeded inhomogeneously in the observed area. Figure 1(b) shows the reaction distribution in several AM particles picked up from Fig. 1(a). Irrespective of the particle size, the reaction inhomogeneously proceeded in each AM particle. As described above, both mesoscopic inhomogeneous reaction distribution in the entire observed region and the microscopic reaction distribution in each single AM particle were simultaneously visualized by using imaging nano CT-XAFS. In the presentation, we will discuss the origin of such reaction distribution formation based on the 3D charging state maps.



Figs. 1. 3D charging state maps of (a) the composite electrode and (b) single particles after charge.

References: (1) H. Matsui *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **56** (2017) 9371, (2) Y. Kimura *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (2020) 3629.

Acknowledgement: We acknowledge the financial support of JST-ALCA SPRING Grant Number JPMJAL1301.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E08

AD 法を用いた $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ 被覆 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 基板の作製とその電池特性

○石垣範和，坂倉美雪，本山宗一，入山恭寿（名大院工）

Fabrication of $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ coated $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ by AD and their applications to all-solid state batteries

Norikazu Ishigaki, Miyuki Sakakura, Munekazu Motoyama, and Yasutoshi Iriyama (Nagoya Univ.)

1．目的

硬い酸化物固体電解質と正極活物質の低抵抗接合は酸化物全固体リチウム二次電池の開発における課題の一つである。一般に、電極/固体電解質の接合には高温での一体焼結が用いられるが、多くの場合、界面近傍で副反応相が形成され、界面抵抗が増加する[1,2]。従って、副反応相を形成しにくい材料開発や副反応相を形成しない低温接合プロセスが注目されている。近年、LISICON 型固体電解質 $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ (LGVO)と正極材料 $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ を放電プラズマ焼結法にて 700 ℃で焼結させた酸化物全固体リチウム二次電池が報告され、焼結時の副反応相形成を抑制することが報告されている[3]。しかし、LGVO のイオン伝導率は 9.6×10^{-5} S cm^{-1} (25 ℃)と低いため、高いイオン伝導率を有する固体電解質と電極界面に介在させる被覆層として利用することが有用な手法の一つと考えられる。そこで本研究は、セラミックス膜を常温成膜できるエアロゾルデポジション(AD)法を用い、$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)上に LGVO を被覆した LGVO/LLZ 積層体を作製した。積層体の熱処理温度とイオン伝導率の結果をもとに、酸化物全固体リチウム二次電池(Li/LLZ/LGVO/$LiCoO_2$)を構築し、その電池特性について調べた結果を報告する。

2．実験

Li_4GeO_4 と Li_3VO_4 を出発原料に用いて固相法で LGVO を合成した。得られた LGVO 粉末をボールミルで粉砕し、AD 成膜の原料粒子に用いた。この原料粒子を LLZ 基板(LLZ-Ta：豊島製作所)に常温で吹き付け、LGVO/LLZ 積層体を成膜した。得られた積層体を所定の温度で熱処理し、SEM、XRD を用いて厚みと結晶性を評価した。また、交流インピーダンス法を用いて積層体のイオン伝導率を計測した。これら結果をもとに、積層体を 900 ℃で熱処理した後、AD 法で $LiCoO_2$ (LCO)膜を LGVO 膜側に常温成膜した。得られた試料を 700 ℃で熱処理したのち、Li/LLZ/LGVO/$LiCoO_2$ の全固体電池を作製した。Ar 雰囲気で作製した電池の電気化学測定を行った。

3．結果および考察

Fig.1 に LGVO/LLZ 積層体を 900 ℃で熱処理した試料の断面 SEM 像と EDX を示す。LLZ 上に LGVO が厚み 2 μm 程度で形成されている様子が観測された。また、XRD 測定から、900 ℃の熱処理で LGVO の結晶性が向上し、LLZ との副反応相生成も認められないことがわかった。この試料の上に LCO を AD 成膜して 700 ℃で熱処理した試料のラマン分光測定を行った結果、HT-LCO に帰属されるラマンスペクトルのみが観測された。LATP 上に同様に LCO 成膜して熱処理した試料の場合は副反応相である Co_3O_4 に帰属されるピークが明確に観測されることから[4]、LGVO-LCO の間では焼結時に副反応相が生じにくいことがわかった。

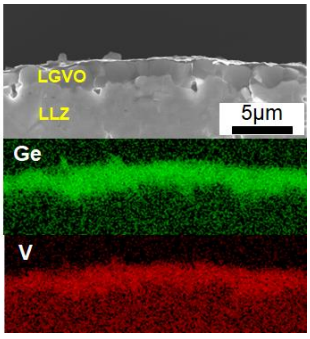


Fig. 1 Cross-sectional SEM image and EDX profiles of LGVO/LLZ sintered at 900 ℃.

Fig.2 に全固体電池の 60 ℃での充放電曲線を示す。0.1 C の初回の放電反応で 40 μAh cm^{-2} の放電容量が得られた。また、その後の充放電を数サイクル繰り返しても顕著な容量減少は認められなかった。LCO と LLZ の間に LGVO を被覆層として用いることで、焼結時の副反応を抑制して良好に動作する全固体電池が構築できると考えられる。

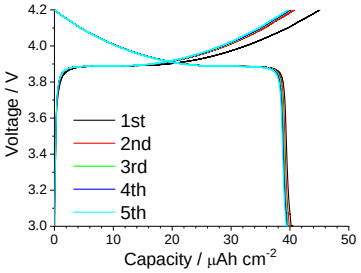


Fig. 2 Charge-discharge curves (0.1 C) of Li/LLZ/LGVO/$LiCoO_2$ operated at 60 ℃.

謝辞：本研究は JST ALCA-SPRING の助成を受けて行いました。関係各位に御礼申し上げます。

参考文献 [1] K. H. Kim et al., *J. Power Sources*., **196** (2010) 764. [2] T. Kato et al., *J. Power Sources*., **303** (2016) 65. [3] T. Okumura et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **4** (2021) 30. [4] M. Sakakura et al., *Energy Tech.* (2021) 2001059.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18(特別講演/受賞講演)

座長:安部 武志(京都大学)

2022年3月17日(木) 11:00 ～ 12:00 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E09(受賞講演)] 放射光 X線を用いた高度解析による電子論的設計指針に基づく電極材料の創生

○山本 健太郎[1] （1. 京都大学）

11:00 ～ 11:30

[3E10(特別講演)] イオン液体を電解質に用いたナトリウム二次電池

○萩原 理加[1]、松本 一彦[1]、黄 珍光[1] （1. 京都大学）

11:30 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3E09

放射光 X 線を用いた高度解析による電子論的設計指針に基づく電極材料の創生

○山本健太郎（京大院人・環）

Development of Electrode Materials Based on Electronic Structural Design Guideline by Using Synchrotron X-ray Analysis

Kentaro Yamamoto, (Kyoto Univ.)

１．背景

電気化学デバイスの電極反応は、電極／電解質界面での電荷移動、電極活物質内でのイオン移動に伴う電荷補償から構成されている場合が多く、これらの反応過程を制御するためには、電極界面ならびに電極バルクの電子構造を理解した上で材料設計を進め、電気化学デバイスの高性能化へつなげる必要がある。講演者は、それぞれの現象解明を行うのに適した新規な放射光 X 線解析技術を用いてその解明を行ってきた。さらにそこから得られた電子論的な電極材料設計指針を用いて新たな電極材料を開発し、その電極材料を用いて高性能なリチウムイオン二次電池、ポストリチウムイオン二次電池などの電気化学デバイスを構築してきた。

２．電気化学デバイスにおける電極／電解質界面の反応機構解明

電極と電解質はそれぞれ異なる内部ポテンシャルを有しているため、電極／電解質界面ではポテンシャルの補間が起こり、バルクとは異なる電子構造となる。しかし、電極／電解質界面に形成される電気二重層は nm オーダーで解析が困難であり、電気化学反応時（非平衡状態）における界面構造についての情報は決定的に不足している。講演者は、界面を規定できるモデル電極と放射光 X 線分析を用いて、電気化学反応条件下における電極／電解質界面の *operando* 観察を行い、電極／電解質界面の電子・局所構造をナノメートルオーダーで観測することに成功した。リチウムイオン二次電池において、*operando* 全反射蛍光 X 線吸収分光法、深さ分解 X 線吸収分光法を用いて、電極／電解質界面で特異な電子構造が形成され劣化の起点になること、表面制御を施すことで電極の界面構造が安定化し、劣化が抑制されることを解明した [1,2]。

３．アニオンの電子構造解明・制御に基づいた高性能蓄電デバイス電極の開発

蓄電デバイスにおける電極反応では、キャリアイオンの移動に伴う電極材料の電荷補償量によって容量が規定されるため、電極材料の電子構造を解明・制御することが重要である。講演者は電極材料中の遷移金属カチオンではなく、アニオンの電荷補償に着目し、*operando* 軟 X 線吸収分光法と高エネルギーX 線コンプトン散乱法を用いて、その機構解明を行うことで、アニオン制御による材料の設計指針を確立した。リチウムイオンの挿入・脱離時に酸化物イオンの電荷補償が起こるリチウム過剰系酸化物正極材料については、*operando* 軟 X 線吸収分光法を用いて、遷移金属カチオンと酸化物イオンとの共有結合性またはイオン結合性のいずれかが極端に強い場合に、酸化物イオンが可逆的に電荷補償に寄与できることを見出した [3]。さらに高エネルギーX 線コンプトン散乱法を用いることで、イオン結合性が極端に強いリチウム過剰系酸化物正極には、遷移金属の t_{2g} 軌道と酸素 2p 軌道間の静電反発により π 結合性が弱く、酸素 2p 軌道が孤立して存在しており、ホールが孤立した酸素の 2p 軌道に導入されることを解明した [4]。

４．アニオンをキャリアとするポストリチウムイオン二次電池の材料設計

電極／電解質界面および電極材料中での現象解明で得られた知見を用いて、リチウムイオン二次電池を凌駕するポストリチウムイオン二次開発を目指し、高エネルギー密度、高安全性などの特徴を有する全固体フッ化物イオン二次電池の開発を行った。全固体フッ化物イオン二次電池における電極／電解質界面反応速度は、固体電解質のイオン伝導度に依存することを見出した [5]。また金属／金属フッ化物について、これまで報告されてきた全固体フッ化物イオン二次電池の約 8 倍の容量を達成し、X 線吸収分光法により、金属／金属フッ化物の反応の律速過程は、金属／金属フッ化物の二相共存反応の相境界移動であることを明らかにした [6]。

(1) K. Yamamoto, Y. Uchimoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **118**, 9538 (2014). (2) K. Yamamoto, Y. Uchimoto, *et al.*, *Electrochemistry* **82**, 891 (2014). (3) K. Yamamoto, Y. Uchimoto, *et al.*, *Chem. Mater.* **32**, 139 (2020). (4) H. Hafiz, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, H. Sakurai, *et al.*, *Nature*, **594**, 213 (2021). (5) D. Zhang, H. Nakano, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 30198 (2021). (6) D. Zhang, K. Yamamoto, Y. Uchimoto, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **9**, 406 (2021).

謝辞: これまでご指導いただいた内本喜晴教授を始めとする先生方、研究に貢献頂いた学生諸氏、国内外の共同研究者、研究支援を頂いた関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E10

イオン液体を電解質に用いたナトリウム二次電池

○萩原理加，松本一彦、黄珍光（京都大）

Sodium Secondary Batteries Using Ionic Liquid Electrolytes

Rika Hagiwawra, Kazuhiko Matsumoto, and Jinkwang Hwang (Kyoto Univ.)

国際的に普及が進む HEV や EV に加え、再生可能エネルギーから得られる電力の平準化など、電力貯蔵網における二次電池の需要もますます増加しており、さらに高性能で安価な二次電池の開発が望まれている。これまでポータブル機器用小型二次電池に加え、電力貯蔵用にも高エネルギー密度であるリチウムイオン電池が主力電源として使用されてきた。しかしながらリチウムの天然資源自体にも偏在性があり、今後需要の増加とともにリチウム資源の安定供給が課題となっている。この原稿を書いている 2021 年 12 月 28 日の時点で、炭酸リチウムの中国市場価格は約 261, 500 元/トン（471 万円/トン）である [1]。これは 10 年前のほぼ 10 倍である。リチウムの価格の上昇と連動し、これまでの南米などの塩湖のかん水だけでなく、スポジュメンなど、鉱石の採掘よるリチウム製造が盛んになってきている。ただ 1 トンのリチウムを得るのには 40 トンの粗鉱が必要とされ、大量のエネルギー消費と硫酸塩廃棄物の処理が課題であり、法規制の緩い国での製造に頼らざるを得ないのが現状である [2]。今後さらなるリチウム原料の価格高騰や、SDG の観点から、原料供給の不安がなく、実用化への技術的なハードルが低いナトリウム二次電池の需要が高まることが予想される。

著者らの研究室では過去 10 年にわたって、イオン液体を電解質に用いたナトリウム二次電池を開発してきた [3,4]。イオン液体電解質は難燃性であり、熱的、電気化学的に安定で、電力貯蔵用の大型電池に適している。また、電池の運転温度を上げることができ、出力特性が向上し、さらに利用できる活物質材料の選択肢も広くなる。正極に亜クロム酸ナトリウム、負極にハードカーボンを使用した 18650 換算で、エネルギー密度 110 Wh kg^{-1} 程度のものが完成している [5] が、用途を開拓するためにさらなるエネルギー密度の向上を模索している。

本発表ではイオン液体ナトリウム二次電池の正極、負極材料として最近検討した例として $Na_3V_2(PO_4)_3$ [6-8] Sn_4P_3 [9], CuP_2 [10,11] などを紹介する。また、イオン液体と β”-アルミナを組み合わせることにより、運転温度を 150℃に低減した中温作動型ナトリウム硫黄電池 [12] を紹介する。

(1) 2021 TRADING ECONOMICS, https://jp.tradingeconomics.com/commodity/lithium
(2) 「リチウム生産技術概略－現状および今後の動向－」、大久保　聡、JOGMEC 金属資源情報、2019 年 3 月、vol. 48.
(3) R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, *Chem. Record*, **19**, 758 (2019).
(4) K. Matsumoto, J. Hwang, S. Kaushik, C.Y. Chen, R. Hagiwara, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 3247 (2019).
(5) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Saka, K. Nitta, *J. App. Electrochem.*, **46**, 487 (2016).
(6) J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Sustainable Syst.*, **2018**, 1700171.
(7) J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 2818 (2019).
(8) J. Hwang, K. Takeuchi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 27057 (2019).
(9) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *ACS Energy Lett.*, **2**, 1139 (2017).
(10) S. Kaushik, J. Hwang, K. Matsumoto, Y. Sato, R. Hagiwara, *ChemElectroChem*, **5**, 1340 (2018).
(11) S. Kaushik, K. Matsumoto, Y. Sato, R. Hagiwara, *ChemElectroChem*, **7**, 2477 (2018).
(12) D. Wang, J. Hwang, C. Chen, K. Kubota, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2105524 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19(一般講演/学生講演)

座長:猪石 篤(国立大学法人 九州大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 13:45 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E11(一般講演)] NASICON型オール酸化物全固体ナトリウム電池の低温作製

○沓澤 大[1]、小林 剛[1]、小宮 世紀[1] （1. 一般財団法人電力中央研究所）

13:00 ～ 13:15

[3E12(学生講演)] 全固体ナトリウム二次電池におけるハードカーボン電極／固体電解質界面でのイオン移動抵抗の解析

○野上 稜人[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、竹内 和也[2]、松永 朋也[2]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]
（1. 京都大学、2. トヨタ自動車）

13:15 ～ 13:30

[3E13(学生講演)] リンを負極活物質に用いた全固体ナトリウム電池の作製と評価

○奈須 滉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3E11

NASICON 型オール酸化物全固体ナトリウム電池の低温作製

○沓澤　大[1]，小林　剛[1]，小宮　世紀[1]（電力中央研究所[1]）

Low-temperature fabrication of NASICON-type all-oxide solid-state sodium battery

Dai Kutsuzawa,[1] Takeshi Kobayshi,[1] and Seiki Komiya[1] (CRIEPI[1])

１．目的

安全性に秀でる酸化物を用いたオール酸化物全固体電池が次世代蓄電池として期待されている．特に，ナトリウム系 NASICON 型酸化物は優れた固体電解質[1]と活物質[2]としてそれぞれ報告されており，これらを用いたオール酸化物全固体ナトリウム電池は電力貯蔵電池として有望である．一方で，酸化物は概して可塑性が低いため，良好な界面を得るのが困難である．良好な界面を得るためには，一般に 1000℃以上の高温焼結を要するが、このような高温下では望ましくない界面反応が進行する. 例えば NASICON 型 $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ 固体電解質と $Na_3V_2(PO_4)_3$（NVP）活物質においては，800℃以上で副反応が進行し不純物相が形成される[3]. このため，良好な界面を形成できる低温プロセスが強く求められている．本研究では，固体電解質層に焼結助剤として水和物を加えることで，オール酸化物全固体電池の低温作製を試みた.

２．実験

NASICON 型 $Na_{3.1}Zr_{1.95}Mg_{0.05}(SiO_4)_2(PO_4)$（NZMSP）固体電解質と NVP 活物質をそれぞれゾルゲル法と共沈法を用いて合成した．NZMSP に焼結助剤として $Na_2B_4O_7{\cdot}10H_2O$（NBO）を 0 – 20 wt%の割合で混合した固体電解質層と, NVP と NZMSP とカーボンを混合した電極層を積層し、放電プラズマ焼結装置を用いて, 600℃, 102 MPa の条件で焼結することで，NVP/NZMSP+NBO/NVP 対称電池を作製した．得られた電池は，Ar 雰囲気下にて運転温度 60℃で定電流充放電試験を行った.

３．結果および考察

NZMSP 固体電解質層に NBO を混合しない場合，NZMSP の相対密度は 66%と低く，得られた電池はその形状を維持することが困難であった. 一方, 固体電解質層に NBO を加えたところ, 混合割合に対して NZMSP の相対密度は単調増加し，堅牢な電池が得られた（Fig1）．低温で融解する NBO がフラックスとして働き，NZMSP の焼結を促進していると考えられる．10 wt%の NBO を混合した電池について充放電試験を行ったところ，正負極活物質である NVP の酸化還元電位差に対応する 1.8 V の充放電電圧が観測され，初回放電容量は 78 mA h g^{-1} であった（Fig2）．充放電性能に対する考察は発表当日行う予定である.

(1) J. B. Goodenough, *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
(2) X. Zhang, *et al.*, *Nanoscale* **11**, 2556 (2019).
(3) Y. Noguchi, *et al.*, *Electrochim. Acta* **101**, 59 (2013).

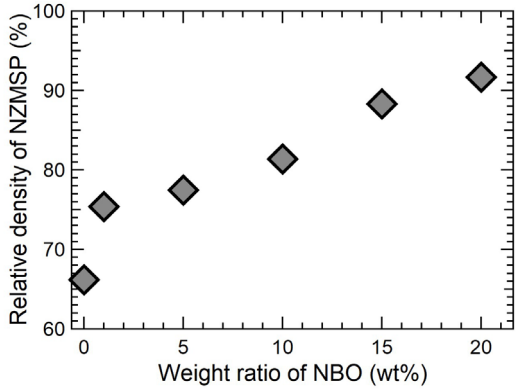


Fig 1 Relative densities of NZMSP in the batteries against weight ratios of NBO.

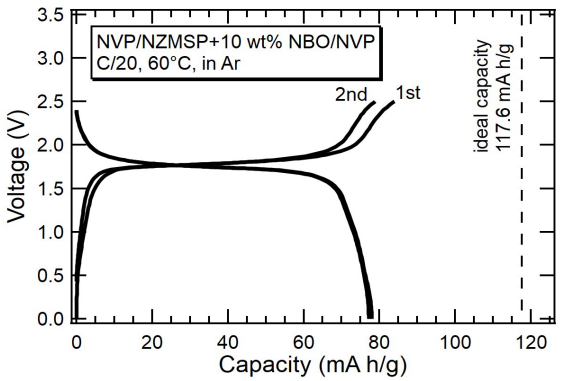


Fig 2 Initial two charge/discharge cycles of the NVP/NZMSP+10 wt% NBO/NVP battery.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E12

全固体ナトリウム二次電池におけるハードカーボン電極／固体電解質界面でのイオン移動抵抗の解析

○野上稜人[1]，李昌熹[1]，宮原雄人[1]，竹内和也[2]，松永朋也[2]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]
（京都大学[1]，トヨタ自動車[2]）

Ion Transfer Resistance at the Interface between Hard Carbon Electrode and Solid Electrolyte in All-Solid-State Sodium Ion Batteries

Ryoto Nogami,[1] Changhee Lee,[1] Yuto Miyahara,[1] Kazuya Takeuchi,[2] Tomoya Matsunaga,[2] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Toyota Motor Corporation.[2])

１．目的

安全性と元素戦略の観点から，リチウムイオン電池の代替として全固体ナトリウムイオン二次電池（SSIB）の実用化が求められている．SSIB には様々な固体電解質が用いられるが，なかでも酸化物系固体電解質は優れたナトリウムイオン伝導体として知られている．しかし，酸化物系固体電解質では電極界面での電荷移動抵抗が大きく重要な課題となっている．また，比較的柔らかく電極との電荷移動抵抗が小さい固体電解質として $Na(CB_9H_{10})_{0.7}(CB_{11}H_{12})_{0.3}$（NaCBH）が知られている[1]．そこで本研究では，種々の電解質と電極活物質を混合させた複合電極を用いて各種電気化学測定を行うことで，固体電解質／電極界面でのイオン移動抵抗に与える影響について調べた．

２．実験

酸化物系固体電解質として NASICON（sodium super ion conductor）を固相法で作製した．また，活物質であるハードカーボン（クラノード）と電解質である NaCBH を重量比 4:6 で混合しハードカーボン電極とした．対極にナトリウム金属，作用極にハードカーボン電極を用いて二極式セルを構築し，電気化学測定を行った．電解質は対極側に NASICON，作用極側に NaCBH を用いた二層構造とした．電気化学測定として充放電測定を電流密度 3 mA g^{-1}，電位範囲を 0.005 ~ 2.0 V，温度を 60 ℃として 2 サイクル行った．その後，電解質間および電解質／電極界面でのイオン移動抵抗を調べるために交流インピーダンス測定を行った．NASICON で NaCBH を挟んだ対称セルを構築し，集電体に金箔を用いて周波数範囲は 1 MHz ~ 10 mHz，印加交流電圧は 10 mV の条件で，抵抗値の温度依存性について調べた．

３．結果および考察

右図に充放電測定の結果を示す．初回充電，放電容量はそれぞれ 267，196 mAh g^{-1} となり，2 サイクル目では 98.5 %の充放電効率を示した。電解質を NASICON のみとし，ハードカーボン電極に NaCBH を用いていないものと比較すると，初回放電以降の容量が 4 倍程度に増加した．この結果から，電解質と活物質の複合電極を用いることで電極の表面だけでなく内部までイオン輸送が可能になり，さらに各界面でのイオン移動抵抗が小さくなっていることが示唆された．また，対称セルによる交流インピーダンス測定の結果から，NASICON と NaCBH の間でのイオン移動抵抗が小さいことが示唆された．

学会当日は各界面でのイオン移動抵抗の解析に加え，他の固体電解質を用いた比較を行うことによってハードカーボン混合電極が電解質／電極界面でのイオン移動抵抗に与える影響について詳細に議論する．

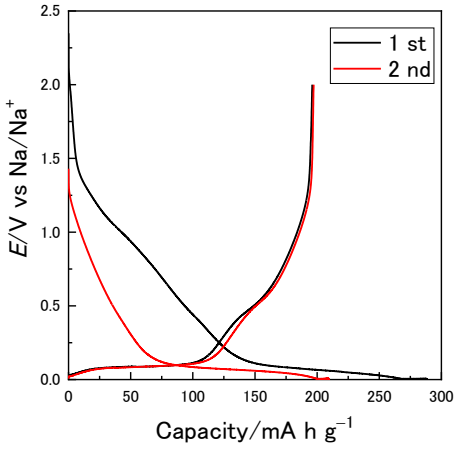


Figure 1. Charge-discharge curves of a cell of Na/NASICON/HC+NaCBH.

(1) K. Niitani, S. Ushiroda, H. Kuwata, H. Ohata, Y. Shimo, M. Hozumi, T. Matsunaga, and S. Nakanishi, *ACS Energy Lett.* **7**, 145 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E13

リンを負極活物質に用いた全固体ナトリウム電池の作製と評価

○奈須 滉，本橋 宏大，作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏（阪府大）

Fabrication and characterization of phosphorus negative electrode materials for all-solid-state sodium batteries

Akira Nasu, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

１．目的

全固体ナトリウム電池は、高いエネルギー密度と豊富な資源を用いることから、次世代電池として期待されている。近年、有機電解液を用いた電池において、ナトリウムの吸蔵・放出が可能な負極活物質として、難黒鉛化炭素や、Si、P、Sn、Sb などの合金系負極が報告されている [1, 2]。全固体電池においても同様に、高エネルギー密度を示す負極材料の利用が望まれている。これまでに我々の研究グループでは、Na_3BS_3 ガラスや Na_5AlS_4 ガラスなどの負極に対して安定な界面相を形成する固体電解質を適用した全固体電池において、Na 金属や難黒鉛化炭素が低電位負極として機能することを報告している [3, 4]。

本研究では、高い理論容量(2600 mAh g^{-1})を示す P 負極に着目した。P 負極はその電子伝導性の低さと大きな体積変化に起因する利用率の低下やサイクルによる容量劣化が課題とされている [5]。そこで電子伝導性に優れ、有機電解液を用いた電池において高い電極特性を示す black P [6] の全固体電池への適用を検討した。

２．実験

負極活物質として、購入した red P (高純度化学, 99.999%)とその red P をボールミルすることで得た black P を利用した。black P は、45 mL の SUS 容器に、SUS ボール(10 mmϕ × 10)と 0.5 g の red P を加えて、370 rpm で 10 時間のボールミルによって作製した。高い導電率を示す Na_3PS_4 ガラスセラミックスを還元安定性に優れる Na_5AlS_4 ガラスでサンドイッチした三層ペレットを電解質セパレータ層として用いた。また、このセパレータに対し、得られた活物質と Na_3BS_3 ガラス電解質、ケッチェンブラック(KB)からなる複合体を作用極とし、$Na_{15}Sn_4$ 合金を対極として全固体セルを構築した。このセルに対し、温度 25°C、電流密度 0.038 mA cm^{-2}、cut-off 電圧を-0.08 ~ 1.5 V vs. $Na_{15}Sn_4$ で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 には、red P または、black P を用いた全固体セルの充放電曲線を示す。どちらの P を用いた場合でも可逆な作動が観測された。特に black P では、P の 3 電子反応に相当する理論容量 (2600 mAh g^{-1})に一致する高い初期放電容量を示した。これは、black P の高い電子伝導度が初期の利用率向上につながったと考えられる。5 サイクル目においても大きな容量劣化は見られず 2000 mAh g^{-1} の高い可逆容量を示したことから、活物質の体積変化による劣化が抑制されていると考えられる。また、60°C、0.13 mA cm^{-2} の電流密度でのサイクル試験では、1000 mAh g^{-1} の容量を 30 サイクル以上保持することから、高い可逆性を示すことが明らかになった。サイクル試験中のセルの全抵抗は大きく変化していないことから、電極複合体が可逆な構造変化をしていることが示唆された。当日は、電極中の活物質の体積変化を *ex-situ* SEM 観察によって評価した結果についても述べる。

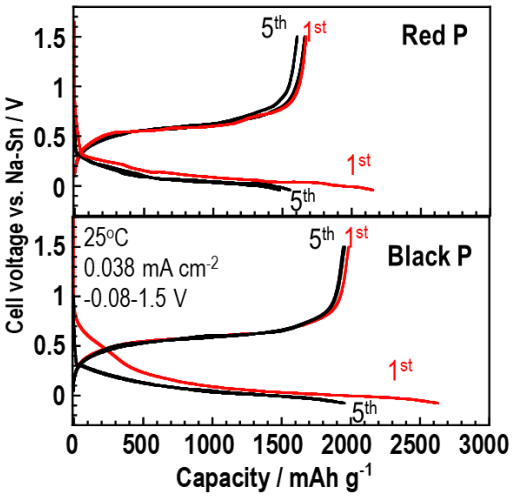


Fig. 1 Charge-discharge curves of the all-solid-state sodium cells Na-Sn / Na_5AlS_4 / Na_3PS_4 / Na_5AlS_4 / P-Na_3BS_3-KB.

(1) N. Yabuuchi *et al.*, *Chem. Electro. Chem.*, **1** (2014) 580.
(2) C. H. Lim *et al.*, *Electroichem. Acta*, **211** (2016) 265.
(3) 奈須 滉ら，第 62 回電池討論会要旨集, 1F05 (2021).
(4) 吉田 航ら，第 62 回電池討論会要旨集, 1F06 (2021).
(5) Y. Zhu *et al.*, *ACS Nano*, **9** (2015) 3254.
(6) M. Dahbi *et al.*, *Chem. Mater.*, **28** (2016) 1625.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション20(一般講演/学生講演)

座長:多々良 涼一(東京理科大学)

2022年3月17日(木) 13:45 ～ 14:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E14(一般講演)] ビスマスーアンチモン固溶体を用いた電極のナトリウムイオン電池負極特性

○薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、糸田 惟竜[2,3]、坂口 裕樹[1,3] （1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター）

13:45 ～ 14:00

[3E15(学生講演)] 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極表面被膜が与える影響

○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）

14:00 ～ 14:15

[3E16(一般講演)] イオン液体電解質中における炭素電極上の SEI形成に関する考察

○桂木 大輝[1]、水野 将希、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3E14

ビスマスーアンチモン固溶体を用いた電極のナトリウムイオン電池負極特性

○薄井洋行[1,3]，道見康弘[1,3]，糸田惟竜[2,3]，坂口裕樹[1,3]
（鳥取大院工[1]，鳥取大院持続性科学[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]）

Anode Properties of Electrodes Using Bi−Sb Solid Solution for Na-Ion Batteries
Hiroyuki Usui,[1,3] Yasuhiro Domi,[1,3] Yoshitatsu Itoda,[2,3] and Hiroki Sakaguchi[2,3]
(Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[2]
Center for Research on GSC, Tottori Univ.[3])

1．目的

資源が豊富で安価な Na を用いたナトリウムイオン電池の負極活物質として，高い理論容量を有するリンやスズが注目されている．しかしながら，充放電時の激しい体積変化で生じる応力により微粉化を招き，急激にその容量を失ってしまう問題を抱える．これに対し，当グループはこれらを化合物化・合金化することで問題を克服できることを示してきた[1]．アンチモン（Sb）およびビスマス（Bi）はそれぞれ 660 mA h g^{-1} および 385 mA h g^{-1} の高い理論容量と優れた電子伝導性を有するものの，それぞれの単体からなる電極は微粉化により容量衰退を招く問題がある．これに対し，われわれは Bi と Sb が全率固溶体を形成することに着目し，これを負極に用いることで機械的強度が高まり，微粉化を軽減できるものと考えた．そこで本研究では，種々の組成の Bi−Sb 固溶体を調製しその負極性能を評価した[2]．

2．実験

Bi と Sb の粉末を粉砕容器に入れ，試料とボールの重量比を 1：30 として 4 時間のメカニカルアロイング処理を 380 rpm で行い，Bi−Sb（$Bi_{0.8}Sb_{0.2}$, $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$, $Bi_{0.2}Sb_{0.8}$）固溶体を得た．この固溶体（70 wt.%）を負極活物質として Acetylene black（15 wt.%），Carboxymethyl cellulose（10 wt.%），Styrene-butadiene rubber（5 wt.%）と混合し Al 箔上に塗布し合剤電極を得た．これを試験極とし，Na 金属対極を用いて 2032 型コインセルを構築した．イオン液体電解液には濃度 1 M の NaFSA/Py13-FSA（Py13：*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium, FSA：bis(fluorosulfonyl)amide）を用いた．充放電試験は 0.005−2.000 V vs. Na^+/Na，50 mA g^{-1}，303 K で実施した．

3．結果および考察

Fig. 1 は充放電サイクルにともなう Bi−Sb 電極の放電（Na 脱離）容量の推移を示す．Bi および Sb 単体からなる電極では充放電時に生じる応力により微粉化が進み，乏しいサイクル安定性しか得られないことを確認した．Bi に 2 割の Sb を固溶させたもの（$Bi_{0.8}Sb_{0.2}$）からなる電極は Bi 電極よりも多少サイクル安定性が改善される程度であったが，固溶体の Sb 組成比が増えるにつれてサイクル性能が顕著に改善されることがわかった．Sb-rich な固溶体（$Bi_{0.2}Sb_{0.8}$）からなる電極は 250 サイクルにわたりハードカーボンを上回る 500 mA h g^{-1} の放電（Na 脱離）容量を維持する非常に優れたサイクル安定性を示した．押し込み負荷ー除荷試験の結果，Bi と Sb は押し込み仕事比率（変形の回復しやすさ）に優れるものの，押し込み弾性率（機械的強度）が乏しく微粉化しやすい性質を有することが確認された．Bi−Sb 固溶体はいずれの組成比においても固溶強化により押し込み弾性率が Bi の 1000 倍にまで増大し，微粉化への耐性が向上することを確かめた．また，Sb の組成比が高くなるにつれて押し込み仕事比率が改善されることがわかった．以上の結果より，Bi に Sb を固溶させることで微粉化への耐性が向上し，また，Sb 比を高くすることで充放電にともなう活物質層の変形が回復しやすくなったため，長期サイクルにわたり高容量を維持できたと考えられる[2]．

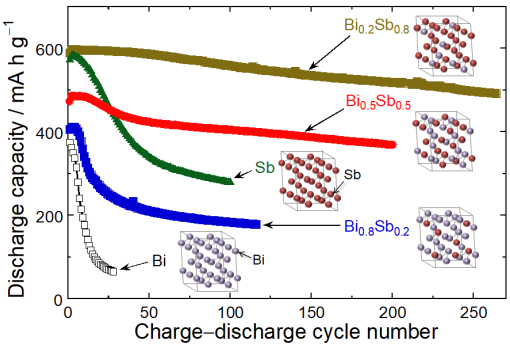


Fig. 1 Cycling performances of Bi−Sb solid solution electrodes in ionic liquid electrolyte.

参考文献

(1) H. Usui, Y. Domi, N. Takada, H. Sakaguchi, *Cryst. Growth Des.*, **21**, 218 (2021).
(2) H. Usui, Y. Domi, Y. Itoda, H. Sakaguchi, *Energy & Fuels*, **35**, 18833 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E15

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極表面被膜が与える影響

○辻本尚大，李昌熹，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志（京都大学）

Effect of Solid Electrolyte Interphase on Sodium-ion Storage Behavior into Non-graphitizable Carbon Electrode
Shota Tsujimoto, Changhee Lee, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, 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の一つである．SIB の負極材料として難黒鉛化性炭素が主に用いられている．難黒鉛化性炭素は熱処理温度などの合成条件によって電気化学特性や構造が異なり[1]，細孔などを制御することで 400 mAh g^{-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脱離反応はリチウムの場合と比べ遅く，高速充放電には不向きである[3]．そこで本研究では，電極表面被膜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表面被膜を形成させた難黒鉛化性炭素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

難黒鉛化性炭素として, 2073 K で熱処理されたカーボトロン P を用いた．作用極に難黒鉛化性炭素，対極に天然黒鉛合剤電極，参照極にナトリウム金属を用いて三極式セルを構築し，電気化学測定を行った．以降，電位は Na^+/Na 基準で表記する．電解液にナトリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド(NaTFSA)を 1 mol dm^{-3} 炭酸エチレン(EC)+炭酸ジエチル(DEC)あるいは炭酸フルオロエチレン(FEC)に溶解させたものを用いた．それぞれの電解液でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行い被膜を形成させた後，インピーダンス(EIS)測定を行った．電極電位を 0.2 V vs. Na^+/Na，印加交流電圧を 10 mV，周波数範囲を 100 kHz – 10 mHz として 303 K で測定を行った．また，CV 測定後に電解液を入れ替えた系でも EIS 測定を行うことで，電解液と被膜が界面反応に与える影響を調べた．

３．結果および考察

電解液入れ替え後の CV 測定から，電解液入れ替え後に更なる電解液の分解に伴う被膜の形成は起こっていないことがわかった．右図に EIS によって得られたナイキストプロットを示す．各系を A-B（A=CV 測定を行った溶媒, B=EIS を行った溶媒）で表記している．ECDEC-ECDEC と ECDEC-FEC，FEC-FEC と FEC-ECDEC の界面抵抗は同程度の値を示した．一方で，FEC で被膜を形成させた系の界面抵抗は ECDEC で被膜を形成させた系の界面抵抗と比較して一桁程度大きくなった．このことから電極／電解液界面での抵抗は電解液よりも表面被膜が大きな寄与を及ぼしていることが示唆された．当日は表面被膜の組成を含め詳細に議論する．

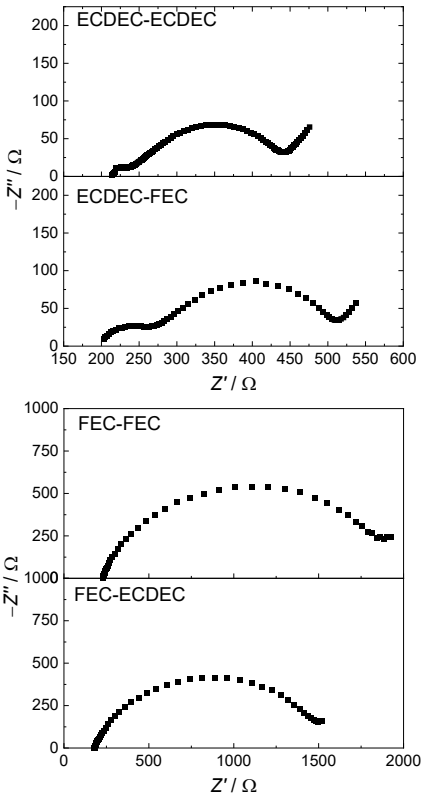


Fig. Nyquist plots of the non-graphitizable carbon composite electrode in ECDEC-ECDEC, ECDEC-FEC, FEC-FEC, and FEC-ECDEC systems

(1) 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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E16

イオン液体電解質中における炭素電極上の SEI 形成に関する考察

○桂木　大輝[1]，水野　将希[1]，黄　珍光[1]，窪田　啓吾[2]，松本　一彦[1,2]，萩原　理加[1,2]
（京大院エネ科[1]、京大-産総研 ChEM-OIL[2]）

Consideration on SEI Formation on Carbon Electrodes in Ionic Liquid Electrolytes

Daiki Katsuragi,[1] Masaki Mizuno[1], Jinkwang Hwang[1], 還元分解生成物 Keigo Kubota[2], Kazuhiko Matsumoto[1,2] and Rika Hagiwara[1,2] ([1]Kyoto Univ., [2]AIST-Kyoto Univ. ChEM-OIL)

1．目的

リチウム二次電池は小型の電子機器から電気自動車や再生可能エネルギーの電力貯蓄として大型の二次電池まで主に使われている。しかし、リチウム資源には偏在性があり、その価格の上昇が懸念されている。リチウム二次電池の代替として、ナトリウム二次電池は資源の豊富さという利点から、次世代蓄電池として有望視されている。我々はナトリウム二次電池用電解質として難燃性、難揮発性などの特長を持ち、広い電気化学窓を有する Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]（FSA^-：ビス（フルオロスルフォニル）アミド、$C_3C_1pyrr^+$：*N*-メチル-*N*-プロピルピロリジニウム）イオン液体に注目し、研究を行ってきた[1, 2]。しかしながら、二次電池の性能を決定するには電極/電解質界面で起こる電気化学的プロセスの理解が重要であり、負極そのものあるいは導電助剤として存在する炭素上におけるイオン液体由来の SEI (solid electrolyte interphase)に関しては、十分な理解が進んでいない。本研究では、高配向性グラファイト（HOPG）モデルを電極として、炭素の表面状態がイオン液体の SEI 形成に与える影響を電気化学測定と原子間力顕微鏡(AFM)による観察結果に基づいて考察した。

2．実験

樹脂埋めし、ベーサル面とエッジ面をそれぞれ選択的に露出させた HOPG を作用極に用いて、三電極式ビーカーセルでサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。対極、参照極にはナトリウム金属を、電解質には Na[FSA]-[C_3C_1pyrr][FSA]（モル比 2:8）イオン液体を用いた。走査速度は 1 mVs^{-1}、作用電位は自然電位→0.005V→2.5V とした。測定後の電極は X 線光電子分光法(XPS)、AFMS、EM/EDX を用いて表面分析を行った。

3．結果および考察

Fig.1 に HOPG を用いて、CV を行った結果を示す。ベーサル面に比べてエッジ面における電解液の還元分解と考えられるピーク電流密度が高くなった。これはエッジ面の活性が高いことに起因すると考えられる。Fig. 2 に ex situ AFM による CV 測定後の HOPG の表面画像を示す。平坦な面（ベーサル面）は還元分解生成物が散在している一方で、層間（ステップエッジ面）には還元分解生成物が列をなすように存在していることが確認できる。これらの結果から HOPG においてエッジ面においてこのイオン液体の電気化学的還元が起こりやすいことが分かった。当日は元素量について XPS、さらに SEM/EDX による表面観察の結果についても報告する予定である。

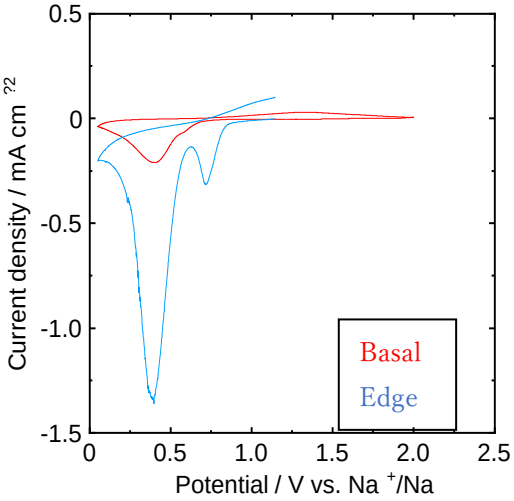


Fig. 1 Cyclic voltammograms with the basal and edge planes of HOPG in the Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] ionic liquid.

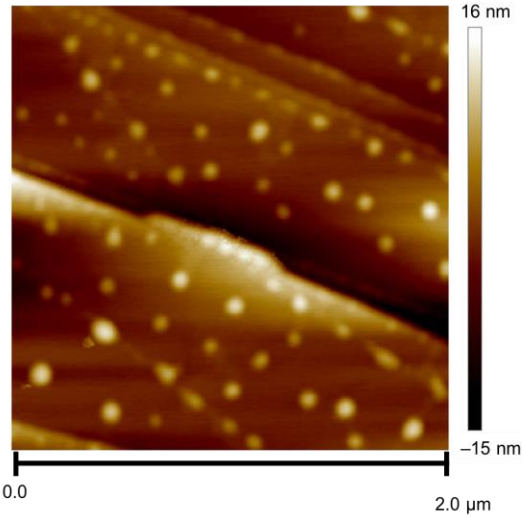


Fig. 2 AFM images of HOPG after cathodic scan in the Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA].

(1) R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, Chem. Record, 19, 758 (2019).
(2) K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, J. Phys. Chem. C, 119, 7648 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション21(一般講演/学生講演)

座長:薄井 洋行(鳥取大学)

2022年3月17日(木) 14:45 ～ 15:30 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E17(学生講演)] PAN系バインダーを用いて作製したナトリウムイオン電池用 Ti系酸化物負極の電気化学特性

○石川 哲也[1]、藪内 直明[1]、パンディ アロック[1]、石垣 雄平[2]、浅見 健志[2]、菅藤 諒介[2] （1. 横浜国立大学、2. デンカ株式会社）

14:45 ～ 15:00

[3E18(一般講演)] Na伝導性高分子固体電解質のイオン伝導・全固体電池に及ぼす分子構造の影響

○阿部 遼[1]、大竹 祐衣[1]、金井 大和[1]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

15:00 ～ 15:15

[3E19(一般講演)] 無機酸化物を被覆した正極活物質を用いた全固体 Naポリマー電池の正極/電解質界面の劣化抑制

○市川 貴陽[1]、大竹 祐衣[1]、平岡 紘次[1]、小林 剛[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学、2. 電力中央研究所）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

3E17

PAN 系バインダーを用いて作製したナトリウムイオン電池用 Ti 系酸化物負極の電気化学特性

○石川 哲也[1]，藪内 直明[1]，パンディ アロック[1]，石垣 雄平[2]，浅見 健志[2]，菅藤 諒介[2]
（横浜国立大学[1]，デンカ株式会社[2]）

Electrochemical properties of Ti-based negative electrodes prepared with PAN-based polymer binders for sodium-ion batteries

Tetsuya Ishikawa,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] Alok Kumar Pandey,[1] Yuhei Ishigaki,[2]Takeshi Asami,[2]and Ryosuke Kanto[2]
(Yokohama National Univ.,[1] Denka Co.[2])

1．目的

リチウムイオン電池の市場の拡大が世界中で急拡大しているが、リチウム資源価格の高騰が顕在化しつつある。そこで、資源が豊富なナトリウムイオンを利用するナトリウムイオン電池が注目を集めている。しかし、一般的な電池用バインダーであるポリフッ化ビニリデン (PVdF) を使用して合剤電極を作成すると、特に負極のバインダーとして利用すると初回不可逆容量が非常に大きく、電池として実用的な利用を考える上での課題として知られていた。

本研究では、これらの問題点の解決を目的として、接着性の高いポリビニルアルコール (PVA) を主鎖に用い、各種モノマーをグラフト重合した分岐構造を有する高分子を合成し電気化学特性を評価した。各種 PAN 系高分子を用いて作製した電極特性の比較により、ナトリウムイオン電池用バインダーとして求められる因子について検討を行った。

2．実験

負極活物質 (AM) として P2 型層状構造の $Na_{2/3}Cr_{1/3}Mg_{1/6}Ti_{1/2}O_2$、[1] 導電剤に AB (HS-100, Denka)、バインダーに PVdF(#1100、Kureha)、PAN 系バインダーとして PVA に耐酸化性の高いアクリロニトリル (AN) をグラフト重合した PVA-g-PAN (PAN/PVA = 80/20 in mol%)、[1] さらに、グラフト鎖を一部架橋した HVL-6 などの高分子をバインダーとして用いた。活物質比率はそれぞれ、AM : AB : PVdF = 90 : 5 : 10、AM : AB : PVA-g-PAN = AM : AB : HVL-6 = 90 : 5 : 5 とした。得られた合剤電極を用いて、二極式電気化学セルを作製し、各種の電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

Figure 1 に各種のバインダーを用いて作製した、P2 型 $Na_{2/3}Cr_{1/3}Mg_{1/6}Ti_{1/2}O_2$ 合剤電極の定電流充放電試験を行った結果を示す。Fig. 1 より、分岐構造を有するバインダーを用いた電極は、初回充放電サイクルのクーロン効率が向上することが確認された。特に PVA-g-PAN では初回不可逆容量がかなり低減することが確認された。不可逆容量は若干大きいものの、HVL-6 を用いて作製した合剤電極は活物質の結着力がこれらのバインダーの中で最も強いことも確認された。このような高い結着力は、長期サイクル試験において、高い容量維持率に繋がることが期待できる。

当日はこれらの結果に加え、各種キャラクタリゼーションを行った結果を元に、PAN 系バインダーがナトリウムイオン電池用 Ti 系負極材料の電気化学特性に影響する因子について議論する。

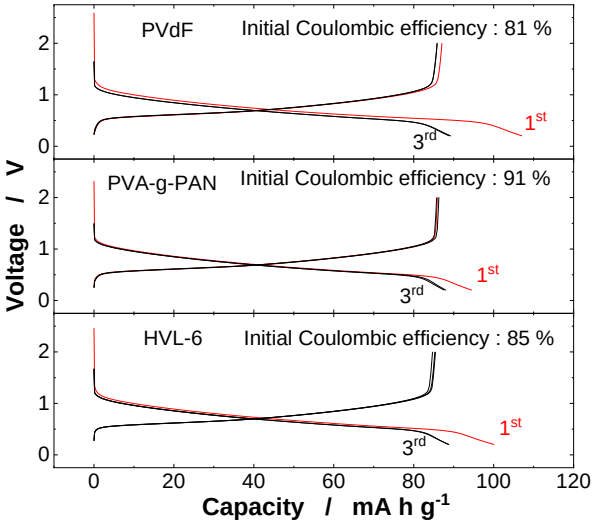


Fig. 1. Comparison of electrode performance of P2 $Na_{2/3}Cr_{1/3}Mg_{1/6}Ti_{1/2}O_2$ composite electrodes with different binders at room temperature in the voltage range of 0.2 – 2.0 V at a rate of 10 mA g^{-1}

(1) R. Umezawa *et al.* and N. Yabuuchi, *Chemical Communications*, **50**, 3677 (2021).
(2) S. Tanaka *et al.* and N. Yabuuchi, *Journal of Power Sources*, **358**, 121 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E18

Na 伝導性高分子固体電解質のイオン伝導・全固体電池に及ぼす分子構造の影響

○阿部 遼，大竹 祐衣，金井 大和，平岡 紘次，関 志朗 （工学院大学）

Effect of Molecular Structure on Ionic Conduction and Battery Perfomances of Na-Conducting Polymer Solid Electrolytes

Ryo Abe, Yui Otake, Yamato Kanai, Koji Hiraoka and Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

１．目的

Li イオン電池の需要増加に伴い、地殻存在度が高く資源性に優れる Na を用いた Na 系二次電池の実現が期待されている。中でも、安全性向上のため難燃性、難揮発性の固体電解質を適用した全固体 Na 電池が精力的に研究されている。高分子固体電解質は柔軟性に優れ、高いセル設計の自由度や電極/電解質の界面形成能を有する。一方、室温で約 10^{-5} Scm^{-1} の低いイオン伝導度(σ)を示し、向上が求められるが、σは主鎖より運動性の高い分岐側鎖の導入に伴う向上が報告されている [1]。本研究では分子構造がイオン伝導機構へ及ぼす影響の調査のため、分岐側鎖を導入した Na 伝導性高分子固体電解質を作製し、その熱物性及びイオン伝導性を評価した。更に、高分子固体電解質の Na 金属との界面安定性及び Na イオン輸送特性を評価し、全固体 Na 電池への適用を試みた。

２．実験

高分子固体電解質はポリエーテル系高分子として三官能マクロモノマーの P(EO/PO)=8/2、分岐側鎖として末端反応基や分子量の異なる単官能モノマーの PEO（アリル基、アクリレート基、分子量：550, 1500）、金属塩の $NaN(SO_2CF_3)_2$ を Na カチオンとエーテル O 比が[Na]/[O]=0.1 となるよう調製し、光重合開始剤の 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon を添加し、攪拌後 5 分間の UV 照射により作製した。電解質の主鎖（P(EO/PO)）と分岐側鎖（PEO）の重量割合及び分岐側鎖種をそれぞれ変化させたサンプルを作製した。以下、高分子の重量割合を(10-x)P(EO/PO): xPEO(x=0, 2, 4, 6, 8)と表記する。作製したサンプルは熱重量分析(TG-DTA)及び示差走査熱量分析(DSC)で熱物性、AC インピーダンス法でσをそれぞれ評価した。また、[Na|固体電解質|Na]対称セルを 60ºC に保持し、一定時間毎の AC インピーダンス測定により、Na 金属/電解質の界面抵抗(R_i)の経時依存性を調査した。R_i が一定値を示した後、インピーダンススペクトルを低周波数域まで測定し、拡散抵抗より Na イオン輸率を求めた。正極に硫黄変性ポリアクリロニトリル、負極に Na 金属を用いた全固体型 Na-S 電池を作製し、60ºC で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に P(EO/PO)/PEO の重量割合及び分岐側鎖種を変化させた固体電解質の DSC 曲線を示す。アクリレート基を有する分岐側鎖種において、x=0~6 の範囲でガラス転移温度(T_g)の顕著な差は確認されなかった。x=8 では T_g が約 20 K 低下し、固体電解質中の分子構造が変化していると考えられる。一方、アリル基を有する分岐側鎖の導入により T_g は著しく低下した。従って、分岐側鎖の化学構造及び組成の変化により、高分子中の自由体積及び過渡的な架橋密度が変化したと考えられる。Fig.2 に作成した固体電解質のσの温度依存性を示す。アクリレート基を有する分岐側鎖の導入によるσの顕著な変化は確認されず、x=8 で最も低い値を示した。T_g の低下が確認されているが、エーテル O に配位する Na 数が減少し、キャリア密度の低下に伴いσが低下した可能性が考えられる。アリル基を有する分岐側鎖の導入により、σは著しく上昇した。アリル基はアクリレート基より重合反応性が低く、未重合の分岐側鎖種の存在が考えられ、これが T_g の低下及びσの向上に寄与した可能性がある。当日は、[Na|固体電解質|Na]対称セルの界面特性及び Na イオン輸率、全固体 Na 電池の充放電試験結果を併せて報告する。

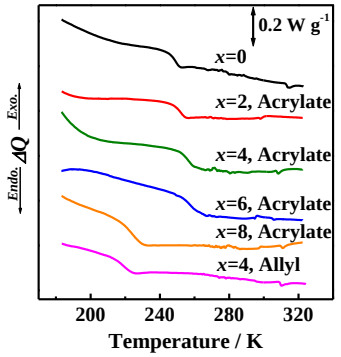


Fig.1 DSC profiles of solid polymer electrolyte.

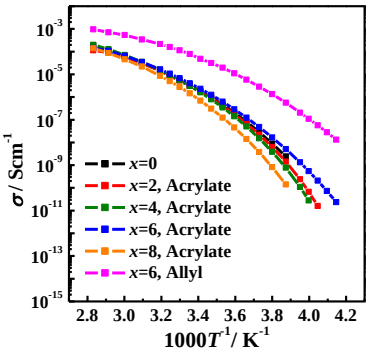


Fig.2 Temperature dependence on ionic conductivity.

(1) A. Nishimoto, et., al., *Macromolecules*, **32**, 1541-1548 (1999).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E19

無機酸化物を被覆した正極活物質による全固体 Na 電池の正極/固体電解質界面の劣化抑制効果

○市川 貴陽[1]，大竹 祐衣[1]，平岡 紘次[1]，小林 剛[2]，関 志朗[1]，（工学院大[1]，電力中央研究所[2]）

Effect of suppressing degradation of the positive electrode / solid electrolyte interface in the all-solid-state Na batteries by the positive electrode active material coated with the inorganic oxide material

Takaaki Ichikawa,[1] Yui Otake,[1] Koji Hiraoka,[1] Takeshi Kobayashi[2] and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.,[1] Central Research Institute of Electric Power Industry[2])

1．目的

近年、安全性・資源性に優れる全固体型 Na 電池が次世代型蓄電池の一候補として注目されている。中でも、高分子固体電解質を用いた全固体電池は充放電の繰り返しに伴い高電位において正極/電解質界面が劣化しセル抵抗が増大するが、無機酸化物を被覆した正極の適用により界面劣化が抑制されるとされ、全固体 Na 電池の高性能化が期待される [1]。本研究では全固体 Na 電池の正極/電解質界面の劣化抑制のため、Na_3PO_4 や $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ を正極活物質表面に被覆し、その効果を充放電試験及び AC インピーダンス法により評価した。

2．実験

電解質塩の NaTFSA をポリエーテル系高分子モノマーの P(EO/PO) (EO:PO=8:2)に[Na]/[O]=0.1 となるように調製し、光架橋開始剤の DMPA を加えた。得られた溶液をガラス板に 0.1 mm の厚さになるようキャストし、5 分間の UV 照射により高分子固体電解質を作製した。更に、電解質のイオン伝導性向上のため、高分子主鎖中に自由末端鎖を導入したものを用いた。活物質の $NaCoO_2$ (NCO)、導電助剤のアセチレンブラック、結着剤の P(EO/MEEGE)-NaTFSA を 82:5:13 の重量割合となるよう混合し正極スラリーを作製した。被覆する無機酸化物の Na_3PO_4 及び $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ は活物質に対して 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%の割合となるよう其々調製した。作製したスラリーを Al 集電体上に 50 μm で塗布し、Φ16 mm で打ち抜き・圧着を行い正極シートとした。[Na|高分子固体電解質|NCO]電池を作製し、60ºC 又は 85ºC で 24 時間又は 48 時間のアニールを行った。作製した電池は定電流充放電試験及び AC インピーダンス法により電池特性、正極/電解質の界面抵抗の評価をそれぞれ行った。

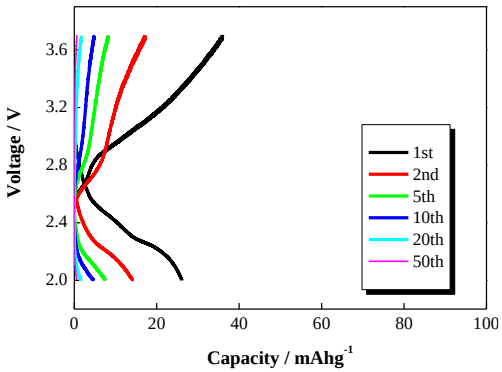


Fig. 1 Charge / discharge curves of [Na|P(EO/PO)-NaTFSA|NCO] cell without Na_3PO_4.

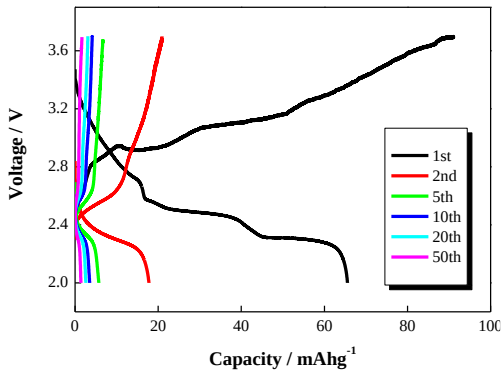


Fig. 2 Charge / discharge curves of [Na|P(EO/PO)-NaTFSA|NCO] cell with Na_3PO_4.

3．結果および考察

Fig. 1 に 60ºC における Na_3PO_4 を被覆していない正極を用いた電池の充放電曲線を示す。初期放電容量は理論容量の約 22%にあたる 26 $mAhg^{-1}$ であり十分な容量を得られなかった。Fig. 2 に Na_3PO_4 を 5wt%被覆した正極を用いた電池の充放電曲線を示す。Na_3PO_4 の被覆により、初期放電容量は 65.6 $mAhg^{-1}$ に向上した。更に充放電に伴う分極の低下により、NCO の結晶構造変化に伴う多段のプラトーが明確に確認された。これは正極活物質の被覆による、正極/電解質の界面抵抗の上昇の抑制や正極内部の良好な導伝経路の形成に起因すると考えられる。一方、5wt%の被覆量では電池のサイクル特性自身に与える効果は少ない傾向が見られた。当日は、Na_3PO_4 及び $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ の被覆量による全固体 Na 電池の充放電挙動、サイクル特性、AC インピーダンス法を用いた抵抗評価の結果を併せて報告する。

(1) S. Seki, et.al ., *J. Electrochem. Soc.*, **153** (6) A1073-A1076 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション22(一般講演/学生講演)

座長:沓澤 大(（一財）電力中央研究所)

2022年3月17日(木) 15:30 ～ 16:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E20(一般講演)] グライム系電解液に適合する Naイオン電池正極用 Al_2O_3コート層状酸化物の合成

○前島 捷人[1]、時田 祐輔[1]、久保田 圭[1]、保坂 知宙[1,2]、多々良 涼一[1,2]、ギョクタシュ ムスタファ[3]、アーデルヘルム フィリップ[3]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB、3. ベルリン・フンボルト大学）

15:30 ～ 15:45

[3E21(学生講演)] P’2型 Na層状酸化物系正極材料の電気化学特性に影響する因子の検討

○清水 航介[1]、藪内 直明[1,2] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）

15:45 ～ 16:00

[3E22(一般講演)] ハロゲン含有プルシアンブルー類似体の沈殿合成とナトリウムおよびカリウム電池特性

○星 悠樹[1]、保坂 知宙[1,2]、多々良 涼一[1,2]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

3E20

グライム系電解液に適合する Na イオン電池正極用 Al_2O_3 コート層状酸化物の合成

○前島 捷人[1], 時田 祐輔[1], 久保田 圭[1,2], 保坂 知宙[1,2], 多々良 涼一[1,2], ムスタファ ギョクタシュ[3], フィリップ アーデルヘルム[3], 駒場 慎一[1,2]（東京理科大学[1], 京都大学 ESICB[2], ベルリン・フンボルト大学[3]）

Synthesis of Al_2O_3-coated layered oxide cathode for Na-ion battery with glyme-based electrolytes

Hayato Maejima,[1] Yusuke Tokita,[1] Kei Kubota,[1,2] Tomooki Hosaka,[1,2] Ryoichi Tatara,[1,2] Mustafa Goktas,[3] Philipp Adelhelm,[3] and Shinichi Komaba[1,2]

(Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2], Humboldt Univ. Berlin[3])

１．目的　Na イオン電池は次世代電池として期待されているが、炭酸エステル系電解液中では黒鉛電極は電気化学的活性が低く、二次電池には不適とされてきた[1,2]。一方、連名者である Adelhelm らは、グライム系電解液において黒鉛への Na グライム溶媒分子の共挿入反応の低電位電極活性を見出した[3]。しかし、Al 箔を用いた LSV の結果から、グライム系電解液は酸化耐性が低く、約 3.5 V 以上の高電圧作動時の正極上でアノード分解することがわかっている。[4] そこで、本研究では我々が開発した正極材料 O3 型 $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$[5] に対して Al_2O_3 コーティングを施し、グライム系電解液を用いた系においても高電圧下で作動する正極材料の合成を目指した。

２．実験

$Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ (以降、Non-coat 体と表記する) は、Na_2CO_3、$Ni(OH)_2$、Mn_2O_3、Fe_2O_3、TiO_2 を出発物質とし、大気雰囲気下にて 875 °C で 24 時間焼成して合成した。また、Al_2O_3-$Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ (以降、Al_2O_3-coat 体)は過去の報告[6]を参考にゾルゲル法により合成した。充放電試験には、合成した試料を活物質とした合剤電極(活物質：導電剤：結着剤 = 8:1:1 w/w)を正極に、金属 Na を負極に、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / ジグライムを用いたコインセルを使用した。電圧範囲は 2.3-3.8 V とした。また、全電池では、2800 度で合成した人造黒鉛[7]を活物質とした合剤電極(活物質：導電剤：結着剤 = 8:1:1 w/w)を負極に使用し、電圧範囲は 1.0-3.5 V とした。

３．結果および考察

Figure 1a に合成した試料の X 線回折図形を示す。主な回折線は空間群 *R*-3*m* で帰属でき、両試料とも O3 型相であることを確認した。次に両試料のハーフセルのサイクル特性を比較すると(Figure 1b)、Al_2O_3-coat 体は Non-coat 体と比較して初回放電容量の低下がみられたものの、50 サイクル後の容量維持率は 91%と大きく改善した。また、正極に Al_2O_3-coat 体、負極に黒鉛を用いた全電池の充放電試験の結果を Figure 1c に示す。50 サイクル後の容量維持率 86%、初回放電容量は 89 mAh g^{-1} であり、Al_2O_3-coat 体は全電池においても高い電池容量とサイクル特性を示すことを確かめた。また、50 サイクル後のクーロン効率は 98%と高い値であり、上限電圧 3.5 V の高電圧下においても作動可能であることが示唆された。講演では充放電後の電解液の成分分析の結果から、Al_2O_3 コーティングが電解液分解に及ぼす影響について議論する。

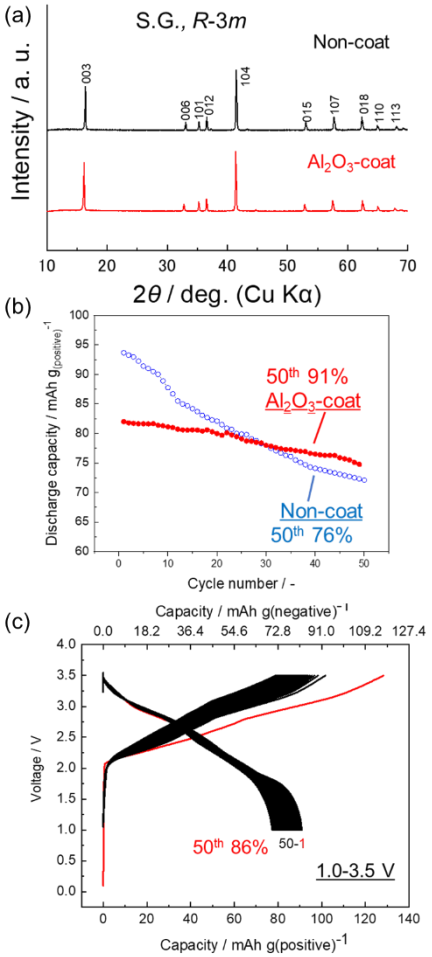


Figure 1 (a) XRD patterns and (b) variation in discharge capacities of Na cells for $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ (Non-coat) and Al_2O_3-coated $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ (Al_2O_3-coat). (c) Charge-discharge curves of Al_2O_3-coated $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ // graphite full cell.

参考文献

[1] P. Ge and M. Fouletier, *Solid State Ionics*, **28**, 1172 (1988).
[2] K. Kubota, S. Komaba, *et.al., Chem Rec.*, **18**, 459 (2018).
[3] B. Jache and P. Adelhelm, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10169 (2014).
[4] Y. Tokita, S. Komaba, *et.al.,* 電気化学会第 87 回大会, 1I24, (2020).
[5] S. Komaba, *Chem. Lett.*, **49**(12), 1507 (2020).
[6] A. Yano, Z. Ogumi, *et.al., J. Electrochem. Soc.*, **164**, A6116 (2017).
[7] T. Saito, S. Komaba, *et.al.,* 第 46 回炭素材料学会, 1A03 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E21

P'2 型 Na 層状酸化物系正極材料の電気化学特性に影響する因子の検討

○清水 航介[1]、藪内 直明[1,2]（1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）

Factors Affecting the Electrochemical Properties of P'2-type Sodium Containing Layered Oxides

Kosuke Shimizu[1] and Naoaki Yabuuchi[1,2] (1. Yokohama National University, 2. Kyoto University, ESICB)

1．目的

現在、ナトリウムイオン蓄電池用の正極材料として、地殻埋蔵量が豊富な Mn を用いた Mn 系層状材料の研究が盛んに行われている。Mn 系層状材料のうち P2 相が歪んだ構造をとる P'2 相は、充放電時に多段階的な複雑な相変化を伴うことで反応が進行することが知られている。[1] これらの相変化は長期サイクル特性に影響することから、本研究では、Mn を各金属イオン (*Me* = Fe, Ti, Mg) で一部置換した P2 型 Mn 系層状酸化物の合成を行い、これらの元素置換が結晶構造と電気化学特性に影響する因子について詳細な検討を行った。

2．実験

試料は Na_2CO_3 と Mn_2O_3, Fe_2O_3, TiO_2, $Mg(OH)_2$ を原料として、300 rpm, 5 h で湿式ボールミルを行った。その後、ペレットに成形し、空気中で 1050 ºC で 6 h 焼成したのち、室温まで急冷却することで試料を合成した。得られた試料の結晶構造解析は粉末 X 線回折測定、粒子形態の観察は走査型電子顕微鏡を用いて行った。さらに、二極式電気化学セルを作製し、定電流充放電試験などにより、これらの試料の電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

Figure 1 に合成した $Na_{0.67}MnO_2$, $Na_{0.67}Mn_{0.89}Fe_{0.11}O_2$, $Na_{0.67}Mn_{0.89}Ti_{0.11}O_2$, $Na_{0.67}Mn_{0.89}Mg_{0.11}O_2$ の X 線回折図形を示す。Fig. 1 より、Fe, Ti をそれぞれ置換した材料は歪んだ P'2 型、Mg を置換した材料は歪んでいない P2 型の層状酸化物であることが確認された。Figure 2 にこれら試料の定電流充放電試験の結果を示す。Figure 2 より Fe, Ti をそれぞれ置換した材料は充放電時の相変化が抑制されたが、サイクル特性の向上は確認されなかった。一方、Mg を置換した材料は初回充放電容量が小さくなるものの、30 サイクル後の容量維持率は 96%であり、サイクル特性が大幅に向上することが確認された。当日はこれらの結果に加え、Na 含有層状酸化物系材料の電気化学特性に影響する各種因子について詳細に議論する。

(1) S. Kumakura, Y. Tahara, K. Kubota, K. Chihara, and S. Komaba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12760 (2016).

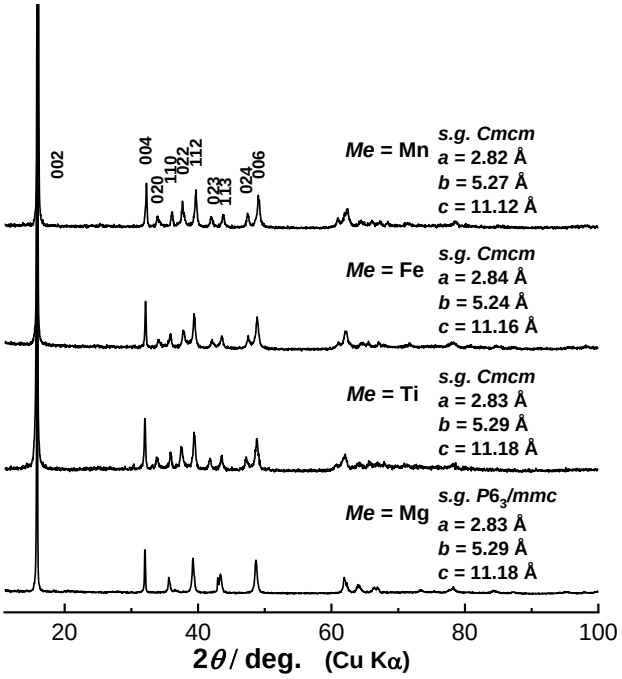


Fig 1. XRD pattern of $Na_{0.67}Mn_{0.89}Me_{0.11}O_2$ (*Me* = Mn, Fe, Ti, and Mg)

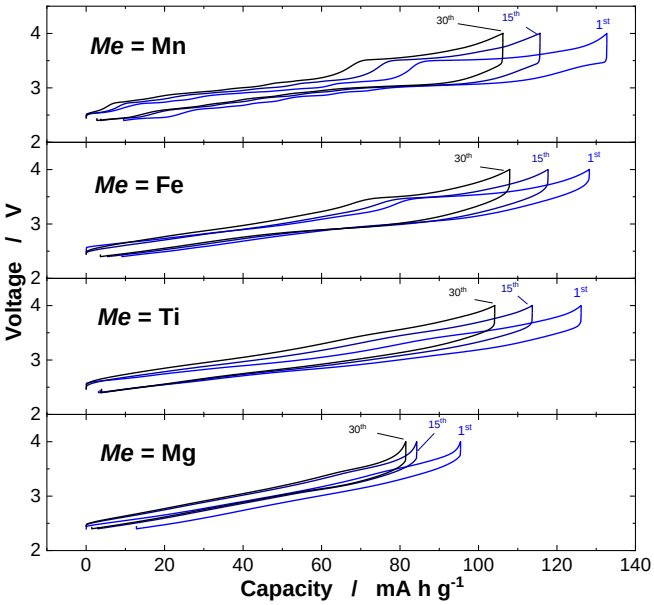


Fig. 2. Charge/discharge curves of $Na_{0.67}Mn_{0.89}Me_{0.11}O_2$ (*Me* = Mn, Fe, Ti, and Mg) at a rate of 10 mA g^{-1} in the voltage range of 2.4 – 4.0 V.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E22

ハロゲン含有プルシアンブルー類似体の沈殿合成とナトリウムおよびカリウム電池特性

○星悠樹[1]，保坂知宙[1,2]，多々良涼一[1,2]，駒場慎一[1,2]（東京理科大[1]，京大 ESICB[2]）

Precipitation Synthesis and Electrochemical Performance of Halogen-Containing Prussian Blue Analogues for Sodium and Potassium Ion Batteries

Yuki Hoshi,[1] Tomooki Hosaka,[1,2] Ryoichi Tatara,[1,2] and Shinichi Komaba[1,2] (Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB, Kyoto Univ.[2])

1．目的

近年，次世代二次電池として，Na イオン，K イオン二次電池が注目されている[1]．プルシアンブルー類似体 (PBA) は，それらの正極材料として有望視されている．我々は，$K_xMn[Fe(CN)_6]_{1-y}\square_y$ (KMnHCF, □は $[Fe(CN)_6]^{4-}$アニオン空孔)において，$[Fe(CN)_6]^{4-}$欠陥を含まない PBA と比較して，欠陥を含む PBA では K^+イオン拡散が速いことを報告している[2]．しかし，アニオン空孔の多い PBA においては電荷補償によりカリウム量が減少することが課題である．本研究では，ハロゲン化物イオンを含む溶液中での沈殿合成により，PBA 格子中へハロゲン化物イオンを導入することでナトリウムおよびカリウム量の多い PBA の合成を試み，その電気化学特性を調査した．

2．実験

NaMnHCF はキレート剤を用いた溶液沈殿法によって合成した[2]．また，反応溶液に高濃度の LiCl または LiBr を用いてハロゲン含有試料 (NaMnHCF-Cl, NaMnHCF-Br) を合成した．さらに，得られた NaMnHCF をハロゲン化カリウム水溶液に加えて攪拌することで，イオン交換により KMnHCF (KMnHCF-Cl, KMnHCF-Br) を合成した．すべての試料は 150 °C で真空乾燥して活物質とした．得られた活物質，導電材 (KB) およびバインダー(PVdF)を 7:2:1 の重量比で混合し，Al 箔に塗布した合材電極を作用極，金属 Na 箔を対極としたコインセルを作製し，定電流充放電試験により Na 電池特性を評価した．

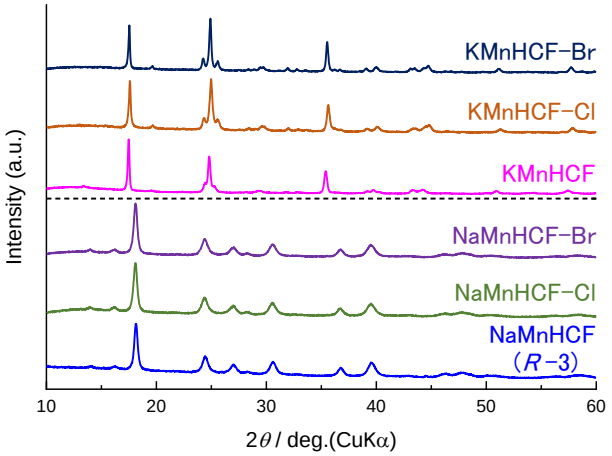


Fig. 1 XRD patterns of NaMnHCF-Cl, NaMnHCF-Br, KMnHCF-Cl and KMnHCF-Br.

3．結果および考察

合成した試料の X 線回折図形を Fig. 1 に示す．NaMnHCF-Cl，NaMnHCF-Br の回折線は菱面体晶系空間群 *R*-3 で帰属可能であり，NaMnHCF と概ね一致した．同様に KMnHCF，KMnHCF-Cl，KMnHCF-Br の回折線は単斜晶系空間群 $P2_1/n$ に帰属可能であり、イオン交換法により KMnHCF が合成できたことを確認した．また，原子吸光分析と熱重量分析から，NaMnHCF，NaMnHCF-Cl，NaMnHCF-Br の組成は，それぞれ $Na_{1.46}Mn[Fe(CN)_6]_{0.83}\cdot 2.2H_2O$，$Na_{1.88}Mn[Fe(CN)_6]_{0.93}\cdot 2.1H_2O$，$Na_{2.28}Mn[Fe(CN)_6]_{0.92}\cdot 2.2H_2O$ と推定された．ここで NaMnHCF-Cl と-Br の Na 量は，全ての遷移金属が 2 価と仮定した場合の Na 量の計算値と比べて組成式当たりそれぞれ 0.16，0.60 モルの Na が過剰であった．これは，ハロゲン化物イオンが格子内に含まれることで Na 量が増加したためと考えられる．Fig. 2 に各 NaMnHCF の疑似開回路電圧 (QOCV) 曲線を示す．NaMnHCF-Cl および NaMnHCF-Br は NaMnHCF よりも大きな放電容量を示した．これは，NaMnHCF に比べ，NaMnHCF-Cl および NaMnHCF-Br 中の Na 量が多いためと考えられる．講演ではハロゲン含有 KMnHCF の K 電池特性についても議論する．

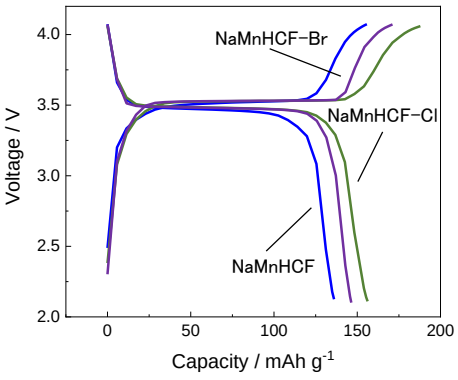


Fig. 2 QOCV curves of NaMnHCF, NaMnHCF-Cl and NaMnHCF-Br in K cell.

(1) T. Hosaka, S. Komaba, *et al., Chem. Rev.*, **120** 6358 (2020).
(2) T. Hosaka, S. Komaba, *et al., ChemSusChem*, **14**, 1166–1175 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション23(一般講演/学生講演)

座長:宮原 雄人(京都大学)

2022年3月17日(木) 16:30 〜 17:15 S8-1 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3E23(一般講演)] カリウム含有バナジウムフッ化物の合成とカリウム電池正極特性

○眞柄 和史[1]、保坂 知宙[1,2]、ペトラ ラメッシュ[1]、平山 拓海[1]、石川 貴博[1]、多々良 涼一[1,2]、久保田 圭[1,2]、駒場 慎一[1,2] （1. 東京理科大学、2. 京都大学 ESICB）

16:30 〜 16:45

[3E24(学生講演)] Potassium storage behavior of graphite negative electrode in FSA-based ionic liquid electrolyte

○ヤダヴ アリシャ[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

16:45 〜 17:00

[3E25(学生講演)] K[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA]イオン液体中におけるグラファイト負極の充放電挙動

○小林 大展[1]、ヤダヴ アリシャ[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

3E23

カリウム含有バナジウムフッ化物の合成とカリウム電池正極特性

○眞柄　和史[1]，保坂　知宙[1,2]，ペトラ　ラメッシュ[1]，平山　拓海[1]，石川　貴博[1]，多々良　涼一[1,2]，
久保田　圭[1,2]，駒場　慎一[1,2]（東京理科大[1]，京大 ESICB[2]）

Synthesis and Electrochemical Properties of Potassium Vanadium Fluorides for Potassium-Ion Batteries

Kazushi Magara,[1] Tomooki Hosaka,[1,2] Ramesh Kumar Petla,[1] Takumi Hirayama,[1] Takahiro Ishikawa,[1] Ryoichi Tatara,[1,2] Kei Kubota,[1,2] and Shinichi Komaba[1,2] (Tokyo Univ. Sci.,[1] ESICB-Kyoto Univ.[2])

１．目的

近年、高電圧作動が可能な次世代二次電池として、カリウムイオン電池が注目されている[1]。我々は、$KVPO_4F$ への K^+イオン脱挿入反応が 4 V vs. K^+/K を超える高電位で進行することを報告[2]しており、この高電位作動は PO_4^{3-}と F^-の誘起効果に由来する。しかし、一般にポリアニオン化合物はレドックス不活性なアニオンが占める質量分率が大きいため高容量化が難しい。そこで、高電位作動かつ高容量を示す可能性のあるカリウム含有バナジウムフッ化物に着目した。本研究では、カリウムイオン電池用正極材料として K_3VF_6 および $K_5V_3F_{14}$ を合成し、K 脱挿入に伴う構造変化や V の価数変化を調査した。

２．実験

K_3VF_6および$K_5V_3F_{14}$は、化学量論比の KF および VF_3とそれぞれ 10, 15 wt%のケッチェンブラック (KB) を混合後メカノケミカル法または固相法により合成した。K_3VF_6 はボールミルを用いたメカノケミカル法で合成後、焼成することで結晶性を高め、$K_5V_3F_{14}$ は手混ぜ混合後、焼成することで合成した。なお、焼成はどちらもアルゴン気流中で行った。それぞれ得られた合成試料を電極活物質として、導電材 (KB) および 結着剤 (PVdF) を 8 : 1 : 1 の重量比で混合し、Al 箔へ塗布した合剤電極を作用極に、金属 K 箔を対極とし、電解液に 1.0 mol dm^{-3} KPF_6/EC : PC (= 1 : 1 v/v) を用いて作製したコインセルを評価した。

３．結果および考察

得られた試料の X 線回折図形を Fig. 1(a)に示す。K_3VF_6 の回折図形において、試料の回折線の位置と強度比が既報の正方晶系 K_3VF_6 [3] と概ね一致した。また、$K_5V_3F_{14}$ 試料の主要な回折線は正方晶系 $K_5V_3F_{14}$ のシミュレーション図形と一致した。以上より、正方晶系の K_3VF_6 および $K_5V_3F_{14}$ が合成できたことを確認した。

K_3VF_6 および $K_5V_3F_{14}$ の充放電曲線を Fig. 1(b)に示す。K_3VF_6 では、放電時に約 3.7 V で電位平坦部が見られた。初回放電容量は約 95 mAh g^{-1} であり、この容量は 1 電子反応分の容量 95 mAh g^{-1} に相当するため、$V^{3/4+}$ の可逆レドックス反応に伴い 1 モルの K^+イオンの脱挿入が進行したと考えられる。一方、$K_5V_3F_{14}$ は充電過程の約 4.0 V に短い電位平坦部を示したが、放電過程では電位平坦部が見られなかった。また、初回放電容量は K_3VF_6 に比べると小さい値を示した。講演では K_3VF_6 を中心に、K 脱挿入過程における構造変化および V の価数変化についても議論する。

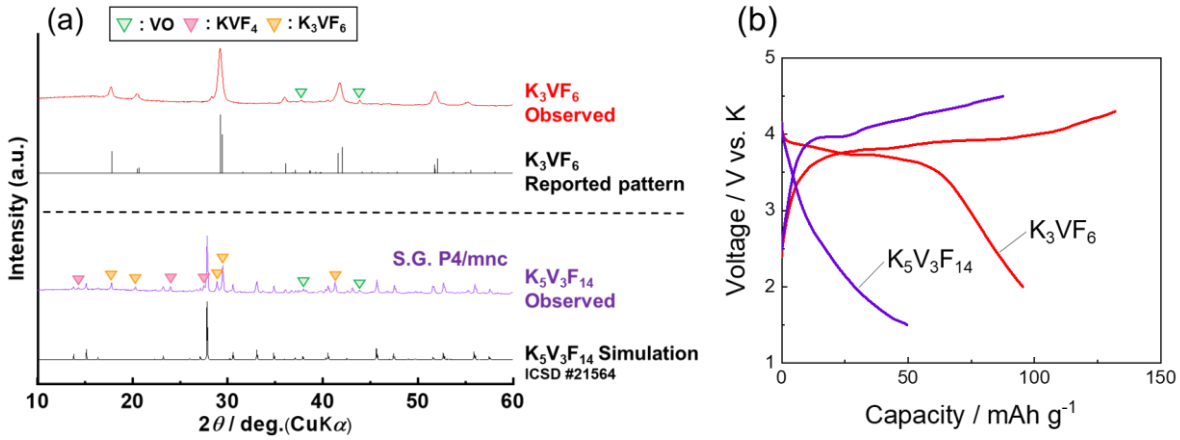


Figure 1. (a) XRD patterns and (b) first charge/discharge curves of K_3VF_6 and $K_5V_3F_{14}$ electrodes in K cells.

1) T. Hosaka, S. Komaba, *et al.*, *Chem. Rev.*, **120** 6358 (2020)
2) K. Chihara, S. Komaba *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 5208 (2017).
3) K. Koyama, K. Terawaki *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2311 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E24

Potassium storage behavior of graphite negative electrode in FSA-based ionic liquid electrolyte

Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1. Introduction

Li-ion batteries (LIBs) available in the market today have two major issues: first, the depleting and localized Li and Co resources, which might lead to higher costs in the future; and second, the risk of fire due to the utilization of organic solvent electrolytes. K-ion batteries (KIBs) using ionic liquid (IL) electrolytes are regarded as potential candidates for next-generation batteries because of abundant K resources and the safety of IL electrolytes [1,2]. In this study, we focused on potassium storage behavior of graphite negative electrode for KIBs using K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] IL electrolyte (molar fraction: x(K[FSA]) = 0.20; FSA = bis(fluorosulfonyl)amide; C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) [2,3].

2. Experimental

Graphite composite electrode was prepared by mixing commercially available graphite powder and sodium carboxyl methylcellulose in a weight ratio of 90:10. The electrolyte was prepared by mixing [C_3C_1pyrr][FSA] and K[FSA] at the compositions of x(K[FSA]) = 0.20 (x(K[FSA]): molar fractions of K[FSA]), commensurate with the K[FSA] molar concentration of ca. 1 mol dm^{-3}. Charge–discharge tests were conducted by two-electrode coin cells composed of graphite working electrode and potassium metal counter electrode. Preparation of electrolytes, and fabrication of cells was performed under argon atmosphere. The capacity values are expressed as those based on the weight of graphite.

3. Results and discussion

Fig. 1a shows the initial charge–discharge curves of a K/graphite half-cell using the IL electrolyte of K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(K[FSA]) = 0.20) measured at a constant current rate of 0.05C (0.05C = 13.95 mA g^{-1}) at 313 K. The cell exhibited a capacity of 297 mAh g^{-1} for the 1st charge process. Subsequently, a discharge capacity of 256 mAh g^{-1} was obtained for the discharge process with a resultant Coulombic efficiency of 86.2%.

Fig. 1b displays the *ex-situ* X-ray diffraction (XRD) patterns during the 1st charge process measured at selective states of charge. The pristine graphite electrode shows a single diffraction peak at 2θ = 26.6° (θ = diffraction angle). Upon charging to point 1, three broad peaks appear, suggestive of various stage K-GICs formation. A pair of peaks at 24.7° and 27.7° correspond to stage-8 K-GIC. The graphite peak broadens and decreases in intensity, which might be attributed to the formation of dilute stage of K-GICs. After charging to point 2, two peaks at 23.8° and 28.5° were obtained, which correspond to stage-5 KIC based on the d values. At point 3, the peak positions remain same although there is an increase in the peak intensity. Upon further potassiation, at point 4 and 5, two peaks at 22.2° and 29.7° appear, indicating the formation of stage-3 K-GIC. Further XRD results will be presented at the meeting.

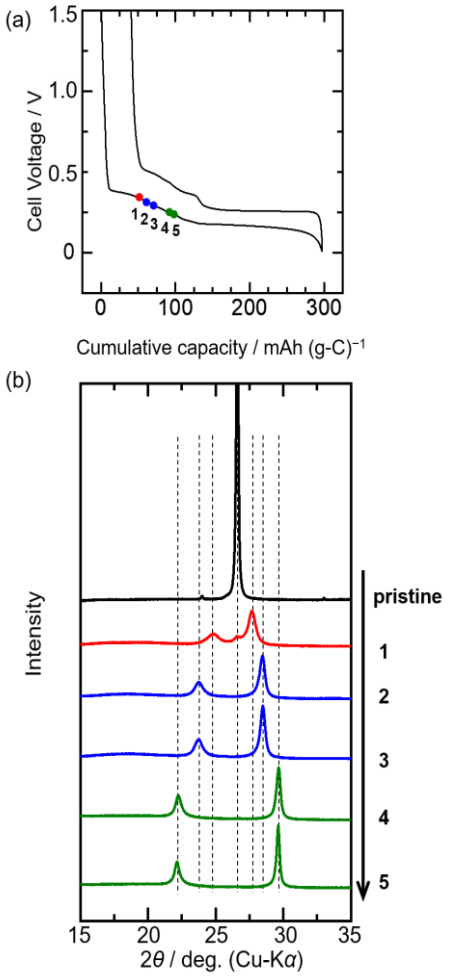


Fig. 1 (a) Initial charge–discharge curves of a K/graphite cell using the IL electrolyte of K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(K[FSA]) = 0.20) at a rate of 0.05C at 313 K. (b) XRD patterns of the graphite electrodes measured at different states of charge. The number of the points in charge–discharge curves corresponds to those in the XRD patterns.

References

[1] M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 7190–7239.
[2] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 18450–18458.
[3] T. Yamamoto, T. Nohira, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 2538–2541.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3E25

K[FTA]–[C4C1pyrr][FTA]イオン液体中におけるグラファイト負極の充放電挙動

○小林大展、ヤダヴ アリシャ、山本貴之、野平俊之（京都大学）

Charge–discharge behavior of graphite negative electrode in K[FTA]–[C4C1pyrr][FTA] ionic liquid electrolyte

Hironobu Kobayashi, Alisha Yadav, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

1．目的

再生可能エネルギーの普及に伴い、電気自動車用および定置用などの大型蓄電池の需要が高まっている。現在、小型電子機器用電源として広く用いられているリチウム二次電池は、有力な大型蓄電池の候補であるが、有機溶媒系電解液の可燃性、およびコバルトやリチウムの資源希少性・偏在性などの課題が存在する[1]。そこで、当研究室では、難燃性・難揮発性を有するイオン液体を電解液に、資源量が豊富なカリウムを電荷担体に用いたカリウム二次電池の開発を行っている[2–4]。本研究では、特に広い液相温度領域を有する FTA 系イオン液体(FTA = (fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide)に注目し[4]、K[FTA]–[C4C1pyrr][FTA]イオン液体 (C4C1pyrr = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium)中におけるグラファイト負極の充放電挙動を調べた。

2．実験

グラファイト電極は、グラファイト粉末(粒径 3 μm)と CMC (Sodium carboxymethyl cellulose)バインダーが重量比 90:10 となるように作製した。充放電試験は、電解液に K[FTA]–[C4C1pyrr][FTA] (モル分率 x(K[FTA]) = 0.20)を用いた K/graphite ハーフセル(2032 型コインセル)を構築し、温度 313 K および電圧範囲 0.005–1.500 V で行った。セルの構築はアルゴン雰囲気下で行った。また、充放電容量はグラファイトの重量あたりの値で表記した。

3．結果および考察

Fig. 1a に、K[FTA]–[C4C1pyrr][FTA]イオン液体を電解液に用いた K/graphite ハーフセルの 0.1C レートおよび 313 K における充放電曲線を示す。また、Fig. 1b に、サイクル数に対する容量およびクーロン効率の推移を示す。初回サイクルにおける充電および放電容量は、それぞれ 312 および 267 mAh g^{-1}、初回クーロン効率は 86%であった。この放電容量は、理論容量 279 mAh g^{-1} (KC_8 形成に対応)の 96%に相当し、高い活物質利用率が得られた。また、初回放電容量を基準にした 30 サイクル目の放電容量維持率は 98%であり、ほとんど容量の低下がみられなかった。ここで、各サイクルの充放電曲線を比較すると、初回充電時のみ 0.4–0.8 V の電圧範囲でスロープ領域が確認された。これはグラファイト上の不可逆的な SEI 被膜形成に由来するものと考えられる。2 サイクル目以降は、充放電曲線がほとんど重なっており、良好な充放電挙動を示した。

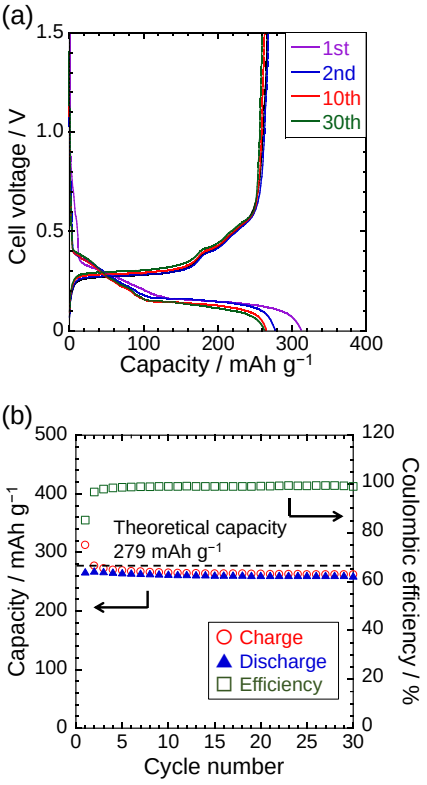


Fig. 1 (a) Charge–discharge curves and (b) cycling properties of a K/graphite half cell using K[FTA]–[C4C1pyrr][FTA] ionic liquid at 0.1C rate (= 27.9 mA g^{-1}) and 313 K.

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(JP18K14320, JP21K14718)および中部電気利用基礎研究振興財団の助成を受けて行われた。

参考文献

[1] R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, *Chem. Rec.*, **19** (2019) 758.
[2] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 18450.
[3] T. Yamamoto, T. Nohira, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 2538.
[4] T. Yamamoto, S. Nishijima, T. Nohira, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 8380.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1(一般講演)

座長:奈良　洋希（早稲田大学）

2022年3月15日(火) 08:45 〜 09:30 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F01(一般講演)] 機械学習を活用した二次電池の電気化学パラメータ推定技術 ―物性値を逆推定して性能を予測する二次電池モデリング技術―

○堀川 裕史[1]、吉永 典裕[1]、海野 航[1]、大西 敦郎[1]、八木 亮介[1] （1. 東芝研究開発センター）

08:45 〜　09:00

[1F02(一般講演)] リプル電流による LIBの劣化要因の解析

○平井 勢児[1]、西口 博人[1] （1. 三菱電機株式会社）

09:00 〜　09:15

[1F03(一般講演)] リチウムイオン二次電池における微小内部短絡の電圧挙動

○林 沙織[1]、志村 重輔[1] （1. 株式会社　村田製作所）

09:15 〜　09:30

©公益社団法人 電気化学会

1F01

機械学習を活用した二次電池の電気化学パラメータ推定技術
—物性値を逆推定して性能を予測する二次電池モデリング技術—

○堀川裕史[1]，吉永典裕[1]，海野航[1]，大西敦郎[1]，八木亮介[1]（東芝研究開発センター[1]）

Estimation of Electrochemical Parameters on LIB Using Machine Learning Algorism
- Electrochemical Model Development by Reverse Estimation of Physical Property -

Hirofumi Horikawa,[1] Norihiro Yoshinaga,[1] Wataru Uno,[1] Atsuro Onishi,[1] and Ryosuke Yagi[1]
(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation[1])

1．目的

二次電池の用途拡大に伴い電池性能を広い温度域・入出力域で予測することが求められている。二次電池を構成する材料の物性値をベースに Newman モデル[1]で性能を予測する電気化学シミュレーションでは、電池内部の状態を詳細に把握できるという特徴を有するが、モデル設計において電池を構成する活物質・電解液のすべての物性値を得る必要があるという課題があった。そこで本発表では活物質物性値の文献データを参照に、セルの少数のレート別試験・パルス評価試験と対応させることで物性を推定する手法について報告する。

2．実験およびシミュレーション

図1にモデルの開発フローを示す。評価にはLTO(チタン酸リチウム)/NCM811($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$)セルを用いた。文献値(NCM523 単極実験値)[2]を参照に、活物質の拡散係数、交換電流密度をそれぞれリチウム濃度の関数として定式化した。拡散係数は双曲線正接関数で、交換電流密度は双曲線正接関数もしくは二次関数としている。本セルで用いた LTO、NCM811 に対しても上記関数は適用可能と仮定し、関数の係数とアレニウスの式における活性化エネルギーを未知数とした。そして、上記未知数を含む関数を Newman モデルの商用シミュレータである GT-AutoLion™ に組み込んだ。

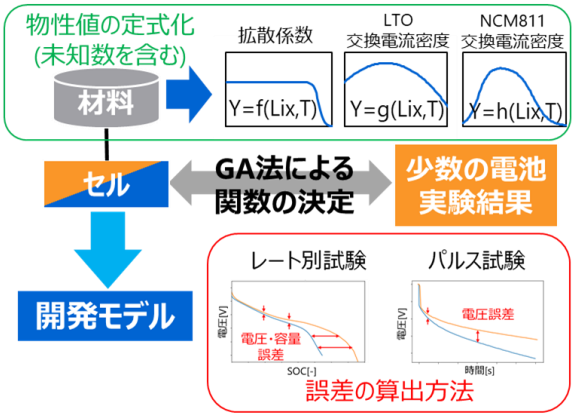


図1. 少数の実験結果から広範囲を予測できるモデル開発のイメージ

セルの応答評価実験では、各温度において 0.2C、3C のレート別試験、SOC=0.1、0.5、0.9 の 60 秒パルス試験の計 5 水準で充放電曲線を取得した。上記セル実験値と、推定結果との電圧誤差及び容量誤差(レート別試験のみ)が最小となるように、未知数を遺伝的アルゴリズム(GA 法)によって探索することにより式を決定した。

3．結果

25℃放電レート別試験についての結果を図 2(a)に示す。推定に用いた 3C のみならず、推定に用いていない 1C、5C でも精度良く予測可能となった。パルス試験における 0.2 秒抵抗値のシミュレーション結果(図 2(b))もレート別試験と同様に、推定に用いていない条件でも高精度で実験値を予測できた。充電試験及び他の温度条件でも本手法での予測検証を行い、二次電池を構成する物性値を測定することなく数点の実験データから高精度で電池の応答予測が可能となった。

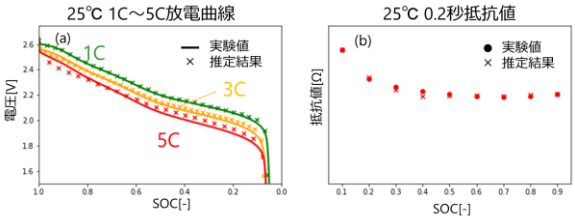


図2. (a)レート別試験の結果比較
(b)パルス試験の結果比較(0.2秒抵抗値)

1) M. Doyle and J. Newman . *J. Electrochem. Soc*, **143**, 1890 (1996)
2) A. Verma *et al.*, *J. Electrochemical Soc*, **164**, A3380 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F02

リプル電流による LIB の劣化要因の解析

〇平井勢児，西口博人（三菱電機）

Analysis of degradation factors of lithium ion batteries due to ripple current

Seiji Hirai, Hiroto Nishiguchi, (Mitsubishi Electric Corp.)

１．目的

リチウムイオン電池(以下、LIB)と電力変換器を接続した機器では、LIB に流れるリプル電流を低減するため、フィルタが用いられている。しかし、リプル電流が LIB に及ぼす劣化への影響は不明確なため、過剰なフィルタが選定され、基板コストが増大する可能性があった。これまでに、リプル電流を模擬した正弦波電流により上限電圧を超過する場合に LIB の容量の低下、抵抗の増加が促進されることを明らかにしてきた[1]。今回は、正弦波電流を通流した LIB の劣化要因について、充電時の微分電圧(dV/dQ)曲線および LIB を解体し取り出した電極の単極評価により解析した。

２．実験

市販の 18650 型 LIB を使用し、評価 LIB の上限電圧である 4.2V を中心に周波数 10Hz(No.1), 1kHz(No.2), 20kHz(No.3)、振幅 10A の正弦波電流を通流し、定期的に 1C, C/20 にて容量確認試験を実施した。比較として、正弦波電流を通流しない 4.2V の開放状態で保存する放置試験(No.4)、直流電源により 4.2V の定電圧を印加するフロート試験(No.5)を実施した。試験は、劣化を加速させるため 40℃環境下で実施した。次に、試験後の LIB を解体して取り出した電極を打ち抜き、CR2032 型コインセルを作製した。コインセルに用いた電極位置を Fig.1 に示す。電極巻回体の巻き始めの位置を A、巻き始めと巻き終わりの間の位置を B、巻き終わりの位置を C とし、各位置の電極でセルを作製した。対極は金属リチウム、電解液は 1.6M $LiPF_6$(EC:DEC=3:7vol. %)を使用した。

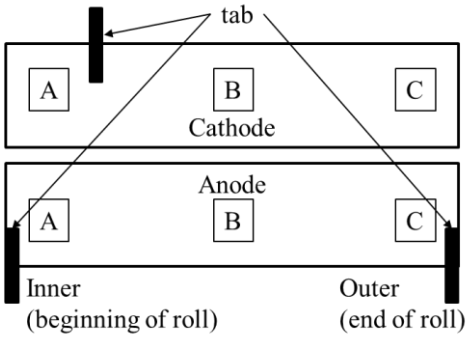


Fig. 1. Electrode position fabricated coin cell.

３．結果および考察

各セルの容量維持率を Fig. 2 に示す。正弦波電流を通流した No.1, 2, 3 は容量低下が促進され、163 日後に容量維持率がそれぞれ 82%, 82%, 87%に低下した。また、正弦波電流を通流していない No.4, 5 は 240 日後にそれぞれ 82%, 83%に低下した。続いて、充電時の dV/dQ 曲線を用いて劣化要因を解析した。dV/dQ 曲線のピークは正極、負極に帰属することができ、そのピーク形状特徴を試験前後で比較することで、正極および負極の劣化度等を診断することができる。解析の結果、いずれのセルも正極および負極の劣化は殆どなく、正負極間の電位曲線のずれによって容量が低下していることが判明した。次に No. 3, 4 の正極の電位曲線を Fig. 3 に示す。どちらのセルも、正極 B、正極 C は試験前のセルとの差異は見られなかった。一方、正極 A は試験前の容量に対し、No.3 で 11.6%、No.4 で 5.2%低下した。満充電後に放置しているのみの No.4 でも容量低下しているため、正極 A の容量低下は、高電圧保存による影響と推測される。また、dV/dQ 曲線の解析結果から正極 A の容量低下が正極全体の容量低下に与える影響は十分に小さい。他方、負極 A、B、C の容量低下は確認されなかった。以上より、正弦波電流を通流した時の劣化要因は高電圧保存における劣化要因と同様であり、正弦波電流の通流により、瞬間的に上限電圧を超過することで劣化が促進されたと考えられる。

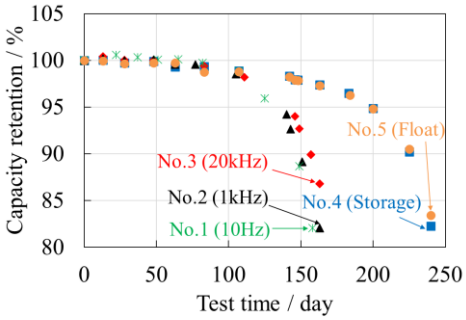


Fig. 2. Capacity retention of each cell.

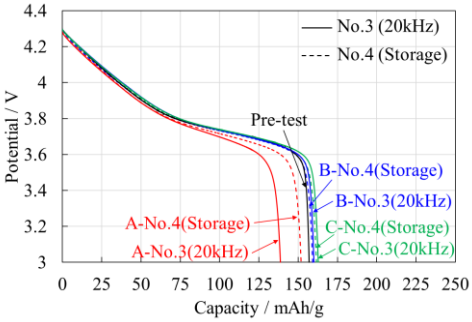


Fig. 3. Potential curve of No. 3, No.4 cathode.

(1) 平井, 原, 竹村, 令和 3 年電気学会全国大会, 7-043 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F03

リチウムイオン二次電池における微小内部短絡の電圧挙動

○林沙織，志村重輔（株式会社村田製作所）

Voltage Behavior of Micro-Internal Short Circuit in Lithium-Ion Batteries

Saori Hayashi, Jusuke Shimura (Murata Manufacturing Co., Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池が発火する原因の一つとして内部短絡が挙げられる[1]. デントライトに起因する内部短絡の電圧波形は，電圧が急激に低下しすぐに回復するスパイク状の挙動として観察される場合と，電圧が低下しその状態を維持し続ける挙動として観察される場合との 2 つがある[2]. 後者は発熱し続けるため危険性が高いが，前者は短絡状態が自然に解消しており即座に深刻な状況にはなり難い．しかしながら，内部短絡が生じる状況であったことに変わりはなく，いずれ危険な状況に陥る予兆と捉えることができる．そこで本研究では，リチウムイオン二次電池の早期異常検知技術の確立を目指し，この電圧スパイク状の電圧挙動に着目した．

２．実験

①電池の作製 正極活物質を NCA，負極活物質を黒鉛とシリコンの混合物，電解液を $LiPF_6$ の EC/DMC 溶液とする，コインサイズのリチウムイオン二次電池を作製した．なお内部で Ni デンドライトが成長するように正極に Ni 片（ϕ 25 μm，3 mm）を埋め込んだものと，埋め込んでいない正常なものの 2 種を作製した．

②充電中の電圧測定 作製した電池をケースレー社製ソースメータ 2450 および横河計測社製スコープコーダ DL850E に接続し，2450 にて CC-CV 充電をしながら，DL850E に搭載した電圧計測モジュール 720254 にて電圧波形を測定した．なお CC 充電の設定電流値は 0.56 I_t A とし，CV 充電の設定電圧値は 4.2 V とした．電圧はサンプリング周波数 1 MHz で計測し，50 ms 毎の最大値と最小値（すなわち包絡線）を記録した．

３．結果および考察

CV 充電移行後の電圧包絡線の測定結果を Fig. 1 に示す．Ni 片を含まない電池の包絡線間の幅は約 2 mV でほぼ一定であった．この幅は電圧測定のゆらぎによるものであると考えられる．Ni 片を含む電池についても包絡線間の幅は約 2 mV で，ほぼ一定であったが，時折，下側包絡線には下側のスパイクが，上側包絡線には上側のスパイクが観察された．これは，電位の高い正極に接した Ni 片が電解液に溶け，溶けた Ni イオンが電解液中を拡散し，負極上に析出して Ni デントライトとなり，成長して正極に接触し，内部短絡を引き起こしたものと考えられる．下側スパイクと上側スパイクは，ほとんどの場合において対になって観察された．この対の電圧スパイクは，サンプリング周波数 1 MHz にて直接観察したところ振動減衰波形ではないことを確認しており，すなわちリンギングなどによるものではなかった．現在筆者らは，上側スパイクはデンドライトないし，電池自身の自己インダクタンスに起因する波形であると考えている．当日はこの詳細について報告すると共に，この特徴的な電圧スパイク状の電圧挙動の検出がリチウムイオン二次電池の早期異常検知に生かせるかどうかについて議論する．

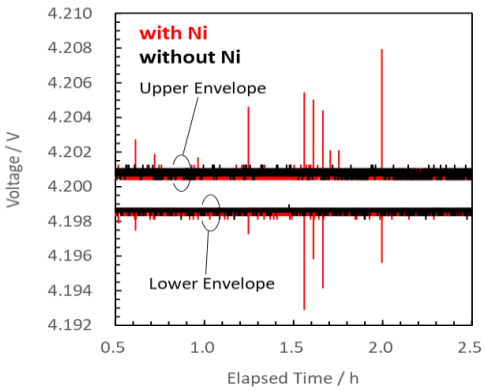


Fig. 1. Voltage envelopes during CV charging.

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．

(1) Q. Wang, B. Mao, S. I. Stoliarov, J. Sun, *Progress in Energy and Combustion Science* **73**, 95-131 (2019).
(2) L. Kong, Y. Xing, M. G. Pecht, *IEEE Access* **6**, 8387-8393 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:有吉 欽吾(大阪市立大学)

2022年3月15日(火) 09:30 ～ 10:15 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F04(学生講演)] 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

○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）

09:30 ～ 09:45

[1F05(一般講演)] 低温環境下におけるリチウムイオン二次電池の微分容量法を用いた劣化解析

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

09:45 ～ 10:00

[1F06(一般講演)] 急速充電下におけるリチウムイオン電池のオペランド劣化診断技術開発を目的とした電気化学インピーダンス法による内部状態解析

○金井 佑太[1]、海野 航[1]、盛本 さやか[1]、八木 亮介[1]、高澤 孝次[2]、内古閑 修一[2]、横島 時彦[3]、逢坂 哲彌[3] （1. 東芝研究開発センター、2. 東芝電池事業部、3. 早稲田大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1F04

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

○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 of Lithium-ion Batteries by MT Method Using Impedance Parameters
Daisuke Takata[1], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1], Masayuki Itagaki[1], Jusuke Shimura[2], Saori Hayashi[2] (Tokyo University of Science[1], Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)はエネルギー密度が高くサイクル特性に優れた電池であるため，自動車や航空機の駆動用電源として期待されている．その安全性の担保のために、劣化などのLIBの異常を簡便かつ高感度に検出できる評価法が望まれる。そこで本研究では，インピーダンスパラメータを用いて，多変量解析であるMT（マハラノビス田口）法による異常電池検出法を考案した．

２．理論

MT法とは，多次元の情報で構成されたデータに対して一つの尺度（マハラノビス距離）を導入し，パターン認識する情報処理技術である．正常データ群の中から異常データを検出する手順を以下に示す．

正常データが圧倒的多数と信じられるデータセットを D (D=$\{x^{(1)},\ldots,x^{(N)}\}$)，異常と判明しているデータセットを D'(D'=$\{x'^{(1)},\ldots,x'^{(N)}\}$)とする．変数の数はともに M とする(M 次元の縦ベクトルの集まり)．D は互いに独立に正規分布に従うとして，その標本平均$\hat{\mu}$と標本分散共分散$\hat{\Sigma}$を求める．

$$\hat{\mu} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x^{(i)} \tag{1}$$

$$\hat{\Sigma} = \frac{1}{n}\left(x^{(i)} - \hat{\mu}\right)\left(x^{(i)} - \hat{\mu}\right)^{T} \tag{2}$$

式(1), (2)からマハラノビス距離の二乗である異常度 $\alpha(x)$は以下のように表される．

$$\alpha(x) = (x - \hat{\mu})^{T}\hat{\Sigma}^{-1}(x - \hat{\mu}) \tag{3}$$

x をインピーダンスパラメータとして異常度を求めることで，正常データ群の中から異常データを検出することができる．

３．実験方法と結果

US18650FTC1(村田製作所製)を充電し，電池を静置させたのち，平衡状態のインピーダンススペクトルを測定した．インピーダンス測定はFRA内蔵型ポテンショ/ガルバノスタット(Bio Logic/SP-240)を用いて行った．正常電池12本と劣化電池10本のインピーダンススペクトルを測定することで、それぞれ7つのインピーダンスパラメータを決定した．なお，高温環境下に保存することで電池を劣化させ，様々な劣化度を有する劣化電池を作製した．これらのパラメータを用いて，1変数解析と多変量解析を行った．多変量解析では様々なパラメータの組み合わせでMT法を行うことで異常度を決定し，SN比を比較した．またF分布表より，95%しきい値と99%しきい値を示し，劣化の判断基準とした．

1変数解析の結果，劣化度の大きいLIBの電荷移動抵抗 R_{ct} は99%しきい値を超えており，劣化診断が可能であった．しかしながら，劣化度の小さいLIBの R_{ct} は99%しきい値を超えなかった．そこで多変量解析を行ったところ，数%程度の劣化度のLIBの異常度が99%しきい値を超え，MT法により高感度な劣化診断が行えることがわかった．

1) Tsuyoshi Ide, Introduction to Anomaly Detection using Machine Learning, CORONA PUBULISHING CO.,LTD., ,15-55(2015)

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 （JPNP14004）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F05

低温環境下におけるリチウムイオン二次電池の微分容量法を用いた劣化解析

○渡部大地，白仁田沙代子，梅田実（長岡技術科学大学）

Degradation analysis of lithium-ion secondary batteries at low temperature operation using differential capacity method

Daichi Watanabe, Sayoko Shironita, and Minoru Umeda (Nagaoka University of Technology)

1．目的

リチウムイオン二次電池を低温環境下で使用すると，電池の容量劣化が起きることがわかっている [1]．当研究室では，微分容量(dQ/dV-V)解析を用いてその劣化メカニズムを検討してきた [2]．しかし，環境温度と充放電による容量劣化の関係は未だ解明されていない．そこで本研究では,dQ/dV-V 測定と充放電サイクル試験を25 ℃以下の低温環境下で行い，容量劣化の温度依存性を調査した．

2．実験

本実験では正極活物質に $LiNiO_2$，負極材料にグラファイトを用いた市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した．この電池を CC/CV 方式で充電レート 0.3 C，上限電圧 4.2 V，カットオフ電流 65 mA で充電を行い，CC 方式で放電電流 0.2 C，下限電圧 2.5 V まで放電を行った．25℃に設定した恒温槽内で，上記の条件にて充放電を計 2 サイクル行い，コンディショニングとした．コンディショニング後の電池に対し，25, 20, 15, 10, 5, 1,-5, -10 ℃に設定した恒温槽内で，dQ/dV-V 測定を行った．dQ/dV-V 測定は，上限電圧 4.2 V まで充電レート 0.05 C で CC 充電を行い，下限電圧 2.5 V まで，放電レート 0.05 C で CC 放電を行った．充放電サイクル試験は，25, 10, 1, -10 ℃に設定した恒温槽内で行った．上限電圧 4.2 V まで充電レート 0.7 C で CC 充電を行い，下限電圧 2.5 V まで放電レート 1.0 C で CC 放電を行った．容量確認は,コンディショニングと同条件で25℃にて行い，State of health (SOH)が 80 %以下になった時点で充放電サイクル試験を終了した．

3．結果および考察

新品電池に対してコンディショニングを行った後 25, 20, 15, 10, 5, 1, -5, -10 ℃で dQ/dV-V 測定を行った結果を Fig. 1 に示す．Fig.1 は，dQ/dV-V 曲線の充電側の 3.3-3.6 V を拡大して示している．この範囲で見られるピークはグラファイトの dilute stage 1 から stage 4 へのステージ構造変化であると報告されている [2].環境温度の低下に伴い，このピークが高電圧側にシフトし，立ち上がる際の電流も大きくなっている．これは，環境温度が低温になるほど，dilute stage 1 から stage 4 へのステージ構造変化が起こりにくくなり，過電圧が大きくなったためであると考えられる．次に，各温度における，このピークの充電クーロン量を算出し，温度の逆数に対してプロットした．その結果，10℃と 5℃を境に傾きが変化した．このことから，より低温では，劣化メカニズムが異なっていることが示唆された．そこで傾きが異なる 25, 10, 1, -10 ℃で，充放電サイクル試験を行い容量変化を比較した．その結果, 1, -10 ℃では 25, 10 ℃と比べて短い時間で SOH が 80 %以下になり環境温度と，充放電による容量劣化にしきい値があることを確認した．

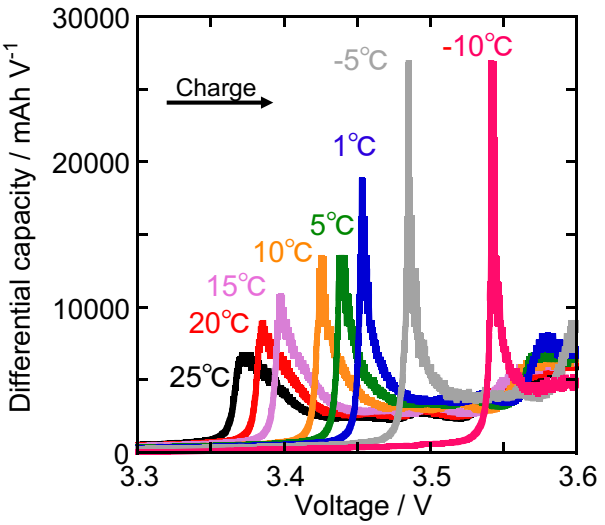


Fig. 1 dQ/dV-V measured at 25, 20, 15, 10, 5, 1, -5, -10℃. (Voltage Rang: 3.3-3.6 V)

(1) O. S. Mendoza-Hernandez, E. Hosono, D. Asakura, H. Matsuda, M. Umeda, Y. Sone, *Electrochemistry,* 88, 230-235 (2020).
(2) 李，白仁田，曽根，細野，朝倉，松田，梅田，電気化学秋季大会(2018) 1F27.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F06

急速充電下におけるリチウムイオン電池のオペランド劣化診断技術開発を目的とした電気化学インピーダンス法による内部状態解析

○金井佑太[1]，海野 航[1]，盛本さやか[1]，八木亮介[1]，内古閑修一[2]，高澤孝次[2]，横島時彦[3]，逢坂哲彌[3]
（東芝研究開発センター[1]，東芝電池事業部[2]，早大[3]）

Electrochemical Impedance Spectroscopy under Rapid Charging for Operand Degradation Diagnosis of Lithium Ion Battery

Yuta Kanai,[1] Wataru Uno,[1] Sayaka Morimoto[1], Ryosuke Yagi,[1] Shuichi Uchikoga,[2] Koji Takazawa,[2] Tokihiko Yokoshima,[3] and Tetsuya Osaka[3]
(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corp.,[1] Battery Division, Toshiba Corp.,[2] Waseda Univ.[3])

１．目的

車載用蓄電池を適切に評価してリユースも含めた利活用を促進するには SOH（State of Health）を実用的な時間とコストで測定できる診断技術が必要とされる．さらに蓄電池利活用に向けた電池性能の将来予測に繋げるには SOH の推定において蓄電池の劣化モードを把握することが重要である．我々は，矩形波電流と電圧応答をフーリエ変換することによる蓄電池のインピーダンス解析を活用した急速充電中のオペランド評価手法を検討してきた[1-3]．本研究では急速充電下のインピーダンス応答を取得し，正極と負極各々の劣化に分解することで劣化モードを得ることを目的とした．高エネルギー密度，高速充放電，長寿命が期待できる LTO/NCM811 セルを用い，従来より高速な 3C 充電下でのインピーダンス応答を得て，等価回路モデルによる内部状態解析より正負極それぞれの劣化状態推定を検証した．

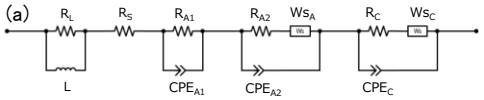


Fig.1 Equivalent circuit for impedance analysis in this study.

２．実験

急速充電下でのインピーダンス取得を目的として，短時間で測定が可能な高周波帯を広域で測定するために，0.5, 5, 50 Hz の 3 波長の矩形波を重畳した入力電流を形成した．この入力電流波形を 3C 相当の DC 電流に重畳することで 3C 充電下におけるインピーダンス測定を実施した．測定用蓄電池には 1-Ah 級の LTO(チタン酸リチウム)/NCM811($LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$)パウチセルを用いた．得られた測定結果から既報のデータ処理[1]によりインピーダンスの周波数応答を得た．単極でのインピーダンス評価結果を用いて正極(Rc), 負極(R_{A1},R_{A2})の電荷移動抵抗を含めた等価回路を設計し，得られたインピーダンスの周波数応答から内部状態解析を実施した．LTO 負極に対応する RC 等価回路は二段で表現した(Fig.1). 充放電サイクルによりセルを加速劣化させ，劣化前後でのインピーダンス応答の変化を比較した．加速劣化試験は 充電 3C，放電 3C レート充放電サイクルを環境温度 65 ℃で繰り返すことで実施した．

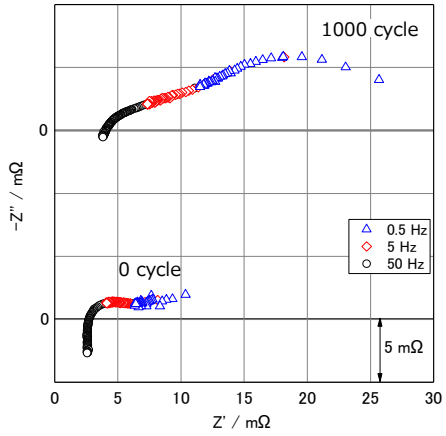


Fig.2 Nyquist plots from initial cell and degraded cell under 3C charging. (SOC50%)

３．結果および考察

Fig. 2 に 1000 サイクル前後について，3C 充電下における SOC50%でのインピーダンス応答を示す. 本セルにおいて 3C 充電下においても安定したインピーダンスの取得を実現し，サイクル前に対して 1000 サイクル後インピーダンスの増加が確認された. 内部状態解析から得た正極/負極の電荷移動抵抗上昇率を Fig. 3 に示す．負極の電荷移動抵抗はほとんど変化せず，正極の電荷移動抵抗が増加していることが示唆され[4]，3C 充電下における電気化学インピーダンス測定から劣化前後の単極の変化を捉えることが可能であることを確認した．発表では劣化度が異なるセルの解析結果との比較および，セル解体後の分析結果との相関についても報告する．

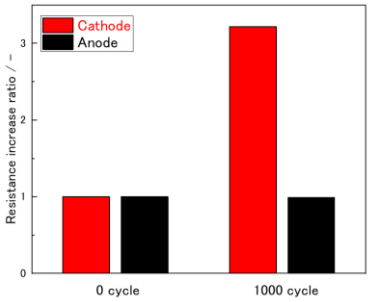


Fig.3 Charge-transfer resistance increase ratio of cathode and anode.

(1) T. Yokoshima, et al., *Electrocheim. Acta*, **246**, 800 (2017).
(2) 向山他，第 60 回電池討論会講演要旨集，1MH17，(2019).
(3) 横島他，第 61 回電池討論会講演要旨集，1A13，(2020).
(4) T. Hang, et al., *J. Power Sources*, **222**, 442 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:朝倉 大輔(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:15 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F07(学生講演)] operando X線 Computed tomography法を用いた過充電状態におけるリチウムイオン二次電池内不安全現象の直接観察

○石 現[1]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、内山 智貴[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、櫻井 吉晴[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 高輝度光科学研究センター）

10:30 ～ 10:45

[1F08(一般講演)] 正極熱分解過程の In-situ評価解析

○東間 崇洋[1]、白岡 那規[1] （1. 住友金属鉱山(株)）

10:45 ～ 11:00

[1F09(一般講演)] 高温サイクル試験が $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$正極の熱安定性に与える影響

○駒形 将吾[1]、伊藤 勇一[1]、近藤 広規[1] （1. （株）豊田中央研究所）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1F07

operando X 線 CT 法を用いた過充電状態におけるリチウムイオン二次電池内不安全現象の直接観察

○石現[1]，渡邊稔樹[1]，山本健太郎[1]，内山智貴[1]，高見剛[1]，松永利之[1]，櫻井吉晴[2]，内本喜晴[1]
（京大院人・環[1]，高輝度光科学研究センター[2]）

Xian Shi[1]、Toshiki Watanabe[1], Kentaro Yamamoto[1], Tomoki Uchiyama[1] , Tsuyoshi Takami[1], Toshiyuki Matsunaga[1],Yoshiharu, Sakurai[2], Yoshiharu Uchimoto[1]
(Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University[1], Japan Synchrotron Radiation Research Institute[2])

1.緒言

リチウムイオン二次電池の安全性を担保することは車載用大型蓄電池には不可欠である。これまで各種安全性試験方法が提案されているが、多くの試験は、外表面の視覚的分析や解体分析によって行われている。最近、海外の放射光施設を用いて安全試験中の電池内部構造を非破壊で観察するシステムが報告されている[1],[2]。我々は大型放射光施設 SPring-8 BL28B2 のチャンバー内に防爆チャンバーを組み上げ、100 keV の平行光を用いた全電池の不安全性現象進行時の電池内部構造を X 線 computed tomography（CT）を用いて非破壊で観察するシステムを立ち上げた（Fig. 1）。また、これまで我々が開発してきた表面からバルクに至る各種構造、電子構造の計測結果とあわせて、$LiCoO_2$（LCO）と $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$（NMC622）の過電時の挙動の差について考察した。

2.実験方法

LCO と NMC622 を正極、天然黒鉛を負極とし、1 mol/L $LiPF_6$/EC:DEC = 5:5 電解液を用いた 40 層の積層電池（1 Ah）を用いた。室温下、1C レートで SOC100%まで充電した後、SOC100%の状態から、3C、6C レートで過充電試験を行い、電圧、温度を測定しながら、積層電池内の挙動を *operando* X 線 CT により観察した。*operando* X 線 CT 測定は SPring-8 BL28B2 内に独自の防爆チャンバーを設置し、その中に積層電池を設置した状態で行なった。LCO と NMC622 の過充電時の結晶構造変化は X 線回折により、電子構造の変化は Co, Ni, Mn の K 殻 X 線吸収分光法（XAS）と O の K 殻 XAS により計測した。

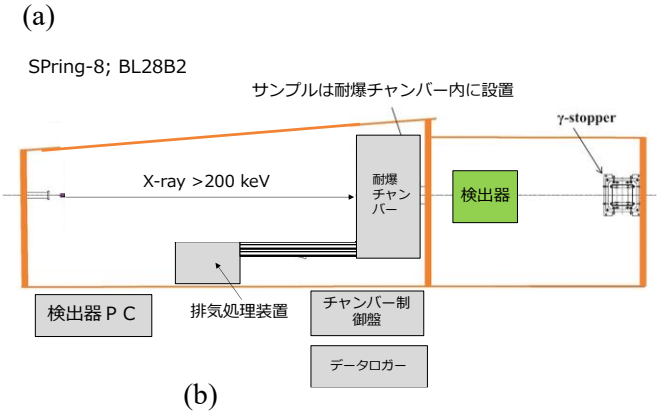


Fig. 1. (a) Overall view of the operando CT measurement system and (b) photo of explosion-proof chamber.

3.結果と考察

6C レートでの過充電試験時、LCO 積層電池では、試験開始から 10 min 後に電圧が 20 V を超え、温度は 390℃まで上昇し、熱暴走が発生した。一方、NMC622 積層電池では、試験開始から 6 min 後に電圧が 20 V を超え、温度は 600℃まで上昇し、熱暴走が発生した。*operando* CT 観察結果、NMC 積層電池は、LCO 積層電池に比べて、熱暴走発生後の電池構造の破壊開始時間が早く、また破壊の伝播速度も速いことが明らかとなった。これらの結果は過充電状態において、NMC 中の Ni と結合している O が LCO 中の O よりも不安定であることが原因であると考えられる。当日の発表では、*operando* CT の詳細な結果と、LCO と NMC622 の過充電時の X 線回折による結晶構造変化、Co, Ni, Mn の K 殻 XAS と O の K 殻 XAS による電子構造の変化と合わせて、過充電時の挙動の違いについて報告する。

参考文献

1) Donal P. Finegan; Mario Scheel; James B. Robinson; Bernhard T.; Ian H.; Thomas J. M. *Nat. Commun.* (2015), **6**, 6924.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F08

正極熱分解過程の In-situ 評価解析

○東間崇洋，白岡那規，金谷日出和（住友金属鉱山(株)）

In-situ observation of thermal decomposition process of cathode active material
Takahiro Toma, Nagi Shiraoka, Hidekazu Kanatani (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

１．目的

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化を達成する手段として、高い比容量を特徴とする Ni 系正極活物質の活用が期待されている。Ni 系正極活物質はその高い比容量の反面、充電状態で温度が上昇すると容易に酸素放出を伴う熱分解が発生することが知られており、その安全性の低さが課題となっている。正極活物質の熱分解挙動の指標である発熱量や酸素発生の評価には、示差走査熱量測定(DSC)やガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)などが広く採用されている。一方で、熱分解過程の素反応に関する知見は乏しく、どのような素反応過程を経て酸素放出に至るかは明らかでない。そこで本研究では、熱分解中の正極活物質をその場(In-situ)観察し、その素過程を考察したので報告する。

２．実験

共沈法により合成した $Ni_{0.9}Co_{0.1}(OH)_2$ と、LiOH とを Li/Me =1.02 のモル比となるよう混合し、O_2 雰囲気で焼成することで $LiNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ を合成し、正極活物質とした。正極に合成した正極活物質を、負極に Li 箔を、電解液に 1M $LiPF_6$ / EC+EMC(3:7vol%)を適用したコインセルを作製し初期充放電容量を評価した。正極の熱分解挙動は、カットオフ電圧 4.3V vs. Li/Li+に充電した正極膜を取り出し、DSC 測定により熱分解開始温度、発熱量を評価し考察した。また、上述の充電正極の熱分解中の構造変化を、In-situ X 線回折(XRD)、および In-situ 走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察により評価した。

３．結果および考察

Fig.1(a)に充電正極の昇温 In-situ XRD プロファイルを示す。室温～約 180°C までは空間群 R-3m 単相に帰属する結晶構造であるが、180°C を超えるとスピネル構造 Fd-3m、200°C 岩塩構造 Fm-3m への相転移が生じることが示された。Fig.1(b)に XRD 強度の等高プロット、(c)に DSC 測定結果を示す。これらは温度を同じスケールで横軸に取っており、結晶構造変化と DSC 発熱が生じる温度域を比較できる。R-3m から Fd-3m への相転移過程では発熱量は軽微であるのに対し、Fd-3m から Fm-3m への相転移に対応して大きな DSC 発熱ピークが観察された。正極活物質からの酸素放出は Fd-3m から Fm-3m に相転移する過程に対応するものであると考えられる。発表当日は、STEM により観察した正極活物質の酸素放出に伴う形態変化についても報告する。

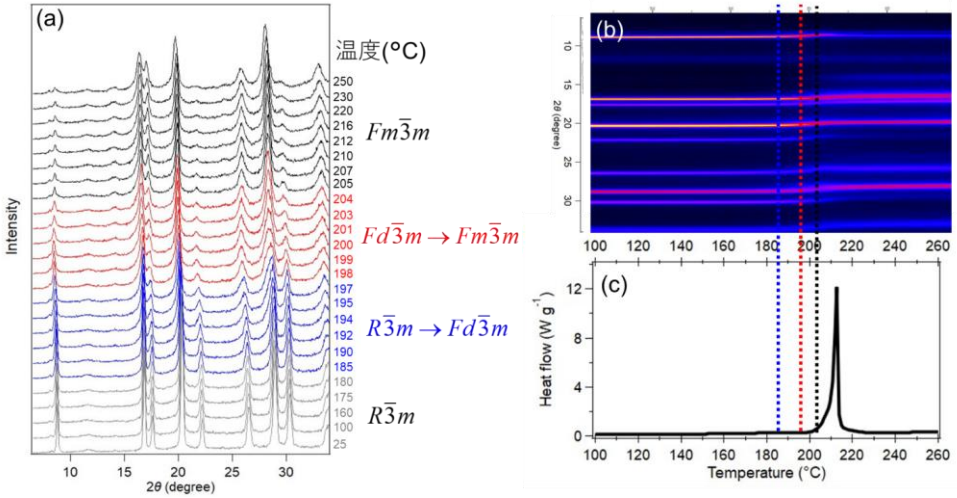


Fig. 1 (a) XRD patterns of charged $Li_xNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ at heating. (b) Contour plots of the XRD patterns. (c) DSC profiles of $Li_xNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ after charge state.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F09

高温サイクル試験が $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 正極の熱安定性に与える影響

○駒形将吾，伊藤勇一，近藤広規（(株)豊田中央研究所）

Effect of charge-discharge cycle test at a high temperature on the thermal stability of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ cathode

Shogo Komagata, Yuichi Itou, and Hiroki Kondo (Toyota Cectral R&D Labs., Inc.)

1．緒言

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を持つため、近年 EV 用の電源として使用されている。EV の航続距離を延ばすため、より高容量の high-Ni 正極材料が注目されているが、high-Ni 正極材料は熱安定性や耐久性に課題がある [1]。電池の劣化モードの中には熱安定性を低下させるモードも存在するため [2]、耐久に伴う熱安定性の変化を知ることは重要である。そこで $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)正極の劣化と熱安定性の関係を明らかにするために 60℃サイクル試験によって劣化させた正極の電解液共存下での発熱挙動を調査した。

2．実験

NCM811 正極、黒鉛負極、および電解液として 1M $LiPF_6$ EC:DMC:EMC (3:4:3 (v/v))電解液を用いた 500mAh 級の円筒型電池を作製した。コンディショニング充放電ののち初期性能評価を行い、耐久試験に供した。耐久試験は 60℃、2C で 3.0-4.1V の定電流充放電を 200、500、1000 サイクル行った。試験後の電池は性能評価後、Ar 雰囲気のグローブボックス（GB）中で解体・洗浄し、初期、200、500、1000 サイクル後の正極(それぞれ Initial、a-200、 a-500、a-1000)を得た。得られた電極を、金属リチウムを対極としたハーフセルで、3.0-4.2V(vs. (Li/Li^+))の電位範囲で 0.1C の CCCV 充放電評価を行い、電極容量を測定した。評価後に 4.2V(vs. (Li/Li^+))に調整した電極を GB 内で電解液と共に SUS の耐圧パンに密閉しスキャンレート 4℃/min.で室温近傍から 300℃まで DSC 測定を行った。

3．結果および考察

図 1 にハーフセルの CCCV 充放電曲線を示す。サイクル数が増えるに伴い容量が減少すると共に分極が増大した。図 2 に NCM811 正極の電解液共存下での昇温時発熱プロファイルを示す。すべての電極で三つの発熱ピークが観測され、サイクル数が増加するに従い発熱量、発熱速度共に減少した。特に 170℃近傍から立ち上がる第一発熱ピークの減少が顕著であった。High-Ni 正極はサイクルにより表層の Ni が還元されて Li サイトに移動し、結晶構造中の酸素が放出されるとともに異なる結晶構造に変化することが報告されている [1]。この劣化により生成する結晶構造相が活物質の容量低下や分極の増大をするとともに、電解液との反応に影響を与え、発熱量が減少したと考えられる。当日は電極活物質の構造解析や発熱反応の帰属から活物質の劣化と熱安定性の関係について詳細に議論する。

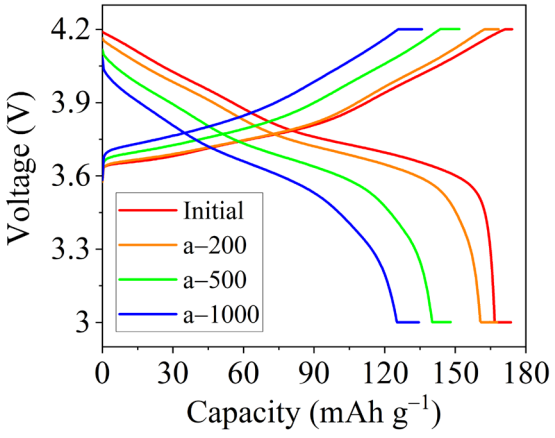


図 1 ハーフセルでの各電極の CCCV 曲線

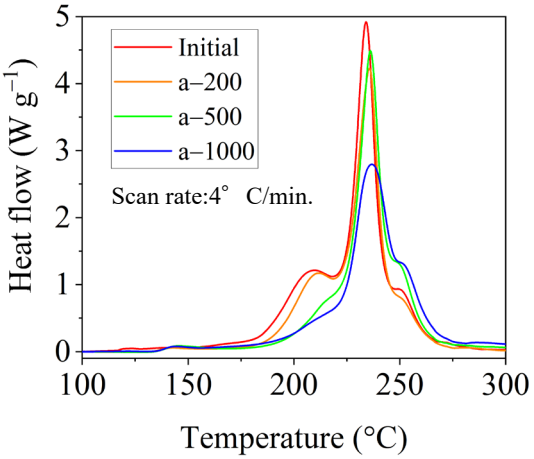


図 2 各電極の電解液共存下での発熱プロファイル

Reference
(1) H.-J. Noh et al., *J. Power Sources*, **233** (2013) 121.
(2) A. Friesen et al., *J. Power Sources*, **334** (2016) 1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4(学生講演)

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

2022年3月15日(火) 11:15 〜 12:00 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F11(学生講演)] $Li_xNi_{0.874}Co_{0.090}Al_{0.036}O_2$の中電位領域(0.20 ≤x ≤0.35)における緩和解析

○由良 翔真[1]、高井 重臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[2]、亢 健[1] （1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、2. 京都大学）

11:30 〜 11:45

[1F12(学生講演)] Nbを含有させたリチウムイオン蓄電池用高容量 Ni系正極材料の探索

○八巻 冴歌[1]、藪内 直明[1,2] （1. 横浜国立大学、2. 京都大学 ESICB）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1F11

$Li_xNi_{0.874}Co_{0.090}Al_{0.036}O_2$ の中電位領域(0.20 ≤ x ≤ 0.35)における緩和解析

○由良翔真 [1]，高井茂臣 [1]，薮塚武史 [1]，八尾健 [2]，亢健 [1]（京大院エネルギー科学研究科 [1]，京都大学 [2]）

Relaxation analysis of $Li_xNi_{0.874}Co_{0.090}Al_{0.036}O_2$ at the intermediate potential region of 0.20 ≤ x ≤ 0.35

Shoma Yura,[1] Shigeomi Takai,[1] Takeshi Yabutsuka,[1] Takeshi Yao,[2] and Jian Kang[1]
(Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

我々はこれまで Ni-リッチ NCA 正極材料について，比較的高電位（$Li_x(NCA)O_2$ 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．表題の NCA は x = 0.09 まで脱離すると H2 相と H3 相の 2 相共存となるが，x = 0.12 では H2 の単一相で維持できる [1]．今回はさらに Li 脱離量の少ない x = 0.25～0.40 の領域で H2 相の単一相として構造緩和を調べたので報告する．

２．実験

試験極は $LiNi_{0.874}Co_{0.090}Al_{0.036}O_2$ (住友金属鉱山) と導電助剤として AB, バインダーとして 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 $LiPF_6$ (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 SM-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．所定の容量に到達後，局部電池反応を防ぐために速やかにセルを Ar 雰囲気下のグローブボックス内で解体し, 電極を取り出して DMC で洗浄後, 気密試料台に入れて X 線回折測定を行った．充電停止後 100 時間まで経時的に X 線回折測定を行い，空間群 $R\bar{3}m$ をもつ H2 相の単一相を仮定してリートベルト解析を行なった．

３．結果および考察

Fig. 1 に $Li_xNi_{0.874}Co_{0.090}Al_{0.036}O_2$ を x = 0.25 までリチウム脱離した後，緩和 100 時間まで測定した X 線回折の結果を示す. 18°から 20°までの 003 回折ピークを拡大し，挿入図に示した．このピークは緩和時間とともに低角度側へシフトし，*c* 軸長が増大することが確認された．Fig. 2 に x = 0.25～0.35 の様々な量のリチウムを脱離した後の *c* 軸長の緩和時間変化を示す．Ni-リッチ NCA（$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$）は，リチウム脱離しながら in-situ で測定した XRD から，4.0 V 以上の領域では *c* 軸長はリチウム脱離とともに減少することが報告されている [2]．今回の結果もリチウム脱離とともに *c* 軸長は減少するものであったが，低 Li 組成では緩和時において，より低い *c* 軸長から平衡な値まで増加することがわかった．これは Li 層間距離の増加が Ni 層間距離の減少よりも緩やかに進行した結果であると考えられた．

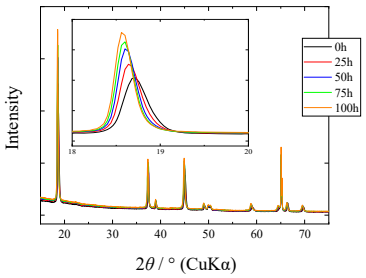


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Li_{0.25}(NCA)O_2$ obtained during relaxation time after the termination of lithium extraction.

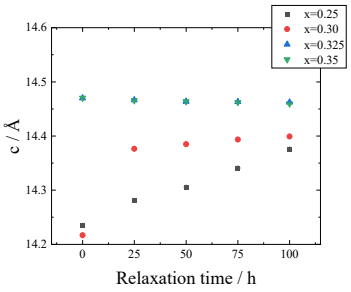


Fig. 2 Variation of *c*-axis up to 100 hours of relaxation after delithiation from x = 0.25 to 0.35 in $Li_x(NCA)O_2$.

(1) J. Kang, S. Takai, T. Yabutsuka, and T. Yao, *J. Electrochem. Soc.* **878**, 114566 (2020).
(2)H. Li, A. Liu, N. Zhang, Y. Wang, S. Yin, H. Wu, and J. R. Dahn, *Chem. Master*. **31**, 7574 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F12

Nb を含有させたリチウムイオン蓄電池用高容量 Ni 系正極材料の探索

○八巻冴歌[1]，藪内直明[1]（横浜国立大学[1]）

Study on high-capacity Ni-based positive electrode materials containing Nb ions for lithium-ion batteries

Yamaki Saeka[1] and Yabuuchi Naoaki[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

リチウムイオン蓄電池は近年、携帯電話やノートパソコンなどの小型デバイスから電気自動車などの大型デバイスまで広く利用されている。現在、一部 Co が含有した Ni 系層状材料が正極材料として広く用いられている。今後リチウムイオン電池の更なる普及のためには資源埋蔵量に制限のある Co を利用しない電極材料が必要とされている。Co を含有していない化学量論組成の $LiNiO_2$ では充放電中に Ni イオンの不可逆な移動があることで、高電圧領域の容量が劣化することが明らかになっている。(1) そこで、このような高電圧領域での相変化の可逆性の向上を目指し、Nb 置換した $LiNiO_2$ の合成を行い、高電圧領域における相変化に影響する因子について詳細な検討を行った。

2．実験

Nb を含有させた $LiNiO_2$ は、水酸化ニッケルと酸化ニオブを遊星型ボールミルにより混合した後、水酸化リチウムと混合して焼成することで合成した。結晶構造は X 線回折測定を用いて解析し、粒子形態、粒子サイズは走査型電子顕微鏡を用いて観察を行った。また、電気化学特性は二極式電気化学セルを用いた定電流充放電試験により評価した。

3．結果および考察

Figure 1 に、$LiNiO_2$ と、Nb を含有させた $LiNiO_2$ の X 線回折図形を比較して示す。Fig.1 よりどちらの試料も層状岩塩型構造に帰属されることが確認されたが、Nb を含有させた試料の方が回折線の半値幅が広く、結晶性が低いことを示唆する結果である。

Figure 2 にそれぞれの試料の定電流充放電試験結果を、Figure 3 に放電容量の推移を示す。これらの結果を比較すると Nb を含有させた試料の方が初回クーロン効率が高く、サイクル特性も高い結果となった。また、Nb 無置換の試料では高電圧領域の分極がサイクルと共に大きくなるのに対して、Nb 置換した試料ではそのような傾向は観測されないことが確認された。これらの結果を元に、Nb で置換することによる $LiNiO_2$ の電気化学特性の相変化挙動に影響する因子について詳細に解析した結果を報告する。

(1) N. Ikeda *et al.*, and N. Yabuuchi, *J. Mater. Chem. A,* **9**.29 (2021).

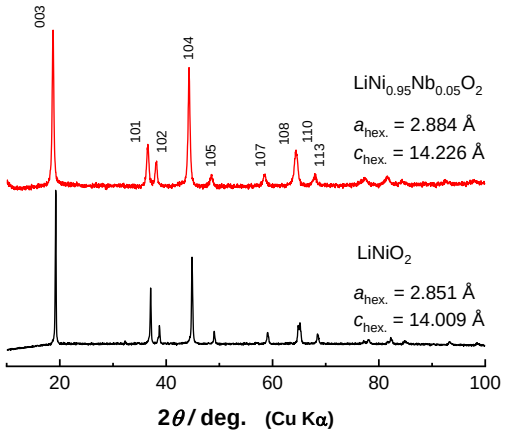


Figure 1. XRD patterns of $LiNiO_2$ and $LiNi_{0.95}Nb_{0.05}O_2$

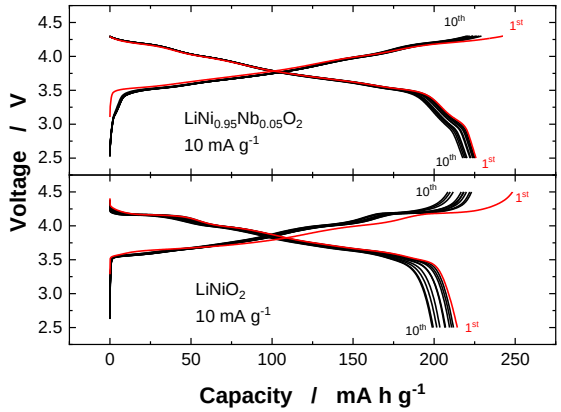


Figure 2. Charge/discharge curves of $LiNiO_2$ and $LiNi_{0.95}Nb_{0.05}O_2$ at a rate of 10 mA g^{-1}.

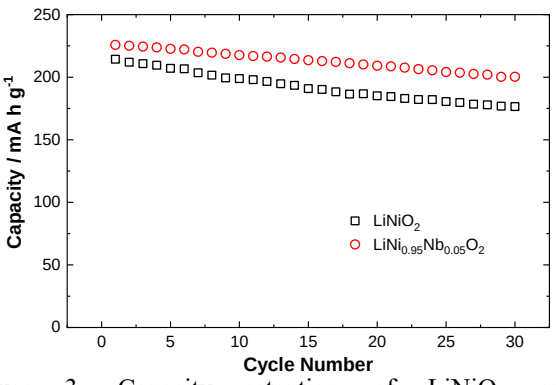


Figure 3. Capacity retention of $LiNiO_2$ and $LiNi_{0.95}Nb_{0.05}O_2$

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:高井 茂臣(京都大学)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:45 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F13(一般講演)] 原子層堆積法による界面層の形成が $LiNiO_2$正極の電気化学特性に及ぼす影響

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

13:00 ～ 13:15

[1F14(学生講演)] **Impact of Li_3PO_4 buffer layer at the interface of [Li(G4)][TFSA] ionic liquid electrolyte and $LiCoO_2$ positive electrode on battery operations**

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

13:15 ～ 13:30

[1F15(学生講演)] 酸化物コーティングによる表面電位のイオン移動に与える影響(2) ー$LiCoO_2$/$LiClO_4$ PC溶液系ー

○鈴木 良将[1]、飯田 卓磨[1]、篠原 史憲[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1F13

原子層堆積法による界面層の形成が $LiNiO_2$ 電極の電気化学特性に及ぼす影響

○李昌熹，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志
（京大院工）

Influence of Interface Films Coated by Atomic Layer Deposition Technique on Electrochemical Properties of $LiNiO_2$ Electrodes

Changhee Lee, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.)

1．目的

$LiNiO_2$（LNO）は原材料が廉価で，理論容量が高いというメリットを有するため，リチウム二次電池用正極材料として検討されている．しかし，ニッケルの溶出や比較的大きな構造変化などの副反応に由来する短いサイクル寿命が LNO の克服すべき課題として考えられている [1].

一方，カソード電解質界面（CEI）と呼ばれる正極表面被膜は正極表面と電解液間の界面で発生する副反応を抑制するため，電池の電気化学反応における必須成分として考えられている．LNO は格子内に存在する Ni^{3+}が不安定であるため，水分子や二酸化炭素と接触することにより，表面上に Li_2CO_3 や LiOH を生成する特性がある．我々は LNO のそのような特性を利用し，表面上に Li_2CO_3 及び LiOH に基づく CEI 被膜を生成することができると報告した [1]．しかし，Li_2CO_3 や LiOH で構成される CEI 被膜は溶媒に溶解しやすく，安定性が低いため，LNO 正極の電気化学特性をより向上させるためには LNO の表面に更に安定的な界面層を形成させることが重要である．本研究では原子層堆積法（ALD）を用い，LNO の表面に Al_2O_3 又は LiF 界面層を形成させることにより，有機系及び水系電解液における LNO 正極の電気化学的特性を向上させることを目的とし，その界面層が本システムの電気化学特性に及ぼす影響について調べた．

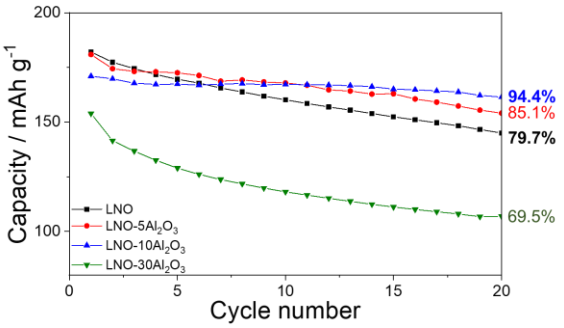


Fig. 1. Cycle performance of LNO-xAl$_2$O$_3$ (x = cycle number of ALD) electrodes in aqueous solutions

2．実験

共沈法により，$Ni(OH)_2$ 前駆体を合成してから，$LiOH{\cdot}H_2O$ と 1:1.05（$Ni(OH)_2$:$LiOH{\cdot}H_2O$）モル比で混合後 O_2 雰囲気，650 ℃で 10 時間焼結し，LNO を合成した [1]．その後，ALD 法によって LNO の表面に Al_2O_3 又は LiF 界面層を形成させた [2]．有機系システムでの電気化学測定は 2 極式セルを用い，リチウム金属を対極として用いた．水系システムでの電気化学測定は 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．

3．結果および考察

まず，Al_2O_3 または LiF 界面層を形成させた LNO 粒子のキャラクタリゼーションを行った．電子顕微鏡観察と X 線光電子分光測定から，厚み約数十 nm の Al_2O_3 又は LiF 界面層が LNO 粒子の表面上に生成されたことを明らかにし，X 線回折（XRD）測定より界面層形成後にも LNO の層状構造が保持されていることが分かった．

電気化学分析の結果，界面層の形成によって LNO 正極の電気化学特性が向上することが分かった．特に，図 1 に示すようにサイクル寿命の特性が最も明瞭に改善されたことが認められ，これは界面層の形成が電解液と LNO 表面の接触を防ぎ，界面での副反応を抑制したということを示唆している．一方，*in situ* XRD 測定の結果，界面層の形成が充放電の間に発生する LNO の構造変化にも影響を与えることが分かった．これは界面層形成による界面安定化がリチウムイオンの挿入脱離反応の間の LNO の内部構造変化にも影響を与え，電気化学特性が向上したことを示唆している．

(1) C. Lee, Y. Yokoyama, Y. Kondo, Y. Miyahara, T. Abe, K. Miyazaki, *Adv. Energy Mater.* **11**, 2100756 (2021).
(2) O. Tiurin, N. Solomatin, M. Auinat, Y. Ein-Eli, *J. Power Sources* **448**, 227373 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F14

Impact of Li_3PO_4 buffer layer at the interface of [Li(G4)][TFSA] ionic liquid electrolyte and $LiCoO_2$ positive electrode on battery operations

○Jun Deng (D3, deng.j.ab@m.titech.ac.jp), Kazunori Nishio, Yuki Watanabe, Kurei Edamura, Ryota Shimizu, and Taro Hitosugi
(Tokyo Institute of Technology)

1. Introduction

Ionic liquids (ILs) have attracted increasing attention as electrolytes for Li-ion batteries (LIBs) due to their high ionic conductivity, wide electrochemical potential window, negligible vapor pressure, and nonflammability [1].To enhance cyclic stability and rate capability in LIBs using IL electrolyte, it is critical to establish an electrochemically robust and fast Li-ion conduction at IL electrolyte and electrode interface. Accordingly, understanding the Li-ion conduction mechanism at the interface is indispensable. Thus, in this study, the Li-ion transport across the interface was quantitatively investigated to achieve fast and stable charging and discharging properties.

We fabricated a model interface using a $LiCoO_2(001)$ epitaxial thin film as a positive electrode and the ionic liquid of glyme-lithium equimolar complex, [Li(G4)][TFSA], as electrolyte [2]. We found that the battery performance is deteriorated when [Li(G4)][TFSA] contacts directly to the $LiCoO_2(001)$ surface, resulting from the increase in the interface resistance. In contrast, we succeeded in the electrochemically stable interface with low resistance when introducing the buffer layer of Li_3PO_4 solid electrolyte.

2. Experiments

Firstly, for the preparation of the model interface, a 70-nm-thick Au(111) thin film was deposited on an $Al_2O_3(0001)$ substrate (thickness: 0.5 mm) using direct current magnetron sputtering. Secondly, a 40-nm-thick $LiCoO_2(001)$ thin film was deposited on the Au (111) using radio frequency magnetron sputtering (Fig. 1a). A 20-nm-thick Li_3PO_4 thin film was deposited on the $LiCoO_2(001)$ using pulsed laser deposition (ArF excimer laser) (Fig. 1c). The $LiCoO_2$ thin-film samples were transferred into an Ar-filled globe box without air exposure to prevent contaminations. [Li(G4)][TFSA] ionic liquid was fabricated by mixing tetraglyme (G4) and lithium bis(trifleorome-thanesulfonyl)imide (LiTFSA) in an equimolar amount in the glove box. Battery operation was tested using a three-electrode type battery cell, consisting of the $LiCoO_2$ thin-film sample, and Li foils as working and reference/counter electrodes.

3. Results

Figure 1a shows the schematic of a $LiCoO_2$ thin-film sample without a Li_3PO_4 layer. Figure 1b shows the cyclic voltammetry (CV) curves of the sample. The first cycle exhibits sharp oxidative and reductive current peaks. However, as the CV cycle increases, the peak positions shift, and the peak current decreases, indicating the deteriorated battery performance. On the other hand, the battery performance is improved by coating the Li_3PO_4 film on the $LiCoO_2(001)$ (Fig. 1c). The coating of the Li_3PO_4 layer leads to overlapping CV curves even after 10 CV cycles, meaning the stable battery operation (Fig. 1d). We will report the quantitative evaluation of the interface resistance for these battery samples.

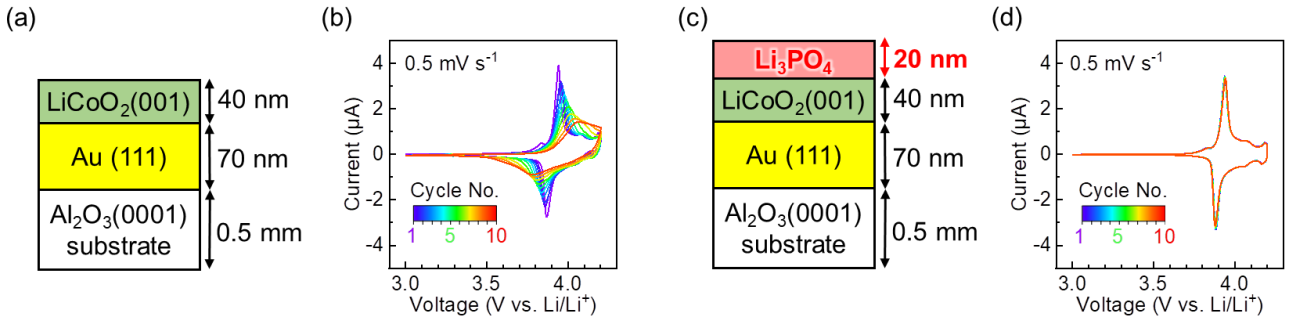


Figure 1. (a) Schematic view of a $LiCoO_2(001)$ thin film and (b) corresponding CV curves. (c) Schematic view of a Li_3PO_4-coated $LiCoO_2(001)$ thin film and (d) corresponding CV curves.

(1) Z. Lei, B. Chen, *et al.*, *Chem. Rev.* **117**, 6633 (2017).
(2) K. Yoshida, M. Watanabe, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13121 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F15

酸化物コーティングによる表面電位のイオン移動に与える影響(2)
—$LiCoO_2$/$LiClO_4$ PC 溶液系—

○鈴木 良将(D3)[1], 飯田 卓磨[1], 篠原 史憲[1], 牧 秀志[1], 水畑 穣[1,2]
(1. 神戸大学, 2. ヤゲウォ大学)

Effect of oxide coating on ion transfer of surface potential (2)—$LiCoO_2$ / $LiClO_4$ PC solution system—

Yoshimasa Suzuki,[1] Takuma Iida[1], Fumikazu Shinohara,[1] Hideshi Maki,[1] Masaki Matsui,[1] Minoru Mizuhata[1,2]
(1. Kobe Univ., 2. Jagiellonian Univ.,)

1．目的

凝集多孔質を活物質とする電池電極材料において、その間隙に浸透する電解液との界面の反応にとって固体近傍におけるイオン伝導の促進が重要な課題である。固体近傍でのイオン伝導に影響を及ぼす要因の 1 つとして、固体の表面電荷による静電的相互作用があげられる。以前の報告で、水溶液系、$LiClO_4$ PC 溶液系、$LiClO_4$ PC-DME 溶液系において、ζ 電位と固液界面での電気伝導率およびその活性化エネルギーとの相関について検討し、ζ 電位が 0 を示す溶液組成において活性化エネルギーが極小値を示すことを見いだしてきた [1]。また前回の報告にて、液相析出(LPD)法を用いた異種金属酸化物薄膜合成によって表面修飾した α-Al_2O_3 粒子を用い、水溶液系でζ電位と固体近傍でのイオン伝導との相関した結果、表面修飾により固体の電荷ゼロ点(pzc)が変化し、それぞれの酸化物薄膜の pzc において電気伝導率の活性化エネルギーが最小値を示すことを報告した [2]。そこで本報告では $LiClO_4$ PC 溶液系において酸化物コーティングによるζ電位の変動とそれに誘起されるイオン伝導との相関について検討を行った。

2．実験

SnO_2、TiO_2 薄膜調製用の LPD 母液および LPD 反応のフッ素補足材である H_3BO_3 を所定量加えた溶液に $LiCoO_2$ 粉末および $LiCoO_2$ シートを添加し、303 K で 4 時間 LPD 反応を行い SnO_2 でコートした $LiCoO_2$ 試料および 16 時間 LPD 反応を行い TiO_2 でコートした $LiCoO_2$ 試料を得た。試料は SEM-EDX 観察、XRD 測定により評価した。続いて、シートサンプルについて、$LiClO_4$ PC 溶液を液相として用い、ζ電位測定を行った。非水電解液系でのζ電位は既報 [1]と同様に行った。さらに、粉末試料を各濃度の $LiClO_4$ PC 溶液と混合した試料を用い、交流インピーダンス測定を行った。

3．結果および考察

SEM-EDX 観察、XRD 測定より、LPD 反応を行うことで $LiCoO_2$ 表面が SnO_2 および TiO_2 で被覆されたことが確認された。そして、ζ電位測定により得られたζ電位の $LiClO_4$ 濃度依存性を Fig. 1 に示した。PC 溶液中では Li^+の吸着量によりζ電位が変動するが [1]、SnO_2、TiO_2 でコートすることにより Li^+の吸着が抑制されたことが確認される。そして、SnO_2 でコートした $LiCoO_2$ 試料を用い、固液共存系でのイオン伝導の活性化エネルギーをバルクの値で規格化した相対活性化エネルギーとζ電位の相関について確認すると、Fig. 2 に示すように、SnO_2 で被覆した $LiCoO_2$ 粒子の場合でもζ電位が 0 をまたぐ濃度において相対活性化エネルギーが最小となる事が明らかになった。続いて、電解液を 1 mol L^{-1} に固定し、ζ電位と相対活性化エネルギーの LPD 反応時間依存性を Fig. 3 に示した。反応時間とともにζ電位が負の値へと変動しており、ζ電位が 0 をまたぐ反応時間で相対活性化エネルギーが最小値となっており、非水電解液系においても表面修飾により固体の表面電位を制御し、固液界面でのイオン伝導に対する粉末の影響を緩和することができることが明らかになった。

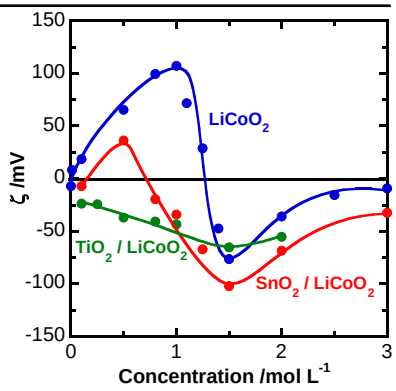


Fig. 1. Concentration dependence of ζ potential of $LiCoO_2$, $LiCoO_2$ coated with SnO_2 (LPD reaction time 4 hours) and TiO_2 (LPD reaction time 16 hours) in $LiClO_4$ PC solution.

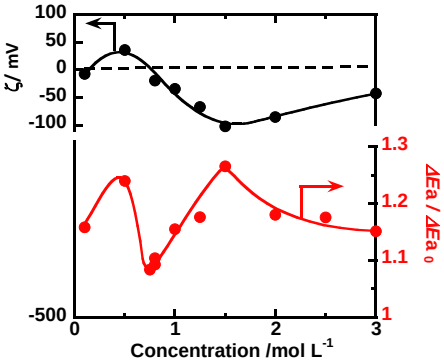


Fig. 2. Variations of ζ potential and relative activation energy with concentration in the coexistence system of $LiClO_4$ PC solution and $LiCoO_2$ coated with SnO_2 (LPD reaction time 4 hours).

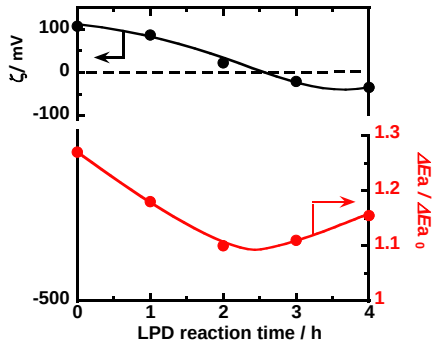


Fig. 3. LPD reaction time dependence of ζ potential and relative activation energy in a coexistence system of $LiCoO_2$ coated with SnO_2 and 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC solution.

参考文献

1) 鈴木他, 第 62 回電池討論会, 3B12 (2021)
2) 水畑他, 2021 年電気化学秋季大会, 1M03 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6(学生講演)

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

2022年3月15日(火) 13:45 〜 14:30 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F16(学生講演)] $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$多孔質正極内のイオン伝導性に及ぼす不可逆容量の影響評価

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

13:45 〜 14:00

[1F17(学生講演)] $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の初期および定常状態サイクルにおける平均・局所・電子構造のレート依存

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

14:00 〜 14:15

[1F18(学生講演)] $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$の電池特性の温度、レート依存および量子ビームを用いた充放電過程の平均・局所・電子構造解析

○橘 ひかり[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1F16

$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ 多孔質正極内のイオン伝導性に及ぼす不可逆容量の影響評価

○小澤祥太 [1]，棟方裕一 [1]，金村聖志 [1]（東京都立大学 [1]）

Evaluation of the effect of irreversible capacity on ionic conductivity in $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ cathode electrodes

Shota Ozawa, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池は高容量・高出力を有することから、携帯電話やスマートフォンなどの小型電子機器だけでなく、電気自動車に代表される大型デバイスの電源としても広く用いられている。リチウムイオン電池の出力特性やサイクル寿命は電池内のイオン電流分布に大きく依存することが知られている [1]。そのため、多孔質電極やセパレータ内のリチウムイオンの伝導メカニズムを詳細に理解し、均一なイオン電流分布を実現するための各多孔質基材の設計が求められる。一般に電解液のリチウムイオン伝導性は交流インピーダンス法を用いて評価される [2]。電解液を含んだ多孔質電極やセパレータのイオン伝導性も同様に評価されるが、電解液のみの場合に比べて複雑な解析が必要になる。また、実際の電池の動作環境では直流分極下に近い状態でイオンが伝導する。そこで、本研究では正極材料に $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)、バインダーにポリアクリル酸(PAA)を用いて多孔質電極を作製し、その内部のイオン伝導性を直流下で測定した。また、イオン伝導性が充放電反応の進行によってどのように変化するかを充放電の不可逆容量の観点から明らかにすることを目的とした。

２．実験

NCM523、アセチレンブラック、PAA を重量比 92: 4: 4 で含むスラリーを多孔質 Al 集電体に含浸し、80 ℃ で 12 h 真空乾燥させた後にプレスし多孔質電極を作製した。電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC: DEC = 1: 1 (in vol.)、対極にリチウム金属を用いた 2032 型コインセルを使用して多孔質電極の充放電を行った。充放電試験後の多孔質電極を Fig. 1 に示す測定セルの中央部に配置し、電極内のイオン伝導を直流分極下で評価した。充放電試験時と同様の電解液を測定セルの中へ注入した。ニッケル線にリチウム金属を貼付した電極 A1、 A2、 B1、 B2 を用い、A1、 A2 間に 100~500 μA の直流電流を印加し、その時の B1、B2 間の電位差を求めた。この値を測定試料の厚みと面積で規格化し、イオン伝導性を算出した。

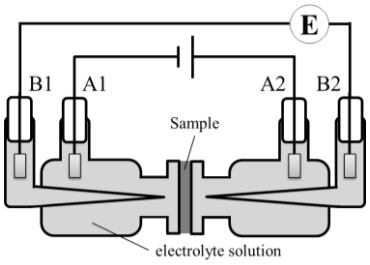


Fig. 1 Schematic illustration of the cell designed for the ion conductivity measurement under DC polarization.

３．結果および考察

Fig. 2 に充電時のカットオフ電位を 4.0 V, 4.3 V, 4.5 V に設定し、10 サイクルの充放電を行った前後の多孔質電極内のイオン伝導性を示す。充放電試験の前後にかかわらず各多孔質電極は電解液浸漬直後から一定のイオン伝導性を示した。三元系の正極材料では充電時に電解液の分解が起こりやすく、多孔質電極内に分解物が堆積することが報告されている [3]。充電時のカットオフ電位を 4.0 V に設定し、充放電試験を 10 サイクル行った後の多孔質電極内のイオン伝導性は充放電試験を行っていない多孔質電極に比べて約 90 %であった。また、カットオフ電位が高くなると充放電サイクル後のイオン伝導性はさらに減少し、4.3 V で約 70 %、4.5 V で約 60 %に低下した。10 サイクルの充放電試験で認められた不可逆容量の積算値はカットオフ電位 4.0 V で約 0.8 mAh 、4.3 V で約 2.2 mAh 、4.5 V で約 2.9 mAh と見積もられた。これらの結果から電解液等の分解物によって多孔質電極内のイオン伝導パスが阻害された可能性が示唆された。また、本電解液に添加剤として 3wt%のフルオロエチレンカーボネートを加えることで充放電反応時の不可逆容量が減少し、多孔質電極内の電解液相のイオン伝導性の減少を抑制することができた。添加剤の効果はカットオフ電位が 4.3V 以上の時に顕著に確認することができた。当日は水銀圧入測定による多孔構造に関する結果を交えて、三元系多孔質電極内のイオン伝導について詳細に報告する。

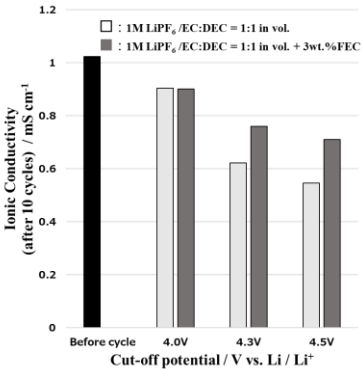


Fig. 2 Ionic conductivity of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ composite electrodes before and after Charge-discharge tests with difference upper cut-off potentials.

(1) A. Koyama, K. Fukami, T. Sakka, T. Abe, A. Kitada, J. Phys. Chem. C, 119 (2015) 19105-19116.
(2) J. Landesfeind, J. Hattendorff, A. Ehrl, W. A. Wall, H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, 163 (2016) A1373-A1387.
(3) J. Zheng, W. HayKan, A. Manthiram. ACS Applied Materials & Interfaces, 7(12), 6926-6934.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F17
$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ の初期および定常状態サイクルにおける平均・局所・電子構造のレート依存

○嶋　航汰，石橋　千晶，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康　（東理大理工）

Rate dependence of average, electronic, and local structure in the initial and steady state cycles of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$

Kota Shima, Chiaki Ishibashi, Naoya Isida, Naoto Kitamura and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

近年、リチウムイオン電池用正極材料として、高エネルギー密度を示す αLi_2MnO_3-$(1-\alpha)Li(Mn_xNi_yCo_z)O_2$ 系正極材料が注目されている。当研究室では固溶体材料における正極特性の組成依存性を系統的に研究しており、その結果、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ (LMNC1077 と表記)が優れたサイクル特性を示すことが明らかとなった [1]。また、平均・局所構造のレート依存性の検討により、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{1/3}Ni_{1/3}Co_{1/3})O_2$ では、高レートにおいて Mn や Ni が局所構造に影響を与えることが示唆された [2]。しかし、最適組成である LMNC1077 のレート依存性及び 5 サイクルよりも定常状態である 10 サイクル充放電時の詳細な構造変化は未解明である。そこで本研究では LMNC1077 についてレートを変えた電池特性の評価を行うとともに、初回サイクル、10 サイクル充放電時の定常状態における平均・局所および電子構造変化を検討し、そのレート依存性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

共沈法により LMNC1077 を合成した。得られた試料について粉末 X 線回折測定より相の同定を行い、ICP 測定より金属組成を決定した。電気化学測定として、HS セルを用いて充放電試験 (2.5~4.8V vs. Li/Li^+, 0.1C, 1C, 3C) を行い、電池特性について検討した。充放電前、初回サイクル、10 サイクル充放電後について中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC)、放射光 X 線回折測定 (BL19B2, SPring-8) を行い、Rietveld 解析 (Z-code, RIETAN-FP) により平均構造を、MEM (Dysnomia) により電子構造を明らかにした。また、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8) により XANES 及び EXAFS 解析 (Athena, Artemis) を行った。第一原理計算 (VASP) により局所構造モデルを検討し、さらに放射光 X 線全散乱測定 (BL04B2, SPring-8) 及び中性子全散乱測定(NOVA, J-PARC)から PDF 法 (PDFgui) を用いて局所構造解析を行い、電池特性と定常状態における構造変化のレート依存性を検討した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定による相の同定を行ったところ、Li_2MnO_3 型（単斜晶 $C2/m$）の構造であることが確認できた。充放電試験より、0.1C では 200 mAh/g を超える容量が得られたが、高レートほど容量が大きく減少した。この原因を検討するために Rietveld 解析を行ったところ、高レートで充放電すると、サイト間の Mn イオンの移動がより顕著になり、Li の拡散を阻害している可能性が示唆された。さらに、各試料の充放電前から定常状態における局所構造の変化を検討するため、放射光 X 線全散乱測定を行った。Fig. 1 に得られた $G(r)$を示す。これらの $G(r)$を用いて PDF 解析を行った結果、10 サイクル放電後試料における NiO_6, MnO_6 八面体のひずみの増加が明らかになり、遷移金属—酸素間の共有結合性の低下による構造の不安定化がレート特性に影響を与えることが示唆された。また、遷移金属層内で Mn が移動することが示唆され、これを低減することで、レート特性が改善すると考えられる。

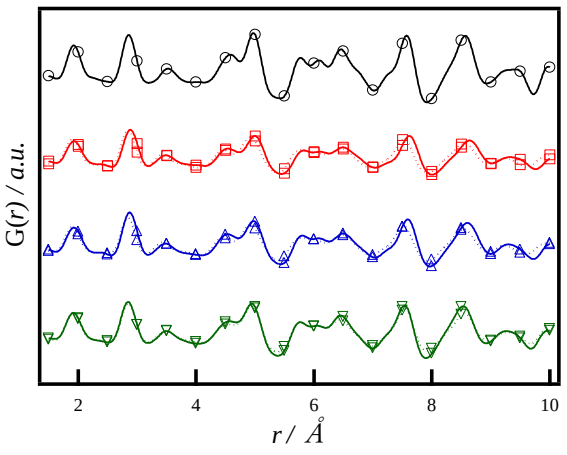


Fig.1 X-ray total scattering pattern of 10th charged and discharged at each C-rate.

参考文献

1) 桐林夢徳，石田直哉，北村尚斗，井手本康，第59回電池討論会要旨集, 1C13 (2018).
2) 濱田大輔，石田直哉，北村尚斗，井手本康，第59回電池討論会要旨集, 1C14 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F18

$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ の電極特性の温度、レート依存および量子ビームを用いた充放電過程の平均・局所・電子構造解析

○橘 ひかり[1], 石橋 千晶[1], 北村 尚斗[1], 井手本 康[1], (東理大理工)

Temperature and rate dependencies of electrode properties of $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ and average / local / electronic structure analyses during charge / discharge process using quantum beam

Hikari Tachibana, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo University of Science)

１．目的

近年、リチウムイオン電池の用途が拡大するにつれて正極材料の高エネルギー密度化が求められており、200 mAh/g以上という高容量を示す固溶体材料 αLi_2MnO_3-$(1-\alpha)Li(Mn_xNi_yCo_z)O_2$が注目されている[1]。しかし、この固溶体材料では初回充電過程における酸素脱離に伴う不可逆容量が問題とされており、さらに放電電位の低下、サイクル特性の低下、低いレート特性など克服すべき課題も多い。当研究室ではこの固溶体材料に着目し、固溶体材料の組成が平均・局所・電子構造に及ぼす影響を検討してきた[2]。また、これらの構造と電極特性の関係を詳細に検討するため、初回及び5サイクル充放電時の構造変化に充放電レート（電流密度）が与える影響を検討してきた[3]。本研究では以前の報告[2]で優れたサイクル特性を示すことが報告された $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ に着目し、この組成において充放電レートを 0.1C から 3C の範囲で変化させ、さらに作動温度を室温（25℃）、高温（60℃）に変えて充放電試験を行った。また、定常状態である5サイクル充放電過程における構造変化について、量子ビームを用いて平均・電子・局所構造を検討した。

２．実験

$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Ni_{7/24}Co_{7/24})O_2$ は共沈法で合成した。試料は、粉末 X 線回折測定で相の同定を行い、ICP 測定により金属組成を決定した。電気化学測定では、25℃、60℃で HS セルを用いて 0.1C（20 mA/g）, 1C（200 mA/g）, 3C（600 mA/g）レートにおいて充放電サイクル試験を行った。放電後の試料 について中性子回折測定（iMATERIA, J-PARC）、放射光 X 線回折測定（BL19B2, SPring-8）を行い、Rietveld 解析を行った。これにより各状態における平均構造を明らかにし、MEM（Dysnomia）により電子構造を検討した。また、XAFS 測定（BL14B2, SPring-8）を行い、XANES（Athena）, EXAFS（Artemis）解析から電子・局所構造について検討した。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定から各試料の結晶構造は Li_2MnO_3 型（単斜晶 *C*2/*m*）であること、ICP 測定により金属成分の組成が仕込み通り制御されていることを確認した。充放電試験を行ったところ、0.1C では 200 mAh/g 以上の放電容量が得られたが C レートが大きくなるにつれ容量の低下がみられた。ここで Pristine また各 C レートでの 5 サイクル充放電後の電極について放射光 X 線回折測定を行い、Rietveld 解析を実施した。その結果 25℃,0.1C において充放電により占有率に変化が見られ、遷移金属層の 4*g* サイトでは Mn, Ni, Co の占有率が大きくなったが、2*b* サイトには Mn の占有率は増加、Ni, Co の減少が確認された。また、MO_6 八面体歪みを比較したところ、5 サイクル放電後の電極(0.1 C)では Pristine に比べて歪みが増大する傾向が見られた。次に XANES スペクトルを比較した結果（Fig.1）、Pristine では Mn は 4 価付近、Ni は 2.5 価付近、Co は 3 価付近であった。一方で放電後の電極については Mn の価数は 4 価付近、Ni は 2.5 価付近であったが、Co は 2.6 価付近に変化した。

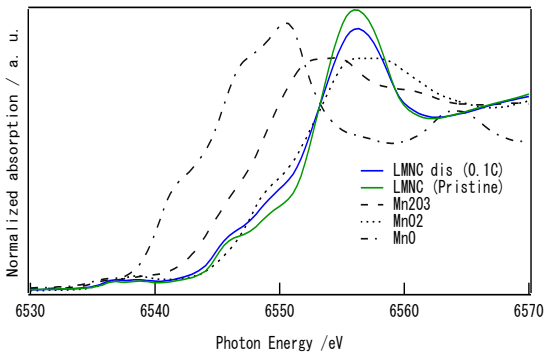


Fig. 1 25℃,0.1C において条件下充放電前後の試料の Mn K 端の XANES スペクト

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) 濱田大輔,石田直哉,北村尚斗,井手本康,第 59 回電池討論会要旨集,1C14 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演)

座長:川合 航右(早稲田大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 15:30 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F19(学生講演)] Restraining Oxygen Release and Suppressing Structure Distortion in Single-Crystal Li-Rich layered Cathode Materials

○孫 健銘[1,2]、劉 銀珠[1,2]、曹 鑫[2] （1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所）

14:45 ～ 15:00

[1F20(一般講演)] 高容量正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me = Ni,Mn,Co) の結晶二体分布関数 PDF解析

○大石 昌嗣[1]、廣井 慧[2]、和泉 匡哉[1]、内本 喜晴[3]、尾原 幸治[2] （1. 徳島大学、2. 公益財団法人 高輝度光科学研究センター、3. 京都大学）

15:00 ～ 15:15

[1F21(一般講演)] 300mAh/g級　$Li_2Mn_2O_3$-$LiNiO_2$固溶体材料の放電レート特性向上について

○中村 仁[1] （1. ToyotaTinyLabo（TTL） 合同会社）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1F19

単結晶リチウム過剰層状正極材料における酸素放出と構造歪みの抑制に関する研究

○孫 健銘 (D2, sun.jianming123@aist.go.jp)[1,2]，劉 銀珠[1,2]，曹 鑫[2]（筑波大学[1]，産総研[2]）

Restraining Oxygen Release and Suppressing Structure Distortion in Single-Crystal Li-Rich layered Cathode Materials

Jianming Sun (D2, sun.jianming123@aist.go.jp)[1,2], Eunjoo Yoo [1,2], and Xin Cao [2] (Univ. Tsukuba,[1] AIST.[2])

1．目的

Li-rich cathode materials of Li-ion batteries have attracted much attention because it can deliver high output triggered by simultaneous cationic and anionic redox activities. However, the inherent issues for Li-rich oxides such as oxygen loss and structural distortion induced the rapid decay of electrochemical performances, which further hinders its practical applications. From now, to overcome these issue, numerous modifications such as composition regulation mainly focus on the polycrystal Li-rich materials. Liu et al.[1] co-doped Na^+ and F^- in $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$, which effectively improved the cycle performance However, the cracks and phase transitions were still serious problems. Su et al.[2] applied surface heterophase coating on Li-rich material, whereas the effect of surface coating on polycrystal was extremely limited. Compared with the method of composition regulation, it is expected that the strategy of morphology design is considered to be more direct and effective. Especially, the morphology design of single-crystal was applied in Li-rich materials would hopefully solve the problems of cycle and structural stability, caused by the advantages of unique features, including crack-free, restrained side reactions and limited gas generations, homogeneous internal stress[3].

2．実験

The co-precipitation method was used to prepare the hydroxide precursor of materials. Single-crystal $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ was synthesized by the co-precipitation assisted molten salt method. Polycrystal $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ sample was also prepared for comparison. The electrochemical performance was tested with 2032 coin-type cells for both half and full cells. The morphology and structural evolutions of single-crystal and polycrystal samples were measured by SEM, ex- and in-situ XRD. Furthermore, In-situ GC-MS measurements were carried out using a homemade cell, in which evolution rate of gases can be obtained.

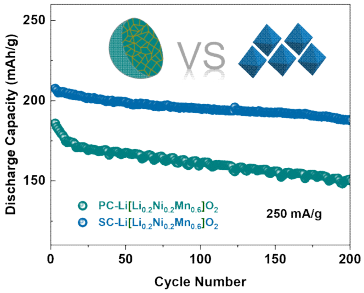


Figure 1 The cycle performances of PC- and SC-LLNMO electrodes in Li half-cells

3．結果および考察

The representative layered Li-rich material, $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$, with novel single-crystal (SC) was suggested as a cathode material in Li-ion batteries. We can find that the oxygen-related plateau located at 4.75 V during the first charging process, different from that in all previous Li-rich cathode materials such as polycrystal (PC) $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ and Li_2MnO_3. By means of the unique feature, the irreversible oxygen behavior can be well restrained in single-crystal $Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$, whereas PC counterpart displayed serious oxygen release upon the first oxygen activation process, resulting in serious capacity loss of 101 mAh/g upon discharging process. Figure 1 showed the cycle performances of PC- and SC- in Li half cells. SC-$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ achieved high output reversible capacity of 257 mAh/g at current density of 20 mA/g and the superior cycling performance of 200 cycles with capacity retention of 92 %, whereas PC counterpart presented the rapid capacity decay with 68 % capacity retention after 200 cycles. Moreover, the destructive layered/spinel phase transition can be effectively suppressed in SC sample after about 100 cycles, in which the voltage decay as incurable disease for Li-rich cathodes can be well resolved. Notably, XRD result showed that the volume change (1.49 %) of SC-$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ was limited upon Li^+ (de)intercalation processes compared to PC-$Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O_2$ (2.34 %) attributed to generate the serious crack. These results thus indicated that the structural stability of SC- Li1.2Ni0.2Mn0.6O2 with absence of cracks was enhanced and successive utilization of oxygen redox reaction during long cycling. Benefiting from the restrained oxygen loss, limited volume change and stable structure evolution, the morphology design of single-crystal can be regarded as an effectively methodology strategy to achieve the next-generation cathode materials with high energy density and long cycling life.

(1) D. Liu, et al. Nano Energy. 58, 786 (2019).
(2) Y. Su, et al. J. Energy Chem. 51, 39 (2020).
(3) J. Sun, et al. Adv. Funct. Mater. 2110295 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F20

高容量正極材料 Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me = Ni, Mn, Co)の結晶二体分布関数 PDF 解析

○大石昌嗣[1]，廣井慧[2]，和泉匡哉[1]，内本喜晴[3]，尾原幸治[2]
（徳大[1]，JASRI[2]，京大[3]）

Crystal pair distribution function analysis of high-capacity cathode material, Li_2MnO_3-$LiMeO_2$ (Me = Ni, Mn, Co).
Masatsugu Oishi,[1] Satoshi Hiroi,[2] Masaya Izumi,[1] Yoshiharu Uchimoto[3] and Koji Ohara[2]
(Tokushima Univ.,[1] JASRI,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池の次世代正極材料として，Li 過剰系層状酸化物(Li rich layered oxide, LLO)は，その高い放電容量のみならず，Li イオンの脱離挿入に伴う電荷補償及び構造変化が特異的なメカニズムを示すことからも注目を浴びている．LLO は，従来の層状酸化物よりも高い 250 mAh/g 以上の可逆的な放電容量を示す[1]．これは，1 モル程度の Li イオンが可逆的に脱離挿入しており，従来の層状酸化物 $LiCoO_2$ においては 0.6 モル程度の Li イオン脱離挿入量に制限されているが，LLO はその制限を受けない．我々はまずその電荷補償メカニズムに注目し，軟 X-ray absorption spectroscopy(XAS)による差分解析を実施したところ，充電時に超酸化物及び過酸化物イオンの状態が観察され，酸素アニオンが電荷補償に寄与することが示された[2]．さらに硬 XAS より，金属カチオンも電荷補償に寄与しており，LLO では金属カチオンと酸素アニオンが電荷補償にそれぞれ寄与することで多量の Li イオンの脱離挿入を達成できることが実験的に観察された[1]．LLO は初期充電過程にて構造再配列し，得られた新規構造体において多量の Li イオンが脱離挿入する．LLO 材料の基幹構造である Li_2MnO_3 電極では，初期充電後は Li-poor 相において Mn が Li 空孔サイトへ移動することで無秩序化していることも確認した[3]．軟 XAS より観察された超酸化物及び過酸化物イオンなどの状態は，層状酸化物の結晶構造内では見られず，無秩序化された構造で達成されていることが考えられる．そこでその構造の詳細を明らかにするために，LLO 電極の X 線全散乱測定を行い，平均構造から局所構造まで考察可能な Pair distribution function (PDF)解析より充放電に伴う構造変化について考察したので報告する．

２．実験

Li_2MnO_3 は固相法，そして $Li_{1.16}Ni_{0.15}Co_{0.19}Mn_{0.50}O_2$ は炭酸溶融塩法にて作製した．得られた粉末に導電助剤と結着剤を加え合材正極を作製した．正極および負極と参照極（リチウム箔），セパレータ，電解液（1M $LiPF_6$, EC/EMC）からなる電池を作製した．カットオフ電圧を 2.0-4.8 V にて充放電評価を 25ºC で行った．充放電後の電池を Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体し，電極を DMC で洗浄して乾燥した．試料をキャピラリーに封入して SPring-8 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．

３．結果および考察

図 1 に Li_2MnO_3 電極の充電前(pristine)と初期充電，放電後試料の X 線全散乱測定から得られた減衰二体分布関数 $G(r)$ を示す．$G(r)$強度が初期充電後に低下しており，Li 脱離に伴い構造が乱れることが示唆された．充放電によって，3 Å 以下の短距離秩序と，~10 Å 程度までの中距離秩序とで異なる変化を示しており，初期充電後(1C_4.8 V)は MnO_6 八面体構造が維持しつつ，MnO_6 八面体のネットワーク構造が変化することが示された．

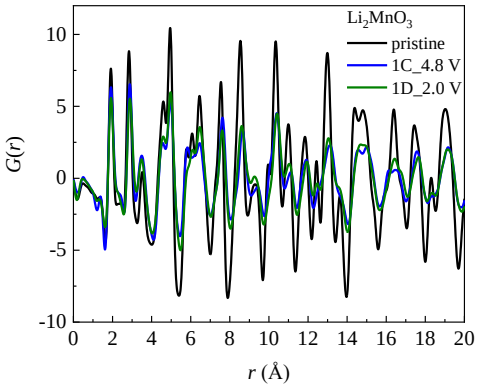


Fig.1. $G(r)$ profiles of Li_2MnO_3 at pristine, charged and discharged states of the 1st cycle.

一方で，初期放電後(1D_2.0 V)は $G(r)$強度がわずかに高くなったが，pristine 状態までは戻らず，初期充電過程における不可逆的な構造変化を反映する結果を示した．初期充電過程の差分 PDF 解析より，低結晶性無秩序相の構造情報を抽出し，その Li 脱離相は Li 脱離したスピネル（λ-MnO_2）ではなく，立方晶 $LiMn_2O_4$ に近い構造であることが示された[4]．

参考論文：(1) M. Oishi et al., *J. Power Sources* 222, 45 (2013) . (2) M. Oishi. et al., *J. Mater. Chem. A.* **4**, 9293 (2016). (3) K. Shimoda, et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 6695 (2017). (4) M. Oishi et al., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 24081 (2020).
謝辞：本研究の一部は，科学研究費補助金，基盤研究 B(20H02846)の支援を受けて行われました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F21

300mAh/g 級 $Li_{(1+x)}(Ni_{0.15}Mn_{0.8}Co_{0.05})_{(1-x)}O_2$ 固溶体材料の放電レート特性向上について

○中村　仁[1],

Improvement Of Discharge Rate Characteristics Of 300mAh/g-Class $Li_{(1+x)}(Ni_{0.15}Mn_{0.8}Co_{0.05})_{(1-x)}O_2$ Solid Solution Material

Hitoshi Nakamura,[1]
Toyota Tiny Lab. Corporation / jin01_nakamura@ttl.corporation.co.jp

１．目的 $Li_{(1+x)}(Ni_{0.15}Mn_{0.8}Co_{0.05})_{(1-x)}O_2$ 固溶体系正極材料の合成法とレート特性の向上

Li 過剰 Li_2MnO_3-$LiMO_2$ 固溶体正極材料は高い容量が期待されることから近年盛んに研究がされている。本報告では $Li_{(1+x)}(Ni_{0.15}Mn_{0.8}Co_{0.05})_{(1-x)}O_2$ の諸特性を報告する。当該サンプルは 4.8V の初充電において放電容量として 300mAh/g 以上を示した。その後 4.6V での充放電サイクルにおいて安定な充放電特性を示した。XRD による解析の結果 20°（2θ）付近に(-Mn-O or Li-Mn-)n ハニカム構造に由来するピークが観測された。プラズマ原子吸光法により Li のモル含有量を測定したところ Li が遷移金属 1 モルに対して 1.67 モル含有されることが示された。

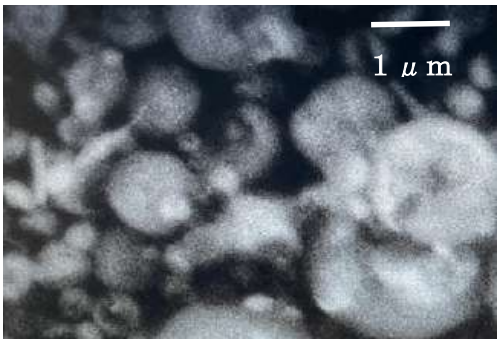


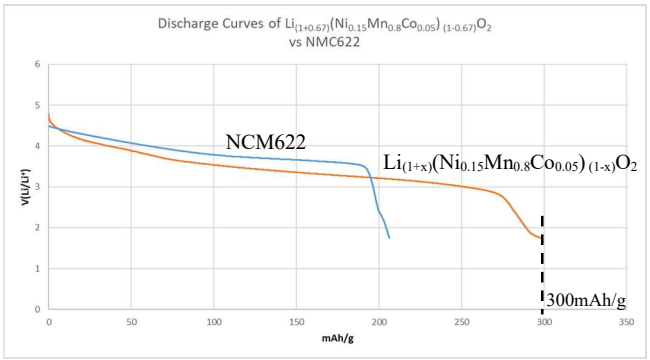
図１　試料の電子顕微鏡像

２．実験方法

次の手法にて $Li_{(1+x)}(Ni_{0.15}Mn_{0.8}Co_{0.05})_{(1-x)}O_2$ を合成した。塩化ニッケル、塩化マンガン、塩化コバルトを目的の量論比となるように純水中に溶解した。この溶液を水酸化ナトリウム溶液中に滴下した。沈殿物をろ過し純水でよく洗浄しケーキを得た。ケーキを純水に分散し過剰の水酸化リチウムを溶解させスラリーを得た。スラリーを大気雰囲気のスプレードライで乾燥し前駆体を得た。前駆体を坩堝に入れ焼成炉にて大気中 850℃で焼成してサンプルを得た。左記にて得られた試料を XRD(Rigaku Mini-flex)にて測定した。次に SEM(Hitachi TM1000)にて形状を確認した。ICP にて試料中の遷移金属に対するＬｉモル含有比を得た。得られた試料と TAB2（PTFE と AB の混合体）を 8：2 の割合にて乳鉢で圧粉混合して電極を得た。電極をハーフセルにして充放電特性を確認した。電解液は 1.2mol/kg の $LiPF_6$/(EC:DEC:MEC＝0.5:0.25:0.25)溶液を用いた。初回充電は目安 0.1Ｃにて 4.8Ｖで実施し以降 4.6Ｖにて充放電サイクルを得た。

３．結果および考察

得られた試料を SEM にて観察したところ歪（いびつ）な球状であることがわかった。球はより小さな複数の球の集合により形成されている事が見出された。試料を XRD で測定したところ 20°（2θ）付近に（-Mn-O or Li-Mn-）ｎ　のハニカム構造に由来するピーク 1)が観察された。ICP を用いて結晶中のＬｉのモル含有量を測定したところＬｉ比は遷移金属に対して 1.67 であった。次にハーフセルにて充放電特性を確認した。初回充電において 4.5Ｖ～4.8Ｖで二回目サイクルには無いプラトーが観察された。初回放電時の容量は 300mAh/g を超えた。充放電効率は 53%程度であった。次に充電電圧を 4.6Ｖ（2.0V カットオフ）に設定して定電流充放電を行った。充電時には初回に現れたプラトーは観察されなかった。放電時の容量は 270mAh/g 程度で安定した。左記結果から得られた試料は $Li_{(1+x)}(Ni_{0.15}Mn_{0.8}Co_{0.05})_{(1-x)}O_2$ で示される固溶体であることが示唆された。左記 x の同定のためよく洗浄した試料を ICP にて分析したところＬｉモル含有比は遷移金属に対して 1.67 であった。得られた固溶体は市販の三元系正極材料（NMC622）に比べてレート特性が著しく劣っていた。本報告ではこの点の改善を中心に報告される。



参考文献

1)　M. Tabuchi et.al., Materials Research Bulletin 137 (2021) 111178
2)　Y.Sato et.al., FB technical news No.66 (2011.1) 3

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:藪内 直明(横浜国立大学)

2022年3月15日(火) 15:30 ～ 16:15 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F22(学生講演)] Li過剰系岩塩型層状酸フッ化化合物： $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$の結晶構造と電池特性

○アイレシデン アブリケム[1]、松永 利之[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、ガオ シェンハン[2]、内山 智貴[1]、渡邊 稔樹[1]、セドリック タッセル[2]、陰山 洋[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学　人間環境学研究科、2. 京都大学　工学研究科）

15:30 ～ 15:45

[1F23(一般講演)] 酸素レドックス反応における巨大電位ヒステリシス

○川合 航右[1]、Shi Xiang-Mei[1]、竹中 則雄[1,2]、Jang Jeonguk[1]、Mortemard de Boisse Benoit[1]、土本 晃久[1]、朝倉 大輔[3]、吉川 純[4]、中山 将伸[2,5]、大久保 將史[1,2]、山田 淳夫[1,2]（1. 東京大学、2. 京都大学ESICB、3. 産業技術総合研究所、4. 物質・材料研究機構、5. 名古屋工業大学）

15:45 ～ 16:00

[1F24(学生講演)] 典型元素置換によるカチオン不規則 Li_5FeO_4正極の高エネルギー化

○中村 祐輝[1]、小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1F22

Synthesis and electrochemical performance of layered type Li-rich oxyfluorides $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$

○アイレシデン アブリケム[1]，松永 利之[1]，山本 健太郎[1]，高見 剛[1]，ガオ シェンハン[2]，
内山 智貴[1]，渡邊 稔樹[1]，セドリック タッセル[2]，陰山 洋[2]，内本 喜晴[1]
（京都大学人間・環境学研究科[1]，京都大学工学研究科[2]）

Aierxiding Abulikemu,[1] Toshiyuki Matsunaga,[1], Kentaro Yamamoto,[1] Tsuyoshi Takami,[1], Shenghan Gao,[2]
Tomoki Uchiyama,[1] Toshiki Watanabe,[1] Cédric Tassel,[2] Hiroshi Kageyama,[2] Yoshiharu Uchimoto[1]
(Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University,[1]
Graduate School of Engineering, Kyoto University.[2])

1．Introduction

In Li-rich cathode materials, substituting O^{2-} with F^- can increase the cation redox contribution during charge-discharge process, hence can decrease the ratio of anion redox which is deemed as not reliable for long cycling. However, all the succeeded synthesis of oxyfluoride cathode materials with substantial amount of F^- is limited in cation disordered materials by mechanical milling.[1-2] In this research, the layered type $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$ (y=0.1 or 0.2) with well crystallized structure is successfully synthesized by the combination of vacuum reduction and high-pressure fluorination methods. Comparing with cation disordered $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$, the layered one shows much better cyclic and rate performance.

2．Experimental

The precursor $Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}(OH)_{1.6}$ was prepared by the coprecipitation then mixed with LiOH, calcined with oxygen flow at 900°C to obtain pristine $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$. The pristine $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$ was reduced by appropriate amount of CaH_2 in a vacuumed glass tube at 260°C, then the reduced $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}$ was mixed with XeF_2 and sintered at moderate temperature by high pressure. The cation disordered $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$ was synthesized by mechanical milling the raw materials at 600 rpm for 40 hours. Charge-discharge test was operated on an automatic cycling and data recording system (HJ1001SD8, Hokuto Denko) at 25°C.

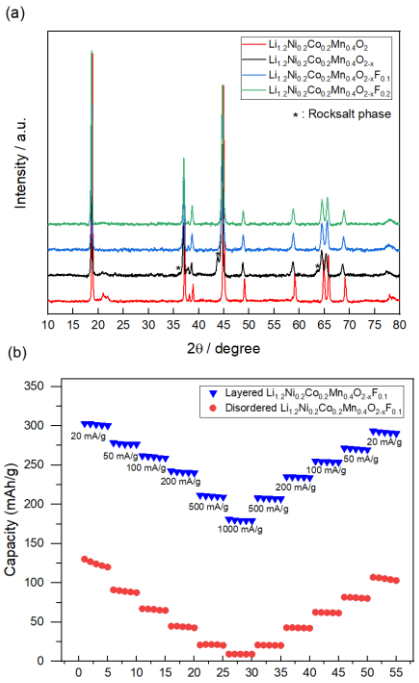


Figure 1. (a) XRD of pristine, reduced and high pressure fluorinated samples respectively. (b) Rate performance comparison of cation disordered and layered type $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_{0.1}$.

3．Results

Fig. 1a shows the X-ray diffraction patterns of pristine $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_2$, CaH_2 reduced $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}$ and high-pressure fluorinated $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_y$ with y= 0.1 and 0.2 respectively. After the reduction, the lattice parameters of pristine material increased distinctly, and there is a rock salt phase impurity which should be Ni_6MnO_8 generated by reduction.[3] But after high-pressure fluorination, this impurity phase disappeared and the lattice parameters gradually returned back to pristine state with the increase of F amount. And even with 0.2 stoichiometry of F ions, this oxyfluoride material can still maintain its well crystallized layered phase without any impurity.

Fig. 1b is the rate performance comparison of cation disordered $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_{0.1}$ synthesized by ball-milling and layered type $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_{0.1}$ synthesized by high-pressure fluorination. Although their chemical compositions are the same, but they show completely different rate performance. Comparing with sluggish Li-ion percolation pathway in cation-disordered $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_{0.1}$, the two-dimensional Li-ion diffusion network in layered type $Li_{1.2}Ni_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.4}O_{2-x}F_{0.1}$ should be the main reason for its superior rate performance and high capacity, as well as its cyclic stability.

(1) Jinhyuk Lee, Mahalingam Balasubramanian and Gerbrand Ceder, et al, *Nature*, **556** 185–190 (2018).
(2) Laurence Croguennec, Philippe Biensan and Claude Delmas, et al, *J. Electrochem. Soc.*, **156** A349 (2009).
(3) Takashi Nakamura, Masatsugu Oishi and Koji Amezawa, et al, *J. Mater. Chem. A.*, **7** 5009 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F23

酸素レドックス反応における巨大電位ヒステリシス

○川合航右 [1], Xiang-Mei Shi[1], 竹中規雄 [1,2], Jeonguk Jang[1], Benoit Mortemard de Boisse[1], 土本晃久 [1], 朝倉大輔 [3], 吉川純 [4], 中山将伸 [2,5], 大久保將史 [1,2], 山田淳夫 [1,2]
（東京大学 [1], 京都大学 ESICB[2], 産業技術総合研究所 [3], 物質・材料研究機構 [4], 名古屋工業大学 [5]）

Large voltage hysteresis for oxygen-redox reactions

Kosuke Kawai,[1] Xiang-Mei Shi,[1] Norio Takenaka,[1,2] Jeonguk Jang,[1] Benoit Mortemard de Boisse,[1] Akihisa Tsuchimoto,[1] Daisuke. Asakura,[3] Jun Kikkawa,[4] Masanobu Nakayama,[2,5] Masashi Okubo,[1,2] Atsuo Yamada[1,2]
(Univ. Tokyo,[1] ESICB Kyoto Univ.,[2] AIST,[3] NISM,[4] Nagoya Inst. Tech.[5])

１．目的

Li 過剰層状酸化物は、遷移金属の酸化還元反応と酸化物イオンの酸化還元反応（酸素レドックス）による高容量（> 200 mAh/g）を発現することから、次世代型リチウムイオン電池の正極材料として研究されている[1]。しかし、電位ヒステリシスが大きく、エネルギー効率が低いことが実用化に向けた課題となっている。この電位ヒステリシスの原因として、過剰に酸化された酸化物イオンが O–O ダイマーを形成し、これが酸化電位より低い電位で還元されることにより巨大な電位ヒステリシス（~0.5 V）が生じることが第一原理計算により予測されている[2]。従って、酸素レドックスは、非分極性 $O^- + e^- \leftrightarrow O^{2-}$、および二量体化 $2O^- \rightarrow O_2^{2-}$に続く分極性 $O_2^{2-} + 2e^- \rightarrow 2O^{2-}$の酸化還元反応から成る反応機構（Square scheme, Fig. 1a）に従うと予想される。

本研究では、安定な酸素レドックスを発現する O2 型 Li 過剰層状酸化物[3]を用いることで、酸化物イオンのダイマー形成反応を伴う酸素レドックスの反応機構解析を試みた。

２．実験

固相法により前駆体の P2 型 $Na_{0.71}Li_{0.12}Ni_{0.17}Mn_{0.71}O_2$ を合成した。溶融塩を用いたイオン交換法により前駆体の Na を Li へ交換することで、O2 型 $Li_{1.12-y}Ni_{0.17}Mn_{0.71}O_2$ を得た。粉末 X 線回折測定（XRD）および走査型透過電子顕微鏡（STEM）により、結晶構造解析を行った。2032 型コインセルを用いて電気化学測定を行った。Mn/Ni *K* 端 X 線吸収分光測定（XAFS）、O *K* 端 X 線吸収/発光分光測定（XAS/RIXS）および磁化率測定を行った。第一原理計算には VASP を使用した。交換相関汎関数は GGA–PBE 汎関数を用い、Ni および Mn に対して有効ハバード項 5.04 および 5.10 eV をそれぞれ適用した。$Li_xNi_2Mn_8O_{24}$ $(0 \le x \le 14)$の超格子モデルを作成し、遺伝的アルゴリズムにより Li/Ni/Mn/空孔の最安定配置を決定した。

３．結果および考察

XRD パターンおよび STEM 像より、得られた粉末は O2 型の酸化物イオン配列を有する層状化合物であることが確認された。電気化学測定の結果、遷移金属の酸化還元反応から予想される容量(193 mAh/g)を上回る可逆容量が観測され、O2 型 $Li_{1.12-y}Ni_{0.17}Mn_{0.71}O_2$ は安定な酸素レドックス反応を示すことが示唆された(Fig. 1b)。

XAFS/XAS/RIXS 測定を行ったところ、Mn/Ni は非分極性の酸化還元反応を示す一方、O^{2-}は 4.5 V で酸化された後、4.3 V および 3.3 V で還元される非分極性および分極性の酸化還元反応を示すことが分かった。磁化率測定により放電過程におけるスピン変化(Δ*S*)を測定した結果、3.3 V における還元反応の前後では、スピンが一定(Δ*S* = 0)であった。したがって、3.3 V における還元反応は O_2^{2-} (*S* = 0) + $2e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (*S* = 0)に帰属されることが示唆された。実際、第一原理計算により、満充電状態では O–O ダイマーが安定に存在し得ることが示された。

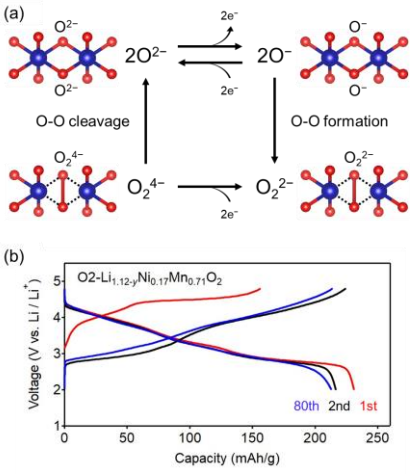


Fig. 1 (a) A square scheme for oxygen-redox reactions and (b) the charge/discharge curves of O2-type $Li_{1.12-y}Ni_{0.17}Mn_{0.71}O_2$.

(1) Sudayama, T. *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **13**, 1492–1500 (2020).
(2) Tsuchimoto, A. *et al.*, *Nat. Commun.* **12**, 631 (2021).
(3) Mortemard de Boisse, B. *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **165**, A3630 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F24

典型元素置換によるカチオン不規則 Li_5FeO_4 正極の高エネルギー化

○中村祐輝，小林弘明，本間格（東北大）

Improvement of energy density in cation-disordered Li_5FeO_4 by typical element substitution

Yuki Nakamura, Hiroaki Kobayashi, and Itaru Honma (Tohoku Univ.)

１．目的

逆蛍石型 Li_5FeO_4 は脱挿入可能なリチウム量が多い事からリチウムイオン電池における高容量正極材料として期待されており、本研究室ではカチオン不規則化により酸素レドックスを活性化する事で高容量化を実現している [1]。しかし容量向上に寄与した酸素レドックス容量はサイクル劣化が激しいという課題があった。本研究では、酸素と強く結合する典型元素を Fe と置換する事でアニオン容量の劣化を抑制し、サイクル性の向上と高エネルギー化を目指した。また各種分光分析により、アニオン容量の劣化抑制機構の解析を行った。

２．実験

焼成法により合成した Li_5FeO_4 と Li_3PO_4 または Li_2O, GeO_2 を、$Li_{4.6}Fe_{0.8}P_{0.2}O_4$(P20%置換)または $Li_{4.8}Fe_{0.8}Ge_{0.2}O_4$(Ge20%置換)の量論比に従って混合した。これに対して遊星ボールミルを用いたメカニカルミリングを行い、カチオンディスオーダー化することで元素置換サンプルを得た。無置換 d-Li_5FeO_4 は、焼成法により合成した Li_5FeO_4 を遊星ボールミルによりカチオンディスオーダー化することで得た。合成試料を導電助剤と結着剤と混合して正極を作製し、Li 負極、VC を添加した 1 M $LiPF_6$/EC-DMC 電解液からなるコインセルを用い正極特性を評価した。正極活物質と導電助剤の混合はボールミルによる混合（カーボン複合化）を行った。また XRD、XAS による反応解析を行った。

３．結果および考察

合成した P20%置換及び Ge20%置換サンプルの XRD パターンより、無置換と同様に直方晶逆蛍石型構造由来のピークが消失し、立方晶逆蛍石型構造に帰属出来るピークが確認された。典型元素置換してもカチオンディスオーダー化による立方晶化が確認された事から、置換された典型元素は逆蛍石型構造に固溶した事も示唆された。また、充放電における構造変化も無置換と同様の挙動である事が XRD パターンから確認された。

Fig.1 に P20%置換及び Ge20%置換サンプルの初回・二回目充放電曲線を示す。P20%置換及び Ge20%置換サンプルでは、初回のアニオン容量に由来する高電圧域(3.0 V)放電が 120→200 mAh g^{-1} に増加した事が確認された。無置換における初回・二回目放電ではアニオン容量の劣化が確認されたが、置換サンプルでは容量の劣化がほぼ見られなかった。この事から P または Ge の置換によってアニオン容量が向上し、更にその劣化を抑制出来たと言える。Fig.2 に容量(左)とエネルギー密度(右)のサイクル特性を示す。置換サンプルでは Fe^{3+}/Fe^{4+} レドックスよりも高電位なアニオンレドックス容量が増大したため、エネルギー密度が大きく増加した。また 50 サイクルまで容量・エネルギー共に上回っており、アニオン容量向上による高容量化・高エネルギー化は充放電を繰り返しても維持された。

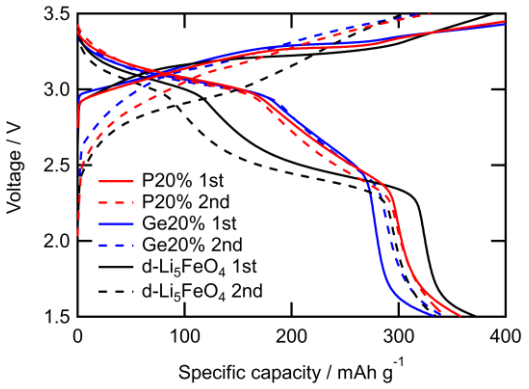


Fig.1 First and second-cycle voltage curves for P20%-substituted, Ge20%- substituted and pristine d-Li_5FeO_4.

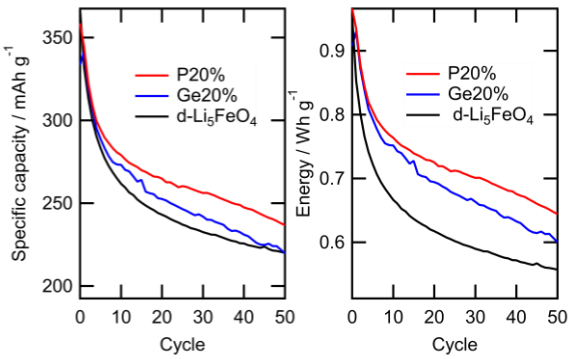


Fig.2 Capacity (left) and Energy (right) retention for P20%-substituted, Ge20%- substituted and pristine d-Li_5FeO_4.

発表当日は、XAS による局所構造解析から、置換が高エネルギー化にもたらした寄与に関しても議論を行う。

(1) 小林，中村，本間，第 62 回電池討論会要旨集，2A22 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9(学生講演)

座長:山本 健太郎(京都大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:15 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F25(学生講演)] 定電圧充電時の $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$正極の抵抗上昇に及ぼす負極の影響

○中村 太一[1]、前川 敦志[1]、有吉 欽吾[1] （1. 大阪市立大学大学院）

16:30 ～ 16:45

[1F26(学生講演)] 非水および水系電解液中における $LiFePO_4$の相転移挙動

○山本 智妃呂[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

16:45 ～ 17:00

[1F27(学生講演)] 穴あき LIB正極材料/活性炭ハイブリッド構造を用いた LIB用高入出力正極の開発

○山田 三瑠[1]、蔦 将哉[2]、中村 奨[2]、安藤 信雄[3]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1]、鈴木 靖生[4]、ラーマン ミザヌール[4]、小松 大輔[4] （1. 神奈川大学　工学部、2. 長岡工業高等専門学校、3. 神奈川大学工学研究所、4. 武蔵精密工業）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1F25

定電圧充電時の $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$ 正極の抵抗上昇に及ぼす負極の影響

○中村 太一[1]，前川 敦志[1]，有吉 欽吾[1]（阪市大院工[1]）

Influence of Negative Electrode Materials on Resistance Increasing for $Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$-Positive Electrode during Constant-Voltage Charging

Taichi Nakamura,[1] Atsushi Maekawa,[1] and Kingo Ariyoshi[1] (Osaka City Univ.[1])

１．目的

$Li[Ni_{1/2}Mn_{3/2}]O_4$ (LiNiMO)は 5 V という高い作動電位をもつため，電極上での電解液等の分解による副反応が起こりやすく，それに起因する抵抗上昇によって電池の容量減少を引き起こすことが報告されている[1]. もし LiNiMO の抵抗上昇が Crosstalk 反応と密接に関連するのであれば，対極である負極の影響を受けるはずである．そこで本研究では，抵抗上昇と Crosstalk 反応との関係について明らかにすることを目的とし，定電圧充電時の LiNiMO 正極の抵抗上昇に及ぼす対極（負極）の影響について検討した．

２．実験

LiNiMO 正極と組み合わせる対極（負極）には，Li 金属もしくは黒鉛(GR)，$Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ (LTO)，$LiFePO_4$ (LFP)を用いた．定電圧充電は LiNiMO 正極の電位が 5.2 V (vs. Li)となる電圧で長時間保持することで行った．その後，SOC = 80%でインピーダンス測定を行い，セルの抵抗値を見積もった．この操作をセルの抵抗値が 100 Ω に達するまで繰り返した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 5.2 V (vs. Li)で定電圧充電試験を行った際の副反応量の時間推移を示す．いずれの対極を用いた場合でも副反応量は時間に比例して増加したが，その反応速度は対極の種類で大きく異なっていた．

充電に伴うセルの抵抗上昇について調べるためにインピーダンス測定を行い，セルの抵抗値を見積もった (Fig. 2). ナイキストプロットにおける円弧は時間とともに大きくなり，時間が経つほど増加量は大きくなった．このことは，抵抗の増加量が Fig. 1 に示した副反応量と相関をもつことを示唆している．

そこで，セルの抵抗上昇と副反応量との対応を調べるために，各セルについて副反応量に対してセルの抵抗値をプロットした (Fig. 3)．対極に Li を用いたときには副反応量当たりの抵抗上昇が最も小さく，GR，LTO，LFP の場合はそれらの電極電位が貴になるほど抵抗上昇は顕著になった．この結果から抵抗上昇は対極の影響を受け，かつその増加量は対極の電極電位と関係することが明らかとなった．

以上の結果をもとに，発表では抵抗上昇を合理的に説明しうるような Crosstalk 反応機構について考察する．

[1] K. Ariyoshi et al., Solid State Ionics, 371, 115752 (2021).

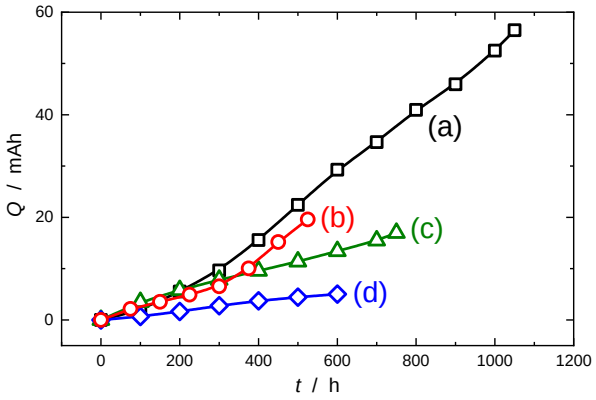


Fig. 1. Electricity during charge tests for LiNiMO cells with (a) Li, (b) GR, (c) LTO, and (d) LFP.

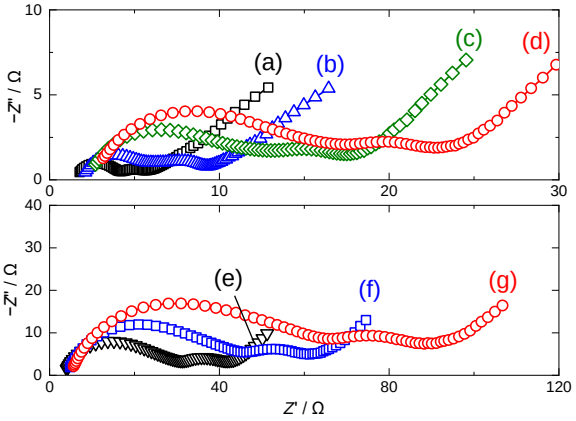


Fig. 2. Nyquist plots of an LTO/LiNiMO cell during constant-voltage charging for (a) 0, (b) 100, (c) 300, (d) 400, (e) 500, (f) 600, and (g) 700 hours.

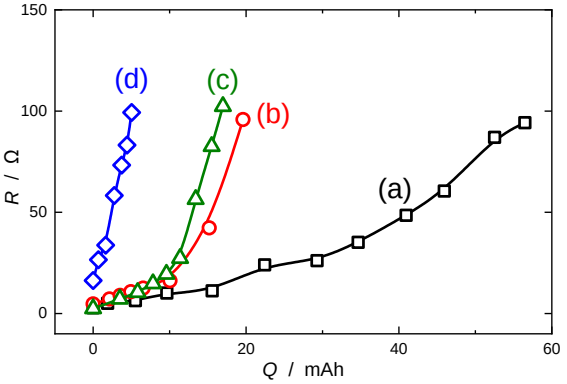


Fig. 3. Cell resistance as a function of the electricity due to side reactions during charge tests for LiNiMO cells with (a) Li, (b) GR, (c) LTO, and (d) LFP.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F26

非水および水系電解液中における $LiFePO_4$ の相転移挙動

○山本 智妃呂，池澤 篤憲，荒井 創（東京工業大学）

The phase transition behavior of $LiFePO_4$ in non-aqueous and aqueous electrolytes
Chihiro Yamamoto, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

$LiFePO_4$ は、リチウムイオン電池の二相共存系正極材料としてよく知られている。しかし、相転移速度を決める要因について、包括的な検討はなされておらず未解明である。$LiFePO_4$ 電極内において固相内の相転移挙動が律速ならば、電極と電解液界面の影響は受けず、電解液の種類を変えても挙動は同じであると予想される。この仮説を検討するため、本研究では非水及び水系電解液において電位ステップ測定を用いて $LiFePO_4$ 相転移反応の活性化エネルギーを算出し、相転移挙動について調査した。

２．実験

$LiFePO_4$、導電助剤、バインダーを 85 : 10 : 5 wt %の割合で混合を行い、スラリー化後金属箔に塗工することで $LiFePO_4$ 電極を作製し、電池を作製した。作用極に $LiFePO_4$ 電極、電解液に 1 mol/L Li_2SO_4、または 1 mol/L $LiPF_6$ EC/DEC = 3:7 v/v %、負極に Ni ワイヤーまたは金属 Li、参照極に Ag|AgCl|sat'dKClaq を用いた。作製した電池を用いて充放電試験を行って電池動作を確認した後に電位ステップ測定を行った。また、前述の電気化学測定は温度を変えて行い、各温度の電位ステップ測定の結果を用いて Avrami plot を描画し、さらに Arrhenius plot を用いて活性化エネルギーを算出した。[1]なお、この実験は $LiFePO_4$ 電極が一次反応式 $f = 1-\exp(-kt)$ （f は $LiFePO_4$ の相転移の割合、k は反応速度定数、t は時間）に従って反応する[2]と仮定し、電位ステップ時の総電池容量の $LiFePO_4$ が全て相転移したとみなしている。

３．結果および考察

Fig.1 は、水系電解液を用いた時に $LiFePO_4$ を 0.4 V で電位ステップ測定を行った時の結果であり、この電流応答より求めた積算電気量を用いて相転移の割合を算出した。さらに、縦軸を相転移の割合、横軸を時間とした Avrami plot が Fig.2 である。Fig.2 より、Avrami plot の勾配が 1 となり、水系電解液においても、既報[2]の非水系電解液と同様に、$LiFePO_4$ は一次元成長で相転移することが示唆された。そして、水系電解液と非水系電解液において Arrhenius plot を用いて活性化エネルギーを算出した結果、非水系電解液よりも水系電解液の方が活性化エネルギーが小さいことが分かった。

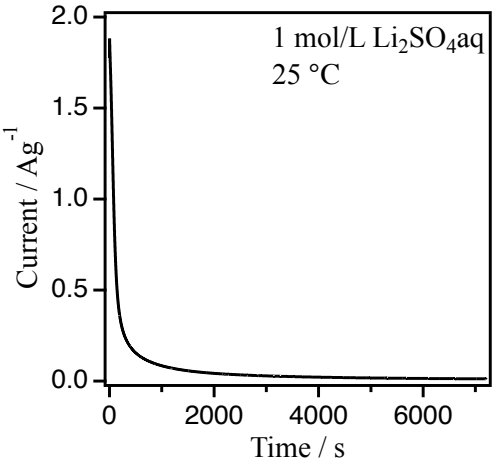


Fig.1. Potential step chronoamperogram of $LiFePO_4$ with an aqueous electrolyte

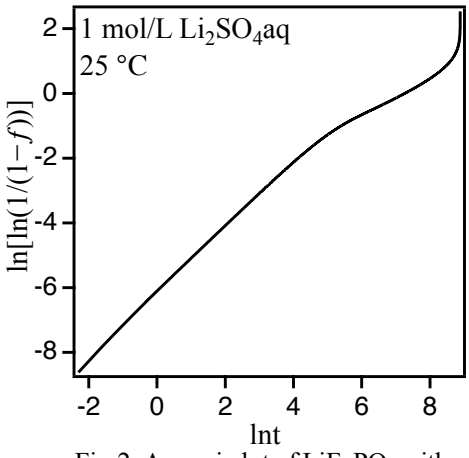


Fig.2. Avrami plot of $LiFePO_4$ with an aqueous electrolyte

(1) J.Allen, T.Richard Jow, and J. Wolfenstine, *Chem. Mater*, **19,** 2108-2011 (2007).
(2) Y. Orikasa, T. Maeda, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **160(5)**, A3061-A3065 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F27

穴あき LIB 正極材料/活性炭ハイブリッド構造を用いた LIB 用高入出力正極の開発

○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], 鈴木 靖生[4],
Rahman Mohammad Mizanur[4], 小松　大輔[4]
（神奈川大工[1], 長岡高専[2], 神奈川大工研[3], 武蔵精密工業[4]）

Development of Cathode having High Input/Output Property with Holed LIB Cathode Material/Activated Carbon Hybrid Structures for Lithium-Ion Battery

Mitsuru Yamada[1], Masaya Tsuta[2], Susumu Nakamura[2], Nobuo Ando[3], Takao Gunji[1], Futoshi Matsumoto[1], Yasuo Suzuki[4], Rahman Mohammad Mizanur[4], Daisuke Komatsu[4] (Kanagawa Univ.,[1] National Institute of Technology, Nagaoka College,[2] Research Institute for Engineering, Kanagawa Univ.,[3] Musashi Seimitsu Industry[4])

1．目的

リチウムイオン二次電池のさらなる出力特性の向上を目指し、キャパシタの用いられる活性炭(AC)の高い出力特性に注目し、オリビン鉄(LFP)層をアルミニウム集電箔の片面に塗工し、もう片面に AC 層を塗工することによって、LFP/AC ハイブリッド正極を作製することを考えた[1)]。LFP/AC ハイブリッド正極において、高電流密度での放電においては高出力特性を有する AC が放電反応において機能し、放電反応の途中において高容量を有する LFP 側から活性炭側へエネルギー移動が起こり、このハイブリッド正極材料は高エネルギー密度と高出力密度の両方の要求を満たすことができる。この電極に必要な因子は、エネルギー移動（電子移動）に伴って Li^+ イオンも AC 側から LFP 側に移動しなければならず、電極に穴があいていることが必要である(Fig.1)。本研究では、ハイブリッド正極のサイクル安定性と正極材料の種類を変化させた場合に正極性能がどのように変化するかについて検討を行った結果を報告する。

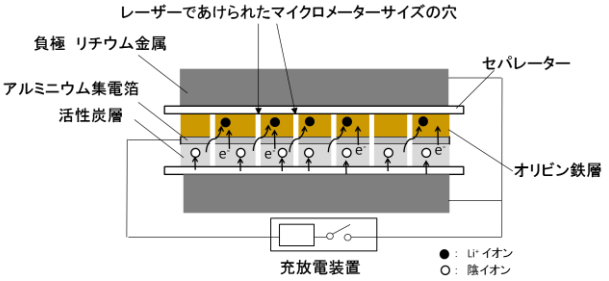


Fig. 1 エネルギー移動型ハイブリッド電池の模式図

2．実験

ハイブリッド電極の放電試験では、電極に固定された AC が示す容量の放電を各 C レートで行い、その後、放電を止め、一定の休止時間を置くことで、電子と Li^+イオンの移動を起こすように休止時間を取った。所定の C レートで放電、休止を 7 回繰り返した。その後、すべての容量を放電させるために 0.1 C で 1 回だけ放電を行った(Fig. 2)。放電容量保持率は、(10 回の急速放電での到達容量(mAhg^{-1}))/(ハイブリッド電極の容量(mAhg^{-1})) x 100 によって計算した。

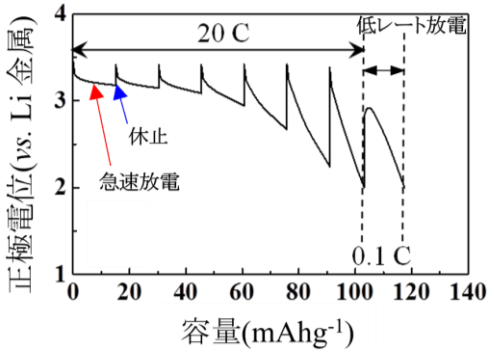


Fig. 2 ハイブリッド正極の放電プログラム

3．結果および考察

Fig. 2 の結果における高速放電プログラムでの放電容量は 102 mAhg^{-1} である。次に LFP 層の集電箔への固定量を一定とし、AC の固定量を変化させることによって、正極の容量が違う正極を作製した。Fig. 3 に Fig. 2 で示されている 0.1C 充電/急速放電のプログラムにおける充放電サイクル測定結果を示している。AC 固定量のパーセンテージが小さい場合には、容量保持率が高く、1 サイクルで 94.5%であり、100 サイクル後で 93.7%であり、高いサイクル安定性を示している。AC 固定量のパーセンテージが大きい場合には、容量保持率が低下するが、この理由は、。AC 固定量のパーセンテージが大きい場合には、LFP から AC に移動する容量が大きく、10 分間の休止時間内に多くの容量を移動することができないためであると考えることができる。

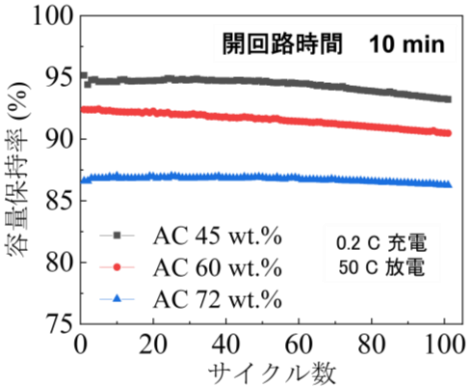


Fig. 3 エネルギー移動型ハイブリッド電池のサイクル数に対する放電容量保持率の関係

(1) T. Tsuda *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **298**, 827-834 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10(一般講演)

座長:小林 弘明(東北大学)

2022年3月15日(火) 17:15 〜 18:00 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1F28(一般講演)] ピコ秒パルスレーザーを用いて作製されたリチウムイオン二次電池用穴あき電極の構造と性能

○原田 駿平[1]、山田 三留[1]、蔦 将哉[2]、中村 奨[2]、安東 信雄[3]、杣 直彦[4]、郡司 貴雄[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学工学部、2. 長岡工業高等専門学校、3. 神奈川大学工学研究所、4. ワイヤード）

17:15 〜 17:30

[1F29(一般講演)] 有機活物質の実用化に向けた合剤電極の設計

○内田 悟史[1]、八尾 勝[1]、加藤 南[1]、安藤 尚功[1]、竹市 信彦[1]、谷本 一美[1]、宮川 絢太郎[2]、齊藤 貴也[2]、高柳 良基[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. ソフトバンク株式会社）

17:30 〜 17:45

[1F30(一般講演)] 自己形成されたポリ炭酸ビニレンを活物質として用いた二次電池の作製と評価

○大林 祐介[1]、亀岡 優翔[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

1F28

ピコ秒パルスレーザーを用いて作製されたリチウムイオン二次電池用穴あき電極の構造と性能

○原田　駿平[1], 山田三瑠[1], 蔦　将哉[2], 中村　奨[2], 安東信雄[3], 杣　直彦[4], 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], ワイヤード[4]）

Structure and Performance of Through-holed Electrodes Prepared with a Pico-second Pulsed Laser for Lithium-Ion Battery

Shumpei Harada[1], Mitsuru Yamada[1], Masaya Tsuta[2], Susumu Nakamura[2], Nobuo Ando[3], Naohiko Soma[4], Takao Gunji[1],
Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa Univ.,[1] National Institute of Technology, Nagaoka College,[2] Research Institute for Engineering, Kanagawa Univ.,[3] Wired Co., Ltd.[4])

１．目的

我々は、これまで LIB の負極と正極にピコ秒パルスレーザーを用いてマイクロメーターサイズの穴をあけることで、電池の入出力特性が大きく改善することを明らかにしてきた[1]。しかし、この穴あき正負極を実用化に至らせるためには、正負極の作製方法、穴あき構造の解析、正負極の安定性、特性向上の機構解明などの観点から検討が必要である。そこで本報では、電極の作製方法、穴あき構造の解析を行った結果について報告する。

２．実験

正極活物質としてリン酸鉄リチウム($LiFePO_4$, LFP)、導電助剤としてアセチレンブラック(AB)、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVdF)を LFP:AB:PVdF = 86:7:7 の重量比率で N-メチルピロリドン(NMP)を溶媒とした溶剤系スラリーを調製した。ドクターブレードを用いて正極材料のスラリーを Al 箔(厚さ 20 μm)表面に塗布し、塗布された集電箔を真空乾燥機によって 80℃で 3 時間乾燥させた。同様に裏面にもスラリーを塗布し、その後、真空乾燥機によって乾燥を行った。乾燥後、正極をプレスした。集電箔への活物質の塗工量は、1.6-1.7 mg cm^{-2} とした。ピコ秒レーザー(Nd: YVO_4) を用いて、レーザーの最大出力 8 W、パルス繰り返し速度 100 kHz、パルス幅 15 ps の条件で貫通孔を開口率 1%, 開口径 20 μm で形成させた。

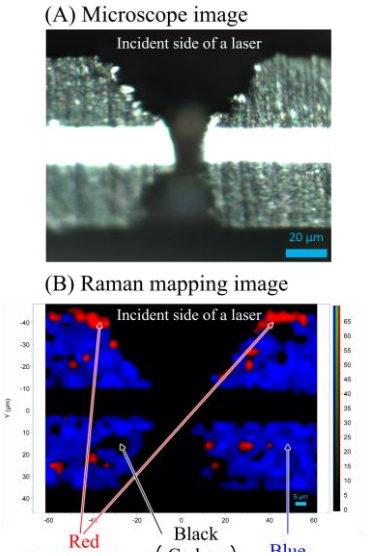


Fig. 1 Microscope and Raman mapping images of a through-holed LFP cathode having the opening rate of 1% and hole diameter of 20 μm.

３．結果および考察

顕微ラマン分光法を用いて、レーザー加工後の LFP 層の化学変化についての検討を行った結果を Fig.1 に示す。穴あき LFP 正極の(A) 断面像に対する(B)ラマンマッピングを示している。ラマンマッピングにおいては、Fe_2O_3 のスペクトルが観察された領域を赤色で示した。Fe_2O_3 はレーザーの入射口付近により多く見られた。Fe_2O_3 は LFP の Fe^{2+}が酸化されたことにより形成したと考えることができる。レーザー加工による LFP 正極における LFP の重量損失は、穴なし LFP 正極に比べて、5%である。レーザー加工後の LFP 担持量に基づき正極の充放電容量を算出すると、理論値に比べて 5%減少していたので、レーザーによる Fe_2O_3 の成分が、この 5%減少分に相当している。また、電極断面の SEM-EDX 観察からレーザー入射によって飛散したアルミニウムが形成した穴の側面に再析出していることが確認できた、さらにレーザー入射によって穴付近の正極活物質層の電子伝導性が低下していることも確認されている。これらの構造の特徴を踏まえ、入出力特性の向上について考察した結果を報告する。

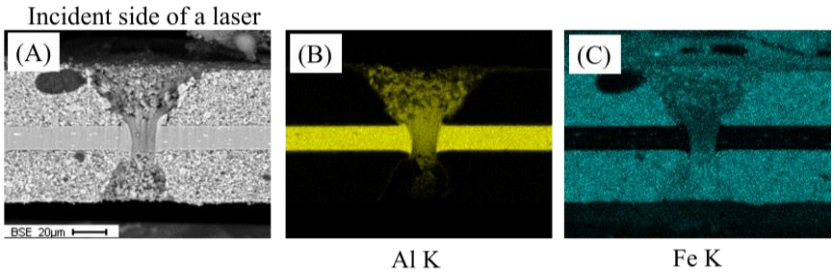


Fig. 2 Cross-sectional (A) SEM images and (B, C) EDX mapping of a through-holed LFP cathode prepared with a picosecond pulsed laser. (B) Al and (C) Fe elements.

(1) T. Tsuda *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **296**, 27 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F29

有機活物質の実用化に向けた合剤電極の設計

○内田悟史[1]，八尾勝[1]，加藤南[1]，安藤尚功[1]，竹市信彦[1]，谷本一美[1]，
宮川絢太郎[2]，齊藤貴也[2]，高柳良基[2]，（産業技術総合研究所[1]，ソフトバンク[2]）

Practical design of composite positive electrode using organic active material
Satoshi Uchida,[1] Masaru Yao,[1] Minami Kato,[1] Hisanori Ando,[1] Nobuhiko Takeichi,[1] Kazumi Tanimoto,[1]
Shuntaro Miyakawa,[2] Takaya Saito,[2] and Yoshiki Takayanagi (AIST,[1] SoftBank[2])

１．目的

有機正極活物質は軽量かつ多電子反応を利用できるため質量エネルギー密度の向上に非常に効果的な材料である．このような性質は，電池の搭載スペースについては比較的余裕があるものの，非常に高い水準の重量削減が求められる航空機器等の用途に適している．我々は以前に，Fig. 1 に示すジチイン環で連結されたナフタザリン二量体（理論容量：462 mAh g^{-1}）を合成して活物質としての電気化学特性を評価し，400 mAh g^{-1} 以上の容量が利用可能であること実証した[1]．一方，有機活物質は導電性に乏しいと考えられており，これまでは多量の導電助剤を添加した条件下での電気化学特性評価が通例であった．

本研究では有機活物質正極の実用化を目指し，ナフタザリン二量体を用いた塗布型合剤電極について導電助剤とバインダーの添加量を少量に抑え，空隙率もコントロールした電極設計を行い，その電池特性を評価した．

２．実験

本研究では電極の均一性を高めるため，活物質であるナフタザリン二量体を 45 μm の篩に通して粒径を整え，良好な電子パス形成のために導電助剤として CNT を採用した．CNT の NMP 分散液を用いて，ナフタザリン二量体，CNT+分散剤，PVdF バインダーの重量比が 94:3:3 となるようにスラリーを調製し，etched Al 箔に塗布した．100 °C, 10 h の減圧乾燥後にロールプレス処理を行い，評価用電極とした．LiTFSA:DME = 1:2 by mol を電解液，金属 Li を対極に用いたハーフセルを構築し，電流密度 20 mA g^{-1} で充放電試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 2 は作製したナフタザリン二量体正極の SEM 像である．プレスにより高密度化しているものの，10 μm 程度の空隙も存在していることがわかる．電極を構成する各材料の比重から計算される空隙率は 34 %であり，電解液が浸透可能な有効空隙率はさらに小さいと考えられる．したがって，作製した正極は電解液量を最小限に抑えられる構造になっていると言える．

Fig. 3 は作製した正極を用いたハーフセルの充放電曲線である．有機活物質が 94%を占める電極であるにも関わらず，理論容量値の 80 %を超える容量を利用できており，分極も小さく抑えられている．この結果は，有機物を活物質として用いた場合も，条件を整えることで既存の LIB と同様の設計指針で質量エネルギー密度の向上が可能であり，有機活物質正極を実用化する上での技術的な難易度は高くないことを意味している．

1) M. Yao, *et al.*, *Commun Mater* **1**, 70 (2020).

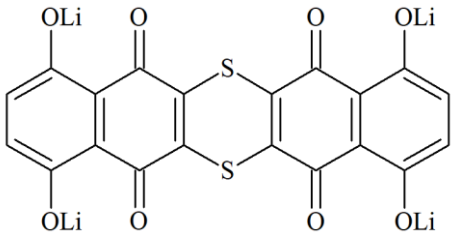


Fig. 1. Chemical structure of the prepared tetra lithium salt of naphthazarin dimer fused by the dithiin ring whose theoretical capacity is 462 mAh g^{-1}.

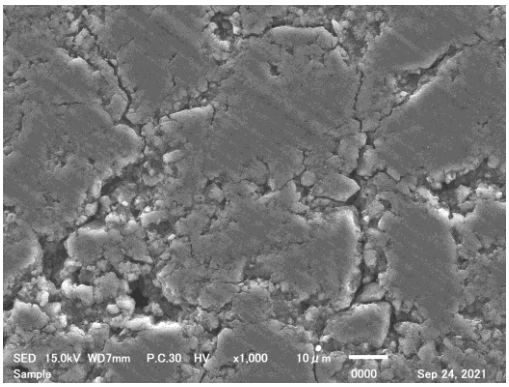


Fig. 2. SEM image of the composite positive electrode incorporating the naphthazarin dimer, CNT+dispersant, and PVdF binder.

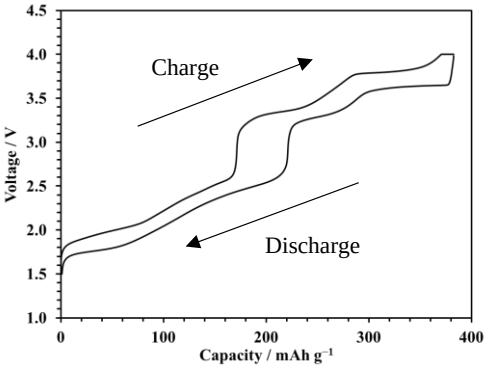


Fig. 3. Charge and discharge curve of the half-cell comprising the naphthazarin dimer composite electrode and lithium metal counter electrode.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1F30

自己形成されたポリ炭酸ビニレンを活物質として用いた二次電池の作製と評価

○大林祐介[1]，亀岡優翔[1]，計賢[1]，奥田大輔[1]，石川正司[1]（関西大学[1],）

Preparation and characterization of rechargeable batteries using in-situ polymerized polyvinylene carbonate as an active material

Yusuke Ohbayashi, Yuto Kameoka, Takashi, Hakari, Daisuke Okuda, Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウム二次電池において、レドックス反応を示すポリマー活物質は資源やエネルギー密度の観点から注目されている。ポリマー活物質は電子伝導性が低いため、ドーパントや導電性材料との複合化が検討されている[1,2]。本研究ではポリマー活物質への導電性付与の新たな方法として、導電体表面にポリマーの被膜を電気化学的に形成させ、活物質として利用することを検討した。また、本発表では導電体表面に電気化学的に被膜を形成させる材料として、リチウムイオン二次電池の添加剤として利用されている炭酸ビニレン (VC) に着目し、導電体表面に生成した Poly-VC の酸化還元反応について報告する。

２．実験

Al 集電体を作用極として用いた。リチウム塩の LiTFSI を VC に 1mol dm^{-3} 濃度となるように溶解させ、電解液として用いた。上記の作用極、電解液、及び対極に Li 箔を用いて 2 極式セルを構築し、電圧範囲を 0.5V-3.0V で定電流充放電試験を行った。充放電を行った電極を炭酸ジメチルで洗浄、乾燥後 FTIR を用い Al 集電体表面に形成されたポリマーの構造評価をった。

３．結果および考察

Fig.1 に Al 集電体を作用極に用いたセルの充放電試験の結果を示す。初回放電および充電容量はそれぞれ 10.1×10^{-3} mAh cm^{-2} と 6.19×10^{-3} mAh cm^{-2} であり不可逆容量を示した。その後のサイクルでは可逆に作動し、100 サイクルの間、安定な容量を示した。

Fig.2 に充電後の Al 集電体の FTIR のスペクトルを示す。また比較としてラジカル開始剤を用いて化学的に合成した Poly-VC のスペクトルも示す。充電後の Al 集電体の FTIR スペクトルより、1800 cm^{-1}, 1050 cm^{-1}, 1130 cm^{-1} のピークが観察され、化学的に合成した Poly-VC のスペクトルと一致し、Al 集電体上に Poly-VC の生成が示唆された。また Poly-VC のピークに加えて、1201cm^{-1} と 1344cm^{-1} のピークが観察された。さらなる電気化学特性評価および構造評価については当日報告する。

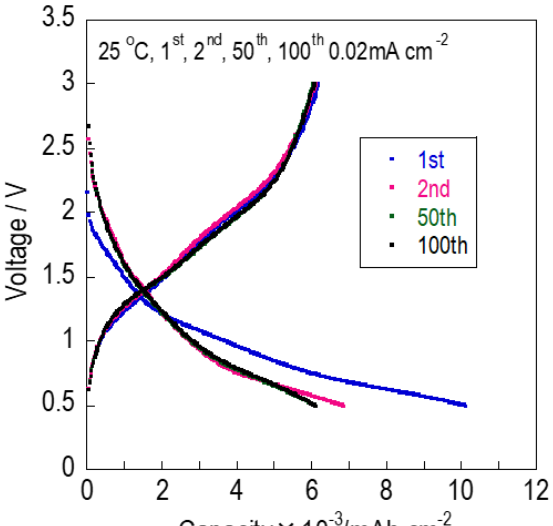


Fig.1 Charge-discharge curves of Li / LiTFSI VC / Al.

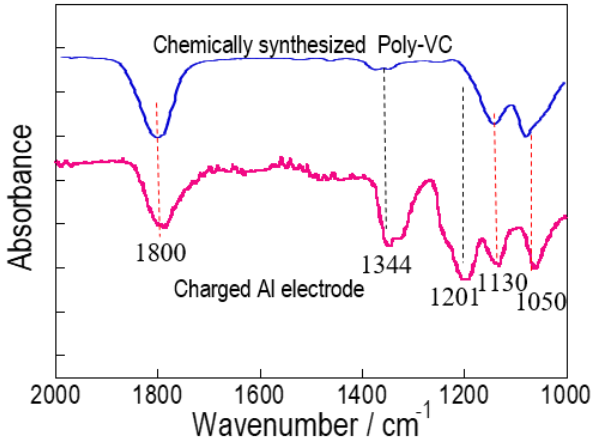


Fig.2 FTIR of Chemically synthesized Poly-VC and Charged Al electrode.

４．参考文献

(1) H. Lee, Y. Park, S. Kim, S. Yeon, S. Kwak, K. Lee, and S. Hong, *Adv. Funct Mater*., 25, 4859-4866 (2019).
(2) J. Xie, Z. Wang, Z. Xu, and Q. Zhang, *Adv. Energy Mater.*, 8, 1703509 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11(一般講演/学生講演)

座長:西川 慶(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

2022年3月16日(水) 08:45 〜 09:30 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2F01(学生講演)] イオン液体系リチウム金属二次電池への3DOM PIセパレータの適応および電気化学特性評価

○新堀 雄麻[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学院）

08:45 〜 09:00

[2F02(一般講演)] 基材材料の設計に基づく3DOMセパレータの機能性向上

○大賀 慎之輔[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

09:00 〜 09:15

[2F03(一般講演)] 金属 Liの溶解析出制御を目的とした銅集電体上の高分子被膜設計

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

09:15 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

2F01

イオン液体系リチウム金属二次電池への 3DOM PI セパレータの適応および電気化学特性評価

〇新堀雄麻，棟方裕一，金村聖志（都立大院）

Adaption and Electrochemical Characterization of 3DOM PI separator for Ionic Liquid based Lithium Metal Rechargeable Battery

Yuma Shimobri, Hirokazu munakata and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

リチウム金属二次電池の課題の一つとして電解液の安全性向上が挙げられる。安全性向上を目的に、イオン液体を電解液として使用することが提案されている。しかし、イオン液体は粘度が高いためポリオレフィン系セパレータへの濡れ性が著しく低く、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ある。また、リチウム金属の溶解・析出サイクル特性が低いとされている[1]。そこでイオン液体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）セパレータを検討した。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

濡れ性を確認するため、セパレータ上にイオン液体を滴下し 10 秒後に観察を行った。セパレータとしてガラスフィルター（Whatman、GF/A、260 μm）および 3DOM PI セパレータ（30 μm）を用い、イオン液体には $[LiFSI]_1[Pyr_{13}FSI]_1$ (LiFSI=Lithium bis(fluorosulfonyl)imide 、 $Pyr_{13}FSI$=N-methyl- N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide))を使用した。また、電気化学特性評価としてフルセルを作製し、0.1 C で充放電試験を行った。正極には $Li_2Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_{12}$（2 mAh cm^{-2}）、電解液には$[LiFSI]_1[Pyr_{13}FSI]_1$、負極にはリチウム金属（20 μm）を用い、セパレータにはガラスフィルターと 3DOM PI を用いて充放電特性の比較を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に$[LiFSI]_1[Pyr_{13}FSI]_1$ をそれぞれのセパレータ上に滴下した写真を示す。どちらも滴下直後からイオン液体の含侵による変色が確認された。これより、3DOM PI セパレータはセルを作製するには十分な濡れ性を有する事が確認できた。Fig. 2 に NCM523 || Li の充放電曲線を示す。ガラスフィルターをセパレータとして用いた場合、1 サイクル目から内部短絡と考えられる挙動が確認された。一方で 3DOM PI セパレータを使用した場合は可逆的な充放電サイクルが可能となり、170 mAh g^{-1} の放電容量が確認できた。これは 3DOM PI セパレータの均一な多孔構造によって Li 金属の析出をより均一化できた結果として、セルの短絡を防止できたことが要因と思われれる。

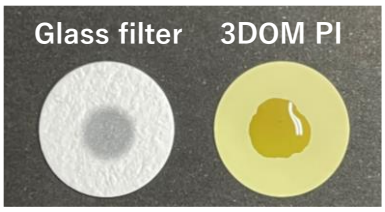


Fig. 1. Photograph of glass filter and 3DOM-PI impregnated with ionic liquid.

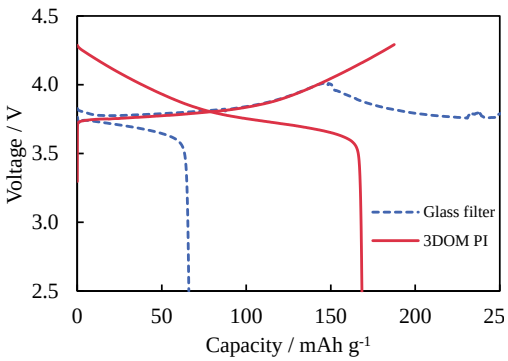


Fig. 2. Charge – Discharge curves of the NCM||Li cell using glass filter and 3DOM-PI.

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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F02

基材材料の設計に基づく 3DOM セパレータの機能性向上

○大賀 慎之輔，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大学）

Material selection for improvement of 3DOM separator properties
Shinnosuke Ooga, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura（Tokyo Metropolitan Univ.）

1．目的

近年、電気自動車用電源や定置用電源としてリチウム二次電池の利用が進められている。それに伴い電池の更なる高エネルギー密度化が求められている。Li 金属は重量当たりの容量密度が高く（3861 mA h g^{-1}）、標準電極電位も低い（−3.045 V vs. SHE）ため、リチウム二次電池の高エネルギー密度化において理想的な負極材料である。しかし、Li 金属を二次電池に用いた場合、電池の充電過程でその表面に樹枝（デンドライト）状の Li が析出し、電池の安定性や安全性が大きく損なわれる。当研究室では、3 次元規則配列多孔構造（3DOM）を有するポリイミド膜を作製し、これをセパレータとすることで、Li デンドライトの析出を大幅に抑制できることを報告してきた [1),2)]。本研究では、電解液との親和性や機械的性質の向上を目指し、ポリイミド（PI）とポリベンゾイミダゾール（PBI）を複合化した 3DOM 膜を作製し、リチウム金属電池用のセパレータとして評価を行った。

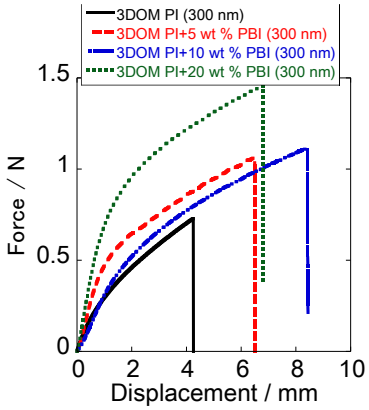


Fig. 1. Force-displacement curves of 3DOM-PI+PBI and 3DOM-PI separators.

2．実験

ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸が 20 wt%分散した N, N-ジメチルアセトアミド溶液に、PBI 粉末、SiO_2 粒子（粒径 : 300 nm）を混合しスラリーを調製した。これを基板上に塗工し、乾燥、熱処理後に 10 wt%フッ酸水溶液に浸漬することで膜中の SiO_2 粒子を溶出し、3DOM-PI+PBI セパレータを作製した。作製したセパレータを JIS 規格に沿ったサイズに打ち抜き、引張試験を行った。また、Li 金属（厚さ 100 μm）の対称セルを作製し、電流密度 10.3 mA cm^{-2} で Li 溶解析出試験を行った。電解液に lithium bis(fluorosulfonyl)imide（LiFSI）: ethylene carbonate（EC）= 1: 2（in mol）を用いた。溶解析出後のセルの内部抵抗を測定するために、周波数帯 1 MHz ～ 50 mHz、振幅電圧± 5 mV で交流インピーダンス測定を行った。

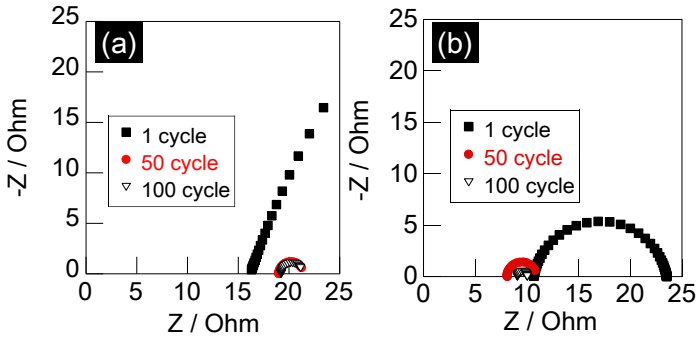


Fig. 2. Nyquist plots of Li symmetric cells using (a) 3DOM-PI and (b) 3DOM-PI+10 wt % PBI separators.

3．結果および考察

Fig. 1 に作製したセパレータの応力-ひずみ曲線を示す。この曲線より得られた最大力と試験片の断面積から算出される 3DOM-PI+PBI セパレータの引張強度は PBI の混合量が 5 wt%で 9.15 MPa, 10 wt%で 11.58 MPa, 20 wt%で 13.63 MPa となり、従来の 3DOM-PI セパレータの 7.2 MPa より大きくなった。

Fig. 2 に Li 溶解析出サイクル後の Li 対称セルの交流インピーダンス測定結果を示す。いずれのセパレータを用いた場合も、溶解析出を繰り返すことで初期サイクルに比べて電荷移動抵抗が減少した。特に 3DOM-PI+PBI を用いた場合には溶液抵抗も小さくなった。より均一な反応が生じていると思われ、Li 金属負極に適していることが示唆された。

1) 笹島慶二 他, 第 50 回電池討論会要旨集, p.55 (2009)
2) 笹島慶二 他, 第 51 回電池討論会要旨集, p.33 (2010).

謝辞 本研究は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING ; グラント番号 JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F03

金属 Li の溶解析出制御を目的とした銅集電体上の高分子被膜設計

○高宮洋飛，棟方裕一，金村聖志（東京都立大）

Surface polymer coating of Cu current collector for uniform deposition/dissolution of Li metal

Hiroto Takamiya, Hirokazu Munakata and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．目的

電子機器や自動車の電源として利用されているリチウム二次電池の更なる高エネルギー密度化が求められている中、グラファイトの約 10 倍の理論容量（3860 mA h g^{-1}）を持つ金属 Li 負極が注目されている。しかし、金属 Li 負極の充放電反応、すなわち析出・溶解反応は Li デンドライトの析出のために可逆性に乏しい。また、安全性の面でも問題となる。Li デンドライト形成の抑制には、Li 析出の核生成の均一化が必要となる。先行研究においてポリフッ化ビニリデン（PVDF）等の高分子を用いた人工 SEI の形成がデンドライト抑制に有効なことが報告されている [1]。しかし、高分子膜の存在が Li の析出形態に与える影響、すなわち核形成に及ぼす影響は明らかにされていない。そこで本研究では、PVDF 被覆銅箔上に Li を析出させた後、PVDF を除去することでその詳細を明らかにした。

2．実験

N,N-ジメチルアセトアミドに 10 wt.%となるように PVDF を加えて 72 時間以上撹拌して得たスラリーを銅箔に塗工し、55 ℃に設定したホットプレートで乾燥することで厚さ 4 μm の PVDF 膜を有する銅箔を得た。これを作用極に、金属 Li を対極として、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ エチレンカーボネート:メチルエチルカーボネート= 3:7 (in vol).を用いたコインセルを作製し、電流密度を 0.1 mA cm^{-2} で Li の析出を行った。次に、テトラヒドロフラン(THF)で PVDF 膜を除去し、走査型電子顕微鏡(SEM)及びで X 線光電子分光法(XPS)を用いて Li の析出形態及び組成を分析した。比較のために、未修飾銅箔上に析出させた Li についても同様の検討を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に PVDF 被覆銅箔（PVDF 除去後）、および未修飾銅箔上の Li の析出形態を示す。未修飾銅箔上では、Li がまばらに析出している様子が観察された (Fig. 1. (a))。一方、PVDF を被覆した銅箔上では、Li は平滑となり、局所的な析出は認められなかった。(Fig. 1. (b))。この結果から、PVDF 被膜が存在することで、Li 析出の核生成が均一化されることが明らかとなった。Fig. 2 に各析出 Li の XPS 測定結果を示す。ここでは Li 析出の均一性を確認するため Ar エッチングを実施した。未修飾銅箔上に Li を析出させたサンプルでは一度目のエッチングで集電体である Cu 由来のピークが検出された。一方、PVDF を被覆した銅箔表面に Li を析出させたサンプルでは、二回のエッチングを行うことで初めて、集電体の Cu のピークが確認された。本結果は SEM 観察の結果とよく一致しており、PVDF が均一な核生成を促し、Li 析出を平滑化することを示唆している。当日は他の電解液中における Li 析出の結果も含めて報告する。

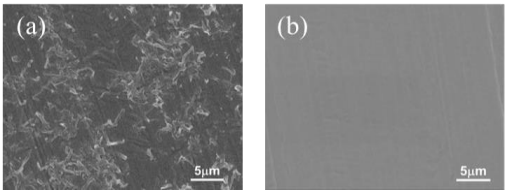


Fig. 1 SEM images of deposited Li on (a) bare and (b) PVDF-coated Cu current collectors. The PVDF coating was removed before the observation.

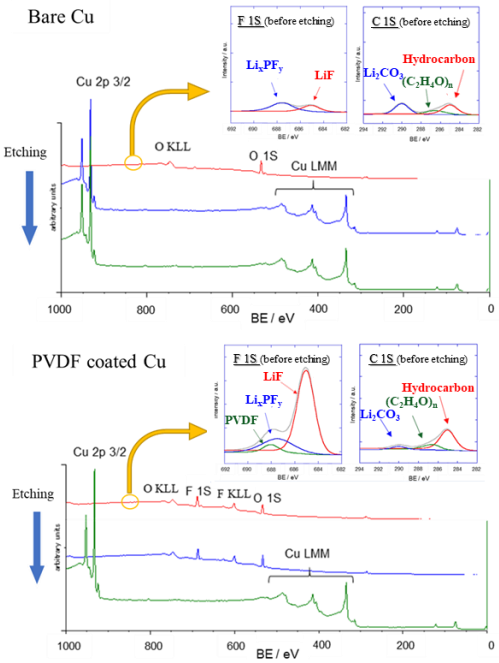


Fig. 2 XPS spectra of deposited Li on bare and PVDF-coated Cu current collectors.

1) J. Luo et al., Advanced Energy Materials, 8, 1701482 (2018).

謝辞　本研究は JST SICORP、JPMJSC18H4 の支援を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12(一般講演/学生講演)

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

2022年3月16日(水) 09:30 ～ 10:15 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2F04(学生講演)] ビス(フルオロスルホニル)アミド系イオン液体電解液中において Li上に形成する固体電解質界面相の経時変化

○山下 凌[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[2F05(学生講演)] 高濃度電解液中でのリチウム金属析出に伴う電極近傍での濃度場測定

○亀水 豪[1]、西川 慶[2]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学大学院、2. 物質・材料研究機構）

09:45 ～ 10:00

[2F06(一般講演)] マイクロ電極を用いたリチウム金属の析出・溶解現象の基礎研究

○西川 慶[1]、篠田 啓介[1]、金村 聖志[1,2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 東京都立大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2F04

ビス(フルオロスルホニル)アミド系イオン液体電解液中においてLi上に形成する固体電解質界面相の経時変化

○山下 凌[1]，芹澤 信幸[1]，片山 靖[1]（慶大[1]）

Aging of the Solid Electrolyte Interphase Formed on Li in Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquid Electrolytes

Ryo Yamashita,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

Bis(fluorosulfonyl)amide (FSA^-) からなるイオン液体電解液中では Li 負極上に FSA^-由来の良好な固体電解質界面相 (SEI) を形成すると考えられている．また，イオン液体を構成するピロリジニウム系カチオンの側鎖にエーテル O 原子を含むことで SEI の抵抗が小さくなると報告されている[1,2]．一方で，FSA^-系イオン液体中で形成する SEI の経時変化に関する報告は少ない．本研究では，異なる濃度の LiFSA を含む 1-butyl-1-methylpyrrolidinium (BMP^+) および 1-methyl-1-methoxyethylpyrrolidinium ($MOEMP^+$) をカチオンとする FSA^-系イオン液体を電解液に用い，LiFSA 濃度およびイオン液体のカチオン種が SEI 形成の経時変化に及ぼす影響について検討した．

２．実験

LiFSA を BMPFSA および MOEMPFSA に異なるモル比で混合した電解液を用いた．Li 対称コインセルを用いて電解液の組成が SEI 形成およびその経時変化に及ぼす影響を電気化学インピーダンス法により評価した．また，Li 箔を電解液中に 1 または 5 日浸漬し形成した SEI を X 線光電子分光法 (XPS) によりキャラクタリゼーションした．さらに，Cu 上に 0 V vs. Li|Li(I) の電位で 1 または 5 日かけて形成した SEI を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した．

３．結果および考察

LiFSA/BMPFSA および LiFSA/MOEMPFSA での Nyquist plot を Fig. 1 に示す．SEI の抵抗は LiFSA 濃度が高いほど小さく，SEI 中における Li^+の濃度および移動度は電解液組成を反映していると考えられる．また，時間の経過とともに SEI の抵抗は増加したため，SEI 中に取り込まれた電解液成分が Li と反応し，可動な Li^+の濃度が低下している可能性がある．さらに，LiFSA/MOEMPFSA では SEI の抵抗が小さくその増加率も小さい傾向があった．TEM 観察では，SEI の厚みは LiFSA 濃度，カチオン種および SEI の形成時間によらず約 20 nm であり，比較的均一であることが確認された．形成時間が異なる SEI の F 1s の XPS スペクトルを Fig. 2 に示す．LiFSA/BMPFSA では SEI 成分の分解が進行し LiF のピーク強度が高くなったと考えられるが，LiFSA/MOEMPFSA ではピーク強度に大きな変化が見られなかったため，エーテル O 原子を含むことで SEI 成分の分解が抑制され，SEI 中の Li^+の濃度および移動度が維持されていることが示唆された．

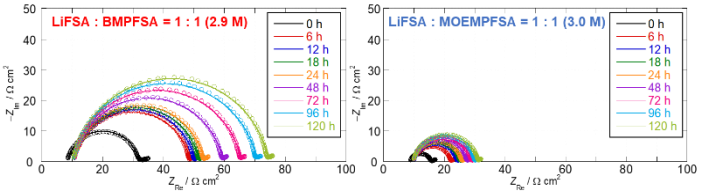


Fig. 1. Nyquist plots of Li electrode in 2.9 M LiFSA/BMPFSA and 3.0 M LiFSA/MOEMPFSA using a Li symmetrical cell after formation of SEI at the open circuit voltage for different periods.

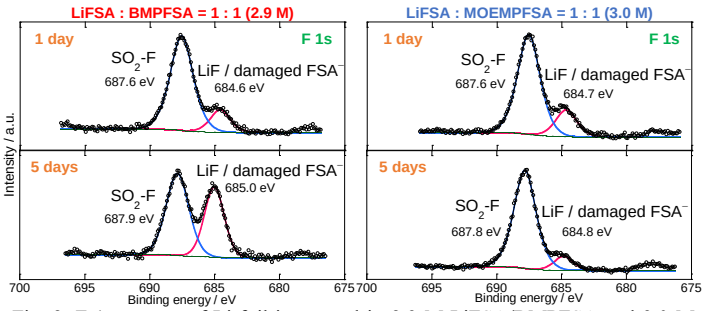


Fig. 2. F 1s spectra of Li foil immersed in 2.9 M LiFSA/BMPFSA and 3.0 M LiFSA/MOEMPFSA for 1 and 5 days.

謝辞

本研究は科学技術振興機構 (JST)・先端的低炭素化技術開発 (ALCA, JPMJAL1301) からの委託に関連する研究として実施された．また，MOEMPCl は日清紡ホールディングス(株)より提供された．関係者各位に謝意を表する．

参考文献

(1) R. Furuya, T. Hara, T. Fukunaga, K. Kawakami, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 100516 (2021).
(2) 山下 凌，芹澤 信幸，片山 靖，第 62 回電池討論会要旨集，3B03 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F05

高濃度電解液中でのリチウム金属析出に伴う電極近傍での濃度場測定

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

Concentration Profile near the Cathode during Lithium Metal Deposition in Highly Concentrated Electrolyte

Go Kamesui,[1] Kei Nishikawa,[2] Hisayoshi Matsushima[1] and Mikito Ueda[1] (Graduate school of Engineering, Hokkaido Univ.,[1] National Institute for Materials Science[2])

１．目的

近年、次世代電池用電解液として高濃度電解液が注目を集めている。リチウム硫黄電池をはじめとする次世代電池ではリチウム金属を負極として用いており、高濃度電解液中での析出・溶解メカニズムを詳細に理解することは重要である。しかし、リチウム電析中におけるイオンの物質輸送現象について議論した研究例は非常に少ない。[1, 2] 本研究では、レーザー干渉顕微鏡と電子エネルギー損失分光法を用いて、スルホランベースの高濃度電解液中におけるリチウム析出反応進行時の電極近傍濃度分布測定と電析後の電析物表面の皮膜解析を行った。

２．実験

作用極（カソード）には銅、対極（アノード）にはリチウムを用いた。電解液は、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド（LiTFSA）とスルホラン（SL）をモル比 1 : 2 で混合した高濃度電解液を使用した。定電流密度（1.0, 2.5, 5.0 mA cm^{-2}）でリチウム金属の電析を進行させながら、レーザー干渉顕微鏡（Lyncee Tec）にてカソード近傍をその場観察し、得られた位相差から電極近傍のリチウムイオン濃度と拡散層厚さの時間変化を測定した。また、電析後のカソード表面を走査型透過電子顕微鏡（STEM）で観察し、電子エネルギー損失分光法（EELS）によって電析リチウム表面の元素分析と皮膜厚さを測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 は、電流密度 5.0 mA cm^{-2}でリチウム電析開始 225 秒後のカソード近傍の位相差の時間変化である。画像左側のまだら模様の部分がカソードで、右側の領域が電解液である。電析を開始すると、カソード近傍の濃度が低下し、反応が進むにつれて電極表面に凹凸を形成しながら拡散層がバルク方向へと広がっていった。また、カソード表面の濃度は電解時間の経過とともに連続的に低下し、225 秒後には LiTFSA/SL モル比が 0.40 にまで低下した。Fig. 2 は、電流密度 5.0 mA cm^{-2}で 100 秒間電析させた後の電析リチウムの EELS マッピング測定結果である。本測定では、簡単のため、電析物表面の化合物を金属リチウム（赤色）と酸化リチウム（緑色）として識別した。EELS ライン測定により、電析リチウム表面の皮膜厚さは 17.5（1.0 mA cm^{-2}）, 40 nm（5.0 mA cm^{-2}）と計算された。当日は、物質輸送と皮膜厚さの関係について報告する。

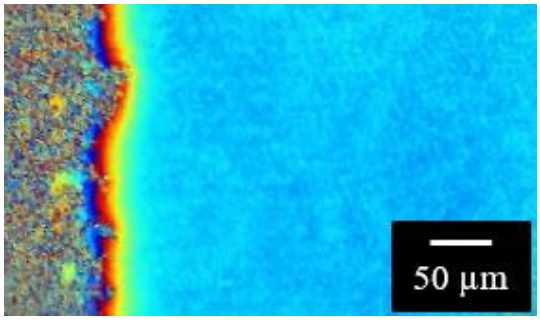


Fig. 1 Phase shift image near the cathode during Li electrodeposition at 225 s.

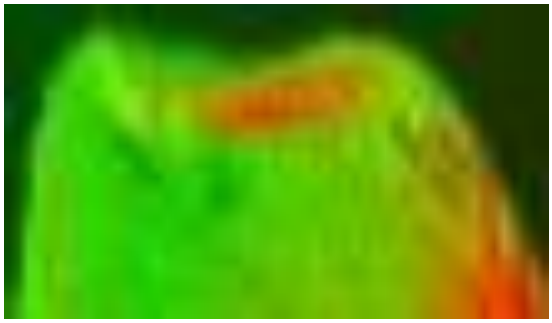


Fig. 2 EELS mapping image.

参考文献
(1) Akinori Miki, Kei Nishikawa, Go Kamesui, Hisayoshi Matsushima, Mikito Ueda, Michel Rosso, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14700-14709, 2021
(2) Andrew A. Wang, Anna B. Gunnarsdóttir, Jack Fawdon, Mauro Pasta, Clare P. Grey, Charles W. Monroe, *ACS Energy Lett.*, **6**, 3086-3095, 2021

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F06

マイクロ電極を用いたリチウム金属の析出・溶解現象の基礎研究

○西川慶[1]，篠田啓介[1]，金村聖志[1,2]（物材機構[1]，都立大[2]）

Fundamental Study of Electrodeposition and Electrochemical Dissolution of Li Metal by Using Micro-Electrode Technique

Kei Nishikawa[1], Keisuke Shinoda[1], and Kiyoshi Kanamura[2] (NIMS[1], Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

リチウム金属は、非常に大きな容量を有するため、次世代二次電池の負極材料として期待されている。しかしながら、不可逆容量が大きいことや、充放電伴う電極表面形態の粗化、さらにはデンドライト形成による安全性の懸念など、実用化に向けて解決すべき課題が多い材料でもある。特にデンドライト形成は電極間短絡の主要因となるため、その抑制は必須である。本研究では、リチウム金属の電析・溶解現象を理解することで、デンドライト形成を抑制する指針を獲得することを目的とした。

２．実験

一般に電池材料評価に多用されるコイン電池では電極サイズが cm オーダーであり、表面形態が電極の場所によって異なることが良く知られている。このことは実験条件によるリチウムの表面形態を詳細に検討する上で、大きな障害となる。そこで本研究では、直径 10 μm のマイクロ電極を作用電極として採用した。電解液種や、印加電流密度をパラメータとして、マイクロ電極上に電析されるリチウム金属の形態、さらには析出・溶解を繰り返すことによる形態変化を、走査型電子顕微鏡(SEM)や、透過型電子顕微鏡(TEM)、さらには FIB による断面観察、3 次元構造観察を通して検討した。電析・溶解実験はすべて露点-60℃以下のスーパードライルームで、電極の各装置への搬送は大気非曝露ホルダーを用いて行った。また TEM 観察時には、熱ダメージ軽減のため、試料を冷却しながら観察を行った。

３．結果および考察

マイクロ電極上に電析させたリチウム金属を観察するために、電気化学試験後にマイクロ電極先端のみを切断し、各種装置のホルダーに設置し観察を行った。すでに $LiPF_6$ を 1 mol dm^{-3} の濃度で EC:DEC=1:1 の混合溶媒に溶解させた電解液中では、1.0～10 mA cm^{-2} の範囲の電流密度を印加した際、デンドライト形成は認められず、柱状のリチウム金属が緻密に電析されることを報告(1)している。環状カーボネートとして、EC の代わりに PC を用いると、電析形態は不均一となり、デンドライトの先駆けとなるような析出部が認められた。しかしながら、PC を用いた系においても、$LiPF_6$ の濃度を上げると、不均一な形態は解消され、非常に緻密かつ平滑な析出形態が認められた。これは、EC に比べ、PC は電析リチウム表面で還元分解を受けやすく、またその分解生成物が不均一な皮膜(Solid Electrolyte Interphase ; SEI)を形成することで、偏った電流密度分布が生じやすいリチウムの電析反応が進行したためと考えられる。また、高濃度化することで、リチウムイオンと溶媒和する PC 分子が増え、分解反応が進行しやすい溶媒和していない PC 分子が減少することで、PC の分解物由来の SEI 皮膜形成反応が抑制されることで電析形態が平滑化したためと考えられる。電極表面の SEI 解析として、STEM-EELS 測定により SEI 中に存在するリチウム化合物の推定(2)を行った。代表的なリチウム化合物の EELS スペクトルを参照スペクトルとして別途測定しておき、電析リチウム表面に存在する SEI から得られる EELS スペクトルとを比較し、スペクトルのピーク位置、ピークの立ち上がり位置などから、数種類の化合物を選定しマッピングを行うことで、SEI 解析を行った。均一な電析形態を有する場合には、LiF が多く、不均一な電析形態の場合には Li_2O または LiOH の存在が多く確認された。このことは、これまでに多く報告されてきたように SEI 皮膜の差異が電析形態に強く影響することを示唆するものである。また、本研究においては、上述のリチウム塩、溶媒だけでなく、種々の塩、溶媒を使用してその電析形態・SEI 皮膜の解析を行ってきたので、当日はそれらの結果もまとめて報告する。

(1) K. Nishikawa, K.Shinoda, and K. Kanamura, *J. Phys.Chem.C.* **124**, 22019 (2020).
(2) K. Nishikawa and K. Shinoda, *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 3922 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13(一般講演/学生講演)

座長:平山 雅章(東京工業大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:00 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2F07(一般講演)] リチウムイオン電池用負極材料 $TiNb_2O_7$の局所構造の検討

○北村 尚斗[1]、小野寺 陽平[2]、松原 暉[1]、李 盛洲[3]、中田 彩子[4]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1]

（1. 東京理科大学、2. 京都大学、3. 筑波大学、4. 物質・材料研究機構）

10:30 ～ 10:45

[2F08(学生講演)] $Li_4Ti_5O_{12}$負極活物質単一粒子を用いた精密電気化学計測

○松本 慎史[1]、髙井 香沙音[1]、澤橋 保[1]、西川 慶[2]、関 志朗[1]（1. 工学院大学、2. 物質・材料研究機構）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2F07

リチウムイオン電池用負極材料 $TiNb_2O_7$ の局所構造の検討

○北村 尚斗[1]，小野寺 陽平[2]，松原 暉[1]，李 盛洲[3]，中田 彩子[4]，石橋 千晶[1]，井手本 康[1]
（東理大[1]，京大[2]，筑波大[3]，物材機構[4]）

Investigation on Local Structure of $TiNb_2O_7$ Negative Electrode Material for Lithium Ion Batteries

Naoto Kitamura,[1] Yohei Onodera,[2] Hikari Matsubara,[1] Shengzhou Li,[3] Ayako Nakata,[4] Chiaki Ishibashi,[1] and Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Science,[1] Kyoto Univ.,[2] Univ. of Tsukuba,[3] NIMS[4])

１．目的

近年、低炭素社会の実現が喫緊の課題となっており、リチウムイオン電池(LIB)の活用による再生可能エネルギーの貯蔵や電気自動車の開発が精力的に進められている。しかし、これまで LIB は小型ポータブル機器用電源として用いられてきたため、これらの大型用途に幅広く展開していくためには解決すべき課題も多い。例えば、市販されているほとんどの LIB では炭素材料が負極として使用されているが、より安全性に優れた酸化物負極による代替が期待されている。その候補材料の 1 つとして、体積あたりの容量が大きく、レート特性に優れた $TiNb_2O_7$ 系負極材料が注目されている。この物質の結晶構造(平均構造)では、Ti と Nb の両方が複数の陽イオン席を同時に占有しており、$(Ti, Nb)O_6$ 八面体が形成するネットワークの隙間をリチウムイオンが拡散すると考えられる。しかし、Ti と Nb では価数やイオン半径に明らかな相違があるため、平均構造では表せない特異な陽イオンの分布状態(局所構造)が存在していると考えられている [1)]。そこで本研究では、$TiNb_2O_7$ の局所構造を明らかにするため、中性子・放射光 X 線全散乱測定を行い、得られた構造因子 $S(Q)$ と Bragg プロファイルを同時に用いた逆モンテカルロ(RMC)モデリングを行った。

２．実験

$TiNb_2O_7$ について、予備的な相の同定を粉末 X 線回析装置(Empyrean, PANalytical) により行い、組成分析を ICP 発光分光分析(ICPE-9000, Shimadzu)により実施した。また、X 線吸収微細構造測定(BL01B1, SPring-8)により各陽イオンの価数を評価した。$TiNb_2O_7$ の平均構造を放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)により得られたデータを用いて Rietveld 法(Rietan-FP)により精密化した。局所構造を明らかにするため、中性子全散乱測定と X 線全散乱(高エネルギーX 線回折)測定を各々J-PARC の NOVA と SPring-8 の BL04B2 で実施し、得られた構造因子 $S(Q)$ と簡約 2 体分布関数 $G(r)$ を用いて、RMC モデリング(RMCProfile[2)])を行った。このとき、BL19B2 で測定した Bragg プロファイルも併用し、結合原子価の総和(BVS)による制約下で解析を行った。また、陽イオンの分布を最適化するため、シミュレーションボックス内で Ti と Nb の位置を交換しながらフィッティングを実施した。

３．結果および考察

放射光 X 線回折により得られた Bragg プロファイルを用いて Rietveld 解析を行った。空間群 $C2/m$ を仮定して精密化した結果、良好なフィッティングが得られた。また、5 つの陽イオン席に Ti, Nb の両方が占有する結果となった。Fig. 1 に、精密化後の単位格子(平均構造) からシミュレートした $G(r)$ と X 線全散乱実験により得られた $G(r)$ を比較した結果を示す。7 Å よりも長距離のピークは平均構造でも良く再現できているが、2〜7 Å のピーク強度についてはシミュレーション結果と実験値で顕著な相違が見られた。これは、平均構造では説明できない特異な短・中距離構造が存在していることを示唆している。当日は全散乱データおよび Bragg プロファイルを併用して行なった RMC モデリングの結果を報告し、短・中距離構造について議論する。

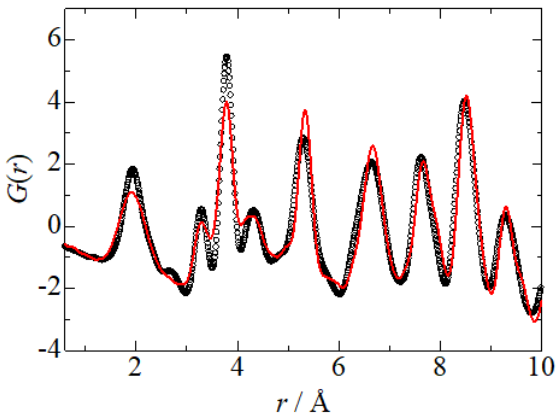


Fig. 1 X-ray reduced pair distribution functions $G(r)$ of $TiNb_2O_7$: Circles and a solid line represent experimental data and a simulated pattern from the average structure, respectively.

謝辞

本研究は、JSPS 科研費・学術変革領域研究(A) (20H05880) の援助で実施されました。関係者各位に深く感謝します。

参考文献

1) K. J. Griffith et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 16706 (2019).
2) M. G. Tucker et al., *J. Phys.: Condens. Matter*, **19**, 335218 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2F08

$Li_4Ti_5O_{12}$ 負極活物質単一粒子を用いた精密電気化学計測

○松本 慎史[1]、髙井 香沙音[1]、澤橋 保[1]、西川 慶[2]、関 志朗[1]（工学院大[1]、物質・材料研究機構[2]）
Precise Electrochemical Measurements for Single $Li_4Ti_5O_{12}$ Particle
Shinji Matsumoto[1], Kasane Takai[1], Tamotsu Sawahashi[1], Kei Nishikawa[2] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.[1], NIMS[2])

1．目的

近年、リチウムイオン電池(LIB)等の大容量かつ長寿命な二次電池の研究開発が精力的に行われている。電池の本質的な高性能化には電池反応に直接関与する電極活物質が最も重要な存在であり、正しい電気化学特性の把握が重要である。しかし、一般に LIB 用電極は、電極活物質、導電助剤、バインダー等から構成される合材電極である。そこで電極活物質のみの情報を抽出するために活物質単一粒子のみに対して電気化学計測を可能とする単粒子計測が提案されている[1)]。単粒子計測の検討例として LCO[2)]、LFP、黒鉛、Si[3)]等の電極材料を用いた結果が報告されている。本研究では、サイクル特性・出力特性に優れた $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極材料に着目し、単粒子計測の適用を試みた[4)]。単粒子測定では、電極種の電子/イオン伝導性・機械的強度に応じた測定条件の最適化が重要である。したがって、電極活物質の粒径に対応したマイクロプローブの作製手法および電気化学測定条件の探索を実施し、$Li_4Ti_5O_{12}$ 粒子固有の電気化学的特性の抽出を目的とした。

2．実験

本研究では Ar 不活性雰囲気下のグローブボックス内にて単粒子計測システムを導入し、電気化学計測を行った。単粒子計測システムには、SUS カップに Li 金属箔(対極/参照極, ϕ 10 mm)を貼り付け、その上に電解液(1 mol-LiFSA/kg-EC)を含浸させたガラスセパレーター(ϕ21 mm)を設置し、その上に $Li_4Ti_5O_{12}$ 粒子を散布した開放型セルを用いた。$Li_4Ti_5O_{12}$ 単一粒子(Fig.1)への確実な導通を担保するため、Pt 線(ϕ 20 μm)をガラスで被覆した微小集電プローブを作製し、デジタルマイクロスコープで観察しながら、マニュピレーターによる操作で $Li_4Ti_5O_{12}$ 単一粒子(ϕ10-30 μm)へ接触させた。電気化学計測装置に北斗電工製の HZ-7000 を用いて定電流充放電試験を行った。制御電圧は 0.5-2.5 V、電流値は 5 nA とし、ノイズフィルタは 20 Hz、500 mHz にそれぞれ条件を設定した。

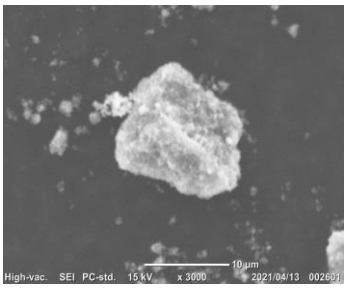


Fig.1. SEM image of $Li_4Ti_5O_{12}$ single particle.

3．結果および考察.

Fig.2(a) にノイズフィルタの設定値を 20 Hz として行った $Li_4Ti_5O_{12}$ 単一粒子の定電流充放電試験結果を示す。得られた充放電曲線は終始ノイズが多く検出された。汎用的な $LiCoO_2$ 正極等では確認されない現象であり、これは $Li_4Ti_5O_{12}$ 特有の速い酸化還元反応速度によって、装置から供給される直流電流のノイズを過剰に検出したためと考えられる。そこで、ノイズフィルタの値を変更して充放電試験を行った。Fig. 2(b)にノイズフィルタを 500 mHz とした定電流充放電試験結果を示す。Fig. 2(a)と比べ感度の高い曲線が得られた。$Li_4Ti_5O_{12}$ 単一粒子を用いた場合においても、合材電極と同様の充放電曲線が確認された[5)]。以上より、$Li_4Ti_5O_{12}$ のような自身の酸化還元反応速度が速い活物質では電気化学測定装置のノイズフィルタの最適化が必要であることが示唆された。発表当日は、詳細な測定条件の探索及び交流インピーダンス測定を行った結果について報告を行う。

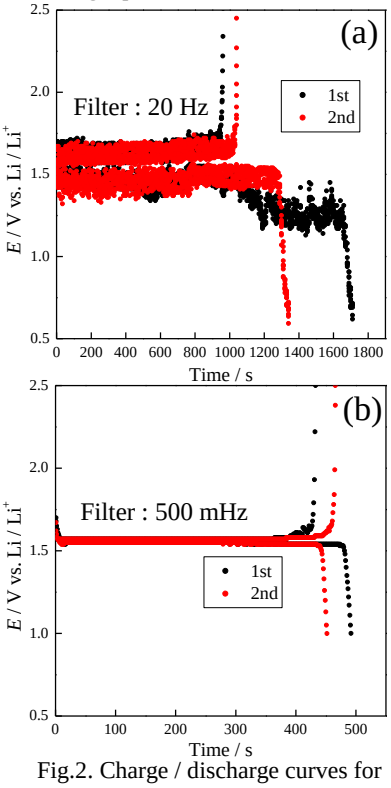


Fig.2. Charge / discharge curves for $Li_4Ti_5O_{12}$ single particle using noise filter of (a) 20 Hz, (b) 500 mHz.

1) K. Dokko *et. al., J. Electrochem. Soc.*, **148**, A422-A426 (2001).
2) T. Satio *et. al., J. Phys. Chem. C*, **124**, 16758−16762 (2020).
3) K. Nishikawa *et. al., J. Power Sources*, **243**, 630-634 (2013).
4) T. Tojo *et. al., J. Electroanalytical Chemistry*, **836**, 24–29 (2019).
5) T. A. Assefa *et. al., ACS Appl. Ener. Mater.*, **4**, 111−118 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション14(一般講演/学生講演)

座長:是津 信行(信州大学)

2022年3月17日(木) 08:45 ～ 09:30 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3F01(学生講演)] Anatase型 TiO_2エピタキシャル膜電極反応の*in situ*表面 X線回折測定によるその場観察

○吉本 将隆[1]、鈴木 耕太[1]、田村 和久[2]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学、2. 日本原子力研究開発機構）

08:45 ～ 09:00

[3F02(学生講演)] アークプラズマ堆積法による Li-Si負極膜の合成と機械特性の実測

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

09:00 ～ 09:15

[3F03(一般講演)] ケイ素と機能の異なる二種のシリサイドからなる電極のリチウム二次電池負極特性

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

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

3F01

Anatase 型 TiO_2 エピタキシャル膜電極反応の *in situ* 表面 X 線回折測定によるその場観察

○吉本 将隆(D1, yoshimoto.m.ab@m.titech.ac.jp)[1]，鈴木 耕太[2]，田村 和久[3]，菅野 了次[2]，平山 雅章[1,2]
（東工大物質理工[1]，東工大科創研[2]，原子力機構[3]）

In situ observation of anatase type TiO_2 epitaxial film electrode during Li insertion/desertion
Masataka Yoshimoto,[1] Kota Suzuki,[1] Kazuhisa Tamura,[2] Ryoji Kanno,[1] and Masaaki Hirayama[1] (Tokyo Tech,[1] JAEA [2])

１．目的

Anatase 型 TiO_2 はナノサイズ化することで可逆的なリチウム脱挿入が進行する負極材料である[1]．電気化学界面近傍でのリチウム脱挿入機構を詳細に調べるために，エピタキシャル膜 TiO_2 膜と Li_3PO_4 固体電解質からなるモデル固体固体界面を構築し，充放電特性や光電気化学特性を調べてきた[2]．本研究では，anatase 型 TiO_2 エピタキシャル膜電極を用いて固体固体界面と固体液体界面を構築し，両界面での結晶構造変化を in situ 放射光 X 線回折でその場観察することで，電解質が電極の相転移挙動に与える影響を調べた．

２．実験

パルスレーザー堆積法で，Nb:$SrTiO_3$(100)基板上に anatase 型 Nb:TiO_2 膜，$LaSrAlO_4$(001)基板上に集電体 $CaRuO_3$膜およびanatase型Nb:TiO_2膜を合成し，薄膜X線回折測定からTiO_2膜を評価した．TiO_2/ Nb:$SrTiO_3$(100)基板を正極，1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC-DEC を電解質，Li 金属を負極として用いることで，固体液体界面を有する液系電池を作製した．TiO_2/$CaRuO_3$/$LaSrAlO_4$(001)基板上にスパッタリング法で非晶質 Li_3PO_4 電解質膜，真空蒸着法でLi金属負極膜を積層することで，固体固体界面を有する全固体薄膜電池を構築した．電圧範囲3.0-1.0 V で定電流定電圧充放電測定を実施し，リチウム挿入脱離反応の容量，入出力レート特性を調べた．充放電反応時における結晶構造変化は SPring-8 の BL14B1 または BL46XU における in situ 放射光 X 線回折測定で検出した．

３．結果および考察

薄膜 X 線回折から，Nb:$SrTiO_3$(100)基板上，$CaRuO_3$/$LaSrAlO_4$(001)基板上に合成した Nb:TiO_2 膜は面直方向に 004 反射のみ，面内方向に 040 反射が観測され，エピタキシャル成長を観測した．作製した液系電池，全固体薄膜電池は anatase 型 TiO_2 の Li 脱挿入に対応する可逆的な充放電反応を示した．液系電池の入出力レート測定から Li 脱離反応は挿入反応より高い容量保持率を示した．Li 挿入律速として電極-電解液界面での脱溶媒和過程が報告されている[3]．薄膜電池を作製し脱溶媒和過程のない固体固体界面で調べたところ，固液界面と同様に Li 脱離がより優れたレート特性を示した．これより TiO_2(004)電極自身の変化が脱離と挿入時の入出力に影響すると考えられる．Fig.1 に全固体薄膜電池の Li 脱挿入に伴う電気量の絶対値と Nb: Li_xTiO_2 膜 004 反射強度（L=5.301）の時間変化を示す．ここで L=5.301 は Li 脱離完了時における TiO_2 膜 004 反射のピークトップ位置であり，Li 脱離，挿入開始時間を 0 s として表示している．Li 脱離時は酸化電気量に遅れて反射強度の増大が観測され，2 時間で酸化電気量，反射強度変化が落ち着いた．一方，Li 挿入時は還元電気量に応じて反射強度が変化した．Li 脱離時と同等の電気量に到達するには 4 時間程度とより長い時間を要した．液系電池でも同様の電気化学応答，結晶構造変化が観測された．Li 脱離と挿入で相転移挙動が異なり，準安定相の存在により Li 脱離反応が速く進行することが示唆された．以上より，anatase 型 Nb:TiO_2 への Li 脱挿入反応の入出力レート特性を決定する律速過程は Li 脱挿入時の相転移挙動であることを明らかにした．

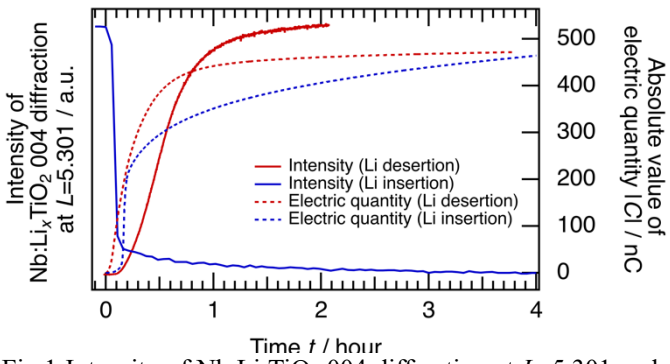


Fig.1 Intensity of Nb:Li_xTiO_2 004 diffraction at L=5.301 and electric quantity of Nb:TiO_2/Li_3PO_4/Li cell during Li insertion and desertion.

(1) M.Wagemaker et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 4327 (2007).
(2) 吉本ら, *2021 年電気化学秋季大会*, 1F15 (2021).
(3) T.Abe et. al, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F02

アークプラズマ堆積法による Li-Si 負極膜の合成と機械特性の実測

○淺野翔[1]，畠純一[1]，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]，東工大科創研[2]）

Synthesis of Li–Si anode films by arc plasma deposition and measurement of mechanical properties

Sho Asano[1], Junichi Hata[1], Naoki Matsui[2], Kota Suzuki[2], Ryoji Kanno[2], Masaaki Hirayama[1]
(Department of Materials Science and Engineering Tokyo Tech.[1],
Institute of Innovative Research Tokyo Tech.[2])

１．目的

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化には高容量材料を選択する必要がある．黒鉛負極の約 10 倍の理論容量を持つシリコン（Si）が注目されている[1]．しかし，Si は充放電時のリチウム（Li）合金化による体積膨張率が約 400%と非常に大きく，粒子割れで導電パスが遮断されて容量減少を引き起こす[1]．応力抑制のために弾性率や硬さの小さい Li を合金化させると，弾性率や降伏応力は Si に比べて小さくなるが，破断しにくいことが分子動力学計算から示唆されている[2]．スパッタリング法で作製した Si 膜をナノインデンター測定による押し込み試験での機械特性評価が報告されている[2]．電気化学的に合金化した Li-Si 合金の機械特性も報告されているが[2]，合金化で生成する空隙が機械特性に影響を与える可能性がある．本研究ではアークプラズマ堆積（APD）法で Li-Si 合金膜を直接合成し，弾性率と硬さの実測から Li/Si 比による機械特性の変化を調べた．

２．実験

Li–Si 合金膜は APD 法で Al_2O_3(0001)単結晶基板と Cu 基板に室温で合成した．黒鉛を塗布した B–doped Si，Li をターゲットとした．単一膜で見積もった蒸着レートから，放電回数で Li/Si モル比を 0～4.25 まで変化させて合成した．合成した膜の構造，構成物質は誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）や X 線回折（XRD），硬 X 線光電子分光（HAXPES）測定により評価した．機械特性はナノインデンター測定により評価した．圧子を膜に押し込んだ際に得られる荷重-変位線図から弾性率と硬さを算出した．

３．結果および考察

ICP-MS から得られた Li/Si 比は 0-1.35 mol%であり，実験条件と大きな差があった．室温で成膜しているが，プラズマ化したターゲットは高運動エネルギーを持ち，基板衝突時に熱が発生する．基板温度が上昇し,Li が蒸発することで Li/Si 比に差が生じた可能性がある．Li-Si 膜の XRD 図形では基板由来の反射のみ観測され，Li-Si 膜は非晶質成分で構成された．HAXPES スペクトルから Si^0 に由来する Si 2p ピークは Li/Si が高いほど低結合エネルギー側にシフトし，合金化を確認できた．以上から，APD で Li/Si 比の異なる非晶質 Li-Si 合金の合成に成功した．Fig.1 に Li/Si 比の異なる Li-Si 膜における弾性率と硬さを示す．Li/Si 比の増加に伴い，弾性率と硬さは減少する傾向が見られ，柔らかく変形しやすいことが示唆された．Li 合金化時にかかる応力を評価することは難しいものの，Si に比べて粒子割れを抑制できると期待できる．硬さは構造中に Li がわずかでも入ると急激に減少した．その後は，Li/Si 比の増加に伴い硬さは減少した．硬さの減少は塑性変形が起きやすくなる一方で，開始時にかかる応力の低減を示唆する．以上から，ナノインデンター測定を用いて APD 法で合成した Li-Si 合金膜の機械特性を実測により評価できた．Li/Si 比の組成範囲で充放電することで，体積膨張による粒子割れが抑制でき，サイクル安定性の向上が期待される．

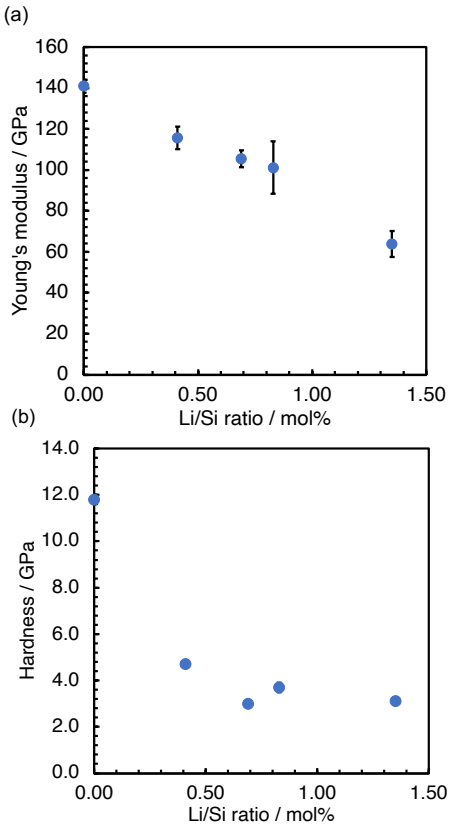


Fig.1 (a)Young's modulus and (b)hardness of Li-Si films with different Li/Si ratios.

(1) Ashuri, M.*et al.*, *Nanoscale* **2016,** 8, (1), 74-103.
(2) Sitinamaluwa, H. *et al.*, *RSC Adv.* **2017**, 7, 13487-13497.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F03

ケイ素と機能の異なる二種類のシリサイドからなる電極のリチウム二次電池負極特性

○道見康弘[1,3]，薄井洋行[1,3]，岡阪拓親[2,3]，西川慶[4]，坂口裕樹[1,3]
（鳥取大院工[1]，鳥取大院持続性科学[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]，物質・材料研究機構[4]）

Anode properties of Electrodes Composed of Si and Two Silicides with Different Functions for Lithium-Ion Batteries
Yasuhiro Domi,[1,3] Hiroyuki Usui,[1,3] Takumi Okasaka,[2,3] Kei Nishikawa,[4] Hiroki Sakaguchi[1,3]
(Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[2]
Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] National Institute for Materials Science[4])

１．目的

Si は非常に高い理論容量 (3600 mA h g^{-1})を有するため実用化への動きが本格化している．依然としてその障害となっているのは乏しい充放電サイクル安定性である．これまでに Si に $LaSi_2$ をコンポジット化させることにより Si 単独電極と比較して優れたサイクル安定性を示すことを見出してきた[1]．しかしながら，その反応挙動は未だ解明されていなかったため本研究で調べた．また，得られた知見を材料創製にフィードバックさせ $LaSi_2$/Si 電極のさらなる性能改善を図った．

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コインセルを構築した．電解液には *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)に Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)を濃度 1 mol dm^{-3} (M)となるように溶解させたものを使用した．定電流充放電試験は電位範囲 0.005–2.000 V vs. Li^+/Li，単体の Si あたりの電流密度 3600 mA g^{-1} で充電容量を 1000 mA h g^{-1} に規制し 30 °C の条件で実施した．透過電子顕微鏡 (TEM)により充放電前後における電極の微細組織を観察した．

３．結果および考察

充電前の $LaSi_2$/Si 電極は $LaSi_2$ マトリックス相中に Si 相が微分散した組織であったことから，弾性的な $LaSi_2$ が Si からの応力を緩和し電極崩壊を抑制したと考えられる．しかしながら，充放電後では膨張した Si 相中に $LaSi_2$ 相が微分散した組織が形成され両相の配置が逆転していた[2]．他方，剛性的な $CrSi_2$ とコンポジット化させた場合，$CrSi_2$ 相が Si 相中に微分散している組織が形成され充放電後において両相の位置関係は逆転していなかった．このことから $LaSi_2$/Si 中に $CrSi_2$ を予め添加しておけば組織の逆転が起こらずサイクル性能をさらに改善できると着想した．Fig. 1 は $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si 電極のサイクル寿命を示す．予想通り $CrSi_2$/Si 電極および $LaSi_2$/Si 電極と比較して寿命の向上が見られた．組織の逆転が起きていないかを確かめるために充放電前後における電極の微細組織を観察した (Fig. 2)．充電前ではシリサイド ($CrSi_2$ と $LaSi_2$)マトリックス相中に Si 相が微分散しており $LaSi_2$/Si と同様の組織が形成されていた．他方，充放電後において両相の位置関係は逆転しておらずサイクル前と同じ組織が維持されたままであったことから，剛性的な $CrSi_2$ を添加することによりシリサイド相と Si 相の組織変化を抑制できることがわかった．したがって，$CrSi_2$/$LaSi_2$/Si 電極は組織を維持できる $CrSi_2$ および Si からの応力を緩和できる $LaSi_2$ が相補的に機能することで最も長いサイクル寿命を示したと結論した．

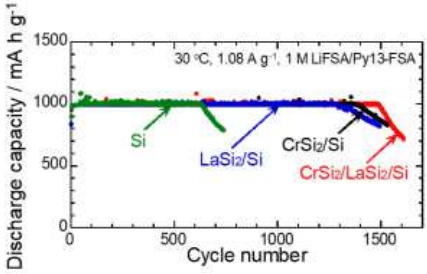


Fig. 1 Cycle life of various composite electrodes in 1 M LiFSA/Py13-FSA.

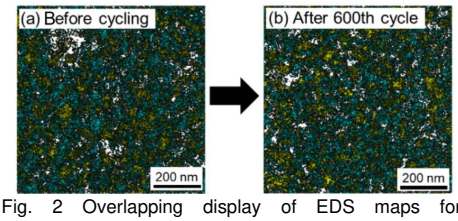


Fig. 2 Overlapping display of EDS maps for $CrSi_2$/$LaSi_2$/Si electrodes. Yellow, blue, and white-colored areas denote $CrSi_2$, $LaSi_2$, and elemental Si, respectively.

参考文献

(1) H. Sakaguchi, T. Iida, M. Itoh, N. Shibamura, and T. Hirono, *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.*, **1**, 012030 (2009).
(2) Y. Domi, H. Usui, K. Nishikawa, and H. Sakaguchi, *ACS Appl. Nano. Mater.*, **4**, 8473 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15(一般講演/学生講演)

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)

2022年3月17日(木) 09:30 ～ 10:15 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3F04(一般講演)] 量産品 Si粉(Silgrain® e-Si 408)を使用した高容量 Si系負極の電極化技術の開発と電池評価

○森下 正典[1]、山野 晃裕[1]、綿田 正治[1]、佐藤 淳[1]、仙石 文衣理[2]、吉澤 啓典[2] （1. 山形大学、2. エルケム・ジャパン株式会社）

09:30 ～ 09:45

[3F05(学生講演)] ポーラスナノシリコン電極の充放電サイクル特性に及ぼす低弾性カーボンナノチューブバインダーの効果

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

09:45 ～ 10:00

[3F06(学生講演)] 農産系バイオマスの熱水抽出物を利用した酸化ケイ素-炭素コンポジットの調製

○大林 和矢[1]、工藤 真二[2]、林 潤一郎[2]、喜多條 鮎子[1] （1. 山口大学　創成科学研究科、2. 九州大学　先導物質化学研究所）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3F04

量産品 Si 粉(Silgrain® e-Si 408)を使用した高容量 Si 系負極の電極化技術の開発と電池評価

○森下正典[1]，山野晃裕[1]，綿田正治[1]，佐藤淳[1]，
仙石文衣理[2]，吉澤啓典[2]（山形大学[1]，エルケム・ジャパン株式会社[2]）

Development of High Capacity Silicon-base negative electrode with Silicon Powder Available in Market (Silgrain e-Si 408) and Battery Performance Evaluation

Masanori Morishita,[1] Akihiro Yamano,[1] Masaharu Watada,[1] Kiyoshi Sato,[1]
Airi Sengoku,[2] and Hironori Yoshizawa[2] (Yamagata Univ.,[1] Elkem Japan[2])

１．目的

リチウムイオン電池は、携帯電話や電気自動車などの電源として広く使用されている。これまでリチウムイオン電池の負極材料には黒鉛が使用されてきた。しかしながら、黒鉛は理論容量まで使いこなされており、さらに電池の高容量化を達成するには新たな負極材料が求められている。現在、黒鉛より高容量の負極材料として、リチウムと合金化する Si が注目されている。しかしながら、Si は充放電時の体積変化が大きいために、サイクル特性が劣化するという課題があった。このような課題に対して、Si 粒子のナノ化などの対策が取られている [1)]。ただしナノ粒子はタップ密度が低く、軽いためハンドリングが難しい。そのため製造工程ではミクロンサイズの粒子が好まれる。本研究ではマイクロサイズの Si 粉末(Silgrain® e-Si 408)を使用したときのスラリー物性、Si 粒子の分散状態および電池特性について検討したので報告する。なお、使用した Si 粉末は量産化されており、再生可能エネルギー(水力発電)を利用した精錬で製造されたものである。

２．実験

黒鉛粉末、SiO 粉末、Si 粉末(Silgrain® e-Si 408、D_{50}=3μm)、導電助剤および水系ポリイミドバインダーとを混合攪拌し、Si 系負極のスラリーを得た。また比較対象としてナノ Si 粉末(D_{50}=40nm)も使用した。各スラリーの物性および Si 粒子の分散状態は回転型レオメーターによる粘弾性測定により評価した。さらに得られたスラリーをニッケルめっき鋼板上に塗布し，プレスした後，真空下 150℃で 12 時間乾燥して評価用の Si 系負極板を作製した。これら負極板と三元系 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811) および Li 金属箔とを用いてをセル作製し、充放電試験を行った。

３．結果および考察

Si の粒子径の違いによるスラリー状態の差異を確認するため、スラリーの粘弾性測定を行った。せん断速度の小さいところで粘度に差異が得られ､ナノ Si粒子よりマイクロサイズの Si粒子の方が低粘度となった。これは非流動化において、前者は凝集、後者は分散状態であることを示している。ただし、せん断速度が増加するにつれて、両スラリーともに粘度が低下する擬塑性挙動を示した。また一定のせん断応力をかけ、静置することを繰り返し粘度の回復挙動を測定したところ、ナノ粒子よりマイクロサイズの粒子のほうが早く粘度が回復した。これはマイクロサイズの粒子は分散状態を維持し、ナノ粒子は時間の経過とともに徐々に凝集していることを示している。

Fig. 1 には Si 系負極板と対極にリチウム金属箔とを用いた 2032 型コインセルのサイクル特性を示す。初期効率はマイクロサイズの Si 粉末で 83.8%、ナノ Si 粉末で 82.9%となり、前者で高効率を示した。また両 Si 粉末ともに安定したサイクル特性を示し、3 サイクル目に対する 50 サイクル目の維持率は 97％以上あった。当日は NCM811 と組み合わせたフルセルの特性についても報告する。

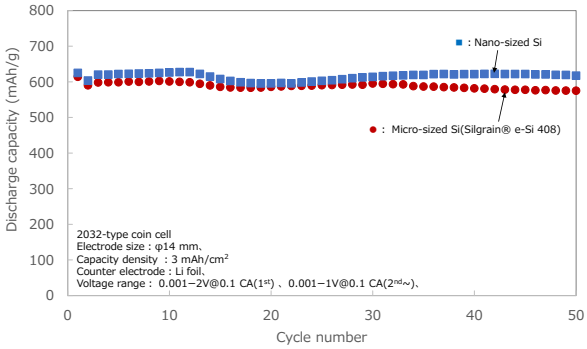


Fig.1 Cycle performance for the Silicon-base negative electrode with the micro and nano-sized Si powder.

(1) J. Yin, M. Wada, K. Yamamoto, Y. Kitano, S. Tanase and T. Sakai, *J. Electrochem. Soc*, **153**, A472 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F05

ポーラスナノシリコン電極の充放電サイクル特性に及ぼす低弾性カーボンナノチューブバインダーの効果

○中田雄大[1]，河辺奈津実[1]，是津信行[1]（信州大[1]）

Effect of low-elastic carbon nanotube binder on the cyclic characteristics of the porous nanosilicon electrodes

Yudai Nakata,[1] Natsumi Kawabe,[1] and Nobuyuki Zettsu[1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

ケイ素（Si : 4200 mAh·g^{-1}）は黒鉛（372 mAh·g^{-1}）に比べ高い理論容量を示すため，高エネルギー密度型次世代リチウムイオン二次電池用負極活物質として注目されている。一方，リチウムイオン吸蔵反応は大きな体積変化をともなうため，充放電反応を繰り返すことによって，導電パスの切断など，電極構造が大きく変化する。一般に，電極の構造変化は高分子バインダーによって抑制されるが，従来の黒鉛向けバインダーではSi系負極の電極膨張を抑制することは難しく，Si系負極に適したバインダーを設計する必要がある。当研究室では，カーボンナノチューブ（CNT）からなる三次元網目構造をSiO_x電極内に形成することで，電位分布の均一化に加え，活物質粒子間を強固に結着するバインダー機能を発現することを見出した[1]。SiO_x粒子とCNTの接点を共有結合により接合することで，充放電にともなう活物質の体積変化に対する高い追従性をもたらすことを明らかにしている。本発表では，ナノポーラスSi負極に対して当該技術を適用し，充放電サイクル特性に及ぼすCNTバインダーの効果を調べた。

２．実験

活物質には多孔性シリコン粒子（ナノポーラス Si），CNT バインダーには単層カーボンナノチューブ（SW-CNT）と多層カーボンナノチューブ（MW-CNT）の混合物を用いた。シランカップリング反応を用いて，ナノポーラスSi粒子表面には，分子末端にアミノ基をもつオリゴエチレンイミン鎖を修飾した。カルボジイミド系縮合剤を用いて，ナノポーラス Si 粒子表面のアミノ基と CNT 表面のカルボン酸基を接合した。ナノポーラス Si 粒子と混合 CNT を任意の重量比で混錬した水系合剤スラリーを調整し，カーボン被覆銅箔上に塗工し，合剤電極を作製した。対極にリチウム金属，電解液に 1 M $LiPF_6$，FEC 10 wt%を含む EC-DMC を用いて，R2032 型コインセルを作製した。カットオフ電圧範囲を 0.005~1.5 V（vs Li/Li$^+$）に設定し，cc-cc モードで定電流充放電測定を実施した。

３．結果および考察

ナノポーラスSi粉末のX線光電子分光を測定した結果，399.7 eVを中心とするN1sコアレベルスペクトルが検出された。アミノ基に帰属されるピークであることから，粒子表面へのアミノ基修飾が示唆される。合剤電極の表面およびFIB加工した合剤電極断面のFE-SEM像を観察した結果，電極内に三次元CNTネットワークが均一に広がって形成されていることがわかった。プレス後も剥離が見られたかったことから，高分子バインダーを要しない，バインダーレス電極が得られたと言える。ナノポーラスSiとCNTの混合比率93:7で調整した合剤電極のリチウム吸蔵反応における初回比容量とクーロン効率は，それぞれ3174.4 mAh·g^{-1}，82.7%であった。また，50サイクル後の容量維持率は27.3%を示した。サイクル初期過程における急激な容量低下が見られ，その後も継続的な容量低下が認められた。集電箔からの合剤電極層の剥離を示唆する。混合比率を90:10に調整し，CNT量を増やした合剤電極では，初回比容量，クーロン効率，および50サイクル後の容量維持率は3346.0 mAh·g^{-1}，77.8%，49.5%であった。CNT量の増加による合剤電極層の剥離抑制が認められた。サイクル後のハーフセルから取り出した合剤電極では，銅集電箔界面だけではなく，電極層内での剥離が見られた。充放電にともなう活物質の体積変化に対する追従性が十分ではなかったと言える。ナノポーラスSi粉末にNbO_xナノシート層を被覆した後，同様のプロセスにより合剤電極を作製し，定電流充放電試験を行った結果，50サイクル後の容量維持率は55.6%に向上した。ナノシート導入により，Si粒子表面の水酸基密度が増加した結果，Si粒子間の結着がより強固になり，充放電サイクル過程におけるSi粒子の体積変化に対する，CNTバインダーの追従性が高まった可能性が示唆された。

本研究は，科学研究費補助金（17H01322）および JST-CREST（JPMJCR21B3）の助成を受けたものである。

(1) H. Kim, N. Zettsu et al., *Scientific Reports* **10**, 2342 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F06

農産系バイオマスの熱水抽出物を利用した酸化ケイ素-炭素コンポジットの調製

○大林　和矢[1]，工藤　真二[2]，林　潤一郎[2]，喜多條　鮎子[1]（山口大[1]，九州大[2]）

Anode properties of silicon dioxide-carbon composites prepared from hydrothermal extracts of agricultural waste biomass

Kazuya Ohbayashi,[1] Shinji Kudo,[2] Jun-ichiro Hayashi,[2] Ayuko Kitajou[1] (Yamaguchi Univ.,[1] Kyushu Univ.[2])

１．目的

次世代 Li イオン電池では、高エネルギー密度化と低コスト化の両方の実現が必須であるため、安価かつ環境負荷の小さいシリコン負極が注目されている。しかしながら、シリコン負極は、高容量であるもののサイクル特性に懸念がある。そのため、ナノシリコンと炭素のコンポジット[1)]や非晶質酸化ケイ素[2)]によって、シリコン負極のサイクル特性改善が進められている。これらの結果を基に、我々のグループでは、非晶質酸化ケイ素と炭素の均一な混合物を調製することに着目し、その前駆体として、低炭素社会の実現において高効率利用が目指されている農産物バイオマスに注目した。なかでも、シリコン源に富む稲わら・もみ殻を熱水抽出物して得られるリグニンベースの有機物とケイ酸塩が均一な混合物は、非晶質酸化ケイ素－炭素コンポジットを調製する前駆体として期待される。本研究では、稲わら（RS）および、もみ殻（RH）から熱水抽出した前駆体を用いた非晶質酸化ケイ素 - 炭素コンポジットの合成条件の最適化および負極材としての電気化学特性を検討した。

２．実験

前駆体は、稲わらあるいは籾殻からパーコレータ抽出法を用いて抽出した。得られた前駆体の熱処理条件は、①350°C で 2 h 焼成後、粉砕処理し、1000°C で 5 h 焼成、②350°C で 2 h 焼成後、1000°C で 5 h 焼成、③1000°C で 5 h 焼成の三つの異なる条件下で炭化した。また、焼成雰囲気はすべて窒素雰囲気で行っている。ここで、各条件で焼成したサンプルは、稲わらから得られた前駆体の場合、それぞれ RS-1、RS-2、RS-3 と示す。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。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 80：10：10 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 Cu 箔上に塗布・乾燥したものを用いた。

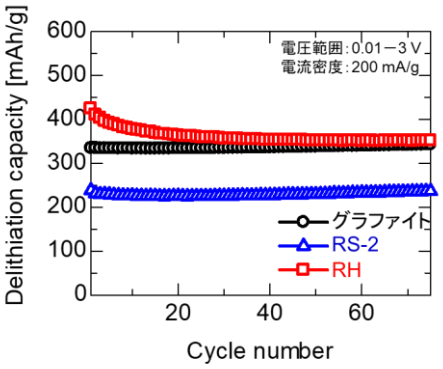


Fig. 1. Cyclability of graphite, RS-2 and RH-2 at a rate of 200 mA/g

３．結果および考察

得られた試料の XRD プロファイルは、ハローピークのみが観測され、いずれの資料も非晶質であることが明らかとなった。得られた試料が酸化物であるか Si 単体であるかを明らかとするため、EDS 測定を行った。その結果、Si、O、C は粒子内ですべて均一に分散している様子が確認された。得られた試料が実際に酸化ケイ素であるのかを確認するため、X 線光電子分光法を用いて評価した。その結果、Si 2p のピークは Si^{2+}～Si^{4+}となる 102~103 eV に存在しており、SiO または、SiO_2 として存在していることが示唆された。電流密度 50 mA/g、電圧範囲 0.01-3 V、測定温度 25 ºC の条件で、の電気化学特性評価を行った結果、初回リチウム脱離容量は、337 mAh/g (RS-1)、412 mAh/g (RS-2)、431 mAh/g (RS-3) であった。また、50 サイクル後の容量維持率は、それぞれ 94 %、81 %、71 %となることが明らかとなった。この結果から、最適な熱処理条件は RS-2 の条件であると考えられる。この結果を基にもみ殻から得られた前駆体についても同様の熱処理条件で試料を調製し、その電気化学特性評価を電流密度 50 mA/g、電圧範囲 0.01-3 V、測定温度は 25℃の条件で行った。得られた試料（RH-2）のリチウム脱離容量は、471 mAh/g と RS-2 よりも大きな容量を示すことが明らかとなった。次に、グラファイト、RS-2、RH-2 のサイクル特性について比較するため、電流密度 200 mA/g、電圧範囲 0.01-3 V、測定温度 25°C の条件でサイクル特性評価を行った結果を Fig. 1 に示す。その結果、いずれの試料においても良好なサイクル特性を示しているだけでなく、RH-2 は、50 サイクル後もグラファイトと同程度の容量を維持することが明らかとなった。

References

[1] A. Magasinski, *et al.*, *Nat. Mater.*, **9**, 353 (2010).
[2] T. Takezawa, *et al.*, *J. Power Sources*, **324**, 45 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演)

座長:森下 正典(山形大学)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 11:00 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3F07(一般講演)] バインダの粘弾性挙動と SiO混合負極への適用

○入江 麗奈[1]、横谷 昌輝[1]、山田 純也[1] （1. 株式会社大阪ソーダ）

10:30 ～ 10:45

[3F08(学生講演)] 次世代電池用 SiO負極への Li-ナフタレニド溶液を用いた Liプレドープ技術の応用

○榎本 光[1]、日又 悠輔[1]、福西 美香[1]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

3F07

バインダの粘弾性挙動と SiO 混合負極への適用

○入江　麗奈，横谷　昌輝，山田　純也（株式会社　大阪ソーダ）

Viscoelastic Behavior of Binder and Application to SiO Composite Negative Electrode

Rena Irie, Masaki Yokotani, and Junya Yamada (OSAKA SODA CO., LTD.)

Silicon anode materials such as SiO have much attention to Li-ion battery (LIB) due to the large electron capacity. However, the anode film containing SiO is easily crumbled because of the large volume change during the charge-discharge cycle. We have developed the binder that enables to support structurally the anode film. Here we report design insights based on viscoelasticity of the binder and the correlation in the life time of LIB.

１．目的

近年の脱炭素社会に向け電気自動車に注目が集まる中、搭載する電池の高容量化も継続して求められている。高容量負極材料である Si 系活物質は、電池の充放電時の膨張収縮が大きいために電極合材層の構造が崩れやすく、導電パスの切断を引き起こして電池寿命が悪化する問題がある[1]。これを改善するために、Si 系活物質の膨張収縮に追従し、合材層の形状を維持できるバインダ材料が求められてきた。

これまで我々は、バインダが活物質の膨張収縮に追従するために、硬さや柔軟性に着目した開発を行ってきた[2]。本研究では新たにバインダ自体の変形回復力に寄与する弾性項、各種材料との粘着性に寄与する粘性項に着目してバインダを設計した。

２．実験

バインダ OS-1～OS-4 は（メタ）アクリル系モノマーと架橋性モノマーとの共重合により得た（固形分濃度 40 %）。従来品 OS-1 に対して OS-2 は粘性を、OS-3 は弾性を、OS-4 は弾性・粘性向上を特徴とする設計を行った。製膜したバインダを PC と DEC を 3 対 7 の体積比率で混合した溶媒に膨潤させた。動的粘弾性装置（UBM 社製 Rheogel-E4000HP）を用いて得られた膨潤バインダ膜の粘弾性評価を行った。

スラリーは Gr、SiO、導電助剤、CMC 水溶液をプラネタリミキサで混練し、最後に合成した各バインダを混合して作製した（組成：Gr / SiO (信越化学工業社製 KSC-1265) / 導電助剤 / CMC / Binder = 85.5 / 10 /1.1/ 1.8 / 1.6 (wt%)）。得られたスラリーを銅箔に塗布、乾燥後にロールプレスを行い電極とした。作製した電極と対極に金属 Li、電解液に 1 M $LiPF_6$ EC / DMC = 3 / 7 (v/v) ＋FEC 0.5wt%を用いて、2032 型コインセルを作製し、サイクル特性評価を行った。

３．結果および考察

作製した膨潤バインダ膜の動的粘弾性評価の結果を基に、弾性、粘性に対してそれぞれの物性値をマッピングした（Fig. 1）。従来品 OS-1 に対して、OS-2 は粘性が向上、OS-3 は弾性が向上、OS-4 は弾性・粘性がともに向上しており、目的のバインダが得られたことがわかる。

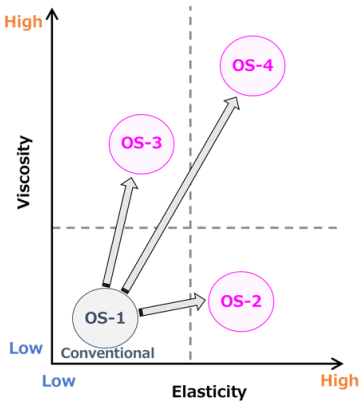


Fig. 1. Mapping diagram of binder viscoelasticity.

OS-1～OS-4 を適用したコインセルのサイクル試験結果を示す（Fig. 2）。50 サイクルの容量維持率において、従来品 OS-1 に比べ、改良品 OS-2～OS-4 はいずれも 1.1 倍以上サイクル特性が向上しており、特に弾性・粘性ともに高い OS-4 が最も良好な性能を示すことがわかった。これより、SiO の膨張収縮に追従し、変形回復（弾性項効果）を行い、かつ結着力を維持（粘性項効果）できるバインダがサイクル試験後も合材層の構造を維持できることがわかった。バインダの設計指針として、弾性・粘性ともに高いことが重要であると考える。当日は、バインダ物性と電池特性以外の電極物性等も交えて、各種特性との相関性について報告する。

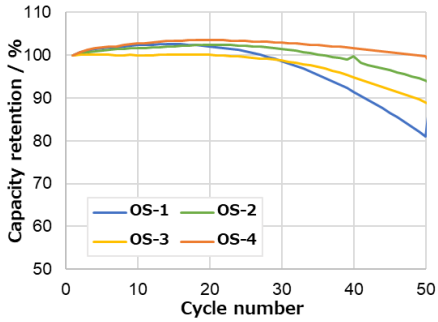


Fig. 2. Cycle performance at 0.2 C (25 deg.).

参考文献
(1) 幸琢寛，奥山妥絵，小島敏勝，境哲男, *Electrochemistry*, 80(6), 405-408 (2012)
(2) 入江麗奈　他，第 60 回電池討論会講演要旨集, 2G15(2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F08

次世代電池用 SiO 負極への Li-ナフタレニド溶液を用いた Li プレドープ技術の応用

○榎本　光[1]，日又悠輔[1]，福西美香[1]，堀場達雄[1]，齋藤守弘[1]（成蹊大[1]）

Application of Pre-doping Technology using a Li-naphthalenide Solution
to SiO Electrodes for Next-generation Batteries

Hikaru Enomoto,[1] Yusuke Himata,[1] Mika Fukunishi,[1] Tatsuo Horiba,[1] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.)

１．目的

脱炭素社会の実現に向け、自動車業界では EV へのシフト加速のため高エネルギー密度かつ低コストである次世代 Li イオン電池が強く求められている。電極材料開発が急務であり、現行の黒鉛負極に代わる有望な負極材の 1 つとして高い理論容量を持つ SiO が注目されている[1]。炭素をコーティングした SiO（C-SiO）電極は良好な容量維持率を示すものの、初回充電過程の Li シリケート（Li_4SiO_4）生成によって生じる大きな不可逆容量が課題である。一方、当研究室では Li-ナフタレニド（Li-NTL）溶液を用いた Si 電極への Li プレドープを検討し、物理化学的な観点からメカニズム解析を進め Li-NTL 溶液の溶媒がプレドープ量に大きく影響することを明らかにしている[2]。特に、2-メチルテトラヒドロフラン（MeTHF）溶媒を用いた Li-NTL 溶液では平衡電位が他の溶媒に比べてより低下し、耐還元性も高いことから Si 電極への Li 合金化深度が大きく向上することを報告している。本研究では、MeTHF を溶媒とする Li-NTL 溶液を用いた溶液 Li プレドープ法を C-SiO 電極に応用し、その電極特性を評価した。

２．実験

大阪チタニウムテクノロジーズ製の粒径 5 μm の C-SiO 粉末、ケッチェンブラック、ポリイミドを重量比 80 : 5 : 15 で混錬したスラリーを Cu 箔に塗布・乾燥して C-SiO 電極を作製した。0.5 M ナフタレン/MeTHF ドープ液内にセパレータを介して C-SiO 電極と Li 箔を配置した密閉セルを Ar 雰囲気のグローブボックス内で作製し、24 時間放置して Li プレドープを行った。ドープ後、電極を取り出して DMC で洗浄し、Li 対極、1.0 M $LiPF_6$ / EC + DMC (1:1 by vol.) + 10 wt% FEC 電解液を用いてコインセルを作製した。30℃の恒温槽内で電圧範囲 0.02-1.5 V、電流密度 0.05 mA cm^{-2} の定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

図 1 に Li プレドープの有無 C-SiO 負極の(a)初回充放電曲線と(b)初回放電の dQ/dV 曲線を示す。図 1(a)より、化学的な反応で Li プレドープした C-SiO 電極の OCV は 0.18 V と低く、電気化学的な充電反応がほとんど進まなかった。一方、放電曲線はドープしていない C-SiO 電極と大差なかった。このことから、プレドープによって化学的な Li 挿入反応がほぼ完了していたと推測される。また、図 1(b)の dQ/dV 曲線より、0.23 V、0.48 V 付近の a-Li_xSi からの脱合金化反応を示すピークが見られることから Li 脱離反応は Li プレドープ有無に依らず同様に進行したと考えられる。そのため、初回充電反応 0.46 V で下記の式により生成し不可逆容量の要因である Li_4SiO_4 は、Li プレドープによる化学的な反応でも生成したことが示唆された。

$$4SiO + 15.25Li^+ + 15.25e^- \rightarrow 3Li_{3.75}Si + Li_4SiO_4$$

当日は Li プレドープ有無の C-SiO 電極の XRD 測定結果やサイクル特性についても議論する。

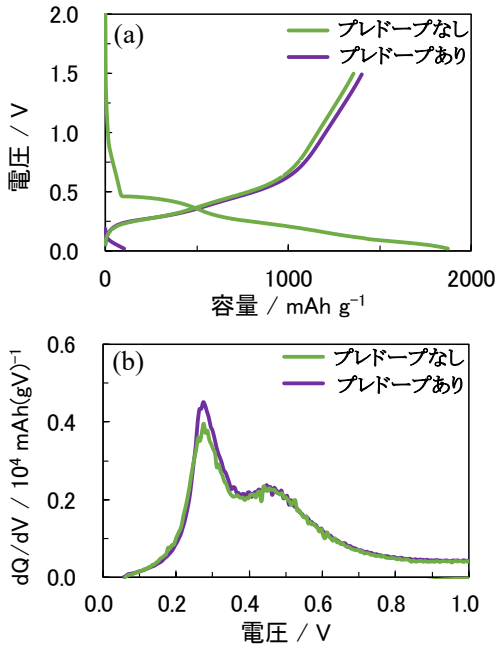


Fig. 1. Li プレドープ有無の C-SiO 電極の初回(a)充放電曲線と(b) dQ/dV 放電曲線.

[1] M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, **114**, 11444 (2014).
[2] 齋藤守弘ら，第61回電池討論会要旨集, 2H08 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17(一般講演)

座長:道見 康弘(鳥取大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 13:45 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3F09(一般講演)] リチウムイオン電池用 SiO負極活物質の状態分析

○高原 晃里[1]、庄司 孝[1]、吉元 政嗣[1]、小林 弘典[2] （1. (株)リガク、2. 産業技術総合研究所）

13:00 ～ 13:15

[3F10(一般講演)] 微量活物質計測法を用いた Si系負極材料の電気化学特性調査

○小嶌 一輝[1]、津田 哲哉[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学）

13:15 ～ 13:30

[3F11(一般講演)] 電気化学インピーダンス法によるグラフェンライクグラファイトの急速充電特性の要因解明

○稲本 純一[1]、小見山 慎平[1]、内田 悟史[2]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大院工、2. 産業技術総合研究所）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3F09

リチウムイオン電池用 SiO 負極活物質の状態分析

○高原　晃里[1]，庄司　孝[1]，吉元 政嗣[1]，小林　弘典[2]（リガク[1]，産総研[2]）

Chemical State Analysis of SiO Anode Materials for Lithium Ion Battery
Hikari Takahara,[1] Takashi Shoji,[1] Masatsugu Yoshimoto,[1] and Hironori Kobayashi[2] (Rigaku,[1] AIST[2])

1．目的

SiO は Si と O が 1:1 の組成をもつアモルファス物質であり，Si 負極の課題である充放電時の体積変化を抑制できることから，グラファイトとのコンポジット電極として実用化されている．不均化反応後の SiO は Si ナノ粒子が SiO_2 中に析出し，クーロン効率や充放電容量が向上することが知られている．我々はこれまで X 線発光分光法（XES）[1] による Si の化学状態分析により，SiO 負極や Si 負極の充放電反応挙動解析を報告した[2]．本研究では不均化反応における SiO の化学状態変化を調べることを目的とし，熱処理温度を変化させた SiO について，Si KβXES スペクトル解析を行った．また X 線 PDF 解析を用いて同試料の局所構造変化を解析し，考察を行った．

2．実験

リチウムイオン二次電池用 SiO 粉末を Ar 雰囲気下，400℃～1000℃の温度範囲で 18 時間の熱処理を行った．熱処理前後の試料をカーボンテープに塗布し，Si Kα 線および Kβ 線 XES 測定を行った．装置には 4 kW の Rh ターゲット X 線管，ガスフロータイプの比例計数管，InSb (111)分光結晶を配置した広域型二結晶分光器（リガク）を用いた．分析径は ϕ30mm とし，真空雰囲気下で測定を行った．X 線 PDF 解析[3]は，X 線回折装置 SmartLab（リガク）に 9kW の Mo Kα 線源または 6kW の Ag Kα 線源および高速一次元検出器を用いた．試料を ϕ0.5 mm のキャピラリーに充填し，3-157°の 2θ 範囲で測定を行い，装置付属の PDF プラグインソフトウエアにより解析を行った．

3．結果および考察

Fig. 1 に未処理および 1000℃の熱処理後の SiO の Si Kβ 線 XES スペクトルを示す．どちらも 1836 eV および 1832 eV 付近にそれぞれ金属状態と酸化物状態に帰属される二つのピークを示し，それらのピーク幅や高さに熱処理による変化がみられた．図中の破線は結晶性 Si（c-Si），アモルファス Si（a-Si），a-SiO_2 を標準試料とした線形結合フィッティングの結果である．未処理のフィッティング結果において，金属状態のピークは主として a-Si であったが，熱処理後は c-Si の割合が増加し，不均化反応によるナノ粒子の析出を反映していると考えられた．一方酸化物状態のピークは，未処理において a-SiO_2 のみではフィッティング残差が大きかった．そのため結合状態が異なる成分 Peak 1 を Lorentz 関数で仮定し，フィッティングを行った．熱処理後は Peak 1 の割合が減少し a-SiO_2 が主となったことから，Peak 1 は Si-4O 四面体の形成が不十分な状態であり，熱処理による Peak 1 強度の減少は Si-4O 四面体構造の均質化を示していると考えた．熱処理後の PDF プロファイルには，Si-Si に帰属される複数のピークや，SiO_2 の O-O に帰属されるピークが出現し，不均化反応による Si の長距離秩序の形成や Si-4O 四面体の形成が示された．

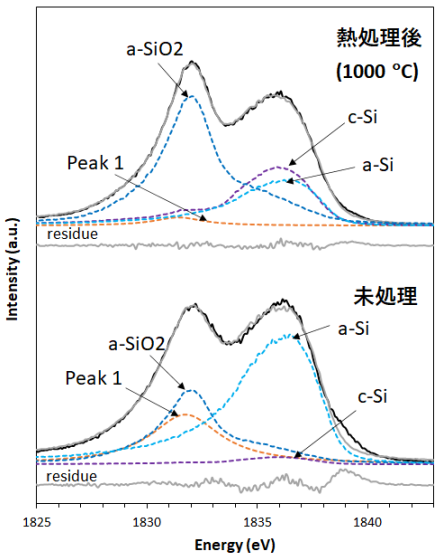


Fig. 1 Si Kβ XES Spectra of SiO before and after heat treatment.

(1) 高原，庄司，伊藤，リガクジャーナル，52(2)，11-19（2021）．
(2) 高原，庄司，伊藤，河原，堂井，小林，第 62 回電池討論会，2B21(2021).
(3) 白又，吉元，リガクジャーナル，51(1)，1-8（2021）．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F10

微量活物質計測法を用いた Si 系負極材料の電気化学特性調査

○小嶌一輝，米山直希，津田哲哉，桑畑　進（阪大院工）

Electrochemical study on Si-based anode materials using the binder-free trace active material measurement method
Kazuki Kojima, Naoki Yoneyama, Tetsuya Tsuda and Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

1．目的

電池活物質の評価は、導電助剤やバインダーを含む合剤電極によって行うのが一般的なため、そこから活物質本来の特性を抽出して議論することは困難な場合が多い。それに対して、単粒子測定法は活物質の特性を調査できる方法と認知されている[1]。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、単粒子測定法に匹敵する精度で活物質の電気化学特性を調査することに成功した（微量粒子測定法）[2]。最近では、活物質粒子や導電助剤を含む懸濁液を集電体に滴下して作製する薄膜電極と加圧式電気化学セルを組み合わせた新たな電気化学特性評価法の構築にも取り組んでいる[3]。本研究では、その手法を駆使して Si 系負極活物質の電気化学特性を評価したので報告する。

2．実験

負極活物質材料として、結晶性 Si 粒子またはアモルファス SiO 粒子を用いた。EPD で用いる電着浴には、クエン酸を溶解した脱水アセトンに活物質材料および導電助剤（アセチレンブラック）を加えて分散させた懸濁液を使用した。懸濁液中に Cu 線アノードと Pt 板カソードとを対面するように配置し、直流電圧を一定時間印加することで測定用の電極を作製した。得られた電極の電気化学特性評価は、Li 箔を対極に用いた 2 極式ビーカーセルで行った。電解液には lithium bis(fluorosulfonyl)amide（Li[FSA]）と 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide（[C_2mim][FSA]）を 16.7-83.3 mol%の比で混合したものを使用した。また、上記の懸濁液を Cu 板上に滴下して作製した薄膜電極については、薄膜電極、電解液を含浸させたセパレーター、Li 箔電極を重ねたものを上下からテフロンブロックで挟み、ネジで固定した加圧式 2 極セルを用いて評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 は EPD により作製した Si (a) および SiO (b) を担持した Cu 線電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラムである。Si の場合、2 回目以降のサイクルにおいて、0.2 ~ 0.3 V 付近の還元波が明確となった。これは非晶質 Si が Li と合金化する際に示す挙動と同じであることから、1 回目の充放電過程において結晶性の Si が非晶質化したことを示唆している。また、0.05V 付近に結晶性 $Li_{3.75}Si$ 相の生成に起因する還元波（2 サイクル目以降）と 0.45 V 付近に結晶性 $Li_{3.75}Si$ 相の脱 Li 化による明瞭な酸化ピークが現れた。SiO の場合には、結晶性 $Li_{3.75}Si$ 相の生成およびその脱 Li 化に由来する酸化還元波は確認されず、$Li_{2.0}Si$ 相（a, a’）と $Li_{3.5}Si$ 相（b, b’）に関連する酸化還元波のみが得られた。これは SiO 中に偏在する Si 原子がリッチな部分で進行する Li 化反応が、その周囲に存在する SiO_x 部分によって阻害されるためと考えられる[4]。また、懸濁液を Cu 板上に滴下して作製した薄膜電極と加圧式 2 極セルを組み合わせて同様の検討を行い、微量活物質計測法の更なる簡便化について調査した。

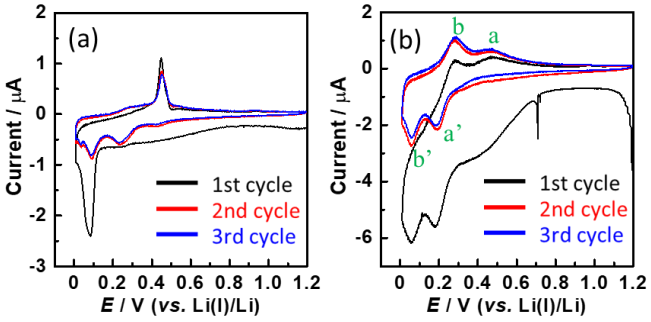


Fig. 1 Cyclic voltammograms recorded at different electrodes prepared by EPD with acetylene black and (a) Si and (b) SiO particles in a 16.7-83.3mol% Li[FSA]-[C_2mim][FSA]. The scan rates were 0.2 mV s^{-1}.

(1) K. Nishikawa, H. Munakata, and K. Kanamura, *J. Power Sources*, **2013**, 243, 630.
(2) K. Hosoya, T. Tsuda, and S. Kuwabata, *J. Power Sources*, **2020**, 459, 228041.
(3) 米山直希，細矢 佳，津田哲哉，桑畑 進, *2021 年電気化学秋季大会　講演要旨集*, **2021**, 1F17.
(4) G. Choi, J. Kim, and B. Kang, *Chem. Mater.*, **2019**, 31, 6097.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F11

電気化学インピーダンス法による グラフェンライクグラファイトの急速充電特性の要因解明

○稲本 純一[1]、小見山 慎平[1]、内田 悟史[2]、松尾 吉晃[1] (1. 兵庫県立大院工、2. 産業技術総合研究所)

Evaluation of Fast-Chargeability Factors of Graphene-Like Graphite by Electrochemical Impedance Spectroscopy

Junichi Inamoto,[1] Shinpei Komiyama,[1] Satoshi Uchida,[2] and Yoshiaki Matsuo[1] (Univ. Hyogo,[1] AIST[2])

１．目的

高容量かつ高入出力密度のリチウムイオン電池の実現のため、黒鉛に代わる新たな負極材料が必要とされている。我々は低比表面積で積層構造を有していながら、グラフェンに迫る高容量かつ高入出力特性を示す炭素材料をグラフェンライクグラファイト（GLG）と呼び負極活物質として検討している[1]。特に GLG の入出力特性は非常に優れており、GLG を Li の溶解析出電位よりも卑な電位に制御しても GLG 上への Li 金属析出が起こることなくリチウムイオン挿入が高速に進行することを明らかにしている[2]。しかし、この GLG の優れた急速充電特性の要因についてはこれまで不明確であった。そこで本研究では GLG のみからなるシート状電極を作製し、これをモデル電極として電気化学インピーダンス（EIS）測定によりその急速充放電特性の要因を調べた。

２．実験

Brodie 法により大粒径（710 μm 以上）の鱗片状黒鉛を 3 回酸化することで酸化黒鉛を合成し、希アンモニア水に分散させてスラリーにした。このスラリーを石英板に塗布し真空下で熱処理して GLG の膜を得、さらに一軸プレスしたのち再度熱処理して GLG シートとした。熱処理温度などの作製手順を変えた種々の GLG シートを合成し、燃焼法による元素分析により含酸素量の定量を行った。それぞれの GLG シートおよび黒鉛シートを W.E.とした三極式セル（R.E. & C.E.: Li 金属, 電解液：1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DMC）を構築した。放電時に 0.05 V および 0.5 V で保持した後 EIS 測定（AC 振幅: 10 mV、周波数領域: 100 kHz ~ 10 mHz）を行った。ナイキストプロットのワールブルク成分を GLG 内部の拡散抵抗に帰属し、フィッティングにより得られたパラメータなどから GLG または黒鉛内部のリチウムイオン拡散係数を算出した。

３．結果および考察

元素分析で求めた各 GLG の酸素量を Table 1 に示す。試料名末尾の数字は熱処理温度を示している。熱処理温度が高いほど含酸素量が低いことが明らかとなった。また GLG700 に対して水素処理を行った GLG700-H は GLG700 と比較して低い酸素含有量を示した。各 GLG の EIS の結果から算出した拡散係数を Fig. 1 に示す。0.05 V での序列に着目すると、GLG300 では拡散係数が黒鉛と同程度の値であったが、GLG700、GLG700-H、GLG900 は黒鉛よりも大きな値を示すことが明らかとなった。この拡散係数の上昇は熱処理時に GLG 中の炭素六角網面内に形成されたナノ孔により、c 軸方向の拡散が可能となるためだと考えられた。GLG 同士で比較すると、含酸素量の低下に伴い拡散係数が大きく上昇したことから、拡散を阻害する含酸素官能基が減ることでより高速な拡散が可能となることが示唆された。また 0.5 V においてはこの序列が 0.05 V より明瞭ではないものの、最も含酸素量の少ない GLG900 が最も大きな拡散係数を示し、類似の傾向が認められた。以上より特に含酸素量が小さい高温合成の GLG では黒鉛と比較してリチウムイオン拡散係数が大きく、内部のリチウムイオン移動が速やかに進行することで優れた高入出力特性を発現することが示唆された。

Table 1 The fraction of oxygen atoms in GLGs.

	O（%）
GLG300	11.4
GLG700	2.15
GLG700-H	0.86
GLG900	0.25

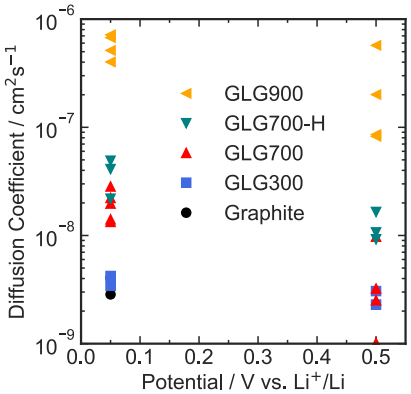


Fig.1 Diffusion coefficients of GLGs and graphite evaluated from EIS at 0.5 and 0.05 V.

参考文献
(1) Q. Cheng, et al., *Sci. Rep.*, **7**, 14782 (2017).
(2) S. Uchida, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 110518 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18(一般講演/学生講演)

座長:石川 正司(関西大学)

2022年3月17日(木) 13:45 〜 14:30 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3F12(一般講演)] グラフェンライクグラファイトのアニオン挿入脱離特性

芦田 裕介[1]、稲本 純一[2]、○松尾 吉晃[2]、田村 宜之[3] （1. 兵庫県立大学、2. 兵庫県立大学大学院、3. エナジーウィズ）

13:45 〜 14:00

[3F13(学生講演)] 種々のグラフェンライクグラファイトにおけるアニオン挿入脱離反応の評価

○榎 翔也[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大院工）

14:00 〜 14:15

[3F14(学生講演)] FSA系および FTA系イオン液体中におけるグラファイト正極挙動の比較検討

○二階堂 貴文[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3F12

グラフェンライクグラファイトのアニオン挿入脱離特性

芦田裕介[1]，稲本純一[2]，○松尾吉晃[2]，田村宜之[3]
（兵庫県立大・工[1]、兵庫県立大院・工[2]、エナジーウィズ[3]）

Intercalation/de-intercalation behavior of anions into/from graphene-like graphite
Yusuke Ashida,[1] Junichi Inamoto,[2] Yoshiaki Matsuo[2] and Noriyuki Tamura[3] (Univ. Hyogo,[1,2] Energywith.[3])

１．目的

近年、正・負極にそれぞれ異なるイオンを貯蔵することによって動作するデュアルイオン電池が注目されている。正極には、アニオンが挿入脱離できる炭素材料、特に黒鉛が用いられるが、容量が大きくないため、よりアニオン挿入脱離量の大きな材料の開発が望まれている。我々は、酸化黒鉛の熱処理によって得られるグラフェンライクグラファイト（以下 GLG）を検討し、これが黒鉛より大きな容量を示すことを見出しており、酸化黒鉛の合成法等により特性が大きく異なることを報告してきた[1-3]。本研究では、正極容量に及ぼす GLG の構造パラメータの影響を検討したので報告する。

２．実験

合成法の異なる酸化黒鉛（以下 GO）から種々の GLG を合成し、熱処理前後の重量変化を測定した。また、GO および GLG の元素分析、X 線回折測定、SEM 観察を行った。正極特性は、電解液を 3M $LiPF_6$-ethyl methyl carbonate (EMC)、参照極・対極を Li 金属とした 3 極式セルで上限 4.8 V、下限 2.0 V とした定電流法により調べた。

３．結果および考察

Fig.1 に X 線回折測定から得られる GLG の層間距離 d(002)と容量の関係を示した。層間距離の大きいものではあまり変化がないが、層間距離が小さいもので大きく減少していることが分かる。一方、Fig.2 に、(002)回折線の半値幅との関係を示す。半値幅が 1°を超えると容量が減少する傾向が見られた。これらは、炭素材料へのアニオンのインターカレーションは層間距離が小さく黒鉛化の進んだものでより起こりやすいが、結晶子サイズにはあまり依存しないという従来の報告[5]とは異なる傾向であった。

GLG の炭素層面には酸素及び 1-5 nm のナノ孔が存在しているが、モルフォロジーは原料の黒鉛とほぼ同じである。これは、炭素層面の大きさが原料黒鉛と変化がないことを示唆しており、半値幅の増加はナノ孔の増加に対応していると考えられた。そこで、熱処理前後の重量変化と、GO および GLG の組成から、炭素の損失量を計算し、容量との関係を調べたところ、炭素損失量が 10%を超えると容量が減少する傾向が見られた。この結果はナノ孔が増えることで、アニオンを上下両面から炭素層によって挟んで安定化できるサイトが減ってしまうことを示しているものと考えられる。

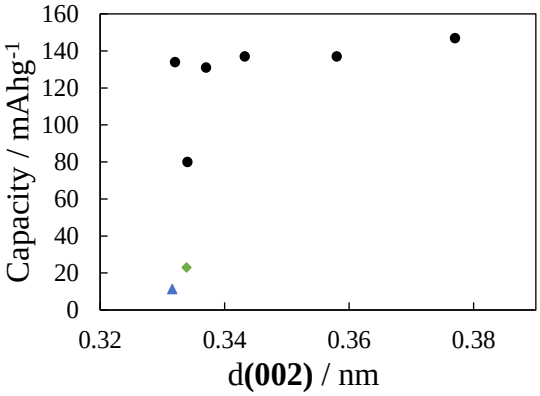


Fig.1 Variations of the 1st discharge capacity of GLG samples obtained from GO using ● :$KClO_3$, ◇:$NaIO_4$ or ▲ :$KMnO_4$ as oxidizing reagents as a function of their interlayer spacing d(002).

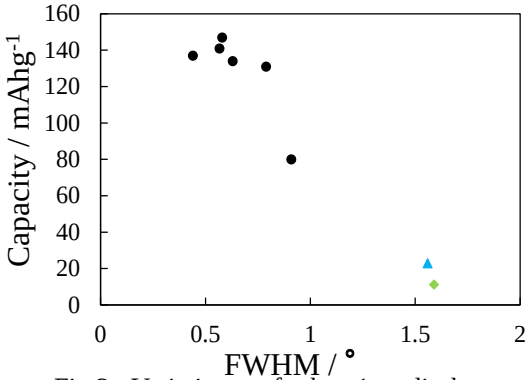


Fig.2 Variations of the 1st discharge capacity of GLG samples as functions of FWHM.

参考文献
(1) J. Inamoto, et al, *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 010528.
(2) 稲本ら、電気化学会第 88 回大会 3J11 (2021)
(3) 吉江ら、第 62 回電池討論会 3A13 (2021)
(4) Y. Matsuo, et al, *J. Power Sources*, **396** (2018) 134-140.
(5) A. Heckmann, et al, *Carbon*, **131** (2018) 201-212.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F13

種々のグラフェンライクグラファイトにおけるアニオン挿入脱離反応の評価

○榎翔也[1]，稲本純一[1]，松尾吉晃[1]（兵庫県立大院工[1]）

Kinetic Evaluation of Anion Intercalation/Deintercalation Reaction into/from Various Graphene-Like Graphites

Shoya Enoki,[1] Junichi Inamoto,[1] and Yoshiaki Matsuo[1] (Hyogo Univ.)

1．目的

近年、環境負荷が小さく低コストな二次電池として、炭素材料へのアニオンの挿入脱離反応を正極反応に利用したデュアルカーボン電池が注目されている。これまでに我々は酸化黒鉛の熱処理によって得られるグラフェンライクグラファイト(以下GLGと略)をその正極として利用することで、黒鉛よりも低電位から PF_6^- 挿入が開始し、さらにその挿入量も多いことを報告している。一方、GLGのアニオン挿入脱離反応についての速度論的な観点からは理解が不十分であり、その反応のポテンシャル障壁の大きさなどは明らかになっていない。そこで本研究では、様々な熱処理温度により異なる物性を持つGLGを用い、GLG／電解液界面でのアニオン移動を電気化学インピーダンス(EIS)法により解析を行った。

2．実験

大粒径(710 μm 以上)の鱗片状黒鉛をBrodie法により3回酸化し酸化黒鉛を合成した。酸化黒鉛を希アンモニア水に分散させ、石英板に塗布し乾燥後、真空下300～700 °Cで熱処理を行った。その後一軸プレスを行い再度熱処理しGLGシートを得た。以後、各温度で得られた試料をGLG300~GLG700と表記する。GLGシートをW.E.とし三極式セル(R.E. & C.E.: Li，電解液：3 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EMC)を構築した。初回充放電時に各電位(4.0~4.8 V 間 0.2 V 毎)で定電位保持を行った後、EIS測定(100k~10m Hz, ±10 mV)を行い電荷移動抵抗の電位依存性を調べた。また、電荷移動抵抗の温度依存性はサイクリックボルタンメトリー測定(3.5~4.8 V, 0.1 mVsec^{-1})を3サイクル後に10~30 °C 間を 5 °C 毎でEIS 測定(3.6 V, 100k~10m Hz, ±10 mV)を行った。比較として高配向性熱分解黒鉛（HOPG）を用いて同様の測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に初回充放電時に各電位で行った EIS 測定のナイキストプロットを示す。GLG700では初回充電時4.4 V以上から円弧が出現し始め、放電時4.0 Vでも明瞭な円弧が観測された。これらの円弧に電位依存性は認められなかったが、円弧が見られた電位領域はサイクリックボルタモグラムにおいてアニオンが挿入されている電位領域と一致していた。他の温度で合成したGLGも同様の挙動を示した。一方、HOPGでは放電時4.2 V以下で円弧が消滅した。これらの円弧を電荷移動(界面アニオン移動）抵抗に帰属し、その温度依存性を調べた。Fig. 2 にそのアレニウスプロットから算出した活性化エネルギーを示す。HOPG での活性化エネルギーは21 kJmol^{-1}であった。一方でGLGはそれぞれHOPGと値が異なり、また熱処理温度によっても変動することが分かった。すなわち、アニオン挿入の活性化障壁はGLGの物性に影響を受けて変化することが示唆された。この要因として、GLG の構造中の含酸素官能基や層間距離といった物性がアニオン挿入脱離反応の大小関係に寄与していることが考えられた。この要因の詳細については当日議論する予定である。

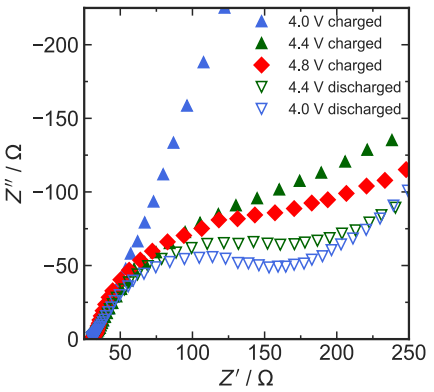


Fig.1 Nyquist plots of the GLG700-sheet electrode held at various potentials during the initial charge-discharge cycle.

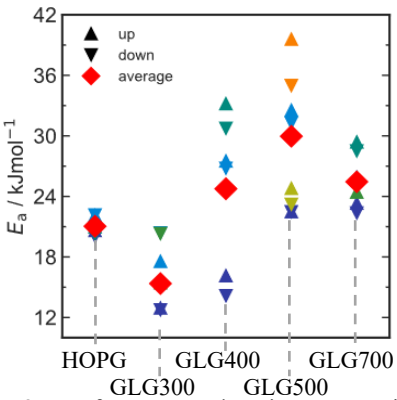


Fig. 2 *E*a of HOPG and various GLGs in 3 mol dm^{-3} $LiPF_6$-EMC.

参考文献

(1) Y. Matsuo, et al., *J. Power Sources*, 396, 134-140 (2018).
(2) J. Inamoto, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 168, 010528 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F14

FSA および FTA 系イオン液体中におけるグラファイト正極挙動の比較検討

○二階堂貴文，山本貴之，野平俊之（京都大学）

Comparative study on electrochemical behavior of graphite positive electrode in FSA- and FTA-based ionic liquids

Takafumi Nikaido, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

1. 目的

近年、再生可能エネルギーの普及拡大に伴い、電力調整用途を含む電力貯蔵技術として二次電池に大きな注目が集まっている。特に正極および負極両方にグラファイトなどの炭素材料を用いたデュアルカーボン電池は、高起電力かつレアメタルフリーな二次電池として有望である。当研究グループでは、優れた電気化学的安定性を示す FSA(= (bis(fluorosulfonyl)amide)系、および FTA(= (fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide)系イオン液体を電解液に用いた二次電池の開発に取り組んできた [1–5]。これらのイオン液体中においては、グラファイト負極の動作が確認されている一方で[5]、グラファイト正極での充放電挙動は未解明な部分が多い。そこで、本研究では、デュアルカーボン電池の構築に向けて、FSA 系および FTA 系イオン液体中におけるグラファイト正極の充放電挙動を詳細に検討した。

2. 実験

すべての試薬はアルゴン雰囲気下で取り扱った。電解液には、M[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (M = Li, Na, K; C_3C_1pyrr = *N*-propyl-*N*-methylpyrrolidinium) および M[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA] (C_4C_1pyrr = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium)を用いた。充放電試験は、アルカリ金属対極を用いた二極式コインセルを構築し、温度 298 K、充放電レート 20 mAh (g-C)$^{-1}$ で行った。また、試験後のグラファイト電極の分析は大気非暴露下で行った。

3. 結果及び考察

Fig. 1 に、K[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA] (モル分率 x(K[FTA]) = 0.20)イオン液体中、298 K におけるグラファイト正極の代表的な充放電曲線を示す。充電・放電ともに複数のプラトー領域が確認され、これはグラファイト層間化合物(GIC)を形成しながら、FTA^-アニオンが段階的にグラフェン層間に挿入・脱離したことに対応すると考えられる。初回サイクルの充電および放電容量は 133 および 95 mAh (g-C)$^{-1}$、初回クーロン効率は 71 %であった。2 サイクル目以降、放電容量は 97 mAh (g-C)$^{-1}$ 程度を維持し、クーロン効率は 88 %以上にまで向上した。また、FTA 系イオン液体を電解液に用いた場合、FSA 系イオン液体を用いた場合に比較して、高い放電容量およびクーロン効率が得られた。この電解液による違いは、グラファイト電極上に生成した SEI 被膜の違いによるものと考えられる。当日は、各充放電状態で形成される GIC の X 線回折(XRD)による分析結果、および X 線光電子分光(XPS)によるグラファイト電極表面の被膜分析の結果についても発表する予定である。

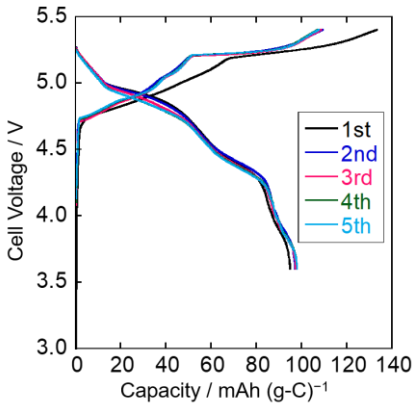


Fig. 1 Charge–discharge curves of K/K[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA] (x(KFTA) = 0.20)/graphite half cell at 298 K. Current density: 20 mA (g-C)$^{-1}$.

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(JP21K14718)および中部電気利用基礎研究振興財団の助成を受けて行われた。

参考文献

[1] R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, *Chem. Rec.*, **19** (2019) 758–770.
[2] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 18450–18458.
[3] T. Yamamoto, T. Nohira, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 2538–2541.
[4] T. Yamamoto, S. Nishijima, T. Nohira, *J. Phys. Chem. B,* **124** (2020) 8380–8387.
[5] 小林大展，Alisha Yadav，山本貴之，野平俊之，第 11 回イオン液体討論会 (2021) 2P01A.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19(一般講演/学生講演)

座長:稲本 純一(兵庫県立大学)

2022年3月17日(木) 14:45 ～ 15:45 S8-2 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3F15(一般講演)] N-rGOを用いた新規デュアルカーボン型高速充放電電池

○タク 亮[1]、吉江 将[1]、尾崎 伸司[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

14:45 ～ 15:00

[3F16(学生講演)] Solvated structure analysis of hybrid tetraglyme-water electrolyte enabled high-voltage dual-ion battery

○楊 登堯[1]、Song Juntae[2]、渡邊 源規[1,2]、高垣 敦[2]、石原 達己[1,2] （1. Kyushu University、2. Kyushu University）

15:00 ～ 15:15

[3F17(一般講演)] コバルトナノワイヤー/銅繊維シート電極を用いた新規蓄電素子の電気化学的特性評価

○中村 圭太[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. （株）巴川製紙所）

15:15 ～ 15:30

[3F18(一般講演)] 硫酸亜鉛電解液における銅ナノワイヤー/銅繊維シート電極の正極特性評価

○大原 和樹[1]、村松 大輔[2]、塚田 学[1]、星野 勝義[1] （1. 千葉大学大学院、2. （株）巴川製紙所）

15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

3F15

N-rGO を用いた新規デュアルカーボン型高速充放電電池

○タク 亮[1]、吉江 将[1]、尾崎 伸司[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

Novel dual-carbon battery based on nitrogen-doped rGO with high-power capability

Liang Zhai,[1] Masaru Yoshie,[1] Shinji Ozaki,[1] Takashi Hakari,[1] Daisuke Okuda,[1] and Masashi Ishikawa[1]
(Kansai university,[1])

1．目的

リチウムイオン電池のさらなる用途拡大に向け、高比容量・安全なだけでなく、長サイクル寿命である電極材料の開発が急務となっている。その候補として、グラフェンは非常に高い電気伝導性や熱伝導性を有することで世の中に広く知られている。さらに高い比容量を持っていると期待される、ヘテロ原子をドープしたグラフェンが負極材料として非常に注目されている [1)]。ヘテロ原子をドープしたグラフェンは、グラフェンの層間距離が黒鉛に比べ広くなるため、アニオンの挿入脱離が可能であることが報告されている [2)]。そのため、ヘテロ原子をドープしたグラフェンは正極材料としても利用できると考えられる。窒素原子は他のヘテロ元素に比べて炭素原子に近い原子半径であるため、格子に容易にドープできると期待される。本研究では、窒素ドープグラフェン(N-rGO)を、正極ならびに負極に用いた新規デュアルカーボン型高速充放電電池を開発した。

2．実験

改良 Hummers 法で作製した酸化グラフェンと尿素を純水に分散し、オートクレーブで 180℃、12 時間反応させ、N-rGO を作製した。作用極として、N-rGO : Acetylene black : CMC : SBR = 94 : 3 : 2 : 1 (by wt.) の比率で調製したスラリーをアルミニウム集電箔上に塗布して乾燥させたものを使用した。対極としてリチウム金属、電解液として 1 M $LiPF_6$/EC: DMC=1:1 (by vol.) 、セパレーターとしてポリプロピレン微多孔膜を用いて二極式セルを構築した。電圧範囲を 2.0 V - 4.8 V、1 C の電流密度を 77 mA g^{-1} と設定し、1 C から 40 C の電流値で充放電試験を行った。

3．結果および考察

N-rGO をアニオンドープ型の正極として作動させるハーフセルを構成し、その各電流密度における充放電曲線を Fig.(a)に、放電容量とクーロン効率を(b)に示す。Fig. (b)の結果より、20 サイクルまでクーロン効率と容量が上昇することが確認された。これは電極への電解液の含浸向上や活物質の活性化が要因であると考えられる。また、各高レート条件においても殆ど放電容量が減少することはなく、40 C においても 1 C とほぼ同程度の容量であり、アニオンに対して非常に優れた入出力特性を示すことがわかった。ただし、クーロン効率は 80%弱であることが確認され、改良の余地がある。当日は N-rGO の負極としての特性についても報告する。

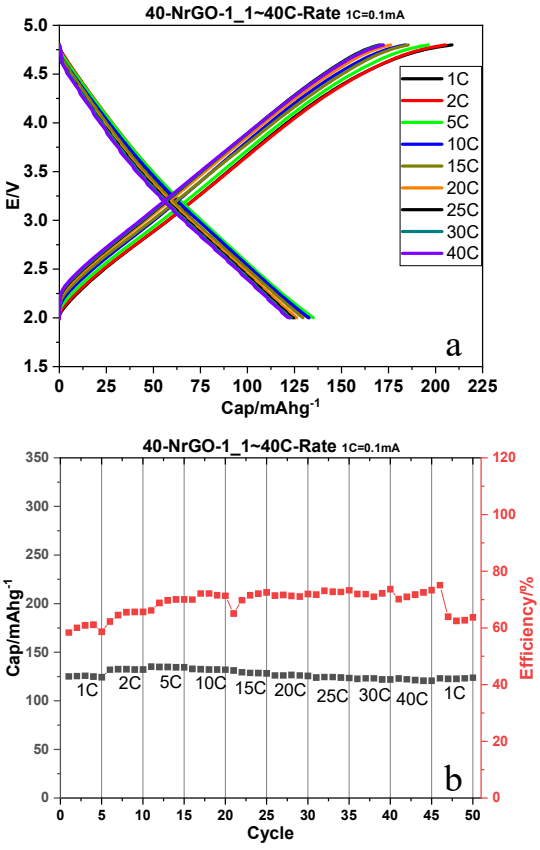


Fig. (a) Charge–discharge curves and (b) coulombic efficiency and discharge capacity of lithium–N-rGO half-cell for positive side from 1 C to 40 C rate.

(1) Ronghua Wang, *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 1794-1800
(2) Faxing Wang, October 2017 *Small* 13(47):1702449

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F16

Solvated structure analysis of hybrid tetraglyme-water electrolyte enabled high-voltage dual-ion battery

○Yang Dengyao[1], Song Jun Tae[1], 渡邊 源規[1], 高垣 敦[1], 石原 達己[1], （九州大学[1]）

Solvated structure analysis of hybrid tetraglyme-water electrolyte enabled high-voltage dual-ion battery
Dengyao Yang,[1] Jun Tae Song,[1] Motonori Watanabe,[1] Atsushi Takagaki,[1]
and Tatami Ishihara[2] (Kyushu Univ., I[2]CNER[1])

１．目的

Since the energy density of the dual-ion battery (**DIB**) is determined by the amount of supporting salt in electrolytes, aqueous electrolyte with extremely high concentration of supporting salts, which is called “water-in-salt (**WiS**)” electrolytes, is highly promising for DIB with large energy density. However, although WiS electrolyte shows an expanded electrochemical stability window, the operation voltage window is still narrow and low coulomb efficiency by electrolyte decomposition are drawbacks as rechargeable battery. To solve these problems, tetraglyme (G4) used to hybridize with water to prepare hybrid G4-water electrolyte, successfully further expanding electrochemical stability window and enhancing the stability of aqueous electrolyte. LSV measurement proved the electrochemical windows of hybrid G4-water electrolyte is expanded to 3.3 V. By using the hybrid G4-water electrolyte, KS6/AC dual-ion battery showed the capacity of 80 mAh g_{KS6}^{-1} at 1st cycles. In this study, we analyzed the structure of hybrid G4-water electrolyte to clear the mechanism of G4 addition on changing the electrochemical properties of aqueous electrolyte.

２．実験

Hybrid G4-water solvents were prepared by mixing G4 with deionized water at a series of weight ratios (G4/H_2O, 10/90, 20/80, 30/70, 50/50, and 80/20). Then, 0.017 mol LiFSI and 0.002 mol LiTFSI are dissolved into 1g mixtures of G4 and water, denoted as 19m G_1W_9, 19m G_2W_8, 19m G_3W_7, 19m G_5W_5 and 19m G_8W_2 respectively. Except for 0.033 mol LiFSI and 0.004 mol LiTFSI are dissolved into 1g mixture of G4 and water with weight ratio of 10/90, 20/80 and 30/70, labeled as 37m G_1W_9, 37m G_2W_8, 37m G_3W_7, used as sample to analyze by NMR. “water-in-salts” electrolyte is 0.033 mol LiFSI an 0.004 mol LiTFSI dissolved into deionized water.

NMR measurements were performed using a Bruker AV400 spectrometer with a working frequency of 400 MHz. Raman spectroscopic measurement was performed using Raman spectrometer (Horiba).

３．結果および考察

As shown in **Fig. 1**, the Raman band at 852 cm^{-1} in signals of pure G4, is assignable to C-O-C symmetric stretching vibration because of not coordination with Li^+. However, with G4 introduced into electrolyte, the signal of C-O-C is disappear as shown in **Fig. 1**. A broad peak stretches across 850-880 cm^{-1}, replaced with sharp signal of ether bond. We would like attributed the broad peak to formation of $[Li(G4)]^+$ complex. The formation of $[Li(G4)]^+$ complex can be also confirmed by NMR. As shown in ^1H NMR shift of pure H_2O, G4 and prepared electrolytes (**Fig. 2**), the ^1H NMR signal from water decreased to 3.50 ppm compared with the ^1H signal from pure water (4.80 ppm), indicating high electron density around the H atom due to a strong Li^+-water interaction. However, the ^1H NMR signals in hybrid G4-water electrolytes shifted to downfield with G4 addition into pure aqueous electrolyte, located at 3.51, 3.52, and 3.53 ppm, respectively. Meanwhile, the ^1H NMR signals from G4 molecules shift to upfield was also observed. The upfield shift indicates electron density around the H atom demonstrates that G4 has replaced the part of water to coordinate with Li^+ and built $Li(G4)^+$ complex which contributes to the increased stability of aqueous electrolyte. It is suggested that even G4 replace a part of water molecules to combine with Li^+, there is no free water can be found in hybrid G4-water electrolyte, indicating water molecules are strongly coordinated with $Li(G4)^+$ complexes.

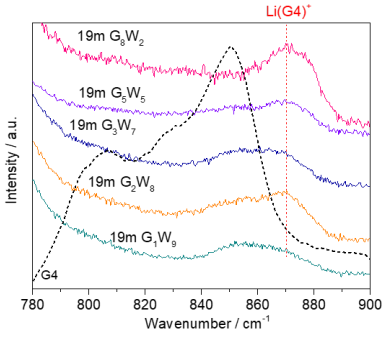


Fig. 1 Partial Raman spectrum of prepared electrolytes

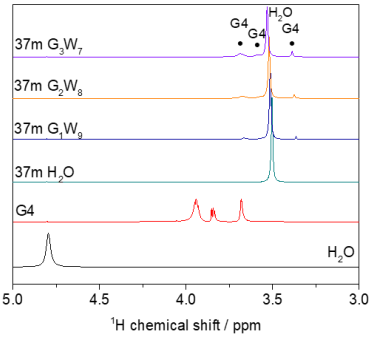


Fig. 2 ^1H NMR shift of prepared electrolytes

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F17

コバルトナノワイヤー/銅繊維シート電極を用いた新規蓄電素子の電気化学的特性評価

○中村 圭太[1]，村松 大輔[1,2]，塚田 学[1]，星野 勝義[1]（千葉大院工[1]，（株）巴川製紙所[2]）

Electrochemical Characterization of a Novel Aqueous Cell Using Cobalt Nanowire Loaded Copper Fiber Sheet Cathode

Keita Nakamura,[1] Daisuke Muramatsu,[2] Satoru Tsukada,[1] and Katsuyoshi Hoshino[1]
(Chiba Univ.,[1] TOMOEGAWA Co., LTD.[2])

1．目的

リチウムイオン電池をはじめとする多くの二次電池では、高い電池電圧を実現するため、広い電位窓を有する可燃性の有機電解液を使用している。そのため、安全・環境に関する課題があるとされている[1]。我々は、有機電解液を使用しない水系充電池の初歩的研究を行ってきた。具体的には、多孔質構造を有する金属繊維シート上に、独自の電解自己組織化を用いた簡便な手法で金属（コバルト、銅、銀）ナノワイヤーを形成することができ、水系電解液条件下において正極材料として機能することを見出した[2,3]。特に、コバルトナノワイヤー（CoNW）を金属繊維シート上に形成させた CoNW/金属繊維シート電極は、ハーフセルにおいて 1000 サイクルの繰り返し充放電に対する耐久性と大容量を実現した。しかし、この特性はハーフセルに基づくものであり、フルセルでの工学的な蓄電性能については不明であった。本研究では、CoNW/金属繊維シート電極を正極、当研究室で電気二重層キャパシタ用電極として検討してきた活性炭（AC）塗布ステンレス（SUS）繊維シート電極あるいは亜鉛電極を負極としたフルセルを構成し、水系電解液と組み合わせて蓄電特性の評価及び特性の向上を目指した。

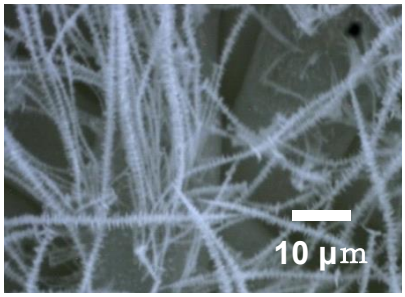


Fig. 1 SEM image of CoNW-loaded copper fiber sheet electrode.

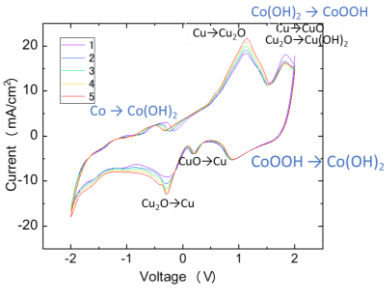


Fig. 2 Cyclic voltammograms of an AC-loaded SUS fiber sheet/CoNW-loaded CuFS cell in aqueous 0.2 M LiOH.

2．実験

コバルトアンミン錯体を含む水溶液を電解液として、動作電極に銅繊維シート(CuFS)、対向電極に白金板を用い、Hg/HgO 参照電極に対して-1.07 V の電位を印加することで CoNW 担持 CuFS 電極を作製した。この電極を正極、AC 塗布 SUS 繊維シート電極を負極として、サイクリックボルタンメトリー（CV）及び定電流充放電試験を行った。また、単極電位測定によってボルタンモグラムの酸化還元ピークの帰属を行った。

3．結果および考察

CV によって得られたサイクリックボルタンモグラムを Fig. 2 に示す。繰り返し特性に優れた大電流が流れ、蓄電素子として機能することが示唆された。単極電位測定により各ピークの帰属を行った結果、主に Cu から Cu_2O、CuO 及び $Cu(OH)_2$、また $Co(OH)_2$ から CoOOH が生じる反応とこれらの逆反応であることが判明した。これを参考に、充放電範囲を-1.7~1.8 V、電流密度を 5 mA/cm² として定電流充放電試験を行った。その結果得られた容量の充放電サイクル依存性を Fig. 3 に示す。初期のサイクルでは容量が増加し続ける特異的な挙動を示し、最大容量は 7.9 mAh/cm² に達した。その後、1000 回充放電時に容量は 4.4 mAh/cm² まで減少したが、フルセルにおいても大きな放電容量を示すことがわかった。これは、CoNW と銅繊維シート両者による大きな実表面積と、繰り返し充放電に伴う構造の多孔質化によりさらに実表面積が拡大したためだと考えられる。亜鉛負極を用いたフルセルの特性については当日言及する。

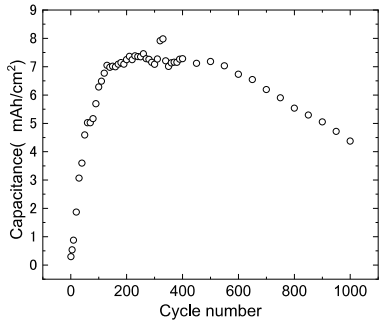


Fig. 3 The dependence of intrinsic capacitance on charge/discharge cycle for the AC-loaded SUS fiber sheet/CoNW-loaded CuFS cell in aqueous 0.2 M LiOH.

1) D. H. Doughty, E. P. Roth, *Electrochem. Soc. Interface* **21**, 37-44 (2012)
2) Y. Asano, T. Komatsu, K. Murashiro, K. Hoshino, *J. Power Sources*, **196**, 5215-222 (2011).
3) 中村，村松，塚田，星野，電気化学会第 88 回大会，講演要旨集 3J20, 2021 年 3 月 24 日.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3F18

硫酸亜鉛電解液における銅ナノワイヤー/銅繊維シート電極の正極特性評価

○大原和樹[1]，村松大輔[2]，塚田学[1]，星野勝義[1]（千葉大院工[1]，(株)巴川製紙所[2]）

Characterization of Copper Nanowire Loaded Copper Fiber Sheet Cathode in Zinc Sulfate Electrolyte

Kazuki Oohara,[1] Daisuke Muramatsu,[2] Satoru tsukada,[1]and Katsuyoshi Hoshino[1]
(Chiba Univ.,[1]TOMOEGAWA CO.,LTD. [2])

1．目的

エネルギー需要の拡大や再生可能エネルギーの利用には、エネルギーの貯蔵と輸送ができる媒体が必須であり、高エネルギー密度、長寿命、高エネルギー効率を特長とするリチウムイオン電池が主に用いられている。しかし、リチウムイオン電池には安全・環境に関する課題があるとされているので、リチウムや有機電解液を用いない水系の二次電池開発が盛んにおこなわれている [1]。我々は、独自の電解自己組織化法と銅繊維シート(CuFS)を用いて、銅ナノワイヤー(CuNW)を担持した銅繊維シート(CuNW-CuFS)電極を作成し、それを水系二次電池の正極として利用する初歩的検討を行ってきた [2]。CuNW-CuFS 電極を正極、亜鉛板を負極そして硫酸亜鉛水溶液を電解液とした水系亜鉛ベース二次電池を作成し、その基礎的特性を検討したのでその結果について述べる。

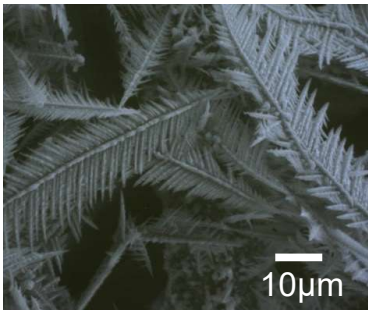


Fig. 1 SEM images of CuNW on Cu fiber sheet after heat treatment.

2．実験

電解液としてテトラアンミン銅錯体を含むアンモニア水溶液、動作電極に銅繊維シート、対向電極に白金板、参照電極に Hg/HgO 電極を用い、-1.45V vs. Hg/HgO の電位を印加することで CuNW-CuFS 電極を作製した。この CuNW-CuFS 電極を熱処理することで、酸化 CuNW-CuFS 電極を作製した。酸化 CuNW-CuFS 電極の電気化学特性の評価は、負極に亜鉛板、電解液に硫酸亜鉛水溶液を用いたフルセルを組み、サイクリックボルタンメトリーおよび定電流充放電試験により行った。

3．結果および考察

酸化 CuNW-CuFS 電極の SEM 像を Fig. 1 に示す。デンドライト状の CuNW が、酸化後も形状を維持していることを確認した。Fig. 2a に酸化 CuNW-CuFS 電極および比較対象としての酸化 CuFS 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。1 V 以上の電位に見られる酸化波は Cu/Cu_2O の反応に対応し、0.4～0.8 V のおける還元波は Cu_2O/Cu の反応に対応する [3]。酸化 CuFS 電極の電流値と比べ、酸化 CuNW-CuFS 電極では 1.5 倍程度の電流が流れた。これは、CuNW があることで電極上の実表面積が増加したことに起因する。次に、それぞれの電極を用いて定電流充放電試験を行ったところ、酸化 CuNW-CuFS 電極の場合は、充放電繰り返しに対して途中までは比較的大きな容量を示したが、300 サイクル以降は容量が急激に低下した。一方、酸化 CuNW-CuFS 電極は、初期サイクル付近から 800 サイクル程度まで安定した容量を示した。これは、CuNW の担持の効果とカットオフ電圧の違いによるものと考えている。

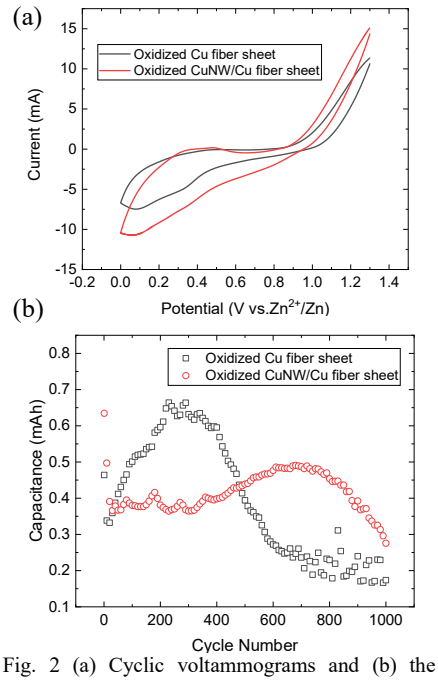


Fig. 2 (a) Cyclic voltammograms and (b) the dependence of capacitance on charge/discharge cycle for oxidized CuFS (0~1.15 V) and oxidized CuNW-CuFS (0~1.14 V) electrodes in 0.5 M $ZnSO_4$ aqueous solution

1）W. Du, E. H. Ang, Y. Yang, Y. Zhang, M. Ye, C. C. Li. *Energy Environ. Sci*. **13**, 3330-3360 (2020). 2)長谷川雅人, 村松大輔, 塚田学, 星野勝義. 電気化学会第 88 回大会要旨集, 3J18 (2021). 3) J. Meng, Z. Yang, F. Cui, Y. Jiang, X. Zeng. *Mater. Today Energy* **15**, 100370 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション1(一般講演)

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

2022年3月15日(火) 09:00 〜 09:45 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G01(一般講演)] Synthesis of one-dimensional vanadium-doped CoS/Co9S8 heterojunctions as bifunctional electrocatalysts for zinc-air battery

○黄 会勇[1] （1. 九州工業大学）

09:00 〜 09:15

[1G02(一般講演)] Petal-like FeS_x/WS_2 Heterojunction as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Envolution Reaction

○陳 翰林[1]、馬 廷麗[1]、李 艷強[2] （1. 九州工業大学、2. 大連理工大学）

09:15 〜 09:30

[1G03(一般講演)] 鉄系めっき電極の金属空気電池への応用の検討ーめっき浴組成の最適化について

○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. 宇都宮大学大学院、2. 日本プレーテック）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

1G01

Synthesis of one-dimensional vanadium-doped CoS/Co_9S_8 heterojunctions as bifunctional electrocatalysts for zinc-air battery

Huiyong Huang,[1] Weinien Su,[2] Tingli Ma[1] (Kyushu Institute of Technology[1], National Taiwan University of Science and Technology[2])

1 Introduction

Rechargeable Zn−air batteries (ZABs) have recently drawn ongoing interest due to their fascinating merits, unfortunately, the sluggish dynamics of the oxygen reduction reaction/oxygen evolution (ORR/OER) of the air cathode limits the commercialization of rechargeable ZABs. Among the many noble-metal-free electrocatalysts for the OER, cobalt sulfide materials have been proven to be some of the most promising candidates due to their relatively cost-effective and reasonable activities for the OER. Herein, we now report a facile one-step sulfurization strategy to rationally design and synthesize vanadium doped CoS/Co_9S_8 heterostructures embedded onto carbon nanorods (denoted as V-CoS/Co_9S_8@CNR) as the OER and ORR electrocatalysts for ZABs in an alkaline medium. Density functional theory (DFT) calculations proved that the vanadium dopant and the interface effect enhance the electron states around the Fermi level of V-CoS/Co_9S_8@CNR, indicating that the carrier density increases, which is beneficial to the electron transfer during the electrocatalytic process.

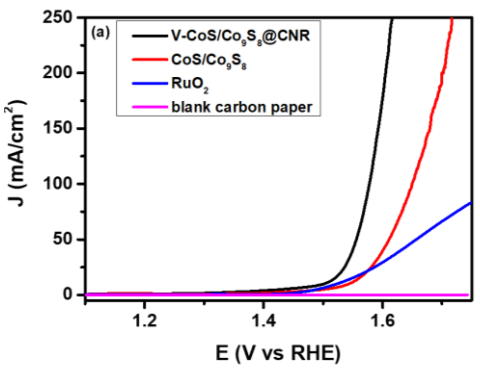


Figure 1 Linear sweep voltammetry (LSV) curves for the OER of the V-CoS/Co_9S_8@CNR, CoS/Co_9S_8, and RuO_2 measured in O_2 saturated 1.0 M KOH.

2 Experiment

Firstly, V_2O_5 was synthesized according to our previously reported literature [1]. Then, an amount of 25 mg as obtained V_2O_5 nanowires and 800 mg of PVP (Mw = 40,000) was well-dispersed in 40 mL of methanol under sonication condition, 291 mg of $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ and 328 mg of 2-Meththylimidazole was added to the above solution under continuous stirring. Two hours later, the purple solid product was separated by centrifugation with methanol three times and then dried at room temperature, which is called as V_2O_5@ZIF-67. Finally, the as-prepared V_2O_5@ZIF-67 and L-cysteine were placed in a tune furnace, then pyrolyzed under an N_2 atmosphere at 500, 700, 900 °C with a heating rate of 5 °C min^{-1}, which are denoted as V-CoS@CNR, V-CoS/Co_9S_8@CNR, and V-CoS/Co_9S_8@CNR, respectively. For comparison, the synthetic procedure of CoS/Co_9S_8@C was similar with that of V-CoS/Co_9S_8@CNR, except using ZIF-67 instead of V_2O_5@ZIF-67.

3 Results

In summary, V-CoS/Co_9S_8@CNR was synthesized by a one-step calcination. It only requires 269 mV to reach 10 mA cm^{-2}, and exhibits a good ORR performance. Using V-CoS/Co_9S_8@CNR as the bifunctional ORR/OER electrocatalysts for the air electrode of a zinc air battery, which exhibits up to 200 hours of cycle stability. Significantly, the results of experimental studies and DFT theoretical calculation further elucidated that higher electrical conductivity and faster electron transport arise from the formation of V-CoS/Co_9S_8@CNR heterojunction, which is advantageous for the catalytic performance of OER.

(1) Huang H, Li Y, Ma T, et al. Inorganic Chemistry Communications, 2019, 103: 1-5.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G02

Petal-like FeS_x/WS_2 Heterojunction as a Highly Efficient Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction

Hanlin Chen[1], Tingli Ma[1] and Yanqiang Li[2] (Kyushu Institute of Technology[1], Dalian University of Technology[2])

1. Introduction

Tungsten disulfide (WS_2) with unique chemical and physical properties have received extensive focus to replace platinum as noble-meta-free hydrogen evolution reaction (HER) electrocatalysts. However, many of common issues caused by the bulk structure limit further improving the WS_2 HER activity, which specifically including few exposed active sites, low electron conductivity and poor electrical contact with electrolyte. Very recently, interface engineering technology have been applied to develop high efficiency electrochemical catalysts by constructing heterojunction structure to further improve catalytic activity.[1] Herein, a novel FeS_x/WS_2 heterojunction nanosheets with effective HER activity was prepared through a facile hydrothermal method. The TEM image demonstrated that the heterojunction was successfully constructed. Electrochemical measurements indicated the FeS_x/WS_2 heterojunction nanosheets exhibited promoted HER activity with overpotential of 118 mV at 10 mA cm^{-2}, compared with that of FeS_x and WS_2 (> 450 mV).

2. Synthesis process

0.2 mmol of $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ and 1 mmol of CH_3CSNH_2 were dissolved in 40 mL glycol aqueous solution (40 vt%) followed by stirring under N_2 atmosphere for 0.5 h. Then 0.1 mmol WCl_6 was dissolved into above solution immediately. After stirring for 30 min under N_2 atmosphere, then the solution was sealed into Teflon autoclave and heated to 195 °C for 20 h. After cooling into room temperature, the obtained samples were cleaned by carbon disulfide, ethanol, water for several times. Finally, the FeS_x/WS_2 Ns was obtained after annealing process at 500 °C for 30 min with temperature increase rate of 5 °C min^{-1}.

Furthermore, the pure WS_2 and FeS_x were also prepared by the same experiment process, only with difference of using single corresponding metal precursor during whole synthesis process.

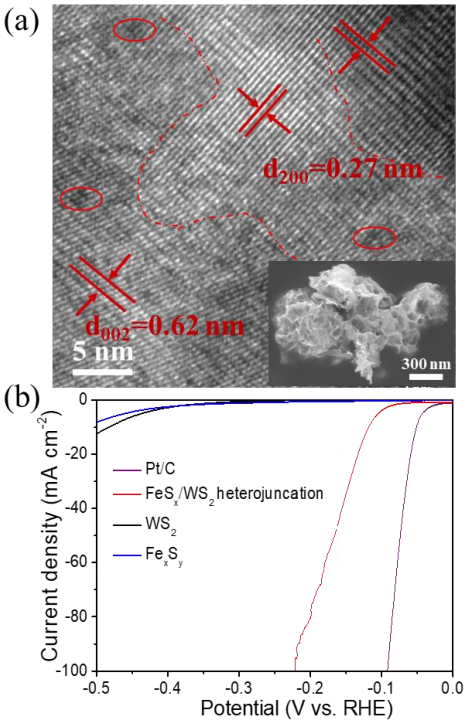


Figure 1. (a) TEM image of FeS_x/WS_2, insert: SEM image of FeS_x/WS_2. (b) LSV of FeS_x/WS_2, FeS_x, WS_2 and Pt/C

3. Results

As shown in the insert SEM image of Figure 1a, the petal-like FeS_x/WS_2 heterojunction nanosheets with diameter of ~1 μm and thickness of 8 nm was prepared. Moreover, the lattice fringes with interplanar distance of 0.62 nm could be assign to the (002) plane of WS_2, while the lattice fringes with interplanar distance of 0.27 nm and 0.57 nm could be attributed to (200) plane of FeS_2 and (111) plane of Fe_3S_4 respectively (Figure 1a)[2]. The boundary of different kinds of crystals can be found clearly and marked by red dashed lines. Besides, some defects can be detected along with the lattice fringes, which were marked with red circs. The results directly demonstrated that the heterojunction was prepared successfully in FeS_x/WS_2. As shown in Figure 1b, the linear sweep voltammetry (LSV) curves indicated the significantly promoted HER activity of FeS_x/WS_2 heterojunction compared with that of FeS_x and WS_2. Specifically, the overpotential at 10 mA cm^{-2} of FeS_x/WS_2 Ns was 118 mV, while FeS_x and WS_2 required a huge overpotential (>450 mV) to reach the current density of 10 mA cm^{-2}, suggesting the superior HER activity of FeS_x/WS_2 heterojunction.

(1) Yan, S.; Wang, K.; Zhou, F.; Lin, S.; Song, H.; Shi, Y.and Yao, J., *ACS Appl. Energy. Mater.* **2019,** 3, 514-520.
(2) Sun, L.; Geng, J.; Gao, M.; Zheng, D.; Jing, Z.; Zhao, Q.and Lin, J., *Chem. Eur. J.* **2021,** DOI: 10.1002/chem.202101182

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G03

鉄系めっき電極の金属空気電池への応用の検討ーめっき浴組成の最適化について

○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]（宇都宮大[1]，日本プレーテック[2]）

Reo Takizawa,[1] Sachio Yoshihara[1], Yoshifusa Ishikawa,[2] Kenichiro Motoi,[2] Tetsushi Oikawa[2]
(Utsunomiya Univ.[1], Nippon Platec [2])

１．目的

エネルギー問題が重要視される近年、環境への負荷の軽減ができる蓄電池として注目されている金属空気電池には触媒として白金などといった高価かつ希少な物質が用いられている．本研究では，金属空気電池における空気極の安価な白金代替材料としてステンレス板に鉄，ニッケル，タングステンの三元系合金めっきを施した電極を作製した。作製の際、めっき浴の金属成分濃度や添加剤の有無などの条件を変更してめっきを行い、それぞれの表面観察や電気化学測定によって電極としての特性を評価した．

２．実験

基板としてステンレス（SUS430）の平滑板を用いた．前処理としてニッケルストライクめっきを施した．その後，1×2 cm^2にマスキングを行った．Fe・Ni・W の金属成分を含むめっき浴を作製した．本報告では，Fe の成分である $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ の濃度を変更した 2 種類を作製した．pH 調整には硫酸を用いた．Table 1 にその浴組成を示す．作用極に前処理を行ったステンレス板，対極に Ni 板を用いて，電流密度 50 mA/cm^2 で定電流電解法によりそれぞれ 30 分間めっきを行った．作製した基板を SEM-EDX にて表面観察及び元素分析を行った．酸素発生・還元反応に対する活性評価方法として，作用極に作製した合金めっき電極，対極に白金，参照極に SCE 電極、電解液に 0.1 M KOH を用い，走査速度 1 mV/s で LSV 測定を行った．その後、結果は RHE 換算して示した．

Table 1 めっき浴組成

浴組成	mol/dm³
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	① 0.04 ② 0.08
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$	0.08
$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$	0.12
H_3BO_3	0.16
H_3Cit	0.02
$Na_3Cit \cdot 2H_2O$	0.37

３．結果および考察

Fe-Ni-W 合金めっき被膜の元素分析の結果を Figure 1，Fe-Ni-W 合金めっきの酸素発生反応（以下 OER）に対する LSV 測定結果を Figure 2，酸素還元反応（以下 ORR）に対する LSV 測定結果を Figure 3 に示す．OER 測定の結果は①と②でほとんど差がなく，どちらも酸素発生電位が 1.58 V *vs*.RHE 付近であった．対して ORR 測定の結果は①と②で多少の差があり，①の酸素還元電位は 0.40 V *vs*.RHE 付近であったのに対し，②は 0.43 V *vs*.RHE 付近であった．酸素還元電位において差が出た要因としては，元素組成を比較した時に①は②に比べて Fe の割合が多いため，W が多い②に比べ酸化被膜が成長しやすく，これが酸素還元反応を阻害した可能性が考えられる．

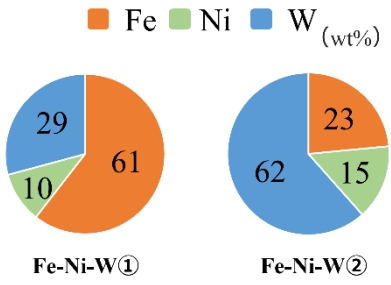


Figure 1 めっき被膜の元素組成

４．参考文献

（1）Sachio Yoshihara, Hikari Otake, Jiu Sasaki, Application of Fe-Ni-W Plated Film Electrode to Zinc-Air Battery, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*,57~64 Vol.7 No.12, December 2019

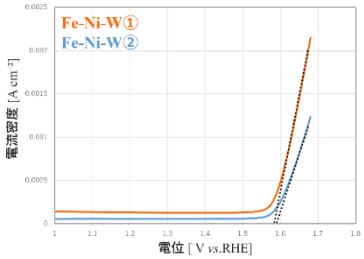


Figure 2 Fe-Ni-W めっきの OER 測定

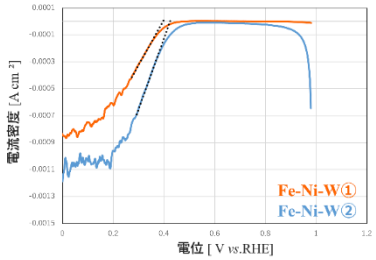


Figure 3 Fe-Ni-W めっきの ORR 測定

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:石原 達己(九州大学)

2022年3月15日(火) 09:45 ～ 10:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G04(一般講演)] アルカリ水溶液中における Sr-Fe系層状ペロブスカイト型酸化物の充放電挙動解析（3）

○田代 駿介[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[1]、安部 武志[1]
（1. 京都大学大学院、2. 大阪大学産業科学研究所）

09:45 ～ 10:00

[1G05(学生講演)] $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 空気極触媒における活性挙動の pH依存性

○井上 雄太[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1G04

アルカリ水溶液中における Sr-Fe 系層状ペロブスカイト型酸化物の充放電挙動解析 (3)

○田代駿介 [1]，宮原雄人 [1]，宮崎晃平 [1]，李 昌熹 [1]，近藤靖幸 [2]，横山悠子 [1]，安部武志 [1]
（京大院工 [1]，阪大産研 [2]）

Charge-discharge behavior of Sr-Fe layered perovskite oxides in alkaline media (3)
Shunsuke Tashiro,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Changhee Lee,[1] Yasuyuki Kondo,[2] Yuko Yokoyama,[1] and Takeshi Abe[1] (Graduate School of Engineering, Kyoto University,[1] SANKEN[2])

1．目的

我々はこれまでに，岩塩層（AO）とペロブスカイト層（ABO_3）からなる層状ペロブスカイト Ruddlesden-Popper 型酸化物（組成式：$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$）の一つである $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$（n = 3）について，充放電反応がアルカリ水溶液中で進行することを示した [1]．$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ は初回放電反応に伴い，プロトンの挿入とともに層間に H_2O が挿入し，$LaSr_3Fe_3O_{10-2x}(OH)_{2x}\cdot yH_2O$ へと構造変化することが示唆されている [2]．また，後続の充放電反応では c 軸長の顕著な変化が確認され，層間への H_2O の脱離挿入が生じると考えられているが，詳細な充放電反応機構は明らかになっていない．そこで，本研究では，先行研究で用いた 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液に加え，0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液に硝酸リチウムを溶解させた混合濃厚水溶液を電解液として用い，充放電挙動を比較することによって層間に挿入された H_2O が $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電挙動に与える影響を明らかにすることを目的とした．

2．実験

$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ は La_2O_3, $SrCO_3$, Fe_2O_3 を原料とした固相法により合成した [3]．得られた粉末のキャラクタリゼーションには XRD 測定を用いた．充放電測定には三極式セルを用いた．作用極には合成した粉末とカーボンブラック，ポリフッ化ビニリデンを混合してカーボンペーパー（充放電測定時）およびポリエチレンナフタレート（オペランド XRD 測定時）上に塗布したものを用いた．対極には白金，参照極には Ag/AgCl，電解液には 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液および 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液に 8 mol dm^{-3} になるように $LiNO_3$ を溶解させた混合濃厚水溶液を使用した．初回放電で層間に挿入される H_2O 量を定量するため，初回放電後の合剤電極に対して熱重量（TG）分析を行った．また，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電反応挙動を調べるために，$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ に対してオペランド XRD 測定を行った．

3．結果および考察

0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液および混合濃厚水溶液中での初回放電後の TG 分析の結果から，初回放電で $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の層間に挿入される H_2O 量は 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液で放電した場合の方が多いことが明らかになった．$LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電曲線を Fig. 1 に示す．(a)は 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で充放電を行った場合，(b)は初回放電のみ混合濃厚水溶液中で行い，後続の充放電は電解液を入れ替え，0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で行った場合の結果である．(a)と比較して，(b)での 2 サイクル目以降の放電容量が小さいことから，初回放電で挿入される層間の H_2O 量が $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電挙動に影響を与えることが分かった．さらに，オペランド XRD 測定の結果から，層間の H_2O 量が多い方が充放電に伴う c 軸長の変化量が大きいことを明らかにした．これらの結果より，層間の H_2O 量の違いによる $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ の充放電容量の変化は構造の柔軟性の差異に起因すると考えられる．

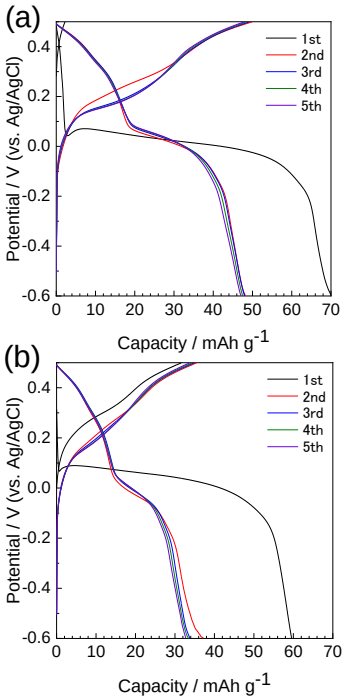


Fig. 1. Charge-discharge profiles of the $LaSr_3Fe_3O_{10-\delta}$ composite electrode in (a) 0.1 mol dm^{-3} KOH and (b) 0.1 mol dm^{-3} KOH + 8 mol dm^{-3} $LiNO_3$ (1st discharge) and 0.1 mol dm^{-3} KOH (after 1st discharge).

(1) K. Miyazaki, Y. Miyahara, T. Fukutsuka, and T. Abe, *21st International Conference on Solid State Ionics*, Italy (2017).
(2) 田代駿介，宮原雄人，宮崎晃平，近藤靖幸，横山悠子，安部武志，電気化学会第 88 回大会，3J15 (2021).
(3) J. H. Kim, K. T. Lee, Y. N. Kim, and A. Manthiram, *J. Mater. Chem.* **21**, 2482-2488 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G05

$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ 空気極触媒における活性挙動の pH 依存性

○井上雄太，宮原雄人，宮崎晃平，李昌熹，安部武志（京大）

Time-course activity of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ for oxygen evolution reaction in alkaline solution at different pH

Yuta Inoue, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Changhee Lee and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

ペロブスカイト型酸化物は亜鉛－空気二次電池や水電解装置の空気極において進行する酸素発生反応（OER）を促進する触媒として高い注目を集めている．その中でも $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$（BSCF）は特に高い触媒活性を有することが知られている．BSCF の特異性として，OER 試験の経過とともに表面の非晶質化及び局所構造変化を伴って，OER 活性が増加することが挙げられる [1]．しかしながら，これらの活性増加および構造変化を引き起こす要因を解析し，制御するような研究例は少ない．

最近，電解液の pH は OER 反応機構に影響を与えるだけでなく，他のペロブスカイト触媒においては非晶質化の進行度合いも異なることが報告されている [2,3]．そこで本研究では，電解液の pH が BSCF の OER 活性増加および構造変化に与える影響について検討した．

２．実験

BSCF はゾルーゲル法によって合成した．得られた触媒粉末を回転ディスク電極（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 1.0，0.10，0.010 mol dm^{-3} KOH 水溶液（便宜上、それぞれ pH 14，13，12 とする）を使用した．なお，電流密度は触媒の比表面積を用いて規格化した．

３．結果および考察

pH の異なる電解液を用いて 50 サイクルの CV 測定を行った結果を右図に示す．既往の研究と同様，pH 14 において，OER 試験の経過とともに活性が増加する傾向が確認された．また，サイクルの経過に伴い Tafel 勾配が減少しており，OER 反応速度の向上が示唆された．一方，BSCF の活性増加と相関性があると考えられている疑似容量 [1] に関して，pH 14 では 50 サイクルの間に大きく増加することはなかった．

続いて，pH 13 及び 12 に関して，初めの数サイクルでは活性の増加が確認されたものの，その後すぐに活性の増加が停止した．また，50 サイクルの間，疑似容量が大きく増加したことや，Tafel 勾配が増加したことから，pH 14 とは大きく異なる OER 活性の経時変化を示すことが明らかとなった．すなわち，pH 14 と pH 13 および 12 の電解液間では異なる構造変化が進行していることが示唆された．

OER 活性の経時変化及び構造変化の pH 依存性に関するより詳細な議論は当日報告する予定である．

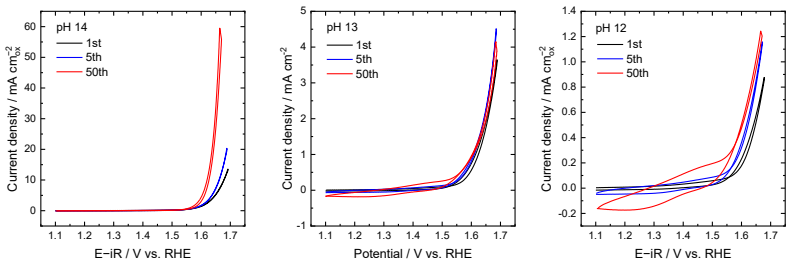


Fig.　Cyclic voltammograms of BSCF RDEs in KOH solution with different concentrations.

(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) B.–J. Kim, E. Fabbri, M. Borlaf, D. F. Abbott, I. E. Castelli, M Nachtegaal, T. Graule, and T. J. Schmidt, *Mater. Adv.*, **2**, 345 (2021).
(3) C. Yang, M. Batuk, Q. Jacquet, G. Rousse, W. Yin, L. Zhang, J. Hadermann, A. M. Abakumov, G. Cibin, A. Chadwick, J.–M. Tarascon, and A. Grimaud, *ACS Energy Lett.*, **3**, 2884 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:宮崎 晃平(京都大学)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G06(学生講演)] 複合化マンガン酸化物ナノシートの湿式合成と酸素電極触媒特性

○山本 恭寛[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九工大院工）

10:30 ～ 10:45

[1G07(一般講演)] スピネル型酸化物触媒を用いた多孔性非炭素系空気極のサイクル性能

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

10:45 ～ 11:00

[1G08(学生講演)] 亜鉛-空気二次電池のためのマイクロカプセル状の $NiCO_2O_4$空気極触媒の合成と繰り返し特性

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

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1G06

複合化マンガン酸化物ナノシートの湿式合成と酸素電極触媒特性

○山本恭寛，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Wet chemical synthesis of manganese oxide composite nanosheets and their oxygen electrocatalytic properties

Takahiro Yamamoto, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1. 目的

本研究では、酸素電極触媒として大表面積を有するマンガン酸化物ナノシート(MnO_Z)に注目した。水溶液中でナノシートコロイドと種々の希土類金属(RE)イオンを複合させた難溶性で安定な金属複合マンガン酸化物(以下 MnOz / RE)を作製し、アルカリ電解液中での酸素電極特性に与える RE の効果について検討した。

2. 実験

$MnCl_2$ 水溶液に H_2O_2 を添加しマンガン酸化物ナノシートコロイドを得た。このコロイド溶液中のゼータ電位を測定し、溶液の導電率を測定しながら、種々の希土類金属硝酸塩水溶液を滴下、マイクロ波または還流操作を用いて加熱処理を行い、遠心分離と凍結乾燥により複合化粉末(MnOz / RE)を得た。得られた各触媒粉末は、XRD、XPS、SEM、TEM 等によりキャラクタリゼーションを行った。各触媒をガス拡散型カーボン電極(GDE)、またはグラッシーカーボン電極に担持し 5M KOH 水溶液中 70℃で分極測定を行い、電気化学表面積(ECSA)と酸素電極特性を測定した。

3. 結果と考察

MnOz 溶液のゼータ電位は約-38.8mV で粒子は負に帯電しており、この溶液の電気伝導率は金属塩水溶液の滴下に伴って減少し、極小値が見られた。電気伝導率が極小に達するまで XRD パターンから副生成物が見られなかった。添加金属の化合物が生成し、添加量別の酸素還元電流値の結果から極小前の MnOz：M^{x+} ＝ 1：0.5 の比で金属複合化を行った。また、添加後の溶液の加熱にマイクロ波を用いることで均一加熱により副生成物の生成が抑制され、均一な複合化物が得られることがわかった。SEM 像から複合系は MnO_Z 単体と異なる形態が見られ、TEM 像からはこれらがナノシート構造を有することが確認できた。また、EDS 分析からは複合させた金属の分布が均一であることを確認した。

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、ECSA、各触媒の BET 比表面積を示した。中でも Y を複合化した MnOz / $Y_{0.5}$ 系が大きな ECSA 値を示した。酸素還元電流は検討した複合系触媒の中で、MnOz / $Y_{0.5}$ 系が 208 mA / cm^2 と複合化前の MnOz の 3.2 倍の電流密度を示した。MnOz / $La_{0.5}$ 系も比較的高い電極活性を示し、複合させた金属により触媒活性が異なることが分かった。オンセットポテンシャルは各触媒で同程度の値を示した。各触媒の XPS 測定より金属を複合させることで Mn の化学状態の変化が見られ、MnOz 中の Mn^{3+} と Mn^{4+} の比が Mn^{3+} の割合が多い触媒で活性が高い傾向が見られた。これは金属を複合させることで、Mn の化学状態が反応点である Mn^{3+} に変化することで有効活性点が増加し活性が向上したと考えている。

Table.1 ORR activities of various catalysts at 800 mV vs RHE, onset potential, ECSA and BET surface areas.

Catalyst	Current density (mA・cm^{-2}) at 800mV vs RHE	Onset potential (mV) at 1mA	ECSA (mF・cm^{-2})	BET (mF / cm^2)
MnO_Z / $Y_{0.5}$	208	952	2.46	79.1
MnO_Z / $La_{0.5}$	112	951	0.30	65.4
MnO_Z / $Ce_{0.5}$	55	950	0.24	64.1
MnO_Z / $Sm_{0.5}$	37	948	1.09	47.6
MnO_Z / $Dy_{0.5}$	24	936	0.36	56.9
MnO_Z	65	933	0.73	1.8
Pt / C	486	1040	−	−

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G07

スピネル型酸化物触媒を用いた多孔性非炭素系空気極のサイクル性能

○藤原 直子[1]，五百蔵 勉[1]，森田 昌行[2]（産総研[1]，京大産官学[2]）

Cycle Performance of Porous Air Electrodes with Spinel Oxides and Non-carbon Materials

NaokoFujiwara,[1] Tsutomu Ioroi,[1] and Masayuki Morita[2] (AIST RIECEN,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

亜鉛空気電池の二次電池化のためには，充電（酸素発生, OER）・放電（酸素還元, ORR）の両反応に対する活性と，充電中の高電位雰囲気での安定性を両立する可逆空気極の開発が不可欠である．これまで通常の空気極において導電助剤や触媒担体，ガス拡散層などの構成材料として使用される炭素材料の腐食劣化を避けるため，炭素材料の代わりに導電性酸化物の Sb ドープ SnO_2（ATO）を使用する非炭素系空気極を開発し，耐酸化性向上を図ってきた[1,2]．本研究では，触媒活性とガス拡散性の向上による可逆性能とサイクル寿命のさらなる改善を目指し，スピネル型酸化物微粒子担持触媒を用いた多孔性構造の非炭素系空気極について検討した．

２．実験

ATO または黒鉛化カーボンブラック（C）を添加したエタノール中に原料の金属酢酸塩を所定の割合となるように混合し，圧力容器内で 80℃，48h 反応させ，ATO または C に担持したスピネル型酸化物微粒子触媒（$MnCo_2O_4$/ATO, $MnCo_2O_4$/C）を合成した．この $MnCo_2O_4$/ATO または $MnCo_2O_4$/C を PTFE ディスパージョンと混練して作製したインクを発泡ニッケル中に含浸後，熱処理して多孔性構造の空気極を作製した．電解液の漏れを防ぐために空気側表面に多孔性 PTFE 膜を取り付け，電解液に ZnO 飽和 8 mol dm^{-3} KOH 水溶液, 対極に Pt, 参照極に Hg/HgO を使用し，空気極側を大気開放して充放電性能を評価した．

３．結果および考察

作製した非炭素系空気極（$MnCo_2O_4$/ATO-Ni）表面の SEM 像を Fig.1 に示す. 発泡ニッケルの空隙を利用して多孔性の構造を維持していることがわかる．

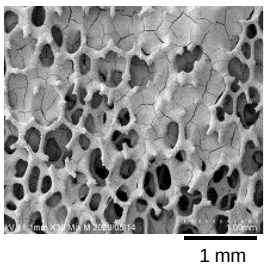


Fig. 1. SEM image of the surface of the porous air electrode ($MnCo_2O_4$/ATO-Ni).

多孔性空気極の充放電サイクル試験結果として，25℃または 40℃において 20 mA cm^{-2} で充電（OER）・放電（ORR）をそれぞれ 1 h ずつ繰り返した時の電位を Fig. 2 にプロットした．非炭素系空気極（$MnCo_2O_4$/ATO-Ni）では電位変化の挙動は 25℃と 40℃で同様であり，温度上昇により耐久性を損なうことなく 100 サイクル（200 h）以上安定な充放電性能が認められた．一方，炭素系空気極（$MnCo_2O_4$/C-Ni）の充放電安定性は $MnCo_2O_4$/ATO-Ni に比べて低く, 特に 40℃ではサイクル性能の著しい低下が見られた．本研究の $MnCo_2O_4$ 微粒子担持触媒を用いた多孔性構造の非炭素系空気極は，充放電可逆性と繰り返し性能の向上に寄与することが示唆された．

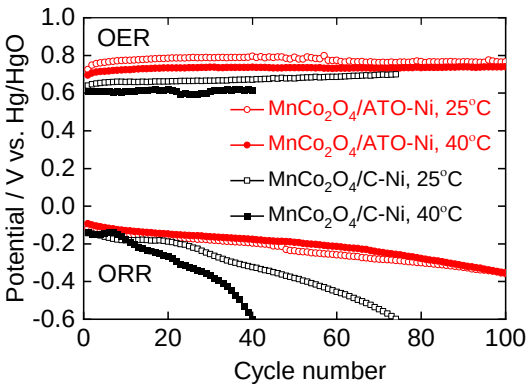


Fig. 2. Cycle performance of porous air electrodes at 20 mA cm^{-2}, 1 h for each step, and 25 or 40°C.

(1) N. Fujiwara, T. Nagai, T. Ioroi, H. Arai, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **451**, 227736 (2020).
(2) 藤原，新倉，五百蔵，森田，電気化学会第 87 回大会, **2I09** (2020).

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）の結果得られたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G08

亜鉛-空気二次電池のためのマイクロカプセル状の $NiCo_2O_4$ 空気極触媒の合成と繰り返し特性

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

Synthesis and cycling characteristics of microcapsule $NiCo_2O_4$ for air electrode catalyst of rechargeable zinc-air batteries

SUN KIM,[1] Yuiko Inoishi,[1] Jun Tae Song,[1] Atsushi Takagaki,[1] and Tatsumi Ishihara[1](Kyushu Univ.[1])

1．目的

電気自動車のエネルギー源として主に用いられているリチウムイオン電池はエネルギー密度が限られており、不十分な航続距離の原因となっている。そこで、リチウムイオン電池に代わる高エネルギー密度の電池として、空気中の酸素を正極活物質として用いる空気電池の研究が盛んに行われており、特に亜鉛空気二次電池は、負極物質として金属亜鉛を用いることでさらに低いコストと安全性を実現できる電池として注目されている。しかし、現在の亜鉛空気二次電池は空気極の可逆性が低く、触媒として用いられる貴金属のコストが高いという課題がある。本研究では、遷移金属スピネル酸化物触媒にメソポーラスなマイクロカプセル構造を導入し、空気極触媒性能の向上と繰り返し特性の向上を検討した。

2．実験

0.05 M の硝酸塩水溶液を原料として用い、超音波噴霧熱分解法で $NiCo_2O_4$ の合成を行った。原料溶液は超音波霧化装置により液滴化され、管状炉で焼成された。焼成温度は 400℃で、キャリアーガスとして既定の流速の Air を導入した。

合成した触媒の繰り返し特性を評価するため、ガラスセルを用いた三極法で測定を行った。ガラスセルの作用極として触媒を塗布したガス拡散層（GDL）、対極に白金メッシュ、参照極に Hg/HgO 電極、電解液として 8 M の KOH を用いた。また、回転リングディスク電極（RRDE）を用いて合成条件の異なる触媒の活性の比較を行った。

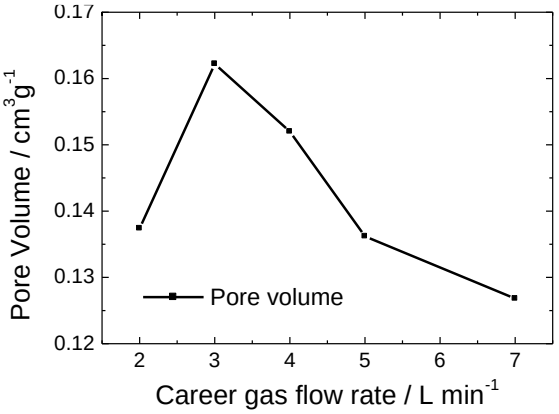


Fig.1 Comparison of pore volume of catalysts by different career gas flow rate

3．結果および考察

噴霧熱分解法により合成された $NiCo_2O_4$ 触媒は、既存の水熱合成触媒では見られなかった内部が空洞のマイクロカプセル状の粒子が得られることが分かった。粒子構造は安定であり、繰り返し測定後の電極の SEM 観察結果からもマイクロカプセル状を保っていることが確認できた。触媒は約 80 $m^2 g^{-1}$ の比表面積を持つメソポーラス構造の壁から構成されており、キャリアーガスである Air の流速により比表面積と細孔容積が変化した。Fig.1 に示すように、3 L min^{-1} で合成した触媒が最も大きい細孔容積を示した。噴霧熱分解法の触媒は水熱合成で調製したバルク状の触媒と比べて ORR/OER 反応において過電圧が小さく安定した活性を示した。Fig.2 に示すように充放電を安定に繰り返すことが可能であり、約 10,000 mAh cm^{-2} の積算容量を得ることができた。

以上の結果から、噴霧熱分解法により高比表面積、高細孔容積を示すマイクロカプセル状の酸化物が得られ、優れた繰り返し安定性が得られた事が分かった。

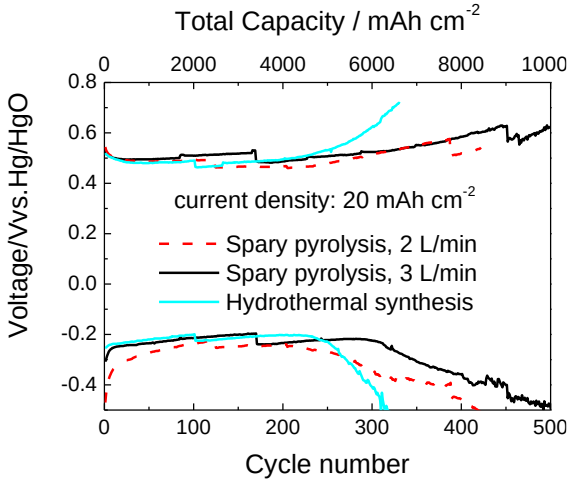


Fig.2 Comparison of ORR/OER cycle stability

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:藤原 直子(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 11:15 ～ 12:00 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G09(一般講演)] 酸素電極用複合触媒におけるカーボン担体が触媒活性および耐久性に与える影響

○倪 佳媛[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院、2. 大阪大学産業科学研究所）

11:15 ～ 11:30

[1G10(一般講演)] 電気化学質量分析を用いた水酸化カリウム水溶液における炭素腐食反応解析

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

11:30 ～ 11:45

[1G11(学生講演)] 多層カーボンナノチューブを空気極に用いたリチウム–空気二次電池のサイクル特性の改善

宇井 幸一[1]、○上村 俊成[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学大学院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1G09

酸素電極用複合触媒におけるカーボン担体が触媒活性および耐久性に与える影響

○Ni Jiayuan[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、近藤 靖幸[2]、横山 悠子[1]、安部 武志[1]
（1. 京大院工、2. 阪大産研）

Effect of Carbon Supports on Catalytic Activity and Durability of Composite Catalysts in Oxygen Electrodes

Jiayuan Ni[1], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1], Changhee Lee[1], Yasuyuki Kondo[2], Yuko Yokoyama[1], and Takeshi Abe[1]
(*Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.*[1], *Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka Univ.*[2])

1．目的

高い理論エネルギー密度と安全性を備えた金属空気二次電池が近年注目されているが、酸素電極における酸素還元反応（ORR）や酸素発生反応（OER）が非常に遅いことや、OER の高電位下における十分な耐酸化性が求められることなどの課題が存在している。ペロブスカイト酸化物と炭素からなる複合触媒は、ORR と OER のバイファンクショナル触媒として機能することが知られているものの、複合触媒中に存在する炭素材料が触媒活性と耐久性に与える影響を包括的に検討した例は少ない。これまでに、種々の炭素材料について比較検討を行った結果[1]、黒鉛化カーボンブラックを用いた複合触媒の OER 活性のみが特異的に低いことを見出しており、本研究では回転リングディスク電極を用いて OER 電流を分離[2]し、炭素腐食挙動について定量的な評価を行うことを第一の目的とした。また、種々の炭素材料について ORR サイクル試験を行い、活性変化の挙動と炭素材料の構造パラメータとの相関性について検討することを第二の目的とした。

2．実験

炭素材料としてケッチェンブラック（ECP-600JD、以下 KB）、黒鉛化カーボンブラック（TOKABLACK#3845、以下 TB）、単層カーボンナノチューブ（TUBALL™、以下 SWCNT）および黒鉛化（2800 °C, 1 h）した KB（以下 GKB）を使用した。OER 電流の分離にはグラッシーカーボンディスクと金リングからなる回転リングディスク電極（RRDE）を用い、ディスク電極で発生した酸素を可逆水素電極（RHE）基準で 0.3V に保持したリング電極で再還元させた。ディスク電極には炭素およびアニオン交換性アイオノマー（AS-4）からなる触媒層を形成させ、対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極（以下 RHE）、電解質には Ar 飽和 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた。ORR サイクル試験には O_2 飽和 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用い、0.4–1.2 V vs. RHE の範囲で 20 サイクルを行った前後のリニアスイープボルタモグラム（LSV）を比較した。

3．結果および考察

4 種の炭素に対して、種々のディスク電位で保持したときのディスク電流およびリング電流を Fig. 1(a)および(b)に示す。ディスク電位の上昇に伴い、酸化電流と再還元電流の両方について増加することが確認された。1.83 V におけるディスク電流とリング電流から算出した OER 電流のファラデー効率を Table に示す。TB が特異的に高い OER ファラデー効率を示しており、ペロブスカイトとの複合触媒[1]において低い OER 活性を示すのは炭素由来の酸化電流の割合が低いためであることが示唆された。続いて、ORR サイクル試験前後における炭素のリニアスイープボルタモグラムを Fig. 2 に示す。OER 条件における安定性とは対照的に、KB の ORR 活性はほぼ変化しないのに対して、TB の ORR 活性は明確に減少することが確認された。サイクル試験における ORR 活性変化の要因および相関する構造パラメータについては当日報告予定である。

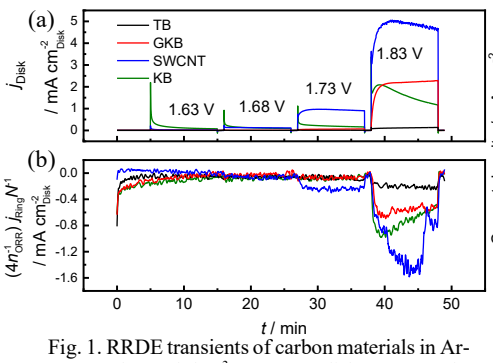


Fig. 1. RRDE transients of carbon materials in Ar-saturated 1 mol dm^{-3} KOH: (a) disk currents; (b) normalized ring currents.

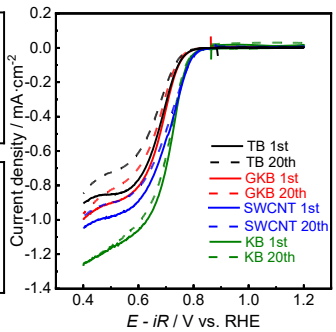


Fig. 2. ORR polarization curves of various carbon materials at the 1st and the 20th cycles.

Table Oxygen faradaic efficiency for carbon materials at 1.83V.

	KB	SWCNT	GKB	TB
Oxygen faradaic efficiency (%)	49	21	34	94

(1) J. Ni, Y. Miyahara, K. Miyazaki, Y. Kondo, Y. Yokoyama, and T. Abe, 電気化学会第 88 回大会 3J05 (2021).
(2) I. S. Filimonenkov *et al*, *Electrochim. Acta* **321**,134657 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G10

電気化学質量分析を用いた水酸化カリウム水溶液における炭素腐食反応解析

○池澤篤憲，喜田樹里，荒井創（東京工業大学）

Electrochemical Mass Analyses of Carbon Corrosions in an Aqueous KOH Solution

Atsunori Ikezawa, Juri Kida, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

1．目的

亜鉛空気二次電池等のアルカリ水溶液を用いる金属空気二次電池は、高安全性、低コスト、高エネルギー密度が期待されるため、次世代の定置用中・大型蓄電デバイスとして期待されている。実用化への大きな課題の一つが、空気極で生じる触媒担持炭素の酸化腐食であり、酸化耐性の向上に向けて反応メカニズムの解明が求められている。炭素腐食反応のような二酸化炭素を主生成物とする反応の分析には、ガス種および揮発性成分を高い時間分解能でその場測定可能な電気化学質量分析が有力な手法である。しかし、塩基性条件下では二酸化炭素が電解液へ速やかに溶解するため、従来の電気化学質量分析の適用は困難であることが知られている。近年、薄層フローセルと中和反応機を組み合わせることで、電解液中の二酸化炭素を気化させ、白金担持炭素腐食反応の電気化学質量分析を可能としたことが報告されている。[1] しかし、現状では検出限界に課題があるため、1.5 V vs. RHE 以上の比較的高過電圧領域で生じる二酸化炭素の分析に留まっており、反応メカニズムを考察する上で重要な低過電圧領域での挙動は明らかとなっていない。より低過電圧領域での分析を可能とするためには、高比表面積の電極を用いることで二酸化炭素生成量を多くする手法が考えられるが、一般的な薄層フローセルでは溶液抵抗による反応分布が生じやすいため、高比表面積電極の適用は容易ではない。そこで本研究では、イオン交換膜を隔壁として用いることで対極と作用極の対向が可能となる薄層フローセル [2] を中和型の電気化学質量分析装置を組み合わせ、アルカリ水溶液における触媒担持炭素の腐食挙動を分析した。

2．実験

電気化学質量分析測定は薄層フロー型の三極式セルを用いて行った（Fig. 1）。作用極に市販の白金担持炭素（Pt/C）多孔質電極、参照極に Hg/HgO 電極、対極に白金メッシュ、電解液に He を飽和した 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた。薄層作用極室と参照極室の間にはアニオン交換膜、参照極室と対極室の間にはポリオレフィンセパレータを設置した。電気化学測定として、サイクリックボルタンメトリーを、走査速度 5 mV sec^{-1} の条件で行った。作用極室に 0.30 cm^3 min^{-1} で電解液を送液し、出口側に設けた T 字反応機において He 飽和 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 と中和反応させた。中和反応後の電解液内のガス種および揮発性成分を、疎水性 PTFE 膜を介して真空チャンバー内に取り込み、四重極型質量分析計を用いてその場測定した。

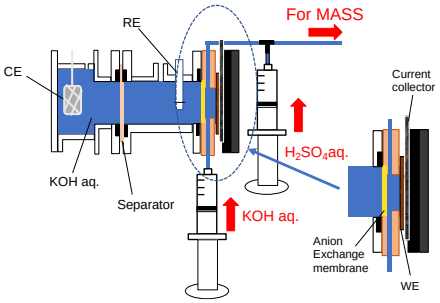


Fig. 1 A schematic of the electrochemical flow cell.

3．結果および考察

Fig. 2 に Pt/C 電極のサイクリックボルタモグラム（CV）および二酸化炭素に対応する質量信号（m/z =44）のサイクリックボルタモグラム（MSCV）を示す。CV における 0.8 V vs. RHE 付近の白金酸化皮膜形成/分解に対応する酸化/還元ピークに対応して、MSCV における二酸化炭素に対応する質量信号の増大/減少が認められことから、酸性条件下 [3] と同様に、アルカリ条件下での炭素腐食反応にも白金上の酸化皮膜が介在していることが示唆された。当日は金属酸化物担体を担持した炭素の腐食挙動についても発表する。

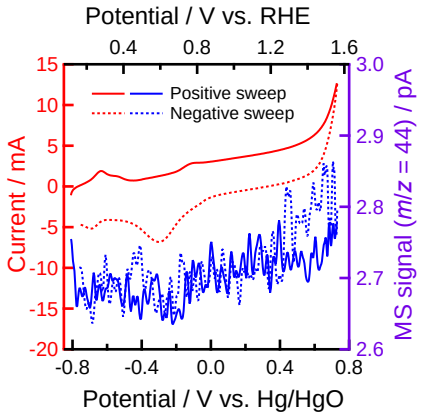


Fig. 2 CV and MSCV of Pt/C in 1.0 mol dm^{-3} KOH.

(1) S. Möller et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 1385 (2020).
(2) E. L. Clark et al., *Anal. Chem.*, **87**, 8013 (2015).
(3) N. Takeuchi et al., *ECS Trans.*, **25**, 1045 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G11

多層カーボンナノチューブを空気極に用いたリチウム-空気二次電池のサイクル特性の改善

宇井幸一，○上村俊成，竹口竜弥（岩手大院理工）

Improvement in Cycle Performance of Lithium-Air Secondary Batteries using Multi-Walled Carbon Nanotubes as Air Electrodes

Koichi Ui, Toshinari Kamimura, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

リチウム-空気二次電池(LABs)は空気極の活物質を酸素とし,高い理論エネルギー密度を有する [1]ことから，軽量かつ高容量な次世代二次電池として期待される．しかし，放電生成物の分解が困難であり，加えて，放充電反応に伴う空気極の劣化や電解質の揮発，分解などの問題を有する．これにより，寿命(サイクル特性)が短く実用化は困難である．長寿命化を実現する空気極が不可欠であり，一般に電子伝導性が高く，比表面積の大きい炭素材料が検討されてきた．カーボンナノチューブ(CNTs)を空気極として用いた例が報告されているが [2, 3]，CNTsの物性との関係は十分に明らかとなっていない．一方で，電解質に難揮発性のイオン液体を用いることで，サイクル特性の向上が見込まれる [4]．本研究では，イオン液体電解質と化学的安定性の優れる多層カーボンナノチューブ(MWCNTs) [5]を空気極に用いたLABsを作製し，サイクル特性の改善を検討した．

２．実験

MWCNTs とバインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を混合比率 90 : 10 で混練したものを，カーボンペーパーに塗布後，80 ℃で一晩減圧乾燥し，空気極とした．負極に金属リチウム箔，電解質には 1 mol dm^{-3} LiTFSA / *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide (Py_{13}-TFSA)および比較のため LiTFSA / TEGDME を用いて，CR2032 コインタイプセルを作製した．炭素粉末の分析には，XRD 測定(線源: Cu Kα)および XPS 測定を用いた．電気化学的測定には，定電流放充電試験を用いた．ULV-SEM 観察および EDS 測定により，空気極を分析した．

３．結果および考察

Fig. 1 に MWCNT 空気極を用いた初回放充電曲線(容量制限: 200 mAh (g-carbon)$^{-1}$)を示す．Py_{13}-TFSA(イオン液体系)と比べ, TEGDME を用いた電解質(有機溶媒系)の放電時過電圧が僅かに小さかった.これは有機溶媒系の方が低粘度，高電気伝導率のためと考えられる．

Fig. 2 にサイクル特性(容量制限: 200 mAh (g-carbon)$^{-1}$)を示す．有機溶媒系では 40 サイクル程度で放電容量が減少したのに対し,イオン液体系では 60 サイクル以上安定した放電容量を示した．Fig. 1 と比較すると,電解質の物性にかかわらず，有機溶媒系では，放電生成物が堆積 もしくは残留することで，空気極表面が閉塞されたためと考えられる．以上より，電解質にイオン液体系を用いることで，より安定な放充電反応を示し，サイクル特性向上の可能性が示唆された．

なお，本研究の一部は JSPS 科研費 JP21K052532 の助成を受けたものです。

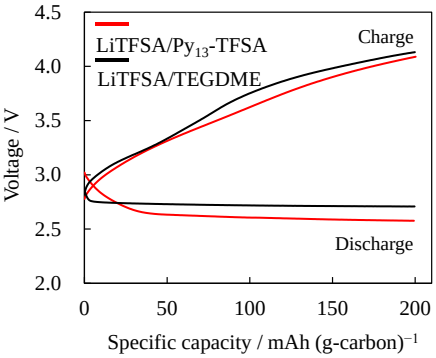


Fig. 1 First discharge-charge curves for the MWCNTs electrode with various electrolytes at 25 ℃. Limited capacity: 200 mAh (g-carbon)$^{-1}$, current density: 100 mA (g-carbon)$^{-1}$

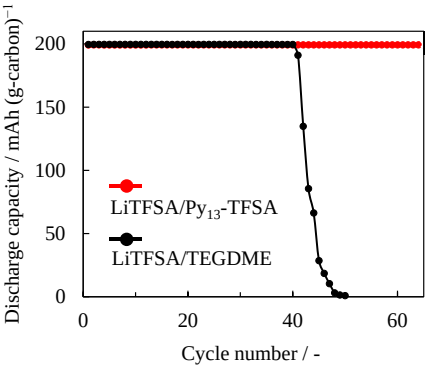


Fig. 2 Cycle performance for the MWCNTs electrodes with various electrolytes at 25 ℃. Limited capacity: 200 mAh (g-carbon)$^{-1}$, current density: 100 mA (g-carbon)$^{-1}$

(1) G. Oh, et al., *ACS. Appl.Mater. Intefaces*, **13**, 13200 (2021).
(2) P. Xu, et al., *J. Electroanal. Chem*., **842**, 98 (2019).
(3) A. Nomura, et al., *Sci. Rep*., **7**, 45596 (2017).
(4)宇井他，第 58 回電池討論会, 1H17 (2017).
(5) C. Luo, et al., *Electrochim. Acta*., **282**, 56 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:松田 翔一(国立研究開発法人　物質・材料研究機構)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:45 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G12(一般講演)] 新規 AZADO系 Redox Mediatorを用いたリチウム空気二次電池の充電特性改善

○福永 真依子[1]、望月 丈史[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学）

13:00 ～　13:15

[1G13(学生講演)] Li-空気二次電池における空気極への種々のメディエータ塗工効果とメカニズム解析

○佐野 美月[1]、茂呂 樹[1]、堀内 優樹[1]、林 義哉[2]、福西 美香[1]、菅原 一輝[1]、大塚 裕美[3]、野村 晃敬[3]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 東京農工大院工、3. 物質・材料研究機構）

13:15 ～　13:30

[1G14(学生講演)] アミド系電解液を利用したリチウム酸素電池における易分解性 Li_2O_2 の形成

○西岡 季穂[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学・大学院基礎工学研究科）

13:30 ～　13:45

©公益社団法人 電気化学会

1G12

新規 AZADO 系 Redox Mediator を用いたリチウム空気二次電池の充電特性改善

○福永　真依子 [1], 望月　丈史 [1], 門間　聰之 [1]　(早稲田大 [1])

Improving charge behavior of Li-O_2 battery by Novel AZADO-derivative redox mediator

○Maiko Fukunaga [1], Takeshi Mochizuki [1], Toshiyuki Momma [1] (1. Waseda Univ.)

1. 目的

リチウム空気二次電池は他の二次電池に比べて高い理論エネルギー密度を有することから，電気自動車用や再生可能エネルギーの安定供給にむけた蓄電デバイスとして注目されている．リチウム空気二次電池の課題である充電時の高い過電圧に対して，Redox Mediator（RM）の電解液への添加によって過電圧を低減する試みがなされている．一方で，既報の RM ではサイクル進行に伴う充電過電圧の増加といった課題が残存しており，さらに高性能な RM の探索が必須である．既報の RM である TEMPO と比較して反応活性点周りの立体障害が小さい AZADO が優れた有機系 RM として報告されている [1]．本研究では，AZADO の類似物質であり，過去に RM としての報告がない AZADOL と nor-AZADO について，その RM 機能の調査を行った．

2. 実験

電気化学的測定には正極に Carbon paper（CP），負極に金属リチウム箔，電解液に 50 mM 2-Hydroxy-2-azaadamantane （AZADOL） or 9-Azanoradamantane N-oxyl（nor-AZADO）& 1 M LiTFSI/TEGDME を用いたセルで CV 測定（走査速度：O_2 雰囲気 0.2 mV s^{-1}, Ar 雰囲気 5.0 mV s^{-1}，走査範囲：2.0 – 4.2 V vs. Li/Li^+）および充放電試験（電流密度：0.1 mA cm^{-2}，カットオフ容量：0.05 mAh cm^{-2}，カットオフ電圧: 2.0 – 4.2 V vs. Li/Li^+）を行った．比較対象として，既報の RM である TEMPO を 50 mM 添加した電解液を用いたセルを同様の条件で作製，評価した．物性評価として UV-Vis, XPS を用いた．

3．結果および考察

AZADOL と nor-AZADO の RM 機能について CV 測定と各種物性評価を用いて調査を行った．CV 測定からは，O_2 雰囲気において AZADOL, nor-AZADO 共に 3.5 V 付近から酸化ピークが立ち上がり，酸化ピーク電気量が還元ピーク電気量を上回ることが確認された．また，UV-Vis 測定においては 1st 放電後に比べて 1st 充電後の Li_2O_2 の物質量が，XPS 測定においては Li_{1s} の atomic%が，それぞれ減少していたことから，AZADO 系物質の作用により充電後に Li_2O_2 が分解されていることが確認された．以上のことから AZADOL と nor-AZADO がリチウム空気二次電池の RM として機能していることが示唆された．

Fig.1 に各電解液を用いた 1cycle の充放電試験の結果を示す．図より，AZADOL と nor-AZADO において TEMPO よりも低い電位で充電プラトーが確認された．この結果より，AZADOL と nor-AZADO が TEMPO を上回る充電過電圧低減機能を有することが確認された．また，横軸にサイクル数，縦軸にカットオフ時の充電容量を表したものを Fig.2 に示す．図より，nor-AZADO, AZADOL, TEMPO の順でより良好な充電容量維持率を示すことが確認された．この要因として，分子構造の違いが考えられる．AZADOL はアダマンタン骨格を有しており，redox 中心の立体障害が TEMPO よりも小さくなる．従って，Li_2O_2 の分解速度が上昇し，充電後における未分解 Li_2O_2 量とそれに伴う副生成物量が減少したことにより AZADOL の酸化反応場が長期的に維持され，TEMPO を上回る充電容量維持率を示したと推測する．また，nor-AZADO は AZADOL の分子骨格に比べて 1 炭素分，環縮小した構造を有しており， AZADOL よりもさらに反応活性点周りの立体障害が小さくなるため，Li_2O_2 の分解反応が促進され充電容量維持率が向上した可能性がある．

以上より，AZADOL と nor-AZADO が TEMPO よりも優れた性能を示す RM であることが示された．

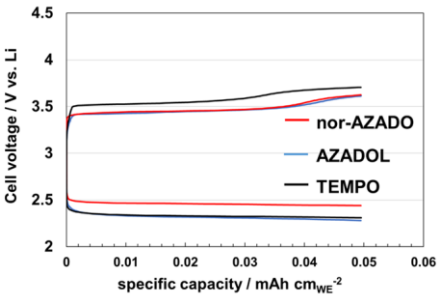


Fig.1 1st Discharge-charge curves of 50 mM AZADOL or nor-AZADO or TEMPO containing electrolytes at 0.1 mA cm^{-2}

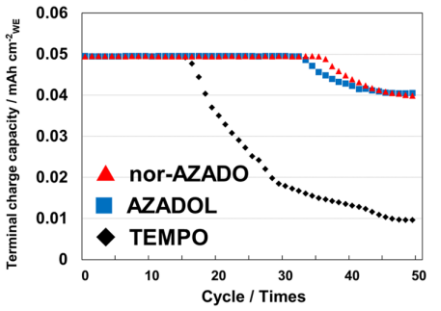


Fig.2 Cycle performance of 50 mM AZADOL or nor-AZADO or TEMPO containing electrolytes

1) Chen, Y., Gao, X., Johnson, L.R. et al, *Nat Commun*, **9**, 767 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G13

Li-空気二次電池における空気極への種々のメディエータ塗工効果とメカニズム解析

○佐野 美月[1]，茂呂 樹[1]，堀内 優樹[1]，林 義哉[2]，福西 美香[1]、菅原 一輝[1]，
大塚 裕美[3]，野村 晃敬[3]，堀場 達雄[1]，齋藤 守弘[1]
（成蹊大理工[1]，東京農工大院工[2]，物材研[3]）

Mechanism Analysis for the Effect of Different Redox-Mediator Coated on Air Electrodes for Li-air Batteries

Mitsuki Sano,[1] Itsuki Moro,[1] Yuki Horiuchi,[1] Yoshiya Hayashi,[2] Mika Fukunishi,[1] Kazuki Sugawara,[1]
Hiromi Otsuka,[3] Akihiro Nomura,[3] Tatsuo Horiba,[1] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[2] NIMS[3])

1．目的

電気自動車用電池の更なる高エネルギー密度化の要求に対し、Li イオン電池の 10 倍以上の 3500 $Whkg^{-1}$ の理論エネルギー密度を有する Li 空気二次電池が注目されている。しかし、実用化には多くの課題が残されており、中でも放電生成物である Li_2O_2 の分解過電圧の抑制は最重要課題の一つである。我々は、レドックスメディエータ（RM）を空気極に塗工することで、反応場である電極表面での RM 濃度を高め、かつシャトル効果を抑制でき、それにより RM 機能を有効に発揮できることを実証してきた[1]。この結果に基づき、本研究では種々の RM 固定空気極と電解液を組み合わせた Li-O_2 セルを作製し、メディエータ塗工効果のメカニズムの解明を目指した。

2．実験

RM として $LiNO_2$、$NaNO_2$、KNO_2 をそれぞれケッチェンブラック（KB）と混合し、PVdF/NMP 溶液によりスラリーとした後カーボンペーパーへ塗工して、各空気極を得た。これらを真空乾燥後、Ar 雰囲気のグローブボックス中で Li 負極、1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液を用いて Li-O_2 試験セルを作製した。なお、RM 量は電解液に全量溶解したときに 50 mM になるように調整した。放充電サイクル試験は、2.0～4.5 V の電圧範囲で電流密度 0.20 mA cm^{-2}、制限容量 0.50 mAh cm^{-2} の定電流定容量とした。

放充電反応に伴う生成ガスは四重極形質量分析計（Q-mass）により分析した。また、放充電試験後の電極表面を走査型電子顕微鏡-X 線分析（SEM-EDS）により観察・分析した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、空気極に RM として $LiNO_2$、$NaNO_2$、KNO_2 を塗布した Li-O_2 試験セルの放充電曲線を示す。（a）の $LiNO_2$ では 20 サイクルまで安定した容量を示し、充電および放電の過電圧の増加も抑制されていた。それに対して、（b）の $NaNO_2$ では 10 サイクルで規定の容量を保つことが難しくなり、20 サイクルでは半分以下になった。（c）の KNO_2 では、25 サイクルまでは規定の容量を維持できなかったが、充電過電圧は一番抑制されていた。これらの結果は、アルカリ金属亜硝酸塩のうち、KNO_2 が最も安定した放充電反応を示すことを明示している。このような違いは、（c）において NO^{2-}の RM 効果とともに、カチオンの電気陰性度の違いにより亜硝酸塩が電離し易さも関係しているためと推測される。当日は、これらの結果と、TG-DTA、Q-mass の測定結果、さらに放充電試験後の空気極の SEM 観察などから、アルカリ金属亜硝酸塩における RM 効果の違い、RM の塗工効果、およびそのメカニズムについて議論する。

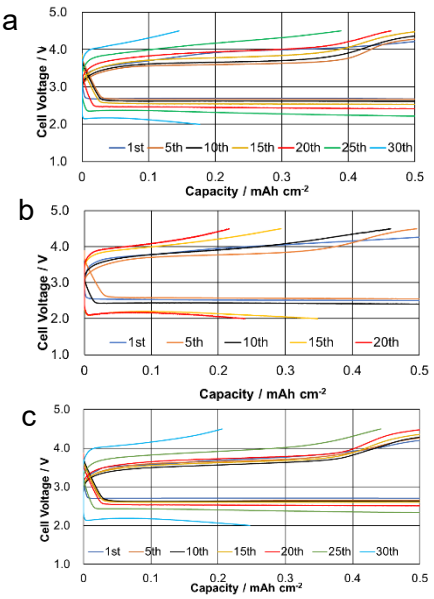


Fig. 1. Discharge/charge curves for Li-O_2 cells using air electrodes coated with (a) $LiNO_2$, (b)$NaNO_2$ and (c) KNO_2.

謝辞 本研究は、JST 先端的低炭素化技術開発（ALCA-SPRING JPMJAL1301）の助成を受けて実施されました。

[1] Y. Hayashi, M. Saito et al., *Electrochemistry*, **89**, 557 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G14

アミド系電解液を利用したリチウム酸素電池における易分解性 Li_2O_2 の形成

○西岡 季穂(D2, nishioka@rcsec.chem.es.osaka-u.ac.jp)[1], 中西 周次[1] (大阪大学[1])

Formation of highly degradable Li_2O_2 in Li-O_2 batteries equipped with amide-based electrolyte
Kiho Nishioka,[1] Shuji Nakanishi[1] (Osaka University[1])

１．目的

非水系リチウム酸素電池(LOB)は高い理論エネルギー密度を有すが、充電時の過電圧が高いことに起因して溶媒や正極の酸化分解が進行し、高い充放電効率が得られないという課題を抱えている。過電圧低減のためには炭酸リチウムをはじめとした絶縁性化合物の生成を抑制することや、放電中に分解性の高い過酸化リチウム(Li_2O_2)を形成することが重要となる。分解性の高い Li_2O_2 を形成するために、ナノポーラス電極や電極触媒の使用などの様々な戦略が提案されているが[1]、電解液の溶媒自体が高分解性の Li_2O_2 を形成することについては注目されていなかった。今回、我々は Li_2O_2 の結晶性が充電過電圧に影響を与えることを鑑み、閉鎖系セルにおいて tetraglyme 電解液よりも優れた充放電特性を示したアミド系電解液中で形成された Li_2O_2 の特性を評価した。

２．実験

各種電気化学測定には、標準型二極系電気化学セルを使用した。負極材料として金属リチウム箔、正極材料としてカーボンペーパー(CP, TGP-H-060,Toray)あるいは多孔質炭素電極を使用した。CP は 80 ℃の混酸に 2 時間浸漬することで事前に処理した。セパレータとしては、ガラス繊維ろ紙(GF/A, Whatman)あるいはポリオレフィンセパレータを使用した。電解液には 1 M $LiNO_3$/*N*,*N*-dimethylacetamide (DMA)を主に使用した。

３．結果および考察

3.7 V に電圧を規制して実施した Differential electrochemical mass spectrometry (DEMS)の結果を Figure.1 に示している。我々は過去に 1 M $LiNO_3$+0.05 M LiBr/tetraglyme を電解液に使用した場合は、Li_2O_2 の分解の程度は充電電圧に依存することを見出している[2]。特に、3.7 V で 45 h の充電中に酸化分解されなかった Li_2O_2 が 4.0 V に切り替えることで酸化されることを確認している。一方で、1M $LiNO_3$/DMA を電解液として用いた場合には 3.7 V, 45 h の充電で 1 M $LiNO_3$+0.05 M LiBr/tetraglyme の 3 倍以上の酸素が検出された。充電後に正極表面を SEM 観察したところ、目立った Li_2O_2 粒子の残存は確認されなかった。また、セル電圧を 3.7 V から 4.0 V に切り替えても、酸素が再び発生することはなかった。以上の結果は、1M $LiNO_3$/DMA 中で形成された Li_2O_2 粒子は、1M $LiNO_3$+0.05 M LiBr/tetraglyme 中で形成されたものよりも低充電過電圧で酸化分解されやすいことを示している。

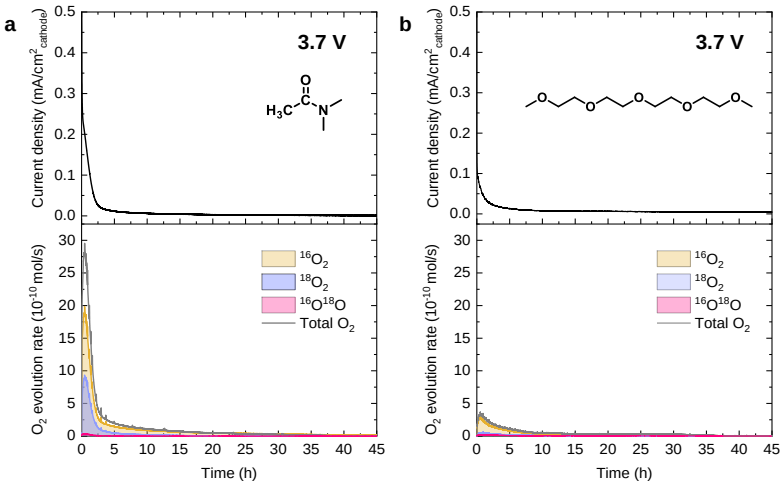


Figure. 1 DEMS analyses during charging. Current densities and rates of O_2 evolution as functions of the charging time at 3.7 V in (a)1 M $LiNO_3$/DMA and (b)1 M $LiNO_3$+0.05 M LiBr/tetraglyme. Prior to charging, each cell was first discharged for 0.28 mAh cm^{-2} using $^{18}O_2$ then further discharged for 0.28 mAh cm^{-2} using $^{16}O_2$.

[1] Z. Lyu, et al., *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 6046–6072.
[2] K. Nishioka, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7394–7401.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6(一般講演/学生講演)

座長:宇井 幸一(岩手大学)

2022年3月15日(火) 13:45 ～ 14:30 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G15(一般講演)] リチウム空気電池用イオン伝導ポリマー膜の創出

○栄村 弘希[1]、島津 綾子[1]、生駒 啓[1]、沢本 敦史[1]、佃 明光[1] （1. 東レ株式会社）

13:45 ～ 14:00

[1G16(学生講演)] 自己修復能を有するゲルポリマー電解質を用いたリチウム空気電池の作製と評価

○福島 魁人[1]、石﨑 貴裕[1]、田中 健一[1] （1. 芝浦工業大学）

14:00 ～ 14:15

[1G17(一般講演)] 500Wh/kg級リチウム空気電池の開発と劣化機構解析

○松田 翔一[1,2]、小野 愛生[1] （1. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 エネルギー環境材料研究拠点、2. 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 NIMS-SoftBank先端技術開発センター）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1G15

リチウム空気電池用イオン伝導ポリマー膜の創出

○栄村　弘希，島津　綾子，生駒　啓，沢本　敦史，佃　明光（東レ株式会社）

Creation of ion conductive polymer membrane for lithium-air battery

Hiroki Eimura, Ayako Shimazu, Kei Ikoma, Atsushi Sawamoto, and Akimitsu Tsukuda (Toray Industries Inc.)

１．目的

脱炭素社会の実現に向け、二次電池の高容量化・軽量化がより重要となっている。中でもリチウム空気電池は理論重量エネルギー密度が最も高く、次世代二次電池として期待されている[1-2]。リチウム空気電池の課題は、電池性能・信頼性・安全性の向上である。その課題に対して、電池構成部材のセパレータは、高イオン伝導性、電解液の分離性、Li デンドライト耐性の両立が求められている。本研究では、新規イオン伝導ポリマー膜を創出し、上記要求特性の両立を検討している。得られたイオン伝導ポリマーのフィルム物性、電気化学特性について報告する。

２．実験

新規に創出したイオン伝導ポリマーと Li 塩の複合化を行い、イオン伝導ポリマー膜を作製した(Fig. 1)。電解液の分離性は、有機電解液(EC/DEC = 1/1 + 1M LiTFSI)やアルカリ電解液を一方の膜面にそれぞれ接触静置した際の液の透過の有無で判断した。イオン伝導性として、イオン伝導度とカチオン輸率を交流インピーダンス法により測定した。Li デンドライト耐性は、金属 Li 対称セルで電解液に EC/DEC = 1/1 + 1M LiTFSI(添加剤レス)を用いた充放電試験により評価した。

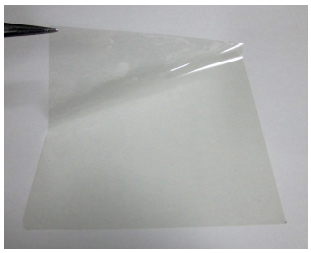


Fig. 1 Appearance of new ion conductive polymer membrane.

３．結果および考察

(1) イオン伝導性

イオン伝導度は、10^{-5} S/cm 以上、カチオン輸率は 0.5 以上であり、 良好なイオン伝導性を示した。

(2) 液分離性

有機電解液、アルカリ電解液ともに膜の透過が観察されなかったことから、液分離性を有していた。

(3) Li デンドライト耐性

金属 Li 対称セルでの充放電試験(電流密度 4 mA/cm^2)の結果を Fig. 2 に示す。ポリオレフィン製微多孔フィルムを用いた場合、電圧挙動が不安定であった。これは、Li デンドライト成長によって、微短絡したためと考えられる。一方、ポリマー膜は 50 サイクル安定に作動し、Li デンドライト耐性を有することが示唆された。

上記結果から、新規イオン伝導ポリマー膜は、空気電池用イオン伝導ポリマー膜の要求特性を有し、空気電池用セパレータとして有望な材料であることを確認した。

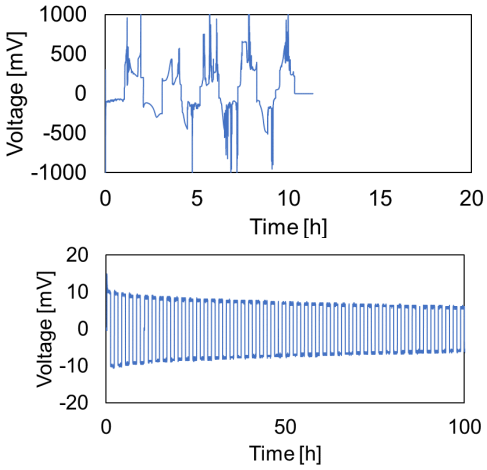


Fig. 2 Voltage profiles of Li deposition/dissolution test in Li symmetrical cells using micro porous film (top) and new ion conductive polymer membrane (bottom) at a current density of 4.0 mA cm^{-2} with 2 h charge/discharge.

謝辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JPNP21005)の結果得られたものです。

(1) Y. Wang, H. Zhou, *J. Power Sources.* **195**, 358 (2010).
(2) H. Minami, H. Izumi, T. Hasegawa, F. Bai, D. Mori, S. Taminato, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Imanishi, *J. Energy Power Technol.* **3**, doi:10.21926/jept.2103041 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G16

自己修復能を有するゲルポリマー電解質を用いたリチウム空気電池の作製と評価

○福島魁人，田中健一，石﨑貴裕 (芝浦工大)

Fabrication and Evaluation of Lithium-air Battery Using Gel Polymer Electrolyte with Self-healing Ability

Kaito Fukushima, Kenichi Tanaka, and Takahiro Ishizaki (Shibaura Inst. Technol.)

1. 目的

本研究の目的は，電極/電解質界面抵抗を低下させることが可能であり [1]，揮発性や液体漏れの観点から安全な高性能ゲル電解質材料の開発である。このために，自己修復能を有するポリマーマトリックスを電池内部で *in situ* に合成した電解質を利用した Li 空気電池を構築し、電解質と電池の特性を評価した。

2. 実験方法

2-(3-(6-methyl-4-oxo-1,4-dihydropyrimidin-3-yl)ureido)ethyl methacrylate (UPyMA)，pentaerythritol tetraacrylate (PETEA)，azobis(isobutyronitrile) (AIBN)，1M の lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)を 4 つの異なる非プロトン性有機溶媒(Sulfolane, Dimethyl Sulfoxide(DMSO), N,N-Dimethylformamide(DMF), N,N-Dimethylacetamide(DMA))に溶解させ，その溶液に Li^+の移動度を向上させるために 1,1,2,2-tetrafluoroethyl-2,3,3-tetrafluoropropyl ether(TTE)を 10 wt.%添加したものを前駆体溶液とした。その前駆体溶液を電解質としてリチウム空気電池に組み込んだ後，セルを電気炉内で 85℃の熱を 30 分加え，セル内部で *in situ* にゲル電解質を合成し，その電池性能の評価を行った。ゲル電解質の性能評価については示差熱・熱重量同時測定装置(TG-DTA)によって揮発性，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)によって電位窓，電気化学インピーダンス法(EIS)とクロノアンペロメトリーによる Li^+輸率を調査した [2]。

3. 実験結果および考察

図 1 に Sulfolane を有機溶媒に用いたゲル電解質の Li 空気電池のサイクル特性を示す。異なる 4 つの有機溶媒のうち Sulfolane を用いた電解質のサイクル特性は 17 回を示した。これは Sulfolane が他の有機溶媒に比べ最も低い HOMO を有しており，充電反応時の高電位に対して最も高い酸化安定性を示したことに起因するためと推察される。当日は LSV による電位窓の測定結果等も含めた各特性結果を報告する予定である。

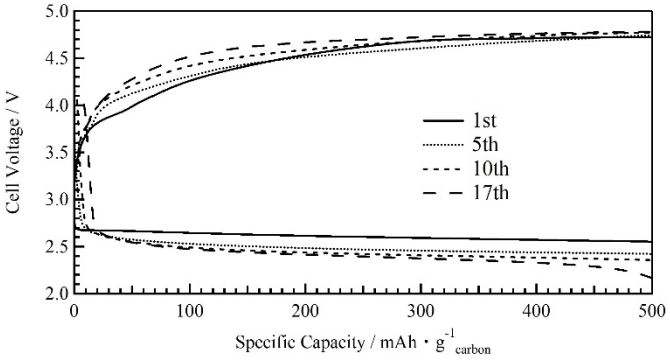


Fig. 1 Cycle performance of sulfolane based sealf-healing gel Polymer electrolyte for Li-O_2 battery

謝辞：本研究は JST 戦略的国際共同研究プログラム(SICORP: No. JPMJSC18H1)の支援を受けて行われた。

(1) Pauline Jaumaux et. al., Angew. Chem. Ind. Ed., 59, 9134-9142 (2020).
(2) Wenya et.al., Chinese Chemical Letters, 32, 1309-1315 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G17

500Wh/kg 級リチウム空気電池の開発と劣化機構解析

○松田翔一[1,2]，小野愛生[1]
（NIMS エネルギー・環境材料研究拠点[1]，NIMS-SoftBank 先端技術開発センター[2]）

Development of 500Wh/lg lithium-oxygen batteries and analysis for the cell degradation mechanism

Shoichi Matsuda,[1,2] Manai Ono[1] (Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, NIMS,[1] NIMS-SoftBank Advanced Technologies Development Center, NIMS[2])

１．目的

リチウム空気電池の活物質に対する電池容量は 3860 mAh/g（放電状態の Li_2O_2 に対しては 1170 mAh/g）であり、電圧 2.7 V を掛けたエネルギー密度は 10000 Wh/kg（放電状態では 3100 Wh/kg）以上になる。ここで、実際の電池構成においては，活物質以外の電解液やセパレータといった他の部材の重量も加わるため、電池のエネルギー密度はこの値より小さくなる。実際に、多くのリチウム空気電池研究においては、電解液を過剰に含む条件でセルの作成・評価が行われており、実際に高エネルギー密度なリチウム空気電池を実証した例は非常に限られていた[1]。我々の研究グループでは、新規に開発した材料群とセル作成技術を組み合わせることで、500 Wh/kg 級リチウム空気電池の室温作動に成功した[2,3]。本講演では、500 Wh/kg 級リチウム空気電池の詳細、および、サイクル特性改善に向けた劣化機構解析に関する取り組みを報告する。

２．実験

電極サイズ 2cm 角の積層型セル(Fig. 1a)を作成し、充放電特性の評価試験を行った。電解液としては 0.5M LiTFSI + 0.5M $LiNO_3$ + 0.2M LiBr in TEGDME を、カーボン電極としては KB を主体とした自立膜を用いた。系内の反応を分析することを目的として、質量分析計を有するクロマトグラフィーにより、充電反応時に発生する O_2, H_2O, CO_2 の on line MS 測定を実施した。

３．結果および考察

Fig. 1b には、作成した 500 Wh/kg 級リチウム空気電池の充放電特性を示す。室温において安定な充放電反応が進行していることが確認された。しかしながら、サイクル経過に伴い、放電・充電の双方において顕著な過電圧の上昇が観測された。ここで、過電圧上昇の原因としては、(i)金属リチウムの枯渇、(ii)多孔性カーボン電極の細孔閉塞、(iii)電解液の枯渇、の可能性が考えられる。これら要因の影響を切り分けることを目的として､3 電極セルを用いた実験を行った。参照極を導入することで、正極と負極の電位変化を切り分けることが可能となる。その結果、サイクル経過に伴い、正極に比べて負極における過電圧の上昇が先行して進行していることが明らかとなった。また、on-line MS 分析を用いた実験により、このような負極における過電圧上昇は、正極において副生成物として発生する水や二酸化炭素が、金属リチウム負極と反応することに起因する可能性が示唆された。以上の結果は、高エネルギー密度なリチウム空気電池においては、正極と負極の電極間距離が小さいこと、および、電解液の絶対量が少ないことなどの理由から、正極からのクロスオーバーの影響が負極の反応効率の著しい低下を引き起こしていることを示唆するものである。

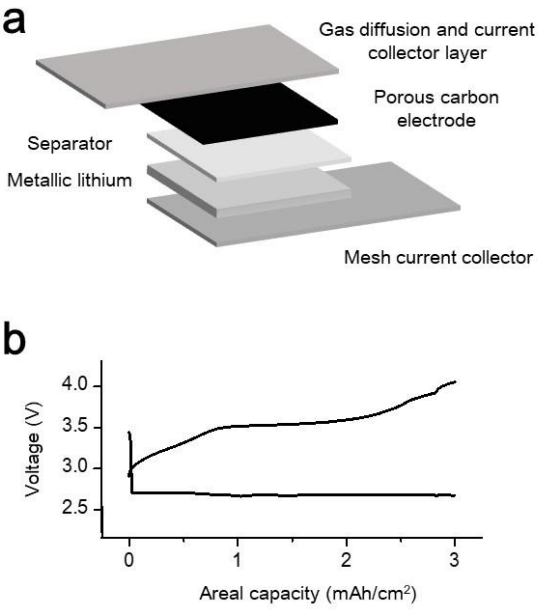


Fig.1a 積層型リチウム空気電池セルの概念図
Fig.1b 500 Wh/kg 級リチウム空気電池の充放電特性

参考文献
(1) M. Ue et al. RSC Adv,.**10**, 42971 (2020). (2) S. Matsuda et al. Cell Reports Physical Science, **2,** 100506 (2021). (3) S. Matsuda et al. Mater. Horiz., DOI: 10.1039/d1mh01546j (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7(一般講演/学生講演)

座長:石橋 千晶(東京理科大学)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 15:30 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G18(一般講演)] Mgイオン二次電池用正極材料 $FePO_4$内包カーボン複合体の高速充放電特性

○沖田 尚久[1]、原田 雄太[1]、小泉 京也[1]、笠井 麻理菜[1]、岩間 悦郎[1,2]、折笠 有基[3]、直井 和子[4]、直井 勝彦[1,2] （1. 東京農工大学、2. 次世代キャパシタ研究センター、3. 立命館大学、4. (有)ケー・アンド・ダブル）

14:45 〜 15:00

[1G19(学生講演)] Mn含有遷移金属ナノスピネル酸化物の Mg電池正極特性

○飯村 玲於奈[1]、 小林 弘明[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

15:00 〜 15:15

[1G20(一般講演)] MOFを前駆体とするスピネル正極合成とマグネシウム電池応用

○小林 弘明[1]、董 誠[1,2,3]、本間 格[1] （1. 東北大学、2. 北京科技大学、3. 山東理工大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1G18

Mg イオン二次電池用正極材料 $FePO_4$ 内包カーボン複合体の高速充放電特性

○沖田尚久[1]，原田雄太[1]，小泉京也[1]，笠井麻理菜[1]，岩間悦郎[1,2]，折笠有基[3]，直井和子[4]，直井勝彦[1,2]
（東京農工大院工[1]，次世代キャパシタ研究センター[2]，立命館大生命科学[3]，(有)ケー・アンド・ダブル[4]）

Fast cathode characteristics of $FePO_4$/KB composite for Mg ion batteries
Naohisa Okita,[1] Yuta Harada,[1] Kyoya Koizumi,[1] Marina Kasai,[1] Etsuro Iwama,[1,2] Yuki Okikasa,[3] Wako Naoi,[4] and Katsuhiko Naoi[1,2]
(Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,[1] Advanced Capacitor Research Center,[2] Ritsumeikan Univ.,[3] K &W Inc.[4])

１．目的

Mg イオン二次電池は Li イオン二次電池と比較して、理論体積容量・安全性・資源性の面で優れていることから、ポスト Li イオン二次電池として注目されている。しかしながら、Mg イオンは価数が高く、クーロン相互作用が強いため、大きな固体内拡散障壁を有し、室温下で可逆に高速充放電させることが困難であるといった課題がある。そのような中に当研究グループでは、独自の超遠心ナノハイブリッド(UC)処理により、様々な Li イオン二次電池用電極材料の高速充放電化を実現している。中でも中空構造を有する導電性カーボンのケッチェンブラック(KB)に、ナノサイズの結晶性の $LiFePO_4$ コアと欠陥を含む $FePO_4$ コアが内包した $FePO_4$ 内包型 KB 複合体を作製することで、高速充放電化を達成している[1)]。そこで、本複合体を Mg イオン二次電池用の正極材料に用いることで、室温下での高速充放電化を達成させるとともにそのメカニズム解析を行った。

２．実験

KB、$Fe(CH_3COO)_2$、CH_3COOLi、クエン酸をリン酸水溶液に混合させ、UC 処理を行うことで、$FePO_4$ 内包型 KB 複合体を得た。電気化学評価は対極に Li 金属、電解液に 1 M $LiPF_6$ / EC:DEC (1:1, vol.%)を用いて Li を電気化学的に脱離させた後、対極に活性炭、電解液に 0.5 M $Mg(TFSI)_2$ / AN を用いたセルにて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に $FePO_4$ 内包型 KB 複合体電極と固相合成により作製した $FePO_4$ 結晶と KB を混合して得られた電極のレート試験結果を示す。$FePO_4$ 内包型 KB 複合体では、0.05C において 160 mAh g^{-1} の可逆容量を示しており、固相合成 $FePO_4$/KB 混合物と比較して、その発現容量は大幅に向上していた[2)]。さらに、5C までの高レートにおいても発現容量は向上していたことから、$FePO_4$ 内包型 KB 複合体によって室温下での高速充放電化が達成されていることが確認された。その充放電メカニズムの解明のために、*in-situ* XAFS 測定により充放電過程における Fe の価数変化を調べたところ、Fe の価数は 0.64 変化していることが明らかになった。このことからも Mg は $FePO_4$ 内包型 KB 複合体の $FePO_4$ 中に可逆に脱挿入していることが示唆された。その要因を複合体構造から考察するため、TEM 観察を行ったところ、ナノサイズ(< 20 nm)の $LiFePO_4$ 結晶が KB に内包されており、$FePO_4$ 結晶と KB との間には、結晶とアモルファスの中間構造であり、欠陥を含む $FePO_4$ 微結晶構造が存在していることが確認された。この微結晶構造により、結晶の有する可逆な充放電安定性とアモルファスの Mg の高速な固体内拡散性を両立し、室温下での高速充放電化を実現したと考えられた。

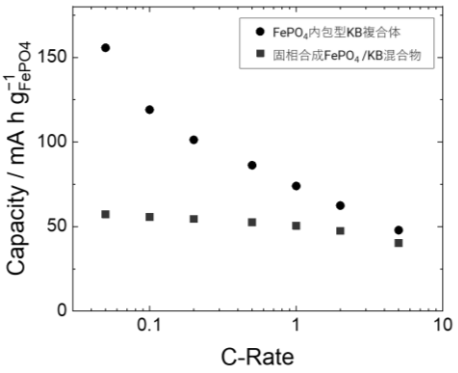


Fig. 1 Rate performance for $FePO_4$/KB electrodes.

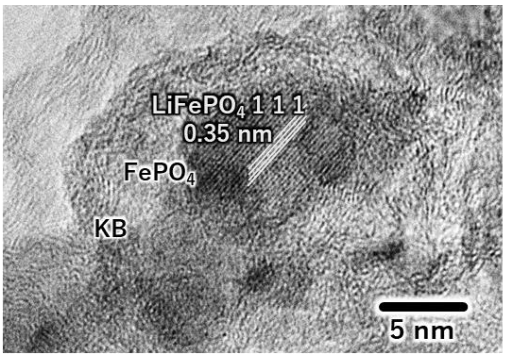


Fig. 2 TEM image of $FePO_4$/KB composite.

(1) K. Naoi *et al*, *Energy Environ Sci*., **9**, 2143 (2016).
(2) Y.Orikasa *et al*, *Chem. Mater.*, **32**(3), 1011 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G19

Mn 含有遷移金属ナノスピネル酸化物の Mg 電池正極特性

○飯村玲於奈，小林弘明，本間格（東北大）

Cathode performances of Mn-containing transition metal nano-spinel oxides for Mg rechargeable battery

Reona Iimura, Hiroaki Kobayashi, and Itaru Honma (Tohoku Univ.)

１．目的

各国が脱炭素社会を目指し、蓄電池の役割と需要が大幅に拡大していく中、蓄電池性能のさらなる向上は不可欠である。ポスト Li イオン電池として注目されているのが Mg 蓄電池(MRB)である。負極に Mg 金属を用いた MRB は高い体積エネルギー密度を誇り、低コストかつ高い安全性から盛んに研究されている。しかし、MRB 実現に多くの課題があり、正極材料開発については高電位・高容量化が重要な研究課題となっている。近年、注目されている MRB 正極材料に高電位作動が可能なスピネル酸化物 MgM_2O_4(M = Cr, Mn, Fe, Co)がある[1]。中でも $MgMn_2O_4$ (MMO)は標準的な電解液の電位窓(<3.5 V vs. Mg/Mg^{2+})内で Mn^{2+}/Mn^{3+} と Mn^{3+}/Mn^{4+} 双方のレドックスを使用できるため、より高エネルギー化が期待できる。しかしながら、Mg^{2+}は固体内拡散速度が遅いため、室温で十分な出力特性を出せない。解決策として正極活物質をナノ粒子化し、固体内拡散距離を低減させることが有効である。既報のアルコール還元法(AR 法)では cubic ナノ MMO を合成し、室温で動作させることに成功した[2]。しかし、観測された放電容量は理論放電容量には及ばず改善の余地を残している。本研究では、Mg の代わりに異なる遷移金属を構成元素に用いることで、酸化還元相の構造安定性および導電性の変化に着目し、室温条件下で放電挙動を改善できないかと考えた。AR 法により Mn 含有遷移金属ナノスピネル酸化物(Co, Ni, Cu) を合成し、室温条件下で各ナノスピネル酸化物の充放電試験を行った。

２．実験

Mn 含有遷移金属ナノスピネル酸化物はメタノール中で Bu_4NMnO_4 と各種遷移金属塩を AR 法により反応させることで合成した。反応後のサンプルはエタノールで洗浄後、*t*-ブチルアルコールに分散し凍結乾燥を行った。各スピネル酸化物について X 線回折および走査透過電子顕微鏡より結晶相の同定と結晶子サイズを特定した。サンプル：Acetylene black (AB) : Polytetrafluoroethylene (PTFE) = 6 : 3 : 1 の重量比で混錬し Al メッシュに圧着し正極とした。電解液に $Mg[B(HFIP)_4]_2$ / トリグライム (HFIP: hexafluoroisopropyl)、マグネシウム金属負極からなるコイン型フルセルを作成し、室温で充放電試験を行った。

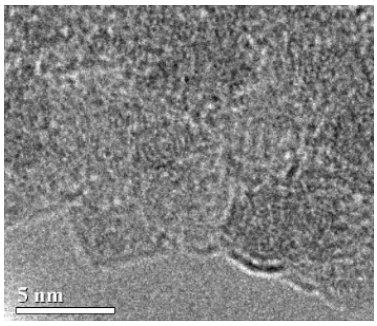


Fig.1 $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ HAADF-STEM 像

３．結果および考察

XRD 測定より全てのサンプルは cubic 相のスピネル酸化物に帰属可能なピークが得られた。これは室温条件下での合成により、Mn^{3+}の Jahn-Teller 効果が抑えられた準安定相の cubic 相が得られたことを示唆している。Fig.1 に合成した $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ の HAADF-STEM 像を示す。約 5 nm の極小ナノ粒子が得られたことがわかり、SAED (Selected Area Electron Diffraction) 測定よりスピネル構造に帰属される電子回折パターンが得られた。Fig.2 に各ナノスピネルの充放電曲線を示す。2 種類の Cu-Mn ナノスピネルは既報の MMO と比較し、室温で高放電容量を示した。更に $CuMn_2O_4$ および $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ では異なる電位の放電 plateau を観測した。この結果は X 線吸収微細構造(XAFS)解析より得られた $Cu_{1.5}Mn_{1.5}O_4$ の Mn 価数が $CuMn_2O_4$ のものより小さいという結果と整合性を持つ。当日は各サンプルの比表面積およびイオン導電性の関連についても報告する。

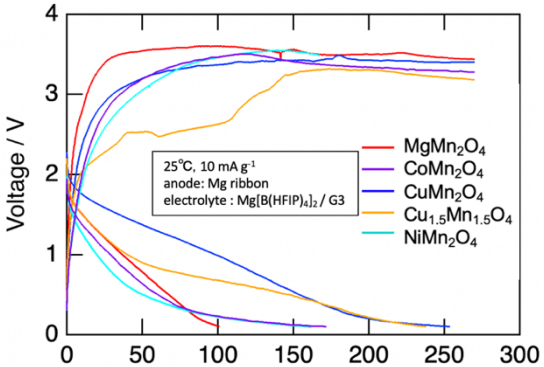


Fig.2 各ナノスピネル酸化物の充放電曲線

[1] S. Okamoto *et al., Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015). [2] H. Kobayashi *et al., RSC Adv.*, **9**, 36434-36439 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G20

MOF を前駆体とするスピネル正極合成とマグネシウム電池応用

○小林 弘明[1]，董 誠[1,2,3]，本間 格[1]（東北大[1]，北京科技大[2]，山東理工大[3]）

MOF derived spinel synthesis and its application for magnesium battery
Hiroaki Kobayashi,[1] Cheng Dong, [1,2,3] and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ.,[1] USTB,[2] SDUT[3])

１．目的

マグネシウム金属を負極に用いたマグネシウム蓄電池は高い理論体積エネルギー密度を有し，低コストかつ高い安全性からポストリチウムイオン電池として研究が進んでいる．正極材料としてはスピネル酸化物の3+/2+，あるいは 4+/3+レドックスの利用が高エネルギー密度および固体内 Mg^{2+}イオン拡散速度の観点で有望とされているが，室温での高レート動作は未だ大きな課題となっている[1]．課題解決には活物質のナノ粒子化や多孔質化による酸化物正極内の遅い Mg^{2+}イオン固体内拡散距離の低減が肝要であり，実際これまで逆共沈法[1]や錯体重合法[2]，アルコール還元法[3]などによってナノ粒子・高比表面積スピネルが開発されている．本研究では多孔質を有する金属有機構造体(MOF)を前駆体とした焼成プロセスにより多孔質スピネル正極材料を合成し，Mg 電池正極特性を評価した．

２．実験

$Mg(NO_3)_2$，$MnCl_2$，2,5-ジヒドロキシテレフタル酸を DMF，エタノール，水混合溶媒(体積比 15:1:1)に溶解し，ソルボサーマル条件(120 °C, 24 h)で熱処理し，Mg，Mn を mol 比 1:2 で含有した MOF-74(Mg-Mn-MOF-74)を合成した．得られた Mg-Mn-MOF-74 を空気下 400 °C で 10 h 焼成し $MgMn_2O_4$(MMO)スピネルを得た．活物質，AB，PTFE を 6:3:1 の重量比で混練し Al メッシュに圧着して正極とし，25 °C で電気化学測定を行った．ハーフセル評価では負極に EDLC 電極として活性炭(MSC-30)電極，電解液に 0.5 M $Mg(ClO_4)_2/CH_3CN$ を用いた．フルセル評価ではマグネシウム金属負極，電解液に $Mg[B(HFIP)_4]_2$/G3 を用いた．

３．結果および考察

Mg-Mn-MOF-74 の TG 測定より，350 °C 以上の焼成で MMO が生成することが示唆された．Fig. 1 に焼成後の XRD パターンを示す．汎用的な Pechini 法で得られる MMO は安定相である正方晶が主として得られるが[4]，Mg-Mn-MOF-74 の焼成により合成した MMO は準安定相である立方晶が主相であった．HR-TEM 観察より一次粒子径は 10–20 nm であり，BET 比表面積は約 70 $m^2\ g^{-1}$ であった．

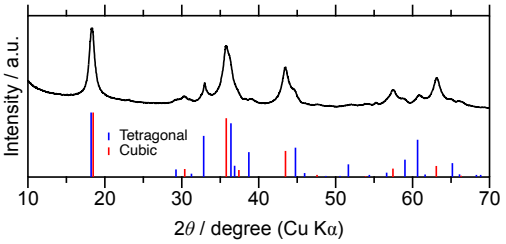


Fig.1. XRD pattern of MMO.

Fig. 2 にハーフセルでの CV 測定結果を示す．充放電の繰り返しにより 0.5 V vs. C (3.1 V vs. Mg)の酸化ピーク，0.1 V vs. C (2.7 V vs. Mg)の還元ピーク強度の増大が確認された．この酸化還元サイクルにおいて，XPS，XAS 測定から，Mg^{2+}脱挿入による Mn レドックス反応の進行が示唆された．また，初期サイクルでは $Mn^{2+/3+}$のレドックスが進行したが，100 サイクル後は $Mn^{4+/3+}$レドックスに変化していた．ハーフセルでの繰り返し酸化還元により MMO が活性化され，困難な $Mn^{4+/3+}$レドックスが可能になったと考えられる．また，定電流充放電サイクル試験では Pechini 法により合成した MMO と比べて高い可逆容量を示した．発表では上記内容に加えハーフセルでの繰り返し酸化還元による活性化前後の MMO 正極のフルセル特性を報告する．

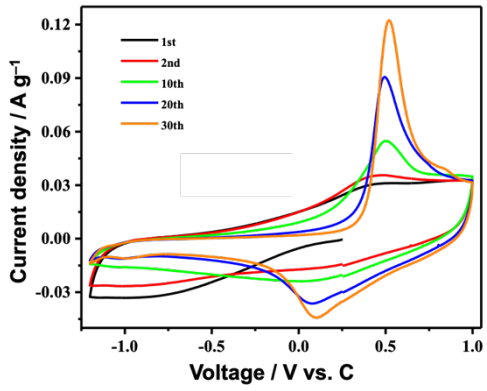


Fig.2. CV curves of MMO at half-cell.

(1) S. Okamoto *et al.*, *Adv. Sci.* **2**, 1500072 (2015). (2) K. Sone *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **9**, 6851 (2021). (3) H. Kobayashi *et al.*, *RSC Adv.* **9**, 36434 (2019). (4) R. Yokozaki *et al.*, *J. Alloys Compd.* **872**, 159723 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:松井 雅樹(北海道大学)

2022年3月15日(火) 15:30 ～ 16:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G21(学生講演)] Mg二次電池正極材料 $Mg_{1.33-y}(V_{1.67-x+y}Mn_x)O_4$の電気化学特性と量子ビームを用いた充放電過程の平均・局所・電子構造の組成依存

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

15:30 ～ 15:45

[1G22(学生講演)] Mg二次電池正極材料 $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$の電極特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

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

15:45 ～ 16:00

[1G23(一般講演)] $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ – (1-α) $Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ (α = 0.3)固溶系正極のMg二次電池特性および平均・電子構造

○荻野 泰代[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1G21

Mg 二次電池正極材料 $Mg_{1.33-y}(V_{1.67-x+y}Mn_x)O_4$ の電気化学特性と量子ビームを用いた充放電過程の平均・局所・電子構造の組成依存

○髙松 実奈，石橋 千晶，石田 直哉，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Cathode Performance and Average, Local and Electronic Structures using Quantum Beam for Spinel Type Cathode Material $Mg_{1.33+y}(V_{1.67-x-y}Mn_x)O_4$ of Magnesium Secondary Battery after Charge and Discharge.

M. Takamatsu, C. Ishibashi, N. Ishida, N. Kitamura, and Y. Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

近年、蓄電池の需要の観点から、金属 Li よりも高い体積エネルギー密度が期待される金属 Mg を用いた Mg 二次電池が注目されている。当研究室では以前よりスピネル型 $Mg(Co, Mn, V, Ni)_2O_4$ の電気化学的特性に関する研究報告をしてきた。特に、V は広い混合原子価をもつため可逆容量が大きくなることが期待され、先行研究ではスピネル型正極材料 $Mg_{1.33}(V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の中でも、y=0.1 では初回放電容量が 120 mAh/g であり、14 サイクル後の放電容量は 160 mAh/g とサイクル性に優れていることが報告された [1]。本研究では、更なるサイクル特性の向上を目的として新規正極材料である Mn 置換体のスピネル型構造 $Mg_{1.33-y}(V_{1.67-x+y}Mn_x)O_4$ の合成を行い、Mg 組成、Mn 置換量に伴う電池特性の評価および充放電過程における結晶・電子構造解析を行い、これらの関係を検討した。

２．実験

試料の合成は固相法を用いた。各試料を所定比で混合し、真空焼成することにより試料を得た。得られた試料は粉末 X 線回折により相の同定を行い、ICP-AES により金属成分組成の決定、三極式セルを用いた充放電試験を行い、正極特性について評価した。また粉末試料および充放電後電極に対して、放射光 X 線回折(BL19B2 , SPring-8)を測定し、Rietveld 法により結晶構造解析を、MEM により電子密度分布の解析を行った。更に XAFS(BL14B2, SPring-8)により粉末と充放電後電極の遷移金属元素の価数を検討した。

３．結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折を行った結果、主要なピークはすべて立方晶 (*Fd-3m*) のスピネル構造に帰属され、Mn の置換量により格子定数が増加した。また、ICP により Mg : V : Mn 比はおおよそ仕込み組成となっていることが確認できた。得られた試料について放射光 X 線回折パターンを用いて Rietveld 解析を行った結果、Mn 置換量 x=0.2 以上から、8*a* サイトを占有する Mn 量が増加する Mg/Mn のカチオンミキシングが生じることが示唆された。更に XAFS の結果から、Mn は 2 価で置換され、V は 3~4 価であり Mn 置換に伴い高価数になった。また、x=0.1~0.3 の試料では出発原料である MgO が残存していることがわかり、2 相解析結果から検討した主相の組成比に合わせて、再合成を行った。電解液 0.5mol/L [Mg(G4)] $[TFSA]_2$ /P13TFSA を用いることで、x=0.2 y=0.08 の試料では初回放電容量 71mAh/g から、34 サイクル後には 199mAh/g の放電容量が得られ、サイクルを重ねることにより放電容量の増加がみられた(Fig.1)。一方、0.3mol/l $MgAl[hfip]_2$/triglyme の電解液を用いて、室温に近い状況で充放電試験を行った結果、x=0.2 y=0.08 の試料では特に安定した電池特性が得られ、また電流密度を 5mA/g から 1mA/g に変更することで理論容量に近い容量が得られた。放射光 X 線回折を用いた充放電後電極の Rietveld 解析から、Mn 置換量増加に伴い、16*c* サイトを占有する Mg 量が増加することがわかり、また 5 サイクル放電後において 8a サイトへの Mn のカチオンミキシング量は減少していることから、サイクルを重ねることで Mg 拡散がしやすくなり、放電容量が増加することが考えられる。充放電による電子密度分布の変化に着目すると、16*d*-32*e* サイト間では、充放電後において他のサイトより電子密度が高くなっていることから、充放電することで共有結合性が高くなり、ホスト構造の劣化が抑制されサイクル特性の増加に寄与したと考えられる。

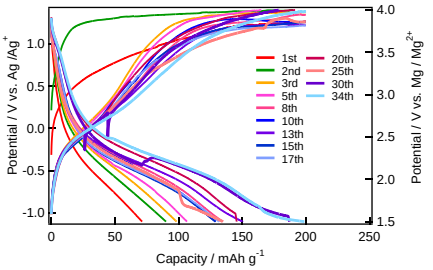


Fig. 1. Cycle characteristics of the $Mg_{1.33}V_{1.67-x}Mn_xO_4$(x=0.2 y=0.08) at 90℃ using 0.5mol/L [Mg(G4)][TFSA]$_2$/P13TFSA.

謝辞 本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING; JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) Y. Idemoto, N. Kawakami, N. Ishida, and N. Kitamura, *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G22

Mg 二次電池正極材料 $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ の電極特性と量子ビームを用いた平均・局所・電子構造解析

○加納　顕人、石田　直哉、石橋　千晶、北村　尚斗、井手本　康（東理大理工）

Crystal and electronic structure analysis during charge/discharge process of cathode materials $Mg_xV_{3-x-y}Co_yO_4$ for Mg secondary batteries

○Kento KANO, Naoya ISHIDA, Chiaki ISHIBASHI, Naoto KITAMURA, Yasushi IDEMOTO (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

既報[1]は Mg 二次電池正極材料 $Mg_xV_{3-x}O_4$ (x=1.00~1.50)は、x = 1.50 において高い正極特性を示すこと、結晶構造解析により Co 置換された $Mg_{x-y}Co_yV_{3-x}O_4$ (x = 1.0、y = 0.5)において Co の大部分が 8a サイトを占有することを報告した。Mg^{2+}が 8a サイトを利用して拡散することから、Co は Mg の拡散を阻害し、電極特性を低下させる要因と考えられるが、充放電試験の結果、最大放電容量は約 200mAh/g と高い値を示した。しかし、単一相が得られておらず、適切な Co 置換量は検討されていない。 以上より、本研究の目的は単一相の $Mg_xV_{3-x}O_4$ 、更に x = 1.50 において Mg の一部に Co を置換した $Mg_{1.5-y}Co_yV_{1.5}O_4$ (y = 0.17 ~ 1.5) を合成し、置換された Mg 及び Co が電極特性に及ぼす影響を結晶・電子構造解析により明らかにする。さらに、Co 置換体について NO_2BF_4 を用いた化学酸化により Mg 脱離された結晶・電子構造を解析して Co が電極特性に及ぼす影響を考察した。

２．実験

試料の合成は還元雰囲気において実施した。各原料を所定比で混合し、還元雰囲気を維持した真空炉で焼成 (1000 ℃, 24h, 10^{-4} Pa) して試料を合成した。V 源の原料は異なる価数の V, V_2O_3, V_2O_5 を適切な量比で混合して目的物質の形式価数となるように調整した。Mg 脱離処理は x = 1.50, y = 0.17 に対し、NO_2BF_4 を用いて Ar 雰囲気下で実施した。得られた試料は XRD により相の同定と格子定数の算出を、ICP-AES により化学分析を行った。結晶構造は放射光 X 線回折データ (BL19B2, SPring-8) に対して Rietveld 解析により精密化し、遷移金属価数は X 線吸収分光法 (BL14B2, SPring-8)により、XANES 領域から解析した。なお、EXAFS 振動のフィッティングにより局所構造を評価した。試料の導電性を高めるため、試料と導電材 Super C65 (10wt%) をボールミルにより複合化して正極活物質とした。三極式セルを用いて 90 ℃で充放電試験を実施した (参照極: Ag, カットオフ: -1.1 V ~ 1.4 V vs. Ag/Ag^+, 負極: AZ31, 電解液: 1.0 M $Mg(TFSA)_2$/triglyme or 0.3 M Mg[Mg(G4)][TFSA]$_2$/P13TFSA, セパレーター: glass fiber filter)。

３．結果および考察

x = 1.50 において Mg の一部を Co に置換した $Mg_{1.5-y}Co_yV_{1.5}O_4$ (y = 0.17 ~ 1.33)を合成した。得られた試料において結晶・電子構造を解析した結果、Co 置換体において y = 0.17 は 8*a* 及び 16*c* サイトの多面体体積が最も大きく、8*a* – 32*e* サイト間の電子密度も他組成に比べ、比較的低く Mg の拡散に適した構造である事が明らかとなった。導電材と複合化された正極活物質について粒度分布測定した結果、いずれも平均粒径が約 140 ~ 330 nm の範囲であり、粒子サイズによる電極特性の影響は小さいと考えられる。電極特性評価では、x = 1.5, y = 0 に比べて x = 1.5, y = 0.17 は平均放電電位が向上した事が判明した(Fig.)。結晶・電子構造解析の結果が示唆したように Co が置換されたことで Mg の拡散が促進されて、過電圧が低減するため、電位が向上したと考えられる。

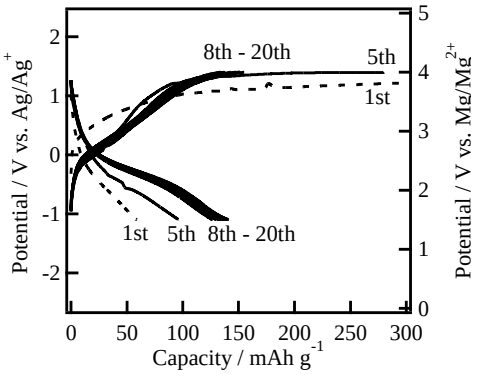


Fig. $Mg_{1.33}Co_{0.17}V_{1.5}O_4$/AZ31/Ag 三極式セルの充放電曲線

謝辞　本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING; JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします

1) 加納 顕人, 石田 直哉, 石橋 千晶, 北村 尚斗, 井手本 康, 2021 年電気化学秋季大会要旨, **2F14**

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G23

$\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4 - (1-\alpha)\ Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ ($\alpha = 0.3$)固溶系正極の Mg 二次電池特性および平均・電子構造

○荻野 泰代，石橋 千晶，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

The properties of the Mg rechargeable battery, the average and the electronic structures of the $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4 - (1-\alpha)\ Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ ($\alpha = 0.3$) cathode

Yasuyo Ogino, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

Mg 二次電池は、Li イオン二次電池と比較して、理論容量が高く、発火する可能性が低いため高安全性を有し、また、資源が豊富等、様々な利点を有するため、Li イオン二次電池の代替電池として近年開発されてきた。当研究室では、$MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$ における高い初回放電容量、$Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$ における高容量維持率の両特性を兼ね備えた比較的高いエネルギー密度を有し、比較的高いサイクル特性を有する系の一種である固溶系スピネル型構造を有する $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4 - (1-\alpha)\ Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ ($\alpha = 0.3$)固溶系正極を報告してきた [1]。但し、この系は、原料組成と生成物の V 組成がずれる問題がある。そこで、本研究では、V を仕込み組成通りに試料を合成するための合成条件を検討した。また、Mg 二次電池を種々の電解液、条件で、電池特性を比較検討し、室温付近での作動も検討した。さらに、量子ビームによる結晶・電子構造解析も行った。

２．実験

$\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4 - (1-\alpha)\ Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ ($\alpha = 0.3$)を、逆共沈法により合成した。生成物を乾燥後に、ボールミル粉砕、500 ℃焼成を経て、目的生成物を得た。仕込み組成を、(i) 目的組成通りにして通常合成、(ii) V のみ通常の 1.5 倍過剰量、(iii) V のみ 2 倍過剰量にして合成した場合で、生成物の組成比を比較検討した。粉末 X 線回折（XRD）と ICP-AES の結果から、生成物の相や金属組成比を同定した。3 極式セルを用いた充放電挙動により、当該試料を正極材料に用いた Mg 二次電池の電池特性を評価した。用いた負極は AZ31 合金（Mg:Al:Zn=96:3:1）や金属 Mg、電解液は 0.3 M $Mg[Mg(G4)][TFSA]_2$/P13TFSA（G4 電解液）や 0.3 M $Mg[Al(HFIP)_4]_2$+3DME/triglyme（Al 電解液）で、室温、40 °C、90 °C で行った。各酸化物の平均構造は、放射光 X 線回折（BL19B2, SPring-8）測定を行い、RIETAN-FP を用いた Rietveld 法により検討し、また、金属元素の価数は XAFS（BL14B2, SPring-8）により検討した。

３．結果および考察

XRD 測定結果より、目的生成物が全て単一相であることを確認した。V のみ目的組成の等倍から 2 倍の過剰量を仕込んで合成した。ICP-AES の結果、（条件(ii)）V 以外の組成がほぼ目的組成、（条件(iii)）V がほぼ目的組成通りの試料が得られた。

Fig. 1 より、条件(ii)の試料において AZ31 負極と G4 電解液を用いて、90 °C における充放電では高い充放電容量であった。金属 Mg 負極と Al 電解液を用いて、室温や 40 °C での充放電では、充放電容量が低下するが、優れたサイクル特性が得られた。室温から 40 °C に作動温度を上昇させることで、充放電容量が約 2 倍になり、電流密度を下げる、または CC-CV 測定を行うことにより、充放電容量が増加することも明らかになった。

含有金属元素の価数、Rietveld 解析結果による平均構造に関しては、当日報告予定である。

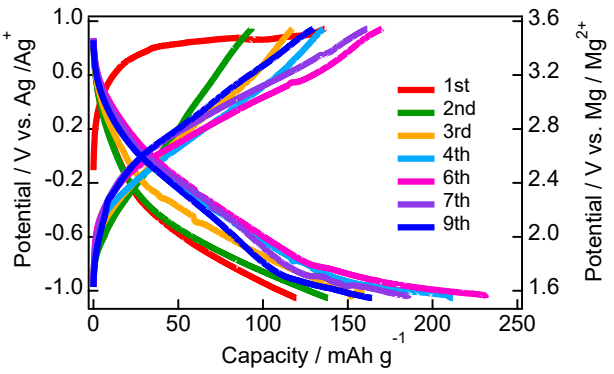


Fig. 1 Charge-discharge profiles of 1.5 fold excess V sample at 90 °C, using AZ31 anode, Ag/Ag^+ reference electrode, and 0.3 M $Mg[Mg(G4)][TFSA]_2$/P13TFSA electrolyte.

謝辞

本研究は、JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係者各位に深く感謝申し上げます。

1) Y. Idemoto, R. Okada, N. Ishida, C. Ishibashi, T. Mandai, and N. Kitamura, *Electrochemistry*. 21-00123 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9(一般講演/学生講演)

座長:岩間 悦郎(東京農工大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G24(学生講演)] 表面修飾した $MgMn_2O_4$および(Mg, Zn)Mn_2O_4の合成条件・電池特性の検討と平均・局所・電子構造解析

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

16:30 ～ 16:45

[1G25(一般講演)] 負極/電解液/セパレータ界面における Mg析出溶解挙動

○万代 俊彦[1]、金村 聖志[1,2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 公立大学法人東京都立大学）

16:45 ～ 17:00

[1G26(一般講演)] マグネシウム電析における $B[HFIP]_4^-$アニオンの電解液/電極の界面での安定性

○中林 志達[1]、万代 俊彦[2]、斎藤 誠[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学 大学院 都市環境科学研究科 環境応用化学域、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1G24

表面修飾した $MgMn_2O_4$ および(Mg, Zn)Mn_2O_4 の合成条件・電池特性の検討と平均・局所・電子構造解析

○井村 智哉，北村 尚斗，石田 直哉 ，石橋 千晶，井手本 康（東理大）

Examination of synthesis conditions and battery characteristics of surface-modified $MgMn_2O_4$ and (Mg, Zn) Mn_2O_4 and analysis of average, local and electronic structures

Tomoya Imura, Naoto Kitamura, Naoya Ishida, Chiaki Ishibashi, and (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

マグネシウム二次電池は、二価の Mg^{2+}が放充電に寄与するため高容量を示すことが期待されており、ポストリチウムイオン電池として精力的に研究されている。その正極材料としてスピネル型構造を有する $MgMn_2O_4$ が注目されているが [1]、Mn^{3+}のヤーンテラー歪みにより結晶構造が正方晶となり、サイクル特性を維持できないことなどが問題とされている。以前、当研究室ではリチウムイオン電池の正極材料である $LiMn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ に対して Zr 化合物を表面修飾することで、電極特性が改善することを報告した [2]。このような背景から、当研究ではまず Zr 化合物を $MgMn_2O_4$ に対して表面修飾することで正極特性の改善を試み、量子ビームを用いて修飾処理が平均・局所・電子構造に及ぼす影響を詳細に検討することを目的とした。また、Mg サイトに Zn を置換した(Mg, Zn)Mn_2O_4 を合成することで電池特性の向上を検討した。

２．実験

$MgMn_2O_4$ (MMO)は原料に硝酸マグネシウム水溶液と硝酸マンガン水溶液を用い、逆共沈法により合成した。その合成した試料に対し 1～3 wt%の酢酸水酸化ジルコニウムを溶解した水溶液を加え、撹拌・乾燥後、600°C, 5 h 焼成することにより Zr 化合物を表面修飾した（以下、処理溶液の濃度(x wt%) により各試料を MMO(Zrx)と表記）。また Zn 部分置換体 $Mg_xZn_{1-x}Mn_2O_4$(x=0.5, 0.9)も逆共沈法を用い合成した。各々の試料の相の同定や格子定数の算出には粉末 X 線回折(XRD)を用い、金属成分の組成分析には ICP 発光分光分析を用いた。また Zr 化合物の修飾状態や表面修飾による他元素への影響などを検討する際には X 線光電子分光法(XPS)と透過型電子顕微鏡(TEM)および EDS を用いた。電極特性は放充電試験により評価した。さらに放射光 X 線(BL19B2, SPring-8)・中性子線(iMATERIA, J-PARC)回折測定を用いた Rietveld 法による平均構造解析と最大エントロピー法による電子構造解析を行った。また、Mn の価数を XAFS 測定により評価した。

３．結果および考察

$MgMn_2O_4$ (MMO)と Zn 部分置換体について粉末 X 線回折測定を行った結果、MMO については正方晶のスピネル型構造($I4_1/amd$)に帰属され、目的の物質が得られた。一方、Zn 部分置換体に関しては、x=0.5 では副相が見られたが、x=0.9 では単一相が得られた(Fig. 1)。このようにして得られた MMO について Zr 化合物の修飾を行い、XPS より表面状態を検討した。その結果、Zr 化合物が MMO 表面に対して修飾されていることが確認された。さらに詳細な検討のため TEM 観察と EDS マッピングを行った結果、修飾濃度が低いときは Zr が一様に分布しているが、濃度が高くなると Zr 化合物が偏析することがわかった。以上の結果を考慮して、MMO, MMO(Zr1), MMO(Zr2)について放充電試験を行った結果、Zr 化合物を表面修飾することで可逆的な放充電が行われ、クーロン効率の向上が見られた。さらに、サイクル特性についても表面修飾による改善が見られた。これらの要因を結晶構造の観点から検討するため、粉末 X 線・中性子回折測定を行った。その結果、Zr 化合物の修飾により $MgMn_2O_4$ の結晶構造の歪みが緩和されることが示唆された。

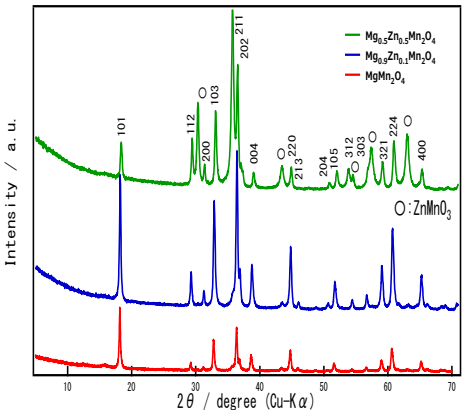


Fig. 1 $Mg_xZn_{1-x}Mn_2O_4$ (x=0.5, 0.9)の X 線回折パターン

謝辞　本研究は、JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係者各位に深く感謝します。

参考文献

1) S. Okamoto et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).
2) 石川　格臣，東京理科大学大学院修士論文 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G25

負極/電解液/セパレータ界面における Mg 析出溶解挙動

○万代俊彦[1]，金村聖志[1,2]（物材機構[1]，都立大[2]）

Magnesium plating-stripping behavior at interfaces among magnesium anode, electrolyte, and separator
Toshihiko Mandai[1] and Kiyoshi Kanamura[1,2] (NIMS,[1] Tokyo Metropolitan Univ.[2])

１．目的

マグネシウム(Mg)金属電池は，資源制約がほとんどなく容量密度に優れる Mg 金属を負極活物質とした蓄電池であり，低価格で大容量化が見込めることから大規模な定置型蓄電用途での実現が期待されている．国際的な研究開発競争により電池の 3 大要素材料である正極・負極・電解液材料は近年目覚ましい進展を遂げているが,[1–3] いまだ実電池化の見通しは立っていない．その原因の一つとして，Mg 金属負極の特異な析出溶解挙動が挙げられる．Mg 金属の電析物は一般的に粒状形態をとるが，繰り返し電気化学的析出溶解試験を実施するとデンドライト成長していないにも関わらず短絡する.[3,4] 本研究ではこの非デンドライト性短絡現象の物理的・化学的要因を解明すべく，Mg 金属上における析出溶解過程を段階的に観察するとともに，Mg 金属基板や電解液，セパレータの物理化学的性質に基づき短絡機構を考察した．

２．実験

非対称([Mg ‖ Cu])および対称([Mg ‖ Mg])セルを作製し，定電流分極試験により Mg 析出溶解挙動を評価した．電解液には，0.3 mol dm^{-3} Mg[Z(HFIP)$_4$]$_2$/G2 (Z = B or Al, HFIP: hexafluoroisopropoxyl, G2: diglyme),[3,4] あるいは Grignard 試薬 (*ca*. 2 mol dm^{-3} C_2H_5MgCl/THF)を用いた．Mg 電極には，純度 99.96%の純 Mg 材を圧延し熱処理により粒子径を制御したものを用いた.[2] 30 °C において，1 mA cm^{-2} の電流密度で 1 時間分極した Mg 電極を Ar 雰囲気のグローブボックス中で取り出し，THF で洗浄後，走査型および透過型電子顕微鏡(SEM, TEM)により形態を観察した．また定電流析出溶解試験を 100 サイクル実施したセルについて，セパレータを収束イオンビームにより加工し，断面を SEM およびエネルギー分散型 X 線分析法(EDX)を用いて分析した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，0.3 mol dm^{-3} Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G2 中で所定の電荷量溶解あるいは析出した Mg 電極の表面および断面 SEM 像を示す．溶解・析出いずれも反応が極めて不均一に進行していることが見て取れる．溶解後の Mg 電極について，溶解痕周囲の断面を観察すると，微細な溶解痕の内部に表面からは視認できない空孔が広がっている箇所が認められた．Mg 金属の電気化学的溶解は粒界が活性点となることから,[2] 粒界が集中している箇所で優先的な溶解が進行したものと考えられる．一方，析出後の Mg 電極表面では電析 Mg 粒子が基板 Mg と部分的にしか接触しておらず，電析 Mg 粒子は基板 Mg への濡れ性および結着性が低いことが強く示唆される．また析出溶解試験を 100 サイクル実施すると，Mg 電極表面の不均一性はより顕著になり，セパレータの内部には Mg 金属が侵入していた.[3,4] Mg 基板への結着性が低い Mg 粒子の析出溶解が局所的に繰り返し起こることで電析 Mg が徐々にセパレータ内に侵入し，その結果，非デンドライト性析出物による短絡が誘起されるものと考えられる.[5] 当日は，Mg 析出溶解挙動の電解液依存性や析出-溶解を段階的に観察した結果もあわせて報告する．

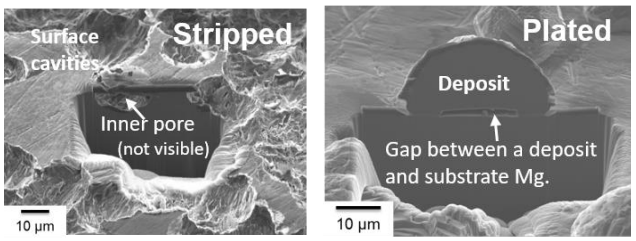


Fig. 1 SEM images of Mg electrodes after static polarization at 1 mA cm^{-2} for 1h.

References
(1) K. Shimokawa, T. Atsumi, N. L. Okamoto, T. Kawaguchi, S. Imashuku, K. Wagatsuma, M. Nakayama, K. Kanamura, T. Ichitsubo, *Adv. Mater*., 2021, **33**, 2007539; (2) T. Mandai and H. Somekawa, *Chem. Commun*., 2020, **56**, 12122; (3) T. Mandai, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 39135; (4) T. Mandai, Y. Youn, Y. Tateyama, *Mater. Adv*., 2021, **2**, 6283; (5) T. Mandai, manuscript in preparation.

Acknowledgement
本研究は，JST ALCA-SPRING (Grant No. JPMJAL1301)による支援を受けて実施した．関係各位に謝意を表す．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G26

マグネシウム電析における B[HFIP]$_4^-$アニオンの電解液/電極の界面での安定性

○中林志達 [1], 万代俊彦 [2], 斎藤誠 [1], 金村聖志 [1] (都立大 [1], NIMS [2])

Stability of B[HFIP]$_4^-$ anion at the interface of electrolyte/electrode during magnesium deposition
Yukihiro Nakabayashi,[1] Toshihiko Mandai,[2] Makoto Saito,[1] Kiyoshi Kanamura[1]
(Tokyo Metropolitan Univ.,[1] National Institute for Materials Science (NIMS)[2])

１．目的

既報では、テトラキス (ヘキサフルオロイソプロポキシル) ボレートアニオンのマグネシウム(Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$)塩を含む、Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G3 電解液では、マグネシウムが高効率に析出すると報告された。[1)] 先行研究では、ラマン散乱分光法と、最低空軌道 (LUMO)の計算結果、を基に、[B(HFIP)$_4$]$^-$アニオンの還元分解が抑制されるため、高効率なマグネシウムの析出が実現すると提案された。[1-3)] 本研究では、マグネシウムの析出の際の電解液/電極の界面のその場赤外スペクトル測定を行い、上述の機構を裏付けた。この裏付けのため、析出の効率が低い Mg(TFSI)$_2$ 塩の電解液とも比較をした。

２．実験

その場赤外分光測定用セルを、Mg 負極、銀参照極、白金作用極を用いて作製した。赤外分光測定に用いた内部反射ユニットの ATR プリズム上に、白金作用極 (φ2 mm)を成膜することで、電解液/作用極の界面での挙動をエバネッセント波の変化から観察できる。[4)] 測定電位は、Mg/Mg^{2+}基準に換算した。[5)] Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G3 と Mg(TFSI)$_2$/G3 を電解液として用い 30 ºC で測定した。[1)] サイクリックボルタモグラム（CV）を、走査速度 50 mV s^{-1} で測定した。還元電流が観測される電位での析出物を EDX で調べた。その場赤外分光法により、Mg 析出時の界面挙動を観察した。開回路電位 (OCP)から 0 V、Mg 析出電位、0 V の順に電位ステップした際の反射スペクトルを測定した。分解能 4 cm^{-1} で積算回数 128 回の条件を用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に CV を示す。還元電流と酸化電流の比較から、既報の通り、Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G3 において Mg の析出・溶解がより効率的に進行すると確認できた。EDX より、Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G3 の析出物においては、アニオンの分解物がより少量であることが分かった。その場赤外分光測定の観察において、いずれの電解液中でも、Mg 析出時にアニオンが界面へ接近することが分かった。しかし、Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G3 でのみ、Mg 析出後に 0 V で保持すると、アニオンが界面から離脱する挙動が観察された。以上は、電析の際、界面での B(HFIP)$_4^-$アニオンの分解は抑制されていることを示す。既報では、ラマン散乱分光法と LUMO の計算結果を基に、Mg[B(HFIP)$_4$]$_2$/G3 において、より多くのアニオンが Mg^{2+}イオンから解離して、還元分解に対して安定化されるため、マグネシウムは効率的に析出する、と提案された。[1-3)] 本研究では、その場赤外分光法で、電解液/電極の界面でのアニオンの挙動を観察して、この機構を裏付けた。

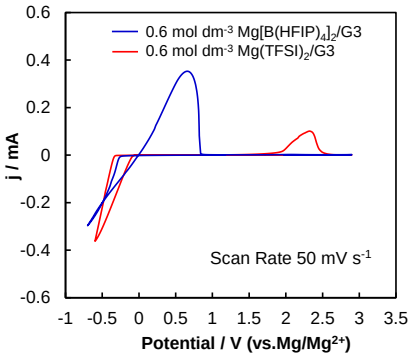


Fig.1. CV at 30 ºC

参考文献

1) Mandai, T., et. al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 39135–39144.
2) Tuerxun, F., et. al, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 25775–25785.
3) Tuerxun F., et. al, *J. Phys. Chem. C* **2020**, 124, 28510–28519.
4) Aurbach, D., et. al, *Electrochem. Commun*. **2001**, 3, 252–261.
5) Mandai, T., et. al, *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2019**, **21**, 12100–12111.

謝辞 本研究は先端的低炭素技術開発 (ALCA-SPRING) (グラント番号:JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係者各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10(一般講演/学生講演)

座長:万代 俊彦(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

2022年3月15日(火) 17:15 ～ 17:45 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[1G27(学生講演)] ポリクラウンエーテルを被覆したマグネシウムービスマス鋳造合金の電気化学的評価

○栗田 聖平[1]、藤津 悟[1]、山吹 一大[1]、松本 敏治[2] （1. 山口大院創成科学、2. (株)戸畑製作所）

17:15 ～ 17:30

[1G28(一般講演)] 電析マグネシウム金属の配向制御

○丹野 智裕[1]、松井 雅樹[1,2] （1. 神戸大学、2. 北海道大学）

17:30 ～ 17:45

©公益社団法人 電気化学会

1G27

ポリクラウンエーテルを被覆したマグネシウムービスマス鋳造合金の電気化学的評価

○栗田 聖平[1]，藤津 悟[1]，山吹 一大[1]，松本 敏治[2] (1. 山口大院創成科学，2. (株)戸畑製作所)

Electrochemical Characterization of Poly (crownether) coated Magnesium-bismuth alloy

Shohei Kurita[1], Satoru Fujitsu[1], Kazuhiro Yamabuki[1], and Toshiharu Matsumoto[2]
(1. Yamaguchi Univ., 2. Tobata seisakusyo co., Ltd.)

1．目的

近年リチウム(Li)イオン電池に代替する二次電池の研究が行われている。その中でもマグネシウム二次電池に用いられるマグネシウム(Mg)は安全性が高く、資源豊富で、体積換算で Li の約 2 倍の理論体積容量を持つ。しかし Mg は表面に不働態被膜を形成しているため、通常の電気化学測定においては大きな過電圧を生じる。その課題解決の 1 つの策として Mg とビスマス(Bi)からなる金属間化合物 Mg_3Bi_2 を用いることで被膜形成を制御し、過電圧の低減が報告されている(1)。我々の研究グループにおいても、所定量の Mg_3Bi_2 が共存する Mg 鋳造合金を用いることでニトリル系溶媒やグライム溶媒を用いた Mg 電解液中で過電圧の低減化に成功している(Fig. 1)。しかしながら、Mg 電極中に占める Bi の割合は 50wt%であるため、今後さらなる高容量化が求められる。

本発表では、Bi の含有量を低減させた Mg-Bi 合金電極の電気化学的性能を改善することを目的に、金属イオンに対して配位性を有するエーテル環状分子「クラウンエーテル」からなるコーティング用ポリマーを合成し、そのコーティング Mg-Bi 電極の電気化学測定から、その被膜効果を調査した。

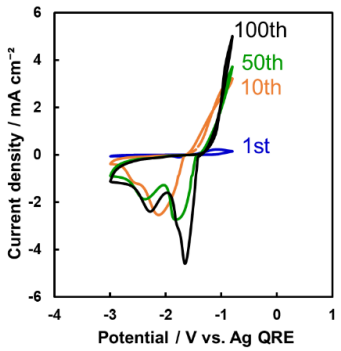


Figure 1 Cyclic voltammograms of Mg-Bi (Bi 50%) electrode in 0.5 M Mg $(TFSA)_2$ / BN.

2．実験

①コーティング用ポリマーPoly24C8 の合成

Dibenzo-24-crown-8-Ether(DB24C8), Hexamethylenetetramine, Trifluoroacetic acid の混合溶液を加熱還流し、得られた化合物を Sodium tetraborate を用いて還元した。その還元体(BHMB24C8)を得た。さらに 11-Bromo-1-undecene を用いて Williamson エーテル反応を行い、メタセシス重合を行うことで多数の DB24C8 ユニットが一定の間隔で連結されたクラウンエーテルポリマーPoly(24C8)を得た。

②電気化学的評価

Mg-Bi 鋳造合金電極表面を研磨し、Poly24C8 の Dichloromethane 溶液で塗布、乾燥させ、室温でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行った。三極式セルを用い、試験極に本電極、対極にマグネシウムリボン、参照極に銀棒を用い、電解液は 0.5M $Mg(TFSA)_2$/ G3 を使用した。

3．結果および考察

Fig. 2 に Poly24C8 コート処理前後の Mg-Bi 鋳造合金(Bi:30%)の CV 結果を示す。両電極とも 0V、−3.5V 付近で Mg の溶解-析出反応、その間で Mg-Bi の合金-脱合金に由来する電流応答が観測された。コートをしていない Mg-Bi 鋳造合金(Bi:30%)電極はサイクルの経過とともに電流値が低下していくのに対して、Poly24C8 をコートした電極では 100 サイクル時点でも電流値が低下することなく、増大傾向を示した。これはサイクルの経過とともに生じる電解液の分解物の堆積や酸化被膜を抑制しながら Mg^{2+}イオンが電極-電解質界面をスムーズに移動していることが示唆された。

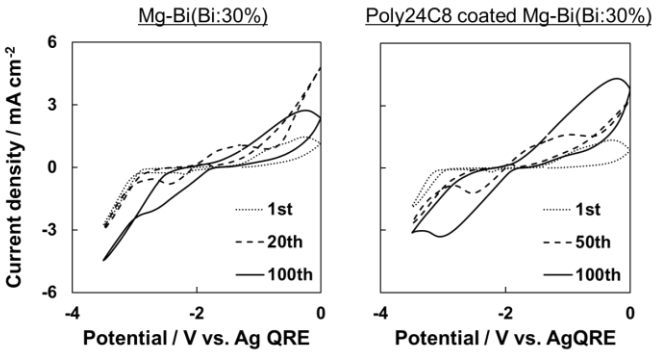


Figure 2 Cyclic voltammograms and Mg-Bi (Bi:30%) electrode in 0.5 M $Mg(TFSA)_2$ / G3.

(1) Masaki Matsui, Hiroko Kuwata, Daisuke Mori, Nobuyuki Imanishi and Minoru Mizuhata, *Front. Chem*. (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1G28

電析マグネシウム金属の配向制御

○丹野 智裕[1]，松井 雅樹[1,2]（神戸大学[1],北海道大学[2]）

Controlled preferred orientation of electrodeposited magnesium metal

Tomohiro Tanno,[1] Masaki Matsui[1,2] (Kobe Univ.[1], Hokkaido Univ.[2])

１．目的

マグネシウム金属負極は $Mg(ClO_4)_2$ や $Mg(PF_6)_2$ などの一般的なマグネシウム塩を用いた電解質溶液からの析出が困難であることから，電解質溶液に着目した研究が盛んに行われている．一方，蓄電池負極としてマグネシウム金属を利用する場合，充放電の電流密度や 1 回の充電で流れる電気量は使用条件によって変化し，一定ではない．本研究では，さまざまな電流密度で電析したマグネシウム金属の選択配向について系統的に調査を行うとともに，マグネシウム金属の結晶成長におよぼす，基板の結晶方位の影響に着目して検討を行ったので，その結果を報告する．

２．実験

電解液は 2 $molL^{-1}$ EtMgCl in THF と Et_2AlCl，THF を 2:1:13 の体積比で混合・撹拌し，Mg^{2+}イオンの濃度で 0.25 $molL^{-1}$ となるように電解液を調製した．電気化学測定は，作用極に Cu 箔，対極にマグネシウム板を用いた 2 極式セルを使用し，サイクリックボルタンメトリーによるコンディショニングの後，電流密度 0.25-50 $mAcm^{-2}$，電析量 1–50 Ccm^{-2} の条件において定電流電析を行なった．電析後の試料は DME で洗浄後，SEM による表面観察および XRD による結晶成長方位の解析を行った．

３．結果および考察

Cu 箔上に析出させたマグネシウムは X 線回折測定の結果から，5 $mAcm^{-2}$ 以上の電流密度では(110)面に，1 $mAcm^{-2}$ 以下の低電流密度では(001)面に選択配向することが確認された．また，SEM 画像からも、1$mAcm^{-2}$ と 5 $mAcm^{-2}$ 以上の電流密度で表面形態に明確な差異が確認された．これは低い電流密度では，表面エネルギーの最も低い(001)面に強く選択配向しながら結晶成長するが，高い電流密度では，結晶成長速度の点で優位な(100)面や(110)面に選択配向するという事を示唆しており，既報の結果と一致するものである[1,2]．

続いて，電析によって選択配向したマグネシウム基板上に，電流密度を変えてさらに電析を行なった際の，結晶成長方位について調査を行った．強く(110)配向したマグネシウム基板上に，さらにマグネシウム電析を行った場合，低電流密度でも基板の形状と(110)配向が維持された．これは，マグネシウムの結晶成長方位が基板の結晶方位に影響を受け，エピタキシャル成長することを示唆するものである．一方，(001)配向したマグネシウム基板上に析出させた場合，2 $mAcm^{-2}$ 以下の低い電流密度では(001)配向が維持されるものの，高電流密度では，(110)面に配向したマグネシウムが得られた．以上の結果から，(110)配向したマグネシウム金属を基板として使用することによって，溶解・析出反応の電流密度に関係なく，マグネシウム金属負極の選択配向を制御できることが示唆された．

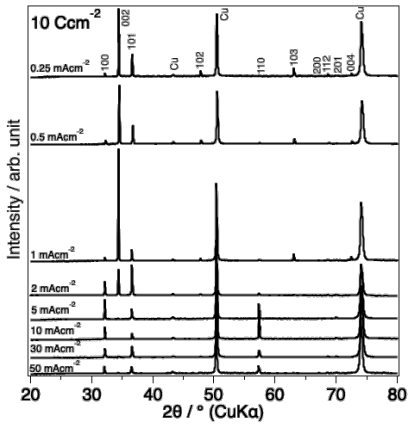


Fig. 1 XRD patterns of electrodeposited magnesium on Cu foil at each current density. Passed charge was 10 Ccm^{-2}

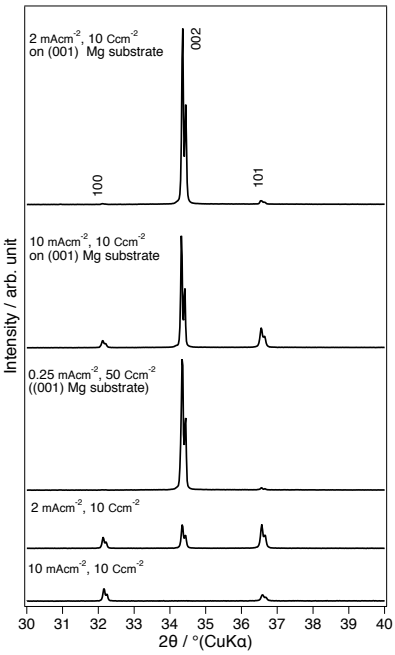


Fig. 2 XRD patterns of electrodeposited magnesium deposited on Mg (001) plane

(1) Matsui, M. *J. Power Sources* 2011, 196, 7048−7055.
(2) C. Ling, D. Banerjee, M. Matsui, *Electrochim. Acta* 2012, 76, 270–274.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション11(一般講演)

座長:岡田 昌樹(京都大学)

2022年3月16日(水) 09:00 ～ 09:30 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2G01(一般講演)] 柔粘性イオン結晶電解質を用いたフッ化物シャトル電池用正極材料の充放電挙動

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

09:00 ～ 09:15

[2G02(一般講演)] モリブデン系シアノ架橋金属錯体における電気化学的フッ化物イオンインターカレーション反応

○斉藤 誠[1]、西村 崇[1] （1. 地方独立行政法人大阪産業技術研究所）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

2G01

柔粘性イオン結晶電解質を用いたフッ化物シャトル電池用正極材料の充放電挙動

○山本貴之，松本一彦，萩原理加，野平俊之（京都大学）

Charge–discharge behavior of positive electrodes for fluoride-shuttle batteries using ionic plastic crystal electrolytes

Takayuki Yamamoto, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

１．目的

次世代型蓄電池の一つとして、高い理論エネルギー密度を有するフッ化物シャトル電池(Fluoride shuttle battery, FSB)が近年注目を集めている[1–3]。これまでに無機固体電解質や有機溶媒系電解質を用いた FSB に関して多くの報告が行われてきたものの、室温付近で活物質の持つ性能を十分に引き出すためには、さらなる電解質の開発が必要と考えられる。このような背景から、我々は室温付近で高イオン伝導率を示す FSB 用電解質として、$[(FH)_nF]^-$アニオンを有するフルオロハイドロジェネートイオン液体(Fluorohydrogenate ionic liquid, FHIL)に着目し[4–6]、これまでに Cu や Ag などの正極材料の検討を行い、特に Ag 正極が優れた充放電特性を示すことを見出してきた[7–9]。一方、近年電池の安全性向上を図るために全固体電池に関する研究が盛んに行われている。しかし、無機固体電解質は、室温付近で十分なイオン伝導性を示す材料が限られており、電解質特性の優れた固体電解質の開発が求められている。本研究では、有機固体電解質の一種である柔粘性イオン結晶(Ionic plastic crystal, IPC)に着目した[10]。今回は、$[(FH)_nF]^-$アニオンから構成される IPC である$[C_1C_1pyrr][(FH)_{1.9}F]$ (C_1C_1pyrr = dimethylpyrrolidinium)を電解質に用い、FSB 用正極材料の充放電特性を調べた。

２．実験

電気化学測定は、三電極式セルを用い、不活性雰囲気下で行った。電解質には、$[C_1C_1im][(FH)_{1.9}F]$柔粘性イオン結晶を用いた。作用極には、活物質(Ag)、導電助剤(AB)、結着剤(PTFE)を所定の割合で混練した合剤電極を用いた。また、作用極の作製時には、適宜電解質を加えて混錬を行った。参照極および対極には、CuF_2–Cu 混合電極および AgF–Ag 混合電極をそれぞれ用いた。

３．結果および考察

Fig. 1 に、柔粘性イオン結晶 $[C_1C_1im][(FH)_{1.9}F]$を電解質として用いて得られた、298 K における Ag 電極の充放電曲線を示す。なお、この Ag 電極は、活物質として粒径 150 nm の Ag 粉末を用い、重量比 Ag:AB:PTFE:IPC = 50:15:10:25 になるように作製した。0.1C レート(= 24.8 mA $(g\text{-}Ag)^{-1}$)における初回サイクルの充電および放電容量は、234 および 208 mAh $(g\text{-}Ag)^{-1}$ であり、2 および 3 サイクル目においても理論容量(248 mAh $(g\text{-}Ag)^{-1}$)の 80%以上に相当する約 210 mAh $(g\text{-}Ag)^{-1}$ の容量を維持した。また、初回充電時のみ分極がやや大きいものの、初回放電以降はほとんど曲線が重なっており、良好な充放電挙動を示した。これまでの FHIL 中における Ag 正極挙動の検討[9]と同様、充電・放電ともに二段のプラトー領域が存在し、$Ag \rightleftharpoons Ag_2F$ および $Ag_2F \rightleftharpoons AgF$ の二段階反応が起こっていると考えられる。以上のように、今回用いた柔粘性イオン結晶は、室温付近で FSB 用固体電解質として良好に機能することが分かった。

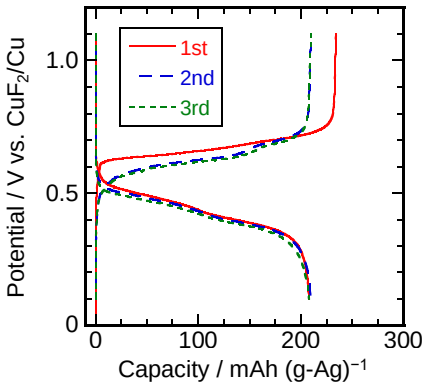


Fig. 1 Charge–discharge curves of a silver electrode in $[C_1C_1im][(FH)_{1.9}F]$ IPC at 298 K. Charge–discharge rate: 0.1C (= 24.8 mA $(g\text{-}Ag)^{-1}$).

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(JPNP16001、JPNP21006)によって得られたものである。

参考文献

[1] M. A. Reddy *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 17059.
[2] F. Gschwind *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **182** (2016) 76.
[3] M. A. Nowroozi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **9** (2021) 5980.
[4] R. Hagiwara *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **99** (1999) 1.
[5] R. Hagiwara *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) D1.
[6] K. Matsumoto *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) E41.
[7] T. Yamamoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 6153.
[8] T. Yamamoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 040530.
[9] 山本，松本，萩原，野平，電気化学会第 88 回大会 (2021) 3H21.
[10] R. Taniki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 1522.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G02

モリブデン系シアノ架橋金属錯体における
電気化学的フッ化物イオンインターカレーション反応

○斉藤　誠，西村　崇（大阪技術研）

Electrochemical Fluoride Ion Intercalation Reactions in Molybdenum-Based Cyano-Bridged Metal Complexes
Makoto Saito and Takashi Nishimura (ORIST)

１．目的

シアノ配位モリブデン錯イオンは対 SHE で+0.725 V（$[Mo^{V}(CN)_8]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [Mo^{IV}(CN)_8]^{4-}$）と比較的貴な酸化還元電位を示す[1]。例えば、$[Mn(H_2O)][Mn(HCOO)_{2/3}(H_2O)_{2/3}]_{3/4}[Mo^{V}(CN)_8]\cdot H_2O$ 錯体は可逆的にリチウムイオンやナトリウムイオンを吸蔵放出し、その酸化還元電位は 3.4-3.5 V（vs. Li）と報告されている[2]。一方、この錯体を正極材料として用いた場合、初回の電気化学反応は放電反応、すなわち、アルカリカチオンの吸蔵を伴う還元反応となり、電池材料としては扱いにくい。本研究では、モリブデン系シアノ架橋金属錯体の二次電池材料への応用を目指し、初回の電気化学反応が充電反応となる反応系として、アニオンのインターカレーション反応を伴う酸化反応について検討したので報告する。

２．実験

既報[3]に従い合成した $K_4Mo(CN)_8\cdot 2H_2O$ の 20 mmol·dm^{-3} 水溶液を $ZnSO_4$ の 200 mmol·dm^{-3}m 水溶液に滴下し、生じた黄白色沈殿を超純水・メタノールで洗浄後、真空乾燥して $Zn_2Mo(CN)_8$ 錯体を得た。$Zn_2Mo(CN)_8$、アセチレンブラック、ポリフッ化ビニリデンを質量比 4:5:1 で N-methyl-2-pyrrolidone 溶媒中で分散させたスラリーを、カーボンペーパー（東レ TGP-H-090）に塗布し、110 °C で真空乾燥して試験電極とした。電気化学測定は KF 水溶液を電解液とし、対極に白金線、参照極に Pb/PbF_2 を用いた三極式セルにて行った。

３．結果および考察

Fig.1 に $Zn_2Mo(CN)_8$ の酸化還元挙動を示す。開回路電位からアノード側に掃引したところ、1.4 V (vs. $Pb|PbF_2$)に酸化ピークが観察されるとともに、対応する還元ピークが 1.28 V (vs. $Pb|PbF_2$)に観察された。比較として K_2SO_4 水溶液中および KCl 水溶液中で同様のサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、可逆な酸化還元対は確認されなかったことから、酸化還元の電荷補償はフッ化物イオンのインターカレーションによるものと推察される。

Fig.2 に $Zn_2Mo(CN)_8$ の初回充放電曲線を示す。放電中間電圧は約 1.3 V (vs. $Pb|PbF_2$)とサイクリックボルタモグラムで見られた還元ピークと同様の結果であった。重量当たりの放電容量は 56 mAh·g^{-1} であり、$Zn_2Mo(CN)_8$ の 1 電子酸化還元反応の理論容量 57 mAh·g^{-1} に近い値を示した。

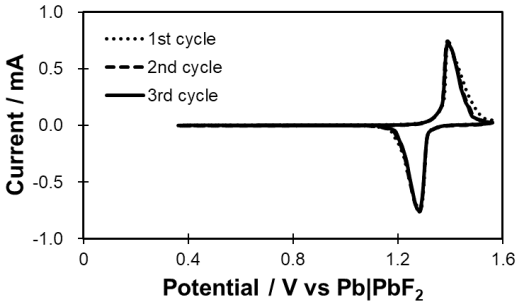


Fig. 1. Cyclic voltammogram of $Zn_2Mo(CN)_8$. Scan rate was 1 mV·sec^{-1}.

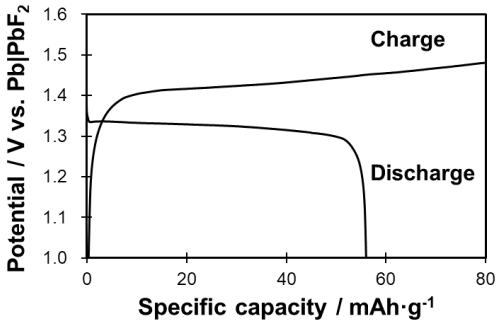


Fig. 2. Charge and discharge curves of $Zn_2Mo(CN)_8$. Current density was 10 mA·g^{-1}.

謝辞　本研究は JSPS 科研費 JP21K05251 の助成を受けた。

参考文献

(1) I. M. Kolthoff and Wm. J. Tomsicek, *J. Phys. Chem.*, **40**, 247 (1936).
(2) M. Okubo, K. Kagesawa, Y. Mizuno, D. Asakura, E. Hosono, T. Kudo, H. Zhou, K. Fujii, H. Uekusa, S. Nishimura, A. Yamada, A. Okazawa, and N. Kojima, *Inorg. Chem.*, **52**, 3772 (2013).
(3) J. G. Leipoldt, L. D. C. Bok, and P. J. Cilliers, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **409**, 343 (1974).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12(一般講演)

座長:斉藤 誠(地方独立行政法人大阪産業技術研究所)

2022年3月16日(水) 09:30 ～ 10:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2G03(一般講演)] フッ化物シャトル二次電池用炭素正極の電気化学挙動

○稲生 朱音[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[2G04(一般講演)] Li-フッ化黒鉛電池の二次電池化に関する研究

○伊藤 優汰[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、山崎 穣輝[2]、山田 貴哉[2]、平賀 健太郎[2]、安部 武志[1] （1. 京大院工、2. ダイキン工業株式会社）

09:45 ～ 10:00

[2G05(一般講演)] 種々の水系電解質におけるマンガン系酸化物正極の充放電挙動

○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、2. ENEOS）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2G03

フッ化物シャトル二次電池用炭素正極の電気化学挙動

○稲生朱音，稲本純一，松尾吉晃（兵庫県大院工）

Electrochemical Behaviors of Carbon-based Positive Electrodes for Fluoride Shuttle Batteries

Akane Inoo, Junichi Inamoto, and Yoshiaki Matsuo (Univ. Hyogo)

１．目的

フッ化物シャトル電池（FSB）は多電子系正負極の組み合わせにより高い理論容量が期待できることから、ポストリチウムイオン電池として注目されている。FSB の正極には Cu などの金属電極が多く検討されているが、充放電に伴う形状変化が大きいことが懸念される。そこで、形状変化が小さいと考えられる炭素材料への F^-の挿入脱離反応を正極反応として応用することを試みた。フッ素-黒鉛層間化合物（C_xF）は化学的に様々な組成のものが合成されており、F^-の最大挿入量は x = 1.2[1]である。この場合の理論容量は 802 mAh g^{-1} と、CuF_2 の 528 mAh g^{-1} や BiF_3 の 302 mAh g^{-1} に比べて高い。我々のグループはこれまで、固体電解質系において、黒鉛粉末を無水フッ酸中でフッ素ガスと反応させることにより合成した $C_{2.8}F$ を正極活物質とし、CuF_2 を添加することで、$C_{2.8}F$ からの脱フッ化／フッ化反応が可逆的に進行することを明らかにしている[2]。しかしながら、C_xF の化学的合成には長い合成時間や高コストなどの問題があるため、炭素を出発活物質とすることを考えた。本報告では、活物質に酸化黒鉛を熱還元することで得られるグラフェンライクグラファイト（GLG）を検討し、炭素／フッ化物イオン伝導体界面における電気化学的挙動について調べた。

２．実験

活物質には酸化黒鉛を 300°C で熱還元した GLG300 を用いた。作用極は、活物質、固体電解質 $Ba_{0.03}La_{0.97}F_{2.97}$（BLF）、添加剤として LiF を重量比 8:30:1 の割合で乳鉢混合することで作製した。対極には Pb 板を用い、合剤層、BLF、$PbSnF_4$（PSF）、Pb 板の順に積層してペレットを作製した。OCV から 2.0 V まで走査速度 1 mV min^{-1} で電位掃引し、10 時間保持することで充電した後、電流値を充電側 50 μA、放電側 25 μA として 0 – 2.4 V の範囲で、充放電を行った。測定温度は 75°C とした。測定後の電極に対し、X 線回折（XRD）測定を行った。

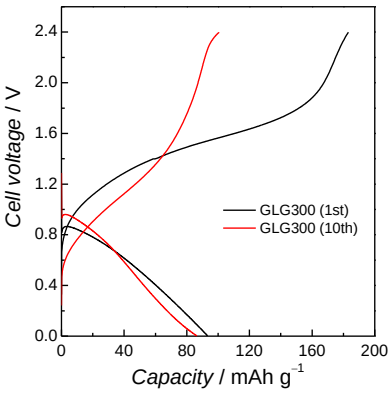


Fig. 1. Charge and discharge curves of a GLG300 composite electrode.

３．結果および考察

Fig. 1 に GLG300 の充放電曲線を示す。充電開始電位は、初回ではおよそ 0.68 V 付近であったが、10 サイクル目にはおよそ 0. 45 V まで低下した。これは GLG への挿入脱離反応に見られる特徴である[3]。初回放電容量は 93 mAh g^{-1} と CuF_2 の理論容量よりも小さいが、放電電位は CuF_2/Cu のものよりも高くなった。10 サイクル目にはクーロン効率、容量維持率はともに 86%となった。Fig. 2 に GLG300 の 2.0 V における定電位保持前後の XRD パターンを示す。21.2 °に現れる GLG300 の 002 回折ピークは、定電位保持後、完全には消滅しなかったが、強度が低下し、F^-挿入が示唆された。挿入に伴う新たなピークが観測されなかったのは、一部の F^-が面内炭素と直接結合することでグラフェン層の平面性が低下し、周期性が低下したためであると考えられる。以上の結果より GLG の正極材料への応用の可能性が示唆された。

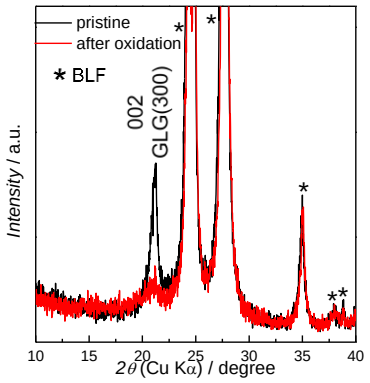


Fig. 2. XRD patterns of GLG300 composite electrodes.

謝辞

本研究は、NEDO の RISING2（JPNP16001）の支援を受けて行われた成果であり、各関係者に深く感謝申し上げます。

参考文献

(1) T. Nakajima *et al.*, *Electrochim. Acta*, **45**, 1655 (2000).
(2) Y. Matsuo *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **110**, 106626 (2020).
(3) J. Inamoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010528 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G04

Li-フッ化黒鉛電池の二次電池化に関する研究

○伊藤優汰[1]，李 昌熹[1]，宮原 雄人[1]，宮崎 晃平[1]、山崎 穣輝[2]、山田 貴哉[2]、平賀 健太郎[2]、安部 武志[1]
(1. 京大院工、2. ダイキン工業株式会社)

Research on applying Li-graphite fluoride batteries to secondary batteries
Yuta Ito,[1] Changhee Lee,[1] Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1], Shigeaki Yamazaki[2], Takaya Yamada[2], Kentaro Hiraga[2], Takeshi Abe[1] (1. Kyoto Univ., 2. Daikin Industries, Ltd)

1．目的

Li-フッ化黒鉛電池は BR 型リチウム一次電池として実用化されており、使用温度範囲が広く、安全性に優れ、自己放電が少ないという特徴を持つ。放電時に負極側で Li の溶解、正極側ではフッ化黒鉛への溶媒和 Li^+の挿入による層間化合物の形成、および非晶質な炭素と LiF への化学的な分解が起こる[1]。放電後の Li-フッ化黒鉛電池の充電と再放電が可逆的に生じれば、高いエネルギー密度の二次電池としての利用が望める。本研究では電解質溶媒に耐酸化性に優れたプロピレンカーボネート（PC）とエチルメチルカーボネート（EMC）の混合溶媒を用い、フッ素が粒子の表面に偏って分布した $CF_{0.45}$ 組成のフッ化黒鉛を用いて Li-フッ化黒鉛電池を構築した。本報告では充電、再放電の電気化学測定結果と電極の構造解析や X 線光電子分光法（XPS）よって反応の解析を行った結果を報告する。

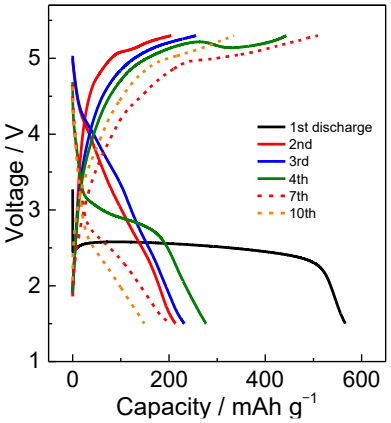


Fig. 1. Charge and discharge profile of Li-$CF_{0.45}$ batteries in 1.0 mol dm^{-3} $LiBF_4$ / PC+EMC (50 : 50 vol%).

2．実験

電気化学測定にはコイン型 2 極式セルを利用した。負極に Li 金属、正極に $CF_{0.45}$ 合剤電極、電解質に 1.0 mol dm^{-3} $LiBF_4$ / PC+EMC (50 : 50 vol%)を用いた。フッ化黒鉛合剤電極は $CF_{0.45}$(ダイキン製)、アセチレンブラック(デンカ製)、ポリフッ化ビニリデン（PVdF, クレハ製）と分散剤(御国色素製)を 80 : 10 : 9.65 : 0.35 の重量比で NMP に分散、Al 箔に塗布、80ºC で 1 晩乾燥して作製した。充放電測定は放電時の下限電圧を 1.5 V、充電時の上限電圧を 5.3 V に設定し、50 mAg^{-1} の電流密度で 10 サイクル行った。初回放電後、充電後、2 回目の放電後の電極をグローブボックス中で EMC で洗浄して電解質を取り除き、X 線回折（XRD）、XPS、Raman 分光測定を行った。

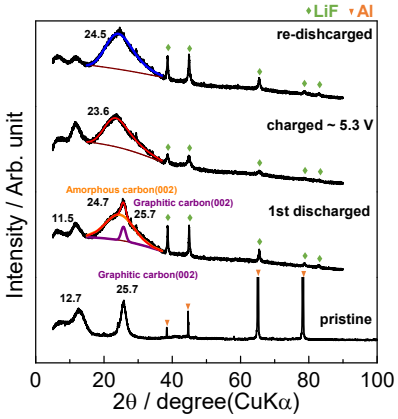


Fig. 2. *Ex situ* XRD patterns of $CF_{0.45}$ electrodes measured (1) as pristine, (2) after 1st discharge, (3) after charge and (4) after re-discharge.

3．結果および考察

Fig. 1 の充放電測定の結果から、初回放電で 577 mAh g^{-1} の放電容量を得た。$CF_{0.45}$ の理論容量は 587 mAh g^{-1} であり、Li-フッ化黒鉛電池一次電池の放電反応が完全に進行した。その後充電を行うと 5.0 V 以上でプラトーが出現し、約 220 mAh g^{-1} の容量を確認した。その後、再放電では緩やかに電圧が低下し、約 220 mAh g^{-1} の容量を得た。サイクルを重ねると 7 サイクル目まで充電容量が増加し、その後は減少した。放電容量は 4 サイクル目以降減少し、放電プラトー電圧の降下を確認したが 10 サイクルでも 150 mAh g^{-1} の容量を示した。Fig. 2 にフッ化黒鉛電極の XRD パターンを示す。フッ化黒鉛は全体組成が $CF_{0.45}$ であるが、表面のフッ素濃度が高く、pristine の電極からは $CF_{0.5}$ と CF の中間の c 軸長を示す回折線を 12.7º に、フッ化黒鉛内部に残存するフッ素化されてない黒鉛ライクカーボンの 002 回折線を 25.7ºに確認した。放電を行うと 24.7º に非晶質炭素、38.6º, 44.9º, 65.5º, 78.6º と 83.0º に LiF のピークを確認した。充電後には非晶質炭素の c 軸長が拡大し（24.7º から 23.6º にシフト）、黒鉛ライクカーボンのピークは消失した。また、LiF のピーク強度が減少した。再放電後には LiF のピーク強度が再び増加し、非晶質炭素の c 軸の収縮も確認した。このことから、充電時に LiF が解離し F^-が非晶質炭素または黒鉛ライクカーボンに吸蔵または挿入され、再放電時に F^-が脱離して LiF が再び生成したと考えられる。XPS 測定の結果と Raman 分光測定の結果からも F^-の挿入脱離反応が進行したことが示唆された。

[1]H. Touhara, H. Fujimoto, and N. Watanabe, *Solid State Ionics*, **14**, 163, (1984)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G05

種々の水系電解質におけるマンガン系酸化物正極の充放電挙動

○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、2. ENEOS 株式会社）

Charge-Discharge Behaviors of Manganese Oxide Cathode in Various Aqueous Electrolytes
Akari Iwasaki,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Changhee Lee,[1] Takeshi Abe,[1] Tomomi Nagatsuka,[2] Hirofumi Takami,[2] and Yasushi Sato[2] (Kyoto Univ.,[1] ENEOS Corporation[2])

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] 水系亜鉛二次電池は弱酸性電解液において精力的に研究されている[2]一方，亜鉛負極においては強塩基性がより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，電解二酸化マンガン（EMD）と Cu^{2+}や Bi_2O_3 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.[3] 本研究では，α-MnO_2 に Cu^{2+}や Bi_2O_3 を複合化させたときの充放電挙動を評価することを第一の目的とした．また，弱酸性電解液で良好な充放電特性を示すことが明らかとなっているカチオン欠損型 $ZnMn_2O_4$ について[4]，電解液の pH が充放電挙動に与える影響を評価することを第二の目的とした．

２．実験

α-MnO_2 への Cu^{2+}および Bi_2O_3 の複合化は既報[3]を参考にした．Cu^{2+}処理を行った α-MnO_2（以下，Cu-α-MnO_2），Bi_2O_3，アセチレンブラック（AB）およびポリフッ化ビニリデン（PVdF）からなる合剤電極は，Cu-α-MnO_2 : Bi_2O_3 : AB : PVdF = 54 : 6 : 30 : 10 wt%となるようにニッケル多孔体へ含浸および圧延したものを用いた．電気化学測定には三電極式セルを使用し，参照極および対極には亜鉛金属，電解液には ZnO を飽和させた 4.0 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 61.6 mA g^{-1}，電位範囲は 0.8–1.8 V に設定した．

カチオン欠損型 $ZnMn_2O_4$ についても既報[4]を参考に，Vulcan XC-72 との複合化粉末（以下、ZMO/C）を合成した．得られた粉末を用い，Cu-EMD と同様の方法で合剤電極を作製し，種々の pH を有する亜鉛イオン含有電解液を用いて三電極式セルを構築した．

３．結果および考察

Fig. 1 に α-MnO_2 および α-MnO_2 に Cu^{2+} と Bi_2O_3 と複合化させたときの充放電測定結果を示す．Cu^{2+}と Bi_2O_3 を複合化させることで，初回放電容量が大幅に増加することが明らかとなった．この値（約 350 mAh g^{-1}）は 1 電子反応の理論容量（308 mAh g^{-1}）を超えており，一部 2 電子反応が進行していることが示唆された．α-MnO_2 の充放電機構および種々の電解液 pH における ZMO/C の充放電挙動詳細については当日報告する予定である．

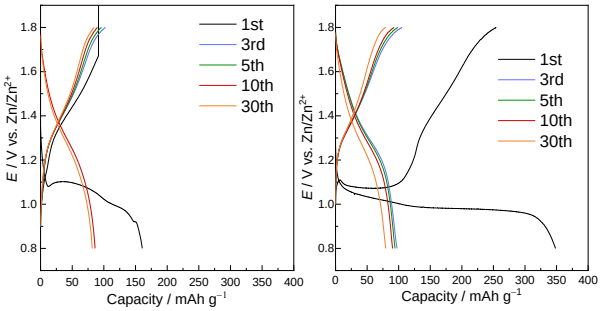


Fig. 1 Charge-discharge curves of (a) α-MnO_2 and (b) Cu-α-MnO_2+ Bi_2O_3 composite electrode in ZnO-saturated 4.0 mol dm^{-3} KOH solution.

(1) B. Dunn *et al.*, *Science*, **334**, 924 (2011).
(2) C. Xu *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 933 (2012).
(3) G. Gautam *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 14424 (2017).
(4) N. Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 12984 (2016)..

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13(一般講演/学生講演)

座長:山本 貴之(京都大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:00 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[2G06(一般講演)] 水系亜鉛負極電池用 Mn酸化物の探索

○岡田 昌樹[1]、新倉 順二[1]、森田 昌行[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[2G07(学生講演)] 亜鉛電解液におけるフッ化黒鉛電極の電気化学特性

○松尾 有輝也[1]、李 昌熹[1]、横山 悠子[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2G06

水系亜鉛負極電池用 Mn 酸化物の探索

○岡田昌樹[1]，新倉順二[1]，森田昌行[1]，小久見善八[1]，安部武志[1]（京都大[1]）

Search of Manganese Oxides for Aqueous Zinc Anode Batteries
Masaki Okada,[1] Junji Niikura,[1] Masayuki Morita[1] Zenpachi Ogumi,[1] Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.[1])

1．目的

低コストで高いエネルギー密度を有する亜鉛を負極に使用する水系亜鉛負極電池が実用化できれば、安全性が重視される車載用バッテリーに好適と考えられる。

亜鉛負極電池の正極材料候補の Mn 酸化物は、水系電解液中で Mn^{4+}－Mn^{2+} の 2 電子酸化還元反応の利用が可能であり、亜鉛負極と組み合わせることで高エネルギー密度電池が構成可能になる。各種 Mn 酸化物の中で二酸化マンガンは、MnO_6 八面体をひとつの単位として、陵あるいは頂点を互いに共有して様々な様式で連結した同一組成の多形（結晶構造）が存在する。代表的な二酸化マンガンを表 1 に示した。

本発表では、各種二酸化マンガンの水系亜鉛負極電池用正極としての性能を評価した結果を報告する。

Table 1 Typical Manganese Dioxide

構造	名称	結晶系	備考
トンネル構造	Pyrolusite	正方晶	[1×1] トンネル構造 β-MnO_2
	Ramsdellite	斜方晶	[1×2] トンネル構造
	Hollandite	単斜晶	[2×2] トンネル構造 α-MnO_2（バリウム含有）
	γ-MnO_2	斜方晶	[1×2(1)] トンネル構造（EMD；電解二酸化マンガン）
層構造	Birnessite	六方晶	Mn_7O_{13}・$5H_2O$
スピネル構造	λ-MnO_2	立方晶	MnO_2

2．実験

使用した二酸化マンガンの物性は、XRD、SEM、粒度分布、BET 比表面積、TG-DTA 測定で評価した。正極性能は、二酸化マンガン：アセチレンブラック：PTFE を重量比 70：25：5 の割合で調製したシートを正極に、参照電極に Zn 金属を使用して、電解液には ZnO を飽和溶解した 8 mol/L 水酸化カリウム水溶液、または 2 mol/L 硫酸亜鉛－0.2 mol/L 硫酸マンガン水溶液を用いて、定電流で充放電することで行った。

3．結果

水系蓄電池の正極活物質としては、一次電池の場合と同様に Mn 酸化物の結晶構造内に含まれる水の影響を受けることが想定され、構造中に水を取り込むことが可能なトンネル構造や層状構造の二酸化マンガンが好適と考えられる。一例として図 1 に、構造中に含まれる水分量が異なる市販の γ-MnO_2（EMD）のアルカリ電解液中における放電曲線を示した。

水分量が多い EMD（Sample A）は、水分量が少ない EMD（Sample B）に比べて初期電位が高く、低過電圧で高容量を発現することがわかる。発表では、各種二酸化マンガンの諸物性と充放電サイクル性能の関係を整理して議論する。

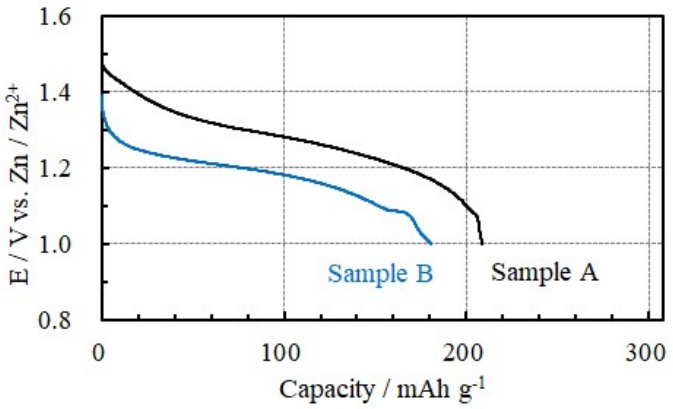


Fig.1 Discharge profiles of two electrolytic manganese dioxides with different water content.（cut-off 1.0V, 0.5 mA cm^{-2}）

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発(RISING3)」（JPNP21006）において実施したものです。関係各位に謝意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G07

亜鉛電解液におけるフッ化黒鉛電極の電気化学特性

○松尾 有輝也，李 昌熹，宮原 雄人，宮崎 晃平，安部 武志（京大院工）

Electrochemical properties of graphite fluoride electrodes in zinc electrolyte

Yukiya Matsuo, Changhee Lee, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

フッ化黒鉛はリチウム一次電池の正極活物質として実用化されており，高いエネルギー密度や長期保存性を有する．近年，フッ化黒鉛正極とナトリウム金属負極を用いた場合，放電反応に続いて，充電反応が進行することを示唆する報告がなされている．[1] また，カリウムイオンやマグネシウムイオンを電荷担体に用いた研究も報告され，フッ化黒鉛を正極活物質に用いた新規電池のさらなる開発が期待される．[2,3] 本研究では，資源として豊富に存在する亜鉛を負極に用いた新規電池の構築を目指して，亜鉛電解液中におけるフッ化黒鉛正極の電気化学的挙動の解析を行った．

２．実験

活物質としてフッ化黒鉛 $CF_{0.61}$（ダイキン工業）を用いた．フッ化黒鉛，アセチレンブラック，ポリフッ化ビニリデンを重量比 8:1:1 で含む合剤電極を作製し，作用極として用いた．さらに，対極として亜鉛箔，参照極として亜鉛線を用いて三極式セルを構築し，電気化学測定を行った．以降，電位は Zn^{2+}/Zn 基準で表記する．電解液には亜鉛ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$Zn(TFSI)_2$）を 1 mol dm^{-3} でジメチルスルホキシド（DMSO）に溶解させたものを用いた．電気化学測定として電流値 0.1 C (69.3 mA g^{-1})，放電と充電におけるカットオフ電位をそれぞれ 0.0 および 2.5 V，充電側の制御時間を最大 12 時間とし充放電測定を行った．また，放電前後の $CF_{0.61}$ 合剤電極について，X 線回折測定と X 線光電子分光測定を行い、$CF_{0.61}$ や放電生成物につ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

右図に充放電測定の結果を示す．1 サイクル目の放電曲線では 0.25 V 付近にプラトーが見られ，初回放電容量は理論容量の約 90%である 613 mAh g^{-1} となった．また，充電時には 2.0 V 付近にプラトーが確認され，2 サイクル目の放電容量は 255 mAh g^{-1} となった．この結果から、2.0 V 付近で充電反応が進行したことが示唆された．X 線回折測定の結果，放電前に観察された $CF_{0.61}$ の層間に由来する 002 回折線のピークの減衰が確認され，放電に伴うフッ化黒鉛のアモルファス化が示唆された．また，X 線光電子分光測定の結果からは，フッ化黒鉛における C-F 結合の減少，および ZnF_2 と考えられるフッ素化合物の析出が確認された．しかし，微量ではあるが Na 1s スペクトルにおいて NaF に由来すると考えられるピークが確認されたことから，有機電解液の乾燥に用いたモレキュラーシーブから溶出したナトリウムイオンの影響が考えられる．当日の発表では，$CF_{0.61}$ の充放電挙動に与える溶存イオン種の影響についてより詳細に議論する予定である．

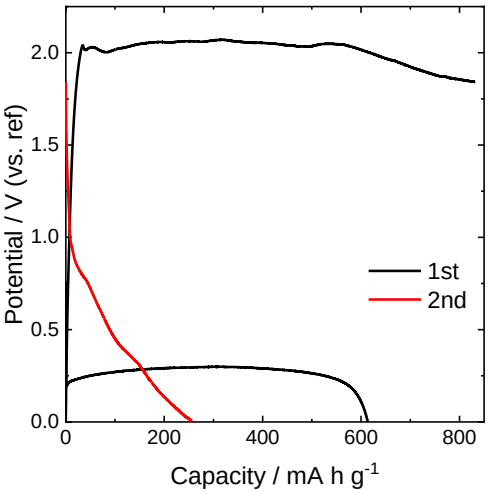


Fig. discharge–charge curves of $CF_{0.61}$ composite electrode in 1 mol dm^{-3} $Zn(TFSI)_2$/DMSO at a current density of 69.3 mA g^{-1} (0.1 C).

参考文献

(1) W. Liu, H. Li, J. Xie, and Z. Fu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2209‑2212 (2014).
(2) C. Jiang, B. Wang, Z. Wu, J. Qiu, Z. Ding, J. Zou, S. Chen, P. Gao, X. Niu, L. Wang, and H. Li, *Nano Energy*, **70**, 104552 (2020).
(3) X. Miao, J. Yang, W. Pan, H. Yuan, Y. Nuli, and S. Hirano, *Electrochim. Acta*, **210**, 704-711 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

【電池の新しい展開】

セッション14(一般講演)

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)

2022年3月17日(木) 08:45 ～ 09:30 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3G01(一般講演)] Al金属負極アニオン二次電池の高容量・高電圧駆動を可能とする硫黄コンポジット正極の開発

○津田 哲哉[1]、辻 優人[1]、佐々木 淳也[1]、上村 祐也[1]、妹尾 博[2]、小島 敏勝[2]、内田 悟史[2]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. 産業技術総合研究所）

08:45 ～ 09:00

[3G02(一般講演)] Al金属負極アニオン二次電池の硫黄-炭素複合正極における硫黄の高電位反応

○妹尾 博[1]、山下 直人[1]、内田 悟史[1]、小島 敏勝[1]、津田 哲哉[2]、辻 優人[2]、桑畑 進[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学大学院）

09:00 ～ 09:15

[3G03(一般講演)] スルホニルイミド型シングルイオン伝導性ポリマーの合成とその電気化学特性

○諏訪 康貴[1]、中島 秀人[1]、窪田 博之[2]、山田 泉[3]、島野 哲[3]、久世 智[3]、乾 直樹[3]、安部 武志[3]、大内 誠[2] （1. 住友化学株式会社、2. 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻、3. 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

3G01

Al 金属負極アニオン二次電池の高容量・高電圧駆動を可能とする硫黄コンポジット正極の開発

○津田哲哉[1]，辻　優人[1]，佐々木淳也[1]，上村祐也[1]，妹尾　博[2]，小島敏勝[2]，内田悟史[2]，桑畑　進[1]
（阪大院工[1]，産総研関西[2]）

Development of Sulfur Composite Cathodes for High-Capacity and High-Voltage Al Metal Anode Anion-Battery
Tetsuya Tsuda,[1] Yuto Tsuji,[1] Junya Sasaki,[1] Yuya Uemura,[1] Hiroshi Senoh,[2] Toshikatsu Kojima,[2] Satoshi Uchida,[2] and Susumu Kuwabata[2] (Osaka Univ.,[1] AIST[2])

1．目的

二次電池に対するニーズは多様化しており、次世代を担う超高性能二次電池だけでなく、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ついても研究開発が活発化している。我々はアルミニウム（Al）の優れた資源性と高い理論容量に着目し、Al 金属負極を用いたアニオン二次電池の開発に取り組んでいる[1,2]。本研究では、我々のこれまでに蓄積してきた知見を利用することで、Al 金属負極アニオン二次電池の高容量化・高電圧化が見込める電極反応（S(IV)/S）を利用可能にする硫黄コンポジット正極を作製し、その評価を行った。

2．実験

正極活物質として、硫黄、または、硫黄とポリマー（ポリエチレングリコール（PEG）もしくはポリアクリロニトリル（PAN））を焼成して得られる SPEG および SPAN を用いた。硫黄合材正極は、正極活物質（硫黄、SPEG、SPAN）、導電助剤（カーボンナノチューブ）、バインダー（PTFE）を 50 : 45 : 5 wt%の割合で混合・混錬し、シート状にしたものをモリブデン板に圧着することで作製した。負極にはアルミニウム板を使用した。電気化学実験は 2 極式または 3 極式のセルを用い、120 ℃の条件で行った。電解液として、$AlCl_3$、NaCl、KCl を 61.0 : 26.0 : 13.0 のモル比になるように混合して調製した無機イオン液体（共晶点: 93℃）を使用した。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

硫黄、SPEG、SPAN を用いて作製した 3 種類の合材正極の電極挙動をサイクリックボルタンメトリーにより調査したところ、いずれの電極でも 1.10 V および 1.90 V 付近の電位域に酸化還元対が現れた。これらは、硫黄の関連する電極反応に帰属でき、それぞれ(1)式および(2)式のように書くことができる[2,3]。

$$3S + 8[Al_2Cl_7]^- + 6e^- \rightleftharpoons Al_2S_3 + 14[AlCl_4]^- \quad (1)$$

$$[SCl_3]^+ + 3[Al_2Cl_7]^- + 4e^- \rightleftharpoons S + 6[AlCl_4]^- \quad (2)$$

硫黄正極の反応には、硫黄の還元反応を利用するのが一般的であるが、$AlCl_3$ 系イオン液体・溶融塩中では硫黄の酸化種（S(IV)）が安定に存在する。これが電池反応に利用できれば、硫黄正極の高容量・高電圧化が可能となる。それを実証するため、本研究で作製した合材正極の充放電測定を行ったところ、上述した電位付近に 2 つの電圧プラトーが現れ、そのときの放電容量は(1)式の反応だけを利用した電池系よりも大きな値を示した。例えば、SPAN 合材正極を用いた場合の初回サイクル放電容量は 4600 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$ にも達し、50 サイクル後においても 2600 mAh $(g\text{-}S)^{-1}$ を超える値となることが分かった（Fig. 1）。

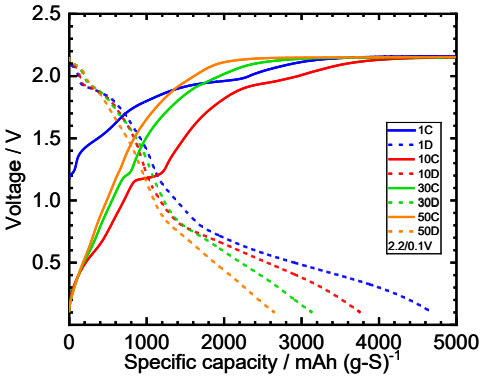


Fig. 1 Charge-discharge curves recorded at a SPAN composite electrode (SPAN : CNT : PTFE = 50 : 45 : 5 (wt %)) in a 61.0-26.0-13.0 mol% $AlCl_3$–NaCl–KCl at 393 K. The current density was 5000 mA $(g\text{-}S)^{-1}$.

(1) C.-Y. Chen, T. Tsuda, S. Kuwabata, and C. L. Hussey, *Chem. Commun.*, **54**, 4164 (2018).
(2) T. Tsuda, J. Sasaki, Y. Uemura, T. Kojima, H. Senoh, and S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, in press (2021).
(3) R. Marassi, G. Mamantov, M. Matsunaga, S. E. Springer, and J. P. Wiaux, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 231 (1979).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G02

Al 金属負極アニオン二次電池の硫黄-炭素複合正極における硫黄の高電位反応

○妹尾 博[1]，山下直人[1]，内田悟史[1]，小島敏勝[1]，津田哲哉[2]，辻 優人[2]，桑畑 進[2]
（産総研[1]，阪大院工[2]）

Discharge Reaction at Higher Potential of Sulfur-Carbon Composite Cathode in Al Metal Anode Anion-Battery

Hiroshi Senoh,[1] Naoto Yamashita,[1] Satoshi Uchida,[1] Toshikatsu Kojima,[1]
Tetsuya Tsuda,[2] Yuto Tsuji,[2] and Susumu Kuwabata[2]
(AIST,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

アルミニウム（Al）は理論容量が体積あたり 8046 mAh cm^{-3} と既存の金属負極の中では最も高い．この Al 金属を負極とし，塩化アルミニウムアニオンを含む電解質を組み合わせたアニオン電池は，高エネルギー密度かつレアメタルフリーを兼ね備えた次世代の二次電池となりうる．これに資する正極として，我々はグラファイトよりも高容量を示す SPEG や SPAN など硫黄-炭素複合材料[1,2]が適合することを報告している．さらなる高エネルギー密度化に向けて，硫黄のより高電位な電極反応（S(IV)/S）を利用する試み[3,4]がなされている．本研究では，2 種類の電解液を用いて SPEG 正極ならびに SPAN 正極について充放電を行い，この高電位反応が出現する要因を調べたので報告する．

２．実験

硫黄-炭素複合材料である SPEG ならびに SPAN を正極活物質とし，これに導電助剤および PTFE を所定の割合で混合して，Mo メッシュに圧着して乾燥したものを正極とした．電解質として 61.0-26.0-13.0 mol% $AlCl_3$–NaCl–KCl 無機イオン液体および 60.0-40.0 mol% $AlCl_3$–[C_2mim]Cl（1-ethyl-3-methylimidazolium chloride）有機イオン液体の 2 種類を用いた．セパレータとしてガラスフィルターを，負極には Al 板を用いて Ar グローブボックス内で測定セルを作製し，120˚C の恒温槽内で充放電試験を行った．

３．結果および考察

高電位反応が出現する因子を調べるために，充電後から放電開始までの休止時間を変化させた．SPEG 正極での充放電曲線の変化を Fig.1 に示す．なお，この測定前に充放電を数サイクル繰り返し，電極を十分に活性化させてから行った．まず，休止無（0 分）では 1.9 V 付近に明瞭な放電プラトーが観察され，高電位反応の出現により放電容量が増大したことが伺える．しかし，充電後に休止時間 10 分を加えて放電したところ，高電位反応のプラトーは消失した．ところが再び休止時間を無くしたところ，高電位反応のプラトーは再出現した．この挙動について，SPAN 正極でも同様に調べたところ，類似の現象が観察された．さらに，電解質に有機イオン液体を用いて調べたところ，同様の結果が得られた．これら異なる硫黄-炭素複合材料およびイオン液体のいずれにおいても休止時間による高電位反応の出現・消失が起きることは，硫黄の高酸化状態が非常に不安定であり，イオン液体への溶出ではなく，自己放電が起こることを示唆している．

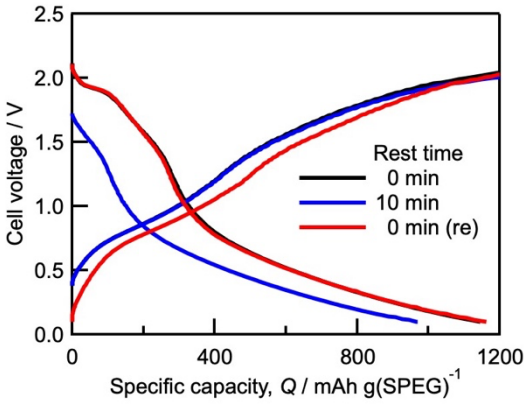


Fig. 1 Charge-discharge curves at 393 K of Al/$AlCl_3$-NaCl-KCl/SPEG cell. Voltage: 2.2 - 0.1 V, Current: 3300 mA g^{-1}.

(1) T. Tsuda, J. Sasaki, Y. Uemura, T. Kojima, H. Senoh, and S. Kuwabata, *Chem. Comm.* in press.
(2) 妹尾 博，小島敏勝，上村祐也，佐々木淳也，津田哲哉，電気化学会第 88 回大会 3J14.
(3) H. Li, R. Meng, Y. Guo, B. Chen, Y. Jiao, C. Ye, Y. Long, A. Tadich, Q.-H. Yang, M. Jaroniec, and S.-Z. Qiao, *Nat. Comm.* **12**, 5714 (2021).
(4) 津田哲哉，辻 優人，佐々木淳也，上村祐也，妹尾 博，小島敏勝，内田悟史，桑畑 進，電気化学会第 89 回大会 3G01.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G03

スルホニルイミド型シングルイオン伝導性ポリマーの合成とその電気化学特性

○諏訪康貴[1]，中島秀人[1]，窪田博之[2]，山田泉[2]，島野哲[2]，久世智[2]，乾直樹[2]，安部武志[2]，大内誠[2]
（住友化学[1]，京都大学大学院工学研究科[2]）

Synthesis of Single-Ion-Conducting Polymers with Sulfonylimide Groups and their Electrochemical Properties

Koki Suwa,[1] Hideto Nakajima,[1] Hiroyuki Kubota,[2] Izumi Yamada,[2] Satoshi Shimano,[2] Satoru Kuze,[2] Naoki Inui,[2] Takeshi Abe,[2] and Makoto Ouchi[2] (Sumitomo Chemical Co., Ldt[1], Graduate School of Engineering, Kyoto University[2])

１．目的

リチウムイオン電池用の柔軟な電解質としてリチウムイオン伝導ポリマーが注目を集めている。しかし、代表的なリチウムイオン伝導ポリマーであるポリエチレンオキシド (PEO) は、共に添加するリチウム塩中のアニオンの伝導によりリチウムイオン輸率が低い。また、4 V (vs. Li/Li$^+$) を超える電位での安定性にも乏しい。[1] これらの課題を解決するため、アニオンをポリマー鎖に固定したシングルイオン伝導 (SIC) ポリマーが盛んに研究されているが、そのイオン伝導性と高電位での安定性は未だ十分とは言えない (Fig. 1)。[2] 本研究では、リチウムイオン伝導度および耐高電圧性の向上を目的に、モノマー種を適切に選択することで交互共重合性の高い SIC ポリマーを合成、その電気化学特性を評価した。

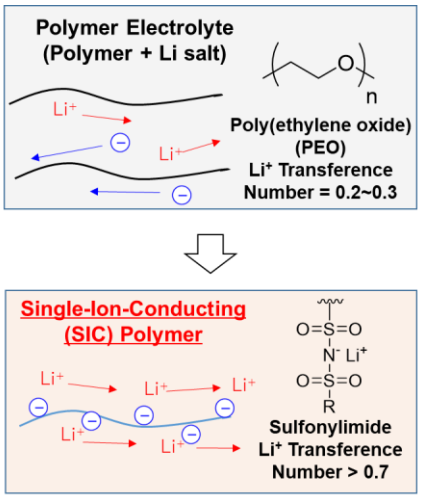


Fig. 1 Li$^+$ conduction mechanism of single-ion-conducting polymers.

２．実験

重合性の不飽和結合およびスルホニルイミド基を有するモノマーを合成し、反応性比の観点から適切に選択したコモノマーとのラジカル共重合により、交互共重合性 SIC ポリマーを合成した。得られたポリマーを製膜し、各種電気化学測定に供した。交流インピーダンス法 (印加電圧: 10 mV、周波数範囲: 0.1 ~ 1.0×10^6 Hz、25 ~ 70°C) を用いてイオン伝導度 (σ) と活性化エネルギー (E_a)、クロノアンペロメトリー法 (印加電圧: 10 mV) を用いてリチウムイオン輸率 (LITN)、リニアスイープボルタンメトリー法 (測定範囲: 開回路電位 ~5.5 V vs. Li/Li$^+$、掃引速度: 5 mV/s、電流閾値: 20 μA/cm^2) を用いて酸化電位 (V_{ox}) を評価した。

３．結果および考察

Fig. 2 に、合成した SIC ポリマーのイオン伝導度の温度依存性とその電気化学特性を示す。合成した SIC ポリマーは、室温(25°C) での高いイオン伝導度 5.3×10^{-4} S/cm と低い活性化エネルギー 19 kJ/mol を示し、円滑なイオン輸送を達成した。また、既存のリチウムイオン伝導性ポリマーより明確に向上したリチウムイオン輸率 0.80 を示し、リチウムイオンの高い選択輸送性を実現した。加えて、5.2 V (vs. Li/Li$^+$) までの耐電圧性を示したことから、高電位での安定な電池駆動を可能とする柔軟な電解質としての適用が期待できる。

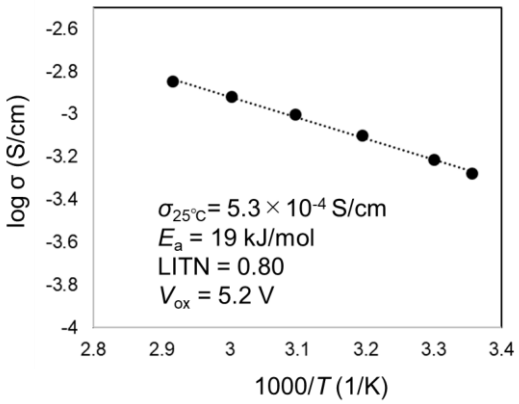


Fig. 2 Temperature dependence of ionic conductivity and the electrochemical property of the single-ion-conducting polymer.

(1) R. C. Agrawal, and G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 223001 (2008).
(2) K. Deng, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **8**, 1557 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15(一般講演/学生講演)

座長:上野 和英(横浜国立大学)

2022年3月17日(木) 09:30 ～ 10:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3G04(一般講演)] シングルイオン伝導性ポリマーとイオン液体の複合型電解質とその電気化学特性

○中島 秀人[1]、諏訪 康貴[1]、窪田 博之[2]、山田 泉[3]、島野 哲[3]、久世 智[3]、乾 直樹[3]、安部 武志[3]、大内 誠[2] （1. 住友化学株式会社、2. 京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻、3. 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻）

09:30 ～ 09:45

[3G05(学生講演)] PEO電解質の側鎖分極性付与によるイオン伝導度向上メカニズムの解明

○香川 優太[1]、岡倉 舜弥[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1] （1. 工学院大先進工）

09:45 ～ 10:00

[3G06(学生講演)] 高分子固体電解質のカチオン種(Li^+、 Na^+、 Ca^{2+}、 Mg^{2+})によるイオン輸送/電極反応機構の詳細分析

○平岡 紘次[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院、2. 横浜国立大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3G04

イオン液体複合型シングルイオン伝導性ポリマー電解質とその電気化学特性

○中島秀人[1]，諏訪康貴[1]，窪田博之[2]，山田泉[2]，島野哲[2]，久世智[2]，乾直樹[2]，安部武志[2]，大内誠[2]
（住友化学[1]，京都大学大学院工学研究科[2]）

Composite Electrolyte of Single-ion Conducting Polymer and Ionic Liquids and their Electrochemical Properties
Hideto Nakajima,[1] Koki Suwa,[1] Hiroyuki Kubota,[2] Izumi Yamada,[2] Satoshi Shimano,[2] Satoru Kuze,[2] Naoki Inui,[2] Takeshi Abe,[2] and Makoto Ouchi[2] (Sumitomo Chemical Co., Ldt[1], Graduate School of Engineering, Kyoto University[2])

1．目的

柔軟な固体電解質としてリチウムイオン伝導ポリマーが注目を集めている。しかし、代表的なリチウムイオン伝導ポリマーであるポリエチレンオキシド (PEO) は、複合化させるリチウム塩中のアニオンの伝導により、リチウムイオン輸率が低くなる。[1] この課題を解決するため、アニオンをポリマー鎖に固定したシングルイオン伝導 (SIC) ポリマーが盛んに研究されている(Fig. 1)。一方で、SICポリマー電解質のイオン伝導性を向上させるためには、可燃性の有機溶媒で膨潤させる必要があり安全性には懸念が残っている。[2] そこで、上記の問題を解決するために、膨潤溶媒の一部に難燃性のイオン液体を使用したポリマー電解質膜を作製し、その電気化学特性を評価した。

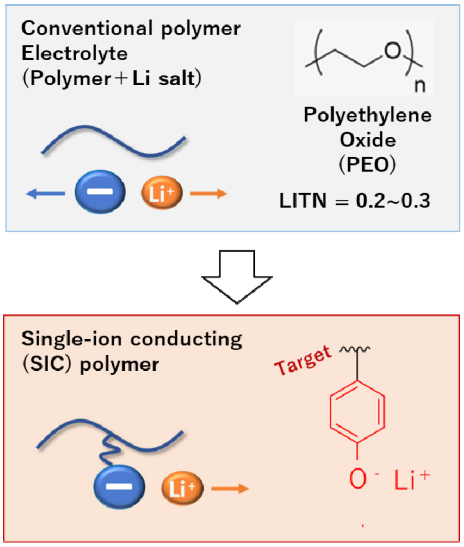


Fig. 1 Li^+ conducting mechanism of single-ion conducting polymers

2．実験

フェノール基含有ポリマーをリチオ化することで、SIC ポリマーを合成した。得られたポリマーにイオン液体を添加し、成膜することで各種電気化学測定に供した。交流インピーダンス法(印加電圧 : 10 mV 、周波数範囲 : 0.1 Hz~1.0×10^6 Hz 、測定温度範囲 : 25℃~70℃)を用いてイオン伝導度(σ)と活性化エネルギー(Ea)、 クロノアンペロメトリー法(印加電圧 10 mV)を用いてリチウムイオン輸率(LITN)を評価した。

3．結果および考察

Table 1 に、作製したポリマー／イオン液体複合電解質のイオン伝導度、活性化エネルギーおよび Li^+輸率を示す。イオン液体の種類を変更したが、すべての組み合わせで、0.2 mS/cm 以上のイオン伝導度を示した。また、活性化エネルギーも低くスムーズなイオン伝導が達成されていることが伺える。さらに、Li^+輸率を測定した結果 0.6 以上の高い値を示した。このことから、作製した電解質内を伝導しているイオンの大部分が、イオン液体由来ではなく、ポリマー由来の Li^+であることを確認できた。

Table 1 Electrochemical properties of composite electrolyte of single-ion conducting polymer and ionic liquids

No.	1	2	3	4
Polymer [wt%]	Polymer with lithiated phenol moieties			
	[34wt%]	[36wt%]	[36wt%]	[36wt%]
Ionic Liquids [wt%]	TFSI⁻ [33wt%]	TFSI [28wt%]	TFSI [28wt%]	TFSI [28wt%]
EC/PC(1:1) [wt%]	33wt%	36wt%	36wt%	36wt%
σ@25℃ [mS/cm]	0.22	0.93	0.34	0.43
Ea [kJ/mol]	17.1	22.6	28.4	21.4
LITN	0.67	0.63	0.73	0.73

※EC=Ethylene Carbonate, PC=Propylene Carbonate

(1) R. C. Agrawal, and G. P. Pandey, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 223001 (2008).
(2) Kuirong Deng, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **8**, 1557 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G05

PEO 電解質の側鎖分極性付与によるイオン伝導度向上メカニズムの解明

○香川優太，岡倉舜弥，宮川雅矢，高羽洋充（工学院大先進工）

Elucidation of the mechanism of enhancement of ion conductivity of polyethylene oxide electrolytes by addition of side chain polarizability

Yuta Kagawa, Shunya Okakura, Masaya Miyagawa, and Hiromitsu Takaba
(School of Advanced Engineering Kogakuin Univ.)

１．目的

電解質にポリマーを用いる全固体リチウムポリマー電池は現在普及しているリチウムイオン電池よりも長寿命・高安全性を誇るため注目を集めている．しかしながら実用化にはリチウムイオン伝導度のさらなる向上が必要である．これまでに，ポリエチレンオキサイド（PEO）の主鎖の分極性を変えることでリチウムイオン伝導度が上がることが報告されている[1]．主鎖よりも分子運動が速い側鎖のみに分極性を与えることでイオン伝導度の向上が可能であると考えられるが，詳細なメカニズムは明らかではない．そこで本研究では，分子動力学（MD）法を用いて PEO 電解質の側鎖分極性付与によるイオン伝導度向上メカニズムの解明を目的とした．

２．実験

重合度 50 の側鎖を持たない PEO および$-CH_2OCH_2CH_2OCH_3$を側鎖にもつ PEO 5 本鎖と $LiBF_4$ を［Li^+］/［EO］= 0.08 の濃度比となるように単位セル内に配置したモデルをそれぞれ作成した（Fig. 1）．原子間相互作用は結合ポテンシャル，ファンデルワールス力，静電相互作用から成り，ファンデルワールス力と静電相互作用が分極性に影響することから，元の分極性を基準とし，側鎖を構成する原子の電荷を調節することで分極性を変更した．側鎖なし(a)，側鎖の分極性を変更したモデル（小さい順に(b)，(c)，(d)，(e)，(f)）を用いて 298K の MD シミュレーションを 10 ns 行い，イオン伝導度 σ を算出した．

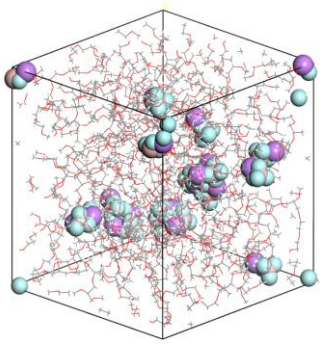


Fig. 1. Model of PEO electrolytes and $LiBF_4$

３．結果および考察

主鎖と側鎖の拡散係数を比較すると，側鎖は主鎖よりも大きく，運動性が高いことがわかった．イオン伝導度 σ は側鎖を導入することで低下したが，分極性で比較すると，d において最大値を示した．各モデルの自由体積分率を解析したところ，イオン伝導度と同じ傾向が見られた．側鎖が空隙に入り込んでしまい，自由体積を減少させたと考えられる．Fig. 2 にイオン伝導度と自由体積分率の関係を示す．自由体積分率が大きいとイオン伝導度も大きい傾向があることがわかる．分極性が大きいモデルと小さいモデルでイオン伝導度，自由体積が共に小さくなっているのは，分極性が小さいとファンデルワールス力の影響でポリマーの収縮が起こり，分極性が大きいと原子間の静電相互作用が大きくなって収縮し，その結果として運動性が減少しているためだと考えられる．

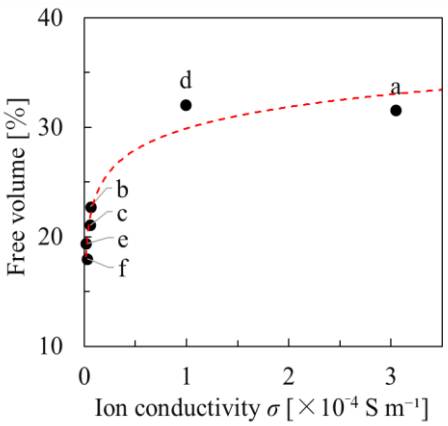


Fig. 2. Relationship between ion conductivity and free volume

以上のことから，高いイオン伝導度を実現するには自由体積を増加させるような側鎖を導入した上でポリマーの運動性を向上させる分極性の付与が必要だと考えられる．また，本シミュレーションでは Li^+ とアニオンが安定空隙に捉えられ，大きく拡散することはなかった．これは計算時間が鎖間のホッピングを観察するには不十分であったためだと考えられる．発表では，Li^+ の吸着エネルギーに注目し，拡散係数との関連性を考察した結果についても報告する．

(1) H. Gudla, C. Zhang, D. Brandell, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 8124-8131 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G06

高分子固体電解質のカチオン種 (Li^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+})による イオン輸送 / 電極反応機構の詳細分析

○平岡 紘次[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] （工学院大[1]，横浜国大[2])

Advanced analysis of ionic transport / electrode reaction mechanism in the solid polymer electrolytes using various cation species (Li^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+})

Koji Hiraoka[1], Keitaro Takahashi[1], Kikuko Hayamizu[1], Masayoshi Watanabe[2] and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

近年、反応カチオン種に Li 以外の元素を用いた次世代蓄電池がその高い資源性等により注目されている。一般に高分子固体電解質 (SPE)はエーテル O に配位したカチオンがセグメント運動に伴い輸送されイオン伝導が発現するため、種々のカチオンを用いた全固体電池への適用が期待される。一方、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}はイオン半径や電荷密度が其々異なり、SPE のイオン輸送特性及び電極反応も変化すると考えられる。本研究では各カチオン(Li^+、Na^+、Mg^{2+}、Ca^{2+})を用いた SPE を作製し、そのイオン輸送特性及び電極反応機構を熱物性、電気化学特性、イオン拡散挙動の評価により調査した[1)]。

２．実験

SPE は Ar 雰囲気のグローブボックス内において、架橋性ポリエーテル系マクロモノマーの P(EO/PO) (EO : PO = 8 : 2)、金属塩の *M*TFSA (*M* = Li、Na、$Mg_{0.5}$、$Ca_{0.5}$)、光重合開始剤の DMPA をアセトニトリル中で混合し、真空乾燥した溶液をガラス板にキャストし、UV 照射により作製された。塩濃度は[*M*] / [O] = 0.02 – 0.16 の範囲で変化させた。作製した SPE は熱物性を TG-DTA 及び DSC、イオン伝導率 (σ)を AC インピーダンス法により其々評価した。P(EO/PO)-MTFSA (*M* = Li、Na)の電極/電解質界面特性は[Li / Na 金属 | SPE | Li / Na 金属]対称セルを其々作製し、金属負極電極/電解質の界面抵抗及びその温度依存性、Na^+輸率を AC インピーダンス法により評価した。更に、各 P(EO/PO)-*M*TFSA 電解質 ([*M*] / [O] = 0.08)の定性的な自己拡散特性の調査のため、$TFSA^-$の ^{19}F に対して、1 次元 NMR イメージング測定を行った。電解質膜をガラス管内に[P(EO/PO)-LiTFSA | PTFE | P(EO/PO)-NaTFSA | PTFE|P(EO/PO)-$Mg_{0.5}$TFSA | PTFE|P(EO/PO)-$Ca_{0.5}$TFSA]の順に積層し、PFG を用いた NMR 測定により、位置毎における $TFSA^-$の拡散特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に P(EO/PO)-*M*TFSA 電解質におけるσのアレニウスプロットを示す。P(EO/PO)-LiTFSA 電解質は P(EO/PO)-NaTFSA 電解質より僅かに高いσを示し、2 価カチオンを含む SPE では 1 価カチオンの系より低い値が確認された。2 価カチオンは高い電荷密度を有するため、配位されたエーテル O とのクーロン相互作用が強く、高分子鎖のセグメント運動に伴う脱溶媒和エネルギーが大きいためと考えられる。Fig. 2 に 1 次元 NMR イメージング測定により得られた ^{19}F のシグナルと測定位置の関係を示す。積層した各 P(EO/PO)-*M*TFSA 電解質の位置に対応した拡散シグナルが現れ、全ての電解質の自己拡散特性が同時に測定された。シグナル強度面積は Na > Li > Mg > Ca の順になり、2 価カチオンの系で顕著に減少した。従って、P(EO/PO)-$Mg_{0.5}$TFSA 及び P(EO/PO)-$Ca_{0.5}$TFSA 電解質の低いσは低いカチオン輸送性だけでなく、非拡散性 $TFSA^-$アニオンの寄与も示唆された。また、P(EO/PO)-NaTFSA 電解質は Li 系より低いσを示したが、シグナル強度面積は最も大きく、解離性能に差を有する可能性が考えられる。当日は、Li 金属及び Na 金属を用いた対称セルを作製し、電圧印加時の挙動をオペランドラマン分光測定により評価を行うことで、各カチオン種及びアニオンの拡散性が電極反応に与える影響も含め報告する。

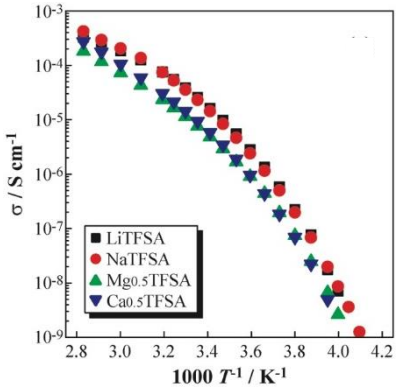


Fig. 1 Arrhenius-type plot of ionic conductivity for the P(EO/PO)-MTFSA electrolytes ([*M*] / [O] = 0.08).

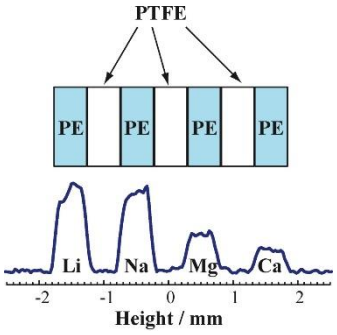


Fig. 2 NMR one-dimensional imaging maps of the P(EO/PO)-MTFSA electrolytes at 297 K.

(1) K. Hiraoka, *et.al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 060501 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16(一般講演/学生講演)

座長:喜多條 鮎子(山口大学大学院)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 11:00 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3G07(一般講演)] The effect of Li[FSA] concentration in an ionic liquid electrolyte on stable cycling of trirutile $Li_{0.5}FeF_3$

○鄭 亞雲[1]、松本 奈々[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3G08(学生講演)] 環状カーボネートを溶媒に用いた高濃度 Li塩溶液における Liイオンー溶媒間の相互作用と Liイオン輸送・電気化学特性への影響

○重信 圭佑[1]、須藤 拓[1]、田淵 真優[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. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS、3. 岡山大学理）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

3G07

The effect of Li[FSA] concentration in an ionic liquid electrolyte on stable cycling of trirutile $Li_{0.5}FeF_3$

Yayun Zheng,[1] Nana Matsumoto,[1] Jinkwang Hwang,[1] Kazuhiko Matsumoto,[1] and Rika Hagiwara [1] (Kyoto Univ.[1])

1. Introduction

The trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ (space group: $P4_2/mnm$) has been long-discussed as an intermediate product in studies on the lithium storage mechanism of the FeF_3 positive electrode,[1,2] and is regarded as a promising candidate for positive electrode of lithium-ion batteries (LIBs) due to the high theoretical capacity, moderately high potential and low cost of Fe.[3] Our previous work using ionic liquid (IL) electrolyte at 90 °C clarified that trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ works based on a reversible topotactic Li^+ extraction/insertion through a two-phase reaction in the high voltage range and conversion reaction to LiF and rutile FeF_2 in the low voltage range.[4] Several studies reported that the concentration of lithium salts plays an important role in determining electrochemical performance.[5,6] In this work, the cycling performance of the trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ in different cutoff voltages and temperatures were studied in an IL electrolyte with three different concentrations to investigate the effect of Li[FSA] concentration (FSA^-: bis(fluorosulfonyl)amide anion) on its cycling performance. The inherent effect of the concentration is discussed by combining the data obtained through the galvanostatic charge-discharge test, X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

2. Experimental

Trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ was prepared by the ball-milling method according to the procedure described in the previous work.[4] The electrode was fabricated by pressing a mixture of 95 wt% ball-milled composite $Li_{0.5}FeF_3$/AB (75:25 wt%) and 5 wt% PTFE onto an Al mesh (13 mm in diameter). The Li[FSA]-[C_2C_1im][FSA] ($C_2C_1im^+$: 1-ethyl-3-methylimidazolium) IL was used as electrolyte in molar ratios of 20:80, 40:60, and 60:40. The half-cells (2032 coin-type) were assembled for galvanostatic charge−discharge tests.

3. Results and Discussion

Cycleability of the trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ was investigated in the IL electrolytes with different concentrations. Cycle tests in the cut-off voltage of 3.2−4.3 V (based on the extraction/insertion reaction) displayed unsatisfied cell performance with 20 mol% Li[FSA] at 60 and 90 °C, whereas improved cycling performance and coulombic efficiency were obtained in higher Li[FSA] concentrations. Cycleability in the cut-off voltage of 2.5−4.3 V (based on the extraction/insertion and conversion reactions) was found to be more susceptible to the Li [FSA] concentration at 90 °C (Fig. 1). The 60 mol% Li[FSA] concentration exhibited the most stable cycleability in trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ but severe electrolyte decomposition was observed in 20 mol% Li[FSA] concentration. These different results motivated us to explore the reaction mechanism and the internal dynamics of trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ during cycling. XRD and XPS data indicated the higher concentration IL enabled deep conversion reaction in trirutile $Li_{0.5}FeF_3$. Also, EIS data well accorded with the electrochemical improvement in higher concentrations due to beneficial effects on the regulation of active material solubility and reaction kinetics.

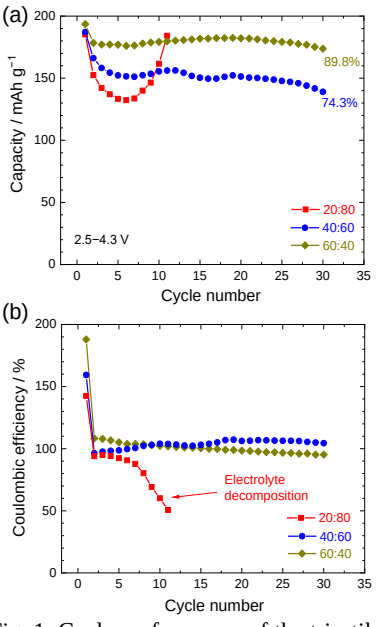


Fig. 1. Cycle performance of the trirutile $Li_{0.5}FeF_3$ electrode between 2.5−4.3 V in the Li[FSA]-[C_2C_1im][FSA] (20:80, 40:60, and 60:40 in mol) at 90 °C.

(1) N. Yamakawa, M. Jiang, B. Key, and C.P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 10525 (2009).
(2) L. Li, R. Jacobs, P. Gao, L. Gan, F. Wang, D. Morgan, and S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 2838 (2016).
(3) P. Liao, J. Li, and J. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **157**, A355 (2010).
(4) Y. Zheng, S. Tawa, J. Hwang, Y. Orikasa, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *Chem. Mater.* **33**, 868 (2021).
(5) Q. Huang, K. Turcheniuk, X. Ren, A. Magasinski, D. Gordon, N. Bensalah, and G. Yushin, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1803323 (2019).
(6) J. Yang, Z. Wang, Y. Shi, P. Sun, and Y. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 7179 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G08

環状カーボネートを溶媒に用いた高濃度 Li 塩溶液における Li イオンー溶媒間の相互作用と Li イオン輸送・電気化学特性への影響

○重信圭佑[1]，須藤拓[1]，田淵真優[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 IAS[2]，岡山大基礎研[3]）

Effects of Li ion-solvent interaction on ionic transport and electrochemical properties in highly concentrated cyclic carbonate electrolytes
Keisuke Shigenobu [1], Taku Sudoh [1], Mayu Tabuchi[1], Seiji Tsuzuki [2], Wataru Shinoda [3], Kaoru Dokko [1, 2], Masayoshi Watanabe Masayoshi [2] and Kazuhide Ueno [1, 2]
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ. [1], Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ. [2] and Research Institute for Interdisciplinary Science, Okayama Univ. [3])

１．目的

液体電解質のイオン伝導率に加えて、Li イオン輸率は Li 系二次電池の高速充電の実現に重要であると考えられている [1]。これまで、我々の研究グループではグライム(G*n*: CH_3−(O−CH_2−CH_2−)$_n$−O−CH_3)やスルホラン(SL)を溶媒に用いた高濃度 Li 塩溶液に関し、そのイオン輸送特性等を評価してきた [2,3]。加えて、高濃度 Li 塩溶液のイオン輸送特性(イオン伝導率と Li イオン輸率)とイオン間の運動相関の関係性について詳細に検討してきた [4,5]。これらの検討を通して、高濃度 Li 塩溶液のイオン輸送特性を向上させるためには、溶媒として Li イオンに弱配位する溶媒を用いる事を着想した。そこで本研究では、溶媒のドナー性・比誘電率に着目し、ドナー性が比較的低い環状カーボネートを溶媒に用いた高濃度 Li 塩溶液を調製した。調製した液体電解質に関して、Li イオンと溶媒間の相互作用及びイオン間の運動相関を実験・計算化学的に評価し、それらが電解液の Li イオン輸送・電池を含む電気化学特性に及ぼす影響を調査した [6]。

２．実験

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内にて、Li 塩: Li[FSA]と溶媒: ethylene carbonate (EC)及び fluoroethylene carbonate (FEC)をそれぞれ 1:1.5 のモル比で混合し、溶液を調製した。これらを液体電解液として、粘度・密度、イオン伝導率、Li イオン輸率、電気化学安定性等各種物性評価を行った。

３．結果および考察

Table 1 に EC 及び FEC の NMR から見積もられるドナーナンバー(DN_{NMR})と比誘電率(ε_r)を、**Table 2** に[Li(EC)$_{1.5}$][FSA]及び[Li(FEC)$_{1.5}$][FSA]のイオン伝導率及び電気化学的に見積もられる Li イオン輸率を示した。FEC はDN_{NMR}＝7.9 と、EC と比較し低い値を示し、EC より弱配位性である事を確認した。また、EC、FEC 共にε_rは高い値を示し、塩が解離しやすいと考えられる。

Table 1 DN_{NMR} and dielectric constant (ε_{r}) of EC and FEC.

Sample	DN_{NMR} /kcal mol^{-1}	ε_{r}
EC	11.6	88.9 (40 °C)[7]
FEC	7.9	79.7

Table 2 ionic conductivity (σ) and Li^+ transference number (t_{Li}) of [Li(EC)$_{1.5}$][FSA] and [Li(FEC)$_{1.5}$][FSA] at 30 °C.

Sample	σ /mS cm^{-1}	t_{Li}
[Li(EC)$_{1.5}$][FSA]	0.84	0.57
[Li(FEC)$_{1.5}$][FSA]	1.02	0.73

[Li(FEC)$_{1.5}$][FSA]のイオン伝導率及びLiイオン輸率はそれぞれ 1.02 mS cm^{-1} 及び 0.73 と[Li(EC)$_{1.5}$][FSA]と比較し、共に高い値を示すことを確認した。従って、フッ素基を導入し、溶媒を弱配位性にする事でイオン伝導率・Li イオン輸率といったイオン輸送特性の向上が達成される事を実験的に示した。

当日はこれらの結果に加え、電池を含む電気化学特性、また *ab initio* 計算及び分子動力学(MD)シミュレーションにより Li イオンと溶媒間、及び各イオン間の相互作用を評価したので併せて報告する。

(1) K. M. Diederichsen, *et al*., *ACS Energy Lett.*, **2017**, 2, 2563–2575.
(2) K. Ueno *et al*., *J. Phys. Chem. B*., **2012**, 116, 36, 11323–11331.
(3) K. Dokko *et al*., *J. Phys. Chem. B*., **2018**, 122, 10736–10745.
(4) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2020**, 22, 15214–15221.
(5) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2021**, 23, 2622–2629.
(6) K. Shigenobu *et al*., *J. Non-Cryst. Solids*: *X*, **2021**, 11–12, 100071.
(7) D. S. Hall *et al*., *J. Phys. Chem. C*., **2015**, 119, 39, 22322–22330.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17(一般講演)

座長:松本 一彦(京都大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 13:45 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3G09(一般講演)] アニオン由来 SEI設計に基づく難燃性･消火性有機電解液の開発

Jianhui Wang[1]、山田 裕貴[1,2,3]、袖山 慶太郎[4]、渡部 絵里子[1]、高田 拡嗣[1]、館山 佳尚[4]、○山田 淳夫[1] （1. 東京大学 工学系研究科、2. 京都大学 ESICB、3. 大阪大学 産業科学研究所、4. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

13:00 ～ 13:15

[3G10(一般講演)] 高安全性・多機能性電解液溶媒の合理的分子設計

Qifeng Zheng[1]、山田 裕貴[1,2,3]、Rui Shang[4]、○高 晟齊[1]、中村 栄一[4]、山田 淳夫[1,2] （1. 東京大学 工学系研究科、2. 京都大学 ESICB、3. 大阪大学 産業科学研究所、4. 東京大学理学系研究科）

13:15 ～ 13:30

[3G11(一般講演)] フッ素置換エーテルを含有した電解液による LIBの高温作動

○本多 晴也[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、日高 知哉[2]、山崎 穣輝[2]、石川 正司[1] （1. 関西大学、2. ダイキン工業）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3G09

アニオン由来 SEI 設計に基づく難燃性･消火性有機電解液の開発

Jianhui Wang[1]、山田 裕貴[1,2,3]、袖山 慶太郎[4]、渡部 絵里子[1]、高田 拡嗣[1]、館山 佳尚[4]、○山田 淳夫[1,2]
（東大[1]，京大 ESICB[2]，阪大[3]，国立研究開発法人物質・材料研究機構[4]）

Non-flammable & Fire-extinguishable Organic Electrolytes Based on an Anion-derived SEI Formation

Jianhui Wang[1], Yuki Yamada[1,2,3], Keitaro Sodeyama[4], Eriko Watanabe[1], Koji Takada[1], Yoshitaka Tateyama[4], Atsuo Yamada[1,2] (The University of Tokyo[1], ESICB Kyoto University[2] , Osaka University[3], NIMS[4])

１．目的

蓄電池は携帯電話や電気自動車など様々な用途の適用拡大が期待され、更なる高エネルギー密度化に向けた開発が行われている。その安定な充放電のためには、負極上に安定な保護被膜(SEI)形成が不可欠であり、高度な SEI 形成能を有するカーボネート類 (EC, DEC など)が電解液溶媒として採用されてきた。しかし、溶媒固有の高い可燃性・揮発性は、電池の発火・爆発事故の主原因になると同時に、今後のエネルギー密度の向上や大型化に伴う電池の発火リスクや被害規模を格段に大きくする。従って、更なる高エネルギー密度化・市場拡大の実現には、根本的に安全性が担保された電解液の開発が望まれる。本研究では、溶媒を水素ラジカル捕獲能を有するリン酸トリメチル(TMP)に変更しつつイミド塩を高塩濃度化することで、難燃性・消火性を付与しながらも、負極にアニオン由来の高機能 SEI を形成させ、長期安定充放電を可能にする新規高安全性電解液について報告する[1]。

２．実験

TMP 溶媒にリチウム塩(LiN($SO_2F)_2$, LiFSI)、或いは、ナトリウム塩(NaFSI)を高濃度に溶かすことで新規電解液(5.3 mol L^{-1} (M) LiFSI/TMP, 3.3 M NaFSI/TMP)を作製した。黒鉛やハードカーボン電極を用い、従来の電解液(1 M $NaPF_6$/EC:DEC)との比較評価を行った。X 線光電子分光法(XPS)より SEI を分析した。

３．結果および考察

電解液を浸透させたセパレータを用い燃焼性比較実験を行った結果、従来の電解液は激しく燃焼するのに対し、新規電解液は全く引火しなかった。また、新規電解液は、溶液状態のみならず、200 ℃以上に高温加熱することで発生する蒸気も消火機能を有することが分かった。

黒鉛|Li とハードカーボン|Na コインセルを用い繰り返し充放電特性を評価した結果(Fig.1)、少なくとも 1000 回以上(連続 1 年以上)の繰り返し充放電を行ってもほとんど容量が劣化しない。このような高度な還元安定性が付与されるメカニズムを、充放電後の黒鉛とハードカーボンの表面状態の XPS により分析した。Li1s, Na1s, N1s, F1s スペクトルより、MF (M=Li/Na), M_2S, M-SON, $M_2S_2O_5$ など、アニオンの還元分解生成物が負極 SEI の主成分であることが明らかになった。塩濃度が非常に高いことから、アニオンが電子供与しながらカチオン(Li^+/Na^+)と強く配位する独特な溶液構造を有する。これによって、アニオンの還元分解電位が高くなり、負極表面にアニオン由来 SEI が形成される。このアニオン由来 SEI は、高いイオン伝導度と共に、高い機械的・化学的安定性を示すことから、負極と電解液の直接接触を遮断し、電解液の更なる還元分解を高度に抑制していると考えられる。

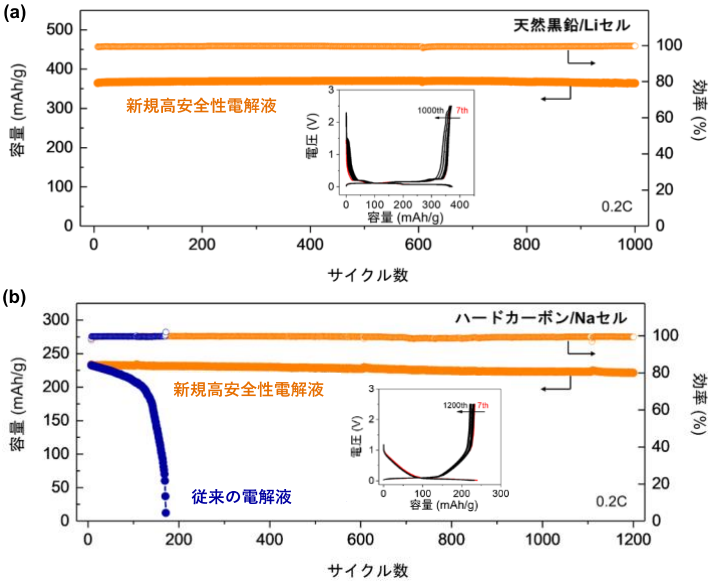


Fig.1 Electrochemical performance of (a) graphite and (b) hard carbon electrodes with given electrolytes.

(1) J. Wang et al., *Nature Energy*, 3, 22–29 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G10

高安全性・多機能性電解液溶媒の合理的分子設計

Qifeng Zheng[1]、山田 裕貴[1,2,3]、Rui Shang[1]、○高 晟齊[1]、中村 栄一[1]、山田 淳夫[1,2]
（東大[1]，京大 ESICB[2]，阪大[3]）

A Cyclic Phosphate-Based Battery Electrolyte

Qifeng Zheng[1], Yuki Yamada[1,2,3], Rui Shang[1], Seongjae Ko[1], Eiichi Nakamura[1], and Atsuo Yamada[1,2]
(The University of Tokyo[1], ESICB Kyoto University[2] , Osaka University[3])

１．目的

リチウムイオン電池の大型用途拡大に伴い、高安全化への社会的ニーズが益々高まっている。リチウムイオン電池の火災・爆発事故の多くは、可燃性のカーボネート類(炭酸エチレン、EC)を主溶媒とする電解液に起因する。問題解決に向けて、水素ラジカルトラップ能を有し、ラジカル連鎖反応による燃焼を抑制できるリン酸エステル類(リン酸トリエチル、TEP)を用いた難燃性・消火性電解液の開発が過去 20 年間にわたって行われてきた [1]。しかし、リン酸エステル類は負極表面における表面保護被膜(SEI)の形成能がないため、良好な繰り返し充放電の確保が困難であった。本講演では、EC と TEP の特長を融合した合理的な分子設計･合成に基づく、難燃性、保護膜形成能、及び酸化耐性の全てを兼ね備えた電解液溶媒の開発について報告する。

２．実験

良好な SEI 形成能を有する EC と難燃剤 TEP の分子構造を融合すると共に、分子末端をフッ素化することを念頭に、高安全性・多機能性溶媒フッ化環状リン酸エステル(TFEP)を設計･合成した(Fig.1)[2]。リチウム塩(LiFSI)と TFEP/炭酸メチル 2,2,2-トリフルオロエチル(FEMC)の混合溶媒で構成される電解液を作製し、その酸化還元安定性を様々な電極で評価した。平行して、第一原理計算(DFT)計算と X 線光電子分光法(XPS)より SEI 形成メカニズムを調べた。

３．結果および考察

黒鉛|Li コインセルを用い、TFEP 系電解液を評価した(Fig.2)。1 mol L^{-1} (M) LiFSI/FEMC 電解液では 0.8 V 付近から黒鉛への溶媒共挿入由来とみられる還元電流が流れ続けるに対し、TFEP を加えた 1 M LiFSI/TFEP:FEMC 電解液においては、黒鉛への可逆的なリチウムイオンの挿脱入反応が確認された。また、繰り返し充放電において商用電解液(1 M $LiPF_6$/EC:DMC)より高いクーロン効率と容量維持率を示した。DFT 計算より、TFEP 溶媒(-0.011 a.u.)は、FEMC 溶媒(-0.006 a.u.)より低い最低非占有分子軌道(LUMO)エネルギーを有することが判明した。充放電後の黒鉛電極の表面を XPS により分析した結果、Li1s, F1s, P2p スペクトルより、LUMO を構成する TFEP の還元分解(TFEP + Li^+ + e^-)由来成分である Li_2O, LiF, $LiPO_x$, polyphosphate などが検出された。従って、負極表面において TFEP 溶媒が優先的に還元分解され、安定な SEI 形成とサイクル特性向上に寄与していると考えられる。講演では、正極表面における保護被膜形成についても議論する。

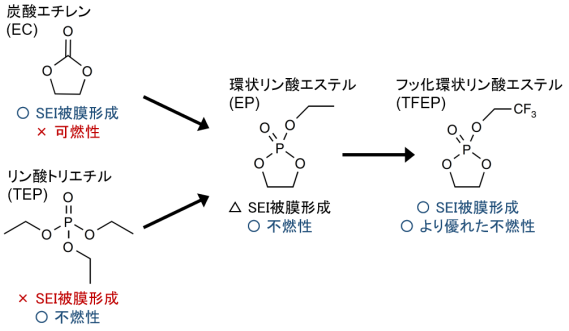


Fig.1 An overview of the design of the fluorinated cyclic phosphate solvent (TFEP).

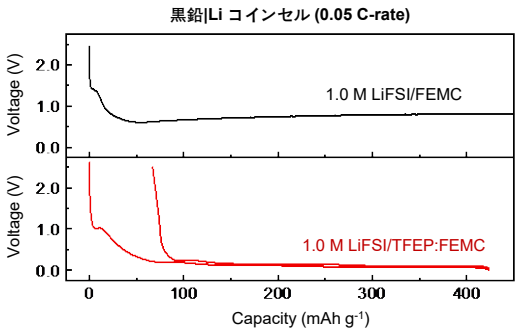


Fig.2 Electrochemical performance of graphite electrodes with given electrolytes.

(1) K.Xu et al., *J. Electrochem. Soc.*, 149, A1079 (2002)
(2) Q.Zheng et al., *Nat. Energy*, 5, 291-298 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G11

フッ素置換エーテルを含有した電解液による LIB の高温作動

○本多 晴也[1]、計 賢[1]、奥田 大輔[1]、日高 知哉[2]、山崎 穣輝[1,2]、石川 正司[1]
(1. 関西大学、2. ダイキン工業株式会社)

Fluoro-ether containing electrolyte in Li-ion battery for high temperature operation

Haruya Honda[1], Takashi Hakari[1], Daisuke Okuda[1], Tomoya Hidaka[2], Shigeaki Yamazaki[1,2], and Masashi Ishikawa[1]
(Kansai Univ.,[1] Daikin Industries, Ltd.[2])

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)は長寿命・高エネルギー密度を特徴とする蓄電デバイスである。これまで我々はフッ素置換エーテルである 1,1,2,2,-tetrafluoroethyl-2,2,3,3,-tetrafluoropropylether (D2) や propyl-1,1,2,2-tetrafluoroethylether を溶媒として含む電解液を利用することで、高電圧作動でのサイクル寿命および出力特性の改善を報告している[1,2]。本研究ではフッ素置換エーテルを溶媒として用いた電解液の新たな機能性を見出すために、寿命劣化が激しい LIB の高温作動に着目した。

これまで Heng らは、フッ素置換エーテルを添加剤として含む電解液を適用し、高温環境での電池寿命の改善を報告しており、添加量の増大とともに電池寿命が改善している。しかしながらフッ素置換エーテルの添加量は電解液に対して最大で 5 wt%以下である。[3] 本発表では高温環境下での電池寿命の改善を目的として、フッ素置換エーテルを溶媒として含む電解液を用いた LIB のサイクル寿命を評価した。

２．実験

フッ素溶媒含有電解液として ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate(DMC), D2 を体積比 3:4:3 で混合した溶媒に 1.0 mol dm^{-3} となるように、lithium hexafluorophosphate ($LiPF_6$) を溶解させた 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC:DMC:D2 = 3:4:3 (v/v/v)を用いた(フッ素溶媒含有系)。また、比較として 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC:DMC = 1:1 (v/v) を用いた(非含有系)。正極に $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (NMC622)、負極にグラファイトを用いた二極式セルを構築し、電気化学特性を評価した。作動電圧は 3.0 – 4.3V、充放電レートは 1 C (1C = 180 $mAhg^{-1}$)とした。25 ℃でのプレサイクル後、50 ℃で 40 サイクル間の充放電容量を評価した。

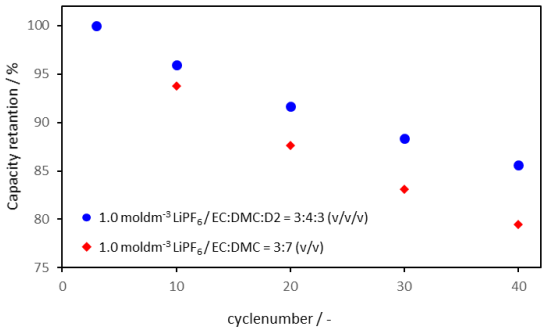


Fig. 1 Discharge capacity of graphite / NMC622 cells assembled with 1.0 mol $dm^{-3}LiPF_6$ / EC:DMC = 3:7 (v/v) and 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC:DMC:D2 = 3:4:3 (v/v/v) .

３．結果および考察

Fig.1 にフッ素溶媒含有系と非含有系の容量保持率の変化を示す。それぞれの容量保持率は同一系の 4 セルの容量保持率の値の平均値から算出されており、3 サイクル目の容量を 100 %とした。40 サイクル目におけるフッ素溶媒含有系および非含有系の容量保持率はそれぞれ 85.6 %および 79.5 %となり、フッ素置換エーテルを溶媒として利用することで高温環境での容量保持率が向上することがわかった。Fig.2 にフッ素溶媒含有系と非含有系を用いた LIB の充放電曲線を示す。フッ素溶媒含有系ではサイクルに伴う放電末期の過電圧の増大が抑制されたことで LIB のサイクル寿命が改善された。当日の発表では高温環境で作動させた電極の構造評価についても報告する。

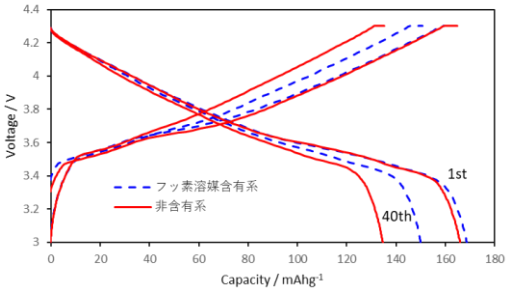


Fig. 2 Charge-discharge curves of graphite / NMC622 cells assembled with 1.0 mol $dm^{-3}LiPF_6$ / EC:DMC = 3:7 (v/v) and 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC:DMC:D2 = 3:4:3 (v/v/v) .

４．参考文献

(1) 森本慎也　他, 電気化学会第 86 回大会講演要旨集, 2O05 (2018)
(2) 小堀大智　他, 第 7 回 JACI/GSC シンポジウム, B-38, (2018)
(3) S. Heng et al. ACS Appl. Energy Mater., **2** (2019) 6404-6416.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18(学生講演)

座長:山田 裕貴(大阪大学)

2022年3月17日(木) 13:45 ～ 14:30 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3G12(学生講演)] 高濃度 Li塩／プロピレンカーボネート電解液中の Li^+の配位構造が $LiCoO_2$薄膜電極の電荷移動反応速度に及ぼす影響

○宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[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 ）

13:45 ～ 14:00

[3G13(学生講演)] $LiCoO_2$電極とスルホラン高濃度 Li塩/スルホラン電解液の界面における電荷移動反応速度の解析

○宮﨑 柊兵[1]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1,2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS）

14:00 ～ 14:15

[3G14(学生講演)] $LiMn_2O_4$薄膜電極/高濃度 Li塩電解液界面の電荷移反応速度の解析

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

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3G12

高濃度 Li 塩/プロピレンカーボネート電解液中の Li^+の配位構造が $LiCoO_2$ 薄膜電極の電荷移動反応速度に及ぼす影響

○宇賀田 洋介(D2, ugata-yousuke-zk@ynu.jp)[1], 上野 和英 [1,2], 渡邉 正義 [2], 獨古 薫 [1,2],
(横浜国大院工 [1], 横浜国大 IAS[2])

Effect of Li^+ coordination structure in highly concentrated Li salt/propylene carbonate electrolytes on charge transfer kinetics of $LiCoO_2$ thin film electrode

Yosuke Ugata,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2] (Department of Chemistry and Life Science Yokohama National Univ.[1], Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池の出力特性を決める因子の一つに、電極/電解液界面における電荷移動反応速度が挙げられる。リチウムイオン電池に用いられている 1 mol dm^{-3} 程度の Li 塩濃度の有機電解液中では、電極/電解液界面での Li^+イオンの脱溶媒和過程が電荷移動反応の律速過程とされている [1]。近年、Li 塩濃度が 3 mol dm^{-3} を超えるような高濃度電解液が、高い熱安定性や広い電位窓などの様々な優れた電解質性能を有することから注目されている [2]。高濃度電解液中では、ほとんどの溶媒分子が Li^+イオンに配位しており、アニオンも Li^+イオンと会合して接触イオン対やイオン凝集体を形成するため、Li^+とアニオンとの相互作用も界面の電荷移動反応速度に影響を与えることが予想される。本研究では、電解液中の Li^+の配位構造が $LiCoO_2$ 電極/電解液界面における電荷移動反応速度に及ぼす影響について報告する。

２．実験

$LiCoO_2$薄膜電極はPVPゾルゲル法によって作製した[3]。$LiCoO_2$の前駆体溶液を金基板上にスピンコートし、700 °Cで1時間焼成した。作用極に$LiCoO_2$薄膜電極、参照極と対極にNi線に巻いたLi金属、電解液に$[LiClO_4]/[PC] = 1/x$ (x = 3, 10)を用いた三極式セルを作製し、30 °Cで交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1に様々な電極電位における$LiCoO_2$薄膜電極のナイキストプロットを示す。$LiCoO_2$の電気化学反応が起こる電位範囲において現れた 10^4-10^3 Hzの特性周波数の半円は$LiCoO_2$の電極電位に依存し、$LiCoO_2$/電解液界面の電荷移動抵抗(R_{ct})に帰属できる。$LiCoO_2$の電位を4.0 V (vs Li/Li^+)に保持させたときのR_{ct}の経時変化をFig. 2に示す。x = 10の電解液では、R_{ct}は時間とともに増大し続けた。XPSを用いた表面分析から、4.0 Vで12時間電位を保持させた後の$LiCoO_2$電極表面上ではPC由来の分解生成物が確認されたことから、充電状態の$LiCoO_2$表面上ではPCの酸化分解によって形成される被膜が成長し、R_{ct}が時間とともに増加したと考えられる。一方で、x = 3の電解液ではR_{ct}の時間変化は小さく、これは高濃度電解液中ではほとんどのPC分子がLi^+に配位しており、PC分子の酸化安定性はLi^+との配位によって向上するために[4]、PCの酸化分解および正極表面被膜の成長が抑制されたためだと考えられる。発表当日は、種々のLi塩からなる高濃度電解液中での電荷移動反応速度について検討した結果も報告する。

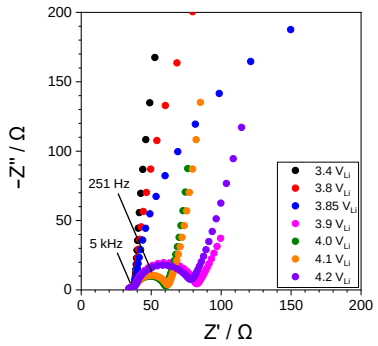


Fig. 1. Nyquist plots of $LiCoO_2$ thin film electrode in $[LiClO_4]/[PC]$ = 1/10 electrolyte at various electrode potentials at 30 °C.

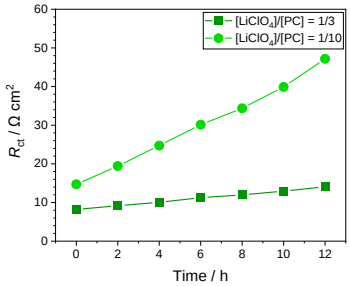


Fig. 2. Time dependency of the charge transfer resistance at $LiCoO_2$ thin film electrodes in $[LiClO_4]/[PC] = 1/x$ (x = 3, 10).

(1) T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120 (2004).
(2) Y. Yamada and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406–A2423 (2015).
(3) Y. H. Rho and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1406 (2004).
(4) T. Doi, R. Masuhara, M. Hashinokuchi, Y. Shimizu, and M. Inaba, *Electrochim. Acta*, **209**, 219–224 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G13

$LiCoO_2$ 電極と高濃度 Li 塩/スルホラン電解液の界面における電荷移動反応速度の解析

○宮﨑柊兵[1]，宇賀田洋介[1]，上野和英[1,2]，渡邉正義[2]，獨古薫[1,2]（横浜国大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Charge transfer kinetics at the interface between $LiCoO_2$ electrode/highly concentrated Li salt/sulfolane electrolytes
Shuhei Miyazaki,[1] Yousuke Ugata,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2] (Graduate School of Engineering Science,[1] and Institute of Advanced Sciences,[2] Yokohama National Univ.)

１．目的

Li 塩を有機溶媒に 3 mol dm^{-3} 以上まで溶解させた高濃度 Li 塩電解液が、従来濃度(1 mol dm^{-3}程度)の電解液には見られない優れた電解質特性を示すことから注目されている[1]。当研究室では、溶媒にスルホラン(SL)を用いた高濃度 Li 塩電解液中において Li^+イオンの特異的なホッピング伝導機構が発現し、高い Li^+イオン輸率や優れた電池のレート性能を示すことを報告している[2]。電池のレート性能は、電解質の Li^+イオン輸送だけでなく、電極/電解質界面における電荷移動反応にも影響される。本研究では、種々の Li 塩を用いた高濃度 Li 塩/スルホラン電解液と $LiCoO_2$ 電極との界面における電荷移動反応速度が $LiCoO_2$ ハーフセルのレート特性に及ぼす影響について検討したので報告する。

２．実験

アルゴン雰囲気グローブボックス内で Li 塩($Li(SO_2F)_2N$ (LiFSA), $Li(SO_2CF_3)_2N$ (LiTFSA), $LiClO_4$)と SL のモル比が 1:3 となるように電解液を調製した。これらの電解液と、作用極に $LiCoO_2$ 合材電極、参照極にステンレス金網上に析出させた Li 金属、対極に Li 金属を用いたセルを作製し、二極式で放電レート試験(充電電流密度は 48 μA cm^{-2} に固定)を、三極式で交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に Li/$LiCoO_2$ ハーフセルの放電曲線を示す。2.4 mA cm^{-2} 以上の電流密度において、過電圧は LiFSA < LiTFSA < $LiClO_4$ の順となり、[LiFSA]/[SL] = 1/3 が最も高い放電容量を発現した。$LiCoO_2$/電解液界面の抵抗を調べるために交流インピーダンス測定を行った。Fig. 2 に $LiCoO_2$ の電位を 4.0 V (vs. Li/Li^+)に保持させたときのナイキストプロットを示す。インピーダンスは LiFSA < LiTFSA < $LiClO_4$ の順となり、放電レート試験の結果と一致している。10^5-10^2 Hz と 10^2-10^{-1} Hz の周波数範囲において二つの半円が観測され、高周波数側の半円は開回路電位でも観測されたことから合材電極の内部抵抗に帰属でき、低周波数側の半円は $LiCoO_2$ の電気化学反応が起こる電位においてのみ現れ、半円の大きさは $LiCoO_2$ の電極電位に依存したことから電荷移動抵抗に帰属できる。電荷移動抵抗は LiFSA (9 Ω) < LiTFSA (13 Ω) < $LiClO_4$ (25 Ω)の順となっており、アニオンのルイス塩基性($FSA^- \approx TFSA^- < ClO_4^-$)と一致している。高濃度電解液中では Li^+イオンとアニオンが会合してイオン対を形成しており、電極/電解液界面では Li^+イオンの脱溶媒和に加えてイオン対の解離も起こる。したがって、ルイス塩基性の弱い FSA^-や $TFSA^-$を用いた電解液では、界面でのイオン対の解離が容易になり、電荷移動抵抗は小さくなったと推察される。発表当日は $LiCoO_2$ 薄膜電極を用いた $LiCoO_2$ 電極/電解液界面における電荷移動反応速度について検討した結果も紹介する。

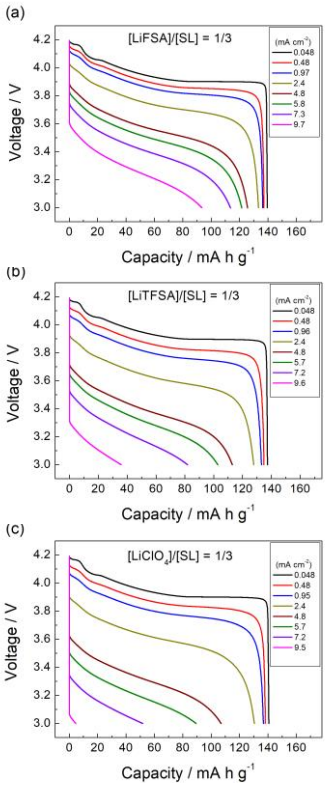


Fig. 1. Discharge curves of Li / $LiCoO_2$ cells containing electrolytes of (a) [LiFSA]/[SL] = 1/3, (b) [LiTFSA]/[SL] = 1/3, and (c) [$LiClO_4$]/[SL] = 1/3 measured at various current densities at 30 °C.

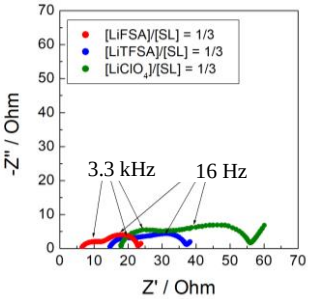


Fig. 2. Nyquist plots of $LiCoO_2$ composite electrodes in [LiFSA]/[SL] = 1/3, [LiTFSA]/[SL] = 1/3, and [$LiClO_4$]/[SL] = 1/3 electrolyte at 4.0 V (vs. Li/Li^+) at 30 °C.

(1) Y. Yamada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406-A2423 (2015).
(2) K. Dokko *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **122**, 10736-10745 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G14

$LiMn_2O_4$ 薄膜電極/高濃度 Li 塩電解液界面の電荷移動反応速度の解析

○石川 凌太郎[1]，宇賀田 洋介[1]，上野 和英[1,2]，渡邉 正義[2]，獨古 薫[1,2]（横浜国大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Charge transfer kinetics at $LiMn_2O_4$ thin film electrode/highly concentrated electrolyte interface
Ryotaro Ishikawa,[1] Yosuke Ugata,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2]
(Graduate School of Engineering Science[1] and Institute of Advanced Sciences[2], Yokohama National Univ.)

1．目的

電池の出力特性向上には内部抵抗の低減が必要不可欠である。リチウムイオン電池の主要な内部抵抗の 1 つとして、電極/電解液界面における電荷移動抵抗がある。1 mol dm^{-3} 程度の Li 塩濃度の有機電解液では、Li^+ イオンの脱溶媒和過程が界面における電荷移動反応の活性化障壁であるとされている [1]。近年、Li 塩を溶媒中に 3 mol dm^{-3} 以上の高濃度に溶解させた高濃度 Li 塩電解液が、Li 塩と溶媒の組み合わせ次第で様々な優れた電解質特性を示すことから注目されている [2]。本研究では、モデル電極として $LiMn_2O_4$ 薄膜電極を作製し、種々の高濃度 Li 塩電解液との界面における電荷移動反応速度について調査を行ったので報告する。

2．実験

$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ 薄膜電極は PVP ゾルゲル法によって作製した [3]。$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ の前駆体溶液を金基板上にスピンコートし、700 ℃で 1 時間焼成した。アルゴン雰囲気グローブボックス内で $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA) とスルホラン(SL)ないしはトリグライム(G3)を混合し、[Li(SL)$_3$][TFSA]および[Li(G3)][TFSA]電解液を調製した。作用極に $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ 薄膜電極、参照極と対極に Ni 線に巻いた Li 金属を用いた三極式セルを作製し、30 ℃で電気化学測定を行った。

3．結果および考察

$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ 電極/電解液界面の電荷移動抵抗 R_{ct} を調べるために交流インピーダンス測定を行った。[Li(SL)$_3$][TFSA]電解液中における様々な電極電位での $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ のインピーダンスのナイキストプロットを **Fig. 1** に示す。開回路電位(3.4 V)において、~10^4 Hz の特性周波数の半円が現れた。この半円は $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ の電極電位に依存しないことから、$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ の多結晶薄膜内の電子伝導や Au/$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ 界面の抵抗に由来している可能性がある。$Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ の電気化学反応が起こる電位範囲では、低周波数側に新たな半円が、上述した半円に重なる形で現れた。これらの半円は電極電位に依存することから電極/電解液界面における電荷移動抵抗 R_{ct} に帰属できる。**Fig. 2** に[Li(SL)$_3$][TFSA]および[Li(G3)][TFSA]における R_{ct} を電極電位に対してプロットした図を示す。すべての電位範囲において、[Li(G3)][TFSA]と比較して、[Li(SL)$_3$][TFSA]の方が小さい R_{ct} を示した。これは、単座配位子である SL を用いた電解液中では、多座配位子である G3 と比べて、溶媒和 Li^+イオンの錯体寿命が短いために [4]、界面における Li^+イオンの脱溶媒和が容易であるためだと推察される。発表当日は、他の高濃度 Li 塩電解液と $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ 薄膜電極との界面における電荷移動反応速度について検討した結果も報告する。

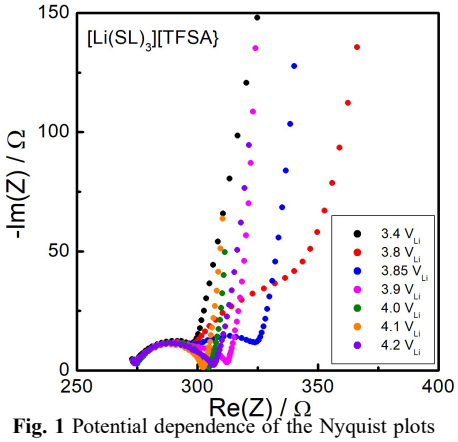


Fig. 1 Potential dependence of the Nyquist plots of the $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ thin film electrode in the [Li(SL)$_3$][TFSA] electrolyte at 30 °C.

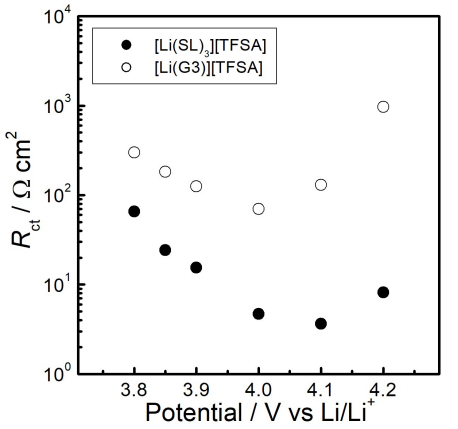


Fig. 2 Plots of R_{ct} as a function of the electrode potential for $Li_{1.05}Mn_{1.95}O_4$ thin film electrode in the [Li(SL)$_3$][TFSA] or [Li(G3)][TFSA] electrolytes at 30 °C.

(1) T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.,* **151**, A1120-A1123 (2004).
(2) Y. Yamada and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.,* **162**, A2406-2423 (2015).
(3) K. Dokko, J. Sugaya, H. Munakata, and K. Kanamura, *Chemistry Letters,* **34**, 984-985 (2005).
(4) C. Zhang, K. Ueno, A. Yamazaki, K. Yoshida, H. Moon, T. Mandai, Y. Umebayashi, K. Dokko, and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B,* **118**, 5144-5153 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19(一般講演/学生講演)

座長:津田 哲哉(大阪大学)

2022年3月17日(木) 14:45 ～ 15:15 S8-3 (オンライン)

主催：電池技術委員会

[3G15(一般講演)] NaClO4水溶液への2価アルコール添加効果

喜多條 鮎子[1]、○山根 広大[1]、吉田 享次[2]、小林 渉[3] （1. 山口大学大学院、2. 福岡大学、3. 東ソー株式会社）

14:45 ～ 15:00

[3G16(学生講演)] アニオン性界面活性剤の機能性を利用した水系リチウム塩電解液の設計と電池適用

○近藤 慎司[1]、橋本 慧[2]、森永 明日香[3]、片山 祐[3]、獨古 薫[1]、渡邉 正義[1]、上野 和英[1] （1. 横浜国立大学、2. 東京大学、3. 山口大学）

15:00 ～ 15:15

©公益社団法人 電気化学会

3G15

$NaClO_4$ 水溶液への 2 価アルコール添加効果

喜多條鮎子 [1]，○山根広大 [1]，吉田享次 [2]，小林　渉 [3]（山口大 [1]，福岡大 [2]，東ソー[3]）
Effect on adding dihydric alcohol in $NaClO_4$ aqueous solution
Ayuko Kitajou,[1] Koudai Yamane,[1] Koji Yoshida,[2] and Wataru Kobayashi[3]
(Yamaguchi Univ. [1], Fukuoka Univ. [2], Tosoh Corp.[3])

1．目的

次世代定置用大型蓄電池は、高安全性と低コスト化を同時に達成する必要がある。その候補の一つとして、水系ナトリウムイオン電池が注目されている。これまで電解液に水溶液を用いる場合、水の安定電位窓が 1.23 V であり、高エネルギー密度化が難しいことが課題であった。この課題に対し、電解質塩を高濃度化させることによって、9 mol/kg NaOTf aq.や 9 mol/kg NaOTf-22 mol/kg TEAOTf aq.[1]では、電位窓が 2.5 V 及び、3.3 V と拡大することに成功しており、水系ナトリウムイオン電池の高エネルギー密度化の可能性が示されている。しかしながら、これらの電解液で用いられている溶融塩は、コストパフォーマンスを考慮すると不利であり、安価な無機塩での高濃度化が必要である。これに対し、安価な 17 mol/kg $NaClO_4$ aq.では、2.7 V の広い電位窓を有することが知られている [2]。実際にこの電解液を利用して、$NaTi_2(PO_4)_3$//$Na_2Mn[Fe(CN)_6]$系で 1.5 V のセル電圧が達成されているが、飽和溶液であることから、低温条件下での利用を考慮すると電解質塩の析出などの懸念がある。そのため、電解質塩の低濃度化と電位窓の拡大効果を同時に達成するために、[Li(G3)][TFSA]系濃厚電解液へのハイドロフルオロエーテル添加に着目した [3]。この系においては、誘電率の低いハイドロフルオロエーテルが[Li(G3)][TFSA]電解液の配位構造を壊さず低濃度化でき、粘性の低下が可能となることが報告されている。そこで本研究においては、この理論が水系電解液へも適応可能であるかを検討するため、$NaClO_4$ 水溶液に対して、水よりも誘電率の低いエチレングリコールの添加効果について検討を行った。

2．実験

エチレングリコール - 水二成分溶液は、エチレングリコールのモル分率（X_E）＝0～0.5 で調製した。この溶液に、電解質塩として $NaClO_4$ を 1~13 mol/kg の濃度で調製したものを電解液として用いた。リニアスリープボルタンメトリー（LSV）測定は、アセチレンブラックを作用極・試験極、Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルで行った。測定条件は、走査速度 0.5 mV/s、測定温度 25 ºC の条件で HZ-pro（北斗電工）で行った。調製した電解液が水系ナトリウム電池へ適応可能であるかを明らかとするために、$NaTi_2(PO_4)_3$ 及び、$Na_4Mn_3(PO_4)_2P_2O_7$ 電極を用いてそれぞれ、負極特性および、正極特性評価を行った。ここで、電池評価はすべて Ag/AgCl 電極を参照極として用いた三極式セルで行っている。

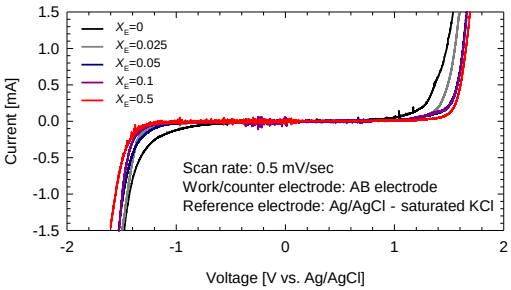


Fig. 1 LSV curves of 1 mol/kg-NaClO4 solutions with different ethylene glycol mole fraction.

3．結果および考察

Fig. 1 にエチレングリコールのモル分率（X_E）の異なる 1 mol/kg $NaClO_4$ 溶液の LSV 曲線を示す。X_E=0 すなわち、$NaClO_4$ 水溶液では、1.1 V vs. Ag/AgCl から酸化電流が流れ始め、-0.9 V vs. Ag/AgCl から還元電流が流れた。このことから、$NaClO_4$ 水溶液の電位窓は、約 2 V 程度であることが明らかとなった。一方、エチレングリコールを添加すると、酸化側、還元側ともに電位窓の拡大する様子が確認され、X_E=0.1 においては、約 2.7 V の広い電位窓を有することが明らかとなった。この要因について検討するため、水の緩和時間（T_1）を ^{17}O-NMR 測定によって求めた。ここで、緩和時間の測定は、反復回転法を用いて測定しており、水のエネルギー緩和を評価している。この結果、T_1 はエチレングリコール添加量が増加するにつれて速くなる傾向を示した。直鎖アルコール - 水二成分溶液系の報告例では、直鎖アルコールを水へ添加することで、水分子同士の水素結合が強くなり、緩和時間が早くなる傾向が報告されている [4]。そのため、エチレングリコールを添加すると、水分子同士の水素結合が強くなっているものと考えられる。酸化・還元電位に変化が生じたものと推測される。発表では、$NaClO_4$ 電解質塩濃度の効果などについても詳細を報告する。

[1] L. Jiang, *et al.*, *Adv. Mater.*, **32**, 1904427 (2020). [2] K. Nakamoto, *et al.*, *Electrochemistry*, **85**, 179 (2017).
[3] K. Ueno, *et al.*, *J. Phsy. Chem.* C, **120**, 15792 (2016). [4] K. Yoshida, et al., *J. Mol. Liq.*, **125**, 158 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3G16

アニオン性界面活性剤の機能性を利用した水系リチウム塩電解液の設計と電池適用

○近藤 慎司(D2, kondou-shinji-mt@ynu.jp)[1], 橋本 慧[3], 森永 明日香[4], 片山 祐[4], 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 IAS[2], 東京大[3], 山口大学[4]）

Utilizing Anionic Surfactant Li salts for Aqueous Li-ion Electrolytes and Application to Li-ion Batteries
Shinji Kondou,[1] Kei Hashimoto,[3] Asuka Morinaga,[4] Yu Katayama,[4] Kaoru Dokko,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2]and Kazuhide Ueno[1,2] (Yokohama Nat. Univ.,[1] Yokohama Nat. Univ. IAS,[2] Tokyo Univ.,[3] Yamaguchi Univ.[4])

１．目的

Li イオン電池(LIB)の電解液の溶媒を水に代替可能となれば、安全性の向上、高いイオン伝導率による高出力化、低コスト化等が期待できる。近年、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[TFSA])を水に 5 M 以上の高濃度に溶解させた電解液が広い電位窓(> 3.0 V)を発現する事が報告されて以降[1]、優れた電気化学安定性を持つ電解液が報告されている[2-3]。一方で、多量の高価な塩を用いる高濃度水系電解液は、上記のメリットを損ない、実用化における弱点となる可能性がある。本研究では、安価な界面活性剤を用いた水系電解液に着目し、そのイオン拡散挙動と界面活性剤分子の界面配向に伴う電気化学安定性について報告する。

２．実験

種々の濃度で lithium dodecyl sulfate (LiDS)と H_2O を混合し、電解液を調製した。得られた電解液を用いて、PFG-NMR により、各化学種(Li^+, DS^-, H_2O)の自己拡散係数を測定した。また、電解液の溶液構造を SAXS により調査した。電気化学安定性の評価には、作用極に Al 電極、対極に Pt コイル、参照極に Ag/AgCl(飽和 KCl 水溶液)を用いた三極式ビーカーセルを作製し、測定した。比較電解液として 1 M Li[TFSA]/H_2O を用いた。

３．結果および考察

各化学種の自己拡散係数の結果を **Fig. (a)**に示す。Li 塩濃度の増加に伴い、Li^+, H_2O の拡散係数は緩やかに減少する一方で、DS^-アニオンの拡散係数は急激に減少し、1.3 M では Li^+に対して 2 桁程度遅くなることを確認した。電解液の溶液構造を SAXS により測定した結果、LiDS 水溶液の臨界ミセル濃度(7.2 mM)よりも高い濃度では、ミセル形成由来のピークが確認された。Li 塩濃度の増加に伴い、低 q 領域でミセル間の相関を示すピークが現れ、ミセルサイズの増加が示唆された。また 1.3 M では、Hexagonal cylinder 由来のシャープなピークを確認した。以上から、Li 塩濃度の増加により巨大なミセルを形成し、アニオンの拡散を抑制可能な電解液を容易に作製可能であることが示された。この結果は、LIB の高速充放電時において電解液内の濃度分極を抑制し、優れたレート特性を発現することが期待できる[4]。

次に電解液の還元安定性を **Fig. (b)**に示す。1 M Li[TFSA] /H_2O と比較して、1.3 M LiDS/H_2O は約 0.3 V 程度還元安定性が向上する事を確認した。これは、界面活性剤が電場環境下において、電極界面に配向することで疎水場を形成し、水の還元分解を抑制しているためであると考えられる。発表当日は、電解液の詳細なバルク特性および電場環境下における界面配向構造を表面増強 IR により評価した結果を併せて報告する。

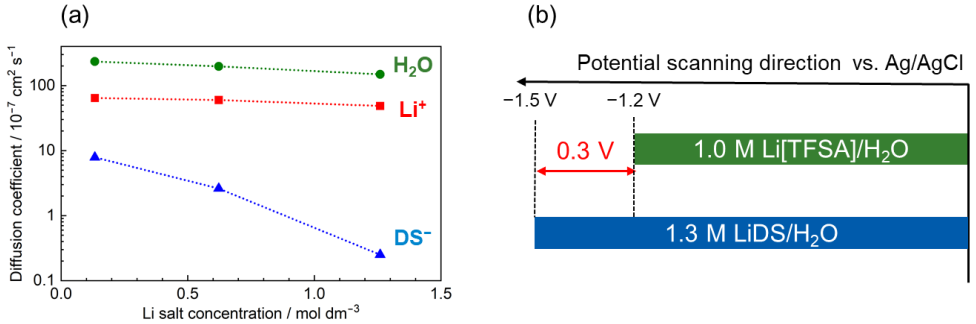


Figure (a) Concentration dependence of the self-diffusion coefficients of H_2O, Li-ion, and DS anion for LiDS/H_2O and (b) reductive stabilities on Al electrode in 1.3 M LiDS/H_2O and 1.0 M Li[TFSA]/H_2O at 30 °C.

(1) L. Suo *et al.*, *Science*, **350**, 938 (2015). (2) Y. Yamada *et al.*, *Nat. Ener.*, **1**, 16129 (2016).
(3) S. Kondou *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 20167 (2018). (4) K.M. Diederichsen *et al.*, *ACS. Energy Lett.*, **1**, 16129 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

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

セッション1(一般講演)

座長:松田 厚範(豊橋技術科学大学)

2022年3月15日(火) 08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[1H01(一般講演)] 固体酸化物形可逆燃料電池(r-SOC)用の燃料極材料の研究

○山田 敬[1]、松本 滉平[1]、夏越 克哉[1]、立川 雄也[1]、松田 潤子[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

08:45 ～ 09:00

[1H02(一般講演)] SOEC空気極の耐久性に関する研究

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

09:00 ～ 09:15

[1H03(一般講演)] SOEC高温共電解プロセスの最適設計

○中島 友平[1]、立川 雄也[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

09:15 ～ 09:30

[1H04(一般講演)] 固体酸化物形電解セル用インターコネクタの高耐久化

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

09:30 ～ 09:45

[1H05(一般講演)] $PrO_{11/6}$-$Tb_{7/4}$-CeO_2 3元系 SOFC用空気極材料の検討

○千葉 玲一[1]、川口 凜[1]、堀江 一馬[1]、藤井 雄大[1]、溝井 駿介[1] （1. 日本大学）

09:45 ～ 10:00

[1H06(一般講演)] 過酷運転環境における固体酸化物形燃料電池の電気化学特性 (2)

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

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1H01

固体酸化物形可逆燃料電池（r-SOC）用の燃料極材料の研究

○山田敬[1]，松本滉平[2]，夏越克哉[2]，立川雄也[2-5]，松田潤子[3,4]，佐々木一成[2-6]（九州大学 工学部機械航空工学科[1]，水素エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，持続的共進化地域創成拠点[5]，カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[6]）

A Study on Fuel Electrode Materials for r-SOC
Kei Yamada[1], Kohei Matsumoto[2], Katsuya Natsukoshi[2], Yuya Tachikawa[2-5], Junko Matsuda[3,4], and Kazunari Sasaki[2-5]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], COI[5], International Institute for Carbon Neutral Energy Research[6])

1．目的

固体酸化物形可逆燃料電池（r-SOC）は，運転中に作動条件を切り替える際，酸化還元によってセル性能が低下する可能性がある．当研究グループでは，Ni-Co 合金を用いた酸化還元サイクルに耐性を有する SOFC アノードの作製に取り組んでいる[1]．そこで本研究では，Ni-Co 合金を r-SOC の燃料極に適用し，r-SOC の作動条件における性能および可逆サイクル耐久性と Co 添加濃度の関係性を評価したうえで，燃料極のサイクル耐久性などを調べることを目的とする．

2．実験

本研究では，電極の材料となる粉末とバインダーを混合し調製したペーストを電解質板に塗布して，熱処理・焼成することでセルの作製を行った．電解質には，スカンジア安定化ジルコニア（ScSZ：10mol% Sc_2O_3 -1mol% CeO_2 -89mol% ZrO_2），燃料極には，アンモニア共沈法により調製した Ni-Co 系複合酸化物粉末と $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_2$（以下，GDC）の二種類の粉末を重量比率 48.1 : 51.9 で混合した粉末を用いた．Co を x mol%添加した Ni-Co-GDC を，$Ni_{(100-x)}Co_x$-GDC と表記し，x＝0，5，10 の燃料極を作製した．ただし，x = 0 の Ni-GDC に関しては，アンモニア共沈法で作った NiO 粉末から作製したものと，関東化学製の市販 NiO 粉末から作製したものの二種類を使用した．空気極には，$(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_3$（以下，LSCF）粉末を用いた．このようにして作製したセルの燃料極の電気化学特性及び r-SOC 可逆サイクル耐久性を評価した．電気化学特性は，Solartron を用いて電気化学インピーダンス (EIS) 測定を行い，IR 損失と過電圧損失を分離することで評価した．r-SOC 可逆サイクル耐久性は，電流密度を-0.2 A/cm^2～+0.2 A/cm^2 の範囲で変化させることによって，SOEC 作動と SOFC 作動を切り替えるサイクルを 1000 回繰り返すことで評価した．どちらの評価も，燃料極には 50% H_2O-50% H_2 加湿水素 100ml/min，空気極には Dry Air 150ml/min を供給し，作動温度 800°C の条件下で行った．

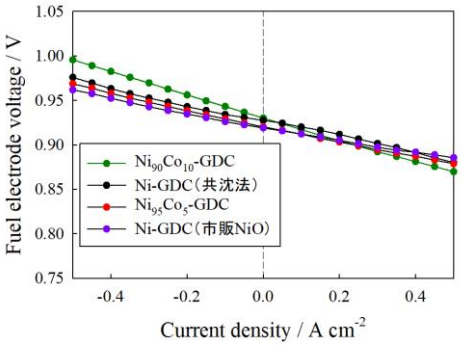


Fig. 1 燃料極電位（初期性能）

3．結果および考察

Fig. 1 に各燃料極の可逆サイクル試験前の燃料極の I-V 特性（初期性能），Fig. 2 に可逆サイクル試験における燃料極の電位変化を示す．初期性能は，Co の添加濃度が低くなるほど向上した．また，異なる方法で作製した二種類の Ni-GDC については，初期性能は同等だったが，可逆サイクル耐久性は，アンモニア共沈法によって作製したものの方が高くなることが明らかになった．

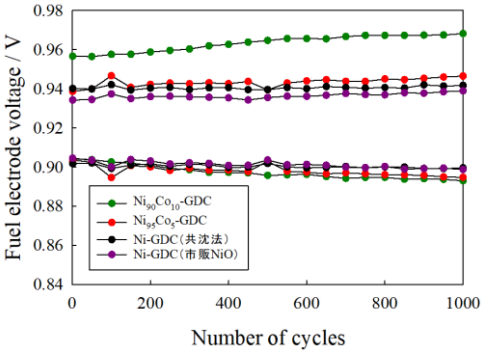


Fig. 2 r-SOC 可逆サイクル耐久試験における燃料極電位変化

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構の支援を受けて実施されました。関係各位に感謝します。

参考文献

1. Y. Ishibashi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 124517 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H02

SOEC 空気極の耐久性に関する研究

○池川 和孝[1]，夏越 克哉[2]，遠藤 直希[2]，宮良 健吾[3]，立川 雄也[2-5]，松田 潤子[3,4]，佐々木 一成[2-6]（九州大学工学部[1]，工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，持続的共進化地域創成拠点[5]，カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[6]）

A Study on Durability of SOEC Air Electrodes
Kazutaka Ikegawa[1], Katsuya Natsukoshi[2], Naoki Endo[2], Kengo Miyara[3], Yuya Tachikawa[2-5], Junko Matsuda[3,4], and Kazunari Sasaki[2-6] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy [3], NEXT-FC[4], COI[5], I2CNER[6])

１．目的

SOFC や SOEC，r-SOC の高性能化，高耐久化に向けて燃料極材料の研究は重要である．他方，空気極側も性能や耐久性に課題を抱えており，空気極構成材料からの Sr イオン拡散などが報告されている[1]. SOEC においては電気分解による吸熱と電解セルの内部抵抗による発熱がバランスする熱中立電位で電解を行うことで，理論上，外部からの熱供給を必要とせずに水素を製造することが可能になる．

そこで本研究では SOEC について，LSCF 系空気極の印刷条件と焼成条件を変化させた電解性能試験と熱中立電位での電解耐久試験を行い，水蒸気電解セルの性能と耐久性を評価することを目的とする．

２．実験

空気極の作製条件を変更したセルの電解性能試験では，Table 1 に示す 4 パターンの空気極を作製し，加湿度 50%，作動温度を 800℃から 750℃，700℃と降温させて空気極の電位とインピーダンスを測定した．熱中立電位での 80h 電解耐久試験では，Table 1 内の Standard の空気極を用いて，加湿度 50%，作動温度 800℃と 700℃の場合の熱中立電位（それぞれ 1.286V，1.283V）に 80h 保持し，その前後での空気極の電圧とインピーダンスを測定し，空気極の劣化について調べた．

Table 1 本研究で用いた空気極の作製条件

Name	LSCF thickness（μm）	GDC firing temparature（°C）	LSCF firing temparature（°C）
Standard	30	1300	1100
LSCF60μm	60	1300	1100
GDC1400°C	30	1400	1100
LSCF1200°C	30	1300	1200

３．結果および考察

Fig. 1 に各温度下での 80h 耐久試験結果を示す．各熱中立電位に対応するセルの電流密度と，その電流密度下での空気極電位の性能・耐久試験前後の差から劣化率を求めたところ，800℃作動の場合では 0.18%であり，700℃作動の場合では 0.83%であった．SOEC モードで作動温度が低下すると劣化率が上昇することを確認した．

また，耐久試験後のセルの電子顕微鏡観察を行った結果，LSCF/GDC 界面に Sr が縞状に拡散していた．しかし，この拡散は LSCF 焼成の過程で生じたものである可能性が高く，今回は短時間の耐久試験であったため拡散が促進されなかった可能性もある[2]．

今後は 1000h レベルでの耐久試験を行うことで，劣化および Sr 拡散について調査を進めていく予定である．

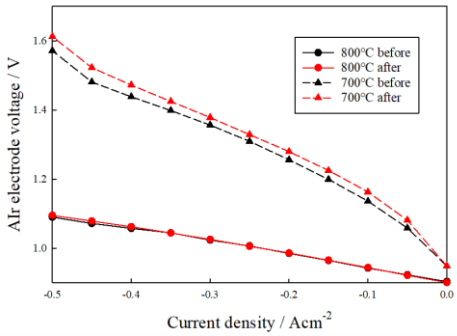


Fig. 1 80h 耐久試験前後の空気極電位の変化

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構の支援を受けて実施されました．関係各位に感謝します．

参考文献

(1) V. Subotić et al., *J. Power Sources*, **492**, 229600 (2021).
(2) S. Kanae et al., *ECS Trans.*, **68**, 2463 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H03

SOEC 高温共電解プロセスの最適設計

○中島　友平[1]，立川　雄也[1]，佐々木　一成[1]（九州大学[1]）

Development of Design Optimization Method for SOEC Co-electrolysis Process

Y. Nakashima[1], Y. Tachikawa [1], and K. Sasaki[1]
(Kyushu Univ. [1])

１．目的

脱炭素社会へ向けてその利用拡大の検討が進められている再生可能エネルギー由来の水素を，二酸化炭素などと反応させることによって合成ガスや高位炭化水素系燃料などの人工燃料を作り出す研究が進められている[1]．本研究では，その CO_2 変換技術の 1 つである固体酸化物形電解セル（SOEC）による CO_2 と H_2O の高温共電解に着目し，電解プロセスや作動条件などが燃料製造プロセスに与える影響を熱物質解析に基づき評価し，新しい燃料製造システムの理論設計提案を目的とする．

２．実験

化学プロセス解析ソフト Aspen Plus を用いて H_2O と CO_2 を供給して電解を行う SOEC モデルを作成し，CH_4 などへの燃料合成プロセスと組み合わせることによって，SOEC 高温共電解による燃料合成プロセスシミュレーションを行った．Fig. 1 に Aspen Plus で作成した SOEC 高温共電解のプロセスモデルを示す．SOEC の作動条件を運転温度 800 ℃，反応圧力 1 bar とし，燃料極に供給する CO_2 流量 1 mol/min に対して，同時に供給する H_2O 流量を 1~5 mol/min に変化させ，共電解プロセス直後の気体組成を計算した．

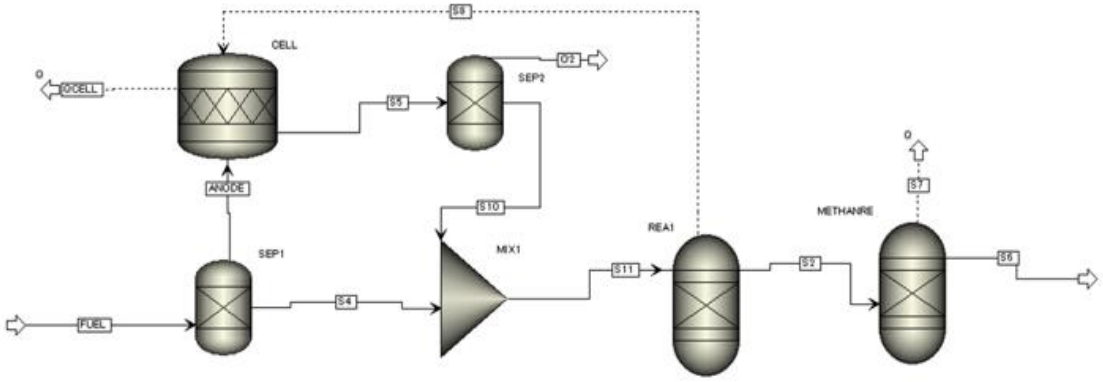


Fig. 1 Aspen Plus による SOEC 高温共電解プロセスモデル

３．結果および考察

CO_2 の CO への転換率は Fig. 2 に示す通り水性ガスシフト反応の逆反応によって H_2O 流量が大きくなるほど高くなり，H_2O と CO の比率は H_2O/CO_2=2 をピークに緩やかに下降することが確認された．このシミュレーション結果に基づいて実際のセルを用いた作動条件による性能への影響を評価し，高温共電解による燃料合成プロセスの最適設計を行った．

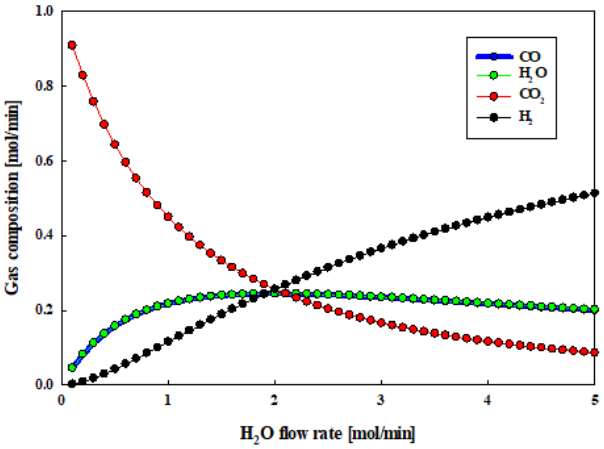


Fig. 2　H_2O 流量と電解後の気体組成の関係

謝辞

本研究の一部は，JST のｾﾝﾀｰ･ｵﾌﾞ･ｲﾉﾍﾞｰｼｮﾝ(COI)ﾌﾟﾛｸﾞﾗﾑ，JPMJCE1318 の支援を受けたものである．

参考文献

1. H. Shimada et al., *J. Electrochem. Soc.*, **84** (8), 611 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A01

固体酸化物形電解セル用インターコネクタの高耐久化

〇小林昌平[1]，長田憲和[1]，亀田常治[1]（東芝エネルギーシステムズ[1]）

Durability improvement of interconnector for solid oxide electrolysis cell
Shohei Kobayashi,[1] Norikazu Osada,[1] and Tsuneji kameda[1] (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation[1])

１．目的

水素エネルギーの本格的普及に向け、高効率な水素製造法の確立が必要である。固体酸化物形電気化学セルを用いた高温水蒸気電解方式による水素製造方法は、従来の低温作動電解方式に比べ、原理的に高効率化可能である。一方で耐久性向上が課題であり、劣化要因の一つとして、インターコネクタに使用される SUS 中の Cr が飛散し電極を被毒することが挙げられる。これに対し、SUS 表面へ被膜を形成することで Cr 種の飛散を抑制する方法が広く検討されている。被膜形成には様々な方法があるが安価なめっき法の適応が望まれている。しかし、SUS と被膜との元素の相互拡散が起こり易く、被膜への Cr 元素の拡散によって耐久性が低下することが報告されている[1]。今回、Cr 拡散を抑制するために、SUS と被膜の間に Cr 拡散バリア層として Ag を導入した。Ag は、作動環境で電気伝導性を担保する金属状態が安定であり、Cr との合金を作りにくい特性を有する。本研究では、Ag を用いた系において、Cr 元素の拡散を抑制させた高耐久インターコネクタについて報告する。

２．実験

Φ14 mm×1 mmt サイズのフェライト系 SUS 上表面にめっき法にて種々の被膜を形成した試料を作製した。めっき試料は、SUS に対して Co-Ni 系合金の 1 層をめっきした Co-Ni 試料と、Ag，Co-Ni 系合金の順に 2 層をめっきした Ag / Co-Ni 試料の 2 種類を調整した。試料は、700℃ガス流通下で高温曝露させ、その場酸化させることで酸化物被膜とした。700℃にて、保持時間を、10, 300, 1000 h の 3 条件試験した。高温曝露後の試料断面を SEM (Scanning Electron Microscopy)- EDS (Energy Dispersive X-ray spectroscopy) にて観察し、被膜の形態および線分析による被膜の厚さ方向における元素のプロファイルを測定することで、被膜への Cr 拡散距離を算出した。

３．結果および考察

図 1 に Co-Ni 試料と Ag / Co-Ni 試料の 700℃300h 大気曝露後の断面反射電子像を示す。めっき試料を酸化させた後においても、Ag / Co-Ni 試料では、Ag 層が SUS と Co-Ni 被膜の間に安定的に存在していることから、Cr 拡散バリア層としての機能が期待される。

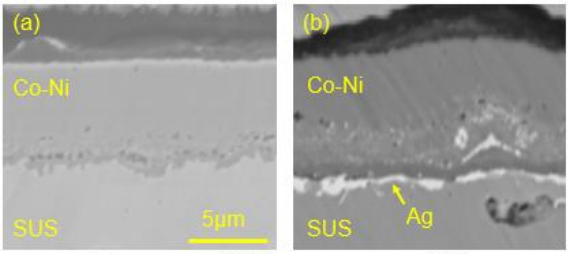


図1 (a) Co-Ni 試料　(b) Ag / Co-Ni 試料の
700℃300h大気曝露後の断面反射電子像

図 2 に Co-Ni 試料と Ag / Co-Ni 試料における 700℃での各曝露時間（10, 300, 1000 h）における被膜への Cr 拡散距離を示す。いずれの曝露時間において、Ag / Co-Ni 被膜の方が、被膜への Cr 拡散距離を抑えられており、Ag 層が Cr 拡散バリア層として機能していることを確認できる。いずれの試料において、曝露時間 0 - 10 h 間での Cr 拡散距離の増加量は、10 - 1000 h 間に対して大きく、最初の 10 h で Cr 拡散距離が大きく増加しているが、最初の 10 h はめっき後の金属被膜が酸化される工程を含むため、酸化工程で Cr 拡散距離が大きく増加したと推測される。Ag 層は、Cr 拡散速度が大きくなる酸化工程において、Cr 拡散を抑制し、曝露時間 10 h 以降の Cr 拡散距離の低減につながったと推定される。

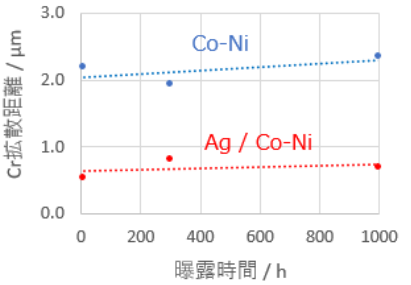


図2 700℃で10, 300, 1000 h 曝露させた時の
被膜へのCr 拡散距離

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)からの委託業務「水素利用等先導研究開発事業／水電解水素製造技術高度化のための基盤技術研究開発／高温水蒸気電解技術の研究開発」(2018 年度～)で実施した。

(1) N. Shaigan et al, Journal of Power Sources, 195,, 1529-1542 (2010)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H05

$PrO_{11/6}$-$TbO_{7/4}$-CeO_2 3 元系 SOFC 用空気極材料の検討

○千葉　玲一[1]、川口　凛[1]、溝井　駿介[1]、藤井　雄大[1]、堀江　一馬[1]（日本大学[1]）
An investigation on $PrO_{11/6}$-$TbO_{7/4}$-CeO_2 for the cathode material of SOFCs
Reiichi Chiba[1], Rin Kawaguchi[1], Shunsuke Mizoi[1], Yuudai Fujii[1], Kazuma Horie[1] (Nihon University[1])

１．目的

これまで混合伝導体である $PrO_{11/6}$-CeO_2 及び Pr_6O_{11}-Tb_4O_7 2 元系について SOFC 用空気極材料として検討し、活性層にこれらの固溶体を用いることで空気極の界面抵抗を低減できる事が分かった[1,2]。しかし相変化を多く含む組成の方が伝導が高く、空気極特性も良好であった。またセリウム酸化物は SOFC の空気極側のバッファー層などに使用されており、三相界面付近では PrO_2-$TbO_{7/4}$-CeO_2 の固溶体が形成され、空気極特性に影響を与える可能性がある。今回 $PrO_{11/6}$-$TbO_{7/4}$-CeO_2 3 元系について、３元相図の中心付近の組成 $Pr_y(Ce_{0.5}Tb_{0.5})_{1-y}O_{2-d}$ について結晶構造と相変化の検討を行った。

２．実験

粉末試料 $Pr_y(Ce_xTb_{1-x})_{1-y}O_{2-d}$ は固相反応法により合成した。原料粉末(Pr_6O_{11}、Tb_4O_7、CeO_2)を混合後、電気炉にて 1300℃または 1400℃で 12 時間焼成した。合成した試料を、XRD を用いて室温 X 線回析を行い結晶層の同定を行った。これらの試料を TG-DTA により重量減少特性から相変化の有無を調べた。室温から 1000℃までの昇温と 1000℃から 50℃までの降温を 2 回行い、2 回目の降温の測定結果を用いた。また、高温 X 線回析の測定を 1000℃から 30℃まで行い、結晶相の同定、格子定数の温度依存性から線膨張係数を求めた。

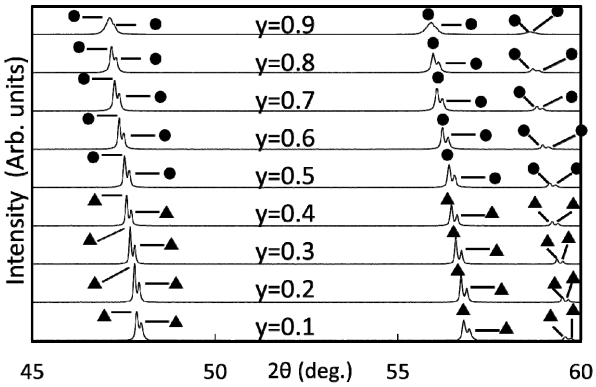


Fig.1. X-ray diffraction patterns for $Pr_y(Ce_{0.5}Tb_{0.5})_{1-y}O_{2-d}$ (y=0.1~0.9) at room temperature.
●Cubic (01-077-3157), ▲Cubic (01-073-6318).

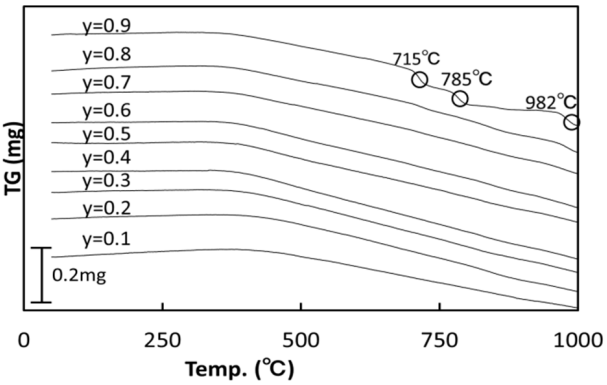


Fig.2. TG curves for $Pr_y(Ce_{0.5}Tb_{0.5})_{1-y}O_{2-d}$ (y=0.1~0.9). Results of cooling process at 2ºC/min are shown.

３．結果および考察

Fig.1 は合成した $Pr_y(Ce_{0.5}Tb_{0.5})_{1-y}O_{2-d}$ (y=0.1~0.9)の X 線回析結果を示している。2 回目を 1300℃で焼成した場合は 0.5 から 0.8 の範囲で固溶体が得られ、Cubic の単一相となった。また、2 回目を 1400℃で焼成した場合は全ての範囲で固溶体が得られ、Cubic の単一相となった。このことから $Pr_y(Ce_{0.5}Tb_{0.5})_{1-y}O_2$ は y=0.1~0.9 を合成したとき、全ての範囲で単一相が得られ固溶していることが分かった。$PrO_{11/6}$-CeO_2 2 元系、$PrO_{11/6}$-$TbO_{7/4}$ 2 元系では、いずれも全率固溶となるが、CeO_2-$TbO_{7/4}$ では、固溶組成範囲が狭く、また焼成を繰り返す必要があった。中間の領域の組成でも Tb 濃度が低い領域では固溶体が容易に得られたが、Pr 濃度の低い組成で単一組成の試料を得るには焼成を繰り返す必要があった。Fig.2 は TG-DTA による $Pr_y(Ce_{0.5}Tb_{0.5})_{1-y}O_{2-d}$ (y=0.1~0.9)の重量変化を示している。y=0.1~0.9 の全ての範囲では 400℃付近から重量減少し始まり、y=0.9 は 715℃、785℃、982℃で急激に減少し相変化が起こった。これは相変化に伴う酸素原子の急激な脱離と考えられる。y=0.1~0.8 組成範囲では、このような急激な重量変化は見られず相変化がないと考えられる。高温エックス線回折法により室温から 1000ºC までの結晶構造を解析したが、y=0.1~0.8 の組成範囲では、相変化はなかった。以上の様に、今回 $PrO_{11/6}$-$TbO_{7/4}$-CeO_2 3 元系において、高い空気極特性が期待できる Pr 濃度の高い組成領域において相変化を抑制できることが明らかになった。

参考文献

[1] Reiichi Chiba, Kazuma Horie, Rin Kawaguchi, *ECS Trans.**103**,1537 (2021).*
[2] Reiichi Chiba, eta. *Solid State Ionics, **197**,42-48 (2011).*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H06

過酷運転環境における固体酸化物形燃料電池の電気化学特性 (2)

○清水律希[1]，藤永智己[1]，小関貴[1]，室山広樹[1]，松井敏明[1]，江口浩一[1]（京都大学大学院工学研究科[1]）

Electrochemical characteristics of SOFC anodes in severe operating environments (2)
Ritsuki Shimizu,[1] Tomoki Fujinaga,[1] Takashi Ozeki,[1] Hiroki Muroyama,[1] Toshiaki Matsui[1] and Koichi Eguchi[1]
(Graduate School of Engineering, Kyoto University[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC)は現在、セル・スタックの信頼性や耐久性の向上が求められており、運転時における電極の劣化現象の把握、及び劣化機構の解明が重要な課題の一つとなっている.SOFC によるエネルギー変換効率をより高めるためには、燃料利用率の向上が必要である.しかし、高燃料利用率下では、アノードガス流路の下流部において、電気化学的な酸化反応で生じる生成種により、酸素分圧が上昇するため Ni 系サーメットアノードにとっては厳しい発電環境となる.そのため、高燃料利用率下での長期運転が電極の性能変化に与える影響を解明することは重要である．本研究ではガス種(水素系燃料、炭素酸化物系燃料)による電池性能の変化に着目し、高燃料利用率環境に相当する模擬ガスをボタンセルに供給した状態で、電池性能評価を行ってきた。そこで今回は、長期通電試験前後のセルに対して FIB-SEM 観察を行い、電極微構造パラメータと電池性能変化との相関について調べた.

２．実験

アノードに Ni–YSZ サーメット、電解質に YSZ、中間層に GDC、カソードに(La, Sr)CoO_3 を用いたアノード支持形セルを使用した.実用サイズの平板形セルを想定した場合、電気化学的な酸化反応が進行することで、各地点におけるガス組成は異なる.そこでアノードには､先行研究で扱った Steam/Carbon (S/C) = 2 としたメタン水蒸気改質ガス [1] との比較のため、改質ガスと酸化剤、還元剤の濃度をそれぞれ揃えた水素系燃料、炭素酸化物系燃料を用いた模擬ガスを供給した.カソードには 100% O_2 を供給し、作動温度を 700°C として、交流インピーダンス測定及び電流–電圧特性評価を行った.交流インピーダンス測定から得られた結果をもとに、緩和時間分布 (DRT)法を用いて分極抵抗成分の分離を試みた.また、100 h の通電試験前後のセルに対して、FIB-SEM 観察を行った.

３．結果および考察

DRT 解析の結果から、水素系燃料に関してはインピーダンスが 5 つの分極抵抗過程 (P1—P5)からなることがわかっている.その中でも、抵抗過程 P3 が長期通電試験後に特異的に増加したことから、これを劣化の主要因と考えた.メタン改質反応ガスと酸化剤、還元剤の濃度をそれぞれ揃えた各 U_f のガスに関して、抵抗過程 P3 の抵抗値 *R3* の経時変化をプロットした結果を Fig.1(a)に示す.メタン水蒸気改質ガスと同様に､燃料利用率の増加に伴って、抵抗値は増大し、100 h 経過後の上昇幅も大きくなる傾向が見られた。また、炭素酸化物系燃料に関しては、水素系燃料に比べて反応が進行しにくく緩和時間が低周波数側にシフトするため、インピーダンスは 4 つの分極抵抗過程 (P1—P4)から成ると考えた.こちらも長期通電の結果 P3 が増加する傾向が見られたことから、各 U_f に関して抵抗値 *R3* の経時変化を調べた結果を Fig.1(b)にまとめた.燃料利用率の増加に伴って、抵抗値が増大する傾向が見られたが、100 h 経過後の上昇幅はどれも 0.1 Ω cm^2 前後の値を示した.これは水素系燃料とは異なる傾向であった.以上の結果と FIB-SEM 観察によって得られた構造パラメータとの相関については、当日紹介する.

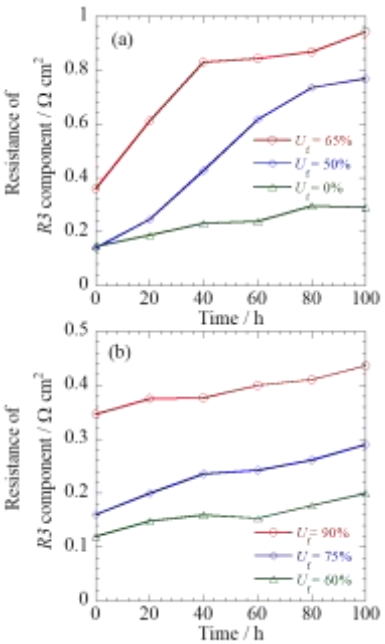


Fig. 1 Time courses of resistance of *R3* component under different discharge conditions for a single cell (Ni–YSZ|YSZ|GDC|LSC) at 700 ºC. Anode gas: (a) H_2–H_2O and (b) CO–CO_2, cathode gas: O_2.

(1) T. Matsui, *et al., J. Electrochem. Soc.*, **103**, 1607 (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)の委託(P20003)を受けて実施した.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

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

セッション2(学生講演)

座長:五百蔵 勉(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[1H07(学生講演)] Ptを含む遷移金属ハイエントロピー合金単結晶表面の酸素還元反応特性

○千田 祥大[1]、富森 雄[1]、江幡 朋陽[2]、田口 昇[3]、五百蔵 勉[3]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学工学部材料科学総合学科、3. 産業技術総合研究所）

10:30 ～ 10:45

[1H08(学生講演)] Pt/遷移金属高エントロピー層/Pt(111)モデル表面系の酸素還元反応特性

○富森 雄[1]、千田 祥大[1]、江幡 朋陽[2]、田口 昇[3]、五百蔵 勉[3]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院　環境科学研究科、2. 東北大学　工学部　材料科学総合学科、3. 産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

[1H09(学生講演)] 層状ナノ空間での電析反応による微細 Pt触媒の合成

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

11:00 ～ 11:15

[1H10(学生講演)] 白金ナノシート触媒の開発とカソード触媒特性

○須田 祐矢[1]、都倉 勇貴[2]、當麻 志乃[3]、杉本 渉[1,2,4]、滝本 大裕[3,4] （1. 信州大学大学院繊維学専攻、2. 信州大学繊維学部、3. 琉球大学理学部、4. 信州大学先鋭材料研究所）

11:15 ～ 11:30

[1H11(学生講演)] 燃料電池における重水素分離に対するアノードガス循環量の影響

○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）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1H07

Pt を含む遷移金属ハイエントロピー合金単結晶表面の酸素還元反応特性

○千田祥大[1]，富森雄[1]，江幡朋陽[1]，田口昇[2]，五百蔵勉[2]，轟直人[1]，和田山智正[1]（東北大[1]，産総研[2]）

Oxygen Reduction Reaction of Pt-containing transition metals high entropy alloy single crystal surfaces

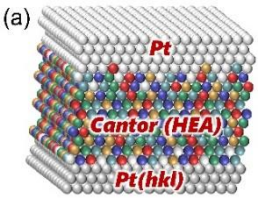
Yoshihiro Chida,[1] Takeru Tomimori,[1] Tomoaki Ebata,[1] Noboru Taguchi,[2] Tsutomu Ioroi,[2]
Naoto Todoroki,[1] and Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ.,[1] AIST [2])

１．目的

車載用固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒材料として、Pt-Co 合金が実用化されている。しかし、合金化元素の Co は PEFC 動作環境である強酸性や起動停止に伴う高電位負荷により溶出し、初期(as-prepared)の酸素還元反応(ORR)活性が失活することが課題となっている。したがって、高性能カソード触媒開発へ向けては、ORR 高活性と構造安定性（耐久性）を両立する新たな Pt 基合金材料系の探索が重要となる。一般に 5 元素以上の等モル組成比を基本とした単相固溶体合金をハイエントロピー合金(HEA)と呼ぶ。HEA は、熱力学的構造安定性や耐食性などに優れ、機能性材料としての応用が期待されている [1]。Pt を含む HEA(Pt-HEA)を PEFC カソード触媒として用いるためには、最適な HEA 構成元素種と組成、さらに ORR メカニズムの解明が不可欠である。本研究では、Pt 単結晶基板(Pt(hkl) = (111), (100), (110))上に HEA と Pt を堆積量を制御して堆積して、原子レベルで構造規整した Pt-HEA(hkl)表面を真空合成し、その表面ミクロ構造と ORR 特性との関係を検討した。

２．実験

HEA として Cr-Mn-Fe-Co-Ni 単相固溶体 (Cantor alloy)[2] を用いた。超高真空(UHV : < 10^{-7} Pa)中で表面清浄化した Pt(hkl)上に、基板温度 300 K で 3.0 nm 厚相当の Cantor Alloy 層をアークプラズマ堆積(APD)し、773 K で 30 分間真空熱処理した。温度を 300 K まで降温後、1.2 nm 厚相当の Pt を APD し、623 K で 30 分間真空熱処理した。得られた試料を Pt／Cantor／Pt(hkl) (Fig. 1(a))と呼称する。Pt／Cantor／Pt(hkl)試料を大気曝露を避けて電気化学測定環境に搬送後、N_2 脱気した 0.1 M $HClO_4$ 中でサイクリックボルタモグラム(CV)を、また O_2 飽和後回転ディスク電極法によるリニアスイープボルタモグラム(LSV)を取得して、Koutecy-Levich 式から 0.9 V における活性化支配電流密度(j_k)を求め ORR 活性を評価した。また、室温溶液中で電位サイクル負荷(0.6(3s) -1.0 (3s) V vs. RHE)を 10,000 サイクル施し、構造安定性(ORR 耐久性)を評価した。構造解析にはエネルギー分散型 X 線分光(EDS)を搭載した走査透過電子顕微鏡(STEM)を用い、表面近傍の原子分解能断面構造観察と元素分布解析を、X 線光電子分光(XPS)により化学結合状態評価を行った。



３．結果および考察

Pt／Cantor／Pt(111), (100), (110)試料の CV を Fig. 1(b)～(d)に、(e)には ORR 初期活性を清浄 Pt(hkl)基板(破線)と比較して示した。各 CV からは、清浄 Pt(111)のバタフライピーク(@0.8 V)が約 0.1 V 高電位側にシフト(b)しており、Pt(100)および Pt(110)で顕著な水素吸・脱着電荷量が Pt／Cantor／Pt(100), (110)では大幅に縮小している(c,d)ことなど、Cantor alloy 層による表面 Pt 層への電気化学的影響が明らかである。初期活性を比較(e)すると、Pt／Cantor／Pt(111)が清浄 Pt(111)比約 12 倍であり、他の(100)および(110)試料の初期活性も対清浄 Pt 比で向上している。講演では、Pt／Cantor／Pt(hkl)の表面ミクロ構造と ORR サイクル特性についても議論する。

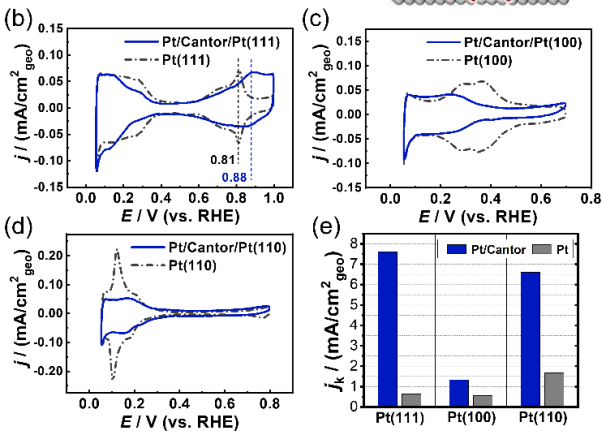


Fig. 1 (a) Pt/Cantor/Pt(hkl)構造の概略
(b)-(d) Pt/Cantor/Pt(111), (100), (110)の CV,
(e) ORR 初期活性

(1) S. Li *et al.*, *J. Catal.*, **383**, 164 (2020).
(2) Q. Ding *et al.*, *Nature*, **574**, 223 (2019).

本研究は NEDO の委託により実施されました。関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H08

Pt／遷移金属高エントロピー層／Pt(111)モデル表面系の酸素還元反応特性

○富森雄 [1]、千田祥大 [1]、江幡朋陽 [1]、田口昇 [2]、五百蔵勉 [2]、轟直人 [1]、和田山智正 [1]
(東北大 [1]、産業技術総合研究所 [2])

Oxygen reduction reaction properties of
Pt / High entropy transition metal layer / Pt(111) model surfaces

Takeru Tomimori[1], Yoshihiro Chida[1], Tomoaki Ebata[1], Noboru Taguchi[2], Tsutomu Ioroi[2],
Naoto Todoroki[1], Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ[1], AIST[2])

１．目的

複数の遷移金属元素種を等組成に近い割合で含む固溶体合金（高エントロピー合金）は、近年の構造材料分野への応用に加え、その化学的安定性から、耐食性や触媒特性に関する研究も展開されはじめている。[1] しかし、Pt を含む高エントロピー合金表面における酸素還元反応（ORR）特性を固体高分子形燃料電池（PEFC）動作環境である強酸性・電位変動下で評価した例はない。このため、Pt を含む高エントロピー合金の ORR 初期活性および構造安定性（サイクル負荷特性）に及ぼすエントロピー項や複数の合金化元素種の影響は未解明である。本研究では、FCC 単相固溶体を形成することが報告されている高エントロピー合金 [2]（Cr-Mn-Fe-Co-Ni, Mn-Fe-Co-Ni, Cr-Fe-Co-Ni）と Pt とを組み合わせた、Pt／遷移金属高エントロピー層／Pt(111)単結晶表面系を真空合成し、その構造および ORR 特性を評価した。

２．実験

Pt(111)基板表面を Ar^+スパッタ・アニールを繰り返して清浄化後、3.0 nm 厚相当の高エントロピー合金層を室温にある基板上に 3 種類の合金ターゲット（Cr-Mn-Fe-Co-Ni, Mn-Fe-Co-Ni, Cr-Fe-Co-Ni）からアークプラズマ堆積（APD）した。次に、試料温度 773 K に昇温し 30 分間真空中で熱処理後、1.2 nm 厚相当の Pt を APD し合金層を Pt で被覆、さらに 473K または 623 K で 30 分間真空熱処理して目的試料とした。得られた試料は、大気曝露を避けて電気化学環境に搬送後、N_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液中でサイクリックボルタンメトリー（CV）を行った。さらに、O_2 飽和後リニアスイープボルタンメトリー（LSV）を行い、Koutechy-Levich 式から 0.9V における as-prepared 試料の ORR 活性化支配電流密度j_kを算出した。その上で、0.6–1.0 V（vs. RHE）の電位負荷サイクルを 5000 回繰り返し、サイクル数毎の ORR 活性推移を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に、作製試料の電位サイクル負荷過程における ORR 活性推移を、表面 Pt 層堆積後の熱処理温度(473K(a)および 623K(b))毎にまとめた。処理温度 473K(a)では、5 元系合金層試料(黒)と Cr を抜いた 4 元系合金層試料(赤)は類似の活性推移を示すのに対し、Mn を抜いた 4 元系合金層試料(青)では低活性のまま推移する。一方 623K(b)の場合、5 元系合金層試料の活性は、いずれの 4 元系試料と比較しても大幅に高い状態で推移した。このような試料熱処理温度による活性推移の違いは、表面 Pt 層／合金層界面における構成元素種の拡散挙動や、その結果として生じる表面 Pt 層の電子状態の変化に起因すると考えられる。講演では、今回真空合成した表面系の ORR 特性を最表面近傍の構造観察結果とも合わせて議論する。

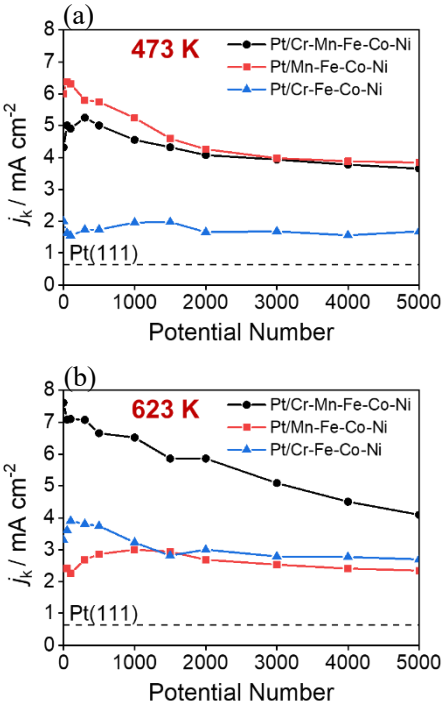


Fig.1 作製試料の ORR 活性推移
（サイクル負荷特性）
(a) 473 K (b) 623 K

参考文献
(1) A. Admiri and R. Shanbazian-Yassar, *J. Mater. Chem.*, **9**, 782 (2021).
(2) Z. Wu *et al*., *Intermetallics*., **46**, 131 (2014).
謝辞 本研究は NEDO 委託により実施されました。関係各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H09

層状ナノ空間での電析反応による微細 Pt 触媒の合成

○肥後 友哉[1]，小野 隆太郎[2]，森永 明日香[2]，堤 宏守[1,2]，片山 祐[1,2]
(山口大工[1]，山口大院創[2])

Electrochemical Synthesis of Sub-Nano Pt Catalysts in Layered Nanospaces
Tomoya Higo,[1] Ryutaro Ono,[2] Asuka Morinaga,[2] Hiromori Tsutsumi,[1,2] Yu Katayama[1,2]
(Faculty of Engineering[1], Graduate School of Sciences and Technology for Innovation[2], Yamaguchi Univ.)

１．目的

エネルギー需要の高まりから、高効率エネルギー変換デバイスである燃料電池が注目されている。しかし、電極触媒に用いられる Pt は高価であり、その活性は不十分である[1]。これらの解決に向け、サブナノサイズの粒子径をもつ Pt クラスターの電極触媒への応用が試みられているが、その合成には複雑なマルチステップを要する[2]。一方、我々のグループでは電気化学的に合成した層状 MnO_2 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[3]。本研究では、種々のメタル化条件を検討し、合成条件が微細 Pt 触媒の粒子径、さらには電気化学的特性に与える影響を検討した。

２．実験

50 mM $[CH_3(CH_2)_3]_4NCl$ (TBACl)–2 mM $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ を電解浴とし、1.0 $V_{Ag/AgCl}$ での定電位保持により TBA^+/MnO_2 を得た。その後、50 mM $Pt(NH_3)_4Cl_2$ 溶液に 3 h 浸漬し、$Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ を得た。その後、メタル化処理として、–0.1–1.5 V_{RHE} の領域でサイクリックボルタンメトリー(CV)を行なった。その際の掃引速度は 10, 50, 150 mV s^{-1} とし、$Pt_{(10)}/MnO_2$, $Pt_{(50)}/MnO_2$, $Pt_{(150)}/MnO_2$ を得た。得られた電極を CV にて評価した。CV 測定には三電極式セルを用い、電解質に 0.05 M TBAOH、作用極に各種触媒、対極に炭素棒、参照極に Ag/AgCl を用いた。比較として Pt ディスク電極(Pt_{bulk})にて同様の測定を行なった。得られた電流値は電極の幾何面積により規格化した。

３．結果および考察

Fig. 1 に $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ 触媒の CV 曲線を示す。当該電位領域では酸化還元ピークは観察されず、層状 MnO_2 材料、さらにはその層間に収容された $Pt(NH_3)_4^{2+}$上では、電気化学反応が進行していないことが確認された。

Fig. 2 に、掃引速度 10, 50, 150 mV s^{-1} でのメタル化処理後の各種触媒の CV 曲線と、同条件で測定した Pt_{bulk} の結果を示す。いずれの触媒においても、水素発生反応(HER)、水素酸化反応(HOR)、PtO_x の還元等に由来する、Pt に特徴的な酸化還元挙動[4]が観察された。このことから、層間に収容された $Pt(NH_3)_4^{2+}$ は CV 処理により電気化学特性を持つ Pt にメタル化された事が示唆された。ここで、–0.1 V_{RHE} における各触媒と Pt_{bulk} との HER 電流値の差は $Pt_{(10)}/MnO_2 > Pt_{(50)}/MnO_2 > Pt_{(150)}/MnO_2$ であり、メタル化時の CV 掃引速度を上昇させることで、Pt/MnO_2 の HER 活性が向上することが明らかになった。以上のことから、メタル化の電気化学的条件が、合成される Pt の電気化学活性に影響を及ぼすことが分かった。当日は、得られた触媒の詳細なキャラクタリゼーションにより、メタル化条件が Pt の化学的性質に与える影響を議論する。

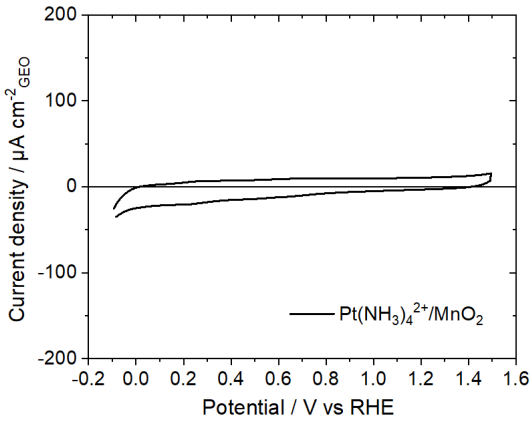


Fig. 1 CVs of $Pt(NH_3)_4^{2+}/MnO_2$ electrodes in 0.05 M TBAOH at a scan rate of 150 mV s^{-1}.

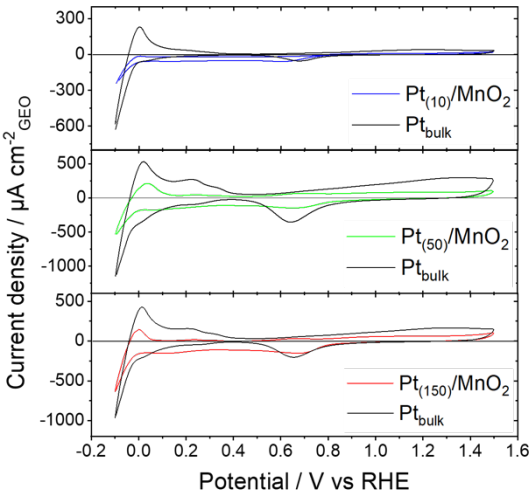


Fig. 2 CVs of $Pt_{(10)}/MnO_2$, $Pt_{(50)}/MnO_2$, and $Pt_{(150)}/MnO_2$ electrodes in 0.05 M TBAOH. CVs of Pt_{bulk} also shown for comparison.

[1] W. Jing *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 17281–17284.
[2] Y. T. Kim *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 407–411.
[3] 電気化学会第 88 回大会 小野隆太郎 1K02.
[4] D. J. Weber *et al. J. Electrochem. Soc.* **2019**, 166, 66–73.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H10

白金ナノシート触媒の開発とカソード触媒特性

○須田 祐矢[1]，都倉 勇貴[2]，當麻 志乃[3]，杉本 渉[1,2,4]，滝本 大裕[3,4]（信州大学大学院繊維学専攻[1]，信州大学繊維学部[2]，琉球大学理学部[3]，信州大学先鋭材料研究所[4]）

Synthesis and oxygen electrocatalysis of platinum nanosheets
Yuya Suda,[1] Yuki Tokura,[2] Shino Toma,[3] Wataru Sugimoto,[1,2,4] and Daisuke Takimoto[3,4] (Department of Textile Science and Technology, Shinshu Univ.,[1] Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ.,[2] Faculty of Science, Univ. of the Ryukyus,[3] Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu Univ.[4])

１．目的

燃料電池の本格普及にはカソードPt触媒のさらなる触媒活性と耐久性の向上が求められている．我々は，Ruコア@Ptシェルナノシートおよび金属Ruナノシートが，ナノ粒子よりも高い電気化学的活性表面積（ECSA）を示すことを明らかにした[1,2]．加えて，これらナノシートはナノ粒子より耐久性に優れることを見出した[2]。このような特性をPtナノシートでも得られれば，ナノ粒子を凌駕する次世代カソード触媒として期待できる．これまで報告されたPtナノシートは1 nm以上の厚みがあり[3]，Pt利用率は3 nmナノ粒子と同等未満である．ナノ粒子より優位な触媒特性を実現するには，単原子層または二原子層厚のPtナノシートを合成する必要がある．そこで本研究では，層状白金酸の剥離・還元によりPtナノシートの合成を試み，ナノシートとナノ粒子で電気化学特性に対してどのような違いがあるのか検討した．

２．実験

PtO_2 と K_2CO_3 を混合・焼成し，酸処理を経て層状白金酸を合成した．層状白金酸をテトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で振とうし，白金酸ナノシートを得た．これをケッチェンブラックに担持し，H_2 流通下で熱処理して白金ナノシート担持カーボンを調製した（Pt(ns)/C）．比較サンプルとして，白金ナノ粒子担持カーボン（Pt(np)/C，田中貴金属工業社製 TEC10E50E）を用いた．グラッシーカーボン電極に 20 (μg-carbon) cm^{-2} となるように試験電極を作製した．

３．結果および考察

白金酸ナノシートの厚みは 0.8±0.1 nm であり，基板上で水素熱還元した白金ナノシート厚みは 0.6±0.1 nm であった．このことから，二原子層厚白金ナノシートの合成を確認した．Pt(ns)/C の ECSA は 127 m^2 $(g\text{-}Pt)^{-1}$ で，Pt(np)/C より 1.6 倍高かった（Pt(np)/C : 78 m^2 $(g\text{-}Pt)^{-1}$）．Pt(ns)/C の 0.9 V vs. RHE における質量活性は 415 A $(g\text{-}Pt)^{-1}$ で，Pt(np)/C より 1.7 倍高く，面積比活性は同等であった．以上の結果から，Pt(ns)/C の質量活性向上は，高い ECSA によって得られたことがわかった．Pt(np)/C の ECSA は，5000 サイクルの負荷変動加速劣化試験で 43%減少し（45 m^2 $(g\text{-}Pt)^{-1}$），Pt(ns)/C では 27%減少した（93 m^2 $(g\text{-}Pt)^{-1}$）．この結果から，Pt(ns)/C は溶解・再析出による ECSA 低下が抑制されていると考えられる．負荷変動試験後の Pt(ns)/C における質量活性は，Pt(np)/C より 3.2 倍高かった（Figure 1）．高い耐久性の要因としては，表面に存在するテラスやエッジの効果，表面配位数の影響などが考えられる．

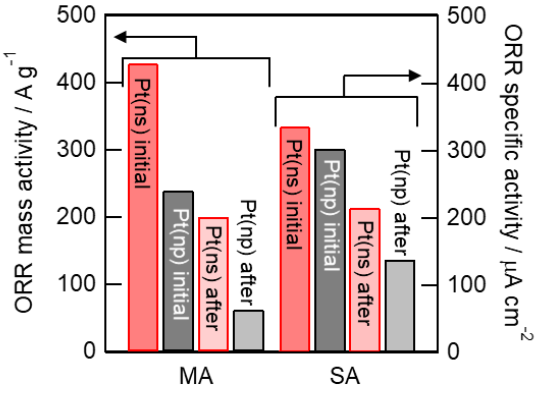


Figure 1. ORR activity of Pt(ns)/C and Pt(np)/C before and after durability test (0.6 V (3 s)–1.0 V (3 s) at 60°C).

(1) D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau and W. Sugimoto, *J. Catal.* **345**, 207 (2017).
(2) D. Takimoto, W. Sugimoto, Q. Yuan, N. Takao, T. Itoh, T. V. T. Duy, T. Ohwaki and H. Imai, *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 5743 (2019).
(3) A. Funatsu, H. Tateishi, K. Hatakeyama, Y. Fukunaga, T. Taniguchi, M. Koinuma, H. Matsuura and Y. Matsumoto, *Chem. Commun*. **50**, 8503 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H11

燃料電池における重水素分離に対するアノードガス循環量の影響

○名合虎之介[1]，古澤宏一朗[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]（北大工院[1]）

Effect of Anode Gas Circulation on Deuterium Separation in Fuel Cells
Toranosuke Nago,[1] Koichiro Furusawa,[1] Hisayoshi Matsushima,[1] and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

重水素(D)やトリチウムである水素同位体は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まりつつある。またフランスで建設されている実証核融合炉では、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。水素同位体に関して、従来の工業プロセスでは低い分離性能や膨大なエネルギーを要することから、新たな手法が必要とされている。そこで我々は、燃料電池自動車に利用されている固体高分子型燃料電池(PEFC)に着目し研究している[1]。そこでは、アノードより排出される未反応水素ガスを再度循環する工夫が施され、高効率な水素ガスの利用が実現されている。本発表では、水素ガスを循環させた PEFC を使い、アノードガス循環量と同位体分離効果との関係を調べた。

２．実験

PEFC は JARI セル(電極面積:25 cm^2)を使い、触媒には白金を両電極に用いた。アノードには、混合ガスとして D_2 濃度が 10 at%となるように供給した。カソードには O_2 ガスを供給した。発電は室温で行い、可変抵抗器を用いて定出力電流とした。アノード循環ガス中に含まれる D 濃度を、四重極型質量分析計で分析した。

３．結果および考察

Fig.1 において、アノードの循環流量と分離係数 α についての関係を示す。実験結果から発電によって排ガス中の D 濃度が減少し、α は 1 以上であった。発電電流が一定であるため、水素ガス循環量が増えるほど水素ガス利用率が低下し、分離効果が低下したと考えられる。そのため、ガス利用率と見かけの分離係数に強い相関性があることが分かった。水素ガス循環量と水素ガス供給量の比 λ を変化させたとき、各水素ガス利用率での分離係数について Fig.2 にまとめた。λ や水素ガス利用率の増加と共に α が大きくなった。ガス利用率が一定の場合、水素ガス循環量を高めると未反応ガスが減少する。ゆえに、ガス利用率の増加は見かけの分離係数の増加に繋がったと考える。

[1] 名合虎之介、古澤宏一郎、松島永佳、上田幹人、2021 年電気化学秋季大会、北海道大学.

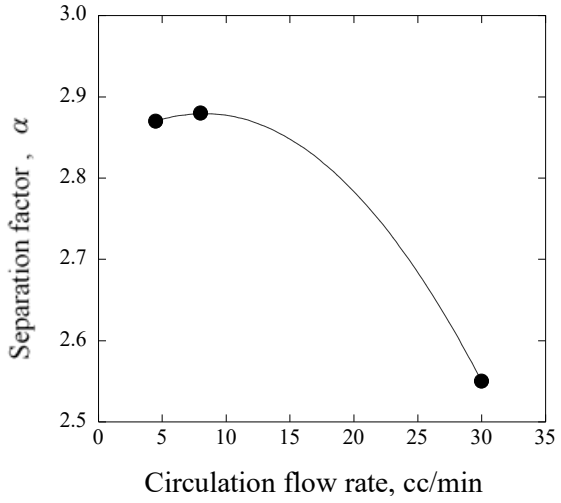


Fig.1 Separation factor vs. circulation flow rate.

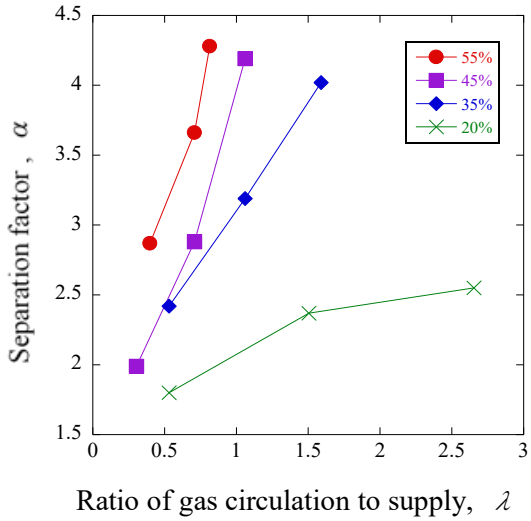


Fig.2 Separation factor vs. λ (Gas utilization; ○:55%, □:45%,◇:35%, ×:20%)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-2.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

セッション3(学生講演)

座長:内山 智貴(京都大学)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:30 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[1H12(学生講演)] Ceと Niの Co-infiltrationによるチューブ型可逆動作固体酸化物燃料電池の安定性向上

○劉 彬[1]、譚 喆[1]、丹羽 栄貴[1]、SONG JUN TEA[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

13:00 ～ 13:15

[1H13(学生講演)] Improvement of PCFC performance by optimizing leakage current using multilayer electrolytes

○Julian Ortiz Corrales[1]、大友 順一郎[2] （1. 東京大学、2. 東京工業大学）

13:15 ～ 13:30

©公益社団法人 電気化学会

1H12

Ce と Ni の co-infiltration によるチューブ型可逆動作固体酸化物燃料電池の安定性向上

○劉彬[1]，譚喆[1]、丹羽栄貴[1]，Juntae Song[1]，高垣敦[1]，石原達己[1]（九州大学 I²CNER）

Increased stability of tubular type reversible solid oxide cell by co-infiltration of CeO_2 and NiO

Bin Liu, Zhe Tan, Eiki Niwa, Juntae Song, Atsushi Takagaki, and Tatsumi Ishihara (Kyushu University I²CNER)

1. 目的

近年、長寿命化、低コスト、急速起動停止可能等の観点から、500℃～600℃の温度域で作動可能な中低温型 SOFC（IT-SORC）に関する研究が精力的に行われている[1]。本研究ではガスのシールが行いやすいという観点で、小型チューブ型固体酸化物セルの検討を行っている。本研究では NiO-YSZ の安定性の向上を目的に、$Ce(NO_3)_3$ および $Ni(NO_3)_2$ 水溶液を用いて、Ce または Ni の infiltration が発電性能と SOFC/SOEC 繰り返し安定性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、1.5M Ce と 1.5M Ni の混合溶液にディップ後、乾燥して作成した。常温・空気中で乾燥後、硝酸塩を分解するために、NiO-YSZ 基体管を 400℃で焼成した。その後、ディップコーティング法により、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 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$（SSC）を長さ 10 mm になるようにディップコートし、1000℃で焼成した。作成したセルにおける SORC 試験を実施した。700℃で H_2 を使用して還元させ、その後、600℃まで降温し、100cc/min の H_2 雰囲気で SOFC 発電を行った。

3. 結果及び考察

Fig.1 (a)に Ce-Ni を co-infiltration したセルと Ce のみを infiltration したセルの 600℃での発電特性を示した。最大出力密度はそれぞれ、0.304、0.208 W/cm² と、円筒型セルとしては比較的大きな出力を示した。Ce または Ce,Ni の infiltration したセルが、良好な SOFC 発電特性を示すことがわかる。いずれのセルも開回路起電力は、理論起電力よりやや低く、ガスリークが認められた。これはセルを Al_2O_3 管に取り付ける部分のガスのシール部からの漏れと考えている。Fig.1 に示すように、Ce のみに比べ、Ni と同時に infiltration したセルでは、出力密度が向上しており、co-infiltration が、SOFC において出力の向上に有効であることがわかった。

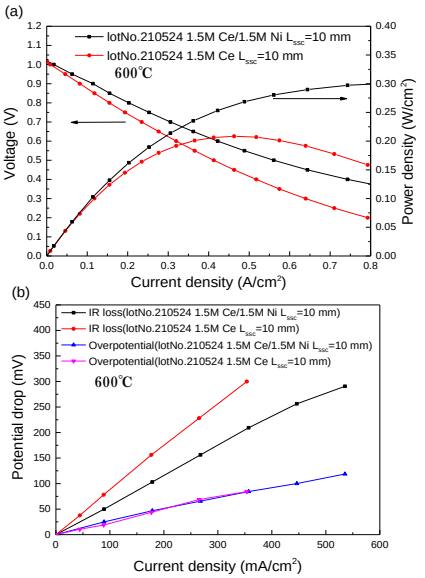


Figure.1 (a) Comparison of I-V/I-P curves of the cells with Ce-Ni co-infiltration and Ce infiltration at 600°C.
(b) Comparison of the IR loss and overpotential estimated by current interruption method at 600°C.

Fig.1 (b)には、2 つセルの内部抵抗の解析を目的に、電流遮断法で分析したアノードの IR 損と過電圧の電流密度依存性を示す。図に示すように、現在のセルでは、IR 損が主な内部抵抗である。セル構成材料の伝導度から考えると、大きな IR 損は電極、電解質界面、とくにアノード側の界面抵抗と考えており、インフィルトレーションにより、主に界面抵抗が低減できたので、SOFC の出力特性が向上したと考えている。

(1) Zhe Tan, Tatsumi Ishihara et al.,J.Mater.Chem.A, 2021,9,1530.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H13
Improvement of PCFC performance by optimizing leakage current using multilayer electrolytes

Julián A. Ortiz-Corrales[1], and Junichiro Otomo[2] (UTokyo[1], TokyoTech[2])

Introduction

Protonic ceramic fuel cells (PCFCs) are an attractive alternative to traditional solid oxide fuel cells as they can achieve higher theoretical efficiencies and they also exhibit high ion conductivity at the intermediate temperature range. Nevertheless, in addition to protons, other charged defects such as electrons and electron holes are transported through protonic ceramic electrolytes producing a significant reduction in PCFCs' efficiency. Moreover, activation overpotentials due to the slowness of the reactions at the electrodes further decrease the cell's efficiency. It has been shown in previous studies that bilayer electrolytes can attain higher efficiencies compared to the corresponding single layer electrolytes under certain conditions[1,2]. In fact, bilayer electrolytes have been designed by finding the optimal thickness that maximizes efficiency[3]. This enhanced efficiency was reported to be higher when thin layers of materials with low hole conduction like $La_{27.846}W_{4.156}O_{54+\delta}$ $v_{2-\delta}$ (LWO67) were combined with commonly used perovskite materials. However, the impact of the electrodes' performance on the PCFCs' efficiency was not considered. In this study, the effect of the activation overpotential is studied and optimal bilayer electrolytes are designed by controlling the anode-side electrolyte's thickness and the cathode's exchange current density. Among the studied electrolytes are $BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCY10), $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZY20), $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb1711), and LWO67.

Methods

The cell's terminal voltage, ion current density, external current density and efficiency were estimated from the electrolyte's transport properties using a model first derived by Choudhury and Patterson[4]. Nonetheless, in this work, an extended version of the set of integral equations for bilayer electrolytes was employed[3]. Additionally, the activation overpotential was calculated by combining these integral equations with a Butler-Volmer formulation. The performance of different bilayer electrolytes as a function of the anode-side electrolyte thickness (while keeping the total thickness as 10 μm) and the cathode exchange current density (i_0^{ca}) was assessed and compared with those of the corresponding single layer electrolytes at 600°C and 250 mA cm^{-2}. In all calculations, the gas compositions were taken to be 3% wet hydrogen on the anode side and 3% wet air on the cathode side. Finally, the anode exchange current density was set to 6000 A m^{-2} and the required conductivity parameters are listed in Table 1.

Table 1 Conductivity parameters of the considered electrolytes. Obtained by fitting to $\sigma_{tot} = \sigma_{ion} + \sigma_e^{\circ} P_{O_2}^{-1/4} + \sigma_h^{\circ} P_{O_2}^{1/4}$

Material	σ_{ion} (S cm^{-1})	σ_e° (S cm^{-1})	σ_h° (S cm^{-1})	Reference
BCY10	1.61×10^{-2}	6.36×10^{-10}	5.83×10^{-3}	(Oishi et al., 2008)[5]
BZY20	4.00×10^{-3}	–	6.00×10^{-3}	(Nomura & Kageyama, 2007)[6]
BZCYYb1711	1.20×10^{-2}	1.00×10^{-10}	4.05×10^{-3}	(Somekawa et al., 2016)[7]
LWO67	1.26×10^{-3}	9.72×10^{-11}	1.79×10^{-5}	(Kojo et al., 2017)[8]

Results and Discussion

It was observed that an optimal thickness and an optimal exchange current density exist for certain electrolytes. For example, as shown for the case of BZY20|BZCYYb1711 (Fig. 1), when i_0^{ca} is lower than about 300 A m^{-2} the resulting activation overpotential is high enough to reduce the cell's efficiency. On the other hand, as i_0^{ca} increases, the activation overpotential decreases but the leakage current increases at the same time. The overall effect is also a reduction of the cell's efficiency. These results suggest that there might be a trade-off relationship between the activation overpotential and the leakage current.

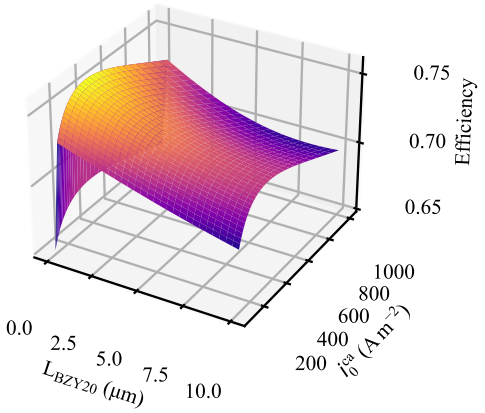


Figure 1. Efficiency as a function of the BZY20 thickness and the cathode exchange current density for a BZY20|BZCYYb1711 electrolyte at 600°C and 250 mA cm^{-2}. The gas compositions are 3% wet hydrogen on the anode side and 3% wet air on the cathode side.

References

(1) Y. Matsuzaki et al., J. Electrochem. Soc. **167**, 084515 (2020).
(2) H. Matsuo et al., J. Ceram. Soc. Jpn. **129**, 147–153 (2021).
(3) J.A. Ortiz-Corrales et al., ECS Trans. **103**, 1763 (2021).
(4) N.S. Choudhury, and J.W. Patterson, J. Electrochem. Soc. **118**, 1398–1403 (1971).
(5) M. Oishi et al., Solid State Ion. **179**, 2240–2247 (2008).
(6) K. Nomura, and H. Kageyama, Solid State Ion. **178**, 661–665 (2007).
(7) T. Somekawa et al., Int. J. Hydrog. Energy. **41**, 17539–17547 (2016).
(8) G. Kojo et al., Solid State Ion. **306**, 89–96 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション4(学生講演)

座長:内山 智貴(京都大学)

2022年3月15日(火) 13:30 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[1H14(学生講演)] 酸化物を用いた固体高分子形燃料電池の化学劣化に関する研究

○高木 謙斗[1]、野田 志云[1]、井上 裕介[1]、安武 昌浩[1]、西原 正道[1]、松田 潤子[1]、林 灯[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

13:30 ～ 13:45

[1H15(学生講演)] 複素環式化合物強酸塩をベースとするプロトン伝導体の合成と中温無加湿燃料電池への応用

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

13:45 ～ 14:00

[1H16(学生講演)] 架橋したポリアクリル酸と強酸からなる無加湿系電解質膜の調製

○佐藤 克海[1]、中山 孟紀[1]、梶田 貴都[1]、野呂 篤史[1,2] （1. 名古屋大学 大学院工学研究科 有機高分子化学専攻、2. 名古屋大学 未来社会創造機構 マテリアルイノベーション研究所）

14:00 ～ 14:15

[1H17(学生講演)] スパッタリング法により作製した Al-Cr膜の界面接触抵抗と耐食性評価

○森川 大[1]、星野 太一[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田　実[1] （1. 長岡技術科学大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1H14

酸化物を用いた固体高分子形燃料電池の化学劣化に関する研究

○高木 謙斗[1]、野田 志云[1]、井上 裕介[1]、安武 昌浩[1]、西原 正道[1]、松田 潤子[1]、
林 灯[1]、佐々木 一成[1]（1. 九州大学）
Study on chemical degradation of polymer electrolyte fuel cells using oxides
Kento Takaki[1], Zhiyun Noda[1], Yusuke Inoue[1], Masahiro Yasutake[1], Masamichi Nishihara[1], Junko Matsuda[1], Akari Hayashi[1], and Kazunari Sasaki[1] (1. Kyushu university)

１．目的

自動車等で使われる固体高分子形燃料電池（PEFC）には、超強酸（pH=0）・高温・高電位の条件下で、１０年以上の間、使い続けられる安定性が求められる。しかし、燃料電池自動車用セルの化学的耐久性の研究において、GM からの研究論文[1]に報告されているように、酸化チタン担体を用いると膜劣化が燃料電池の高耐久化を妨げる要因になるとの研究結果も報告されている。そこで本研究においては、SnO_2 などの酸化物担体を用いたセルにおける化学劣化について調べることを目的とする.

２．実験

触媒担体としてカーボンブラック、Nb ドープ SnO_2，Nb ドープ TiO_2 を用いたセルを作製した。Pt/C 標準触媒には田中貴金属製 TEC10E50E を用いた。酸化物は担体骨格となる高黒鉛化カーボンブラック上に担体表面層として担持され、その上に acac 法で Pt 触媒を担持した。電解質には厚さ 50 μm の Nafion 膜を用いた。高温での OCV 保持耐久試験を行い、その前後に IV 測定を行った。電解質膜劣化の評価として、イオンクロマトグラフ法でセルからの排出水中のフッ素成分の測定、走査電子顕微鏡（SEM）観察で電解質膜厚の断面観察を行った。具体的な手順を Fig.1 に示す。

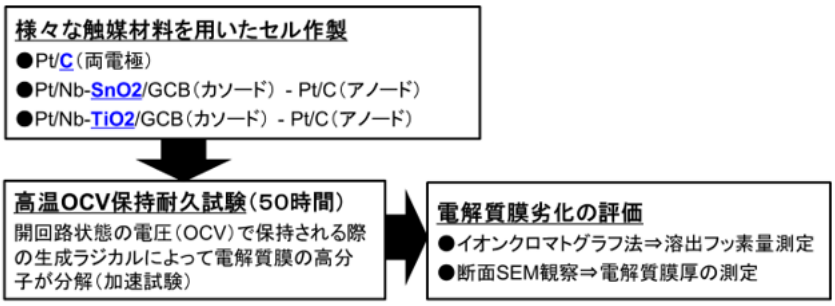


Fig.1：高温での OCV 保持耐久試験・解析の流れ

３．結果および考察

110℃における 50 時間までの OCV 保持耐久試験前後の電解質膜厚を Fig.2 に示す。Pt/C 標準触媒を用いたセルでは、電解質膜の薄膜化が見られた。排出水のイオンクロマトグラフ分析で、溶出フッ素イオンも検出された。それに対し、酸化物である Nb-SnO_2 や Nb-TiO_2 をカソード担体に使ったセルでは、相対的に薄膜化が緩やかになる傾向が 50 時間までの耐久試験では見られた。今後、系統的な耐久試験を行い、排出水中のフッ素イオンの定量分析結果なども踏まえて、各種酸化物がセルの化学劣化に及ぼす影響について詳細に調べる予定である。

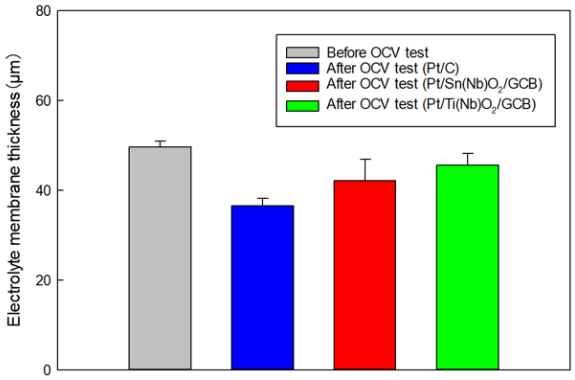


Fig.2：SEM 観察による電解質膜厚の定量結果

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構の支援を受けて実施されました。関係各位に感謝します。

参考文献

1. J. Zhang et al., *J. Electrochem. Soc.,* **168**, 024520 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H15

複素環式化合物強酸塩をベースとするプロトン伝導体の合成と中温無加湿燃料電池への応用

○前川　啓一郎，西田　仁，河村　剛，松田　厚範，（豊橋技科大）

Synthesis of Proton Conductors Based on Strong Acid Salts of Heterocyclic Compounds and Their Application to Medium-Temperature Anhydrous Fuel Cells

Keiichiro Maegawa, Jin Nishida, 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も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鍵となる．一般に，PA のドープ量を上げることでプロトン伝導性が向上するが，多量ドープは PA の浸出を引き起こし，プロトン伝導度の低下やセルの腐食の原因となる．当研究室では問題の解決に向け，粉末状のプロトン伝導体を電解質膜に添加し，低リン酸ドープ量でも高プロトン伝導性を維持するアプローチに取り組んできた[1]．本研究では，中温無加湿条件でも高いプロトン伝導性を示す新規プロトン伝導体として，複素環式化合物強酸塩であるイミダゾール塩酸塩 (ImiHCl) と，二酸化ケイ素 (SiO_2) の複合体 (ImiHCl-SiO_2) を作製した．得られた複合体を PBI 電解質膜に添加し，その中温・無加湿燃料電池への応用と電気化学特性の評価を行った．また今回は，PBI 膜に添加した ImiHCl のリン酸浸出に与える影響も併せて調査した．

２．実験

ImiHCl とフュームドシリカ (SiO_2) を xImiHCl-(100-x)SiO_2 (x=35~90 wt.%) の重量比で混合し，450 rpm, 12h, Ar 雰囲気下の条件で，Heptane を用いた湿式ミリングを行った．複合体を PBI に対して 5 wt.%になるように PBI 溶液へ添加し，攪拌処理後，ガラスシャーレに流し込み，60℃～120℃の温度条件で一晩乾燥した．5h の温水処理後，PA 溶液 (85%，60℃) に浸漬して 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，Auto PEM (東陽テクニカ) を用いて行った．運転温度を 150℃・無加湿とし，電極には EC-10-05-7 (Pt: 0.5mg/cm² 東陽テクニカ) を用いた．

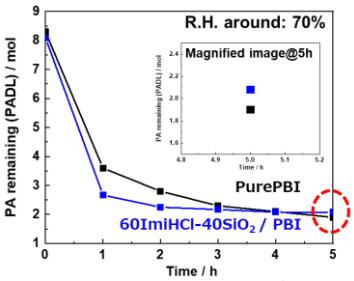


Fig.1. PA leaching test of PBI membranes without and with 5 wt.% of 60ImiHCl - 40SiO_2 (wt%).

３．結果および考察

複合体のプロトン導電率測定の結果，x=60 のサンプルにおいて 90℃以上の温度領域で 1×10^{-2} S cm^{-1} を超える高いプロトン伝導性を示した．最も高いプロトン伝導性を示した x=60 の ImiHCl-SiO_2 を PBI 膜に 5wt%添加し，PA ドープレベル (PADL) を 8mol として，リン酸浸出試験を行った結果を Fig.1 に示す．5h 後の PADL は，ImiHCl-SiO_2 を添加したものの方が高くなった．これは，ImiHCl-SiO_2 に含まれる SiO_2 のリン酸吸着機構が関係していると考えられる．次に，ImiHCl-SiO_2 を添加した膜の燃料電池特性を添加なしの場合と比較して Table.1 に示す．複合体の添加で最大電力密度は 521 mW cm^{-2} まで向上した．I-V 特性より算出した膜抵抗が低減されていることから，出力の向上は電解質膜の膜抵抗低減が起因していると考えられる．燃料電池セルのインピーダンス試験を 0~24h に渡って比較測定した結果を Fig.2 に示す．電荷移動抵抗は複合体を添加した膜でも上昇したが，8h 以降は抵抗の増大を抑制できることが確認された．電荷移動抵抗の増大は PBI 膜から浸出したリン酸による触媒層の被毒が要因だと考えられ，ImiHCl-SiO_2 が持つリン酸保持能力によってそれが抑制されたと考えられる．今後は ImiHCl-SiO_2 の添加量を増やし，ImiHCl-SiO_2 の高いプロトン伝導性とリン酸浸出特性を最大限に利用するアプローチを試みる．

Table.1. Fuel cell performance of PBI membranes without and with 5 wt.% of 60ImiHCl - 40SiO_2 (wt%).

	Max Power density / mW cm^{-2}	Ohmic resistance / Ω
Pure PBI	445	0.175
60ImiHCl-SiO_2 / PBI	521	0.150

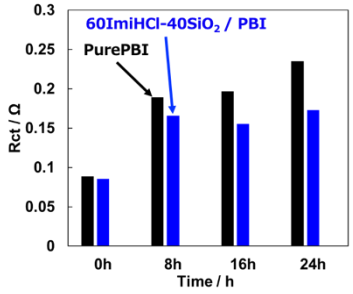


Fig.2. Cell impedance test of PBI membranes contained without (left) and with 5 wt.% of 60ImiHCl - 40SiO_2 (wt%) (right).

(1) Y.X. Ooi, A. Matsuda *et al.*, *Solid State Ionics*, **344**, 115140, (2020).

謝辞：本研究の一部は NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」(JPNP20003)の支援を受けて行った．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H16

架橋したポリアクリル酸と強酸からなる無加湿系電解質膜の調製

○佐藤克海[1]，中山孟紀[1]，梶田貴都[1]，野呂篤史[1,2]（名大院工[1]，名大未来機構[2]）

Preparation of Anhydrous Proton Conductive Membranes Composed of Cross-linked Poly(acrylic acid) and Strong Acid
Katsumi Satoh,[1] Takenori Nakayama,[1] Takato Kajita,[1] and Atsushi Noro[1,2]
(Graduate School of Engineering, Nagoya Univ.,[1] Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）に使用されているプロトン伝導性の高分子電解質膜としてよく知られているものに、Nafion®（パーフルオロスルホン酸樹脂）膜が挙げられる。Nafion は 80～90℃の高加湿条件下で 0.1 S/cm 程度の高伝導率を示すが、水分子のほとんど存在しない無加湿条件ではほとんどプロトン伝導性を示さない。そこで、無加湿条件でもプロトン伝導率を示す膜としてリン酸を含有したポリベンズイミダゾール膜が開発されているが、加湿した Nafion 膜を代替するには至っていなかった。

最近、我々は塩基性官能基を有するポリマーとして架橋したポリ（4-ビニルピリジン）（CL-P）を合成し、CL-P の膜に対して強酸である硫酸（Sa）を過剰量導入することで、100℃程度の中温域かつ無加湿条件で 0.1 S/cm 程度の高プロトン伝導率を示す電解質膜を調製している[1,2]。一方で、Sa の導入量が少ない場合は、ほとんどプロトン伝導性を示さなかった。これは塩基性官能基であるピリジル基と Sa が酸塩基反応し、導入した Sa のほとんどはプロトン伝導に有効に寄与しなかったためと考えられている。ゆえに、電解質膜のベースである架橋ポリマーは塩基性官能基を有さないほうがよく、Sa との混和性が高ければ少量の Sa を浸み込ませることで高いプロトン伝導性を示すと考えられる。

そこで本研究では Sa と混和可能な架橋したポリアクリル酸（CL-AA）膜を合成し、Sa を含有させることでプロトン伝導性電解質膜の調製を試みた。また、対照試料として CL-P も合成して電解質膜とし、無加湿下でプロトン伝導率を評価し、架橋ポリマーの種類の影響についても考察した。

２．実験

CL-AA はアクリル酸と 1,5-ヘキサジエン-3,4-ジオールとのラジカル共重合により合成した。また対照試料である CL-P は、4-ビニルピリジンとジビニルベンゼンとのラジカル共重合により合成した。この CL-AA 及び CL-P に Sa を含有させた膜試料（以降、それぞれ CL-AA/Sa、CL-P/Sa と表記）を調製した。膜中に含まれる Sa 量は 50 wt%とした。これらの調製した電解質膜に対して 20℃～140℃の温度範囲かつ無加湿条件下で交流インピーダンス測定を行い、CL-AA/Sa 及び CL-P/Sa のプロトン伝導率（σ_{DC}）の測定・比較を行った。

３．結果および考察

50 wt%の Sa を含有する CL-AA/Sa は室温で粘弾性固体であり、140℃において 0.02 S/cm の中程度のプロトン伝導率を示した（Figure 1）。一方、同割合の Sa を含有する CL-P/Sa は室温でガラス状の固体で、140℃におけるプロトン伝導率は 0.003 S/cm と低く、20℃～140℃の温度範囲において CL-AA/Sa は 1~2 桁高い伝導率であった。これは、①CL-AA は CL-P とは異なって Sa と酸塩基反応は生じず、用いられたほぼすべての Sa がプロトン伝導に有効に寄与すること、②酸塩基反応を生じていない Sa は溶媒（可塑剤）として作用するため、膜中のポリマー鎖の運動性が向上すること、の 2 つの理由によると考えられる。以上のように、膜中の Sa 含有量が 50 wt%程度のとき、塩基性官能基を有する CL-P をベースとする膜と比べ、塩基性官能基を有さない CL-AA をベースとした膜では、より高いプロトン伝導性を示すことが明らかとなった。

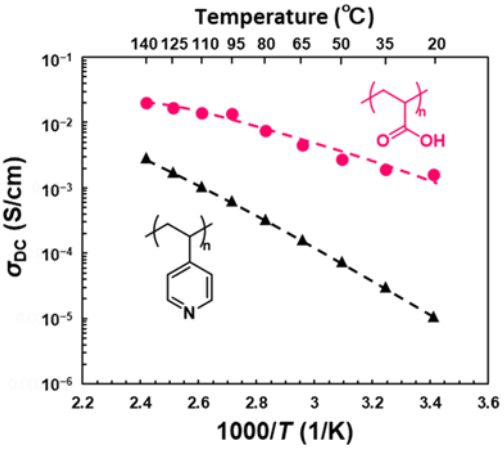


Figure 1. Temperature dependence of proton conductivities (σ_{DC}) for CL-AA/Sa (pink circles) and CL-P/Sa (black triangles). The weight fraction of Sa in both membranes is 50 wt%. Dashed lines are drawn as guide for eyes.

(1) T. Kajita, H. Tanaka, A. Noro, Y. Matsushita, N. Nakamura, *J. Mater. Chem. A*, **2019**, *7*, 15585–15592.
(2) T. Kajita, A. Noro, T. Seki, Y. Matsushita, N. Nakamura, *RSC Adv.*, **2021**, *11*, 19012–19020.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H17

スパッタリング法により作製した Al-Cr 膜の界面接触抵抗と耐食性評価

○森川大，星野太一，白仁田沙代子，梅田実 (長岡技術科学大学)

Evaluation of interfacial contact resistance and corrosion of Al-Cr films prepared by co-sputtering method

Dai Morikawa, Taichi Hoshino, Sayoko Shironita, and Minoru Umeda
(Nagaoka University of Technology)

１．目的

近年，固体高分子形燃料電池(PEFC)用セパレータの代替材料として，優れた機械的特性や良好な電気伝導性を持つステンレス鋼が注目されている [1]．これまでの当研究室の実験結果より，ステンレス鋼に窒素熱処理を施し，耐食性が向上した試料表面に Al や Cr が含まれていることを見出した．しかし，耐食性向上の詳細な機構は未解明である．本研究の目的は，スパッタリング法によりステンレス鋼表面に Al-Cr 膜を作製し，電気化学測定と界面接触抵抗(ICR)測定により Al や Cr が耐食性と電気伝導性に与える影響について検討することである．

２．実験

スッパタリング用基板として 30×30×0.5 mm のステンレス鋼 SUS430 を使用した．アセトンと蒸留水でそれぞれ 5 分間超音波洗浄した．使用したスパッタリング装置は株式会社アルバック製 CS-200S である．スパッタリング前に,チャンバ内圧力を 5.0×10^{-4} Pa 以下まで減圧させた．次に Ar ガスを供給しチャンバ内圧力を 3.0 Pa とした．Al-Cr 層を作製のため，各ターゲット出力電圧を決定し 60 分間堆積させた．スパッタリング中，基板ホルダーを 10 rpm で回転させた．Al ターゲット出力電圧 300W と Cr ターゲット出力電圧 300W で作製した試料を以下 Al-Cr=300:300 とする．各ターゲット出力を変化させた試料も作製した．耐食性評価は，3 電極セルを用い 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 溶液中でリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を行った．作用極は作製した試料，対極と参照極はそれぞれ Pt コイルと Ag/Ag_2SO_4 とした．掃引範囲は，自然電位から 1.3 V vs. SHE までとし，掃引速度は 0.33 mV s^{-1} とした [2]．界面接触抵抗(ICR)測定には燃料電池を模擬したセルを使用した．ポテンショスタットおよび電気計測スタンドを用いて電圧 10 mV を印加し，得られた電流から抵抗値を求め ICR 値を求めた.表面元素組成はグロー放電発光分光法(GD-OES)を行った．

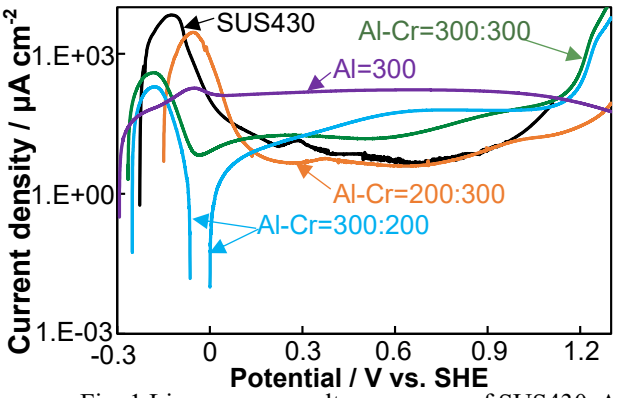


Fig. 1 Linear sweep voltammogams of SUS430, Al, and Al-Cr. Scan speed:0.33 mVs^{-1}

３．結果および考察

基板 SUS430 および作製した Al, Al-Cr 試料の LSV 曲線を Fig. 1 に示す．この図より，出力電圧 Al-Cr=200:300, Al-Cr=300:300, Al-Cr=200:300 , Al=300 の順に高い耐食性を示した. GD-OES 測定より，試料表面から 0.15 μm での Cr を 1 としたときの Al の量が 1.8 から 0.3 に減少するほど高い耐食性を示す結果となった。Fig. 2 に SUS430 と Al-Cr 試料の ICR 測定結果を示す．この図より, SUS430 では ICR 値が最も大きいことがわかる．作製した試料の ICR 値は減少しており, Al-Cr=300:200 が最も小さくなった．また，試料表面から 0.15 μm での Cr に対する Al の割合が低いほど高いほど ICR 値が小さくなることがわかる．耐食性の結果と同様に試料表面の Al の割合が影響していることが分かった．

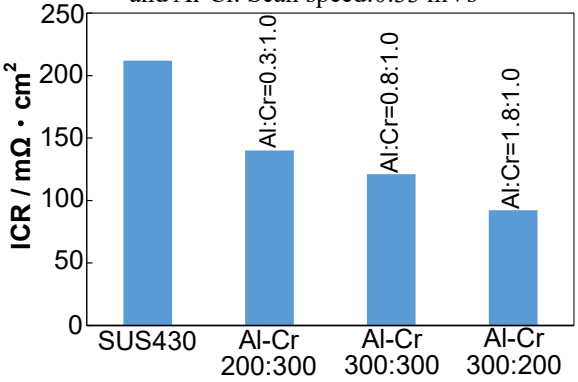


Fig. 2 ICR between untreated SUS430, and Al-Cr. (140 N cm^{-2})

参考文献

(1)Y. Yu, S. Shironita, K. Nakatsuyama, K. Souma, and M. Umeda, *Appl. Surf. Sci.* **388**, 234 (2016).
(2) JIS (Japanese Industrial Standards), G0579 (2007)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション5(学生講演)

座長:林 灯(九州大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 16:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[1H18(学生講演)] 水素燃料電池カソード触媒の安定化に関する検討

○田鍋 舞斗[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

14:45 ～ 15:00

[1H19(学生講演)] Pt(111)の過酸化水素生成特性にタングステン酸化物が及ぼす影響

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

15:00 ～ 15:15

[1H20(学生講演)] アークプラズマ蒸着白金量を制御した Pt/Nb-Ti_4O_7触媒の劣化解析

○馬 永炳[1]、梶間 博敬[1]、永井 崇昭[2]、黒田 義之[1,2]、石原 顕光[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

[1H21(学生講演)] ドーパミン由来窒素ドープカーボンを被覆した Pt/C触媒のアイオノマー特異吸着抑制効果

○高 雲飛[1]、内山 智貴[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]、櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. Nissan ARC、3. JASRI、4. FC-Cubic）

15:30 ～ 15:45

[1H22(学生講演)] Pdナノワイヤコア Ptシェル触媒の合成とオペランド X線吸収分光計測による解析

○曹 偉傑[1]、内山 智貴[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]、櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 日産アーク、3. 高輝度光科学研究センター、4. 技術研究組合 FC-Cubic）

15:45 ～ 16:00

[1H23(学生講演)] 固体高分子形燃料電池セルの高温・低加湿運転条件における Pt触媒のオペランド X線吸収分光計測

○小林 照[1]、内山 智貴[1]、柿沼 克良[2]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、松本 匡史[3]、今井 英人[3]、櫻井 吉晴[4]、朝岡 賢彦[5]、辻 庸一郎[5]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 山梨大学、3. Nissan ARC、4. JASRI、5. FC-Cubic）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1H18

水素燃料電池カソード触媒の安定化に関する検討

○田鍋 舞斗[1]，伊藤 省吾[1]（兵県大[1]）

Study on Stabilization of Cathode Catalysts for Hydrogen Fuel Cells
Maito Tanabe,[1] Seigo Ito[1] (Univ. of Hyogo[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(polymer electrolyte fuel cell: PEFC)の課題として，白金担持炭素触媒(Pt/C)の高いコストと低耐久性が挙げられる．コストの問題は一般的に白金を用いるため高価であることが原因である．これは, Pt/C に他元素を添加することで触媒の活性を向上させ，白金の使用量を減らすことで解決することができる[1]．そこで我々は，コバルト-マンガン水酸化物(cobalt manganese oxyhydroxide: CMOH) および コバルト-マンガン酸化物(cobalt manganese oxide: CMO) に着目した．CMOH は，アルカリ水電解の酸素発生触媒として，高い活性を示すことが知られている[2]．本研究では, PEFC の酸素還元(oxygen reduction reaction: ORR)触媒にこの材料を一定量添加することで，触媒活性の向上を目的とした．

２．実験

SnO_2 コロイドを H_2O 中に分散させた溶液に，過マンガン酸カリウムと酢酸コバルトを加え，十分撹拌することで SnO_2 表面に CMOH を被覆した．得られた CMOH-SnO_2 を遠心分離により残留物から分離した．CMOH-SnO_2 を水とエタノールの混合溶媒に再分散させた後，ケッチェンブラック(KB)を添加し十分撹拌した．これを加熱乾燥させた後，メノウ乳鉢で混練し CMOH-SnO_2/KB を得た．また，その酸化物である CMO-SnO_2/KB は，CMOH-SnO_2/KB を 300 °C で 2 h 加熱することで得た．これらの粉末にエチレングリコールを用いたポリオール法にて白金を堆積させ, Pt-CMOH-SnO_2/KB と Pt-CMO-SnO_2/KB を得た．

得られた材料について，種々の材料分析および，電気化学表面積(ECSA: Electrochemically active surface area), ORR 活性，耐久性試験などの電気化学測定を行なった．これらの電気化学測定では，回転ディスク電極に触媒を塗布した電極を作用極に，対極に白金線，参照電極に可逆水素電極(reversible hydrogen electrode: RHE)を，電解液に 0.1 M $HClO_4$ を使用した三極式セルを用いた．

３．結果および考察

Pt-CMOH-SnO_2/KB と Pt-CMO-SnO_2/KB はそれぞれ Pt/KB と比較して低い ECSA 値を示した(Fig. 1(a))．これは, CMOH と CMO の導電性が低いため, CMOH と CMO 上に堆積された Pt が不活性になったことに起因する．しかし，白金表面積あたりの ORR 活性(specific activity)値は向上したことから, CMOH と CMO は白金の性能向上に寄与したと考えられる(Fig. 1(b))．さらに Pt-CMO-SnO_2/KB では，白金質量あたりの ORR 活性(Mass activity)も Pt/KB と比較して向上した(Fig. 1(c))．これは, CMOH の水酸基を除去し, CMO とした効果であると考えられる．学会では，本触媒について詳細を発表する．

(1) Y. Bing, *et al.*, *Electrochim. Acta* **77**, 225 (2012).
(2) R. Jhang, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **6**, 17915 (2018).

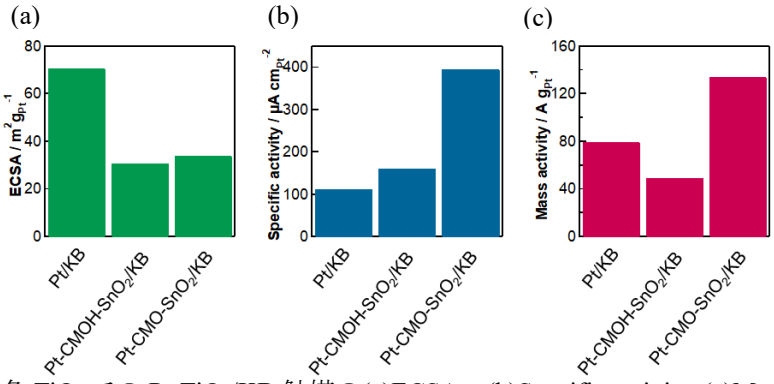


Fig. 1 各 TiO_2 での Pt-TiO_2/KB 触媒の(a)ECSA，(b)Specific activity, (c)Mass activity

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H19

Pt(111)の過酸化水素生成特性にタングステン酸化物が及ぼす影響

○林謙汰(D2, kenta.hayashi.r8@dc.tohoku.ac.jp)，上川洸瑠，轟直人，和田山智正（東北大）

Hydrogen Peroxide Generation Property of Tungsten Oxide-modified Pt(111)
Kenta Hayashi, Hikaru Kamikawa, Naoto Todoroki, and Toshimasa Wadayama (Tohoku Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の普及に向けて，その高耐久化・長寿命化は喫緊の課題であり，運転中に起こる構成要素の劣化抑制が重要となっている．特に，セル内部における過酸化水素(H_2O_2)生成は固体高分子膜(PEM)の構造劣化を引き起こす[1]．問題となるH_2O_2生成は，主としてアノードのカーボン担持Ptナノ粒子触媒(Pt/C)上で起こる．これは，低電位領域(<0.3 V vs. RHE)にあるアノード Pt/C 表面上において，カソードからPEM 内を拡散して到達する酸素(O_2)が 2 電子還元される結果である．このアノード Pt/C 表面における H_2O_2 生成を抑制する手段として，三酸化タングステン(WO_3)の添加が有効であるとの報告がある [2]．しかし，タングステン酸化物(WO_x)の酸化状態がH_2O_2生成特性に及ぼす影響については未だ詳細な検討がなされていない．そこで本研究では，Pt(111)単結晶基板上に WO_x を気相堆積した WO_x/Pt(111)表面系を WO_3 添加 Pt/C の構造モデルとし，その H_2O_2 生成特性を調査した．

２．実験

超高真空(UHV: ~10^{-8} Pa)中で清浄化した Pt(111)基板表面上に，所定の酸素分圧下($p(O_2)$ = 1×10^{-1} Pa または 1×10^{-3} Pa)で W をアークプラズマ堆積(APD)し，熱処理(UHV 中，703 K，10 min.)を加え，試料電極($p(O_2)$-WO_x/Pt(111))とした．WO_x の堆積量は水晶振動子法による金属 W 換算で約 1.5 μg/cm^2 とし，その酸化状態は X 線光電子分光(XPS)法により評価した．H_2O_2 生成特性は，O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液中において，電位掃引時に試料電極表面で生成する H_2O_2 を，電極直上約 50 μm 位置に固定し定電位保持(1.26 V vs. RHE)した Pt マイクロ電極(φ = ca. 20 μm)により検出・評価した．

３．結果および考察

Fig.1 に，XPS で測定した W4*f* バンドを，W の酸化数に対応する W4$f_{7/2}$ 結合エネルギー値 [3] とともに示す．各試料の結合エネルギーから，APD 時の酸素分圧 $p(O_2)$が高いほど，酸化数 x の高い WO_x が形成されることがわかる．Fig.2 には，各試料の H_2O_2 生成の電位依存性を示した．いずれの $p(O_2)$-WO_x/Pt(111)試料も単味 Pt(111)(黒)と比較して H_2O_2 生成が大幅に抑制され，特に 1×10^{-1} Pa-WO_x/Pt(111)試料(赤)の 0.06 V における H_2O_2 検出電流(i_T)は，対 Pt(111)比 1/10 以下となった．従って，高酸化数の WO_x 堆積は Pt(111)表面における H_2O_2 生成抑制に対して有効であるといえる．当日は，PEFC アノードにおける電位変動を想定し，電位履歴による表面 WO_x の酸化状態変化が H_2O_2 生成特性へ及ぼす影響についても議論する．

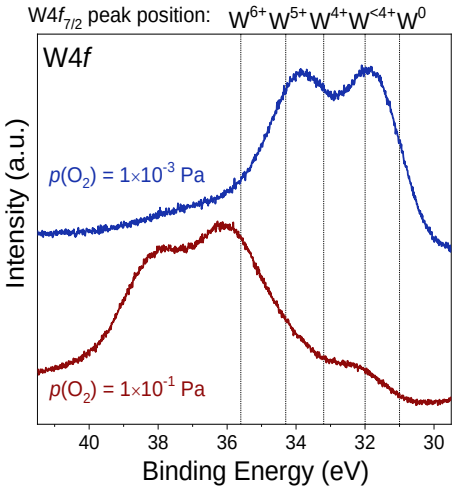


Fig.1 W4*f* band for $p(O_2)$-WO_x/Pt(111)

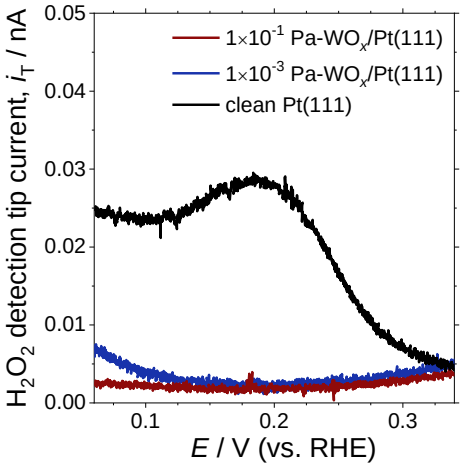


Fig.2 H_2O_2 generation properties of $p(O_2)$-WO_x/Pt(111)

(1) R. Borup *et al.*, *Chem. Rev.* **107,** 3904 (2007).
(2) P. Trogadas and V. Ramani, *J. Electrochem. Soc.* **155,** B696 (2008).
(3) F.Y. Xie *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **185,** 112 (2012).

謝辞 本研究は NEDO の委託，JSPS 科研費(B)の助成を受けて実施されました．関係各位に感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H20

アークプラズマ蒸着白金量を制御した Pt/Nb-Ti_4O_7 触媒の劣化解析

○馬 永炳[1]，梶間 博敬[1]，永井 崇昭[2]，黒田 義之[1,2]，石原 顕光[2]，光島 重徳[1,2]（横浜国大理工学府[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

Degradation analysis of Pt loading controlled Pt/Nb-Ti_4O_7 catalysts using arc plasma deposition

Yongbing Ma[1], Hirokata Kajima[1], Takaaki Nagai[2], Yoshiyuki Kuroda[1,2], Akimitsu Ishihara[2], Shigenori Mitsushima[1,2]
(Yokohama National Univ. Grad. Sch. Sci. Eng.[1], Yokohama National Univ. Institute of Advanced Sciences[2])

1．目的

固体高分子形燃料電池は利用時にゼロエミッションであるなどの利点があり，環境問題の解決に向けて大規模な普及が期待されている．耐久性、信頼性向上のため，カーボン担体に代わる高電位で安定な触媒担体が求められている．その中で，白金/チタン酸化物系触媒は耐久性が高いことが報告されているが，酸化物上白金の挙動に関する不明点は多い．

本研究では，白金/酸化物触媒の基礎的な劣化解析として，アークプラズマ法で Pt 担持量を制御した Pt/Nb-Ti_4O_7 触媒の加速劣化試験により劣化特性を解析した．

2．実験

テンプレート法で合成したマイクロポーラス Nb-TiO_2 を水素還元して得たマクロポーラス Nb-Ti_4O_7 担体[1)]をグラッシーカーボンに塗布，アークプラズマ法で 2，5，10 wt% Pt を蒸着し，Pt/Nb-Ti_4O_7 触媒を合成した．この触媒を 60℃の 0.1 M $HClO_4$ 電解質中， 1.0-1.5 V vs. RHE の FCCJ 起動停止試験で 5000 サイクルの加速耐久試験を行った．また，耐久試験前後の触媒の STEM を比較し，劣化挙動を解析した．

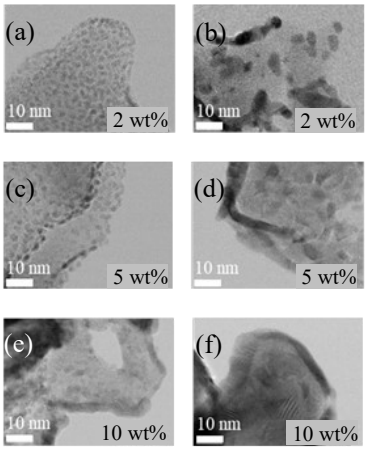


Fig. 1. STEM images of Pt/Nb-Ti_4O_7 catalysts before (a, c, e) and after (b, d, f) electrochemical durability test.

3．結果および考察

水素還元したマクロポーラス Nb-Ti_4O_7 担体は，46 $m^2\ g^{-1}$，0.1 S cm^{-1} であった．図 1 に電気化学試験前後触媒の STEM 写真を示す．担持量が増えると共に Pt 粒子は大きくなった．2 wt%では平均直径 1.4 nm の半球状(Fig. 1a)，5 wt%では平均厚さ 2.4 nm の島状(Fig. 1c)，10 wt%では平均厚さ 3.3 nm の膜状(Fig. 1e)であった．5000 サイクル劣化試験後にはそれぞれ平均厚さ 3.5 nm の島状(Fig. 1b)，4 nm の 数珠状 (Fig. 1d)，及び 4 nm の膜状(Fig. 1f)になった．Pt/C 触媒が球状で粒成長するのに対し，Pt/Nb-Ti_4O_7 は厚さが約 4 nm 以上には増加しないで粒成長した．

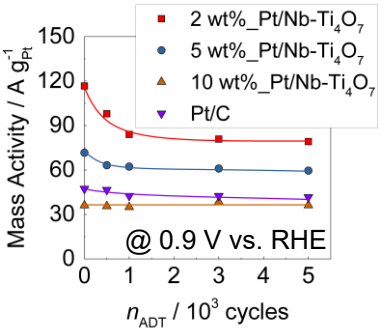


Fig. 2. MAs at 0.9 V vs. RHE as a function of the accelerated durability test cycles (n_{ADT})

図 2 に耐久試験時の酸素還元反応の質量活性の変化を示す．耐久試験後の 2 及び 5 wt%_Pt/Nb-Ti_4O_7 の活性は 1000 サイクルまでにほぼ一定になり，5000 サイクルでそれぞれ 32%及び 17%低下で，10 wt%はほとんど低下しなかった．島状や膜状の Pt 触媒は厚さ方向の成長が抑制され，半球状の Pt より電気化学的表面積の低下が小さく，島状の 2 及び 5 wt%_Pt/Nb-Ti_4O_7 では初期 1000 サイクルの 20%及び 6%低下で，膜状の 10 wt%ではほとんど低下しなかった．よって高い耐久性は表面積の維持に起因する．

Pt/Nb-Ti_4O_7 の電気化学的表面積低下が小さい特徴的な粒成長は，カーボンと比較して Nb-Ti_4O_7 の方が Pt との親和性が高いなどが原因と考えられる．Pt/Oxide 触媒の場合，Pt をし質量活性の高い厚さ数 nm の島状で酸化物担体上に高密度に担持できると活性と耐久性を両立できると考えられる．

(1) M. Kitahara, Y. Shimasaki, T. Matsuno, Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada and K. Kuroda, *Chem. Eur. J.*, **21**, 13073 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H21

ドーパミン由来窒素ドープカーボンを被覆した Pt/C 触媒のアイオノマー特異吸着抑制効果

○高 雲飛[1]、内山 智貴[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]
櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1]
（京都大学[1]，Nissan ARC[2]，JASRI[3]，FC-Cubic[4]）

Yunfei Gao[1], Tomoki Uchiyama[1], Kentaro Yamamoto[1], Toshiyuki Matsunaga[1], Toshiharu Teranishi[1], Ryota Sato[1], Hideto Imai[2], Yoshiharu Sakurai[3], Yoichiro Tsuji[4], Yoshiharu Uchimoto[1]
(Kyoto Univ.,[1] Nissan ARC.,[2] JASRI.,[3] FC-Cubic.[4])

1. Introduction

To date, Pt/C catalysts are still regarded as one the most promising catalysts for the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), of which the activity was influenced by operation environment, like the specific adsorption of the sulfo group in Nafion ionomer[1,2]. Recently, the two-dimensional material overlayers like nitrogen-doped carbon shells have shown the function to tune the electronic statement of the metal surface, which was considered originating from the strong p-d coupling between the doped nitrogen and the platinum nanoparticles and could optimize the O binding energy to improve the activity[3]. In this research, the nitrogen-doped carbon-coated platinum (PTCN) was synthesized by facile thermal treatment from the polydopamine. The shell was identified to tune the electronic statement of the platinum by XPS and CO stripping test and increase the ORR activity by 1.3 times. Further, the operando fluorescence XAS test was applied to assess the anion adsorption including the OH_{ad} species and sulfo group on PTCN and Pt/C.

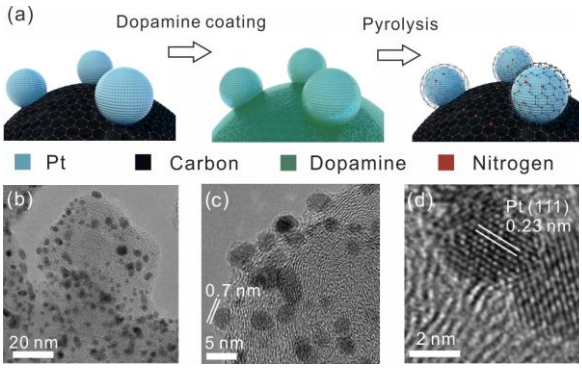


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the synthesis method of carbon coated catalyst. TEM image (b) and HRTEM images (c, d) of the carbon coating samples.

2. Experimental

The PTCN catalysts was synthesized by a facile polydopamine coating method. For the formation of the nitrogen doped carbon coating shell, the product coated by the polydopamine was pyrolyzed in 450 °C for 2 h (Fig. 1a). The electrochemical measurements were carried out in 0.1 M $HClO_4$ solution with three electrodes system. For the CO displacement charge measurements, the potential was held at selected potential respectively. The coverage of the adsorbed species was calculated through dividing 2 times of the CO displacement charge to the CO stripping charge.

3. Results

The structure of the PTCN catalysts was showed in Fig.1 b-c, the carbon coated structure with 0.7 nm thickness carbon shell could be observed. The thickness of the nitrogen-doped carbon shell is tunable varying different coating time.Fig.2 showed the influence with the specific adsorption on PTCN and Pt/C catalysts, in which the specific activity of Pt/C decreased with higher ionomer content, while the change on PTCN was slight. To understand how the carbon shell can protect the platinum, the in-situ XAS test was applied, which also showed less change on the 5d vacancy on PTCN, which suggested the nitrogen-doped carbon shell could protect the platinum from the adsorption of sulfo group in the ionomer.

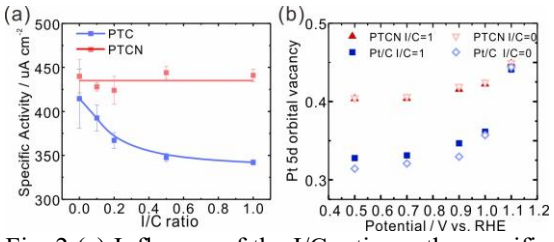


Fig. 2 (a) Influence of the I/C ratio on the specific activity of Pt/C and PTCN at 0.90 V vs RHE. (b) the Pt 5d orbital vacancy of the PTCN-T120 and Pt/C varying different I/C ratio.

References

(1) Debe, M. K. *Nature* **2012,** *486* (7401), 43-51
(2) Kodama, K.; Nagai, T.; Kuwaki, A.; Jinnouchi, R.; Morimoto, Y., *Nature Nanotech.* **2021,** *16* (2), 140-147.
(3) Gan, T.; Yang, J.; Morris, D.; Chu, X.; Zhang, P.; Zhang, W.; Zou, Y.; Yan, W.; Wei, S.-H.; Liu, G., *Nature Commun.* **2021,** *12* (1), 2741.

Acknowledgements

This work is based on results obtained from a project (JPNP20003) commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H22

Pd ナノワイヤコア Pt シェル触媒のオペランド XAS の解析と ORR 活性

○曹　偉傑[1]，内山　智貴[1]，山本　健太郎[1]，松永　利之[1]，寺西　利治[1]，佐藤　良太[1]，今井　英人[2]，櫻井　吉晴[3]，辻　庸一郎[4]，内本　喜晴[1]（京大[1]，日産アーク[2]，JASRI[3]，FC-Cubic[4]）

operando X-ray Absorption Spectroscopic Study of Pd nanowire@Pt core-shell catalysts synthesized by Galvanic Cells method under Oxygen Reduction Reaction

Weijie Cao[1], Tomoki Uchiyama[1], Kentaro Yamamoto[1], Toshiyuki Matsunaga[1], Toshiharu Teranishi[1], Ryota Sato[1], Hideto Imai[2], Yoshiharu Sakurai[3], Yoichiro Tsuji[4], Yoshiharu Uchimoto[1](KyotoU[1], Nissan ARC[2], JASRI[3], FC-Cubic[4])

1. Introduction

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) have been developed for the electric device applications such as fuel cell vehicles (FCV). PEFC cathode catalyst requires an excess Pt due to the degradation of oxygen reduction reaction (ORR) activity. Many research efforts aim to design Pt-based nanomaterials with controllable composition and structure to increase their activity while reducing the amount of Pt, like core-shell structure or nanowire structure. In this study, inspired by the principle of galvanic cells, Pd@Pt core-shell structured nanowire catalysts were successfully synthesized by spontaneous reaction without any reducing agent or surfactant. Compared with the conventional Cu-UPD method, this method can synthesize the catalysts on a larger scale and form more uniform monolayer Pt shells, resulting in a higher ORR activity.

2. Experimental

Ultrathin Pd nanowires were prepared using surfactants as templates[1] (Fig. 1). Briefly, palladium nitrate, ODA and DTAB were dissolved in toluene under strong magnetic stirring. The mixture was placed in an inert atmosphere and sonicated for 20 min. $NaBH_4$ was added to the above solution as a reducing agent. 1 hour later, the organic phase was recovered using distilled water and chloroform as extractants. After centrifugation, Pd nanowires can be obtained (Fig. 2a). After mixing the catalyst with carbon, the Pd/C powder is dispersed in the N_2-saturated 0.01M $CuSO_4$ and 0.5 M H_2SO_4 solution, with continual stirring. Then, a Cu wire is immersed into the above mixture[2] (Fig. 1). Near 5 hours later, Cu wire is extracted and successively N_2-saturated 10 mM K_2PtCl_4 solution is added into the suspension to obtain Pd-nanowire@Pt/C (Fig. 2b). Electrochemical tests were performed in 0.1 M $HClO_4$, and the catalyst ORR activity was evaluated at 0.9 V. XAS measurements of Pt L-edge were also performed under the same conditions.

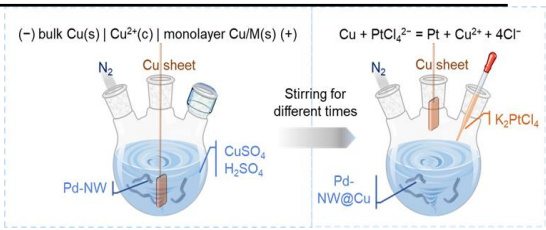


Fig. 1. Schematic illustrations of Galvanic Cells Method.

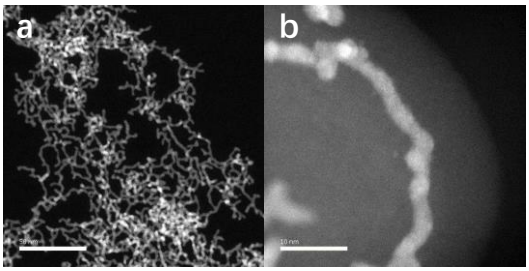


Fig. 2. STEM images of (a) Pd nanowires and (b) Pd-nanowire@Pt/C.

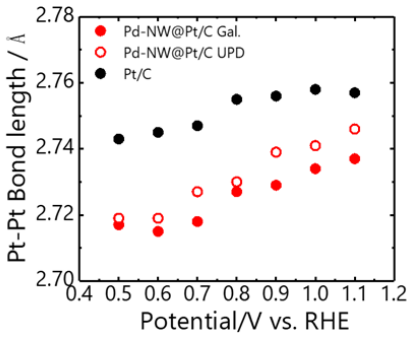


Fig. 3. EXAFS fitting results for Pt-Pt bond length in three different catalysts.

3. Results

In contrast to the previously reported method (Cu-UPD)[3], our proposed method does not require electrochemical equipment, or reducers/stabilizers, and uniform Pt shells in Pd-nanowire@Pt/C can be obtained. As shown in Fig. 3, the Pt-Pt bond length of the catalyst gradually becomes longer with increasing voltage, which is due to the decrease of Pt-Pt coordination number and the formation of Pt-O. The shorter Pt-Pt bond length represents a more stable metal structure and electronic state, so the catalysts synthesized using the Galvanic Cells method can provide higher ORR activity (specific activities: 798 $\mu A/cm^2_{Pt}$ and mass activities: 1287 A/g_{Pt}) compared to the Cu-UPD method.

References

(1) Teng, X.; Han, W.; Ku, W.; Hucker, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **47**, 2055– 2058 (2008).
(2) Wang, X.; Orikasa, Y.; Inaba, M.; Uchimoto, Y. *ACS Catal.* **10**, 430– 434 (2020).
(3) Koenigsmann, C., et al., and Adzic, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9783– 9795 (2011).

Acknowledgements

This work is based on results obtained from a project (JPNP20003) commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H23

固体高分子形燃料電池セルの高温・低加湿運転条件における Pt 触媒のオペランド X 線吸収分光計測

○小林　照[1]，内山　智貴[1]，柿沼　克良[2]，山本　健太郎[1]，松永　利之[1]，松本　匡史[3]，今井　英人[3]，
櫻井　吉晴[4]，朝岡　賢彦[5]，辻　庸一郎[5]，内本　喜晴[1]
（京都大学[1]，山梨大学[2]，Nissan ARC[3]，JASRI[4]，FC-Cubic[5]）

Operando X-ray absorption spectroscopy of Pt catalyst in polymer electrolyte fuel cell under high temperature and low humidification operating conditions

Sho Kobayashi[1], Tomoki Uchiyama[1], Katsuyoshi Kakinuma[2], Kentaro Yamamoto[1], Toshiyuki Matsunaga[1], Masashi Matsumoto[3], Hideto Imai[3], Yoshiharu Sakurai[4], Takahiko Asaoka[5], Yoichiro Tsuji[5], Yoshiharu Uchimoto[1]
(Kyoto Univ.,[1] Yamanashi Univ.,[2] Nissan ARC.,[3] JASRI.,[4] FC-Cubic.[5])

１．目的

燃料電池自動車の普及のためには、固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒の高性能化や耐久性向上が必要である。特に、商用車等への応用を考えて、PEFC の高温運転が注目されており、従来の運転温度(80℃)よりも高い温度での運転により、触媒活性や物質移動の向上が期待できる。高温での反応速度の向上やアイオノマーの特異吸着の軽減などの利点がある一方、Pt 酸化物形成の促進の可能性があるが、高温運転時の触媒の挙動と発電特性の定量的関係についてはまだ解明されていない。そこで、高温・高圧に対応した MEA セルを開発し、オペランド XAS 測定により、Pt/C 触媒における異なる温度での Pt の酸化状態及び局所構造の解析を行った。

２．実験

アノード触媒に Pd/C、カソード触媒に Pt/C、80 × 80 mm の固体電解質膜上に 10 × 10 mm の触媒層を塗布した MEA を用意した。XAS 測定では、アノードには 100% H_2、カソードには Air を流した状態で、80℃、105℃、120℃の 3 つの条件を Pt L_{III} 吸収端の XAS 測定を透過法にて測定し、スペクトルを収集した。また、XANES スペクトルの面積値を算出することにより、運転温度に伴う Pt 酸化物形成の関係性及び EXAFS により高温における Pt 酸化物の局所構造モデルを比較した。

３．結果および考察

従来の運転温度(80℃)と 105℃、120℃条件でのカソード触媒 Pt/C の XANES 面積を比較したところ、運転温度を上げていくに伴い、面積値は増加している。これは Pt の酸化物形成が高温で促進されているためだと考えられる。次に EXAFS 解析結果を各温度で比較すると、120℃では Pt-O 結合ピークが強く出ており、Pt の酸化が 80℃に比べて進行していることを示している。120℃の結果は β-PtO_2 と Pt 金属の混合モデルで説明できる。Pt-O bond 配位数解析を行うと高温では Pt 内部に酸素が潜り込んでいる β-PtO_2 が多く形成されていることがわかった。ここから、高温系においては Pt 酸化物の構造が異なり、これを勘案した触媒の設計が必要であることが分かった。

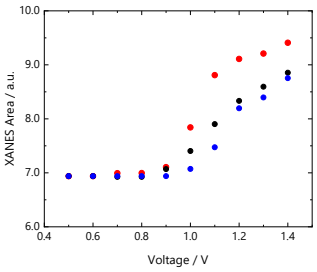


Fig. 2. Pt L_{III}-edge XANES spectra Area vs. Applied voltage for pure H_2 at the cathode of Pt/C. MEA temperature: blue circle is 80°C, black circle is 105°C, red circle is 120°C.

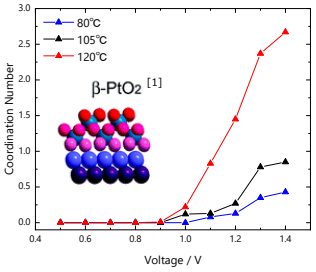


Fig. 3. Pt L_{III}-edge EXAFS Pt-O bond coordination Number vs. Applied voltage for pure H_2 at the cathode of Pt/C. MEA temperature: blue triangle is 80°C, black triangle is 105°C, red triangle is 120°C.

(1) Hideto Imai, Koichi Izumi, Masashi Matsumoto, Yoshimi Kubo, Kazuo Kato, and Yasuhiko Imai, *J. Am. Chem. Soc*., **2009** 131 (17), 6293-6300

謝辞

本研究は NEDO（燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業）の援助を得て実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション6(学生講演)

座長:松島 永佳(北海道大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:45 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[1H24(学生講演)] 窒素ドープカーボン酸素還元触媒の酸電解液中での活性低下メカニズム

○林田 健志[1]、引田 悠介、Santosh Singh[1]、武安 光太郎[1]、中村 潤児[1] （1. 筑波大学大学院）

16:30 ～ 16:45

[1H25(学生講演)] Palladium Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide and Multiwall Carbon Nanotubes catalyst for Alkaline Ascorbic Acid Fuel Cell Application

○HASAN MD. MAHMUDUL[1]、遠藤 宣隆[2]、垣花 百合子[2]、比嘉 充[2]、LI ZHONGPING[1]、長尾 祐樹[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 山口大学）

16:45 ～ 17:00

[1H26(学生講演)] PEFC白金代替カソード触媒のためのピラジンカルボン酸を用いた炭窒素含有4族酸化物への異元素添加が酸素還元触媒能に及ぼす影響

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

17:00 ～ 17:15

[1H27(学生講演)] PEFC非白金カソード触媒としての CNT担持炭窒素含有4族酸化物の酸素還元活性の向上

○小幡 もも[1]、松澤 幸一[2]、竹内 悠[3]、大城 善郎[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 理工学部、2. 横浜国立大学大学院 工学研究院、3. 横浜国立大学大学院　理工学府、4. 熊本県産業技術センター、5. 横浜国立大学 先端科学高等研究院）

17:15 ～ 17:30

[1H28(学生講演)] 4族酸化物薄膜の物性が酸性溶液中での酸素還元反応に与える影響

○渡辺 友理[1]、松澤 幸一[2]、永井 崇昭[3]、池上 芳[3]、門田 隆二[3]、今西 哲士[4]、山本 春也[5]、石原 顕光[3] （1. 横浜国立大学 理工学部、2. 横浜国立大学 大学院 工学研究院、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院、4. 大阪大学 大学院 基礎工学研究科、5. 量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所）

17:30 ～ 17:45

©公益社団法人 電気化学会

1H24

窒素ドープカーボン酸素還元触媒の酸電解液中での活性低下メカニズム

○林田健志[1]，引田悠介，Santosh K Singh[1]，武安光太郎[1]，中村潤児[1]（筑波大[1]）

Mechanism of decrease in activity of N-doped carbon ORR catalyst in acid

Kenji Hayashida,[1] Yusuke Hikita, Santosh K Singh,[1] Kotaro Takeyasu,[1] and Junji Nakamura[1] (Tsukuba Univ.[1])

1．目的

ピリジン型窒素(pyri-N)を活性点に持つ窒素ドープカーボンは白金に代わる酸素還元反応(ORR)触媒の１つとして注目されている。しかし、実用条件下である酸電解液中では著しく活性が低下する原因については明らとなっていない。我々はモデル触媒を用いて、酸性環境下で pyri-$NH^+ + O_2 + e^- \rightarrow O_{2a}$ + pyri-NH が進行することを報告してきた[1)]。この反応過程を踏まえ、窒素ドープカーボンの活性がどのように決まるのか、また酸電解液中で活性がどのように低下するのか明らかにすることを目的に研究を行った。

2．実験

ピリジン型窒素含有分子である 1,10-フェナントロリン分子(1,10-phen)をカーボンブラック(CB)に含侵法を用いて吸着させ、モデル分子触媒を調整した。各 pH の電解質溶液中において活性を測定し、XPS により反応に伴う電子状態変化を調べた。

3．結果および考察

各 pH の電解液中で電気化学測定を行い、その立ち上がり電位（-100 μA/cm^2 到達時の電圧）を pH に対してプロットしたものを図 1 に示す。pH 5～13 では pH の低下に伴い、立ち上がり電位が約 59 mV/pH-decade で低下し、pH 5 以下ではほとんど変化がなかった。このことから pH 5 以下の領域では、pH に依存する反応過程の pyri-$NH^+ + O_2 + e^- \rightarrow O_{2a}$ + pyri-NH が活性を決める素過程であると考えられる。一方で、pH > 5 の領域では、pH に依存しない反応過程が活性を決めていることを意味する。塩基性での反応過程を明らかにするために pH 13 で触媒を電位印加した後に XPS 測定を行った。この結果、酸素雰囲気下でのみ高電位で pyri-NH 種の生成が観測された(図 2)。よって、高 pH ではピリジン型窒素を起点とした pyri-N + $H_2O + O_2 + e^- \rightarrow O_{2a}$ + pyri-NH + OH^- の反応が進行しているとわかった。また、ピリジン型窒素の還元反応と酸素吸着が連動した反応こそが塩基性中での活性を決める素過程である。以上から、ピリジン型窒素の酸塩基平衡変化に伴うプロトン化の有無が反応機構をスイッチし、触媒の pK_a がその重要なパラメータになっていると考える。

1) K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021)

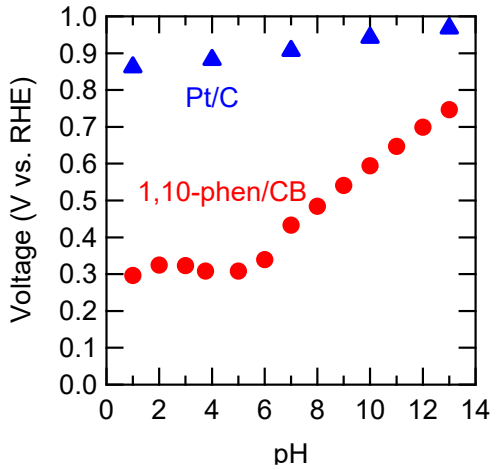


図 1. 各 pH の立ち上がり電位 (-100 μA/cm^2) vs. RHE

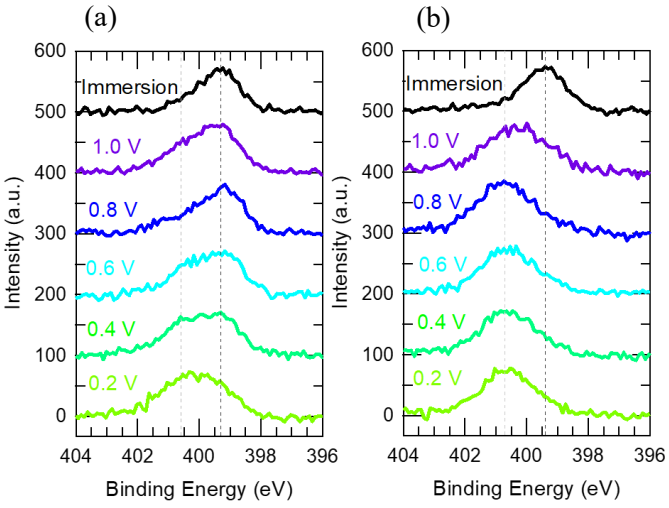


図 2. 電位印加による N 1s のピークシフト (a)窒素雰囲気下　(b)酸素雰囲気下

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H25

Palladium Nanoparticles Decorated Reduced Graphene Oxide and Multiwall Carbon Nanotubes catalyst for Alkaline Ascorbic Acid Fuel Cell Application

Md. Mahmudul Hasan,[1] Nobutaka Endo,[2] Yuriko Kakihana,[2] Mitsuru Higa,[2] Zhongping Li,[1] Yuki Nagao[1]
(Japan Advanced Institute of Science and Technology[1], Yamaguchi University[2])

1. Objective: Fuel cells are an intriguing choice since they have the potential to be zero-emission energy converters.[1] Ascorbic acid (AA) could be employed as fuel for a liquid fuel cell because it is plentiful in nature and provides non-toxic byproducts during electrooxidation.[2,3] In this study, AA has been studied as a sustainable alternative fuel for alkaline liquid fuel cells. The potential anode catalyst is synthesized by integrating palladium nanoparticles (PdNPs) into reduced graphene oxide (rGO), and multiwall carbon nanotubes (MWCNT) using a chemical reduction method and applied in the direct alkaline AA fuel cell (DAAFC).

2. Experimental: Pd/rGO/MWCNT, Pd/rGO, and rGO/MWCNT catalysts were produced using a chemical reduction technique using $NaBH_4$ (reductant). To prepare Pd/rGO/MWCNT, ultrasonication was used to disperse GO and MWCNT in water. After adding 5 mM Na_2PdCl_4, the solution was ultrasonically treated for another 30 minutes. Then, dropwise, gently add 0.5 M $NaBH_4$ into the reactant until the solution pH reached 10. The reactant was then agitated at room temperature for 4 hours. Following that, the catalyst was filtered using filter paper and rinsed three times with deionized water and ethanol, respectively, and dried in a vacuum oven at 30 °C (12 h). The other two catalysts Pd/rGO (no MWCNT added) and rGO/MWCNT (no Pd precursor was added) were synthesized in the same way. To perform electrochemical tests, these three catalysts were dropped cast onto the glassy carbon electrode (GCE) and named Pd/rGO/MWCNT/GCE, Pd/rGO/GCE, and rGO/MWCNT/GCE.

3. Results and discussion: Cyclic voltammograms of AA electrooxidation utilizing the bare GCE and all modified electrodes are shown in Fig. 1a. Pd/rGO/MWCNT/GCE has a better catalytic activity for AA electrooxidation than other catalysts. The current density of the Pd/rGO/MWCNT/GCE (17.6 mA cm^{-2}) is greater than that of the bare GCE (0.6 mA cm^{-2}). This is owing to the synergetic impact of Pd NPs with the hybrid nanocomposite of rGO and MWCNT. The enhanced surface area of the rGO and MWCNT hybrid nanocomposite improved the current considerably. The electrocatalytic performance of this hybrid nanocomposite was significantly enhanced when Pd NPs were added. Next, we developed DAAFC using Pd/rGO/MWCNT as anode catalyst and Pt/C as cathode catalyst. The current-voltage and current-power curves for a single DAAFC are shown in Fig. 1b. The first voltage drop is due to the energy barrier necessary for DAAFC redox reactions. Then the slope falls owing to resistive losses, followed by mass transfer losses at low voltage. DAAFC has a maximum power output of 9.5 mW/cm^2, a maximum current density of 126 mA cm^{-2} at 60 °C, and an OCV of +0.88 V. The fuel cell result entitled us for the future use of DAAFC as an alternative energy harvesting system.

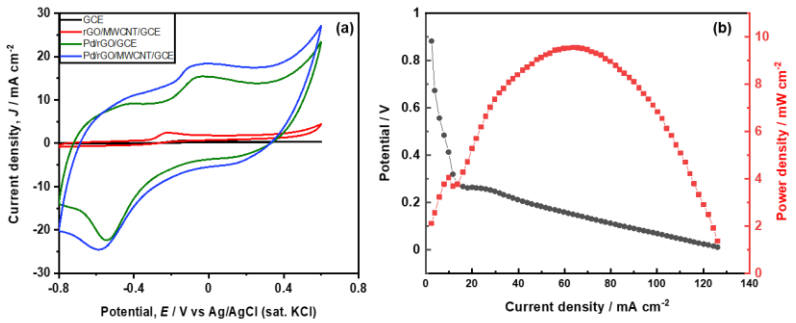


Fig. 1. (a) Electrocatalytic performance of bare GCE, rGO/MWCNT/GCE, Pd/rGO/GCE, and Pd/rGO/MWCNT/GCE for 5.6 mM AA at scan rate 50 mV s^{-1}. (b) Using Pd/rGO/MWCNT as an anode catalyst and Pt/C as a cathode catalyst, the DAAFC performance was measured at 60°C. Anode fuel flow rate is 1 mL/min (1 M AA + 2 M KOH), and 100 mL/min humidified O_2 is on the cathode side.

References

1. N. Fujiwara, S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, and K. Yasuda, *Electrochem. Commun.*, **8**, 720–724 (2006).
2. M. M. Hasan, R. H. Rakib, M. A. Hasnat, and Y. Nagao, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 2907–2915 (2020).
3. M. M. Hasan and Y. Nagao, *ChemistrySelect*, **6**, 5885–5892 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H26

PEFC 白金代替カソード触媒のためのピラジンカルボン酸を用いた炭窒素含有 4 族酸化物への異元素添加が酸素還元触媒能に及ぼす影響

○渡辺啓太[1]，松澤幸一[1]，竹内悠[1]，池上芳[1]，大城善郎[2]，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]）

Effect of foreign elements doping on oxygen reduction activity of group 4 oxides containing carbon and nitrogen using pyrazine carboxylic acid as platinum alternative cathodes in PEFCs
Keita Watanabe,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Yuu Takeuchi,[1] Kaoru Ikegami,[1] Yoshiro Ohgi,[2] Takaaki Nagai,[1] Ryuji Monden,[1] and Akimitsu Ishihara[1] (Yokohama Natl. Univ.,[1] Kumamoto Industrial Research Institute[2])

１．目的

現在 PEFC のカソードには白金担持カーボン触媒が用いられているが、白金は資源量が少なく、高コスト、かつ高温での耐久性が低いといった問題点を有している。そのため白金代替材料として、我々は 4 族遷移金属酸化物触媒を開発してきた。そして、酸素還元反応(Oxygen Reduction Reaction: ORR)の活性発現の要因として酸化物表面の酸素空孔形成や異元素ドープによる格子ゆがみが重要であることを明らかにした[1)]。しかし 4 族酸化物触媒のうち、特に酸化ジルコニウム(ZrO_x)系触媒は、ORR 開始電位(E_{ORR})が低い傾向にある。そこで本研究では、活性向上のために、ZrO_x への Fe の添加効果を検討した[2)]。そのため、ピラジンカルボン酸を配位子として、Zr 近傍に Fe を含む炭窒素含有 Zr 錯体を前駆体とし、それを熱処理して触媒を作製し、Fe の添加がジルコニアの ORR 活性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

アセチルアセトンに Zr ブトキシドと酢酸を混合させて Zr 錯体溶液を作製した。一方、水とエタノールと酢酸の混合溶媒に、酢酸鉄とピラジンカルボン酸を混合させて Fe 錯体溶液を作製した。添加した Fe の比率は、原子比で Zr を 1 として 0.004, 0.01, 0.1, 0.2 として変化させた。Zr 錯体溶液と Fe 錯体溶液を混合させ数日攪拌させたのちに、濃縮回収、さらに 60℃、真空乾燥をさせて Fe を含むジルコニア前駆体を得た。この前駆体を、2% H_2 と 0.05% O_2 を含む Ar 雰囲気中で 900 ℃、3 h の熱処理を行い、Fe 添加 ZrO_x 粉末触媒を得た。触媒は Fe(0.004)のように Fe(添加比率)として表記する。

３．結果および考察

Fig. 1 に Fe 添加 ZrO_x 触媒の ORR 分極曲線を示した。また E_{ORR} の比較のために i_{ORR}=10 mA g_{cat}^{-1} のときの電位を E_{ORR} と定義し、この電流値を点線で示した。Fig.1 より Fe の添加比率が高くなるにつれて E_{ORR} が上昇することがわかった。また Fe 添加 ZrO_x 触媒の結晶相を XRD により解析した結果、いずれも ZrO_2 の単斜晶と正方晶の混晶が主に形成されていた。XRD パターンからそれぞれの触媒の単斜晶割合を算出し[4)]、Fig.1 より得られた E_{ORR} との関係を示した(Fig.2)。Fig.2 より、E_{ORR} は、単斜晶の割合と、正の線形関係があることがわかった。このことから、Fe 添加に伴い形成される酸素空孔が、900 ℃での熱処理後も単斜晶を維持することに繋がり、それが ORR 活性向上に寄与すると推定した。

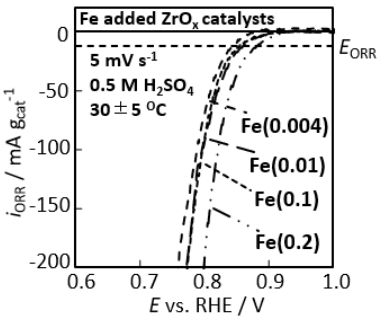


Fig.1 Comparison of ORR polarization curves of Zr oxide based catalysts with Fe addition.

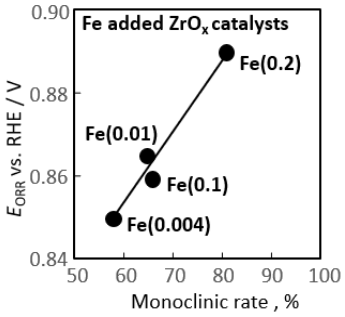


Fig.2 Relationship between E_{ORR} and ZrO_2 monoclinic rate.

参考文献

(1) A. Ishihara et al., *Int. J. Hydro. Energy*, **45**, 5438 (2019).
(2) P. Madkikar et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F3032 (2019).
(3) 昭和電工株式会社. 門田隆二　他. *酸素還元触媒およびその製造方法、並びに固体高分子形燃料電池.* 特開 2013-240785. 2013-12-05.
(4) H. Toraya et. al., *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C119 (1984).

謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われている。また、JSPS 科研費 JP18K05291、公益財団法人 ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学財団の助成も受けて行われた。関係各位に感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H27

PEFC 非白金カソード触媒としての CNT 担持炭窒素含有 4 族酸化物の酸素還元活性の向上

○小幡もも [1]，松澤幸一 [1]，竹内悠 [1]，大城善郎 [2]，池上芳 [1]，永井崇昭 [1]，門田隆二 [1]，石原顕光 [1]
(1. 横浜国大，　2. 熊本県産業技術センター)

Improvement of oxygen reduction activity of CNT-supported carbon and nitrogen-containing group 4 oxides as non-platinum cathode catalysts for PEFCs

Momo Obata[1], Koichi Matsuzawa[1], Yuu Takeuchi[1], Yoshiro Ohgi[2], Kaoru Ikegami[1], Takaaki Nagai[1], Ryuji Monden[1], and Akimitsu Ishihara[1] (1. Yokohama Nat. Univ., 2. Kumamoto Industrial Research Institute)

１．目的

我々は，PEFC の本格普及のために，白金代替カソード触媒として，安価で埋蔵量が多く，化学的安定性が高い 4，5 族酸化物に着目してきた．そして，環状の有機金属錯体を原料として，ボールミルによってカーボンナノチューブ(CNT)と混合し焼成して得られる触媒が優れた酸素還元反応(ORR)の触媒能を有することを見出した [1]．ただし，この方法では CNT が力学的なダメージを受ける．一方で，酸化チタンへの鉄の添加によって ORR 活性が向上することも見出している [2]．そこで本研究では，CNT の混合方法の違いと鉄添加の有無が，酸化チタンベース触媒の ORR 活性に及ぼす影響の解明を目的とした．また，電気化学評価において，同一触媒でも，触媒と電解液との接触具合によって，見かけの電気二重層容量は大きく変化する．そこで，正しい ORR 評価のために，見かけの電気二重層容量と ORR 活性との相関も検討した．

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，キノリンを溶媒として溶かし，230 ºC 程度で還流を行い，オキシチタニウムテトラピラジノポルフィラジン(TiOTPyzPz)の合成を行った．鉄添加のためには，合成時に酢酸鉄を混合し(原子数比 Ti:Fe=1:0.2)，鉄を含んだ鉄添加 TiOTPyzPz を合成した．CNT(VGCF-X：繊維径 15 nm，繊維長 3 μm)へ担持するために，まず，これらを出発物質として，ボールミルを用いて混合し(BM と表記)前駆体を得た．他方，出発物質の合成時に CNT を混合する方法(原子数比 Ti:Fe:C=1:0.2:20)でも前駆体を合成した(syn と表記)．得られた前駆体を，2%H_2+0.05%O_2/Ar の低酸素分圧下 900 ºC で 3 h 焼成し，チタン酸化物ベース触媒を得た．電気化学測定は 0.5 M H_2SO_4 中 30 ºC の条件下で行い，参照電極は可逆水素電極(RHE)とした．触媒は，TiO_x-鉄添加の有無+CNT(CNT の混合方法)で表記した．

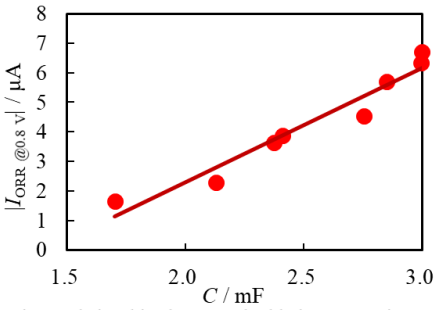


Fig.1 Relationships between double-layer capacitance and ORR current at 0.8 V of TiOx-Fe+CNT(syn)

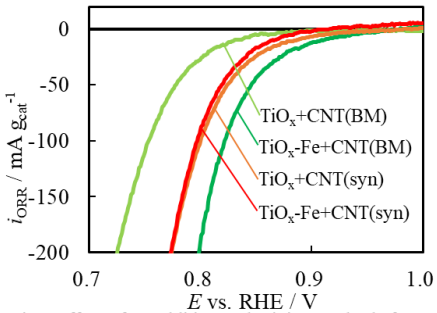


Fig.2 Effect of Fe addition and mixing method of CNT on ORR polarization curves of titanium-oxide based catalysts.

３．結果および考察

Fig.1 に，TiO_x-Fe+CNT(syn)の二重層容量(C)と 0.8 V vs. RHE における ORR 電流の絶対値を示す．ORR 電流には強い正の相関が見られ，二重層容量当たりの$|I_{ORR\ @0.8\ V}|$は，3.9 mA F^{-1} であった．触媒の担持状態や電気化学的前処理条件に依存するが，電解液との濡れが改善されれば，電気二重層容量が増大し，いずれ飽和する．飽和前に評価すると ORR 活性を低く見積ることになる可能性がある．

Fig.2 に，二重層容量が飽和したと考えられる後に観察した，鉄の有無と CNT 混合方法の違いを比較した ORR 分極曲線を示す．電流密度は触媒質量基準とした．BM での CNT 混合では鉄添加による活性向上が見られたが，合成時の混合の場合には鉄添加によって活性に変化はなかった．鉄添加の効果は，CNT の混合方法に依存することがわかった．

(1) T. Hayashi, A. Ishihara, T. Nagai, M. Arao, H. Imai, Y. Kohno, K. Matsuzawa, S. Mitsushima, and K. Ota, *Electrochim. Acta*, **209**, 1 (2016).
(2) 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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1H28

4 族酸化物薄膜の物性が酸性溶液中での酸素還元反応に与える影響

○渡辺友理 [1]，松澤幸一 [1]，永井崇昭 [1]，池上芳 [1]，門田隆二 [1]，今西哲士 [2]，山本春也 [3]，石原顕光 [1]
（横国大 [1]，大阪大 [2]，量研 [3]）

Effects of Physical Properties of Group 4 Metal Oxide Thin Films on Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media

Yuri Watanabe,[1] Koichi Matsuzawa,[1] Takaaki Nagai,[1] Kaoru Ikegami,[1] Ryuji Monden,[1] Akihito Imanishi,[2] Shunya Yamamoto,[3] and Akimitsu Ishihara[1] (Yokohama Natl. Univ.,[1] Osaka Univ.,[2] QST[3])

1．目的

現在 PEFC のカソードは白金担持カーボン触媒が用いられているが，酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction : ORR）の過電圧が大きいことが普及の課題となっている．そして，白金系触媒では平衡電位 1.23 V を達成出来ないことが理論計算で示されている [1]．一方で，4 族酸化物である TiO_2 は異元素ドープなどにより，平衡電位を達成しうる活性サイト形成の可能性が示された [2]．しかし，ORR の定常的な進行のためには，質の高い活性サイトの形成に加えて，活性サイトへの電子伝導パスの適切な形成も必須である．これは電子伝導性に乏しい酸化物触媒に特有の課題である．高活性な酸化物触媒の開発のためには，活性サイトと電子伝導パスの形成を切りわけたうえで，個々を理解し，再び統合することが必要となる．そこで本研究では，酸化物触媒の ORR 活性要因の切り分けとその解明を目的とし，原子層体積法（ALD），アークプラズマ蒸着法（APD），高周波マグネトロンスパッタ法（MS）を用いて，Pd のナノ構造体を TiO_2 薄膜で挟み込んだ，比較的単純なサンドイッチ構造の薄膜モデル電極を作製した．サンドイッチ構造の薄膜の蒸着法および酸化物層の膜厚が酸性溶液中での ORR 活性に与える影響について検討した．

2．実験

蒸着法の影響を調べるために，大気プラズマ処理をしたグラッシーカーボンを基板とし，ALD を用いて TiO_2 を 2 nm 蒸着した．その上から APD または MS を用いて Pd (約 1×10^{15} atoms/cm^2)を蒸着し，その上からさらに ALD またはスパッタを用いて TiO_2 を 2 nm 蒸着した．これにより，TiO_2/Pd/ TiO_2 のサンドイッチ構造の薄膜触媒が作製できた．以下，酸化物の上層を「被覆層」と表記し，それぞれの電極は「Pd の蒸着法-被覆層の蒸着法」で表記する．

次に，被覆層厚さの影響を調べるために，「APD-ALD」の電極について，被覆層の厚さをそれぞれ 0（被覆層なし），1, 2, 3, 5 nm として蒸着した電極を作製した．これらは，被覆層厚さで表記する．

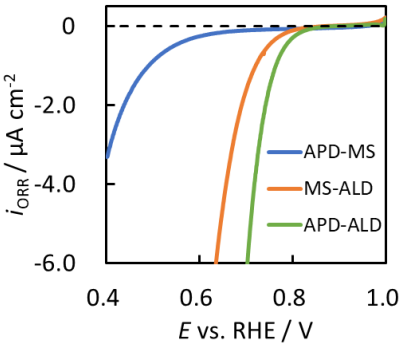


Fig.1 Effects of catalyst preparation methods on polarization curves for ORR.

3．結果および考察

Fig.1 に，蒸着法の異なる電極の ORR 分極曲線を示した．「MS-ALD」と「APD-ALD」の比較より，Pd は MS よりも APD で蒸着した方が ORR 活性は高かった．一方で，「APD-MS」と「APD-ALD」を比較すると，被覆層は MS よりも ALD の方が ORR 活性は大幅に向上した．以上より，Pd 及び被覆層の蒸着法はともに ORR 活性に影響を与え，特に ALD による被覆層が活性に大きく寄与することが示唆された．

Fig.2 に，被覆層厚さと酸素中での自然電位 E_{rest} の関係を示した．膜厚を上げるにつれて E_{rest} は向上し，2 nm で最大となった．2 nm 以上に厚くすると，E_{rest} は急激に低下した．よって，ORR 活性に対して最適な被覆層厚さが存在することが示唆された．

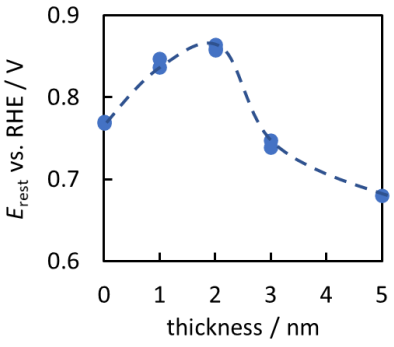


Fig.2 Relationship between rest potential and thickness of covering TiO_2.

(1) A. Kulkarni, S. Siahrostami, A. Patel, and J. K. Nørskov, *Chem. Rev.,* **118**, 2302 (2018).
(2) Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, and O. Sugino, *J. Phys. Chem. C.* **123**, 19486 (2019).

謝辞 研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の援助のもとに行われた．関係各位に感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

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

セッション7(一般講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)

2022年3月16日(水) 08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[2H01(一般講演)] Pt_3Fe高指数面での酸素還元反応および耐久性に対する疎水性物質の効果

○鈴木 あかね[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

08:45 ～ 09:00

[2H02(一般講演)] カフェイン修飾 Pt単結晶電極上の酸素還元反応

○鈴木 琉斐[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

09:00 ～ 09:15

[2H03(一般講演)] Pt単結晶電極の酸素還元反応を高活性化する疎水性物質の赤外スペクトル

○久保 隆太[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[2H04(一般講演)] イオン塩修飾による Pt系触媒の高活性化と高耐久性化

○大門 英夫[1]、市側 靖治[1]、西川 翔真[1]、肥後 雄太[1]、岩井 聡希[1]、佐藤 優美[1]、眞鍋 臣子[1]、岸本 裕子[1]、土井 貴之[1]、稲葉 稔[1] （1. 同志社大学）

09:30 ～ 09:45

[2H05(一般講演)] メラミン類による白金触媒の耐久性向上効果

○山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、田口 昇[1]、五百蔵 勉[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:00

[2H06(一般講演)] 水素中の H_2Sが PEFC性能に及ほ゛す影響とガス遮断による被毒回復挙動

○清水 貴弘[1]、松田 佳之[1]、高橋 研人[1]、沼田 智昭[1]、橋正 好行[1]、今村 大地[1] （1. 一般財団法人日本自動車研究所）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2H01

Pt_3Fe 高指数面での酸素還元反応および耐久性に対する疎水性物質の効果

○鈴木 あかね，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Effects of hydrophobic species on the ORR activity and durability of the high index planes of Pt_3Fe

Akane Suzuki, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の普及には、空気極で起こる酸素還元反応(ORR)を高活性化し、電極触媒中のPt使用量の低減が必要不可欠である。Pt_3CoやPt_3Ni単結晶はPt単結晶よりも高いORR活性を持つ[1, 2]。Pt_3Fe単結晶のORR活性は、Pt_3CoやPt_3Ni単結晶より高い[3]。さらに、四級アンモニウムカチオンのTHA^+やmelamine、イオン液体[MTBD]/[beti]をPt単結晶やPt/Cの標準触媒であるTEC10E50E に修飾することでORR活性が向上する[4-7]。そこで本研究では、Pt_3Fe(111)、*n*(111)-(111)および*n*(111)-(100)面でそれぞれ最高活性を示したPt_3Fe(775) *n*=7およびPt_3Fe(544) *n*=9をTHA^+、melamine、[MTBD]/[beti]で修飾し、ORR活性と耐久性を評価した。

２．実験修論

Pt_3Fe 単結晶電極は誘導加熱炉を用いて作製した。サイクリックボルタモグラム(CV)と ORR は、0.1 M $HClO_4$ 中、0.01 V s^{-1} の走査速度で測定した。LSV は O_2 飽和溶液中、回転速度 1600 rpm で 0.05 V(RHE)から正方向に走査した。ORR 活性は、0.9 V(RHE)における電流密度を面積比活性 j_k で評価した。THA^+は、10^{-5} M THA^+水溶液に電極表面を浸漬させて修飾した。melamine 修飾は 0.7 mM melamine 水溶液に電極表面を浸漬させる方法と、電解液に 0.1 μM melamine を直接添加する方法の 2 つで行った。[MTBD]/[beti]は、0.55 V(RHE)で電位保持しながら電極表面を 0.1 M Li [beti]水溶液に浸漬後、0.05 M [MTBD] 水溶液に浸漬させて修飾した。耐久性評価は、初期電位 0.60 V で 30 秒間保持した後、1.0 V(3 秒) → 0.60 V(3 秒)を 1 cycle とし、2000～5000cycle まで行った。

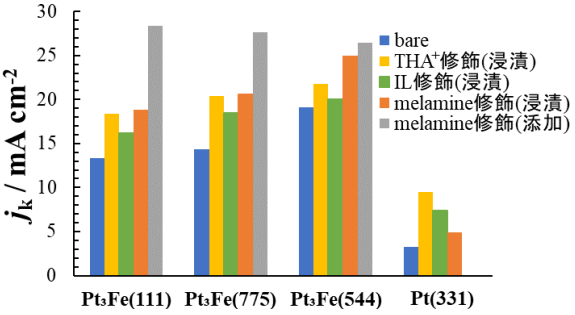


Fig. 1 Comparison of ORR activity before and after modification with hydrophobic species

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt_3Fe(111)、Pt_3Fe(775)および Pt_3Fe(544)の疎水性物質修飾前後の ORR 活性を示す。Pt_3Fe(111)、Pt_3Fe(775)および Pt_3Fe(544)において、全ての疎水性物質によって高活性化し、いずれの面も melamine 修飾(添加)で最高活性を示した。調査した電極の中で最高活性を示した melamine 修飾(添加)Pt_3Fe(111)の ORR 活性は、Pt(111)と比較すると 39 倍高活性であった。また、melamine 修飾(添加)前後の Pt_3Fe(111)、Pt_3Fe(775)および Pt_3Fe(544)における 2000cycle 後と 5000cycle 後の ORR 活性を Fig.2 に示す。すべての面において melamine 修飾(添加)によって耐久性が向上した。最も高耐久性を示した melamine 修飾(添加)Pt_3Fe(111)は、修飾無しと比較して 4.5 倍耐久性が向上している。

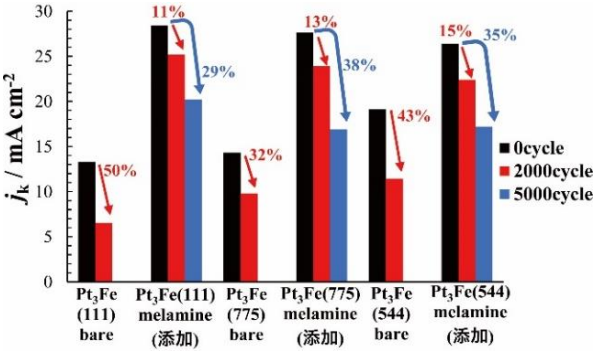


Fig. 2 Comparison of ORR activity of durability test before and after melamine (addition) modification

４．謝辞

本研究の一部は，NEDO の委託を受けて実施された。

1） V. Stamenkovic, B.S. Mun, K.J. Mayrhofer, N.M. Markovic, J. Rossmeisl, J. Greeley, J.K. Nørskov, Angew. Chem. Int. Ed., 45, 2897 (2006).
2） S.J. Hwang, S.K. Kim, J.G. Lee, S.C. Lee, J.H. Jang, P. Kim, T.H. Lim, Y.E. Sung, S.J. Yoo, J. Am. Chem. Soc. 134, 19508 (2012).
3) A. Suzuki, M. Nakamura, N. Hoshi, Electrocatalysis, doi: 10.1007/s12678-021-00699-y
4) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, Nature Commun., 9, 4378 (2018).
5) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, J. Electroanal. Soc. 166, F498 (2019).
6) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, Electrocatalysis, 11, 275 (2020).
7) Y. Li, J. Hart, L. Profitt, S. Intikhab, S. Chatterjee, M. Taheri, J. Snyder, ACS Catal., 9, 9311 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H02

カフェイン修飾 Pt 単結晶電極上の酸素還元反応

○鈴木 琉斐，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Structural effects on the oxygen reduction reaction on single crystal electrodes modified with caffeine

Rui Suzuki, 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．そのために、Pt単結晶電極を用いてORR高活性な表面構造を分子・原子レベルで解明し、疎水性有機物を電極に修飾してORR阻害種のPt酸化物生成を抑制してORR活性の向上を図る．Pt単結晶にカフェイン(**Fig. 1**)を修飾することでHER/HOR活性が向上する[1]．本研究では、Pt単結晶電極を用いて、カフェイン修飾によりORR活性が向上する表面構造を決定することを研究目的とする．

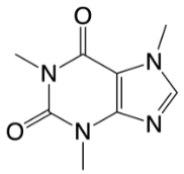


Fig. 1 Structure of Caffeine.

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 $HClO_4$ 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 活性の評価には 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以下の二つの方法で行った．

(浸漬法) 単結晶電極を飽和カフェイン水溶液に 5 分間浸漬し、その後、過剰なカフェインを超純水で除去．

(添加法) 所定濃度のカフェイン水溶液を電解液に添加して LSV 測定．

耐久性試験は初期電位 0.60 V で 30 秒間保持し、その後 1.0 V(3 sec) → 0.60 V(3 sec)の矩形波を 1 cycle とし、500, 1000, 2000, 5000 cycle 行なった．

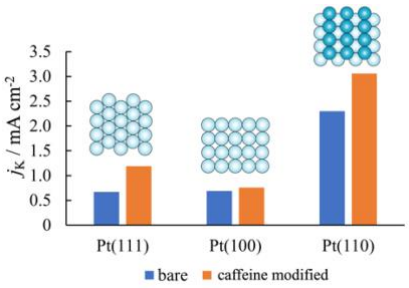


Fig. 2 Specific activity for the ORR j_K at 0.90 V(RHE) on the low index planes of Pt before and after modification with caffeine by immersion method.

３．結果および考察

浸漬法によるカフェイン修飾前後の Pt 基本指数面の ORR 活性を **Fig. 2** に示す．すべての Pt 基本指数面で ORR 活性が向上し、Pt(111)が 1.8 倍と最も大きい活性向上率を示す．

(111)構造がカフェイン修飾に適していると考え、(111)構造から成る Pt(111), Pt(110), Pt(331)面の ORR 活性を添加法によって測定した．**Fig. 3** に示すように全ての面で ORR 活性が向上する．特に Pt(111)はカフェインの被覆率 0.2 で ORR 活性が 11 倍に増大する．

添加法によってカフェインを修飾した Pt(111)で耐久性試験を行なった．5,000 cycle 後に ORR 活性が半分まで低下したが、bare と比較して 3 倍の ORR 活性を保つ．

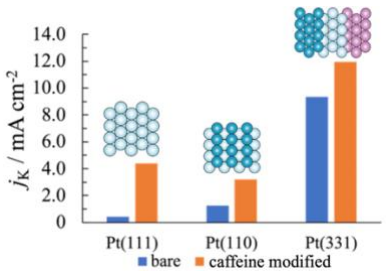


Fig. 3 Specific activity for the ORR j_K at 0.90 V(RHE) on the Pt surfaces containing (111) structure before and after modification with caffeine by addition method.

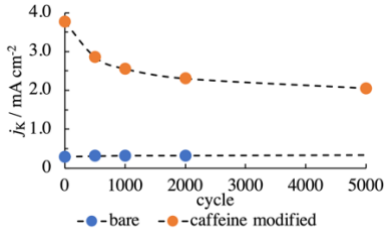


Fig. 4 Durability test of caffeine modified Pt(111) by addition method.

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

(1) S. Intikhab, L. Rebollar, Y. Li, R Pai, V. Kalra, M. H. Tang, J. D. Snyder, *ACS Catal.*, **10**, 6798 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H03

Pt 単結晶電極の酸素還元反応を高活性化するイオン液体の吸着配向

○久保　隆太，中村　将志，星　永宏（千葉大院工）

Adsorption Structure of Ionic Liquids Enhancing Activity for the Oxygen Reduction Reaction on 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が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]。また，疎水性のイオン液体([MTBD][beti])で Pt ナノ微粒子を修飾することでも ORR 活性が向上する[3]。我々は[MTBD][beti]が ORR を活性化する表面構造を明らかにする目的で，Pt 単結晶電極を用いて研究を行ってきた。その結果，[MTBD][beti]修飾で Pt(111)電極の ORR 活性は 3 倍，Pt(110)電極は 1.2 倍活性化するが，Pt(100)は失活することを明らかにした[4]。しかし，ORR を活性化する[MTBD][beti]の吸着構造は不明である。

本研究では赤外反射分光法(IRAS)を用いて[MTBD][beti]修飾 Pt 単結晶電極の表面吸着種を観測し，ORR を活性化する $MTBD^+$と $beti^-$の吸着構造を検討した。

２．実験

イオン液体の修飾は既報にしたがっておこなった[3]。電解液には 0.1 M HF/D_2O 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

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。$MTBD^+$の振動モードのうち，1580～1600 cm^{-1}に現れる C=N 面内伸縮振動($\nu_{C=N}$)の双極子モーメントは C=N を含む分子面に平行，1400cm^{-1}の CH_2 はさみ振動(δ_{C-H})の双極子モーメントは C=N を含む分子面に垂直である。また 1073 cm^{-1}のバンドを $beti^-$の S-O 伸縮振動 (ν_{S-O})と帰属した。ORR 活性が向上する Pt(111)では $\nu_{C=N}$, δ_{C-H}, ν_{S-O} が観測されたのに対し，同じく ORR が活性化される Pt(110)電極では $\nu_{C=N}$ が観測され δ_{C-H} と ν_{S-O} は観測されなかった。$beti^-$バンドの積分強度は Pt(111)で 0.12，Pt(110)は 0 であった。このことから，Pt(111)電極上では $MTBD^+$は分子面が斜めに，$beti^-$が S-O 基で吸着していることがわかった。一方、Pt(110)上では $MTBD^+$が垂直に吸着しており、$beti^-$は吸着していなかった(Fig. 1)。ORR が失活する Pt(100)電極では $\nu_{C=N}$ が観測されず δ_{C-H} ,ν_{S-O} が観測された。この結果は Pt(100)電極上に $MTBD^+$が分子面を平行にして吸着していることを示す(Fig. 1)。$beti^-$が S-O 基を介して吸着しているが，積分強度は 0.18 であり，Pt(111)と大差ない。この結果は，活性向上への beti の効果は小さく、$MTBD^+$の吸着形態の寄与が大きいことを示唆する。また、Pt(100)電極には 1700～1722 cm^{-1}にバンドが現れた。このバンドは $MTBD^+$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 が表面を被毒し、$MTBD^+$の分子面が表面に平行に吸着して活性サイトをブロックすることで ORR が失活したと考えられる。

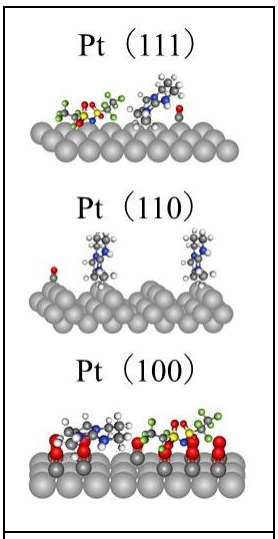


Fig. 1. Adsorption models of $MTBD^+$ and $beti^-$ on the low index planes of Pt.

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. Marković, 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) Y. Li, J. Hart, L. Profitt, S. Intikhab, S. Chatterjee, M. Taheri, J. Snyder. *ACS Catal.*, **9**, 9311 (2019)
(4) 鈴木琉斐，中村将志，星 永宏，2021 年電気化学秋季大会(オンライン)，1K15 (2021.9.8)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H04

イオン塩修飾による Pt 系触媒の高活性化と高耐久性化

○大門英夫，市側靖治，西川翔真，肥後雄太，佐藤優美，岩井聡希，眞鍋臣子，岸本祐子，
土井貴之，稲葉 稔（同志社大）

Improvement of Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Pt-based Catalysts by Ionic Salts Decoration
Hideo Daimon, Seiji Ichikawa, Shoma Nishikawa, Yuta Higo, Yumi Sato, Satoki Iwai, Yuko Kishimoto, Tomiko Manabe, Takayuki Doi, and Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

１．目的

2030 年以降の FCV に搭載される PEFC には極めて高い電池特性が求められており [1]，このためには触媒のイオノマー被毒を軽減して低電流密度領域の電池電圧低下を抑え，同時に酸素拡散性を向上させて高電流密度領域での電池電圧低下を抑える必要がある．したがって，今後の触媒設計では Pt 系触媒の ORR 活性向上に加え，触媒を担持する炭素担体の多孔性が重要である [2]．我々は新規炭素担体として高比表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)に着目し，MPC 担体を用いた Pt 系触媒について検討を開始した．本報告では MPC 担体に設けた Pt 系触媒にイオン塩を添加し，ORR 活性と耐久性および電池特性に与える影響を調査した．

２．実験

MPC 担体として CNovel MH-18(S_{BET}: 1,334 m^2/g，中心メソ孔径: 4 nm，東洋炭素製)を用い，Pt 触媒を含浸熱還元法，Pd@Pt コアシェル触媒を直接置換法 [3] および PtCo 合金触媒をオレイルアミン還元法 [4] で合成した．いずれの触媒も総金属担持率が 50 wt.%になるよう，仕込み金属前駆体を調整して合成した．イオン塩にはジエチルメラミン-ノナフルオロブタンスルホニルイミド(DEM-NFSI)を用い，触媒のアセトン分散液に所定量のイオン塩を溶解後，エバポレーターでアセトンを留去することでイオン塩を触媒に含浸担持した．触媒のキャラクタリゼーションを XRD, XRF, TG, TEM および CV で行い，ORR 活性を RDE 法，耐久性を加速耐久性試験(ADT: 矩形波 0.6 (3 s)-1.0 V (3 s) *vs.* RHE, Ar 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中, 80 ℃, 10000 サイクル)で評価した．電池特性評価には面積 1 cm^2 の JARI セルを用い，Pt 目付量 0.1 mg/cm^2-PGM，H_2/Air を 418/988 NmL/分，セル温度 80 ℃，75% RH，50 kPa-Gage 加圧で I-V 特性を評価した．

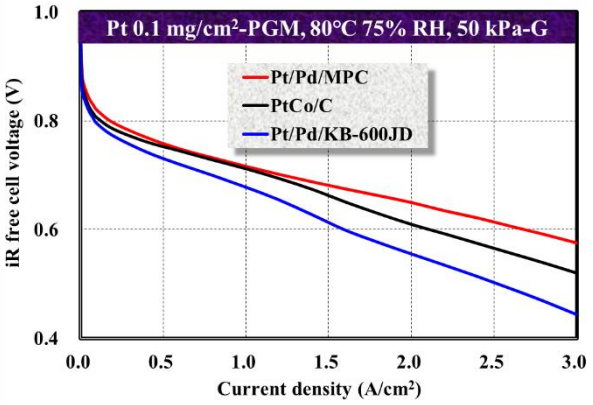


Fig. 1. H_2-air fuel cell polarization curves of 1.0 cm^2 MEAs.

３．結果および考察

図 1 に，炭素担体に KB-600JD と MPC を用いて合成した Pd@Pt 触媒の I-V 特性を標準 PtCo/C 触媒(TEC36F52, TKK 製)と比較して示す. Pd@Pt コアシェル触媒の I-V 特性は炭素担体に MPC を用いることで大きく向上し，標準 PtCo/C 触媒 I-V 特性を上回った．MPC の存在するメソ孔の連結性が高く，酸素拡散抵抗が軽減されたと考えられる．

図 2 に，PtCo/MPC 合金触媒にイオン塩 DEM-NFSI を 20 wt.%含浸担持させる前後の LSV を示す．DEM-NFSI を含浸担持した PtCo/MPC 合金触媒の LSV は高電位側にシフトし，ORR 質量活性が 1,050 から約 2.5 倍の 2,460 A/g-Pt at 0.9 V *vs.* RHE に向上した．メラミンとその誘導体には高電位領域(0.7-1.2 V *vs.* RHE)で Pt 酸化物の形成を抑える作用があり [5]，Pt 表面が高電位まで金属状態を維持して高活性化したと考えられる．講演では，イオン塩を添加した Pt 系触媒の耐久性と電池特性についても報告する．

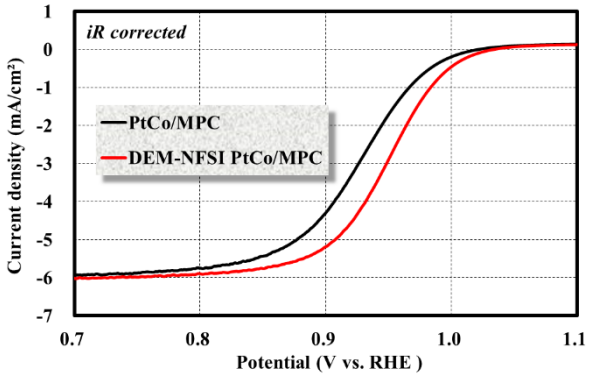


Fig. 2. LSVs of PtCo/MPC catalysts.

本研究の一部は NEDO の支援を受けて行われた．関係各位に感謝の意を表する．

(1) 鈴木稔幸, https://www.nedo.go.jp/content/100895111.pdf, 2019 年 6 月． (2) V. Yarlagadda *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **3**, 618 (2018). (3) N.Aoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 44513 (2020). (4) J. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 19209 (2020). (5) M. Asahi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, F498 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H05

メラミン類による白金触媒の耐久性向上効果

○山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、田口 昇[1]、五百蔵 勉[1]（産業技術総合研究所[1]）

Enhancement of the durability of Pt/C by melamines

Shin-ichi Yamazaki,[1] Masafumi Asahi,[1] Noboru Taguchi,[1] and Tsutomu Ioroi[1] (AIST[1])

１．目的

PEFC の本格普及のためには、カソード白金触媒の活性と耐久性を大きく上昇させる必要がある。我々は、メラミン類などのある種の含窒素芳香族化合物が白金表面に吸着すると白金系触媒の活性が上昇することを報告してきた[1,2]。一方で、白金触媒の活性のみならず耐久性を上昇させるメラミンポリマーについても報告している[3]。本研究では、このメラミンポリマーによる耐久性上昇効果を明らかにするために、メラミン分子単独による白金触媒の耐久性に対する効果を調べた。

２．実験

耐久性評価は以下の通りに行った。白金触媒（田中貴金属社製 TEC10E50E）を定法に従って回転電極に塗布し 25℃で電気化学的な測定を行った[1,2]。次にメラミンを 1 μM ～ 10 μM 含有する 0.1 M HClO4 中、79℃で 0.6 V - 1.0 V、10000 サイクルの耐久試験を行った。耐久試験後の白金触媒の劣化を電気化学測定及び TEM により調べた。

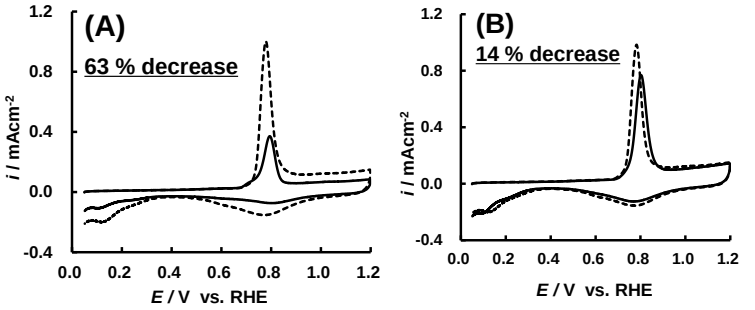


Fig. 1. CO stripping voltammograms of Pt/C (----) before and (——) after the stability test **(A)** without melamine and **(B)** with melamine (10 μM).

３．結果および考察

図 1 に耐久試験前後の白金触媒の CO stripping voltammogram を示す。このボルタモグラムのピーク面積は白金の電気化学的表面積に比例する。メラミンがない条件で耐久試験を行うと、このピーク面積は大きく低下したが（図 1A）、メラミンが存在している条件で耐久試験を行うと、ピーク面積の低下が抑制された（図 1B）。図 2 に耐久試験後の TEM 像を示す。メラミンがない条件では粒径が大きく増大するのに対して(平均粒径 2.2 nm→5.4nm)、メラミンが存在している条件では粒径増大が抑制されることが分かった(平均粒径 2.2 nm→3.4nm) (図 2)。また、酸素還元活性はメラミン非存在下では耐久試験後に大きく減少するのに対し、メラミンがあるとこのような劣化は見られなかった。これらの結果は、メラミンが耐久試験中に溶液中に存在していると白金触媒の粒径増大による表面積低下が抑制され、それに伴い酸素還元活性の低下が抑制されることを意味している。メラミン存在下におけるアルゴン中の CV は白金の酸化が大きく抑制されていることを示しており、このことが白金の劣化抑制に関与していることが考えられる。

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（JPNP20003）の結果得られたものです。

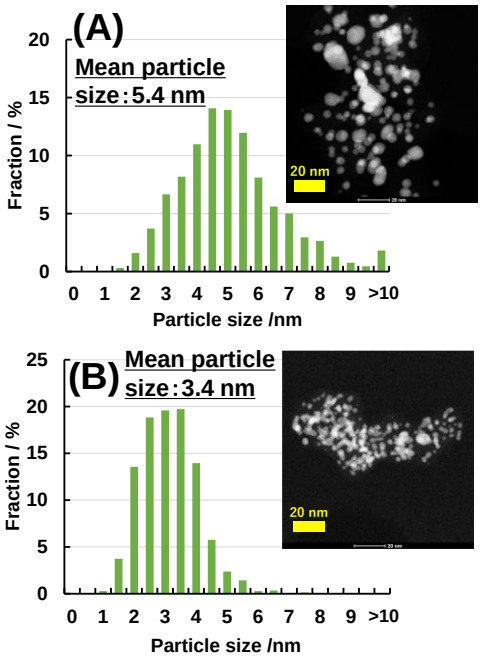


Fig. 2. TEM figures of Pt/C catalysts after the stability test (A) without and (B) with melamine (10 μM).

(1) M. Asahi et al., *J. Electrochem. Soc.* **166**, F498 (2019).
(2) S. Yamazaki et al., *ACS catal.* **10**, 14567 (2020).
(3) 山崎眞一ら、第 62 回電池討論会(2021.11.30) 1C06

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H06

水素中の H_2S が PEFC 性能に及ぼす影響とガス遮断による被毒回復挙動

○清水貴弘，松田佳之，高橋研人，沼田智昭，橋正好行，今村大地（日本自動車研究所）

Effect of H_2S on the Performance of PEFC and Performance Recovery by Hydrogen Shut-off

Takahiro Shimizu, Yoshiyuki Matsuda, Kento Takahashi, Tomoaki Numata,
Yoshiyuki Hashimasa, and Daichi Imamura (Japan Automobile Research Institute)

１．目的

水素中に H_2S が含まれる場合，PEFC の白金触媒が被毒され発電性能が低下する．使用するガスを高純度水素に戻しても初期性能までセル電圧が回復しないことから，燃料電池自動車の車載上で適用できる効率的な性能回復方法が求められている [1]．当研究所ではこれまでに OCV 処理によりセル電圧が回復することを報告したが [2]，電解質膜の劣化にもつながるため長時間の OCV 処理は現実的ではない．そこで本研究では，ガス遮断（水素遮断）により短時間の電位変動を生じさせることで H_2S 被毒を回復させることを検討した．

２．実験

膜電極接合体の白金担持量はアノード / カソード = 0.1 / 0.3 mg cm^{-2}，電解質膜は膜厚 12 μm とした．単セルは JARI セル 2 (2 本サーペンタイン流路、電極面積 25 cm^2) を使用した．H_2S 被毒試験条件はセル温度 60°C, アノード / カソード露点 = 58 / 46°C, 燃料 / 空気利用率 = 70 / 40%とした．燃料を高純度水素として電流密度 1 A cm^{-2} で 10 時間保持して電圧を安定化させた後，0.5 ppm の H_2S を添加した水素を 5 時間供給して電圧が約 0.6 V となるまで発電を継続した．被毒回復操作では燃料を再び高純度水素に切り替え，OCV 処理と水素遮断の 2 通りを実施した．OCV 処理では発電しない状態で水素および空気を発電と同条件で 1 時間流した後，1 A cm^{-2} で 1 時間保持した．水素遮断では，水素を遮断した上で発電しない状態で 1 時間保持，その後高純度水素を供給して 1 A cm^{-2} で 1 時間保持を 3 回繰り返した．空気の流量は発電と同条件とした．

３．結果および考察

H_2S 被毒試験から被毒回復操作までのセル電圧の変化を Fig. 1 に示す. OCV 処理では, H_2S 被毒後に 58 mV 電圧が低下した後，セル電圧が約 1.0 V となった状態で 1 時間保持した結果，1 A cm^{-2} で発電した際のセル電圧が部分的に回復し，最終的に H_2S 添加開始時より 22 mV 低下した．これは既報 [2] と同様の傾向であると考えられる．一方，水素遮断では H_2S 被毒後に 106 mV 電圧が低下した後，OCV 処理と同程度までセル電圧が上昇したが，10 分程度で電圧が急激に低下した．これは水素が遮断され，電解質膜を介してカソードからアノードに空気中の酸素が透過 [3] することでアノードとカソードの電位差が小さくなったためと考えられる．水素遮断を 3 回実施した後のセル電圧は最終的に H_2S 添加開始時より 27 mV 低下したものの，OCV 処理と同様に部分的な回復が認められた．

被毒回復操作後のアノード ECSA は，OCV 処理のみでは初期と比較して 44%低下した一方，水素遮断では 8%の低下となり，ECSA 回復量が増大することが確認された．これはアノードでは水素遮断時の透過酸素による高電位 [3] と発電時の低電位の間で電位サイクルを行うのと同様の効果が期待できることから, H_2S の脱離が進行したためと考えられる．以上の検討から，水素遮断は長時間の OCV 処理を必要とせずに ECSA 低下を抑制することが可能であることが示された．

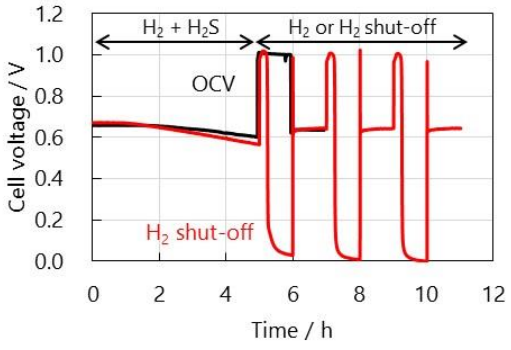


Fig. 1 Variation of cell voltage with time during H_2S poisoning and recovery.

謝辞　本成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP20003）の結果得られたものです．関係各位に感謝いたします．

参考文献

(1) NEDO FCV 課題共有フォーラム，第 1 部 FCV 用燃料電池の現状と課題 (2019).
(2) D. Imamura et al., *ECS. Trans.*, **11**(1), 853 (2007).
(3) Y. Matsuda et al., *JARI Res. J*, 20141203 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション8(一般講演)

座長:山崎 眞一(産業技術総合研究所)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 12:00 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[2H07(一般講演)] Pt表面上のイオン液体カチオン構造が酸素還元反応に及ぼす影響

○山田 裕久[1]、安藤 うた[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、片倉 勝己[1]、井上 陽太郎[3]、山崎 脩平[2]、綱島 克彦[2] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪技術研）

10:30 ～ 10:45

[2H08(一般講演)] Pdドープ TiO_2単結晶電極上における ORR活性化因子

○恩田 拓実[1]、山本 春也[2]、出崎 亮[2]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工、2. 量子科学技術研究開発機構）

10:45 ～ 11:00

[2H09(一般講演)] SnO_2担体を用いたセルの高電流密度域での発電性能に関する研究

○小川 泰知[1]、井上 裕介[1]、山本 浩太郎[1]、安武 昌浩[1]、野田 志云[1]、西原 正通[1]、松田 潤子[1]、林 灯[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

11:00 ～ 11:15

[2H10(一般講演)] Nanostructured Pt Catalysts Supported on Cerium Oxides for Oxygen Reduction Reaction

○史 国玉[1]、太農 哲朗[1]、Tryk Donald A.[1]、飯山 明裕[1]、内田 誠[1]、柿沼 克良[1] （1. 山梨大学）

11:15 ～ 11:30

[2H11(一般講演)] Pt/Nb-SnO_2系電極触媒における Ptの形状等の制御と性能との相関

○柿沼 克良[1]、史 国玉[1]、太農 哲朗[1]、荒田 知里[2]、雨宮 功[2]、渡辺 純貴[2]、松本 匡史[2]、今井 英人[3]、内田 誠[1]、飯山 明裕[1] （1. 山梨大学、2. 日本化学産業、3. 日産アーク）

11:30 ～ 11:45

[2H12(一般講演)] 固体高分子形燃料電池の Pt-酸化物ナノコンポジット電極触媒の研究

○西泉 亮佑[1]、井上 裕介[1]、安武 昌浩[1]、野田 志云[1]、西原 正通[1]、松田 潤子[1]、林 灯[1]、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2H07

Pt 表面上のイオン液体カチオン構造が酸素還元反応に及ぼす影響

○山田 裕久[1]、安藤 うた[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、片倉 勝己 1、井上 陽太郎 3、山崎 脩平 2、綱島 克彦 2 (1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪技術研)

Studies on modified phosphonium cationic effect for ORR activity

Hirohisa Yamada[1], Uta Ando[1], Takuya Okada[1], Mitsuhiro Matsumoto[1], Katsumi Katakura[1], Yohtaro Inoue[3], Shuhei Yamazaki[2] and Katsuhiko Tsunashima[2]
([1]NIT, Nara College, [2]NIT, Wakayama College, [3]ORIST)

1．目的

イオン液体はイオン伝導性が高く、電気化学的安定性にも優れることから、電解質材料としての応用が検討されてきた。近年、イオン液体を触媒に塗布することで触媒活性を向上させるという SCILL（Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer）の PEFC 用カソード触媒への検討が始まっており、特に MTBD-BETI 系において優れた活性増大が報告されている [1,2]。一方で、Pt/C-SCILL 触媒の活性増大メカニズムについては未だ明らかになっていないのが現状である。そこで、我々の研究グループでは、 4 級ホスホニウムカチオン（Fig.1）から構成されるホスホニウムイオン液体（P-ILs）に着目した研究を展開している。P-ILs は、同カチオン構造のアンモニウムイオン液体（N-ILs）と比べ低粘性でありイオン伝導度も高いことから、より優れた電解質材料として期待できるとともに、酸化耐性も高い傾向を持つ。

本発表では、これまでに取り組んできたホスホニウムイオン液体の基礎物性について検討しながら ORR 活性に及ぼす因子について検討を行った結果について報告する。

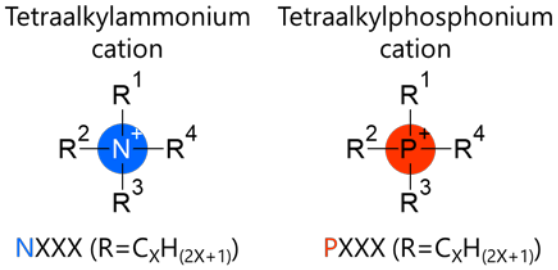


Fig. 1 Chemical structures of cations for ionic liquids used in this study

2．実験

イオン液体のカチオンとして 4 級ホスホニウムカチオンおよび同じアルキル基を有するアンモニウムカチオンを用いた。電気化学測定として、 Linear Sweep Voltammetry（LSV）および Cyclic Voltammetry（CV）、Chronoamperometry（CA）を行った。測定は 3 電極式セルで行い、作用極にはマイクロカーボンファイバー（CF）電極（ϕ = 33 μm）を使用し、対極には Pt 線、参照極には Ag/Ag$^+$参照電極を用いた。イオン液体の電位窓を測定するために LSV 測定を行った。得られた電位窓内で Ar および O2 飽和雰囲気下で CV 測定を行い、イオン液体中の ORR について評価した。また、微小電極法を用いて、Aoki モデル [3]による酸素溶解度と拡散係数の算出を行った。

3．結果および考察

微小電極法で得られた ORR 電流を解析した結果を以下に記す。正則溶液論に Kapustinskii 式を代入し、近似を行うと式 $\ln x = A - BV_m^{-4/3}$ が得られる。そこで、Fig. 2 に酸素のモル分率 x をイオン液体のモル体積 V_m に対してプロットした結果を示す。モル分率は酸素溶解度から求めた。V_m に対して酸素モル分率は直線関係が得られており、よく一致していることがわかる。

Fig. 3 にイオン液体中の酸素拡散係数 D について Stokes-Einstein プロットした。溶質である O_2 よりも溶媒であるイオン液体分子が大きいため理想式よりも傾きが大きくなる傾向がみられたことに加え、対称形である X 部位の大きさによって異なる直線性を示すことがわかった。発表では、酸素還元活性評価の結果も含めて ORR 活性増大因子を検討した結果についても報告する。

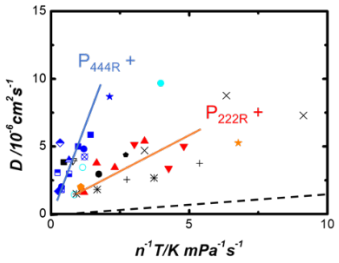


Fig. 2 Stokes–Einstein plots for P444Y and P222Ysystems at 297 K. Dot line is ideal Stokes–Einstein relationship of oxygen.

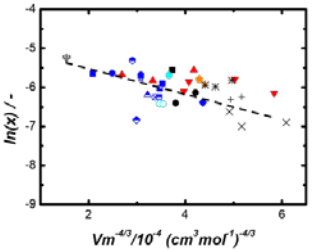


Fig. 3 Molar fraction of oxygen (x) versus the ionic liquid molar volume (V_m) Plots at 297 K.

[謝辞] 本研究の一部は NEDO の委託を受けて実施した。

References

1) Gui-Rong Zhang, *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 8244-8254 (2018).
2) Gui-Rong Zhang and Bastian J. M. Etzold, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2010977 (2021).
3) J. Maruyama et al., *J. Electroanal. Chem.*, **504**, 208 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H08

Pd ドープ TiO_2 単結晶電極上における ORR 活性化因子

○恩田　拓実[1]，山本　春也[2]，出崎　亮[2]，中村　将志[1]，星　永宏[1]（千葉大院工[1]，量子科学技術研究開発機構[2]）

Factors of the ORR activity on Pd-doped TiO_2 single crystal electrodes.
Takumi Onda,[1] Shunya Yamamoto,[2] Akira Idesaki,[2] Masashi Nakamura,[1] and Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ.,[1] QST[2])

1．目的

理論計算により Pd をドープした TiO_2 の ORR の開始電位が平衡電位に等しいと予測されているが[1]、実際に測定を行った例はない。そこで本研究では、表面構造規整した 1 wt% Nb ドープ TiO_2 単結晶電極に Pd を注入することで ORR 活性を評価した．さらに、ORR 活性化因子が表面構造、酸素空孔欠陥および半導体物性の何れに依存しているのか検討した．また、表面構造規整した TiO_2 に melamine 修飾により活性が向上したという報告がある[2]ことから、melamine を電解液に添加することで更なる ORR 活性の増大を目指した．

2．実験

ルチル型の 1 wt% Nb ドープ TiO_2 単結晶基本指数面((100),(110))を HF 溶液に浸漬し化学研磨した．一部は電気炉を用いてアニールした後、HF 溶液で化学研磨を行った．測定試料の特性評価は高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)、原子間力顕微鏡(AFM)、X 線光電子分光法(XPS)を用いて行った．試料によって前処理の方法が違うため、AFM により算出した表面粗さから CV, ORR 測定結果の表面積を補正した．電気化学測定は、0.1 M $HClO_4$ 中で行い、0.2 V(vs. RHE)における電流密度の値で ORR 活性を評価した．インピーダンス測定で得られる Mott-Schottky plot によりフラットバンド電位(E_{fb})とキャリア密度(N)を導いた．

3．結果および考察

加速電圧 70 keV, 注入量 10^{15} atoms cm^{-2} の条件で Pd を注入した試料を 24 時間 HF 溶液で化学研磨すると、TiO_2(110)で ORR 活性が bare と比較して 2.1 倍向上し、TiO_2(100)は失活する(Fig. 1-1,1-2)．しかし、HF 化学研磨のみの前処理では表面が平滑にならず正確な比較ができないことや、内部の非晶質部分を取り除けないという問題があるため、アニール処理を行った．空気中 800℃で 12 時間アニール後に 24 時間の HF 化学研磨を行うと、TiO_2(110)で ORR 活性が 4.0 倍向上するが(Fig. 1-2)、TiO_2(100)は失活したままである(Fig.1-1)。注入深さを浅くすることで更なる活性向上を狙うため、50 keV, 10^{15} atoms cm^{-2} の条件で Pd を注入した．800℃で 12 時間アニール後に 24 時間の HF 化学研磨を行ったところ、ORR 活性が TiO_2(110)で 5.5 倍向上し(Fig. 1-2)、TiO_2(100)は 70 keV の注入条件と同様に失活している(Fig.1-1).

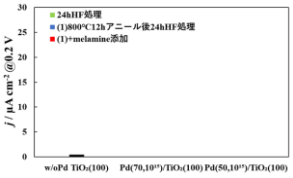


Fig.1-1 TiO_2(100)の ORR 活性比較

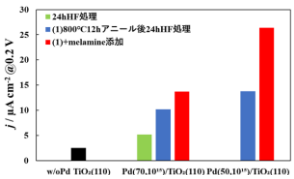


Fig.1-2 TiO_2(110)の ORR 活性比較

XPS により酸素空孔欠陥密度を測定したところ、結晶面によって有意な差はなかった．ORR 活性向上因子は酸素空孔欠陥密度以外にある．フラットバンド電位およびキャリア密度と ORR 活性との相関は明白ではなかった．しかし、w/o Pd 試料ではボルタモグラムの 0.3 V(RHE)付近に現れる特徴的なピークが Pd 注入後に消滅していた．また、XPS で化学シフトは確認できなかったが、XPS は試料表面から数 nm までの平均値を計測しているので最表面に限った情報は得られない．STEM により Pd ナノ微粒子が表面から約 20 nm 以降の深さに存在することが分かったが、ORR は Pd ナノ微粒子上では起こっていない．このことから、Pd 注入による最表面の電子構造または表面構造の変化が ORR 活性の向上に起因している可能性がある．詳しい要因については、今後議論していく．また、melamine を電解液に添加すると、70 keV および 50 keV で Pd 注入した TiO_2(110)の ORR 活性が、それぞれ添加前の 1.4 倍、2 倍と更に向上する(Fig. 1-2)．melamine 添加前後で、CV やキャリア密度およびフラットバンド電位にほとんど変化はなかったことから、活性向上は電解面の水の構造の変化に起因していると考えられる．

謝辞

本研究の一部は、NEDO の委託を受けて実施されました。この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

[1] Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, and O. Sugino, *J. Phys. Chem C*, **123** 19486 (2019).
[2] N. Kameda, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochemistry*, **89**, 1 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H09

SnO_2 担体を用いたセルの高電流密度域での発電性能に関する研究

○小川 泰知[1], 井上 裕介[1], 山本 浩太郎[1], 安武 昌浩[1], 野田 志云[1], 西原 正通[1],
松田 潤子[1], 林 灯[1], 佐々木 一成[1]（九州大学[1]）

Power Generation Performance of Polymer Electrolyte Fuel Cells with Electrocatalysts Supported on SnO_2 in High Current Density Range

Taichi Ogawa[1], Yusuke Inoue[1], Kotaro Yamamoto[1], Masahiro Yasutake[1], Zhiyun Noda[1], Masamichi Nishihara[1], Junko Matsuda[1], Akari Hayashi[1], and Kazunari Sasaki[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

カーボンを導電骨格に用いた SnO_2 担体電極触媒は，高活性と高耐久性を両立させるポテンシャルを有するが[1]，今後は，高電流密度域までのセル性能を新規電極触媒についても最適化していく必要がある．そこで本研究では，高電流密度域でのセル性能に着目し，MEA における電極触媒層の作製条件やガス拡散層とシール材の組み合わせなどを変えて，セル性能を比較することを目的とする．

2．実験

Pt/C 標準触媒（田中貴金属工業製，TEC10E50E）を，両電極の触媒として用いた MEA を作製し，カソード側のシール材の厚みとガス拡散層の組み合わせを変化させて 2.5A/cm^2 までのセル性能試験を行った．また，カソード側にメソポーラス（MC）を担体骨格，SnO_2 を担体表面層に用いた Pt/Sn(Nb)O_2/MC 電極触媒を試作し，セルでの性能試験も行った．イオノマーの添加割合などを変えて，高電流密度域までのセル性能と過電圧を比較評価した．

3．結果および考察

標準触媒を用いたセルでは，Fig. 1 に示すとおり，80℃フル加湿で比較すると，カソード側のガス拡散層を 22BB（SGL 製），シール材厚みを 100μm とした場合に性能が最も高くなった．過電圧分離を行った結果，Fig. 2 に示す濃度過電圧の低下が主たる要因であることが分かった．

カソード側に SnO_2 担体電極触媒として Pt/Sn(Nb)O_2/MC を用いたセルでは，Fig. 3 に示すとおり，イオノマーを触媒に対して 8 wt.%とした時が最も性能が高かった．主たる要因は，濃度過電圧と活性化過電圧の低下であることが過電圧分離の結果から分かった．

今後は，Pt/Sn(Nb)O_2/MC 触媒の作製条件などを最適化するとともに、これらの触媒を用いたセルの高出力化に向けて，ガス拡散層やシール材との組み合わせなども新規電極触媒に合わせて最適化していく必要があると考えている．

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構の支援を受けて実施されました．関係各位に感謝します．

参考文献

1. S. Matsumoto et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165** (14), F1164 (2018).

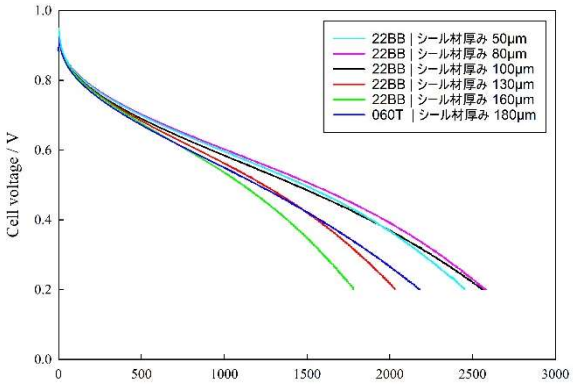


Fig. 1 Pt/C 標準触媒でのセル性能比較結果

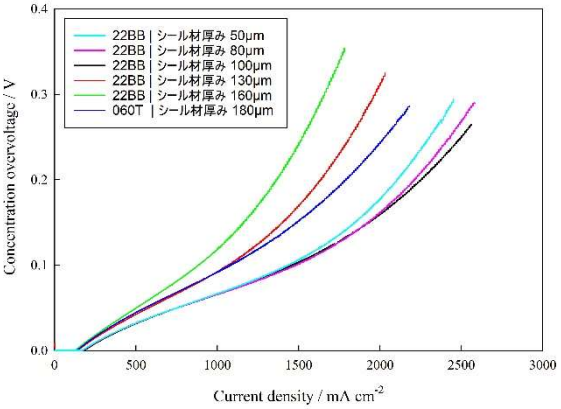


Fig. 2 標準触媒における濃度過電圧比較結果

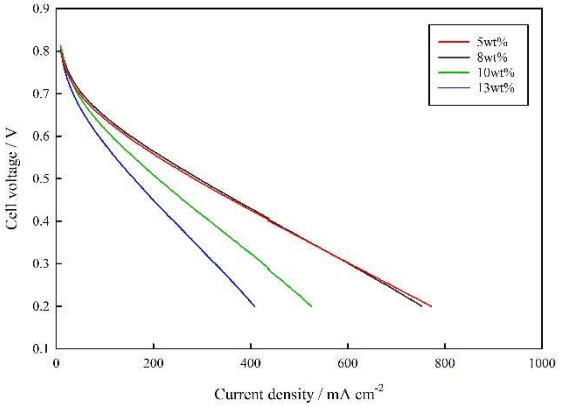


Fig. 3 Pt/Sn(Nb)O_2/MC でのセル性能比較結果

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H10

Nanostructured Pt Catalysts Supported on Cerium Oxides for Oxygen Reduction Reaction

○Guoyu Shi, Tetsuro Tano, Donald A. Tryk, Akihiro Iiyama, Makoto Uchida, and Katsuyoshi Kakinuma
(Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi)

1. Introduction

Promotion of the oxygen reduction reaction (ORR) in polymer electrolyte fuel cell cathodes is urgently needed to improve the catalytic efficiency of the Pt-based catalyst and thus reduce the amount of Pt used. One of the most promising strategies is to make full use of the structural, electronic and even compositional interactions between the Pt and the metal oxide support. In this work, we demonstrate a Pt nanorod (NR) catalyst highly oriented along the (111) nanofacets of Gd-doped cerium oxide (GDC) polyhedra, which exhibits superior ORR activity compared with a commercial Pt/C catalyst, as well as producing much less of the undesirable two-electron ORR product H_2O_2. The enhanced ORR activity could be related to the increased exposure of the active (111) sites on the Pt NRs. We also suggest that other factors, such as metal-support interactions, could play a role in the ORR catalysis of the Pt NRs catalysts supported on the metal oxides GDC (Pt NRs/GDC).

2. Experimental

The GDC support (molar ratio of Ce and Gd was 8:2) was prepared by the flame oxide-synthesis method.[1] The Pt NRs/GDC catalysts (50 mass%-Pt) were synthesized via a colloidal method.[1] The obtained sample was heat-treated at 400 °C in N_2 atmosphere for 1 h, and then reduced at 150 °C in 10% H_2 (N_2 balance) for 1 h. As a reference sample, a commercial Pt/C catalyst (TEC10E50E, 46 mass%-Pt, TKK), denoted as c-Pt/C, was used as received. For the electrochemical characterization, thin-film rotating disk electrode (RDE) measurements were performed in a 0.1 M $HClO_4$ electrolyte.[2] The working electrode was prepared by coating the catalysts onto the glassy carbon (GC) disk (5 mm in diameter) with a Pt loading of 12 μg cm^{-2}. Nafion solution was coated on the catalyst layer to yield the average film thickness of 0.05 μm. A Pt mesh was used as the counter electrode. All potentials given in this study referred to that of the reversible hydrogen electrode (RHE).

3. Results and Discussion

Figure 1a shows a high-resolution TEM image for Pt NRs/GDC catalyst, indicating coalescence of Pt particles with nanorod morphology on the GDC support. The Pt NRs appear to possess the same crystallographic orientation with GDC. The lattice spacing of 0.23 nm corresponds to the (111) interplanar distance in face-centered cubic (fcc) platinum, while 0.32 nm can be assigned to the lattice spacing of the (111) planes of fcc GDC. Figure 1b shows the ORR polarization curves and H_2O_2 yield $P(H_2O_2)$ recorded at 1600 rpm, in which the H_2O_2 formation on Pt NRs/GDC is shown to be remarkably suppressed compared with c-Pt/C, which would be favorable for mitigating the degradation of the polymer electrolyte membrane and thus improving the fuel cell durability. As seen from Figure 1c, the Pt NRs/GDC catalyst exhibits superior ORR activity, with the specific activity j_k and mass activity MA_k being approximately 3.6 and 2.0 times higher than those of c-Pt/C, respectively.

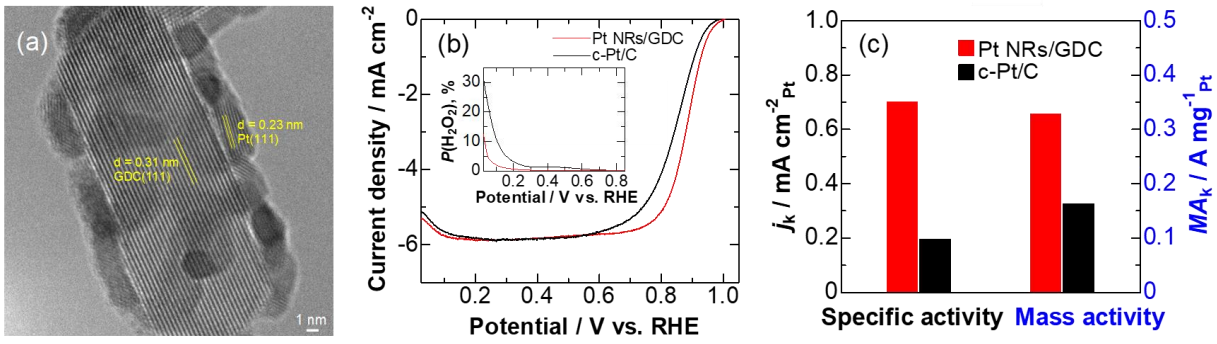


Figure 1. (a) High-resolution TEM image for Pt NRs/GDC catalyst, (b) ORR polarization curves and H_2O_2 yield $P(H_2O_2)$ plotted versus disk potential (inset), and (c) ORR specific and mass activities at 0.9 V and 20 °C.

This work was partially supported by funds for the JSPS KAKENHI (20H02839), and the project from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

(1) K. Kakinuma, M. Uchida, T. Kamino, H. Uchida, and M. Watanabe, *Electrochim. Acta* **56**, 2881 (2011).
(2) G. Shi, T. Tano, D. A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, and K. Kakinuma, *ACS Catal.* **11**, 5222 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H11

Pt/Nb-SnO_2 系電極触媒における Pt の形状等の制御と性能との相関

○柿沼 克良[1], 史 国玉[1], 太農 哲朗[1], 谷口均[1], 荒田 知里[2], 雨宮 功[2], 渡辺 純貴[2], 松本 匡史[3], 今井 英人[3], 内田 誠[1], 飯山 明裕[1]

（山梨大 燃料電池ナノ材料研[1], 日本化学産業(株)[2], (株) 日産アーク[3]）

Oxygen reduction reaction activity of shape-controlled Pt catalyst supported on Nb doped SnO_2
Katsuyoshi Kakinuma,[1] Guoyu Shi,[1] Tetsuro Tano,[1] Hitoshi Taniguchi[1], Chisato Arata,[2] Isao Amemiya,[2] Sumitaka Watanabe,[2] Masashi Matsumoto,[3] Hideto Imai,[3] Makoto Uchida,[1]and Akihiro Iiyama[1]
(Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi,[1] Nihon Kagaku Sangyo Co. Ltd,[2] NISSAN ARC LTD[3])

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)を用いた燃料電池自動車(FCV)は長距離移動や大型化に適しており light-duty vehicles (LHV)から heavy-duty vehicles (HDV)まで全方位的な取り組みが進みつつある.PEFC を HDV に実装する場合,触媒の耐久性や活性の更なる向上が求められる.[1-2] セラミック担体を用いた Pt 担持触媒では市販 Pt 担持カーボンより高活性で耐久性も格段に向上している.現在,Pt ナノロッド($Pt_{nanorod}$)を担持した Nb ドープ SnO_2 触媒(Pt/ Nb-SnO_2)合成をした.その触媒活性や耐久性等について講演する.

2．実験

Nb-SnO_2 担体の合成には火炎法を Pt 触媒の担持にはコロイド法を用いた.触媒の組成分析には誘導結合プラズマ法(ICP-AES: AVIO200, PerkinElmer),触媒の微細構造や粒子径を走査透過電子顕微鏡(STEM: HD2700, 日立ハイテク),構造解析には粉末 X 線回折法(XRD : Smart Lab,リガク)にて評価した.硬 X 線光電子分光法(HAXPES)及びオペランド X 線吸収微細構造解析(Operando XAFS)を SPring-8 にて測定した.回転ディスク電極法(RDE)にて室温～80℃での酸素還元活性(ORR)を,Nafion 膜に Pt/Nb-SnO_2 カソード触媒層(面積:29.16 cm^2)市販 Pt/CB アノード触媒層を作製した電極接合体(MEA)にて単セルでの発電性能を評価した.

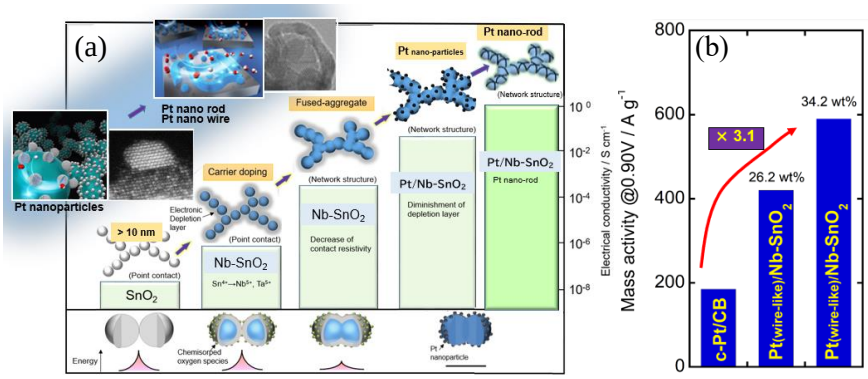


Fig. 1 Design strategy of Pt catalyst supported on ceramic nano-particles (a) and Mass activity (@0.90 V, Room temperature) of Pt/Nb-SnO_2 measured by RDE (b).

3．結果および考察

Nb-SnO_2 担体への Pt 担持量を 25wt%以上にすると共に熱処理を工夫することで $Pt_{nanorod}$ の担持に成功した(Fig.1).その ORR 活性は市販 Pt/CB より 3.1 倍高くなり(Fig.2, RDE @室温),負荷変動耐久性(@80-120°C,単セル)も Pt/CB 触媒より大幅に向上した.サイクリックボルタモグラムにて OH の吸着力の低下を示唆するピークシフトを, XRD と STEM にて Pt(111)の優先配向を確認した.Operando XAFS にて Nb-SnO_2 上の $Pt_{nanorod}$ では高電位での酸化の抑制が確認され,高耐久性への寄与が予想された.

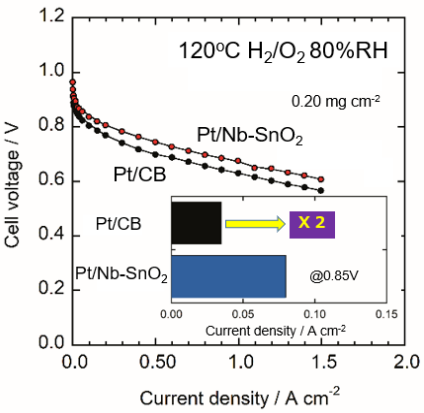


Fig. 2 I-V curve of the single cell using Pt/Nb-SnO_2 and Pt/CB cathode

謝辞：本研究の一部は NEDO ECCEED'30＋'40 プロジェクトと科研費基盤研究(B)にて行われました。関係各位に感謝申し上げます。

1) A. Masao, S. Noda, F. Takasaki, K. Ito, and K. Sasaki, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **12**, B119 (2009).
2) K. Kakinuma, M. Hayashi, T. Hashimoto, A. Iiyama, and M. Uchida, *ACS Appl.Energy Mater.* **3**, 6922 (2020).
3) G. Shi, T. Tano, D.A. Tryk, A. Iiyama, M. Uchida, and K. Kakinuma, *ACS Catal.* **11**, 5222 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2H12

固体高分子形燃料電池の Pt-酸化物ナノコンポジット電極触媒の研究

○西泉亮佑[1]，井上裕介[1]，安武昌浩[1]，野田志云[1]，西原正通[1]，松田潤子[1]，林灯[1]，佐々木一成[1]（九州大学[1]）

Pt-Oxide Nanocomposite Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells
Ryosuke Nishiizumi[1], Yusuke Inoue[1], Masahiro Yasutake[1], Zhiyun Noda[1], Masamichi Nishihara[1], Junko Matsuda[1], Akari Hayashi[1], and Kazunari Sasaki[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

燃料電池自動車における触媒劣化は，主に起動停止に伴うカーボン担体の酸化腐食と負荷変動に伴う白金微粒子の凝集によるとされている．当研究グループではこれまでに，数 nm 径の Pt と金属酸化物 (TiO_2, SnO_2) を組み合わせたナノコンポジット触媒 (Pt-酸化物) の研究を進めており，負荷変動による白金触媒の劣化を抑える傾向が見られているほか，起動停止によるカーボン材料の酸化腐食にもある程度耐えうることが分かっている [1]．そこで本研究では，金属酸化物として SnO_2 などを用いたナノコンポジット触媒を調製し，性能を電気化学的に評価したうえで，担体骨格や熱処理条件などの各種パラメータを変更し，さらなる高性能化，高耐久化を目指すことを目的とする．

2．実験

Pt-SnO_2 ナノコンポジット電極触媒の担持方法として，アセチルアセトナート (acac) 法 [2] を用い，Pt と SnO_2 をナノコンポジット化させるために Pt と Sn を同時に担持する方法で調製を行った (Fig. 1)．また，本研究では担体骨格として 10 nm 径のメソ孔を持つメソポーラスカーボン (MC) を用い，メソ孔内にナノコンポジット触媒を担持することを試みた．また，調製した Pt-SnO_2/MC について負荷変動サイクル耐久試験を行った．

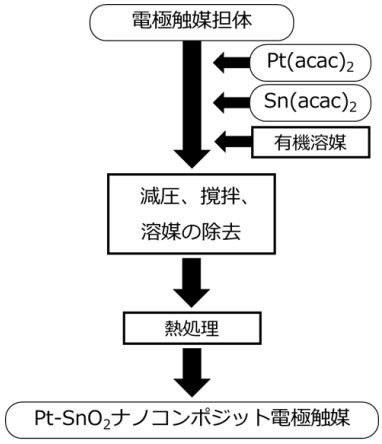


Fig. 1　acac 法による電極触媒調製手順

3．結果および考察

Fig. 2 に負荷変動サイクル試験における ECSA 変化，Fig. 3 に負荷変動サイクル試験前後の LSV 曲線を示す．比較として Pt/MC の結果も合わせて示す．10 万サイクル後の Pt-SnO_2/MC の ECSA 保持率は 26.8 %，Pt/MC の ECSA 保持率は 22.1 %となり，わずかではあるが Pt-SnO_2/MC の方が保持率が高いという結果になった．また，LSV 曲線の変化から，Pt-SnO_2/MC は Pt/MC と比べ酸素還元電位のネガティブシフトが抑制されていることが分かる．このことから，Pt-SnO_2/MC は Pt/MC に比べて負荷変動サイクル (10 万サイクル) 耐久性を有しているといえる．今後は調製条件の最適化によってさらなる高耐久化 (40 万サイクル耐久性の実現) を目指す．

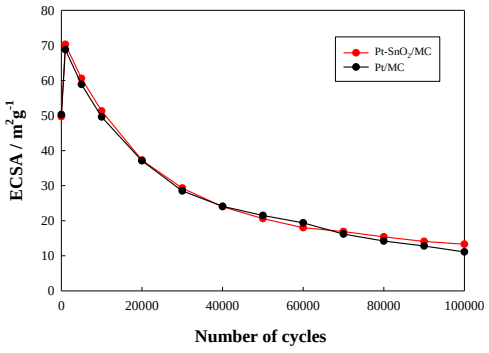


Fig. 2　負荷変動サイクル試験における ECSA 変化

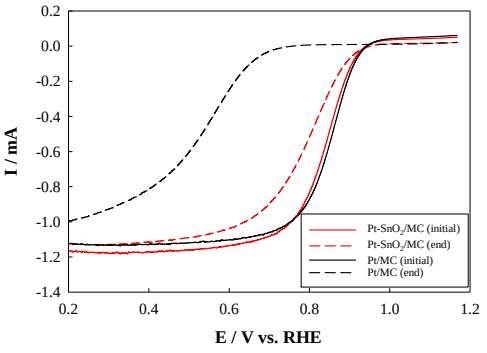


Fig. 3　負荷変動サイクル試験前後の LSV 曲線

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構の支援を受けて実施されました．関係各位に感謝します．

参考文献

(1) T. Tonosako et al., *ECS Trans.*, **92** (8), 493-505 (2019).
(2) A. Hayashi et al., *Electrochim. Acta*, **53,** 6117 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

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

セッション9(一般講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

2022年3月17日(木) 08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[3H01(一般講演)] 担体へのイオン照射による炭素担持 Pt触媒の酸素吸着状態変化

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

08:45 ～ 09:00

[3H02(一般講演)] Consideration of 4 electron pathway of oxygen reduction reaction in hierarchically porous ca-bon-based catalyst

○奈良 洋希[1,2]、Kim Minjun[3]、Faershteyn Konstantin[4]、Fernando Joseph[4]、Xu Xingtao[5]、Lim Hyunsoo[6]、Na Jongbeom[3]、Golberg Dmitri[4,5]、Tang Jin[7]、山内 悠輔[3,2,5] （1. 早稲田大学、2. JST-ERATO山内物質空間テクトニクスプロジェクト、3. クイーンズランド大学、4. クイーンズランド工科大学、5. 物質・材料研究機構、6. KETI、7. 華東師範大学）

09:00 ～ 09:15

[3H03(一般講演)] 金属有機構造体由来炭素への白金ナノ粒子担持とその電極触媒評価

○小寺 直人[1] （1. 大阪大学）

09:15 ～ 09:30

[3H04(一般講演)] メソポーラスカーボン担体からなる触媒層の性能および構造評価

○安福 大智[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1] （1. 九州大学）

09:30 ～ 09:45

[3H05(一般講演)] 異なる炭素担体を用いた PEFC用 PtCo ナノワイヤー(NW)/Cカソード触媒における酸処理の影響と電気化学的特性の関係

○才川 雅登[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、吉田 拓未[1]、Md.Mijanur Rahman[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）

09:45 ～ 10:00

[3H06(一般講演)] ネットワーク構造を有する規則的メソポーラスカーボン担持 Pt触媒の ORR活性

○宮尾 敏広[1]、西野 華子[1]、山崎 博子[1]、佐藤 智子[1]、田本 加代子[1]、内田 誠[1]、飯山 明裕[1]、柴沼 知哉[2]、小泉 直人[2] （1. 山梨大学、2. 日揮ユニバーサル（株））

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3H01

担体へのイオン照射による炭素担持 Pt 触媒の酸素吸着状態変化

○岡崎宏之[1]，出崎亮[1]，越川博[1]，松村大樹[2]，池田隆司[1]，山本春也[1]，八巻徹也[1]（量研[1]，原子力機構[2]）

Change of the oxygen adsorption of Pt catalysts by the ion irradiation into carbon support
Hiroyuki Okazaki,[1] Akira Idesaki,[1] Hiroshi Koshikawa,[1] Daiju Matsumura,[2] Takashi Ikeda,[1] Shunya Yamamoto,[1] and Tetsuya Yamaki[1] (QST,[1] JAEA[2])

１．目的（

我々は、これまでに Ar^+照射によって欠陥を導入したグラッシーカーボン（GC）基板に担持させた Pt ナノ粒子の酸素還元反応（ORR）活性が，未照射の場合に比べて 2.5 倍に向上することを見いだし[1]，Pt ナノ粒子の構造や電子状態の観点からその起源を明らかにしてきた[2,3]。しかし，イオン照射による GC 担体への欠陥導入が，ORR 過程にどのような影響を与えているのかは分かっていない。そこで本研究では，GC 担体へのイオン照射が ORR 初期過程である酸素吸着にどのような変化を与えているのかを明らかにするために，吸着酸素との結合に直接関与する Pt 5*d* 軌道の非占有準位を観測できる XAFS を用いた酸素雰囲気での *in situ* 測定を行った。

２．実験

GC 基板に 380 keV Ar^+を照射量 7.5×10^{15} ions/cm^2 で照射した後，スパッタ蒸着によって Pt ナノ粒子を基板上に形成することで照射試料を作製した。Pt 5*d* 軌道の遷移する Pt L_3吸収端 XAFS 測定を SPring-8 BL14B1 にて行った。最初に，H_2 雰囲気下 100℃で 10 分間加熱する還元処理することで測定試料の吸着酸化物を除去し，He 置換して室温に戻して XAFS 測定を行ない，室温で O_2 置換して酸素暴露した状態で XAFS 測定を行い，酸素暴露前後の XAFS スペクトルの差分から Pt ナノ粒子の酸素吸着状態のみを導出した。欠陥導入による酸素吸着状態変化を観測するために，GC 基板に Pt ナノ粒子を形成した未照射試料も作製し，同様の実験から差分スペクトルを導出し比較した。

３．結果および考察

図 1 に未照射試料および照射試料の差分スペクトルとそのフィッティング結果を示す。フィッティングはローレンツ関数を用いて行った。差分スペクトルは酸素と結合した Pt の電子状態変化を導出しているため，凸ピークは新たな電子状態の形成を意味する。未照射試料では 11561.9 eV の 1 ピーク（ピーク 1）でフィッティングできたのに対し，照射試料ではピーク 1 に加えてそれより高エネルギー側にピーク 2 を追加することで良いフィッティング結果が得られた。ピーク 1 のエネルギー位置は Pt L_3吸収端のピーク位置 (11562.3 eV)とほぼ同じであり、先行研究での酸素暴露によって Pt L_3吸収端ピークが増加したことから[4]，ピーク 1 は Pt への酸素吸着(Pt-O)に起因している。ピーク 2 はより強く酸素と結合した酸素含有種と考えられるが，その起源については検討中である。

Pt-O ピークのエネルギー位置に関して，未照射試料と照射試料を比較すると，照射試料の方が 0.7 eV 低エネルギー側にあることが分かった。これは Pt-O 反結合性準位の低下を意味するため，反結合準位への電子充填が起こりやすくなることで Pt-O が弱結合化して酸素離脱が容易に変化していることが分かった。欠陥導入による Pt-O の弱結合化の起源を解明するために、分子動力学計算で導いた酸素吸着状態との比較を行った。欠陥導入によって Pt 5*d* 軌道との C 2p 軌道との混成が変わり(=担持状態変化)，酸素吸着様式が変化することを見出した。その結果，吸着酸素 2*p* 軌道と Pt 5*d* 軌道の混成が弱くなって Pt-O が弱結合化することが分かった。

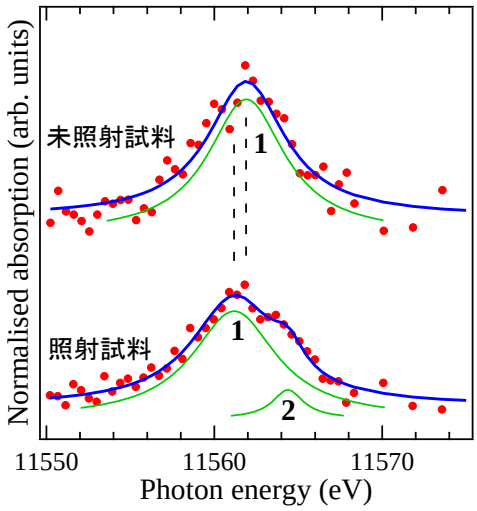


図 1　未照射および照射試料の差分スペクトルとフィッティング結果。

(1) K. Kakitani *et al.*, Radiation and Industries. **141**, 29 (2016).
(2) K. Kakitani *et al.*, Radiation Phys. Chem. **153**, 152 (2018).
(3) H. Okazaki *et al.*, J. Chem. Phys. **152**, 124708 (2020).
(4) F. W. Lytle *et al.*, J. Chem. Phys. **70**, 4849 (1979).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H02

Consideration of 4 electron pathway of oxygen reduction reaction in hierarchically porous nitrogen-doped carbon catalyst

○奈良洋希(PD,h-nara@aoni.waseda.jp)[1,2], Minjun Kim[3], Konstantin L. Faershteyn[4], Joseph Fernando[4], Xingtao Xu[5], Hyunsoo Lim[6], Jongbeom Na[3], Dmitri V. Golberg[4,5], Jin Tang[7], 山内悠輔 [2,3,5] (早稲田大学,[1] JST-ERATO 山内物質空間テクトニクスプロジェクト,[2] クイーンズランド大学,[3] クイーンズランド工科大学,[4] 物質・材料研究機構,[5] KETI,[6] 華東師範大学 [7])

Hiroki Nara[1,2], Minjun Kim[3], Konstantin L. Faershteyn[4], Joseph Fernando[4], Xingtao Xu[5], Hyunsoo Lim[6], Jongbeom Na[3], Dmitri V. Golberg[4,5], Jin Tang[7], Yusuke Yamauchi[3,2,5] (Waseda Univ.,[1] JST-ERATO Yamauchi Materials Space-Tectonics Project,[2] Univ. Queensland,[3] Queensland Univ. Tech.,[4] NIMS,[5] Korea Electronics Technology Inst.,[6] East China Normal Univ.[7])

1. Introduction

Nitrogen-doped carbon catalysts are one of the promising oxygen reduction reaction (ORR) catalysts alternative to Pt-group metal catalysts. In this study, we synthesized hierarchically porous N-doped carbons (HPC), which has three classes of nanopores (micro-, meso-, and macropores), from zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) and mesostructured polydopamine (mPDA), evaluating their ORR catalytic activity. As comparisons, we evaluated microporous carbon (MPC) and hollow microporous carbon (HMC), which have micropores and micro- & macro-pores, respectively. The results demonstrated the significance of mesoporous structure. This paper discusses electron transfer number for ORR related to porous structure.

2. Experimental

HPC was synthesized via direct pyrolysis of mPDA-coated ZIF-8. Detail of synthesis of mPDA-coated ZIF-8 is shown in a previous report[1]. As comparison, MPC and HMC were synthesized via direct pyrolysis of ZIF-8 and PDA-coated ZIF-8, respectively. Chemical state of nitrogen carbons was analyzed by high-resolution X-ray photoelectron spectroscopy. All electrochemical measurements were carried out using CHI710 (CH Instruments) under three electrode systems. The counter electrode and reference electrode used were a Pt wire and Hg/HgO electrode saturated with 1 M NaOH, respectively. The rotating ring disk electrode (Pt ring with glass carbon disk RRDE) was used as the working electrode (0.126 cm^2, catalyst loading of 0.2 mg cm^{-2}) The electrochemical measurements were conducted in O_2/N_2-saturated 0.1 M KOH and 0.1 M $HClO_4$ electrolytes. Linear sweep voltammetry (LSV) was performed at a rotating speed of 1600 rpm with a scan rate of 10 mV s^{-1} in negative direction.

3. Results and discussion

Figure 1 shows a potential dependence of the electron transfer number (n) of MPC, HMC, HPC. A change of n of MPC and HPC was relatively small, indicating ~3.6 and ~3.8, respectively. On the other hand, the n of HMC decreased after ~0.6 V vs. RHE. According to previous works, pyridinic and graphitic nitrogen are reported to show good ORR catalytic activity.[2] MPC possesses the highest level of pyridinic and graphitic nitrogen of 4.20 at. % in total. HPC has the second highest level of 3.65 at. % while HMC has the lowest level of 3.47 at. %. Given this difference, MPC should show the highest n. However, MPC showed lowest n. Therefore, porous structure of the porous carbon materials is considered also to affect the difference in n. In the presentation, the difference in n will be discussed from the point of view of oxygen diffusion and capture of hydrogen peroxide.

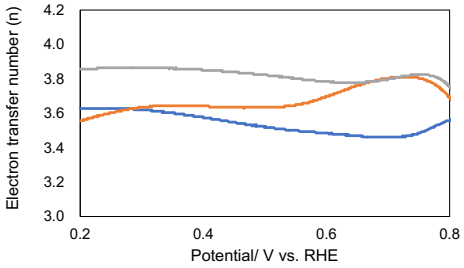


Fig. 1. Electron transfer number of MPC, HMC and HPC.

1 M. Kim, T. Park, C. Wang, J. Tang, H. Lim, M. S. A. Hossain, M. Konarova, J. W. Yi, J. Na, J. Kim and Y. Yamauchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 34065–34073.

2 R. Ma, G. Lin, Y. Zhou, Q. Liu, T. Zhang, G. Shan, M. Yang and J. Wang, *npj Comput. Mater.*, 2019, 5, 1–15.

Acknowledgement

This work was supported by JST ERATO Grant Number JPMJER2003, Japan.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H03

金属有機構造体由来炭素への白金ナノ粒子担持とその電極触媒評価

○小寺 直人，津田 哲哉，桑畑 進（大阪大学大学院工学研究科）

Supporting platinum nanoparticles on carbon derived from metal-organic frameworks (MOFs) and evaluation of its electrode catalytic activities

Naoto Kotera, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata (Osaka University)

１．目的

昨今、カーボンニュートラルの解決策として固体高分子形燃料電池(proton exchange membrane fuel cell, PEMFC)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 Pt ナノ粒子を分散させたイオン液体を生成し、それと炭素材料を混合することで簡単に Pt 担持炭素材料を合成できること、ならびにその材料が PEMFC 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]。プロトン性イオン液体[DEMA][TfO]を用いると、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 [2] に注目し、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ている金属イオンと有機リンカーで構成された MOF(metal-organic framework)の 1 つである ZIF-67 由来の炭素を用いて、[DEMA][TfO]に対してイオン液体―スパッタ法で 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を調査することを目的とした。

２．実験

ZIF-67 は、2-メチルイミダゾール 2.5 g (メタノール 80 mL)、硝酸コバルト六水和物 1.0 g (メタノール 50 mL) を 30 分間攪拌後、室温で 24 時間静置することで合成した。ZIF-67 を窒素フロー条件下、750 ℃（昇温速度 : 2 ℃min^{-1}）で 3 時間焼成し、0.5 M H_2SO_4 aq で酸処理して ZIF-67 由来炭素を得た。[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 ZIF-67 由来炭素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（参照極 ; 可逆水素電極、対極 ; Pt mesh）により行った。電解液は 0.1 M $HClO_4$ aq を使用した。作製した触媒を溶媒（isopropanol : H_2O = 3 : 1 (体積比)）に分散させて触媒インクを調製し、GC 電極表面に 7.2 μg_{Pt} cm^{-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、種々の電極触媒評価に供した。

３．結果および考察

合成した ZIF-67 は菱形十二面体の結晶であり、平均粒径 455 nm、比表面積 1484 m^2g^{-1} であった。焼成した ZIF-67 は、菱形十二面体の結晶粒形が破壊され、平均粒径は 392 nm、比表面積は 318.5 m^2g^{-1} となった。X 線結晶構造解析を用いて Co と Co_3O_4 のピークが確認された。ラマンスペクトル測定により D バンド、G バンドの存在を確認し、これらは 2-メチルイミダゾール由来の N 欠陥であると考察した。作製した Pt 担持触媒は、TEM 観察より担持された Pt ナノ粒子の平均粒形は 1.7 nm、ICP 測定結果から Pt 担持量は 1.8 wt_{Pt}%と求まった。Figure は、調製した触媒（Pt/ZIF-67）の酸素還元反応の回転電極ボルタモグラム（回転数 : 1600 rpm）である。同図には、市販触媒（TEC10V30E（Pt 担持量:28.9 wt%））と同様に作製した Pt/Vulcan（Pt 担持量:2.0 wt%）の結果も示したが、Pt/ZIF-67 が最も高い活性を示した。これは、窒素がドープされた炭素を用いたことで導電性が向上し、Co 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。

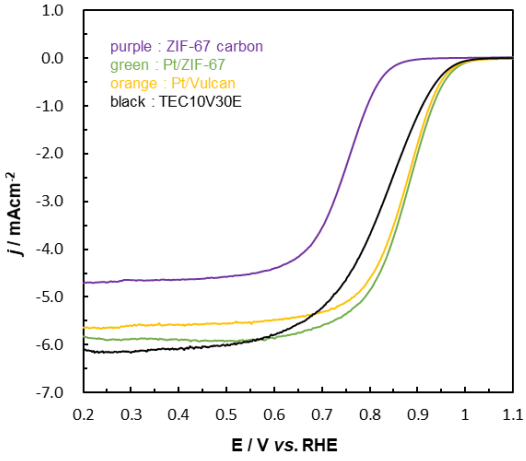


Figure. Hydrodynamic voltammograms recorded in a O_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ at 298 K. These scan rates were 10 mV s^{-1}.

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H04

メソポーラスカーボン担体からなる触媒層の性能および構造評価

○安福大智[1]，永山まゆみ[2]，佐々木一成[1-4]，林灯[1-5]（九州大 工[1]，持続的共進化地域創生拠点[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，エネルギー研究教育機構[5]）

Investigation of Performance and Structure of PEFC Catalyst Layers Based on Mesoporous Carbon Supports
Daichi Yasufuku,[1] Mayumi Nagayama,[2] Kazunari Sasaki,[1-4] and Akari Hayashi[1-5] (Kyushu Univ. Faculty of Engineering,[1] COI-CESS,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] NEXT-FC,[4] Q-PIT[5])

１．目的

固体高分子型燃料電池（PEFC）は，脱炭素社会に実現に向けて期待されるエネルギー技術であり，その性能を大きく左右するのは，カーボン担体から構成される多孔電極触媒層であることが知られている．しかしながら，高い性能を発現するための最適な触媒・触媒層構造が未解明なのが現状である．我々の研究室では，カーボン担体の中でもメソポーラスカーボン（MC）に着目している．直径 10 nm 程度の細孔を有する MC を合成し，Pt を担持することで触媒を作製している．その中で，膜電極接合体（MEA）として評価した場合に，抵抗過電圧が市販の標準 Pt/C 触媒に比べ高いことがわかっている．

そこで，本研究では，MC 担体からなるカソード触媒層の構造を FIB-SEM 等を用いて解析し，明らかにすることで，標準 Pt/C 触媒からなるカソードと触媒層との相違点を理解し，電気化学特性との相関性も検討しながら，最適なカソード触媒層構造を明らかすることを目的とする．

２．実験

MC は，ポーラス構造を形成するための鋳型として界面活性剤 Pluronic F127 を，カーボン前駆体としてレソルシノール，ホルムアルデヒド，およびオルト酢酸トリエチルをそれぞれ用いて作製した．Pluronic F127 とカーボン前駆体を溶媒中で混合して撹拌，遠心分離，加熱によりポリマー化した．さらに，窒素雰囲気下で段階的に焼成することで，鋳型を分解除去し，カーボン化した．得られた MC は，ボールミル粉砕することで粉末化した．作製した MC について，窒素吸着測定により細孔径や細孔容積を確認した後，$Pt(acac)_2$ を前駆体として Pt 担持を行った．MEA については，アノードには 46.5% Pt/KB（TEC10E50E），カソードには 30.6% Pt/MC を用いて，Nafion 膜上にスプレー印刷することで作製した．

３．結果および考察

Pt/MC カソードからなる MEA の IV 性能評価をおこなった．過去の研究と同様に，標準 MEA より低い IV 性能を示した．その理由が，高抵抗過電圧にあることもわかった．

そこで，Pt/MC カソードと標準カソード構造を比較検討するために，FIB-SEM を用いて、カソード断面を評価した，10 nm ごとにスライスしながら 300 枚の断面 SEM 画像を得ることで，カソードを三次元再構築した．Fig. 1 に得られた三次元カソード構造をして示している．ここで，赤色が固体部分，白色が空間部分を示している．標準 Pt/KB に比べ，Pt/MC からなるカソード層は，白色の割合が小さく，つまりカーボンの粒子径が大きいことが分かった．Fig.1 では，メソ細孔について評価は出来ていないため，空壁が少なく見えるが，実際は多孔性は保たれているため，拡散抵抗には優れるという結果も得られている．一方，カーボン粒子同士の粒界抵抗が大きく，抵抗過電圧が大きくなったのではないかと考えられる．

抵抗過電圧ついては，MC をファイバー化することで，その抑制を試みている．電界紡糸を用いた MC ファイバーの作製やそれを用いた評価についても報告する予定である．

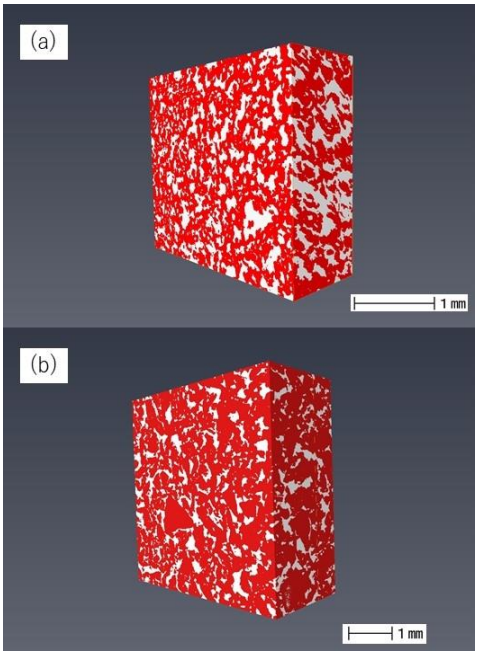


Fig. 1. Cathode 3D structures of (a) standard Pt/KB and (b) Pt/MC in this study.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H05

異なる炭素担体を用いた PEFC 用 PtCo ナノワイヤー(NW)/C カソード触媒における酸処理の影響と電気化学的特性の関係

〇才川雅登, Garavdorj Batnyagt, 吉田拓未, Md. Mijanur Rahman, 宇井幸一, 竹口竜弥（岩手大）

Effects of acid treatment on PtCo nanowire (NW)/C cathode catalysts with different carbon supports and their electrochemical characterization.

Masato Saikawa, Garavdorj Batnyagt, Takumi Yoshida, Md. Mijanur Rahman, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi
(Iwate Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は，低環境負荷，作動温度の低さなどの利点から，車載用，家庭用電源などに利用されている．しかし，その利便性がある一方で，広く利用されるには至っていない．その原因となる問題の一つはコスト面の高さである．一般に PEFC の電気触媒には高価な Pt を使用しているため，少量で高い活性を示す触媒が求められる.これまで，電極触媒には一般的に Pt のナノ粒子が使用されていたが, PEFC の稼働中に溶解および凝集する欠点がある．近年，触媒の凝集を抑制するナノワイヤー(NW)構造の触媒が注目されている [1, 2]．また，炭素担体が触媒活性に及ぼす影響も盛んに検討されており [3]，炭素担体は触媒の性能を左右する重要な要素の一つである．そこで本研究では，細孔構造の異なる炭素担体を用いた PtCo NW/C 触媒を調製し，炭素担体の違いおよび触媒調製時の酸処理が活性，耐久性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

Pt と Co を合金化させた PtCo NW を調製し、細孔構造の異なる炭素担体(Vulcan XC-72R, KB ECP600JD)に担持させ PtCo NW/C 触媒を得た．その後，酢酸中で 70 °C, 2 h 酸処理を行った．物性評価には，粉末 XRD 測定, TEM 観察, SEM-EDS 観察を行った．電気化学測定には，サイクリックボルタンメトリー(CV)，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)，および I-V 特性試験を行った．

３．結果および考察

XRD パターンより, PtCo NW/C 触媒の Pt(111)面に対応するピークが観測され，合金化に伴いわずかに広角度側へシフトしていた. Fig. 1 に PtCo NW の TEM 像を示す. PtCo NW の平均直径は約 1.5 nm，平均長さは約 64 nm であった. SEM-EDS より, Pt-Co NW/C の Pt と Co が均一に分布していることが観察された. CV による水素吸脱着から，電気化学的有効表面積(ECSA)を算出したところ, PtCo NW/C 触媒は市販触媒よりも小さかった. LSV より 0.8 V *vs.* RHE における質量活性および面積比活性を算出したところ市販触媒よりも高い値を示した. Fig. 2 に耐久試験前後の最大電力密度を示す。PtCo NW/C 触媒は耐久試験後の最大電力密度の損失が抑えられており，優れた耐久性を有することが示された．これは、ナノワイヤー構造によって，凝集が抑制されたためと考えられる．炭素担体の違いによる活性への影響は観測されたが、耐久性への影響はほとんど観測されなかったことから，PtCo NW/C 触媒は炭素担体にかかわらず，高い耐久性を有すると考えられる．

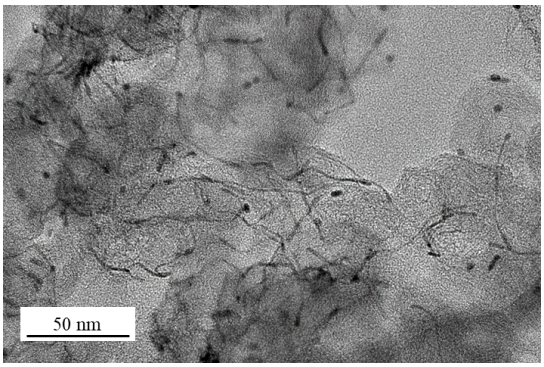


Fig. 1. TEM image of prepared PtCo NW on KB ECP600JD.

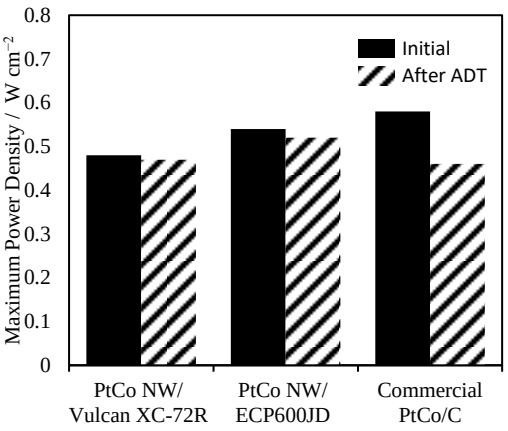


Fig. 2. Comparison of durability obtained from I-V curves before and after ADTs.

(1) Mufan Li, et. al., *Science*., **354**, 1414 (2016).
(2) J. Cao, et. al., *J. Power Sources.*, **489**, 229429 (2021).
(3) Y. C. Park, *et al*., *J. Power Sources*, **315**, 179 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H06

ネットワーク構造を有する規則的メソポーラスカーボン担持 Pt 触媒の ORR 活性

○宮尾敏広 [1]，西野華子 [1]，山崎博子 [1]，佐藤智子 [1]，田本加代子 [1]，内田　誠 [1]，飯山明裕 [1]，柴沼知哉 [2]，
小泉直人 [2] (山梨大 [1]，日揮ユニバーサル [2])

Catalytic Activity for ORR of Pt Supported on Ordered Mesoporous Carbon with Network Structure

Toshihiro Miyao,[1] Hanako Nishino,[1] Hiroko Yamazaki, [1] Satoko Sato, [1] Kayoko Tamoto, [1] Makoto Uchida, [1]
Akihiro Iiyama, [1] Kazuya Shibanuma [2] and Naoto Koizumi [2] (Yamanashi Univ.,[1] Nikki Universal [2])

１．目的

高効率・高出力運転を実現する燃料電池自動車向け燃料電池カソード触媒開発を目的として，新規なネットワーク構造を有する規則的メソポーラスカーボン担体（OMC）の合成と，その OMC ナノ孔内表面近傍への Pt 粒子の選択的担持法および酸素還元反応に対する触媒特性を検討した．

２．実験

トリブロック共重合体 Pluronic F127 を鋳型剤に用い，フェノールおよびホルムアルデヒドをカーボン源としてアルカリ条件下重合し，炭素化後 1000～1600 ℃でアニール処理することによりネットワーク状 OMC（ns-OMC）担体粉末を得た．Pt は逆ミセル法およびコロイド法により担持した．触媒は静電スプレー法 [1] により GC ディスクに塗工し，RDE 法による ORR 活性評価および FCCJ プロトコルに準拠した電位ステップ耐久試験（N_2 雰囲気下 0.6 V-1.0 V vs. RHE，0.1M 過塩素酸中）を 25 ℃で行い，触媒特性を市販 Pt/CB 触媒等と比較した．反応前後の触媒は STEM，TEM，N_2・Ar 吸着，TG-DTA 等により分析した．

３．結果および考察

Fig.1 に炭素化・アニール後の ns-OMC 担体および Pt を担持した 20wt%Pt/ns-OMC の STEM 像を示す．一次粒子径約 80 nm の OMC 粒子がネットワーク構造を形成し，100～数 100 nm の発達した一次孔を形成している．また OMC 表面には約 5 nm のナノ孔が規則的に配列しており，6～7 割以上の Pt 粒子がナノ孔内に担持されナノ孔の規則性に従って自己配列していることが明らかとなった．Fang らはドラッグデリバリー用途の OMC 単分散球状粒子の合成を報告しているが [2]，我々は合成条件を種々検討することによって，燃料電池電極触媒担体として理想的なネットワーク構造を形成できることを見出した．従来の Pt/CB 触媒の場合，カーボン担体ナノ孔深部の Pt は物質拡散抵抗の影響を受け，担体外表面の Pt はイオノマー特異吸着により被毒されることが大きな課題であった．本研究で開発した Pt/ns-OMC 触媒では，担体ナノ孔内表面近傍に Pt が選択担持されることにより，ナノ孔の物質拡散抵抗が低減されると同時にイオノマー被毒が抑制されアクセシブルポアとして機能し，また発達した一次孔が高速物質拡散を実現することが期待される．

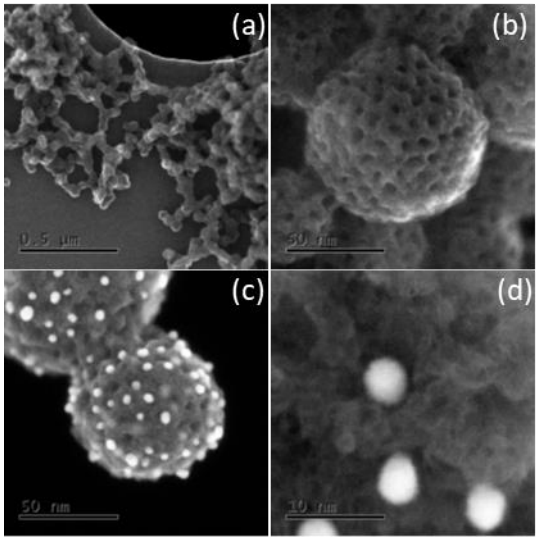


Fig. 1 STEM images for Network-OMC (ns-OMC) powder (a), (b) and 20wt%Pt/ns-OMC (c), (d).

Pt/ns-OMC 触媒の ORR 活性を RDE 法で評価した結果，市販の Pt/CB 触媒と比較して優れた面積比活性および質量活性を示すことが明らかとなった．これは Pt が OMC 担体ナノ孔内表面近傍に選択的に担持されていることに加え，Pt 粒子が適切な粒子間距離を保って規則的に自己配列したことによる”縄張り効果”の低減が一因と考えられる．また負荷変動試験 30000 サイクルまでの ECSA 維持率は，市販触媒が約 60%であるのに対して Pt/ns-OMC 触媒の場合は 70～90%の値を示した．

(1) S. Cho, K. Tamoto and M. Uchida, *Energy Fuels*, **34**, 14853 (2020).
(2)Y. Fang, D. Gu, Y. Zou, Z. Wu, F. Li, R. Che, Y. Deng, B. Tu and D. Zhao, *Angew. Chem. Int. Eds.* **49**, 7987 (2010).
謝辞：本研究は NEDO ECCEED30'-FC プロジェクトのもと行われました．関係各位に感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション10(一般講演)

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[3H07(一般講演)] 燃料電池を使った水素同位体分離における水蒸気による影響

○古澤 宏一朗[1]、名合 虎之助[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]（1. 北海道大学大学院）

10:30 ～ 10:45

[3H08(一般講演)] 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と共存アニオンの影響

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

10:45 ～ 11:00

[3H09(一般講演)] ラマンイメージングによる PEFC面内の水素分圧分布計測

○大平 紘敬[1]、水谷 千晶[1]、小川 幸慈[1]、前田 正史[1]、水野 覚[1]（1. 株式会社SOKEN）

11:00 ～ 11:15

[3H10(一般講演)] イオン液体系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および耐久性の評価

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

11:15 ～ 11:30

[3H11(一般講演)] アニオン交換薄膜における加湿制御下の水酸化物イオン伝導性の評価

○長尾 祐樹[1]、WANG Fangfang[1]、WANG Dongjin[1]（1. 北陸先端科学技術大学院大学）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

3H07

燃料電池を使った水素同位体分離における水蒸気による影響

○古澤宏一朗[1]，名合虎之介[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]（北大[1]）

Effect of water vapor in separation of hydrogen isotope using fuel cell

Koichiro Furusawa,[1] Toranosuke Nago,[1] Hisayoshi Matsushima,[1] and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.,[1])

1. 目的

燃料電池で使われている水素には、水素同位体と呼ばれる重水素(D)と3重水素(T)が存在する。D は工業的に付加価値を高めることができ、例えば半導体の耐久性向上に利用されている。また次世代エネルギー源として注目されている核融合では DT 反応を用いており、燃料としての高純度な D および T が必要とされる。そのため水素同位体の分離・濃度調整の技術は今後、重要性が増すと考えられている。

本研究では、燃料電池を用いて軽水素(H)と D を分離する操作において、ガス種・水蒸気・発電の有無による影響を調べた。これに加え、D 分離の確からしさを検証するため、D の物質収支の計測を行った。

2. 実験方法

セルは、PEFC の JARI セル（電極面積 25cm^2）を使い、触媒は両極に白金を用いた。供給ガスを加湿するため、ボンベから供給されるガスをバブラーに通して加湿を行った。

実験条件は、アノード極へ供給するガスは D 濃度が 10at%となるように H_2 と D_2 ガスを供給した。カソード極へはガス種・湿度・発電の有無の影響を調べるため、各々のパラメーターを変えて連続的に実験を行った。実験において、質量分析計を用いて燃料電池セルの入口・出口ガスを分析し、分離係数の算出を行った。

D の物質収支の計測方法としては、入口と出口の D の量を定量化して比較を行った。入口の D 量は、投入ガス量から、出口の D 量は質量分析計を用いて算出し、水蒸気は出口ガスを冷却し結露させた水を定量化し、赤外分光装置(FTIR)で計測を行い、D 濃度を同定した。

3. 結果および考察

Fig.1 に実験手順毎の D の分離係数を示す。手順Ⅱは発電を行っていない状態で、ガスを加湿して燃料電池セルにガスを供給したときの分離係数を示している。これより分離係数が上昇していることから、加湿を行うことで燃料電池にて分離が出来ることがわかった。これは燃料電池内部にて同位体交換反応が起こっていると推察した。次に手順Ⅳでは燃料電池にて発電を行ったものを示す。これにより発電によってさらに分離係数が上昇することがわかった。

供給ガスの加湿した状態での発電の有無による重水素収支の計測結果から、発電の有無によらず、入口の重水量と出口の D 量が一致することが分かった。そのため分離において、燃料電池セル内部に重水素が吸着などで留まっておらず、分離が出来ることがわかった。また発電を行うことで、水分中に含まれる D 量が増え、特にカソード極の量がアノードと比べ増えることがわかった。これは燃料電池反応によってカソード極で生成水が発生することが起因していると推察された。

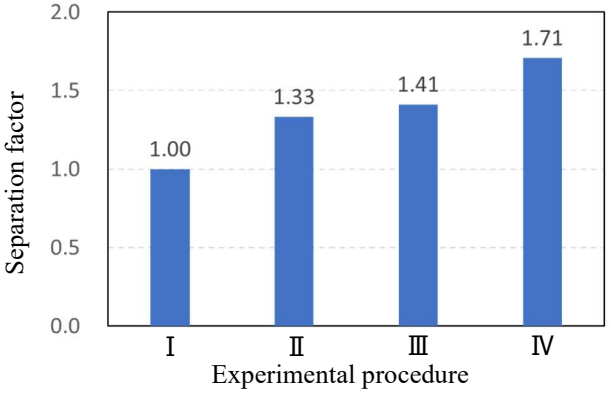


Fig.1 Separation factor at experimental procedure.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H08

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と共存アニオンの影響

○若林 稜真，棟方 裕一，金村 聖志（東京都立大学）

Effect of coexisting anions on oxygen reduction activity of various catalysts in OH- conducting ionic liquids

Ryoma Wakabayashi, Hirokazu Munakata, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

１．目的

中温無加湿形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。イオン液体は構成するアニオンとカチオンの組み合わせを容易に変えることが可能であり、より良い電解質の開発に向けて様々な構成のイオン液体が研究されている。これまで主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、強酸性であることから触媒に利用できる材料が白金等に限られていた。そこで我々は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。プロトン伝導性イオン液体中においては、白金触媒の酸素還元活性がアニオンの種類に大きく影響を受けることが明らかにされている。しかし、水酸化物イオン伝導性イオン液体中においては、共存アニオンが触媒の酸素還元活性に対してどのような影響を与えるのかは不明である。そこで本研究では、共存アニオン種が異なる水酸化物イオン伝導性イオン液体を合成し、共存アニオン種が各触媒の酸素還元活性に及ぼす影響を調査し、電解質としてより優れたイオン液体の探索を進めた。

２．実験

Kumar らの方法[1]を参考にし、1-buthyl-3-methylimidazolium bromide と水酸化ナトリウムを等モル混合し、アセトンで複数回洗浄した後にイオン交換法によって 1-buthyl-3-methylimidazolium hydroxide（bmimOH）を合成した。得られた bmimOH と 1-butyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (bmimFSI) あるいは 1-buthyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide (bmimTFSI)をモル比 bmimOH/bmimFSI = 1/7 あるいは bmimOH/bmimTFSI = 1/7 として混合したものを電解質に用いた。白金電極, GC 電極を作用極とし、対極に白金メッシュ、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いて、30, 60, 90, 120 ℃で電気化学測定を行った。酸素飽和条件下で得られたサイクリックボルタモグラムより、各作用極の酸素還元活性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に酸素飽和下の各イオン液体中における白金電極のサイクリックボルタモグラムを示す。(a)に示したプロトン伝導性イオン液体中ではアニオン種の違いにより ORR 活性が大きく変化し、特に ORR の開始電位が大きく異なることが認められた[2, 3]。一方、(b)の水酸化物イオン伝導性イオン液体中では、ORR の開始電位に大きな違いは認められなかった。このことは、白金触媒の ORR 活性の支配要因はプロトン系とは異なっていることが示唆された。

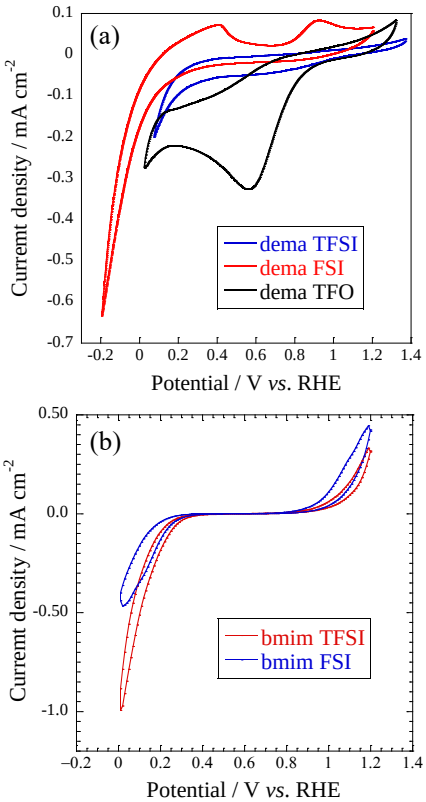


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Pt, GC electrodes in O_2 saturated (a)H^+ (b)OH^- conducting ionic liquids at 120 ℃ and a scan rate of 50 mVs^{-1}.

(1) A. Kumar et al., *Green Chem.*, **13**, 2459-2463, (2011).
(2) 橋詰修平, 首都大学東京都市環境科学研究科平成27年度修士論文
(3) 田下敬之, 首都大学東京都市環境科学研究科平成21年度修士論文

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K21094 の助成を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H09

ラマンイメージングによる PEFC 面内の水素分圧分布計測

○大平紘敬[1]，水谷千晶[1]，小川幸慈[1]，前田正史[1]，水野覚[1]（株式会社 SOKEN[1]）
Measurement of Hydrogen Partial Pressure Distribution in PEFC by Raman Imaging
Hironori Ohira,[1] Chiaki Mizutani,[1] Koji Ogawa,[1] Masashi Maeda,[1]and Satoru Mizuno[1] (SOKEN, INC.[1])

1．目的

PEFC の耐久性向上に向け、PEFC の劣化に繋がるセル面内での水素欠乏状態を防止するため、発電中のセル面内水素分圧分布(水素濃度分布)を把握することが重要となる[1]．水素分圧分布の把握には、市販の接触燃焼式センサや熱伝導式センサを用いて、セル面内の複数箇所で水素濃度を計測する方法が考えられるが、水素シール性を確保しかつ発電面を妨げることなくセル内部にセンサを挿入することが困難である．そこで本報では、試料にレーザーを照射し、発生したラマン散乱光を CCD カメラで検出するラマンイメージング法[2]を取り入れたセル面内水素分圧分布計測手法を提案する．

2．実験

Fig.1 に水素分圧分布計測の装置構成、Fig.2 に水素分圧計測用可視化セルの断面構造を示す．レーザー光源 (Q-smart850,Quntel) を用いて 10Hz のパルスレーザー(波長 355mm、エネルギー60mJ)を水素分圧分布計測用可視化セルのアノード流路に照射し、アノード流路内の水素から発生したラマン散乱光を流路の一部として構成したサファイアガラスを介して ICCD カメラ(C11370,Hamamatsu Photonics)で撮影 した.なお、水素分圧分布計測用可視化セル内において、レーザー進行方向が水素の流れ方向と平行になるようにアノード流路入口部にプリズムミラーを 設置する構成とした．

3．結果および考察

セル温度 70℃、電流密度 0.5A/cm^2 で発電し、セル面内水素分圧分布を計測した結果を Fig.3, Fig.4 に示す．本実験では、アノードにストイキ比 1.1 相当の水素(分圧 80kPa)と窒素(分圧 120kPa)の混合ガス、カソードにストイキ比 4.0 相当のエア(アノードへの水蒸気逆拡散を防止)を導入した．Fig.4 より水素入口側では導入時の分圧 80kPa 程度の水素が検出できており、出口側に向かうにつれて分圧が低下する挙動が捉えられている．従って、発電時における分布計測手法として、本研究で提案したラマンイメージング法を用いた水素分圧分布計測手法の有効性を確認できた．

(1)Y. Ichikawa, N. Oshima, Y.Tabuchi, and K.Ikezoe, *J.Power Sources* Vol.272, p.743-752(2014)
(2)H. Ninomiya, I. Asahi, S. Sugimoto, and Y.Shimamoto, *The transactions of the Institute of Electrical Engineers of Japan. C,* 129 (7), 1181-1185 (2009).

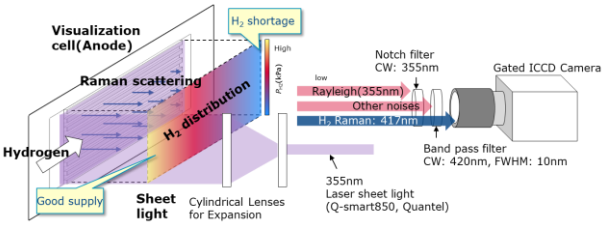


Fig.1. Concept image of hydrogen partial pressure distribution measurement method

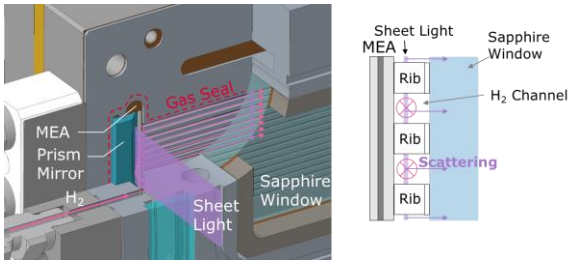


Fig.2. Cross-sectional image of the visualization cell

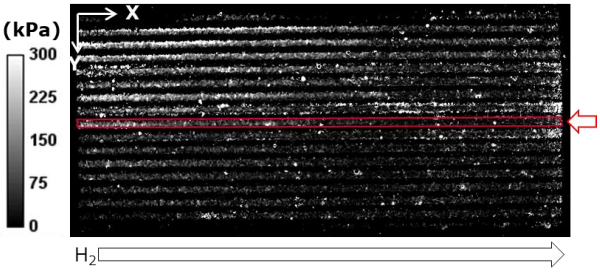


Fig.3. H_2 partial pressure distribution in case of 0.5A/cm^2

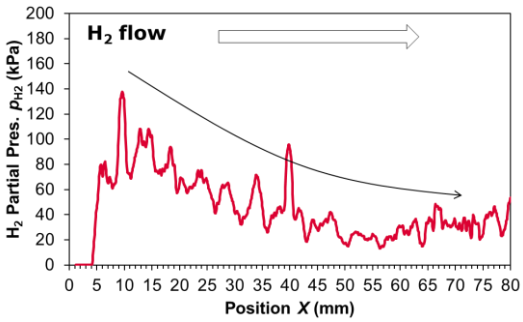


Fig.4. H_2 partial pressure variation in one channel (pointed with arrow in Fig.3)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H10

イオン液体系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および耐久性の評価

○田中　千裕，棟方　裕一，金村　聖志（東京都立大）

Electrochemical Evaluation of Oxygen Reduction Reaction Activity and Durability of Platinum-supported Nitrogen-doped Graphene Catalyst in Ionic Liquid-based Electrolytes

Chihiro Tanaka, Hirokazu Munakata, and Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

燃料電池の発電特性を改善するための手段の１つとして作動温度を 100 ℃～200 ℃の中温域に高めることが挙げられる。当研究室では中温域で安定に使用できる電解質としてイオン液体(IL)の可能性を報告してきた[1]。一方、触媒については高価な白金触媒に代わる材料の探索が盛んに行われている。近年の研究で、窒素をドープしたグラフェン(NG)が酸素還元反応(ORR)活性を有し、4 電子還元反応が進行することが明らかにされている[2]。当研究室でも IL 電解質中において NG が ORR 活性を示し、さらに白金担持カーボン触媒よりも耐久性も優れていることを明らかにしている。本研究では優れた活性と耐久性を両立できる触媒の実現を目的に、NG に白金を担持させた Pt/NG 触媒を合成し、その IL 電解質中における ORR 活性および耐久性を評価した。

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。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)、白金担持窒素ドープグラフェン(Pt/NG)を 5 μg 塗布したカーボンディスク電極をそれぞれ用いて、窒素および酸素雰囲気下、電位範囲 0.05～1.2V vs. RHE、掃引速度 5 mV/s、回転速度 1600 rpm、120 ℃ 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 2000 サイクル行い、各触媒の耐久性試験(DT)を行った。ORR 活性は 0.2 V *vs.* RHE における触媒 1 mg 当たりに流れる電流密度、耐久性は DT 前後の 0.2 V *vs.* RHE における電流密度の維持率でそれぞれ評価した。

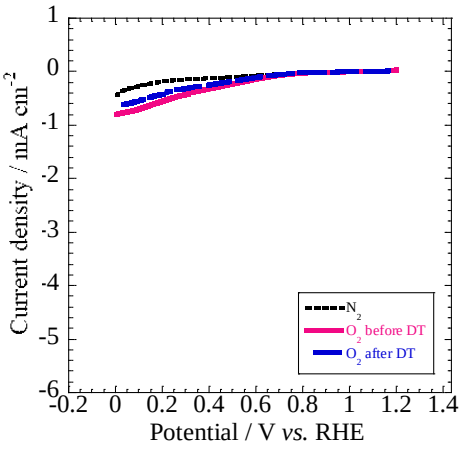


Fig. 1 LSVs of Pt/C and before and after DT in [dema][TfO] at 120 °C.

３．結果および考察

DT 前後の IL 電解質中における 120 ℃ 窒素および酸素雰囲気下で得られた各電極触媒の LSV をそれぞれ Fig. 1, 2 に示す。Fig. 1, 2 より、Pt/C、Pt/NG 触媒はそれぞれ 0.80、0.98 V *vs.* RHE 付近から ORR 由来の還元電流ピークが確認され、どちらも ORR 活性を示すことが分かった。Fig. 1,2 より算出した Pt/C 触媒と Pt/NG 触媒の ORR 活性は、それぞれ 0.074、0.72 A $mg^{-1}_{catalyst}$ であり、耐久性はそれぞれ 56%、90%であった。これらの結果より、IL 電解質中において Pt/NG は Pt/C よりも高い ORR 活性と耐久性を有することが分かり、NG はカーボンよりも白金を担持する担体として優れた性能を持つと考えられる。

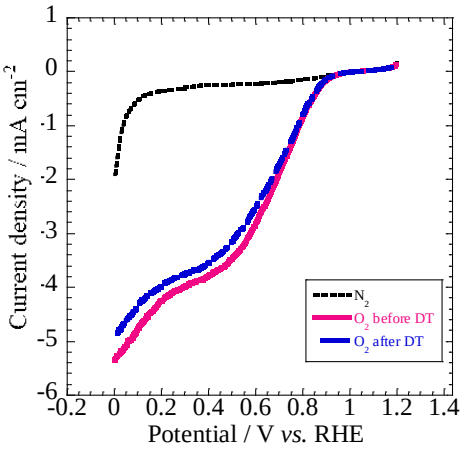


Fig. 2 LSVs of Pt/NG before and after DT in [dema][TfO] at 120 °C.

(1) H. Munakata, T. Tashita, M. Haibara and K. Kanamura, *ECS Transactions,* **33**, 463 (2010).
(2) K. Gong, F. Du, Z. Xia, M. Durstock and L. Dai, *Science,* **323**, 760 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H11

アニオン交換薄膜における加湿制御下の水酸化物イオン伝導性の評価

○長尾祐樹，Wang Fangfang，Wang Dongjin（北陸先端大）

Evaluation of Hydroxide Ion Conductivity under Humidification Control in Anion Exchange Thin Films

Yuki Nagao, Fangfang Wang, and Dongjin Wang (JAIST)

１．目的

アニオン伝導膜における OH^-イオン伝導度や含有水分子数の測定は、大気中の CO_2 との反応を避けるために水中で実施されることが多い。Dekel らは、燃料電池の動作環境におけるカソード領域は低含水状態になることを報告していることから [1]、アルカリへの化学的耐久性試験を含めた各種物性測定は、水中ではなく調湿されたガス雰囲気下で含有水分子数を制御しつつ CO_2 を遮断しながら実施することが求められている。本発表では、CO_2 を遮断しかつ調湿された N_2 雰囲気下で、アニオン伝導薄膜の含有水分子数と OH^-イオン伝導度を測定したのでその結果を報告する。

２．実験

Poly[(9,9-bis(6′-(N,N,N-trimethylammonium)-hexyl)-9*H*-fluorene)-*alt*-(1,4-benzene)] (PFB^+, Fig. 1)をアニオン伝導薄膜のカチオンポリマーのモデルとして、文献に従って合成した [2]。PFB^+X^- (X＝Br)の構造同定は ^{1}H NMR および FTIR スペクトルによって行った。X = Br から X = OH へのイオン交換は、得られた膜を Ar 下 1 M NaOH 溶液中で行った。得られた PFB^+X^- (X = OH)は、各種測定が終了するまで Ar もしくは N_2 下で取り扱い、大気中の CO_2 が混入しないようにした。N_2 下で PFB^+X^- (X＝OH)の試料の溶解及びスピンコートによって薄膜を作製した。含有水分子数とイオン伝導度（基板面内方向）の測定のために、N_2 下 298 K で湿度(RH)可変の水晶振動子マイクロバランス法(QCM)とインピーダンス法を用いた。サンプルの作成時や測定中に CO_2 の混入が無いことを確認するために、薄膜を作製後に大気中にさらして、PFB^+X^- (X＝HCO_3)薄膜を作製し、同様の検討を行った。

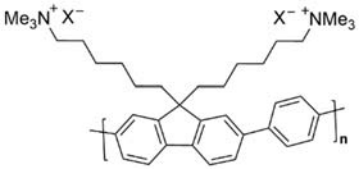


Fig. 1. Chemical structure of PFB^+X^- (X=Br and OH).

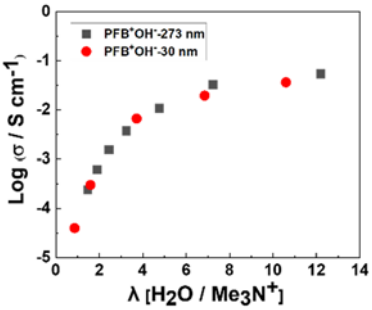


Fig. 2. Number of water molecules dependence of OH^- conductivity for PFB^+ thin films in different thicknesses at 298 K.

３．結果および考察

Me_3N^+官能基あたりの含有水分子数(λ)は、PFB^+X^- (X＝OH)薄膜と PFB^+X^- (X＝Br)薄膜それぞれで、12 個および 10 個であった。厚さが 273 nm の薄膜の最大含有水分子数におけるイオン伝導度は、PFB^+X^- (X = OH)薄膜と PFB^+X^- (X＝Br)薄膜それぞれで、5.3×10^{-2} S cm^{-1} および 2.2×10^{-2} S cm^{-1} であった [3]。いずれの含有水分子数においても PFB^+X^- (X = OH)薄膜の方がイオン伝導度は高かった。既報の厚膜である PFB^+X^- (X = OH)膜の水中 30°C でのイオン伝導度は、5.0×10^{-2} S cm^{-1} であることから [2]、薄膜においても厚膜と同等のイオン伝導度を有することがわかった。次に、PFB^+X^- (X = OH)薄膜のイオン伝導度の膜厚依存性を調べた。厚さ 30 nm の薄膜を新たに成膜し、95%RH 下でイオン伝導度が 3.5×10^{-2} S cm^{-1} とわずかに低下することがわかった。厚さ 30 nm の薄膜の含有水分子数を調べたところ、膜厚の低下とともに含有水分子数も低下することがわかった。Fig. 2 に異なる膜厚におけるイオン伝導度の含有水分子数依存性を示す。膜厚が異なる 2 つの薄膜の含有水分子数に対するイオン伝導度はほぼ同等であることがわかった。前述した膜厚の低下によるイオン伝導度の低下の原因は、最大含有水分子数の低下によると考えられる。また、95%RH 下での PFB^+X^- (X = HCO_3)薄膜のイオン伝導度は他の２つのイオン交換体に比べて低く、1.7×10^{-2} S cm^{-1} であることもわかった。このことから、PFB^+X^- (X = OH)薄膜の各種測定を終えるまでに CO_2 の混入は生じなかったと考えられる。

(1) K. Yassin, I. G. Rasin, S. Brandon, and D. R. Dekel, *J Membrane Sci.* **608**, 118206 (2020).
(2) W. H. Lee, A. D. Mohanty, and C. Bae, *ACS Macro Lett.* **4**, 453 (2015).
(3) F. Wang, D. Wang, and Y. Nagao, *ChemSusChem* **14**, 2694 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション11(学生講演賞表彰式)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

2022年3月17日(木) 11:45 〜 12:00 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

©公益社団法人 電気化学会

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション12(一般講演)

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[3H12(一般講演)] 固体高分子形燃料電池アノードにおけるPtナノ粒子/酸化物複合触媒におけるH_2O_2生成反応の第一原理計算による検討

○尾澤 伸樹[1]、吉田 賢統[1]、久保 百司[1]（1. 東北大学）

13:00 ～ 13:15

[3H13(一般講演)] PtCo/C水素アノード触媒の過酸化水素発生抑制機構の解析

○内田 裕之[1]、Imran Muhammad[1]、松本 匡史[2]、荒尾 正純[2]、今井 英人[2]（1. 山梨大学、2. 日産アーク）

13:15 ～ 13:30

[3H14(一般講演)] Effect of Pt-loading and carbon support of Pt/C anode catalysts on the durability of Nafion electrolyte membrane

○バーバー モハメド[1]、Imran Muhammad[1]、内田 裕之[1]（1. 山梨大学）

13:30 ～ 13:45

[3H15(一般講演)] PEFCの電極内プロトン抵抗測定手法の開発

○水田 陽介[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1]（1. 九州大学）

13:45 ～ 14:00

[3H16(一般講演)] 電気化学-光電子分光法を用いたPEFC用電極触媒およびバインダーの電子状態解析

脇坂 暢[1]、○福島 晴貴[1]（1. 富山県立大学）

14:00 ～ 14:15

[3H17(一般講演)] Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO_2電解還元に湿度が与える影響

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

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3H12

固体高分子形燃料電池アノードにおける Pt ナノ粒子/酸化物複合触媒における H_2O_2 生成反応の第一原理計算による検討

○尾澤伸樹，吉田賢統，久保百司（東北大）

First-Principles Study on H_2O_2 Generation Reaction on Pt Nano-Particle/Oxide Composite Catalysts in PEFC Anode

Nobuki Ozawa, Kento Yoshida, and Momoji Kubo (Tohoku Univ.)

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC) のアノードにおいて，カソードから電解質層を通って侵入した酸素が Pt 触媒上の水素と反応し H_2O_2 が生成すると，Fe イオンによって OH ラジカルに解離し，さらにこの OH ラジカルによって高分子電解質が分解・劣化する．そこで，PEFC の長寿命化のため，H_2O_2 生成を抑制可能なアノード触媒材料の開発が求められている．本研究では，H_2O_2 が生成しにくいアノード触媒の構造を明らかにするため，Pt ナノ粒子と酸化物（SnO_2, RuO_2, Ti_4O_7）の複合触媒上における H_2O_2 生成反応プロセスを第一原理計算を用いて計算し，H_2O_2 生成を抑制可能な複合触媒構造を検討した．

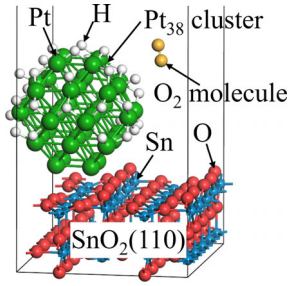


Fig. 1 O_2 が吸着した H 原子被覆 $Pt_{38}/SnO_2(110)$モデル

2．計算方法

本研究では，密度汎関数法(DFT)に基づく第一原理計算コード DMol^3 を使用した．Pt ナノ粒子/酸化物複合触媒の計算モデルとして，$SnO_2(110)$，$RuO_2(110)$，$Ti_4O_7(104)$上に Pt_{38} クラスターを担持させ，またアノード環境を再現するため Pt クラスター上に複数の水素原子を吸着させた(Fig. 1)．これらのモデルを用いて，(i) Pt ナノ粒子上の H 原子と O_2 分子から HO_2 が生成する素反応過程，(ii) HO_2 と H 原子から H_2O_2 が生成する素反応過程に対する活性化エネルギーを計算した．

3．結果および考察

Pt ナノ粒子/酸化物複合触媒上における H_2O_2 生成プロセスのエネルギープロファイルを Fig. 2 に示す．ここで，複合化した酸化物の影響を明らかにするため，孤立した Pt_{38} クラスター上における H_2O_2 生成プロセスについても計算した．その結果，純 Pt ナノ粒子，$Pt/SnO_2(110)$，$Pt/RuO_2(110)$，$Pt/Ti_4O_7(104)$における HO_2 生成反応に対する活性化エネルギーはそれぞれ，6.35 kcal/mol，22.36 kcal/mol，6.51 kcal/mol，18.08 kcal/mol，H_2O_2 生成反応に対する活性化エネルギーはそれぞれ，7.35 kcal/mol，10.28 kcal/mol，27.52 kcal/mol，16.63 kcal/mol となった．このように，酸化物担体と複合化することで Pt ナノ粒子上の H_2O_2 生成反応に対する活性化エネルギーが増加し，H_2O_2 生成反応が抑制されることが示唆された．

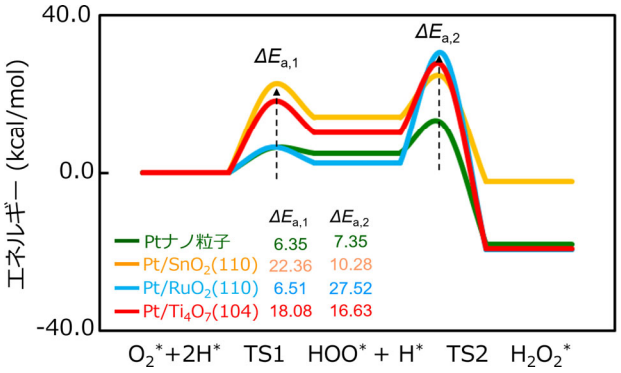


Fig. 2 Pt ナノ粒子/酸化物複合触媒上の H_2O_2 生成エネルギープロファイル (kcal/mol).

4．謝辞

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援によって実施されたことを記し，ここに感謝の意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H13

PtCo/C水素アノード触媒の過酸化水素発生抑制機構の解析

○内田裕之[1], Muhamad Imran[1], 松本匡史[2], 荒尾正純[2], 今井英人[2]
（山梨大学・クリーンエネルギー研究センター[1], 日産アーク[2]）

Analyses of Mechanism for Suppressed Production Rate of H_2O_2 on PtCo/C Hydrogen Anode Catalyst

Hiroyuki Uchida,[1] Muhamad Imuran,[1] Masashi Matsumoto,[2] Masazumi Arao,[2] and Hideto Imai[2]
(Clean Energy Research Center, University of Yamanashi[1], NISSAN ARC, LTD[2].)

１．目的

PEFC では、高分子電解質膜（PEM）を透過した O_2 が Pt/C アノード触媒上の吸着水素 H_{ad} と反応し H_2O_2 が生成する。H_2O_2 は金属イオン等と反応して OH ラジカルを発生し、PEM を化学劣化する。劣化抑制のために Ce^{3+}等のラジカル捕捉剤を PEM に添加すると、プロトン伝導率の低下やカソード性能低下が起こる。

我々は、耐久性と電池性能の両立には、H_2O_2 発生速度 $j(H_2O_2)$の低いアノード触媒開発が本質的と考えた。これまでに Pt スキン−PtCo/C の $j(H_2O_2)$が市販 Pt/C（c-Pt/C）の半分以下に抑制されること、これと同等の $j(H_2O_2)$を有する $PtCo/C_{HT}$ 量合成触媒を単セルのアノードに用いると、c-Pt/C アノードを用いた単セルに比べて PEM の寿命が 4 倍以上に向上することを報告した [1)]。本研究では、さらに高性能な触媒設計指針を得るため、$PtCo/C_{HT}$ の H_2O_2 発生抑制機構を多角的に解析した。

２．実験

$PtCo/C_{HT}$ 触媒（26.5 mass%-Pt, TKK 製）と比較対照の c-Pt/C 触媒（27.3 mass%-Pt）を PEFC 評価解析プラットフォームにて XRD, ICP, STEM-EDX, in situ XAS 法で複合解析した。なお、電位は RHE 基準で示す。

３．結果および考察

$PtCo/C_{HT}$ を H_2 還元（室温, 30 分）後の XRD と EXAFS から、PtCo は 48.6 at%-Co を含む fcc 不規則構造であり、Pt-Pt と Pt-Co 配位数はそれぞれ 4.9 と 3.4 で良く合金化していることがわかった。触媒を塗布した電極を 0.1 M $HClO_4$ 電解液中で電位掃引（0.05 ↔ 1.0 V, 0.05 V/s, 50 回）すると、Co が 38.2 at%に減少し格子定数は僅かに増大したが、結晶相は同じで TEM の粒径分布は殆ど変化しなかった。この時 Pt-Pt 配位数は 7.4 まで増加し、STEM-EDX 像で Pt シグナルが表層付近に強く観察されたことから Pt スキン層生成が確認できた。

電解液中で水素が殆ど吸着しない 0.4 V のスペクトルを差し引いた in situ XANES 差スペクトルを Fig. 1 に示す。c-Pt/C では、0.2→0.1 V まで 11560 eV 付近のピーク強度が増加した。さらに負電位に分極すると、このピークの強度減少とともに、11562 eV 付近に新たなピークが現れて強度が増加した。0.1 V よりも負電位側で観測されたこの新ピークは OPD（Overpotentially deposited）水素の吸着による Pt の電子状態変化によるものと考えられる [1, 2)]。

他方、$PtCo/C_{HT}$ を負電位に分極すると 11560 eV 付近のピーク強度が単調増加し、ピーク位置のシフトは見られなかった。すなわち、Pt スキン−PtCo 合金の修飾された電子状態により OPD 水素が減少して H_2O_2 発生が抑制される機構 [1)]が強く示唆された。

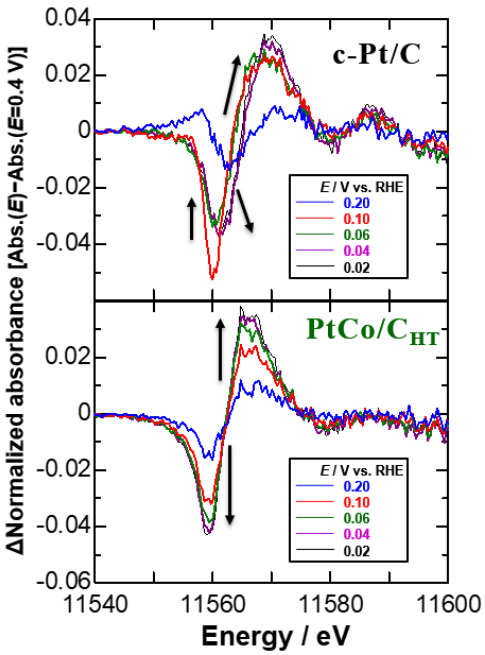


Fig. 1 Differential XANES (Pt L_3) spectra of c-Pt/C and $PtCo/C_{HT}$ in Ar-purged 0.1 M $HClO_4$ [reference spectrum taken at 0.4 V].

謝辞

本研究は NEDO・燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業での「ラジカル低減機能と燃料欠乏耐性を有するアノード触媒の研究開発」と「PEFC 評価解析プラットフォーム」の連携により行われた。関係者各位に感謝する。

参考文献

1. G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama, and H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1091 (2020).
2. K. Kunimatsu, H. Uchida, M. Osawa, and M. Watanabe, *J. Electroanal. Chem.*, **587**, 299 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H14

Effect of Pt-Loading and Carbon Support of Pt/C Anode Catalysts on the Durability of Nafion Electrolyte Membrane

○Mohamed R. Berber, Muhammad Imran, and Hiroyuki Uchida
(Clean Energy Research Center, University of Yamanashi)

1. Introduction

For a widespread commercial applications of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), R&D of a low-cost and a highly durable membrane electrode assembly (MEA) is very essential. One of the most serious issues of the MEA is the chemical degradation of polymer electrolyte membranes (PEMs) such as Nafion due to the attack of hydroxyl radicals (·OH). ·OH radicals are produced through a decomposition of H_2O_2 formed at the Pt/C anode when O_2 crosses over the PEM. Thus, it is important to suppress the H_2O_2 formation rate at the Pt/C anode while maintaining a high electrocatalytic activity for the H_2 oxidation reaction (HOR).

In the present work, we examined the effect of Pt-loading ratio and the carbon support type of various Pt/C anodes on the H_2O_2 formation rate in a half cell [$HClO_4$ electrolyte] and the durability of Nafion-PEM in a single fuel cell.

2. Experimental

The MEAs were prepared by spraying the catalyst layers on the Nafion membrane (NRE211, 25 μm in thickness), followed by a hot-pressing process. Commercial Pt/C catalysts with a Pt-loading of 50 wt% and 30 wt% on carbon supports of carbon black (CB, E-type), acetylene black (AB, F-type), and graphitized CB (GCB, EA-type) were used as the anode. A heat-treated Pt/GCB (TEC10EA50E-HT, TKK) catalyst was used as the cathode. The Pt-loading amount of all the catalyst layers was maintained at 0.5 mg/cm^2. To evaluate the durability of the PEMs, a pressurized open circuit voltage (OCV) test was performed at 90 ºC in a JARI single cell. *I–V* curves and linear sweep voltammograms [LSVs, to evaluate the H_2 leak current density $j(H_2)$] were measured every 200 h. In addition, the H_2O_2 formation rate $j(H_2O_2)$ during the HOR in 0.1 M $HClO_4$ was also measured by a channel flow double electrode (CFDE) technique.[1]

3. Results and Discussion

Table 1 summarizes the lifetime of the Nafion-PEM in the pressurized OCV test under a relatively high humidity. The lifetime increased with the decrease in Pt-loading from 50 wt% to 30 wt% on CB. At the identical Pt-loading ratio of 30 wt%, the use of CB support at the anode provided a longer lifetime compared to the AB support. These results can be rationally explained via the mechanism for the reduction of O_2 to H_2O_2 by the adsorbed hydrogen atoms on the surface of Pt (specifically, the overpotentially deposited hydrogen: H_{OPD}).[1,2] It is considered that the amount of H_{OPD} close to the Pt/PEM interface decreased by lowering the Pt-loading ratio. Additionally, because ca. 60% of Pt nanoparticles (NPs) were found to exist in the interior of the CB-based anode compared to the case of AB-based anode (only 18% Pt NPs were found in the interior),[3] Pt_{30}/CB could have less amount of H_{OPD}, resulting in decreased H_2O_2 formation rate.

Table 1 Lifetime of Nafion-PEM in a single cell with various anode catalysts under pressurized OCV test operated with H_2 (76%RH) and air (86%RH) at 90ºC and 160 kPaG.

Anode	Support/Pt-wt%	PEM Lifetime* / h
Pt_{50}/CB	E/50	216
Pt_{30}/CB	E/30	315
Pt_{30}/AB	F/30	127

*Time at which the OCV decreased to 0.85 V.

A very strong support effect was observed for the Pt_{50}/GCB at low humidity as shown in Fig. 1. The OCV of the cell with Pt_{50}/CB anode steeply dropped after around 200 h with a remarkable increase in $j(H_2)$. In contrast, the OCV of the cell with Pt_{50}/GCB anode showed a prolonged lifetime of ca. 940 h with a very slow increasing rate of $j(H_2)$ up to 700 h. These results were supported by the CFDE measurements, where the value of $j(H_2O_2)$ on the Pt_{50}/GCB at 0.02 V vs. RHE and 80 ºC in 10% air/H_2-saturated 0.1 M $HClO_4$ was almost half that of the Pt_{50}/CB. The lower concentration of the oxygen-containing functional groups on the GCB is assumed to suppress the H_2O_2 formation rate.

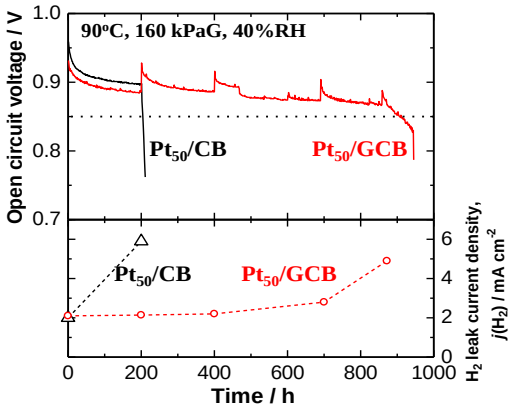


Fig. 1 Time course of OCV and $j(H_2)$ for single cell with Pt_{50}/GCB or Pt_{50}/CB anode operated with H_2 (40%RH)–air (40%RH) at 90ºC.

This work was supported by funds for "R & D of novel anode catalyst project" from NEDO of Japan.

References

1. G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama and H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 1091 (2020).
2. H. Uchida, G. Shi, M. Imran, and D. A. Tryk, *J. Electrochem. Soc*., in press.
3. Y-C. Park, H. Tokiwa, K. Kakinuma, M. Watanabe, and M. Uchida, *J. Power Sources*, **315**, 179 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H15

PEFC の電極内プロトン抵抗測定手法の開発

○水田陽介[1]，永山まゆみ[3]，佐々木一成[1-4]，林灯[1-5]（九州大　工[1]，水素エネルギー国際研究センター[2]，持続的共進化地域創生拠点[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，エネルギー研究教育機構[5]）

Development of a Method of Evaluating Proton Resistance in PEFC Catalyst Layers
Yosuke Mizuta,[1] Mayumi Nagayama,[3] Kazunari Sasaki,[1-4] and Akari Hayashi[1-5]
(Kyushu Univ. Faculty of Engineering,[1] International Research Center for Hydrogen Energy,[2] COI-CESS,[3] NEXT-FC,[4] Q-PIT[5])

１．目的

固体高分子型燃料電池（PEFC）において，電極触媒およびプロトン伝導体であるイオノマーからなる触媒層は性能を大きく左右する．つまり，さらなる PEFC の高性能化に向けては，触媒材料の性能向上に加え，触媒層内のプロトン伝導の向上が重要になる．しかしながら，触媒層内のプロトン伝導が重要な要素の一つであるにもかかわらず，直接触媒層内プロトン伝導を測定する手法がない．そこで，本研究では，触媒層内プロトン抵抗を直接測定する手法を確立し，触媒層内プロトン伝導を定量的に評価することを目的とした．

２．実験

本研究で用いたセットアップの概念図を Fig.1 に示す．市販のセルホルダーを用い，電極としては Pt/C ガス拡散電極+GDL を両極に用いている．測定したいサンプルは電子をブロックするために，ナフィオン膜 2 枚で測定サンプルを挟む手法を用いている．具体的には，46%Pt/KB(TEC10E50E)を Nafion®212 膜上にスプレー印刷することで，片面に 1 cm^2 のガス拡散電極を有するナフィオン膜 2 枚を作製し，そのうち 1 枚のみ裏面に測定するサンプルをスプレー印刷し，ガス拡散電極面を外側にして，その間に電極サンプルを挟んだ．サンプルの抵抗測定は，電子の移動を排除する目的で，直流印加である電流遮断（カレントインタラプタ）法を用いて行った．また，直流反応のためには，過電圧の小さい反応を選択することが重要であることから，本研究では水素の酸化還元反応を用い，片方に水素，もう一方に窒素を流して実験を行った．

３．結果および考察

最初に，実験の諸条件を決定するために，サンプルとして Nafion®212 電解質膜を用い，プロトン抵抗の測定を試みた．カソード側で発生した H_2 がカソード側で流れる N_2 とともに素早くセル外へ排出されることによって水素濃度の濃淡が生じ，濃淡電池のような起電力が生じてしまうことや，燃料電池と異なり，水ができる反応ではないので，反応が進むにつれて Nafion®膜のドライアップが生じ，抵抗が上がってしまうことが明らかになった．そこで，通常 PEFC で使用する撥水処理済みの GDL から未撥水処理の GDL へ変更すること，アノードの H_2 のガス流量を絞り，カソード側の N_2 を測定直前に停止することなどによって課題解決を行った．

また，上記で最適化した測定法を用いて，サンプルとして Pt を含む触媒層と，Pt を含まないカーボン担体層を測定したところ，Pt を含む触媒層のほうが，測定値が小さくなることが分かった．これは，Pt が含まれているため，触媒層内で水素が酸化される反応が起こることで電子の移動も起こり，プロトンの移動のみを分離できないと考察した．

そこで，Pt を含まないカーボン担体層を評価することで，触媒層内のプロトン伝導を予測評価することとした．触媒層内のナフィオンイオノマー量を変えることで，プロトン抵抗がどう変化するかを測定したので報告する．

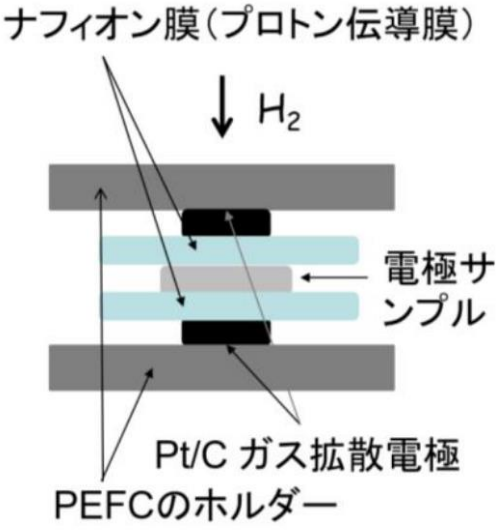


Fig.1 A schematic diagram showing a setup of proton resistance measurements.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H16

電気化学-光電子分光法を用いた PEFC 用電極触媒およびバインダーの電子状態解析

○脇坂　暢[1]，福島晴貴[1]（富山県大[1]）

Electronic States of Electrocatalysts with a Binder for PEFCs Studied by Photoelectron Spectroscopy Combined with an Electrochemical Cell

Mitsuru Wakisaka[1] and Haruki Fukushima[1] (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上げ真空に持ち込み，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．本研究では，実用的な高比表面積カーボン担持 Pt ナノ粒子触媒を EC-XPS 法により解析し，Nafion バインダーで覆われた状態での Pt ナノ粒子の電子状態解析を行った．Pt の表面酸化に伴う電子状態変化だけでなく，Nafion バインダーの電子状態変化についても検討を行った．

２．実験

実験は全て EC-XPS 装置内で行った．試験極には，GC ディスク基板に分散担持し，Nafion バインダーで固定させた TEC10E50E を用いた．対照実験のため，Nafion バインダーを塗布しただけの GC ディスクまたは Pt ディスク電極も用いた．参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた．電気化学測定と XPS 測定を両立させるため，触媒担持量，Nafion バインダー使用量ならびに電解質(H_2SO_4)溶液濃度を最適化させた．試験極を電解質溶液に浸漬した後，-0.08～1.30V の電位サイクルにより Pt 表面の清浄化を行った．試験極の引き上げは，所定の電極電位で freeze-evacuation 法[2]により行った．基板由来の光電子を抑えるため、光電子取り出し角は 75°とした[4]．

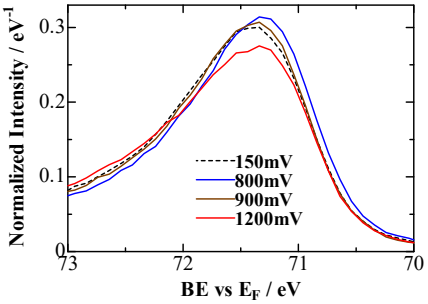


Fig. 1. XP spectra of $Pt4f_{7/2}$ for TEC10E50E with Nafion.

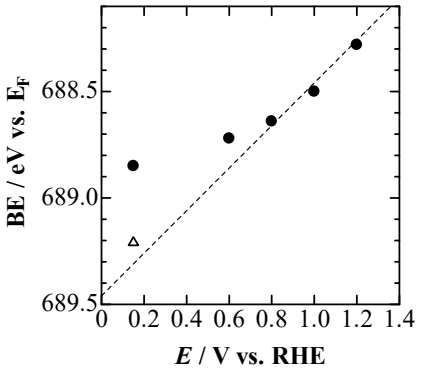


Fig. 2. Binding Energies of F1s for Nafion.

３．結果および考察

Fig. 1 に各電位における $Pt4f_{7/2}$ の XP スペクトルを示す．800 mV 以上の電位では，$Pt4f_{7/2}$ のピークが高束縛エネルギー側にシフトする様子が観察された．これは Pt の表面酸化に起因し，Pt モデル電極においても報告されている[4]．しかし，水素吸着領域である 150 mV のスペクトル（破線）は，表面酸化が進行している 900 mV のスペクトル(茶)と似ていた．このような Pt の電子状態はモデル電極では報告されておらず，Nafion バインダーが何らかの影響を与えいていると示唆される．Nafion バインダーの電子状態を調べるため，F1s スペクトルの解析を行った．F1s の束縛エネルギーは，電位によって大きく変化することが明らかとなった．**Fig. 2** は F1s ピーク値を電極電位に対してプロットしたものである．図中●は TEC10E50E 電極のものであり，電極電位が上昇するに従い低束縛エネルギーにシフトすることが明らかとなった．この負のエネルギーシフトは電極表面と Nafion の電位差によって生じる(破線参照)．しかし，150 mV では GC 上の Nafion(△)より電位差がなく，Pt 表面と Nafion が強く相互作用していることが示唆される．当日は得られたデータから Nafion の吸着構造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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H17

Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO_2 電解還元に湿度が与える影響

○松田翔風 [1]，山中翔太 [1]，梅田実 [1]（長岡技術科学大学 [1]）

Influence of humidity on CO_2 electroreduction using membrane electrode assembly with Pt/C catalyst
Shofu Matsuda,[1] Shota Yamanaka,[1] and Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. Technol.[1])

1．目的

CO_2 を有用な化合物へ変換する手段である電気化学的還元法について、水溶液系での Pt 電極を用いた CO_2 電解では一般的に H_2 発生しか起こらないとされてきた。一方で、当研究室では H_2-CO_2 燃料電池として Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体（MEA）を組み込んだ固体高分子形セルを使用し、供給する CO_2 濃度を 4-7 vol.%に制御することで、理論電極電位近傍での CO_2 還元による CH_4 生成を達成している [1]。結果の異なるこの両系の実験条件の大きな違いとしては H_2O 量が挙げられる。そこで本検討では、両系の結果が異なる理由の解明を目的に、MEA を用いた系で湿度を変更し、H_2O 量が CO_2 還元反応に与える影響を調査した。

2．実験

作用極と対極に 46.2 wt% Pt/C、電解質膜として Nafion117 膜を用い MEA を作製後、可逆水素電極（RHE）とともに固体高分子形セルに組み込むことで単セルとした。見かけの電極面積は 9 cm^2 である。セル温度を 50℃に設定し、対極に高加湿 H_2、作用極に相対湿度（RH）を変更した Ar/CO_2 混合ガス（CO_2 濃度: 5 vol.%）を流量 50 cm^3/min でそれぞれ供給した。0.30-0.06 V vs. RHE の範囲で作用極の電位を 1 分ごとに卑側に 13 段階ステップさせた。その際、同時に質量分析（MS）測定による生成物の評価を行った。また、0.10-0.35 V vs. RHE で電位保持後の貴方向 Linear sweep voltammetry（LSV）も実施した。

3．結果および考察

Fig. 1 に各電位保持下の *m*/*z* 2 (for H_2) の MS シグナルを示す。相対湿度が異なると H_2 発生オンセット電位ならびにその発生量が異なることが観察され、低湿度ほど H_2 発生が有利であることがわかる。これは H_2O 量が減少することで H_2 発生の前駆体である吸着 H（H_{ads}）の見かけ活量の増加に起因すると考えられる。Fig. 2 上段に各電位にて 1 分保持後の LSV 結果を示す。貴方向掃引時の 0.4-0.7 V vs. RHE にて吸着 CO（CO_{ads}）の酸化ピークが確認された。ここで、CO_{ads} 酸化反応由来のピークを、Pt に対して 1 つの結合を持つ Linear CO（CO_L）と 2 つの結合をもつ Bridge CO（CO_B）の 2 つの吸着形態 [2]に、Origin 8.5 ソフトウェアを用いて分離した。全体の CO_{ads} に対する CO_L 量を CO_L 比として表し、その電位依存性を湿度ごとにプロットしたものを Fig. 2 下段に示す。低湿度ほど CO_L 生成に有利であることが観察される。CH_4 生成は CO_L と H_{ads} の Langmuir-Hinshelwood 機構で起こるため [1]、以上の結果より、H_2O 量が減少するほど CH_4 生成が起こりやすくなるとわかる。

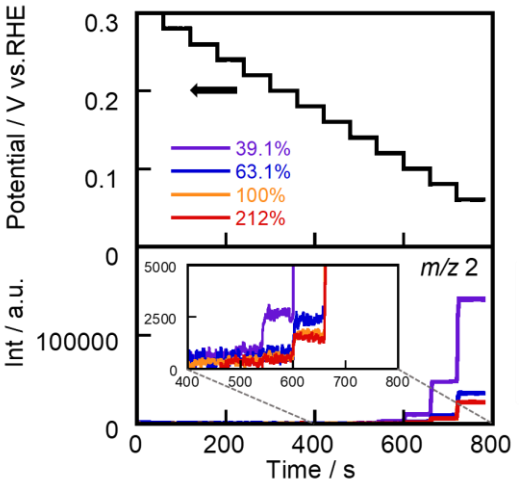


Fig. 1. Potential program applied to the working electrode and MS signal of *m*/*z* 2 at Pt/C at 5 vol.% CO_2 at 50°C under various relative humidities (RHs).

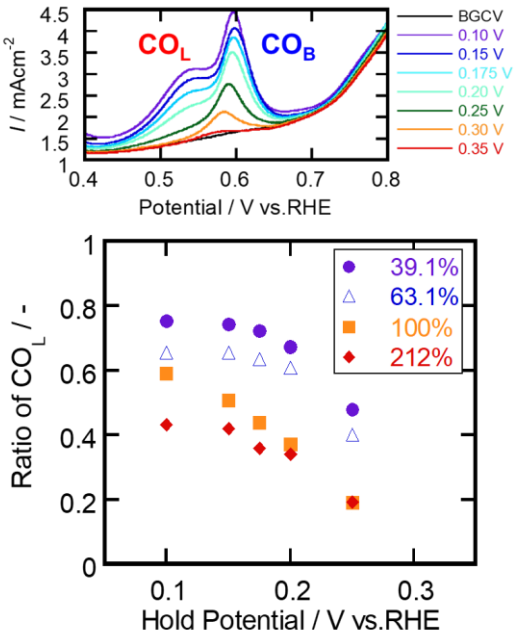


Fig. 2. LSV after each potential holding for 1 min at the RH of 100% (upper), and the potential dependence of the ratio of CO_L to all CO_{ads} at each RH (lower).

(1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1119 (2020).
(2) B. Beden et al., *J. Electroanal. Chem.*, **139**, 203 (1982).

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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション13(一般講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

2022年3月17日(木) 14:45 ～ 15:15 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[3H18(一般講演)] 高表面積炭素材料に担持した合金 Pt-Niナノワイヤー触媒の酸素還元反応活性

Garavdorj Batnyagt[1]、吉田 拓未[1]、才川 雅登[1]、Md.Mijanur Rahman[1]、宇井 幸一[1]、○竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）

14:45 ～ 15:00

[3H19(一般講演)] Ptナノワイヤの酸素還元反応下におけるオペランド X線吸収分光計測

○内山 智貴[1]、曹 偉傑[1]、山本 健太郎[1]、松永 利之[1]、寺西 利治[1]、佐藤 良太[1]、今井 英人[2]、櫻井 吉晴[3]、辻 庸一郎[4]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 日産アーク、3. JASRI、4. FC-Cubic）

15:00 ～ 15:15

©公益社団法人 電気化学会

3H18

高表面積炭素材料に担持した合金 Pt-Ni ナノワイヤー触媒の酸素還元反応活性

○Garavdorj Batnyagt，吉田拓未，才川雅登，Md. Mijanur Rahman，宇井幸一，竹口竜弥
（岩手大）

Oxygen reduction reaction activity of Pt-Ni alloy nanowire catalyst supported on high surface area carbon

Batnyagt Garavdorj, Takumi Yoshida, Masato Saikawa, Md. Mijanur Rahman, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi
(Iwate Univ.)

1. Introduction

An alloying strategy is an efficient approach to design high-performance Pt-based catalysts for the cathodic oxygen reduction reaction (ORR) of polymer electrolyte fuel cells (PEFC). Pt-Ni alloy with unusual catalytic activity has been studied because Ni has favorable regulation on interatomic distances and electronic structure of Pt. The improvement of Pt-Ni alloy nanoparticles (NPs) has mainly focused on their size and composition [1] but testing them in membrane electrode assemblies (MEA) showed poor performance. In comparison, one-dimensional (1D) nanowires (NWs) having larger contact areas interacting with carbon support exhibit better stability. Furthermore, NWs with ultra-fine diameters also possess unique structural advantages, including highly ordered crystal, low aggregation, rapid mass transfer, and efficient electron conduction [2]. In this study, Pt-Ni NWs supported on different carbon supports were produced to understand the catalyst behavior in PEFC as a cathode catalyst.

2. Experimental

Pt-Ni NWs catalysts were synthesized by using a soft-template method. The molar ratios of Pt/Ni were controlled at 3:1. The Pt-Ni NWs were then loaded on carbon support (Vulcan XC-72 and Ketjen Black ECP300J) with a Pt loading amount of 35% (determined by TG/DTA). Then Pt-Ni NWs with different carbon supports were annealed at 350 °C under H_2/Ar for 2 h. The morphology and composition of the prepared Pt-Ni NWs catalysts were characterized by TEM, SEM-EDX, TG/DTA, and XRD methods. CV and LSV were employed to evaluate the ORR performance. MEA was fabricated using prepared catalysts as the cathode (0.1mg-$_{Pt}$ cm^{-2}), and commercial Pt/C as an anode (0.5 mg-$_{Pt}$ cm^{-2}) was evaluated under the PEFC operating conditions.

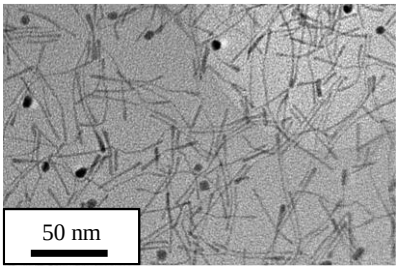


Fig. 1 TEM image of the prepared Pt-Ni NWs.

3. Results and discussion

TEM images indicated the production of the ultrathin and uniform structure of Pt-Ni NWs shown in Fig. 1. Pt-Ni NWs were still observed on carbon supports after annealing at 350 °C for 2 h. XRD patterns show an fcc-structure, with diffraction peak positions slightly shifted to the higher value due to their ultrathin structures. The atomic ratios of Pt/Ni = 74:25 were obtained from SEM-EDS analysis. Depending on carbon supports, differently shaped CV curves of Pt-Ni NWs /C (Vulcan) and Pt-Ni NWs /C (ECP300J) were observed in Fig. 2. Furthermore, the ECSA of Pt-Ni NWs /C (ECP300J) was improved, but lower ORR activity was observed from RDE results compared with the commercial catalysts. The best ORR performance on Pt-Ni NWs /C (Vulcan) catalyst was observed. The enhanced mass activity (MA) in 0.1 M $HClO_4$ was 5.1 and 2.9 times higher than the commercial Pt/C and PtCo/C catalysts. This result suggests that the 1D structure of the prepared Pt-Ni NWs catalysts is favorable for improving ORR activity and PEFC performance.

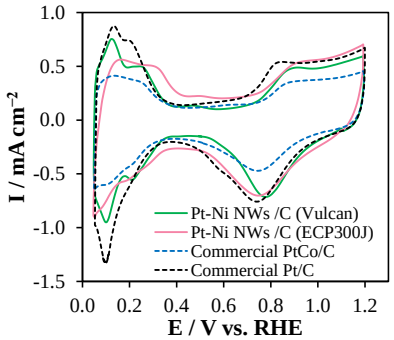


Fig. 2 CV curves of the prepared catalysts and commercial catalysts at 50 mV s^{-1}.

Acknowledgment

This work was partly supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

(1) V. R. Stamenkovic, *et al., Science,* **315**, 493 (2007).
(2) L. Li, *et al., J. Colloid. Interface. Sci.* **607**, 8152 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3H19

Pt ナノワイヤの酸素還元反応下におけるオペランド X 線吸収分光計測

○内山　智貴[1]，曹　偉傑[1]，山本　健太郎[1]，松永　利之[1]，寺西　利治[1]，佐藤　良太[1]，今井　英人[2]，櫻井　吉晴[3]，辻　庸一郎[4]，内本　喜晴[1]（京大[1]，日産アーク[2]，JASRI[3]，FC-Cubic[4]）

operando X-ray Absorption Spectroscopic Study of Pt nanowire catalysts under Oxygen Reduction Reaction

Tomoki Uchiyama[1], Weijie Cao[1], Kentaro Yamamoto[1], Toshiyuki Matsunaga[1], Toshiharu Teranishi[1], Ryota Sato[1], Hideto Imai[2], Yoshiharu Sakurai[3], Yoichiro Tsuji[4], Yoshiharu Uchimoto[1](KyotoU[1], Nissan ARC[2], JASRI[3], FC-Cubic[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，水素を燃料とする環境負荷の低い電気化学デバイスとして注目を浴びている。PEFC のカソード触媒として Pt 系触媒が用いられているが、酸素還元反応（ORR）をさらに促進するため、活性の更なる向上が必要である。1 次元の異方性を有する Pt ナノワイヤは、111 面などの ORR に対して活性が高い面が露出する傾向にあるため、ORR 触媒として活性が高いことが知られている[1]。このような 1 次元異方性を有する Pt ナノワイヤ上に形成する Pt 酸化物は、従来のナノ粒子触媒とは構造や電子状態の観点で異なっていると予想されるが、これまで明らかになっていない。本研究では ORR 中の Pt ナノワイヤー触媒の酸化状態をオペランドで分析し、電子構造ならびに局所構造の解析を行った。

２．実験

Pt ナノワイヤ触媒の合成[1]：オレイルアミン（5 mL）を溶媒とし $Pt(acac)_2$、$Ni(acac)_2$、$W(CO)_6$、CTAC(Hexadecyltrimethylammonium Chloride)を加えて 1 時間超音波分散することで、全ての粉末をオレイルアミンに溶解させ、160℃で 2 時間、オイルバス中で反応させた。生成粒子を遠心分離により回収し、これをシクロヘキサン：エタノール＝１：９の混合溶媒を用いて洗浄と遠心分離を３回繰り返した。その後、Vulcan XC-72 にナノワイヤを担持した。ORR 活性評価と XAS 測定：電気化学測定には回転ディスク電極（RDE）法を用いた．測定には三極式セルを用いた。Pt ナノワイヤを含む触媒インクを調製し，RDE 用グラッシーカーボン電極に塗布し電極作製を行った。作用極に作製した触媒塗布電極，対極に白金メッシュ，参照極に可逆水素電極（RHE）を用いた．電解液は 0.1 M $HClO_4$ とした。セル温度 25ºC に制御して測定を行った。XAS 測定は、自作の計測セルを用い、RDE と同じ電気化学測定条件で行った。

３．結果および考察

調製した Pt ナノワイヤーの形態および構造を電子顕微鏡で観察した。図 1 に示すように、ナノワイヤはカーボン上に均一に分布しており、顕著な凝集は見られなかった。また、ナノワイヤの平均直径は 2.0 nm であった。Pt ナノワイヤー触媒の局所構造を解析するために、EXAFS から Pt-Pt 結合長を見積もった。図 2 は，0.5-1.1 V vs. RHE の範囲における Pt ナノワイヤおよび Pt ナノ粒子（TEC10V30E, TKK）触媒の Pt-Pt 結合長のフィッティング結果である。電位の上昇に伴い，両触媒の Pt-Pt 結合長は徐々に長くなったが、Pt ナノワイヤ触媒は短い Pt-Pt 結合を維持しており、このようなナノワイヤー特徴的な構造が、ナノ粒子に比べて高い ORR 活性を示す理由であると考えられる。

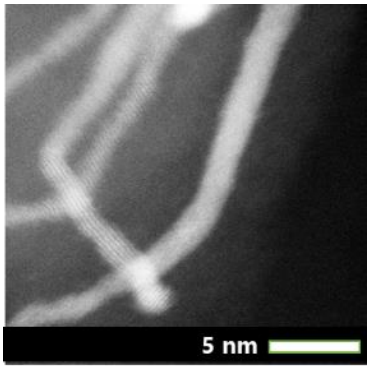


図 1 TEM images of the Pt-Nanowire/C

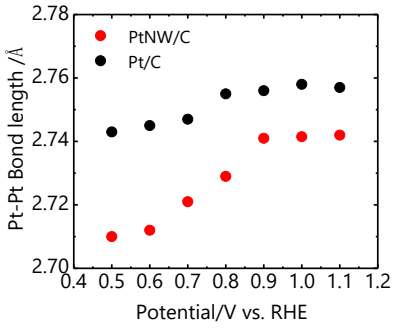


図 2 EXAFS fitting results of Pt Nanowire and Pt/C

参考文献

1) Jiang, K.; Zhao, D.; Guo, S.; Zhang, X.; Zhu, X.; Guo, J.; Lu, G.; Huang, X. *Science. Advance.* **2017**, *3*, e1601705.

謝辞

本研究は NEDO（燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業）の援助を得て実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開ー材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

セッション14(特別講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

2022年3月17日(木) 15:15 〜 16:00 S9-1/S9-2 (オンライン)

主催：燃料電池研究会

[3H20(特別講演)] トヨタ自動車における燃料電池開発について

○佐野 誠治[1] （1. トヨタ自動車）

15:15 〜　16:00

©公益社団法人 電気化学会

3H20

トヨタ自動車における燃料電池開発について

〇佐野誠治（トヨタ自動車）

Development of Fuel Cell in Toyota

Seiji Sano (Toyota Motor Corporation)

１．目的

トヨタ自動車は、2014 年に第１世代トヨタフューエルセルシステム（TFCS）を搭載した初代 MIRAI を市販した。６年間で累計 11,000 台を販売することができたが、水素社会を実現していくためには、更なる普及と乗用車以外のアプリケーションへの展開が必要であった。そこで第 1 世代 TFCS を全面的に刷新し、①FC システムの性能向上、②コスト低減、③生産性向上、④他アプリケーションへの展開性を高めた「本格量産型の第２世代 TFCS」を開発し、新型 MIRAI に搭載して 2020 年 12 月に発売した。ここでは上記①～④の技術を紹介する。

２．本格量産型の第２世代 TFCS

① FC システム性能向上による FCV 商品性向上として、水素搭載量の増量と FC システム効率・燃費向上により航続距離を約 850km まで向上した。流路・電極の改良により、出力を 114 から 128kW に向上させつつ積層枚数を 330 セルに削減し、世界トップレベルの出力密度（5.4kW/L）を実現した。またエアコンプレッサは、新たにターボ式を開発し小型軽量化を実現した。これらの結果、FC システムのフード下搭載が実現でき、乗員を４名から５名に増やすことができた。

② FC スタックのコスト低減として、触媒を担持するカーボンを新規開発の多孔質カーボンとする事で、触媒活性が 50%向上するとともに酸素透過性３倍とプロトン伝導性 1.2 倍の新規プロトン電導性ポリマ(アイオノマ）を採用する事で、出力当たりの触媒量を 58%低減した。またセル厚さを薄く、セル流路構造変更により部品点数削減、マニホールドを２辺配置にして発電面積利用率向上、掃引できる最大電流向上により積層するセル数削減 等によりセルコストを削減した。

③ 生産性向上として、FC スタックでは従来の EPDM ゴムの加硫接着から熱可塑接着と UV 硬化接着を採用する事で高速生産を実現した。また水素タンクも、設備動作の高速化や品質測定の自動化により生産性を向上できた。

④ 他アプリケーションへの展開性については、MIRAI だけでなく、バス「SORA」、フォークリフト、Class8 トラックなどの商用車や船舶、電車などのモビリティおよび定置型発電機などの様々な分野へ既に展開を始めている。さらに簡素に TFCS を活用したいお客様に、モジュールを開発した。このように第２世代 TFCS は、水素をより幅広く活用することができ、2050 年カーボンニュートラルの実現に向けた重要な技術である。

３．まとめ

- 性能向上、コスト低減、生産性向上を推し進めた新型 MIRAI を開発。水素社会構築の一助となる事に期待したい。
- 更なる普及を目指し、様々なアプリケーション展開を進める。商用、モジュール化等を進め仲間づくりを加速したい。
- 次世代技術開発には、オールジャパン体制の産官学連携が不可欠。特に高密度水素貯蔵と冷却（高効率化/高温作動）のブレークスルー技術が求められる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション1(学生講演)

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

2022年3月15日(火) 13:00 〜 13:45 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1I01(学生講演)] Infinite layer構造を有する全固体フッ化物電池 $SrFeO_2$正極のフッ化物イオン挿入脱離反応機構の解明

○王 彦昌[1]、山本 健太郎[1]、宮脇 淳[2]、松永 利之[1]、木内 久雄[3]、中西 康次[4]、壬生 攻[5]、内山 智貴[1]、渡邊 稔樹[1]、高見 剛[1]、三木 秀教[6]、射場 英紀[6]、前田 和彦[7]、原田 慈久[3]、陰山 洋[8]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 量子科学技術研究開発機構、3. 東京大学　物性研究所、4. 兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所、5. 名古屋工業大学大学院　工学研究科、6. トヨタ自動車、7. 東京工業大学　理学院、8. 京都大学大学院　工学研究科）

13:00 〜　13:15

[1I02(学生講演)] 電気化学リアクターを用いたペロブスカイト酸化物へのフッ素ドープ

○勝又 琢也[1]、山本 孟[1]、麻生 亮太郎[2]、木村 勇太[1]、雨澤 浩史[1]、中村 崇司[1,3] （1. 東北大学、2. 九州大学、3. JSTさきがけ）

13:15 〜　13:30

[1I03(学生講演)] Design strategies of cathode materials by employing linear coordination surrounding Cu center for all-solid-state fluoride-ion battery

○張 大同[1]、山本 健太郎[1]、内山 智貴[1]、高 勝寒[2]、渡邊 稔樹[1]、松永 利之[1]、中西 康次[3]、木内 久雄[4]、三木 秀教[5]、井手 一人[5]、射場 英紀[5]、原田 慈久[4]、前田 和彦[6]、陰山 洋[2]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学大学院　人間・環境学研究科、2. 京都大学大学院　工学研究科、3. 兵庫県立大学　高度産業科学技術研究所、4. 東京大学　物性研究所、5. トヨタ自動車、6. 東京工業大学　理学院）

13:30 〜　13:45

©公益社団法人 電気化学会

I1A01

Infinite layer 構造を有する $SrFeO_2$ 正極のフッ化物イオン挿入脱離反応機構の解明

○王彦昌[1]，山本健太郎[1]，宮脇淳[2]，松永利之[1]，木内久雄[3]，中西康次[4]，壬生攻[5]，内山智貴[1]，渡邊稔樹[1]，高見剛[1]，三木秀教[6]，射場英紀[6]，前田和彦[7]，原田慈久[3]，陰山洋[8]，内本喜晴[1]（京大院人・環[1]，QST[2]，東大[3] 兵庫県大[4]，名古屋工業大[5]，トヨタ自動車[6]，東工大[7]，京大院工[8]）

Mechanism analysis of fluoride ion (de)insertion behavior for cathode material $SrFeO_2$ with infinite layer structure
Yanchang Wang[1], Kentaro Yamamoto[1], Jun Miyawaki[2], Toshiyuki Matsunaga[1], Hisao Kiuchi[3], Koji Nakanishi[4], Ko Mibu[5], Tomoki Uchiyama[1], Toshiki Watanabe[1], Tsuyoshi Takami[1], Hidenori Miki[6], Hideki Iba[6], Kazuhiko Maeda[7], Yoshihisa Harada[3], Hiroshi Kageyama[8], Yoshiharu Uchimoto[1]
(Grad. Sch. Human Environ. Studies, Kyoto University[1], QST[2], University of Tokyo[3] University of Hyogo[4], Nagoya Institute of Technology[5], TOYOTA[6], Tokyo Institute of Technology[7], Grad. Sch. Eng., Kyoto University[8])

１．目的

近年、電気自動車用電源として、蓄電池の高エネルギー密度化が求められており、革新電池の開発が期待されている。中でもフッ化物イオンをキャリアとして用いるフッ化物イオン二次電池は、高エネルギー密度を実現可能な電池として注目されており、その実証に向けた取り組みが数多くなされている。Infinite layer 構造を有する酸化物 $SrFeO_2$ は規則的なアニオン空孔を有しており、理論的には高容量を見込めることから、フッ化物イオン電池の正極材料としての適用可能性が期待される[1]。本研究では、$SrFeO_2$ の全固体フッ化物イオン二次電池正極材料としての電気化学特性の評価を行うとともに、フッ化物イオン挿入・脱離反応機構の解明を行なった。

２．実験

正極に $SrFeO_2$ 合剤、電解質には $La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$、負極には PbF_2 合剤を用いて圧粉型全固体セルを作製し、140 °C で充放電試験を実施した。遷移金属と酸素の価数変化は、充放電後のセルを解体し、XAFS および RIXS を用いて解析した。フッ化物イオンの挿入脱離と伴う構造変化は充放電後のセルを解体し、多軸 XRD (SPring-8, BL19B2)装置を用いて解析した。

３．結果および考察

$SrFeO_2$ の充放電評価を実施したところ、可逆なフッ化物イオンの挿入脱離が可能であることを確認した（Fig. 1）。単位胞あたりフッ化物イオン 2.3 個分の容量（350 mAh/g）が得られ、30 サイクルまで安定して繰り返しフッ化/脱フッ化反応が進行していることが示唆された。フルセルの測定結果により、充電平均電圧は商用 LIBs 程度の 3.5V（vs. La/LaF_3）であることが分かった。

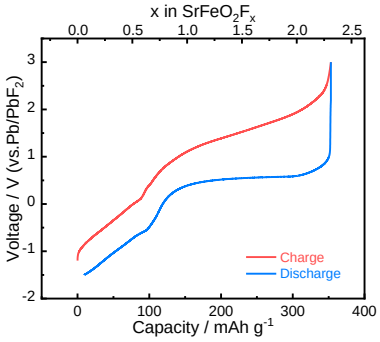


Fig. 1. Charge/discharge profile of $SrFeO_2$

放射光 XRD 測定のより $SrFeO_2$ は充放電時の体積膨張が非常に小さいことを見出した。XAFS 解析により、充放電の初期段階(F^-を 1 個分)に Fe^{2+}から Fe^{3+}までの酸化還元と高電位段階(F^- 1 個挿入後)の酸素レドックスが確認できた。さらに RIXS 分析により構造内に分子状の酸素が形成とアニオンサイトの形成が起こることで、過剰なフッ化物イオンが挿入可能であることを見出した。

(1) Tsujimoto, Y. et al. and Paulus, W., Infinite-layer iron oxide with a square-planar coordination. *Nature* 2007, 450 (7172), 1062-5.

謝辞

本研究は、本研究は JSPS 科研費 JP16H6441, 21H02048 の助成を受けて実施されました。関係者各位に深く感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I02

電気化学リアクターを用いたペロブスカイト酸化物へのフッ素ドープ

○勝又琢也[1]，山本孟[1]，麻生亮太郎[2]，木村勇太[1]，雨澤浩史[1]，中村崇司[1,3]
（東北大学[1]，九州大学[2]，JST さきがけ[3]）

Fluorination of Perovskite Oxides by Using Electrochemical Reactor

Takuya Katsumata,[1] Hajime Yamamoto,[1] Ryotaro Aso,[2] Yuta Kimura,[1] Koji Amezawa[1] and Takashi Nakamura[1,3]
(Tohoku Univ.,[1] Kyushu Univ.,[2] PRESTO, JST[3])

1．目的

複合アニオン化合物では、単一アニオン化合物では成し得ない機能性の発現が期待されていることから、幅広い材料探索が進められている[1]。当グループでは、自在なアニオン複合化の実現を目指し、電気化学リアクターを用いたアニオン複合化技術の開発に取り組んでいる。

Figure 1 に、本研究で開発する電気化学リアクターの模式図を示す。リアクターは被ドープ試料、アニオン伝導性固体電解質、アニオンの供給源となる可逆電極から構成される。例えば本リアクターを用いたフッ素ドープの場合、過電圧 η を印加したときに達成されるターゲット試料のフッ素活量a_Fは、初期状態のフッ素活量$a_{F,0}$を用いて(1)式で表すことができる。

$$a_F = a_{F,0} \exp(\eta F/RT) \quad (1)$$

ここで、F、R、T はそれぞれファラデー定数、気体定数、温度である。つまり、過電圧を印加することによりターゲット試料のフッ素活量（濃度）を能動的に制御でき、場合によっては、既存技術では実現困難な反応条件を実現することも可能である。

本研究では、フッ化物イオン伝導体を用いたリアクターを構成し、ペロブスカイト酸化物 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC55)へのフッ素ドープを検討した。

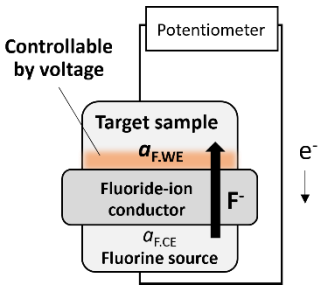


Figure 1. Schematic picture of the fluoride doping reactor composed of a fluoride-ion conductor.

2．実験

被ドープ試料の LSC55 はペッチーニ法で合成した。LSC55、BaF_2(固体電解質)、PbF_2-Pb コンポジット(フッ素供給源)を重ねてプレスし、電気化学リアクターを作製した。250℃、Ar 雰囲気において、LSC55 に対して 20 mol%に相当するフッ素を、一定電流(0.3 mA/g)にて導入した。フッ素ドープ処理後、XRD および XPS により、得られた試料の結晶構造とフッ素量を評価した。

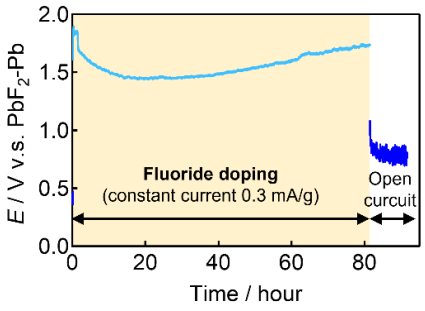


Figure 2. Observed voltage of the reactor during the constant rate fluoride doping of LSC55.

3．結果および考察

Figure 2 にフッ素ドープ中のリアクターの電圧変化を示す。フッ素ドープ直後の開回路電圧は約 1.1 V で、これが対極側の過電圧を含まないと仮定すると、対応するフッ素活量は約 $a_F = 3.3\times10^{-19}$ となる。Figure 3 に、フッ素ドープした試料と pristine 試料の F1s XPS スペクトルを示す。フッ素ドープ試料からは明確な F1s ピークが観測され、フッ素を LSC55 に電気化学的にドープできたことが分かる。Figure 4 に両試料の XRD パターンを示す。両試料ともにペロブスカイト構造由来のピークのみが観測され、フッ素ドープ後にも不純物相は確認されなかった。一方、フッ素ドープ後のサンプルではメインピークの分裂が確認された。これは、フッ素ドープにより rhombohedral (空間群 *R*-3*c*) から monoclinic (空間群 *C*2/*c*)への対称性の低下によるものと考えられる。

発表では上記に加え、フッ素ドープ条件の違いによるターゲット粒子におけるフッ素の分布や微細構造の変調についても報告する。

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

謝辞 本研究は JST、さきがけ、JPMJPR20T6 の支援を受けて実施したものである。

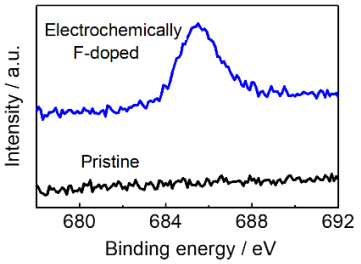


Figure 3. F1s XPS spectrums of the electrochemically fluoride doped and pristine LSC55.

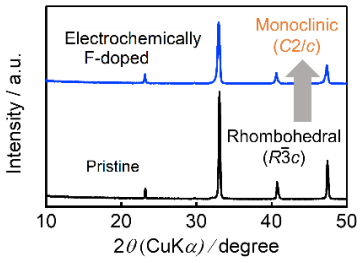


Figure 4. XRD patterns of the electrochemically fluoride doped and pristine LSC55.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I03

Design strategies of cathode materials by employing linear coordination surrounding Cu center for all-solid-state fluoride-ion battery

○張 大同[1]，山本 健太郎[1]，内山 智貴[1]，高 勝寒[2]，渡邊 稔樹[1]，松永 利之[1]，中西 康次[3]，木内 久雄[4]，三木 秀教[5]，井手 一人[5]，射場 英紀[5]，原田 慈久[4]，前田 和彦[6]，陰山 洋[2]，内本 喜晴[1]
（京大院人・環[1]，京大院工[2]，兵庫県立大[3]，東大[4]，トヨタ自動車[5]，東工大[6]）

Datong Zhang,[1] Kentaro Yamamoto,[1] Tomoki Uchiyama,[1] Shenghan Gao,[2] Toshiki Watanabe,[1] Toshiyuki Matsunaga,[1] Koji Nakanishi,[3] Hisao Kiuchi,[4] Hidenori Miki,[5] Kazuto Ide,[5] Hideki Iba,[5] Yoshihisa Harada,[4] Kazuhiko Maeda,[6] Hiroshi Kageyama,[2] Yoshiharu Uchimoto[1]
(Gra. Sch. Hum. Environ. Stud., KyotoU,[1] Gra. Sch. Eng., KyotoU,[2] UHyogo,[3] UTokyo,[4] TOYOTA,[5] Tokyo Tech.[6])

1．Introduction

Recently, significant achievements have been made on the field of all-solid-state fluoride-ion batteries as highly promising candidates for next-generation secondary batteries. In this research, we systemically studied Cu-based high-energy cathode materials with 2-fold linear coordination for all-solid-state fluoride-ion batteries. The flexible charge compensations involving both cationic and anionic redox, as well as structure evolutions, were investigated by combining electrochemical behaviors and synchrotron-radiation spectroscopies. Particularly, the low-coordination nature of many Cu-containing materials, Cu_2O and Cu_3N, would lead to mixed-anion local structure after fluorination. [1,2]

2．Experimental

Cu_2O nano-powder were purchased and used as received. Cu_3N material were synthesized by mixing Cu_2O nano-powders with urea and heating the mixture by a sealed Teflon reactor at 190 °C for 6 h.[3] The electrochemical properties were evaluated by a bulk-type cell. The galvanostatic charging-discharging properties were evaluated by within proper cut-off voltage ranges at 140 °C. Ex situ XAS and RIXS data were acquired at BL14B2, BL27SU and BL07LSU beamlines at SPring-8 (Hyogo, Japan), respectively.[2]

3．Results

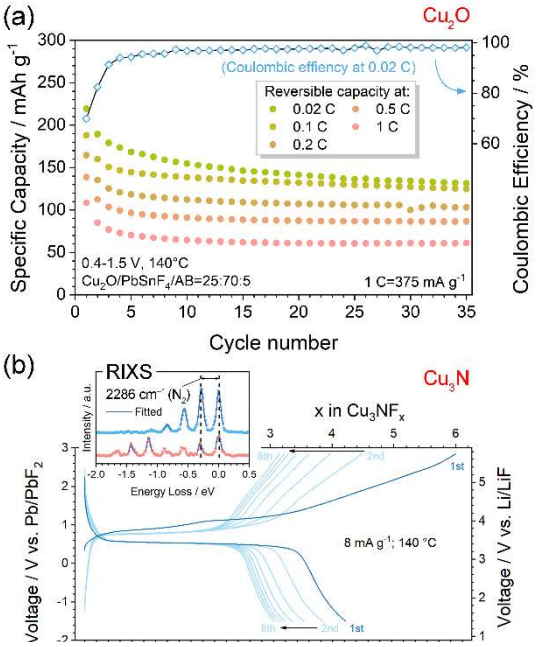


Figure 1. (a) Cyclabilities of Cu_2O cathode at various current densities. (b) Charge-discharge curves of Cu_3N cathode for a maximum initial intercalation of 6 F^-; RIXS results were exhibited as inset.

Both Cu_2O and Cu_3N material exhibited reversible charge/discharge behavior within the given cut-off voltage range, delivering high energies owing to their respective multielectron reactions. Fast fluorinations are achieved, which exceeds most previous results on all-solid-state FIBs even those of some early-stage all-solid-state LIBs. From XAS results, the charge-compensation mechanism was investigated, including the participation of N redox in Cu_3N material; the generation of molecular N_2 upon charging were confirmed by RIXS.

The structural evolutions were studied by EXAFS results. The increased coordination numbers of Cu center upon fluorination indicated a mixed-anion Cu-O/F or Cu-N/F local structure, which were for the first time reported; such topotactic fluorination have not yet been realized by chemical fluorination methods. Moreover, the large-scale intercalation of F anions was beyond the conventional model of heteroatom intercalation; more decisive evidence was required to determine the specific mechanism of structural changes.

(1) D. Zhang, K. Yamamoto, and Y. Uchimoto, et al., *J. Mater. Chem. A* **9**, 406 (2021).
(2) D. Zhang, K. Yamamoto, and Y. Uchimoto, et al., *Adv. Energy Mater.* **11**, 2102285 (2021).
(3) M. Reichert, M. White, and J. Vela, et al., *Inorg. Chem.* **54**, 6356 (2015).

Acknowledgements

Research fundings from JST-Mirai program (JPMJMI18E2) and JSPS Grant-in-Aid for Scientific Research on Innovative Areas, “Mixed-Anion” (JP16H6441), and financial support for individual from China Scholarship Council (201806370208) are acknowledged.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

セッション2(学生講演)

座長:山本 健太郎(京都大学)

2022年3月15日(火) 13:45 〜 14:30 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1I04(学生講演)] 欠陥スピネル型 $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$の正極特性と平均・局所構造の検討

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

13:45 〜 14:00

[1I05(学生講演)] 等価元素置換した Na_3SbS_4固体電解質の結晶構造とイオン輸送の相関

○前川 舞有[1]、吉田 傑[1]、赤松 寛文[1]、林 克郎[1]、大野 真之[1] （1. 九州大学）

14:00 〜 14:15

[1I06(学生講演)] スピネル型(Mg,Zn)(Co,Fe) Oの合成と正極材料および平均•局所構造の検討

○馬 馭力[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1I04

欠陥スピネル型 $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$ の正極特性と平均・局所構造の検討

○小野里　要，北村　尚斗，石橋　千晶，石田　直哉，井手本　康（東京理科大学）
Cathode properties and average and local structures of defective spinel-type $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$
Kaname Onozato, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, Naoya Ishida, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

マグネシウム二次電池は安全性に優れており、安価かつ高体積エネルギー密度の実現が期待できることから、ポストリチウムイオン電池として着目されている。正極材料として種々の酸化物が検討されているが、結晶中での Mg イオンの拡散速度が遅く、Mg イオンの挿入脱離が困難であることが問題とされている。このような背景から、現在も新規材料の探索が精力的に進められており、近年ではスピネル型構造や層状構造の酸化物を中心に、正極特性が報告されてきた。また、欠陥スピネル型構造を有する $MMnO_3$ (M=Mg, Zn)も Mg イオンの挿入脱離が可能であることが報告されており [1, 2]、有望な正極材料として考えられている。本研究では Mg のサイトを一部 Zn で置換した $Mg_{1-x}Zn_xMnO_3$ (MZMO)を合成し、正極特性の評価と量子ビームを用いた平均・局所構造解析を行った。

２．実験

各金属酢酸水和物をエタノールに溶解させ、各溶液を混合したものにシュウ酸を加え、100℃で攪拌し、前駆体を得た。この前駆体を酸素雰囲気、650℃で焼成し、目的物を得た。得られた試料について、粉末 X 線回折による相の同定、格子定数の算出、ICP-AES による金属組成比の決定を行い、放射光 X 線回折、中性子回折を用いた Rietveld 解析によって結晶構造（平均構造）を明らかにした。Mn の価数に関しては X 線吸収微細構造(XAFS)を用いて解析を行った。また、電気化学測定については 3 極式セルを用いて 90℃にて放充電試験を行った。さらに、初回放電時の試料に対して ICP-AES 測定、放射光粉末 X 線回折を用いた Rietveld 解析を行った。$MgMnO_3$ (MMO)については、放射光 X 線全散乱測定を行い、局所構造を検討した。

３．結果および考察

MZMO (x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1)について粉末 X 線回折測定を行った結果、主要なピークは立方晶スピネル型構造(*Fd*-3*m*)に帰属された(Fig.1)。また、Zn の置換量の増加に伴って格子定数の増加が確認された。さらに、MZMO (x=0、0.5)に関して放射光 X 線回折測定、中性子回折測定のデータを用いて Rietveld 解析を行った結果、金属欠損を考慮することにより、両者とも比較的良好なフィッティングを示した。それぞれの試料に対して電解液として 1.0 mol/Mg(TFSA)$_2$/triglyme を用い、カットオフ電位 1.5～3.0 V vs Mg/Mg^{2+} (-1.1～0.4V vs Ag / Ag^+)の条件のもと、放充電試験を行った。Fig. 2 には MZMO (x=0.5)の放充電曲線を示す。初回放電容量は約 340 mAh/g となり、既報 [2]の MMO に比べて大きな容量が得られた。サイクル特性については Zn 置換により若干改善したものの、MZMO においても顕著な容量減少が見られた。また、MZMO(x=0, 0.5)の初回放電後の試料に関して放射光 X 線回折測定のデータを用いて Rietveld 解析を行った結果、Mg が挿入により岩塩相を形成していることが分かった。XAFS 測定の結果からも Mn の価数が 4 価から 2 価に変化していることが判明し、岩塩型への転移を根拠づけるものとなった。

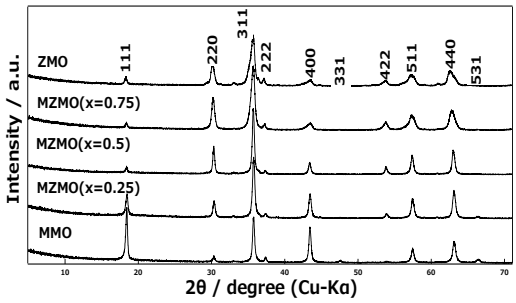


Fig.1 MZMO の粉末 X 線回折の測定結果

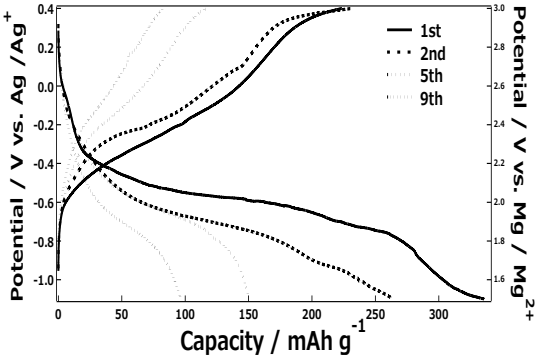


Fig.2 MZMO(x=0.5)の放充電測定結果

謝辞　本研究は、JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301)の援助で実施されたものであり、関係者各位に深く感謝します。

参考文献

1) K. Shimokawa, T. Atsumi, N. L. Okamoto, T. Kawaguchi, S. Imashuku, K. Wagatsuma, M. Nakayama, K. Kanamura, T. Ichitsubo, *Adv. Mater.*, **33**, 2007539 (2021).
2) P. Saha et al., *ECS Meeting Abstracts*, **MA2012-02**, 353 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I05

等価元素置換した Na_3SbS_4 固体電解質の結晶構造とイオン輸送の相関

○前川　舞有[1]，吉田　傑[1]，赤松　寛文[1]，林　克郎[1]，大野　真之[1]（九大[1]）

Effect of isovalent substitution on ion transport of $Na_3Sb_{1-x}M_xS_4$ (M = V, Nb, Ta) solid electrolytes

Mayu Maegawa,[1] Suguru Yoshida,[1]Hirofumi Akamatsu,[1]Katsuro Hayashi,[1] and Saneyuki Ohno[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

現在リチウムイオン電池は最も一般的なエネルギー貯蔵デバイスとして普及しているが、電解液に可燃性の有機電解液を使用しているため熱暴走の危険性があり、代替として耐火性の無機固体電解質を用いた全固体電池が注目されている。全固体電池の実用化には電解質の高い伝導度が不可欠であり、酸化物や硫化物系電解質を中心に研究が盛んに行われている[1]。中でも Na_3SbS_4 は高いイオン伝導度を持ち、構造中の Na 空孔欠陥を介して Na イオンの高速な移動が発現することが報告されている[2]。更に、5 価の Sb を 6 価の金属元素(e.g. W, Mo)、または 2 価の硫黄を 1 価のハロゲン系元素(e.g. Cl, Br)で置換し Na 空孔欠陥を導入することで伝導度が向上することが明らかになってきた。この際、元素置換による Na 空孔欠陥量の変化に伴い、Na_3SbS_4 の結晶構造が正方晶から立方晶へ近づいていくことが分かっているが、その伝導度への寄与の程度は明らかになっていない[3]。そこで本研究では、Sb を等価な V、Nb、Ta で置換することで、Na 空孔欠陥量と結晶構造の変化を分離し、結晶構造と Na イオン伝導の相関を調べた。

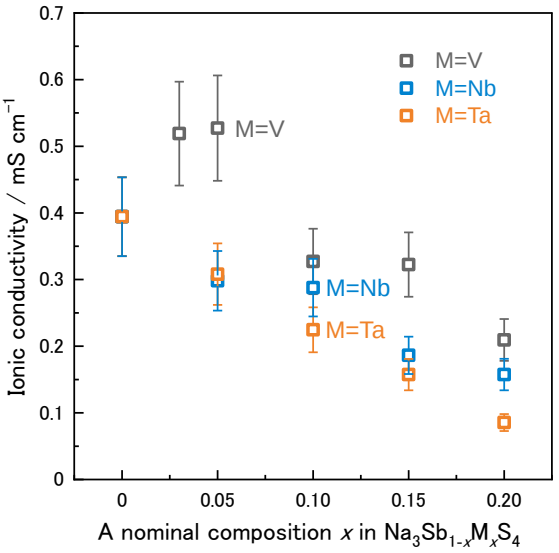


Fig. 1. Room-temperature conductivities of $Na_3Sb_{1-x}M_xS_4$ with M = V, Nb, Ta. An uncertainty in the overall conductivities is estimated to be 15%.

2．実験

Na_2S、Sb_2S_3、S と V、Nb、Ta の粉末を仕込み組成 $Na_3Sb_{1-x}M_xS_4$ (M = V, Nb, Ta)で混合、圧粉成形したペレットをアンプルに入れ真空封管した後、550 ℃で 20 時間保持した後に 200 ℃で更に 24 時間焼成することで、目的の試料を合成した。合成した試料は再度粉砕し、得られた粉末に X 線回折測定を行い結晶構造を解析した。その後圧縮成形したペレットに対して温度依存の交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度と活性化エネルギーを調べ、結晶構造とイオン輸送の相関を検証した。試料の操作は全てグローブボックス内で行い、X 線回折とインピーダンス測定は非暴露測定容器を用いて行った。

3．結果および考察

固相合成により得られる $Na_3Sb_{1-x}M_xS_4$(M = V, Nb, Ta)はいずれも室温で正方晶($P\bar{4}2_1c$)の構造を取る。X 線回折結果から求めた格子定数は元素置換量に依存し、その変化より、三つの元素はいずれも 20%程度まで Sb を置換できた。いずれの試料においても、置換に伴い短軸方向の格子定数は単調に減少した。一方で c 軸方向の値は Nb と Ta において単調に増加したが、V 置換では減少した。インピーダンス測定から得た各試料のイオン伝導度を fig. 1 に示す。Nb と Ta 置換した試料では置換に伴い単調に減少したが、V 置換のもののみ、x = 0.05 で最大値を示した。当日は構造と輸送の相関について詳細に議論する。

1. Ohno, S. *et al.* Materials design of ionic conductors for solid state batteries. *Prog. Energy* **2**, 022001 (2020).
2. Hayashi, A. *et al.* A sodium-ion sulfide solid electrolyte with unprecedented conductivity at room temperature. *Nat. Commun.* **10**, (2019).
3. Gamo, H., Phuc, N. H. H., Muto, H. & Matsuda, A. Effects of Substituting S with Cl on the Structural and Electrochemical Characteristics of Na_3SbS_4 Solid Electrolytes. *ACS Appl. Energy Mater.* **4**, 6125–6134 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I06

スピネル型(Mg, Zn)(Co, Fe)$_2O_4$の合成と正極特性および平均･局所構造の検討

○馬 駄力，北村 尚斗，石橋 千晶，井手本 康（東京理科大学）

Synthesis of spinel-type (Mg, Zn)(Co, Fe)$_2O_4$, and study of positive-electrode properties and average/local structures

Wenli Ma, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

次世代蓄電池の有望な候補の 1 つとして、近年、マグネシウム二次電池が注目されている。この電池では負極として Mg 金属を用いているため、デンドライドを発生せず安全であること、大容量 (2205 mAh/g)であること、非常に資源量が豊富で毒性のない元素であることなどのメリットがあり、このような特徴から特に大規模蓄電池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の $MgCo_2O_4$ を母体とする材料が有望であると考えられており、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 [1]。この充放電に伴う構造変化は置換により影響されることが報告されているが、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 $Mg_xZn_{1-x}Co_2O_4$ と Co を Fe で置換した試料に注目し、その充放電特性と平均･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、ボールミル処理後、300℃で焼成することで目的の試料を得た。Fe 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 500℃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評価した。また放射光 X 線全散乱データ(BL04B2,Spring-8)の解析により、局所構造を検討した。

３．結果および考察

XRD 測定から、焼成条件を検討することにより、各試料とも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。Fig. 1 に、得られた試料について充放電試験を行った結果の一例を示す。$MgCo_2O_4$ の Mg を Zn で部分置換することにより初回放電容量は増加し、$Mg_{0.25}Zn_{0.75}Co_2O_4$において最大になった。その要因を検討するため、$Mg_xZn_{1-x}Co_2O_4$について Rietveld 解析を行った。その結果、スピネル型構造 (空間群: *Fd*-3*m*) において Co が四面体サイトと八面体サイトの両方を占有しており、カチオンミキシングが顕著に見られたが、$ZnCo_2O_4$ ではカチオンミキシングが低減することが分かった。また充放電試験前の試料について全散乱データの解析を行った結果(Fig. 2)、2.5～4 Å 付近のピークに顕著な変化が見られ、Zn が 4 配位のサイトに多く存在することが分かった。

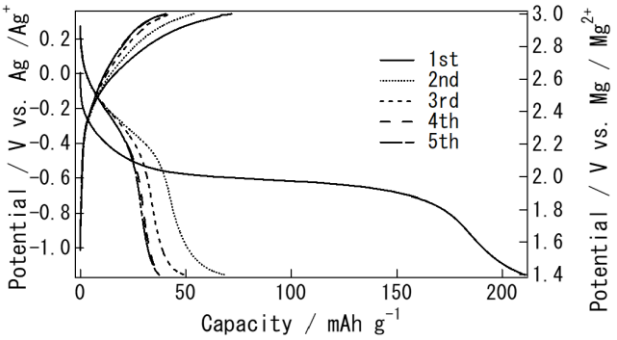


Fig.1　$Mg_{0.25}Zn_{0.75}Co_2O_4$の充放電結果

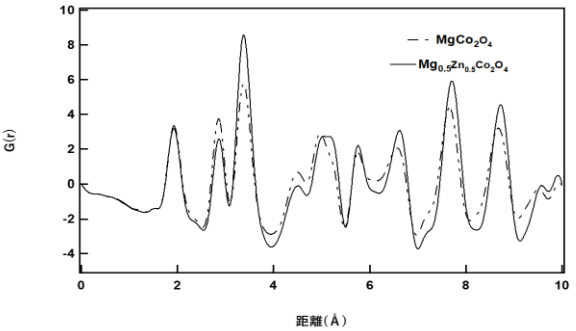


Fig. 2　放射光 X 線全散乱測定により得られた簡約 2 体分布関数

謝辞　本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA‐SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1) K. Shimokawa, T. Ichitsubo, T. Kawaguchi et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション3(学生講演)

座長:中村 崇司(東北大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 15:30 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1I07(学生講演)] 種々のリチウム系固体電解質/電極界面における酸素授受挙動の in-situ観察

○高柳 真[1,2]、土屋 敬志[1]、小倉 弓枝[3]、間嶋 拓也[3]、上田 茂典[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、3. 京都大学）

14:45 ～ 15:00

[1I08(学生講演)] 蛍石型 $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$の H^-導電特性

○泉 善貴[1,2]、竹入 史隆[1,2,3]、岡本 啓[1,2]、齊藤 高志[4]、神山 崇[2,4]、小林 玄器[1,2] （1. 分子科学研究所、2. 総合研究大学院大学、3. JSTさきがけ、4. 高エネルギー加速器研究機構）

15:00 ～ 15:15

[1I09(学生講演)] H^-・e^-混合導電体 $BaTiO_{3-x}H_x$の電極特性

○内村 祐[1,2]、竹入 史隆[1,2,3]、岡本 啓[1,2]、齊藤 高志[2,4]、神山 崇[2,4]、小林 玄器[1,2] （1. 分子科学研究所、2. 総合研究大学院大学、3. JSTさきがけ、4. 高エネルギー加速器研究機構）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1107

種々のリチウム系固体電解質/電極界面における酸素授受挙動の in-situ 観察

○高柳真(D3)[1,2]，土屋敬志[1]，小倉弓枝[3]，間嶋拓也[3]，上田茂典[1]，樋口透[2]，寺部一弥[1]
（NIMS[1]，東理大[2]，京大[3]）

In-situ observation of oxygen transfer behavior at the various lithium-based solid electrolytes/electrodes interface

Makoto Takayanagi,[1,2] Takashi Tsuchiya,[1] Yumie Ogura,[3] Takuya Majima,[3] Shigenori Ueda,[1] Tohru Higuchi,[2] and Kazuya Terabe[1] (NIMS,[1] Tokyo Univ. Sci.,[2] Kyoto Univ.[3])

1．目的

全固体電池はカーボンニュートラル実現に向けた次世代電池の最有力候補であり、電気自動車等幅広い産業への応用が期待されている。しかし、電極/リチウム系固体電解質界面の高い界面抵抗による出力低下が実用化への大きな課題となっている。高い界面抵抗の起源は未だ明らかでなく様々な機構が検討されているが、界面近傍の nm 程度の領域の特性が界面抵抗に強い影響を及ぼすことはわかっており、電極/リチウム系固体電解質界面でのリチウムイオンの挙動(濃度変化)が深く関わっていると考えられる[1]。私たちはリチウムイオンブロッキング状態の電極/リチウム系固体電解質界面を調査し、液体電解質で言うところの電気二重層効果が無機酸化物系固体電解質にも存在すること、その多寡が材料に強く依存することを明らかにした[2]。今回私たちは、同じくリチウムイオンブロッキングではあるものの「酸化還元反応について活性な Ni」を電極（プローブ）として用いることで、電極/リチウム系固体電解質界面での酸素授受反応を調査した。

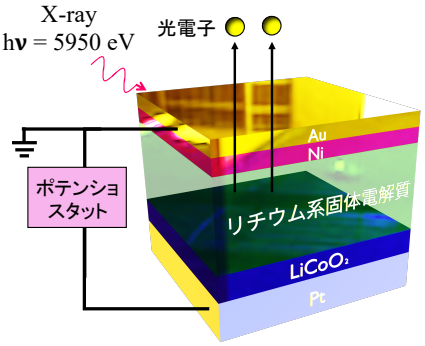


Fig. 1 電気化学 2 端子セルの模式図

2．実験

Spring-8 BL15XU にて Ni 電極/リチウム系固体電解質界面の酸化還元挙動を in situ 硬 X 線光電子分光法を用いて調査した。Au/Ni/リチウム系固体電解質/$LiCoO_2$/Pt からなる電気化学 2 端子セル(Fig. 1)を作製し、Au、Pt 間に印加する直流電圧を変化させて Ni/リチウム系固体電解質界面のイオン分布状態を制御し、種々の内殻軌道を観察した。

3．結果および考察

Li-Si-Zr-O 系固体電解質 LSZO を使用したセルで観察された Ni 2p スペクトルの直流印加電圧依存性を Fig. 2 に示す。グランドと接続された Au/Ni 電極の電位が正であり、リチウムイオンが Ni 界面近傍から引き抜かれる向きに電圧を印加すると Ni $2p_{3/2}$ ピークの高結合エネルギー側に高酸化状態に対応するサテライト構造が現れた。再び 0 V を印加するとサテライト構造の強度は初期状態に近づいており、ある程度の可逆性が認められた。電圧印加に対する Ni の挙動は、固体電解質が有する酸素供与性に起因していると考えられる。今回の結果は酸素授受が電極材料/リチウム系固体電解質界面で起こり得ることを示しており、全固体電池の界面抵抗や劣化挙動について検討する上で、リチウムイオン移動に加え、酸素イオン移動の考慮も必要と考えられる。さらに同様の実験を種々のリチウム系固体電解質で実施した所、材料ごとに全く異なる酸素授受挙動が観察された。講演では、これらの結果を比較しながら、酸素授受挙動の材料依存性の起源について議論したい。

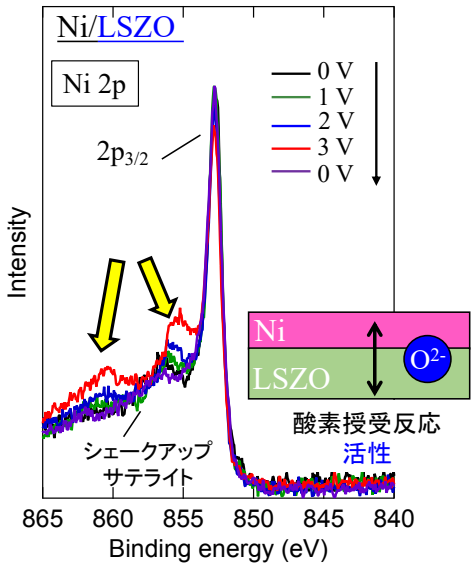


Fig. 2 Ni/LSZO 界面における Ni 2p スペクトルの直流印加電圧依存性

[1] N. Ohta et al., Adv. Mater. **18**, 2226 (2006).
[2] T. Tsuchiya, M. Takayanagi et al., Commun. Chem. **4** (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I08

蛍石型 $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ の H^-導電特性

○泉善貴(M1)[1,2]，竹入史隆[1,2,3]，岡本啓[1,2]，齋藤高志[4]，神山崇[2,4]，小林玄器[1,2]
（分子研[1]，総研大[2]，JST さきがけ[3]，高エネ研[4]）

H^- ion-conductive property of fluorite-type $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$

Yoshiki Izumi[1,2], Fumitaka Takeiri[1,2,3], Takashi Saito[4], Takashi Kamiyama[2,4], and Genki Kobayashi[1,2]
(IMS[1], SOKENDAI[2], JST PRESTO[3], KEK[4])

1．目的

水素化ランタン LaH_3 は，アニオンの拡散に適した骨格構造の蛍石型構造をとるだけでなく，ヒドリド（H^-）が格子間の八面体位置も占有しているため，準格子間機構での高速 H^-導電が期待できる．しかし，LaH_3 は常圧下では H^-が欠損し，これに伴ったドナー準位形成によって電子伝導性が発現するため[1]，固体電解質としての応用は望めない．これに対し，飯村らは LaH_3 の H^-を O^{2-}に一部置換し，ドナー準位を深めることで電子伝導を抑制し，300～350 ºC の中温域で高い H^-導電率を達成した[2]．しかし，高い H^-導電性が得られる組成範囲は限られており，固体電解質としての性能は検証されていない．本研究では，LaH_3–SrH_2 の固溶体 $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ を合成し，Sr^{2+}の固溶に伴う空孔導入，バンドギャップ拡大による LaH_3 の電子伝導の抑制を試みた．さらに，$La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ を用いた全固体電池を作製し，当該物質の固体電解質としての性能を検証した．

2．実験

$La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ はメカノケミカル法により合成した．出発物質の LaH_3 と SrH_2 粉末を遊星型ボールミルを用いて粉砕・混合した．反応条件は室温，Ar 雰囲気下で 800 rpm，3 時間とした．その後，400 ºC，1 MPa の水素雰囲気で 12 時間焼成し，目的物質を得た．得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折及び中性子回折を用いた Rietveld 法により決定した．バンドギャップは紫外可視近赤外吸収分光法を用いて測定した．イオン導電率は，試料の両面にブロッキング電極として SUS 箔を圧着し，電気化学交流インピーダンス法を用いて評価した．測定条件は Ar 気流下，温度範囲 25-60 ºC，周波数範囲 7 MHz–0.1 Hz とした．得られた試料を固体電解質，金属水素化物を水素源，Ti を電極活物質に選択した全固体型のセルを作製し，定電流放電試験を行った．Ti 電極は，30 wt.%Ti，60 wt.%電解質，10 wt.%VGCF を手混ぜ混合した複合体とした．放電条件は室温，Ar 気流下，50 μA，1/67.2 C レートとした．

3．結果および考察

合成した試料の粉末 X 線回折測定の結果，$x \leq 0.5$ の範囲で蛍石型構造に帰属される反射のみが観測され，単一相であることを確認した．放射光 X 線回折を用いた Rietveld 解析から酸素の固溶が確認されたため，O^{2-}と H^-が秩序化した $LaH_{3-2x}O_x$ の結晶構造[2]を踏まえて空間群は $P4/nmm$ に決定した．O^{2-}の占有率は Sr^{2+}固溶量にかかわらずほぼ一定だったこと，SrH_2 仕込み組成の増加とともに格子定数が増加したことから Sr^{2+}の固溶が示唆された．Sr^{2+}の固溶量増加とともに試料の色は濃緑色から白色に変化した．紫外可視近赤外吸収分光測定から算出したバンドギャップは 2.14 eV(x = 0.1)から 2.78 eV(x = 0.5)に増加した．なお，掃引波長範囲 175–3300 nm で他の吸収は確認されなかった．電気化学交流インピーダンス法により $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ の導電率を測定したところ，室温でありながら~10^{-4} S/cm と高い値を示した．電解質に $La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ を用いて放電試験をおこなった．x = 0.1, 0.2 の試料を用いた放電試験前後の Ti 負極の XRD パターンを図 1 に示す．理論容量まで放電反応を進行させたにも関わらず，x = 0.1 では Ti が主相として残存し，リーク電流の存在が示唆された．一方，x = 0.2 では Ti から TiH_2 への水素化が明確に進行していることが確認できた．このことから，$La_{1-x}Sr_xH_{3-x}$ ($x \geq 0.2$)は固体電解質としての応用が可能であることが明らかとなった．

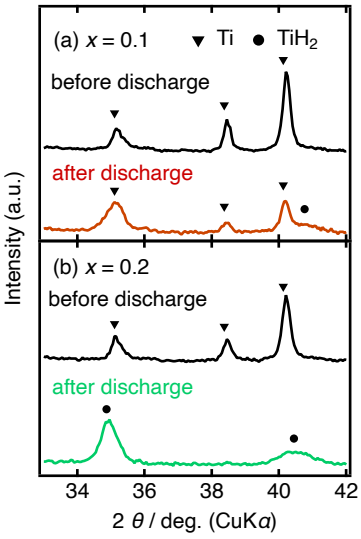


図 1. (a)x = 0.1, (b)x = 0.2 の定電流放電前後の Ti 負極 XRD パターン．

(1) K. K. Ng, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, **1997**, *78* (7).
(2) K. Fukui, *et al.*, *Nat. Commun.*, **2019**, *10* (2578).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I09

H^-·e^-混合導電体 $BaTiO_{3-x}H_x$ の電極特性

○内村祐 [1,2]，竹入史隆 [1,2,3]，岡本啓 [1,2]，齊藤高志 [2,4]，神山崇 [2,4]，小林玄器 [1,2]（分子研 [1]，総研大 [2]，JST さきがけ [3]，高エネ研 [4]）

The electrode property of H^-/e^- mixed conductor $BaTiO_{3-x}H_x$

Tasuku Uchimura, [1,2] Fumitaka Takeiri, [1,2,3] Kei Okamoto,[1,2] Takashi Saito,[2,4] Takashi Kamiyama,[2,4] and Genki Kobayashi[1,2] (Inst. Mol. Sci.,[1] SOKENDAI,[2] JST PRESTO,[3] KEK[4])

1．目的

イオンと電子の混合導電体は燃料電池や電池などの電気化学デバイスの電極として、主に用いられている。最近、我々は H^-/e^-混合導電性を有するペロブスカイト型酸水素化物 $BaTiO_{3-x}H_x$[1,2] が、H^-導電体に対する水素透過性電極として機能することを初めて証明した [3]。電極特性のさらなる向上に向けて、本研究では $BaTiO_{3-x}H_x$ の H^-量とその電極特性の相関に着目した。メカノケミカル法で組成範囲 $0<x\leq2$ の $BaTiO_{3-x}H_x$ を合成し、仕込み組成が H^-含有量と結晶構造に及ぼす影響を調べた。さらに、組成変化に伴う電子伝導性、H^-導電性、電極特性を調べ、$BaTiO_{3-x}H_x$ の電極材料としての応用可能性を検証した。

2．実験

$BaTiO_{3-x}H_x$ のメカノケミカル合成には、原料として BaH_2, BaO, TiO_2, TiH_2 を用いた。出発材料を $0\leq x_{nom}\leq2$ で仕込み組成に従って Ar 雰囲気下で混合したものを前駆体とした。室温、Ar 雰囲気下で前駆体を乾式ボールミル混合した。得られた粉末は X 線回折測定(XRD)、中性子回折(ND)、熱重量・示差熱同時測定(TG-DTA)、昇温脱離ガス分析(TDS)を用いて組成と結晶構造を決定した。$BaTiO_{3-x}H_x$ の電気化学特性には、$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$/$LaSrLiH_2O_2$/$BaTiO_{2.5}H_{0.5}$ からなる対称セルを作製し、交流インピーダンス法を用いて評価した。測定条件は、水素気流下、325 °C、周波数範囲 35 MHz-0.5 mHz で行った。

3．結果および考察

ボールミル混合から得られた $BaTiO_{3-x}H_x$ の X 線回折図形は、いずれの組成も立方晶ペロブスカイト相で帰属できたが、$x_{nom}=1.25$, 2 では出発物質の残存が認められた。また、仕込み組成比 x_{nom} の増加に伴って、格子定数が 4.017 ($x=0.1$) ~ 4.043 Å ($x_{nom}=1.25$)まで単調に増加したが、$x_{nom}=1.25$, 2 では一定だったことから、固溶限界は $x=1$ 程度であると考えられる。

$BaTiO_{3-x}H_x+0.5xO_2\rightarrow BaTiO_3+0.5xH_2$ という反応式を仮定して、O_2 気流下での TG 測定における重量増加率から、単相で得られた $BaTiO_{3-x}H_x$ の酸素欠損量(≒ H^-量)の計算を行なった。その結果、x_{nom} の増加に従って重量増加が大きくなる傾向が得られ、$x_{nom}=1$ では酸素欠損量が 0.84 と見積もられた。この値は、従来の CaH_2 を用いた O^{2-}/H^-イオン交換反応で合成した $BaTiO_{3-x}H_x$ の最大固溶量($x=0.60$)よりも大きな値であり、メカノケミカル合成法によって H^-固溶量の増加が示唆された。

当日の発表では ND や TDS によって、上述の $x_{nom}=1$ といった未報告組成の厳密なキャラクタリゼーションの結果を発表する。また任意の H^-量における $BaTiO_{3-x}H_x$ の電気抵抗率や電極特性を測定し、H^-量と電気化学特性の相関についても議論する。

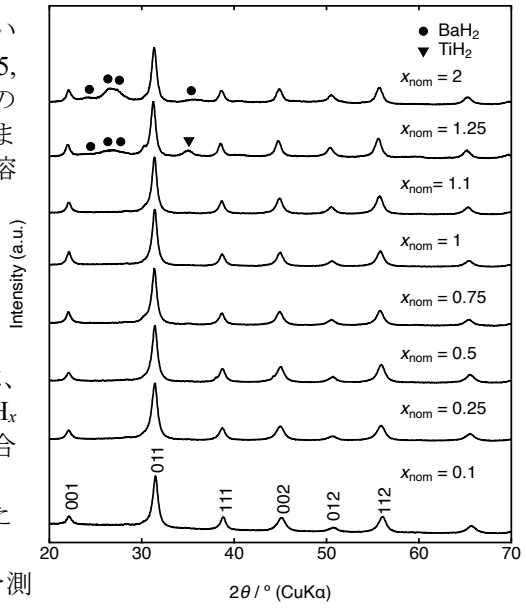


Fig. 1. XRD patterns of $BaTiO_{3-x}H_x$ with various conditions.

(1) Y. Kobayashi et al., *Nat. Mater.* **11**, 507 (2012).
(2) X. Liu et al., *J. Chem. Mater. A* **5**, 1050 (2017).
(3) T. Uchimura et al., *J. Chem. Mater. A* **9,** 20371 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション4(一般講演/学生講演)

座長:石山 智大(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 15:30 ～ 16:15 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1I10(学生講演)] Anhydrous Grotthuss mechanism for fast proton transport in dense oxide-ion array of α-MoO_3

○馬 子涵[1]、石 香梅[1]、西村 真一[1]、高 晟齊[1]、大久保 將史[2]、山田 淳夫[1] （1. 東京大学、2. 早稲田大学）

15:30 ～ 15:45

[1I11(学生講演)] $(La,Pr,Ca)_2NiO_{4+\delta}$系層状ペロブスカイト型酸化物の平均・局所構造に与える部分置換の影響

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

15:45 ～ 16:00

[1I12(一般講演)] 混合導電性酸化物電極の昇温脱離法による吸着種評価

○笠谷 涼介[1]、高橋 瑛美[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1I10

Anhydrous Grotthuss mechanism for fast proton transport in dense oxide-ion array of α-MoO_3

○馬子涵[1]，石香梅[1]，西村真一[1]，高晟齊[1]，大久保將史[2]，山田淳夫[1]（東大院工[1]，早大[2]）

Zihan Ma,[1] Xiangmei Shi,[1] Shin-ichi Nishimura, [1] Seongjar Ko, [1] Masashi Okubo,[2] and Atsuo Yamada[1]
(The Univ. of Tokyo[1] ,Waseda Univ.[2])

１．目的

Developing high-power battery chemistry is an urgent task to buffer the fluctuating renewable energies for sustainable and flexible power supply. Owing to the small size of proton and its ultrahigh mobility in water *via* the Grotthuss mechanism, aqueous proton batteries are an attractive candidate for high-power energy storage devices. α-MoO_3 possesses a unique bi-layered structure that is considered as a promising cathode material for proton batteries. However, H^+ intercalation behavior in α-MoO_3 with various aqueous electrolytes remains controversial. Herein, coupled with a zinc anode, we provide the full comprehension of the H^+ intercalation in α-MoO_3 as the cathode materials for aqueous Zn^{2+}/H^+ batteries.

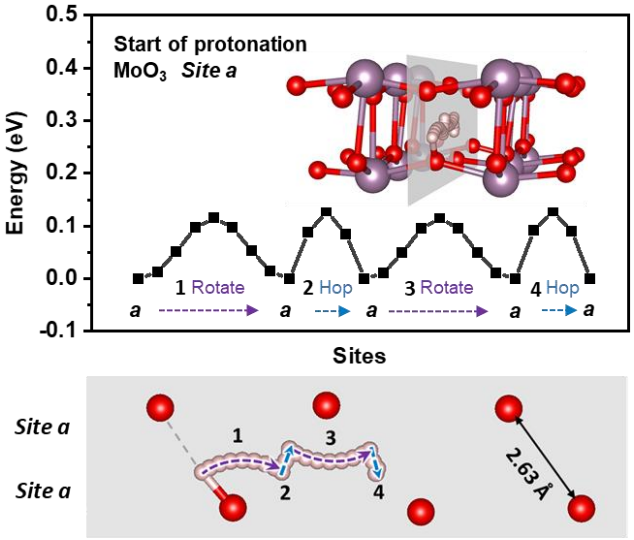


Figure 1. Proton diffusion route and calculated diffusion barrier in pristine MoO_3

２．実験

α-MoO_3 was synthesized by a hydrothermal method. [1] To study the H^+ intercalation mechanism in α-MoO_3, $ZnCl_2$ was selected as an electrolyte salt. In addition to the compatibility with a Zn anode, the high solubility of $ZnCl_2$ enables to form a superconcentrated liquid structure with limited free water molecules while the Brønsted acidity generates a low pH environment with high H^+ concentration. P_2O_5 was added to further decrease the free water amount and provide higher proton concentration, forming a dual-ion (Zn^{2+}/H^+) electrolytes (32 mol kg^{-1} $ZnCl_2$ and 1 mol kg^{-1} P_2O_5/H_2O). *In situ* XRD was performed to clarify the asymmetric structural evolution of the α-MoO_3 electrode, DFT calculations on H^+ dynamics in α-MoO_3 was conducted to understand the proton intercalation mechanism.

３．結果および考察

α-MoO_3 electrode in the proposed aqueous Zn^{2+}/H^+ dual-ion electrolyte delivers a large capacity of 465 mAh g^{-1} at a rate of 0.5 A g^{-1} during the first discharge, corresponding to 2.5 H^+ intercalation per the formula unit of MoO_3 with an average voltage of approximately 0.9 V. It retains 98% of the initial capacity after 1000 cycles at a rate of 2 A g^{-1}, 62% of the specific capacity at 1 A g^{-1} is available at the fast discharge rate of 16 A g^{-1}. These performances indicate the stability of the MoO_3 framework against (de)protonation as well as the fast proton diffusion therein. Indeed, climbing image nudged elastic band (CI-NEB) calculations revealed that H^+ rotates and hops consecutively with a low energy barrier of 0.13 eV at the beginning of protonation (Figure 1), that could be explained by a solid-state anhydrous Grotthuss mechanism. Contrary to the conventional intercalation chemistry that requires a porous host that accommodates ion diffusion and storage, the solid-state anhydrous Grotthuss mechanism enables fast H^+ transfer and accumulated H^+ storage in dense oxide-ion arrays. This study gives hint for further exploration for other host materials capable of H^+ intercalation.

(1) Jiang, H. *et al*. *Advanced Energy Materials* **10**, 2000968 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I11

(La, Pr, Ca)$_2$NiO$_{4+\delta}$系層状ペロブスカイト型酸化物の平均・局所構造に与える部分置換の影響

○木村 和貴，北村 尚斗，石田 直哉，石橋 千晶，井手本 康（東京理科大学）

Effect of partial substitution on average and local structures of (La, Pr, Ca)$_2$NiO$_{4+\delta}$ layered perovskite oxides

K. Kimura, N. Kitamura, N. Ishida, C. Ishibashi, Y. Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

近年，低炭素社会の実現に向けて，クリーンな発電装置である固体酸化物型燃料電池(SOFC)が注目されている．しかし，動作温度が高く構成材料が限られるなどの問題から，作動温度の低温化が目指されている．低温作動化を実現するためには空気極材料の高性能化が必要不可欠であり，優れたイオン・電子混合伝導性を示す層状ペロブスカイト型構造の $La_2NiO_{4+\delta}$ が注目されている．この物質については，La サイトに Pr, Ca などの元素を置換することによる導電特性の向上が報告されているが[1,2]，その機構については不明な点が多い．そこで，本研究では$(La, Pr)_2NiO_{4+\delta}$における Pr, Ca の置換効果を解明するため，中性子および放射光 X 線を用いた回折・全散乱測定と分子動力学計算により平均・局所構造解析を行った．

２．実験

$La_{2-x}Pr_xNiO_{4+\delta}$ (x=0, 1/4, 1/3)と $La_{2-x}Ca_xNiO_{4+\delta}$ (x=1/4,1/3)を，クエン酸法により合成した．なお，導電率測定を行うため，放電プラズマ焼結(SPS)法による焼結も試みた．合成した試料は粉末 X 線回折測定により相の同定を行い，ICP 発光分光分析により金属元素の組成を確認した．また，X 線吸収微細構造(BL14B2, SPring-8)より Ni の価数を検討し，金属成分の組成を考慮して酸素過剰量に関する知見を得た．導電特性は直流四端子法により評価した．酸素分圧を変化させた時の全導電率の時間変化から，酸化物イオンの化学拡散係数を評価した．平均構造解析は中性子回折測定 (iMATERIA, J-PARC)により得られた回折データを用いて Rietveld 法 (Z-Rietveld)により行った．さらに 分子動力学(MD)法(LAMMPS)により酸素の平均二乗変位を計算することで，酸化物イオンの自己拡散係数と伝導経路を検討した．その後，MD 計算で得たスーパーセルを初期構造とした逆モンテカルロモデリング(RMCProfile)により，局所構造を検討した．このとき，放射光 X 線全散乱測定(BL04B2, SPring-8)及び放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)の結果の同時フィッティングを行った．

３．結果および考察

XRD パターンと ICP による組成分析から，Pr 置換体・Ca 置換体ともに層状ペロブスカイト型構造の単一相であり，金属成分の組成はおおよそ仕込み値通りに制御されていることがわかった．さらに，Ni-K edge の XANES スペクトルより，Ni 価数は Pr 置換で一定（約+2.4 価）であるのに対し,Ca 置換では若干の増加が確認された．これより，Ca 置換体では，正孔濃度増加に伴う電子伝導性の増加が示唆される．また，導電率測定の結果，Pr 置換および SPS 法による全導電率の向上が確認できた．

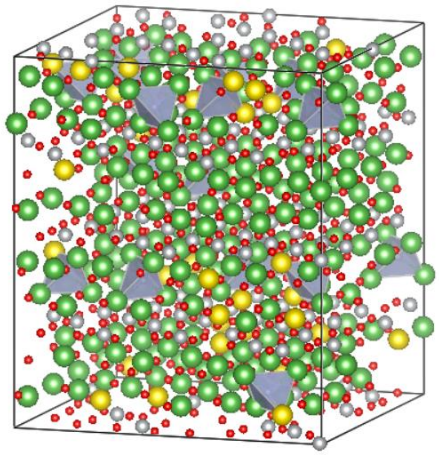


Fig. 1 $La_{1.75}Pr_{0.25}NiO_{4+\delta}$ の原子配列. La が緑，Pr が黄色，Ni が灰色，酸素が赤色．4 面体は中心に酸化物イオンが存在する$(La, Pr)_4$.

酸化物イオン伝導性と結晶構造の関係を検討するため，中性子回折測定から得られた回折パターンより Rietveld 解析を行った．Pr 置換により酸素の異方性原子変位パラメータが増加していたことから，格子中の酸化物イオンが動きやすいことが示唆された．一方，Ca 置換体では原子変位パラメータが減少する傾向が見られた．次に Rietveld 解析により求めた結晶構造を拡張したセルを初期構造とし，MD 法から 750℃の酸化物イオンの平均二乗変位(MSD)を計算した．さらに，MD 計算により得られた構造を用いて，放射光 X 線全散乱測定により得られた構造因子 $S(Q)$のフィッティングを行った．Fig. 1 に得られた原子配列を示す．格子間酸素の伝導経路となる岩塩層の$(La, Pr)_4$四面体に注目した結果，格子間酸素の移動に伴い四面体に体積変化が生じることが示された．

(1) Vaibhav Vibhu et al, *Solid State Ionics*, **278**, 32-37 (2015).
(2) Yongna Shen et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **12**, 15124–15131 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I12

混合導電性酸化物電極の昇温脱離法による吸着種評価

○笠谷 涼介，高橋 瑛美，八代 圭司，八代 圭司，　川田 達也（東北大）

Evaluation of Surface Adsorbates on Mixed Ionic Electronic Conductors by Temperature-program Desorption

Ryosuke Kasaya, Emi Takahashi, Keiji Yashiro, and Tatsuya Kawada (Tohoku Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）の空気極や酸素透過膜の材料として、高温下で電子・酸化物イオンが伝導する混合導電性酸化物が高い活性をもつことが知られている．混合導電性酸化物では表面全体が酸素還元反応の反応場となりうるため，表面反応の評価が重要であるが、高温下で酸素還元時の材料表面の特性を直接評価できる手法は限られており、反応メカニズムに関しても様々な議論がある[1, 2]．そこで本研究では混合導電体の表面反応機構の解明に向け，特に表面吸着に関する情報を得るために，同位体を用いた昇温脱離法(TPD)を適用する評価方法の検討を行った．

２．実験

試料として代表的な混合導電性材料である $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$（LSC64）の市販粉末を使用した．装置の概略図を Fig.1 に示す．反応管に試料粉末を入れ、673 K の酸素中で前処理したのち、試料の酸素量制御アニールを所定の温度で行い，酸素量が変化しないように制御しながら，同位体酸素を導入し 3 分間の吸着アニールを経て，液体窒素温度まで急冷した後，系内を真空引きする．5K/min で昇温しながら試料から脱離する酸素種を質量分析計で観測することで、酸素の表面吸着の状態を評価した．

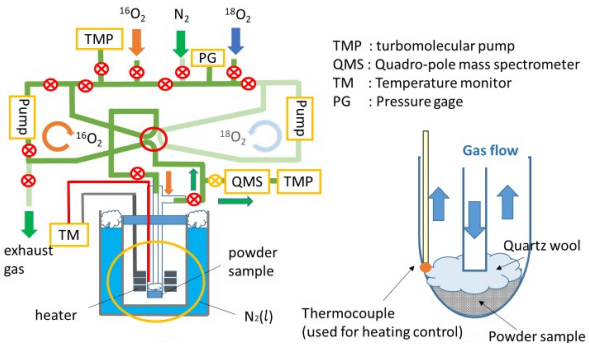


Fig. 1 Schematics of TPD apparatus using isotope oxygen

３．結果および考察

523K, 10Pa の条件にて同位体吸着アニールを行った際の TPD 結果を Fig.2 に示す．130K 付近では質量数 36 のピークがあることから分子状酸素の吸着を示しており，それ以上の温度域では 36 の検出量は急減しており分子状酸素が殆ど吸着していないことを示している。Higuchi らの報告[3]とも近い，600K 付近の脱離は質量数 32 も 34 もピークとなっていることから不定比性によるバルクからの酸素脱離とは考えにくい。一方で 32 が 34 より検出強度が 2 桁高いため、解離吸着した同位体だけの脱離と結論づけることも難しい．これらの結果を説明する解釈として，LSC40 の再表面の酸素はバルクと異なる性質で吸着や脱離が起きやすくなっている可能性があるが、今後更なる評価を行っていく必要がある．

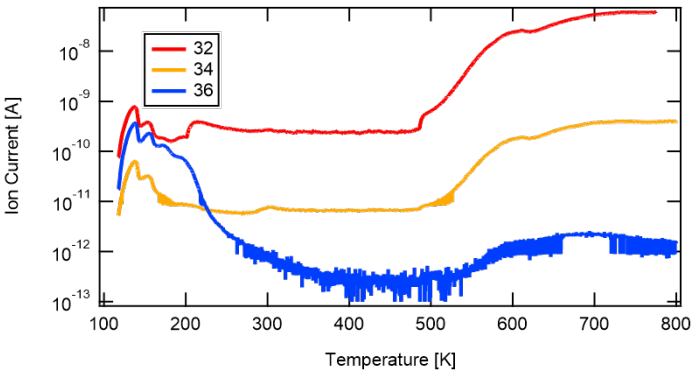


Fig. 2 TPD data of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_3$ using isotope oxygen.

(1) S.B.Adler et al., J. Catalysis **245** 91 (2007).
(2) S. Miyoshi et al., Solid State Ionics **285** 202 (2016).
(3) K. Higuchi, et al., J. Phys. Chem. C, **121** 14581 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション5(一般講演)

座長:橋本 拓也(日本大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:15 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1I13(一般講演)] ナトリウムイオン伝導性 Na_2S-In_2S_3系電解質の作製と評価

○本橋 宏大[1]、奈須 滉[1]、保手浜 千絵[1]、作田 敦[1]、辰巳砂 昌弘[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪府立大学）

16:30 ～ 16:45

[1I14(一般講演)] CeF_3のイオン伝導機構の固体^{19}F-NMR解析

○村上 美和[1]、松本 星哉[2]、嶺重 温[2] （1. 京都大学、2. 兵庫県立大学）

16:45 ～ 17:00

[1I15(一般講演)] リチウムイオン電池正極材料における応力印加による Li化学ポテンシャル変調の定量的評価

○芳賀 義弥[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、桑田 直明[2]、川田 達也[1]、河村 純一[1]、雨澤 浩史[1]（1. 東北大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1I13

ナトリウムイオン伝導性 Na_2S-In_2S_3 系電解質の作製と評価

○本橋 宏大，奈須 滉，保手浜 千絵，作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏（大阪府立大学）

Synthesis and characterization of Na_2S-In_2S_3 electrolytes with Na ion conductivity

Kota Motohashi, Akira Nasu, Chie Hotehama, Atsushi Sakuda,
Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi (Osaka Prefecture Univ.)

1．目的

全固体ナトリウムイオン電池は，高いエネルギー密度を有することや，豊富な資源であるナトリウムを利用することから，次世代電池の一つとして期待されている．この実用化に向けて，$Na_{2.88}Sb_{0.88}W_{0.12}S_4$ や Na_3PS_4 などの室温で 10^{-2}〜10^{-4} S cm^{-1} の高い導電率を有する固体電解質が多く報告されている [1,2]．しかし，これらの固体電解質は還元安定性が低いために，固体電解質/負極界面で固体電解質が分解する．このような現状に対して，導電率が高く，電気化学的安定性の高い固体電解質の開発が求められている．最近当グループでは，P や Sb などの 15 族元素に加えて，B や Al といった 13 族元素を中心カチオンにした固体電解質を報告した [3]．さらに，これらが高い電気化学的安定性を有することも報告した [3].そこで本研究では，13 族元素である In を中心カチオンに選択し，Na_2S-In_2S_3 系固体電解質の開発を行った．

2．実験

遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル（MC）法により，$x$$Na_2S$·(100-$x$)$In_2S_3$ (x = 40 - 90)を合成した．x = 75, 83.3 の組成については，固相反応法による合成も行った．MC 法により合成された試料に対し，示差熱分析（DTA）により結晶化温度を調べた．この結果を基に MC 法で作製された試料に対して，熱処理を施した．得られた試料に対し，XRD 測定による相同定，交流二端子インピーダンス法による導電率評価を行った．

3．結果および考察

Figure 1 に，MC 法で合成した $x$$Na_2S$·(100-$x$)$In_2S_3$ の XRD パターンを示す．x = 90 では原料粉の Na_2S のピークが確認された．一方，原料粉の In_2S_3 のピークは確認されなかった．以上より，x = 90 の試料は Na_2S 結晶と In_2S_3 を含む非晶質相からなると考えられる．Na_5InS_4 組成となる x = 83.3 では，既報の Na_5InS_4 とは異なる回折パターンがみられた [4]．このことから，準安定相の Na_5InS_4 が得られたと考えられる．x = 75 ではハローパターン，x = 70 では帰属不明なピーク，x = 60 以下では立方晶または層状の $NaInS_2$ に帰属されるピークがそれぞれ確認された. x = 75 - 90 の試料の室温での導電率は，10^{-5}〜10^{-6} S cm^{-1} 程度であった．MC 法で合成した試料に対して熱処理を行ったが，いずれの試料においても導電率は低下した．さらに，準安定相が得られた x = 83.3 の組成について，Na_5InS_4 安定相を固相反応法により合成し，その導電率を測定した．安定相の導電率は，準安定相のそれと比較し，約 2 桁程度低い値であった．当日は，詳細な構造や相状態と導電率の関係について報告する．

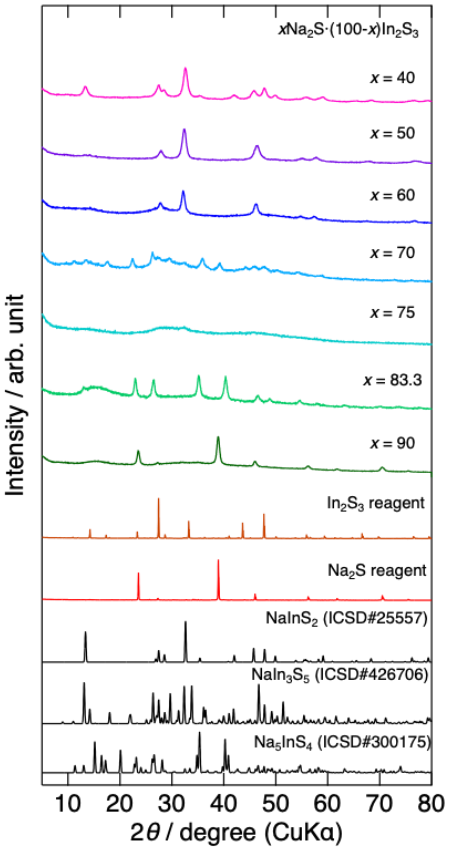


Fig. 1 XRD patterns of the $x$$Na_2S$·(100-$x$)$In_2S_3$ prepared by mechanochemical method.

参考文献
(1) A. Hayashi, N. Masuzawa, S. Yubuchi, F. Tsuji, C. Hotehama, A. Sakuda, and M. Tatsumisago, *Nat. Commun.*, **10**, 5266 (2019).
(2) A Hayashi, K. Noi, A. Sakuda, and M. Tatusmisago, *Nat. Commun.*, **3**, 856 (2012).
(3) 奈須 滉，稲岡 崇晃，作田 敦，辰巳砂 昌弘，林 晃敏，第 62 回電池討論会講演要旨集, 1F-05, (2021).
(4) B. Eisenmann, and A. Hofmann, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **197**, 169 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1T14

CeF_3 のイオン伝導機構の固体 ^{19}F-NMR 解析

○村上美和[1]，松本星哉[2]，嶺重温[2]（京都大[1]，兵庫県立大[2]）

Solid-State ^{19}F NMR study for conduction mechanism of CeF_3

Miwa Murakami,[1] Seiya Matsumoto,[2] and Atsushi Mineshige[2] (Kyoto Univ.,[1] Univ. of Hyogo[2])

1．目的

NMR はイオン伝導体のダイナミクス研究に有効な手法であるが、CeF_3 の ^{19}F-NMR スペクトルは Ce^{3+}の常磁性により解析が困難であるため、F の運動性に関して複数の説が提唱されていた。本研究では、まず、磁場強度／試料回転速度／測定温度の適切な組合せを適用することにより、タイソナイト型構造中の F1(12*g*)、F2(4*d*)、F3(2*a*)の 3 種類の F サイトの信号を分離観測し、次に、得られた線形を、不対電子ー^{19}F 核間の双極子相互作用や化学シフトの異方性を取り入れた線形シミュレーションで詳細に解析することにより、各 F サイトを区別した評価を行った。さらに少量 Sr をドープした試料について同様の解析行うことにより、各 F サイト間の運動性を評価した。

2．実験

試料は原料をボールミリングにより粉砕・混合後、1000℃で焼成して作製した。^{19}F NMR は OpenCore NMR 分光計(4.7 T; ^{19}F の共鳴周波数は 188.4 MHz)を用い、測定温度は-40～240℃、試料回転速度は 15 および 35 kHz で測定した。

3．結果および考察

Fig.1 に試料回転速度 15 kHz、240℃で測定した CeF_3 の ^{19}F NMR スペクトル（黒）と常磁性相互作用と化学シフトの異方性を考慮したシミュレーション結果（F1:青、F2:緑、F3:オレンジ）を示す。明確に 3 種類の F サイトを区別して観測し、結晶構造中の F1(12*g*)、F2(4*d*)、F3(2*a*)に相当するサイドバンドパターンで再現できることが分かる。ただし、F1:F2:F3 の比は 1.0:0.6:0.3 であり、結晶構造中の組成比より F1 が少なくなっている。これは F1 の運動による T_2 減衰を反映したものと考えている。また、3 つのサイトが分離観測されたことは、CeF_3 は 240℃でも各 F サイト間で明確な交換が起こっていないことを示している。そこで、CeF_3 に Sr を 0.1%ドープした試料の ^{19}F NMR を測定し、同様の解析を行ったところ、240℃では、F1 と F3 の信号が平均化するのに対して、F2 の信号はそのまま観測された。これらの結果から、これまでに報告されていた LaF_3 と同様に CeF_3 でも、F1-F1、F1-F3、F1-F2 間の順番に F 間の交換が起こりやすいことを示すことができた[1]。

さらに、NMR から得られた F の運動性とイオン伝導性との関係を議論するために、線形を支配している Ce^{3+}の常磁性電子と ^{19}F 核スピンの双極子相互作用の異方性を基に運動の周波数を推定し、Nernst-Einstein 式を用いて室温での伝導度の算出を試みることによって、F1 の運動が室温付近のイオン伝導の主体であることを示した。

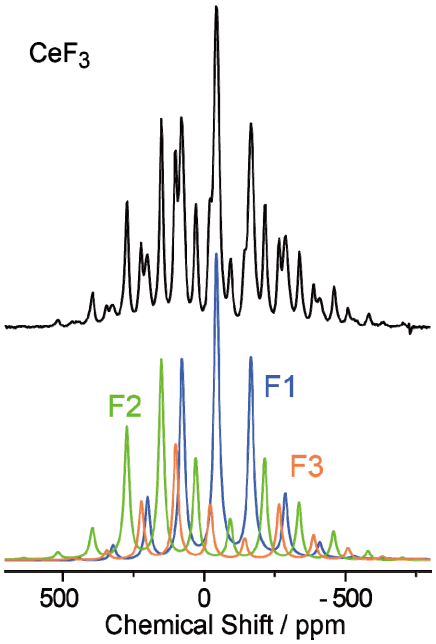


Fig.1 Comparison between the observed ^{19}F MAS NMR spectra (the black line) with the MAS frequency of 15 kHz at 240 ˚C and 4.7 T. The individual calculated spectra are also shown for F1 (blue), F2 (green), and F3 (orange).

(1) M. Murakami and A. Mineshige, *J. Phys. Chem. Solids* **161**, 110432 (2022).

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。 4.7 T の磁場の利用は、京都大学理学部竹腰先生にご協力いただきました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I15

リチウムイオン電池正極材料における応力印加による Li 化学ポテンシャル変調の定量的評価

○芳賀　義弥[1]，木村　勇太[1]，中村　崇司[1]，桑田　直明[2]，川田　達也[1]，河村　純一[1]，雨澤　浩史[1]
（東北大[1]，NIMS[2]）

Quantitative Evaluation of Li Chemical Potential Modulation in Battery Electrode Materials under Stress

Yoshiya Haga[1], Yuta Kimura[1], Takashi Nakamura[1], Naoaki Kuwata[2], Tatsuya Kawada[1], Junichi Kawamura[1], and Koji Amezawa[1] (Tohoku Univ.,[1] NIMS[2])

1．諸言

全固体リチウムイオン電池の内部では，充放電時の電極材料の体積変化等に伴い，大きな応力が発生することが指摘されている[1]．このようにして発生した応力は，電池材料の機械的劣化をもたらすのみならず，電極材料の特性にも大きな影響を与えることが明らかになりつつある[2]．しかしながら，応力による材料特性の変調を正確に評価することは難しく，これまで，応力と材料特性間の関係は正しく理解されていなかった．そのような背景のもと，我々は，電極材料に印加される応力の大きさを制御した上で，応力下における電極材料の Li 化学ポテンシャル(μ_{Li})変調を定量的に評価できる手法の開発を行ってきた[3]．本研究では，従来の手法を発展させ，応力の大きさに加え印加方向を規定した上で，応力下でのμ_{Li}変調を定量的に評価できる手法を開発し，典型的な電極材料である $LiCoO_2$ (LCO)を対象に評価を行った．

2．実験

図 1 に，応力下での電極材料のμ_{Li}変調を評価するために用いた電気化学セルの模式図を示す．矩形状の単結晶基板の中央部に，LCO のエピタキシャル薄膜電極を成膜した．その LCO 薄膜電極に対してポリマー電解質 (LiTFSI/EO = 0.06, OSAKA SODA Co., Ltd.) 及び LCO 粉末合剤電極を接触させつつ，図 1 のように 4 点曲げにより単結晶基板に荷重を印加した．この時，LCO エピタキシャル薄膜電極には，基板長手方向に均一な一軸圧縮応力が印加されるため，LCO のどの結晶方位から圧縮応力が印加されるかを，ある程度規定できる．電気化学セルの上下を反対にして荷重を印加すれば，同方位に反対方向の応力 (引張応力) を印加することも可能となる．また，薄膜に印加される応力の大きさは，基板のサイズ，および基板，電極材料の弾性定数から定量的に見積もることができる[3]．LCO 薄膜電極に応力を印加しつつ，LCO 薄膜電極と LCO 粉末合剤電極間の起電力(*EMF*) を測定した．この時の *EMF* は，式 (1) で表される．

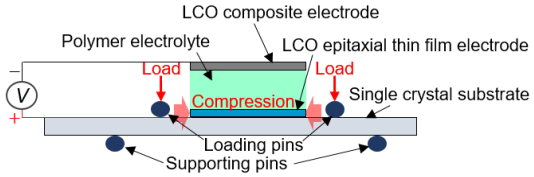


Fig.1 Schematic diagram of electrochemical cell.

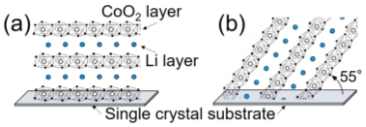


Fig.2 Crystal structure of (a) (003) and (b) (104) oriented LCO.

$$EMF = -\frac{1}{F}(\mu_{Li}^{WE} - \mu_{Li}^{RE}) \qquad (1)$$

F，μ_{Li}^{RE}，μ_{Li}^{WE}は，それぞれ，ファラデー定数，LCO 粉末合剤電極および LCO 薄膜電極のμ_{Li}である．したがって，上記の方法で荷重印加時の *EMF* を測定することで，印加応力の大きさおよび方向を規定した上で，応力下における電極材料のμ_{Li}変調を定量的に評価できる．本研究では，応力下でのμ_{Li}変調の応力印加方向依存性を評価するために，LCO の CoO_2 層が基板と平行方向に配列する(003)配向(図 2(a))と，CoO_2 層が基板に対して 55 ° 傾いて配列する(104)配向(図 2(b))の 2 種類の LCO エピタキシャル薄膜を用意し，測定を行った．

3．結果および考察

図 3 (a), (b)に，それぞれ(003)配向, (104)配向の LCO エピタキシャル薄膜に対して，圧縮応力 (赤実線) を印加した際の *EMF* 変化 (青実線) を示す．(003)配向の LCO エピタキシャル膜に対して圧縮応力を印加した際には，負の *EMF* 変調が確認された．一方で，(104)配向のエピタキシャル薄膜を用いた場合では，正の *EMF* 変調が見られた．このことから，応力下における LCO のμ_{Li}変調は，熱力学的に予想される通り，応力印加方向に依存することが明らかとなった．発表では，応力印加によるμ_{Li}変調に応力印加方向依存性が見られる原因について詳細に議論する．

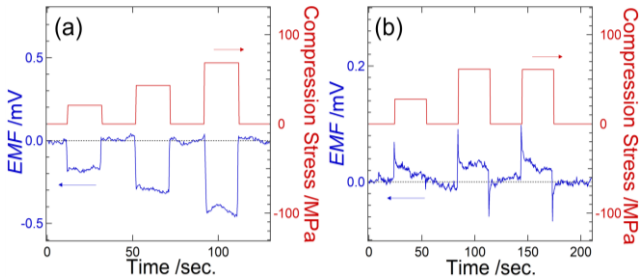


Fig.3 *EMF* of (a) (003) and (b) (104) oriented LCO epitaxial thin film electrode under compressive stress.

引用文献 (1) H. Fathiannasab, *et al.*, *J. Power Sources*, **483**, 229028 (2021).
(2) T. Ichitsubo, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **21**, (8) 2701 (2011). (3) K. Funayama, *et al.*, *Solid State Ionics*, **285**, 75 (2016).

謝辞 本研究は，新学術領域研究「蓄電固体界面科学」(20H05282) の助成を受けて実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション6(一般講演)

座長:樋口 透(東京理科大学)

2022年3月15日(火) 17:15 ～ 18:00 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[1I16(一般講演)] Li_4SiO_4、 Li_3NaSiO_4の CO_2吸収・放出速度およびサイクル特性

岩崎 俊平[1]、三橋 万緒[1]、○橋本 拓也[1] （1. 日本大学）

17:15 ～ 17:30

[1I17(一般講演)] 固体イオニクス材料の高温光応答

○倉田 真樹[1]、岩田 涼佑[1]、不破 彰吾[1]、八代 圭司[1]、川田 達也[1] （1. 東北大学）

17:30 ～ 17:45

[1I18(一般講演)] 拡張緩和時間分布解析法の開発

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

17:45 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

1I16

Li_4SiO_4、Li_3NaSiO_4 の CO_2 吸収･放出速度およびサイクル特性

岩崎 俊平，三橋 万緒，○橋本 拓也（日本大学）

CO_2 absorption/desorption kinetics and its cyclic property of Li_4SiO_4 and Li_3NaSiO_4
Shumpei Iwasaki, Mao Mitsuhashi, and Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

１．目的

CO_2 を可逆的に吸収・放出する物質は地球温暖化防止の鍵となる可能性がある．これまで Li_4SiO_4 は反応式

$$Li_4SiO_4+CO_2⇔Li_2CO_3+Li_2SiO_3 \quad (1)$$

に従って可逆的に CO_2 を吸収・放出し，これの繰り返し，いわゆるサイクル特性も確認されている．しかしながら本物質は，特に低い CO_2 分圧下で吸収速度が遅いことが問題となっていた．我々は Li_3NaSiO_4 が

$$Li_3NaSiO_4+CO_2→Li_2SiO_3+LiNaCO_3 \quad (2)$$

に従って CO_2 を吸収し，その速度は Li_4SiO_4 より大きいことを明らかにした．[1] しかしながら実用上重要となる (2)式の逆反応，CO_2 放出反応の速度およびサイクル特性については検討されていなかった．本発表では Li_3NaSiO_4 について CO_2 放出速度を検討，特にサイクル特性について Li_4SiO_4 と比較した結果を報告する．

２．実験

Li_4SiO_4 粉末は Li_2CO_3 粉末と SiO_2 粉末を化学両論比で混合し，700 ºC 空気中で 12 h 熱処理して合成した．Li_3NaSiO_4 粉末は Li_2CO_3 粉末と SiO_2 粉末より固相反応法で合成した Li_2SiO_3，Li_4SiO_4 および Na_2CO_3 を化学両論比で混合した粉末を 800 ºC 空気中で 12 h 熱処理して合成した．X 線回折を測定したところ、両者ともほぼ単相の Li_4SiO_4 および Li_3NaSiO_4 が合成されていることが判った．サイクル特性は熱天秤(Rigaku Co., Ltd.: TG8120)を用いて評価した．Li_4SiO_4 粉末または Li_3NaSiO_4 粉末約 30 mg を N_2 中で 700 ºC で 60 min，TG 装置中で前処理し，温度を 650 ºC に下げた後，一定に保った．その後，ガスを CO_2 に切り替えて吸収に伴う重量増を 30 min 観測した．続いて Li_4SiO_4 の場合ガスを N_2 に切り替えて 60 min 放置した後、上記の CO_2 導入，N_2 導入をもう一度繰り返してサイクル特性を評価した．Li_3NaSiO_4 の場合は CO_2 吸収を 30 min 観測した後、ガスを N_2 に切り替えて 150 min 以上 CO_2 放出特性を観測した．

３．結果および考察

Fig. 1(a)に 650 ºC における Li_4SiO_4 のサイクル特性評価結果を示す．N_2 から CO_2 にガスを切り替えると，直ちに(1)の順方向反応である CO_2 吸収に伴う増量が観測された．しかしながら反応速度が遅いことに対応して 30 min 経過しても反応率 α は～0.35 程度であった．この後，N_2 に切り替えると(1)の逆反応に伴う CO_2 放出が観測され，60 min 程度で質量は元に戻った．続けて 2 回目のサイクルを試みたところ，1 回目と同様の挙動を示し，Li_4SiO_4 は CO_2 吸収・放出のサイクル特性を有することが判った．

Fig. 1(b)に Li_3NaSiO_4 のサイクル特性評価結果を示す．CO_2 へのガス切り替え直後から(2)の順方向反応に伴う重量増が観測され、5 min 程度で反応率 α=0.98 で飽和状態に到達した．これは(2)の反応速度が(1)の順方向の反応速度よりも速いことに対応している．ガスを N_2 に切り替えたところ、13 min 程度の誘導時間の後、(2)の逆反応に対応する CO_2 放出に伴う重量減少が確認されたが、その速度は Li_4SiO_4 の場合に比べて遅く、ガス切り替え後 60 min 程度で重量変化はほぼなくなった．これは(2)の逆反応が途中で停止したことを示しており、Li_2SiO_3 粉末と $LiNaCO_3$ 粉末の反応速度測定の結果と定性的に対応した．反応停止の原因は，液相である $LiNaCO_3$ と固相である Li_2SiO_3 の界面に Li や Na の拡散が遅い Li_3NaSiO_4 が生成され，両者の反応が起きにくくなったためと考えられる．

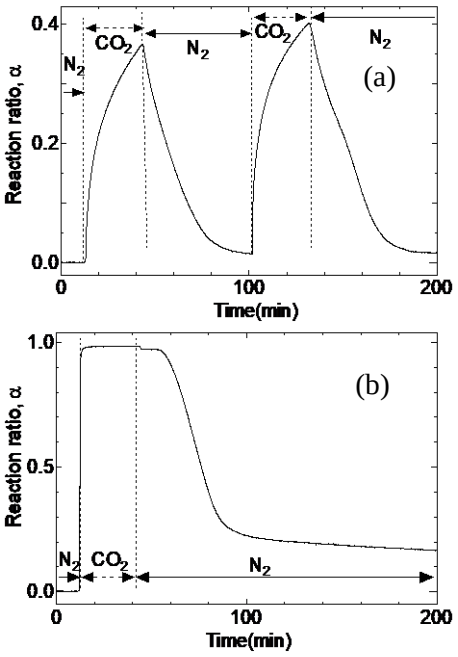


Fig. 1 Dependence of reaction ratio on time of (a) Li_4SiO_4 and (b) Li_3NaSiO_4 against CO_2 at 650 ºC. The atmosphere for the measurements was either N_2 or CO_2. They were alternately switched with each other.

(1) M. Hirai, E. Niwa, T. Hashimoto, *Dalton Trans.*, **50**, 5301 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I17

固体イオニクス材料の高温光応答

○倉田 真樹，岩田 涼佑， 不破 彰吾，八代 圭司， 川田 達也（東北大）

High-temperature Photoresponses of Solid-state Ionic Materials

Masaki Kurata, Ryosuke Iwata, Shogo Fuwa, Keiji Yashiro, and Tatsuya Kawada1 (Tohoku Univ.)

１．目的

新しいクリーンなエネルギーへの期待が高まる中，固体イオニクス材料を用い高温で太陽の光エネルギーを化学エネルギーへ変換する固体酸光電気化学セル(SOPEC)が提案されている[1]．当初は $SrTiO_3$ 系酸化物の光応答性とジルコニアなどのイオン導電性酸化物とを組み合わせたものが研究されていたが，我々のグループでは最近，$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (GDC10)上に多孔質 Pt を堆積させたセルに紫外光照射を行うことでも起電力が発生することを確認した[2]．また，Shi らはSm_2O_3を添加したCeO_2で酸素取り込みが起き起電力が発生することを報告した[3] これらは酸化物イオン導電体自身が光応答性を示すものとして興味深いが，光イオン応答の機構の解明には至っていない．そこで本研究では種々の電気化学測定を行い，紫外光照射による物質輸送・表面反応の変化と光起電力との関連を明らかにすることを目的とする．

２．実験

高温光電気化学セル電解質はGDC10粉末(信越化学工業)を Φ10 のダイスにて成型した後，1400℃にて 3h 焼結させることで緻密ペレットとし，厚さ約 0.5㎜ まで研磨したものを用いた．光照射側には Sputtering にて Pt を付け作用極(WE)とした．対極(CE)は Pt ペーストを 800℃で 3h 焼結，もしくは $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ スラリーを 1100℃で 5h 焼結して作製した．参照極(RE)は Pt ペーストを用いた．

実験は 400℃にて行った．まず酸素分圧による光起電力の変化を確認するために，1barO_2,Air,1%O_2,100ppmO_2 中で WE に紫外線（365nm)を照射し起電力を測定した．次に WE 側と CE 側のガスを分離できる二室チャンバを用い，両側に 100ppmO_2（流量 10ccm）を流した状態で WE 側のみに紫外線を照射して CE 側下流への光誘起酸素透過の有無を確認した．さらに，紫外線 ON/OFF での直流分極曲線を比較して，紫外光がアノード反応，カソード反応に及ぼす影響を調べた．

３．結果および考察

Fig.1(a)に Pt/GDC/Pt の光起電力測定の結果を示す．1 bar O_2 雰囲気下で約 95 mV, 100 ppmO_2 で 5mV と高酸素分圧ほど大きな起電力を確認した．Fig.1(b)に Pt/GDC/LSC64 の結果を示す．1bar O_2 雰囲気下で約 98mV と CE 側の電極を変化させてもほぼ同等の値を示す結果となった．

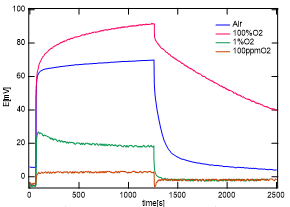


Fig1(a).Pt/GDC OCV (Cell type1)

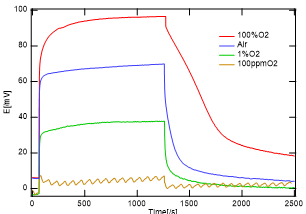


Fig1(b).Au/GDC OCV (Cell type2)

Fig.2 に光誘起酸素透過の実験結果を示す．試料裏面（対極側）の下流の酸素センサの EMF 変化から，両面に同一のガスを供給した状態でも，紫外光照射により酸素透過が生じたことがわかる．照射側の酸素分圧が 1.02×10^{-4} Pa に増大したと仮定して，酸素透過量を電子導電率から見積もると 10^{-10} オーダーであり，得られた実験値と妥当な範囲で一致した[4]．このことから，紫外光照射により酸素の取り込みが促進され，セル内では見かけ上酸素分圧をかけたような化学ポテンシャル差が生じていることが示唆される．

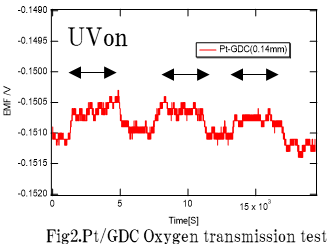


Fig2.Pt/GDC Oxygen transmission test

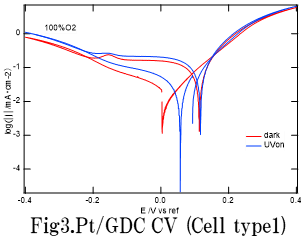


Fig3.Pt/GDC CV (Cell type1)

Fig.3 に 1 bar O_2 雰囲気下で行った直流分極測定の結果を示す．分極の影響を受けてヒステリシスが現れているが，同一履歴・同一電位での，紫外光の On/Off の電流値を比較すると，紫外光照射によりカソード反応が促進されているように見える．一方で，アノード反応には紫外光照射の影響が見られない．このことから，紫外光照射によって励起された電子が，表面酸素種を還元し，酸素の取り込み過程の中間体としての化学種を生成することで実効的な平衡がシフトし，化学ポテンシャル差や起電力として現れたと解釈ができる．

以上，本研究により，Pt/GDC/Pt 系での紫外光照射による起電力の発生は，電極金属/酸化物イオン導電体/気相の三相界面での電荷移動と酸素の取り込み反応を介した現象であることが示唆された．

(1) G. C. Brunauer, et al., Advanced Functional Materials, 2016, 26, 120‐128
(2) 不破彰吾 東北大学大学院環境科学研究科修士学位論文 (2021)
(3) Y. Shi, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 541-551
(4) S.Wang et al., J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 3606

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I18

拡張緩和時間分布解析法の開発

○小林　清，鈴木　達（物材機構）

Development of extended distribution of relaxation time analysis

Kiyoshi Kobayashi, Tohru S. Suzuki (NIMS)

１．目的

電気化学インピーダンス解析における緩和時間分布解析（DRT）法はユーザーによる等価回路モデル設定が不要なため従来法よりも客観的な結果を得られる新規解析法として注目されている．DRT 解析には複数の計算法が報告されているが，近年は機械学習分野で発展した正則化最適化法によるアルゴリズムが主流となっている．DRT の原理式は誘電分極における経験式が起源であるため，電気化学インピーダンス・スペクトルへの全適用には至っていない．そのため DRT 理論式は少しずつ拡張されているものの未だ不十分である．なぜなら低周波数限でインピーダンス虚数項が 0 に収束しない一次電池，蓄電池，キャパシターなどのスペクトルは原理式上，DRT 解析を適用できないためである．その他，抵抗とインダクターの並列接続要素を含むスペクトルも適用することができない．

DRT 法の拡張はインピーダンス理論に加えて正則化最適化法の特徴も考慮した計算プログラムで行う必要がある．また正則化最適化法にも複数のアルゴリズムが提案されており，特徴量を強く抽出するアルゴリズムなども存在する．したがって新しい DRT 法の開発には（１）従来法では対応できなかったスペクトルのサポート，（２）複数の正則化最適化法のサポートを可能にする機能が必要である．本研究では我々が開発してきた統合型電気化学インピーダンス解析プログラムの新機能として従来の DRT 法を独自に拡張した新しい DRT（拡張 DRT）法を開発・実装した．

２．プログラム実装環境

拡張 DRT 解析プログラムは統合型電気化学インピーダンス解析プログラムと同様に Igor Pro（Wavemeterics 社製）のマクロ言語を用いて開発した．正則化法には分配係数とハイパー・パラメータを含むエラスティック・ネット正則化法を採用した．正則化関数の最適化には Igor Pro に実装されている非線形最小自乗アルゴリズムを適用した．拡張 DRT 法では DRT 値に加えて高周波数限抵抗，インダクタンス，キャパシタンス値，正則化法を出力する仕様にした．抵抗とインダクターの並列要素（R//L）については負の DRT 値で代替できること[1]を報告済みである．したがって R//L 成分は負の DRT 値で表示する仕様にした．また従来法との解析結果を比較するため，可変パラメータの拘束条件を変更できる仕様にした．

３．結果および考察

Fig. 1（a）に示した回路を用いて計算したインピーダンス・スペクトルを用いて従来型 DRT 法および拡張 DRT 法で解析した結果を Fig. 1（b）に示す．従来型の DRT 法では R//L に加えて CPE も再現できていないのに対し，拡張 DRT では全周波数領域のスペクトルを再現できることが解る．さらに拡張 DRT において Tikhonov 正則化，Lasso 正則化のいずれを用いても計算スペクトルを再現できた．一方で，DRT 値は正則化法により異なった．スパース・モデリングである Lasso 正則化でもスペクトルを再現できることの物理的意味などの詳細については当日発表する．

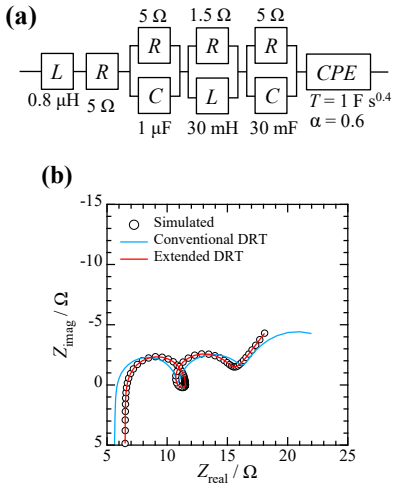


Fig. 1. Electric circuit used for calculation of simulated impedance spectrum (a). The simulated data are plotted in (b) by open circles. Analysis results by conventional DRT and extended DRT are plotted by blue and red curves, respectively.

(1) K. Kobayashi and T. S. Suzuki, *Electrochem.*, published online.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 17H01317，19H02804，JST，CREST，JPMJCR1996 の支援を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性

【固体化学の基礎と応用ー固体材料の合成・物性・反応性】

セッション7(一般講演)

座長:兵頭 潤次(九州大学)

2022年3月16日(水) 08:45 ～ 09:30 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2I01(一般講演)] Internal and interfacial proton transport of polymer thin film modulated by carboxylic acid functional group concentration

○Suwansoontorn Athchaya[1]、長尾 祐樹[1]、山本 勝宏[2]、永野 修作[3]、松井 淳[4] （1. 北陸先端科学技術大学院大学、2. 名古屋工業大学、3. 立教大学、4. 山形大学）

08:45 ～ 09:00

[2I02(一般講演)] Ba欠損 $Ba_3Y_4O_9$の Zr置換による化学的安定性・電気伝導特性への影響

○橋本 篤典[1]、植野 雄大[1]、畑田 直行[1]、宇田 哲也[1] （1. 京都大学）

09:00 ～ 09:15

[2I03(一般講演)] 高温赤外分光法に基づくセリア中のプロトン拡散機構の推定

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

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

2I01

Internal and interfacial proton transport of polymer thin film modulated by carboxylic acid functional group concentration

Athchaya Suwansoontorn,[1] Yuki Nagao,[1] Katsuhiro Yamamoto,[2] Shusaku Nagano,[3] Jun Matsui[4]
(JAIST,[1] NITech,[2] Rikkyo Univ.,[3] Yamagata Univ.[4])

1. Objective: The organic proton-donating groups as acids are essential for long length proton transport in proton conductive membrane.[1] Previously, the proton transport at the carboxylic acid functionalized materials' interface was reported.[2,3] Therefore, protons can also move through the material's interfaces, not only internally. Nonetheless, the effect of carboxylic acid functional group (-COOH) concentration and distribution on the proton transport pathways is not yet clarified and must be studied further.

2. Experimental: Styrene-based copolymers were functionalized with several carboxylic acid concentrations: 1. P4VBA100, every monomer unit contains an acid group (Fig.1a), 2. PS4VBA75, the ratio of non-acid-containing unit (l) to the acid-containing unit (m) is 1:3 (Fig. 1b), and 3. PS4VBA50, which l:m ratio is 1:1.[4] The copolymer was prepared as a thin film on a quartz substrate to examine their electrical properties as in-plane proton conductivity (σ) and normalized interfacial resistance (R'). In addition, the acid group distribution was examined through the IR p-polarized multiple-angle incidence resolution spectrometry (pMAIRS).

3. Results and discussion: The σ and R' were estimated to diagnose the thin film's proton transport pathways, internal or interfacial.[3] The independence of σ but dependent of R' on the film thickness were shown in P4VBA100 (Fig. 1a and d), indicating the internal proton transport. Contradictorily, the dependence of σ but independent of R' on the film thickness was observed in PS4VBA50, as shown in Fig. 1c and f. This opposite trend refers to interfacial proton transport. Interestingly, PS4VBA75 (Fig. 1b and e) offers interfacial proton transport at the relative humidity (RH) of 60 % and 80 % but change to internal proton transport at higher RH (90 % and 95 %). The different proton transport pathways were discussed in this study through the polymer thin film's carboxylic acid concentration and distribution.

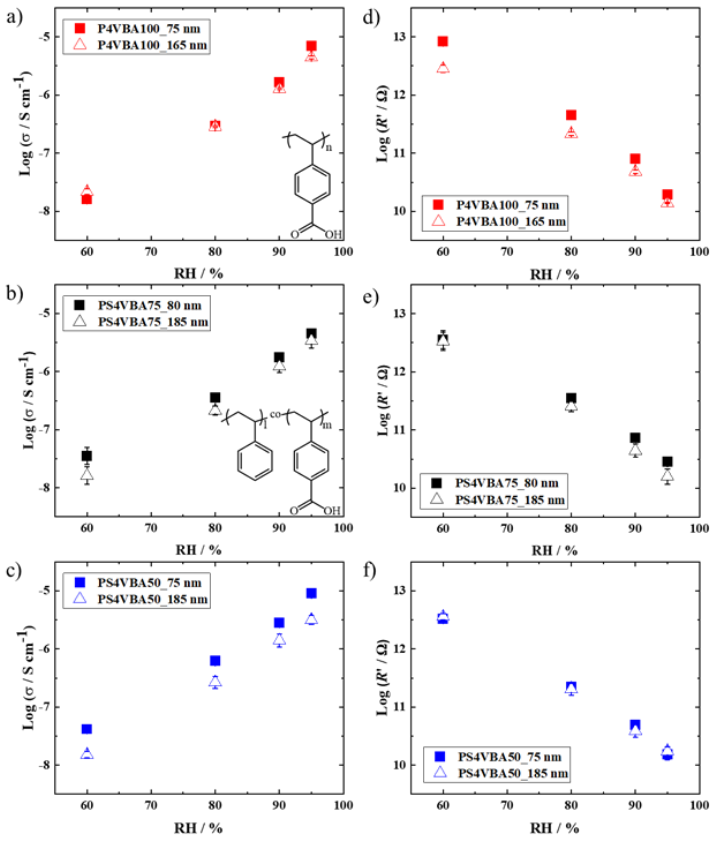


Fig. 1. The relative humidity (RH) dependence of σ (a-c) and R' (d-f) for polymer thin films with several film thicknesses: P4VBA100 (red), PS4VBA75 (black), and PS4VBA50 (blue). R' was estimated to observe the interfacial proton transport using the following equation: $R'=Rl/d$, where R is resistance collected from electrochemical impedance spectroscopy (EIS), l is electrode length, and d is the distance between two electrodes.

References

(1) S. Mondal, Y. Agam, R. Nandi, and N. Amdursky, *Chem. Sci.* **11** (13), 3547 (2020).
(2) Y. Agam, R. Nandi, T. Bulava, and N. Amdursky, *Mater. Adv.* **2** (5), 1739 (2021).
(3) Y. Nagao, and T. Kubo, *Appl. Surf. Sci.* **323**, 19 (2014).
(4) A. Suwansoontorn, K. Yamamoto, S. Nagano, J. Matsui, and Y. Nagao, *Electrochemistry* **89** (5), 401 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I02

Ba 欠損 $Ba_3Y_4O_9$ の Zr 置換による化学的安定性・電気伝導特性への影響

○橋本篤典 [1], 植野雄大 [1], 畑田直行 [1], 宇田哲也 [1]（京都大 [1]）

Effect of Zr substitution on chemical stability and electrical properties of Ba-deficient $Ba_3Y_4O_9$

Atsunori Hashimoto,[1] Katsuhiro Ueno,[1] Naoyuki Hatada,[1] and Tetsuya Uda[1] (Kyoto Univ.[1])

1. 目的

六方晶ペロブスカイト関連構造である $Ba_3Y_4O_9$ は化学的に不安定なため, イオン伝導体として注目されてこなかった.[1] しかし, $Ba_3Y_4O_9$ の Y 位置に Zr が最大 47 at%まで固溶することが発見された.[2] また, Zr 置換によって化学的安定性が向上し, $Ba_3Y_4O_9$ よりも Ba が欠損した組成が単相の組成である可能性が示唆された.[3] 本研究では Ba 欠損 $Ba_3Y_4O_9$ 相の Y 位置の 10, 20 % を Zr で置換することによる, 化学的安定性および電気伝導特性の変化について調査した.

2. 実験

固相反応法により, 仕込み組成 $Ba_4(Y_{1-x}Zr_x)_6O_{13+\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2) の試料を作製した. Ar-20 % O_2 雰囲気下 1600 °C で 24 時間の熱処理により焼結体 (相対密度 60-80 %) を得た. 得られた試料を粉砕し, O_2-3 % H_2O 雰囲気下での高温 XRD 測定ならびに TG/DTA によって化学的安定性を評価した. また、両面に Pt 電極をスパッタリングした焼結体を使用し, 二端子法交流インピーダンス法により種々の温度, 雰囲気下での電気伝導度測定を実施した.

3. 結果および考察

高温 XRD 測定の結果を図 1 に示す. 300-800 °C の O_2-3 % H_2O 雰囲気下において, x = 0.1 の試料では Y_2O_3 相由来の回折ピークの増大が認められた. Ar-2 % H_2O 雰囲気下での TG/DTA より, 450 °C 以下で重量の増加が見られたことから, H_2O との反応によって Y_2O_3 相および Ba を含む分解相が生成したと考えられる. 一方で, x = 0.2 の試料では回折ピークに大きな変化はなく, O_2-3 % H_2O 雰囲気下での化学的安定性の向上が確認された.

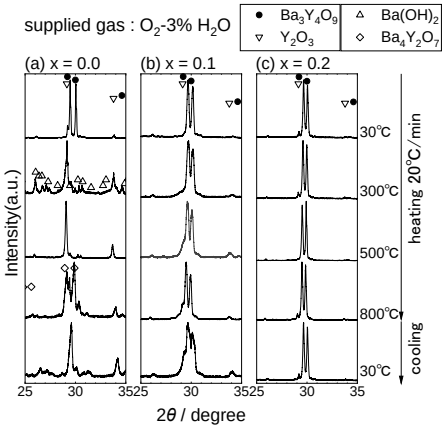


図 1 $Ba_4(Y_{1-x}Zr_x)_6O_{13+\delta}$ (x = 0, 0.1, 0.2) の高温 XRD 結果.

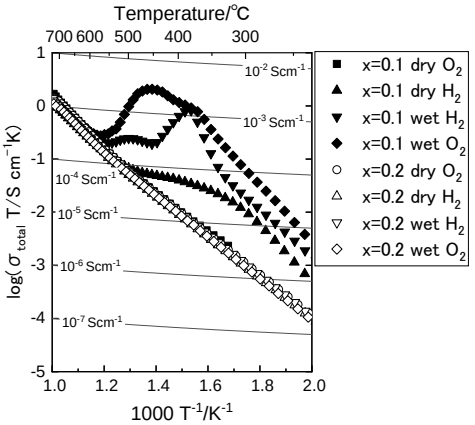


図 2 $Ba_4(Y_{1-x}Zr_x)_6O_{13+\delta}$ (x = 0.1, 0.2) の全伝導度のアレニウスプロット.

電気伝導度の温度・雰囲気依存性を図 2 に示す. x = 0.1 の試料では O_2/H_2-2 % H_2O 雰囲気または H_2 雰囲気下において, 伝導度が中温域で極大となる挙動を示した. 化学的安定性の評価より, これは H_2O との反応による分解生成相に由来すると推察された. また, x = 0.2 の試料では 700°C で ~1 mScm^{-1} の全伝導度を示した. 伝導度が酸素分圧, 水蒸気分圧に依存しないことから主な電荷担体は酸化物イオンであると推察された. ただし, 電荷担体の生成や電気伝導のメカニズム解明のためには結晶構造に関する調査が必要である.

(1) B Szymanik, R.G Buckley, H.J Trodahl and R.L Davis, *Solid State Ion.*, **109**, 223 (1998).
(2) K. Ueno, N. Hatada, D. Han, K. Toyoura and T. Uda, *J. Solid State Electrochem.*, **24**, 1523 (2020).
(3) K. Ueno, N. Hatada and T. Uda, *Solid State Ion.,* **368***,* (2021).

謝辞 本研究は住友電気工業株式会社, 株式会社 IHI, 三井金属鉱業株式会社, 東京瓦斯株式会社の支援を受けたものです.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I03

高温赤外分光法に基づくセリア中のプロトン拡散機構の推定

○山口拓哉，石山智大，岸本治夫，Katherine Develos-Bagarinao，山地克彦（産総研）

Estimation of Proton Diffusion Mechanism in Ceria Based on High-Temperature Infrared Spectroscopy

Takuya Yamaguchi, Tomohiro Ishiyama, Haruo kishimoto, Katherine Develos-Bagarinao, and Katsuhiko Yamaji (AIST)

１．目的

Y 添加 $BaZrO_3$（BZY）をはじめとするペロブスカイト型酸化物は代表的な高温 H^+伝導体であり，酸素空孔に H^+が溶解することで H^+伝導性が発現する．一方，蛍石型酸化物では酸素空孔を介した O^{2-}伝導が優勢であり顕著な H^+伝導性は発現しない．このことは，BZY などとは異なり蛍石型酸化物では酸素空孔への H^+溶解反応が進行しないためであるとこれまで考えられていた．しかしながら最近 Kalland らにより，La を 50mol%添加したセリアが 200ºC 以下で BZY 並みに高い H^+溶解量を示すことが見出された [1]．我々の研究グループにおいても高濃度に Gd を添加したセリアが高い溶解量を示すことを確認しており，さらにドーパントのイオン半径の減少と伴に溶解量が増大することも明らかにしている [2]．しかしながら，これらのセリアの H^+伝導度は BZY より 3 桁以上も低い．このことは H^+の拡散係数が低いことを示唆するものの，これまで拡散係数が精密に決定された例はない．本研究では種々のドーパントを添加したセリア中の拡散係数を SIMS により決定すると伴に，BZY との差異の起源を OH 伸縮振動領域の高温 IR 測定に基づき研究した．

２．実験

Yb_2O_3，Gd_2O_3，La_2O_3 とセリアの固溶体を固相反応法により合成した．予め試料を H_2O 加湿空気中で長時間保持し試料内部を H^+で飽和させた後，D_2O 加湿空気中で所定の時間保持することで試料に D^+を導入した．急冷後 SIMS により深さプロファイルを取得し表面濃度から D^+の溶解量を，勾配から拡散係数をそれぞれ見積もった．高温 IR 測定に関しては試料を 0.1mm 程度の厚みとし H_2O 加湿空気中で透過法により実施した．乾燥空気中で得られたスペクトルをバックグラウンドとして OH 基のみの吸収スペクトルを算出した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 300°C で決定した D^+溶解量および拡散係数を示す．40mol%の添加量で比較すると，溶解量はイオン半径の増大と伴にやや低下したのに対して拡散係数は大きく増大した．結果，溶解量と拡散係数から算出される伝導度は La で最大であった．さらに 50mol%La 添加セリア（50LDC）は 40mol%添加より約一桁伝導度が高く，セリアでは最も伝導度が高いレベルにあると言える．しかしながら，その拡散係数（2×10^{-9} cm^2 s^{-1}）は BZY（4×10^{-7} cm^2 s^{-1}）に比べ約 2 桁小さく，セリアの H^+伝導度が小さいのはやはり拡散係数が低いことに由来すると理解できる．

この理由を解明するため 50LDC の高温 IR 測定を行ったところ，昇温してもスペクトルの形状はほぼ変化せず強度が低下するのみであった（Fig. 2）．一方 BZY では Ishiyama らにより昇温に伴う低波数ピーク強度の低下が観察され，これは H^+がドーパントの負電荷によるトラップから抜け出すことに対応すると解釈されている [3]．この解釈に基づくと 50LDC では H^+は高濃度の La に深くトラップされ容易に抜け出すことができないと推察されるため，拡散係数が低いことの一因はデトラップの活性化エネルギーが大きいことにあると現時点では考えている．

なお，本研究の一部は NEDO「固体酸化物形燃料電池スタックの高度評価・解析技術の研究開発」の支援を受け実施された．

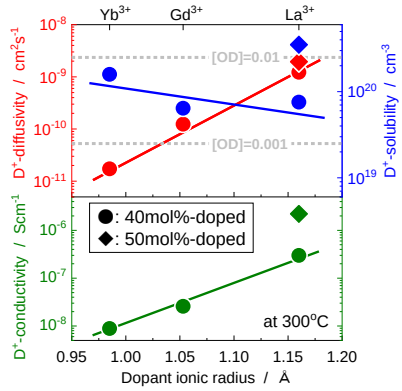


Fig. 1. Determined D^+-diffusivities and -solubilities in doped ceria at 300°C.

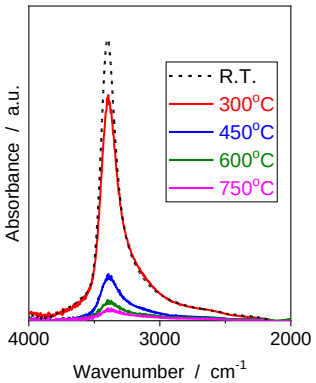


Fig. 2. High-temperature FT-IR spectra of 50LDC measured up to 750°C.

(1) L.-E. Kalland et al., *Solid State Ionics* **354**, 115401 (2020).
(2) 山口拓哉ら，第 47 回固体イオニクス討論会 講演要旨集 (2021).
(3) T. Ishiyama et al., *J. Solid State Chem.* **257**, 22 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション8(一般講演)

座長:八代 圭司(東北大学)

2022年3月16日(水) 09:30 ～ 10:15 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2I04(一般講演)] 面内圧縮ひずみを導入したイットリウム添加ジルコン酸バリウム薄膜におけるプロトン拡散

○兵頭 潤次[1]、山崎 仁丈[1] （1. 九州大学）

09:30 ～ 09:45

[2I05(一般講演)] Tailored and improved conductivity through $Ba(Z_xCe_{10-x})_{0.08}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ceramics perovskites

○クワティ レオナルド[1,2]、イワノバ マリヤ[2]、ミューレンバーグ ウィルヘルム、石原 辰巳[1]、広重 松本[1] （1. International Institute for Carbon-Neutral Energy Research, Kyushu University、2. Institute of Energy and Climate Research, Materials Synthesis and Processing (IEK-1), Forschungszentrum Jülich , Germany）

09:45 ～ 10:00

[2I06(一般講演)] プロトン伝導性酸化物を用いた燃料電池における電子リーク量の同定

○別枝 大世[1]、Veeramani Vediyappan[1]、島田 寛之[2]、深堀 由季乃[1]、Kwati Leonard[1]、水谷 安伸[2]、松本 広重[1] （1. 九州大学、2. 産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2I04

面内圧縮ひずみを導入したイットリウム添加ジルコン酸バリウム薄膜における プロトン拡散

○兵頭潤次[1]，山崎仁丈[1]（九州大[1]）
Proton Diffusion in Biaxially Constricted Yttrium-doped Barium Zirconate Thin Film
Junji Hyodo,[1] Yoshihiro Yamazaki[1]

１．目的

プロトン伝導性酸化物である $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$(BZY20)は 600℃以下の中温度域で動作する固体酸化物形燃料電池の電解質材料として期待されている．本材料は，キャリア導入により結晶格子の膨張を伴うことから，燃料電池デバイスの電極-電解質接合界面において面内圧縮ひずみが導入されることが予想されるが，導入された圧縮ひずみがプロトン拡散性に及ぼす影響は明らかでない．本研究では格子不整合から BZY20(4.221 Å)に面内圧縮ひずみを導入が予想される Nb 添加 $SrTiO_3$ 単結晶上(3.905 Å)へエピタキシャル成長させた薄膜を作製し，面内圧縮ひずみ，プロトン伝導度およびプロトン濃度を定量することで，プロトン拡散性と格子ひずみの関係を評価した．

２．実験

BZY20 薄膜は KrF レーザーを用いたパルスレーザー堆積法により成膜した．基板には導電性を有する 0.5 wt% Nb 添加 $SrTiO_3$(100)単結晶を用いた．基板温度約 700℃，O_2 分圧 1Pa の雰囲気で成膜した．レーザーの出力は 180 mJ/pluse とし，周波数は 1 Hz とした．堆積時間を変化させることで，18 および 500nm に膜厚を制御した．薄膜 X 線回折法(XRD)により結晶構造を評価した．また，薄膜の化学組成およびプロトン濃度を二次イオン質量分析(SIMS)により定量した．プロトン伝導度は交流インピーダンス法により薄膜面直方向に測定した．

３．結果および考察

今回用いた薄膜は，X 線回折パターンおよび正極点図解析により，エピタキシャル成長した薄膜であることを確認した．2 種類の BZY20 薄膜における格子ひずみを定量するため，逆格子マッピング測定を行った．その結果， 18，500 nm の薄膜において導入された面内圧縮ひずみは，それぞれ -2.1%および -0.9%であった．18nm 薄膜が大きな圧縮ひずみとなったのは，薄膜 - 基板界面近傍に格子不整合に由来して大きな圧縮ひずみが導入されたことを示唆するものである．

Fig.1 に示すように，面内圧縮ひずみの導入により BZY20 のプロトン伝導度は著しく減少した．2.1%圧縮された薄膜において，バルク体と比較してプロトン伝導度が 5 桁減少した．BZY20 薄膜中の 400℃におけるプロトン濃度を SIMS により定量したところ， BZY20 バルク体と同程度もしくは 40%程度の減少であった(Fig.2)．このプロトン濃度の変化量は 5 桁の伝導度低下と比較して小さいことから，観測されたプロトン伝導度減少はプロトン拡散係数の低下が原因である．

以上より，BZY20 における面内圧縮ひずみは，プロトン拡散性を著しく減少させることが分かった．これは，BZY20 を電解質に用いた燃料電池において，電極-電解質接合界面の格子ひずみが界面抵抗発生の有無を決定し，発電特性に寄与する因子となることを示すものである．

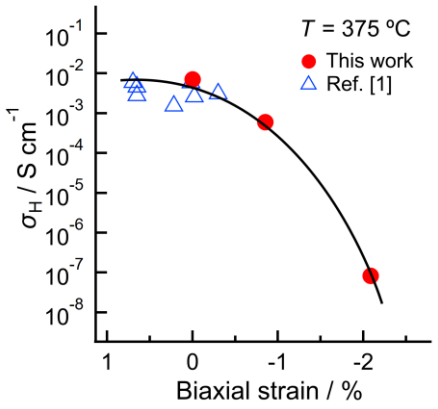


Fig.1 Proton conductivity of BZY20 at 375 °C against biaxially-compressive strain.

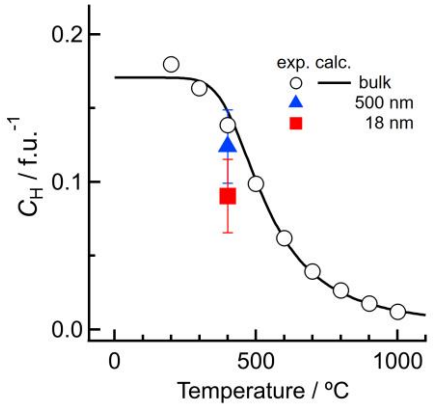


Fig.2 Proton concentration in BZY20 film.

(1) A. Fluri, A. Marcolongo, V. Roddatis, A. Wokaun, D. Pergolesi, N. Marzari, T. Lippert, *Adv. Sci.*, **4** 1700467, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I05

Tailored and improved conductivity through $Ba(Zr_xCe_{10-x})_{0.08}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ ceramics perovskites

○クワティレオナルド[1, 2]、マリヤイワノバ[2]、ウィルヘルムミューレンバーグ[2]、石原辰巳[1]、松本広重[1]（九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 WPI-I2CNER[1] エネルギー気候研究所，(IEK-1)，ユリッヒ、ドイツ[2]

Kwati Leonard[1,2], Mariya E. Ivanova[2], Wilhelm A. Meulenberg[2], Tatsumi Ishiraha[1], Hiroshige Matsumoto[1]
(International Institute for Carbon Neutral Energy Research (WPI-I2CNER), Kyushu University,[1] Graduate Institute of Energy and Climate Research, (IEK-1), Forschungszentrum Jülich GmbH, Germany[2])

1. Purpose

Acceptor-doped barium zirconate cerate electrolytes constitute prospective materials for highly efficient electrochemical devices. This class of electrolytes is particularly favored for their relatively high protonic conductivities within the intermediate temperature range. This paper report two new composition variants in the $Ba(Zr_xCe_{1-x})Y_yO_{3-\delta}$ perovskite series, achieved by fixing a cerium/zirconium ratio of 5:4 at the perovskite B-site. The oxides exemplified by $BaZr_{0.44}Ce_{0.36}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ and $BaZr_{0.16}Ce_{0.64}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ exhibit a high total conductivity in wet 1% H_2 of 10.1 and 11.5 mS cm^{-1} at 500 °C respectively, while the former also overcomes the inherent instability in CO_2 environments of the current state-of-the-art proton $Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O_{3-\delta}$ conductor. Both compositions as electrolytes allow successful hydrogen production in a steam electrolyzer prototype.

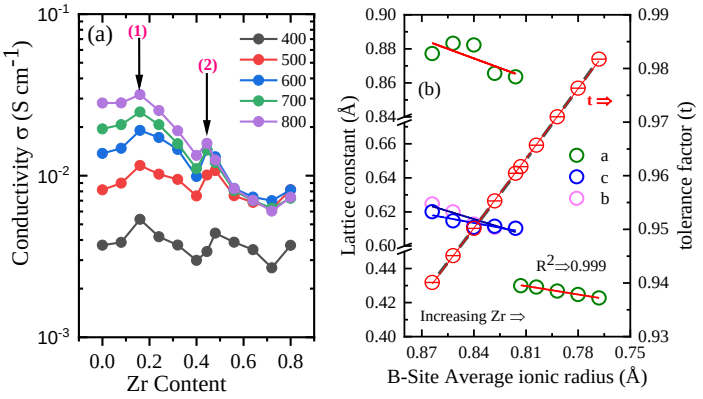


Fig 1. I Total electrical conductivity isotherms of $Ba(Zr_xCe_{10-x})_{0.08}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ in (a) humid 1%H_2 (b) Variation of the Pseudo-cubic and orthorhombic lattice constants *versus*, the average B-site ionic radius and the tolerant factor

.

2. Experimental

Powders of $Ba(Zr_xCe_{10-x})_{0.08}Y_{0.2}O_{3-\delta}$, ($1 \leq x \leq 9$) perovskites type oxides were synthesized using a previously modified chemical solution approach described elsewhere [1, 2]. The pellets were then prepared from the powders and sintered at 1600 °C for 10 hours in a powder bed of the same composition to limit barium evaporation. X-ray diffraction (XRD) patterns were acquired at room temperature using a Rigaku Ultima IV X-ray diffractometer with Cu-Kα radiations (λ =1.540598 Å). Steam electrolysis cathode-supported electrolyte half-cells were fabricated by sequential tape-casting. Hydrogen evolution was determined by measuring the increase in hydrogen concentration in the cathode gas outlet by gas chromatography (a Varian CP-4900 micro-Gas Chromatograph)

3. Results and Discussion

It is perhaps not surprising that the Ce-rich compositions have better conductivity than the Zr-rich counterparts. Nonetheless, a more relevant effect here is the appearance of two composition ranges where the conductivity is almost constant or increases with Zr content, with maximum conductivity values at the points labeled (1) and (2) in red in Fig 1. This observation contrasts with other reports suggesting a linear decrease in conductivity with increasing zirconium. On both electrolyte types, current-voltage characteristics and hydrogen evolution rates measured in the temperature range 500-600°C, using $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$ as an anode. Typical single-cells operated at 600 °C reached reproducible terminal voltages of 1.3 V @ 500 m Acm^{-2} and 600 m Acm^{-2} respectively, achieving ~82 % hydrogen production efficiency in the latter. Based on the above results, the calculated amount of electricity to produce 1 Nm^3 of H_2 is ~3.8 kWh[1], which is at least 25 % reduced from the conventional low-temperature water electrolysis.

References
(1) K. Leonard, et al. *J. Mater. Chem.* A**, 6**, 19113 (2018)
(1) K, Leonard, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, **42**, 7 3926 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2I06

プロトン伝導性酸化物を用いた燃料電池における電子リーク量の同定

○別枝　大世[1]，Veeramani Vediyappan[1]，島田　寛之[2]，深堀由紀乃[1]，Kwati Leonard[1]，
水谷安伸[2]，松本広重[1]（九州大学[1]，産業技術総合研究所[2]）

Identification of Electron Leakage in Fuel Cells with Proton Conducting Oxides

Taisei Besshi,[1] Veeramani Vediyappan,[1] Hiroyuki Shimada,[2] Yukino Fukahori,[1] Kwati Leonard,[1]
Yasunobu Mizutani,[2] and Hiroshige Matsumoto[2] (Kyushu Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

燃料電池の高効率化や作動温度の低下に向けて、プロトン伝導体の適用が期待されている。しかし、プロトン伝導体は酸化的雰囲気においてホール伝導性を有し、燃料電池作動条件下で電解質中に電子的な伝導種が流れ、発電に関与しない燃料消費が生じる電子リークが課題となっている。本研究では、電子リーク抑制に向けてその定量を試みた。燃料電池作動時における水蒸気発生速度を測定し、電子リーク量及び発電に用いられた燃料消費の割合を算出した。

２．実験

空気極として $Ba_{0.5}La_{0.5}CoO_{3-\delta}$ 化学溶液法により調製して用いた。電解質として $BaZr_{0.44}Ce_{0.36}Y_{0.2}O_{3-\delta}$（BZCY）および $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$（BZYb）を用い、電解質と酸化ニッケルの混合物からなるアノード基板に電解質を塗布焼成したハーフセルを作製して用いた。600℃に保持したセルの空気極側に空気を、燃料極側に 100%H_2ガスを所定の流量で導入した。これらのガスは所定の温度のバブラーで加湿した。開回路電圧の安定を確認後、燃料電池試験を行った。ポテンショスタット/ガルバノスタット(北斗電工製 HA-151B)で理論起電力になるようにポテンショスタティックに電圧を印加し、Hebb-Wagner 分極状態にしてこの時流れた電流を測定した。また、ガルバノスタティックに電流を制御し、電流電圧特性を求めた。出口ガス中の水蒸気分圧を露点計(東京光電子工業株式会社 DPH-503A,DPH-203A)で測定し、水蒸気の発生速度を算出した。

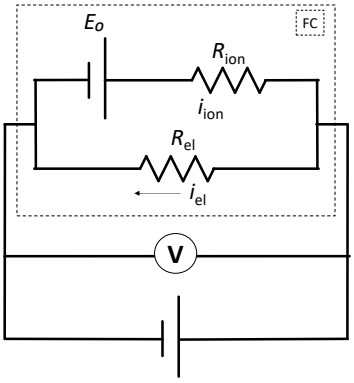


Fig.1　Schematic diagram of the circuit

３．結果および考察

リーク電流を考慮した燃料電池の回路模式図を図 1 に示す。Hebb-Wagner 分極状態によって測定したリーク電流は NiO-SZCY/BZCY/BLC には 26mA/cm^2、NiO-BZYb/BZYb/BLC には 177mA/cm^2 となり、NiO-BZYb/BZYb/BLC の方がリーク電流は大きかった。図 2 に電流密度を変化させた時の水蒸気発生速度の変化を示す。水蒸気発生速度より求めたリーク電流は NiO-SZCY/BZCY/BLC は 18mA/cm^2、NiO-BZYb/BZYb/BLC は 63mA/cm^2 となり、水蒸気発生速度から求めたリーク電流も NiO-BZYb/BZYb/BLC の方が大きかった。一方で、電流密度を上昇させると水蒸気発生速度が理論値を下回った。これは発生した水が十分に排出されなかったため、下回ったのだと考えられる。

また、以上の測定値および計算値から燃料消費の中で発電に寄与した割合を求めることができる（Faraday 効率、図 3）。燃料の多くの割合が電子リークにより消費されており、電流密度とともに発電への寄与が増えることが分かった。

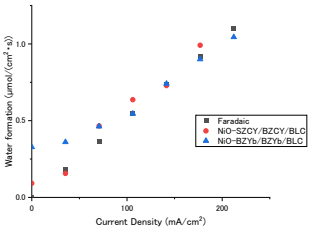


Fig.2 Water formation.

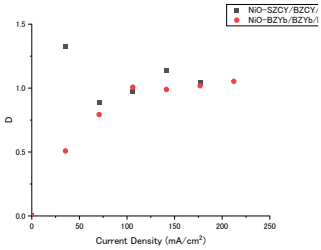


Fig.3 Faradaic efficiency

謝辞　本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP20003）により実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7会場 | S7.固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

セッション9(特別講演)

座長:高村 仁(東北大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:00 S7 (オンライン)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2I07(特別講演)] リン酸塩ガラス系プロトン伝導体の新規開拓と中温作動電気化学デバイスへの展開

○石山 智大[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:30 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2I07

リン酸塩ガラス系プロトン伝導体の新規開拓と中温作動電気化学デバイスへの展開

○石山智大 （産業技術総合研究所）

Development of new proton conductors based on phosphate glasses and their application to intermediate-temperature operating electrochemical devices

○Tomohiro Ishiyama (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

１．アルカリ-プロトン置換(Alkali-Proton Substitution; APS)法

固体電解質を隔膜に用いた電気化学デバイスはイオン伝導度の温度依存性によって使用可能な温度域が決定される。高温用途ではジルコニアなどの酸化物系セラミックス材料、低温用途ではポリマー系の材料を用いた燃料電池等の電気化学デバイスの開発がなされている。種々の温度域でそれぞれに適した用途の展開が想定され、300℃付近の中温域でも作動可能な固体電解質の開発により電気化学デバイスの新たな用途展開が期待される。そのために必要となる中温域で高いイオン伝導度を有する固体電解質として、プロトン伝導性のガラス材料の研究を実施してきた。イオン伝導度の向上には、使用温度でも安定に材料中に保持される電荷担体を高濃度に含有させることが有効な手段であるが、それを実現する方法として、アルカリ-プロトン置換（APS）法を開発した[1]。APS 法ではガラス中のアルカリイオンを中温域でプロトンへと電気化学反応を用いて置換することで、従来の溶融急冷法では到達不可能なレベルで高濃度なプロトンをガラス材料中に注入することを可能にした[1,2]。これまでプロトン伝導体として検討できなかった様々な組成[3]のガラス材料をプロトン伝導体に”変身”させることができる手法である。本手法で飛躍的に組成探索領域を広げることができ、プロトン伝導体としてのガラス材料群の開拓に成功したといえる。本講演では、APS 法で得られるプロトン伝導性リン酸塩ガラスの特徴とそれを用いた電気化学デバイス開発における進展を述べる。

２．APS 法で作製するガラスの特徴

APS 法を実施するにはアルカリイオン伝導性を有する材料であればよいため、通常の高温溶融法により作製されるアルカリイオン伝導性を有するガラスを利用できる。APS 処理で構造緩和による多少の構造変化は生じるものの、ガラスの骨格構造を崩壊させるほどの変化は生じないので、高温溶融により十分に縮合を進行させた強固な骨格構造の中に多量のプロトンを注入することができる特徴を有する。従来はトレードオフの関係となっており成し得なかった、強固な骨格構造かつ多量のプロトンを含有する高プロトン伝導性ガラスが得られる。組成の改良を進め、300℃で 2×10^{-3} Scm^{-1} のプロトン伝導度、かつ、プロトン輸率 t_{H^+}=1 を示すガラスの開発に成功している[4]。APS 法で作製したリン酸塩ガラスのキャリアプロトンは、アルカリイオンとの置換の際に電荷補償的に導入されるため欠陥平衡とは無縁であり、プロトン濃度およびその伝導度は雰囲気には依存しない。どのような雰囲気でもプロトンだけがキャリアとなり、常にプロトン輸率が 1 となる電気化学デバイスへの応用上において非常に重要な性質を有する[4,5,6]。

３．デバイス化に向けて

ガラス電解質の伝導度の向上および温度特性の制御のための組成改良・探索も継続して実施している。また、セル構成における技術としてガラスの薄膜化加工方法の開発や電気化学反応場となる電極および電極/電解質界面の設計・開発の検討も進めており、講演では最近の進展についても合わせて御紹介したい。

[1] T. Ishiyama et. al., *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) E143-E147.
[2] T. Ishiyama, *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 3940.
[3] T. Omata et. al., *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **21** (2019) 10744.
[4] T. Yamaguchi et. al., *J. Mater. Chem. A,* **6** (2018) 23628.
[5] T. Ishiyama et. al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **44** (2019) 24977–24984.
[6] T. Ishiyama, T. Yamaguchi and T. Omata, *J. Ceram. Soc. Japan*, **130**, 1–9 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション1(学生講演)

座長:石川 正司(関西大学)

2022年3月15日(火) 09:00 ～ 10:15 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[1J01(学生講演)] EDLC用シームレス活性炭電極の長期耐久試験における窒素ドープの効果

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

09:00 ～ 09:15

[1J02(学生講演)] DMC系電解液とシームレス活性炭電極を組み合わせた電気二重層キャパシタの長期高電圧充電耐性と発生ガス分析

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

09:15 ～ 09:30

[1J03(学生講演)] 低環境負荷蓄電素子としての NaCl水溶液を電解液とする電気二重層キャパシタの開発

○小野寺 英晴[1]、坪田 敏樹[1] （1. 九州工業大学）

09:30 ～ 09:45

[1J04(学生講演)] 有効凍結を用いた垂直配向 GOナノシート薄膜の作製

○櫻井 凱都[1]、望月 大[1] （1. 東京電機大学）

09:45 ～ 10:00

[1J05(学生講演)] イオノゲルを用いた低抵抗型リチウム複合負極の開発

○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）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1J01

EDLC 用シームレス活性炭電極の長期耐久試験における窒素ドープの効果

○中島理貴[1]，白石壮志[1]，畠山義清[1]，塚田豪彦[2]（群馬大院・理工[1]，アイオン（株）[2]）

Effect of Nitrogen Doping on Long-duration Durability of Seamless Activated Carbon Electrode for EDLC
Riki Nakajima,[1] Soshi Shiraishi,[1] Yoshikiyo Hatakeyama[1] and Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] Aion Co.Ltd.[2])

１．目的

シームレス活性炭電極は導電補助剤・バインダーフリーのモノリス電極であり、従来のコンポジット電極と比較して電気二重層キャパシタ（EDLC）の高電圧充電耐性（フロート法：3.5 V, 100 h, 70 ℃）を大幅に改善させる。また、窒素ドープはシームレス活性炭電極の高電圧充電耐性をさらに改善させる[1)]。しかし、100 h 越えるフロート耐久試験に対する効果は明らかにされていなかった。本発表では、窒素ドープシームレス活性炭電極を用いた EDLC の 100 h 以上の高電圧フロート充電に対する耐久性について報告する。

２．実験

シームレス活性炭電極は既報[1)]に従いアイオン製の連通マクロ孔性フェノール樹脂（平均ミクロ孔径 5 μm, 厚さ 1.0 mm）を炭素化・CO_2 賦活することで調製した。次にメラミンモノマー粉末（東京化成工業製）を重量比 1:1 となるように MLAC と混合させ、N_2 ガス雰囲気下で 800 ℃・1 h 保持することにより窒素ドープシームレス活性炭電極（MLAC-M）を得た[2)]。各活性炭電極とエッチドアルミ箔集電体を導電接着塗料によって接着し、試験電極とした。電解液として、1 M 5-アゾニアスピロ［4,4］ノナンテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート（SBPBF$_4$/PC）を用いた。電極およびセルロース系セパレーターをアルミニウム製二極式密閉セルに組み込んだ。セルの組み立てはアルゴングローブボックス内で行った。容量は 70 ℃下で定電流法（電流密度:80 mA g^{-1}, 測定電圧範囲：0–2.5 V）にて評価した。フロート耐久試験は、セルを 70 ℃下で 3.5 V にて所定時間（100 h×3 回）印加することで行った。

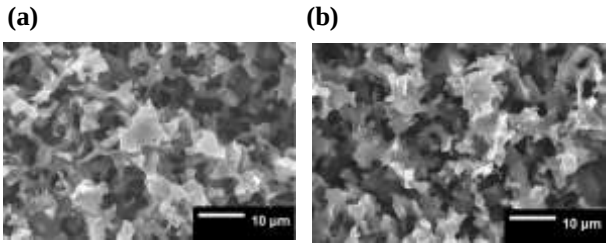


Fig. 1 SEM images of (a) MLAC and (b) MLAC-M

３．結果および考察

Fig. 1 に MLAC および MLAC-M の SEM 像を示した。シームレス活性炭電極の特有の連通マクロ孔構造は窒素ドープ後も維持されることが確認された。**Table 1** に各電極の細孔構造パラメータ結果および燃焼法による元素分析結果（窒素と炭素の原子比）をまとめた。MLAC には窒素が 2.5 % ドープされた。窒素ドープ前後で細孔構造の変化がほとんどないため、本研究では窒素ドープの効果に絞って考察ができる。

Table 1 Pore structure and atomic ratio of nitrogen and carbon (N/C)

Sample	S_{BET} [m^2 g^{-1}]	V_{meso} [cm^3 g^{-1}]	V_{micro} [cm^3 g^{-1}]	w_{micro} [nm]	N/C [at%]
MLAC	1630	0.10	0.70	1.0	0
MLAC-M	1660	0.12	0.72	1.0	2.5

S_{BET}: BET specific surface area, V_{meso}: Volume of mesopore, V_{micro}: Volume of micropore, w_{micro}: Micropore width

Fig. 2 に耐久試験前後の容量と内部抵抗の関係を示す。長期の耐久試験においても窒素ドープによって容量低下を抑制できることを確認した。特に内部抵抗については、100 h では見られなかった顕著な差が現れた。当日は試験後電極の細孔構造解析と電気化学インピーダンスの結果も合わせて発表する。

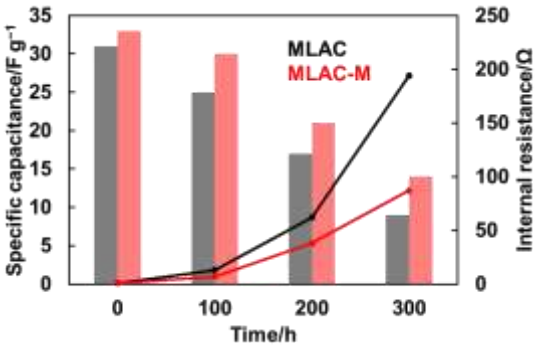


Fig. 2 Dependence of capacitance and internal resistance on floating time for EDLC using MLAC and MLAC-M

(1) T. Tagaya et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, No.6, 060523 (2020).
(2) 特開 2020-88119.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J02

DMC 系電解液とシームレス活性炭電極を組み合わせた電気二重層キャパシタの長期高電圧充電耐性と発生ガス分析

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

Analysis of Evolved Gas by Long Duration High Voltage Charging for Electric Double Layer Capacitor with DMC-based Electrolyte and Seamless Activated Carbon Electrode

Kei Hamada,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Soshi Shiraishi,[1]Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION Co.Ltd, Japan[2])

1．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)に用いられる電解質塩として、有機溶媒への溶解度が高い電解質塩 5-アゾニアスピロ[4,4]ノナンテトラフルオロボレート(SBPBF$_4$)が開発され、溶媒の選択性が向上した。これにより、EDLC で一般的に用いられている溶媒プロピレンカーボネート(PC)よりも高電圧耐性が高いと言われる溶媒ジメチルカーボネート(DMC)[1]が使用可能となった。しかし、DMC 系電解液を EDLC に使用した報告例は少ない。また、当研究室で開発されたシームレス活性炭電極はバインダーレスの一枚板構造であるため、優れた高電圧充電耐性を有する[2,3]。しかし、電気分解を抑制する効果は無いため分解生成物が更なる高電圧充電耐性の向上を妨げている。そこで、本研究では EDLC の更なる高電圧化を目指して、シームレス活性炭電極と DMC 系電解液を組み合わせた EDLC に注目し、高電圧充電耐性および発生する分解ガスについて調べた。

Table 1 Pore structure of seamless activated carbon

	S_{BET} [m^2 g^{-1}]	V_{meso} [cm^3 g^{-1}]	V_{micro} [cm^3 g^{-1}]	w_{micro} [nm]
MLAC	1710	0.13	0.66	0.92

S_{BET} : BET specific surface area, V_{meso} : Mesopore volume, V_{micro} : Micropore Volume, w_{micro} : Micropore width

2．実験

炭素前駆体としてマクロ孔性フェノール樹脂(アイオン製)を炭素化(N_2 雰囲気下, 800 °C, 1 h)、CO_2 賦活(900 °C, 4 h)することでシームレス活性炭電極を調製した。圧力計測センサーを内蔵した二極式密閉セルに電極を組み込み、定電流法(80 mA, 0-2.5 V, 40 °C)にて容量測定を行った。また、耐久試験はフロート充電法(3.5 V, 70 °C, 100-300 h)により行った。電解液には 2.0 M SBPBF$_4$/DMC および、比較として 2.0 M SBPBF$_4$/PC を用いた。また、耐久試験後にセル内からガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いてガス分析を行った。

3．結果および考察

Table 1 に MLAC の細孔構造パラメータを示した。MLAC は典型的なミクロ孔性の活性炭の細孔構造を有する。耐久試験前後の充放電曲線を **Fig. 1** に示した。SBPBF$_4$/DMC を用いた場合の 100, 200, 300 h の耐久試験による容量維持率はそれぞれ 85%, 83%, 81%、SBPBF$_4$/PC の場合の容量維持率はそれぞれ 77%, 43%, 37%であった。一方で、高電圧充電中の分解ガス発生量は DMC を溶媒として用いると PC に比べて多く(**Fig. 2**)、分解ガスにはメタンが多く含まれていた。当日の発表では DMC を用いたことによる耐久性改善効果について議論する。

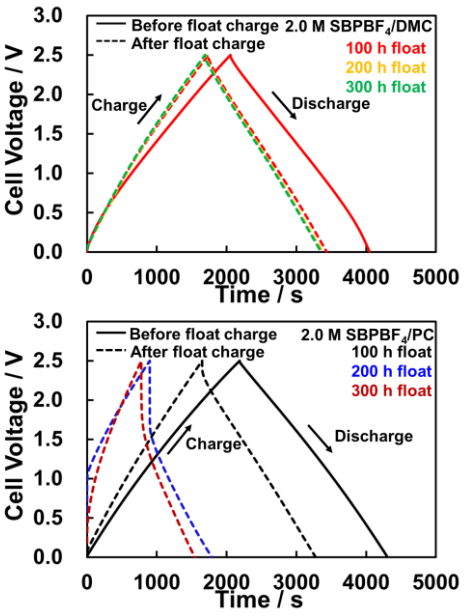


Fig.1 Charge/Discharge curve

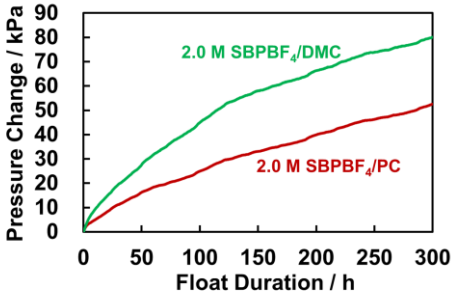


Fig.2 Gas pressure of EDLC cell

(1) 千葉一美, 大容量キャパシタ技術と材料Ⅲ, シーエムシー出版, 214-219(2006).
(2)白石壮志, セラミックス, **50**, 633-636(2015).
(3)T. Tagaya, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, No.6, 060523(2020).

謝辞 各電解液をご提供いただいた日本カーリット株式会社様に深く御礼申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J03

低環境負荷蓄電素子としての NaCl 水溶液を電解液とする電気二重層キャパシタの開発

○小野寺英晴，坪田敏樹（九工大）

Electric Double Layer Capacitor Using NaCl Water Solution as Electrolyte for Eco-friendly Energy Storage Device.
Hideharu Onodera, Toshiki Tsubota (Kyushu Institute of Technology)

１．目的

医療業界や農林業において、生体への毒性が低く低環境負荷の蓄電素子が望まれている。NaCl は、食塩であることから比較的毒性が低く、海水に含まれるように自然環境に広く分布している。そこで本研究では、低環境負荷蓄電素子の実現を目指して NaCl 水溶液を電解液として、実用製品と同じ構造のアルミラミネート型の電気二重層キャパシタを作製して素子性能を評価し、実用性能を有するかどうかの検証を行った。また、電極材料の活性炭のガス吸着等温線から見積もられる物性と作製した電気二重層キャパシタの静電容量の関係を調査した。

２．実験

市販の活性炭（8 種類）を電極、Ti 板を集電体、NaCl 水溶液（濃度 18.9 wt.%）を電解液、とするアルミラミネート型電気二重層キャパシタ（47 mm(L) x 43 mm(W) x 1.6 mm(t)）を作製した。充放電サイクル試験を（充電電圧: 0.8～1.6 V, 放電電流: 10 mA）の条件で行い、静電容量値が飽和した時点でその素子の静電容量値とした。電極に使用した活性炭の N_2 吸着等温線(at 77 K)から BET 比表面積と BJH 法で細孔容積を見積もった。また、CO_2 吸着等温線(at 298 K)から DA 法で細孔容積を見積もった。

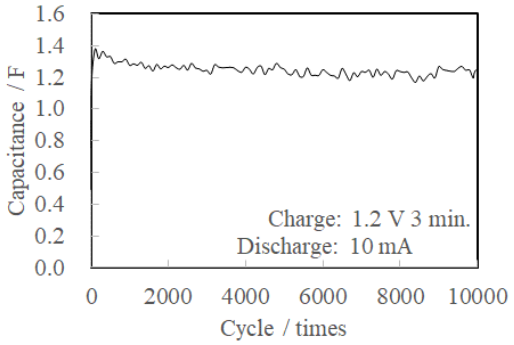


Fig. 1. Charge-Discharge cycle characteristics of alkaline activated carbon.

３．結果および考察

作製した素子の放電を 10 mA で行った場合、アルカリ賦活で作製された活性炭を電極とする素子が 1.3 F と最も大きな静電容量を示した。この素子について、充電電圧と静電容量の関係を調べた。充電電圧が高いほど静電容量の値が増大する傾向を示したが、1.4 V 以上の充電電圧ではサイクル数の増加に伴い、素子の膨張と静電容量の値が減少した。そのため、充電電圧は 1.2 V が最適であるとわかった。充電電圧 1.2 V で充放電サイクル試験を行った結果を Fig. 1 に示す。静電容量の値は 1 万回以上安定であることが確認できた。この素子の静電容量の値とサイクル特性は電解液に希硫酸や有機溶媒を用いた市販品と同等であり、NaCl 水溶液を電解液として実用化が可能な性能を有する電気二重層キャパシタを作製できることを実証できた。電気二重層キャパシタの静電容量の値と、N_2 吸着等温線(at 77 K)と CO_2 吸着等温線(at 298 K)から見積もられる表面積や細孔容積との相関性を確認したところ、DA 法で見積もられた細孔容積と最も相関性が高いことがわかった。CO_2 の動的分子径（0.33 nm）は N_2 の動的分子径（0.364 nm）より小さく、また CO_2 の吸着等温線の測定温度（298 K）が N_2 の吸着等温線の測定温度（77 K）より高い温度であるため、CO_2 の吸着等温線から見積もられた細孔容積は、より小さい細孔径の細孔まで含んでいると考えられる。細孔径 1 nm 以下の細孔で単位面積当たりの静電容量が大きくなるとの報告[1]があるため、より小さい細孔径の細孔まで含んだ見積もりができることから、DA 法で見積もられた細孔容積と静電容量の関係の相関性が高くなったと考えられる。

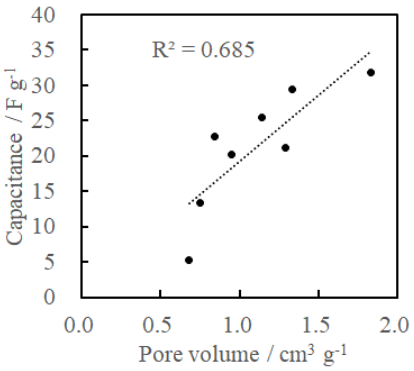


Fig. 2. Relationship between DA pore volume and capacitance

(1) J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.L. Taberna, *Science*, 313,1760-1763 (2006)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J04

有向凍結を用いた垂直配向 GO ナノシート薄膜の作製

○櫻井凱都[1]，望月大[1]（東京電機大学大学院[1]）

Fabrication of vertically oriented GO nanosheet thin films using directed freezing
Kaito Sakurai,[1] Dai Mochizuki,[1] (Tokyo Denki Univ [1])

１．目的

キャパシタ性能は電極材料の表面形態を強く反映する。グラフェンを代表とするナノシート材料は、高アスペクト比かつ大きな表面積を持つため、新たなキャパシタ電極材料として有用である。電気泳動堆積法と凍結乾燥により、垂直に配列した高性能な GO(酸化グラファイト)薄膜が得られることがわかっている(1)。そこで本研究では、基板から一方方向で塗布膜を凍結させることで、氷柱が一方向に成長した構造を形成できる有向凍結(2)を用いて、より簡便に GO 薄膜を垂直に配向制御ができるかを検討した。そして、GO コロイドの凍結速度の変化に伴う、GO ナノシート薄膜の垂直配向性、膜厚と膜密度の変化について調査した。

２．実験

グラファイト(z-5f)を用いて Hummers 法により酸化グラファイトを合成した。超純水中に分散させた酸化グラファイト粉末に、出力温度 100 W、周波数 40 kHz の超音波を周囲温度で 2 時間照射した。分散液を 2000 rpm で 30 分間遠心分離し、上澄みを取り 2.0 g/L の酸化グラファイト(GO)コロイドを精製した。

ペルチェ素子に電圧を印加し、ペルチェ素子の冷却部位に GO コロイドを滴下した。その後、試料の凍結乾燥を実施し、GO 薄膜を形成した。GO 薄膜を 200 ℃で 2 時間、Ar と H_2 の混合物中で処理して、還元型 GO(rGO)薄膜を得た。

３．結果および考察

SEM 画像(Figure 1)から、細孔径が約 84.7 μm(凍結基板温度:-15 ℃)，約 84.3 μm(凍結基板温度:-25 ℃)の rGO 薄膜が観察された。rGO 薄膜の横方向からの SEM 画像(Figure 1C and D)から、基板に対して垂直方向に膜が成長しているのが観察できた。CV から求めた静電容量は、-15 ℃(Figure 2A)において掃引速度 5 mV s^{-1} では 5.17 mF に対して掃引速度 500 mV s^{-1} では 0.450 mF であり、静電容量の保持率は 8.89%となった。対して-25 ℃(Figure 2B)での静電容量の保持率は 11.8% となった。

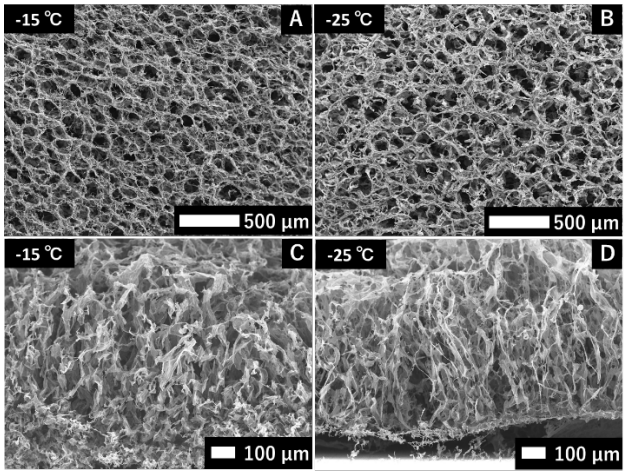


Figure1. SEM images of rGO thin films frozen at -15 ℃ (A and C) and -25 ℃ (B and D), respectively temperature: (A, B) top view images, (C, D) side view images.

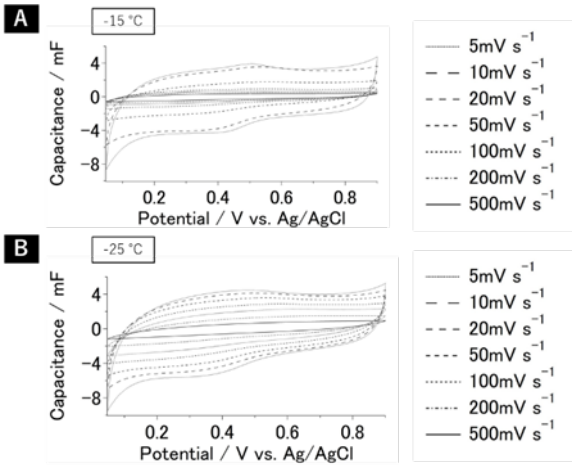


Figure2. Cyclic voltammograms of rGO thin films at each freezing temperatures: (A) -15 ℃ and (B) -25 ℃.

(1) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato, W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2*, 1033-1039.
(2) R. Amin, B. Delattre, A. P. Tomsia, and Y-M. Chiang, *ACS Appl. Energy Mater.* **2018**, 1, 4976-4981.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J05

イオノゲルを用いた低抵抗型リチウム複合負極の開発

○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 Low-Resistance Water-Stable Protected Lithium 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 University[3])

1．目的

水に安定なリチウム複合負極と活性炭電極を用いた水系ハイブリッドキャパシタは高電圧型の大容量蓄電デバイスとして期待できる[1]．リチウム複合負極は，リチウムを水系電解質から保護する耐水性固体電解質，耐水性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，負極であるリチウム、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アルギン酸ゲル電解質を用いてきたが，薄膜化が容易ではないことや，界面抵抗が高いことが課題である[2]．本研究では，イオン液体を無機高分子マトリックス内に閉じ込めたイオノゲルに着目した[3]．ゾルゲル法で合成するイオノゲルは，薄膜化および界面抵抗の低下が期待できる．

2．実験

イオノゲルは既報[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，ゾルゲル法により合成した．耐水性固体電解質として LTAP（$Li_{1+x+y}Ti_{2-x}Al_xSi_yP_{3-y}O_{12}$ (x＝0.3，y＝0.2)，150 μm，オハラ社製)，中間層としてイオノゲル，負極にリチウム箔を用いてリチウム複合負極を作製した．リチウム複合負極の抵抗は，1.0 M Li_2SO_4 水溶液中にて，対極に Pt メッシュを用いて電気化学インピーダンス測定により評価した．水系ハイブリッドキャパシタとして，活性炭（MSP-20）を正極，負極としてリチウム複合負極，参照極として Ag/AgCl/KCl(sat.)を用いて充放電測定を行った．

3．結果および考察

電気化学インピーダンス測定の結果を Fig. 1 に示す．アルギン酸ゲルを用いた複合負極の抵抗値は 582 Ω cm^2 であったのに対して，イオノゲルを用いた複合負極の抵抗は 299 Ω cm^2 となり、約 50%減少した．従来のアルギン酸ゲルより，薄膜化できたことでバルク抵抗および粒界抵抗が低下し，加えて LTAP 上にキャスト成膜したことで，界面抵抗が低下したと考えられる．

活性炭正極とイオノゲルを用いたリチウム複合負極，電解液に 1.0 M Li_2SO_4 を用いたハイブリッドキャパシタの充放電測定の結果を Fig. 2 に示す．従来の高電圧水系ハイブリッドキャパシタと同様に，活性炭正極は直線的に電位が変化するキャパシタ的な挙動，リチウム負極は一定の電位を保ち電池的な挙動を示した．これらの結果から，イオノゲルを用いることで，従来のアルギン酸ゲルを用いた複合負極と比較して，リチウム複合負極の抵抗を下げることができた．

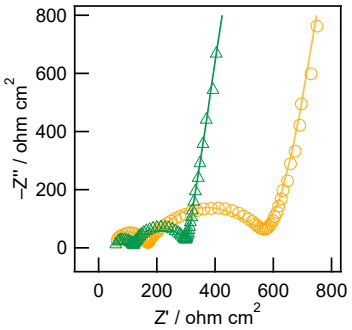


Fig. 1 Impedance spectra of Li | (○) Alginate gel or (△) ionogel | LTAP | 1.0 M Li_2SO_4 aq. | Pt cell.

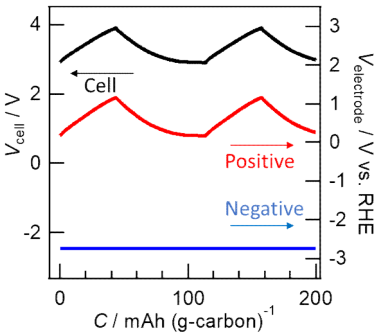


Fig. 2. Charge/discharge curves of Li | ionogel | LTAP | 1.0 M Li_2SO_4 aq. | activated carbon (j= 0.1 mA cm^{-2}). Left axis: cell voltage in two-electrode configuration (black). Right axis: potential of activated carbon positive electrode (red) and Li negative electrode (blue).

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション2(学生講演)

座長:白石 壮志(群馬大学)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 12:00 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[1J06(学生講演)] 含窒素有機物硫酸塩を用いたセルロース由来メソ孔活性炭調製およびキャパシタ特性

○Chen Qi[1]、武藤 明徳[1] （1. 大阪府立大学）

10:30 ～ 10:45

[1J07(学生講演)] メラミン熱分解中間生成物の EDLC電極材料への応用

○YILIYA AISHAN[1]、武藤 明徳[1] （1. 大阪府立大学）

10:45 ～ 11:00

[1J08(学生講演)] ナノ空間に束縛された分子の超高速酸化還元応答に対する濃度依存性

○鈴木 啓介[1]、秀島 翔[2]、杉本 渉[1,3,4]、滝本 大裕[4,5] （1. 信州大学　大学院　繊維学専攻、2. 東京都市大学、3. 信州大学繊維学部、4. 信州大学先鋭材料研究所、5. 琉球大学）

11:00 ～ 11:15

[1J09(学生講演)] ナノ構造を制御した酸化マンガンナノシートー酸化ルテニウムナノシートの電気化学特性

○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）

11:15 ～ 11:30

[1J10(学生講演)] $Li_3V_2(PO_4)_3$への異種金属固溶によるバナジウム溶出抑止と $Li_4Ti_5O_{12}$ //$Li_3V_2(PO_4)_3$フルセルの長期サイクル安定化

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

11:30 ～ 11:45

[1J11(学生講演)] Ir固溶層状酸化マンガンのレドックスピークの可逆性向上

○齋藤 亮太[1]、田中 秀樹[2]、手嶋 勝弥[2,3]、滝本 大裕[2]、秀島 翔[1,2,4]、杉本 渉[1,2,4] （1. 信州大学大学院総合工学系研究科、2. 信州大学先鋭材料研究所、3. 信州大学工学部、4. 信州大学繊維学部）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1J06

含窒素有機物硫酸塩を用いたセルロース由来メソ孔活性炭調製およびキャパシタ特性

○Chen Qi[1]，武藤明徳[1]（大阪府立大学[1]）

Preparation of Mesoporous Activated Carbons from Cellulose added Nitrogen-containing Organic Sulfate and the EDLC characteristics

Qi Chen,[1] and Akinori Muto[1] (Osaka Prefecture Univ.[1])

１．目的

既往研究に，セルロースに予め硫酸メラミンを添加し，CO_2賦活法で得た活性炭の収率および電気化学特性の向上が報告されている[1]。また，硫酸メラミンは，350 ℃で熱分解し，含窒素中間生成物が生成され，さらにC-N構造の分解で「空孔」構造を有する炭素材料が調製されたと報告されている[2]。本研究では，硫酸メラミン（MS）や硫酸グアニン（GS）を添加したセルロースに対して賦活する前に，N_2雰囲気中300 – 500 ℃の間で一定時間を保つ前処理を行い，メソ孔構造が多く占めている活性炭を調製し，含窒素有機物硫酸塩の熱分解特性による活性炭細孔構造の制御を試みた。また，調製した活性炭を電気二重層キャパシタ（EDLC）電極としての挙動について検討した。

２．実験

粉末状の市販セルロースと含窒素有機物硫酸塩を既定の質量比でよく混合し，N_2雰囲気下で室温から200 - 400℃まで昇温させ，0-90 min保ち前処理を行った。その後，800 ℃でCO_2雰囲気中60 min賦活を行った。調製した活性炭は，CelAC-a-b，x-MS/GSCelAC-a-bと表記した。ここで，xは前駆体中含窒素有機物硫酸塩の質量割合（%），aは前処理の温度，bは前処理を行った時間である。前処理無しの場合，a，b = 0にする。炭素材料の表面細孔構造を窒素吸脱着法により，化学結合をフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）により解析した。電気化学特性について，30 wt% H_2SO_4を電解液にし，二極式セルを用いて定電流充放電実験，サイクリックボルタンメトリーおよび電気化学インピーダンスの測定を行った。

３．結果および考察

３．１ 前処理が活性炭細孔構造に及ぼす影響

調製した活性炭の収率および細孔構造パラメータをTable 1にまとめる。セルロースに含窒素有機物硫酸塩を添加することで，活性炭の収率，メソ孔体積が全細孔構造中に占める割合が増えたことを確認した。一方，前処理時間や温度を変化させて，ミクロ孔体積と比表面積には大きく変わらなかったが，メソ孔だけを著しく増やしたことができた。この結果は，原料に含窒素有機物硫酸塩を添加することにより活性炭のメソ孔構造を発達させることが可能であると示唆している。

Table 1 Yield and pore parameters of prepared activated carbons.

Sample	Yield [%]	$a_{s,BET}$ [$m^2\ g^{-1}$]	V_{micro} [$mm^3\ g^{-1}$]	V_{meso} [$mm^3\ g^{-1}$]	R_{meso} [%]
CelAC-0-0	11.3	882	374	27	6.8
CelAC-350-60	10.8	1066	452	57	11.3
30-MSCelAC-0-0	23.3	429	169	34	16.6
30-MSCelAC-350-30	22.9	352	140	161	53.4
30-MSCelAC-350-60	21.1	494	198	176	47.0
30-MSCelAC-350-90	23.3	341	145	29	16.6
05-GSCelAC-0-0	15.3	520	213	37	14.6
10-GSCelAC-0-0	18.3	347	149	23	13.1
15-GSCelAC-0-0	18.4	424	180	36	16.8
20-GSCelAC-0-0	19.4	424	174	44	20.4
15-GSCelAC-200-60	16.3	469	190	85	31.0
15-GSCelAC-300-60	17.4	503	205	78	27.7
15-GSCelAC-350-60	18.1	412	169	71	29.7
15-GSCelAC-400-60	15.9	342	141	84	37.3

３．２ キャパシタ特性

調製した活性炭をEDLC電極として使用し，定電流充放電実験より測定した静電容量の結果を Figure 1 に示す。CelAC（○）と比べると，30-MSCelAC（△）の静電容量が全体的に向上された。また，前処理 60min（◇）で，電流密度0.1 – 2.5 A/gで静電容量降下は約70%から約55%まで減少した。一方，15-GSCelAC（●，▲，■）には明らかな静電容量向上は見られなかったが，電流上昇による静電容量低下がCelACより低かった。その原因は，活性炭のメソ孔構造が発達したと考えられる。また，含窒素有機物硫酸の種類によって，電気化学特性を向上させる効果は異なることが示唆された。

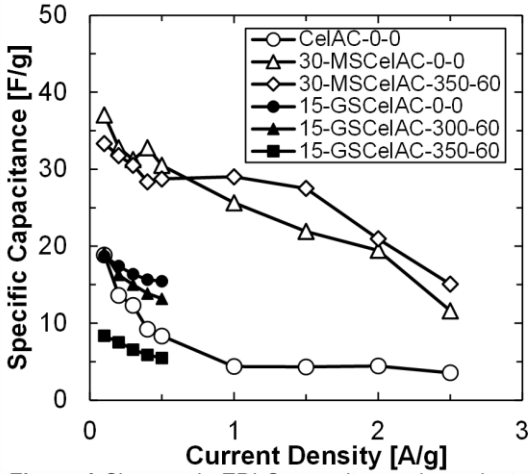


Figure 1 Changes in EDLC capacitance dependent on current density for various activated carbon electrodes.

引用文献

(1) T. Tsubota et al., J. Electron. Mater., 48, 879-886 (2019).
(2) Q. Yang et al., J. Hazard. Mater., 410, 124594 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J07

メラミン熱分解中間生成物の EDLC 電極材料への応用

○yiliya aishan[1], 武藤明徳[1]（大阪府立大学[1]）

Application of melamine pyrolysis intermediate products to EDLC electrode materials

yiliya aishan[1], Muto Akinori[1] (Osaka Prefecture University[1])

1. 目的

近年では、エコ社会を実現するためのキーデバイスの一つとして、電気二重層キャパシタ(EDLC)は注目されている。既往研究として、硫酸メラミンをセルロースに混合して得た炭素化物は収率が高く、電気二重層キャパシタの電極として有望であることが報告されている [1)]が、その詳細は明らかにされていない。本研究は、そのメカニズムを解明および、キャパシタ特性に優れた炭素電極の調製法について検討した。

2. 実験

2.1 炭素材料の調製

メラミンを所定温度(300―350℃)において窒素気流中で 60min 加熱し、窒素含有中間物を調製した。ボートに残った白色粉末状な生成物を Me_c と名付けた。これを所定の質量比でセルロースを混合し、800℃で二酸化炭素による賦活処理を行った。前処理温度が 300℃の場合、生成した賦活物を Me_cCelAC300 と名付けた。セルロースに何も混合せず，調製した賦活物を CelAC と名付けた。

2.2 電気化学特性の測定

適量の炭素材料を取り，電解液（30wt%硫酸水溶液）と混合し，減圧処理より電解液を炭素材料の細孔内に含浸させ電極スラリーを調製した。その後，二極式セルを作製し定電流充放電実験を行った。

2.3 微細構造の測定

得られた賦活物の細孔構造は窒素吸脱着法により解析し、フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、元素間の結合を調べた。

3. 結果および考察

3.1 収率および細孔構造解析結果

Me_c 由来の賦活物を 3:7 の質量比で調製した賦活物の収率および窒素吸脱着実験より得られた細孔構造パラメータを Table 1 に示す。前処理の温度が高くなるにつれて、賦活物の比表面積は高くなった。収率は Me_c を添加することにより、15%から 19～22%に向上した。

Table 1 Pore structure of activated materials

Samle	Yield [%]	Vp [$mm^3\ g^{-1}$]	Vp_{meso} [$mm^3\ g^{-1}$]	Vp_{micro} [$mm^3\ g^{-1}$]	αs,BET [$m^2\ g^{-1}$]
BGF	-	1196	582	1103	2279
CelAC	15	304	44	303	706
Me_cCelAC300	21	131	11	140	320
Me_cCelAC310	21	164	24	162	373
Me_cCelAC320	19	183	21	183	439
Me_cCelAC330	22	206	26	205	492
Me_cCelAC340	22	212	22	214	510
Me_cCelAC350	21	196	14	204	496

3.2 定電流充放電特性

3:7 の質量比で、前処理の温度を 300～350℃の範囲に変わって Me_c から調製した賦活物の静電容量と電流密度との関係を示す充放電レート特性を Fig.1 に示す。温度が高くなると静電容量も明らかに高くなった。

3.3 微細構造の解析

フーリエ変換赤外分光光度計を用いて、各賦活物の微細構造を解析したところ、窒素含有中間物には C=N ボンド、N-H ボンドが存在することが明らかになった。ここで、窒素原子をドーピングした炭素材料の電気二重層キャパシタの電極材料として静電容量が高いのは、吸脱着に伴う電解質イオンは窒素原子が存在することによって電解液との親和性が高まり、濡れ性が向上したので移動もしやすくなったと考えられる。

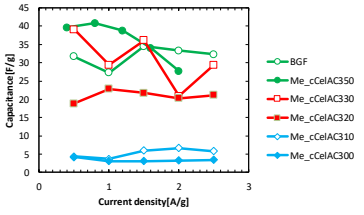


Fig. 1 Rate performance of various carbon materials.

参考文献

(1) Tsubota et al. J. Electron. Mater., 48(2), 879-886(2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J08

ナノ空間に束縛された分子の超高速酸化還元応答に対する濃度依存性

○鈴木啓介[1]，秀島　翔[2]，杉本　渉[1,3,4]，滝本大裕[4,5]（信州大学大学院繊維学専攻[1]，東京都市大学理工学[2]，信州大学繊維学部[3]，信州大学先鋭材料研究所[4]，琉球大学理学部[5]）

Effect of redox species concentration on ultrafast redox response for molecules in confined nanospace

Keisuke Suzuki,[1] Sho Hideshima,[2] Wataru Sugimoto,[1,3,4] and Daisuke Takimoto[4,5] (Department of Textile Science and Technology, Shinshu University,[1] Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University,[2] Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,[3] Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University,[4] Faculty of Science, University of the Ryukyus.[5])

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の自由度が高い利点がある．しかし，電荷移動抵抗が大きいため，酸化還元反応速度が遅い問題がある．我々は，キノン誘導体を溶解した電解液中に活性炭を分散させることで，非常に高速な酸化還元応答（吸着系）を示すことを発見し，これが活性炭の 1 nm 未満のナノ空間に起因する可能性を見出してきた．この高速酸化還元応答を示した時のキノン誘導体の濃度は低く，すべてのキノン誘導体が 1 nm 未満のナノ空間に束縛されていることがわかった．一方で，キノン誘導体の濃度が飽和吸着量を超える場合，1 nm 未満のナノ空間に束縛されず，吸着系と物質拡散系の両方の酸化還元挙動を示すと考えられる．そこで本研究では，キノン誘導体の濃度が高い場合，吸着系と物質拡散系のどちらの酸化還元挙動が支配的であるかを定量的に議論するために，容量分離[1]と b 値解析法[1]を用いて解析した。

２．実験

キノン誘導体である 4,5-ジヒドロキシ-1,3-ベンゼンジスルホン酸二ナトリウム（BQDS）を 0.5 M H_2SO_4 に溶解させた電解液を調製し，そこへ市販の活性炭（AC）を分散させて流動電極を作製した．流動電極中の BQDS 濃度を変化させて BQDS 濃度の依存性を調査した．

３．結果および考察

流動電極（1 mM BQDS）におけるΔE_pは 0 mV であった．BQDS 濃度を高くするにつれて，ΔE_pは大きくなり，10 mM BQDS ではΔE_p =25 mV まで広がった．サイクリックボルタモグラムをミクロ細孔吸着 BQDS（速い反応）と溶存 BQDS（遅い反応），活性炭の電気二重層容量，高電位側での炭素表面酸化容量の 4 つに分離した（Fig. 1）．電気二重層容量は BQDS 濃度に依らず一定である．ミクロ細孔吸着 BQDS の容量は，3 mM 以上でほとんど変化しなかった．しかし，溶存 BQDS の容量は BQDS 濃度の増加とともに増加した．つまり，3 mM 以上において増加した容量は，溶存 BQDS によるものであるとわかった．Langmuir の吸着モデルを仮定した場合の AC に対する BQDS の最大吸着量は 2.4 mM であった．これを踏まえると，1 nm 未満のナノ空間内の吸着 BQDS は，高速酸化還元応答のみを示す．一方で，BQDS 濃度を高くした場合，ナノ空間内の吸着 BQDS 系に加えて，溶存 BQDS の酸化還元応答も含まれると考えられる．これにより，BQDS 濃度が飽和吸着量を超えると酸化還元応答が遅くなりΔE_pが大きくなったと考えた．

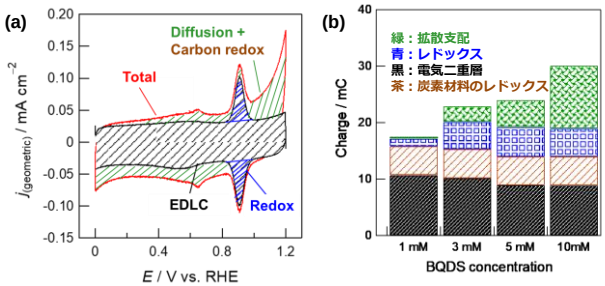


Figure 1. (a) Cyclic voltammograms of AC dispersed 1 mM BQDS + 0.5 M H_2SO_4 (red: total current, black: EDLC, blue: redox current (adsorbed BQDS), green: diffusion current (dissolved BQDS), brown: redox current of carbon surface, (b) Comparison of change for various BQDS（v = 2 mV s^{-1}, 25℃）

本研究の一部は，公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団および公益財団法人近藤記念財団研究助成の助成を受けて実施した．

1. T. -C. Liu, W. G. Pell, B. E. Conway and S. L. Roberson, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 1882 (1998).
2. H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 7717 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J09

ナノ構造を制御した酸化マンガンナノシート－酸化ルテニウムナノシートの電気化学特性

○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]）

Electrochemical Properties of manganese oxide nanosheet–ruthenium oxide nanosheet with controlled nanostructure.
Yuta Takemura,[1] Ryota Saito,[1] Angga Hermawan,[2] Keisuke Muramatsu,[3] and Wataru Sugimoto[1,2,3]
(Department of Textile Science and Technology, Shinshu University[1], Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University[2], Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University[3])

１．目的

酸化マンガン（MnO_2）は、中性電解液中において表面ファラデー反応に起因する擬似容量を有しており、レドックスキャパシタの電極材料として期待されている[1]。MnO_2は電子伝導性に乏しいため、レドックスキャパシタの電極材料として用いる場合は、多量の導電助剤とバインダーが用いられる。しかしながら、これらは電気化学的に不活性であるため、高い導電性と電気化学的な活性を兼ねたバインダー（アクティブバインダー）が求められる。酸化ルテニウムナノシート（RuO_2(ns)）はMnO_2粒子のアクティブバインダーとして機能しMnO_2の利用効率を向上させられる[2]。さらに酸化マンガンの利用率を向上させるため、酸化マンガンナノシート(MnO_2(ns))を用いてRuO_2(ns)と複合したところ、MnO_2粒子に比べMnO_2あたりの容量増加率が向上した[3]。本研究はMnO_2(ns)–RuO_2(ns)複合電極のナノ構造を制御し、MnO_2(ns)–RuO_2(ns)複合電極の電気化学特性を検討した。

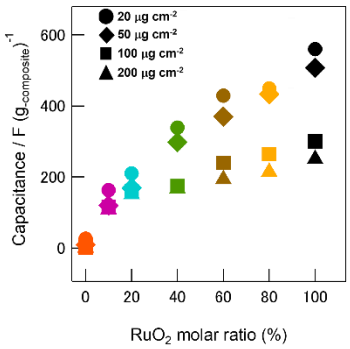


Fig. 1. Specific capacitance of RuO_2(ns)–MnO_2(ns) composites as a function of the RuO_2 content at various amount of deposition (ν= 2 mV s^{-1}, 1.0 M Li_2SO_4(25°C)).

２．実験

既報[4,5]を参考に MnO_2(ns)と RuO_2(ns)を合成した。MnO_2(ns)と RuO_2(ns)を所望のモル比で混合し、二成分系ナノシートコロイドを調製した。グラッシーカーボン電極上に MnO_2(ns)–RuO_2(ns)混合コロイド溶液を滴下後乾燥し、これを作用極とした（20–200 μg cm^{-2}）。蓄電能の評価は、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 Li_2SO_4 (25°C))。

３．結果および考察

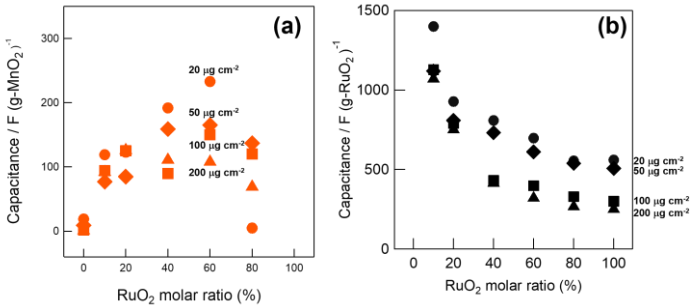


Fig. 2. Specific capacitance of (a) MnO_2 and (b) RuO_2 as a function of the RuO_2 content at various amount of deposition.

堆積量を変化させた MnO_2(ns)–RuO_2(ns)複合電極の比静電容量は、堆積量の増加にともない減少した（Fig. 1）。堆積量と複合電極の比静電容量の相関関係を調べるために、複合電極の比静電容量を MnO_2 と RuO_2 あたりの容量割り付けを行った。MnO_2 あたりの容量は、RuO_2 の堆積量が多く添加量が少ない領域で増加率が大きい（Fig. 2(a)）。堆積量が多い場合に MnO_2 あたりの容量増加率が大きいことは、RuO_2(ns)がアクティブバインダーとして効果的であることを示唆している。これは MnO_2(ns)と RuO_2(ns)の接触面積が大きく、接触抵抗が低下したため、堆積量が多い場合も導電パスを十分に確保できたことに起因すると考える。一方で RuO_2 あたりの容量変化をみると、堆積量が増加すると RuO_2 あたりの容量が減少し、ナノシートの利用効率が低下していることを示唆している（Fig. 2(b)）。ナノシートの利用効率の低下は、堆積量が増加するにつれ電子の移動距離が増加することで、電荷移動抵抗が増加したためと考える。

【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. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220 (1999).
2. R. Saito, Y. Sato, D. Takimoto, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **88**, 107 (2020).
3. Y. Takemura, R. Saito, A. Hermawan and W. Sugimoto, 1J02, Presentation at ECSJ Fall meeting, 北海道大学, September 8–9 (2021).
4. Y. Omomo, T. Sasaki, Wang and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).
5. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **49**, 4391 (2010) .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J10

$Li_3V_2(PO_4)_3$への異種金属固溶によるバナジウム溶出抑止と$Li_4Ti_5O_{12}$//$Li_3V_2(PO_4)_3$フルセルの長期サイクル安定化

○原田雄太(D1, s216186u@st.go.tuat.ac.jp)[1]、沖田尚久[1]、福山正博[1]、冨田茉依[1]、岩間悦郎[1,2]、直井和子[3]、直井勝彦[1,2]

（東京農工大学院工[1]、次世代キャパシタ研究センター[2]（有）ケー・アンド・ダブル[3]）

Prolonged cycle performance of LTO//LTP-coated LVP fullcell

Yuta Harada,[1] Naohisa Okita,[1] Masahiro Fukuyama,[1] Mai Tomita,[1] Eturo Iwama,[1] Wako Naoi,[2] Katsuhiko Naoi[1,3]

(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] K&W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center[3])

１．目的

ポリアニオン系正極材料であるリン酸バナジウムリチウム($Li_3V_2(PO_4)_3$:LVP)は高い熱安定性，高い反応電位(平均反応電位: 3.9 V *vs.* Li/Li^+), NASICON(Na Super Ionic Conductor)型化合物に類似したリチウムイオンの 3 次元的拡散が可能な構造を有し，蓄電デバイスの高安全性，高セル電圧および高出力化が期待できる材料である．実際に当研究室では LVP/多層カーボンナノチューブ複合体(LVP/MWCNT)は超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理)を用いて合成し, LVP のナノ粒子化及び MWCNT との複合化により 480C 以上のレート特性を実現している [1)]LVP/MWCNT 複合体を正極に，優れた入出力特性およびサイクル特性を示す負極材料チタン酸リチウム($Li_4Ti_5O_{12}$：LTO)を組み合わせた LTO//LVP フルセルは高エネルギー密度，高出力密度が期待できる．しかし, LTO//LVP フルセルでは充放電に伴った容量劣化が報告されている．そのメカニズムとして, LVP 正極からのバナジウム溶出が LTO 負極上での電解液分解および堆積物生成を促進し，両極の充電状態のずれが生じたためであると報告している [2)]．本発表では, LVP への異種金属固溶によるバナジウム溶出の抑制と LTO//LVP フルセルのさらなるサイクル特性向上およびそのメカニズム解明を試みた．

２．実験

LVP/MWCNT, Ti doped LVP/MWCNT (70/30, wt.%)複合体を UC 処理および窒素雰囲気下における高温短時間焼成により作製した． 得られた複合体と PVDF(90/10, wt.%)を混合し， アルミ箔上に塗布して電極を作製した． 電気化学評価は電解液に 1 M $LiPF_6$/EC+DEC(1/1, v/v)を用いて， 対極に Li 金属を用いたハーフセルおよび LTO を用いたフルセルにて行った．

３．結果および考察

Fig.1 にフルセルの充放電サイクル試験結果を示した．LTO//Ti doped LVP フルセルでは 10,000 サイクルにおいて 101.6 mAh g^{-1}(容量維持率 88.6%)の容量を発現し, LTO//LVP フルセル(76.2 mAh g^{-1}, 容量維持率 67.2%)と比較して発現容量、サイクル特性ともに向上していた．サイクル後の LTO 負極の SEM 観察および XPS 測定から，LTO 表面上の電解液分解物の減少が確認された．また，フルセル中の電解液の ICP 試験から，バナジウム溶出量が減少していることが確認された．これらのことから，LTO//Ti doped LVP フルセルにおけるサイクル特性の向上は，チタン固溶によるバナジウムの溶出抑制とそれに伴う LTO 上の堆積物の減少によるものであると考えた．

チタン固溶によるバナジウムの溶出抑制の要因について，TEM 観察を行ったところ，Ti doped LVP の表面においてアモルファス相の形成が確認された．表面の結合状態について解析するために，転換電子収量法による XAFS 測定を行ったところ，Ti doped LVP 表面におけるバナジウムの価数が増加しており，Ti doped LVP 表面に共有結合性の高い相が形成している可能性が示唆された．このことから、Ti doped LVP において結晶表面における V-O 結合の共有結合性が増加することで，電解液中の極性溶媒へのバナジウムの溶出が抑制されたと考察した．

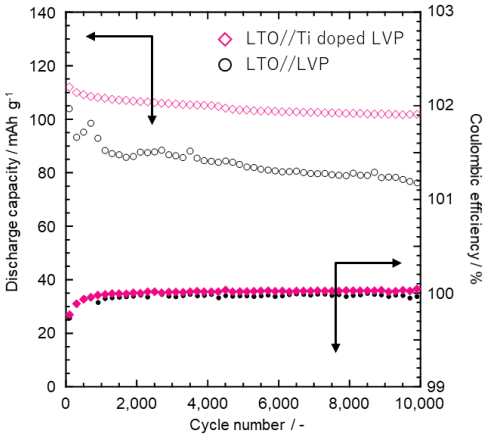


Fig.1 Cycle performance for $Li_4Ti_5O_{12}$// ($Li_3V_2(PO_4)_3$ / MWCNT) full cells.

参考文献

1) K. Naoi *et al*., *J. Electrochem*. Soc., **162**, A827(2015)
2) N. Okita et al., J. Electrochem. Soc., **87**(3), 148-155 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J11

Ir 固溶層状酸化マンガンのレドックスピークの可逆性向上

○齋藤亮太[1]，田中秀樹[2]，手嶋勝弥[2,3]，滝本大裕[2]，秀島 翔[1,2,4]，杉本 渉[1,2,4]
（信州大院総合工[1]，信州大先鋭材料研究所[2]，信州大工[3]，信州大繊維[4]）
Improved reversibility of redox process of Ir doped layered manganese oxide
Ryota Saito,[1] Hideki Tanaka,[2] Katsuya Teshima,[2,3] Daisuke Takimoto,[2] Sho Hideshima,[1,2,4] and Wataru Sugimoto[1,2,4]
(Interdisciplinary Graduate School of Science and Technology, Shinshu University,[1]
Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University, [2]
Faculty of Engineering, Shinshu University, [3]
Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University[4])

１．目的

MnO_2 は中性電解液中で、表面および表面近傍においてファラデー反応に伴う擬似容量を示す事に加え、高い酸素発生過電圧を有することから、水系ハイブリッドキャパシタの正極材料として期待されている[1]。しかしながら、MnO_2 は一般的な水系ハイブリッドキャパシタの正極材料である活性炭や RuO_2 と比較して、電子伝導性が低いことが課題である。異種金属(Ru, Co etc.)をドープすることで電子伝導性および電気化学特性が向上できると報告されている[2,3]。本研究では、高電子伝導性、擬似容量性を示す Ir に注目し、Ir 固溶層状 MnO_2 を合成した。得られた試料について、電気化学測定を行い Ir の固溶による比静電容量および層状 MnO_2 に由来するレドックス反応の可逆性を検討した。

２．実験

既報[4]に従い合成した $Mn_{1-x}Ir_xO_2$ (x=0, 0.05, 0.10)を K_2CO_3 とモル比 1:1 で混合し、ペレット成型した後に酸素流通下において 850ºC で焼成した。その後、洗浄によりバーネサイト型 $K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ を得た。$K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ とアセチレンブラックを重量比 7:3 で混合した後に、超純水中に分散させ活物質分散液を得た。この分散液を鏡面研磨したグラッシーカーボン電極上にキャストし作用極とした。三極式セルを用いて、1 M Li_2SO_4(25°C)中で 0.6－1.2 V vs. RHE の電位範囲においてサイクリックボルタンメトリーを行った。

３．結果および考察

Figure に合成した試料 $K_yMn_{1-x}Ir_xO_2$ (y~0.25, x=0, 0.05, 0.10)の 2 mV s^{-1} におけるサイクリックボルタグラムを示す。x=0 の比静電容量は 37 F g^{-1} であり、Ir をドープした試料はそれぞれ 52 F g^{-1} (x=0.05), 64 F g^{-1} (x=0.10)であった。この容量増について、電気二重層容量と擬似容量を分離することで検討した。電気二重層容量をそれぞれの試料の 500 mV s^{-1} における矩形部分として仮定した結果、~10 F g^{-1} (x=0), ~10 F g^{-1} (x=0.05), ~15 F g^{-1} (x=0.10)であった。擬似容量は~30 F g^{-1} (x=0), ~40 F g^{-1} (x=0.05), ~50 F g^{-1} (x=0.10)であり、比静電容量の増加は主に擬似容量成分の増加に起因すると考えられる。また、アノード側で 1.1 V vs. RHE とカソード側 1.0 V vs. RHE 付近に MnO_2 に起因するレドックスピークが確認できる。Ir のドープ量が増加するにつれてこのピークのΔE が小さくなった(ΔE=0.15 (x=0), 0.11 (x=0.05), 0.06 (x=0.10) V)。この可逆性の向上について、ホスト相への原子レベルでのドープによる影響であるか確かめるために、x=0 の試料と IrO_2 ナノ粒子、IrO_2 粒子をモル比 9:1 で混合した試料のサイクリックボルタンメトリーを行った。IrO_2 粒子を物理混合した系では、レドックス反応の可逆性の向上は確認できなかった。以上の結果より、比静電容量や可逆性の向上には、ホスト層への Ir の固溶化が不可欠であり、ホスト層(Mn)とドーパント(Ir)との電子的な相互作用が起因していると考えられる。

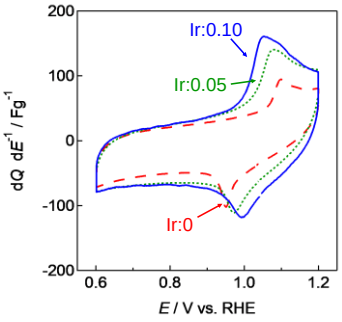


Figure 各試料のサイクリックボルタモグラム

【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ホーム共同研究推進プログラム（OPERA JPM1843）からの委託、石福貴金属興業（株）との共同研究による成果である。関係各位に感謝いたします。

参考文献

1. H. Y. Lee and J. B. Goodenough, *J. Solid State Chem.*, **144**, 220 (1999).
2. S. J. Kim, I. Y. Kim, S. B. Patil, S. M. Oh, N. S. Lee and S. J. Hwang, *Chem. - A Eur. J.*, **20**, 5132 (2014).
3. M. Nakayama, K. Suzuki, K. Okamura, R. Inoue, L. Athouël, O. Crosnier and T. Brousse, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1067 (2010).
4. A. J. Jeevagan, Y. Suzuki, T. Gunji, G. Saravanan, Y. Irii, T. Tsuda, T. Onobuchi, S. Kaneko, G. Kobayashi and F. Matsumoto, *ECS Trans.*, **58(20)**, 9 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション3(特別講演)

座長:杉本 渉(信州大学)

2022年3月15日(火) 13:00 〜 14:30 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[1J12(特別講演)] キャパシタ電極中におけるイオン液体の特異な構造とキャパシタ特性への影響

○二村 竜祐[1]（1. 信州大学）

13:00 〜 13:45

[1J13(特別講演)] 電解液中のイオン輸送挙動の解析および束縛空間内における電解液状態の推測

○内田 悟史[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

13:45 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1J12

キャパシタ電極中におけるイオン液体の特異な構造とキャパシタ特性への影響

○二村竜祐[1]（信州大[1]）

Partial Breaking of Coulombic Ordering Structures of Ionic Liquids in Carbon Nanopores and the Effects on the Performance of Supercapacitors

Ryusuke Futamura,[1] (Shinshu Univ.,[1])

１．目的

スーパーキャパシタは高い出力密度を持ち，現在，Li イオン電池と相補的な電気デバイスとして利用されている．しかし，SDGs からの要請を含め，半永久的に利用が可能でレアメタルフリーなスーパーキャパシタに対し，今後市場からの期待はますます大きくなると予測される．その点において，スーパーキャパシタの充放電メカニズムを微視的に明らかにする研究の担うところは大きい．

多孔性材料の有するナノ細孔に閉じ込められた分子集団は，常に固体界面からの相互作用を受けるため，通常の状態（バルク）とは大きく異なる振る舞いを示す．しかし，イオンの静的・動的挙動を含め，ナノ細孔中における電解液については未だにわかっていないことが多い[1]．特に，電解液として高い性能を示すイオン液体のナノ空間中での振る舞いは，実験による微視的な手法からの検討が十分に行われてこなかった[2]．

最近我々は，X 線散乱プロファイルを再現する 3 次元構造を求めるハイブリッドリバースモンテカルロ（HRMC）法により，ナノポーラスカーボン細孔中でイオン液体が形成する同種イオンの稠密構造形成(超イオン状態)を明らかにした[3]．さらに，この特異な同種イオン構造はカーボン電極への電場の印加によって強調されることもわかってきた[3]．本発表では，我々がこれまでに行ってきた，ナノ空間中閉じ込められた水の特異な相挙動の研究から[4]，スーパーキャパシタに関連するナノ空間中における電解液構造の電場による影響の研究までについて紹介する．

２．実験

多孔性カーボン細孔中でのイオン液体構造に対する研究のために, 0.7-3.4 nm の平均細孔径を有する種々の多孔性カーボンを用いた．イオン液体には疎水的で空気中でも安定である 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (EMI-TFSI)を用いた．EMI-TFSI を溶解したアセトニトリル溶液に多孔性カーボンを含浸し，その後アセトニトリルを真空加熱乾燥（120 ℃, < 0.1 Pa, 48 h）することで蒸発させ，細孔中に EMI-TFSI を吸着したカーボン材料を調製した. これらのサンプルについて放射光施設 SPring-8 の粉末 X 線回折ビームライン（BL02B2）にて X 線散乱測定を行った（波長λ = 0.07997 nm）.

電場印加状態の多孔性カーボン電極細孔中でのイオン液体の振る舞いについて検討するために，in-situ X 線散乱セルを作成した．電極材料は多孔性カーボン，カーボンブラック，PTFE を重量比にて 8:1:1 とし，EMI-TFSI を含侵させて二電極セルを作成した．X 線散乱測定はあいちシンクロトロン光センターBL5S2 ビームラインにて行い，1 時間充放電（2 V 及び 0 V）後それぞれの電位にて 10 分間測定した（λ = 0.07997 nm）.

３．結果および考察

図 1 に多孔性カーボン細孔中における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイルの細孔径依存性を示した．ミクロ孔である 2 nm 以下の細孔中では細孔径が小さくなるほど 9 nm^{-1} のピーク強度は小さくなり, 14 nm^{-1} のピーク強度は増加した．特に，HRMC 法による詳細な構造解析により，イオンのサイズで 2 層よりも小さな細孔である，0.7 nm 及び 0.8 nm 細孔中では，陰イオンの周りに形成される第一配位圏における陰イオンの割合(24 %(0.7 nm),23 %(0.8 nm))がバルク(5 %)に比べ 5 倍程度大きくなっており, 1 nm より小さなカーボン細孔中において，静電斥力が働くはずの同種イオン間で特異な稠密構造が形成されることを明らかにした．

0.8 nm の細孔径を有する多孔性カーボンを電極として用いた in-situ X 線散乱セルについて，2 V 印加状態（+2 V（正極），-2 V（負極）），放電状態（0 V）についての X 線散乱測定を行った．先に示したように，14 nm^{-1} のピークは陰イオン間の同種イオンの稠密構造形成に由来するピークである．14 nm^{-1} のピーク強度は 0 V と比べ，+2 V において増加し-2 V では減少した．これらのことは，カーボン細孔壁がプラスに帯電した細孔中では陰イオンが選択的に吸着することで陰イオン同士の稠密構造がより顕著になっていることを示している．

(1) J. Chmiola *et al*. *Science*. **313**, 1760 (2006).
(2) C. Marlet *et al*. *Nature Mater.* **11**, 306 (2012).
(3) R. Futamura *et al*. *Nature Mater.* **16**, 1225 (2017).
(4) R. Futamura *et al*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 981 (2012).

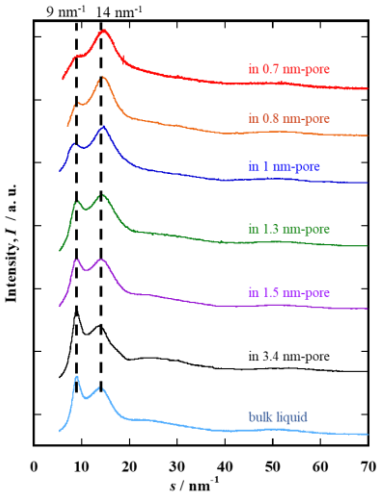


図 1 種々のカーボン細孔中における EMI-TFSI の X 線散乱プロファイル

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J13

電解液中のイオン輸送挙動の解析および束縛空間内における電解液状態の推測

○内田悟史（産業技術総合研究所）

Study on ion transport properties in electrolyte solution and solution structure in micro-space

Satoshi UCHIDA (AIST)

１．緒言

Li-ion 電池 (LIB) や電気二重層キャパシタ (EDLC) の一部には非水系電解液が使用されており，その塩濃度は 1 mol dm^{-3} 以上である．このような濃度の電解液中では無視できないイオン間相互作用が働くため，その輸送特性は非常に複雑である．これまでに，単一の有機溶媒を用いた電解液系については多数の解析研究が行われてきた．しかしながら，LIB 等で用いられる実用電解液，すなわち 2 種類以上の混合有機溶媒を用いたより複雑な電解液系の輸送特性を体系的に解析した例は少なく，未だ十分な理解が得られているとは言い難い．我々は近年，このような混合溶媒系電解液中における輸送現象の解析研究に注力してきた．ここでは ethylene carbonate (EC) と propylene carbonate (PC) から成る混合溶媒系電解液を中心に，それらの輸送特性の解析について紹介する．[1－3]

２．研究方法

本研究に用いた測定装置および器具は以下の図とおりである．EC と PC を様々な組成比 (EC: 0 – 60 vol%) で混合し，それらの混合溶媒に 1 mol kg^{-1} になるように $LiPF_6$ を溶解させた．調製した混合溶媒および電解液について，コーンプレート型の粘度計を用いて粘度を，4 端子伝導度セルと交流インピーダンス法を用いて伝導度を，パルス磁場勾配 NMR 法を用いて溶媒分子およびイオンの拡散係数をそれぞれ測定し，実測の伝導度，粘度，拡散係数と溶媒組成との関係，および各物性の相関について考察した．また，Raman 分光および ^{13}C-NMR 測定を併用して電解液の構造を解析し，溶媒和状態の Li^+について分光学的に見積もることができる半径と拡散係数から求められる流体力学的 (Stokes) 半径を比較することで，動的状況下においてバルク電解液中の Li^+が anion や溶媒に影響を及ぼす距離や空間の大きさについて考察した．さらに，得られた液構造の情報から，EDLC の電極に用いられる活性炭のミクロ孔のような束縛空間内で電解液がどのような状態になり得るかを推測した．



Fig. 実験に用いた測定装置および器具

1) S. Uchida, T. Kiyobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2021) 10875–10887.
2) S. Uchida, H. Sakaebe, and N. Takeichi, *Electrochemistry*, **89** (2021) 439–446.
3) S. Uchida, T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, **511** (2021) 230423.

謝辞

本研究の一部は JSPS 科研費 JP19K15688 および NEDO の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）の支援を受けて行った．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション4(特別講演)

座長:白石 壮志(群馬大学)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 16:15 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[1J14(特別講演)] 電気化学界面とマルチスケール計算科学

○古山 通久[1] （1. 信州大学）

14:45 〜 15:30

[1J15(特別講演)] ナノ結晶界面・結晶内のイオン配列制御による蓄電反応の高速化

○岩間 悦郎[1,2] （1. 東京農工大学、2. 次世代キャパシタ研究センター）

15:30 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1J14

電気化学界面とマルチスケール計算科学

○古山通久[1]（信州大[1]）

Multi-scale Simulation of Electrochemical Interface
Michihisa Koyama[1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

脱炭素や脱プラスチックなど，従来にない困難なエネルギー変換や物質変換の実現に向けて，電気化学界面の高度化に大きな期待が寄せられている．電気化学界面の特性は，電気二重層によって大きく支配される．電気二重層は，電極と電解質の界面に形成される 2 層の構造とされる．一般に，電解質中でイオンがより自由に移動できる固 - 液界面においては，電気二重層は複雑となる．固 - 液の電気二重層は，電極の表面に固定吸着された陰イオンまたは陽イオンからなる非常に薄いシュテルン - ヘルムホルツ層，静電引力の中で拡散しつつ濃度分布が生じる拡散層あるいはグイ - チャップマン層の２つの層で議論されることが多い．そのようなモデルに基づき電気二重層界面特性をシミュレーションした結果も報告されているが，実特性との乖離が見られる[1]．一方，分子動力学法による電気二重層界面の構造は，シュテルン - ヘルムホルツ層およびグイ - チャップマン層の描像と必ずしも一致しない[2]．

２．計算手法

連成シミュレーションには COMSOL Multiphysics[3] を用いた．分子動力学計算には，LAMMPS[4] を用いた．

３．結果および考察

図 1 には，分子動力学法によって解析したグラファイト電極と LiCl 水溶液電気二重層界面の原子分布を示す[2]．グラファイトは(0001)面を用い，(0001)面の炭素の中心位置は横軸の 0 および 5nm の位置に相当する．図 1(a)は外部から電位が印加されていない状況の結果であり，図 1(b)および(c)はそれぞれ外部から電位が印加されている場合のカソード側，アノード側の描像を示す．図 1(a)から，電極に最も近い位置に溶媒水分子の酸素および水素のピーク位置があり，その外側の 0.4nm 付近にリチウムイオンのピーク位置があることがわかる．水分子やリチウムイオンの分布には第 2 ピークも明瞭に見られ，それ以降は，明瞭ではないものの第 3・第 4 ピークも見られ，およそ一定の数密度となっている．塩化物イオンについては，第 1 ピークよりも第 2 ピークの強度が強く，第 2 ピークののすぐ外側にショルダーピークのように第 3 ピークが見られる．外部電位が存在するときのカソード界面では，電位なしの第一ピークの内側にショルダーピークのように水分子の水素の存在位置が見られ，最も炭素電極に近い位置には水分子の水素が存在していることがわかる．リチウムイオンの第 1 ピークの強度は向上し，塩化物イオンの強度は低下している（図 1(b)）．カソード側では，アノード側で見られるような溶媒由来のショルダーピークは見られない（図 1(c)）．リチウムイオンの第一ピークは低下するものの，カソード界面に残留しており，塩化物イオンの第一ピークの強度は上昇する．溶媒の第一ピークは，電位の存在によってカソード側で低下し，アノード側で上昇する．マクロ特性との関係を含め，詳細について当日議論する．

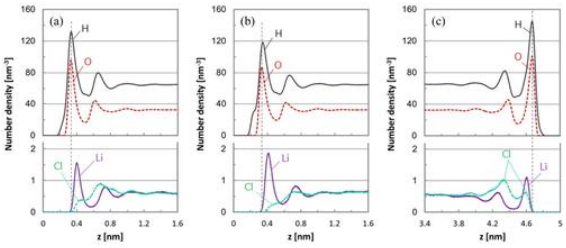


Fig. 1 Number density of atoms in LiCl aqueous electrolyte as a function of distance from the electrode surface with a charge of (a) 0, (b) −0.005 (cathode), and (c) +0.005 e/C-atom (anode). (Ref. 2)

謝辞

本研究の一部は JST-ALCA の支援を受けて行われた．

(1) B.-A. Mei, L. Pilon, *Electrochim. Acta* **255**, 168 (2017).
(2) S. Yano, M. Koyama, *J. Comput. Chem. Jpn.* **16**, 112 (2017).
(3) https://www.comsol.jp/
(4) S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1J15

ナノ結晶界面・結晶内のイオン配列制御による蓄電反応の高速化

〇岩間悦郎（東京農工大学，次世代キャパシタ研究センター）

Enhancement of Electrochemical Reaction via Ion Ordering/Disordering (Times New Roman 10 pt, Centered)

Etsuro Iwama (Tokyo Univ. Agri. and Tech., Advanced Capacitor Research Center)

１．目的（見出し，MS ゴシック 10 pt）

目的についてお書きください．文献を引用する場合[1]．(本文，MS 明朝/Times New Roman 10 pt，本文の行間は必要に応じて調整していただいて構いません)

２．実験

実験方法についてお書きください．

３．結果および考察

結果および考察についてお書きください．

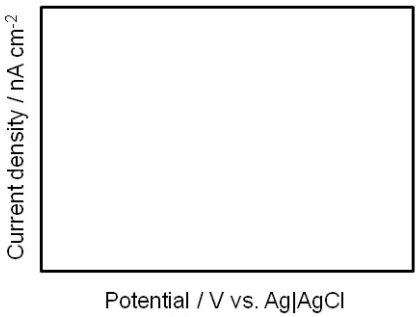


Fig. 1. Cyclic voltammogram of compound X.

(1) H. Denka, I. Denka, and M. Denka, *J. Electrochem. Soc.* **11**, 111 (2014).

【原稿作成についてのご注意】

１．本テンプレートを用いて 1 ページ以内で要旨を作成してください．設定されているマージン（上下 25 mm, 左右 20 mm）を変更しないで下さい．

２．発表者の所属は原則として最上位の組織名（大学名，会社名など）の略称として下さい．

３．最後に必ず灰色（グレイ）の字で示したフォント等の指示および本説明書きを消去してください．

４．Microsoft Word で，「ファイル」→「名前を付けて保存」を選び，ファイルの種類（Mac 版ではフォーマット）で「PDF」を選択して保存して下さい．Windows 版では Word 2007 以降であれば PDF に変換できます（ただし，アドオンのインストールが必要なバージョンがあります）．Mac 版では「プリント」から「PDF で保存」を選択して変換できます．

５．互換ソフト・無料ソフト・ウェブ上のサービスなどを利用した PDF 変換や，①②③などの機種依存文字の使用，特殊なフォントの使用は，文字化けなどトラブルの原因になります．不備が生じても本会で責任は負いかねます．

６．PDF 作成時にパスワードまたはセキュリティの設定をしないでください．

７．PDF 変換後に２ページに増えていないことを確認してください．

８．PDF 変換後のファイルサイズは，1 M バイトを上限とします．グラフや写真などの図はカラーでも構いませんが，容量にご注意下さい．

９．アカデミックポジションを探している学生・ポスドクの方等は，お名前の後に発表時の身分を書いていただくことができます（任意）．これによって，人材を探している方が，その候補者を知ることができます．ただし，登壇者に限ります．連絡が取りやすいように，電子メールアドレスを書いていただいても結構です（無料メール・携帯電話アドレスなど私的なアドレスは避けてください）．指導教員・上司の方とご相談のうえ，ご利用ください．

例：〇電化花子(D3)[1]，・・・(D3：博士課程３年生，PD：ポスドク，R：研究員．発表時の身分です)

例（電子メールアドレス記載の場合）：〇電化花子(D3, hanako@denka.ac.jp)[1]，・・・

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション5(全体討論)

座長:杉本 渉(信州大学)

2022年3月15日(火) 16:30 〜 17:00 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[1J-1630-1add] 全体討論

16:30 〜　17:00

©公益社団法人 電気化学会

16:30 〜 17:00 (2022年3月15日(火) 16:30 〜 17:00 S10/S1)

[1J-1630-1add] 全体討論

©公益社団法人 電気化学会

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

【キャパシタ技術の新しい展開】

セッション6(一般講演)

座長:畠山 義清(群馬大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:15 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[2J01(一般講演)] カーボンレス板状リン酸鉄リチウム結晶の合成と諸特性について（巨大容量キャパシタとしての理解と展開）

○中村 仁[1]（1. ToyotaTinyLabo（TTL） 合同会社）

10:30 ～ 10:45

[2J02(一般講演)] 遷移金属炭化物 MXeneにおける電気二重層構造の表面官能基依存性

○島田 頌[1]、竹中 規雄[1,2]、安藤 康信[2,3]、大谷 実[2,4]、大久保 將史[2,5]、山田 淳夫[1,2]（1. 東京大学、2. 京都大学、3. 産総研、4. 筑波大学、5. 早稲田大学）

10:45 ～ 11:00

[2J03(一般講演)] Effect of Temperature on Ultrafast Pseudocapacitive Behavior of Nb_2O_5 and Lithium Storage Mechanism

○張 劭寧[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

2J01

カーボンレス板状リン酸鉄リチウム結晶の合成と諸特性について
（巨大容量キャパシタとしての理解と展開）

○中村　仁[1],
Synthesis and Characteristics Of Carbonless Lithium Iron Phosphate Crystals
(Understanding and development as a megaro capacitance capacitor)
Hitoshi Nakamura,[1]
Toyota Tiny Lab. Corporation / jin01_nakamura@ttl.corporation.co.jp

---

１．目的 頑丈で安価な LFP 正極の合成方法の確立

リン酸鉄リチウム（LFP）は資源リスクが少なく過電圧に強いなど比較的安全性、出力特性および耐久特性に優れる為、家庭用蓄電装置などの定置用に加え EV においても応用が広がっている。本報告ではセラミクス材料の代表的な合成法である水熱法を用いて板状（葉片状）のリン酸鉄リチウム正極を合成したのでその諸特性を紹介する。

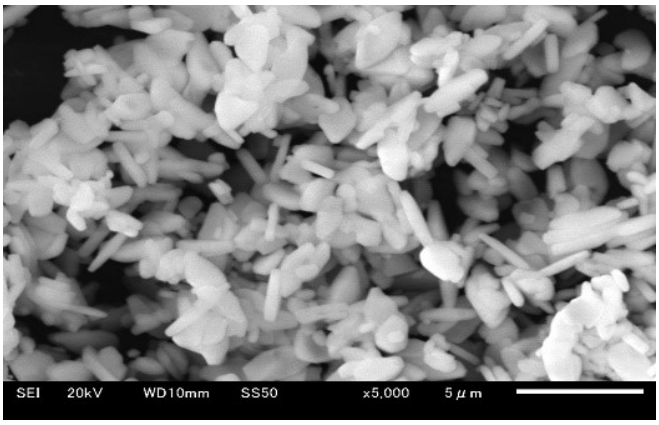


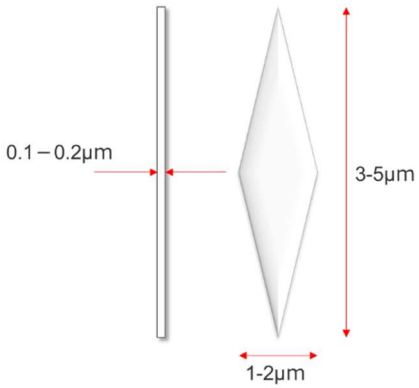
図１　試料の電子顕微鏡像

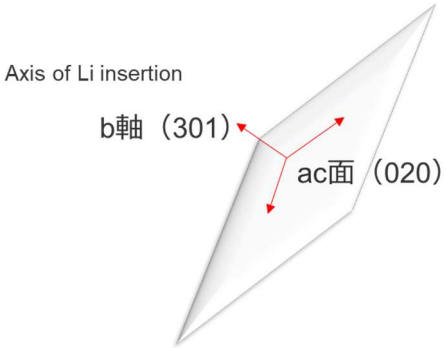
２．実験方法

水熱合成法にてリン酸鉄リチウムを合成した。純水に硫酸鉄（Ⅱ）、オルトリン酸、水酸化リチウムを混合しオートクレーブに密封し 150－250℃にて水熱反応を行った。得られた LFP 試料と TAB2（PTFE と AB の混合体）を 6：4 および 8:2 の割合にて乳鉢で圧粉混合して電極を得た。電極を対極リチウムのハーフセルにして充放電特性を確認した。

３．結果および考察

水熱合成法にて合成された LFP は容量とレート特性共に優れた特性を示した。容量は 0.1C にてほぼ理論容量に達した。合成初期から材料中に炭素源を含まないにもかかわらず市販品を上回るレート特性を得た。SEM で確認したところ結晶が極端な板状であり、リチウムの挿抜にかかわるいわゆる b 軸長が ac 面に対して極端に短いためリチウムの固相内移動距離が短くなり高速の充放電ができるものと推定された。





参考文献

1)　H. Nakano et.al., Journal of The Electrochemical Society, 155, 12A909-A914 ,2008
2)　Masaki Maruyama et.al., PDF of Technical report of Mie University
3)　H. Nakamura, 第 62 回電池討論会要旨 1A03

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J02

遷移金属炭化物 MXene における電気二重層構造の表面官能基依存性

○島田頌 [1]，竹中規雄 [1,2]，安藤康伸 [2,3]，大谷実 [2,4]，大久保將史 [1,2,5]，山田淳夫 [1,2]
（東大 [1]，京大 ESICB[2]，産総研 [3]，筑波大 [4]，早大 [5]）

Effect of surface functional group on electric double-layer structure of transition metal carbide MXene
Tatau Shimada[1], Norio Takenaka[1,2], Yasunobu Ando[2,3], Minoru Otani[2,4], Masashi Okubo[1,2,5], and Atsuo Yamada [1,2]
(Univ. Tokyo,[1] Kyoto Univ.,[2] AIST,[3] Univ. Tsukuba,[4] Waseda Univ.[5])

１．目的

水系電気二重層キャパシタ（水系 EDLC）は、高い入出力密度に加えて、安全面でも優れた蓄電デバイスである。しかし、純水の狭い電位窓（1.23 V）に起因してエネルギー密度が低いことが欠点であり、エネルギー密度の向上には静電容量の増大が不可欠である。遷移金属炭化物 MXene[1]（組成式 : $M_{n+1}X_nT_x$, M = Ti, Nb, Mo, etc.、X = C, N、n = 1, 2, etc.、表面官能基 T_x: -F, -Cl, -Br, -I, etc.）は、水系電解液中で 300 F/g を超える大きな比容量を示すため、水系 EDLC 用電極材料への応用が期待される。特に MXene の表面官能基 T_x の違いが、静電容量などの電気化学特性に大きな影響を及ぼすことが知られている。最近の研究では単一の元素のみを表面官能基とする MXene が合成可能であることも報告されており、表面官能基を能動的に制御することで、電気化学特性を自在に変調させることが可能だと考えられる。そこで、MXene 電極を用いた水系 EDLC の静電容量を増大させることを目的とし、表面官能基の元素種と静電容量の関係を理論的に調査した。

２．計算

MXene として代表的な $Ti_3C_2T_2$ を、表面官能基として 4 種類のハロゲン元素（T = F、Cl、Br、I）を採用し、単層の MXene と 1 M KOTf 水溶液との界面を対象系とした（Fig. 1）。また、静電容量を求めるため、ESM-RISM 法 [2] を採用した。本手法では、電極を密度汎関数法（DFT）により記述し、電解液を古典溶液論の相互作用点モデル（RISM）により記述する。計算プログラムには Quantum Espresso を用いた。

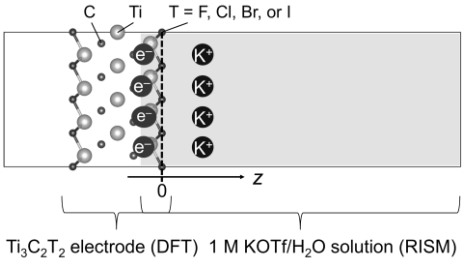


Fig. 1. Setting of ESM-RISM calculations to evaluate double-layer capacitance.

３．結果および考察

本計算から得られた静電容量は、表面官能基を-F-、Cl、-Br、-I とした場合、それぞれ 6.65、8.63、9.83、11.73 μF/cm² となり、より高周期のハロゲン元素を採用するほど増大した。この傾向の要因を探るため、電極電解液界面の過剰電荷（電子）密度分布を解析した（Fig. 2）。電解液の過剰電荷の分布形状は表面官能基の元素種に拘わらずほぼ同じであるが、電極の過剰電子の分布形状は官能基に依存して大きく異なることが分かった。そこで、電極・電解液の過剰電荷（電子）の平均位置を見積もり電気二重層の幅を算出すると、高周期のハロゲン元素ほど　電気二重層の幅が狭くなった。これは、電極の過剰電子が電解液側により多く分布することに起因する。

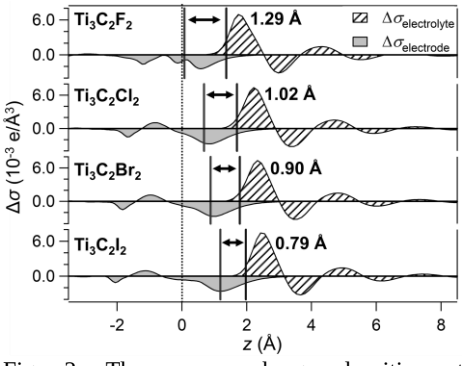


Fig. 2. The excess charge densities at electrode-electrolyte interface and the electric double-layer thickness.

この起源を探るため、電極が帯電していない PZC での表面官能基元素の価数を求めた。その結果、電気陰性度が大きい低周期のハロゲン元素ほど価数が大きくなった（F: -0.74, Cl: -0.61, Br: -0.54, I: -0.44）。この価数の違いが電圧印可時の過剰電子の分布形状を変化させると考えられる。電極を帯電させることで蓄積された過剰電子は、電解液中の K^+との静電的な引力相互作用により電極表面へ移動する。しかし、表面原子の負電荷が大きいほど静電相互作用が強く遮蔽されるため、過剰電子の表面への移動は阻害される。従って、MXene の表面官能基元素の価数を適切に制御することが、水系 EDLC の静電容量を増大させる上で重要である。

(1) M. Naguib et al., *Adv. Mater.* **23**, 4248 (2011).
(2) S. Nishihara et al. *Phys. Rev. B* **96**, 115429 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2J03

Effect of Temperature on Ultrafast Pseudocapacitive Behavior of Nb_2O_5 and Lithium Storage Mechanism

○Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

1. Introduction

The rapid development of portable applications requires power sources with high energy density, high power density and practical functionalities.[1] However, lithium-ion batteries (LIBs), known as promsing consumer electronics for future industry, are required to improve their rate capability and durability under extreme conditions.[2] In this regard, niobium pentoxide (Nb_2O_5), as a representative intercalation-pseudocapacitive materials, has been attractted attention as a anode materials for LIBs owing to their rapid charge storage though capacitive reactions, which offers a pathway to achieve both high energy and power densities.[3] Although great effects have been dedicated to designing nanostructure of Nb_2O_5 to trigger the pseudocapacitive responses, there is a lack of understanding the effect of operative temperature on its pseudocapacitive processes. Herein, we report the effect of temperature on pseudocapacitive behaviour utilizing Nb_2O_5 with the aid of thermal stable ionic liquid (IL) electrolyte to gain a comprehensive understanding for approaching the practical application of pseudocapacitive materials for realization of fast-charging electrochemical energy-stirage devices.

2. Experimental

A slurry of Nb_2O_5 with Super C65 and PAI (Polyamide-imide) in 70:20:10 wt% with NMP (*N*-methylpyrrolidone) was pasted on Cu foil and punched into 10 mm diameter discs after the vacuum-drying of 12 hours. The Li[FSA]-$[C_2C_1im][FSA]$ ($[FSA]^-$ = bis(fluorosulfonyl)amide and $[C_2C_1im]^+$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium) ionic liquid was prepared by mixing the corresponding salts in the molar ratio of 20:80. The 2032-type coin cells (Li/IL/Nb_2O_5 cells) were assembled with the Nb_2O_5 electrode, IL electrolyte, and a 13 mm diameter Li metal counter electrode. The electrochemical tests were performed at 25 and 90 °C. Cyclic voltammetry (CV) was performed at a sweep rate from 0.5 to 50 mV s^{-1}.

3. Result and Discussion

Fig. 1 shows galvanostatic charge-discharge profiles of Nb_2O_5 electrodes at 25 and 90 °C. A reversible discharge capacity of 210 mAh g^{-1} is delivered at 25 °C. With an increase of operation temperature to 90 °C, the increased discharge capacity of 425 mAh g^{-1} (approximately twice that at 25 °C) is obtained, benefitting from the elevated temperature. Rate capability was examined at 25 and 90 °C as comparatively shown in Fig. 2. The outstanding rate capabilities are obtained for the Li/IL/Nb_2O_5 cells at both 25 and 90 °C. In particular, ultra high rate is observed at an elevated temperature of 90 °C, demonstrating higher discharge capacities of 183 mAh g^{-1} at 10000 mA g^{-1} and 92 mAh g^{-1} at even 40000 mA g^{-1}. The kinetic property of rapid charge-discharge processes observed at 90 °C is investigated by evaluating capacitive contribution utilising experimentally obtained CV data. The deconvoluted contribution ratios of capacitive processes in total charge storage are summarized in Fig. 3. The capacitive effect of Nb_2O_5 is noted to have a higher contribution to the total charge storage when the rates is incearsed and at higher temepratures.

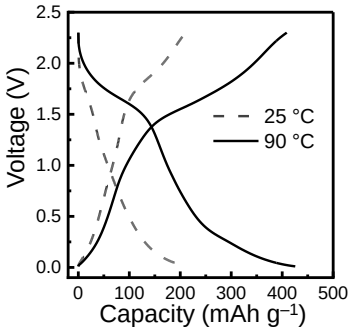


Fig. 1. Comparative galvanostatic charge-discharge curves of the Li/IL/Nb_2O_5 cells at 25 and 90 °C. Cutoff voltage: 0.01-2.3 V. Current density: 200 mA g^{-1} for charging and discharging.

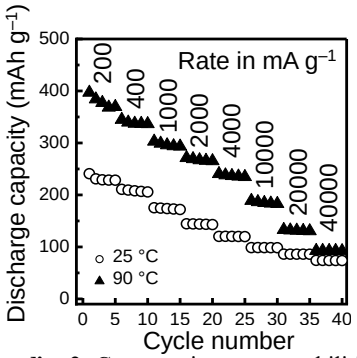


Fig. 2. Comparative rate capabilities of the Li/IL/Nb_2O_5 cells at 25 and 90 °C. Cutoff voltage: 0.01-2.3 V. Current density: 200 mA g^{-1} for charging and 200-40000 mA g^{-1} for discharging.

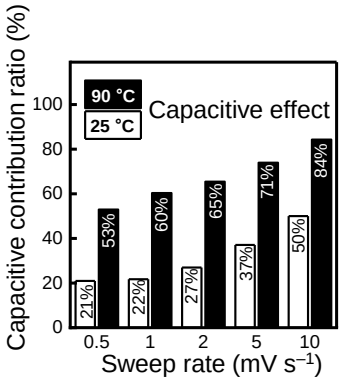


Fig. 3. Comparison of capacitive and diffusion-controlled contribution in stored charge for the Nb_2O_5 electrode at 25 and 90 °C. Sweep rate: 0.5-10 mV s^{-1}.

References

(1) Noori, A.; El-Kady, M. F.; Rahmanifar, M. S.; Kaner, R. B.; Mousavi, M. F. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48*, 1272-1341.
(2) Masias, A.; Marcicki, J.; Paxton, W. A. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 621-630.
(3) Fleischmann, S.; Mitchell, J. B.; Wang, R.; Zhan, C.; Jiang, D.-e.; Presser, V.; Augustyn, V. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 6738-6782.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション7(受賞講演)

座長:石川 正司(関西大学)

2022年3月16日(水) 11:15 〜 12:00 S10/S1 (オンライン)

主催：キャパシタ技術委員会

[2J04(受賞講演)] 低抵抗3000 F大型リチウムイオンキャパシタの開発と民生品への応用

○安東 信雄[1]、小島 健治[1]、名倉 哲[1]、田口 真[1] （1. 武蔵エナジーソリューションズ株式会社）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2J04

低抵抗 3000F 大型リチウムイオンキャパシタの開発と民生品への応用

○安東信雄，小島健治，名倉　哲，田口　真（武蔵エナジーソリューションズ）

Development of low resistance 3000F large lithium ion capacitor and application to commercial products

Nobuo Ando, Kenji Kojima, Satoshi Nagura, and Makoto Taguchi (Musashi Energy Solutions)

１．はじめに

リチウムイオンキャパシタ(LIC)は電気二重層キャパシタ(EDLC)とリチウムイオン電池(LIB)の蓄電原理を組合せた新規なハイブリッドキャパシタであるが、実はその歴史は古い。LIB と同じ 1991 年に商品化されたのだが、それを知る人は少ない。負極の炭素材料にリチウムイオンをプレドープした 3.3V のコイン型キャパシタとしてページャーや携帯電話のメモリーバックアップとして広く普及したものの、長らく LIB のようなメイン電源市場へ参入することが出来なかったのである。

そのような中、ハイブリッド車にキャパシタを使用したいという自動車メーカーが現れた。ただし、EDLC に対し、3 倍のエネルギー密度が必要とのことで、我々はまず 3.3V コイン型 LIC の大型化に着手した。コア技術であるプレドープ工程がネックとなり難航したのだが、電極の集電体に多孔箔を使用することで簡易にプレドープできることを見出し、LIB と同様の製造プロセスにより大型化に成功した。更に、正極活性炭と負極炭素材料の重量比率や目付量、プレドープ量などをコントロールすることで、EDLC に対し、3 倍以上のエネルギー密度を達成でき、念願のハイブリッドバスにも採用された。

現在では瞬低補償装置などのバックアップ電源や、AGV、FCV、トラムなどの駆動用電源としても市場が広がっている。

２．リチウムイオンキャパシタの特長

LIC は LIB と同じ負極材料を用いているにもかかわらず、圧倒的な充電性能、出力特性、耐久性、安全性、環境性能を有している。それは、①プレドープ技術、②負極の利用容量設計技術、③集電体への多孔箔活用技術、という従来の蓄電池には用いられていない３つの技術に由来している[1]。

負極にリチウムイオンをプレドープ(①)し、正極と負極のバランス制御により負極の利用容量を小さく設計(②)できる。これにより、負極構造の中を移動するリチウムイオンの量を少なく設計できるため、充電性能、出力特性が向上するのである。また、負極の構造変化が小さくなるため、200 万サイクル繰り返しても容量維持率が 90%以上と高い耐久性を実現できた。また、多孔箔(③)を使用することで、電解液の含浸性が向上し、プロセス改善につながるだけでなく、含浸斑やそれに伴う製造不良の削減、そして高温使用時などの発生ガスが電極間に溜まらずに抜けることから、リチウム析出抑制、抵抗上昇抑制など、安全性、環境負荷が改善されるのである。

そのような特長を有する LIC の市場は着実に広がっている。

３．リチウムイオンキャパシタの市場

EDLC の 3 倍以上のエネルギー密度と圧倒的耐久性により古くから瞬低補償装置へ応用されている。また、安全性の高い蓄電源としてポータブル X 線用途としても利用されている。医療機器は患者様に触れる機会が多いため安全性は最重要とのこと。LIB と比べてエネルギー密度は大幅に小さいが、急速充電できるため 1 日の撮影枚数は LIB 仕様よりも多くなる。つまり、急速充電できると言うことはエネルギー密度が高いと言うことなのである。

この圧倒的充電性能と出力性能は全く新しい市場をも創り出した。架線レストラムへの採用である。駅のホームに設置された LIC からトラム本体へ搭載した LIC へ瞬時(20sec)のエネルギー移動を実現させたのである。これにより、駅間走行のメンテナンス費が低減され、環境負荷低減に貢献できたと考えている。また、FCV の補助電源としても利用されている。高入出力特性を活かし、負荷変動を抑制して FC の劣化抑制に寄与するとともに、高い回生効率により燃費改善にも貢献している。

これからも、LIC の特長を活かして市場を広げ、環境負荷低減に貢献していきたい。

(1) N. Ando and M. Taguchi, Electrochemistry Vol.77, 477-480 (2009)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

【溶液化学の新しい展開】

セッション8(特別講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

2022年3月17日(木) 10:30 〜 11:15 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J01(特別講演)] 不均一分子集合系のモデリングと分子輸送機能の解明

○石井 良樹[1]（1. 兵庫県立大学）

10:30 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3J01

不均一分子集合系のモデリングと分子輸送機能の解明

〇石井良樹（兵庫県大院情報）

Molecular Modeling and Elucidating the Transport Properties in Heterogeneous Molecular-Aggregate Systems

Yoshiki Ishii (Grad. Sch. Inf. Sci., Univ. Hyogo)

１．目的

分子動力学（MD）シミュレーションの精度は，主に原子分子の相互作用を記述するモデルに依存する。1990年代に Jorgensen らによって提案された OPLS 力場は，1983 年からモデリングされてきた水やアルカン，アルコールを基にしており，溶液系への適用可能性が高い。AMBER や CHARMM 力場は生体分子系でよく用いられており，また孤立分子系での量子計算による電荷決定を前提とした GAFF などのモデルも登場し，MD 計算による凝縮系の理論解析が進められてきた。一方で，杖術に共通する孤立分子系でのモデリングでは，凝縮系の分子間相互作用による多体効果の考慮が難しい。分極効果や電荷移動による影響は，無機溶融塩やイオン液体などの電解質系で顕著であることから，分極効果を顕に考慮した高精度な相互作用モデルが提案されてきた [1-3]。さらに近年，より大きな分子系への適用性を維持するため，凝縮系の静電相互作用を平均的に考慮できる自己無撞着モデリングも提案された [4-8]。この方法では，密度汎関数（DFT）法に基づく第一原理計算と Blöchl 電荷解析 [9] を組み合わせることで，凝縮系におけるイオンの電荷分布を平均的に考慮でき，電解質物性の確度が向上することが明らかになった [5-7]。本講演では，イオン液晶分子による不均一分子集合系に焦点を当て，その分子モデリングと輸送物性解析の結果 [10,11] について紹介する。

２．計算手法

イオン液晶の分子モデルは OPLS を基準とし，各原子の電荷は密度汎関数法（DFT）により評価した。DFT 計算には Gaussian plane wave 法と擬ポテンシャル法を周期境界条件下で適用し，また電子密度計算には PBE 型の原子密度近似を採用した。各原子の電荷は Blöchl 電荷解析 [9] を用いて評価し，イオン液晶系の非分極力場を自己無撞着スキームで決定した。次にその非分極力場による大規模 MD 計算を実行し，そのサイズ 450 および 1152 イオン対構成とし，水分子は最大でモル分率 0.75 まで加えた。MD 計算は *NPT* 条件下で実行し，高温からのアニーリングによる平衡化と，室温での平衡化をそれぞれ採用した。

３．結果および考察

周期境界条件を用いた DFT 計算で得られた Blöchl 法によるイオン液晶系の分子電荷は，1 回目のモデリングで過剰に小さい電荷を示すが，2 回目でやや増加し，3 回目以降はよく収束する。この傾向は室温イオン液体でも共通であることから，電荷分布の偏りへの影響を検証するため，凝縮系における電荷移動と分子内分極の影響を調べた。その結果，凝縮系における電子密度変化によって電荷移動が大きくなるほど，電荷の偏りが大きく変化し，組成ごとの電荷の違いが凝縮系の分極効果を，室温イオン液体系と同等に表現できていることが分かった。この電荷分布を平均化した非分極力場を用いると，室温イオン液体やイオン液体–ナトリウム塩混合系の輸送係数を高い確度で再現したことから [5-7]，電池電解液の輸送挙動解明にも応用できる [7,8]。さらにイオン液晶の電荷分布の揺らぎが大きいことから，イオン液晶の双極子モーメントを評価し，DFT 計算の結果と比較したところ，自己無撞着モデリングを経て一致度の改善が得られた。その双極子モーメントの一致度も溶融塩系の分極力場 [1] と良い対応が得られたことから，イオン液晶系の非分極力場は良い再現性が期待される。当日の発表では，イオン液晶分子による不均一集合系の物性解析の結果を交えて詳述する。

(1) Y. Ishii, M. Salanne, N. Ohtori et al., *Mol. Phys.* **113**, 2442 (2015).
(2) Y. Ishii, M. Salanne, N. Ohtori et al., *J. Phys. Chem. C* **120**, 24370 (2016).
(3) D. Bedrov, C. Schröder et al., *Chem. Rev.* **119**, 7940 (2019).
(4) R. Ishizuka, N. Matubayasi, *J. Chem. Theory Comput.* **12**, 804 (2016).
(5) Y. Ishii, N. Matubayasi, *J. Chem. Theory Comput.* **16**, 651 (2020).
(6) 石井良樹，松林伸幸，*アンサンブル* **22**, 142 (2020).
(7) L. Hakim. Y. Ishii, K. Matsumoto, R. Hagiwara, N, Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **124**, 7291 (2020).
(8) L. Hakim, Y. Ishii, N, Matubayasi, *J. Phys. Chem. B* **125**, 3374 (2021).
(9) P. E. Blöchl, J. *Chem. Phys.* **103**, 7422 (1995).
(10) Y. Ishii, N. Matubayasi, G. Watanabe, T. Kato, H. Washizu, *Sci. Adv.* **7**, eabf0669 (2021).
(11) Y. Ishii, N. Matubayasi, H. Washizu, *in preparation*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション9(特別講演)

座長:亀田 恭男(山形大学)

2022年3月17日(木) 11:15 〜 12:00 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J02(特別講演)] エントロピー駆動の実効相互作用：膜と分離

○秋山 良[1]（1. 九州大学）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3J02

エントロピー駆動の実効相互作用：膜と分離

○秋山　良（九州大）

Effective Interaction Driven by Entropy: Membrane and Separation

Ryo Akiyama (Kyushu Univ.)

１．緒言

本講演では、エントロピーの増大を伴う分離現象を紹介する。すなわち、混合流体を分離する事はエネルギー駆動でばかりで起きるわけではなく、エントロピー駆動でも生じる事を伝えたい。今回は、特に膜内での分離や膜による分離を説明する事を目標とする。

では、なぜエントロピー駆動で分離が達成されるのであろうか？『液体構造、分子の親和性などは、主に分子のサイズや形といった斥力によって決まっており、分子間直接引力相互作用は平均場的にしか働いていない。』というファンデルワールス描像の点から考えたい。これは、分子が凝縮した液体相では粒子のパッキングが親和性を説明する鍵であるという描像とも言える。パッキングを考える上で最もシンプルな粒子モデルの 1 つが、剛体球モデルである。

剛体球流体モデルで考えると 2 つの分子が部分的にでも重なる事はありえない。粒子間相互作用が無限大になるからである。同時に、実現するあらゆる配置状態で相互作用エネルギーは等しく 0 である。等エネルギーなので、各配置状態の出現確率は同じである。さて、系内の 2 つの剛体球粒子 A, B に注目する。会合状態の場合、残りの粒子の配置状態数は、A, B が解離している場合より大きい。理由は図を見ればわかるように A, B 以外の粒子を配置できる体積が前者の会合状態の方が大きいため、配置状態数が大きくなるからである。かくして、A, B の間には実効的に引力が働く事になる。この配置体積の増加量については図の斜線部で示す排除体積の重なり ΔV_{ex} で考えると量的に理解しやすい。

この実効引力は、大小の粒子が混合している場合には、小粒子間や小粒子-大粒子間に比べて、大粒子間で特に強くなる。まず、会合による排除体積の減少量が大粒子間の会合で特に大きくなり（図の斜線部を参照。）、他の粒子の配置空間がそれだけ特に大きくなる。そのため、配置状態数の増加量が大粒子間の場合に特に大きくなり、会合の安定性も特に大きくなるのである。他の組み合わせと比べて、大粒子間の実効引力だけが特に強くなれば、分離が駆動される事になる。

２．孔による混合液体の分離、生体膜におけるタンパク質結晶発生

まず、分子オーダサイズの孔がある膜を用いたアルカン混合溶液の分離について議論する(1,2)。と言っても、穴のサイズによる透過性の違いを利用した篩にかける分離を行うわけではない。孔の凹形状によって、分子サイズが異なると、排除体積利得 ΔV_{ex} に差ができ、混合アルカンから大きい分子が選択的に膜に吸蔵される実験結果が示されている(1)。現在、積分方程式理論を用いた計算も進めている (2)。

また、緒言で述べた大小２成分系の相分離は、これまで３次元系で議論されてきた。今回、その２次元版理論を立て、相分離挙動を調べた。その結果、バクテリオロドプシンと脂質程度の半径比を想定した場合に、バクテリオロドプシン２次元結晶生成実験の結果とよく対応する結果が得られた(3)。粗いモデルではあるが、膜タンパク質間の側方に働くエントロピー駆動の引力の影響が決して小さくない事を示唆する結果である。

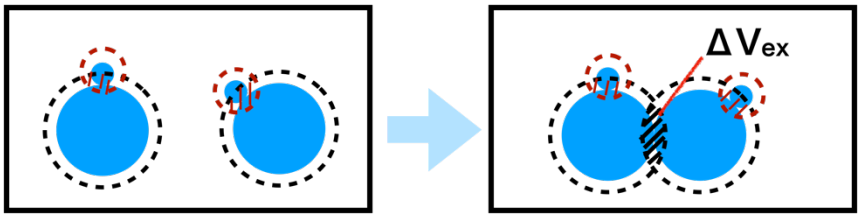


Fig. 1 Excluded volume (dashed line) depends on the particle positions. For example, the excluded volume around contact particles is smaller than that around separate particles.

(1) A. Chiba, A. Oshima, and R. Akiyama, *Langmuir*, **35**, 17177-17184 (2019).
(2) A. Oshima, A. Chiba, R. Akiyama and *et al.*, *in preparation*.
(3) K. Suda, A. Suematsu, and R. Akiyama, *J. Chem. Phys.*, **154**, 204904-1-11 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション10(一般講演)

座長:上野 和英(横浜国立大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 13:45 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J03(一般講演)] 中性子回折実験による分子間相互作用が水分子内構造に及ぼす影響の直接決定

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

13:00 ～ 13:15

[3J04(一般講演)] EC+DEC溶媒と EC+DMC溶媒の輸送特性はなぜ・どのように異なるのか？

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

13:15 ～ 13:30

[3J05(一般講演)] 電気伝導率測定による有機溶媒中のフッ化物イオンの溶存状態解析

○横山 悠子[1,2]、川﨑 三津夫[2]、安部 武志[1,2]、加納 健司[2] （1. 京都大学大学院 工学研究科、2. 京都大学 産官学連携本部）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3J03

中性子回折実験による分子間相互作用が水分子内構造に及ぼす影響の直接決定

○亀田 恭男[1]，天羽 優子[1]，臼杵 毅[1]，池田 一貴[2]，大友 季哉[2]（山形大[1]，KEK[2]）
Direct Determination of the Effect of Intermoleculat Interaction on Molecular Structure by Means of Neutron Diffraction Measurements
Yasuo Kameda,[1] Yuko Amo,[1] Takeshi Usuki,[1] Kazutaka Ikeda[2] and Toshiya Otomo[2] (Yamagata Univ.,[1] KEK[2])

1．目的

分子の構造は，分子間水素結合や隣接イオンから受ける静電気力等の分子間相互作用を反映して変化すると考えられる．分子内構造の変化は，分子の振動数の変化として観測される．水分子内原子間距離と赤外・ラマンスペクトルから観測される水分子の振動数との関係は，従来主に水和物結晶のデータを基に議論されてきた[1,2]．しかし，液体状態における水分子内構造と振動スペクトルの関係を実験から直接調べた研究はこれまでに行われていない．本研究では，液体状態における水分子の分子内酸素―水素距離と酸素―水素伸縮振動数の関係を，中性子回折実験および赤外吸収スペクトル測定から直接明らかにする事を目的とした[3]．

2．実験

試料として①重水，②10 mol% $NaClO_4$ 重水溶液，③20 mol% $NaClO_4$ 重水溶液，④10 mol% LiTFSA 重水溶液，⑤25 mol% LiTFSA 重水溶液，⑥12 mol% NaTFSA 重水溶液および⑦20 mol% NaFSA 重水溶液を用いた．中性子回折実験における軽水素の大きな非干渉性散乱および顕著な非弾性散乱効果を避けるために，本研究では重水および重水溶液を実験に用いた．また，可能な限り広い範囲で酸素―水素伸縮振動数が純水と異なる値を示す濃厚な水溶液を試料として選んだ．中性子回折実験は J-PARC MLF 実験施設（茨城県東海村）に設置されている NOVA 分光器を用いて 25℃で行った．観測された試料の散乱断面積の高 Q 領域（10 ≦ Q ≦ 40 Å^{-1}，$Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$，$\theta$: 散乱角，$\lambda$: 入射中性子波長）に対する最小二乗法解析より，重水分子の O-D 結合距離 r_{OD} を求めた．中性子非弾性散乱効果を低減させるために，低散乱角の検出器から得られた散乱データのみを解析に用いた．赤外吸収スペクトル測定は，日本分光 FT/IR-410 分光器を用い，ATR 法で実施した．各試料について観測された O-D 伸縮振動バンドの重心の振動数 ν_{OD} を求めた．

3．結果および考察

中性子回折実験より求めた各種溶液中における重水分子の分子内 O-D 距離 r_{OD} と ATR 赤外吸収スペクトルから求めた O-D 伸縮振動数 ν_{OD} の関係を Fig. 1 に示す．中性子回折データから求められた O-D 原子間距離 $r_{a\,OD}$ に対して分子の熱振動を考慮した補正を行った（$r_{g\,OD} = r_{a\,OD} + l_{OD}^2/r_{a\,OD}$, l_{OD}: O-D 平均振幅）[4]．純 D_2O および溶液中における $r_{g\,OD}$ および ν_{OD} の値は，これまでに報告されている D_2O 氷（Ih[5], VIII[5], IX[1]）と重水蒸気（D_2O(g)[6]）の値を結ぶ直線上に位置している事が明らかになった．最小二乗法解析からこの直線の傾き，$d\nu_{OD}/dr_{g\,OD}$ = -21000 ± 1000 cm^{-1}/Å, を求めた．今回の解析により，中性子回折実験により液体（溶液）中における分子内構造を数/1000 Åの精度で求める事が可能であり，分子間相互作用が分子内構造に及ぼす影響を実験から直接調べる事が可能である事が示された．

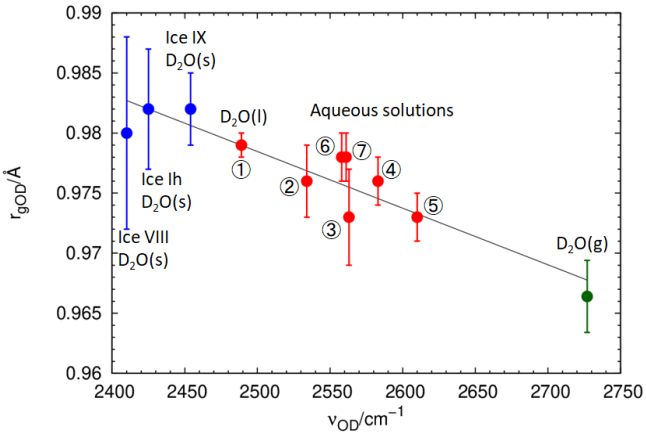


Fig. 1 Relationship between O-D stretching frequency and O-D bond length of D_2O molecule.

(1) S. J. La Placa, W. C. Hamilton, B. Kamb, A. Prakash, *J. Chem. Phys.* **58**, 567 (1973).
(2) G. Chiari, G. Ferraris, *Acta Cryst.* **B38**, 2331 (1983).
(3) Y. Kameda, M. Kowaguchi, K. Tsutsui, Y. Amo, T. Usuki, K. Ikeda, T. Otomo, *J. Phys. Chem. B* **125**, 11285 (2021).
(4) K. Kuchitsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **40**, 498 (1967).
(5) W. F. Kuhs,“*Water Science Reviews 2, Crystalline Hydrates*”, Cambridge University Press, pp. 1-65 (1986).
(6) S. Shibata, L. S. Bartell, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1147 (1965).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J04

EC+DEC 溶媒と EC+DMC 溶媒の輸送特性はなぜ・どのように異なるのか？

内田悟史，○清林哲（産業技術総合研究所）

What differentiates the transport properties of lithium electrolyte in ethylene carbonate mixed with diethylcarbonate from those mixed with dimethylcarbonate?

Satoshi Uchida, Tetsu Kiyobayashi, (AIST)

１．目的

Li イオン蓄電池の電解液にはしばしば直鎖のジエチルカーボネート (DEC) と環状のエチレンカーボネート (EC) の混合溶媒などが用いられる. 低温特性と安全性の観点から DEC が好まれる傾向にあるが，DEC よりアルキル鎖の短いジメチルカーボネート (DMC) は, 粘度が DEC とほぼ同じであるにも関わらず, その Li イオン溶液の伝導度が 2.4 倍も高い (Fig. a). 何がこの差をもたらすのか？ 本発表では，これらの混合溶媒 (EC/DMC と EC/DEC) を用いた $LiPF_6$ 溶液 (1 mol kg^{-1}) の輸送特性の差を，それらの粘度・伝導度・拡散係数の実測値ならびにラマン分光の結果から分析する．[1,2]

２．実験

EC/DMC および EC/DEC 混合溶媒を様々な組成比 (EC: 0 – 70 vol%) で調製し，その溶媒に塩濃度が 1 mol kg^{-1} になるように $LiPF_6$ を溶解させた．これらの電解液についてコーンプレート型粘度計 (Brookfield) で粘度を測定し，4 端子伝導度セル (EC frontier) を用いた交流インピーダンス法で伝導度を測定した．溶媒分子およびイオンの拡散係数はパルス磁場勾配 NMR 法を用いて測定した．EC と DEC の溶媒和状態に関わる Raman signal はお互いにオーバーラップしているため，Raman 分光法のみから Li^+の溶媒和構造を解析することは難しい．したがって，本研究では ^{13}C-NMR を併用して溶媒和状態の分析を行った．

３．結果および考察

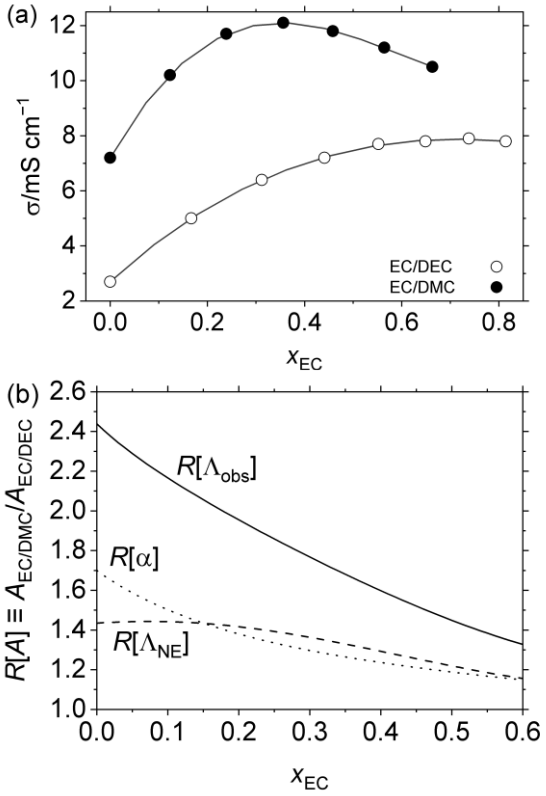


Fig. (a) Specific conductivity, σ, of 1 mol kg^{-1} of $LiPF_6$ dissolved in EC/DMC and EC/DEC binary solvents at 298 K. (b) Ratio $R[A] \equiv A$(EC/DMC) / A(EC/DEC), where A = Λ_{obs} (molar conductivity), Λ_{NE} (Nernst-Einstein conductivity) and α (degree of ionic dissociation). The abscissa, x_{EC}, is the mole fraction of EC in the solvent.

ラマン分光によって，DMC においては *cis-trans* 配座異性体が顕著な割合で存在するのに対し，DEC には観察されなかった．双極子能率 μ の高い DMC の *cis-trans* 配座の存在が Li 塩の解離を促進し，DEC よりも高い伝導度の発現に寄与していることが示唆され，これは先行研究と符合する．[3] 一方，拡散係数も DMC 系の方が DEC よりもイオン･溶媒共に大きく, このことも DMC 系の高い伝導度の理由となっている. ここで EC/DMC と EC/DEC 系の物理量 A の比を $R[A] \equiv A$(EC/DMC)/A(EC/DEC) と記す．純粋な DMC と DEC を比較すると ($x_{EC} = 0$)，実測のモル伝導度の差 $R[\Lambda_{obs}] = 2.4$ は拡散係数に関連する Nernst-Einstein 伝導度の差 $R[\Lambda_{NE}] = 1.4$ と，残りが解離度の差 $R[\alpha]$=1.7 として説明される ($1.4 \times 1.7 = 2.4$, Fig.b). DMC や DEC より粘度の高い EC を溶媒に添加すると拡散係数は低下するにも関わらず x_{EC} があまり大きくないうちは伝導度が上昇する(Fig. a)．これは，EC の高い μ がイオンの解離を促進する，という先行知見に合致する．$x_{EC} = 0$ では α の寄与が大きかったが，EC を添加すると α と D の寄与は同程度になる ($R[\Lambda_{NE}] \sim R[\alpha]$, Fig. b)．興味深いことに，伝導度や拡散係数等の輸送係数に見られた EC/DMC と EC/DEC の明らかな差は，ラマン分光による Li イオンの溶媒和状態分析にはあまり反映されなかった．

1) S. Uchida, T. Kiyobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** (2021) 10875–10887.
2) S. Uchida, T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, **511** (2021) 230423.
3) H.-J. Lee et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **11** (2020) 10382–10387.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J05

電気伝導率測定による有機溶媒中のフッ化物イオンの溶存状態解析

○横山 悠子[1,2], 川﨑 三津夫[2], 安部 武志[1,2], 加納 健司[2]（京大院工[1], 京大産官学[2]）

Determination of Dissolved Species of Fluoride Ions in Organic Solution by Conductivity Measurement

Yuko Yokoyama,[1,2] Mitsuo Kawasaki,[2] Takeshi Abe,[1,2] and Kenji Kano[2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] SACI, Kyoto Univ.[2])

1．目的

ポストリチウムイオン電池として注目されているフッ化物シャトル電池（FSB）は、電気自動車の航続距離を飛躍的に向上させる可能性をもつ[1]。その電解質としてはフッ化物イオン伝導性の固体電解質や、フッ化物イオンを有機溶媒に溶解させた電解液が用いられる。これまでの FSB の研究は固体電解質を用いた全固体電池のものが多く、これは、電解液に用いるフッ化物塩の多くが有機溶媒に難溶性であることが原因である。しかし、全固体電池の使用には高い運転温度が必要であり、常温作動が可能な電解液を用いた電池の開発が希求されている。我々は、本来沈殿するはずの LiF や MgF_2 についてカチオンが過剰に存在する条件下ではγ-ブチロラクトン（GBL）に特異的に溶解することを見出し、Li^+/F^-および Mg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液として報告した[2,3]。そこで、その溶存状態を詳細に調べることを目的とし、電気伝導率測定を用いて溶存種の解析を行った。各イオンのモルイオン電気伝導率を実験により算出し、錯生成や沈殿生成等の 2 組の並行平衡反応と Onsager のイオン相互作用を考慮した滴定曲線解析により、溶存イオン種の状態を予測した。

2．実験

Onsager 式を用いて、各イオンの極限モルイオン電気伝導率および濃度パラメーターを算出した。算出には 0.9 – 8.1 mmol dm^{-3} の LiFSA, LiTFSA, CsTFSA, CsF の GBL 溶液の伝導率および LiFSA/GBL の輸率を用いた。なお、CsF/GBL については既報[2]に従い段階的溶媒和置換法を用いて作製した。また、LiFSA および $Mg(TFSA)_2$/GBL に CsF/GBL を（またはその逆を）滴定しながら電気伝導率を測定し、先に算出しておいた各イオンのモルイオン電気伝導率を用いて解析を行った。

3．結果および考察

溶液内での Li^+と F^-の化学平衡について下記の 2 つを考えた。

$$Li^+ + F^- \rightleftarrows LiF\downarrow \quad (1) \qquad 2Li^+ + F^- \rightleftarrows Li_2F^+ \quad (2)$$

Onsager のイオン相互作用を考慮して各イオンモル電気伝導率から計算した伝導率を F^-/Li^+のモル比に対してプロットしたものを Fig. 1 に示す。式(1)の沈殿反応のみが起こるとした場合の計算値を Fig.1 (a)に、式(2)の三重イオン生成反応のみが起こるとした場合の計算値を Fig. 1(b)に示す。LiFSA/GBL に CsF/GBL を滴定した際の伝導率は、Fig. 1(a)の沈殿挙動の値と一致したが、予め Li^+/F^-ハイブリッド電解液を作製して希釈したものに CsF/GBL を滴定したところ、測定値は沈殿と三重イオン生成の中間値を示した。これらのことから、溶液中では式(1), (2)の両反応が起こっていること、また、Li_2F^+の生成に Li_2F^+自身が触媒として作用していることが示唆された。

Mg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液についての詳細は当日発表する。

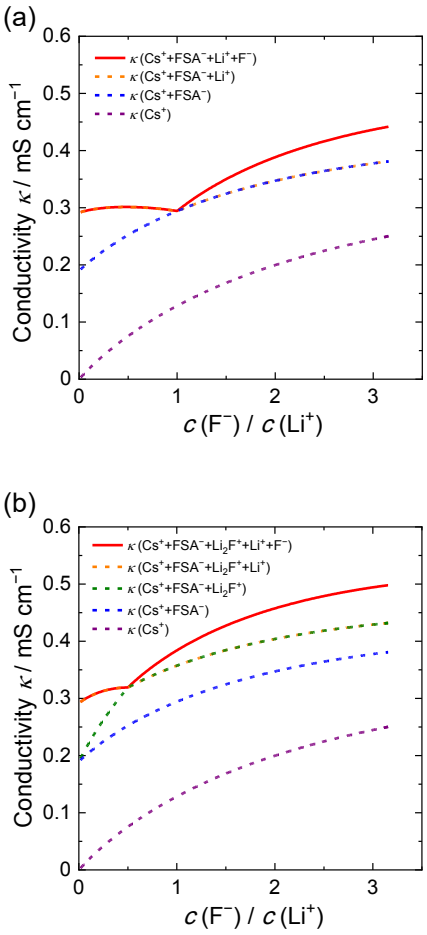


Figure 1. (a)式(1)および (b)式(2)の反応が起こるとした場合の滴定時の電気伝導率変化

謝辞

この成果は、NEDO の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発（RISING3）」（JPNP21006）の結果得られたものです。

1. M. A. Reddy et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059–17062 (2011).
2. 川﨑三津夫 他, 第 60 回電池討論会講演要旨集, 1D13, 1D14, (2019).
3. 川﨑三津夫 他, 第 62 回電池討論会講演要旨集, 2G03, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション11(学生講演)

座長:上野 和英(横浜国立大学)

2022年3月17日(木) 13:45 ～ 14:00 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J06(学生講演)] リチウム塩スルトン溶液の基礎物性と電気化学特性

○川名 結衣[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）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3J06

リチウム塩スルトン溶液の基礎物性と電気化学特性

○川名結衣[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]）

Basic physical properties and electrochemical properties of Lithium salt sultone solution
Yui Kawana,[1] Jihae Han,[1] Hikari Watanabe,[2] and Yasuhiro Umebayashi[1] (Niigata Univ.,[1] Science of Tokyo Univ.[2])

１．目的

次世代リチウムイオン電池の開発では、容量増加による高エネルギー密度化が検討されており、容量増加には高イオン伝導性の電解液が必須である。13PS は、融点が 31℃と室温で固体であり、リチウムイオン電池 の電解液では、グラファイト電極表面でのプロピレンカーボネートの分解やリチウム金属の体積膨張を抑制する添加剤として用いられている[1] 。われわれは、13PS と種々のリチウム塩を混合すると室温で液体となり、非 Walden 的なイオン伝導性を示すことを見出した。本研究では、種々のリチウム塩 13PS 溶液の基礎物性と電気化学特性について報告する。

２．実験

調整したサンプルの熱力学的特性を調べるために熱重量示差熱分析を Thermo plus EVO2　TG-DTA8122 を用いて 25～500 ℃の範囲で、LiTFSA (TFSA: (CF3SO2)2N⁻) と 13PS の混合溶液を用いて行った。また、示差走査熱量分析を Thermo plus EVO2 DSCvesta を用いて-100～100 ℃の範囲で、LiTFSA と 13PS の混合溶液を用いて測定した。電気化学特性を調べるために、イオン導電率を組成比 LiX:13PS=1:2 (X=BF_4、TFSA、ClO_4)の溶液について、25～85 ℃の温度範囲で測定した。粘性率と密度についても Stabinger SVM3000 を用いてイオン導電率と同様に組成比 LiX:13PS=1:2.0 (X=BF_4、TFSA、ClO_4)の溶液について、25～85 ℃の温度範囲で測定した。

３．結果および考察

LiTFSA と 13PS を混合したところ、組成比 LiTFSA:13PS=1:2.0、1:8.9 のいずれも室温で液体であった。LiTFSA:13PS=0:1、1:20.9 の溶液について DSC 測定を行ったところ、LiTFSA:13PS=0:1 溶液は凝固点-17.2℃、融点 32.0℃であり、LiTFSA:13PS=1:20.9 溶液では凝固点 -22.9℃、融点 15.1℃であった。13PS に LiTFSA を混合すると凝固点と融点のいずれも低下し、液体である温度範囲が拡がった。加えて、いずれも融点および凝固以外に固体の相転移が確認でき、特に、LiTFSA:13PS=1:20.9 の溶液では、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。

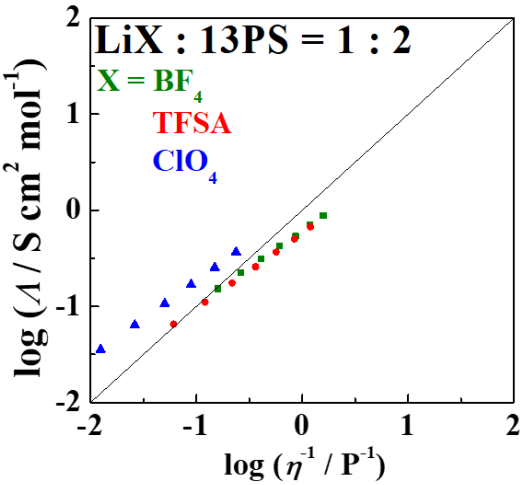


Figure 1. Walden plots of a solution of composition ratio LiX: 13PS = 1: 2 (X = BF_4, TFSA, ClO_4).

13PS と $LiBF_4$、LiTFSA、$LiClO_4$ を、それぞれ組成比 1:2 で混合した溶液についてイオン導電率と粘性率を測定したところ、イオン伝導率と粘性率の温度依存性が 25～85 ℃の温度範囲において、Arrhenius 的であった。Walden プロットでは、その傾きが 0.75～0.79 と小さく、イオン伝導と粘性の緩和が異なる、すなわち、イオン伝導と粘性がデカップルしていることが示唆された、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。加えて $LiBF_4$ 溶液と LiTFSA 溶液は室温で、$LiClO_4$ 溶液は測定温度範囲で理想 Walden 線より上にプロットされ、特異的なリチウムイオン伝導が示唆された。

当日は、電位窓など電気化学特性についても議論する。

参考文献

(1)　G. Park, et al., *J. Power. Soc.* **189**, 602-606 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション12(一般講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

2022年3月17日(木) 14:00 ～ 14:30 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J07(一般講演)] 金属イオン錯形成により架橋する四分岐高分子を用いた超濃厚電解液のゲル化メカニズムと電解質特性

○藤田 小雪[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

14:00 ～ 14:15

[3J08(一般講演)] FSA型イオン液体を溶媒とする超濃厚 LiFSA電解液の溶液構造解析および電極反応特性

○川口 翼[1]、大杉 茉由[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3J07

金属イオン錯形成により架橋する四分岐高分子を用いた超濃厚電解液のゲル化メカニズムと電解質特性

○藤田小雪[1]，藤井健太[1]（山口大[1]）

TetraPEG gel electrolytes cross-linked via Li ion-ligand complexation in concentrated electrolyte
Koyuki Fujita,[1] Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.,[1])

１．目的

電解液を高分子網目で凝固体化した高分子ゲル電解質は、液体電解質に匹敵するイオン伝導度と固体材料にはない柔軟性・形状自由度を兼ね備える。しかしながら、従来までのゲル電解質は、高分子網目が本質的に不均一であるため機械的強度が乏しく、力学特性と電気化学特性を両立させることが難しい。我々の研究グループでは、反応末端の異なる二種の四分岐ポリエチレングリコール（TetraPEG）を Li イオン電池用電解液中においてワンステップで（化学）架橋させた均一網目ゲル電解質の開発に成功しており、低い高分子濃度(< 5 wt%)にも関わらず、優れた力学特性と高いイオン伝導度を示す。[1,2] 本研究では、Li 塩濃度を極限まで高めた超濃厚電解液を反応場として、Li イオン錯体を架橋点とする新規ゲル電解質のワンポット合成を試みた。すなわち、(1) TetraPEG 末端へのキレート配位子の修飾、(2) Li イオン–キレート配位子の錯形成（ゲル化）が同時に進行するゲル化技術を確立し、得られたゲル電解質の材料特性を評価した。

２．実験

N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒に選択し、 (1) 高濃度の Li TFSA 塩（3.2 M）、(2) 反応末端にマレイミド基(MA)を有する TetraPEG-MA（5 wt%）、(3) キレート配位子としてカテコール基（Cat）を有するドーパミン（Cat-C_2H_4-NH_2）の 3 つを溶解した。この溶液に、MA 基と NH_2 基（ドーパミン）の Michael 付加反応を促進させるための中性触媒として 1–エチルイミダゾールを少量添加し、室温で攪拌することでゲル電解質を合成した。末端 MA とドーパミンのモル比は 1:1 で固定した。

３．結果および考察

DMF 電解液中におけるゲル化過程をレオロジー測定により調べたところ、貯蔵弾性率(G')が損失弾性率(G'')を上回る時間、すなわち、ゲル化点は t_{gel} = 1.9 h であり、t_{gel} 以降においても G'は継続的に増加した。これは、Li^+-Cat 錯形成による架橋点に加え、別種の架橋点が同時に生成していることを示唆している。時間分解 UV-vis スペクトル測定により反応挙動を詳細に調べたところ（Fig. 1）、未反応 MA 基に由来するピーク（320 nm）は反応時間とともに減少し、TetraPEG-MA の末端修飾（MA-NH_2 結合の形成）は理想的に進行していることが分かった。一方、400 nm 付近のピークは時間とともに増加し、ゲル化時間（t_{gel} = 1.9 h）を超えると減少に転じた。これは、反応時間初期にはカテコール基の脱プロトン化により生成する *o*-quinone 中間体[3]が Li イオンとの相互作用で安定化し、t_{gel} を超えると中間体の間で共有結合[3]が形成することを示唆しており、上記のレオロジー挙動と一致した。

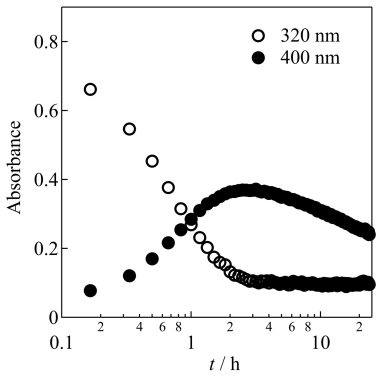


Fig. 1 Absorbance plotted against reaction time obtained by time-dependent UV-vis spectroscopy.

得られた TetraPEG ゲル電解質に対して引張り試験を行ったところ、最大延伸倍率は 3.3 倍、最大破断応力は 14 kPa を示し、柔軟性の高い電解質ゲル膜であることが分かった。イオン伝導度の温度依存性を測定したところ、すべての温度領域（278K~338 K）において、ゲル電解質は対応する電解液（3.2 M LiTFSA/DMF）よりも高いイオン伝導性を示した。詳細は当日議論する。

[1] S. Matsuura, M. Shibata, J. Han, and K. Fujii, *ACS Appl. Polym. Mater*. **2**, 1276-1282 (2020).
[2] A.Ishikawa, N.Ikeda, S.Maeda, and K.Fujii, *Phys. Chem. Chem.Phys.* **23**, 16966-16972 (2021).
[3] H. Xu, J. Nishida, and W. Ma, *ACS Macro Lett.* **1**, 457-460 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J08

FSA 型イオン液体を溶媒とする超濃厚 LiFSA 電解液の溶液構造解析および電極反応特性

○川口　翼[1]，大杉茉由[1]，藤井健太[1]（山口大[1]）

Structural and electrochemical properties of concentrated LiFSA/ionic liquid electrolytes
Tsubasa Kawaguchi,[1] Mayu Osugi,[1] and Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

イオン液体（IL）を溶媒とする電解質材料は、蓄電デバイス分野をはじめとする幅広い分野で基礎・応用の両面から研究が進展しており、中でも、bis(fluorosulfonyl)amide (FSA)を構成アニオンとするイオン液体は、低粘性・高イオン伝導性を示し、添加剤無しでグラファイト負極への Li イオンの挿入脱離反応が容易に起こる等、電池電解液として特異的な性質を示す[1]。一方、分子性溶媒（水および有機溶媒）中に高濃度の Li 塩を溶解した超濃厚電解液に関する研究が近年活発化しており、希薄系電解液に比べて電位窓が広く、バルク中で特殊なイオン秩序構造を形成するなど、従来電解液にはない新しい電解質材料として注目を集めている[2]。本研究では、FSA 型 IL に高濃度の LiFSA を溶解した IL-in-salt 型電解液に着目し、分光・散乱実験と分子動力学（MD）シミュレーションを融合した精密構造解析により溶液構造を解析するとともに、電極反応との相関関係を分子レベルで議論した。

２．実験

溶媒 IL には 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide（[C$_2$mIm][FSA]）を選択し、種々の濃度（c_{Li} = 0 ~ 3.4 M）で LiFSA 塩を溶解した IL 電解液に対して Raman 分光スペクトルを測定した。得られた Raman スペクトルの塩濃度依存性を定量的に解析することで Li イオン周りの FSA アニオンの溶媒和数を算出した。高エネルギーX 線全散乱実験（HEXTS）および全原子 MD シミュレーションにより、電解液中の溶液構造を分子レベルで解析した。また、グラファイト負極に対してサイクリックボルタンメトリー（CV）、交流インピーダンス測定を実施し、電極反応特性、特に、Li イオン挿入/脱離反応の活性化エネルギーを評価した。

３．結果および考察

Raman スペクトルの c_{Li} 依存性を測定したところ、c_{Li} < 2.0 M の濃度領域ではバルク中の FSA（1215 cm^{-1}）のピーク強度は c_{Li} 増加とともに減少し、代わりに、Li イオンに溶媒和した FSA（1225 cm^{-1}）に由来するピークが観測された。c_{Li} > 2.0 M の濃厚領域では、さらに高波数側（1230 cm^{-1}）にピークが現れ、これは濃厚電解液に特有なイオン秩序構造（aggregate）の形成を示唆している。得られたスペクトルを定量的に解析したところ、c_{Li} < 2.0 M 領域では平均溶媒和数は n_{FSA} = 2.8±0.1 であり、既報の結果と一致した[3]。c_{Li} > 2.0 M の濃厚領域になると、c_{Li} 増加ともに n_{FSA} は徐々に減少し、最高濃度（3.4 M, Li/IL = 1:1.0, by mol.）では n_{FSA} = 1.9 となった。c_{Li} = 3.4 M 電解液に対する HEXTS 実験および MD シミュレーションから得られた動径分布関数 $G(r)$を Fig. 1 に示す。理論 $G^{MD}(r)$は実測 $G^{exp}(r)$を良く再現しており、このトータル $G^{MD}(r)$から Li-O 相関を抽出したところ、上述の Raman スペクトル解析の結果と一致した。また、Li-Li 相関を解析することにより、Li イオンが FSA を介して秩序化した特殊構造形成が示唆された。

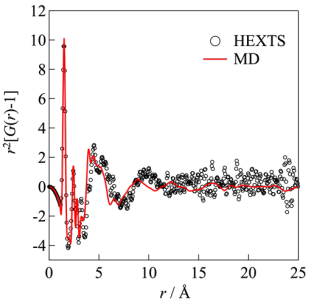


Fig 1. X-ray radial distribution functions derived from HEXTS experiments (open circle) and MD simulation (solid line) for 3.4 M LiFSA/[C$_2$mIm][FSA] solutions (1:1.0 by mol.)

c_{Li} = 0.5 および 3.4 M 電解液に対して CV 測定を行なったところ、希薄・濃厚どちらの系でも 0 V(vs Li/Li$^+$)付近に Li イオンの挿入・脱離に対応する明瞭な酸化還元ピークが観測された。交流インピーダンス測定の温度依存性から挿入/脱離反応の活性化エネルギーを算出したところ、c_{Li} = 0.5 M 電解液では 51.2 kJ mol^{-1}、c_{Li} = 3.4 M 電解液では 60.4 kJ mol^{-1} となった。詳細は当日議論する。

1. Ishikawa et al., *J. Power Sources*. **162**, 658-662 (2006).
2. Yamada et al., *J. Am. Chem., Soc.* **136**, 5039-5046 (2014).
3. Fujii et al., *J. Phys. Chem., C* 2013, **117**, 19314-19324 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション13(学生講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

2022年3月17日(木) 14:45 〜 15:00 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J09(学生講演)] 高濃度 Li塩/スルホラン溶液におけるイオン相関と Liイオン輸送特性への影響

○須藤 拓[1]、重信 圭佑[1]、獨古 薫[1,2]、渡邊 正義[2]、上野 和英[1,2] （1. 横浜国立大学院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究院）

14:45 〜 15:00

©公益社団法人 電気化学会

3J09

高濃度 Li 塩/スルホラン溶液希釈系におけるイオン相関と Li イオン輸送特性への影響

○須藤　拓[1]，重信　圭佑[1]，獨古　薫[1,2]，渡邉　正義[2]，上野　和英[1,2]
（横浜国大院理工[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

Dilution Effects on Li Ion Transport Properties and Dynamic Ion Correlations in Highly Concentrated Li Salt /Sulfolane Solutions

Taku Sudoh,[1] Keisuke Shigenobu,[1] Kaoru Dokko,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ. [2])

1．目的

Li 系二次電池の性能向上には、高イオン伝導率に加え、高 Li イオン輸率を達成する電解液の創製が必要不可欠である [1]。我々の研究グループでは、スルホラン(SL)系高濃度 Li 塩溶液に関し、Li イオンが SL やアニオンと比較し速く拡散する「Li イオンホッピング伝導」を実験的に確認し、この伝導機構により Li イオン輸率が高くなる事を報告している [2]。加えて、この特異的な伝導機構を保持しつつ、粘度低減によるイオン伝導率の向上という観点から、希釈溶媒の検討を行ってきた [3]。これまで、高濃度 Li 塩溶液のイオン輸送に関して、イオン同士の運動相関を含めた詳細な議論は数例報告されているが [4,5]、高濃度電解液を希釈する系において、系統的な検討はなされていない。

そこで本研究では、希釈溶媒の Li イオンへの配位性の違いが、SL 系高濃度 Li 塩溶液のイオン間の運動相関に関与し、特異な Li イオンホッピング輸送に影響を及ぼすと予想し、希釈溶媒のドナーナンバー・比誘電率に着目した。Li イオンの輸送特性の評価として、イオンの完全解離と独立輸送を前提とした自己拡散係数から見積もられる Li イオン輸率($t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$)と、超低周波電気化学インピーダンス(VLF-EIS)法 [6] から見積もられる電気化学的な Li イオン輸率($t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{EC}}$)の比較を行った。更に、高濃度電解液を希釈する系でのイオン間の運動相関を実験的に見積もり、希釈溶媒が特異な Li イオンホッピング輸送に及ぼす影響を詳細に議論することを目的とした。

2．実験

SL 自身で希釈する事に加え、Li イオンへの配位性の違いを考慮し、ハイドロフルオロエーテル(HFE)、プロピレンカーボネート(PC)の二種類を希釈溶媒として選択し、下記の SL 系高濃度 Li 塩溶液を希釈したサンプルを調製した。[(1)　[Li(SL)$_2$][TFSA]＋SL、(2)　[Li(SL)$_2$][TFSA]＋希釈溶媒(HFE & PC)]

これらのサンプルの$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$と$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{EC}}$の算出と比較に加え、Onsager 係数によりイオンの運動相関の評価を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に[Li(SL)$_2$][TFSA]を 2 種類の希釈溶媒によって希釈した系の$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$と$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{EC}}$をそれぞれ Li 塩濃度に対してプロットした。どちらの希釈溶媒で希釈しても、$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$の値は減少する一方で、$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{EC}}$は下に凸の曲線を描くような挙動が確認された。また、Li への配位性が高い PC のような溶媒で希釈した系は、Li 塩濃度が 0 に近い領域では$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{NMR}}$と$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{EC}}$にの値が近しくなる一方で、配位性のない HFE で希釈した系では同一の値に収束しなかった。以上から、希釈溶媒の Li イオンへの配位性が、Li イオン輸率に影響を及ぼす事を実験的に確認した。当日は本結果に加え、希釈によるイオン輸送特性の変化を、実験的に求まるイオン間の運動相関の観点から議論し、その詳細を報告する。

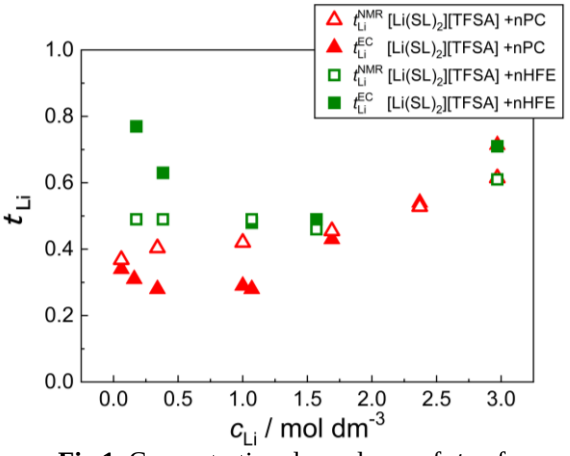


Fig.1. Concentration dependence of t_{Li} for [Li(SL)$_2$][TFSA] diluted with HFE and PC.

(1) K. M. Diederichsen *et al*., *ACS Energy Lett*., **2017**, 2, 2563–2575.
(2) K. Dokko *et al*., *J. Phys. Chem. B*., **2018**, 122, 10736–10745.
(3) A. Nakanishi *et al*., *J. Phys. Chem. C*., **2019**, 123, 14229–14238.
(4) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2020**, 22, 15214–15221.
(5) D. Dong *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2018**, 20, 29174–29183.
(6) F. Wohde *et al*., *J. Electrochem. Soc*., **2016**, 163, A714.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション14(一般講演)

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)

2022年3月17日(木) 15:00 ～ 15:15 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J10(一般講演)] リチウムイオン電池電解液中の拡散係数と輸率を簡易に決定する新たな解析手法の開発

○岡垣 淳[1,2]、劉 銀珠[1]、松田 弘文[1]、徐 偉倫[2]、千坂 光陽[3]、大宮司 啓文[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京大学、3. 弘前大学）

15:00 ～ 15:15

©公益社団法人 電気化学会

3J10

リチウムイオン電池電解液中の拡散係数と輸率を簡易に決定する新たな解析手法の開発

○岡垣　淳[1,2]，劉　銀珠[1]，松田弘文[1]，徐　偉倫[2]，千坂光陽[3]，大宮司啓文[2]（産業技術総合研究所[1]，東京大学[2]，弘前大学[3]）

Development of Simple Analysis for Determining Diffusion Coefficient and Transference Number of Binary Electrolytes of Lithium-Ion Battery
Jun Okagaki,[1,2] Eunjoo Yoo,[1] Hirofumi Matsuda,[1] Wei-Lun Hsu,[2] Mitsuharu Chisaka,[3] and Hirofumi Daiguji[2] (AIST,[1] The Univ. of Tokyo,[2] Hirosaki Univ.[3])

1．目的

電解液の輸送特性を規定する拡散係数 D と輸率 t_+ を，電気化学測定により簡易に決定する手法の開発に取り組んでいる．従来の手法では定電圧印加測定における時間初期の電流を解析していたため，電気二重層の充電等の影響を受けていた[1]．本研究では従来よりも適用可能な時間範囲を拡張したフィッティング式を用い，時間後期における拡散が支配的である電流を解析してその有効性について検討した．

2．モデル式

金属 Li の平板電極を平行に配置した対称セルに定電圧を印加した際の，濃度分布と電流の時間変化を拡散方程式から定式化した．両電極からの濃度勾配を考慮し，初期から定常に至るまでの電流を表す式(1)を導出した．この式を用いて測定した電流を解析し，D と t_+ を決定した．ここで I(t)は電流，I_0 は初期電流，I_∞ は定常電流，p は無次元パラメータ，βn は無次元化した固有値，t は時間，l は電極間距離である．

$$\frac{I(t)-I_\infty}{I_0}=\left(\frac{I_0-I_\infty}{I_0}\right)\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2(1+p)}{\beta_n^2+p(1+p)}\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{l^2}\right) \qquad (1)$$

3．実験

金属 Li 箔（本城金属）および，過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）をプロピレンカーボネート（PC）溶媒に溶解した $LiClO_4$/PC 電解液（濃度：0.005，0.01，0.1，1.0 M）を用い，測定用セルとした．Solartron1470 を用い，定電圧（10 mV）印加後の電流の時間変化を計測した．式(1)を用いたフィッティングにより D と t_+ を決定し，その妥当性を評価した．

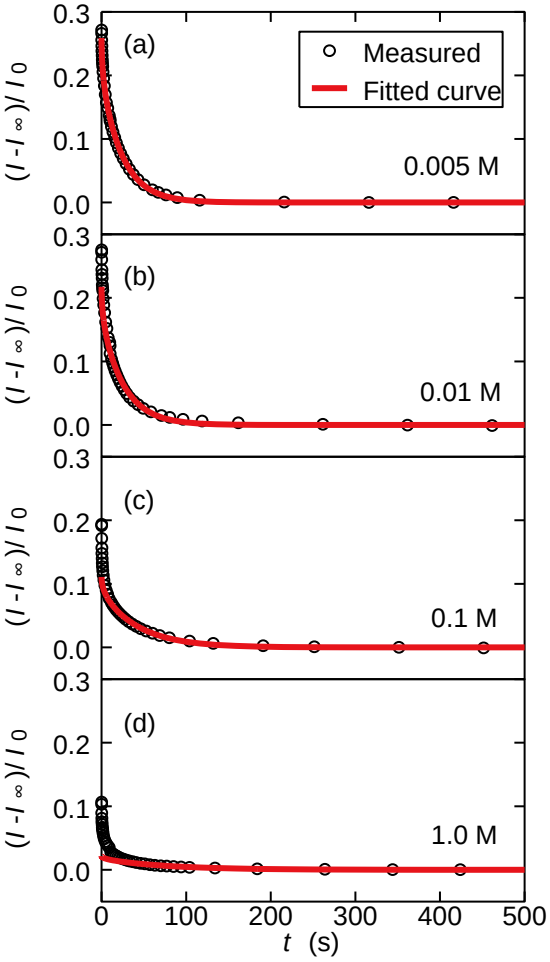


Fig. 1. Nondimensional time course of the current in (a) 0.005, (b) 0.01, (c) 0.1, and (d) 1.0 M $LiClO_4$ in PC at an applied voltage of 10 mV. The solid curve shows the fitted current obtained using Eq. (1).

4．結果および考察

0.005，0.01，0.1，1.0 M $LiClO_4$/PC における定電圧印加測定の結果を Fig. 1 に示す．時間後期における測定電流を式(1)により再現することができた．解析によって得られた 0.005，0.01，0.1，1.0 M における D は 2.86×10^{-6}，2.80×10^{-6}，1.90×10^{-6}，1.19×10^{-6} cm^2 s^{-1}，t_+は 0.504，0.486，0.331，0.476 であった．一方，文献[2]における 0.1 と 1.0 M の D は 1.74×10^{-6} と 9.89×10^{-7} cm^2 s^{-1}，t_+は 0.273 と 0.370 であり，本研究の結果と良く一致したことから本研究の手法の妥当性を検証することができた．

(1) A. Ehrl, J. Landesfeind, W. A. Wall, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A2716 (2017).
(2) P. Georén and G. Lindbergh, *Electrochim. Acta*, **49**, 3497 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10/S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション15(一般講演)

座長:亀田 恭男(山形大学)

2022年3月17日(木) 15:15 ～ 16:15 S10/S1 (オンライン)

主催：溶液化学懇談会

[3J11(一般講演)] in-situインピーダンス法によるリチウムー硫黄電池の固液界面反応に関する研究ー電解液依存性ー

○渡辺 日香里[1]、上野 和英[2]、四反田 功[1]、獨古 薫[2]、渡邉 正義[2]、板垣 昌幸[1]、梅林 泰宏[3]（1. 東京理科大学、2. 横浜国立大学、3. 新潟大学）

15:15 ～ 15:30

[3J12(一般講演)] グライム系超濃厚 $AlCl_3$溶液中の Al^{3+} 溶存化学種に関する分子軌道法によるアプローチ

○韓 智海[1]、永島 結[2]、川名 結衣[1]、藤井 健太[3]、北田 敦[4]、邑瀬 邦明[4]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学院、2. 新潟大学、3. 山口大学院、4. 京都大学院）

15:30 ～ 15:45

[3J13(一般講演)] スルホラン系 $AlCl_3$溶液を用いたアルミニウム電析反応とスペシエーション

○韓 智海[1]、永島 結[2]、川名 結衣[1]、藤井 健太[3]、張 澤磊[4]、北田 淳[4]、紫色 邦明[4]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学院、2. 新潟大学、3. 山口大学院、4. 京都大学院）

15:45 ～ 16:00

[3J14(一般講演)] 誘電緩和分光による超濃厚電解質溶液に関する研究

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

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

3J11

in-situ インピーダンス法によるリチウムー硫黄電池の固液界面反応に関する研究 ー電解液依存性ー

○渡辺日香里[1]，上野和英[2]，四反田功[1]，獨古薫[2]，渡邉正義[2]，板垣昌幸[1]，梅林泰宏[3]
（東京理科大[1]，横浜国立大[2]，新潟大[3]）

Study on electrode/electrolyte interface reaction in lithium sulfur battery by in-situ EIS method
– dependence on electrolyte solutions -

Hikari Watanabe,[1] Kazuhide Ueno,[2] Isao Shitanda,[1] Kaoru Dokko,[2] Masayoshi Watanabe,[2] Masayuki Itagaki[1], Yasuhiro Umebayashi[3] (Tokyo University of Science,[1] Yokohama National Univ.,[2] Niigata Univ.[3])

１．目的

リチウムー硫黄 (Li-S) 電池はエネルギー問題解決に資する革新的蓄電デバイスとして注目されている。しかし、放電時に正極活物質の硫黄の還元化学種であるポリスルフィドが電解液へ溶出し、redox shuttle により劣化するという問題点がある。Redox shuttle 現象を抑制するための添加剤や、ポリスルフィド溶解性電解液として、オリゴエーテルであるグライム(G*n*)とリチウム塩からなる溶媒和イオン液体(SIL)や溶媒であるスルホラン(SL)がリチウム塩に対して 2～3 倍しか含まれていない超濃厚電解質溶液 (SCES)を用いた Li-S 電池[1]が提案されている。放電反応は、用いる電解液や電極材料に強く依存するものの、その反応経路は明らかにされていない。最近、SL 系 SCES を用いた Li-S 電池の in-situ インピーダンス測定から、放電における電荷移動抵抗が正極/電解液界面の Li^+イオンの移動といった電荷移動過程に起因することを見出した[2]。本研究では、種々の電解液を用いた Li-S 電池の放電時における電極反応を明らかにすることを目的とする。

２．実験

電解液として LiTFSA (TFSA :ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)アミド) とテトラグライム (G4 : CH_3O-(CH_2CH_2O)$_4$-CH_3)および 1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル-2, 2 ,3, 3-テトラフルオロプロピルエーテル (HFE)をモル比 1:1:4 で混合した G4 系 SIL、LiTFSA と SL、HFE をモル比 1:2:2 で混合した SL 系 SCES を用いた。正極には硫黄ー炭素複合電極、負極に Li 金属箔を用いて、CR 2032 コインセル電池とした。in-situ インピーダンス測定は Bio-logic 製電気化学測定システム VSP を用いて、C レート 1/10 C の直流電流に微小交流電流を重畳し行った。交流信号は周波数範囲を 1 MHz~10 mHz とした。測定は 2 サイクル行った。

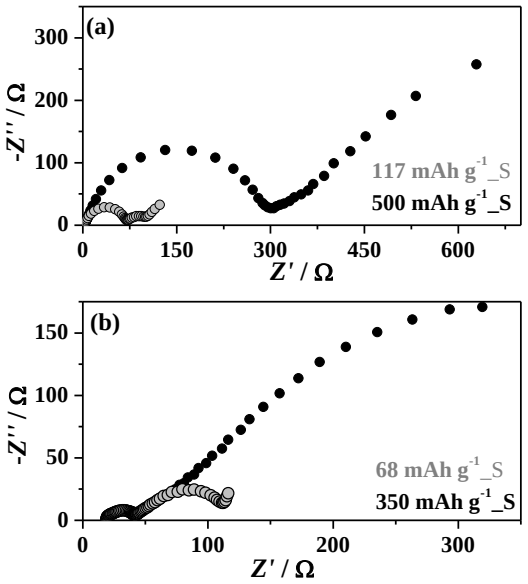


Fig. 1 instantaneous impedance spectra of Li-S batteries using (a) the SIL and (b) the SCES.

３．結果および考察

G4 系 SIL および SL 系 SCES を電解液に用いた Li-S 電池はいずれの系においても Li-S 電池によく見られる 2 つのプラトー電位が観測された。いずれの系も 2 回目の放電におけるインピーダンススペクトルを時間補間して得た瞬間インピーダンススペクトル [3] を図 1 に示す。いずれの系も 2 つの容量性半円が観測されたが、SL 系では放電が進行するにつれて低周波数側の半円が著しく成長したのに対し、G4 系では、高周波数側の半円が著しく成長した。SL 系の低周波数側の容量性半円は正極の電荷移動抵抗に起因し、正極/電解液界面の Li^+イオンの移動が放電反応に大きく寄与している[2]。一方で、G4 系の高周波数側の容量性半円は負極の電荷移動抵抗に帰属される。Li の電荷移動反応($Li \rightarrow Li^+ + e^-$)より溶媒である G4 の拡散速度が遅く、$Li^+$イオンの溶出が抑制されるため、電荷移動抵抗が増大したと考えられる。

(1) A. Nakanishi et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 14229 (2019).
(2) 渡辺日香里ら，電気化学会第 88 回大会，2A05 (2021).
(3) M. Itagaki et al., *J. Power Sources*, **135**, 255 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J12

グライム系超濃厚 $AlCl_3$ 溶液中の Al^{3+}溶存化学種に関する分子軌道法によるアプローチ

○韓 智海 [1]，永島結 [1]，川名結衣 [1]，藤井健太 [2]，北田敦 [3]，邑瀬邦明 [3]，梅林泰宏 [1]
（新潟大 [1]，山口大 [2]，京都大 [3]）

Molecular Orbital Approach to Dissolved Al^{3+}Species in Gylme-based Highly concentrated solution of $AlCl_3$
Jihae Han,[1] Yui Nagashima,[1] Yui Kawana, [1] Kenta Fujii, [2] Atsushi Kitada, [3] Kuniaki Murase, [3] Yasuhiro Umebayashi [1]
(Niigata Univ.,[1] Yamaguchi Univ.,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

アルミニウムは大気中で表面に安定な酸化皮膜が形成されるため、高い耐食性を示す。耐食性の低い素材の表面にアルミニウムを電析することによって防食性を付与することができる。その電解浴として $AlCl_3$ 系溶融塩や有機溶媒など種々の非水溶媒を用いた研究が行われているが、大気中の水との反応性や電析温度が高いなどの難がある。[1,2] 最近、北田と邑瀬らは、グライム類 $(CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$, 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]。一方、G2 メチル基をブチル基に置換した類縁体やエチレンオキサイド鎖長の異なるグライム類では良好な電析が起きない。$AlCl_3$/G2 電解浴を用いるアルミニウムの析出・溶解反応の活性種や、G2 でのみ良好な析出・溶解反応が起きる分子論的要因は明らかにされていない。本研究では、グライム系超濃厚 $AlCl_3$ 溶液中の Al^{3+} 溶存化学種について分子軌道計算により調べた。

２．実験

孤立気相中の Al^{3+}–Gn 錯体とクロロ錯体の構造最適化と基準振動解析を B3LYP/cc-pVTZ レベルで行なった。得られた安定化構造から溶媒和による結合エネルギーや Al^{3+}–Cl^-錯生成の反応エネルギー変化を算出した。単座配位子の類縁体であるジメチルエーテル (DME)系も計算した。また、$AlCl_3$ の Gn (n = 2～4) 溶液について Raman スペクトルを測定した。

３．結果および考察

一般にアルミニウム電解浴中に$[Al_2Cl_7]^-$の生成が必要とされている。しなしながら、$AlCl_3$-Gn 溶液の Raman スペクトルによりグライム類に関わらず同様に $[AlCl_4]^-$ と$[Al_2Cl_7]^-$ が生成していることがわかった。孤立気相中の Al^{3+}–Cl^- 錯生成の反応エネルギー変化を比較したところ、DME ≒ G5 < G1 ≒ G2 < G3 < G4 の順で発熱的であった。G2 中で最もクロロ錯体の生成がしやすいことがわかったが、この違いについて実測の Raman スペクトルでは見られなかった。しかしながら、この序列は Al^{3+} 溶媒和錯体の結合エネルギーのそれと一致し、Al^{3+}–Cl^- 錯生成の反応エネルギー変化は、溶媒和エネルギーの反映である。一方、溶媒を八面体 6 配位型構造で溶媒和させたアルミニウムイオンの錯体とクロロ錯体の HOMO/LUMO エネルギーを Figure 1 に示す。溶媒和アルミニウム錯体がクロロ錯体より低い HOMO/LUMO エネルギーを示した。中でも、$[Al(G2)_2]^{3+}$錯体の LUMO エネルギーが他の溶媒との溶媒和アルミニウム錯体よりもっとも低いことがわかった。$[Al(G2)_2]^{3+}$錯体が他の錯体より還元しやすいことを示唆しており、電析反応特性に影響を及ぼすのではないか考えられる。

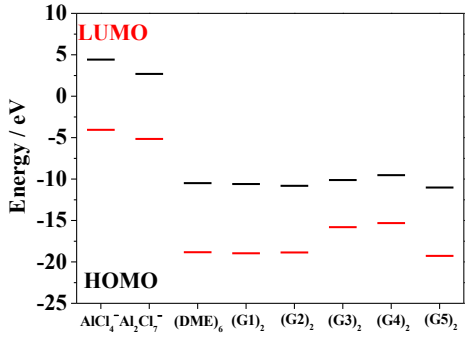


Figure 1. HOMO/LUMO energy of $[Al\text{-}(solvent)_n]^{3+}$ and $[Al_qCl_p]^-$ complex obtained by DFT calculations.

[1] Pradhan and Reddy, *Materials Chemistry and Physics*, **143**(2) 564-569 (2014). [2] Hirato et al., *Journal of The Electrochemical Society*, **148**(4) C280-C283 (2001). [3] Kitada and Murase et al., *Electrochimica Acta*, **211**, 561-567 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J13

スルホラン系 $AlCl_3$ 溶液を用いたアルミニウム電析反応とスペシエーション

○韓 智海 [1]，永島結 [1]，川名結衣 [1]，藤井健太 [2]，張 澤磊 [3]，北田敦 [3]，邑瀬邦明 [3]，梅林泰宏 [1]
（新潟大 [1]，山口大 [2]，京都大 [3]）

Electrodeposition Reaction and Speciation of Aluminum in Sulfolane-based $AlCl_3$ Solutions.
Jihae Han,[1] Yui Nagashima,[1] Yui Kawana, [1] Kenta Fujii, [2] Zelei Zhang,[3] Atsushi Kitada, [3] Kuniaki Murase, [3]
Yasuhiro Umebayashi [1] (Niigata Univ.,[1] Yamaguchi Univ.,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

アルミニウムの還元析出反応は、水の分解電位より卑な電位であるため、非水溶媒を用いた電解浴が用いられている。クロロアルミネート系イオン液体は室温で良好なアルミニウムの析出・溶解反応が起こり、古典的な電解浴として知られている。しかしながら、このイオン液体は大気中の水との反応性に難がある。[1] 溶融塩でない非水溶媒に $AlCl_3$ を過剰に溶解した非水電解浴としてスルホン類が検討されており、中でもジメチルスルホンを溶媒とした際に、優れたアルミニウムの電析特性を示すものの、電析温度が高い困難を伴う。[2, 3] 近年、環状スルホンであるスルホラン(SL)を溶媒とした超濃厚電解液が次世代二次電池の電解液として注目されている。[4] 一方、スルホランを用いたアルミニウムの電解浴の報告例はない。本研究では、SL を溶媒とした $AlCl_3$ 溶液に対してアルミニウムの電析反応特性を調べ、$AlCl_3$/SL 溶液のスペシエーション分析を行なった。

２．実験

スルホラン(SL)、アセトニトリル (AN)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド (DMA)、カーボネート類、アミン類、エステル類およびグライム類への $AlCl_3$ の溶解度を調べた。また、$AlCl_3$-SL 濃厚電解質溶液（x_{AlCl3} = 0.2; $AlCl_3$: SL = 1 :4 by mol）に対して、3 極式セル(作用極：Pt, 対極・参照極：Al)を用いてサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い、終止電位や温度変化によるアルミニウムの電析反応特性を調べた。この際の走査速度は 40 mV s^{-1} で行なった。$AlCl_3$-SL 溶液中における Al^{3+}の溶存化学種を調べるため、Raman スペクトルを測定した。Raman スペクトルの Raman バンドの帰属するため、孤立気相中で溶媒やアルミニウムクロロ錯体の構造最適化と基準振動解析を B3LYP/cc-pVTZ レベルで行なった。

３．結果および考察

実験項で記載した種々の非水溶媒中へ $AlCl_3$ の溶解度を調べたところ、 SL や AN を用いた際に、モル分率 0.15 以上で高い溶解度を示した。中でも、SL ではモル分率 0.2 以上溶解し、室温で液体状態を示した。この $AlCl_3$-SL 濃厚電解質溶液（x_{AlCl3} = 0.2; $AlCl_3$: SL = 1 :4 by mol）に対して CV を行なった結果、室温ではアルミニウムイオンの還元・酸化反応は観察されなかった。一方、90℃で終止電位を –2 V vs. Al QRE に設定した際、階段型の大きい還元電流が観測されたものの、0.1 V vs. Al QRE 付近から小さな酸化電流値が観測された。これは、電解液が還元分解しながらアルミニウムの電析反応が起っていると思われる。しかしながら、従来の電解浴に比べて劣った電析反応特性示す。アルミニウムの電析反応には一般的に $Al_2Cl_7^-$の生成が必要であると知られており、$AlCl_3$-SL 溶液中における Al^{3+}の溶存化学種を調べた。$AlCl_3$-SL 溶液の Raman スペクトルと理論ラマンバンドを Figure 1 に示す。理論 Raman バンドより 181、349、520 cm^{-1} のピークは$[AlCl_4]^-$に、314、442、569 cm^{-1} のピークは$[Al_2Cl_7]^-$に帰属することができる。しかし、520、442、569 cm^{-1} のピークは溶媒の理論 Raman バンドと重なっているため、塩濃度の増加に伴い、ピーク強度が減少している。$AlCl_3$-SL 溶液中に$[Al_2Cl_7]^-$ の生成ができたが、$[Al_2Cl_7]^-$の生成が必ずしも電析反応に寄与することではないと考えられる。

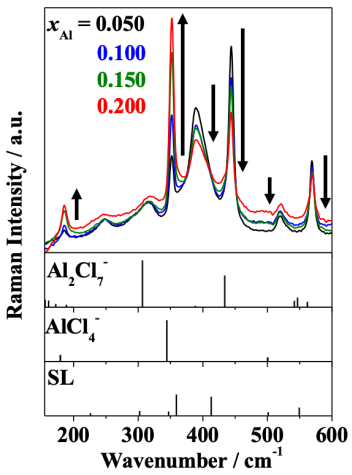


Figure 1. Raman spectra for $AlCl_3$-sulfolane solution of x = 0.05, 0.099, 0.199 and 0285.

[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] Nakayama et al., Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 5758-5766 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3J14

誘電緩和分光による超濃厚電解質溶液に関する研究

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

Dielectric relaxation spectroscopic studies on the super-concentrated electrolyte solutions.
Yasuhiro Umebayashi,[1] Mako Yuge,[1] Yuki Sakuma,[1] Jihae Han,[1] Hikari Watanabe,[2] Kazuhide Ueno,[3] Kaoru Dokko,[3] and Masayoshi Watanabe[3] (Niigata Univ.,[1] TUS.,[2] YNU[3])

１．序論

次世代リチウムイオン電池 (LIB) の開発では、起電力向上や容量増加による高エネルギー密度化が検討されており、容量増加には高イオン伝導性の電解液が必須である。一方、超濃厚リチウム塩溶液は、リチウムイオンの輸率や伝導性が高い特異的なリチウムイオン伝導の発現が報告され、次世代 LIB 電解液として期待されている。しかし、超濃厚リチウム塩溶液中のリチウムイオン伝導機構は解明されておらず、溶液中のリチウムイオン局所構造との関係も不明である。高速イオン伝導機構には、リチウムホッピング機構や溶媒/陰イオンの高速な交換反応と回転運動が連携するリレー機構がある。溶媒/陰イオンの回転運動を明らかにできれば、高速イオン伝導機構の解明に有用である。マイクロ波による揺動電場は、溶液中で双極子の再配向を誘起し、その緩和が誘電緩和分光 (DRS) として測定される。本研究は、高リチウムイオン輸率が知られている $LiCF_3SO_3$-PC (PC: 炭酸プロピレン) 溶液系および特異的な Li^+ 伝導性の $LiBF_4$, $LiClO_4$-SL (SL: テトラヒドロチオフェン 1, 1- ジオキシド) 溶液系について、これらのイオン伝導機構を分子レベルで明らかにするため、種々の超濃厚リチウム塩溶液について DRS 法により研究を行った。

２．実験

DRS 法では Agilent PNA-L N5234A 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 0.05 – 43.5 GHz の周波数範囲で、さらに Rohde &Schwarz ZNC3 ベクトルネットワークアナライザと Agilent 85070W-020 同軸プローブを用いて 0.001 – 3 GHz の周波数範囲で複素誘電率 $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$ (ε’：誘電率、ε”：誘電損失) を決定した。Raman 分光は JASCO NRS-4500 と JASCO RFT–6000 を、IR 分光は JASCO FT/IR 6600 を用いて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

PC や SL など極性液体の DRS スペクトルでは、一般に 10 GHz 以上の周波数帯域に溶媒双極子の再配向緩和が観測される。リチウム塩添加により、この緩和の強度が減少し、低周波数側にシフトする。また、リチウム塩濃度の増加に伴い、1 GHz 付近に新たな緩和が観測され、この緩和は、接触イオン対 (CIP) や溶媒共有イオン対 (SIP) の双極子再配向と考えられている。一方、われわれは、エチレンオキサイド鎖からなるオリゴエーテルであるグライム類を用いた溶媒和イオン液体の DRS 測定で、従来の希薄電解質溶液には現れない~10 MHz の緩和を見出し、この緩和時間のエチレンオキサイド鎖長依存性が、イオン伝導率や粘性率と良好に相関することを明らかにした。これは、この緩和が溶媒和イオン液体のイオン伝導や粘性を支配することを強く示唆している。そこで、PC 系や SL 系についても従来より低い周波数帯域まで測定を行った。併せて、Raman スペクトル測定も行った。

いずれの系でもリチウム塩濃度が高い濃厚溶液では、20～50 MHz 付近にグライム系溶媒和イオン液体と同様な極めて低い周波数帯域に新たな緩和が現れ、リチウム塩濃度増加に伴い、緩和強度が増加した。この周波数帯域は、これまで測定例がほとんど報告されておらず、帰属が困難である。そこで、DRS スペクトルと Raman スペクトルの相関を検討するため、Raman/DRS 2 次元相関分光 (2DCS) スペクトルを見積もった。これは、与えられた周波数における DRS 虚部 ε”のリチウム塩濃度依存性と与えられた波数における Raman 強度のそれを (1) 式に従って計算し、横軸を ε”の周波数、縦軸を Raman スペクトルの波数として、相関係数をマッピングしたものである。

$$Correl(\varepsilon''_{(c_{\mathrm{LiX}})}, I_{(c_{\mathrm{LiX}})}) = \frac{\Sigma\left(\varepsilon''_{(c_{\mathrm{LiX}})} - \varepsilon''_{\mathrm{avg}}\right)\left(I_{(c_{\mathrm{LiX}})} - I_{\mathrm{avg}}\right)}{\sqrt{\Sigma\left(\varepsilon''_{(c_{\mathrm{LiX}})} - \varepsilon''_{\mathrm{avg}}\right)^2 \Sigma\left(I_{(c_{\mathrm{LiX}})} - I_{\mathrm{avg}}\right)^2}} \quad (1)$$

2DCS によれば、リチウム塩濃度が高い組成の溶液で最も低い周波数に現れた緩和は、いずれの系でも CIP や会合体 (AGG) に帰属できる。当日は、この極めて遅い緩和とイオン伝導機構について議論する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション1(一般講演)

座長:原 正則(豊田工業大学)

2022年3月16日(水) 09:00 ～ 10:30 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[2K01(一般講演)] Synergy between Rh and Ir on electrocatalysis for the hydrogenation of toluene to methylcyclohexane

○アヘメド アルブルシ[1]、井口 翔之[1]、Yamanaka Ichiro[1] （1. 東京工業大学）

09:00 ～ 09:15

[2K02(一般講演)] アルカリ水電解用アノード酸化 Fe-Ni-Co合金電極の高活性化

○北野 翔[1]、西本 政広[2]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩紀[1] （1. 北大院工、2. 北大院総合化学）

09:15 ～ 09:30

[2K03(一般講演)] アニオン交換膜水電解における両極過電圧の分離に関する検討

○伊藤 博[1]、大橋 真智[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:30 ～ 09:45

[2K04(一般講演)] 固体高分子形水電解用酸化イリジウム触媒の活性と電子構造

○内山 智貴[1]、任 亜丹[1]、藤田 光晴[2]、有馬 一慶[2]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、黒田 義之[3]、光島 重徳[3]、内本 喜晴[1] （1. 京都大学、2. 田中貴金属工業、3. 横国大）

09:45 ～ 10:00

[2K05(一般講演)] PEM型水電解セルの劣化解析

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

10:00 ～ 10:15

[2K06(一般講演)] 水素合成を目的とする尿素水電解のための各種アノードの検討

○岡野 歩[1]、井口 翔之[1]、梶野 剛延[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. （株）デンソー）

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

2K01

Synergy between Rh and Ir on electrocatalysis for the hydrogenation of toluene to methylcyclohexane

Ahmed Al Bulushi, Yuta Inami, Shoji Iguchi, Ichiro Yamanaka (Tokyo Institute of Technology, Department of Chemical Science and Engineering)

1. Introduction

Electrochemical hydrogenation of toluene (TL) to methylcyclohexane (MCH) with water using non-platinum cathode has great potentials in the hydrogen storage system. The direct hydrogenation of TL to MCH brings an increase in efficiency of energy conversion defined as quantity of MCH production against the energy consumption. Our research group have reported that Ir-Ru alloy supported on Ketjenblack (Ir-Ru/KB)[1] and Ir-modified Ru nanoparticle supported on Ketjenblack (Ir/Ru/KB)[2] were superior electrocatalysts for the electrohydrogenation of TL to MCH. It was found that the strong synergy between the Ir electrocatalysis for the reduction of H^+ and the Ru catalysis for the hydrogenation of TL significantly enhanced the electrocatalytic activity; a higher selectivity to MCH and a smaller overpotential for the hydrogenation.[1,2] In this study, it was found that a combination of Ir and Rh as a cathode also exhibits superior synergy for the electrohydrogenation of TL to MCH.

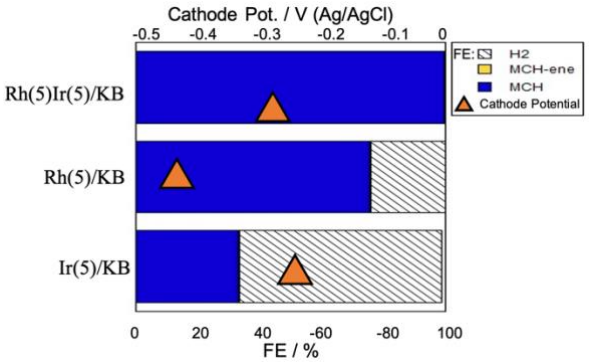


Fig. 1. Synergy between Ir and Rh as cathode electrocatalyst on galvanostatic hydrogenation of TL to MCH at 50 mA cm^{-2} and 298 K.

2. Experimental method

Rh-Ir alloy electrocatalysts was prepared using a simultaneous impregnation method. The required amount of an aqueous metal salts of Rh and Ir were solved in a deionized water, and Ketjenblack (KB) was added to the solution. The solutions were then dried on a hot plate at 353 K with magnetic stirring. The resulting powder is then thermally treated for activation in an electric furnace under H_2 atmosphere at 423 K for 1 hour and then at 573 K for 2 hours. The obtained electrocatalysts are presented as Rh(x)Ir(10−x)/KB, total loading amount of Rh and Ir is fixed at 10 wt%.

A 10mg of electrocatalysts is dispersed on 400 μL acetone and 40 μL Nafion solution. The solution is then ultrasonicated until a homogenous ink is formed. The resulting catalyst ink is then loaded dropwise onto a gas diffusion layer (GDL, SIGRASET GDL-22BB), the GDL material is vacuum dried at 323 K, and a cathode and anode were prepared. The membrane electrode assembly (MEA) is then prepared by hot pressing the anode and cathode to sandwich a Nafion 117 membrane under 413 K and 10 KN for 10 minutes.

The MEA was fixed in a glass electrolytic cell using Teflon parts, and the cathode and anode chambers were respectively filled with toluene and water solution. Galvanostatic electrolysis at j = 50 mA cm^{-2} was performed for 2 hours at room temperature. The working cathode potential was measured by using the Ag/AgCl reference electrode. The obtained products in the toluene solution were quantified by using GC/FID. The gaseous products in the outlet gas of the cathode chamber were analyzed by GC/TCD.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows synergy between Rh and Ir electrocatalysts on the galvanostatic electrohydrogenation of TL to MCH. Electrocatalytic activities of Rh(5)/KB, Ir(5)/KB and Rh(5)Ir(5)/KB electrocatalysts as the cathode were compared on formation rate of MCH (r(MCH)), faradaic efficiency to MCH (FE(MCH)) and cathode working potentials. The FE(MCH) value corresponds to the formation rate of MCH because of the galvanostatic electrolysis. The Rh(5)/KB electrocatalyst showed a good FE(MCH) of 75% but a lower potential of -0.45 V. The Ir(5)/KB electrocatalyst showed a lower FE(MCH) of 35% and a higher potential of -0.27 V. The Rh(5)Ir(5)/KB electrocatalyst showed an excellent electrocatalytic activity as 100% FE(MCH) and -0.30 V potential. The synergy between Rh and Ir was clearly observed, as similar to the previous IrRu/KB electrocatalyst. We will talk about details in the electrohydrogenation and electrocatalysis of Rh and Ir in the presentation.

(1) Y. Inami, H. Ogihara, S. Nagamatsu, K. Asakura, I. Yamanaka, *ACS Catalysis,* ***2019****, 9*, 2448-2357.
(2) Y. Inami, S. Iguchi, S. Nagamatsu, K. Asakura, I. Yamanaka, *ACS Omega* ***2020****, 5*, 1221-1228.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K02

アルカリ水電解用アノード酸化 Fe-Ni-Co 合金電極の高活性化

○北野 翔，西本 政弘，青木 芳尚，幅崎 浩樹（北海道大学）

Activity improvement of anodized Fe-Ni-Co alloy electrode for alkaline water splitting

Sho Kitano, Masahiro Nishimoto, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

１．目的

酸素発生反応（OER）は再生可能エネルギー由来の電力を水素として貯蓄する水電解プロセスにおいて，鍵を握る反応の一つである．しかし，OER の進行には大きな過電圧が必要となるため，低い過電圧で反応を進行させる高活性な触媒の開発が求められている．近年，安価な Fe, Co, Ni を含む金属オキシ水酸化物や水酸化物が優れた OER 活性を示すことが報告されている．これまでに我々は，FeNiCo 合金をアノード酸化することで多孔質な FeNiCo フッ化物皮膜を形成し，これがアルカリ水溶液中でオキシ水酸化物に変化することで高活性な OER 電極を作製することに成功した[1]．OER 活性を決定している電極皮膜の物性を明らかにすることができれば，FeNiCo 合金電極のさらなる高活性化が期待できる．本研究では，アノード酸化皮膜の膜厚や形態を変化させ，OER 活性との相関を検討した．OER 活性を支配する要因を明らかにすることで，FeNiCo 合金電極のさらなる高活性化を目指す．

２．実験

基板としてコバール合金板（54 mass% Fe，29 mass% Ni，17 mass% Co）を用いた．これを 0.54 mol L^{-1} NH_4F および 2.5 mol L^{-1} H_2O を含むエチレングリコール溶液中において，温度を 10-40°C に制御しながら定電圧 10 V の条件で 30 分アノード酸化を行い，様々な皮膜を形成した．その後，100°C で 1 h 熱処理を行うことで電極を作製した．白金コイルを対極，Hg/HgO 電極を参照極とした 3 電極系を用い，1.0 mol L^{-1} KOH 水溶液中で OER の活性評価および電気化学インピーダンス測定を行った．

３．結果および考察

表面 SEM 観察から，いずれの条件で作製した試料においても多孔質な皮膜が形成されたことがわかった．XRD 測定，ラマン分光測定の結果から，全てのアノード酸化試料において多孔質皮膜は FeNiCo を含む金属フッ化物であり，KOH 水溶液中に浸漬させると速やかに金属オキシ水酸化物に変化したことが明らかとなった．10 V において異なる温度でアノード酸化した電極，未処理の合金電極および RuO_2 の OER 分極曲線を Fig. 1 に示す．1.45 V vs RHE より貴な電位において OER の進行に伴う電流密度の増大がみられ，全てのアノード酸化試料が未処理の電極よりも高い活性を示した．また，アノード酸化試料の OER 活性は作製時の温度によって大きく異なり，20 °C で作製した試料が最も高い活性を示すことがわかった．各試料の断面 SEM 観察から，高活性な 20 °C アノード酸化試料では膜厚が厚く不均一な皮膜が形成されたのに対し，低活性な 30 °C アノード酸化試料では，膜厚が薄く比較的均一な皮膜が形成された (Fig. 2)．また，OER 活性が高い試料ほど膜厚が厚いことがわかった．インピーダンス測定を用いて各試料の電気二重層容量を測定したところ，皮膜が厚い試料ほど大きい容量を示したことから，OER 活性部位がより多く存在すると考えられる．以上の結果から，厚い皮膜を有する電極試料ほど OER 活性点が多くなり，より高い活性を示すことが示唆された．

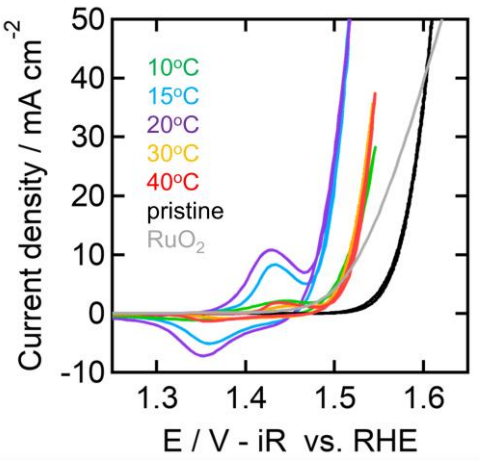


Fig. 1 iR-polarization curves of anodized and pristine FeNiCo electrode and RuO_2

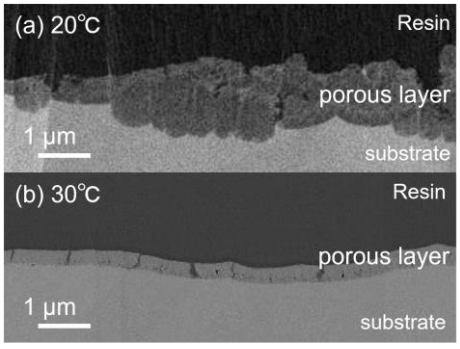


Fig. 2 Cross section SEM images of FeNiCo electrodes anodized at (a) 20°C and (b) 30°C

(1) M. Nishimoto et al., ACS Sustain. Chem. Eng. **9**, 9465 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K03

アニオン交換膜水電解における両極過電圧の分離に関する検討

○伊藤　博[1]，大橋真智[1]（産総研[1]）

Overpotential Separation of Anion Exchange Membrane Water Electrolysis
Hiroshi Ito,[1] and Masato Ohashi[1] (AIST[1])

1．目的

低コストかつ高性能な次世代水電解装置として，アニオン交換膜(AEM)水電解装置が注目されている．

AEM 水電解装置開発においては，アノード，カソード両電極性能向上のための，触媒材料や触媒層構造の最適化に向けた研究開発が進められている．しかしながら電解中の実セルにおける個々の過電圧を定量的に評価した例は極めて少ない．

そこで本研究では，参照極を付設した小型電解セルを AEM 水電解に適用し，電解中の参照極の安定性を検証したのち，アノードおよびカソードの過電圧分離を行うことで，両極過電圧の寄与を定量的に評価することに取り組んだ．

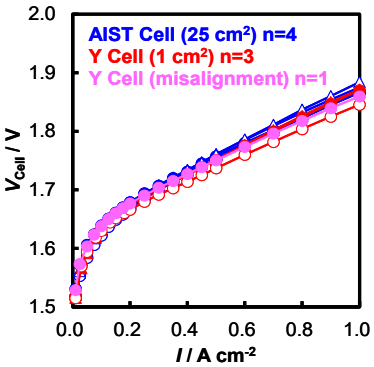


Fig. 1. Performance of AEM electrolysis using YNU and AIST(JARI) cells.

2．実験

実験用電解セルには横浜国立大学で設計された YNU セル(1)（電極面積：1cm^2）を用いた．電解セルの電解質膜－電極接合体（MEA）の構成は，これまで当研究室で用いてきた JARI 標準セルベース（同：25cm^2）の場合(2)と同様なものとし，電解質膜として A201（トクヤマ），アノード触媒に $CuCoO_x$，カソード触媒には Pt/C をそれぞれ用いた．電解液には K_2CO_3－10wt.%溶液(pH=11.8)を用い，アノード側のみに循環させた．電解運転はセル温度 50℃で行った．YNU セルには両極側に参照極用のポートが設置されており，その両ポートに電解液を満たし，そこに Ag/AgCl 電極を差し込み参照極として用いた．電解試験前後にカソード側に外部から水素ガスを供給し，その際のカソード平衡電位を RHE として，参照極電位の校正を行った．

3．結果および考察

当研究室ではこれまで AEM 水電解の性能評価に JARI 標準セルをベースとした電解セルを用いてきた．最初に同種の MEA サンプルを用いた YNU セルと JARI セルについて，AEM 水電解性能の比較検証を行った．その結果を Fig. 1 に示す．両セルで得られた結果は再現性良く非常によく一致し，YNU セルの有効性が確認できた．続いてアノード，カソード両極側に参照極を付設し電解試験を行い，高周波抵抗（HFR）測定も併用しつつ，過電圧分離を試みた．しかしながら 1cm^2 の両電極を正対させたセルにおいては，両参照極間電位差と HFR から得られる電圧ロス（iR）値が大きく異なる結果が得られた．そこで YNU セル設計者が推奨する方法(1)で，両電極を正対させずに，1mm 横に電極をずらして同じ測定をすると，両参照極間電位差と iR 値に良い一致が見られ，両極過電圧の寄与分を定量的に評価することが可能となった．その過電圧分離の結果を見ると，プロトン交換膜（PEM）水電解の場合と同様にアノード過電圧がカソード過電圧に比べて大きいものの，PEM 水電解の場合に比べてカソード過電圧の寄与が比較的大きいことが確認できた．

謝辞

本研究成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の支援のもと得られたものです．また，株式会社トクヤマ殿にご支援いただきました．関係各位に感謝申し上げます．

(1) K. Nagasawa, T. Ishida, H. Kashiwagi, Y. Sano, and S. Mitsushima, *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 36619 (2021).
(2) R. Wang, K. Inoguchi, M. Ohashi, S. Someya, T. Munakata, M. Ishida, and H. Ito, *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 37757 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K04

固体高分子形水電解用酸化イリジウム触媒の活性と電子構造

○内山 智貴[1]、任 亜丹[1]、藤田 光晴[2]、有馬 一慶[2]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、黒田 義之[3]、光島 重徳[3]、内本 喜晴[1]（1. 京都大学、2. 田中貴金属工業、3. 横国大）

The electronic state of Iridium oxide catalysts for Oxygen evolution Reaction

Tomoki Uchiyama[1], Yadan Ren[1], Mitsuhara Fujita[2], Ikkei Arima[2], Toshiki Watanabe[1], Kentaro Yamamoto[1], Tsuyoshi Takami[1], Toshiyuki Matsunaga[1], Yoshiyuki Kuroda[3], Shigenori Mitsushima[3], Yoshiharu Uchimoto[1]
(KyotoU[1], Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K.[2], Yokohama National University[3])

１．目的

水の電気分解によって生成される水素は、カーボンニュートラルな社会を実現するうえで有望なエネルギーキャリアと考えられている。現在、広く検討されている水電解技術は、プロトン交換膜（PEM）を用いた水電解で、市販の Pt/C を水素発生反応（HER）のカソード触媒として、貴金属系材料を酸素発生反応（OER）のアノード触媒として使用している。OER は電子反応を伴うため速度論的に反応が遅く、加えて PEM 水電解の過酷な酸性環境を考慮すると、触媒としては、Ir 系触媒に絞られる。しかし、Ir は希少金属であることから、高活性、長期安定性を飛躍的に向上させなければ、社会的普及は難しい。そこれ本研究では、活性の異なる低結晶性 IrOx 触媒について、その構造と OER 活性の関係を明らかにした。

２．実験

結晶性 IrO_2 は、高純度化学研究所から購入し、比較用触媒として使用した。低結晶性イリジウム酸化物（TEC77100(SA103)，TEC77110（SA58)，SA14.6 and SA3.5）は，田中貴金属工業株式会社から提供いただいた。以下、試料名はその BET 比表面積（m^2/g）から SA103 の様に表記する。触媒のキャラクタリゼーションは，X 線回折（XRD)，透過型電子顕微鏡（TEM)，走査型電子顕微鏡（STEM)，二体分布関数解析（PDF)，および X 線吸収分光法（XAS）を利用した。

３．結果および考察

各試料のと結晶構造を調べたところ XRD パターンでは，結晶性 IrO_2 と比較して，SA58 試料では IrO_2 由来のわずかにブロードなピークを示したが，他の試料ではブラッグ回折ピークは認められなかった。そこで PDF 解析により各試料の結晶構造解析を試みた。その結果、SA58 は空間群 P42/mnm;Tetragonal 相で説明できたが、それ以外の試料は空間群 Pbcn;Orthorhombic 相と C2/m; Monoclinic 相の混相であることが明らかになった。この相の割合と OER 活性の関係を示したのが Figure1(a)である。最も OER 活性の高い SA3.5 では、Monoclinic 相の含有率が最も高いことがわかった。従って、高活性な触媒を実現するためには、Monoclinic 相を形成させる必要があると考えられる。この要因について明らかにするために、電位を制御しながら酸素の電子構造をＸ線吸収分光法により解析した。その結果を Figure 1 (b)(c)に示す。528-530 eV に認められる吸収ピークは Ir 5d-O 2p 間の混成軌道由来[1)]と考えられ、OER 開始前の電位（0.5, 0.8 V）では Tetragonal 相を有する SA58 と SA3.5 では、電子構造が全く異なっていることがわかる。1.2 V よりも高電位では、SA3.5 は、電位の上昇とともに、ピーク強度が増加しているが、SA58 は、1.6 V よりも高電位でスペクトルが変化しなくなる。この結果は、歪んだ構造を有する SA3.5 では、Ir-O 混成軌道にホールが形成されやすく、触媒上に生成する吸着酸素種が多く形成できるため、活性が高いと考えられる。

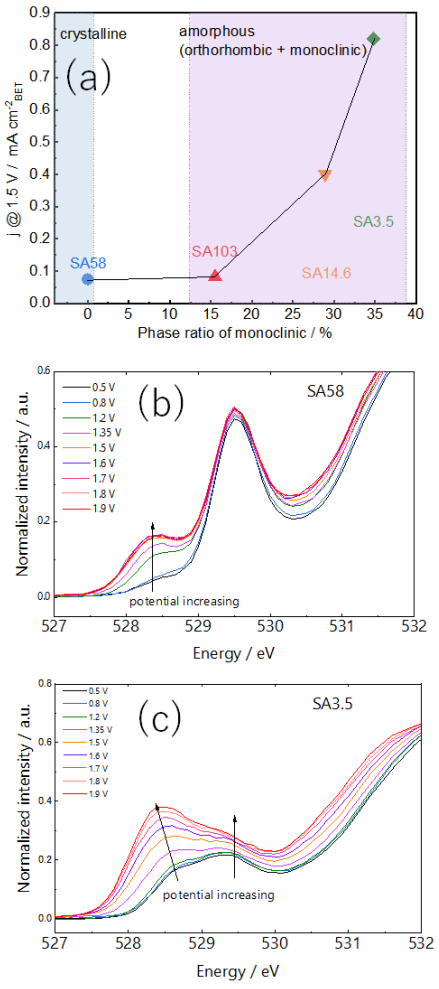


Figure 1 (a) PDF 解析から求めた結晶相の割合と OER 活性の関係 (b) SA58 (c) SA3.5 のオペランド O K-edge XAS 測定結果

参考文献

1) Nong, H. N.et al., *Nature* **2020**, 587 (7834), 408-413.

謝辞

本研究は NEDO（水素利用等先導研究開発事業／アルカリ水電解及び固体高分子形水電解の高度化　JPNP14021）の援助を得て実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K05

PEM 型水電解セルの劣化解析

○五百蔵 勉，永井 つかさ，城間 純，安田 和明 （産業技術総合研究所）

Degradation analysis of PEM water electrolyser

Tsutomu Ioroi, Tsukasa Nagai, Zyun Siroma, and Kazuaki Yasuda (AIST)

１．目的

プロトン交換膜形水電解（PEMWE）は純水供給のみで簡便に高純度の水素製造が可能であり、装置もコンパクトであることから、再生可能エネルギーによる水素（グリーン水素）製造技術として近年注目されている。PEMWE は 1960 年代より開発され水素製造装置として実用化されているが、アルカリ水電解同様に基本的に安定電源による稼働が想定されており、再エネのように頻繁な出力変動や起動停止を伴う電源での劣化挙動や耐久性についての知見は十分ではない。本研究では、変動電源による PEMWE 劣化現象を検討する前段階として、小型電解セルによる連続電解試験でのセル特性、触媒や電解質（膜）材料の劣化挙動について基礎データを得ることを目的とした。

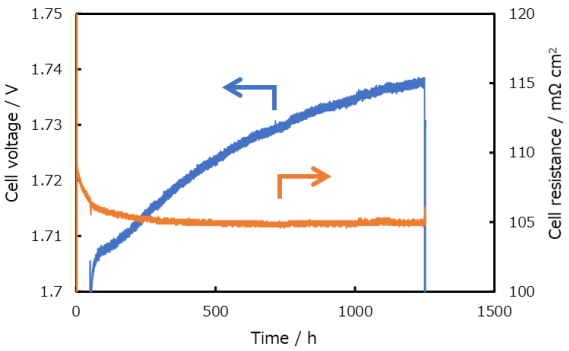


Fig. 1 Cell voltage and resistance at 80°C, 2 A cm^{-2} for 1,200 h.

２．実験

小型電解セルは電極面積が 1 または 10 cm^2 のものを用いた[1]。MEA は Nafion 膜（主に 115 膜）、および市販 IrOx 触媒（BET 面積 102 $m^2 g^{-1}$）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、2 A cm^{-2} もしくは 4 A cm^{-2} での連続運転に移行し、最大 2,000 時間程度までの連続電解を実施した。電解試験中は適宜 I-V、内部抵抗測定や溶出フッ素濃度の計測を行った。電解試験後、解体試験として MEA の触媒層及び電解質膜の TEM-EDX 分析を行った。

３．結果および考察

セル・純水温度 80°C、電流密度 2 A cm^{-2} で約 1,200 時間電解時のセル電圧とセル抵抗の測定例を Fig. 1 に示す。電解運転に伴いセル電圧は上昇するが、次第に安定化する傾向を示した。一方で、セル抵抗は初期変化後はほぼ一定であった。Tafel プロットでは電流密度に依存せず分極が増大することからも、セル電圧上昇は触媒活性の劣化によるものと推定される。電解試験後 MEA の TEM-EDX 分析から、アノードの IrOx 触媒層については触媒粒子の結晶性や粒子形状に変化が見られたが、カソードの Pt/C には変化が見られなかった。また、電解質膜のアノード界面近傍に多数のナノサイズの粒子状析出物が確認された。EDX 及び電子線回折による分析の結果、これらは酸化イリジウム粒子であることがわかった。アノード側循環純水の ICP-MS 分析からは純水中に溶解した Ir が極微量確認できることから、電解に伴いアノード触媒層から溶解した Ir が膜中に拡散・再析出することにより生成したと考えられる。また、膜及びイオノマーの劣化に関する知見を得るため、電解試験中に適宜アノード及びカソードの純水を採取しイオンクロマトにより溶出フッ素イオン量を定量した。カソードについては既報に近い挙動を示し[2]、クロスオーバー酸素の影響が大きいことが示唆された。一方、アノードではカソードよりも溶出量は大幅に小さく、インパクトは比較的小さいと想定される。

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、城間、永井、秋田、安田、電気化学会第 87 回大会、3D10.
(2) U. Babic, M. Tarik, T. J. Schmidt, L. Gubler, *J. Power Sources*, **451**, 227778 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K06

水素合成を目的とする尿素水電解のための各種アノードの検討

○岡野 歩[1]，井口 翔之[1]，梶野 剛延[2]，山中 一郎[1]（東京工業大[1]，(株)デンソー[2]）

Investigation of various metal anodes for urea aqueous solution electrolysis for hydrogen synthesis

Ayumu Okano,[1] Shoji Iguchi,[1] Takanobu Kajino,[2] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Technology,[1] DENSO CORPORATION[2])

1．目的

再生可能エネルギー由来の電力を用いて，有機物を電解することにより水素を合成する方法が注目されている．様々な有機物の中でも安全に輸送できるエネルギーキャリアとして，また都市排水中にも含まれる尿素が興味深い．尿素水電解により高効率で水素が製造できれば，再生可能エネルギーの有効利用を実現し水素社会に貢献できる可能性がある．しかし，アノード側における尿素水の酸化反応の反応性の低さが課題とされている[1]．そこで本研究では尿素水の電解改質反応に高活性なアノードの触媒の開発を目指して各種金属アノードを検討した．

2．実験

金属アノード触媒を様々な手法で調製した．また，含浸担持法と水素還元で Pt/KB カソード触媒を調製した．1 室型セルに尿素水溶液と支持電解質を入れ，作製した電極を溶液に浸した．不活性ガス流通下で定電圧電解を 2 時間行うことで電極触媒活性を評価した．生成物はガスクロマトグラフで分析した．

3．結果および考察

Fig.1 に各種遷移金属及び貴金属アノードを用いた際の尿素水溶液の 1.5 V 定電圧電解における平均電流密度を示す．電解析出法で作製した Ni/Ti 触媒が尿素水の電解改質反応に極めて高い活性を示した．他のいずれの触媒も低活性であることから Ni/Ti 触媒が特異的に電解活性を示すことが分かった．

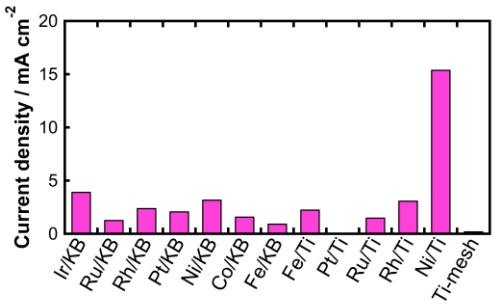


Fig. 1. Screening test for urea aqueous solution electrolysis at 1.5 V

Fig.2 に Ni/Ti 触媒を用いて 2.0 V 定電圧電解を 2 時間行った際の電流密度と水素の電流効率の経時変化を示す．Ni/Ti 触媒を用いた場合，2 時間後にも 100 mA cm^{-2} を上回る高い電流密度を示した．また，カソード側で水素が生成速度 2.5 mmol h^{-1} cm^{-2}, 100% の電流効率で生成し，尿素水電解による高効率な水素合成が進行した．アノード側では気相中に N_2 と少量の CO_2 の生成が観測された．生成した CO_2 の大部分は溶液中に溶解したと考えられる．また，質量分析計で出口ガスを分析したところ，NO_2 や NO などの有害化合物はほとんど観測されなかった．

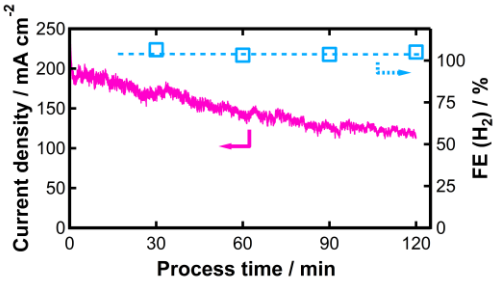


Fig. 2. Time course of electrolysis using Ni/Ti electrode

本研究では高効率な水素合成反応のための尿素水電解における高活性なアノード触媒の開発を目指して各種アノードを検討し，Ni/Ti アノードが高い活性を示すことを見出した．発表では尿素水電解酸化反応の機構について述べる．

(1) Bryan K. Boggs, Rebecca L. King and Gerardine G. Botte, *Chem. Commun.*, **32**, 4859 (2009)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション2(一般講演)

座長:井口 翔之(東京工業大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 12:00 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[2K07(一般講演)] BNドープグラフェンを担体に用いた IrO_2ナノ粒子水電解アノード触媒の開発

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

10:30 ～ 10:45

[2K08(一般講演)] 共存イオン濃度を最小限に抑えた電解次亜塩素酸水の組成と特性の研究

○菊地 憲次[1]、吉川 敏一[1]、堀田 国元[1,2] （1. 公益)ルイ・パストゥール医学研究センター、2. 一般社団法人　機能水研究振興財団）

10:45 ～ 11:00

[2K09(一般講演)] 電極構造の改良による気相 CO_2電解還元の高効率化

○兼古 寛之[1]、杉本 梨乃[1]、ジア チンシン[1]、福永 哲也[1] （1. 出光興産株式会社）

11:00 ～ 11:15

[2K10(一般講演)] Ni単原子触媒による CO_2電気化学還元反応

○杉本 梨乃[1]、兼古 寛之[1]、ジア チンシン[1]、福永 哲也[1]、神谷 和秀[2] （1. 出光興産株式会社、2. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

[2K11(一般講演)] Mo_6S_8、及び、 $M_xMo_6S_8$（ M = Cu, Ni, Ag, Sn）を電極触媒に用いた CO_2還元

○由井 悠基[1]、Aisnada An Niza[2]、山口 晃[2]、井部 将也[1]、平田 裕人[1] （1. トヨタ自動車株式会社、2. 東京工業大学）

11:30 ～ 11:45

[2K12(一般講演)] 高効率ゼロギャップ型 CO_2電解セルスタックの開発

○清田 泰裕[1]、小藤 勇介[1]、小野 昭彦[1]、御子柴 智[1]、北川 良太[1] （1. 株式会社東芝）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2K07

BN ドープグラフェンを担体に用いた IrO_2 ナノ粒子水電解アノード触媒の開発

○原　正則，Prerna Joshi，吉村雅満（豊田工大）

Development of IrO_2 nano-particles catalysts supported on BN co-doped graphene for the anode of water electrolysis

Masanori Hara, Prerna Joshi, Masamichi Yoshimura (Toyota Tech. Inst.)

1．目的

現在、脱炭素社会に向けた再生可能エネルギー由来の電力の有効利用が重要な課題となってきており，その方法の一つとして固体高分子形水電解槽でのグリーン水素製造の研究が進められている．しかし，貴金属触媒の使用による高コストや触媒耐久性が不十分といった課題があり，高活性かつ高耐久性を有する電極触媒，特に酸素発生反応（OER）用のアノード触媒の開発が求められている[1]．これまで，本研究グループでは担体への異種元素（N および B）ドープにより IrO_2 の触媒活性が向上することを明らかにしてきた[2,3]．本研究では，高活性な異種元素ドープ担体を用いた触媒の耐久性向上のため，N と B を共ドープした還元型酸化グラフェン（BN-rGO）を担体に用いた触媒の合成および OER に対する触媒活性・耐久性の評価を行った[4]．

2．実験

担体に用いる BN-rGO は，グラファイトの化学劈開処理（改良 Hummers 法）により作製した GO を，尿素および酸化ボロンと混合した後，不活性雰囲気にて加熱処理（1000°C，1 h）を行うことで合成した[4]．IrO_2 / BN-rGO 触媒は，H_2IrCl_6 錯体と BN-rGO を混合し，80°C で 6 時間攪拌後，150°C で 4 時間水熱処理を行うことにより合成した．触媒の評価は，透過電子顕微鏡（TEM），X 線光電子分光（XPS）により行い，触媒活性は回転ディスク電極（RDE）を用いた 0.5 M H_2SO_4 溶液中における電気化学測定より評価した．

3．結果および考察

Fig. 1(a)に IrO_2 / BN-rGO の TEM 像を示す．IrO_2 / BN-rGO 触媒では平均粒径 1.7 ± 0.1 nm のナノ粒子が BN-rGO 担体上に高分散して担持されていることが分かる．触媒の XPS 測定より，B および N が C と結合して rGO 構造内にドープされており（Fig. 1(b)）、担体中の B，N ドープ量はそれぞれ 9.4 および 11.5 wt.%であること，さらに触媒の Ir 担持量は 12.1 wt%であることが分かった．また，硫酸中における RDE 測定より求めた触媒の 1.55 V における OER 活性は 17 mA cm^{-2} であり，これは IrO_2 / B-rGO と同程度であった[3]．これより，担体へ B，N を共ドープした場合においても，担体－触媒粒子間の電子授受による IrO_2 粒子の電子状態の修飾により，OER 活性が向上することが示された．さらに，触媒の耐久性を調査するため，1.20 ~ 1.65 V 間の電位サイクル試験を行った．耐久試験における 5 および 10 mA cm^{-2} における過電圧の変化を Fig. 2 に示す．12350 サイクルまでの耐久試験において過電圧の変化は見られず，IrO_2 / BN-rGO 触媒は測定したサイクル試験の電位範囲において安定であることが示された．以上より，担体への BN-rGO は，B や N のみドープした rGO よりも耐久性が向上することが示された．

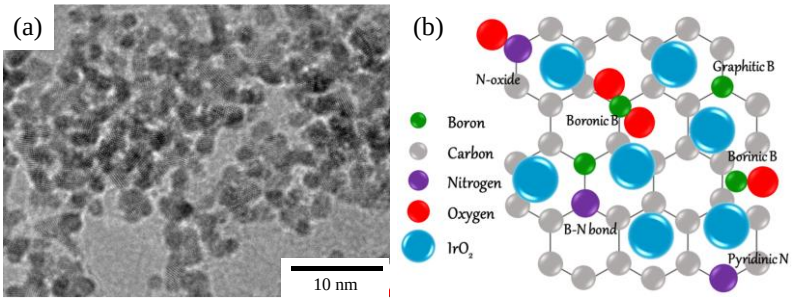


Fig. 1 (a) TEM images of IrO_2 supported on BN co-doped rGO (IrO_2 / BN-rGO) catalyst and (b) schematic model of the IrO_2 / BN-rGO catalyst.

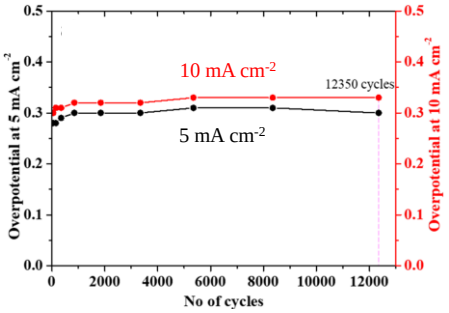


Fig. 2 The stability test of IrO_2 /BN-rGO catalyst for OER. The overpotential was obtained at 5 and 10 mA cm^{-2}, black and red line, respectively.

(1) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **38**, 4901 (2013).
(2) M. Hara, R. Badam, G. J. Wang, H.-H. Huang, M. Yoshimura, *ECS trans.* **85**, 27 (2018).
(3) P. Joshi, H.-H. Huang, M. Hara, M. Yoshimura, *Catal. Sci. Technol.* **10**, 6599 (2020).
(4) P. Joshi, R. Yadav, M. Hara, T. Inoue, Y. Motoyama, M. Yoshimura, *J. Mater. Chem. A* **9**, 9066 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K08

共存イオン濃度を最小限に抑えた電解次亜塩素酸水の組成と特性の研究

○菊地憲次[1]，吉川敏一[1]，堀田国元[1,2]（1(公財)ルイパストゥール医学研究センター、2(一財)機能水研究振興財団）

Study of Characteristics and Composition of Electrolytically-generated Hypochlorous Acid Solution with the Minimized Concentration of Coexistent Ions.

Kenji Kikuchi,[1] Toshikazu Yoshikawa,[1] Kunimoto Hotta,[1,2] (Louis Pasteur Center for Medical Research,[1] Functional Water Foundation.[2])

１．目的

居住空間中に飛散しているウイルスの不活化が注目されている。この目的のために、次亜塩素酸水の噴霧が行われている。市販されている多くの次亜塩素酸水の分解速度は大きいため、保存期間により殺菌・不活化効果が低下する。また、居住空間に噴霧する溶液には、共存イオン濃度を最小限に抑えることが要求されている。このために開発された 3 室型電解装置で得た次亜塩素酸水は、電気伝導度が 20 μS/cm 以下で、水道水の電気伝導度より小さい。川村らは、この次亜塩素酸水溶液は 5℃で保存すると 1 年で約 5%の分解であることおよびこの溶液を噴霧すると十分に殺菌特性があることを報告している。[1)] そこで、この次亜塩素酸水の活性に影響する組成成分を明らかにするとともに、この溶液中の次亜塩素酸水の安定性についても検討することを目的とした。

２．実験

次亜塩素酸水の作製には、ニプロ株式会社製の次亜塩素酸製造装置を用いた。この溶液の測定には、自動滴定装置（メトラー・トレド社製)、イオンクロマト・マスクロマトグラフ（サーモフィッシャーサイエンティフィク製）を用いた。

３．結果および考察

次亜塩素酸製造装置によって得られた次亜塩素酸水は、pH6.0～6.5 で電気伝導度は 20 μS/cm 以下であった。また、1 ヶ月間の常温保存で有効塩素濃度が 5%程度しか低下しないことが分かった。

溶液中の有効塩素濃度を JIS K 0102 のヨウ素滴定による方法と硫酸または酢酸の酸性溶液中でヘキサシアノ鉄(II)溶液を滴定試薬として用いた方法の結果を Fig.1 に示す。JIS による方法では、当量点は 1 つであった。ヘキサシアノ鉄(II)溶液で滴定して得られた結果は、図中に数字で示したように当量点が 2 つあった。また、滴定値は、JIS で得た結果の 55%であった。この原因を明らかにするために、次亜塩素酸溶液にあらかじめ計算量の過酸化水素を加えたのちにヘキサシアノ鉄(Ⅱ)溶液で滴定した。滴定量は、過酸化水素の添加量とともに減少した。滴定量がゼロとなる過酸化水素の添加量は、JIS の方法で得た次亜塩素酸の濃度と同じであった。したがって、ヘキサシアノ鉄(II)溶液で滴定した場合には、滴定中にヘキサシアノ鉄（II）イオンと反応した次亜塩素酸の約 45%が･OH を生成して過酸化水素になると推測した。ウイルスの不活化に用いる場合には、･OH はほとんどが有機物やウイルス等との反応に使われるため、過酸化水素の生成はないと考えられる。また、2 番目の当量点は、過酸化水素の加えた量には無関係であった。この第 2 当量点を示す過酸化物を同定するために、イオンクロマト・マスクロマトグラフや自動滴定装置を用いて検討した。その結果、過酸化物としてペルオキソ一硫酸水素イオンの可能性が最も高いことを明らかにした。

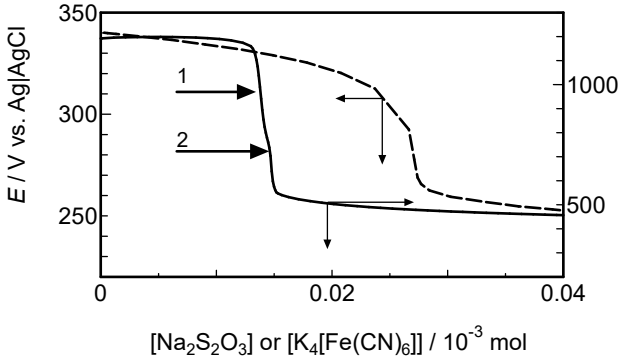


Fig. 1. Titration curves of hypochlorous solution.
- - - : titrated with JIS K0102 method.
——— : titrated with 5mM $K_4[Fe(CN)_6]$ solution.

さらに、この次亜塩素酸水が、常温保存で 1 ヶ月に 5%程度しか分解しない安定性についても報告をする。

本研究の遂行にあたって、次亜塩素酸製造装置、自動滴定装置およびイオンクロマト・マスクロマトグラフ等を提供していただいたニプロ株式会社に御礼申し上げます。

(1)川村尚久，他，機能水研究， 15, 1 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K09

電極構造の改良による気相 CO_2 電解還元の高効率化

○兼古寛之[1]，杉本梨乃[1]，ジアチンシン[1]，福永哲也[1]（出光興産株式会社[1]）

Efficiency Improvement in Electrochemical Reduction of Gas-Phase CO_2 by Modifying the Electrode Structure

Hiroyuki Kaneko,[1] Rino Sugimoto,[1] Qingxin Jia,[1] and Tetsuya Fukunaga[1] (Idemitsu Kosan Co., Ltd.[1])

1．目的

2021 年に開催された国連気候変動枠組条約第 26 回締約国会議（COP26）においては，いわゆる 1.5℃目標の達成のため，2030 年までを「決定的な 10 年間」と位置付け，気候変動対策の取組みを強化することが合意された．一方我が国は，2050 年のカーボンニュートラル社会実現を目指すことを 2020 年に宣言しており，産業政策としてグリーン成長戦略を策定した．このように脱炭素社会の実現への取り組みが加速する中，当社はエネルギーの安定供給と共に社会課題の解決に貢献することが責務であると認識し，その責務を果たすため，2050 年までに自社操業に伴う温室効果ガス排出量のネットゼロを目指すことを中期経営計画の見直し（2020～2022 年度）において明記した（2021 年 5 月公表）．

一方，バリューチェーン全体を通じた CO_2 削減にも貢献すべく，発電設備等から排出される大量の CO_2 を回収，貯留，そして利用する技術に注目している．中でも再生可能エネルギー由来電力を用いた CO_2 電解還元技術は，回収した CO_2 を有用な化学品原料や燃料に高効率で転換可能であり，近年盛んに研究がなされている．特に高分子形 CO_2 電解は，①気相 CO_2 を直接還元可能であり拡散律速を回避容易な点，②電極間ギャップが小さく溶液抵抗を最小化可能な点，③温和な条件下で駆動可能な点，といった利点を有している．当社はこの高分子形 CO_2 電解技術に着目し，製油所等で排出された CO_2 から CO を経由する化学品原料及び液体燃料の合成技術確立を目指し，高性能なガス拡散電極の開発に取り組んできた[1]．

CO_2 電解技術の課題の一つに，還元生成物の製造コスト低減が挙げられる．そのため，電力コスト低減のための過電圧抑制に加え，装置コスト低減のための電流密度向上といった技術が求められる．我々は電流密度向上の課題解決に取り組んだ結果，触媒層構造が大きく影響することを見出したので今回報告する．

2．実験

Ag 担持カーボンブラックを含むスラリーをカーボン製ガス拡散層上に塗布しカソードとした．IrO_2 電極をアノードとし，両電極と陰イオン交換膜を貼り合わせて膜・電極接合体とし，電解セルに装着した．カソードに純 CO_2 を供給しながら電解特性を測定し，出口ガスをガスクロマトグラフによって定量しファラデー効率を求めた．

3．結果および考察

カソード触媒層の改良による電解特性の向上効果を Fig.1 に示した．電解質および触媒構造の改良により，定電圧条件下における電流密度は 1200 mA cm^{-2} を超え，以前公表した結果[1]と比較し約 20 倍の速度で CO_2 を還元できることが明らかとなった．また，CO 生成ファラデー効率は 90%以上であることも確認された．これらは，我々の知る限りトップレベルの性能である．

今後，カソード性能のさらなる向上と共に，大型化・システム化を進め，本技術の社会実装を目指す．

この成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものである．

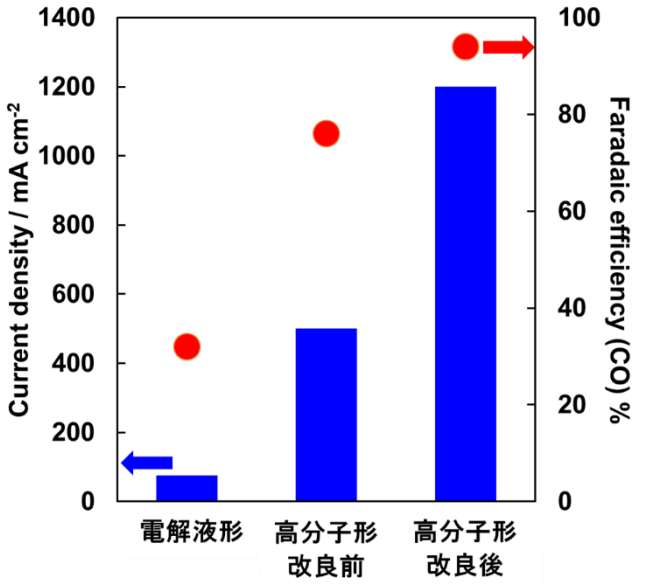


Fig. 1. Ag触媒電極のCO_2電気化学的還元特性

(1) Q. Jia, S. Tanabe, and I. Waki, *Chem. Lett.* **47**, 436 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K10

Ni 単原子触媒による CO_2 電気化学還元反応

○杉本 梨乃[1]，兼古 寛之[1]，ジア チンシン[1]，福永 哲也[1]，神谷 和秀[2] (出光興産株式会社[1]，大阪大学[2])

CO_2 electrochemical reduction reaction using Ni single atom catalyst

Rino Sugimoto,[1] Hiroyuki Kaneko,[1] Qingxin Jia,[1] Tetsuya Fukunaga,[1] and Kazuhide Kamiya[2]
Idemitsu Kosan Co., Ltd.,[1] Osaka University[2])

1．目的

2021 年に開催された国連気候変動枠組条約第 26 回締約国会議（COP26）において，産業革命前からの気温上昇幅の目標値を 1.5℃とすることが合意された．一方我が国は，2050 年のカーボンニュートラル実現を表明し，2030 年度における温室効果ガス削減目標値を 46%（2013 年度比）とすると宣言した．このように脱炭素社会の実現を目指す動きが加速する中，当社では，2050 年までに自社操業に伴う排出量のカーボンニュートラルを目指して，CO_2 削減に取り組んでいる．更には，バリューチェーン全体を通じた地球規模での CO_2 削減・資源化にも挑戦している．

上記取組みに貢献可能な技術の一つとして CO_2 電解還元技術が注目を集めている．特に高分子形 CO_2 電解は，再生可能エネルギー由来の電気を利用し温和な条件で CO_2 を変換可能であるため実用面での期待が大きい．現在，CO_2 から CO への高選択的変換が可能な触媒として，主に金や銀などの貴金属が用いられているが，コストや埋蔵量が課題となる．近年，この課題を克服する貴金属フリー触媒として，単原子触媒が注目を集めている．単原子触媒は，金属が原子レベルで担体上に分散担持されることで，使用する金属量が少なく，金属状粒子とは異なる反応性を示すユニークな触媒である．たとえば，金属状の Ni 触媒では，電気化学的 CO_2 還元における選択性が低く，水還元による H_2 生成反応が主反応となる．一方，Ni 単原子触媒では，電気化学的 CO_2 還元による CO 生成反応に高い選択性を示すことが報告されている[1]．

今回，安価および簡便合成可能である Ni 単原子触媒を高分子形電解セルに適用したところ，高い CO_2 電解活性および耐久性を示したので報告する．

2．実験

既報[1]に従って合成した Ni 単原子触媒に市販アイオノマーを加え，触媒スラリーを作製した．スラリーをカーボン製ガス拡散層上に塗布し，カソード電極を作製した．アノードには市販の IrO_2 電極を使用した．両電極と陰イオン交換膜を貼り合わせて膜・電極接合体（MEA）とし， 電解セルに装着した．カソードに高純度 CO_2 を供給しながら電気化学特性を評価した．カソード出口ガスをガスクロマトグラフによって定量し，ファラデー効率を求めた．

3．結果および考察

Ni 単原子触媒を高分子形電解セルに適用したところ，CO 生成のファラデー効率は 99%以上の高選択性を示した．触媒構造をさらに改良することにより， 電流密度は既報[1]の 70 倍（4 mA cm^{-2} から 280 mA cm^{-2}）に向上した．また、500 mA cm^{-2} の高い電流密度においてもほぼ 100%の CO 生成のファラデー効率を保持しており，我々の知る限り，単原子触媒においてトップレベルの性能を示した．当日の発表では， Ni 単原子触媒の CO_2 電気化学還元特性および耐久性の結果を報告する．

この成果の一部は， 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務の結果得られたものである．

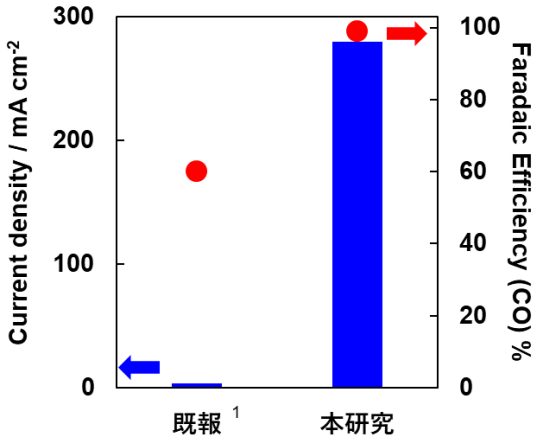


Fig. 1. Ni単原子触媒電極のCO_2電気化学的還元特性
(既報：電解液形；本研究：高分子形)

(1) P. Su, K. Iwase, S. Nakanishi, K. Hashimoto, and K. Kamiya, *Small* **12**, 6083 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K11

Mo_6S_8、及び、$M_xMo_6S_8$（M = Cu, Ni, Ag, Sn）を電極触媒に用いた CO_2 還元

○由井 悠基[1]，An Niza El Aisnada[2]，山口 晃[2]，井部 将也[1]，平田 裕人[1]（トヨタ自動車[1]，東工大[2]）

CO_2 reduction properties of Mo_6S_8 or $M_xMo_6S_8$ (M = Cu, Ni, Ag, Sn) as electrocatalysts

Yuhki Yui,[1] An Niza El Aisnada,[2] Akira Yamaguchi,[2] Masaya Ibe,[1] and Hirohito Hirata[1]
(Toyota Motor Corp.,[1] Tokyo Tech.[2])

１．目的

2050 年カーボンニュートラルに向けて、CO_2 の回収や再資源化技術が望まれている。我々は、狙いの CO_2 還元生成物を低エネルギーで得ることを目的に、電気化学的に CO_2 を還元し再資源化する技術に着目し検討を行っている。電気化学 CO_2 還元（以下 CO_2 電解）においては、電極触媒により還元生成物の選択性やファラデー効率が変化することから、電極触媒が重要な要素技術である。本検討では、種々のカチオンを導入できるシェブレル相(Mo_6S_8、または、$M_xMo_6S_8$、M = Cu, Ni, Sn, Ag) に着目し CO_2 電解特性を評価した。

２．実験

$M_xMo_6S_8$ (M = Cu, Ni, Sn, Ag)は、フラックス法により合成した。MS(M = Cu, Ni, Sn, Ag)、Mo、MoS_2 を混合し、KCl をフラックスとして追加混合した。900-1000°C で焼成したのちにイオン交換水にて KCl を除去することで得た。Mo_6S_8 は $Cu_2Mo_6S_8$ を HCl で攪拌混合することで、Cu を除去することで得た。得られた粉末をカーボンペーパーに担持し、電極とした。CO_2 電解は 1M $KHCO_3$ 電解液にて-200 mA/cm^2 の定電流電解を 30 分実施した。

３．結果および考察

Fig. 1 に得られた化合物の XRD パターンを示す。原料である MoS_2 と Mo が一部残存するものの主相としては、シェブレル相が得られていることがわかる。全て空間群 R -3 であるが、ピーク位置が大きく異なっており、カチオン種により結晶構造パラメータが変化していることが分かる。結晶構造パラメータが変化したことで、CO_2 還元プロセスにおける反応中間体の吸着エネルギーが変わる可能性があることから、還元生成物の選択性をコントロールできる可能性が示唆される。Fig. 2 に $Cu_2Mo_6S_8$ 及び $Ni_2Mo_6S_8$ を電極触媒とした CO_2 電解生成物の液体生成物の部分電流密度を示す。$Cu_2Mo_6S_8$ ではギ酸が得られている一方で $Ni_2Mo_6S_8$ ではギ酸は認められない。また、$Ni_2Mo_6S_8$ では還元反応が進行して生成できるアルコールが 12%増加している。Fig. 3 に CO_2 電解において重要な中間体である*CO について、$Cu_2Mo_6S_8$ 及び $Ni_2Mo_6S_8$ の Mo 上への吸着エネルギーを DFT 計算した結果を示す。$Ni_2Mo_6S_8$ の方が*CO 吸着エネルギーが 0.46 eV 大きいことが分かる。この計算結果から $Ni_2Mo_6S_8$ の場合は CO_2 の還元プロセスにおいて CO_2 が吸着して形成する*COOH から*CO への反応が優位に起こった一方で、$Cu_2Mo_6S_8$ では*COOH の後に、HCOOH となり脱離したと考えている。

シェブレル相のカチオン種による結晶構造パラメータで反応中間体の吸着エネルギーを変化させることで、還元生成物の選択性をコントロールできる可能性が示唆された。

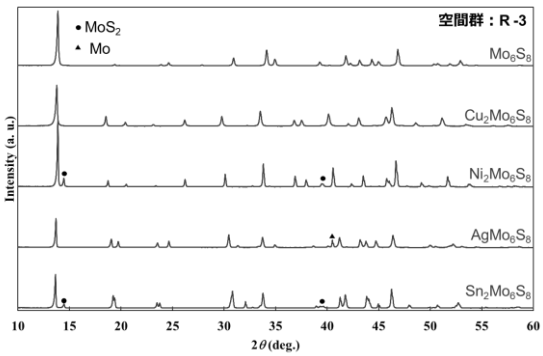


Fig. 1 XRD patterns of Mo_6S_8 and $M_xMo_6S_8$ (M = Cu, Ni, Ag, Sn).

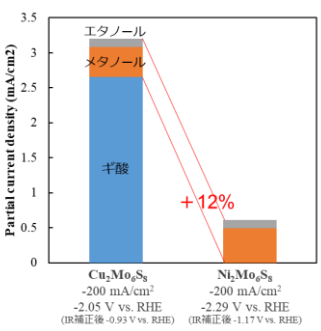


Fig. 2 Partial current density of products for $Cu_2Mo_6S_8$ (left) and $Ni_2Mo_6S_8$ (right).

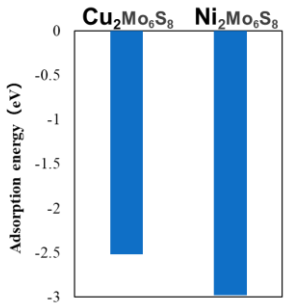


Fig. 3 Adsorption energy of products for $Cu_2Mo_6S_8$ (left) and $Ni_2Mo_6S_8$ (right).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K12

高効率ゼロギャップ型 CO_2 電解セルスタックの開発

○清田泰裕，小藤勇介，小野昭彦，御子柴智，北川良太（㈱東芝　研究開発センター）

Development of a High-performance Zero-gap CO_2 Electrolysis Cell Stack

YASUHIRO Kiyota, YUSUKE Kofuji, AKIHIKO Ono, SATOSHI Mikoshiba, and RYOTA Kitagawa
(Corporate Research & Development Center, Toshiba Corporation)

１．目的

2050 年二酸化炭素排出量実質ゼロを実現するため必須な CO_2 削減技術として、再生可能エネルギーを利用した CO_2 還元技術が注目されている。我々はカソード、膜、アノードが一体となったゼロギャップ型構造の CO_2 電解セルを開発することによって、従来の溶液型セルを用いた場合に比べて効率及びフットプリントあたりの CO_2 処理量を大幅に向上させたことを報告した [1]。CO_2 電解セルの隔膜には主にイオン交換膜が用いられているが [2]、今回さらなる高効率化と CO_2 処理量増大を狙い機械的強度や耐熱性と水やイオンの透過速度を両立した隔膜の候補として多孔質膜を採用し、CO_2 電解セルの特性を調べた。またこの新規隔膜を採用した大面積セルスタックを試作し、動作検証を行った。

２．実験

CO_2 電解セルの基礎データ取得は 16cm^2 サイズの電極を用いた小型セルで行った。図 1(a)のようにカソード、隔膜、アノードを一体化した MEA を流路で挟み込むゼロギャップ型構造のセルを作製し、カソード側に CO_2 ガス、アノード側に電解液として 0.1M $KHCO_3$ 水溶液を流した。水冷ヒータークーラーで温度を一定に保ちながら一定時間定電流を印加し、カソード流路出口から回収したガスの成分をガスクロマトグラフィーで分析した。得られた CO ファラデー効率 FE_{CO} とセル電圧 V から、電解効率 EE_{CO} を求めた($EE_{CO} = FE_{CO} \times 1.33 / V$)。さらに同様の手法で 100cm^2 サイズの電極を 10 セル積層させた CO_2 電解セルスタックを作製し、200 mA/cm^2 印可し 100 時間連続運転を行った。

３．結果および考察

多孔質膜を用いて図 1 (a)に示すセルで評価を行ったところ、アノードからカソードへの電解液流入が見られたため、圧力を制御して運転を行った。続いて電解セルの温度を変化させて測定を行ったところ、図 1(b)に示すようにイオン交換膜では温度を上げると電解効率が減少していくものの、多孔質膜では 50℃において電解効率が最も高くなり、幅広い温度域でイオン交換膜を上回っていた。50℃における電解効率はイオン交換膜で 44%、多孔質膜で 50%であり、多孔質膜におけるイオンの透過速度の向上が性能に寄与していると考えられる。さらに大型の 100cm^2 電極 10 セルスタックにおける測定では、運転パラメータを最適化することによって図 1(c)のように 200mA/cm^2 印可時の 100 時間連続運転を確認した。

謝辞

この研究の一部は、環境省実証事業「二酸化炭素の資源化を通じた炭素循環社会モデル構築促進事業」により行われた。

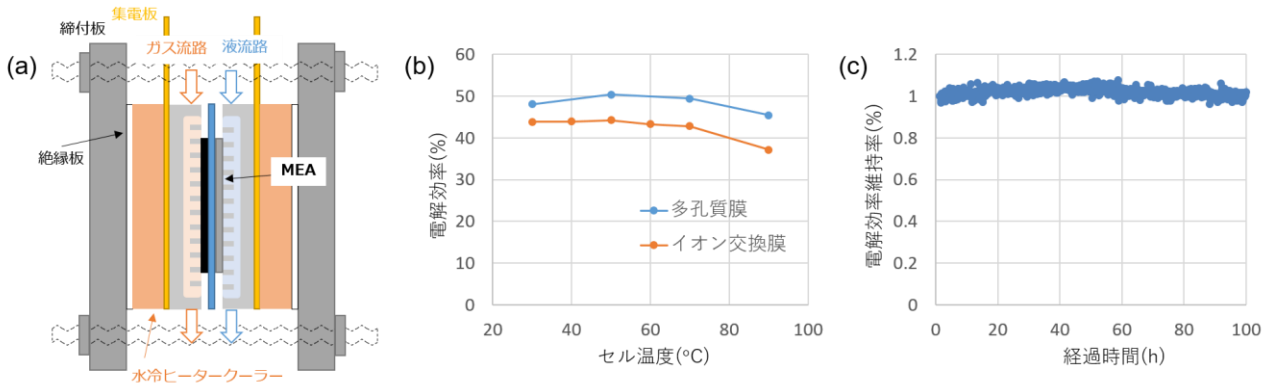


図 1. (a)ゼロギャップ型構造セルの模式図. (b)小型セルにおける 200mA/cm^2 印可時電解効率のセル温度依存性. (c)100cm^2 電極 10 セルスタックの 200mA/cm^2 印可時における電解効率維持率.

(1) Y. Kofuji *et. al.*, *Chem. Lett.* **50**, 482 (2021).　(2) R. Krause *et al.*, *Chem. Ing. Tech.* **92**, 53 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

【電解技術の新展開】

セッション3(学生講演)

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

2022年3月17日(木) 09:00 ～ 10:00 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[3K01(学生講演)] バイポーラ電解によるグラファイトの剥離と高機能化

○小田島 希[1]、村松 勇輔[1]、越川 明[1]、橋本 英樹[1] （1. 工学院大学）

09:00 ～ 09:15

[3K02(学生講演)] 高配向性グラファイトシートの硫酸中における電気化学的剥離

○前川 隆一[1]、久留 匠[1]、村松 勇輔[1]、西川 泰司[2]、橋本 英樹[1] （1. 工学院大学、2. 株式会社カネカ）

09:15 ～ 09:30

[3K03(学生講演)] 気相合成したTa化合物薄膜の電解O_3生成特性

○坂田 良真[1]、轟 直人[1]、松本 聡[2]、石亀 弘基[2]、松山 聡[2]、和田山 智正[1] （1. 東北大院環境、2. 石福金属興業）

09:30 ～ 09:45

[3K04(学生講演)] トルエン直接電解水素化用カソードの親疎水制御による反応選択率向上

○工藤 大輝[1]、長澤 兼作[3]、黒田 義之[2,3]、光島 重徳[2,3] （1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学大学院理工学府、3. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

3K01

バイポーラ電解によるグラファイトの剥離と高機能化

○小田島希[1]，村松勇輔[1]，越川明[1]，橋本英樹[1]（工学院大[1]）

Exfoliation and Functionalization of Graphite Using Bipolar Electrolysis
Odashima Nozomu,[1] Muramatsu Yusuke,[1] Akira Koshikawa[1] Hideki Hashimoto[1] (Kogakuin Univ.[1])

１．目的

グラファイトはグラフェン層がファンデルワールス力で弱く積層した物質であるため，層を剥離することで容易にグラフェンに類似の二次元材料を得ることができる。電気化学的剥離法は，電気化学的酸化とイオンのインターカレーションを利用して短時間で剥離物が得られるプロセスとして注目されている。一方，電解処理を施すためにはグラファイトに対して直接導通を取る必要があり，粉末などの微細な対象物を処理することは難しい。本研究では，直接的な通電を用いない新しい電解手法としてバイポーラ電気化学に着目し[1)]，グラファイトのバイポーラ電解剥離[2)]に及ぼす試料配置方法と通電時間の影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

グラファイト板または絶縁性フィルター内に保持したグラファイト粉末を，白金駆動電極間に配置し，3~8 °C に保った 20 mmol dm^{-3} 硫酸中，5 A で定電流電解を行った。電解後の試料を洗浄した後，*N*,*N*-ジメチルホルムアミド (DMF) 中，またはソルミックス中に保存した。作製した試料を光学顕微鏡 (Olympus: CX43)，走査型電子顕微鏡 (SEM, JEOL: JSM-6701F)，透過型電子顕微鏡 (TEM, JEOL: JEM-2100)，X 線光電子分光法 (XPS, JEOL: JSP-9030)，X 線回折法 (XRD, Rigaku: MiniFlex 600) で評価した。

３．結果および考察

グラファイトの剥離に及ぼす試料配置方法の影響を調査するために，グラファイト板を絶縁性フィルター内で保持した場合 (Fig. 1a) とフィルターを使用しない場合 (Fig. 1b) の 2 通りの方法で電解した。電解後の試料外観や粒子形態にほとんど違いは確認されなかったが，XRD 測定の結果では，絶縁性フィルターでグラファイトを保持した際は，フィルターを使用しなかった場合に比べてグラファイトの (002) 面に起因するピークが低くなった。このことから，剥離反応が最も進行しやすい駆動電極間中央に，剥離物を含むバイポーラ電極を保持することは効果的であるといえる。そこで，絶縁性フィルター内にグラファイト粉末を封入し，20 mmol dm^{-3} 硫酸中で 5~60 分の定電流電解を行い，電解時間の依存性を確認した。Fig. 2 に電解処理後の試料の透過型光学顕微鏡像を示す。電解開始前には 1~20 μm の黒色グラファイト粒子が確認されたが，電解後 1 分には黒色粒子がほとんど確認されなくなり，主にコントラストの低い剥片が観察された。時間経過とともに剥片は薄く小さくなった。以上の結果から，粉末などの微細なグラファイト試料をワイヤレスで電解処理する際は，駆動電極間に保持し，通電時間を最適化することが有効であるといえる。

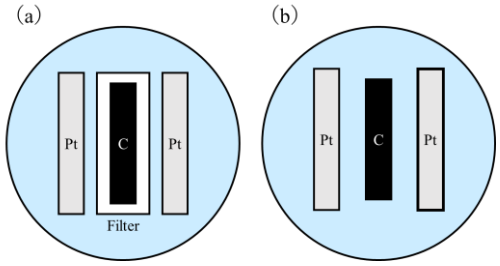


Fig. 1 Schematic illustration of experimental setting from top view. (a) Graphite sheet using filter and (b) graphite sheet without filter.

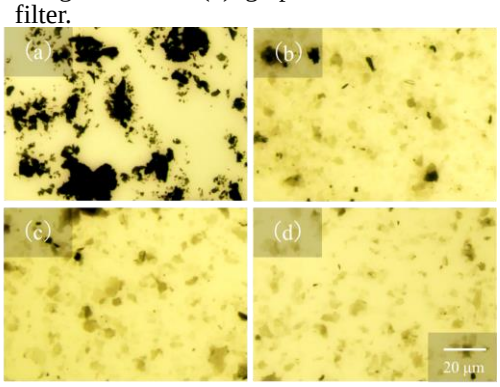


Fig. 2 Optical microscope images for (a) graphite powder and electrolyzed samples for (b) 1 min, (c) 10 min, and (d) 30 min.

(1) S. E. Fosdick et al, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 10438-10456 (2013).
(2) H. Hashimoto et al, *Electrochem. Commun.*, **104**, 106475 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K02

高配向性グラファイトシートの硫酸中における電気化学的剥離

○前川隆一[1]，久留匠[1]，村松勇輔[1]，西川泰司[2]，橋本英樹[1]（工学院大[1]，カネカ[2]）

Electrochemical Exfoliation of Highly Oriented Graphite Sheets in Sulfuric Acid
Ryuichi Maekawa,[1] Takumi Hisadome,[1] Yusuke Muramatsu[1], Yasushi Nishikawa[2], Hideki Hashimoto[1]
(Kogakuin Univ.,[1] KANEKA Corporation[2])

１．目的

グラファイトの層間は弱いファンデルワールス力で結合しているため，剥離することによってグラフェンに類似の二次元材料を容易に得ることができる。現在，工業的に最も有用な剥離法である化学的剥離法は大量の酸化剤を必要とするが，電気化学的な酸化とイオンのインターカレーションを利用してグラファイトを剥離する電気化学的剥離法は酸化剤を用いないクリーンなプロセスとして注目されている[1]。硫酸中における電気化学的剥離は，水の電気分解によって生成したラジカル種がグラファイトの端部を酸化し層間が拡張した後，硫酸イオンが挿入し，ガスが発生することで進行すると言われている[2,3]。しかし，剥離挙動に及ぼす電解因子の影響は明らかになっていない。本研究では，高配向性グラファイトシートを用いて，グラファイトの電気化学的剥離に及ぼす電解因子の影響を明らかにし，剥離機構を解明することを目的とした。

２．実験

高配向性グラファイトシート(HOGS)と膨張黒鉛シートをアノード，ステンレス板(SUS316L)をカソードとして用い，0.1~5 mol dm^{-3} 硫酸中で 3~5 V で定電圧電解，125 A g^{-1} で定電流電解を行った。得られた試料を遠心分離で洗浄した後，光学顕微鏡，走査型電子顕微鏡(SEM)，透過型電子顕微鏡(TEM)，X 線回折法(XRD)，X 線光電子分光法(XPS)，ラマン分光法で評価した。

３．結果および考察

剥離挙動に及ぼす電圧，電流の影響を調査するため，1 mol dm^{-3} 硫酸中で HOGS に対して定電圧電解と定電流電解を行った。定電圧電解では電圧の上昇に伴い平均電流は上昇し，剥離終了時間は短くなった。3 V の定電圧電解ではガスの発生があまり起こらなかったことから HOGS が膨張した状態で維持されたが，4 V 以上の電圧ではガス発生が顕著に起こり，剥離物が電解液に分散した。高電圧，高電流下で得られた剥離物の平面方向及び高さ方向のサイズが小さくなった。Fig. 1 に 1 mol dm^{-3} 硫酸中でそれぞれの電圧，電流で電解を行い得られた剥離物の XRD パターンを示す。電解前と比べ，電解を行った試料はいずれもグラファイトの(002)面のピークが消失した。3 V では硫酸イオンの挿入に起因するピークが確認され，4 V 以上の電圧，電流になるとピーク数とピーク強度が減少した。XPS による測定の結果，電圧，電流が高くなるにつれ C-C ピークに対する C-O ピークの強度比が上昇し，ラマン分光測定では D バンドと D'バンドがブロードになった。このことから同一濃度では電圧，電流の上昇に伴い剥離が進行することがわかった。電解液濃度の影響を調査するため，1 mol dm^{-3} において膨張のみが確認された 3 V の定電圧電解と剥離が進行した 125 A g^{-1} の定電流電解を 0.1，5 mol dm^{-3} 硫酸中で行った。0.1 mol dm^{-3} では 1 mol dm^{-3} と同様に電圧，電流の上昇に伴い剥離が進行したが，5 mol dm^{-3} では，顕微鏡観察の結果，薄片状の物質も確認されたが大半は厚みのある黒色の塊状の物質であった。

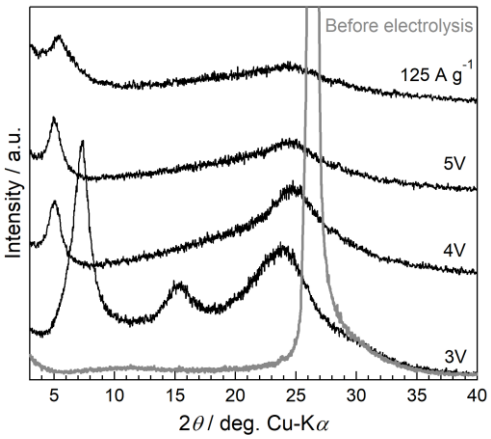


Fig. 1 XRD patterns of exfoliated products obtained by electrolysis in 1 mol dm^{-3} sulfuric acid.

(1) H. Chen, C. Li, L. Qu, *Carbon*, 140, 41-56 (2018).
(2) K. W. Hathcock et al, *Anal. Chem.*, 67, 2201-2206 (1995).
(3) S. Pei et al, *Nat. Commun.*, 9 (1), art. no. 145. (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K03

気相合成した Ta 化合物薄膜の電解 O_3 生成特性

○坂田良真(M1)[1]，轟直人[1]，松本聡[2]，石亀弘基[2]，松山聡[2]，和田山智正[1]
（東北大院環境[1]，石福金属興業[2]）

Electrochemical O_3 generation properties of dry-process synthesized Ta compound thin films
Ryoma Sakata,[1] Naoto Todoroki,[1] Satoru Matsumoto,[2] Koki Ishigame,[2] Satoshi Matsuyama,[2] Toshimasa Wadayama[1]
(Tohoku Univ.,[1] ISHIFUKU Metal Industry Co.[2])

1．目的

オゾン(O_3)は強力な酸化剤の一種である。特に、O_3 を水に溶解したオゾン水は、排水処理や食品洗浄など広範な分野への応用が期待されている。代表的な O_3 製造方法に、放電法や紫外線法、水電解法が挙げられる。放電法と紫外線法は気相で O_3 が生成するため、オゾン水製造には別途溶解過程が必要である。一方水電解法は、比較的高濃度のオゾン水が直接得られるのが特徴である。この水電解法による O_3(オゾン水)製造に用いるアノード材料として、BDD(ボロンドープダイヤモンド)や Ni-Sb-SnO_2 がこれまで検討されてきた。そのいずれも、コストや耐久性に問題があり、現在 Ta 化合物の適用が検討されている。しかし、その O_3 生成効率は未だ十分でない[1]。本研究では、Pt 集電体基板上に Ta を N_2 分圧下でアークプラズマ堆積(APD)して作製した TaN 薄膜の電解 O_3 生成特性を調査した。

2．実験

Pt 多結晶基板(直径:12mm, 厚さ:0.5mm)を真空中(~10^{-7} Pa)で Ar^+スパッタリング・1000℃アニールし、表面清浄化を行った。その上で、1.0×10^{-1} Pa の N_2 分圧下、基板温度室温(RT)および900℃で Ta を約 40nm 厚相当 APD した。以後、APD 時の基板温度を用いて試料を呼称する。得られた試料に対して、XRD や XPS、SEM 観察を行った後、0.5 M H_2SO_4 溶液中でリニアスイープボルタンメトリ(LSV)を、さらに 2.2~5.2 V (vs. RHE)の所定電位において 480 秒間定電位電解し、ヨードメトリーにより O_3 生成量を評価して、その生成電流効率を算出した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、表面清浄化を行った Pt と TaN/Pt 試料について、各印加電位ごとの O_3 生成電流効率をまとめた。Pt（黒）の場合、電位によらず生成効率は 1%未満で O_3 はほとんど生成しない。一方 TaN 試料(青、赤)の場合、APD 時の温度によらず効率が向上し、特に 4.2V 以上印可電位では、900℃試料は RT 試料に比較し O_3 生成電流効率が 2 倍以上となり、最大 37.5%に達した。この値は、Ni-Sb-SnO_2 アノードでこれまで報告されている O_3 生成効率(約 28%)[2] をも上回る。Fig. 2 に各試料の LSV の結果を示した。図中に△で示した立ち上がり電位は、分極時の酸素(O_2)生成反応開始電位に相当するが、O_3 生成電流効率の最も高い TaN/Pt_900℃試料(赤)で約 2.2V であり、酸素生成過電圧が最も大きい。TaN/Pt_900℃試料では、O_2 生成が相対的に抑制される結果、O_3 生成効率が向上したものと考えられる。講演では、Pt 基板温度に加え、異なる膜厚で作製した試料の電解 O_3 生成特性評価と、電解前後の TaN/Pt 試料の構造解析の結果を報告する。

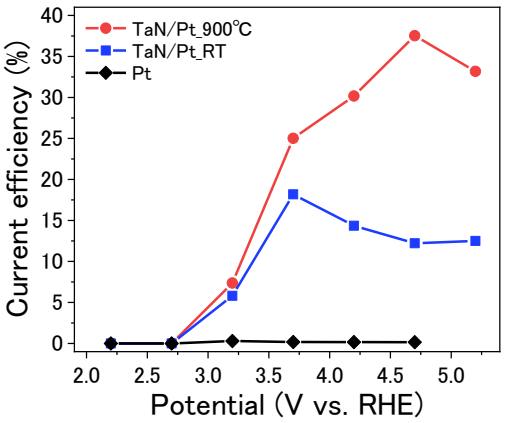


Fig. 1 Pt 板, TaN/Pt 試料の O_3 生成電流

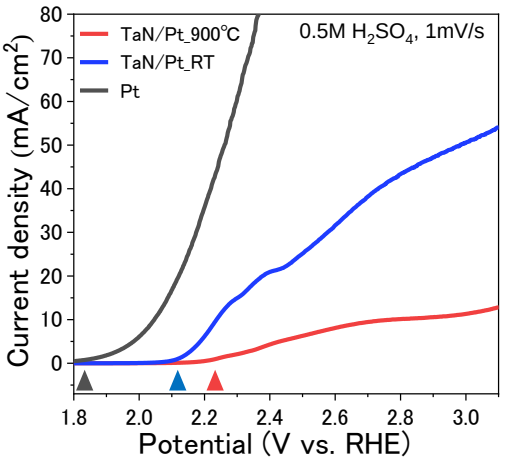


Fig. 2 Pt 板, TaN/Pt 試料の LSV

(1) M. Rodríguez-Peña *et al.*, *Curr. Opin. Electrochem.* **27**, 100697 (2021).
(2) S. Sandin *et al.*, *Electrochim. Acta.* **335**, 135645(2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K04

トルエン直接電解水素化用カソードの親疎水制御による反応選択率向上

○工藤大輝[1]，長澤兼作[2]，黒田義之[2,3]，光島重徳[2,3]
（横浜国大 理工学部[1]，横浜国大 IAS[2]，横浜国大 工学研究院[3]）

Improvement of Reaction Selectivity by Hydrophilic Control of Cathode for toluene direct electro-hydrogenation

Daiki Kudo,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[2,3] and Shigenori Mitsushima[2,3]
(College of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.,[2] Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.[3])

１．目的

現在、再生可能エネルギーの安定供給のため、再生可能エネルギー由来の水素を大規模貯蔵・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。中でもトルエン(TL)-メチルシクロヘキサン(MCH)系の有機ハイドライドシステムは長距離輸送効率、安全性および既存インフラの活用という点において優位であると考えられている。本研究室ではこれまでプロトン交換膜（PEM）を隔膜として TL の水素化と水電解を同時に行う電解合成技術の向上に取り組んできた。高効率化の為には、水素化を行うカソードでは触媒層への TL の物質移動が重要であり[1] この物質移動の阻害要因の一つとして、アノードから PEM を通過し移動してくる随伴水の存在が挙げられる。随伴水がカソードに蓄積することで TL の拡散が阻害され電流効率が低下する。本研究では、カソードにおいてガス拡散層(GDL)と触媒層の間に存在する撥水性のマイクロポーラス層(MPL)に吸水性多孔質酸化物を添加して親水性制御することで、アノードより移動してきた随伴水の排出パスを形成し、TL の供給阻害を改善することで、電流効率を向上させることを目的とした。

２．実験

アノードに酸素発生用 DSE®(デノラ・ペルメレック(株))、PEM には Nafion117®(DuPont)を用いた。カソードは、ケッチェンブラック(EC-300J, LION)、珪藻土(157607, MP Biomedicals)および PTFE 分散液(31-JR, 三井デュポンフロロケミカル)を(カーボン+珪藻土)：PTFE＝8：2 で混合し MPL 用インクを作製し、バーコータを用いてカーボンペーパー(10BA, SGL carbon ltd.)上に塗布し MPL とした。更に PtRu/C(TEC61E54, TKK)触媒と 5 %Nafion®分散液(DuPont)が Nafion/Carbon=0.8 となる触媒インクをバーコータで塗布し、カソード電極として用いた。このとき触媒担持量は 0.5 mg cm^{-2} とした。このカソードと PEM を 120℃、15 MPa で 3 分間ホットプレスをしてカソード－膜電極接合体とした。運転条件は、アノードに 1 mol L^{-1} の H_2SO_4 を 10 mL min^{-1}、カソードに 10 % TL(対 MCH 比)を 10 mL min^{-1} で循環し、セル温度は 60℃とした。測定はクロノアンペロメトリ（CA)、インピーダンス測定（EIS)、随伴水量測定および電流効率測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、珪藻土を含まない通常の MPL と 8 wt%の珪藻土を含む MPL (カーボン：珪藻土=9：1) の電流効率、セル電圧、内部抵抗を示す。珪藻土を含む MPL は、電流効率 90%を示す電流が通常の MPL のものより 72%大きかった。内部抵抗は膜抵抗割合が高い為、珪藻土の添加による影響は相対的に低く、両 PML 間で顕著な差は見られなかった。セル電圧は電流効率が低下する電流密度に対応した電圧増加が見られた。これは触媒層内を随伴水が滞留する事で触媒反応が TL 水素化から水素発生へ遷移する事による。MPL への珪藻土の添加は、主に疎水性である MPL 内を親水性側に制御する。珪藻土を含まない MPL では、疎水性 MPL により触媒層内の随伴水は容易に排出できず滞留するが、珪藻土を含む MPL では、親水部により随伴水の MPL 内の通過を容易にする。結果として随伴水の移動経路を制限、極小化し MPL 内での TL の拡散経路が確保され、電流効率が向上したと考えられる。

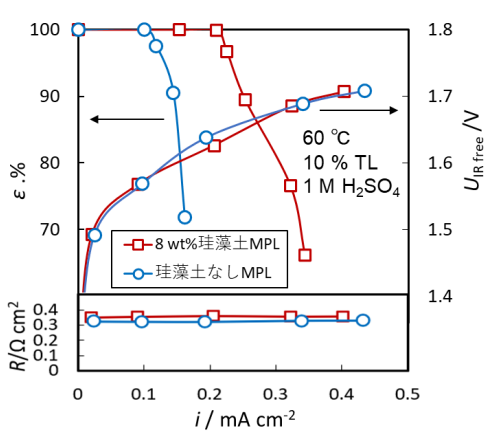


Fig 1. MPLでの珪藻土の有無における
セル性能および電流効率の比較

４．謝辞

本研究は、（国）新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP14021）により実施した。酸素発生用 DSE®はデノラ・ペルメレック株式会社より供給頂いた。関係各位に感謝する。

(1) K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, A. Kato, Y. Nishiki, S. Mitsushima, *Electrocatalysis*, 8, 164, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション4(学生講演)

座長:中西 周次(大阪大学)

2022年3月17日(木) 10:00 ～ 11:00 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[3K05(学生講演)] コバルトドープ二酸化マンガンの塩水中でのアノード挙動とそのpH依存性

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

10:00 ～ 10:15

[3K06(学生講演)] 複合金属フタロシアニン系触媒の水分解特性

○全 寅夏[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九工大院工）

10:15 ～ 10:30

[3K07(学生講演)] 酸性中における非貴金属二元系酸化物ベース薄膜の酸素発生反応

○小原 悠磨[1]、平山 想真[1]、石原 顕光[1]、松澤 幸一[1] （1. 横浜国立大学）

10:30 ～ 10:45

[3K08(学生講演)] Bi-Ru系パイロクロア型酸化物電極触媒の水電解特性

○岡﨑 大樹[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九工大院校）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

3K05

コバルトドープ二酸化マンガンの塩水中でのアノード挙動とその pH 依存性

○村上　愛[1]，藤田　航[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]）

Anodic Behavior and its pH Dependence of Cobalt-Doped Manganese Dioxide in Brine Water
Ai Murakami,[1] Wataru Fujita,[1] and Masaharu Nakayama[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center[2])

１．目的

再生可能エネルギーによる水の電気分解は水素社会において重要な役割を果たすと考えられ，様々な反応条件(電解液の種類など)を想定する必要がある．例えば，無尽蔵に存在する海水の直接電解によって水素を製造できれば，コストや原料へのアクセシビリティーという点で優位性は高まる．酸素発生反応(OER)は塩素発生反応(CER)よりも 480 mV 熱力学的に有利だが，一般的な電極を使った塩水電解では過電圧の小さな CER が優先する．塩素は毒性・腐食性をもつため，水素製造を目的とした場合，無害な酸素を選択的に生成する必要がある．我々は 2 つのアプローチにより中性塩水中での選択的 OER を報告してきた．1 つは触媒層上に Cl^-の拡散を抑制し H_2O のみを通す選択的透過層を被覆する方法である[1]．もう 1 つは層状 MnO_2 薄膜の熱処理により酸素欠陥を導入し，本質的な OER 選択性を付与する方法である[2]．どちらも中性電解液中では電流密度が小さく，水素生成量を大きくできないという欠点があった．これらを踏まえ，本研究では，工業用電解二酸化マンガン(EMD)に Co と酸素欠陥の導入を試み，異なる pH に調整した $NaClO_4$/NaCl 中での電流応答を調べた．

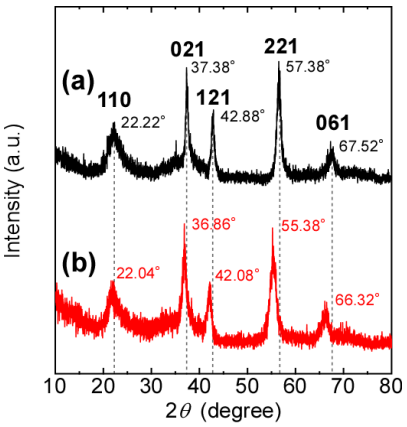


Fig. 1 XRD patterns of EMD samples (a) before and (b) after $CoSO_4/N_2H_4$ treatment.

２．実験

0.2 M $CoSO_4$ を 10 mL 調製し，N_2H_4 40 μL を加えて 5 分間攪拌した．次いでこの溶液に EMD (γ-MnO_2)粉末 0.5 g を加え，さらに 60 分間攪拌した．その後，沈殿物をろ過・乾燥し，400℃で 2 時間熱処理した．得られた粉末サンプルを導電性カーボンおよびナフィオンと混練し，触媒インクとして回転ディスク電極上に塗布した．電極を 1600 rpm で回転させ，Cl^-存在下(0.5 M NaCl)あるいは非存在下(0.5 M $NaClO_4$)での LSV によって OER/CER 活性を調べた．さらに，定電流電解(10 mA cm^{-2}, 40 C cm^{-2})の直後に DPD 比色分析を行い，発生 Cl_2 量を定量することで OER と CER のファラデー効率を決定した．中性からアルカリ領域での OER/CER 挙動を調べるため，NaOH を加えた 0.5 M NaCl/$NaClO_4$ 水溶液中で LSV を行った．

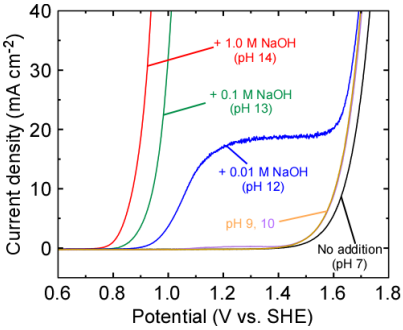


Fig. 2 LSV curves of Co-EMD-400 taken at a scan rate of 1 mV s^{-1} in 0.5 M $NaClO_4$ solution containing NaOH at the noted concentrations.

３．結果および考察

Fig. 1 は EMD 粉末を $CoSO_4/N_2H_4$ で処理する前後の XRD パターンである．未処理の EMD において観察されたピークはγ-MnO_2 に帰属される．$CoSO_4/N_2H_4$ で処理した EMD では新たな結晶相は観察されなかったが，すべてのピーク位置が低角度側にシフトした．これは格子体積の増大を示しており，N_2H_4 の還元作用によって Mn^{4+}が Mn^{3+}に，O^{2-}が OH^-に変化したと推察される．Mn 3s および O 1s 領域での XPS スペクトルからは $CoSO_4/N_2H_4$ での処理後に Mn の平均酸化数が減少したことと，OH^-に由来するピークの増大が確認された．一方，Co 2p 領域では処理後の EMD でのみ Co^{3+}のピークが観察された．このことからγ-MnO_2 の原子空孔部に Co^{3+}が位置していると考えられる．以後，$CoSO_4/N_2H_4$ で処理した EMD を Co-EMD，400℃で熱処理した Co-EMD を Co-EMD-400 と表記する．

Fig. 2 は異なる濃度の NaOH を含む 0.5 M $NaClO_4$ 中での Co-EMD-400 の LSV である．1.0 M および 0.1 M NaOH を含む高 pH の電解液では，10 mA cm^{-2} 到達時の OER 過電圧($(E_{meas} + 0.059pH) - E°_{OER}$)はどちらも 350 mV と見積もられた．一方，0.01 M NaOH を含む電解液中では 0.9 V 付近から電流が現れ，1.3 V 付近からプラトーになった．プラトーは反応物質の電極上での消費速度と拡散による供給速度が一致したことを反映している．1.6 V から再び電流が増加したのは，別の反応物質のアノード反応による．この現象は OER の反応物質が OH^-イオン($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)から H_2O 分子($6H_2O \rightarrow O_2 + 4H_3O^+ + 4e^-$)に切り換わったことを表している[3]．つまり，NaCl 電解において pH>12 では Cl^-と OH^-が，pH<12 では Cl^-と H_2O が競合しており，$\eta_{OER,H2O}$ は $\eta_{OER,OH-}$よりも大きいと理解される．

(1) M. Nakayama *et al.*, *Langmuir*, **36**, 5227 (2020).
(2) M. Nakayama *et al.*, *ACS Catal.*, **11**, 6390 (2021).
(3) K. Takanabe *et al.*, *J. Catal.*, **391**, 435 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K06

複合金属フタロシアニン系触媒の水分解特性

○全寅夏、高瀬聡子、清水陽一（九工大院工）

Water-splitting characteristics over composite metal-phthalocyanine catalysts
JEON INHA,[1] Satoko Takase,[1] Youichi Shimizu[1] (Kyushu Inst. of Tech.,[1])

１．目的

再生可能エネルギーを利用した水電解による水素生成技術が注目されており、低コストで安定な 電極触媒の開発が急務である。本研究では、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と、中心金属によって異なる触媒特性を示すことに着目し、異なる中心金属の MPc 複合化積層構造の形成と触媒への応用を試みた。 そこで、本研究では、 MPc の複合型触媒を調製し、金属複合化と触媒の積層構造が水素発生(HER)と酸素発生(OER)に対する触媒特性に与える効果を検討した。

２． 実験

MPc 系触媒は、市販の MPc(M = Mn, Co、Ni、Zn、Cu)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、塩基性水溶液またはヨウ素溶液に混合する界面析出法[1]により、α 相系 (α-MPc)、ヨウ素イオン導入系(MPc-I_x)として 1:1 複合金属 MPc 系の調製を試みた。得られた粉末は、XRD、UV-vis 等によりキャラクタリゼーションを行い、電極触媒特性は、得られた触媒粉末をグラッシーカーボン電極に担持し、0.5 M-H_2SO_4 中で、窒素飽和条件 25℃で分極測定を行った。また、MPc 系触媒とグラフェンナノプレート(GNP)を共担持した電極の特性評価を行った。

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の結晶相を確認したところ、本研究で検討した 3d 遷移金属を中心に持つ MPc 系粉末は、ヨウ素無添加条件では α 相、ヨウ素溶液条件では、MnPc は I_2 が金属に配位し交互に積層した MPc-I_2 相、CoPc と NiPc の単独系、MnPc+CoPc と MnPc+NiPc の複合系は、MPc と I_3^-が分離して積層した MPc-I 相として得られた。Cu, Zn 単独ではヨウ素溶液でも α 相が得られた。

分極曲線より、ヨウ素との分離積層体 MnPc+CoPc-I が OER に対して高い触媒活性を示し、+1.57V vs. SCE において 30μA の酸化電流が確認できた。これは α 相の MnPc+CoPc や複合系ではない MnPc-I と CoPc-I よりも低い過電圧であった。一方、α 相の MnPc+ZnPc 系が OER と HER の両方に触媒活性を示し、特に、HER に対して高い触媒活性を示した。以上のことから、複合 MPc とすることで、水電解触媒活性が向上することが分かった。また、MPc 系触媒をグラフェンに担持した系で活性向上が見られた。

Table.1 Potential (Vvs. SCE) at 30 μA OER and at -30μA HER of various MPcs

	MnPc	ZnPc	CoPc-I	MnPc-I_2	MnPc+CoPc	MnPc+ZnPc	MnPc+CoPc-I
OER at 30μA (V/SCE)	1.712	1.706	1.752	1.707	1.684	1.617	1.566
HER at -30μA (V/SCE)	-0.789	-0.765	-0.670	-0.774	-0.764	-0.455	-0.661

(1) S. Takase, Y. Aoto, Y. Shimizu, *Chem. Lett.* **45(9)**, 1066 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K07

酸性中における非貴金属二元系酸化物ベース薄膜の酸素発生反応

○小原悠磨 [1]，平山想真 [1]，石原顕光 [1]，松澤幸一 [1]（横浜国立大学 [1]）

Oxygen Evolution Reaction at Non-Precious Metal Binary Oxide Based Thin Film in Acidic Solution
Yuma Kohara,[1] Soma Hirayama,[1] Akimitsu Ishihara,[1] and Koichi Matsuzawa[1] (Yokohama Natl. Univ.[1])

１．目的

グリーン水素 [1]を製造する技術としてアルカリ水電解（AWE）、固体高分子形水電解（PEWE）が注目されているが、PEWE は AWE と比較して、メンテナンス及び小型化が容易、水素ガス純度が高いといった利点があるが、酸性電解質膜中での高電圧運転により、材料の安定性の観点から貴金属触媒を用いなければならず、高コストという課題がある。そこで、我々は、非貴金属系触媒の開発を目指し、Mn を用いた二元系酸化物ベース薄膜の酸素発生能を評価してきた [2-3]。そこで本研究では耐酸性の Mo を用いた Mn 二元系酸化物ベース薄膜(Mn-MoO_x)の薄膜電極の酸性中での酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER)を評価した。

２．実験

基板に Ti rod、ターゲットに Mo 及び Mn ディスク状金属を用い、Mo 板を Mn ターゲット上に乗せ、スパッタリング法で Mn-MoO_x を作製した。Mn 添加率は 0～50 at%、スパッタ率を考慮した面積比で制御した。アルゴン分圧は 0.23 Pa、酸素分圧は 0.15 Pa、基板加熱温度は 400 ℃、成膜時間は 20 分とした。電気化学測定は、対極にグラッシーカーボン板、作用極に可逆水素電極(RHE)を用いた三電極式セルを使用し、1 M H_2SO_4 中 30±1 ℃窒素雰囲気中で測定した。0.05-1.2 V vs. RHE の範囲で Cyclic Voltammetry(CV)を行った後、1.2-2.5 V vs. RHE の範囲で Slow Scan Voltammetry(SSV)を行い、酸素発生能を評価した(E_{low} = 0.05 V)。また、一部の電極は CV を行わず SSV を行い酸素発生能を評価した(E_{low} =1.2 V)。その後、電気化学インピーダンス分光法(EIS)により、各抵抗成分及び半導体特性の測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に CV の後 SSV を行った Mn-MoO_x(E_{low} = 0.05 V)の分極曲線を示す。Mn 無添加の MoOx に比べ、Mn-MoOx では 1.6 V 付近で Mn(III)/Mn(IV)の酸化還元ピーク [4]が見られ、Mn 添加の寄与が確認された。また、2.1 V における電流密度は Mn40-MoO_x が最も大きく、Mn20-MoO_x と Mn50-MoO_x も Mn 無添加の MoO_x に比べ増大し、Mn の添加が MoO_x の酸素発生能の向上に有効であることと、最適な Mn 添加率が 40 at%であることが分かった。

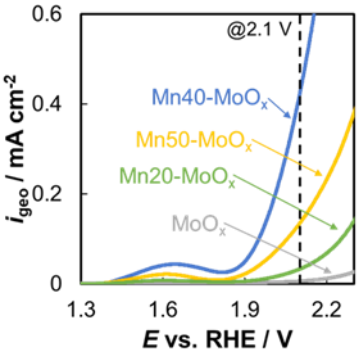


Fig. 1 Polarization curves of Mn-MoO_x and MoO_x (E_{low} = 0.05 V)

Fig. 2 に CV を行わず SSV を行った Mn40-MoO_x(E_{low} = 1.2 V)と CV を行った後 SSV を行った Mn40-MoO_x(E_{low} = 0.05 V)の分極曲線を示す。Mn40-MoO_x(E_{low} = 1.2 V)は Mn40-MoO_x(E_{low} = 0.05 V)に比べ、電流密度が大幅に増大した。Mn40-MoO_x(E_{low} = 1.2 V)では Mn 種の安定領域内で電位走査範囲を変化させたことで安定性が向上したことや、EIS 測定の結果より、Mn40-MoO_x(E_{low} = 1.2 V)では Mn40-MoO_x(E_{low} = 0.05 V)に比べ、被膜抵抗は同程度であったものの電荷移動抵抗が著しく減少したことにより、酸素発生能が飛躍的に向上したと考えられる。

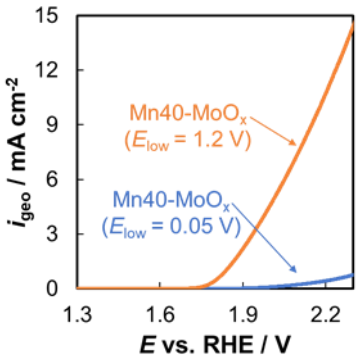


Fig. 2 Polarization curves of Mn40-MoO_x

４．謝辞

本研究は公益財団法人　ENEOS 東燃ゼネラル研究奨励・奨学財団の支援を受けて行われた。

参考文献

1)　K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa, and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
2)　松澤幸一，平山想真，特願 2020-168016(2020).
3)　平山想真，石原顕光，松澤幸一，*第 45 回電解技術討論会講演要旨集*, p .174 (2021).
4) M. Morita, C. Iwakura, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **24**, 357 (1979).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K08

Bi-Ru 系パイロクロア型酸化物電極触媒の水電解特性

○岡﨑 大樹、高瀬 聡子、清水 陽一 (九工大院工)

Water Electrolytic Properties of Bi-Ru Pyrochlore Oxide Electrocatalysts
Daiki Okazaki, Satoko Takase, and Yoichi Shimizu (Kyushu Institute of Technology)

１．目的

カーボンニュートラル実現のために水素燃料を用いる手法が提案されている。水の電気分解から製造する方法が注目されている。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。そこで、プロトン交換膜法等の酸性条件下での水電解には、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。これらを解決するため、化学的耐久性に優れた $Bi_2Ru_2O_7$ 系パイロクロア酸化物(BRO)に着目した。本研究では、水熱法により BRO、部分置換した BMRO($Bi_{1.8}M_{0.2}Ru_2O_7$(M=Na, K, Ca and Mn))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。さらに酸素還元反応(ORR)特性と作用機構についても検討を加えた。

２．実験

BRO の合成は、金属塩水溶液を NaOH 水溶液で共沈させたものを水熱処理した。部分置換した BMRO の合成は、Na と K 置換については金属塩水溶液を NaOH(Na 置換)、KOH(K 置換)水溶液で共沈させたものを水熱処理した。Ca と Mn 置換については、塩化物置換金属を含んだ金属塩水溶液を NaOH 水溶液で共沈させたものを水熱処理した。得られた各触媒は、XRD、XPS、SEM 等によって特性評価を行った。電気化学的特性は主に、0.5M-H_2SO_4 中、N_2 雰囲気下、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）により測定を行なった。[1]

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、BRO、部分置換 BMRO 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 BMRO のピークシフトは BRO の Bi と置換した金属(M)のイオン半径によって変化したことを確認した。また、BET 比表面積測定から、各触媒の表面積は、20-24 m^2/g であり、無置換の $Bi_2Ru_2O_7$ が 23.8 m^2/g と一番大きい値を示した。

次に、窒素飽和条件下で HER、OER、酸素飽和条件下で ORR から RDE を用いた I-V 曲線から、BRO 系触媒の HER、OER、ORR 特性を評価した。OER 特性について、BRO 系触媒は性能が低く、BRO 触媒の 2.0V vs. SCE での電流値が約-400 μA であった。酸性条件下での OER 特性の向上には更なる検討が必要である。次に、Table. 1 に BRO、BMRO 系触媒の ORR、HER 特性をまとめて示した。ORR 特性(-0.1 vs. SCE)は、BRO 触媒が-361 μA、HER 特性(-0.4 vs. SCE)は、Mn 系 BRO 触媒が-222 μA であり、最も良い活性を示した。さらに酸性条件下での BRO の置換金属の種類によって ORR、OER 特性が大きく異なった。

Mn 系 BMRO 触媒の HER 高活性の要因は BRO に対して、Mn 置換によって結晶粒径がより小さくなり、触媒と吸着分子との反応の活性点が多くなっていることによる影響が示唆される。しかし、BRO 系触媒の OER 特性では、過酷な酸性条件下と OER に必要な高い過電圧では耐久性に劣り、OER 活性が低下する。さらに SEM、EDS、XPS 測定による BRO 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 ORR, HER and OER performance of BRO

Material	ORR μA@(-0.1V) (OCV)	HER μA@(-0.4V) (OCV)	OER μA@(2.0V) (OCV)
$Bi_2Ru_2O_7$	-361 (0.601V)	-119 (0.534V)	409 (0.534V)
$Bi_{1.8}Mn_{0.2}Ru_2O_7$	-254 (0.647V)	-222 (0.576V)	431 (0.576V)
$Bi_{1.8}Ca_{0.2}Ru_2O_7$	-193 (0.592V)	-24.5 (0.515V)	393 (0.515V)
$Bi_{1.8}Na_{0.2}Ru_2O_7$	-62.7 (0.801V)	-46.7 (0.575V)	355 (0.575V)
$Bi_{1.8}K_{0.2}Ru_2O_7$	-153 (0.560V)	-187 (0.490V)	394 (0.490V)

・参考文献

[1] T. Han, J. Wu, X Lu, J. Solid State Chem., 303 (2021) 12245.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション5(学生講演)

座長:長澤 兼作(横浜国立大学)

2022年3月17日(木) 11:00 ～ 12:00 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[3K09(学生講演)] Cu電極における CO2ガス相を利用した電気化学的還元特性

○宮﨑 涼[1] （1. 早稲田大学）

11:00 ～ 11:15

[3K10(学生講演)] $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C電極触媒を用いた低過電圧 CO_2還元：Pt/Ru比の検討

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

11:15 ～ 11:30

[3K11(学生講演)] カルバゾールデンドリマーで修飾した Au電極の二酸化炭素還元特性

○吉田 壮太[1]、轟 直人[1]、アルブレヒト 建[2]、和田山 智正[1] （1. 東北大学大学院 環境科学研究科、2. 九州大学 先導物質化学研究所）

11:30 ～ 11:45

[3K12(学生講演)] ガス状 CO2の超高速電解による C2+化合物の選択生成

○井上 明哲[1]、原田 隆史[2]、中西 周次[1,2]、神谷 和秀[1,2] （1. 阪大院・基礎工、2. 阪大太陽エネ研）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3K09

Cu 電極における CO_2 ガス相を利用した電気化学的還元特性

○宮崎涼[1]、福永明彦[1]、（早稲田大学、応用化学科[1]）

CO_2 Electrochemical Reduction Properties on Cu Electrode in CO_2 gas phase.
Ryo Miyazaki、[1] and Akihiko Fukunaga[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

地球温暖化対策として、CO_2 を再資源化するカーボンニュートラルが注目されている。その再資源化手法の 1 つして、CO_2 の電解還元が期待されている。何故なら CO_2 電解還元は再生可能エネルギーによって得られる電力を用いることで、CO_2 フリーな化学製品を作り出すことができるからである。CO_2 電解還元では、電極金属によって生成物が異なることが知られている。例えば、Au を用いると 2 電子還元生成物である CO が生成し、Cu を用いると、8 電子還元まで進行し、CH_4 が得られる。また、前研究では、表面修飾を施すことにより生成物の割合が変わることを報告した(1)。本研究では、電解溶液中に溶存している CO_2 の電気化学的還元に代わり、ガス相から供給される CO_2 の電気化学的還元特性を明らかにすることを目的とした。そのために、ガス拡散層上に Cu を電析させ電極とし、その CO_2 の電気化学的還元特性を調べた。加えて、電解溶液中で行った結果と比較した。

２．実験

カーボンペーパー上に 1M $CuSO_4$ 水溶液を用いて Cu 電析を行い、Cu 電極を作製した。その電極をアニオン交換膜と合わせ H 型セルの締結部に挟み、CO_2 ガス供給部と、対極、参照極側の電解液部分とを隔離した。CO_2 ガスを作用極側のみに 10 cc/min 供給し、対極には Pt メッシュ、参照極には Ag/AgCl(飽和 KCl)を用い、ポテンショスタット（HOKUTO DENKO HZ-7000）により LSV 測定を行った。また、各電位において 30 分間電解還元を実施し、ガスクロマトグラフィー（TCD、FID-メタナイザー付き）によりガス生成物を分析した。対極側の電解液については、イオンクロマトグラフィーおよび HSS-GC-MS を用いて分析した。対極側の電解質溶液には、0.5M KCl pH 7.11 または、1M KOH pH 13.7 を用いた。作製した各電極については FE-SEM、XPS を用いて、観察及び分析を行った。銅板上に同様に Cu 電析を行った電極について、0.5M $KHCO_3$ 電解溶液中で CO_2 の電解還元を行い比較した。

３．結果および考察

LSV 測定結果を Fig.1 に示す。0.5M $KHCO_3$ 電解溶液中の Cu 電極の結果に比べて、今回行った作用極側から CO_2 を供給したガス拡散層付きの Cu 電極では、高い電流密度を得ることができなかった。しかしながら、還元生成物を調べてみると、ガス相を用いた電解還元では、CH_4 や CO の生成割合が高いことが判明した。特に、対極側の溶液 pH を 13.7 にしたものは、副生物である水素生成は認められず、70%以上の高い CH_4 生成効率を示した。

アルカリ溶液中のカソード反応は、①～③が知られており、理論電位においては水素発生の③よりも、①および②が有利であるが、実際には電極の三相界面の状況により過電圧が発生し反応律速が変わると考えられる。発表では、電極構造および各生成物の分電流密度についても報告する予定である。

$CO_2 + H_2O + 2e \rightarrow CO + 2OH^-$ -0.10 V vs. NHE ①
$CO_2 + 6H_2O + 8e \rightarrow CH_4 + 8OH^-$ 0.17 V vs. NHE ②
$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ -0.83 V vs. NHE ③

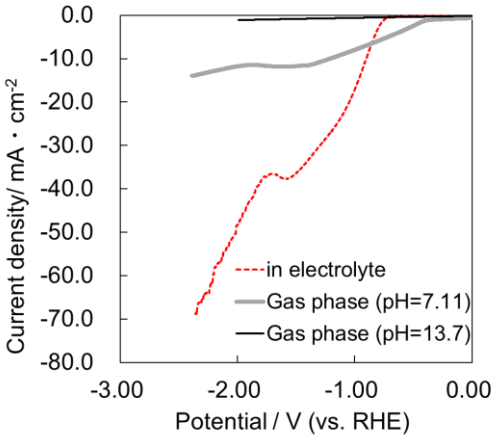


Fig. 1 LSV curves of Cu electrodes at 50mV/s.

(1) 宮崎涼、福永明彦、電気化学会第 88 回大会講演要旨集 1N07
謝辞：本研究の一部は、ENEOS（株）との 2021 年度の共同研究を受けて行ったものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K10

$Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 電極触媒を用いた低過電圧 CO_2 還元：Pt/Ru 比の検討

○石橋龍, 吉田祐太, 松田翔風, 梅田実（長岡技術科学大学）

Low-overpotential CO_2 reduction at $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C electrocatalyst: Investigation of Pt/Ru ratio

Ryu Ishibashi, Yuta Yoshida, Shofu Matsuda, Minoru Umeda (Nagaoka University of Technology)

１．目的

近年の環境問題として, CO_2 の増加による地球温暖化が挙げられる. この問題を解決する手法として CO_2 を有用生成物に変換する電解技術が研究されている. 当研究室では, Pt 表面上に吸着する $H(H_{ads})$と $CO(CO_{ads})$の存在比に注目し, 固体高分子形セルを用いて, 作用極に導入する CO_2 ガス濃度と電位を制御することで低過電圧 CO_2 還元によるメタン生成を達成した [1, 2]. しかし, 生成効率は 12.3%で未だ高いとはいえず, さらなる高効率化に向けた検討を現在進めている. 本報告では, Ru が Pt-CO_{ads} の吸着力を下げる作用があることから, Pt と Ru を合金化した触媒に着目した. また, Pt サイト上によってメタン生成が起こることを考慮し, Pt の原子比率が高い $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 電極触媒を採用した. 本実験の目的は, $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 電極触媒における CO_2 還元について調査し Pt/C および $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$/C 電極触媒の結果と比較することである.

２．実験

41.2 wt. % $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C, 46.2 wt. % Pt/C, 42.5 wt. % $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$/C をそれぞれカーボンペーパー上に塗布し, Nafion 膜に挟み込むことで膜電極接合体 (MEA)とした. それを固体高分子形セルに組み込むことで, 作用極が $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C, Pt/C, $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$/C となる 3 種類の単セルを作製した. 参照極は, 可逆水素電極（RHE）を採用しセル内に組み込んだ. セル温度を 40°C に設定し, 対極にフル加湿 H_2 を流量 50 cm^3 min^{-1} で供給し, 作用極にはフル加湿 Ar/CO_2 混合ガス(CO_2 濃度 4 vol. %)を流量 50 cm^3 min^{-1} で供給し, 電気化学測定を行った. また, セルの作用極からの排ガスを直接ガスクロマトグラフ(GC)に送りサンプリングすることで生成物分析を行った. 電気化学測定としては, クリーニングとなるサイクリックボルタンメトリーを 2 サイクル行った後, 3 サイクル目の卑側掃引時に任意の電位にて保持を行い, その際の生成物を分析した. その際, 保持電位を幾つか変更し生成物の電位依存性を評価した. なお, GC の測定開始時間は各電位に保持した 1 min 後とした. GC のカラムは DB-WAX を使用し , 検出器は水素炎イオン化検出器(FID)を使用した.

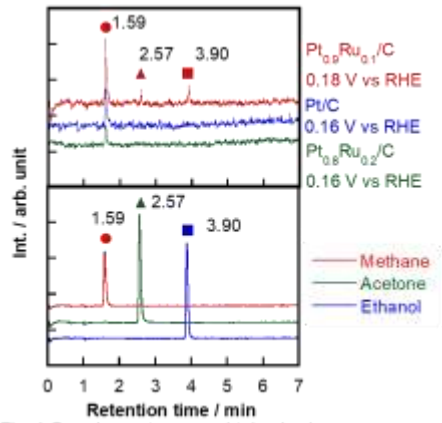


Fig. 1 Gas chromatograms obtained using a flame ionization detactor(FID). (a) Output gas from the cell with each electrocatalyst (b) Methane, Acetone, Ethanol standard gas

３．結果および考察

Fig. 1 に GC-FID の結果を示す. Fig. 1(a)は, $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 単セルにおいて 0.18 V vs. RHE で保持, Pt/C ならびに $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$/C 単セルにおいて 0.16 V vs. RHE で保持した際のガスクロマトグラムを示している. Fig. 1(b)は, メタン・アセトン・エタノール標準ガスのガスクロマトグラムである. Fig. 1(a)より, Pt/C および $Pt_{0.8}Ru_{0.2}$/C 単セルではリテンションタイム 1.59 min にメタン由来のピークを観察することができる. 一方で, $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 単セルにおいては, リテンションタイム 1.59 min (メタン)に加え, 2.57 min (アセトン)と 3.90 min (エタノール)の計 3 つのピークを確認することができる. このメタン以外にアセトンやエタノールなど複数の生成物が得られる結果は $Pt_xRu_{(1-x)}$/C の中でも $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C に特異的な結果である. Fig. 2 に $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 単セルにおけるファラデー効率の電位依存性結果を示す. 各生成物のファラデー効率は電位によって異なり, なかでも 0.18 V vs. RHE に保持した際のメタン, エタノール, アセトンのファラデー効率は, それぞれ 18.4%, 5.7%, 4.9%となり, 合計のファラデー効率は 29.0%と高効率であった. 総じて, $Pt_{0.9}Ru_{0.1}$/C 電極触媒を用いることで C1-C3 化合物が合成されるという新しい知見が見出された. C2 以上の化合物が生成するメカニズムについては今後検討していく予定である.

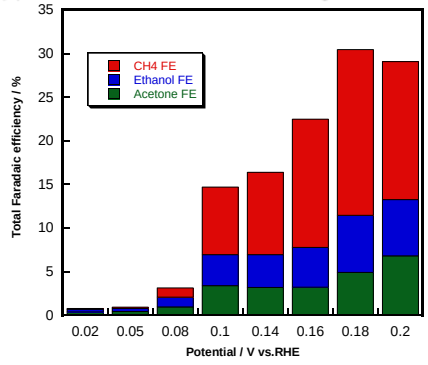


Fig.2 Potential dependence of faradaic efficiencies (FE) of methane, ethanol, and acetone.

1) M. Umeda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, (2020) 1119.
2) M. Umeda et al., *Electrochim. Acta*, **340** (2020) 135945.

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。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K11

カルバゾールデンドリマーで修飾した Au 電極の二酸化炭素還元特性

○吉田壮太[1]，轟直人[1]，アルブレヒト建[2]，和田山智正[1]（東北大[1]，九州大[2]）

Carbon Dioxide Reduction Properties of Au Electrodes Modified with Carbazole Dendrimers

Sota Yoshida[1], Naoto Todoroki[1], Ken Albrecht[2], Toshimasa Wadayama[1] (1. Tohoku Univ. 2. Kyushu Univ.)

1．目的

CO_2 電解還元法(ECR)は、CO_2 を電気化学的に還元し CO や CH_4 などの有用物質に変換する手法である。常温で反応が進行し、印可電位による反応制御が可能であることが特長である。一方課題として、反応全体のエネルギー収支が低い上に、多くの種類の ECR 生成物が生成し、また水素発生反応(HER)と競合するため、目的生成物に対する反応選択性が低いことが挙げられる。Au を電極として ECR を行うと、高い選択性で一酸化炭素(CO)が生成する。[1] しかし、実用化に向けての ECR 特性（活性・選択性）は不十分であり、電極表面のアミン類や各種ポリマーなど有機分子による修飾が検討されている。[2,3] 本研究では、置換基の種類を変えて合成したカルバゾールデンドリマーを表面修飾分子として利用し、Au 電極の ECR 特性に及ぼす影響を調査した。

2．実験

Au 電極（ϕ 5mm, 0.1963cm^2)は、アルミナで表面研磨後、超純水・アセトンで超音波洗浄をした。その表面に、置換基を変えて合成したカルバゾールデンドリマー(図 1)の 10 mM トルエン溶液を 40 µL 滴下し、30 分間乾燥する工程を 2 回繰り返した。得られた表面修飾 Au 電極の ECR 特性評価には H 型セルを用い、CO_2 フロー下(30 ml / min.)、0.1 M $KHCO_3$ 溶液中で-0.4 V から-0.6 V まで 0.1 V ごとに 10 分間の定電位電解を行い、ガスクロマトグラフィー(GC)により気相生成物を定量分析し、ファラデー効率を算出した。さらに、CO_2 飽和した 0.1 M $KHCO_3$ 溶液と同じ pH=6.8 に調整した Ar 脱気 0.1 M リン酸緩衝液中で、0～－0.7 V におけるリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を取得し、HER に対する修飾剤の影響を調査した。

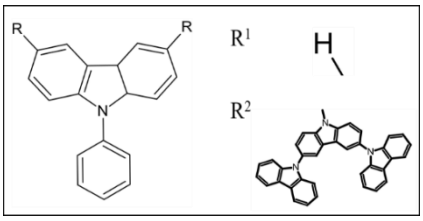


図 1．カルバゾールデンドリマーの分子構造式
(R^1=G1Ph, R^2=G3Ph)

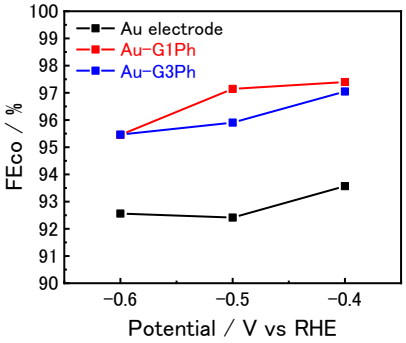


図 2. デンドリマー修飾 Au 電極の生成 CO ファラデー効率

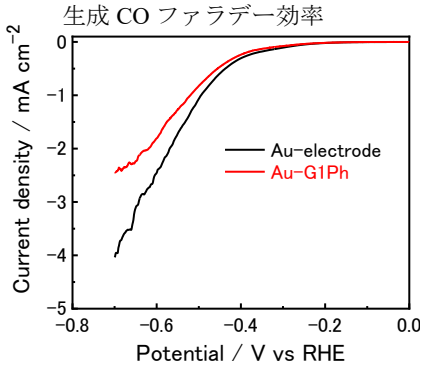


図 3. Ar 脱気リン酸緩衝液中で測定したデンドリマー修飾 Au 電極の LSV

3．結果および考察

図 2 に、G1Ph(赤)、G3Ph(青)カルバゾールデンドリマーで表面修飾した Au 電極の CO 生成に対するファラデー効率 (FEco) を、未修飾 Au 電極(黒)に比較して示した。G1Ph、G3Ph 表面修飾試料とも、未修飾電極に比較し－0.4 V～－0.6 V の範囲で FEco が 3～5 %程度向上した。図 3 には、Ar 脱気リン酸緩衝液で測定した G1Ph 修飾 Au 電極の LSV を未修飾 Au 電極に比較して示した。Au 電極を表面修飾すると、HER に起因する電流の立ち上がりが低電位側にシフトし、電流密度が大きく減少する。この結果は、ECR と競合する HER に寄与する表面 Au サイトが、カルバゾールデンドリマー表面修飾によりサイトブロックされ、生成 CO に対する選択性が向上したものと考えられる。

参考文献

(1) K.P.Kuhl et al., J. Am. Chem. Soc, 136, (2014), 14107-14113
(2) Y. Zhao et al.,Adv. Energy Mater., 8, (2018),1801400
(3) J. H. Lee et al.,Adv. Funct. Mater., 28, (2018),1804762

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K12

ガス状 CO_2 の超高速電解による C_{2+}化合物の選択生成

○井上明哲 [1]，原田隆史 [2]，中西周次 [1,2]，神谷和秀 [1,2]（阪大院・基礎工 [1]，阪大太陽エネ研 [2]）

Ultra-high-rate electrolysis of gaseous CO_2 to multi-carbon products
Asato Inoue,[1] Takashi Harada,[2] Shuji Nakanishi,[1,2] and Kazuhide Kamiya[1,2]
(Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.,[1] RCSEC, Osaka Univ.[2])

１．目的

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用いた CO_2 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、高付加価値な生成物を高速(高電流密度)で生成することが重要である。しかし、従来の溶存 CO_2 を基質に用いた電解系では反応速度が CO_2 の溶解度および溶液中での拡散速度の制限を受けることで十分な反応速度は得られない。この問題を克服する方法として、近年、ガス拡散電極（Gas diffusion electrode: GDE）を用いたガス状 CO_2 の直接電解の研究が活発になってきている。しかし GDE を用いた CO_2 電解系の反応界面はガス状 CO_2/電解液/触媒からなる複雑な三相界面(Figure 1)であり、十分な設計指針が確立されていないため、多くの先行研究での電流密度は 500 mA/cm^2 程度にとどまっていた。本研究では、1 A/cm^2 以上の超高速 CO_2 電解に適した三相界面の設計指針を確立することを目指した。特にエチレンなどの C_{2+}生成物の選択性の触媒搭載量や電解質 pH などへの依存性を系統的に調べることで理想的な三相界面の描像に迫ろうと考えた。

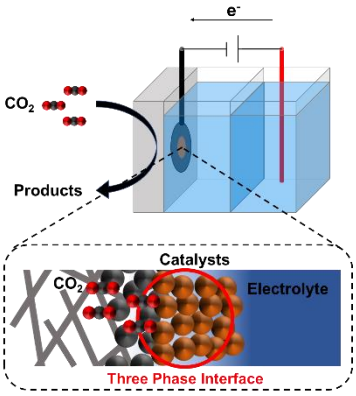


Figure 1. A Schematic image of the GDE cell and the three-phase interface for CO_2 electrolysis

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。定電流条件下での電解還元を 30 分間行い、ガスクロマトグラフおよび NMR で生成物を評価した。

３．結果および考察

Figure 2 に触媒搭載量に依存した C_{2+}化合物(C_2H_4, C_2H_5OH, C_3H_7OH, CH_3COOH)のファラデー効率と電流密度の関係性を示す。触媒搭載量を 1.7 mg/cm^2 (CuNPs-1.7)とした場合、電流密度の上昇に伴って C_{2+}化合物のファラデー効率が増加し、全電流密度 J =2400 mA/cm^2 で 80%に達した。このとき C_{2+}化合物生成の部分電流密度は jC_{2+}=1800 mA/cm^2 に達し、世界最高レベル [2] の電流密度での C_{2+}化合物生成に成功した。触媒搭載量を 3.1 mg/cm^2 まで増加させた CuNPs-3.1 では CuNPs-1.7 と比較して全ての電流レンジにおいて C_{2+}化合物のファラデー効率が 10%程度低下した。これは、電解液に完全に浸かった触媒上で水素生成(HER)のみが進行したためと考えられる。触媒搭載量を 0.34 mg/cm^2 まで減らした CuNPs-0.34 では、J =1600 mA/cm^2 で C_{2+}化合物のファラデー効率は減少に転じた。これは三相界面の面積が電流密度に対して十分でないため、ガス拡散層を形成するカーボン粒子上で HER が進行したためであると考えられる。 (Figure 3)。本発表では電解液の pH に依存した生成物選択性の変化に加え、超高速電解中の三相界面の描像についても議論する。

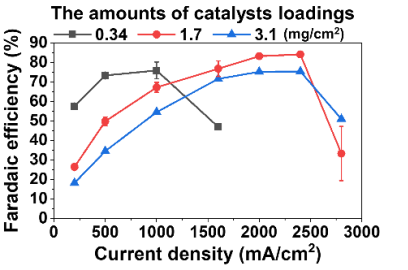


Figure 2. Faradaic efficiency of C_{2+} products against total current density depending on the amounts of catalysts loadings
Electrolyte: 1 M KOHaq (pH: 14)

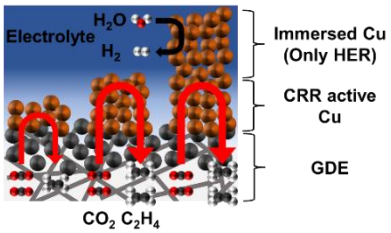


Figure 3. A schematic image of the three-phase interface under different amounts of catalysts loadings

(1) Kamiya, K., Fujii, K., Sugiyama, M. & Nakanishi, S. *Chem. Lett.* **50**, 166–179 (2021).
(2) García de Arquer, F. P. *et al. Science.* **367**, 661–666 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション6(学生講演)

座長:轟 直人(東北大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 14:00 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[3K13(学生講演)] ガス発生反応用の電極触媒材料の活性評価法

○竹永 優[1]、李 坤朋[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理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

13:00 ～ 13:15

[3K14(学生講演)] Mo-Zr酸化物系触媒のアルカリ溶液中での酸素発生反応

○野坂 敦史[1]、石原 顕光[2]、松澤 幸一[3] （1. 横浜国立大学大学院理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院、3. 横浜国立大学大学院工学研究院）

13:15 ～ 13:30

[3K15(学生講演)] ナノシートを複合した形状制御 Pdナノ粒子の電極触媒特性

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

13:30 ～ 13:45

[3K16(学生講演)] 層状ナノ空間に Ni(II)-Fe(III)を共収容した新規酸素発生触媒の開発

○森永 明日香[1]、白井 敬介[1]、堤 宏守[1]、中山 雅晴[1]、片山 祐[1] （1. 山口大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

3K13

ガス発生反応用の電極触媒材料の活性評価法

○竹永優[1]、李坤朋[2]、長澤兼作[2]、黒田義之[12]、光島重徳[12]（1. 横浜国立大学理工学府、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院）

Evaluation method for electrocatalyst activity for gas evolution reaction
Yu Takenaga,[1] Kunpeng Li,[2] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[12] and Shigenori Mitsushima[12]
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University[2])

１．目的

水電解用粉末触媒の酸素発生能評価法として、燃料電池触媒と同様に、グラッシーカーボン上に触媒を担持し、ナフィオンで回転円盤電極(RDE)上に固定した作用極を用いた三電極式セル法が採用される例が多い。しかし、塩基性電解質でもナフィオンがバインダに用いられたり、酸素気泡により物質移動が阻害されたり触媒が脱離したりするため、特に耐久性評価への適用には議論が多い[1]。そこで本研究では、粉末触媒を締結することでバインダが不要で、実用的な高電流密度域におけるガス発生反応用粉末触媒の活性を評価できる方法を開発することを目的とし、電位ステップ直後の電流解析について検討した。

２．実験

くし形の電解質流路のリブ部分と隔膜間に粉末触媒を締結し､強制的に触媒周囲の電解液を流通させた[2]。触媒には $LaNiO_3$ 粉末(以下、LNO)、対極の水素発生触媒に Pt/C(TKK)、隔膜に Zirfon 膜(Zirfon Perl UTP 500)を用いた。参照極には KCl 飽和 Ag/AgCl 電極を使用し、RHE に換算して表示した。温度は 30 ℃、電解液は 7 M KOH とし、作用極室と対極室に 100 及び 30 mL min^{-1} で循環させた。電気化学測定は、前処理として 1 A cm^{-2} で定電流電解(CP)した後、定電位電流測定(CA)を行った。保持電位 1.50 V から 1.51～1.90 V に電位ステップして酸素発生能を評価した。内部抵抗評価のための交流インピーダンス測定(EIS)も行った。

３．結果および考察

CA の電流は時間経過によって減衰する。電流の減衰をコットレル式に従う拡散電流とすると、次式より $1/i$ は $t^{1/2}$ と一次の関係となる。

$$1/i = 1/i_k + 1/i_{mt} = 1/i_k + (\pi t)^{1/2}/\left(nFCD^{\frac{1}{2}}\right) \qquad (1)$$

ここで、i_{mt}:物質輸送支配電流密度、i_k:活性化支配電流密度、D:拡散係数、C:基質濃度であり、第 2 項の時間以外を定数と扱え、$t \to 0$ を外挿して i_k を求めた。図 1 に、40 ms を基準にした電流密度の逆数の相対値と時間の平方根の関係を示す。いずれも、電気二重層の充電完了後と考えられる 2 ms 以降に傾きの異なる 2 つの直線領域が確認された。これを、電解初期に触媒近傍の過飽和度が増加する領域と気泡の影響が拡散と同じアナロジーで扱えて式(1)に従う領域と考えた。第 2 領域への移行はステップ電位が低いほど遅く、第 2 領域の i^{-1} を $t \to 0$ s に外挿して活性化支配電流を得た。図 2 に、担持量を変えた測定結果の BET 表面積あたりの活性化支配電流:$i_{specific}$ の電位依存性を示す。$i_{specific}$ には担持依存性は確認できなかった。$i_{specific}$ が 0.01～0.1 mA cm^{-2}、幾何面積当たりの電流密度が 1.5～30 mA cm^{-2} 程度でのターフェル勾配は約 40 mV dec^{-1} であり、この担持量範囲では安定した比活性評価が可能であると考えられる。

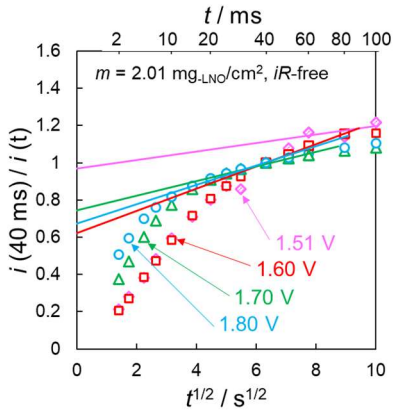


Fig.1 Relative reciprocal of current as a function of square root of time for CA.

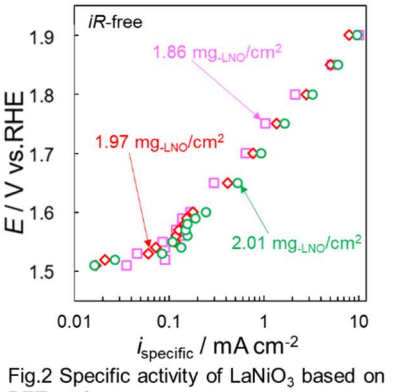


Fig.2 Specific activity of $LaNiO_3$ based on BET surface area.

４．謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「水素利用等先導研究開発事業」の委託業務（P14021）により実施した。関係各位に感謝する。

５．参考文献

1) H.A.El-Sayed, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, (8), 458-464, (2019).
2) K. Nagasawa, I. Matsuura, Y. Kuroda, S. Mitsushima, *Electrochemistry*, doi.org/10.5796/electrochemistry.21-00122 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K14

Mo-Zr 酸化物系触媒のアルカリ溶液中での酸素発生反応

○野坂敦史[1]，石原顕光[2]，松澤幸一[3]（横浜国大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]，横浜国大院工[3]）

Oxygen Evolution Reaction at Mo-Zr Oxide-based Electrocatalyst in Alkaline Solution.
Atsushi Nozaka[1], Akimitsu Ishihara[2], and Koichi Matsuzawa[3]
(Grad. Sch. Eng. Sci. Yokohama Natl. Univ.[1], IAS Yokohama Natl. Univ.[2], Grad. Sch. Eng. Yokohama Natl. Univ.[3])

１．目的

再生可能エネルギー(再エネ)由来の電力を用い、二酸化炭素フリーなグリーン水素[1)]を製造できるアルカリ水電解(AWE)はエネルギー・環境問題からも重要で注目が集まっている。しかし、現行の AWE のアノード極材料である Ni は再エネ電力で予測される電位変動に対する耐久性が低いという課題がある[2)]。そこで、アルカリ耐食性を有し、食塩電解の膜への親水性コートなどに使用される Zr 酸化物[3)]に注目し、これに Mo を添加することで酸素発生反応(OER)の活性を有することを確認した[4)]。本研究では、再エネ由来の電力を用いた AWE に資する電極探求のため、Mo 添加 Zr 酸化物の電位変動に対する耐久性の検討を行った。

２．実験

Ti ロッドを基板とし、Zr 金属板をターゲットとしてその上にスパッタ率を考慮して Mo 仕込み添加率が 20 at%となるよう Mo 金属板を載せ、スパッタ法により Mo 添加 Zr 酸化物系薄膜を成膜した。成膜時間は 20 分、Ar分圧およびO_2分圧を0.23 Pa および 0.15 Paとし、基板加熱温度を$\theta = 300$℃とした。成膜後には XPS 測定を実施した。電気化学測定は30 ± 1℃、窒素雰囲気下の 7 M KOH 中で、対極にグラッシーカーボン板、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いた三電極式セルを用いた。電位範囲 0.05~1.2 V で Cyclic Voltammetry(CV)をした後、1.2~2.0 V で Slow Scan Voltammetry(SSV)で活性評価を行い、電気化学インピーダンス分光法(EIS)により、各種抵抗成分等の測定を行った。この後、電位サイクリング試験(PCT)を0~2.0 V, 1 V s^{-1}で 5000 サイクルまで行い、1000 および 5000 サイクル後に SSV を行って初期活性と比較することで耐久性評価を行った。

３．結果および考察

XPS による定量分析の結果、Mo 仕込み添加率 20at%の Zr 酸化物は実添加率が 17 at%であることがわかった。

Fig. 1 に Mo を 17 at%添加した Zr 酸化物系(Mo-ZrOx)および Mo 無添加の Zr 酸化物(ZrOx)の分極曲線をそれぞれ示す。初期活性を initial、1000 および 5000 サイクルの PCT 後の活性を PCT1000 および PCT5000 と表記した。縦軸は幾何面積基準の電流密度(i_{geo})とした。既報と同様に Mo 添加することで[4)]Zr 酸化物の活性は向上した。EIS 測定の結果から、被膜抵抗および電荷移動抵抗の減少およびキャリア密度の増大による電子導電性の向上が要因であると考えられる。

ZrOx では 1000 サイクルの PCT でi_{geo}が減少したが、Mo-ZrOx では初期活性と比較して、1000, 5000 サイクルの電位サイクリング試験後においてi_{geo}の著しい低下は見られないことがわかった。

以上より、Zr 酸化物は Mo を添加することで活性が向上し、加えて 17 at%添加した触媒において 5000 サイクルの PCT 後でもi_{geo}の低下は見られず、電位変動に対する耐久性を有する可能性が示唆された。

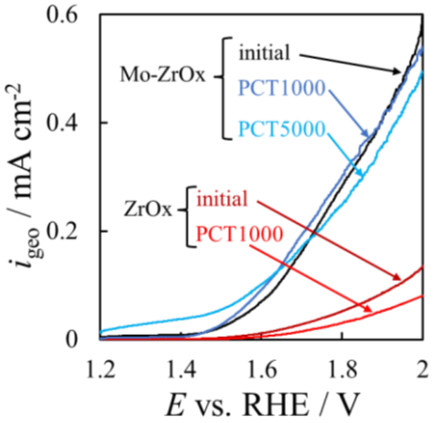


Fig. 1 Polarization curves of Zr oxide-based catalysts with and without Mo before and after PCT.

謝辞

本研究は公益財団法人 池谷科学技術振興財団の助成を受けて実施した。

参考文献

(1) K. Ota et al, *Electrochemistry*, **72**, 970 (2010).
(2) H. Ichikawa et al, *ECS Trans.*, **58**(33), 9 (2014).
(3) 真鍋明義 他, *水素エネルギーシステム*, **46**, 172 (2021).
(4) 野坂敦史 他, *2021 年電気化学会秋季大会*, 2J06 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K15

ナノシートを複合した形状制御 Pd ナノ粒子の電極触媒特性

○本橋洋也，北野翔，青木芳尚，幅崎浩樹（北海道大学）

Electrocatalytic performances of shape-controlled Pd nanoparticles combined with metal hydroxide nanosheets.

Hiroya Motohashi，Sho Kitano，Yoshitaka Aoki，Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ)

１．目的

近年，CO_2 増加による地球温暖化問題への対策として，石油化学燃料の代替となるバイオエタノールや水素が注目されている．特に，水の電気分解による水素製造が勢力的に研究されているが，陽極で進行する酸素発生反応(OER)における過電圧が大きく，高効率化には高活性な触媒が必要である．近年，金属ナノ粒子や水酸化物などを複合した触媒材料の複合界面が，電極反応において高効率な活性点として機能することが報告されている．しかし，複合界面における接合状態や局所構造などに関する知見は未だ不十分であり，界面活性点の設計指針は明らかになっていない．本研究では，形状制御して特定の結晶面を露出させた Pd ナノ粒子に対して，OER 活性な FeNi 水酸化物ナノシートを複合した触媒材料を合成し，OER への適用を試みた．複合化に伴う物性の変化を調べると共に，複合界面の局所構造が触媒特性に与える影響を明らかにすることを目的とする．

２．実験

FeNi 水酸化物ナノシートは，既報を参考に LDH を剥離することでコロイド分散液として合成した [1]．形状制御 Pd ナノ粒子は、立方体および八面体形状のナノ粒子を既報に従ってコロイド分散液として合成した [2]．それぞれの分散液を混合することで，高分散な複合触媒をコロイド分散液として作製した．合成した試料の電子状態を X 線光電子分光法（XPS）により評価し，形状を SEM，TEM，STEM により観察した．合成した試料のコロイド分散液をグラッシーカーボン電極上に塗布，乾燥させて作用極とした．試料の OER 活性は，Ar 飽和の 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を電解液として回転ディスク電極法により評価した．参照電極として Hg/HgO 電極，対極として Pt コイル線を用いた．

３．結果および考察

SEM および TEM 観察により，Pd ナノ粒子は(100)面が露出した立方体および(111)面が露出した八面体形状であることがわかり，電子回折像から結晶面特有の回折ピークを確認した．複合触媒の STEM 観察から，いずれの形状制御 Pd ナノ粒子においても，その表面に FeNi 水酸化物ナノシートが複合されたことがわかった．複合前後の XPS 測定の結果から，複合試料におけるナノシートの Fe および Ni の電子状態はほぼ変化が見られなかったのに対し，Pd は高酸化状態に変化したことが明らかとなった．合成した FeNi 水酸化物ナノシート，形状制御 Pd ナノ粒子，および複合触媒を用いてリニアスィープボルタメトリーを行った結果を Fig. 1 に示す．貴方向への電位の掃引に伴い，OER の進行に伴う電流密度の増大がみられた． Pd ナノ粒子のみの場合，その OER 活性は非常に低いことがわかった．電流密度 10 mA cm^{-2} における過電圧を比較すると，複合触媒は Pd を複合していないナノシートよりも 20 mV 程度低下したことから，Pd ナノ粒子の複合化により OER 活性が向上することがわかった．また，複合した Pd ナノ粒子の形状によって複合触媒の触媒特性に違いが見られたことから、接合界面における結晶面が触媒特性に異なる影響を与えることが示唆された．

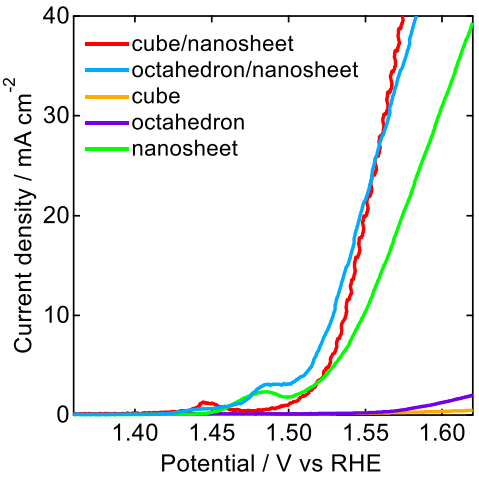


Fig. 1　iR-corrected polarization curves of the prepared catalysts in 1 mol dm^{-3} KOH aqueous solution.

(1) G. Abellan et al., *J. Mater. Chem.* **20**, 7451-7455 (2010).
(2) W. Niu et al., *ACS Nano.* **4**, 1987–1996 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K16

層状ナノ空間に Ni(II)-Fe(III)を共収容した新規酸素発生触媒の開発

○森永明日香，白井敬介，堤宏守，中山 雅晴，片山 祐（山口大院創）

Ni(II)-Fe(III) Co-Intercalated Layered MnO_2 Catalyst for Oxygen Evolution Reaction

Asuka Morinaga, Keisuke Shirai, Hiromori Tsutsumi, Masaharu Nakayama, and Yu Katayama
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi Univ.)

１．目的

次世代エネルギーキャリアとして水素が期待される中で、電気化学的水分解による水素製造の研究が進められている。しかし、アノードで進行する酸素発生反応(OER)の大きな過電圧が全体の効率を制限しており、高活性な OER 触媒の開発が求められている。IrO_2 などの貴金属酸化物触媒は高活性を示すもののコストが高く、その代替触媒として Ni-Fe 系の酸化物などが報告されている [1]。当研究グループでは、層状二酸化マンガン(MnO_2)に Ni^{2+}-Cu^{2+}を共挿入した触媒が、従来の NiCu 合金触媒とは異なる活性を示すことを見出した [2]。本研究では、層状 MnO_2 に Ni^{2+}と Fe^{3+}を共挿入した新規 OER 触媒を開発し、その OER 活性を評価した。

２．実験

ガラス状カーボン基板を 50 mM TBACl–2 mM $MnSO_4$・$5H_2O$ 溶液中にて 1.0 $V_{Ag/AgCl}$ で定電位保持し、TBA/MnO_2 薄膜を作製した。さらに、Ni^{2+}:Fe^{3+}比の異なる(0.5–x) M $NiNO_3$–x M $FeNO_3$ 溶液に 12 h 浸漬し、NiFe/MnO_2 薄膜を得た。得られた触媒について X 線光電子分光法(XPS)を行った。OER 活性はリニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価した。測定は、三電極式セルを用い、電解質には 0.1 M KOH、対極に Carbon rod、参照極に Ag/AgCl を用いた。また、電流値は各触媒の質量を用いて規格化した。

３．結果および考察

Fig. 1 に調製した各触媒の XPS 測定の結果を示す。N1s 領域(Fig. 1a)では、TBA/MnO_2 薄膜にみられた TBA の N^+に起因するピーク(402.1 eV)が、各遷移金属水溶液浸漬後に消失した [3]。さらに、Ni2p および Fe2p 領域(Fig. 1b, c)では、各遷移金属水溶液浸漬後、各金属に対応するピークが観察された [4]。これらの結果から、TBA^+が各遷移金属とイオン交換されることを確認した。$Ni_{90}Fe_{10}$/MnO_2 薄膜では、Ni^{2+}およびFe^{3+}由来のピークが観察され、またそのピークシフトが見られないことから、層間に Ni^{2+}と Fe^{3+}が孤立状態で共存していることが示唆された。

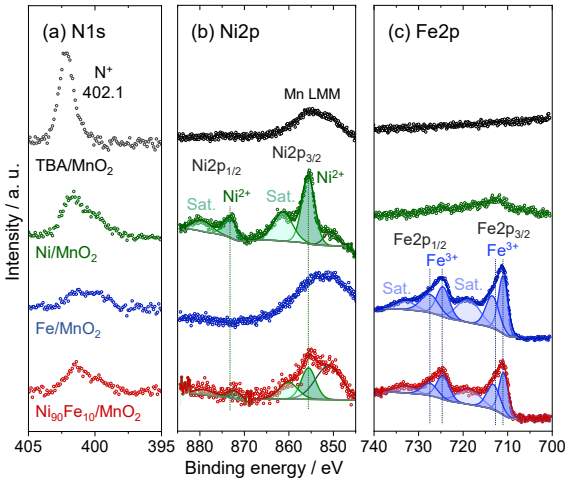


Fig. 1 XPS spectra of (a) N1s, (b) Ni2p, and (c) Fe2p photoemission lines for TBA/MnO_2, Ni/MnO_2, Fe/MnO_2, and $Ni_{90}Fe_{10}$/MnO_2.

Fig. 2 に種々の組成比の金属イオン混合溶液への浸漬で得られた NiFe/MnO_2 薄膜の 0.1 M KOH 中での LSV 測定結果を示す。Ni/MnO_2、NiFe/MnO_2 薄膜にて 1.4–1.5 V_{RHE} で Ni^{2+}酸化ピークが観察され、Ni 量に依存してそのピーク強度は変化した。各触媒において OER 電流密度が 1.0 A g^{-1} となった時点での電位は金属イオンの組成比に依存し、$Ni_{90}Fe_{10}$/MnO_2 薄膜(1.55 V_{RHE})にて最も低くなった。

以上より、NiFe/MnO_2 薄膜における Ni^{2+}-Fe^{3+}共存による OER 活性の向上を確認した。既報の NiFe 合金触媒とは異なり、本系では、Ni-Fe 間の相互作用による電子状態の変化は確認されておらず、Ni^{2+}と Fe^{3+}の共存による層間環境の変化(層間水の結合状態やカチオンの距離)が、OER 活性に影響を及ぼしたものと予想される。

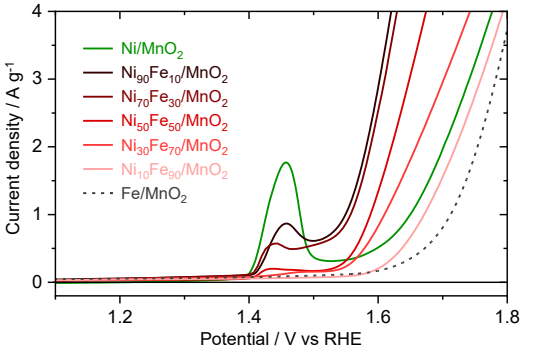


Fig. 2 LSVs of Ni/MnO_2, Fe/MnO_2, and NiFe/MnO_2 in each composition in 0.1 M KOH at a scan rate of 10 mV s^{-1}.

(1) D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 377 (1987).
(2) K. Nagita *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 28098–28107 (2021).
(3) D. Yang *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 4481–4484 (2005).
(4) D Zhao *et al.*, *ChemCatChem*, **9**, 84–88 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション7(学生講演)

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

2022年3月17日(木) 14:00 ～ 14:45 S11 (オンライン)

主催：電解科学技術委員会

[3K17(学生講演)] 非貴金属アノード触媒と炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜形水電解セルの性能・耐久性評価

○高橋 彩夏[1]、大辻 寛二[2]、岩瀧 敏夫[3]、太農 哲朗[3]、柿沼 克良[3]、宮武 健治[3,4,5]、内田 誠[3]（1. 山梨大学 工学部 応用化学科、2. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、3. 山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター、4. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、5. 早稲田大学 理工学術院）

14:00 ～ 14:15

[3K18(学生講演)] 酸素発生反応に対する $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ スピネルの Niイオンの価数の影響

○趙 豪[1]、内山 智貴[1]、折笠 有基[2]、渡邊 稔樹[1]、山本 健太郎[1]、高見 剛[1]、松永 利之[1]、錦 善則[3]、光島 重徳[4]、内本 善晴[1]（1. 京都大学、2. 立命館大学、3. デノラ・ペルメレック、4. 横浜国立大学）

14:15 ～ 14:30

[3K19(学生講演)] Snドープ Ni-Fe電極の OER活性に与えるめっき浴組成および電流密度の影響

○中邑 敦博[1]、村中 武彦[1]、中山 雅晴[2]（1.（地独）山口県産業技術センター、2. 山口大院創成科学）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

3K17

非貴金属アノード触媒と炭化水素系電解質を用いた アニオン交換膜形水電解セルの性能・耐久性評価

○高橋 彩夏[1]，大辻 寛二[2]，岩瀧 敏男[3]，太農 哲朗[3]，柿沼 克良[3]，宮武 健治[3,4,5]，内田 誠[3]，
（山梨大学 工学部 応用化学科[1]，山梨大学 大学院 医工農学総合教育部[2]，
山梨大学 燃料電池ナノ材料研究センター[3]，山梨大学 クリーンエネルギー研究センター[4]，
早稲田大学 理工学術院[5]）

Performance and durability evaluation of anion exchange membrane water electrolysis cells using non-precious metal anode-catalyst and hydrocarbon electrolyte

Sayaka Takahashi[1], Kanji Otsuji[2], Toshio Iwataki[3], Tetsuro Tano[3], Katsuyoshi Kakinuma[3], Kenji Miyatake[3,4,5], Makoto Uchida[3]
(Department of Applied Chemistry, University of Yamanashi,[1] Interdisciplinary Graduate School of Medicine and Engineering and Agricultural Sciences, University of Yamanashi,[2] Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi,[3] Clean Energy Research Center, University of Yamanashi,[4] Department of Applied Chemistry, Waseda University.[5])

1．目的

アニオン交換膜形水電解(AEMWEs)は系内がアルカリ性であるため非貴金属触媒の使用が可能であり、プロトン交換膜水電解セル(PEMWEs)と同じ膜電極接合体(MEAs)構造であるため、アルカリ型水電解(AWEs)より高電流密度化が容易である。そのため、GDL 等の周辺材料も含めた非貴金属化による低コスト化と高出力化が期待されている。しかし、実用化には使用するアニオン交換膜(AEMs)のアニオン伝導率や非貴金属触媒の活性の向上が不可欠である。[1] 本研究では山梨大学で開発した連珠構造を持つ $Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒をアノードに、同じく山梨大学で開発した炭化水素系電解質 QPAF-4[2] を膜及びアノードバインダーに用いて、AEMWE セルの MEAs を作製し水電解性能を評価した。

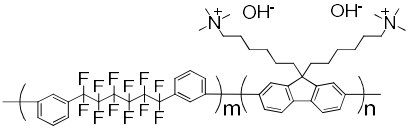


Fig. 1 Chemical structure of quaternized poly(arylene perfluoroalkylene), QPAF-4.

2．実験

カソードのガス拡散電極(GDE)は、Pt/C 触媒(TEC10E50E、田中貴金属)と溶媒(水/エタノール)および Nafion 溶液(DE2020、ケマース社)を加えて混合したインクをパルススワールスプレイ(PSS)法によりガス拡散層(TGP-H-120、東レ)に塗布し作製した。アノードの触媒塗布膜(CCM)は、$Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒(山梨大学)とメタノールおよび QPAF-4(IEC=1.5 meq. g^{-1})バインダー溶液を混合したインクを PSS 法により QPAF-4(IEC=1.5 meq. g^{-1})電解質膜に塗布し作製した。Nafion バインダーとカソード触媒のカーボン、QPAF-4 バインダーとアノード触媒の重量比(I/C)はそれぞれ、0.6、0.15 に設定した。アノード GDL は Ni メッシュ(ベカルトジャパン株式会社製)を用いた。MEAs の水電解性能は、セル温度 80 ℃、1 M KOH で評価した。

3．結果および考察

Fig. 2 に IrOx 系アノード触媒を用いた AEMWE セル[3]と PEMWE セル[4]の電流－電圧性能(I-V)性能を比較した。本研究の QPAF-4 電解質、$Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒を用いた MEA は、60℃、1M KOH で測定された比較 AEMWE セルより高い効率を示し、NEDO 事業で実施された 80℃、純水で測定された PEMWE セルに匹敵する水電解性能を示し、非貴金属触媒を用いた AEMWEs の高効率化の可能性が示唆された。当日は耐久性についても報告する。

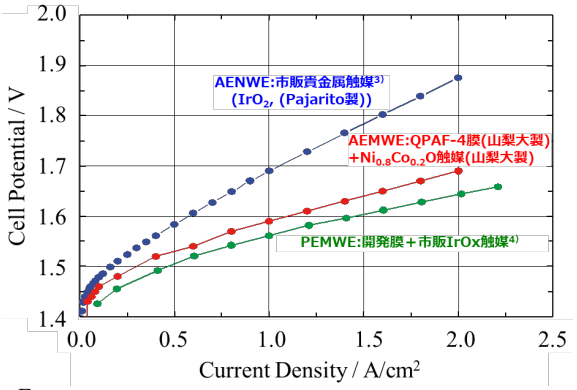


Fig. 2 I-V performance comparison of AEMWEs and PEMWE.

謝辞：本研究は NEDO AWE-1 プロジェクトのもと行われました．関係各位に感謝申し上げます．

1) A. Lim et al., *J. Ind. Eng. Chem.* **76**, 410 (2019).
2) H. Ono et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24804 (2017). 3) A. Kiessling et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168** 084512 (2021).
4) NEDO 成果報告書 H26-28 高効率固体高分子型水素製造システムによる Power to Gas 技術開発.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K18

Quantitative Evaluation of the Activity of Nickel Ion Site of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinel for Oxygen Evolution Reaction

○趙　豪[1]、内山　智貴[1]、折笠　有基[2]、渡邊　稔樹[1]、山本　健太郎[1]、高見　剛[1]、松永　利之[1]、錦　善則[3]、 光島　重徳[4]、 内本　善晴[1] ([1]京都大、[2]立命館大、 [3]デノラ・ペルメレック、 [4]横国大)

HaoZhao[1] , Tomoki Uchiyama[1] , Yuki Orikasa[2], Toshiki Watanabe[1], Kentaro Yamamoto[1] , Tsuyoshi Takami[1] ,Toshiyuki Matsunaga[1], Yoshinori Nishiki[3], Shigenori Mitsushima[4] ,Yoshiharu Uchimoto[1]
(Gra. Sch. Hum. Environ. Stud., KyotoU[1] ,Ritsumeikan University[2], De Nora Permelec Ltd[3] , Yokohama National University[4])

1．Introduction

Suntivich et al. found a volcano relationship between the eg occupancy in perovskite oxide and OER activity. eg filling of ~ 1.2 is the optimum value[1]. Nevertheless, some materials do not follow this trend. A typical example is oxides containing a high valence Ni(4+) state. To elucidate the effect of high-valence Ni on OER activity, it is necessary to evaluate the OER activity of materials with stable Ni in a high oxidation state (4+). However, in case of the perovskite family, the formation of Ni4+ requires calcination under high oxygen partial pressures (60-200 bar). In contrast, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LNMO) with a spinel structure is known that lithium ions are desorbed by oxidation to produce tetravalent nickel ions quantitatively. Therefore, by using this material as an oxygen-evolving electrode, it is possible to quantitatively evaluate the activity of tetravalent nickel ions. Herein, we report the OER activity of nickel-manganese spinel, in which Ni4+ was stable up to the bulk.

2．Experimental

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ powder was synthesized as follows. Stoichiometric amounts of $LiNO_3$, $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$, and $Mn(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ were dissolved in ultrapure water. A four-to-five-fold molar excess of citric acid was added while stirring. This solution was heated at 400 °C to obtain the precursor. The obtained powder was calcined at 800 °C for 12 h and at 700 °C for 48 h under pure O_2.

Various levels of chemical delithiation were achieved by reacting $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ with nitronium tetrafluoroborate in acetonitrile solution for 48 h at 25 ºC. The degree of delithiation was controlled by changing the ratio of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ to NO_2BF_4. The suspension of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ and NO_2BF_4 was stirred for 48 h to obtain a uniform particle composition. Subsequently, the suspension was filtered, thoroughly washed with acetonitrile at least three times, and dried overnight in a vacuum oven.

Then, chemical composition was determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry, X-ray diffraction (XRD) patterns were collected in BL02B2 at SPring-8, Japan. XAS was conducted for Mn and Ni K-edges, XAS for Mn, Ni L-edges, and O K-edge was also conducted.

3．Results

This study focused on the electrocatalytic activity of $LixNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ spinels with different lithium contents. The lithium (x) content in $LixNi_{0.49}Mn_{1.51}O_4$ was controlled by topochemical delithiation using NO_2BF_4 in an acetonitrile solution. Upon applying this approach, nickel changed from the divalent to tetravalent state, while the tetravalent state of manganese was maintained. The OER activity was found to increase with decreasing x. x = 0.00 showed the highest OER activity. The Tafel slopes indicated that the RDS changed from OH^- adsorption to proton transfer from OH*; thus, the OER kinetics was enhanced. The XAS spectra of Ni and O indicated that the presence of Ni^{4+} caused a downshift in the unoccupied Ni 3d state and decreased the energy barrier of charge transfer from the oxygen intermediate species to the metal active site; hence, the OER activity was enhanced. This study revealed the mechanism underpinning the high OER activity of high-valence Ni(4+) and also provided a approach for the development of highly active catalyst materials, namely, topochemical delithiation.

1) Suntivich, J.; May, K. J.; Gasteiger, H. A.; Goodenough, J. B.; Shao-Horn, Y., A perovskite oxide optimized for oxygen evolution catalysis from molecular orbital principles. *Science* **2011,** 334, 1383-1385.
2) REN, Yadan, et al. Quantitative Evaluation of the Activity of Low-Spin Tetravalent Nickel Ion Sites for the Oxygen Evolution Reaction. *ACS Applied Energy Materials*, **2021, 4.10**, 10731-10738.

Acknowledge
This work is based on the results obtained from a project (JPNP14021) commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan. We are sincerely grateful for those who have been supporting this research.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K19

Sn ドープ Ni-Fe 電極の OER 活性に与えるめっき浴組成および電流密度の影響

○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]）

Effects of bath composition and current density on the OER activity of Sn-doped Ni-Fe electrode
Nobuhiro Nakamura,[1] Takehiko Muranaka,[1] and Masaharu Nakayama[2]
(Yamaguchi Pref. Industrial Technology Inst.,[1] Yamaguchi Univ.[2])

1. 目的

アルカリ水電解用の貴金属電極に代わる新規陽極として、酸化物、水酸化物、LDH 等の Ni-Fe 電極に関する検討が盛んに行われている[1]。これらの多くは、水熱合成法が採用され、高分子バインダーを用いることから導電性に劣る、あるいは触媒が剥離するなどの問題を有する。そのため、核生成や膜成長を制御できる電気めっき法を用いた合成方法が注目されている。一方、近年、めっき浴中に Sn の前駆体を加えることで、膜表面に特異なモルフォロジーが形成され、OER 活性に優位に働くことが報告された[2]。本研究では、従来の Ni, Fe 複合化の効果と Sn の効果を組み合わせた Ni-Fe-Sn 電極をワンポットーワンステップで作製し、その OER 活性に及ぼすめっき浴組成と電流密度の影響を調べた。

2. 実験

30 メッシュの Ni 平織金網を作用電極とした。めっき浴(pH 7)は 0.5 M $K_2P_2O_7$, 0.1 M $C_2H_5NO_2$, 0.06 M $NiCl_2$, 0.02 M $SnCl_2$, 0.02 M $FeCl_3$ からなり、50 ℃に保持した。電流密度 10～100 mA/cm^2 で 2h 陰分極することにより電析を行った。作製した電極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 LSV，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-Fe-Sn 被覆 Ni 電極の XRD パターンを示す。いずれの電流密度においても六方晶系の Ni_3Sn_2(ICSD No. 01-072-2561 a=4.103 Å, b=4.103 Å, c=5.178 Å, V=75.491 Å^3)に帰属されるパターンが観察された。電流密度が増加するとともに、102, 110 面からなる回折ピークがブロードになり、ピークトップが低角度側にシフトした。EDX により各電極表面の成分分析を行ったところ、電流密度が増加するとともに Fe 濃度が増加することが分かった。これより、Ni よりもイオン半径の大きい Fe が Ni_3Sn_2 の結晶相に置換型あるいは侵入型で固溶されていることが示唆された。また、得られた XRD パターンからシェラー式に基づき、結晶子サイズを算出すると、電流密度の増加とともにその値が小さくなった。さらに、電気二重層容量の測定により、電気化学活性面積(ECSA)が増大することを確認した。

Fig. 1 で作製した各電極の LSV 測定(Fig. 2 参照)を行い、それぞれの ECSA 値で規格化した。電析時の電流密度とともに OER 電流が増大し、80 mA/cm^2 で過電圧が最小となった。このときのモルフォロジーは図中に示す通りであり、このことと Ni : Fe : Sn 比による電子構造の最適化が反応速度の向上をもたらしたと理解される。

講演では、ここで最適化した Ni-Fe-Sn 電極を二極式セルの陽極として組み込み、商用条件で電解した際の性能評価についても報告する。

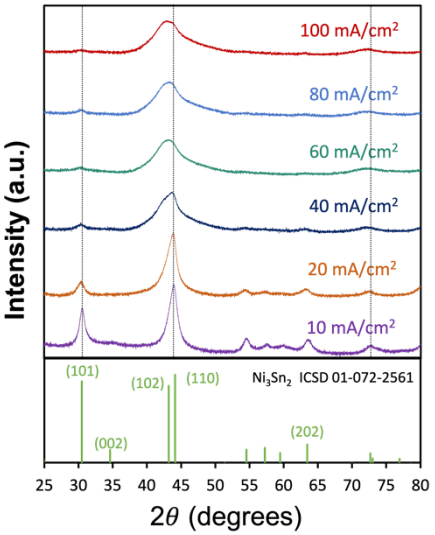


Fig. 1. XRD patterns of Ni-Fe-Sn films electrodeposited at the indicated current densities.

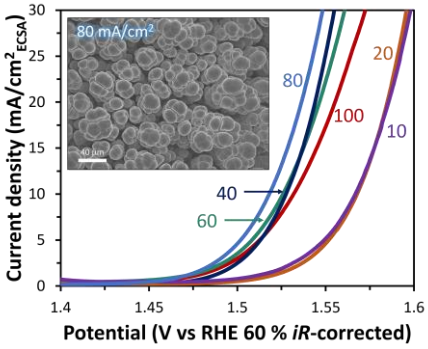


Fig. 2. LSVs measured at 0.01 mV/s for Ni-Fe-Sn films electrodeposited at the indicated current densities. The current density was normalized to the ECSA. The inset displays the surface morphology of the Ni-Fe-Sn film electrodeposited at 80 mA/cm^2.

(1) D. A. Corrigan, *J. Electrochem. Soc.* **134**, 377-384 (1987).
(2) Y. Wu et al., *Electrochim. Acta* **301**, 39-46 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

【クロモジェニック材料の新展開】

セッション1(特別講演/学生講演)

座長:小林 範久(千葉大学)

2022年3月15日(火) 13:45 〜 14:30 S15/S12 (オンライン)

主催：クロモジェニック研究会

[1L01(特別講演)] 調光銀ミラーデバイスのための要素技術の開発

〇青木 純[1] （1. 名古屋工業大学）

13:45 〜 14:15

[1L02(学生講演)] 白金触媒を用いた調光銀ミラーデバイスの作製とサイクル特性評価

〇森田 久也[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1L01

調光銀ミラーデバイスのための要素技術の開発

○青木　純（名工大）

Development of the elemental techniques for smart Ag mirror device

Atsushi Aoki, (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

遮光や遮熱が可能な調光ガラスは省エネルギーやエネルギーマネージメントの観点から地球温暖化対策のひとつとして重要である．なかでも遮光材料に金属を用いた調光ミラーは，光や熱を吸収せず反射するため温度上昇を抑制する効果が期待できる．そのため，これまでガスクロミック方式[1]やエレクトロクロミック(EC)方式[2]の調光ミラーデバイスの開発が精力的に行われている．演者らはEC方式により銀イオンを電解メッキ・電解溶出させる調光銀ミラーデバイス[3]を手掛けている．調光銀ミラーデバイスは電解浴を調光極と対極でサンドイッチした構造であり，デバイスとして機能するためには，調光極だけでなく対極や電解浴などの各要素技術についても検討する必要がある．本報告では，調光銀ミラーデバイスのための要素技術として①調光電極②対極③電解浴について演者らの取り組みを紹介する．

２．実験

標準的な調光銀ミラーデバイスでは，調光極にはPdナノ微粒子を多分散させたITO透明電極を，電解浴には 0.2M 硝酸銀，80mM クエン酸を含むアセトニトリル/イオン液体(EMIMTFSI)混合溶液を，対極には直径150μm,40mesh(開口率58%)の銀メッシュを用いた．

３．結果および考察

①調光極では電解メッキ時に銀鏡面の形成が求められる．しかし，裸ITO電極上ではITO上よりも銀表面上で選択的に銀イオンが還元されるため，銀鏡面は形成されない．そこで，電解電流よりも大きなパルス電流によりITO電極上に銀の微結晶を多分散させると，銀鏡面を形成できるようになった．ただ，銀微結晶では電解溶出時に微結晶も溶出するため，銀の代わりに安定な金属であるPdを結晶核として用いることにした．Pdナノ微粒子を多分散したITO電極ではPdの溶出は見られなかったが，電解メッキすると，銀鏡面ではなく白色表面となった．その表面をSEMで観察したところ，数μm径の銀の多角球状結晶が形成されていて，光散乱により白色になった．球状結晶であることから等方性の銀結晶の成長である．そこで,平面状の結晶成長を促すため，クエン酸を電解浴に添加した．その結果，図1に示したように良好な鏡面形成を実現した．クエン酸は銀の111面に選択的に吸着することで100面を異方成長させることが知られている．

②対極には，電解メッキ時に銀イオンを電解浴に供給し，電解溶出時には電解浴から過剰の銀イオンを回収する必要がある．板状の銀電極では，不透過なデバイスとなるため，標準デバイスでは銀メッシュを用いている．しかし，図２からも分かるように銀メッシュを視認してしまうため，銀メッシュの細線化が必要である．そこで、銀メッシュの代わりに銀ナノワイヤ(AgNW)を用いることにした.AgNW はポリオール法により合成し、平均長さ24.5μm,直径100nmのものを、スプレーコート法により透過率90%,シート抵抗35Ω/sqのAgNW対極を成膜した．このAgNW対極では十分な銀イオンを供給できないため，銀を100mC電解メッキして，調光銀ミラーデバイスの対極としての利用を可能にした．

③標準デバイスの電解浴は溶液系である．硝酸銀は劇物指定であり，デバイスの損傷により電解液が漏れることは避けた．そのため，電解浴のゲル化を試みた．ゲル化にはEMIMTFSIイオン液体との相溶性があるポリメチルメタクリレートを基本骨格とし，両末端カルボン酸ポリマーとオキサゾリンポリマーとの熱架橋によりゲル化を行った．図3に示したようにゲル化により封止の必要性がないデバイスにすることができた．



(a)mirror state



(b)transparent state

Fig.1. Smart mirror electrodes.



(a)Ag mesh



(b)AgNW

Fig.2. Counter electrodes.

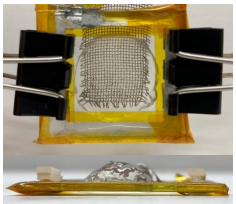


Fig.3.Electrolyte gel.

(1) K. Yoshimura, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 2138 (2009). (2) S. Araki, et al., *Adv. Mater.* **24**, OP122 (2012). (3) A. Aoki, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **200**, 109922 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L02

白金触媒を用いた調光銀ミラーデバイスの作製とサイクル特性評価

○森田久也，青木　純（名工大院工）

Cycle Characteristics of Smart Ag Mirror Devices Using Platinum Catalyst

Hisaya Morita, and Atsushi Aoki (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

鏡／透明の光学状態を切り替える調光ミラーは、鏡面反射のために熱の放出がなく，調光ガラスの代替として期待されている。当研究室では ITO 透明電極への可逆的な電解銀めっきに基づく調光銀ミラーデバイスを実現している。しかし、デバイスの重要な性能指標であるサイクル特性の向上が求められている。

本研究では、鏡面状態発現のための下地に Pd ナノ微粒子触媒を用いた系のサイクル寿命を測定した。さらに、触媒の電気化学的安定性の向上を期待し、代替として Pt ナノ微粒子を用いた系を検討した。

２．実験

Pd 触媒はストライクめっき法により堆積させた。塩化パラジウム（II）、水酸化アンモニウム、リン酸二水素ナトリウム二水和物、塩化アンモニウムからなる Pd めっき浴を使用し、作用電極および対極を ITO 基板、参照電極を銀線とした三電極系サンドイッチ型セルで-5 mA/cm^2 定電流を 1 s 間印加した。

Pt 触媒は焼成法により堆積させた。Pt 前駆体溶液は、イソプロパノールにヘキサクロロ白金（IV）酸六水和物を溶解し 5 mM に調製した。この溶液を ITO 基板上に 2000 rpm, 180 s でスピンコート成膜し、マッフル炉で 230 °C, 30 min 焼成処理した [1]。

銀めっき浴は、アセトニトリルとイオン液体（1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）の混合溶液中にクエン酸一水和物 80 mM と硝酸銀 0.2 M に調製した。

二極デバイスは、スペーサーを介して金属触媒修飾 ITO 作用電極と銀メッシュ対極をサンドイッチして、内部に銀めっき浴を注入して作製した。

３．結果および考察

デバイスは定電流法と定電圧法を組み合わせて駆動させた。電流・電圧印加パターンおよび応答を **Fig. 1a** に示す。銀めっきは-3.5 mA/cm^2 を 10 s 印加し、銀溶出は上限電圧+0.25 V の制限下で+3.5 mA/cm^2(9 s)、 +0.2 V(5 s)、+0.25 V(10 s)と 3 段階で行った。また 200 サイクル毎に+0.2 V を印加して Ag の溶け残りを溶出した。**Fig. 1b** は波長 λ=500 nm で測定した *in situ* 透過率変化である。Ag に加えて下地の Pd 触媒が溶出したため透明状態の透過率が上昇したが、5400 回までは触媒活性を保ち均一な鏡面形成が可能となった。

そこで触媒種を Pt に変更し、電気化学的安定性の向上を図った。**Fig. 2** は、**Fig. 1a** と同一条件で駆動させた際の *in situ* 透過率変化である。Pd 触媒と同様に、Pt 触媒を用いた系でも均一な鏡面形成と透明状態を切り替えることができた。今後は、Pt ナノ微粒子触媒系に適した電流・電圧印加条件を決定し、サイクル特性を評価する予定である。

(1) Y. Gong, C. Li, X. Huang, Y. Luo, D. Li, Q. Meng, and B. B. Iversen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 3, 795–800 (2013).

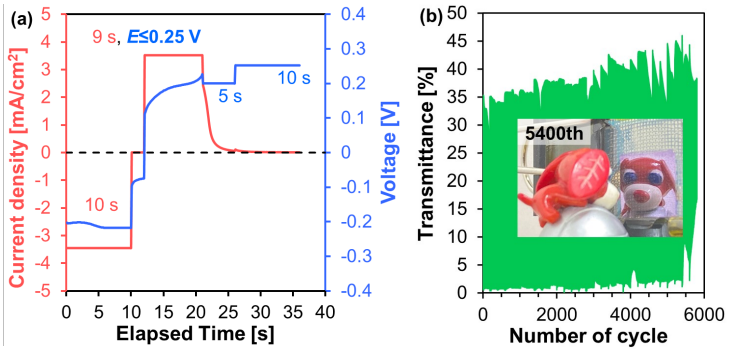


Fig.1 (a) Driving of the device by sequentially applying -3.5 mA/cm^2, open circuit voltage, +3.5 mA/cm^2, +0.2 V, and +0.25 V. **(b)** *in situ* transmittance change at λ=500 nm for 5800 cycles.

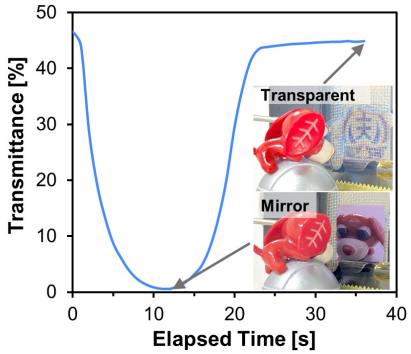


Fig. 2 *in situ* transmittance change of the device using Pt nanoparticle catalyst. Driving condition is as same as shown in **Fig. 1a**.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 16:15 S15/S12 (オンライン)

主催：クロモジェニック研究会

[1L03(学生講演)] 暗視野検鏡法を用いた銀析出型 EC素子の銀ナノ粒子生成過程その場観察と発色機構

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

14:45 ～ 15:00

[1L04(学生講演)] Ir錯体を用いた青色発光のための電気化学発光素子の性能評価

○岩井 一真[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学院）

15:00 ～ 15:15

[1L05(一般講演)] メタロ超分子ポリマーにおける発光の電気化学スイッチング

○樋口 昌芳[1]、Mondal Sanjoy[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

15:15 ～ 15:30

[1L06(一般講演)] Bilayer electrodeの概念を応用したエレクトロクロミズムの多色化新機構

○松井 淳[1]、萱場 裕貴[1]、石崎 学[1]、金井塚 勝彦[1]、近藤 慎一[1]、栗原 正人[1]、三ツ石 方也[2] （1. 山形大学、2. 東北大学）

15:30 ～ 15:45

[1L07(学生講演)] 有機エレクトロクロミック分子によるポリスチレンナノ粒子修飾電極上の構造色制御

○大木 洋史[1]、小林 直人[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大院工）

15:45 ～ 16:00

[1L08(学生講演)] 黄色エレクトロクロミック導電性高分子の合成及び EC特性評価

○大島 彰人[1]、青木 純[1] （1. 名古屋工業大学大学院）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1L03

暗視野検鏡法を用いた銀析出型 EC 素子の銀ナノ粒子生成過程その場観察と発色機構

○宇治　駿，木村　俊輔，中村　一希，小林　範久（千葉大学）

In-situ Observation of Ag Nanoparticles Generation Process and Coloration Mechanism in Ag deposition-based Electrochromism Device Using Dark-Field Microscopy.

Shun Uji, Shunsuke Kimura, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi (Chiba Univ.)

１．目的

エレクトロクロミズムは、電圧印可に伴う物質の酸化還元反応によって可逆的な色調変化を示す現象である。これまで我々は、銀の電解析出により透明、鏡、黒に加えて、様々な有彩色を単一素子中で発現可能なエレクトロクロミック（EC）素子を報告してきた[1]。生成された銀ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）により光を吸収・散乱する。暗視野検鏡法は試料の散乱光のみを観察するため、銀ナノ粒子が誘起する LSPR 波長帯を直接観察することができる[2]。本研究では、暗視野検鏡法を採用し、素子駆動中に生成・成長する銀ナノ粒子の LSPR に起因する散乱光を“その場観察”、銀ナノ粒子の発色機構解析を行った。

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させ、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、暗視野顕微鏡による観察のため、作用極に厚さ 0.17 mm のカバーガラス型 ITO 電極を用いた。

暗視野顕微鏡のステージ上で EC 素子に電圧を印加することで、素子発色中の散乱光観察を行った。得られた散乱スペクトルの経時変化と、これまでのその場観察手法であった吸収スペクトル変化と比較することで銀ナノ粒子の形態と LSPR 波長帯の関係について解析を行った。

３．結果および考察

作製した EC 素子に $V_1 = -2.7$ V（$t_1 = 100$ ms）、$V_2 = -1.6$ V（$t_2 = 160$ s）のステップ電圧を印加した際における 10 秒間隔の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。400 – 440 nm の短波長側と、530 – 700 nm の長波長側に LSPR による吸収ピークが生じ、電圧印加後には写真のようなグリーン発色を示した（Fig. 1 inset）。短波長側のピークはほぼピークシフトせず電圧印加に伴って吸光度が上昇した。対して、V_2 印加開始 20 秒で 530 nm に現れた長波長側の吸収ピークは、電圧印加 150 秒間で 170 nm もの大きなレッドシフトを示し，ピーク波長が 700 nm までに達した。

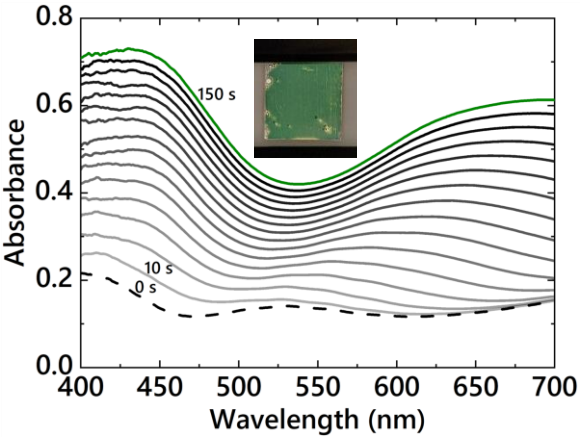


Fig. 1 Change in absorption spectra during step voltage ($V_1 = -2.7$ V, $t_1 = 100$ ms, $V_2 = -1.6$ V, $t_2 = 150$ s) application. Inset: Photograph of the EC cell after voltage application. Each spectrum was taken in 10 s interval.

先ほどのグリーンの素子発色過程を暗視野検鏡法によって測定した，析出銀ナノ粒子の LSPR 散乱光のスペクトルが Fig. 2 である。電圧印加終了後のスペクトル（150 s）において、長波長側のピークは Fig.1 のブロードな吸収帯とは異なり、複数の LSPR ピークとして観測された。吸光度測定では測定面積が数 mm^2 と広く、多数の析出銀粒子の LSPR の集合としてブロードな吸収帯として観測されたが，顕微鏡を用いた暗視野散乱測定では計測面積は数 100 μm^2 と狭いため、個々の銀ナノ粒子のサイズや形態がスペクトルに反映されたと考えられる。本手法により、本 EC 素子のナノ粒子 1 つ 1 つの形態変化など，より詳細な機構解明が期待される。

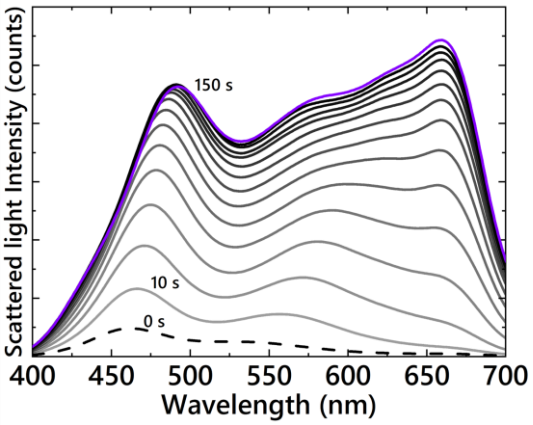


Fig. 2 Change in scattered light spectra during step voltage ($V_1 = -2.7$ V, $t_1 = 100$ ms, $V_2 = -1.6$ V, $t_2 = 150$ s) application. Each spectrum was taken in 10 s interval.

(1) A. Tsuboi, et. al, *Chem. Mater.*, **26**, 6477 (2014).
(2) Y. Liu, et. al, Nanoscale, **5**, 7458 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L04

Ir 錯体を用いた青色発光のための電気化学発光素子の性能評価

○岩井一真，青木　純（名工大院工）

Performance evaluation of light emitting electrochemical cells for blue light emission using Ir complexes.
Kazuma Iwai, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

電気化学発光素子(LEC)は自発光型発光デバイスとして実用化が期待されている。LEC は電気二重層を介して電荷注入を行う特徴から、発光材料にはイオン性遷移金属錯体が用いられている。イリジウム錯体を用い、その配位子を変えることで赤、緑、青と光の三原色すべてを発光させることができる。その中で青色発光は高エネルギー発光である。そのため高輝度の LEC の実現が難しいという課題があり、安定発光する材料がまだ発見されていない。そこで、青色発光 Ir 錯体を合成したのちに、LEC として適切な材料であるかをまず知る必要がある。私たちは以前、LEC として適切に駆動することがわかっている Ru 錯体を用いて測定モデルを確立した。この測定モデルに合成した青色発光 Ir 錯体を用いた LEC を当てはめて性能を評価した。

２．実験

デバイスの作製法として透明導電膜のパターン化 ITO 基板(陽極)の上に発光層溶液をスピンコートした。発光層溶液には Ir 錯体と PMMA(ポリメタクリル酸メチル)とイオン液体をアセトニトリルに溶かしたものを使用した。発光層の上に電子注入層として LiF を 0.5 nm 真空蒸着し、陰極には Ag を 75 nm 真空蒸着することで LEC デバイスを作製した。駆動方法としては一定の電流値で駆動する定電流駆動を採用した。測定モデルは 1320 s の定電流駆動を 5 セット行い、計 6000 s 間の駆動を様々な駆動電流値で輝度と電圧を評価するモデルである。青色材料には $Ir(dphtz)_2(phpzpy)(TFSI)$ と $Ir(ppy)_2(phpzpy)(TFSI)$の二種類を、参考として黄色発光の $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$を用いた LEC について評価した。

３．結果および考察

測定モデルとして確立した測定方法での輝度測定を図 1 に示した。(a)は Ir 錯体の標準錯体である $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$を用いた LEC の結果である。この結果が LEC として適切な駆動であると考えられ、ピーク輝度に到達したのちに一定のスピードで輝度が減衰していく。この減衰曲線から LEC の寿命を評価できる。この駆動は断続的であり、1300 s おきに一度駆動を止めているが、その影響なく輝度が減衰している。しかし、(b)の 2 種類の青色発光材料の $Ir(dphtz)_2(phpzpy)(TFSI)$と $Ir(ppy)_2(phpzpy)(TFSI)$を用いた LEC の結果を見ると $Ir(ppy)_2(phpzpy)(TFSI)$ではピーク輝度に到達後、輝度は下がらず、上がっていくという挙動を示した。これは電気化学励起された錯体が変性したものが、発光しているためと考えられる。この挙動がない $Ir(ppy)_2(phpzpy)(TFSI)$が LEC 用の発光材料としては適切であると示唆された。

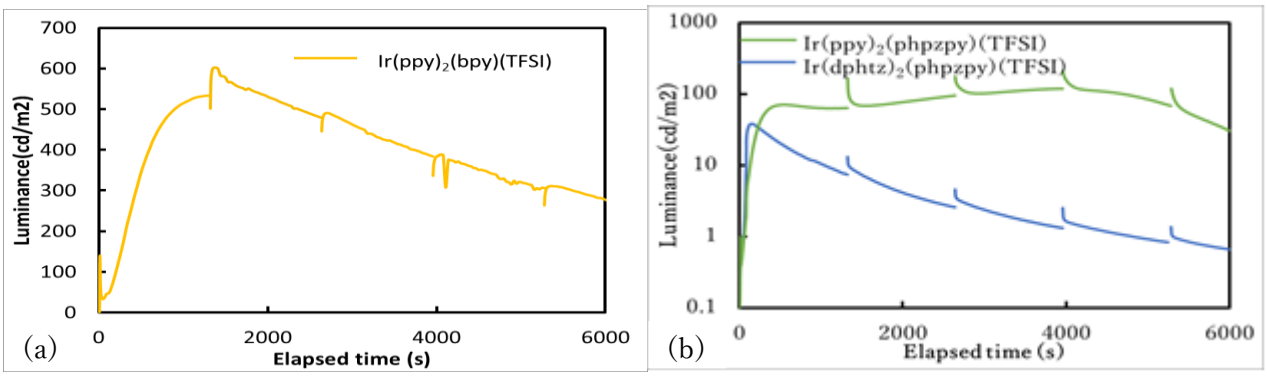


Fig.1 Plots of luminance from three kinds of LECs vs. time under constant current. (a) $Ir(ppy)_2(bpy)(TFSI)$ under 2 mA current driving, (b) two kinds of blue complexes under 8 mA current driving.

(1) X.Wang et al., *Inorg. Chem*. 2019, 58, 18, 12132-12145.
(2) L.He, et al., *Chem. Commun*. 2011, 47, 6467–6469.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L05

メタロ超分子ポリマーにおける発光の電気化学スイッチング

○樋口昌芳[1]，Mondal Sanjoy[1]（物材機構[1]）

Electrochemical Switching of Emission in Metallo-Supramolecular Polymer

Masayoshi Higuchi[1] and Sanjoy Mondal[1] (NIMS[1])

１．目的

メタロ超分子ポリマーは金属イオンと有機配位子が錯形成により繋がった構造を有する。用いる金属種の違いにより、エレクトロクロミック特性やプロトン伝導性など多彩な機能の発現が可能である[1]。塗布によりアモルファスな薄膜形成が可能であるため、様々な電気化学デバイスへの応用も期待される。発光機能に関しても、これまでに我々はRu(II)を含むメタロ超分子ポリマー[2]、Fe(II)を含むポリマー[3]、Zn(II)を含むポリマー[4]、Cd(II)を含むポリマー[5]、Tb(III)を含むポリマー[6]、Eu(III)とZn(II)の両方を含むポリマー[7]を報告している。また発光機能のオン／オフ制御に関しても、Eu(III)を含むポリマーにおけるベイポルミネセンスを報告した[8]。更に、発光の電気化学的なオン／オフ制御に関しても、発光する錯体の金属種の酸化還元による制御[9]、及び発光性アニオンの発光をポリマーに含まれる金属種の酸化還元により制御する方法[10]を報告している。

本発表では、Zn(II)を含むメタロ超分子ポリマーの発光を有機配位子に含まれる酸化還元部位によって電気化学的に制御したので報告する。

２．実験

酸化還元部位としてトリフェニルアミンをスペーサーに有するビスターピリジン（L_{TPA}）は以前報告した合成手法により合成した[11]。得られた有機配位子と酢酸亜鉛を錯形成させることで目的とするメタロ超分子ポリマー（polyZnL_{TPA}）をほぼ定量的に得た（Fig. 1）。

得られたポリマーをITO ガラス上に塗布により製膜し、電気化学測定及び発光特性を調べた。

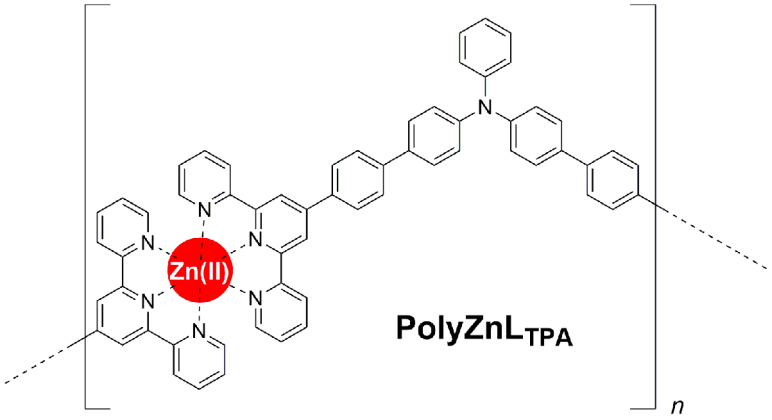


Fig. 1. A chemical structure of polyZnL_{TPA}.

３．結果および考察

サイクリックボルタンメトリーにより、本ポリマーの薄膜は0.6 V vs Ag/Ag$^+$において一対の可逆な酸化還元波を示した。これはトリフェニルアミンのラジカルカチオンへの酸化に由来すると考えられる。本ポリマー層と電解質層、及び対極物質層を組み合わせた電気化学セルを作製し、1.6 Vの電圧を印加したところ、亜鉛錯体に由来する発光が消光するエレクトロフルオロクロミック現象が確認された。

４．謝辞

本研究はJST-CREST(JPMJCR1533)、及びJST未来社会創造事業(JPMJMI21I4)プロジェクトの支援を受けた。

(1) M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9331 (2014) (Feature article).
(2) F. Han *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **18**, 4555 (2008).
(3) R. R. Pal *et al.*, *Polym. J.*, **42**, 336 (2010).
(4) T. Sato *et al.*, *Dalton Trans.*, **42**, 16036 (2013).
(5) M. D. Hossain *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **3**, 12186 (2015).
(6) T. Yoshida et al., *Dalton Trans.*, **47**, 16066 (2018).
(7) T. Sato *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **60**, 940 (2019).
(8) T. Sato *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, 4947 (2012).
(9) Y. Muronoi *et al.*, *Chem. Lett.*, **42**, 761 (2013).
(10) T. Suzuki *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **4**, 1594 (2016).
(11) S. Mondal *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 58277 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L06

Bilayer electrode の概念を応用したエレクトロクロミズムの多色化新機構

○松井 淳[1], 萱場 裕貴[1], 石崎 学[1], 金井塚 勝彦[1],
近藤 慎一[1], 栗原 正人[1], 三ツ石 方也[2] (1. 山形大, 2. 東北大)

Multicolor electrochromism using bilayer electrode concept

Jun Matsui,[1] Yuki Kayaba,[1] Manabu Ishizaki,[1] Katsuhiko Kanaizuka,[1] Shin-ichi Kondo,[1] Masato Kurihara[1] and Masaya Mitsuishi[2] (Yamagata Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

これまで, エレクトロクロミズムの多色化は多段階の酸化還元反応を示す化合物の合成もしくは, 多電極を用いたデバイス構造など, 煩雑なプロセスを必要としてきた.一方で我々は Bilayer electrode[1] によって形成される電荷蓄積の概念を利用することで, 1 電極で同一の化合物を異なる酸化還元状態に安定に存在させることに成功している.[2] そこで本研究ではこの概念をエレクトロクロミズムへと展開し, ルテニウム錯体をペンダントとする高分子電解質 p(CM/Ru), (Fig. 1)とプルシアンブルー(PB)ナノ粒子からなる Bilayer electrode を交互積層法により作成し, プルシアンブルーでの電荷蓄積による色の足し合わせを用いた多色化の新機構について報告する.[3]

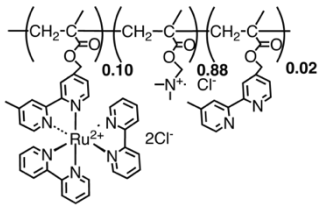


Fig. 1. Chemical structure of p(CM/Ru).

２．実験

p(CM/Ru) は 4-(Methacryloylmethyl) -4'-methyl-2, 2'-bipyridine と trimethyl-2-methacroyloxyethylammonium Chloride を共重合した後, Ru (bpy)$_2$Cl$_2$ と還流させることで得た.PB ナノ粒子はフェロシアン化カリウムと硝酸鉄 (Ⅲ) を反応させることで得た.Ru/PB LbL 薄膜は ITO 基板上に p (CM/Ru) とカウンターポリアニオンとしてポリアクリル酸ナトリウムの組み合わせで交互に 3 回ずつ浸漬し, その上に PB ナノ粒子とカウンターポリカチオンとしてポリエチレンイミンの組み合わせで交互に 3 回ずつ浸漬することで作製した.得られた薄膜の電気化学挙動をサイクリックボルタンメトリー (CV) により測定し, 電極反応に伴う色の変化を紫外可視吸収スペクトル測定により評価した.

３．結果および考察

Ru/PB LbL 膜の CV 測定を行ったところ外層の PB の酸化が内層の Ru 膜をメディエータとしておこる Bilayer electrode の特徴的な触媒的酸化と, 一般的な電極から直接酸化される 2 つのサイトに存在することがわかった。そこで、LbL 膜の各電位における吸収スペクトル測定しエレクトロクロミズムを検討した。電極電位が 1.1 V (vs Ag/AgCl) では 700 nm の吸収が大きく減少し、400 nm の吸収が増加した (Fig. 2c)。これは全ての PB が酸化されたためである。続いて電位を還元側に 0.5 V (vs Ag/AgCl)掃引すると、400 nm の吸収を維持しつつ 700 nm の吸収が一部回復した(Fig. 2b)。これはこの電位では電極と直接反応できる PB が還元されるのに対し、Bilayer electrode を形成する PB は酸化状態のままである事を示している。そのため、LbL 膜は青と黄の足し合わせの緑色に着色する。またこの着色は十分に視認できた(Fig.2)。さらに、電位を 0V (vs Ag/AgCl)まで掃引すると吸収が初期の状態へと戻った。これは溶存する酸素が還元されてメディエータとして働き外側の PB を還元したためと考えられる。このように Bilayer electrode の概念を応用する事で一電極で色の足し合わせが実現できた。

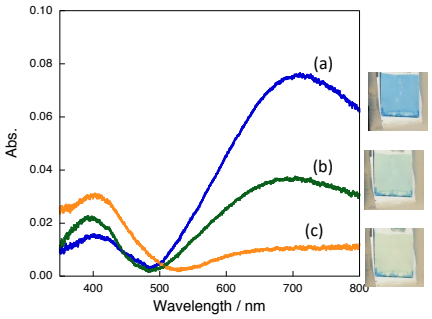


Fig. 2. Spectroelectrochemical spectra of the Ru/PB film at (a) rest potential, (b) 0.5 V and (c) 1.1 V (vs Ag/AgCl) and photographic images of the film at each potential

(1) C. P. Leinder, P. Denisevich, K. W. Willman, and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **164**, 63 (1984).
(2) J. Matsui, R. Kikuchi and T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 842 (2014).
(3) Y. Kayaba, K. Hojo, K. Ono, M. Ishizaki, K. Kanaizuka, S. Kondo, M. Kurihara, M. Mitsuishi and J. Matsui, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 091006 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L07

有機エレクトロクロミック分子によるポリスチレンナノ粒子修飾電極上の構造色制御

○大木洋史，小林直人，中村一希，小林範久（千葉大院工）

Control of Structural Color on Polystyrene Nanoparticle-modified Electrode by Organic Electrochromic Molecules

Hiroshi Oki, Naoto Kobayashi, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1．目的

構造色とは微細な周期構造に応じて特定の波長を反射することで生じる色であり，特有の色調や見る角度によって色が変わる性質を有する．また，エレクトロクロミック（EC）材料は電気化学的酸化還元反応により可逆な色変化を示す．我々はこれら二つの異なる発色機構を組み合わせることで新規発色材料の構築を目指している．本報では，ポリスチレン（PS）ナノ粒子を電極上に配列させたオパール構造において構造色を発現させ，同修飾電極上における有機 EC 分子の発消色に伴う光学特性の評価を行った．

2．実験

平均粒径 184 nm の PS ナノ粒子（PS①）または平均粒径 248 nm の PS ナノ粒子（PS②）の水分散液をそれぞれ ITO 電極上にキャストし，乾燥させることでナノ粒子修飾電極を作製した．次に EC 材料として，4, 4’-ビフェニルジカルボン酸ジエチル（PCE）または 1, 1’-ジ-n-ヘプチル 4, 4’-ビピリジウムジブロミド（HV^{2+}）を 5 mmol/L，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 200 mmol/L となるよう炭酸プロピレン（PC）に溶解させた．作用極に作製したナノ粒子修飾電極，対極に ITO 電極を用いた 2 極型素子を作製し，それぞれの素子において PCE または HV^{2+}溶液を用いて発色電圧印加前後における反射スペクトルの測定を行った．

3．結果および考察

Fig. 1 に，EC 材料として還元発色で 400~500 nm に吸収を示す PCE を用いた素子の発色電圧（−4.6 V）印加前後における反射スペクトルを示す．発色電圧印加前において PS①では 470 nm，PS②では 630 nm 付近に構造色に起因する反射ピークが見られた．発色電圧を印加すると，PCE の発色の波長と構造色反射が重なった PS①では反射強度の減少が見られ，PS②では反射率に変化は見られなかった．

Fig. 2 に，EC 材料として還元発色で 600 nm 付近に吸収を示す HV^{2+}を用いた素子の発色電圧（−2.0 V）印加前後における反射スペクトルを示す．発色電圧印加前において各 PS 粒子膜は Fig. 1 と同様の波長に構造色の反射を示した．発色電圧を印加すると，PS①では反射率に変化は見られなかったが，HV^{+}（HV^{2+}の還元体）の吸収スペクトルと重なる PS②で反射強度が減少した．この様に EC 材料の吸収波長と構造色の反射波長が重なる場合には EC 発色によって構造色の反射強度が減少し，EC 分子を消色させると反射が回復した．また，検出角度によって構造色の反射波長を変化させると EC 材料の吸収波長と反射波長が重なる検出角度において構造色の反射が減少することも明らかとなった．

以上の結果より，EC 反応により構造色の反射強度の制御が可能であることが明らかとなった．

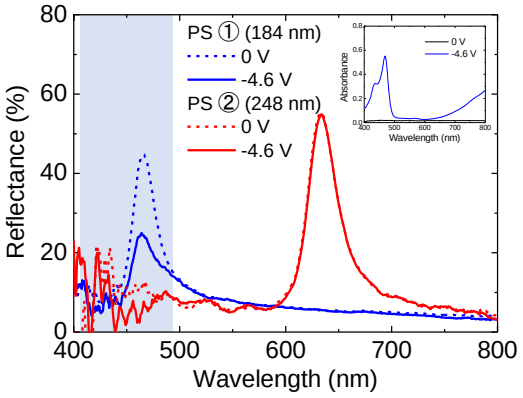


Fig. 1 Reflection spectra of PS① (blue line) and PS② (red line) in PC with 2-electrode at detection angle of 0°. Inset: Absorption spectra of colored PCE anion radical.

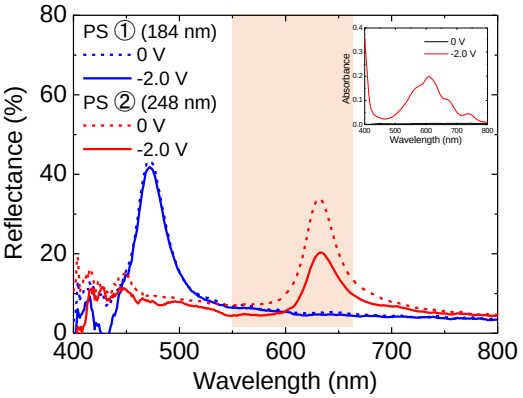


Fig. 2 Reflection spectra of PS① (blue line) and PS② (red line) in PC with 2-electrode at detection angle of 0°. Inset: Absorption spectra of colored HV cation radical.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L08

黄色エレクトロクロミック導電性高分子の合成及び EC 特性評価

○大島彰人，青木　純（名工大院工）

Synthesis and EC Characterization of Yellow Electrochromic Conductive Polymer
Akihito Oshima, Atsushi Aoki (Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)

１．目的

導電性高分子を用いたエレクトロクロミック(EC)材料はドナー-アクセプターユニットの組合せによりエネルギー準位を制御することで色の制御が可能となる。EC 材料ではフルカラー表示のため、黄色を表現できる材料が期待されている。本研究では側鎖にブトキシ基を持つプロピレンジオキシチオフェンとベンゼン環で構成される ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体の合成によって黄色 EC 材料の開発、EC 特性の評価を行った。

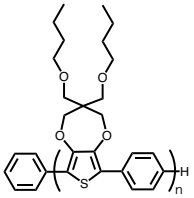


Fig1. Structure of ProDOT(dibutoxy)-Ph copolymer

２．実験

鈴木宮浦クロスカップリングにより ProDOT(dibutoxy)とベンゼンを交互に共重合させた ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体(Fig 1）を合成し、スプレーコートにより ITO 基板上に成膜し、サイクリックボルタンメトリー (CV)と紫外可視吸光度法(UV-Vis)による in situ 分光電気化学分析によって EC 特性の評価を行なった。

３．結果および考察

UV-Vis 吸光度測定の結果を Fig.2 に示した。還元状態の+0.4 V vs. Ag/Ag^+の電位では、430nm にπ–π*由来の吸収ピークを持ち、黄色を示した。電位(V vs. Ag/Ag^+)を+0.4 から+0.9 へ上昇させると 430 nm のπ–π*吸収が減少し、620 nm と 1300 nm にピークを持つポーラロン由来の吸収が現れ、半透明な青色に変化した。このことは、黄色−透明状態の切り替えが可能な EC 材料として機能することを示唆している。また、Fig.3 にサイクリックボルタモグラムを示す。これより、ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体は 0. 65 V vs. Ag/Ag^+で酸化還元反応が起こり、可逆に黄色−透明状態の切り替わることがわかる。Fig.4 は印加電位(V vs. Ag/Ag^+)を 0.4→0.9→0.4 と変化させた時の 440 nm の吸光度のグラフである。還元状態の吸光度が 1.02、酸化状態の吸光度が 0.393 となった。ここで、95%吸光度が変化するまでの秒数を応答速度と定義し、このグラフから酸化還元のそれぞれの応答速度を求めると、酸化反応が 1.2 s、還元反応が 0.5 s であることが分かった。また、$L^*a^*b^*$表色系を用いた色度と明度の測定も行った。この結果から得られた a 値 1.63、b 値 51.56 からも黄色を十分に表現できていることがわかった。以上から、本ポリマーは EC 材料のフルカラー表示のための黄色導電性高分子としての応用が期待できる。今後は共重合体の構造をさまざまに変化させ、構造と性能の関連を調査する予定である。

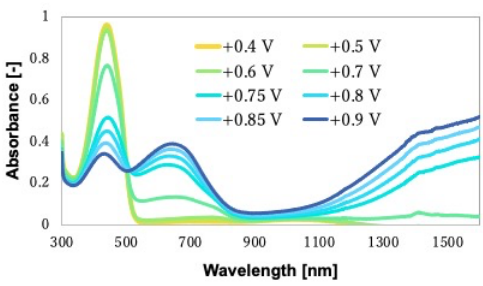


Fig.2 Absorbance of ProDOT(dibutoxy)-Ph copolymer film at each applied voltage.

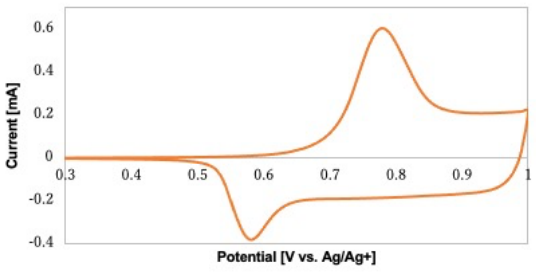


Fig.3 Cyclic Voltammogram of ProDOT(dibutoxy)-Ph Copolymer film.

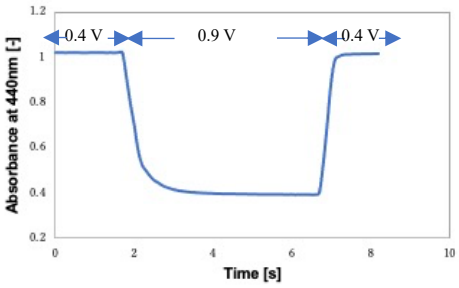


Fig.4 Absorbance change of the copolymer film at 440 nm in applied voltage between 0.4 and 0.9 V.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション3(一般講演/学生講演)

座長:青木 純(名古屋工業大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:30 S15/S12 (オンライン)

主催：クロモジェニック研究会

[1L09(学生講演)] ハイブリットキャパシタ型 EC素子の電気二重層容量と発色性能に及ぼす電解質イオン種の効果

○兎澤 真衣子[1]、梁 壮[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1] （1. 千葉大院工）

16:30 ～ 16:45

[1L10(一般講演)] 斜入射堆積法により作製した WO_3薄膜のエレクトロクロミック特性に対する成膜圧力上昇効果

田野 裕貴[1]、○井上 泰志[1]、高井 治[2] （1. 千葉工業大学、2. 関東学院大学）

16:45 ～ 17:00

[1L11(一般講演)] WO_3/NiO積層膜を用いた2色表示エレクトロクロミック素子

○門脇 唯[1]、阿部 良夫[1]、川村 みどり[1]、金 敬鎬[1]、木場 隆之[1] （1. 北見工業大学）

17:00 ～ 17:15

[1L12(一般講演)] 酸化物ナノシート構造体の成膜とそのエレクトロミック特性評価

○諸星 美咲[1]、金 敬鎬[1]、阿部 良夫[1] （1. 北見工業大学）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

1L09

ハイブリットキャパシタ型 EC 素子の
電気二重層容量と発色性能に及ぼす電解質イオン種の効果

○兎澤真衣子，梁壮，中村一希，小林範久（千葉大院工）

Effect of Electrolytes Ion Species on Electro Double Layer Capacitance and Coloration Properties of Electrochromic Device with Hybrid Capacitor Architecture

Maiko Tozawa, Zhuang Liang, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

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，片側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].

本研究では，ハイブリッドキャパシタ型 EC 素子の発色特性を向上させるため，異なる支持電解質を用いた素子を構築し，電解質種が対極の電気二重層充電容量に及ぼす影響を評価した．さらに，EC 材料を加えた溶液を用いて 2 極 EC 素子とした際の，支持電解質種の EC 特性への影響を評価した．

２．実験

カチオン種の異なる電解質（$TEABF_4$，$TBABF_4$，$THABF_4$）を 500 mM となるように炭酸プロピレンに溶解させた．これらの電解質溶液を用いて，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，定電流印加時の充放電特性を測定した．さらに，カチオン種の異なる電解質を溶解させた電解液に 10-フェニルフェノチアジン（PPT）を 30 mmol/L の濃度で加えた各 EC 溶液を調製し, 作用極として平滑な ITO 電極，キャパシタ型対向電極として ITO 粒子修飾電極からなる 2 極 EC 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．

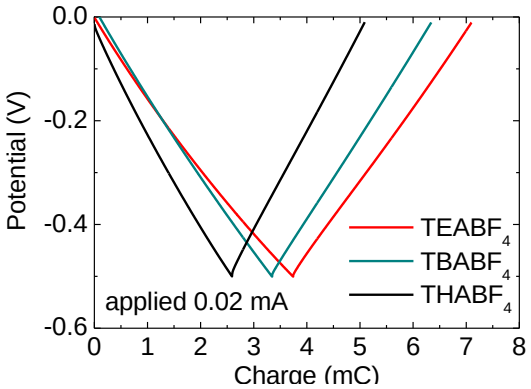


Fig. 1 Galvanostatic Charge-discharge curves of ITO particle modified electrode in different electrolyte; $TEABF_4$, $TBABF_4$, $THABF_4$.

３．結果および考察

カチオン種の異なる電解質を用いた 3 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 粒子修飾電極のカチオン吸着電気二重層に基づくキャパシタンスは，$TEABF_4$ で 13.9 F/cm^3，$TBABF_4$ で 9.7 F/cm^3，$THABF_4$ で 9.6 F/cm^3 であった．使用した電解質のカチオンのイオン半径は，THA^+> TBA^+> TEA^+の順であることから，吸着イオンの大きさが小さいほど電気二重層の充電容量が増加することが示唆された．

Fig. 2 にカチオン種が異なる電解質と PPT を用いた 2 極素子に+1.2 V を 20 s 間印加した際の吸光度変化を示す．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．吸光度の変化は，対向電極の電気二重層キャパシタンスが最大となった $TEABF_4$ を用いた素子で最大の変化となった．また，発色に際して消費した電荷量を電流値の時間変化から算出したところ，$TEABF_4$ を用いた素子で最大となった．PPT は酸化発色の EC 材料であり，PPT 発色時には電解質のカチオンが対極側に吸着するため，カチオン吸着時の電気二重層キャパシタンスが大きな電解質を用いた素子ほど大きな色変化を示したと考えられる．

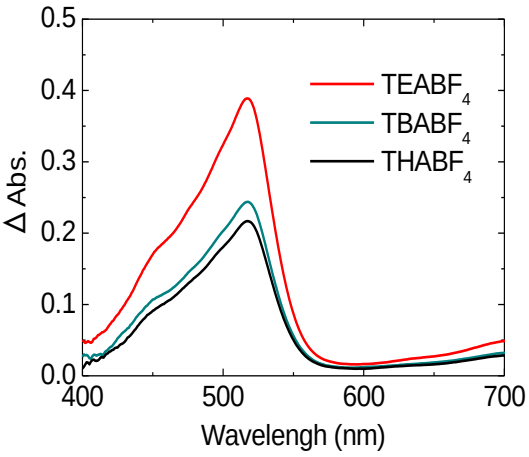


Fig.2 Change in absorption spectra of the EC devices containing 10-Phenylphenothiazine under applied +1.2 V / 20 s.

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L10

斜入射堆積法により作製した WO_3 薄膜のエレクトロクロミック特性に対する成膜圧力上昇効果

田野裕貴[1]，○井上泰志[1]，高井治[2]（千葉工大[1]，関東学院大[2]）

Effect of Sputtering Pressure on Electrochromic Properties of Glancing-angle Deposited WO_3 Films

Hiroki Tano[1], Yasushi Inoue[1], Osamu Takai[2] (Chiba Inst. Technol.[1], Kanto Gakuin Univ.[2])

１．目的

エレクトロクロミック（EC）とは対象の物質に電荷を注入した時に可逆的色変化をする現象であり，代表的な EC 材料として酸化タングステン（WO_3）がある．電解溶液中で WO_3 をカソード分極させると，カチオンが WO_3 内に侵入拡散し青色に変化する．この機構の問題点として固体内のイオン拡散が遅く色変化が遅いことが挙げられる．我々はこれまで，カチオンの侵入可能な表面を増加させるために，スパッタリング法と斜入射堆積法を組み合わせて離散的柱状構造をもつ WO_3 膜を作ることを試みた．作製された WO_3 膜は，離散的柱状構造ではなく地割れ構造となったが，従来の表面が平滑な WO_3 膜よりも色変化速度は速かった．この地割れを増やせば，さらなる EC 特性向上が期待できる．そこで本研究では，先述の方法において成膜圧力を高くすることで密度が低く地割れの多い WO_3 膜を作製し，その膜構造と EC 特性を調べることを目的とした．

２．実験

本研究では，高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて WO_3 膜を作製した．ターゲットは WO_3 焼結体，基板は ITO コートガラスを使用した．斜入射堆積法を適用するため，基板はターゲット法線に対して 85°傾け，ターゲット直上に設置した．成膜時間は 180 分とし，成膜圧力を 1～14 Pa で変化させて試料を作製した．試料の評価には，SEM による膜の微細構造観察，XRD による結晶性評価を行った．また EC 特性評価には，分光光度計による透過率測定および色変化応答時間測定を行った．その際，電解質溶液として過塩素酸リチウム（$LiClO_4$）-アセトニトリル飽和溶液を用いた．

３．結果および考察

図 1 に 10 Pa，12 Pa，14 Pa で作製した WO_3 膜の表面 SEM 画像を示す．成膜圧力 12 Pa までは膜の地割れが増加した．さらに圧力を高くすると地割れは減少し，14 Pa では地割れのない膜構造となった．成膜圧力が高くなるにつれて，スパッタ粒子の運動エネルギーの低下，膜に働く引張応力の上昇が起こり，成膜圧力が 12 Pa で地割れの割合が最大となった．さらに成膜圧力が高くなると膜構造は柱状から粒状へと変化し，面内方向の収縮が小さくなり膜の地割れが減少したと考えられる．消色時の吸光度-時間変化を表 1 に示す．ここで，吸光度が 0.2 に達したときの時間を反応に要した時間と定義した．脱色速度は成膜圧力が高い試料ほど速かった．脱色時はカチオンが膜から排出されるため，膜と電解液との界面が大きい試料ほど脱色速度が速くなったと考えられる．一方，着色速度は，試料による顕著な差は見られなかった．これは着色速度の支配要因が，溶液沖合から WO_3 表面までのカチオンの拡散であるためだと考えられる．

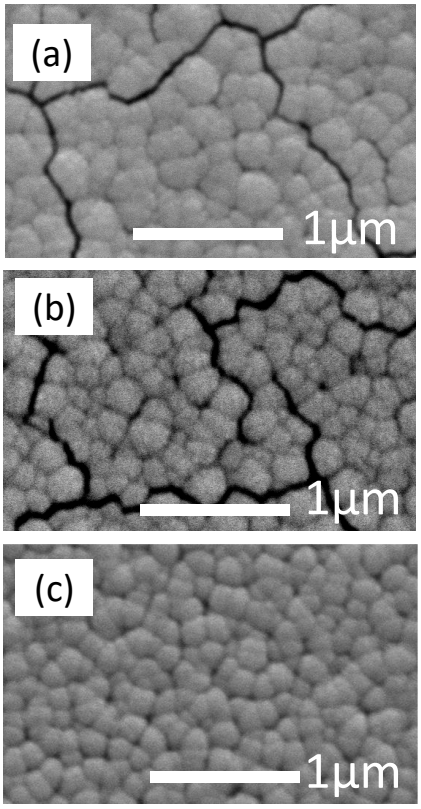


Fig. 1. Surface SEM images of the WO_3 films deposited at the pressure of (a) 10 Pa, (b) 12 Pa, (c) 14 Pa.

Table 1. Color-change response time of the WO_3 films at bleaching.

圧力 (Pa)	反応時間 (s)
10	2.7
12	2.3
14	1.7

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L11

WO_3/NiO 積層膜を用いた 2 色表示エレクトロクロミック素子

○門脇唯，阿部良夫，川村みどり，金敬鎬，木場隆之（北見工大）

Two-color electrochromic device using WO_3/NiO multilayer film

Yui Kadowaki, Yoshio Abe, Midori Kawamura, Kyung Ho Kim, Takayuki Kiba (Kitami Inst. Technol)

１．目的

ニッケル酸化物(NiO)とタングステン酸化物(WO_3)は電気化学的な酸化還元反応により相補的な色変化をするエレクトロクロミック(EC)材料である。これらの EC 材料は透明電極膜や電解質と組み合わせると EC 素子として機能するが単一色の変化では用途が限定される。そこで本研究では、WO_3 と NiO の積層膜を用いた EC 素子を作製し、その特性評価を行った。

２．実験

RF マグネトロンスパッタ装置を用いて、WO_3 薄膜は金属 W ターゲットを酸素(O_2)雰囲気中、NiO 薄膜は金属 Ni ターゲットを水蒸気(H_2O)雰囲気中、ITO は ITO 焼結体ターゲットをアルゴン(Ar)雰囲気中で、それぞれスパッタ成膜した。電解質にはアルドリッチ社製の 20%Nafion 分散液を用いて以下に示した構造の EC 素子を作製した。基板には、ジオマテック社製の膜厚 100nm、シート抵抗 20 Ω/sq の ITO 付きガラスを用いた。

Sample (a)　glass/ITO/WO_3/NiO/Nafion/ITO/glass
Sample (b)　glass/ITO/WO_3/NiO/ITO/Nafion/ITO/glass

NiO 及び WO_3 薄膜の膜厚は 100nm、NiO 膜上の ITO は膜厚 300nm、シート抵抗 40 Ω/sq である。なお、電解質の液漏れを防止するために両面接着テープとエポキシ系強力接着剤を用いて素子を封止した。作製した素子の電気化学特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)及びダブルステップクロノアンペアメトリー(DSCA)により評価した。また透過率はマルチチャンネル分光器を用いて評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した EC 素子の透過スペクトルを示す。この図から、Sample (a)では電位-2.5V のとき WO_3 が還元されて青色に着色したが、+3.0V まで電位を上げても透過率 70%以上の脱色状態となり、NiO の着色は確認できなかった。それに対し、Sample (b)では-2.5V で WO_3 による青色の着色、+2.0V で NiO による褐色の着色を確認することが出来た。

NiO は、$Ni(OH)_2$ (透明) ⇄ $NiOOH + H^+ + e^-$（褐色）と酸化することで着色する。しかし、Sample (a)の場合は、正電位にしたときに、WO_3 が酸化されて絶縁体になるため NiO 膜から ITO 電極に電子 e^-を取り出すことができず、NiO 膜の酸化反応が生じなかったと考えられる。これに対し、Sample (b)では、NiO 膜上に形成した ITO 電極を通して電子が移動し、NiO 膜の着脱色が出来たものと考えられる。

以上の結果により、ITO 基板上に積層した WO_3/NiO 薄膜上にさらに ITO 膜を成膜する事によって 2 色表示の EC 素子が実現できることがわかった。

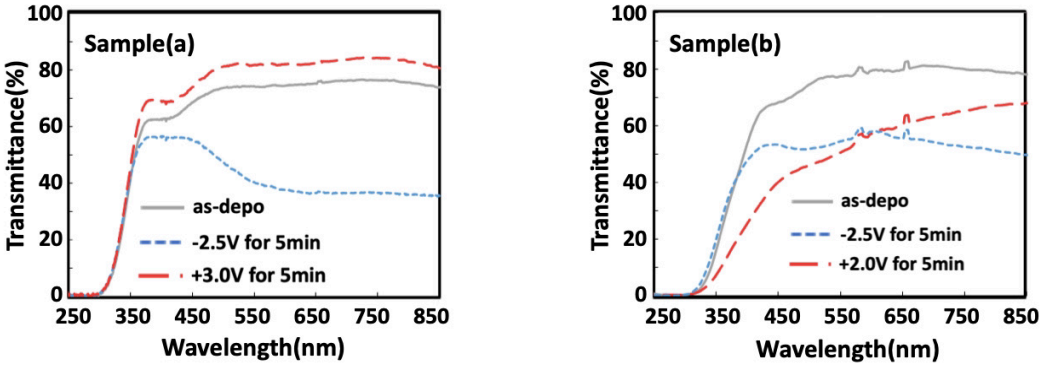


Fig. 1 Transmittance spectra of EC devices.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L12

酸化物ナノシート構造体の成膜とそのエレクトロミック特性評価

○諸星美咲，金　敬鎬，阿部良夫（北見工大）

Fabrication of Nanosheet-like Structured Oxide Thin Film and Investigation of Their Electrochromic Performance
Misaki Morohoshi, Kyung Ho Kim, and Yoshio Abe (Kitami Inst. Technol.)

１．目的

我々は、これまで簡単な溶液プロセスを用いて成膜した酸化ニッケル薄膜へのドーパントが及ぼす形態的・電気化学的への影響について調査し、大きな表面積を有するナノ構造体は電気化学デバイスへの応用が期待されることを報告してきた（1,2）。本研究では、異なるニッケルとコバルトの前駆体比により成長された酸化物ナノシート構造体の形態的特性とそれに伴うエレクトロミック特性について評価した。

２．実験

酸化物ナノシート構造体は、酢酸ニッケル四水和物（$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$, 2,8 mM）、硝酸コバルト六水和物（$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 2,8 mM）、ヘキサメチレンテトラミン（$C_6H_{12}N_4$, 10 mM）を超純水に溶解させた後、フッ素ドープスズ酸化物（FTO）付きガラス基板を溶液中に水平に設置して 90 °C、6 時間の条件で成長させた。その後乾燥（90 °C, 24 時間）と熱処理（300 °C, 1 時間）を行った。

ナノ構造体の結晶構造を X 線回折（XRD）、化学結合状態をフーリエ変換赤外分光法（FTIR）、表面形態を電界放出形走査電子顕微鏡（FESEM）、エレクトロミック特性はサイクリックボルタンメトリー（CV）を用いて水酸化カリウム水溶液（KOH, 1 M）中で評価した。参照電極と作用電極はそれぞれ銀/塩化銀（Ag/AgCl）と白金を用いた。

３．結果および考察

XRD と FTIR の測定結果、得られる試料はアモルファス構造のニッケルーコバルト酸化物であることが分かった。異なるニッケルとコバルトの前駆体比により成膜した Ni8-Co2 と Ni2-Co8 試料は、基板に対して垂直に成長されたナノシートを有する構造体であり、コバルト前駆体比の増加に伴いナノシートの幅は増加した。

CV 測定（電位幅：-0.20 ～ +0.55 V、走査速度：50 mV/s）の結果、両試料ともに優れた電気化学的耐久性を示した。一方、得られた酸化・還元ピークの電流密度は大きく異なり、Ni8-Co2 と Ni2-Co8 の移動電荷密度（1000 サイクル目）は、それぞれ 22.7 と 2.9 mC/cm^2 である。

図 1 には、Ni8-Co2 (a) と Ni2-Co8 (b) に着色は+0.55 V、脱色は-0.20 V の一定電圧をそれぞれ 18 秒印加した際の透過スペクトルを示した。なお、空気と電解液で満たされた石英ガラスセルを参照として使用したスペクトル結果である。Ni8-Co2 と Ni2-Co8 試料の波長 600 nm での透過率変化幅は、それぞれ約 53 と 11%である。Ni8-Co2 試料の場合は黒から黄色へ、Ni2-Co8 はライトグレーから透明へ変化し、ニッケルとコバルトの比の変化により様々な色の実現が可能である。

以上の結果、簡単かつ安価な溶液プロセスで成膜したナノシート構造を有するニッケルーコバルト酸化物はエレクトロミックの電極材料として有望であることが分かった。

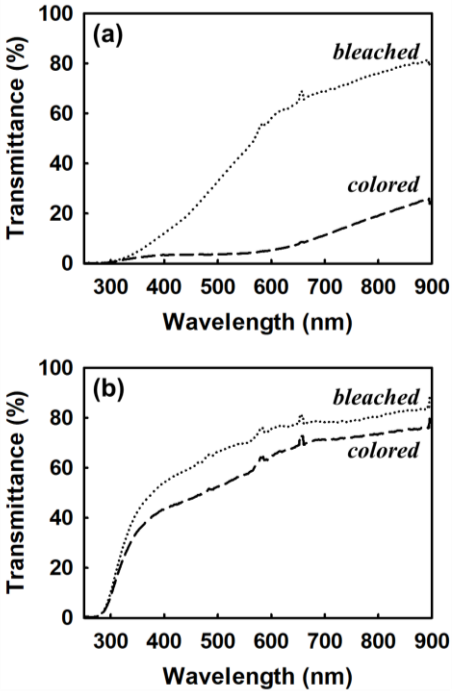


Fig.1. Transmittance spectra of Ni8-Co2 (a) and Ni2-Co8 (b) at bleached and colored states.

(1) K.H. Kim, M. Kahuku, Y. Abe, M. Kawamura, and T. Kiba, *Int. J. Electrochem. Sci.* **15**, 4065 (2020).
(2) K.H. Kim, Y. Ishita, and Y. Abe, *Mater. Lett.* **305**, 130755 (2021).
［謝辞］本研究は JSPS 科研費 21K04149 の助成を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

【社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術】>br>セッション4(一般講演/学生講演)

座長:坂入 正敏(北海道大学)

2022年3月17日(木) 08:45 〜 09:45 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L01(学生講演)] 光電気量マッピングによる鉄箔膜の水素透過分布測定

○正木 啓登[1]、安住 和久[1] （1. 北海道大学）

08:45 〜 09:00

[3L02(一般講演)] 光電気量マッピング法による大気腐食の in-situ解析

勝家 陽介[1]、○安住 和久[1] （1. 北海道大学）

09:00 〜 09:15

[3L03(学生講演)] 電極表面のリアルタイムイメージングとインピーダンス測定によるMgのアノード溶解挙動の解析

○宮田 裕都[1]、星 芳直[1] （1. 名古屋工業大学）

09:15 〜 09:30

[3L04(一般講演)] 隙間腐食における局部再不動態化過程の化学イメージセンサによる検出

○宮本 浩一郎[1]、大嶋 宏暢[1]、吉信 達夫[1] （1. 東北大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

3L01

光電気量マッピングによる鉄箔膜の水素透過分布測定

○正木啓登[1]，安住和久[1]（北海道大学[1]）

Measurement of hydrogen permeation in Fe sheet by using photo-charge mapping.
Hiroto Masaki,[1]Kazuhisa Azumi,[1] (Hokkaido University,[1])

１．目的（鉄薄膜内部の水素透過挙動の空間分布の可視化）

高強度と軽量の両立が要請される自動車用鋼板などの高強度鋼は，腐食反応で発生する水素を吸収して水素脆化や水素割れなどが起こるため，鋼材中の水素濃度や空間分布の把握が重要である。鋼材表面をアノード分極することで生成する n 型半導体の不働態皮膜に光照射して流れる光電流が，鋼材中の水素により増加することが報告されている。学士研究において，UV パルスレーザー光を試料表面に照射し，１パルス毎の光電流電気量を測定する光電気量マッピング法を開発し，従来の光電流マッピング法よりも，計測時間を大幅に短縮できることを示した。またこの手法を引張応力下のステンレス鋼に応用し，亀裂進展部における水素透過挙動の空間分布の経時変化を可視化できることを示した。しかし学士研究では十分な精度が得られなかったため，修士課程では，引張応力下のステンレス鋼あるいは鉄について，人工亀裂を施した付近の水素分布を in-situ 測定し，より精密な水素侵入挙動の把握を試みた。

２．実験

厚さ 0.1mm の Fe(99.5%)を Devanathan セルに取り付け，pH8.4 ホウ酸塩緩衝水溶液中で水素吸収面から定電流カソード分極により水素吸収させ，一方水素引抜面は定電位アノード分極して不働態皮膜を生成した。セルを引張試験機に取り付け、一定荷重引張応力下における透過水素挙動を調査した。水素引抜面をガルバノスキャナにより 405nm のレーザー光で 2 次元掃引し、各点で単一パルス照射時の光電気量を計測して光電気量マップを取得した(Fig.1)。

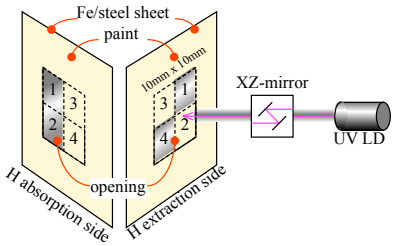


Fig.1. 鉄箔試料へのレーザー掃引の概略図

３．結果および考察

Fig.2 に Fe で測定された光電気量の平均値の経時変化(a)と光電気量マップ(b)を示す。鉄箔試料の表面は開口部を除いてペイントしてあり(Fig. 1), 水素吸収面の開口部のみ(領域 1,2)で水素吸収が起こり，水素引抜き面の開口部のみ(領域 1,4)で透過水素が酸化される。領域 1 では透過水素が検出されており，領域 2,3 では光電気量が検出されていない。領域 4 では直下ではなく隣の領域 2 から金属箔内部を横方向から拡散してきた水素が検出されている。領域 1 と 4 の平均水素電気量の経時変化より，金属内部の横方向拡散速度が速いことが確認できる。鉄箔に 300N の応力を印加した状態で測定した結果を Fig.3 に示す。領域 1 と 4 の平均水素電気量の経時変化より，応力印加下では水素の横方向への拡散が早くなることが示唆された。以上，光電気量マッピング法を応力印加下の Fe 試料に適用することで，水素吸収挙動に及ぼす応力印加の影響が評価しうることが示された。

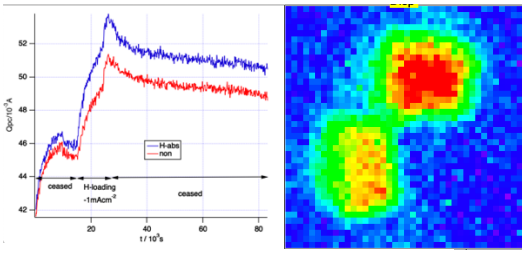


Fig.2.(a) Fe の光電気量の平均値の経時変化 (b)光電気量マップ，

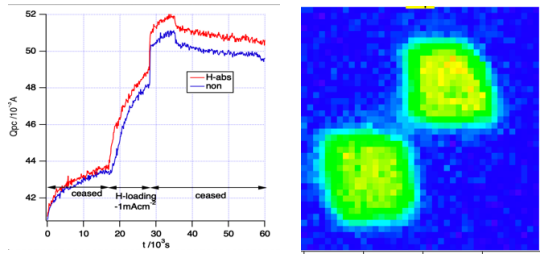


Fig.3.(a) 300N を印加した Fe の光電気量の平均値の経時変化 (b)光電気量マップ

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

A00554

光電気量マッピング法による大気腐食の in-situ 解析

○安住和久[1]，勝家陽介[1]（北海道大学[1]）

In-situ Analysis of Atmospheric Corrosion by Photoelectric Mapping Method

Kazuhisa Azumi,[1] Yosuke Katsuie,[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

鋼の腐食反応で生成する水素が鋼内に侵入することで引き起こされる水素脆化は、高張力鋼の破壊など深刻な問題につながるため、金属中の水素分布を調べるために様々な方法が用いられる。本研究では、金属表面に形成される不動態皮膜に光照射して得られる光電流が、金属表面に存在する水素に影響される現象を利用し、水素分布を反映した光電流マップを高速に得られる光パルス電気量マッピング法を開発し、大気腐食の in-situ 計測に応用した。これにより、大気腐食に伴う水素発生を可視化し腐食機構の解明を試みた。

２．実験

光パルス電気量マッピング法では、UV パルスレーザー(405nm, 0.1～0.5W)とガルバノミラースキャナを併用して電極表面を光掃引し、各点で光１パルス照射時に流れる光電流値を回路的に積分した光電気量を計測する事で、迅速に光電流マップを得ることができる。現状、40x40=1600 点の画像取得に 24s 程度要し、従来のレーザー掃引法と比べて２桁ほど高速である。大気腐食測定のために光学掃引系と環境制御セル系からなる測定系を構築した(図１)。試験装置は、上側の環境制御セルと下側の電気化学セルで金属薄膜を挟んだ Devanathan 型セル構造であり、上側セルでは乾燥空気または湿潤空気を通気することで相対湿度を制御して大気腐食を制御し、下側セルの電極表面に対して UV レーザー光を２次元掃引することで透過水素マッピングを行った。

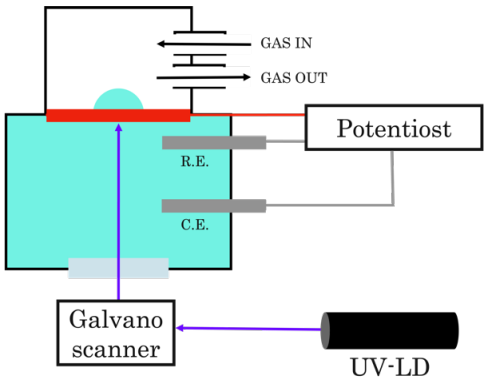


図 1 大気腐食測定系

３．結果および考察

大気腐食測定では厚さ 0.1mm の鉄箔を用い，環境セル側の表面に人工海水水滴を滴下して腐食させた。腐食開始直後には水素透過は見られなかったが、腐食生成物が生成し試料表面を覆うと水滴存在領域で次第に透過水素が観察されるようになった(図 2)。腐食反応は金属腐食のアノード酸化反応とカソード反応がカップルして進行するが、透過水素は水滴内部の方が優勢であることから、水滴外部では大気由来の酸素還元が優勢であるが、水滴内部では水素発生カソード反応が同時に進行していると考えられる。

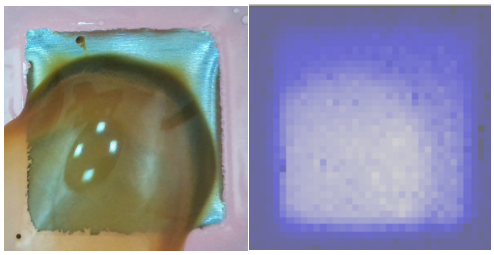


図 2 (a) 環境セル内の腐食状態、(b) 光電気量マップ

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L03

電極表面のリアルタイムイメージングとインピーダンス測定による Mg のアノード溶解挙動の解析

○宮田裕都，星芳直（名工大院工）

Analysis of anodic dissolution behavior of Mg by real-time imaging of electrode surface and impedance measurement

Hiroto Miyata, Yoshinao Hoshi (NITech)

１．目的

Mg は比重が Fe の 1/4, Al の 2/3 程度と実用金属の中で最も軽く，標準電極電位が低いため，電池の負極材料として期待されている．しかしながら，Mg はアノード溶解中に水素ガスを発生するため，水素発生抑制に向けた反応機構解明が求められている．この水素発生現象は，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ため，Anomalous Hydrogen Evolution[3] と報告されているが，Mg の溶解と水素発生の関係は明らかとされてない．本研究では Mg の定電位分極中における電極表面の動画撮影と 3D インピーダンスの測定を同時におこなうことで，Mg のアノード溶解と水素発生の関係について検討した．

２．実験

電気化学測定は3電極法でおこなった．作用極には，純Mg板(99.9 %, 15 mm×15 mm ×1 mm)に導電性銀ペーストを用いて導線を接続し，電着塗装後に紫外線硬化樹脂に埋め込んだものを用いた．対極には Pt 線，参照極には飽和 KCl 銀/塩化銀電極(SSE)を用いた．測定には，Mg 電極を 2000 番まで乾式研磨後にバフ研磨し，超音波洗浄したものを用いた．電気化学測定にはポテンショ/ガルバノスタット(Bio-Logic Sciences Instruments, SP-200)を使用した．本研究では電極表面の溶解挙動とインピーダンスの関係を調査するため，定電位分極中において 3D インピーダンス法により繰り返しインピーダンススペクトルを測定した．設定電位は-1.50 V vs. SSE, -1.45 V vs. SSE, -1.40 V vs. SSE とし，0.1 M NaCl 水溶液中において測定をおこなった．インピーダンス測定の周波数範囲は 100 kHz から 10 mHz とし，交流振幅は 10 mV，対数掃引は 1 桁 5 点とした．また，インピーダンス測定中の Mg 電極表面の動画撮影をおこなった．

３．結果および考察

0.1 M NaCl 水溶液に Mg 電極を浸漬させると，溶解とともに白い酸化物皮膜により電極表面が覆われることが確認できた．その後，自然電位から-1.50 V vs. SSE に定電位分極をおこなうと，局部的に Mg 表面の酸化物皮膜が破壊されるとともに，黒いサイトが出現した．この黒いサイトからは激しい水素ガスの発生が目視により確認され，分極時間の経過にともない黒いサイトが増加し，表面全体が黒いサイトで覆われる様子が確認できた．この様子を動画観察するとともに，定電位分極中において 3D インピーダンスの測定をおこなった．任意の時間における瞬間のインピーダンススペクトルを決定し，時間ごとのインピーダンススペクトルを確認すると，ナイキスト線図上において高周波数領域に半円，低周波数領域に誘導性半円が見られた．インピーダンスの値に着目すると，Mg 電極表面が白い酸化物で覆われている際のインピーダンスに対し，局部的な酸化物の破壊後のインピーダンスは小さくなることがわかった．さらに，Mg 電極表面において黒いサイトの増加にともない，インピーダンスの値はさらに小さくなることが明らかとなった. -1.45 V vs. SSE および -1.40 V vs. SSE に定電位分極し，同様の測定を実施すると，インピーダンススペクトルに観察される半円と誘導性半円の直径の比が変化することが確認できた．これらの結果から，Mg のアノード溶解機構を検討した．

(1) A. Atrens, W. Dietzel, *Adv. Eng. Mater.*, **9**, 292-297 (2007).
(2) G. Song et al., *Corros. Sci.*, **39**, 1981-2004 (1997).
(3) M. Esmaily et al., *Prog. Mater. Sci.*, **89**, 92-193 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L04

隙間腐食における局部再不動態化過程の化学イメージセンサによる検出

大嶋宏暢[1]，○宮本浩一郎[1]，吉信達夫[1,2]（東北大工[1]，東北大医工[2]）

Detection of the local passivation process during crevice corrosion by a chemical imaging sensor

Hiromitsu OSHIMA[1], Ko-ichiro MIYAMOTO[1], and Tatsuo YOSHINOBU[1,2]
(Department of Electronic Engineering[1] and Department of Biomedical Engineering[2], Tohoku University)

1．目的

化学イメージセンサは、溶液中のイオンや pH 分布を可視化できる半導体化学センサである。我々はこのセンサ表面にステンレス鋼の隙間腐食環境を形成し、微少空間における腐食進展に伴って腐食電流・pH 分布・表面形態の変化を記録できるシステムを構築してきた。本発表では、測定システムの性能向上により、腐食の初期段階における腐食発生と再不動態化を、腐食電流と pH 変化によって捉えた結果について報告する。

2．実験

本研究で使用した測定系を図 1 に示す。SUS 試料は実験の直前に表面を研磨し、人工海水中で自重によりセンサ面に接触させることで試料/センサ間に隙間を形成した。LED1 はセンサ基板を透過する赤外光を照射し、試料表面の腐食による表面粗さの変化を反射光強度によって検出する。LED2 からの可視光は半導体基板に吸収されて光電流を励起し、光アドレス型半導体化学センサ(LAPS)の原理により照射領域の pH 変化を検出する。センサと試料の電位を同時に制御する電位制御回路および反射光検出回路はプリント基板化され、さらに対物レンズの高 NA 化により腐食電流測定の高精度化とイメージングの高分解能化を実現した。

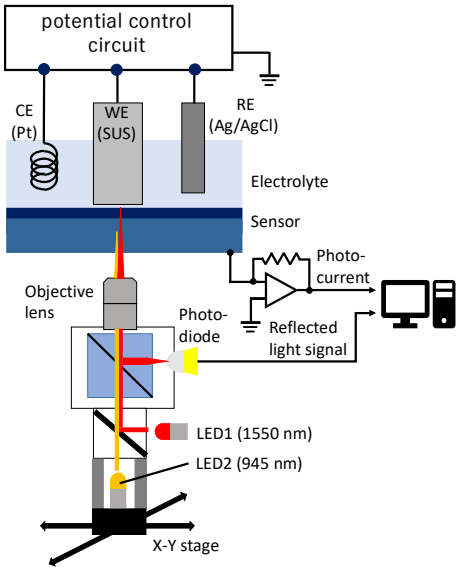


Fig.1 Measurement system

3．結果および考察

定電位電解下において隙間内の pH 変化および表面粗さ変化をイメージングし、隙間腐食の発生・進展に伴う pH 低下や試料表面の赤外反射率の低下をとらえることに成功した。測定終了後の光学観察像から直径 400 μm 程度の腐食領域が 2 か所確認でき、赤外反射率の低下領域と一致していることを確認した。この詳細は当日報告する。

隙間腐食の発生に伴う大きな pH 変化は 1800s 以降に発生し、腐食電流も連動して増加した。しかしながら、図 2 に示すように、測定開始後 800-1000s に過渡的な電流の上昇と連動するように、領域 1 において一過的に pH が低下した。領域 2, 3 ではこの時間帯にはそのような pH 変化は見られない（どちらの領域もその後に局所的な pH 低下を示した）。領域 1 においては、金属溶解による pH 低下が起こったが、周囲からの溶存酸素の流入や水素イオンの拡散・消費などによって脱不動態化 pH までは低下せず、当該箇所が再不働態化したと考えられる。

本測定系は、隙間腐食の発生と進展のその場観察に有用であり、さらに腐食発生前の局所的かつ一過的な pH 変化の検出も可能であることが示されたため、隙間腐食のその場観察ツールとして今後さらなる応用が期待される。

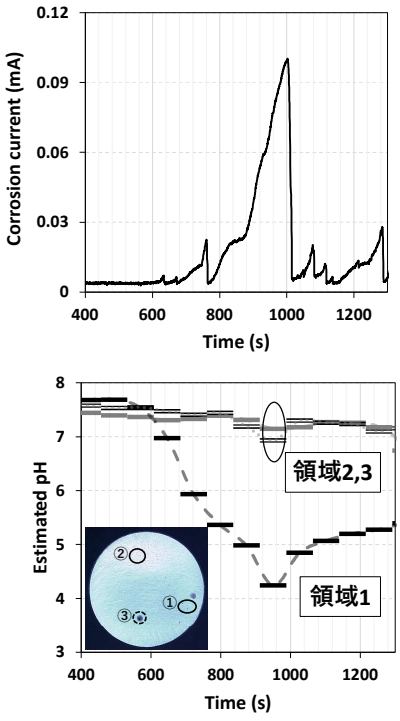


Fig.2 (Upper) Corrosion current (Lower) Local pH changes inside crevice. Inset image shows the surface of the specimen

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション5(学生講演)

座長:坂入 正敏(北海道大学)

2022年3月17日(木) 09:45 〜 10:15 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L05(学生講演)] 銀粒子を用いたシリコンの金属触媒エッチングに対する電気化学インピーダンス解析

○浅野 弘靖[1]、加藤 慎也[1]、星 芳直[1] （1. 名古屋工業大学）

09:45 〜 10:00

[3L06(学生講演)] Bipolar plates with improved anti-corrosive properties and high conductivity for anion exchange membrane fuel cells

○Peng Sili[1]、Badam Rajashekar[1]、Hasan Md. Mahmudul[1]、松見 紀佳[1]、長尾 祐樹[1] （1. 北陸先端科学技術大学院大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3L05

銀粒子を用いたシリコンの金属触媒エッチングに対する電気化学インピーダンス解析

○浅野 弘靖、加藤 慎也、星 芳直（名工大院工）

Electrochemical impedance analysis for metal-assisted chemical etching of silicon using silver particles

Hiroyasu Asano, Shinya Kato, and Yoshinao Hoshi (NITech)

1．目的

太陽電池を構成する半導体デバイス開発において，シリコン表面に低コストで高品質なナノ構造を形成する手法として金属触媒エッチングが検討されている[1]．金属触媒エッチングは，シリコン表面に金属粒子を析出させた電極をフッ酸と過酸化水素の混合溶液に浸漬させ，シリコン基板/金属粒子界面における自発的な反応進行によりナノ構造を作製する手法である.しかし，エッチングに用いられる電解液中の過酸化水素濃度により，均一なナノ構造の形成が難しい場合がある[2]．そこで，本研究では銀粒子を用いたシリコンの金属触媒エッチングに対して電気化学インピーダンス法を適用することで，異なる過酸化水素濃度における金属触媒エッチング過程をインピーダンスにより評価し，シリコン表面のナノ構造形成を調査した．

2．実験

金属触媒エッチングにおける測定システムの模式図を Fig. 1 に示す．作用極には Si 電極，Si 上に Ag 粒子を析出させた電極 (Si_{Ag} 電極) および Ag 電極, 対極には Pt 線を用いた．参照極にはフッ酸中で溶解しないポリカーボネートを用いて作製した飽和 KCl 銀/塩化銀電極を使用し，作用極からのガス発生を考慮して作用極近傍に配置した．Si_{Ag} 電極は以下の手順により作製した[1].はじめに，(100) n 型単結晶シリコン(0.0012 Ω cm)をテフロンテープで被覆することで, Si 電極の試験面積を 1.27 cm^2 とした．この電極を超純水(18.2 MΩ cm)で調製した 2.5 M フッ酸で洗浄し，その後 4.8 M フッ酸と 0.015 M 硝酸銀の混合液中で 60 秒間無電解めっきをおこなった．電気化学インピーダンスの測定は，無電解めっきをおこなうことで Si 上に Ag 粒子を析出させた Si_{Ag} 電極を 4.8 M フッ酸と 0.15 M の過酸化水素の混合液（エッチング溶液）に浸漬させることで実施した．Ag 電極（試験面積 1.27 cm^2）は 2000 番まで湿式研磨した後，測定に用いた．インピーダンスの測定では直流 0 A とし，入力電流振幅は応答電圧振幅が 10 mV 以下となるようにした．周波数範囲は 100 kHz から 100 mHz，対数掃引は 1 桁 5 点とし，3D インピーダンス法により 1 時間繰り返しインピーダンススペクトルを測定した．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．

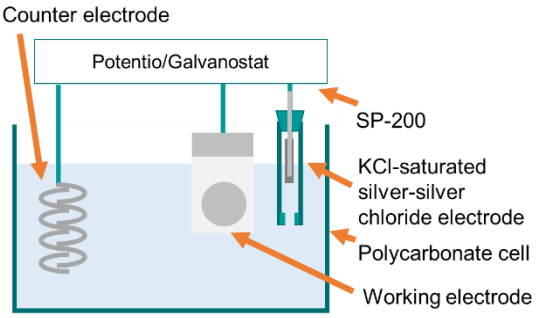


Fig. 1 Schematic of setup for electrochemical impedance measurement of Si, Si_{Ag} and Ag electrodes.

3．結果および考察

Si_{Ag} 電極の 3D インピーダンスの測定から，任意の時間における瞬間のインピーダンスを決定した．各々の時間のインピーダンススペクトルを確認すると，インピーダンスの値は浸漬直後では小さく，浸漬から約 30 分経過するとほぼ定常となることがわかった．これは浸漬初期においてエッチングが大きな速度で進行し，30 分経過後にはほぼ一定の速度でエッチングが進行していることを示唆している．また，任意の時間において決定された Si_{Ag} 電極の瞬間のインピーダンスから見積もられた電荷移動抵抗の時間変化は，任意の時間における電極断面の SEM 観察から算出される Si の体積と高い相関を示すことが確認できた．これらの結果を踏まえ，エッチング溶液の過酸化水素濃度とインピーダンスの関係を検討し，インピーダンスとシリコン表面のナノ構造形成の関係を解析した．

(1) Shinya Kato, et al. *Nanoscale Res. Lett.*, 8, 1-8 (2013).
(2) Lan, Chung-Wen, et al. *Silicon*, 1-9 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L06

Bipolar plates with improved anti-corrosive properties and high conductivity for anion exchange membrane fuel cells

Sili Peng[1], Rajashekar Badam[1], Md. Mahmudul Hasan[1], Noriyoshi Matsumi[1], Yuki Nagao[1]
(Japan Advanced Institute of Science and Technology[1])

1. Objective: The passivation problem of the bipolar plate of anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) is a critical issue. The passivation layer has seriously affected the conductivity of the bipolar plate, which has a significant impact on the performance and lifetime of AEMFCs.[1] Aiming at this problem, this research proposes a surface modification method consisting of nickel strike and nickel coating to improve anti-corrosive properties of bipolar plate.

2. Experimental: Herein, four samples were prepared and named as bare stainless steel (SS 304), SS 304 + Ni strike, SS 304 + Ni coating, and SS 304 + Ni strike + Ni coating to explore the performance and mechanism. Firstly, SS 304 plate of 10 × 20 × 1 mm size was cleaned with methanol and acetone to remove containment and organic. To remove the oxide film of the substrate, the substrate was soaked in 1.0 M hydrochloric acid (HCl) for 10 minutes and ultrasonic clean for 15 minutes. After that, Ni strike and Ni coating formation were electrodeposited by the typical three-electrode system combined with a reference electrode (Ag/AgCl electrode), a counter electrode (Pt wire), and a working electrode (clean SS 304). During Ni strike, pretreated SS 304 was immersed in a container filled with an aqueous solution containing 3.5 M HCl and 1.0 M nickel dichloride ($NiCl_2$). Then −1.0 V vs. Ag/AgCl was applied for 60 seconds. After washing, the obtained sample served as the working electrode and was immersed in a container filled with an aqueous solution containing 1.0 M nickel sulfate ($NiSO_4$) and 1 M boric acid (H_3BO_3). Next, when the temperature of the aqueous solution reached to 60 ℃ by the heater, −1.0 V (vs. Ag / AgCl) is applied for 1200 seconds. Finally, the obtained sample was washed with deionized water and dried in a vacuum dryer for 30 minutes. To determine the performance of modified samples for AEMFCs, interfacial contact resistance (ICR) and Tafel plot measurement were conducted. ICR measurements were proceeded to evaluate the conductivity of modified samples and Tafel plot is a commonly used technique to investigate the anti-corrosive property of modified samples.

3. Results and discussion: As Figure 1(a) shows, the ICR values of the modified samples were significantly reduced, especially the SS 304 + Ni strike + Ni coating, which showed an ICR (0.75 mΩ·cm^2) of two orders of magnitude lower than that of bare SS 304 (28 mΩ·cm^2). This can be attributed to that Ni strike enhanced the Ni coating formation. Meanwhile, the Tafel plot (Figure 1(b)) reveals that SS 304 + Ni strike + Ni coating have a higher corrosion potential (−0.2 V vs. SCE) and lower corrosion current (0.97×10^{-3} mA/cm^2), which showed the best anti-corrosive property compared with other samples due to its better coating formation. It is worth mentioning that the ICR and corrosion current of SS 304 + Ni strike + Ni coating achieved the U.S. Department of Energy (DOE) standard for bipolar plates in 2025.[2] In summary, this study provides a simple surface modification method for AEMFC's bipolar plates with improved anti-corrosive properties (i_{corr} = 0.97 μA/cm^2) and high interfacial conductivity (ICR = 0.75 mΩ·cm^2) which were satisfied DOE standard.

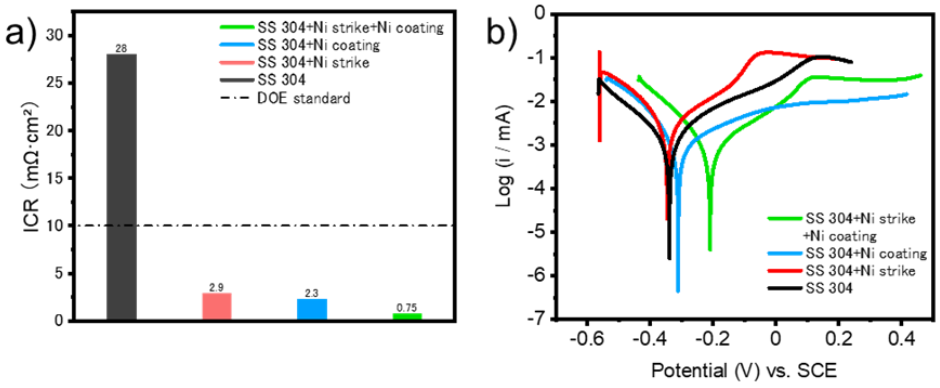


Figure. 1. ICR values (a) and Tafel plots (b) of bare SS304, SS 304 + Ni strike, SS 304 + Ni coating, and SS 304 + Ni strike + Ni coating.

References

1) S. Proch *et al. Int. J. Hydrogen Energy.*, **2020**, 45, 1313-1324.
2) P. Yan *et al. J. Power Sources.*, **2021**, 484, 229231.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション6(一般講演)

座長:安住 和久(北海道大学)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 11:15 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L07(一般講演)] 各種金属材料の低温 NaCl溶液における電気化学挙動

○坂入 正敏[1]、Shen Tong[1] （1. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[3L08(一般講演)] 銅管の蟻の巣状腐食形成に及ぼす pHの影響

○酒井 崇佑[1]、宮本 博之[1]、後藤 琢也[1] （1. 同志社大学・理工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[3L09(一般講演)] 亜鉛のアノード酸化皮膜の形態と光電気化学特性

増田 凌也[1]、北野 翔[1]、青木 芳尚[1]、安住 和久[1]、○幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3L07

各種金属材料の低温 NaCl 溶液における電気化学挙動

○坂入正敏[1]，She Tong[1]（北大院工[1]）

Electrochemical behavior of metals in NaCl solutions at low temperature
Masatoshi Sakairi,[1] Shen Tong[1] and Manabu Denka[2] (Hokkaido Univ.)

１．目的

多種多様な金属材料が北海道のような積雪・寒冷地で構造材料として使用されている。金属製構造物の腐食挙動は温度により大きく異なるため，温度に着目した多くの研究がある。しかし，その対象温度の多くは水が凍結しない 0℃以上のものである。

北海道のような北国においては，冬季の気温が氷点下になることが多い。金属材料の大気腐食は電気化学反応であるため，北海道のような低温地域において融雪塩の影響がなければ金属材料の腐食速度は遅いと考えられてきた。しかし，積雪・寒冷地における曝露試験から 10 ℃以下において気温が低下すると腐食が進行しやすくなること[1]，炭素鋼の腐食速度測定から低温の高塩害環境における腐食速度は数百 μm/y と非常に速いこと[2]が報告されている。

ここで，雪の核は海塩であることが多く，氷点下においても雪/金属の界面に濃厚な塩水が生成する可能性があり，積雪のため長期間水膜が維持される可能性もある。言いかえると，積雪寒冷地の冬季は，材料の腐食にとって厳しい環境といえる。寒冷地に使用される金属製構造物の適切な維持管理のためには，電気化学的データに基づき氷点下における腐食挙動を明らかにすることが必要である。しかし，実用金属材料に関する氷点下における電気化学的データは殆どない。

本研究の目的は，低温における実用金属材料の腐食挙動を明らかにするため，炭素鋼とアルミニウム合金の氷点下における電気化学挙動を調査することである。

２．実験

試料:アルミニウム合金（A1050 と A6061）と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 0.3 k s 超音波洗浄した。
溶液:20 mass%の NaCl 水溶液を用いた。測定中の溶液温度は低温恒温水槽中で不凍液を循環することで制御した。
電気化学測定：動電位分極測定は，浸漬電位を 3.6 ks 測定した後，浸漬電位±15 mV からアノードとカソード方向へ，走査速度 20 mV/min で実施した。電気化学インピーダンス分光法（EIS）測定は，浸漬電位を 3.6 ks 測定した後，電位振幅 10mV，周波数範囲 10 mHz～10 kHz で行った。対極には Pt 板を参照電極には室温に保持した飽和 KCl/Ag/AgCl を用いた。

３．結果および考察

浸漬電位は，全ての温度で A1050，A6061，炭素鋼の順に貴側に変化した。炭素鋼の浸漬電位は，温度の低下に従って貴側に変化していしたが，アルミニウム合金の浸漬電位は殆ど温度により変化しなかった。
分極測定から，試料の組成に関係なく，浸漬電位よりカソード方向に分極すると，電流が急激に増加した後，酸素の酸素の拡散限界に対応する電流密度の停滞領域が測定された。さらに分極すると電流は再び増加した。酸素の拡散電流は，全ての温度で A1050，A6061，炭素鋼の順に増加した。アルミニウム合金における酸素の拡散限界電流は温度により変化しないが，炭素鋼のそれは温度が低下すると僅かに低下した。一方，浸漬電位よりアノード方向に分極すると，塩化物イオン濃度が高いため急激に電流は増加した。
EIS の測定結果から，温度により溶液／電極界面の構造は，温度により大きく 3 つに分けられることが示唆された。

参考文献

1) T. Shinohara, A. Tahara, and T. Dara, Proc. of the 5th Asian Materials Data Symposium, Publication House for Science and Technology, Hanoi, 85(2016).
2) 面田真孝，水野大輔，石川信行，藤田栄：積雪寒冷地における鉄鋼材料の腐食モニタリング，第 65 回材料と環境討論会講演要旨，A307 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L08

蟻の巣状腐食形成に及ぼす pH の影響

〇酒井崇佑[1]，後藤琢也[1]，宮本博之[1]（同志社大[1]）

Effect of pH on Ant Nest Corrosion formation

Takayuki Sakai,[1] Takuya Goto,[1] and Hiroyuki Miyamoto[1] (Doshisha Univ.[1])

１．目的

蟻の巣状腐食(ANC)は銅特有の局部腐食の一種であり、銅表面から極小の腐食孔が不規則に枝分かれ（蟻の巣状）しながら進行するという特徴を持つ[1]。また、深さ方向への腐食速度が速いこと[2]が知られており、例えば肉厚 0.3mm の銅管であれば 1 か月あまりで貫通する速さである。そのため、蟻の巣状腐食が発生すると短期間で銅管の漏洩事故に至る恐れがあるため、発生から成長に至る挙動を解明することは非常に重要である。しかし、腐食がなぜこのように不規則に進行するかは未だ解明されていない。蟻の巣状腐食は、環境因子としてギ酸や酢酸などのカルボン酸が存在する際に発生すると考えられている[3]。また、腐食が発生する箇所を事前に予測することが不可能であり、起点はミクロンサイズであるため、「蟻の巣状腐食を見つけること」自体が困難である。このような理由から、腐食発生メカニズムには未だ不明な点が多く、pH との関係性など基礎的な研究においても議論の余地がある。先行報告より、腐食先端に、Cu、Cu^+、Cu^{2+}、Cu_2O が存在することが重要であることは解っているが、Cu、Cu^+、Cu^{2+}、Cu_2O が共存できるための pH 領域は狭いことが化学熱力学的に予測できる。そこで、本研究では ANC が進行するために腐食の先端部分で、Cu、Cu^+、Cu^{2+}、Cu_2O が共存できる値に pH が収束した場合にのみ腐食が進行するという仮説を立てた。この仮説に基づき、平衡論的観点と速度論的観点両方面から Cu, Cu^+, Cu^{2+}, Cu_2O が生成する条件と pH との関係を調査し、腐食の進行部分での腐食機構の推定を行った結果について報告する。

２．実験

電気化学測定は三電極方式で行い、作用極は Cu 板(純度 99.96%、鏡面処理)、対極は Pt 板、参照極は AgCl/Ag 電極を用いた。腐食試験溶液には酢酸溶液, 酢酸銅溶液, 酢酸 Na 緩衝溶液さらにリン酸, リン酸緩衝溶液などを用いた。各種電気化学測定および定電位電解により、Cu、Cu^+、Cu^{2+}、Cu_2O の安定存在電位と pH の関係を調べた。試験後の試料は XRD, SEM, Raman 分光で断面および表面観察を行った。腐食実験は Cu の半浸漬と気相曝露、実験雰囲気として密閉系と開放系を組み合わせた計 4 種類の実験について pH をモニタしながら最大で 128 日間室温で行った。

３．結果および考察

pH 4.8 の酢酸緩衝溶液中における自然電位測定では、6 日間の測定中に電位が -0.03 ~ 0.20 V と、Cu_2O の安定領域内で推移していた。さらに同 pH で、0.18 V で 3 時間の定電位電解により、銅板表面に赤褐色の生成物が確認され、この生成物は Cu_2O であることを確認した。以上のことから、酢酸溶液中において、pH 4.8 で Cu_2O が平衡論的にも速度論的に生成することが明らかになった。

腐食実験における半浸漬･開放系の腐食媒の pH 測定の結果を図 1 に示す。半浸漬・開放系では pH が初期値 2.45 から最大で 4.76 と顕著な pH の上昇が見られ、77 日後から pH が Cu_2O 形成する領域で安定した。半浸漬・開放系の 77 日後の試料の断面 SEM 画像から腐食孔が確認できた。

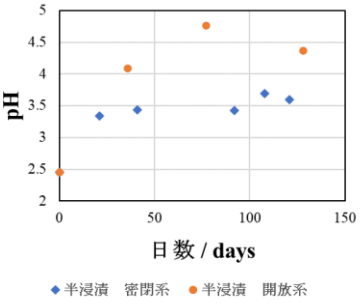


Fig. 1. 腐食試験後の腐食媒 pH

この様に、実際の環境に近い条件でも pH4.8 付近で Cu_2O の生成が示唆された。また、前述の pH が急激に上昇し、その後安定に推移することから、緩衝作用のある状態の液が腐食最先端にあることが示唆された。

<参考文献>

[1] D. M. Bastidas, V. M. La Iglesia, E. Cana, S. Fajardo, J. M. Bastidas, *Journal of The Electrochemical Society*, **155** (2008) C578-C582.

[2] 例えば Riky Stepanus Situmorang, Hideki Kawai, *materials*, **11** (2018) 533, 境 昌宏, 渡邊 純也, 材料と環境, **65** (2016) 462-466 など

[3]腐食防食協会, 材料環境学入門, 1993, 丸善出版, p.274.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L09

亜鉛のアノード酸化皮膜の形態と光電気化学特性

増田凌也，北野 翔，青木芳尚，安住和久，○幅崎浩樹（北海道大学）

Morphology and Photoelectrochemical Properties of Anodic Oxide Films on Zinc

Ryoya Masuda, Sho Kitano, Yoshitaka Aoki, and Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

１．目的

金属のアノード酸化によって生成する多孔質皮膜は，アルミニウムやチタンに加えて，最近では鉄やステンレス鋼などの実用金属においても精力的に研究されるようになってきている。亜鉛めっき鋼板としても広使われている亜鉛についてもアノード酸化皮膜の生成が多く報告されるようになってきており，ナノポーラス皮膜，ナノチューブ皮膜，ナノワイヤー皮膜など，アノード酸化条件によって異なる形態のアノード酸化皮膜が亜鉛上に作製可能である。生成する ZnO は n 型半導体であることから，アノード酸化 ZnO 皮膜の光電気化学特性がその作製条件や形態によって制御できるとまたその応用の幅が広がることが期待される。本研究では，多孔質黒色 ZnO 皮膜やナノワイヤ ZnO 皮膜などを形成し，その光電気化学特性などを評価した。

２．実験

試料として純度 99.99% の Zn 板を用いた。アノード酸化試料として，① 0.02 mol dm^{-3} $KHCO_3$ 電解液中においてアノード酸化し，その後 350℃で熱処理したナノワイヤ ZnO 試料，② 1 mol dm^{-3} NaOH 電解液中，4 V で生成したナノポーラス黒色 ZnO 試料，③ 0.1 mol dm^{-3} KOH 電解液中，15 V で生成した無色ナノポーラス ZnO 試料および④亜鉛を 350℃にて熱処理した熱酸化試料の 4 種類を用いた。ナノポーラス黒色 ZnO 試料については 350℃で熱処理した試料も作製した. 作製した試料のキャラクタリゼーションは, 表面･断面 FE-SEM 観察，XRD，紫外可視分光測定，断面 TEM 観察によって行った．それぞれの試料の光電気化学特性はキセノンランプ照射下で，0.24 mol dm^{-3} Na_2S + 0.35 mol dm^{-3} Na_2SO_3 (pH = 13.2)水溶液中，-0.2 ~ 1.0 V vs RHE の範囲で電位掃引することで測定した．また，モノクロメーターを用いそれぞれの単色光の波長における光電流を測定することで試料の可視光応答性についても評価を行った．

３．結果および考察

無色および黒色のナノポーラス試料および熱酸化試料にはウルツ鉱型の ZnO からなる結晶性皮膜でが生成しており，ナノワイヤ試料は各ナノワイヤは炭酸イオンを含む単結晶であったが，熱処理することで多結晶結晶性 ZnO となることが TEM 観察や XRD により確認された。ナノポーラス試料は 350℃にて熱処理しても結晶相や結晶化度に大きな変化は見られなかったが，黒色から青みがかった灰色へ変化した。黒色試料のアノード酸化皮膜の TEM 観察から，皮膜内に金属亜鉛の存在が確認され，黒色化は金属亜鉛ナノ粒子分散による光閉じ込めに起因すると推察される。

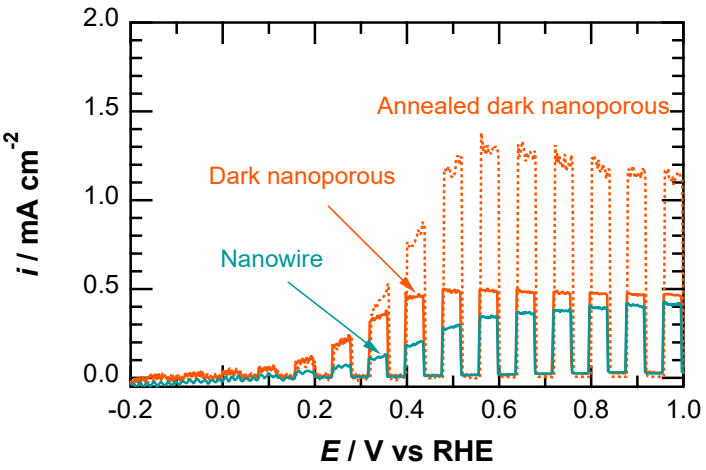


Fig. 1 Photocurrent responses of anodized Zn.

Fig. 1 に熱処理前後のナノポーラス黒色 ZnO 試料およびナノワイヤ ZnO 試料の光電気化学測定結果を示す。熱処理前のナノポーラス黒色 ZnO は約 0 V vs RHE から光電流が流れ始め，約 0.4 V vs RHE まで光電流は増大している。この試料を熱処理すると，0.3 V までの光電流は変化はないが，それより貴な電位での光電流は熱処理前の 2 倍以上に増大している。一方，ナノワイヤ ZnO 試料では，光電流の立ち上がり電位が貴にシフトしており，高電位側の光電流もさらに低下している。これは励起電子の表面再結合の影響を強く受けていることが示唆される。

各試料の拡散反射スペクトルや光電流作用スペクトルの測定から，ナノポーラス黒色 ZnO 試料を熱処理すると，バンドギャップが小さくなり，可視光吸収も生じることがわかり，これが Fig.1 の光電流の増大に寄与していることが示唆された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション7(特別講演)

座長:安住 和久(北海道大学)

2022年3月17日(木) 11:15 〜 12:00 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L10(特別講演)] 鉄の全面腐食へのγ線照射の影響

○井上 博之[1]（1. 大阪府立大学）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3L10

鉄の全面腐食へのγ線照射の影響

○井上博之[1]

Impact of γ-ray irradiation on the general corrosion of iron

Hiroyuki Inoue[1] (Osaka Pref. Univ.[1])

東日本大震災による福島第一原子力発電所の事故で 3 機の原子炉の炉心が損傷した．損傷した原子炉の内部（炉内）には，事故後から現在に至るまで継続して冷却水が注水されている[1]．事故直後は緊急処置として海水が注水されたが，現在は原子炉建屋内の滞留水を浄化した水を利用する循環冷却注水となっている．また，炉内空間は，水素爆発を防ぐために N_2 ガスで封入した不活性ガス雰囲気に保たれている[1,2]．

損傷した原子炉の安定化に冷却水の注入は不可欠な操作ではあるが，炉内が湿潤環境あるいは水溶液環境となるため、鋼製である原子炉本体ならびに格納容器，その他の炉内構造物に全面腐食が進行する．水溶液環境での鉄鋼の全面腐食の速度は，一般に，溶液の組成や pH，雰囲気ガスの種類などの様々な環境因子の影響を受ける．損傷した炉内は，燃料デブリやその他の放射性の付着物・堆積物を線源とする放射線照射場であることから，炉内の鋼構造物の全面腐食を適切に評価するには，これら環境因子の影響を，放射線照射下において検討する必要がある．本講演では，筆者らの研究グループでの成果を中心に，γ 線照射下の水溶液環境での鉄鋼の腐食機構や全面腐食速度への環境因子の影響を解説する．環境因子としては，事故直後に冷却水に海水が使用されたことや事故後からまで炉内が N_2 ガス封入されていることを踏まえ，まず，塩化物イオンの濃度および雰囲気ガスの影響（大気と N_2 での腐食速度の違い）に注目する．ついで，水溶液環境の腐食における基本因子である pH の影響について議論する，また，γ 線照射強度による腐食速度の変化，ならびに海水の組成の中で水の放射線分解への作用が特に大きい，臭化物イオンの影響についても述べたい．

Fig.1 に塩化物イオンの濃度と雰囲気ガスの影響の検討結果を示す[3]. 測定は 45 kGy/h のγ線照射下で行った．大気あるいは高純度 N_2，Ar ガス雰囲気に開放した種々の濃度の NaCl 水溶液中で，純鉄の小片を試料をとして 3 日間の浸漬試験を行い，質量減少法で腐食速度を測定した．大気雰囲気のγ線照射下の腐食速度は，同じく非照射下と比較し 1 桁以上大きい．いずれの雰囲気下でも純鉄の腐食速度は，概ね NaCl 濃度に応じて増加している。また，同じ不活性ガスでも N_2 ガス雰囲気の方が，Ar ガスの場合と比較し腐食速度は高い．γ線照射後の水溶液の分析結果から，N_2 ガス雰囲気での腐食促進は，放射線分解による水溶液中での窒素酸化物イオンの生成に加え，溶液中の窒素分子が水の放射線分解過程に関与し，H_2O_2 や O_2 の生成が促進されたと考えられる[4]．

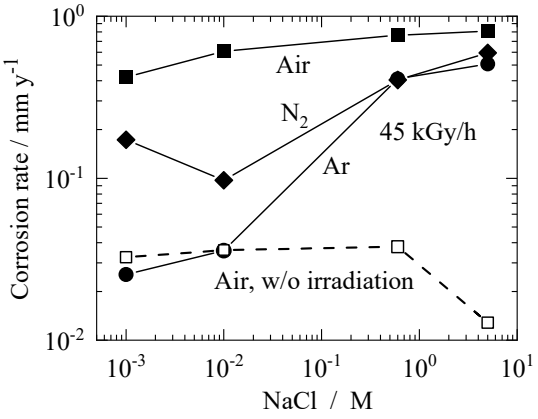


Fig.1 The solution-concentration dependence of the corrosion rates of pure iron in NaCl solution being irradiated by gamma rays at 45 kGy/h, under the atmosphere of Air, N_2-gas and Ar-gas.

(1) 廃炉作業の状況，東京電力ホールディングス(株) https://www.tepco.co.jp/decommission/progress/
(2) 原子力安全に関する IAEA 閣僚会議に対する日本国政府の報告書－東京電力福島原子力発電所の事故について－，Ⅳ．福島原子力発電所等の事故の発生と進展，原子力災害対策本部，https://www.kantei.go.jp/jp/topics/2011/ pdf/04-accident.pdf
(3) H Inoue, R. Idehara, T. Kojima and A. Iwase, Proc. 60th Jpn. Conf. Mat. Environ., JSCE, pp.47-50 (2013)
(4) H. Inoue, Proc. JSCE Materials and Environments 2021, JSCE, pp.63-66 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:土谷 博昭(大阪大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 13:45 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L11(学生講演)] 新しい封孔処理法により形成したアルミニウム合金表面アノード酸化物皮膜形態と耐食性について

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

13:00 ～ 13:15

[3L12(学生講演)] アルミニウム合金表面に形成したポーラス皮膜細孔を利用した自己修復性電着塗膜の耐食性

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

13:15 ～ 13:30

[3L13(一般講演)] アルミニウム陽極酸化による細孔径500nmの厚膜フィルターの作製

○高尾 将和[1]、国枝 航[1]、村瀬 康裕[1]、吉田 和広[1] （1. 株式会社村田製作所）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3L11

新しい封孔処理法により形成したアルミニウム合金表面アノード酸化物皮膜形態と耐食性について

○齋藤向葵[1]，柳本はるの[1],鈴木幸四郎[1]，兵野篤[1]，千葉誠[1]
（旭川工業高等専門学校[1]）

Corrosion Protection and Surface Morphology of Aluminum Alloy Anodized after New Type of Pore-sealing Treatment

Koki Saito[1], Haruno Yanagimoto[1], Koshiro Suzuki[1], Atsushi Hyono[1], and Makoto Chiba[1]
(National Institute of Technology, Asahikawa College. [1])

１．緒言

現在 Al 材料は自動車ボディ材，電子機器材料など広い用途で用いられているが，耐食性に乏しいため長期の利用を実現するためにはこの耐食性を向上させることが必要不可欠である．我々の研究ではこのための表面処理としてアノード酸化処理に着目している．ここで，一般に高純 Al を酸性溶液中などでアノード酸化することでポーラス皮膜が形成し，さらにこれを沸騰水中に浸漬することで，緻密かつ化学的に安定な酸化物皮膜が表面に形成し耐食性が向上することが知られている．しかし，工業的には高純 Al ではなく，安価かつ機能性に優れる Al 合金が主に使用されており，このような材料では含有する合金元素によりその表面に形成するアノード酸化皮膜の構造が変化し，これによる高耐食性が著しく変化する可能性が懸念される．そこで我々の研究室では種々 Al 合金表面に形成するアノード酸化皮膜の構造および耐食性の調査を行っている．その成果として Al 合金をアノード酸化したのち沸騰水中で封孔処理をすることで表面にクラックが形成し，これにより耐食性が低下することを見出した．これを踏まえ，本研究では，封孔処理の条件を変えたさいの Al 合金表面に形成する酸化皮膜の構造を光学顕微鏡により調査した結果について報告する．

２．実験方法

試料として，1050-Al 合金 (純度：99. 5 %, 合金元素として Si, Fe を含有) を試料サイズ 17. 5 x 30. 0 mm に切断したのち, 前処理として 78 vol% - CH_3COOH / 22 vol% - $HClO_4$ で 30 V, 20 s, 氷冷下で電解研磨したものを用いた．前処理試料を 40 ℃，2 wt% - $(COOH)_2$ で 200 Am^{-2} の定電流下にて 60 min アノード酸化し，表面にポーラス皮膜を形成させた．封孔処理法として沸騰水中に 20 min 浸漬したもの，もしくは高温高湿空気中に 30 h 暴露したものを作成した．アノード酸化および封孔処理後の試料表面を光学顕微鏡により観察することでその表面形態を調査した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 1050-Al 合金を 60 min アノード酸化した直後（-a)，アノード酸化後沸騰水中にて封孔処理をおこなったのち（-b)，もしくはアノード酸化後高温高湿空気中に暴露したのち（-c）におこなった表面光学観察結果を示す．アノード酸化直後の試料表面には，前処理により合金元素が欠落したことで形成したと考えられる欠陥が一部見られたが，おおむね平滑な表面が得られていることがわかる．これに対し，沸騰水中にて封孔した試料 (Fig. 1-b) では，アノード酸化処理直後に見られたものと同様に合金元素に由来する欠陥が観察された．これに加え，一部欠陥が拡張されたことにより形成したひび割れ状のクラックが複数観察されている．この一方で，Fig. 1-c に示す高温高湿空気による封孔処理を行った試料では，合金元素由来の欠陥は同様に見られるものの沸騰水中にて封孔処理を行った試料で観察されたクラックはあまり見られない．これらより，Al 合金表面に形成するクラックはその封孔処理条件により変化することが示唆された．上記に加え，これら試料の電気化学インピーダンス測定を行うと，沸騰水中で封孔処理を行ったものに比べ，高温高湿環境に暴露したものの方が抵抗値が大きく，より緻密で欠陥の少ない酸化物皮膜が形成されることが推察される．

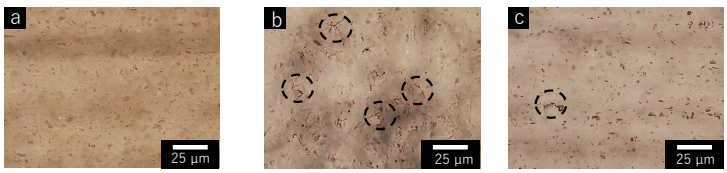


Fig. 1 アノード酸化した 1050-Al 合金の表面光学像
a) アノード酸化処理直後
b) アノード酸化後，沸騰水による封孔処理した試料
c) アノード酸化後，高温高湿空気中による封孔処理した試料

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L12

アルミニウム合金表面に形成したポーラス皮膜細孔を利用した自己修復性電着塗膜の耐食性

○髙田りん[1]，河村弥季[1]，平澤晃大[1]，兵野篤[1]，千葉誠[1]（旭川高専[1]）

Corrosion Protection of Self-healing Electrodeposition Coating formed on porous film on the surface of aluminum alloy

Rin Takada,[1] Mitsuki Kawamura,[1] Kota Hirasawa[1], Atsushi Hyono,[1] and Makoto Chiba[1] (NIT. Asahikawa Coll.[1])

1．緒言

現在，自動車ボディ材料など幅広い用途で用いられるアルミニウム合金だが，その耐食性はあまり高くなく，長期利用においては，その腐食による劣化とこれに起因する性能や安全性の低下が問題となることが予想される．このため，このような材料は防食のための表面処理が行われており，この中でも塗装が最も広く用いられている．その一方で，ここに欠陥が形成すると腐食が進行することが知られており，欠陥形成時にはこれを迅速に補修することが長期に渡り健全に使用するためには重要となる．我々の研究グループでは，塗膜に欠陥が形成したさいにも金属の高耐食性が維持される“自己修復性塗膜”の開発を行っている．本研究ではこのうちの一つである“皮膜内包型自己修復性電着塗膜”に関する研究成果について報告する．ここで，皮膜内包型自己修復性塗膜とは Fig. 1 に示す通り，試料表面に多孔質皮膜を形成し，この細孔内に塗膜修復剤を充填したのちその表面に塗膜を形成したものである．すなわち，アルミニウム合金などの金属はアノード酸化することで表面に無数の細孔が規則的に配列したポーラス型酸化物皮膜が形成することが広く知られている．この細孔に塗膜修復剤を充填したのち，その上層にポリウレタン塗膜を形成することで，塗膜に欠陥が生じたさいになんの処置をしなくとも欠陥が自動的に修復する自己修復性ポリウレタン塗膜が形成できることが明らかとなっている．その一方で，自動車ボディ材料の防食層としては一般に電着塗装が用いられているが，このような塗膜への自己修復性の付与に関する研究はほとんど報告されていない．そこで，本研究ではこれまで培ってきた皮膜内包型自己修復性ポリウレタン塗膜形成技術を電着塗装に応用することを目的とし実施する．

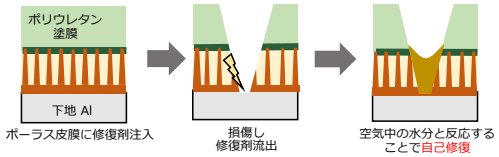


Fig. 1 皮膜内包型自己修復性電着塗膜概略図

2．実験方法

電解研磨した 1050-Al 合金をアノード酸化することで表面に膜厚 30 μm 程度のポーラス皮膜を形成し，これを塗膜修復剤であるイソホロンジイソシアネート（IPDI）中に超音波振動下で浸漬することで，細孔内にこれを充填した．さらに充填した IPDI が電着塗装形成時に流出しないよう，封孔処理として表面にごく薄いポリウレタン塗膜を形成した．これを 20 V, 60 min で電着塗膜を形成したのち，170 °C, 20 min で焼き付け処理を行った．このような条件では電着塗膜が膜厚 30 μm 程度形成することを確認している．これを，先端角 120 ℃ の圧子で深さ 45 μm 程度の欠陥を形成し，24 h エイジングしたのちの表面を SEM で観察した．

3．結果および考察

Fig. 2 は通常電着塗膜形成試料（-a），自己修復性電着塗膜形成試料（-b）の表面 SEM 像である．（-a） よりクリアな欠陥とこの端部に切削片が堆積していることが観察された．なお，本条件で形成した塗膜厚，ポーラス皮膜厚がいずれも 30 μm であることから表面層厚はトータルで 60 μm となっており，また，欠陥深さは，上述の通りおおよそ 45 μm 程度であることから推察すると，欠陥自体は下地金属にまで到達しておらず，欠陥下部は酸化物皮膜に達しているしていると考えられる．この一方で，このような欠陥形成により微細クラックが生じ，これが下地金属に到達していることも断面観察より明らかになっており，このような微細クラック下部で腐食が進行することが懸念される．これに対し（-b）より，自己修復性塗膜形成試料では，欠陥の底部付近で欠陥に沿って不規則構造が付着するように形成している．これは自己修復構造であり，これにより微細クラックでの下地金属露出が抑えられ，高耐食性が維持されることが期待される．

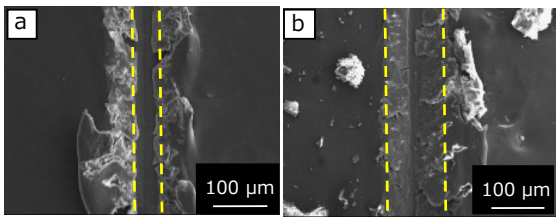


Fig. 2 欠陥形成試料表面
（a）通常電着塗膜形成試料
（b）自己修復性電着塗膜形成試料

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L13

アルミニウム陽極酸化による細孔径 500nm の厚膜フィルターの作製

○高尾将和[1]，国枝航[1]，村瀬康裕[1]，吉田和広[1]（株式会社村田製作所[1]）

Fabrication of Thick Film Filter with Pore Diameter of 500 nm by Aluminum Anodization

Masakazu Takao,[1] Wataru Kunieda,[1] Yasuhiro Murase,[1] Kazuhiro Yoshida[1] (Murata Manufacturing Co., Ltd.[1])

１．目的

現在ろ過に使われるフィルターにはセラミックフィルターや不織布フィルターなどがある．これらのフィルターは細孔径の分布が広いため相対ろ過用途のフィルターとして使われている．相対ろ過はサイズの大きい物がフィルターを通過する可能性があるため理想的には絶対ろ過が必要である．しかし，細孔径が小さい絶対ろ過用途のフィルターはほとんどない．そこでアルミニウム陽極酸化(Aluminum Anodic Oxidation : AAO)技術に注目した．

AAO 技術で作製したメンブレン(1)は，細孔径の分布が狭く絶対ろ過用途のフィルターとして使える可能性があり，細孔径が 40nm~170nm の AAO メンブレンでは水やアルコール系溶液のろ過ができる報告(2)もある．工業的には細孔径が 200nm 以上のフィルターも必要である．

そこで，AAO 技術を使い細孔径 200nm 以上の規則性のある厚膜フィルターの作製をすることにした．

２．実験

実験は 1L ビーカーを使い陽極に処理用の Al 板(Goodfellow 社製 99.999%Al：厚さ 500μm)，陰極に対向電極の Al 板を配置し，処理中は攪拌子で溶液の攪拌を行った．

厚膜フィルターの作製は，”①Al 板の平坦性を良くするための電解研磨”，”②規則性のある多孔構造を形成するための陽極酸化 1 回目処理，不規則膜除去処理，陽極酸化 2 回目の 2 回陽極酸化処理”，”③メンブレン形成のための電流回復，カソード電解剥離”，”④貫通孔形成のためのエッチング処理”の手順で行った(表 1).

表1.　処理条件

作業手順	処理条件
電解研磨	電解液：過塩素酸:酢酸=2:7 処理温度：5℃±1℃ 処理電圧：28V
陽極酸化1回目 陽極酸化2回目	電解液：クエン酸1.0M 処理温度：2℃±1℃ 処理電圧：400V
不規則膜除去処理	エッチング液：クロム酸2wt%:リン酸6wt%=2:7 処理温度：30℃±1℃
電流回復	電解液：クエン酸1.0M 処理温度：20℃~80℃に処理中に昇温 処理電圧：390V~110Vまで10V/minで下げる
カソード電解剝離	電解液：クエン酸1.0M 処理温度：20℃±1℃ 処理電圧：0Vより電流が流れるまで上げる
エッチング処理	エッチング液：リン酸5wt% 処理温度：50℃±1℃

３．結果および考察

表 1 の処理条件で，φ13mm，厚さ 230μm，細孔径は中央値で表面 491.7nm(σ=22.2nm)，裏面 622.9nm(σ=80.6nm)の細孔径 500nm の厚膜フィルター(図 1)を作製することができた．

裏面の細孔径が大きく分布が広くなった原因は，電流回復で孔底のバリア皮膜を薄くしたときにその細孔径が大きくなったことが考えられる．

また，フィルター強度を評価した結果，0.5MPa のガス圧力まで割れることはなかった．

今後は細孔径 500nm の厚膜フィルターのろ過評価を行う．

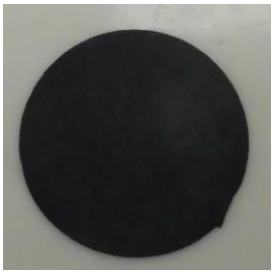


図 1　厚膜フィルター

(1) Woo Lee and Sang-Joon Park, Chem. Rev. 2014, **114**, pp.7487−7556.
(2) Dmitrii I. Petukhov, Dmitrii A. Buldakov, Alexey A. Tishkin, Alexey V. Lukashin and Andrei A. Eliseev, Beilstein J. Nanotechnol. 2017, **8**, pp.561–570.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション9(特別講演)

座長:土谷 博昭(大阪大学)

2022年3月17日(木) 13:45 〜 14:30 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L14(特別講演)] 1次元無機ナノ材料を基盤とした多孔質薄膜の創製および機能展開

○岡田 健司[1]（1. 大阪府立大学）

13:45 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3L14

1 次元無機ナノ材料を基盤とした多孔質薄膜の創製および機能展開

○岡田健司 [1,2]（大阪府立大学 [1]，JST さきがけ [2]）

Functional porous films derived from 1D oxide nanomaterials

Kenji Okada[1,2] (Osaka Prefecture Univ.,[1] JST PRESTO[2])

ナノチューブやナノロッドに代表される 1 次元ナノ材料は、大きな構造異方性により、物理的・化学的性質に異方性が生じるといった特性も兼ね備えていることから、様々な分野での利用が進んでいる。金属水酸化物は水溶液プロセスを用いることで形態制御したナノ構造体として得られる。表面酸・塩基点やイオン交換サイトを有し、高い比表面積を示すことから触媒、吸着体等へ向けた研究が進められてきた。しかしながら、金属水酸化物は表面水酸基の活性が高いことからナノ構造体が凝集した粉体として得られることがほとんどであり、広く応用が開拓されていない。様々な基板の上にメソ～マクロスケールの構造・配向制御した薄膜を創製することで、金属水酸化物の新たな可能性を見いだすことが可能となり、環境調和型あるいは電子・光機能性など高効率デバイスの実現に大きく貢献する。本講演では、1 次元ナノ構造の金属水酸化物に着目し、メソからマクロスケールでの配向や凝集の制御による機能創出を行った結果について発表する。

「垂直配向チタン酸ナノチューブ(TNT)の形成と機能性界面の創出」

TNT は、一般的に結晶性酸化チタンを強塩基性水溶液で水熱処理することで得られる。しかし、形成過程での凝集により配向成長が困難な粉体として得られる。そこで、前駆体に酸化チタン薄膜を用い、表面での不均一核生成を誘起することで、基板に垂直に配向した TNT の形成手法を確立した [1]。基板全面で高い構造異方性を有することから、超撥水性を示しながら、強い吸着性を示す吸着性超撥水表面の形成を見いだしている [1,2]。さらに、この吸着性は TNT の表面状態により制御でき、可逆的な吸着性を示すことを見いだした [3]。

「階層的多孔構造を有するチタン酸ナノチューブバルク体の形成」

TNT の原料である酸化チタン粒子間に生じる局所反応場で、TNT の成長に伴う絡み合いを利用することで μm スケールの細孔を有する TNT バルク体(cm スケール)の形成を見いだした [4]。この μm スケールの細孔は物質拡散の良好なパスとして作用するため、得られた TNT バルク体は優れたイオン吸着特性や高い光触媒機能を示すことを明らかにした [4]。

「金属水酸化物上を足場とした金属有機構造体(MOF)の形成」

金属水酸化物は規則的に配列した表面水酸基を有する。この表面水酸基を MOF 結晶成長の足場として利用することで、電極上への MOF 薄膜の形成や MOF の位置選択的形成が可能となる [5,6]。MOF は結晶性の多孔質材料であることから MOF のミクロ細孔を分子ふるいとして利用したセンシングなどに利用できる。近年では、表面水酸基の規則性を利用した MOF のエピタキシャル成長による配向 MOF 薄膜の合成を報告している [7-10]。配向 MOF 薄膜においては 3 次元方向に対して MOF 結晶子の方位が揃っていることから MOF のミクロ細孔も配向している。ミクロ細孔内で分子の配向が可能となることから、薄膜全体で蛍光分子や有機半導体分子の配向方向を規定することで、面内方向に対して異方的な電子・光学特性を示す薄膜の創製が可能となる [7-10]。

(1) K. Okada et al., *Chem. Commun.* **48**, 6130 (2012). (2) K. Okada et al., *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **79**, 389 (2016). (3) Y. Tokudome, K. Okada, et al., *J. Mater. Chem. A* **2**, 58 (2014). (4) K. Okada et al., *Chem. Mater.* **27**, 1885 (2015). (5) K. Okada et al., *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1967 (2014). (6) K. Okada et al., *CrystEngComm* **19**, 4194 (2017). (7) P. Falcaro, K. Okada, et al., *Nature Mater.* **16**, 342 (2017). (8) K. Ikigaki, K. Okada, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 6886 (2019). (9) K. Okada et al., *Chem. Sci.* **11**, 8005 (2020). (10) K. Okada et al., *J. Mater. Chem. A* **9**, 19613 (2021).

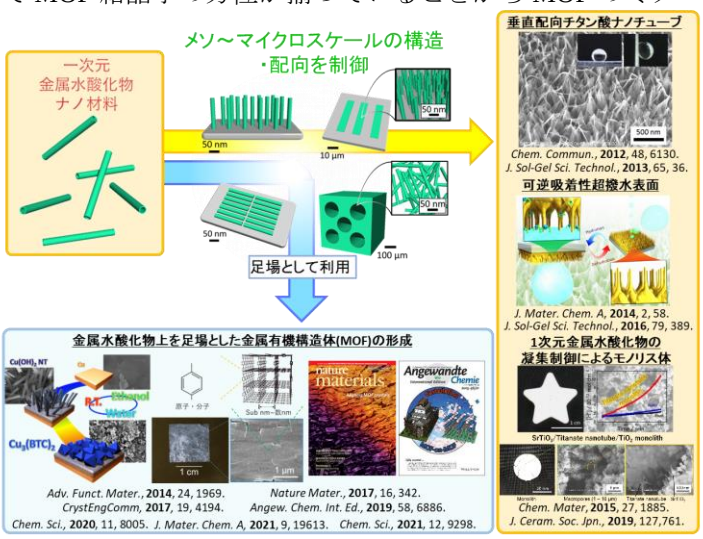


Figure. Summarization of the present study. Functional porous films derived from the one-dimensional metal hydroxide nanomaterials with controlled orientation and the meso-macrostructure

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション10(一般講演/学生講演)

座長:呉 松竹(名古屋工業大学)

2022年3月17日(木) 14:45 〜 15:45 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L15(学生講演)] 皮膜充填型自己修復性塗膜を形成したアルミニウム合金の欠陥形成時における耐食性評価

○平澤 晃大[1]、冨岡 弓乃[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

14:45 〜 15:00

[3L16(学生講演)] 自己修復性ダブルレイヤー形成によるアルミニウム合金の防食とカプセル分散量の増加による高耐食性化

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

15:00 〜 15:15

[3L17(学生講演)] 修復剤内包カプセル分散型自己修復性塗膜の欠陥修復性におよぼす分散カプセル形態の影響

○鈴木 幸四郎[1]、辻 湧貴[1]、河村 弥季[1]、兵野 篤[1]、千葉 誠[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

15:15 〜 15:30

[3L18(一般講演)] チタニアナノチューブ形成に及ぼす電解液組成の影響

○土谷 博昭[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学）

15:30 〜 15:45

©公益社団法人 電気化学会

3L15

皮膜充填型自己修復性塗膜を形成したアルミニウム合金の欠陥形成時における耐食性評価

○平澤晃大[1]，冨岡弓乃[1]，兵野篤[1]，千葉誠[1]（旭川工業高等専門学校[1]）
Corrosion Protection of Advanced Organic Coating on Al Alloy with Self-healing Property
Kota Hirasawa[1], Yumino Tomioka[1], Atsushi Hyono[1], Makoto Chiba[1]
(National Institute of Technology, Asahikawa College[1])

1．緒言

本研究ではアルミニウム合金の長寿命化のため，以下のような機構により自己修復性を付与した防食塗膜の開発を行っている（Fig. 1 参照）．これはアルミニウム合金を酸溶液中でアノード酸化することで表面に無数の細孔を有するポーラス皮膜が形成することが知られているおり，この細孔内に塗膜修復剤を注入し表面に塗膜を形成することで，欠陥が生じたさいにも塗膜修復剤が欠陥部に流出，空気中の水分と反応し塗膜を修復し，欠陥部の耐食性が保たれるものと期待される．ここで，このような自己修復機構から，塗膜修復剤内包量が塗膜の自己修復性を決定する要因となることが予想される．そこで本研究では Fig. 2 にも式的に示した通り，アノード酸化した Al 試料を特殊酸溶液に浸漬し，ポーラス皮膜の細孔壁のみを溶解させるポアワイドニング処理 (以降 P.W. 処理と略記) を施すことで，細孔径を増大させ，これにより細孔内に充填される修復剤量を増加させることを試みた．ここでは P.W. 処理時間と塗膜の自己修復性の関連を調査した結果について報告する．

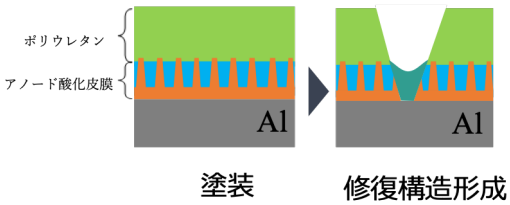


Fig. 1　自己修復性塗膜作成機構モデル図

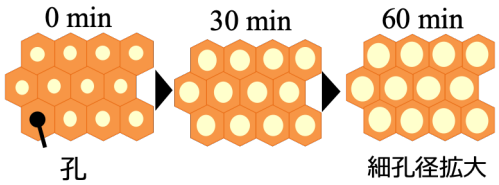


Fig. 2　ポアワイドニング処理時間によるアノード酸化皮膜細孔模式図

2．実験方法

試料として, 1050-Al 合金（純度 99.5 %）を用い，電解研磨し表面調整を行ったのち，シュウ酸溶液中でアノード酸化して表面にポーラス皮膜を形成した．これを 5 %リン酸溶液に 30 - 60 min 浸漬することで細孔径を増大させた．これら試料をイソホロンジイソシアネート（IPDI）溶液中に 100 min 超音波振動下で浸漬することで細孔内に塗膜修復剤充填した．その後，試料表面にトリレンジイソシアネート（TDI）とグリセロールより合成したプレポリマー溶液とエチレングリコールの混合溶液を塗布し，48 h 乾燥させて表面にポリウレタン塗膜を形成した．これに 7 N の負荷をかけたカッターで表面に欠陥を形成したのち，24 h エイジング後,走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて表面の自己修復性を評価した．

3．結果および考察

Fig. 3-a) は 30 min P.W. 処理を行った試料を用い，この表面に自己修復性塗膜を形成後，その表面に欠陥をつけたのち，表面を SEM で観察したものである．これより像中央部に幅 30 μm 程度の欠陥とその内部に自己修復により形成した不規則構造体の形成が見られた．このような構造体は塗膜の自己修復性により形成されたものと考えられ，これより，このような塗膜は自己修復性を有することが明らかとなった．さらに，P.W. 処理時間を 60 min にすると Fig. 3-b) に示す通り，幅 50 μm 程度の欠陥が観察されるが，明らかな修復構造は見られなくなった．これは P.W. 処理時間の増大によりポーラス皮膜細孔径は拡張され，塗膜修復剤内包量は増加するものの，本処理により，皮膜の細孔壁が溶解するため，酸化皮膜の機械的強度の低下し，これにより形成する欠陥サイズが大きくなったため，このような欠陥を十分に修復できなくなったものと考えている．

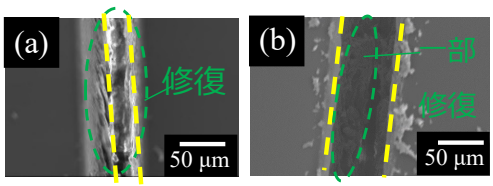


Fig.3　欠陥形成した試料表面 SEM 像
(a)　P.W.自己修復性塗膜(30 min)
(b)　P.W.自己修復性塗膜(60 min)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L16

自己修復性ダブルレイヤー形成によるアルミニウム合金の防食と カプセル分散量の増加による高耐食性化について

○古川沙姫[1]，平澤晃大[1]，冨岡弓乃[1]，辻湧貴[1]，兵野篤[1]，千葉誠[1]（旭川工業高等専門学校[1]）

High Corrosion Protection of Aluminum Alloys by Formation of Self-Healing Surface Treatment Layer with Double Layered Structure

Saki Furukawa[1], Kota Hirasawa[1], Yumino Tomioka[1], Yuki Tsuji[1], Atsushi Hyono[1], Makoto Chiba[1] (National Institute of Technology, Asahikawa College[1])

１．緒言

Al 合金は自動車ボディなどとして幅広い分野で利用されているが，耐食性が低く，長期間利用するさいには塗装などの防食処理を施す必要がある．その一方で，このような表面層に欠陥が形成するとその耐食性は著しく低下することが知られており，この問題を解決するため，我々の研究グループではこれまで次の２種の機構により欠陥形成時に塗膜が自動的に修復される金属防食用自己修復性塗膜の開発にそれぞれ着手してきた．一つ目はカプセル分散型自己修復性塗膜であり，これは塗膜修復剤を内包したカプセルを分散させた塗膜である．もう一つは皮膜充填型自己修復性塗膜であり，これは Al 合金をアノード酸化することで形成するポーラス皮膜の細孔を塗膜修復剤のコンテナとして応用したものである．いずれの表面層においても欠陥が生じると，カプセル，あるいは皮膜が同時に破損するため，そこから塗膜修復剤が流出することで，塗膜欠陥部を自動的に修復するというものである．ここでこれら表面層の修復機構を考えると，塗膜の自己修復性は塗膜に欠陥が形成したさいに流出する塗膜修復剤量に強く依存することが予想される．そこで本研究では塗膜に欠陥が生じたさいに欠陥部に多量の塗膜修復剤が流出することで，より高い自己修復性を有する新規表面層の開発を行っている．これは上記２種の自己修復性を有する表面防食層を組み合わせたものである．すなわち，Al 合金表面にポーラス皮膜形成後，この細孔内に塗膜修復剤を充填し，その表面に塗膜修復剤内包カプセルを分散させた塗膜を形成したものである．このような表面層に欠陥が生じたさいには，塗膜に分散させたカプセルからだけでなく，アノード酸化皮膜内の細孔からも塗膜修復剤が欠陥部に流出し，これらが空気中の水分と反応することで，塗膜欠陥部に修復構造を形成し，下地金属の露出を完全に防ぐことが期待される．本研究ではこのような自己修復性ダブルレイヤーの開発とこの自己修復性および耐食性を評価した結果を報告する．

２．実験方法

1050–Al 合金(純度 99.5 %)を電解研磨した後，シュウ酸溶液中でアノード酸化することで表面にポーラス皮膜を形成した．その後，超音波振動下で塗膜修復剤となるイソホロンジイソシアネート（IPDI）中で浸漬することでポーラス皮膜細孔内に塗膜修復剤を充填させた．また，トリレンジイソシアネート（TDI）とグリセロールをシクロヘキサノン溶媒に溶解させ， 24h 反応させることで合成したプレポリマーに IPDI ならびにカプセル内部の固化阻害溶媒となるキシレンを加えた混合液をグリセロールが溶解した SDS 水溶液に滴下し，カプセル懸濁液を作成した．これを濾別，乾燥後，プレポリマー，エチレングリコール混合溶液に分散させ，修復剤を充填したポーラス皮膜表面上に塗布し，48 h エイジングすることで自己修復性ダブルレイヤーを作製した．このように作製した塗膜に 7 N，18N でそれぞれ欠陥を形成し，24 h 乾燥後，硫酸銅（Ⅱ）/ 塩化カリウム溶液中に 24 h 浸漬した．浸漬後，表面に析出した銅粒子，腐食生成物，塗膜，アノード酸化皮膜を全て溶解除去したのち，表面を SEM で観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に示す，酸化物除去後の表面 SEM 像より，7 N の負荷で欠陥を形成したさいには Fig.1-a の通り，ジグザグ形状の微細欠陥と最大腐食痕径約 26 μm の腐食痕が観察された．ほぼ完全に自己修復することでこのように高い耐食性が維持されていると考えられる．これに対し，18 N という比較的高負荷で欠陥を形成すると Fig.1-b のような線状の欠陥と最大腐食痕径約 57 μm の腐食痕が観察され，十分な耐食性が得られていないことがわかる．このため，カプセル分散量を増加させ，塗膜修復剤流出量を増加させる，皮膜内の修復剤内包量を増大させるなどの改良が必要となる．

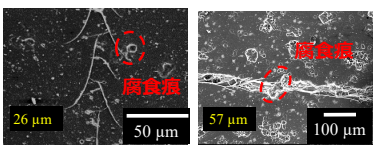


Fig.1 自己修復性ダブルレイヤー形成試料の酸化部除去後の浸漬試験結果 SEM 像
a) 7 N , b) 18 N

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L17

内包カプセル分散型自己修復性塗膜の欠陥修復性におよぼす分散カプセル形態の影響

○鈴木幸四郎[1]，辻湧貴[1]，河村弥季[1]，兵野篤[1]，千葉誠[1]（旭川高専[1]）

Effect of Shape of Capsule Dispersed to Coating on Self-healing Property of Coating with Capsule Containing with Healing Agent

Koshiro Suzuki,[1] Yuki Tsuji,[1] Mitsuki Kawamura,[1] Atsushi Hyono,[1] and Makoto Chiba[1](NIT. Asahikawa Coll.[1])

１．緒言

塗装はもっとも広く用いられる金属材料の防食法の一つであるが，局所的な欠陥が生じると局部腐食が進行する．そのためこれを抑止するためには，欠陥形成時に塗膜を迅速に補修する必要があるが，これには高いコストが必要となる．我々の研究グループでは，塗膜修復剤を内包したカプセルを分散させることにより塗膜自身に自己修復性を持たせた塗膜（カプセル分散型自己修復性塗膜）の開発を行っている．このような塗膜表面に欠陥が形成すると，カプセルも同時に破損するため，ここから修復剤が欠陥部に流出し，これと空気中の水分と反応することで欠陥部に修復構造を形成することで，外部より何の処置をしなくても，塗膜欠陥部が自動的に修復される．このような機構から考えると，塗膜欠陥の修復性には欠陥形成時に流出する塗膜修復剤量が大きく関連しており，これにはカプセル形態や添加量が大きく影響することが予想されるが，これらと塗膜の自己修復性の関連については不明である．そこで本研究では，本研究室で合成した球状カプセル (Fig. 1-a)，ならびに球状/ファイバー状混合カプセル (Fig. 1-b) を用いて作製した自己修復性塗膜に欠陥形成したさい自己修復性について調査した結果について報告する．

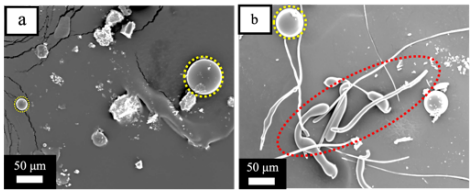


Fig.1 SEM images of only spherical capsules by using no viscosity prepolymer with 600 rpm (-a), Spherical / fiber mixed capsules by using high viscosity prepolymer with 200 rpm (-b),

２．実験方法

Tolylene-diisocyanate（TDI），Glycerol を Cyclohexanone に溶解させ，反応させることで Pre-polymer 溶液を作成した．これに修復剤となる Isophorone diisocyanate（IPDI）と Xylene を加えたものを Glycerol を溶解させた 3 wt% - SDS 水溶液を撹拌しながら滴下し反応させることで，球状カプセルを合成した．また，Pre-polymer 溶液を 140 °C, 8 min の条件で加熱処理を行い，高粘度化させたものに IPDI, ならびに Xylene を添加後，撹拌した Glycerol/SDS 混合水溶液を滴下・反応させることで球状／ファイバー状混合カプセルを合成した．これらを 0.6 wt% 塗膜に混合し，1050-Al 板に塗布し，自己修復性塗膜を形成させた．また，比較のため，いずれのカプセルも混合していない塗膜を塗布した試料も作成している．これら試料の表面を 3 N の負荷をかけたカッターで欠陥を形成し，24 h エイジングさせた後，表面に形成した修復構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察した．

３．結果および考察

Fig. 2-a はカプセルを分散させていない通常塗膜に欠陥を形成した試料表面像である．試料表面ではっきりとした欠陥と下地金属の露出が確認された．これに対し，球状カプセルを添加した塗膜形成試料表面の欠陥部付近を観察した結果を Fig. 2-b に示す．これより，このような塗膜を形成することで欠陥部の一部で修復構造が確認された．さらに，球状/ファイバー状混合カプセルを分散させた塗膜に欠陥を形成した塗膜形成資料においては，Fig. 2-c に示す通り，欠陥全体で欠陥を被覆するように不規則な自己修復構造が形成している箇所が多数確認された．このように球状/ファイバー状混合カプセルを添加した塗膜では，球状カプセルのみを添加した塗膜に比べ，明らかに高い自己修復性を有することが明らかになった．また，これらより塗膜の自己修復性には添加するカプセル形態が大きく関与することが明らかになった．

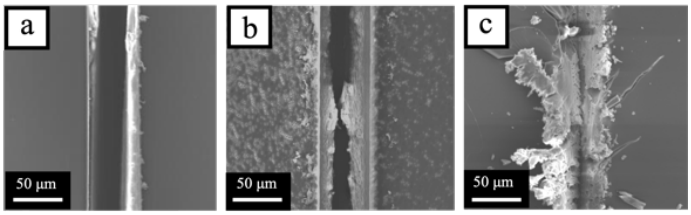


Fig. 2 SEM images of defact of no capsule coating (-a) only spherical capsules by using no viscosity Pre-polymer with self-healing structure by them (-b), Spherical / fiber mixed capsules by using high viscosity Pre-polymer with 200 rpm self-healing structure by them (-c),

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3L18

チタニアナノチューブ形成に及ぼす電解液組成の影響

○土谷博昭[1]，藤本慎司[1]（阪大[1]）

Effects of Electrolyte Composition on Titania Nanotube Formation

Hiroaki Tsuchiya[1], and Shinji Fujimoto[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

フッ化物を含む電解液を用いたチタンのアノード酸化により形成するチタニアナノチューブは様々な分野での応用[1,2]が期待され、国内外で検討されている。研究の黎明期にはチタニアナノチューブ形成にフッ化水素やフッ化アンモニウムを含む水溶液が電解液として用いられていたが、近年では有機溶媒がよく用いられるようになった。有機溶媒が電解液に用いられるようになって以来、ナノチューブを形成するアノード酸化の直前に、別に用意したチタン基板を使ってアノード酸化を行い、aging した電解液がナノチューブ形成に用いることが報告されるようになった[3]。aging プロセスの間に変化した電解液組成がナノチューブ成長に影響を及ぼしていることが考えられる。そこで本研究ではチタニアナノチューブ形成に及ぼす電解液組成の影響を広範に検討した。

２．実験

供試材には厚さ 0.1 mm の純チタン板(純度 99.5%)を用いた。純チタン板から 15 mm × 15 mm に切り出し、アセトン、イソプロパノール、脱イオン水の順に超音波洗浄して試験片とした。アノード酸化は白金を対極とした 2 電極セル内で、水、フッ化アンモニウム、六フッ化チタン酸アンモニウムなどを含むエチレングリコールを電解液に用いて実施した。電圧を 0 V から所定のアノード酸化電圧まで 1 V/s で掃引し、そのアノード酸化電圧で所定の時間保持した。アノード酸化時に発生した電流をデジタルレコーダーにて記録した。一部の電解液はアノード酸化後に廃棄せず、繰り返しアノード酸化実験に用いた。アノード酸化後、試験片をセルから取り外し、直ちに脱イオン水で洗浄したのち、乾燥させた。電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、アノード酸化により形成した被膜の形態を観察した。

３．結果および考察

チタンのアノード酸化によるチタニアナノチューブ形成はチタンの酸化反応だけでなく、形成した酸化チタンの溶解反応が生じることにより進行することが知られている[2]。そこで酸化チタンの溶解により形成するチタンフッ化物イオン，TiF_6^{2-}を構造にもつ六フッ化チタン酸アンモニウムを添加した電解液を用いてアノード酸化を行い、フッ化アンモニウムを添加した電解液で得られた結果と比較した。アノード酸化電流はいずれの電解液においても定電圧保持開始後に急激に減少したのち、増加した。その後、時間の経過とともに定常値に向かって減衰した。定電圧保持開始後はしばらくフッ化アンモニウムを添加した電解液を用いた場合にアノード酸化電流は大きかったが、長時間経過後には六フッ化チタン酸アンモニウムを添加した電解液での電流の方が大きくなった。アノード酸化後にはいずれの電解液においてもチタニアナノチューブの形成が確認できた。形成した酸化被膜の厚さはアノード酸化時間の増加とともに増大した。またアノード酸化時間が短い場合にはフッ化アンモニウムを添加した電解液でのほうがチタニアナノチューブ被膜は厚かったが、アノード酸化時間が長くなると六フッ化チタン酸アンモニウムを添加した電解液での被膜の方が厚くなった。すなわちフッ化物源の種類もチタニアナノチューブ形成および成長に影響することが分かった。またアノード酸化に用いた電解液を繰り返し使用した場合、繰り返し回数の増加とともに、形成するチタニアナノチューブ層厚さは減少した。さらに電解液に用いる有機溶媒をエチレングリコールではなく、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコールを用いると、アノード酸化挙動は劇的に変化し、形成するナノチューブ形態もエチレングリコールで形成するものと大きく異なることからアノード酸化により形成するチタニアナノチューブの形態は電解液組成の影響を受けるが、有機溶媒の種類が最も影響が大きいことが分かった。

(1) J.M. Macak, H. Tsuchiya, A. Ghicov, K. Yasuda, R. Hahn, S. Bauer, and P. Schmuki, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **11** 3 (2007).
(2) P. Roy, S. Berfer, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 2904 (2011).
(3) H. Sopha, L. Hromadko, K. Nechvilova, J.M. Macak, *J. Electroanal. Chem.* **759** 122 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

セッション11(一般講演/学生講演)

座長:千葉 誠(旭川工業高等専門学校)

2022年3月17日(木) 15:45 〜 16:15 S15/S12 (オンライン)

主催：腐食専門委員会

[3L19(学生講演)] スクリーン印刷によるステンレス鋼の耐食性チタン化合物コーティングの開発

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

15:45 〜 16:00

[3L20(一般講演)] 次世代車載端子向けの高導電性・耐熱性 Ag-Grapheneと Sn-Graphene複合めっきの諸特性向上およびメカニズム解明

○呉 松竹[1]、武井 悠朔[1]、佐藤 弘崇[1]、平山 銀士[1]、神谷 友斗[1]、松原 孝至[1] （1. 名古屋工業大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

3L19

スクリーン印刷によるステンレス鋼の耐食性チタン化合物コーティングの開発

○岡田　藍[1]，板垣　昌幸[1]，四反田　功[1]，渡辺　日香里[1]（東京理科大学[1]）

Development of Corrosion-resistant Titanium Compound Coating on Stainless Steel by Screen-printing

Ai Okada,[1] Masayuki Itagaki,[1] Isao Shitanda,[1] and Hikari Watanabe[1] (Tokyo University of Science[1])

1．目的

固体高分子膜 (PEM) 型水電解セルは，クリーンな水素製造装置として期待されている．水電解セルの動作環境は，高い作動電圧と，弱酸性雰囲気であることから，過酷な腐食環境である．そのため，セパレータには，チタンなどの耐食性に優れた金属が用いられている．チタンは，不働態皮膜が形成されることで耐食性を発現するが，その不働態皮膜によりガス拡散層との接触抵抗が増大し，セルの電圧低下を引き起こす．また，複雑な流路の設計では，機械加工が困難で，コストがかかる．そこで，パターンの作製が比較的簡単で，蒸着やスパッタリングよりコストが低いスクリーン印刷技術と，高耐食性で，電気抵抗率がステンレス鋼よりも低いチタン化合物に着目した．本研究では，腐食抵抗が大きく，接触抵抗が小さいセパレータとして，スクリーン印刷技術による窒化チタンおよび炭化チタンコーティングステンレス鋼の開発を目的とした．

2．実験

窒化チタン粉末，炭化チタン粉末を用いて 2 種類の印刷ペーストを作製した．バインダーにはポリビニルブチラール，溶媒には 2-(2-Butoxyethoxy) ethyl acetate を使用した．バインダーと溶媒を混合し，80℃で 12 時間撹拌した．撹拌した溶液に窒化チタン粉末または炭化チタン粉末を混合し，ペースト状にした．得られた窒化チタンおよび炭化チタンペーストは，ハンドプリンターでステンレス鋼 SUS316L 上にスクリーン印刷し，その後 250℃で 6 時間乾燥させ，加圧器で 330 MPa で加圧した．作製した窒化チタンおよび炭化チタンコーティング膜について，カーボンペーパーとの接触抵抗の測定，三電極系で分極曲線の評価を行った．コーティング膜とカーボンペーパーを接触させ，1 MPa で加圧しながら接触抵抗値を測定した．分極曲線の測定では，対極に白金電極，参照極に飽和銀塩化銀電極，電解液は，0.1 M H_2SO_4 aq と 0.1 M Na_2SO_4 aq の混合溶液 (pH3) を使用した．測定装置には HZ-7000 (北斗電工) を用いた．

3．結果および考察

接触抵抗は，測定値からカーボンペーパーの抵抗値を差し引き，接触面積をかけて算出した．測定結果は，コーティングしていない SUS316L は 109 mΩ cm^2，窒化チタンコーティング SUS316L は 6.57 mΩ cm^2，炭化チタンコーティング SUS316L は 9.90 mΩ cm^2 となり，チタン化合物でステンレス鋼をコーティングすることで，接触抵抗を減少させることができた．この様に，窒化チタンコーティング膜と炭化チタンコーティング膜は，共に 10 mΩ cm^2 を下回り，セパレータの接触抵抗の目標値[1] を達成することができた．

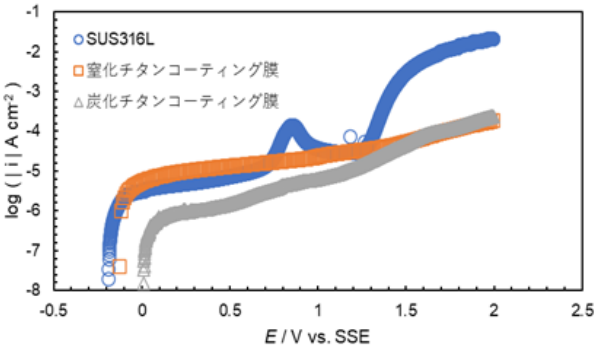


Fig.1. アノード分極曲線

Fig. 1 に SUS316L，窒化チタンコーティング SUS316L，炭化チタンコーティング SUS316L のアノード分極曲線を示す．水電解セルの作動電圧である 1.5 V から 2.0 V の範囲での，コーティング膜の電流密度は，基板である SUS316L よりも約 2 桁小さい値となった．また，コーティング膜では，ステンレス鋼に見られる，急激に電流密度が上昇する過不働態溶解は見られなかった．このことから，チタン化合物でステンレス鋼をコーティングすることで，耐食性は向上することがわかった．

1)　Fuel Cell Technologies Office Multi-Year Research, Development, and Demonstration Plan, U.S. DOE, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12

次世代車載端子向けの高導電性・耐熱性 Ag-Graphene と Sn-Graphene 複合めっきの諸特性向上およびメカニズム解明

○呉　松竹，武井悠朔，佐藤弘崇，平山銀士，神谷友斗，松原孝至（名古屋工業大学）

Enhancement and Mechanism of Ag-Graphene and Sn-Graphene Composite Electroplating Films with High Conductivity and Heat Resistance for Next-Generation Automobile Connectors

Song-Zhu S. Kure-Chu*, Yusaku Takei, Hirotaka Sato, Ginji Hirayama, Yuto Kamiya, Takashi Matsubara
(Nagoya Institute of Technology)

１．緒言

近年、地球環境の配慮を背景に，従来の化石燃料車からハイブリッド車と電気自動車へ急速に進展し、車載端子や充電コネクタに使用されるめっき材の導電性と摩耗性に対する要求が高まっている。これまでに主に低コストのスズ(Sn)めっきが使用されるが、導電性を重視して銀(Ag)めっきの使用が増えている。しかし、Sn と Ag は軟質のために、耐摩耗性が不充分であり、消費電力を抑えるために導電性の向上が求められている。著者らが、これまでの研究において、次世代高信頼性自動車端子・コネクタ用のめっき材の創製を目指し，高導電性且つ固体潤滑性を持つグラフェン(Graphene)に着目し、ハイブリッドめっき法により Ag めっき膜および Sn めっき膜に Graphene を複合させることができた。本研究では、高い導電性と耐摩耗性を両立しためっき膜の創製を目指し、種々の Ag-Graphene 系および Sn-Graphene 系複合めっき膜を作製し、導電性と耐摩耗性などの特性を評価するとともに、その特性向上のメカニズムの解明を行った。

２．実験方法

基板材料は自動車端子・コネクタ用の銅合金板を用いた。前処理としてアルカリ電解脱脂および酸洗いを行った。Graphene は黒鉛を電解剥離法により作製し、ろ過装置を用いて<1 μm、1-3 μm、3-5 μm および<5 μm 混合を 4 種類分類した。Ag めっきは市販のノンシアン系 Ag めっき液を利用し、Sn めっきは光沢性硫酸浴を用いた。それぞれのめっき液中に異なるサイズのグラフェン液を添加し、種々の複合めっき膜を作製した。その際、電流密度、液温度、撹拌強度およびグラフェン濃度の影響を調べた。各特性を比較のために、純 Ag と純 Sn めっき膜も作製し、めっき膜の厚みは 5 μm になるようにめっき条件により制御した。

また、上述の各種複合膜に対して，FE-SEM(EDS), XRD, XPS, GD-OES, Raman, TEM により微細構造と化学組成分析を行った。また、自動車コネクタ向け材料としての特性評価をするために、めっき膜の硬度、導電性(電気接触抵抗と抵抗率)、耐摩耗性、耐熱性および耐食性などを評価した。

３．結果および考察

Fig.1a は代表的な Ag-Graphene 複合めっき膜の表面状態を示す。透明なシート状の膜が Ag めっき膜表面に確認され、EDS 分析により炭素が多く検出された。Fig.1b は Ag-Graphene 複合膜および Sn-Graphene 複合膜の Raman 分光スペクトルを示す。いずれも Graphene に帰属する D-band, G-band, 2D-band のピークが確認されたので、めっき膜に Graphene を複合できたことが分かる。Fig.1c は各種複合めっき膜の電気接触抵抗値の測定結果を示す。いずれの場合は、純金属のめっき膜と比べて、Graphene の複合によりめっき膜の抵抗を減少し、導電性を顕著に向上できたことがわかる。また、耐摩耗性と耐熱性も向上したこと確認された。

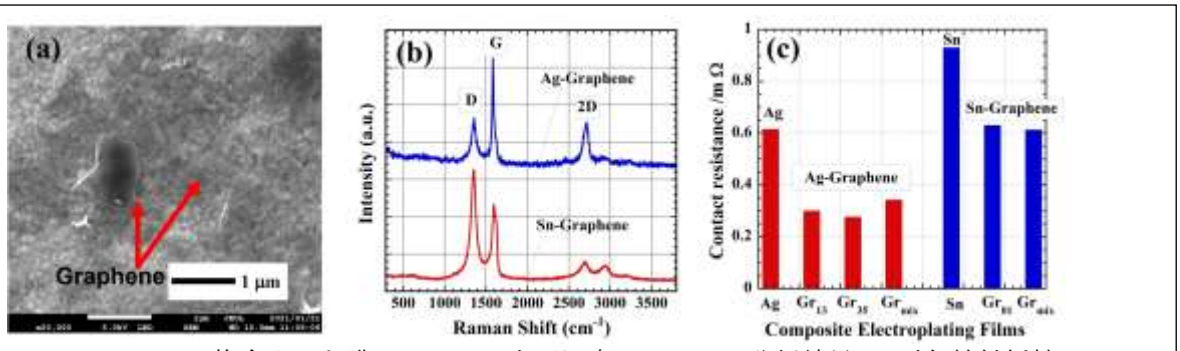


Fig.1 (a) Ag-Graphene 複合めっき膜の FE-SEM 表面写真; (b) Raman 分析結果; (c)電気接触抵抗(0.5N)。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション1(学生講演)

座長:末松 昂一(九州大学)

2022年3月15日(火) 09:30 〜 10:15 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M01(学生講演)] $SmFeO_3$を用いた半導体式 VOCセンサにおける膜構造の影響

○野口 歩夢[1]、森 雅美[1]、板垣 吉晃[1] （1. 愛媛大学）

09:30 〜 09:45

[1M02(学生講演)] 多孔質 CuO_x-SnO_2系ガスセンサへの Au添加が VOC検知特性に与える影響

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

09:45 〜 10:00

[1M03(学生講演)] 多孔質ガラスを基板とするガス検出チップを用いたアセトン及びNO同時分析法の研究

○浅沼 光吾[1]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学大学院、2. 東北工業大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1M01

$SmFeO_3$ を用いた半導体式 VOC センサにおける膜構造の影響

○野口 歩夢[1]，森 雅美[1]，板垣 吉晃[1]（愛媛大院理工[1]）

The effect of film structure on semiconductor VOC sensors using $SmFeO_3$

Ayumu Noguchi,[1] Masami Mori,[1] and Yoshiteru Itagaki[1] (Graduate School of Science Engineering, Ehime Univ.[1])

１．目的

現在,シックハウス症候群を誘発する原因物質である揮発性有機化合物（VOC）による室内環境汚染のみならず, VOC の代替物質や生活用品由来などによる室内環境汚染が確認されてきている. このことから, 対象空間の空気質を, その場で簡易的に計測できるガスセンサおよびセンサシステムの開発は急務である. 我々はこれまで, p 型酸化物半導体である $SmFeO_3$ を用いたガスセンサについて報告してきた [1)2)]. 本研究では, $SmFeO_3$ を用いたガスセンサについて, センサ基板上の膜構造が VOC ガス検知特性に与える影響について調査した.

２．実験方法

酸化物半導体である $SmFeO_3$ は, 多核錯体 $Sm[Fe(CN)_6]\cdot 4H_2O$ を 900℃で焼成することによって得た. 得られた粉末を, Au 櫛形電極を備えたアルミナセンサ基板に EPD 法によって成膜した. $SmFeO_3$ の懸濁液を調整するために $SmFeO_3$ をアセチルアセトンに加え, さらに荷電剤として I_2 を添加した. センサ基板とステンレス電極をそれぞれ $SmFeO_3$ の懸濁液に浸し, 両電極間に 5V の直流電圧を所定時間印加することによって, 正に帯電した $SmFeO_3$ の粒子を陰極のセンサ基板に堆積させた.その基板を 700℃で３時間焼成しセンサ素子を完成させた. センサ素子をアルミナ管に取り付け, 素子とアルミナ管の一体を環状電気炉内に挿入し, 所定の作動温度に調節した. 環状炉内にパーミエーターによって所定濃度に希釈された VOC ガスと空気を 20 分毎に切り替えて 100ml/min で流通し, その際のセンサの抵抗値をデジタルエレクトロメータにて計測した.

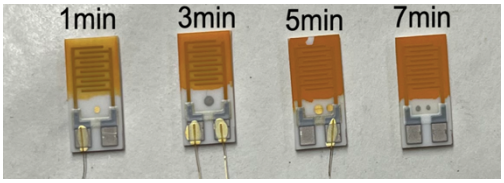


Fig.1 $SmFeO_3$ sensor elements prepared by EPD

３．結果および考察

Figure 1 に直流 5V の印加電圧で所定時間 $SmFeO_3$ 粒子を堆積させたセンサ素子の画像を示した. 目視により堆積時間の増大とともに膜厚が増大していることが分かった. Figure 2 に堆積時間 5 min および 7min の素子について 4 種の VOC に対する 300℃における応答の濃度依存性を示す.5 min ではエタノール, 7 min ではヘキサンに対して比較的高い応答性を示した. これは, 酸性を示すエタノールが塩基性を示す $SmFeO_3$ 表面に強く吸着し, 検知膜表面で反応したことから厚膜センサでは感度が低下するのに対して, ヘキサンは膜中を拡散して内部で反応していることから拡散経路の長い厚膜でより高感度を示したものと考えられる. 350℃においてはエタノールとヘキサンは同等の応答を示し, いずれも 300℃ に比べて低下した. これは温度の上昇により検知膜表面での反応が活性化されたためと推察される.

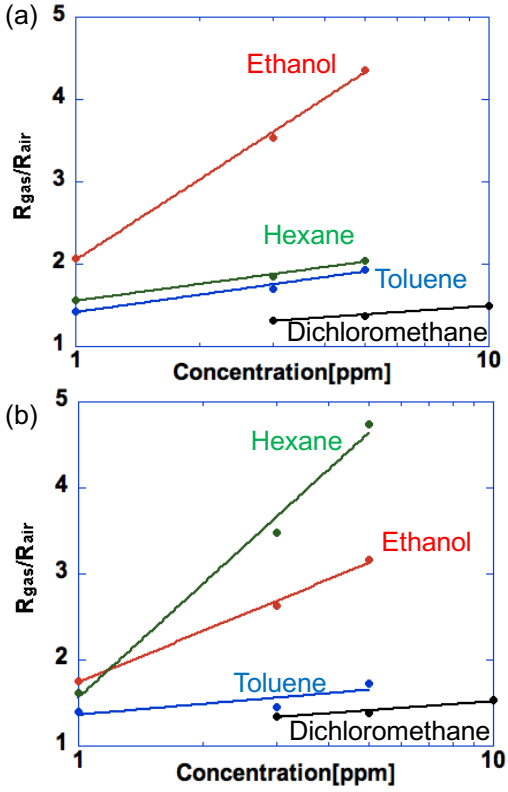


Fig.2 Concentration dependence on responses at 300℃ with the sensors of (a) 5min and (b) 7min.

1) M. Mori, Y. Itagaki, J. Iseda, et al.
Sensors and Actuators B:Chemical, **202,** 31 (2014).
2) Y. Hosoya, Y. Itagaki, H. Aono, Y. Sadaoka, *Sensors and Actuators B: Chemical,* **108,** 22 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M02

多孔質 CuO_x-SnO_2 系ガスセンサへの Au 添加が VOC 検知特性に与える影響

○渡来壮一朗，上田太郎，鎌田 海，兵頭健生，清水康博（長崎大院工）

Effects of Au Addition to Porous CuO_x-SnO_2 Gas Sensors on Their VOC-Sensing Properties

Soichiro Torai, Taro Ueda, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds, VOCs）は，頭痛，めまいなどに代表されるシックハウス症候群の原因物質の 1 つであることから，極微量の残留 VOCs をその場で検知できる技術が必要とされる．半導体センサのガス検知特性は，ガス感応膜の細孔構造や組成の制御により改善できると考えられる．我々の研究室でも，これまで，超音波照射により直径が約 28–70 nm 程度のポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子を合成し，それをテンプレートとして用い，超音波噴霧法により多孔質構造を持つ In_2O_3 粒子を作製することで，NO_2 検知特性を改善してきた[1]．また，同様の手法で調製した多孔質 (pr-) SnO_2 がアセトン，トルエンおよびエタノールに良好な応答を示し，これに CuO を添加することで，それらの低温側（300–400°C）での応答値を改善できることを報告した[2]. 本研究では, 超音波噴霧法で用いる前駆体溶液中に Au の原料を添加することで pr-CuO-SnO_2 系材料に Au を添加したり，pr-CuO-SnO_2 系材料に含浸法により Au を担持したりすることで，応答特性を改善することを目的とした.

２．実験

2.1 PMMA 微粒子の合成　所定量のメタクリル酸メチルモノマー，開始剤の過硫酸アンモニウムおよび界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウムをイオン交換水に加え，超音波ホモジナイザー (19.5 kHz ± 1 kHz) で 30 分間超音波を直接照射（液温：60°C）することで，PMMA 微粒子懸濁液を調製した.

2.2 超音波噴霧熱分解による多孔質酸化物球状粒子の調製　得られた PMMA 微粒子懸濁液と四塩化スズ，塩化銅水溶液および塩化金水溶液を所定の割合で混合することで，前駆体溶液を得た．これらの溶液を超音波噴霧（2.4 MHz）により電気炉内（炉心温度：1100°C）へ導入し熱分解することで，Au および CuO を添加した多孔質 SnO_2 球状粒子（pr-*w*Au-*2.0*CuO-SnO_2, *w*: Au 添加量 (wt%), CuO 添加量: 2.0 wt%）を調製した．また，比較材料として，Au と CuO を未添加の多孔質 SnO_2 球状粒子（pr-SnO_2），Au 未添加の多孔質 CuO 添加 SnO_2 球状粒子（pr-*2.0*CuO-SnO_2）を作製した．さらに，多孔質 pr-*2.0*CuO-SnO_2 球状粒子に Au を含浸法で担持した Au 担持 pr-*2.0*CuO-SnO_2（*w*Au/pr-*2.0*CuO-SnO_2, *w*: 担持量 (wt%)）も作製した.

2.3 応答特性評価　得られた多孔質酸化物球状粒子をくし型白金電極（電極間隔：約 200 μm）付きアルミナ基板にスクリーン印刷し, 700°C で 2 時間熱処理してセンサ素子を作製した. それらのセンサ素子の各種 VOC ガスに対する応答特性を空気中で測定した．なお，ガス応答の大きさは，被検ガス導入から 10 分後の抵抗 (R_g) と空気中の抵抗 (R_a) との比 (R_a/R_g) と定義した.

３．結果および考察

pr-SnO_2，pr-*2.0*CuO-SnO_2 および pr-*3.0*Au-*2.0*CuO-SnO_2 粒子を SEM 観察したところ，それらの形状は球状であること，表面には PMMA 微粒子に由来した直径 20 nm から 30 nm 程の細孔が存在することを確認した．しかし，*3.0*Au/pr-*2.0*CuO-SnO_2 粒子は，球状粒子であるが表面が凝集物質に覆われており，細孔がほとんど確認できなかった．pr-SnO_2，pr-*2.0*CuO-SnO_2 および pr-*w*Au-*2.0*CuO-SnO_2 センサのアセトンに対する応答特性を評価したところ，pr-SnO_2 センサの応答値は，温度が増加するにつれて低下した．一方，pr-*2.0*CuO-SnO_2 センサや Au 添加量が 3.0 wt%以下の pr-*w*Au-*2.0*CuO-SnO_2 センサでは，350°C で最大応答を示した．Au の添加量を 4.0 wt%以上に増やすと，最大応答を示す温度が 400°C に上昇した.すべてのセンサの中で，pr-*3.0*Au-*2.0*CuO-SnO_2 が最も大きなアセトン応答 (350°C) を示した．そこで，この pr-*3.0*Au-*2.0*CuO-SnO_2 センサに注目し，Au 添加法の違いが応答特性に与える影響を評価した．超音波噴霧法で酸化物球状粒子を作製する際に Au を同時に添加した pr-*3.0*Au-*2.0*CuO-SnO_2 センサは，含浸法により Au を酸化物球状粒子の表面に担持した *3.0*Au/pr-*2.0*CuO-SnO_2 センサと比較して良好な応答を示した．これは，*3.0*Au/pr-*2.0*CuO-SnO_2 センサの場合，担持した Au で粒子表面の細孔が覆われたうえに Au の分散状態が不十分であったのに対して，pr-*3.0*Au-*2.0*CuO-SnO_2 センサでは酸化物粒子の表面や内部に Au が比較的良好に高分散したためと考えられる.

参考文献

(1) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **150**, 265 (2010), T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **187**, 492 (2013), T. Hyodo et al., Sens. Actuators B, **244**, 992 (2017), T. Ueda et al., *Front. Mater.*, **6**, 81 (2019), T. Ueda et al., *Chemosensors*, **8**, 72 (2020).
(2) S. Torai et al. *Chem. Sens.*, **37**(B), 7 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M03

多孔質ガラスを基板とするガス検出チップを用いたアセトン及び NO 同時分析法の研究

○浅沼光吾，丸尾容子（東北工大工）

Development of simultaneous analysis method for acetone and Nitrogen oxide using porous glass-based colorimetric gas detection chip

Kohgo Asanuma, and Yasuko Yamada Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

GC/MS やセンサガスクロマトグラフを用いた呼気分析法は高精度での分析が可能であるが、予防医学や健康管理を目的とする個人での使用を考慮した場合に現実的な検出法とはいえない。そこで我々は NOx 及びアセトンガス検出チップを開発し、pp-ppm オーダーの感度を有する分析法を考案した。本研究ではアセトン及び NOx 検出チップを複合的に用いたアセトン及び NO の同時分析法について検討を行った。

２．実験

2.1 多孔質ガラス検出チップの作製

NO/NO_2 変換チップは、3.3×10^{-3} mol L^{-1} PTIO エタノール溶液、NO_2 検出チップは 2.5×10^{-3} mol L^{-1} N,N-ジメチル-1-ナフチルアミン及び 2.0×10^{-2} mol L^{-1} スルファニルアミドのアルコール混合溶液、アセトン検出チップは 7.7×10^{-3} mol L^{-1} 4-ニトロフェニルヒドラジン及び 4.7×10^{-3} mol L^{-1} HCl 水溶液を含浸溶液とし多孔質ガラスを浸漬後、窒素（N_2）気流下で 12 時間以上乾燥し作製した。

2.2 曝露雰囲気の作製及び曝露実験方法

曝露雰囲気は、スマートバッグに N_2 を加え、任意の体積の 102 ppm NO/N_2 ガス、アセトン水溶液及び H_2O を加え気化させ相対湿度 50%となるよう作製した。アセトン及び NO 混合雰囲気への曝露実験は、スマートバッグに曝露雰囲気を 1 L 分注し、アセトン検出チップ、NOx 検出チップまたは複合チップ（アセトン検出チップ及び NOx 検出チップ）の 3 条件で雰囲気中に吊るし行った。検出チップの吸光度は紫外可視分光光度計(U-4100、HITACHI)、雰囲気中アセトン濃度はセンサガスクロマトグラフ(SGEA-P3-A、NISSHA)を用いた。

３．結果および考察

Fig.1 にアセトン検出チップ及び複合チップを混合雰囲気に 5 時間曝露した時のアセトン検出チップの吸光度差とアセトン濃度の関係を示す。両者の間で線形関係が得られ、アセトン検出チップのみ及び複合チップを用いた時のアセトン濃度算出式は式(1)及び式(2)となる。

$$[Acetone]_0 = 5.37 \times \Delta Abs_{393} \quad (1)$$

$$[Acetone]_0 = 7.15 \times \Delta Abs'_{393} - 1.09 \quad (2)$$

ここで、$[\mathrm{Acetone}]_0$は初期アセトン濃度(ppm)、ΔAbs_{393}及び$\Delta Abs'_{393}$はアセトン検出チップのみ及び複合チップを用いた時のアセトン検出チップの曝露前後の吸光度差である。式(2)において、アセトン検出チップは切片を有するが、曝露前後において雰囲気アセトン濃度は未検出であった。しかし、曝露後 112 ppm のエタノールが検出され、切片を有した原因として、NOx 検出チップ作製時に多孔質ガラス表面に吸着していたエタノールが雰囲気中へ脱離し、アセトン検出チップに吸着した事が影響したと考えられる。

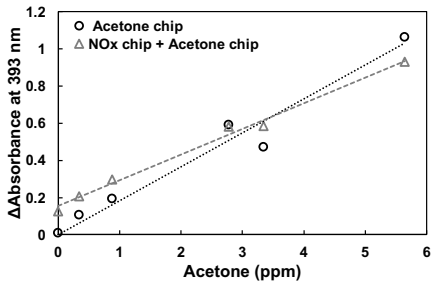


Fig.1 Relationship between the Δ Abs$_{393}$ of the Acetone detection chip and the Acetone concentration when exposed to only Acetone detection chip or combinational detection chip.

Fig.2 に NOx 検出チップ及び複合チップを混合雰囲気に曝露した時の NOx 検出チップの吸光度差及び初期 NO 濃度の関係を示す。両者の間で線形関係が得られ、NOx 検出チップのみ及び複合チップを用いた時の NO 濃度算出式は式(3)及び式(4)で表される。

$$[NO]_0 = 1609 \times \Delta Abs_{525} \quad (3)$$

$$[NO]_0 = 2555 \times \Delta Abs'_{525} \quad (4)$$

ここで、$[NO]_0$は初期 NO 濃度(ppb)、ΔAbs_{525}及び$\Delta Abs'_{525}$は NOx 検出チップのみ及び複合チップを用いた時の NO_2 検出チップの曝露前後の吸光度差である。

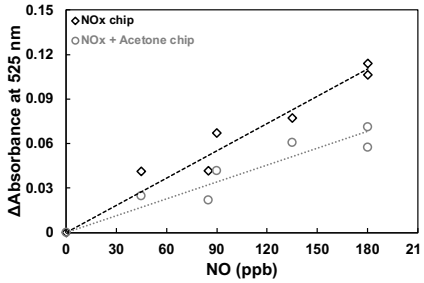


Fig.2 Relationship between the Δ Abs$_{525}$ of the NO_2 detection chip and the NO concentration when exposed to only NOx detection chip or combinational detection chip.

謝辞

本研究は日本科学協会の笹川科学研究助成による助成を受けたものである。関連の方々に深く感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション2(学生講演)

座長:上田 太郎(長崎大学)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:15 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M04(学生講演)] c-$La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$酸化物イオン伝導体を用いたCOセンサの検知特性

○三方 堅斗[1]、渡邉 賢[1]、末松 昂一[1]、井手 慎吾[1,2]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九大院総理工、2. 三井金属鉱業（株））

10:30 ～ 10:45

[1M05(学生講演)] 多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究Ⅳ ーリアルタイム測定法の検討ー

○渡部 聡大[1]、及川 拓巳[2]、伊藤 幸大[1]、辛島 彰洋[1,2]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学大学院、2. 東北工業大学）

10:45 ～ 11:00

[1M06(学生講演)] イオン液体ゲルを用いた透明・高通気性マルチモーダル薄膜センサの開発

○伊佐野 雄司[1]、藤田 創[2]、村上 航輝[1]、倪 思捷[1]、黒瀧 悠太[1]、高野 珠実[1]、磯田 豊[1]、松田 涼佑[1]、中村 史香[1]、西躰 優希[1]、Nyamjargal Ochirkhuyag[1]、井上 航太[1]、川上 寛樹[1]、大久保 佑亮[3]、上野 和英[1]、渕脇 大海[1]、藤枝 俊則[2]、太田 裕貴[1] （1. 横浜国立大学、2. 東京工業大学、3. 国立医薬品食品衛生研究所）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1M04

c-LaSiBOx 酸化物イオン伝導体を用いた CO センサの検知特性

○三方 堅斗[1], 渡邉 賢[1], 末松 昂一[1], 井手 慎吾[1,2], 島ノ江 憲剛[1]
(九大院総理工[1], 三井金属鉱業(株)[2])

CO gas sensor using c-$La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$ oxide ion conductor

Kento Mikata [1], Ken Watanabe [1], Koichi Suematsu [1], Shingo Ide [1, 2] and Kengo Shimanoe [1]
(Kyushu Univ.[1], Mitsui Mining & Smelting Co.[2])

1．目的

酸化物イオン伝導体を用いたガスセンサにおいて、可燃性ガス共存下で、酸化活性に優れる対極とガス吸着特性に優れる検知極を用いた場合、対極では可燃性ガスは燃焼するのに対し、検知極では可燃性ガスは電極/イオン導電体界面まで到達し、両電極間に電気化学ポテンシャル差が生じる。そのため、対極と検知極において酸素還元反応と可燃性ガスの酸化反応がそれぞれ生じ、短絡電流が得られる。したがって、酸化物イオン伝導体に適切な電極を接合することで、同室型短絡電流式センサを構築できると考えらえる。本研究では、400°C における酸化物イオン伝導率が 1.6×10^{-3} S/cm である c 軸配向ボロンドープオキシアパタイト型ランタンシリケート(c-LSBO)[(1)]を固体電解質に用い、c-LSBO と電極間に Sm ドープ CeO_2(SDC)薄膜を中間層として導入し、Pt+$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.78}Fe_{0.2}Ni_{0.02}O_3$(LSCFN)を対極、Au を検知極とした同室型センサの CO 検知特性について調査した。

2．実験

Fig.1 に本研究のセンサ素子の構成を示す。まず、気相/固相反応により合成した c-LSBO 固体電解質ディスクの両面にスパッタリング法を用いて SDC 薄膜を形成した[(1)]。対極として、LSCFN ペーストを SDC/c-LSBO/SDC ディスクの片面に塗布し、大気中 950℃で 5 時間焼成した。さらに、LSCFN 電極上に集電層としてスクリーン印刷を用いて Pt ペーストを、もう一方の面に検知極として Au を塗布し、大気中 120℃で 1 時間乾燥した。それぞれの電極を Au、Pt ペーストを用いて Au ワイヤーと固定し、大気中 850℃で 6 時間焼成し、センサ素子とした。検知極と対極をエレクトロメーターに接続し、両電極上に被検ガスを流通させ、500°C における短絡電流値の CO 濃度依存性を測定し評価した。

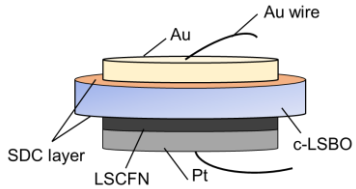


Fig.1 Schematic drawing of Au/SDC/c-LSBO/SDC/LSCFN/Pt sensor device.

3．結果および考察

Fig.2 に示すように、CO ガスに対する短絡電流の応答は速やかであり、CO 濃度 800ppm から 0ppm への回復特性も比較的速く、繰り返し測定もほぼ同じ値が得られた。Fig.3 に、CO 濃度の対数に対する、空気中の短絡電流値を差し引いた CO 応答短絡電流の絶対値を示す。CO 応答短絡電流の絶対値は CO 濃度の対数に対して比例しており、本センサ素子は短絡電流型の CO センサとして作動することがわかった。これらのことから、Au 電極では CO 酸化反応、Pt 電極では酸素還元反応が進行していると考えられる。本研究では、酸素取り込み側に LSCFN を用いているが、酸素取り込み特性について Pt 電極のみを用いた場合と比較すると LSCFN を用いた場合が Pt 電極の数倍以上の酸化物イオン伝導性を示すことを見出している[(2)]。つまり、Au 電極における CO の酸化反応が律速し、短絡電流が得られていると推定される。

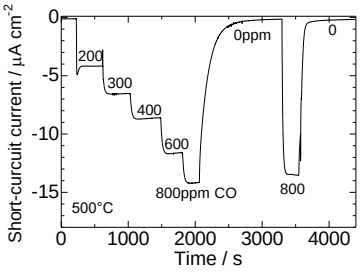


Fig.2 Short-circuit current response to CO concentration for Au/SDC/c-LSBO/SDC/LSCFN/Pt sensor device at 500℃.

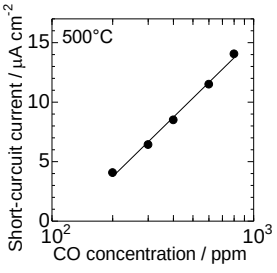


Fig.3 Dependence of short-circuit current on CO concentration for Au/SDC/c-LSBO/SDC/LSCFN/Pt sensor device at 500℃.

(1) S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Phy. Chem. C,* **124**, 2879-2885 (2020).
(2) K. Watanabe, S. Ide, T. Kumagai, T. Fujino, K. Suematsu, K. Shimanoe, *J. Ceram. Soc. Japan*, **127**, 1-4 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M05

多孔質ガラスとニトロフェニルヒドラジン化合物を用いたアセトン検出チップの研究Ⅳ —リアルタイム測定法の検討—

○渡部聡大[1]，及川拓巳[2]，伊藤幸大[1]，辛島彰洋[1,2]，丸尾容子[1,2]（東北工大院工[1]，東北工大[2]）

Analytical chip for detection of acetone using a porous glass and nitrophenylhydrazine compounds IV
-Examination of real-time measurements -
Sota Watanabe, Takumi Oikawa, Kodai Ito, Akihiro Karashima, and Yasuko Y. Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

呼気中のアセトンはインスリン不足に関連する糖尿病性ケトアシドーシスが原因で増加し、健常者より糖尿病患者の呼気中に高濃度で含まれる [1]。そのため、呼気アセトン分析は血液検査の代替として使用できる非侵襲的な糖尿病モニタリング方法として期待されており、研究が進められている。そこで私たちは、多孔質ガラスと 2-ニトロフェニルヒドラジン(2-NPH)を用いてアセトン検出チップを作製した。このアセトン検出チップはアセトンへ曝露後、446 nm に新たな吸収を示したので、本研究では、波長が 450 nm 付近の青色レーザーとフォトダイオード(PD)を用いて吸光度を算出し、簡易的なリアルタイム測定の可能性を検討した。

２．実験

分析チップの基板として 8 mm × 8 mm × 1 mm の多孔質ガラスを使用した。分析チップの作製は 2-NPH 濃度が 7.55×10^{-3} mol L^{-1}、HCl 濃度が 4.66×10^{-2} mol L^{-1} の含浸溶液 25 mL に多孔質ガラスを 3 時間浸漬させ、その後窒素雰囲気で乾燥し作製した。20 L の乾燥窒素が入ったサンプリングバッグにアセトン希釈溶液とイオン交換水を入れ、任意濃度(1.82−10.01 ppm)のアセトン雰囲気を作製した(25℃、相対湿度 30-50%)。Fig. 1 に示すように PD の電圧を測定し、測定された電圧の比より吸光度を求め評価を行った。曝露実験は、ガラス管内にチップを入れ、小型ポンプを用いて 0.05 L min^{-1} の流量で任意濃度のアセトン雰囲気を 20 分曝露させて、曝露前後の吸収スペクトルを測定した。また、曝露中は青色レーザーを用いて 4 分毎に点灯し、吸光度を算出した。

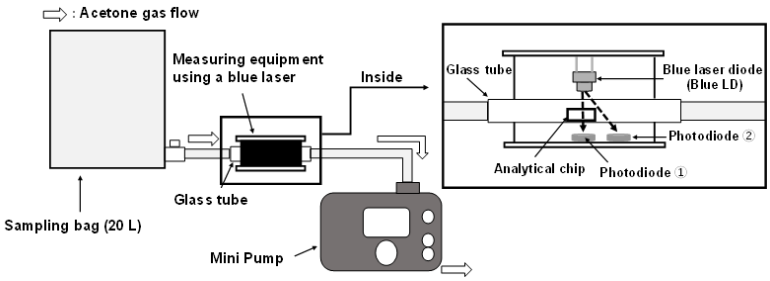


Fig. 1 Exposure experiment of this study

３．結果および考察

分光計で測定した 446 nm の吸光度と PD の電圧比より算出した吸光度の間には直線関係があり、446 nm の吸光度差とアセトン濃度の間にも直線関係があった。これらの関係よりアセトン濃度を算出する式は式(1)のように表された。

$$[\mathrm{Acetone}]_0 = 128.94 \cdot \log \frac{V_{1,0} \cdot V_{2,t}}{V_{2,0} \cdot V_{1,t}} \qquad (1)$$

ここで、$V_{1,t}$は曝露後の PD①の電圧、$V_{2,t}$は曝露後の PD②の電圧、$V_{1,0}$は曝露前の PD①の電圧、$V_{2,0}$は曝露前の PD②の電圧、$[\mathrm{Acetone}]_0$はアセトンの濃度を示す。式(1)より、曝露前後の電圧比を用いることでアセトン濃度の算出が可能であると示された。また、曝露中 4 分毎に青色レーザーを点灯し測定した結果を Fig. 2 に示す。4 分ごとの測定で吸光度が直線的に増加していくことがわかった。本研究により、差分を用いることで 4 分オーダーのアセトン濃度の変化がリアルタイムで測定できる可能性が示された。

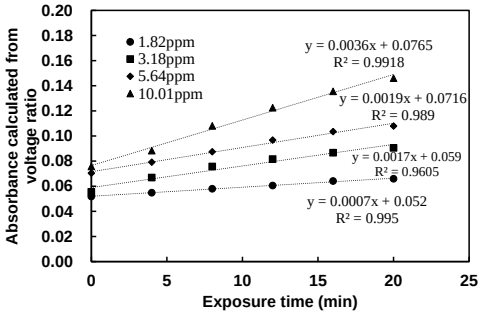


Fig. 2 Relationships between exposure time and absorbance calculated from voltage ratio.

(1) D. Samudrala, et al., *Obesity*, **22**, 980-983 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M06

イオン液体ゲルを用いた透明・高通気性マルチモーダル薄膜センサの開発

○伊佐野雄司[1]，藤田 創[2]，村上 航輝[1]，倪 思捷[1]，黒瀧 悠太[1]，高野 珠実[1]，磯田 豊[1]，松田 涼佑[1]，
中村 史香[1]，西躰 優希[1]，Nyamjargal Ochirkhuyag[1]，井上 航太[1]，川上 寛樹[1]，大久保 佑亮[3]，
上野 和英[1]，渕脇 大海[1]，藤枝 俊則[2]，太田 裕貴[1]
(横国大[1]，東工大[2]，国衛研[3])

Transparent and Breathable Ion Gel-based Multimodal Thin Film Sensors

Yuji Isano[1], Hajime Fujita[2], Koki Murakami[1], Sijie Ni[1], Yuta Kurotaki[1], Tamami Takano[1], Yutaka Isoda[1], Ryosuke Matsuda[1], Fumika Nakamura[1], Yuuki Nishitai[1], Nyamjargal Ochirkhuyag[1], Kota Inoue[1], Hiroki Kawakami[1], Yusuke Okubo[3], Kazuhide Ueno[1], Ohmi Fuchiwaki[1], Toshinori Fujie[2], Hiroki Ota[1]
(Yokohama National University[1], Tokyo Institute of Technology[2], National Institute of Health Sciences[3])

1．目的

近年の Internet of Things(IoT)技術の発達に伴い，ウェアラブルデバイスなどへの応用を目指して様々なセンサが開発されている．ウェアラブルデバイスに活用される新たなセンサには，皮膚上などの曲面への実装を可能にする柔軟性，適用場所の外見に影響を与えない透明性，長期使用時に皮膚の気体交換を阻害しない気体透過性といった，既存の硬質センサでは実現できない特性が要求される．こうした要求を実現するため，これまでにポリマー薄膜基板とカーボンナノチューブ(CNT)などのナノマテリアルを用いたセンサが開発されてきた[1]．しかし，既存のナノマテリアルセンサは選択性に問題を抱えており，より多くの対象を選択的に測定可能な新たなセンシング材料が求められている．そこで本研究においては，新たなセンシング材料としてアニオンとカチオンの組み合わせにより様々な特性を発現する[2]イオン液体に着目した．本研究においては，イオン液体をポリマーに相溶させたイオンゲルによって，温度と湿度を選択的に検出可能な透明・柔軟・高通気性マルチモーダル薄膜センサ(図 1 a)の開発を目的とした．

2．実験

薄膜温湿度センサはスプレーコート法によって作製された．スピンコートされたポリジメチルシロキサン(PDMS)基板上に CNT の分散液をスプレーコートすることで透明電極を作製した．バイアル瓶中でポリマーとイオン液体を溶媒に溶解することでセンサ感部となるイオンゲルの溶液を作製し，これを電極上にスプレーしてイオンゲルを電極上に堆積させた．その後溶媒を揮発させ，センサを作製した．

センサの電気的性能測定は環境試験機を用いて行った．環境試験機内にセンサを静置し，LCR メータを用いて温湿度の変動に伴うイオンゲルのインピーダンス変化を測定した．

3．結果および考察

イオンゲル薄膜温湿度センサの測定結果を図 1 b,c に示した．疎水性イオンゲルを用いたイオンゲル温度センサは，10～40 °C の温度域において，30 ~90 %の範囲の湿度変化に対して測定値の変動が±5 %の範囲にとどまった．一方，温度変化に対しては 20 °C において 15.9 %/°C という高い感度を示した．親水性イオンゲルを用いたイオンゲル湿度センサは，20 °C において 2.5 %/RH%と湿度に対して高い感度を示した．親水性イオンゲルセンサの測定値は温度の影響も受けたが，疎水性イオンゲルセンサの測定値を使用して校正を行うことで温度の影響を排除し，湿度のみを測定することができた．

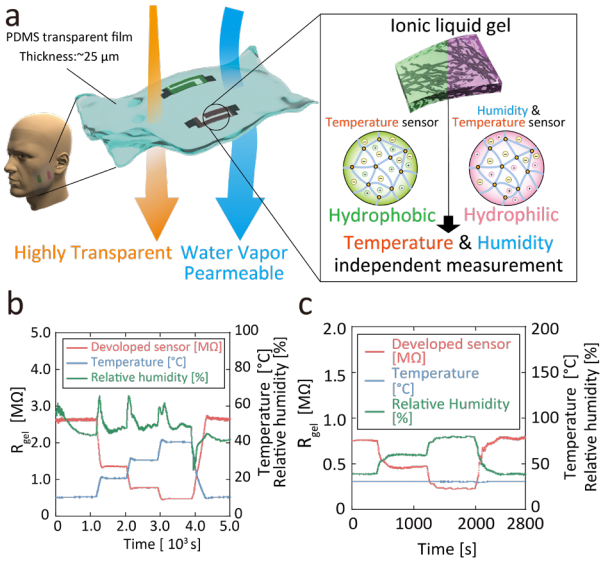


Fig.1. Ion gel-based multimodal thin film sensor. (a) Schematic illustration of developed sensor. (b) Impedance change of developed temperature sensor in 10 °C to 40 °C environment. (c) Impedance change of developed humidity sensor in 40 % to 80 % relative humidity at 30 °C

光透過性試験の結果，作製したセンサは可視光域全域で 80 %以上の光透過性を示した．また，気体透過性試験の結果，作製したセンサは人間の皮膚の水分蒸散量の 2.8 倍の水分透過性を示した．以上のことから，イオンゲルを感部に用いることで透明・柔軟・高通気性で複数対象を選択的に検出できるセンサを作製することができた．

(1) Roh, E.; Hwang, B. U.; Kim, D.; Kim, B. Y.; Lee, N. E, ACS Nano, **9** (6), 6252 (2015)
(2) Fernandes, L. C.; Correia, D. M.; García-Astrain, C.; Pereira, N.; Tariq, M.; Esperança, J. M. S. S.; Lanceros-Méndez, S, ACS Appl. Mater. Interfaces ,**11** (22), 20316(2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション3(学生講演)

座長:田村 真治(大阪大学)

2022年3月15日(火) 11:15 〜 11:30 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M07(学生講演)] シッフ試薬と異なる酸を用いた2種類のノナナール検出チップの反応性評価

○鈴木 彩加[1]、河村 直人[2]、佐藤 優妃[2]、岸里 知真[1]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学、2. 東北工業大学大学院）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1W07

シッフ試薬と異なる酸を用いた 2 種類のノナナール検出チップの反応性評価

○鈴木彩加[1]，河村直人[2]，佐藤優妃[2]，岸里知真[1]，丸尾容子[1,2]（東北工大[1]，東北工大院工[2]）

Reactivity evaluation of two types nonanal detection chips using schiff's reagent and different acids
Ayaka Suzuki,[1] Naoto Kawamura,[2] Yuki Sato,[2] Kazuma Kishisato,[1] and Yasuko Y. Maruo
(Tohoku Inst. Tech.,[1] Grad. Sch. Eng., Tohoku Inst. Tech.[2])

１．目的

呼気中のノナナールは、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]、ノナナールは肺がんのバイオマーカーとして注目されている。そのため、呼気ノナナール分析は簡易的かつ非侵襲的であり、肺がんの早期発見につながる分析法として期待されている。本研究では、シッフ試薬とノナナールの反応に着目し、シッフ試薬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、異なる酸を用いて作製した 2 種類の検出チップの反応性を比較し、より高感度な検出を可能とする組成を検討した。

２．実験

検出チップの基板は、4 mm × 4 mm × 1 mm の多孔質ガラス(Vycor#7930、コーニング株式会社)を用いた。パラローズアニリン塩酸塩 1.19×10^{-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シッフ試薬に、クエン酸 0.151 mol L^{-1} または酢酸 1.58 mol L^{-1} を加えた 2 種類の含浸溶液 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希釈溶液とイオン交換水を注入し、0~270 ppb の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 3 時間曝露し、曝露後は任意時間(~333 h)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

反応後の吸収スペクトルは、複数のピークが重なり評価が困難であったためピーク分離を行った。検出チップは、曝露前は 534 nm(クエン酸)、540 nm(酢酸)に吸収極大を有し、曝露後は 600 nm に新たな吸収ピークが現れることが判った。これより、534 nm(または 540 nm)における吸収はシッフ試薬によるもので、600 nm における吸収はノナナールとシッフ試薬の反応生成物によるものと考えられる。Fig. 1 に静置 24 時間後の 600 nm の吸光度差とノナナール濃度との関係を示す。ノナナール検出チップの 600 nm における吸光度差とノナナール濃度との間には正の相関があった。これより、3 時間曝露後に 24 時間静置したときの曝露ノナナール濃度算出式は、クエン酸は(1)式、酢酸は(2)式で表されることが明らかになった。算出式より、クエン酸より酢酸の感度が良いことが判った。曝露直後は相関が見られなかったため、曝露ノナナール濃度算出には、3 時間曝露に加えて 24 時間以上の静置が必要であることが明らかになった。また、開発したノナナール検出チップの検出下限値は 16 ppb であった。

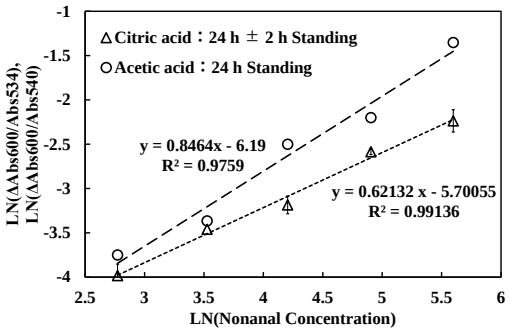


Fig. 1 Relationship between nonanal concentration and ΔAbs600/Abs534 or ΔAbs600/Abs540.

$$\ln\left(\frac{\Delta Abs_{600}}{Abs_{534}}\right) = 0.621 \times \ln([Nonanal(ppb)]) - 5.701 \quad (1)$$

$$\ln\left(\frac{\Delta Abs_{600}}{Abs_{540}}\right) = 0.846 \times \ln([Nonanal(ppb)]) - 6.190 \quad (2)$$

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。関係者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)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション4(一般講演)

座長:田村 真治(大阪大学)

2022年3月15日(火) 11:30 ～ 12:00 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M08(一般講演)] 白金を担持した酸化タングステンと二酸化ケイ素の複合膜の水素応答特性

○田島 千尋[1]、岡崎 慎司[1] （1. 横浜国立大学）

11:30 ～ 11:45

[1M09(一般講演)] ポリアニリングラフト膜から成るフレキシブルアンモニアガスセンサの
作製と評価

○堀尾 海斗[1]、角中 塁[1]、芝 駿介[1]、松口 正信[1] （1. 愛媛大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1M08

白金を担持した酸化タングステンと二酸化ケイ素の複合膜の水素応答特性

○田島　千尋，岡崎　慎司（横浜国大工）

Hydrogen Sensing Performance of WO_3-SiO_2 Composite Film Doped with Pt Catalyst

Chihiro Tajima and Shinji Okazaki (Faculty of Engineering, Yokohama National University)

１．目的

水素はクリーンなエネルギーキャリアとして近年注目されているが，それと同時に無色，無臭である上に爆発危険性物質であるため，安全な利用のために高感度な水素センサの開発が非常に重要である．本研究では近年研究が盛んな方式の一つである光学式水素センサのセンサ素子として，白金を担持した酸化タングステンおよびそのガスクロミック反応に注目し，二酸化ケイ素との複合膜の水素応答特性を調べた．

２．実験

イオン交換法によって得られたタングステン酸ゾルーゲル溶液を用いた． Pt/WO_3-SiO_2複合膜の製膜では得られた溶液に二酸化ケイ素前駆体溶液を混合し，WO_3:SiO_2=1:0.25 になるように調製した.500 rpm で 5 分間スピンコートを施し，室温で乾燥させてから空気雰囲気下で 1 時間焼成した.Pt/WO_3-SiO_2複合膜と Pt/WO_3薄膜でそれぞれ 200℃と 500℃で焼成したものを用意した．作成した薄膜を分光光度計に設置し，応答・復帰ガスを曝露させながら 1300 nm の透過光の強度変化を測定した．応答ガスには 4 vol%H_2/Air 混合ガスあるいは 4 vol%H_2/Ar 混合ガスを，復帰ガスには空気を使用した．

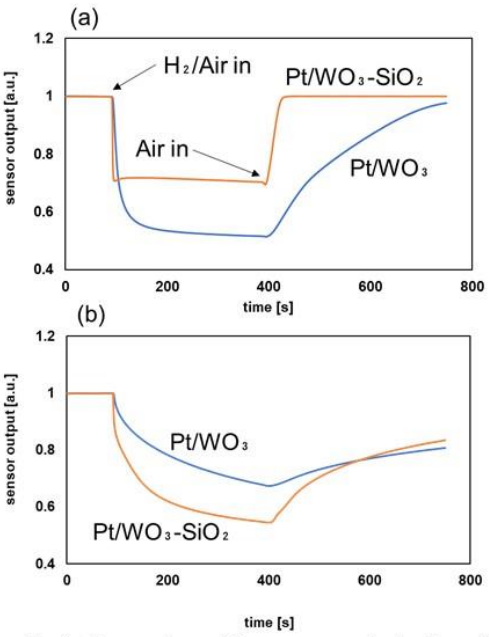


Fig 1. Comparison of the response behaviors of each film annealed at 200℃ (a) and 500℃ (b).

３．結果および考察

Fig.1 では異なる焼成温度で作製した各薄膜の応答を比較した. 500℃で製膜した薄膜において感度の違いはあるものの，応答曲線の形状に劇的な変化は見られなかったが，200℃で製膜した薄膜においては感度の低下と同時に空気を導入した際の復帰反応速度の大幅な向上が確認できた．二酸化ケイ素との複合化によって，よりセンサ素子として理想的な応答を得ることができた．

Fig.2 では 200℃で焼成した各薄膜の製膜直後，1 週間後，2 週間後，1 か月後に測定した応答挙動を示した．Pt/WO_3薄膜はわずか 1 週間で復帰速度が大きく低下した．その一方で，Pt/WO_3-SiO_2複合膜は感度の低下が大きいものの 1 週間が経過しても元の応答が比較的よく維持されており，1 か月後の応答であっても Pt/WO_3薄膜のような応答・復帰速度の低下は確認されなかった．以上の結果より，二酸化ケイ素の存在が薄膜の劣化の一つである復帰速度の低下の防止につながることが確認できた．

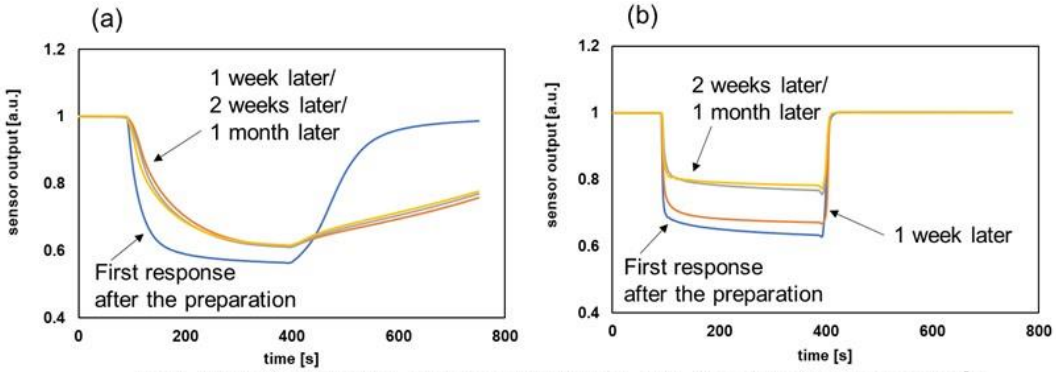


Fig 2. Stability of Pt/WO_3 film (a) and Pt/WO_3-SiO_2 film (b) annealed at 200℃.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M09

ポリアニリングラフト膜から成るフレキシブルアンモニアガスセンサの作製と評価

○堀尾　海斗，角中　塁，芝　駿介，松口　正信（愛媛大学）

Fabrication and Characterization of a Flexible Ammonia Gas Sensor Using a Polyaniline-Grafted PET Film

Kaito Horio, Rui Kakunaka, Shunsuke Shiba, and Masanobu Matsuguchi (Ehime Univ.)

１．目的

アンモニアガスの検出は、環境と健康の両方の観点から非常に重要であり、小型で安価、高感度なアンモニアガスセンサの開発が望まれている。さらに、ガスセンサをフレキシブル化することで、ウェアラブルでの利用など、センサの適用範囲が広がる。本研究では、室温付近で作動が可能な導電性高分子であるポリアニリン(PANI)を検知材料に用い、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム上にグラフト重合したフレキシブルアンモニアガスセンサを作製した。グラフト膜構造にすることにより、センサ性能の向上と同時に、折り曲げによる機械的強度の向上を図ることを目指した。ただし、PET フィルム上に PANI を直接グラフトすることが出来ないため、グラフト重合の足場高分子としてポリドーパミン(PD)を先にコーティングした。さらに、PET フィルムへの PD の密着性を向上させるため、PET フィルムに親水化処理を行った。作製したセンサのアンモニアガス検知特性を測定し、センサの基本特性や、センサを折り曲げた時の応答特性への親水化処理の影響について調べた。

２．実験

まず、1 cm×2 cm サイズに PET フィルムをカットし、大気中で紫外線(UV)を照射することにより、表面を親水化した。次に、PET フィルム上にポリドーパミン(PD)をコーティングした後、p-フェニレンジアミンと反応させ、表面にアミノ基を導入した。続いて、アミノ基を反応起点としてアニリンの酸化重合を行い、ポリアニリングラフト膜を作製した。最後に、膜上にくし形金電極を真空蒸着し、センサを作製した。また比較のために、UV 処理をしていない PET フィルムを基板に用いたセンサも作製した。作製したセンサは、50 ℃の測定チャンバー内にセットし、窒素中での抵抗値（R_{N2}）と 250 ppm の NH_3 ガスに曝した際の抵抗値（R_{NH3}）の変化量（$\Delta R = R_{NH3} - R_{N2}$）から応答値($\Delta R/R_{N2}$)を算出した。その後、一度応答特性を測定したセンサを内向きに 60° 折り曲げた状態で再びセンサ特性を測定した。

３．結果および考察

作製した PANI グラフト膜センサは、アンモニアガスに対して可逆的な応答を示した。また、親水化した PET フィルム用いたセンサの方がより大きな応答を示し、250 ppm のアンモニアガスに対する応答値は、50 ℃で 35 であった。

Fig. 1 に、親水化処理した PET フィルムを用いたセンサを検知膜が内向きになる方向に 60° 曲げる前後での応答特性を調べた結果を示す。縦軸は、センサを折り曲げる前の状態で測定したアンモニアガス導入 30 分後の応答値を 100%として表している。親水化していない PET フィルムを用いたセンサでは、センサを折り曲げることによって約 40%応答値が減少したが、PET フィルムを親水化することで、センサを折り曲げても応答値の減少は 10%に抑制され、曲げても性質の変化しにくいセンサを作製することができた。

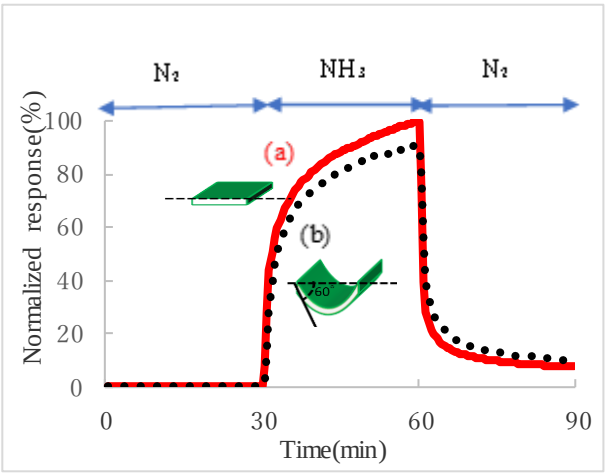


Fig. 1 Comparison of the transient response of PANI-grafted sensors grown on hydrophilized PET film to 250 ppm of dry NH_3 gas at 50 °C : (a) flat configuration and (b) bent inward at 60° angle.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション5(一般講演)

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 13:45 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M10(一般講演)] セリウムージルコニウムーニッケル複合酸化物を用いた接触燃焼式CH_4ガスセンサ

○田村 真治[1]、李 沅俊[1]、加藤 那弥子[1]、今中 信人[1] （1. 大阪大学）

13:00 ～ 13:15

[1M11(一般講演)] 加湿下における低濃度メタン検出に向けたSnO_2表面へのPd担持法の検討

○末松 昂一[1]、リュウ チェンチェン[1]、内山 瑛人[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

13:15 ～ 13:30

[1M12(一般講演)] Pt/ZnOナノロッドの光照射下におけるガス検知特性の機構解明

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

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1M10

セリウムージルコニウムーニッケル複合酸化物を用いた接触燃焼式 CH_4 ガスセンサ

○田村真治，李 沅俊，加藤那弥子，今中信人（大阪大）

Catalytic Combustion-type CH_4 Sensor Based on Cerium-Zirconium-Nickel Oxide
Shinji Tamura, Wonjoon Lee, Namiko Kato, and Nobuhito Imanaka (Osaka University)

１．目的

メタン (CH_4) は単位重量当たりの温室効果が二酸化炭素の約 21 倍あり，CH_4 の排出が地球温暖化を加速させる懸念があることから，CH_4 ガス濃度を検知できる小型ガスセンサの開発が求められている．

これまでに提案されている小型 CH_4 ガスセンサの中でも，酸化触媒と Pt コイルのみで構成される接触燃焼式ガスセンサは構造が単純かつ長寿命であることから，実用的なガスセンサとして期待されている．しかし，PdO / γ-Al_2O_3 を触媒として用いた従来のセンサでは，CH_4 ガス濃度の検知に 400℃以上の高温が必要であり [1]，センサ作動温度の低温化にはより高性能な CH_4 酸化触媒の開発が望まれている．触媒の酸化活性向上には，PdO などの活性種に効率よく酸素を供給できる助触媒を組み合わせることが効果的であり，そのような助触媒材料として CeO_2-ZrO_2 複合酸化物がよく知られている．CeO_2-ZrO_2 は，$Ce^{3+/4+}$の価数変化に伴う酸化還元能および酸化物イオン欠陥を介した高い酸化物イオン伝導性により良好な酸素貯蔵放出能を示すことから，活性種へ効率良く酸素を供給することが可能である．

そこで本研究では，低温で CH_4 ガス濃度を検知可能な接触燃焼式 CH_4 ガスセンサの開発を目指し，CeO_2-ZrO_2 の酸化還元能および酸化物イオン伝導性をさらに向上させるため，容易に価数変化を起こしかつ $Ce^{3+/4+}$ および Zr^{4+}より低価数の $Ni^{2+/3+}$を CeO_2-ZrO_2 に固溶させた CeO_2-ZrO_2-NiO を合成し，これを助触媒として PdO とともに γ-Al_2O_3 に分散担持した 11.3 wt% PdO / 16 wt% $Ce_{0.8(1-x)}Zr_{0.2(1-x)}Ni_xO_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3 を用いた接触燃焼式ガスセンサの CH_4 検出特性を評価した．

２．実験

$Ce(NO_3)_3$ 水溶液，$ZrO(NO_3)_2$ 水溶液，$Ni(NO_3)_2$ 水溶液，および γ-Al_2O_3 を原料に用いて共沈法により 16 wt% $Ce_{0.8(1-x)}Zr_{0.2(1-x)}Ni_xO_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3 を得た．得られた粉末に含侵法により PdO を担持し，11.3 wt% PdO / 16 wt% $Ce_{0.8(1-x)}Zr_{0.2(1-x)}Ni_xO_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3 (以下、PdO / $Ce_{0.8(1-x)}Zr_{0.2(1-x)}Ni_xO_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3) を得た．グリセリンに分散させてスラリー状にした触媒を白金コイルに塗布したセンサ素子を，測定用ブリッジ回路に設置し，回路を約 50 L のチャンバー内に静置した．その後，センサ素子に電圧を印加することで素子温度を 290℃～405℃に加熱し，チャンバー内の CH_4 ガス濃度が 0～1000ppm となるようにシリンジで CH_4 ガスを導入した際のブリッジ電圧を測定した．また，センサ出力は $V_{gas} - V_{air}$ (V_{gas}：CH_4 ガス流通下でのブリッジ電圧，V_{air}：空気中におけるブリッジ電圧) と定義した．

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定の結果，合成した PdO / $Ce_{0.8(1-x)}Zr_{0.2(1-x)}Ni_xO_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3 において目的の試料が得られたことが確認された．図 1 に、最も優れた触媒活性を示した PdO / $Ce_{0.68}Zr_{0.17}Ni_{0.15}O_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3 を用いたセンサの各温度における出力電圧値の CH_4 濃度依存性を示す．本センサは 290℃以上で CH_4 ガス濃度の増加に伴いセンサ出力が増大し，いずれの温度においても直線性を示す R^2 値が 0.990 以上であったことから，本センサは従来のセンサ作動温度 (400℃) よりも低い 290℃において CH_4 ガス濃度を定量的に検知可能であることがわかった．また 90%応答時間は約 10 秒と迅速であった．これは助触媒として用いた CeO_2-ZrO_2-NiO の優れた酸素貯蔵放出能により，PdO へと効率的に酸素が供給され，CH_4 燃焼反応が促進されたためと考えられる．

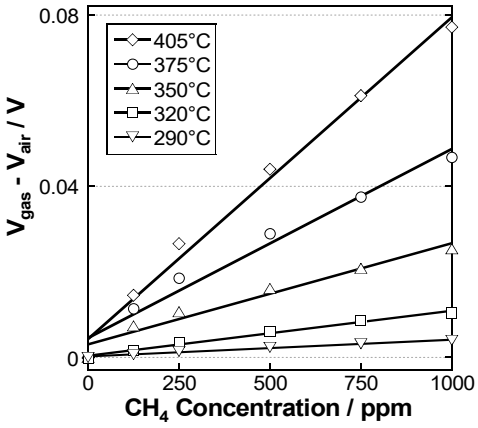


Fig. 1 The sensor signals at CH_4 gas concentration from 0 to 1000ppm for the sensor applying the PdO / $Ce_{0.68}Zr_{0.17}Ni_{0.15}O_{2.0-\delta}$ / γ-Al_2O_3 catalyst between 290 and 405°C.

(1) R. Burch and P. K. Loader, *Appl. Catal. B Environ.*, **5**, 149 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M11

加湿下における低濃度メタン検出に向けた SnO_2 表面への Pd 担持法の検討

○末松 昂一、劉 承誠、内山 瑛人、渡邉 賢、島ノ江 憲剛（九大院総理工）

Pd loading effect on SnO_2 surface for low concentration methane detection in humid atmosphere

Koichi Suematsu, Chengcheng Liu, Akihito Uchiyama, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe (Kyushu University)

１．目的

地下に埋設される天然ガスパイプラインにおけるガス漏洩事故等の回避に向け、高湿度下で数 100 ppm レベルのメタンを検出可能な高感度メタンセンサが求められている。そこで我々は、メタン燃焼触媒として有効かつ、半導体ガスセンサの耐湿性を付与する Pd ナノ粒子を担持した Pd-SnO_2 に着目した。Pd ナノ粒子の粒子径や分散状態がそのメタン酸化活性に大きく影響を与えることが知られており、例えば Pd 粒子径の増大がメタン酸化活性向上を導くことが報告されている [1]。このことから、Pd ナノ粒子の粒子径や分散状態はメタン用半導体ガスセンサの応答特性向上に効果的であると考えられる。そこで本研究では、高湿下で高感度なメタンセンサ用材料の開発を目的とし、異なる Pd 担持法により Pd 粒子径および分散状態の異なる Pd-SnO_2 を合成し、メタン応答特性に及ぼす効果について検証した。

２．実験

半導体ガスセンサのベース材料である SnO_2 粉末は、湿式法によりスズ酸ゲルを合成後、乾燥、焼成することで得た。得られた SnO_2 粉末に対し、2 種の異なる手法により Pd ナノ粒子を担持した。1 つの方法は含侵法を基にした Pd 担持法であり、ジニトロジアミン Pd を混合、含侵することにより Pd/SnO_2 を得た。以後これを IM-Pd/SnO_2 とする。もう 1 つの方法は保護コロイド法を基にした Pd 担持法である。PVP 溶液中に酢酸 Pd と SnO_2 粉末を添加し、得られた溶液から PVP-Pd-SnO_2 を回収後、乾燥、焼成することで Pd/SnO_2 を得た。以後これを CP-Pd/SnO_2 とする。これらの Pd/SnO_2 に対し、表面の Pd 粒子径・分散状態を WDX と TEM-EDX により、またメタンに対するセンサ応答特性を電気抵抗値測定により評価した。

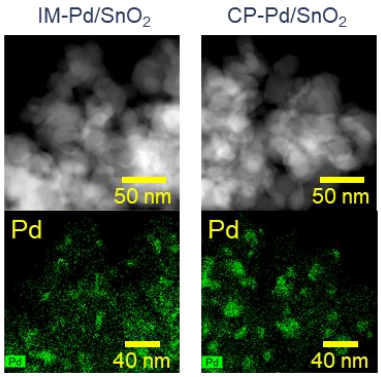


Fig. 1 STEM-HAADF and TEM-EDX mapping images of Pd IM-Pd/SnO_2 and CP-Pd/SnO_2.

３．結果および考察

Pd 粒子径および分散状態を STEM-HAADF 像および TEM-EDX を用いて評価した結果を Fig.1 に示す。Pd ナノ粒子の粒子径および分散状態を比較すると、CP-Pd/SnO_2 の Pd ナノ粒子は IM-Pd/SnO_2 の Pd ナノ粒子に比べて粒子径が大きく、SnO_2 表面に均一に分散していることが明らかとなった。ここで各 Pd ナノ粒子径の粒子径は、IM-Pd/SnO_2 では 5 nm 以下であり、CP-Pd/SnO_2 では約 10 nm であった。

次に、Pd/SnO_2 および、SnO_2 の加湿下(40 % R.H. at 25ºC)における 200 ppm メタン感度の作動温度依存性を調べた。Fig. 2 に示すように、SnO_2 ではメタンに対して感度を示さない一方、Pd/SnO_2 ではいずれの粒子においても高いメタン感度を示した。さらに、CP-Pd/SnO_2 では 250ºC において IM-Pd/SnO_2 に比べて高いセンサ感度を示し、250-350ºC で高い感度を維持した。一方、IM-Pd/SnO_2 では、350ºC で最大センサ感度を示し、作動温度低下と共に著しくセンサ感度が低下した。また、TEM-EDX 像より、CP-Pd/SnO_2 は IM-Pd/SnO_2 に比べ粒子径が大きいことから、高温で高いメタン酸化活性を示すことが考えられる。このような粒子径および分散状態の違いにより、CP-Pd/SnO_2 が IM-Pd/SnO_2 に比べて低温側で高いセンサ感度を示したと推測される。以上のことから、CP-Pd/SnO_2 が低温側で高いセンサ感度を示すことが明らかになった。

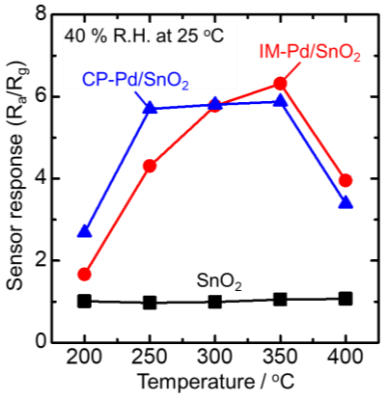


Fig. 2 Temperature dependence of the sensor response to 200 ppm CH_4 in a humid atmosphere.

(1) K. Murata, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *ACS Catal.* **10**, 8149-8156 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M12

Pt/ZnO ナノロッドの光照射下におけるガス検知特性の機構解明

○猪股雄介[1]，古賀佳菜子[1]，慎改豪[1]，木田徹也[1]（熊本大[1]）

Mechanistic Insights into Gas Sensing Properties of Pt/ZnO Nanorods under Light－Irradiation
Yusuke Inomata,[1] Kanako Koga,[1] Takeshi Shinkai[1] and Tetsuya kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的

ZnO ナノロッドはその異方的なモルフォロジーとガス拡散性から高いガス応答性をもつセンサ材料として期待されている．一方で，センサ表面での可逆的な検知ガスの酸化反応および表面への酸素吸着には 300°C 程度の高温が必要で，長期作動によるセンサの劣化や，電池駆動が難しいという課題がある．酸化物半導体では，バンドギャップエネルギーを超える光照射による励起キャリアの発生から，電気抵抗の低減および励起キャリアによる可燃性ガスとの反応促進が期待できる．これまで SnO_2 や TiO_2 を用いたガスセンサで無機ガス・揮発性有機化合物 (VOC) に対する光照射による感度の向上が確認されている．光照射下では，検知ガスによる励起正孔の補足・反応と，電荷分離による自由電子の増加がメカニズムとして提案されている．本研究では，ZnO ナノロッドセンサの低温作動化を目指し，光照射および白金担持による ZnO ナノロッド上での表面反応の促進を検討し，その機構解明を目的とした．

２．実験

ZnO ナノロッドは水熱合成法によりでアルミナ基板上に垂直成長させた．ZnO ナノロッド上への白金担持は phosphoethanolamine および H_2PtCl_6 水溶液に ZnO ナノロッドを成長させた基板を浸漬させ，加熱還元によりおこなった． エタノールガス検知特性は，4 V の直流電圧を印加し 50 ppm EtOH/air (流量: 100 mL min^{-1}) 流通下，AM1.5G フィルターを装備した Xe ランプ (300 W) 照射下および暗所下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した．*In situ* DRIFT スペクトルはセンサ材料粉末 (40 mg) を空気流通下で前処理 (450°C, 45 min) 後，100 ppm EtOH/air 流通下，同様の光照射下および暗所下で MCT 検出器により測定した．また，ガスセルを用いた赤外分光測定により出口ガス成分を定量した．

３．結果および考察

Pt/ZnO ナノロッドおよび ZnO ナノロッドの XRD パターンは ZnO ナノ結晶とは異なり 0002 反射が強く観測され，[0001]方向に異方的にロッド成長していることが確認された．エタノールガス (50 ppm) に対する応答を光照射下 (AM1.5G 疑似太陽光) および暗所下にて測定したところ，Pt/ZnO ナノロッドは光照射下において 150°C で最大感度を示し (S = 843)，暗所下 (S = 27) と比較し約 31 倍，ZnO ナノロッドと (S=7) 比較し 119 倍大きい最大感度を示した．Pt/ZnO ナノロッドおよび ZnO ナノロッドの粉末試料を用いて EtOH/air 流通下での *in situ* DRIFT スペクトル測定およびエタノール酸化活性測定からセンシング機構の解析をおこなった．150°C においてエタノールの脱水素中間体である ethoxide ($CH_3CH_2O^-$) および酸化中間体である acetate 種 (CH_3COO^-) に対応する IR ピークが確認され，光照射時の Pt/ZnO ナノロッドでこれらのピークが最も強く観測された．出口ガスを赤外分光法により分析したところ (**Fig. 1**)，光照射時の Pt/ZnO ナノロッドでエタノール酸化生成物である CO_2 および CH_3CHO の生成量が最大となった．以上の結果から，150°C では光照射時 Pt 担持によりエタノール酸化活性が最大となり，Pt/ZnO ナノロッドが最大感度を示したと考えられる．

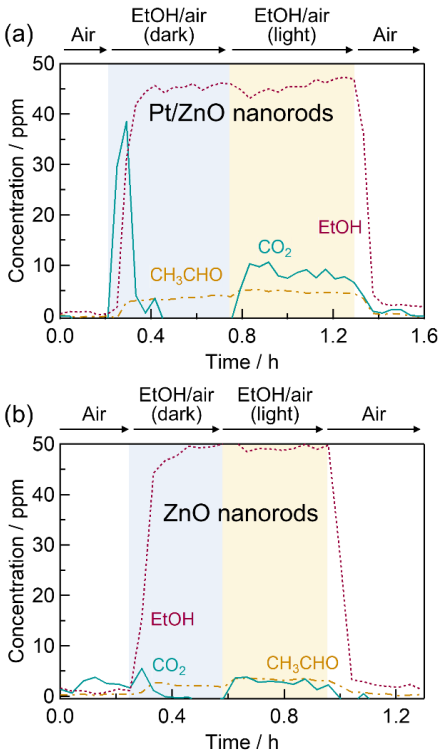


Fig. 1. Change in the concentration of EtOH and its oxidation products (CH_3CHO and CO_2) for (a) Pt/ZnO nanorods and (b) ZnO nanorods under light-irradiation (AM-1.5G) and dark conditions (150°C). Conditions: sample, 40 mg; gas mixture, 50 ppm EtOH/air; flow rate, 100 mL min^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション6(一般講演)

座長:板垣 吉晃(愛媛大学)

2022年3月15日(火) 13:45 ～ 14:30 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M13(一般講演)] 多孔質 In_2O_3系半導体式 NO_2センサ： Au担持が応答特性に及ぼす効果 II

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

13:45 ～ 14:00

[1M14(一般講演)] MoO_3をレセプターとする SnO_2-MEMSガスセンサの検知特性

三田村 康平[1]、○末松 昂一[1]、増本 勝司[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）

14:00 ～ 14:15

[1M15(一般講演)] 半導体式センサを用いた運転者の呼気計測による運転の楽しさ評価

○伊藤 敏雄[1]、佐藤 稔久[1]、赤松 貴文[1]、申 ウソク[1] （1. 産業技術総合研究所）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1M13

多孔質 In_2O_3 系半導体式 NO_2 センサ：Au 担持が応答特性に及ぼす効果 II

○上田太郎[1]，Inci Boehme[2]，兵頭健生[1]，清水康博[1]，Udo Weimar[2]，
Nicolae Barsan[2]（長崎大院工[1]，チュービンゲン大[2]）

Porous In_2O_3-Based Semiconductor-Type NO_2 Gas Sensors: Effects of Au-Loading on Their Sensing Properties II

Taro Ueda[1], Inci Boehme[2], Takeo Hyodo[1], Yasuhiro Shimizu[2], Udo Weimar[2], and Nicolae Barsan[2]
(Nagasaki University.[1], University of Tübingen[2])

１．目的

自動車排ガスなどに含まれる窒素酸化物 (NO_2) は呼吸器疾患，酸性雨，光化学スモッグなどの原因物質であるため，小型で高感度・高選択性を有する NO_2 センサが切望されている．我々の研究室では，ポリメタクリル酸メチル (PMMA) 微粒子をテンプレートとして用い，その大きさに応じたサイズの多孔質構造をセンサ材料に付与し，NO_2 検知特性を改善してきた．最近では，多孔質 In_2O_3 (pr-In_2O_3) に極微量の Au を担持することで，200°C 以下において NO_2 応答値を大きく改善できることを報告した[1]．これは，Au の担持により，In_2O_3 表面への NO_2 の負電荷吸着量が増加したためと考察した[2]．ただし，酸化物表面への NO_2 吸着は共存する酸素や水蒸気に影響を受ける．そこで本研究では，拡散反射フーリエ変換赤外分光法 (DRIFT) を用いて，pr-In_2O_3 センサおよび Au 担持 pr-In_2O_3 センサ表面へのガス吸着挙動を評価し，Au の担持が NO_2 応答特性向上に与える影響を考察することを目的とした．

２．実験

2.1. PMMA 微粒子の合成と多孔質 (pr-)In_2O_3 の調製　所定量のメタクリル酸メチルモノマー，開始剤の過硫酸アンモニウムおよび界面活性剤のラウリル硫酸ナトリウムの混合物に超音波照射することで PMMA 微粒子懸濁液（直径：70 nm）を調製した．これを $In(NO_3)_3$ 水溶液を混合した前駆体溶液を超音波で霧化し電気炉内（炉心温度：1000°C）へ導入し，熱分解することで pr-In_2O_3 粒子を得た．また，前駆体溶液に，In_2O_3 に対して 0.5 wt%となるように塩化金酸を添加し同様に熱分解することで Au 担持 pr-In_2O_3 (Au/pr-In_2O_3) を得た．

2.2. センサの作製とガス吸着特性の評価　作製した粉末は，スクリーン印刷法によりくし型白金電極付きアルミナ基板に製膜し，500°C で 10 min 熱処理することでセンサ素子を作製した．作製したセンサは KBr 窓を備えるチャンバー内に取り付け，センサ基板裏面の Pt ヒータで 100°C に昇温し，各種ガス（dry air, dry N_2, H_2O (10% RH (25°C)), D_2O (10% RH (25°C)), 5 ppm NO_2（dry air 希釈））雰囲気での DRIFT スペクトルをセンサ抵抗値と同時に測定した．吸光度 (A) は，サンプルガス中での拡散反射スペクトル (I_{test}) とリファレンスガス中でのスペクトル (I_{ref}) を用いて，$\log(I_{ref}/I_{test})$ により算出した．

３．結果および考察

Au/pr-In_2O_3 センサのガス雰囲気を dry air から dry N_2 に切り替えた際の抵抗値は，pr-In_2O_3 センサと比較して，dry air 中では小さく，ガスを dry N_2 に切り替えた際により大きく減少した．これらセンサの dry air 中における DRIFT スペクトル (ref. dry N_2) は，酸素の吸着に由来する 10 本のピークからなる正のブロードな吸収ピーク (1600–1000 cm^{-1}) が観察された．これは In_2O_3 表面への酸素吸着あるいは格子中の酸素に由来すると考察している．また，Au を担持することでこの吸収ピークは増加した．したがって，Au を担持することで，より多くの酸素が In_2O_3 表面に負電荷吸着していることが予想される．また，水酸基（OH 基）の伸縮振動 (ν(OH), 3464 cm^{-1}) および物理吸着水の変角振動 (δ(OH), 1630 cm^{-1}) の吸収ピークも観察された．本実験に使用した dry air にはわずかに水蒸気 (10 ppm) が含まれており，dry N_2 に含まれる水蒸気量 (2 ppm) より大きいことを別途確認している．したがって，Au 担持により水蒸気の吸着量が増加したことも示唆された．

pr-In_2O_3 および Au/pr-In_2O_3 センサの 5 ppm NO_2 雰囲気における DRIFT スペクトル (ref. dry air) は，いずれも三種類の吸着種，(i) Monodentate nitrito (ν(N-O), ν(N=O)), (ii) Chelating bidentate nitrite ($\nu_{as}(NO_2)$, $\nu_s(NO_2)$), (iii) Nitro ($\nu_{as}(NO_2)$, $\nu_s(NO_2)$)，に由来する複数のピークが観察された．また，それらのピークは，Au を担持したほうがより明確に確認できた．さらに，一部の Monodentate nitrito のピークは，Au/pr-In_2O_3 センサのほうがより低波数側で観察された．これは，Au の担持により，In_2O_3 表面の In と NO_2 の O との吸着強度が向上したために，NO_2 分子の N-O の伸縮振動の強度が減少し，吸収する赤外光が長波長側にシフトした結果と考えている．ただし，NO_2 の吸着に関連するブロードなピーク (1300–1000 cm^{-1}) も観察され，これは，pr-In_2O_3 センサのほうが大きかった．以上の結果より，In_2O_3 に Au を担持することで，In_2O_3 表面への吸着酸素や水酸基の量は増加し NO_2 吸着量は減少するものの，NO_2 の In への吸着強度が増加したので，電子的相互作用が増加し，応答は増加したと考えられる．

（参考文献） (1) T. Ueda et al., *Front. Mater.*, **6**, 81 (2019)., (2) T. Ueda et al., *Chemosensors*, **8**, 72 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M14

MoO_3 をレセプターとする SnO_2-MEMS ガスセンサの検知特性

三田村 康平、○末松 昂一、増本 勝司、渡邉 賢、島ノ江 憲剛 （九大院総理工）

Detection characteristics of SnO_2-MEMS gas sensor with MoO_3 as a receptor

Kohei Mitamura, Koichi Suematsu, Shoji Masumoto, Ken Watanabe, Kengo Shimanoe (Kyushu Univ)

１．緒言

SnO_2 をベース材料とする半導体ガスセンサは、医療やヘルスケアへの用途拡大に向けて、VOC ガスに対する選択性の向上が必要とされている。そこで、レセプター粒子担持による VOC ガスの酸化過程の反応経路設計に着目した。代表的なアルコールであるエタノールの場合、酸性酸化物である MoO_3 上ではエチレン生成反応を経由した酸化反応が進行する一方、MoO_3 より酸性度の低い SnO_2 上ではアセトアルデヒド生成反応を経由した酸化反応が進行する。一方でメタノールの場合、アルケンの生成が困難であるため、ホルムアルデヒド生成を経由する反応が生じやすい。このような中間生成物の違いを利用することで、エタノールのメタノールに対する選択的検出が期待できる。そこで本研究では、SnO_2 より酸性度の高い MoO_3 をレセプター粒子とした MoO_3 担持 SnO_2 によるエタノールの選択的検出を試みた。

２．実験方法

湿式合成法により調製した SnO_2 と MoO_3 担持 SnO_2 を用いて MEMS 半導体ガスセンサを作製した。センサはヒーターの ON、OFF を切り替え間欠的に加熱するパルス加熱で駆動し、メタノールとエタノールを被検ガスとして評価した。Fig. 1 に示すように、空気中におけるパルス加熱においてヒーターON 終期の電気抵抗値を R_a、被検ガス中におけるヒーターON 初期の電気抵抗値を $R_{g,i}$、ヒーターON 終期の電気抵抗値を $R_{g,e}$ として 2 種類のセンサ感度を検討した。一つは R_a と $R_{g,e}$ の比で定義するセンサ感度 S_e (=R_a/$R_{g,e}$)、もう一つは $R_{g,i}$ と $R_{g,i}$ の比 S_p(=$R_{g,i}$/$R_{g,e}$)である。

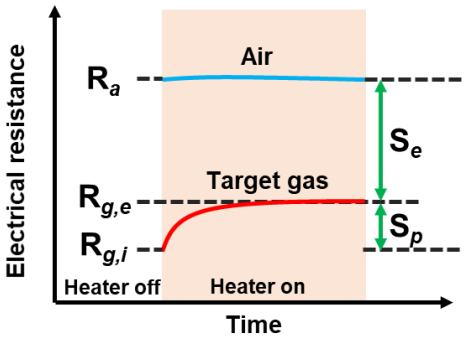


Fig.1 The model of resistance change in Air and Target gas in pulse heating.

３．結果および考察

Fig.2 に SnO_2 および 1.5mol%MoO_3-SnO_2 におけるエタノール及びメタノールに対する 350ºC 下での Sp と Se の関係を示す。ここで S_p 値は粒子表面のガス吸着および吸着ガスの酸化反応の大きさを示唆しており、S_e は従来のセンサ感度同様、反応ガスの感応膜中の拡散過程と酸化反応による負電荷酸素吸着量の変化を示唆している。SnO_2 では S_e、S_p 共にガス種による顕著な差は見られなかった。一方、MoO_3 担持 SnO_2 では S_e、S_p 共にエタノールに対して大きな値を示した。また、我々は MoO_3 担持 SnO_2 でエタノールを検出する場合、エチレン生成を経由した際のセンサ感度が、アセトアルデヒド生成を経由した際のセンサ感度より高い値を示すことを報告している [1]。これらより、レセプター粒子として MoO_3 を担持し、パルス加熱駆動を行うことで、S_p と S_e の増大およびエタノールの選択的検出が達成できたと考えられる。これは MoO_3 によりヒーターoff 時のガス吸着促進と、ヒーターon 時のエチレン生成反応促進の両方が機能したことによると推測される。

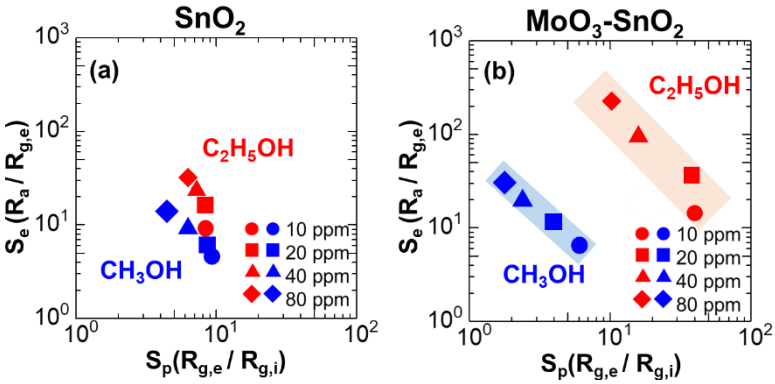


Fig.2 S_p×S_i plots of (a)SnO_2 and (b)MoO_3 loaded SnO_2 in methanol and ethanol

参考文献

1) 増本 勝司、末松 昂一、渡邉 賢、島ノ江 憲剛、*Chem. Sens.*, **37-A**, 67-69, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M15

半導体式センサを用いた運転者の呼気計測による運転の楽しさ評価

○伊藤敏雄，佐藤稔久，赤松貴文，申ウソク（産総研）

Evaluation of driving pleasure by measuring exhaled breath using semiconductive gas sensors

Toshio Itoh, Toshihisa Sato, Takafumi Akamatsu, Woosuck Shin (AIST)

１．目的

自動車運転者が感じる運転の楽しさと呼気との相関関係を明らかにするため、ドライブシミュレーターを運転する被験者の呼気を、市販のスパイロメータと揮発性有機化合物（VOC）を検知する半導体式センサを用いて測定した。運転中の酸素摂取量、二酸化炭素排泄量、呼吸数など、及び、呼気中 VOC 濃度の各パラメータの変動をモニタリングした。各コースの運転後、被験者には「楽しさ」と「難しさ」のアンケートを 7 段階で回答いただいた。本研究の目的は、アンケート結果と各パラメータの平均値および標準偏差に相関があるのかどうかの検証、及び、スパイロメータと比べて簡便に計測できると考えられる半導体式センサを用いた場合の有効性の評価である。

２．実験

本研究は、産業技術総合研究所の倫理委員会の承認を受けて実施した。呼気のモニタリングには、市販のスパイロメータ（ミナト医科学 エアロモニタ AE-310S）と試作した半導体式センサ（Pt, Pd, Au を各 1wt%添加した SnO2 厚膜、動作温度 250℃）を用いた。被験者には、吸気と呼気を分割できる 2-way valve が接続されたマスクを装着して、ドライブシミュレーターの運転席に着席して頂いた。このマスクには、2-way valve の他に、スパイロメータが酸素濃度および二酸化炭素濃度を測定するためのサンプリングチューブ及び流速を計測するトランスデューサーが取り付けられている。2-way valve の呼気側には容積 12 L に相当するセプトンホースが取り付けられており、このホース内に溜まる呼気をポンプで吸引（500 mL/min）して半導体式センサに暴露させた。被験者は 24 名で、ドライブシミュレーターで 4 種類のコースを各 2 回、計 8 回をランダムに運転して頂いた。各コース停止した状態から、AT 式で追い越し車線を 90～100 km/h まで加速し、運転開始から 5 分経過するまで 90～100 km/h を維持して走行頂いた。5 分経過したら案内を出し、コース上に停止して頂いた。各コース走行後、被験者に「楽しさ」と「難しさ」を 7 段階で評価していただいた。データの解析では、各被験者の各走行コースに対して、加速と減速の区間を除き、90～100 km/h での走行区間を対象とした。この区間の各パラメータ（スパイロメータから得られる分時酸素摂取量、分時二酸化炭素排泄量、呼吸数、など、および、半導体式センサの抵抗値）の平均および標準偏差を求めた。被験者の楽しさと難しさの 7 段階評価は、回答結果の分布から 1～3（以下 L と表記）、4（同 M）、5～7（同 H）の 3 区分に分割した。結果の図示によるデータの分布の評価、及び、2 元配置分散分析による評価を行った。

３．結果および考察

走行後の楽しさの評価と、各パラメータの推移に着目すると、概ね、楽しさ評価の低い被験者ほど、約 100 km/h での走行区間において各パラメータが変動する傾向がみられた。このような場合、走行区間の標準偏差は大きい値を取る。各パラメータとも、楽しさ評価を L,M,H に区分して標準偏差の分布を示すと、L→M→ H の順に値が小さくなる傾向にあり、各区分に有意差のあることが示された。一方、平均値でまとめた場合においては、有意差は見られなかった。平均値の場合は、基礎的な個人差の要因が含まれるためと考えられる。また、難しさの指標で区分した場合は、平均、標準偏差共に、有意差は見られなかった。以上のことから、標準偏差、すなわち、走行区間中の変動と運転者が感じる運転の楽しさには相関のあることが分かった。以上の結果は、スパイロメータが示す各パラメータ、及び、半導体式センサの抵抗値、何れも同じ傾向にあることが確認できた。よって、半導体式センサのみを用いた簡易的な機構であっても運転者をモニタリングできることが示唆された。

（謝辞）
本研究は、株式会社 RTC 寺田慎吾氏、産総研 太田玲央氏の研究補助によって実施した。

(1) T. Itoh, T. Sato, T. Akamatsu, W. Shin, *J. Breath Res.* **14**, 016003 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション7(特別講演)

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 15:30 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M16(特別講演)] MEMSと生体モニタリングシステム

○前中 一介[1]（1. 兵庫県立大学）

14:45 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1M16

MEMS と生体モニタリングシステム

○前中一介（兵庫県立大）

MEMS and Human Activity Monitoring System
Kazusuke Maenaka (Univ. of Hyogo)

１．はじめに

MEMS（Micro Electro Mechanical System）とは、微細な機械要素と電子回路を高度に集積化したシステムの総称である。一般に集積回路の作製手法と同様な材料・設備で作製され、集積回路と同じような特徴、すなわち大量に作れば劇的に低価格になる、ムーアの法則に則る（時間と共に指数関数的に集積度増大あるいは小型化、機能向上する）などの特徴を持つ。我々は、2008 年から 2013 年の JST ERATO プログラム [1,2] をきっかけに、この技術をベースにして健康管理や行動理解を行うため、人体に直接貼り付けて生体行動をモニタリングできる絆創膏型のデバイスシステムについて研究を行ってきた。プロジェクトの核は MEMS による要素技術研究あったが、それとともに実際に体に貼り付けられるデモシステムについても試作しており、プロジェクト終了後、その成果に基づいてプロジェクトメンバがベンチャー企業を創立し、Vitalgram という名称でシステムを市場に供給するようになった [3]。本発表ではそのようなデバイスの特性と得られた結果例について概説する。

２．貼り付け型デバイスの実例

図 1 にデバイス外観を示す。このデバイスはもっぱら胸に装着し、心電はじめ湿度、気圧、外気温、赤外温度、3 軸加速度、3 軸角速度センサが搭載されており、オプションで 3 軸磁気センサも搭載できる。データの無線伝送は Bluetooth Low Energy（BLE）で、iOS や Android 端末に向けてデータ伝送ができる。サイズおよび重量は 25 x 50 x 5mm、約 5g であり、装着後すぐにその存在を意識しなくなるほど装着感は良好である。

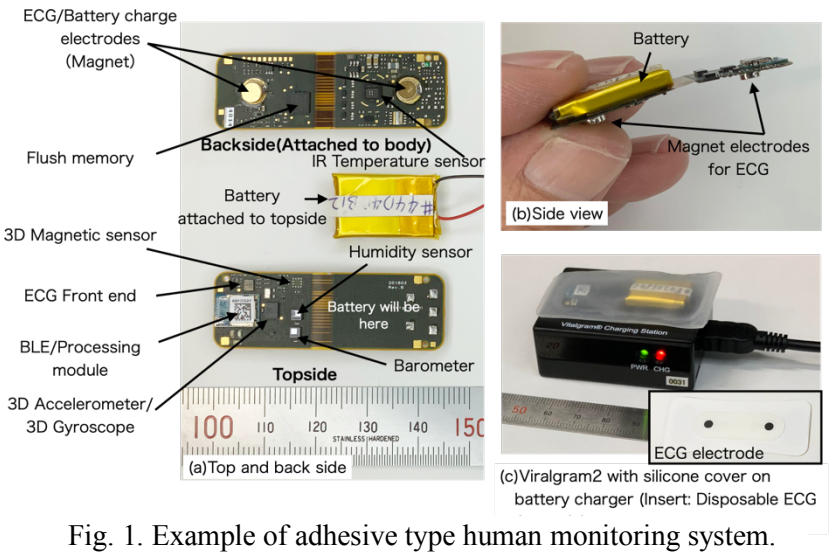


Fig. 1. Example of adhesive type human monitoring system.

３．データ取得

現在、様々なケースについての計測を行っている。例えば通常の生活のモニタリング以外にも炎天下や密閉空間の作業、重量物を背負った作業、極端環境（上空、火炎近傍、高温、原子炉建屋内など）での作業従事者、女性の基礎体温の長期変化調査、微熱発熱の発見などでデータを収集している。取得されたデータより、被験者の行動様式の特定や運動強度に伴う心拍や呼吸の変動などが明確に読み取れ、客観的な作業者の疲れや危険な状況の事前把握に利用可能である。今後更に大量のデータが収集できればディープラーニング、データマイニングの手法でリアルタイムに警報を発するシステムも構築できそうである。昨今のコロナ禍への対応手法のひとつとしてもこの種のデバイスの発展が期待される。

(1) 前中、*電気学会誌*、**132(3)**、148 (2012).
(2) 前中、*エレクトロニクス実装学会誌*、**18(6)**、428 (2015).
(3) 前中、樋口、*近畿化学協会　エレクトロニクス・コミュニケーション*、**32**、 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション8(特別講演)

座長:上野 祐子(中央大学)

2022年3月15日(火) 15:30 〜 16:15 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M17(特別講演)] ヒト嗅覚受容体セルアレイセンサの開発と社会実装

○黒田 俊一[1] （1. 大阪大学）

15:30 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1M17

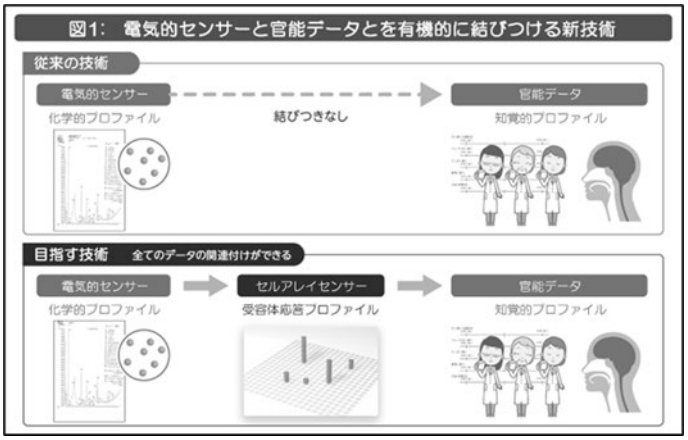
ヒト嗅覚受容体セルアレイセンサの開発と社会実装

〇黒田俊一（大阪大）

Development of Human Olfactory Receptor Cell Array Sensor and Its Social Implementation

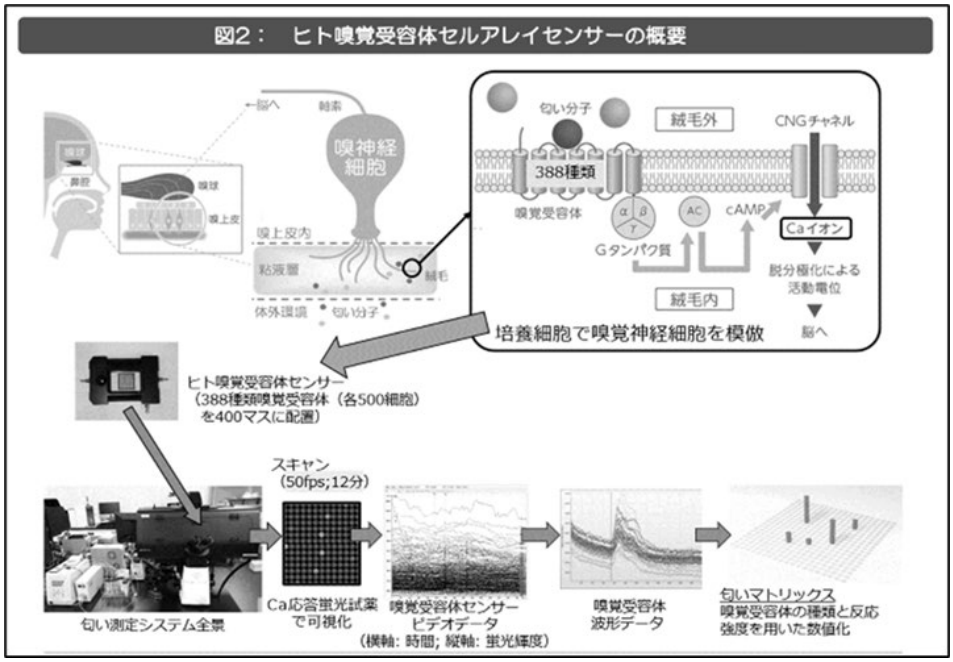
Shun'ichi Kuroda (Osaka Univ.)

ヒトが感じる匂い物質約 40 万種類(単純臭)を識別してヒト官能を予想する試み（E-NOSE）は世界中で行われている．特に複数の電気的センサ(化学ポリマー，半導体，金属酸化物が感応素子)の応答データと GC-MS による匂い分子組成を関連付けた「各匂い物質の構造と濃度(化学的プロファイル)」と，「ヒト官能試験データ(知覚的プロファイル)」を AI で結び付けてヒト官能を予想する研究[1]がなされているが，正解率 20.2%（69 匂い物質中 14 物質）と正確な予測からは程遠い．これは，次の課題が原因と考えられる（図１）．



① 電気的センサはヒトが感じる全ての匂い物質を検出できない．
② 電気的センサはヒトが感じない気体分子も検出し結果を複雑化する．
③ ヒト嗅覚受容体による匂い物質認識のリアルタイムな変化を電気的センサは反映できない．
④ 複合臭の匂い物質数は膨大であり，特定匂い物質しか検出できない電気的センサでは不十分．
⑤ 官能情報は自然言語記述のため同じ言葉(例 甘い)でも色々な官能に解釈されブレが大きい．

本研究では，課題①②のために，センサ分子として全部で 388 種類存在するヒト嗅覚受容体群（human olfactory receptor; hOR）を採用し，それぞれ発現する細胞（388 種類）を樹立し，スライドグラス上に 20 列×20 行でそれぞれ配置したセルアレイセンサを作製した（図２下段）．次に，ヒト嗅神経細胞は hOR１種類のみを発現し，匂い物質を認識して活性化し，G タンパク質を介して adenylate cyclase III（AC）を活性化する．生成した cAMP が cyclic nucleotide-gated ion channel（CNG チャネル）を作動させて細胞内 Ca/Na イオン濃度を高め，膜電位変化を起こす．この膜電位変化が，嗅球に伝播される嗅覚情報シグナルの本体である（図２上段）．そこで，課題③のために，細胞内 Ca イオン濃度変化を可視化・定量化し，hOR による匂い物質認識のリアルタイム測定を行った．また，hOR の匂い物質認識はファジーであり，全 388 種類全体で匂い物質全て（単純臭でも複合臭も同様に）をパターン認識するので、本センサで課題④を解決した．最後に，細胞内 Ca イオン濃度変化は嗅覚情報シグナルと相関するので，官能予測精度が向上し，課題⑤解決に貢献すると考えられた．本講演では、本セルアレイセンサの開発過程，測定例，および社会実装例について概説する．



(1) A. Keller, *et al.*, *Science* **355,** 820 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション9(学生講演)

座長:南 豪(東京大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:15 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M18(学生講演)] 味覚センサの受容膜に使用される二種類の脂質の電気特性

○荊 逸飛[1]、向 展毅[1]、池崎 秀和[2]、都甲 潔[3,4] （1. 九州大学大学院システム情報科学府、2. インテリジェントセンサーテクノロジ、3. 九州大学高等研究院、4. 五感応用デバイス研究開発センター）

16:30 ～ 16:45

[1M19(学生講演)] 単層グラフェン電極を用いた Ir錯体検出における カリウムイオンのプロモーター効果

○児島 彩笑[1]、丹羽 修[2]、上野 祐子[1] （1. 中央大学、2. 埼玉工業大学）

16:45 ～ 17:00

[1M20(学生講演)] 多孔質ナノシート電極における配向性が食物アレルゲン検出性能に及ぼす影響

○尾形 雄太[1]、杉本 渉[1,2,3]、秀島 翔[4] （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、4. 東京都市大学）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

1M18

味覚センサの受容膜に使用される二種類の脂質の電気特性

○荊 逸飛[1]，向 展毅[1]，池崎 秀和[2]，都甲 潔[3,4]（九大[1]，インテリジェントセンサーテクノロジー[2]，九州大学高等研究院[3]，五感応用デバイス研究開発センター[4]）

The Electrical Properties of Two Kinds of Lipids Used in Membranes for Taste Sensor

Yifei Jing,[1] Xiang Zhanyi,[1] Hidekazu Ikezaki,[2] and Kiyoshi Toko[3,4](Kyushu Univ.,[1] Intelligent Sensor Tech.,[2] Kyushu Univ. Advanced Study Inst.,[3] and R&D Center for Five-Sense Devices[4])

１．目的

味覚センサは脂質膜を用い，膜電位の測定によ，味の質と強さを検知でき，広域選択性を持つものである[1]．脂質 Phosphoric acid di-n-decyl ester (PADE) は苦味と塩味物質の測定によく使われる 負電荷脂質である．しかし，PADE は半解離脂質であるため，測定サンプルの pH と脂質濃度により解離度が変化して膜電位が変化し，また，ときに膜表面の加水分解現象が見られる[2]．Tetrakis [3,5-bis (trifluoromethyl) phenyl] borate sodium salt dehydrate (TFPB) はは完全解離物質であり、TFPB から作られた膜は測定サンプルの pH に影響されず，膜の応答劣化に対する耐久性を持ちながら，苦味を持つ薬品を測定できることが報告されている[3]．しかし，TFPB で作る膜は一価陽イオン選択性を持っているため，味覚センサの広域選択性を満たさない．本研究では，PADE ならびに TFPB で作られた膜の一価陽イオン選択性と電気化学インピーダンスから，半解離脂質と完全解離脂質の電気特性を解明し，さらに脂質膜の改善を目指す．

２．実験

実験に次の三種類の膜を用意した．PADE 膜は各濃度(0.03，0.3，3，10，20，30，60，100，200，300 mM)と，TFPB 膜は各濃度(0.01，0.03，0.1，0.3，1，3，10，30，100，300 mM)と，3 つ目は脂質の入ってないブランク膜である．膜電位の測定では，二電極法の電気化学セルを用い膜電位を測る．セルの構成は:
Ag-AgCl | 3.33 M KCl + satd. AgCl | membrane | sample solution | 3.33 M KCl + satd. AgCl | Ag-AgCl である．

サンプルとする一価陽イオン溶液は Li^+，Na^+，K^+，Cs^+ を含む各五つの濃度溶液（0.1，1，10，100，1000 mM）である．上記の測定のため，味認識装置 TS-5000Z ((株)インテリジェントセンサーテクノロジー製)を使用した．

膜の電気化学インピーダンス測定では，三電極法が利用され，基準液に 200 mV の電圧をかけ，周波数は 0.1 Hz，0.223 Hz，0.5 Hz 時のインピーダンスをそれぞれ測定する．測定環境については，Autolab PGSTAT302F を用いた．

選択性係数の計算には，今回は分別溶液法(SSM)[4]を使い，KCl の応答に基づき，10 mM から 1000 mM までの応答値を用いて計算した．

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように，TFPB の膜内の濃度を変化すると，一価陽イオン選択性は異っていることが分かった．PADE の場合には、一価陽イオン選択性はどの濃度でも現れなかった．

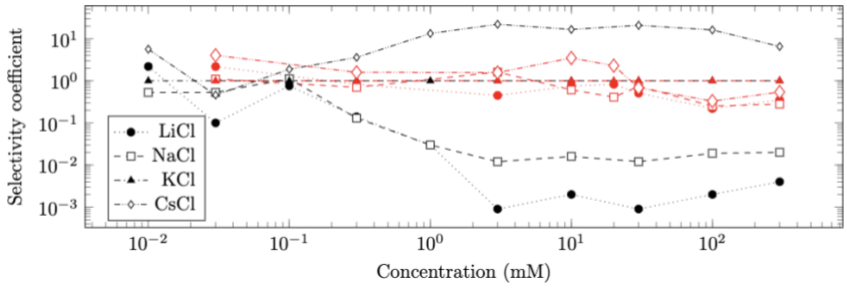


Fig. 1. The selectivity coefficients of TFPB (in black) and PADE (in red) membranes

(1) Kobayashi, Y.; Habara, M.; Ikezazki, H.; Chen, R.; Naito, Y.; Toko, K. Sensors, 10, 3411-3443 (2010)
(2) Wu, X.; Onitake, H.; Huang, Z.; Shiino, T.; Tahara, Y.; Yatabe, R.; Ikezaki, H.; Toko, K. Sensors, 17, 2541 (2017)
(3) Wu, X.; Shiino, T.; Tahara, Y.; Ikezaki, H.; Toko, K. Chemosensors, 9, 1-13 (2021)
(4) Buck, R.P.; Lindner, E. Pure Appl. Chem., 66, 2527-2536 (1994)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M19

単層グラフェン電極を用いた Ir 錯体検出におけるカリウムイオンのプロモーター効果

○児島彩笑 [a]，丹羽修 [b]，上野祐子 [a]（中央大学 [a]，埼玉工業大学 [b]）

Promoter Effect of Potassium Ion in Detection of Ir Complex by Using Monolayer Graphene Electrode

Sae Kojima[a], Osamu Niwa[b] and Yuko Ueno[a] (Chuo Univ.[a], Saitama Institute of Technology[b])

１．目的

金属 - 炭素構造の特性の第一原理計算による理論的モデリングから、グラフェンは、カリウムイオン（K^+）やナトリウムイオン（Na^+）に対して高い吸着相互作用を示すことが知られている(1)。この吸着相互作用が、溶液中の化学反応にどのように影響するか調べるため、本研究では、単層グラフェン電極を用いた電気化学測定における、試料溶液中の K^+および Na^+濃度の影響を調べた。私たちはこれまでに、陽イオンが関与する反応である (フェロセニルメチル)トリメチルアンモニウムブロミド($C_{14}H_{20}BrFeN$,FcTAB)の還元反応および$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$の酸化還元反応が、K^+濃度の増加によって抑制されること報告している(2)。本研究では、陰イオンである$[IrCl_6]^{2-/3-}$の酸化還元反応(3)について調べた。その結果、K^+濃度の増加に伴って著しく促進されるという、陽イオンと逆の挙動を示すことを確認した。一方、金電極やグラッシーカーボン電極においては、$[Ru(NH_3)_6]^{3+/2+}$、$[IrCl_6]^{2-/3-}$とも、K^+濃度に対する依存性をほとんど示さないことが分かった。以上から、単層グラフェン電極に特徴的な K^+の$[IrCl_6]^{2-/3-}$イオン検出におけるプロモーター効果を見出したので、報告する。

２．実験

カバーガラスを基板とした自作グラフェン電極を 4 枚作成した(2)。比較電極として、金電極(3 mm, BAS Inc. Au 電極)、グラッシーカーボン電極(3 mm, BAS Inc. GC 電極)を使用した。試料溶液は、ヘキサクロロイリジウム(IV)酸ナトリウム六水和物($Na_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$)を濃度 1 mM に調製して用いた。溶媒には電解質として 0.1 M NaCl を使用し、KCl の終濃度がそれぞれ、0 M, 100 pM, 100 nM, 100 μM,100 mM,1 M になるように添加した。評価方法は、サイクリックボルタンメトリー法(CV)を使用した。

３．結果および考察

Fig.1 に、単層グラフェンを用いて得られた$[IrCl^6]^{2-/3-}$のサイクリックボルタモグラムを示す。酸化反応・還元反応のどちらも、K^+濃度が高くなるほど、ピーク電流値が著しく大きくなることが確認された。また、$[IrCl_6]^{3-}$が関与する酸化反応のほうが、$[IrCl_6]^{2-}$が関与する還元反応よりも大きな変化を示した。さらに、K^+が高濃度になるほど ΔE(酸化還元電位の差)が小さくなることが確認され、電荷移動速度が増大していることが分かった。 K^+濃度による酸化還元電流値および ΔE の変化は、参照として用いた Au 電極や GC 電極では観測されなかった。この理由として、負電荷を持つ$[IrCl_6]^{2-/3-}$とグラフェン表面に吸着している K^+の間に吸引力が働くことにより、電極近傍に$[IrCl_6]^{2-/3-}$が高密度に集まり、短時間に多くのイオンが反応に関与したと考察した。価数が大きいほどK^+の間に働く吸引力が大きくなるため酸化反応において、より大きな効果が得られたと考えられる。
上記結果より、単層グラフェン電極を用いた陰イオン$[IrCl_6]^{2-/3-}$の酸化還元反応において、K^+のプロモーター効果を見出した。

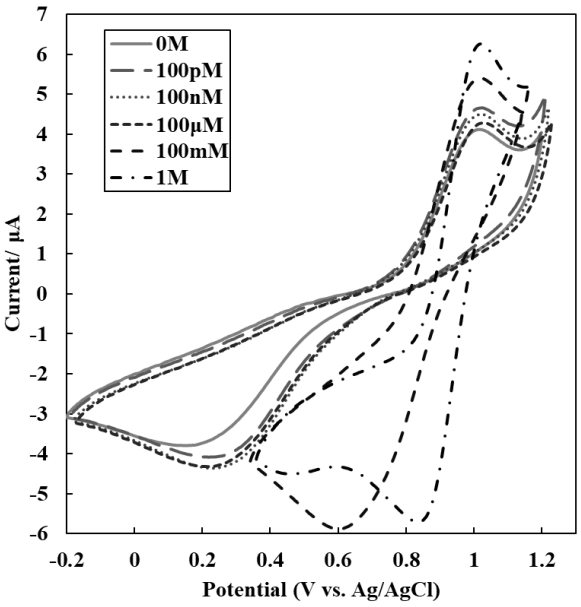


Fig.1 Cyclic voltammograms of $[IrCl_6]^{2-/3-}$ by using monolayer graphene electrode

(1) A. Lugo-Solis et al. *Phys. Rev.* **76**, 235431(2007).
(2) S. Kojima, Y. Ueno, 第 69 回化学センサ研究会予稿集 52-54 (2021).
(3) K. R. Kneten et al. *Anal. Chem.* **64**, 2518-2524 (1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M20

多孔質ナノシート電極における配向性が食物アレルゲン検出性能に及ぼす影響

○尾形雄太[1]，杉本　渉[1]，秀島　翔[2]（信州大院総理工[1]，都市大理工[2]）

Effect of orientation in porous nanosheet electrodes on food allergen detection performance

Yuta Ogata,[1] Wataru Sugimoto,[1] and Sho Hideshima[2] (Shinshu Univ.,[1] Tokyo City Univ.[2])

1．目的

ナノシートは高い比表面積と結晶性を有しており、電気化学バイオセンサの電極材料として近年用いられている。しかしながら、ナノシート薄膜電極は二次元異方性による影響により、集電体に対し水平に配向するため、電気化学的活性表面積が小さく、電解質の拡散性が乏しい。電気泳動堆積法と凍結乾燥法を組み合わせることで作製できるナノシート垂直配向電極 [1] はそれらの課題を解決し、バイオセンサに応用することとで、単位面積当たりの修飾可能な生体分子量が増加し、対象物質を高感度に検出できることが期待される。本研究では、食物アレルゲンの高感度検出に向けて、層状遷移金属炭化物（MXene）を用いて垂直配向電極および水平配向電極を作製し、食物アレルゲン添加前後での電気化学特性の変化を評価した。

2．実験

作製した垂直配向 MXene 膜をグラッシーカーボン（GC）電極表面上にカーボンペーストを用いて転写した。続いて、GC 上に転写された垂直配向 MXene 電極を 3-アミノプロピルトリエトキシシラン（APTES）溶液（1 mM）に浸漬した後、架橋剤である N-(3-ジメチルアミノプロピル)-N'-エチルカルボジイミド塩酸塩および N-ヒドロキシスクシンイミド、抗体（日本製粉株式会社提供）を滴下し、さらにウシ血清アルブミン（BSA）を固定化した。その後、5 mM のヘキサアミンルテニウム（Ⅲ）クロリド（$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$）を含むリン酸緩衝生理食塩水（PBS）溶液中で電気化学測定を行い、食物アレルゲン（そばアレルゲン）との反応前後における抗体固定化電極の電気化学的特性を評価した。

3．結果および考察

抗体を固定化した水平配向電極と垂直配向電極に対して、食物アレルゲン反応後の電流応答の変化率を測定することにより、配向性の違いによる食物アレルゲン検出性能の違いを評価した。水平配向電極と垂直配向電極はともに、抗体修飾後、食物アレルゲンと反応後に酸化還元電流が減少した。これは、抗体固定化および抗原の特異的吸着により、酸化還元反応が可能である反応場が減少したことに起因すると考えた。さらに、両電極に対してターゲット物質である食物アレルゲンを添加した時と比較し、無関係タンパク質（ヒト血清アルブミン）を反応させた場合、酸化還元電流の減少が小さく、ターゲット選択性を有することが確認された。これらの結果から、水平配向電極および垂直配向電極は、食物アレルゲンを特異的に検出可能であることが示された。

その後、垂直配向電極および水平配向電極に対して、10^{-11} g/mL から 10^{-6} g/mL まで 10 倍ずつ濃度を変化させた食物アレルゲンを反応させることで濃度依存性を評価した。垂直配向電極は水平配向電極と比較し、濃度上昇に伴う減少率の変化が大きいことが確認された（図 1）。さらに、垂直配向膜の厚膜が電流応答性に与える影響を評価したところ、膜厚の増大に伴い減少率が変化した。

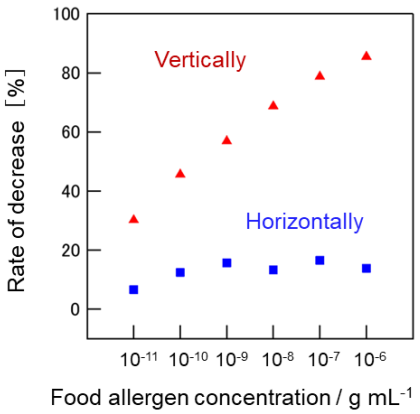


Fig. 1. Concentration dependence of horizontally and vertically-aligned MXene electrodes for food allergen detection.

参考文献

(1) D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater*., **2**, 1033 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション10(学生講演)

座長:秀島 翔(東京都市大学)

2022年3月15日(火) 17:15 ～ 18:00 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[1M21(学生講演)] ダイヤモンド電極を用いたヒト尿中の利尿薬トリアムテレンの検出

○石井 夏奈子[1]、緒方 元気[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学理工学部）

17:15 ～ 17:30

[1M22(学生講演)] シグナリングプローブ方式 DNAマイクロアレイのハイブリダイゼーション挙動解析

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

17:30 ～ 17:45

[1M23(学生講演)] ラインイメージングセンサを用いた CFP法に基づく食品混入微生物の高精度菌種判別モデルの開発

○多胡 光[1]、田中 雄介[1]、纐纈 宏也[1]、前田 義昌[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、吉野 知子[1]、松永 是[1]、田中 剛[1] （1. 東京農工大院工、2. 株式会社マルコム）

17:45 ～ 18:00

©公益社団法人 電気化学会

1M21

ダイヤモンド電極を用いたヒト尿中の利尿薬トリアムテレンの検出

○石井夏奈子[1]，緒方元気[1]，栄長泰明[1]　（慶應義塾大学理工学部[1]）

Electrochemical Detection of Triamterene in Human Urine Using Boron Doped Diamond Electrode
Kanako Ishii,[1] Genki Ogata,[1] Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

利尿薬はドーピング防止の観点から、禁止薬物に定められている[1]．利尿薬の迅速かつ正確な検出は、選手や審査官の負担軽減のために肝要である．本研究では、バックグラウンド電流が小さく、かつ、耐久性に優れる 1%ホウ素ドープダイヤモンド電極 (BDD) を電気化学センサとして利用し、利尿薬の一種であるトリアムテレンの検出を目的とする．タンパク質や尿酸等の尿中物質は 0.5 V よりも大きな酸化電位域でピークを生じることが知られている．それらによる妨害を避けるため、0.5 V 以下でのトリアムテレンの酸化還元反応に着目し、トリアムテレンのリン酸緩衝液 (PB) 中、尿中での検出を行った．

２．実験

作用極に 1%BDD、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl (sat. KCl) を用いた．測定毎に BDD 電極を初期化するために、0.1 M 硫酸中にて還元電位-3.5 V を-5 mC 印加し、電極表面を水素終端化する前処理をした．

トリアムテレン高濃度溶液のネガティブスキャンのサイクリックボルタモグラムより、トリアムテレンの還元・酸化での電流値増大を確認した．低濃度検出では、クロノアンペロメトリーによって、還元電位-1.5 V を-2 mC 印加したのちに、酸化電流値増大が見える電位 (0.1 V または、0.2 V) にステップさせて測定した．

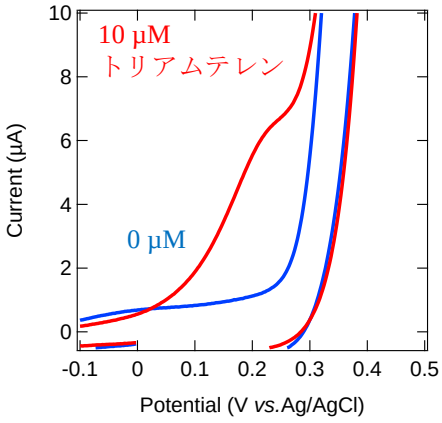


Fig. 1. 10 μM トリアムテレンの尿中 CV

３．結果および考察

PB、尿中でのネガティブスキャンの CV より、それぞれ 0.1 V、0.2 V に電流値増大を観測した (Fig. 1.)．ポジティブスキャンでは 0.5 V 未満の範囲で電流ピークが見られなかったことより、-1.5 V で還元されたトリアムテレンが酸化を受けることにより 0.1-0.2 V の電流値が増大したと推測される．より低濃度の検出ではクロノアンペロメトリー法を用いた．PB 中では 0.1 V 印加 4 秒後、尿中では 0.2 V 印加 2 秒後の酸化電流値が濃度依存性を示した (Fig. 2.)．検出限界はそれぞれ 17.5 nM、23.1 nM であった．

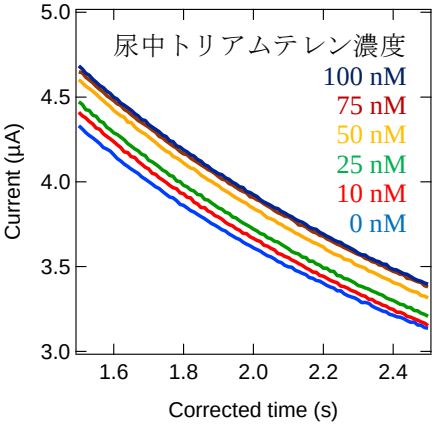


Fig. 2. 酸化電位印加時の電流値変化（濃度依存性）

(1) F. Hudari, et al., *J Solid State Electrochem.* **20**, 2491-2501 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M22

シグナリングプローブ方式 DNA マイクロアレイのハイブリダイゼーション挙動解析

○宇野晴香[1]，武内日陽里[1]，田口朋之[2]，平川祐子[2]，吉野知子[1]，前田義昌[1]，松永　是[1]，
田中　剛[1]（東京農工大院工[1]，横河電機株式会社[2]）

Analysis of the Hybridization Behaviors of the Signaling Probe-based DNA Microarray
Haruka Uno,[1] Hiyori Takeuchi,[1] Tomoyuki Taguchi,[2] Yuko Hirakawa,[2] Tomoko Yoshino,[1] Yoshiaki Maeda,[1] Tadashi Matsunaga,[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology,[1] Yokogawa Electric Corporation[2])

１．目的

飲食料品などの製造現場において、微生物検査は重要な技術である。従来は培養法による判別が一般的だが、検出に熟練した技術と時間を要するため、簡便かつ迅速な微生物検査法の開発が求められる。当研究グループでは、迅速簡便な微生物検査法としてシグナリングプローブ方式の DNA マイクロアレイを開発してきた[1]。本デバイスを用いることで、標的核酸の増幅や蛍光標識、アレイの洗浄といった操作が不要な迅速かつ簡便な検出が可能となる。しかし、プローブの合理的設計指針の検討が不十分であり、実験的な試行により高性能なプローブを選抜しているのが現状である。そこで本研究では、プローブの設計指針確立のための基礎研究として、ハイブリダイゼーションの挙動解析を試みた。

２．実験

本研究で用いたシグナリングプローブは、Fig. 1 に示す構成となっている。蛍光プローブと消光プローブが部分的に二本鎖を形成するように設計しており、基板状に近接した状態で固定化している。ここに標的 RNA を添加すると、消光プローブと標的 RNA が優先的に二本鎖を形成し、Cy3 と BHQ2 の近接が解消することで Cy3 蛍光を検出できる。

本原理を利用して、大腸菌 (*Escherichia. coli*) 5S rRNA 検出用シグナリングプローブとして位置の異なる 4 カ所のプローブ (SAP1、SAP2、SAP3、SAP2-4)を設計し、これを用いてマイクロアレイを作製した。*E. coli* より抽出した 5S rRNA を含む Total RNA をマイクロアレイに添加し、60°C で 30 分間ハイブリダイゼーション反応を行った。その後、MB Biochip Reader[2] を用いて蛍光測定を行った。

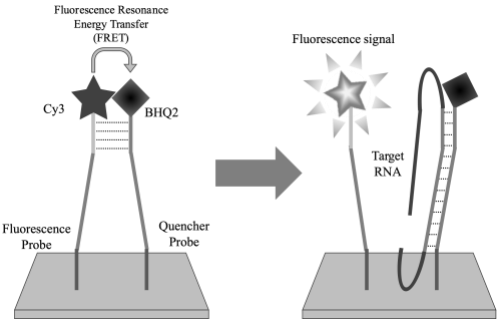


Fig. 1 Schematic principle of the signaling probe-based DNA microarray system.

３．結果および考察

作製したマイクロアレイを用いて異なるハイブリダイゼーション温度で検出した結果、SAP3 の蛍光強度が他のプローブと比較して高いことを確認した。SAP3 は 5S rRNA の 3'末端側を検出するプローブであり、標的の末端を検出するよう設計することでハイブリダイゼーション効率が向上する可能性が示唆された。

そこで 5S rRNA の 5'末端側を検出する SAP5 を新たに設計し、リアルタイムモニタリングを行った (Fig. 2)。その結果、SAP5 の蛍光強度が十分に高いことを確認した。また、アレイ温度をハイブリダイゼーション温度から冷却する過程で蛍光強度が増加していることから、アレイを冷却する際にハイブリダイゼーション反応が亢進することが示唆された。以上より、シグナリングプローブにおいて標的の末端を検出するよう設計することでハイブリダイゼーション効率の向上が期待できる。

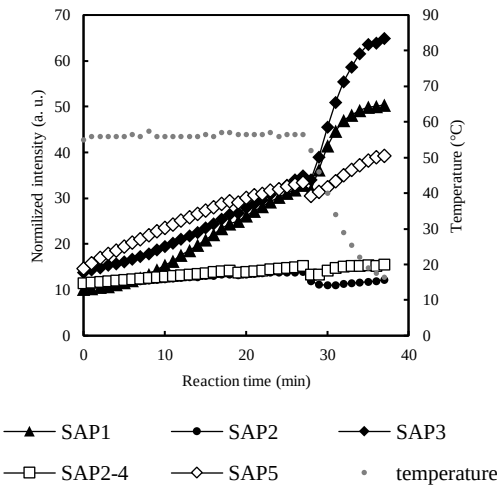


Fig. 2 The normalized fluorescence intensities of the spots of the signaling probe pairs in real time monitoring.

(1) T. Taguchi, M. Ishikawa, M. Ichikawa, T. Tadenuma, Y. Hirakawa, T. Yoshino, Y. Maeda, H. Takeuchi, D. Nojima, T. Tanaami, T. Matsunaga, T. Tanaka, *Biosens Bioelectron*, 194, 113659 (2021)
(2) T. Mogi, K. Hatakeyama, T. Taguchi, H. Wake, T. Tanaami, M. Hosokawa, T. Tanaka, T. Matsunaga, *Biosens Bioelectron*, **26**, 1942-1946 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1M23

ラインイメージングセンサを用いた CFP 法に基づく 食品混入微生物の高精度菌種判別モデルの開発

○多胡光[1]，田中雄介[1]，纐纈宏也[1]，前田義昌[1]，林　泰圭[2]，原田　学[2]，吉野知子[1]，松永　是[1]，田中　剛[1]
（東京農工大院工[1]，株式会社マルコム[2]）

Development of Highly Accurate Bacterial Discrimination Model for Food Borne Pathogens Based on CFP Method Using Line Imaging Sensor

Hikaru Tago[1], Yusuke Tanaka,[1] Hiroya Kohketsu,[1] Yoshiaki Maeda,[1] Tae-Kyu Lim,[2] Manabu Harada,[2] Tomoko Yoshino,[1] Tadashi Matsunaga[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Malcom Co., Ltd.[2])

１．目的

飲食品の製造管理において、微生物混入源の迅速な特定は重要である。従来の PCR や質量分析による判別は、数日の培養期間と熟練したオペレータを必要とするため、迅速・簡便に株レベルでの判別が可能な手法の開発が求められている。当研究室では、イメージングセンサを用いて撮像した微生物コロニーの光学パターン画像 (コロニーフィンガープリント : CFP) から画像特徴量を抽出し、その機械学習から菌種判別を行うコロニーフィンガープリント法 (CFP 法)を開発してきた。しかし、ラインイメージセンサを走査して培養プレート全体を撮像する方式の CFP 法による、多菌種判別が可能であるか検証できていなかった。

さらに、同種内の株間判別が可能であるかの検証も十分とは言えなかった。先行研究では、黄色ブドウ球菌 (*Staphylococcus aureus*)の血清型の判別を検討した [1]。本手法は、菌体コロニーが一定の性質をとることを前提としているが、食品存在下において *S. aureus* のコロニー形成に関連する遺伝子発現が変化することが確認されている。しかし、先行研究では食品サンプル中からの判別について検討を行っていなかった。

そこで本研究では、食品汚染菌 20 種を対象とした判別モデルを開発した。さらに、食品に混入した *S. aureus* の血清型判別を行うことで、実用的な条件下における CFP 法の適用性について評価した。

２．実験

食品混入微生物として広く知られている真正細菌 20 菌種 (グラム陰性菌 7 種、グラム陽性菌 13 種)を対象とした。ただし、*S. aureus* については異なる 4 株として、*S. aureus* コアグラーゼ血清型 II 型、VI 型、VII 型、コアグラーゼ陰性株を用いた。

各菌体の単一コロニーから爪楊枝で釣菌し、標準培地に播種したのち、25~37℃において一晩で培養した。その後、得られた菌体培養液を、液体培地または牛乳と液体培地の混合液に接種し、上記の条件下で培養した。標準培地を用いて、定常期に達した培養液を 50~100 cells/ml に希釈し、標準寒天培地に播種した。ラインイメージングセンサ（CMOS センサ）と温度調節可能なインキュベーターを搭載した装置である CFP 撮像装置を開発し、菌体の培養と CFP の経時的な撮像を行った。その後、撮像した CFP から、菌体コロニーの輝度値や形状、成長速度などを定量する画像特徴量を算出した。得られた画像特徴量から、Support Vector Machine または XGBoost アルゴリズムに基づき判別モデルを作製することで判別分析を行った。

３．結果および考察

作成した判別モデルに基づく交差検証により判別精度を算出した結果、97.9%の精度で判別可能であり、従来法である質量分析法と同等の判別精度が得られた。このことから、ラインイメージセンサを用いた CFP 法により食品汚染菌 20 種の判別が可能であることが示された。

次に、食品サンプル中の *S. aureus* の血清型判別を行った。具体的には、液体培地のみで培養された *S. aureus* 4 株の CFP を教師データとして判別モデル構築した。この判別モデルを使用して、培地由来のコアグラーゼ血清型 VI 型および牛乳由来のコアグラーゼ血清型 VI 型の判別を行い、それぞれの判別精度を比較することで、食品サンプル中の菌体 CFP への影響評価を行った。その結果、判別精度について顕著な差は確認されなかった。したがって、CFP 法による食品混入微生物の判別が可能であることが確認された。

(1) Y. Tanaka, H. Kohketsu, Y. Maeda, T. K. Lim, M. Harada, T. Yoshino, T. Matsunaga, T. Tanaka, *Chemical Sensors*, 37, Supplement A, 22-24 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

【化学センサの新展開】

セッション11(一般講演)

座長:前田 耕治(京都工芸繊維大学)

2022年3月16日(水) 09:00 〜 09:15 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[2M01(一般講演)] 誘電泳動を用いたマイクロウェルアレイ電極への標的細胞の選択捕捉

○酒井 健登[1]、鈴木 雅登[1]、安川 智之[1] （1. 兵庫県立大学）

09:00 〜 09:15

©公益社団法人 電気化学会

2M01

誘電泳動を用いたマイクロウェルアレイ電極への標的細胞の選択捕捉

○酒井健登，鈴木雅登，安川智之（兵庫県大）

Selective trapping of target cells in a microwell array electrode based on the dielectrophoresis

Kento Sakai, Masato Suzuki, and Tomoyuki Yasukawa (University of Hyogo)

１．目的

細胞に作用する誘電泳動(DEP)力の大きさや向きは細胞膜容量や直径に依存する。膜容量や直径は細胞の種類によって異なるため、DEP の挙動の違いを利用した細胞種の分離法の開発が行われている。例えば、赤血球と白血球の直径の違いを利用して DEP とマイクロ流路を組み合わせた細胞分離法が報告されている [1]。しかし、異なる細胞種間の DEP 特性の違いは僅かであり DEP で分離できる細胞種は限定的で汎用性に乏しい。そこで本研究では、DEP による細胞分離法の汎用性向上のために、非標的細胞への高分子微粒子の修飾に着想した。高分子微粒子は細胞とは異なり、多くの周波数領域で負の誘電泳動(n-DEP)が作用する。微粒子に作用する n-DEP と細胞に作用する正の誘電泳動(p-DEP)を拮抗させ、微粒子で修飾された非標的細胞の DEP 挙動を修飾していない標的細胞から大きく変化させた。これを利用して、標的細胞から非標的細胞を分離した。

２．実験

ITO(Indium-Tin-Oxide)基板上にフォトレジストでマイクロウェル(直径 16 μm、高さ 10 μm、ウェル間距離 32 μm)を 10,000 ウェル作製した。このウェル表面から 30 μm 上方に ITO 基板を配置し DEP デバイスとした。まず、標的細胞である Jurkat 細胞、非標的細胞である K562 細胞、そしてカルボキシ基修飾蛍光ポリスチレン(COOH-PSt)微粒子(直径 500 nm)の DEP 挙動を調査した。それぞれの懸濁液(導電率 50 mS m^{-1}、濃度 1.0×10^6 cells/mL^{-1})をデバイスに導入し、交流電圧(20 Vpp、100 kHz~5 MHz)を印加した。また、抗体修飾微粒子を K562 細胞に加え、常温で 1 時間反応させた。DEP デバイスに微粒子修飾 K562 細胞と Jurkat 細胞を 4:6 の割合で含む細胞懸濁液(全細胞数 1.0×10^6 cells/mL^{-1})を導入し、交流電圧を印加した。その後、チューブポンプを用いて、デバイスにリン酸緩衝液(導電率 50 mS m^{-1})を導入した(0.28 mL min^{-1})。

３．結果および考察

K562 細胞の DEP 挙動を評価した。K562 細胞は、430 kHz 以上の高周波数の交流電圧を印加すると、p-DEP が作用し、ウェル内に捕捉された。290 kHz 以下の交流電圧を印加すると、n-DEP が作用し、ウェルに捕捉されていた細胞は、ウェル間に移動した。Jurkat 細胞の DEP 挙動もほぼ同じであった。COOH-PSt 微粒子は、測定した全ての周波数で n-DEP が作用した。この微粒子を修飾した K562 細胞の DEP 挙動を調べると、n-DEP が作用する周波数領域が高周波数側にシフトし、500 kHz 以下で n-DEP が観察された。そこで、Jurkat 細胞と微粒子修飾 K562 細胞の混合液をデバイスに導入し、500 kHz の交流電圧を印加した。Fig.1 に光学像と蛍光像の合成画像を示した。Fig.1(A)は電圧印加前の写真で、白矢印で示した細胞が微粒子修飾 K562 細胞で、黒矢印が Jurkat 細胞である。Fig.1(B)は電圧印加後 5 秒後の写真である。Jurkat 細胞はウェルに捕捉され、微粒子修飾 K562 細胞は捕捉されなかった。Fig.1(C)は溶液を流してから 3 分後の写真である。溶液を流して 3 分後には微粒子修飾 K562 細胞は流され、ウェルに捕捉された Jurkat 細胞のみが残った。細胞懸濁液から標的細胞の選択的な捕捉に成功した。

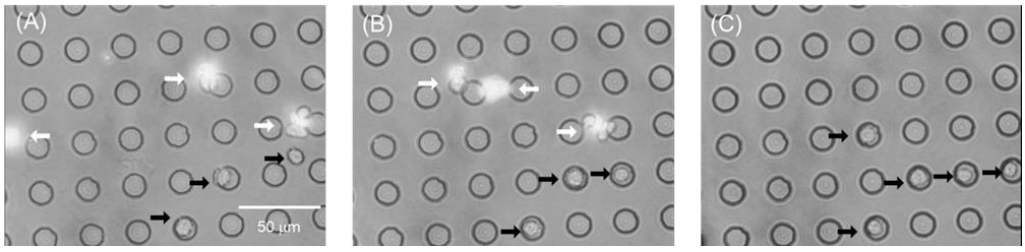


Fig.1 Images of Jurkat cells (black arrows) and K562 cells (white arrows) (A) before applying ac voltage, (B) 5s after applying voltage and (C) 3min after injecting solution.

(参考文献)
(1) Tomoyuki Yasukawa, Junko Yamada, Hitoshi Shiku, Tomokazu Matsue and Masato Suzuki, Micromachines 2020,11,833

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション12(学生講演)

座長:前田 耕治(京都工芸繊維大学)

2022年3月16日(水) 09:15 〜 09:45 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[2M02(学生講演)] カスケード反応とレドックスサイクルによる二つのシグナル増幅システムを有する多項目検出電気化学イムノアッセイ

○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）

09:15 〜 09:30

[2M03(学生講演)] イオン選択性電極を含む閉回路によるバイポーラ電極の電位制御

○トウ イ[1]、Nurul Asyikeen Ab Mutalib[1]、牧谷 涼[1]、鈴木 博章[1] （1. 筑波大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

2M02

カスケード反応とレドックスサイクルによる二つのシグナル増幅システムを有する多項目検出電気化学イムノアッセイ

○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]）

Electrochemical Multiplex Immunoassay with Dual Signal Amplification Systems of Cascade Reaction and Redox Cycling

Kentaro Ito,[1] Kumi Y. Inoue,[1,2] Kosuke Ino,[1] and Hitoshi Shiku[1] (Tohoku Univ.,[1] Univ. Yamanashi[2])

1．目的

イムノアッセイの高感度化と簡易多項目検出は、クリニックなど小規模施設で疾患を正確に早期診断するために重要な技術である。我々はこれまでに、レドックスサイクルとリムルス反応の二つのシグナル増幅システムを用いる系[1]と、凝固カスケード反応による一つのシグナル増幅システムを用いる系[2]の二種類の高感度イムノアッセイ系の構築を行ってきた。本研究では、これらの二つのイムノアッセイ系を応用することで、ヤギイムノグロブリン G（IgG）とヒト IgG を測定モデルとして用いて、カスケード反応とレドックスサイクルによる二つのシグナル増幅システムを有する多項目検出イムノアッセイ系の構築を行った（Fig. 1）。

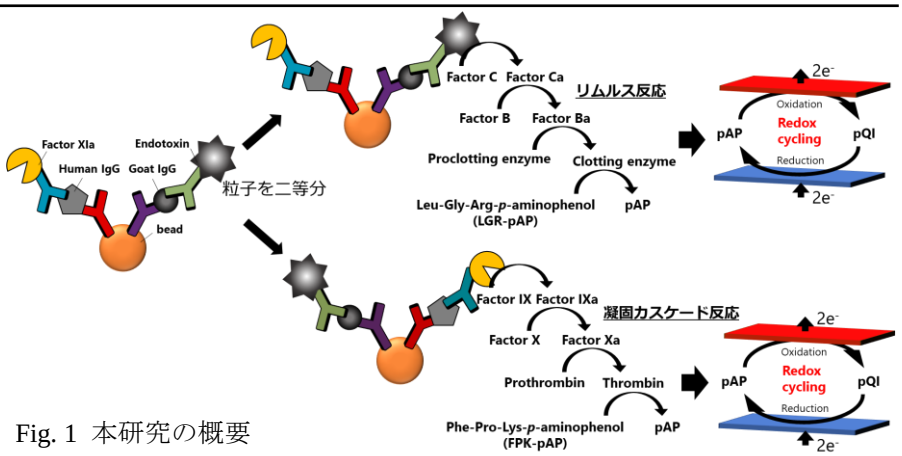


Fig. 1 本研究の概要

2．実験

1 mg/mL のカルボキシ基修飾磁性粒子（d=1.0 μm）上に各 30 μg/mL の抗ヒト IgG 抗体および抗ヤギ IgG 抗体を、カルボジイミドを用いて修飾した。その後、2 mg/mL のウシ血清アルブミンを用いて粒子をブロッキングし、ヤギ IgG およびヒト IgG が同じ濃度含まれている溶液と粒子を反応させた。最後に粒子を二等分し、それぞれの溶液中でリムルス反応と凝固カスケード反応を 37℃で 1 h 誘起させた。粒子を磁気分離し、上澄みを二つの白金リング電極間に 190 nm の間隙を有するデバイス上に滴下した。Ag/AgCl 電極を参照極兼対極として用いて、下部電極を-0.2 V に印加し、上部電極を-0.2 V から 0.5 V にステップさせることで、上澄み中の pAP を、レドックスサイクルを用いて測定した。

3．結果および考察

イムノアッセイ結果を Fig. 2 に示す。ヒト IgG とヤギ IgG どちらも 10 ng/mL までの結果であるが、IgG 濃度の増加に応じて pAP のレドックスサイクルによる電流が増加し、多項目検出イムノアッセイに成功した。ヒト IgG のバックグラウンドがヤギ IgG よりも高いが、これは Factor XIa 修飾抗ヒト IgG 抗体と、抗ヤギ IgG 抗体間の交差反応に由来すると考えられる。今後、より低濃度域での測定を行い、本多項目検出系におけるヒト IgG とヤギ IgG の検出限界を求める。

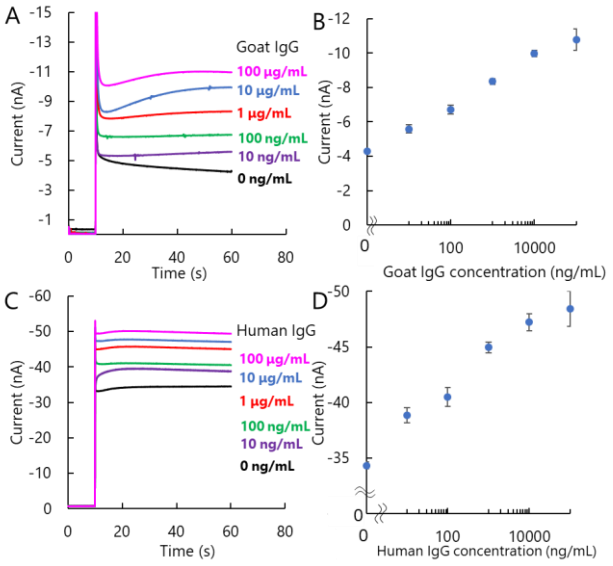


Fig. 2（A）デバイス下部電極におけるヤギ IgG のアンペログラム（B）ヤギ IgG 検量線（C）デバイス下部電極におけるヒト IgG のアンペログラム（D）ヒト IgG 検量線

(1) K. Ito et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 12393 (2021).
(2) K. Ito et al., *in preparation*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M03

Potential Control for Bipolar Electrochemical Systems by Closed Circuits Including Ion-Selective Electrodes

○Deng Yi, Nurul Asyikeen Ab Mutalib,[2] Ryo Makiya [2] and Hiroaki Suzuki (Univ. of Tsukuba)

1. Introduction

In promoting multiplexed electrochemical detection, bipolar electrochemistery provides an effective solution. Bipolar electrodes (BPEs) are not connected to external instruments and are electrically isolated. Therefore, precise control of the interfacial potential difference between the BPE and the solution has been an issue to realize reliable quantitative sensing. To solve this problem, we reported the use of Ag/AgCl or a polymeric ion-selective membrane (ISM) on a part of a BPE.[(1), (2)] However, as the device is minizturized, formation of reliable Ag/AgCl or ISMs becomes challenging. To solve this problem, we placed a polymeric ISM in the other control chamber and the interfacial potential difference on the BPE was controlled using a closed loop including the BPE and the ISM.

2. Experimental method

Fig. 1 shows the structure of the open bipolar system used for characterization. The BPEs and the other electrode structures were formed with platinum. Each BPE had a potential-determining open part with exposed platinum and was connected to a Na^+ ion-selective electrode (ISE) in a separate compartment. The reduction of oxygen was caused on the cathodic pole, and the progress of the reaction was detected by electrochemiluminescence (ECL) on the anodic pole. For this purpose, 10 mM phosphate buffer solution (PBS, pH 6.9) containing 25 mM tripropylamine and 5 mM $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ was used. The control chamber was filled with a 10 mM PBS (pH 6.9) containing Na_2SO_4 and KCl of predetermined concentrations. The solutions were connected with a silver wire with AgCl at both ends. In the closed loop consisting of the BPE, ISM, and silver wire, the potential difference between the BPE and the solution is fixed when the potential differences of the other metal/solution interface are constant. As a property of the polymeric ISM, no current flows through the circuit. Therefore, it does not affect the ECL intensity on the anodic pole. When a constant voltage is applied between two driving electrodes, an electric field generated in the solution and oxidation and reduction reactions occur at the poles of the BPEs. The mechanism was also used in a closed bipolar system (Fig. 2), and characterization was conducted in the same manner.

3. Results and discussion

In the open bipolar system, ECL intensity changed significantly depending on the location of the ISM (Fig. 1B). The brightest ECL was observed when the ISM was placed near the cathodic pole, and the ECL intensity decreased as the opening is close to the anodic pole. The effect of using the ISM was also examined in the closed BPE system. One of the branches with the ISM near the anodic or cathodic pole was used in the control chamber. ECL intensity was higher when the ISM was near the cathodic pole (Fig. 2). The results can be explained considering that the interfacial potential differences at both the anodic and cathodic poles shift in a more positive direction under the rate-limiting condition for the anodic pole.

(1) N. A. A. Mutalib, Y. Deng, A. Hsueh, K. Kariya,T. Kurihara,H. Suzuki, *Electroanalysis*. **13**, 10 (2021).
(2) N. A. A. Mutalib, Y. Deng, A. Hsueh, H. Suzuki, Proceedings of the 68th Chemical Sensor Symposium, **37**, 25 (2021).

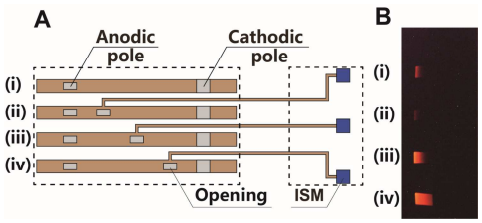


Fig. 1. Effect of the potential control in the open bipolar system with BPEs with the opening at different locations. The electrode on the top does not have the opening and was used as a control. (A) Layout of the poles and the openings. (B) Observed ECL images. The dashed lines indicate the chambers. Driving voltage: 5.2 V. Na^+ concentration for the ISM: 0.1 mM.

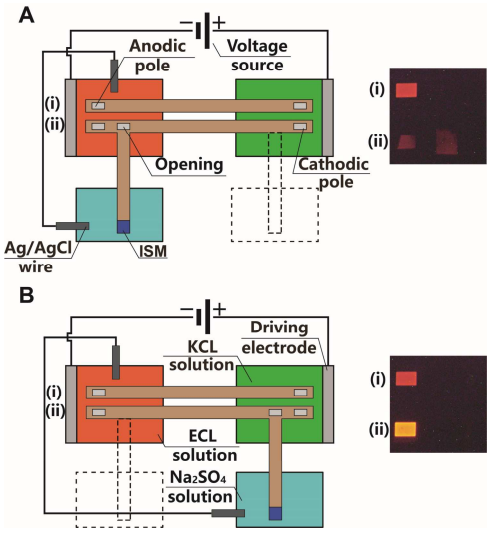


Fig. 2. ECL observed in the closed bipolar system. The potential determining opening formed near the anodic pole (A) or near the cathodic pole (B) was used. The pictures on the right show ECL observed from the anodic poles. The dashed lines indicate the chambers and the other branch that was not used and insulated. Driving voltage: 2.6 V. Na^+ concentration for the ISM: 1.0 mM.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション13(学生講演)

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)

2022年3月16日(水) 09:45 〜 10:00 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[2M04(学生講演)] 延長ゲート有機トランジスタ型イムノセンサによるヒト唾液中のオキシトシン検出

○大代 晃平[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石油化学株式会社）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

2M04

延長ゲート有機トランジスタ型イムノセンサによるヒト唾液中のオキシトシン検出

○大代晃平[1]，山梨裕介[2]，中原勝正[2]，長岡宏一[2]，南　豪[1]（東大生研[1]，JNC 石油化学[2]）

Oxytocin Detection in Human Saliva by an Immunosensor based on an Extended-Gate-Type Organic Transistor
Kohei Ohshiro,[1] Yusuke Yamanashi,[2] Katsumasa Nakahara,[2] Hirokazu Nagaoka,[2] and Tsuyoshi Minami[1] (Univ. of Tokyo,[1] JNC Petrochemical Corp.[2])

１．目的

オキシトシンは脳内で合成されるホルモン物質の一種であり，母子看護学において母親の精神状態を客観的に評価するインジケータとして注目されている．従来のオキシトシン検出法としては，ELISA や液体クロマトグラフィー質量分析法が用いられるが，高度な専門知識や複雑なプロセスを必要とし，また測定に長時間を要するため，低コストかつ簡便な測定法が待望されている．そこで我々は，オンサイト分析を指向した取り組みとして，小型かつ比較的容易なプロセスで作製し得る延長ゲート型有機トランジスタ (OFET) に着目した[1]．延長ゲート型 OFET は駆動部 (OFET) と検出部 (延長ゲート) を分離した構造をしており，水中標的種に対しても安定した検出が可能である．本研究では，ヒト唾液中オキシトシンを高感度に検出するため，抗オキシトシン抗体を延長ゲート電極に修飾し，抗原抗体反応に基づく分子認識情報の電気的読み出しに挑戦した．

２．実験

駆動部となるOFETは我々の既報をもとに作製した（Fig. 1(a)）[2]．ゲート絶縁層（SiO_2）をMPTESで処理したのち，ソース･ドレイン金電極を蒸着した．金と半導体界面のキャリア注入障壁を緩和するためにソース･ドレイン電極をPFBT で処理し，活性層には C6-DNT-VW を適用してスリットコート法にて再現性高く構築した．なお，有機半導体の成膜性向上のため，半導体溶液にポリスチレンを混合した他，絶縁層を PFBTES で処理している．最後に大気安定性向上のために，CYTOP®にて封止した．他方，延長ゲート金電極上への抗オキシトシン抗体の修飾はビオチン–ストレプトアビジン相互作用を介して行って，分子認識に重要な自己組織化単分子膜を形成した．

３．結果および考察

オキシトシンを測定水溶液に添加していくと，その濃度に応じて伝達特性の負方向へのシフトが観測され，検出限界は 0.57 pg/mL と算出された．唾液中のオキシトシン濃度は約 10 pg/mL 前後であることから，本センサの検出能は実サンプル分析に耐えうることが示唆された．次に，当該センサの唾液成分に対する選択性を調査したところ，オキシトシンに対して最も大きい応答が観測され，高選択的な検出が可能であることを確認した (Fig. 1(b))．そこで，ヒト唾液中でのオキシトシンの検出を試みた (東京大学倫理委員会許諾番号: 20-108)．その結果，オキシトシン濃度に依存した閾値電圧のシフトが観測され，大型機器を用いることなく簡便に標的種を検出することに成功した (Fig. 1(c))．[3]

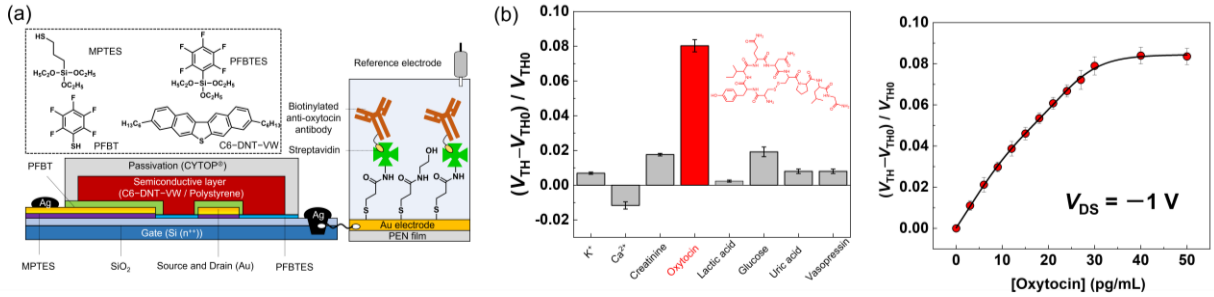


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the extended-gate-type OFET sensor for oxytocin detection. (b) Result of the selectivity test against eight types of chemical species in saliva (*i.e.*, D-glucose (10 μg/mL), creatine (0.3 μg/mL), L-lactic acid (18 μg/mL), uric acid (8 μg/mL), potassium ion (K^+) (547 μg/mL), calcium ion (Ca^{2+}) (48 μg/mL), vasopressin (10 pg/mL), and oxytocin (10 pg/mL)). (c) Titration isotherm of the oxytocin detection in human saliva at pH = 7.5. [Oxytocin] = 0–50 pg/mL.

(1) T. Minami et al., *ACS Sens.* **4**, 2571 (2019) (**Invited Perspective, Cover**).
(2) T. Minami et al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SGGG07 (2020)
(3) K. Ohshiro et al., *submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション14(一般講演)

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)

2022年3月16日(水) 10:00 ～ 10:15 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[2M05(一般講演)] 疑似抗原との競合を利用した半導体型バイオセンサによる血清中5-フルオロウラシルの検出

○林 宏樹[1]、藤田 真佑里[1]、黒岩 繁樹[1]、大橋 啓之[1]、門間 聰之[1]、岡田 政久[2]、芝崎 太[2]、逢坂 哲彌[1] （1. 早稲田大学、2. 東京バイオマーカー・イノベーション技術研究組合）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2M05

疑似抗原との競合を利用した半導体型バイオセンサによる 血清中 5-フルオロウラシルの検出

○林宏樹[1]，藤田真佑里[1]，黒岩繁樹[1]，大橋啓之[1]，門間聰之[1]，岡田政久[2]，芝崎太[2]，逢坂哲彌[1]
（早大[1]，TOBIRA[2]）

Detection of 5-Fluorouracil in Serum by Semiconductor Biosensor Using Competition with Pseudoantigen
Hiroki Hayashi[1], Mayuri Fujita[1], Shigeki Kuroiwa[1], Keishi Ohashi[1], Toshiyuki Momma[1], Masahisa Okada[2], Futoshi Shibasaki[2], Tetsuya Osaka[1] (Waseda Univ.[1], TOBIRA[2])

１．目的

抗がん剤である 5-Fluorouracil（5-FU）による効果的な治療のためには、血中濃度測定による投与量の調整が必要である。そこで、簡便、迅速、安価に標的分子を検出することが期待される電界効果トランジスタ（Field effect transistor: FET）バイオセンサを用いて 5-FU を検出することを検討した。同センサは、荷電分子の吸着に伴う FET ゲート表面の電位変化を介して標的分子を検出するが、非荷電分子である 5-FU を FET バイオセンサで直接検出することは困難であった。そこで、電荷を有する疑似抗原と 5-FU との間の Fab（Antigen binding fragment）固定化表面に対する競合を利用することで、疑似抗原の吸着に由来する電位変化を介して 5-FU の検出を試みた。本検討では、疑似抗原として 5-FU 修飾ウシ血清アルブミン（5−FU-modified bovine serum albumin: BSA/5-FU）を用いた血清中 5-FU の濃度測定を目的として、界面活性剤を利用した血清試料の希釈処理が、BSA/5-FU との競合を利用した FET バイオセンサによる 5-FU 検出に与える効果を検証した。

２．実験

FET ゲート絶縁膜を自己組織化単分子膜である 3-Aminopropylilane で修飾した。続いて、架橋剤である Glutaraldehyde を介して受容体として Fab を固定化した後、未反応のアルデヒド基に対して Ethanolamine でキャッピングを行った。そして、希釈処理を施した 5-FU 含有血清及び BSA/5-FU を順次滴下した際のゲート電圧（V_g）-ドレイン電流（I_d）曲線からしきい値電圧シフト（ΔV_g）を算出した。

３．結果および考察

血清中 5-FU の検出可能性を評価するため、リン酸緩衝生理食塩水（PBS）で 5 倍希釈した 100 ng/mL 5-FU 含有血清及び BSA/5-FU を順次滴下した際のセンサ応答を測定した。その結果、BSA/5-FU に由来する正方向のゲート電圧シフトが得られた一方、センサ応答にばらつきが確認された。また、ネガティブコントロール測定として、PBS で希釈した血清のみを滴下した際においてもセンサ応答にばらつきが生じた（Fig.1）。これは、血清中の夾雑タンパク質が FET ゲート表面に非特異吸着したことに起因すると考えられる。そこで、非イオン性界面活性剤である Tween20 を含む PBS（PBS-T）を用いて血清を希釈することで、夾雑タンパク質の影響を抑制することを試みた結果、いずれの場合においてもセンサ応答のばらつきが減少した（Fig.1）。これは、Tween20 が夾雑タンパク質の疎水性領域に吸着することでタンパク質と FET ゲート表面間の疎水性相互作用を緩和した結果、タンパク質の非特異吸着を抑制したことに起因すると考えられる。従って、血清中 5-FU の検出において PBS-T による希釈が有効であることが示された。そこで、FET バイオセンサの血清中 5-FU の濃度依存性評価を行った結果、5-FU の濃度増加に伴って BSA/5-FU の吸着に由来するセンサ応答の減少が確認された。以上より、Fab 固定化 FET バイオセンサを用いた 5-FU と BSA/5-FU との競合による血清中 5-FU の定量的な検出が示された。

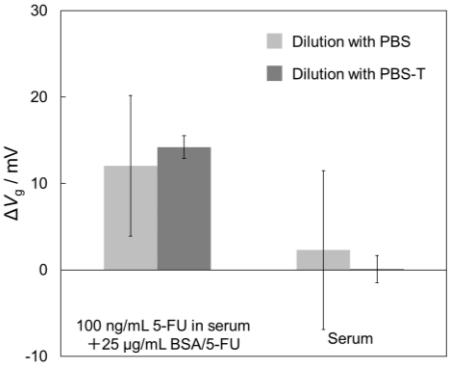


Fig.1. Comparison of the dilution effect with PBS and PBS-T on the detection of 5-FU in serum using the Fab-immobilized FET biosensor.

４．謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の研究成果展開事業「センター・オブ・イノベーション（COI）プログラム」（JPMJCE1303）の支援を受けたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション15(一般講演)

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 10:45 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[2M06(一般講演)] カソーディックルミノフォアを用いるバイポーラ電気化学顕微鏡によるドーパミン検出

○井上（安田） 久美[1,2]、小松 万葉[2]、岩間 智紀[2]、珠玖 仁[2] （1. 山梨大学、2. 東北大学）

10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

2M06

カソーディックルミノフォアを用いるバイポーラ電気化学顕微鏡によるドーパミン検出

○井上（安田）久美[1,2]，小松万葉[2]，岩間智紀[2]，珠玖　仁[2]（山梨大[1]，東北大[2]）
Dopamine Detection with Bipolar Electrochemical Microscopy using Cathodic Luminophore
Kumi Y. Inoue,[1] Mayo Komatsu,[2] Tomoki Iwama,[2] and Hitoshi Shiku[2] (Univ. Yamanashi,[1] Tohoku Univ.[2])

1．目的

高速かつ高解像度の電気化学イメージング法として，バイポーラ電気化学顕微鏡（BEM）の開発を進めている[1,2]．BEM は絶縁膜を貫通するように導電性材料を多数並べたクローズドバイポーラ電極（cBPE）アレイを検出素子とし，cBPE の一端で生じる検出対象物質の酸化還元反応を他端の電気化学発光（ECL）に変換して，CCD カメラで検出する．一般的な ECL 基質はアノーディックルミノフォアであり，この場合，BEM での検出対象物質は電極上で還元反応する分子に限られる．本研究では電極上で酸化反応する分子を BEM の検出対象とすることを目的に，カソーディックルミノフォア（CL）を ECL 基質として用いる方法を検討し，ドーパミン（DA）検出を行った．

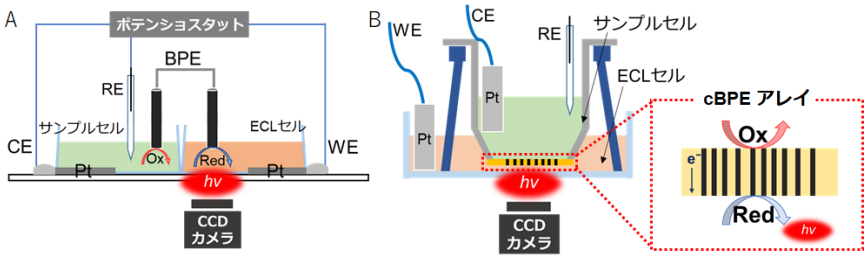


Fig.1. Schematic illustration of configurations of a single BPE cell (A) and a BEM cell (B) using cathodic luminophores as ECL substrates.

2．実験

まず，$[Ru(bpy)_3]Cl_2$/L-Glutathione oxided（GSSG）を CL として利用[3]する方法を検討した[4]．Pt 駆動電極をパターニングしたガラス基板上にサンプルセルと ECL セルを設けた．サンプルセルに DA のリン酸緩衝液（PBS, pH 7.4）溶液を，ECL セルに 5 mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$と 50 mM GSSG の混合液（in PBS, pH 9.0）を充填した．BPE（グラッシーカーボン電極; 直径 1 mm）の両端を各セルに、参照電極（RE; Ag/AgCl sat. KCl）をサンプルセルに挿入し、0.0-4.0 V で電位掃引（50 mV/s）しながら CCD カメラで BPE カソード表面を撮影した（Fig.1A）．次に，N,N’-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdiimide (PDI-CH_3)/$K_2S_2O_8$ を CL として利用[5]する方法を検討した．ECL セル側の電極に PDI-CH_3 を固定化する方法として，懸濁液を電極表面に滴下して乾燥させる方法および PDI-CH_3 とカーボンペーストを重量比 1:15 で混合して練り込む方法を実施した．ECL セルには 0.2 M $K_2S_2O_8$（in PBS, pH7.4）を充填して，$[Ru(bpy)_3]Cl_2$/GSSG の場合と同様に DA の検出を行った．さらに，異方導電性シートに PDI-CH_3 懸濁液を滴下して乾燥させて作製した PDI-CH_3 修飾 cBPE アレイを BEM の検出素子として，駆動電圧 2.0 V（一定）でドーパミンイメージングを行った（Fig.1B）．

3．結果および考察

$[Ru(bpy)_3]Cl_2$/GSSG を CL とした場合，駆動電位 3.5 V 以上で DA 濃度に依存する強度の ECL が観察されたが，DA 非存在下でも ECL が生じており，大きなバックグランドとなることが分かった．これは DA の酸化反応とともに水の酸化反応が生じるためと考えられた．PDI-CH_3/$K_2S_2O_8$ を CL とした場合，滴下乾燥法でも練込法でも駆動電位 1.3-1.7 V に DA 濃度に依存する ECL 強度ピークが観察され，DA 非存在下ではこの電位範囲で ECL は観察されなかった．これは，$[Ru(bpy)_3]Cl_2$/GSSG よりも貴電位で ECL を生じる PDI-CH_3/$K_2S_2O_8$ を用いることで，サンプルセルで水の酸化反応が生じない駆動電位で ECL セルにて ECL を生じさせることができたためと考えられた．ドーパミンイメージングの実験では，BEM 検出素子上の PBS 溶液中に 1.05 mM DA 溶液がガラスキャピラリーから添加されて広がってゆく様子を ECL 強度変化として観察できた．

(1) T. Iwama, K. Y. Inoue, H. Abe, and T. Matsue, *Chem. Lett.*, **47**, 843–845 (2018).
(2) T. Iwama, K. Y. Inoue, H. Abe, T. Matsue, and H. Shiku, *Analyst*, **145**, 6895-6900 (2020).
(3) C. V. Raju, and S. S. Kumar, *Chem. Commun.*, **53**, 6593–6596 (2017).
(4) T. Iwama, M. Komatsu, K. Y. Inoue, and H. Shiku, *ChemElectroChem*, **8**, 3492-3498 (2021).
(5) W. Zhang, Y. Song, S. J. He, L. Shang, R. Ma, L. Jia, and H. S. Wang, *Nanoscale*, **11**, 20910-20916 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション16(一般講演)

座長:田中 剛(東京農工大学)

2022年3月16日(水) 10:45 ～ 11:30 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

[2M07(一般講演)] マイクロ流路ディスクを用いた卵黄中のサルモネラ菌センシング

○久保 いづみ[1]、荒牧 成美[1] （1. 創価大学）

10:45 ～ 11:00

[2M08(一般講演)] ワイン分析用の反射 UV-Vis分光法

川口 俊一[1]、○ベイガム パルビン[1]、諸角 達也[1]、曾根 輝雄[1] （1. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

[2M09(一般講演)] 無機ヒ素の価数別定量のための銀電極を用いたストリッピングボルタンメトリー

佐々木 佐和[1]、吉田 裕美[1]、○前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2M07

マイクロ流路ディスクを用いた卵黄中のサルモネラ菌センシング

○久保　いづみ，荒牧　成美（創価大）

Salmonella Sensing in Egg Yolk Using Microfluidic Disc

Izumi Kubo, Narumi Aramaki (Soka Univ.)

１．目的

サルモネラ菌は食中毒の原因菌であり迅速な検出が望ましい。本研究室では、回転による遠心力のみで送液、細胞の単離が可能な細胞単離ディスクを開発した。このディスクには、容量約 1nl のマイクロチャンバーを 300 個以上持つマイクロ流路が 24 本配置されている。マイクロチャンバー中にサルモネラ菌を単離し、蛍光プローブを用いた PCR によりサルモネラ菌の固有遺伝子である *invA* を増幅させることで、試薬の消費を抑えてサルモネラ菌を検出することができる。さらに、細胞単離ディスク上での PCR により鳥挽肉中のサルモネラ菌を迅速に検出することにも成功している[(1)]。

しかし、卵黄中のサルモネラ菌の場合、卵黄成分が PCR を阻害するため検出が困難であった。そこで、本研究では、卵黄成分の除去が可能な卵黄中のサルモネラ菌の回収法を検討し、細胞単離ディスク上での PCR により迅速に卵黄中のサルモネラ菌を検出することを目的とし、抗サルモネラ抗体を修飾した抗体修飾磁気ビーズ（免疫磁気ビーズ）および抗体修飾ポリスチレン製ビーズによるサルモネラ菌の回収と細胞単離ディスク上での検出を試みた。

２．実験

マイクロ流路は直径約 10 ㎝の円盤状の基板を用いて作成された。細胞を単離して PCR を行う流路はシリコン基板で流路を作製して、これをガラスと張り合わせた。1 枚の基板上に 24 本のマイクロ流路を放射状に設け、各流路に半円状のマイクロチャンバーを設けてありここに細胞が単離される。

卵黄試料からのサルモネラ菌の回収には抗サルモネラ抗体を修飾した免疫磁気ビーズおよびポリスチレンビーズを使用した。免疫磁気ビーズを用いた回収は以下の通り行った。サルモネラ菌をスパイクした卵黄液 1 ml と抗サルモネラ抗体が結合した免疫磁気ビーズ 10 μl を混和させ、菌を捕捉した後、磁石板で免疫磁気ビーズを分離し、Phosphate buffered saline tween(PBST)で 4 回洗浄を繰り返した。抗体修飾ポリスチレンビーズによる回収は以下の方法で行った。カルボジイミド法によりポリスチレンビーズ（直径 20μm）に抗サルモネラ抗体を修飾しサルモネラ菌をスパイクした卵黄液 1 ml と抗体修飾ポリスチレンビーズ 50 μl を混和させ、20 分間インキュベートして菌を捕捉した。その後、2000rpm で 5 分間遠心して抗体修飾ポリスチレンビーズを回収し、PBST で 4 回遠心により洗浄した。

回収したサルモネラ菌のマイクロ流路ディスク上での PCR は、各ビーズで回収したサルモネラ菌と PCR 試薬（Cycleave®PCR *Salmonella* Detection kit, TaKaRa）の混合液 1μl を細胞単離ディスクに注入後、ディスクを 3500rpm で 30 秒間回転させて送液し、ディスク上で溶菌（95℃、2 分）の後、PCR を行った。チャンバー中に *invA* 遺伝子が存在する場合、そのチャンバーの PCR 後の蛍光強度は増加する。したがって、PCR 前後に各チャンバーの蛍光強度を測定し、その蛍光強度比を算出することにより *invA* を検出した。

３．結果および考察

免疫磁気ビーズにより卵黄成分を除去した状態でサルモネラ菌を回収し細胞単離ディスク上での PCR を行った結果、蛍光強度比が菌の存在時の閾値である 1.5 倍以上に増加したチャンバーを確認することができた。菌の存在により蛍光強度が増加したチャンバー数は、5.0×10^{4} - 5.0×10^{7} cells/ml においてサルモネラ菌の濃度に依存して増加した。しかし、免疫磁気ビーズを細胞単離ディスクに送液した際、ビーズが流路上流のチャンバーに溜まりやすかった。これはビーズの比重が水に比べ非常に大きいためと考えられた。

そこで、比重が水に近いビーズとして抗体修飾ポリスチレン製ビーズによる卵黄中のサルモネラ菌の回収を試みた。免疫磁気ビーズの場合と同様、チューブ中でリアルタイム PCR を行った結果、抗体修飾ポリスチレン製ビーズ自体は PCR 反応に影響しないことが確認された。また、細胞単離ディスク上での PCR を行った結果、蛍光強度比が増加したチャンバーを確認することができ、サルモネラ菌は検出可能であることが示された。

(1) S. Furutani, M. Kajiya, N. Aramaki and I. Kubo, *Micromachines*, **7**, 10 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M08

ワイン分析用の反射 UV-Vis 分光法

○Parvin Begum [1]，諸角達也 [1]，川口俊一 [1,2]，曽根輝雄 [2]（北大地球環境 [1]、北大国際食資源学院 [2]）
Reflective UV-Vis Spectroscopy for Wine Analysis
Parvin Begum,[1] Tatsuya Morozumi,[1] Toshikazu Kawaguchi,[1,2] Teruo Sone[2] (Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.,[1] Graduate School of Global Food Resources Hokkaido Univ.[2])

１．Introduction

Wine is one of the most ancient beverages composed mainly of water (70-90%), ethanol (8-20%), sugars (0.1-20%), acids and other chemical compounds that vary in concentration (i.e. from % to ppm) that might greatly influence the sensory properties of the final product1. Sulfur dioxide (SO2) is widely used in wine as a preservative, antiseptic and antioxidant. High concentration of SO2 produces toxic effects, readily afflicts the human immune system, heart, and brain, a small minority of people are highly allergic to SO22. Patients with asthma, ingesting SO2 might lead to an acute and sometimes life-threatening attack of asthma. Current standardized methods of analysis of SO2 includes an iodide-iodate titration3, and sulfite acidification1 to sulfur dioxide gas, those vary accuracy. Therefore, a method for monitoring the concentration of SO2 is necessity for controlling the quality of wine. We develop simple and cost-effective TLC coupled with spectroscopic method to measure the SO2 concentration using 5-5`-Dithiobis-(2-nitrobenzoic acid).

２．Experimental

DTNB were obtained from Dojindo, Japan. The DTNB solutions were prepared 1.0 x 10-3 M by dissolving the DTNB with about 1 ml 95% ethanol and diluting with 0.1M Tris (2-amino-2-hydoxymethyl-1,3-propanediol, Wako, Japan) buffer. Na2S2O3 is used for standard solution as a source of SO2. A thin-layer chromatographic (TLC) method was used for separation and identification of SO2 in different kinds (red, rose and wine) of wine. TLC was performed using commercial TLC plates (aluminium sheets 20 x 20 cm pre-coated with silica gel 60 F254, thickness 200 μm, Merck, Germany). The plates were developed using mobile phase mixture of methanol-formic acid (3:0.05) allows for separation. The plates were then dried in air/hair dryer. Spots were visualized with iodine vapor and under UV254 illumination. Absorption measurements were made with a Gospectro for identification of the compounds of interest. The spectra were obtained using GoSpectro from the plates after the respective TLC run.

３．Results and Discussion

SO_3^{2-} reacts with DTNB to transfer the thiol forming an organic thiosulfate called a “Bunte salt” and a luminescent thiol, 5-mercapto-2-nitrobenzoate (MNB) as shown in Figure 1. TLC was used to separate the components of mixture. The composition of the TLC spots was analyzed by Gospectro. Sulfite was determined by the measurement of the absorption of the thiol.

The intensity or (F/R) of standard solution ($Na_2S_2O_3$) was increased with decreasing concentrations of SO_2 and varied linearly with concentration (R^2 =0.9855). The intensity of total SO_2 of red, rose and white wine and with increasing concentration of the SO_2 by using Na_2SO_3 was measured. The results also showed that the intensity/(F/R) of SO_2 increased with decreasing of SO_2 concentration. In this study, a clear differentiation among wines was obtained. Between TLC run and spectra measurement, no additional sample treatment has to be applied thus making this combination an easy-to-use method for analysis of SO_2.

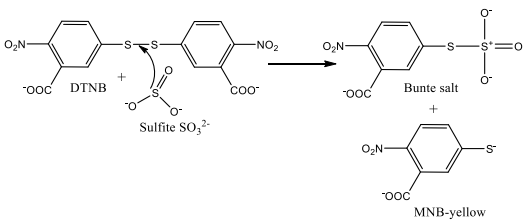


Fig 1: Reaction of DTNB and SO_3^{2-}

(1) EPA. Methods for chemical analysis of water and wastes method. 377.1 (1983).
(2) B. Rankine. Making good wine, 1st ed., The *Pan Macmillan company of Australia, Sydney* (1989).
(3) R. E. Humphrey, M. H. Ward, W. Hinze. *Anal. Chem.* **42**, 698–702 (1970)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2M09

無機ヒ素の価数別定量のための銀電極を用いたストリッピングボルタンメトリー

佐々木佐和，吉田裕美，○前田耕治（京工繊大）

Stripping Voltammetry for the Direct Determination of As(III) and As(V) at a Silver Electrode

Sawa Sasaki, Yumi Yoshida and Kohji Maeda (Kyoto Inst. Tech.)

１．目的

世界各地で地下水中に含まれるヒ素による慢性ヒ素中毒が問題になっている。ヒ素は価数によって毒性が大きく異なるため、価数別の定量が必要とされ、現在では、原子吸光光度法や HPLC 分離を伴う ICP-MS を用いて定量されている。しかし、これらの装置は大型で携帯できないため、その場分析や連続モニタリングには、簡便かつ携行性の高い電気化学分析法が有効である。ヒ素の電気化学分析法としては、ヒ素 3 価から 0 価への還元を利用したストリッピングボルタンメトリーが報告されているが [1,2]、電極の修飾やヒ素 5 価の 3 価への前処理が必要である。本研究では、Ag 電極表面でのヒ素 3 価と 5 価の銀塩析出・溶出反応のストリッピングボルタンメトリーを用いることにより、溶液中のヒ素 3 価・5 価の分別定量法の開発を試みた。

２．実験

支持塩として過塩素酸ナトリウム ($NaClO_4$)、緩衝液として四ホウ酸ナトリウム十水和物 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) を含む pH 9.4 の水溶液中に、亜ヒ酸 (As_2O_3) あるいはヒ酸水素二ナトリウム (Na_2HAsO_4) を加えて、それぞれヒ素 3 価、5 価の試料溶液とした。作用電極として Ag ディスク電極 (直径 3 mm)、参照電極として Ag/AgCl 電極、対極として Pt 網を用いて、ストリッピングボルタンメトリーを行った。一定電位で銀電極表面にヒ素の銀塩を析出させた後、負電位方向に掃引して溶出させ、還元ピーク電流の面積（電気量）から検量線を作成した。電極を静置させる方法と回転させる方法を試した。

３．結果および考察

図 1 にヒ素 3 価と 5 価のボルタモグラムを示す。これを参考に、析出電位は 3 価では 0.25 V、5 価では 0.32 V とした。静止電極では、1 mol dm^{-3} (M) $NaClO_4$, 25 mM ホウ酸緩衝液を用いた。3 価・5 価単独試料を測定したとき、3 価では 10 μM－1000 μM 、5 価では 100 μM－1000 μM の範囲で検量線が得られた。混合試料においては、3 価の定量において 100 μM までの 5 価は妨害しなかった。高い電位で析出する 5 価の定量でも 100 μM までの 3 価は妨害しなかった。混合試料からの析出物を XPS で解析すると、5 価の析出電位である 0.32 V において 3 価の析出が抑制されることを確認した（図 2）。

回転電極では、0.01 M $NaClO_4$, 0.5 mM ホウ酸緩衝液を用いて、3 価、5 価とも 5 μM－50 μM の範囲で検量線が得られた。混合試料では、0.25 V での 3 価の定量は 5 価の妨害により正確さを欠いた。一方、0.32 V での 5 価の定量において、一定濃度の 3 価（0 μM－50 μM）が共存する条件で 5 価（5 μM－100 μM）の標準添加法を行ったところ、3 価の濃度に依存した傾きと切片をもつ検量線が得られた。未知試料に対して 5 価の標準添加法を施すことにより、3 価と 5 価の分別定量が可能であることが示された。

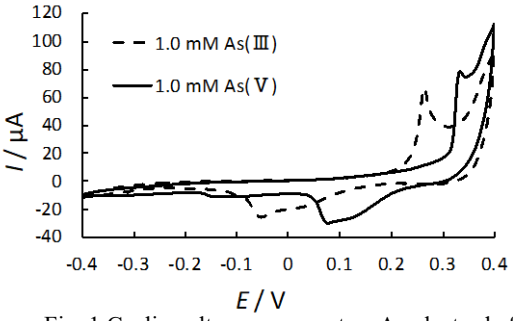


Fig. 1 Cyclic voltammogram at an Ag electrode for As(III) and As(V)

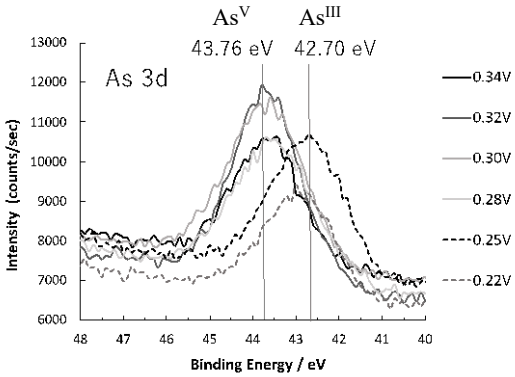


Fig. 2 XPS spectra of salts deposited from As(III) and As(V) mixture at an Ag electrode. As(III) : 42.70 eV.　As(V) : 43.76 eV.

(1) Kingkan, P. et al., Microchimica Acta, **185**, 324 (2018).
(2) Mathabo, R et al., Mine Water Enviroment., **38**, 837 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

セッション17(表彰式)

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

2022年3月16日(水) 11:30 〜 12:00 S13 (オンライン)

主催：化学センサ研究会

©公益社団法人 電気化学会

S14/S18会場 | S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

【マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術】

セッション1(学生講演)

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

2022年3月15日(火) 09:15 ～ 10:30 S14/S18 (オンライン)

主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[1N01(学生講演)] 単層グラフェン多孔体の圧縮変形を用いた新規発電機構の検討

○山部 咲知[1]、吉井 丈晴[1]、野村 啓太[2]、伊藤 仁[1,3]、塚田 佳子[3]、西原 洋知[1] （1. 東北大学、2. 東京大学、3. （株）日産自動車）

09:15 ～ 09:30

[1N02(学生講演)] 構造規則性の高い酸化グラフェンの応用

○津川 樹[1]、畠山 一翔[2]、松田 潤子[3]、鯉沼 陸央[2]、伊田 進太郎[2] （1. 熊本大学、2. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター）

09:30 ～ 09:45

[1N03(学生講演)] AlOの陽極酸化にもとづく傾斜構造制御による水滴移動挙動の評価

○傍士 陽太[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大都市環境）

09:45 ～ 10:00

[1N04(学生講演)] ALDを用いた二層陽極酸化による大周期アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成

○伊藤 榛華[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大都市環境）

10:00 ～ 10:15

[1N05(学生講演)] 半導体シェル被覆による Ag-Au-S量子ドットの近赤外発光特性の向上

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

10:15 ～ 10:30

©公益社団法人 電気化学会

1N01

単層グラフェン多孔体の圧縮変形を用いた新規発電機構の検討

○山部咲知[1]，吉井丈晴[1]，野村啓太[2]，伊藤仁[1, 3]，塚田佳子[3]，西原洋知[1]
（東北大[1]，東京大[2]，（株）日産自動車[3]）

Force-driven power generation system using mesoporous carbon with single-layer graphene walls
Saoki Yamabe,[1] Takeharu Yoshii,[1] Keita Nomura,[2] Masashi Ito,[1,3] Yoshiko Tsukada,[3] and Hirotomo Nishihara[1]
(Tohoku Univ.,[1] Tokyo Univ.,[2] Nissan Motor Co., Ltd.[3])

１．目的

グラフェン上で電解液を移動させると，それに伴ってπ電子が移動しグラフェンの両端に電位差が生じる．現在、この現象を利用した発電デバイスの開発が進められている[1]．しかし、本機構においてはグラフェンと接触した電解液の流動が必要であるため，既存のデバイスでは電極の最外表面のみしか発電に利用することができず，大面積が必要であった．近年我々は，グラフェンで構成された高比表面積なメソ多孔体「カーボンメソスポンジ(CMS)」の開発を行ってきた[2, 3]．CMS は機械的に柔軟であるため，応力印加によりメソ細孔を変形させることができる．そこで本研究では，CMS の機械的な変形によりメソ細孔内の電解液を強制的に移動させ，メソ細孔がもつ広大な表面積を利用する新規の発電機構を提案する．

２．実験

平均粒径 7 nm の γ-Al_2O_3 ナノ粒子 SBa-200 を鋳型に用い，メタンを炭素源として化学気相蒸着した．その後，フッ化水素酸によって鋳型を溶解除去することで CMS を得た．また，メタンをアセトニトリルに変更し同様の操作を行うことで，窒素がドープされた CMS(N-CMS)を得た． CMS と PTFE バインダーを 95 : 5 の割合で混錬することで CMS シート電極を作製し，これを作用極とした．対極には活性炭シート電極，参照極には Ag/AgCl 電極を用い，ポテンショ・ガルバノスタットに接続し三電極式にて電位・電流を測定した．この際，電解液には 4 M の NaCl 水溶液を使用した．発電セルの上方から試験器で所定の圧力を加え，作用極の圧縮・解放を 90 sec ごとに繰り返し，電位・電流の変化を観測した．

３．結果および考察

CMS を作用極に用いて，圧縮・解放を行った際の電位・電流の変化を Fig. 1a に示す．ここで CMS の圧縮・解放に応じて，電位・電流ともに繰り返し変化することが観測された．圧縮時の電位・電流の変化量から，発電出力は 0.36 μW/cm^2 と算出された．CMS を活性炭(YP-50F)やカーボンブラック(Denka Black)に変更すると，発電出力が算出不可能な程度まで低下した．また，機械的圧縮の代わりに電解液の撹拌を行うと，CMS を用いた場合であっても発電出力は 0.014 μW/cm^2 に留まった. 以上の結果から，応力印加により CMS 中の細孔が変形することに伴い，電解液が流動し電位・電流が変化したものと推察された．

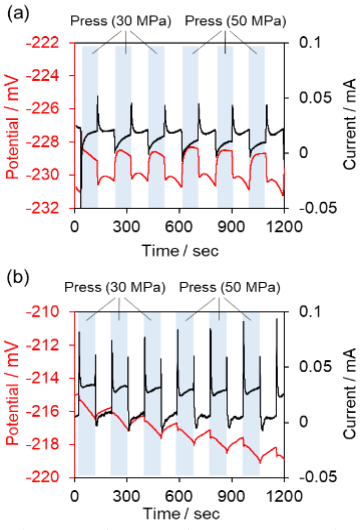


Fig. 1 Changes in current and potential due to pressing using (a) CMS and (b) N-CMS as a working electrode.

本系における発電機構を検討するため，まず NaCl 水溶液の濃度を変更して試験を行った．この結果，濃度低下に伴い発電出力が減少し，純水中では電流変化が見られなかった．したがって，電解液中のイオンの量がグラフェンから外部回路に移動する電荷量に影響することがわかる[4]. Fig. 1a の結果から，CMS を用いた場合は圧縮に伴い負の電流が生じた．すなわち，CMS 中には圧縮時に正電荷が誘起され，正孔がキャリアになっているものと考察された. そこで, CMS に窒素をドープした N-CMS を調製し，同様に試験を行った．窒素がドープされたことで n 型半導体特性となり，負電荷が誘起されるものと予想される．実際，Fig. 1b に示す通り，N-CMS の場合は圧縮に伴い正の電流が生じ，CMS の場合とは逆の挙動となることが確認された．以上の結果から，本系においては電解液の接触に伴いグラフェン中に分極が生じ，圧縮によるメソ細孔の変形によって電解液が流動することで，電荷が誘起され発電が可能になるものと考察された．

(1) J. Yin, *et al.*, *Nat. Nanotech.*, **9**, 378-383(2014).; (2) K. Nomura, *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 2559 (2019).
(3) H. Nishihara, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, **26**, 6418-6427(2016).; (4) H. Cai, *et al.*, *Nano Energy*, **84**, 105939 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N02

構造規則性の高い酸化グラフェンの応用

○津川　樹[1]，畠山　一翔[1]，松田　潤子[2]，鯉沼　陸央[1]，伊田　進太郎[1]（熊本大[1]，九州大[2]）

Application of graphene oxide with high structural regularity
Tatsuki Tsugawa,[1] Kazuto Hatakeyama[1], Junko Matsuda[2], Michio Koinuma[1], and Shintaro Ida[1] (Kumamoto Univ.[1], Kyushu Univ.[2])

１．目的

酸化グラフェン(GO)は主に炭素原子と酸素原子から構成される横幅数μm、厚さ約 1 nm の極薄の二次元材料である。GO は表面に多種類の酸素官能基を持つことで、電気絶縁性やプロトン伝導性など様々な特性を示すことから、世界中で盛んに研究されている材料の 1 つである。また、GO を化学的に還元することで得られる還元酸化グラフェン(rGO)は、大きな比表面積を持ちながら、優れた電気伝導性を示すようになるため、電極材料としても非常に優れている。しかしながら、従来の GO は多種の酸素官能基によって高密度の欠陥構造を有しており、これを還元によって得られる rGO には必ず欠陥が生じてしまうため、共役系の sp^2 ドメインはそれほど大きくない。したがって、キャリア移動度が低くなったり、構造が複雑で現象のメカニズム検討が困難になる課題があった。そこで我々は、面内に欠陥構造のない、構造規則性の高い GO を合成することで、この課題の解決を目指し、応用展開を検討する。

２．実験

Brodie 法により作製した酸化グラファイトを、pH 12.5 に調整したアンモニア溶液中で剥離することで GO 分散液を得た(epGO)。また比較の為、一般的な Hummers 法を用いた GO 分散液を作製した(HGO)。 各 GO は FT-IR、XPS 測定により、酸素官能基の種類について比較し、AFM、HR-TEM、XRD 測定により、構造観察を行った。また、同一条件下で各 GO を還元し、電気伝導性を確かめた。

３．結果および考察

上記の測定により、一般的な HGO は多種の酸素官能基を有しているのに対して、epGO はほとんどエポキシ基で単一であり、欠陥構造をほとんど持たない高い構造規則性を持つことがわかった。例えば Fig. 1 に示す HR-TEM 像により、HGO では一部でグラフェン格子に由来すると思われる結晶縞が確認でき、epGO では、グラファイトの格子定数(0.123nm)よりも若干大きな面間隔(0.124nm)を示す結晶縞が観察され、結晶領域が広範囲に広がっていることを示している。これは、epGO では全体にわたり均一な酸化が進行し、6 個の回折スポットがはっきり観察されたことからも酸素官能基としてエポキシ基だけを持つ構造規則性も高く、欠陥構造をほとんど持たない GO であることが示された。従来の HGO は複雑な構造を有するため、GO に関する研究の進展が阻害されていたが、epGO はその発展に貢献できる。例えば、epGO の規則性の高い構造は還元を用いたグラフェン系材料を合成するのに有利である。Fig. 2 に示すように、ガラス基板状に各 GO を滴下したサンプルをヒドラジン処理によって rGO にし、4 端子測定により電気伝導度を測定すると、epGO(37.4 S/cm)は HGO(4.0 S/cm)の約 10 倍の電気伝導度を示した。この結果は epGO のもつ均一な構造がデバイスへの利用に効果的であることを示しており、今後の応用研究に期待できる。

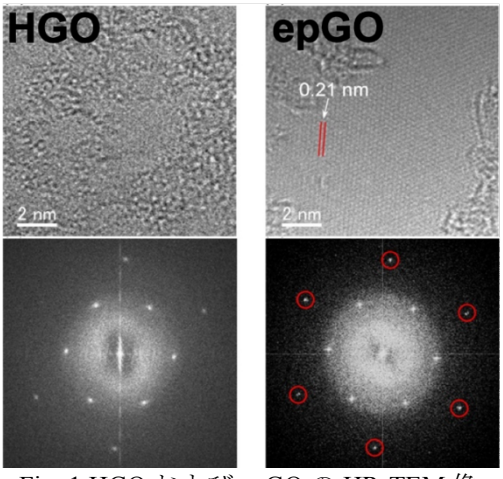


Fig. 1 HGO および epGO の HR-TEM 像

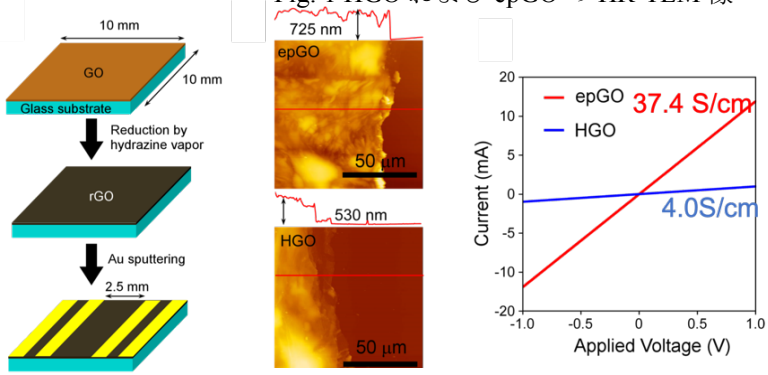


Fig. 2 各 GO の電気伝導度測定

(1) T. Tsugawa, *et al, Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2195–2201

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N03

Al の陽極酸化にもとづく傾斜構造制御による水滴移動挙動の評価

○傍士陽太，柳下 崇（都立大都市環境）

Preparation of Anodic Porous Alumina with Gradient Structures by Anodization of Al and Its Application to Spontaneous Droplet Motion

Youta Boushi, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

濡れ性が連続的に変化した濡れ性傾斜表面では，濡れ性の低い方から高い方に向かって液滴が自発的に移動することから，小型分析チップへの適用など様々な応用が期待できる．私たちは，これまでに，Al の陽極酸化プロセスにもとづく濡れ性傾斜表面の形成と液滴輸送表面への応用について検討を行ってきた[1]．これまでの検討の結果，細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナを作製すると，濡れ性が連続的に変化した表面が形成できることを示した．これは，ポーラスアルミナ表面が示す濡れ性が，細孔径に依存して変化するためである．また，傾斜構造を有するポーラスアルミナ表面に，水滴を着滴すると，濡れの異方性にもとづいて水滴が自発的に移動する様子も観察された．しかしながら，これまでの検討では，ポーラスアルミナの細孔周期が，濡れ性傾斜特性や液滴移動挙動に与える影響については未検討であった．本発表では，細孔周期が異なるポーラスアルミナにおいて，細孔径が連続的に変化した傾斜構造の形成を行い，得られた試料の濡れ性評価，更には，水滴の移動挙動について検討を行った結果を報告する．

２．実験

本検討では，細孔周期が制御されたポーラスアルミナが容易に作製できるテクスチャリングプロセスを用いて試料の作製を行った．アニール処理した Al 板に突起パターンを有する Ni モールドを用いたテクスチャリング処理により，陽極酸化の初期において細孔発生の開始点として機能する規則的な窪み配列を形成した．テクスチャリング処理した Al 基板を適切な条件下で陽極酸化することで，細孔が理想配列したポーラスアルミナを作製した．陽極酸化によって形成した酸化皮膜をいったん溶解除去し，再び陽極酸化することより表面に突起構造を有する理想配列ポーラスアルミナを得た．この後，試料をリン酸水溶液に一定速度で浸漬することで，細孔径が連続的に変化した傾斜構造を持つポーラスアルミナを形成した．エッチング後の試料はオクタデシルトリクロロシランで疎水処理し，濡れ性を評価した．

３．結果および考察

図 1 には，異なる細孔周期の理想配列ポーラスアルミナを用いて作製した傾斜構造の表面 SEM 像を示す．各試料の細孔周期は 200nm，500nm，1μm であるが，細孔周期によらず細孔径が連続的に変化した傾斜構造が得られている様子が観察された．試料表面の水滴接触角測定を行った結果，細孔径が拡大し空隙が大きくなるとともに，水滴接触角も大きくなる様子が確認された．図２には，細孔周期１μｍの傾斜構造を有するポーラスアルミナ上で，液滴の移動挙動を観察した結果を示す．濡れ性の高い方に向かって水滴が移動する様子が観察された．発表では，細孔周期と液滴移動挙動について詳細に検討した結果についても発表する．

[1] 傍士，佐藤，柳下，電気化学会第 88 回大会, 2C10 (2021).

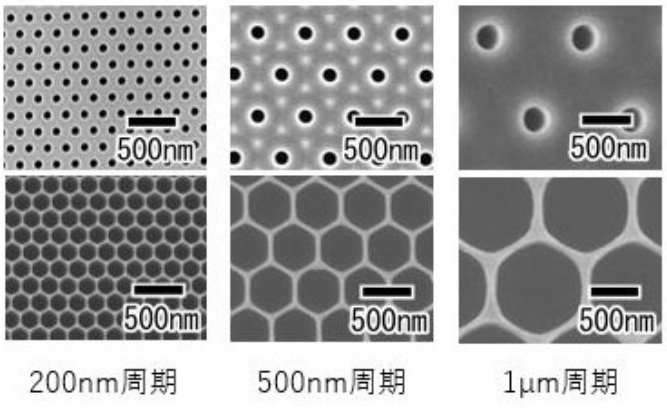


図 1 各細孔周期のポーラスアルミナにおける傾斜構造の SEM 像

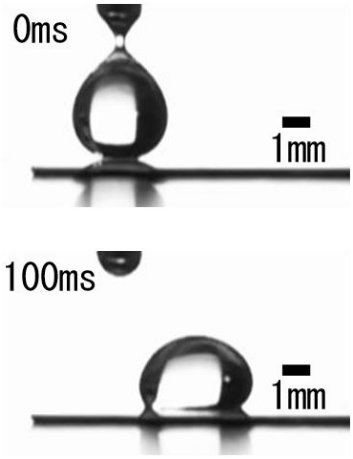


図２ 1μm 周期ポーラスアルミナにおける水滴移動挙動

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N04

ALD を用いた二層陽極酸化による大周期アルミナスルーホールメンブレンの高効率形成

○伊藤榛華，柳下　崇（都立大都市環境）

High-Throughput Preparation of Alumina Through-Hole Membranes with Large Hole Periods by Two-Layer Anodization Using ALD

Haruka Itoh, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

均一なサイズの細孔が規則配列したアルミナスルーホールメンブレンは，分離膜や触媒担体など，様々な応用が期待できる機能性材料である．我々は，これまでに，Al の陽極酸化と TiO_2 の Atomic Layer Deposition（ALD）を組み合わせた手法によって，大周期の高規則性アルミナスルーホールメンブレンが効率的に作製できることを報告してきた[1]．本手法では，陽極酸化によって形成したポーラスアルミナに ALD 処理を施し TiO_2 を成膜した後，再度，同一条件下で陽極酸化を行うことで，上層部のみに TiO_2 がコーティングされた二層構造を有するポーラスアルミナの作製を行う．ALD によって形成された TiO_2 層は化学エッチングの際にマスクとして機能するため，得られた試料をエッチャントに浸漬すると皮膜底部のアルミナ層のみ選択的に溶解除去されアルミナメンブレンの剥離を行うことができる．このようにして得られた細孔周期が 500nm を超える大周期アルミナスルーホールメンブレンでは，そのホールアレー構造が可視光と相互作用するサイズであるため，細孔配列規則性がメンブレンの透明性に大きな影響を与える．本発表では，ALD を用いた二層陽極酸化によって作製した TiO_2 被覆アルミナスルーホールメンブレンの光学特性および光触媒特性について検討を行った結果について示す．

２．実験

電解研磨した Al 板にテクスチャリング処理を行い，Al 表面に 1μm 周期の規則的な窪みパターンを形成した．0.2M クエン酸と 2mM リン酸を含む電解液中で，400V の定電圧条件下において陽極酸化を行い，細孔周期 1μm の高規則性ポーラスアルミナを形成した[2]．得られた試料に，テトラキス（ジメチルアミド）チタン(IV)と水を原料として ALD 処理を行い，アルミナ表面に TiO_2 薄膜を形成した．その後，再度同一条件下において陽極酸化を行い，エッチング処理によって溶解性の低い皮膜底部を選択的に溶解除去することにより高規則性スルーホールメンブレンを得た．また，比較として，同条件においてテクスチャリング処理を行わずに不規則性スルーホールメンブレンを形成した．得られた TiO_2 被覆アルミナメンブレンの光触媒特性は，メチレンブルー水溶液を用いた分解試験によって評価した．

３．結果および考察

図 1 に本検討で得られたアルミナメンブレンの外観および SEM 像を示す．細孔が理想配列したメンブレンは，不規則なメンブレンに比べ，高い透明性を有している様子が観察できる．これは，細孔が不規則に配列したメンブレンでは皮膜内部の光散乱が大きくなるためであると考えている．図 2 に示したグラフは，規則性スルーホールメンブレンを用いて，メチレンブルーの分解試験を行った結果である．紫外光の照射時間が長くなるのに伴い，メチレンブルー由来の光吸収が減少している様子が観察できる．これは，ALD によって膜表面に形成した TiO_2 の光触媒特性によるものである．このようなメンブレンの光触媒特性は，細孔配列規則性にともなって変化する様子も観察された．

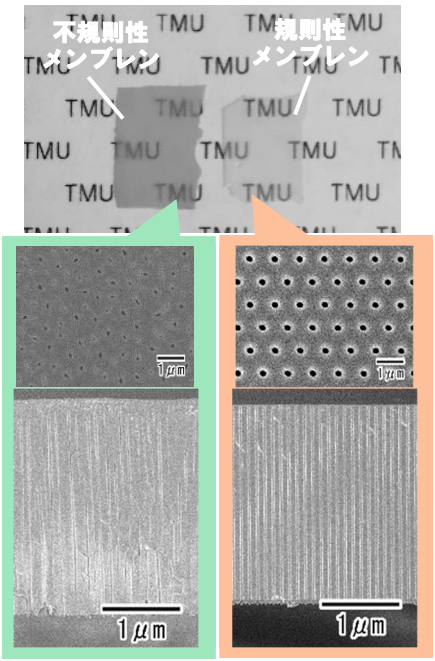


図 1　1μm 周期アルミナメンブレン

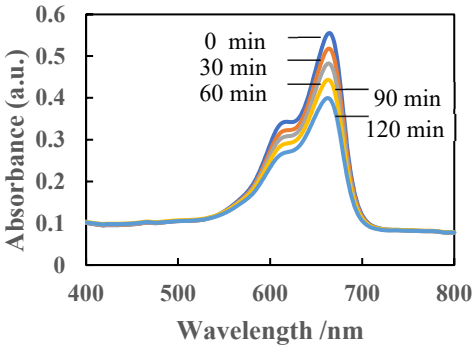


図 2　メチレンブルーの分解試験結果

[1] 伊藤，柳下，表面技術協会第 144 回講演大会，16B-24 (2021).
[2] T. Yanagishita et al., ECS J. Solid State Sci. Technol., 11, 013001 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N05

半導体シェル被膜による Ag-Au-S 量子ドットの近赤外発光特性の向上

○長谷川 万里子[1]，宮前 千恵[1]，亀山 達矢[1]，佐藤 弘規[2]，大嶋 優輔[2]，鳥本 司[1]
（名古屋大院工[1]，田中貴金属工業（株）[2]）

Improving Near-IR PL Property of Ag-Au-S Quantum Dots by Surface Coating with Semiconductor Thin Shell

Mariko Hasegawa,[1] Chie Miyamae,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Hiroki Sato,[2] Yusuke Ohshima,[2]and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.[2])

1．目的

高効率な光エネルギー変換材料の開発を目指して、近赤外光波長領域に応答する半導体量子ドットが活発に研究されている。私たちはこれまでに、低毒性元素からなる I-III-VI 族半導体に着目し、$AgInTe_2$[(1)] や $Ag(In,Ga)S_2$ 量子ドット[(2)]を合成し、その光化学特性を報告してきた。さらに、Ag_2S 量子ドットに Au をドープすることによって、近赤外波長領域に発光する Ag_3AuS_2 を作製することに成功した[(3)]。ナノ粒子の発光量子収率を向上させる手法として、バンドギャップの大きな半導体で表面を被覆してコア・シェル構造粒子とする方法がある[(4)]。本研究では、液相化学合成した Ag_3AuS_2 量子ドットに ZnS などの半導体シェルを被膜し、得られた粒子の発光特性に及ぼす影響を詳細に検討した。

2．実験

酢酸銀、クロロジメチルスルフィド金をチオ尿素とともに 1-ドデカンチオール／オレイルアミン混合溶媒に分散させた。この前駆体溶液を、150 ℃で 10 分間加熱することで、Ag_3AuS_2 量子ドットを得た。これをステアリン酸亜鉛とチオアセトアミドとともにオレイルアミンに分散させ、110℃で 30 分間加熱することで、粒子表面が ZnS シェルで被膜された Ag_3AuS_2@ZnS コア・シェル量子ドットを得た。

3．結果および考察

Ag_3AuS_2@ZnS の TEM 写真を Fig. 1a 挿入図に示す。コアとして用いた Ag_3AuS_2 量子ドットは、サイズが 2.5 nm であったが、ZnS シェル被膜によってサイズが 3.6 nm に増大した。サイズ変化より ZnS シェル膜厚を求めると 0.55 nm となった。ZnS 被覆しても粒子の吸収スペクトルは全く変化しなかったが、発光スペクトルは長波長シフトし、ピーク波長 775 nm から 840 nm へ長波長シフトした (Fig. 1a)。このことは、ZnS と Ag_3AuS_2 が固溶体を形成せずに、コア粒子表面に ZnS シェル層が形成されたことを示唆する。Ag_3AuS_2 と Ag_3AuS_2@ZnS 量子ドットの発光量子収率は、それぞれ 5.5 および 5.1%であり、ほとんど変化がなかった。一方で発光寿命は、Ag_3AuS_2 量子ドットで 741 ns、Ag_3AuS_2@ZnS 量子ドットで 1410 ns となり、ZnS シェル被覆によって発光寿命が長寿命化された。これらのことは、Ag_3AuS_2 コア表面に存在した欠陥準位が ZnS シェル被覆によって除去されたためと考えられる。

以上のように、近赤外発光特性を維持したままコア・シェル構造 Ag_3AuS_2@ZnS 量子ドットが作製できた。講演では、シェルとして In_2S_3 を用いたコア・シェル量子ドットについても報告する。

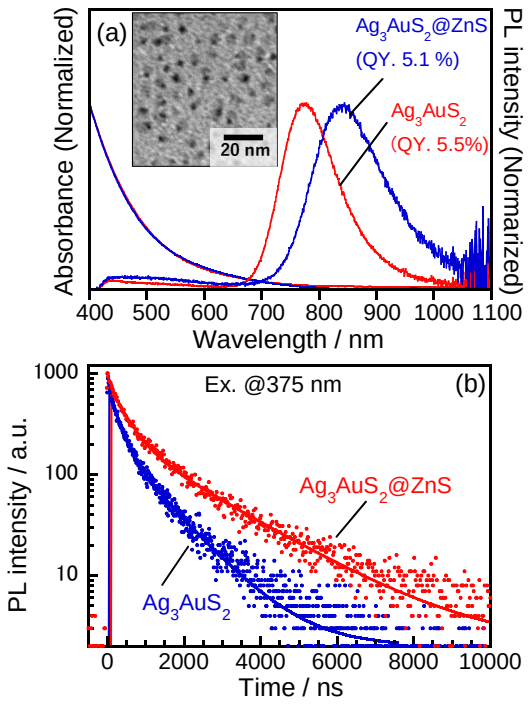


Fig. 1 Absorption and PL spectra (a) and PL decay profiles (b) of Ag_3AuS_2 and Ag_3AuS_2@ZnS QDs. (inset) A TEM image of Ag_3AuS_2@ZnS QDs

参考文献 (1) T. Kameyama *et al.*, *J. Mater. Chem. C,* **2018**, *6*, 2034. (2) T. Kameyama *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater*, **2020**, *3*, 3275. (3) 長谷川万里子ら, 2021 年電気化学秋季大会(札幌), 2B07, 2021.9.8-9. (4) P. Jiang, et al. *RSC. Adv.,* **2015**, 5, 56789.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S18会場 | S14.マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

セッション2(一般講演/学生講演)

座長:柳下 崇(東京都立大学)

2022年3月15日(火) 10:45 ～ 12:00 S14/S18 (オンライン)

主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[1N06(学生講演)] Zn-Ag-In-Seナノロッドを用いたヘテロ構造体の作製とその電荷分離特性

○髙森 千鶴[1]、増岡 輝[1]、亀山 達矢[1,2]、桑畑 進[3]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. JST-さきがけ、3. 大阪大学）

10:45 ～ 11:00

[1N07(一般講演)] 垂直配向 MgOナノウォールの電気化学的合成と CO_2吸着特性

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

11:00 ～ 11:15

[1N08(学生講演)] 超濃厚水溶液からのコバルト電析挙動

○三浦 隆太郎[1]、北田 敦[1]、深見 一弘[1]、邑瀬 邦明[1] （1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

[1N09(一般講演)] 電解・無電解法によるアニオン交換膜型水電解プロセス用触媒電極の形成

○藤村 樹[1]、佐久間 翔吾[2]、平井 綾香[2]、石橋 勇輝[3]、國本 雅宏[3]、福中 康博[1]、伊藤 博[4]、本間 敬之[1,2,3] （1. 早稲田大学　ナノライフ創新研究機構、2. 早稲田大学　先進理工学研究科　応用化学専攻、3. 早稲田大学　先進理工学部　応用化学科、4. 産業技術総合研究所）

11:30 ～ 11:45

[1N10(学生講演)] 三次元炭素骨格への亜鉛電析による高性能亜鉛イオン電池負極材料開発

○立花 慎之介[1]、小林 弘明[1]、勝山 湧斗[2]、工藤 朗[1]、本間 格[1] （1. 東北大学、2. カリフォルニア大学ロサンゼルス校）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1N06

Zn-Ag-In-Se ナノロッドを用いたヘテロ構造体の作製とその電荷分離特性

○髙森千鶴[1]，増岡輝[1]，亀山達矢[1,2]，桑畑進[3]，鳥本司[1]（名大院工[1]，JST-さきがけ[2]，阪大院工[3]）

Preparation of Hetero-structured Nanoparticles Based on Zn-Ag-In-Se Nanorod
Chizuru Takamori,[1] Ko Masuoka,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata,[1] and Tsukasa Torimoto[2]
(Nagoya Univ.,[1] JST-PRESTO.,[2] Osaka Univ.[3])

1．目的

サイズや組成に応じて柔軟に電子エネルギー準位を制御できる、多元金属カルコゲナイドナノ粒子が高効率太陽光エネルギー変換材料の候補として近年注目されている。その中でも、これまでに私たちは、可視光領域で E_g を自在に制御できる Zn-Ag-In-S 固溶体ナノ粒子を作製し、同じ E_g を有するナノ粒子でも水素生成反応の光触媒活性が形状や組成に依存して大きく変わることを報告した[1]。Zn-Ag-In-S ナノ粒子のエネルギーギャップ（E_g）の制御範囲は約 1.7 eV 以上と可視光領域にあることから、より高効率な太陽光エネルギー利用のため、本研究では近赤外～可視・紫外光波長の幅広い吸収帯をもつ Zn-Ag-In-Se（ZAISe）固溶体ナノ粒子に着目した。ZAISe の形状異方性を制御し、さらに合成したロッド形状 ZAISe ナノ粒子（ZAISe ナノロッド）上に Au ナノ粒子を光析出させた金属/半導体ヘテロ接合粒子（Au-ZAISe ナノロッド）を作製することで、粒子形状やヘテロ構造が粒子の光化学特性に及ぼす影響を評価した。

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加熱することにより合成した。得られた ZAISe ナノロッドに Au 源としてシアン化金カリウム、正孔捕捉剤としてトリエタノールアミンを加えて、0～120 分間 Xe ランプ光（λ ＞350 nm）を照射した。これにより、光生成した励起電子を用いて、ZAISe ナノロッド上で Au ナノ粒子を還元析出させた。

3．結果および考察

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保護されているため、Au 前駆体存在下で光照射を行っても、ZAISe ロッドからシアン化金酸イオンへの電子移動が起こりにくく、Au ナノ粒子は析出しなかった。そこで、表面配位子を鎖長が短く親水性のメルカプトプロピオン酸（MPA）に置換し、MPA 修飾 ZAISe ナノロッド（長さ 25.9±3.9 nm、幅 4.4±0.7 nm）を作製した（Fig. 1a）。

シアン化金カリウム水溶液に MPA 修飾 ZAISe ナノロッドを分散させてキセノンランプ光を 10～120 分間照射し、吸収スペクトルの変化を観測した。照射時間を増加させるにしたがって 600 nm 付近の Au の局在表面プラズモン共鳴による吸収ピークが増大した（Fig. 1c）。TEM 像（Fig. 1b）では、ロッド上に球状粒子が観察され、光照射時間を延ばすとともにその密度やサイズが増加した。このことから、光照射による Au-ZAISe ナノロッドヘテロ構造体の形成が確認された。

ロッド上での Au の析出位置について詳細に観察したところ、光照射時間 10 分から 30 分までは、ZAISe ロッドの片端にのみ Au が析出・成長した（Fig. 1b）一方、120 分間光照射すると、ロッドの両端や中央部にも Au 粒子が析出していた。この方法で合成した ZAISe ナノロッドはロッドの長軸に沿って Zn の含有量が変化する傾斜構造をもつ。Zn 含有量の減少は伝導帯下端準位の正電位シフトを引き起こすので、ZAISe 中の光励起電子はロッドの一端により集まりやすくなり、そこで優先的に Au 粒子が光析出したと考えられる。このように粒子内部の電場勾配やヘテロ構造により電子・正孔を分離することで、Au-ZAISe ナノロッドは効率的な光触媒になると期待できる。

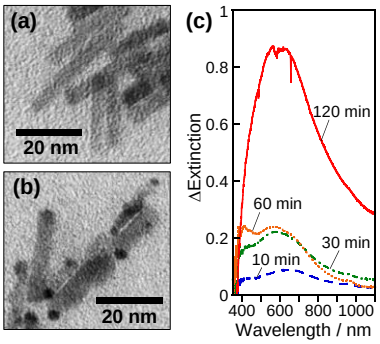


Fig. 1 TEM images of ZAISe nanorods (a) before and (b) after photoirradiation (30 min) for deposition of Au nanoparticles. (c) Extinction difference spectra of ZAISe nanorods between before and after photoirradiation for deposition of Au nanoparticles.

(1) T. Torimoto, *et al., J. Phys. Chem. C.*, **2015**, *119*, 24740.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N07

垂直配向 MgO ナノウォールの電気化学的合成と CO_2 吸着特性

○品川　勉[1,2]，伊﨑昌伸[2]（大阪技術研[1]，豊橋技科大[2]）

Electrochemical formation of vertically oriented MgO nanowall arrays and their CO_2 adsorption

Tsutomu Shinagawa[1,2] and Masanobu Izaki[2] (ORIST,[1] TUT[2])

１．目的

ナノ構造体の集積による特異物性の発現はエレクトロニクスをはじめ，多様な分野で注目されており，基板上にナノ構造体を集積するために，テンプレートを用いる手法や自己組織的に構造制御する手法が研究されている．特に外部からの物質移動が可能で，かつ大きな比表面積をもつナノ・マイクロウォール構造はセンサーや吸着・触媒材料の高機能化に寄与する．組成式 $M^{II}(OH)_{2-mx}A_x^{m-}\cdot nH_2O$ (M = Mg, Ni, Zn など)で表される層状水酸化物塩(layered hydroxide salts; LHSs)は加熱分解により自発的にナノ～マイクロサイズの酸化物粒子集合体に変換されるが，その際に元の結晶外形と結晶配向が見かけ上維持された「トポタクティックな仮晶」様式を経ることが報告されている．したがって，結晶外形および配向を制御して LHSs を基板上に形成すれば，加熱処理するだけで規則配列酸化物粒子を形成できる[1, 2]．

本研究では，板状結晶形をとりやすい層状水酸化物である六方晶 $Mg(OH)_2$ に着目し，これを基板に垂直に配向成長して加熱分解すれば，特定の結晶面を壁面とする MgO ナノウォールが得られると考えた．水溶液電解法による $Mg(OH)_2$ の配向成膜を検討し，加熱分解して得られた MgO の構造と物性を調べたので報告する．

２．実験

$Mg(OH)_2$ の電析：$Mg(NO_3)_2$ 水溶液を電解液とし，ITO 膜付きガラス基板を作用極（カソード），対極に Pt 板を用いた定電流電解を 85°C で実施した．加熱処理：得られた析出物を大気中 500°C と 800°C で 2 時間加熱処理し，MgO に変換した．評価：加熱前後の析出物の析出形態，結晶構造，化学状態を走査型電子顕微鏡(FESEM)，X 線回折(XRD)，フーリエ変換赤外分光法(FTIR)，X 線光電子分光法(XPS)で評価した．

３．結果および考察

硝酸マグネシウム水溶液を用いた定電流電解析出により高さ約 0.6 μm, 厚さ約 20～40 nm の垂直配向 $Mg(OH)_2$ ナノウォールが ITO 基板上に得られた（図 1a）．XRD 測定から $Mg(OH)_2$ は⟨110⟩方位に優先成長し，壁面は{001}であることがわかった．これは，$Mg(OH)_2$ 結晶面の表面エネルギーが (110)>(100)>(001)であることに起因し[3]，表面エネルギーを最小にする熱力学的作用によると考えられる．さらに加熱処理によって⟨110⟩優先配向をもつ{111}壁面の立方晶 MgO ナノウォールが得られ（図 1b），加熱温度 800°C では多孔質なナノウォール構造となった．

以上の結果から「層状水酸化物の水溶液電解析出」と「トポタクティックな仮晶変換」の組み合わせは，垂直配向酸化物ナノウォールの簡便な形成手法として期待できる．また，MgO ナノウォールの FTIR スペクトルでは吸着 CO_2 に由来するピークが観測され，その吸着量はナノウォール高さや加熱処理温度に依存した．

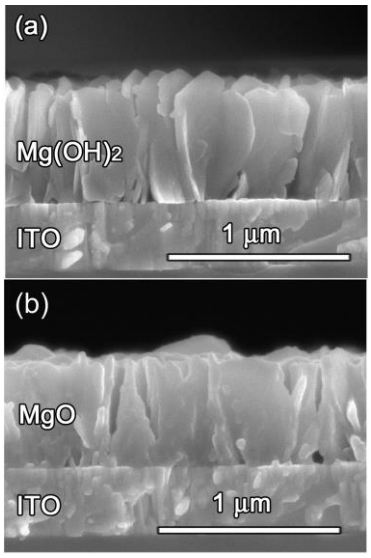


図 1．(a) $Mg(OH)_2$ ナノウォールと(b) MgO ナノウォール（加熱温度 500°C）の断面 FESEM 像

参考文献

1. T. Shinagawa, M. Watanabe, J.-i. Tani, and M. Chigane, *Cryst. Growth Des.*,**17**, 3826 (2017).
2. T. Shinagawa, M. Chigane, and M. Izaki, *ACS Omega*, **6**, 2312 (2021).
3. S.V. Sergey, M. Iannuzzi, and M. Parrinello, *J. Phys, Chem B*, **108**, 11567 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N08

超濃厚水溶液からのコバルト電析挙動

〇三浦隆太郎，北田敦，深見一弘，邑瀬邦明（京都大）

Electrodeposition Behavior of Cobalt from Highly-Concentrated Aqueous Solutions

Ryutaro Miura, Atsushi Kitada, Kazuhiro Fukami, Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．研究背景・目的

コバルトは水溶液から電析できる金属のひとつであり、電極電位が水素発生より卑なため水素発生を伴い電析する。水素発生は一般に、金属の電析電流効率を低下させるだけでなく、共析水素として膜へ取り込まれて水素脆性を発現したり、電極界面 pH の上昇による水酸化物の共析をもたらす。単体 Co の電析は電解製錬で実用されているのみで、金属 Co の電析は主として合金で研究されてきた。単体 Co は LSI の配線材料として注目されており、Cu 配線と同様に、電析による配線形成の試みもある。Co は常温で hcp が安定だが、水溶液からの電析 Co はたびたび高温相の fcc が現れ、電析 Co を配線に用いる場合はその制御が重要である。結晶形には水素共析が影響しているという説があるが [1]、これをより明確にするには、H_2 発生しない浴を用いた考察が有用と考えられる。そこで我々は、溶質（無関係塩）の濃度が大きい超濃厚水溶液に着目した。超濃厚水溶液は、自由水の減少による水素発生の抑制が報告されており [2]、そこからの Co の電析挙動を調査した。

２．実験

無関係塩として LiCl を選び、LiCl:H_2O = 1:3（モル比）となるよう調製した超濃厚水溶液に、0.3 M $CoCl_2$ を加えて電解液とした。作用極に W 板、対極に Co 板、参照極に Ag/AgCl (3.33 M KCl) を用いて定電位電析を行った。電析前後の作用極の重量変化から Co の電析電流効率を求め、水素発生の有無を調べた。水素発生の抑制効果を調べるため、HCl を加えた実験も行った。この時の電析電位は、HCl を加えていない電解液での Co の自然浸漬電位からの過電圧–0.4 V で固定した。電析物は、FESEM や XRD などを用いて評価した。比較として、0.3 M $CoCl_2$ のみを含む希薄水溶液でも同様に実験を行った。

表 1. 超濃厚 LiCl 水溶液および希薄水溶液における Co 電析電流効率（%）

	HCl 濃度 / mM			
LiCl/H_2O	0	1	10	100
1/3	100	100	98	75
0	96	96	87	0

表 2. 超濃厚 LiCl 水溶液における各電析電位での電流効率（%）

電析電位 / V vs. Ag/AgCl (3.33 M KCl)					
–0.65	–0.70	–0.75	–0.80	–0.85	–0.90
100	100	100	100	102	110

３．結果および考察

表 1 に超濃厚 LiCl 水溶液および、希薄水溶液における Co 電析電流効率をまとめる。HCl を加えていない状態では、希薄水溶液の 96 % に対し、超濃厚水溶液では 100 %と、水素発生の抑制が認められた。また、HCl を加えて酸性にした場合でも水素発生が大きく抑制されていることが確認できた。以上から、超濃厚水溶液では水素発生を伴わずに Co 電析できるとわかった。また、過電圧を変えた場合、–0.8 V より卑な電位では、電流効率が 100%を超えることから、水酸化物などの共析が認められ、pH 変化を伴う反応、すなわち水素発生が起こっていると示唆された（表 2）。電流効率測定から水素発生の認められない範囲で定電位電析して得られた Co 膜の XRD パターンを図 1 に示す。過電圧の増大に伴い 2θ = 51°付近の fcc-Co に対応する回折線の強度の増大が観測された。過電圧が結晶形に影響を及ぼしていることがわかった。また、水素発生しない浴から得られた Co 膜であるにもかかわらず fcc が発現していることから、水素発生以外に結晶形に与える因子が存在することが示唆された。

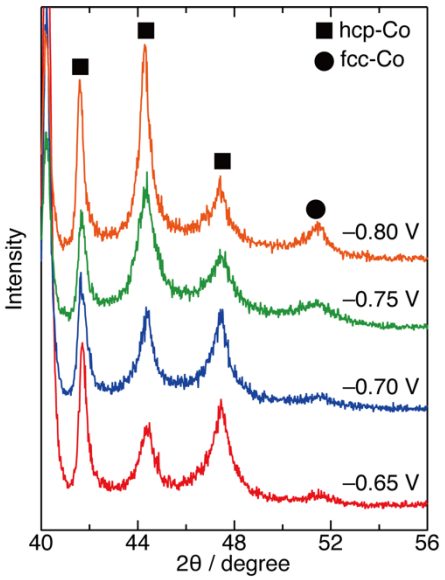


図 1. 超濃厚 LiCl 水溶液から定電位電析で得られた試料の X 線回折図形

(1) S. Nakahara and S. Mahajan, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 283 (1980).
(2) A. Kitada and K. Murase, *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **71**, 723 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N09

電解・無電解法によるアニオン交換膜型水電解プロセス用触媒電極の形成

○藤村樹[1]，佐久間翔吾[2]，平井綾香[2]，石橋勇輝[2]，國本雅宏[2]，福中康博[1]，伊藤博[3]，本間敬之[1,2]
（早大ナノライフ[1]，早大先進理工[2]，産総研[3]）

Fabrication of the Catalytic Electrodes for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis by the Electroless and Electrodeposition process

Tatsuki Fujimura,[1]Shogo Sakuma,[2] Ayaka Hirai,[2] Yuki Ishibashi,[2] Masahiro Kunimoto,[2] Yasuhiro Fukunaka,[1] Hiroshi Ito,[3] and Takayuki Homma[1,2] (Res. Org. Nano & Life Innov., Waseda Univ.,[1] Dept. App. Chem., Waseda Univ.,[2] AIST[3])

１．目的

CO_2 排出のない水素製造法である水電解プロセスの中でも，アニオン交換膜(AEM)を用いる方式は，触媒電極材料に非貴金属が利用可能などの利点から注目される次世代型プロセスである．その実用化に向けては，性能や耐久性を向上させた触媒電極の形成手法の開発が必須である．本検討では，微細構造制御や大面積一括形成を可能とする電解・無電解析出法を用いた AEM 型水電解用カソード・アノード触媒電極の形成手法，およびその形成条件が触媒性能に与える影響について解析した．

カソード触媒電極形成では，密着性・耐久性向上の観点から，従来適用されているアイオノマーを用いた塗布法に代わり無電解析出法を用いて NiFeP 触媒薄膜を AEM 上へ直接形成することを検討した．アノード触媒電極形成では，高比表面積，かつ低分極な電極の形成を目指し，パルス電析法を用いて多孔質移動層への NiFe 酸化物の高密度形成を検討した．

２．実験

カソード形成プロセスにおける AEM にはトクヤマ製(A-201)を用いた．我々の開発した触媒付与プロセス[1]により，AEM 表面に触媒核を形成し，ホスフィン酸を還元剤とする NiFeP 無電解析出プロセスによって NiFeP 触媒層を形成した．アノード触媒電極は，作用極に Ni foam(長峰製作所)，対極に Pt メッシュ，参照極に Ag/AgCl 電極をそれぞれ用いて，パルス電析法により形成した．これらのカソード・アノード触媒電極の触媒性能評価では，電解液フロー型電解セル[2]を用い，Table1 に示す条件で電気化学測定を行った．

Table 1 Electrolysis conditions

Cathode	NiFeP, Pt/C
Anode	$NiFeO_x$, $CuCoO_x$, Ni
R. E.	Ag/AgCl
Electrolyte	1M K_2CO_3
Flow rate	5 mL min^{-1} (Anode side)
Temperature	R. T.
Pressure	Ambient

３．結果および考察

無電解析出法により AEM 上に直接形成した NiFeP カソード触媒電極は，粒子状の微細構造が均一に析出した表面形態を有することが確認された．さらに電気化学インピーダンス計測の結果から，無電解 NiFeP カソード触媒電極は多孔質様構造を有することが示唆された．電気化学測定による触媒性能評価より，形成した NiFeP カソード触媒電極は，触媒材料として一般的に用いられている塗布型 Pt/C に匹敵する HER 触媒性能を示すことが確認された．

Ni foam 上に形成した NiFe 酸化物アノード触媒電極は，ラフネスの高い析出形態を有することが確認された．また，パルス電析における通電時間と保留時間の比(Duty 比)を制御することにより，異なる Ni/Fe 比を有するアノード触媒電極の形成が達成された．電気化学測定から，Duty 比 0.2 において，高い OER 触媒性能を示し，従来の $CuCoO_x$ 触媒と比較して過電圧が減少することが確認された．さらに，Duty 比を一定にしたままサイクル数を制御して Ni foam への充填率を制御させることにより，特に高電流密度条件での過電圧が改善することが確認された．

以上の結果から，電解・無電解法による触媒電極形成プロセスを適用することにより，現行触媒電極に代替する有望な触媒電極形成が実現可能であると期待される．

本研究の一部は，新エネルギー・産業技術総合研究開発機構(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の助成により実施された．AEM はトクヤマの提供によるものであり，ここに感謝申し上げる．

[1] T. Fujimura, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, H. Ito, and T. Homma, *Electrochemistry*, **89**(2), 192 (2021).
[2] K. Nagasawa, T. Ishida, H. Kashiwagi, Y. Sano, and S. Mitsushima, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 36619 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N10

三次元炭素骨格への亜鉛電析による高性能亜鉛イオン電池負極材料開発

○立花慎之介[1]，小林弘明[1]，勝山湧斗[2]，工藤朗[1]，本間格[1]
（東北大学[1]，カリフォルニア大学ロサンゼルス校[2]）

Development of High Performance Zinc Ion Battery Anode Materials
by Zinc Electrodeposition on Three-Dimensional Carbon Framework
Shinnosuke Tachibana,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] Yuto Katsuyama,[2] Akira Kudo,[1] and Itaru Homma[1]
(Tohoku Univ.,[1] UCLA[2])

１．目的

化石燃料の枯渇や、環境問題を背景に、持続可能なエネルギーの需要が高まっている。その中で、水系 Zn 電池は低コストで毒性もなく、高エネルギー密度であることから新しい電気化学的エネルギー貯蔵デバイスとして期待されている。しかし、Zn 金属のデンドライト形成による短絡や乏しいサイクル特性が実用化を阻んでいる。3D カーボンナノチューブに Zn を電析することでデンドライト形成を抑制し、サイクル特性を向上させた報告[1]があり、高密度な 3D 炭素骨格への Zn 電析は有効なアプローチであるといえる。また、電極の三次元化は従来の二次元平面電極よりも拡散経路が短く、大きな界面表面積を持つことが可能であり、電池の性能を向上させることが可能である。そこで本研究では、LCD（Liquid Crystal Display）- 3D プリンターで造形した 3D カーボンに Zn 電析を行い、高性能亜鉛負極材料の開発を目的とした。

２．実験

光硬化性樹脂（Standard Photopolymer Resin, ELEGOO）を用いて 3D プリンタ（Mars2 pro, ELEGOO）で造形し、2-プロパノールで洗浄、乾燥した後、真空管状炉内にて 400 °C で 4 時間、1000 °C で 4 時間熱分解し 3D カーボンを作製した。構造パラメータが非対称とならないように、空隙率やビームの直径が対称的な、同じユニットセルを持つ構造を設計した（Fig.1）。作製した 3D カーボンに対し賦活処理（CO_2 下焼成）を行い、賦活処理前後の Zn 電析挙動を評価した。Zn 電析は Au メッシュで 3D カーボンを固定し、電解液に 1M $ZnSO_4$ 水溶液を用い、電流密度 1 mA cm^{-2} で 10 時間通電した。物性評価として SEM 観察、N_2 吸着測定を行い、電気化学特性評価として Zn 箔と Zn/3D カーボンで二極セルを組み、定電流充放電試験を行った。

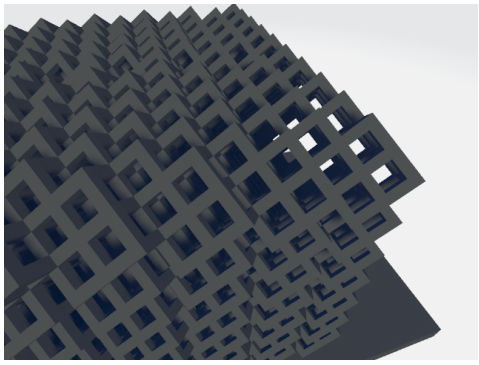


Figure 1 3D carbon designed with CAD.

３．結果および考察

SEM 観察の結果、賦活処理前の 3D カーボンへの Zn 電析は確認されず、Au メッシュに Zn 電析が見られた。一方、賦活処理後の 3D カーボンには炭素骨格に沿って多くの Zn 電析が確認された（Fig.2）。N_2 吸着測定では、賦活処理前の 3D カーボンは 1 m^2 g^{-1} 以下の比表面積であったのに対し、賦活処理後の 3D カーボンは 896 m^2 g^{-1} もの比表面積を示したことから、高比表面積にすることで Zn の核生成サイトが増加し、局所的な核生成が抑制され効率よく電析が進行したと考えられる。Zn 電析後の 3D カーボンの内部断面の SEM 観察からも、CO_2 賦活処理した 3D カーボンは内部にも析出が確認されていた。また、Zn 電析時の過電圧は 0.035 V と低く、これは Zn 箔と代替可能であることを示唆しており、Zn/3D カーボンは負極材料として有望であるといえる。

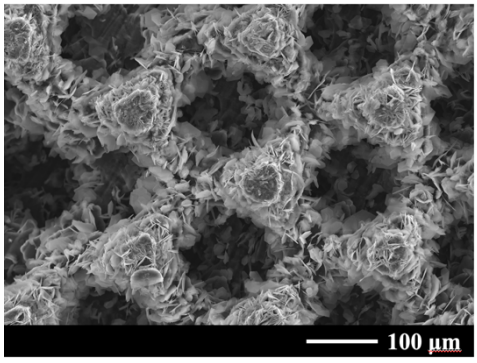


Figure 2 SEM image of CO2 activated carbon after Zn electrodeposition.

(1) Y Zhou *et al.*, *J. Mater. Chem.A.* **8**, 11719 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

【電力貯蔵技術の新しい展開】

セッション3(特別講演)

座長:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 13:00 〜 14:00 S14/S18 (オンライン)

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1N11-11-1add] 休憩

13:00 〜 13:05

[1N11(特別講演)] ゼロエミッション社会実現に向けた電池電力貯蔵技術への期待と課題

○池谷 知彦[1] （1. (一財)電力中央研究所）

13:05 〜 13:55

[1N11-11-3add] 休憩

13:55 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

13:00 〜 13:05 (2022年3月15日(火) 13:00 〜 14:00 S14/S18)

[1N11-11-1add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

1N11

ゼロエミッション社会実現に向けた電池電力貯蔵技術への期待と課題

○　池谷　知彦　（電力中央研究所）

Expectation and problem to BES technology for zero emission social realization

Tomohiko IKEYA (CRIEPI)

1．　背景

ゼロエミッション社会実現には、供給するエネルギー・電源のカーボンニュートラル（CN）と需要サイドでの高効率な利用が不可欠である。さらに、その相乗効果が大いに期待できる。エネルギー・電源供給の CN には、再生可能エネルギーや原子力発電の最大利用が期待される。なかでも、風力発電と太陽光発電（WF・PV）の積極的な導入が喫緊の課題として、進められている。

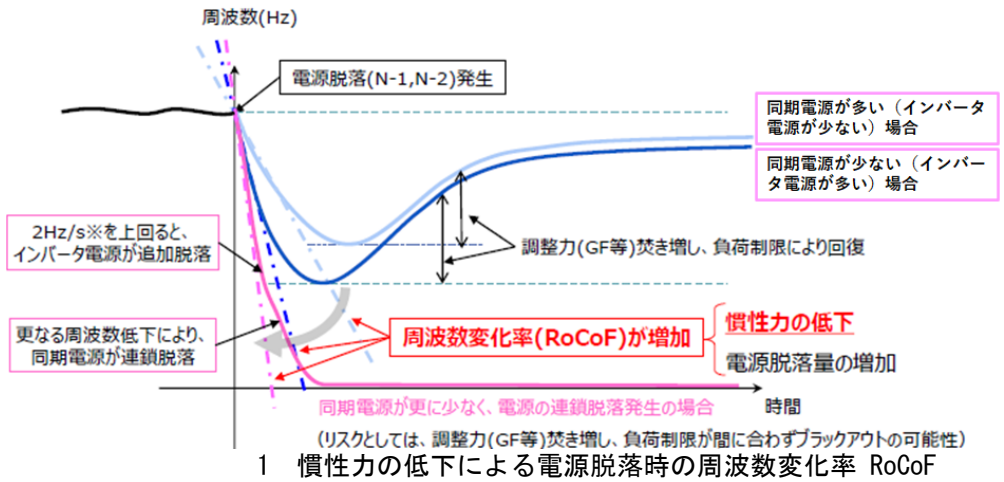
2．　再生可能エネルギー導入での課題

WF・PV は、「お天気任せ、風任せ」で発電し、加えて、需要地から遠く離れた箇所からの供給となる。需要と供給で、空間的にも時間的にもズレがあり、調整が必要となる。現状の系統は、需要と場所に合わせて、大容量な発電所を設置して計画的に構築してきた。そのため、遠隔地で分散した電源から需要地に安定して電力供給するには多くの課題がある。なかでも、最近、懸念されているのは、慣性力の低下である。火力発電は、同期発電機であり、周波数変動時に自己回復が期待できる。しかし、WF・PV 等の分散型電源はインバータ電源であり、連系量が増えてくると、自己回復は期待できない（図１）（参考1)。また、インバータ電源は、周波数変動が大きくなると脱落（RFT）し、変化率は、一層、増大する。

3．　電力貯蔵技術への期待と課題

電力貯蔵は、従来は、①バックアップ電源や②ピークカット・ボトムアップによる負荷平準化のために導入されてきた。WF・PV が大量導入され、③WF・PV の出力調整、④需給調整、⑤調整火力発電の補助、⑥送電容量の不足対策（容量調整）に活用している。更に多数連系されると、同期発電機が減り、慣性力の低下が懸念されている。系統安定化に、新たに、系統に直接連系する蓄電池所や、慣性力を補う M-G セット・仮想同期発電機の設置が必要になる。これらにも電源として蓄電池が必要である。

適時適所で、瞬発力（kW）や継続的な出力（kWh）を求める電源として、電池電力貯蔵が併設される。不安定な再生可能エネルギー電源を大量連系した系統の安定化には、電力貯蔵技術が不可欠である。リチウムイオン電池だけで賄うことはできず、多様な蓄電池を、特徴を活かして利用することになる。



1　慣性力の低下による電源脱落時の周波数変化率 RoCoF

参考文献１）第 57 回調整力及び需給バランス評価等に関する委員会　資料３，
https://www.occto.or.jp/iinkai/chouseiryoku/2020/files/chousei_57_03.pdf, 2022 年 1 月 11 日閲覧.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

13:55 〜 14:00 (2022年3月15日(火) 13:00 〜 14:00 S14/S18)

[1N11-11-3add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション4(特別講演)

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)

2022年3月15日(火) 14:00 〜 14:45 S14/S18 (オンライン)

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1N12(特別講演)] 系統用蓄電池に関する最新動向　〜 NAS電池の設置事例と亜鉛二次電池（ ZNB）の開発について〜

○鬼頭 賢信[1]（1. 日本ガイシ（株））

14:00 〜　14:45

©公益社団法人 電気化学会

1N12

系統用蓄電池に関する最新動向
～NAS 電池の設置事例と亜鉛二次電池（ZNB）の開発について～

○鬼頭 賢信（日本ガイシ（株））

Latest Trends of Energy Storage Batteries in Grid
-Installation Example of NAS Battery and the Development of Zinc Rechargeable Battery (ZNB)-

Kenshin Kitoh (NGK INSULATORS, LTD.)

１．背景

全世界的に SDGs や CN（カーボンニュートラル）が叫ばれる中、系統用蓄電池の重要性が高まっている。系統における再生可能エネルギーの比率が大きくなるにしたがって、需給調整として導入されていた短時間容量の電力貯蔵システムのみでなく、エネルギーシフト機能も重要度が増し、長時間容量の電力貯蔵システムが必要となりつつある。CN の実現には、再生可能エネルギーと系統用蓄電池を活用して、系統の安定化を維持しつつ、再生可能エネルギーを最大限利用することが不可欠である。

本稿では、系統用蓄電池として使用拡大が期待されている大容量長時間用途に適した NAS 電池の最新の設置事例と、安心安全で屋内設置に適した亜鉛二次電池（ZNB）の開発状況について述べる。

２．NAS 電池の設置事例

2018 年 9 月に発生した北海道地震では長時間にわたって停電が発生し、系統が安定するまでの間、約 1 週間停電が続いた。地震発生後は天気がよく、太陽光により発電することが可能であったので、2009 年より稼働した稚内の 5MW メガソーラー(1)及び 1.5MW の NAS 電池を利用して、昼間に太陽光で発電された電力を NAS 電池に充電して夜間に所内電源と自営線で接続された公園等の施設への電源供給を１週間行うことに成功した。Fig. 1 は 5MW の太陽光発電所と 1.5MW NAS 電池の写真である。このようなシステムは、災害時の電力供給（BCP）や小規模離島のように燃料費の高いような場所で有効な自立した電力供給手段となりうる。また、太陽光と NAS 電池を併設することで、i) 太陽光発電による CO_2 削減，ii) NAS 電池による契約電力削減，iii) NAS 電池による短時間のバックアップ，iv) 太陽光発電と NAS 電池による長期間のバックアップ が可能となり、系統の安定性を維持しつつ、CN を実現する解決策の 1 つと成り得ることを示している。



Fig.1　稚内メガソーラーと NAS 電池

３．亜鉛二次電池（ZNB）の開発

水酸化物イオン伝導性緻密セパレータを適用して、ZNB を開発中である。Table 1 に ZNB の単電池（セル）構成を示す。また、Fig. 2 にセル及びモジュールの写真を示す。水酸化物イオン伝導性セパレータ、いわゆる固体電解質を使用しながら、アルカリ電解液と併用することで，室温作動を実現している。

Table 1　ZNB のセル構成

構成要素	材　料
正極	水酸化ニッケル
負極	亜鉛と酸化亜鉛の複合電極
電解液	水酸化カリウム水溶液
セパレータ	水酸化物イオン伝導性セラミックセパレータ
ケース	樹脂
構造	積層角型



Fig.2　ZNB®のセル及びモジュール

安全性に優れた ZNB は、学校やビル、商業施設など、高い安全性が求められる建物の屋内設置に最適な二次電池であり、BCP 対策にも適している。災害時にも安定して電力を供給することで、安心・安全な街づくり、更には CN に貢献できると考えている。

(1) 資源エネルギー庁、北海道胆振東部地震等における 電力需給の状況について、2018 年 10 月

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション5(特別講演)

座長:大平 昭博(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 15:30 S14/S18 (オンライン)

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1N13(特別講演)] レドックスフロー電池の活用事例

佐藤 縁[2]、○柴田 俊和[1] （1. 住友電気工業、2. なし）

14:45 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1N13

レドックスフロー電池の活用事例

〇柴田俊和

Applications of Redox Flow Battery Systems

Toshikazu SHIBATA (Sumitomo Electric Industries, Ltd)

１．目的

世界的に各産業分野において脱炭素社会を目指した取り組みが行われている．エネルギー分野においても 2050 年カーボンニュートラルに向け，風力発電や太陽光発電等の普及が急速に拡大している．さらなる再生可能エネルギーの導入拡大には出力安定化や，電源構成の変化に対して従来の高品質な電力を維持するために，電力のバッファーとなる蓄電池の活用が注目されている．一方で、蓄電池普及の鍵となる価格は，この 10 年間で大きく進んだものの，ユーザが簡単に設備導入を決定するのに十分な値までは低下しているわけではない．また，大型蓄電池設備は，15 年，20 年といった長期間の運用が必要であり，建設，長期運用，そして最終の撤去までのライフサイクルでの費用が設備導入において重要となる．これらのことから，国内では未だ大型蓄電池設備が大きく普及拡大していない．今後の蓄電池設備の導入拡大に向けては，低コスト化と並行して，1 つの蓄電池設備を多目的に使用して付加価値を高める ”マルチユース化” による費用対効果の改善が重要と考える．以下，蓄電池のマルチユース化の適性，およびレドックスフロー電池での一事例を紹介する．

２．マルチユース化のニーズ

蓄電池の電気化学的な充放電速度は，慣性系の発電機と比較すると著しく速く，かつ出力制御は交直変換装置で行うため，そのソフトウェア仕様により，多様で高速かつ複雑な出力を実現することができる．20 年前の大型蓄電池の用途は，昼夜電力単価差を利用した電気料金の引き下げや，需要家内での重要設備への非常時の給電といったものが大半であったが，現在は表 1 に示すような様々な蓄電池の用途がある．

これらの各用途は，必ずしも同時に運用するわけではないので，時間帯を分けて一つの設備を多目的使うことが可能である．また，制度面の問題で実現できない組み合わせもあるが，同時に複数の用途で要求される出力を重畳して出力することも技術的には可能であり，各種実証，実用化が進んでいる．

表 1．蓄電池の用途の例

設置場所	蓄電池の用途例
再エネ発電	インバランス回避，出力変動抑制，出力抑制回避，　等
送配電	調整力，供給力，設備投資繰延べ，マイクログリッド，　等
小売	調達コスト低減，インバランス回避，容量拠出金削減，等
需要家	ピークカット，VPP, DR，停電補償，等

レドックスフロー電池は，タンクに貯液した電解液 (活物質) を，充放電反応を行うセルスタックに循環して成立する蓄電池である．充放電反応は電解液中のイオンの価数変化だけであり，電極が反応するわけではない．この原理上，充放電サイクル数，使用する充電深度の範囲，および充放電パタンが，電解液や電極の劣化促進要因とならない．実際には電解液が硫酸溶液であるため，酸化耐性観点からの劣化はあるものの，適切な材料選定により 20 年間寿命の製品を設計することができる．また，タンクのサイズを大きくして電解液量を増やすことで柔軟に長時間容量の設計も可能である．これらの特長および設計自由度の高さから，レドックスフロー電池は，様々な用途に対応してマルチユース化するのに好適と考えている．

３．マルチユース化の一事例

図 1 は、マルチユース実証設備の一例であり，米国の電力会社に設置した 8MWh のレドックスフロー電池設備である．本設備を用いて，配電網でのピークシェービングやアービトレージ運転，電圧調整の他，電力市場 (エネルギー市場，アンシラリー市場) での運用実証を行った．また，停電時には，一部の配電網を電力系統から解列してマイクログリッドを形成し，自立電源として実際の需要家に給電できることも確認した．本事例は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の委託業務の成果である．今後も設備の低コスト化開発，マルチユース化開発の両面からの取組みで蓄電池の普及に貢献していきたい．



図 1．マルチユース設備の一例

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション6(一般講演)

座長:大平 昭博(産業技術総合研究所)

2022年3月15日(火) 15:30 ～ 16:00 S14/S18 (オンライン)

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1N14-14-1add] 休憩

15:30 ～ 15:45

[1N14(一般講演)] 対称セルの電気化学測定によるレドックスフロー電池用多孔電極内の物質輸送解析

○石飛 宏和[1]、白石 壮志[1]、塚田 豪彦[2]、冨田 夏美[2]、中尾 公人[3]、井手 智紀[1]、中川 紳好[1]

（1. 群馬大学、2. アイオン（株）、3. 東洋エンジニアリング（株））

15:45 ～ 16:00

©公益社団法人 電気化学会

15:30 〜 15:45 (2022年3月15日(火) 15:30 〜 16:00 S14/S18)

[1N14-14-1add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

1N14

対称セルの電気化学測定によるレドックスフロー電池用多孔電極内の物質輸送解析

○石飛宏和[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]，冨田夏美[2]，中尾公人[3]，井手智紀[1]，中川紳好[1]（群馬大[1]，アイオン[2]，東洋エンジ[3]）

Electrochemical analysis of mass transport by symmetric cell for porous electrode of the redox flow batteries
Hirokazu Ishitobi,[1] Soshi Shiraishi,[1] Hidehiko Tsukada,[2] Natsumi Tomita,[2] Takato Nakao,[3] Tomoki Ide,[1] Nobuyoshi Nakagawa[1] (Gunma Univ.,[1] AION,[2] Toyo Eng. Corp[3])

1．目的

バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)[1]は，バナジウム電解液をフロー供給する電池で，出力と容量を独立に設計できる等の利点から再生可能エネルギー発電所に調整力・出力平準化機能を付与するための蓄電池として期待されている．VRFB を大電流化するためには反応速度・物質輸送速度などの全ての速度過程を向上する必要があるが，多孔電極の構造と物質輸送速度に関する研究例は少ない．本研究ではカーボン多孔電極の構造が正極活物質・負極活物質の物質輸送に与える影響を明らかにする点を目的に，面内方向と深さ方向で異なる連通孔構造を有するカーボンペーパーや全方向に均一な連通孔構造を有するシームレスカーボン材料[2,3]を用い，対称セルを用いた電気化学測定により物質輸送速度の評価を行った．

2．実験

各種電極材料を組み込んだ対称セルに SoC = 50%の正極液もしくは負極液を流通し，定常法により印加電圧と電流密度の関係を明らかにした．櫛形流路を有するカーボンブロックに電極材料(3.24 cm^2)と隔膜(Nafion 117)を挟み込み単セルとした[4]．電解液は 1 M の活物質を溶解させた 3 M H_2SO_4 を 100 mL ずつ用意し，流量 5, 10, 15, 20 mL min^{-1} の条件で電流-電圧曲線を取得した．

3．結果および考察

Figure 1 にカーボンペーパー（MFK，三菱ケミカル）を電極とした対称セルの電流-電圧曲線を示す．正極液を流通した場合は電圧を増加させると電流密度は直線的に増加し，限界電流は確認されなかった．一方，負極液を流通した対称セルは流量 10 mL min^{-1} 以下で限界電流が確認された．この際の限界電流はフルセルの限界電流と一致しており，負極側は物質輸送速度が正極側と比べて低く，フルセルの性能を支配している点が明らかになった．バナジウム 2 価・3 価（負極側）の水溶液中の拡散係数が 2.4 × 10^{-10} m^2 s^{-1} [5]，バナジウム 4 価・5 価（正極側）の水溶液中の拡散係数が 3.9 × 10^{-10} m^2 s^{-1} [6] である点を踏まえると奇異な結果であるが，負極側では活物質の配位子交換速度が遅いために，活物質の電極表面濃度がゼロになる前に物質輸送支配になっている可能性が示唆される．講演当日はシームレスカーボン材料を電極として使った際の結果も議論する予定である．

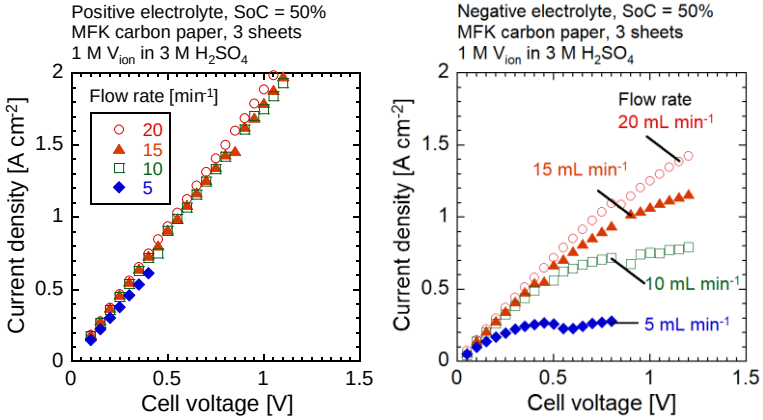


Figure 1　MFK カーボンペーパー電極を組み込んだ対称セルの電流-電圧曲線．（左）正極液，（右）負極液．

謝辞　本研究は JSPS 科研費若手 JP18K14048，JST A-STEP (JPMJTM20C2)から支援を受けた．記して謝意を表す．

(1) E. Sum and M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources*, **15**, 179, 179 (1985)など, (2) T. Tagaya et al., *J. Electrochem. Soc*., **167**, 060523 (2020), (3) アイオン株式会社，群馬大学，特許第 6047799 号 (2016), (4) H. Ishitobi et al., *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **17**, 031001-1 (2020), (5) T. Yamamura et al., *J. Electrochem. Soc*., **152**, A830 (2005), (6) J. Newman and K.E. Thomas-Alyea, Electrochemical Systems, John Wiley & Sons (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション7(一般講演)

座長:辻村 清也(筑波大学)

2022年3月15日(火) 16:00 ～ 16:30 S14/S18 (オンライン)

主催：エネルギー会議・電力貯蔵技術研究会

[1N15(一般講演)] ナノ空間に分子を閉じ込めた高速充放電型フロー電極の開発

○滝本 大裕[1]、平良 優斗[1] （1. 琉球大学）

16:00 ～ 16:15

[1N16(一般講演)] 集積型分子による有機レドックスフロー電池の高エネルギー密度化への挑戦

○大平 昭博[1]、舩木 敬[1]、細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、兼賀 量一[1]、酒井 孝明[1]、佐藤 縁[1] （1. 産業技術総合研究所）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1N15

ナノ空間に分子を閉じ込めた高速充放電型フロー電極の開発

○滝本大裕[1]，平良優斗[1]（琉球大[1]）

Charge-discharge properties of flowable electrode using nanoconfined-electroactive molecules

Daisuke Takimoto[1] and Yuto Taira[1] (University of the Ryukyus[1])

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由度が高い利点がある．しかし，電荷移動抵抗が大きいため，酸化還元反応速度が遅い問題がある．我々は，キノン誘導体と活性炭の流動電極が，極めて速い酸化還元応答（吸着系挙動）を示すことを発見した[1]．この特異的な酸化還元反応は，活性炭が有する 1 nm 未満のナノ空間への分子吸着に起因することを見出した．この高速酸化還元反応が，レドックスフロー電池に対しても効果を得られれば，これまでの有機活物質を用いたレドックスフロー電池の課題である反応可逆性を克服できるのではと考えた．そこで本研究では，高速酸化還元反応を示す正極と負極の流動電極を明らかにし，適切な正極と負極を用いて充放電特性を評価した．

２．実験

正極用レドックス分子として，1,2-benzoquinone-3,5-disulfonic acid（BQDS）を使用した．負極用レドックス分子として，anthraquinone-2-sulfonic acid (AQS)，anthraquinone-2,6-disulfonic acid (AQDS)，および $K_3[Fe(CN)_6]$を検討した．これらを 0.5 M H_2SO_4 へ 1 mM となるように溶解し，そこへ市販の活性炭を分散させて流動電極を作製した．電池特性は Nafion 膜を使用した H 型セルを作製し，それぞれのセルにグラッシーカーボン電極（ϕ = 3 mm）を挿入し，二極式セルによる定電流充放電試験で調査した．

３．結果および考察

1 mM BQDS + H_2SO_4 | GC における BQDS の酸化還元反応に由来するアノードとカソードのピーク電位差（ΔE_p）は，290 mV@5 mV s^{-1} であった．アノードのピーク電流値（i_{pa}）が走査速度の 0.5 乗に比例したことから，酸化還元反応は物質拡散律速であることがわかった．一方，活性炭を分散させた流動電極のΔE_pは 0 mV であり，i_{pa}は走査速度に比例していた．この結果から，流動電極の酸化還元反応は電荷移動律速であり，物質拡散の影響を受けない吸着系で進行していることがわかった。種々の結果から，炭素と分子の間に化学結合が形成されていないことから，吸着系に起因する分子の酸化還元反応は，ナノ細孔空間における特異的な挙動であると考えられる．続いて，負極用活物質について調査し，吸着系の挙動が AQS と AQDS で得られることが分かった．一方，$K_3[Fe(CN)_6]$を用いたときは，アノードのピーク電流値（i_{pa}）が走査速度の 0.5 乗に比例し，酸化還元反応が物質拡散律速であることがわかった．これら分子の幾何学的構造を密度汎関数法により求めた結果，$K_3[Fe(CN)_6]$は活性炭のスリット状ナノ細孔の大きさ（< 0.8 nm）よりも大きかった．これらの結果は，高速な酸化還元反応を得るには，適切な分子サイズが存在することを示唆する．

正極に BQDS と活性炭，負極に AQDS と活性炭の流動電極を作製し，二極式セルで電池性能を評価した．活性炭がない場合，電池反応の挙動を示し，IR ドロップが大きいことがわかった．一方で，活性炭を用いた流動電極の場合，活性炭の電気二重層容量および分子レドックス容量が組み合わされた挙動を示した（Fig. 1）．加えて，IR ドロップが大きく低減されていた．この結果は，分子がナノ細孔に吸着し，吸着系と類似した速い酸化還元反応の挙動を示すことに起因すると考えられる．

(1) 滝本大裕，鈴木啓介，秀島　翔，杉本　渉，1M02，電気化学会第 88 回大会.

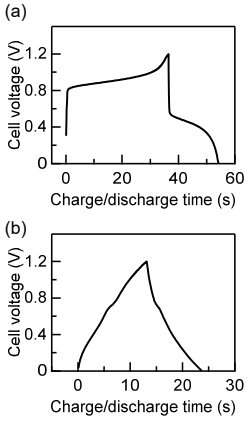


Figure 1. Galvanostatic charge and discharge curves of (a) AQDS | BQDS and (b) AQDS/AC | BQDS/AC at 0.05 mA cm^{-2}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1N16

集積型分子による有機レドックスフロー電池の高エネルギー密度化への挑戦

○大平昭博，舩木 敬，細野英司，朝倉大輔，兼賀量一，酒井 孝明，佐藤 縁（産総研）

Challenge to High Energy Density of Organic Redox Flow Battery Using Integrated Molecular Structures

Akihiro Ohira, Takashi Funaki, Eiji Hosono, Daisuke Asakura, Ryoichi Kanega, Takaaki Sakai, Yukari Sato (AIST)

1．目的

太陽光や風力などの自然エネルギーを利用した発電システムの電力系統への導入が世界各国で進められている。このような変動性の再生可能エネルギーは、気象条件などに左右される不安定な電源であり、再エネを効率的に利用するためには、発生した電気を出し入れし、かつ絶えず変動する出力を短・長周期で調整することができる大容量蓄電池が必要となる。大容量蓄電池としては、リチウムイオン電池（LiB）やナトリウム-硫黄（NAS）電池、レドックスフロー電池（RFB）などがあり[1]、中でも RFB はエネルギー密度が他の蓄電池に比べると低いという課題はあるが、常温運転であり熱暴走や爆発などの危険性がなく、比較的大型化が容易であるということから、関心が高まってきている。我々は資源制約の懸念があるバナジウムに替わる有機活物質を用いた新たな電解液の探索を行っており、その中で分子を集積化することで溶解度が向上することを見出した[2]。今回、我々が開発したビオローゲン骨格を基本ユニットとする集積型の分子構造を中心に、高エネルギー密度化を指向した有機 RFB の研究開発について報告する。

2．実験

ビオローゲンユニットがそれぞれ、3、5、9、13 分子結合した化合物を合成し、活物質として用いた。電極にはカーボンフェルトを用いた。Φ5mm および 1cm x 5cm の電極面積を有する試験セルを用いて、それぞれ CV 測定および定電流充放電試験（HOKUTODENKO HZ-Pro）を行い、充放電効率、電圧効率およびエネルギー密度を見積もった。

3．結果および考察

Fig.1 に合成したビオローゲンユニットを集積した分子の構造を示す。合成した分子は単体のメチルビオローゲン（MV、以下 G1 と表記）に比べ高い溶解度を示した。Fig.2 はΦ5mm のカーボンフェルト電極、アニオン交換膜を用いて、G1 および集積型分子を含む電解液の電気化学測定結果を示している。G1 が-0.64V (vs. Ag/AgCl)付近に酸化還元電位を示しているのに対して、ビオローゲンユニットが 3 分子の G3 は-0.49V 付近に、5 分子の G5 は-0.47V 付近に、13 分子の G13 は-0.44V 付近と、貴な電位側にシフトしている。ユニット分子にはエチル基とベンジル基が結合しているために、G1 に比べて酸化還元電位が酸化側にシフトしたと考えられる。フロー電池試験の比較および考察については当日の発表で報告する。

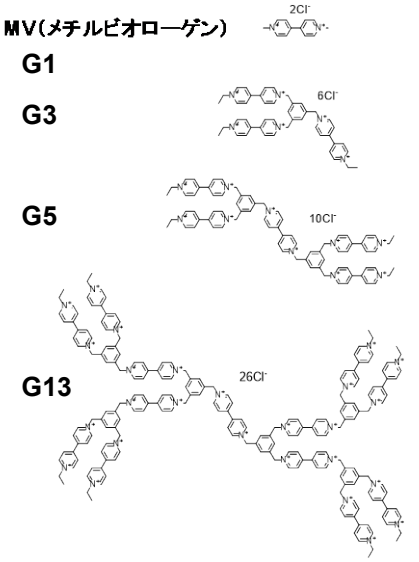


Fig. 1. Chemical structure of viologen derivatives.

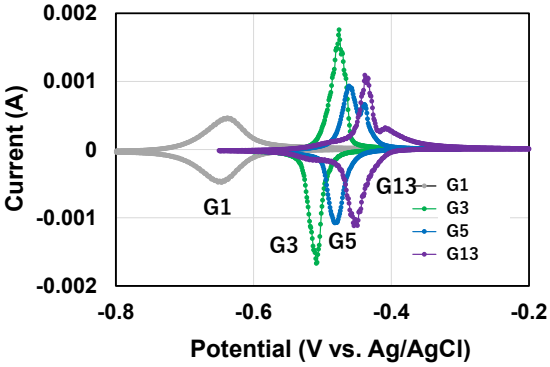


Fig. 2. Current–potential curves of viologen derivatives.
Scan rate: 1 mV/s. Concentration: 10 mM G1, 3.5 mM G3, 2 mM G5, and 0.77 mM G13. Supporting electrolyte: 1 M NaCl. Counter electrode: Carbon felt (AF-30).

(1) B. Zakeri, and S. Syri, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **42**, 569 (2015).
(2) A. Ohira, T. Funaki, E. Ishida, J-D. Kim, Y. Sato, *ACS Appl. Energy Mater,* **3**, 4377 (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（JPNP20005）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S20会場 | S20.一般学術講演分類

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

セッション1(一般講演)

座長:水畑 穣(神戸大学)

2022年3月17日(木) 09:30 ～ 10:15 S20 (オンライン)

主催：大会学術企画委員会

[3O01(一般講演)] 三電極法を応用した試料溶液非接触参照電極によるフェロシアン化物イオンのサイクリックボルタンメトリー

○齊藤 和憲[1]、柳川 輝[2]、髙橋 活真[1]、中釜 達朗[1]、朝本 紘充[1] （1. 日本大学生産工学部、2. 日本大学大学院生産工学研究科）

09:30 ～ 09:45

[3O02(一般講演)] 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

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

09:45 ～ 10:00

[3O03(一般講演)] 磁気電析のキラル対称性におよぼすマイクロ電極の効果

○茂木 巌[1]、青柿 良一[2]、高橋 弘紀[1] （1. 東北大学、2. 職業能力開発大学校）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3O01

三電極法を応用した試料溶液非接触参照電極による フェロシアン化物イオンのサイクリックボルタンメトリー

○齊藤和憲[1]，柳川　輝[2]，髙橋活真[1]，中釜達朗[1]，朝本紘充[1]（日大生産工[1]，日大生産工院[2]）

A Cyclic Voltammetric Study of Ferrocyanide Ion Using a Non-contact Sample Solution Reference Electrode Applied a Three-Electrode System

Kazunori Saitoh,[1] Akira Yanagawa,[2] Katsuma Takahashi,[1] Tatsuro Nakagama,[1] and Hiromichi Asamoto[1]
(Coll. Ind. Technol. Nihon Univ.,[1] Grad. Sch. Ind. Technol. Nihon Univ.[2])

１．目的

電気化学測定において試料溶液中の電極反応を探る場合，反応場となる電極電位を制御する必要がある．この電位制御は，一般的に，電位を制御する作用電極（WE），基準となる参照電極（RE），WE と共に生じる電流を流す対極（CE）からなる三電極法が用いられる．この方法による WE の電位制御は，試料溶液内に WE と共に RE を浸漬するか，または，塩橋，隔膜などの液洛を介した別の容器に RE を浸漬して行う．本研究では，三電極法を応用し，試料溶液内の WE の電位を，液絡を介していない別の電解槽の溶液に浸漬した RE により制御することを目的としている．本研究室では，WE と CE を浸漬した電解槽（電解槽 1）と，それとは別に用意した電解槽（電解槽 2）に WE，CE，RE を浸漬した電気化学測定装置を構築し，RE が浸漬されていない電解槽中の WE の電位を制御する方法を提案した[1-2]．ここで，RE を浸漬した電解槽 2 はそれ全体が RE としての役割を担うことから，この装置を試料溶液非接触参照電極（NCS-RE）システムと称する．本発表では，電解槽 1 にのみフェロシアン化物イオンを添加してサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い，電解槽 1 の WE の電位制御について調査した結果を報告する．

２．実験

NCS-RE システムの概略図を図 1 に示す．電解槽は 2 つ用い，電解槽 1 には WE と CE を，電解槽 2 には RE と共に WE と CE の両方を入れた．また，2 本の WE，2 本の CE は導線で繋いだ．WE には BAS 製 PTE 白金電極（外径 6 mm，内径 1.6 mm）を，CE には BAS 製メッシュ型 Pt 電極（80 mesh，35×25 mm）を，RE には Ag/AgCl 参照電極をそれぞれ用いた．なお，RE は BAS 製簡易水素電極を用いて電位を確認した．CV 測定では，WE の電位制御とともに，WE と CE 間の電圧測定または WE・CE の電位測定も行った．電位制御用のポテンショスタット（PS1）は北斗電工製 HAB-151A，電圧測定および電位測定用（PS2）には北斗電工製 HA-151B を用いた．なお，図 1 は電圧測定時を示したものである．WE・CE 電位測定は別途 RE を用意し，測定する電極が浸漬された電解槽に入れて行った．電解槽に入れる溶液については，電解槽 1 には試料溶液として 5~25 mM $K_4[Fe(CN)_6]$/0.1 M Na_2SO_4 aq.を，電解槽 2 には支持電解質溶液として 0.1 M Na_2SO_4 aq.を用いた．なお，測定前に N_2 ガスを各溶液に通気して溶存酸素を除去した．また，三電極法を用いた電気化学測定装置（三電極法システム）においても，試料溶液には 5~25 mM $K_4[Fe(CN)_6]$/0.1 M Na_2SO_4 aq.を用い，NCS-RE システムと同様の CV 測定を行った．

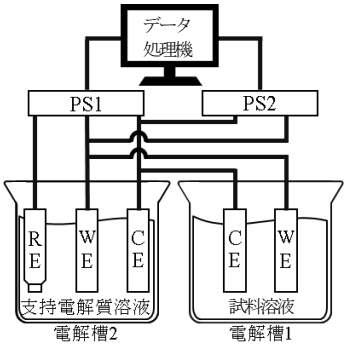


図1　NCS-RE システム

３．結果および考察

NCS-RE システムでの CV 測定において表面積の大きい CE を用いると，得られるボルタモグラムの酸化および還元ピーク電流の値は三電極法システムによるものと一致するが，酸化ピーク電位（E_a）および還元ピーク電位（E_c）の値は異なることが明らかになった[2]．また，両システムでの CV 測定で同時に測定した WE と CE 間の電圧の差は，両システムでの E_a の差および E_c の差と一致し，この差を利用して NCS-RE システムでの CV 測定の印加電位を補正することで，三電極法システムで得られるボルタモグラムと一致することも明らかにした．しかし，両システムにおいてピーク電位に差が生じる原因について解明されていないため，NCS-RE システムの両電解槽に浸漬された WE と CE の電位を測定した．電解槽 2 中の WE（WE_2）の電位はポテンショスタットで設定した印加電位の値と同じであったが，電解槽 1 中の WE（WE_1）の電位は異なっていた．また，この電位の差（WE_2-WE_1）は，両システムで CV 測定して得られたボルタモグラムの E_a の差および E_c の差と一致しており，WE_2-WE_1 が両システムを用いた CV 測定における印加電位の差をもたらすことが分かった．また，NCS-RE システムを用いた CV 測定において，試料溶液中のフェロシアン化物イオン濃度およびスイープ速度が及ぼす WE_1 の電位への影響について検討した．フェロシアン化物イオン濃度については WE_1 に影響を及ぼすことが分かり，この結果から WE_2-WE_1 は電解槽 1 と 2 の溶液組成の違いにより生じることが示唆された．

(1)日本大学, 齊藤, 中釜, 電気化学測定装置, 特開2021-038931号; (2)柳川, 中釜, 齊藤, 日本分析化学会第70年会要旨集 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O02

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

○片倉誠士，鈴木康平，福塚友和（名大院工）

Evaluation of ion transport phenomena in porous electrodes using four-electrode- and symmetric-cell

Seiji Katakura, Kohei Suzuki, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

１．目的

多孔性電極は蓄電池の合剤電極など、多くの電気化学デバイスに適用されている。これらの電気化学デバイスでは高速な電気化学反応が求められており、多孔性電極における反応の律速過程を明らかにする必要がある。多孔性電極には電解液が浸透するため、平板電極では見られない細孔内に浸透した電解液の影響を考える必要がある。多孔性電極内電解液中のイオン輸送挙動は、対称セルを用いて評価できることが知られている[1]。対称セルは２枚の電極を対向させる構造で、２電極式での測定となる。このため、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輸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。蓄電池電極の評価では電極電位の制御が必要になるが、事前に別のセルで充電した電極を用いる必要があり、解体測定であることや２枚の電極の同質性確保がより難しくなることから、正確な測定がより困難になる。一方、４電極式セルを用いて多孔性電極をモデル化した陽極酸化ナノポーラスアルミナ膜中でのイオン輸送挙動が報告されている[2]。４電極式セルは穴のあいた支持体上に電極を作製し、その電極をセル中央に配置した構造で、対称セルが有する上記の問題を解消することができるものの、支持体の穴の影響や支持体＋電極の部分で対称性が崩れることの影響が懸念される。本研究では多孔性の黒鉛合剤電極内のイオン輸送挙動の評価を行い、対称セルと４電極式セルで得られる結果について考察した。

２．実験

黒鉛、PVdF、N-メチルピロリドンからなるスラリーを作製し、銅箔（対称セルの場合）や穴あき銅箔（４電極式セルの場合）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 μm）および球晶黒鉛（GOP12，粒径 12 μm）を用いた。電解液には 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$ -炭酸エチレン+炭酸ジエチル混合溶液（1:1 vol%）を用いて黒鉛電極、それらをロールプレスしたもの、および穴あき銅箔単体で対称セルと４電極式セルを組み、交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

対称セルで得られたナイキストプロットは高周波側に 45°の傾きの直線部分と低周波側での立ち上がり部分を持ち、伝送線モデルが適用されるような、典型的な多孔性電極の挙動だった。伝送線モデルに基づき、傾き 45°の直線部分の実部の長さを電極内イオン移動抵抗 R_{ion} の３分の１とし、見掛けのイオン伝導度を求めた。SNO15 はプレスによって見掛けのイオン伝導度が著しく低下したが、GOP12 ではあまり低下しなかった。また、SNO15 は GOP12 よりもプレスによる電極厚さの減少が顕著にみられた。見掛けのイオン伝導度低下はプレスによる電極の空隙率低下を反映していると考えられる。

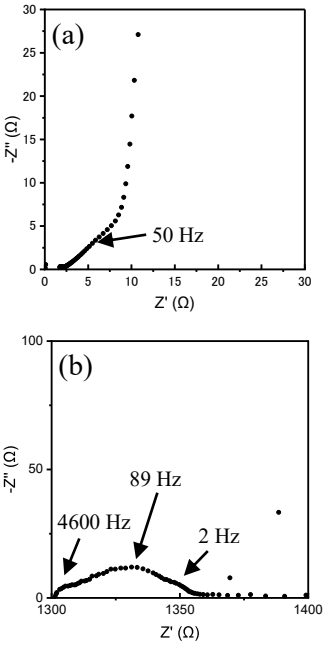


Fig. 1. Nyquist plots for (a) symmetric- and (b) 4-electrode-cell with SNO15-electrodes.

４電極式セルで得られたナイキストプロットでは、黒鉛電極の測定では３つの異なる特性周波数をもつ円弧が現れ、穴あき銅箔単体ではそれらのうちで最も高周波数の円弧のみが現れた。穴あき銅箔単体で見られなかった２つの円弧に黒鉛電極が寄与していると考え、２つの円弧の抵抗値の和 R_2+R_3 から見掛けのイオン伝導度を求めた。４電極式セルで求めた見掛けのイオン伝導度は、黒鉛種依存性やプレスの影響については対称セルの結果と一致したが、得られた値は対称セルの半分程度で、測定手法による違いがあることが分かった。

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O03

磁気電析のキラル対称性におよぼすマイクロ電極の効果

○茂木　巖[1]，青柿良一[2]，高橋弘紀[1]（東北大金研[1]，職業大[2]）

Effects of Micro-Electrodes on Chiral Symmetry in Magnetoelectrodeposition

Iwao Mogi,[1] Ryoichi Aogaki,[2] Kohki Takahashi[1] (Tohoku Univ.,[1] Polytech Univ.[2])

１．目的　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．事実，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，塩化物イオンが吸着する系においては，奇のキラリティが破れることが見つかった．吸着によるマイクロ MHD 渦流のゆらぎが奇のキラリティの破れを誘発しているものと推察された．今回は，垂直 MHD 対流の影響が強く現れるマイクロ電極において，銅の磁気電析を行い，奇のキラリティの挙動を調べてみた[3]．

２．実験　直径 100 または 25 μm の白金ディスク電極上に，50mM 硫酸銅+0.5M 硫酸水溶液中で銅の磁気電析を定電流モードで行った．磁場は 1～5T で，ファラデー電流に平行(+)か反平行(–)に印加した．作製した磁気電析（MED）膜を電極に用いて，アラニンのエナンチオマーのボルタモグラムを測定した．ボルタモグラムにおけるキラル挙動を定量化するために，*ee* (enantiomeric excess)を次のように定義した．$ee = (i_p^L - i_p^D) / (i_p^L + i_p^D)$，ここで i_p^L と i_p^D は L 体および D 体のピーク電流である．

３．結果および考察　両方の磁場極性において，電析電流を変化させて磁気電析を行い，それぞれの磁気電析膜電極での *ee* を見積もった．電極径 100 μm のとき，+2T-膜は電析電流 19mA cm^{-2} 付近で D 活性を，–2T-膜は同じ電流域で L 活性を示し，明瞭な奇のキラリティが観察された．3T-膜においても同様に奇のキラリティを観察することができた．印加磁場を強くすると，4T-, 5T-膜では両方の磁場極性で L 活性が現れ，奇のキラリティの破れがみられた．強磁場になるほど垂直 MHD 対流の影響が強くなるので，マイクロ MHD 渦流にゆらぎが誘発され，奇のキラリティの破れが起こったものと考えられる．

電極径が 25 μm のときには 2T-, 3T-膜においても，両方の磁場極性で D 活性が現れ，奇のキラリティの破れが観察された．電極径が小さくなったことにより垂直 MHD 対流の影響がさらに強まり，マイクロ MHD 渦流のゆらぎの効果が大きくなったためと推察できる．このように磁場依存性，電極径依存性ともに，マイクロ MHD 渦流の揺らぎが奇のキラリティの破れを誘発することを示唆している．

[1] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, (2015) 1479-1485.
[2] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, *Curr. Opin. Electro*chem. 7 (2018) 1-6.
[3] I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi, *Magnetochemistry* 7 (2021) 142.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S20会場 | S20.一般学術講演分類

セッション2(一般講演)

座長:向山 義治(東京電機大学)

2022年3月17日(木) 10:30 ～ 11:30 S20 (オンライン)

主催：大会学術企画委員会

[3O04(一般講演)] 高磁場下の銅 MHD電極による水電解におけるイオン空孔の電荷中和消滅と熱発生

○三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、高木 智士[6]、森本 良一[7]、茂木 巖[8]、三浦 美紀[9]、山内 悠輔[5,10,11]、青柿 良一[12] （1. 北海道職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、7. 埼玉県産業技術総合センター、8. 東北大学金属材料研究所、9. ポリテクセンター君津、10. クィーンズランド大学、11. JST ERATO、12. 職業能力開発総合大大学校）

10:30 ～ 10:45

[3O05(一般講演)] 高磁場下の白金 MHD電極による水電解におけるイオン空孔の電荷中和消滅と熱発生

○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] （1. 吉野電化工業株式会社、2. 早稲田大学ナノライフ創新研究機構、3. 物質･材料研究機構、4. 北海道職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. ポリテクセンター君津、8. 東北大学金属材料研究所、9. クィーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業能力開発総合大学校）

10:45 ～ 11:00

[3O06(一般講演)] 垂直ＭＨＤ流れの下でのイオン空孔層における超流動性の可視化

○押切 剛伸[1]、高木 智士[2]、浅田 隆志[2]、三浦 誠[3]、森本 良一[4]、杉山 敦史[5,6,7]、茂木 巖[8]、青柿 良一[9] （1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 福島大学大学院共生システム理工学研究科、3. 北海道職業能力開発大学校、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 吉野電化工業株式会社、6. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、7. 物質・材料研究機構 、8. 東北大学金属材料研究所、9. 職業能力開発総合大学校）

11:00 ～ 11:15

[3O07(一般講演)] 様々な溶液環境下におけるステンレス鋼の自然電位の経時変化挙動解析

○澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、田中 善人[2]、西松 佑紀乃[2]、五明 智夫[2]、吾妻 耕一[2] （1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

3O04

高磁場下の銅 MHD 電極による水電解におけるイオン空孔の電荷中和消滅と熱発生

○三浦誠[1]，押切剛伸[2]，杉山敦史[3,4,9]，高木智士[5]，森本良一[6]，茂木巖[7]，三浦美紀[8]，山内悠輔[9,10,11]，青柿良一[12]
（北海道能開大[1]，山形産技短大[2]，吉野電化工業[3]，早大ナノ･ライフ創新研究機構[4]，福島大学大学院共生システム理工学研究科[5]，埼玉県産業技術総合センター[6]，東北大金研[7]，ポリテクセンター君津[8]，物質･材料研究機構[9]，Univ. of Queensland[10]，JST ERATO[11]，職業大[12]）

Electro-Neutralized Annihilation of Ionic Vacancies and Heat Production in Hydrolysis by a Cu-MHD Electrode under a High Magnetic Field

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3,4,9], S. Takagi[5], R. Morimoto[6], I. Mogi[7], M. Miura[8], Y. Yamauchi[9,10], R. Aogaki[9,11]
(Hokkaido Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[3], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[4], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Science and Technology[5], Saitama Industrial Technology Center[6], Tohoku Univ[7], Polytechnic Center Kimitsu[8], National Institute for Materials Science[9], Univ. of Queensland[10], JST ERATO[11], Polytechnic Univ.[12])

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は空孔核内に蓄積される．高磁場により符号の異なるイオン空孔を衝突させると，電荷の中和と共にイオン空孔は消滅し蓄積した溶媒和エネルギーを熱として放出する[2]．ここでは銅電極による水電解で生成する 2 個の+1 価空孔と 1 個の-2 価空孔による電荷中和消滅による過剰熱測定について報告する．

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，10^{-10} 秒程度の溶媒分子同士の衝突時間に比べて極めて長い 1 秒程度の自然寿命を持っている．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中で生じる電解液の流れを利用して衝突させると（循環型 MHD 電極，図 2），電荷の中和に続いて起こる空孔核の崩壊により蓄積されていた溶媒和エネルギーが熱として放出される．銅電極による硫酸酸性溶液における水電解ではカソードでは水素発生，アノードでは銅の溶解反応とともに次式に従ってイオン空孔が生成する．

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2 + 2V_- \quad \text{（カソード反応）} \quad (1)$$

$$Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+} + V_{2+} \quad \text{（アノード反応）} \quad (2)$$

ここでV_-とV_{2+}はマイナス 1 価とプラス 2 価のイオン空孔を表す．2 個のマイナス 1 価空孔と 1 個のプラス 2 価空孔の衝突により電荷中性は完了して次式により発熱が起こる．

$$2V_- + V_{2+} \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \quad (3)$$

ここでγ_{col}は衝突効率，Q_{ann}は理論発熱量で今回の 500 mol m^{-3} 硫酸溶液を用いた場合は 570 kJ mol^{-1} である．また銅溶解による銅イオンのカソード反応への寄与は水素発生反応に比べて無視できる程度だった．

３．結果　図 3 に磁束密度 15T での測定結果を示す．測定例はまだ多くないが，$\gamma_{col} Q_{ann}$ = 124±17 kJ mol^{-1} が求まった．したがって，衝突効率はγ_{col} = 0.22±0.03 となった．

謝辞：本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（202012-HMKPC-0017）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

[1] R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016).
[2] M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).

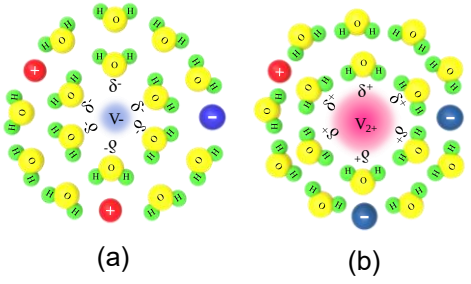


Fig. 1 Ionic vacancy.
(a) negative vacancy;
(b) positive vacancy.

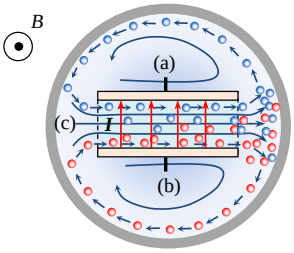


Fig. 2 C-type MHDE.
(a) cathode; (b) anode;
(c) MHD flow.

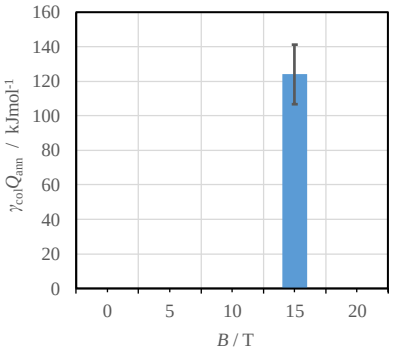


Fig. 3 Excess heat production at 15T. in 500 mol m^{-3} sulfuric acid solution by using a copper c-type MHDE.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O05

高磁場下の白金 MHD 電極による水電解におけるイオン空孔の電荷中和消滅と熱発生

○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]，物材機構[3]，北海道能開大[4]，山形産技短大[5]，埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[6]，ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[7]，東北大金研[8]，The Univ. of Queensland[9]，JST ERATO[10]，職業大[11]）

Electro-Neutralized Annihilation of Ionic Vacancies and Heat Production in Water Electrolysis by a Pt-MHD Electrode under a High Magnetic Field

Atsushi Sugiyama,[1, 2, 3] Makoto Miura,[4] Yoshinobu Oshikiri,[5] Ryoichi Morimoto,[6] Miki Miura,[7] Tetsuya Osaka,[2] Iwao Mogi,[8] Yusuke Yamauchi,[3,9,10], and Ryoichi Aogaki[11]
(Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[1] Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation,[2] NIMS,[3] Hokkaido Polytechnic College,[4] Yamagata College of Industry and Technology,[5] Saitama Industrial Technology Center,[6] Polytechnic Center Kimitsu,[7] IMR, Tohoku Univ.,[8] The Univ. of Queensland,[9] 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ため込む．図 1 に溶媒和により真空のイオン空孔核の周りに形成される電場を電気力線により表す．こ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とも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]．ここでは硫酸溶液中での白金電極による水電解反応で生成する 2 個の+1 価空孔と 1 個の-2 価空孔の中和消滅により生成する過剰熱について報告する．

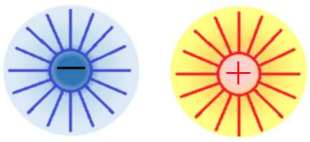


Fig. 1 Ionic vacancy of one unit charge. Display on electric line of force.

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．

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2V_- \quad \text{(カソードでの反応)} \qquad (1)$$

$$H_2O - 2e^- \rightarrow 2H^+ + (1/2)O_2 + V_{2+} \quad \text{(アノードでの反応)} \qquad (2)$$

ここでV_-とV_{2+}は-1 価とプラス 2 価のイオン空孔を表す．2 種類の空孔が衝突により中和消滅すると次式により内蔵する溶媒和エネルギーを反応熱として放出する．

$$2V_- + V_{2+} \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \qquad (3)$$

ここでQ_{ann}は各イオン空孔が貯蔵する溶媒和エネルギーの合計に等しい．ここでの実験における 500 mol m^{-3} 硫酸酸性溶液の場合には，デバイ・ヒュッケル理論に基づく計算によると，その値は 570 kJ mol^{-1} となり，銅電極による場合と同じ値となる．実際の測定値はこの値に衝突効率γ_{col}を掛けたものになる．3 つの空孔が同時に衝突する確率は極めて小さいので，衝突は次の 2 段階で起こる．

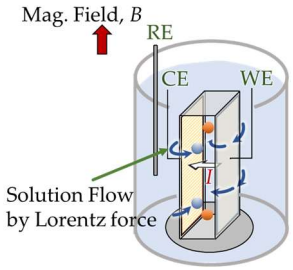


Fig. 2 C-type MHDE. Ionic vacancies with ●: plus one unit charge and ●: minus one unit charge.

$$V_- + V_{2+} \rightarrow V_+ \text{（プラス 1 価イオン空孔生成）} \qquad (4)$$

$$V_- + V_+ \rightarrow Null \text{（イオン空孔の中和消滅）} \qquad (5)$$

高磁場中（13T と 15T）で発生する電解溶液流動（MHD 流れ）を用いて，カソードとアノードで生成したプラスとマイナスのイオン空孔を衝突させる電極（白金循環型 MHD 電極，C-type MHDE，図 2）により熱測定を行った．

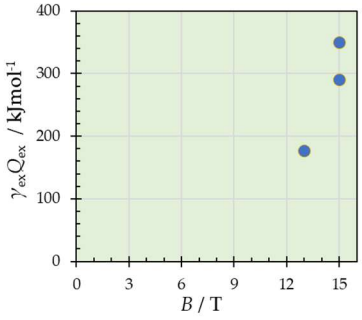


Fig. 3 Result of excess heat measurement.

3．結果　図 3 に示すように 13 T と 15 T での結果を合わせた測定結果から$\gamma_{col}Q_{ann} = 272 \pm 87$ kJ mol^{-1} が得られた．この場合の衝突効率は$\gamma_{col} = 0.47 \pm 0.15$となる．これはすでに得られている銅電極による水電解の場合の$\gamma_{col} = 0.22 \pm 0.03$より 2 倍程度大きい．銅電極に比べて白金電極では酸素発生のため，生じる気泡の溶液混合が衝突効率に有利に働くと考えられるが，測定例を増やして検討する必要がある．

謝辞　本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用重点研究課題（202012-HMKPC-0017）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

[1] R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016). https://doi.org/10.1038/srep28927
[2] A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **10**, 20072 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-76611-3

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O06

垂直 MHD 流れの下でのイオン空孔層における超流動性の可視化

○押切剛伸[1]，高木智士[2]，浅田隆志[2]，三浦誠[3]，森本良一[4]，杉山敦史[5,6,8]，茂木 巖[7]，青柿良一[9]
(山形産技短大[1]，福島大学大学院[2]，北海道能開大[3]，埼玉県総合技術研究センター[4]，吉野電化工業[5]，早大ナノ・ライフ創新研究機構[6]，東北大金研[7]，物質・材料研究機構[8]，職業大[9])

Visualization of the Superfluidity in an Ionic Vacancy Layer under a Vertical MHD Flow

Y. Oshikiri[1], S. Takagi[2], T. Asada[2], M.Miura[3], R. Morimoto[4], A. Sugiyama[5,6,8], I. Mogi[7], R. Aogaki[9] (Yamagata College of Industry and Technology[1], Fukushima Univ. Graduate School of Symbiotic Systems Science and Technology[2], Hokkaido Polytechnic College[3], Saitama Industrial Technology Center[4], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[5], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[6], Tohoku Univ.[7], National Institute for Materials Science[8], Polytechnic Univ.[9])

１．目的　垂直磁場中で電極反応を行うと電極上に垂直 MHD 流れと呼ばれる竜巻状の回転運動とともに水素や酸素発生反応とは無関係にマイクロバブルクラスターが発生するが[1]、同時に電極上では安定なイオン空孔層が形成される．電極反応の副生成物であるイオン空孔は移動時にエントロピーを生成しないために、空孔層では粘性ゼロの超流動性が現れる．ここではこの超流動性の可視化を試みた結果を報告する．

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ントロピー生成を行わない．その結果、溶媒和空孔は図 1 に示すように、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 秒ほどで今度は真空核が収縮して消滅する．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、溶媒和空孔は周囲の溶媒分子から衝突時間 10^{-10} s の衝突を受けて拡散移動をする．この移動は真空核の生成消滅により行われる．したがってイオン空孔の拡散移動においても、エントロピー生成の無い等エントロピー性が保たれることになる．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、イオン空孔は拡散移動において周囲の溶媒分子の状態に影響を与えず相互作用をしないことがわかる．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振る舞うのである．事実、理想気体として取り扱うことで、理論値とよく一致する空孔核の大きさ、拡散係数などのデータが求まる．

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（垂直 MHD 流れ）とともに、電極上では安定なイオン空孔層が形成され（図 2）、この空孔層では粘性ゼロの超流動性が現れる．この電極で銅電析を行うと、粘性ゼロの液体ヘリウム 4 中で現れる微視的渦流（ロトン）と同様のマイクロ、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[2].

垂直 MHD 流れは上部の回転する層とそれにより引き起こされる下部の放射状流れの層の二つの部分からなる．上部の回転層の運動は電極周辺のフリンジ摩擦表面により減速され、その結果生じる内向きの圧力により電極中心に向かう放射状流れが生まれる．この放射状流れによりフリンジ付きの場合は電極から垂直方向にらせん的に上昇する流れが現れるのに対して、フリンジを取り除いた場合は放射状流れとともに上昇する流れが消えることになる．二つの流れを可視化することで、空孔層の超流動性が明らかになる。

謝辞　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（202012-HMKPC-0017）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

[1]　Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015).
[2]　I. Mogi, et al., *Sci. Rep.*, **3**, 2574, (2013)

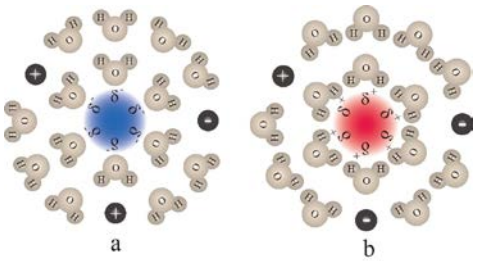


Fig. 1 Solvated ionic vacancy.
a, negative vacancy; b, positive vacancy.

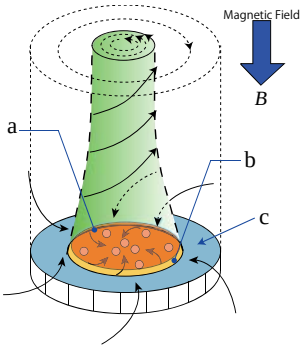


Fig. 2. Vertical MHD flow over an electrode with a fringe.
a, vacancy layer; b, electrode; c, fringe.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

様々な溶液環境下におけるステンレス鋼の自然電位の経時変化挙動解析

澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、田中 善人[2]、西松 佑紀乃[2]、五明 智夫[2]、吾妻 耕一[2]

[1]横浜国立大学、[2]愛知時計電機

【緒言】

自然電位測定は、電気化学分野において最も簡単な測定手法の一つであり、材料の安定性評価から pH のセンシングなど様々な産業分野で広く活用されている。この自然電位計測には常時安定した起電力を示す基準電極が不可欠であり、現在は銀－塩化銀電極など取り扱いや製造が容易な基準電極が主に用いられている。しかし、高温高圧などの特殊環境やインライン測定への適用が難しい上、液絡からの汚染や定期的なメンテナンスを要すること等を考慮すると、その適用範囲は未だ限定的といえる。

環境水や水道水などでは自然電位に影響を及ぼす酸化還元種が溶存酸素以外には多く存在しないため、一定の条件さえ満たせば様々な固体電極を疑似基準電極として利用でき、電気化学センサの利用範囲も拡大されると期待される。しかし、そのような視点での評価はあまり行われていない。本研究では環境水や水道水に近い溶液環境下におけるステンレス鋼の自然電位の経時変化挙動を調べ、疑似基準電極としての可能性に関する基礎検討を行うことを目的とした。

【実験方法】

ステンレス鋼には表面研磨済みの SUS316L を用いた。pH による経時変化挙動を評価すべく、リン酸緩衝液、ホウ酸塩緩衝液、フタル酸塩緩衝液中に浸漬し、その自然電位を 24 時間モニタリングした。参照電極としては銀-塩化銀電極を用い、電位計測には高入力抵抗電圧計（ポテンショスタット：北斗電工 HZ-7000）を使用した。

【結果及び考察】

異なる pH の溶液に SUS316L を浸漬した場合の自然電位経時変化挙動を図 1 に示す。

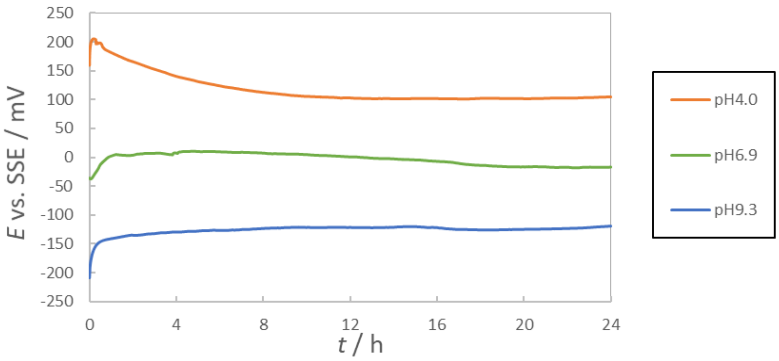


図 1. ステンレス鋼の自然電位の経時変化

プルベダイアグラムによると、酸性溶液中での自然電位では SUS316L の成分金属（Fe,Cr,Ni,Mo）すべてが腐食域にある。このため初期に皮膜は雰囲気によって脆弱化したものと考えられ、浸漬 10 時間を経過すると安定な定常電位を示している。一方、塩基性溶液の場合、ステンレス鋼の主たる不動態皮膜の成分である Fe,Cr は、観測された電位、pH 条件にて不動態域にある。つまり、環境による皮膜の組成変化が少ないために電位は 2 時間という相対的に短い時間で安定したものと考えられる。

電位安定性として浸漬後 12 時間以降の変化率を考えると、pH 4.0, pH 6.9, pH 9.3 の順に 0.150 mV/h, -1.758 mV/h, 0.136 mV/h となり、中性でない溶液に浸漬することでより早期に電位の安定化を達成できることが確認できた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S20会場 | S20.一般学術講演分類

セッション3(学生講演)

座長:片倉 誠士(名古屋大学)

2022年3月17日(木) 11:30 ～ 12:00 S20 (オンライン)

主催：大会学術企画委員会

[3O08(学生講演)] 定量 NMRによる非水系高濃度電解質溶液におけるナトリウムイオンのイオン対形成挙動解析

○高 瑛徹[1]、元平 ゆき奈[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

11:30 ～ 11:45

[3O09(学生講演)] 界面伝播の可視化による液膜電位振動の同期機構の解明

○伊東 拓[1]、筒井 美結[1]、道川 佳世子[1]、吉田 裕美[1]、前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3O08

定量 NMR による非水系高濃度電解質溶液におけるナトリウムイオンのイオン対形成挙動解析

○高瑛徹，元平ゆき奈，牧秀志，水畑穣（神戸大）

Quantitative NMR Analysis of Ion Pair Formation Behavior of Sodium Ions in Non-aqueous Highly Concentrated Electrolyte Solutions

Youngchul Koh, Yukina Motohira, Hideshi Maki and Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

１．目的

高濃度電解質水溶液におけるイオン間相互作用などに関する知見は、電気化学・溶液化学的な物性の発現機構の観点から重要である。我々は最近、高濃度電解質水溶液における水の ^{1}H 定量 NMR（qNMR）の面積強度がイオン対生成やそれに伴う水和構造および水素結合ネットワーク構造の破壊により変化することを見出した[1,2]。一方、水よりもイオンとの相互作用が弱く溶媒和エネルギーの小さい有機溶媒では、水に比べて極性が小さく、溶媒分子間の水素結合ネットワークも弱いため、水溶液系とは大きく異なるイオン対生成挙動などが観察されると考えられる。そこで本研究では、水系および非水系高濃度 $NaClO_4$ 溶液を用いて、^{1}H qNMR による自由溶媒分子の定量、^{23}Na NMR 並びに ^{1}H NMR 緩和時間観測などを行うことで、極性や溶媒和エネルギーの違いから生じる各溶媒間でのイオン間相互作用と水和構造の相違を観察するとともに、定量 NMR 法による分析方法や結果の正確性を確認する。

２．実験

$NaClO_4$ 一水和物を 150℃で完全脱水させて調製した $NaClO_4$ を水、メタノール、エタノール、アセトン、アセトニトリル、およびジメチルスルホキシドに飽和状態まで溶解させた、これらの濃厚溶液を等間隔に希釈し、それぞれ 25 種類の試料溶液を調製した。それらを Varian INOVA 400 FT-NMR 装置を用いて 20 ºC にて ^{1}H, ^{23}Na qNMR 観測を行い、さらに ^{1}H NMR 緩和時間専用観測装置である Acorn Area を用いて、溶媒の ^{1}H 核のスピン－格子緩和時間（T_1）およびスピン－スピン緩和時間（T_2）を観測した。

３．結果および考察

$NaClO_4$ 溶液の-OH の ^{1}H NMR ケミカルシフトは、溶媒の種類によらず電解質濃度の増加に従って高磁場シフトした。これは電解質濃度の増大に伴って溶媒和が進行することで、溶媒分子間の水素結合ネットワークが破壊されるからであると考えられる。Fig.1 に $NaClO_4$ 水溶液の、シグナル面積強度から算出される ^{1}H qNMR によって検出された H_2O 量（●）と試料溶液の密度測定から計算された H_2O 量の理論存在量（○）、およびその両者の差し引いた非検出水分子量（◆）を濃度に対してプロットした図を示す。非検出水分子量（◆）は電解質濃度の上昇と共に特徴的な変化を示した。低濃度領域（2.5 mol/L 以下）ではアニオンとカチオンそれぞれに対して溶媒和をし、中濃度領域（2.5～5 mol/L）では溶媒分子を隔てた溶媒分離イオンペア(SSIP)、そして高濃度領域（5 mol/L 以上）ではイオン同士が直接接触する接触イオンペア(CIP)形成を表していると考えられる。またメタノールを溶媒とした場合では、イオンペア形成時の Na^+イオンからの脱溶媒和に要するエネルギーが小さいため、水溶液よりも低い電解質濃度領域から SSIP や CIP が形成された。エタノールを溶媒とした場合では溶媒和エネルギーや溶媒分子間水素結合がメタノールよりもさらに低くイオンから溶媒分子への束縛が弱いため、溶媒和している溶媒分子も ^{1}H qNMR によってほとんど検出された。また非プロトン性であるアセトンを溶媒とした場合、溶媒間水素結合ネットワークが弱いために水溶液系で見られたような ClO_4^-イオンの水素結合ネットワーク構造破壊による非溶媒和分子の運動性の上昇が起こらず、非検出量も比較的多い結果となった。さらに水溶液とメタノール溶液の緩和時間測定からも、電解質濃度の上昇とともに T_1 と T_2 に両溶液で異なる特徴的な変化が観測されたことから、水素結合ネットワークに溶媒特有の変化があることが確認された。

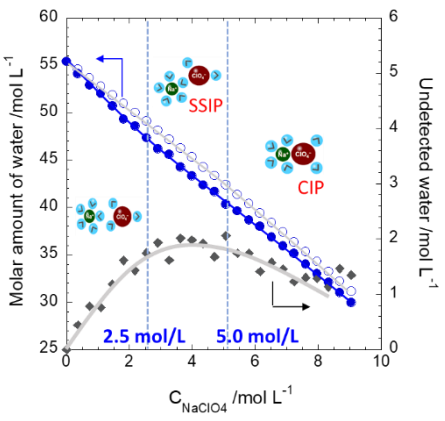


Fig.1. Results of ^{1}H qNMR measurements of $NaClO_4$ aqueous solution

[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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O09

界面伝播の可視化による液膜電位振動の同期機構の解明

○伊東拓，筒井美結，道川佳世子，吉田裕美，前田耕治（京工繊大）

Elucidation of Synchronization Mechanism of Liquid Membrane Potential Oscillations by Visualization of Interfacial Propagation

Takumi Ito, Miyu Tsutsui, Kayoko Michikawa, Yumi Yoshida, Kohji Maeda (Kyoto Institute of Technology)

１．目的

細胞ではイオンチャンネルやイオノフォア等を介してイオンが透過し、細胞内外の特定のイオン濃度が変化することで膜電位が振動する。心臓や膵臓では細胞間で膜電位振動が伝播して同期することでその機能が維持される。しかし、膜電位振動の同期現象の詳細な機構は解明されていない。当研究室では、水（W1）｜ニトロベンゼン（NB, O）｜水（W2）からなる三相液膜系を用いて、膜電位振動の機構をイオン移動ボルタンメトリーに基づいて解明した[1]。最近では、複数の振動系間の同期を実現し、界面に浮かべた活性炭の挙動から、一方の振動系の界面活性イオンがイオン対として O/W2 界面を移動し、他方の振動系に伝播して同期する機構が提案された[2]。しかし、活性炭の挙動は間接的な証拠であり、イオン対が移動する直接的な証拠は得られていない。本研究では、界面活性剤を蛍光性イオンに変更し、膜電位振動の伝播を可視化することで、より詳細な同期機構の解明を目的とした。

２．実験

ガラス容器の下から、0.05 mmol dm^{-3} (=mM) のピクリン酸と 0.05 mM 疎水性支持塩を含む NB 溶液を O として、1.0 mM $MgSO_4$ 水溶液を W2 として重層した。予め 12 mm 離して挿入した 2 本のガラス管に、1.0 mM ローダミン 6G ($R6G^+Cl^-$) と 0.5 M 2-プロパノールの水溶液 W1、W1'を満たし、連結液膜系を構築した。W1-W2 間、W1'-W2 間の膜電位(*E*1, *E*2) の経時変化を、デジタルロガーを用いて 1 ms の間隔で記録した。同時に、白色光またはレーザー (532 nm)を O/W2 界面に照射し、蛍光を発する $R6G^+$が吸着した界面の 2 次元動画を撮影した。画像の取得間隔は 2 ms であり、*E*2 の信号は 1 ms の間隔で画像記録計にも入力した。

３．結果および考察

上記の条件において約 60 ms の周期で *E*1, *E*2 の振動が同期した (Fig. 1)。1 組の電位パルスを拡大すると、2 つの電位パルス(先行パルスと後続パルス)の発生には 90 ms 程度の時間差があった (Fig. 2a)。レーザーを用いた動画では先行パルスが発生したガラス管からもう一方のガラス管に向かって界面上を R6G が移動し、約 100 ms で到着したことを確認した。このとき、2 つの電位パルスの発生時刻と $R6G^+$の移動開始および到着時刻はほぼ一致した (Fig. 2b)。これらの事から、パルスの伝播が界面活性イオンの界面移動を伴うことが示された。また、ガラス管距離を変えて、同期の距離依存性を調査したところ、距離が遠くなるほど後続パルスの振幅は徐々に小さくになり、同期は起こりにくくなった。15 mm 以上離れるとそれぞれが独立して振動した。また、距離とともに *E*1 あるいは *E*2 の先行パルス間の周期も短くなり、独立振動では固有周期に近づいた。これは先行研究における界面活性剤を用いた場合の結果と一致した[2]。一方で、電位パルスの伝播速度も動画上での $R6G^+$の移動速度も距離に依らずおおよそ一定であった。界面全体に白色光を照射した場合では、$R6G^+$が界面上で放射状に拡散することが確認されたことより、液膜電位振動が同期するためには、もう一方の振動系に到達する Cl^-の量が重要であると考えられる。

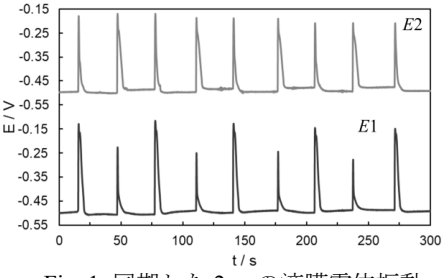


Fig. 1 同期した 2 つの液膜電位振動

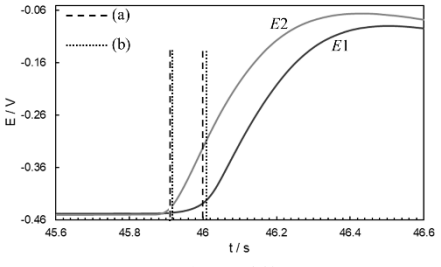


Fig. 2 同期した 1 組の電位パルスの拡大図
(a)電位変化から求めた振動発生時刻
(b)$R6G^+$の動きから求めた振動発生時刻

(1) K. Maeda, S. Nagami, Y. Yoshida, S. Ohde, S.Kihara, J. Electroanal. Chem., 496, 124-130 (2001)
(2) Y. Tasuno, T. Kozuru, Y. Yoshida, K. Maeda, Anal., Sci., 28, 1145-1151 (2012)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション1(一般講演/学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

2022年3月15日(火) 09:00 ～ 10:15 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P01(一般講演)] 電極活物質/酸化物固体電解質界面形成層の XAFS構造解析

○市原 文彦[1]、三好 正悟[1]、増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構）

09:00 ～ 09:15

[1P02(一般講演)] 銀電極界面における亜鉛デンドライト抑制添加剤の表面増強その場ラマン分光

猶原 奈穂[1]、髙橋 貴美子[1]、○伊藤 隆[1] （1. 東北大学）

09:15 ～ 09:30

[1P03(一般講演)] 炭素材料を塗布した無電解めっき電極／有機電解液界面での SEIRAS測定

○所 大智[1]、田澤 航平、白仁田 沙代子[1]、大澤 雅俊[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学）

09:30 ～ 09:45

[1P04(一般講演)] 固液界面での極限微小素材の特性解明に向けたシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法の進展

○葛目 陽義[1,2,3]、Tang Yuansen[3]、山元 公寿[2,3] （1. 山梨大学、2. JST-ERATO、3. 東京工業大学）

09:45 ～ 10:00

[1P05(学生講演)] 各種金属電極表面における表面増強電子ラマン散乱測定

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

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1P01

電極活物質/酸化物固体電解質界面形成層の XAFS 構造解析

○市原文彦[1]，三好正悟[1]，増田卓也[1]（物材研[1]）

XAFS Analysis of Electrode/Oxide-based Solid Electrolyte Interface
Fumihiko Ichihara,[1] Shogo Miyoshi,[1] and Takuya Masuda[1] (NIMS[1])

１．目的

可塑性に乏しい酸化物材料を用いた全固体電池は、積層セラミックコンデンサと同様の共焼結プロセスで作製され、センサーなど小型用途での実用が始まっているが、高温での焼結による高抵抗相の生成を抑制し、良好なイオン伝導性を持つ界面を形成する技術の確立が車載などを見通した大型の電池を実現するためのカギとなっている。そこで本研究では熱的安定性に優れ焼結性に富む $LiCoPO_4$ と NASICON 系固体電解質 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)の組み合わせを対象として焼結中に形成される界面反応層の XAFS による構造解析を試みた。

２．実験

体積比 3：7 とした $LiCoPO_4$ および LATP 粉末を Zr 製るつぼにおいて 1 時間混合した。$LiCoPO_4$ 単体（界面なし）あるいは $LiCoPO_4$：LATP 混合体（界面あり）をペレット化した後、室温から 800°C まで加熱昇温されたペレットを透過法配置にて XAFS 測定した。（Fig.1）一連の測定は高エネルギー加速器研究機構 Photon Factory BL9C, 12C にて行った。

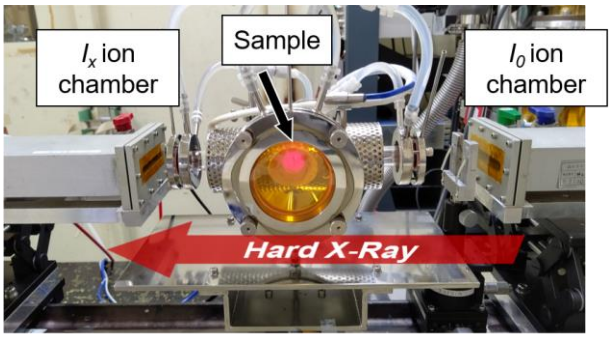


Fig.1 Experimental set up for *in situ* XAFS measurement.

３．結果および考察

Fig.2a に $LiCoPO_4$:LATP 混合体の Co K-edge の XAFS 測定結果を示す。透過配置における XAFS 測定では X 線が透過する試料全体の情報が得られる。今回、粉末状の $LiCoPO_4$ と LATP を混合し、焼結しているが、両者の接合によって生じる反応層が比較的薄いため、室温から 800°C までで測定した生スペクトルに大きな変化は観察されなかった。

薄い界面反応層の生成に起因するわずかな変化を解析するため、各温度で測定したスペクトルから室温でのスペクトルの差分をとると、7709.5 eV、7719.1 eV および 7726.2 eV に大きな変化が観察された。文献によるとこれらの特徴はそれぞれ CoO_6 八面体構造の歪み起因する Co 1s→3d、近傍原子からの電荷遷移および Co 1s→4p 遷移に帰属される。[1] SEM をはじめとした顕微観察なども駆使して界面反応層の構造解析を行った。

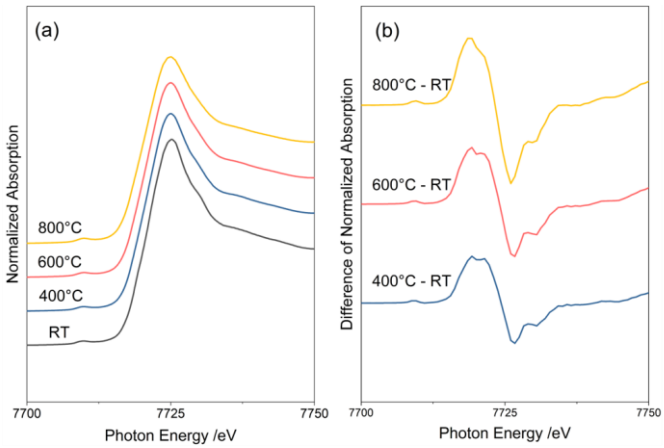


Fig.2 (a) raw and (b) difference XAFS spectra of $LiCoPO_4$: LATP composites sintered at various temperature.

1) Patridge, C. J., Love, C., T., Swider-Lyons, K., E., Twigg, M., E. and Remaker, D., E. *J. Solid State Chem.* **203**. 134-144 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P02

銀電極界面における亜鉛デンドライト抑制添加剤の表面増強その場ラマン分光

猶原奈穂[1]，髙橋貴美子[1]，○伊藤　隆[1]（東北大学　学際科学フロンティア研究所[1]）

In Situ SERS of Organic Additives in Alkaline Solution for Preventing Zn Dendrite formation on Ag Electrode

Nao Naohara,[1] Kimiko Takahashi,[1] and Takashi Itoh [1] (FRIS, Tohoku University[1])

１．目的

亜鉛負極電池の高性能化を達成するためには、亜鉛負極における電極反応の詳細を描くことが必須の課題である。サイクル劣化を改善するためには、亜鉛負極におけるデンドライト形成を抑制する必要がある。電解液に少量の有機物添加剤を加えると亜鉛負極におけるデンドライトの抑制できることを本研究グループは見出しており、この添加剤の電極反応を詳細に解析できると、電池特性を飛躍的に伸ばすことが可能となる。本研究課題では、表面増強ラマン散乱分光法を用いた添加剤分子の動的挙動を追跡している。亜鉛金属はラマン分光において表面増強効果の期待が薄い金属であるので、表面増強効果を期待できる銀電極を用い、電極界面におけるデンドライト抑制添加剤の役割を解明し、新規添加剤の探索に繋げようとする試みを行った。

２．実験

ラマン分光電気化学セルには、電気化学計測用の作用極電極・参照極・対極用の 3 つの電極ポートを装備しており、電気化学計測とラマンスペクトルの同時測定ができるような配置としている。銀電極は、鏡面研磨した多結晶板を用いている。電解液は、0.5M KOH とし、デンドライト抑制添加剤として、テトラエチレンペンタミン Tetra Ethylene PentAmine (TEPA)を電解液に少量添加したものを用いた。その場ラマン測定には、その場測定専用の光学系を構築し、短時間でその場ラマンスペクトルの測定が可能となっている。励起光源はアルゴンイオンレーザー（514.5nm）の発振線とした。この光学系では、全てのラマン活性な分子振動を 1 スペクトル（4000cm^{-1}）を秒のオーダーで測定が可能である。

３．結果および考察

TEPA を含むアルカリ水溶液中における銀電極の電気化学特性について検討を行った。図 1 にサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。貴な電位領域では、銀電極が酸化され、酸化銀膜が電極表面に生成している。0V 以下の電位領域では、銀電極は粗い電極表面となり、表面増強効果が期待できる電極表面となる。実際に表面増強ラマンスペクトルの測定が可能な電位領域は、0.0～-1.6V 付近の水素発生電位付近までであり、本タスクで着目している、亜鉛の析出電位は-1.4～-1.6V 付近である。この亜鉛析出電位付近におけるその場ラマンスペクトルの測定を行った。次に、電極電位規制下におけるその場ラマンスペクトルの測定を行った。図 1 の CV における粗い銀電極表面が露出している電極電位においてその場ラマンスペクトルの測定を行った。特に、-1.2V から-1.6V における亜鉛の溶解析出電位に相当する電位領域を重点的にその場ラマンスペクトルの測定を行った。図 2 に開路電位(-0.1V)と亜鉛析出電位である-1.5V におけるその場ラマンスペクトルを示す。電位の変化に伴い、ラマンスペクトルに変化が見られている。本講演では、その場ラマンスペクトルの解析に基づく添加剤の動的挙動について詳細に報告する。

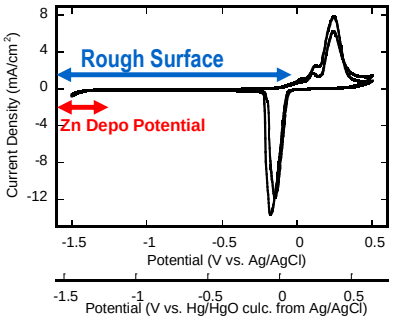


図 1　TEPA を含む KOH 電解液中における銀電極の CV

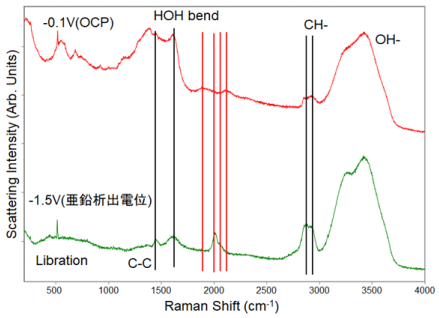


図 2 TEPA を含む KOH 電解液中における銀電極表面からのその場ラマンスペクトル、-0.1V(OCP)(上)、-1.5V(下)

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）（RISING3、JPNP21006）の結果得られたものです。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P03

炭素材料を塗布した無電解めっき電極／有機電解液界面での SEIRAS 測定

○所大智[1]，田澤航平[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]）

SEIRAS measurement of carbon coated Cu plated on Ge in organic electrolyte

Daichi Tokoro,[1] Kohei Tazawa,[1] Sayoko Shironita,[1] Masatoshi Osawa,[1,2] and Minoru Umeda[1]
(Nagaoka University of Technology,[1] Hokkaido University[2])

1．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)の負極表面では，充放電中に電極と有機電解液の反応により，Solid electrolyte interface(SEI)と呼ばれる薄膜が形成される[1]．SEI 被膜の形成を制御できれば電池性能の向上が期待されるが，形成時の反応メカニズムは未だ解明されていない．これを解明するためには電極と電解液の界面のみを観察する必要がある．そこで我々は，ATR 配置の表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)を用いて，SEI 形成の反応機構を明らかにすることを目的とした．

2．実験

測定には自作のステンレス製 3 極式密閉型セルを用いた．Ge の ATR プリズムに Cu を無電解めっきし，その上にカーボンブラック(CB)を塗布して作用極とした．対極にはコイン型 Li(ϕ15.5 mm)，参照極にはリング型 Li(ϕ24 mm- ϕ16.2 mm)を用いた．セパレータにはセルガード(ϕ24 mm)を，電解液には $LiPF_6$/EC:DMC(体積比 1:1)を使用した．セルの組み立ては Ar ガスを充填させたグローブボックス内で行い，測定は大気中で行った．SEIRAS 測定には MCT 検出器を備えた FT-IR 分光計 BIO-RAD(FTS-60A/896)を用いた．

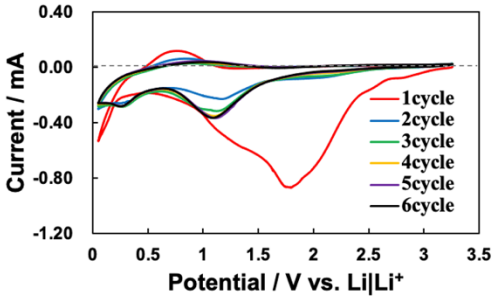


Fig. 1 Cyclic voltammograms for a carbon black coated Cu electrode in $LiPF_6$/EC:DMC at 10 mV s^{-1}.

3．結果および考察

掃引範囲 0.05 V ~ 3.26 V vs. $Li|Li^+$, 初期電位 3.26V, 掃引速度 10 mVs^{-1} で 6cycle 電位掃引し，得られたボルタモグラムを Fig. 1.に示す．1cycle 目の 1.8 V 付近に大きな還元ピークが現れたが 2cycle 目以降でそのピークは消滅し，1.1 ~ 1.2 V 付近に新たな還元ピークが現れている．更なるサイクル数の増加に伴いそのピークは成長し，4cycle 目以降ではほとんど変化しない．電位掃引と同時に測定した SEIRA スペクトルのうち，1cycle 目の電位サイクルを Fig. 2a に，6cycle 目の電位サイクルを Fig. 2b に示す．それぞれの上部に卑側掃引の結果，下部に貴側掃引の結果を示しており，図中の矢印はバンド強度の変化方向を示している．ここで，3.26 V を参照電位としたが，Fig. 2a では電位掃引を開始する前に測定したスペクトルを，Fig. 2b では 3cycle 後のスペクトルをそれぞれ参照スペクトルとしている．これは SEI の成長による変化と，充放電による変化を区別することを目的としているためである．Fig. 2a より，上向きと下向きのピークが観測され，卑電位ほど増加した．貴方向の折り返しでは負の吸収が回復するが，正の吸収はあまり変化しない．これより，主として下向きは反応物(電解液)，上向きは還元生成物(SEI)に帰属される．電位サイクルを繰り返すと正負の吸収変化は可逆的になる．これは CV(Fig. 1)が安定化するのに対応している．Fig. 2b では，SEI 生成が一通り終了した状態を参照スペクトルとしているため，SEI 生成以外の可逆的酸化還元反応過程の情報が含まれているはずである．これは Li^+のインターカレーションの可能性が高い．なお，これまで SEI として多くの化合物が提案されてきたが，今回の測定結果とは一致しなかった．

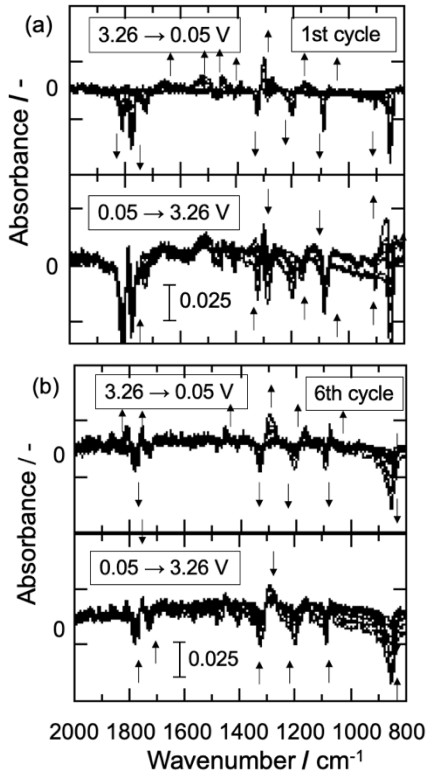


Fig. 2 (a)Selected IR spectra of the interface collected during the 1st (upper) and (b)6th (lower) potential cycle from 3.26 to 0.05 and back to 3.26 V. Each graph contains seven spectra measured at different potential.

(1) Lorenzo Stievano et al., *J. Phys. Chem.B*, **121**, 26598−26606(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P04

固液界面での極限微小素材の特性解明に向けた シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法の進展

○葛目陽義 [1-3]，山元公寿 [2,3]（山梨大 [1]，JST-ERATO[2]，東工大 [3]）

Recent development of shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy towards the characterisation of ultra-small materials at solid/liquid interfaces

Akiyoshi Kuzume,[1-3] and Kimihisa Yamamoto[2-3] (Yamanashi Univ.,[1] JST-ERATO,[2] Tokyo Inst. Tech.[3])

１．目的

数個から六十個程度の原子で構成されるサブナノ粒子（SNP）や単原子触媒（SAC）は、バルクおよびナノ材料とは異なる特異的な物理的、電子的、および化学的特性を示し、様々な科学・工学分野の次世代材料として期待されている。構造や電子状態・触媒活性の研究が進む中、その反応機構や結合状態などの理解はまだ初期段階である。それは SNP や SAC が従来の振動分光法の検出限界を超える微小サイズのため、直接検出し、詳細に物性評価することが困難であるためである。そこで表面増強ラマン分光法の 1 つである高感度シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法（SHINERS 法 [1]）に注目した。SHINERS 法とは増強素子 Au ナノ粒子を化学的に不活性な層で表面被覆し、サンプル物質との直接相互作用を回避することで、物質固有の振動特性を直接検出する方法である。しかし従来の SHINERS 法では SNP や SAC を直接検出するほどの高度な感度は確立されていない。

本研究室では増強素子を形状・サイズ・素材などの観点で調査し、理論計算と組み合わせて最適な増強素子を設計・開発し、SNP や SAC の検出・物性評価に成功した [2−4]。さらに大気条件下のみならず、高温条件下、電気化学条件下などのその場計測環境に適応した新たな計測法を開発した。

２．実験

3D-FDTD 計算から、632.8 nm 励起波長による最大増強能は粒子径 120 nm のナノ粒子であることが判明しているが、それでは局所増強電磁場領域（ホットスポット）に微小素材が入る事ができない。そこでナノ界面領域におけるホットスポットの空間設計を向上するために、異方性 Au ナノ粒子を合成した。ポリビニルピロリドン（PVP）で表面修飾した Au ナノ粒子を核-成長法により合成した星形異方性 Au ナノ粒子に、APTMS およびケイ酸ナトリウムを作用させて、シリカ被覆 Au 異方性ナノ粒子増強素子（SHIAN）を合成した。

３．結果および考察

SHIAN 粒子により、界面ラマン増強能が従来法に比べて 45 倍向上し、白金 SNP 粒子に吸着したピリジン分子の直接観察に成功した。その分光特性はサブナノ領域での形状変化に敏感に対応し、さらに白金単原子に吸着したピリジン分子の検出にも初めて成功し、理論計算より予想されていた振動波数を実験的に証明した。本技術を電気化学条件下、固液界面に応用するためには、更なる信号増強を可能とする界面構成を開発する必要がある。そこで、基板―増強素子間に生成するホットスポットを活用するために、Ag 基板表面を薄層被覆し、SHIAN と組み合わせた Dual-isolated システムを考案した。金属基板に酸化グラフェン（GO）を Langmuir-Blodgett 法により薄層吸着させ、SHIAN、白金 SNPs を導入し、電気化学条件下で、モデル反応として一酸化炭素吸着・酸化反応を調査し、バルクやナノ粒子とは異なる SNP 特有の分光特性・化学活性を示すことを解明した。

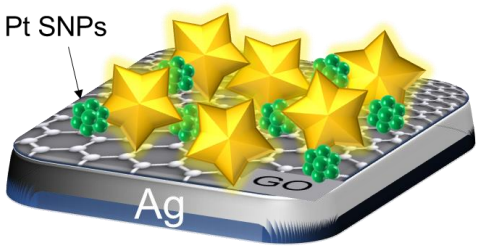


Fig.1 A schematic diagram of in situ dual-isolated interface enhanced Raman spectroscopy for the spectral characterisation of Pt SNPs.

(1) J.F. Li et al. *Nature* **464**, 392 (2010)
(2) A. Kuzume, M. Ozawa, Y. Tang, Y. Yamada, N. Haruta, K. Yamamoto *Sci. Adv.* **5**, eaax6455 (2019)
(3) Y. Tang, N. Haruta, A. Kuzume, K. Yamamoto *Molecules* **26**, 5099 (2021)
(4) Y. Tang, A. Kuzume, K. Yamamoto *Chem. Lett.* **50**, 248 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P05

各種金属電極表面における表面増強電子ラマン散乱測定

○上村龍豊，本林健太，池田勝佳（名工大）

Surface-enhanced electronic Raman scattering at various metal electrode surfaces
Ryuto Kamimura, Kenta Motobayashi, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

表面増強ラマン散乱(SERS)は電極/電解質界面の化学情報を選択的かつ高感度に得られる手法である．しかし，そのスペクトルには特徴的な背景光が観測され，測定上の問題となっている．その背景光の原因は未だ議論されており，①金属基板の自由電子による電子ラマン散乱のプラズモン増強と，②プラズモン由来のフォトルミネッセンスの可能性が指摘されている．最近の研究により，金基板のSERSスペクトルについては①の電子ラマン散乱が背景光の原因であることが確認された.[1] そこで本研究では，SERS測定でよく用いられる銀電極や触媒として広く用いられる白金電極についてもSERS背景光の原因を調べた．

２．実験

散乱スペクトル測定用の基板として金，銀，白金の平滑面と粗表面をそれぞれ作成した．平滑面については，単結晶(111)面と多結晶面の両方を用いた．粗表面は，0.1MKCl水溶液中で多結晶面に対して，電気化学酸化還元サイクルを印加して作成した．また，金基板については銀や白金などの異種金属単原子層を被覆した表面も作成した．散乱スペクトルの測定では波長632.8 nmのHe-Neレーザーを励起光として用い，レイリー散乱光を体積グレーティングノッチフィルタで除去して，ラマン散乱光のみを測定した．

３．結果および考察

金属平滑面ではプラズモン共鳴が起こらないため，電子ラマン散乱のみが起こると考えられる．図はAu(111)，Pt(111)，及びAu(111)上にPt単原子層を付与した平滑面（Pt_{ML}/Au(111)）において散乱スペクトルを測定した結果を示している．縦軸はラマン感受率に変換している．全ての試料においてストークスとアンチストークス領域で対称かつブロードなスペクトルが得られ，電子ラマン散乱であることが確認された．Pt_{ML}/Au(111)では，基板金属であるAu(111)の散乱スペクトル形状を強く反映しているが，その信号強度はAu(111)よりやや弱かった．また，ここには示していないがAu(111)上にAg単原子層を付与した試料(Ag_{ML}/Au)でも類似した結果が得られ，平滑面での電子ラマン散乱強度の関係は Au>Ag_{ML}/Au≃Pt_{ML}/Au>Pt>Ag であった.[2] Auの信号強度が大きいのは，sp-dバンド間遷移に伴う共鳴の影響であると考えられる．多結晶平滑面でも単結晶面と同様の結果が得られた．

一方，プラズモン共鳴の起こる粗表面での散乱スペクトルの信号強度の関係はAg>Ag_{ML}/Au>Au>Pt_{ML}/Au>Ptとなった．この結果は，プラズモン共鳴の強さがAg>Au>>Pt であることを考慮するとよく説明できる．実際に理論計算の結果ともよく一致した．以上の結果から，Au, Pt, Agの全てについてSERSの背景光の原因はプラズモン増強された電子ラマン散乱であると考えられる．

また，本成果を踏まえて Pt_{ML} 電極/電解質水溶液界面の電気化学SERSについても測定を行ったので，当日報告する．

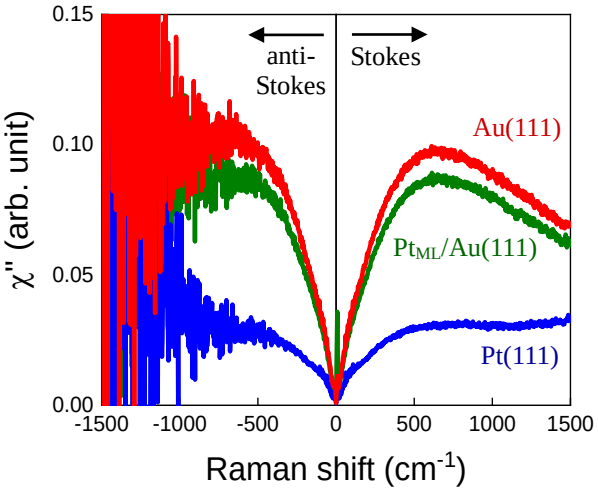


Fig. Electronic Raman Scattering spectra for single-crystalline surfaces of Au(111), Pt(111), and Pt_{ML}/Au(111). χ" spectra obtained by reducing the Bose-Einstein thermal factor for 300K from the raw spectra.

(1) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, K. -Q. Lin, B. Ren, K. Ikeda, Chem. Sci. 11, 9807 (2020)
(2) R. Kamimura, T. Kondo, K. Motobayashi, K. Ikeda, Phys. Status Solidi B, DOI: 10.1002/pssb.202100589

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション2(一般講演)

座長:増田 卓也(物質・材料研究機構)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:30 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P06(一般講演)] 電極の半球状ナノ構造がもたらすイオン液体の電気化学的挙動の変化

○宇野 弘樹[1]、宮口 奈穂[1]、福井 賢一[1,2]、今西 哲士[1] （1. 大阪大学、2. 分子科学研究所）

10:30 ～ 10:45

[1P07(一般講演)] 電解液/電極界面におけるアニオン吸脱着の過電圧要因の研究

○岩橋 崇[1]、岸田 響[1]、 成紫[1]、周 尉[2]、Kim Doseok[3]、大内 幸雄[1] （1. 東京工業大学、2. 上海大学、3. Sogang大学）

10:45 ～ 11:00

[1P08(一般講演)] 硫酸中におけるパラジウム単結晶電極での酸素還元反応の面依存性

○風間 瑞穂[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

11:00 ～ 11:15

[1P09(一般講演)] アルカリ水溶液における酸素還元反応に与える電極ナノ構造の影響

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

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

1P06

電極の半球状ナノ構造がもたらすイオン液体の電気化学的挙動の変化

○宇野弘樹[1]，宮口奈穂[1]，福井賢一[1,2]，今西哲士[1*]（大阪大学[1]，分子科学研究所[2]）

Electrochemical behavior of ionic liquid affected by nanosized dimples on Au electrode
Hiroki Uno,[1] Naho Miyaguchi,[1] Ken-ichi Fukui,[1,2] and Akihito Imanishi[1*]
(Osaka Univ.,[1] Institute for Molecular Science [2])

1．目的

イオン液体は難燃性，耐電圧性などの優れた特長をもつことから，電気化学デバイスの電解液として期待されている．また，多くのデバイスでは実効面積を増加させるためにナノ構造をもつ電極が使用されているが，イオン液体の電気化学的挙動がこうしたナノ構造によってどのような影響を受けるかについては未だ知見が不足している．本研究では，Au 電極上に半球状の規則的ナノ構造(以下、ディンプル構造)を構築し，電極界面におけるイオン液体の挙動を詳しく調べた．

2．実験

表面にポリスチレンビーズを規則配列させた Au 基板に電解めっきを施した．その後ビーズを取り除くことにより，直径 100–200 nm のディンプル周期構造を表面にもつ金電極を作製した(図 1(a))．これらを作用極とし，1-butyl-3-methylimidazolium bis(trisfluoro-methanesulfonyl)amide (BMIM-TFSA) 中での電位応答挙動を，電気化学交流インピーダンス法 (EIS)，ATR-IR 分光法などを用いて解析した．

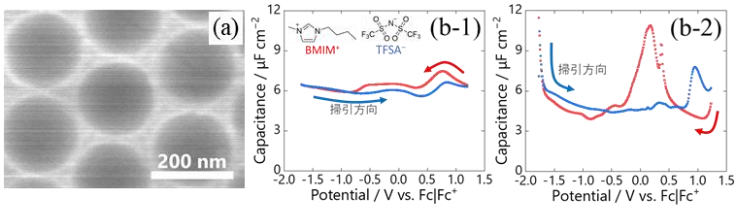


図1 (a)ディンプル構造を持つAu電極表面のSEM像. (b)BMIM-TFSA中における平坦(b-1)および ディンプル構造(b-2)を持つAu電極のキャパシタンス.

3．結果および考察

図 1(b)にインピーダンス測定から求めた，平坦および直径 200 nm のディンプル構造をもつ Au 電極のキャパシタンスの印加電圧依存性を示す．平坦面電極においては，キャパシタンスに顕著な電位依存性は見られなかった．一方，ディンプル構造をもつ電極の場合，負側から正側への掃引時には大きな電位依存性は観察されなかったが，正側から負側に掃引したとき，−0.5 ～+0.5 V 付近に大きなピークが観察された．こうした特定の電位におけるキャパシタンスの増大は，電極界面におけるカチオン層とアニオン層の入れ替わりによって引き起こされると考えられる [1]. これらの結果から推測される，ディンプル構造をもつ電極界面でのイオン液体の様子を図 2 に示す．電位を負から正に掃引した場合は，カチオンと Au 表面との強い相互作用により，基板最近接層であるカチオン層がアニオン層に入れ替わる際にイオン層が乱れ，ゆっくりとした層交代が起きるため，キャパシタンスが大きく変化しない．一方，正から負に掃引した場合は，基板最近接層にあるアニオン-基板の相互作用が比較的弱いために，イオン層の入れ替わりがスムーズに進み，高密度，高配向な層が形成されることから大きなキャパシタンスが観察される．逆に，平坦面電極でこうした顕著なキャパシタンスの増大が観察されなかったのは，ディンプル構造面に比べて層交代時の全体の分子配向が比較的乱雑になるためであるという仮説を立てた．

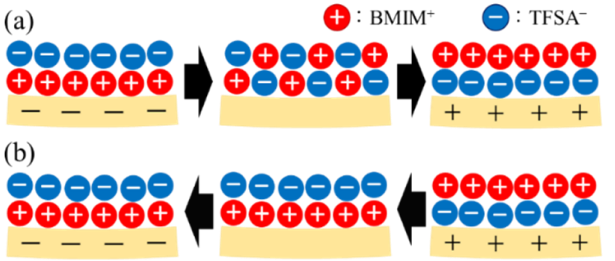


図2 (a)負から正, (b)正から負に電極電位を掃引した際のディンプル内界面の模式図.

次に，ATR-IR を用い，カチオンおよびアニオンの振動ピーク強度からこれらの電極界面におけるイオン液体分子の電位応答性を調べた．平坦面の場合，アニオンの CF_3 基の振動ピーク強度の電位応答は掃引方向にほとんどよらないことが分かった．一方，ディンプル構造電極の場合，平坦面に比べて全体的にピーク強度が大きく，正側から負側への掃引時にとくに大きな値を示した．このことは，正側から負側への掃引時，ディンプル内において分子の配向性が高くなっていることを示しており，図 2 に示したモデルを支持するものである．当日は、電極表面上のディンプルの直径を変えた際の結果についても報告を行う．

(1) A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 5545 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P07

電解液/電極界面におけるアニオン吸脱着の過電圧要因の研究

○岩橋崇 [1]，岸田響 [1]，斉成紫 [1]，周尉 [2]，Kim Doseok[3]，大内幸雄 [1]（東工大 [1]，上海大 [2]，Sogang 大 [3]）

Excess Potential of Anion Adsorption/Desorption at Electrolyte/Electrode Interfaces
Takashi Iwahashi,[1] Hibiki Kishida,[1] Chengzi Qi,[1] Wei Zhou,[2] Doseok Kim,[3] and Yukio Ouchi[1]
(Tokyo Tech.,[1] Shanghai Univ.,[2] Sogang Univ.[3])

1．目的

イオン液体をはじめとする様々な電解液/電極界面において、既存の理論モデルでは説明できない電気二重層構造の電位応答ヒステリシス、すなわち電位の掃引方向に依存してイオン吸脱着挙動が異なる現象が見出されている [1,2]。これはイオン吸脱着がゼロ電荷電位では生じず、過電圧を要することに対応するが [3]、その要因は明らかでない。そこで、我々は電解液/電極界面の電位応答ヒステリシス要因の理解を目的として、界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光（IV-SFG）を用いてイオン液体を含む様々な電解液/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 [4]。本研究では希釈電解液/電極界面や二成分イオン液体/電極界面の検討から、アニオン吸脱着の電位応答ヒステリシスにおける拡散層の寄与や、電極表面におけるイオン各種の吸着エネルギーを評価した。さらに、各界面でのアニオン吸脱着挙動のイオン種依存性を比較することで、電解液/電極界面におけるアニオン吸脱着過電圧の決定要因を検討した。

2．実験

電解液のカチオンには 1-butyl-3-methylimidazolium（$[C_4mim]^+$）、アニオンには bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（$[TFSA]^-$）及び trifluoromethanesulfonate（$[OTf]^-$）を用いた。SFG 測定用電気化学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 程度ずつ変更してアニオン脱離過程を測定した後、電位を負から正に 0.5V 程度ずつ変更してアニオン吸着過程を測定した。

3．結果および考察

Fig. 1 に$[C_4mim][TFSA]$と$[C_4mim][OTf]$をモル比 99:1 にて混合した二成分イオン液体$[C_4mim][OTf]_{0.01}[TFSA]_{0.99}$/Pt 界面の SFG スペクトルの電位応答を示す。電位掃引方向正→負（PtoN）において、+1.2V では 1040cm^{-1}付近と 1080cm^{-1}付近に$[OTf]^-$吸着種由来の SO_3 対称伸縮振動モード（SO_3-ss）、1140cm^{-1}付近に$[TFSA]^-$吸着種由来の SO_2 対称伸縮振動モード（SO_2-ss）のピークが観測されるが、−1.0V で減衰し、−1.5V では概ね消失した。一方、電位掃引方向負→正（NtoP）において、−1.0V では各ピークがわずかに増大するに留まり、+1.2V で概ね回復した。Fig. 2 に SO_2-ss と SO_3-ss の SF シグナル強度の電位応答を示す。双方とも同様の電位応答を示すことから、当該界面における$[OTf]^-$と$[TFSA]^-$が電位に応じて共同的に吸脱着することが分かる。これは二成分イオン液体/電極界面におけるアニオン吸脱着過電圧がアニオン吸着種に依存していないことを示唆する。当日は希釈電解液系などについても議論する。

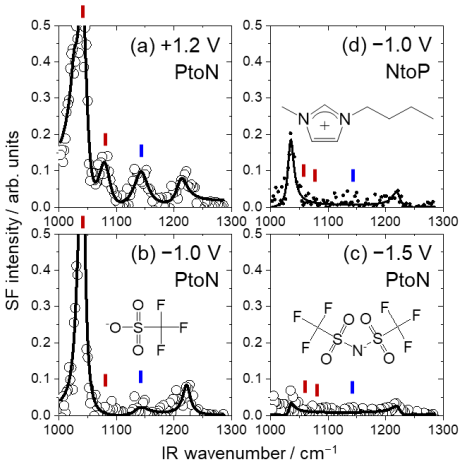


Fig. 1. SFG spectra of $[C_4mim][OTf]_{0.01}[TFSA]_{0.99}$/Pt interfaces at (a) +1.2 V, (b) −1.0 V, (c) −1.5 V and (d) −1.0 V again. The molecular formula of ions are given in (b-d).

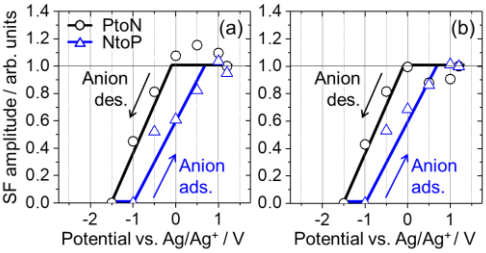


Fig. 2. Potential dependence of SF signal amplitudes derived from (a) the SO_2-ss and (b) SO_3-ss modes of the $[TFSA]^-$ and $[OTf]^-$ anions, respectively.

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12,** 672 (2010).
(2) T. R. Gore et al., *Electrochem. Commun.* **12,** 1340 (2010).
(3) K. Motobayashi et al., *Electrochem. Commun.* **100,** 117 (2019).
(4) 岩橋崇ら, *2021 年電気化学秋季大会*, 2K09, 他.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P08

硫酸中におけるパラジウム単結晶電極での酸素還元反応の面依存性

○風間 瑞穂[1]，中村 将志[1]，星 永宏[1]（千葉大院工[1]）

Structural Effects on the Oxygen Reduction Reaction on Pd Single Crystal Electrode in Sulfuric Acid Solution
Mizuho Kazama,[1] Masashi nakamura,[1] and Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ[1])

１．目的

Pd の基本指数面で酸素還元反応(ORR)の最大活性を示した Pd(100)の面積比活性は、Pt の基本指数面で最大活性を持つ Pt(110)の約 3 倍も高いことから、Pd は Pt に代わる有望な触媒である。過塩素酸中での ORR 活性の面依存性は Pd 高指数面を用いて詳細に調べられている[1]。しかし、固体電解質のナフィオンのモデル水溶液である硫酸中での ORR の面依存性の研究例は Pd 単結晶に関しては無い。本研究では、硫酸中で Pd 電極上の ORR を活性化する表面構造を明らかにするため、表面構造を系統的に変化させた Pd 高指数面を用いて ORR 活性の結晶面依存性を検討する。

２．実験

n(100)-(111)、*n*(111)-(100)、*n*(100)-(110)、*n*(111)-(111)の 4 系列(*n*=2, 3, 5, 9, ∞)の Pd 単結晶電極を自作した。

Ar 飽和 0.5 M H_2SO_4中で 10 mV/s の電位走査速度でボルタモグラムを測定し、Pd 単結晶の表面構造を確認した。ORR 活性は酸素飽和した 0.05 M H_2SO_4 中で回転ディスク電極を用い 10 mV/s の電位走査速度で 0.2 V(RHE)から正方向に走査し、0.8 V(RHE)での電流密度（*j*）により活性を評価した。

３．結果および考察

ORR 活性をテラス原子密度 d_T に対してプロットした結果を Fig.1 に示す。(100)テラスを有する *n*(100)-(111)系列および *n*(100)-(110)系列では *n*=5 で最大活性となる(Fig.1(a)(b))。一方、(111)テラスを有する *n*(111)-(111)系列および *n*(111)-(100)系列では *n*=2 から d_T が増加するにつれて *j* が単調に減少する(Fig.1(c)(d))。

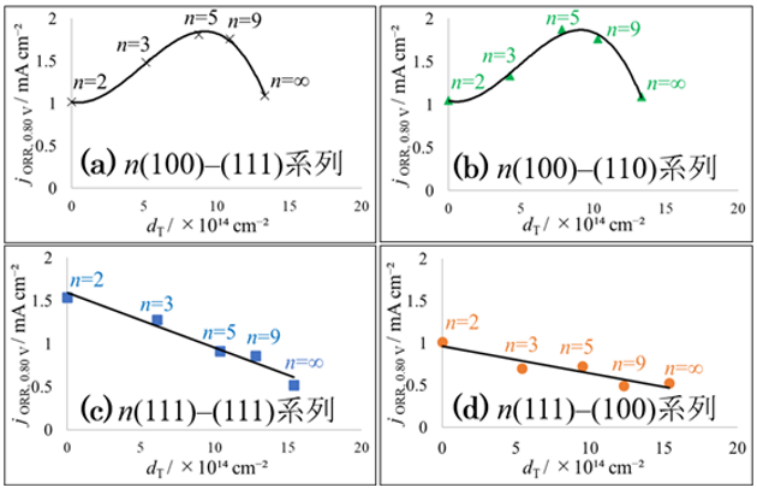


Fig.1 (a)-(d) Terrace atom density vs. ORR current density at 0.8 V

赤外反射分光法(IRAS)で *n*(111)-(111)系列の吸着硫酸イオンを測定した結果によると、d_T の増加に伴い硫酸イオンのバンド強度が増加する[2]。このことから Fig.1(c)(d)で d_T の増加に伴い *j* が単調に低下しているのは硫酸イオンの被覆率増加によるものだと考察される。

一方、*n*(100)-(111)系列および *n*(100)-(110)系列は、(111)テラスを持つ系列と比較して高い活性を示した。IRAS 測定によると、Pd(100)の硫酸イオンのバンド強度は Pd(111)よりも小さく、Pd(100)上の硫酸イオンの被覆率は Pd(111)上の 1/1.5 だった[3]。そのため、(100)テラスを持つ高指数面の ORR 活性は、(111)テラスを持つ高指数面よりも高いと考えられる。 (100)テラスを持つ Pd 高指数面の IRAS 測定例は無いので，硫酸中と過塩素酸中のボルタモグラムでの酸化電気量の差が硫酸イオンの吸着量を反映しているとみなす。5 < *n* で硫酸イオンの吸着量は急激に増大するため，(100)テラスを持つ高指数面は *n*=5 で ORR 活性の極大値を持つと考えられる。

謝辞

この研究の一部は NEDO から委託されて実施された。

参考文献

(1) N, Hoshi, S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, *J. Phys. Chem. C*, 113 (29), 12625 (2009).
(2) N. Hoshi, M. Kuroda, T. Ogawa, O. Koga, Y. Hori, *Langmuir*, 20, 5066 (2004).
(3) N. Hoshi, M. Kuroda, O. Koga, Y. Hori, *J. Phys. Chem. B*, 106, 9107 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P09

アルカリ水溶液における酸素還元反応に与える電極ナノ構造の影響

○中原康太，池澤篤憲，荒井創（東京工業大学）

The effect of electrode nanostructure 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燃料電池で用いられる反応であるが、高い過電圧が上記電池の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、電解液における酸素輸送が遅いことによる濃度過電圧の双方に起因している。これらの過電圧を低減するために、高い比表面積と迅速な酸素輸送を可能とする多孔質ガス拡散電極が実用電極として用いられている。多孔質ガス拡散電極はナノメートルオーダーの一次孔とマイクロメートルオーダーの二次孔を有しており、過電圧の低減には、反応場であるこれらの細孔が ORR に与える影響を理解することが必要である。本研究では、均一な細孔径を有するモデル電極触媒の作製を行い、同電極を用いて ORR 解析を行った。電極触媒には酸素還元反応速度論が比較的確立している白金を用いた。細孔径としては、ガス拡散電極の一次孔に相当するメソ孔（約 2 nm）を選定した。

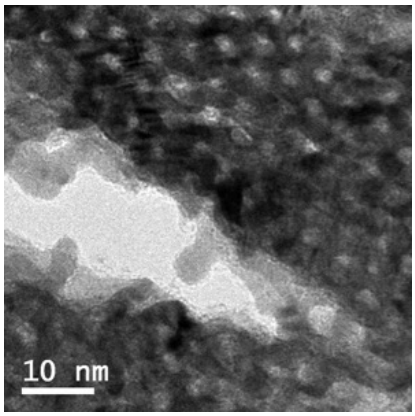


Fig. 1 TEM image of mesoporous Pt electrode.

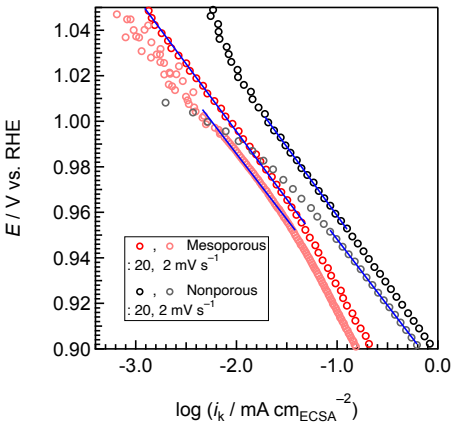


Fig. 2 Tafel plot with mass transfer-corrected current density normalized by electrochemical surface area.

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。[1] 作用極に Au ディスク、対極に Pt 線、参照極に KCl 飽和 Ag/AgCl 、固体電解質に H_2O : ヘキサクロロ白金（IV）酸 : 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、–0.055 V、6.37 C cm^{-2} の条件で定電位電解析出を行った。細孔構造を調べるため、FIB 加工を行った試料の TEM 像観察を行った。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ノンポーラス Pt 電極、対極に Pt 線、参照極に Hg/HgO、電解質に O_2 飽和 1.0 mol dm^{-3} KOH を用いた三極式セルを用いた。電位走査方向は正方向、電極回転数は 2000 rpm において LSV 測定を行った。

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 1 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ノンポーラス電極の 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。メソポーラス電極及びノンポーラス電極の Tafel 勾配は–60 mV dec^{-1} で概ね一致したため、メソ孔における ORR の律速段階は平板電極上と同一であることが示唆された。また、ECSA あたりの活性化支配電流密度は、メソポーラス電極の方がノンポーラス電極より小さかった。原因として、メソ構造に起因した活性化過電圧の増加またはメソ孔内の酸素濃度勾配の影響が考えられる。

参考文献

(1) G. S. Attard et al., *Science*, **278**, 838 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション3(特別講演/一般講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

2022年3月15日(火) 13:00 ～ 14:00 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P10(特別講演)] 半導体光触媒による水の全分解反応：マイクロ電極による生成酸素の時間分解検出

○大西 洋[1,2] （1. 神戸大学、2. 分子科学研究所）

13:00 ～ 13:45

[1P11(一般講演)] 超臨界水熱プロセスを用いた5元素スピネル酸化物の合成とその酸素発生活性

○岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

1P10

半導体光触媒による水の全分解反応：マイクロ電極による生成酸素の時間分解検出

○大西　洋 [1,2]（神戸大 [1]，分子研 [2]）

Overall Water Splitting on Semiconductor Photocatalysts: Transient Amperometry for Time-Resolved O_2 Detection

Hiroshi Onishi[1,2] (Kobe Univ.,[1] Inst. Mol. Sci.[2])

半導体光触媒を用いて水から水素分子をつくるためには $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$ という化学反応を起こさなければならず，2 個の水分子から酸素原子を取り出して酸素分子に変換する 4 電子酸化反応が変換プロセスの隘路となっている．本研究では 4 電子酸化反応の最終生成物である酸素分子が水中へ放出される速度を時間分解計測する手法を構築した．これまでに過渡吸収分光などで検出されてきた励起電荷キャリアや反応中間体と最終生成物の過渡応答とを比較対照して，酸素生成にいたる多段階反応サイクルの速度論を明らかにすることが研究の最終目標である．

信州大学・東京大学の研究チーム [1] から Al カチオンをドーピングした $SrTiO_3$ 光触媒フィルムの提供を受け，浮遊電位においたフィルムを脱酸素した KCl 水溶液（0.1 mol l^{-1}, pH 7）に沈めた．半径 10 μm の白金線をガラス被覆したマイクロ電極に-0.5 V vs Ag|AgCl の電位を加えてフィルム表面から 100 μm まで接近させて，紫外 LED 光（波長 280 nm, 強度 3 W m^{-2}）をフィルムに照射した．光触媒反応によって水中に放出された酸素分子が，マイクロ電極に到達して 4 電子還元されるナノアンペアレベルの電流を 0.1 秒ごとに測定した（Fig. 1）．酸素検出にこれまで用いられてきたガスクロマトグラフ分析（最高時間分解能：3 分）に比べて 1000 倍以上の高速検出が可能になった．マイクロ電極と電極電流の計測装置は金沢大学の研究チーム [2] から供与を受けた．

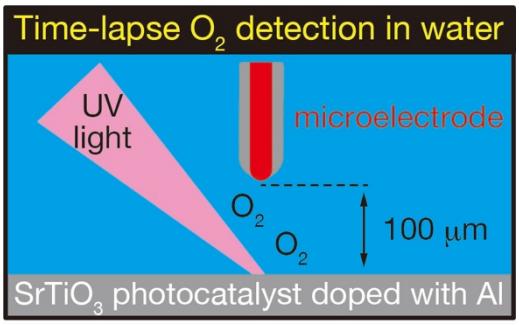


Fig. 1. Transient amperometry with a microelectrode.

100 μm 下方の光触媒フィルムからマイクロ電極まで酸素拡散に要する時間を計算することは難しくない．フィックの拡散法則をもとにした有限要素法シミュレーションによってマイクロ電極先端に流入する酸素フラックスを求めることができる．計算機シミュレーションの結果を実測した電極電流の時間応答にフィットすることで，光触媒フィルムが放出する酸素の絶対量（mol m^{-2} s^{-1} 単位）を決定し，その時間発展から光触媒フィルムに紫外光を照射してから酸素が水中に放出されるまでに 1-2 秒のおくれがあることを見出した [3]．ガスクロマトグラフによる酸素検出では知ることのできなかった新しい現象を観測できた．このような「おくれ」が生じる原因は，光励起キャリアによって光触媒自身が活性化されることにあると考えている．この仮説の検証と，光があたる前と後で光触媒の何が変わったのかの検討はこれからの課題であるが，従来より 1000 倍高速な酸素検出によって半導体光触媒による人工光合成反応の新しい姿が見えてきたと確信している．

同様の計測を脱酸素していない KCl 水溶液中でおこなったところ，励起光照射によって溶存酸素が光触媒表面に吸着され，照射停止とともに水中へ再放出されることを見出した（Fig. 2）．この現象をおこすためには，光触媒フィルムを水中で強光照射（波長 280 nm, 強度 30 W m^{-2}）することが必要であった．そのように処理した光触媒フィルムを暗中で風乾すると光吸着/脱離をおこさない状態に戻ったことから，強光照射によって光触媒表面に生じた酸素アニオン欠陥が光誘起吸着/脱離のサイトであると解釈している [4]．

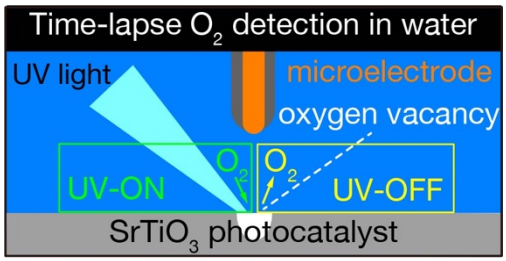


Fig. 2. Light-triggered O_2 absorption and desorption.

(1) Y. Goto et al., *Joule* **2**, 509 (2018).
(2) Y. Takahashi et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **109**, 11540 (2012).
(3) T. Kosaka et al., *ACS Catal.* **10**, 13159 (2020).
(4) T. Kosaka et al., *PCCP* **23**, 19386 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P11

超臨界水熱プロセスを用いた 5 元素スピネル酸化物の合成とその酸素発生活性

○岩瀬 和至[1]，本間 格[1]（東北大[1]）

Supercritical hydrothermal synthesis of quinary spinel oxides as electrocatalysts for oxygen evolution reactions

Kazuyuki Iwase,[1] Itaru Honma[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

持続可能な社会の実現のため、再生可能エネルギーにより得られる電力を用いた水分解による水素製造が注目を集めている。酸素発生反応(OER: Oxygen evolution reaction)は水分解のアノード反応であり、4 電子反応であり過電圧が大きいことが水分解反応全体のボトルネックになっている。近年、種々の遷移金属を含む金属酸化物が、貴金属を含まないながらも塩基性溶液中において比較的高い OER 活性を示すことから、OER 触媒として注目を集めている。

多元系金属酸化物は、複数の金属元素の電子的相互作用により、特異な電子状態を有することから注目されている材料群である。これまでの研究では、磁性材料やイオン伝導材料として注目されてきたが、近年では(電極)触媒材料として注目され始めている。以上の背景から本研究では、5 種類の第一遷移金属元素を含む酸化物からなる OER 触媒開発を試みた。特に、ナノ材料合成プロセスとして報告されてきた超臨界水熱プロセス[1]を用い、OER 触媒として研究がなされているスピネル構造を有する多元系酸化物ナノ粒子の合成を行った。

２．実験

5 種類の第一遷移金属元素(Mn, Fe, Co, Ni, Zn)の金属塩溶液に塩基を添加して混合した後、その混合液をハステロイ製の超臨界バッチリアクターに大気中で封入し、電気炉にて 400 ºC で 15 min の熱処理を行った。得られた粉末を超純水で洗浄し 60 ºC で乾燥させることで多元系スピネル酸化物触媒(HE-SO)を得た。OER 活性は、酸素を飽和させた 1M KOH 溶液中で回転ディスク電極を用いて評価した。

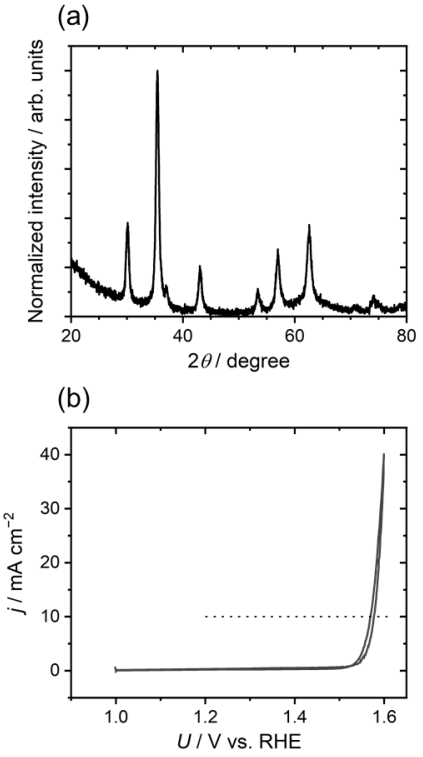


Fig. 1 (a) XRD pattern and (b) *j*-*U* curve measured under O_2 saturated 1M KOH of HE-SO.

３．結果および考察

得られた HE-SO の粉末 X 線回折(XRD)の結果を Fig. 1a に示す。35.4º に立方晶スピネルに由来するメインピークが観測された。一方で、単一金属元素のみを含む溶液を前駆体として合成した酸化物(例えば、酸化亜鉛など) 由来の明瞭なピークは確認されなかった。透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて HE-SO の粒子径を解析したところ、平均粒子径はおよそ 19 nm であった。詳細な構造解析及び、前駆体として用いた 5 元素の分布を確認するため、走査透過型電子顕微鏡(STEM)による観察及び EDX マッピングによる解析を行った。HAAFD-STEM 像からは、XRD の結果から示されたように主相がスピネル構造を有する酸化物であることが示された。また、EDX マッピングから、前駆体に含まれる 5 元素は、粒子上にほぼ均一に分布していることが明らかになった。これら構造解析の結果は、当初の目的通り 5 種の第一遷移金属が均一に分布した多元系スピネル酸化物が超臨界水熱プロセスにより得られたことを示す。得られた触媒の電気化学解析を行ったところ、遷移金属酸化物に見られるような明瞭な酸化還元ピークは観測されなかった。これは、多元素化による影響と推察される。また、OER 活性を評価したところ、1.57 V (電流値 10 mA cm^{-2})を開始電位とする OER 由来の酸化電流が確認された(Fig1. b)[2]。当日は、構造解析の結果や電気化学測定の詳細についても議論する。

(1) Y. Takahashi, Y. Nakayasu, **K. Iwase** *et al*., *Dalton Trans*., 2020, 49, 9377. (2) **K. Iwase** *et al*., *in preparation.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション4(学生講演)

座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)

2022年3月15日(火) 14:00 ～ 14:30 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P12(学生講演)] ペロブスカイト酸化物 $BaFe_xCo_{1-x}O_{3-d}$への Fドープとその酸素発生活性

○大高 正幹[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

14:00 ～ 14:15

[1P13(学生講演)] 高静水圧条件下における水素発生反応の電極界面分子構造

○小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、村越 敬[2] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1P12

ペロブスカイト酸化物 $BaFe_xCo_{1-x}O_{3-d}$ への F ドープとその酸素発生活性

○大高 正幹[1]，岩瀬 和至[1]，本間 格[1]（東北大[1]）

Fluorine doping effect to the structure of $BaFe_xCo_{1-x}O_{3-d}$ and their electrocatalytic activities for oxygen evolution reactions

○Masaki Ohtaka,[1] Kazuyuki Iwase[1] and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

電気化学的酸素発生反応(OER: Oxygen Evolution Reaction)は、水の電気分解のアノード反応として重要である。OER は 4 電子反応であり過電圧が大きいことから、高活性な触媒開発が求められている。非貴金属からなるペロブスカイト酸化物は、塩基性水溶液中で比較的高い OER 活性を示すことが報告されており[1,2]、貴金属である Ir や Ru を含まない高活性酸素発生触媒材料として注目されている。

近年それらペロブスカイト酸化物の OER 高活性化のアプローチとして、従来磁性材料や光触媒の機能制御の手法として行われてきたフッ化物イオン(F)を始めとするヘテロアニオンのドーピングが注目されている[3]。しかしながら、その活性向上のメカニズムについては未だ議論がある。そこで本研究では、ペロブスカイト酸化物 $BaFe_xCo_{1-x}O_{3-d}$ (BFCO-x; x = 1.0 ~ 0.8) に異なる量のフッ化物イオンをドープし、F ドープによる OER 活性への影響を考察した。

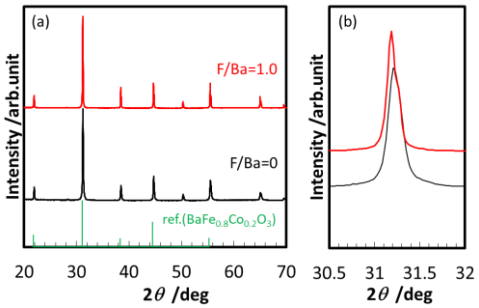


Fig1. F ドープ BFCO-0.8 の XRD パターンの全体図(a)と拡大図(b)

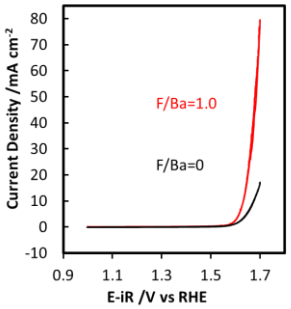


Fig2. F ドープ BFCO-0.8 の OER 活性

2．実験

BFCO-x(x=1.0 ~ 0.8)は既報を参考に、金属硝酸塩を前駆体としたゾルゲル法により合成した[4]。BFCO-x への F ドープは、既報を参考にポリフッ化ビニリデン(PVDF)と合成した BFCO-x を混合、熱処理することで行った[5,6]。OER 活性は、O_2 飽和 1M KOH 中で回転ディスク電極により評価した。

3．結果および考察

本要旨では BFCO-0.8 (x = 0.8)、F ドープ後の試料として、F/Ba 仕込み比が 1 のもの(F/Ba=1)について報告する。粉末 X 線回折(XRD)パターンより、単相の $BaFe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-d}$ が合成されたことを確認した。また、F ドープによる不純物の生成は確認されなかった(Fig. 1a)。F ドープ後の試料では、BFCO-0.8 のピークが全体的に低角側にシフトしていることが確認された(Fig. 1b)。F 1s の X 線光電子分光(XPS)スペクトルより、F ドープ処理後の試料には F が存在していることを確認した。Co K-edge および Fe K-edge X 線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルから、F ドープ処理により Co 及び Fe がドープ前の試料と比較して還元されていることが示唆された。以上の結果から XRD のピークシフトは、F ドープにより金属イオンが還元され、格子長が増大したことに起因すると示唆される。OER 活性評価を行ったところ、F ドープ後の試料では、最大電流値(@ 1.7 V vs. RHE)がドープ前の試料と比較して約 4.7 倍向上した(Fig. 2)。当日は、他の組成の試料の構造解析の詳細や OER 活性の F ドープ量依存性、反応メカニズム解析の結果についても議論する。

(1) X. Lee *et al.*, *Sci. Adv.*, **5** (2019) eaav6262. (2) Y. Zhu *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54 (2015) 3969–3973. (3) J. Xiong *et al.*, *Appl. Catal. B.*, **256** (2019) 117817. (4) A. el Hadri *et al.*, *ACS Catal.* **7** (2017) 8653-8663. (5) R. Heap *et al.*, *Solid State Commun.* **141** (2007) 467–470. (6) O. Clemens *et al.*, *J Solid State Chem.*, **198** (2013) 262–269.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P13

高静水圧条件下における水素発生反応の電極界面分子構造

○小山田伸明 [1](D2, nobuaki-oyamada@frontier.hokudai.ac.jp), 南本大穂 [2], 村越　敬 [2]（北大院総化 [1], 北大院理 [2]）

Molecular Structure at Electrified Interface during Hydrogen Evolution under High Static Pressure

Nobuaki Oyamada,[1] Hiro Minamimoto,[2] and Kei Murakoshi[2]
(Grad. of Sch. Chem. and Eng.,[1] Fac. of Sci., Hokkaido Univ. [2])

１．目的

水素発生反応といった電気化学反応の高効率制御に向けて、界面水分子の構造を理解することは電極プロセスの理解と電極設計の最適化に向けて重要な指針を与える [1]。例えば金属ナノ構造界面において発現する表面増強ラマン散乱測定を用いると、電気化学的な水素発生反応進行下にあるナノスケールの局所界面水分子・水素分子の電極構造や電気化学電位に依存した反応挙動を明らかにすることが可能である。しかしながら、水素発生反応などの気体発生が伴う場合には、生成する気泡や物質の拡散などにより系全体の測定感度が低下する。加えてこれまでに当研究室において、ナノ構造界面における選択的な同位体効果の加速を報告しており、ナノ構造界面における高感度分光手法の確立が求められている [2]。そこで本研究では、セル内の静水圧を 0.1-50 MPa の領域にて制御することで気体生成を抑制し、高過電圧領域における水素発生過程の界面水分子の分光情報の高感度取得と、発生水素分子の溶液中での状態観測を目指した。またこれに加え、水に重水を混合した同位体混合条件下での水・水素分子の SERS 測定を行い、水素発生反応における同位体効果の影響を分光的に検証した。

２．実験

作用極には 0.1 M の KCl 水溶液中で電気化学的な酸化還元反応によって粗面化した粗面化銀電極を用い、対極極、参照極を清浄な金線とした三極式セルを用いた。セル内の圧力はメンブレンチューブを通して圧力媒体オイルを用いて内圧を可変とした。測定は 0.1 MPa から 50 MPa の範囲で内圧を変化させながら室温にて行い、水素発生反応は定電圧条件で進行させた。溶液の体積は 100 μL 程度とし、支持電解質として 0.5 M $NaClO_4$ を溶解した水溶液中にて粗面化銀電極界面の電気化学 SERS 測定を行った。入射光には 514 nm のレーザーを用い、50 倍の対物レンズによって粗面化銀電極界面に集光した。同位体効果の検証にむけて、重水の含有率を 50 から 100 vol%まで変化させながら添加し、界面に生成する水素・重水素分子の発生量から界面プロセスの解明を行った。

３．結果および考察

Figure には粗面化した銀界面において 50 MPa の条件で取得した各同位体混合条件での水素発生反応中における生成気体の SERS スペクトルを示す。重水混合率をそれぞれ変化させた場合において、電極界面で生成した D_2 (2964 cm^{-1})、HD (3618 cm^{-1})、H_2 (4149 cm^{-1}) の伸縮振動が観測された。このピーク強度比より、生成した水素の生成量比を求めることが可能である。興味深いことに、重水含有率 91 vol%の場合、溶液中では[H] : [D] = 1 : 10 であるにも関わらず、生成水素分子中では[H] : [D] = 5 : 4 となり、水素分子生成反応における同位体選択性が観測された。この結果は、過去に報告された金属ナノ構造における水素発生反応の選択性向上という事実によく一致する結果と言える [2]。以上の検証により系の高感度化と SERS スペクトルからの水分子・水素分子それぞれの振動状態の詳細な解析が可能になり、界面水分子の反応過程の理解と界面制御による高機能化の指針を得ることに成功した。

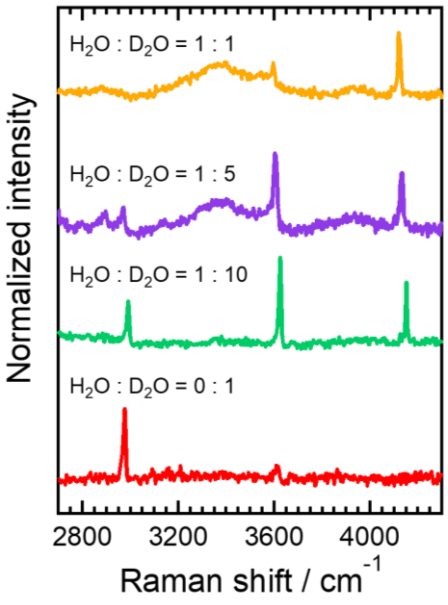


Figure Electrochemical SERS spectra of H_2, HD, and D_2 obtained under 50 MPa with 0.5 M $NaClO_4$. The mixed ratio of H_2O and D_2O is indicated in the figure. The electrochemical potentials for each spectrum were (orange, green) −1.11 and (purple, red) −1.31 V vs. RHE.

(1) Z. Q. Tian *et al.*, *Nat. Mater.* **18**, 697 (2019).
(2) H. Minamimoto, R. Osaka and K. Murakoshi, *Electrochim. Acta* **304**, 87 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション5(一般講演/学生講演)

座長:保田 諭(日本原子力研究開発機構)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 15:15 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P14(学生講演)] アルカリ電解液における水素発生中の Pt(110)表面/界面構造

○田中 駿乃介[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大学）

14:45 〜 15:00

[1P15(一般講演)] ナノ構造形状制御による同位体選択的水素発生反応の高機能化

南本 大穂[1]、○本間 瑞穂[1]、村越 敬[1] （1. 北海道大学）

15:00 〜 15:15

©公益社団法人 電気化学会

1P14

アルカリ電解液における水素発生中の Pt(110)表面/界面構造

○田中 駿乃介[1]，星 永宏[1]，中村 将志[1]（千葉大学[1]）

Surface/interfacial structure of Pt(110) during the hydrogen evolution reaction in alkaline solutions

Syunnosuke Tanaka[1], Nagahiro Hoshi[1], and Masashi Nakamura[1] (Chiba Univ.[1])

1．目的

脱炭素社会実現に向けたエネルギーキャリアとして水素が期待されている．水素の生成法として，再生可能エネルギーや余剰エネルギーを利用した水電解が注目されている．水電解の電極触媒には Pt などの貴金属が用いられており，コストや資源量の問題から触媒使用量の削減や代替触媒の開発が求められている．

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では，Pt 電極における水素発生反応(HER)は酸・アルカリどちらも Pt(100)< Pt(111)< 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，水素の吸着過程が律速段階であると考えられている [3)]．

アルカリ金属水酸化物水溶液中の Pt 電極において，HER 活性は，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)]．界面構造の解明が求められているが HER のような気体が発生する反応中の *in situ* 測定は困難である．

本研究では，Fig. 1 に示すようなフローセルを用いてアルカリ溶液中における HER 中の Pt(110)を X 線 CTR 測定し，カチオン種を含めた表面/界面構造を明らかにすることを目的とする．

2．実験

ディスク状の Pt(110)単結晶を使用し，電解液は Ar 脱気した 0.1 M LiOH 水溶液および 0.1 M CsOH を用いた．対極には Ir 線，参照極は RHE を使用した．X 線 specular CTR 散乱は大型放射光施設 SPring-8 で(0 0)rod に沿って測定を行った．

3．結果および考察

従来の X 線回折用セル(Fig. 1(a))は， X 線の吸収や散乱を抑えるためポリマー薄膜に電極を押し付けていた．そのため反応物の供給が十分ではなく，また HER では電極表面に水素ガスが滞留する．そこで発生した気体を排除できるようなフローセル(Fig. 1(b))を用い *in situ* 観測を可能にした．

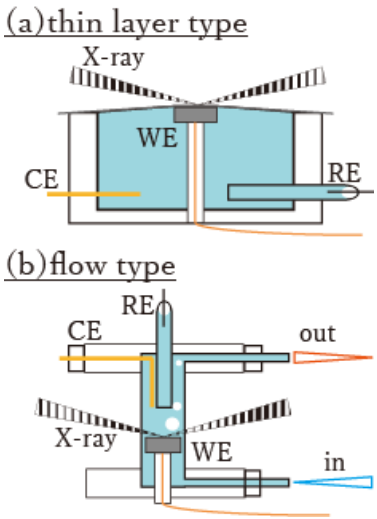


Fig. 1 Electrochemical cell for X-ray diffraction measurements

LiOH および CsOH 溶液中における Pt(110)の specular CTR を Fig. 2 に示す．LiOH と CsOH においてどちらも水素発生電位(-0.2 V)で CTR 散乱に変化が見られた．CsOH において L= 0.75 付近の強度減少は Cs^+の構造変化に起因すると考えられる．またどちらの溶液でも L = 1.2 付近の強度が水素発生電位において増加した．これらの変化は表面構造に由来していることが明らかとなった．

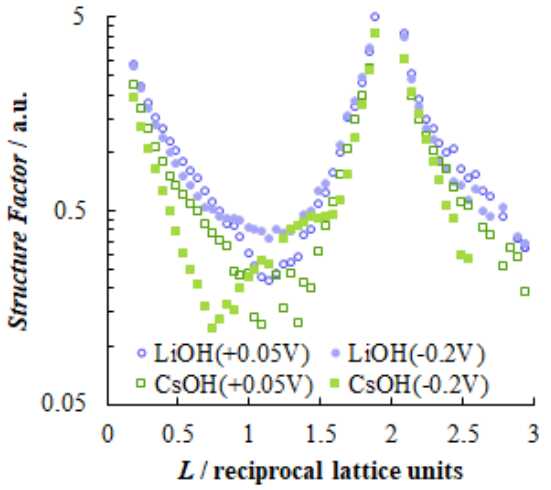


Fig. 2 Specular CTR of Pt(110) in LiOH and CsOH solutions at +0.05 V and-0.2 V

参考文献

(1) T. J. Schmidt, Ross, P. N., Markovic, N. M., in *J. Electroanal. Chem.* **524–525**, 252 (2002).
(2) Barber, J., Morin, S., Conway, B.E., *J. Electroanal. Chem.* **446**, 125 (1998).
(3) J. H. Barber, Conway, B.E., *J. Electroanal. Chem.* **461**, 80 (1999).
(4) S. Tanaka *et al.*, *Int. J. Hydrogen Energy* **46**, 28078 (2021).
(5) B. Huang *et al.*, *JACS Au* **26**, 59 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P15

ナノ構造形状制御による同位体選択的水素発生反応の高機能化

○南本大穂，本間瑞穂，村越　敬[1]（北大院理）

Kinetic study of Isotopic Hydrogen Evolution Reaction at Nano-structured Electrode Interface

Hiro Minamimoto, Mizuho Homma, and Kei Murakoshi[1] (Hokkaido Univ.)

１．目的

電気化学的な水素発生反応は、吸着水素原子の吸着・脱離過程を含む非常に複雑なプロセスであり、その電極界面での分子挙動の詳細の理解はさらなる系の高効率化が期待できる。水素発生反応における同位体効果の検証は、反応素過程に関する知見を与えるが、金属種や電位に依存した同位体選択性の起源については依然として明らかになっていない。これまでに水素発生の同位体選択性制御に関しては、電極材料設計といったアプローチが行われてきた。しかしながら当研究室において、同一金属のナノ構造形状を制御するのみでその同意選択性を変調可能という知見を提案してきた[1]。本研究では、この発見を背景に、ナノ構造電極の計上や組成に依存した水素発生における同位体選択性を調査するとともに、速度論的な検証を通じて同位体選択性が発現する起因を明らかにすることを目指した。

２．実験

グラッシーカーボン電極(GC)の表面に、ポリチスチレンビーズを用いたテンプレート法により金属ナノ構造体を規則配列したナノ構造担持電極を作製した。さらにはポリカーボネート膜を鋳型とし、直径の異なる複数の合金電極を電析法により作製した。これら作製した電極を作用極、白金板を対極、Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルを用いて、重水の混合割合を 90 mol%とした 0.5 M Na_2SO_4 水溶液中にて定電位印可により同位体水素発生反応を誘起した。発生した H_2、HD、D_2 を四重極質量分析計によりリアルタイム分析することで、その同位体選択性を評価した。

３．結果および考察

粒径の異なるポリスチレンビーズを用いて作製した異なるサイズを有する Ni ナノ構造電極をそれぞれ作製し、それらの電極における同位体選択性について電気化学質量分析法により評価した。水素発生反応の同位体生成物である H_2、HD、D_2 に由来するイオンカレントから、形状に依存した同位体選択性を算出した。それぞれの電極を用いて、高過電圧領域(η <−1.0 V)において定電位印加の条件で取得した同位体生成比を図に示している。ナノ構造電極を用いた場合、通常の Ni 電極と比較して D_2 発生が構造の変化に伴い系統的に増加する傾向が観測された。通常、中性条件、高過電圧条件下では電気化学的脱離反応である Heyrovsky 過程が主として進行するため、重水過剰である本系においては、吸着重水素と溶液中のプロトンとの会合脱離が主として進行し、HD が主要な生成物になる。しかしながら、本系においては、HD 生成に対して特有の同位体選択性が選択的に向上していることが明らかになった。これは使用する金属に依存して分子の電子系が変調されるという興味深い事実を示唆していると言える。更なる検証として、特に高い水素発生触媒効率を有することが知られている Ni-Mo 合金電極に関して、形状制御により同位体変調を試みた結果、Fig.の傾向と同様に特定の形状における高い同位体選択性と高活性という知見が得られた。これらの結果の詳細な理解に向けて、速度論的なシミュレーションを行ったところ、ナノ構造 Ni 電極における水素発生では、重水素原子の吸着プロセスが選択的に加速されているという事実が示唆された。以上に加えた電気化学測定を通して、同位体選択性の自在制御に向けた制御因子が明らかとなり、ナノ構造電極を用いた新規同位体選択技術が提案された。

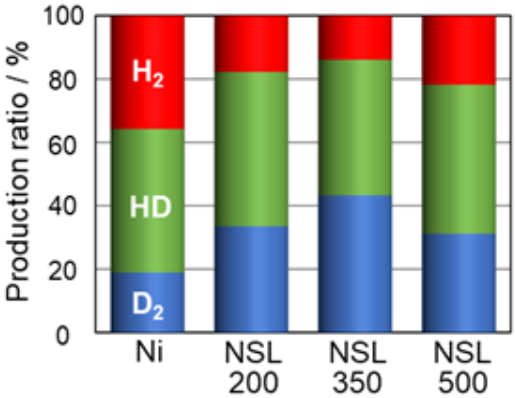


Fig. Production ratio of H_2 (red), HD (green) and D_2 (blue) obtained from in-situ mass spectroscopy during the static polarization of −2 V vs. Ag/AgCl using Ni, NSL200 : Ni-NSL/GC (φ = 200 nm), NSL350 : Ni-NSL /GC (φ = 350 nm) and NSL500 : Ni-NSL/GC (φ = 500 nm).

(1) H. Minamimoto, R. Osaka and K. Murakoshi, *Electrochimica Acta,* **304(1)**, 87 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション6(一般講演/学生講演)

座長:岩瀬 和至(東北大学)

2022年3月15日(火) 15:15 〜 16:00 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P16(一般講演)] グラフェンーパラジウム電極の量子トンネル効果による水素同位体分離能の発現

○保田 諭[1]、松島 永佳[2]、朝岡 秀人[1]、Gueriba Jessiel[3]、Diño Wilson [3]、福谷 克之[4,1] （1. 日本原子力研究開発機構、2. 北海道大学、3. 大阪大学、4. 東京大学）

15:15 〜 15:30

[1P17(一般講演)] 振動強結合状態下における水和イオンの構造とイオン伝導挙動の特異性

○福島 知宏[1]、吉光 創之[2]、村越 敬[1] （1. 北大院理、2. 北大院総化）

15:30 〜 15:45

[1P18(学生講演)] 単一銅原子触媒による一酸化炭素の選択電解還元とその第一原理解析

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

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

1P16

グラフェン―パラジウム電極の量子トンネル効果による水素同位体分離能の発現

○保田諭[1]，松島永佳[2]，朝岡秀人[1]，J. S. Gueriba[3]，Wilson Agerico Diño[3]，福谷克之[1,4]
（JAEA[1]，北大院[2]，阪大[3]，東大[4]）

Hydrogen Isotope Separation by Quantum Tunneling Effect of Graphene-Palladium Electrode
Satoshi Yasuda,[1] Hisayoshi Matsushima,[2] Hidehito Asaoka,[1]
J. S. Gueriba[3], Wilson Agerico Diño[3] and Katsuyuki Fukutani[1,4]
(JAEA[1], Hokkaido Univ.[2], Osaka Univ.[3], Univ. of Tokyo[4])

１．目的

水素同位体である重水素(D_2)は、半導体産業や医薬品開発に必須な材料である。主に化学交換法と電気分解、深冷蒸留法により軽水素(H_2)と D_2 の混合ガスから分離濃縮されるが、H_2 と D_2 を分離する能力を示す H/D 値が小さいだけでなく、腐食性ガスの使用や極低温環境などにより製造コストが高いことが長年の課題となっている。固体高分子形燃料電池を応用した水素ポンピング法は、室温動作可能なシンプルな電気化学リアクターで低コストの D_2 濃縮分離法の一つとして期待されている。我々はこれまでに単原子層のグラフェン膜にパラジウム薄膜を蒸着したグラフェン―パラジウムヘテロ電極(PdGr)を用いると高い H/D 分離能が発現することを見出した。本研究では、このヘテロ電極による高 H/D 分離能の発現機構の知見を得ることを試みた。

２．実験

グラフェン―パラジウムヘテロ電極(PdGr)は、グラフェン膜(Gr)上に Pd 膜(6nm)を蒸着することで作製した。比較電極として微粒子状の Pt/C と Pd/C、膜状の Pd 膜(6nm)も電極として用いた。アノード極の触媒にはそれぞれ PdGr, Pt/C, Pd/C, Pd を用い、カソード極の触媒には Pt/C からなる膜電極接合体を作製した。PdGr 電極は Pd 膜側にアノードガスが、Gr 側に Nafion 膜が接する構造である。これら膜電極接合体をそれぞれセルにセットし、アノード極に H_2 と D_2 の水素混合ガスを、カソード側には加湿 Ar ガスを供給し、電圧を印加することで水素ポンピングを行った(Fig. 1(a))。電圧印加前後におけるカソード側から排出される水素同位体ガスのイオン電流量を四重極質量分析装置により評価することで水素同位体分離能を示す H/D を決定した。

３．結果および考察

アノード極に様々な触媒を用いたときの印加電圧に対する H/D 値の結果を Fig. 1(b)に示す。一般的な微粒子状の Pt/C や Pd/C を電極触媒に用いた場合では H/D 値は 1.2 程度、膜状の Pd 膜を用いた場合では H/D 値は 2.5 程度であり H/D 値は電圧に依存しない。一方、PdGr 電極を用いた場合では電圧が大きくなるにつれ H/D 値が小さくなる明瞭な電位依存性が観察され、印加電圧が小さい場合、H/D 値はおよそ 30 程度に達することが明らかとなった。PdGr 電極では水素(重水素)化された PdH(PdD)膜からアノード反応により $H^+(D^+)$が放出され単原子層のグラフェン膜を透過して Nafion 膜内へ移動する。観察された H/D の電圧依存性について理論計算により検証した結果、印加電圧が小さい場合、$H^+(D^+)$がグラフェン膜透過の活性化障壁を量子トンネル効果により透過することで大きな H/D 分離能が発現するが、印加電圧が大きくなると活性化障壁を乗り越えて反応が進行するため H/D 値が減少することが示された。以上、グラフェンの水素同位体イオンの量子トンネル効果を利用することで高い H/D 分離能を有する水素同位体分離デバイス創製の設計指針を得た。

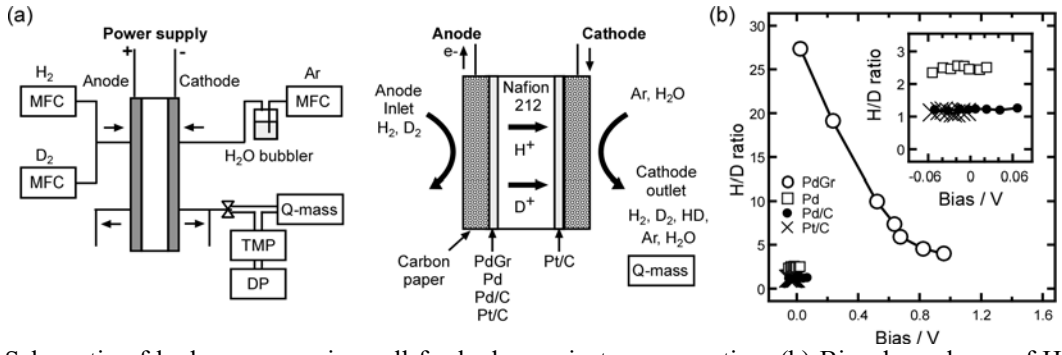


Fig.1 (a) Schematic of hydrogen pumping cell for hydrogen isotope separation. (b) Bias dependence of H/D ratio for various anode electrodes (Cathode electrode: Pt/C).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P17

振動強結合状態下における水和イオンの構造とイオン伝導挙動の特異性

○福島 知宏[1]，吉光 創之[1]，村越 敬[2]（北大院理[1]，北大院総化[2]）

Modulation of Hydration Structure and Ionic Conductivity of Aqueous Electrolytes under Vibrational Strong Coupling

Tomohiro Fukushima, Soushi Yoshimitsu, and Kei Murakoshi
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University)

１．目的

光共振器の真空場と物質の振動子との間で量子光学的な相互作用が生じ、ポラリトン状態と呼ばれる混成準位が生じる。ポラリトン状態形成に伴い、暗条件においてもポテンシャルエネルギー曲面に変化が生じ、触媒効果が生じることが知られている。[1]我々はこれまでに共振場のモードを利用した強結合状態の制御および振動強結合下における電解質水溶液のプロトン伝導の特異的な加速に成功している。[2,3] 一方で、水和イオンの伝導においては、水和状態である正の水和および負の水和が関与することが知られており、振動強結合形成に伴った水和構造の制御を達成することで特定イオン伝導の加速や、電気化学反応生制御が可能となる。本研究では共振器マイクロ流路を作成し、電解質水溶液の電気化学特性に関して検討を行った

２．実験

CaF_2 窓板上に Au および SiO_2 を蒸着した鏡面を向かい合わせ、共振器の有する厚さが制御可能な電気化学セルを作成した。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、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 CaF_2 窓板を利用してバルクのイオン伝導度 (σ_{bulk}) 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 (σ_{cav}) 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(Fig)。特に LiCl 水溶液においては振動強結合のイオン伝導度への影響が観測されなかったが、イオン半径が大きくなるに従ってイオン伝導度の変調が大きくなっていき、最大で 3 倍程度ものイオン伝導度の変化が観測された。一般に Li イオンなどでは正の水和と呼ばれる水和分子の Li 中心への強い束縛が観測され、Cs イオンなどでは水和構造の破壊を伴う負の水和状態が生じることが知られている。すなわち負の水和状態において振動強結合下でのイオン伝導変調が強く働くことが示唆された。さらに種々のイオン種の検討から、溶媒和イオンが移動する際に誘電摩擦への変調が振動強結合状態によって生じ、イオン伝導度の物性が改革されることが示唆された。

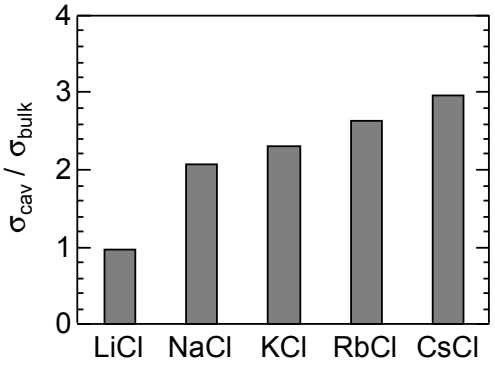


Fig. Modulation of ionic conductivity of 0.01 M aqueous electrolyte solution in cavity (σ_{cav}) to the bulk ionic conductivity (σ_{bulk}).

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。

参考文献
(1) K. Nagarajan, A. Thomas, and T. W. Ebbesen, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*(*41*), 16877‐16889.
(2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C.* **2021**, *125* (*26*), 25832-25840.
(3) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, and K. Murakoshi, *submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P18

単一銅原子触媒による一酸化炭素の選択電解還元とその第一原理解析

〇大橋圭太郎[1]，原田隆史[1]，神谷和秀[1]，中西周次[1]（大阪大学[1]）

Selective electroreduction of CO with a copper-single atom catalyst: A computational and experimental hybrid approach

Keitaro Ohashi,[1] Takashi Harada,[1] Kazuhide Kamiya,[1] and Shuji Nakanishi[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

CO_2 の電解還元は次世代のクリーンな燃料・化学原料の製造法として大きな注目を集めている．しかし、CO_2 電解(CRR)および N_2 電解(NRR)の生成物はそれぞれ CO や炭化水素類および NH_3 であり、生成物の高付加価値化が重要な課題である．当研究室では、共有結合性トリアジン構造体(CTF;Figure 1)と呼ばれる多孔性高分子材料の細孔中に単一ニッケル原子を担持した Ni-CTF が、CO_2 から CO への還元を高効率かつ高選択的に触媒することを見出している．[1]本研究では Ni-CTF において生成する CO の C_{2+}物質への変換を目指して、同じプラットフォーム(CTF)上に Cu を担持した Cu-CTF の CO 還元能を評価した．その結果、ガス拡散電極(GDE)を用いた CO 電解還元(CORR)においては酢酸の選択的生成が確認された．さらに第一原理計算を用い Cu-CTF 上での CORR 反応メカニズム解析を行った．

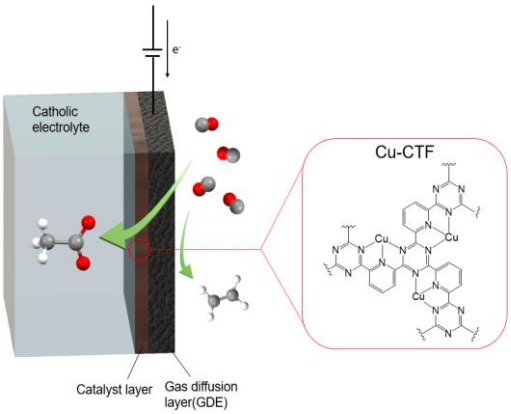


Figure 1 Structure of single metal modified covalent triazine frameworks (CTF) and gas diffusion electrodes (GDE) .

２．実験

Cu-CTF は既報[1]に従い合成し、市販の GDE 上に担持した．電解液には 1 M KOH を用い、三極系セルでの触媒活性評価を行った．比較のため銅ナノ粒子(CuNPs)を触媒に用いた活性評価も行った．第一原理計算は、周期境界条件を取り入れた密度汎関数法(DFT)計算を行い、交換相関汎関数に GGA-PBE 法を、電子状態計算には PAW 法を使用した．電化密度のカットオフエネルギーは 400 Ry に設定し、k 点メッシュは 2×2×1 の逆格子空間をサンプリングした．

３．結果および考察

1 M KOH を電解液とし、Cu-CTF 及び金属銅ナノ粒子(CuNPs)によるガス状 CO の電解還元生成物のファラデー効率(FE)を Figure 2 に示す．Cu-CTF においては酢酸が主生成物として観測され、その FE は最大 28%に達した．一方で CuNPs においては酢酸の FE は最大 7.2%にとどまり、エチレンが主生成物として確認された．この反応選択性の起源を明らかにするために Cu-CTF 上における CO 二量化のメカニズムを、第一原理計算を用いて評価した．Figure 3 は各触媒上での反応メカニズムの概略図を示している．バルク状電極触媒では隣接する銅原子上で CO が共吸着し二量化した*OCCO 中間体を経由する[2]ことでエチレンを生成することが知られている．一方で共吸着サイトが存在しない単一銅原子上では遊離の CO 分子が*CHO 中間体への挿入反応が進行し(ΔG=0.1eV)、*CHOCO 中間体を経由することが明らかとなった．この CO 二量化のメカニズムの違いにより異なる反応選択性を示したと考えられる．

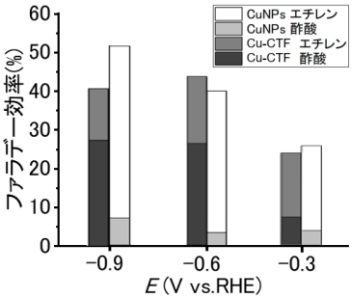


Figure 2 Faradaic efficiency for electrochemical reduction of CO in 1 M KOH

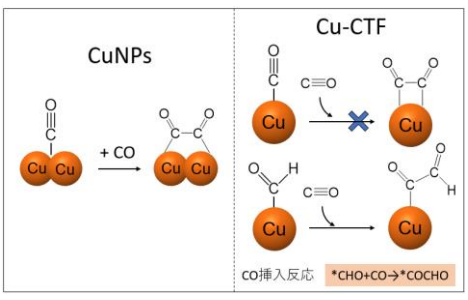


Figure 3 CO dimerization mechanism on CuNPs and single Cu catalysts

(1) P. Su, *et al.*, *Chem. Sci.*, **9**, 3941 (2018). (2). J. Santatiwongchai, *et al.*, *ACS Catal.* **11**, 9688−9701 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション7(学生講演)

座長:南本 大穂(北海道大学)

2022年3月15日(火) 16:00 〜 16:15 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P19(学生講演)] 銅系層状複水酸化物を前駆体とした二酸化炭素還元電極触媒の開発

○平野 杜萌[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大多元研）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1P19

銅系層状複水酸化物を前駆体とした二酸化炭素還元電極触媒の開発

○平野 杜萌[1]，岩瀬 和至[1]，本間 格[1]（東北大[1]）

Cu-based materials derived from Cu-Al layered double hydroxides as electrocatalysts for CO_2 reduction reaction

○Tomo Hirano,[1] Kazuyuki Iwase[1] and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ[1])

1．目的

電気化学的二酸化炭素還元(CO2RR:CO_2 reduction reaction)は、CO_2 を比較的温和な条件で還元変換し再資源化する手法として注目されている。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、銅(Cu)を含む材料群が比較的高い選択性で CO2RR を進行させ、一酸化炭素(CO)、ギ酸(HCOOH)、メタン(CH_4)、エチレン(C_2H_4)等の炭化水素を生成することから注目されている。近年 Cu 触媒の中で、Cu-アルミニウム(Al)からなる触媒が比較的高い CO2RR 活性を有することが、理論計算より提唱された[1]。そのような背景から発表者らは、Cu-Al からなる層状複水酸化物(Cu-Al/LDH)を CO2RR 触媒として展開してきた[2]。本研究では、さらなる活性の向上を目指し、Cu-Al/LDH を前駆体として用いて、Cu-Al 触媒の合成を行った。具体的には CO2RR 生成物の選択性向上を目指して、LDH の焼成(Cu-Al-oxides)等による CO2RR 活性の向上を試みた。

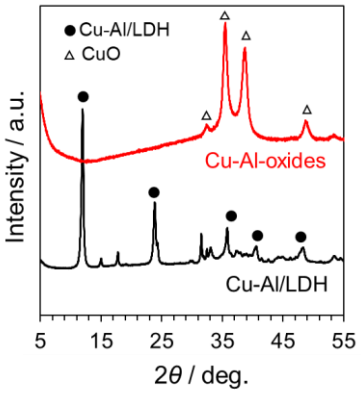


Fig1. XRD パターン。

2．実験

一例として、Cu-Al/LDH および Cu-Al-oxides の二つの試料について説明する。Cu-Al/LDH は既報を参考に、硝酸銅及び硝酸アルミニウムを溶解させた溶液を炭酸ナトリウム溶液に滴下する共沈法により合成した[3]。Cu-Al-oxides は Cu-Al/LDH を 500ºC で 2 時間焼成することにより合成した。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、1M $KHCO_3$ を電解液とし、30 分の定電流電解を行うことにより評価した。

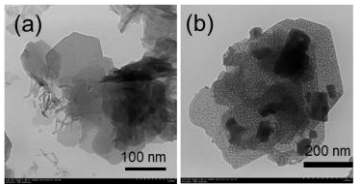


Fig2. (a)Cu-Al/LDH 及び (b) Cu-Al-oxides の TEM 像。

3．結果および考察

粉末 X 線回折(XRD)パターンより、Cu-Al/LDH では LDH の層状構造に帰属できるピークが 11.7º 及び 23.9º に確認された(Fig.1)。Cu-Al-oxides では CuO に帰属されるピークが確認され、これは既報の Cu-Al-oxides の XRD パターンと一致した[4]。透過型電子顕微鏡(TEM)像より、Cu-Al/LDH ではシート構造に由来する形態が確認でき、Cu-Al-oxides では焼成後もシート構造を維持していることが示唆された(Fig.2) 。CO2RR 活性を評価したところ、主 CO2RR 生成物として CO、HCOOH が観測され、その他の生成物として C_2H_4、エタノール(C_2H_5OH)、1-プロパノール(1-PrOH)が観測された。また、いずれのサンプルにおいても CO2RR の競合反応である HER 由来の水素(H_2)が確認された。Cu-Al-oxides は Cu-Al/LDH と比較し 100 mA の定電流条件下で、C2-C3 生成物の選択性が約 3.6 倍に向上した(Fig. 3)。当日はその他構造解析の詳細や安定性評価、合成条件の検討の結果についても議論する。

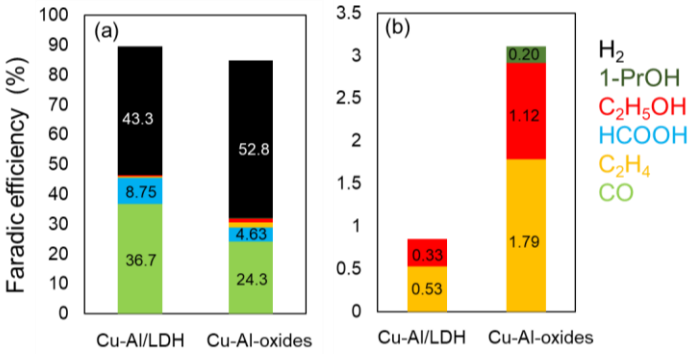


Fig.3 CO2RR 活性評価。(a)生成物の電流効率，(b)C2-C3 生成物の電流効率(電流値：100 mA)。

(1) Miao Z. *et al*., *Nature*, **581**, 178-183(2020). (2) **T. Hirano** *et al*., *ChemSusChem*, **14**, 1– 7(2021). (3) F. Wang *et al*., *Sens. Actuators B*, **273**, 41-47(2018). (4) T. Kameda. *et al*., *Solid State Science*, **13**, 366-371(2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション8(一般講演/学生講演)

座長:南本 大穂(北海道大学)

2022年3月15日(火) 16:30 ～ 17:00 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1P20(一般講演)] 異種元素添加 Cu_2O電極を用いた CO_2の電解還元

○嶺岸 耕[1]、小森 大輝[1]、山口 信義[1]、江部 広治[1]、杉山 正和[1] （1. 東京大学）

16:30 ～ 16:45

[1P21(学生講演)] The silver gas diffusion electrode catalyst morphology influence on the electrochemical CO2 reduction selectivity

○モンゴル バトプレブ[1]、山口 信義[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1]、中野 義昭[1] （1. The University of Tokyo）

16:45 ～ 17:00

©公益社団法人 電気化学会

1P20

異種元素添加 Cu_2O 電極を用いた CO_2 の電解還元

○嶺岸耕[1]，小森大輝[1]，山口信義[1]，江部広治[1]，杉山正和[1]（東京大[1]）

Electrochemical reduction of CO_2 using Cu_2O electrodes with different elements addition
Tsutomu Minegishi,[1] Daiki Komori,[1] Shingi Yamaguchi,[1] Hiroji Ebe,[1] and Masakazu Sugiyama[1] (Univ. of Tokyo[1])

1．目的

地球規模での環境への影響が危惧されていることから，世界的に CO_2 排出抑制が叫ばれている．このような状況下，CO_2 から有用物質を得る手法として電解還元が注目されている．多くの電極触媒では CO および 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 を添加した 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．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，Cu_2O 電極の表面に異種元素を担持する検討を行ったところ，Ag を担持した際に H_2 生成の抑制ならびに耐久性の改善が見られた．

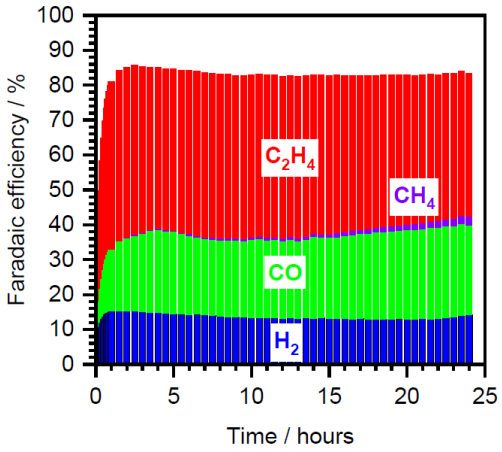


Fig. 1 Time course of Faradaic efficiencies for the Ag loaded Cu_2O electrode.

2．実験

Cu_2O 電極は基材にカーボンブラックが塗布されたカーボンペーパーを基材に用い，硫酸銅および硫酸亜鉛を Cu および Zn 源とした電着によって調製した．Ag は Cu_2O 電極表面に真空蒸着によって担持した．調製した電極はガス拡散電極として評価した．電解液に 1 M の $KHCO_3$ 水溶液(pH 8-9)を用い，ポテンショスタット(北斗電工，HZ-7000)に試料，可逆水素電極(RHE)，対極として Pt メッシュ電極を接続した 3 電極系で計測を行った．気相生成物はマイクロ GC(ジーエルサイエンス，Agilent 990 マイクロ GC)を用いたオンライン分析で，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 に真空蒸着によって Ag を担持した Cu_2O (Ag/Cu_2O)電極の気相生成物分析結果を示す．液相生成物分析から C_2H_5OH および HCOOH の FE はそれぞれ 28%，2%であった．24 時間にわたって FE の経時変化を行ったところ，Cu_2O 電極の場合には反応開始時点で 20%程度，最終的に 30%程度あった H_2 の FE が Ag/Cu_2O 電極では 15%以下に抑制されていた．即ち CO_2 還元を FE≧85%で 24 時間以上動作可能であることを意味する．SEM-EDX 分析から Ag を担持しない場合では顕著であった Cu_2O の還元が抑制されていることが確認された．Ag は CO 生成に有効な触媒であることから CO_2 還元が効率的に進行するようになった結果，Cu_2O の還元が抑制されたと考えられる．一方で，C_2H_4 の FE が反応開始後 1 時間経過した時点で 45%，24 時間経過しても 41%と Ag を担持しない場合の 46%，14%と比較しても同等か高い値であった．この事からこの系では CO_2 から C_2H_4 を直接生成するばかりでなく，生成した CO をさらに還元して生成するルートが顕著であると推察される．今後，セル構造の改善等により未だ多分に存在する CO を C_2H_4 へとさらに還元することで 80%以上の FE を目指す．

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.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1P21

The silver gas diffusion electrode catalyst morphology influence on the electrochemical CO_2 reduction selectivity

Batpurev Mongol,[1] Shingi Yamaguchi,[1] Tsutomu Minegishi,[1] Masakazu Sugiyama,[1] and Yoshiaki Nakano[1] (The University of Tokyo.[1])

1. Purpose

Electrochemical reduction of CO_2 is attracting attention as a CO_2 conversion method which can use renewable energy on a large scale. Silver (Ag) is a well-known electrocatalyst for carbon monoxide (CO) production through CO_2 reduction. The CO_2 reduction with Ag based electrocatalysts has been mainly studied using H-type cell under CO_2 ambient. However, the reaction rate has been limited due to the low solubility of CO_2 to water. Recently, there are many reports on gas diffusion electrode (GDE) as cathode for CO_2 reduction because it can increase current density largely,[1] but the number of reports on Ag based GDE is limited. Here, we assess the CO_2 reduction activity of Ag electrocatalysts loaded on GDE and evaluated its product selectivity and durability using on-line gas analysis system. In addition, nanoporous Ag was also synthesized and tested, because nanostructured Ag is known to have higher CO_2 reduction activity than bulk Ag owing to its high surface area. [2]

2. Experiment

Carbon based gas diffusion layer (GDL) purchased from SGL carbon corporation was used as support of GDE. 300 nm-thick Ag layer is deposited on the GDL by vacuum evaporation method. Nanoporous Ag was obtained by two step electrochemical treatment via a reported method.[3] First the Ag layer was oxidized into AgCl in 0.1 M KCl aqueous solution by applying 0.3 V vs Ag/AgCl for 12 hours. The obtained AgCl was then reduced into Ag in 0.1M KHCO3 aqueous solution by applying -1.2 V vs Ag/AgCl for 30 minutes resulting in formation of nanoporous Ag on GDL.

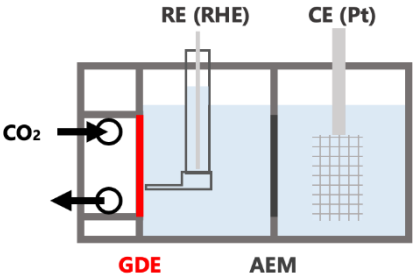


Fig.1 Configuration of GDE cell.

The CO_2 reduction activity of the Ag electrocatalysts was measured in electrochemical cell for GDE composed of chambers for gasses, catholyte and anolyte (Fig.1). 1 M $KHCO_3$ solution was used as both catholyte and anolyte, and reverse hydrogen electrode (RHE) and Platinum mesh were used as reference and counter electrode, respectively. Anion exchange membrane was used to separate the catholyte and anolyte. The gas phase products during the electrolysis were detected by gas chromatography.

3. Results and Discussion

First, surface morphology of the Ag coated GDL was observed by SEM. While as-deposited Ag uniformly covered the surface of GDL, electrochemically treated sample showed micrometer sized islands of nanoporous Ag (Fig.2a). These particles are found to be formed during 1st oxidation step, and fine porous structure is formed inside the particles during the 2nd process, electrochemical reduction of AgCl to Ag.

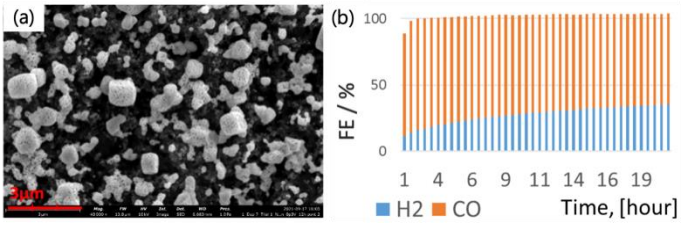


Fig.2 (a) SEM image of nanoporous Ag. (b) Time course of faradaic efficiency of CO_2 reduction product.

Next, electrolysis of CO_2 was conducted for 24 hours. With as-deposited Ag, the faradaic efficiency (FE) for CO production was over 90 % in the first 5 hours, but it rapidly decreased to 50 % after 20 hours because of the increased FE of competing hydrogen evolution. On the contrary, nanoporous Ag showed as much as 70 % of FE for CO production even after 20 hours, while the initial FE for CO was little lower than as deposited Ag case (Fig.2b). Therefore, it is suggested that nanoporous structure can suppress the catalyst degradation even though the FE for CO gets small assumingly because of the exposure of carbon surface to the electrolyte.

(1) M. G. Kibria *et al., Adv. Mater.* **31**, 1807166 (2019).
(2) Q. Lu *et al., Nat. Commun.* **5**, 3242 (2014).
(3) Y. C. Hsieh *et al., ACS Catal.* **5**, 5349 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

【ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス】

セッション9(一般講演/学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

2022年3月16日(水) 09:15 ～ 10:15 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2P01(学生講演)] 高効率ペロブスカイト型太陽電池の下地基板としての自己組織化単分子層修飾金単結晶電極の構築

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

09:15 ～ 09:30

[2P02(学生講演)] Solution-phase Synthesis of red-emitting Cu-In-Ga-S@GaZnS$_x$ quantum dots and their electroluminescence properties

○江 暢[1]、亀山 達矢[1]、本村 玄一[3]、岩崎 有希子[3]、都築 俊満[3]、上松 太郎[2]、桑畑 進[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院、3. NHK放送技術研究所）

09:30 ～ 09:45

[2P03(一般講演)] 結合様式の異なる配位子による多成分量子ドットの安定化と発光強度変化

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

09:45 ～ 10:00

[2P04(学生講演)] キラルな金ナノ粒子上での半導体量子ドットの作製とその光学特性

○五十川 修志[1]、亀山 達矢[1,2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. JSTさきがけ）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2P01

高効率ペロブスカイト型太陽電池の下地基板としての自己組織化単分子層修飾金単結晶電極の構築

○高張真美[1]，足達日和[1]，亀岡ゆり[1]，近藤敏啓[1]（お茶大[1]）

Construction of Single-Crystal Au Electrodes Modified with Self-Assembled Monolayers for the Substrates of Highly Efficient Perovskite Solar Cells

Mami Takahari,[1] Hiyori Adachi,[1] Yuri Kameoka,[1] and Toshihiro Kondo[1] (Ochanomizu Univ.[1])

１．目的

エネルギー・環境問題を受け，可視光の広帯域を吸収するペロブスカイト結晶構造を用いたペロブスカイト型太陽電池が注目を集めている．その光電変換効率を向上させるには，ペロブスカイト層と電荷輸送層との界面の原子レベルでの制御が重要であり，そのためにはペロブスカイト結晶相，電荷輸送相の両者が単結晶である事が理想的である．

そこで本研究では，電荷輸送層を模した，ペロブスカイト単結晶相を構築するための下地基板として，ペロブスカイト結晶相と表面原子配列の対称性が近い Au(100)および Au(110)単結晶基板を用い，界面構造制御層として末端にアミノ基を有する 4-aminothiophenol（4-ATP）またはメチルアミノ基を有する 4-(methylamino)thiophenol（4-MATP）自己組織化単分子層（Self-Assembled Monolayer; SAM）を導入した．今回は，構築した自己組織化単分子層を種々の表面分析手法を用いて構造評価を行った結果について報告する．

２．実験

アニール／クエンチした Au(100)および Au(110)単結晶基板を，1 mM 4-ATP を含むヘキサン溶液および 1 mM 4-MATP を含むエタノール溶液に室温で種々の時間浸漬し，4-ATP SAM, 4-MATP SAM をそれぞれ Au(100)および Au(110)基板上に構築した．それぞれの SAM は電気化学的還元脱離法によって，吸着量や配向性について評価した．さらに，4-ATP SAM および 4-MATP SAM 修飾 Au 単結晶基板の組成・構造・配向を X 線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS），走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy; STM）および偏光変調赤外反射吸収分光法（Polarization-Modulated Infrared Reflection Absorption Spectroscopy; PM-IRRAS）を用いて評価し，SAM の末端や下地の Au 単結晶基板の表面原子配列の違いについて議論した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，1 mM 4-ATP を含むヘキサン溶液および 1 mM 4-MATP を含むエタノール溶液に室温で３時間浸漬させることで作製した 4-ATP SAM および 4-MATP SAM 修飾 Au(100)電極の還元脱離反応のリニアスイープボルタモグラム（LSV）を示す. なお, 電位掃引は 0 V から負方向に行ったが, Fig. 1 には還元電流ピーク付近を拡大し, バックグラウンドを引いたものを示している．ここで得られた還元脱離反応に伴う還元電流ピークの積分電気量から求めた SAM の Au(100)基板表面への吸着量と，還元ピーク電位をそれぞれの SAM について比較すると, 4-MATP SAM の方が 4-ATP SAM と比べて，吸着量は多く，ピーク電位は負電位側であることがわかる．当日は，SAM 分子の末端官能基の違いによる SAM の構造や配向の違いについて詳細に議論するとともに，Au(110)基板上に構築した 4-ATP SAM および 4-MATP SAM の構造から，Au 単結晶基板の表面原子配列による違いの比較をした結果についても報告する．

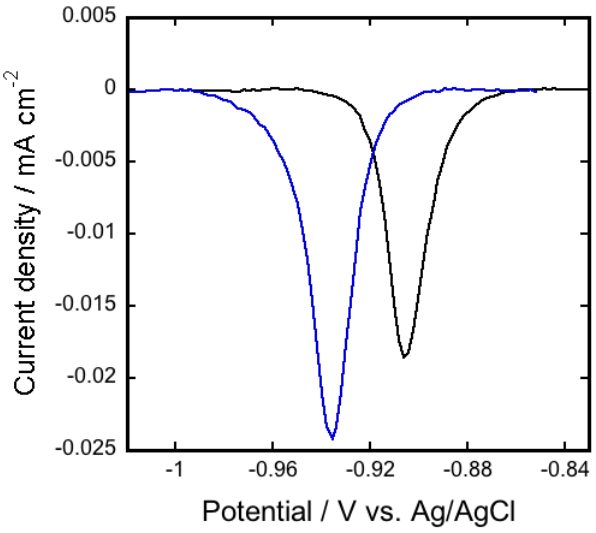


Fig. 1. LSVs of the Au(100) electrodes modified with the 4-ATP SAM (black) and 4-MATP SAM (blue), measured in the Ar-saturated 0.1 M KOH solution with a scan rate of 20 mV s^{-1}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P02

Solution-phase Synthesis of Red-emitting Cu-In-Ga-S@GaZnS$_x$ Quantum Dots and Their Electroluminescence Properties

Chang Jiang[1], Tatsuya Kameyama[1], Genichi Motomura[2,3], Yukiko Iwasaki[3], Toshimitsu Tsuzuki[3], Taro Uematsu[2], Susumu Kuwabata[2], and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.[1], Osaka Univ.[2], NHK STRL[3])

1. Objective

Quantum dots (QDs) are promising candidates for next-generation display technologies. Recently, QDs composed of less toxic elements, such as copper indium sulfide (CIS), have attractive an intensive attention as an alternative to cadmium chalcogenide QDs, because of their tunable optical properties with size and composition, high photoluminescence quantum yield (PLQY) and high photostability. It has been reported for CIS QDs that the PL property was efficiently enhanced by surface coating with ZnS shell and by cation exchange with Zn element. For instance, Deng et al. synthesized green light-emitting CIS/ZnS core/shell QDs with the PLQY of 85% by using a low temperature hot injection method[1]. Meanwhile, Xia et al. reported the NIR-emitting CIS/ZnS QDs with tunable emission wavelength, in which the PLQY ranged from 75% to 25%, being suitable for the application in bioimaging[2]. However, the Zn doping always results in the widen of the emission spectra, lowering the color purity. In this work, we report the preparation of Cu-In-Ga-S (CIGS) QDs surface-coated with GaZnS$_x$ shell. The obtained QDs exhibited the PL peak, the wavelength of which was tunable with the In/Ga ratio in preparation. The solid solution shell of GaZnS$_x$ improved the PLQY of CIGS QDs in comparison with the cases of the QDs with surface coated with single GaS$_x$ or ZnS shells. Taking advantage of high photoluminescence property of the CIGS@GaZnS$_x$, the electroluminescence (EL) property in QD-LED was examined.

2. Experimental

Colloidal CIGS QDs were synthesized following the method of our previous report[3] with slight modification. The precursors of $Cu(OAc)_2$, $In(acac)_3$, $Ga(acac)_3$, and S powder were dispersed in a mixture solution of oleylamine (OLA) and 1-dodecane thiol. The resulting suspension was heat-treated at 300 ℃ for 10 min with vigorous stirring under an N_2 atmosphere. After cooling to room temperature with continuous stirring, the aggregated particles with larger size were separated from the solution by centrifugation, and then the supernatant was filtered through a membrane filter (pore size: 0.2 μm). The CIGS QDs were isolated from the solution by adding MeOH and finally dispersed in chloroform. For the preparation of CIGS@GaZnS$_x$ core/shell QDs, the CIGS QDs were added to an OLA solution containing $Ga(S_2CNEt_2)_3$ and $Ga(acac)_3$. The solution was heated at 250℃ for 20 min, following by the dropwise addition of an OLA solution containing $Zn(OAc)_2$ and 1,3-dimethylthiourea at 220℃ for 60 min with a flow rate of 3 mL/h. After the addition, the temperature was kept at 220℃ for another 20 min for QD growth.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the absorption and PL spectra of CIGS QDs surface-coated with GaS$_x$, ZnS and GaZnS$_x$ shells. Being similar to previous report[3], the GaS$_x$ shell coating eliminated the defect sites on the surface, resulting in the remarkable enhancement of the PLQY of CIGS core. The PL peak of CIGS@GaS$_x$ was as narrow as that of original CIGS core, being assignable to the band-edge emission or the emission from shallow defect levels. On the other hand, the coating of ZnS also increased the PLQY but the cation exchange between Zn^{2+} and the cations in the core resulted in the broadening of emission peak with a blue-shift. Taking the advantage of the GaS$_x$ and ZnS and considering the lattice matching, CIGS@GaZnS$_x$ exhibited substantially increased PLQY without a considerable broadening of peak width. The maximum PLQY of CIGS@GaZnS$_x$ reached 46.3% at ca. 640 nm, being almost 7 times higher than that of original CIGS QDs.

We fabricated EL devices by sandwiching QDs between electron and hole transport layers, the device emitted the bright red-light (Fig. 2 inset). As shown in Fig. 2, the EL spectra of CIGS@GaS$_x$ and CIGS@GaZnS$_x$ QDs were very similar to PL spectra of corresponding QDs in solutions. The maximum EQE of CIGS@GaZnS$_x$ was 0.63%.

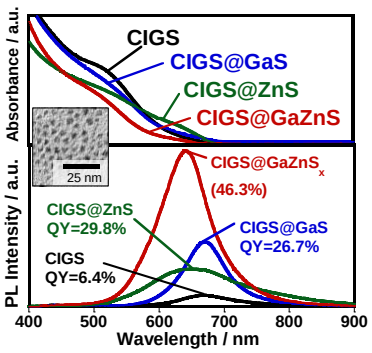


Fig. 1 Absorption and PL spectra of CIGS QDs and core/shell QDs. (inset) A TEM image of CIGS@GaZnS$_x$ QDs.

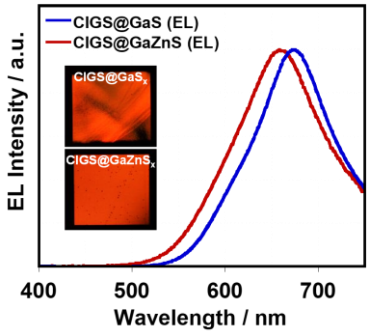


Fig. 2 EL spectra of CIGS@GaS$_x$ and CIGS@GaZnS$_x$ QDs.

[1] Deng. B., et al. *J. Alloys Compd.* **2021**, *851,* 155439.
[2] Xia. C., Meeldijk. J. D., et al. *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 4940.
[3] Kameyama. T., Yamauchi. H., et al. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, *3*, 3275.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P03

結合様式の異なる配位子による多成分量子ドットの安定化と発光強度変化

○上松 太郎[1]，ホイサン ワチャラポン[1]，鳥本 司[2]，桑畑 進[1]（阪大[1]，名大[2]）

Passivation and Photoluminescence Enhancement of Multinary Quantum Dots by Different Types of Surface Ligands
Taro Uematsu,[1] Watcharaporn Hoisang,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

無機化合物の多成分化は，資源的制約や毒性元素の使用を回避し，目的の物性を達成するための最有力手段である．それは蛍光特性を示す半導体ナノ粒子（量子ドット）開発においても同様であり，脱カドミウムのための様々な手段が模索されてきた．その 1 つが，第 12 族元素であるカドミウムを同周期の第 11，13 族元素である銀とインジウムに置き換えることで得られた硫化銀インジウム量子ドット（$AgInS_2$）である．我々のグループは $AgInS_2$ 量子ドットのコア／シェル化によって，単色性の高いバンド端発光を得ることに成功し，やや大きなバンドギャップを有する硫化銀ガリウム（$AgGaS_2$）との固溶体組成とすることで，光の 3 原色の一つである鮮やかな緑色発光を実現するなど，先進的な取り組みを続けている [1,2]．しかし，構成元素の増加にともなう粒子表面環境の複雑化により，配位子の結合による発光特性変化に関して，従来の 2 成分組成量子ドット以上に慎重な取り扱いが求められる．量子ドット開発において発光強度の改善は最優先事項であり，無輻射遷移の比率を減らすことによってのみ達成される．欠陥準位が結晶内部に存在するのか，あるいは表面に存在するのかを理解し，それを無効化するための適切な手段を講じることは，優れた発光材料の開発に欠かせない基本プロセスの一つである．

本研究は，蛍光体としての重要性が高い 4 成分組成の硫化銀インジウムガリウム（$AgIn_xGa_{1-x}S_2$）量子ドットの発光量子収率が 10%程度に留まり，ガリウムを含まない $AgInS_2$ 量子ドット（同 60–70%）を大幅に下回っていることを問題視し，有機分子や錯体による表面修飾という手段を用いてその原因究明と発光量子収率の改善を試みた [3]．

２．実験

酢酸銀，酢酸インジウムおよびトリス（ジエチルジチオカルバミン酸）ガリウムを，Green の配位子分類法で L 型に分類されるオレイルアミン，あるいは X 型に分類されるオレイン酸とオレイルアミンの混合溶液に加え，150 °C で 30 分間加熱して $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ 量子ドットを含む懸濁液を得た．目的生成物を単離してヘキサンに溶解後，オレイルアミンと同じ L 型に分類されるアルキルホスフィン，Z 型に分類される金属塩化物や金属酢酸塩をそれぞれ添加し，発光強度や発光寿命の変化を調査した．

３．結果および考察

Fig. 1a はオレイルアミンまたはオレイルアミン（OLA），オレイン酸（OA）混合溶媒（1:2 および 2:1）中で合成された $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ 量子ドットの発光スペクトルと発光量子収率を示している．オレイン酸の導入によって，発光量子収率は約 3 倍に上昇した．カルボン酸は X 型に分類されるものの，L 型の特性も合わせ持ち，2 座の配位構造をとれるため，強固な結合が形成されやすいことが原因と考えられる．オレイン酸の導入による発光波長シフトは，これらの幅広な発光が粒子内部ではなく，粒子表面に生じたエネルギー準位に由来することを示唆している．Fig. 1b はオレイルアミン，オレイン酸混合溶媒（2:1）で合成された $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ 量子ドットに対し，Z 型に分類される $ZnCl_2$ を添加して数時間保持した際の発光強度変化である．スペクトルの形状を維持したまま，強度だけが 2 倍に向上していることから，X 型配位子では安定化できなかった表面欠陥サイトを Z 型配位子が安定化した結果，無輻射遷移が著しく減少したと考えられる．なお，金属硫化物においてそのような無輻射遷移中心を形成しうるのは，表面に存在する不飽和の硫黄サイトである．

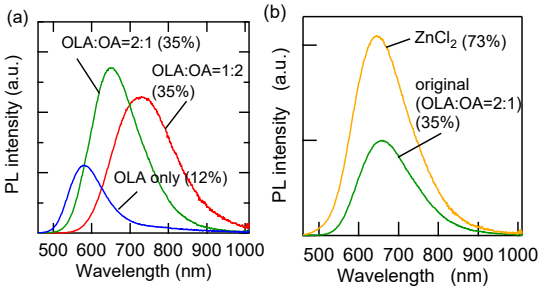


Fig. 1. Variations in photoluminescence spectra for $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ quantum dots when different ligands were attached on the nanoparticles. Values of quantum yield were indicated in the brackets.

(1) Uematsu, T.; Wajima,; Yamamoto, T.; Vacha, M.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. et al., *NPG Asia Mater. 10*, 713 (2018).
(2) Hoisang, W.; Uematsu, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *Inorg Chem*, *60*, 13101 (2021).
(3) W. Hoisang, T. Uematsu, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Nanoscale Adv.* (2022), *in press* (DOI: 10.1039/D1NA00684C).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P04

キラルな金ナノ粒子上での半導体量子ドットの作製とその光学特性

○五十川修志[1]，亀山達矢[1,2]，鳥本司[1]（名古屋大[1]，JST-さきがけ[2]）

Optical properties of Semiconductor Quantum Dots Prepared on Chiral Gold Nanoparticles

Shuji Isogawa,[1] Tatsuya Kameyama,[1,2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

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。この電場内に置かれた分子や半導体量子ドットは励起確率の向上により、その発光特性や光触媒活性といった光応答特性が大きく向上するため、貴金属ナノ粒子と半導体量子ドットの複合化が注目されている[1]。また、近年貴金属ナノ粒子の構造制御により、キラル形状をもつ貴金属ナノ粒子が合成され、これらの粒子が示す LSPR は明確な円偏光二色性を示すことが明らかになってきた[2]。そこで本研究では、キラル金ナノ粒子を作製し、その上に半導体量子ドットを析出させることにより、その構造を半導体量子ドットに反映させた。これにより、キラル構造が量子ドットの光学特性へ与える影響を調査した。

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粒径約 40 nm の立方八面体形状金ナノ粒子を作製した。ここに、キラル配位子として L-Cysteine（Cys）を加え、さらに金を成長させた[2]。このとき、加える Cys 量を 2.5、7.5、もしくは 12.5 nmol（Au の物質量を 1.0 μmol として）の間で変化させた。また、作製したキラル金ナノ粒子をジエチルジチオカルバミン酸亜鉛と混合し、オレイルアミン中で加熱することで金ナノ粒子上に硫化亜鉛（ZnS）を析出させた。

３．結果および考察

TEM 観察により Cys を添加して成長させた金ナノ粒子のサイズは約 70～100 nm であり、その表面にねじれた構造を確認した（Fig. 1a）。Cys 添加量を増やすと 7.5 nmol までは構造が制御され、Cys の量に関わらず消光スペクトルにおいて波長 600 nm に LSPR 由来のピークが観察された。Cys を 12.5 nmol とすると LSPR ピークは 300 nm 程長波長シフトした。TEM 像からもねじれが大きく、崩れた形の粒子が確認された。CD スペクトルでは Cys 添加量を増やすことで CD 強度が上昇する一方で、12.5 nmol では LSPR ピークのシフトに対応して、CD ピークも長波長側にシフトした（Fig. 1c）。このように、Cys 添加量の金ナノ粒子旋光度への依存性を明らかにし、さらにその旋光性は用いる Cys の立体構造により制御可能であることを確認した。

このように作製したキラル金ナノ粒子をオレイルアミンに分散させ、金ナノ粒子存在下で ZnS を析出させた。TEM 観察により作製したキラル金ナノ粒子表面に、コントラストの薄いシェル（ca. 8 nm）が被覆していることが確認できた（Fig. 1b）。XRD パターンや吸収スペクトルからは ZnS および金ナノ粒子に由来する応答がどちらも確認され、金ナノ粒子表面に ZnS シェルが形成されている可能性が示唆された。この粒子の CD スペクトルでは、キラル金ナノ粒子の応答に加えて、350～500 nm 付近において、弱いながらも新たに CD ピークが確認された。

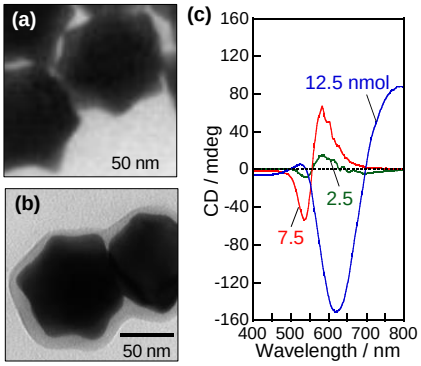


Fig. 1 TEM images of chiral Au nanoparticles prepared with 7.5 mmol of L-Cysteine before (a) and after (b) deposition of ZnS. (c) CD spectra of chiral Au nanoparticles synthesized with different content of L-Cysteine.

(1) T. Torimoto, *et al., J. Phys. Chem. Lett.,* **2**, 2057 (2011). (2) H. E. Lee, *et al., Nat. Commun,* **11**, 263 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16会場 | S16.ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

セッション10(一般講演)

座長:上松 太郎(大阪大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:30 S16 (オンライン)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2P05(一般講演)] ホモシステイン修飾単結晶電極におけるエナンチオ選択的電子移動

○岡 紗雪[1]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学）

10:30 ～ 10:45

[2P06(一般講演)] 多環系芳香族炭化水素単分子膜を利用したチオール分子の孤立化

○吉本 惣一郎[1]、緒方 裕斗[1] （1. 熊本大学）

10:45 ～ 11:00

[2P07(一般講演)] 分子コンテナ法を利用した多環芳香族炭化水素薄膜の形成と構造評価

○吉本 惣一郎[1]、橋口 春太[1]、村岡 智子[1]、佐々野 仙梨[1]、織口 咲[1]、深港 豪[1]、吉沢 道人[2]
（1. 熊本大学、2. 東京工業大学）

11:00 ～ 11:15

[2P08(一般講演)] ツビッターイオン基を有するナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

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

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2P05

ホモシステイン修飾単結晶電極におけるエナンチオ選択的電子移動

○岡紗雪，加藤優，八木一三（北海道大学）

Enantioselective electron transfer on homocysteine-modified electrodes

Sayuki Oka, Masaru Kato, and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.)

１．目的

キラリティを持つ分子同士では，その組み合わせによって分子間相互作用 (エナンチオ相互作用)に差が生じることが知られている．キラル分子を表面修飾した電極に，別のキラルな酸化還元種を作用させると，そのキラリティの組み合わせに応じて酸化還元応答が変化することでエナンチオ相互作用が明らかになる．このようなキラリティに依存した酸化還元反応を利用することで，電極界面での電子移動の促進につながる．本研究では，Au (111)および Au(100)単結晶上にホモシステイン(Hcy)を修飾した電極において，キラルフェロセン(Fc)とのエナンチオ相互作用が電子移動速度に及ぼす影響を評価した．

２．実験

Au(111)および Au(100)単結晶表面は，火炎溶融法により作製した単結晶ビーズを任意方向に切り出し，鏡面研磨後に 950℃, 10 時間マッフル炉でアニールすることで調製した．測定前に水素炎によるアニール，Milli-Q 水でのクエンチにより清浄表面を得た．Au(*hkl*)単結晶カット面を L-, D-Hcy および DL-Hcy（ラセミ体）の溶液に浸漬することで，それぞれ自己組織化単分子膜（SAM）を構築した．作製した L-, D-, DL-Hcy/Au(*hkl*)単結晶をそれぞれ電極として用い，キラル Fc (R(+)-Fc, S(−)-Fc)の酸化還元応答を観測した．サイクリックボルタモグラムについて電気化学シミュレーションソフトウエア DigiElch によりフィッティングを行うことにより，電子移動速度定数を決定した．Hcy/Au(*hkl*)単結晶表面の分子吸着状態については，走査型トンネル顕微鏡 (STM)，ストリッピングボルタモグラムおよびギャップモード増強を利用したテラヘルツラマン散乱計測[(1)]により評価した．

３．結果および考察

Hcy/Au(111)電極上でのキラル Fc の酸化還元応答についてフィッティングを行ったところ，L-Hcy/Au(111)電極上では，R(+)-Fc の電子移動速度定数が 37.5×10^{-3} cm s^{-1}，一方で S(−)-Fc は 61.3×10^{-3} cm s^{-1} であった．L-Hcy/Au(111)電極上では，R(+)-Fc との電子移動が抑制された一方，D-Hcy/Au(111)電極上では，S(−)-Fc との電子移動が抑制された．Hcy/Au(100)電極上では，いずれの組み合わせにおいても，電子移動速度に差は見られなかった．

STM により L-Hcy/Au(111)表面における分子吸着構造を観察した結果，L-Hcy が二量体を形成していることが示唆された．また，Au(111)表面と Au(100)表面における Hcy チオール末端吸着サイトがそれぞれ異なることが，テラヘルツラマン散乱計測から明らかになった[(2)]．Hcy/Au(100)表面における STM 観察は試みている段階であるが，二量体分子形成の有無がエナンチオ相互作用の発現に寄与すると仮定すると，Au(111)表面上に形成された Hcy 二量体分子間のキラルスペースとキラル Fc 間のエナンチオ相互作用の違いにより，キラル Fc と電極表面との距離が変化し，電子移動速度に影響したものと考えられる．

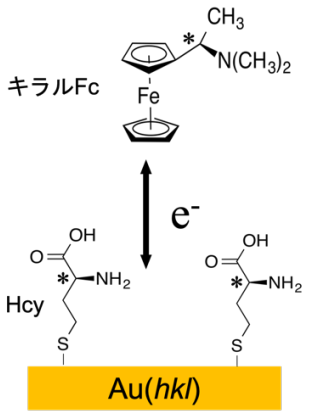


Figure 1. Hcy 修飾電極上における
キラル Fc 反応系の模式図

参考文献
(1) M. Kato, Y. Shichibu, K. Ogura, M. Iwasaki, M. Sugiuchi, K. Konishi, I. Yagi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 7996 (2020).
(2) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, K. Lin, B. Ren, K. Ikeda, *Chem. Sci.*, **11**, 9807 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P07

多環系芳香族炭化水素単分子膜を利用したチオール分子の孤立化

○吉本惣一郎，緒方 裕斗（熊本大学）

Isolation of Thiols onto 2D Molecular Template Adlayer at an Electrochemical Interface

S. Yoshimoto and H. Ogata
(Kumamoto Univ.)

１．目的　複数のベンゼン環からなる π 共役系平面分子である多環芳香族炭化水素分子（PAHs）は，表面においてはフラーレンなどのアクセプター分子のナノ構造制御に有効な単分子膜を形成する[1]。一方， PAHs は「ナノグラフェン」としてその単分子膜形成に興味が持たれる。そこで本研究では，PAHs のナノグラフェンピースとしての可能性を探るため，多環系芳香族炭化水素の対称性（Fig. 1）に着目し，Au(111) 面上での単分子膜の配向制御およびチオール分子に対する分子テンプレートとしての可能性を検討した。

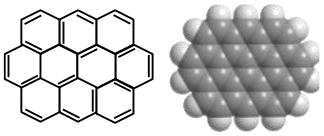


図１． Chemical structure and CPK model of ovalene.

２．実験　coronene，ovalene，circobiphenyl の各ベンゼン溶液を調製し，これらの溶液に水素炎中で清浄化処理した Au(111) 電極を所定の条件で浸漬させることにより，単分子膜を作製した。作製された単分子膜は，0.1 M 過塩素酸中で電気化学走査型トンネル顕微鏡 （EC-STM） を用いて吸着構造およびその相転移をナノスケールで観察した。さらに得られた PAH 修飾電極を 0.1 M 過塩素酸中電位制御下でピリジンチオール（4-PySH）やメルカプトプロピオン酸（MPA）などのチオール分子を投入することによって，その吸着の様子と選択性を確認した。なお，電極電位は可逆水素電極（reversible hydrogen electrode: RHE）を基準とした。

３．結果および考察　Coronene 単分子膜は 4 × 4 で配列した高配向な単分子膜を形成することが知られており[2]，1.0 V から 0 V vs. RHE の電位範囲では電極電位に対して目立った構造変化も見られず，安定な単分子膜を示した。Ovalene 単分子膜の STM 像では，テラスは一面オバレン分子で覆われており分子の形状を反映した楕円状のスポットが並んでいる様子が観察された。ある程度の規則性を持って配向しているが，注意深く観察するとオバレン分子の長軸はところどころ回転しており，全体としては周期構造を捉えにくい吸着構造であった。しかし 0.1 M $HClO_4$ 中で電位を 0.15 V vs. RHE 付近にスキャンすると，隣り合うオバレン分子同士が 60°ずつ回転したより規則性の高い構造へ変化した。見方を変えれば３つの ovalene 分子に囲まれた空隙サイトが形成されており，その空隙サイト間の距離は 2.2 nm 程度であった。またその空隙のサイズは 0.3 nm 程度の直径と推定され，イオウ原子が１つ吸着するのに最適な空隙であることが期待される。そこで，この空隙サイトに種々の官能基を有するチオール分子の吸着を試みた。電位制御によって形成されたオバレン単分子膜上に 4-PySH 水溶液を滴下し単分子膜の構造変化を追跡したところ，３つの ovalene 分子に囲まれた空隙サイトに明るいスポットが観察された。4-PySH 単分子膜は，二量体化した $p(5 \times \sqrt{3})$ 構造[2]を形成することが知られていることから，オバレンの作り出す空隙がチオール一分子の孤立化吸着を促す最適な空隙であることを示している。MPA についても同様に試したところ，4-PySH と同様な吸着が観察された。ovalene 単分子膜の電気化学的な相転移によって形成された空隙サイトはチオール分子の孤立化のための分子テンプレートの役割を果たしていることが示された。

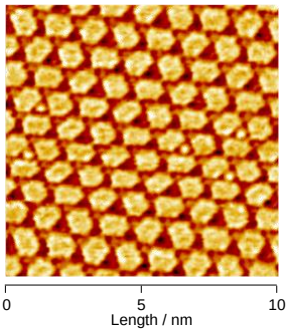


図２． EC-STM image of ovalene adlayer on Au(111) observed in 0.1 M $HClO_4$ in the presence of 4-PySH.

(1) S. Yoshimoto *et.al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4366.
(2) Sawaguchi *et al*., *Langmuir* **1998**, *14*, 3565.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P08

分子コンテナ法を利用した多環系芳香族炭化水素薄膜の形成と構造評価

○吉本惣一郎[1]，橋口 春太[1]，佐々野仙梨[1]，村岡智子[1]，織口 咲[1]，深港 豪[1]，吉沢道人[2]
（熊本大学[1],東京工業大学[2]）

Formation and Structural Characterization of Hydrophobic Nanographene Adlayers by “Molecular container” Method
S. Yoshimoto,[1] S. Hashiguchi,[1] T. Muraoka,[1] S. Sasano,[1] S. Origuchi,[1] T. Fukaminato,[1] M. Yoshizawa[2]
(Kumamoto Univ.[1] Tokyo Tech.[2])

１．目的　アントラセン環を持つ V 字型の両親媒性分子 **1**（図１）は水中でミセルを形成し，難溶性の化合物の水溶化を可能とする。我々のグループではジコロニレンをはじめ種々の多環芳香族炭化水素（ナノグラフェン）の水溶化により電解質水溶液中から電極基板上へ高配向単分子膜の形成する「分子コンテナ」法を提唱している[1]。そこで本研究では，より巨大なナノグラフェン膜作製に展開するため，電極表面の吸着状態を検討した。

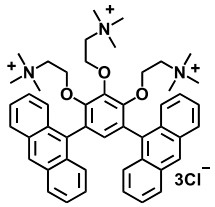


図１． V 字型両親媒性分子の化学構造。

２．実験　三角形状の $C_{96}H_{30}$ (C_{96}) および $C_{150}H_{42}$ (C_{150}) は既報[1]に従い合成し，両親媒性分子 **1** とそれぞれをメノウ乳鉢上でモル比 2:1 の割合でグラインディング，水に溶解した後に UV-vis 測定により内包を確認した。種々のナノグラフェンを内包したミセルカプセルが溶存した 0.1 M H_2SO_4 中で電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）および原子間力顕微鏡（AFM）を用いて吸着状態を観察した。電極表面の電気化学的な検討は，サイクリックボルタンメトリー（CV）により行った。

３．結果および考察　グラインディング後の各水溶液の UV-Vis スペクトルから，ゲストなしのミセル$(\mathbf{1})_n$のスペクトルに対して 450~600 nm 付近に C_{96} および C_{150} の吸収帯がそれぞれ新たに出現し，各ナノグラフェンがミセルカプセル中に内包されていることが確認された。次に 0.1 M H_2SO_4 中で各ナノグラフェンの吸収帯の時間経過を調査した。C_{96} の場合，24 時間経過あたりから 450~600 nm の吸収帯の明らかな減少が観測された。C_{150} についてもほぼ同様な傾向を示し，内包されていたゲスト分子が硫酸中にリリースされたことを示している。試験チューブを注意深く観察すると，チューブ内に黒っぽい沈殿が生じていることが目視でも確認できた。次に Au(111)上に C_{96} 内包カプセルが 0.05 mM になるように調製された 0.1 M 硫酸中に 1 時間浸漬したのち，超純水およびメタノールで洗浄・乾燥後に大気中で得られた STM 像を図２に示した。ランダムではあるがテラス上に C_{96} と考えられる分子が吸着している様子が観察された。明るい構造体を注意深く観察すると，それぞれが三角形状をしており，その形状およびサイズから C_{96} が吸着していると判断される。分子の配向については特に規則性はなく，またそれぞれの分子間距離が大きいため，C_{96} の単分子膜には **1** のカウンターイオンである Cl^- が共吸着していると考えられる。C_{150} の単分子膜についても Cl^- の共吸着と考えられるスポットが観察された。さらに，液中 AFM 観察により HOPG 上への薄膜形成も検討したところ，時間とともに C_{96} が$(\mathbf{1})_n$から放出されテラス上にランダムに吸着が生じ，特にステップ近傍では極めて結晶構造が良いと考えられる三角形状の薄膜形成が観察された。現在，その詳細を検討中である。

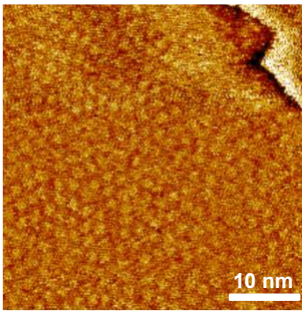


図２． 大気中で観察された Au(111) 上に形成された C_{96} 単分子膜の STM 像。

【参考文献】

1) S. Origuchi, M. Kishimoto, M. Yoshizawa, S. Yoshimoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15481.
2) J. Wu, Z. Tomovic, V. Enkelmann, K. Müllen, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 5179.
3) 織口ほか，表面と真空 **2021**, *64*, 306.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2P08

ツビッターイオン基を有するナノ構造分子膜の表面構造・機能解析

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

Interfacial Structures and Functions of Zwitterionic Molecules Adsorbed on Single-Crystal Electrodes.
Takahiro Sawaguchi,*[1] and Mutsuo Tanaka[2] (AIST,[1] Saitama Inst. of Tech.[2])

１．目的

表面に特定の機能を付与する表面修飾材料の開発は、タンパク質の非特異吸着の抑制など、バイオセンサや生体適合性が要求される医療機器などの表面構築に極めて有用である。本研究では、分子の末端あるいは側鎖にスルホベタイン(SB)基あるいはホスホリルコリン(PC)基等のツビッターイオン基を持つアルカンチオール分子[1-3]、及び、水溶性ポリマー[4,5]が Au(111)あるいは Pt(111)電極上に形成するナノ構造分子膜の構造及び機能について、電気化学 STM(EC-STM)および電気化学測定により分子レベルで解析を行った。

２．実験

表面修飾分子として末端に SB 基あるいは PC 基を導入し鎖長の異なるアルカンチオール($SHC_{12}SB$, $HSC_{12}PC$)、及び、SB 基を側鎖に導入した水溶性ポリマー(C3SB, mw. 80000)を合成して用いた。Au および Pt 単結晶は、金属線を水素・酸素炎中で溶融・結晶化して作製した。EC-STM 観察では単結晶表面に現れる(111)ファセットを直接観察面として用いた。電気化学測定では、(111)面を切り出し鏡面研磨した(111)カット試料を用いた。これら Au および Pt 単結晶電極は使用直前にアニール・クエンチ法により清浄表面を調製し、0.1mM チオール水溶液あるいは水溶性ポリマー溶液に浸漬してナノ構造分子膜を形成させた。電極は水洗した後、0.1M $HClO_4$ 溶液に導入し、EC-STM による微細構造解析ならびに電気化学測定による表面濃度および膜特性評価を行った。

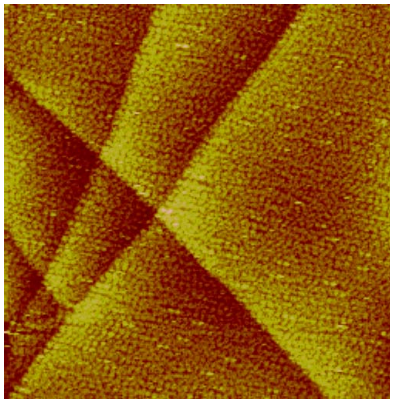


Fig.1　0.1M $HClO_4$ 中、Pt(111)/C3SB ナノ構造分子膜の EC-STM 像(200nm x 200nm). 電極電位：0.7 V vs. SCE. トンネル電流：0.5 nA.

３．結果および考察

Pt(111)電極上に吸着した SB 側鎖を持つ水溶性ポリマー(C3SB)を 0.1M $HClO_4$ 溶液中で観察した EC-STM 像を Fig. 1 に示した。C3SB ポリマーは Pt(111)テラス一面に吸着し、多重積層した構造は見られないことから、概ね単分子レベルの吸着層を形成していることが分かった。一方、0.1M $HClO_4$ 溶液中、末端 SB 基をもつ $SHC_{12}SB$ 単分子膜の Au(111)電極上での EC-STM によるその場観察では、$SHC_{12}SB$ 分子が$\sqrt{3}$ 方向に配列した単分子層が観測される。PC 基をもつ $HSC_{12}PC$ 膜においても$\sqrt{3}$ 方向への分子配列が観測され、SB 基及び PC 基はアニオン種の異なるツビッターイオン型のナノ構造分子膜であるが、ナノ構造分子膜の分子配列は基本的に同様であることが分かっている。電気化学的な Au-S 結合の還元脱離反応から見積もられる表面濃度(Γ)は、$SHC_{12}SB$ 膜及び $HSC_{12}PC$ 膜ともに 5.5×10^{-10} mol/cm^2 程度であり、EC-STM 観察で見られた分子配列構造の類似性と一致している。$SHC_{12}SB$ 単分子膜では親水的な SB 基のかさ高さが分子配向・分子配列に影響しており、C3SB ポリマー吸着膜でも SB 側鎖が表面構造に同様の影響を及ぼしているものと考えられる。さらに、$SHC_{12}SB$ 膜や $HSC_{12}PC$ 膜との構造比較を行う等、SB 基が吸着構造に及ぼす効果について詳細な検討を行っている。

【文献】 (1) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Sato, K. Yoshioka, O. Niwa, *Tetrahedron Lett.*, **50**, 4092 (2009). (2) 澤口隆博, 田中睦生, *Electrochemistry*, **83**, 106 (2015). (3) M. Tanaka, T. Sawaguchi, Y. Hirata, O. Niwa, K. Tawa, C. Kuraoka, *J. Colloid and Interface Sci.*, **497**, 309 (2017). (4) M. Tanaka, Y. Hirata, T. Sawaguchi, S. Kurosawa, *Arkivoc,* **2018 ii**, 330 (2018). (5) M. Tanaka, T. Ogawa, Y. Hirata, T. Sawaguchi, S. Kurosawa, *Sensors and Materials*, **31**, 33 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

【明日をひらく技術・教育シンポジウム】

セッション1(学生講演)

座長:武 成祥(小山工業高等専門学校)

2022年3月15日(火) 09:00 ～ 10:15 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q01(学生講演)] カルボン酸アニオン型ホスホニウム塩の低融点化と特性解析

○赤松 兵馬[1]、綱島 克彦[1]、山﨑 脩平[1]、奥野 祥治[1]、山田 裕久[2]、本間 俊将[3]、高原 茉莉[4]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 一関工業高等専門学校、4. 北九州工業高等専門学校）

09:00 ～ 09:15

[1Q02(学生講演)] シクロブタン環を有する四級ホスホニウム塩の合成と準包接水和物生成挙動

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

09:15 ～ 09:30

[1Q03(学生講演)] スルホネートアニオンを有するホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

○長谷川 駿[1]、綱島 克彦[1]、山﨑 脩平[1]、奥野 祥治[1]、山田 裕久[2]、本間 俊将[3]、髙原 茉莉[4]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校、3. 一関工業高等専門学校、4. 北九州工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[1Q04(学生講演)] 湿式法により表面改質した球殻状炭素粒子の電極挙動

○堀井 翔[1]、前森 果歩[1]、田畑 柊[1]、古崎 睦[1]、宮越 昭彦[1]、小寺 史浩[1]（1. 旭川工業高等専門学校）

09:45 ～ 10:00

[1Q05(学生講演)] 燃料電池型電解セルを用いた窒素ドープ還元型酸化グラフェンの CO_2 還元能の評価

○新奥 孝太[1]、林 出帆[1]、城石 英伸[1]、原田 祐弥[2]、吉田 司[2]（1. 東京工業高等専門学校、2. 山形大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1Q01

カルボン酸アニオン型ホスホニウム塩の低融点化と特性解析

○赤松兵馬[1]，綱島克彦[1]，山﨑脩平[1]，奥野祥治[1]，山田裕久[2]，本間俊将[3]，高原茉莉[4]
（和歌山高専[1]，奈良高専[2]，一関高専[3]，北九州高専[4]）

Lower melting point and physical properties of phosphonium salts based on carboxylate anions.
Hyoma Akamatsu,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Shuhei Yamasaki,[1] Yoshiharu Okuno,[1] Hirohisa Yamada,[2] Toshimasa Homma,[3] and Mari Takahara[4]
(NIT Wakayama College,[1] NIT Nara College,[2] NIT Ichinoseki College,[3] NIT Kitakyushu College[4])

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°C 以下の有機塩であり，難燃性，難揮発性，および高イオン導電性など分子性液体には見られない特異な特徴を有する[1]．数あるイオン液体の中でも，カルボン酸をアニオンとするイオン液体も報告されているが，その多くはイミダゾリウムカチオンやアンモニウム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．当研究グループでは，これまでにテトラエチルホスホニウム（P2222）カチオンやテトラブチルホスホニウムカチオンと種々の低級カルボン酸アニオンとの組み合わせから種々のホスホニウム塩を合成してきたが[3]，室温イオン液体となるものは希少であった．そこで本発表では，非対称ホスホニウムカチオンとしてトリエチルオクチルホスホニウム（P2228）カチオンを選定し，カルボン酸塩の低融点化を試みた結果を報告する．

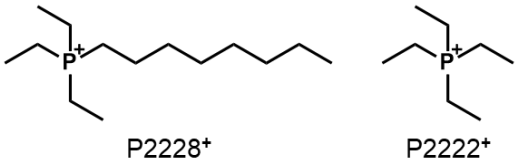


Fig. 1 Structures of phosphonium cations.

２．実験

前駆体臭化物 (P2228-Br) を溶解させた水溶液にアニオン交換樹脂 (Amberlite IRN78 OH, Sigma-Aldrich) を加え，穏やかに撹拌することにより，中間体水酸化物 (P2228-OH) を得た．この水酸化物水溶液に等モルのカルボン酸（酢酸，プロピオン酸，酪酸）を加えて中和し，50°C 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３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３種のカルボン酸塩のうち，酪酸塩（P2228-$PrCO_2$）は室温で固体となったが，酢酸塩（P2228-$MeCO_2$）およびプロピオン酸塩（P2228-$EtCO_2$）は室温で液体となった．対称性の高い P2222 カチオンとの組み合わせではいずれのカルボン酸塩も室温で固体となった[3]ことから，P2228 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．

得られたイオン液体の 25°C での物性値を Table 1 に示す．P2228-$MeCO_2$ は P2228-$EtCO_2$ よりもやや高い密度を示すことが分かった．また密度から数密度を見積もったところ，P2228-$MeCO_2$ については 3.27 mol dm^{-3}, P2228-$EtCO_2$ については 3.10 mol dm^{-3} なり，数密度も密度と同様の傾向となった．これらのことは，よりイオンサイズの小さい $MeCO^{2-}$のときに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．

Table 1 Physicochemical properties of triethyloctylphosphonium carboxylates at 25 °C .

Carboxylate	Liquid /Solid	ρ /(g cm^{-3})	η /(mPa s)	σ /(mS cm^{-1})
P2228-$MeCO_2$	Liquid	0.948	352	0.028
P2228-$EtCO_2$	Liquid	0.942	275	0.028
P2228-$PrCO_2$	Solid	-	-	-

ρ: Density at 25 °C , η: Viscosity at 25 °C ,
σ: Conductivity at 25 °C.

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q02

シクロブタン環を有する四級ホスホニウム塩の合成と準包接水和物生成挙動

○東さくら[1]，綱島克彦[1]，嶋田　仁[2]，菅原　武[2]，谷　篤史[3]（和歌山高専[1]，大阪大[2]，神戸大[3]）

Synthesis and Semiclathrate Hydrate Formation Behavior of a Quaternary Phosphonium Salt Containing a Cyclobutane Ring

Sakura Azuma,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Jin Shimada,[2] Takeshi Sugahara[2], and Atsushi Tani [3]
(NIT Wakayama College,[1] Osaka Univ.,[2] Kobe Univ. [3])

１．目的

準包接水和物（SCH）は，水素結合からなる水分子ケージに比較的大きなゲスト物質が包接されている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）塩が知られている[1]．カチオンの対アニオン種は，水分子ケージの水素結合ネットワークに参加する[1]．準包接水和物は，大気圧下，室温付近（約 273 - 300 K）で相変化することと，相変化の際に比較大きな融解エンタルピー（約 160～240 J・g^{-1}）を伴うことが知られている[1,2]．以上の利点から，蓄冷熱媒体としての利用が検討されている[1]．一方，これまで我々は TBP 塩をゲストとする種々の準包接水和物の熱力学的性質を精査してきた[3]．本発表では，メチルシクロブタンをアルキル鎖に有する四級ホスホニウム臭化物（P444(1cy-4)-Br，Fig. 1）をゲスト物質とした準包接水和物を調製し，その生成挙動を調査した結果を報告する．

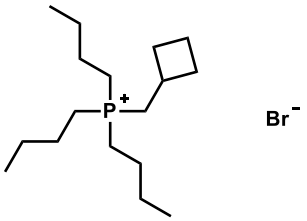


Fig. 1 Chemical structures of P444(1cy-4)-Br.

２．実験

P444(1cy-4)-Brは，トリブチルホスフィンと(ブロモメチル)シクロブタンとの求核反応により合成した．合成確認は^{1}H-，^{13}C-，および^{31}P-NMRにより行った．得られたP444(1cy-4)-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，準包接水和物を生成させるために冷凍庫内で十分に冷却した．得られた準包接水和物を268 Kの恒温槽にて一昼夜保持した後，268 Kから0.1 K/stepの速度で昇温した．一時間おきに攪拌し，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，準包接水和物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

まず，P444(1cy-4)-Br は水溶性を示し，この水溶液から準包接水和物を生成することが確認された．この塩をゲスト物質とする準包接水和物の相平衡図を Fig. 2 に示す．P444(1cy-4)-Br をゲスト物質とする準包接水和物の最高相平衡温度は約 279K であり，対応する無置換型である P4444-Br をゲスト物質とする準包接水和物の最高相平衡温度（約 282K）よりも低い温度であることが分かった．これは，アルキル鎖に環状部位を導入することにより水和物ケージの安定性が低下することに起因すると考えられ，アルキル鎖に不飽和結合を導入した場合の結果[3]に類似する現象であることも分かった．

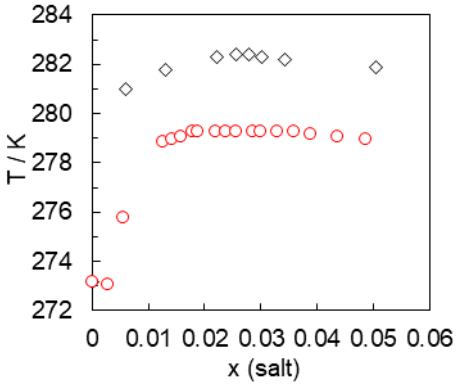


Fig. 1 Equilibrium temperature (*T*)–composition (*x*) diagrams in P444R-Br (R = 4 in black[2], R=1cy-4 in red).

(1) 日本エネルギー学会天然ガス部会編，“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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q03

スルホネートアニオンを有するホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

○長谷川駿[1]，綱島克彦[1]，山﨑脩平[1]，奥野祥治[1]，山田裕久[2]，本間俊将[3]，髙原茉莉[4]
（和歌山高専[1]，奈良高専[2]，一関高専[3]，北九州高専[4]）

Synthesis and Physicochemical Properties of Phosphonium Ionic Liquids Based on Sulfonate Anions
Shun Hasegawa,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Shuhei Yamasaki,[1] Yoshiharu Okuno,[1] Hirohisa Yamada,[2] Toshimasa Homma,[3] and Mari Takahara[4]
(NIT Wakayama College,[1] NIT Nara College,[2] NIT Ichinoseki College,[3] NIT Kitakyushu College[4])

１．目的

イオン液体（ILs）はカチオンとアニオンからなる常温で液体の有機塩であり，カチオンとアニオンの組み合わせが豊富であることや，置換基の導入による化学構造の設計が容易であることから有望な液体材料である．多種多様の ILs が提案されているが，四級ホスホニウムカチオンを主体とする ILs の報告例は少ないのが現状である．我々はこれまでに，ビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミドやビス(フルオロスルホニル)アミドのような典型的なアニオンとの組み合わせでホスホニウム ILs を設計してきた[1,2]．加えて，種々のアニオン系への更なる拡張も求められている．そこで，本発表では，テトラブチルホスホニウムカチオン（$P4444^+$）と種々のスルホネートアニオンを組み合わせた ILs を合成し（Fig. 1），その物理化学的特性を調査した結果を報告する．

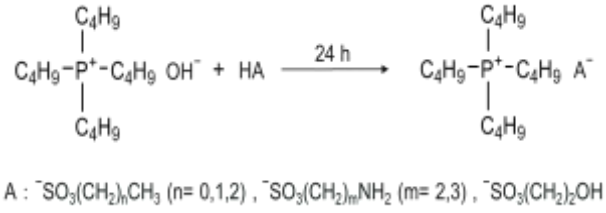


Fig. 1 Neutralization reactions to obtain sulfonate-based ILs.

２．実験

前駆体ホスホニウム水酸化物（P4444-OH）と各種スルホン酸との中和反応によりホスホニウム ILs を調製した．得られたホスホニウム ILs を減圧加熱下で脱水し，カールフィッシャー滴定により残留水分量を測定した．密度，粘度，導電率，熱分解温度などの物理化学的特性を不活性ガス中で測定した．

３．結果および考察

得られたスルホネート塩はいずれも水溶性であった．このうち$^-SO_3CH_3$，$^-SO_3CH_2CH_3$，$^-SO_3(CH_2)_2CH_3$ をアニオンとするホスホニウム塩は室温で白色の結晶性固体であったが，アミノ基および水酸基を有するスルホネートアニオン型ホスホニウム塩はいずれも室温で高粘性の液体となった．

Table 1 に得られた ILs の 25 ℃における物理化学的特性の一覧を示す．これらの ILs はいずれも，高い粘性かつ低い導電性を示した．とりわけ，P4444-$SO_3(CH_2)_3NH_2$ は最も低い密度を示し，かつ最も高い粘度および最も低い導電率を示した．これは，アニオンに有するアミノ基の強い極性に起因する影響と考えられる．本発表では，熱分解挙動等についても議論する予定である．

Table 1 Physical property of Sulfonic acid type phosphonium ionic liquids.

Ionic liquid	ρ [a] / (g cm^{-3})	η [b] / (mPa s)	σ [c] / (mS cm^{-1})	T_{dec} [d] / (°C)	Water content / (ppm)
P4444-$SO_3(CH_2)_2NH_2$	1.031	1392	0.071	358	746
P4444-$SO_3(CH_2)_3NH_2$	1.024	1788	0.049	322	596
P4444-$SO_3(CH_2)_2OH$	1.047	1486	0.081	349	638

a: Density at 25 °C , b: Viscosity at 25 °C , c: Conductivity at 25°C ,
d: Thermal decomposition temperature (10% weight loss)

(1) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.* **9**, 2353 (2007).
(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.* **13**, 178 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q04

湿式法により表面改質した球殻状炭素粒子の電極挙動

○堀井翔，前森果歩，田畑柊，古崎睦，宮越昭彦，小寺史浩 (旭川高専)

Electrode Behavior of Surface-Modified Spherical Carbon Particles by Wet Process

Kakeru Horii, Kaho Maemori, Shu Tabata, Atsushi Furusaki, Akihiko Miyakoshi, Fumihiro Kodera
(Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.)

１．目的

球殻状ナノカーボンは, エレクトロニクス, 医療など広い分野で大きな便益をもたらすと期待されている．特に，電極材料としてさまざまな応用が模索されており，表面改質による高機能化，新機能発現に関心が集まっている．我々は，マイクロ波＋分解触媒によるメタン直接分解法を用いて Ni 内包オニオンライクカーボンを合成し，その電極応用に取り組んできた.[1] また，その表面改質および新機能の発現にも関心を寄せてきた.[2] 近年，身近な酸化剤である塩素のオキソ酸が円筒状ナノカーボンであるカーボンナノチューブに対して強く作用することが報告された.[3] そこで本研究では，酸化剤として塩素のオキソ酸のひとつである次亜塩素酸ナトリウムおよび過酸化水素を用いて，球殻状ナノカーボンであるフラーレンの表面改質処理を実施し，その効果について電気化学的に評価したので報告する．

２．実験

球殻状ナノカーボンとしてフラーレン C_{60}（99.5%, 富士フイルム和光純薬）を用いた．酸化剤として，次亜塩素酸ナトリウム（富士フイルム和光純薬）または過酸化水素（富士フイルム和光純薬）を用いた．溶液の調製には，Milli-Q 水製造装置により精製した超純水（18 MΩ・cm）を使用した．フラーレン C_{60} を酸化剤に任意時間浸漬させることにより表面処理を実施した．処理による表面状態の変化は，ラマン分光光度計 (NRS-5100, 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) により解析した．また，電気化学計測は，電気化学システム（HAG-1512m, Hokuto Denko）および電気化学アナライザー（ALS611B, BAS）を用いて 3 電極式により実施した．

３．結果および考察

酸化剤によるフラーレン C_{60} の湿式処理を任意の時間実施した．次亜塩素酸および過酸化水素により処理した C_{60} 粉末の経時変化を Fig.1(a)と(b)に示す．Fig.1(a)と(b)の比較から，次亜塩素酸処理では，ほとんどの C_{60} 粉末が分解したのに対して，過酸化水素処理では多量の C_{60} 粉末が残存した．また，赤外顕微鏡およびラマン分光光度計による測定結果から，C_{60} に対する酸化剤の効果を考察した．さらに，処理前後の C_{60} 粉末を非水溶媒に溶解させサイクリックボルタンメトリーを実施した．処理前後のボルタモグラムには，明らかな差が確認された．特に，各々のレドックスピーク電位に影響が観測された．

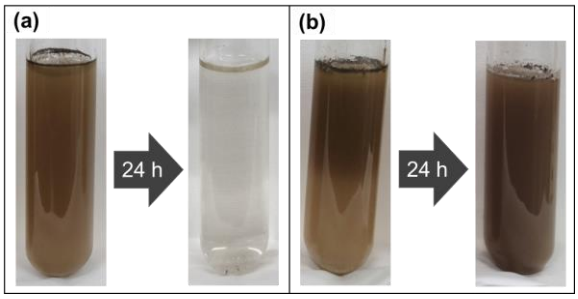


Fig.1 Image of wet treatment of C_{60} powder using NaClO (a) or H_2O_2 (b) as oxidant. Treatment time: 24 hours.

(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) M. Zhang, Y. Deng, M. Yang, H. Nakajima, M. Yudasaka, S. Iijima, T. Okazaki, *Scientific Reports*, **9**, 1284 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q05

燃料電池型電解セルを用いた窒素ドープ還元型酸化グラフェンの CO_2 還元能の評価

○新奥孝太[1]，林出帆[1]，城石英伸[1]，原田祐弥[2]，吉田司[2]（東京工業高等専門学校[1]，山形大学[2]）

Evaluation of CO2 reduction ability of nitrogen-doped reduced graphene oxide using a fuel-cell type electrolytic cell.
Kota Shinoku[1], Izuho Hayashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Yuya Harada[2], Tsukasa Yoshida[2] (National Institute of Technology, Tokyo College[1], Yamagata University[2])

1．目的

近年，ポリドーパミン(PDA)が，高効率な非金属 CO_2 還元触媒として機能することが報告され，注目を集めている[1]．このような非金属触媒を研究開発することは，SDGs の観点からも重要である．我々は，熱処理によって合成したシトシン[2]およびチロシン[3]由来触媒に CO_2 還元能があることを報告した．本研究では，Hummers 法により合成した酸化グラフェンをアンモニア下高温で還元することで窒素ドープ還元型酸化グラフェンを合成し，燃料電池型電解セルを用いて CO_2 電解還元活性を評価することを目的とした．

2．実験

触媒の合成は次のように行った．200 mL 三角フラスコ中で 300 mL の氷水（0℃）にグラファイト 3 g，濃硫酸 100 mL を加え，十分撹拌した後，過マンガン酸カリウム 9 g を加えた．35℃で 5 h 加熱した後，氷水で 15 分冷却を行い，30%過酸化水素 10 mL を加えた．この反応液を洗浄・乾燥して得られた酸化グラフェンを，アンモニア雰囲気下において，温度 600°C で 60 分間熱処理することによって N ドープ還元型酸化グラフェンを合成した．合成した触媒を NrGO-600°C-60 min と称す．触媒のキャラクタリゼーションは XPS 測定によって行った．

合成した触媒および Pt/C のそれぞれに 2-プロパノールおよび 5 wt% Nafion®2-プロパノール溶液，Milli-Q 水を加えて，振盪することでそれぞれの触媒インクを調製した．スプレー法を用いてそれぞれカーボンペーパー(TGP-H-060, 東レ)に塗布した後，135℃で Nafion®膜(NR-212, Dupont)にホットプレスすることで膜電極接合体(MEA)とした．

MEA を Fig. 1 に示すような燃料電池型電解セル(PEM-004H_2O，Chemix)に組み込み，アノードには加湿した水素ガス(50 mL min^{-1})，カソードには Ar または CO_2 ガスを 10 mL min^{-1})で流通させて CV，擬定常状態ボルタンメトリー(SSV)および定電位電解を 25°C で行った．2 電極式による測定であるが，カソード側の電流値が十分小さいことから，アノード側は疑似 RHE 電極として機能すると考えられる．

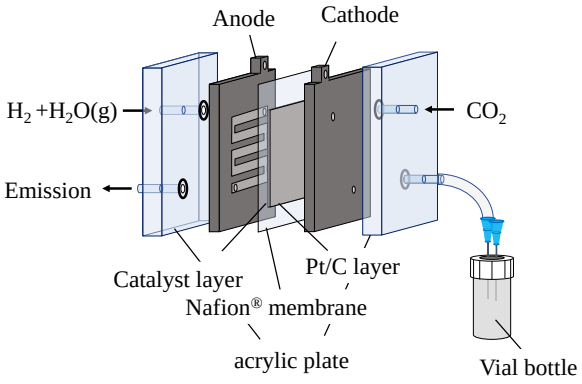


Fig. 1 Schematic diagram of a fuel cell type electrolysis cell.

3．結果および考察

XPS により触媒表面の原子濃度の割合を測定したところ，熱処理による還元によって触媒表面の酸素原子濃度は減少し，アンモニア下で熱処理を行うことによって窒素原子濃度が増加することが明らかになった．

Fig. 2 に合成した触媒の SSV 測定結果を示す．−0.1 V 以下において，Ar 下と比較して CO_2 下のカソード電流の増加が確認された．

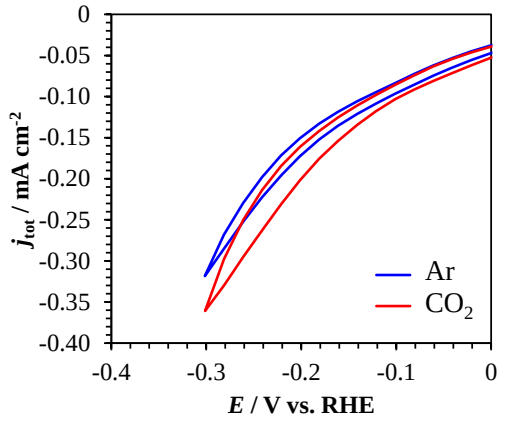


Fig. 2 SSVs of NrGO-600°C-60 min under Ar and CO_2 atmosphere at 25°C Step time is 60 s.

1) H. Coskun, et al., *Sci. Adv.* **3**, e1700686 (2017).
2) 西澤菜々美，日本太陽エネルギー学会講演論文集(2020) 講演番号 84.
3) 新奥孝太，電気化学会第 88 回大会要旨集(2021) 講演番号 3T23.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション2(一般講演)

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

2022年3月15日(火) 10:30 ～ 11:00 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q06(一般講演)] SDGs啓発を指向した化学系生涯教育事業の展開とその検証

○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）

10:30 ～　10:45

[1Q07(一般講演)] インタラクティブ電子ビックの作製と専門英語教育への活用

○武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井 圭[1]、酒井 洋[1] （1. 小山工業高等専門学校）

10:45 ～　11:00

©公益社団法人 電気化学会

1Q06

SDGs 啓発を指向した化学系生涯教育事業の展開とその検証

○田村健治[1]（産技高専・品川[1]）

Development and Verification of Projects for Lifelong Education on Chemistry and Environmental Chemistry towards Enlightening Sustainable Development Goals (SDGs)

Kenji Tamura[1] (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1])

１．目的

地域連携を基盤とする社会貢献事業の一環として近隣の小中学校・自治体・公共施設・学協会・財団あるいは企業などからの要請に対して柔軟な対応を行い、教科教育に留まらない導入・社会・生涯・実務教育分野に関する化学あるいは環境化学に特化した様々な教育的催事を継続的に企画・実践・運営してきた[1,2]。

2030 年を達成年限として 2015 年に国連が定めた 17 のゴール・169 のターゲット・232 のグローバル指標で構成される持続可能な開発目標 SDGs（Sustainable Development Goals）への取組が地球規模で強く求められている。これらの開発目標には化学系の知識や技術を活用することで目標達成をより効果的に支援することが可能な領域が包含されている。第 4 目標（SDG4）では、「すべての人々への、包摂的かつ公正な質の高い教育を確保し、生涯学習の機会を促進する」が掲げられている。SDGs 啓発事業の一環として、これまでに継続してきた導入・社会・生涯・実務教育事業への連携を検討した。本報では、一般・社会人を対象とする生涯教育事業における SDGs 啓発を指向した教育的催事を中心に報告する。

２．SDGs の概要と本事業との関わり

5 つの主要原則（㋐普遍性㋑包摂性㋒参画型㋓統合性㋔透明性・説明責任）に基づく SDGs は 193 の国連加盟国が 2016 年から 15 年間で達成するために掲げた開発目標であり、3 階層（⑴経済⑵社会⑶環境（生物圏））からなる 17 のゴール（開発目標：①貧困②飢餓③保健④教育⑤ジェンダー⑥水・衛生⑦エネルギー⑧成長・雇用⑨イノベーション⑩不平等⑪都市⑫生産・消費⑬気候変動⑭海洋資源⑮陸上資源⑯平和⑰実施手段）と課題ごとに設定された具体的な 169 のターゲット（達成基準）で構成される。これらのうち、日本政府はアクションプラン 2020 として更に具体化・拡充した 8 つの優先課題（その頭文字から 5P（❶人間❷地球❸豊かさ❹平和❺パートナーシップ）と呼ばれている）を掲げ、我が国の姿を国際社会に示している。また、進捗状況を推し測る基準として 232 のグローバル指標（ターゲットの達成度）が定められている。

本事業では、第 4 目標（SDG4）の第 7 ターゲットである「2030 年までに持続可能な開発と持続可能なライフスタイル、人権、ジェンダー平等、平和と非暴力の文化、グローバル市民、および文化的多様性と文化が持続可能な開発をもたらす貢献の理解などの教育を通じて、すべての学習者が持続可能な開発を推進するための知識とスキルを獲得するようにする」の推進を基盤として、第 6、7、12 目標（SDG6、7、12）を啓発する知識やスキルを反映させた実験などを取り入れた教育的催事への刷新あるいは改良を検討しながら継続している。新型コロナウイルス感染症の影響が反映されて以来、青少年世代に対する教育的催事への制限が大きく継続的であるため、一般・社会人を対象とする生涯教育に関する教育的催事から着手することを余儀なくされている。本事業を通して、一般・社会人の学習機会を増加させ、学習した知識やスキルを家庭や職場における日常生活などへの還元を促し、国民一人一人の意識および行動改革に微力ながら寄与している。

３．本事業の成果と検証

現在までの検証では、一般・社会人を対象とする生涯教育分野における教育的催事では、第 12 目標（SDG12：生産と消費に関する達成目標）に関する教育効果が特に大きいと考えられる。特筆すべきは、一般・社会人を受講者（学習者）とする教育的催事においては、食品ロスや廃棄物の削減に関する知見やスキルに対する興味関心が非常に高く、実験や講義による学習の前後で、考え方や価値観の変化が顕著であり、SDGs 推進に繋がる身近な日常生活の見直しの契機となり、持続可能な社会構築への参画意識が芽生え始めている。

参考文献等
(1) K. Tamura, *86th Spring Meeting Electrochem. Soc. Jpn.,* 1M08, Kyoto (2019).
(2) K. Tamura, *Chemical Communication Award 2018 Jury Special Award* (Japan Union of Chemical Science and Technology)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q07

インタラクティブ電子ブックの作製と専門英語教育への活用

○武　成祥[1]，飯島道弘[1]，出川強志[1]，西井　圭[1]，酒井　洋[1]（小山高専[1]）

Development of Interactive e-Books and Its Application on Professional English Education

Seisho Take,[1] Michihiro Iijima,[1] Tsuyoshi Degawa,[1] Kei Nishii,[1]and Hiroshi Sakai[1] (NIT, Oyama College[1])

１．目的

英語教育は情報技術やインターネットの発達で多様化してきている。高専生の英語教育について、今まで様々な検討や工夫がされてきたが、学習内容は一般的な知識にとどまり学生は英語学習の必要性を理解しにくい。また、英語学習意欲が湧くモチベーションを持たなかったと感じる。一方、専門授業への英語の組込は基本的に英語による座学の授業、科目関連の英単語リストの配布・試験であり、授業は一方通行の断続的学習で、その効果は非常に限定的であった。本研究では、高専生が最も興味をもつ実験科目に着目し、e-Book を含めインタラクティブなコンテンツの開発およびその最適な利用方法の実践を行い、高専英語教育の新しいアプローチを探る。

２．電子ブックの構成

物質工学科１学年の「化学基礎実験」科目に合わせ（１）によく使われている実験器具に関する e-Book と（２）実験内容と知識を問うクイズ方式の e-Book と 2 種類のものを作成した。

１）．実験器具に関するインタラクティブ e-Book

Fig.1 のように、1 つの実験器具について、(1) 画像、(2) 文字および音声説明、オンラインの動画リンク、(3) リンク先で解説付きのクイズ Microsoft の Forms のクイズ、そして(4) 音声で質問や指示の 4 つの部分で構成している。これによって実験中のグループ学習や放課後の自己学習に組み込み、英語の読む、聞く、話す力を鍛える。

２）．実験内容と知識を問うクイズ方式の e-Book

Fig. 2 のように各実験の実験内容とその背景知識を問うクイズ方式 e-Book を作成した。英語の読解力と専門知識とコラボし「一石二鳥」の効果を狙う。

１）と２）の e-Book に合わせ、Microsoft の Forms で実験器具英単語の英訳、和訳およびスペルチェッククイズの３点セットを作成し学習の補助と成果確認ツールとした。

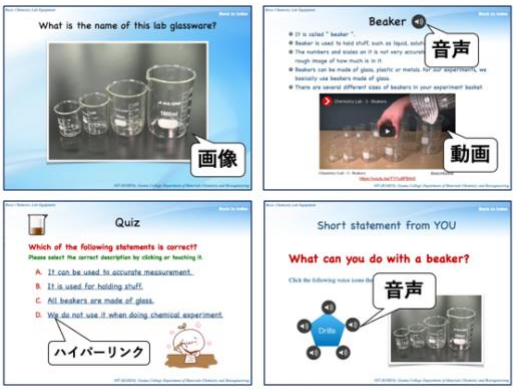


Fig.1 Contents (photo, sound, video, quiz, question) of e-Book for lab equipment.

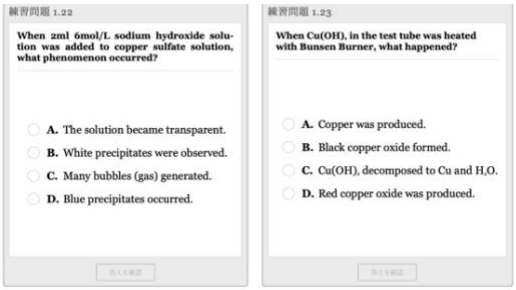


Fig.2 Quiz e-Book for learning English and knowledge about experiments.

３．電子ブックによる専門英語教育の実施

毎週の学生実験後に上記の２種類の e-Book を使い英語学習を行った。1 グループ 4 人としローテーションで毎回違う学生に司会を担当させた。特に高専生が苦手とする聞くことと話すことを強化するため、e-Book の音声質問を聞いて答えることや、お互いに英語で質問することなどを行った（Fig.1）。さらに、これらのコンテンツを学生に公開し、放課後の自己学習を促した。また、学習効果の検証も兼ねて毎週実験器具の英単語クイズ（英訳、和訳とスペルチェック）を実施した。英単語クイズの平均スコアは、週ごとに伸びていくことから学習効果を確認した。また、実施後のアンケートで、85％の学生は e-Book による専門英語学習は紙媒体より効果的であったと回答した。

アンケート結果の要望より、今後実験器具に関するコンテンツの充実および英語と専門知識を同時に学べるクイズ問題の拡充を行い、より良いインタラクティブ e-Book の開発を計画している。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション3(特別講演)

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

2022年3月15日(火) 11:00 〜 11:45 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q08(特別講演)] 微生物をみる，はかる，つかう

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

11:00 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1Q08

微生物をみる，はかる，つかう

○椎木 弘，田邉 壮，松井 響平，保田 聖二（阪府大）
Observation, measurement, detection and utilization of microorganisms
Hiroshi Shiigi, So Tanabe, Kyohei Matsui and Seiji Yasuda (Osaka Pref. Univ.)

19世紀に確立された純粋培養法は，細菌分離法の一つとして今も広く利用されている。寒天平板培地に細菌懸濁液を塗抹して培養した際，単独細胞が増殖して形成されたコロニーが目視で確認できることから，生菌計数にも利用される。また，特定菌種の発育に対応した成分（炭素源，窒素源，無機塩類など）を含む培地を用いることで定量のみならず定性的な評価にも利用可能である。菌種によって酸素要求量が異なることも分離・検査に有用である。培地に接種した細菌の発育増殖相は4段階に分けて考えられる。第1相の遅滞期では細菌が培地成分を取り込むことで代謝が活発化され，細胞内でエネルギーを産生する。このときの菌数増加は顕著ではない。第2相の対数増殖期では，培地に充分に適応した細菌（母細胞）が分裂して2つの細胞となり（2分裂），引き続きそれらが2分裂を繰り返す（菌数＝2^n）。例えば大腸菌は最適条件において20分で1回分裂する（世代時間）。1細胞が20分周期で分裂を繰り返すと，9時間後には1.3×10^8細胞個まで増殖する。この頃になるとコロニーの目視確認が可能になるため，コロニー形成単位（CFU）として，増殖可能な生菌数を示す単位として扱うことが可能である（1CFU＝試料中に含まれる生菌1細胞）。第3相では，さらに菌数増加し栄養成分が不足しはじめるため，分裂速度が低下したり，死滅する菌が増えたりして菌数は一定になる（静止期）。その後，第4相では分裂よりも死滅が優勢になるため生菌数が減少する（死滅期）。このように，最適条件での培養においても細菌の代謝や菌数の動態は菌種によって大きく異なることが予測される。細菌の生命維持や分裂増殖は，細胞内における代謝によって達成される。代謝は，栄養素である有機化合物を分解するとともに化学的エネルギーとなるアデノシン三リン酸（ATP）を生成する異化と，このエネルギーを使って菌体構成成分を生合成する同化によって大きく区分される。代謝は一連の化学反応であるので，反応物や生成物，あるいは電子移動反応に着目した計測によって菌数や細胞活性の評価が可能である。本研究グループでは，みる（観察），はかる（計測・検出），つかう（利用）の観点から，細菌を取り扱っている。

バイオイメージングは，目的とする細胞や組織レベルの観察により，その形態や動態について画像化する手法であり，広義においてセンシングやアッセイを二次元，三次元的に展開したものである。その手法は多岐にわたり，試料の種類と観測する現象により最適なものを選択する必要がある。特に，光学系に基づき顕微鏡を用いた1細胞レベルでの観察が可能であるため，高感度な検出が達成される点で興味深い。暗視野顕微鏡は，試料の屈折率の相違により生じる散乱・回折・反射光に基づいた高いコントラスト像の取得ができるため，理論分解能（200 nm）以下の観察が可能である。しかしながら，細菌はその80%以上が水で構成されており，大気中での観察では十分な散乱強度の取得が困難である。そこで，本研究グループでは暗視野顕微鏡下における，導電性高分子を用いた細菌の電極への固定と観察，および金属ナノ粒子を光学標識とした細菌検出について研究している。

1) K. Ishiki, H. Shiigi, *Anal. Chem.*, **91**(22), 14401-14406 (2019).
2) M. Saito et.al., *Anal. Chem.*, **91**(20), 12793-12798 (2019).
3) D. Q. Nguyen, K. Ishiki, H. Shiigi, *Microchim. Acta*, **185**(10), 465 (2018).
4) K. Ishiki et.al., *Anal. Chem.*, **90**(18), 10903-10909 (2018).
5) T. Kinoshita et.al., *Anal. Chem.*, **90**(6), 4098-4103 (2018).
6) T. Kinoshita et.al., *Anal. Chem.*, **89**(8), 4680-4684 (2017).
7) D. Q. Le et.al., *Anal. Chem.*, **87**(16), 8416-8423 (2015).
8) D. Q. Le et.al., *Anal. Chem.*, **87**(7), 4047-4052 (2015).
9) H. Shiigi et.al., *Anal. Chem.*, **87**(7), 4042-4046 (2015).
10) H. Shiigi et.al., *Chem. Commun.*, **50**, 6252-6255 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション4(特別講演)

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

2022年3月15日(火) 13:00 〜 13:45 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q09(特別講演)] マイクロ波メタン分解を応用したクリーンエネルギー変換

○小寺 史浩[1] （1. 旭川工業高等専門学校）

13:00 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1Q09

マイクロ波メタン分解を応用したクリーンエネルギー変換

○小寺史浩（旭川高専）

Application of Microwave-Assisted Catalytic Methane Decomposition for Clean Energy Conversion

Fumihiro Kodera (Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.)

１．はじめに

地球温暖化対策と経済成長の両立から温室効果ガスの資源転換に関心が集まっている．温室効果ガスであり天然ガスの主成分でもあるメタンは主要な転換対象である．しかしながら，熱力学的平衡による制限や生成した炭素の触媒被毒などによりメタンの直接転換は容易でない[1]. その中でも実効性の高い直接転換技術として，マイクロ波＋触媒によるメタン分解反応がある．世界の潮流として，Menendez らのグループによるマイクロ波＋触媒を応用した気相中のマイクロ波化学反応の報告[2,3]を境にして，マイクロ波を応用した研究領域が拡大した．我々の研究グループでは，マルチモード式マイクロ波＋触媒による気相中でのメタン直接分解反応（$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$）に着目して研究に取り組んでおり，直接反応による水素製造のみならず副次的に生成する Ni 内包オニオンライクカーボン（Ni@OLC）を電極に応用した間接的な水素製造にも取り組んでいる．本研究では，このマイクロ波メタン分解を応用したクリーンエネルギー変換に関するこれまでの歩みについて報告する[4-9].

２．実験

メタン直接分解には，マルチモードマイクロ波反応器（μReactor Ex, 四国計装株式会社）を用いた．反応器に用いたメタン分解触媒は，SiC（30.3 wt%), Ni 粉末 (20.2 wt%), HZSM-5 (48.5 wt%), Mo_2C (1.0 wt%) で構成された．ここで，HZSM-5 はプロトン（H^+）交換型 ZSM-5 ゼオライトであり，高い酸活性を持つ触媒である．

合成された粉末は，物理的および化学的な前処理により分離精製された．前処理を施した合成粉末は，X 線回折，蛍光 X 線，走査型電子顕微鏡，透過型電子顕微鏡（TEM），X 線光電子分光法等により解析された．Fig.1 に Ni@OLC の TEM 画像を示す．

電気化学測定には，HZ-5000 システム（HAG-1512m，北斗電工）を主に使用した．電気化学セルには，作用電極として任意に加工した Ni@OLC 電極，参照電極として Ag/AgCl（3-M NaCl，BAS），対極として螺旋状 Pt ワイヤーを用いる 3 電極式を選定した．電気化学測定溶液の脱気には，高純度アルゴン（99.9999%）を用い，測定は温調下で実施した．

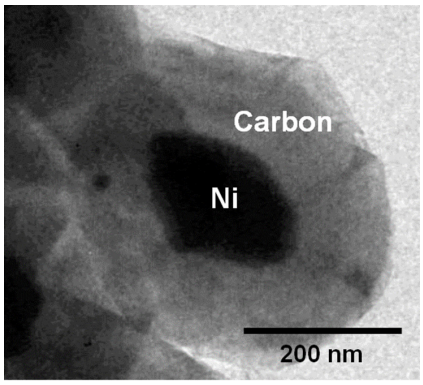


Fig.1 TEM micrograph of Ni@OLC prepared by microwave-assisted catalytic decomposition. Reproduced with permission of The Electrochemical Society of Japan[4].

謝辞

本研究の一部は，長岡技大の技学イノベーション機器共用ネットワーク，JSPS 科研費，富山大学研究推進機構 水素同位体科学研究センターの支援を受けて実施したものです．関係各位に謝意を表します．

参考文献

(1) U.P.M. Ashik, W.M.A. W. Daud, H. F. Abbas, *Renew. Sustain. Energy Rev*., **44**, 221 (2015).
(2) B. Fidalgo, A. Dominguez, J.J. Pis, J.A. Menendez, *J. Hydrogen Energy*, **33**, 4337 (2008).
(3) B. Fidalgo, A. Arenillas, J.A. Menendez, *Fuel Process. Technol*., **92**, 1531 (2011).
(4) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
(5) F. Kodera, N. Yoshida, H. Ishikawa, R. Saito, S. Nakagawa, A. Miyakoshi, M. Umeda, *ECS Transactions*, **75**, 859 (2016).
(6) F. Kodera, R. Saito, H. Ishikawa, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electroanalysis*, **31**, 1245 (2019).
(7) F. Kodera, N. Yoshida, M. Inoue, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ECS Transactions*, **98**, 699 (2020).
(8) 宮越，石丸，長谷川，吉谷，小寺，*日本電磁波エネルギー応用学会誌*, **5**, 29 (2021).
(9) F. Kodera, M. Inoue, S. Nobuo, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ChemistrySelect*, **6**, 9330 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション5(学生講演)

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3月15日(火) 13:45 ～ 14:30 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q10(学生講演)] イオン液体修飾 Ptナノ粒子上での酸素還元活性の評価

○安藤 うた[1]、岡田 拓也[1]、姚 宇[1]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）

13:45 ～　14:00

[1Q11(学生講演)] シラン系樹脂コーティング膜上へのバイオフィルム付着性に及ぼす純水及び模擬バイオフィルム溶液の濡れ性の影響

○堀井 雅也[1]、平井 信充[1]、佐野 勝彦[1,2]、鈴木 章[2]、澤田 善秋[2]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、黒田 大介[1]、兼松 秀行[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 株式会社ディ・アンド・ディ）

14:00 ～　14:15

[1Q12(学生講演)] 紫外線照射したガラス基板上へのバイオフィルム生成能および純水、模擬バイオフィルム溶液の濡れ性評価

○三輪 有平[1]、平井 信充[1]、佐野 勝彦[1,2]、鈴木 章[2]、澤田 善秋[2]、幸後 健[1]、小川 亜希子[1]、黒田 大介[1]、兼松 秀行[1] （1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 株式会社ディ・アンド・ディ）

14:15 ～　14:30

©公益社団法人 電気化学会

1Q10

イオン液体修飾 Pt ナノ粒子上での酸素還元活性の評価

○安藤 うた 1、岡田 拓也 1、姚 宇 1、片倉 勝己 1、綱島 克彦 2、山田 裕久 1
（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校）
Mass and surface activities of oxygen reduction reaction on ionic liquids modified Pt nanoparticles
Uta Ando[1], Takuya Okada[1], Yu Yao[1], Shuhei Yamasaki[2], Yusuke Hunasako[2], Katsuhiko Tsunashima[2], Katsumi Katakura[1], and Hirohisa Yamada[1] ([1]NIT, Nara College, [2]NIT, Wakayama College)

１．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)用カソード触媒として一般的に用いられている Pt は、高価かつ希少な金属であるため、質量当たりの酸素還元活性と耐久性の向上が求められている。近年、イオン液体を Pt 触媒に修飾することで、Pt 表面上の OH 被毒を低減し、質量活性が向上し、耐久性も高くなることが報告されている [1)]。そこで本研究では、3 次元的な構造をデザインしやすい 4 級イオン液体の中でもアンモニウム系よりも耐酸化性が高いホスホニウムイオン系イオン液体に着目し、イオン液体修飾 Pt/C 触媒（Pt/C-SCILL: Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer) [2)]の酸素還元活性について検討した。

２．実験

Pt/C-SCILL 上での酸素還元反応(ORR)活性について回転ディスク電極法(Rotating Disk Electrode : RDE)を用いて解析した [3)]。イオン液体としてホスホニウムイオン液体（$PXXXY^+TFSA^-$[アルキル鎖 X= 4　Y= 1, 12, 16]を用いた。作用極として、キャスト法により Pt/C(Cabot 社製, Vulcan XC-72R®)触媒を電極上に塗布し、乾燥後、各種イオン液体リキャストして電極を作製した。イオン液体の厚みはカーボン担体の BET 表面積算に対して算出した。対極には Pt 線、参照極には可逆水素電極(RHE)、電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用いた。走査電位範囲を 0.05-1.2 V、掃引速度を 50 mV s^{-1} として Ar 雰囲気下で Cyclic Voltammetry(CV)を行った。ORR の質量活性(MA)および表面積比活性(SA)は酸素雰囲気下で電位を 0.05-1.0 V の範囲で貴な方向に 10 mV s^{-1} で走査して対流ボルタンメトリー(LSV)を実施し、Koutecky-Levich 式より算出した。

３．結果および考察

イオン液体の非対称部位を変化させたときの CV および LSV 測定結果を Fig. 1 に示す。イオン液体の塗布により Pt 特有の水素吸脱着波は若干減少した。CV より得られた ECSA および LSV より求めた 0.9 V での質量活性 MA と表面積比活性 SA を Fig. 2 にまとめた。MA、SA は IL の非対称部位にある炭素鎖が長くなるにつれて向上し、P444(16)-TFSA において最大値をとり、それぞれ 1.44 倍、1.62 倍の活性増大を確認した。アルキル鎖長が長くなると粘性も高くなり、拡散係数やイオン伝導度は減少する傾向にある。一方で、我々の微小電極法での解析の結果、アルキル鎖長が長くなると V_m が大きくなり、酸素溶解度が増加することがわかっている。本研究ではイオン液体の塗布厚みが 0.1 nm 以下と非常に薄いため、拡散の影響は小さく、酸素溶解度の影響が大きい可能性について検討している。

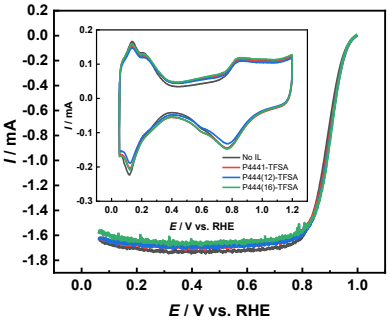


Fig. 1 LSVs for ORR and (inset) corresponding CVs using different ionic liquids.

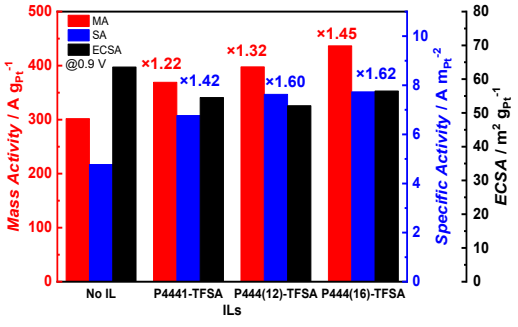


Fig. 2 Comparison of mass activity and specific activity using different ionic liquids.

[Reference]
1) Gui-Rong Zhang, *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 8244-8254 (2018).
2) Gui-Rong Zhang and Bastian J. M. Etzold, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2010977 (2021).
3) M. Inaba, H. Yamada, J. Tokunaga and A. Tasaka, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7 (12)**, A474-A476 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q11

シラン系樹脂コーティング膜上へのバイオフィルム付着性に及ぼす純水及び模擬バイオフィルム溶液の濡れ性の影響

○堀井雅也[1], 平井信充[1], 佐野勝彦[1,2], 鈴木彰[2], 澤田善秋[2], 幸後健[1], 小川亜希子[1], 黒田大介[1], 兼松秀行[1]
（鈴鹿工業高等専門学校[1], 株式会社ディ・アンド・ディ[2]）

Effect of Wettability of Pure Water and Simulated Biofilm Solution on Biofilm Adhesion on Silane Resin Coating
Masaya Horii[1] , Nobumitu Hirai[1], Katuhiko Sano[1,2], Akira Suzuki[1], Yosiharu Sawada[2], Takeru Kougo[1], Akiko Ogawa[1], Daisuke Kuroda[1], and Hideyuki Kanematsu[1]
(National Institute of Technology (KOSEN), Suzuka College.[1] D&D Corporation.[2])

１．目的

現在、屋外にある世界中の岩や木材で造られている世界遺産や国宝などの文化財、例えば、トルコのカッパドキアの岩石遺跡群や日本の歴史ある木造の建築物等には、長い年月により風化が進み微細孔ができ、そこに雨水等が浸透することで劣化や崩壊が進んでいるという問題がある。このような問題を解決するためには、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。このような問題を解決する被膜剤の候補の１つとして、シラン系樹脂コーティング膜が挙げられる。シラン系樹脂コーティング膜は、透明で耐久性にも優れており、ガス等も透過しにくいという優れた特徴を有した被膜剤であるが、更にバイオフィルム等の汚れが付着しにくいことも求められている。汚れ等が付着しにくいシラン系樹脂コーティング膜の実現のため、シラン系樹脂コーティング膜上への純水および模擬バイオフィルム溶液の接触角や付着仕事等や、それらとバイオフィルム付着挙動との関係性について検討を行ったので報告する。

２．実験

本研究では、組成の異なるシラン系樹脂コーティング膜（パーミエイト，D&D 製）を塗布したガラス基板について濡れ性評価を行った。本コーティング膜はオリゴマーA と、オリゴマーA と比べフェニル基が多く含まれているオリゴマーB を混合して作製したものである。オリゴマーA とオリゴマーB の割合(オリゴマーA/オリゴマーB)が 100/0 から 10 刻みで 30/70 までの 8 種類の基板について実験を行った。以上のパーミエイト基板上に滴下した純水など数種類の液体の接触角を接触角計 DMo-501（協和界面科学株式会社製）を用いて測定するとともに、Zisman プロットにより各パーミエイト基板の固体表面エネルギーを求めた。また、パーミエイト基板上へのバイオフィルムのつきやすさの簡易的な評価法の検討のため、模擬バイオフィルムとして１%アルギン酸ナトリウム水溶液を作製し、接触角を測定した。さらに、各基板上に海洋菌バイオフィルム（*Aliivibrio fischeri*, JCM18803, RIKEN）を 22℃で 2 日間成長させ、クリスタルバイオレット染色法により基板へのバイオフィルムの付着量も求めた。

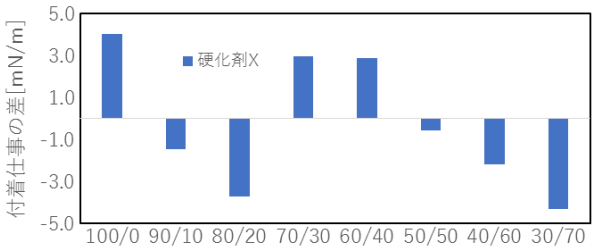


図1.付着仕事の差

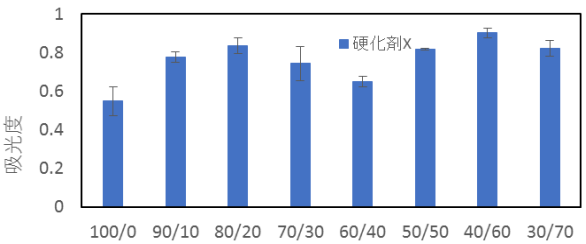


図2.バイオフィルムの付着量

３．結果および考察

測定した純水と模擬バイオフィルムの接触角と、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、前者から後者を引いた値（付着仕事の差）を求めた。結果を図 1 に示す。また、図 2 に実際に基板上に作製した海洋菌バイオフィルム付着量の基板組成依存性を示す。図１と図２を比較すると、付着仕事の差が正に大きいパーミエイト基板では比較的バイオフィルムの付着量が小さく、差が負に大きいパーミエイト基板では比較的バイオフィルムの付着量が大きく傾向が見られた。この結果は「付着仕事の差が負に大きいほどバイオフィルムが付きやすい」という筆者らの仮説と矛盾しないことがわかった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q12

紫外線照射したガラス基板上へのバイオフィルム生成能および純水、模擬バイオフィルム溶液の濡れ性評価

○三輪有平[1], 平井信充[1], 佐野勝彦[1,2], 鈴木彰[2], 澤田善秋[2], 幸後健[1], 小川亜希子[1], 黒田大介[1], 兼松秀行[1]
(鈴鹿工業高等専門学校[1], 株式会社ディ・アンド・ディ[2])

Biofilm Formation on UV-Irradiated Glass Substrates and Wettability of Pure Water and Simulated Biofilm Solution

Yuhei Niwa[1], Nobumitu Hirai[1], Katuhiko Sano[1,2], Akira Suzuki[1], Yosiharu Sawada[2], Takeru Kougo[1], Akiko Ogawa[1], Daisuke Kuroda[1], and Hideyuki Kanematsu[1]
(National Institute of Technology (KOSEN), Suzuka College.[1] D&D Corporation.[2])

１．目的

バイオフィルムとは水存在下に生息している細菌が生産する細胞外重合物質(EPS)でバリアを形成する膜状の三次構造物質である。材料表面と相互作用を起こすことにより、感染症、腐敗・腐食、口内トラブルのような問題を引き起こす。よってバイオフィルムの生成防止や除去に関する知見が必要である。従来各種基板上へのバイオフィルムの生成防止には細菌の作用のみが注目されてきた。一方、先行研究において、抗菌性を示す Ag 基板上への緑膿菌バイオフィルム生成量が抗菌性を示さない Sn 基板上に比較して多いことが示された。以上は細菌の作用以外にも注目する必要があることを示唆している。以上を背景として当研究室では、バイオフィルムの付着挙動に関する基礎的研究として、バイオフィルム模擬液として緑膿菌バイオフィルムの EPS の主成分であるアルギン酸ナトリウムの水溶液を用いて、濡れ性からのバイオフィルム付着性の評価を目指して研究を行っている。本研究では、殺菌効果や親水基の付与などの効果がある紫外線について、菌への照射ではなくガラス基板に事前に照射した際の濡れ性について調査を行うと共に、事前に紫外線を照射したガラス基板上へのバイオフィルム生成能を調査し、濡れ性との関係を明らかにすることを目的とする。

２．実験

接触角測定には接触角計 DMo-501(協和界面科学製)を用いた。接触角を測定した液体は、純水及びバイオフィルム模擬液（10g/L アルギン酸ナトリウム水溶液）であり接触角測定時の液体体積は 3μL である。紫外線照射装置は UV オゾンクリーン装置(bioforcelab 製)と波長 254nm, 132nm, 356nm の紫外線照射装置(VILBER 製)を使用した。実験の手順は以下の通りである。まずガラス基板に予め一定時間紫外線を照射した（紫外線照射時間）。次に紫外線照射後測定まで一定時間待機した（待機時間）。その後、純水およびアルギン酸ナトリウム水溶液を着滴し、接触角を一定時間測定すると共に、海洋性ビブリオ菌(*Aliivibrio fischeri*, JCM18803, RIKEN)を用いて 22℃で 2 日間ガラス基板上へバイオフィルムを生成し、その生成量をクリスタルバイオレット染色法で調査した。以上の実験を「紫外線の種類（波長）」、「紫外線照射時間」、「待機時間」、「着液後の経過時間」等をパラメーターとして行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、UV オゾンクリーン装置を用いて紫外線照射時間 60 min、着滴後 30 sec 後のガラス基板上の接触角の「待機時間」依存性を示す。図より水は待機時間と共に接触角が増加するがバイオフィルム模擬液は殆ど増加しないことが分かる。また照射直後はバイオフィルム模擬液の接触角は水と比較し大きいことが分かる。これは照射直後は水中においてガラス基板上にバイオフィルムが付着しにくい可能性を示唆している。一方、待機時間が 1000 min 以上の場合、バイオフィルム模擬液の接触角は水と比較して小さいことが分かる。これは紫外線を照射しても十分時間が経過すると水中においてガラス基板上にバイオフィルムが付着しやすくなる可能性を示唆している。

なお、水及びバイオフィルム模擬液の接触角の基板種依存性、紫外線波長依存性、紫外線照射時間依存性、着液後の経過時間依存性、バイオフィルム生成量についての調査結果及び考察は当日発表する。

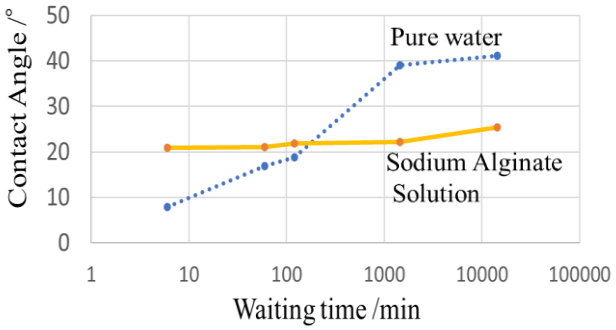


Fig.1 Contact angle of pure water and sodium alginate solution on the glass substrate as a function of the waiting time after UV irradiation for 60 min.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション6(学生講演)

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 15:30 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q13(学生講演)] ホスホニウムイオン液体を電解質とした高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の電気化学挙動の解析

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

14:45 ～ 15:00

[1Q14(学生講演)] LDHを電解質としたAFCの発電特性とイオン伝導機構の検討

○宇賀 正紘[1]、山田 裕久[1]、前田 和樹[2]、片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 共栄社化学株式会社）

15:00 ～ 15:15

[1Q15(学生講演)] ホスホニウムイオン液体電解質中におけるリチウム二次電池負極特性の評価

○竹内 一輝[1]、栗原 悠花[1]、下浦 大和[2]、山崎 脩平[2]、片倉 勝己[1]、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）

15:15 ～ 15:30

©公益社団法人 電気化学会

1Q13

ホスホニウムイオン液体を電解質とした高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物正極の電気化学挙動の解析

○栗原悠花[1]，竹内一輝[1]，下浦大和[2]，山﨑脩平[2]，片倉勝己[1]，綱島克彦[2]，山田裕久[1]
（奈良高専[1]，和歌山高専[2]）

Studies on Lithium Nickel Manganese Oxide Positive Electrode in low viscosity phosphonium ionic liquid as electrolytes for Lithium-ion Batteries.

Haruka Kurihara,[1] Kazuki Takeuchi,[1] Yamato Shimoura,[2] Shuhei Yamasaki,[2] Katsumi Katakura,[1] Katsuhiko Tsunashima[2] and Hirohisa Yamada[1] (NIT, Nara College,[1] NIT, Wakayama College[2])

１．目的

Lithium Ion Battery(LIB)用電解質としてカーボネート系有機溶媒が一般的に用いられているが，外部雰囲気の温度上昇や過充電による電極の短絡などによって熱逸走状態となった場合により着火する危険性がある．したがって，高温/高電圧作動のような過酷な使用条件では，より安定性が高い電解質が必要となる．そこで，難燃性や難揮発性，広い電位窓，高いイオン伝導性などの優れた性質を持つ低粘性四級ホスホニウムイオン液体[1,2,3]に着目した．これまでに Li-$LiCoO_2$ 正極系において $P111R^+$系電解質が比較的優れたサイクルおよびレート特性を示すことを見出している．本研究では，$P111R^+$系電解質を用いて，高容量・高出力化が期待できる高電位リチウム・ニッケル・マンガン酸化物を正極とした電気化学挙動について解析した．

２．実験

イオン液体 (P111(1O1)-FSA，P111(Al)-FSA，P1113-FSA) を真空雰囲気下で 120 ºC，24 時間，脱水処理した．脱水したイオン液体にリチウム塩 (LiFSA) 濃度が 1 mol dm^{-3} となるように添加した後，真空雰囲気下で 75 ºC，1 時間脱水し，電解質溶液を調製した．電気化学測定として二極式セルを用いた充放電試験を行った．正極に $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}]O_2$ (NMC)，負極にリチウム金属をそれぞれ用いた．なお，カットオフ電圧は 4.6 V とし，充放電速度を 1/20 C (0.075 mA cm^{-2}) とした．測定は 30 ºC で行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に $P111R^+$系イオン液体電解質における Li / NMC cell の充放電曲線を示す．いずれの系においても可逆性の高い結果が得られたことから，$P111R^+$系電解質は NMC 正極の高電位領域でも安定に充放電が可能であることが分かった．

Fig. 2 に Li / NMC cell のサイクル中の放電容量とクーロン効率を示す．10 サイクル目において，P1113-FSA が比較的優れた結果を示した．一方，P111(1O1)-FSA では放電容量の低下がみられた．

発表ではカットオフ電圧を 4.8 V，5.0 V としたときの充放電試験および Cyclic Voltammetry(CV)の結果について報告する．

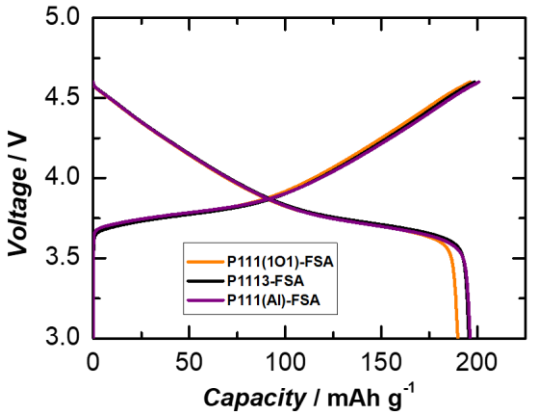


Fig. 1 Charge-Discharge Curves of Li/NMC cell operated at a rate of 1/20 C in voltages between 3.0 and 4.6 V at 30 ºC.

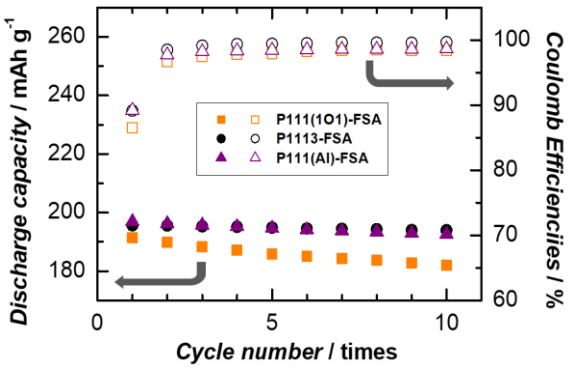


Fig. 2 Discharge capacities and coulomb efficiencies of Li/NMC cell operated at a rate of 1/20 C in voltages between 3.0 and 4.6 V at 30 ºC.

(1) K. Tsunashima, *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **39**, 30-33 (2014).
(2) K. Tsunashima, *et al.*, *Electrochemistry.*, **75(9)**, 734, (2007).
(3) K. Tsunashima, *et al.*, *Electrochem. Solid-state. Lett.*, **12(3)**, A54- A57, (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q14

LDH を電解質とした AFC の発電特性とイオン伝導機構の検討

○宇賀正紘[1]，山田裕久[1]，前田和樹[2]，片倉勝己[1]（奈良工業高等専門学校[1]，共栄社化学株式会社[2]）

Cell Performance on AFCs with LDH Electrolytes
Masahiro Uga,[1] Hirohisa Yamada,[1] Kazuki Maeda,[2] and Katsumi Katakura[1]
(National Institute of Technology, Nara College.,[1] KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.[2])

1．目的

層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxide : LDH)は組成式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH)_2][A^{n-}_{n-x}\cdot yH_2O]$ で示される不定比化合物である。LDH は高い OH^-伝導性を示すことからアルカリ型燃料電池 (AFC) や金属空気二次電池の電解質材料として期待されている。[1] これまでに我々は層間アニオン種により、イオン伝導度が異なることを明らかにしている。[2] また、LDH の OH^-伝導に層間の水が関係していることが報告されている。[3] そこで本研究では、様々な層間アニオン種の層間水への影響について熱分析を用いて検討した。

2．実験

Mg - Al 系 LDH を脱炭酸-尿素法を用いて合成した。[2] $Mg(NO_3)_2$、$Al(NO_3)_3$、および Urea を $[Al^{3+}] = 0.15$ M、$[Mg^{2+} : Al^{3+} : Urea] = 50 : 1 : 50$ となるように水溶液を調製した。この溶液を油浴で、還流下、120 ºC、850 rpm、24 時間、Ar 雰囲気で加熱した。得られた沈殿物を遠心分離後、超純水で洗浄し、75 ºC で一晩乾燥させた。各種前駆体アニオンをインターカラントした試料については、目的のアニオン種が含まれている二価金属塩を用いて、同様の工程で合成した。合成した試料の結晶構造について XRD を用いて同定した。また、試料のイオン伝導度は交流インピーダンス法を用いて評価した。

3．結果および考察

合成した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す。CO_3^{2-}型、NO_3^-型、Cl^-型において、10º と 20º 付近に LDH の(003)面と(006)面に起因する倍角ピークがみられ、Mg-Al LDH の生成を確認した。一方、SO_4^{2-}型では $Al(OH)_3$ に起因するブロードなピークがみられ、LDH が得られなかった。合成した LDH についてイオン伝導度を測定した結果を Fig. 2 に示す。NO_3^-型においてイオン伝導度は最も高く、80 ºC、80% RH にて 17 mS cm^{-1} であった。また、アレニウスプロットの傾きに大きな違いがみられないことから、同一のイオン種が伝導していると考えられる。 Fig. 3 に TG 及び DSC より LDH の層間水の脱離に伴なう重量と熱量の変化をまとめた。NO_3^-型では、水の脱離によるモル熱量が他のイオンよりも小さく、層間水の束縛が小さいことがわかった。以上の結果より、イオン伝導機構に層間水が関与している可能性が示唆された。

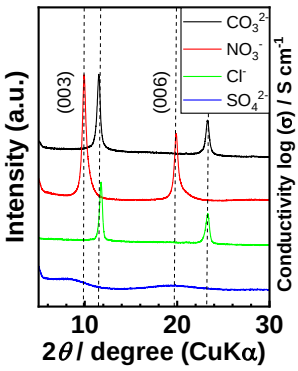


Fig. 1 XRD patterns of precipitated Mg-Al LDHs.

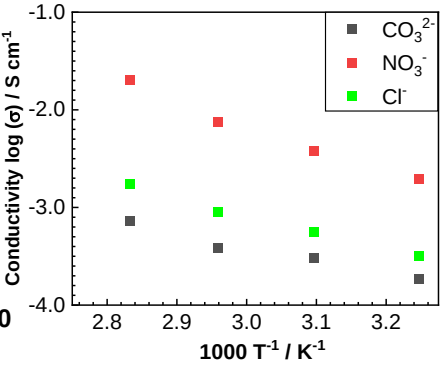


Fig. 2 Arrhenius plots of synthesized Mg-Al LDHs at 80% relative humidity.

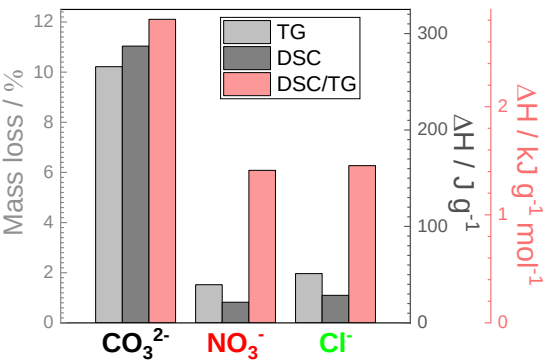


Fig. 3 ΔH on dehydration of synthesized Mg-Al LDHs.

(1) S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*. **28**, 50-56 (1980).
(2) Y. Taniguchi, 新規層状複水酸化物合成法によるアニオン伝導体の合成とカチオン種および層間アニオン種の影響. Poster presented at: 第 3 回関西電気化学研究会; December 1, 2018; Kobe
(3) J. Hu et. al., *Nature Communications*. **12**, 3409 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q15

ホスホニウムイオン液体電解質中におけるリチウム二次電池負極特性の評価

○竹内一輝[1]，栗原悠花[1]，下浦大和[2]，山崎脩平[2]，片倉勝己[1]，綱島克彦[2]，山田裕久[1]（奈良工業高等専門学校[1]，和歌山工業高等専門学校[2]）

Charge-discharge characteristics on graphite negative electrode in phosphonium ionic liquids.
Kazuki Takeuchi,[1] Haruka Kurihara,[1] Yamato Shimoura,[2] Shuhei Yamasaki,[2] Katsumi Katakura,[1] Katsuhiko Tsunashima,[2] and Hirohisa Yamada[1] (National Institute of Technology, Nara College,[1] National Institute of Technology, Wakayama College[2])

1．目的

リチウムイオン電池は高エネルギー・長寿命などの長所を数多く有している。しかしながら、現在電解質に用いられているカーボネート系有機溶媒は揮発性および可燃性が高く、ショートや環境温度が高温になるなどで発火する危険性があるため、大型電池への実用化には改善の余地がある。そこで我々は難燃性および難揮発性、広い電位窓、高いイオン伝導性といった優れた性質を有するイオン液体(Ionic Liquids : ILs)に着目した。ホスホニウムイオン液体は同構造を持つアンモニウムイオン液体と比べて優れたイオン伝導度を持つことが報告されている[1]。そこで本研究では、カチオンの側鎖構造が充放電反応性に与える影響を検討した。

2．実験

負極には直径 φ = 15.9 mm に打ち抜いた天然黒鉛、正極には直径 φ = 16.0 mm に打ち抜いたリチウムをそれぞれ使用した。電解質としてイオン液体[カチオン : P^+XXX-FSA^- (アルキル鎖 X = 2、Y = 5, 1O1)を真空中で 120 ºC、24 時間加熱脱水後、Li 塩(LiFSA)の濃度 1 mol dm^{-3} となるように調製した。Cyclic Voltammetry は掃引速度 5 mV min^{-1} で行った。測定は OCV から還元方向へ掃引を開始し、電位範囲は 0 - 1.5 V までとした。環境温度 30 ºC で行い、測定前に 1 時間 OCV で静置した。充放電測定及び放電レート試験は CC 充放電で測定を行った。充放電測定は充放電の電流値を 0.0795 mA cm^{-2}（1/20 C-rate）とし、放電レート試験では、充電条件を 1/20 C で固定、放電条件を 1/20 C、1/2 C、1 C、2 C、5 C とした。

3．結果および考察

Fig. 1 に Li/graphite セルにおける CV の結果を示す。P2225-FSA, P222(1O1)-FSA の両方のイオン液体で 2 サイクル目以降の CV カーブが安定した。また、 P222(1O1)-FSA では P2225-FSA に対してより多くの層間 Li の脱離に起因する反応電流を確認した。Fig. 2 に充放電測定における充放電効率を、 Fig. 3 に放電レート試験の放電容量の結果をまとめる。Fig. 2 よりいずれのイオン液体についても、10 サイクル目以降 99% 以上のクーロン効率が得られた。Fig. 3 より 0.5 C 以上の高レート領域でエーテル構造を有する P222(1O1)-FSA の放電容量が P2225-FSA よりも優れた特性を示した。PGSE-NMR で求めた Li^+ の自己拡散係数は P222(1O1)-FSA において 2.07 x10^{-11} m^2 s^{-1} と P2225-FSA の 0.87 x10^{-11} m^2 s^{-1} よりも高く Li^+ 伝導性が優れているためだと考えられる。

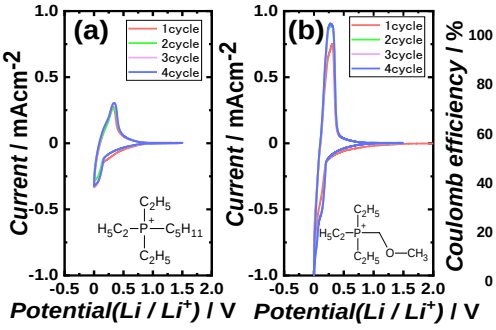


Fig. 1 Effect of cation structures on cyclic voltammetry using Li/graphite cells. (a) LiFSA/P2225-FSA, (b) LiFSA/P222(1O1)-FSA,

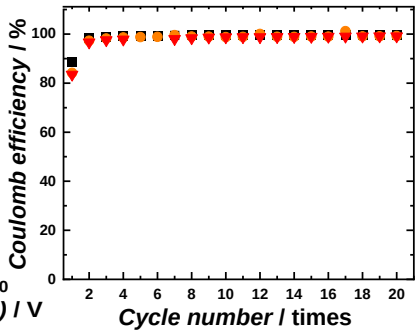


Fig. 2 Coulomb efficiencies of Li/graphite cells with 1M LiFSA in the various Ionic Liquids at 1/20 C rate.
(■ $LiPF_6$-EC/DMC(3:7vol%),
● LiFSA/P222(1O1)-FSA,
▼ LiFSA/P2225-FSA)

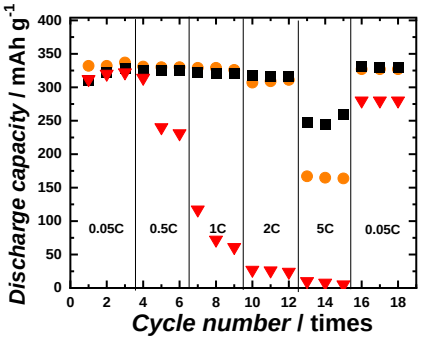


Fig. 3 Discharge rate performance of Li/graphite cells with 1M LiFSA in the various Ionic Liquids.
(■ $LiPF_6$-EC/DMC(3:7vol%),
● LiFSA/P222(1O1)-FSA,
▼ LiFSA/P2225-FSA)

4．参考文献

(1) K.Tsunasima, et al., *Electrochem. Commun*., **13**, 178- 181, (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

セッション7(学生講演)

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)

2022年3月15日(火) 15:30 ～ 16:30 S17/S6 (オンライン)

主催：技術・教育研究懇談会

[1Q16(学生講演)] 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スプレードラム法と加圧熱処理による高活性化

○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）

15:30 ～ 15:45

[1Q17(学生講演)] スプレードラム乾燥法と密閉容器を用いて調製した非白金系酸素還元触媒の分散法の検討

○安田 悠晴[1]、林 出帆[1]、城石 英伸[1]、宮澤 薫一[2]、田中 優実[2] （1. 国立東京工業高等専門学校、2. 東京理科大学）

15:45 ～ 16:00

[1Q18(学生講演)] Cuコア-Ruシェル/TiO_2/CP触媒を用いた低温常圧下における選択的窒素還元触媒の開発

○鷹取 樹[1]、今野 龍刀[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] （1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学）

16:00 ～ 16:15

[1Q19(学生講演)] シラン処理した TiO_2/CPへの Ruナノ粒子の電析とその特性

○比留間 湧介[1]、水野 梨花[1]、今野　龍刀[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] （1. 国立東京工業高等専門学校、2. 東洋大学）

16:15 ～ 16:30

©公益社団法人 電気化学会

1Q16

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スプレードラム法と加圧熱処理による高活性化

○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])

Non-platinum-based oxygen reduction catalysts based on reduced graphene oxide by a spray drum method and a pressurized thermal treatment

○Izuho Hayashi[1], Hidenobu Shiroishi[1], Mika Shiraishi[2], Mikka Nishitani Gamo[2] (NIT, Tokyo College[1], Toyo Univ.[2])

1．目的

固体高分子形燃料電池の普及のために，高価で希少な白金の代替となる触媒の開発が求められている．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(GO)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．従来行ってきたエバポレーターによる蒸発乾固操作の代わりに，スプレードラム乾燥法による微粒子化および密閉容器を用いた熱処理によって酸素還元触媒の高活性化を試みた．

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[1]により酸化させた．その後，遠心分離-デカンテーションによる洗浄の後，イオン交換水に酸化グラフェンを超音波分散させた．その分散液に 1,10-フェナントロリン一水和物および酢酸鉄(Ⅱ)，酢酸亜鉛二水和物，メタノールを混合し，加熱還流(24 h, 80℃)を行った．この反応液をスプレードラム法により乾固させ，触媒前駆体とした．その前駆体をステンレス製密閉容器に加え，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．比較として密閉容器を使用せずアンモニアあるいは Ar 気流下で 750℃，20 分間熱処理したものも実施した(開放系)．

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, 1 h, 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 2.5 μL ずつ 4 回，Pt リング-GC ディスク(φ6)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 M $HClO_4$ 中で測定した．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

Fig. 1 に N-rGO 修飾電極を用いて測定した分極曲線ならびに四電子還元率(%H_2O)[2]を示す．二段階熱処理を行なった触媒は，アンモニアを窒素源として用いた触媒およびアルゴン下で焼成した触媒に比べ高い立ち上がり電位および四電子還元率を示すことが明らかとなった．高温での熱処理により 2 電子還元活性サイトが減少したためであると考えられる．

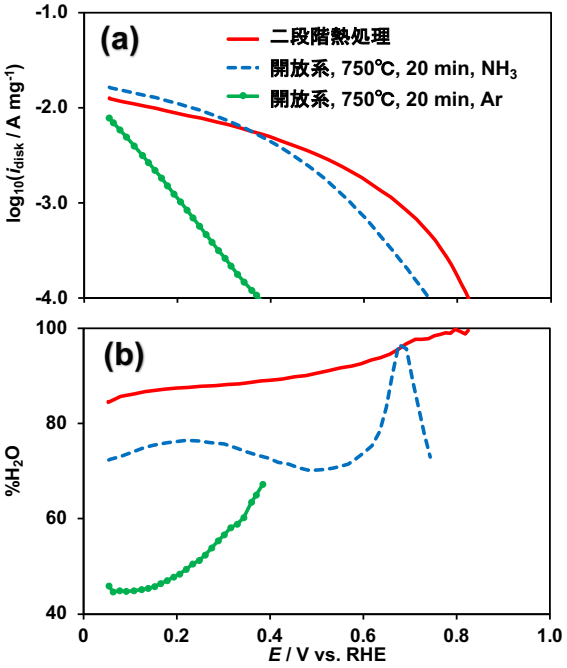


Fig. 1 (a) Polarization curves for oxygen reduction and (b) dependence of the efficiency of $4e^-$ reduction on applied potential under 1 atm O_2 in 0.10 M $HClO_4$ at 25°C. Rotating speed is 600 rpm. Scan rate is 5 mVs^{-1}.

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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q17

スプレードラム乾燥法と密閉容器を用いて調製した非白金系酸素還元触媒の分散法の検討

○安田悠晴[1]，林出帆[1]，城石英伸[1]，宮澤薫一[2]，田中優実[2]（東京高専[1]，東京理科大学[2]）

Study on the dispersion of non-platinum oxygen reduction catalysts prepared by a spray drum drying method and a closed vessel

Yusei Yasuda,[1] Izuho Hayashi,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Kun'ichi Miyazawa,[2] and Yumi Tanaka[2]
(National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Tokyo University of Science[2])

1．目的

水素社会における発電デバイスとして，固体高分子形燃料電池(PEFC)が期待されている．PEFC は低温で動作するため起動停止が容易であるが，電極触媒に高価で資源量が少ない白金が用いられており，その普及には，非白金系酸素還元触媒の開発が必要となる．回転リングディスク電極(RRDE)法は，これらの触媒活性を簡便に評価する方法として広く用いられているが，電極上での触媒分散状態の違いで，見かけの活性の違いが生じてしまうという問題点がある．特に，触媒調製法が変化すると，最適な触媒インクの調製条件が変化することがあるため，電極上の分散状態を適正に評価する必要がある．そこで本研究では，我々が開発したスプレードラム乾燥法と密閉容器を用いて調製した Fe/N/C 型酸素還元触媒[1]について，触媒インクを調製する際の分散方法が，回転リングディスク電極測定結果に与える影響を研究することを目的とした．振盪時間がディスク電極への触媒粒子の塗布状態や酸素還元活性に与える影響を評価するとともに，光学顕微鏡像から簡便に塗布状態を評価する方法を確立することを目指した．

2．実験

既報[1]に従い，スプレードラム乾燥法と密閉容器を用いて Fe/N/C 型酸素還元触媒を調製した．

調製した触媒の酸化還元活性は 0.1 M 過塩素酸中において回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて評価を行った．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 0.1 wt% Nafion®-2-PrOH 溶液を加え，ジルコニアボール(φ3.8 mm)を加えて種々の条件で振盪・超音波を照射することにより調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極(φ6 mm)の GC 電極上に 10 μL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．修飾電極の撮影および観察は，デジタル光学顕微鏡(MSP-3080, Panrico)を用いて行った．触媒の分散状態は，電極の中心から，平均明度(0.157 mm 間隔)を抽出したものを指標とした．

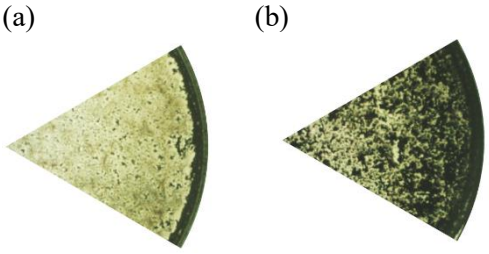


Fig. 1 Microscope images of the modified disk electrodes using catalyst inks (a) after 1 h of shaking and (b) after 19 h of shaking.

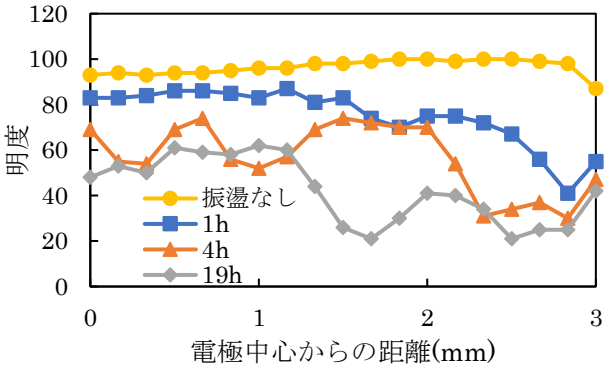


Fig. 2 Dependence of brightness on distance from the center of the disk electrodes.

3．結果および考察

触媒インクを調製する際に，振盪時間を 1 h と 19 h とした触媒インクを用いて作製した電極写真を Fig. 1 に示す．1 h の場合は，電極端に触媒が偏在しているのに対し，19 h の場合は，比較的均一に電極全体に触媒が広がっていることが明らかとなった．

平均明度の電極中心からの距離依存性を Fig. 2 に示す．画像と対応して，1 h の場合は 2.5 mm より外側で明度が大きく下がり，19 h の場合は，全体的に明度が低く触媒のキャスト状態を反映することが示された．これらの指標と触媒活性との対応については当日報告する．

(1) 樫村 和明，石井 汰樹，城石 英伸，宮澤 薫一，田中 優実，電気化学会第 88 回大会講演要旨，(2021) 3T21.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q18

Cu コア-Ru シェル/TiO_2/CP 触媒を用いた低温常圧下における選択的窒素還元触媒の開発

○鷹取 樹[1]，今野 龍刀[1]，城石 英伸[1]，白石 美佳[2]，蒲生西谷 美香[2]
（東京工業高等専門学校[1]，東洋大学[2]）

Cu core-Ru shell/TiO_2/CP catalysts for selective nitrogen reduction at low temperature and atmospheric pressure
Itsuki Takatori,[1] Ryuto Konno,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Mika Shiraishi,[2] and Mikka Nishitani-Gamo[2] (National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Toyo University[2])

１．目的

地球温暖化に伴う脱炭素社会の形成に向けて，水素社会の実現が期待されている．アンモニアは水素キャリアとしての利用が注目されている．しかし，アンモニアの主要な合成方法であるハーバー・ボッシュ法は全世界の消費エネルギーの 1～2%を占めている．その一方で低温常圧下でのアンモニア電解合成は，自然エネルギーを利用し，水素キャリアを生成する手法として有用である．しかし，実用に足る触媒がないのが現状である．そこで本研究では，競争反応である水素発生反応を抑制し，高活性な触媒を調製するために，従来の Ru/TiO_2/CP 触媒において [1]，Ru の連続サイトを分断することを目的とし，電析法を用いて Ru/TiO_2/CP 上に Cu を担持し，低温常圧下において電解窒素還元能を評価した．

２．実験

カソード（Cu-Ru/TiO_2/CP 電極）は以下の方法で作製した．撥水処理済カーボンペーパー (TGP-H-060，東レ)に TiO_2(P25)ペーストをスプレー塗布し，ホットプレート上で 1 h，500°C で熱処理し，TiO_2 修飾カーボンペーパー（TiO_2/CP）を得た（TiO_2 塗布量: 0.57 g cm^{-2}）．TiO_2/CP を作用極，Pt 線を対極，2 mM $RuCl_3$-0.1 M KCl 溶液を電解液として電析させることで Ru ナノ粒子担持 TiO_2/CP 電極(以降 Ru/TiO_2/CP)を作製した．これを N_2 雰囲気下で 0.5 M H_2SO_4 + 2 mM $CuSO_4$ を電解液として種々の電位・電荷量で電析し，Cu-Ru/TiO_2/CP 電極を得た．キャラクタリゼーションは XPS（PHI X-Tool，アルバック・ファイ）を用いて行った．

Ru/TiO_2/CP 電極をカソード，Pt/C 電極（1 mg cm^{-2}）をアノードとして，Nafion®膜（NR212，Dupont）にホットプレス（135°C）にて圧着させることによって膜電極接合体を作製し，Fig. 1 に示すような市販の燃料電池セル（PEM-004H2O，Chemix）をベースに作製した燃料電池型電解セルに組み込んだ．2 極式セルではあるが，アノード側に加湿 H_2 ガスを 50 mL min^{-1} でフローさせることで疑似 RHE 参照電極とした．カソード側には N_2 ガスを 10 mL min^{-1} でフローさせ，−0.2 V vs. RHE で 1 h 電解を行った．生成したアンモニアは 4 mM メタンスルホン酸水溶液で捕集し，陽イオンクロマトグラフィー(カラム: Shodex IC YS-50，溶離液: 4 mM メタンスルホン酸水溶液)を用いて定量した．

３．結果および考察

Table 1 に XPS 測定より求めた Cu-Ru/TiO_2/CP 電極の表面原子濃度を示す．Ru の標準偏差が大きいことから，Ru ナノ粒子は偏在していることが示唆された．また，Cu を電析させる前の Ru の表面原子濃度は 5 at%程度であったことから，Cu 原子によって Ru が被覆されたことが示唆された．

XPS のナロースキャンより，TiO_2 のピークが約 1 eV 程度低エネルギー側にシフトしたことから，電析操作によって Ti 原子の一部が還元されたことが示唆された．

調製した触媒の電解窒素還元能については当日報告する．

1) 今野龍刀，城石英伸，白石美佳，蒲生西谷美香，2021 年度太陽エネルギー学会研究発表会講演論文集，講演番号 62.

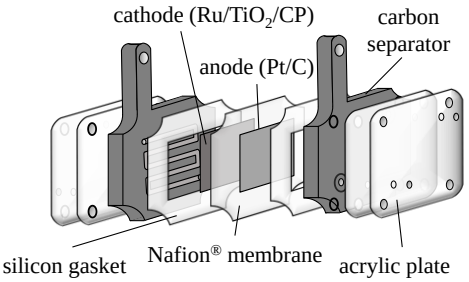


Fig. 1 Scheme of a fuel cell type electrolysis cell.

Table 1 Surface atomic concentration of Cu-Ru/TiO_2/CP electrode estimated by XPS.

	Surface atomic conc. /%
O1s	68.4±7.7
Ti2p	19.2±5.6
Cu2p	9.7±1.0
$Ru3d_{5/2}$	2.7±3.3

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1Q19

シラン処理した TiO_2/CP への Ru ナノ粒子の電析とその特性

○比留間湧介[1]，水野梨花[1]，今野龍刀[1]，城石英伸[1]，白石美佳[2]，蒲生西谷美香[2]
（東京高専[1]，東洋大学[2]）

Electrodeposition of Ru nanoparticles on silane treated TiO_2/CP and their properties

Yusuke Hiruma[1], Rika Mizuno[1], Ryuto Konno[1], Hidenobu Shiroishi[1], Mika Shiraishi[2], Mikka Nishitani Gamo[2]
(National Institute of Technology Tokyo College[1], Toyo University[2])

１．目的

水素社会における水素キャリアとしてアンモニアが注目されている．中低温常圧下のアンモニア電解合成は，再生可能エネルギーを用いて水素キャリアをオンサイト生成する手段として有用である．しかしながら，競争反応である水素発生を抑制し，選択的にアンモニアを合成できる高活性な触媒がないのが現状である．そこで本研究では Ru ナノ粒子担持 TiO_2 触媒の反応選択性を向上させるために，TiO_2 膜に対してシラン処理を行い Ru ナノ粒子の結晶化を阻害する試みについて報告する．

２．実験

カーボンペーパー（CP）への酸化チタン塗布は次の手順で行った．TiO_2(P25，日本エアロジル)，硝酸，アセチルアセトン，ポリエチレングリコール，Triton-X®，Milli-Q 水，ジルコニアボールを遠沈管に入れ，振盪機（MS-3，IKA）を用いて 10 時間，1000 rpm で振盪した．TiO_2 溶液をカーボンペーパー(TGP-H-060，東レ)に対してスプレー塗布し TiO_2/CP を得た．このとき TiO_2 溶液の面密度が 1.2 mg/cm^2 程度になるようにした．

TiO_2/CP へのシラン処理は以下の手順で行った．TiO_2/CP を水−2−プロパノール水溶液中で 3 分間超音波洗浄し，低圧水銀ランプ（HB100A-1，セン特殊光源(株)）を用いて Milli-Q 水中で 1 時間紫外線を照射することにより表面を親水化した．TiO_2/CP を 5 mM オクタデシルトリクロロシラン(OTCS)-トルエン溶液または 4.5 mM テトラエトキシシラン(TEOS)-水-2-プロパノール溶液に浸漬することにより表面をシラン処理した．その後，Milli-Q 水中で超音波洗浄し，真空乾燥することにより SiO_2(TEOS)/TiO_2/CP または SiO_2(OTCS)/TiO_2/CP を得た．

SiO_2/TiO_2/CP への Ru ナノ粒子の担持は以下の手順で行った．電解液に 2 mM $RuCl_3$-0.1 M 塩化カリウム水溶液 20 mL，作用極に SiO_2(TEOS)/TiO_2/CP または SiO_2(OTCS)/TiO_2/CP，対極に白金線を用いて，Ar 雰囲気下，定電位（−0.55 V vs. Ag|AgCl）で−4.5 C 通電した．キャラクタリゼーションは，X 線回折測定(XRD)ならびに X 線光電子分光測定(XPS)を用いて行った．

３．結果および考察

XPS 測定の結果，SiO_2 の表面濃度は，17.7±2.4 at% (SiO_2(TEOS)/TiO_2/CP)および 14.5±2.8 at% (SiO_2(OTCS)/TiO_2/CP)であることが明らかとなった．

Fig. 1 に SiO_2(TEOS)/TiO_2/CP の XPS Si2p スペクトルを示す．ピークは 2 成分からなっており，103 eV 付近の SiO_2 に由来するピークと，101.5 eV 付近の TEOS の不完全な加水分解に由来するピークが観測された．ピーク面積の割合は，8:2 であったが，SiO_2(OTCS)/TiO_2/CP では，その割合は約 7:3 となり，最終的には，より空隙の多い SiO_2 被膜となることが推測された．

透過電子顕微鏡観察ならびに中温域におけるアンモニア電解合成の結果については当日報告する．

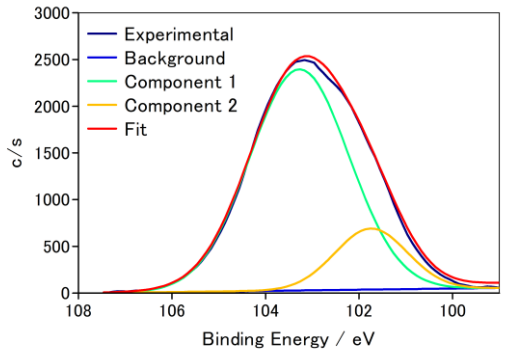


Fig. 1 XPS Si2p spectrum of SiO_2(TEOS)/TiO_2/CP.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

セッション8(学生講演)

座長:牧 秀志(神戸大学)

2022年3月16日(水) 10:30 ～ 11:00 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[2Q01(学生講演)] スルホン溶媒の構造が溶融 Li塩溶媒和物の輸送特性に及ぼす影響

○陳 奕銓[1]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、渡邉 正義[2]、獨古 薫[1,2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS）

10:30 ～ 10:45

[2Q02(学生講演)] 複素インピーダンス分光法とクロノアンペロメトリー法によるイオン液体の分極反転ダイナミクスの解明

○小出 太貴[1]、高 相圭[1]、木下 健太郎[1] （1. 東京理科大学 ）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

2Q01

スルホン溶媒の構造が溶融 Li 塩溶媒和物の輸送特性に及ぼす影響

○陳　奕銓[1]、宇賀田 洋介[1]、上野 和英[1,2]、 渡邉 正義[2]、 獨古 薫[1,2]
（1. 横浜国大院理工、 2. 横浜国大 IAS）

Structural Effects of Sulfone Solvents on Li-Ion-Hopping Conduction in Molten Solvates of Li Salts
YiChuan Chen,[1] Yosuke Ugata,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2]
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National University [2])

１．目的

3 M を超える濃度まで Li 塩を溶解させた高濃度 Li 塩電解液が、従来濃度の電解液には見られない優れた電解質特性を示すことから注目されている [1]。とりわけ液体中の自由溶媒の活量が極めて低い高濃度 Li 塩電解液は「溶融 Li 塩溶媒和物」とみなすことができる [2]。当研究室では、スルホラン(SL)を溶媒に用いた溶融溶媒和物中において Li^+イオンのホッピング伝導機構が発現し、高い Li^+イオン輸率や拡散限界電流密度を示すことを報告している [2,3]。本研究では、種々のスルホン系溶媒と $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSA)から成る溶融溶媒和物の輸送特性と電気化学特性について調査し、溶媒の分子構造が電解質特性に与える影響について議論する。

２．実験

種々のスルホン溶媒(SL、エチルメチルスルホン(EMS)、3-メチルスルホラン(MSL))と LiFSA からなる電解液をアルゴン雰囲気グローブボックス内で調製した。電解液のイオン伝導度や粘度を 30°C で測定した。また、磁場勾配 NMR を用いて電解液中の各化学種の自己拡散係数を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1 に LiFSA/スルホン電解液のイオン伝導度、粘度を示す。LiFSA のモル分率(X_{LiFSA})が 0-0.15 の範囲では、X_{LiFSA} が大きくなると電解液中のキャリア濃度が高くなり、イオン伝導度も増加した。X_{LiFSA}≧0.2 では、電解液の粘度が X_{LiFSA} とともに非常に高くなるため、イオン伝導度も減少した。X_{LiFSA} = 0.25 ([LiFSA]/[sulfone] = 1/3)の溶融溶媒和物では、粘度は同程度であるものの SL 系が最も高いイオン伝導度を示した。これらの輸送特性の違いについてより詳細に調査するために、Li^+の自己拡散係数を測定した(**Fig. 1c**)。いずれの電解液においても、X_{LiFSA} の増加とともに Li^+の自己拡散係数は減少した。X_{LiFSA} = 0.25 では、SL 系の溶融溶媒和物において Li^+の自己拡散係数が最も大きく、これが比較的高いイオン伝導度を示す要因であることがわかった。これは環状構造かつ分子サイズが小さいスルホン溶媒が溶融溶媒和物中の Li^+イオンの配位子交換によるホッピング伝導を促進し、速い Li^+イオンの拡散がもたらされたためだと考えられる [2]。発表当日は溶融 Li 塩溶媒和物のイオン伝導機構、溶媒和構造、電気化学特性についても報告する。

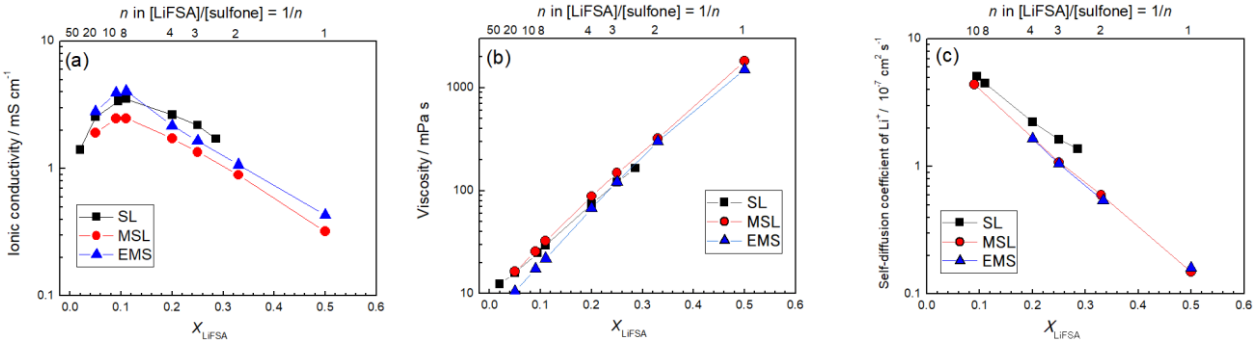


Fig. 1 (a) Ionic conductivities, (b) viscosities, and (c) self-diffusion coefficients of Li^+ ion of binary mixtures composed of LiFSA and various sulfones at 30°C.

(1) Y. Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406 (2015).
(2) Y. Ugata et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 21419 (2021).
(3) K. Dokko et al., *J Phys. Chem. B*, **122**, 10736 (2018).
(4) Y. Ugata et al., *J. Phys. Chem. B*, **125**, 6600‐6608 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2Q02

複素インピーダンス分光法とクロノアンペロメトリー法による イオン液体の分極反転ダイナミクスの解明

○小出太貴[1]，高 相圭[1]，荒井 朝陽[1]，大平 一路[1],木下 健太郎[1]（東京理科大学[1]）

Solution of polarization reversal dynamics in ionic liquids by complex impedance spectroscopy and chronoamperometry

Taiki Koide,[1] Sang-Gyu Koh,[1] Asahi Arai[1], Ichiro Oohira[1], and Kentaro Kinoshita[1] (Tokyo Univ of Sci.[1])

[目的] 高デザイン性・高イオン伝導度等の優れた特徴を持つイオン液体(Ionic Liquid:IL)は既存の電気・電子デバイスにおける固体電解質のより高機能な代替材料となる可能性を秘めている。一方、IL への電圧印加に対する過渡応答は電極界面近傍に形成される多層構造[2]の存在等が関与する緩和プロセスの複雑さ故に、十分な理解がなされていない。我々はこの複雑な緩和過程を物理リザバーコンピューティング(Reservior Computing:RC)[1]に応用することで、高性能かつ高信頼性を備えた省電力 AI デバイスの実現を目指している。本研究では Au/IL/Au 構造のリザバー素子に対して複素インピーダンス及びクロノアンペロメトリー法を適用し、電気二重層の充放電に伴う分極反転ダイナミクスの解明を試みた。

[実験方法] IL として真空加熱により脱水処理を施した[Emim][TFSA] (1-Ethyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide)を用い、SiO_2/Si 基板上に形成された一対の Au ギャップ電極構造(ギャップ幅 10 μm)に滴下することで、2 端子 Au/[Emim][TFSA]/Au リザバー構造を形成した。クロノアンペロメトリー法より定電圧印加時(1.2 V , 10 μs)の分極過程における電流応答波形を測定した。測定された電流応答波形に対して、デバイ緩和の加重和により表現される以下の式をフィッティングさせる事で緩和時定数を抽出した。

$$I_{transient} = \sum_{i=1}^{n} A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \qquad (1)$$

ここで、A_i及びτ_iはそれぞれ重みと緩和時定数を表す。フィッティングにより見積もられた緩和時定数の起源を突き止めるため、インピーダンス分光法(5 MHz~4Hz)により得られる複素誘電緩和スペクトルから緩和時定数を抽出し、両者の比較を行った。

[結果と考察] 298 K における Au/[Emim][TFSA]/Au の電流応答波形を Fig.1 に示す。図中に太線 (橙)で示すように、(1)式において 3 項までデバイ緩和の加重和 ($n = 3$)をとることで、測定データがよく再現されることが分かった。フィッテングにより抽出された 3 項の緩和時定数は、短い方から順に、0.333 μs, 1.10 μs, 10.2 μs となった。インピーダンス測定により得られた同一素子の複素誘電率スペクトルを Fig.2 に示す。1.5 × 10^5 Hz 近傍に明確な誘電緩和が確認された。上記フィッティングにより抽出された時定数を周波数に変換し、同図に縦線で示す。虚部の誘電損失ピーク内に全ての時定数が収まっていることから、一つに見えるピークが実際には複数のピークで構成されているいる可能性がある。実際に、Fig.2 の誘電緩和スペクトルは、理想的な単一デバイ緩和で与えられるスペクトルから大きくずれることが確認されている。以上の結果は、Au/IL/Au の電流緩和は特徴的な時間スケールの異なる 3 つの緩和過程により支配されていることを示唆する。講演当日は温度及びイオン液体のカチオン側鎖長をパラメータとした測定結果を交え、IL の分極反転ダイナミクスについて詳細に議論する。

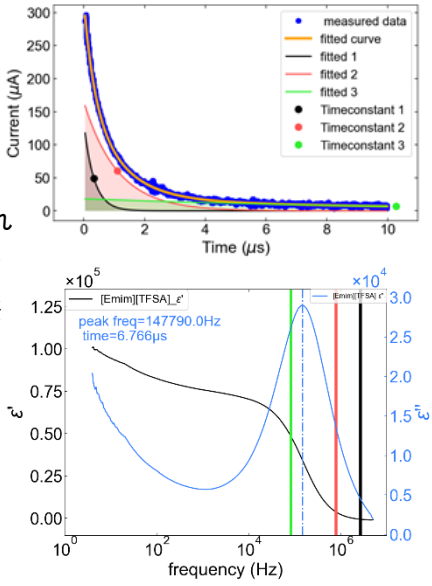


Fig.1 (Upper) Response waveform of chrono-amperometry for Au/[Emim][TFSA]/Au
Fig.2 (lower) Complex dielectric spectrum for Au/[Emim][TFSA]/Au

[1] H. Jaeger et al., Science, 2004,vol. 304, no. 5667, pp. 78-80,
[2] K. Motobayashi et al., J. Phys. Chem. Lett. 2013, 4, 3110−3114

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション9(一般講演)

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

2022年3月16日(水) 11:00 ～ 12:00 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[2Q03(一般講演)] 非対称アミドアニオンと第四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体の合成と特性解析

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

11:00 ～ 11:15

[2Q04(一般講演)] インピーダンスおよびラマン分光法を用いた４級ホスホニウムイオン液体の誘電特性解析

○山田 裕久[1]、松本 充央[1]、竹内 一輝[1]、岡田 拓也[1]、片倉 勝己[1]、井上 陽太郎[3]、山崎 脩平[2]、綱島 克彦[2] （1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪技術研）

11:15 ～ 11:30

[2Q05(一般講演)] 定量ＮＭＲによる Al^{3+}および La^{3+}イオンのイオン対生成挙動解析

○牧 秀志[1]、長谷川 茜[1]、水畑 穣[1] （1. 神戸大学）

11:30 ～ 11:45

[2Q06(一般講演)] レドックスイオン液体のボルタンメトリーと拡散係数評価

○田原 弘宣[1]、宮地 将希[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2Q03

非対称アミドアニオンと第四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体の合成と特性解析

○山﨑脩平[1]，西川皓介[1]，舟浴佑典[1]，山田裕久[2]，綱島克彦[1]（和歌山高専[1]，奈良高専[2]）

Physicochemical Properties of Asymmetric Amide-Based Quaternary Phosphonium Ionic Liquids
Shuhei Yamasaki,[1] Kosuke Nishikawa,[1] Yusuke Funasako,[1] Hirohisa Yamada,[2] and Katsuhiko Tsunashima[2]
(National Institute of Technology, Wakayama College,[1] National Institute of Technology, Nara College[2])

１．目的

イオン液体は常温で液体の塩であり，そのアニオンとしてTFSA$^-$ ($N(SO_2CF_3)_2^-$) やFSA$^-$ ($N(SO_2F)_2^-$) がよく用いられている．これらの構造を組み合わせたFTA$^-$ ((fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide, $N(SO_2F)(SO_2CF_3)^-$) をアニオンとするイオン液体も報告されており，FTA塩はFSA塩とTFSA塩の中間的な物性を示すことが報告されている[1]．一方で，TFSA$^-$の構造異性体である$N(SO_2F)(SO_2CF_2CF_3)^-$ からなる塩はTFSA塩より低粘度または高電気伝導率となる場合もあることが報告されており[2]，アニオンの非対称性も物性に影響を及ぼすことが示唆されている．本発表では第四級ホスホニウムカチオンである$P222R^+$（R: 5, 8, (1O1) ; 数字は炭素数）とFTA$^-$からなるイオン液体を合成し，その物性をTFSA塩やFSA塩と比較した結果を報告する．

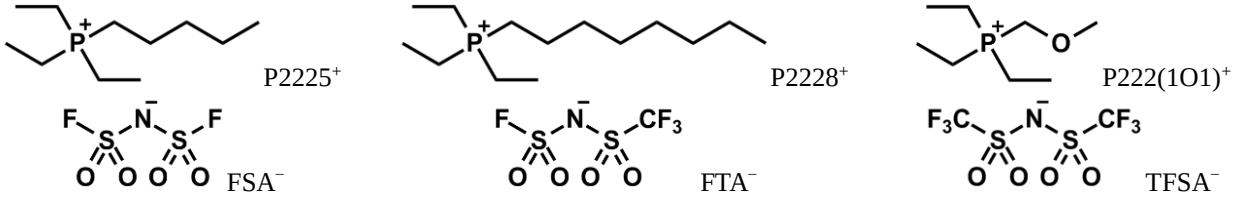


Fig. 1. Structural formulae of ions investigated in this study.

２．実験

P222R-FTAは既報の手順[3]に従って合成した．物性測定には真空加熱乾燥したイオン液体を使用した．密度，粘度，電気伝導率は全て25–100 °Cの温度範囲で5 °Cごとに測定した．熱分解温度は室温から10 °C s^{-1}で昇温し，質量が10%減少した温度とした．

３．結果および考察

Table 1にP2225系イオン液体におけるイオン対のモル質量，25 °Cでの物性および熱分解温度を示す．FTA塩は同じカチオンのTFSA塩やFSA塩よりも低粘度であった．また，FTA塩の熱分解温度はTFSA塩やFSA塩より低い傾向にあった．イオン対のモル体積や電気伝導率などの他の物性において，FTA塩はTFSA塩とFSA塩の中間となった．この傾向はP2228系やP222(1O1)系イオン液体でも同様であり，アンモニウム系やイミダゾリウム系で報告されている傾向とは異なっていたことから，FTA塩の低粘度化はホスホニウム系特有の傾向であることが示唆された．

Table 1. Physical properties at 25 °C and thermal decomposition temperature of FTA-based quaternary phosphonium and the corresponding ionic liquids.

Ionic Liquid	M / (g mol^{-1})	ρ / (g cm^{-3})	c / (mol dm^{-3})	V_m / (cm^3 mol^{-1})	η / (mPa s)	σ / (mS cm^{-1})	Λ / (S cm^2 mol^{-1})	T_{dec} / °C
P2225-FSA	369	1.2180	3.30	303	68.4	3.27	0.991	309 [a]
P2225-FTA	419	1.2646	3.02	331	65.2	2.49	0.825	263
P2225-TFSA	469	1.3029	2.78	360	88.6	1.63	0.586	380 [a]

[a] Ref. (3).

(1) S. Jeong, S. Li, G. B. Appetecchi, and S. Passerini, *Energy Stor. Mater.* **18**, 1 (2019).
(2) K. Liu, Y. Zhou, H. Han, S. Zhou, W. Feng, J. Nie, H. Li, X.Huang, M. Armand, and Z. Zhou, *Electrochim. Acta* **55**, 7145 (2010).
(3) K. Tsunashima, A. Kawabata, M. Matsumiya, S. Kodama, R. Enomoto, M. Sugiya, and Y. Kunugi, *Electrochem. Commun.* **13**, 178 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2Q04

インピーダンスおよびラマン分光法を用いた４級ホスホニウムイオン液体の誘電特性解析

松本充央[1]，竹内一輝[1]，綱島克彦[2]，○山田裕久[1]（奈良高専[1]，和歌山高専[2]）

Dielectric and Raman spectroscopic analysis for ionic liquids based on tetraalkylphosphonium cation
Mitsuhiro Matsumoto,[1] Takeuchi Kazuki,[1] Katsuhiko Tsunashima,[2] and Hirohisa Yamada[1]
([1]NIT, Nara College, [2]NIT, Wakayama College)

１．目的

イオン液体はイオン伝導性が高く、電気化学的安定性にも優れることから、電解質材料としての応用が検討されている。このようなイオン液体に関して、これまで粘度測定、熱量測定、誘電測定、電気化学測定などから様々な材料特性が調べられている。また、分子構造に関しても、NMR 測定や各種分光法と量子化学シミュレーションを組み合わせた議論が盛んに行われている。一方で、イオン液体の分子構造の違いが、電解質としての材料特性にどのように反映されるのかは未だ十分には理解されていない。

我々のグループでは現在、4 級ホスホニウムカチオン（Fig.1）から構成されるホスホニウムイオン液体（P-ILs）に着目した研究を展開している[1]。P-ILs は、同カチオン構造のアンモニウムイオン液体（N-ILs）と比べ低粘性でありイオン伝導度も高いことから、より優れた電解質材料として期待できる。しかしながら、そのような高いポテンシャルを発揮する理由に関しては未だ不明な点が多い。

本研究では、インピーダンス測定を用いて P-ILs の誘電特性を解析し、ラマン分光法と組み合わせることで、マクロな運動であるイオン伝導を、局所的な運動である配向分極と分子構造の観点から解明することを目指した。

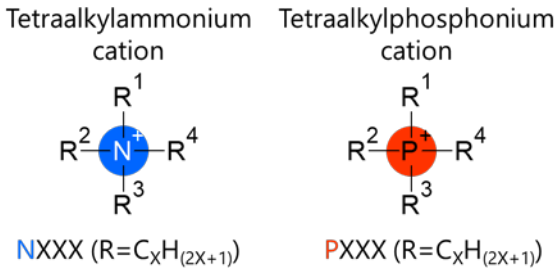


Fig. 1 Chemical structures of cations for ionic liquids used in this study

２．実験

イオン液体のアニオンとして bis（trifluoromethylsulfonyl）imide（TFSA）を、カチオンとして 4 級ホスホニウムカチオンおよび同じアルキル基を有するアンモニウムカチオンを用いた。これらのイオン液体をグローブボックス内で真空雰囲気化、120 ℃で一晩脱水処理し、試料とした。周波数範囲 20–10^8 Hz、温度範囲 230–380 K でインピーダンス測定を実施し、得られた複素インピーダンスを複素誘電率（ε = ε’ + iε”）に変換した。また、室温下でラマンスペクトル（励起波長：532 nm）を測定した。

３．結果および考察

Fig.2 に一例として P4448-TFSA の誘電スペクトルを示す。スペクトルは 3 つの領域に分けられ、低周波領域（i）は電極分極、中間の周波数領域（ii）はイオン伝導、高周波領域（ii）はイオンの配向緩和、がそれぞれ支配的である。イオン伝導領域のスペクトルは RBM （Dyre‘s random free energy barrier）モデルで再現でき、直流導電率（σ_{dc}）を精度よく決定できた。得られた σ_{dc} は P-ILs、N-ILs ともに VFT 型の温度依存性を示したものの、特に低温において P-ILs の方が僅かに高いイオン伝導性を示した。興味深いことに、これらのイオン伝導ダイナミクスは配向緩和と一部カップリングしており、つまり、イオン分子のコンフォメーションの柔軟性がイオン伝導性に寄与している可能性が示された。この考察はラマン分光測定による TFSA アニオンのコンフォメーション解析の結果からも示唆された。

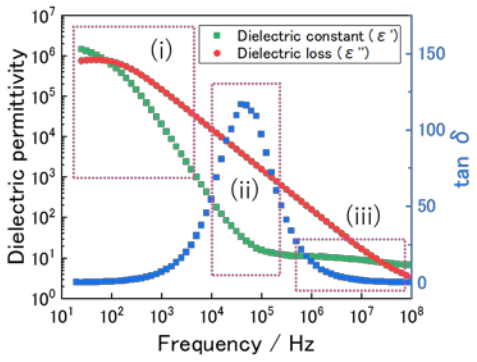


Fig. 2 Complex dielectric and loss tangent spectra for P4448-TFSA at 280 K.

[謝辞] 本研究の一部は NEDO の委託を受けて実施した。

(1) T. Cosby, Z. Vicars, M. Heres, K. Tsunashima, and H. Sangoro, *J. Chem. Phys.* **148**, 193815 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2Q05

定量ＮＭＲによる Al^{3+}および La^{3+}イオンのイオン対生成挙動解析

○牧秀志，長谷川茜，水畑穣（神戸大）

Ion pairformation behavior analysis of Al^{3+} and La^{3+} ions by quantitative NMR

Hideshi Maki, Akane Hasegawa, Minoru Mizuhata (Kobe Univ.)

１．目的

高濃度電解質水溶液におけるイオン間相互作用や水和構造などに関する知見は、濃厚溶液で特有な溶液化学的物性の発現機構の観点から非常に重要である。それらの理解には、充分な水和圏が構成されていない高濃度電解質水溶液中での溶液内の分子論的相互作用やそれらの動的挙動などを捉える必要がある。本研究室では一価および二価金属イオンの濃厚水溶液中の水和構造やイオン間相互作用について定量 NMR（qNMR）測定を用いて議論を行ってきた。そして高濃度電解質水溶液系における水の ^{1}H NMR の面積強度が、イオン対生成やそれに伴う水和構造の破壊により変化することを報告している[1,2]。イオン半径の小さい三価金属イオンである Al^{3+}はアニオンと比較的強い相互作用を有する一方で、容易に加水分解を起こすため Contact ion pair(CIP)を生成しにくいことが予想される。本研究では同じ三価金属イオンである La^{3+}についても定量 NMR 測定を行い、三価金属イオンのイオン間相互作用と水和構造、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

$LaCl_3$、$La(NO_3)_3$、$La(ClO_4)_3$、$AlCl_3$、$Al(NO_3)_3$ 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。それらを正確に 25 等分に希釈することで所定の濃度の溶液を調製した。（$LaCl_3$: 0－3.78 mol/L, $La(NO_3)_3$: 0－2.95 mol/L, $La(ClO_4)_3$: 0－2.19 mol/L, $AlCl_3$: 0－2.50 mol/L, $Al(NO_3)_3$: 0－2.85 mol/L）調製した溶媒に対し 20 ºC にて ^{1}H、^{35}Cl、^{139}La、^{27}Al 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。

３．結果および考察

Fig. 1 に $LaCl_3$ 及び $La(NO_3)_3$ 濃厚水溶液の ^{1}H qNMR 測定により検出された H_2O 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 H_2O 存在量(A_{real},○)と ^{1}H qNMR で検出された H_2O 量(A_{NMR},●)の差（＝水の非検出量）である。$LaCl_3$ 水溶液では水の非検出量が 0.1 mol/L の希薄溶液の段階で一定となった。これは La^{3+}と Cl^-が Solvent-separated ion pair(SSIP)を形成することで脱水和し、水の検出量が増大したことに起因する。一方で $La(NO_3)_3$ 水溶液では 1.0 mol/L 程度まで SSIP の形成が継続している。これは大きなイオン半径を有する NO_3^-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、$LaCl_3$ 水溶液では約 2.0 mol/L で非検出率が減少に転じた。これは CIP が形成されてさらに脱水和が起きたためであり、相互作用の小さい $La(NO_3)_3$ 水溶液では CIP が形成されてないことが示唆される。さらに $La(ClO_4)_3$ 水溶液系では SSIP や CIP の形成はほとんど確認されず、^{1}H qNMR による水の非検出量が電解質濃度に対して単調増加した。これは ClO_4^-の疎水性水和によって生じた強固な籠状の水素結合ネットワークにより、水分子の運動性が制限されて ^{1}H NMR で検出されなかったことを示唆している。一方、$AlCl_3$ および $Al(NO_3)_3$ 水溶液は水の非検出量が電解質濃度の増加によって減少に転じることは無く、Al^{3+}は OH^-と優先的に加水分解するためアニオンの種類によらずイオン対を形成しにくいことが示唆された。加水分解の影響が比較的少ない La^{3+}が Al^{3+}よりもイオン対を生成しやすいことが明らかとなり、イオン対生成挙動には金属イオンの加水分解の影響に加えて、イオン半径の違いによる対イオン間の静電的相互作用の相違が反映される結果となった。

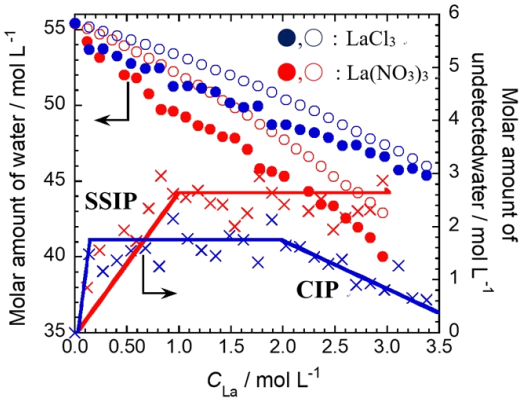


Fig. 1 Detected H_2O ratios by ^{1}H NMR in $LaCl_3$ and $La(NO_3)_3$ aq. Open symbols; calculated H_2O amount from the density measurement of sample solution (y axis). Close symbols; detected H_2O amount by ^{1}H NMR (y axis). Cross symbols; differential value between ○ and ● (y2 axis).

[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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2Q06

レドックスイオン液体のボルタンメトリーと拡散係数評価

○田原 弘宣[1]，宮地 将希[1]，相樂 隆正[1]（長崎大[1]）

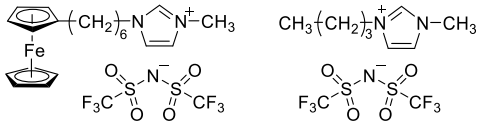
Voltammetry and Evaluation of Diffusion Coefficient of a Redox-Active Ionic Liquid
Hironobu Tahara,[1] Masaki Miyaji,[1] and Takamasa Sagara[1] (Nagasaki Univ.[1])

１．目的

レドックス活性イオン液体(RAILs)は，溶媒に溶解させたり支持塩を添加したりすること無しに電極反応でレドックス電流を流すことができる電気伝導性液体である。希薄な RAILs 溶液の電気化学測定例は数多く報告されている一方で，無希釈あるいは高濃度溶液での電気化学物性の報告は極めて少ない。無希釈 RAILs のような支持塩不在での電極反応では，レドックス電流に対して不可避な電気泳動や *iR* ドロップがボルタモグラムの解析を困難にしている。このような系については唯一，定常ボルタモグラムに限って Oldham[1]や Hyk[2]らが解析表式を導いており，実験で得られる電気泳動を含んだ定常限界電流をスケールすることで(真の)拡散係数を見積もることが出来る。定常ボルタモグラムはロバストな解析法ではあるが，RAILs は粘度が高いために定常ボルタモグラムを得ることは容易なことではない。例えばもし，サイクリックボルタモグラム(CV)での非定常電流から拡散係数を見積もることができれば，支持塩不在の高粘度溶液系での輸送特性の研究に実用的に役立つはずである。そこで本研究では，複雑な補正をすること無しで RAILs の非定常ボルタモグラムから定常限界電流の情報を引き出し，定常限界電流から直接得ることが出来る(泳動の寄与を含んだ)拡散係数を見積もる方法を開拓する。定常限界電流による拡散係数を近似できさえすれば，Oldham-Hyk 理論を用いて真の拡散係数を得ることが出来るからである。具体的には，CV にコンボリューション(半積分)変換[3]を施したボルタモグラムから，RAILs の拡散係数を見積もる方法について検討した。

２．実験

RAIL として[FcC_6ImC_1][TFSI](Fig. 1)を用いた。系の設定として，電気泳動が無視できない無希釈[FcC_6ImC_1][TFSI]系と，十分な量の支持塩が共存した希釈溶液系(溶媒としてイオン液体[BMIM][TFSI]を用いた)の 2 種類を準備した。直径 10 μm の Au マイクロディスク電極を作用極、Pt 板を対極とした 2 極式セル[4]を組み、作用極電位を Pt 板に対して規制して CV 測定を行った。



[FcC_6ImC_1][TFSI] **[BMIM][TFSI]**

Fig. 1 Molecular structures of ionic liquids.

３．結果および考察

Fig. 2(a)に 25 ºC における 0.1～100 mV/s の CV を示す。掃引速度を下げていくと，赤線で示すシグモイド波形(0.1 mV/s)に収斂していくことを確認した。0.1 mV/s における CV の限界電流値から泳動補正無しに斉藤の式で拡散係数を評価すると，D_{ss} = 1.0×10^{-8} cm^2 s^{-1} が得られた。続いて，Fig. 2(a)の 0.1~20 mV/s のポジティブ掃引の CV について適当な拡散係数 D_{conv} を用いて半積分し，限界半積分値が一致するように D_{conv} を探索した。結果として，D_{conv} = 0.9~1.1×10^{-8} cm^2 s^{-1} で限界半積分が一致する変換を与えた(Fig. 2(b))。速い掃引速度による CV を用いた半積分では，遅い掃引速度よりも小さな D_{conv} を与える傾向が見られたが，おそらくこれは時間に依存する電気泳動の寄与であると考えた。講演では，希釈系との比較やコンボリューションの手続き，拡散係数見積もりのため具体的な手順も含めて説明する。

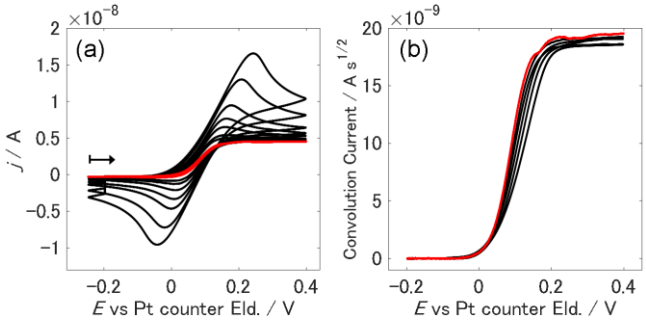


Fig. 2 Redox response of neat [FcC_6ImC_1][TFSI] at 25 ºC. (a) CVs by 0.1~100 mV/s. (b) The convolution voltammograms in positive scan of the CVs at 0.1~20 mV/s with D_{conv} = 1.0×10^{-8} cm^2/s. Each red line indicates the voltammogram at 0.1 mV/s.

(1) K. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 91-126; (2) W. Hyk, Z. Stojek, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4805-4813; (3) C. L. Bentley, A. M. Bond, A. F. Hollenkamp, P. J. Mahon, J. Zhang, *Anal. Chem.* **2014**, *86*, 2073-2081; (4) H. Tahara, Y. Tanaka, S. Yamamoto, S. Yonemori, B. Chan, H. Murakami, T. Sagara, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4872-4882.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

【溶融塩化学・技術の新展開】

セッション10(一般講演)

座長:宇井 幸一(岩手大学)

2022年3月17日(木) 10:45 ～ 11:15 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[3Q01(一般講演)] 未焼結酸化物固体電解質のイオン伝導特性に及ぼす柔粘性イオン結晶添加効果

○松本 一[1]、鈴木 雅裕[2] （1. 産業技術総合研究所、2. ジェイテクト）

10:45 ～ 11:00

[3Q02(一般講演)] Al-Cu二元系合金の EmImCl-$AlCl_3$イオン液体中でのアノード溶解挙動

○布村 順司[1,2]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]、京 良彦[1]、兒島 洋一[1] （1. 株式会社UACJ、2. 北海道大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3Q01

未焼結酸化物固体電解質のイオン伝導特性に及ぼす柔粘性イオン結晶添加効果

○松本　一[1]，鈴木 雅裕[2]（産総研[1]，ジェイテクト[2]）

Effect of Addition of Ionic Plastic Crystals on Ionic Conductivity of Unsintered Oxide Solid Electrolytes

Hajime Matsumoto,[1] and Masahiro Suzuki[2] (AIST,[1] JTEKT[2])

１．目的

$Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)は高いイオン伝導度を示す酸化物系固体電解質として注目されているが，粒界抵抗の低減には1000℃以上での高温焼結が必要なため，電池系への応用には焼結温度の低温化や，Li_3BO_3 のような低融点固体電解質の添加が検討されている [1]．本研究ではイオン液体に類似した化合物である有機柔粘性イオン結晶（OIPC）から，融点が100℃程度と低く室温域で可塑性に富む塩の添加を試み未焼結状態でのイオン伝導度に及ぼす効果について検討したので報告する．

２．実験

LLZ は豊島製作所から平均粒径 1.0 μm のもの（Al ドープ Cubic, $Li_{6.25}La_3Zr_2Al_{0.25}O_{12}$）を購入しそのまま使用した．LLZ 粉体 0.15 g を直径 1 cm の加圧治具（宝泉）に入れ,油圧プレスによって 44 kN の荷重を加えることで厚み 70 μm の未焼結ディスク状ペレットを得た．比較として 1000 ℃, 2 h で焼結したもの，および平均粒径 1.0 μm の SiO_2 粒子(Aldrich)を同様に加圧治具に入れペレットとしたものを調整した．イオン伝導度は Li 対称セルを固体電池試験セル（宝泉）で構築し，交流インピーダンス測定によって求めた．すべての操作はドライチャンバー（DAIKIN, 露点 ＜-60℃）内で行った．有機柔粘性イオン結晶には以前報告した，*N,N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-propylammonium trifluoromethyltrifluoroborate ($N_{2,2,1,3}[BF_3CF_3]$,柔粘性結晶相となる相転移温度-38℃, 融点 95℃) に 5 mol%の $LiBF_3CF_3$ をドープしたものを使用した．

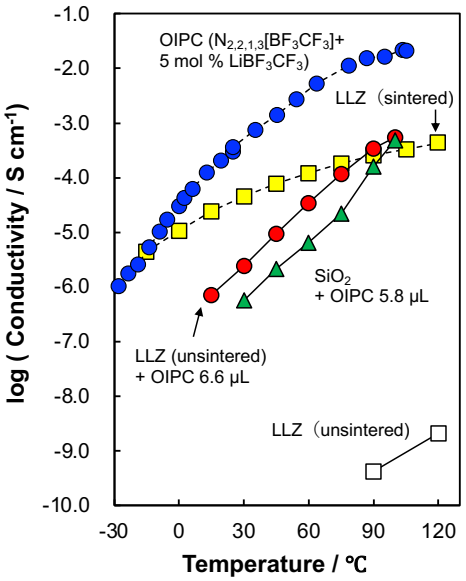


Fig.1 Ionic conductivity of unsintered LLZ pellet with and without OIPC ($N_{2,2,1,3}[BF_3CF_3]$ + 5 mol% $LiBF_3CF_3$). Results for Neat OIPC, sintered LLZ pellet and SiO_2 pellet with OIPC were also shown as a comparison.

３．結果および考察

未焼結 LLZ は 90℃で 4.2×10^{-10} S cm^{-1} の低いイオン伝導度であったのに対し，OIPC を添加したものでは同じ 90℃において、3.5×10^{-4} S cm^{-1} と 6 桁に及ぶ伝導度の増加が見られた。この値は焼結した LLZ とほぼ同じであり，OIPC の添加によって伝導度が大きく向上することがわかった．添加量（6.6 μL）はペレットの空隙体積 24μL（LLZ 粉体を球近似して得られるペレット中の粒子個数と 1 粒子体積の積とペレット体積の差）よりも少ないため、添加した OIPC だけが Li^+伝導経路ではないものと考えられる．比較として絶縁体である SiO_2 粒子を用いた場合においても，OIPC 添加効果が見られ，粒子間に充填されている OIPC が Li^+の輸送経路として示唆されるが，LLZ を用いた方が 4~5 倍程度大きなイオン伝導度を示しており，このことは LLZ 粒子による Li^+伝導の寄与も存在しているものと考えられる．しかしながら，伝導度の温度依存性は OIPC 単独のものと類似しており，今回の結果からは未焼結時の LLZ 粒子間の粒界抵抗を焼結 LLZ ペレットのように大きく低減したとは必ずしも言えない．これは大気雰囲気中では LLZ 表面絶縁層となる Li_2CO_3 が OIPC による粒子間イオン伝導パスの形成を阻害しているためであると考えられ，この表面絶縁層を焼結以外の方法で如何に除去するかが未焼結 LLZ ペレットの伝導度向上には重要であることを示す．

(1) 高田 和典, *Electrochemistry*, **85(9)**,597 (2017).
(2) Z.-B. Zhou, and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* **9(5)**, 1017 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q02

Al-Cu 二元系合金の EmImCl-$AlCl_3$ イオン液体中でのアノード溶解挙動

○布村順司[1,2]，松島永佳[2]，上田幹人[2]，京良彦[1]，兒島洋一[1]（UACJ[1]，北海道大[2]）

Anodic dissolution behavior of Al-Cu binary alloys in EmImCl-$AlCl_3$ ionic liquid

Junji Nunomura,[1,2] Hisayoshi Matsushima,[2], Mikito Ueda,[2], Yoshihiko Kyo[1] and Yoichi Kojima[1] (UACJ,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

電解精製法を用いることで，従来法では困難な低グレードのスクラップアルミニウムをリサイクルできる可能性がある．アルミニウム合金中の主要な添加元素である Cu は，精製したアルミニウムの耐食性の観点から，可能な限り除去する必要がある．Cu はアルミニウムよりも貴な元素なため，アノードから電解液中に Cu が溶解すれば，カソードで容易にアルミニウムと共析する．電解精製により，アルミニウムスクラップ中の Cu を除去するためには，アノードとして用いたスクラップアルミニウム中の Cu が電解液中に溶解するのを避けなければならない．しかしながら，アルミニウム合金中で Cu は様々な金属組織を形成し，その組織に対する電解精製時のアノード溶解挙動はまだ不明である．本実験では，各種 Al-Cu 二元系合金を作製し，それら合金をアノードとした定電位電解により，各電位における Al-Cu 合金のアノード溶解挙動を調査した．

２．実験

供試材には Al-1.0，3.0，5.0wt%Cu 鋳塊と冷延板とを用いた．これら供試材をアノード（電極面積 2 cm^2），Pt 板をカソード（電極面積 1 cm^2），Al 線を参照電極とした．電解液には EmImCl：$AlCl_3$＝1：2 のモル比で混合したイオン液体を使用し，浴温 50 ℃でポテンショスタットを用いて定電位電解した．定電位電解は電解電位 0.3, 0.8, 1.2 V vs. Al/Al(III)，電気量 30 C cm^{-2} の条件で，Ar 置換したグローブボックス内で行った．定電位電解後のアノードは純水で洗浄後，表面と断面とを XRD，FE-SEM，EDS で観察および分析した．試料断面は冷間樹脂に包埋し，耐水研磨紙で研磨後にバフ研磨で鏡面仕上げ後に観察した．

３．結果および考察

定電位電解前後の Al-5.0wt%Cu 冷延板の外観写真を Fig. 1 a) - d)に示す．電解前の表面は光沢を示していたのに対し，b)の 0.3 V vs. Al/Al(III)では電解後の試料表面が暗い色に変化した．c)の 0.8 V では表面の一部が暗い色に変化し，d)の 1.2 V では，電解前よりも光沢のある表面が観察された．電解前後のアノード表面を SEM 観察したところ，0.3 V では表面に粒径数 μm の粒子が露出し，広く分散していた．0.8 V では，より微細な粒子が島状に偏在していた．また 0.8 V における粒子の表面は，溶解によって凹凸を有していた．これら粒子を EDS で分析した結果，Al と Cu とが検出された．電解前の Al-5.0%Cu 冷延板の XRD 測定より，Al と Al_2Cu の回折パターンが観察されたことから，これら粒子は Al_2Cu であると考えられた．1.2 V では母相の Al と Al_2Cu とが同程度に平滑な表面であった．以上の結果から，0.3 V では母相の Al が優先溶解して Al_2Cu が表面に露出するのに対して，0.8，1.2 V では母相の Al と共に Al_2Cu が溶解することがわかった．1.2 V の方が 0.8 V よりも平滑な表面であったことから，0.8 V では母相の Al よりも Al_2Cu の溶解が遅いと考えられた．これらの結果から，EmImCl-$AlCl_3$ 浴中での Al-Cu 合金のアノード溶解における電位依存性が明らかになった．

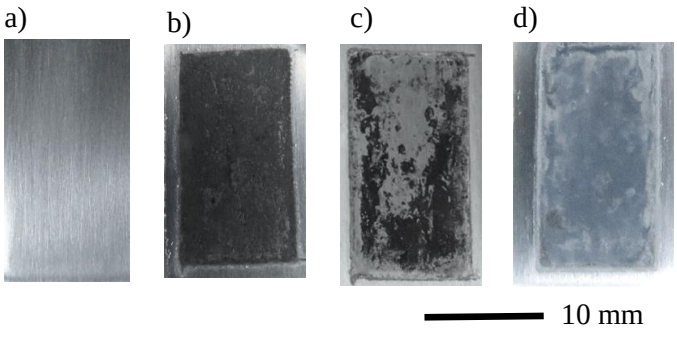


Fig. 1　Al-5.0Cu 冷延材をアノードとし，EmIm-$AlCl_3$ イオン液体中で a) 定電位電解前および b) 0.3，c) 0.8，d) 1.2 V vs. Al/Al(III)，30 C cm^{-2} の条件で定電位電解した後の外観写真．

本研究の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の支援の下に行われたものである．関係者各位に謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション11(学生講演)

座長:上田 幹人(北海道大学)

2022年3月17日(木) 11:15 ～ 12:00 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[3Q03(学生講演)] EMI-TFSA/$AlCl_3$浴を用いるアルミニウムの電析

宇井 幸一[1]、○小山 壱[1]、竹口 竜弥[1]、津田 哲哉[2] （1. 岩手大学、2. 大阪大学）

11:15 ～ 11:30

[3Q04(学生講演)] 金属スパッタ蒸着によるコアシェル構造 Au@Niナノ粒子膜の作製と尿素酸化電極触媒活性の向上

○伊藤 由実[1]、秋吉 一孝[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）

11:30 ～ 11:45

[3Q05(学生講演)] アルカリ金属塩を含むビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体中において白金電極上に形成する固体電解質境界相の電気化学的評価

○加藤 奨大[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

3Q03

EMI–TFSA/$AlCl_3$ 浴を用いるアルミニウムの電析

宇井幸一 [1]，○小山 壱 [1]，竹口竜弥 [1]，津田哲哉 [2](岩手大院理工 [1]，大阪大院工 [2])

Al Electrodeposition using EMI–TFSA/$AlCl_3$ Bath

Koichi Ui,[1] Ichi Oyama,[1] Tatsuya Takeguchi, [1] and Tetsuya Tsuda[2] (Iwate Univ., [1] Osaka Univ. [2])

１．目的

アルミニウム(Al)の標準電極電位は水素より卑(−1.67 V *vs.* SHE)であるため，水溶液系からの Al 電析は困難である．そのため，室温イオン液体や有機溶媒が Al 電析の有効な電析浴として注目されている．イオン液体では，$AlCl_3$–1–ethyl–3–methylimidazolium chloride (EMIC)浴 (50 mol% < $AlCl_3$) を電析浴に用いるものが先駆的に研究されてきた [1]．この浴では，室温域での Al 電析が可能であるが，吸湿性を有するため，大気中での取扱いが困難である．そこで，疎水性のイオン液体を用いる金属電析が検討されている．その疎水性を示すアニオン種として，bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ($TFSA^-$)アニオンを用いるイオン液体が候補として挙げられ，EMI–TFSA と $AlCl_3$の電析浴から，室温域での Al の電析が可能であることが報告された [1]．しかし，先駆的に研究されている $AlCl_3$–EMIC 浴に比べ，EMI–TFSA / $AlCl_3$浴を用いた Al 電析の知見は不足している．

そこで本研究では，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴を調製し，定電流電析における電流密度が電析物の析出形態や結晶構造に及ぼす影響を評価し，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴を用いた Al 電析の知見を得た．

２．実験

EMI–TFSA に無水 $AlCl_3$ を，物質量比が 1:2 になるように加え，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴を得た．室温にて，二相に分離したため，上層を電解質とした．EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴の電気化学的測定には，作用極にグラッシーカーボン電極(GC，電極面積 0.071 cm^2)，対極に Al 線，電解質に EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴，参照極に $AlCl_3$–EMIC 浴(物質量比 2:1)に浸漬させた Al 線から成る三極式ビーカーセルを用いた．定電流電析には，鏡面研磨処理した Cu 板を作用極に用いた．この Cu 板電極は電解質への露出面積 (電極面積 1.14 cm^2) を制御するため，ニトフロン粘着テープでマスキングを施した．電析条件を浴温 25 °C，撹拌速度 200 rpm，電気量 10.73 C cm^{-2}(理論 Al 析出量: 1.00 mg)に設定し，電流密度を 2.0 ~ 5.0 mA cm^{-2} とした．その後，得られた電析物の結晶構造を X 線回析(XRD)測定を用いて分析した．

３．結果および考察

電流密度 2.0 mA cm^{-2} における定電流電析では，電流効率は 90%で電析物が白色であったが，表面にややムラを生じていた．電流密度 5.0 mA cm^{-2} における定電流電析では，電流効率は上昇し 100%であった．また，電析物は白色であり，ムラを生じなかった．この結果は電析時の電流密度の増加が電流効率を高め，電析物の表面形態を変化させることを示唆している。

Fig.1 に電析物の XRD パターンを示す．電流密度にかかわらず，全てのピークが Al に帰属され，Al の単一相が得られた．また,電流密度の違いが(111)面ピークと(200)面ピークの強度比に影響を及ぼすことが分かった.シェラー式を用いて，結晶子サイズを算出したところ，電流密度 2.0 mA cm^{-2} の電析物は 92.5 nm，電流密度 5 mA cm^{-2} の電析物は 92.9 nm で，ほぼ同じであった．次に Willson の式を用いて，電析物の配向指数を算出したところ，電流密度にかかわらず，(220)面の配向が最も大きかった．また，電流密度が増加すると，(220)面の配向指数は低下した．

以上より，EMI–TFSA / $AlCl_3$ 浴を用いた Al 電析では，電析時の電流密度が Al の析出形態と結晶構造に影響を及ぼすことが明らかになった．

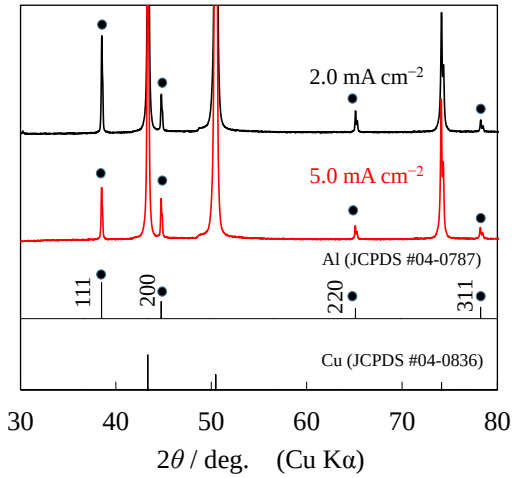


Fig. 1. XRD patterns of electrodeposits obtained at different current densities.

(1) F. Endres,et al., *ChemPhysChem*, **7**, 1535 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q04

金属スパッタ蒸着によるコアシェル構造 Au@Ni ナノ粒子膜の作製と尿素酸化電極触媒活性の向上

○伊藤由実[1]，秋吉一孝[1]，亀山達矢[1]，桑畑進[2]，亀山達矢[1]（名大院工[1]，阪大院工[2]）

Preparation of Core-shell-structured Au@Ni Nanoparticle Films via Metal Sputter Deposition and Improvement of Electrocatalytic Activity for Urea Oxidation

Yumi Ito,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Susumu Kuwabata[2], and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

1．目的

エネルギー密度が比較的高く低毒性である尿素は、水素キャリアとして期待されている。現在、燃料電池の燃料として利用する研究が活発に行われており、その電極触媒として Ni 系合金触媒が高い尿素酸化活性を示すことが報告された(1)。一方、これまでに私たちは、イオン液体/金属スパッタリング法を用いて、カチオンに水酸基を持つイオン液体に対して Au および Pt を逐次スパッタ蒸着することで、イオン液体表面に Au@AuPt コア・シェル粒子単粒子膜を作製することに成功した。さらに、得られた Au@AuPt 単粒子膜がメタノール酸化に対して高い電極触媒活性を示すことを報告した(2)。そこで本研究ではこれを発展させ、イオン液体表面に作製した Au ナノ粒子単層膜にさらに Ni をスパッタ蒸着することで、Au@Ni 複合ナノ粒子単粒子膜を作製し(Fig. 1)、その尿素酸化活性を評価した。

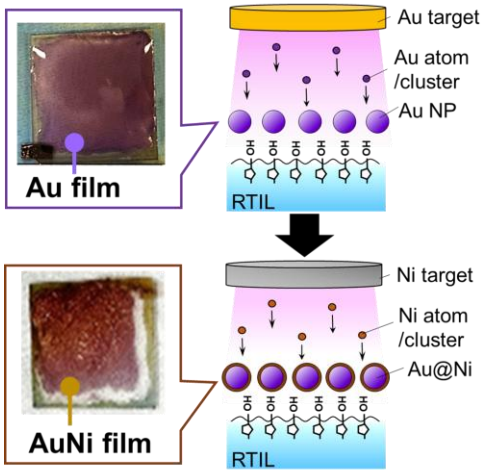


Fig. 1 Schematic illustration of Ni deposition on an Au NP film floating on a OH-functionalized ionic liquid surface. The pictures of obtained NP films are shown beside the corresponding illustrations.

2．実験

水酸基を持つイオン液体である 1-(2-ヒドロキシエチル)-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートをガラス基板上に均一に塗布し、Au をスパッタ蒸着することで Au ナノ粒子単粒子膜をイオン液体表面に形成させた。これにさらに Ni をスパッタ蒸着し、Au@Ni ナノ粒子膜を得た。ナノ粒子単粒子膜をグラッシーカーボン電極上に転写して作用極とし、0.1 M 尿素を含む 0.1M KOH 水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、イオン液体表面に生成した Au および Au@Ni ナノ粒子膜の写真を示す。Ni スパッタ蒸着によりナノ粒子膜が茶色味を帯び、Au 粒子表面に Ni が析出したことが示唆された。TEM 観察から、Au@Ni 複合粒子の粒径は Ni スパッタ時間とともに増加し、もとの Au ナノ粒子膜中の粒子（粒径 4.6 nm）よりも 0.7～2.2 nm だけ平均粒径が大きくなることがわかった。また Au@Ni ナノ粒子膜の組成は、Ni スパッタ時間に比例して Ni 含有率が増加した。特に、全金属元素に対する Ni の含有率(f_{Ni})が 0.52 の Au@Ni 粒子では、電気化学的活性表面積(ECSA)の測定から、Au 表面が露出していないことが明らかとなった。これらより、スパッタされた Ni 原子が単粒子膜中の Au 粒子表面に付着して Ni シェル層を形成したことが示唆される(Fig. 1)。

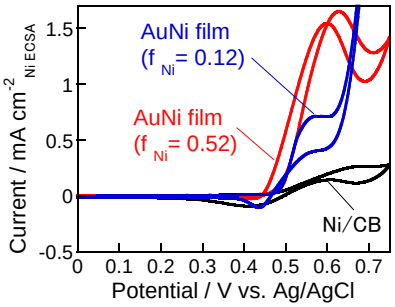


Fig. 2 Cyclic voltammograms of Ni/CB and Au@Ni NP films in a 0.1 M KOH aqueous solution containing 0.1 M urea.

Fig. 2 にカーボンブラック(CB)に担持した純 Ni ナノ粒子と Au@Ni(f_{Ni} = 0.52, 0.12)ナノ粒子単粒子膜の尿素存在下でのサイクリックボルタモグラムを示す。電流値は Ni の ECSA あたりに規格化した。Au@Ni ナノ粒子は 0.5～0.6 V vs. Ag/AgCl 付近に尿素酸化による電流ピークが見られ、純 Ni ナノ粒子よりも高い電流密度を示した。また、Ni の含有率を 0.12 から 0.52 に増加させると電流値は増大し、Au@Ni(f_{Ni} = 0.52)ナノ粒子の尿素酸化に対する電極触媒活性は純 Ni ナノ粒子よりも 7.9 倍も高いものであった。

(1) W. Yan, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **61**, 25-30 (2012). (2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 10874-10883 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q05

アルカリ金属塩を含むビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体中において白金電極上に形成する固体電解質境界相の電気化学的評価

○加藤　奨大[1]，芹澤　信幸[1]，片山　靖[1]（慶大[1]）

Electrochemical Evaluation of Solid Electrolyte Interphase Formed on a Platinum Electrode in Bis(fluorosulfonyl)amide-type Ionic Liquids Containing Alkali Metal Salts

Shodai Kato,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

新たな二次電池の電解液としてビス（フルオロスルホニル）アミド（FSA^-）系イオン液体が注目されている[1]．アルカリ金属塩を含むFSA^-系イオン液体中においては好ましい固体電解質境界相（SEI）が負の電位領域で形成することが知られている一方で，その生成電位や性質については不明な点が多い．本研究ではアルカリ金属塩を添加したBMPFSA（BMP^+ = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium）中におけるSEI形成について，電気化学インピーダンス法（EIS）および金属錯体のレドックス反応の観測によって検討した．

２．実験

1-メチルピロリジンとブチルブロマイドをアセトニトリル中で反応させて得たBMPBrをLiFSAと純水中で反応させることによりBMPFSAを得た．BMPFSAは使用前に80 °Cで48時間減圧乾燥し，水分量を10 ppm以下とした．Fc（フェロセン）およびアルカリ金属塩は市販品を使用した．作用極および対極にはPt，参照極には0.1 M $AgCF_3SO_3$/BMPFSAに浸漬したAg線を用いた．

３．結果および考察

Fcを含む0.1 M LiFSA/BMPFSA中において–0.9から–1.5 V vs. Ag|Ag(I)の各電位で1時間保持後のサイクリックボルタモグラムをFig. 1に示す．各電位に保持することによってFcの酸化ピーク電位が変化しており，これはPt電極表面にSEIが形成したことにより電子透過係数が小さくなり，速度定数が小さくなったことによると考えられる．LiFSAを含まないBMPFSA中においてこれらの電位域ではSEIが形成しないことから，LiFSAの添加により比較的貴な電位でSEIが形成することがわかった．EISにおいても–1.1 V vs. Ag|Ag(I)付近でSEIに帰属されると考えられる半円がみられた．そこで，FSA^-，$[Li(FSA)_2]^-$および$[Li(FSA)_3]^{2-}$の最低空分子軌道（LUMO）を計算するとそれぞれ0.32730，0.21557および0.31677 eVとなり，Li^+との相互作用によりFSA^-が還元されやすくなることが示唆された．

SEI形成の電位保持時間依存性を調べるために0.1 M LiFSA/BMPFSA中において一定電位で1時間保持する毎にFcのサイクリックボルタモグラムを測定した．Fig. 2に保持時間と酸化ピーク電位を示す．保持電位が低いほどSEIがより速く厚くなることが示唆された．講演ではこれらの結果とシミュレーションとの比較から推定される速度定数について報告する．

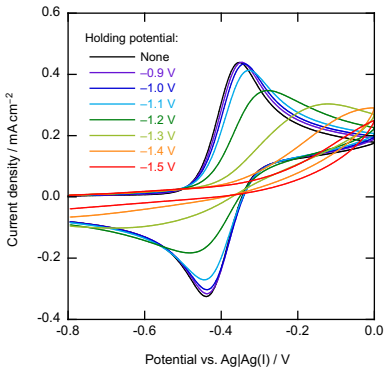


Fig. 1. Cyclic voltammograms of a Pt electrode in 0.5 M LiFSA/BMPFSA containing 10 mM Fc at 25 °C after holding different potentials for 1 hour. Scan rate: 100 mV s^{-1}.

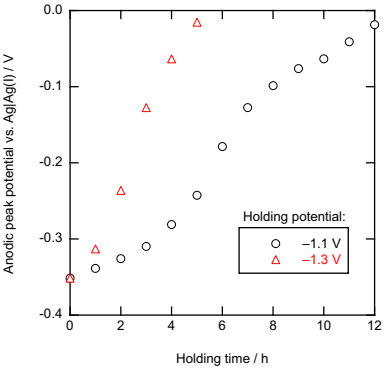


Fig. 2. Relationship between the anodic peak potential of the cyclic voltammograms of a Pt electrode in 0.5 M LiFSA/BMPFSA containing 10 mM Fc and the holding time at different potentials.

謝辞

本研究の一部は公益財団法人 加藤科学振興会より助成を受けて行われた．関係各位に謝意を示す．

(1) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, and M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション12(一般講演)

座長:獨古 薫(横浜国立大学)

2022年3月17日(木) 13:00 ～ 13:45 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[3Q06(一般講演)] 室温溶融塩中における CuF_2電解による F_2製造：収率向上の検討

○林 秀磨[1]、萩原 理加[1]、松本 一彦[1]、島 圭太 （1. 京都大学）

13:00 ～ 13:15

[3Q07(一般講演)] 分岐鎖構造の導入によるイオン液体の電気化学安定性の向上とリチウムイオン二次電池への適用

○斎藤 拓己[1]、大畑 俊貴[1]、柿部 剛史[1]、中村 龍哉[1]、松田 聡[1]、岸 肇[1] （1. 兵庫県立大学院工）

13:15 ～ 13:30

[3Q08(一般講演)] A Dual Electrolyte for Intermediate-temperature Na-S Batteries Integrated with Inorganic Ionic Liquid and β”-Alumina

○Wang Di[1]、Hwang Jinkwang[1]、Chen Chih-yao[2]、Kubota Keigo[2]、Matsumoto Kazuhiko[1,2]、Hagiwara Rika[1,2] （1. 京都大学、2. 産総研・京大 エネルギー化学材料オープンイノベーションラボラトリ）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

3Q06

室温溶融塩中における CuF_2 電解による F_2 製造 ： 収率向上の検討

○林　秀磨，島　圭太，松本一彦，萩原理加（京大院エネ科）

F_2 generation by the electrolysis of CuF_2 in the room-temperature molten salt: Improvement of F_2 gas yield

Shuma Hayashi, Keita Shima, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

１．目的

現在様々な分野で小規模オンデマンド F_2 ガス製造装置のニーズがある。しかし工業的製造法をそのまま小規模化することは技術的に困難である。そこで当研究室では CsF-2.45HF 室温溶融塩中における CuF_2 の電気分解法を提案している[1]。CsF-2.45HF 溶融塩の融点は 16.9 °C と低く室温利用が可能であり[2]、HF 解離圧も低い。そのため加熱装置や温度調節装置、HF 供給装置が不要である。さらにカソード反応が Cu 析出であることで、現行法において必要な電極室間の圧力調節装置も不要となる。以上のことから装置の小規模化が容易となる。本発表では、F_2 ガスの収率の向上のために必要な電解液中の水分量低減に関して、CuF_2 の高純度化とアノード電極材料の影響について報告する。

２．実験

市販の CuF_2 を PFA 反応容器に入れ十分真空乾燥した後、気体の HF を反応容器に導入し、25 °C で真空引きを行うことで高純度化した。さらに得られた試料は、100 °C で加熱真空乾燥し、その影響を調べた。各実験段階で得られた試料は XRD により分析した。F_2 ガス製造電解では上蓋がステンレス鋼、容器が PFA で作製された三電極式電解セルを使用した。電解浴には CuF_2 を飽和溶解させた CsF-2.45HF 溶融塩を用いた。アノードにはガラス状炭素棒（GC）または Ni 線、カソードには Cu メッシュ、参照極には Cu 線を用いた。発生ガスは UV-vis と FT-IR、電極は XPS により分析した。

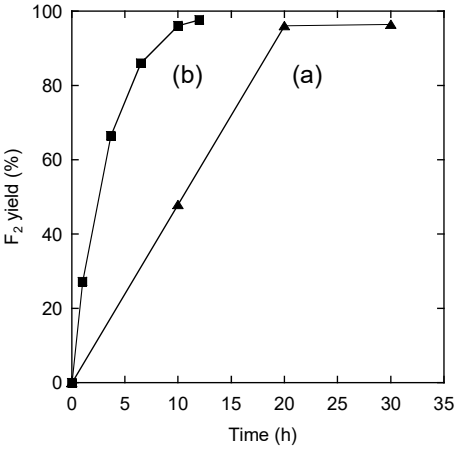


Fig. 1 Relationship between the pre-electrolysis time and F_2 yield by the electrolysis of CuF_2 (a) before purification, and (b) after purification (Ni anode).

３．結果および考察

XRD 測定を行った結果、市販の CuF_2 は不純物として $Cu_2(OH)F_3$ を含むことが分かった。この不純物を取り除くため、CuF_2 と気体の HF を 25 °C で反応させた。XRD 測定の結果、$Cu_2(OH)F_3$ が HF と反応し生成した $CuF_2 \cdot 2H_2O$ がわずかに確認された。その後この試料を 100 °C で 21 時間真空乾燥したところ、CuF_2 の回折ピークのみが確認され、試料は高純度化されたことが確認された。この高純度化された CuF_2 を、十分に脱水された電解浴に追加し、Ni アノードを用いて、100 mA で定電流電解を行った。この時の F_2 収率の経時変化を高純度化前の結果とともに Fig. 1 (a)、(b)に示す。CuF_2 を高純度化したことで F_2 収率向上に必要な時間が短縮された。

F_2 収率の向上には浴中の水分を取り除く脱水電解も重要である。その際、Ni をアノードに用いた場合、脱水電解が F_2 発生よりも優先的に起こり、GC よりも効率よく脱水できることが分かった。一方で電解後の Ni 電極を電解液に浸漬しておくと Cu が析出することが XPS 測定によって確認された。本研究では間歇的な装置の運転を想定しており、装置停止時は Ni の溶出とともに Cu が析出してしまうことが問題点として考えられる。そこで Ni アノードで脱水電解を行い、GC で本電解を行ったところ F_2 収率がさらに向上することを確認した。

(1) K. Matsumoto, K. Shima, T. Sugimoto, T. Inoue, R. Hagiwara, *Angew. Chem. Int. Ed*. **133** (2021) 7966-7971.
(2) R.V. Winsor, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc*. **70** (1948) 1500–1502.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q07

分岐鎖構造の導入によるイオン液体の電気化学安定性の向上と リチウムイオン二次電池への適用

○斎藤 拓己[1], 大畑 俊貴[1], 柿部 剛史[1], 中村 龍哉[1], 松田 聡[1], 岸 肇[1]（兵庫県立大学院工[1]）

Enhanced Electrochemical Stability of Ionic Liquids
by Introduction of Branched-chain structure for Lithium-ion battery.
Takumi Saito,[1] Toshiki Ohata,[1] Takeshi Kakibe,[1] Tatsuya Nakamura,[1] Satoshi Matsuda,[1] and Hajime Kishi[1]
(University of Hyogo[1])

１．目的

現状のリチウムイオン二次電池(LIB)の電解質には有機溶媒が用いられているが、可燃性や電気化学安定性が乏しいなど、安全性・安定性に課題がある。これらの問題から、難燃性で広い電位窓を有するイオン液体(IL)が注目されている。IL は不揮発性・難燃性といった特徴を有する常温で液体状態の塩であり、構造設計によって様々な物性を付与することができる。本研究では IL の LIB 用電解質としての応用を目指し、さらなる電気化学安定性の向上を目的として分岐鎖構造を導入したイミダゾリウム型 IL を合成し、電池特性とイオン液体構造との相関を調査した。

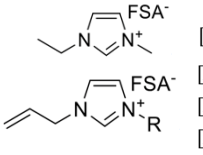
２．実験

合成したイミダゾリウム系イオン液体の構造を Fig. 1 に示す。各イオン液体の電位窓は作用極にグラッシーカーボン電極、対極および疑似参照極に白金電極を用いて測定し、各 IL 中での Ferrocene の酸化還元電位により基準化した。正極に人造黒鉛合剤電極、負極に Li を用いてハーフセルを作製し、30℃において充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 2 に各 IL の電位窓を示す。還元安定性の低い[EMIm][FSA](-1.96V)と比較して、側鎖に isopropyl 基、および *tert*-butyl 基を有する[AP_{iso}Im][FSA]、および[AB_{tert}Im][FSA]の還元分解電位はそれぞれ-2.60V、および-2.68V であった。これは高い電子供与性を示す分岐アルキル鎖を導入することで、イミダゾリウム環の電子密度が増加し、HOMO レベルが上昇したことで還元安定性が向上したためであると考えられる。分岐鎖構造を導入することで還元安定性を向上させることができた。

[AP_{iso}Im][FSA]、および[EMIm][FSA]に 50mol%となるように LiFSA を完全に溶解して、電解液とした。Fig. 3 に各 IL の充放電試験の結果を示す。[AP_{iso}Im][FSA]系では 1 サイクル目の放電過程において、0.75V 近傍に電位平坦部が現れた(Fig. 3a)。0.75V(vs Li/Li^+)では[AP_{iso}Im][FSA]は還元されないことから、SEI はほとんど形成されず、イミダゾリウムカチオンが黒鉛層間へ挿入(共挿入)されたことにより、0.75V において容量が増加したものと考えられる。イミダゾリウムカチオンは不可逆的に挿入されると考えられることから、[AP_{iso}Im][FSA]+LiFSA50mol%の放電容量値は 230mAhg^{-1} という低い値を示したと考えられる。一方で[EMIm][FSA]系ではイミダゾリウムカチオンの挿入に由来する容量変化は見られなかった(Fig. 3b)。これは [EMIm][FSA]+LiFSA50mol%は 0.75V より高い電位で還元分解され、電極表面に SEI が形成されたことで、イミダゾリウムカチオンの挿入が阻害されたためであると考えられる。その結果、[EMIm][FSA]+LiFSA50mol%の放電容量値は 350mAhg^{-1} と理論容量値に近い値を示した。



[EMIm][FSA]
[AEIm][FSA]: R=ethyl
[AP_{iso}Im][FSA]: R=isopropyl
[AB_{tert}Im][FSA]: R=*tert*-butyl

Fig.1 Chemical structures of ionic liquids.

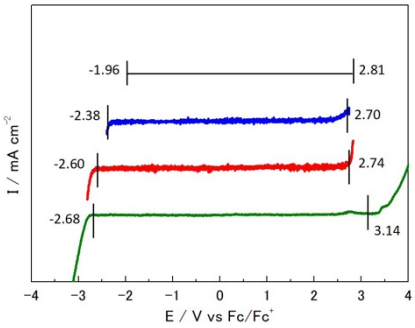


Fig. 2 Liner sweep voltammograms for ionic liquids; [EMIm][FSA](-), [AEIm][FSA](-), [AP_{iso}Im][FSA](-), [AB_{tert}Im][FSA](-).

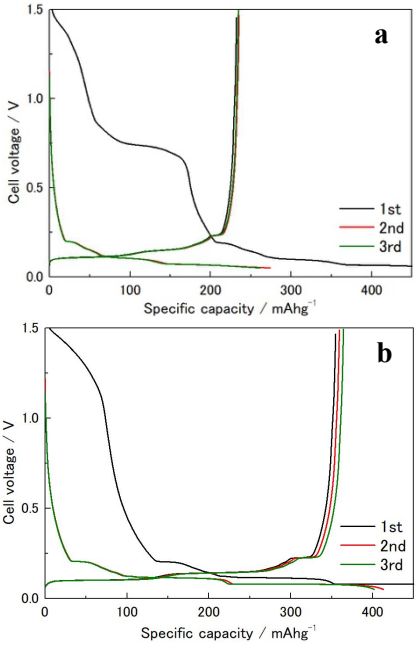


Fig. 3 Charge-discharge curves of graphite /lithium metal half cell with (a)[AP_{iso}Im][FSA]+LiFSA50mol% and (b)[EMIm][FSA]+LiFSA50mol% electrolyte at a C/10 rate.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q08

A Dual Electrolyte for Intermediate-temperature Na-S Batteries Integrated with Inorganic Ionic Liquid and β”-Alumina

Di Wang[1], Jinkwang Hwang[1], Chih-yao Chen[2], Keigo Kubota[2], Kazuhiko Matsumoto[1,2], Rika Hagiwara[1,2]
([1]Kyoto Univ., [2]AIST-Kyoto Univ. ChEM-OIL)

１．目的

Despite the high energy density, great cycleability, and resource viability of Na-S (sodium-sulfur) batteries, their application is impeded by high operating temperatures above 300 °C, which leads to safety, practicality, and versatility issues.[1] However running Na-S batteries at ambient temperature contains problems of discharged insulating S/polysulfides, reduced Na ion conduction in the BASE (β”-alumina solid electrolyte), Na metal dendrite growth, and the shuttle effect in the absence of the BASE, which all impair the performance of Na-S batteries.[2,3] As a result, a Na-S battery that operates at intermediate temperatures (IT) is expected to be a potential solution. To attain improved and more practical performance for an intermediate-temperature operating Na-S cell, a dual electrolyte consisting of BASE and a novel inorganic ionic IL (ionic liquid) is proposed and investigated in this research.[4] Effects of Na salt concentration on electrochemical performance are especially discussed in detail.

２．実験

The mixtures of Na[OTf] ([OTf]$^-$ = triflate) and Cs[TFSA] ([TFSA]$^-$ = bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) at different ratios were heated into the molten states to obtain their physical properties. The IL electrolytes were combined with BASE to create a dual electrolyte for the Na-S cell. The positive electrode was made of sulfur powder, while the conducting material was carbon paper. Molten sodium metal serves as the negative electrode. The electrochemical performance tests were performed at 150 °C.

３．結果および考察

The Na[OTf]-Cs[TFSA] IL (2:8) shows a low melting point of 129 °C and a reasonably high conductivity of 8.6 mS cm^{-1} at 150 °C. The wide electrochemical window of 5.1 V also indicates that the IL is a suitable electrolyte for sodium secondary batteries even at 150 °C.

Figure 1 shows the charge-discharge curves of the Na-S cell with a dual IL/BASE electrolyte at 150 °C at various currents ranging from 0.1 to 2.0 mA. The cell has a high initial discharge capacity of 795 mAh (g-S)$^{-1}$, which is virtually equal to the theoretical capacity of Na_2S_2. Na_2S_x of which $x \geq 4$ is quickly dissolved into the IL, the cell exhibiting a high reversibility above 1.9 V at all currents, correspondingly. Despite this, the poor electrochemical reactivities of the Na_2S_x with $x < 4$ produced at low voltages causes considerable capacity fading below 1.9 V, especially at high rates. The poor solubility of the relevant polysulfides in the IL is also responsible for the significant voltage hysteresis shown in the low-voltage part of the charge-discharge curves. Nevertheless, the long-term performance of the Na-S cell was implemented at 0.5 mA, in which the IT Na-S cell shows stable performance over 1000 cycles with an average capacity of 381 mAh (g-S)$^{-1}$ and a coulombic efficiency of 100 %.

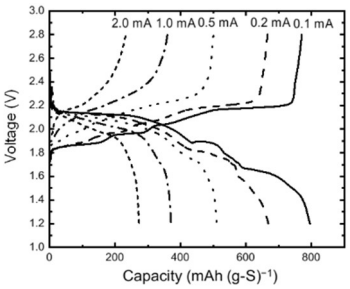


Fig. 1 The charge and discharge profiles of the IT Na–S cell using the dual BASE/IL electrolyte (IL = Na[OTf]-Cs[TFSA] (2:8)). Electrode area: 0.785 cm^2.

To further understand the impact of electrolyte composition on the performance of electrochemical reactions and to optimize electrolyte proportioning, three different molar ratios of the component salts were applied to the Na-S cell. Figure 2 compares the charge and discharge curves of the Na-S cell at 0.1 mA. The conversion of polysulfides above 1.6 V does not vary considerably when the concentration of Na[OTf] increases, while the capacity below 1.6 V is significantly decreases. This might be related to the high viscosity derived by the increase of Na[OTf] concentration.

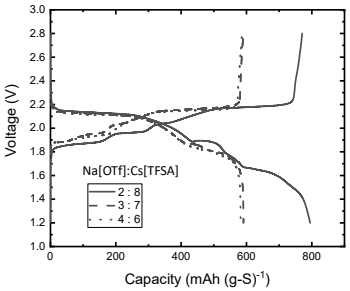


Fig. 2 The charge and discharge profiles of the IT Na–S cell at various different ratios of Na[OTf] and Cs[TFSA].

(1) T. Oshima, M. Kajita, A. Okuno, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1, 269 (2005).
(2) Z. Wen, Y. Hu, X. Wu, J. Han, Z. Gu, Adv. Funct. Mater., 23, 1005 (2013).
(3) X. Lu, G. Xia, J. P. Lemmon, Z. Yang, J. Power Sources, 195, 2431 (2010).
(4) D. Wang, J. Hwang, C.-Y. Chen, K. Kubota, K. Matsumoto, R. Hagiwara, Adv. Funct. Mater., 31, 2105524 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション13(学生講演)

座長:後藤 琢也(同志社大学)

2022年3月17日(木) 13:45 ～ 14:30 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[3Q09(学生講演)] イオン液体電解質を用いたナトリウム二次電池におけるレート特性のNa^+濃度依存性

○石尾 吉史[1]、眞鍋 光毅[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

13:45 ～ 14:00

[3Q10(学生講演)] 溶融 KF– KCl– K_2SiF_6中における液体 Zn電極を用いた結晶性 Si電析に与える電気量の影響

○茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

14:00 ～ 14:15

[3Q11(学生講演)] 溶融 LiCl-KCl中における CO_2と H_2Oを原料としたダイヤモンド電解合成の試み

○堀場 由梨奈[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3Q09

イオン液体電解質を用いたナトリウム二次電池におけるレート特性の Na^+濃度依存性

○石尾吉史，眞鍋光毅，山本貴之，野平俊之（京都大学）

Dependence of rate capability on Na^+ concentration in sodium secondary batteries using ionic liquid electrolyte

Yoshifumi Ishio, Koki Manabe, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

１．目的

昨今，再生可能エネルギーの普及や電気自動車へのシフトが加速しており，大型二次電池の需要が増加している．リチウム二次電池は，大型二次電池の有力候補として期待されているが，希少資源の使用や電解液の可燃性という課題が残されている．そこで当研究グループでは，難揮発性・難燃性という高い安全性を持つ FSA 系イオン液体(FSA = bis(fluorosulfonyl)amide)を電解質に用い，豊富な資源を有するナトリウムを電荷担体とする二次電池の研究を進めてきた[1]．当研究グループの過去の報告において，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体電解質を用いた場合，電解質中の Na^+イオン濃度の増加に伴い，Na^+イオン伝導率は低下するにも関わらず，レート特性は向上するという現象を見いだしている[2,3]．一般に電荷担体の伝導率とレート特性は正の相関関係があると考えられるため，これは一見矛盾した現象である．本研究では，この現象の解明を目指して，まず電解質中の Na^+濃度の違いが Hard carbon (HC)/$NaCrO_2$ フルセルの充放電特性に与える影響について調べた．また，充放電中の電極/電解質界面近傍の *in-situ* ラマン分光分析を行うことにより，電極表面近傍における液体構造の Na^+濃度依存性についても考察した．

２．実験

正極の $NaCrO_2$ 電極には，$NaCrO_2$ 粉末，AB 粉末および PVdF を，負極の HC 電極には，HC 粉末と CMC (sodium carboxymethyl cellulose)を所定の重量比になるよう混合した合剤電極を使用した．HC/$NaCrO_2$ フルセルの充放電試験は，参照極に Na 金属を，電解質に Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (モル分率(x(Na[FSA]) = 0.20, 0.30, 0.40)を用いた三極式セルを構築し，333 K で行った．*In-situ* ラマン分光分析は，専用の三極式ラマンセルを用いて，Na/$NaCrO_2$ ハーフセルを構築して行った．このとき，参照極には Na 金属を用い，298 K で充放電試験を行いながら，励起波長 532 nm のレーザーを電極表面に照射することで，ラマンスペクトルを得た．

３．結果および考察

Fig. 1 に，HC/Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20)/$NaCrO_2$ フルセルの充放電曲線を示す．フルセルの構築は，事前に行ったハーフセル試験の結果から，$NaCrO_2$ の可逆容量を 100 mAh $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$，HC の可逆容量を 300 mAh $(g\text{-}HC)^{-1}$ とした上で，N/P 比($R_{N/P}$)が 0.85 付近になるようにして行った．ここで $R_{N/P}$ とは負極と正極の活物質の可逆容量 Q(単位：mAh)の比(= Q_N/Q_P)である．充放電レート 20 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$ における測定の結果，初回充電容量は 101 mAh $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$，初回放電容量は 83 mAh $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$ となった．この三極式セルで得られた HC および $NaCrO_2$ 電極の充放電曲線は，二極式ハーフセルで得られた曲線と同様であり，かつ放電容量は過去の報告[3]と近い値であることから，フルセルとして良好に動作することが確認できた．当日は，Na/$NaCrO_2$ ラマンセルに対して行った *in-situ* ラマン分光分析の結果も発表する予定である．

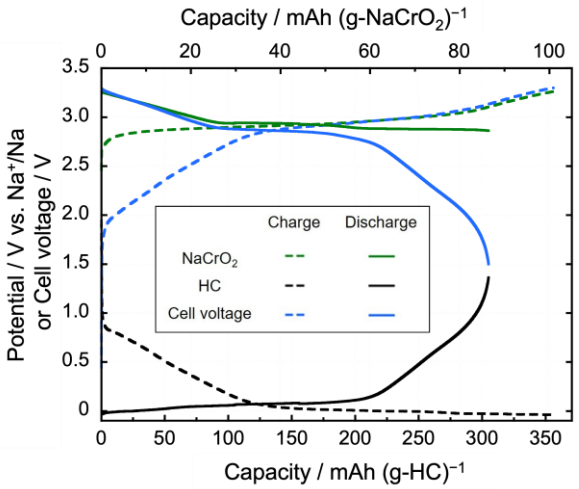


Fig. 1 Charge-discharge curves of a HC/Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20)/$NaCrO_2$ full cell at 333 K. Charge–discharge rate: 20 mA $(g\text{-}NaCrO_2)^{-1}$.

参考文献

[1] R. Hagiwara, K. Matsumoto, J. Hwang, T. Nohira, *Chem. Rec.*, **19** (2019) 758–770.
[2] K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **119** (2015) 7648–7655.
[3] T. Yamamoto, K. Mitsuhashi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, T. Nohira, *Electrochemistry*, **87** (2019) 175–181.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q10

溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中における液体 Zn 電極を用いた結晶性 Si 電析に与える電気量の影響

○茂木渉，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Effect of amount of electricity on crystalline Si electrodeposition using liquid Zn electrode in molten KF–KCl–K_2SiF_6

Wataru Moteki, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1．目的

現在、高効率かつ高耐久性である結晶 Si 系太陽電池は、全太陽電池生産量の 97 %を占めており、今後も需要増加が見込まれる。そのような中、結晶系 Si 太陽電池の安価な新規製造法として電析法が注目されている[1]。我々は、液体金属合金を経由することで電析 Si の結晶性が向上すると考え、溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中で液体 Zn 電極を用いる Si 電析を提案し、液体 Zn–Si 合金を経由することで電析 Si の結晶粒サイズが向上することを報告している[2]。また、923 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 (2.0 mol%)の場合、液体 Zn–Si 合金を経由して Si が析出する電流密度は、−20 mA cm^{-2} 以下であることも報告した[3]。今回は、電気量を変化させることで液体 Zn 電極への Si の供給量を変化させ、得られる結晶性 Si の形態への影響を調べた。

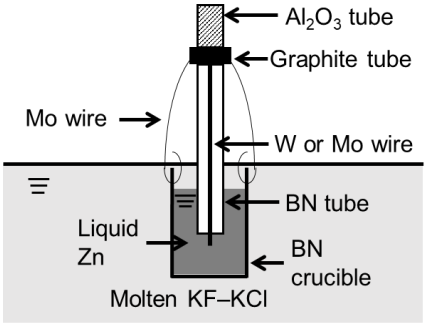


Fig. 1 Schematic drawing of the Zn working electrode.

2．実験

実験はグローブボックス中において、923 K の共晶 KF–KCl (KF:KCl = 45:55 mol%、融点 878 K)へ K_2SiF_6 (2.0 mol%)を添加した浴中で行った。作用極には、Fig. 1 に示すような液体 Zn 電極を用いた。対極にはカーボン棒電極または Si 棒電極を、参照極には Si 棒電極を用いた。電析試料の作製は、電流密度を−20 mA cm^{-2} で一定とし、電気量を−417 ～−2087 C の範囲で変化させた定電流電解により行った。電解後の電極は、水洗により付着した塩を除去した後、20 wt%の HCl で 12 h 以上処理して Zn を除去した。電析物をふるい分けして粒径分布を調べ、外観観察や XRD 分析を行った。

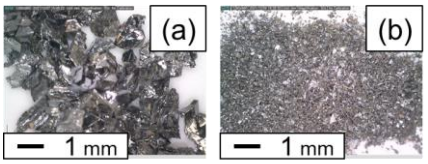


Fig. 2 Optical images of Si particles prepared by galvanostatic electrolysis of a liquid Zn electrode at −20 mA cm^{-2} for −2087 C in molten KF–KCl–K_2SiF_6 (2.0 mol%) at 923 K. The particle sizes are (a) 0.5–1 mm and (b) 0.1–0.212 mm.

3．結果および考察

Fig. 2 に、塩酸処理後の電析物の外観を示す。粒径が大きいもの(0.212 mm 以上)は金属光沢を持っていたが、粒径が小さいもの(0.212 mm 未満)は金属光沢を持たない粉末状であった。XRD 回折パターンから、これらはともに結晶性の Si であることが確認された。続いて、異なる粒径範囲ごとの重量分布を Fig. 3 に示す。電気量が電極 Zn の飽和度(−417 C に相当)と一致する場合では粒径 0.5 mm 以上のものは見られなかったが、電気量をより大きくすると粒径 0.5 mm 以上のものが析出し始め、電気量をさらに大きくすると粒径 1 mm 以上の大きな Si が析出し始めた。これらの結果から、電気量を大きくすることで、Si の結晶粒の成長が進行し、粒径の大きな Si を大量に析出させることが可能であることが示された。

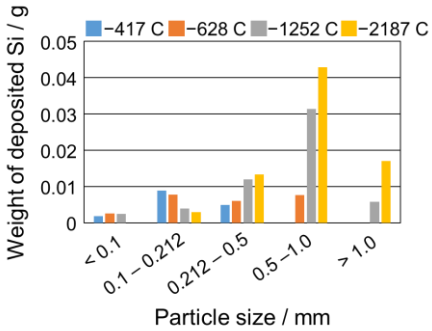


Fig. 3 Weight distribution of deposited Si by particle size.

参考文献
(1) E. Juzeliunas and D. J. Fray, *Chem. Rev.*, **120**, 3, 1690 (2020).
(2) 茂木渉，法川勇太郎，野平俊之，電気化学会第 88 回大会講演要旨集, 2F04 (2021).
(3) 茂木渉，法川勇太郎，野平俊之，第 53 回溶融塩化学討論会講演要旨集, 1A07 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3Q11

溶融 LiCl–KCl 中における CO_2 と H_2O を原料としたダイヤモンド電解合成の試み

○堀場由梨奈 [1]，法川勇太郎 [1]，野平俊之 [1]（京都大学 [1]）

Attempt of Electrochemical Synthesis of Diamond Using CO_2 and H_2O as Raw Materials in Molten LiCl–KCl
Yurina Horiba[1], Yutaro Norikawa[1], and Toshiyuki Nohira[1] (Kyoto Univ. [1])

１．目的

2050 年にカーボンニュートラルを実現するためには、排出される CO_2 の回収・貯留(CCS)だけでなく、CO_2 の回収・有効利用(CCU)が必要である。ここで、溶融塩中における電気化学的な CO_2 変換技術は、有望な CCU の候補の一つと考えられる。我々は、CO_2 は O^{2-}を含む溶融塩中に CO_3^{2-}として溶解することを前提に、溶融 LiCl–KCl に K_2CO_3 と KOH を添加した系でのダイヤモンド電解合成について検討を行ってきた [1,2]。これまでに、顕微ラマン分光と FE-SEM 観察により、1.10 V (vs. Li^+/Li)の定電位電解で得られた析出物の一部がダイヤモンドであることを確認している [2]。本研究では、実際に原料として CO_2 と H_2O を用いてダイヤモンド電解合成を試みた。具体的には、973 K の溶融 LiCl-KCl に既定の量の Li_2O を添加後、CO_2 と H_2O の吹き込みを行い、Ni 基板を用いて電析を行った。その後、得られた析出物を顕微ラマン分光などにより分析した。

２．実験

実験は、973 K の溶融 LiCl–KCl (58.5:41.5 mol%)中、Ar 雰囲気下で行った。まず、Li_2O を 0.05 mol%添加した後、CO_2 を流量 10 mL min^{-1} で吹き込み、CO_2 の溶解を行った。続いて Li_2O をさらに 0.5 mol%添加した後、H_2O を含んだ Ar を流量 30 mL min^{-1} で吹き込み、H_2O の溶解を行った。作用極には、電気化学測定時にフラッグ型 Ni、電析時には Ni 板を用いた。対極にグラッシーカーボン棒、参照極に Ag^+/Ag 電極を用いた。電析に用いた Ni 基板は、前処理としてダイヤモンドパウダー(粒径 10 nm)を用いて超音波ホモジナイザーで種付け処理を行った。定電位電解により作製した試料は、顕微ラマン分光および SEM/EDX により分析した。

３．結果および考察

電析に先立ち、サイクリックボルタンメトリーによって、炭素析出および水素発生挙動を調べた。その結果、CO_2 吹き込み後には、CO_3^{2-}が系に約 0.05 mol%導入されていることを確認した。また、H_2O 吹きこみ後には、OH^-が系に約 1.0 mol %導入されていることを確認した。

その後、電気量が 10 C cm^{-2} に達するまで 1.0, 1.1, 1.2 V vs (Li^+/Li)で定電位電解を行った。得られた試料の表面を顕微ラマン分光でマッピング分析した。これは、ダイヤモンドに特有なピークが見られる 1310–1340 cm^{-1} におけるスペクトル強度をプロットすることで、ダイヤモンドの有無を確認するためである。スペクトル強度が大きかった例として、1.2 V で作製した試料表面のラマンスペクトルを Fig. 1 に示す。1332 cm^{-1} のダイヤモンドに帰属されるピーク、ならびにアモルファスカーボンの D-band と G-band に帰属されるブロードなピークが検出された。得られた析出物は、ダイヤモンドとアモルファスカーボンの混合物であると考えられる。以上より、CO_2 と H_2O を原料としたダイヤモンド電解合成を確認した。当日は電気化学測定の結果や SEM/EDX の観察結果についても報告する予定である。

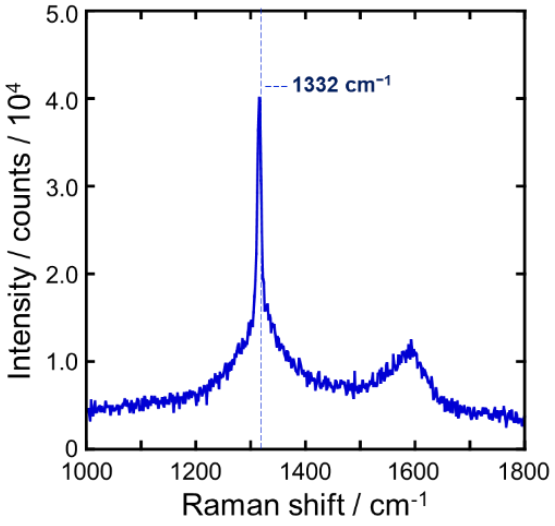


Fig. 1 Raman spectum at the point in the mapping area of the sample obtained at 1.20 V (vs. Li^+/Li) for 10 C cm^{-2} in molten LiCl–KCl after adding Li_2O, CO_2 and H_2O at 973 K.

(1) 日高浩司, 安田幸司, 野平俊之, 電気化学会第 84 回大会講演要旨集, 1B19 (2017).
(2) 丸山誠悟, 安田幸司, 野平俊之, 電気化学会第 86 回大会講演要旨集, 2G09 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション14(受賞講演)

座長:水畑 穣(神戸大学)

2022年3月17日(木) 14:45 〜 15:15 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[3Q12(受賞講演)] イオン液体および種々の電荷担体を用いた次世代型蓄電池に関する研究

○山本 貴之[1] （1. 京都大学）

14:45 〜 15:15

©公益社団法人 電気化学会

3Q12

イオン液体および種々の電荷担体を用いた次世代型蓄電池に関する研究

○山本貴之（京都大学）

Next-generation rechargeable batteries utilizing ionic liquids and various charge carriers

Takayuki Yamamoto (Kyoto University)

イオン液体はイオンのみからなる液体であり、難燃性や難揮発性という優れた安全性を有するだけでなく、カチオン種とアニオン種を適切に組み合わせることで十分な電気化学的安定性や熱的安定性を示す。そのため、安全性と性能の両方が求められる大型蓄電池用電解液として有望と考えられる。筆者はこれまでイオン液体を電解液に用いたナトリウム二次電池、カリウム二次電池、フッ化物シャトル電池など、種々の電荷担体を用いた次世代型蓄電池に関する研究を進めてきた。本講演では、その中の主要な成果について紹介する。

１．アミド系イオン液体を用いたナトリウム二次電池の高性能化

地殻中・海水中に無尽蔵に存在するナトリウム資源を用いたナトリウム二次電池は、大型蓄電池として適していると考えられる。筆者らは、ナトリウム二次電池用電解液として、電気化学的安定性に優れるアミド系イオン液体の中でも、特に FSA (bis(fluorosulfonyl)amide)系イオン液体に着目した。まず、Na[FSA]–K[FSA]無機イオン液体を用い、スズ系負極材料の基礎的な電気化学挙動を明らかにするとともに、負極性能の向上に取り組んだ[1–3]。また、Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体を用いて Hard carbon/$NaCrO_2$ フルセルを構築し、電解液中のナトリウムイオン(Na^+)濃度が充放電性能に及ぼす影響を調べた。その結果、バルク電解液中の Na^+イオン伝導率が低下するにもかかわらず、性能が改善するという興味深い現象を確認し、Na^+イオン挿入が起こる電極での反応が律速過程であることを明らかにした[4]。

２．カリウム二次電池用イオン液体電解液の開発および応用

これまで研究開発を進めてきたナトリウム二次電池は優れた性能を示すものの、Na 金属の電極電位が Li 金属のそれより高いため、電池の起電力がやや低いという課題があった。そこで、金属の電極電位が低く、資源量が豊富な元素を用いたカリウム二次電池に注目した。まず、M[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (M = Li, Na, K, $C(M^+)$ = 1 mol dm^{-3})イオン液体中におけるアルカリ金属の電極電位 $E(M^+/M)$を 25℃において測定し、その序列が K < Li < Na であることを明らかにした[5]。電気化学窓もカリウム系電解液で最大であり、カリウム二次電池の起電力はリチウム二次電池と同等以上になる可能性を示した。また、K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]イオン液体中において、スズ負極が良好な充放電特性を示すことを明らかにした他[6]、イミダゾリウム系イオン液体[7]や FTA ((fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide)系イオン液体[8]の物性についても報告した。

３．フルオロハイドロジェネートイオン液体を用いたフッ化物シャトル電池の開発

フッ化物シャトル電池は、フッ化物イオン(F^-)もしくはその錯イオンを電荷担体として用いるアニオン移動型二次電池であり、現行のリチウムイオン電池のエネルギー密度を超える可能性のある次世代型蓄電池として期待されている。一方、先行研究では、室温付近で利用可能な電解液および電極材料の開発に課題があった。そこで、フッ化物シャトル電池用電解液として、F^-に HF が配位した$(FH)_nF^-$アニオンからなることを特徴とし、室温において非常に高いイオン伝導率を示すフルオロハイドロジェネートイオン液体(FHIL)に着目した。代表的な FHIL である[C_2C_1im][$(FH)_{2.3}$F] (C_2C_1im = 1-ethyl-3-methylimidazolium)イオン液体を電解液に用いた際、CuF_2 正極について理論値に近い容量を室温下で引き出すことに初めて成功した[9]。また、推定される充放電メカニズムを基に、金属 Cu 正極の容量維持率の改善にも取り組んだ[10]。

参考文献 [1] T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara *et al.*, *J. Power Sources*, **217** (2012) 479. [2] T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara *et al.*, *J. Power Sources*, **237** (2013) 98. [3] T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara *et al.*, *Electrochim. Acta*, **135** (2014) 60. [4] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira *et al.*, *Electrochemistry*, **87** (2019) 175. [5] T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 18450. [6] T. Yamamoto, T. Nohira, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 2538. [7] T. Yamamoto *et al.*, *J. Chem. Eng. Data*, **66** (2021) 1081. [8] T. Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **124** (2020) 8380. [9] T. Yamamoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2** (2019) 6153. [10] T. Yamamoto *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **168** (2021) 040530.

謝辞 これまでご指導いただきました萩原理加教授、野平俊之教授、松本一彦准教授をはじめとする先生方・諸先輩方、研究活動を支えていただいた研究室の方々、および共同研究者の皆様に御礼申し上げます。また、本研究の一部は、JSPS 科研費(15J02336, 18K14320, 21K14718)、NEDO 委託事業(JPNP16001, JPNP21006)、その他多数の研究助成の支援を受けて行われたものであり、関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17/S6会場 | S6.溶融塩化学・技術の新展開

セッション15(特別講演)

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

2022年3月17日(木) 15:15 〜 16:00 S17/S6 (オンライン)

主催：溶融塩委員会

[3Q13(特別講演)] 溶融塩を利用するチタンの脱酸とアップグレードリサイクル

○岡部 徹[1]（1. 東京大学）

15:15 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

3Q13

溶融塩を利用するチタンの脱酸とアップグレードリサイクル

○岡部　徹（東京大学　生産技術研究所）

Deoxidation of Titanium Utilizing Molten Salt, and Up-Grade Recycling

Toru H. Okabe (Institute of Industrial Science, the University of Tokyo)

講演概要

未来材料：チタンの発見は 1791 年に遡るが、酸素濃度が低い高純度のチタンが製造できるようになったのは 1910 年であり、元素の発見からチタン中の不純物酸素の有効な除去技術が完成するまでに 120 年を要した。現在の精錬技術をもってしても、工業的規模では、チタン中の不純物酸素を直接除去する有効な手段は開発されていない。

今後、チタン製錬や高純度化技術、さらにはリサイクルを考えるにあたって、最も重要な事項は、除去や汚染防御が困難な元素である酸素の制御である。本講演では、チタン製錬の歴史を概説し、チタンから酸素を除去することの難しさについて説明する。また、熱力学的な視点から、チタン中の酸素の除去限界について、様々な化学平衡を例にとって説明を行う。さらに、溶融塩を用いる電気化学脱酸法をはじめ、チタンの様々な脱酸技術やリサイクル技術について将来展望とともに解説を行う。

（１）チタン製錬の歴史（不純物酸素の除去技術の進歩を中心に）
（２）チタン中の酸素の熱力学的性質と酸素ポテンシャルの考え方と運用方法
（３）チタン中の酸素の除去限界
（４）溶融塩を利用するチタンの脱酸技術
（５）究極の「酸素の除去技術」とチタンの「アップグレードリサイクル」

キーワード：　チタン、レアメタル、溶融塩、精錬、高純度化技術、脱酸技術、リサイクル

参考文献

(1) T. H. Okabe, Yuki Hamanaka, and Yu-ki Taninouchi: 'Direct Oxygen Removal Technique for Recycling Titanium Using Molten $MgCl_2$ Salt', **Faraday Discussions**, 190 (2016) pp. 109-126. DOI: 10.1039/C5FD00229J
(2) T. H. Okabe, Yu-ki Taninouchi, and Chenyi Zheng: 'Thermodynamic Analysis of Deoxidation of Titanium Through the Formation of Rare-Earth Oxyfluorides', **Metall. Mater. Trans. B**, vol 49, no. 6, (2018), pp. 3107-3117. DOI: 10.1007/s11663-018-1386-5
(3) 岡部 徹, 竹田 修, 大内 隆成: 'チタンのアップグレードリサイクル', **金属**, vol. 90, no. 3 (2020) pp. 166-172.

プロフィール

1965 年（昭和 40 年）京都市生まれ。ロンドン日本人学校、筑波大学附属高等学校を経て、88 年、京都大学工学部冶金学科卒業。同大学院博士課程へと進み、チタンなどのレアメタルの精錬に関する研究で 93 年に博士号を取得。その後、日本学術振興会海外特別研究員として渡米、マサチューセッツ工科大学(MIT)の博士研究員として約 3 年間留学。東北大学素材工学研究所（現：多元物質科学研究所）の助手として５年間勤め、2001 年より東京大学生産技術研究所の助教授に着任し、同研究所の准教授を経て、09 年から教授に就任した。2012 年度からは、東京大学大学院 総合文化研究科 附属国際環境学教育機構(GPES)の教授も兼務している。2014 年度は、東京大学 総長補佐を務め、2015 年度～2018 年度まで、生産技術研究所 副所長、2019 年度～2020 年度まで、東京大学 副学長。2021 年度～生産技術研究所 所長。

専門分野は、材料化学、環境科学、循環資源工学、レアメタルプロセス工学。30 年以上、一貫してレアメタルの研究に取り組んでいる。“プロセス技術がレアメタルをコモンメタルに変える”ことを夢見て、チタンなどの新製錬技術の開発を行っている。最近は、PGM（白金族金属）、レアアース（希土類金属）、ニオブ、タンタル、ガリウム、タングステン、レニウムなどのレアメタルの製造プロセスや新規リサイクル技術、環境技術の研究も行っている。

ホームページ：　http://www.okabe.iis.u-tokyo.ac.jp

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

【電子材料及びナノ機能素子技術】

セッション1(一般講演)

座長:小林 清輝(東海大学)

2022年3月15日(火) 09:00 ～ 10:15 S19 (オンライン)

主催：電子材料委員会

[1R01(一般講演)] 鋭利な突起構造体を有する Au電極の作製およびその有機デバイス応用

○辰口 響哉[1]、山川 まいあ[1]、松田 翔風[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）

09:00 ～ 09:15

[1R02(一般講演)] 無電解めっきによる微細配線応用に向けた Ru膜の形成と評価（Ⅱ）

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

09:15 ～ 09:30

[1R03(一般講演)] 貴金属触媒を用いた湿式 Si-TSV形成における HF-H_2O_2濃度比の効果

○村田 恭輔[1]、依岡 拓也[1]、白岩 直哉[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1]、清水 智弘[1] （1. 関西大学）

09:30 ～ 09:45

[1R04(一般講演)] シリコンの抵抗率による金属援用エッチング挙動の違い

○東 恭平[1]、古川 恭平[1]、西中 凜[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

09:45 ～ 10:00

[1R05(一般講演)] シリコンの導電型による金属援用エッチング挙動の違い

○西中 凜[1]、古川 恭平[1]、東 恭平[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1R01

鋭利な突起構造体を有する Au 電極の作製およびその有機デバイス応用

○辰口響哉[1]，山川まいあ[1]，松田翔風[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]）

Fabrication of Au electrodes with sharp protruded structures and its utilization of organic devices
Kyoya Tatsuguchi,[1] Maia Yamakawa,[1] Shofu Matsuda,[1] Sayoko Shironita,[1] Masatoshi Osawa,[1,2] and Minoru Umeda[1]
(Nagaoka University of Technology,[1] Hokkaido University[2])

1．目的

トリフェニルアミン誘導体（TPA）はホール輸送材料として有機感光体で実用化されている[1]．我々は，有機デバイスにおける Au 電極から TPA への正孔注入特性を改善するために，Au 電極と TPA の界面状態に着目して研究を進めている．電極のサイズおよび TPA 層の厚さが同じである場合，Au 電極と TPA の接触面積が大きいほどより多くのキャリアを注入でき，導電特性の改善が期待できる．大澤らが提案した無電解めっき法で形成される Au 薄膜は数十～数百 nm の粗さを有し，表面増強赤外吸収活性を示す[2]．本検討では，この特徴的な粗さを有する Au 薄膜を有機デバイスの電極に応用することで Au と TPA の接触面積を増大させ，その正孔注入特性を評価した．

2．実験

$Na(AuCl_4)\cdot 2H_2O$，Na_2SO_3，$Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$，NH_4Cl，HF を含むめっき液に，研磨紙(#800)を用いて研磨した Si 基板を，5 分間浸すことで Au 電極を成膜した．次に，50 wt.% TPA テトラヒドロフラン溶液をスピンコート(3000 rpm, 30 s)することで TPA 膜を成膜した．最後に，Au 電極(2×2 mm)を真空蒸着し，roughened Si/plated Au/TPA/Au 積層素子を作製した．比較として，未処理および研磨 Si 基板に Au を真空蒸着した unprocessed Si or roughened Si/vacuum deposited Au/TPA/Au を作製した．成膜した Au めっき電極の評価として，サイクリックボルタンメトリー(CV)を実施した．作製した積層素子はソースメータ(Keithley 2612A)に接続した導電チャンバーを用いて，室温での電流密度-電界強度(*J*-*E*)特性を測定した．

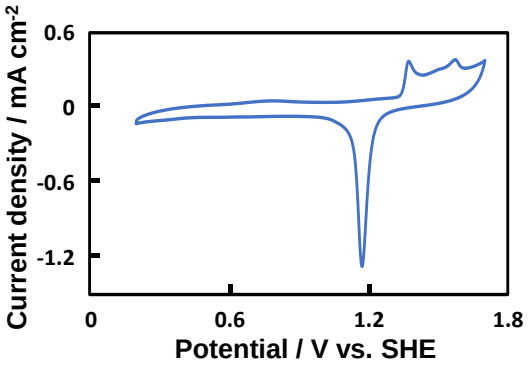


Fig. 1　Cyclic voltammogram of plated Au.The vertical axis is the apparent current density.

3．結果および考察

Fig.1 の CV 結果により，無電解めっき法で成膜した Au 電極は Au に特有なボルタモグラムを示した．原子間力顕微鏡(AFM)観察により，無電解めっき Au 電極は鋭利な突起構造を有し，その面での算術平均粗さ Sa は 69.3 nm と算出された．これは未処理 Si/真空蒸着 Au 電極と比べて約 14 倍の Sa 値である．Fig. 2 の *J*-*E* 特性結果より，無電解めっきで形成した Au 電極を有する素子は，Sa 値の小さな素子(unprocessed Si or roughened Si/vacuum deposited Au/TPA/Au)より低電界側から，正孔の注入と輸送により発現する電流が観測された．素子ごとの TPA 層の厚さは同等であるため，この結果から，無電解めっき Au 電極を使用することで正孔注入特性が改善されたといえる．また，CV および AFM の結果を考慮すると，電極の Sa の増大により正孔注入特性が向上することが示唆される．しかし，この正孔注入特性向上が Au/TPA 界面の接触面積によるものであれば，log*J*-log*E* 特性はサンプルごとで上下に平行シフトするはずであるが，Fig. 2 では左右にもシフトしている．これは注入機構そのものがショットキー障壁タイプからオーミック障壁タイプに変化していることを示している．

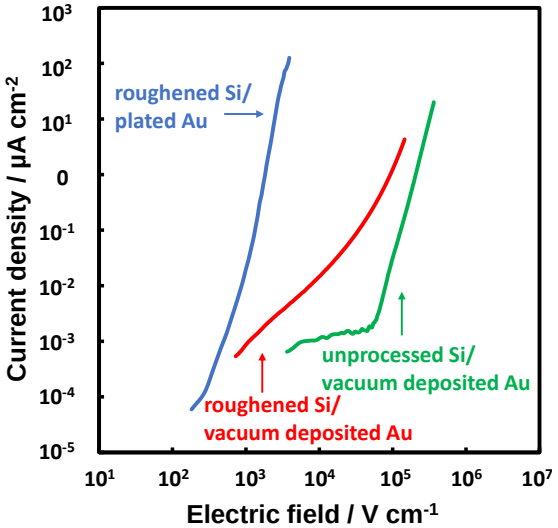


Fig. 2　Log*J*-log*E* properties of the Si/Au/TPA/Au devices.The vertical axis is the apparent current density.

(1) T. Niimi, M. Umeda, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3657 (2002).
(2) H. Miyake, S. Ye, M. Osawa, *Electrochem. Commun.*, **4**, 973 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R02

無電解めっきによる微細配線応用に向けたRu膜の形成と評価（Ⅱ）

〇齊田亮太，清水智弘，伊藤健，新宮原正三（関西大）

Formation and evaluation of Ru film for fine wiring application by electroless depositon (Ⅱ)

Ryota Saida, Tomohiro Shimizu, Ito Takeshi and Shingubara Shoso (Kansai Univ.)

１．目的

これまで、トランジスタの大規模集積化は半導体素子の性能向上と経済性向上を同時に実現してきた。現在では、単位面積あたりに詰め込まれるトランジスタの数の飛躍的な増大によって、これらを結線する配線本数が増え、垂直方向にも配線を重ねる多層配線が必要不可欠になってきている。特に、その下層部分では微細配線が求められている。しかし、従来の配線材料であるCuは、線幅数十nmの領域において、側壁や粒界での電子散乱の顕在化により電気抵抗率が急激に増大してしまう。そこで、本研究では新たな配線材料として電気抵抗率が微細化の影響を受けにくいRuを検討している。また、配線形成方法において、ボイドなしのボトムアップ堆積の可能性があり尚且つ生産コストの低い無電解めっき法の使用を検討した。今回はRu膜質と熱処理温度による抵抗低減の相関を調べた。

２．実験

無電解Ruめっきを行うにあたって、下地として極薄CVD-Ru膜を用いた。無電解Ruめっき浴の組成は金属塩 $RuCl_3 \cdot nH_2O$，錯化剤 A，B，還元剤 N_2H_4 である。めっき後のRu膜の表面形態はSEMにより観察した。As depo時およびフォーミングガス熱処理（FG熱処理）にともなう結晶性の変化はXRD（X-ray Diffraction）により測定した。電気抵抗率は四探針法によって、断面SEM画像から求めためっき膜厚を用いて算出した。

３．結果および考察

Fig.1にFG熱処理（FG熱処理）において、熱処理温度の違いによる無電解めっき膜の電気抵抗率の変化を示す。熱処理時間は30 min、フォーミングガスの組成は混合比 N_2:H_2=9:1 である。真空熱処理では、200 ℃での電気抵抗率の減少は見られなかったが、それ以降は熱処理温度の増加に伴い電気抵抗率の減少が見られ、600 ℃ではAs depoと比較して、およそ85%減少した。またFG熱処理についても熱処理温度の増加に伴って、電気抵抗率は減少しAs depoに比べ600 ℃ではおよそ87%減少した。熱処理をおこなうことで電気抵抗率が減少したのは、結晶性が高まり、結晶粒界が減少したためであると考えられる。

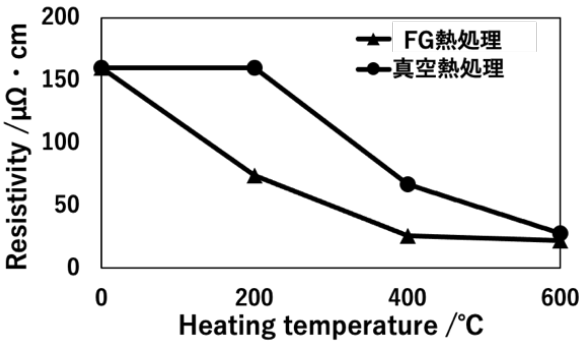


Fig.1 Annealing temperature dependence of electrical resistivity.

Fig.2にAs depoおよび熱処理温度600 ℃を行った無電解Ruめっき膜のXRD測定の結果を示す。雰囲気の違いに関わらず熱処理前後ではRu(100)、Ru(101)のピークが見られたことから、得られた無電解Ruめっき膜は多結晶体である。また真空熱処理ではRuO_2(101)のピークが見られ、FG熱処理では見られなかったことから、FG熱処理ではH_2によってRu酸化物がRuに還元されていることが分かった。このことから、FG熱処理において電気抵抗率の低減が顕著に見られたのは、膜中に残存していた酸素が還元されることで結晶粒の成長が進みやすかったためであると思われる。

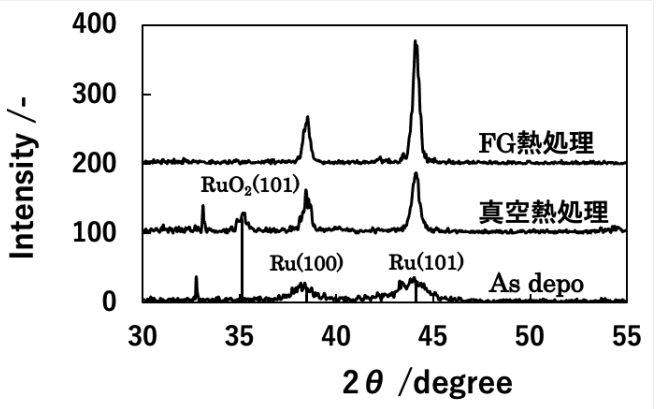


Fig.2 XRD spectra of Electroless Deposition Ru film As-deposited and annealed for 30 min at 600 ℃ in either vacuum or FG.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R03

貴金属触媒を用いた湿式 Si-TSV 形成における HF-H_2O_2 濃度比の効果

○村田 恭輔，依岡 拓也，白岩 直哉，伊藤 健，新宮原 正三，清水 智弘（関西大）

Effect of the HF-H_2O_2 concertation ratio on formation of Si-TSVs using metal-assisted chemical etching

Kyosuke Murata, Takuya Yorioka, Naoya Shiraiwa, Takeshi Ito, Shoso Shingubara,
and Tomohiro Shimizu (Kansai Univ.)

１．目的

三次元実装 LSI で用いられる Si 貫通電極(TSV)の形成には，現在 深堀反応性イオンエッチング(D-RIE) などのドライエッチング法が主に用いられている．しかし，D-RIE は真空プロセスであり，フロン系のガスを用いるため加工コストが高いといった課題がある．一方で，湿式プロセスは真空装置を必要とせず，比較的低コストかつ一度に大量の加工が可能である．そこで我々は，選択的湿式エッチング法であるメタルアシストエッチング法 (MacEtch)に着目し TSV ホールの形成を試みた[1]．本研究では，エッチング液の濃度を調整して MacEtch を行った後の Au 触媒と Si 基板間の界面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察し，エッチング溶液濃度比が MacEtch に与える影響について調査した．

２．実験

p 型 Si(100)基板(基板抵抗率 1-10 Ωcm)に直径 20 μm のディスク状多層金属触媒(Au 20 nm, Ti 10 nm)を DC スパッタ装置を用いて堆積した．エッチング液として，H_2O_2 : 1.0 ~ 3.25 M, HF: 1.3 ~ 2.5 M (濃度比 ρ=[HF]/([HF]+[H_2O_2]), ρ=0.43 ~ 0.66)の範囲でそれぞれ変化させた混合溶液を用意し，温度 40℃，撹拌速度 100 rpm，遮光の条件下で Si 基板を浸漬し 2 時間エッチングを行い，TSV ホールを作製した．エッチング形状は走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した．その後，Au-Si 界面を TEM を用いて観察した．

３．結果および考察

H_2O_2 濃度を 1.3 M に固定し，HF 濃度のみ変化させた場合の MacEtch 後の SEM 像を Fig. 1 に示す． HF 2.5 M 以上の溶液では Fig. 1(b)に示すように，すべての試料で触媒膜の分裂がエッチング途中で起こっていた．これらの溶液濃度で MacEtch を行った後の Au-Si 界面の TEM 像を Fig. 2 に示す．濃度比が低い条件では酸化膜が存在したが，濃度比が高くなるにつれて薄くなり，触媒が分裂した条件では酸化膜はほとんど存在しなかった．ここから，Au 触媒の分裂には酸化膜の存在が関係していると考えられる．

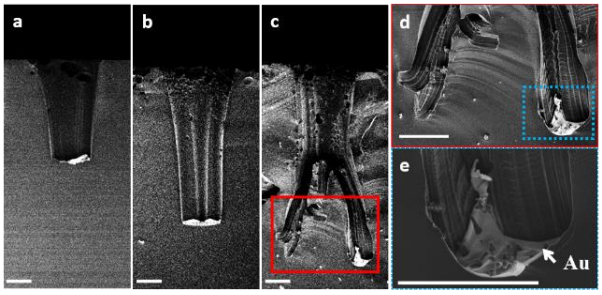


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of Au-loaded (100) Si substrate etched in an etchant composed of 1.3 M H_2O_2 and (a) 1.0 M HF (ρ=0.43), (b) 2.0 M HF (ρ=0.60), and (c) 2.5 M HF (ρ=0.66). (d) and (e) show magnified SEM images of the sample shown in (c) and (d), respectively. All scale bars are 10 μm.

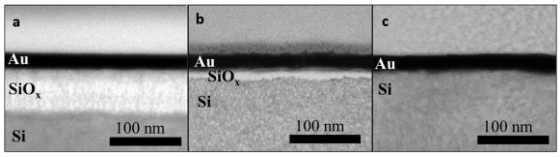


Fig. 2. Cross-sectional TEM images after MacEtch at (a) ρ = 0.43, (b) ρ = 0.60, and (c) ρ = 0.66.

[出典]
[1] T. Shimizu, R. Niwa, T. Ito, S. Shingubara: *Jpn. J. Appl. Phys*. **58** (2019) SAAE07-1

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R04

シリコンの抵抗率による金属援用エッチング挙動の違い

○東　恭平[1]，古川恭平[1]，西中　凜[1]，松本　歩[1]，八重真治[1]（兵庫県立大学[1]）

Difference in metal-assisted etching behavior due to resistivity of silicon

Kyohei Azuma,[1] Kyohei Furukawa,[1] Rin Nishinaka,[1] Ayumu Matsumoto,[1] and Shinji Yae[1] (Univ. of Hyogo[1])

１．目的

貴金属粒子を担持したシリコン(Si)を過酸化水素(H_2O_2)[1] や酸素 [2] などの酸化剤を含むフッ化水素酸(HF)水溶液に浸漬すると, Si 表面で多孔質層が形成される．この現象を金属援用エッチングと呼ぶ．本手法は，外部回路を用いない簡便なプロセスであること，触媒の形状に応じた多孔質構造を作製できることから，低コストで多様性のある半導体微細加工技術として注目されている．金属援用エッチングは，貴金属触媒上で酸化剤が還元されるカソード反応と Si が酸化溶解するアノード反応の局部電池機構により説明される．我々はこれまでに，触媒とする金属の種類(金，銀，白金(Pt))により形成される多孔質構造が異なり，Pt 粒子を用いた場合には Si 表面近傍に厚いメソポーラス層が形成されることを報告した [3]．また，HF 水溶液中の H_2O_2 濃度によってマクロ孔の長さに対するメソポーラス層の厚さの比が大きく変化することを報告した [4]．本研究では，Pt 粒子を用いた金属援用エッチングにより形成される多孔質構造について，Si 基板の抵抗率による違いを調べた．

２．実験

Si 基板には中抵抗(0.5~10 Ωcm)および低抵抗(0.02 Ωcm 以下)の単結晶 p 型 Si(100)ウェハーを用いた．前処理を施した Si 基板を 0.15 M の HF を含む 1 mM テトラクロロ白金(II)酸カリウム水溶液(40°C)に浸漬し(中抵抗: 60 s，低抵抗: 45 s)，Si 上に Pt 粒子を析出させた．Pt 粒子の被覆率はどちらも約 6%であった．Pt 粒子を担持した Si 基板を 0.08 M の H_2O_2 を含む 6.6 M HF 水溶液に暗状態で浸漬し(60 s)，金属援用エッチングを行った．

３．結果および考察

Fig. 1 にエッチング後の Si の断面 SEM 像を示す．どちらの基板でも，Si 表面に Pt 粒子が先導して形成される直線的なマクロ孔と均一な厚さを持つメソポーラス層が観測された．マクロ孔は，中抵抗基板に比べて低抵抗基板の方が短くなった．一方，メソポーラス層は中抵抗基板に比べて低抵抗基板の方が厚くなった．また，低抵抗基板ではマクロ孔の長さと同程度のメソポーラス層が得られた．この結果は Si 基板の抵抗率によって Pt 粒子直下と Pt 粒子から離れた位置で消費される正孔の割合が異なることを示している．エッチングによる基板の質量減少量は，中抵抗のとき 115 μg cm^{-2}，低抵抗のとき 116 μg cm^{-2} とほぼ同程度となった．このことから，どちらの基板でもカソード反応による正孔の注入量が同じであると考えられる．

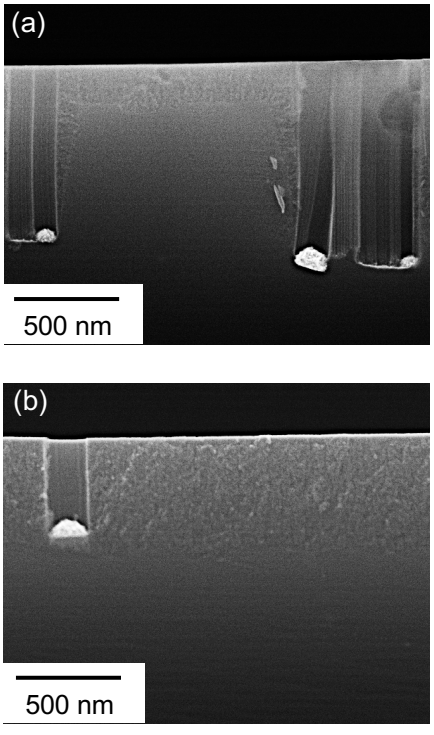


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of Si after Pt-particle-assisted etching for 60 s. Resistivity: (a) 0.5~10 Ωcm, (b) below 0.02 Ωcm

謝辞　本研究は，JSPS 科研費 (JP19K05082, JP20K15314, JP20KK0122)の助成を受けて行いました．

(1) Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, and U. Gösele, *Adv. Mater.* **23**, 285 (2011).
(2) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Commun.* **5**, 632 (2003).
(3) A. Matsumoto, H. Son, M. Eguchi, K. Iwamoto, Y. Shimada, K. Furukawa, and S. Yae, *RSC Adv.* **10**, 289 (2020).
(4) A. Matsumoto, K. Furukawa, S. Majima, K. Iwamoto, and S. Yae, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 112504 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R05

シリコンの導電型による金属援用エッチング挙動の違い

○西中　凛[1]，古川恭平[1]，東　恭平[1]，松本　歩[1]，八重真治[1]（兵庫県立大[1]）
Difference in metal-assisted etching behavior due to doping type of silicon
Rin Nishinaka,[1] Kyohei Furukawa,[1] Kyohei Azuma,[1] Ayumu Matsumoto,[1] and Shinji Yae[1] (Univ. of Hyogo[1])

１．目的

貴金属触媒を修飾したシリコン(Si)を過酸化水素(H_2O_2)[1]や酸素[2]などの酸化剤を含むフッ化水素酸(HF)水溶液に浸漬すると，多孔質 Si が形成される．この現象を金属援用エッチングと呼び，処理条件によっては，貴金属触媒直下の Si を選択的に溶解させることができる．このような特徴から，金属援用エッチングは，Si 貫通電極[3]の作製やウェハーダイシング[4]などへの応用が検討されている．我々はこれまでに，貴金属触媒の種類(金，銀，白金(Pt))により形成される多孔質構造が変化し，Pt を修飾した場合は，Si 表面近傍に厚いメソポーラス層が形成されることを報告した[5]．本研究では，Si の導電型によるエッチング挙動の違いを調べるために，Pt 薄膜パターンを形成した n-Si および p-Si のエッチングを行い，形成される多孔質構造を比較した．

２．実験

Si 基板には n-Si(100)ウェハー(0.5~10 Ω cm)および p-Si(100)ウェハー(0.5~10 Ω cm)を用いた．前処理を施した Si 基板に孔径 5 μm，孔間隔 50 μm のメタルマスクを装着し，電子ビーム蒸着によって厚さ 50 nm の Pt 薄膜パターンを形成した．メタルマスクを外した後，0.08 M の H_2O_2 を含む 6.6 M HF 水溶液に暗状態で 10 分間浸漬し，金属援用エッチングを行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt 蒸着後の Si 基板の表面 SEM 像，エッチング後の表面 SEM 像および断面 SEM 像を示す．n-Si および p-Si 上にメタルマスクのパターンに応じた Pt 薄膜が形成された(Fig. 1a, b)．金属援用エッチングによりパターン直下で Si が選択的に溶解し，マクロ孔が形成された(Fig. 1c, d)．マクロ孔は n-Si に比べて p-Si の方が短かった．また，n-Si ではマクロ孔周縁部にメソポーラス層が観測された．一方，p-Si では基板表面全体にメソポーラス層が観測された(Fig. 1e, f)．

n-Si では正孔が少数キャリアであるため，H_2O_2 の還元により Pt/Si 界面に注入された正孔が Pt 直下と Si 内を拡散して消費されることで，長いマクロ孔とその周縁部のメソポーラス層が形成されたと考えられる．一方，p-Si では正孔が多数キャリアであるため，Pt/Si 界面に正孔が注入されると Si 表面に既に存在する正孔が消費されることで，表面全体にメソポーラス層が形成されたと考えられる．このように，Si の導電型の違いによって得られる多孔質構造が異なることが分かった．

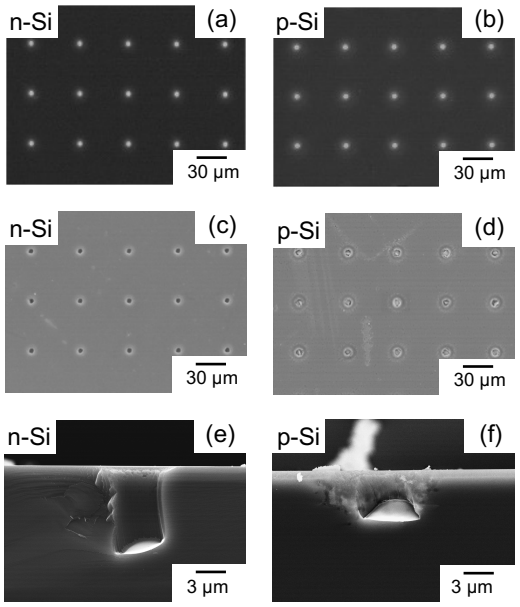


Fig. 1. Surface SEM images of Pt-modified Si before (a, b) and after etching (c, d), and cross-sectional SEM images of Pt-modified Si after etching (e, f).
n-Si (a, c, e), p-Si (b, d, f)

謝辞　本研究は，JSPS 科研費(JP19K05082, JP20K15314, JP20KK0122)の助成を受けて行いました．

(1) Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, and U. Gösele, *Adv. Mater.* **23**, 285 (2011).
(2) S. Yae, Y. Kawamoto, H. Tanaka, N. Fukumuro, and H. Matsuda, *Electrochem. Commun.* **5**, 632 (2003).
(3) T. Shimizu, R. Niwa, T. Ito, and S. Shingubara, *J. Appl. Phys.* **58**, SDDF06 (2019).
(4)浅野佑策，松尾圭一郎，樋口和人，東芝レビュー, **71(2)**, 31 (2016).
(5) A. Matsumoto, H. Son, M. Eguchi, K. Iwamoto, Y. Shimada, K. Furukawa, and S. Yae, *RSC Adv.* **10**, 289 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

セッション2(特別講演)

座長:上野 和良(芝浦工業大学)、新宮原 正三(関西大学)
2022年3月15日(火) 10:30 ～ 12:00 S19 (オンライン)
主催：電子材料委員会

[1R06(特別講演)] 光走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子反応の観察

○数間 恵弥子[1]（1. 理化学研究所）

10:30 ～ 11:15

[1R07(特別講演)] Cu-SiCNハイブリッド接合を用いた3Dインテグレーション技術

○井上 史大[1]（1. 横浜国立大学）

11:15 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1R06

光走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子反応の観察

○数間恵弥子（理研）

Real-space observations of single-molecule reactions using photon scanning tunneling microscopy
Emiko Kazuma (RIKEN)

走査トンネル顕微鏡（STM）は，固体表面を原子レベルの空間分解能で観察可能なだけでなく，様々な局所分光分析も可能にする．STM の発明は表面科学に革命をもたらしただけでなく，ナノテクノロジーの発展にも大きく貢献してきた．近年，STM に光検出および光照射を組み合わせた光 STM 技術と分光手法の開発が盛んに研究され，様々なブレークスルーをもたらしている．特に光 STM を用いた単分子分光法においては，表面における個々の原子および分子の光学的性質の解明や化学的同定が達成されている [1].

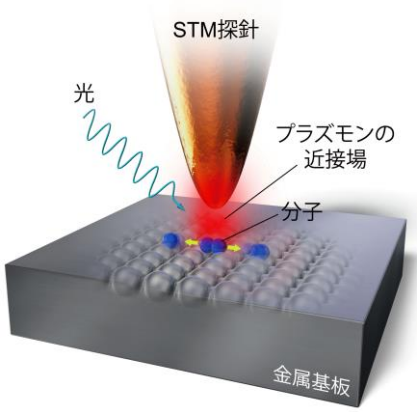


Fig. 1 Experimental setup for real-space observations of single-molecule reactions using photon STM.

光 STM は表面における光化学反応の実空間観測にも用いられており，金属表面上に吸着した CO 分子のホッピングや拡散 [2]，アゾベンゼン誘導体分子の光異性化 [3] などが単一分子レベルで観測されている．我々の研究グループにおいても，光 STM を用いて Ag(111)および Cu(111)に吸着したジメチルジスルフィド($(CH_3S)_2$)分子が可視光によって分解することを見出している [4]．さらに銀や金製の STM 探針に光を照射すると，探針先端にプラズモンによる近接場が生じ，それによって探針直下の分子を反応させることができる（Fig. 1）．我々は Ag(111)および Cu(111)に吸着した $(CH_3S)_2$ 分子に銀探針を近づけて光照射すると，探針直下付近で分子が優先的に分解することを見出した [5]．単一分子レベルでの詳細な反応解析の結果，プラズモンが光と同様に直接分子内励起を誘起し増強することを明らかにした．また同手法を異なる分子系に適用した例として，Ag(110)表面に化学吸着した酸素分子のプラズモンによる解離も観測も実現している．光照下でのトンネル電流の変化を追跡することで，プラズモンによる単一分子の反応時間を見積もり，そこから単一分子の反応効率を求めることができる．このような単一分子レベルの反応解析に基づき，Ag(110)上の異なる吸着配向をもつ二種類の酸素分子の反応効率の違いを見分けることに成功した [6].

本講演では，以上の光 STM を用いた化学反応の単一分子レベル観測と単分子分光技術について紹介する．

(1) J. F. Schultz, S. Li, S. Jiang, N. Jiang, *J. Phys.: Condens. Matter* **32**, 463001 (2020).
(2) L. Bartels, F. Wang, D. Möller, E. Knoesel, T. F. Heinz, *Science* **305**, 648 (2004).
(3) M. J. Comstock, N. Levy, A. Kirakosian, J. Cho, F. Lauterwasser, J. H. Harvey, D. A. Strubbe, J. M. J. Fréchet, D. Trauner, S. G. Louie, M. F. Crommie, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 038301 (2007).
(4) E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3115 (2017).
(5) E. Kazuma, J. Jung, H. Ueba, M. Trenary, Y. Kim, *Science* **360**, 521 (2018).
(6) E. Kazuma, M. Lee, J. Jung, M. Trenary, Y. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **59**, 7960 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R07

Cu-SiCN ハイブリッド接合を用いた 3D インテグレーション技術

○井上　史大（横浜国立大学）

3D Integration Technology Using Cu-SiCN Hybrid Bonding
Fumihiro Inoue, (Yokohama National University)

自動運転等による輸送機器の自動化、Beyond 5G によるスマートシティ、VR/AR によるデジタルサービス、オンライン診療による遠隔診療等これらすべてにおいて電子デバイスの革新が重要な役割を担っている。こういった高度な最終アプリケーションの実現はもはや単一デバイスの微細化による高集積化のみでは達成できず、様々なデバイスを高度に並行運用可能な「3D ヘテロデバイス」が必要とされている。

3D ヘテロデバイスに必須となる三次元集積化技術では Si 貫通電極(TSV)、ウエハ仮接着、ウエハ薄化、フリップチップ接合など様々な技術が開発されてきたが、現在最も熾烈な開発競争がなされているのが「ハイブリッド接合」技術である [1-4]。ハイブリッド接合は半導体微細配線のダマシン技術によって形成された表面をプラズマ活性化し直接接合によって接合する技術である(Fig. 1)。これにより例えばビアラスト TSV 接合において必要であった高度なビアエッチング技術は必要なくなる。また TSV のためのランディングパッド領域も必要なくなり、デザイン面においても非常に大きな利点が得られる。このハイブリッド接合技術は裏面照射型 CMOS イメージセンサーで先立って開発、採用されているが、今後はさらにその応用範囲を広げると見込まれている。しかしそのファインピッチ化、特にサブミクロンピッチ化には様々な課題が残されている。最も技術的に困難な工程は Cu と接合絶縁膜の化学機械研磨による接合表面平坦化である。この工程は今までのダマシン配線技術にはない非常に微細なレベルでの高さ、形状制御が求められている。

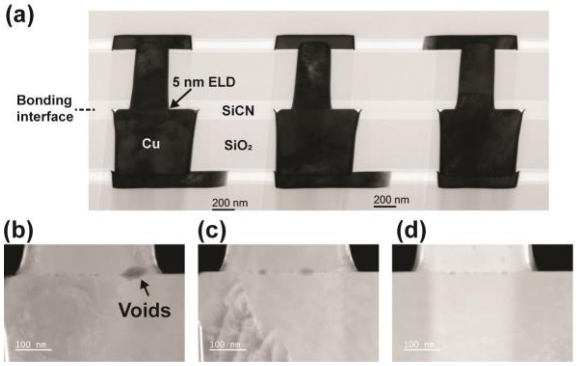


Fig. 1 Wafer-to-Wafer hybrid bonding

さらに 3D ヘテロデバイスではダイサイズ不問、良品(KGD)選別が可能な Die-to-Wafer(D2W)接合技術の開発が重要である [5,6]。従来の D2W 接合はスズ(ソルダー)の共晶反応を利用した熱圧着接合が使用されている。しかし熱圧着接合では狭ピッチでの信頼性、アライメント精度の限界を迎えている。ここでも「ハイブリッド接合」が有力な次世代接合技術として大きな注目を集めている(Fig. 2)。D2W ハイブリッド接合では上記の CMP による接合表面の制御に加えて、ダイレベルでの清浄度の確保が非常に重要な技術課題となっている。

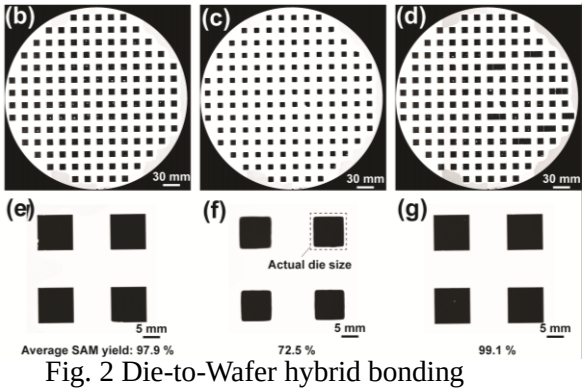


Fig. 2 Die-to-Wafer hybrid bonding

本講演では Wafer-to-Wafer 接合、Die-to-Wafer 接合におけるハイブリッド接合の研究開発動向とその技術課題を示し、その解決策となり得る技術を紹介する。特にその接合絶縁膜において非常にユニークな特性を示すとして注目されている SiCN 膜の接合メカニズムについて紹介する。

(1) F. Inoue, et.al., IEEE Electron Device Letters 42(12):1826–1829. (2021)
(2) H. Tsai, et.al., Digest of Technical Papers - Symposium on VLSI Technology (12):5343–5348 (2020)
(3) E. Beyne, et.al., Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM 729–732 (2017)
(4) Y. Kagawa et.al., Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM 8.4.1-8.4.4. (2016).
(5) A. Elsherbini et.al., Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM (2021)
(6) F. Inoue, et.al Proceedings - Electronic Components and Technology Conference, ECTC 437–445.(2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

セッション3(特別講演)

座長:八重 真治(兵庫県立大学)

2022年3月15日(火) 13:00 〜 14:30 S19 (オンライン)

主催：電子材料委員会

[1R08(特別講演)] フレキシブル化合物薄膜太陽電池の開発

○峯元 高志[1]（1. 立命館大学）

13:00 〜 13:45

[1R09(特別講演)] 固体電解質膜を介したイオン輸送による新規電析プロセスの開発

○赤松 謙祐[1]（1. 甲南大学）

13:45 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1R08

フレキシブル化合物薄膜太陽電池の開発

○峯元高志[1]（立命館大[1]）

Development of flexible thin-film compound solar cells

Takashi Minemoto[1] (Ritsumeikan Univ.[1])

要旨

太陽光発電の普及が世界的に進みつつあり、全世界の電力需要の 4.0%、日本においてはが 8.8%が太陽光発電で賄われていると試算されている[1]。太陽光発電に用いられる太陽電池モジュールの主流は、結晶 Si 太陽電池モジュールであり、通常は数 mm 厚のカバーガラスが用いられるため、重くて、曲がらない。太陽光発電の現在の展開先の主流は、住宅屋根や平地に設置したいわゆるメガソーラーである。一方で、軽量・フレキシブルが実現できれば、今後、結晶 Si 太陽電池モジュールの重量に対して耐荷重が十分でない屋根（例えば、工場や店舗）や曲面追従性が要求される移動体（例えば、車やドローン）への展開が期待できる。

本講演では、高効率な化合物薄膜太陽電池である Cu(In,Ga)Se_2（CIGS）太陽電池について、そのフレキシブル化の技術について議論する。フレキシブルセルの作製法はいくつか考えられるが、例えば、Fig.1(a)のように、フレキシブル基板（ここではステンレス箔）を用いて順次、Mo 裏面電極、CIGS 光吸収層、バッファ層、透明電極、を形成する方法がある[2]。（CIGS の物性や基礎知識、フレキシブル CIGS セルの実際の動画は太陽光発電大学[3]に詳しい解説がある）。もう一つの方法としては CIGS/Mo 界面の剥離を利用した、リフトオフ法がある。これは、通常のガラス基板上に作製した CIGS 太陽電池の表面に、プラスチックのフィルムをエポキシ樹脂で貼り付け、そして機械的に CIGS/Mo 界面で剥離し、最後に剥離面に電極を付けるという方法である。この裏面電極に、透明電極を用いれば、同図(b)に示すような両面受光型のデバイスも作製できる[4]。講演当日には、CIGS を中心として、フレキシブル化合物薄膜太陽電池の作製法・出力特性や開発状況について議論する。

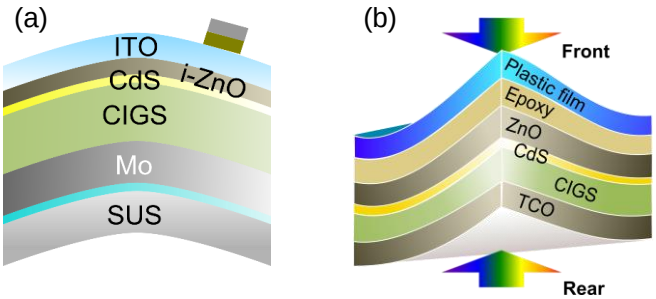


Fig. 1. Flexible CIGS solar cells fabricated (a) on SUS substrate and (b) by lift-off process.

参考文献

(1) Trends in Photovoltaic Applications 2021, Report IEA-PVPS T1-41:2021. (https://iea-pvps.org/wp-content/uploads/2022/01/IEA-PVPS-Trends-report-2021-1.pdf)
(2) Y. Kawano, J. Chantana, T. Nishimura, A. Mavlonov, and T. Minemoto, *Solar Energy* **204**, 231 (2020).
(3) 石塚尚吾，峯元高志，太陽光発電大学シーズン 7 総集編（https://youtu.be/zZ3rAJz5suY). （あるいは、YouTube で「太陽光発電大学」「CIS」で検索).
(4) A. Mavlonov, J. Chantana, T. Nishimura, Y. Kawano, M. Inoue, N. Hamada, T. Masuda, and T. Minemoto, *Solar Energy* **211**, 725 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R09

固体電解質膜を介したイオン輸送による新規電析プロセスの開発

○赤松謙祐（甲南大）

Novel Electrodeposion Process based on Ion Transport through Polyelectrolyte membranes

Kensuke Akamatsu (Konan Univ.)

１．目的

環境負荷インパクトの小さい高速電気めっき技術の開発は，集積回路基板等の電子材料・素子製造における危急的課題である．特に，電子材料の多品種・少量生産における省エネルギー化，低コスト化が強く望まれている．本講演では，めっきプロセスにおけるイオン輸送相に固–液界面（電解質膜―電解液）を導入し，「界面濃縮」を新たなイオン輸送駆動力とした、廃液レスおよび低濃度電解質溶液からの高速めっきを可能にする新しい電析システム（Solid Electrodeposition: SED）について紹介する[1)]．具体的には、固相電気化学反応における界面イオン輸送機構の解明と実証を目的とし、金属薄膜析出過程における主因子パラメータの抽出と制御、について述べる．これにより、次世代の「新規低環境負荷めっきプロセス」の実現に向けた化学的アプローチを提案する．

２．実験

固体高分子電解質膜としてナフィオン（Nafion ®）を使用した．電解質膜を図 1 に示したアクリルセルに設置し，所定濃度の硫酸銅水溶液をセルに充填した．カソードとして銅板，アノードとして銅メッシュを使用した．

理論的解析としては，定電圧印加時における電解質フィルム内の物質収支の時間変化に基づき反応速度式を立案し，解析解および数値解を得ることで，電解質膜内部の銅イオン濃度の時間変化を算出した．得られた解を実測値に対しフィッティングを行うことで，銅イオンのペネトレーション速度定数およびめっき速度定数を算出した．

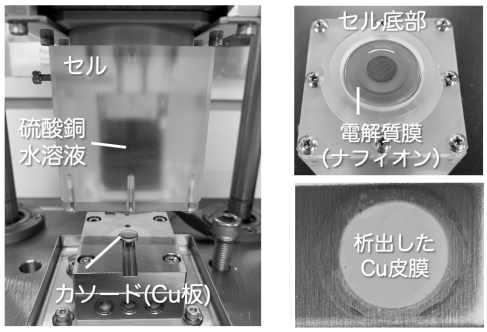


図 1　SED セルの概略図

３．結果および考察

本 SED 法は，セルに導入した硫酸銅水溶液から電解質膜に銅イオンがペネトレーションし，電解質膜とカソード銅板との界面において還元反応が起こることによって電析が進行する．ここで，高分子電解質と電解質溶液の界面に，表面露出したスルホ基と銅イオンが吸着平衡を示す界面層を導入し，本モデルに基づいて定電圧電解における電解質フィルム内の銅イオン濃度変化を表す反応速度式を立案した（式 1）．

$$d[CS(PE)]/dt = v_{pen} - v_{dep} = k_{pen}[S(PE)][CS(l)] - k_{dep}[CS(PE)] \quad (式\ 1)$$

ここで，v_{pen} および v_{dep} はそれぞれペネトレーションおよびめっき速度，k は速度定数，[S]および[CS]はスルホ基ペアおよびそれらに結合した銅イオン濃度，(l)および(PE)は電解液–膜界面および電解質膜内部を表す．式 1 を解くことで解析解（[CS(PE)]の時間変化）が得られ，これより電流密度 $I/A = nF\,Vk_{dep}\times[CS(PE)]$ が求められる．本モデルを用いて電解質膜へのイオンのペネトレーションおよびめっき時の析出挙動を解析した結果，SED においては，電解質溶液から電解質膜へのイオンペネトレーションが律速であり，めっき速度とペネトレーション速度が釣り合う点において系が定常状態となることが示唆された．また，電解質濃度，温度およびアノードメッシュ開口率等の条件により，定常電流値を制御可能であることが明らかとなった．本系はカソード側に廃液を産出せず，スタンプのように部位選択的に金属を成膜可能であることから，省エネルギー性に優れた低環境負荷のプロセスとして，回路基板等のオンデマンド製造への応用が期待できる．

(1) K. Akamatsu, S. Nakano, K. Kimura, Y. Takashima, T. Tsuruoka, H. Nawafune, Y. Sato, J. Murai, and H. Yanagimoto；*ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13, 13896-13906 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子技術

セッション4(学生講演)

座長:八重 真治(兵庫県立大学)

2022年3月15日(火) 14:45 ～ 16:45 S19 (オンライン)

主催：電子材料委員会

[1R10(学生講演)] 3d遷移金属の添加によりシリコン窒化膜に形成される欠陥準位

○西垣 祐汰[1]、小林 清輝[1] （1. 東海大学大学院）

14:45 ～ 15:00

[1R11(学生講演)] GaAs膜のプラスチック上合成と分光感度の初実証

○西田 竹志[1,2]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] （1. 筑波大学、2. 学振特別研究員）

15:00 ～ 15:15

[1R12(学生講演)] フレキシブル薄膜電池に向けた $Si_{1-x}Ge_x$負極の層交換合成

○野沢 公暉[1]、村田 博雅[2]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] （1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所）

15:15 ～ 15:30

[1R13(学生講演)] 超臨界 CO_2金属エッチングの温度・エッチャント濃度依存性

○竹内 創太[1]、近藤 英一[1] （1. 山梨大学）

15:30 ～ 15:45

[1R14(学生講演)] シリコンナノ多孔質粒子負極を用いたリチウムイオンバッテリーの性能評価

○岩本 和樹[1]、佐藤 慶介[1]、深田 直樹[2] （1. 東京電機大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

15:45 ～ 16:00

[1R15(学生講演)] ドープ多層グラフェンを用いたパッチアンテナの作製

○松永 健太[1]、秋本 知輝[1]、Ekkaphop Ketsombun[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）

16:00 ～ 16:15

[1R16(学生講演)] 電流印加多層グラフェン CVDの Ni触媒層における電流の影響

○時田 純平[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）

16:15 ～ 16:30

[1R17(学生講演)] 電流を印加した多層グラフェンの層交換成長

○土田 龍太郎[1]、上野 和良[1] （1. 芝浦工業大学）

16:30 ～ 16:45

©公益社団法人 電気化学会

1R10

3d 遷移金属の添加によりシリコン窒化膜に形成される欠陥準位

○西垣祐汰 [1]，小林清輝 [1]（東海大院工 [1]）

Yuta Nishigaki[1] and Kiyoteru Kobayashi[1] (Graduate School of Engineering, Tokai Univ.[1])
E-mail: kkbys@keyaki.cc.u-tokai.ac.jp

１．目的　MONOS（Metal-Oxide-Nitride-Oxide-Semiconductor）型不揮発性メモリの高性能化のためには、電子や正孔を捕獲する深いトラップ準位を高密度に有するシリコン窒化膜が必要である。我々は、シリコン窒化膜にトラップ準位を形成するために、3d 遷移金属をシリコン窒化膜に添加することを検討してきた [1, 2]。Agrawal らは、β-Si_3N_4 結晶の一部のシリコン原子をマンガンに置換した構造について第一原理計算を行い、マンガン原子の d 軌道が β-Si_3N_4 結晶のバンドギャップに欠陥準位を作ることを見出した [2]。今回、β-Si_3N_4 結晶の格子間にマンガン原子およびスカンジウム原子、チタン原子、バナジウム原子を添加した構造の状態密度について、密度汎関数法を用いて調べたので報告する。

２．実験　β-Si_3N_4 のユニットセルを a 軸、 b 軸、c 軸方向にそれぞれ 2 倍、2 倍、3 倍し、12 員環の格子間に 3d 遷移金属を添加した。添加した 3d 遷移金属は、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、マンガン（Mn）である。これらのスーパーセルに構造最適化計算を行った後、SCF（self-consistent field）計算を行い、状態密度（density of states）を求めた。また、PDOS（projected density of states）計算を行い、欠陥準位生成に関与している 3d 遷移金属原子の軌道を特定した。計算に使用したソフトウェアは、Advance/PHASE である。

３．計算結果と考察　Fig. 1 にスカンジウム原子、チタン原子、バナジウム原子、マンガン原子を添加したスーパーセルの状態密度をそれぞれ示す。Fig. 1 より、スカンジウム原子、チタン原子、バナジウム原子を添加した場合は、禁制帯の伝導帯近傍に欠陥準位が現れた。一方、マンガン原子を添加した場合は、禁制帯の伝導帯近傍から禁制帯中央にかけて欠陥準位が現れた。

続いて、スカンジウム原子、チタン原子、バナジウム原子、マンガン原子の PDOS 計算を行った。Fig. 2 に示すように、添加した 3d 遷移金属原子の d 軌道が、禁制帯に現れた欠陥準位の生成にそれぞれ寄与していることが分かった。また、添加した 3d 遷移金属原子の種類によって、欠陥準位の深さが異なることが分かった。

これらの結果から、β-Si_3N_4 の 12 員環の格子間に 3d 遷移金属を添加することによって禁制帯に現れる欠陥準位には、添加した遷移金属原子の d 軌道が深く関わっていることが分かった。また、添加する 3d 遷移金属の種類を変えることで欠陥準位の深さを変化できる可能性があることが分かった。

謝辞　多くの有益なご意見とご協力をいただいた Rahul Agrawal 氏に深く感謝いたします。本研究は一部 JSPS 科研費 JP1804244 の助成のもとに行われました。

(1) R. Agrawal and K. Kobayashi, ECS Transactions, **98** ,65(2020).
(2) 間嵜，古性，小林, 2021 年電気化学秋季大会, S13, 1I03.

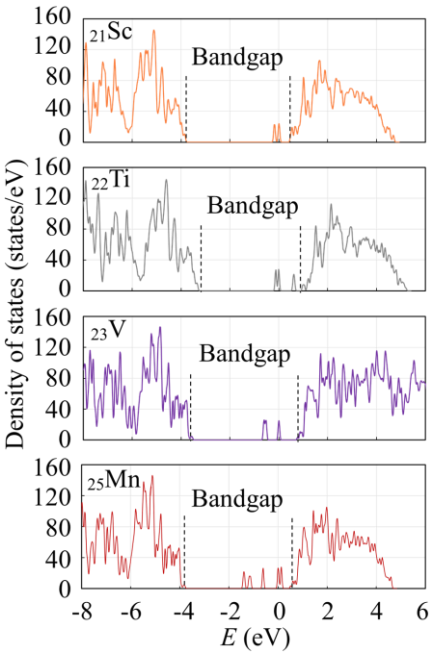


Fig. 1. 3d 遷移金属原子を添加したスーパーセルの状態密度

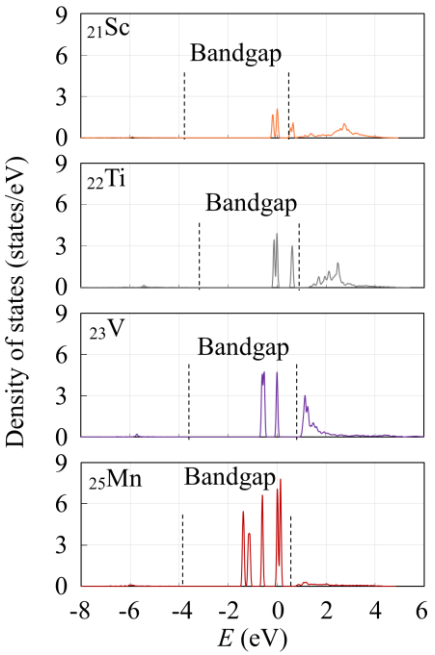


Fig. 2. スーパーセル中の 3d 遷移金属原子の d 軌道の PDOS

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R11

GaAs 膜のプラスチック上合成と分光感度の初実証

○西田 竹志[1,2]，末益 崇[1]，都甲 薫[1]（筑波大[1]，学振特別研究員[2]）

First demonstration of photoresponsivity in GaAs films synthesized on plastic
Takeshi Nishida[1,2], Takashi Suemasu[1], and Kaoru Toko[1] (Univ. of Tsukuba[1], JSPS Research Fellow[2])

1．目的

高効率太陽電池の低コスト化に向け、安価な基板上に GaAs 薄膜を高品質形成する研究が古くから行われてきた。我々はこれまでに、ガラス上に形成した大粒径 Ge 膜上に GaAs を成長し、ガラス上合成膜として分光感度を初めて実証した[1,2]。本研究では、固相成長（SPC: Solid-phase Crystallization）法[3]および Al 誘起層交換（ALILE: Al-induced Layer Exchange）法[4]により形成した Ge シード層を用いて多結晶 GaAs 膜の粒径を広範囲（1–330 μm）に制御し、粒径と分光感度特性の関係を初めて実験的に明らかにするとともに、プラスチックフィルム上への展開を検討した。

2．実験

SPC 法および ALILE 法により、様々な結晶粒径を持つ Ge シード層を石英ガラス基板上に作製した（Fig. 1）。SPC-Ge（Group A–C）では、不純物ドーピング（A: undoped, B: Sb-doped, C: As-doped）および熱処理温度（375–450 °C）[3]、ALILE-Ge（Group D）では、AlO_x 界面膜厚（大気暴露時間 1–10 min）を変調することで結晶粒径を制御した[4]。その後、各 Ge 上に基板温度 550 °C で GaAs 層（500 nm 厚）を MBE 成長した。同様に、高耐熱性ポリイミドフィルム上に ALILE-Ge を合成し、基板温度 500 °C で GaAs 膜（500 nm 厚）を MBE 成長した。

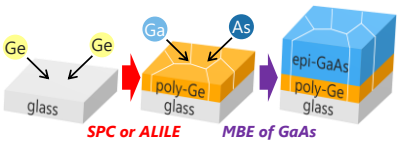


Fig. 1. Experimental procedure of the samples in Groups A–D using SPC- and ALILE-Ge seed layers.

3．結果および考察

EBSD 測定の結果、SPC-Ge 上の試料（Group A–C）はランダム配向している一方で、ALILE-Ge 上の試料（Group D）は(111)配向している（Fig. 2(a)–(d)）。また、粒マップから GaAs は Ge シード層の結晶粒径を完璧に引き継いでいることが判る（Fig. 2(e)–(h)）[5]。これらは、各々の Ge シード層の方位・粒マップに酷似しており[3,4]、GaAs がエピタキシャル成長したことを示す。分光感度測定を行ったところ、その傾向は Ge シード層の粒径に大きく依存した（Fig. 3(a)）。これらの結果を GaAs 結晶粒径の関数としてまとめた（Fig. 3(b)）。分光感度は結晶粒径の増大に伴い向上し、粒径 330 μm においてガラス基板上に合成した GaAs 膜の最高値（3000 mA/W）を達成した。さらに、最も高い特性の得られた Group D の構造を用いた結果、プラスチック上合成した GaAs 膜においても大粒径形成（>50 μm）が確認され（Fig. 4(a),(b)）、分光感度が検出された（Fig. 4(c)）。

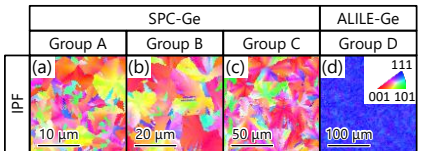


Fig. 2. (a)–(d) Crystal orientation and (e)–(h) grain maps of the samples on glass in Groups A–D. The black solid lines show random grain boundaries surrounding the grains and the white solid lines show twin boundaries.

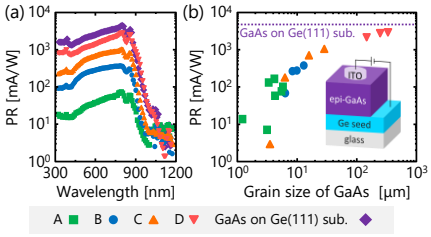


Fig. 3. (a) Photoresponsivity of the samples on glass in Groups A–D, where the bias voltage is 0.3 V. (b) Maximum photoresponsivity values for each spectrum as a function of grain size. The data for GaAs on a Ge substrate are shown for comparison.

以上より、多結晶 GaAs 薄膜における結晶粒径と光学特性の相関を実験的に明らかにし、単結晶 GaAs に匹敵する分光感度をもつ擬似単結晶 GaAs 膜をガラス上合成した。さらには、プラスチック上合成した GaAs 膜において分光感度を初実証し、フレキシブル太陽電池応用のポテンシャルを開拓した。

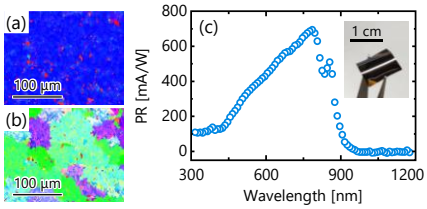


Fig. 4. Crystal orientation maps of the sample on a plastic film in Group D in the (a) out-of-plane and (b) in-plane direction. (c) Photoresponsivity of the sample on a plastic film in Group D and a photograph of the resulting sample, where the bias voltage is 1.0 V.

(1) T. Nishida *et al.*, *APL.* **114**, 142103 (2019).
(2) T. Nishida *et al.*, *AIP Adv.* **10**, 015153 (2020).
(3) K. Toko *et al.*, *Sci. Rep.* **7**, 16981 (2017).
(4) 都甲 薫, 応用物理学会誌, **90**, 414 (2021).
(5) T. Nishida *et al.*, *Sci. Rep.* **11**, 10159 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R12

フレキシブル薄膜電池に向けた $Si_{1-x}Ge_x$ 負極の層交換合成

○野沢公暉[1]，村田博雅[2]，末益崇[1]，都甲薫[1]（[1]筑波大，[2]産総研）

$Si_{1-x}Ge_x$ Anode Synthesis on Plastic Films for Flexible Rechargeable Batteries
Koki Nozawa[1], Hiromasa Murata[2], Takashi Suemasu[1], and Kaoru Toko[1] ([1]Univ. of Tsukuba, [2]AIST)

1．目的

グラファイトに比べて高い比容量および低い結晶化温度をもつ SiGe は、次世代の負極材料として期待されている[1]。もしプラスチック基板上に高品質な SiGe 膜を合成できれば、フレキシブル薄膜電池の可能性が開拓される。しかし一般に、キャリア輸送に充分な導電率を得るためには高温（> 500 °C）のドーパント活性化プロセスが必要である。本研究では、「Al 誘起層交換」による結晶化温度の低減と自己組織的ドーピング現象を活用することにより[2]、【1】SiGe 薄膜のプラスチック上合成および【2】二次電池負極動作実証を検討した。

2．実験

【1】ポリイミド基板上に Al 層と非晶質（a-）$Si_{1-x}Ge_x$ 層（各 500 nm 厚、x = 0–1.0）をスパッタ堆積した後、N_2 雰囲気中で 375–400 °C の熱処理を施し、層交換を誘起した（Figs. 1(a),(b)）。Al 除去には希釈 HF（1.5%）を用いた。【2】二次電池負極特性評価のため、Mo 箔上に同様に、$Si_{1-x}Ge_x$ 膜の層交換を誘起した（Fig. 1(c)）。Al 除去後、Mo 上 $Si_{1-x}Ge_x$ 膜を金属 Li と対向させ、電解液に 1M $LiPF_6$ in EC/DEC（1:1 v/v）を用いた二極式セルを作製し、充放電試験を行った。

3．結果および考察

【1】熱処理後の試料に対し断面 FIB-SEM 観察を行った結果、全ての試料で層交換が発現し、$Si_{1-x}Ge_x$ 膜がプラスチック上に均一形成していることが判った（Fig. 2(a)）。表面 Al 除去後のラマン分光測定から、全ての試料で $Si_{1-x}Ge_x$ 膜の結晶化が確認された（Fig. 2(b)）。ホール測定の結果、Al ドーピングに起因して全ての試料で p 型伝導を示した。さらに、正孔密度 p は Ge 組成 x に伴い増加し、導電率 σ の向上が確認された（Fig. 2(c)）。これは、SiGe 中に Al が各組成の固溶限まで固溶し、アクセプタとして作用することに起因する。以上、高い導電率を持つ任意の $Si_{1-x}Ge_x$ 膜をプラスチック上に低温合成（≤ 400 °C）した。

【2】リチウムイオン電池の充放電試験の結果、全試料で充放電特性が得られた（Fig. 3(a)）。クーロン効率は 97%以上の高い値を示した。放電容量およびそのサイクル特性は、Ge 組成 x に顕著に依存した（Fig. 3(b)）。各組成に対して、放電容量の C レート特性を取得した結果、容量は 0.1 C において各組成の理論値を反映した一方、高い C レート（≥ 2 C）においては組成に対する大小関係が逆転した（Fig. 4）。これらの挙動は、Si が Ge よりも高い比容量と Li インターカレーションによる堆積膨張率を有することを反映している。特に x = 0.8, 1 において、高レート（10 C）でありながら 500 mAh g^{-1} を超える比容量を得た。

以上、低温合成した $Si_{1-x}Ge_x$ 薄膜において、組成比と SiGe 負極特性の相関を明らかにし、優れた特性を実証した。フレキシブル薄膜電池の実現に大きく貢献する成果である。

(1) H. Tian *et al.*, *J. Mater.* **1**, 153 (2015).
(2) K. Toko *et al.*, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **53**, 373002 (2020).

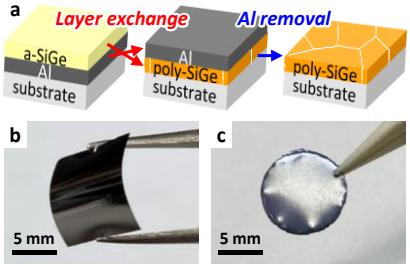


Fig. 1. (a) Schematic of the Al-induced LE process. Photographs of the $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ samples formed on the (b) plastic film and (c) Mo foil after Al removal.

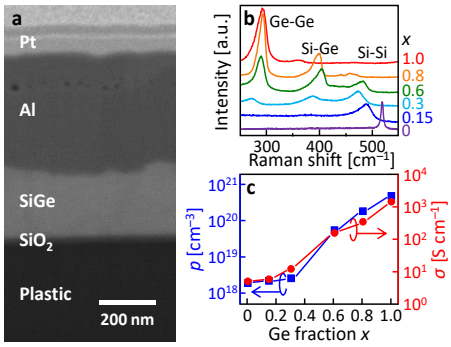


Fig. 2. (a) Cross-sectional FIB-SEM image of the $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ sample on plastic film tilted to 52°. (b) Raman spectra obtained from the $Si_{1-x}Ge_x$ samples on plastic. (c) hole concentration p and conductivity σ of the $Si_{1-x}Ge_x$ samples on plastic as a function of x.

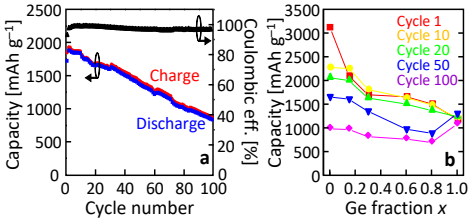


Fig. 3. (a) Cycle number dependence of the charge/discharge capacities and Coulombic efficiency of the $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ sample on Mo foil. (b) Discharge capacity the $Si_{1-x}Ge_x$ samples on Mo foil at 1, 10, 20, 50, and 100 cycles as a function of x.

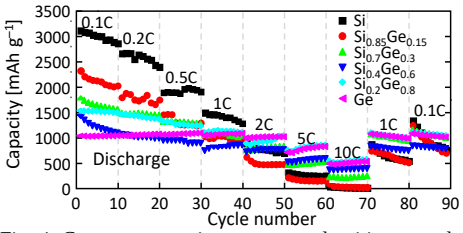


Fig. 4. Current-rate testing at current densities ranged from 0.1 to 10 C, every 10 cycles of the $Si_{1-x}Ge_x$ anode in coin-type cell.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R13

超臨界 CO_2 金属エッチングの温度・エッチャント濃度依存性

○竹内創太，近藤英一，（山梨大学）

１．目的

近年、集積回路材料に貴金属などの難エッチング材料が多く用いられている。微細化やデバイスの多様化に伴い、エッチング除去やドライエッチング後の残渣除去の難しさが問題となっている。そこで超臨界 CO_2 を用いたエッチングに注目した。超臨界流体は高密度で低環境負荷の溶媒であり、非極性物質をよく溶解する。金属を錯化・溶解すれば金属をエッチングできる。我々のグループではすでに Cu, Ni, Co[1], Pt[2]薄膜のエッチングに成功しているが、定量的なエッチング速度やメカニズムを検討する必要性を感じていた。薄膜ではごく微量な変化を検討できない。そこで本研究では金属粉体を用い、エッチングの温度、エッチャント濃度依存性を確かめることとした。

２．実験方法

実験には既報［1,2］と同じフロー式超臨界処理装置を用いたが、金属粉末を処理できるよう反応容器を工夫した。反応容器内にはガラスろ紙に包んだ金属粉末と PEEK 製ジグを封入した。まず反応容器に気体 CO_2 を送りながらマントルヒーターで指定の温度まで加熱した。その後、液体 CO_2 を供給して 10MPa まで昇圧し、アセトンに溶解した Hhfac（Hexafluoroacetylacetone）を 60 分間送液することで処理を行った。O_2 は専用ガスミキサー[3]を用い供給圧 1MPa で反応容器に添加した。なお、温度は 180～250℃、アセトン濃度は 8.6vol%、アセトン中の Hhfac 濃度は 0.1～3.0%とした。処理前後の試料の質量を測定し金属粉末の減少量を求めた。

３．結果および考察

反応容器から排出された CO_2 は気化し、ともに添加したアセトン溶液は回収される。回収したアセトン（エッチング廃液）は緑色を呈しており、温度、Hhfac 濃度が高いほど濃く着色した。この着色はエッチング速度の上昇に対応している。

処理後の Cu 粉末は黒変して、処理温度が高いと色が濃かった。180℃では、処理前の状態とほとんど色は変わらなかった。

温度と Hhfac 濃度の関係性を図 1 に示す。O_2 を添加しなかった場合を除いてほとんど全ての条件で質量が減少し、Hhfac 濃度依存性も確認できた。一部、Hhfac 濃度が低い条件では実験前後で質量が増加していたが、これはエッチングによる質量減少よりも酸化による質量増加が上回ったからであると考えられる。

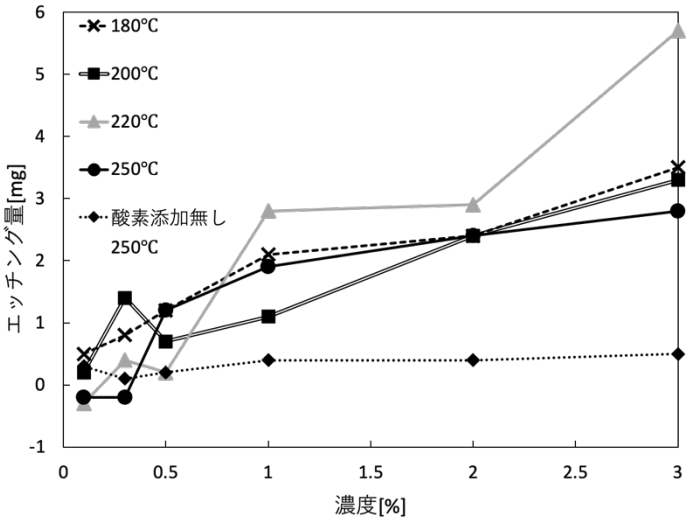


図１. Cu粉末エッチング量の温度、エッチャント濃度依存性

本実験の範囲内では温度依存性に関しては、明瞭には確認できなかった。

４．総括

Cu 粉末をエッチングする際に Hhfac 濃度依存性があることがわかった。また、O_2 を添加しない場合 Cu が酸化しにくいためエッチング反応が進行しにくいことがわかった。

1) Md Rasadujjaman, Y. Nakamura, M. Watanabe, E. Kondoh, and M. R. Baklanov, Microelectr. Eng. 153 (2016) 5.
2) E. Kondoh and Y. Ogiwara, Jpn. J. Appl. Phys. 57 (2018) 07ME01.
3) M. Matsubara, M. Hirose, K. Tamai, Y. Shimogaki, and E. Kondoh, J. Electrochem. Soc. 156 (2009) H443.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R14

シリコンナノ多孔粒子負極材を用いたリチウムイオンバッテリーの性能評価

○岩本和樹[1]，佐藤慶介[1]，深田直樹[2]（東京電機大学[1]，国立研究開発法人物質・材料研究機構[2]）

Performance of lithium-ion batteries using silicon nanoporous particle anodes

Kazuki Iwamoto,[1] Keisuke Sato,[1] and Naoki Fukata[2] (Tokyo Denki Univ.,[1] NIMS[2])

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を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。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) 、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 m^2/g、真密度が 3.015 g/cm^3 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。Fig.2 に、シリコンナノ多孔粒子と多孔化していないシリコンナノ粒子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。初期容量は同じであるものの、多孔化により 2 サイクル目以降からの保持率に差が見られ、40 サイクル目まで約 7.3%保持率が向上していることが確認された。これは、多孔構造の細孔収縮が体積膨張を抑制したためであると考えられる。さらに 50 から 85 サイクルにおいてナノ多孔粒子の方がより容量低下していることが確認された。これは、多孔化による比表面積の増大により細孔表面に形成された多数の SEI 層の破損が生じたことが原因であると考えらえる。また、100 サイクル後の体積膨張に関しては、シリコンナノ粒子で 7 倍、シリコンナノ多孔粒子で 5 倍であり、多孔化により体積膨張率の抑制が確認された。

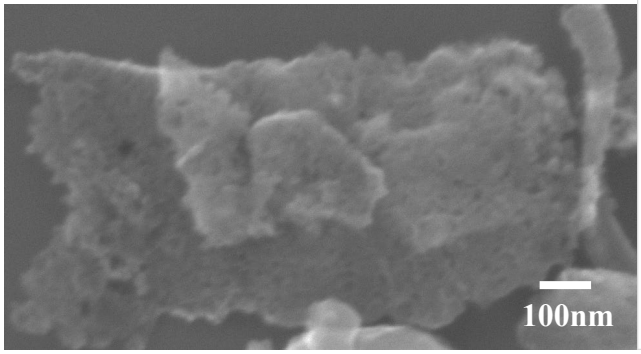


Figure 1. SEM image of Si nanoporous particles.

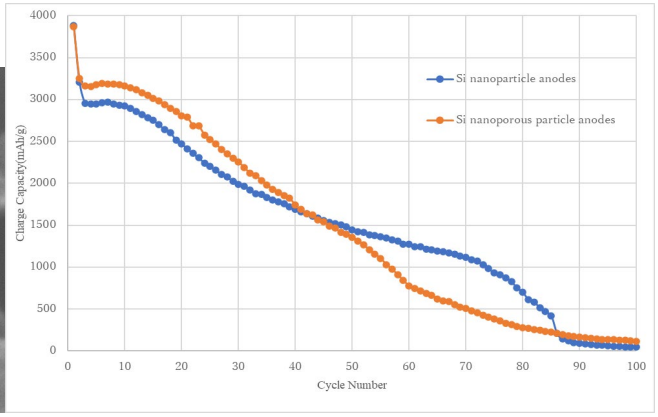


Figure 2. Capacity-cycle curves of Li-ion batteries using Si nanoparticle anodes and Si nanoporous particle anodes with porosity of 49.5%.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R15

ドープ多層グラフェンを用いたパッチアンテナの作製

○松永　健太[1]，秋本　知輝[1]，ｹﾄｿﾝﾌﾞﾝ ｴｯｶﾌｫｯﾌﾟ[1]，上野和良[1,2]，（芝浦工大[1]，ｸﾞﾘｰﾝｴﾚ国際研[2]）

Fabrication of patch antenna using doped multi-layer graphene (MLG)

Kenta Matsunaga[1], Tomoki Akimoto[1], Ekkaphop Ketsombun[1], and Kazuyoshi Ueno[1,2] (Shibaura Inst. Tech.[1], IRC-GE[2])

1．目的

次世代通信技術として第 5 世代通信技術（5G）が注目されている。5G では，6～28GHz 帯の高周波帯を使用して通信速度のさらなる向上が期待されている．多層グラフェン（MLG）はキャリアの散乱が少なく，従来の金属材料に比べて大きな力学インダクタンスを有し，高インダクタンス密度，低抵抗率から高 Q 値の材料として発振器やワイヤレス電力伝送への応用が期待できる[1]．そこで我々は高周波におけるアンテナの性能向上の可能性を検討するために，ドープ MLG を使用したアンテナの作製をおこなった．

2．実験

本研究では，Fig.1 に示すようなパッチアンテナを目標周波数 18GHz で設計し，次の手順で作製した．厚さ 1.0 mm の石英基板上に，アンテナパターンの Ni 触媒をスパッタ法で堆積し，Table 1 (a)に示す最適化した CVD 条件で Ni 上に選択的に MLG を堆積した．続いてキャリア密度の増加による低抵抗化のため，$MoCl_5$ インターカレーションドーピングを，Table 1 (b)に示す条件で行った．また比較のため銅（Cu）膜厚 500nm を用いたアンテナも作製した．評価として，作製した MLG の膜質（結晶性）とドーピング状態をラマン分光法で評価し，電気的特性として，MLG/Ni のドーピング前後のシート抵抗を 4 端子法で測定し，アンテナの反射係数（S_{11}）をネットワークアナライザを用いて測定した．

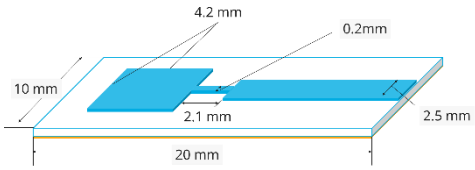


Fig. 1. アンテナの概形図

Table 1. 各種実験条件

(a) 熱 CVD 法の条件

Ni膜厚(nm)	加熱温度(°C)	ガス流入量(sccm)	ガス流入時間(min)
300	900	300	1.5

(b) インターカレーションドーピングの条件

$MoCl_5$(g)	MoO_3(g)	加熱温度(°C)	加熱時間(min)
0.0374	0.0073	300	30

3．結果および考察

Fig. 2 にドープ前後の MLG 膜のラマンスペクトルを示す．G/D 比が 40 以上の高い結晶性の CVD 膜が得られた．またドープ後のラマンスペクトルでは，ドーピングによるスペクトルの変化が観測され，Table 2 に示すシート抵抗では，ドーピングによってシート抵抗の低減が確認された．

Table 2 に示す目標周波数付近での反射係数では，作製した MLG/Ni アンテナの方が Cu に比較して反射が少なく，より電波を放射できる可能性を示しており，グラフェンによるアンテナ性能向上の可能性を示す結果と考えられる．一方，ドープ前に比較してドープ後（DMLG/Ni）の方が反射が大きくなったが，ドーピングによるプロセスダメージや，ドーピングの不均一性が原因として考えられる．今後，さらに詳細な検討とインターカレーションドーピング条件の最適化によってダメージの改善やドーピング密度の向上ができれば，より性能向上につながる新材料として期待できる．

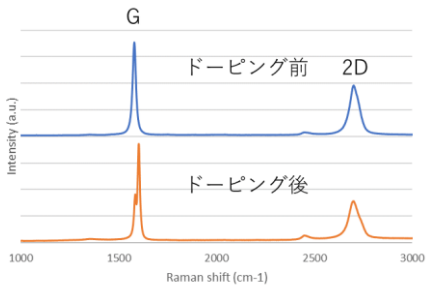


Fig. 2. ドーピング前後の MLG のラマンスペクトル

Table 2. 各材料の特性

	Cu	MLG/Ni	DMLG/Ni
シート抵抗（Ω/sq）	0.0318	0.403	0.34
18GHzにおけるS_{11}ピーク (dB)	-18.1	-26.6	-18.8

(謝辞) アンテナの設計・評価でご助力いただいた田中愼一教授に感謝します．本研究は一部 SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ(IRC-GE)の助成により実施した．

(1) J. Kang, Y. Matsumoto, X. Li, J. Jiang, X. Xie, K. Kawamoto, M. Kenmoku, J.H. Chu, W. Liu and J. Mao, K. Ueno, and K. Banerjee: Nature Electronics. **1**, 46 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R16

電流印加多層グラフェン CVD の Ni 触媒層における電流の影響

○時田　純平[1]，上野　和良[1,2]（芝浦工大[1]，ｸﾞﾘｰﾝｴﾚ国際研[2]）
Effect of current on Ni catalyst layer in current enhanced CVD of multilayer graphene
Junpei Tokida,[1] Kazuyosi Ueno,[1,2] (Shibaura Inst. Tech[1], IRC-GE[2])

１．目的

現在，電極配線材料として銅(Cu)が広く用いられているが，微細化に伴う高抵抗化やエレクトロマイグレーション耐性の劣化が問題となっている．そこで銅に替わる次世代材料として優れた特性を持つ多層グラフェン(multilayer graphene：MLG)が注目されている．MLG の成膜法の中でも低コストかつ大面積での成膜が可能な化学気相成長(chemical vapor deposition：CVD)法が広く用いられており，我々は CVD による成膜時に電流を印加する電流印加(current enhanced：CE)-CVD 法で，より低温で結晶性が向上することを報告した[1]．一方，CE-CVD により結晶性が向上したサンプルの表面ラフネスの増大が確認され，Ni 触媒層のラフネスが大きな要因となっていることが考えられたため，Ni 触媒層が電流によって受ける影響について調べた．

２．実験

今回の実験では，Ni への影響を観察するため，原料ガスを流さず MLG は形成しなかった．SiO_2/Si 基板を SPM 洗浄し，表面のパーティクルを除去した後，Ni を 300 nm 堆積し，電流印加のための電極部に TiN と Cu をスパッタした。製作したホルダーに基板と銅電極，銅線を取り付け CVD 管内にセットし，管内を Ar 雰囲気に置換した。基板温度をモニターするため，熱電対をホルダーに設けた溝に設置し，基板裏面からモニターした．電流を印加したサンプルと，電気炉による加熱のみのサンプルを作製し，電流の有無によるラフネスへの影響を調べた．電流依存性として 1A から 8A まで 1A ずつ変化させ，その時に上昇した温度と同等の温度になるように電気炉加熱を行い，Ni 表面のラフネスを AFM と SEM で比較した．また電流印加依存性として，電流値を 4A で一定とし，印加時間を 5 分から 30 分まで 5 分ずつ変化させたときのサンプルのラフネス及び XRD による結晶配向性解析を行った．

３．結果および考察

電流依存性では，電流増加とともにラフネスが増加し，SEM により結晶粒の成長がみられた．一方、同温度に電気炉で加熱した Ni では，電流を印加した場合よりラフネスが少なく，結晶粒サイズも小さかった．電流印加により，ラフネスが増加する原因として電流によるエレクトロマイグレーションや，電流印加では電気炉と比較してジュール熱により温度勾配が増加するため，Ni の凝集の仕方が異なることが考えられる．

電流印加時間依存性では，図 1 に示すように，時間とともにラフネスが増大し，20 min で最大となった後，25 min では再び減少した．図 1 より，20 min までは Ni(111)面が増加し，(200)面が減少する傾向が見られた．25 min では(111)が減少し(200)が増加した．この結果から，ラフネスの変化と Ni 結晶の配向に相関があると考えられる．

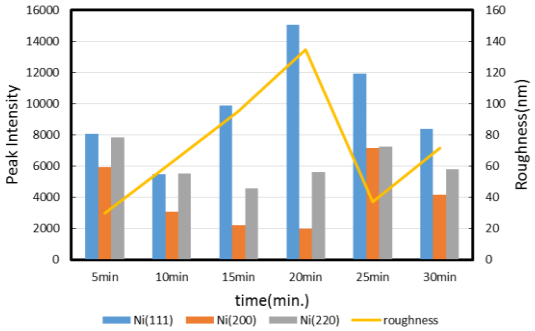


図1．Ni触媒層の配向性とラフネスの時間依存性

Ni 膜の配向性は，膜の内部エネルギーが最小になるように変化した可能性を考えられる．そこで，時間変化に伴う内部応力の変化を Ni(111)回折角度の変化によって調べた．その結果，20 min までは，回折角度が低角度側にシフトし，(111)面間隔が拡がり，(111)結晶粒成長とともに圧縮応力が増加したことが推測される．ラフネスが低下した 25 min のサンプルでは，回折角度が逆に高角度側へシフトし，Ni 膜の内部応力が緩和されたことを示している．以上の結果から 25 min では，内部応力を減らすために面方位の変化が生じ，ラフネスの低下につながったと考えられる．

【謝辞】
本研究は JSPS 科研費 JP18K04289 および SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰの助成を受けた．

【参考文献】

[1] 秋本知輝，時田純平，上野和良，“Ni 触媒を用いた電流印加 CVD 法による結晶性の良い多層グラフェンの形成”， 第 83 回半導体・集積回路技術シンポジウム （東京，電気化学会，2019）P03.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1R17

電流を印加した多層グラフェンの層交換成長

○土田龍太郎[1]，上野和良[1,2]（芝浦工大[1]，ｸﾞﾘｰﾝｴﾚ国際研[2]）

Current application to layer exchange growth of multilayer graphene
Ryutaro Tsuchida[1] and Kazuyoshi Ueno[1,2] (Shibaura Inst. Tech.[1], IRC-GE[2])

１．目的

多層グラフェン(MLG: multi-layer graphene)は、低抵抗で電流密度耐性の高い導電材料として、デバイスの電極や配線への応用が期待されている。デバイスへの応用には、転写を使わずにデバイス上に直接 MLG を形成できることが望まれ、その方法として固相析出法や層交換成長法が検討されている。炭素（C）とニッケル（Ni）を積層した C/Ni 構造からの層交換成長によって、均一な MLG 膜の形成が報告されている[1]。さらにデバイス応用に向けて、結晶性の改善が求められる。我々は、C/Ni 構造からの固相析出において、基板加熱に加えて電流を Ni 触媒層に流すことで、析出する MLG の結晶性が改善することを報告した[2]。本研究では C/Ni 構造を用いた層交換成長において電流を印加し、MLG 膜の形成にどのような影響を与えるか調べた。

２．実験

サンプルとして 3.5 × 1.0cm 角の SiO_2(100 nm)/Si 基板上に、スパッタ法により触媒層 Ni(50nm)と炭素 C(75 nm)を順次堆積した。電流印加のための電極部分の C を選択的に除去したのち、TiN(25 nm)、Cu(100 nm)をスパッタ法により堆積し電流印加用の電極を形成した。そのサンプルを電気炉により真空中（ 5.0 × 10^{-2}Pa 以下）で電流を印加しながら 60 分間加熱した。電流は,1,2,3,6A を印加し、基板温度がそれぞれの電流値を印加した時に 400,500,600,700℃になるように熱電対を用いて測定し、電気炉の設定温度を調整した。また比較用として電流印加をしないサンプルを基板温度が 400,500,600,700℃になるように炉の温度を調節し作製した。評価として基板の電極部分を切断し、HCl と HNO_3、H_2O をそれぞれ 15 ml、15 ml、45 ml で配合したウェットエッチング溶液で Ni 層を除去した。ラマン分光法と SEM を用いて析出物の構造と形態を観察した。

３．結果および考察

図 1 に 700℃での電流（6 A）印加の有無による MLG のラマンスペクトルの比較を示す。電流印加したサンプルの方が G/D 比が高く、MLG の結晶性が向上した。一方で図 2 に SEM 像を示すように、電流印加無では全面が MLG で覆われたが、印加有では MLG の塊の部分と SiO_2 が露出した部分が観察された。図には示していないが、電流印加無、1, 2, 3A の印加有に関しては、一面に MLG が形成されていることが確認できた。また、電流の値を 1, 2, 3, 6A と上げるに従って、表面に析出される MLG の粗さが増していった。また、6A について基板温度 500, 600℃のサンプルと 700℃のサンプルに関して SEM による観察像から MLG の形が基板温度 500,600℃においては波のような模様が観察され、700℃においては MLG の核のようなものが観測された。これらの結果から、電流はジュール熱による加熱作用以外に、C の析出過程に変化を与え、MLG の結晶性が改善する一方で、析出物のラフネスや均一性が劣化する課題があることがわかった。また、同じ電流量でも基板温度によって MLG の形状に違いが現れることから基板温度が MLG の析出過程おいて核発生や核成長に変化を与えると考えられる。

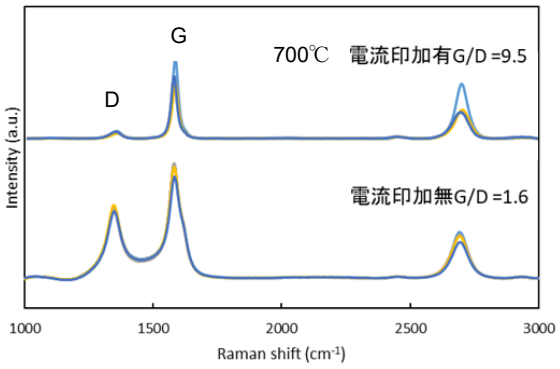


図 1. ラマンスペクトルの電流印加有無の比較.

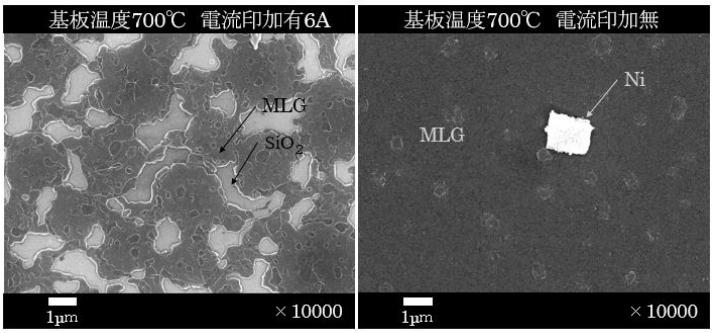


図 2. SEM による表面形態の比較.

【謝辞】本研究は JSPS 科研費 JP18K04289 および SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰの助成を受けた。

[1] K. Toko, T. Suemasu, J. Phys. D: Appl. Phys. **53** (2020) 373002.
[2] T. Tamura, K. Ueno, Japan J. Appl. Phys. **59** (2020) 066501.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演会場 | S21.産官学マッチングプラットフォーム

【産官学マッチングプラットフォーム】

セッション1(特別講演)

座長:安部 武志(京都大学)、入江 寛(山梨大学)

2022年3月15日(火) 13:00 〜 14:30 記念講演 (オンライン)

主催：大会学術企画委員会

[1AW01(特別講演)] 水素エネルギーを取り巻く状況

○大平 英二[1] （1. 新・エネルギー・産業技術開発機構）

13:00 〜 13:30

[1AW02(特別講演)] 産総研 福島再生可能エネルギー研究所での水素関連技術開発

○古谷 博秀[1] （1. 産業技術総合研究所）

13:30 〜 14:00

[1AW03(特別講演)] 水素社会に向けた高効率水素製造システムの開発

○長田 憲和[1] （1. 東芝エネルギーシステムズ）

14:00 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

1AW01

水素エネルギーを取り巻く状況

〇大平英二（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）

Hydrogen Energy Perspective in Japan

Eiji Ohira (New Energy and Industrial Technology Development Organization)

１．背景

カーボンニュートラルが世界的な目標となる中で、これを達成するための方策の一つとして水素への期待が高まっている。日本においては 2017 年 12 月に省庁横断での取り組みの方向性を示した「水素基本戦略」が策定された。また 2020 年 12 月にはカーボンニュートラル実現に向けた産業政策として「2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」が策定されたが、ここで示された「成長が期待される 14 分野」の中にも水素が様々な形で盛り込まれている。この 14 分野に関連する技術の社会実装を加速させるため、総額 2 兆円の「グリーン・イノベーション基金」が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）に造成され、その一号案件として、大規模水素サプライチェーン及び再エネ等由来の電力を利用した水電解による水素製造の 2 つの水素プロジェクトがスタートした。一方、世界に目を転じれば、近年、水素に関する動きは非常に活発化している。欧州委員会が 2020 年 7 月に発表した水素戦略では、2030 年に向けた野心的な水電解水素製造装置の導入目標が示されており、拡大する再生可能エネルギーの導入とも相まって、多くの実証試験が開始、また様々な企業から水電解装置の製造規模拡大の発表が相次いでいる。また、米国においても、今後 10 年間（1 decade）で、水素の製造コストを 1kg あたり 1 ドルとする One-One-One 目標を設定し、企業の取り組みを促している。さらには、中東や豪州などでも大規模な再エネを活用した水素製造プロジェクトの検討が進められている。水素の市場は未だ不透明ではあるが、このような世界的な動きを注視しつつ、取り組みを進める必要がある。

２．NEDO における取り組み

NEDO では水素の製造から輸送・貯蔵、利用に至るまで、また基礎・基盤研究から応用、実環境下での技術検証まで幅広い取り組みを進めている。このうち、水電解水素製造技術については、2013 年からアルカリ型水電解に取り組み、効率や耐久性の向上、スケールアップに取り組んできた。また固体高分子型水電解については、フッ素系膜と比較して効率の向上が期待される炭化水素膜の研究開発を実施、その後の水素製造装置への搭載に繋げている。このアルカリ型及び固体高分子型水電解については、MW クラスまでスケールアップし、アルカリ型について 10MW のシステムを福島県浪江町、固体高分子型については 1.5MW のシステムを山梨県甲府市で実施する Power to Gas プロジェクトに導入して技術検証を行っている。さらに 100MW 級を見据えつつ現状の数倍程度にスケールアップするとともに、製造した水素を産業分野で利活用するシステムの開発にグリーン・イノベーション基金事業の一環として着手。2030 年頃の社会実装を確実にする取り組みを進めている。



Fig1: 10MW Alkaline Electrolysis
(Photo: Asahi Kasei)

３．今後の展開

再生可能エネルギー由来の電力と水素製造装置を組み合わせた新たなエネルギー利活用モデルの構築を更に進める必要がある。国内外でそれぞれの地域が有する資源やニーズに基づくシステムの検討や、必要な技術開発を重要な柱として取り組んでいく。また水電解自体の性能向上も重要な課題である。このため、水電解の反応プロセスの解明や材料開発への展開を進めるとともに、また高効率、低コスト化に繋がる固体酸化物型やアニオン交換膜型など新たな水電解技術にも取り組んでいく。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1AW02

産総研 福島再生可能エネルギー研究所での水素関連技術開発

○古谷博秀，（国立研究開発法人　産業技術総合研究所）

Research and Development of Hydrogen Technology at Fukushima Renewable Energy Research Institute in AIST

Hirohide Furutani (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology （AIST）)

１．産総研　福島再生可能エネルギー研究所（FREA）について

再生可能エネルギーは、我が国にとって貴重な国産エネルギー源であると共に、世界的な地球温暖化防止と持続可能性実現にも不可欠なため、早期の大量導入が期待されている。一方、再生可能エネルギーの大量導入には、時間的な変動、高いコスト、地域的な偏り、などの解決すべき課題がある。産総研は最先端の再生可能エネルギー関連の研究開発および被災三県における再生可能エネルギーの産業集積による復興を目的に、2014 年福島再生可能エネルギー研究所（FREA）を福島県郡山市に設立した．図１に福島再生可能エネルギー研究所の外観を示す。太陽光で 750kW 風力で 300kW と、合計で１MW を超える再エネを実装しており、これらの再生可能エネルギーを実際に利用し、要素研究から実規模に近いシステム的な研究開発の実施が可能である。また、MW 級の再エネをシミュレーションできるフレキシブルな直流電源と、リアルタイムシミュレータにより系統を実環境に近い形で模擬できるフレキシブルな交流電源を持つスマートシステム研究棟により、地域性により制限される実証だけではなく、多くのケースに対応できる再エネシステムの検証が行える国内でも数少ない設備を有する。



Fig.1 Overview of FREA

２．FREA で実施している水素関連技術開発の紹介

FREA では開所以来、再エネを使い尽くすためのエネルギーキャリアとして水素の研究開発を行っている。本報告では、MCH を利用したエネルギー貯蔵システムと水素エンジン技術、アンモニアを利用したエネルギーキャリア技術、水素吸蔵合金を利用したビル用エネルギーマネージメントシステムについて紹介する．

これらのプロジェクトの中で、再エネを利用した水電解について、150kW のアルカリ水電解と 30kW の PEM 型の電解装置を用いた試験を実施しており、前者は再エネ由来の MCH の製造に、後者は太陽電池とのインバータを介さない直接接続により装置コストと高効率の両方を実現するシステムの構築に利用してきた。また、地産地消用の再エネシステムに必要なエネルギーストレージとして蓄電池と水素を組み合わせる技術を清水建設との共同研究で構築し、Hydro Q-BiC として世に出している。このシステムは、産総研独自の水素吸蔵合金技術と清水建設の BEMS（ビル用エネルギーマネージメントシステム）技術を組み合わせ、構築されている。本講演では、これらの概要について紹介する。

３．グリーンイノベーション基金事業「再生可能エネルギーシステム環境下での水電解評価技術基盤構築」の紹介

本プロジェクトでは、「海外市場も見据えた水電気分解装置の評価手法」の確立を目指し１）再エネを模擬した加速劣化　２）高圧化　３）海外の電力条件での評価の 3 点を実施できる拠点構築を提案している。高圧化については、これまでは規制もあり、国内であまり開発されていなかったが、コストやトータルでのエネルギー削減の観点から海外勢は数 MPa 程度の高圧スタックの開発・製造を実施しており、こうしたニーズが顕在化することが考えられる。大型化自体の検証は他の評価設備でも行えることも考慮し、高圧化に向けては中規模スタックでの部材等の要素技術開発を行える拠点形成を目指す。

４．謝辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）、グリーンイノベーション基金事業「再生可能エネルギーシステム環境下での水電解評価技術基盤構築」の助成を受けた．ここに示して謝意を表す．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1AW03

水素社会に向けた高効率水素製造システムの開発

○長田憲和[1]，亀田常治[1]（東芝エネルギーシステムズ株式会社[1]）

Development of high-efficiency hydrogen production system for hydrogen society
Norikazu Osada,[1] and Tsuneji Kameda,[1] (Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.[1])

１．目的

東芝エネルギーシステムズでは，カーボンニュートラルのキーテクノロジーとして期待されている水素を用いたエネルギーシステムの普及を目指しており，水素を「つくる」技術において，固体酸化物電解セル（SOEC）を用いた水素製造システムの開発を進めている．SOEC は高温で作動するため，電解反応のエネルギーとして電気に加えて熱を実質的に併用することが可能であることから，原理的に，低温タイプの電解方式（アルカリ形や固体高分子形水電解法）と比較して，少ない電力で水素を製造すること可能である．この SOEC のセル材料～スタック～システムまで一貫した研究開発を実施することで, SOEC を用いた高効率な水素製造装置の実用化を目指している．

２．実験

セルおよびスタック部材開発；小型コインサイズの水素極支持型平板セルを試作した．水素極支持体および活性層材料には, 独自の構造を有する Ni/Gd ドープセリア（GDC）を，電解質には YSZ ，酸素極には GDC を中間層とした La(Sr)Co(Fe)O_3 (LSCF) を用いた．試作したセルの電気化学特性評価および長期耐久性評価を行った．また，SOEC の作動雰囲気である高水蒸気下でのセパレータ材料の劣化挙動を試験した．セパレータ金属の表面に Co 系スピネル酸化物被膜を形成し，サンプルの片面（表側）に空気を，もう一方の面（裏側）に水蒸気と水素との混合ガス（H_2O/H_2=90/10, 10/90 vol 比）を供給したときの被膜形態を評価した．

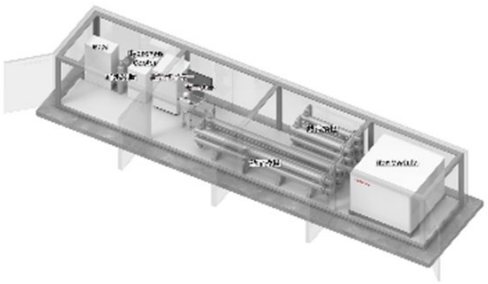
システム開発 ; SOEC システムの実用化に向け，複数台のスタックを連結した 10kW 級試験機を製作した．試験機に再生可能エネルギーを模擬した変動入力を導入し，各スタックの電解特性・追従性について評価した．

３．結果および考察

SOEC 耐久性向上を目指し，運転時の劣化機構解明を行い，水素極／電解質界面および酸素極／中間層／電解質間の構造がセルの性能および耐久性に大きな影響を与えることを見出した．そして，電極／電解質界面の構造を改良することにより，4000 時間程度の連続運転においてセル単体の劣化率を 0.3%/kh 以下に抑えることが可能になった．

また，SOEC 条件下での，金属セパレータ劣化は主に酸素極側で起こり，その原因は対面を流れる水素がセパレータ金属中を拡散し，酸素極に到達することで引き起こされる，酸素極側セパレータ表面の水蒸気酸化が主要因であることを明らかにした．

10 kW 級システムにおいて，にて，最大水素生成速度 3.5 Nm^3/h（作動温度 700℃，平均セル電圧 1.3 V）を得た．また，複数台のスタックの電気的な接続を 2 系統に分けることで, PV を模擬した変動入力試験においても良好な水素製造速度を得ることが可能になった．またこれらの結果を踏まえ，40 kW 級のテストシステムを設計し，水素原単位 4 kWh/Nm^3 を得られる見通しを得た．



SOEC 電解装置イメージ図

【謝辞】
本研究の一部は，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）からの委託業務「水素利用等先導研究開発事業／高効率水素製造技術の研究／高温水蒸気電解システムの研究」（2014～2017 年度）および「水素利用等先導研究開発事業／高効率水素製造技術の研究／高温水蒸気電解技術の研究」（2018 年度～）で実施しました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演会場 | S21.産官学マッチングプラットフォーム

セッション2(特別講演)

座長:入江 寛(山梨大学)、多田 英司(東京工業大学)

2022年3月15日(火) 14:45 〜 16:15 記念講演 (オンライン)

主催：大会学術企画委員会

[1AW04(特別講演)] 再生可能エネルギーからの水素製造および CO2有効利用のためのメタネーション技術

○泉屋 宏一[1]（1. 日立造船）

14:45 〜 15:15

[1AW05(特別講演)] 再生可能エネルギーを利用した直接 MCH電解合成技術の開発

○高野 香織[1]（1. ENEOS）

15:15 〜 15:45

[1AW06(特別講演)] カーボンニュートラルの実現へ！　CO2フリーの水素社会構築を目指した P2G システム技術開発

○坂本 正樹[1]（1. 山梨県企業局）

15:45 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

1AW04

再生可能エネルギーからの水素製造および CO_2 有効利用のためのメタネーション技術

○泉屋宏一
日立造船株式会社　開発本部　PtG 事業推進室

Technology for Hydrogen Production from Renewable Energy and Methanation for Effective CO_2 Utilization
Koichi Izumiya (Hitachizosen Corporation)

１．はじめに

地球温暖化の防止のための、温室効果ガス GHG（Green House Gas）排出量を実質的にゼロとするための取組が全世界的に加速している。カーボンニュートラルおよび脱炭素社会実現のためには、化石燃料から再生可能エネルギーへの転換および主力電源化が必要である。変動する再エネを安定的に利用するためには、再生可能エネルギー電力の貯蔵技術が重要で、再エネ電力をグリーン水素に変換する技術。さらには、このグリーン水素を産業施設等から回収した CO_2 と反応させて、既存インフラに適用可能なメタンに変換する技術、いわゆる”Power to Gas”が重要である。

本講演では、Power to Gas の中核である、グリーン水素製造のための固体高分子型水電解技術、ならびに CO_2 有効利用のためのメタネーション技術について、これまでから現在に至るまでの取組みについて紹介する。

２．固体高分子型水電解技術

日立造船は 1990 年代より固体高分子型水電解装置を開発し、2000 年よりオンサイト型水素発生装置”Hydrospring”として販売してきた。再エネの水素変換については、1995 年に三重県にて 20kW 風力発電と定格水素製造量 4 Nm^3/h の水電解装置を連結した連携実証を実施し、再エネからの入力変動に追従して水素製造が可能であることを実証してきた。以降、水電解装置を大容量化のために、大面積化の電解槽スタックを開発し、スタック当たりの水素製造能力を 100 Nm^3/h にまで増大させている。図 1 は、この大型電解槽スタックを搭載し、システム全体を 40 フィートコンテナにパッケージ化した MW 級大型水電解装置である。定格水素製造能力は 200 Nm^3/h、1MW の再エネ電力をグリーン水素に変換する能力を有している。

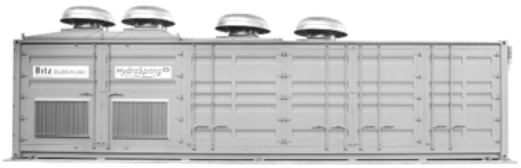


図 1　MW 級固体高分子型水電解装置

３．CO_2 のメタネーション技術

メタネーション反応は、式［1］に示すように、H_2 と CO_2 が触媒を介して CH_4 と H_2O を生成する発熱反応である

$$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \Delta H = -165\ kJ/mol \quad [1]$$

再エネ由来水素を用いて CO_2 をメタンに変換しリサイクルする構想は，1993 年に東北大学の橋本教授により「グローバル二酸化炭素リサイクル」[1] として提唱され、以降、高性能なメタネーション触媒および反応器システムの開発を行ってきた。橋本教授らと日立造船が開発した高性能ニッケル系触媒は、低温（200℃以上）かつ常圧にて化学平衡に達するほど CO_2 を高速にメタンに変換し、かつ、一酸化炭素や炭素を副生せずメタンへの反応選択性が 100%であり、20000hr 以上の耐久性を有している。図 2 はメタネーション実証設備で、メタン製造量 12.5 Nm^3/h にて約 99%以上の高濃度メタンを製造することが可能である。



図 2　メタネーション装置

(1) 橋本功二：グリーンマテリアルー地球環境保全と豊富なエネルギーのための材料、金属、63-7(1993）pp5-10

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1AW05

再生可能エネルギーを利用した直接 MCH 電解合成技術の開発

○高野香織，木戸口聡，松岡孝司，佐藤康司（ENEOS）

Direct MCH production by renewable electrolysis.

Kaori Takano, Satoshi Kidoguchi, Koji Matsuoka, and Yasushi Sato (ENEOS)

１．目的

持続可能な社会の実現に向けて、再生可能エネルギー(再エネ)が豊富な海外地域からエネルギーを大量に国内供給するサプライチェーンの構築が求められている。再エネを長距離で安価かつ大量に運ぶための解決策として、体積エネルギー密度に優れた水素キャリアの開発が進められている。水素キャリアとしては、アンモニア、有機ハイドライド、液体水素などが知られている。我々は、有機ハイドライドの１つであるメチルシクロヘキサン（MCH）に注目し、研究開発を進めている。MCH は常温常圧で液体であるため、大量・長期の備蓄性に優れ、また既存の輸送・備蓄設備（タンクやタンカー、ローリー等）の転用が可能なため、サプライチェーン構築のための初期コストを大幅に削減できる。

このように「運ぶ」「貯める」に適した MCH だが、再エネから「作る」ためにはコスト・効率の両面で課題があった。現行の MCH 製造法では水電解で作った水素ガスを、トルエンと反応させるという二段階のプロセスが必要であるため、コスト面では、二つのプロセスに必要な設備や水素ガス貯蔵設備、効率面では水素化時の熱損失などが課題である。これらの課題を克服するため、我々は再エネから直接 MCH を電解合成する Direct MCH®技術の開発を行っている。本発表では、この Direct MCH®技術の開発や実証の状況、ならびに今後のグリーンイノベーション基金を活用した開発計画について報告する。

２．結果および考察

Direct MCH®は、水電解の陽極反応（酸素発生）と有機電解の陰極反応(トルエンの電気化学還元反応)を組み合わせた電解技術である。Direct MCH®では、陰極触媒上でトルエン、プロトン（H^+）、電子が反応して MCH が生成する。この技術の特長は、不飽和化合物（例えばメチルシクロヘキセン）や脱メチル化されたシクロヘキサンのような化合物が検出されないことである。また、運搬効率の観点から必要な MCH 濃度 95 mol%(トルエン濃度 5 mol%)を電解反応のみで達成することができる。



Fig.1 Mid-size electrolyzer of Direct MCH®

我々は、2017 年度までに電極面積 100 cm^2 の小型電解槽において要素技術を完成させ[(1)-(5)]、2018 年度、2021 年度には、オーストラリアから日本に水素を輸送する小規模な技術検証を行い、オーストラリア産のグリーン水素による燃料電池自動車の走行に成功した[(6)]。また、段階的に電極面積を拡張し、現在は工業電解サイズ(3m^2級)の電極を搭載、積層した中型電解槽を開発中である（Fig.1)。22 年度には、オーストラリア ブリスベンにて再エネ(太陽光発電)と本電解槽を用いたグリーン水素(グリーン MCH)製造とこのグリーン MCH を用いた国内での脱水素（水素製造）を行う予定である。

(1) K. Miyoshi et al., 224th ECS Meeting, Abstract #759 (2013)
(2) K. Matsuoka et al., Journal of Power Sources, 343, 1 (2017) p.156.
(3) 三好康太，JXTG テクニカルレビュー，61, 2 (2018), p.77
(4) 松岡 孝司，三好 康太，佐藤 康司，水素エネルギーシステム Vol.44, No.4 （2019） p.256
(5) 松岡孝司、三好 康太，木戸口聡，佐藤 康司、触媒, 63, 6（2021）p.362.
(6) ＥＮＥＯＳ株式会社 プレスリリース
https://www.eneos.co.jp/newsrelease/2018/20190315_01_2011051.html
https://www.eneos.co.jp/newsrelease/20211102_01_03_1170836.pdf

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1AW06

カーボンニュートラルの実現へ！
山梨県における水素エネルギー社会の実践と
YHC によるエネルギー需要転換への挑戦

○坂本正樹[1]（山梨県企業局新エネルギーシステム推進室[1)]）

Towards the Realization of Carbon Neutrality!
Starting a hydrogen energy society in Yamanashi Prefecture and boosting demand for the energy transition through YHC

Masaki Sakamoto[1] (Yamanashi Pref. Public Enterprise Bureau[1])

１．目的

山梨県は自立分散型のエネルギー社会を目指して、甲府市米倉山に電力貯蔵技術研究サイトを開設し、電力系統向け蓄電技術の研究を民間企業と共同で推進している。その中で最も時間軸の長い調整力として、P2G システムの技術開発に取り組んでおり、「余剰する再生可能エネルギー等由来の電力を大きく吸収することによる電力系統の安定化」、さらには「グリーン水素を供給することで産業用ボイラーの化石燃料を代替」という 2 つの便益を提供することを目的としている。

２．実験

水電解要素技術の開発から始め、1.5 MW の大型スタックの評価に至る、段階を踏んだ技術開発を実施ししてきた。また、P2G システム独自の EMS を新たに開発し、これを使って水素の製造、貯蔵、輸送、利用までを一貫したシステムとして構築した。2021 年 6 月、この施設で製造した水素を、県内の工場などで利用する社会実証試験を全国に先駆けて開始した。

３．結果および考察

再生可能エネルギーと連動した水素の製造から利用までを 1 つのシステムとして一貫して社会実証することに、我が国ではじめて成功することができた。研究開発の成果ならびに今後の事業展開を踏まえた山梨県の P2G 事業について紹介する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演会場 | 記念講演

【記念講演】

セッション3(学会賞受賞講演)

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

2022年3月16日(水) 14:50 〜 15:30 記念講演 (オンライン)

[2AW01(学会賞受賞講演)] 構造制御と界面設計に基づく蓄電池・燃料電池材料のマルチスケール創製

○金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）

14:50 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

学会賞（武井賞）受賞講演

構造制御と界面設計に基づく蓄電池・燃料電池材料のマルチスケール創製

○金村　聖志（東京都立大学・都市環境科学研究科）

Multi-scale Development of Materials for Rechargeable Batteries and Fuel Cells Based on Structural Control and Interface Design

Kisyohi Kanamura (Graduate School of Urban Environmental Sciences, Tokyo Metropolitan University)

１．はじめに

電気化学的なエネルギー変換デバイスである蓄電池や燃料電池の創製には、ナノレベルからセンチメートルレベルまでの現象を理解し、それらを制御することが必要となる。材料創製、界面分析、電極性能、セル設計、燃料電池スタック、電池パックなどの研究が求められる。これらの研究を意図的に実施したわけではないが、振り返ってみた時にマルチスケールの研究が今後求められる研究手法であると感じており、この観点から反省を込めて過去を振り返ることで得られた今後の電気化学エネルギー変換デバイスの研究開発の方向性について述べる。特に、リチウムイオン電池の基礎解析とリチウム金属（マグネシウム金属）負極を使用する革新電池と中温作動する燃料電池に関する研究を中心に発表する。

２．マルチスケール創製

物質から最終的なエネルギーデバイスまでの研究が、蓄電池や燃料電池の研究では、今後ますます重要となる。一気通貫の研究を多くの研究者の良好な意思疎通の下で実施することで、これまでに多くの時間を費やしていた研究開発が加速され、開発に必要な費用も低減する。図 1 に過去 40 年間に渡り行ってきた研究をスケールごとにまとめた。このように、原子や分子のオーダーから実際に使用する電池まで、それぞれのスケールにおいて求められる研究を実施してきた。そのいくつかは実用化されようとしている。社会実装することがエネルギーデバイスでは強く求められるため、個々のスケールを別々研究するのではなく、連続した流れの研究とすることが必要であることを強く感じている。電池研究開発のプラットフォームの構築が重要である。マルチスケール創製の重要性を本発表では述べる。

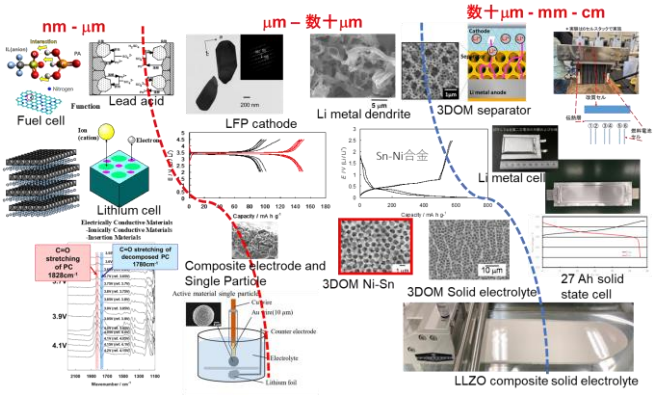


Fig.1　Multi-scale studies on rechargeable batterie and fuel cells, from materials to energy devices.

３．金属負極を用いる蓄電池

リチウム金属とマグネシウム金属に関する研究を行ってきた．負極材料としてこれらの金属負極を使用することで、大きなエネルギー密度を有する蓄電池を構成できる。しかし、リチウム金属の場合にはデンドライト析出の問題があり、マグネシウム金属では適合する電解液の問題がある。前者については、あまり注目されてこなかったセパレータに着目し開発を行い、リチウム金属二次電池の社会実装に貢献できる可能性が見てきた。マグネシウム金属負極に関しては、金属・電解液界面の挙動を詳細に検討し、NIMS の研究者とも協力し新規電解の開発とそれを使用した試作電池の作製に成功しつつある。どちらの電極の場合にも nm～mm の範囲での研究が重要である。実際には、ばらばらに行ってきた研究のつなぎ合わせである。そのため、多くの時間を費やしてきた。連携したマルチスケール研究の必要性を強く感じる例である。

４．中温作動型燃料電池

燃料電池に関する研究では白金単結晶中での酸素還元や触媒表面へのイオン吸着に関する分光学的な研究を行った。しかし、ゲームチェンジを考えると新規電解質を利用した燃料電池の開発が重要である。そこで、イオン液体に着目し、リン酸型の燃料電池の知識を融合し、イオン液体・リン酸複合電解質を見出した。この電解液を利用することで、180 C で安定に発電できることを示すことができた。セルスタックの研究に現在は進展している。触媒に関する研究だけでは、このような発想にはならない。燃料電池開発をマルチスケールでとらえることで、このような発想が生まれていると考えている。物質～デバイス間を通した一連の研究の流れが重要である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演会場 | 記念講演

セッション4(第40回加藤記念講演)

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

2022年3月16日(水) 15:30 〜 16:10 記念講演 (オンライン)

[2AW02(第40回加藤記念講演)] ガラス、イオニクス、そして全固体電池

○辰巳砂 昌弘[1] （1. 大阪府立大学）

15:30 〜 16:10

©公益社団法人 電気化学会

2AW02

ガラス、イオニクス、そして全固体電池

辰巳砂 昌弘（大阪府立大）

Glass, Ionics, and All-Solid-State Battery
Masahiro Tatsumisago (Osaka Prefecture Univ)

１．はじめに

固体内イオンの高速移動に関する学問分野は「固体イオニクス（Solid State Ionics）」と呼ばれる。固体イオニクスは電気化学、固体化学、材料科学、固体物理などの化学と物理の融合領域であり、イオニクス材料の研究は、これまでその大部分が結晶に対して行われてきた。演者は、ガラス構造が本質的にイオン伝導に有利であること、またガラスから高いイオン伝導性の結晶が生成しやすいこと、さらに固体界面形成に有利なガラス組成が存在することに着目し、長年にわたるガラス系電解質に関する研究の結果、電解液に匹敵する高い導電率を有し、固体界面構築が容易な無機固体電解質材料を数多く創出してきた。また、ガラス・非晶質系電極・電解質材料を用いた全固体二次電池を試作し、イオニクスデバイスにおける全固体化の道を切り開いてきた。全固体リチウム電池は、車載用電池として実用化前夜を迎えている。ここでは、ガラス、イオニクス、そして全固体電池に関するこれまでの研究概要を述べる。

２．結果および考察

（1）高温安定超イオン伝導相の安定化による高イオン伝導性ガラスセラミックス材料の創製

超イオン伝導結晶の中で、高温でのみ安定なαヨウ化銀の常温安定化に初めて成功した[1]。この発見の際に得た「ガラスからの結晶化による高温相の安定化」という着想を、広く高イオン伝導性材料の作製につなげ、困難とされてきた、電解液を凌ぐ導電率を有するリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスを創製した[2]。

（2）硫化物系固体電解質材料のメカノケミカルプロセスおよび液相プロセスの開発

メカノケミカル法を用いて、硫化リチウムをベースとする硫化物系ガラス電解質の作製に初めて成功し、無機固体電解質材料の実用化への道を開いた[3]。また、従来は困難であった液相を経由した硫化物電解質の合成プロセスを見出し[4,5]、この手法が電解質-活物質間の固体界面形成に最適であることから、産業界における全固体電池の開発研究を加速させた。

（3）全固体電池にむけた複合電極材料の開発

次世代全固体電池の活物質として最も期待されているのは、高容量を有する単体硫黄や金属リチウムである。金属リチウム負極と硫化物電解質の固体界面を制御することによって、優れた可逆性を示す全固体金属リチウム電池の試作に成功した[6]。また、硫黄とナノカーボンの複合化や、活物質と電解質の両方の性質を併せ持つ硫化リチウムベース二元機能物質の創製にも成功し、これらを用いたリチウム-硫黄系全固体電池が、高電流密度においても優れた充放電特性を示すことを明らかにした[7]。

（4）電極−電解質界面制御による高性能全固体電池の構築

様々な独創的な界面形成手法を用いて、固体界面抵抗の大幅な低減に成功した。また、活物質-電解質界面について詳細に解析し、室温での加圧によって焼結が進む「常温加圧焼結現象」を発見した[8]。活物質−電解質間の固体界面制御によって、様々な硫化物系および酸化物系[9]の活物質ならびに電解質間の高速導電パスを実現し、高性能全固体リチウム電池の構築にむけた基盤を築いた。

文献

(1) M. Tatsumisago, Y. Shinkuma and T. Minami, *Nature*, **354**, 217 (1991).
(2) Y. Seino, T, Ota, K. Takada, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Energy Environ. Sci*., **7**, 627 (2014).
(3) H. Morimoto, H. Yamashita, M. Tatsumisago and T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**, 1352 (1999).
(4) S. Yubuchi, H. Tsukasaki, A. Sakuda, S. Mori, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *RSC Adv*., **9**, 14465 (2019).
(5) A. Miura, N.C. Rosero-Navarro, A. Sakuda, K. Tadanaga, N.H.H. Phuc, A. Matsuda, N. Machida, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Nat. Rev. Chem*., **3**, 189 (2019).
(6) M. Suyama, A. Kato, A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Electrochim. Acta*, **286**, 158 (2018).
(7) T. Hakari, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Adv. Sustainable Syst*., **2017**, 1700017 (2017).
(8) A. Sakuda, A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Sci. Rep.*, **3**, 2261 (2013).
(9) K. Nagao, Y. Nagata, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Deguchi, C. Hotehama, H. Tsukasaki, S. Mori, Y. Orikasa, K. Yamamoto, Y. Uchimoto and M. Tatsumisago, *Sci. Adv.*, **6**, eaax7236 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan