2023年3月28日(火)

S1

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション
座長:渡辺 日香里(東京理科大学)【現地参加】
09:00 ～ 09:45 S1 (9号館934教室)

[2A01(学生講演)] ^{27}Al NMRおよび Raman分光による非水溶媒中の Al^{3+}化学種解析
○永島 結[1]、大谷 恵理香[1]、北田 敦[2]、邑瀬 邦明[3]、韓 智海[1]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 東京大学、3. 京都大学）
09:00 ～ 09:15

[2A02(学生講演)] フッ化セシウム–アルコール溶液の物理化学的特性：フルオロアルキル基の影響
○米田 稀[1]、伊山 春花[1]、石井 良樹[2]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学、2. 兵庫県立大学）
09:15 ～ 09:30

[2A03(学生講演)] 超濃厚 LiFSA電解液を反応場とする金属イオン架橋型均一網目ゲルの電解質特性
○田窪 樹[1]、藤田 小雪[1]、藤井 健太[1]（1. 山口大学）
09:30 ～ 09:45

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション
座長:梅林 泰宏(新潟大学)【現地参加】
09:45 ～ 10:15 S1 (9号館934教室)

[2A04(一般講演)] X線回折による Naイオン電池電解質溶液の構造解析
○亀田 恭男[1]、天羽 優子[1]、臼杵 毅[1]（1. 山形大学）
09:45 ～ 10:00

[2A05(一般講演)] 分子動力学による Li二次電池電解液の輸送機構解明
○清林 哲[1]、内田 悟史[1]、尾崎 弘幸[1]、清原 健司[1]（1. 産業技術総合研究所）
10:00 ～ 10:15

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション
座長:梅林 泰宏(新潟大学)【現地参加】
10:30 ～ 10:45 S1 (9号館934教室)

[2A06(一般講演)] 無試薬／クーロメトリー法による低濃度残留塩素測定
○藤田 昌司[1]、高木 靖浩[1]、大野 千恵[1]、安慶名 麻華[1]、鏡畑 衣里[2]（1.（株）イーシーフロンティア、2.（株）イーシーセンス）
10:30 ～ 10:45

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション
座長:亀田 恭男(山形大学)【現地参加】
10:45 ～ 12:00 S1 (9号館934教室)

[2A07(一般講演)] リチウム塩-炭酸プロピレン溶液の双極子再配向ダイナミクスとスペシエーション
○韓 智海[1]、大谷 恵理香[1]、永島 結[1]、川名 結衣[1]、渡辺 日香里[2]、片山 真一[3]、遠藤 宏太[3]、中本 光則[3]、山口 記功[3]、岡江 功弥[3]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 東京理科大学、3. 株式会社村田製作所）
10:45 ～ 11:00

[2A08(一般講演)] 誘電緩和スペクトル法と分子動力学計算を用いたリチウム系電池用非水電解液の解析
○中本 光則[1]、遠藤 宏太[1]、山口 記功[1]、片山 真一[1]、岡江 功弥[1]、韓 智海[2]、渡辺 日香里[3]、梅林 泰宏[2]（1. 株式会社村田製作所、2. 新潟大学、3. 東京理科大学）
11:00 ～ 11:15

[2A09(一般講演)] $AlCl_3$-グライム系溶液中における Al^{3+}溶存化学種の解析
○韓 智海[1]、永島 結[1]、 大谷 恵理香[1]、北田 敦[2]、邑瀬 邦明[3]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 東京大学、3. 京都大学）
11:15 ～ 11:30

[2A10(一般講演)] *In-situ* EIS法による種々の正極不溶型電解液を用いたリチウム硫黄電池の放電挙動解析
○渡辺 日香里[1]、杉浦 雄俊[1]、四反田 功[1]、梅林 泰宏[2]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学、2. 新潟大学）
11:30 ～ 11:45

[2A11(学生講演)] 水系リチウムイオン電池電解液としての超濃厚 $Li(N(SO_2CF_3)_2)$水溶液のイオン伝導と双極子再配向ダイナミクス
○大谷 恵理香[1]、韓 智海[1]、柴田 幸司[2]、山口 毅[3]、渡辺 日香里[4]、梅林 泰宏[1]（1. 新潟大学、2. 八戸工業大学、3. 名古屋大学、4. 東京理科大学）
11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

2023年3月27日(月)

S2

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

一般講演・学生講演1

座長:松本 太(神奈川大学)【現地参加】
09:00 ～ 10:00 S2 (9号館922教室)

[1B01(一般講演)] 走査電気化学顕微鏡のための微小イオン選択性電極の作製
○山田 弘[1]、片山 海渡[1]、塩田 凱斗[1]、山中 信敬[1]、安永 健治[1] （1. 防衛大学校）
09:00 ～ 09:15

[1B02(学生講演)] CoPt磁性ナノ粒子修飾電極によるエナンチオ選択的還元反応
○薮野 真弥[1]、イ スンヒョク[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）
09:15 ～ 09:30

[1B03(学生講演)] Au(100)単結晶電極上に構築したアミン末端自己組織化単分子層の評価
○高張 真美[1]、足達 日和[1]、五島 大河[2]、吉本 惣一郎[2]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学、2. 熊本大学）
09:30 ～ 09:45

[1B04(一般講演)] 温度変化と近赤外光照射による合律的なPNIPA/カーボンナノファイバー電極応答の選択性制御
○小森 喜久夫[1]、劉 明昊[1] （1. 近畿大学）
09:45 ～ 10:00

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

一般講演・学生講演2

座長:小森 喜久夫(近畿大学)【現地参加】
10:00 ～ 11:00 S2 (9号館922教室)

[1B05(学生講演)] 酸化亜鉛薄膜の電解析出における電極基板の影響
工藤 華[1]、○中村 天彰[1]、宇田 恭太[1]、吉野 賢二[2]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. 宮崎大学）
10:00 ～ 10:15

[1B05-07-2add] 休憩
10:15 ～ 10:30

[1B06(一般講演)] 白金担持導電性ナノダイヤモンドの作製と高耐久性カソード触媒への応用
佐藤 舞[1]、○近藤 剛史[1]、石田 貴信[2]、青木 直也[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. 石福金属興業株式会社）
10:30 ～ 10:45

[1B07(学生講演)] 濃厚溶液中における電気化学反応(2) 電極反応物質の拡散係数と生成物の安定性
○青柳 拓樹[1]、青山 友哉[1]、伊藤 美織[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）
10:45 ～ 11:00

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

一般講演・学生講演３

座長:岸岡 真也(群馬大学)【現地参加】
11:00 ～ 12:00 S2 (9号館922教室)

[1B08(学生講演)] ポリオール条件下で金属ニッケル表面に自己析出した鉄タングステン酸化物の酸素発生活性
○平岡 英憲[1]、渡瀬 優奈[1]、全 戴完[2]、岩本 智行[2]、中山 雅晴[1] （1. 山口大学創成科学研究科、2. トクヤマ）
11:00 ～ 11:15

[1B09(一般講演)] 省貴金属化を目的とした貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー修飾 ナノカーボンの酸素還元触媒能
○西山 勝彦[1]、矢野 創士[1]、吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）
11:15 ～ 11:30

[1B10(大会学生会員講演)] CuSCN/カチオン性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]、小林 美慶[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）
11:30 ～ 11:45

[1B11(大会学生会員講演)] フェナジンおよびチアジン色素の電解重合反応
○河野 大樹[1]、原田 祐弥[1]、Xinjie DAI[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）
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

特別企画「 SDGsチャレンジ：大気・水の資源化による再生可能性を探る」(1)

座長:相樂 隆正(長崎大院工)【現地参加】
13:00 ～ 14:45 S2 (9号館922教室)

[1B12(特別講演)] 持続可能社会のための無機有機薄膜電析とデバイス応用
○吉田 司[1] （1. 山形大学）
13:00 ～ 13:45

[1B13(特別講演)] Pt基電極触媒上で起こる低過電圧CO_2還元反応

©公益社団法人 電気化学会

○松田 翔風[1]、梅田 実[2]（1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学）

13:45 ～ 14:30

[1B05-07-2add] 休憩

14:30 ～ 14:45

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

特別企画「 SDGsチャレンジ：大気・水の資源化による再生可能性を探る」(2)

座長:西山 勝彦(熊本大学)【現地参加】
14:45 ～ 16:30 S2 (9号館922教室)

[1B14(特別講演)] 天然イオン勾配が作り出す構造秩序と化学浸透圧発電

○中村 龍平[1,2]（1. 東京工業大学、2. 理化学研究所 ）

14:45 ～ 15:30

[1B15(特別講演)] 相界面反応による大気と水の元素循環 ～窒素と水からアンモニア、酸素と水から高濃度ヒドロキシラジカル

○春山 哲也[1]（1. 九州工業大学）

15:30 ～ 16:15

[1B14-15-3add] 休憩

16:15 ～ 16:30

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

一般講演・学生講演4

座長:中山 雅晴(山口大学)【現地参加】
16:30 ～ 17:30 S2 (9号館922教室)

[1B16(大会学生会員講演)] シロキサン基礎膜を修飾したITO電極へのビオロゲンの固定化と酸化還元挙動

○中居 沙映[1]、相樂 隆正[1]（1. 長崎大大学院）

16:30 ～ 16:45

[1B17(一般講演)] Surfactant-assisted Synthesis of Large Cu-BTC MOFs Single Crystals and the Potential Utilization as Photo/electro-detectors

○孫 宇[1]（1. 北海道大学）

16:45 ～ 17:00

[1B18(一般講演)] 五配位構造を有する生物模倣鉄アザフタロシアニン触媒の合成と電池特性評価

○阿部 博弥[1]、中安 裕太[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

17:00 ～ 17:15

[1B19(一般講演)] 二本のアルキル長鎖を持つビオロゲン分子付着膜及びビオロゲンチオール誘導体SAMの電極反応

○相樂 隆正[1]、大内 美里[1]、豊原 将己[1]（1. 長崎大院工）

17:15 ～ 17:30

2023年3月28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

一般講演・学生講演5

座長:高辻 義行(九州工業大学)【現地参加】
09:00 ～ 10:00 S2 (9号館922教室)

[2B01(学生講演)] Cu_2O/TiO_2ガス拡散光陰極を用いたCO_2電解還元による炭化水素化合物の生成

○高木 海[1,2]、鈴木 孝宗[3]、ユヴァラジモハンフンゲ[3]、早川 壮則[2]、芹澤 和泉[2]、寺島 千晶[1,3]、藤嶋 昭[3]（1. 東理大院理工、2. （株）オーク製作所、3. 東理大総研）

09:00 ～ 09:15

[2B02(学生講演)] 金属錯体／酸化物系複合触媒を用いた電気化学的炭酸ガス還元

○丸山 廉[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1]（1. 九州工業大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[2B03(大会学生会員講演)] 光アノードとダイヤモンド電極によるCO_2の電解還元

○岩井 豪輝[1]、フィオラニ アンドレア[1]、杜 京倫[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学 ）

09:30 ～ 09:45

[2B04(一般講演)] 銅/アミノ酸ハイブリッド電解析出膜による二酸化炭素の電解還元

○津田 勇希[1]、竹田 さほり[1]、竹市 信彦[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:00

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

一般講演・学生講演6

座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)【現地参加】
10:00 ～ 11:00 S2 (9号館922教室)

[2B05(大会学生会員講演)] ダイヤモンド電極を用いたCO_2を原料とする電解カルボキシル化反応の解析

○稲葉 任哉[1]、高木 海[1,2]、鈴木 孝宗[3]、フンゲ ユワァラジャ モハン[3]、藤嶋 昭[3]、寺島 千晶[1,3]（1. 東京理科大

©公益社団法人 電気化学会

学、2. 株式会社オーク製作所、3. スペースシステム創造研究センター光触媒国際ユニット）

10:00 ～ 10:15

[2B05-07-2add] 休憩

10:15 ～ 10:30

[2B06(学生講演)] ギ酸と二酸化炭素の可逆反応を可能にする二元機能触媒およびエネルギー計算

○稲川 友貴[1]、郡司 貴雄[2]、松本 太[1]（1. 神奈川大学、2. 北九州市立大学）

10:30 ～ 10:45

[2B07(学生講演)] カーボン膜表面の窒素濃度がニッケルナノ粒子の電気化学的な糖酸化に及ぼす影響

○張 越[1]、張 子鑫[1]、関根 佑太[1]、太田 早紀[1]、矢嶋 龍彦[1]、丹羽 修[1]（1. 埼玉工業大学）

10:45 ～ 11:00

S2会場 | S2.分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

一般講演・学生講演7

座長:近藤 剛史(東京理科大学)【現地参加】
11:00 ～ 12:00 S2 (9号館922教室)

[2B08(学生講演)] 窒素と水のみからアンモニアを合成する相界面反応の気相成分と放電特性

○吉田 蒼馬[1]、村上 直也[1]、高辻 義行[1]、春山 哲也[1]（1. 九州工業大学）

11:00 ～ 11:15

[2B09(一般講演)] 亜セレン酸の電解還元反応　―緩衝系と非緩衝系の比較―

久保田 剛[1]、中田 一輝[1]、野村 裕亮[1]、○今林 慎一郎[1]（1. 芝浦工業大学）

11:15 ～ 11:30

[2B10(大会学生会員講演)] 多結晶リンドープダイヤモンド電極の作製と電気化学評価

○森口 友聖[1,2]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学、2. (株)エイディーディー）

11:30 ～ 11:45

[2B11(学生講演)] Boron-doped Diamond as a Quasi-reference Electrode

○彭 真[1]、Fiorani Andrea [1]、赤井 和美[1]、村田 道生[1]、大竹 敦[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶応義塾大学）

11:45 ～ 12:00

2023年3月27日(月)

S3

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

大会学生会員講演・一般講演

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S3 (9号館923教室)

[1C01(大会学生会員講演)] カーボン系ペロブスカイト太陽電池における電子輸送層に関する研究

○塩木 貴也[1]、辻 流輝[1]、大石 虹汰[1]、伊藤 省吾[1]（1. 兵庫県立大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[1C02(一般講演)] ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池における電子輸送層/ペロブスカイト層の界面処理

○柳田 真利[1]、カダカ ビ 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）

09:45 ～ 10:00

[1C03(一般講演)] SnO_x層をホール輸送層に用いた鉛フリーハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池

早瀬 修二[1]、○Wang Liang[1]（1. 電気通信大学）

10:00 ～ 10:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

特別講演・一般講演

座長:瀬川 浩司(東京大学)
10:30 ～ 11:15 S3 (9号館923教室)

[1C04(特別講演)] 光電気化学とペロブスカイト太陽電池

○伊藤 省吾[1]（1. 兵庫県立大学）

10:30 ～ 11:00

[1C05(一般講演)] N3色素増感太陽電池における I_3^-の決定的役割の検証

○栁田 祥三[1]、柳澤 将（1. 大阪大学）

11:00 ～ 11:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

大会学生会員講演・一般講演・特別講演

座長:吉田 司(山形大学)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S3 (9号館923教室)

[1C06(大会学生会員講演)] 色素増感太陽電池における Ru錯体色素の吸着基構造が酸化状態色素との再結合速度に与える影響

©公益社団法人 電気化学会

○則近 百合[1]、舩木 敬[2]、森 正悟[1]
（1. 信州大学 繊維学部、2. 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域）
11:15 ～ 11:30

[1C07(一般講演)] カソード電解による ZnO膜の作製と有機薄膜太陽電池への応用
○小林 ひかる[1]、須藤 幹人[1]（1. JFEスチール株式会社）
11:30 ～ 11:45

[1C08(特別講演)] Immobilization of near-infrared dyes on the surface of nanoparticles for energy conversion purposes
○Oleg Dimitriev（1. ウクライナ国立学士院半導体物理研究所）
11:45 ～ 12:00

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演・学生講演

座長:昆野 昭則(静岡大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S3 (9号館923教室)

[1C09(一般講演)] プラズモン誘起電荷分離に基づく半透明光コンダクタ
○イ スンヒョク[1]、大木 崚我[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学生産技術研究所）
13:00 ～ 13:15

[1C10(学生講演)] 円偏光照射によるキラル Agナノ粒子の作製とそのキラル光学特性
○黒木 秀起[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学生産技術研究所）
13:15 ～ 13:30

[1C11(学生講演)] WO_3/$BiVO_4$接合電極とガス拡散電極を用いた光電気化学的 H_2O_2合成システム
○中田 拓夢[1]、横野 照尚[1]（1. 九州工業大学大学院）
13:30 ～ 13:45

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

学生講演

座長:立間 徹(東京大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S3 (9号館923教室)

[1C12(学生講演)] CuO-Sb_2O_3光電極による光電気化学的過酸化水素生成
○吉本 直輝[1]、横野 照尚[1]（1. 九州工業大学大学院）
13:45 ～ 14:00

[1C13(学生講演)] 炭酸塩を炭素源とした光還元触媒の合成と評価
○席 熠[1]、加藤 健太[1]、丸尾 容子[1]（1. 東北工業大学）
14:00 ～ 14:15

[1C14(学生講演)] ペロブスカイト太陽電池の高温多孔質カーボン電極における高分子バインダー増粘剤の役割と効果
○辻 流輝[1]、田中 健一朗[1]、大石 虹太[1]、塩木 貴也[1]、佐藤根 大士[1]、伊藤 省吾[1]（1. 兵庫県立大学）
14:15 ～ 14:30

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

特別講演

座長:村越 敬(北海道大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S3 (9号館923教室)

[1C15(特別講演)] 微粒子光触媒を用いる水からの水素製造の現状と展望
○堂免 一成（1. 東京大学・信州大学）
14:45 ～ 15:00

[1C15-15-2add] 全体討論
15:00 ～ 15:30

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演

座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質·材料研究機構)【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S3 (9号館923教室)

[1C16(一般講演)] 可視光吸収型の半透明な窒化タンタル光電極による酸素生成反応
○東 智弘[1]、西山 洋[2]、堂免 一成[2,3]（1. 宮崎大学、2. 東京大学、3. 信州大学）
15:30 ～ 15:45

[1C17(一般講演)] オゾンと光触媒の複合による VOCの分解
○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]（1. 神奈川県立産業技術総合研究所）
15:45 ～ 16:00

[1C18(一般講演)] p型プラズモン誘起電荷分離を利用した可視光応答型光触媒の検討
○髙橋 幸奈[1,2]、山鳥 勇人[1]、八尋 祐馬[1]（1. 九州大学、2. JSTさきがけ）
16:00 ～ 16:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演・大会学生会員講演

座長:西 弘泰(富山大学)【現地参加】
16:30 ～ 17:15 S3 (9号館923教室)

©公益社団法人 電気化学会

[1C19(一般講演)] 種々の金属種を還元電極とした繊維状電極/電解質膜複合体の気相 CO_2還元反応特性

○里 紗弓[1]、渦巻 裕也[1]、鴻野 晃洋[1]、蓑輪 浩伸[1]、荒武 淳[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）

16:30 ～ 16:45

[1C20(一般講演)] 低転位密度 InGaNを用いた光電極の寿命向上と気相 CO_2還元反応特性

○渦巻 裕也[1]、里 紗弓[1]、鴻野 晃洋[1]、蓑輪 浩伸[1]、荒武 淳[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）

16:45 ～ 17:00

[1C21(大会学生会員講演)] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(111)薄膜を触媒とした水電解における酸素生成活性

○畑上 絢太郎[1]、西尾 和記[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1,2] （1. 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系、2. 東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻）

17:00 ～ 17:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

大会学生会員講演・一般講演

座長:川脇 徳久(東京理科大学)【現地参加】
17:15 ～ 18:00 S3 (9号館923教室)

[1C22(大会学生会員講演)] 濃度の異なる KOH水溶液中で生成した多孔質アノード酸化 ZnO膜の可視光応答光電気化学特性

○江口 知臣[1]、増田 凌也[1]、北野 翔[1]、安住 和久[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

17:15 ～ 17:30

[1C23(一般講演)] 酸化鉛ナノ周期構造の光電気化学的成長機構

○西 弘泰[1]、東條 遥[1]、川井 朱理[2]、立間 徹[2] （1. 富山大学、2. 東京大学）

17:30 ～ 17:45

[1C24(一般講演)] 硫化カドミウム光触媒の結晶面選択的な光電気化学反応

○長川 遥輝[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

S3

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演・大会学生会員講演

座長:亀山 達矢(名古屋大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S3 (9号館923教室)

[2C01(一般講演)] 半導体増感型熱利用発電における対極の検討

○松下 祥子[1]、玉木 健太[1] （1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

[2C02(大会学生会員講演)] $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$コア/シェル量子ドットのスケールアップ合成に向けた反応条件の検討

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

09:45 ～ 10:00

[2C03(一般講演)] $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$コア/シェル量子ドットのシェル形成反応と発光特性への影響

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

10:00 ～ 10:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

学生講演

座長:上松 太郎(大阪大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:15 S3 (9号館923教室)

[2C04(学生講演)] DNA/$Ru(bpy)_3^{2+}$複合膜における電気化学アップコンバージョンを用いた青色発光寿命向上

○小澤 竜輝[1]、中村 一希[1]、立川 貴士[2]、小林 範久[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター）

10:30 ～ 10:45

[2C05(学生講演)] 近赤外応答を示す Ag-Au-Se量子ドットの液相合成と発光特性制御

○都澤 諒[1]、宮前 千恵[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、細貝 拓也[2]、佐藤 弘規[3]、大嶋 優輔[3]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. 産総研、3. 田中貴金属工業（株））

10:45 ～ 11:00

[2C06(学生講演)] Improvement of Photoluminescence Property of Near-IR-Responsive

©公益社団法人 電気化学会

Ag8GeS6 Quantum Dots by ZnS Coating

○Rismaningsih Nurmanita[1]、久保　淳弥[1]、亀山 達矢[1]、藤平 紀一[2]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学、2. 株式会社村田製作所）

11:00 ～　11:15

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

Honda-Fujishima Prize 特別講演・授賞式

座長:鳥本 司(名古屋大学)【現地参加】
11:15 ～ 12:00　S3 (9号館923教室)

[2C07(特別講演)] 金属ナノ粒子・クラスター合成と光電気化学的応用

○川脇 徳久[1]（1. 東京理科大学）

11:15 ～　11:30

[2C07-07-2add] Honda-Fujishima Prize 授賞式

11:30 ～　12:00

2023年3月27日(月)

S4

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション１

座長:岡田 洋平(東京農工大学)【現地参加】
10:00 ～ 11:00　S4 (9号館921教室)

[1D01(一般講演)] ハロゲンメディエータを用いた電気化学的な C-S結合形成反応によるジベンゾチオフェン誘導体の合成

○光藤 耕一[1]、立花 有梨[1]、菅 誠治[1]（1. 岡山大学）

10:00 ～　10:15

[1D02(一般講演)] 電気化学的プロトン共役電子移動を利用したベンジル位２級アルコールの選択的酸化とβ切断

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

10:15 ～　10:30

[1D03(大会学生会員講演)] 間接電解法を用いたポリスチレンのベンジル位ヨウ素化反応

○元川 航一朗[1]、谷口 晃平[1]、稲木 信介[1]（1. 東京工業大学）

10:30 ～　10:45

[1D04(大会学生会員講演)] 電解発生塩基をプールして開始するα－クロロエステルからのシクロプロパン形成反応の検討

○松瀬 瑞季[1]、濱﨑 健吾[1]、岡山 友樹[1]、川下 理日人[1]、松本 浩一[1]（1. 近畿大学）

10:45 ～　11:00

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション２

座長:信田 尚毅(横浜国立大学)【現地参加】
11:00 ～ 12:00　S4 (9号館921教室)

[1D05(一般講演)] フロー電解による短寿命炭素カチオン種の高速発生と反応

○永木 愛一郎[1]、宅見 正浩、阪上 穂高（1. 北海道大学）

11:00 ～　11:15

[1D06(一般講演)] 銅系電極触媒を用いたグリセロールの電気化学的変換反応

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

11:15 ～　11:30

[1D07(大会学生会員講演)] ジヒドロベンゾフラン骨格を有する低分子蛍光色素の開発

○王 子茉[1]、堀口 元規[2]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1]（1. 東京農工大学、2. 産総研）

11:30 ～　11:45

[1D08(大会学生会員講演)] CO_2雰囲気下におけるキノン種の電気化学特性

○藤澤 拓真[1]、飯田 大貴[1]、都築 誠二[2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2]（1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究院）

11:45 ～　12:00

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション３

座長:光藤 耕一(岡山大学)【現地参加】
14:00 ～ 14:45　S4 (9号館921教室)

[1D09(一般講演)] 電気化学的 PCETによる N-H結合の直接的活性化および機構解析

○岡本 一央[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1]（1. 横浜国立大学大学院）

14:00 ～　14:15

[1D10(一般講演)] エノールエーテルの電気化学特性と界面電子移動による環化付加反応

○堀口 元規[1]、橋本 靖浩[2]、神谷 秀博[2]、岡田 洋平[2]（1. 産業技術総合研究所、2. 東京農工大学）

14:15 ～　14:30

[1D11(大会学生会員講演)] 炭酸ジベンジルの電解ダブルカ

©公益社団法人 電気化学会

ルボキシル化反応における置換基効果

○葉山 瑞希[1]、上田 友紀子[1]、仙北 久典[1] （1. 北海道大学）

14:30 ～ 14:45

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション４

座長:舘野 拓之(産業技術総合研究所)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S4 (9号館921教室)

[1D12(学生講演)] PEM型電解槽を用いた Pt1Pd99/C触媒におけるジフェニルアセチレンの部分水素化反応の選択性

○中村 祐貴[1]、原田 珠里[1]、信田 尚毅[1]、黒田 義之[1,2]、跡部 真人[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 先進化学エネルギー研究センター）

14:45 ～ 15:00

[1D13(学生講演)] 中性・アルカリ性マイクロエマルション中における芳香族炭化水素の1段階飽和水素化電解

○長井 一世[1]、脇坂 暢[1] （1. 富山県立大学）

15:00 ～ 15:15

[1D14(学生講演)] ラジカル−極性交差反応によるアルケンの電解酸化的官能基化

○安達 創太[1]、岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学）

15:15 ～ 15:30

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

特別講演１

座長:稲木 信介(東京工業大学)【現地参加】
15:45 ～ 16:15 S4 (9号館921教室)

[1D15(特別講演)] 直接電解による新規窒素官能基化法の開発

○橋本 卓也 （1. 理化学研究所開拓研究本部）

15:45 ～ 16:15

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

特別講演２

座長:跡部 真人(横浜国立大学)【現地参加】
16:15 ～ 17:00 S4 (9号館921教室)

[1D16(特別講演)] 環境適応型可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

○矢島 知子 （1. お茶の水女子大学　基幹研究院）

16:15 ～ 17:00

2023年3月28日(火)

S4

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション５

座長:堀口 元規(産業技術総合研究所)【現地参加】
09:15 ～ 10:00 S4 (9号館921教室)

[2D01(学生講演)] ビタミン B_{12}誘導体を利用した Zスキーム型光触媒システムの開発と芳香族ホウ素化反応への応用

○佐々木 海斗[1]、七條 慶太[1]、藤塚 守[2]、嶌越 恒[1] （1. 九州大学、2. 大阪大学）

09:15 ～ 09:30

[2D02(学生講演)] 電解フローマイクロリアクターを用いる反応条件スクリーニングによる生産速度最大化の検討

○中村 悠人[1]、岡本 一央[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 ～ 09:45

[2D03(学生講演)] フローセルを用いる流動電位発生と電解重合反応への応用

○岩井 優[1]、長谷川 丈二[2]、石塚 紀生[3]、松川 公洋[4]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1] （1. 東京工業大学、2. 名古屋大学、3. エマオス京都、4. 京都工芸繊維大学）

09:45 ～ 10:00

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

特別講演３

座長:嶌越 恒(九州大学)【現地参加】
10:15 ～ 10:45 S4 (9号館921教室)

[2D04(特別講演)] 電気化学的なトリプトファン選択的タンパク質化学修飾法

○生長 幸之助 （1. 産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター）

10:15 ～ 10:45

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション

座長:仙北 久典(北海道大学)【現地参加】
10:45 ～ 11:30 S4 (9号館921教室)

[2D05(特別講演)] 熱応答性高分子修飾電極の調製と水中での分子認識・電解反応への応用

○石船 学[1] （1. 近畿大学）

10:45 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

2023年3月27日(月)

S5

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション1

座長:舟橋 久景(広島大学)【現地参加】
08:45 ～ 10:15 S5 (5号館541教室)

[1E01(一般講演)] Development of continuous insulin sensor for in vivo and real-time monitoring using extended-gate field effect transistor
畑田 実香[1,2]、Khanwalker Mukund[1,2]、La Belle Jeffrey[3]、Pavlidis Spyridon[2]、浅野 竜太郎[4]、○早出 広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学、3. グランドキャニオン大学、4. 東京農工大学）
08:45 ～ 09:00

[1E02(一般講演)] Therapeutic humanized monoclonal antibody sensors using anti-idiotype biosensing molecules
永田 まどか[1,2]、池袋 一典[3]、浅野 竜太郎[3]、○早出 広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学、3. 東京農工大学）
09:00 ～ 09:15

[1E03(大会学生会員講演)] Development of aptamer based electrochemical sensor for the therapeutic single-chain variable fragment bio-process monitoring
○濵﨑 真衣[1,2]、早出 広司[1,3]、池袋 一典[2]、浅野 竜太郎[2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. 東京農工大学、3. ノースカロライナ州立大学）
09:15 ～ 09:30

[1E04(大会学生会員講演)] 光治療及び表皮電位モニタリングを両立するメッシュ型電極の開発
○辰井 裕希[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）
09:30 ～ 09:45

[1E05(大会学生会員講演)] 電気浸透流を利用する薬剤浸透促進に向けた円錐台形ポーラスマイクロニードルの開発
○瀬川 嶺士[1]、青木 出琉[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）
09:45 ～ 10:00

[1E06(大会学生会員講演)] バイオデバイスの生体接着に向けた生体模倣温度応答性ハイドロゲルの開発
○吉原 大智[1]、阿部 博弥[1]、照月 大悟[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）
10:00 ～ 10:15

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション2

座長:葛西 重信(東北工業大学)【現地参加】
10:30 ～ 12:00 S5 (5号館541教室)

[1E07(大会学生会員講演)] 電気駆動式ハイドロゲルポンプの開発
○宮澤 匠生[1]、加藤 康佑[1]、山田 輝拓[1]、髙木 淳也[1]、井上 大輔[1]、阿部 博弥[1]、照月 大悟[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）
10:30 ～ 10:45

[1E08(大会学生会員講演)] バイオ通電パッチのための防水BODカソード開発
○奥山 浩平[1]、照月 大悟、阿部 博弥、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）
10:45 ～ 11:00

[1E09(一般講演)] マルチチャンバ構造を有する微小流路と化学センサの組み合わせによる微生物カウンティング
○宮本 浩一郎[1]、新井 瑠樹[1]、川島 笙平[1]、Werner Frederik[2]、吉信 達夫[1]（1. 東北大学、2. 京都工業繊維大学）
11:00 ～ 11:15

[1E10(大会学生会員講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた高純度ヒト間葉系幹細胞の骨分化能の定量評価
○野澤 洸太[1]、珠玖 仁[1,2]、伊野 浩介[1,2]、梨本 裕司[3]（1. 東北大学　環境科学研究科、2. 東北大学　工学研究科、3. 東京医科歯科大学　生体材料工学研究所）
11:15 ～ 11:30

[1E11(大会学生会員講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた非侵襲トポグラフィーイメージングによる、ヒ

©公益社団法人 電気化学会

ト間葉系幹細胞軟骨分化評価

○望月 紳司[1]、野澤 洸太[1]、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）

11:30 ～　11:45

[1E12(一般講演)] 電気化学発光イメージングによる細胞分泌活動の観察

○平本 薫[1]、伊野 浩介[1]、宿輪 諒太[1]、平野愛弓[1]、珠玖 仁[1]（1. 東北大学）

11:45 ～　12:00

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

特別企画　温故知新セミナー

座長:辻村 清也(筑波大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S5 (5号館541教室)

[1E13(特別講演)] 電気化学と歩んできた道：小さな電極で何ができるか？

○末永 智一（1. 東北大学）

13:00 ～　13:30

[1E14(一般講演)] 特別企画　温故知新セミナー　質疑応答

○辻村 清也[1]（1. 筑波大学）

13:30 ～　13:45

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション3

座長:浅野 竜太郎(東京農工大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S5 (5号館541教室)

[1E15(一般講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた固定化処理に起因する細胞構造変化の評価

○井田 大貴[1]、井上 拓郎[2]、平 典子[2]、熊谷明親[2]、高橋 康史[1]、珠玖 仁[2]（1. 名古屋大学、2. 東北大学）

13:45 ～　14:00

[1E16(大会学生会員講演)] 2chウェルを用いたブタ精子活性の電気化学的評価

○照井 悠真[1]、熊谷 龍馬[2]、長谷川貴大[1]、葛西 重信[1]（1. 東北工業大学 、2. 東北工業大学大学院）

14:00 ～　14:15

[1E17(一般講演)] バイオレイヤー干渉法と原子間力顕微鏡を用いた LDL関連受容体と LDLの相互作用の検討

○武田 晴治[1]、三上 宏騎[1]、佐藤 希[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）

14:15 ～　14:30

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション4

座長:大岡 英史(理研CSRS)【現地参加】
14:45 ～ 16:15 S5 (5号館541教室)

[1E18(一般講演)] グルコース脱水素酵素電極への応用を目指した有機系レドックスポリマーの開発

栗山 宏斗[1]、○辻村 清也[1]（1. 筑波大学）

14:45 ～　15:00

[1E19(一般講演)] 電極表面に固定化された一酸化窒素還元酵素の反応追跡

○加藤 優[1]、岩藤 理英[1]、吉田 生未[1]、當舎武彦[2]、八木 一三[1]（1. 北海道大学、2. 理化学研究所）

15:00 ～　15:15

[1E20(一般講演)] Tetraphenylborate添加時の脂質二分子膜を介した定常電流の膜電位依存特性

山田 悠介[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、○白井理[1]（1. 京都大学）

15:15 ～　15:30

[1E21(一般講演)] ラメラ/ベシクル相転移に伴うレオ・インピーダンスの挙動評価

○四反田 功[1]、櫨場 千宏[1]、レーブ ノヤ[1]、小倉 卓[2]、山縣 義文[3]、宮本 圭介[3]、渡辺 日香里[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学、2. 日光ケミカルズ、3. アントンパール・ジャパン）

15:30 ～　15:45

[1E22(一般講演)] 誘電泳動挙動によるリポソームの電気特性評価

○安川 智之[1,2]、波多 美咲[1]、鈴木 雅登[1,2]（1. 兵庫県立大学、2. 兵庫県立大学先端医療工学研究所）

15:45 ～　16:00

[1E23(一般講演)] リン脂質小胞におけるイオンの濃縮・放出機構

○吉田 裕美[1]、石田 尚人[1]、鎌田 和希[1]、大松照政[1]、山﨑 毅[1]、前田 耕治[1]（1. 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科）

16:00 ～　16:15

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション5

座長:加藤　優(北海道大学)【現地参加】
16:30 ～ 18:00 S5 (5号館541教室)

[1E24(一般講演)] 酸素プラズマによる電気化学イムノセンサの高感度化

©公益社団法人 電気化学会

○大﨑 脩仁[1,2]、Espulgar WIlfred[4]、齋藤 真人[2,1]、民谷 栄一[1,3]（1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学　工学研究科、3. 大阪大学 産業科学研究所、4. De La Salle University）

16:30 ～ 16:45

[1E25(一般講演)] ワクチン接種前後の唾液中の抗 SARS-CoV-2中和抗体（ IgG/sIgA)と抗酸化活性をモニタリングする電気化学バイオセンサー

○民谷 栄一[1,2]、大﨑 脩仁[2,1]、土橋 朋子[3]、牛島 ひろみ[3]、槻木 恵一[4]（1. 大阪大学、2. 産総研、3.（株）バイオデバイステクノロジー、4. 神奈川歯科大学）

16:45 ～ 17:00

[1E26(一般講演)] 無線電源を用いたワイヤレス電気化学発光センサー

○民谷 栄一[1,2]、大﨑 脩仁[1,2]（1. 産総研、2. 大阪大学）

17:00 ～ 17:15

[1E27(学生講演)] 小角 X線散乱法を用いた乳酸酸化酵素の評価法の検討

○澤原 千晶[1]、三浦 ちか[1]、Loew Noya[1]、小倉 卓[2,1]、半澤 将希[2]、高崎 祐一[3]、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、3. 株式会社アントンパール・ジャパン）

17:15 ～ 17:30

[1E28(学生講演)] 印刷型紙基板自己駆動型バイオセンサを用いた汗中の乳酸連続モニタリング

○佐森 猛[1]、大曽根 優朗[1]、Loew Noya[1]、美川 務[2]、元祐 昌廣[1]、小林 桃子[1]、鈴木 立紀[1]、光原 丈登[1]、杉田 大和[1]、向本 敬洋[1]、柳田 信也[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]（1. 東京理科大学、2. 理化学研究所）

17:30 ～ 17:45

[1E29(学生講演)] 植物体内成分の非破壊手抽出法および電気化学的検出法の開発

○佐々木 甫[1]、浅野 愛理奈[1]、長峯 邦明[1]（1. 山形大学）

17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

S5

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」

座長:宋和 慶盛(京都大学)【現地参加】
09:00 ～ 10:15 S5 (5号館541教室)

[2E01(一般講演)] 特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」：企画趣旨説明

○宋和 慶盛[1]（1. 京都大学大学院）

09:00 ～ 09:15

[2E02(特別講演)] AlphaFoldによるタンパク質の立体構造予測

○富井 健太郎（1. 産業技術総合研究所）

09:15 ～ 09:45

[2E03(特別講演)] クライオ電子顕微鏡による生体高分子立体構造解析技術の最近の進歩と将来展望

○難波 啓一（1. 大阪大学大学院生命機能研究科）

09:45 ～ 10:15

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」

座長:四反田 功(東京理科大学)【現地参加】
10:15 ～ 11:30 S5 (5号館541教室)

[2E04(特別講演)] 溶液構造解析が切り開く生物電気化学研究の新展開
～小角 X線散乱法による酵素等の分子認識素子の新評価～

○小倉 卓（1. 日光ケミカルズ株式会社）

10:15 ～ 10:45

[2E05(特別講演)] 生組織と細胞のラマン分光分析

○佐藤 英俊（1. 関西学院大学生命環境学部）

10:45 ～ 11:15

[2E06(一般講演)] 特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」：総合討論

○四反田 功[1]（1. 東京理科大学）

11:15 ～ 11:30

2023年3月29日(水)

S5

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション6

座長:椎木 弘(大阪公立大学)【オンライン参加】
08:45 ～ 10:15 S5 (5号館541教室)

[3E01(一般講演)] Elucidation of subunit interaction of the direct electron transfer type glucose dehydrogenase complex and super-stabilization of its quaternary

©公益社団法人 電気化学会

structure

島崎・奥田 順子[1,2]、吉田 裕美[3]、津川 若子[4]、山田 貢[5]、○早出 広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学、3. 香川大学、4. 東京農工大学、5. 宇宙航空研究開発機構）

08:45 ～ 09:00

[3E02(学生講演)] シトクロムサブユニット欠損型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]、北隅 優希[1]、白井 理[1]（1. 京都大学大学院農学研究科）

09:00 ～ 09:15

[3E03(学生講演)] 酢酸菌由来アルコール/アルデヒド脱水素酵素による直接電子移動型カスケード反応系の検討

○足立 大宜[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[2]（1. 京大院農、2. 京大産官学連携本部）

09:15 ～ 09:30

[3E04(学生講演)] バイオデバイスを志向した直接電子移動型 NAD^+/NADH相互変換系の構築

○槇塚 太紀[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、片山 志織[1]、由里本 博也[1]、阪井 康能[1]、白井 理[1]（1. 京大院農）

09:30 ～ 09:45

[3E05(一般講演)] チオール反応性を有する電子メディエータ trPES の酵素センサへの応用

○津川 若子[1]、Maya Fitriana[2]、平賀 健太郎[3]、池袋 一典[1]、早出 広司[4,5]（1. 東京農工大学、2. スンバワ工科大学、3. グランドキャニオン大学、4. ノースカロライナ大学チャペルヒル校、5. ノースカロライナ州立大学）

09:45 ～ 10:00

[3E06(大会学生会員講演)] 多孔性炭素を用いた酵素型バイオアノードの安定性の向上

○金子 晶昭[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学）

10:00 ～ 10:15

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション7

座長:高橋 康史(名古屋大学)【オンライン参加】
10:30 ～ 12:00 S5 (5号館541教室)

[3E07(一般講演)] Ag/C電極の大腸菌応答性

○峠 知矢子[1]、中津 美智代[1]、杉本 真依[2]、坂元 博昭[2]、久保 義人[3]（1. 福井県工業技術センター、2. 福井大学、3. 福井県食品加工研究所）

10:30 ～ 10:45

[3E08(一般講演)] 微生物バイオアノード設計におけるデジタルシミュレーション

○北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1]（1. 京都大学）

10:45 ～ 11:00

[3E09(大会学生会員講演)] 抗体修飾ナノ構造体標識によるバクテリアセンシング

○中尾 彰宏[1]、中村 祥吾[2]、松井 響平[2]、西井 成樹[2]、定永 靖宗[2]、椎木 弘[2]（1. 大阪府立大学工学域、2. 大阪公立大学大学院工学研究科）

11:00 ～ 11:15

[3E10(学生講演)] 電子伝達体の電気化学特性に着目した細菌活性評価

○池田 光[1]、床並 朗[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1]（1. 大阪公立大学大学院）

11:15 ～ 11:30

[3E11(学生講演)] 枯草菌の膜電位制御を目指した高効率電気刺激デバイスの開発

○松本 大空[1]、牧野 大輝[1]、植木 青葉[1]、長峯 邦明[1]（1. 山形大学）

11:30 ～ 11:45

[3E12(大会学生会員講演)] 電気浸透流を利用した経皮通電両極マイクロニードルの開発

○加藤 康佑[1]、井上 大輔[1]、宮澤 匠生[1]、高木 淳也[1]、山田 輝拓[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

11:45 ～ 12:00

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

若手企画

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)【現地参加】、長峯 邦明(山形大学)
13:00 ～ 13:30 S5 (5号館541教室)

[3E13(一般講演)] 【企画】あの人の頭の中をみてみたい-1

○長峯 邦明[1]（1. 山形大学）

13:00 ～ 13:15

[3E14(一般講演)] 【企画】あの人の頭の中をみてみたい-2

○藤田 恭子[1]（1. 東京薬科大学）

13:15 ～ 13:30

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション8

座長:大河内 美奈(東京工業大学)【現地参加】

©公益社団法人 電気化学会

13:30 ～ 14:30 S5 (5号館541教室)

[3E15(学生講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた交互累積膜の液中ナノスケールイメージング
〇本田 航大[1]、吉田 健太郎[2]、佐藤 勝彦[3]、井田 大貴[1]、高橋 康史[1] （1. 名古屋大学、2. 奥羽大学、3. 東北医科薬科大学）
13:30 ～ 13:45

[3E16(学生講演)] 多段階酵素反応系を志向した NAD酸化用メディエータ固定薄層ゲル電極の開発
〇久原 友希[1]、田巻 孝敬[2,1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学、2. 鹿児島大学）
13:45 ～ 14:00

[3E17(学生講演)] 環境水中を循環する窒素化合物の電気化学的な定量法の提案
〇北尾 虎太郎[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] （1. 京大院農）
14:00 ～ 14:15

[3E18(一般講演)] 酵素活性を最大化する結合性相互作用の予測
〇大岡 英史[1]、千葉 洋子[1]、中村 龍平[1,2] （1. 理研CSRS、2. 東工大ELSI）
14:15 ～ 14:30

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション9
座長:津川 若子(東京農工大学)【オンライン参加】
14:45 ～ 16:15 S5 (5号館541教室)

[3E19(学生講演)] 分子鋳型ポリマー修飾ダイヤモンド電極によるドキソルビシンの高選択的検出
〇石井 夏奈子[1]、緒方 元気[1]、山本 崇史[1]、孫 術益[2]、椎木 弘[2]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学、2. 大阪公立大学）
14:45 ～ 15:00

[3E20(学生講演)] ペプチドアレイを用いた三角金ナノプレート粒子を合成するペプチドの探索
岡 莉央那[1]、〇齊藤 彰吾[1]、桐木 友花[1]、田中 祐圭[1]、大河内 美奈[1] （1. 東京工業大学）
15:00 ～ 15:15

[3E21(学生講演)] Thermal-drawn microelectronic fibers for multiplexed sweat sensing
〇呉 京宣[1]、佐藤 雄一[2]、郭 媛元[2] （1. 東北大学 工学研究科、2. 東北大学 学際科学フロンティア研究所）
15:15 ～ 15:30

[3E22(一般講演)] CD9結合ペプチドを用いたがん細胞の運動性制御
〇大河内 美奈[1]、黒羽 ことみ[1]、スワタナラクタナワット[1]、田中 祐圭[1] （1. 東京工業大学）
15:30 ～ 15:45

[3E23(一般講演)] シングルメディエーターによる細胞内NADHの電気化学モニタリング
〇篠原 寛明[1]、Yap How Yee[2] （1. 富山大学学術研究部工学系、2. 富山大学工学部）
15:45 ～ 16:00

[3E24(一般講演)] Structural Analysis of Bilirubin Oxidase in its Reduced and Oxidized Form using Small Angle X-Ray Scattering
〇Loew Noya[1]、三浦 ちか[1]、澤原 千晶[1]、半澤 将希[2]、小倉 卓[2,1]、高崎 祐一[3]、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、3. アントンパール・ジャパン）
16:00 ～ 16:15

2023年3月28日(火)

S6

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション1（一般講演）
座長:松本 一(産業技術総合研究所)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S6 (9号館925教室)

[2F01(大会学生会員講演)] Lithium Storage Mechanisms of Niobium Oxides at Intermediate Temperature Using Ionic Liquid Electrolyte
〇張 劭寧[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院エネ科）
08:45 ～ 09:00

[2F02(大会学生会員講演)] アミド系室温イオン液体電解質を用いたリチウム－空気二次電池の電気化学的特性
宇井 幸一[1]、〇中村 颯汰[1]、宍戸 健太郎[1]、上村 俊成[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）
09:00 ～ 09:15

[2F03(一般講演)] エーテル基を側鎖に持つピロリジニウム系イオン液体の物性とアルカリ金属イオンの溶存状態
〇吉井 一記[1]、宇都 卓也[2] （1. 産業技術総合研

©公益社団法人 電気化学会

究所、2. 宮崎大学）
09:15 ～ 09:30

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション2（一般講演）
座長:松本 一彦(京都大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S6 (9号館925教室)

[2F04(一般講演)] イオン液体を用いた固体電解質焼結体と合剤正極の界面接合
○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）
09:30 ～ 09:45

[2F05(一般講演)] 塩化物イオンを含むアミド系イオン液体中における Pb(II)/Pb電極反応
○夏 煜舒[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学）
09:45 ～ 10:00

[2F06(一般講演)] Anodic Dissolution of Titanium in an Amide-Type Ionic Liquid Containing Chloride and Trichloride ions
○Rickenbach Thomas[1,2]、芹澤 信幸[2]、片山 靖[2]（1. University of Applied Sciences and Arts Western Switzerland、2. 慶應義塾大学）
10:00 ～ 10:15

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション3（学生講演）
座長:芹澤 信幸(慶應義塾大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:30 S6 (9号館925教室)

[2F07(学生講演)] 高分子を微量添加した溶融 Liイミド塩の基礎物性
○須藤 拓[1]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2]（1. 横浜国立大学院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究院）
10:30 ～ 10:45

[2F08(学生講演)] Corrosion behavior of Al current collector at positive electrodes for sodium-ion batteries using ionic liquid electrolytes
○劉 樺珍[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学）
10:45 ～ 11:00

[2F09(学生講演)] Improving Compatibility of Positive Electrode and Solid-State Electrolyte for High-Voltage Sodium Batteries with PF_6-Based Ionic Liquid
○王 帝[1]、滝山 雅也[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学）
11:00 ～ 11:15

[2F10(学生講演)] イオン液体／金属スパッタ法により作製した AuCu合金ナノ粒子の二酸化炭素還元活性に及ぼすサイズ・組成の影響
○伊藤 龍一[1]、由井 悠基[2]、井部 将也[2]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学大学院、2. トヨタ自動車）
11:15 ～ 11:30

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション4（特別講演）
座長:片山 靖(慶應義塾大学)【現地参加】
11:30 ～ 12:00 S6 (9号館925教室)

[2F11(特別講演)] 溶融塩を用いたアルミニウムのアップグレードリサイクル
○上田 幹人[1]（1. 北海道大学）
11:30 ～ 12:00

2023年3月29日(水)

S6

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション5（一般講演）
座長:岩橋 崇(東京工業大学)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S6 (9号館925教室)

[3F01(大会学生会員講演)] カーボネート系イオン存在下におけるホスホニウム系イオン液体の陽極挙動
○柳川 凌亮[1]、チョラプ山本 笙真[1]、鈴木 祐太[2]、磯貝 智弘[3]、山内 昭佳[3]、岸川 洋介[3]、後藤 琢也[1]（1. 同志社大学大学院 理工学研究科、2. 同志社大学 研究開発推進機構、3. ダイキン工業株式会社）
08:45 ～ 09:00

[3F02(一般講演)] 無希釈レドックスイオン液体のサイクリックボルタンメトリー -マイクロ電極のサイズ依存性-
○田原 弘宣[1]、宮地 将希[1]、村上 裕人[1]、相樂 隆正[1]（1. 長崎大学）
09:00 ～ 09:15

[3F03(一般講演)] ビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体中における鉄ビピリジン錯体の電極反応
○芹澤 信幸[1]、加藤 奨大[1]、片山 靖[1]（1. 慶應

©公益社団法人 電気化学会

義塾大学）
09:15 ～ 09:30

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション6（一般講演）
座長:吉井 一記(産業技術総合研究所)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S6 (9号館925教室)

[3F04(一般講演)] 希釈したイオン液体/電極界面におけるアニオン脱離過電圧の研究
○岩橋 崇[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）
09:30 ～ 09:45

[3F05(一般講演)] 第二高調波発生法によるイオン液体｜電極界面における充放電ダイナミクスの追跡
馬場 皓大[1]、横山 悠子[1]、作花 哲夫[1]、○西 直哉[1]（1. 京都大学）
09:45 ～ 10:00

[3F06(一般講演)] 異なるアルキル鎖を有するホスホニウムイオン液体の分光特性解析
○松本 充央[1]、竹内 一輝[1]、縄手 祥希[1]、井上 陽太郎[3]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所）
10:00 ～ 10:15

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション7（一般講演）
座長:西 直哉(京都大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:15 S6 (9号館925教室)

[3F07(大会学生会員講演)] 濃厚電解質水溶液の定量^{1}H NMRシグナル面積強度と輸送物性に対する溶存種間相互作用の濃度依存性
○高 瑛徹[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1,2]（1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）
10:30 ～ 10:45

[3F08(一般講演)] アミド系水素結合供与体を用いたフッ化物系深共晶溶媒の物理化学的・電気化学的特性
○山本 大樹[1]、吉井 一記[1]、鹿野 昌弘[1]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）
10:45 ～ 11:00

[3F09(一般講演)] 溶融 LiF-CaF_2-NdF_3-DyF_3中における Nd-Dy-Fe合金の電気化学的形成
○川口 健次[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
11:00 ～ 11:15

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション8（一般・学生講演）
座長:安田 幸司(京都大学)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S6 (9号館925教室)

[3F10(一般講演)] Extraction and recycling of elemental phosphorus in molten salt
○楊 肖[1]（1. 西湖大学）
11:15 ～ 11:30

[3F11(学生講演)] 溶融 LiCl-KCl-LiD-LiH系での電解を用いた重水素同位体分離
○名合 虎之介[1]、法川 勇太郎[2]、松島 永佳[1]、野平 俊之[2]、上田 幹人[1]（1. 北海道大学、2. 京都大学）
11:30 ～ 11:45

[3F12(学生講演)] AuCl含有 $AlCl_3$-NaCl-KCl溶融塩における Al-Au合金の電析
○杉崎 将哉[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、川村 みどり[2]（1. 北海道大学大学院工学院、2. 北見工業大学）
11:45 ～ 12:00

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション9（学生講演）
座長:朱 鴻民(東北大学)
13:00 ～ 13:45 S6 (9号館925教室)

[3F13(学生講演)] 溶融 CsF– CsC– WO_3– Li_2O中におけるタングステン電析
○王 昊琛[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
13:00 ～ 13:15

[3F14(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： Si基板上に電析で準備した Zn膜電極を用いた検討
○茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
13:15 ～ 13:30

[3F15(学生講演)] 溶融 KF– KCl– K_2SiF_6中での Si電析による p-n接合 Si膜の作製
○侯 正陽[1]、茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）
13:30 ～ 13:45

2023年3月28日(火)

S7

©公益社団法人 電気化学会

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1(一般講演)

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)【現地参加】

09:00 ～ 10:15 S7 (9号館924教室)

[2G01(一般講演)] $LiPO_3$を添加した NASICON型固体電解質 LATPの焼結特性

○三好 正悟[1]、西原 佳彦[1]、高田 和典[1] （1. 物質・材料研究機構）

09:00 ～ 09:15

[2G02(大会学生会員講演)] $LiAlO_2$多形の高圧合成とイオン伝導特性

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

09:15 ～ 09:30

[2G03(一般講演)] $LiCoO_2$正極材料と NASICON型固体電解質 LATPの共焼結反応分析

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

09:30 ～ 09:45

[2G04(一般講演)] Li*M*PO_4 (*M* = Fe, Ni) 正極材料と酸化物系固体電解質 LATPの共焼結反応分析

○小林 周平[1]、久保田 圭[1]、市原 文彦[1]、三好 正悟[1]、増田 卓也[1,2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 北海道大学 大学院総合化学院）

09:45 ～ 10:00

[2G05(大会学生会員講演)] 定常中性子を用いたラジオグラフィによる LAGPの Liイオン拡散係数測定

○高木 穂乃香[1]、高井 茂臣[1]、數塚 武史[1]、八尾 健[1]、飯倉 寛[2]、栗田 圭輔[2] （1. 京都大学、2. 日本原子力研究開発機構）

10:00 ～ 10:15

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2(学生講演・一般講演)

座長:井口 史匡(日本大学)【現地参加】

10:30 ～ 11:30 S7 (9号館924教室)

[2G06(学生講演)] ペロブスカイト型酸水素化物 $BaM_{1-x}In_xO_{3-y}H_z$(M=Sn, Ce, Zr, Ti)の合成と評価

○髙橋 拓也[1]、鳥海 創[1]、小林 玄器[2]、北野 翔[3]、幅崎 浩樹[3]、青木 芳尚[3] （1. 北海道大学 大学院総合化学院、2. 特定国立研究開発法人 理化学研究所、3. 北海道大学大学院工学研究院）

10:30 ～ 10:45

[2G07(一般講演)] 中温域における$(Li,H)_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$の電気化学特性

○松井 敏明[1]、小関 貴[1]、宮﨑 一成[1]、室山 広樹[1]、江口 浩一[1]、今川 健一[2]、岡田 佳巳[2] （1. 京都大学、2. 千代田化工）

10:45 ～ 11:00

[2G08(大会学生会員講演)] ^{17}O NMR分光法によるプロトン伝導体の局所構造解析

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

11:00 ～ 11:15

[2G09(一般講演)] Lu、 Ni 共置換ジルコン酸バリウムにおける Ni 溶出による不定比欠陥生成とプロトン伝導

○奥山 勇治[1]、井口 英明[1]、関谷 優希[1]、笹川 陽矢[2]、Nai Shi[2]、兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[2]、山内 孝祐[3]、見神 祐一[3]、黒羽 智宏[3] （1. 宮崎大学、2. 九州大学、3. パナソニックHD（株））

11:15 ～ 11:30

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3（特別講演）

座長:高村 仁(東北大学)【現地参加】

11:30 ～ 12:00 S7 (9号館924教室)

[2G10(特別講演)] 高速プロトン伝導性ペロブスカイト創製を志向した材料探索空間の拡張

○兵頭 潤次[1] （1. 九州大学）

11:30 ～ 12:00

2023年3月29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

セッション4(一般講演)

座長:兵頭 潤次(九州大学)【現地参加】

10:30 ～ 11:15 S7 (9号館924教室)

[3G01(一般講演)] 酸素過剰 $PbMoO_4$ - $LaNbO_4$系固溶体の電気化学的性質

○高井 茂臣[1]、下村 直登[1]、數塚 武史[1]、八尾 健[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3G02(一般講演)] マイクロX線吸収分光法による SOFC電解質における酸素ポテンシャル分布のオペランド評価

○雨澤 浩史[1]、柳 将陽[1]、吉岡 輝紀[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、且井 宏和[2]、関澤 央輝

©公益社団法人 電気化学会

[3]、新田 清文[3]（1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 高輝度光化学研究センター）
10:45 ～ 11:00

[3G03(一般講演)] 燃料極支持型セルにおけるYSZ/GDC電解質内の酸素拡散挙動
○山口 拓哉[1]、石山 智大[1]、岸本 治夫[1]、バガリナオ カテリン[1]、山地 克彦[1]（1. 産業技術総合研究所）
11:00 ～ 11:15

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:高井 茂臣(京都大学)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S7 (9号館924教室)

[3G04(一般講演)] $SrFeO_{3-\delta}$の合成における固相反応法および液相反応法の比較
○志藤 広典[1]、波多野 志帆[1]、橋本 拓也[1]（1. 日本大学）
11:15 ～ 11:30

[3G05(一般講演)] アルカリ土類イオン、希土類イオンの部分置換による $SrFeO_{3-\delta}$の立方晶化の試み
○志藤 広典[1]、波多野 志帆[1]、二村 峻平[1]、前原 龍太郎[1]、橋本 拓也[1]、松尾 基之[2]（1. 日本大学、2. 東京大学）
11:30 ～ 11:45

[3G06(大会学生会員講演)] 機械学習を用いたペロブスカイト酸化物における酸素不定比の予測モデルの開発
○下村 昌輝[1,2]、辻川 皓太[1,2]、兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[1,2]（1. 九州大学大学院工学府材料工学専攻、2. 九州大学エネルギー研究教育機構）
11:45 ～ 12:00

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・学生講演)
座長:松井 敏明(京都大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S7 (9号館924教室)

[3G07(一般講演)] YSZ多孔体の弾性率，硬さに対する微細構造の影響
芝田 司[1]、木村 大輝[1]、熊谷 風輝[1]、郷田 佳佑[1]、嶋川 省吾[1]、○井口 史匡[1]（1. 日本大学）
13:00 ～ 13:15

[3G08(学生講演)] リン酸を内包した窒素含有型金属有機構造体 UiO-66-Pyの合成とそのプロトン伝導特性
○前川 啓一郎[1]、引間 和浩[1]、河村 剛[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学）
13:15 ～ 13:30

[3G09(学生講演)] MXene電極の電気化学特性に対する表面末端基の影響
○藤田 真輝[1]、川合 航右[1]、飯塚 亮成[2]、山田 淳夫[2]、大久保 將史[1]（1. 早稲田大学、2. 東京大学）
13:30 ～ 13:45

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7(一般講演)
座長:三好 正悟(物質・材料研究機構)【現地参加】
13:45 ～ 14:45 S7 (9号館924教室)

[3G10(一般講演)] 格子ダイナミクスを利用した固体内イオン輸送向上手立ての探索
○大野 真之[1]、前川 舞有[1]、赤松 寛文[1]、林 克郎[1]（1. 九州大学）
13:45 ～ 14:00

[3G11(一般講演)] Na-richアンチペロブスカイト Na_3OBrの合成とイオン伝導特性
○宮崎 怜雄奈[1]、伊藤 栞子[1]、石神 佳那[1]、宮崎 秀俊[1]、日原 岳彦[1]（1. 名古屋工業大学）
14:00 ～ 14:15

[3G12(一般講演)] イミダゾールを構成要素とする Mgイオン伝導性分子結晶電解質の開発
桂川 大渡[1]、塚田 圭一[1]、○守谷 誠[1]（1. 静岡大学）
14:15 ～ 14:30

[3G13(一般講演)] 新規複合酸フッ化物の合成および反応挙動の解明
○稲熊 宜之[1]、山本 和広[1]、三村 和仙[1]、勝又 哲裕[2]、小林 慎太郎[3]、河口 彰吾[3]（1. 学習院大学、2. 東海大学、3. 高輝度光科学研究センター）
14:30 ～ 14:45

2023年3月27日(月)

S8-1

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション1
座長:上野 和英(横浜国立大学)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S8-1 (1号館121教室)

[1H01(一般講演)] 不凍性の高濃度 $K_4P_2O_7$水系電解液の特性評価
Evaluation of anti-freezing highly-concentrated aqueous $K_4P_2O_7$

©公益社団法人 電気化学会

electrolytes

○陶山 博司[1,2]、佐藤 茂樹[1]、松永 朋也[1]、井上 俊彦[1]、池澤 篤憲[2]、荒井 創[2]（1. トヨタ自動車株式会社　先端材料技術部、2. 東京工業大学　物質理工学院）

08:45 ～　09:00

[1H02(学生講演)] アニオン混合による低融点 Li塩の創製・物性評価及び超高濃度電解液への展開

○増井 梨乃[1]、横山 祥希[1]、古居 玲大[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）

09:00 ～　09:15

[1H03(学生講演)] 非対称アニオンを有する Na塩を用いたEC系濃厚電解液の物性及び更なる高濃度化に向けた低融点混合塩の創製

○横山 祥希[1]、増井 梨乃[1]、古居 玲大[1]、高橋 圭太朗[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）

09:15 ～　09:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2

座長:関 志朗(工学院大学)【現地】
09:30 ～ 10:15　S8-1 (1号館121教室)

[1H04(大会学生会員講演)] Building a Beyond Concentrated Electrolyte for High-Voltage Anode-Free Rechargeable Sodium Batteries

○陸 子洋[1]、楊 慧[1]、周 豪慎[1]（1. 筑波大学）

09:30 ～　09:45

[1H05(学生講演)] Na metal deposition/dissolution behavior in ionic liquid electrolytes for high-energy sodium metal batteries

○呉 聖安[1]、和田 知樹[1]、塩野谷 遥[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1]（1. 京都大学）

09:45 ～　10:00

[1H06(学生講演)] 高 Na^+濃度イオン液体を用いた Na二次電池における性能向上要因の検討

○石尾 吉史[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

10:00 ～　10:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3

座長:松本 一彦(京都大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:30　S8-1 (1号館121教室)

[1H07(学生講演)] Li系及び Na系高分子固体電解質におけるオペランドラマン分光計測手法を用いた界面反応に伴う電解質構造の過度的変化の抽出

○平岡 紘次[1]、高橋 圭太朗[1]、大竹 祐衣[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学大学院）

10:30 ～　10:45

[1H08(学生講演)] 超高濃度電解液含有ゲル電解質の創製及び固体化が物理化学特性に与える影響

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

10:45 ～　11:00

[1H09(大会学生会員講演)] アミンの四級化による高分子架橋反応を用いた高 Li塩濃度ゲル電解質の創製

○小西 佑加子[1]、田崎 菜摘[1]、小久保 尚[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）

11:00 ～　11:15

[1H10(大会学生会員講演)] シングルイオン伝導性ポリマー電解質におけるイオン間相互作用と伝導特性の解明

○香川 優太[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1]（1. 工学院大学）

11:15 ～　11:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4

座長:稲葉 稔(同志社大)【現地参加】
13:00 ～ 13:30　S8-1 (1号館121教室)

[1H11(受賞講演)] オペランド界面反応プロセス解析に基づく電気化学反応場の設計

○片山 祐[1]（1. 大阪大学）

13:00 ～　13:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5

座長:庄野 久実(東京電力ホールディングス)【現地参加】
13:30 ～ 14:30　S8-1 (1号館121教室)

[1H12(学生講演)] 3DOMポリイミド・イオンゲル複合高分子電解質膜のリチウム金属負極への応用

○新堀 雄麻[1]、棟方 裕一[1]、金村 聖志[1]（1.

©公益社団法人 電気化学会

東京都立大学大学院）
13:30 ～ 13:45

[1H13(一般講演)] 分岐アルキル基を導入したイオン液体系電解質の物性と黒鉛負極の充放電挙動解析
○柿部 剛史[1]、斎藤 拓己[1]、松田 聡[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] （1. 兵庫県立大学大学院工学研究科）
13:45 ～ 14:00

[1H14(学生講演)] Ethylene sulfiteを溶媒とする希薄～超濃厚電解液の溶媒和構造と電気化学特性
○澤山 沙希[1]、韓 智海[2]、藤井 健太[1] （1. 山口大学、2. 新潟大学）
14:00 ～ 14:15

[1H15(一般講演)] 高濃度の Li[N(FSO_2)$_2$]を含むイオン液体電解液中におけるリチウム負極の充放電特性と析出形態
○岡崎 奨[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）
14:15 ～ 14:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6

座長:獨古 薫(横浜国立大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S8-1 (1号館121教室)

[1H16(一般講演)] 液相マーデルングポテンシャルによるLi電極電位の定量解釈
○北田 敦[1]、竹中 規雄[1]、高 晟齊[1]、山田 淳夫[1] （1. 東京大学）
14:45 ～ 15:00

[1H17(一般講演)] マーデルング電極電位シフトと電位窓シフトの同時制御による SiO_x/$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$系電池の超安定動作
○高 晟齊[1]、Han Xiao[1]、島田 頌[1]、竹中 規雄[1,2]、山田 裕貴[1,2]、山田 淳夫[1,2] （1. 東京大学、2. Elements Strategy Initiative for Catalysts &Batteries）
15:00 ～ 15:15

[1H18(学生講演)] リチウム塩含有深共晶液体の開発とリチウムイオン電池への適用
○伊藤 奈南子[1]、保坂 知宙[1]、川邊 瑞季[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）
15:15 ～ 15:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7

座長:棟方 裕一(東京都立大学)【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S8-1 (1号館121教室)

[1H19(学生講演)] 高濃度 Li塩/スルホン系電解液のイオン輸送特性
○宮﨑 柊兵[1]、宇賀田 洋介[1]、陳 奕銓[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）
15:30 ～ 15:45

[1H20(一般講演)] クレイ型リチウムイオン電池におけるデュアル電解液の開発
○三島 洋光[1] （1. 京セラ 株式会社）
15:45 ～ 16:00

[1H21(一般講演)] MIにより探索した LIB用負極材 $CaBaFe_4O_8$および $YFeO_3$の特性
○田島 伸[1]、増岡 優美[1]、大庭 伸子[1]、武市 憲典[1] （1. 株式会社豊田中央研究所）
16:00 ～ 16:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8

座長:松井 雅樹(北海道大学)【現地】
16:30 ～ 17:15 S8-1 (1号館121教室)

[1H22(一般講演)] $LiMn_2O_4$ 正極上の CEI 形成に対するスルホネート添加剤の影響

Effect of sulfonate additives on CEI formation at $LiMn_2O_4$ cathode
○Phan Thi Nhu Quynh[1]、Nithya Hellar[1]、Kurihara Kazue[1] （1. 東北大学）
16:30 ～ 16:45

[1H23(大会学生会員講演)] SAR 系バインダーを用いたNMC 正極の高電圧特性
○イン ロ[1]、山﨑 正悟[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1]、高石 玲奈[2]、椎山 栄介[2]、松山 貴志[2] （1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社）
16:45 ～ 17:00

[1H24(学生講演)] 電極単粒子のオペランド分光測定技術の開発
○向深澤 颯[1]、松本 慎史[1]、澤橋 保[1]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）
17:00 ～ 17:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9

座長:大石 昌嗣(徳島大学)【現地参加】

©公益社団法人 電気化学会

17:15 〜 18:00 S8-1 (1号館121教室)

[1H25(一般講演)] Co置換による $LiNiO_2$の放電反応の活性化とそのメカニズム

〇金田 治輝[1,2]、古市 佑樹[1]、池澤 篤憲[2]、荒井 創[2] （1. 住友金属鉱山、2. 東京工業大学）

17:15 〜 17:30

[1H26(学生講演)] $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$の V置換による電池特性および平均・局所構造解析

〇大原 知己[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

17:30 〜 17:45

[1H27(一般講演)] WおよびMgを置換した $Li(Ni,Mn)O_2$系正極材料の電池特性および結晶構造解析

〇滝本 裕一郎[1]、宇佐美 健[1]、松山 晃大[1]、北村 尚斗[2]、石橋 千晶[2]、井手本 康[2] （1. 愛知製鋼株式会社、2. 東京理科大学）

17:45 〜 18:00

2023年3月28日(火)

S8-1

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10

座長:北田 敦(東京大)【現地参加】

08:45 〜 09:30 S8-1 (1号館121教室)

[2H01(学生講演)] 超濃厚 LiFSA/アセトニトリル電解液を反応場とした均一高分子網目ゲルの架橋反応メカニズムと電極反応特性

〇出口 由菜[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

08:45 〜 09:00

[2H02(一般講演)] リチウム塩濃厚電解液中のアニオン種が$LiCoO_2$薄膜電極/電解液界面での電荷移動速度に及ぼす影響

〇宇賀田 洋介[1,2]、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工学研究院、2. 横浜国立大学 先端科学高等研究院）

09:00 〜 09:15

[2H03(大会学生会員講演)] スルホン系電解液中における$LiCoO_2$薄膜電極の電荷移動反応速度の解析

〇村井 俊介[1]、宇賀田 洋介[1,2]、石川 凌太郎[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）

09:15 〜 09:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション11

座長:藤井 健太(山口大)【現地参加】

09:30 〜 10:15 S8-1 (1号館121教室)

[2H04(学生講演)] 充放電性能の電解液依存性に関するデータの JSON形式による蓄積方法の提案

〇三古谷 有[1]、川合 航右[1]、安藤 康伸[2]、大久保 將史[1] （1. 早稲田大学、2. 産業技術総合研究所）

09:30 〜 09:45

[2H05(学生講演)] $LiN(SO_2F)_2$濃厚電解液のフッ素化エーテル希釈による $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$正極特性の向上

〇スベンソン エリカ[1]、春田 正和[2]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1] （1. 同志社大学、2. 近畿大学）

09:45 〜 10:00

[2H06(一般講演)] フッ素系電解液による高電圧$LiCoO_2$正極の安定化

〇宇賀田 洋介[1]、雪下 一樹[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学大学院工学研究院）

10:00 〜 10:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12

座長:土井 貴之(同志社大)【オンライン参加】

10:30 〜 11:30 S8-1 (1号館121教室)

[2H07(大会学生会員講演)] 還元安定性の高い電解液中における金属リチウムの電析挙動

〇西 拓人[1,3]、 本山 宗主[2]、水畑 穣[1]、松井 雅樹[3] （1. 神戸大学、2. 九州大学、3. 北海道大学）

10:30 〜 10:45

[2H08(大会学生会員講演)] DOL/DME電解液中におけるLi金属負極の充放電に伴うインピーダンス挙動変化

〇山﨑 萌音[1]、伊藤 陸哉[2]、門間 聰之[1,2] （1. 早稲田大学先進理工学部、2. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

10:45 〜 11:00

[2H09(学生講演)] Influence of SEI layer structure on Li plating/stripping efficiency in ether-based electrolyte for anode-free

©公益社団法人 電気化学会

lithium metal batteries
○王 雨申[1,2]、野口 秀典[1,2]（1. 北海道大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）
11:00 ～ 11:15

[2H10(一般講演)] "Influence of Electrolyte Additive on Anode SEI formation in Lithium - ion Batteries"
リチウムイオン電池の負極界面膜（ SEI)形成に対する添加剤の効果
○河村 純一[1]、柳町 拓也[1]、栗原 和枝[1]（1. 東北大学）
11:15 ～ 11:30

2023年3月29日(水)

S8-1

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13
座長:石田 直哉(産業技術総合研究所)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S8-1 (1号館121教室)

[3H01(学生講演)] The Origin of High-Voltage Stability in Single-Crystal Layered Ni-Rich Cathode Materials of Li-ion battery
○SUN JIANMING[1,2]、劉 銀珠[2,1]、Cao Xin[2]（1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所）
08:45 ～ 09:00

[3H02(学生講演)] $LiMnO_2$の電気化学特性に影響する各種因子の検討
○宮岡 祐佳[1]、宇賀田 洋介[1]、大黒 祐奈[1]、藪内 直明[1]、高田 拡嗣[2]、藤井 康浩[2]（1. 横浜国立大学、2. 東ソー株式会社）
09:00 ～ 09:15

[3H03(学生講演)] 層状岩塩型 $LiAlO_2$含有による$LiCoO_2$の高容量発現
○三善 有紗[1]、柴田 彩花[1]、畑野 悠人[1]、荒地 良典[1]、中村 龍哉[2]（1. 関西大学、2. 兵庫県立大学）
09:15 ～ 09:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14
座長:川合 航右(早稲田大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S8-1 (1号館121教室)

[3H04(学生講演)] 二相共存系材料である $LiFePO_4$をモデル系とした相転移挙動の検討
○山本 智妃呂[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1]（1. 東京工業大学）
09:30 ～ 09:45

[3H05(一般講演)] 無機材料の結晶構造を XRDパターンから予測する深層学習技術
○尾崎 弘幸[1]、石田 直哉[1]、清林 哲[1]（1. 産業技術総合研究所）
09:45 ～ 10:00

[3H06(学生講演)] 電極活物質の精密電気化学分析を目的とした濃度シフト実験法の検討
○澤橋 保[1]、松本 慎史[1]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1]（1. 工学院大学）
10:00 ～ 10:15

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15
座長:藪内 直明(横浜国立大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:30 S8-1 (1号館121教室)

[3H07(学生講演)] グライム系 Li溶媒和イオン液体電解質と$LiCoO_2$電極における界面抵抗の定量研究
○石田 晃一[1]、鄧 俊[1]、西尾 和記[1]、渡邊 祐紀[1]、枝村 紅依[1]、中山 亮[2]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1,2]（1. 東京工業大学、2. 東京大学）
10:30 ～ 10:45

[3H08(一般講演)] リチウム過剰系正極 Li2MnO3-LiNi0.5Mn0.5O2の結晶 PDF法による結晶構造解明
○大石 昌嗣[1]、藤田 裕亮[1]、濵本 楽[1]、廣井 慧[2]、尾原 幸治[2]（1. 徳島大学、2. 高輝度光科学研究センター）
10:45 ～ 11:00

[3H09(一般講演)] アニオンレドックス反応を有するLiVO3正極材料の評価
○ユ デニス[1]（1. 国立研究開発法人　物質.材料研究機構）
11:00 ～ 11:15

[3H10(一般講演)] ハイエントロピー酸化物を用いた蓄電池正極材料
○河口 智也[1]、安田 優哉[1]、根本 菜摘[1]、下川 航平[1]、李 弘毅[1]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1]（1. 東北大学）
11:15 ～ 11:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16
座長:細野 英司(産業技術総合研究所)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S8-1 (1号館121教室)

[3H11(一般講演)] 正極熱分解過程における微視的考察

©公益社団法人 電気化学会

○東間 崇洋[1]、白岡 那規[1]、金谷 日出和[1] （1. 住友金属鉱山（株））

13:00 ～ 13:15

[3H12(一般講演)] LFP系リチウムイオン電池の系統安定化用途運用時の特異的な容量低下

○庄野 久実[1]、小林 陽[1]、中村 朋之[1] （1. 東京電力ホールディングス株式会社）

13:15 ～ 13:30

[3H13(一般講演)] 電池解体評価による LFP系電池の不均一劣化要因の解明

○小林 陽[1]、庄野 久実[1]、中村 朋之[1] （1. 東京電力ホールディングス（株））

13:30 ～ 13:45

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17

座長:西川 慶(国立研究開発法人物質・材料研究機構)【オンライン参加】

13:45 ～ 14:30 S8-1 (1号館121教室)

[3H14(一般講演)] 実運用を想定した三元系リチウムイオン電池の非破壊劣化解析

○松田 圭介[1]、小林 陽[1]、中村 朋之[1] （1. 東京電力ホールディングス株式会社）

13:45 ～ 14:00

[3H15(一般講演)] 負極にチタン酸リチウムを使用したリチウムイオン二次電池のセル内水分量と充電後のガス発生量および電極表面反応の定量化

○中 具道[1]、渡邉 祐輝[1]、猿渡 秀郷[1] （1. 株式会社　東芝）

14:00 ～ 14:15

[3H16(学生講演)] 低温劣化したリチウムイオン二次電池における自己発熱挙動の評価

○山川 まいあ[1]、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）

14:15 ～ 14:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)【現地参加】

14:45 ～ 15:30 S8-1 (1号館121教室)

[3H17(学生講演)] ラミネート型リチウムイオン二次電池の低温オペランド XRD測定に向けた検討

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

14:45 ～ 15:00

[3H18(一般講演)] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/黒鉛電池の熱安定性に及ぼす劣化の影響

○井上 尊夫[1]、駒形 将吾[1]、伊藤 勇一[1]、近藤 広規[1] （1. 株式会社 豊田中央研究所）

15:00 ～ 15:15

[3H19(一般講演)] 電極の3次元構造を反映したリチウムイオン電池特性予測プロトコル

○西川 慶[1]、井上 元[1,2]、万代 俊彦[1]、金村 聖志[1,3] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 九州大学、3. 東京都立大学）

15:15 ～ 15:30

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19

座長:小林 陽(東電ホールディングス)【現地参加】

15:30 ～ 16:15 S8-1 (1号館121教室)

[3H20(学生講演)] 環境温度が異なるリチウムイオン電池を並列接続させたモジュールの電気化学インピーダンススペクトル

○堀内 豪[1]、志村 重輔[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. 株式会社村田製作所）

15:30 ～ 15:45

[3H21(学生講演)] 劣化度の異なるリチウムイオン電池を並列接続させたモジュールにおける電流分配の観察と数値シミュレーション

○小野寺 幹太[1]、志村 重輔[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. 株式会社村田製作所）

15:45 ～ 16:00

[3H22(学生講演)] 電流ステップ後の電圧過渡応答による定位相素子 CPEパラメータ *T*及び*p*の決定

○高田 大輔[1]、志村 重輔[1,2]、伊藤 聡[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 株式会社村田製作所）

16:00 ～ 16:15

2023年3月27日(月)

S8-2

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション1

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)【現地参加】

08:45 ～ 09:30 S8-2 (1号館122教室)

[1I01(一般講演)] プレリチウムイオン化された高イオン導電性リジットポリマーを用いたリチウムイオ

©公益社団法人 電気化学会

ン電池用のシリコン系負極バインダーの開発

○張 佳穎[1]、孫 嘉澤[2] 、趙 越[2]、蘇 怡田[2]、孟 憲赫[2]、 厳 立京[2]、馬 廷麗[12]（1. 九州工業大学、2. 中国計量大学）

08:45 ～ 09:00

[1I02(大会学生会員講演)] ポリアクリル酸系バインダーを用いた Si系負極のマチュレーション処理の作用機構

○友井 悠斗[1]、山﨑 正悟[1]、多々良 涼一[1]、水田 浩徳[2]、河野 景[2]、森 悟郎[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. 富士フイルム和光純薬株式会社）

09:00 ～ 09:15

[1I03(一般講演)] 多孔金属セルメットを集電体としたLIB向け Si負極の容量及びサイクル特性評価

○大西 崇之[1]、竹林 浩[1]、竹山 知陽[1]、小川 光靖[1]（1. 住友電気工業株式会社）

09:15 ～ 09:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2

座長:高井 茂臣(京都大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S8-2 (1号館122教室)

[1I04(学生講演)] Operando Nanomechanical Measurements of Silicon Thin Film Electrode During Electrochemical Lithiation and Delithiation by Bimodal Atomic Force Microscopy

○プトラ リドワンプラタマ[1,2]、松下 恭介[2]、大西 剛[2]、増田 卓也[2,1]（1. 北海道大学、2. 物質材料研究機構）

09:30 ～ 09:45

[1I05(学生講演)] 次世代電池用 Si負極の溶液 Liプレドープ法における安定な SEI皮膜形成によるサイクル特性向上の検討

○榎本 光[1]、福室 瑛郷[1]、日又 悠輔[1]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学）

09:45 ～ 10:00

[1I06(一般講演)] 次世代電池用 Si負極への Li-ナフタレニド溶液を用いた Liプレドープの検討とそのメカニズム解析

○小沢 文智[1]、日又 悠輔[1]、榎本 光[1]、沢田 菜央[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学）

10:00 ～ 10:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3

座長:多々良 涼一(東京理科大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:30 S8-2 (1号館122教室)

[1I07(大会学生会員講演)] Si/マリモカーボン複合体の充放電特性

○喜島 龍斗[1]、郡司 浩之[1]、江口 美佳[1]（1. 茨城大学）

10:30 ～ 10:45

[1I08(一般講演)] SiO_x含有負極を用いたリチウムイオン二次電池の長寿命化に寄与する SEI被膜組成に関する考察

○井上 信洋[1]、中本 光則[1]、汲田 英之[1]（1. 株式会社村田製作所）

10:45 ～ 11:00

[1I09(大会学生会員講演)] SiO粒子の負極材料としての In-situ電気化学特性評価

○小嶌 一輝[1]、宇賀治 正弥[1,2]、山田 裕貴[1]、桑畑 進[1]（1. 大阪大学、2. パナソニックエナジー（株））

11:00 ～ 11:15

[1I10(大会学生会員講演)] Relaxation analysis of silicon-monoxide-mixed graphite anode lithiated under 0.1 C

○付 佳瑋[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[1]、高井 茂臣[1]（1. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4

座長:宮崎 晃平(京都大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S8-2 (1号館122教室)

[1I11(学生講演)] アルキルアミン塩酸塩/$AlCl_3$ イオン液体を用いたアルミニウム空気電池

○後藤 晃毅[1]、山本 龍雄[1]、池之上 卓己[1]、三宅 正男[1]、平藤 哲司[1]（1. 京都大学）

13:00 ～ 13:15

[1I12(一般講演)] フッ化物を用いたコンバージョン反応によるアルミニウム二次電池用正極材料の開発

○知久 昌信[1]、吉谷 真希[1]、國澤 剛志[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1]（1. 大阪公立大学）

13:15 ～ 13:30

[1I13(学生講演)] A reversible and dendrite-free Zn metal anode enabled by cationic solvation modulation

©公益社団法人 電気化学会

○楊 武海[1,2]（1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学）

13:30 ～ 13:45

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5

座長:知久 昌信(大阪公立大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S8-2 (1号館122教室)

[1I14(学生講演)] Ni-Zn二次電池のサイクル容量低下と負極リザーブ容量の関係

○井上 彰久[1]、小川 賢[1]、原田 弘子[2]、高澤 康行[2]、中村 涼[2]、野上 光造[2]（1. 公立諏訪東京理科大学、2. 株式会社日本触媒）

13:45 ～ 14:00

[1I15(一般講演)] ZnO合剤負極の充放電挙動における反応電子数解析

○竹川 寿弘[1]、森田 昌行[1]、安部 武志[1]（1. 国立大学法人　京都大学）

14:00 ～ 14:15

[1I16(大会学生会員講演)] 多孔質スズ電極における亜鉛金属の析出溶解挙動

○川畑 正幸[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、稲澤 信二[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大産官学）

14:15 ～ 14:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S8-2 (1号館122教室)

[1I17(学生講演)] 亜鉛－二酸化マンガン二次電池の２電子移動充放電に及ぼす鉄イオンの効果

○北村 仁[1]、中村 巧汰[1]、片山 祐[2]、中山 雅晴[1]（1. 山口大学大学院、2. 大阪大産研）

14:45 ～ 15:00

[1I18(一般講演)] 酸性電解液中における Mn酸化物の正極挙動

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

15:00 ～ 15:15

[1I19(学生講演)] アルカリ電解液における二酸化マンガン正極の充放電挙動に対する機能性セパレータの影響（2）

○岩﨑 朱璃[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2]、永塚 智三[3]、高見 洋史[3]、高野 香織[3]（1. 京大院工、2. 京大産官学、3. ENEOS）

15:15 ～ 15:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7

座長:片山 祐(大阪大学)【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S8-2 (1号館122教室)

[1I20(大会学生会員講演)] 水系電解液における酸化黒鉛電極の充放電挙動

○橋爪 雅史[1]、村上 美和[2]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]（1. 京大院工、2. 京大産官学）

15:30 ～ 15:45

[1I21(大会学生会員講演)] 亜鉛電解液におけるフッ化黒鉛電極の電気化学特性(2)

○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]、坂本 遼[2]、山崎 穣輝[3]、山田 貴哉[3]、平賀 健太郎[3]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大産官学、3. ダイキン工業株式会社）

15:45 ～ 16:00

[1I22(一般講演)] 活性炭を正極材料に用いた亜鉛負極電池

○吉川 正晃[1]、藤本 宏之[1]、森田 昌行[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1]（1. 京都大学）

16:00 ～ 16:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8

座長:宮原 雄人(京都大学)【現地参加】
16:30 ～ 17:15 S8-2 (1号館122教室)

[1I23(一般講演)] ソフトケミカル法を用いて合成した高結晶性含水型オキシ水酸化ニッケルの酸素発生反応活性評価

○池澤 篤憲[1]、小糸 進司[1]、荒井 創[1]（1. 東京工業大学）

16:30 ～ 16:45

[1I24(大会学生会員講演)] クエン酸錯体法により合成した $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$ を用いた正極の厚さが亜鉛－空 気二次電池の電気化学的特性に及ぼす影響

松本 諒祐[1]、○舘 龍星[1]、加藤 芳基[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1]（1. 岩手大学）

16:45 ～ 17:00

[1I25(学生講演)] 金属で修飾した窒化炭素の合成と Zn-空気

©公益社団法人 電気化学会

2次電池の空気極特性

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

17:00 ～ 17:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9

座長:宇井 幸一(岩手大学)【現地参加】

17:15 ～ 18:00 S8-2 (1号館122教室)

[1I26(学生講演)] 3Dインピーダンス法によるペロブスカイト型酸素発生触媒の活性変化挙動解析

○井上 雄太[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] （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）

17:15 ～ 17:30

[1I27(大会学生会員講演)] カーボン担体とペロブスカイト酸化物が酸素電極触媒活性および耐久性に対して相互に与える影響の検討

○倪 佳媛[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、池澤 篤憲[3]、荒井 創[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部、3. 東京工業大学物質理工学院応用化学系）

17:30 ～ 17:45

[1I28(大会学生会員講演)] アルカリ水溶液における層状ペロブスカイト酸塩化物の空気極触媒活性

○池田 宗浩[1]、宮原 雄人[1]、李 昌熹[1]、宮崎 晃平[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院、2. 京都大学産官学連携本部）

17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

S8-2

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10

座長:石橋 千晶(東京理科大学)【現地参加】

08:45 ～ 09:30 S8-2 (1号館122教室)

[2I01(一般講演)] Mg析出溶解特性に及ぼす大気成分の影響

○万代 俊彦[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

08:45 ～ 09:00

[2I02(一般講演)] マグネシウム負極におけるエーテル系電解液の反応機構解析

○上口 憲陽[1]、森 大輔[1]、金澤 愛子[1]、池澤 慶太[1]、中山 有理[1] （1. 株式会社村田製作所）

09:00 ～ 09:15

[2I03(一般講演)] $LiBH_4$を添加したマグネシウム二次電池用電解液の研究

○張 永[1]、久保田 昌明[1]、阿部 英俊[1]、金村 聖志[1,2] （1. 株式会社ABRI、2. 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11

座長:万代 俊彦(国立研究開発法人物質・材料研究機構)【現地参加】

09:30 ～ 10:15 S8-2 (1号館122教室)

[2I04(一般講演)] 低環境負荷を指向した Mg有機電池の特性評価

○大久保 匠[1]、野原 正也[1]、林 政彦[1]、田口 博章[1]、荒武 淳[1] （1. 日本電信電話株式会社NTT先端集積デバイス研究所）

09:30 ～ 09:45

[2I05(学生講演)] アルコール液相法による Hollandite型マンガン酸化物の極小ナノ粒子化とマグネシウム蓄電池正極特性

○飯村 玲於奈[1]、小林 弘明[1]、川﨑 栞[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

09:45 ～ 10:00

[2I06(一般講演)] マグネシウム二次電池電極材料の探索と電解液の改良

○石田 直哉[1]、窪田 啓吾[1]、マセセ タイタス[1]、坂尾 光正[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 兵庫県立工業技術センター）

10:00 ～ 10:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12

座長:小林 弘明(東北大学)【現地参加】

10:30 ～ 11:30 S8-2 (1号館122教室)

[2I07(大会学生会員講演)] マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$の高温・室温における電池特性および結晶・電子構造の組成依存

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

10:30 ～ 10:45

[2I08(大会学生会員講演)] Mg二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y-}$

©公益社団法人 電気化学会

$_zNi_xMn_yAl_zO_4$系酸化物の第一原理計算を用いた放電過程における安定構造および電子構造解析

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

10:45 ～ 11:00

[2I09(大会学生会員講演)] Mg二次電池正極材料0.3$MgCo_{2-x}Mn_xO_4$-0.7$Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$の合成と電池特性、結晶・電子構造の解析

○熊谷 真一[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚人[1]、井手本 康[1]（1. 東京理科大学）

11:00 ～ 11:15

[2I10(大会学生会員講演)] $MgMn_2O_4$の Mo,Al表面修飾による正極特性の検討および結晶・電子構造解析

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

11:15 ～ 11:30

2023年3月29日(水)

S8-2

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13

座長:山田 裕貴(大阪大学)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S8-2 (1号館122教室)

[3I01(大会学生会員講演)] 有機電解液中における黒鉛電極に対するフッ化物イオン種の挿入脱離挙動

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

08:45 ～ 09:00

[3I02(一般講演)] フッ化/脱フッ化反応を用いた新型デュアルカーボン電池の開発

○李 昌熹[1]、伊藤 優汰[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. 京都大学、2. ダイキン工業株式会社）

09:00 ～ 09:15

[3I03(一般講演)] Li^+/F^-または Mg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液の電気伝導率測定による溶液内平衡解析

○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）

09:15 ～ 09:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14

座長:西尾 和記(東京工業大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S8-2 (1号館122教室)

[3I04(大会学生会員講演)] フッ化物シャトル電池用非水系電解液を用いたアルミニウム負極の電気化学的挙動

○稲葉 蓮太郎[1]、坂本 遼[2]、住友 俊介[2]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大産官学）

09:30 ～ 09:45

[3I05(学生講演)] 高分子固体電解質を用いた全固体型 F^- シャトル電池の開発

○高橋 圭太朗[1]、岡部 裕海[1]、森田 紗希[1]、日野上 麗子[2]、安部 武志[3]、関 志朗[1]（1. 工学院大学大学院　工学研究科　化学応用学専攻、2. 京都大学　産官学連携本部、3. 京都大学大学院工学研究科　物質エネルギー化学専攻）

09:45 ～ 10:00

[3I06(大会学生会員講演)] 多環芳香族炭化水素材料へのフッ化物イオン挿入脱離の検討

○橋本 啓佑[1]、猪石 篤[1]、岡田 重人[1]、栄部 比夏里[1,2]、アルブレヒト 建[1]（1. 九州大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:00 ～ 10:15

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15

座長:猪石 篤(九州大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:30 S8-2 (1号館122教室)

[3I07(学生講演)] フッ化物シャトル電池適用に向けた電解析出 CNT複合 Cu正極の作製

○徳本 彩花[1]、児島 映理[2]、三栗谷 仁[2]、逢坂 哲彌[2]、門間 聰之[1,2]（1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

10:30 ～ 10:45

[3I08(一般講演)] CuF_2を用いたバルク型全固体フッ化物イオン電池の充放電特性評価

○下田 景士[1,2]、森田 善幸[1,3]、野井 浩祐[1,4]、福永 俊晴[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[5]（1. 京都大学産官学連携本部、2. 立命館大学、3.（株）ホンダ技術研究所、4.（株）トヨタ自動

©公益社団法人 電気化学会

車、5. 京都大学大学院工学研究科）
10:45 ～ 11:00

[3I09(一般講演)] CF_4支援反応性スパッタ法による $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$エピタキシャル薄膜作製と F^-伝導特性評価
〇深津 圭佑[1]、清水 亮太[1]、大井 あすか[1]、小林 成[1]、西尾 和記[1]、一杉 太郎[2]（1. 東京工業大学、2. 東京大学）
11:00 ～ 11:15

[3I10(一般講演)] フッ化ナトリウムを加えたフッ化物イオンシャトル電池負極合剤
〇渋谷 聡[1]、安部 武志[1]（1. 京都大学）
11:15 ～ 11:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16
座長:荒井 創(東京工業大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:30 S8-2 (1号館122教室)

[3I11(受賞講演)] リチウム空気二次電池の高重量エネルギー密度化に関する研究
〇松田 翔一[1]（1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構）
13:00 ～ 13:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17
座長:小沢 文智(成蹊大学)【現地参加】
13:30 ～ 14:30 S8-2 (1号館122教室)

[3I12(学生講演)] 溶液／表面経路放電反応を考慮したLi-O2電池のサイクル特性の有限要素法解析
〇花田 将太郎[1]、向山 義治[1]、中西 周次[1,2]（1. 大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 物質・材料研究機構）
13:30 ～ 13:45

[3I13(学生講演)] アミド系電解液を搭載したLi-O2電池が示す良好な電池特性の要因分析
〇後藤 輝海[1]、西岡 季穂[1]、田中 瑞季[1]、岩瀬 和至[2]、向山 義治[3]、中西 周次[1,4]（1. 大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 東京電機大学理工学部、4. 物質・材料研究機構）
13:45 ～ 14:00

[3I14(一般講演)] フッ素を導入した種々のアミド系リチウム酸素電池電解液の特性
〇西岡 季穂[1]、田中 瑞季[1]、後藤 輝海[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）
14:00 ～ 14:15

[3I15(一般講演)] 高エネルギー密度リチウム-空気二次電池を目指すケッチェンブラック自立膜担持正極触媒の検討
〇脇田 英延[1,2]、栗田 理奈[1,2]、米田 淑能[1,2]、竹口 竜弥[1,2]（1. 岩手大学、2. ALCA-SPRING）
14:15 ～ 14:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18
座長:松田 翔一(国立研究開発法人　物質・材料研究機構)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S8-2 (1号館122教室)

[3I16(一般講演)] オペランド XRDによるリチウム空気電池の正極反応の追跡
〇青木 誠[1]、Dilinigeer Dilixiati[1]、牛島 美奈子[1]、山田 涼美[1]、近藤 敏啓[1]（1. お茶の水女子大学）
14:45 ～ 15:00

[3I17(一般講演)] Li-空気電池における有機メディエータ塗工空気極と $LiNO_3$塩電解液による相乗効果とメカニズム解析
〇東 翔太[1]、茂呂 樹[1]、佐野 美月[1]、野村 晃敬[2]、小沢 文智[1]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学、2. 物質・材料研究機構）
15:00 ～ 15:15

[3I18(学生講演)] Li空気二次電池用 $LiNO_3$/G4電解液における Li溶解析出挙動に及ぼすレドックスメディエータの影響
〇岩﨑 大樹[1]、茂呂 樹[1]、佐野 美月[1]、東 翔太[1]、野村 晃敬[2]、小沢 文智[1]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1]（1. 成蹊大学、2. 物質・材料研究機構）
15:15 ～ 15:30

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19
座長:西岡 季穂(京都大学)【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S8-2 (1号館122教室)

[3I19(大会学生会員講演)] Li-O_2二次電池用 Redox Mediator固定正極の固定方法改善によるサイクル特性の向上
〇宮﨑 馨流[1]、門間 聰之[1]（1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）
15:30 ～ 15:45

[3I20(学生講演)] 非水系電解液を用いたルビジウム空気電池
〇藤本 竜成[1]、多々良 涼一[1]、五十嵐 大輔[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学）

©公益社団法人 電気化学会

15:45 ～ 16:00

[3I21(学生講演)] 黒鉛電極への電気化学的ルビジウムインターカレーション反応

○五十嵐 大輔[1]、藤本 竜成[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

16:00 ～ 16:15

2023年3月27日(月)

S8-3

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション1

座長:芹澤 信幸(慶應義塾大学)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J01(大会学生会員講演)] $K_xMn[Mn(CN)_6]$の沈殿合成とカリウム電池特性

○星 悠樹[1]、保坂 知宙[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

08:45 ～ 09:00

[1J02(学生講演)] Charge– discharge behavior of $KFeO_2$ positive electrode for K-ion battery using an FSA-based ionic liquid electrolyte

○焦 楷[1]、山本 貴之[1]、木内 久雄[2]、趙 昊憧[2]、野平 俊之[1] （1. 京都大学、2. 東京大学）

09:00 ～ 09:15

[1J03(一般講演)] カリウムイオン電池用アンチモン合金負極の創製

○道見 康弘[1,3]、薄井 洋行[1,3]、栗谷 和希[2,3]、西川 慶[4]、山本 貴之[5]、野平 俊之[5]、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、5. 京大エネ研）

09:15 ～ 09:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション2

座長:石川 正司(関西大学)【現地参加】
09:30 ～ 10:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J04(学生講演)] SL電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電に伴うインピーダンス挙動変化

○伊藤 陸哉[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

09:30 ～ 09:45

[1J05(一般講演)] Li[$N(CF_3SO_2)_2$]-sulfolane系電解液中における Li金属負極のサイクル特性に対する $[N(FSO_2)_2]^-$の添加効果

○西川 みか[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

09:45 ～ 10:00

[1J06(学生講演)] 鎖状エーテル系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]、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. 横浜国大先端科学高等研究院、3. 岡山大学基礎研）

10:00 ～ 10:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3

座長:野平 俊之(京都大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J07(一般講演)] ミクロ多孔炭素硫黄複合正極/Liフルセルの安定作動を目的とした DMEベース電解液の最適化

○松井 由紀子[1]、殿納屋 剛[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

10:30 ～ 10:45

[1J08(大会学生会員講演)] 充電メディエーター Anthraquinone-2-carboxylic acidの正極への固定化によるリチウム硫黄二次電池の電池特性向上

○井手本 真[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

10:45 ～ 11:00

[1J09(一般講演)] SPAN電極デザインによる液系リチウム-硫黄二次電池の高性能化

○撹上 健二[1]、秋本 賢作[1]、森島 裕司[1]、佐藤 宏美[1]、渋谷 厚輝[1]、渡辺 裕知[1]、科野 裕克[1]、矢野 亨[1] （1. 株式会社ADEKA）

11:00 ～ 11:15

[1J10(一般講演)] 水系バインダを用いた SPAN正極スラリーの混合条件と電極特性

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

11:15 ～ 11:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4

座長:安部 武志(京都大学)【現地参加】

©公益社団法人 電気化学会

11:30 ～ 12:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J11(特別講演)] リチウム金属蓄電池の開発―3DOMセパレータの開発―
○金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）
11:30 ～ 12:00

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション5

座長:福塚 友和(名古屋大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J12(大会学生会員講演)] 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（２）
○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）
13:00 ～ 13:15

[1J13(大会学生会員講演)] In-situ SEM-EDXによる全固体ナトリウム電池の反応分布解析
○野田 琢磨[1]、KIM Hanseul[1]、松井 直樹[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）
13:15 ～ 13:30

[1J14(大会学生会員講演)] Computational chemistry study on ionic conductivity of Boron Oxide materials as a possible electrolyte for solid-state batteries
○ハムーディ シッドアハメッド[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1] （1. 工学院大学）
13:30 ～ 13:45

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション6

座長:荒地 良典(関西大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J15(学生講演)] OperandoX線回折法を用いた anatase型 TiO_2におけるリチウム光脱離反応解析
○吉本 将隆[1]、清水 啓佑[1]、田村 和久[2]、鈴木 耕太[1]、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）
13:45 ～ 14:00

[1J16(学生講演)] 多孔質シリコン薄膜電極の作製とその酸化物系全固体電池特性
○丸本 晃平[1]、杉本 稜介[1]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1] （1. 同志社大理工）
14:00 ～ 14:15

[1J17(大会学生会員講演)] 酸化物系固体電解質の界面への金属中間層導入によるLi溶解・析出反応の解析
○伊藤 夕夏[1]、森 大輔[1]、小野寺 仁志[2]、下西 裕太[2]、吉田 周平[2] （1. 三重大学大学院工学研究科、2. 株式会社デンソー）
14:15 ～ 14:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション7

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J18(一般講演)] 酸化物系固体電解質へのショットピーニングにおける投射材粒子形状の影響
○兒玉 学[1]、髙嶋 快[1]、平井 秀一郎[1] （1. 東京工業大学）
14:45 ～ 15:00

[1J19(学生講演)] ペロブスカイト型 LLTO固体電解質を用いた酸化物系全固体 Li二次電池の高エネルギー密度化
○紀伊野 凪咲[1]、吉田 湧太[1]、及川 聖、荒地 良典[1] （1. 関西大学）
15:00 ～ 15:15

[1J20(一般講演)] Degradation Mechanism of Garnet-based All-Solid-State Li Metal Batteries Prepared by Aerosol Deposition
○Cheng Eric Jianfeng[1,2]、Kushida Yosuke[2]、Abe Takeshi[3]、Kanamura Kiyoshi[2] （1. Tohoku University 、2. Tokyo Metropolitan University 、3. Kyoto University）
15:15 ～ 15:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8

座長:鈴木 耕太(東京工業大学)【オンライン参加】
15:30 ～ 16:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J21(学生講演)] Li_3PO_4固体電解質－ $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正極界面抵抗の電圧・時間依存性
○大井 あすか[1]、西尾 和記[1]、枝村 紅依[1]、武田 祐希[1]、中山 亮[2]、小林 成[1]、清水 亮太[1]、一杉

©公益社団法人 電気化学会

太郎[1,2]（1. 東京工業大学、2. 東京大学）
15:30 ～ 15:45

[1J22(学生講演)] 固体電解質上に形成された $LiCoO_2$電極層におけるオペランド HAXPES反応解析

○岩間 司[1,2]、大西 剛[2]、増田 卓也[1,2]（1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構）
15:45 ～ 16:00

[1J23(一般講演)] Anti-perovskite型 Li_2FeSO正極活物質の電気化学特性および構造評価

○引間 和浩[1]、西本 麻呂[1]、三浦 雅也[1]、蒲生 浩忠[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学）
16:00 ～ 16:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション9

座長:忠永 清治(北海道大学)【現地参加】
16:30 ～ 17:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J24(一般講演)] 凍結乾燥法による粒状グラファイト負極の LiXコーティングと充放電特性

○松田 麗子[1]、髙橋 真代[1]、引間 和浩[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学）
16:30 ～ 16:45

[1J25(一般講演)] 液相からのアルジロダイド固体電解質による粒状グラファイト負極のコーティングと充放電特性

○髙橋 真代[1]、松田 麗子[1]、引間 和浩[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学）
16:45 ～ 17:00

[1J26(学生講演)] 溶液プロセスを用いた LGPS型硫化物電解質の作製

○谷垣 隼大[1]、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. 大阪公立大学）
17:00 ～ 17:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション10

座長:林 晃敏(大阪府立大学)【現地参加】
17:15 ～ 18:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

[1J27(一般講演)] 溶液法による $Li_{10}GeP_2S_{12}$固体電解質の短時間合成

○引間 和浩[1]、小川 海斗[1]、蒲生 浩忠[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学）
17:15 ～ 17:30

[1J28(大会学生会員講演)] Preparation of organic cation-doped LiI-Li_2S-P_2S_5-based hybrid solid electrolytes

○ファン トン[1]、常盤 輝[1]、掛須 雅子[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1]（1. 北海道大学）
17:30 ～ 17:45

[1J29(大会学生会員講演)] Enhanced Electrochemical Properties of Argyrodite Li_6PS_5Cl Solid Electrolyte by Chemical Factor of Liquid Phase Synthesis

○インドラワン ラディアンフェビ[1]、蒲生 浩忠[1]、永井 篤志[2,1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1]（1. 豊橋技術科学大学、2. ENSEMBLE3）
17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

S8-3

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション11

座長:入山 恭寿(名古屋大学)【現地参加】
08:45 ～ 09:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[2J01(受賞講演)] 蓄電デバイスにおけるミクロ～マクロな電気化学現象をつなぐ計測・解析手法の開発

○木村 勇太[1]（1. 東北大学）
08:45 ～ 09:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12

座長:佐野 光(LIBTEC)【現地参加】
09:15 ～ 10:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[2J02(一般講演)] *in situ*軟 X線吸収分光法を用いた全固体電池用硫化物固体電解質の水蒸気劣化機構解明

○山本 健太郎[1,2]、邉見 光紀[2]、渡邊 稔樹[2]、佐野 光[3]、中西 康次[4]、内山 智貴[2]、松永 利之[2]、高見 剛[2]、作田 敦[5]、林 晃敏[5]、辰巳砂 昌弘[5]、川本 浩二[5]、内本 喜晴[2]（1. 奈良女子大学、2. 京都大学、3. 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、4. 兵庫県立大学、5. 大阪公立大学）
09:15 ～ 09:30

[2J03(一般講演)] X線発光分光法による硫化物固体電解質の構造解析

王 諠群[1]、乙山 美紗恵[2]、○高原 晃里[1]、吉元 正嗣[1]、庄司 孝[1]、小林 弘典[2]（1. (株)リガ

©公益社団法人 電気化学会

ク、2. 産業技術総合研究所）
09:30 ～ 09:45

[2J04(一般講演)] 固体電解質フリー黒鉛合剤電極の電気化学特性
○片倉 誠士[1]、佐野 航輝[1]、福塚 友和[1]（1. 名古屋大学）
09:45 ～ 10:00

[2J05(一般講演)] 無歪 MXene負極を用いた全固体電池の開発
○川合 航右[1]、北浦 弘和[2]、細野 英司[2]、中島 宏[3]、塚崎 裕文[3]、森 茂夫[3]、林 晃敏[3]、大久保 將史[1]（1. 早稲田大学、2. 産業技術総合研究所、3. 大阪公立大学）
10:00 ～ 10:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション13
座長:山本 健太郎(奈良女子大)【現地参加】
10:30 ～ 11:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[2J06(学生講演)] カーボンナノチューブ被覆シリコン負極活物質を用いた全固体電池の特性評価
○栗岡 英司[1]、奈須 滉[1]、南里 佳寿[2]、孫 仁徳[2]、和田 拓也[2]、福井 弘司[2]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1]（1. 大阪公立大学、2. 積水化学工業）
10:30 ～ 10:45

[2J07(一般講演)] 準白色光共焦点 XRD測定による全固体LIBの電極厚さ方向反応分布のオペランド測定： X線エネルギー帯域の最適化による時間分解能向上検討
○佐野 光[1]、藤波 想[2]、村田 充弘[1]、伊藤 宏[1]、木内 久雄[2]、福田 勝利[2]、仲谷 友孝[2]、森野 裕介[1]、刀川 祐亮[1]、田中 拓海[1]、大西 仁志[1]、佐々木 勇治[1]、長山 大悟[1]、三輪 託也[1]、吉本 佳祐[1]、安部 武志[3]、川本 浩二[1]、福岡 歩[1]、川合 光幹[1]、嶋田 幹也[1]（1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター、2. 京都大学産官学連携本部、3. 京都大学大学院工学研究科）
10:45 ～ 11:00

[2J08(一般講演)] ドライルーム環境下で暴露した電極を用いた全固体 LIBの性能
○浅井 秀紀[1]、佐野 光[1]、夏野 賢広[1]、福岡 歩[1]（1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）
11:00 ～ 11:15

[2J09(一般講演)] ポリマー電解質・硫化物固体電解質複合材料の開発と全固体 LIBへの適用
○浜谷 俊平[1]、福岡 歩[1]（1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）
11:15 ～ 11:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14
座長:今西 誠之(三重大学)【現地参加】
11:30 ～ 12:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

[2J10(特別講演)] マグネシウム金属二次電池用正極材料の開発および充放電過程における結晶・電子構造解析
○井手本 康[1]（1. 東京理科大学）
11:30 ～ 11:45

[2J10-10-2add] 全体討論
11:45 ～ 12:00

2023年3月29日(水)

S8-3

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15
座長:宇賀田 洋介(横浜国大)【現地参加】
08:45 ～ 09:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J01(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解液が与える影響(2)
○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. 京都大学大学院）
08:45 ～ 09:00

[3J02(学生講演)] 希薄電極法によるハードカーボン負極のNa吸蔵／放出特性評価
○藤井 勇生[1]、五十嵐 大輔[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、高石 玲奈[2]、椎山 栄介[2]、松山 貴志[2]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社）
09:00 ～ 09:15

[3J03(一般講演)] 産業廃棄木綿タオルから作製された活性炭の SIB負極特性
○鈴木 純二[1]、周藤 千佳[1]、錦織 敏志[1]、Thao Mouakong[1]、高根 愁平[1]、藤井 勇生[1]（1. 松江工業高等専門学校）
09:15 ～ 09:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション16
座長:保坂 知宙(東京理科大学)【現地参加】

©公益社団法人 電気化学会

09:30 ～ 10:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J04(一般講演)] 酸化セリウムと酸化アンチモンの複合化に基づくナトリウムイオン電池負極の創製

○薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、上原 勲紀[2,3]、糸田 惟竜[2,3]、岩間 詠志[2,3]、大石 脩人[4]、新田 紀子[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. 高知工科大環境理工）

09:30 ～ 10:00

[3J05(学生講演)] 塩素ガスを用いた $LiFePO_4$の脱リチウムによるヘテロサイト型 $FePO_4$の作製およびナトリウム二次電池用正極への応用

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

09:45 ～ 10:00

[3J06(一般講演)] 結晶性の低下による P2型 $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$の電気化学特性の変化

○片岡 理樹[1]、田口 昇[1]、多田 幸平[1]、町田 晃彦[2]、竹市 信彦[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 量子科学技術研究開発機構）

10:00 ～ 10:15

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション17

座長:薄井 洋行(鳥取大学)【現地参加】

10:30 ～ 11:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J07(学生講演)] P2型 Na含有 Mn系層状酸化物の電気化学特性に影響する因子の検討

○栗山 朋大[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

10:30 ～ 10:45

[3J08(学生講演)] P'2型 $Na_{2/3}MnO_2$への Scの導入と Na電池正極特性

○守谷 洸大[1]、三浦 佑介[1]、キム ウンジョン[1]、保坂 知宙[1]、多々良 涼一[1]、熊倉 真一[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. ユミコアジャパン株式会社）

10:45 ～ 11:00

[3J09(大会学生会員講演)] 犠牲塩 Na_2CO_3を添加した P2型 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$電極の電気化学特性

○清水 優好[1]、前島 捷人[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、梅津 和照[2]、岡田 宣宏[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 旭化成株式会社）

11:00 ～ 11:15

[3J10(大会学生会員講演)] 機械学習を用いたナトリウムイオン電池用 Ni,Ti,Mn,Fe系層状酸化物正極材料の有望組成探索

○関根 紗綾[1]、保坂 知宙[1]、前島 捷人[1]、多々良 涼一[1]、中山 将伸[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 名古屋工業大学）

11:15 ～ 11:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション18

座長:坂口 裕樹(鳥取大学)【現地参加】

11:30 ～ 12:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J11(受賞講演)] ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質に関する先駆的研究

○林 晃敏[1] （1. 大阪公立大学）

11:30 ～ 12:00

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19

座長:石原 達己(九州大学)【現地参加】

13:00 ～ 13:45 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J12(一般講演)] 有機無機ハイブリッドセパレータを用いた酸化銀二次電池の諸特性

○小川 賢[1]、原田 弘子[2]、高澤 康行[2]、中村 涼[2]、野上 光造[2] （1. 公立諏訪東京理科大学、2. 株式会社日本触媒）

13:00 ～ 13:15

[3J13(学生講演)] 機能性セパレーターを用いた濃厚電解液中でのリチウム金属の析出・溶解反応

○元木 千波矢[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1]、西川 聡[2] （1. 横浜国立大学、2. 帝人株式会社）

13:15 ～ 13:30

[3J14(学生講演)] ATRP法を用いたポリマー被覆セパレータの開発と金属リチウム負極への適用

○山中 一輝[1]、松本 充博[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

13:30 ～ 13:45

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション20

座長:田港 聡(三重大学)【現地参加】

13:45 ～ 14:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J15(一般講演)] 多層構造を有する高空孔ポリイミドセパレータの物性と電気化学特性

○生原 雅貴[1]、榎本 拓巳[1]、魚岸 広太[1]、福澤

©公益社団法人 電気化学会

武治[1]、吉田 憲博[1]、森 辰男[1]、新堀 雄麻[2]、金村 聖志[2]（1. 株式会社スリーダムアライアンス、2. 東京都立大学大学院）

13:45 ～ 14:00

[3J16(一般講演)] 多層構造を有する高空孔ポリイミドセパレータを用いたリチウムイオン電池の特性

○二村 智哉[1]、生原 雅貴[1]、榎本 拓巳[1]、永原 良樹[1]、森 辰男[1]（1. 株式会社スリーダムアライアンス）

14:00 ～ 14:15

[3J17(一般講演)] 高空孔ポリイミドセパレータによるLi金属二次電池の寿命・信頼性向上および大型二次電池への取り組み

○津田 遼平[1]、佐藤 一也[1]、小島 直樹[1]、成岡 慶紀[1]（1. 株式会社スリーダムアライアンス）

14:15 ～ 14:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション21

座長:稲本 純一(兵庫県立大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J18(一般講演)] アミド系イオン液体電解質を用いたデュアルカーボン電池の開発

○山本 貴之[1]、二階堂 貴文[1]、小林 大展[1]、ヤダヴ アリシャ[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

14:45 ～ 15:00

[3J19(一般講演)] トリフェニルアミン部位を有するテトラチアフルバレン誘導体のセル内重合と重合物のアニオン挿入型有機正極としての特性評価

○佐野 光[1]、吉村 彩[2]、張 磊[3]、海老澤 春希[3]、清川 剛志[3]、藤田 浩一[3]、御崎 洋二[2,4]、八尾 勝[1]（1. 産総研、2. 愛媛大院理工、3. 株式会社ソミックマネージメントホールディングス、4. 愛媛大ＲＵ：Ｅ－ＵＳＥ）

15:00 ～ 15:15

[3J20(大会学生会員講演)] Ordered nanoporous membrane probing nanoconfined effects on non-Faradic and Faradic processes

○Liu Hongyu[1]、Pan Zheng-Ze[2]、Yu Wei[2]、Shen Zhaohan[1]、Nishihara Hirotomo[1,2]（1. 東北大学 IMRAM、2. 東北大学 AIMR）

15:15 ～ 15:30

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション22

座長:山本 貴之(京都大学)【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

[3J21(一般講演)] グラフェンライクグラファイトの種々の電解液中でのデュアルイオン電池正極特性

宮本 樹[1]、稲本 純一[1]、○松尾 吉晃[1]、田村 宜之[2]（1. 兵庫県立大学、2. エナジーウィズ株式会社）

15:30 ～ 15:45

[3J22(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アニオン挿入脱離反応の速度論的解析

○稲本 純一[1]、榎 翔也[1]、松尾 吉晃[1]（1. 兵庫県立大学大学院）

15:45 ～ 16:00

[3J23(一般講演)] Surface coating layer for prevent self-discharge of aqueous dual-ion battery

○楊 登堯[1]、Song Jun Tae[1]、渡邊 源規[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1]（1. 九州大学）

16:00 ～ 16:15

2023年3月27日(月)

S9-1/S9-2

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

セッション1（一般公演）

座長:高村 仁(東北大学)【現地参加】、中村 崇司(東北大学)【現地参加】
08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[1K01(大会学生会員講演)] 複数元素の化学ポテンシャル同時制御による電気化学 CO_2変換

○西川 郁奈[1,2]、山本 亮平[1]、木村 勇太[2]、中村 崇司[2]、雨澤 浩史[2]（1. (株)SOKEN、2. 東北大学多元物質科学研究所）

08:45 ～ 09:00

[1K02(一般講演)] $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$電解質を用いたPCFCの特性評価と供給ガスが与える影響

○小林 駿[1]、松田 マリック隆磨[1]、森 昌史[1]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、黒羽 智宏[2]、永田 陽平[3]、村上 剛瑠[3]、荒木 拓人[3]（1. 電力中央研究所、2. パナソニックHD、3. 横浜国立大学）

©公益社団法人 電気化学会

09:00 ～ 09:15

[1K03(一般講演)] 高耐熱性金属多孔体を適用した固体酸化物形燃料電池の性能

○沼田 昂真[1]、奥野 一樹[1]、細江 晃久[1]、塚本 賢吾[2]、真嶋 正利[2]、土田 斉[2] （1. 住友電気工業株式会社、2. 富山住友電工株式会社）

09:15 ～ 09:30

[1K04(一般講演)] $Pr(Ni_{1-x}\text{-}Fe_x)O_3$空気極材料とセリア電解質界面の安定性

○千葉 玲一[1] （1. 日本大学）

09:30 ～ 09:45

[1K05(一般講演)] カソード分極された $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}\text{-}Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$複合体モデル電極の抵抗変化挙動

○石井 暁大[1]、根本 菜摘[1]、山口 実奈[1]、及川 格[1]、高野 彬[2]、人見 卓磨[2]、林 真大[2]、高村 仁[1] （1. 東北大学、2. 株式会社デンソー）

09:45 ～ 10:00

[1K06(一般講演)] Niナノ粒子–サマリアドープセリア水素極の SOEC/SOFC可逆作動特性

○西野 華子[1]、Daas Eman[2]、山田 祐貴[3]、高橋 洋祐[3]、内田 裕之[2] （1. 山梨大学　水素・燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター、3. 株式会社ノリタケカンパニーリミテド）

10:00 ～ 10:15

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

セッション2（学生講演）

座長:樋口 透(東京理科大学)、雨澤 浩史(東北大学)【現地参加】
10:15 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[1K07(学生講演)] 電極支持型の固体酸化物形可逆セルの電気化学特性に関する研究

○尾崎 稜太[1]、山田 敬[2]、池川 和孝[2]、川畑 勉[3]、瓜生 智愛[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　工学部機械航空工学科、2. 水素エネルギーシステム専攻、3. 水素エネルギー国際研究センター、4. 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 持続的共進化地域創成拠点、6. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

10:15 ～ 10:30

[1K08(学生講演)] 固体酸化物形可逆セルの燃料極作製条件依存性と緩和時間分布解析

○長友 耀平[1,2]、遠藤 直希[1,3]、福元 拓朗[1,3]、立川 雄也[1,3,4,5]、松田 潤子[1,4,5,6]、佐々木 一成[1,3,4,5,6,7] （1. 九州大学、2. 工学部機械航空工学科、3. 工学府水素エネルギーシステム専攻、4. 水素エネルギー国際研究センター、5. 次世代燃料電池産学連携研究センター、6. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、7. エネルギー研究教育機構）

10:30 ～ 10:45

[1K09(学生講演)] 参照極付き電極支持型 SOFCの試作及び特性評価

○上野 将輝[1]、髙橋 伊久磨[1]、嘉藤 徹[2] （1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

[1K10(学生講演)] Surface Modification of Co_3O_4 as a new concept cathode for Solid Oxide Fuel Cells

ナルマンダフ ホンゴルゾル[1]、石原 達己[1]、高垣 敦[1]、Song Jun Tae[1]、○渡邊 源規[1] （1. 九州大学）

11:00 ～ 11:15

[1K11(学生講演)] Dual-Phase 固体電解質内の酸素イオン伝導の分子動力学的解析

○伊藤 至時[1]、伊地知 卓己[2]、徳増 崇[2]、永島 浩樹[3] （1. 琉球大学大学院、2. 東北大学流体科学研究所、3. 琉球大学）

11:15 ～ 11:30

[1K12(学生講演)] $BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$セラミックスおよび膜膜の中温域における特異なイオン伝導性

○野竹 剛[1]、門脇 勇優[1]、武田 千広[1]、志賀 大亮[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] （1. 東京理科大学、2. 東北大学 多元研）

11:30 ～ 11:45

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

セッション3（学生講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)【現地参加】、松井 敏明(京都大学)【現地参加】
13:00 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[1K13(学生講演)] ヘテロタングステートアニオンを使用したレドックスフロー固体高分子形燃料電池の性能評価

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

13:00 ～ 13:15

[1K14(学生講演)] アニオン交換膜型燃料電池内部における水分布の中性子イメージング

©公益社団法人 電気化学会

○白勢 裕登[1]、西山 博通[2]、川本 鉄平[2]、林田 洋寿[3]、犬飼 潤治[4] （1. 山梨大学 大学院、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 一般財団法人総合科学研究機構、4. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター）

13:15 ～ 13:30

[1K15(学生講演)] Water molecules in Anion Exchange Membrane Fuel Cells using Raman and Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopies

○Wakolo Solomon Wekesa[1]、Nishiyama Hiromichi[2]、Miyatake Kenji[2,3]、Inukai Junji[2,3] （1. 山梨大学大学院医工農学総合教育部、2. 水素・燃料電池ナノマテリアルセンター 山梨大学、3. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター）

13:30 ～ 13:45

[1K16(学生講演)] 複合系フタロシアニン触媒の調製とアルカリ溶液中での酸素還元特性

○加美川 裕貴[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1] （1. 九州工業大学大学院）

13:45 ～ 14:00

[1K17(学生講演)] マンガン系複合酸化物の湿式合成と酸素電極触媒特性

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

14:00 ～ 14:15

[1K18(学生講演)] PEFCカソードのための、酸性溶液中における自然電位が高い酸化物系触媒の酸素還元反応の研究

○柳 雄大[1]、松澤 幸一[2]、永井 崇昭[3]、門田 隆二[3]、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）

14:15 ～ 14:30

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:林 灯(九州大学)、伊藤 省吾(兵庫県立大学)【現地参加】
14:30 ～ 16:00 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[1K19(学生講演)] アンモニア窒化法を用いた PEFC用チタン酸窒化物カソード触媒の合成における熱処理雰囲気中の酸素濃度が及ぼす効果

○玉置 友史[1]、清野 智史[1]、永井 崇昭[2]、門田 隆二[2]、石原 顕光[2]、植竹 裕太[1]、中川 貴[1] （1. 大阪大学、2. 横浜国立大学）

14:30 ～ 14:45

[1K20(大会学生会員講演)] 酸化チタン担体を用いた固体高分子形燃料電池用カソード触媒の開発

○岩松 京吾[1]、髙橋 伊久磨[1] （1. 千葉工業大学）

14:45 ～ 15:00

[1K21(学生講演)] 固体高分子形燃料電池カーボンフリー触媒として用いる SnO_2ナノ粒子のドーピング効果

○福田 剛士[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

15:00 ～ 15:15

[1K22(学生講演)] SnO_2担体を用いた固体高分子形燃料電池における電解質膜の化学劣化に関する研究

○中村 省吾[1]、野田 志云[2]、安武 昌浩[3]、西原 正通[2,3]、松田 潤子[2,3]、林 灯[2,3,5,6]、佐々木 一成[2,3,4,5] （1. 九州大学大学院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. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、5. 九州大学大学院 工学研究院・工学府、6. エネルギー研究教育機構）

15:15 ～ 15:30

[1K23(学生講演)] タンタル系材料を担体に用いた固体高分子形燃料電池電極触媒の研究

○佐波 呼治朗[1]、西泉 亮佑[2]、井上 裕介[2]、野田 志云[3]、安武 昌浩[4,3]、松田 潤子[2,3,4]、林 灯[2,3,4,5]、佐々木 一成[2,3,4,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 水素エネルギー国際研究センター、4. 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. エネルギー研究教育機構、6. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

15:30 ～ 15:45

[1K24(学生講演)] メソポーラスカーボンファイバーシート電極の開発

○池田 優作[1]、林 灯[1]、永山 まゆみ[1]、大隈 智史、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

15:45 ～ 16:00

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:内山 智貴(京都大学)【現地参加】
16:00 ～ 17:00 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

©公益社団法人 電気化学会

[1K25(学生講演)] 大規模反応分子動力学シミュレーションによる固体高分子形燃料電池の高出力化に向けたカソード触媒層における炭素担体のメゾ細孔構造が電極反応活性に与える影響の検討
○中村 哲也[1]、大槻 陸[1]、浅野 優太[1]、陳 茜[1]、大谷 優介[1]、尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1]（1. 東北大学）
16:00 ～ 16:15

[1K26(学生講演)] 3D-Visualization of the oxygen partial pressure ($p(O_2)$) within a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) during cell operation at higher temperatures.
○クリストファー シュライバー[1]、西山 博通[2]、犬飼 潤治[3]（1. 山梨大学　医工農学総合教育部、2. 山梨大学　水素・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）
16:15 ～ 16:30

[1K27(学生講演)] Distribution of oxygen partial pressure in operating polymer electrolyte fuel cell at temperatures higher than 80 degrees
○カプルワ アンナ[1]、シュライバー クリストファー[1]、西山 博通[2]、柿沼 克良[2]、犬飼 潤治[3]（1. 山梨大学大学院、2. 水素燃料電池ナノ材料研究センター、3. クリーンエネルギー研究センター）
16:30 ～ 16:45

[1K28(学生講演)] 親水性酸化物/Nafionコンポジット膜の作製と評価
○大野 竜治[1]、柿沼 克良[1]（1. 山梨大学）
16:45 ～ 17:00

2023年3月28日(火)

S9-1/S9-2

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:星 永宏(千葉大学)【現地参加】、五百蔵 勉(産業技術総合研究所)【現地参加】
08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[2K01(学生講演)] 気相合成した Pt-多元系合金単結晶表面系の構成元素種が及ぼす ORR特性への影響
○千田 祥大[1]、富森 雄[1]、田口 昇[2]、五百蔵 勉[2]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院、2. 産業技術総合研究所）
08:45 ～ 09:00

[2K02(大会学生会員講演)] Pt-ハイエントロピー合金系の酸素還元反応特性に及ぼす軽元素添加の影響
○江幡 朋陽[1]、千田 祥大[1]、富森 雄[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院）
09:00 ～ 09:15

[2K03(大会学生会員講演)] Pt-ハイエントロピー合金単結晶低指数面の ORR特性に及ぼすメラミン表面修飾の影響
○小林 拓海[1]、千田 祥大[1]、富森 雄[1]、江幡 朋陽[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院）
09:15 ～ 09:30

[2K04(大会学生会員講演)] 120℃プロトン性イオン液体中の酸素還元反応を活性化するPt表面構造
○松永 才都[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大学）
09:30 ～ 09:45

[2K05(大会学生会員講演)] メラミンによる Pt_3Co合金単結晶電極上の酸素還元反応の活性化
○亀井 拓郎[1]、中村 将司[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大院工）
09:45 ～ 10:00

[2K06(学生講演)] 吸着等温測定によるインク中アイオノマー吸着におけるアルコール分率の影響の検討２
Investigation of ionomer adsorption behavior of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst (2)
○呉 丹[1]、嘉陽 奈々[1]、Jayawickrama Samindi Madhubha[1,2]、Yin Kan Phua[1]、田中 直樹[1,2]、藤ヶ谷 剛彦[1,2,3]（1. 九州大学大学院工学府、2. WPI-I2CNER2、3. 九州大学CMS）
10:00 ～ 10:15

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

セッション７（学生講演）

座長:竹口 竜弥(岩手大学)、中村 将志(千葉大学)【現地参加】
10:15 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

©公益社団法人 電気化学会

[2K07(学生講演)] Pt-Ta-Co系触媒を用いた固体高分子形燃料電池に関する研究
〇宮本 亮[1]、西泉 亮佑[1]、小川 泰知[1]、野田 志云[1]、安武 昌弘[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）
10:15 ～ 10:30

[2K08(学生講演)] 電界紡糸法を用いたカーボン系一体型（ GDL＋触媒層）電極の検討
〇Asif Raad[1]、永山 まゆみ[1]、佐々木 一成[1]、林 灯[1] （1. 九州大学）
10:30 ～ 10:45

[2K09(学生講演)] 固体高分子形燃料電池の自立型マイクロポーラス層に関する研究
〇吉川 誠[1]、山本 浩太郎[2]、安武 昌浩[4]、野田 志云[3]、松田 潤子[3,4]、林 灯[2,3,4,5]、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）
10:45 ～ 11:00

[2K10(大会学生会員講演)] 異なる炭素担体を用いたPEFCにおけるカソード用PtNi/C触媒の調製と性能評価
〇山口 和希[1]、吉田 拓未[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜也[1] （1. 岩手大学）
11:00 ～ 11:15

[2K11(大会学生会員講演)] マリモカーボンの構造変化がPEFC性能に及ぼす影響
〇髙村 康平[1]、鷲尾 浩和[1]、郡司 浩之[1]、江口 美佳[1] （1. 茨城大学）
11:15 ～ 11:30

[2K12(学生講演)] 固体高分子形燃料電池用非白金酸素還元触媒としてのピラジンカルボン酸―Zr錯体から調製した Zr酸化物系触媒の高活性化
〇竹内 悠[1]、松澤 幸一[2]、渡辺 啓太[1]、永井 崇昭[3]、黒田 義之[2,3]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3] （1. 横浜国立大学 大学院理工学府、2. 横浜国立大学 大学院工学研究院、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院）
11:30 ～ 11:45

2023年3月29日(水)

S9-1/S9-2

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

セッション８（学生講演）

座長:山崎 眞一(産業技術総合研究所)【現地参加】
09:00 ～ 09:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[3K01(大会学生会員講演)] Durability and performance of Pt-M Nanowires as Cathode Catalysts under PEFC Operating Condition
〇GARAVDORJ BATNYAGT[1]、吉田 拓未[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）
09:00 ～ 09:15

[3K02(大会学生会員講演)] 固体高分子形燃料電池におけるPtCo/C ナノ粒子触媒の酸処理の性能評価
〇原 柊斗[1]、Batnyagt Garavdorj[1]、才川 雅登[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1] （1. 応用電気化学(竹口)研究室）
09:15 ～ 09:30

[3K03(大会学生会員講演)] PEFCカソード用 PtCoナノワイヤー/C触媒の合成条件が発電特性に及ぼす影響
〇柴田 晃輔[1]、才川 雅登[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）
09:30 ～ 09:45

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:杉本 渉(信州大学)【現地参加】
09:45 ～ 10:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[3K04(一般講演)] 四級ホスホニウムカチオンを含む水酸化物イオン伝導性混合イオン液体中における各種触媒の酸素還元活性評価
〇棟方 裕一[1]、若林 稜真[1]、金村 聖志[1] （1. 東京都立大学）
09:45 ～ 10:00

[3K05(一般講演)] 電極触媒反応の RDE解析法を考え直す － ORRを例に －
〇加納 健司[1]、横山 悠子[1]、永井 崇昭[2]、石原 顕光[2]、山本 雅博[3]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]

©公益社団法人 電気化学会

（1. 京都大学、2. 横浜国立大学、3. 甲南大学）

10:00 ～ 10:15

[3K06(一般講演)] メソポーラスカーボンに担持した Ptと Pt合金系触媒の電気化学特性

○大門 英夫[1]、吉川 天崇[1]、宮田 大世[1]、岡 佑樹[1]、金 珉暎[1]、土井 貴之[1]、井上 秀男[2]、稲葉 稔[1]（1. 同志社大学、2. 石福金属興業）

10:15 ～ 10:30

[3K07(一般講演)] アクティブラーニングによる非白金水素酸化触媒の開発

○加藤 優[1]、Tadgell Colin[1]、ディーブ 冴[2]、星 敬仁[1]、袖山 慶太郎[2]、八木 一三[1]（1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構）

10:30 ～ 10:45

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:加藤　優(北海道大学)【現地参加】
10:45 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[3K08(一般講演)] 水素中のハロゲン化物による燃料電池発電性能への影響

○松田 佳之[1]、清水 貴弘[1]、今村 大地[1]（1. (一財)日本自動車研究所）

10:45 ～ 11:00

[3K09(一般講演)] 固体高分子形燃料電池アノードにおける酸化物担体が Pt合金ナノ粒子上の H_2O_2生成抑制プロセスに与える影響の第一原理計算による検討

○尾澤 伸樹[1]、加納 諒也[1]、久保 百司[1]（1. 東北大学）

11:00 ～ 11:15

[3K10(一般講演)] Mitigation of Chemical Degradation of Nafion Membrane with EnhancedOutput Performance by Incorporation of SiO_2 into Anode Catalyst Layer

○バーバー モハメド[1]、イムラン ムハンマド[1]、西野 華子[1]、内田 裕之[1]（1. 山梨大学）

11:15 ～ 11:30

[3K11(一般講演)] NEDOプロジェクトで開発された種々のアノード触媒の H_2O_2生成抑制と耐久性

○内田 裕之[1]、Imran Muhammad[1]、Farooq Muhammad[2]、杉本 渉[2]、千坂 光陽[3]、長野 和佳[4]、竹口 竜弥[4]（1. 山梨大学、2. 信州大学、3. 弘前大学、4. 岩手大学）

11:30 ～ 11:45

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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（一般講演）

座長:轟 直人(東北大学)【現地参加】、本林 健太(名古屋工業大学)【現地参加】
13:00 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

[3K12(一般講演)] 吸着等温測定によるインク中アイオノマー吸着におけるアルコール分率の影響の検討１

○藤ヶ谷 剛彦[1,2,3]、呉 丹[1]（1. 九州大学、2. 九州大学I2CNER、3. 九州大学分子システム科学センター）

13:00 ～ 13:15

[3K13(一般講演)] プロトン性イオン液体の触媒表面吸着挙動に対する表面増強赤外観測

○北川 寛[1]、篠崎 良太[1]、武内 幹生[2]、本林 健太[2]（1. (株)デンソー、2. 国立大学法人名古屋工業大学大学院工学研究科）

13:15 ～ 13:30

[3K14(一般講演)] カフェインによる Pt単結晶電極上の酸素還元反応の活性化機構

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

13:30 ～ 13:45

[3K15(一般講演)] 含窒素有機物修飾白金触媒の特性評価

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

13:45 ～ 14:00

[3K16(一般講演)] メラミンポリマーによる白金触媒の酸素還元活性上昇効果

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

14:00 ～ 14:15

[3K17(一般講演)] 有機修飾触媒を用いた PEFCセル仕様の開発

○東芝エネルギーシステムズ株式会社　椎野 佳祐[1]、木原 洋平[1]、干鯛 将一[1]、霜鳥 宗一郎[1]（1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社）

14:15 ～ 14:30

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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(受賞・特別講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)【現地参加】
14:30 ～ 16:00 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

©公益社団法人 電気化学会

[3K18(受賞講演)] 各種燃料電池の研究・開発と100kWりん酸形燃料電池の商用化

○高野 洋[1]、高橋 正樹[1]、和田 崇徳[1]、青木 信[1]、中川 功夫[1]（1. 富士電機株式会社）

14:30 ～ 15:15

[3K19(特別講演)] PEFC内部の構造・輸送特性の解明に資する大規模分子シミュレーション

○徳増 崇（1. 東北大学流体科学研究所）

15:15 ～ 16:00

2023年3月27日(月)

S10

S10会場 | S10.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:畠山 義清(群馬大学)【現地参加】
09:15 ～ 10:15 S10 (9号館924教室)

[1L01(学生講演)] 加圧熱水処理竹残渣を原料とするKOH賦活活性炭の電気二重層キャパシタ電極への応用

○宮田 琉聖[1]、小野寺 英晴[2]、坪田 敏樹[3]（1. 九州工業大学応用化学科、2. 九州工業大学工学府工学専攻、3. 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系）

09:15 ～ 09:30

[1L02(学生講演)] カーボン亜鉛ハイブリッドキャパシタにおけるカーボン種と出力性能

○杉原 光[1]、小川 賢[1]、原田 弘子[2]、高澤 康行[2]、中村 涼[2]、野上 光造[2]（1. 公立諏訪東京理科大学、2. 株式会社日本触媒）

09:30 ～ 09:45

[1L03(学生講演)] 束縛分子の超高速酸化還元応答に対するナノ空間サイズの依存性

○仲宗根 魁哉[1]、滝本 大裕[2]（1. 琉球大学大学院理工学研究科、2. 琉球大学理学部）

09:45 ～ 10:00

[1L04(学生講演)] メラミン熱分解中間生成物の調整条件がEDLC特性に及ぼす影響

○YILIYA AISHAN[1]、齊藤 丈靖[1]、武藤 明徳[1]（1. 大阪公立大学）

10:00 ～ 10:15

S10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)【現地参加】
10:30 ～ 11:15 S10 (9号館924教室)

[1L05(学生講演)] 層状複水酸化物の層間アニオンがキャパシタ性能に与える影響

○栗原 康輔[1]、藤代 史[2]、中村 崇司[3]、大石 昌嗣[4]、髙橋 伊久磨[1]（1. 千葉工業大学、2. 高知大学、3. 東北大学、4. 徳島大学）

10:30 ～ 10:45

[1L06(学生講演)] 異種金属置換 $Li_3V_2(PO_4)_3$を用いた$Li_4Ti_5O_{12}$//$Li_3V_2(PO_4)_3$フルセルのサイクル安定化とメカニズム解明

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

10:45 ～ 11:00

[1L07(学生講演)] 希薄分散液を用いたスプレードライ法によるコアシェル型バナジン酸リチウムカーボン複合体負極の創製

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

11:00 ～ 11:15

S10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:安東 信雄(武蔵エナジーソリューションズ株式会社)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S10 (9号館924教室)

[1L08(特別講演)] レーザー加工穴あき電極を用いた次世代エネルギーデバイスの入出力特性とエネルギー密度の向上

○松本 太[1]（1. 神奈川大学）

11:15 ～ 12:00

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション4（一般講演）

座長:坪田 敏樹(九州工業大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S10 (9号館924教室)

[1L09(一般講演)] シームレス活性炭電極を用いた脱塩キャパシタの容量特性に対する電解液中の不純物の影響

○白石 壮志[1]、長田 存[1]、畠山 義清[1]、塚田 豪彦[2]（1. 群馬大学、2. アイオン株式会社）

13:00 ～ 13:15

[1L10(一般講演)] 熱分解カーボンコートによる活性炭の低抵抗化とその EDLC特性

○恩田 潔[1]、石井 陽祐[2]、川崎 晋司[2]（1. 株式会社ＴＹＫ　炭素材料研究所、2. 名工大・院

©公益社団法人 電気化学会

エ）
13:15 ～ 13:30

[1L11(一般講演)] コロイド量子ドットの階層的ナノポーラス構造による高エネルギー密度スーパーキャパシタの開発
イルハム ムハッマッド[2,3]、セプティアントリキ[2]、ウランダリ レトノ[2,4]、真島 豊[4]、イスカンダル フェリー[3]、岩佐 義広[2,5]、○ビスリサトリア[1,2,4]（1. 東京農工大学、2. 理化学研究所、3. バンドン工業大学、4. 東京工業大学、5. 東京大学）
13:30 ～ 13:45

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション5（特別講演）
座長:白石 壮志(群馬大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S10 (9号館924教室)

[1L12(特別講演)] 高耐熱リチウムイオンキャパシタの耐久性・安全性と応用事例
○三尾 巧美[1]、小松原 幸弘[1]、小林 央人[1]、大参 直輝[1]、長谷川 英之[1]、山口 観世[1]、西 幸二[1]（1. 株式会社ジェイテクト）
13:45 ～ 14:30

S10会場 | S10.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:沖田 尚久(東京農工大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S10 (9号館924教室)

[1L13(一般講演)] 酸化グラフェン電気二重層キャパシタの繰り返しサイクル特性評価
○鯉沼 陸央[1]、田中 貴章[1]、津川 樹[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1]（1. 熊本大学）
14:45 ～ 15:00

[1L14(一般講演)] 酸化黒鉛リチウムキャパシタにおけるグライム系電解液の効果
○白石 壮志[1]、関 龍一[1]、畠山 義清[1]（1. 群馬大学）
15:00 ～ 15:15

[1L15(一般講演)] 高電圧かつ広電圧、超高出力を特徴とする新規カリウムイオンキャパシタの開発
○梅津 和照[1]、岡田 宣宏[1]、小山田 純也[2]、保坂 知宙[2]、多々良 涼一[2]、駒場 慎一[2]（1. 旭化成株式会社、2. 東京理科大学）
15:15 ～ 15:30

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション7（特別講演）
座長:石本 修一(日本ケミコン(株))【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S10 (9号館924教室)

[1L16(特別講演)] 金属溶湯脱成分法を用いた金属の共連続ナノポーラス化と電解コンデンサへの応用
○加藤 秀実（1. 東北大学金属材料研究所）
15:30 ～ 16:15

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション8（一般講演）
座長:畠山 義清(群馬大学)【現地参加】
16:30 ～ 17:00 S10 (9号館924教室)

[1L17(一般講演)] 導電性高分子固体コンデンサの耐電圧向上のための誘電体皮膜の欠陥制御
Quintero David[1]、松矢 陽哲[1]、北野 翔[1]、○幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学）
16:30 ～ 16:45

[1L18(一般講演)] RuO_2-TiO_2複合ナノシート電極の組成と膜厚が蓄電能に及ぼす影響
○杉本 渉[1]、ヘルマワン アンガ[1]、齋藤 亮太[1]、村松 佳祐[1]（1. 信州大学）
16:45 ～ 17:00

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション9（特別講演）
座長:杉本 渉(信州大学)【現地参加】
17:00 ～ 17:45 S10 (9号館924教室)

[1L19(特別講演)] EDLCの電気化学インピーダンス測定の実際
○内田 悟史[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）
17:00 ～ 17:45

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション10（全体討論）
座長:白石 壮志(群馬大学)【現地参加】、杉本 渉(信州大学)【現地参加】
17:45 ～ 18:00 S10 (9号館924教室)

[1L-1745-1add] 全体討論
17:45 ～ 18:00

S11

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション1-1
座長:井口 翔之(京都大学)【現地参加】
13:30 ～ 14:30 S11 (5号館542教室)

©公益社団法人 電気化学会

[1M01(一般講演)] 触媒損傷を受けた酸化イリジウム被覆チタン電極の電気化学挙動
○阿部 光[1]、和田 充弘[2]、大谷 俊介[1]、曽根 幸宏[1] （1. (株)ナカボーテック、2. 三井金属鉱業(株)）
13:30 ～ 13:45

[1M02(一般講演)] 高効率な電解オゾン生成が可能な白金ナノスポンジ電極の創製
○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）
13:45 ～ 14:00

[1M03(一般講演)] 電気化学酸化による酸化グラフェンの作製と直接電気化学還元による rGOの作製と評価
○古茂田 将人[1]、仁科 勇太[1] （1. 岡山大学）
14:00 ～ 14:15

[1M04(一般講演)] 自動探索ロボットを用いた電極触媒の高速スクリーニング
○小寺 正徳[1]、佐山 和弘[1] （1. 産業技術総合研究所）
14:15 ～ 14:30

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション1-2

座長:小寺 正徳(産業技術総合研究所)【現地参加】
14:45 ～ 16:00 S11 (5号館542教室)

[1M05(一般講演)] 機械学習技術を活用した気相 CO_2電解還元の高性能化のための電極材料探索
○兼古 寛之[1]、西田 梨乃[1]、ジア チンシン[1]、福永 哲也[1] （1. 出光興産株式会社）
14:45 ～ 15:00

[1M06(大会学生会員講演)] 14員環構造を有する Ni錯体をカソードに用いた CO_2電解還元
○村田 紘基[1]、稲田 孟[1]、井口 翔之[1]、難波江 裕太[2]、大山 順也[3]、高浜 諒[4]、山内 智史[4]、小川 真南[4]、守谷 誠[4]、浪花 晋平[1]、田中 庸裕[1]、寺村 謙太郎[1] （1. 京都大学、2. 東京工業大学、3. 熊本大学、4. 静岡大学）
15:00 ～ 15:15

[1M07(一般講演)] Pt上で CO_2還元中間体 COから CH_4が生成する反応のメカニズム解析
○松田 翔風[1,2]、田中 美沙[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 弘前大学）
15:15 ～ 15:30

[1M08(一般講演)] Cu-Auナノ粒子合金による CO_2還元のメカニズム特性
○由井 悠基[1]、柳田 恵[2]、野中 敬正[3]、鳥本 司[2] （1. トヨタ自動車株式会社、2. 名古屋大学、3. 豊田中央研究所）
15:30 ～ 15:45

[1M09(一般講演)] アニオン交換膜を用いた SPE電解による CO_2還元反応
○安井 優[1]、井口 翔之[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 京都大学）
15:45 ～ 16:00

2023年3月28日(火)

S11

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション2-1

座長:菅原 勇貴(東京工業大学)【現地参加】
09:15 ～ 10:15 S11 (5号館542教室)

[2M01(一般講演)] ポストアニールによる $NiCoO_x$/Ni電極からの触媒層剥離の抑制
○轟 直人[1]、長澤 兼作[2]、円城寺 勇斗[3]、光島 重徳[2,3] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、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理工学府）
09:15 ～ 09:30

[2M02(一般講演)] 水電解アノードにおけるペロブスカイト型酸化物触媒の設計
○髙橋 伊久磨[1]、片山 航介[1]、藤代 史[2]、大石 昌嗣[3] （1. 千葉工業大学、2. 高知大学、3. 徳島大学）
09:30 ～ 09:45

[2M03(一般講演)] Irナノ粒子を担持した単層 WS_2ナノシートの水電解特性
○北野 翔[1]、田鎖 玲子[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）
09:45 ～ 10:00

[2M04(一般講演)] ナノレベルでエッチング処理した炭素表面への Fe-N-C触媒活性点の修飾と酸素発生反応促進
○丸山 純[1]、丸山 翔平[1]、澁谷 節子[1]、城間 純[2] （1. 大阪産業技術研究所、2. 産業技術総合研究所）
10:00 ～ 10:15

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション2-2

©公益社団法人 電気化学会

座長:轟 直人(東北大学)【現地参加】
10:30 ～ 12:00 S11 (5号館542教室)

[2M05(一般講演)] 鉄近傍の原子配置に基づく鉄系リン酸化物型酸素発生反応用触媒の設計開発
○菅原 勇貴[1]、鎌田 慶吾[1]、松田 蒼依[1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学）
10:30 ～ 10:45

[2M06(一般講演)] 加圧酸素と水の SPE電解による純過酸化水素水の高濃度合成
○小島 湧平[1]、井口 翔之[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 京都大学）
10:45 ～ 11:00

[2M07(一般講演)] Ti繊維に被覆した RuO_2ナノ粒子電極触媒による酸素発生反応
○別府 孝介[1]、天野 史章[1] （1. 東京都立大学）
11:00 ～ 11:15

[2M08(一般講演)] スパッタ法で作製した Ir電極への Hg-UPD/電析挙動の観察
○永井 つかさ[1]、城間 純[1]、秋田 知樹[1]、五百蔵 勉[1] （1. 産業技術総合研究所）
11:15 ～ 11:30

[2M09(一般講演)] PEM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]、秋田 知樹[1]、安田 和明[1] （1. 産業技術総合研究所）
11:30 ～ 11:45

[2M10(一般講演)] 酸化イリジウム電析反応に及ぼす電析液組成の影響
長谷 海士[1]、高橋 知亮[1]、小島 一輝[1]、○今林 慎一郎[1] （1. 芝浦工業大学）
11:45 ～ 12:00

2023年3月29日(水)

S11

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-1

座長:才田 隆広(名城大学)【現地参加】
08:45 ～ 10:15 S11 (5号館542教室)

[3M01(学生講演)] 固体高分子型 CO_2電解においてアノード由来のアルカリカチオン種がカソード反応に与える影響
○加藤 慎太郎[1]、伊藤 翔太朗[1]、中畑 祥子[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 阪大院基礎工附属太陽エネ研）
08:45 ～ 09:00

[3M02(学生講演)] CO_2電気還元における C_2H_4選択性向上のための反応場設計
○柴田 崇仁[1]、田巻 孝敬[2,1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学、2. 鹿児島大学）
09:00 ～ 09:15

[3M03(学生講演)] 酸性溶液中でのガス状 CO電解における C_{2+}選択性に影響する諸因子の検討
○栗原 諒[1]、名木田 海都[1]、大橋 圭太郎[1]、山本 泰暉[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 阪大院基礎工）
09:15 ～ 09:30

[3M04(学生講演)] Cu系複合酸化物電極による高選択的な二酸化炭素電解還元
○幸林 竜也[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1,2] （1. 東京都立大学、2. JST-さきがけ）
09:30 ～ 09:45

[3M05(学生講演)] 三相界面設計によるガス状 CO_2電解反応の超高速化
○井上 明哲[1]、中曽根 空[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 大阪大学）
09:45 ～ 10:00

[3M06(学生講演)] 水素ポンピングを活用した電気化学的 CO_2分離法の電解液濃度依存性
○金澤 颯大[1]、名合 虎之介[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）
10:00 ～ 10:15

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-2

座長:黒田 義之(横浜国立大学)【現地参加】
10:30 ～ 12:00 S11 (5号館542教室)

[3M07(学生講演)] 海水電解において選択的酸素発生活性を示す低結晶性ルテニウム酸化物触媒
○藤田 航[1]、山口 真穂[1]、田中 沙樹[1]、中山 雅晴[1,2] （1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター）
10:30 ～ 10:45

[3M08(学生講演)] 高分子材料の電解に向けた塩基性条件下におけるモデル分子の電解挙動
○久嵜 一真[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] （1. 名城大学）
10:45 ～ 11:00

[3M09(学生講演)] スズの電解精錬によるリサイクル技術に関する研究
○柴田 敦司[1]、吉原 佐知雄[1]、土屋 政人[1,2]、中村 勝司[2] （1. 宇都宮大学、2. 千住金属工業

©公益社団法人 電気化学会

（株））

11:00 ～ 11:15

[3M10(学生講演)] 風力発電を模擬した電圧変動に対する水電解セルの耐久性評価

○干飯 大晴[1]（1. 九州大学）

11:15 ～ 11:30

[3M11(学生講演)] 水電解電極における気泡発生動画計測による触媒特性の評価

○佐藤 大樹[1]、鈴木 燎侍[1]、小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、福島 知宏[3]、村越 敬[3]（1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 神戸大学大学院工学研究科、3. 北海道大学大学院理学研究院）

11:30 ～ 11:45

[3M12(学生講演)] 非貴金属触媒と炭化水素系電解質を用いた
アニオン交換膜型水電解セルの性能・耐久性評価

○高橋 彩夏[1]、岩瀧 敏男[2]、太農 哲朗[2]、柿沼 克良[2]、宮武 健治[3,2,4]、内田 誠[2]（1. 山梨大学大学院 医工農学総合教育部、2. 山梨大学 水素・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）

11:45 ～ 12:00

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-3

座長:吉原 佐知雄(宇都宮大学)【現地参加】
13:00 ～ 14:30 S11 (5号館542教室)

[3M13(学生講演)] NiFe-LDH触媒と炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜型水電解セルの性能・耐久性評価

○名取 宗一郎[1]、高橋 彩夏[2]、岩瀧 敏夫[3]、宮武 健治[4,3,5]、朝澤 浩一郎[6]、村瀬 英明[6]、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 水素・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、6. パナソニックホールディングス株式会社 技術部門 テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター）

13:00 ～ 13:15

[3M14(学生講演)] 電解液循環型 PEM水電解による重水素濃度と電解量の関係

○佐藤 衣吹[1]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]（1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院工学院）

13:15 ～ 13:30

[3M15(学生講演)] ALDを用いて酸化物被覆した Mn-TaO_x系触媒の酸素発生反応及び耐久性の評価

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

13:30 ～ 13:45

[3M16(学生講演)] NiFe系ハイブリッド水酸化物からなる水電解自己修復アノード触媒の構造－機能相関

○岡田 龍希[1]、谷口 達也[3]、佐々木 雄太[3]、錦 善則[4]、Zaenal Awaludin[4]、中井 貴章[4]、加藤 昭博[4]、光島 重徳[1,2,5]、黒田 義之[1,2,5]（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. 川崎重工業株式会社、4. デノラ・ペルメレック株式会社、5. 横浜国立大学　先端科学高等研究院）

13:45 ～ 14:00

[3M17(学生講演)] ハイブリッド水酸化コバルトナノシートからなるハイドロゲル電極における空間構造と酸素発生能の関係

○和合 拓紀[1]、中嶋 律起[2]、谷口 達也[3]、佐々木 雄太[3]、錦 善則[4]、Zaenal Awaludin[4]、中井 貴章[4]、加藤 昭博[4]、光島 重徳[1,2,5]、黒田 義之[1,2,5]（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. 川崎重工業株式会社、4. デノラ・ペルメレック株式会社、5. 横浜国立大学　先端科学高等研究院）

14:00 ～ 14:15

[3M18(学生講演)] 溶融 KOH–H_2O系における Ni電極上での高温アルカリ水電解反応の速度論的解析

○後藤 啓太[1]、川口 健次[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

14:15 ～ 14:30

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-4

座長:川口 健次(京都大学)【現地参加】
14:45 ～ 16:15 S11 (5号館542教室)

[3M19(大会学生会員講演)] 原子層堆積法を用いてZrO_2被覆したIrO_2における酸素発生反応

○山田 智士[1]、小原 悠磨[1]、石原

©公益社団法人 電気化学会

顕光[1]、松澤 幸一[1]（1. 横浜国立大学）

14:45 ～ 15:00

[3M20(大会学生会員講演)] パイロクロア構造を有するIr系酸化物の合成と酸性水溶液中での酸素発生触媒活性

○田中 研次[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大産官学）

15:00 ～ 15:15

[3M21] 休憩

15:15 ～ 15:30

[3M22(大会学生会員講演)] CO_2電解還元用新規複合電極の試作および特性評価

○船岡 聖矢[1]、李 艾珊[1]、越智 洋次郎[1]、福永 明彦[1]（1. 早稲田大学）

15:30 ～ 15:45

[3M23(大会学生会員講演)] Modification of Au and Cu thin films to create new composite electrodes for CO_2 electrochemical reduction

○李 艾珊[1]、船岡 聖矢[1]、越智 洋次郎[1]、福永 明彦[1]（1. 早稲田大学）

15:45 ～ 16:00

[3M24(大会学生会員講演)] ガス拡散電極を用いたCO_2電解におけるカニッツァロ反応 ～コバルトフタロシアニン触媒を用いた検討～

○西島 弘晃[1]、井上 明哲[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1]（1. 大阪大学）

16:00 ～ 16:15

2023年3月27日(月)

S12

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

学生講演1

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:15 S12 (9号館925教室)

[1N01(学生講演)] オンライン ICP-OES分析による塩化物水溶液中の A4045腐食挙動

○高野 夏美[1]、藤村 諒大[2]、庄司 淳[3]、北川 裕一[3]、長谷川 靖哉[3]、中川 凌吾[4]、尾﨑 良太[4]、伏見 公志[3]（1. 北大工、2. 北大院総化、3. 北大院工、4. 株式会社UACJ）

10:30 ～ 10:45

[1N02(学生講演)] Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples under thin solution layer

○Jang Junho[1]、大井 梓[1]、多田 英司[1]（1. 東京工業大学）

10:45 ～ 11:00

[1N03(学生講演)] 3Dインピーダンス法による Al-12% Si合金積層造形体の耐食性評価

○宮澤 僚[1]、星 芳直[1]、大谷 祐貴[2]、高田 尚記[2]、小橋 眞[2]（1. 名古屋工業大学、2. 名古屋大学）

11:00 ～ 11:15

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

特別講演1

座長:伏見 公志(北海道大学)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S12 (9号館925教室)

[1N04(特別講演)] 高強度鋼の水素脆化と腐食誘起水素侵入

○秋山 英二[1]（1. 東北大学金研）

11:15 ～ 12:00

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

特別講演2

座長:土谷 博昭(大阪大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S12 (9号館925教室)

[1N05(特別講演)] 新規な電解質を用いたアルミニウムのアノード酸化によるナノテクノロジー

○菊地 竜也[1]（1. 北海道大学）

13:00 ～ 13:45

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

学生講演2

座長:千葉 誠(旭川工業高等専門学校)【現地参加】
13:45 ～ 14:15 S12 (9号館925教室)

[1N06(学生講演)] テクスチャリングプロセスを用いたAgの陽極酸化による規則性ナノ構造体の形成

○豊嶋 彩香[1]、柳下 崇[1]（1. 都立大都市環境）

13:45 ～ 14:00

[1N07(学生講演)] 異種金属のすき間に形成した腐食生成物の膜電位測定

○野村 耕作[1]、坂入 正敏[2]、伏見 公志[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）

14:00 ～ 14:15

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

©公益社団法人 電気化学会

学生講演2
座長:千葉 誠(旭川工業高等専門学校)【現地参加】
14:15 ～ 14:30 S12 (9号館925教室)

[1N08(大会学生会員講演)] PEFC用ステンレス鋼セパレータのタングステンを含む高耐食性酸化処理
○遠藤 優奈[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学）
14:15 ～ 14:30

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

一般講演1
座長:坂入 正敏(北海道大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S12 (9号館925教室)

[1N09(一般講演)] アノード酸化による酸化被膜生成・成長に及ぼす金属組織の影響
○土谷 博昭[1]、北浦 雄大[1]、金 鍾沅[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学）
14:45 ～ 15:00

[1N10(一般講演)] アルミニウム陽極酸化フィルターのろ過用フィルターへの応用
○高尾 将和[1]、国枝 航[1]、入江 祐二[1]、村瀬 康裕[1]、吉田 和広[1] （1. 株式会社村田製作所）
15:00 ～ 15:15

[1N11(一般講演)] 酸素濃淡電池腐食における溶液中の化学種輸送及び電流分布の数値計算
○永山 達彦[1]、佟 立柱[1] （1. 計測エンジニアリングシステム株式会社）
15:15 ～ 15:30

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

一般講演2
座長:星 芳直(名古屋工業大学)【現地参加】
15:30 ～ 16:30 S12 (9号館925教室)

[1N12(一般講演)] 微小液滴セルを用いる3D造形の試み
○坂入 正敏[1]、XUE Zhixin[1] （1. 北海道大学）
15:30 ～ 15:45

[1N13(一般講演)] 種々金属材料表面に形成した自己修復性塗膜とこれによる防食性能について
○千葉 誠[1]、高田 りん[1]、平澤 晃大[1]、江口 侑里[1]、辻 湧貴[1]、廣本 祥子[2] （1. 旭川工業高等専門学校、2. 物質・材料研究機構）
15:45 ～ 16:00

[1N14(一般講演)] SPMを用いたアルミニウム合金の局所腐食その場解析
○小澤 敬祐[1]、寶 雄也[1] （1. （株）神戸製鋼所）
16:00 ～ 16:15

[1N15(一般講演)] 氷点下における塩水中の酸素濃度および拡散係数測定
○小市 凱介[1]、高井 翔平[1]、安住 和久[1] （1. 北海道大学）
16:15 ～ 16:30

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

優秀学生講演賞表彰式
座長:板垣 昌幸(東京理科大学)【現地参加】
16:30 ～ 16:45 S12 (9号館925教室)

S15/S13

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス01（一般・学生）
座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)【現地参加】
14:45 ～ 15:30 S15/S13 (5号館532教室)

[1O01(一般講演)] In-Sn-Zn三元系アモルファス酸化物を用いた半導体ガスセンサの開発
○猪股 雄介[1]、堂山 太輝[1]、岩井 大[1]、増本 圭吾[1]、慎改 豪[1]、木田 徹也[1] （1. 熊本大学）
14:45 ～ 15:00

[1O02(一般講演)] 噴霧熱分解法による多孔質 SnO_2-In_2O_3複合粒子の調製と VOC検知特性
渡来 壮一朗[1]、○上田 太郎[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）
15:00 ～ 15:15

[1O03(一般講演)] Receptor function of WO_3 on SnO_2 for acetone detection
○任 涛[1]、末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）
15:15 ～ 15:30

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス02（一般・学生）
座長:上田 太郎(長崎大学)【現地参加】
15:30 ～ 16:15 S15/S13 (5号館532教室)

[1O04(一般講演)] Enhanced Sensitivity and Selectivity for Ethanol Detection of SnO_2 Nanoparticles Gas Sensor via Mo-doping
○楊 浩月[1]、末松 昂一[1]、三田村 康平[1]、斉藤 光[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学）
15:30 ～ 15:45

©公益社団法人 電気化学会

[1O05(大会学生会員講演)] 低温での CO検知を目指したパラジウム修飾 SnO_2ガスセンサーの開発と応答機構解析
○島田 優輝[1]、増本 圭吾[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）
15:45 ～ 16:00

[1O06(大会学生会員講演)] *In-situ/operand*分光法による Ptドープ SnO_2の EtOHガス検知機構の解明
○増本 圭吾[1]、堂山 太輝[1]、愼改 豪[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）
16:00 ～ 16:15

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

特別01

座長:今中 信人(大阪大学)【現地参加】
16:30 ～ 17:15 S15/S13 (5号館532教室)

[1O07(特別講演)] メソ・マクロ細孔構造と触媒活性の制御による半導体ガスセンサの高性能化
○清水 康博[1]（1. 長崎大学）
16:30 ～ 17:15

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス03（一般・学生）

座長:松口 正信(愛媛大学)【現地参加】
17:15 ～ 18:00 S15/S13 (5号館532教室)

[1O08(大会学生会員講演)] 白金を担持した酸化タングステンと二酸化ケイ素複合膜の水素応答特性の長期安定性評価
○田島 千尋[1]、岡崎 慎司[1]（1. 横浜国立大学）
17:15 ～ 17:30

[1O09(一般講演)] 半導体式センサアレイによる精油成分の分類
○伊藤 敏雄[1]、崔 弼圭[1]、増田 佳丈[1]、申 ウソク[1]（1. 産業技術総合研究所）
17:30 ～ 17:45

[1O10(一般講演)] バイオ蛍光式ガスイメージングシステムを用いた皮膚ガス中エタノールの探嗅
○飯谷 健太[1]、篠原 利樹[1]、ナセデン ムニラ[1]、三林 浩二[1]（1. 東京医科歯科大学）
17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

S13

S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス04（学生講演）

座長:末松 昂一(九州大学)【オンライン参加】
09:00 ～ 09:45 S13 (5号館532教室)

[2O01(学生講演)] $SmFe_{1-x}Co_xO_3$を用いた半導体式VOCセンサ特性
○村木 雅志[1]、森 雅美[1]、板垣 吉晃[1]（1. 愛媛大学）
09:00 ～ 09:15

[2O02(学生講演)] DRIFTS測定を用いた Pt担持 ZnOナノ結晶のエタノール検知メカニズムの解明
○愼改 豪[1]、増本 圭吾[1]、岩井 大[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）
09:15 ～ 09:30

[2O03(学生講演)] 塗布型導電性 MOFの開発とパターン認識を活用したガス分析
○大代 晃平[1]、佐々木 由比[1]、鵜飼 順三[2]、南 豪[1]（1. 東京大学、2. トヨタ自動車株式会社）
09:30 ～ 09:45

S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス05（学生講演）

座長:猪股 雄介(熊本大学)【現地参加】
09:45 ～ 10:15 S13 (5号館532教室)

[2O04(学生講演)] ゼオライトを用いた固体電解質インピーダンス型ガスセンサ
○永迫 心[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1]（1. 九州工業大学）
09:45 ～ 10:00

[2O05(学生講演)] タイトル：多孔体アセトン検出チップ及び小型測定器を用いた呼気アセトン測定の研究
○村松 友翔[1]、渡部 聡大[2]、佐野 史歩[1]、辛島 彰洋[1,2]、丸尾 容子[1,2]（1. 東北工業大学、2. 東北工業大学大学院）
10:00 ～ 10:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス06（一般・学生）

座長:田村 真治(大阪大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:15 S13 (5号館532教室)

[2O06(一般講演)] ポリアニリングラフト膜の室温での水素ガス検知特性
○松口 正信[1]、堀尾 海斗[1]、芝 駿介[1]（1. 愛媛大学）
10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

[2O07(一般講演)] Au系電極を用いた YSZセンサの VOC検知特性： CeO_2添加が電極反応活性とトルエン応答に与える影響
○上田 太郎[1]、嘉村 慎一[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）
10:45 ～ 11:00

[2O08(一般講演)] 固体電解質型 COセンサにおける検知界面への Co_3O_4 導入効果の検討
○奥田 龍之介[1]、三方 堅斗[1]、井手 慎吾[2]、渡邉 賢[1]、末松 昂一[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学、2. （株）三井金属鉱業）
11:00 ～ 11:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ01（一般・学生）

座長:青木 寛(産総研)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S13 (5号館532教室)

[2O09(一般講演)] 一括電気回転計測に基づく，細胞膜形態変化を伴う T細胞の免疫活性化の検出
○鈴木 雅登[1,2]、藤本 萌[1]、安川 智之[1,2] （1. 兵庫県立大学　大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学　先端医療工学研究所）
11:15 ～ 11:30

[2O10(一般講演)] iPS細胞の分化状態把握に向けた FETバイオセンサによる未分化マーカーの検出
○秀島 翔[1,2]、林 宏樹[2]、舘野 浩章[3]、門間 聰之[2]、逢坂 哲彌[2] （1. 東京都市大学、2. 早稲田大学、3. 産業技術総合研究所）
11:30 ～ 11:45

[2O11(大会学生会員講演)] 多点電気化学測定によるゼブラフィッシュ胚内の NAD(P)Hデヒドロゲナーゼ活性測定
○石川 蓮珠[1]、鈴木 雅登[1,2]、安川 智之[1,2] （1. 兵庫県立大学、2. 兵庫県立大学先端医療工学研究所）
11:45 ～ 12:00

2023年3月29日(水)

S13

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ02（学生講演）

座長:上野 祐子(中央大学)【現地参加】
09:00 ～ 09:45 S13 (5号館532教室)

[3O01(学生講演)] バイポーラクラーク型酸素電極アレイによる細菌の薬剤感受性評価
○白土 裕介[1]、薛 安汝[1]、鄧 懿[1]、鈴木 博章[1]、木下 学[2] （1. 筑波大学、2. 防衛医科大学校）
09:00 ～ 09:15

[3O03(学生講演)] 電気化学回路により構成されるポテンショスタットとその挙動
○牧谷 涼[1]、羽賀 勇人[1]、鄧 懿[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

バイオ03（学生講演）

座長:井上 久美(山梨大学)【現地参加】
09:45 ～ 10:15 S13 (5号館532教室)

[3O04(学生講演)] ε-ポリ-L-リジン修飾単層グラフェンの支持膜接地面および電極としての特性評価
○片岡 直輝[1]、大嶋 梓[2]、一山 巽[1]、鹿間 祐希[1]、兼子 綺人[3]、的野 拓也[3]、小貫 聖美[1]、山口 真澄[2]、上野 祐子[1,3] （1. 中央大学理工学部、2. NTT物性科学基礎研究所・BMC、3. 中央大学大学院理工学研究科）
09:45 ～ 10:00

[3O05(学生講演)] キニーネ塩酸塩に対する塩味エンハンス効果の検出を目的とする味覚センサの開発
○渡辺 竜吉[1]、渡邊 健太郎[2]、荊 逸飛[2]、木村 俊輔[3]、都甲 潔[3,4] （1. 九州大学工学部、2. 九州大学大学院システム情報科学府、3. 五感応用デバイス研究開発センター、4. 九州大学高等研究院）
10:00 ～ 10:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

特別02

座長:安川 智之(兵庫県立大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:15 S13 (5号館532教室)

[3O06(特別講演)] 生体模倣システムの細胞機能評価に資する電気化学センシング
○珠玖 仁[1] （1. 東北大学大学院工学研究科）
10:30 ～ 11:15

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ04（一般・学生）

座長:秀島 翔(東京都市大学)【現地参加】
11:15 ～ 12:00 S13 (5号館532教室)

[3O07(一般講演)] 単層カーボンナノチューブとフラビンア

©公益社団法人 電気化学会

デニンジヌクレオチド依存グルコースデヒドロゲナーゼからなるバイオセンサストリップの動作電圧の低減化

斗米 太一[2]、岩佐 尚徳[4]、田中 丈士[3]、平塚 淳典[3]、星野 陽子[3]、辻 勝巳[4]、岸本 高英[4]、○六車 仁志[1] （1. 順天堂大学、2. 芝浦工業大学、3. 産業技術総合研究所、4. 東洋紡株式会社）

11:15 ～ 11:30

[3O08(大会学生会員講演)] Chemiresistive biosensor with nano particles

○カオ イシュ[1] （1. 東北大学）

11:30 ～ 11:45

[3O09(大会学生会員講演)] Gカルテットを形成するDNAを修飾した単層グラフェン電極の電気化学特性

○児島 彩笑[1]、李 明澤[1]、丹羽 修[2]、上野 祐子[1] （1. 中央大学大学院理工学研究科、2. 埼玉工業大学）

11:45 ～ 12:00

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ05（一般・学生）

座長:六車 仁志(芝浦工業大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S13 (5号館532教室)

[3O10(一般講演)] タンパク質呈色反応色素の電気化学反応とヒト尿中尿タンパク質定量

○青木 寛[1,2]、宮﨑 梨沙[1,2]、大濱 美帆[1,2]、村田 道生[2]、浅井 開[2,3]、緒方 元気[2]、栄長 泰明[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 慶應義塾大学、3. (株)ファーストスクリーニング）

13:00 ～ 13:15

[3O11(一般講演)] 分子インプリント高分子グラフトカーボン混練樹脂を固定したワイヤー型バンコマイシンセンサの開発

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

13:15 ～ 13:30

[3O12(一般講演)] A disposable sensor chip for anti-epileptic drug monitoring using molecularly imprinted carbon paste

○Aaryashree Aaryashree[1]、Choudhary Ashish[1]、Yuma Oku[1]、Yoshimi Yasuo[1] （1. 芝浦工業大学）

13:30 ～ 13:45

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ06（一般・学生）

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S13 (5号館532教室)

[3O13(一般講演)] プルシアンブルー内包グラフェン被覆シリカゲルを用いたバイオセンサの開発

○東條 朗子[1,2]、Pirabul Kritin[2]、藤井 俊輔[3]、潘 鄭澤[4]、伊藤 睦弘[5]、野口 幸紀[1]、伊藤 徹二[6]、西原 洋知[2,4] （1. 株式会社テクノメディカ、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 筑波大学医学医療系小児外科、4. 東北大学材料科学高等研究所、5. 富士シリシア化学株式会社、6. 産業技術総合研究所化学プロセス部門）

13:45 ～ 14:00

[3O14(一般講演)] カリウムイオン電池用電極材料を用いた全固体型カリウムイオン選択性電極

○多々良 涼一[1]、小杉 始大[1]、石原 研太[1]、大谷 有紗[1]、保坂 知宙[1]、青木 一真[2]、宮本 優希[2]、長田 広幸[2]、武居 祐子[2]、松井 貴弘[2]、高山 利治[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. KOA株式会社）

14:00 ～ 14:15

[3O15(一般講演)] クローズドバイポーラ電極－溶液間電位差計測による電気化学発光挙動の解析

○井上（安田） 久美[1]、阿部 岳晃[1]、久保田 恒喜[1]、遠藤 彩音[1]、戸塚 友理[1] （1. 山梨大学）

14:15 ～ 14:30

2023年3月27日(月)

S14/S19

S14/S19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

座長:柳下 崇(東京都立大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:45 S14/S19 (9号館935教室)

[1P01(一般講演)] プラズモン誘起還元反応により形成される銀ナノ構造の電気化学分析

○吉川 裕之[1]、小島 翔太[1] （1. 広島工業大学）

10:30 ～ 10:45

[1P02(一般講演)] InS_x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

○秋吉 一孝[1]、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、2. 田中貴金属工業（株））

©公益社団法人 電気化学会

10:45 ～ 11:00

[1P03(大会学生会員講演)] 電解液への Li添加が Zn負極上 ZnO膜の特性に及ぼす影響の検討

○小宮 歩睦[1]、國本 雅宏[2]、朝野 剛[3]、本間 敬之[2,4]（1. 早稲田大学 先進理工学研究科、2. 早稲田大学 先進理工学部、3. ENEOS 中央技術研究所、4. 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構）

11:00 ～ 11:15

[1P04(特別講演)] サイズ・組成により自在に制御できる多元量子ドットの光機能

○鳥本 司[1]（1. 名古屋大学）

11:15 ～ 11:45

S14/S19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

座長:國本 雅宏(早稲田大学)【現地参加】

13:00 ～ 14:00 S14/S19 (9号館935教室)

[1P05(受賞講演)] 有機薄膜と三次元構造を活用した電極応用に関する研究

○松永 真理子[1]（1. 中央大学）

13:00 ～ 13:30

[1P06(学生講演)] プラズモン誘起還元析出反応による Au-Ag複合ナノ粒子の形態制御

○左 袁[1]、西 弘泰[2]、黒岩 善徳[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学、2. 富山大学）

13:30 ～ 13:45

[1P07(学生講演)] プラズモン特性をもつ円盤状 Ag-Ptナノコロイドの構造制御と電極触媒活性

○辻 将治[1]、太田 直希[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学）

13:45 ～ 14:00

S14/S19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

学生講演（優秀発表表彰を行うシンポジウムがあります）

座長:松永 真理子(中央大学)【現地参加】

14:00 ～ 15:00 S14/S19 (9号館935教室)

[1P08(学生講演)] 酸化グラフェン膜のプロトン移動における欠陥構造の影響

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

14:00 ～ 14:15

[1P09(学生講演)] Composition-dependent optical properties of new colloidal Ag-Mn-Sn-S quantum dots

○江 暢[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学大学院）

14:15 ～ 14:30

[1P10(学生講演)] 濃厚 NH_4F水溶液における Siの陽極酸化：二次元パターンの自己組織化とパターン上への電析

○安田 拓海[1]、邑瀬 邦明[1]、深見 一弘[1]（1. 京都大学大学院　工学研究科）

14:30 ～ 14:45

[1P11(学生講演)] フレームワークを有するアルミナメンブレンフィルターの作製とろ過特性評価

○傍士 陽太[1]、柳下 崇[1]（1. 都立大院都市環境）

14:45 ～ 15:00

S14/S19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

座長:深見 一弘(京都大学)【現地参加】

15:15 ～ 16:15 S14/S19 (9号館935教室)

[1P12(大会学生会員講演)] イオン液体を用いた電析 Si薄膜形成におけるセル内加圧効果の検討

○吉原 昌幸[1]、國本 雅宏[1]、福中 康博[2]、本間 敬之[1,2]（1. 早大先進理工、2. 早大ナノ・ライフ）

15:15 ～ 15:30

[1P13(学生講演)] TiO2を付与した理想配列アルミナメンブレンの光触媒特性評価

○伊藤 榛華[1]、柳下 崇[1]（1. 都立大院都市環境）

15:30 ～ 15:45

[1P14(大会学生会員講演)] 次世代半導体デバイスを指向した微細メッキ技術の開発

○河田 陸大[1]、渡邊 みあむ[1]、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）

15:45 ～ 16:00

[1P15(学生講演)] 高濃度硫酸浴を用いた多段階陽極酸化プロセスによるアルミナマスクの形成と基板加工

○山田 彩妃[1]、柳下 崇[1]（1. 都立大院都市環境）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

S15/S13

S15/S13会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション1（学生講演）

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)【現地参加】
10:30 ～ 12:00 S15/S13 (5号館532教室)

[1Q01(学生講演)] ニッケルーコバルト酸化物ナノ構造体の電気化学的特性に及ぼす熱処理の影響
○沼田 晃大[1]、金 敬鎬[1]、阿部 良夫[1]（1. 北見工業大学）
10:30 ～ 10:45

[1Q02(学生講演)] 銀析出型 EC素子のマルチカラー発色における電極電位の影響
○鈴木 まゆ[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）
10:45 ～ 11:00

[1Q03(学生講演)] 銀析出型 EC素子における粒子保護剤が発色性能に与える影響
○宇治 駿[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大院工）
11:00 ～ 11:15

[1Q04(学生講演)] 銀析出型 EC素子における銀イオン濃度が電解析出挙動および光学特性に与える影響
○金 貴大[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）
11:15 ～ 11:30

[1Q05(学生講演)] 電気化学的酸化還元反応を用いたβ-ジケトン型ユウロピウム錯体の発光色制御
○藪田 龍人[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）
11:30 ～ 11:45

[1Q06(学生講演)] フルオレセイン色素の酸化還元反応によるエレクトロフルオロクロミズム
○山口 桃奈[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）
11:45 ～ 12:00

S15/S13会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション2（特別講演/学生講演/一般講演）

座長:小林 範久(千葉大学)【現地参加】
13:00 ～ 14:15 S15/S13 (5号館532教室)

[1Q07(特別講演)] 高分子薄膜の自在集積によるクロミズム材料の多色化
○松井 淳[1]（1. 山形大学）
13:00 ～ 13:30

[1Q08(学生講演)] カテコール薄膜の還元特性を利用したヤヌス色材
○大毛 瑞貴[1]、赤石 良一[2]、橘 京香[3]、桑折 道済[3]、松井 淳[4]（1. 山形大院理工、2. 大阪有機化学工業、3. 千葉大院工、4. 山形大理）
13:30 ～ 13:45

[1Q09(一般講演)] メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミック調光デバイスの開発
○樋口 昌芳[1]（1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）
13:45 ～ 14:00

[1Q10(一般講演)] 新規黄色導電性高分子を用いた ECデバイスの検討
○青木 純[1]、大島 彰人[1]（1. 名古屋工業大学）
14:00 ～ 14:15

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

セッション1(学生講演・一般講演)

座長:中村 将志(千葉大学)【現地参加】
08:45 ～ 09:45 S16 (9号館937教室)

[1R01(学生講演)] 高速 AFMによる HOPG上の電解ナノバブルの動的挙動
○大橋 龍人[1]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]、伊藤 博[3]（1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院工学院、3. 産業技術総合研究所）
08:45 ～ 09:00

[1R02(一般講演)] 可視光反射率測定による[BMIM]BF_4中での Au(111)上への Biの UPD反応の解析
○田村 和久[1]（1. 日本原子力研究開発機構）
09:00 ～ 09:15

[1R03(一般講演)] テラヘルツ領域の SERS測定による各種電解液中での電極界面のその場観察
上村 龍豊[1]、上野 領[1]、本林 健太[1]、○池田 勝佳[1]（1. 名古屋工業大学）
09:15 ～ 09:30

[1R04(一般講演)] イオン液体／金電極界面におけるCO_2電解還元反応の表面増強赤外分光観測
○本林 健太[1]、前野 義貴[1]、池田 勝佳[1]（1. 名古屋工業大学）
09:30 ～ 09:45

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:本林 健太(名古屋工業大学)【現地参加】

©公益社団法人 電気化学会

09:45 ～ 10:15 S16 (9号館937教室)

[1R05(一般講演)] Ir(111)電極/リン酸緩衝液界面のその場赤外分光観測

○久米田 友明[1]、坂牛 健[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

09:45 ～ 10:00

[1R06(大会学生会員講演)] Pd単結晶電極上の Pd酸化物の振動分光

○此田 理央[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

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3(一般講演)

座長:本林 健太(名古屋工業大学)【現地参加】
10:30 ～ 10:45 S16 (9号館937教室)

[1R07(一般講演)] Li^+添加によるイオン液体中の Ag^+拡散挙動変調と液体ドメイン構造から受ける影響

吉本 浩正[1]、福井 賢一[1]、○今西 哲士[1] （1. 大阪大学）

10:30 ～ 10:45

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(受賞講演)

座長:星 永宏(千葉大学)【現地参加】
10:45 ～ 11:15 S16 (9号館937教室)

[1R08(受賞講演)] 分子集合と界面機能のナノスケール電極表面科学に関する研究

○吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

10:45 ～ 11:15

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5(一般講演)

座長:星 永宏(千葉大学)【現地参加】
11:15 ～ 11:45 S16 (9号館937教室)

[1R09(一般講演)] ルテニウム三核錯体内包ミセル型カプセルのチオール単分子膜上への吸着と電気化学特性

五島 大河[1]、手塚 菜々子[1]、池田 祥貴[2]、阿部 正明[2]、吉沢 道人[3]、○吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学、2. 兵庫県立大学、3. 東京工業大学）

11:15 ～ 11:30

[1R10(大会学生会員講演)] 種々の金属ポルフィリン薄膜の電解還元を利用した金属ナノ粒子形成とその HER活性評価

○石本 一貴[1]、西山 勝彦[2]、吉本 惣一郎[3] （1. 熊本大学院自然科学教育部、2. 熊本大学院先端化学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所）

11:30 ～ 11:45

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(特別講演)

座長:星 永宏(千葉大学)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S16 (9号館937教室)

[1R11(特別講演)] 電極溶液界面の構造制御による反応機構の解明と機能性の開拓

○叶 深[1] （1. 東北大学）

13:00 ～ 13:45

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:星 永宏(千葉大学)【現地参加】
13:45 ～ 14:00 S16 (9号館937教室)

[1R12(学生講演)] その場赤外分光測定によるリチウムイオン電池の固体電解質界面(SEI)被膜の観測

○根本 航太[1]、永井 隆太[2]、井上 賢一[2]、叶 深[2] （1. 東北大学理、2. 東北大学院理）

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8(学生講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)【現地参加】
14:00 ～ 14:30 S16 (9号館937教室)

[1R13(学生講演)] その場赤外反射吸収分光法を用いた酸素電極反応に伴うグライム系電解液の分解反応の検討

○永井 隆太[1]、井上 賢一[1]、叶 深[1] （1. 東北大院理）

14:00 ～ 14:15

[1R14(学生講演)] 一重項酸素の燐光測定装置の開発とリチウム酸素電池への応用

○平出 武[1]、井上 賢一[2]、叶 深[2] （1. 東北大理、2. 東北大院理）

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9(学生講演・一般講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:15 S16 (9号館937教室)

[1R15(学生講演)] コインセル型リチウム酸素電池における一重項酸素の検出

©公益社団法人 電気化学会

○石田 南菜子[1]、井上 賢一[2]、叶 深[2] （1. 東北大理、2. 東北大院理）

14:45 ～ 15:00

[1R16(大会学生会員講演)] Revealing the Morphological Changes on the Cathode Surface of Lithium-Oxygen Batteries by *In-situ* Atomic Force Microscopy (AFM)

○栗 冰冰[1]、古木名 俊希[1]、井上 賢一[1]、叶 深[1] （1. 東北大学大学院理学研究科化学専攻）

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10(学生講演・一般講演)

座長:井上 賢一(東北大学)【現地参加】

15:15 ～ 16:15 S16 (9号館937教室)

[1R17(大会学生会員講演)] ゲルポリマー電解質/$LiCoO_2$薄膜電極界面における電荷移動反応解析

○玉木 康太[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大産官学）

15:15 ～ 15:30

[1R18(学生講演)] 電気化学-光電子分光法を用いた卑金属多元合金酸素発生電極の電子状態解析

○福島 晴貴[1]、脇坂 暢[1]、伊藤 良一[2]、大戸 達彦[3] （1. 富山県立大学、2. 筑波大学、3. 大阪大学大学院）

15:30 ～ 15:45

[1R19(大会学生会員講演)] メラミン修飾した Pt電極の酸素還元反応活性と吸着構造の関係

○島田 大輝[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大院工）

15:45 ～ 16:00

[1R20(学生講演)] 固体高分子形燃料電池用酸化物系カソード触媒への適用を目的とした Zr酸窒化物薄膜が持つ電気化学特性の基礎検討

○渡辺 友理[1]、松澤 幸一[2]、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）

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11(一般講演)

座長:岩瀬 和至(東北大学)【現地参加】

16:30 ～ 17:15 S16 (9号館937教室)

[1R21(一般講演)] データ同化を用いた酸素還元電極反応の解析

○坂牛 健[1]、渡邊 碧為[2]、久米田 友明[1]、澁田 靖[2] （1. 物質・材料研究機構、2. 東京大学大学院工学系研究科）

16:30 ～ 16:45

[1R22(一般講演)] 白金電極のセリウム種修飾による硫黄の酸化分解促進効果

○諸岡 哲朗[1]、中西 卓也[1]、増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構）

16:45 ～ 17:00

[1R23(一般講演)] 表面修飾した酸化銅ガス拡散電極における CO_2電解還元

○嶺岸 耕[1]、小森 大輝[1]、山口 信義[1]、江部 広治[1]、熊谷 啓[1]、杉山 正和[1] （1. 東京大学）

17:00 ～ 17:15

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12(一般講演・学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)【現地参加】

17:15 ～ 18:00 S16 (9号館937教室)

[1R24(一般講演)] ポリマーベースガス拡散電極への導電層付与による CO2電解還元の高効率化

○山口 信義[1]、江部 広治[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1] （1. 東京大学）

17:15 ～ 17:30

[1R25(一般講演)] Zn系層状複水酸化物による電気化学的 CO_2還元反応（ Electrochemical CO_2 reduction reaction with Zn-based layered double hydroxide）

○中里 亮介[1]、松本 慶江子[1]、山口 登[1]、Rosero-Navarro Nataly Carolina [1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1]、Cavallo Margherita[2]、Crocella Valentina[2]、 Bonino Francesca[2]、Hadermann Joke[3]、Quintelier Matthias[3] （1. 北海道大学、2. トリノ大学、イタリア、3. アントワープ大学、ベルギー）

17:30 ～ 17:45

[1R26(学生講演)] 表面処理した銀―スズ合金触媒の電気化学的 CO_2還元活性の評価

○上村 赳之[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

©公益社団法人 電気化学会

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

セッション1(一般講演・学生講演)

座長:加藤　優(北海道大学)【現地参加】
09:00 ～ 10:00 S16 (9号館937教室)

[2R01(大会学生会員講演)] 液相析出法による Ni合金系薄膜の合成とその電気化学応用
〇渡邊 智由[1]、南本 大穂[1]、水畑 穣[1,2]（1. 神戸大学大学院、2. ヤゲウォ大学）
09:00 ～　09:15

[2R02(大会学生会員講演)] 液相析出法による層状複水酸化物の合成と酸素発生触媒能の評価
〇岡山 竜也[1]、南本 大穂[1]、水畑 穣[1,2]（1. 神戸大学大学院、2. ヤゲウォ大学）
09:15 ～　09:30

[2R03(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いたRuO_2の OER活性評価
〇安立 瑞生[1]、河邉 佑典[1]、轟 直人[2]、高橋 康史[1]（1. 名古屋大学、2. 東北大学）
09:30 ～　09:45

[2R04(学生講演)] 水電解酸素発生反応における表面構造効果の動画観測評価
〇芦澤 大輝[1]、福島 知宏[2]、松尾 保孝[3]、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、3. 北海道大学電子科学研究所）
09:45 ～　10:00

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2(一般講演)

座長:南本 大穂(北海道大学)【現地参加】
10:00 ～ 10:15 S16 (9号館937教室)

[2R05(一般講演)] 機械学習および量子化学計算に基づく酸素発生反応の熱力学・速度論解析
〇福島 知宏[1]、深澤 元貴[2]、王 奔[1]、Lyalin Andrey[3]、武次 徹也[1,3]、村越 敬[1]（1. 北海道大学大学院理学研究院、2. 北海道大学理学部化学科、3. 北海道大学ICReDD）
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3(学生講演・一般講演)

座長:南本 大穂(北海道大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:00 S16 (9号館937教室)

[2R06(学生講演)] 新奇カルコゲナイド材料における水素発生反応の電気化学イメージング
〇河邉 佑典[1]、中西 勇介[2]、伊藤 良一[3]、高橋 康史[1]（1. 名古屋大学、2. 東京都立大学、3. 筑波大学）
10:30 ～　10:45

[2R07(大会学生会員講演)] Ni単結晶電極の Pt修飾による水素発生反応の高活性化
〇豊田 浩之[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1]（1. 千葉大院工）
10:45 ～　11:00

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(一般講演・学生講演)

座長:福島 知宏(北海道大学)【現地参加】
11:00 ～ 11:45 S16 (9号館937教室)

[2R08(大会学生会員講演)] 中性子反射率法を用いる電気化学液液界面の電気二重層構造解析
〇石井 浩介[1]、横山 悠子[1]、作花 哲夫[1]、西 直哉[1]（1. 京大院工）
11:00 ～　11:15

[2R09(学生講演)] ホモシステイン修飾単結晶電極上におけるエナンチオ相互作用による電子移動の促進
〇岡 紗雪[1]、矢野 雅大[2]、保田 諭[2]、加藤 優[1]、八木 一三[1]（1. 北海道大学、2. 日本原子力研究開発機構）
11:15 ～　11:30

[2R10(大会学生会員講演)] Reductive deposition of magnesium nanostructures at the water-free liquid|liquid interface
〇Zhou Yishan[1]、横山 悠子[1]、作花 哲夫[1]、万代 俊彦[2]、西 直哉[1]（1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構）
11:30 ～　11:45

2023年3月29日(水)

S17

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウムⅠ

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)【現地参加】
09:30 ～ 10:30 S17 (9号館934教室)

[3S01(学生講演)] 有機物塩を修飾した Pt/C触媒の

©公益社団法人 電気化学会

ORR活性評価

○音成 岬[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、安藤 うた[1]、井上 陽太郎[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[3]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪府立産業技術総合研究所、3. 和歌山工業高等専門学校）

09:30 ～ 09:45

[3S02(学生講演)] RRDE法を用いたプロトン添加ホスホニウムイオン液体中での酸素還元挙動の解析

○大井 佑莉[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、井上 陽太郎[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[3]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪産業技術研究所、3. 和歌山工業高等専門学校）

09:45 ～ 10:00

[3S03(学生講演)] Li^+添加ホスホニウムイオン液体中でのORR挙動の解析

○縄手 祥希[1]、大井 佑莉[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[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）

10:00 ～ 10:15

[3S04(学生講演)] カルボン酸アニオン型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性: アンモニウム型イオン液体との比較

○赤松 兵馬[1]、綱島 克彦[1]、土田 裕介[2]、奥野 祥治[1]、山田 裕久[3]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 米子工業高等専門学校、3. 奈良工業高等専門学校）

10:15 ～ 10:30

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム II

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)【現地参加】
10:30 ～ 11:45 S17 (9号館934教室)

[3S05(学生講演)] 回転リングディスク電極（ RRDE）法による水素・アンモニアの機械学習を用いたリアルタイム同時定量方法の開発

○比留間 湧介[1]、姜 玄浩[1]、城石 英伸[1]（1. 国立東京工業高等専門学校）

10:30 ～ 10:45

[3S06(学生講演)] Cu/Ru/Ketjenblack-TiO_2/Carbon paper触媒による低温常圧下でのアンモニア電解合成能の金属担持量による影響

○安田 雄俊[1]、鷹取 樹[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）

10:45 ～ 11:00

[3S07(学生講演)] メタンスルホン酸処理したセルロース系の紙を原料とした Fe/N/C型酸素還元触媒の開発

○水野 太聖[1]、樫村 和明[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]、京谷 陸征[3]、岡田 達弘[3]（1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. つくば燃料電池研究所）

11:00 ～ 11:15

[3S08(学生講演)] 窒素ドープケッチェンブラックを用いて調製した Fe/N/C型非白金系酸素還元触媒の開発

○和田 悠希[1]、安田 悠晴[1]、樫村 和明[1]、林 出帆[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）

11:15 ～ 11:30

[3S09(学生講演)] 燃料電池型セルを用いた窒素ドープケッチェンブラック触媒の電気化学的二酸化炭素還元能の評価

○新奥 孝太[1]、城石 英伸[1]、河野 大樹[2]、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）

11:30 ～ 11:45

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム III

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)【現地参加】
13:00 ～ 14:00 S17 (9号館934教室)

[3S10(一般講演)] ブレッドボードを用いた“電気×化学”実験実習

○野田 達夫[1]（1. 公立大学法人大阪　大阪公立大学工業高等専門学校）

13:00 ～ 13:15

[3S11(一般講演)] 新型コロナウイルス共存下における化学系教育的催事の実践実績と詳細な傾向解析
-実験系および座学系教育的催事運営ための手引き-

○田村 健治[1]、渡邊 佐知子[2]（1. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校、2. 株式会社コスギ）

13:15 ～ 13:30

[3S12(一般講演)] タブレット端末による学生参加型専門英語教育の展開

○武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井

©公益社団法人 電気化学会

圭[1]、酒井 洋[1]（1. 小山工業高等専門学校）
13:30 ～ 13:45

[3S13(一般講演)] 球殻状炭素粒子による金属イオンの電解
〇須田 道[1]、末廣 優依[1]、辻 大将[1]、宮越 昭彦[1]、小寺 史浩[1]（1. 旭川工業高等専門学校 物質化学工学科）
13:45 ～ 14:00

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム IV
座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)【現地参加】
14:00 ～ 14:45 S17 (9号館934教室)

[3S14(特別講演)] 水溶液電解質を用いた二次電池正負極反応系の試行
〇片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校）
14:00 ～ 14:45

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム V
座長:武 成祥(小山工業高等専門学校)【オンライン参加】
15:00 ～ 16:00 S17 (9号館934教室)

[3S15(大会学生会員講演)] 銅をパターニングしたガラス上へのバイオフィルム生成と原子間力顕微鏡観察
〇三輪 有平[1]、平井 信充[1]、原田 遼愛[1]、二重谷 光輝[2]、町 依蕗[2]、江口 正徳[2]、小暮 亮雅[3]、岩田 太[4]、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. 呉工業高等専門学校、3. 株式会社 島津製作所、4. 静岡大学）
15:00 ～ 15:15

[3S16(大会学生会員講演)] 紀州梅種炭を用いた電極材料の調製と機能評価
〇堀 甲希[1]、小藪 奏大[1]、宇賀 正紘[2]、綱島 克彦[1]、岸本 昇[1]、山田 裕久[2]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）
15:15 ～ 15:30

[3S17(大会学生会員講演)] ジルコニウム酸化物被覆したNi電極上での酸素発生反応
〇廣瀬 和也[1]、野坂 敦士[1]、石原 顕光[1]、松澤 幸一[1]（1. 横浜国立大学）
15:30 ～ 15:45

[3S18(大会学生会員講演)] マイクロウェーブ法を用いた酸化グラフェンベース非白金系酸素還元触媒の開発
〇杉永 宗一郎[1]、安田 悠晴[1]、樫村 和明[1]、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）
15:45 ～ 16:00

2023年3月27日(月)

S18

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション１ （特別講演）
座長:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)【現地参加】
13:00 ～ 13:45 S18 (9号館934教室)

[1T01(特別講演)] 最近のエネルギー情勢を踏まえた蓄電池活用技術について
〇田中 晃司[1]（1. 東京電力エナジーパートナー(株)）
13:00 ～ 13:45

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション2 （特別講演）
座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)【現地参加】
13:45 ～ 14:30 S18 (9号館934教室)

[1T02(特別講演)] カーボンニュートラル実現に向けたナトリウム硫黄電池の活用事例
〇中島 啓介[1]（1. 日本ガイシ株式会社）
13:45 ～ 14:30

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション3 （特別講演）
座長:大平 昭博(産業技術総合研究所)【現地参加】
14:30 ～ 15:15 S18 (9号館934教室)

[1T03(特別講演)] レドックスフロー電池の最近の動向
〇重松 敏夫（1. 住友電気工業株式会社）
14:30 ～ 15:15

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:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)【現地参加】
15:15 ～ 16:00 S18 (9号館934教室)

[1T04(特別講演)] ユーラスエナジーにおける電力貯蔵用蓄電池への取組
〇鈴木 義人、〇石川 貴詞（1. 株式会社ユーラスエナジーホールディングス、2. 北海道北部風力送電株式会社）

©公益社団法人 電気化学会

15:15 ～ 16:00

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション5 （一般講演）（学生講演）

座長:辻村 清也(筑波大学)【現地参加】
16:15 ～ 17:00 S18 (9号館934教室)

[1T05(一般講演)] レドックスフロー電池の繰り返し充放電による電極の劣化分析

○石飛 宏和[1]、小幡 隆亮[1]、山本 春也[2]、岡崎 宏之[2]、越川 博[2]、八巻 徹也[2]、中川 紳好[1] （1. 群馬大学、2. 量子科学技術研究機構）

16:15 ～ 16:30

[1T06(大会学生会員講演)] レドックスフロー電池に用いる有機活物質の物質輸送解析

○上柳 光汰[1]、石飛 宏和[1]、大平 昭博[2]、兼賀 量一[2]、佐藤 縁[2]、中川 紳好[1] （1. 群馬大学、2. 産業技術総合研究所）

16:30 ～ 16:45

[1T07(学生講演)] 亜鉛系金属有機構造体の電解析出とレドックス機能評価

○中鉢 智士[1]、清水 駿平[1]、中村 天彰[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学大学院）

16:45 ～ 17:00

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:石飛 宏和(群馬大学)【現地参加】
17:00 ～ 17:45 S18 (9号館934教室)

[1T08(一般講演)] レドックスフロー電池の正極活物質に用いる TEMPO誘導体の合成と性質

○舩木 敬[1]、細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、酒井 孝明[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所）

17:00 ～ 17:15

[1T09(一般講演)] X線吸収分光による Ti-Mn系レドックスフロー電池電解液の電子状態解析

○朝倉 大輔[1]、細野 英司[1]、北村 未歩[2]、堀場 弘司[3]、馬込 栄輔[4]、瀬戸山 寛之[4]、小林 英一[4]、酒井 孝明[1]、舩木 敬[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 高エネルギー加速器研究機構、3. 量子科学技術研究開発機構、4. 九州シンクロトロン光研究センター）

17:15 ～ 17:30

[1T10(一般講演)] Ti-Mn系レドックスフロー電池電解液の走査型透過軟Ｘ線顕微鏡解析

○細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、湯沢 勇人[2]、大東 琢治[3]、北村 未歩[3]、堀場 弘司[4]、酒井 孝明[1]、舩木 敬[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 分子科学研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構、4. 量子科学技術研究開発機構）

17:30 ～ 17:45

S14/S19

S14/S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子

セッション1（特別講演 / 学生講演）

座長:近藤 英一(山梨大学)【現地参加】
16:30 ～ 18:00 S14/S19 (9号館935教室)

[1U01(特別講演)] 乾式および湿式プロセスによる最先端半導体デバイス用極微細配線形成プロセスの現状

○齊藤 丈靖[1] （1. 大阪公立大学）

16:30 ～ 17:00

[1U02(特別講演)] 人工網膜およびスピントロニクスデバイスへの三次元集積化技術の応用

○木野 久志 （1. 東北大学）

17:00 ～ 17:30

[1U03(大会学生会員講演)] マイクロ流路を用いた銅パルスめっき -パルス条件の硬さへの影響-

○土井 啓[1]、大塚 祐輝[1]、宮下 直也[1]、早瀬 仁則[1] （1. 東京理科大学）

17:30 ～ 17:45

[1U04(大会学生会員講演)] A model study of electrochemical reaction at thin-film LiFePO4 cathode/solid electrolyte interfaces

○KANG DONGHO[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

17:45 ～ 18:00

2023年3月28日(火)

S19

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子

セッション2 (学生講演)

座長:上野 和良(芝浦工業大学)【現地参加】
08:45 ～ 10:15 S19 (9号館935教室)

[2U01(大会学生会員講演)] 窒素プラズマ処理した銅表面の耐湿性

©公益社団法人 電気化学会

○中島 駿[1]、柏原 大輝[2]、上野 和良[1,2,3]（1. 芝浦業大学大学院　理工学研究科、2. 芝浦工業大学、3. SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ）

08:45 ～　09:00

[2U02(大会学生会員講演)] TSVに対応した CoWBバリア膜上の直接 Cu電解めっき技術

○陳 少韓[1]、白岩 直哉[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1]（1. 関西大学）

09:00 ～　09:15

[2U03(大会学生会員講演)] シリコン貫通電極におけるめっき進展観察のためのマイクロ流体デバイス

○関 大雅[1]、秋田 貴誉[1]、早瀬 仁則[1]（1. 東京理科大学）

09:15 ～　09:30

[2U04(大会学生会員講演)] 触媒薄膜パターンを用いたn型および p型シリコンの金属援用エッチング ーメソポーラス層の分布の違いー

○西中 凜[1]、東 恭平[1]、橋口 達希[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1]（1. 兵庫県立大学）

09:30 ～　09:45

[2U05(学生講演)] ハイブリッド接合表面形成過程におけるCu表面の評価

○中山 航平[1]、岩田 知也[1]、蛯子 颯大[1]、井上 史大[1]（1. 横浜国立大学）

09:45 ～　10:00

[2U06(大会学生会員講演)] ニッケル薄膜抵抗の膜厚依存性と熱的安定性

○古結 敦也[1]、上野 和良[1,2]（1. 芝浦工業大学大学院　理工学研究科、2. SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ）

10:00 ～　10:15

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子

セッション３（特別講演）

座長:新宮原 正三(関西大学)【現地参加】
10:30 ～ 12:00 S19 (9号館935教室)

[2U07(特別講演)] 超高感度量子トンネル磁気抵抗素子を用いた室温動作生体磁気センサの現状と展望

○安藤 康夫（1. 東北大学大学院工学研究）

10:30 ～　11:00

[2U08(特別講演)] WOW/COWプロセスを用いたBBCube三次元集積技術

○大場 隆之[1]（1. 東京工業大学）

11:00 ～　11:30

[2U09(特別講演)] 先端ナノデバイスの開発動向

○遠藤 和彦（1. 東北大学）

11:30 ～　12:00

2023年3月27日(月)

S20産官学マッチングプラットフォーム

S20産官学マッチングプラットフォーム | S20.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:入江 寛(山梨大学)、多田 英司(東京工業大学)【現地参加】
13:00 ～ 14:30 S20産官学マッチングプラットフォーム (9号館936教室)

[1V01(特別講演)] カーボンニュートラルに向けたNEDOが取り組む技術開発

○定兼 修（1. 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）

13:00 ～　13:30

[1V02(特別講演)] グリーンイノベーション基金事業／SOECメタネーション技術革新事業における SOEC技術開発

○津田 裕司（1. 大阪ガス株式会社）

13:30 ～　14:00

[1V03(特別講演)] 電解水素生成とメタン合成を連携するハイブリッドサバチエ技術

○曽根 理嗣（1. 宇宙航空研究開発機構）

14:00 ～　14:30

S20産官学マッチングプラットフォーム | S20.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)【現地参加】
14:45 ～ 15:15 S20産官学マッチングプラットフォーム (9号館936教室)

[1V04(特別講演)] カーボンニュートラル実現への挑戦と課題

○河本 桂二[1]（1. 自動車用内燃機関技術研究組合（AICE）/日産自動車（株））

14:45 ～　15:15

一般学術講演

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

©公益社団法人 電気化学会

セッション1（受賞講演）

座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質·材料研究機構)【現地参加】
13:00 ～ 13:30 一般学術講演 (9号館933教室)

[1W01(受賞講演)] 機能性薄膜材料の溶液プロセッシングとデバイス応用

〇孫 麗娜[1] （1. 山形大学）

13:00 ～ 13:30

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション2（大会学生会員講演）

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)【現地参加】
13:30 ～ 14:00 一般学術講演 (9号館933教室)

[1W02(大会学生会員講演)] 高濃度酸アルカリ水溶液の^{1}H NMRシグナル面積強度の特異的減少

〇花見 和哉[1]、牧 秀志[1]、松田 玲依[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

13:30 ～ 13:45

[1W03(大会学生会員講演)] Li^{+}イオンの脱離を伴う Li$x$$CoO_2$粉体/非水溶媒系リチウム電解液のゼータ電位

〇飯田 卓磨[1]、水畑 穣[1,2]、岡江 功弥[3]、守澤 和彦[3] （1. 神戸大学、2. ヤゲヴォ大学、3. 株式会社村田製作所）

13:45 ～ 14:00

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション3-1（一般講演）

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)【現地参加】
14:00 ～ 14:30 一般学術講演 (9号館933教室)

[1W04(一般講演)] 金属酸化物との共存下における溶媒和Liイオンを含む電解液のイオン伝導とその局所構造

〇水畑 穣[1,2]、森口 悠介[1]、牧 秀志[1]、南本 大穂[1] （1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

14:00 ～ 14:15

[1W05(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（３）

〇片倉 誠士[1]、鈴木 康平[1]、福塚 友和[1] （1. 名古屋大学）

14:15 ～ 14:30

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション3-2（一般講演）

座長:水畑 穣(神戸大学)【現地参加】
14:45 ～ 15:15 一般学術講演 (9号館933教室)

[1W06(一般講演)] 第一原理計算によるβ-Li_3PS_4の安定性，電子構造，リチウム移動過程，ハロゲン添加効果の理論的研究

〇山本 雅博[1]、橋本 貴史[2]、節原 拳太[1] （1. 甲南大学理工、2. 甲南大院自然）

14:45 ～ 15:00

[1W07(一般講演)] 汎用ニューラルネットワークポテンシャルを用いた電場下イオン伝導の分子動力学

〇久間 馨[1]、ヴァラデスウェルタ ヘラルド[1]、古山 通久[1] （1. 信州大学）

15:00 ～ 15:15

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション3-3（一般講演）

座長:片倉 誠士(名古屋大学)【現地参加】
15:15 ～ 16:00 一般学術講演 (9号館933教室)

[1W08(一般講演)] 強磁場下での対消滅過程におけるイオン空孔の物質収支

〇三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、森本 良一[6]、茂木 巖[7]、三浦 美紀[8]、山内 悠輔[9,5,10]、青柿 良一[11] （1. 東北職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. 東北大学金属材料研究所、8. ポリテクセンター君津、9. クィーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業能力開発総合大学校）

15:15 ～ 15:30

[1W09(一般講演)] イオン空孔の等エントロピー性の理論的検討

〇押切 剛伸[1]、三浦 誠[2]、森本 良一[3]、杉山 敦史[4,5,8]、三浦 美紀[6]、茂木 巖[7]、山内 悠輔[8,10,9]、青柿 良一[11] （1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 東北職業能力開発大学校、3. 埼玉県産業技術総合センター、4. 吉野電化工業株式会社、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. ポリテクセンター君津、7. 東北大学金属材料研究所、8. 物質·材料研究機構WPI-MANA、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）

15:30 ～ 15:45

[1W10(一般講演)] 高磁場下の水電解におけるイオン空孔の衝突過程

©公益社団法人 電気化学会

○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)、2. 早大ナノ・ライフ創新研究機構、3. 物質･材料研究機構WPI-MANA、4. 東北職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. ポリテクセンター君津、8. 東北大学金属材料研究所、9. JST ERATO、10. クイーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校）

15:45 ～ 16:00

2023年3月28日(火)

一般学術講演

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション4-1（学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】
09:15 ～ 10:15 一般学術講演 (9号館933教室)

[2W01(学生講演)] 鉄の腐食電位の自発的振動現象

○佐藤 凌[1]、向山 義治[1]（1. 東京電機大学）

09:15 ～ 09:30

[2W02(学生講演)] 有限要素法による多孔質電極内部および近傍の局所 pH変動の数値解析

○名木田 海都[1]、中西 周次[1]、向山 義治[1,2]（1. 大阪大学、2. 東京電機大学）

09:30 ～ 09:45

[2W03(学生講演)] 電気化学的に見た粘土分散液ゲルの酸化還元作用の可能性

伊藤 智博[1]、○樋口 和馬[1]、立花 和宏[1]、仁科 辰夫[1]（1. 山形大学大学院理工学研究科）

09:45 ～ 10:00

[2W04(学生講演)] 環境水中でのステンレス鋼をはじめとする金属電極の電位安定性に関する基礎検討

○澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、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（株））

10:00 ～ 10:15

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション4-2（学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】
10:30 ～ 11:00 一般学術講演 (9号館933教室)

[2W05(学生講演)] 層状正極材料の出力特性改善に向けた第一原理計算による歪み調整法の検討

○鳥居 真人[1]、川上 貴資[1,2]、山中 秀介[1]、奥村 光隆[1]（1. 阪大院理、2. 理研R-CCS）

10:30 ～ 10:45

[2W06(学生講演)] 酸素還元触媒としての Ti酸化物ベース触媒の電気化学的特性

○小幡 もも[1]、松澤 幸一[2]、竹内 悠[1]、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）

10:45 ～ 11:00

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション5（学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】
11:00 ～ 11:15 一般学術講演 (9号館933教室)

[2W07(学生講演)] アニオン交換膜を用いたトルエン直接電解水素化における触媒材料

○篠原 里緒[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[2,3]、光島 重徳[2,3]（1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、3. 横浜国立大学大学院　工学研究院）

11:00 ～ 11:15

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション6（大会学生会員講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】
11:15 ～ 11:30 一般学術講演 (9号館933教室)

[2W08(大会学生会員講演)] Ni foam 電極を用いたアルカリ水電解の特性解析

○岡島 光作[1]、東野 孝浩[4]、奥野 一樹[4]、俵山 博匡[4]、細江 晃久[4]、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等研究院、4. 住友電気工業株式会社）

11:15 ～ 11:30

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション7（大会学生会員講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】
11:30 ～ 11:45 一般学術講演 (9号館933教室)

[2W09(大会学生会員講演)] 溶媒和 Mg^{2+}－黒鉛層間化合物の形成におよぼすクラウンエーテルの添加効果

○山本 渓斗[1]、清水 雅裕[1]、新井 進[1]（1. 信州大学）

©公益社団法人 電気化学会

11:30 〜　11:45

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション8（一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

11:45 〜 12:00　一般学術講演 (9号館933教室)

[2W10(一般講演)] Auアノード溶解反応に及ぼす電解質の影響

〇小澤 真一郎[1]、北郷 萌[1]、宮﨑 尚[1]、岡本 庸一[1]（1. 防衛大学校）

11:45 〜　12:00

記念講演

記念講演 | S21.記念講演

大会式典・各賞表彰式

座長:跡部　真人(横浜国立大学)【現地参加】

13:30 〜 14:35　記念講演 (1号館131教室132教室)

記念講演 | S21.記念講演

電気化学会賞（武井賞）受賞講演

座長:跡部　真人(横浜国立大学)【現地参加】

14:40 〜 15:20　記念講演 (1号館131教室132教室)

[2AW01(学会賞受賞講演)] 電気化学的高機能性ナノ材料の創製法と計測技術の開発

〇桑畑 進[1]（1. 大阪大学）

14:40 〜　15:20

記念講演 | S21.記念講演

加藤記念講演

座長:跡部　真人(横浜国立大学)【現地参加】

15:20 〜 16:00　記念講演 (1号館131教室132教室)

[2AW02(加藤記念講演)] 高分子・イオン液体・イオンゲル：電解質研究と電気化学

〇渡邉 正義（1. 横浜国立大学）

15:20 〜　16:00

記念講演 | S21.記念講演

大会実行委員会＜特別企画＞

座長:伊藤　隆(東北大学)【現地参加】

16:05 〜 16:20　記念講演 (1号館131教室132教室)

©公益社団法人 電気化学会

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション

座長:渡辺 日香里(東京理科大学)【現地参加】
2023年3月28日(火) 09:00 〜 09:45 S1 (9号館934教室)
主催：溶液化学懇談会

[2A01(学生講演)] ^{27}Al NMRおよび Raman分光による非水溶媒中の Al^{3+}化学種解析

○永島 結[1]、大谷 恵理香[1]、北田 敦[2]、邑瀬 邦明[3]、韓 智海[1]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 東京大学、3. 京都大学）

09:00 〜 09:15

[2A02(学生講演)] フッ化セシウム–アルコール溶液の物理化学的特性：フルオロアルキル基の影響

○米田 稀[1]、伊山 春花[1]、石井 良樹[2]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学、2. 兵庫県立大学）

09:15 〜 09:30

[2A03(学生講演)] 超濃厚 LiFSA電解液を反応場とする金属イオン架橋型均一網目ゲルの電解質特性

○田窪 樹[1]、藤田 小雪[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

^{27}Al NMR および Raman 分光による非水溶媒中の Al^{3+}化学種解析

○永島結[1]，大谷恵理香[1]，北田敦[2]，邑瀬邦明[3]，韓 智海[1]，梅林泰宏[1]
（1 新潟大，2 東京大，3 京都大）

Analysis of Al^{3+} Species in Nonaqueous Solvents with ^{27}Al NMR and Raman Spectroscopy
Yui Nagashima,[1] Erika Otani,[1] Atsushi Kitada[2], Kuniaki Murase[3], Jihae Han[1] and Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.,[1] Univ. of Tokyo[2], Kyoto Univ.[3])

１．目的

金属アルミニウムは、融点 1012 ℃ の氷晶石を用いた溶融塩電解で生産され、エネルギーコストが高く、Al 生産 1 t 当たり 12.7 t の CO_2 を排出すると考えられている。CO_2 削減に向け低温・常温溶融塩の電解浴が探索されてきた。一方、北田らは一連のグライム類（$CH_3O(CH_2CH_2O)_nCH_3$, Gn）のうち、ジグライム（n＝2: G2）を用いた場合のみ良好なアルミニウムの溶解・析出反応が起きることを見出した[1]。最近、室温で電析可能な電解浴溶媒として γ- ブチロラクトンなど非水溶液も期待されている[2]。われわれは、$AlCl_3$ がアセトニトリル（AN）やスルホラン（SL）にモル分率 0.15 以上溶解することを見出した。しかし、アルミニウム電析挙動やその分子論的要因、Al^{3+}－Cl^-錯体生成反応は不明である。本研究では、非水溶媒中におけるアルミニウムの酸化還元挙動を調べるとともに、Al^{3+}－Cl^-錯体生成反応について、Raman 分光、^{27}Al NMR、および、分子軌道計算により研究した。

２．実験

$AlCl_3$－SL 溶液について、^{27}Al NMR は Bruker 400MHz を用いて測定した。Raman 分光では Jasco RFT-6000 を用いて測定した。また、Al^{3+}溶媒和錯体およびクロロ錯体を構造最適化し、基準振動と NMR 化学シフトを計算した。

３．結果および考察

波数範囲 150-600 cm^{-1} の $AlCl_3$－SL 溶液の Raman スペクトルでは、$[AlCl_4]^-$や$[Al_2Cl_7]^-$が生成することが確認できた。Figure 1 に示す SL の Raman バンドの解析から、遊離の溶媒と溶媒和錯体の Raman 散乱因子と生成分布を決定した。Figure 1 には実測の Raman スペクトルとともに計算スペクトルも示した。Al^{3+}－Cl^-錯体の平均溶媒和数は、$AlCl_3$ 濃度の増加に伴い、2 から 1 に減少した。^{27}Al NMR では、3 つのピークが観測され、104 ppm のシャープなピークは 4 配位構造 Al^{3+}－Cl^-錯体、−13 ppm のブロードなピークは 6 配位構造 Al^{3+}－Cl^-錯体、−18 ppm のシャープなピークは$[Al(SL)_6]^{3+}$ に帰属された。また、4 配位構造と 6 配位構造のシャープなピークの半値幅は、$AlCl_3$ 濃度が高くなるにつれて増加し、シグナルが化学交換により平均化されて観測されたことを示す。これは、Al^{3+}が関与する化学交換が NMR 時間スケールより速いことを示す。化学種の帰属のため、それぞれのピークを低磁場側より化学種 A、B および C として化学交換を考慮したスペクトルシミュレーションを行なった。Figure 2 上段は実測の NMR スペクトル、中段はピーク B を$[AlCl_2(SL)_4]^+$と仮定した、下段はピーク B を$[AlCl(SL)_5]^{2+}$と仮定したシミュレーションを示す。ピーク位置、半値幅、分率および速度定数を仮定したシミュレーションは概ね実測スペクトルを再現した。DFT 計算による理論 NMR 化学シフトと合わせて検討すると、最も低磁場側に現れるピーク A は$[AlCl_4]^-$と$[Al_2Cl_7]^-$の交換、八面体型のピーク B は$[AlCl(SL)_5]^{2+}$、ピーク C は$[Al(SL)_6]^{3+}$と帰属した。実測 NMR スペクトルのそれぞれのピーク面積比より分率を求め、見積もった平均溶媒和数は、Raman 分光より得られたそれとほぼ一致し、$AlCl_3$ 濃度の増加に伴い、2 から 1 に減少した。

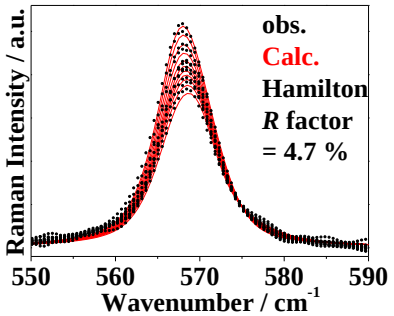


Figure 1. Observed and calculated Raman spectra of $AlCl_3$－SL solutions .

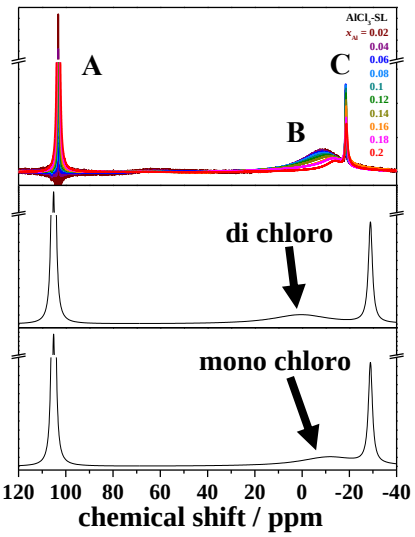


Figure 2. ^{27}Al NMR simulation and observed spectra of $AlCl_3$－SL solutions .

[1] Kitada *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2016, **211**, 561-567.
[2] Xiaoyu Wen *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 1589−1593.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ化セシウム–アルコール溶液の物理化学的特性：フルオロアルキル基の影響

○米田 稀[1]，伊山 春花[1]，石井 良樹[2]，松本 一彦[1]，萩原 理加[1]
（京都大学大学院エネルギー科学研究科[1]，兵庫県立大学大学院情報科学研究科[2]）

Physicochemical Properties of CsF−alcohol Systems: The Effects of Fluoroalkyl Group
Nozomi Yoneda,[1] Haruka Iyama,[1] Yoshiki Ishii,[2] Kazuhiko Matsumoto,[1] and Rika Hagiwara.[1] (Graduate School of Energy Science, Kyoto University,[1] Graduate School of Information Science, University of Hyogo.[2])

１．目的

大きなカチオンと組み合わされた F^- は高い塩基性と反応性を示し、多くの有機カチオンや溶媒は安定に共存できないことが知られている。しかし、F^- に水素結合供与体としてアルコールを加えることでフッ化物イオンの塩基性が制御され、有機反応などに利用できる[1,2]。アルカリ金属–アルコール系は、F^- の高い溶解度および塩基性、扱いやすさという点で優れており、化学的、電気化学的に興味深い系である。本研究ではアルコールとして、イソプロパノール (IP) およびヘキサフルオロイソプロパノール (HFIP) に着目した。酸化耐性の高い HFIP を電解液に、アルカリ金属フッ化物を電解質に用い、物性や電気化学的安定性の評価および電気二重層キャパシタ用電解液[3]や有機電解[4]への応用の研究が報告されている。しかし、F^- とアルコールの相互作用は詳しく調べられておらず、さらなる物理化学的理解が必要となる。本研究では CsF−HFIP および CsF−IP の物理化学特性を調べ、それらを比較することで、フルオロアルキル基導入が F^- とアルコールの相互作用へ与える影響を調べた。

２．実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で、IP および HFIP に CsF を所定の割合で加えて十分に攪拌した試料を用いた。各試料に対し、示差走査熱量分析(DSC)、密度測定、粘性率測定、イオン伝導率測定、赤外吸収分光(IR)、核磁気共鳴分光法(NMR)、蒸気圧測定を行い、フルオロアルキル基導入の影響を調べた。また水素結合様態や輸送係数との関係を調べるため、分子動力学法（MD）による動的挙動のシミュレーションを行った。

３．結果および考察

DSC で得られた相転移と、目視での観察から作成された CsF−HFIP および CsF−IP の二元系状態図をそれぞれ Fig. 1 および Fig. 2 に示す。この範囲で、CsF−HFIP の状態図は二つの共晶点を示す一方、CsF−IP の状態図は一つの共晶点と、それより高 CsF 分率側において包晶系の挙動を示した。室温における CsF の HFIP への溶解度は、IP への溶解度より低い。また、CsF−HFIP と CsF−IP の粘性率は近い値を示す一方、イオン伝導率は CsF−HFIP では CsF−IP と比較して著しく高い値を示した。NMR と IR の結果から、CsF を含まない純粋なアルコールと比較した OH プロトンの低磁場側への化学シフトおよび OH 伸縮振動の低波数側へのシフトは、CsF−HFIP の方が CsF−IP より大きくなった。蒸気圧変化から計算した活量係数は、CsF−IP と比較して CsF−HFIP での方がより小さくなった。これらの結果より、CsF−HFIP では CsF−IP と比較して強い OH···F^- 相互作用が生じることが明らかになった。また、発表では MD により得られた結果についても報告する。

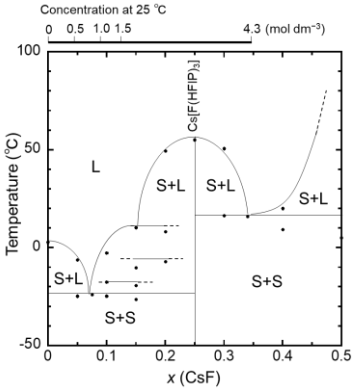


Fig. 1 Phase diagram of the CsF−HFIP system.

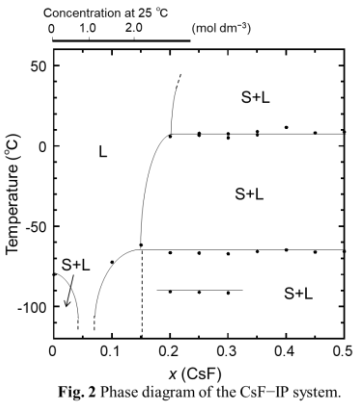


Fig. 2 Phase diagram of the CsF−IP system.

(1) J.W. Lee, M.T. Oliveiria, H.B. Jang, S. Lee, D.Y. Chi, D.W. Kim, and C.E. Song, *Chem. Soc. Rev.* **45**, 4638-4650 (2016).
(2) K.M. Engle, L. Pfeifer, G.W. Pidgeon, G.T. Giuffredi, A.L. Thompson, R.S. Paton, J.M. Brown, and V. Gouverneur, *Chem. Sci.* **6**, 5293-5302 (2015).
(3) R. Franckea, D. Cericola, R. Kötz, D. Weingarth, and S.R. Waldvogel, *Electrochim. Acta.* **62**, 372-380 (2012).
(4) N. Shida, H. Takenaka, A. Gotou, T. Isogai, A. Yamauchi, Y. Kishikawa, Y. Nagata, I. Tomita, T. Fuchigami, and S. Inagi, *J. Org. Chem.* **86**, 16128-16133 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超濃厚 LiFSA 電解液を反応場とする金属イオン架橋型均一網目ゲルの電解質特性

○田窪樹[1]，藤田小雪[1]，藤井健太[1]（山口大工[1]）

Homogeneous polymer network gels prepared via a metal-ion complexation in the concentrated LiFSA electrolytes

Itsuki Takubo,[1] Koyuki Fujita,[1] Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.,[1])

１．目的

ポリエチレングリコール(PEG)は、水や有機溶媒など、一般的な溶媒との相溶性が非常に高く、これら溶媒を内包した高分子ゲルの支持高分子として広く用いられる。しかしながら、PEG 鎖の溶解度は電解質塩の存在に強く依存するため、電解質の種類と濃度は PEG 網目を基盤とする高分子ゲル電解質の基礎物性を規定する重要因子となる。当研究グループでは最近、(1) 高い溶解度を示す PEG 溶液に bis(fluorosulfonyl) amide (FSA) アニオンを構成種とする Li 塩を加えると PEG 鎖の不溶化が起こること、(2) しかしながら、塩濃度を極限まで高めた超濃厚領域では PEG 鎖が再び可溶化することを見出している。本研究では、超濃厚領域における PEG の特異的可溶化を利用した新規な高分子ゲル、すなわち、Li イオンと高分子末端間の錯形成を架橋点とするゲル電解質を合成し、そのゲル化メカニズムおよび電気化学的特性を調べた。

２．実験

溶媒に *N*,*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を選択し、(1)末端にマレイミド基(MA)を有する四分岐 PEG (TetraPEG-MA : 5 wt%)、(2)高濃度の LiFSA 塩 (c_{Li} = 5.8 M)、(3)キレート配位子としてカテコール基を(Cat)を有するドーパミン分子 (Cat-C_2H_4-NH_2)を溶解した。この溶液に中性触媒として 1-エチルイミダゾールを少量添加し、室温で撹拌することで超濃厚ゲル電解質をワンポット合成した。末端 MA とドーパミンのモル比は 1:1 に固定した。

３．結果および考察

PEG/DMF 溶液 (高分子濃度：3.6 wt%)の相溶性に及ぼす Li 塩濃度依存性を濁度測定により調べた。Li 塩を含まない 2 成分溶液(無色透明)に Li 塩を加えていくと、塩濃度 40 wt%付近で急激に白濁化し、塩濃度が 66 wt%を超えると再び可溶化した。再可溶化が起こる超濃厚 LiFSA/DMF 溶液 (c_{Li} = 5.8 M) において、TetraPEG のゲル化過程をレオロジー測定により調べた。貯蔵弾性率(G')が損失弾性率(G'')を上回るゲル化点は t_{gel} = 5.2 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、架橋点となる Li^+-Cat 錯形成に加えて、別種の架橋点が生成していることを示唆する。UV-vis スペクトル測定により反応過程を調べたところ、ゲル化の進行とともに未反応 MA に起因する吸収ピーク(~320 nm)が減少し、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[1]に由来するピークが増加した。この結果は、TetraPEG の末端にキレート配位子であるドーパミン分子が修飾していること、末端修飾したカテコール基が quinone 体に変化し、これが Li イオンと錯形成することで安定化することを示唆している。得られたゲル電解質に対して CV 測定（グラファイト負極）を行なったところ（Fig. 1）、Li イオンの挿入脱離反応に対応する明瞭な電流応答が観測され、対応する LiTFSA 塩含有ゲル電解質よりも高い電流密度を示した。Li イオンの挿入脱離反応が起こる 0.1 V(vs. Li/Li^+)の電位において交流インピーダンス測定（温度依存性実験）を実施し、各温度点における電荷移動抵抗 R_{CT} を見積もった。アレニウスプロットにより活性化エネルギーを算出したところ、超濃厚ゲル電解質では E_a = 46.5 kJ mol^{-1} が得られた。この E_a 値は一般的に用いられるカーボネート電解液(E_a = 53~59 kJ mol^{-1})[2]と比べて 10 kJ mol^{-1} ほど低く、擬固体状態であるにもかかわらず速度論的に有利な電極反応特性を示すことがわかった。

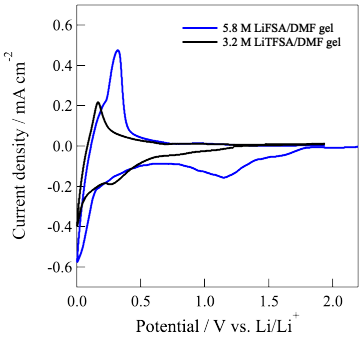


Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained for a graphite electrode in 5 wt% TetraPEG gels containing 3.2 M LiTFSA/DMF and 5.8 M LiFSA/DMF electrolytes at 298 K.

[1] Xu et. al., *ACS Macro Lett.*, **1**, 457-460 (2012).
[2] Kondo et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 22706-22718 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション

座長:梅林 泰宏(新潟大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:45 〜 10:15 S1 (9号館934教室)

主催：溶液化学懇談会

[2A04(一般講演)] X線回折による Naイオン電池電解質溶液の構造解析

○亀田 恭男[1]、天羽 優子[1]、臼杵 毅[1] （1. 山形大学）

09:45 〜 10:00

[2A05(一般講演)] 分子動力学による Li二次電池電解液の輸送機構解明

○清林 哲[1]、内田 悟史[1]、尾崎 弘幸[1]、清原 健司[1] （1. 産業技術総合研究所）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

X 線回折による Na イオン電池電解質溶液の構造解析

○亀田恭男[1]，天羽優子[1]，臼杵 毅[1]（山形大[1]）

X-ray Diffraction Study on the Structure of Electrolyte Solutions for Na-ion Batteries

Yasuo Kameda,[1] Yuko Amo,[1] and Takeshi Usuki[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

近年，Na イオン二次電池の開発研究が盛んに行われている．一方，電解質溶液内における Na^+の溶媒和構造について未だに多くの報告は行われていない．溶液内の金属イオンの溶媒和構造を調べる実験手段としてはX線回折実験がある．しかし，Na イオン電池電解質（Na 塩を含む高濃度水溶液および有機溶液）に適用する場合，溶液内で注目する Na^+と溶媒を構成する原子(C, O 等)のX線に対する散乱能率があまり変わらないため Na^+…溶媒分子間構造を実験データから抽出する事が従来困難であった．本研究では，Na 塩(NaTFSA TFSA$^-$: $(CF_3SO_2)_2N^-$, NaFSA　FSA$^-$: $(FSO_2)_2N^-$, NaOTf　OTf: $CF_3SO_3^-$)を含む水溶液，DMC(ジメチルカーボネート)，PC(プロピレンカーボネート)および EG(エチレングリコール)等の有機溶液について X 線回折実験を行い，Na^+の溶媒和構造の詳細を調べた．Na^+…溶媒分子間相関を抽出するために，分子間干渉項に注目し，Na^+…溶媒分子間構造に関して最近接 Na^+…O 距離，平均振幅，配位数に加え溶媒分子の配向に関する構造パラメータを導入して最小二乗法解析を実施した．さらに，溶媒分子間構造の寄与を消去する目的で，溶液の観測データから純溶媒の観測データを差し引いた差分干渉項について構造解析を行った．

２．実験

試料として 12 mol% NaTFSA-H_2O,8 mol% NaFSA-H_2O,　6 および 8 mol% NaOTf-H_2O 溶液，10mol% NaTFSA-DMC,10 mol% NaFSA-DMC, 25 mol% NaFSA-DMC 溶液，10 mol% NaFSA-PC 溶液，10 mol% NaTFSA-EG, 12 mol% NaTFSA-EG,6 mol% NaOTf-EG, 8 mol% NaOTf-EG, 18 mol% NaFSA-EG および 20 mol% NaFSA-EG 溶液および各純溶媒を用いた. 試料溶液は内径 5 mm の精密 NMR 試料管に封入して実験に用いた．X 線回折実験は Rigaku SmartLab 回折計を用いて行った．入射 X 線として Mo Kα(λ= 0.7107Å)を用い，散乱角 3≦2θ≦150°において散乱データを取得した．観測された散乱強度に対して，バックグラウンド，吸収，多重散乱補正を施し，構成原子の原子散乱因子の二乗の和による規格化を行い干渉項を求めた後に溶媒分子内および陰イオン内干渉項の計算値を差し引く事により分子間干渉項 $i^{inter}(Q)$を求めた．水溶液系については，$i^{inter}(Q)$の最小二乗法解析から $Na^{+}\cdots H_2O$ 構造パラメータを求めた．DMC, PC, EG 溶液については，純溶媒に対する分子間干渉項を除く事により，$Na^{+}\cdots$溶媒分子間構造に関する情報を含む差分干渉項 $\Delta i^{inter}(Q)$を得，$\Delta i^{inter}(Q)$の最小二乗法解析により，最近接 $Na^{+}\cdots$溶媒分子間構造パラメータを求めた．実験から求めた最近接 $Na^{+}\cdots$O(溶媒分子)距離および配位数を DFT 計算による $Na^+(溶媒分子)_n$ の最安定構造と比較した．

３．結果および考察

6～12 mol% NaX(X: TFSA, FSA, OTf)水溶液中では，Na^+に配位する水分子の数 n_{NaO} は 4～5，最近接 $Na^{+}\cdots$O 距離 r_{NaO} は 2.35～2.47Å であることが明らかになった(Fig. 1)．これ等の結果は、DFT 計算から求めた r_{NaO} の n_{NaO} 依存性と良く一致した．10 mol% NaTFSA-EG 溶液中における Na^+に配位する EG 分子の数は 5.7 個、最近接 $Na^{+}\cdots$O 距離は 2.44Å であった．20 mol% NaFSA-EG 溶液中では Na^+に配位する EG 分子の数は 3.9 個に減少する事が明らかになった. 10 mol% NaFSA-DMC および NaFSA-PC 溶液中では，Na^+は溶媒分子のカルボニル酸素に配位されており，平均溶媒和数は各々4.2 および約 6 であった．最近接 $Na^{+}\cdots$O 距離は 10 mol% NaFSA-DMC および NaFSA-PC 溶液で各々 2.31 および 2.26 Å であり，水および EG 溶液中よりも短くなることが明らかになった．

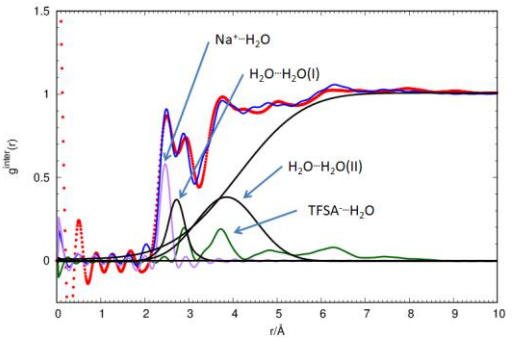


Fig. 1 Intermolecular distribution function $g^{inter}(r)$ observed for 12 mol% NaTFSA-H_2O solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

分子動力学による Li 二次電池電解液の輸送機構解明

○清林哲，内田悟史，尾崎弘幸，清原健司（産総研）

Molecular dynamics simulation to understand the transport mechanism of Li-ion battery electrolyte solutions

Tetsu Kiyobayashi, Satoshi Uchida, Hiroyuki Ozaki, and Kenji Kiyohara (AIST)

1．目的

Li 二次電池電解液の輸送機構を解明すべく、我々は伝導度・粘度・拡散係数の実測などを行ってきた。[1] しかし、実験だけでは追求しきれない面があり、本研究では分子動力学シミュレーションを使って、伝導度や粘度の値を成分分解することによって更に理解を深めることを目的とした。

2．分子動力学(MD)

今回扱う系は、実測値との比較のため DMC(dimethylcarbonate)+EC(ethylene carbonate) に $LiPF_6$ を 1 mol kg^{-1} 溶解した電解液とした。今回は、計算負荷低減のために電荷間の相互作用を Coulomb ポテンシャル$(1/r)$から Yukawa ポテンシャル$(e^{-\kappa r}/r)$に置き換えることによって分極の効果を簡便に取り込めないかを試した。遮蔽距離$1/\kappa$を経験的パラメータとして扱い、MD によるイオン・溶媒分子の拡散係数が実測のそれらに平均的に一致するように溶媒組成の関数として決めた。電解液の比伝導度σは微視的電流相関の積分((1)式)によって計算した。

$$\sigma = \frac{1}{3kTV}\int_0^\infty \left\langle \sum_i \sum_j \left(q_i \boldsymbol{v}_i(0)\right)\cdot\left(q_j \boldsymbol{v}_j(t)\right)\right\rangle \mathrm{d}t \quad (1)$$

ここでq_iと$\boldsymbol{v}_i(t)$は原子iの電荷と時刻tにおける速度、kは Boltzmann 定数、Tは絶対温度、Vは系の体積、$\langle\cdots\rangle$は統計平均を表す。

3．結果および考察

溶媒組成の関数としての系の密度・DMC の配座異性体分率・拡散係数・イオン伝導度・粘度などを全て実測によく一致させることができた。Fig. 1(a)は今回の MD で得られたσと実測値との比較であり、よく再現した。粘度も同様に実測値をよく再現した。

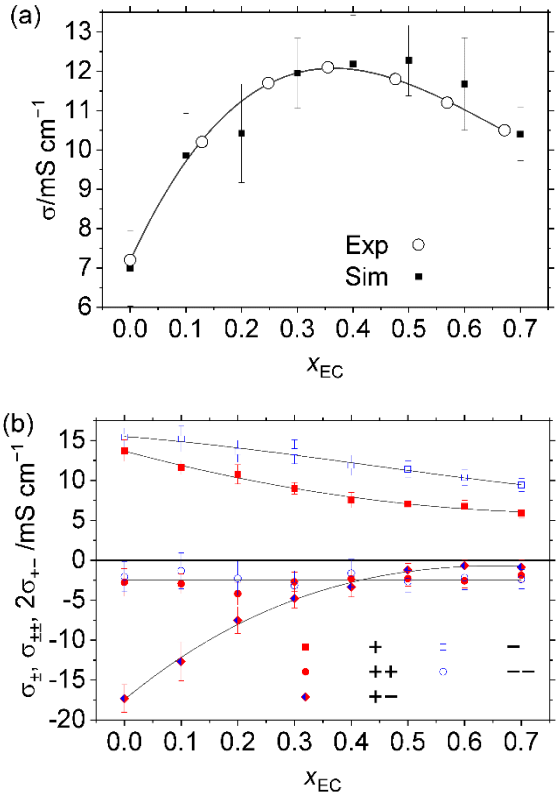


Fig. 1 (a) Specific conductivity σ of 1 mol kg^{-1} $LiPF_6$ in EC/DMC binary solvent at T/K = 300 as a function of the mole fraction of EC in the solvent x_{EC}. (Exp) experimentally measured[1] and (Sim) simulated in this work. (b) Break-down of σ into five components in Eq. (2) where $(+,-,++,--,+-) = (\boldsymbol{\sigma}_+, \boldsymbol{\sigma}_-, \boldsymbol{\sigma}_{++}, \boldsymbol{\sigma}_{--}, \boldsymbol{2\sigma}_{+-})$. Lines are a visual guide. Error bars indicate twice the standard error of the mean of a dozen MD runs.

(1)式は(2)式のように成分分解できる。

$$\sigma = \sigma_+ + \sigma_- + \sigma_{++} + \sigma_{--} + 2\sigma_{+-} \quad (2)$$

$\sigma_\pm$は陰陽両イオンそれぞれの自己相関による寄与を表し、Nernst-Einstein の式によって拡散係数に比例する。$\sigma_{\pm\pm}$は、自己相関を除いた陽イオン間・陰イオン間の交叉相関、$2\sigma_{+-}$は陽イオンと陰イオンの交叉相関による伝導度への寄与を表す。Fig. 1(b)に成分分解した結果を示す。EC の増加によって粘度が上昇し、拡散係数が小さくなることを反映して自己相関の寄与は単調減少する。他の寄与は常に負で、これは同符号イオン間の斥力、反対符合イオン間の引力が共に伝導度に対して負の寄与をすることと理解できる。EC 分率の増加による伝導度の増加と、ある分率での頭打ちの背後には、$2\sigma_{+-}$の 0 への漸近がある。

当日は、伝導度と溶媒和の関係、イオン解離度の問題などについても講演する。

(1) S. Uchida, T. Kiyobayashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 10875-10887 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション

座長:梅林 泰宏(新潟大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 10:45 S1 (9号館934教室)

主催：溶液化学懇談会

[2A06(一般講演)] 無試薬／クーロメトリー法による低濃度残留塩素測定

○藤田 昌司[1]、高木 靖浩[1]、大野 千恵[1]、安慶名 麻華[1]、鏡畑 衣里[2] （1.（株）イーシーフロンティア、2.（株）イーシーセンス）

10:30 〜 10:45

©公益社団法人 電気化学会

無試薬／クーロメトリー法による低濃度残留塩素測定

○藤田昌司[1], 高木靖浩[1], 大野千恵[1], 安慶名麻華[1], 鏡畑衣里[2]（イーシーフロンティア[1], イーシーセンス[2]）

Low-concentration residual chlorine measurement by reagentless/coulometric method

Masashi fujita[1], yasuhiro takagi[1], chie ohno[1], asaka agena[1], eri kagamihata[1] (EC sense co.,LTD.[1], EC frontier co., LTD.[2])

1. 目的

次亜塩素酸ナトリウムは除菌・殺菌に有効であり、食品工場など加工・製造の現場においては数 10～300ppm 程度の洗浄液が用いられ、残留塩素（有効塩素）濃度の管理は現状、手分析で DPD 試薬を用いた吸光光度法が用いられている。そこで我々は連続モニタリングを可能にするフロー型小型装置の開発を行い前回大会で報告した。装置はクーロメトリック方式でありながら無試薬で測定でき、検量線の作成が不要であり電極はカートリッジ型としたもので、誰もがどこでも簡単に使用できる装置をコンセプトに、カット野菜洗浄液の濃度管理への適用も可能であることを示した。そこで今回、水道水や浴場・プールなどでの使用を目的とした 1ppm レベルもしくはそれ以下の低濃度を測定するための検討を行った。

2. 実験

作用電極は 15×60mm の Ti100 メッシュに金メッキ処理を施したものを用いた。対極と参照電極には作用電極と同じサイズの 15×60ｍｍの銀板を用い、銀板には塩化物イオンを含侵させたろ紙を押し付けた。2 電極間には陽イオン交換膜を配置し２室分離構造のカートリッジ型センサーを構築した。フロー型装置は 110(W)×110(D)×100(H)mm と小型で、チュービングポンプおよび電源を内蔵しサンプル溶液の吸引が行える。カートリッジ型センサーは装置にセットし、一定流速でサンプル溶液を流し続け、一定電位が印加され還元電流値から濃度を算出する。



Photo.1 Cartridge sensor

3. 結果と考察

一定流速で連続的に流れる次亜塩素酸イオンを含む溶液を流すと、金メッキ Ti メッシュ電極上で還元反応が起きる一方、対極／参照電極側ではろ紙中に含侵された塩化物イオンと銀が塩化銀になる酸化反応が起きる。連続測定において銀の反応サイトが減少し電解効率が低下することが確認できた。そこで図 1 に示すように一定時間毎に測定時に要した電気量と同じ逆電流を流すことで塩化銀を元の銀に還元させたところ、逆電流直後は突入電流が観測されるが、数分後には安定した電流応答を示し連続的かつ安定的に長期間の測定が可能であることがわかった。

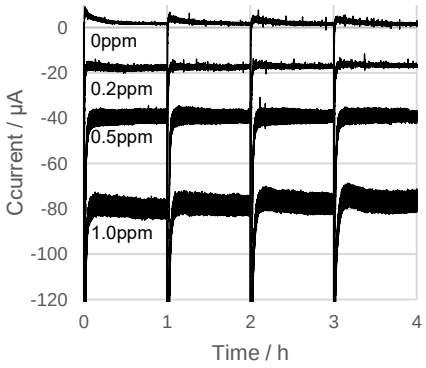


Fig.1 Current response of hypochlorate ion

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1会場 | S1.溶液化学の新しい展開

セッション

座長:亀田 恭男(山形大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:45 ～ 12:00 S1 (9号館934教室)

主催：溶液化学懇談会

[2A07(一般講演)] リチウム塩-炭酸プロピレン溶液の双極子再配向ダイナミクスとスペシエーション

○韓 智海[1]、大谷 恵理香[1]、永島 結[1]、川名 結衣[1]、渡辺 日香里[2]、片山 真一[3]、遠藤 宏太[3]、中本 光則[3]、山口 記功[3]、岡江 功弥[3]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 東京理科大学、3. 株式会社村田製作所）

10:45 ～ 11:00

[2A08(一般講演)] 誘電緩和スペクトル法と分子動力学計算を用いたリチウム系電池用非水電解液の解析

○中本 光則[1]、遠藤 宏太[1]、山口 記功[1]、片山 真一[1]、岡江 功弥[1]、韓 智海[2]、渡辺 日香里[3]、梅林 泰宏[2] （1. 株式会社村田製作所、2. 新潟大学、3. 東京理科大学）

11:00 ～ 11:15

[2A09(一般講演)] $AlCl_3$-グライム系溶液中における Al^{3+}溶存化学種の解析

○韓 智海[1]、永島 結[1]、 大谷 恵理香[1]、北田 敦[2]、邑瀬 邦明[3]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 東京大学、3. 京都大学）

11:15 ～ 11:30

[2A10(一般講演)] *In-situ* EIS法による種々の正極不溶型電解液を用いたリチウム硫黄電池の放電挙動解析

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

11:30 ～ 11:45

[2A11(学生講演)] 水系リチウムイオン電池電解液としての超濃厚 $Li(N(SO_2CF_3)_2)$水溶液のイオン伝導と双極子再配向ダイナミクス

○大谷 恵理香[1]、韓 智海[1]、柴田 幸司[2]、山口 毅[3]、渡辺 日香里[4]、梅林 泰宏[1] （1. 新潟大学、2. 八戸工業大学、3. 名古屋大学、4. 東京理科大学）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

リチウム塩-炭酸プロピレン溶液の双極子再配向ダイナミクスとスペシエーション

○韓 智海[1]，大谷恵理香[1]，永島結[1]，川名結衣[1]，渡辺日香里[2]，片山真一[3]，遠藤宏太[3]，中本光則[3]，
山口記功[3]，岡江功弥[3]，梅林泰宏[1]（新潟大学[1]，東京理科大学[2]，株式会社村田製作所[3]）

Dipole Reorientation Dynamics and Speciation in Lithium Salt-Propylene Carbonate Solutions

Jihae Han[1], Erika Otani[1], Yui Nagashima[1], Yui Kawana[1], Hikari Watanabe[2], Shinichi Katayama[3], Kota Endo[3], Mitsunori Nakamoto[3], Kikou Yamaguchi[3], Izaya Okae[3], Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.[1], Tokyo Univ. of Science[2], Murata Manufacturing Co., Ltd.[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池 (LIB)の更なる高エネルギー密度化に向けて高イオン伝導率かつ高 Li^+ 輸率を有する電解液が必要である。近年、オリゴエチレンオキサイドであるグライム (G*n*: CH_3O-$(CH_2CH_2O)_n$-CH_3, *n* = 3-4) と当量のリチウム塩の混合物が室温で液体であり、特異的な Li^+ 伝導を示すことが報告されている。[1,2] 誘電緩和分光 (DRS) 法 は双極子の再配向である溶媒の回転運動やイオン対の生成に伴う双極子が観察できる。近年、われわれは、$Li(N(SO_2CF_3)_2)$:G*n* = 1:1 (*n* = 2-4) の DRS に極めて遅い緩和モードが現れ、この緩和が溶媒/陰イオン交換を経るリチウムイオン伝導と密接に関係することを見出した。[2] しかし、この最も遅い緩和の双極子再配向とリチウム塩溶液の構成成分や輸送特性との相関関係は未だに不明である。本研究では、種々のリチウム塩-炭酸プロピレン (PC) 溶液を対象系とし、DRS 法および MD (分子動力学) シミュレーションにより双極子再配向ダイナミクスについて調べるとともに、Raman 分光法により溶液中のリチウムイオンのスペシエーション解析を行った。

２．実験

$LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$ を PC 溶媒に溶解したリチウム塩溶液を対象系とした。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、更に 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）を求めた。Raman 分光は JASCO NRS-4500 と JASCO RFT-6000 を用いてスペクトルを測定した。

３．結果および考察

与えられた周波数における ε” の濃度依存性と Raman 強度の濃度依存性のデータ間の線形回帰相関係数を求め、二次元相関解析を行った。DRS の 1 GHz 以上の高周波数側の緩和は遊離 PC 由来の Raman バンドと、1 GHz 以下の低周波数側の緩和は Li イオンに配位したアニオン由来の Raman バンドと強い相関を示すが、その程度はアニオン種に依存する。いずれの系でも高周波数側の緩和は遊離の PC に、低周波数側の緩和は接触イオン対 (CIP) や会合体 (AGG) に帰属することができる。Raman スペクトルの相補的最小自乗解析により得られた生成分布関数によれば、BF_4 系は他の系よりも CIP/AGG の生成分布が高塩濃度化により大きく増加した。一方、DRS を Debye 型の関数でフィッティングを行ったところ、4 つまたは 5 つの Debye 型緩和モードの重ね合わせで再現することができた。図 1 に 2 mol dm^{-3} (M) $LiBF_4$-PC 溶液の DRS フィッティングの結果を示す。1 と 2 は遊離 PC、3 は溶媒和 Li または溶媒共有イオン対、 4 と 5 は CIP/AGG に帰属できる。当日の発表では、実験と MD シミュレーションから得られた各緩和モードの緩和時間・緩和強度と電解液の導電率・粘性率との関係について議論する。

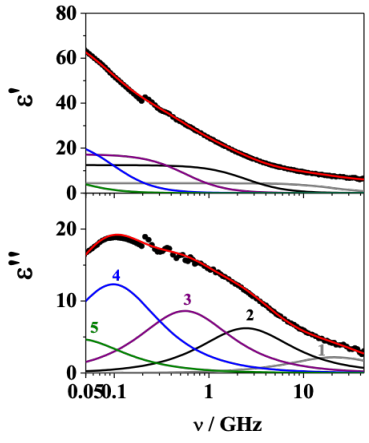


Fig. 1. Dielectric spectra of 2 M $LiBF_4$-PC solution.

(1) Yoshida et al., *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 33, 13121-13129 (2011).
(2) Ueno et al., *J. Phys. Chem.B* **116**, 36, 11323-11331 (2012).
(3) Arai et al., *J. Phys. Chem.C* **123**,50, 30228-30223 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

誘電緩和スペクトル法と分子動力学計算を用いたリチウム系電池用非水電解液の解析

○中本光則[1]，遠藤宏太[1]，山口記功[1]，片山真一[1]，岡江功弥[1]，韓智海[2]，渡辺日香里[3]，梅林泰宏[2]
（村田製作所[1]，新潟大[2]，東理大[3]）

Analysis on Lithium-Ion Battery Electrolytes Using Dielectric Relaxation Spectroscopy and Molecular Dynamics Simulation

Mitsunori Nakamoto[1], Kota Endo[1], Kikou Yamaguchi[1], Shinichi Katayama[1], Izaya Okae[1], Jihae Han[2], Hikari Watanabe[3], and Yasuhiro Umebayashi[2]
(Murata Manufacturing Co., Ltd.[1], Niigata Univ.[2], Tokyo Univ. of Science[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池に対し、充電の高速化や高出力化に対するニーズが高まっており、高いイオン輸送能を有する電解液の開発が望まれている。電解液の輸送特性は、溶媒の運動性やイオンの会合状態と関係していると考えられているが、動的に変化する液体のミクロな運動性や微視的構造を捉える解析手段は限られていた。そうした中、電解液中の溶媒の回転運動やイオン対の形成を調べる手段として誘電緩和スペクトル法（DRS）への関心が高まっている[1]。実測 DRS のみ、あるいはその他分光法との組み合わせによる DRS スペクトルの帰属（溶媒やイオン対成分の同定および回転時定数）も試みられているが、一意的な解釈が困難である場合が少なくない。その解釈を推し進めるために、本研究では分子動力学法（MD）を用いた DRS スペクトルの算出を行った。実測 DRS データとの一致を確認した上、信号を構成する溶媒・イオン対の量や時定数に関する情報を獲得し、電解液の輸送特性との関係を明らかにすることが目的である。

２．方法

PC（propylene carbonate）や DEC（diethyl carbonate）を用いた電解液に対し、APPLE&P 力場を用いた MD シミュレーション（NPT アンサンブル, 1 atm, 298 K）を実施した[2]。MD のトラジェクトリから、電解液に含まれる溶媒やイオン対のそれぞれについて電気双極子モーメントを計算し、その大きさ、時間相関関数から緩和強度・回転時定数を算出した[3]。最後に、Debye 型緩和を想定して DRS 信号を求めた。MD シミュレーションからは、イオン伝導度や拡散係数・イオニシティなどの算出も行った。

実験を用いた DRS の測定方法については別の発表[4]で報告する。溶媒の回転時定数を求める別の実験的アプローチとして、核磁気共鳴（NMR）法による ^{1}H 核の縦緩和時間 T_1 の測定も実施した。

３．結果および考察

図 1 に、1M $LiPF_6$/DEC における DRS スペクトル（誘電率虚部）の計算結果を、成分帰属とともに示す。計算から得られた信号和のピーク位置や強度は実測スペクトルのものに近い。スペクトルは概ね 3 つの成分で説明することができる。低誘電率溶媒である DEC を溶媒とする場合、Li イオン、PF_6 イオン一個ずつからなる CIP（contact ion pair）に加え、Li イオン、PF_6 イオン二個ずつからなる四重イオンの形成が確認され、それらイオン対が電解液の誘電挙動の大部分を決めていることが分かる。当電解液の中で DEC の回転時定数は約 9.3 ps と求められた。NMR 法からは DEC 中 ^{1}H の T_1 の算出を行い、DRS の計算から得られる DEC の回転時定数とオーダーの一致が確認された。DRS の解析により、様々な電解液におけるイオン対形成能を比較できる。当日の発表では、イオニシティなどの輸送特性から得られる量との比較や、回転以外の運動モードに関する時定数と回転時定数の比較などを議論する。

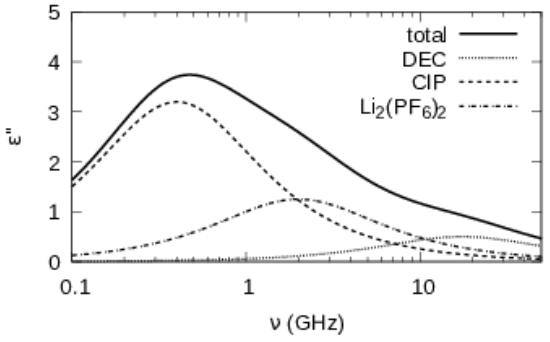


Fig. 1 Imaginary part of dielectric relaxation in 1M $LiPF_6$/DEC calculated by MD simulation.

(1) R. Buchner, S. G. Capewell, G. Hefter, and P. M. May, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1185 (1999).
(2) O. Borodin, and G. Smith, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 1763 (2009).
(3) O. Borodin, D. Bedrov, and G. Smith, *Macromolecules*, 35, 2410 (2002).
(4) J. Han *et al.*, 電気化学会第 90 回大会，講演番号 2A07 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AlCl_3$-グライム系溶液中における Al^{3+}溶存化学種の解析

○韓 智海[1]，永島結[1]，大谷恵理香[1]，北田敦[2]，邑瀬邦明[3]，梅林泰宏[1]
（新潟大学[1]，東京大学[2]，京都大学[3]）

Analysis of Al^{3+} ion species dissolved in $AlCl_3$-glyme solutions
Jihae Han[1], Yui Nagashima[1], Erika Otani[1], Atsushi Kitada[2], Kuniaki Murase[3], Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.[1], The Univ. of Tokyo[2], Kyoto Univ.[3])

１．目的

アルミニウムの還元析出反応は、水の分解電位より卑な電位であるため、非水電解浴が用いられている。$AlCl_3$ 系溶融塩や種々の非水溶媒を用いた電解浴の研究が報告されているが、大気中の水との反応性や電析温度が高いなどの難がある。[1,2] 最近、北田と邑瀬らは、グライム類 ($CH_3O(CH_2CH_2O)_n CH_3$, 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、次世代電解浴として期待されている。[3] しかしながら、$AlCl_3$-G2 溶液中の Al^{3+}－Cl^- 錯体生成反応および Al 溶解・析出反応の分子論的要因は明らかにされていない。本研究では、$AlCl_3$-グライム系溶液中の Al^{3+}－Cl^- 錯体生成反応について種々の分光法および分子軌道計算により Al^{3+}のスペシエーション分析を行なった。

２．実験

^{27}Al-NMR スペクトルは Bruker 400 MHz NMR を、Raman スペクトルは FT-Raman6600 (JASCO)を用いて測定した。また、DRS は Keysight PNA-L N5234B ネットワークアナライザと Agilent 85070E-050 同軸プローブを用いて複素誘電率ε* = ε’ – iε” (ε’: 誘電率、ε”: 誘電損失) を求めた。孤立気相中の Al^{3+}–Gn (n = 2 - 4) 錯体およびクロロ錯体を構造最適化し、基準振動と NMR 化学シフトの計算を行なった。

３．結果および考察

$AlCl_3$-G2 溶液の ^{27}Al-NMR スペクトルでは、103, 25 ppm 付近に２つのピークが観測され、それぞれ 4 配位、6 配位構造の Al^{3+}－Cl^- 錯体に帰属された。$AlCl_3$ 塩濃度の増加に伴い、6 配位構造のピークの強度は減少し、4 配位構造のピークは、高磁場側にシフトした。これは Al^{3+} が関与する化学交換が NMR 時間スケールより速いことを示し、^{27}Al NMR シグナルが平均化されて観測された。DRS は双極子を有する化学種を観測することができる。$AlCl_3$—Gn (n = 2 - 4) 溶液の DRS は $AlCl_3$ 塩濃度の増加に伴い、溶媒由来の緩和は減少し、接触イオン対に帰属される 1 GHz 付近の緩和が観測された。理論計算により [$AlCl_3$Gn]、[$AlCl_2$Gn]$^+$、[AlClGn]$^{2+}$ の化学種は双極子モーメントを有することがわかり、溶液中にはそれらが生成していると考えられる。150 - 600 cm^{-1} 範囲の Raman スペクトルでは、どのグライム系でも [$AlCl_4$]$^-$や [Al_2Cl_7]$^-$が生成することが確認できた。溶媒由来の Raman バンドについて相補的最小自乗解析 (CLSA) を行い、遊離および溶媒和 G2 の Raman 散乱因子とその生成分布を決定した。Figure 1a は実測と CLSA の解析から求めた Raman スペクトルを、Figure 1b は CLSA 解析から得られた Raman 散乱因子を示す。他の系においても同様な解析を行ったところ、Hamilton R factor が 6～10%で実測を再現することができた。CLSA から得られた化学種の生成分布から平均溶媒和数を求めたところ、どの系でも 2 以上になることがわかった。

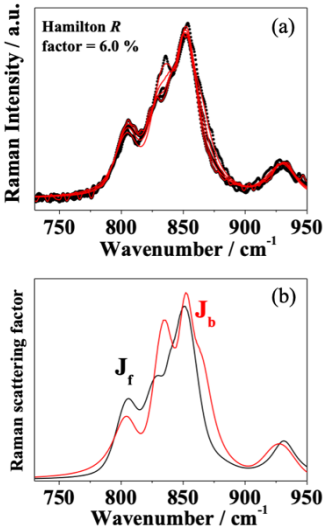


Figure 1. (a) Experimental Raman spectra (black dot) and spectra calculated by CLSA (red line) for G2 system. (b) Raman scattering factors for free and bound G2 analyzed by CLSA for G2 system.

(1) Pradhan et al., *Materials Chemistry and Physics*, **143(2)**, 564-569 (2014).
(2) Jiang et al., *Surface & Coating Technology*, **201**, 6309-6317 (2007).
(3) Kitada and Murase et al., *Electrochimica Acta*, **211**, 561-567 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In-situ EIS 法による種々の正極不溶型電解液を用いたリチウム硫黄電池の放電挙動解析

○渡辺日香里，杉浦雄俊，四反田 功，板垣昌幸（東京理科大）

Analysis on discharge behavior of lithium sulfur battery using several polysulfide insoluble electrolytes by in-situ EIS

Hikari Watanabe, Yuto Sugiura, Isao Shitanda, and Masayuki Itagaki (Tokyo University of Science)

１．目的

リチウム硫黄電池(LiSB)は，放電時に硫黄の還元化学種であるリチウムポリスルフィドが電解液に溶出し，容量低下することが問題とされている．最近，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(Gn)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．いずれの電解液もポリスルフィド溶解性電解液であるが，電池特性は異なり，SL 系 SCES を電解液とした LiSB の方が高いレート特性を有することが報告されている [1]．われわれはこれまで，正極不溶型電解液を用いた LiSB の放電反応の知見を得るために，充放電中の電池内部状態を把握できる *in-situ* インピーダンス(EIS)測定を実施してきた [2]．本発表では，これまで得られた知見を基に LiSB の放電反応メカニズムを明らかにすることを目的とする．

２．実験

正極は多孔質炭素と硫黄を水性バインダーで決着させ Al 集電体に塗布して得た．負極， 参照極には Li 金属箔，セパレーターにはガラスセパレーターを用いた．LiTFSA (TFSA : $N(SO_2CF_3)_2$)，SL，HFE($CHF_2CF_2CH_2OCF_2CHF_2$)をモル比 1 : 2 : 2 で混合して得た SL 系 SCES 電解液および LiTFSA，G4 および HFE をモル比 1 : 1 : 4 で混合して得た G4 系 SIL 電解液をそれぞれ電解液として用いた．*in-situ* EIS 測定には SP-150e を使用し，充放電電流に応答電位振幅が 5 m V 以下になるように自動調節した交流電流を重畳した．周波数範囲 500 kH z – 10 mHz，対数掃引 1 桁 5 点とした．

３．結果および考察

Li-G4 系 SIL および SL 系 SCES を用いた LiSB の充放電測定では，LiSB に特徴的な 2.3V および 2.0V にプラトー電位をもつ放電曲線が得られた．特に Li-G4 系 SIL を用いた LiSB では高 C レート時に 2.0V の第二プラトー領域で電圧降下が現れた(DOD 20–35 %の範囲)．放電曲線と等価回路フィッティングにより決定した負極の電荷移動抵抗 $R_{ct,N}$ の DOD に対する変化を Fig.1 に示す．DOD 20–35 %で電圧降下が生じると，$R_{ct,N}$ は急激に増加した．G4 の拡散速度よりも Li の電荷移動反応($Li \rightarrow Li^+ + e^-$)が速い場合，負極界面で Li^+に配位する G4 が不足する．Li^+に配位する G4 の不足により Li^+の溶出が抑制されるため，負極の電荷移動抵抗 $R_{ct,N}$ が増大したと考えられる．一方で，SL 系 SCES は Li^+輸率が大きく負極界面反応は迅速に起こるため，放電中の LiSB のインピーダンスは正極由来のインピーダンスの寄与が大きかった．SL 系 SCES を用いた LiSB の正極のインピーダンススペクトルでは，第一プラトーで容量性半円が 3 つと低周波数域で誘導性半円が 1 つ観測され，放電に伴い，第二プラトーで誘導性半円は容量性半円に変化した．一般的に 2 段階の逐次反応を考えると 1 段階目の反応速度が 2 段階目の反応速度より遅い場合誘導性挙動が，2 段階目の反応速度より早い場合は容量性挙動が観測される．したがって，この低周波数側のインピーダンスの挙動は電極反応の変化を反映したファラデーインピーダンスであり，正極活物質の多段階放電反応に起因すると考えられる．

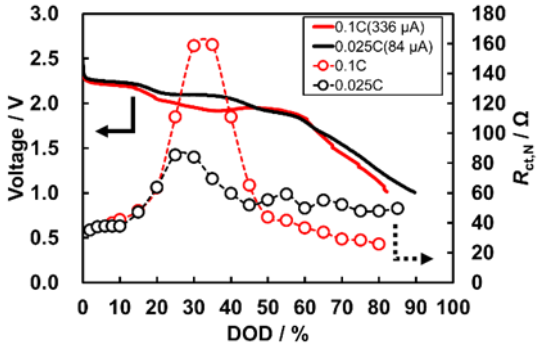


Fig.1 discharge profiles and charge transfer resistance of negative electrode as a function of DOD (depth of discharge).

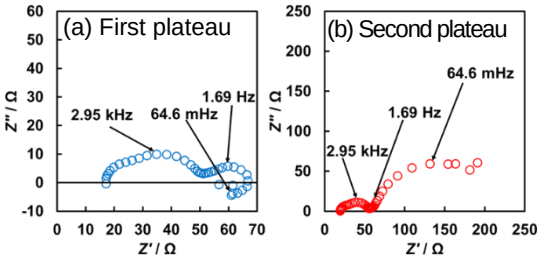


Fig.2 Impedance spectra of positive electrode at DOD = 5% (first plateau) (a) and 20% (second plateau) (b).

(1) A. Nakanishi et al., J. Phys. Chem. C., 123 (23), 14229–14238, (2016).
(2)杉浦雄俊ら，2021 年電気化学秋季大会要旨集，2G14(2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水系リチウムイオン電池電解液としての超濃厚 Li(N(SO$_2$CF$_3$)$_2$)水溶液のイオン伝導と双極子再配向ダイナミクス

○大谷恵理香[1]，韓　智海[1]，柴田 幸司[2]，山口　毅[3]，渡辺日香里[4]，梅林 泰宏[1]（新潟大[1]，八戸工大[2]，名古屋大[3]，東京理科大[4]）

Super-concentrated Li(N(SO$_2$CF$_3$)$_2$) Aqueous Solutions as Electrolytes for Aqueous Lithium-ion Batteries
Ion conduction and Dipole Reorientation Dynamics

Erika Otani,[1] Jihae Han,[1] Kouji Shibata,[2] Tsuyoshi Yamaguchi,[3] Hikari Watanabe,[4] and Yasuhiro Umebayashi,[1]
(Niigata Univ.,[1] Hachinohe Institute of Technology,[2] Nagoya Univ.,[3] Tokyo Univ. of Science[4])

1．目的

次世代リチウムイオン二次電池電解液として溶媒和イオン液体 (SIL) や超濃厚電解質溶液 (SCES) が注目されている。北田と邑瀬らによれば、LiTFSA:G5 = 2:1 (LiTFSA: Li(N(SO$_2$CF$_3$)$_2$), G5: CH$_3$O-(CH$_2$CH$_2$O)$_5$-CH$_3$)では配位子交換 Li$^+$ 伝導が起きる[1]。また、獨古らはスルホラン(SL)系イオン液体では溶媒よりも速い Li$^+$の拡散を示し、Li$^+$ホッピング伝導を提案した[2]。われわれは、LiTFSA:Gn = 1:1 (Gn: CH$_3$O-(CH$_2$CH$_2$O)n-CH$_3$, n = 2-4)[3] および LiBF$_4$:SL = 1:X (X = 2-20) の誘電緩和スペクトルに 0.1 GHz 以下の極めて遅い緩和モードが現れ、この緩和が溶媒/陰イオン交換を経るリチウムイオン伝導と密接に関係することを提案している。[3] 一方、超濃厚 LiTFSA 水溶液の Walden プロットは、ほぼ理想 Walden 線上にあり、特異的な Li$^+$伝導が示唆されている。[4] 本研究では、超濃厚 LiTFSA 水溶液について、イオン伝導機構を明らかにするため、誘電緩和分光 (DRS) および自己拡散係数測定により研究した。

2．実験

DRS は、Agilent 85070E-050/-020 を Agilent PNA-L N5234A、Rohde&Schwarz ZNC3 または Agilent E4991A と組み合わせる同軸プローブ法により行った。また、HP 4287A RF LCR Meter を用いた遮断円筒導波管反射法[5] による測定を行った。自己拡散係数は JEOL(日本電子)ECX400 を用いて測定を行った。

3．結果および考察

DRS は、複素誘電率ε*=ε'-iε'' (ε': 誘電率、ε'': 誘電損失) を測定し、双極子の再配向による応答を緩和として観測する。ε*を Fig.1 に示す。純水のε*は文献値とよく一致した。1 mol dm^{-3} LiTFSA 溶液ではバルク水由来の緩和強度が減少した。また、強度は小さいものの、2 GHz 付近に新たな緩和が現れた。一方、濃厚溶液ではバルク水の緩和がさらに減少し、2 GHz 付近の緩和は LiTFSA:H$_2$O = 1:4 で強度が極大となり、塩濃度増加に伴い、低下した。加えて、0.4 GHz 付近に緩和が現れ、塩濃度の増加に伴い、緩和強度が増加した。得られたε*について Debye 緩和の重ね合わせにより解析を行った。生成分布関数[6]に基づき、濃厚溶液で 2.0 GHz 付近の緩和は接触イオン対と溶媒和イオン対に、 0.4 GHz 付近の緩和は会合体に帰属できる。一方、1 mol dm^{-3} で 2.0 GHz 付近に現れる緩和は、Li$^+$の水和水、または、溶媒和イオン対に帰属される。

種々の濃厚溶液について、最も遅い緩和モードの緩和時間に対する粘性率 η のプロットを Fig.2 に示す。特異的 Li$^+$伝導が示唆されるグライム系 SIL[3] や SL 系 SCES、さらに LiTFSA プロピレンカーボネート溶液と比較すると、超濃厚水溶液は、他の系に比べ緩和時間が 5 倍から 50 倍程度速く、超濃厚系に特異的な高速 Li$^+$イオン伝導に寄与しないと考えられる。実際、超濃厚水溶液中の Li$^+$ の自己拡散係数は、陰イオンのそれより大きいものの、溶媒のそれより小さく[7]、DRS から得られた結果を支持した。

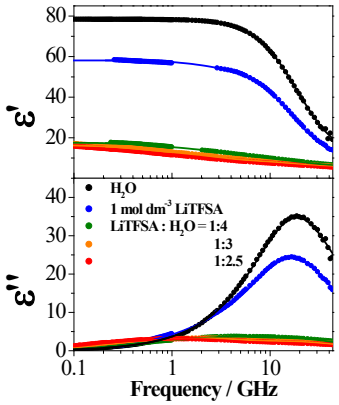


Fig.1 Dielectric relaxation spectra of LiTFSA aqueous solutions.

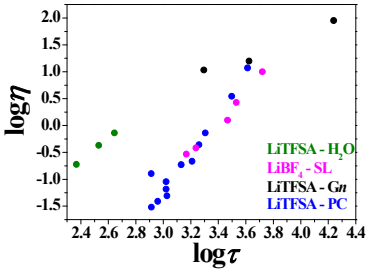


Fig.2 Viscosity vs, relaxation time of the slowest relaxation mode in various super-concentrated solutions.

(1) A. Kitada *et al*., *J. Electochem. Soc*, 168, 016506 (2021)
(2) Dokko *et al*., *J. Phys. Chem. B*, *122*, 10736 (2018)
(3) N. Arai *et al*., *J. Phys. Chem. C*, 123, 30228 (2019)
(4) Y. Yamada *et al*., *Nature Energy*, 1, 16129 (2016)
(5) K. Shibata *et al*., *IEICE Trans. Electron*., E93–C,1621 (2010)
(6) H.Watanabe *et al*., *J. Phys. Chem. B*, 125, 7477 (2021)
(7) Li *et al*., *J. Phys. Chem. B*, 123,49,10514 (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

一般講演・学生講演1

座長:松本 太(神奈川大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 09:00 ～ 10:00 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[1B01(一般講演)] 走査電気化学顕微鏡のための微小イオン選択性電極の作製

○山田 弘[1]、片山 海渡[1]、塩田 凱斗[1]、山中 信敬[1]、安永 健治[1] （1. 防衛大学校）

09:00 ～ 09:15

[1B02(学生講演)] CoPt磁性ナノ粒子修飾電極によるエナンチオ選択的還元反応

○薮野 真弥[1]、イ スンヒョク[1]、石田 拓也[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

09:15 ～ 09:30

[1B03(学生講演)] Au(100)単結晶電極上に構築したアミン末端自己組織化単分子層の評価

○高張 真美[1]、足達 日和[1]、五島 大河[2]、吉本 惣一郎[2]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学、2. 熊本大学）

09:30 ～ 09:45

[1B04(一般講演)] 温度変化と近赤外光照射による合律的な PNIPA/カーボンナノファイバー電極応答の選択性制御

○小森 喜久夫[1]、劉 明昊[1] （1. 近畿大学）

09:45 ～ 10:00

©公益社団法人 電気化学会

走査電気化学顕微鏡のための微小イオン選択性電極の作製

○山田　弘，片山 海渡，塩田 凱斗，山中　信敬，安永 健治（防衛大）

Fabrication of a Potassium Ion Selective nanoelectrode for Scanning Electrochemical Microscopy

Hiroshi Yamada, Kaito Katayama, Kaito Shiota, Nobutaka Yamanaka, Kenji Yasunaga (National Defense Academy)

１．目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)は、局所領域の電極活性物質やイオン流束分布の測定が可能で、生細胞の機能や電極溶液界面の評価に広く使われている。微小イオン選択性電極(ISE)は、キャピラリ内部にイオノフォアとしてクラウンエーテル化合物を含む有機溶媒溶液を入れ作製していた。このとき、電極を水溶液に浸したときに水溶液のキャピラリ内部への侵入を防ぐため、キャピラリ内壁に疎水化処理を施す必要があり、作製が煩雑であった。本研究では、先端にポリジメチルシロキサン(PDMS)を詰めた後、熱分解を行うことで多孔質となること、さらに熱分解の条件を変えることにより、この多孔質膜が疎水性となり、有機溶媒を充填したキャピラリ内部へ水の侵入を防ぐことを見出し、このキャピラリにイオノフォア溶液を入れた場合、NaCl 溶液で満たしたのち、先端のみにイオノフォア溶液を入れた場合の ISE の K^+濃度依存性について検討した。

２．実験

外径 1.2mm(QT120-70-7.5, Sutter 社)石英管をプーラー(P-2000,Sutter 社)により、先端外径 0.1～0.5 μm となるキャピラリを作成した。先端に硬化前の PDMS(シルガード 184)を少量吸引させ、キャピラリ内外のガス雰囲気を表 1 に示す条件で熱分解を行った。PDMS の熱分解で得られた多孔質膜のイオン伝導性は、キャピラリ内外を 140 mM NaCl 水溶液として、ロックインアンプ(7265, Signal Recovery)により 100~10 kHz の範囲でインピーダンス測定を行った。先端に熱分解 PDMS を詰めたキャピラリ内、あるいは先端部分のみにイオノフォア溶液として、tetraoctylammonium tetrakis(4-chlorophenyl)borate(TOA-TCPB) (25mM)、bis-benzo-15-crown-5 (75mM)を含む 1,6-dichlorohexane 溶液を入れ、ISE とした。140 mM NaCl 水溶液に浸漬し、K^+を少量ずつ加え、サイクリックボルタモグラム(CV)を測定することで、K^+濃度依存性を検討した。

３．結果および考察

熱分解の条件を変えたときの多孔質膜の Cole-Cole プロットから多孔質膜のイオン伝導度を求めたところ、No.1 の条件で作製したキャピラリのイオン伝導度が極めて小さくなった。水素雰囲気では多孔質膜が疎水性となり、水溶液が浸透しないためと考えられる。Figure 1 に No.2 の条件で作製したキャピラリ内部(a)および先端のみ(b)にイオノフォア溶液を入れ、140 mM NaCl 水溶液に浸漬し K^+を少量ずつ加えて CV を測定した結果を示す。K^+が存在しない時、−0.3 V 付近から観測される負の電流は Na^+の油相への移動によるものである。K^+の存在下では、−0.2 V 付近から観測される負の電流は K^+の油相への移動によるものである。K^+の移動による電流はイオノフォアの濃度が K^+に対して大過剰であれば、K^+の移動による定常電流と K^+の濃度は比例関係となり、ISE として機能するはずである。しかし、(a)では K^+濃度を増やしても電流は十分に増加しなかった。これはキャピラリ外部の K^+の拡散は球面拡散であるのに対し、キャピラリ内部のイオノフォアの拡散は 1 次元拡散であり、イオノフォアが不足するためである。先端のみにイオノフォア溶液を入れたれた場合には、1mM の K^+添加で大きい電流増加が観測された。キャピラリ内部の油水界面において、K^+と結合したイオノフォアから K^+が解離することでフリーのイオノフォアが再生するためと考えられる。しかし、2 回目の走査(Fig.1 (b)の−▲−)では、走査途中で電流が著しく増加した。これは、イオノフォア溶液の溶媒が水溶液中へ溶解したためであり、水への溶解度がさらに低い溶媒を用いる必要がある。

Table 1　熱分解条件

	内	外
No.1	H_2　1 atm	H_2　0.01 atm
No.2	H_2　1 atm	air　0.01 atm
No.3	H_2　1 atm	air　1 atm
No.4	air　1atm	air　1atm

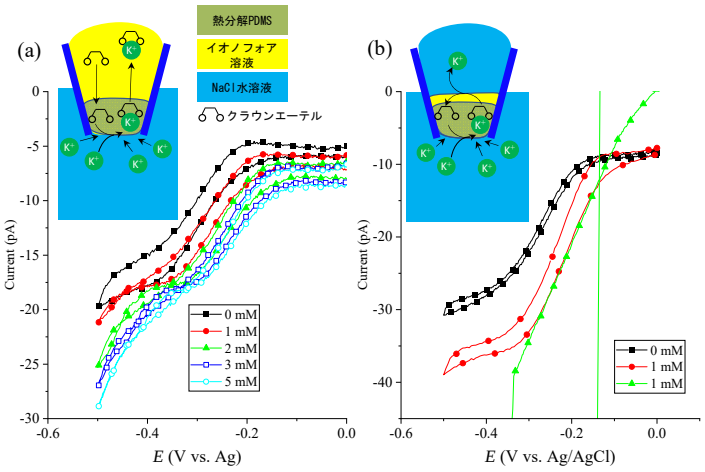


Fig. 1 Cyclic voltammograms of a K^+ ISEs with and without K^+ in 140 mM NaCl solution. A capillary was filled with ionophore solution (a), and filled with NaCl solution and ionophore solution at the tip (b).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CoPt 磁性ナノ粒子修飾電極によるエナンチオ選択的還元反応

○薮野真弥，イ　スンヒョク，石田拓也，立間　徹（東大生研）

Enantioselective Reduction Reactions at an Electrode Modified with Magnetic CoPt Nanoparticles
Masaya Yabuno, Seung Hyuk Lee, Takuya Ishida, Tetsu Tatsuma (IIS, The Univ. of Tokyo)

1．目的

エナンチオ選択的な分子の合成や分解には、標的分子と三次元的に相互作用するキラル分子などが触媒として用いられてきたが、無機固体触媒に比べて耐久性が低いなどの課題もある。一方で、無機固体では、標的分子と相互作用する表面の作製が極めて困難であった。しかし近年、磁化された強磁性体とキラルな標的分子の磁気的相互作用により、エナンチオ選択的な電気化学反応が起こることが報告され[1]、注目を集めている。ただし、これまで使われてきた Fe、Co、Ni は強磁性を示すものの、実用的な低磁場下における磁化率が低いために立体選択性が低く、加えて触媒として使うには酸化耐性も低い。そこで本研究では、低磁場下でも高い磁化率を有し、かつ化学的により安定で触媒活性が高く、電極の修飾などにも使いやすい超常磁性 CoPt ナノ粒子の合成と、電極触媒への応用を試みた（Fig. 1）。

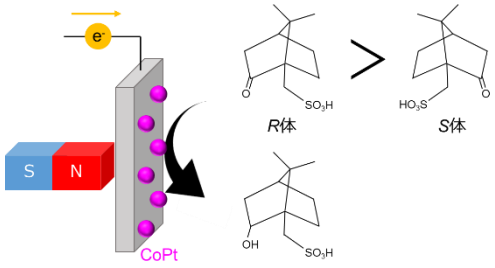


Fig. 1. Enantioselective electrocatalysis with magnetic CoPt nanoparticles.

2．実験

Co^{2+}錯体および Pt^{2+}錯体、還元剤兼保護剤のオレイルアミンを有機溶媒中、窒素雰囲気下で段階的に加熱し、両錯体を同時還元することで CoPt 合金ナノ粒子を合成した。CoPt ナノ粒子は、電極触媒としてグラッシーカーボン（GC）電極に担持し、対極を Pt ワイヤー、参照極を Ag|AgCl 電極とした。窒素雰囲気下で、KCl 水溶液（0.10 M）に溶かした(*S*)-または(*R*)-10-カンファスルホン酸（CSA）のサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った（Fig. 2）。磁場の印加にはネオジム磁石を使用した。

3．結果および考察

得られたナノ粒子は平均直径 6 ± 1 nm で、Co と Pt のモル比が 35:65 の合金であり、室温において超常磁性を示した。この $Co_{35}Pt_{65}$ ナノ粒子を GC 電極に担持し、磁場を印加しながら(*S*)-CSA の還元反応を CV により観測した。その結果、磁石の N 極を近づけた時（w/ N）のピーク電位や電流値は、磁場を印加しない時（control）とほぼ同じであったが、S 極を近づけた時（w/ S）は電位が正にシフトし、還元電流は増加した（Fig. 2a）。これは、S 極により磁化した CoPt ナノ粒子内の電子と、*S* 体の CSA 内でスピン偏極した電子が磁気的相互作用した結果、粒子表面への CSA の吸着速度が高くなり、還元に要する活性化過電圧が減少したためと考えられる。(*R*)-CSA の CV 測定では、その傾向が反転し、N 極を近づけたときに活性化過電圧の減少と電流値の増大が観測された（Fig. 2b）。なお、合金ナノ粒子を Pt ナノ粒子に変えた場合や、未修飾の GC 電極を用いた場合には、磁場の印加方向による応答の違いは見られなかった。以上の結果から、$Co_{35}Pt_{65}$ ナノ粒子の磁化の向きによって、(*S*)-CSA と(*R*)-CSA の還元反応速度を制御できることがわかった。

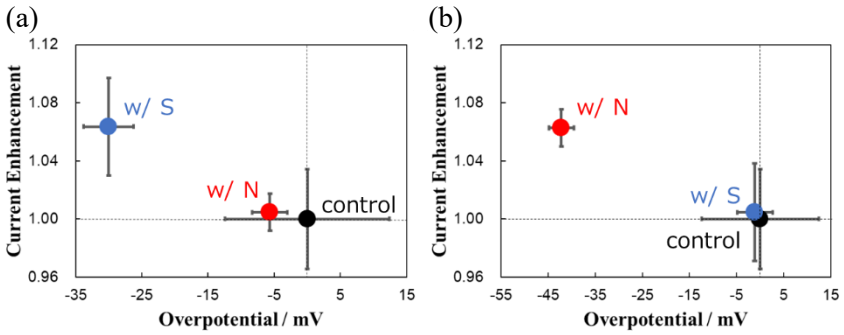


Fig. 2. Changes in the overpotential shift and current enhancement for the reduction of (a) (*S*)- and (b) (*R*)-CSA under magnetic field application.

[1] T. S. Metzger, S. Mishra, B. P. Bloom, N. Goren, A. Neubauer, G. Shmul, J. Wei, S. Yochelis, F. Tassinari, C. Fontanesi, D. H. Waldeck, Y. Paltiel, R. Naaman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 1653 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Au(100)単結晶電極上に構築したアミン末端自己組織化単分子層の評価

○高張真美[1]，足達日和[1]，五島大河[2]，吉本惣一郎[2]，近藤敏啓[1]（お茶大[1]，熊本大[2]）

Self-Assembled Monolayers with Amine Terminal Groups Constructed on Au(100) Single-Crystal Electrodes
Mami Takahari,[1] Hiyori Adachi,[1] Taiga Goto,[2] Soichiro Yoshimoto,[2] and Toshihiro Kondo[1]
(Ochanomizu Univ.,[1] Kumamoto Univ.[2])

１．目的

単結晶基板表面に高度に配向・配列させた自己組織化単分子層を介して，配列制御させた機能性分子薄膜を構築することが活発に行われている。我々は，４回対称な表面原子配列を持つ Au(100)単結晶基板上に，末端にアミノ基を持つ，4-アミノチオフェノール（4-aminothiophenol; 4-ATP）の自己組織化単分子層（SAM）を介して，その上に原子配列を制御しながら，４回対称なペロブスカイト単結晶薄膜を構築することに成功している[1,2]．構築したペロブスカイト薄膜表面の走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy; STM）像では[011]方向に整列していたが，Au(100)上の詳細な 4-ATP SAM の分子配列は不明であった．

そこで本研究では，Au(100)単結晶基板上の SAM について，分子レベルで追跡し，分子配列や形態を評価することで，最終的なペロブスカイト構築のための最適条件を見出すことを目的とした．今回は，上記の 4-ATP に加え，4-ATP のジスルフィド体である 4,4’-ジチオジアニリン（4,4’-dithiodianiline; 4,4’-DD）および末端官能基をメチルアミノ基に変えた 4-メチルアミノチオフェノール（4-(methylamino)thiophenol; 4-MATP）の SAM を種々の条件で構築し，分子配列や吸着量，分子配向を，電気化学的還元脱離，STM，X 線光電子分光（X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS），および偏光変調赤外反射吸収分光（Polarization-Modulated Infrared Reflection Absorption Spectroscopy; PM-IRRAS）によって評価した結果について報告する．

２．実験

アニール／クエンチした市販の Au(100)単結晶基板上に，種々の条件で 4-ATP，4,4’-DD，4-MATP の SAM を構築し，以下のサンプル A～D を作製した．なお，STM のみ基板として Au(100)ファセット面を用いた．
サンプル A：1 mM の 4-ATP のヘキサン溶液に３時間浸漬
サンプル B：20 μM の 4-ATP の水溶液に１時間浸漬
サンプル C：20 μM の 4,4’-DD の水溶液に１時間浸漬
サンプル D：1 mM の 4-MATP のエタノール溶液に３時間浸漬
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後，SAM の形態・組成・配向を STM，XPS，および PM-IRRAS によって評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，サンプル A とサンプル D 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．両サンプルともに，ここでは３つの還元ピークが観測され，用いた単結晶基板は，(100)面に一部他の結晶面が存在していることがわかった．-0.9 V 付近の還元ピークが Au(100)面からの還元脱離を表している．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 の吸着量およびピークの半値幅を比較すると，サンプル D の方がサンプル A と比べて，吸着量は多く，半値幅は小さい値であった．すなわち，末端にアミノメチル基を持つ 4-MATP の方が，アミノ基単独の 4-ATP よりも，高密度で配向の一様な SAM が形成したことを示している．他の測定結果も踏まえて，SAM の形態や配向の違いについて詳細に議論するとともに，浸漬溶媒や出発分子による違いを比較した結果についても報告する．

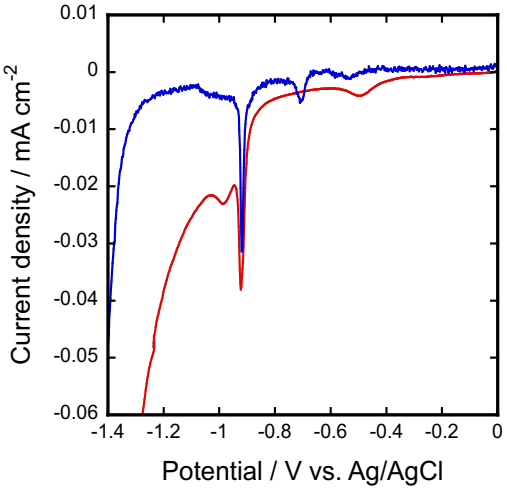


Fig. 1. LSVs of sample A (blue) and sample B (red), measured in the Ar-saturated 0.1 M KOH solution. Scan rate: 20 mV/s.

(1) M. Takahari, T. Kondo, *Natural Sci. Rep.* **71**, 7 (2020).
(2) M. Takahari, T. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 76 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

温度変化と近赤外光照射による合律的な PNIPA/カーボンナノファイバー電極応答の選択性制御

○小森喜久夫，劉　明昊（近畿大学）

Selective Control of Electrochemical Responses at PNIPA-Modified Carbon Nanofiber Electrodes by Temperature and Near-Infrared Light

Kikuo Komori and Minghao Liu (Kindai Univ.)

1．目的

近年、ヒューマンエラーを回避するため、自律制御型の機器やデバイスの利用が様々な分野で重要視されている。電気化学分野においても、温度や pH 等の外部環境変化に応答して構造や性質を可逆に調節するインテリジェント材料と電極を組み合わせ、発電およびセンサのスイッチング ON/OFF を自律的に制御可能なデバイスが検討されている。我々は最近、化学種との電子授受に有利とされるグラフェンエッジを露出したカップ積層型カーボンナノファイバー（CSCNF）の表面に、下限臨界溶液温度（LCST）を約 32 ˚C にもつポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPA）をグラフト重合させた電極を作製した。カーボンナノ材料は、生体透過性の近赤外光を吸収すると発熱するため、LCST よりも低い電解液中で電極表面に近赤外光照射しても、電極表面温度を上昇させられるため、PNIPA の相転移によってレドックス種との電子授受を抑制できることを明らかにしている[1]。しかしながら、電極特性はまだ十分に分かっていない。そこで今回、異なる分子量のレドックス種共存下において、電解液の温度変化と外部からの近赤外光照射によって電気化学応答の選択性制御の実現可能性を検討した（図）。

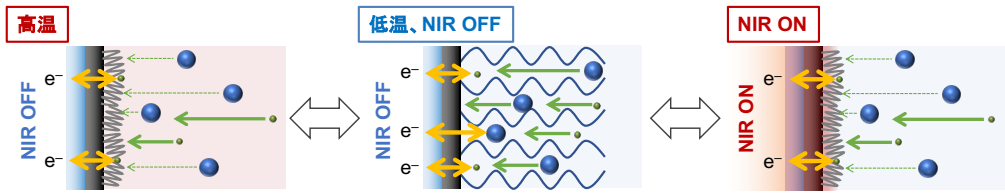


図　電解液の温度上昇および低温時における近赤外光照射における電気化学応答制御のイメージ

2．実験

700 mM NIPA と 12.5 mM $Na_2S_2O_8$ を含む 0.25 M $NaNO_3$ 水溶液中に CSCNF を被覆した FTO 膜付ガラス基板を浸漬し、–0.4～–1.8 V（vs. Ag|AgCl）の間を 50 mV s^{-1} で 30 サイクル掃引して PNIPA/CSCNF 電極を作製した。CSCNF 表面にグラフト重合させた PNIPA の LCST を確認したところ、約 31 ˚C であった。また、ガラス基板側から CSCNF 電極に近赤外光（> 940 nm、約 34 mW cm^{-2}）を照射すると、20 秒以内で約 50 ˚C に達することも確認している。PNIPA/CSCNF 電極の電気化学特性評価にはサイクリックボルタンメトリーを用い、異なる分子量のレドックス種を含む 0.1 M KCl 水溶液中で温度制御しながら行った。

3．結果および考察

まず、構造が異なるレドックス種として $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$（Mw = 212）とピロカテコール（PC、Mw = 110）を代表例に、それら共存下でのサイクリックボルタモグラム（CV）を調べた。PNIPA の LSCT よりも低温の 25 ˚C の電解液中において、+0.45 V 付近に$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$、+0.8 V 付近に PC の酸化ピークを観測できた。一方で、電極表面に近赤外光照射時および LSCT よりも高温時の電解液中（45 ˚C）では、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$のレドックスピークが消失し、PC の酸化電流のみが得られた。これは、25 ˚C の電解液中では PNIPA が伸長状態のため、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$と PC はともに CSCNF 表面近傍まで拡散できるものの、PNIPA が収縮状態のとき、分子サイズの大きい$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の拡散は立体障害により抑制され、一方の分子サイズの小さい PC はほとんど立体障害の影響を受けずに CSCNF 表面近傍まで拡散できたものと推測される。

次に、基本骨格は同じであるものの、官能基の存在によって分子量が異なる PC とドーパミン（DA、Mw = 153）共存下での CV も調べてみた。その結果、25 ˚C の電解液中では、構造が似ているために、どちらも+0.8 V 付近に酸化ピークが得られた。しかしながら電極表面に近赤外光照射時および高温時の電解液中（45 ˚C）では、分子サイズの大きい DA の酸化ピークが消失し、小さい PC のもののみが得られた。つまり、近い値の酸化還元電位をもつ物質でも、分子サイズが異なれば、電流応答を選択的に検出でき、それぞれの物質について、定量的な評価も可能になることが明らかになった。

以上より、電解液の温度変化および近赤外光照射によって、PNIPA/CSCNF 電極での電気化学応答の選択性を制御できることが明らかになった。

(1)　K. Komori, R. Ihara, S. Hirao, M. Liu, Y. Toyota, M. Nakata, Y. Tani, and K. Shiraishi, *J. Electroanal. Chem.* **922**, 116704 (2022).

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

一般講演・学生講演2

座長:小森 喜久夫(近畿大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:00 ～ 11:00 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[1B05(学生講演)] 酸化亜鉛薄膜の電解析出における電極基板の影響

工藤 華[1]、○中村 天彰[1]、宇田 恭太[1]、吉野 賢二[2]、吉田 司[1] （1. 山形大学、2. 宮崎大学）

10:00 ～ 10:15

[1B05-07-2add] 休憩

10:15 ～ 10:30

[1B06(一般講演)] 白金担持導電性ナノダイヤモンドの作製と高耐久性カソード触媒への応用

佐藤 舞[1]、○近藤 剛史[1]、石田 貴信[2]、青木 直也[2]、東條 敏史[1]、湯浅 真[1] （1. 東京理科大学、2. 石福金属興業株式会社）

10:30 ～ 10:45

[1B07(学生講演)] 濃厚溶液中における電気化学反応(2) 電極反応物質の拡散係数と生成物の安定性

○青柳 拓樹[1]、青山 友哉[1]、伊藤 美織[1]、松本 太[1] （1. 神奈川大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

酸化亜鉛薄膜の電解析出における電極基板の影響

工藤華[1]，○中村天彰(D2)[1]，宇田恭太[1]，吉野賢二[2]，吉田司[1] (山形大学[1]，宮崎大学[2])

The effect of electrode substrate on electrodeposition of ZnO

Hana Kudo[1], Tensho Nakamura[1], Kyota Uda[1], Kenji Yoshino[2], Tsukasa Yoshida[1] (Yamagata Univ.,[1] University of Miyazaki[2])

１．目的

酸素還元反応による酸化亜鉛(ZnO)薄膜の電解析出では，溶液プロセスで高結晶の膜が得られ，センサー，触媒，ダイオード，太陽電池などのデバイスに応用されている．これらのデバイスの性能は薄膜の形態にも大きく影響をうけるため，析出物の形態制御は重要である．電析に用いる基板が影響する因子は，①酸素還元活性，②形状（表面粗さ），③原子の幾何学的配置（エピタキシャル成長），④析出の活性化障壁に大別される．本研究では，結晶性，配向性と表面粗さの異なる種々の透明導電性基板 F-doped SnO_2 (FTO)，Indium Tin Oxide（ITO），高配向 Al-doped ZnO (AZO)，ランダム配向 ZnO に加え，Glassy carbon (GC)，導電性高分子 poly neutral red（PNR）について酸素還元動力学解析，ZnO 電析と析出物の形態構造評価を行い，上記因子のいずれが支配的となるかを解明した．

２．実験

各基板を回転電極(RDE)として用い，対流制御下の Koutecky-Levich 解析により酸素還元活性 k^0(cm s^{-1})を算出した．5 mM $ZnCl_2$, 0.05 M KCl を含む 70℃の酸素飽和水溶液中で，-1.0 V vs. Ag / AgCl の定電位電解により ZnO 薄膜を得た．結晶配向を XRD，表面形態を SEM, AFM によって評価した．FTO 基板については表面粗さが粗い順に FTO，FTO-2，FTO-1 となる 3 種類を使用した．いくつかの基板については，酸素飽和 0.05 M KCl 水溶液中で 20 分間電解する前処理により酸素還元活性を向上させた（＊を付した）[1]．

３．結果および考察

いずれの基板上にも ZnO が電析されたが，その状態は大きく異なった．酸素還元活性と電析膜の表面粗さ Ra の関係調べると（Fig. 1），k^0 ＞10^{-8} cm s^{-1} で急激に減少した．すなわち①が支配的であり，酸素還元活性が高いと電解開始直後の核形成が促進され，膜の緻密化平滑化が起こることが分かった．また，k^0 ＞10^{-8} cm s^{-1} の範囲では基板の R_a 値が小さいほど ZnO 電析膜の R_a 値が小さくなっており，②の影響が見られた．電析膜の XRD パターンから算出した(002)面への配向指数は k^0 に対し明瞭な正の相関があった．一旦 ZnO 核が形成すると，反応場は ZnO 表面になり，析出への活性化障壁は低下する（因子④）．そのため，k^0 が高く微小な核形成が起こりやすい基板程強く(002)配向すると分かる．配向性と基板の表面粗さ(②)の間に明確な相関は見られなかった．

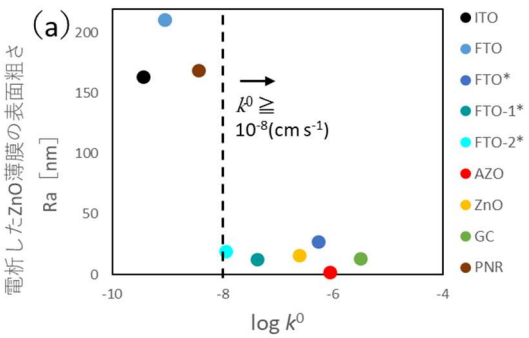


Fig. 1 Surface roughness of electrodeposited ZnO thin film versus log k^0

すなわち，電解開始直後の ZnO 核形成に関わる①が最も重要であり，その後の ZnO 成長過程には②や④は影響しないと考えられる．エピタキシャル成長が起こる場合（③）基板の結晶配向を引き継ぐ様に ZnO が成長し，高配向な AZO では高配向となるが，ランダム配向な ZnO では析出する ZnO もほぼ同様なランダム配向となった．例外的に高配向な ZnO が得られた GC 基板はアモルファスで，sp2 炭素の van der Waals 面では原子の幾何学配置とは無関係に，ZnO 核が c 軸⊥基板に自発配向して析出するためと思われる[2]．

酸素還元活性が高いと析出初期に微細な ZnO 核が多数形成し，その後は ZnO 表面が反応場となって結晶成長による膜成長となる．そのため，因子①が最も支配的であり，②の基板粗さは析出膜の表面粗さにのみ影響し、④の析出のエネルギー障壁は結晶成長段階では問題とならない．ホモエピタキシャル析出する ZnO 系の基板では基板の結晶配向や平滑性をそのまま維持する様に ZnO が電析されるので，①以上に③の支配が大きくなる．

(1) K. Ichinose, Y. Kimikado, and T. Yoshida, *Electrochemistry*, **79**, 146 (2011)
(2) Smith, J., Petrovic, P., Rose, M., De Souz, C., Muller, L., Nowak, B., & Martinez, J., *Nanoscale*, **5**, 7242 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

10:15 〜 10:30 (2023年3月27日(月) 10:00 〜 11:00 S2)

[1B05-07-2add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

白金担持導電性ナノダイヤモンドの作製と高耐久性カソード触媒への応用

佐藤　舞[1]、○近藤剛史[1]、石田貴信[2]、青木直也[2]、東條敏史[1]、湯浅　真[1]（東理大[1]，石福金属興業[2]）

Fabrication of Pt-supported Boron-Doped Nanodiamond for Highly Durable Cathode Catalysts
Mai Sato,[1] Takeshi Kondo,[1] Takanobu Ishida,[2] Naoya Aoki,[2] Toshifumi Tojo,[1] and Makoto Yuasa,[1]
(Tokyo Univ. of Sci.,[1] Ishifuku Metal Industry Co., Ltd.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）カソード触媒として、白金担持カーボン（Pt/C）触媒が一般的に用いられる。Pt/C 触媒は、PEFC の起動・停止時に高電位がかかることにより担体が腐食し、触媒が劣化することが知られている。そこで、カソード触媒の長寿命化を目的として、カーボンブラックに代わる高電位耐性に優れた触媒担体の開発が望まれている。ボロンドープダイヤモンド（BDD）は、物理的・化学的に非常に安定な電極材料である。我々はこれまでに、白金担持 BDD パウダー（Pt/BDDP）が高電位耐性に優れたカソード触媒として機能することを報告してきた[1]。そこで本研究では、BDDP よりも比表面積の大きい導電性ボロンドープダイヤモンドナノ粒子（BDND）[2] の触媒担体への応用を検討した。含浸法により白金担持 BDND（Pt/BDND）を作製し、基礎特性評価、電気化学特性評価、高電位耐久性試験を行った。

２．実験

ナノダイヤモンドを原料とし、マイクロ波プラズマ CVD 法により BDND を作製し、キャラクタリゼーションをラマン分光法・導電率測定・窒素吸着法・走査型電子顕微鏡観察・サイクリックボルタンメトリー（CV）により行った。BDND を担体として含浸法により Pt を担持し、Pt/BDND 触媒を得た。作製した触媒を X 線回折（XRD）、X 線光電子分光法（XPS）、透過型電子顕微鏡（TEM）観察、高周波プラズマ発光分析（ICP）、CV にて評価した。さらに高電位領域における電位サイクル試験（+1.0−+1.5 V vs. RHE）を行い、白金有効表面積（ECA）の変化から Pt/BDND 触媒の耐久性を評価し、標準触媒（Pt/C:石福金属興業製 IFPC-40Ⅱ）と比較した。

３．結果および考察

作製した Pt/BDND の XRD パターンおよび TEM 観察（図１）の結果から、BDND 上に 1-5 nm 程度の Pt 粒子が担持されていることを確認した。これは標準触媒である Pt/C と同様の粒子径であった。また XPS により未反応の前駆体（Pt 錯体）は確認されず、全て Pt として析出していることが示唆された。また、ICP により Pt/BDND は Pt 担持率が 37.1 wt%であり、カソード触媒として十分な担持率であることがわかった。0.1 M $HClO_4$ 中の CV では Pt 表面への水素の吸着・脱着ピークが確認され、酸素飽和条件では Pt/C と同等の立ち上がり電位で酸素還元電流が観察され、十分な酸素還元活性を示すことが確認された（図２）。

耐久性試験を行い、ECA が初期値の 50%となるサイクル数を寿命と定義して比較したところ、Pt/BDND は、標準触媒 Pt/C および含浸法で自作した Pt/KB よりも、1.25 倍の寿命であった（図３）。Pt/C および Pt/KB は、CV における電気二重層領域の容量が耐久性試験前後で 13 F/g から 20 F/g 程度まで増加しており、担体の分解が示唆された。一方、Pt/BDND では、21 F/g で変化がなく、担体の分解がほとんど起きていないと考えられる。したがって、BDND は高電位耐久性に優れた PEFC カソード触媒担体としての利用が期待される。

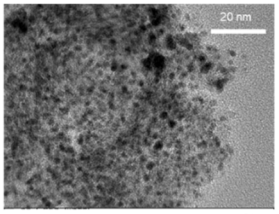


図1 Pt/BDNDのTEM像

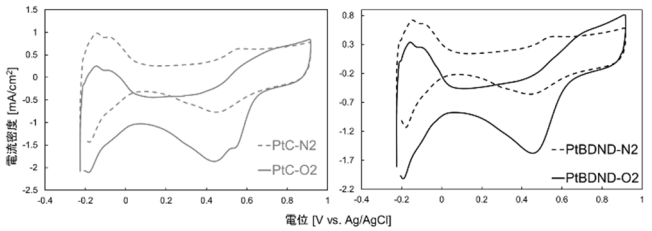


図2　0.1 M $HClO_4$ (pH=1.31) 中ののCV測定結果
(走査速度 50 mV/s, 走査電位-0.23~0.92 V vs. Ag/AgCl)

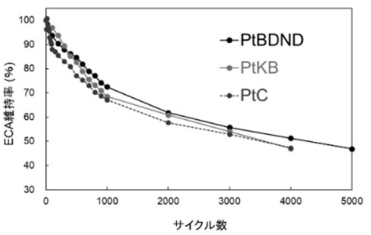


図3 長期サイクル起動停止耐久性試験におけるECA維持率

(1) T. Kondo et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165**, F3072 (2018).
(2) K. Miyashita et al., *Sci. Rep.*, **9**, 17846 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

濃厚溶液中における電気化学反応(2)
電極反応物質の拡散係数と生成物の安定性

○青柳拓樹[1]，青山友哉[1]，伊藤美織[1]，松本　太[1]（神奈川大[1]）

Electrochemical Reactions in Water-in-Salt Electrolytes
Diffusion Coefficient of Electrode Reactants and Product Stability
Hiroki Aoyagi,[1] Tomoya Aoyama,[1] Miori Ito,[1] and Futoshi Matsumoto[1] (Kangawa 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金属イオン錯体及び酸素分子の挙動について検討した結果を報告する。

２．実験

金属塩にリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)やアルカリ金属の塩化物及び硝酸塩を用いて、これらを超純水に所定濃度になるよう溶解させて電解質溶液とした。また、金属錯体を添加することでそのボルタモグラムを測定した。なお、電気化学測定では参照電極に市販のカロメル電極を、対極に白金線を用いて、酸素飽和下で酸素(O_2)還元を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にフェリシアン化カリウムを添加した支持電解質溶液における粘度とその拡散係数の関係を示す。図中の点線は $Fe(CN)_6^{3-}$イオンの半径からストークス・アインシュタインの式に基づいて算出した理論直線である。粘性の高い濃厚溶液では理論直線と一致することが見られた。Fig. 2 には支持電解質溶液のみでの粘度と酸素分子の拡散係数の関係を示す。図中の点線は酸素分子の半径から同様に算出した理論直線である。Fig. 1 とは異なり、理論直線とは一致しない結果となった。また、その傾きは電解質の種類によって異なることが見られた。一方で支持電解質の濃度が低い場合では、いずれも傾きが大きく変化しており、ストークス・アインシュタインの式に従わないことが分かった。理論直線より下に位置したものは想定される O_2 の半径より大きくなっており、O_2 が水和していると考察した。濃厚 LiTFSI 水溶液では理論値に近づくことが見られた。そこで LiTFSI 水溶液における ORR に関して検討した(Fig. 3)。LiTFSI の低濃度では還元反応に対する酸化反応が見れないことから 2 電子反応が起こっていることが考えられた。5 M LiTFSI では疎水性溶媒で見られる O_2/O_2^-の 1 電子酸化還元反応と思われる挙動が観察された。

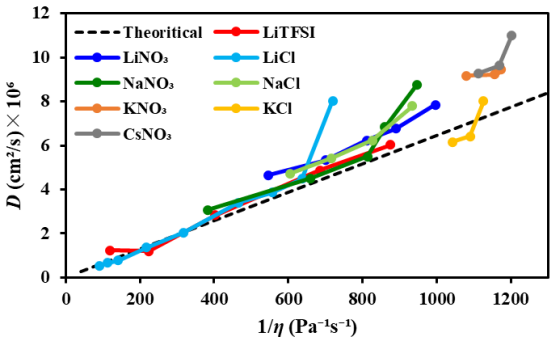


Fig. 1 Plots of diffusion coefficient of $Fe(CN)_6^{3-}$ *vs.* reciprocal of viscosity of $K_3[Fe(CN)_6]$ / each electrolyte solutions.

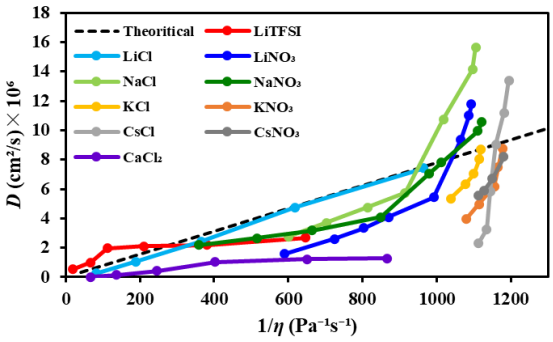


Fig. 2 Plots of diffusion coefficient of oxygen molecules *vs.* reciprocal of viscosity of each electrolyte solution.

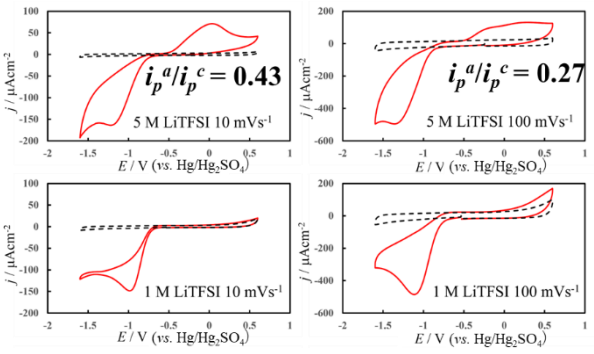


Fig. 3 Cyclic voltammograms for oxygen reduction reaction in oxygen-saturated LiTFSI aqueous solutions.

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

一般講演・学生講演３

座長:岸岡 真也(群馬大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:00 〜 12:00 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[1B08(学生講演)] ポリオール条件下で金属ニッケル表面に自己析出した鉄タングステン酸化物の酸素発生活性

○平岡 英憲[1]、渡瀬 優奈[1]、全 戴完[2]、岩本 智行[2]、中山 雅晴[1] （1. 山口大学創成科学研究科、2. トクヤマ）

11:00 〜 11:15

[1B09(一般講演)] 省貴金属化を目的とした貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー修飾 ナノカーボンの酸素還元触媒能

○西山 勝彦[1]、矢野 創士[1]、吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

11:15 〜 11:30

[1B10(大会学生会員講演)] CuSCN/カチオン性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]、小林 美慶[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

11:30 〜 11:45

[1B11(大会学生会員講演)] フェナジンおよびチアジン色素の電解重合反応

○河野 大樹[1]、原田 祐弥[1]、Xinjie DAI[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

1B08

ポリオール条件下で金属ニッケル表面に自己析出した鉄タングステン酸化物の酸素発生活性

○平岡英憲[1]，渡瀬優奈[1]，全 載完[2]，岩本 智行[2]，中山 雅晴[1]（山口大院創成科学[1]，トクヤマ[2]）

Oxygen-evolution activity of iron-tungsten oxides self-deposited on a metallic nickel surface under polyol conditions.

Hidenori Hiraoka,[1] Yuna Watase[1], Jaewan Jeon[2], Tomoyuki Iwamoto[2], Masaharu Nakayama[1]
([1] Yamaguchi Univ., [2] Tokuyama Corp.)

1．目的 再生可能エネルギーを電力源に用いた水電解は水素を製造する最も望ましい方法の一つである。水電解の全反応速度はアノードでの酸素発生反応(OER)の遅さによって支配される。貴金属電極触媒(IrO_2, RuO_2)は高い OER 活性を有するが，実用化の観点から遷移金属を利用した触媒設計が望ましい。中でも NiFe 酸化物は高い OER 活性をもつことが知られている[1]。我々はポリオール法を用いてタングステン酸化物骨格に Fe/Co，Fe/Ni を導入することで，IrO_2 に匹敵する OER 性能がもたらされることを報告した[2,3]。しかし，これまではバインダー・導電材を混合した触媒インクを回転ディスク電極に塗布する方法を用いており，ラボでの性能を実機で再現し，かつ大電流密度で高耐久性を発揮することは困難と判断した。今回，ポリオール条件下での鉄タングステン酸化物($FeWO_4$)形成時に Ni メッシュを共存させたところ，$FeWO_4$ が Ni 表面に自己析出し，アルカリ条件下で OER に対する高い活性と耐久性を示したので報告する。

2．実験 触媒担持 Ni メッシュ(NM)の作製：NM は使用前に塩酸，エタノール，蒸留水の順で超音波洗浄した。pH 5.5 に調整したジエチレングリコールに NM を入れた後に，5 mmol の $M(CH_3COO)_2$ (M = Fe^{2+}, Ni^{2+})と 5 mmol の Na_2WO_4 を溶解した。混合溶液を激しく撹拌しながら 220℃で還流した。得られた触媒被覆 NM をテフロンホルダー(1×1 cm^2，片面のみ)にセットし，作用電極とした。

触媒粉末の作製・評価：比較のため，NM 無しで上記の操作を行った。生成物を洗浄後に真空乾燥することで触媒粉末を得た。触媒粉末，ナフィオン，導電性カーボンからなる触媒インクを調製し，グラッシーカーボン(GC)回転ディスク電極(RDE)上に塗布した。OER 活性は 1.0 M KOH 水溶液中，LSV により調べた。回転速度は 1600 rpm とした[3]。

3．結果および考察 Fig. 1 は各 NM 電極の KOH 中での LSV である。10 mA cm^{-2} 到達時の過電圧は未修飾 NM (340 mV)>$NiWO_4$ (311 mV)>$FeWO_4$ (296 mV)の順であった。これより，NM 上に析出した W 酸化物が OER 触媒として働くことは明白であり，その作用は Fe>Ni であった。

Fig. 2 は Fig. 1 から抽出した Tafel プロットである。比較のため，GC-RDE 担持 $FeWO_4$ と $Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$ のデータを同図に付す。$FeWO_4$_NM の Tafel 勾配(21.7 mV dec^{-1})は $FeWO_4$_GC のそれ(48.8 mV dec^{-1})よりもはるかに小さく，むしろ $Ni_{0.5}Fe_{0.5}WO_4$_GC に近い(30.8 mV dec^{-1})。これは $FeWO_4$_NM における OER 活性点が $FeWO_4$ と同一ではなく，基板 Ni が影響していることを示している。このことは XPS 分析からも支持された。すなわち，$FeWO_4$_NM の Fe2p ピークは $FeWO_4$ 粉末のそれよりも低エネルギー(低酸化数)側に現れた。また未修飾 Ni 表面の Ni^0 ピークは $FeWO_4$ 析出後に消失した。以上より，合成時に Ni 表面から W 酸化物中の Fe に電子が移動したと考えられ，その結果，金属サイトーOER 中間体間の結合強度が最適化されたことが示唆される。

一方，$FeWO_4$_NM の Tafel 勾配を基に拡散の影響が無かった場合の OER 電流をシミュレートした。得られた曲線(Fig. 1 点線)は実測のものとよく一致しており，NM にバインダーフリーで触媒を担持したことにより，ガスバブルが活性部位を塞ぐことなく，迅速な拡散・放出が行われたことが明らかになった。

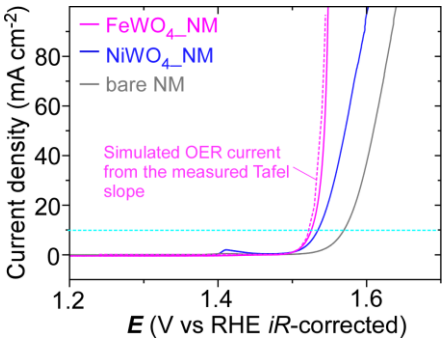


Fig. 1 LSVs of the indicated catalysts taken in 1.0 M KOH solution at a scan rate of 1 mV s^{-1}.

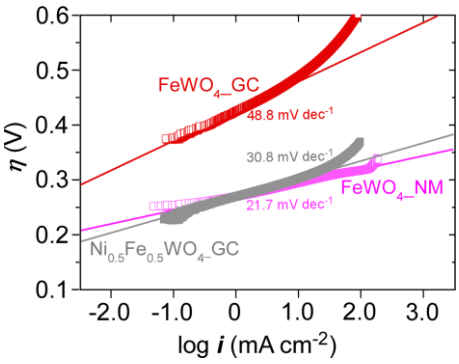


Fig. 2 Tafel plots for the indicated electrodes.

1) D. A. Corrigam, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 377 (1987).
2) M. Nakayama, A. Takeda *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **120**, 106834 (2020).
3) H. Hiraoka, M. Nakayama *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 076510 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

省貴金属化を目的とした貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー修飾ナノカーボンの酸素還元触媒能

○西山勝彦，矢野創士，吉本惣一郎（熊本大）

Electrochemical catalytic reduction of oxygen at precious metalporphyrin polycondensation polymer-modified nanocarbon electrodes for saving precious metal

Katsuhiko Nishiyama, Soshi Yano, and Soichiro Yoshimoto (Kumamoto Univ.)

１．目的

金属ポルフィリン錯体は精密な分子構造に裏付けられた優れた機能を有し、酸素還元触媒としても期待されている。一方、OH 基を持つ芳香族と三級アミンを重縮合させることでシリカナノ粒子に被覆されることが報告されている[1]。貴金属は希少で高価であるが触媒機能は高く種々の反応に用いられている。そこで本研究では省貴金属および触媒機能部位の高分散を目的として、Pd, Ru, Rh を中心金属として有し、OH 基を持つポルフィリンを合成し三級アミンであるトリメチルトリアジン(TA)と重縮合させ、貴金属ポルフィリンポリマー修飾ナノカーボン電極を作製し、主に電気化学的酸素還元触媒機能を検討した。

２．実験

4-ヒドロキシベンズアルデヒドとピロールをプロピオン酸中で反応させて TPP(OH)$_4$を合成した。得られた TPP(OH)$_4$ を $Ru_3(CO)_{12}$ と Ethanol 中で 6 時間加熱還流し、RuTPP(OH)$_4$ を合成した。同様に、PdTPP(OH)$_4$ と RhTPP(OH)$_4$ も合成した。得られた化合物は UV, IR, Mass によって同定を行なった。この貴金属ポルフィリンと TA、Nano carbon(Fx-35)を Ethanol 中で 9 時間還流し、Fx-35 に担持させた貴金属ポルフィリン重縮合ポリマー電極を作製した。修飾した電極の酸素還元(ORR)の触媒能は主にサイクリックボルタンメトリー(CV)によって評価した。

３．結果および考察

Fig.2 に合成したポルフィリンの UV-vis スペクトルを示した。各貴金属ポルフィリンのスペクトルでは TPP(OH)で観測される 419 nm 付近のソーレー帯のピークシフトと 500~600 nm 付近の Q 帯のピークの変化が観測されており、各金属イオンが配位した事を示している。各ポルフィリン重縮合ポリマーFX-35 を SEM および TEM によって観察したところ、FX-35 が各ポリマーによって比較的均一に修飾されていることが分かった。現時点でポリマーの詳細な状態は不明であるが、EDX で観測したところ、各金属は高分散の状態であることが示された。Fig.3 に各貴金属ポルフィリンポリマー修飾 Fx-35 電極の 0.1 M KOH 中での酸素還元の CV を示した。今回の修飾条件ではこの電極上の FX-35 は約 30 μg の貴金属ポルフィリンによって修飾されている。RhTPP の場合、還元開始電位は 0.71 V で、0.75 V(vs RHE)での電流密度は−3.9 mA/cm^2 であった。RuTPP の場合は開始電位が 0.59 V、電流密度は−1.7mA/cm^2 であった。PdTPP の場合は開始電位が 0.74 V、電流密度は−2.5 mA/cm^2 を示した。今回の実験条件では、PdTPP 重縮合ポリマーの場合が最も過電圧が小さく、最も電流密度が高いという結果となった。今後、修飾条件等を検討し、更なる触媒機能の向上を図る。

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

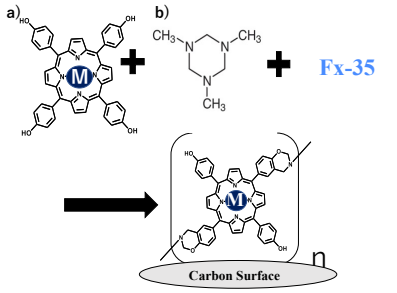


Fig.1 Reaction scheme of M-porphyrins(M-Rh, Ru, Pd) polycondensation polymer coated carbon nanoparticles,and chemical structures of (a) 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxy-phenyl)-M-porphyrin (RuTPP(OH)$_4$, Rh TPP(OH)$_4$, TPP(OH)$_4$) and (B) 1,3,5-Trimethylhexahydro-1,3,5-triazine

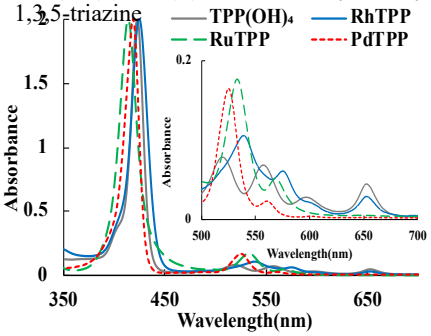


Fig.2 UV-vis spectra of TPP(OH)$_4$(gray line), RhTPP(OH)$_4$(solid line), RuTPP(OH)$_4$(dashed line)and PdTPP(OH)$_4$(dotted line)in EtOH.Inseted figure is the enlarged view of the Q band region of the porphyrins

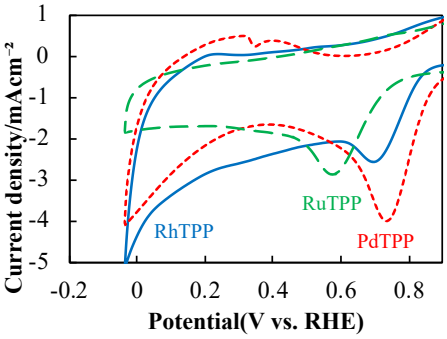


Fig.3 CVs of O_2 at RhTPP(solid line), RuTPP(dashed line) and PdTPP(dotted line) polycondensation polymer- modified carbon black electrode in 0.1 M KOH. Scan rate: 50 mV/s

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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], 小林美慶[1], 吉田司[1] (山形大[1])

Dye loading mechanism in electrodeposition of CuSCN/organic dye hybrid thin films

Atsuhiko Ueno,[1]Yuki Tsuda,[1] Tensho Nakamura[1], Michika Kobayashi[1], and Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ[1])

１．目的

p 型半導体性の CuSCN カソード電解浴にカチオン性色素を添加することで両者が複合化したハイブリッド薄膜が得られる。棒状の発色団で強い双極子を持つジメチルアミノスチルバゾリウム色素(DAS)について、DAS の CuSCN への導入が析出界面での錯体安定度、色素吸着サイトの占有率に支配される反応機構が明らかになった[1]。さらに、CuSCN/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。本研究では、DAS に比べて嵩高い構造を有する Rhodamine 6G (R6G) (Fig.1)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。

２．実験

等量の $Cu(ClO_4)_2$、LiSCN、0.1 M $LiClO_4$ 支持塩を含む電解浴中に 0 – 500 μM の R6G を加えたメタノール溶液中、FTO ガラス回転ディスク電極(RDE, ω = 500 rpm) を+0.2 V vs. Ag/AgCl に 300 秒カソード電解した。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 R6G 濃度 C_{R6G} と R6G 析出速度 P_{R6G} の関係(Fig. 2)は低 C_{R6G} 領域では急峻に直線比例し、それ以降スロープが降伏する、DAS に類似した挙動となり、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と考えられる。

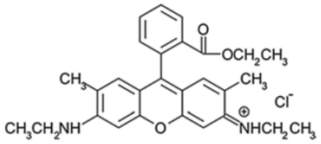


Fig.1 Rhodamine 6Gの構造

拡散律速時の P_{dye} は Levich 式を用いて CuSCN の析出レートとは無関係に

$$P_{\mathrm{dye\ dif}} = 0.62 \times C_{\mathrm{dye}} \times D_{\mathrm{dye}}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times t^{-1} \quad (1)$$

となる。この領域では CuSCN 前駆体濃度 C_{comp} によらず、P_{dye} は同一直線上に並ぶ(Fig. 2)。一方表面反応律速導入については以下の錯形成平衡が表面吸着色素濃度を決定し、それが電析過程で維持されると考える。

$$\mathrm{CuSCN} + n\ \mathrm{dye} \rightleftarrows (\mathrm{CuSCN})(\mathrm{dye})_n \quad (2)$$

すなわち、析出した CuSCN サイトに n 個の色素が吸着する量論比においてその平衡定数 K は

$$K = \frac{P_{\mathrm{dye}}}{P_{\mathrm{CuSCN}} \times {C_{\mathrm{dye}}}^{n}} \quad (3)$$

のように計測された P_{dye}, P_{CuSCN} と C_{dye} を用いて記述できる。すなわち、表面反応律速の色素析出速度は

$$P_{\mathrm{dye\ sur}} = K \times 0.62 \times C_{\mathrm{comp}} \times D_{\mathrm{comp}}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times {C_{\mathrm{dye}}}^{n} \times t^{-1} \quad (4)$$

と記述できる。D_{comp} は CuSCN 前駆体の拡散係数である。析出機構のスイッチングは(1)式と(4)式が等しい $P_{dye\ dif} = P_{dye\ sur}$ となる点であり、その境界を含めた P_{dye} を記述する単一式は、

$$P_{\mathrm{dye}} = \begin{cases} P_{\mathrm{dye\ dif}} = 0.62 \times D_{\mathrm{dye}}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{\mathrm{dye}} \times t^{-1} & C_{\mathrm{dye}} \le \left(\left(K \times \left(\frac{D_{\mathrm{comp}}}{D_{\mathrm{dye}}} \right)^{\frac{2}{3}} \times C_{\mathrm{comp}} \right) \right)^{\frac{1}{1-n}} \\ P_{\mathrm{dye\ sur}} = K \times 0.62 \times D_{\mathrm{comp}}^{\frac{2}{3}} \times \nu^{-\frac{1}{6}} \times \omega^{\frac{1}{2}} \times C_{\mathrm{comp}} \times {C_{\mathrm{dye}}}^{n} \times t^{-1} & C_{\mathrm{dye}} > \left(\left(K \times \left(\frac{D_{\mathrm{comp}}}{D_{\mathrm{dye}}} \right)^{\frac{2}{3}} \times C_{\mathrm{comp}} \right) \right)^{\frac{1}{1-n}} \end{cases} \quad (5)$$

となる。Fig. 2 の実験データでは、C_{comp} が低下するとより低い C_{R6G} においてプロットの降伏、すなわち色素導入機構のスイッチングが起こっている。これらデータに対して式(5)用いると、K = 4.56 $mol^{-0.5}$ $cm^{2.5}$, n = 0.4, D_{R6G} = 1.21×10^{-7} cm^2 s^{-1} として良好なフィッティングが得られた。DAS では n = 0.5 となり、2 つの CuSCN サイトが 1 つの DAS を共有する量論比であったが、R6G では恐らくその嵩高さのために n = 0.4（5 つの CuSCN が 2 つの R6G を共有）となった。また安定度定数 K は DAS の 71.9 $mol^{-0.5}$ $cm^{2.5}$ より明瞭に小さく、R6G の双極子モーメントが 0.69 Debye と DAS の 10.14 Debye よりも小さいためと考察された。

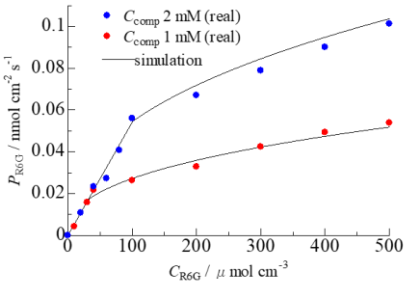


Fig.2 浴中R6G濃度(C_{R6G})とR6G析出速度(P_{R6G})の関係 実線:n = 0.4, K = 4.56 $mol^{-0.5}$ $cm^{-2.5}$を式5に代入した計算値、赤プロット:CuSCN前駆体濃度(C_{comp}) 1 mMにおける実験値、青プロット:C_{comp} 2 mMにおける実験値

[1]Y. Tsuda et al., *J. Electrochem. Soc.,* 166(9), B3098-B3102 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フェナジンおよびチアジン色素の電解重合反応

○河野大樹[1]，原田祐弥[1]，DAI Xinjie[1]，吉田司[1]　（山形大学[1]）

Electropolymerization of phenazine and thiazine dyes

Daiki Kono,[1] Yuya Harada,[1] DAI Xinjie,[1] Tsukasa Yoshida,[1] (Yamagata Univ.)

1. 目的

フェナジンおよびチアジン系色素ポリマーは，内包するヘテロ原子により水素発生反応(HER)触媒やエレクトロクロミック機能を持つ[1,2]．エネルギー準位の異なるモノマーから多層膜や共重合体を得ることで，機能増強や新機能の付与が期待される．本研究では，ニュートラルレッド(NR)とアズール A(AA)の電解重合により，PNR/PAA, PAA/PNR 多層膜・P(NR, AA)共重合膜作製を試みた．

2. 実験

有効面積 4 cm^2 のフッ素ドープ酸化スズ膜付きガラス電極(FTO, Asahi DU)を作用極とし，NR, AA またはそれらの混合を 5 mM 含有し N_2 脱気した 0.1 M H_2SO_4 水溶液中で電解酸化することで重合体を得た．得られた膜を UV-Vis，FT-IR により評価した．

3. 結果および考察

NR，AA は両者とも+1.0 V vs. Ag/AgCl 付近に酸化ピークを示し，ラジカル重合が進行した(Fig. 1)．　-0.2 V 付近の還元波は PNR の HER 活性のため膜成長に伴い擬可逆となる(a)．一方 PAA の+0.2 V 付近の可逆的酸化還元対は膜成長と共に増大し続け、HER 活性が無い一方エレクトロクロミックである(b)．浴の入れ替え及び NR, AA の混合により，PNR/PAA, PAA/PNR 積層膜，P(NR, AA)共重合膜の作製が可能であったが，吸収スペクトルは単純な重ね合わせでは無く，NR, AA 間の電子的相互作用が示唆された．興味深いのは，AA を FTO 上に重合する 1 周目 CV の AA 酸化波に比して，予め PNR で被覆された基板を用いるか，NR を若干混合（NR:AA=1:4）すると著しく増強されることである(c). PNR や NR は AA 酸化の触媒として働き，PAA の生成を促進するが，PAA や AA は NR 酸化の触媒とならず，逆に NR 酸化電流と PNR 生成レートが低下した．すなわち酸化過程では AA→NR，還元過程では NR→AA の電子移動が起こっており．複合化による電気化学機能制御の可能性が示唆された．

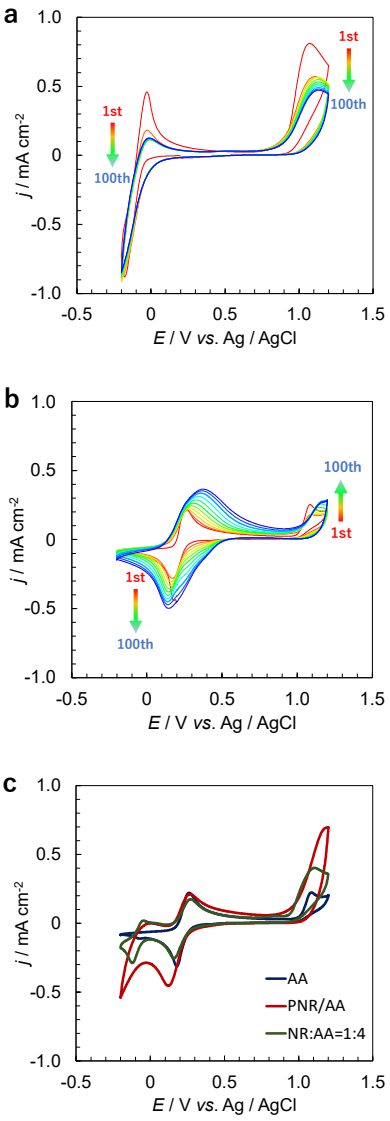


Fig.1. 電解重合中のサイクリックボルタモグラム a. NR b. AA c.各条件における AA の電解重合初期の CV

(1) Y. Harada, D. Kono, D. Xinjie, T. Yoshida, 2022 *Meet. Abstr.* **MA2022-02** 925 (2022)
(2) E. Guillén, J. Agrisuelas, J. J. García-Jareño, F. Vicente, J. Electrochem. Soc. **167** 106514 (2020)

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

特別企画「 SDGsチャレンジ：大気・水の資源化による再生可能性を探る」(1)

座長:相樂 隆正(長崎大院工)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 14:45 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[1B12(特別講演)] 持続可能社会のための無機有機薄膜電析とデバイス応用

〇吉田 司[1] （1. 山形大学）

13:00 〜 13:45

[1B13(特別講演)] Pt基電極触媒上で起こる低過電圧 CO_2還元反応

〇松田 翔風[1]、梅田 実[2] （1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学）

13:45 〜 14:30

[1B05-07-2add] 休憩

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

持続可能社会のための無機有機薄膜電析とデバイス応用

○吉田　司（山形大工）

Electrodeposition of inorganic / inorganic thin films and their device applications for sustainable development

Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ.)

戦争が起こり、列強の対立と世界の分断が進んでいる。一方では温室効果ガスの増大による気候変動の悪影響は一層深刻化している。ウクライナ戦争での兵器使用によって生じた温室効果ガスは、オランダ一国の一年分にも相当すると言われ、コンクリートの建造物など、破壊されたインフラの再建に伴う CO_2 排出量は1億トンに達すると予想されている（1.5℃未満炭素予算 5000 臆トン）。人類が一致協力し、英知を結集すべきカーボンニュートラルへの挑戦に対して、世界の現状を直視するとその達成には悲観的とならざるを得ない。

最近よく耳にする「グリーン成長」が大変虚しく聞こえる。エネルギー、鉱物資源を持たず、食料自給率も 40%以下の我が国の安全安心、幸福と発展の基盤は健全なグローバル経済であり、米中対立に巻き込まれ、アメリカによる政治的軍事的経済的囲い込みに同調せざるを得なくなり、隣国を敵視する最近の風潮に大変な危機感を覚える。サプライチェーンが機能不全に陥る中では、我々がその実現を目指し、信じ、懸命に取組む未来技術は果たされることの無い夢と終わる可能性が高い。我々はリチウム、コバルト、レアアース、さらには銅までも、再エネ関連産業の拡大に要する資源を全て海外に依存していることを忘れてはならない。より深刻なのは食料であり、これが不足すれば直ちに社会は大混乱に陥り、日本も紛争の当事者となってしまうであろう。自国第一主義の広まりと対立の激化の中で、資源や食料は武器になる。地球環境に容赦のない開発が進められ、搾取の対象となった弱者はその苦しみに喘いでいる。他者の不幸の上に成り立つ幸福など持続するはずもない。我々は人類すべての幸福に資する学問の意義を再確認し、テクノロジーのあるべき未来像に向き直す必要がある。

筆者は 30 年以上前となる学生時代人工光合成について学び、自身は高分子錯体修飾電極による水中での選択的 CO_2 還元を研究した。今再びこれに取組んでいるのだから、その問題の未解決ぶりと重要さが窺い知れる。大学職員となってから勉強を始めた無機化合物半導体薄膜の溶液プロセッシングとの融合で、酸化亜鉛と有機色素のハイブリッド薄膜の電気化学的な自己組織化現象を見出し、当時の色素増感型太陽電池の流行の波に乗って自身の研究を確立出来たことは幸運であったと思う。省資源且つ低プロセスエネルギーな代替太陽電池は、その後バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池、鉛ハライドペロブスカイト太陽電池へと流行が移っていくが、結晶シリコン太陽電池の劇的な低価格化によって我が国の太陽光発電産業が実質的に滅び、代替太陽電池の必要性そのものが失われつつあるのは周知のとおりである。用地取得や建設費が太陽光発電コストの多くを占めるようになり、太陽電池については 30%以上のパネル効率を達成する多接合や新原理セルを従来と同等以下の製造コスト且つ無毒で無尽蔵な元素で達成することにこそ意義があるという、誠に厳しい時代となった。一方で必然的に発電量が揺らぐ自然エネルギーを基幹電源とするためには、その貯蔵とオンデマンド利用の実現が必須であり、レドックスフロー型の様な大規模蓄電技術や電力の化学エネルギー（水素、炭化水素、アンモニア等）への変換が脚光を浴びるようになった。

上記の社会的技術的背景の変遷を受け、薄膜材料の電解析出という自身の研究基盤を維持し、温めつつも、その応用については太陽電池に限定せず、材料種の拡大と製膜原理の解明、制御手段の確立に注力して研究を進めている。例えば、無機化合物に始まり、無機／有機ハイブリッドへと展開した対象物質は、金属有機構造体(MOF)と呼ばれる無機有機化合物、メタルフリーな導電性高分子、光 CT 性の有機色素塩へと拡大し、およそ電気化学原理によって製膜出来ないものはない、と言えるようになった。さらにはマイクロ波加熱を用いたナノ微粒子合成や真空紫外(VUV)光照射による室温ゾルゲル法など、多彩な溶液プロセッシングもこれに加わっている。これら材料の機能応用として、MOF 材料には電池活物質としての可能性、水素結合性導電性高分子には水素発生反応や CO_2 還元反応電極触媒としての可能性、有機 CT 材料には発光材料および太陽電池の光電荷分離層としての可能性を見出している。さらに電析条件によって半導体のエネルギー構造制御が可能であり、無機有機の微視的な秩序構造を持ったアモルファス材料は狭小な状態密度分布によるエネルギー選択的キャリア伝導性を持つことから、EL 素子のキャリア注入層やペロブスカイト太陽電池のキャリア抽出層としての可能性も見出している。本講演では、これら最近の展開例を中心に紹介し、省資源省エネルギーな溶液プロセスによる機能性薄膜材料の創出と持続可能な工業技術としての可能性を展望したい。

「科学技術立国」や「ものづくり」という言葉は、もはや我が国、そして世界の将来を語る上で相応しいと思えない。これからは、できるだけ「ものつくらない」が先端であるとさえ思う。次世代の研究者へ、少しでも役立つメッセージを送り届けられれば幸いである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt 基電極触媒上で起こる低過電圧 CO_2 還元反応

○松田翔風 [1]，梅田実 [2]（弘前大学 [1]，長岡技術科学大学 [2]）

Electroreduction of CO_2 with Extremely Low Overpotentials at Pt-based Catalysts

Shofu Matsuda[1] and Minoru Umeda[2] (Hirosaki Univ.,[1] Nagaoka Univ. Technol.[2])

１．目的

2050 年カーボンニュートラル実現へ向けて CO_2 電解還元技術が注目を浴びている。特に CO_2 電解還元による CH_4 生成（電解メタネーション）技術は都市ガスへの合成メタンの導入というイノベーションを実現するにあたり重要な位置づけにある。従来では Cu 電極触媒を用いることが有効であると経験的に知られていたが、我々は Pt 基電極触媒を採用しその CO_2 還元反応条件（CO_2 濃度、電極触媒種、電極電位）を戦略的に制御することで、これまで高い過電圧が必要であった電解メタネーション反応を理論電極電位付近で生じさせることに成功した [1-6]。また、この低過電圧で起こる CO_2 還元反応と H_2 酸化反応を組み合わせることで、H_2-CO_2 燃料電池として発電することも見出した [3,4]。本発表ではその概要について紹介する。

２．実験

作用極に Pt 基電極触媒（Pt/C など）、対極に Pt/C、電解質膜に Nafion117 膜を使用し膜電極接合体を作製後、可逆水素電極（RHE）とともに固体高分子形セルに組み込み単セルとした。見かけの電極面積は 9 cm^2、Pt 基金属量は 1.0 mg cm^{-2} である。セル温度を 40°Cに設定し、対極に加湿 H_2、作用極に加湿 Ar/CO_2 混合ガスを流量 50 cm^3 min^{-1} でそれぞれ供給した。電気化学測定と同時に質量分析（in-line MS）測定を行い生成物を評価した。Fig. 1 に本実験系の模式図を示す。

３．結果および考察

Pt 電極触媒を用いた CO_2 還元では、低過電圧で吸着 CO（CO_{ads}）に還元されるが、それ以上の還元反応（e.g. CH_4 生成）は進行しにくい。我々はその原因を CO_2 から CH_4 への反応プロセスに関与する吸着 H（H_{ads}）の供給に不足があると推察し、セルに供給する CO_2 濃度を制御したところ注目すべき結果を見出した。Fig. 2 に Pt/C における 4 vol.% CO_2 供給下での CV と *m/z* 15 (for CH_4) の挙動を示す。卑側掃引時 0.2 V vs. RHE 付近から還元電流とともに *m/z* 15 が検出されており、CO_2→CH_4 の理論電極電位（0.169 V vs. SHE）を考慮すると、超低過電圧 CH_4 生成に成功したと言える [1]。また、この CH_4 生成反応は 1 mol の CO_{ads} に対して H_{ads} が 11 mol 以上となるモル比を満たすときに Langmuir-Hinshelwood 型の機構で進行しうることを明らかにした [1,2]。その後、CO_{ads} と H_{ads} の生成比に着目し、電極触媒種と電極電位の最適化ならびに定電位電解を行ったところ、CO_2 濃度 4-7 vol.%、保持電位 0.16-0.20 V vs. RHE とする条件にて連続 CH_4 生成（最大ファラデー効率 23.2%）を達成する [3-5] とともに、H_2-CO_2 燃料電池発電性能を確認した [3,4]。そして最新の研究では、CH_4 の前駆体形成電位と CH_4 生成電位を系統的に制御する 3 段階の電位ステップ法を適用し、見かけの CH_4 生成ファラデー効率 59.8%を達成している [6]。総じて、本研究により CO_2 を CH_4 に高効率変換しながら発電する革新的な CO_2 還元技術が見出されている。

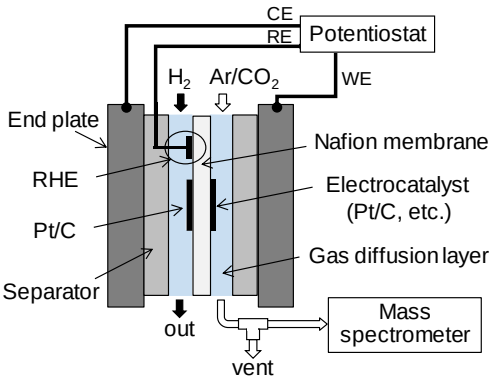


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup in our study.

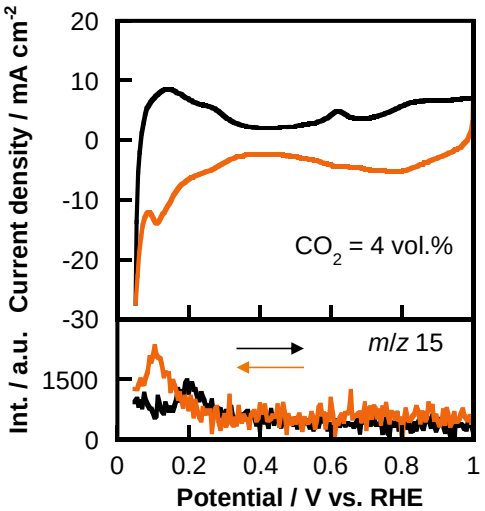


Fig. 2. CV and in-line MS intensity (*m/z* 15) at Pt/C catalyst under 4 vol.% CO_2.

(1) M. Umeda, S. Matsuda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1119 (2020).
(2) S. Matsuda, M. Umeda et al., *React. Chem. Eng.* **5**, 1064 (2020).
(3) M. Umeda, S. Matsuda et al., *Electrochim. Acta* **340**, 135945 (2020).
(4) S. Matsuda, M. Umeda et al., *Sci. Rep.* **12**, 7294 (2021).
(5) S. Matsuda, M. Umeda et al., *Int. J. Energy Res.* **46**, 9919 (2022).
(6) S. Matsuda, M. Umeda et al., *ChemElectroChem* **9**, e202200837 (2022).

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

14:30 〜 14:45 (2023年3月27日(月) 13:00 〜 14:45 S2)

[1B05-07-2add] 休憩

©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

特別企画「 SDGsチャレンジ：大気・水の資源化による再生可能性を探る」(2)

座長:西山 勝彦(熊本大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 16:30 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[1B14(特別講演)] 天然イオン勾配が作り出す構造秩序と化学浸透圧発電

〇中村 龍平[1,2] （1. 東京工業大学、2. 理化学研究所 ）

14:45 〜 15:30

[1B15(特別講演)] 相界面反応による大気と水の元素循環 〜 窒素と水からアンモニア、酸素と水から高濃度ヒドロキシラジカル

〇春山 哲也[1] （1. 九州工業大学）

15:30 〜 16:15

[1B14-15-3add] 休憩

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

天然イオン勾配が作り出す構造秩序と化学浸透圧発電

○中村龍平（東工大 ELSI [1]，理研 CSRS [2]）

Ionic gradient induced material organization for chemiosmotic power generation

Ryuhei Nakamura[1] (Tokyo Tech. ELSI, RIKEN CSRS)

１．目的

自然界には、温度、圧力、酸化還元、濃度などの勾配がいたるところに存在する。細胞は膜に埋め込まれた呼吸タンパク質複合体を使って、電気化学的、イオン的、化学的な勾配を相互変換している。また、最近では、2 次元材料やナノ構造体を用いることで、海水-淡水が作り出すイオン勾配を、効率的に電気エネルギーに変換することが報告されている。本発表では、地球が作り出す無機構造体である深海アルカリ熱水噴出孔(hydrothermal vent: HV)において見つかった秩序構造体と選択的なイオン輸送により発現する化学浸透圧発電能について報告する。

２．実験

今回調査したアルカリ熱水噴出孔沈殿物は、太平洋マリアナ海溝南部の水深 5743m（11°39.38′N, 143°2.73′E）に位置する SSF から採取した。HV 材料の構造は、主として放射光 X 線回折（広角 X 線散乱）法及び顕微ラマン分光法を用いて行った。また、HV 材料を中央に 1cm の穴をあけた PDMS 膜に挿入することで HV-PDMS 膜を作成し、様々な塩濃度の電解質を含む反応容器の間に挟むことで HV ペレット-PDMS 膜の電流-電圧（I-V）を測定した(Figure 1)。

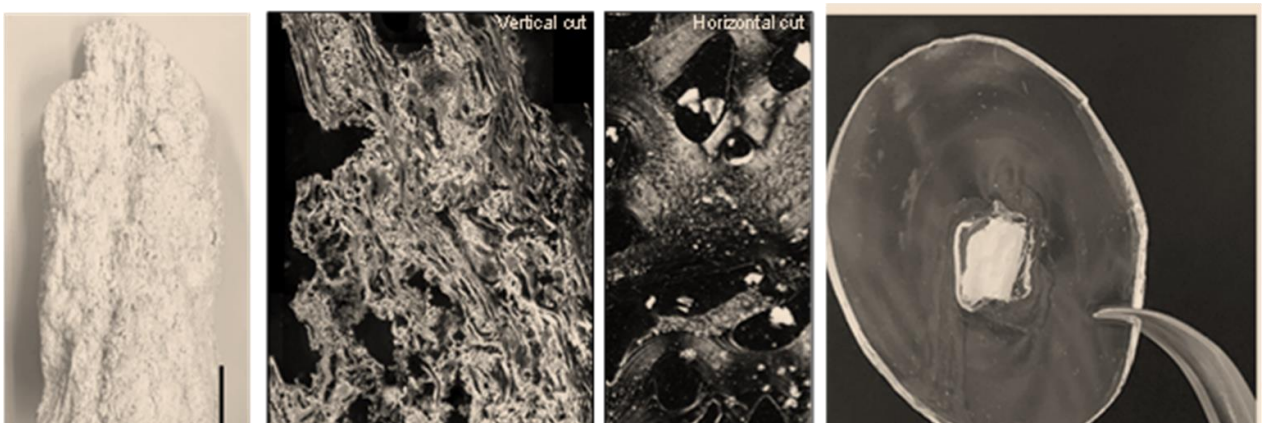


Figure 1： アルカリ熱水噴出孔沈殿物の写真及び光学顕微鏡像。HV-PDMS 膜の写真。

３．結果および考察

広角 X 線散乱マッピング計測により、HV は板状のナノ結晶（$Mg(OH)_2$）から構成され、ナノ結晶が熱水流路に直行する形で規則配列していることが明らかになった。このナノ結晶の配列は、複雑に入り組んだ構造を持つ HV 材料全体に広がり、ナノ結晶が重なり合うこと 2 nm から 100 nm の空隙を持つナノチャネルが形成されていた。ナノチャネルの表面電荷は、吸着イオンの種類によって変わり、surface-charge-governed-ion transport mechanism に従い陽イオンと陰イオンを選択的に輸送する膜として機能することが明らかとなった。HV-PDMS 膜を作成し、様々な塩濃度の電解質を含む反応容器の間に挟むことで電流-電圧（I-V）測定を行った結果、ナノチャネル表面が正電荷を帯びているときは Cl^-・OH^-が選択的に透過した。一方で、負電荷を帯びているときには Na^+・K^+・H^+が移動した。その結果、イオン勾配から電気エネルギーを取り出す化学浸透圧発電が進行した(1)。

(1) Hye-Eun Lee, Ryuhei Nakamura et al. under review

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

相界面反応による大気と水の元素循環
～ 窒素と水からアンモニア、酸素と水から高濃度ヒドロキシラジカル ～

〇春山哲也（九州工業大学）

Elemental circulation of air and water by Plasma/Liquid (P/L) reactions: nitrogen and water to ammonia, Oxygen and water to high concentrations of hydroxyl radical.

Tetsuya Haruyama (Kyushu Institute of Technology)

１．目的

循環型社会を構築することは、環境・社会・産業の持続力に直結すると考えることができる。リサイクルは、化合物（分子）はそのままで、製品の形だけを変えて循環させる概念である。一方で、我々が提唱する元素循環は、元素循環「化学」であって、分子から必要な化合物を合成し、また元の分子に戻すという元素が循環するというコンセプトである。本報では「大気と水の元素循環」として、空気（窒素 約 78%、酸素 約 21%、アルゴン 約 0.9%、二酸化炭素 0.04%）が含む元素のうち、N、O、そして水が含む元素 H に着目し、その元素循環化学の技術と意義について論じる。

２．相界面反応（Plasma/Liquid (P/L) reaction）によるアンモニアと水素の合成

アンモニア（NH_3）を合成するためには、元素としての窒素（N）と水素（H）が必ず必要である。現在のアンモニア工業生産は殆どが Haber-Bosch 型プロセスにより行われ、その原料は窒素（N_2）水素（H_2）である。しかし、アンモニア合成に必要な原料としての水素は、水素ガス（H_2）ではなく、水素原子（H）があればよい。著者は、水分子(H_2O)の水素(H)をそのまま用いることが出来ないかと考えた。そして著者が創案したのが「相界面反応（Plasma/Liquid (P/L) interfacial reaction）」である。窒素を放電または電磁波照射で活性化（解離・励起）し、その活性化窒素が水と接触すると、活性化窒素が水分子の水素原子を引き抜き、アンモニアが合成できる[1-6]。また、反応条件によりアンモニア合成と同時に水素(H_2)を生成することができることを明らかにしている[7]。

３．アンモニア合成だけではない相界面反応：高濃度活性酸素の生成・曝露法とその製品化・応用

相界面反応は「アンモニア合成反応」ではなく、「水による気体還元反応」である。酸素を放電または電磁波照射で解離させ、その原子状酸素を水と反応させると、効率よく酸素ラジカルすなわちヒドロキシラジカル（$\cdot OH$）と一重項酸素（$^1O_2$）を高濃度かつ連続的に生成できる[8]。一重項酸素は、反応性が高い（酸化力が強い）活性酸素のひとつであるが、不対電子を持たないのでフリーラジカルではない。空の電子軌道が電子を求めることにより強い酸化力を持っている活性酸素である。ヒドロキシルラジカル（hydroxyl radical）は、水酸基つまりヒドロキシ基が不対電子を持ったフリーラジカル（遊離基）であり、活性酸素のなかで最も反応性が高い（最も酸化力が強い）ラジカルである。この強力酸化力をもつ活性酸素種を対象物に連続的に曝露するプロセスによって、酸素と水だけで、酸化反応（表面改質）・有機物の分解プロセス・強力な滅菌などを実現できる[9]。我々はすでに、この酸素と水の相界面反応に基づき、ヒドロキシラジカルと一重項酸素を高濃度かつ連続的に生成し、対象物に暴露することができるプロセス装置「Radical Vapor Reactor」の実用化（製品化・市販化）に成功している。

４．元素循環化学と循環可能な社会

相界面反応により窒素と水から１段階で合成されるアンモニアと水素ガスは、肥料・脱硝還元剤・燃料などに使用されるが、その使用後はすべて窒素と水に戻る。同じく相界面反応で生成する活性酸素種は、対象物へ曝露し、酸化表面改質・有機物分解・殺菌を行った後は、酸素と水に戻る。このように「元素循環化学」に基づくプロセスを開発し産業活用することによって、社会の持続性を高めることに資すると考える[10]。

[1] Tetsuya Haruyama, *et al*. *Green Chemistry*, **18**, 4536-4541 (2016)
[2] Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, *et al*. *Green Chemistry*, **20**, 627–633 (2018)
[3] Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, *et al*. *ChemPhysChem*, **20**, 1467-1474 (2019)
[4] 酒倉辰弥、高辻義行、春山哲也、化学工業、**70**(11)、805-809 (2019)
[5] Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, *et al*. *Electrochemistry,* **88**(3), 190–194 (2020)
[6] Tatsuya Sakakura, and Tetsuya Haruyama, *et al*. *The Journal Physical Chemistry C*, **124** (17), 9401-9408 (2020)
[7] Souma Yoshida, and Tetsuya Haruyama, *et al*. *Green Chemistry,* **25**, 579-588 (2023)
[8] Keishi Matsuo, and Tetsuya Haruyama, et al. *Electrochemistry*, **83**(9), 721-724 (2015)
[9] 高辻義行、山﨑亮太、春山哲也、ケミカルエンジニアリング、**62**(7), 467-471 (2017)
[10] 春山哲也 編・著、SDGs と化学：元素循環からのアプローチ、丸善出版（2022）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

16:15 〜 16:30 (2023年3月27日(月) 14:45 〜 16:30 S2)

[1B14-15-3add] 休憩

©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

一般講演・学生講演4

座長:中山 雅晴(山口大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 ～ 17:30 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[1B16(大会学生会員講演)] シロキサン基礎膜を修飾した ITO電極へのビオロゲンの固定化と酸化還元挙動

○中居 沙映[1]、相樂 隆正[1] （1. 長崎大大学院）

16:30 ～ 16:45

[1B17(一般講演)] Surfactant-assisted Synthesis of Large Cu-BTC MOFs Single Crystals and the Potential Utilization as Photo/electro-detectors

○孫 宇[1] （1. 北海道大学）

16:45 ～ 17:00

[1B18(一般講演)] 五配位構造を有する生物模倣鉄アザフタロシアニン触媒の合成と電池特性評価

○阿部 博弥[1]、中安 裕太[1]、西澤 松彦[1] （1. 東北大学）

17:00 ～ 17:15

[1B19(一般講演)] 二本のアルキル長鎖を持つビオロゲン分子付着膜及びビオロゲンチオール誘導体 SAMの電極反応

○相樂 隆正[1]、大内 美里[1]、豊原 将己[1] （1. 長崎大院工）

17:15 ～ 17:30

©公益社団法人 電気化学会

シロキサン基礎膜を介した ITO 電極へのビオロゲンの固定化と酸化還元挙動

○中居 沙映，相樂 隆正（長崎大院工）

Redox Behavior of Viologen Amide-Tethered to Siloxane-Base Film on an ITO Electrode

Sae Nakai and Takamasa Sagara (Nagasaki Univ.)

１．目的

ビオロゲンなどの酸化還元活性種をアルキルチオール誘導体化すれば、金属表面との共有結合によって安定な配向単分子膜として固定化でき、膜はアニオン種センシングなどの機能を発揮する[1]。ITO 表面上への直接固定化には、リン酸基やシラン基がよく用いられる。高密度・高配向性で、かつ酸化還元の可逆性が高く、応答性の高い官能性を持った安定な単分子膜を、常温で再現性良く ITO 電極上に合成する技術は重要である。透過分光同時モニターが可能な電気分析化学用プラットフォーム、表示素子、ウェラブルデバイスの作製に欠かせないためである。本研究は、平坦 ITO 表面上に *p*-aminophenyl trimethoxy-silane (APhS)の基礎膜をまず合成し、次いで酸化還元活性基をアミド結合する方法を検討することを目的とする。**Fig. 1** の推定構造のビオロゲンの単分子膜合成してキャラクタリゼーションした。合成が二段階になるが固定化できる種を拡張できる方法であり、アミド基間の水素結合ネットワークと芳香環の存在が膜を安定化し、芳香環は電子移動の加速にも寄与すると期待できる。

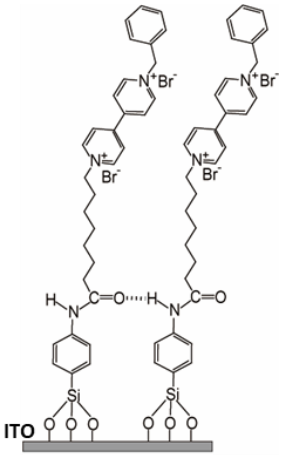


Fig. 1. An anticipated structure of the viologen-incorporated monolayer.

２．実験

表面水酸基を活性化した ITO 電極基板を、まず APhS－トルエン溶液(濃度 C_{APhS})に時間 t_s で浸漬し、次いで片末端にカルボキシル基をもつビオロゲンのアミド結合による固定化を EDC/sulfo-NHS を用いて行った。電気化学測定の参照極には Ag/AgCl/sat-KCl を用いた。

３．結果および考察

修飾 ITO 電極 (C_{APhS} = 5 mM, t_s = 5 min) のサイクリックボルタモグラム(CV)を **Fig. 2** に示す。可逆性が高いビオロゲンの一電子酸化還元反応($V^{\bullet+/2+}$)による薄層電気化学応答を得た。三通りの基礎膜固定化条件 (C_{APhS} / mM, t_s / min) = (0.5,5), (5,5), (5,60)での固定化量Γはほぼ一定で、平均値は、金電極上のビオロゲンチオールの飽和固定化量 [1]に相当するΓ_{av} = $(2.5 \pm 0.5) \times 10^{-10}$ mol cm^{-2} (N = 6)となった。

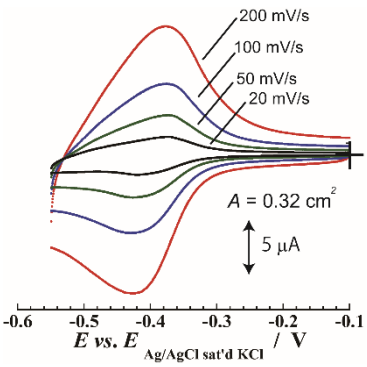


Fig 2. CV for an ITO electrode of Fig 1, prepared with C_{APhS} = 5 mM, t_s = 5 min, in 50 mM phosphate buffer of pH = 7.0.

Fig. 2 の系に対する電位変調光透過吸収スペクトル(PMTAS)の測定で得た差吸収吸収スペクトルを **Fig. 3** に示す。これから、$V^{\bullet+}$がダイマーとして存在する割合が約 80%であると見積もられる。$V^{\bullet+}$に富むことは作製条件に顕わに依存しなかった。実数成分/虚数成分の強度比が大きいと着消色の速度が大きいことを意味しており、$V^{\bullet+}$モノマーの吸収極大がある 603 nm 付近での比がダイマーの吸収極大がある 536 nm 付近での比より大きいことから、モノマーの酸化還元反応速度がダイマーよりも大きいことを示している。この傾向はどの系でも共通していた。p 偏光と s 偏光で得た PMTAS 応答の入射角依存性から、$V^{\bullet+}$の分子長軸は表面法線と約 30~35°の角度をなしていることがわかった。

講演では、単分子膜の均一性や組成について検討した結果も述べる予定である。

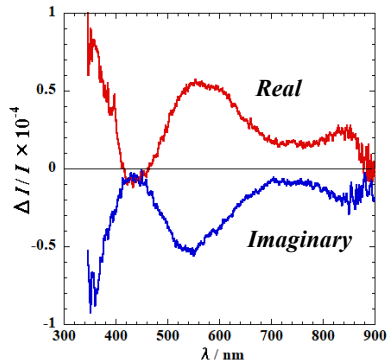


Fig 3. PMTAS (f = 14 Hz, E_{dc} = -460 mV, ΔE_{ac} = 20 mV$_{rms}$) for an ITO electrode of Fig 1, prepared with C_{APhS} = 5 mM, t_s = 5 min.

４．参考文献

[1] T. Sagara, Y. Hagi, and M. Toyohara, *Langmuir* **2022**, *38*, 979.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Surfactant-assisted Synthesis of Large Cu-BTC MOFs Single Crystals and the Potential Utilization as Photo/electro-detectors

Yu SUN (1. 北海道大学)

In this study, we discovered a method to synthesize large single crystals of Cu-BTC MOFs (***Cu-s***) with the assistance of a surfactant (PF-127) in an ethanol–water mixture solution. Single crystal and powder XRD (X-ray diffraction) measurements revealed that ***Cu-s***, with the appearance of long rods, has the chemical formula $Cu(BTC)_3 \cdot H_2O$. We proposed the growth mechanism of ***Cu-s*** by a series of experiments and demonstrated that the addition of surfactant PF-127 can effectively inhibit the contact between Cu^{2+} ions and BTC ligands, which favoured the growth of ***Cu-s*** along the *a*-axis and suppressed the fast formation of porous Cu-BTC MOFs (HKUST-1). Considering that the photoactive properties of ***Cu-s*** and its relatively large size (an average length of up to ~3 mm), we constructed a simple photo(electro)-detector device, showing excellent photo(electro)-sensing properties under illumination.

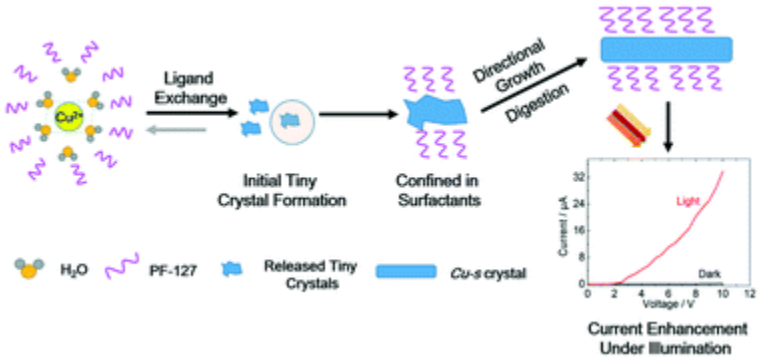


Figure 1: Growth mechanism of single-crystal MOFs ***Cu-s*** and the photo(electro)-sensing property.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

五配位構造を有する生物模倣鉄アザフタロシアニン触媒の合成と電池特性評価

○阿部 博弥[1]、中安 裕太[1]、西澤 松彦[1]

Synthesis of bio-inspired azaphthalocyanine electrocatalysts with FeN_5 structure and its performance

Hiroya Abe,[1] Yuta Nakayasu,[1] and Matsuhiko Nishizawa[1]

1．目的

燃料電池や金属空気電池などは次世代エネルギーデバイスとして注目されているが、正極に酸素との反応を促進させるために白金などの貴金属が使用されており、これらのエネルギーデバイスを世の中に普及させるためには、貴金属触媒の代替触媒を開発することが必要不可欠である。希少金属を用いない電極触媒の中で、FePc やその類縁体（例えば鉄アザフタロシアニン（FeAzPc））などの FeN_4 構造を持つ大環状分子が酸素還元触媒として検討されている。ヘモグロビンでは、ヘムの FeN_4 構造が、体内で酸素を運ぶための活性中心としても機能している。さらに、ヘムは中心鉄イオンにイミダゾール分子の配位子が垂直方向にあり、FeN_5 構造になっていることがわかる。この自然界の構造にヒントを得て、酸素を効率よく還元するための FeN_5 電極触媒を設計した。ピリジンを軸配位子として採用し、ジアゾニウムカップリング反応によりカーボンナノチューブ（CNT）上に修飾した。FeAzPc-py-CNT の電極触媒活性はアルカリ性条件下で評価し、亜鉛-空気電池の正極としての電池性能も調べた。

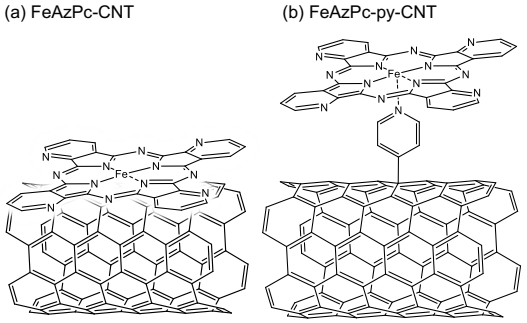


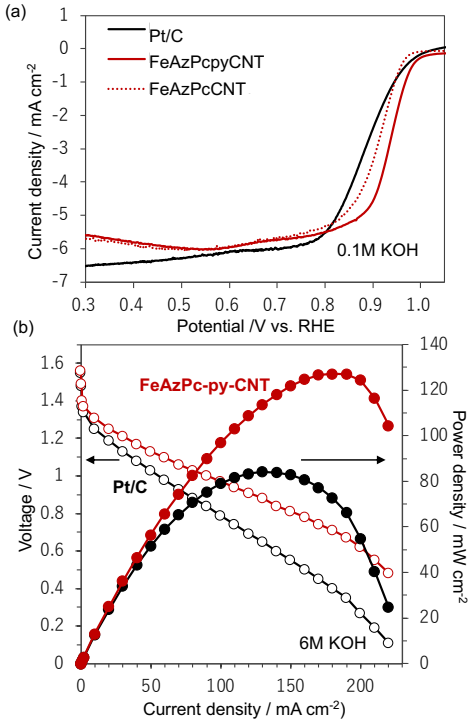
Figure 1. Chemical structures of (a) FeAzPc-CNT and (b) FeAzPc-py-CNT

2．実験

ピリジンを配位子として用い、ジアゾニウムカップリング反応によりカーボンナノチューブ（CNT）上に修飾した。有機溶媒中で FeAzPc およびピリジン修飾 CNT を還流させることにより、FeAzPc 担持ピリジン修飾 CNT (FeAzPc-py-CNT) を作製した。アルカリ性 (0.1M KOH) 中での触媒の酸素還元反応性能を、O_2 バブリング下で回転リングディスク電極により評価した。サイクリックボルタンメトリーは、N_2 バブリング下で測定した。触媒を炭素電極上に塗布したカソードを作製し、空気亜鉛電池を組み立て電池特性を評価した。

3．結果および考察

Figure 2a は、O_2 飽和 0.1 M KOH 溶液中での各触媒のリニアスイープボルタメトリー（LSV）である。ピリジン修飾 CNT 上に FeAzPc を担持した触媒（FeAzPc-py-CNT）は、ピリジン修飾していない触媒（FeAzPc-CNT）よりも優れた触媒活性を示した。さらに、FeAzPc-py-CNT は Pt/C の酸素還元開始電位および半端電位といった電極触媒活性を凌駕していることが確認された。次に、この触媒を空気亜鉛電池の正極に適用した。FeAzPc-py-CNT を担持した電池の開回路電位および出力密度は、Pt/C を担持した電池よりも高い値を示すことがわかった。これらの結果は、我々のが、この結果は、5 つ目の配位しとして導入したピリジン環が鉄中心を活性化し、酸素還元反応の高性能化を可能にすることを示している。以上のことから、本生物模倣触媒は実用的な電池の用途において、市販の Pt/C に代わる高い触媒活性を有することを示唆している。



] measured in O_2-saturated 0.1 M KOH at 1600 rpm. (b) Polarization and power density curves of the zinc-air battery assembled with FeAzPc-py-CNT (red) and Pt/C (black).

(1) Abe *et al*., *NPG Asia Mater*. **11**, 57 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二本のアルキル長鎖を持つビオロゲン分子付着膜及び ビオロゲンチオール誘導体 SAM の電極反応

○相樂 隆正，大内美里，豊原将己（長崎大院工）

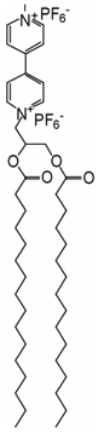
Redox Reaction of the Films of Viologens Bearing Long Alkyl Chains on Electrode Surfaces
Takamasa Sagara, Misato Ouchi, and Masaki Toyohara (Nagasaki Univ.)

１．目的

酸化還元活性種を疎水性長鎖と繋ぎ、単分子膜として修飾した電極は、水中での溶液種のセンシングや二層目あるいは外来種との電子伝達など様々な機能を発揮する。アルキル長鎖が集合して相を成す場合、アルキル相の活性中心との相対位置、配向秩序や密度は、機能を大きく左右する。そのため、同じ修飾分子であっても、挙動は電極の材料や表面の構造・性質に敏感である。活性中心個々のミクロ化学環境とともに、広範囲での分子集合状態も重要な因子である。

酸化還元が色の変化を伴って高い可逆性を示すビオロゲンもまた、活性中心として配向性単分子膜に組み込まれて多彩な機能を発揮する。酸化体であるジカチオン体 V^{2+}が一電子還元してラジカルカチオン $V^{\bullet+}$となるとき、環境によっては、$V^{\bullet+}$がダイマー化するほか、V^{2+}の強いアニオンと静電的バインディングや $V^{\bullet+}$の配向性凝縮相の形成が起こる場合もある。

本発表では、電極上の組織化単分子膜系を、上記の観点からボルタモグラムや分光電気化学測定等のデータに基づき議論する。検討対象は、二本鎖ビオロゲン界面活性剤（Fig. 1 の **1**）の付着膜修飾炭素電極及びビオロゲンを表面や内部に組み込んだ自己集合膜(SAM)修飾金電極である。



1

２．実験

1 の水面上 L 膜と接触させるカーボン電極には、表面をピール・オフして新鮮なベーサル面を露出させた熱分解グラファイト(BPG)電極と HOPG 電極を用いた。チオール誘導体の SAM(Fig. 1)は、表面研磨した多結晶 Au と単結晶 Au(1 1 1)電極上に合成した。参照極には Ag/AgCl-sat KCl を用いた。

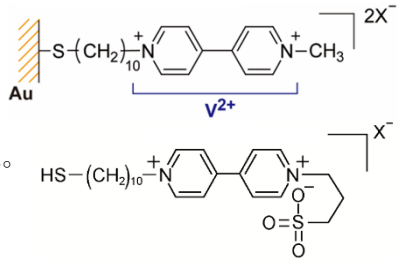


Fig. 1. Viologen derivatives used for electrode surface modification: **1** and two viologen-alkylthiols.

３．結果および考察

分子 **1** を、アセトンを加えたクロロホルム溶液から 0.1 M KCl 水溶液表面に展開し、平衡展開膜圧 43.9 ± 3.8 mN m^{-1} の L 膜を形成できた。気相から BPG 電極を接触させて得た 4 V s^{-1} でサイクリックボルタモグラム(CV)は、ピーク分離ΔE_p = 51 mV の可逆性が高い安定な応答を与え、ビオロゲン固定化量Γ は単分子膜相当の 3.2 × 10^{-10} mol cm^{-2} であった。HOPG 電極では 4 V s^{-1} でΔE_p > 200 mV であって BPG より可逆性に劣り、Γは BPG での約 2/3 であった。BPG では 32° 入射、HOPG では垂直入射で得たエレクトロリフレクタンス(ER)スペクトルは、BPG では、多くがダイマー化していない $V^{\bullet+}$部位が電極表面に接していないことを示す波形を、HOPG では、$V^{\bullet+}$部位がベーサル面に接触していることを示す波形を与えた。BPG 上ではアルキル鎖相が電極に接した配向膜である一方で、HOPG 上ではアルキル部位の電極表面との親和性が高いために配向が乱れてΓが小さいことを示唆する。ビオロゲンサイトが電極表面から遠い BPG 電極において、より高い可逆性で酸化還元することは興味深い。

末端に *N*-methyl-4,4'-bipyridinium を持つアルキルチオール(C10)から Au 電極上に合成した SAM は、単結晶 Au(1 1 1)電極では溶液中アニオンの水和数の序列に対応した式量電位の相違を示した(Fig. 2)のに対し、多結晶 Au では相関が無かった。水溶液に露出した V^{2+}はアニオンとの静電結合が弱くアニオン依存性が小さいとの予想は、Au(1 1 1)では成り立たなかった [1]。分子内にスルフォネート基をもつ分子(Fig. 1)の SAM では、分子内静電結合が強く応答に寄与した[2]。

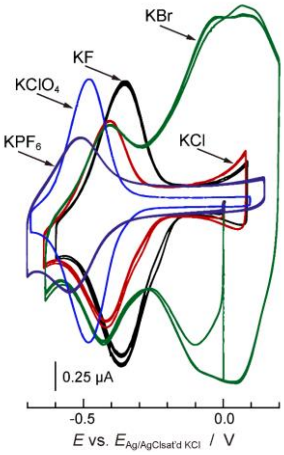


Fig. 2. CV in 50 mM salt solutions for a Au(111) electrode (0.253 cm^2) with HS-C10V-CH_3 at 50 mV s^{-1}.

４．参考文献

[1] T. Sagara and M. Toyohara, *J. Electroanal. Chem.* **919**, 116514 (2022). [2] M. Toyohara and T. Sagara, *Electrochemistry,* **90,** 117004 (2022).

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

一般講演・学生講演5

座長:高辻 義行(九州工業大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:00 〜 10:00 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[2B01(学生講演)] Cu_2O/TiO_2ガス拡散光陰極を用いた CO_2電解還元による炭化水素化合物の生成

○高木 海[1,2]、鈴木 孝宗[3]、ユヴァラジモハン フンゲ[3]、早川 壮則[2]、芹澤 和泉[2]、寺島 千晶[1,3]、藤嶋 昭[3]（1. 東理大院理工、2.（株）オーク製作所、3. 東理大総研）

09:00 〜 09:15

[2B02(学生講演)] 金属錯体／酸化物系複合触媒を用いた電気化学的炭酸ガス還元

○丸山 廉[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1]（1. 九州工業大学大学院）

09:15 〜 09:30

[2B03(大会学生会員講演)] 光アノードとダイヤモンド電極による CO_2の電解還元

○岩井 豪輝[1]、フィオラニ アンドレア[1]、杜 京倫[1]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学　）

09:30 〜 09:45

[2B04(一般講演)] 銅/アミノ酸ハイブリッド電解析出膜による二酸化炭素の電解還元

○津田 勇希[1]、竹田 さほり[1]、竹市 信彦[1]（1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

Cu_2O/TiO_2 ガス拡散光陰極を用いた CO_2 電解還元による炭化水素化合物の生成

○高木 海(D1)[1,2], 鈴木 孝宗[3], Y. M. Hunge[3], 早川 壮則[2], 芹澤 和泉[2], 寺島 千晶[1,3], 藤嶋 昭[3]
（東理大院理工[1], ㈱オーク製作所[2], 東理大総研[3]）

Production of hydrocarbon compounds by CO_2 electrolytic reduction using a Cu_2O/TiO_2 gas diffusion photocathode
Kai Takagi,[1,2] Norihiro Suzuki,[3] Y. M. Hunge,[3] Takenori Hayakawa,[2] Izumi Serizawa,[2] Chiaki Terashima,[1,3] Akira Fujishima,[3] (TUS,[1] ORC MFG.,[2] RIST TUS,[3])

１．目的

地球温暖化抑止のため，電解還元を用いた二酸化炭素 (CO_2) の有用資源化が研究されている．CO_2 は Au, Ag, Sn を電極触媒に使用すると CO や HCOOH に還元されるが, Cu を使用すると C_2H_4 等の炭化水素化合物が生成される．近年，ガス拡散電極を利用することで CO_2 電解還元の反応効率が大幅に向上し，社会実装へ大きく前進した．しかし, CO_2 電解還元は，再生可能エネルギー由来電力の利用が前提にあり，大規模な発電システムが必要となる．また，依然として高い過電圧が必要である．そのため, CO_2 電解還元システムのさらなる省電力・小規模化には，ガス拡散電極の光陰極化が必要である．金属酸化物半導体は，光励起によって液中で酸化還元反応が進行するが，その際 CO_2 を還元することが可能である [1]．本研究は, p 型半導体として亜酸化銅 (Cu_2O) を, n 型半導体として TiO_2 を選択し，ガス拡散電極に塗布することでその光陰極化を検討した．

２．実験

Cu_2O/TiO_2 ガス拡散光陰極は，以下の手順で作製した．Cu_2O を既報 [2] を参考に液相法により合成した．得られた Cu_2O は, 50 – 100 nm の粒子径を有する多面体のナノ粒子であった. Cu_2O の保護層として TiO_2 を採用し，市販の P25 を使用した．各粉末を超純水, 2-propanol, 5 wt%-Nafion 分散液と混合し，電極インクを作製した．市販のガス拡散電極にエアーブラシを用いて, Cu_2O, TiO_2 の順に担持量が 1.0 mg/cm^2 となるようにそれぞれ塗布した．ガス拡散光陰極の光応答性は，自作の光照射型ガス拡散セルを用いて評価した．作用極に電極面積 0.5 cm^2 のガス拡散光陰極，対極に Pt プレート，参照電極に Hg/HgO を使用した．電解液は 1 M-KOH を 5 mL/min でアノード・カソード槽に送り, CO_2 を 15 mL/min でガス槽に送った．アノードとカソードは，固体電解質膜を用いて分極した．光源は，ソーラーシミュレータを用いて 1 sun (100 mW/cm^2) とした．

３．結果および考察

Fig. 1 に Cu_2O/TiO_2 ガス拡散光陰極の写真と断面 SEM 像および元素マッピングを示す. Cu_2O ナノ粒子は黄土色であり, TiO_2 を塗布することで白色となった. Cu_2O/TiO_2 ガス拡散光陰極の断面は，導電性カーボンの多孔質層上に Cu_2O, TiO_2 の順にナノ粒子が堆積しており，それぞれの層に異なる元素は確認されなかった. Cu_2O 層は, TiO_2 層と比較して薄膜であった．これは P25 の粒子径が 25 nm と Cu_2O よりも小さいことから，粒子径の違いによるものだと考えられる. Fig. 2 に光照射前後のリニアスイープボルタンメトリ (LSV (A)) と 0 V (vs. RHE) の光応答性 (B) を示す．光照射前後に LSV に明確な有意差は確認されなかったが，定電位 (0 V (vs. RHE))において光照射を行うことで，約 40 μA/cm^2 の光電流を観測した．以上より，光触媒粉末をガス拡散電極に塗布をするだけで，光陰極として利用できることを確認した．発表当日は，光照射有無における CO_2 電解還元特性，電極の長期安定性について報告する．

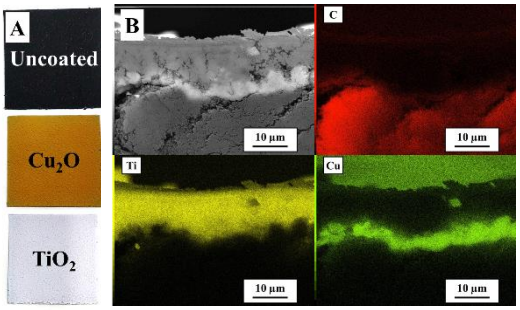


Fig. 1 Cu_2O/TiO_2 ガス拡散光陰極の写真 (A)と断面 SEM 像および元素マッピング (B)

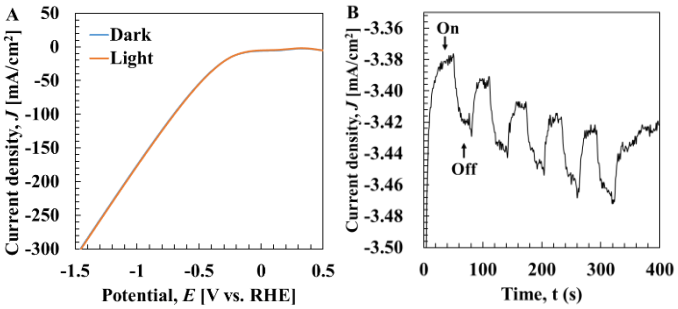


Fig. 2 光照射前後の LSV (A)と定電位における光応答性 (B)

(1) E. Szaniwska *et al*., *Catalysis Today*, **300**, 145 (2018).
(2) H. Tang *et al*., *J. Nanopart Res.*, **19**, 312 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金属錯体／酸化物系複合触媒を用いた電気化学的炭酸ガス還元

○丸山 廉，高瀬聡子，清水陽一（九工大院工）

Electrochemical carbon dioxide reduction over composite catalyst consisting of metal-organic framework and oxide

Ren Maruyama, Satoko Takase and Youichi Shimizu (Kyushu Inst. of Tech.)

１．目的

近年、CO_2 の削減と資源化のための電気化学的還元が注目されており、還元生成物として CO や HCOOH などが得られているが課題も多い。特に、電解効率の向上と生成物の多様化のために高活性・高選択性な新規触媒の開発が重要である。本研究では CO_2 吸着能を有する金属酸化物と、高い CO_2 還元触媒活性が報告されている金属フタロシアニン錯体(MPc：M＝Co, Cu)に着目し、相乗効果を期待してこれらを複合化した電極触媒を新たに考案し、その電気化学的 CO_2 還元特性を検討した。

２．実験

酸化物には CO_2 吸着能を有するパイロクロア型酸化物（$Bi_2Ru_2O_7$, $Bi_2Sn_2O_7$, $Bi_2Ti_2O_7$）を取り上げた。これらの複合酸化物の合成は、水熱法および共沈法により行った。得られた各酸化物は、X 線回折(XRD)により確認した。また単純酸化物 SnO_2、TiO_2、Bi_2O_3 と CoPc、CuPc は、市販の試薬を用いた。複合系触媒の調製は、界面活性剤を添加した水溶液中に、各酸化物と MPc を攪拌混合して行った。電気化学的 CO_2 還元活性は、各触媒、カーボン、テフロンからなる反応層と疎水性カーボン、テフロンからなるガス拡散層をホットプレスで一体形成したガス拡散型カーボン電極(GDE)を用いて、1.0 M $KHCO_3$ 中で N_2 または CO_2 を流通させながら分極測定を行った。CO_2 電解生成物の定量は、ガス-及びイオン-クロマトグラフィーによって行った。各触媒へのガス吸着特性は、パルス法及び昇温脱離法(TPD)によって評価した。

３．結果および考察

XRD 解析より、ほぼ単相のパイロクロア型酸化物が得られたことを確認した。CO_2 流通時の分極測定より、還元の過電圧は、酸化物単独では SnO_2 と $Bi_2Sn_2O_7$ が小さく、これらを CoPc と混合させることでさらに小さくなることがわかったが、酸化物と CuPc 混合系などその効果は見られないものもあった。

Table. 1 に各単独系及び混合系触媒を担持した GDE の電解生成物の定量結果を示す。本研究で用いた触媒では還元生成物として CO、H_2、HCOOH が生成し、それ以外は検出されなかった。Sn と Bi を含む酸化物系では HCOOH が生成したが、CoPc と混合すると CO 生成が優勢となり、CoPc 単独系よりも CO 生成量が増加することを見出した。また、Ti 系酸化物単独では H_2 生成が多かったが、CoPc と混合すると CO 生成量が大きくなった。同様な CO 生成量の増加が $Bi_2Sn_2O_7$ と CuPc の混合系でも確認できた。

電解生成物の種類については、酸化物単独系や、$Bi_2Sn_2O_7$ と CuPc の混合系では、HCOOH が生成したが、CoPc の複合系では生成しなかったことから、CoPc 混合系は CO の生成が高いことが分かった。

パルス測定から、$Bi_2Ti_2O_7$、$Bi_2Sn_2O_7$ は CO_2 吸着量が多いことが分かった。また、CO_2-TPD 曲線から $Bi_2Sn_2O_7$、SnO_2、TiO_2 で高温側に大きなピークがみられたことから、CO_2 の化学吸着力が大きいことが分かった。また、TiO_2、$Bi_2Ti_2O_7$ 系の GDE では H_2 生成が多くみられたことから、これらは H_2O がより吸着しやすいと考えられる。

反応機構は検討中であるが、CoPc は CO_2 還元反応に対して過電圧が小さいため、混合系では、酸化物表面に吸着した CO_2 が、反応に寄与していると考えている。

Table. 1 Production rate from GDEs loaded with various catalysts at -1500 mV vs. Ag / AgCl.

catalyst	CO [μmol・min^{-1}]	H_2 [μmol・min^{-1}]	HCOOH [μmol・min^{-1}]
$Bi_2Ru_2O_7$	0	30.20	N.D.
$Bi_2Ti_2O_7$	0.19	12.01	2.76
$Bi_2Sn_2O_7$	0.45	2.16	1.79
CoPc	13.05	3.26	N.D.
CuPc	3.42	13.83	N.D.
$Bi_2Ru_2O_7$＋CoPc	9.22	16.3	N.D.
$Bi_2Ti_2O_7$＋CoPc	21.91	4.96	N.D.
$Bi_2Sn_2O_7$＋CoPc	20.37	3.38	N.D.
$Bi_2Sn_2O_7$＋CuPc	7.23	5.04	1.65

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光アノードとダイヤモンド電極による CO_2 の電解還元

○岩井豪輝，Fiorani Andrea，杜京倫，栄長泰明（慶應義塾大学）

Photo-assisted electrochemical CO_2 reduction at boron-doped diamond electrodes
Goki Iwai,[1] Andrea Fiorani,[1] Jinglun Du,[1] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

CO_2 の資源化として電解還元法が注目されている。陰極にダイヤモンド電極を用いることで、高い電流効率でのギ酸生成が報告されている [1]。その一方で、CO_2 還元反応の対極で起こる酸素発生反応では高い過電圧が必要な為、反応全体として高い電解電圧が必要となる。

そこで本研究では、CO_2 の電解還元に必要な電気エネルギー量の低減を目指し、電気エネルギーを光のエネルギーの利用によって低減することを目的に、光アノードとして、TiO_2 ナノチューブ (TiO_2 NT) を用いることを試みた。

２．実験

マイクロ波プラズマ化学気相法により Si 基板上に仕込みホウ素濃度 0.1%の BDD 電極を作製した。0.5 wt % NH_4F・HF と 1M $(NH_4)H_2PO_4$ を含んだ電解液中において、Ti 基板と白金電極間に 30 V の直流電圧を 3 時間印加し、450℃ 1 時間のアニール処理を行うことで TiO_2 NT を作製した。作製した TiO_2 NT の結晶相を、X 線回折装置により同定した。

作用極に仕込みホウ素濃度 0.1 % の BDD を、対極に TiO_2 NT、参照極は Ag/AgCl とし、二室型フローセルを用いて TiO_2 NT に光照射（波長領域 : 300~700 nm、光強度 : 25.2 $mWcm^{-2}$）を行いながら、TiO_2 NT 光アノードと BDD カソード間の定電圧電解（1 V~1.6 V）を行った。生成物は HPLC と GC により定量した。

３．結果および考察

作製した TiO_2 NT は、XRD 測定の結果よりアナターゼ型 TiO_2 であることが確認された (Fig. 1)。BDD カソードを用い、TiO_2 NT に光照射しつつ 1 V~1.6 V の定電圧電解を行ったところ、CO_2 還元生成物として主にギ酸を得た。印加する電圧が大きくなるにつれて、CO_2 から中間体である CO_2 アニオンラジカルへの還元反応の印加される過電圧が増加するとともに (Fig. 2)、ギ酸生成の電流効率が向上し、電圧が 1.3 V 以上で 80 ~ 88% に達した (Fig. 3)。光照射を行わずに電気エネルギーのみで CO_2 の電解還元を行った場合、電圧が 3.0 V にて電流効率は 92% 程度だったのに対し、本システムでは 1.3V で電流効率 87%を達成し、約 57%の電気エネルギーの低減を達成した [1]。これは、光照射を行わずに電気エネルギーのみで CO_2 の電解還元を行った場合、水の酸素発生電位の理論値が 0.21 V であるのに対し、光アノードを用いることで、酸素発生電位を −0.6 ~ −0.8 V (Fig. 2)まで低減することができたためであると考えられる [2]。以上より、光アノードとして TiO_2 NT を用い、光エネルギーを利用することで CO_2 の電解還元に必要な電気エネルギー量の低減が可能となった。

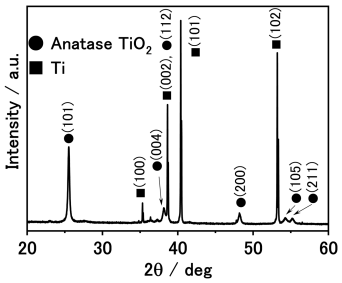


Fig. 1 The XRD Pattern of TiO_2 nanotube.

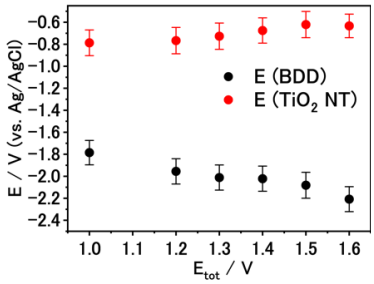


Fig. 2 Measured potential and variation at the BDD

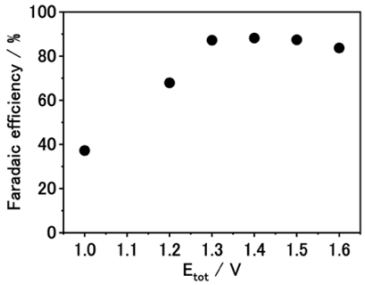


Fig. 3 Faradaic efficiency for formic acid as a function of applied potential

(1) J. Du, A. Fiorani, and Y. Einaga, Sustain. Energy Fuels, 2021, **5**, 2590-2594.
(2) T. J. Smith and K. J. Stevenson, Reference Electrodes, in C. G. Zoski Ed., Handbook of Electrochemistry, 2006, pp. 75.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅/アミノ酸ハイブリッド電解析出膜による二酸化炭素の電解還元

○津田 勇希[1]，竹田 さほり[1]，竹市 信彦[1]（産総研[1]）

Electrolytic Reduction of Carbon Dioxide by Electrodeposited Copper/Amino Acid Hybrid Films

Yuki Tsuda[1], Sahori Takeda[1] and Nobuhiko Takeichi[1] (AIST[1])

１．目的

二酸化炭素（CO_2）の電気化学的還元は、再生可能エネルギーの余剰電力を利用することにより、ゼロエミッションで CO_2 から有用な資源への転化が可能となることから注目されており、効率的な電解還元を実現する触媒の開発が求められている。銅(Cu)は、金属の中で唯一 CO_2 を電気化学的に炭化水素へと変換することが可能であるが、炭化水素生成過電圧の高さや、還元生成物の選択性の低さが課題となっている。その解決へ向けた手段の一つとして、金属と有機材料との複合化が検討されている[1]。本研究では、CO_2 還元反応中間体の安定化が期待できるアミノ酸の一種である L-ヒスチジン(L-His, Fig.1)と Cu を複合化した Cu/L-His ハイブリッド CO_2 電解還元触媒の作製およびその CO_2 還元活性評価に取り組んだ。Cu/L-His ハイブリッド触媒は、溶液プロセスであり環境負荷が小さい電解析出法で溶液から直接膜として得た。

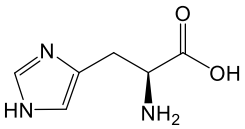


Fig. 1 L-His の構造

２．実験

カーボンペーパー (CP)を作用極、白金線を対極、参照極を Ag/AgCl 電極とする 3 電極セルにおいて、10 mmol dm^{-3} $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 を含む Cu の電析浴に 0.5-20 mmol dm^{-3} の L-His を種々の濃度で添加した水溶液を、-2 mA cm^{-2} で 1 C cm^{-2} 定電流電解することで CP 上に Cu/L-His ハイブリッド薄膜を得た。電解浴中の pH は H_2SO_4 の添加によって 1.10-4.07 の範囲で調整した。CO_2 電解還元触媒評価は、CO_2 飽和 0.5 mol dm^{-3} $KHCO_3$ 水溶液中 (pH = 8.9)、Cu および Cu/L-His ハイブリッド膜に-1.27 V vs. RHE で 1.5 C cm^{-2} 定電位電解を行い、GC で電解生成物を同定・定量し、ファラデー効率を算出した。

３．結果および考察

Na_2SO_4, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ を含む水溶液に L-His を添加すると、$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$由来の薄い青色から深青色溶液への変化が視認された。UV-Vis スペクトルを観察すると、L-His 添加濃度を増加していくにつれ、$[Cu(H_2O)_4]^{2+}$由来の 800 nm 付近の吸収ピークが、630 nm 付近までシフトしていった。そのシフトは、Cu^{2+} と L-His のモル濃度比が 1 : 2 を境に確認されないことから、Cu^{2+}と L-His は水溶液中で$[Cu(L\text{-}His)_2]^{2+}$の錯体を形成していると考察された。そこで、$Cu^{2+}$: L-His = 1 : 2 の水溶液からの電解を試みたが、析出物は得られなかった。Cu^{2+} と L-His のモル濃度比を 1 : 2 に固定し、電解液の pH を下げていくと、スペクトルは $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$由来のピーク位置に向かってシフトし、pH が 1.7 以下では $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$由来のピーク位置に現れ、その pH 域では電解によって析出物を得ることができた。得られた析出物のラマンスペクトルにおいて、Cu のピークに加え、L-His 由来のピークの出現によって Cu と L-His のハイブリッド化を確認した。SEM で表面形態を観察すると、CP は繊維状であり、その繊維をコーティングするように Cu が析出していた。また、L-His を 0.5-20 mmol dm^{-3} 添加して得られた析出物は添加濃度によって大きな差異はなく、無添加の析出物に比べ粒子サイズが均一化し、粒子同士が密に析出していることが確認された（Fig. 2）。添加の有無によって XRD パターンの変化や有機成分導入によるピークのブロード化等は生じなかった。

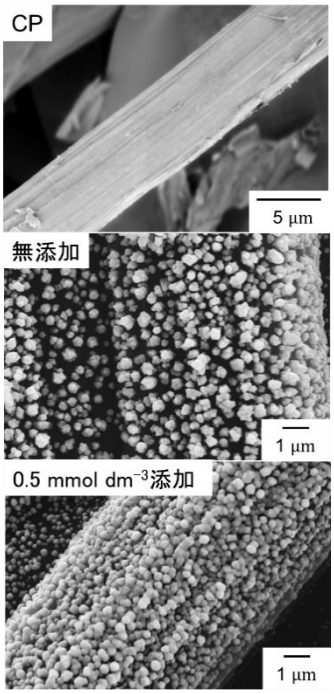


Fig. 2 基板である CP と電析浴への L-His 添加有無で得られた析出物の SEM 像

得られた析出物の CO_2 電解還元気相生成物のファラデー効率 (FE)を求めた (Fig. 3)。銅箔 (Cu foil)と比較すると、電析で得られた Cu (ED Cu)は CH_4 への FE が劇的に向上し、L-His 導入電析 Cu (ED Cu/L-His)はさらに 14%程度の向上が確認された。特筆すべきは L-His の導入によって水素発生量が半分以下に抑えられている点であり、水素発生反応よりも CO_2 還元反応が優先的に起こるような反応場が形成されたと考察できる。また、L-His 添加濃度を 0.5 mmol dm^{-3} から 20 mmol dm^{-3} に増加させていくと、1.0 mmol dm^{-3} 以上では CH_4 の FE が低下することから、高濃度の L-His 導入は、CO_2 電解反応を阻害することが確認できた。

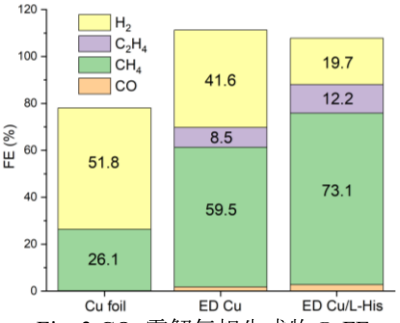


Fig. 3 CO_2 電解気相生成物の FE

(1) S. Jia et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60, 10977 – 10982.

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

一般講演・学生講演6

座長:今林 慎一郎(芝浦工業大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:00 〜 11:00 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[2B05(大会学生会員講演)] ダイヤモンド電極を用いた CO_2 を原料とする電解カルボキシル化反応の解析

〇稲葉 任哉[1]、高木 海[1,2]、鈴木 孝宗[3]、フンゲ ユワァラジャ モハン[3]、藤嶋 昭[3]、寺島 千晶[1,3] （1. 東京理科大学、2. 株式会社オーク製作所、3. スペースシステム創造研究センター光触媒国際ユニット）

10:00 〜 10:15

[2B05-07-2add] 休憩

10:15 〜 10:30

[2B06(学生講演)] ギ酸と二酸化炭素の可逆反応を可能にする二元機能触媒およびエネルギー計算

〇稲川 友貴[1]、郡司 貴雄[2]、松本 太[1] （1. 神奈川大学、2. 北九州市立大学）

10:30 〜 10:45

[2B07(学生講演)] カーボン膜表面の窒素濃度がニッケルナノ粒子の電気化学的な糖酸化に及ぼす影響

〇張 越[1]、張 子鑫[1]、関根 佑太[1]、太田 早紀[1]、矢嶋 龍彦[1]、丹羽 修[1] （1. 埼玉工業大学）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

ダイヤモンド電極を用いた CO_2 を原料とする電解カルボキシル化反応の解析

○稲葉 任哉[1]、高木 海[1,2]、鈴木 孝宗[3]、フンゲ ユワァラジャ モハン[3]、藤嶋 昭[3]、寺島 千晶[1,3]
（東理大理工[1]、（株）オーク製作所[2]、東理大総研[3]）

Analysis of Electrocarboxylation Reactions with CO2 as Raw Material Using Diamond Electrode
Toya Inaba[1], Kai Takagi[1,2], Norihiro Suzuki[3], Yuvaraj Mohan Hunge[3], Akira Fujishima[3], Chiaki Terashima[1,3]
(TUS,[1] ORC MFG.,[2] RIST TUS[3])

１．目的

カーボンニュートラルの実現に向けて、二酸化炭素（CO_2）を原料とした有機電解合成が注目されている[1]。有機電解合成は有害廃棄物となり得る酸化剤や還元剤を必要とせず、電極からの電子授受により反応が開始する。CO_2 を利用したカルボキシル化反応（図 1）により、イブプロフェン等の抗炎症剤やその前駆体の合成が可能となる。しかし、有機溶剤下で電解を行うため、白金などの耐久・耐食性が高い貴金属電極が必要となる。そこで、ボロンドープダイヤモンド（BDD）に着目した。BDD 電極は電位窓が広いため、副反応の抑制も期待できる。本研究では、酸化・還元耐性を有するアセトニトリル中での、抗炎症剤前駆体のモデル化合物であるアトロラクチン酸、およびアトロラクチン酸の原料であるアセトフェノンの合成において BDD 電極と白金電極の比較を行い、BDD 電極の優位性を検証した。

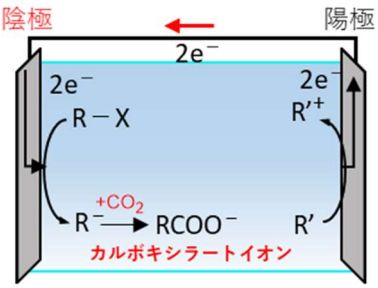


図1 電解カルボキシル化反応の概略

２．実験

BDD はマイクロ波プラズマ CVD (MPCVD) 法によって作製した。MPCVD 装置の模式図を図 2 に示す。炭素源としてアセトン、メタノール、ホウ素源として三酸化ホウ素を使用し、原料と水素との混合気体をマイクロ波によりプラズマとして励起させ、シリコン基板上に BDD を堆積させた。作製した BDD は安定性の向上や初期条件の統一のため、実験前に UV オゾン処理により表面を酸素終端化させた。

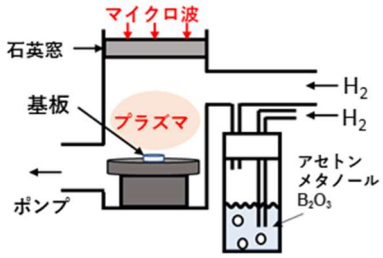


図2 マイクロ波プラズマCVD装置

次に、出発物質である 1-フェニルエタノールのアセトニトリル中での酸化ピーク電位を求めるため、N_2 雰囲気下でサイクリックボルタンメトリー測定 (CV 測定) を行った。求めた酸化ピーク電位にて 1-フェニルエタノールの定電位分解を行い、アセトフェノンを合成した。同様に、N_2、CO_2 雰囲気下でアセトフェノンの CV 測定から還元ピーク電位を求め、CO_2 雰囲気下でアセトフェノンの定電位分解を行い、アトロラクチン酸の合成を行った。

３．結果および考察

1-フェニルエタノールの酸化によるアセトフェノンの合成収率は、作用極に BDD および Pt を用いた場合、それぞれ 31 %、36%と同程度であった。このことから、BDD 電極が Pt 電極の代替として利用できることが判明した。アセトフェノンの還元によるアトロラクチン酸の合成収率は、作用極に BDD および Pt を用いた場合、それぞれ 44%、28%であったことから、電解カルボキシル化において BDD の方が優れた電極であることが判明した。これは酸素終端化された BDD の表面が負に帯電しており、図 3 のように中間体の吸着が起こりにくくなっていること、そして CO_2 直接還元の影響が Pt より BDD の方が少ないことが理由として考えられる。

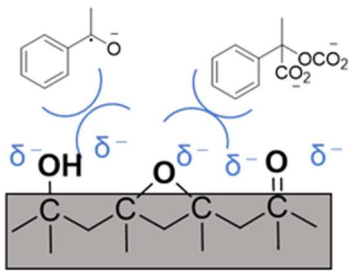


図3 酸素終端化BDDの表面状態

(1) S. Wang, T. Feng, Y. Wang, and Y. Qiu, *Chem. Asian J.*, **17**, 1-16, (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

10:15 〜 10:30 (2023年3月28日(火) 10:00 〜 11:00 S2)

[2B05-07-2add] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

ギ酸と二酸化炭素の可逆反応を可能にする二元機能触媒およびエネルギー計算

○稲川　友貴[1]，松本　太[1]，郡司　貴雄[2]（神奈川大[1]，北九大[2]）

Bi-functional catalyst for reversible reaction of formic acid with and carbon dioxide and energy calculation

Tomoki Inagawa,[1] Futoshi Matsumoto,[1] and Takao Gunji[2] (kanagawa Univ.,[1] Kitakyuu Univ.[2])

1．目的

現在、H_2 生成の研究は盛んに行われていますが、高価な金属の使用など課題が多くある。ギ酸(HCOOH)は Pd 触媒上で H_2 と二酸化炭素(CO_2)に分解する。近年の研究では Ag や Bi などを Pd に添加することによって HCOOH の分解反応速度が大幅に向上することが報告されている[1-2]。この反応で生成した CO_2 は電気化学的 CO_2 還元反応で再度 HCOOH を得ることができる(Figure 1)。このような循環プロセスを構築することで今まで不要とされていた CO_2 に新たな資源価値を付与できると考えた。そこで本研究では(i) Pd-M 合金（M＝Co, Ni, Zn）触媒の HCOOH 分解に対する触媒活性の検討および組成と活性の検討。(ii)密度汎関数理論(DFT)による吸着エネルギーと触媒活性の検討。(iii)電気化学的 CO_2 還元反応による HCOOH 選択性の検討。これら 3 つの検討を行い HCOOH 分解と CO_2 の水素化の両方へのアプローチを実証した。

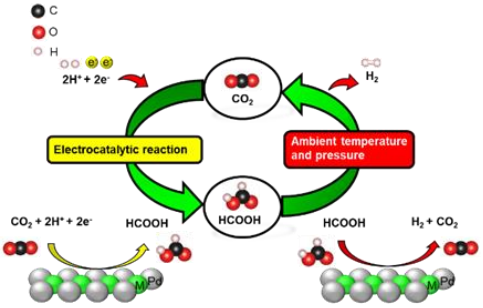


Figure 1 HCOOH-CO_2 サイクル

2．実験

カーボンブラック(CB)担持 Pd-M 合金の合成は、まず Pd の前駆体、第二元素 M および CB を Ar 雰囲気下で THF 中に溶解させ、還元剤を加えた。この合成した触媒を用いて HCOOH 分解の測定を行い、得られた生成物と生成したガスの体積で評価した。次に CO_2 還元反応の測定を行った。電極はカーボン基板に触媒を塗布して作製した。反応は対極側と参照極および作用極側をプロトン透過性の膜を隔てた H 型セルを用いて行った。反応は CO_2 バブリングして定電位で 1 時間行いその後生成したガスと液層を抽出して分析を行った。その後、生成物量からファラデー効率(FE)を算出して各触媒で比較した。

3．結果と考察

XRD から目的物である Pd-M 合金は Pd の構造内に第二元素 M が導入されていたことに起因するピークシフトを確認した。HCOOH 分解の結果から Pd/CB より PdNi/CB が高活性であることを確認したため、Ni の組成比を変えて同様の実験を行った。$PdNi_3$/CB 触媒では非常に早い時間で PdNi/CB 触媒より高い活性を示すことが確認できた。Figure 2 には VASP を用いて計算した吸着エネルギーの結果を示している。Figure 2 (a) に示すように Pd_{45} の吸着エネルギーは-0.440 eV と算出された。Figure 2 (b)に示す $Pd_{24}Ni_{21}$ 合金の場合、吸着エネルギーは-0.522 eV となり Pd_{45} より 0.082 eV 低下した。Tamarany らは Pd 系触媒において HCOOH 分解の活性向上には触媒と HCOOH の吸着エネルギーが強い結合を示すことが重要であることを報告されている[3]。本研究室の結果もそれを支持する結果となった。Figure 2 (c)では Ni の組成比を変えた $Pd_{15}Ni_{30}$ 合金で計算を行った結果を示す。吸着エネルギーは-0.495 eV となり、$Pd_{24}Ni_{21}$ より 0.027 eV 高くなった。この吸着エネルギーの結果は Pd_{45} と $Pd_{21}Ni_{24}$ の間にあり、$Pd_{15}Ni_{30}$ への HCOOH 吸着は比較的良好であることを示している。

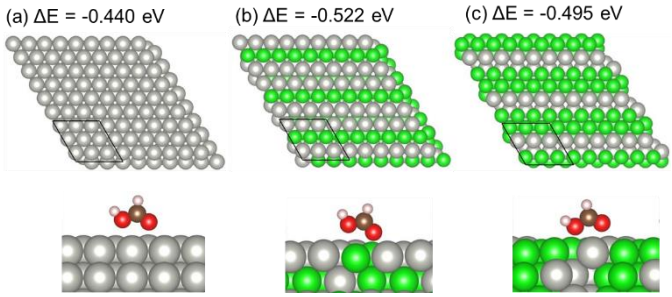


Figure 2 VASP で計算された吸着エネルギーと作成した構造および吸着モデル(a)Pd_{45}, (b)$Pd_{24}Ni_{21}$, (d)$Pd_{30}Ni_{15}$

次に HCOOH の分解反応で高活性を示した PdNi 系触媒を用いて CO_2 還元反応を行った。PdNi/CB, $PdNi_3$/CB が低い電位で HCOOH の生成に関して非常に高い選択性を示すことが確認できた。

これらの結果から PdNi/CB, $PdNi_3$/CB は HCOOH-CO_2 サイクルに利用可能な触媒であることが分かった。

参考文献

[1] S. Zhang et al., Angewandte, 2013, 52, 13. [2] X.Qin et al., ACS Catal. 2020, 10, 3921. [3] Tamarany et al. Phys. Chem. Chem. Phys.,2021, 23, 11515.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カーボン膜表面の窒素濃度がニッケルナノ粒子の電気化学的な糖酸化に及ぼす影響

○張 越[1]，張 子鑫[1]，関根 佑太[1]，太田 早紀[1]，矢嶋 龍彦[1]，丹羽 修[1]
（埼玉工大[1]）

Effect of Nitrogen Concentration on the Surface of Carbon Film on the Electrochemical Glucose Oxidation by Nickel Nanoparticles

YUE ZHANG,[1] Zixin Zhang,[1] Yuuta Sekine,[1] Saki Ohta,[1] Tatsuhiko Yajima,[1] and Osamu Niwa[1]
(Saitama Inst. Tech[1])

１．目的

ニッケル（Ni）ナノ粒子はアルカリ性電解液中で電気化学的に活性化すると金や白金と比較して、糖酸化に対する優れた電気化学活性や電極汚染耐性など様々な利点を有している．そのため，高速液体クロマトグラフィーの糖検出用電極や糖センサとして研究されている．我々は，スパッタカーボン薄膜電極を窒素プラズマ処理後，Ni ナノ粒子をメッキ形成すると，電極表面の Ni の結晶性が向上し，糖酸化の電極触媒活性が大幅に向上することを報告した[1]．しかし，電極表面に存在する窒素量の電気化学的活性への影響は未検討である．本研究では RF スパッタリング法で作製したカーボン薄膜電極にプラズマ処理を行い，電極表面の窒素原子の含有量を変化させた後 Ni メッキを行い，グルコースの酸化に与える影響を検討した．

２．実験

RF カーボン薄膜電極に，5 Pa，10 Pa，15 Pa，20 Pa のそれぞれの圧力条件で窒素プラズマ処理を行った．パワーは 100 W ，処理時間は 600 sec に固定した．各電極の窒素含量を分析するため，XPS 分析を行った．窒素プラズマ処理した電極上に 0.5 mM の $NiCl_2$・$6H_2O$ を含む 0.1 M の CH_3COONa 水溶液中で，LSV 掃引を行い，各電極に対する $NiCl_2$ の還元電位を探索した．各電極の LSV の結果により，最適電位でクロノアンペロメトリー（CA）測定法で電極表面に Ni ナノ粒子をメッキした．メッキ後の電極を 0.1M の NaOH 溶液中でサイクリックボルタンメトリー法（CV）により連続掃引して活性化を行い，NiOOH 形成を促進した．活性化した電極を用いて，0.1 M の NaOH 溶液中で 1 mM のグルコースの CV 測定を行い，各電極のグルコースに対する酸化特性を比較した．

３．結果

XPS 分析結果により 5 Pa，10 Pa，15 Pa，20 Pa の各圧力で処理した電極の窒素含量は 3.1%，2.9%，2.7%，1.7%であった．この結果より，低圧窒素プラズマ処理を行うと，より多くの窒素原子が表面に導入されることが分かった．Ni ナノ粒子をメッキした後，各電極における Ni の電気化学的活性を電極表面の NiOOH 生成挙動を比較することで評価した．掃引速度が速い時，各電極酸化還元のピーク電位差（ΔE）を比較すると，低圧処理で多く窒素が導入されると電極の ΔE が小さく，表面の NiOOH が速く形成されていることが分かった．また，各電極表面の NiOOH の生成量も比較した．電位掃引速度が増加すると，導入された窒素量が多い低圧処理した電極では，NiOOH の生成量の低下が少ない，つまり窒素含有量の増加と共に Ni 電極表面で起こる酸化還元反応速度が向上し，速い電位掃引でも十分酸化還元反応が起こる．次に，Fig.1 は各電極のグルコースに対する酸化特性の違いを示す．窒素官能基が多く導入された電極ほど高いグルコース酸化電流が観測された．以上の結果より，電極表面の窒素官能基が増加すると共にニッケルの電気触媒活性が増加し, Ni のグルコースの酸化特性向上に大きな影響があることが示された．

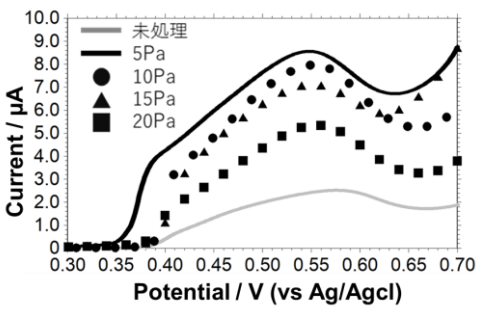


Fig.1. 各電極での 1 mM グルコース酸化特性の比較

(1) S. Shiba, S. Ohta, K. Ohtani, S. Takahashi, D. Kato, and O. Niwa, *RSC Advances*, (2021), **11**, 13311.

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

一般講演・学生講演7

座長:近藤 剛史(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:00 〜 12:00 S2 (9号館922教室)

主催：分子機能電極研究会

[2B08(学生講演)] 窒素と水のみからアンモニアを合成する相界面反応の気相成分と放電特性

○吉田 蒼馬[1]、村上 直也[1]、高辻 義行[1]、春山 哲也[1] （1. 九州工業大学）

11:00 〜 11:15

[2B09(一般講演)] 亜セレン酸の電解還元反応　―緩衝系と非緩衝系の比較―

久保田 剛[1]、中田 一輝[1]、野村 裕亮[1]、○今林 慎一郎[1] （1. 芝浦工業大学）

11:15 〜 11:30

[2B10(大会学生会員講演)] 多結晶リンドープダイヤモンド電極の作製と電気化学評価

○森口 友聖[1,2]、栄長 泰明[1] （1. 慶應義塾大学、2. (株)エイディーディー）

11:30 〜 11:45

[2B11(学生講演)] Boron-doped Diamond as a Quasi-reference Electrode

○彭 真[1]、Fiorani Andrea [1]、赤井 和美[1]、村田 道生[1]、大竹 敦[1]、栄長 泰明[1] （1. 慶応義塾大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

窒素と水のみからアンモニアを合成する相界面反応の気相成分と放電特性

○吉田 蒼馬[1], 村上 直也[1], 高辻 義行[1], 春山 哲也[1]（九州工業大学[1]）

Mixed-gas discharge characteristics of Plasma/Liquid reaction for synthesizing ammonia from nitrogen and water
Souma Yoshida,[1] Naoya Murakami,[1] Yoshiyuki Takatsuji,[1] and Tetsuya Haruyama.[1] (Kyushu Institute of Tschnology.[1])

１．目的

相界面反応とは、放電により活性化された窒素が気液界面に存在する水分子中の水素原子を引き抜き、アンモニアを合成する手法である[1]。原料として水素が不要であるので、その分のエネルギー消費と CO_2 を排出しないクリーンなアンモニア製造の技術となり得る。活性化窒素には複数の準位・状態が存在するが、その中でも窒素分子が解離した原子状窒素は反応性が高く、相界面反応におけるアンモニアの生成量や選択率の向上につながることを明らかにしている[2]。本研究の目的は、導入気体にアルゴンを添加して窒素の活性化の効率の向上を目指した。また、この時の相界面反応への影響について検討した。

２．実験

内径 10 ㎜、長さ 100 ㎜ の石英硝子管に、内部電極としてステンレス製丸棒を差し込み、放電空間となるその周囲に粒径 3 ㎜ の強誘電体であるチタニアビーズを充填した。石英硝子管の先端に 3D プリンターで作成した反応容器を連結した。反応容器は縦と横はそれぞれ 30 ㎜、高さが 40 ㎜ のものを用いた。その中に超純水を 10 ml 入れ、相界面反応場とした。石英硝子外側に外部電極となる金板を巻き、この外部・内部電極間に 20 A, 18 kHz の交流印加を行い、5 分間誘電体バリア放電を行った。この放電器内に、純度 99.99 % の窒素とアルゴンを任意の比率で 3 L/min で流し、放電活性化した窒素を反応容器へ導入し、相界面反応を行った。相界面反応により生成した物質は、イオンクロマトグラフィーを用いて定量した。また、窒素活性種の同定にはプラズマ発光スペクトル解析及び真空紫外分光分析を用いて解析した。水素の引き抜きにより生成したヒドロキシラジカルなどの水相中の活性種は 0.1 M の DMPO をスピントラップ剤として用い、電子スピン共鳴分光分析で解析した。

３．結果および考察

窒素のみで放電を行った時と比べ、窒素/アルゴン混合気体で放電を行う方が、相界面反応による窒素固定量が増加することがわかった。また、放電空間にチタニアビーズを充填しない場合においても、窒素/アルゴン混合気体で放電を行った場合の窒素固定量が優位であった。相界面反応では活性化窒素が水相表面の水分子中の水素原子を引き抜き、アンモニアを生成する。これまでの研究から、放電空間にチタニアビーズを充填すると原子状窒素の生成量が増加し、水分子の水素原子が 2 つとも引き抜かれていることを明らかにしている[3]。放電空間にチタニアビーズを充填していない場合は、水素原子は 1 つのみしか引き抜かれないが、窒素/アルゴン混合気体を用いると、チタニアビーズを充填していない場合でも水素原子が 2 つとも引き抜かれていることが今回明らかになった。

そこで、プラズマ発光スペクトルの解析を行った。しかし、原子状窒素のピークはアルゴン量に関わらずほとんど一致していることから、生成量も同じであると言える。そこで、反応場における原子状窒素の解析を行うために、原子状窒素は特異吸収を有する真空紫外での分光分析を行ったところ、窒素にアルゴンを添加した放電を行うと原子状窒素の生成量が増加していることがわかった。これは、放電により活性化したアルゴンが窒素分子と衝突し、その窒素分子が活性化する、ペニング効果が起きていると考えられる[4]。これにより、活性化窒素の量も増加し、窒素固定量の増加につながったと考察した。

４．参考文献

(1) T. Haruyama *et al.*, *Green Chemistry*, **18**, 4536-4541 (2016)
(2) Y. Tsuchida and T. Haruyama *et al*., *ACS Omega*, **6**, 29759-29764 (2021)
(3) S. Yoshida and T. Haruyama *et al*., *Green Chemistry*, **25**, 579-588 (2023)
(4) Ö. Şahin *et al*., *JINST*, **5**, P05002 (2010)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

亜セレン酸の電解還元反応　—緩衝系と非緩衝系の比較—

久保田 剛、中田 一輝、野村 裕亮、○今林 慎一郎（芝浦工大・工）

Electroreduction reaction of selenite – comparison between buffered and unbuffered systems –

Gou Kubota, Itsuki Nakada, Yusuke Nomura, and Shin-ichiro Imabayashi
(Department of Applied Chemistry, Shibaura Institute of Technology)

1. 目　的

セレンは必須元素であるが、過剰に摂取すると有毒であるために排出基準が設けられている。CIS 太陽電池の材料として利用されるレアメタルでもあるため、排水中の水溶性セレン（亜セレン酸、セレン酸）を除去、回収できる技術が有用である。難水溶性の元素態セレン（Se）への電解還元は亜セレン酸の除去に有効であるが、比較的貴な電位（0.061 V vs. Ag|AgCl at pH 7）にも関わらず還元されにくい。当研究室ではメチルビオロゲン（MV^{2+}）を共存させると、弱酸～中性域で亜セレン酸の電極還元が促進されることを見出した。[1] 反応機構解析から、MV^{2+}が電子メディエータとして働き、緩衝液の共役酸（HA）から H^+の供給を受けて、亜セレン酸（$HSeO_3^-$）を Se に還元していることがわかった（**図 1**）。この反応を利用した亜セレン酸の除去や Se の回収の可能性について、これまでは主にリン酸緩衝液（PBS）中で検討してきたが、本発表では実際の排液に近い非緩衝液中で検討した結果を報告する。

2. 実　験

1 mmol dm^{-3} MV^{2+}を含む1 mol dm^{-3} 硫酸ナトリウム水溶液（Na_2SO_4）に10 mmol dm^{-3} 亜セレン酸を加えた電解液（80 mL）をArバブリングで1時間徐酸素した後、カーボンフェルト（CF, 29 mmϕ, 3 mm厚）を作用極、Ag|AgCl (sat'd KCl)を参照極、白金黒線を対極として液撹拌しながら–0.8 Vで電解還元した。CFで生成する$MV^{\bullet+}$の酸化を防ぐために、対極は底面を多孔質ガラスで封じたガラス管に隔離した。内部の24 mM Na_2SO_4はpHが下がるので15 ~ 60分毎に入れ替え、同時に電解液のpH測定、採取（500 µL）を行った。採取した電解液から固体のSeを濾別した後、Se濃度を原子吸光測定した。

3. 結果および考察

図 2 の黒線は通電電気量の全てが亜セレン酸還元に使われると仮定して、反応式(1) に従って生成する OH^-による pH 上昇と通電電気量の関係を計算したものである。電解初期に pH 11 以上になり、亜セレン酸が電気化学不活性と報告されている [2] SeO_3^{2-}（$HSeO_3^- \rightleftharpoons SeO_3^{2-} + H^+$　$pKa = 8.32$）になるため、電解停止することを想定した。

$$HSeO_3^- + 4MV^{\bullet+} + 2H_2O \rightarrow Se + 4MV^{2+} + 5OH^- \qquad (1)$$

実際の電解（1~3）では pH は緩やかに上昇した後、計算値のように変化し、停止はなかった。緩やかな pH 上昇は亜セレン酸の自己緩衝作用によると考えている。式(1) から還元量の 5 倍の $HSeO_3^-$が緩衝作用に使われるので、1/6 の $HSeO_3^-$が還元されるまで緩衝域が続くと予想される。還元電流効率を 100%とすると、10 mmol dm^{-3} $HSeO_3^-$ の還元に必要な電気量は 308 C であり、51 C まで緩衝域が続くことになるが、**図 2** の結果と合っている。

SeO_3^{2-}の電気化学不活性は我々も炭酸緩衝液（pH 10）中、グラッシーカーボン電極で確認している。しかし、CF 電極では電解進行と共に還元電流値は減少するものの、初期量の 85%の亜セレン酸が電解還元されるまで電流効率は 100%であった。

発表では、PBS と Na_2SO_4 水溶液中の亜セレン酸電解還元を比較する。

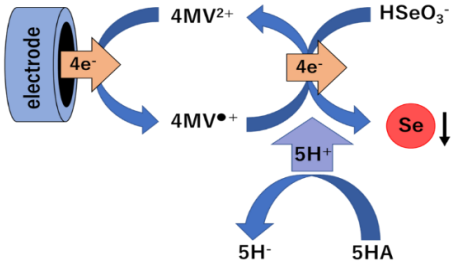


図 1　MV^{2+}共存下の亜セレン酸還元機構（緩衝系）

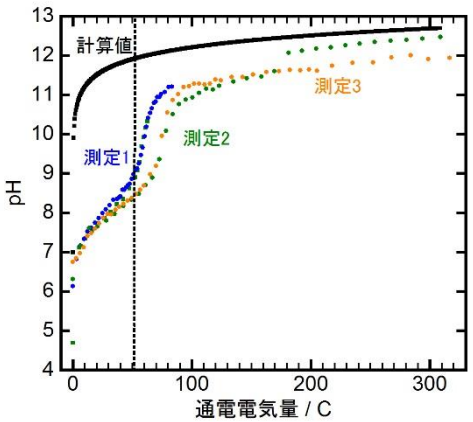


図 2　中性域から開始した電解における pH と通電電気量の関係（非緩衝系）

(1) F. Koshikumo, et. al., *Electrochemistry*, **81**, 350 (2013).
(2) R. Inam, et. al., *Anal. Lett.*, **33**, 1975 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多結晶リンドープダイヤモンド電極の作製と電気化学評価

○森口友聖[1,2]，栄長泰明[1]，（慶應義塾大学[1]，株式会社エイディーディー[2]）

Electrochemical Evaluation and preparation of phosphorus-doped polycrystalline diamond electrodes

Tomokiyo Moriguchi,[1,2] Yasuaki Einaga (Keio Univ.,[1] ADD Co., Ltd[2])

1．目的

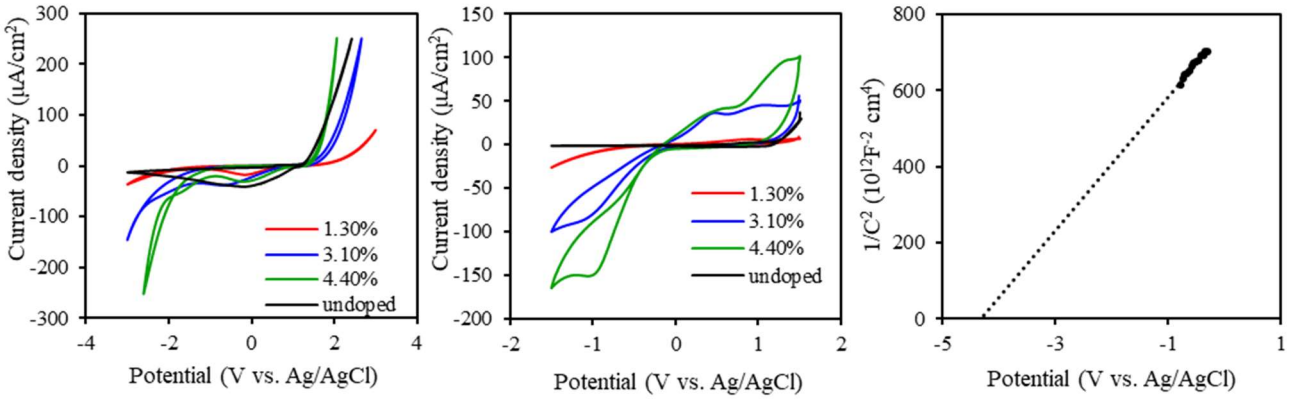
これまで、ダイヤモンド電極として扱われているのは、ドーパントとしてホウ素をドーピングした電極が多く、他元素をドーピングしたダイヤモンド電極の電気化学評価は研究例が少ない。そこで、本研究では、新規電極作製を目的とし、n 型半導体のドーパントとなりうるリンをドーピングしたダイヤモンド電極の作製を行い、電気化学特性の評価を試みた。

2．実験

リンドープダイヤモンド(PDD)膜はマイクロ波プラズマ CVD 装置を用い、Si 基板上に成長させた。リンの供給はヒーター上部に赤リンを設置させ、昇華させることで供給した。合成条件は $CH_4 : H_2 = 0.4 : 400$SCCM , 60Torr , 0.4kW , 基板温度 : 900℃ , 赤リン加熱温度を変化させて合成を行った。合成後の評価として、SEM による表面観察、ラマン分光分析による膜質評価、電気化学評価として、0.1M の過塩素酸水溶液による電位窓測定と 1mM の塩化ヘキサアンミンルテニウムを用いて CV 測定を実施した。測定条件は対極を BDD 電極、参照極を Ag/AgCl，走査速度を 0.1V/s にて実施。その後、インピーダンス測定により、キャリア濃度とフラットバンド電位の算出を行った。

3．結果および考察

合成後の試料を用いて電気化学測定を実施した。$HClO_4$ 水溶液中での電位窓測定においては、ダイヤモンド合成時のリン供給量が増加すると共に、カソード電流の増加が顕著に観測された（図 1a)。アノード電流に関してはダイヤモンドの表面終端元素が水素である場合に、表面伝導性を有することが知られており [1]、反応に寄与している可能性も推測される。$[Ru(NH_3)_6]Cl_3$ のレドックス反応についても、リン濃度が高い場合に還元電流の増大が観測された（図 1b)。このことにより、リン濃度が異なることで、異なるキャリア濃度の PDD 電極が作製されていると考えられる。さらに、モットショットキープロット（図 1 c）は N 型半導体の挙動 [2]と一致しており、キャリア密度は約 1.0×10^{17}cm^3 と見積もることができた。



(a) 0.1M $HClO_4$ 水溶液　(b) 1mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$　(C) Mott-Schottky Plot

図 1 異なる PDD 電極により測定したサイクリックボルタモグラムとインピーダンス測定結果

4. 結論

リンドープダイヤモンド電極の作製を行った結果、酸化還元反応を示す電極が作製されていることが明らかとなった。キャリア密度は最大で 1.0×10^{17}cm^3 であった。今後は、リンの取り込み率の改善を行い反応性に優れた電極作製を試みる予定としている。

(1) F. Maier et al. Phys. Rev. Lett. 2000, 85, 3472.
(2) Mukuda, Y.; Watanabe T.; Ueda A.; Nishibayashi, Y.; Einaga, Y. *Electrochim. Acta* 2015, *179*, 599-603.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2B11

疑似参照電極としてのホウ素ドープダイヤモンド

〇彭真，Andrea Fiorani，赤井和美，村田道生，大竹敦，栄長泰明（慶大理工）

Boron-doped Diamond as a Quasi-reference Electrode

Zhen Peng, Andrea Fiorani, Kazumi Akai, Michio Murata, Atsushi Otake, Yasuaki Einaga (Keio University)

１．目的

Commercial reference electrodes (RE), such as silver/silver chloride (Ag/AgCl), and mercury/calomel ($Hg/HgCl_2$), are introduced into an electrochemical system to build an independent circuit, achieving accurate potential control of the working electrode (WE). However, they face many problems, such as difficulties in miniaturization, electrolyte leakage, and the toxicity of Ag^+/Hg^{2+} to biosystems. Boron-doped diamond (BDD) is a biosystem-friendly carbon-based electrode and has been comprehensively investigated as a WE. Besides, other unique properties, such as surface chemical inertness, wide potential window, and accessible modulation of its shape, may contribute to an excellent quasi-RE (QRE). However, the reasons behind the excellent QRE-BDD performance have yet to be noticed, for example, the mechanism that ensures potential stability, and the factors that establish such potentials, which is thus hoped to be enclosed in the work.

２．実験

Four BDD electrodes with different boron concentrations (1% and 0.1%), and different surface terminations (hydrogen (H) and oxygen (O)) were first investigated in order to clarify the fundamental aspects. Their stability was evaluated by the open circuit potential (OCP) measurements and further verified by cyclic voltammetry tests in 0.1 mM $K_3[Fe(CN)_6]$/1M KCl before and after OCP. In addition, the effects of pH and the nature of electrolytes (phosphate buffer solution, PB) on OCP were discussed by a comparison of OCP and capacitance measured by impedance analysis. The final assessment of the QRE-BDD was made by monitoring the variations of the half-wave potential of a redox couple, namely 0.1 mM $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$/ 1 M KCl. Finally, the optimized BDD was used as a QRE and coupled with the other two identical BDD electrodes to form an all-BDD three-electrode system, whose practical application was assessed in the detection of free chlorine, a strong oxidant, or dopamine, an important neurotransmitter.

３．結果および考察

Compared to doped boron concentration, surface termination plays a more important role in the stability and the definition of the potential. The QRE-BDD with an H-termination surface exhibits a smaller variety and a lower OCP than those with an O-termination doped with the same boron concentration. 1% BDD with an H-termination surface (1% BDD H-T) is examined as the best QRE by showing lower than 0.1 V of potential drift in the OCP test of over 6000s and a negligible shift of 0.0037 V for the $E_{1/2}$ of $[Fe(CN)_6]^{3-}$. (Fig.1) The OCP is found to be affected by the interaction between the H-T surface and the anions or protons. It is confirmed by the change of the differential capacitance as a function of electrolyte concentration, anion species and pH, which is affected by specific adsorption on the positively charged H-T surface. (Table 1)

The effect of $[Fe(CN)_6]^{3-}$ was demonstrated to only impose on the potential of the QRE-BDD, but had no effect on its stability. And the maximum drift for 60 CV cycles over 3 days is as small as 0.037 V, standing for its excellent long-term stability. The practical application as a QRE of a 1% BDD H-T electrode was assessed by the detection of free chlorine and dopamine, which displays an excellent linear response (R^2>0.99).

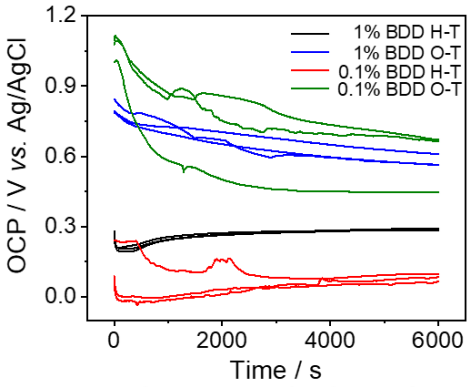


Fig. 1. OCP comparison in 3 M KCl.

Table 1. Molar ratio of phosphate species[3] and the differential capacitance (C_d) of BDD H-T in 0.1 M phosphate buffer solutions at different pH.

	pH=3.85	pH=6.86	pH=10.85
H_3PO_4	0.02	-	-
$H_2PO_4^-$	0.98	0.69	-
HPO_4^{2-}	-	0.31	0.97
PO_4^{3-}	-	-	0.03
C_d / μF cm^{-2}	0.08	0.12	0.20

(1) Han, J. H.; Park, S.; Chung, T. D. *Electroanalysis* **2007**, 19 (7-8), 786-792.
(2) Seaton, B. T.; Heien, M. L. *Anal. Bioanal. Chem.* **2021**, 413(27), 6689-6701.
(3) Rybalkina, O.; Tsygurina, K.; Pismenskaya, N. *Int. J. Mol. Sci.* **2019,** 20, 3593.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

大会学生会員講演・一般講演

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 09:30 ～ 10:15 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C01(大会学生会員講演)] カーボン系ペロブスカイト太陽電池における電子輸送層に関する研究

〇塩木 貴也[1]、辻 流輝[1]、大石 虹汰[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

09:30 ～ 09:45

[1C02(一般講演)] ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池における電子輸送層/ペロブスカイト層の界面処理

〇柳田 真利[1]、カダカ ビ 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）

09:45 ～ 10:00

[1C03(一般講演)] SnO_x層をホール輸送層に用いた鉛フリーハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池

早瀬 修二[1]、〇Wang Liang[1] （1. 電気通信大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

カーボン系ペロブスカイト太陽電池における電子輸送層に関する研究

○塩木　貴也[1]，辻　流輝[1]，大石　虹汰[1]，伊藤　省吾[1]（兵県大[1]）

Study of Electron Transport Layer for Carbon-based Multi-Porous-Layered-Electrode Perovskite Solar Cells

Takaya Shioki,[1] Ryuki Tsuji,[1] Kota Oishi,[1] and Seigo Ito[1] (Univ. of Hyogo[1])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池(Perovskite Solar Cells: PSC)はハロゲン系ペロブスカイト結晶を光吸収層として用いた薄膜系太陽電池である．PSC は低コストで作製可能かつ光電変換効率(Power Conversion Efficiency: PCE)が 25 %以上という高い値を達成しており，次世代の太陽電池として注目されている．しかし，正孔輸送層として用いられる有機半導体や背面電極として用いられる金属が不安定であるため，周囲の温度，湿度及び光照射による影響を受けて急速に劣化してしまう．

そこで我々は正孔輸送層兼背面電極として多孔質カーボンを使用したカーボン系の多層多孔質ペロブスカイト太陽電池(Multi-Porous-Layered-Electrode Perovskite Solar Cells: MPLE-PSC)に着目した[1]．MPLE-PSC はペロブスカイト光吸収層が多孔質電極中によって保護されているため，高温・高湿度な環境においても非常に優れた性能安定性を示している[2-5]．しかし，MPLE-PSC も未だ光照射による安定性の低さが改善できていない．その原因は MPLE-PSC の電子輸送材料として用いられる TiO_2 が光(特に紫外線)を吸収してしまい，TiO_2 の持つ光触媒効果によってペロブスカイト光吸収層を分解する反応を起こすためと考えられている[6]．そこで本研究では多孔質 TiO_2 層に代わる電子輸送層を検討し，太陽電池の紫外線耐久性を調査した．

２．実験

本研究では多孔質 TiO_2 の他に多孔質 $SrTiO_3$ を電子輸送層として用いた MPLE-PSC を作製し(Fig. 1)，紫外線を照射したのちに太陽電池としての性能を測定・比較することで紫外線耐久性を評価した．

MPLE-PSC は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(または多孔質 $SrTiO_3$)，多孔質 ZrO_2，カーボン層をそれぞれ成膜した．その後，カーボン層上から$(5\text{-AVA})_5(CH_3NH_3)_{0.95}PbI_3$ ペロブスカイト前駆体溶液を滴下･浸透させ，加熱乾燥処理による溶媒の除去・ペロブスカイト材料の結晶化を経て完成とした．

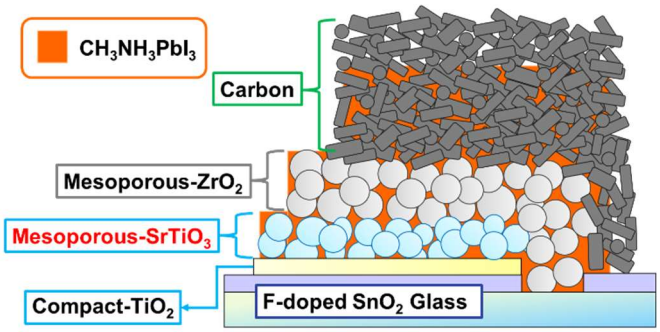


Fig. 1. Carbon-based multi-porous-layered-electrode perovskite solar cell used mesoporous-$SrTiO_3$ as electron transport layer.

３．結果および考察

今回の結果から，電子輸送層の材料によって太陽電池の紫外線耐久性が変化することが分かった．TiO_2 を用いた太陽電池は 2 時間ほど紫外線を照射したことで初期効率の 80 % まで減少したのに対し，$SrTiO_3$ を用いた太陽電池はその間初期効率付近を維持していた(Fig. 2)．TiO_2 を用いた太陽電池ではペロブスカイト光吸収層が分解されたことに起因する光電特性の低下及び内部抵抗の増大がより顕著に表れた．

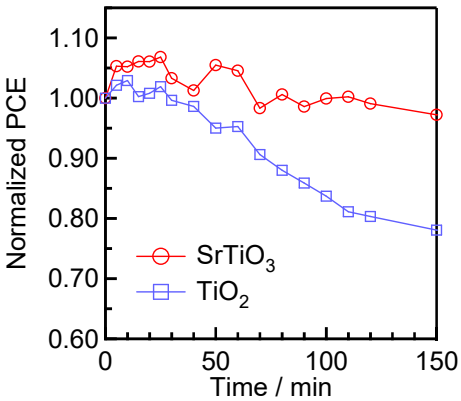


Fig. 2. Relationship between electron transport materials and ultraviolet stability in MPLE-PSC

(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, *et al.*, *Carbon* **178**, 10 (2021).
(5) E. Kobayashi, *et al.*, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2**, 100648 (2021).
(6) S. Ito, *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 16995 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池における電荷輸送層/ペロブスカイト層の界面処理

○柳田真利，Khadka Dhruba Bahadu，白井康裕，宮野健次郎（国立研究開発法人物質･材料研究機構）

Interfacial modification of Lead halide perovskite/ charge transport layer for the perovskite solar cells

Masatoshi Yanagida, Khadka Dhruba Bahadu, Yasuhiro Shirai, Kenjiro Miyano (NIMS)

１．目的

Indium tin oxide (ITO)ガラス上にスパッタによって形成した NiOx (x>0)を正孔輸送層（HTL）とし, [6,6]-phenyl C_{61} butyric acid methyl ester (PCBM)や C_{60} 等のフラーレン材料を電子輸送層（ETL）とした逆構造型（HTL 側から光入射）のハロゲン化鉛ペロブスカイト(PVK)太陽電池は高い耐久性を示し, NiOx 表面を[2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]-phosphonic acid(MeO-2PACz)により修飾した後, PVK 層を形成することにより，高い光電変換効率を示すことがわかってきた [1-3]．一方で耐久試験の結果から，フラーレン材料からなる ETL 側からの水や酸素が侵入する，或いは PVK を構成する I^-が PVK/ET 界面を跨いで移動する等により劣化が進行することが示唆された [4]．今回，疎水性置換基を有し, PVK 層と相互作用する置換基を有した添加剤(pentafluorophenylhydrazine (5F-PHZ))をペロブスカイト層表面に処理した後, ETL を積層することにより，高い光電変換効率を維持しつつ，耐久性も高めることができたので報告する [5]．

２．実験

NiO_x 薄膜は，市販の NiO (99.9%)ターゲットを用いて高周波(RF)スパッタ装置により Ar ガス圧下，30～40 ℃程度の基板温度で作製した．スパッタ時間を調整して膜厚が 20 nm になるように製膜した．PVK 層は $FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$($FA^+$は formamidinium ion)から成り，MeO-2PACz 修飾した NiOx 基板にその前駆溶液を，またクロロベンゼンをスピンコートした後にアニールした．PVK 層の膜厚は 400 ～ 500 nm である．Pentafluorophenylhydrazine (5F-PHZ) 溶液を PVK 表面にスピンコートで塗布し，100 ℃でアニールすることによって 5F-PHZ 処理とした．その後，フラーレン材料，緩衝層，Ag 電極を積層し，封止を行ってデバイスとした．

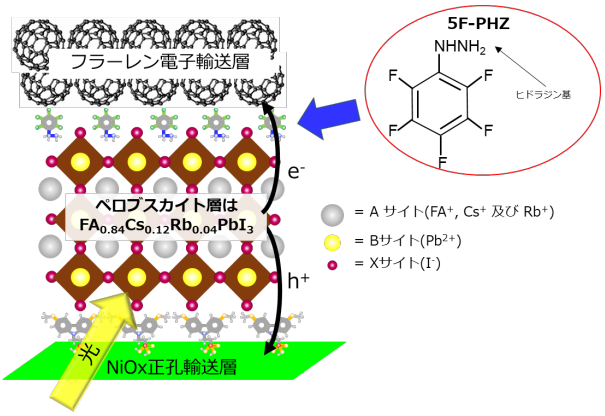


図 1 逆構造型のペロブスカイト太陽電池における正孔輸送層(HTL)/ペロブスカイト(PVK)層/電子輸送層(ETL)の模式図

３．結果および考察

5F-PHZ は疎水性を示す F 原子を含み, PVK 層との相互作用が期待されるヒドラジン基から成り立っている．そのため, ETL 側から PVK 層への水分子の侵入が阻止されると期待される．5F-PHZ 処理したデバイスの断面を透過型電子顕微鏡で観測すると ETL 層近傍の PVK 層において FTL 層から 80 nm の深さまで二次元ペロブスカイトの形成が示唆された．また, PVK 薄膜の蛍光寿命の長寿命成分が 5F-PHZ 処理無の 650 ns に比べ，処理有では 2 μs 程度と長くなることがわかった．また, 5F-PHZ 処理無のデバイスの光電変換効率は 18 から 19%に対して，処理有のデバイスは 20-22%と高い光電変換効率を示し，1000 時間の連続発電も 1 割程度の効率低下に抑えられた．二次元ペロブスカイト層は空気中において高い耐久性を有するとされ, 5F-PHZ 処理により二次元ペロブスカイトが ETL/PVK 界面に形成されることにより, PVK 層の劣化が抑制され,さらに欠陥サイトを不活性化させることにより，高い耐久性と高い効率の両立が実現できたと考える．

謝辞

本研究は JST 未来創造事業「低環境負荷超高効率ペロブスカイト太陽電池の開発」及び科学研究費助成事業 Grant number 22H02189 により行われた．

参考文献

(1) Md. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, and K. Miyano, *Sol. Energy. Mater. Sol. Cell.* **195**, 323 (2019).
(2) A. R. M. Alghamdi, M. Yanagida, Y. Shirai, G. G. Andersson, and K. Miyano, *ACS Omega* **7**, 12147 (2022).
(3) 2022 年　電気化学秋季大会　令和 4 年 9 月 8 日　1B07.
(4) D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, K. Miyano, ACS *Appl. Energy Mater.* **4**, 11121 (2021).
(5) D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, T. Tadano, K. Miyano, *Adv. Energy Mater.* **12**, 2202029 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SnO_x 層をホール輸送層に用いた鉛フリーハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池

○Wang Liang[1]，早瀬修二[1]（電気通信大学[1]）

Lead free tin halide perovskite solar cells with SnO_x hole collection layer

Wang Liang,[1] Shuzi Hayase,[1] (The University of Electro-Communications)

１．目的

鉛イオンを含むペロブスカイト太陽電池の効率は 25.7%に達し、大面積化、安定性に関する研究に軸足が移動している。鉛系ペロブスカイト太陽電池のバンドギャップは 1.6 eV 程度であり、SQ limit の理論効率は 30%程度である。一方錫系ペロブスカイト太陽電池のバンドギャップは 1.2-1.4 eV 程度であり、SQ limit から予想できる理論効率は 33-34%と高い。錫系ペロブスカイトは FTO/HTL/PVK/ETL/BCP/Ag からなる逆構造が順構造よりも高い効率が得られている。これまで HTL として一般的に PEDOT-PSS が用いられてきたが安定性の観点から無機膜への代替が検討されていた。本報告では SnO_x をホール収集層として用いたデバイス構造を報告する。

２．実験

作製した太陽電池の構成を図１に示す。Sn0x は金属 Sn を基板上に蒸着させたのちにプラズマで酸化することにより作製した。X は約 1.7-1.8 である。その他の層は常法で作製した。

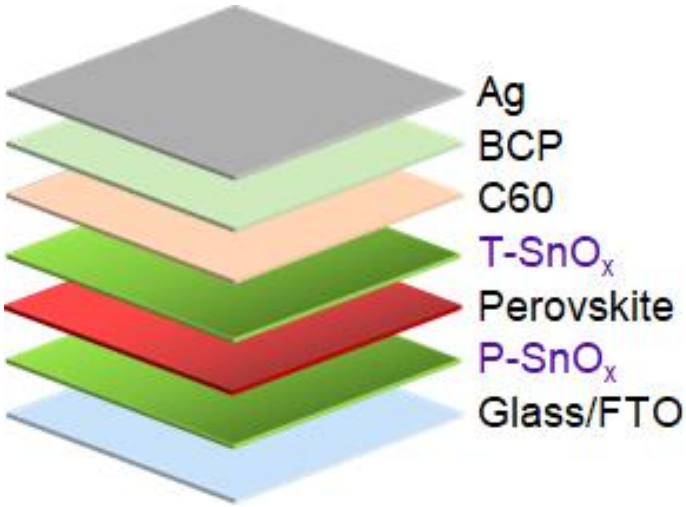


Fig 1 Device structure (Efficiency 14.09%)

３．結果および考察

鉛系ペロブスカイト太陽電池では SnO_2 は電子輸送層として用いられてきた。我々は鉛フリー錫ペロブスカイト太陽電池では初めて SnO_x がホール輸送層として用いられることを見出した。Fig.1 に示すデバイス構成の中に二つの SnO_x 層がある[1]。Ｃ６０に接する T-SnO_x は 1nm 以下の膜厚であり島状に形成されていると考えられる。金属 Sn を蒸着しただけでも効率は向上するが１秒程度プラズマ照射をすることによりさらに効率が向上した。この層はペロブスカイトから電子輸送層への電子注入を促進する役割を持つ。一方本方法で作製した FTO と接する P-SnO_x は x が 1.7-1.8 であり錫ペロブスカイト太陽電池のホール収集層として働くことがわかった。最近 SnPb アロイ化ペロブスカイト太陽電池のホール輸送層に ALD で作製した SnO_x(x=1.8 程度)を用いる報告がなされている[2]。金属錫層のプラズマ酸化により得られた膜も同様の構造を有していると思われる。ちなみに金属錫蒸着―プラズマプロセスで作製した SnO_x の電子、ホールの移動度をＦＥＴ法で測定したところ、どちらの電荷も移動することがわかったが、ホールの移動速度が速かった。SnO_x のバンド間に存在するバンドギャップ準位がホールを収集すると説明されており、金属錫蒸着―プラズマプロセスで作製した SnO_x も類似したメカニズムでホールが収集されていると考えられた。本報告では 14.09%の光電変換効率を議論する。

1. Wang Lian, Shuzi Hayase, et al., ACS Energy Lett., 2022, 7, 10, 3703-3708
2. Zhenhua Yu, Jinsong Huang, et al., Nature Energy, 2020 Nature Energy 5(9):1-9, https://doi.org/10.1038/s41560-020-0657-y.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

特別講演・一般講演

座長:瀬川 浩司(東京大学)

2023年3月27日(月) 10:30 〜 11:15 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C04(特別講演)] 光電気化学とペロブスカイト太陽電池

〇伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

10:30 〜 11:00

[1C05(一般講演)] N3色素増感太陽電池における I_3^-の決定的役割の検証

〇栁田 祥三[1]、柳澤 将 （1. 大阪大学）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

光電気化学とペロブスカイト太陽電池

○伊藤省吾[1]（兵県大[1]）

Photo Electrochemistry to Perovskite Solar Cells
Seigo Ito[1] (Univ. of Hyogo[1])

半導体の出現と共に，太陽電池は電気化学を学問的な基軸として発展してきた．特に米国の電気化学会（Electrochemical Society: ESC）では，太陽電池は歴史的にも非常に重要なトピックスであり，そこではシリコン太陽電池も活発に議論されている．日本の電気化学会では，太陽電池としては「光電気化学とエネルギー変換」のセッションで色素増感型太陽電池が主に発表議論されてきた．色素増感（光増感）の歴史は深く，古くは銀とチョークの混合物に光を当てると黒くなるというヨハン・ハインリッヒ・シュルツによる 1724 年の発見をはじめとして塩化銀やハロゲン化銀など銀化合物の一部は感光すると色が変わることが知られており，現存する世界最古の写真は、1825 年にニセフォール・ニエプスが撮影した「a man leading a horse（馬引く男）」と言われている．電極としての色素増感特性の測定に関しては，1887 年のジェームズ・モーザーが光励起された色素から半導体への電荷移動現象を確認している．日本では 1960 年代後半から 1970 年代にかけて，当時東京大学の本多・藤嶋・渡辺・宮坂らが精力的に研究を行っていた．色素増感型太陽電池を躍進させた研究としては，1976 年に大阪大学の坪村・松村らがマイクロサイズの多孔性 ZnO 電極と色素含有電解液による色素増感太陽電池を発表したものであり，そこでは 563nm の単色光にて光エネルギー変換効率 2.5%の報告をした[1]．その後，スイスのグレッツエルらがナノサイズの TiO_2 を使用した多孔質電極と，その表面に吸着するルテニウム増感色素を開発して，光エネルギー変換効率 7.12%の色素増感型太陽電池を発表し[2]，それが現在の色素増感型太陽電池の原型となっている．

そして色素増感型太陽電池の派生形として，ペロブスカイト結晶増感型太陽電池が開発された．その最初の発表は電気化学会の「光電気化学とエネルギー変換」セッションでの桐蔭横浜大学宮坂研究グループによる口頭発表であり，その内容が JACS に論文報告された[3]．当初は，$CH_3NH_3PbI_3$ がヨウ素溶液に溶解する為に，太陽電池としては瞬間的な効率を報告できるのみであったが，その後に有機ホール輸送材である Spiro-OMETAD を使用する事で固体化と耐久性の向上に成功し[4,5]，一気に太陽電池としての可能性が広がった．現在ではペロブスカイト太陽電池の最高効率は 25%を超え[6]，投稿論文は年間 4000 件以上（人類初の出来事）が発表されており，学問的ならず産業的にも，非常に注目を浴びている．

このように，時代の変遷とともに進化してきた太陽電池であるが，兵庫県立大学伊藤研究グループでは印刷プロセス太陽電池の研究開発に特化し，色素増感型太陽電池から始まり，化合物太陽電池（$CuInS_3$, $Cu(Zn,Sn)S_3$, TiO_2/Sb_2S_3, TiO_2/Se および CuTe），シリコン太陽電池，さらにペロブスカイト太陽電池を作製してきた．なかでも最近では，炭素を背面電極とした多層多孔質電極型ペロブスカイト太陽電池 (multi-porous-layered-electrodes perovskite solar cells: MPLE-PSC) を一般大気下（グローブボックスおよびドライルーム不使用）の状態で印刷プロセスにて作製し，高温高湿度環境 (85℃-85%RH) で 3000 時間を超える耐久性を確認した[7]．この MPLE-PSC は兵庫県立大学では光エネルギー変換効率が 15%を記録しているが，海外では 19%の結果も報告されており，また大面積モジュール作製時にも小面積セルと同程度の光エネルギー変換効率を出せる事が知られている．本発表では，各種太陽電池の印刷プロセスによる作製方法と共に，ペロブスカイト太陽電池の開発の歴史および兵庫県立大学での進展を紹介する．

(1) H.Tsubomura, M.Matsumura, Y.Nomura and T.Amamiya, *Nature*, **261**, 402 (1976).
(2) B. O'Regan and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737 (1991).
(3) A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
(4) M. M. Lee, J. Teuscher, T. Miysaka, T. N. Murakami, H. J. Snaith, *Science*, **338**, 643 (2012).
(5) H.-S. Kim, C.-R. Lee, J.-H. Im, K.-B. Lee, T. Moehl, A. Marchioro, S.-J. Moon, R. Humphry-Baker, J.-H. Yum, J. E. Moser, M. Grätzel, N.-G. Park, *Sci. Rep.* **2**, 591 (2012).
(6) H. Min, D. Y. Lee, J. Kim, G. Kim, K. S. Lee, J. Kim, M. J. Paik, Y. K. Kim, K. S. Kim, M. G. Kim, T. J. Shin, S. I. Seok, *Nature*, **598**, 444 (2021)
(7) E. Kobayashi, R. Tsuji, D. Martineau, A. Hinsch, S. Ito, *Cell Reports Physical Science*, **2**, 100648 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

N3 色素増感太陽電池における I_3^-の決定的役割の検証

柳澤　将[1]，○柳田　祥三[2]（琉球大学[1]，阪大名誉[2]）

Verification of the critical role of I_3^- in N3 dye-sensitized solar cells

Susumu Yanagisawa[1] and ○Shozo Yanagida[2] (University of the Ryukyus,[1] Osaka Univ. Emeritus,[2])

１．目的

ITO/TiO_2/N3 dye/I_2/KI/ITO で構成される N3 色素増感太陽電池(N3-DSC)のアセトニトリル（AN）電解質において， I_2 と KI から AN 溶媒和 KI_3/AN が速やかに生成，KI_3 がさらに２量化して[$(KI_3)_2$AN]を形成し N3-DSC に優れた半導体特性を与えることを理論検証する。

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*)を PC にインストールした分子モデリングソフト ***Spartan*** を用いて行った。会合体の生成は，その生成熱（heat of formation）で評価した。また，電子伝導性は，会合体の LUMO 軌道と，LUMO(1)軌道のエネルギーギャップで評価できる。なお，会合分子構造は，表面電子の密度(density)で表示した。

３．結果および考察[1)]

Fig.1 は AN 電解質中での I_2 と KI の会合状態を分子モデリング(DFT/MM)によって求めた平衡立体構造(Equilibrium geometry, EQG)の EQG A と EQG B を示す。EQG B 構造は KI_3 の構造と一致する。EQG B の生成熱（heat of formation）は，EQG A の 2 倍近く大きく，density 構造からも安定してより生成しやすいこと，すなわち AN 電解質では KI_3 として存在することが検証できた。Fig.2 は KI_3 と I_2，KI_3 と KI，KI_3 と KI_3 の会合状態の平衡立体構造の EQG C, EQG D, EQG E を示す。EQG E の生成熱（heat of formation）は，EQG C，EQG D の生成熱よりも大きく，EQG E が最も生成しやすいこと，すなわち AN 電解質では KI_3 が会合して存在することが検証できた。

Fig. 3 は EQG E の DFT/MM で求められる会合体の表面電子の作る最低空軌道のエネルギー準位，ELUMO 0 と ELUMO+1 と DFT/MM が与える理論 UV/Vis スペクトルを示す。電解質中の電子は，軌道 LUMO 0 と LUMO+1 をホッピングして移動する。そのエネルギー差ΔE は 0.03 eV と極めて小さく，電子伝導性に優れた会合体であることが検証された。なお，その静電ポテンシャルマップを求めると，EQG E はさらに相互会合することが検証できた。UV/Vis スペクトルは実験事実の AN 電解質の黄赤色を検証する。

電解質主成分の KI_3 の会合が van der Waals 力，すなわち，表面電子の密度(density)によって非晶質構造を形成，N3-DSC の優れた半導体特性を有すること，N3-DSC の構成は ITO/TiO_2/N3 dye/KI_3/ITO と表示すべきであろう。

(1) S. Yanagisawa, and S. Yanagida, *Energies 2020*, 13, 3027.

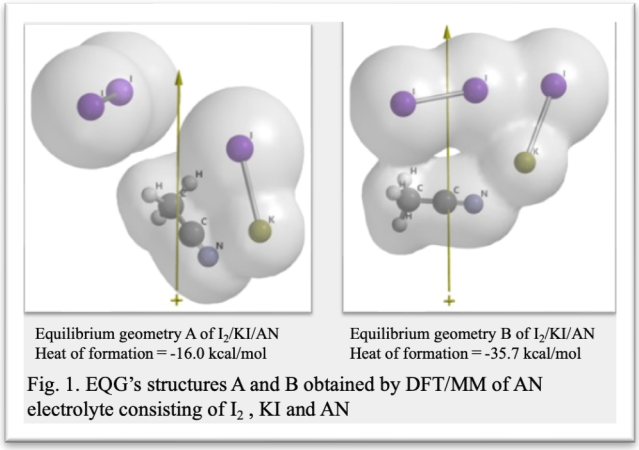


Fig. 1. EQG's structures A and B obtained by DFT/MM of AN electrolyte consisting of I_2 , KI and AN

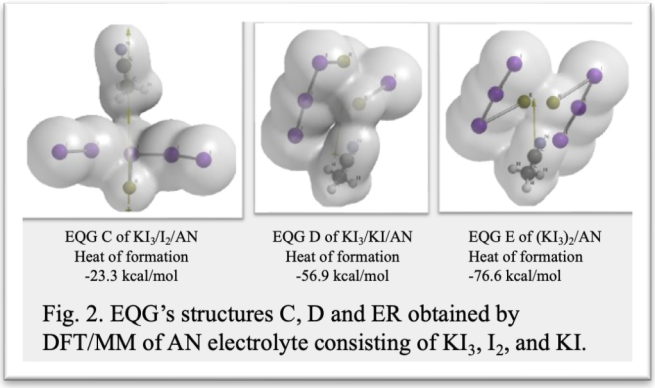


Fig. 2. EQG's structures C, D and ER obtained by DFT/MM of AN electrolyte consisting of KI_3, I_2, and KI.

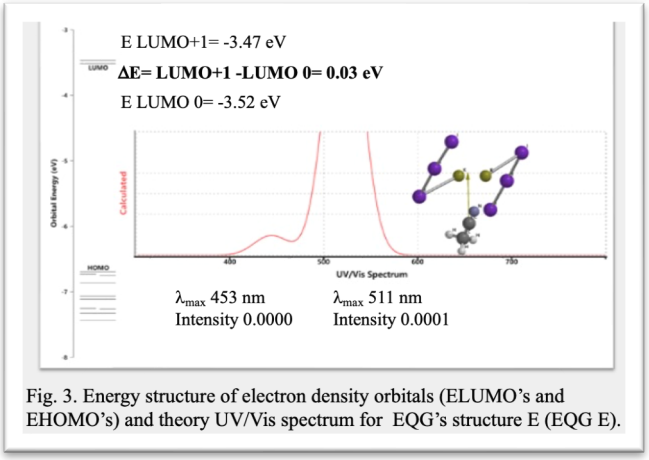


Fig. 3. Energy structure of electron density orbitals (ELUMO's and EHOMO's) and theory UV/Vis spectrum for EQG's structure E (EQG E).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

大会学生会員講演・一般講演・特別講演

座長:吉田 司(山形大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:15 〜 12:00 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C06(大会学生会員講演)] 色素増感太陽電池における Ru錯体色素の吸着基構造が酸化状態色素との再結合速度に与える影響

○則近 百合[1]、舩木 敬[2]、森 正悟[1] （1. 信州大学 繊維学部、2. 産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域）

11:15 〜 11:30

[1C07(一般講演)] カソード電解による ZnO膜の作製と有機薄膜太陽電池への応用

○小林 ひかる[1]、須藤 幹人[1] （1. JFEスチール株式会社）

11:30 〜 11:45

[1C08(特別講演)] Immobilization of near-infrared dyes on the surface of nanoparticles for energy conversion purposes

○Oleg Dimitriev （1. ウクライナ国立学士院半導体物理研究所）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

色素増感太陽電池における Ru 錯体色素の吸着基構造が酸化状態色素との再結合速度に与える影響

○則近百合 [1]，舩木敬 [2]，森正悟 [1]（信州大学 繊維学部 [1]，産業技術総合研究所 省エネルギー研究部門 [2]）

Influence of the structure of Ruthenium complex dyes
on the rate of recombination to oxidized dyes in dye sensitized solar cells

Yuri Norichika,[1] Takashi Funaki,[2] and Shogo Mori[1] (Shinshu Univ. [1], AIST[2])

1．目的

色素増感太陽電池 (DSSC) において，色素の吸着基部分には一般的にカルボン酸が配置されるが，吸着基の構造は色素が吸着している金属酸化物-色素間の電子移動に影響を与える [1, 2]．したがって吸着基の構造によって DSSC の発電効率を低下させる再結合反応を抑制できる可能性がある．吸着基の構造変化は，色素の吸着密度及び再結合反応の活性化エネルギー，金属酸化物との電子カップリングなど再結合速度に影響を与える因子を変化させる．一方で再結合速度は，中心となる色素構造や金属酸化物の形状といった因子にも影響を受けるため，再結合反応に対する体系的な理解が求められている．本研究ではルテニウム錯体色素の吸着基構造が，金属酸化物に注入された電子と酸化状態色素との再結合速度に影響を与える要因を検討する．

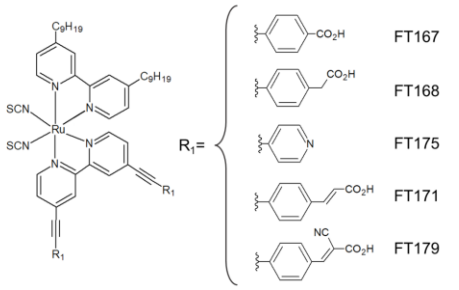


Fig. 1. Molecular Structure of FT series dyes.

2．実験

導電性透明ガラス基板である FTO 上に多孔質状の酸化チタンを形成し，Fig. 1 に示す Ru 錯体色素を吸着させた光電極を作製した。その電極と FTO 対極との間をレドックス対を含まない電解液で満たしたセルを作製した．レドックス対を含まない電解液を用いることで電子移動経路を限定し，酸化チタン中に注入された電子と酸化状態色素との再結合速度を測定することができる．測定は過渡吸収法を実施し，セル中の酸化状態色素数を反映するプローブ光 (786 nm) の光学密度変化 (ΔOD)を，ポンプ光レーザー (FWHM < 1.2 ns, 532 nm, 11 Hz) をセルに照射した瞬間から 0.1 s 後まで測定した．

3．結果および考察

本研究では酸化状態色素の半減期として ΔODの半減期を読み取り，再結合速度を比較する際の指標に用いた．Fig. 2 には過渡吸収測定の結果と，$\Delta OD_{\max}$に対するΔODの半減期のプロットを示した．吸着基構造によって酸化状態色素の半減期には大きな差が現れた．FT175, FT168 色素の半減期の伸長はそれぞれピリジン吸着基による電子移動経路の減少，非共役架橋がもたらす平面性の低下による電子カップリングの減少が原因であると考えた．シアノ基の有無のみ構造が異なる FT171 色素と FT179 色素の間には大きな半減期の差が現れたため，吸着基近傍のシアノ基が影響を与えうる再結合速度の因子を検討した．活性化エネルギーの検討ではマーカスの式を用いて駆動力ΔGと再配向エネルギーλの変化が速度定数に与える影響を推測した．酸化チタンに注入された電子と酸化状態色素の衝突頻度の検討では，色素の吸着密度を変化させ再結合速度を測定した．しかしいずれの因子も FT179 色素の長い半減期を説明できなかった．さらに電子カップリングの因子として TiO_2 表面のシアノ基による電場の再結合速度への影響を検討するため，TiO_2 表面に吸着する Li^+の存在の有無によって封入液の条件を変え過渡吸収測定を行った．

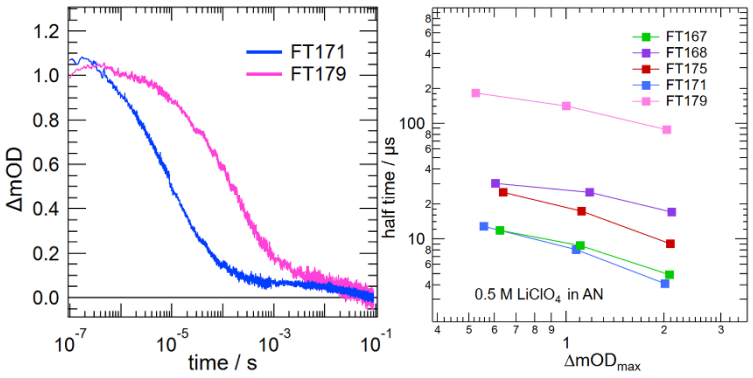


Fig. 2. Left: Transient absorption decays for the cases of two oxidized dyes, FT171 and FT 179. Electrolyte was 0.5 M $LiClO_4$ in AN. Right: The ΔOptical Density half time, reflecting the recombination lifetime, as a function of the maximum ΔOD.

参考文献

(1) Katono, M. *et al. J. Phys. Chem. C* **116**, 16876-16884 (2012).
(2) Ikeuchi, T. *et al. Chem. -Asian J.* **10**, 2347–2351 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カソード電解による ZnO 膜の作製と有機薄膜太陽電池への適用

○小林ひかる[1]，須藤幹人[1]（JFE スチール株式会社[1]）

Fabrication of ZnO film using cathodic electrolysis and application to organic photovoltaics

Hikaru Kobayashi,[1] Mikito Suto,[1] (JFE steel corporation.[1])

１．目的

有機薄膜太陽電池(OPV)は発電効率を向上させるため、発電層と透明電極間に ZnO ナノ粒子から成る電子輸送層(ETL)を導入することが報告されている[1]。しかし、ナノ粒子では、発電層で生じた電子の移動がナノ粒子間界面で阻害され、発電効率の低下が懸念されることから、粒子間界面の低減が求められている。そこで我々は、ETL 内界面を低減可能な手法として水溶液中から基板のカソード分極により金属酸化物を成膜するカソード電解法[2]に着目した。本研究ではカソード電解により ZnO 膜を成膜し、電解条件が皮膜性状に及ぼす影響を調査するとともに電解 ZnO 膜を ETL とする OPV 特性を評価した。そして、皮膜性状と OPV 特性の相関関係から電解 ZnO 膜における電子移動の阻害要因について明らかにすることを試みた。

２．実験

基板として ITO ガラス(~10Ω/sq)を用いた。Pt を対極とする二電極系で $Zn(NO_3)_2$ を含む水溶液中において、所定の電流密度で ITO ガラスをカソード分極することにより ZnO を成膜した。Zn 析出量は XRF によって評価し、可視光透過率は分光色彩計を用いて波長 380-780 nm の範囲を測定した。さらに、成膜試料の形態観察は SEM および STEM を用いて行い、表面粗さは白色干渉顕微鏡を用いて 0.5mm×0.4mm の視野を測定した。また、化学状態は XPS および XAS を用いて評価した。OPV は電解析出 ZnO 膜の上に発電層、PEDOT:PSS を順次スピンコート法により成膜し、金電極を真空蒸着し作製した。発電層はドナーとして P3HT を、アクセプターとして PCBM を用い、AM1.5G、100mW/cm^2 の疑似太陽光を照射下での太陽電池性能評価を行った。得られた OPV 特性に対して ZnO 膜性状をパラメータとし、多変量解析を行うことで各種パラメータとの相関関係を明確化した。

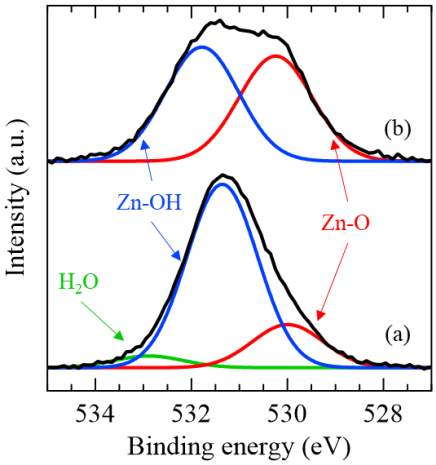


Fig.1 XPS spectra (O1s region) of ZnO; Deposition condition of (a) 10mA/cm^2 and (b) 2.5mA/cm^2.

３．結果および考察

Fig.1 に成膜電流密度を変化させ、ITO ガラス上に成膜した ZnO 膜の XPS スペクトルを示す。得られたスペクトルに対してガウス関数を用いて低エネルギー側から Zn-O 結合、Zn-OH 結合、表面吸着水起因の 3 つのピークに分離した[3]。Fig1 に示す XPS スペクトルにおいて成膜電流密度が 10mA/cm^2 の場合と比較して、2.5mA/cm^2 の場合は Zn-O 結合に起因するピーク面積が増加し、Zn-OH 結合に起因するピーク面積が低下した。Fig.2 に得られた電解 ZnO 膜を ETL とし、作製した OPV の電流電位曲線を示す。成膜電流密度の低下に伴い、短絡電流、開放端電圧および曲線因子がいずれも増加し、発電効率の向上が確認された。多変量解析の結果、各種パラメータと OPV 特性の相関関係が明らかになり、Zn-O 結合起因のピーク面積に対する、Zn-OH 結合起因のピーク面積割合の低下に伴い、OPV 特性が向上することが分かった。これは最表面の OH 末端が電子移動のトラップサイトとなり、電子移動を阻害したためと考えられる。

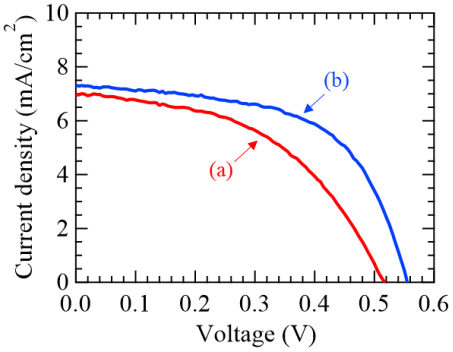


Fig.2 J-V curves of two ZnO ETL; Deposition condition of (a) 10mA/cm^2 and (b) 2.5mA/cm^2.

[1] Z. Liang et al., Energy & Environmental Science, 8 (2015), 3442-3476
[2] Y. Sato et al., Electrochemistry Communication, 108 (2019), 1065661
[3] D. Kuang et al., Journal of Alloys and Compounds, 899 (2022), 163185

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

エネルギー変換のためのナノ粒子表面への近赤外色素の固定化

オレグ・ディミトリエフ [1,2], 吉田司 [2], ユーリ・ピリャティンスキー[3], ユーリ・スロミンスキー[4]

Immobilization of near-infrared dyes on the surface of nanoparticles for energy conversion purposes

Oleg Dimitriev,[1,2] Tsukasa Yoshida,[2] Yuri Piryatinski,[3] Yuri Slominskii[4] (Inst. of Semiconductor Physics, NAS of Ukraine,[1] Yamagata Univ.,[2] Inst. of Physics, NAS of Ukraine,[3] Inst. of Organic Chemistry, NAS of Ukraine [4])

Assembling organic dyes on the surface of organic or inorganic nanoparticles (NPs) is often used for serving two purposes. The first one is the functionalization of NPs, leading to modification of their physical and/or chemical properties, or synergizing the NP and dye properties, such as light harvesting from the broader spectral range. Second, it may serve for the changes of photophysical properties of the immobilized dye as well, with further application in the energy conversion issues, such as down- or up-conversion. Here, we demonstrate assembling specific near-infrared (NIR) dyes of tricarbocyanine family on the surface of carbon quantum dots (CQDs) and plasmonic copper sulpfide NPs coated with mesoporous silica shell ($Cu_{2-x}S$@MSS), which have a strong absorption in the UV and NIR spectral regions, respectively, and which makes it possible potential application of the above hybrid dye-NP systems in the down-conversion of energy and improved collection of the NIR radiation, respectively.

Realization of the above effects is also possible due to the fact that the NIR dye molecules possess dual emission with relatively strong S_1 fluorescence in the NIR and a weak green S_2 fluorescence in the visible, whereas the quantum yield of the latter can be increased by 2-4 times, together with a strong enhancement of the spontaneous rate of the S_2 fluorescence, while the quantum yield of the S_1 emission in the NIR decreases by 2-7 times, respectively, as a result of immobilization of the dye molecules via the interaction with carbon quantum dots (Fig. 1). The above changes were found to depend on the terminal and meso-groups of the dyes and solvents used as well. The observed "lighting up" of an anti-Kasha emission, i.e., the emission from S_2 excited level, of the NIR chromophores which possess intensive S_1 absorption and emission in the NIR region, but which are spectrally silent in the visible, provides perspective for their potential applications in energy conversion, bio-imaging or bio-sensing, sensitization of solar cells, etc.

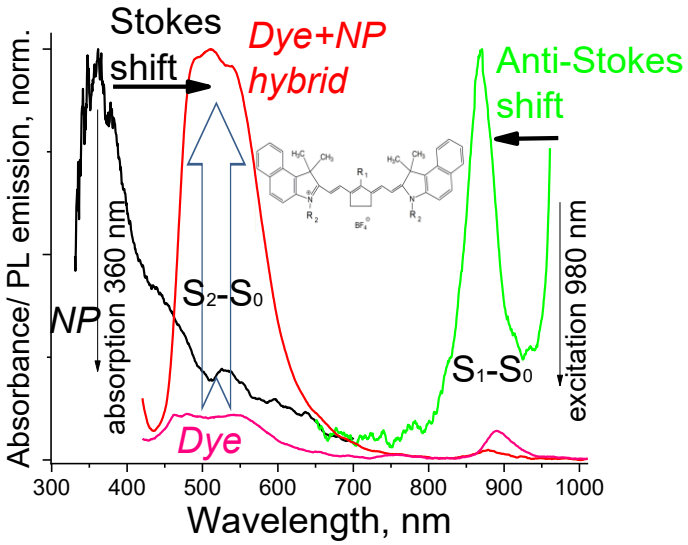


Fig. 1. Stokes and anti-Stokes emission of hybrid dye-NP systems studied in this work.

Also, the investigated NIR dyes possess hot-band absorption (HBA)-assisted anti-Stokes photoluminescence (Fig. 1). Assembling the NIR dyes on the surface of the NIR plasmonic $Cu_{2-x}S$@MSS NPs was found to induce enhancement of the HBA of the dye facilitated by the plasmonic heating effect and increasing population of their hot band, respectively. At the same time, the dye immobilization due to interaction with either CQDs or $Cu_{2-x}S$@MSS NPs causes their freezing rotational degrees of freedom as indicated by suppressing the dye HBA-assisted anti-Stokes S_1 emission. Therefore, the final quantum yield of the anti-Stokes emission is a trade-off between HBA population due to the thermal effect and suppressed low-energy vibrations of the chromophore modes due to the dye immobilization effect. The ways of overcoming the above bottleneck are discussed.

(1) O. Dimitriev, Y. Slominskii, M. Giancaspro, F. Rizzi, N. Depalo, E. Fanizza, T. Yoshida, *Nanomaterials* **13**, 510 (2023).
(2) O. P. Dimitriev, Y. P. Piryatinski, Y. L. Slominskii, A. B. Ryabitskii, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 6619-6627 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演・学生講演

座長:昆野 昭則(静岡大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 ～ 13:45 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C09(一般講演)] プラズモン誘起電荷分離に基づく半透明光コンダクタ

○イ スンヒョク[1]、大木 崚我[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

13:00 ～ 13:15

[1C10(学生講演)] 円偏光照射によるキラル Agナノ粒子の作製とそのキラル光学特性

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

13:15 ～ 13:30

[1C11(学生講演)] WO_3/$BiVO_4$接合電極とガス拡散電極を用いた光電気化学的 H_2O_2合成システム

○中田 拓夢[1]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学大学院）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

プラズモン誘起電荷分離に基づく半透明光コンダクタ

○イ スンヒョク(R, sh0530@iis.u-tokyo.ac.jp)，大木 崚我，立間 徹（東大生研）

Semi-transparent Photoconductor Based on Plasmon-Induced Charge Separation

Seung Hyuk Lee, Ryoga Oki, and Tetsu Tatsuma (Institute of Industrial Science, The Univ. of Tokyo)

1．目的

近年、Internet of Things (IoT)等の発展により、光の情報を多角的に捉えることの重要性から、光を電気信号に変換するフォトディテクタが注目されている。従来のフォトディテクタでは主に、半導体のバンドギャップによる吸収が利用されてきたため、光の波長(色)の情報を得るには、カラーフィルタが必要であった。これに対し、金属ナノ粒子(NP)による特定波長の光吸収を電気信号に変換するプラズモン誘起電荷分離(PICS)[1]を用いる方法であれば、フィルタを必要としない。特に PICS を用いたフォトコンダクタは、構造や駆動回路が比較的簡単であり、屈折率センサとして、バイオセンサなどにも応用できる[2]。しかし、従来の PICS に基づくフォトコンダクタでは、NP は電子輸送層(ETL)である n 型半導体のみと接触しているため[3,4]、電子が ETL に注入されても正孔は NP に残され、それらの間に働くクーロン引力が電荷分離効率を制限していた。

そこで本研究では、電荷分離効率を高めるために、NP を ETL と正孔輸送層(HTL)の間に挟む構造とすることで、電子と正孔をそれぞれ ETL と HTL に移動させ、静電引力を弱くすることを考えた。ETL/HTL 界面に生じるエネルギー障壁も、再結合確率を下げると期待される。具体的には、PICS で幅広く利用されている TiO_2(ETL)-AuNP 系[1]に、HTL として Spiro-OMeTAD (Spiro)を組み合わせ[5]、Fig. 1a のようなフォトコンダクタを作製した。さらに、Spiro のドープ量を制御し、キャリアバランスおよび光電流の最適化を試みた。

2．実験

35 μm 離れた 2 つの ITO 電極上およびそのギャップに TiO_2 を製膜し、その上にサーマルディウェッティング法で AuNP を担持して、スピンコーティングにより Spiro (Li-TFSI をドープ)を製膜した。作製したフォトコンダクタの光応答は、430-790 nm の波長域で 10 nm 間隔の単色光(半値幅 20 nm)を照射しながら測定した。

3．結果および考察

作製したフォトコンダクタ(Spiro|AuNP|TiO_2)は半透明(光透過率~60%)であり AuNP の LSPR によって青色を示す。その光電流応答(I_{light}-I_{dark}、バイアス電圧 1 V)の波長依存性を Fig. 1b(赤)に示す。Spiro、AuNP、TiO_2 のいずれかを欠く構造の素子に比べ、電流値が可視域にて大きかった。特に、AuNP の LSPR 吸収がみられる波長 570 nm 付近において電流値の差が大きい。これは PICS により、AuNP から電子が TiO_2 の伝導帯に、正孔が Spiro の価電子帯に注入されたためだと考えられる。特に、AuNP|TiO_2 素子と Spiro|AuNP 素子において観測された電流値を加算した値よりも Spiro|AuNP|TiO_2 素子の電流値が明らかに大きいことから、TiO_2 または Spiro の一方だけでは電子と正孔の再結合を十分に防げないものの、電子と正孔がそれぞれ TiO_2 と Spiro に注入されて空間的により大きく分離されれば、再結合が抑制されると考えられる。さらに、Spiro への Li-TFSI のドープ率を上げて導電性を向上させると、光電流値も感光性も改善されることがわかった。

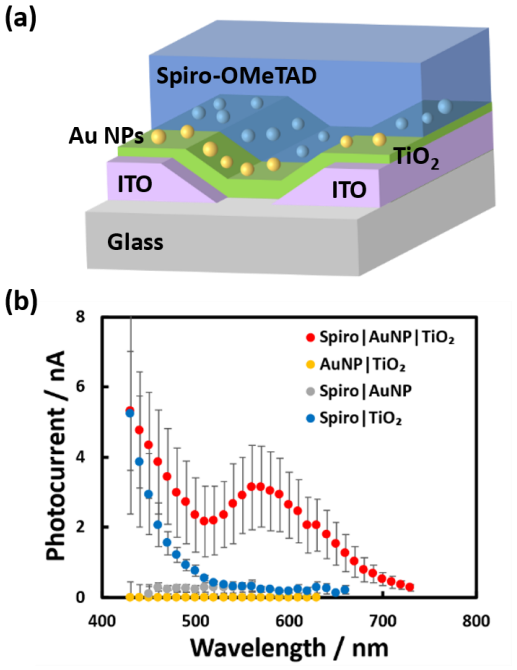


Fig. 1. (a) Structure and (b) photoresponses of the PICS photoconductors.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) T. Tatsuma, Y. Katagi, S. Watanabe, K. Akiyoshi, T. Kawawaki, H. Nishi, and E. Kazuma, *Chem. Commun.* **51**, 6100 (2015).
(3) M.-S. Son, J.-E. Im, K.-K. Wang, S.-L. Oh, Y.-R. Kim, and K.-H. Yoo, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 023115 (2010).
(4) S. Mubeen, G. Hernandez-Sosa, D. Moses, J. Lee, and M. Moskovits, *Nano Lett.* **11**, 5548 (2011).
(5) T. Ishida, S. Toe, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **123**, 30562 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

円偏光照射によるキラル Ag ナノ粒子の作製とそのキラル光学特性

○黒木秀起、石田拓也、立間 徹（東大生研）

Chiral Silver Nanoparticles Fabricated by Circularly Polarized Light and Their Chiroptical Properties

Shuki Kuroki, Takuya Ishida, Tetsu Tatsuma (IIS, The Univ. of Tokyo)

1．目的

プラズモニックなキラルナノ構造体は、光の磁場成分と相互作用することから、可視域における電磁メタマテリアルの構成要素として期待されている。一般的に、その作製方法は電子線リソグラフィー等のトップダウン方式であり、より簡便・低コストで、同時に多量を作製可能なボトムアップ方式の確立が望まれる。そうした観点から当研究室では、円偏光照射により生じるキラルな局在電場分布と、その局在部位における局在表面プラズモン共鳴（LSPR）の緩和過程で生じる、熱正孔による酸化反応を組み合わせ、キラルな PbO_2–Au ナノ構造体を作製してきた [1,2]。本研究では、円偏光照射によって生じる熱電子による還元反応を利用し、優れたプラズモニック金属である Ag のみから構成されるキラルナノ粒子の作製を試みた（Fig. 1）。

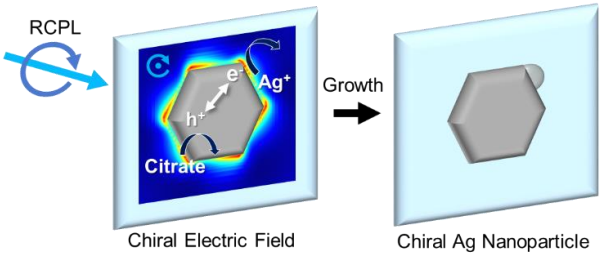


Fig. 1 Proposed formation mechanism of a chiral Ag nanoparticles.

2．実験

（手法 1）$AgNO_3$ とクエン酸ナトリウムを含む水溶液と接するガラス基板に波長 380–450 nm の円偏光を照射することで、基板表面へのキラル Ag ナノ粒子の析出を試みた。（手法 2）事前にアキラルな Ag ナノプレートをガラス基板に担持して、$AgNO_3$ とクエン酸ナトリウムを含む水溶液中に浸漬し、波長 600–700 nm の円偏光を照射することで Ag ナノプレートのキラル形状化を試みた。

3．結果および考察

方法 1 では、円偏光を照射することでガラス基板表面が黄色く着色し、Ag ナノ粒子が析出した。この粒子が LSPR を示す波長域（~430 nm）において、円偏光二色性（CD）が観測されたことから（Fig. 2）、CD が LSPR 由来であることがわかった。作製時に照射する円偏光の回転方向を反転させると、CD シグナルの正負が反転したことから Ag ナノ粒子のキラル源は円偏光であることがわかった。SEM 観察から、サイズ 10–100 nm 程度の、小さな球状粒子や大きな六角形の粒子などが観察され、その一部はキラル形状を有していた。鏡像体過剰率は~36%であった。こうして得られたキラル Ag ナノ粒子の形成過程では、Ag^+とクエン酸の光化学反応によって粒子成長の核となる Ag ナノ粒子が生成した後 [3]、さらに円偏光が照射されることでその粒子周辺にキラルな局在電場分布が生じ、この電場が強い部分で発生した熱電子が溶液中の Ag^+を還元し、キラルな形状に成長したと考えられる（Fig. 1）。

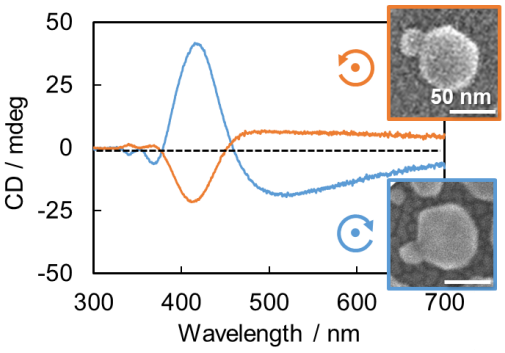


Fig. 2 CD spectra of chiral Ag nanoparticles fabricated by R- or L-CPL irradiation. The insets show the corresponding SEM images.

そこで次に方法 2 により、LSPR による熱電子生成は起こるが、Ag^+とクエン酸の光化学反応は起こらない波長 600–700 nm の円偏光をアキラル Ag ナノプレートに照射したところ、CD シグナルが観測されるようになり、SEM 測定によりキラル粒子が観察された。これらの結果から、キラル形状化は、LSPR に伴う局在電場により生じた熱電子が Ag^+を Ag に還元して生じることが示された。

(1) K. Saito T. Tatsuma, *Nano Lett.*, **18**, 3209 (2018).
(2) K. Morisawa, T. Ishida, T. Tatsuma, *ACS Nano*, **14**, 3603 (2020).
(3) H. Tanimoto, S. Ohmura, and Y. Maeda, *J. Phys. Chem. C.*, **116**, 15819 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$WO_3/BiVO_4$ 接合電極とガス拡散電極を用いた光電気化学的 H_2O_2 合成システム

○中田拓夢[1]，横野照尚[1]（九州工業大学大学院[1]）

Photoelectrochemical hydrogen peroxide synthesis system using a $WO_3/BiVO_4$ heterojunction photoanode and a gas diffusion electrode

Takumu Nakata,[1] Teruhisa Ohno[1] (Kyushu Institute of Technology[1])

1．目的

過酸化水素(H_2O_2)は、汎用性の高いクリーンな酸化還元剤として知られており、近年は次世代燃料電池のエネルギー源として注目されている。現在、過酸化水素の製法としてアントラキノン法が一般的だが、大量生産が可能である反面、希少金属の使用や高圧水素条件を必要とする点や多段合成反応である点など、様々な問題を抱えている。このため、環境負荷が少なく一段階反応である光電気化学的合成法が有望視されている。本研究では、可視光吸収に適したバンドギャップを持つ $BiVO_4$(BVO)と気体の反応性に優れるガス拡散電極(GDE)を用いた、低印加電圧における両極での過酸化水素合成を目的とした。光電極特性向上のため、WO_3 とのヘテロ接合形成を行い、性能の比較を行った。

2．実験

WO_3/BVO 接合電極はスピンコート法により作製した。FTO 基板上に WO_3、BVO の順に製膜した。GDE は、親水性の反応層粉末と疎水性の拡散層粉末を一体形成したカーボン電極を用いた。GDE の反応層には、触媒としてメタルフタロシアニン(MPc, M: Sn, Ni, Co)をそれぞれ用いた。光電気化学測定は、作用極に GDE、対極に WO_3/BVO を用いた 2 極式にて行った。測定中の電極電位の測定には Ag/AgCl 電極を用い、作用極セルと対極セルはナフィオン膜で仕切った。電解液は作用極側に 0.5M NaPi(pH6.5)、対極側に 1M $KHCO_3$(pH7.5)を用いた。対極には測定前に 30 分間 CO_2 バブリングを行った。光源にはソーラーシミュレータ(強度 100mW/cm^2)を用いた。H_2O_2 は 4-アミノアンチピリン比色法により分析した。

3．結果および考察

Fig.1 に、対極に WO_3/BVO, BVO, Pt 電極を用いた際の、2 極間への印加電圧(横軸)に対する GDE(SnPc)の電位変化(縦軸)を示す。GDE(SnPc)では、電極電位+0.5V から H_2O_2 生成が確認された。対極に光電極を用いた場合、光起電力の補助により、白金電極と比べて小さな電圧印加で H_2O_2 生成反応が確認された。特に WO_3/BVO において、反応が開始する印加電圧の変化が顕著に見られた。ヘテロ接合形成の電荷移動促進効果により、過電圧が低下したものと考えられる。

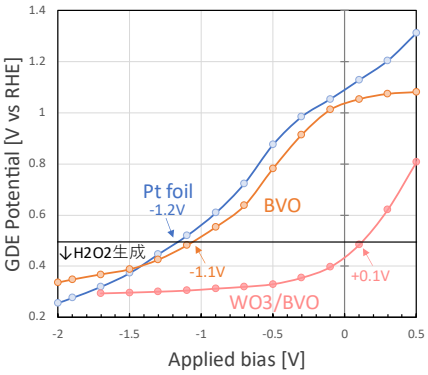


Fig.1 Potential distribution of GDE(SnPc)

Fig.2 に、2 極間電位差を 0.5V としたときの、H_2O_2 の生成濃度及びファラデー効率の経時変化を示す。この時、GDE 側と WO_3/BVO 側の両方での H_2O_2 合成が確認された。時間経過に伴い、GDE 側のファラデー効率は 57%から 43%まで減少し、両極で生成速度の低下が見られた。測定後の WO_3/BVO 電極の XRD 測定から BVO に由来するピークの低下が確認されたことから、BVO の溶解により電気抵抗及び過電圧が増加したと考えられる。また、光電極側での H_2O_2 選択性が低く、酸素生成反応や生成 H_2O_2 の再酸化反応が優先されていると考えられる。

Fig.3 に、無バイアスにおける H_2O_2 生成濃度の経時変化を示す。GDE 側において、WO_3/BVO の光起電力のみによる継続的な H_2O_2 生成が確認された。

本研究の詳細は発表にて議論する。

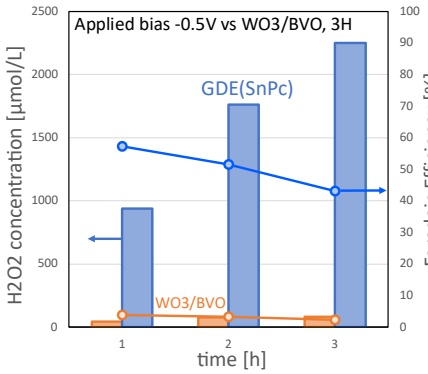


Fig.2 H_2O_2 concentration and Faradaic efficiency

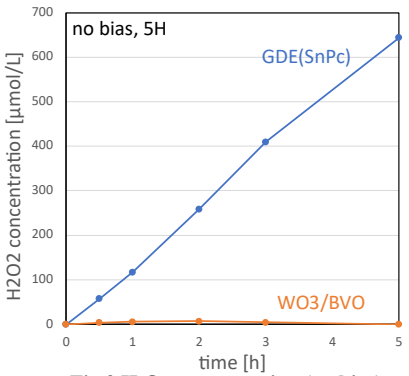


Fig.3 H_2O_2 concentration (no bias)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

学生講演

座長:立間 徹(東京大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:30 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C12(学生講演)] CuO-Sb_2O_3光電極による光電気化学的過酸化水素生成

○吉本 直輝[1]、横野 照尚[1] （1. 九州工業大学大学院）

13:45 〜 14:00

[1C13(学生講演)] 炭酸塩を炭素源とした光還元触媒の合成と評価

○席 熠[1]、加藤 健太[1]、丸尾 容子[1] （1. 東北工業大学）

14:00 〜 14:15

[1C14(学生講演)] ペロブスカイト太陽電池の高温多孔質カーボン電極における高分子バインダー増粘剤の役割と効果

○辻 流輝[1]、田中 健一朗[1]、大石 虹太[1]、塩木 貴也[1]、佐藤根 大士[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

$CuO\text{-}Sb_2O_3$ 光電極による光電気化学的過酸化水素生成

○吉本直輝[1]，横野照尚[1]（九州工業大学[1]）

Photoelectrochemical hydrogen peroxide synthesis by $CuO\text{-}Sb_2O_3$ photoelectrode
Naoki Yoshimoto,[1] Teruhisa Ohno,[1](Kyusyu Institute of Technology[1])

１．目的

現在、次世代のエネルギーキャリアの一つとして注目されている H_2O_2 の約 95%がアントラキノン法により合成されている。アントラキノン法は、Pd などの希少金属を触媒として用い、高圧水素条件下、高温で反応させて合成することから多くの課題が挙げられている。そこで、O_2 還元反応による、安全で環境に優しい光電気化学的生成法が注目されている。本研究では、$CuO\text{-}Sb_2O_3$ 複合層および二層電極を作成し、光電気化学特性と H_2O_2 生成性能の評価を行った。

２．実験

Sb 源に $SbCl_3$、Cu 源に $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ を使用し、スプレー法により $CuO\text{-}Sb_2O_3$ 複合層電極を作成した。また、CuO をスプレー法、Sb_2O_3 を CBD 法で成膜し、$CuO\text{-}Sb_2O_3$ 二層電極を作成した。光電気化学測定は、作用極に $CuO\text{-}Sb_2O_3$ 光電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt コイルを設置した 3 極式の H 型セルを用いて、O_2 バブリング下で測定した。電解液には 0.1M リン酸バッファー(pH7.8)、光源には Xe ランプ(100mW/cm2 , 420<λ<800nm)を用いた。

３．結果および考察

3-1　複合層および二層電極の物性評価

最適化した条件で作成したそれぞれの光電極の XRD 測定からは、CuO 及び Sb_2O_3 のピークが確認された。また、EDS マッピングより Cu 及び Sb が電極全体に均一に分布していることから、CuO 及び Sb_2O_3 が成膜されていることが確認された。Tauc プロット及び Mott-schottky プロットより、バンド図(Fig.1)を作成した結果、可視光を吸収し、O_2 還元反応により H_2O_2 を生成することができることが分かった。さらに、二層電極に関しては、n 型である Sb_2O_3 と p 型である CuO の p-n 接合が形成していることがわかった。

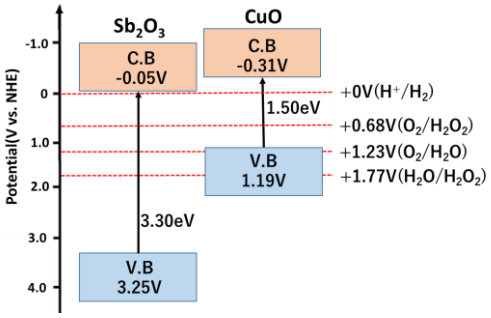


Fig.1 band diagram of $CuO\text{-}Sb_2O_3$ two-layer electrode

3-2　複合層および二層電極の H_2O_2 生成特性の比較

次に、それぞれの光電極の CA 測定(Fig.2)を行った。CA 測定の結果、二層電極の方が、光電流値も大きく、安定していることが示された。これは、Sb_2O_3 と CuO の p-n 接合によるものであると予想される。3h 測定後の H_2O_2 生成量(Fig.3)に関しても、二層電極は複合層電極の 2 倍の生成量を示し、電極の劣化も抑えられていた。また、1h 測定後のファラデー効率に関しては、複合層電極が 21%に対して、二層電極は 30%という結果が得られた。複合層電極では H_2O_2 により Cu イオンが溶出し、フェントン反応が進行したことから、H_2O_2 生成量の低減及び光電極の急速な劣化が起きたのではないかと考えられる。一方、二層電極に関しては、Sb_2O_3 層が保護層として働き、Cu イオンの溶出を防ぎ、フェントン反応の進行を抑えていることが予想される。

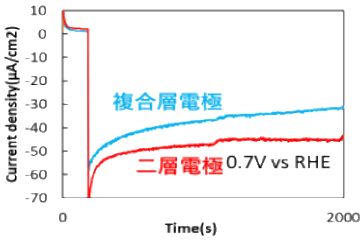


Fig.2 CA test

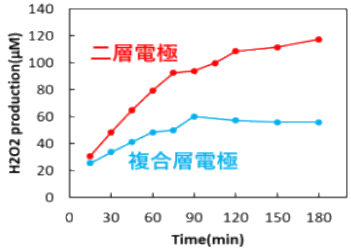


Fig.3 H_2O_2 production

しかし、長時間の測定では、二層電極に関しても、電極の劣化が生じていることが確認された。そのため、電極の劣化を防ぐためとファラデー効率の向上を目的として、TiO_2 や SnO_2 等の表面修飾について検討を進めたところ、SnO_2 の表面修飾の最適化条件において電極の安定化とファラデー効率の向上が観測されている。実験条件やそれらの効果の詳細については、発表の際に説明を行う。

(1) Ying Wang et al., Journal of Alloys and Compounds. 727, 469-474 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1C13

炭酸塩を炭素源とした光還元触媒の合成と評価

○席熠达[1]、加藤健太[2]、丸尾容子[1,2]（東北工大[1]，東北工大院工[2]）

Synthesis and evaluation of photoreduction catalysts using carbonate as carbon source

YIDA XI , Kenta Kato and Yasuko Yamada Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的:酸化チタン(IV)(TiO_2)は光触媒の一種であり、二酸化炭素(CO_2)からメタン(CH_4)や一酸化炭素(CO)へ光還元できることが報告されている。CO_2 の光還元を目指し、Au/TiO_2 触媒を用いて気体系で検討を行ってきたが効率が低いという問題があった。気体系では Au/TiO_2 表面に水分子と CO_2 分子が同時に近接する必要があると考えられる。そこで本研究では、カーボン供給源として炭酸カルシウム($CaCO_3$)を混合した $Au/TiO_2/CaCO_3$ 触媒を合成し、構造確認を行い、合成物質を用いて光還元性能評価を行い、結果を検討した。

２．実験:TiO_2(Anatase)と $CaCO_3$ をメノウ乳鉢で混合し、その上にテトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物($HAuCl_4 \cdot 4H_2O$)を用いて Au ナノ粒子を担持させた。合成した触媒は XRD,SEM,TEM,XPS による評価を行い、石英ろ紙上に堆積させ照射試料とした。試料はガスセルに入れ N_2 置換を行い、キセノンランプ (平均照度:3161μW/cm^2) を光源として照射し FT-IR で評価を行った。

３．結果および考察:XRD 測定より TiO_2 はアナターゼ型、$CaCO_3$ はカルサイト型であることが明らかになった。また SEM 観察により $CaCO_3$ は TiO_2 粒子の中にμmオーダの粒子として存在していることが明らかになった。TEM による Au ナノ粒子のサイズ評価の結果、$CaCO_3$ 含有量(17、29、67wt.%)により粒子サイズは異なるが 5～14 nm であり、密度は 1.0×10^2～1.6×10^3 number/μm^2 であった。Au ナノ粒子のサイズは $CaCO_3$ 含有量 29wt.%のものが一番小さく、次いで 67、17wt.%となっていた。また密度は 29 wt.%のものが一番大きく、次いで 67 、17 wt.%となっていた。

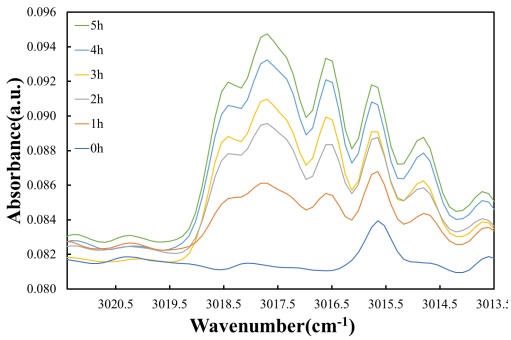


Fig.1 FT-IR spectra of CH_4

XPS 表面分析より $CaCO_3$ 含有量 17、29wt.%試料の Au 4f スペクトルから 84.4、88.2 eV に現れた 2 つのピークは Au/TiO_2 のピーク位置と一致していた。この結果から Au 粒子は TiO_2 表面に担持され、$CaCO_3$ 表面に担持されづらいと考えられた。また、O 1s スペクトルから 529.6 eV に Au-O に起因するピークが確認され Au 粒子は Ti-O-Au の結合を形成して TiO_2 表面に担持されると考えられた。

N_2 置換による光照射の結果ガスセル中には CH_4 と CO の生成が確認された。CH_4 は全ての試料で確認されたが CO は確認されないものもあった。この結果から混合した $CaCO_3$ 中のカーボンと水分子によって光還元が起こっていると考えられた。試料として $Au/TiO_2/CaCO_3$(29wt.%)を用いた時の CH_4 の FT-IR スペクトルを Fig.1 に、照射時間と CH_4, CO 生成量の関係を Fig.2 に示す。

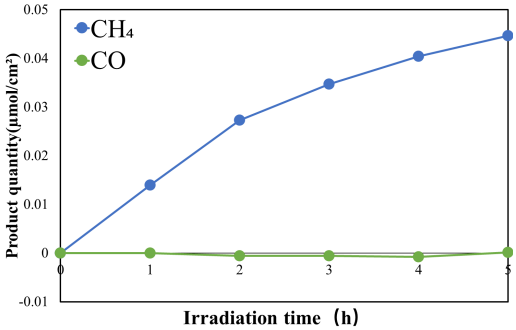


Fig.2 Relationship between irradiation time and amount of CH_4 and CO

$CaCO_3$ 含有量 17、29、67wt.%の試料に対する照射時間あたりの CH_4 生成量はそれぞれ 24、40、36 nmol/h となっていた。これらの結果から還元生成される CH_4 生成量は Au ナノ粒子サイズが小さく、密度が大きいものが多い傾向にあった。また、CO の生成は $CaCO_3$ 含有量 17wt.%の試料で確認された。

本研究により $CaCO_3$ を TiO_2 に混合し Au ナノ粒子を担持させた触媒を合成し、N_2 置換による光照射の結果から触媒中の炭酸塩の炭素と水分子で光還元が起こり、$CaCO_3$ 含有量による Au ナノ粒子サイズまたは密度が CH_4 生成量及び CO 生成量に影響を与えると考えられた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト太陽電池の高温多孔質カーボン電極における高分子バインダー増粘剤の役割と効果

○辻 流輝(D3, r2g128@gmail.com)[1], 田中 健一朗[1], 大石 虹太[1], 塩木 貴也[1] 佐藤根 大士[1], 伊藤 省吾[1]
(兵県大[1])

The Role and Effect of Polymer Binder Thickeners in High Temperature Porous Carbon Electrodes for Perovskite Solar Cells

Ryuki Tsuji,[1] Kenichirou Tanaka,[1] Kouta Oishi,[1] Takaya Shioki,[1] Hiroshi Satone,[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]．そのため，炭素電極は本 PSC において重要な部材である．しかし，本 PSC の高性能化において，炭素電極の多孔性や印刷性を正確に制御する必要があった．そこで本研究では，炭素ペースト中の高分子バインダー増粘剤の種類と量を比較することで最適化を行い，同時に高分子バインダー増粘剤の役割と効果を明らかにすることを目的とした(Fig. 1).

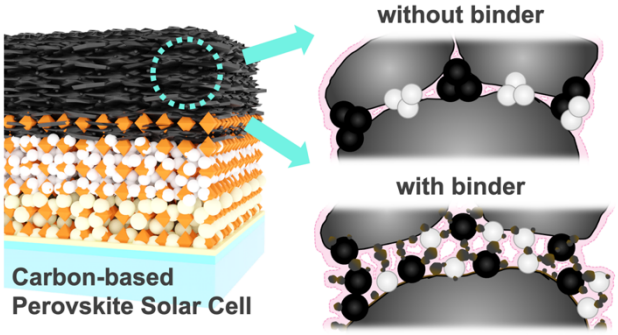


Fig. 1. Carbon-based perovskite solar cell with/without polymer binder thickener.

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, 6 種類の高分子バインダー増粘剤を含む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

カーボンペーストの粘性を，レオメーターを用いて調べたところ，高分子バインダー増粘剤の種類によって，粘性が大きく変化することがわかった．また，高分子バインダー増粘剤を添加することで，カーボン電極に多孔性を付与できることがわかった．多孔性は高分子バインダー増粘剤の種類によって変化し，より多孔性が高いほど MPLE-PSC デバイスの PCE 値が高くなる傾向が確認された(Fig. 2)．以上の結果から，より高性能な炭素電極の作製には，高分子バインダー増粘剤の種類と添加量を調整することが必要不可欠であることが明らかとなった．

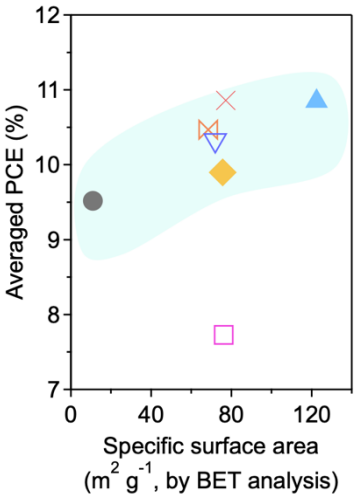


Fig. 2. Relationship between the specific surface area of carbon electrode with polymer binder thickeners and PCE value of the devices.

(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

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

特別講演

座長:村越 敬(北海道大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C15(特別講演)] 微粒子光触媒を用いる水からの水素製造の現状と展望

○堂免 一成 （1. 東京大学・信州大学）

14:45 〜 15:00

[1C15-15-2add] 全体討論

15:00 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

微粒子光触媒を用いる水からの水素製造の現状と展望

○堂免一成[1,2]（信州大[1]，東京大[2]）

Current Situation and Prospects of Hydrogen Production from Water using Particulate photocatalysts
Kazunari Domen,[1,2] (Shinshu Univ.,[1] Univ. of Tokyo[2])

１．はじめに

最近環境問題・エネルギー問題に関連して水素エネルギーへの関心が高まっている．現状，水素はほとんど化石資源からつくられ二酸化炭素の排出を伴っており“グレイ水素”と呼ばれることがある．発生する二酸化炭素を地中に貯留してしまう(CCS)場合には，“ブルー水素”と呼ばれる．これに対し，再生可能エネルギーを用いて水から水素を製造し，二酸化炭素の排出を伴わない場合“グリーン水素”と呼ばれる．現在“グリーン水素”製造の最も現実的な方法は，太陽光発電や風力発電の電気エネルギーを用いて水を電気分解する方法であろう．ここでは太陽エネルギーを用いた微粒子光触媒による“グリーン水素”製造の特徴，現状と課題・今後の展望について述べたい．

２．微粒子光触媒の開発

微粒子光触媒による水分解は 1 種類の光触媒を用いる方法（1 段階法）と 2 種類の光触媒を用いる方法（Z-スキーム型 : 2 段階法）が現在検討されている．前者は最もシンプルな水分解法であり，将来的に高効率の太陽エネルギーから水素エネルギーへの変換効率(STH)が実現されれば大規模な実用化に最も有望な手法と考えられる．このような光触媒の中で紫外光応答型ではあるが，Al ドープ $SrTiO_3$ は数百ナノメートルの微粒子で適切な水素生成および酸素生成助触媒を用いると，内部量子収率ほぼ 100%で水を水素と酸素に分解できる[1]．可視光応答型光触媒も近年種々開発が行われている．筆者らのグループは（オキシ）ナイトライド系やオキシサルファイド系の材料を用いて現在利用可能な波長領域が約 650 nm 付近まで伸びた水分解光触媒の開発に成功している．ただし，このような光触媒の場合，量子収率および STH の向上が課題である，2 段階（Z-スキーム型）水分解法は，用いられる光触媒の種類・組み合わせはより多彩になる．これらの組み合わせの中で現在もっとも STH が高いものは約 1.2%に達している[2]．

３．大面積への展開

微粒子光触媒の場合、大面積への展開は比較的容易である。大面積への展開の仕方にはいくつかの方法が考えられる。筆者らがこれまで 1 段階水分解光触媒を用いて検討してきた手法は、ガラス基板の上にナノシリカと光触媒を混合塗布し固定化したもの（光触媒シート）を、水分解パネルと呼ぶ容器内に入れたものである。25 cm 角の受光面積をもつ水分解パネルを 1600 枚並べて、受光面積 100 m^2 のシステムを構築した[3]。このシステムは、水素と酸素の混合気体に飽和水蒸気が混入した気体が発生するので、水素を分離する必要がある。この分離には、適切な分離膜を用いて分離することが可能である。

４．課題と今後の展望

上記に述べたような手法で、微粒子光触媒を用いると比較的容易に太陽エネルギーと水からの“グリーン水素”製造プロセスを大面積かすることが可能である。このような手法を近い将来実用化するための課題は以下のようなものと考えられる。もっとも肝心な課題は、太陽エネルギー変換効率 5%を超えるような光触媒シートの開発である。（我々のプロジェクトの試算では、STH=5%が実用化の目安となる。）さらに、光触媒の大量生産法および劣化した光触媒の再生法の確立も必要である。また、大面積に展開する場合に安価で太陽光照射下で安定な光触媒シートや水分解パネルを開発することも重要である。さらに水蒸気の混ざった酸水素混合気体から水素を分離する効率の良いシステムの構築も今後の課題である。最後に生成した水素を大量に高圧で貯蔵するとコストが高くなる。したがって、生成した水素は大量に貯蔵することなく。安価に貯蔵・輸送が可能な水素キャリヤや燃料にできるだけ連続的に変換することが望ましい。現在、このようなことを念頭に、種々の方面から開発が進められている。

(1) T. Takata, Y. Sakata, T. Hisatomi, K. Domen et al., *Nature* **581**, 411 (2020).
(2) Q. Wang, T. Hisatomi, K. Domen et al., *Nat. Mater.* **18**, 827 (2019).
(3) H. Nishiyama, T. Yamada, K. Domen et al., *Nature* **598**, 304 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

15:00 〜 15:30 (2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S3)

[1C15-15-2add] 全体討論

©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

一般講演

座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質·材料研究機構)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:30 ～ 16:15 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C16(一般講演)] 可視光吸収型の半透明な窒化タンタル光電極による酸素生成反応

○東 智弘[1]、西山 洋[2]、堂免 一成[2,3] （1. 宮崎大学、2. 東京大学、3. 信州大学）

15:30 ～ 15:45

[1C17(一般講演)] オゾンと光触媒の複合による VOCの分解

○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] （1. 神奈川県立産業技術総合研究所）

15:45 ～ 16:00

[1C18(一般講演)] p型プラズモン誘起電荷分離を利用した可視光応答型光触媒の検討

○髙橋 幸奈[1,2]、山鳥 勇人[1]、八尋 祐馬[1] （1. 九州大学、2. JSTさきがけ）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

可視光吸収型の半透明な窒化タンタル光電極による酸素生成反応

○東 智弘[1]，西山 洋[2]，堂免 一成[2,3]（宮崎大[1]，東京大[2]，信州大[3]）

Oxygen Evolution Reaction from Water Using Visible-Light-Absorbing Semitransparent Ta_3N_5 Photoelectrodes

Tomohiro Higashi,[1] Hiroshi Nishiyama,[2] and Kazunari Domen[2,3] (Miyazaki Univ.,[1] Univ. of Tokyo,[2] Shinshu Univ.[3])

１．目的

タンデム型の光電気化学（PEC）セルを用いた水の分解による水素生成反応（HER）および酸素生成反応（OER）が検討されている[1]。タンデム型 PEC セルは、一段目に高い光透過率を有する可視光応答型の透明光電極と、二段目に透明な光電極からの透過光を吸収して水の分解反応を駆動できる電極から構成されている[2]。これまでに、600 nm までの光を水の分解反応へ利用できる OER 用の窒化タンタル（Ta_3N_5）透明光電極の開発が進められてきた[3,4]。半透明 Ta_3N_5 光電極と二直列 $CuInSe_2$（CIS）太陽電池とを組み合わせて構築したタンデム型 PEC セルは、7%の太陽光－水素（STH）エネルギー変換効率を達成している[3]。しかし、水分解反応の開始から 30 分程度で STH 値は 4%以下にまで低下してしまうことが問題であった。

そこで本研究は、Ta_3N_5 透明光電極の OER における長寿命化とタンデム型セルでの STH 値の向上を目的とし、Ta_3N_5 の成膜条件および助触媒層での表面修飾条件を検討した。Ta_3N_5 透明光電極の光学特性および半導体特性が与える PEC 酸素生成反応への影響について精査した結果を報告する。

２．実験

n 型 GaN 被覆サファイア（GaN/Al_2O_3）または両面研磨石英（SiO_2）を Ta_3N_5 薄膜の基板に用いた[2,3]。高周波マグネトロンスパッタリング法によって、基板上に 600 nm 厚の Ta 薄膜を成膜した。Ta 薄膜をアンモニアガス雰囲気下で窒化し Ta_3N_5 薄膜を得た。インジウムはんだを用いてリード線を取り付け、絶縁が必要な部分をエポキシ樹脂で被覆して光電極として用いた。液滴法またはスピンコート塗布法によって Ta_3N_5 光電極表面に $NiFeO_x$ 助触媒を担持した[4]。$NiFeO_x$ を担持した Ta_3N_5 透明光電極を作用極、Ag/AgCl/sat'd KCl を参照極、コイル状 Pt 線を対極にそれぞれ用い、Ar ガス雰囲気下で疑似太陽光（AM 1.5G）を照射して PEC 測定をおこなった。GaN/Al_2O_3 基板上に作製した Ta_3N_5（$Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$）光電極と HER 用の Pt/Ni 板を備えた二直列 CIS（Pt/Ni/dual-CIS）からなるタンデム型 PEC セルを構築し、$Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ 光電極面から疑似太陽光を照射した。タンデム型 PEC セルが生成した光電流は、マルチメーターによって計測した。

３．結果および考察

$NiFeO_x$ を担持した $Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ および Ta_3N_5/SiO_2 は、疑似太陽光照射下の 1.23 V vs. 可逆水素電極（RHE）で、それぞれ 7.4 mA cm^{-2} と 6.0 mA cm^{-2} の光電流を生成した。これらの光電流値は、疑似太陽光照射下における Ta_3N_5 の理論光電流値に対して、それぞれ約 60%と約 50%に相当する。基板や $NiFeO_x$ 修飾法に依らず、OER の開始電位は 0.65 V vs. RHE であった。紫外・可視透過吸収スペクトル測定の結果から、600 nm よりも長波長側における $NiFeO_x/Ta_3N_5$ の光透過率は、70%程度であることがわかった。スピンコート塗布法を用いて $NiFeO_x$ を表面修飾した $Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ は、液滴法を用いて $NiFeO_x$ を修飾した $Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ よりも高い耐久性を示した。

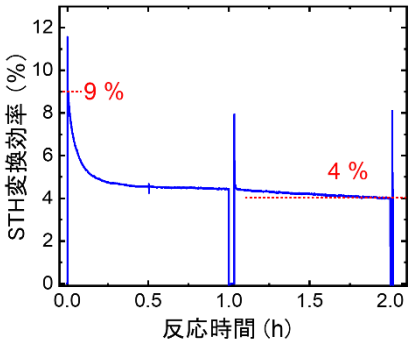


図 1. $NiFeO_x/Ta_3N_5/GaN/Al_2O_3$ 透明光電極と Pt/Ni/dual-CIS の組み合わせからなるタンデム型セルの STH 変換効率の経時変化。電解液：1.0 M KOH（pH = 13.8）。

タンデム型 PEC セルでの水の全分解反応において、光照射の開始直後では 9%の STH 値を示した。また、反応開始から徐々に STH 値は減少したが、2 時間後でも 4%の STH 値を維持した（図 1）。耐久性試験後での試料の X 線光電子分光測定の結果から、Ta_3N_5 表面に TaO_x 絶縁層が形成していることが明らかになった。この TaO_x 層は、Ta_3N_5 と $NiFeO_x$ 助触媒との間のキャリア輸送効率を低下させると考えられる[5]。

(1) J. H. Kim *et. al*., *Nat. Commun*. **2016**, *7*, 13380.　(2) T. Higashi *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed*. **2019**, *58*, 2300.
(3) T. Higashi *et al*., *ChemSusChem* **2020**, *13*, 1974.　(4) T. Higashi *et al*., *Energy Environ. Sci*. **2022**, *15*, 4761.
(5) K. Seki *et al*., *J. Phys. Chem. Lett*., **2022**, *13*, 10356.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オゾンと光触媒の複合による VOC の分解

○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]（(地独)神奈川県立産業技術総合研究所[1]）

Decomposition of VOCs Using Ozone and Photocatalyst
Kengo Hamada[1], Tsuyoshi Ochiai[1], Daisuke Aoki[1], Yasuhisa Akutsu[1], Yasuo Hirabayashi[1] (KISTEC[1])

1．目的

光触媒やオゾンをはじめとする促進酸化技術(AOPs)は，その強い酸化分解力から環境浄化分野での応用が期待されている[1,2]．しかし，一部の揮発性有機化合物(VOC)は光触媒やオゾンとの反応で完全分解に至らず，中間生成物を生成することが知られている[3]．そこで本研究では，VOC の分解性能の向上を目的に光触媒とオゾンを複合したときの分解性能および分解挙動について調査した．VOC 除去量と二酸化炭素生成量を計測する従来の評価手法に加えて，反応後のガスを捕集，抽出することで中間生成物を観測した．

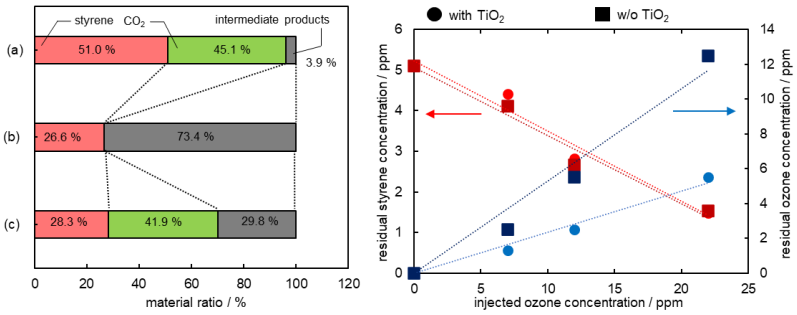


Fig. 1. (left) carbon material balance on each reaction ((a); with TiO_2, (b); with O_3 (c); with TiO_2 and O_3). (right) Relationship between injected ozone concentration and residual styrene (reds), and ozone (blues) concentration on decomposition of styrene using photocatalyst and ozone treatment.

2．実験

反応器(0.5 L)に光触媒試料を設置し，スチレンガス(25℃， 50%RH， 5 ppm)およびオゾンガス(12 ppm または 0 ppm)を通気した．反応器内の試料には，外部から紫外光(30 mW/cm^2 :310-380 nm)を照射した．反応器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 GC 法で，オゾンガスの濃度を検知管法で計測した．また，中間生成物は捕集管で採取後，二硫化炭素で捕集成分を抽出し GCMS 法で観測した．

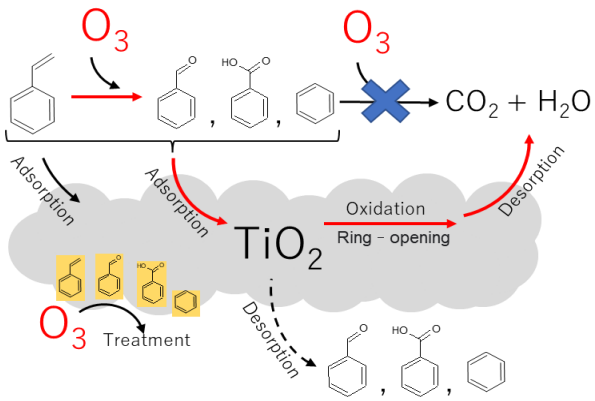


Fig. 2. Proposed mechanisms of the decomposition of styrene using photocatalyst and ozone treatment.

3．結果および考察

オゾン単一の処理(b)では，スチレンの除去能力は高いものの，二酸化炭素の生成が見られなかった．一方，光触媒とオゾンを組み合わせた反応(c)では，(b)と同程度のスチレン除去量を示し，且つ，光触媒単一の処理(a)と同程度の二酸化炭素生成を示した．また，反応(c)では，反応器出口のオゾン濃度が反応(b)の半分以下まで低減された(Fig. 1)．溶媒抽出法による GCMS 分析の結果，反応(c)では，反応(b)と同様にベンゼン，ベンズアルデヒド，安息香酸のピークが検出されたが，いずれの成分も反応(b)に比べてピーク強度は減少した．以上のことから，単一の処理に比べて光触媒とオゾンを併用した系では，中間生成物の生成が抑制され，スチレンの分解性能が向上することが示された．また，光触媒はスチレンや中間生成物を分解するだけでなく，表面でオゾンを捕捉し，排気されるオゾンガス濃度を抑制する働きがあることが示唆された(Fig. 2)．本研究の成果は，光触媒の応用における戦略や設計指針に寄与できるものであり，光触媒製品の開発，品質の管理への応用に期待できる．また、講演番号 1M02 では，高効率な電解オゾン生成が可能な白金ナノスポンジ電極の創製についても報告する．

(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

p 型プラズモン誘起電荷分離を利用した可視光応答型光触媒の検討

○髙橋幸奈 [1,2]，山鳥勇人 [1]，八尋祐馬 [1]（九大 [1]，JST さきがけ [2]）

Investigation of Visible Light-responsive Photocatalysts Based on p-Type Plasmon-induced Charge Separation

Yukina Takahashi,[1,2] Yuto Yamadori,[1] and Yuma Yahiro[2] (Kyushu Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

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，光の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，半導体と組み合わせた金属ナノ粒子に，共鳴波長の光を照射すると，金属ナノ粒子から半導体に電荷が移動する．これをプラズモン誘起電荷分離(PICS)と呼び，可視域から近赤外域の光を利用する光電変換や光触媒，センシングなどへの応用が期待されている [1]．従来，組み合わせる半導体は n 型が主であり，その場合は半導体上で還元反応が，金属ナノ粒子上で酸化反応が進行する．そのため，ナノ粒子として銀などを用いると，生じた酸化力で粒子自身が酸化溶解するため，実用上は金以外の金属をナノ粒子の材料として採用することは困難であった．しかし，p 型半導体を用いれば，半導体側で酸化反応が，金属ナノ粒子側で還元反応が進行するため，金属ナノ粒子の酸化溶出が抑制できると考えられる．そこで，我々は p 型半導体を用いた PICS が可視光応答型光触媒として利用できる可能性を検討し，従来系の欠点であった安定性の問題の克服を試みた(Fig. 1).

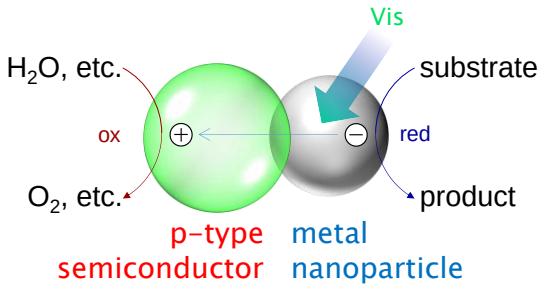


Fig. 1. Schematic illustration of visible light-responsive photocatalysts based on p-type PICS.

2．実験

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に，スパッタリング法で p 型半導体膜を製膜した．その上に，真空蒸着法で金属薄膜を積層して焼成することで，金属ナノ粒子担持 p 型半導体電極を得た．光電気化学測定は三電極系で行い，作用極に作製した電極を，参照極に銀／塩化銀電極を，対極に白金線を用いた．電解液は，基質として 5 mM アセトアルデヒドを含む 0.5 M 硫酸ナトリウム水溶液を用い，測定前に窒素を 1 時間バブリングしてから使用した．光電流測定時の印加電位は，暗所での開放電位(0 V vs. OCP)とした．光源は，疑似太陽光に UV カットフィルター(<500 nm)を装着して用いた．キャラクタリゼーションは，UV-vis スペクトル測定，走査型電子顕微鏡(SEM)などにより行った．

3．結果および考察

半導体に酸化銅を，金属ナノ粒子に銅を用いて光活性電極作製した．電極の UV-vis スペクトルおよび電極表面の SEM 観察により銅の担持を確認した．作製した光活性電極を用いて，アセトアルデヒド存在下での光電流測定を行ったところ，安定したカソード光電流が見られた(Fig. 2(a)). これは，銅ナノ粒子上ではアセトアルデヒドの還元反応が，対極上ではアセトアルデヒドの酸化反応が進行したことに基づく光電流であると推察される．また光電位測定においても同様に安定した電位のシフトが観察された(Fig. 2(b)). なお，銅を担持しない酸化銅のみの場合では光電流・光電位のいずれについても光応答は見られなかったことを確認している．さらに，この光活性電極は，測定の一週間後であっても光応答が見られたことから，従来系よりも高い安定性を持つことが明らかとなった．酸素など他の基質の還元も可能であり，本系は光触媒としての応用が期待できることが明らかとなった．

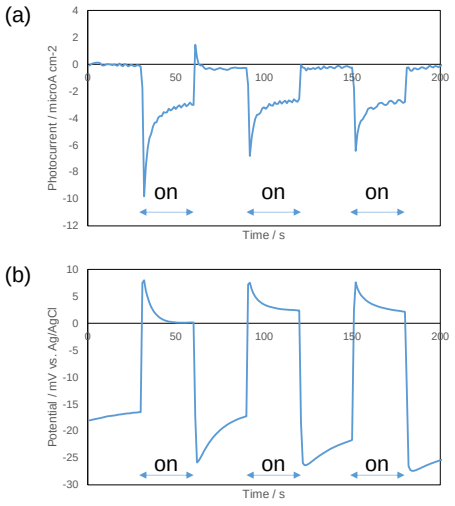


Fig. 2. (a) Photocurrent and (b) photopotential of the ITO/CuO/Cu photoelectrode in 0.5 M Na_2SO_4 aqueous solution containing 5 mM acetaldehyde under visible light irradiation (>500 nm, 100 mW cm^{-2}).

(1) Y. Tian, T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演・大会学生会員講演

座長:西 弘泰(富山大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 17:15 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C19(一般講演)] 種々の金属種を還元電極とした繊維状電極/電解質膜複合体の気相 CO_2還元反応特性

○里 紗弓[1]、渦巻 裕也[1]、鴻野 晃洋[1]、蓑輪 浩伸[1]、荒武 淳[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）

16:30 〜 16:45

[1C20(一般講演)] 低転位密度 InGaNを用いた光電極の寿命向上と気相 CO_2還元反応特性

○渦巻 裕也[1]、里 紗弓[1]、鴻野 晃洋[1]、蓑輪 浩伸[1]、荒武 淳[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）

16:45 〜 17:00

[1C21(大会学生会員講演)] $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(111)薄膜を触媒とした水電解における酸素生成活性

○畑上 絢太郎[1]、西尾 和記[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1,2] （1. 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系、2. 東京大学大学院 理学系研究科 化学専攻）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

種々の金属種を還元電極とした繊維状電極/電解質膜複合体の気相 CO_2 還元反応特性

○里紗弓，渦巻裕也，鴻野晃洋，蓑輪浩伸，荒武淳，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）

Properties of Gas-phase CO_2 Reduction Reaction
with Various Metal Fiber Electrodes on Proton Exchange Membrane
Sayumi Sato, Yuya Uzumaki, Akihiro Kohno, Hironobu Minowa, Atsushi Aratake, and Takeshi Komatsu
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation)

１．目的

光電気化学的 CO_2 還元には電解液中の溶存 CO_2 を還元する系(溶存系)が広く用いられている。我々は還元反応場により多くの CO_2 を供給するため、還元電極と電解質膜を接合した複合体を用いて気相 CO_2 を直接還元する系(気相系)を検討している。これまで、CO_2 の拡散が容易な繊維状 Cu を還元電極に用いることで、気相 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 [1]。本研究では、報告例が少ない気相系において、これまでの Cu に加え種々の金属種の繊維状電極を用いて複合体を作製し、ファラデー効率を評価したので報告する。

２．実験

還元電極の材料として、これまでの Cu に加え、溶存系の既報 [2] で、主に CO を生成するとされる Au と Ag、主に H_2 を生成するとされる Pt と Ni を選定した。還元電極にはそれら 5 種金属の繊維状電極を、電解質膜には Nafion™ を用い、それらを 3 MPa、150℃の条件で熱圧着することで複合体を作製した [1]。光電極には、光電気化学的 CO_2還元反応の進行が報告される NiO/AlGaN/n-GaN/Sapphire を用いた [3,4]。複合体を酸化反応槽と還元反応槽を隔てるようそれぞれ設置した。還元槽に CO_2(純度 99.9%以上)を 5 sccm で流し、酸化槽に 1.0 mol/L KOH 水溶液を満たした。Xe 光源(朝日分光、MAX-303)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 2.3 cm^2)に照射した。光電極－還元電極間の光電流を、ポテンショスタットを用いて測定した。還元槽の生成ガス(H_2、CO、CH_4、C_2H_4)をガスクロマトグラフで、生成液体(HCOOH、HCHO、CH_3OH、C_2H_5OH)を液体クロマトグラフ、ガスクロマトグラフ質量分析計でそれぞれ定量した。

３．結果および考察

Cu、Au、Ag、Pt、Ni の還元電極について、光照射から 3 h までの平均の光電流密度(光電極の面積で規格化)を算出すると、それぞれ 0.15 mA/cm^2、0.16 mA/cm^2、0.15 mA/cm^2、0.16 mA/cm^2、0.15 mA/cm^2 であった。5 種の電極で光電流密度に大きな差異がないことから、還元反応に消費された電荷量は同程度であることが分かった。還元槽では CO、HCOOH、H_2 が検出され、その他の CO_2 還元生成物は検出限界以下であった。光照射から 3 h までに還元槽で検出された CO_2 還元生成物 x の量を n_x とすると、Cu では n_{HCOOH} が 5.6 μmol、Au では n_{CO}、n_{HCOOH} がそれぞれ 15 μmol、1.4 μmol、Ag では n_{CO}、n_{HCOOH} がそれぞれ 0.20 μmol、0.26 μmol であった。Pt と Ni では、H_2 のみが検出された。

光電流値を全反応電荷量 C_{total} に、n_x を x の反応電荷量 C_x にそれぞれ換算し、C_{total} に対する C_x の割合としてファラデー効率 FE_x を算出した。その結果、Cu では FE_{HCOOH} が 30%、Au では FE_{CO} が 70%、FE_{HCOOH} が 6.4%、Ag では FE_{CO} が 1.1%、FE_{HCOOH} が 1.4%であり、金属種によってファラデー効率が異なることが分かった(Fig. 1)。ただし、一部の金属種で溶存系の既報 [2] と異なる傾向が得られ、これには反応条件の違いが影響していると考えられる。

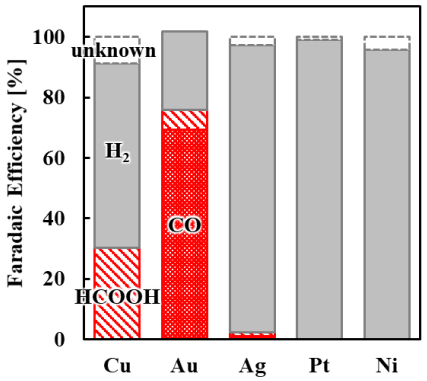


Fig. 1.　Faradaic efficiencies for various metal fiber electrodes.

(1) 里ら，電気化学第89回大会，1B14 (2022).
(2) Y. Hori et al., Electrochemica Acta, **39**, 1833(1994).
(3) S. Yotsuhashi et al., Jpn. J. Appl. Phys., **51**, 02BP07 (2012).
(4) 小野ら，電気化学会第85大会，1Q21 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低転位密度 InGaN を用いた光電極の寿命向上と気相 CO_2 還元反応特性

○渦巻裕也，里紗弓，鴻野晃洋，蓑輪浩伸，荒武淳，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 Stability of Low-dislocation-density InGaN Photoanode and Properties of Gas-phase CO_2 Reduction Reaction

Yuya Uzumaki, Sayumi Sato, Akihiro Kohno, Hironobu Minowa, Atsushi Aratake, and Takeshi Komatsu
(NTT Device Technology Labs, NTT Corporation)

１．目的

窒化インジウムガリウム(InGaN)は In 組成比を増加させることで狭バンドギャップ化できることから、InGaN 光電極は紫外から可視域の太陽光を利用することができ、H_2 生成や CO_2 還元反応の高効率化が期待されている。我々はこれまで InGaN 層での光吸収を最大化することを目的として、サファイア基板上に成長した InGaN 層を厚膜化し、光吸収増による光電流の増加を報告した [1]。しかし、厚膜化は結晶成長時に生じる InGaN 層内の歪みエネルギーを増加させ、層の欠陥(転位)を増加させる。InGaN 光電極の場合、この転位を起点としたエッチング反応が進行し、光電流が光照射時間に伴い低下する問題がある。そこで本研究では、厚膜化した InGaN 層のエッチング反応抑制を目的として、転位密度が極めて低い GaN 基板上に InGaN を成長した光電極を作製し、光電流の安定性を評価した。また、我々が検討している気相 CO_2 を直接還元する系 [2] に本電極を用い、300 h 連続光照射時の CO_2 還元生成物を定量したので報告する。

２．実験

有機金属気相成長法により、GaN 基板、サファイア基板上それぞれに $In_{0.02}Ga_{0.98}N$/n-GaN ヘテロ構造を成長させた。$In_{0.02}Ga_{0.98}N$ は n-GaN から表面方向へ In 組成が増加する(0→2%)構造 [3] とし、厚さは 500 nm とした。薄膜の転位密度 D_S はそれぞれ 4.2×10^7 cm^{-2}、6.3×10^8 cm^{-2} であった。薄膜上に Ni を蒸着し、ホットプレートを用いて空気中、290℃、1 h、熱処理を行い、層状 NiO 助触媒を形成した [4]。光電流の安定性を評価するため、薄膜を光電極、Pt 線を還元電極として、1 mol·L^{-1} NaOH 水溶液に浸した。また、気相 CO_2 還元生成物を定量するため、還元電極として Au 繊維を、電解質膜として Nafion™ を用い、熱圧着により複合体を作製した [2]。複合体を酸化槽と還元槽を隔てるように設置し、酸化槽に 1 mol·L^{-1} KOH 水溶液を用い、還元槽に CO_2 を 5 sccm で供給した。$In_{0.02}Ga_{0.98}N$ の理論吸収波長域(λ ≦ 374 nm)において AM1.5G と同じ強度に調整した光(朝日分光、MAX-350)を照射し、ポテンショスタットを用いて 1.7 V 印加時の光電流を測定した。ガスクロマトグラフを用いて 10 h 毎に生成ガスを、液体クロマトグラフを用いて 300 h 後の生成液体を定量した。

３．結果および考察

GaN 基板上 InGaN 光電極の場合、300 h 連続光照射下で反応し続けた一方で、サファイア基板上の場合は光照射から約 20 h 後に失活した(Fig. 1)。測定後の表面を SEM 観察すると、失活した表面では NiO や InGaN、n-GaN は消失し、サファイアが露出していた。GaN 基板上 InGaN 光電極表面の場合、電極面積の約 60%はエッチピットが占めていたものの、残り約 40%は測定前の状態を維持していた。以上より、GaN 基板上に成長することで InGaN 層の D_S が低減した結果、エッチング反応は抑制され、光電流の安定性向上に効果があったと考えられる。次に、GaN 基板上 InGaN 光電極を気相 CO_2 還元反応に用いたとき、CO_2 還元生成物として CO と HCOOH が検出され、300 h 後の累積生成量はそれぞれ、1187 μmol·cm^{-2}、229 μmol·cm^{-2} であった(Fig. 2)。累積生成量から算出した CO 生成のファラデー効率 FE は 300 h 平均で 40%、HCOOH 生成の FE は 8%であった。これより、GaN 基板上 InGaN 電極を用いることで、300 h 連続光照射の CO_2 還元反応が可能となり、300 h 測定時における CO_2 還元生成物の FE は合計 48%であることを確認できた。

(1) 渦巻ら，電気化学会第 89 回大会，1B15 (2022).
(2) 里ら，電気化学会第 89 回大会，1B14 (2022).
(3) K. Ohkawa, ECS Trans. **66** (1), 135-138 (2015).
(4) Y. Uzumaki et al., Book of Abstract, ICARP, P1-61 (2019).

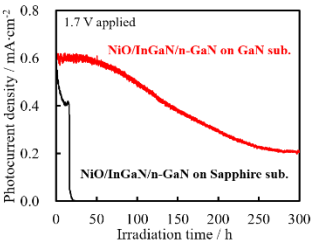


Fig. 1. Photocurrent density with irradiation time using Pt cathode for H_2 production.

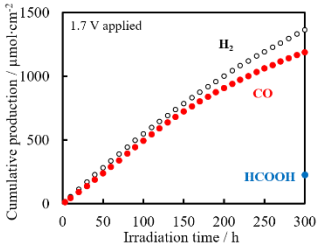


Fig. 2. CO and H_2 productions with irradiation time and HCOOH production after 300 h using Au cathode for CO_2 reduction reaction.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(111)薄膜を触媒とした水電解における酸素生成活性

○畑上絢太郎[1]，西尾和記[1]，清水亮太[1]，一杉太郎[1,2]（東工大[1]，東大[2]）

OER activity of water splitting for $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(111) thin film catalysts
Kentaro Hatagami,[1] Kazunori Nishio,[1] Ryota Shimizu,[1] and Taro Hitosugi[1,2] (Tokyo Tech,[1] Univ. Tokyo[2])

1．目的

水の電気分解は再生可能エネルギーによる水素の量産手段として有力であるが、現在実用化されている水電解装置はイリジウム酸化物(IrO_x)のような希少金属を含有した酸素発生反応の触媒材料を利用している(1)。これに対し、より安価で豊富な酸素発生反応の触媒材料に代替することが水の電気分解普及のために求められている。そこで本研究では、安価な遷移金属で構成される $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ に着目した。これまでに、粉末を利用した $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の酸素発生反応の触媒活性の評価(2)がなされてきたが、薄膜を利用した酸素発生反応における触媒活性の定量研究の報告はない。よって、結晶方位や反応面積を規定できる $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜を活用し、酸素発生反応の触媒活性を評価した。その中で、水素発生反応を行った後に酸素発生反応を行うことで $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜の酸素発生反応の活性が向上することを見出したので報告する。

2．実験

Al_2O_3(0001)単結晶基板上に集電体として Au 薄膜（膜厚 150 nm）を直流スパッタリング法により室温で堆積し、その上に $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜（膜厚 160 nm）を高周波マグネトロンスパッタリング法で堆積した。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜の堆積時には、基板温度(T_{heat})を 500°C、全圧を 1.0 Pa とし、酸素分圧を 0.05 Pa として導入した。作製した薄膜の結晶方位を X 線回折により評価した。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt 線を対極として三極式セルを作製し、サイクリックボルタンメトリー(CV)により酸素発生・水素発生反応の触媒活性を評価した。電解質は 0.1 M の水酸化ナトリウム水溶液 (pH 12.7)を利用した。酸素発生反応には+0.8～+2.0 V (vs. 逆水素電位(RHE))、水素発生反応には−0.8～+0.1 V (vs. RHE)の範囲で電位掃引を行った。

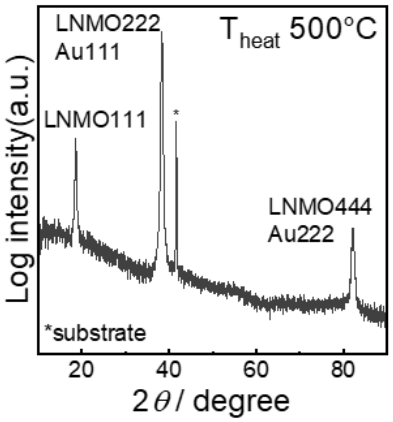


Fig. 1 Out of plane XRD pattern of $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(111)/Au(111)/Al_2O_3(0001).

3．結果および考察

Figure 1 に $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 薄膜の面直 X 線回折パターンを示す。$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ の 111, 222, 444 に由来する回折を示したことから、(111)配向の薄膜であることを確認した。Figure 2 に酸素発生反応における CV 曲線を示す。開放端電圧(~0.4 V vs. RHE)から+2.0 V (vs. RHE)まで掃引した際の酸素発生による電流密度は~10 mA cm^{-2} を示した(Fig.2 青線)。一方で、水素発生反応を経て酸素発生反応を行うと、CV 曲線の電流密度は ~50 mA cm^{-2} (@ 2.0 V vs. RHE)を示し、約 5 倍に増大した(Fig.2 赤線)。以上より、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(111)薄膜の酸素発生反応の活性は、水素発生後に向上できることを明らかにした。

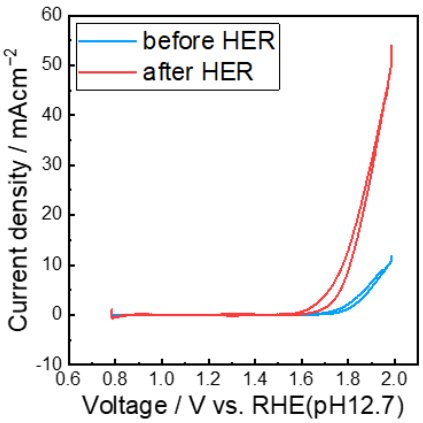


Fig. 2 Cyclic voltammogram before and after hydrogen evolution reaction (HER).

(1) T. Naito *et al.* ChemSusChem 2020, **13,** 5921-5933.
(2) Y. Ren *et al.*, ACS Appl. Energy Mater. 2021, **4**, 10731-10738.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

大会学生会員講演・一般講演

座長:川脇 徳久(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:15 〜 18:00 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[1C22(大会学生会員講演)] 濃度の異なる KOH水溶液中で生成した多孔質アノード酸化ZnO膜の可視光応答光電気化学特性

○江口 知臣[1]、増田 凌也[1]、北野 翔[1]、安住 和久[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

17:15 〜 17:30

[1C23(一般講演)] 酸化鉛ナノ周期構造の光電気化学的成長機構

○西 弘泰[1]、東條 遥[1]、川井 朱理[2]、立間 徹[2] （1. 富山大学、2. 東京大学）

17:30 〜 17:45

[1C24(一般講演)] 硫化カドミウム光触媒の結晶面選択的な光電気化学反応

○長川 遥輝[1]、立間 徹[1] （1. 東京大学生産技術研究所）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

濃度の異なる KOH 水溶液中で作製した 多孔質アノード酸化 ZnO 膜の可視光応答光電気化学特性

○江口知臣，増田凌也，北野翔，安住和久，幅崎浩樹（北海道大学）

Photoelectrochemical properties of porous anodic ZnO films formed in aqueous KOH solution with different concentrations

Tomoomi Eguchi, Ryoya Masuda, Sho Kitano, Kazuhisa Azumi, and Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

１．目的

金属のアノード酸化は，ナノ形態や結晶性などを制御した機能性酸化皮膜を形成できるプロセスであり，高温・高圧条件を必要とせず，短時間での成膜が可能であることから工業的に幅広く利用されている．亜鉛のアノード酸化では，KOH などの塩基性水溶液中においてアノード酸化を行うと，金属亜鉛ナノ粒子が酸化皮膜に分散することによって黒色となることが知られている[1]．最近，当研究室では，この黒色アノード酸化 ZnO 膜を熱処理すると，紫外光しか吸収できない ZnO のバンドギャップが狭まり，可視光応答性を示すことを見出した．KOH 水溶液中で得られる黒色 ZnO 皮膜の形成機構と光応答性について，更なる詳細な検討に興味が持たれる．本研究では，濃度の異なる KOH 水溶液中において亜鉛をアノード酸化することで，物性の異なる黒色多孔質皮膜を作製する．空気またはアルゴン雰囲気における熱処理が皮膜に与える影響を調べ，各条件で作製した皮膜の光電気化学特性を明らかにすることを目的とする．

２．実験

試料の前処理として，純度 99.99% の亜鉛板を H_3PO_4/エタノール溶液中において電解研磨した．アノード酸化は白金板を対極とする二電極電気化学セルを用い，1.0 mol dm^{-3} KOH 電解液中において 4 V，もしくは 0.10 mol dm^{-3} KOH 電解液中において 5 V の定電圧条件にて行い，黒色多孔質皮膜を作製した．熱処理は，大気またはアルゴン雰囲気下で 350℃にて行った．各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て照射する単色光の波長を変化させながら 1.0 V vs RHE でクロノアンペロメトリーを行い，試料の光応答波長について評価した．さらに，カソードルミネッセンス(CL)を用いて試料皮膜の酸素欠陥を調べた．

３．結果および考察

XRD 測定から，1.0 mol dm^{-3} および 0.10 mol dm^{-3} KOH 中で作製したどちらの試料も，ウルツ鉱型 ZnO と金属亜鉛に由来するパターンがみられたことから，皮膜中に結晶性 ZnO と金属亜鉛ナノ粒子が共存していることがわかった．1.0 mol dm^{-3} の KOH 中で作製した試料は，雰囲気にかかわらず熱処理により皮膜の色が黒色から灰色へと変化し，金属亜鉛に由来するピークが消失したことから，皮膜中に分散している金属亜鉛ナノ粒子が酸化されたことがわかった．一方，0.10 mol dm^{-3} KOH 中で作製した皮膜は，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．

作製した試料の光電変換効率(IPCE)スペクトルを Fig. 1 に示す．0.10 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で作製した試料は，熱処理の有無にかかわらず波長 400 nm 以下の紫外光にのみ応答することがわかった．一方，1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で作製した試料では，波長 400 nm 以上の可視光にも応答し，熱処理後は波長 600 nm まで光を利用できることが明らかになった．CL 測定から，1.0 mol dm^{-3} の KOH 中で作製した試料では酸素欠陥に由来する大きなピークが 580 nm 付近に見られたのに対し，0.10 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で作製した試料ではこのピークがほとんど見られなかったことから，試料の可視光応答性は ZnO の酸素欠陥に由来することが示唆された．

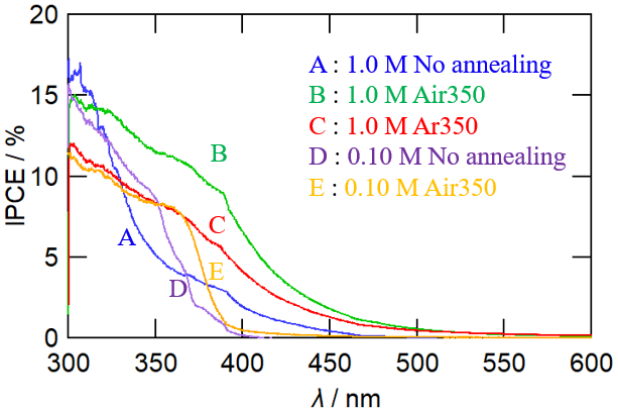


Fig. 1 IPCE spectra of the ZnO films formed by anodizing Zn in 0.10 and 1.0 mol dm^{-3} KOH electrolytes with and without subsequent heat treatment at 350°C.

(1) R. Masuda et.al., *Coatings*, **10** 1014 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化鉛ナノ周期構造の光電気化学的成長機構

○西 弘泰[1]，東條 遥[1]，川井 朱理[2]，立間 徹[2]（富山大理[1]，東大生研[2]）

Photoelectrochemical Growth Mechanisms of Periodic Lead Oxide Nanostructures
Hiroyasu Nishi,[1] Haruka Tojo,[1] Akari Kawai,[2] and Tetsu Tatsuma[2] (Univ. of Toyama,[1] The Univ. of Tokyo[2])

１．目的

光の波長程度、またはそれ以下のサイズ領域で形状や周期が制御されたナノ構造は、フォトニクスやプラズモニクスだけでなく、光電気化学の分野でも有用である。近年、レーザー誘起周期構造（LIPSS）[1]に代表されるように、可視光を用いて制御されたナノ構造を簡便かつ大面積に作製する手法が研究されている。一方、我々は鉛(II)イオンの存在下で、透明電極に定電位を印加しながら直線偏光を照射するだけで、酸化鉛(IV)のナノ周期構造が形成されることを見出している[2]。この手法は、LIPSS のようにレーザー光を使用する必要がなく、インコヒーレントな光源を用いてボトムアップ的にナノ構造を作製できる特徴があり、新しいナノ加工法として期待される。周期構造が形成される主な要因として、偏光方向に沿って酸化鉛ナノ粒子が異方的に光成長することや、酸化鉛ナノ構造からの散乱光と入射光の干渉によって生じる定在波の腹の部分で光電気化学反応が起こりやすいことが挙げられるが、印加電位の影響や、反応初期の核形成過程、周期構造が得られる条件などは完全には明らかになっていない。本研究では、種々の条件で酸化鉛ナノ構造の成長過程を追跡し、周期構造の形成過程を明らかにすることを目的とした。

２．実験

酸化インジウムスズ（ITO）電極を作用極および対極として硝酸鉛を含む水溶液に浸漬し、作用極に Ag|AgCl 電極（飽和 KCl）に対して定電位を印加し、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 60 分間照射した。得られた構造は走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。同様の実験を、印加電位および光強度などを変化させて行った。

３．結果および考察

図 1 に、異なる印加電位で ITO 電極表面に形成されたナノ構造の SEM 像を示す。+0.95 V で直線偏光を照射した場合には、既報[2]と同様に酸化鉛のナノ周期構造が得られた。偏光方向に沿って異方的に成長し、それと垂直な方向に約 200 nm の周期性が表れた。しかし、同じ電位で光照射しなかった場合や弱い光を照射した場合、あるいは開回路で光照射した場合には、周期構造は得られなかった。+0.85 V よりも負側の電位では、偏光方向に沿って異方的に成長したナノ構造が観測されたものの、負電位側ほどその密度が低く、周期性が失われていくことがわかった（図 1c、d）。これは、反応初期に ITO 上に形成される核の密度が印加電位に依存しており、その密度が低いと周期構造が形成されないことを示唆している。そこで、予め電析（+1.50 V、5 秒間）によって酸化鉛の核を多く発生させた後に、+0.75 V の電位を印加しながら直線偏光を照射したところ、図 1a と同程度の周期をもつ構造が形成された（図 1e）。以上の結果から、核形成は主に ITO の光吸収に基づく光電気化学反応によって起こっており、周期構造の形成に必要な密度で核が生じるためには、ある程度正の電位と、一定以上の光強度が必要だと考えられる。発表では、核の密度と周期構造の関係について、電磁場シミュレーションを併用しながら考察する。

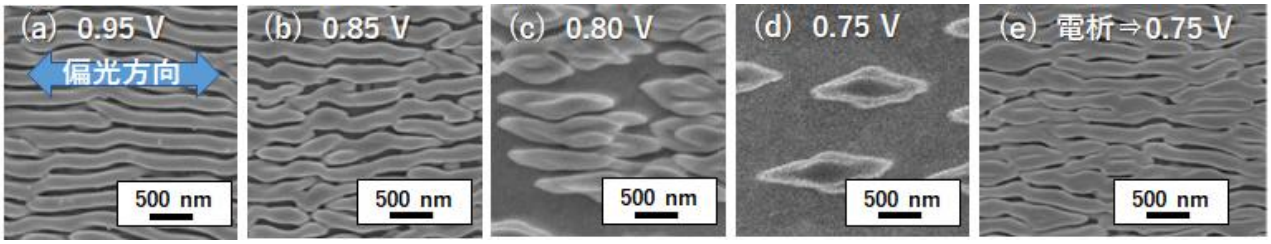


Figure 1. SEM images of PbO_2 nanostructures obtained at different potentials under linearly polarized light.

(1) J. Bonse and S. Gräf, *Laser Photonics Rev.* **14**, 2000215 (2020).
(2) 西 弘泰、川井 朱理、立間 徹、電気化学会第 89 回大会講演要旨集、IB24 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化カドミウム光触媒の結晶面選択的な光電気化学反応

○長川遥輝，立間 徹（東大生研）

Crystal Plane Selective Photoelectrochemical Reactions of Cadmium Sulfide Photocatalysts
Haruki Nagakawa and Tetsu Tatsuma (IIS, The Univ. of Tokyo)

1．目的

近年、結晶面選択的な光触媒反応が注目されている．しかしながら、硫化物光触媒では、結晶面選択的な反応がほとんど報告されていない．本研究では、結晶面の露出したウルツ鉱型 CdS における、Pt 助触媒の析出反応と光腐食反応の結晶面選択性を明らかにすることを目的とした．

2．実験

結晶面の露出した CdS 光触媒は、我々が以前報告した溶融塩中における熱処理法を用いて合成した[1]．沈殿法によって作製した閃亜鉛鉱型 CdS を、NaCl および $CaCl_2$ と混合して、るつぼに移し、600℃で加熱することで、溶融塩処理を行った．得られたウルツ鉱型 CdS は洗浄、乾燥し、回収した．CdS への Pt 助触媒の担持には、従来法である光析出法(PD 法)と、Fig. 1 に示す、電子トラップを経由した方法(ETD 法)[2]を用いた．ETD 法では、CdS の硫黄欠陥部での自己還元によって Cd 金属が析出し、電子トラップとして働く．その後、暗所で $PtCl_6^{2-}$イオンを添加し、ガルバニック置換（$2Cd + Pt^{4+} \rightarrow Pt + 2Cd^{2+}$）によって Pt 助触媒を担持する．作製した光触媒の活性評価は、20 vol%乳酸存在下、窒素雰囲気において、430 nm の LED により光照射し、水素生成量の継時変化を測定した．

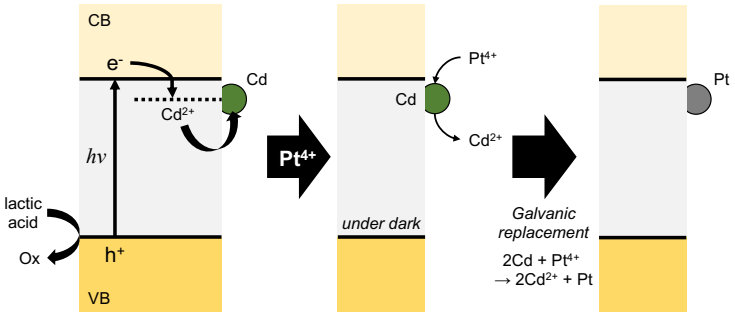


Fig. 1　Reaction scheme for Pt co-catalyst deposition by electron trap mediated deposition.

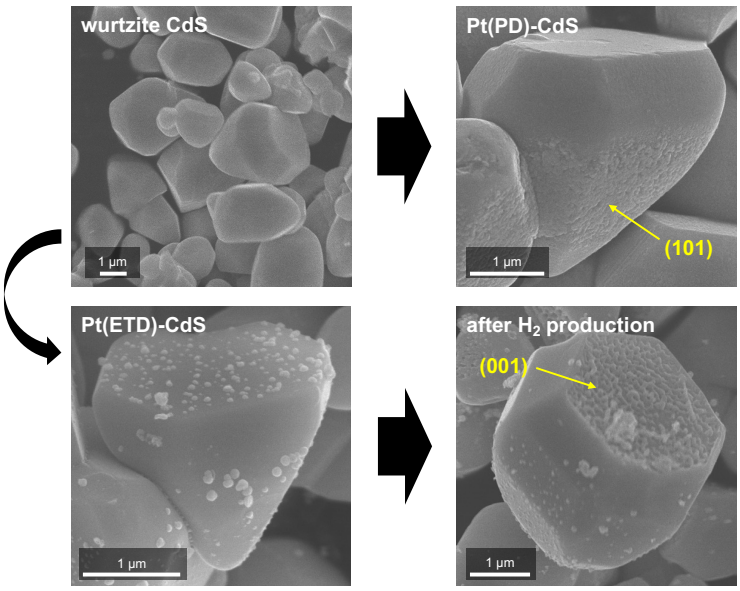


Fig. 2 SEM images of the prepared photocatalysts.

3．結果および考察

作製した光触媒の SEM 画像を Fig. 2 に示す．PD 法で Pt を担持した Pt(PD)-CdS では CdS(101)面での選択的な析出が生じた．これは、(101)面の未結合手密度が他の結晶面に比べて大きく、安定化のために $PtCl_6^{2-}$が吸着しやすいためだと考察される．一方で、Pt(ETD)-CdS では、(001)面などでも Pt の析出が確認された．CdS の硫黄欠陥は熱処理の際に多くの面に生じるため、ETD 法で析出する Pt は面選択性が低いと考えられる．また、水素生成活性は、種々の Pt 担持量において、Pt(ETD)-CdS が Pt(PD)-CdS よりも高かった．これは粒子全体に担持された Pt 助触媒により、効率的な電荷分離が進行したためだと考えられる．一方で、水素生成反応後の Pt(ETD)-CdS に着目すると、(001)面で選択的な光腐食（$CdS + 2h^+ \rightarrow Cd^{2+} + S$）が生じていた．これは、(001)面の熱力学的安定性の低さが反映されているといえる．Pt(PD)-CdS で光腐食反応が進行しないのは、(001)面が(101)面の Pt 助触媒と離れており、分離した正孔が(001)面に到達できないためであろう．これらの結果は、助触媒担持法の選択とその後の光電気化学反応によって、光触媒粒子の面選択的な加工が可能であることを示している．

(1) H. Nagakawa and T. Tatsuma, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 14652 (2022).
(2) T. Akiyama, H. Nagakawa, and T. Tatsuma, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

一般講演・大会学生会員講演

座長:亀山 達矢(名古屋大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:30 〜 10:15 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[2C01(一般講演)] 半導体増感型熱利用発電における対極の検討

○松下 祥子[1]、玉木 健太[1] （1. 東京工業大学）

09:30 〜 09:45

[2C02(大会学生会員講演)] $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$コア/シェル量子ドットのスケールアップ合成に向けた反応条件の検討

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

09:45 〜 10:00

[2C03(一般講演)] $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$コア/シェル量子ドットのシェル形成反応と発光特性への影響

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

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

半導体増感型熱利用発電における対極の検討

○松下　祥子[1]，玉木　健太[1]（東工大[1]）

Counter Electrode Dependence of Germanium-Sensitized Thermal Cells
Sachiko Matsushita,[1] and Kenta Tamaki[1] (Tokyo Tech.[1])

１．目的

半導体増感型熱利用発電（Semiconductor-sensitized thermal cell, STC）は色素増感型太陽電池(Dye-sensitized solar cell, DSSC)における「色素の光励起」を「半導体の熱励起」に変えたものであり、これまで半導体内熱励起電荷の酸化還元能力[1]、半導体増感電池の光・熱両励起による発電[2,3]などDSSCとSTCの類似性を示す研究が行われてきた。今回、電池を構成する対極材料に注目し、あらためて励起電荷の酸化還元反応についてそのアナロジーを検討した。

２．実験

半導体電極として、*n*-Siを電子輸送層として付けたGeウェハを、電解質としてCuCl, $CuCl_2$, LiClをPEG600に混合した材料を用い、Ge系STCを既報の方法[4]で作製し、対極に*n*-Si/Ge, Al, SUS304, Cu, *n*-Si, ITO, Au, FTO, Ptを用いて各種特性を検討した。

３．結果および考察

酸化還元種である銅イオンよりイオン化傾向が大きいAl, SUS304, Cuでは各種電極の溶出による逆電流の発生が確認された。これまで確認されていた発電において、熱励起電子が想定通り作用極から対極へ流れていたことを示唆する。また作用極と対極を同じにした*n*-Si/Ge対極では、IV曲線がほぼflatな絶縁状態となり、発電が確認できなかった。*n*-Si側が電解液面に接触していたため、*n*-Siのバンドギャップに阻まれ還元反応が起きなかったと考えられる。このことから、対極で還元反応が起きなければ電流が発生しないことが裏付けられた。

以降、発電が確認された対極について、DSSCとのアナロジーについて検討する。DSSCでは面抵抗の低さとイオン還元反応における触媒能が高い対極が好ましいと報告[5,6]がある。そこで本実験の発電が確認された系における開放電圧と面抵抗、短絡電流と電極/電解界面電荷移動抵抗の関係をFig. 1b, cに示す。STCにおいても、DSSCと同様に面抵抗と触媒能が重要であることが示唆され、改めてSTCとDSSC両者の励起部以外の発電メカニズムの一致が示唆された。

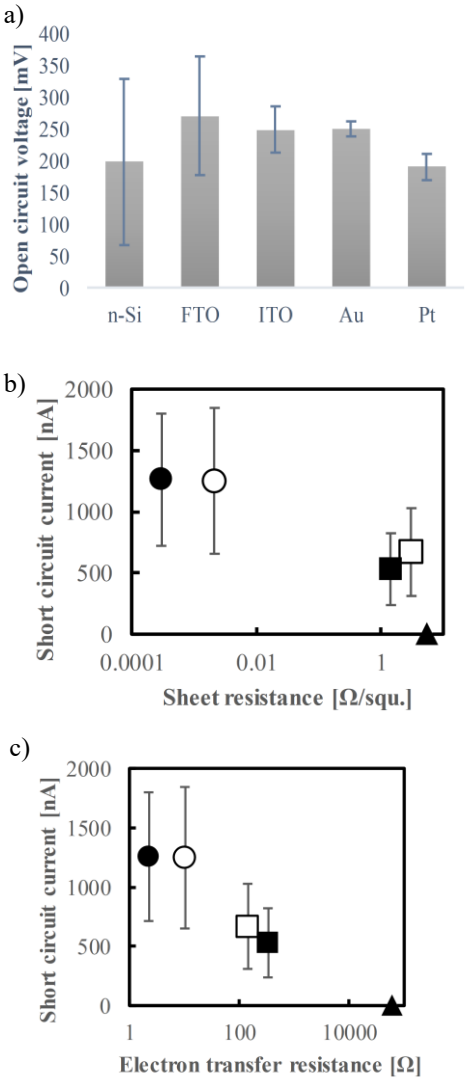


Fig. 1. Open circuit voltage (V_{oc}) of each cell (a). The relationship between the short circuit current (J_{sc}) and sheet resistance (b) and the electron transfer resistance (R_{ct}, c). Au (full circle), Pt (circle), ITO (full square), FTO (square), and *n*-Si (full triangle).

[謝辞] JST SCORE事業GTIE、科研費・基盤B（21H02041）、トーニック(株)、三櫻工業(株)、サカタインクス(株)、東工大OFC

1. Y. Hida, T. Isobe, A. Nakajima and S. Matsushita, Bull. Chem. Soc. Jpn. **95**, 813 (2022).
2. Y. Inagawa, T. Isobe, A. Nakajima and S. Matsushita, J. Phys. Chem. C **123** (19), 12135 (2019).
3. S. Matsushita, S. Sugawara, T. Isobe and A. Nakajima, ACS Appl. Energy Mater. **2** (1), 13 (2019).
4. H. Kohata, B. Mei, Y. Wang, K. Mizukoshi, T. Isobe, A. Nakajima and S. Matsushita, Energy & Fuels, 36, 19, 11619 (2022).
5. H. Wang and Y. H. Hu, Energy & Environmental Science **5** , 8182 (2012).
6. N. A. Karim, U. Mehmood, H. F. Zahid and T. Asif, Solar Energy **185**, 165 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェル量子ドットのスケールアップ合成に向けた反応条件の検討

○菅野祥生[1]，上松太郎[1]，平野達也[1]，鳥本　司[2]，桑畑　進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Investigation of reaction conditions of $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ core/shell quantum dots for large scale synthesis
Sugano Shoki,[1] Taro Uematsu,[1] Tatsuya Hirano[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

コロイド量子ドットは、化学合成で得られる 10 nm 程度の半導体微粒子であり、本体であるコア粒子をバンドギャップの大きい異種の半導体で被覆してコア/シェル構造とすることで、色純度が高く、強い蛍光を示す。また、粒子の組成やサイズを変化させることで様々な蛍光色が得られることから、ディスプレイ材料に応用されている。しかし、高性能な量子ドットの多くが有毒なカドミウム (Cd) を含んでおり、同等性能の Cd フリー量子ドット開発が必要とされている。当研究グループは、硫化ガリウム (GaS_y) シェルが 11–13–16 族半導体量子ドットの表面欠陥除去に効果的であることを見出し[1]、緑色域に単色性のバンド端発光を示す硫化銀インジウムガリウム ($AgIn_xGa_{1-x}S_2$)/GaS_y コア/シェル量子ドットを開発した。しかし、反応性の異なる金属元素を 3 つ含む多元系硫化物の合成は大量の副生物をともない、目的量子ドットの生成収率は 10%程度に留まっていた。最近、中間種としての Ag_2S 粒子を発生させ、その後 In, Ga, S の各元素を取り込むことで、目的生成物を選択的に得る全く新しい手法の開発に成功した[2]。本研究は、この新しい方法をもとに、カドミウムフリー量子ドットの大スケール合成を目指し、コア粒子、シェル合成、単離精製の各操作を低コストで実施するための検討を行った。溶媒の利用効率を考えた場合、高濃度で反応を行うことが望ましいが、速度論的反応である結晶核発生や、既存粒子への固体析出反応であるシェル合成は、活性種の濃度に強く影響される。また、Ag_2S 中間種から $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ への転換を円滑に行うため、Ag に対して過剰量の In や Ga を必要としていた。そこでアトムエコノミーの向上を目指し、原料のモル比を量論組成に近づける試みを行った。反応メカニズムに基づいて昇温プロファイルや反応時間を再検討することにより、低濃度・In, Ga 過剰で合成した場合と同等の性能を達成した。また、試薬濃度を変化させた際の光学特性の変化についても報告する。

２．実験

塩化インジウム 0.45 mmol とジエチルジチオカルバミン酸ガリウム 0.6 mmol を含むオレイルアミン溶液を真空下 80 °C で加熱し、溶解を確認した後、アルゴン雰囲気下 130 °C に昇温した。続いて酢酸銀 0.7 mmol を含むオレイルアミン溶液を注入したところ、溶液が瞬時に黒色へと変化し、Ag_2S 中間種の生成を確認した。130 °C を最大 30 分の範囲で維持し、その後 200 °C に昇温した。フラスコへの UV 照射で橙色発光が確認されたため、この温度で Ag_2S から $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ への転換が起こることが明らかになった。同温度にて最大 100 分間加熱を行った後、目的粒子を単離し、ヘキサンに溶解した。シェル形成のため、ジエチルジチオカルバミン酸ガリウム 0.5mmol と単体硫黄 0.5mmol を含むオレイルアミン溶液を加熱し、160 °C 到達時点で前記 $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コアナノ粒子の半量を注入した。280 °C までゆっくり昇温し、その後塩化ガリウムを追加して 30 分間加熱することで、GaS_y シェルを被覆し、単色性の高い緑色発光するコア/シェル量子ドットを得た。

３．結果および考察

Fig. 1a は 200 °C での加熱時間の異なるコア量子ドットのスペクトルである。反応時間 60 分で発光強度 (量子収率) が最大化したため、この時点で $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ への転換が完了していると判断し、その後の検討は加熱時間を 60 分に設定して行った。一方、Ag_2S 注入直後の 130 °C での加熱時間の影響は、コア/シェル化後の量子ドットの発光輝度に現れた。加熱時間を 10 分とした際に最大となり、その後 20 分、30 分と長くなるにつれて減少した。これは、酢酸銀注入後に Ag_2S 中間体粒子の形成にある程度時間を要することを示唆しており、中間体粒子の物性が最終生成物のコア/シェル量子ドットの光学特性にまで影響することを示す結果である。なお、量論組成に近い原料を使用し、コア合成、シェル形成反応ともに従来条件の 2〜3 倍の濃度で反応を行っているにも関わらず、Ag を基準とした生成収率は高く維持されており、In, Ga の利用効率向上と合わせ、総合的なアトムエコノミー向上を達成した。

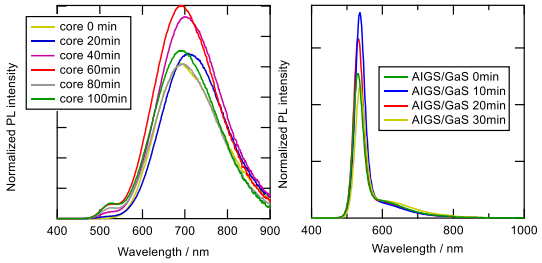


Fig. 1. PL spectra of (a) $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ core QDs annealed at 200 °C for 0–100 min. (b) PL spectra of $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ core/shell QDs whose core QDs were annealed at 130 °C for 0–30 min.

(1) Uematsu, T.; Wajima, K.; Sharma, D. K et al., *NPG Asia Mater.* **2018**, *10*, 713-726.
(2) Uematsu, T.; Tepakidareekul, M.; Hirano, T.; Torimoto, T.; Kuwabata, S. *Chem. Mater.* **2023**, *35*, 1094-1106.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェル量子ドットのシェル形成反応と発光特性への影響

○上松太郎[1]，平野達也[1]，鳥本 司[2]，桑畑 進[1]（阪大院工[1]，名大院工[2]）

Shell Formation Reaction of $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ Core/shell Quantum Dots and Effects on Photoluminescence Properties

Taro Uematsu,[1] Tatsuya Hirano,[1] Tsukasa Torimoto[2], and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

コロイド量子ドット蛍光体はバンド間遷移による狭いスペクトル半値幅を特徴とし、ディスプレイ用途への利用が広がっている。我々はカドミウムフリー量子ドットとして、第 11–13–16 族半導体である硫化銀インジウム ($AgInS_2$) に注目し、その表面を硫化ガリウム (GaS_y) で被覆することにより、スペクトル幅の狭い黄色のバンド端発光を得ることに成功した[1]。続いて $AgInS_2$ よりもバンドギャップの大きい $AgGaS_2$ との固溶体組成を有する硫化銀インジウムガリウム ($AgIn_xGa_{1-x}S_2$)/GaS_y コア/シェル量子ドットを開発し、ディスプレイに必要な緑色発光を得ることに成功したが、「それぞれの金属の反応性の違いにより、多量の目的外生成物が生じる」という多元素組成ナノ材料合成特有の問題があった。これを解決したのは、加熱して活性化した S 源を含む溶液に、Ag 源を瞬時に注入することで粒径の小さな Ag_2S 粒子を生成し、その後の反応で $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ へと転換する新しいアプローチである[2]。反応後、透明でオレンジ色に発光する $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ 量子ドットコア粒子が副生成物なしに得られ、これに GaS_y シェルを形成したところ、半値幅 30 nm 程度の緑色発光が再現良く得られた。

$AgInS_2$ や $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ 量子ドットの表面欠陥除去に必要な GaS_y シェルが非晶質であることは、開発の初期段階で既に明らかになっており、ZnS などの結晶性材料がほとんどを占める量子ドットシェル材料の中で、異質な存在であった。化学的に合成する手法も確立していなかったため、これまでに幾度かの試薬・反応条件の変更を行った結果、金属硫化物を効率的に生成する試薬であるジエチルジチオカルバミン酸ガリウム ($Ga(DDTC)_3$) と、塩化ガリウム ($GaCl_3$) を組み合わせた方法によって、膜厚が 1 nm を超えるシェルが得られるようになった。しかし、種々の分析から、$GaCl_3$ が単なるガリウム源や表面処理剤以上の役割を担い、発光特性向上に不可欠であることが明らかになり、シェル形成メカニズムに注目した研究を実施した。

２．実験

既報に従い、加熱した $Ga(DDTC)_3$、塩化インジウム ($InCl_3$)のオレイルアミン溶液に酢酸銀の溶液を瞬時に注入、その後昇温することで、$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ ナノ粒子溶液を得た。$Ga(DDTC)_3$ 等の、Ga および S を含むオレイルアミン溶液を 170 °C に加熱し、そこに単離した $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ ナノ粒子を注入した後、280 °C まで昇温した。ここで $GaCl_3$ を含むオレイルアミン溶液を注入し、30 分間 280 °C を維持した後放冷し、$AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェルナノ粒子を得た。

３．結果および考察

Figure 1a は $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア量子ドットを Ga および S を含む溶液中で加熱した後、$GaCl_3$ を加え、常温で攪拌した場合と、280 °C で加熱した場合に得られる発光スペクトルである。常温で反応した場合と異なり、280 °C で反応した場合は 530 nm に強いバンド端発光が生じた。$GaCl_3$ はガリウム源としても利用可能であるが、この操作はシェル形成後の後処理として実施しているため、その可能性は排除される。一方、Z 型配位子として表面の硫黄サイト由来の欠陥を除去している可能性も低い。つまり、この処理によって、GaS_y シェルの構造や、$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア粒子との界面の原子配列が変化している可能性が明らかになった。Figure 1b は $GaCl_3$ 存在下の加熱処理前後のナノ粒子の XPS スペクトルである。処理前（緑線）は、コア内部にしか存在しない Ag の信号強度が極端に低下したことから、XPS の分析深さを超える物質の堆積が予想され、Ga のピーク位置も金属硫化物のそれとは異なっていた。これらの結果から、GaS_y の生成反応自体に、$GaCl_3$ や塩化物イオンが関与している可能性が示唆される。

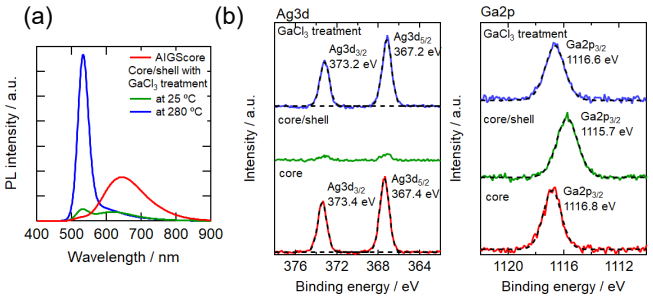


Figure 1. (a) Photoluminescence spectra of $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ (AIGS) core and core/shell QDs with $GaCl_3$ treatment at different temperatures. (b) XPS spectra of Ag3d and Ga2p regions for core, core/shell, and those after $GaCl_3$ treatment at 280 °C.

(1) T. Uematsu, K. Wajima, S. Kuwabata et al., *NPG Asia Mater.*, **2018**, *10*, 713–726.
(2) T. Uematsu, T. Hirano, S. Kuwabata et al., *Chem. Mater.*, **2023**, *35*, 1094–1106.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

学生講演

座長:上松 太郎(大阪大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 ～ 11:15 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[2C04(学生講演)] DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜における電気化学アップコンバージョンを用いた青色発光寿命向上

○小澤 竜輝[1]、中村 一希[1]、立川 貴士[2]、小林 範久[1] （1. 千葉大学大学院工学研究院、2. 神戸大学分子フォトサイエンス研究センター）

10:30 ～ 10:45

[2C05(学生講演)] 近赤外応答を示す Ag-Au-Se量子ドットの液相合成と発光特性制御

○都澤 諒[1]、宮前 千恵[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、細貝 拓也[2]、佐藤 弘規[3]、大嶋 優輔[3]、鳥本 司[1] （1. 名大院工、2. 産総研、3. 田中貴金属工業（株））

10:45 ～ 11:00

[2C06(学生講演)] Improvement of Photoluminescence Property of Near-IR-Responsive Ag8GeS6 Quantum Dots by ZnS Coating

○Rismaningsih Nurmanita[1]、久保　淳弥[1]、亀山 達矢[1]、藤平 紀一[2]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学、2. 株式会社村田製作所）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜における
電気化学アップコンバージョンを用いた青色発光寿命向上

○小澤竜輝 [1]，中村一希 [1]，立川貴士 [2]，小林範久 [1]（千葉大院工 [1]，神戸大分子フォト [2]）

Lifetime Improvement of Blue Luminescence with Electrochemically Triggered Upconversion on DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$ Hybrid Film

Ryuki Ozawa,[1] Kazuki Nakamura,[1] Takashi Tachikawa,[2] and Norihisa Kobayashi[1]
(Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.,[1] Kobe Univ.[2])

１．目的

電気化学発光（ECL）は、発光性化合物の電気化学的な励起状態形成に基づく発光現象である。我々は、橙色発光を示す ECL 材料である Ru(bpy)$_3^{2+}$を、ポリアニオンである DNA との静電的相互作用を利用して電極上に固定化することで、50 µs 以下の非常に高速な ECL 応答を示すことを明らかとした [1]。また、Ru(bpy)$_3^{2+}$と青色発光を示す ECL 材料であるジフェニルアントラセン（DPA）を含む電解質溶液を用いることで、アップコンバージョン ECL の発現が可能となることを報告した [2]。本研究では、高速応答を示す DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜電極を用いた ECL 素子の電解液に DPA を導入することで、この素子中における電気化学アップコンバージョンの発現、およびそれに基づく ECL 素子特性の向上を目指した。

２．実験

洗浄した ITO 基板（4 cm^2）上に 10k bps の DNA 水溶液（リン酸基濃度：5 mmol L^{-1}）をキャストし、真空乾燥することで DNA 膜修飾電極を作製した。同修飾電極を 10 mmol L^{-1} の Ru(bpy)$_3^{2+}$水溶液に浸し、対向電極に対して−1.5 V の電圧を 60 s 印加することで、電気泳動により Ru(bpy)$_3^{2+}$を DNA 膜に導入した。Ru(bpy)$_3^{2+}$導入後、真空乾燥を行うことで DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜電極を作製した。ECL 素子は 20 mmol L^{-1} の DPA および 100 mmol L^{-1} の過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムを含む炭酸プロピレン/トルエン（体積比 1:1）溶液を電解液として、DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜電極間に 300 µm のスペーサーを介して挟み込むことで、“DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$-DPA 複合 ECL 素子”を作製した。比較のため、電解液に DPA を 20 mmol L^{-1} の濃度で溶解させ、これを同様の方法で未修飾の ITO 電極間に挟み込み、“DPA 単体 ECL 素子”を作製した。これらの素子に ±4.0 V の交流電圧を印加し、ECL 素子寿命の検討を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$-DPA 複合 ECL 素子、DPA 単体 ECL 素子それぞれに、±4.0 V の交流電圧を印加した際の波長 430 nm における ECL 強度の経時変化を示す。周波数はそれぞれ 10 kHz、50 Hz とした。DPA 単体 ECL 素子では、ECL 寿命（電圧印加開始から最大強度の 1/10 に減衰するまでの時間）がおよそ 5 分であったのに対し、DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$-DPA 複合 ECL 素子ではおよそ 70 分と、DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜を用いることによって DPA 由来の青色発光寿命が大幅に向上することが明らかとなった。10 kHz は溶液系 ECL 素子では発光が得られない高い周波数であり、また DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$-DPA 複合 ECL 素子においては、DPA が酸化還元反応を起こさない低電圧から DPA の青色発光が得られることも明らかとなっている [3]。これらの結果は DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$複合膜中の Ru(bpy)$_3^{2+}$から電解液中の DPA への三重項-三重項エネルギー移動と、それに続く DPA の三重項-三重項消滅アップコンバージョンによるものであることが示唆されており、これらのメカニズムによって、直接的な酸化還元反応に起因した DPA の青色 ECL と比較して、寿命の大幅な向上が実現したと考えられる。

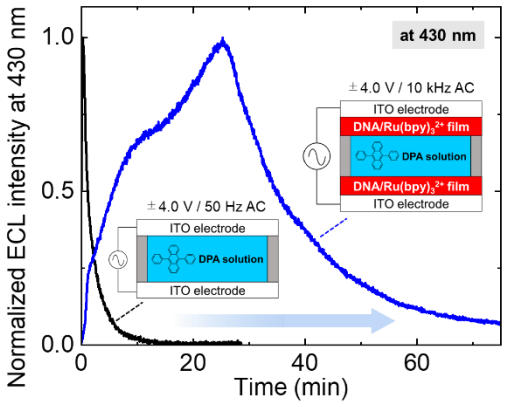


Fig. 1. Changes in the ECL intensities over time for the DPA solution-based device and the DNA/Ru(bpy)$_3^{2+}$-DPA device at 430 nm under the application of rectangular-wave ±4.0 V, 50 Hz and 10 kHz AC, respectively.

(1) S. Tsuneyasu, R. Takahashi, H. Minami, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Sci. Rep.* **7**, 8525 (2017).
(2) H. Minami, T. Ichikawa, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *Chem. Commun.* **55**, 12611 (2019).
(3) R. Ozawa, H. Minami, K. Nakamura, and N. Kobayashi, *J. Mater. Chem. C* **9**, 2252 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

近赤外応答を示す Ag-Au-Se 量子ドットの液相合成と発光特性制御

○都澤 諒[1]，宮前千恵[1]，秋吉一孝[1]，亀山達矢[1]，細貝拓也[2]，佐藤弘規[3]，大嶋優輔[3]，鳥本 司[1]
（名大院工[1]，産総研[2]，田中貴金属工業（株）[3]）

Liquid-phase Synthesis and Near-Infrared Photoluminescence Property of Ag–Au–Se Quantum Dots

Makoto Tozawa,[1] Chie Miyamae,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Takuya Hosokai,[2] Hiroki Sato,[3] Yusuke Ohshima,[3] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] AIST,[2] TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.[3])

１．目的

多元半導体量子ドットは、その組成と粒子サイズを変化させることで光学特性を自在に制御できることから、ディスプレイやバイオイメージング等へ応用可能な新規光機能材料として注目されている。これまでに当研究室は、低毒性な元素で構成される I -III-VI族半導体量子ドットに着目し、近赤外領域で半値幅の狭い発光ピークを示す $AgInTe_2$ 量子ドット[1]や $Ag(In,Ga)Se_2$ 量子ドット[2]の合成に成功した。また、Ag_2S 量子ドットに Au をドープすることで、近赤外領域で発光する Ag-Au-S 量子ドットの新規開発にも成功した[3]。この Ag-Au-S 量子ドットは波長 765 nm に発光ピークを持ち、発光量子収率は 5.5%であった。本研究では、バイオイメージングに適したより長波長の近赤外光領域で応答する量子ドットの作製を目指し、Ag-Au-S の S を Se で置換した Ag-Au-Se 量子ドットの液相合成を行った。さらに Ag-Au-Se 量子ドットに In ドープすることで、発光特性の向上を目指した。

２．実験

酢酸銀、クロロ（ジメチルスルフィド）金、セレノウレアをオレイルアミン（OLA）と 1–ドデカンチオール（DDT）の混合溶媒中にて 50 ℃で 10 分加熱することで、Ag-Au-Se ナノ粒子を得た。In をドープする場合には、前駆体にさらに酢酸インジウムを追加し、同様に OLA／DDT 混合溶媒中で加熱することで Ag-Au-In-Se 量子ドットを得た。

３．結果および考察

前駆体の仕込み比が Ag/(Ag+Au)=0.75 で合成した Ag-Au-Se 量子ドットの平均粒径は 2.9 nm であった（Fig. 1a 挿入図）。この量子ドットの吸収端波長および発光ピーク波長はそれぞれ 940 nm および 936 nm であり（Fig. 1a）、Ag-Au-S 量子ドットの吸収端・発光ピーク（約 770 nm）と比較して 170 nm ほど長波長シフトしていた。発光量子収率（PLQY）は 34 %と比較的高く、Ag-Au-S 量子ドット（QY. 5.5 %）を大きく上回った。

In をドープした Ag-Au-Se 量子ドット（Ag-Au-In-Se）は、仕込み比 Ag/(Ag+Au)=0.75 において平均粒径が 4.0 nm となり、Ag-Au-Se 量子ドット比べて粒子サイズが増大した（Fig. 1b 挿入図）。この量子ドットは強い発光を示し、PLQY は 54 %にまで増大した（Fig. 1b）。また In ドープにより発光ピークもシャープになり、ピークの半値全幅が 165 nm から 97 nm へと減少した。前駆体の Ag/(Ag+Au)比によって Ag-Au-In-Se 量子ドットの発光ピーク波長と強度が変化し、Ag 含有率が大きくなるほど発光ピークが長波長シフトした。

以上のように、In をドープした Ag-Au-Se 量子ドットは、第二の生体の窓と呼ばれる波長 1000 nm 以上の近赤外光領域で、強度が高くシャープな発光ピークを示すことがわかった。この量子ドットは、バイオイメージングのための優れたプローブとして期待できる。

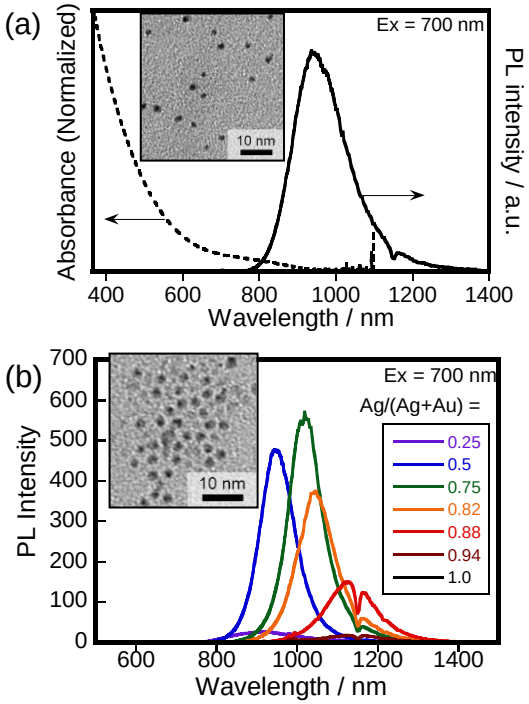


Fig. 1 (a) Absorption and PL spectra of Ag-Au-Se QDs prepared with Ag/(Ag+Au)= 0.75. (inset) A TEM image of Ag-Au-Se QDs. (b) PL spectra of Ag-Au-In-Se QDs with various Ag/(Ag+Au) ratios. (inset) A TEM image of Ag-Au-In-Se QDs with Ag/(Ag+Au)= 0.75.

(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、2021.9.8-9.9.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Improvement of Photoluminescence Property of Near-IR-Responsive Ag_8GeS_6 Quantum Dots by ZnS Coating

Nurmanita Rismaningsih[1], Junya Kubo[1], Tatsuya Kameyama[1], Norikazu Fujihira[2], Tsukasa Torimoto[1]
(1. Nagoya University, 2. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

1. Objective

Semiconductor nanocrystals of a few nanometers in size, called quantum dots (QDs), exhibit unique photochemical properties due to quantum size effect. In recent years, QDs have engaged considerable attention for wide-ranged applications from light-energy conversion to biological imaging. To date, binary QDs showing near-infrared photoluminescence such as CdSe, CdTe and PbS have been intensively investigated, but the use of these QDs in practical devices is severely restricted because of the contents of highly toxic Cd and Pb elements. On the other hand, multinary QDs, such as Ag_2ZnSnS_4, Ag_8SnS_6, and Ag_8GeS_6, have attracted attention because of their less toxicity and light absorption property in visible and near-IR regions. However, only a few reports have focused on preparing these size-quantized nanocrystals for controlling their photoluminescence (PL) property. In this study, we report the preparation of Ag_8GeS_6 core using a feasible liquid-phase chemical synthesis method and the improvement of their PL property by surface-coating with ZnS shell to form Ag_8GeS_6@ZnS core/shell QDs.

2. Experimental Methods

Ag_8GeS_6 were prepared by reacting to a mixture of metal precursors in a hot organic solution. The precursors used were diaquabis(glycolato-O,O)germanium(IV) $(Ge(gly)_2(H_2O)_2)$[1], silver(I) diethyldithiocarbamate, and thiourea which were dispersed in a mixture solvent of 1-dodecanethiol and oleylamine. The mixture was then heated at 423 K for 20 min. The QDs were isolated from the reaction solution by the addition of methanol and ethanol as a non-solvent. Thus-obtained QDs were surface-coated with ZnS to improve their optical properties. Moreover, The QDs were dispersed in an aqueous solution by the ligand exchange with mercaptopropionic acid (MPA).

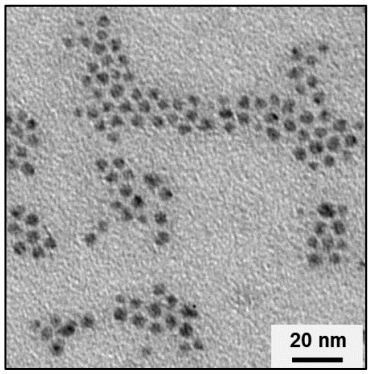


Fig. 1. A TEM Image of Ag_8GeS_6@ZnS QDs (Ge/(Ge+Ag) = 0.82).

3. Results and Discussion

The XRD analysis showed that the obtained nanocrystals had an orthorhombic Ag_8GeS_6 crystal structure. TEM measurements revealed that the prepared Ag_8GeS_6 core QDs had an average particle size of 4.53 nm, while that of Ag_8GeS_6@ZnS core/shell QDs was 5.15 nm (**Fig. 1**), with estimated ZnS shell thickness of 0.31 nm. The onset wavelengths in the absorption spectra of Ag_8GeS_6 and Ag_8GeS_6@ZnS were observed at 850 nm and 830 nm, respectively. The energy gap of Ag_8GeS_6 QDs was slightly decreased from 1.45 eV to 1.37 eV with an increase in Ge/(Ge+Ag) ratio. Ag_8GeS_6 QDs with Ge/(Ge+Ag) = 0.82 exhibited a broad photoluminescence (PL) peak at 880 nm with the PL QY of about 25% (**Fig. 2**). The ZnS coating of Ag_8GeS_6 QDs enlarged the PL QY to 65%, which was considerably high in comparison to those of near-IR-emissive multinary QDs in our previous studies, such as Ag–In–Ga–Se and Ag–In–Ga–S–Se QDs [2,3]. In conclusion, the present Ag_8GeS_6@ZnS QDs which emit photoluminescence in near-IR region have a potential as a promising probe for bio-imaging.

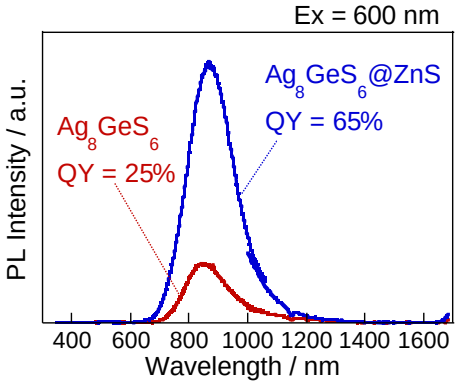


Fig. 2 PL spectra of Ag_8GeS_6 and Ag_8GeS_6@ZnS QDs in chloroform.

[1] A.S.R. Chesman, *et al.*, *Chem. Mater*, **26**, 5482- 5491 (2014). [2] T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater*, **3**, 3275-3287 (2020). [3] N. Rismaningsih, *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 12791-12801 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3会場 | S3.光電気化学とエネルギー変換

Honda-Fujishima Prize 特別講演・授賞式

座長:鳥本 司(名古屋大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:15 〜 12:00 S3 (9号館923教室)

主催：光電気化学研究懇談会

[2C07(特別講演)] 金属ナノ粒子・クラスター合成と光電気化学的応用

○川脇 徳久[1] （1. 東京理科大学）

11:15 〜 11:30

[2C07-07-2add] Honda-Fujishima Prize 授賞式

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

金属ナノ粒子・クラスター合成と光電気化学的応用

○川脇徳久（東京理科大）

Synthesis of Novel Metal Nanoparticles and Clusters, and their Photo/Electrochemical Applications

Tokuhisa Kawawaki (Tokyo Univ. Sci.)

金属のサイズを小さくしていくと，そのサイズに応じた特異的な物性を示すようになる．粒径が数 nm－数百 nm のものと 1 nm 前後のものは，それぞれ金属ナノ粒子および金属クラスターと呼ばれ，物性も大きく異なる（Fig. 1）．金属ナノ粒子は，局在表面プラズモン共鳴（LSPR）によって，粒子の周囲に近接場光を生じるが，近年，その近接場光によって色素や半導体の光励起効率を増強し，太陽電池や光触媒の特性を向上する研究が盛んにおこなわれている．これまでの研究から，色素増感太陽電池における光吸収の増強効果において，ナノ粒子と色素との間に最適距離があることを初めて実験的に確認した[1]ほか，ナノ粒子の形状や，増強される側（量子ドット）のサイズ依存性などを系統的に調べ，明らかにした．そうした基礎的な知見だけでなく，もともと高い効率を持つ量子ドット増感太陽電池をさらに高効率化するための，より実用的な手法についても報告した[2]．また，このような LSPR を利用した光励起効率の向上について，光電気化学反応である光触媒水素生成の活性向上にも利用した．設計および合成した銀-硫化銀-硫化カドミウム（Ag-Ag_2S-CdS）ヘテロナノ粒子は，Ag 部が LSPR によって可視光を強く吸収し，光アンテナとして CdS 部を励起する．両者の間に位置する Ag_2S 層は CdS から Ag への逆電子移動を阻止するブロッキング層として働くとともに，犠牲剤である SO_3^{2-}の酸化反応の助触媒としても機能する．これにより CdS 上で水から水素への還元反応が効率的に起こることを示した[3]．

一方の金属クラスターは，高い比表面積および量子サイズ効果に基づく分子的な電子構造を持ち，バルク金属より高い触媒活性を持つことが多い．そのため，光触媒などにおける増感剤や助触媒として利用できる．しかし，サイズや形状が精密に制御された金属クラスターは有機配位子により覆われており，それが金属表面での反応を妨げてきた．しかし，配位子を除去するためにただ焼成したのではクラスターの凝集が起こり，サイズ等を制御した意味も失われる．そこで，最も一般的な金属クラスターの一つであるフェニルエタンチオラート保護 Au25 量体クラスターを $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 光触媒上に助触媒として担持し，配位子の脱離過程を詳しく解析した．そこで得られた知見を踏まえ，Au–S の切断が起こり始める温度で焼成することにより，クラスターの凝集がかなり少ない状態のまま配位子を除去可能であり，一般的な光還元析出法で金ナノ粒子を担持した場合よりも高い光触媒活性が得られることを示した[4]．また，従来は毒ガスである一酸化炭素雰囲気下で合成されていた Pt クラスターを大気下で合成することを可能にした．そのクラスターを電極に担持した後，やはり配位子を除去することで高い酸素還元触媒活性を達成しており，光触媒の助触媒としての応用も試みている[5]．以上のような金属ナノ粒子・クラスターの合成および光電気化学的な応用について発表する．

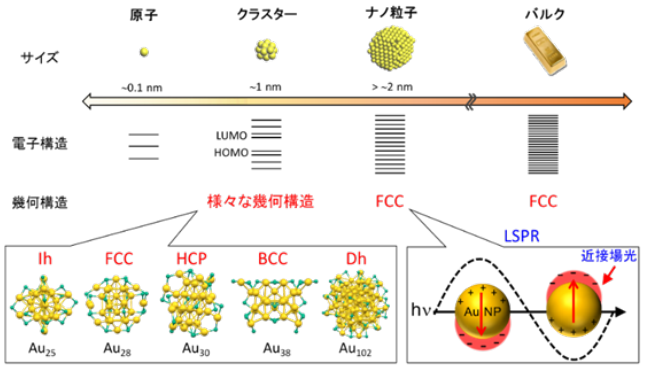


Fig. 1 Schematic of the electronic/geometric structure and properties of gold (Au) of each size

(1) T. Kawawaki, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **3**, 2865–2867 (2011).
(2) T. Kawawaki, H. Wang, T. Kubo, K. Saito, J. Nakazaki, H. Segawa, and T. Tatsuma, *ACS Nano*, **9**, 4165–4172 (2015).
(3) T. Kawawaki, T. Nakagawa, M. Sakamoto, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 8402–8406 (2019).
(4) T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Akinaga, R. Takahata, K. Wakamatsu, Y. Fujiki, M. Kataoka, S. Kikkawa, A. S. Alotabi, S. Hossain, D. J. Osborn, T. Teranishi, G. G. Andersson, G. F. Metha, S. Yamazoe, and Y. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 21340–21350 (2021).
(5) T. Kawawaki, N. Shimizu, K. Funai, Y. Mitomi, S. Hossain, S. Kikkawa, D. J. Osborn, S. Yamazoe, G. F. Metha, and Y. Negishi, *Nanoscale*, **13**, 14679–14687 (2021).

謝辞　本研究は，東京理科大学 根岸雄一 研究室，京都大学 寺西利治 研究室，東京大学 立間徹 研究室にて行われました．御指導頂いた先生方・共著者の先生方にこの場を借りて深く御礼申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

11:30 〜 12:00 (2023年3月28日(火) 11:15 〜 12:00 S3)

[2C07-07-2add] Honda-Fujishima Prize 授賞式

©公益社団法人 電気化学会

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション1

座長:岡田 洋平(東京農工大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:00 ～ 11:00 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[1D01(一般講演)] ハロゲンメディエータを用いた電気化学的な C-S結合形成反応によるジベンゾチオフェン誘導体の合成

○光藤 耕一[1]、立花 有梨[1]、菅 誠治[1] （1. 岡山大学）

10:00 ～ 10:15

[1D02(一般講演)] 電気化学的プロトン共役電子移動を利用したベンジル位２級アルコールの選択的酸化とβ切断

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

10:15 ～ 10:30

[1D03(大会学生会員講演)] 間接電解法を用いたポリスチレンのベンジル位ヨウ素化反応

○元川 航一朗[1]、谷口 晃平[1]、稲木 信介[1] （1. 東京工業大学）

10:30 ～ 10:45

[1D04(大会学生会員講演)] 電解発生塩基をプールして開始するα－クロロエステルからのシクロプロパン形成反応の検討

○松瀬 瑞季[1]、濱﨑 健吾[1]、岡山 友樹[1]、川下 理日人[1]、松本 浩一[1] （1. 近畿大学）

10:45 ～ 11:00

©公益社団法人 電気化学会

ハロゲンメディエータを用いた電気化学的な C–S 結合形成反応によるジベンゾチオフェン誘導体の合成

○光藤 耕一[1]、立花 有梨、菅 誠治（岡山大学[1]）

Synthesis of Dibenzothiophene Derivatives by Electrochemical C–S Bond Formation Using Halogen Mediator

Koichi Mitsudo,[1] Yuri Tachibana,[1] Seiji Suga[1] (Okayama Univ.[1])

1．目的

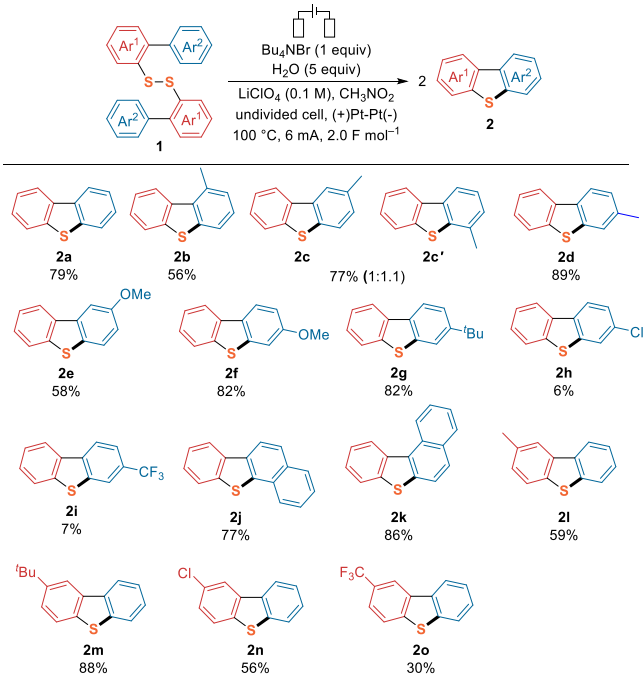
ジベンゾチオフェンは、材料科学や医薬品の分野で最も重要な骨格の一つであり、多様な合成法が報告されている。ジベンゾチオフェン骨格を構築する従来のもっとも一般的な方法は、芳香族求電子置換反応や芳香族求核置換反応である。これらの反応は信頼性が高い反面、原子効率が悪く、通常過酷な反応条件を必要とする。これに対して、近年ジベンゾチオフェン骨格を構築する最も簡便な方法として、遷移金属触媒を用いる C–H 結合の官能基化反応が注目されているが、これらの反応は高価な遷移金属触媒を必要とし、時には酸化剤として化学量論量の金属塩を必要とすることがある。これらの制約を克服するため、遷移金属を用いないジベンゾチオフェン合成法の開発も精力的に研究されている。しかし、これまでに報告された反応は遷移金属触媒を必要としないものの、高価で希少なヨウ化物が化学量論量必要であり、遷移金属やヨウ化物を用いないジベンゾチオフェン骨格の合成法の開発が強く望まれていた。

ところで近年、電気化学的な炭素–ヘテロ原子結合形成反応が原子効率の良い分子変換法として注目を集めている。我々も最近、[Br$^+$]をメディエータに用いる電気化学的な脱水素型カップリング反応による C–S 結合形成反応を経たチエノアセン合成[1]や、DABCO を HAT メディエータとして用いる C–P 結合形成反応によるベンゾホスホールオキシド誘導体合成[2]などを報告している。今回我々は、[Br$^+$]をメディエータとして用いた電気化学的な C–S 結合形成反応によるジベンゾチオフェン誘導体合成法を開発したので報告する[3]。

2．ハロゲンメディエータを用いた C–S 結合形成反応によるジベンゾチオフェン合成

支持電解質として、過塩素酸リチウム (0.1 M) を用いて、臭化テトラブチルアンモニウム存在下、ジ(ビフェニルイル)ジスルフィド **1** 溶液に 100 °C にて 2.0 F mol^{-1} 通電したところ、目的とするジベンゾチオフェン **2** が得られた。臭化テトラブチルアンモニウムの添加が必須であり、加えないと目的物は全く得られない。これは、系中で電解酸化により発生する[Br$^+$]等価体が反応の進行に不可欠であることを意味する。また、溶媒としてはニトロメタンが有効である。これは高極性の溶媒により分子が分極し、分子内求核攻撃を促進していると考えられる。

なお、当初この反応の再現性にやや問題があり、収率がややばらついたが、検討の結果、微量の水 (5 equiv) を添加することで、再現性良く生成物が得られることが分かった。これは水が犠牲還元剤として働いているためと思われる。最適化された条件下、多様なジベンゾチオフェン誘導体を得ることに成功した。本反応の詳細と、参照実験及び DFT 計算に基づいた推定反応機構について発表する。



References

(1) Mitsudo, K.; Matsuo, R.; Yonezawa, T.; Inoue, H.; Mandai, H.; Suga, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 7803–7807.

(2) Kurimoto, Y.; Yamashita, J.; Mitsudo, K.; Sato, E.; Suga, S. *Org. Lett.* **2021**, *23*, 3120–3124.

(3) Mitsudo, K.; Tachibana, Y.; Sato, E.; Suga, S. *Org. Lett.* **2022**, *24*, 8547–8552.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学的プロトン共役電子移動を利用した ベンジル位２級アルコールの選択的酸化とβ切断

○信田尚毅[1]，泉谷留美[1]，跡部真人[1]（横国大院工[1]）

Selective oxidation and β-scission of benzylic secondary alcohols via electrochemical proton-coupled electron transfer, PCET

Naoki Shida,[1] Rumi Izumiya,[1] and Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

持続可能な開発を実現する有機合成プロセスとして注目される有機電解合成は、従来の熱化学的手法では困難とされた、あるいは高エネルギー条件を必要とする反応を比較的温和に達成することができる。本研究では、石油代替資源として注目されるリグニンに多く含まれる β-O-4 結合を有した化合物を対象として、電気化学的プロトン共役電子移動（Proton-Coupled Electron Transfer, PCET）を利用した C-C 結合開裂反応の開発とその電子移動過程に関する機構解析に取り組んだ。

２．実験

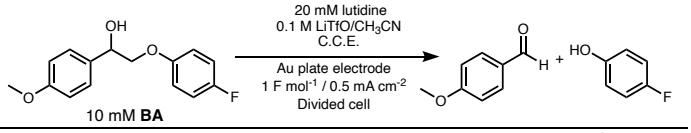
β-O-4 結合を有するモデル基質 **BA** を用い、ピリジン系塩基存在下で定電流電解を行い、β-切断反応を行なった（Table 1）。反応後、^{1}H NMR により生成物の収率を算出した。また、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行うとともに、DigiElch 8 を用いて CV 挙動をシミュレーションすることで、電気化学的電子移動挙動を詳細に解析した。

３．結果および考察

BA に対してルチジンを 2 当量添加し、1 F mol^{-1} の定電流電解を行なった結果、*p*-アニスアルデヒドが 27%の収率で得られ、所望の反応が進行したことが示唆された (Table 1)。また、β-切断に伴い生成するアルキルラジカルフラグメントが酸化・加水分解を受けて得られる *p*-フルオロフェノールも併せて検出した。塩基の種類を検討したところ、コリジンを使用することで収率が 38%に向上し、加えて 2,2,2-トリフルオロエタノール(TFE)を添加することでさらに 44%まで向上した。また、塩基を加えない場合は反応がほとんど進行しないことも確認している。

続いて、電極電子移動過程に関する洞察を得るため、CV 測定を行った（Figure 1a)。塩基を添加せずに **BA** の CV 測定を行うと、非可逆かつ比較的大きな酸化波が観測されたが、コリジン 1.0, 1.5, 2.0 当量を逐次添加すると、CV は劇的に変化し、酸化ピーク電流は半分以下の値となった。添加したコリジンの濃度が 10 mM 程度の希薄条件であることを考えれば、この急激な変化は非常に興味深い。更なる考察のため CV シミュレーションを行なったところ、PCET オプションを用いることで初めて、実験で得られた CV が再現された(Figure 1b)。これらの結果から、本系における電気化学的 PCET を経由したアルコキシラジカルの発生と、それに伴うβ切断の進行が支持された。

Table 1. Optimization of the reaction condition.



Entry[a]	Variation from standard condition	Yield (%)[b] aldehyde	phenol	**BA**
1	None	27	21	63
2	Pyridine as base	20	9	37
3	Collidine as base	38	12	61
4	2,6-Di-tert-butylpyridine as base	4	n.d.	54
5	no base	2	n.d.	n.d.
6	MeCN/TFE (12:1) as solvent	40	30	25

[a]Experimental conditions: substrate, 10 mM of **BA1**, 20 mM of base; Electrolyte, 0.1 M LiTfO/solvent; Driving electrode, Au plate (2 cm×2 cm); Current density, 0.5 mA cm^{-2}; Current passed, 1 F mol^{-1}. [b]Determined by ^{1}H NMR using benzaldehyde as internal standard. [c]TFE: trifluoroethanol.

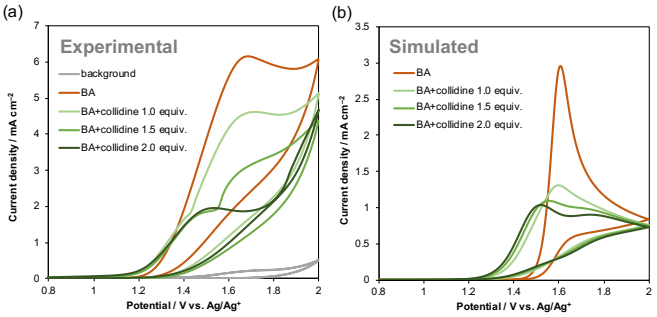


Figure 1. Comparison of experiential and simulated CVs. (a) Experimental cyclic voltammograms of 5 mM **BA** and 0-10 mM of collidine with 0.1 M LiTfO in CH_3CN at a scan rate of 0.1 V s^{-1}. (b) Simulated voltammograms of **BA** with and without collidine by using DigiElch 8 software. A termolecular option was applied in the presence of a collidine to simulate PCET process. Simulation conditions: $k_{s(BA)}$ = 0.01 cm s^{-1}, $k_{s(BA+CO)}$ = 0.01 cm s^{-1}, $E^0_{(BA)}$ = 1.6 V, $E^0_{(BA+CO)}$ = 1.5 V, scan rate = 0.1 V s^{-1}.

(1) H. G. Yayla, H. Wang, K. T. Tarantino, H. S. Orbe, & R. R. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.,* **2016**, *138*, 10794.
(2) R. Izumiya, M. Atobe, N. Shida, *Electrochemistry,* accepted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

間接電解法を用いたポリスチレンのベンジル位ヨウ素化反応

○元川航一朗[1]，谷口晃平[1]，稲木信介[1]（東工大[1]）

Iodination of polystyrene at benzylic position by indirect electrolysis
Koichiro Motokawa,[1] Kohei Taniguchi,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Tokyo Tech.[1])

1．目的

当研究室では、π共役高分子膜の電気化学的機能化法を報告している[1]。電極上に固定化されたπ共役高分子膜を電気化学ドーピングすると主鎖上にイオン種が生じ、適切な反応種を用いることで、後続反応が進行して高分子主鎖の分子変換が達成される。これまでに、π共役高分子中のチオフェン部位の電解塩素化反応やフルオレン部位の電解フッ素化反応を報告している。しかし、本反応系は高分子膜の電気化学的ドーピングを経て反応が進行するため、適用可能な前駆体高分子がπ共役高分子に制限される。

そこで本研究では、電解反応に適用可能な高分子の拡張を目的とし、間接電解法に着目した。間接電解法とは、メディエーターが電極上で反応し、基質と電子移動する反応系であり、直接的な電極電子移動が困難な汎用高分子を活性化することが可能であると期待される。初期検討として、メディエーターに *N*-ヒドロキシフタルイミド (NHPI) を用いたポリスチレンの電解ヨウ素化反応を行った。反応条件は Stahl らの報告を参考に設定した[2]。

2．実験

Divided cell を用いて **Scheme 1** の条件で定電流電解を行った。電解反応後の電解液は 0.1 M チオ硫酸ナトリウム水溶液，水を用いて分液操作を行った後、メタノールに滴下し、再沈殿法により生成物を回収した。回収した高分子の ^{1}H NMR, FT-IR, XPS 測定よりヨウ素の導入の定性的評価および置換率の調査を行った。

3．結果および考察

まず初めに、メディエーター/ポリスチレン間の電子移動挙動を調査するために CV 測定を行った。CV 測定の結果、NHPI の酸化電流の増加と還元電流の減少を観測した (**Fig. 1**)。このことから、メディエーターである NHPI がポリスチレンの水素ラジカルを引き抜く反応 (e-HAT) が進行していることが示唆された。

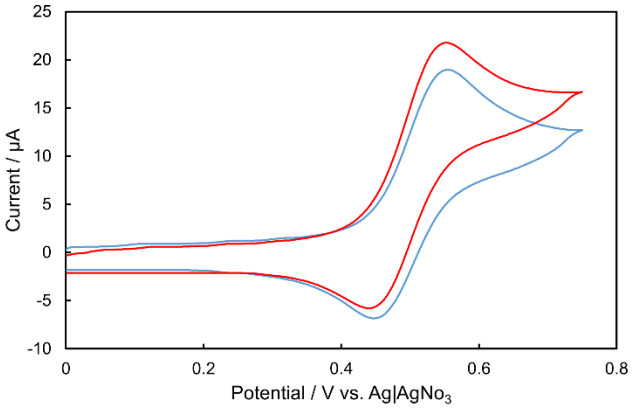
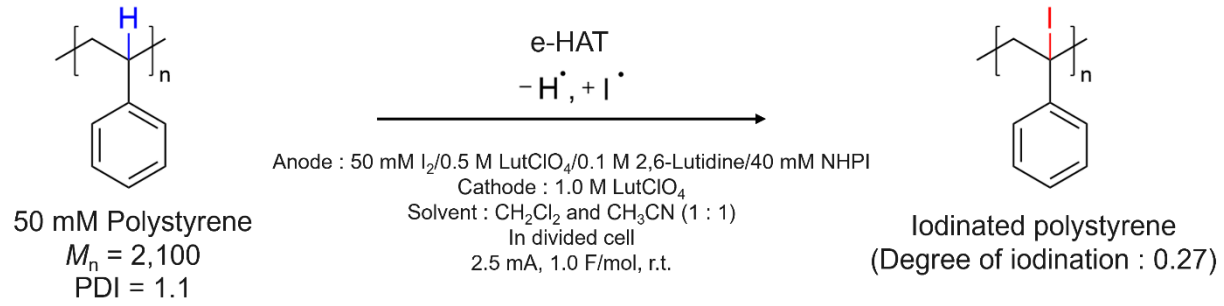


Figure 1. Cyclic voltammograms of NHPI (blue line) and NHPI in the presence of polystyrene (red line).

次に、**Scheme 1** に示す反応条件で間接電解反応を行った。得られた高分子の ^{1}H NMR, FT-IR, XPS 測定から、ポリスチレンのベンジル位にヨウ素が導入されたことを確認した。また、置換率の向上を目的に、溶媒の種類や支持電解質の濃度などの反応条件検討を行った。その結果、繰り返しユニットあたり置換率は最大で 0.27 まで向上した。本発表では、反応条件検討についてより詳細に報告する。



Scheme 1. Iodination of polystyrene by e-HAT.

(1) T. Kurioka and S. Inagi, *Chem. Rec.*, **21**, 2107 (2021).
(2) S. Stahl et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 22–25 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解発生塩基をプールして開始するα-クロロエステルからのシクロプロパン形成反応の検討

○松瀬瑞季[1]，濱崎健吾[1]，岡山友樹[1]，川下理日人[1]，松本浩一[1]（近畿大[1]）

Investigation of Cyclopropanation from Alkyl α-Chloroesters Using Electro Generated Bases
Mizuki Matsuse,[1] Kengo Hamasaki,[1] Yuuki Okayama,[1] Norihito Kawashita,[1] and Kouichi Matsumoto (Kindai Univ.[1])

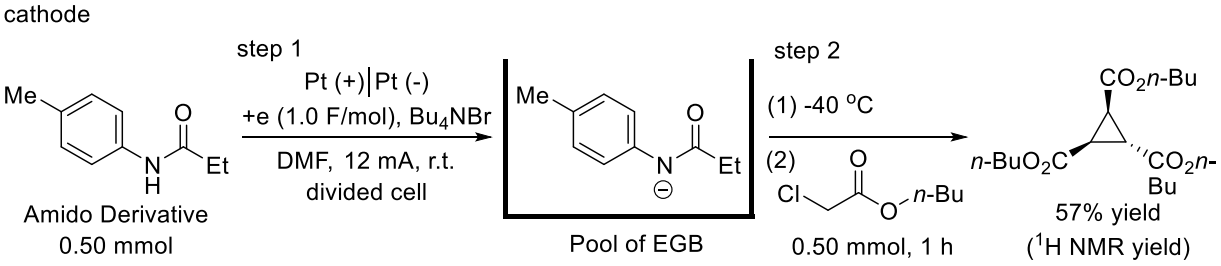
１．目的

シクロプロパン骨格は，天然物や薬理活性化合物，医薬品の構造に含まれるのみならず，有機合成におけるビルディングブロックとしても注目されている．そのため，シクロプロパン化合物を構築する合成法の開発は，今なお重要な研究課題である．

当研究室のこれまでの検討により，アルキル α-クロロエステルを電解還元することで，分取的なスケールにて，trialkyl cyclopropane-1,2,3-tricarboxylate が形成，単離され，基質によっては中程度の収率で得られることを見出した[1]．この反応ではエノラートイオンがアルキル α-クロロエステルの電解還元によって生じ，これが電解発生塩基（Electro Generated Base, EGB）として反応に使われて消費されていることが示唆された．また，シクロプロパン化合物とともに，分離・精製できない開環体（副生成物）の形成も確認されていた．この開環体（副生成物）はエノラートイオンが中間体との反応により生じていると推定された．このように，原料であるアルキル α-クロロエステルの一部は，シクロプロパン化合物の骨格形成に使われずに消費されているので，目的物の収率に限界があることが大きな課題であった．上記の研究背景と問題点を踏まえて，本研究では，前もって電解還元によって EGB を発生・蓄積させた後，アルキル α-クロロエステルを通電後に後から加えて，シクロプロパン化合物を合成する手法の開発を目的とした．

２．実験

H 型の分離型電解セルを使用し，陽極・陰極ともに支持電解質 Bu_4NBr と溶媒 DMF を加えて電解液を調製した．陰極には EGB 前駆体としてアミド類 0.50 mmol を加えた．定電流にて通電を行い，陰極室に電解還元により EGB（または等価体）を発生・蓄積させた．通電終了後，所定の温度にして，アルキル α-クロロエステル 0.50 mmol を陰極室に加えて，シクロプロパン化合物の形成を行った．本手法では，アルキル α-クロロエステル由来の EGB が生じないため，先行研究[1]からの収率の向上と，分離・精製できない開環体（副生成物）が形成されないことが期待された．



３．結果および考察

EGB 前駆体としてアミド系の種々の有機化合物の検討を行ったところ，スキームの条件で目的のシクロプロパン化合物が 57%収率（^{1}H NMR 収率）で得られた．また興味深いことに，分離・精製できない開環体（副生成物）は形成されていないことも確認された．発表では，詳細な条件検討の結果や，基質の適用範囲，推定反応機構について紹介する．

(1) Matsumoto, K.; Hayashi, Y.; Hamasaki, K.; Matsuse, M.; Suzuki, H.; Nishiwaki, K.; Kawashita, N. *Beilstein J. Org. Chem.*, **2022**, *18*, 1116-1122.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション２

座長:信田 尚毅(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:00 〜 12:00 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[1D05(一般講演)] フロー電解による短寿命炭素カチオン種の高速発生と反応

〇永木 愛一郎[1]、宅見 正浩、阪上 穂高 （1. 北海道大学）

11:00 〜 11:15

[1D06(一般講演)] 銅系電極触媒を用いたグリセロールの電気化学的変換反応

〇舘野 拓之[1]、陳 仕元[1]、堀口 元規[1]、望月 剛久[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:15 〜 11:30

[1D07(大会学生会員講演)] ジヒドロベンゾフラン骨格を有する低分子蛍光色素の開発

〇王 子茉[1]、堀口 元規[2]、神谷 秀博[1]、岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学、2. 産総研）

11:30 〜 11:45

[1D08(大会学生会員講演)] CO_2雰囲気下におけるキノン種の電気化学特性

〇藤澤 拓真[1]、飯田 大貴[1]、都築 誠二[2]、獨古 薫[1,2]、渡邉 正義[2]、上野 和英[1,2] （1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大先端科学高等研究院）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

フロー電解による短寿命炭素カチオン種の高速発生と反応

○永木愛一郎[1]，宅見正浩[2]，阪上穂高[2]（北大院理[1]，京大院工[2]）

Rapid Generation and Reaction of Short-lived Carbocations by Flow Electrolysis
Aiichiro Nagaki,[1] Masahiro Takumi,[2] and Hodaka Sakaue[2] (Hokkaido Univ.[1], Kyoto Univ.[2])

１．目的

電解酸化は、基質から電子を強制的に奪うことで炭素カチオン種を不可逆的に発生させることができる有用な合成手法である。しかし、従来のバッチ型電解セルでは電極の比表面積が小さいために数時間に及ぶ長い電解時間を必要とし、速やかに分解する短寿命炭素カチオン種を求核剤非共存化で発生させて合成的に利用することは困難であった。今回、我々は高流量なフロー条件下、高効率な電解酸化が可能な隔膜分離型電解フローリアクターを開発した[1]。これにより、オキソカルベニウムイオンをはじめとした短寿命炭素カチオン種をわずか数秒の間に高速発生させ、即座に求核剤で捕捉することで後続の分子変換反応へ効率よく利用可能であることを見出したので報告する。

２．実験

我々が独自開発した隔膜分離型電解フローリアクター(Figure 1)を用い、カーボンフェルト陽極および白金陰極を備えた各チャンバーにチオアセタールおよび TfOH の Bu_4NBF_4/CH_2Cl_2 溶液をシリンジポンプによって導入して電気分解を行った。陽極側で発生したオキソカルベニウムイオンはチューブリアクターを通過し、続くマイクロミキサーにて求核剤によって捕捉され目的物を与える。高速な電解酸化を達成するために、様々な流速条件下、リアクター内部の流路形状とカーボンフェルト量を変化させ、基質転換率ならびに目的物収率を調査した。

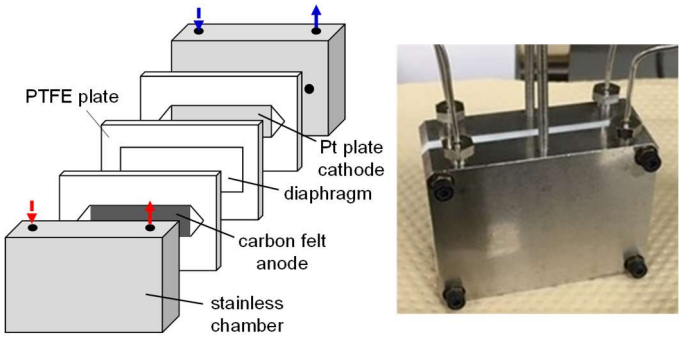


Figure 1. Divided flow electrochemical reactor.

３．結果および考察

電解フローリアクター内部の流路形状および陽極のカーボンフェルト量を最適化することで、流速 7.0 mL/min、電解時間 4 秒という非常に短い時間で基質を定量的に電解酸化してオキソカルベニウムイオンを発生させることに成功した(Figure 2)。これにより、このカチオン種が速やかに分解する 0 ℃条件においても、求核剤により捕捉した目的物を 80%以上の高収率で得ることができるほか、この手法が *N*-アシルイミニウムイオンやグリコシルカチオンなど様々な短寿命炭素カチオン種の発生と反応に対しても有効であることを見出したので合わせて報告する。

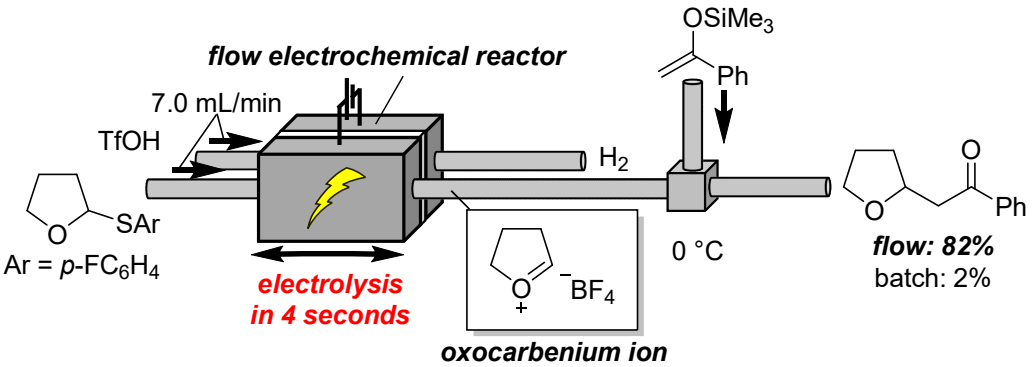


Figure 2. Rapid generation and reaction of oxocarbenium ion in flow electrochemical reactor system.

(1) M. Takumi, H. Sakaue and A. Nagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202116177 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅系電極触媒を用いたグリセロールの電気化学的変換

○舘野拓之，陳仕元，堀口元規，望月剛久（産総研）

Electrochemical conversion of glycerol to high-value-added products using copper electrocatalysts
Hiroyuki Tateno, Shih-Yuan Chen, Genki Horiguchi, and Takehisa Mochizuki (AIST)

１．目的

電解水素製造は，再生可能エネルギーとの組み合わせによりグリーン水素を製造することのできる最も有望な技術の一つである．中でもアニオン交換膜（AEM）型水電解装置は，低コストかつ高性能な水素製造技術となることが期待されている．しかし，国内などの電力コストの高い地域では，通常の水電解では製造コストが大きくなり経済性を担保することが困難である．そこで近年注目されているのが，グリセロール電解による水素製造である．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であり，今後ますます製造量が増加していくことが予想される．グリセロールを電気化学的に変換する場合，要求される電解電圧は目的生成物により異なるが水電解と比較して低いため[1]，より安価に水素を製造することが可能となる．CuO は比較的安価な電極触媒として，近年では希アルカリ条件でグリセロールからジヒドロキシアセトンを高選択的に合成した例が報告されている[2]．本研究では，AEM 型電解への展開を想定した強アルカリ条件での銅系触媒担持電極の開発を目的とする．

２．実験

0.2 M 硝酸銅水溶液と 1.0 M K_2CO_3 水溶液を 4:1 の比率で混合し，テフロン容器中 120℃で 6 時間水熱合成をした．回収した沈殿物は純水で十分に洗浄したのち，120℃で一晩乾燥させた．乾燥後の粉末を 600℃で 1 時間焼成し，黒褐色の銅触媒（CuO_x-HT）を得た．得られた CuO_x-HT を PTFE 分散液と混合し，Ni 多孔質体に圧着・成形したものを銅触媒担持電極として用いた（図１）．

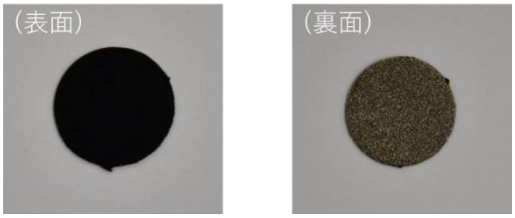


図１．作製した CuO_x-HT 担持電極

電気化学測定は 1.0 M グリセロールと 0.2 M KOH を溶解した水溶液中，3 電極系で行った．作用極として銅触媒担持電極（0.5 cm^2），対極として Pt コイル，参照極として Ag/AgCl を用いた．1.0 V vs. Ag/AgCl の定電位電解を 2 時間行い，反応後の酸化生成物は HPLC にて定量を行った．

３．結果および考察

各種条件により調製された銅触媒を用い，グリセロールを定電位電解した結果を図２に示す．酸化生成物を分析した結果，いずれの電極を用いた場合でもギ酸が主に得られた．触媒を担持していない Ni 多孔質体を電極として用いた場合，比較的高い電流密度が得られ，ギ酸が良好な電流効率で得られた．一方，市販の酸化銅を使用した銅触媒（CuO_x）を担持した電極を使用した場合，通電量・電流効率ともに大きく低下した．これは，CuO_x の触媒作用よりも，Ni 多孔質体表面が覆われたことによる物質輸送悪化の影響が強く出たことが考えられる．これに対し，調製した CuO_x-HT 担持電極では通電量が向上し，電流効率も良好であった． これらの結果から，CuO_x-HT がグリセロール酸化に対して優れた触媒作用を示すことが分かった．本講演では，実際に AEM 型反応器を用いて反応を行った結果についても報告する．

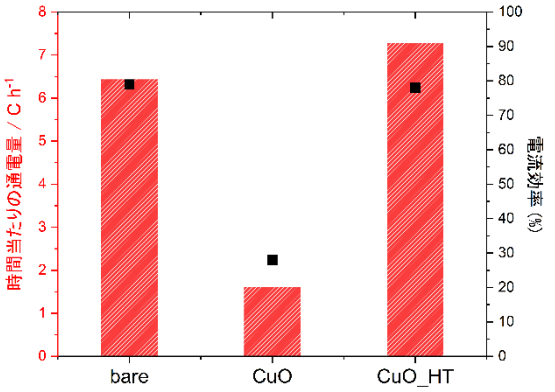


図２．銅触媒担持触媒を用いたグリセロールの定電位電解

(1) S. Verma, S. Lu, P. J. A. Kenis, *Nat. Energy* **4**, 466 (2019).
(2) C. Liu, T. Hayashi, C.-Y. Chiang *et al.*, *Appl. Catal., B* **265**, 118543 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ジヒドロベンゾフラン骨格を有する低分子蛍光色素の開発

○王 子茉[1]，堀口 元規[2]，神谷 秀博[1]，岡田 洋平[1] (1. 農工大院，2. 産総研)

Development of small-molecule fluorophores with Dihydrobenzofuran Skeleton
Zimo Wang,[1] Genki Horiguchi,[2] Hidehiro Kamiya,[1] and Yohei Okada[1] (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,[1] AIST[2])

１．目的

蛍光体は，イメージングやセンシング材料として幅広い分野で不可欠な材料であり，これまでに数多くの蛍光体が開発されてきた．2009 年に行われた清水らの研究[1]をきっかけとして，近年では特に単一ベンゼンの蛍光体の開発に注目が集まっている．本研究では，電子供与基や電子求引基で置換したジヒドロベンゾフラン誘導体が蛍光性を示すことから[2], ジヒドロベンゾフラン骨格を基本骨格とする新たな単一ベンゼン蛍光体の開発に取り組んだ．

２．実験

置換様式の異なるヒドロキノンを合成し，ヒドロキノンとオレフィンを原料とした定電位電解による[3+2]環化付加反応を経て，目的とする蛍光分子を得た．電解反応は，3 mol/L 過塩素酸リチウム/ニトロメタン溶液にヒドロキノンの濃度が 2.5 mmol/L となるように基質を溶解させ，陽極にカーボンフェルト，陰極に白金を用いて行った．電解より得られたジヒドロベンゾフラン骨格を有する蛍光分子について，分光蛍光光度計を用いて蛍光特性の分析を行った．

３．結果および考察

置換様式の異なる各種ヒドロキノン **1**～**5** を原料として電解合成を行い，蛍光色素 **1a**～**5a** を得た．**1a**～**5a** について蛍光分析を行った結果，いずれも良好な蛍光性を有していることが分かった．また，蛍光波長と励起波長の差が十分に大きく，波長同士の重なりも極めて小さいことから，有用な蛍光標識となることが期待される．続いて，溶媒を変えて蛍光分析を行ったところ，周囲の溶媒環境による波長の変化がほとんど見られず，対称的に置換基を挿入することが，ソルバトクロミズムの抑制に有効であることが示唆された．さらに，環骨格が蛍光性に与える影響について分析を行った結果，ジヒドロフラン環の形成によって結合の回転が制限されることで分子の非放射遷移が抑制され，蛍光性の向上に繋がったと推測された．以上より，複数の電子求引基とジヒドロベンゾフラン骨格を組み合わせることで，ベンゼン環が一つのみの短い共役系において良好な蛍光性を有する蛍光体の開発を達成した．

Table 1 Dihydrobenzofuran Derivatives via Anodic Intermolecular [2+3] Cycloaddition reactions.

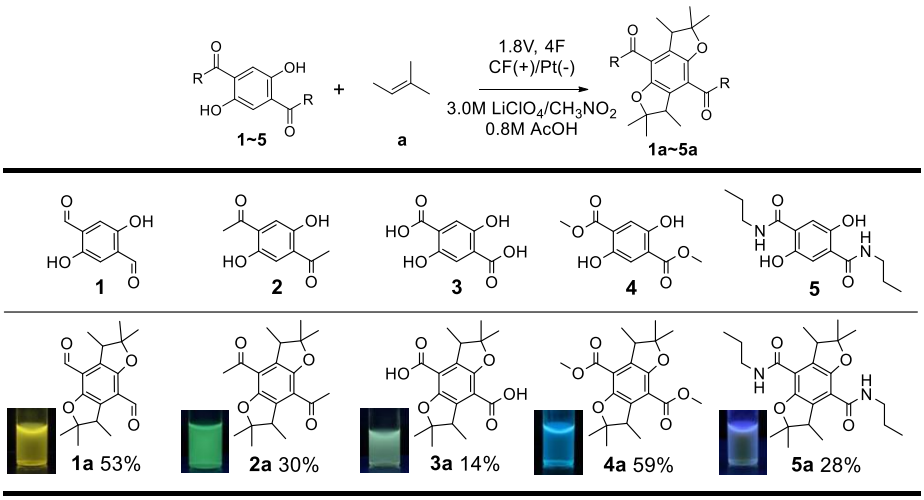
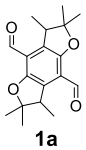
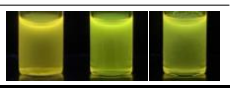


Table 2 Photophysical data of **1a** in various polar solvents.



溶媒	MeOH	$CHCl_3$	DMSO
λ_{ex} [nm][a]	455	462	456
λ_{em} [nm][a]	558	544	543
Φ_f [%][b]	53	72	78
under 365nm light			

[a]Measured at 1.0×10^{-5} M
[b]Absolute quantum yield measured in an integrating sphere.

(1) M. Shimizu, *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 3653-3656 (2009).
(2) (a) K. Chiba, *et al.*, *J. Org. Chem.* **64**, 7654-7656 (1999). (b) S. Kim, *et al.*, *Chem. Eur. J.* **18**, 6284 – 6288 (2012).
(c) Y. Okada, *et al., Eur. J. Org. Chem.* 1371–1375 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2 雰囲気下でのキノン種の電気化学特性

○藤澤 拓真[1]，飯田 大貴[1]，都築 誠二[2] 獨古 薫[1,2] 渡邉 正義[2] 上野 和英[1,2]（横浜国立大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]）

Basic electrochemical properties of quinone species under CO_2 atmosphere
Takuma Fujisawa,[1] Hiroki Iida,[1] Seiji Tsuzuki[2] Kaoru Dokko[1,2] Masayoshi Watanabe[2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Yokohama National Univ.,[1] Yokohama National Univ. IAS.[2])

１．目的

現行のCO_2分離・回収技術は液体アミンによる化学吸収法が主流だが、CO_2放出過程における膨大な熱エネルギーの消費が課題となっている。そこで近年、常温・常圧での駆動が可能で省エネルギーな手法として吸着剤にキノン類を用いた電気化学的CO_2分離技術が注目されている。[1]キノン類はその還元体がCO_2への高い求核性を有することから、CO_2存在下における2電子のレドックス反応に伴い2分子のCO_2を吸収・放出する。[2]このとき、キノン類の還元電位はキノン還元体が有するCO_2への求核性と関係があり、還元電位が卑な分子構造を有するキノン類ほどキノン還元体のCO_2への反応性が高くなることがこれまでに報告されている。[3] このように還元過程、即ちCO_2吸収過程についてはキノン類の分子構造に着目した系統的な理解が進んでいる。一方で、CO_2放出反応である酸化過程までの一連の反応について詳細な調査を行った例は少なく、高効率なCO_2分離を可能とするキノン類の分子構造は未だに明らかでない。そこで本研究では、分子構造が異なる種々のキノン類の電気化学的CO_2吸収・放出過程の可逆性を、サイクリックボルタンメトリー (CV)測定により得られるボルタモグラムから系統的に調査し、より効率の高いCO_2分離を可能とするキノン類の分子構造を理解することを目的とした。

２．実験

種々のキノン類を、溶媒に tetraethylene glycol dimethyl ether、支持電解質に 1-methyl-3-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を用いて調製した電解液に溶解させ、Ar 雰囲気下及び CO_2 雰囲気下において CV 測定を行った。測定には 3 極式セルを用い、作用極にグラッシーカーボン、対極に Pt コイル、参照極に Ag/Ag^+を使用した。CO_2 吸収・放出反応の可逆性を評価する指標として、ボルタモグラムにおける還元・酸化時の電位差を表すピークセパレーション (ΔE)と反応電子数から得られるクーロン効率 (C)を用いた。

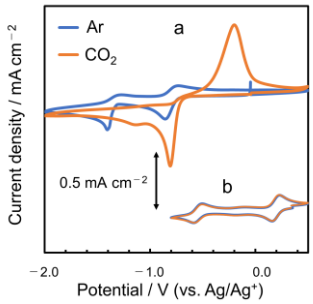


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a)1,4-benzoquinone, (b)2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone under Ar and CO_2.

３．結果および考察

まず初めに1,4-benzoquinone (BQ)のAr及びCO_2雰囲気下でのCV測定において、Ar雰囲気下における2段階のレドックスがCO_2の添加により1段階へと変化したことから、BQによるCO_2吸収・放出反応挙動を確認した (**Figure 1(a)**)。一方で電子求引基を有する2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinoneはBQよりも貴な還元電位 (E_{Red})を示し、Ar及びCO_2雰囲気下でのボルタモグラムの波形変化が見られなかったことからCO_2と未反応であることが示唆された (**Figure 1(b)**)。この挙動は電子吸引基の導入によりキノン類のLUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)が上昇したことで還元電位が貴にシフトし、さらに還元体のラジカルアニオン/ジアニオンの電子密度が減少しCO_2への求核性が低下したことを反映している。[3] 続いて、上記と同様の検討によりCO_2と十分に反応するキノン種を選定しE_{Red}とΔE、Cの関係をプロットした (**Figure 2**)。その結果、E_{Red}が卑であるキノン類ほどΔEが増大しCは低下する、即ちCO_2吸収・放出の可逆性が低下する傾向を確認した。これはE_{Red}が卑であるほどキノン類の還元体ラジカルアニオン/ジアニオンが有する電子密度は増大しCO_2への高い求核性を有することから、非常に安定なCO_2付加物を形成していることによると推察される。以上の検討から、BQのようにCO_2と十分に反応し、かつ比較的貴な還元電位を有するキノン類はCO_2との結合が過度に強固でないことから可逆なCO_2吸収・放出を達成し、高効率でのCO_2分離を可能とすることが示唆された。

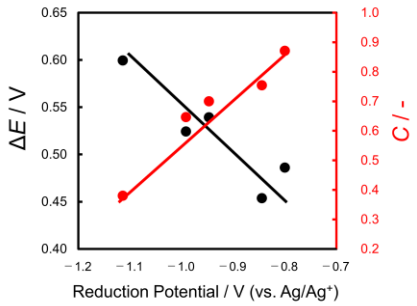


Fig. 2 The relationship between reduction potential and ΔE(black), reduction potential and C(red) under CO_2.

(1) T.A.Hatton, *et al.*, *ACS Sus. Chem. Eng*., *3*, 1399 (2015)
(2) Mark B. Mizen, *et al.*, *J. Electrochem.*, 139, 941 (1989)
(3) T.Nagaoka, *et al.*, *J. Electroanal. Chem*., *322*, 383 (1992)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション３

座長:光藤 耕一(岡山大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:00 〜 14:45 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[1D09(一般講演)] 電気化学的 PCETによる N-H結合の直接的活性化および機構解析

〇岡本 一央[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学大学院）

14:00 〜 14:15

[1D10(一般講演)] エノールエーテルの電気化学特性と界面電子移動による環化付加反応

〇堀口 元規[1]、橋本 靖浩[2]、神谷 秀博[2]、岡田 洋平[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 東京農工大学）

14:15 〜 14:30

[1D11(大会学生会員講演)] 炭酸ジベンジルの電解ダブルカルボキシル化反応における置換基効果

〇葉山 瑞希[1]、上田 友紀子[1]、仙北 久典[1] （1. 北海道大学）

14:30 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

電気化学的 PCET による N-H 結合の直接的活性化および機構解析

○岡本一央[1]，信田尚毅[1]，跡部真人[1]（横国大院[1]）

Electrochemical Generation of Amidyl Radical Species via PCET Mechanism
Kazuhiro Okamoto,[1] Naoki Shida,[1] and Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

N-H 結合のホモリシスにより生じるアミジルラジカルは、100 kcal/mol 程度の高い結合乖離エネルギーを有するため不活性 C-H 結合の官能基化反応において優れた水素移動能を示す。特に、水素結合により促進されるプロトン共役電子移動（PCET）を用いた手法では、N-H 結合から 1 段階で、直接的にアミジルラジカルを生成可能となる。我々は、アミジルラジカルを用いたヌクレオシド 1'位 C-H 結合の分子内 HAT による電気化学的アノメリックラジカル生成反応の開発を目的として、種々の検討を行った。

２．実験

電極としてカーボンフェルト陽極（1 x 1 cm）および白金板陰極（1 x 1 cm）を用いた。種々の条件下、非分離セル中で 3 F/mol の定電流電解（5 mA）を行った。

３．結果および考察

N-H 結合と強い水素結合を形成し PCET を促進することが知られているテトラブチルアンモニウムジブチルホスフェート（以下、Phosphate base）(1)を塩基として、2'位にフェニルカルバモイル基を有するウリジン誘導体（**1**）の電気化学的 PCET を検討した。ラジカルアクセプターであるメチルビニルケトン存在下、ジクロロメタン中 Bu_4NPF_6（0.1 M）を支持電解質として電解酸化を行ったところ、所望の 1'位置換体（**2**）は得られず、*N*-アルキル化体（**3**）が単一生成物として得られた（Figure 1）。一方、プロトンソースとして HFIP を添加した場合にはフェニルカルバモイル基の窒素原子がウラシル 6 位へ分子内ラジカル付加することにより生じる環化体ダイマー（**4**）が得られ、前述の *N*-アルキル化体（**3**）は生成しなかった。

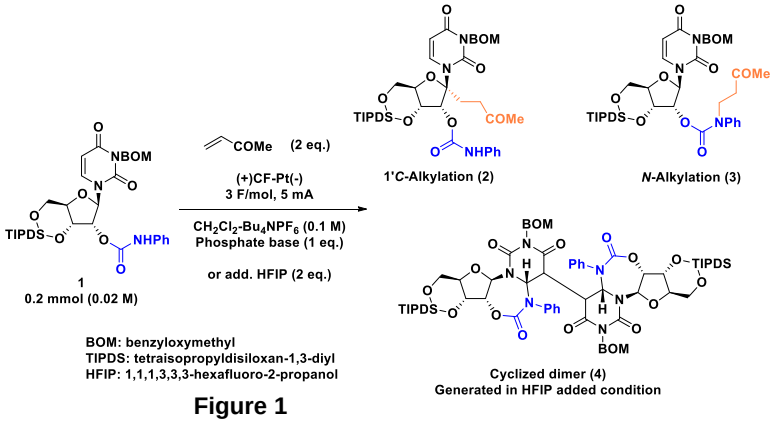


Figure 1

続いて、反応選択性を支配する因子を明らかにするべくサイクリックボルタンメトリーによる解析を行った。その結果、+1.4 V（vs. Ag/AgCl）付近から立ち上がる基質の酸化波の電流値が phosphate base（1 eq.）共存下では大きく減少した（Figure 2）。また、HFIP（2 eq.）を添加すると電流値が更に減少し、明確な酸化波が観測されなくなった。以上の結果は、基質-塩基間の水素結合ネットワークにより形成される PCET 複合体(2)の拡散係数が大きいために、電極表面における物質拡散速度が低下したものと考えられることから、拡散係数が反応選択性に及ぼす影響に関して CV シミュレーターを用いた解析を進めている。

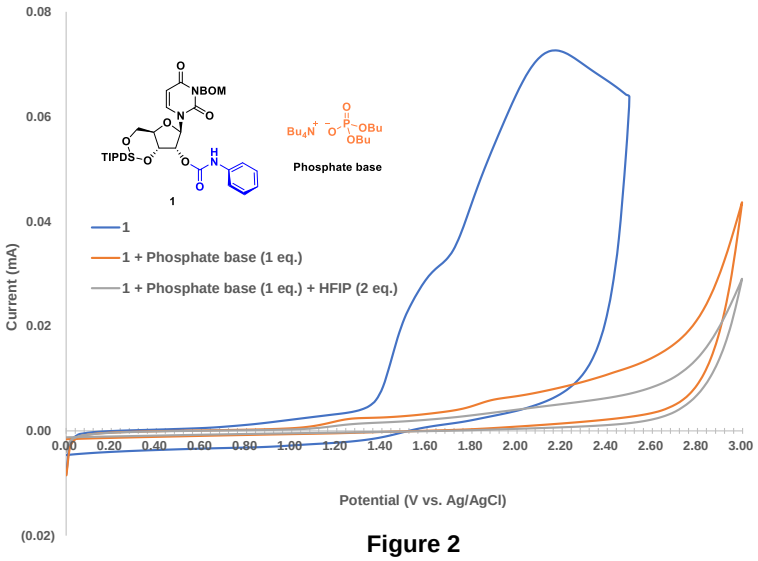


Figure 2

(1) GJ. Choi, Q. Zhu, DC. Miller, CJ. Gu, and RR. Knowles, *Nature* **539**, 268-271 (2016).
(2) N. Berg, S. Bergwinkl, P. Nuernberger, D. Horinek, RM. Gschwind, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 724-735 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

エノールエーテルの電気化学特性と界面電子移動による環化付加反応

○堀口元規[1]，橋本靖浩[2]，神谷秀博[2]，岡田洋平[2]（産総研[1]，東農工大院[2]）

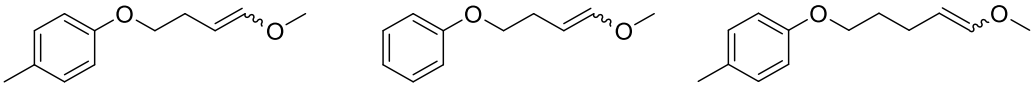
Electrochemical properties of enol ethers and cycloaddition reactions by single electron transfer
Genki Horiguchi,[1] Yasuhiro Hashimoto,[1] Hidehiro Kamiya,[1] and Yohei Okada[2] (AIST,[1] Tokyo Univ. Agric. & Technol.[2])

１．目的

我々は，過塩素酸リチウム($LiClO_4$)・ニトロメタン(CH_3NO_2)系溶媒中における 1 電子酸化からはじまる環化付加反応を報告してきた[1]。反応設計上のポイントの 1 つは電子豊富な芳香環であり，これが電子ドナーまたはアクセプターとして機能することで，目的の環化付加反応が進行していると考えられる。本研究では，この反応設計コンセプトに基づき，芳香環を分子内に有するエノールエーテル分子を新たに合成し，[2＋2]環化付加反応を開発することを目的とした。本発表では特に，分子構造，反応性，基質の電気化学特性の関係性について報告する。

２．実験

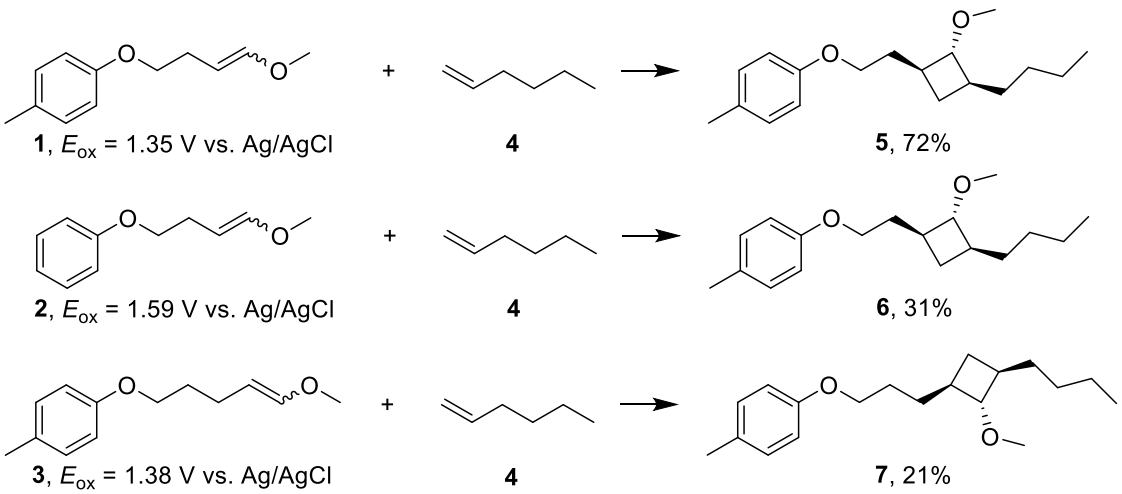
分子内に芳香環とエノールエーテル構造を有する基質 **1** を合成した。この基質 **1** をベースとして，パラ位のメチル基が無い基質 **2**，芳香環とエノールエーテル構造を結ぶリンカーの炭素数を 1 つ増やした基質 **3** も合成した。[2＋2]環化付加反応は，エノールエーテル(0.20 mmol)とオレフィン(4.0 mmol)を 1 M $LiClO_4/CH_3NO_2$ 溶液に溶かした反応液中に酸化チタンナノ粒子 40 mg を懸濁させ，365 nm の UV ランプを 2 時間照射させることで行った。基質の CV 測定は，1 M $LiClO_4/CH_3NO_2$ 溶液中にて，作用電極としてグラッシーカーボン，対極として白金線，参照極として銀塩化銀電極を用い，掃引速度 50 mV/s にて行った。



1　　**2**　　**3**

３．結果および考察[2]

オレフィンとして 1-ヘキセン(**4**)を用いて TiO_2 光触媒存在下で環化付加反応を行った結果，基質 **1** の場合は対応する 4 員環生成物 **5** を収率 72%で得ることに成功した。一方で，芳香環上のメチル基が無い基質 **2** では 4 員環生成物 **6** の収率は 31%まで低下した。基質 **1** と **2** の酸化電位はそれぞれ 1.35, 1.59 V vs. Ag/AgCl であった。基質 **2** の方が酸化されにくい，また芳香環の電子ドナー性が弱いために低収率であったと予想される。一方，リンカーの炭素数を 1 つ増やした基質 **3** では，酸化電位が基質 **1** とほぼ同等(1.38 V vs. Ag/AgCl)にもかかわらず， 4 員環生成物 **7** は低収率(21%)であった。本系の反応性は，基質の単純な酸化電位(電子ドナー性)の大小のほか，芳香環と反応部位(エノールエーテル)の距離に影響されることが示唆された。



(1) Okada, Y.; Chiba, K. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4592. (2) Hashimoto, Y.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y. *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202202018.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭酸ジベンジルの電解ダブルカルボキシル化反応における置換基効果

○葉山　瑞希[1]，上田　友紀子[1]，仙北　久典[1,2]（北大院総合化学院[1]，北大院工学研究院[2]）

Effects of Substituents on the Phenyl Ring in Electrochemical Double-carboxylation of Dibenzyl Carbonates

Mizuki Hayama,[1] Yukiko Ueda,[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

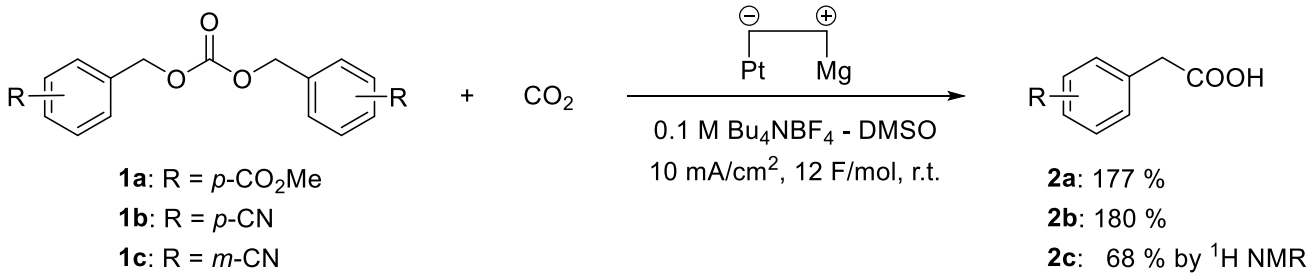
二酸化炭素は安価であり毒性が低いため有用な C1 炭素源としてその有効利用が大いに期待されている。一方、有機電解合成は基質と電極間での電子の授受によって有機分子変換が達成できる環境調和型の有機合成反応として、近年再び注目を集めている。二酸化炭素存在下に有機化合物を電解還元することによって進行する電解カルボキシル化反応により、これまでに様々なカルボン酸の合成が報告されている。[1] 当研究室ではベンジルカーボネート類を用いた電解カルボキシル化反応により、高収率で相当するフェニル酢酸類を得ることに成功している。[2] また、芳香環上に電子求引性基を有するベンジルアルコール類を用いた電解カルボキシル化反応により、ベンジルアルコールから直接一炭素増炭したフェニル酢酸類が得られることも見出している。[3] 今回、この二つの反応を組み合わせることで電子求引性基を有する炭酸ジベンジルを電解カルボキシル化すると、一度に２つのベンジル基に二酸化炭素を固定化することに成功した。さらに芳香環上の電子求引性置換基の位置によって生成物の収率に違いが出ることを見出したので、その結果について報告する。

２．実験方法

陰極として白金板(2×2 cm^2)、陽極としてマグネシウム棒(3 mmϕ)を備えた一室型セルに、支持電解質として Bu_4NBF_4(1 mmol)および炭酸ジベンジル **1** (1 mmol)を入れ、窒素雰囲気下、DMSO(10 ml)を加えて支持電解質と **1** を溶解した。室温で二酸化炭素を 10 分程度バブリングした後、バブリングを続けたまま室温で所定の電流密度、通電量にて定電流電解を行った。反応終了後、電解セルに 1 M 塩酸を注ぎ、有機物を酢酸エチルで抽出後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層からカルボン酸を抽出した。この水層に 3 M 塩酸を加えて酸性としたのち、酢酸エチルで抽出し、有機層を水で洗浄後、無水硫酸マグネシウムで乾燥、溶媒を留去してカルボン酸 **2** を得た。カルボン酸抽出後の有機層は通常の後処理後、^{1}H NMR で解析を行った。

３．結果および考察

結果の一部を下記に示す。芳香環上のパラ位にエステル基を有する **1a** ならびにシアノ基を有する **1b** について二酸化炭素存在下 DMSO を溶媒として電解還元を行った。その結果、相当するカルボン酸 **2a** ならびに **2b** がそれぞれ 177 %、180 %と 100%を超える収率で得られたことから、炭酸ジベンジルの両方のベンジル基に二酸化炭素が高効率で捕捉されていることが明らかとなった。一方、芳香環上のメタ位にシアノ基を有する **1c** を用いて同様の条件下に電解反応を行ったところ、カルボン酸 **2c** の収率は 68%にとどまった。以上のことから、芳香環上の置換基の位置によってカルボン酸生成の収率が大きく変化することが判明した。その他の結果についても報告する。



1a: R = *p*-CO_2Me
1b: R = *p*-CN
1c: R = *m*-CN

2a: 177 %
2b: 180 %
2c: 68 % by ^{1}H NMR

(1) H. Senboku; *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2354.
(2) M. Ohkoshi, J. Michinishi, S. Hara, H. Senboku; *Tetrahedron* **2010**, *66*, 7732.
(3) H. Senboku, K. Yoneda, S. Hara; *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 6772.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション４

座長:舘野 拓之(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[1D12(学生講演)] PEM型電解槽を用いた Pt1Pd99/C触媒におけるジフェニルアセチレンの部分水素化反応の選択性

〇中村 祐貴[1]、原田 珠里[1]、信田 尚毅[1]、黒田 義之[1,2]、跡部 真人[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 先進化学エネルギー研究センター）

14:45 〜 15:00

[1D13(学生講演)] 中性・アルカリ性マイクロエマルション中における芳香族炭化水素の1段階飽和水素化電解

〇長井 一世[1]、脇坂 暢[1] （1. 富山県立大学）

15:00 〜 15:15

[1D14(学生講演)] ラジカル−極性交差反応によるアルケンの電解酸化的官能基化

〇安達 創太[1]、岡田 洋平[1] （1. 東京農工大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

PEM 型電解槽を用いた Pt1Pd99/C 触媒における ジフェニルアセチレンの部分水素化反応の選択性

○中村 祐貴[1]，原田 珠里[1]，信田 尚毅[1]，黒田 義之[1]，跡部 真人[1]，光島 重徳[1]（横浜国大[1]）

Selectivity of Diphenylacetylene Semi-Hydrogenation on Pt1Pd99/C Using PEM Electrolyzer

Hiroki Nakamura,[1] Juri Harada,[1] Naoki Shida,[1] Yoshiyuki Kuroda,[1]
Mahito Atobe,[1] and Shigenori Mitsushima[1]（Yokohama Natl. Univ.[1]）

1．目的

カーボンニュートラルの実現のためには，エネルギー合成のみならず有機合成も再生可能エネルギーを利用することが期待される．アルキンから Z-アルケンの立体選択的合成には Lindlar 触媒が用いられてきたが，1 当量の水素ガスに加えて鉛による被毒やキノリンなどの添加が必要である．一方，プロトン交換膜(PEM)を用いた電解水素化は，添加剤なしに穏和な条件下で立体選択的合成が可能であり，再生可能エネルギーと水を水素の代わりに利用できる．先行研究では様々な組成の Pt-Pd 系触媒の中で，Pt1Pd99/C (at%) 触媒がジフェニルアセチレン(DPA)から *cis*-スチルベンへの最も高い選択性を示した．Pd サイトでは DPA を選択的に吸着し，少量の Pt サイトであってもプロトンが H_{ad} に速やかに還元され，DPA を水素化する．Pt1Pd99 触媒は Pt と Pd の最大のシナジー効果を示した [1,2]．PEM 型電解槽の大型化のためには，流れ場の構造や寸法および運転条件を触媒特性に対し最適化する必要がある．本研究では触媒担持量，反応物流量，電流密度および選択性の関係を調べ，Pt1Pd99 触媒の性質について解明す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 Nafion®117 (デュポン) を用いた．Pt1Pd99 触媒を 0.2～1.6 mg$_{\text{-貴金属}}$ cm^{-2} 担持した 3.3 cm×3.5 cm のカーボンペーパー(39BB, SGL カーボン) を用い，PEM に 120 ℃, 3 MPa, 3 分間ホットプレスして膜電極接合体とした．アノード室には 1 M (=mol L^{-1}) 硫酸を 10 mL min^{-1} で循環し，カソード室には 1 M DPA-シクロヘキサン溶液を 0.1～2.0 mL min^{-1} にてワンスルーで流し 60 ℃で運転した．電気化学測定は担持量依存性試験として 1.3～2.0 V の定電圧電解，流量依存性試験として 9～36 mA cm^{-2} の定電流電解を 5 分間行い，最後の 2 分間サンプルを採取し *cis*-スチルベンおよびジベンジルの濃度を高速液体クロマトグラフィーにて測定した．それぞれの部分電流は濃度，還元電子数，Faraday 定数および流量の積により算出し，全電流に対する比を電流効率として求めた．

3．結果および考察

Fig. 1 に一定流量（1.0 mL min^{-1}）での 0 V および −0.2 V *vs.* RHE における *cis*-スチルベンおよびジベンジルの電流効率の担持量依存性を示す．担持量を減らすと，*cis*-スチルベンの電流効率は上昇し，ジベンジルの電流効率は低下した．特に−0.2 V *vs.* RHE 付近で *cis*-スチルベンの部分電流が急激に低下し，ジベンジルの電流効率が高くなった．Fig. 2 に触媒担持量 0.6 mg cm^{-2} の電極を用いた，27 mA cm^{-2} における様々な流量での *cis*-スチルベンおよびジベンジルの電流効率，選択率および転化率を示す．流量を大きくすると，*cis*-スチルベンの電流効率および選択率は向上した．これらのことから，担持量が少なく薄い触媒層あるいは大きな流量では，基質が速やかに反応場から取り除かれるので，生成した *cis*-スチルベンは過剰に水素化されにくいため，選択率が向上したと考えられる．Pt1Pd99 触媒は *cis*-スチルベンの反応選択性に優れた電極触媒であるが，触媒層中の滞留時間を短くする触媒層や流路構造が有効であるとともに，さらに高選択性の触媒が必要であると考えられる．

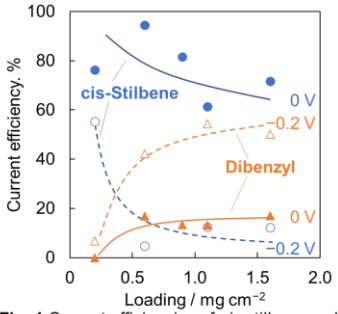


Fig. 1 Current efficiencies of *cis*-stilbene and dibenzyl at 0 V (solid lines) and −0.2 V *vs.* RHE (dashed lines) versus the catalyst loading.

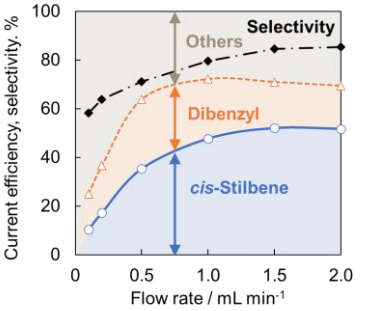


Fig. 2 *cis*-Stilbene, dibenzyl, and other current efficiencies, selectivities using 0.6 mg cm^{-2} catalyst-loaded electrode versus flow rate.

4．謝辞

本研究は JST CREST 18070940 の支援を受けて実施された．またカソード触媒は石福金属興業株式会社よりご提供いただいた．関係各位に感謝する．

1) S, Nogami, K. Nagasawa, A. Fukazawa, K. Tanaka, S. Mitsushima, M. Atobe, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 155506 (2020).
2) S. Nogami, N. Shida, S. Iguchi, K. Nagasawa, H. Inoue, I. Yamanaka, S. Mitsushima, M. Atobe, *ACS Catal.*, **12**, 5430 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

中性・アルカリ性マイクロエマルション中における芳香族炭化水素の 1 段階飽和水素化電解

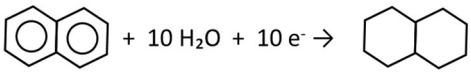
○長井　一世[1]，脇坂　暢[1]（富山県大[1]）

One-step electrochemical hydrogenation of aromatic hydrocarbon in neutral or alkaline microemulsions

Issei Nagai,[1] Mitsuru Wakisaka[1] (Toyama Pref. Univ.[1])

１．目的

これまで筆者らは，酸性マイクロエマルションを反応場とし，トルエン，ナフタレンなどの芳香族炭化水素の 1 段階飽和水素化電解を報告してきた[1]．しかし実用化の観点から，酸性電解質より中性・アルカリ性電解質を使用するほうが望ましい．これは，食塩電解やアルカリ電解などの既存のシステムを流用できること，また，安価な非貴金属を触媒材料に用いることができるためである．そこで筆者らは，アルカリ性電解質を用いてマイクロエマルション調製し，常圧下においてトルエンからメチルシクロヘキサン，ナフタレンからデカリン(式 1)の 1 段階電解合成をそれぞれ試みた．



(式 1)

２．実験

マイクロエマルションの調製は，中性またはアルカリ性支持電解質水溶液に，基質と 2 種の界面活性剤を混合することで行った．電解は H 型セルで行い，陰極側には調製したマイクロエマルションを，陽極側には使用した支持電解質水溶液を満たし，ナフィオンで仕切った．作用極には酸性マイクロエマルションで実績のあった Pt/Ti または Pt-Ru/Ti 電極を用いた．参照極には支持電解質溶液参照極に用い，ポテンションスタット・ガルバノスタット制御下による三極式でサイクリックボルタンメトリーおよび定電流電解を行った．電解生成物の分析にはガスクロマトグラフィーを用いた．

３．結果および考察

トルエンの水素化

酸性マイクロエマルションを用いた場合，Pt/Ti，Pt-Ru/Ti どちらの電極においても高いファラデー効率でメチルシクロヘキサンへの電解合成が確認された．しかし，中性・アルカリ性支持電解質を用いたマイクロエマルションを用いた場合，Pt-Ru/Ti 電極のみが活性であった．これは水素源である水の分解が Pt-Ru 触媒上で促進されたためと考えられる．

ナフタレンの水素化

トルエンの結果を受け，ドデシルトリメチルアンモニウム塩を用いたアルカリ性マイクロエマルションにおいて，ナフタレンの電解水素化を Pt-Ru/Ti 電極により試みた．しかし，テトラリンの生成は確認されたものの，デカリンの生成は見受けられず，ファラデー効率も低かった．そこで界面活性剤を変えてナフタレンの電解水素化を試みたところ，ドデシルベンゼンスルホン酸塩を界面活性剤に用いた場合，デカリンの生成が確認され(Fig.1)，ファラデー効率も大幅に向上した．

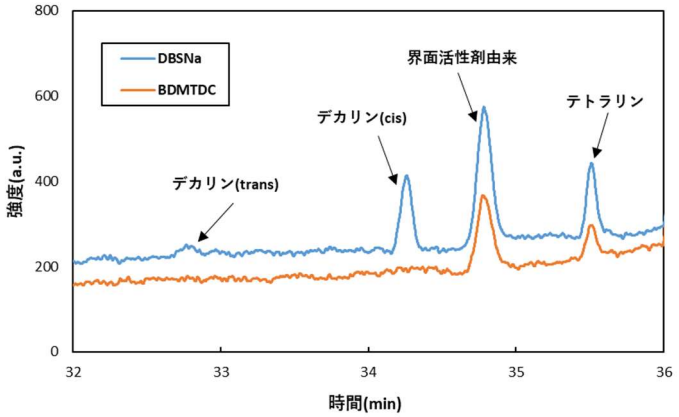


Fig. 1 Gas chromatograms for products after the direct electrochemical hydrogenation of naphthalene in microemulsions with different surfactants.

以上，中性・アルカリ性マイクロエマルションを用いた芳香族炭化水素の電解水素化は，電極の組成および界面活性剤の種類により活性および反応選択性が大きく変化することがあきらかとなった．

本研究は科研費 C(21K04999)の支援のもと行われた．関係各位に感謝する．

(1) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem Commun.*, **64**, 5 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ラジカルー極性交差反応によるアルケンの電解酸化的官能基化

○安達創太,[1] 岡田洋平[1]（[1]東農工大院）

Radical-Polar Crossover Electrochemical Oxidative Alkene Functionalization
Sota Adachi,[1] Yohei Okada,[1] ([1]Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

１．目的

アルケンの酸化的官能基化は有力な分子変換技術であり、分子内反応では天然物や医薬品に多く含まれる飽和ヘテロ環合成が可能 [1]となる。パラジウム触媒を用いたアルケンの酸化的官能基化 [2]が広く研究されてきたのに加えて、最近では光触媒と酸化剤を組み合わせた手法 [3]が開発されている。この方法では、光触媒と酸化剤によって電子移動を制御することで、ラジカルとイオンの反応性を使い分けることが鍵となっている。本研究では、電気化学的手法を活かした、ラジカルー極性交差反応によるアルケンの酸化的官能基化の開発を目的とした。

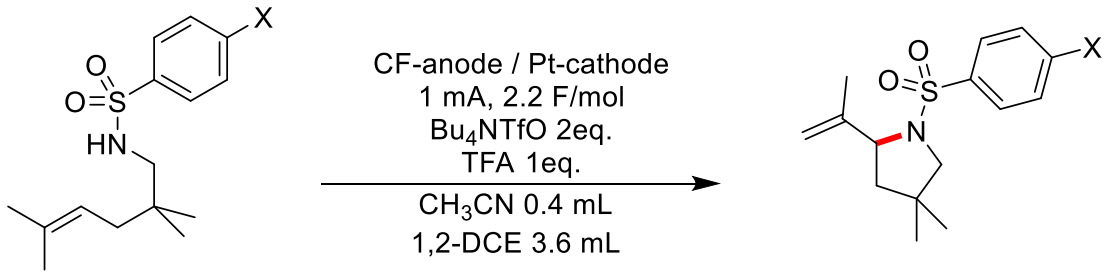
２．実験

電解反応は作用極にカーボンフェルト（10 mm×10 mm）対極に白金板（40 mm×8 mm）、無隔膜セルを用い、定電流電解条件（1.0 mA）で行った。支持塩として Bu4NTfO、電解溶媒は 1:9 の CH_3CN/1,2-DCE 混合溶液とし、0.1 M の電解溶液 4 mL 中に基質（0.2 mmol）、TFA（1eq.）を加えて 2.2 F/mol 通電した。

３．結果および考察

モデル基質として三置換アルケン（**1a**）を用いて反応条件の最適化を行った結果、90%の収率で目的の化合物（**2a**）を得ることに成功した（**Scheme 1**）。本反応では副生成物として 6 員環が生成するが、支持塩のアニオン種が反応選択性に影響し、ClO_4^-や TfO^-を用いた際に、高い選択性で 5 員環を生成することが見出された。さらに反応溶媒に高極性の CH_3CN と低極性の 1,2-DCE を 1:9 の比率で混合した溶液を用いることで支持塩の溶解性と導電性が向上し、収率が大きく上昇することを見出した。作用極に表面積の大きいカーボンフェルトを採用し電圧の上昇を抑えることも、収率向上に大きな役割を果たしている。

芳香環上に様々な置換基を有するスルホンアミド（**1b-d**）について、いずれも良好な収率で 5 員環化合物（**2b-d**）を得ることができた。本発表ではこれらの結果に加え、条件検討の詳細や他の基質についても述べる。



0.2 mmol
1a: X = CH_3
1b: X = H
1c: X = OMe
1d: X = CF_3

2a: X = CH_3 90%
2b: X = H 86%
2c: X = OMe 93%
2d: X = CF_3 86%

Scheme 1. Electrochemical Oxidative Alkene Functionalization

(1) Nakamura, I.; Yamamoto, Y. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2127-2198.
(2) McDonald, R. I.; Liu, G.; Stahl, S, S. *Chem. Rev*. **2011**, *111*, 2981-3019.
(3) Reed, N. L.; Lutovsky, G. A.; Yoon, T. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 6065-6070.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

特別講演１

座長:稲木 信介(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:45 〜 16:15 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[1D15(特別講演)] 直接電解による新規窒素官能基化法の開発

〇橋本 卓也 （1. 理化学研究所開拓研究本部）

15:45 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

直接電解による新規窒素官能基化法の開発

○橋本　卓也（理研）

Electrochemical Nitrogen Functionalization of Arenes and Alkenes
Takuya Hashimoto (RIKEN)

１．目的

直接電解は古くから有機合成の一手法として認知されていたが、副反応の多さや基質分解などが起こりやすく、実用性のある合成手法としての広がりはいまだに見せていない．当研究室では最近、*N*-（フルオロスルホニル）カルバミン酸エステルという新たな窒素官能基化剤を開発することで、これまで困難とされてきた窒素官能基化法の具現化に成功してきた[1,2]．今回、その新たな展開としてこの窒素官能基化剤を用いた直接電解による芳香環やアルケンの効率的変換法が開発されたので報告する．

２．実験

芳香環の C–H 結合を直接的に C–N 結合に変換する手法の一つとして、Lei らが既存のスルホンイミドを窒素源とした当量の外部酸化剤や遷移金属触媒を必要としない電気化学的イミド化を報告している[3]．一方当研究室では、２０２２年に独自に開発されたイミド化剤、*N*-フルオロ-*N*-（フルオロスルホニル）カルバミン酸エステル（NFC）を用いた芳香環の C–H イミド化を報告している[2]．本研究で我々は、フッ素化されていない単純な *N*-（フルオロスルホニル）カルバミン酸エステルを用いることで、電気化学的な芳香環の直接的な C–H イミド化が達成されることを見出した．

実際に Fig 1. に示すように、ジメチルテレフタル酸と *N*-(フルオロスルホニル) カルバミン酸エステルを、陽極にグラファイト、陰極に鉄を用い、触媒量の *N*-（フルオロスルホニル）カルバミン酸エステルのテトラブチルアンモニウム塩を電解質としてアセトニトリル中、定電圧 5 V、通電量 6 F/mol で反応させたところ、イミド化体を 61%の収率で得ることに成功した．

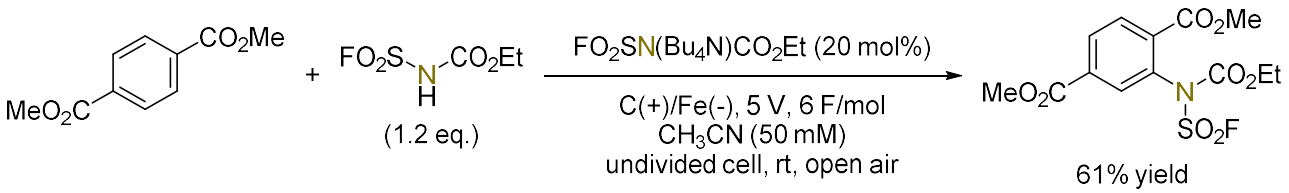


Fig 1. Direct anodic imidation of electron-deficient arene.

３．結果および考察

本法は空気下・室温で無間膜セルによって容易に実施することができ、様々な電子吸引性置換基を有するベンゼン環化合物に適用可能であることが明らかとなった．さらにピリジン類においても同様にイミド化が進行することも確認された．またイミド化剤の当量とファラデー数を増加することにより、ベンゼン環のジイミド化も達成された．一方でアニソールのような電子豊富なベンゼン環に対しては、反応が進行しなかった．この理由については本イミド化剤の電子的性質に起因したものであり、その考察と展開についても論じる予定である．

またβ - アルキルスチレン類を用いた反応では、芳香環の修飾ではなく、アルケン部位のアミノオキシ化が進行することも見出したので併せて報告する．

(1) C. Wata, T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 1745 (2021).
(2) Y. Oe, R. Yoshida, A. Tanaka, A. Adachi, Y. Ishibashi, T. Okazoe, K. Aikawa, T. Hashimoto, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 2107 (2022).
(3) X. Hu, G. Zhang, L. Nie, T. Kong, A. Lei, *Nat. Commun.* **10**, 5467 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

特別講演 2

座長:跡部 真人(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:15 〜 17:00 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[1D16(特別講演)] 環境適応型可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

〇矢島 知子 （1. お茶の水女子大学　基幹研究院）

16:15 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

環境適応型可視光ペルフルオロアルキル化反応の開発

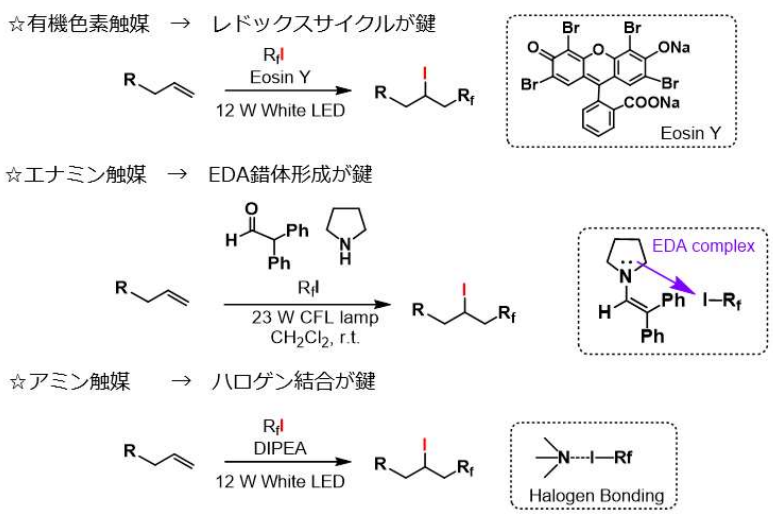
○矢島知子（お茶女大）

Development of Environmentally Adaptive Visible-Light Induced Perfluoroalkylation

Tomoko Yajima (Ochanomizu Univ.)

可視光照射による電子移動を伴う反応は、温和な条件で選択的に反応が進行することから、近年爆発的に研究が行われている。特にイリジウム、ルテニウム錯体をフォトレドックス触媒とする反応については多くの報告がある。我々は有機物を触媒とする可視光反応に着目し、ハロゲン化ペルフルオロアルキルをラジカル前駆体とすることによる含フッ素化合物の一連の合成法の開発を行ってきた。この中で、金属錯体と同様の作用を有する有機色素を用いたレドックス反応 [1] のみならず、電荷移動錯体の形成を鍵とするエナミンを触媒とする反応 [2]、さらにはハロゲン結合を利用したアミンを触媒とする反応 [3] を見出して来た（Scheme 1）。これらの反応は、安価で入手容易な有機物を触媒とし、LED 光源による光照射により進行する環境適応型の反応である。本講演では、これら様々な活性化手法による電子移動を伴う可視光ペルフルオロアルキル化について紹介する。

有機色素を用いたレドックス反応では、エオシン Y を触媒とするヨウ化ペルフルオロアルキル化が、酸化的消光サイクルにより進行することを見出している。また、反応条件適宜選択することにより、酸化的、還元的消光サイクルを切り替え、ヒドロペルフルオロアルキル化、ヒドロキシペルフルオロアルキル化が進行し、様々な基質に適用できることを見出している。



Scheme 1. Visible light induced iodoperfluoroalkylation.

また、エナミンを経由するアルデヒドへのペルフルオロアルキル化に関する研究の中で、エナミン自体が可視光触媒として作用することを見出した。この反応では、アルデヒドとアミンを添加することにより系中で生成したエナミンと、ヨウ化ペルフルオロアルキルとが電荷移動錯体（EDA Complex）を形成し、その錯体への可視光照射により電子移動がおこり、ペルフルオロアルキルラジカルが生成すると考えられる。

さらに、これらの反応を検討する中で、単純なアミンの添加によっても可視光ペルフルオロアルキル化が進行することを見出した。この反応では、電荷移動錯体の形成はみられないことから、アミンとヨウ化ペルフルオロアルキルがハロゲン結合し、そこに光が当たることによりペルフルオロアルキルラジカルが生成すると考えられる。

講演時には、これらの電子移動反応の詳細について反応機構について議論するとともに、合成的な応用例についても紹介する。

(1) Satsuki Shigenaga, Haruko Shibata, Koto Tagami, Tadashi Kanbara, Tomoko Yajima *J. Org. Chem*. **87**, 14923 (2022); Tomoko Yajima, Satsuki Shigenaga, *Org. Lett*. **21**, 138, (2019); Tomoko Yajima, Mako Ikegami; *Eur. J. Org. Chem*., 15, 2126, (2017).
(2) Tomoko Yajima, Mao Murase, Yu Ofuji, *Eur. J. Org. Chem.* 3808 (2020); Haruna Matsui, Mao Murase Tomoko Yajima; *Org. Biomol. Chem*., **16**, 7120, (2018).
(3) Koto Tagami, Yu Ofuji, Tadashi Kanbara and Tomoko Yajima, *RSC Adv*. **12**, 32790 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション５

座長:堀口 元規(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:15 〜 10:00 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[2D01(学生講演)] ビタミン B_{12}誘導体を利用した Zスキーム型光触媒システムの開発と芳香族ホウ素化反応への応用

〇佐々木 海斗[1]、七條 慶太[1]、藤塚 守[2]、嶌越 恒[1] （1. 九州大学、2. 大阪大学）

09:15 〜 09:30

[2D02(学生講演)] 電解フローマイクロリアクターを用いる反応条件スクリーニングによる生産速度最大化の検討

〇中村 悠人[1]、岡本 一央[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] （1. 横浜国立大学）

09:30 〜 09:45

[2D03(学生講演)] フローセルを用いる流動電位発生と電解重合反応への応用

〇岩井 優[1]、長谷川 丈二[2]、石塚 紀生[3]、松川 公洋[4]、冨田 育義[1]、稲木 信介[1] （1. 東京工業大学、2. 名古屋大学、3. エマオス京都、4. 京都工芸繊維大学）

09:45 〜 10:00

©公益社団法人 電気化学会

ビタミン B_{12} 誘導体を利用した Z スキーム型光触媒システムの開発と芳香族ホウ素化反応への応用

○佐々木海斗[1]，七條慶太[1]，藤塚守[2]，嶌越恒[1]（九大院工[1]，阪大産研[2]）
Development of Z-Scheme Photocatalytic System Utilizing Vitamin B_{12} Derivative and Application for Synthesis of Aryl Boronic Ester
Kaito Sasaki,[1] Keita Shichijo,[1] Mamoru Fujitsuka[2] and Hisashi Shimakoshi[1] (Kyushu Univ.,[1] SANKEN, Osaka Univ.[2])

1．目的

生体関連錯体であるビタミン B_{12} 誘導体はコバルト(Co^{II})にモノアニオン性のコリン環が配位子した構造をしており、超求核性をもつ低原子価 Co^{I} を安定に生成でき環境汚染物質の脱ハロゲン化反応及び有用化合物であるアミド、エステル合成反応へ応用されている(1)。しかし反応はハロゲン化アルキル($C(sp^3)$-X)に限定されており、S_N2 不活性なハロゲン化アリール($C(sp^2)$-X)の触媒反応は達成されていない。そこで本研究では低原子価ビタミン B_{12} 誘導体の光励起種(Co^{I*})が高い還元力($E(Co^{I*/II})$ = -2.70 V *v.s.* Ag/AgCl)をもつことを見出し、可視光照射で Co^{I*} を発生する、ハロゲン化アリール活性化を志向した Z スキーム型光触媒システムを構築した。また本触媒システムを利用したアリールボロンエステル合成反応の検討を行った。

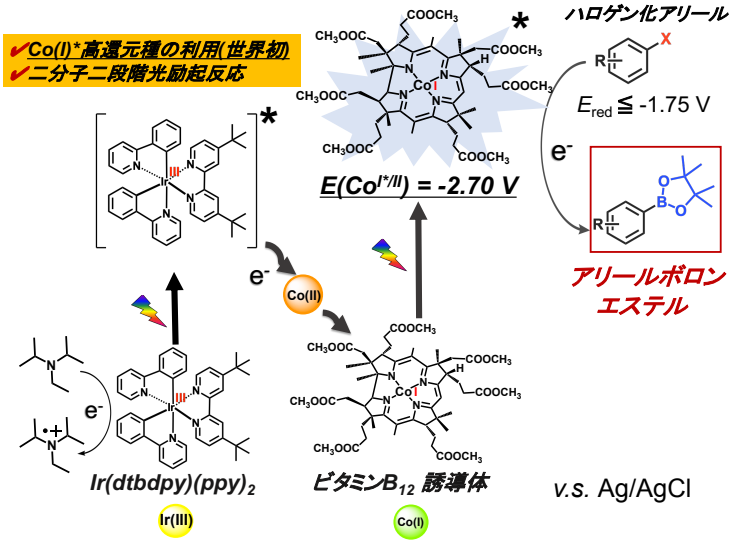


Fig.1 Z スキーム型光触媒システムの概要図

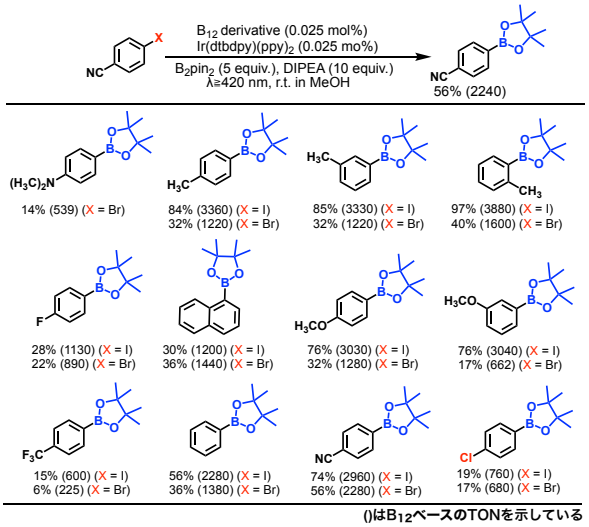
2．実験

モデル反応として、ハロゲン化アリール(4-bromobenzonitrile)、ホウ素源(B_2pin_2)、電子源(*N,N*-diisopropylethylamine, DIPEA)、触媒(ビタミン B_{12} 誘導体)、光増感剤($Ir(dtbdpy)(ppy)_2$)、内部標準(Biphenyl)が含まれるメタノール溶液をシュレンク管に加えて Freeze-pump-thaw 法で脱気を行い、24 時間可視光(≧420 nm)を照射して反応させた。反応後、溶液を GC-MS で分析し、内部標準法でアリールボロンエステル化合物の収率計算をした。また電子移動機構解明に向けて燐光寿命測定、UV-Vis 測定、過渡吸収測定、CV 測定を実施し、光増感剤の消光定数や Co^{I*} からハロゲン化アリールへの電子移動速度定数などを算出した。

3．結果および考察

目的のアリールボロンエステル化合物を収率 56%で得ることに成功した。基質適用範囲を検討した結果、23 種類のハロゲン化アリールで合成することができ、特に電子供与性置換基をもつ基質で収率よく合成することができた(最大 97%)。燐光寿命測定で $Ir(dtbdpy)(ppy)_2$ の消光定数を求めたところ、電子ドナーである DIPEA による還元的消光過程は $2.58 \times 10^7\ s^{-1}$，電子アクセプターであるビタミン B_{12} 誘導体による酸化的消光過程は $1.71 \times 10^4\ s^{-1}$ となり、本触媒系は還元的消光過程でビタミン B_{12} 誘導体に電子移動していることがわかった。また過渡吸収測定でビタミン B_{12} 誘導体の励起寿命を求めたところ 217 ps とわかった。一方で 4-bromobenzonitrile 共存下では 69 ps と励起寿命低下がみられ、Co^{I*} からハロゲン化アリールでの電子移動が示唆された(2)。

Table.1 基質適用範囲の検討結果



(1) H. Shimakoshi, Y. Hisaeda, *Chem. Rec.*, **2021**, *21,* 2080.
(2) K. Sasaki *et al*, *J. Por. Phthalo.*, **2023**, *in press.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解フローマイクロリアクターを用いる反応条件スクリーニングによる生産速度最大化の検討

○中村悠人[1]，岡本一央[1]，信田尚毅[1]，跡部真人[1]（横浜国立大学[1]）

Maximizing Production Rate by Screening Reaction Conditions Using Electrochemical Flow Microreactor

Yuto Nakamura,[1] Kazuhiro Okamoto,[1] Naoki Shida,[1]and Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

電解反応は電極/溶液界面で進行する不均一系反応であり，電極界面への物質移動過程が律速となる傾向があるため，溶液体積あたりの電極面積を大きく確保できる電解フローリアクターの利用が普及しつつある[1]．フローリアクターを用いた電解では，任意の通電量(Q[F mol^{-1}])の電解を行う場合，電解液中の反応基質の濃度(c [mol])と流速(V_f [mL h^{-1}])に応じて必要な印加電流の値(i [A])が決定される．反応溶液を繰り返しリアクター内に循環させるサイクル式の電解では，反応の初期・中期・後期で基質濃度 c が経時的に減少することから，反応の段階ごとに流速 V_f と電流 i の最適値が変化すると考えられるため，それらの条件設定を経時的に切り替えることが反応の生産速度(p[mmol h^{-1}])の向上に繋がると期待される．しかしながら，これまでに報告されているサイクル式電解の多くが V_f と i を固定した条件での電解を実施しており，条件切替型のサイクル式の電解については先行研究が極めて少ない．

このような背景の下，本研究では反応の初期・中期・後期に応じた V_f と i の最適値の特定と，それらを反映した条件切替型のサイクル式電解を実施する一連のプロトコルを提案・実証することを目的とした．

2．実験

陽陰極にカーボンフェルトを充填した隔膜付きフローセルを使用して，*N*-Boc-*L*-プロリンメチルエステルの陽極メトキシ化反応を実施した．リアクターの入口から出口にかけて電解液を流通するワンパス式の電解を通電量が 2 Fmol^{-1} となるような任意の V_f と i の値で実施し，反応後の電解液を 60 MHz の卓上 NMR 装置で ^{1}H NMR 測定することで収率および生産速度を評価した．反応の中期から後期に対応する基質濃度 c の減少した条件についてもワンパス式の電解を実施することで，反応の各段階における V_f と i の最適値を導出した．ワンパス式電解で見出されたこれら V_f と i の最適値は，条件切替型のサイクル式電解に適用する予定である．

3．結果および考察

濃度 c = 0.1 M のワンパス式電解について，V_f と i の大きな条件では反応収率が低下する反面，生産速度 p は逆に向上した．すなわち，c = 0.1 M の濃度条件と本検討で用いた V_f と i の範囲においては，これらの数値が大きいほど生産性が高いという結果を得た（Fig. 1）．反応の初期・中期・後期を再現する目的で，c の値を変化させた条件についても同様のワンパス式電解を実施し，V_f と i の最適値を決定した．今後はこれらの最適値に基づく条件切替型のサイクル式電解を実施する予定である．

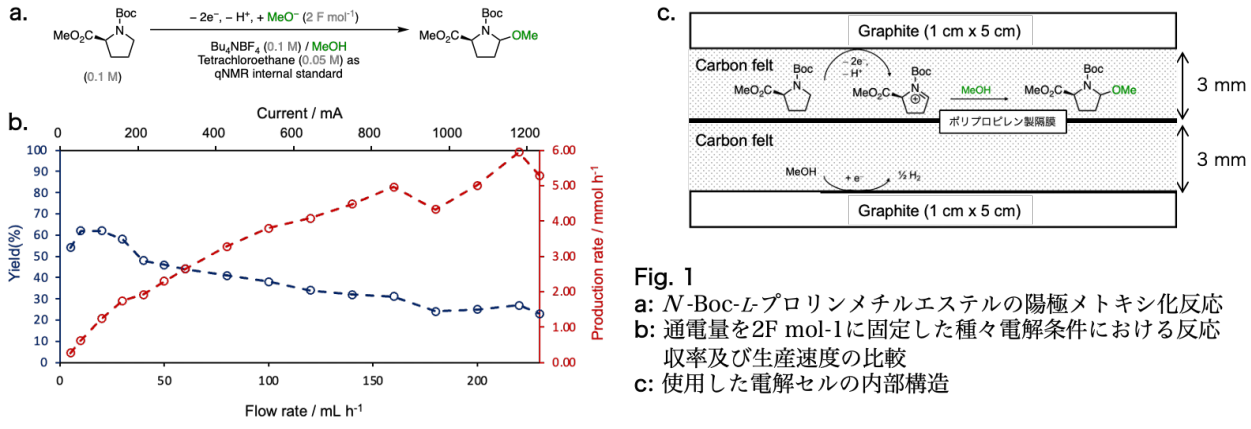


Fig. 1
a: *N*-Boc-*L*-プロリンメチルエステルの陽極メトキシ化反応
b: 通電量を2F mol-1に固定した種々電解条件における反応収率及び生産速度の比較
c: 使用した電解セルの内部構造

(1) D. Pletcher, R. A. Green, and R. C. D. Brown, *Chem. Rev. Soc.* **118**, 4573 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フローセルを用いる流動電位発生と電解重合反応への応用

○岩井優[1]，長谷川丈二[2]，石塚紀生[3]，松川公洋[4]，冨田育義[1]，稲木信介[1]
（東京工業大学[1]，名古屋大学[2]，エマオス京都[3]，京都工芸繊維大学[4]）

Generation of streaming potential using a flow cell and its application to electropolymerization
Suguru Iwai,[1] George Hasegawa,[2] Norio Ishizuka,[3] Kimihiro Matsukawa,[4] Ikuyoshi Tomita,[1] and Shinsuke Inagi[1]
(Tokyo Tech,[1] Nagoya Univ.,[2] Emaus Kyoto,[3] Kyoto Inst. Tech.[4])

1．目的

低支持電解質濃度の電解液中において、外部電場により発現するバイポーラ電極は、傾斜的な電位分布をもつ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、管径の小さな流路に低濃度の電解液を送液すると、流動電位により流路の出入口間に電位差が生じることが知られている[2]。これまでに当研究室では、流路に脱脂綿を充填させることで最大で 3 V の流動電位が発生することを見出しており、ピロールをはじめとする芳香族モノマーの電解重合を達成している[3]。本研究では、流路の充填物の検討により、発生する流動電位の向上ならびに電解重合の適用範囲の拡大を目的とした(**Figure 1**)。

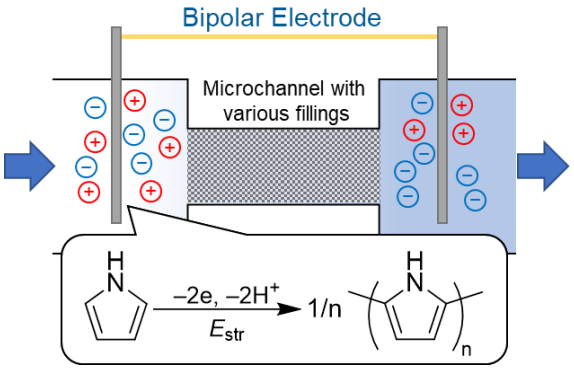


Figure 1. Schematic illustration of electropolymerization using streaming potential (E_{str}).

2．実験

まず、電極間を電圧計に接続して流動電位の測定を行った。電極として白金線を用い、各種充填物が充填されたポリエーテルエーテルケトン製の流路に 0.5 mM Bu_4NPF_6/MeCN 溶液を流速 0.50 mL/min で送液し測定した。その後、電極間を電流計に接続してバイポーラ電極化し、種々のモノマーを含んだ溶液を送液した。また、サイクリックボルタンメトリーを用いて電極に析出した高分子膜の酸化還元挙動を調査した。

Table 1. The results of E_{str} measurement.

Entry	Filling	ΔP [MPa]	E_{str} [V]
1	Cotton	9.6	2.24
2	Phenol resin monolith	3.9	6.42
3	Epoxy resin monolith	2.4	−3.50

3．結果および考察

流動電位の測定の結果を **Table 1** に示す。流路に多孔質材料であるモノリスを充填させることで、これまでに報告した脱脂綿の場合(Entry 1)と比較して低い圧力損失で大きな流動電位の発生を観測した(Entry 2,3)。これは共連続構造をもつ多孔質体である樹脂モノリスの大きな表面積に起因すると考えられる。

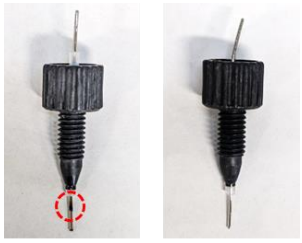


Figure 2. The photographs of the electrodes after pumping the solution with pyrrole using a phenol resin monolith.

次に、フェノール樹脂モノリスが充填された流路を用いてピロールの電解重合を試みた。その結果、電解重合に伴う電流値が観測された(2.8 MPa, 1.03 μA)。実際に **Figure 2** に示すように、上流側の電極にポリピロールの析出が見られた一方で、下流側の電極には析出が確認されなかった。さらに、ポリピロールが析出した電極を作用極としたサイクリックボルタンメトリー測定では、ドープ・脱ドープに伴う電流が観測された。これらの結果より、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、他の電解液での流動電位の測定や、その他の芳香族モノマーの電解重合について詳細に報告する。

(1) N. Shida, Y. Zhou, and S. Inagi, *Acc. Chem. Res.* **52**, 2598 (2019).
(2) A.V. Delgado, F. González-Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal, and J. Lyklema, *J. Colloid Interface Sci.* **309**, 194 (2007).
(3) S. Iwai, T. Suzuki, H. Sakagami, K. Miyamoto, Z. Chen, M. Konishi, E. Villani, N. Shida, I. Tomita, and S. Inagi, *Commun. Chem.* **5**, 66 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

特別講演 3

座長:嶌越 恒(九州大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:15 〜 10:45 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[2D04(特別講演)] 電気化学的なトリプトファン選択的タンパク質化学修飾法

〇生長 幸之助 （1. 産業技術総合研究所・触媒化学融合研究センター）

10:15 〜 10:45

©公益社団法人 電気化学会

電気化学的なトリプトファン選択的タンパク質化学修飾法

○生長 幸之助[1,2]，黒田了[1]，外山 瑛章[1]，須貝 智也[3]・高上 夏希[1]，丸山 勝矢[1]，近藤 美欧[4]，正岡 重行[4]，斉藤 毅[3]，金井 求[1]（東大院薬[1]，産総研 IRC3[2]，筑波大 IIIS[3]，阪大院工[4]）

Electrochemical Tryptophan-selective Modification of Proteins

Kounosuke Oisaki,[1] Ryo Kuroda,[1] Eisho Toyama[1], Tomoya Sugai[3], Natsuki Konoue[1], Katsuya Maruyama[1], Mio Kondo[4], Shigeyuki Masaoka[4], Tsuyoshi Saitoh[3] and Motomu Kanai[1] (Univ.Tokyo[1], AIST[2], Univ. Tsukuba IIIS[3], Osaka Univ.[4])

１．目的

天然アミノ酸を標的とした生体共役反応は、タンパク質の機能拡張によって新たな医薬品や診断法を提供する有用な反応である。近年の合成化学的アプローチ[1]に触発され、低反応性アミノ酸（Trp, Tyr, Met, His など）を標的とした生体共役反応の開発研究が、修飾均質性の向上とケミカルスペースの拡張を意図して行われている。

我々のグループは、有機ラジカル ABNO を反応剤として用いる、水中でも実施可能なトリプトファン(Trp)選択的生体共役反応を報告していた[2]。しかしながら酸性条件および当量活性化剤（窒素酸化物 NO_x）の使用が必要であり、pH 感受性の高いタンパク質への応用に制限が生じる。また基質によっては *N*/*S*-ニトロソ化などの交差反応が併発する課題があった。そこで電解条件の適用を試みた。電解酸化条件は水・緩衝液中でも実施可能であり、外部酸化剤の使用を必要としないため、上記課題を解決できる可能性があると考えた。

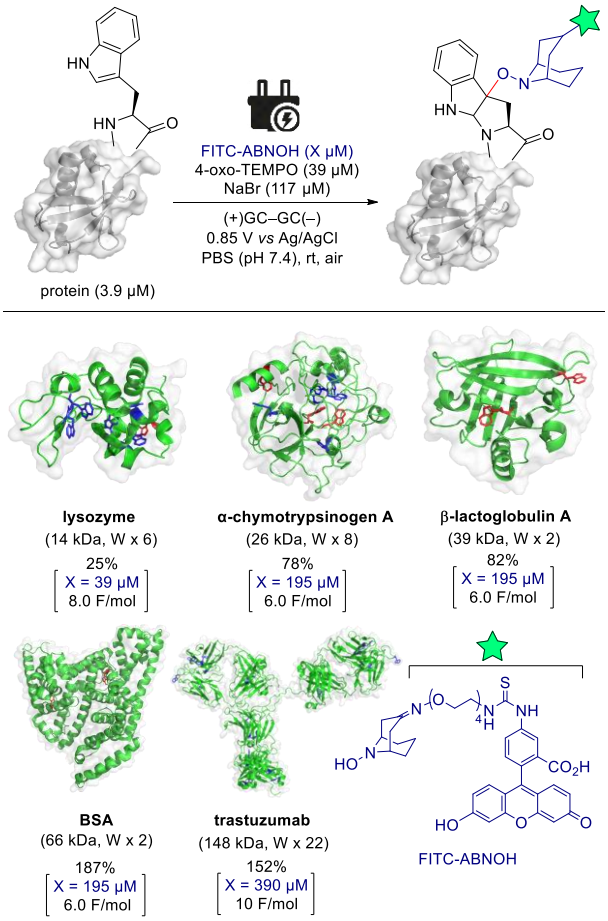


Fig. 1. Electrochemical Trp-selective Bioconjugation of Proteins

２．実験・結果・考察

供給容易な短鎖ペプチドを用い、含水有機溶媒中での反応条件検討を進めた。その結果、基質と ABNO に対し 0.8～0.9V (vs Ag/AgCl)の定電位電解を行なうことで、Trp 選択的なタンパク質修飾反応が進行することが見いだされた。電極上で生成物の過剰酸化が併発することが問題であったが、Trp 側鎖と反応性をもたない電子媒体として 4-oxo-TEMPO を添加することで、この問題が解決された。続いて、タンパク質への適用を見据え、有機溶媒を撤廃した中性緩衝液（PBS, pH 7.4）中で反応を行ったところ、大幅な反応性の低下が観測された。改善を目指してさらなる添加剤の検討を行ったところ、臭化ナトリウムの添加が劇的な加速効果をもたらした。最適条件はさまざまな生物活性ペプチドやタンパク質に対して Trp 選択的反応を進行させることを確認し、生命科学研究ツールとして汎用される蛍光分子 FITC やビオチンなどを機能保持したまま結合させることも可能であった（Figure 1）。

現在は反応機構について考察をすすめるべく、サイクリックボルタンメトリー（CV）の測定と解析を進めている。これまでに、Trp と keto-ABNO を混合するとそれぞれの酸化電位が低電位側にシフトする現象が確認されており、Trp と keto-ABNO の間の相互作用を介する新規機構の介在が示唆されている。さらなる詳細は、本講演にて議論したい。

参考文献

(1) Maruyama, K.; Kanai, M. *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1421.
(2) Seki, Y.; Ishiyama, T.; Sasaki, D.; Abe, J.; Sohma, Y.; Oisaki, K.; Kanai, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10798.
(3) 本成果の一部はプレプリントとして公開済みである。 Toyama, E.; Maruyama, K.; Sugai, T.; Saitoh, T.; Kondo, M.; Masaoka, S.; Oisaki, K.; Kanai, M. *ChemRxiv*, DOI: 10.26434/chemrxiv.7795484.v1

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4会場 | S4.有機電子移動化学が拓く次世代のものづくり

セッション

座長:仙北 久典(北海道大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:45 〜 11:30 S4 (9号館921教室)

主催：有機電子移動化学研究会

[2D05(特別講演)] 熱応答性高分子修飾電極の調製と水中での分子認識・電解反応への応用

〇石船 学[1]（1. 近畿大学）

10:45 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

熱応答性高分子修飾電極の調製と水中での分子認識・電解反応への応用

○石船　学（近畿大）

Preparation of Thermoresponsive Polymers Modified Electrodes and Their Utilization for Moecular Recognition and Electrochemical Reactions in Water

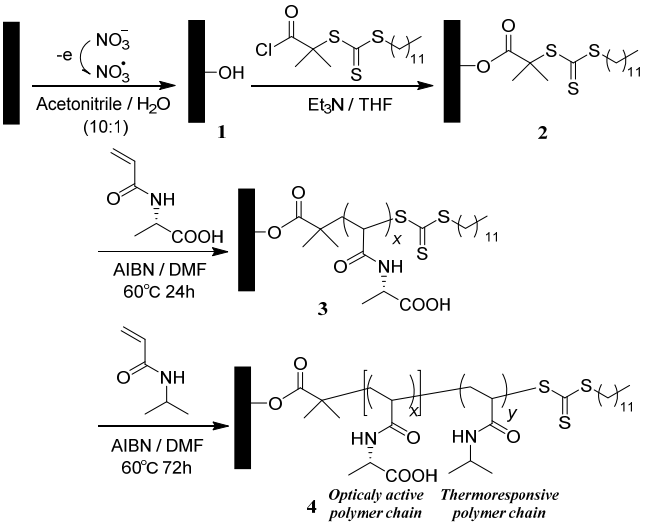
Manabu Ishifune (Kindai Univ.)#

１．目的

水中，下部臨界共溶温度 (LCST) 以上で疎水的な空間を形成する Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) 鎖中に機能性分子を導入し，これを Graphite 等に固定化することで，水中での分子認識や電解反応に利用可能な新しい機能性電極の開発を目指した研究を継続している．本研究では，光学活性熱応答性高分子を用いたエナンチオ選択的分子認識に関してこれまでに得ている結果 [1] を基盤として，電気化学的な基質認識や電解不斉反応を水中で行うことを目指し，可逆的付加開裂連鎖移動（Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer, RAFT）重合法等のリビングラジカル重合法により，アミノ酸から誘導した光学活性部位を有する高分子鎖を界面に配置するかたちで NIPAAm とのブロック共重合体を，Graphite あるいは Carbon Fiber (CF) に固定化し，新規熱応答性高分子修飾電極を調製した．

２．実験

当研究室で開発した電解酸化法により [2]，支持電解質 $LiNO_3$ 40 mM，通電量 0.5 F/mol，7.8 mA/cm^2 の定電流条件下で通電を行うことで Oxidized graphite **1** を調製した (**Scheme**)．続いて，導入された水酸基を手掛かりに，2-Dodecythiocarbono-thioylthio-2-methylpropionic acid (RAFT 剤) を修飾し，Graphite **2** を得た．その後，RAFT 法により Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-alanine)-grafted graphite (**3**) を調製し，さらに NIPAAm をブロック共重合させることで，Poly(*N*-acryloyl-(*S*)-alanine)-*block*-PNIPAAm-grafted graphite (**4**) を調製した．同様の手法により，種々のアミノ酸ユニットを有する光学活性熱応答性高分子修飾電極を調製した．これらを作用極とし，水溶媒中，電気化学的な分子認識，選択的電解反応への利用可能性を調査した．



Scheme

３．結果および考察

調製した Graphite **4** については，XPS によりその表面元素組成を確認し，固定化されている高分子については，溶液中から回収されたサンプルから分子量，ユニット組成を評価した結果，x : y = 12.5 : 87.5，*M*n 9390，*M*w/*M*n 1.41，LCST は 48℃であった．Graphite **4** を作用極とし，DOPA の CV 測定を行った結果，DL 体と比較して電流値が L 体存在下で増加した．続いて，LCST 以上にすることで電流値の増加がより顕著に観測され，さらに，電位がポジティブシフトしていることが確認されたことから，熱応答性による相転移挙動によって形成された疎水場によって DOPA の置かれた環境が変化していることが示唆された (**Figure**)．講演では，その他の光学活性熱応答性高分子修飾電極の調製例や，これを用いた (DL)-DOPA のエナンチオ選択的捕集実験，Acetophenone の電解還元反応等について述べる．

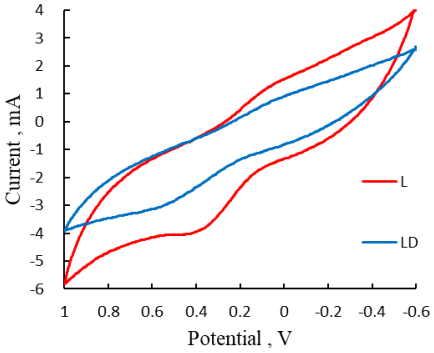


Figure. Cyclic voltammograms of 7.6 mM L- and DL-DOPA in phosphate buffer (pH 7) using the Graphite 4 at over LCST.

(1) T. Uemukai, M. Torisaki, T. Hamanaka, M. Ishifune, *J. Appl. Polym. Sci.* **130** (*5*), 3458-3464 (2013).
(2) R. Suzuki, M. Ishifune, Y. Mima, K. Uchida, *Electrochemistry* **74** (*3*), 226-232 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション1

座長:舟橋 久景(広島大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 08:45 ～ 10:15 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[1E01(一般講演)] Development of continuous insulin sensor for in vivo and real-time monitoring using extended-gate field effect transistor

畑田 実香[1,2]、Khanwalker Mukund[1,2]、La Belle Jeffrey[3]、Pavlidis Spyridon[2]、浅野 竜太郎[4]、○早出 広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学、3. グランドキャニオン大学、4. 東京農工大学）

08:45 ～ 09:00

[1E02(一般講演)] Therapeutic humanized monoclonal antibody sensors using anti-idiotype biosensing molecules

永田 まどか[1,2]、池袋 一典[3]、浅野 竜太郎[3]、○早出 広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学、3. 東京農工大学）

09:00 ～ 09:15

[1E03(大会学生会員講演)] Development of aptamer based electrochemical sensor for the therapeutic single-chain variable fragment bio-process monitoring

○濵﨑 真衣[1,2]、早出 広司[1,3]、池袋 一典[2]、浅野 竜太郎[2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. 東京農工大学、3. ノースカロライナ州立大学）

09:15 ～ 09:30

[1E04(大会学生会員講演)] 光治療及び表皮電位モニタリングを両立するメッシュ型電極の開発

○辰井 裕希[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

09:30 ～ 09:45

[1E05(大会学生会員講演)] 電気浸透流を利用する薬剤浸透促進に向けた円錐台形ポーラスマイクロニードルの開発

○瀬川 嶺士[1]、青木 出琉[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

09:45 ～ 10:00

[1E06(大会学生会員講演)] バイオデバイスの生体接着に向けた生体模倣温度応答性ハイドロゲルの開発

○吉原 大智[1]、阿部 博弥[1]、照月 大悟[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

＜講演番号は自動振番のため不要です＞

Development of continuous insulin sensor for in vivo and real-time monitoring using extended-gate field effect transistor

Mika Hatada[1], Mukund Khanwalker[1], Jeffrey La Belle[2], Spyridon Pavlidis[3], Ryutaro Asano[4], ○Koji Sode[1]
1. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, 2. Grand Canyon University, 3. North Carolina State Univeristy, 4. Tokyo University of Agriculture and Technology

１．Objectives

Insulin is a polypeptide hormone essential for glycemic level management. Diabetes management is centered around insulin therapy. Since insulin dosage requires close monitoring as excess insulin in the bloodstream can lead to hypoglycemia, the accurate insulin measurement is essential for hormone administration and tracking disease progression. Current insulin detection methods include enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA), radioimmunoassay, high performance liquid chromatography (HPLC), and electrochemiluminescence detection. Recent studies have focused on improving electrochemical biosensors for insulin detection. In particular, antibody-based sensors have measured insulin with high specificity and sensitivity. We have previously reported an insulin sensor suitable for point of care testing based on faradaic electrochemical impedance spectroscopy using a redox probe [1]. However, to realize an in vivo continuous monitoring system for insulin, a redox probe free sensing system is necessary. The aim of this study is to develop a method for insulin monitoring based on extended gate field effect transistor (EGFET) using anti-insulin antibody, which is applicable for in vivo continuous insulin monitoring.

２．Methods

The antibody immobilized gold electrode (sensing electrode) was connected to the gate of commercially available metal-oxide-semiconductor FET (MOSFET) to work as the extended-gate. The potential change on the sensing electrode by the specific binding event of insulin to antibody on the surface of sensing electrode was monitored by measuring the change of drain current (Ids) while applying reference voltage (Vref) against Ag/AgCl electrode. The antibodies, either anti-insulin IgG or anti-insulin single-chain variable fragment (scFv) were immobilized on the surface of gold electrode via self-assembled monolayer (SAM) using either Dithiobis(succinimidyl hexanoate) (DSH) or 3,3′-Dithiobis[N-(5-amino-5-carboxypentyl) propionamide-N,N’-diacetic acid] dihydrochloride (NTA), respectively.

３．Results and Discussion

The increasing of Ids value was observed depending on the insulin concentration with the lowest concentration of 1pM while no significant change was observed for human serum albumin or glucagon as the control for both cases of using IgG or scFv as the antibody. When scFv was used, the signal change was larger than that with IgG, which might lead by the smaller molecule size of scFv. Furthermore, the signal change depending on the insulin concentration was observed in the presence of 530 μM (35 mg/ml) bovine serum albumin, which corresponds to the albumin concentration in human serum. Therefore, the immunosensor which does not utilize redox-probe was developed using EGFET as a transducer, which will be suitable for the in vivo continuous insulin monitoring.

1. Khanwalker et al. (2022) Biosensors and Bioelectronics 200,113901

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

＜講演番号は自動振番のため不要です＞

Therapeutic humanized monoclonal antibody sensors using anti-idiotype biosensing molecules

Madoka Nagata[1], Kazunori Ikebukuro[2], Ryutaro Asano[2], ○Koji Sode[1]
1. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, 2. Tokyo University of Agriculture and Technology

１．Objectives

Therapeutic humanized monoclonal antibodies (mAbs) are currently the most effective and expected medicines for a wide range of diseases because of their specificity and efficiency. The therapeutic activity of mAbs is closely related to its concentration in serum as in many pharmaceuticals, and it is known that inappropriate concentrations of therapeutic humanized mAbs may lead to acquiring drug resistance for cancer cells and unexpected side effects, therefore the precise monitoring of therapeutic humanized mAbs is strongly needed. However, it is difficult to analyze the therapeutic humanized mAbs from human samples because of their structure. The target humanized mAb only differs from the complementarity determining region (CDR) from the abundantly existing intrinsic IgGs. Bevacizumab is one of the humanized mAbs that inhibits the angiogenesis of cancer cells by binding to vascular endothelial growth factor (VEGF). Since the anti-tumor activity of bevacizumab also depends on its concentration, the monitoring of blood bevacizumab concentration is needed to improve the therapeutic efficacy and reduce any side effects. Previously, our laboratory has reported the anti-idiotype bevacizumab aptamer, which recognizes the CDR of bevacizumab [1]. The crystal structure of the complex of the bevacizumab Fab region revealed that this aptamer formed H-bonds against the CDR amino acid of bevacizumab. In this study, we report novel electrochemical therapeutic humanized mAb sensors, employing and comparing different types of anti-idiotype biosensing molecules, including anti-idiotype aptamers.

２．Methods

We choose bevacizumab as a target therapeutic humanized mAb, and developed an electrochemical sensor for bevacizumab. As biosensing molecules, anti-idiotype aptamer and antigen (VEGF) were used. These anti-idiotype biosensing molecules were immobilized on gold electrode, and subjected for faradaic electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement, using potassium ferricyanide as a redox probe.

３．Results and Discussion

To investigate the performance of the fabricated sensor, EIS measurement was carried out in a PBS buffer solution containing several concentrations of bevacizumab. As a result, a decrease in Nyquist curve diameter was observed with the addition of bevacizumab in both sensors with anti-idiotype aptamer and with antigen. Both sensors showed bevacizumab concentration dependent charge transfer resistance (Rct) change, whereas the addition of human IgG kappa chain did not provide significant signal. After the investigation of optimum frequency of measurement, single frequency based faradic EIS sensors using both anti-idiotype biosensing molecules revealed to provide enough sensitivity for the measurement of bevacizumab. These results demonstrated that these sensors are suitable for the specific monitoring of therapeutic mAb to realize appropriate dose control of these mAbs.

1. T. Saito et al., Biosensors and Bioelectronics, 2022,203,114027

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Development of aptamer based electrochemical sensor for the therapeutic single-chain variable fragment bio-process monitoring

Mai Hamasaki[1,2], Sode Koji[1], Kazunori Ikebukuro[2], and Ryutaro Asano[2]
1. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, 2. Tokyo University of Agriculture and Technology

1. Objectives

Single chain variable fragments (scFvs) are one of the most widely used engineered antibody fragments, fabricated by joining together the variable heavy and light chain of an antibody via a peptide linker. Because they can be produced by cost-effective bacterial expression systems and engineered easily, scFvs are expected as attractive therapeutic reagents as well as biosensing molecules. ScFv can be expressed into *Escherichia coli* periplasmic fraction by fusing a pelB signal sequence to the scFv, which consequently allows scFv to be secreted in the culture supernatant. To realize efficient recombinant production of scFv, simple and versatile sensing methods specific for scFv are required, which will be utilized for off line, on line, and even in situ monitoring, by employing a biosensing molecule which can specifically recognize scFv conserved region. In this study, we aimed to develop anti-scFv DNA aptamers which can be exploited to monitor the scFv recombinant production. Using thus obtained anti-scFv aptamers, an electrochemical sensor was constructed and evaluated its sensitivity and selectivity for future process monitoring application.

2. Methods

Aptamers were selected by systematic evolution of ligands by exponential enrichment (SELEX) with combining competitive selection using scFv and Fv without a peptide linker. The concentrated sequences with common motifs were selected as candidates after 4 rounds of SELEX. As a result of evaluating the binding ability of the sequences to scFv by enzyme-linked oligonucleotide assay (ELONA), two sequences that were found to bind specifically and universally to scFv were determined to be anti-scFv aptamers (hereinafter, referred to as AptA and AptB.) Thiol-modified aptamers are immobilized on gold disk electrodes and the flux change of the redox probe (ferricyanide) to electrode with increase in the scFv concentration in the sample solution was monitored by square wave voltammetry (SWV). SWV was performed while 10, 50, 100, 500, and 1000 nM anti-insulin scFv was added to the measurement buffer and incubated for 30 min under stirring. Then, the change in peak current was observed.

3. Results and Discussion

As a result of SWV measurement, in both electrodes of AptA and AptB, the peak current around 0.2V derived from potassium ferricyanide decreased in scFv concentration dependent-manner. In addition, high linearity was observed between the peak current and scFv concentration, in the range of 10 nM-1 μM. Considering that the possible concentration of scFv in the culture medium during the recombinant production is in the order of μM[1], these results revealed that the electrochemical sensor using an electrode with an anti-scFv aptamer based on SWV could be utilized in the future bio-process monitoring of recombinant production of therapeutic scFv.

1. S. M. Kipriyanov, G. Moldenhauer, M. Little, *J. Immunol. Methods*. **200** (1-2), 69-77 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光治療及び表皮電位モニタリングを両立するメッシュ型電極の開発

○辰井 裕希[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1] (1. 東北大学)

Mesh-type Electrodes for Monitoring Transepidermal Potential during Phototherapy
Yuki Tatsui,[1] Daigo Terutsuki,[1] Hiroya Abe [1] and Matsuhiko Nishizawa (Tohoku Univ.)

1．目的

皮膚は生物を最前線で外界から守る組織であり，その機能を正常に保つことこそが健康への第一歩である。表皮最外層にあたる角質層がバリア機能を有しており、表皮電位と呼ばれる皮膚に生じる電位差によって評価可能である。バリア機能の乱れは，様々な皮膚疾患との関連も深い．一方で、現代では手洗いやアルコール消毒によってバリア機能が常に損傷した状態にある。よって，皮膚バリア機能を評価して適切に治療を行うことが重要である．損傷したバリア機能の治療法には，ステロイド系外用薬が用いられる．一方で，生物が本来持つバリア補修機構を促進させる方法として，皮膚に赤色光を照射する治療がある[1]．本研究では，表皮電位測定による皮膚バリア機能の評価を主軸として，より効果的な光治療法を模索した．更に，通気性に優れた電極開発も検討した．

2．実験

皮膚光治療における照度、照射時間、効果範囲の条件検討を行った。本実験では、ヘアレスマウスの皮膚切片をサンプルとした。表皮電位測定には，塩橋と市販の Ag/AgCl 参照電極を用いた．塩橋の一端は皮膚表面，もう一端は培養液を介して真皮と接続した（Fig. 1）．この方法で，アセトンを用いたバリア破壊（脱脂）を行う前後の表皮電位を測定した．その後，バリア破壊を施した箇所に赤色光（波長 640 nm 以上）を照度 10，20，40 mW/cm2 に設定し、各 1 時間照射して表皮電位の回復を比較した．同様に、照射時間を短くした場合の回復効果の程度を計測した．効果範囲の検討では、マウス皮膚に 10 mm×30 mm 程度の範囲でバリア破壊を行い，光の照射位置及び 10 mm，20 mm 離れた位置で表皮電位を測定した．また、通気性に優れた電極作製に向けて水を溶媒としないゲルを格子状に成型することを試みた．テーパエンドミルを用いて，18×18×1 mm（目開き 2 mm、線幅 2 mm）のテフロン型を加工した．イオン液体を流し込み，UV 照射後に型から取り出して格子状イオノゲルを得た。

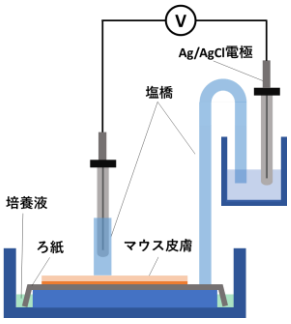


Fig. 1 表皮電位測定系の模式図

3．結果および考察

照度、照射時間及び効果範囲による回復効果を比較した結果を Fig. 2 に示す。回復効果が最も高かった照度は 20 mW/cm2 であり，光は強すぎても弱すぎても十分な回復効果は得られなかった．一方で，豚皮膚を用いた先行研究においては，40 mW/cm2 の光を照射した場合に 100%までの回復効果を得た[2]．したがって本研究において，マウス皮膚を用いたことにより、その種の最適な照度条件が分かった．以降は，光照度は 20 mW/cm2 に設定した．照射時間を短縮した場合，1 秒間では回復が見られなかった一方で，1 分間では 100%に近い回復を確認した．よって、バリア機能の回復には最低 1 分間の光の照射が必要であった．効果範囲について、照射した位置から 10 mm の点では 100%まで電位が回復したが，20 mm の位置では回復しなかった．したがって，光治療の効果は照射位置から 10 mm 程度の範囲まで及ぶと判断した。今後は、イオノゲルを用いて皮膚上で表皮電位測定をリアルタイムにモニタリングする電極の開発を検討する（Fig. 3）。

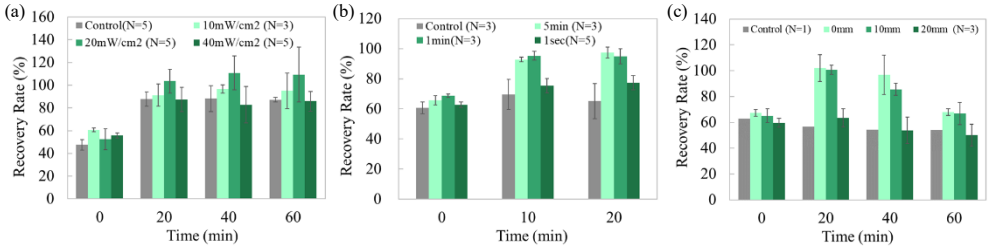


Fig. 2 (a)照度 (b)照射時間 (c)効果範囲による回復効果の比較

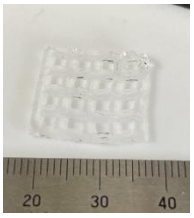


Fig. 3 作製したイオノゲルの写真

(1) Denda, M. *et al.*, *J. Invest. Dermatol.* **128**, 1335 (2008).
(2) Abe, Y. *et al.*, *PLoS One* **14**, e0219198 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気浸透流を利用する薬剤浸透促進に向けた円錐台形ポーラスマイクロニードルの開発

○瀬川嶺士 [1]，青木出琉 [1]，照月大悟 [1]，阿部博弥 [1]，西澤松彦 [1]
（東北大学）

Development of Frustoconical Porous Microneedle with Electroosmotic Flow for Promoting Drag Delivery

Reiji Segawa[1], Izuru Aoki[1], Daigo Terutsuki[1], Hiroya Abe[1], and Matsuhiko Nishizawa[1]
Tohoku Univ[1]

１．目的

経皮投薬は、注射や経口投薬と並んで古くから用いられている投薬方法である。しかし、皮膚は外界からの異物の侵入を防ぐバリア機能を有しており、特に角質層は高い電気抵抗値や分子量 500 Da 以上の物質を透過しない性質から経皮投薬の大きな障害となる [1]。皮膚への薬剤浸透を促進する方法として、ポーラスマイクロニードル（porous microneedle ; PMN）とイオントフォレシス（iontophoresis ; IP）の 2 つが挙げられる。PMN は内部の連続した空孔に薬液を保持することでイオン伝導体としての役割を果たすため、PMN を介した IP が可能である。さらに当研究室では PMN 内部の細孔壁に負電荷を修飾する技術を確立しており、電気浸透流（electroosmotic flow ; EOF）により薬剤浸透効率を向上させることに成功している [2]。本研究では、円錐台形状の突起を有する PMN を作製し、ブタ皮膚に押し込んだ際の電気抵抗値の変化を計測した。また EOF と円錐台形 PMN を組み合わせることで、dextran のような大分子の投与が可能になることを示した。

２．実験

円錐台形PMNを押し込んだ際のブタ皮膚の経皮電気抵抗値を計測した。円錐台形PMNを電気化学アナライザと接続し、1 μAの電流を印加しながらフォースゲージで押し込んだ。15 Nの荷重を加えた際に計測された電圧値から電気抵抗値を算出した。比較として、一般的に用いられてきた鋭利な針を有するPMNでも同様の実験を行った。次にブタ皮膚への薬剤モデル分子輸送実験を行った。PAMPS修飾を施した円錐台形PMNを5 mg/mlのFITC-dextran（分子量 10,000）を含むPBS溶液に一晩浸漬することで薬液を充填した。0.5 mA/cm^{2}もしくは0 mA/cm^{2}の定電流を2 時間印加し、ブタ皮膚に薬剤を浸透させた。薬剤輸送終了後サンプルの薄切を作製し、蛍光顕微鏡で観察を行った。最後に薬剤輸送量の定量評価を行った。円錐台形PMNとブタ皮膚をフランツセルで挟み、4.0 mA/cm^{2}の電流を4 時間印加することでFITC-Dextranを輸送した。レシーバー側から採取した溶液の蛍光強度から濃度を算出することで、薬剤モデルの輸送能を評価した。

３．結果および考察

作製した円錐台形 PMN の写真を図 1 に示す。角質層を貫通しない円錐台形 PMN は、鋭利な針を有する PMN を刺入した場合と比較して同程度抵抗値が減少することが確認された。これにより、突起が押し込まれて皮膚が伸展することが抵抗値の減少に大きく寄与することが示唆された。 続いてブタ皮膚への薬剤モデル輸送実験を行った結果、受動拡散では角質層への浸透のみに留まったのに対し、電流を印加した場合では角質層よりも深部への浸透が確認された（図 2）。また、 突起が押し付けられることで皮膚が伸展していたと想定される箇所の浸透が重点的に促進されていた。最後に薬剤輸送能の評価を行った（図 3）。前述の輸送実験同様、円錐台形 PMN と EOF を併用した場合にのみ薬剤輸送が確認された。注目すべき点として、PAMPS 修飾を施した“平坦な”ポーラス体で EOF により薬剤輸送を行った際にはデキストランの浸透は確認されなかった。これにより、円錐台形 PMN による皮膚（角質層）の伸展と EOF による薬剤浸透促進のシナジー効果により、500 Da 以上の大分子の経皮薬剤送達が可能であることを実証した。

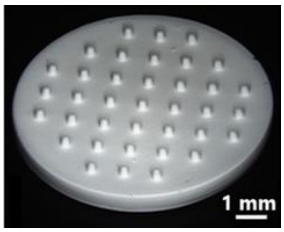


図 1　円錐台形 PMN　全体写真

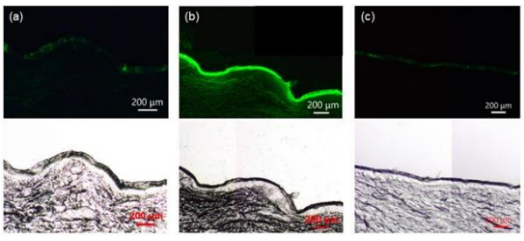


図 2　薬剤モデル分子輸送実験結果　(a) 円錐台形 PMN＋0 mA (b) 円錐台形 PMN＋0.25 mA (c) 平坦なポーラス体＋0.25 mA

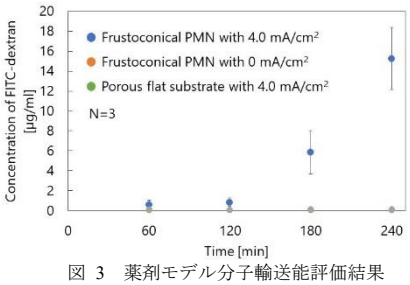


図 3　薬剤モデル分子輸送能評価結果

(1) Bos, J. D. *et al.,* (2000). *Experimental Dermatology: Viewpoint*, *9*, 165-169.
(2) Abe, H. *et al.,* (2022). *Advanced NanoBiomed Research*, *2, 2100066.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオデバイスの生体接着に向けた生体模倣温度応答性ハイドロゲルの開発

○吉原大智[1]，阿部博弥[1]，照月大悟[1]，西澤松彦[1]（東北大学[1]）

Bio-inspired thermos-responsive hydrogels for bioadhesion of biodevices
Daichi Yoshihara,[1] Hiroya Abe,[1] Daigo Terutsuki,[1] and Matsuhiko Nishizawa[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

生体内にアクセスできるバイオデバイスは、さまざまな生理的、化学的信号を検出するため、高度な生体情報を得ることができる。しかし、生体組織は湿潤な環境であり、バイオデバイスの利用においては貼付け後、生体組織からすぐに外れてしまう。自然界に目を向けると、ムール貝の足糸のタンパク質中には接着性を示すカテコール基を含むL-DOPA を有しており、水中であっても岩盤や水槽表面に接着を可能にしている。本研究では、ムール貝の接着機構を模倣し、生体内の濡れた環境でも接着可能なハイドロゲルを開発し、生体組織とデバイスとの接合性を高めることを目的とした（図 1）。この接着性ハイドロゲルは、ムール貝の接着部で接着に強く寄与しているカテコール基を持ち、水素結合、マイケル付加、シッフ塩基反応などの強い結合を介して湿潤接着が可能である。さらに、温度応答性高分子としてポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPAm）をゲル骨格に導入することで、体温付近での接着強度の向上を目指した。

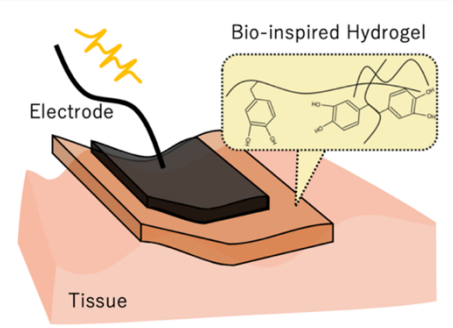


Fig1. バイオデバイスの生体接着模式図

2．実験

温度応答性ポリマーの作製は、N-イソプロピルアクリルアミド（NIPAm）とアリルアミン塩酸塩（AAH）をフリーラジカル重合で共重合体を合成して作製した。作製したポリマーとドーパミンを Tris-HCl 緩衝液（pH8.9）中に溶解させた。この溶液を 40°C の保温庫内で 24 時間、常温で 24 時間静置することで気液界面にハイドロゲルを形成させた。得られたハイドロゲルをピンセットで回収し、純水で 24 時間浸漬することで洗浄を行った。

3．結果および考察

作製した温度応答性ポリマーとドーパミンの混合溶液を 40°C、常温でそれぞれ 24 時間ずつ静置したところ、気液界面に茶褐色のハイドロゲルが形成された。ポリドーパミンは連続したベンゼン環を有しており、紫外から可視光を吸収する性質を有していることから、本手法で合成したハイドロゲル中にはポリドーパミンが含まれていることが示唆された。またピンセットで把持をしても壊れないほどの支持性を示した。さらに、形成したハイドロゲルを 40°C まで温めると、ハイドロゲルが収縮し、室温に戻すとハイドロゲルが膨潤することを確認した（図 3）。以上のことから得られたハイドロゲルは体温付近で温度に応答する性質を有していることがわかった。

作製したハイドロゲルの水中接着強度の評価を行った。水を張ったビーカーの底に 1cm × 1cm のブタ皮膚切片を固定し、固定したブタ皮膚と別のブタ皮膚でハイドロゲルを挟んだ。その後、水温 25°C および 40°C で引張試験機を用いてブタ皮膚の剥離を行うことで、ハイドロゲルの接着強度を測定した。低温ではハイドロゲルはブタ皮膚から 3mN 前後の接着強度で緩やかに剥離した。これに対し、体温付近まで加熱したハイドロゲルの接着強度は 400mN 程度に達し、低温時の 100 倍以上の接着強度を示した（図２）。さらに急激な接着強度の上昇および剥離が確認されたことから、ゲル自体の強度が昇温により補強されたことが示唆された。

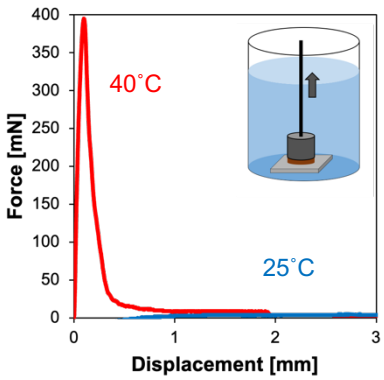


Fig2. 水中におけるゲルの接着強度

参考文献

(1) H. Abe *et al.*, *Langmuir*, 37, 20, 6201-6207 (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2

座長:葛西 重信(東北工業大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 10:30 〜 12:00 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[1E07(大会学生会員講演)] 電気駆動式ハイドロゲルポンプの開発

〇宮澤 匠生[1]、加藤 康佑[1]、山田 輝拓[1]、髙木 淳也[1]、井上 大輔[1]、阿部 博弥[1]、照月 大悟[1]、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

10:30 〜 10:45

[1E08(大会学生会員講演)] バイオ通電パッチのための防水 BODカソード開発

〇奥山 浩平[1]、照月 大悟、阿部 博弥、西澤 松彦[1]（1. 東北大学）

10:45 〜 11:00

[1E09(一般講演)] マルチチャンバ構造を有する微小流路と化学センサの組み合わせによる微生物カウンティング

〇宮本 浩一郎[1]、新井 瑠樹[1]、川島 笙平[1]、Werner Frederik[2]、吉信 達夫[1]（1. 東北大学、2. 京都工業繊維大学）

11:00 〜 11:15

[1E10(大会学生会員講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた高純度ヒト間葉系幹細胞の骨分化能の定量評価

〇野澤 洸太[1]、珠玖 仁[1,2]、伊野 浩介[1,2]、梨本 裕司[3]（1. 東北大学　環境科学研究科、2. 東北大学　工学研究科、3. 東京医科歯科大学　生体材料工学研究所）

11:15 〜 11:30

[1E11(大会学生会員講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた非侵襲トポグラフィーイメージングによる、ヒト間葉系幹細胞軟骨分化評価

〇望月 紳司[1]、野澤 洸太[1]、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）

11:30 〜 11:45

[1E12(一般講演)] 電気化学発光イメージングによる細胞分泌活動の観察

〇平本 薫[1]、伊野 浩介[1]、宿輪 諒太[1]、平野 愛弓[1]、珠玖 仁[1]（1. 東北大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

電気駆動式ハイドロゲルポンプの開発

○宮澤　匠生[1]，加藤　康佑[1]，山田　輝拓[1]，髙木　淳也[1]，井上　大輔[1]，阿部　博弥[1]，照月　大悟[1]，西澤　松彦[1]（東北大[1]）

Development of Electrically Driven Hydrogel Pump

Sho Miyazawa[1], Kosuke Kato[1], Akihiro Yamada[1], Junya Takagi[1], Daisuke Inoue[1], Hiroya Abe[1], Daigo Terutsuki[1], and Matsuhiko Nishizawa[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

近年, 生体電極などのインプラントデバイスの研究が盛んに行われている. インプラントデバイスを生体に用いる際に問題になるのが、デバイスと生体内組織との機械的ミスマッチが起因する炎症や癒着である.この問題を解決するためにインプラントデバイスに搭載可能な薬剤放出ポンプシステムが求められている [1].しかし,従来の圧力式のポンプでは,脈動が起こることや制御性が悪いといった課題があった.

本研究では,生体内と同等の柔らかさを有し,制御性の良い電気浸透流を利用したハイドロゲルポンプの開発し（Fig. 1）,デバイスの形状変更による影響について検討した.

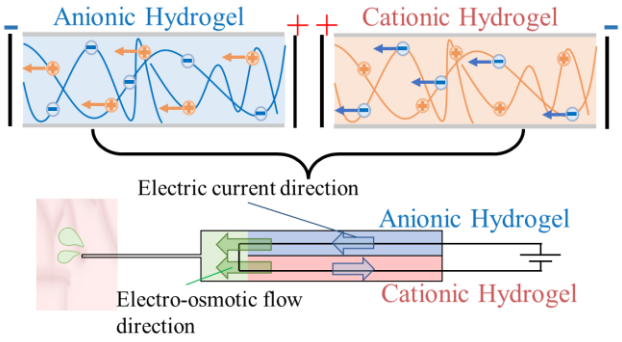


Fig. 1 Schematic of Electro-osmosis pump

2．実験

チューブ型のデバイスにアニオン性ハイドロゲル,カチオン性ハイドロゲルをそれぞれ充填した.またチューブ型デバイスは長さ 210 mm でチューブの内径を 0.5 mm, 1.0 mm, 3.0 mm の 3 種類で検討を行った.チューブ型デバイスの末端に銀塩化銀電極を取り付け,直流電流を印加し,デバイス先端のキャピラリー内を移動した水面の移動量から流量を算出し,送液性能を評価した.さらに,内径 3mm のチューブ型デバイスでモデル薬剤としてローダミン B（RB）を用いて薬剤放出能を評価した.

3．結果および考察

チューブ型デバイスに電流を 0.5 mA 印加した際に,チューブの内径による影響があまり見られないことが分かる.（Fig. 2）.このことからインプラントデバイスに搭載できるくらい小型化できることが示唆された.また薬剤放出試験において電流印加した時が印加しなかったときに比べ有意に RB が流れ出ていることが分かる（Fig. 3）.本デバイスが受動拡散ではなく電気浸透流によって薬剤が流れ出ていることが確かめられた.以上より,本デバイスがインプラントデバイスに搭載し,抗炎症剤等の薬剤を放出し炎症を軽減できる可能性が示唆された.

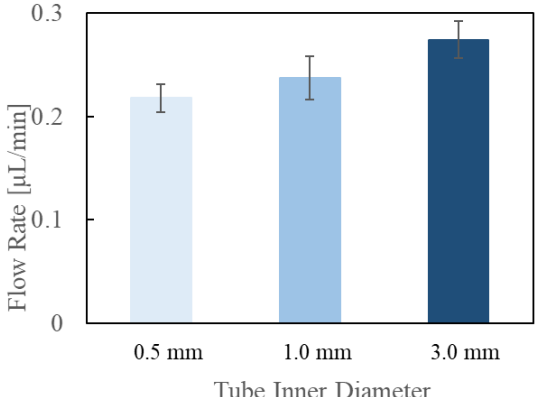


Fig. 2 Electro-osmotic mobility by the tube diameter

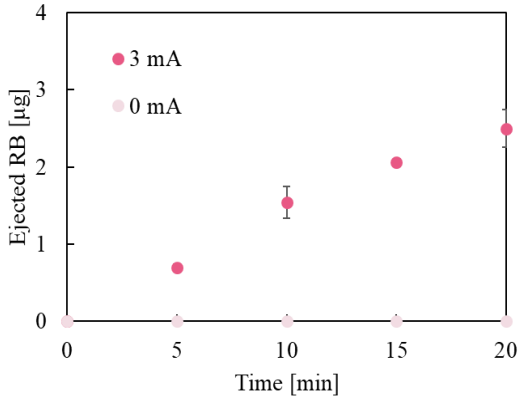


Fig. 3 Amount of RB transported

(1) I. R. Minev *et al.*, *Science*, **347**, 159-163 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオ通電パッチのための防水 BOD カソード開発

○奥山浩平[1]，照月大悟[1]，阿部博弥[1]，西澤松彦[1]（東北大[1]）

Development of water-proof BOD cathode for bio-electrical skin patch
Kohei Okuyama,[1] Daigo Terutsuki,[1] Hiroya Abe[1], and Matsuhiko Nishizawa (Tohoku Univ.[1])

１．目的

近年、経皮投薬を促進するための方法としてイオントフォレシスが注目されている．イオントフォレシスとは、皮膚に微弱電流を印加することによって発生する電気浸透流により，薬剤送達を促進する手段である[1]．当研究室では，酵素燃料電池を使用した使い捨て可能なウェアラブルバイオ発電パッチの開発に成功した（図１）．本パッチは、柔軟で生体親和性の高い材料で構成され，容易に使用が可能である．本研究では，パッチのユースケース拡大のために，カソード電極にポリジメチルシロキサン（PDMS）の薄膜を接合することで，機械的強度と防水性能，発電時間の向上の実現を目的とした．



図１　バイオ発電パッチのイメージ画像（左），パッチをヒトの指に貼付した画像（中央），パッチの断面模式図（右）

２．実験

カーボンファブリック（CF）の表面に，スピンコート法を用いて PDMS を接合することでカソード電極基板を作製した．基板にビリルビンオキシダーゼ（BOD）を含むカーボンナノチューブ（CNT）分散液を塗布乾燥した（w/ PDMS と呼称）．まず，カソードに変形を加えた後にサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い，PDMS を接合しないカソード（w/o PDMS と呼称）の CV と比較した．作製した電極を用いて，カソードの水中での発電性能について測定を行った．

３．結果および考察

カソードを電解液中に浸漬させた系における，還元電位を測定した．w/o PDMS では，気相の消失により，電極電位はすぐにシフトし始めた．一方，w/ PDMS は，薄膜と電極の間に保持した空気によって，200 秒間にわたり 0.5 V 付近の電位を維持した（図２左）．図２右では，カソード電極が水面に露出した際に還元電流が回復するまでの時間を確認した．膜厚が 50 μm の場合では溶液除去後 20 秒以内に電流値の回復が見られたことから，電流値の回復には，適切に制御された膜厚で電極と接合することが求められると示された．これらの結果より，w/ PDMS は水中でも使用可能であることが示唆された．

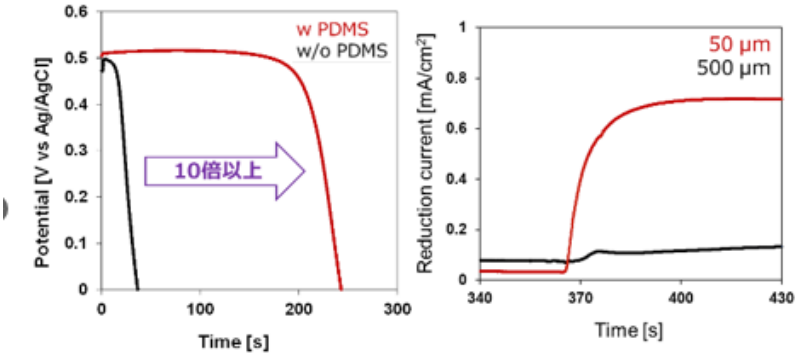


図２　水中での発電性能（左）　　電流値の回復速度測定（右）

４．参考文献

(1) S. Yoshida et al., J. Phys. Energy 2 (2020) 044004.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マルチチャンバ構造を有する微小流路と化学センサの組み合わせによる微生物カウンティング

○宮本 浩一郎[1]、新井 瑠樹[1]、川島 笙平[1]、Werner Frederik[2]、吉信 達夫[1]
（東北大学[1]、京都工芸繊維大学[2]）

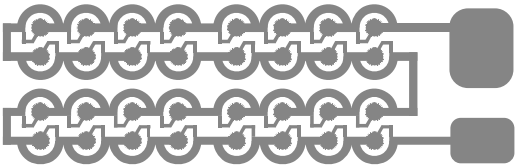
Microbial Counting by a Combination of Semiconductor-based Chemical Sensor and Microfluidic Channel with Multi-chamber Structure

Ko-ichiro Miyamoto,[1] Ryuju Arai[1], Shohei Kawashima[1], Carl Werner Frederik[2] and Tatsuo Yoshinobu[1]
(Tohoku Univ.[1], Kyoto Inst.Tech.[2])

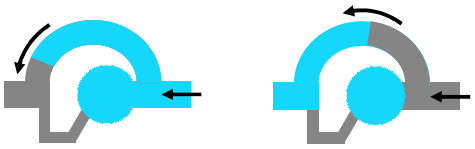
1．目的

微生物検査は食品の安全性を担保するために不可欠である。標準的な寒天平板培養法は、寒天培地に試料を塗布して発生したコロニー数を計数するが、検査に長時間を要するという課題がある。そこで我々は微生物の代謝活動による pH 変化に着目した。

本研究では、pH 計測に基づいた微生物検査を行うために、光アドレス型半導体化学センサ（LAPS）[1]のセンサ上に、マルチチャンバ構造を有する微小流路を作製した。LAPS は、半導体 / 絶縁層（pH 応答性）/溶液試料の構造を有するセンサであり、半導体基板を変調光で照射することにより絶縁層/溶液試料間の電位に応じた光電流を取得することができる。それぞれのチャンバに大腸菌希釈液を分注し、代謝活動による pH 変化を測定した。この手法は、試料を微小容量に分割することで代謝産物が散逸しないこと、pH 変化が観測されたチャンバの割合から菌濃度推定が可能になる利点がある。



(a) 微小流路概形



(b) 試料注入　　(c) エア注入

図 1: マルチチャンバ付き微小流路

2．実験

図 1 に 16 個のマルチチャンバを有する微小流路構造を示す。基本構造は Boukellal らによって提案され[2]、流路にサンプル溶液と空気を順に注入すると、サンプル溶液がマルチチャンバへ自動分注される機能を有している。

この流路 2 本を LAPS 表面に設置し、それぞれの流路を用いて大腸菌希釈溶液と対照溶液の分注を行った。チャンバに変調光を集光して LAPS 測定を行うことにより分注された微量試料(0.1 μ L)の pH 変化を検出した。

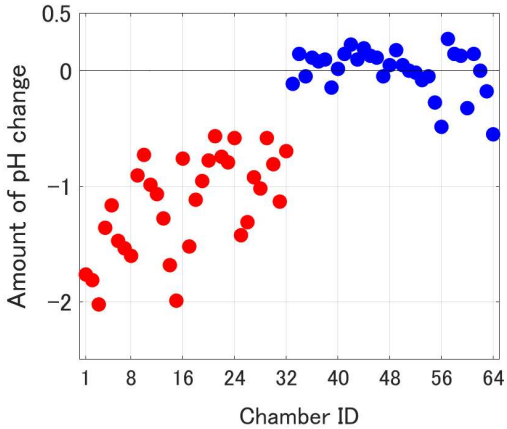


図 2: 大腸菌希釈溶液（赤）と対照溶液（青）を注入し pH 変化を検出した。

3．結果および考察

チャンバごとに培養前後の pH 変化をプロットしたものを図 2 に示す。対照溶液を注入したチャンバと比較すると、大腸菌希釈溶液チャンバが酸性化していることが見て取れる。さらに、pH 低下の分布は対照溶液チャンバと統計的に有意に異なることが示された。本測定系によって微量分注した試料溶液に大腸菌が含まれているかを判定できることを利用し、試料溶液の大腸菌濃度推定を行った例について当日報告する。

(1) D. G. Hafeman, J. Wallace Parce, and H. M. McConnel, *Science*, vol. 240, pp.1182-1185 (1988).
(2) H. Boukellal, S. Selimovic, Y. Jia, G. Cristobal and S. Fraden, *Lab on a Chip*, vol. 9, pp.331-338 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E10

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた 高純度ヒト間葉系幹細胞の骨分化能の定量評価

○野澤洸太[1]，梨本裕司[3]，伊野浩介[1,2]，珠玖仁[1,2]（東北大院環境[1]，東北大院工[2]，東京医科歯科大[3]）

Height Evaluation of osteogenic differentiation of highly functional human mesenchymal stem cells using a scanning ion conductance microscopy

Kota Nozawa,[1] Yuji Nashimoto,[3] Kosuke Ino,[1,2] and Hitoshi Shiku[1,2]
(Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.,[1] Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.,[2] Inst. Bio., Tokyo Medical and Dental Univ.[3])

1．目的

ヒト間葉系幹細胞（hMSC）は、その自己複製能・多系統分化能から、骨疾患の再生医療への応用が研究されてきた。近年、hMSC 集団から、より機能の高い高純度ヒト間葉系幹細胞（REC）が単離され、再生医療の早期実現が期待されている[1]。現在、骨分化能評価として主にアルカリホスファターゼ（ALP）染色が用いられるが、染色により細胞が死んでしまうため、再生医療を志向した hMCS の分化評価法としては不適である。走査型イオン伝導顕微鏡（SICM）は、細胞のような繊細な試料の形状を、接触することなく三次元的にイメージングすることが可能な走査型プローブ顕微鏡（SPM）である（Fig. 1）。そこで本研究では、非侵襲的な hMSC 分化能の評価法として、SICM 測定による細胞形状から、REC の骨芽細胞分化能の定量を試みた。

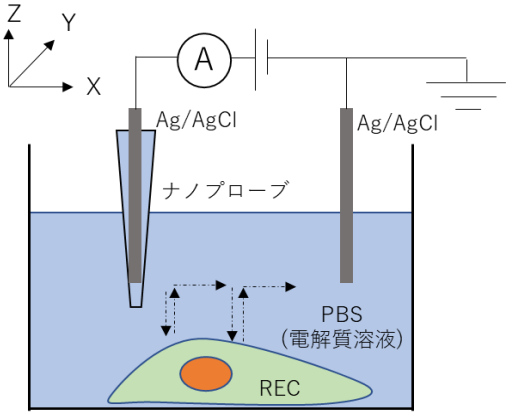


Fig. 1　SICM 測定概要

2．実験

REC を 6000 cells/cm^2 の濃度でディッシュに播種し、未分化維持培地と骨芽細胞分化培地それぞれで培養した。培養日数が 1, 2, 3, 4, 5, 8, 14 日になった段階で 4% パラホルムアルデヒド溶液を用いて細胞を固定化した。固定化した REC の形状を SICM によりイメージングした後、細胞高さを計測した。細胞高さは、細胞の一番高い点からディッシュ底面までの距離として計測した。

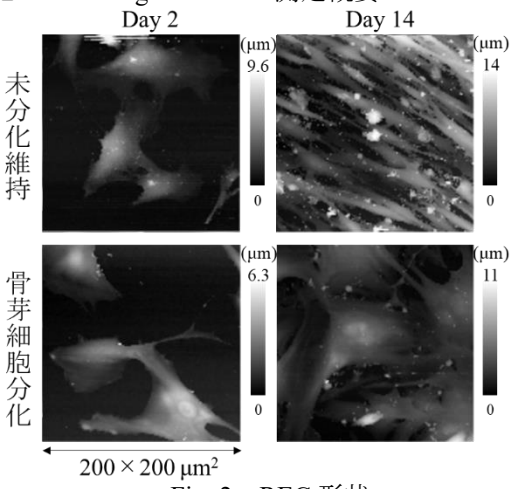


Fig. 2　REC 形状

3．結果および考察

培養初期（day 2）では未分化維持、骨芽細胞分化培地中の REC の形状に大きな差がみられなかったが、分化が進む培養後期（day 14）では骨分化培養 REC に細胞の扁平化がみられた（Fig. 2, day 14）。細胞高さの経時変化では、day 5 以降、未分化維持培地では分化培地より細胞の高さが高く差があることが確認された（Fig. 2, 3）。これにより細胞高さという形状特徴から、骨芽細胞分化能を評価できることが示唆された。しかし、この高さの差は、未分化培養 REC において細胞が密になりすぎ高さが増加したため生じたと考えられる。このように培養中期（day 8）以降では、細胞高さ情報は細胞密度に影響を受けるため、SICM による骨芽細胞分化能の評価には限界があることが分かった。一方で、培養初期（day 1, 2）において高さの差が確認されたことから、培養初期段階での分化能評価ができる利点が示された。本実験では固定化細胞を用いたが、今後は生細胞を対象とした測定を検討している。

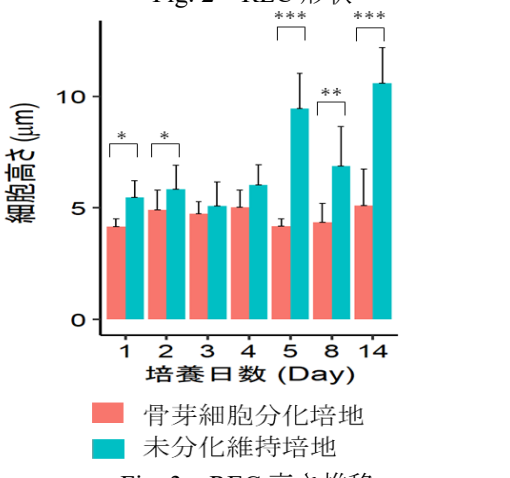


Fig. 3　REC 高さ推移

(1)　Y. Mabuchi et al., *Stem Cell Reports*, 2013, **1**, 152 – 165.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた非侵襲トポグラフィーイメージングによる、ヒト間葉系幹細胞軟骨分化評価

○望月紳司[1]，野澤洸太[1]，伊野浩介[2]，珠玖仁[2]（東北大院環境[1]，東北大院工[2]）
Characterization of cartilage differentiation process using scanning ion conductance microscope
Shinji Mochizuki,[1] Kota Nozawa,[1] Kosuke Ino,[2] Hitoshi Siki[2]
(Grad. Sch. Env., Tohoku Univ.[1], Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.[2])

1．目的

本研究は、トポグラフィーイメージによる低侵襲的な幹細胞の分化評価法を確立することを目的としている。関節リウマチや半月板損傷などの軟骨組織損傷において、軟骨は自然治癒しない。そのため、幹細胞や軟骨細胞の移植による再生医療が注目されており、最適な細胞培養条件や細胞移植条件は現在も検討されている。従来の細胞分化評価法には染色法があるが、この方法は細胞を傷つけてしまう。そのため、低侵襲的な評価法の開発が望まれている。そこで本研究では、低侵襲的な測定装置である走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）を用いて、細胞のトポグラフィーイメージを取得し、これに基づいた細胞分化評価を行った。

2．実験

Fig. 1 に SICM のスキームを示す。ナノピペットが細胞に接触しないため、SICM は細胞に物理的損傷を与えることなく、細胞の三次元的形状を測定することができる。ナノピペットはレーザープラーを用いて作製し、電極には Ag/AgCl を用いた。測定試料については、まずヒト間葉系幹細胞(hMSC)を 3000, 6000, 12000 cells/cm^2 で播種し、7, 14, 21 日間、軟骨分化培地を入れたディッシュで培養した。次に、この培養した細胞をディッシュ中で、4 wt%パラホルムアルデヒド水溶液を用いて固定化しサンプルを作成した。固定後のサンプルはダルベッコリン酸緩衝生理食塩水(PBS)を注いで保存した。この保存したサンプルを用いて、SICM による測定を行った。

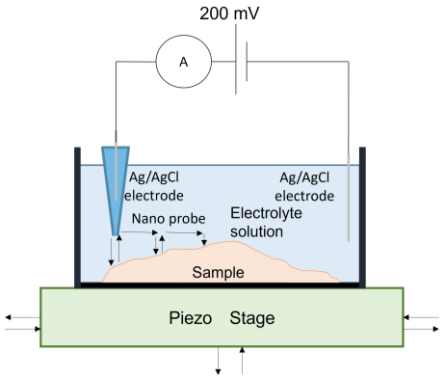


Fig. 1 SICM

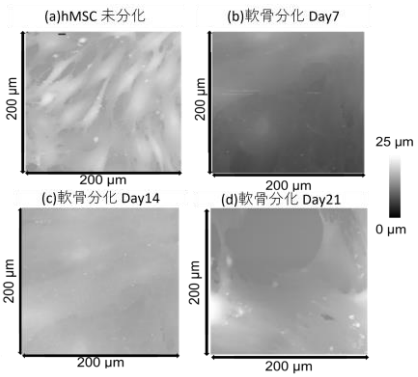


Fig. 2 播種密度 6000 cells/cm^2 での分化培養日数比較 左上は比較用の未分化 hMSC(Day4)、右上、左下、右下は軟骨分化 hMSC

3．結果および考察

Fig. 2 に、播種密度 6000 cells/cm^2 で各日数分化培養した hMSC についての、SICM による測定から取得した画像を示す。Fig.2(b)から、軟骨分化初期には hMSC 特有の紡錘形が失われ、平らになっていることがわかる。一方、(c),(d)から、分化が進行するにつれ、高さが大きくなっていることがわかる。Fig. 3 に、これらのサンプルについて、細胞頂点近傍の表面粗さ(Ra)を計算し比較したものを示す。計算式を(1)に示す。まず、細胞頂点を通る任意の直線を引き、その高さの断面プロットを得る。この断面プロットには、粗さ成分とうねり成分とノイズが存在する。断面プロットから、二次の近似曲線を引き、これをうねり成分とみなす。断面プロットからうねり成分を引いたものが粗さであるとし、表面粗さ(Ra)を計算した。分化日数の増加につれ Ra が小さくなる傾向があった。この結果から、分化評価に表面情報が利用可能であることが示唆された。

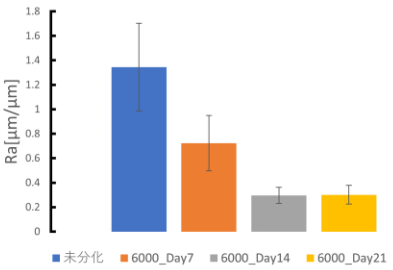


Fig. 3 播種密度 6000 cells/cm^2 での分化培養日数ごとの、細胞表面のラフネス Ra

$$Ra\left[\frac{\mu m}{\mu m}\right] = \sum_{i=1}^{N} \frac{|Zi - f(xi)|}{|x1 - xN|} \cdots (1)$$

Ra:表面粗さ[μm]，Zi:断面プロットにおける位置iでの高さ[μm]
xi:断面プロットにおける位置iの x 座標[μm]，f(xi):近似曲線における位置i での高さ[μm],

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学発光イメージングによる細胞分泌活動の観察

○平本 薫[1]，伊野 浩介[1]，宿輪 諒太[1]，平野 愛弓[1]，珠玖 仁[1] (1. 東北大学)

Electrochemiluminescence imaging of secretory activity of cellular spheroids

Kaoru Hiramoto,[1] Kosuke Ino,[1] Ryota Shikuwa,[1] Ayumi Hirano-Iwata,[1] and Hitoshi Shiku[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

スフェロイドなどの 3 次元培養細胞組織は生体組織の *in vitro* model として定着しつつある．これらの細胞組織モデルを薬効評価などに応用するには，その代謝物を一個体ごとに，ハイスループットに測定する必要がある．我々は以前にルミノール誘導体を発光素子として，電気化学発光によりシングルスフェロイドの酸素呼吸を可視化できることを報告した[1]. 平板電極上に置いた複数のサンプルの活性を一度に評価できる電気化学発光は，将来のハイスループット測定技術として有望である．本研究ではスフェロイドを除去した後の電極基板に着目し，同様の機構を用いてスフェロイドの分泌物の可視化を試みた．

２．実験

スフェロイドは，ヒト乳がん細胞（MCF-7）を U ボトム型の 96 ウェルプレートで 7 日間培養することによって作製した．電気化学発光デバイスは，金薄膜をスパッタしたスライドガラス上に絶縁テープを貼ることでスフェロイドを配置する領域を区切り，ポリジメチルシロキサン（PDMS）でウェル構造を設けて作製した．電気化学発光溶液は，200 μM の 8-Amino-5-chloro-2,3-dihydro-7-phenylpyrido[3,4- d]pyridazine-1,4-dione（L-012）をダルベッコリン酸緩衝液（PBS， pH7.4）に溶かしたものを用いた．参照極に銀 - 塩化銀電極，対極に白金線を用いてポテンショスタットで電圧制御を行った．

L-012 は過酸化水素の存在下で酸化電位を印加することにより電気化学発光を生じることが知られているが，本研究では，筆者らが以前報告した方法[1]により-0.3 から+0.7 V（vs Ag/AgCl）へ電位をステップすることで，溶存酸素の電極還元から L-012 の発光を誘導した．この電位ステップにより，電極界面の酸素濃度に依存した発光分布が得られる．一方で，スフェロイドの分泌物が電極に付着することによる物理的な阻害によっても電気化学発光が減少することが考えられる．電極上にスフェロイドを静置した状態での電気化学発光画像と，スフェロイド除去後の電気化学発光画像をデジタルカメラで取得し，それぞれがスフェロイドの静置時間や電圧の印加回数によってどのように変化するかを追跡することで，スフェロイドの呼吸および分泌活動を評価した[2].

３．結果および考察

MCF- 7 スフェロイドを金電極上に置き，静置時間を 10, 30, 60 分と変えて電気化学発光画像を取得した．Fig. 1 に静置時間 60 分の時の電気化学発光画像を示す．生きているスフェロイド（Living）の周囲が暗くなっているのは，スフェロイドの呼吸活動によって周辺酸素濃度が薄くなり， L-012 の発光輝度が低下するためである．現に，活動が停止したスフェロイド（Fixed）では周囲の減光はほとんど見られていない．一方、スフェロイド除去後の基板においても減光がみられた．この減光面積は時間経過に伴い増加していた．また，電位ステップを複数回印加すると発光輝度が回復することを確認した．すなわち静置している間にスフェロイドの分泌物が電極に堆積し，わずかに電極反応を阻害することで減光が生じていると考えられる．Fixed スフェロイドでも除去後に一部減光が見られたが，Living においてはスフェロイドが位置していた範囲を超えて減光領域が広がっていたのに対し，Fixed では 減光が電極との接地面に限られていた．これは，スフェロイドを構成する細胞自体が剥がれたことによるものと考えられる．以上の観察から，電気化学発光を利用することで生きているスフェロイドから拡散する分泌物が高感度に可視化できると考えられる．

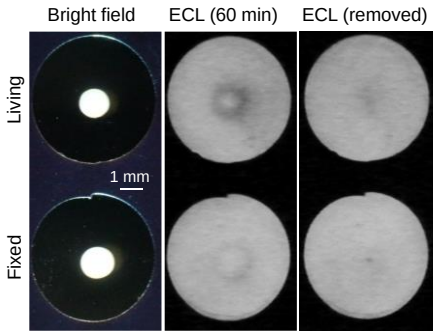


Fig. 1 Bright-field and electrochemiluminescence (ECL) images of living and fixed spheroids on the electrode. The very right displays the ECL image after removing the spheroids.

(1) K. Hiramoto *et al.*, *Biosens Bioelectron.*, 181, 113123 (2021).
(2) K. Hiramoto *et al.*, *Electrochim. Acta*, under review.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

特別企画　温故知新セミナー

座長:辻村 清也(筑波大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:45 S5 (5号館541教室)

主催：生物工学研究会

[1E13(特別講演)] 電気化学と歩んできた道：小さな電極で何ができるか？

〇末永 智一 （1. 東北大学）

13:00 〜　13:30

[1E14(一般講演)] 特別企画　温故知新セミナー　質疑応答

〇辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

13:30 〜　13:45

©公益社団法人 電気化学会

電気化学と歩んできた道：小さな電極で何ができるか？

〇末永智一（東北大）

My life as an electrochemist: What can be done with small electrodes?

Tomokazu Matsue (Tohoku Univ)

１．はじめに：　私が電気化学に出会ったのは，1975 年に東北大学薬学部の長哲郎先生の研究室に配属された時である．それから約半世紀，電気化学に深く関わってきた．私のライフワークは，米国留学時に目にしたことをきっかけに始めたマイクロ電極の利用に関する研究である．これまで研究環境が変化する転機を利用し，この研究に新しい視点を取り入れるようにしてきた．いろいろな機能性材料を研究対象としたが，中でも細胞，タンパク質などの生体材料の局所機能評価のためのデバイス・システム開発が主要な研究テーマであった．現在は研究の一線から退いているが，これまでの研究や当時考えていたことを振り返りたい．

２．マイクロエレクトロケミストリーを始めたきっかけ：　長先生の下で，当時注目されていた化学修飾電極や分子認識を利用した電極反応について研究した．自分の研究を学会で発表した際の周りの反応や研究成果が論文に掲載されることに一種の快感を覚え，研究者として生きていくことを決めた．1981 年に博士課程を修了し，米国のウイスコンシン大学に留学した．D. H. Evans 教授の下でそれまでのと全く異なる計算電気化学の研究を行った．帰国後，故内田勇先生と長先生のお計らいで東北大学工学部に移った．これが大きな転機となった．内田先生は，燃料電池の専門家であったが，私には自分の研究をせよとのことであった．留学先の Evans 研でマイクロ電極を反応解析を行っていたことや着任した内田研でもその機運があったことから，マイクロ電気化学の研究をスタートした．当時，マイクロ電極が新しい電極として注目されていたが，多くは理論も含めた基礎的研究であり，応用研究はそれほど多くなかった．そこで，各種マイクロ電極のバイオ応用の分野で一旗揚げようと思った．30 歳代に行った各種マイクロ電極を用いた生体分子の検出，酵素，細胞，生体膜の機能評価，細胞や微粒子の誘電泳動などの研究は，その後の私の研究の基盤となった．

３．マイクロからナノへ：　40 歳代に入ってから，ナノテクノロジーが注目されるようになった．私の研究の方向もナノを意識するようになってきた．既に微細加工技術も発展していたので，ナノメートルレベルのプ電極を作製することはそれほど困難ではなかった．いろいろのタイプのナノデバイスを作製し電極反応の解析を行った．また，電気化学イメージング法の開発にも注力した．試行錯誤の末，プローブ型電極を利用して，光の回折限界を超えナノメートルレベルの分解能で酵素や細胞の電気化学イメージングが可能となった．この手法は，その後多くの研究者が利用している．また，バイオ以外の対象にも手を広げた．工夫を施し，機能性材料表面のナノ電気化学計測とナノイメージングも可能となった．この手法を用いて，二次元材料を含め種々の無機系材料の機能探索を行い，新しい現象を見いだすことができた．有機，無機，生体系材料の機能は電気化学的現象を基に発現することが多いので，ナノ電気化学計測やイメージングは機能性材料の局所評価に特に有用であると思っている．

４．終わりに：　私は研究室を巣立つ学生諸君に“和して同ぜず”という言葉を贈るようにした．どんな仕事でも周りの人々の支援と協力が不可欠である．しかし，周りに流されず自分のアイデンティティは保ち続けることは重要である．私もこのように研究生活を送ってきたつもりである．ここでは名前を挙げなかったが，私の周りには多くの尊敬すべき先輩，同僚がいて，困ったときに大いに助けて頂いた．また，優秀なスタッフや学生に支えられ，研究を続けられてきたことは非常に幸せであった．

大学などの研究機関での任期制の導入により，以前のように何十年も同じ機関で研究を続けることが難しくなってきている．若い研究者の皆さんは，意図しなくとも職場を変わることがあり得ると思う．新しい職場には，大きな飛躍の種が転がっている．異動あるいは転職を，研究を更なるレベルに高めるための転機と考えたらいい．

最後に皆さんに問いたい．
研究は面白いですか．
目立っていますか．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

特別企画　温故知新セミナー　質疑応答

〇辻村清也 [1]

Special session for “developing new ideas based on study of the past”

Seiya Tsujimura,[1] (Univ. Tsukuba,[1])

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。今回の温故知新セミナーでは、東北大学名誉教授の末永先生に講演をお願いしています。ご講演のタイトルは「電気化学と歩んできた道：小さな電極で何ができるか？」です。本セミナーにおいて、先生の微小電極に関するご研究に関するお話だけでなく、研究の発想や世界に展開された際のモチベーションなど、我々後輩を鼓舞するメッセージをお話いただきます。研究や学会、教育の在り方などについても参加者の皆様との意見交換をしたいと考えています。ぜひ、学生諸子、若い研究者の方々には是非とも積極的にご参加いただき、ご発言いただき、末永先生との議論を深めていただけましたら幸いです。

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

座長:浅野 竜太郎(東京農工大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:30 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[1E15(一般講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた固定化処理に起因する細胞構造変化の評価

〇井田 大貴[1]、井上 拓郎[2]、平 典子[2]、熊谷 明親[2]、高橋 康史[1]、珠玖 仁[2] （1. 名古屋大学、2. 東北大学）

13:45 〜 14:00

[1E16(大会学生会員講演)] 2chウェルを用いたブタ精子活性の電気化学的評価

〇照井 悠真[1]、熊谷 龍馬[2]、長谷川 貴大[1]、葛西 重信[1] （1. 東北工業大学 、2. 東北工業大学大学院）

14:00 〜 14:15

[1E17(一般講演)] バイオレイヤー干渉法と原子間力顕微鏡を用いた LDL関連受容体と LDLの相互作用の検討

〇武田 晴治[1]、三上 宏騎[1]、佐藤 希[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）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた固定化処理に起因する細胞構造変化の評価

○井田 大貴[1]、井上 拓郎[2]、平 典子[2]、熊谷 明親[2]、高橋 康史[1]、珠玖 仁[2]（1. 名古屋大学、2. 東北大学）

Evaluation of membrane variations induced by chemical fixation using scanning ion conductance microscopy
○Hiroki Ida[1], Takuro Inoue[2], Noriki Taira[2], Akichika Kumatani[2], Yasufumi Takahashi[1], Hitoshi Shiku[2] (1. Nagoya Univ., 2. Tohoku Univ.)

１．目的

固定化処理は、細胞の形態や細胞内のタンパク質の局在などを化学的に変性させることで、長期間細胞構造を保持するための技術である。細胞を扱う上で極めて一般的・基本的な手法であり、免疫染色や電子顕微鏡観察などの生物学的な分析手法や、電気化学を利用した細胞計測でも測定の前段階の処理として用いられている。また、固定化方法も化学的性質の異なる試薬が複数存在しており、目的にあわせて種々の固定化液が使用されている。一方で、固定化は細胞内構造を人為的に変化させる手法であり、細胞の生きていた時の構造からは、かけ離れている恐れがある。とりわけ、固定化手法によっては膜透過性の向上が見られるなど、細胞膜表面の性質は大きく変化している。固定化細胞の処理による細胞構造の変化を理解するには、固定前後で同一細胞の構造を比較する必要がある。本研究では、固定化処理に起因する細胞構造の変化を評価するため、電気化学を利用したプローブ顕微鏡の一種である走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）を用いて、固定化液の濃度や種類によって細胞膜構造がどのように変化するかを連続的に観察した。

２．実験

SICM はナノスケールの先端径を持つガラスピペットに、緩衝液や培地などの電解液を充填し、Ag/AgCl 電極を挿入したものをプローブに用いる。このプローブを電解液で満たしたサンプルに浸漬し、電圧印可するとピペット先端部のイオン流に起因するイオン電流が取得できる。この状態でピペットが試料に近接すると、イオン流が阻害されて電流値が減少し、距離制御に利用できる。距離制御しながらサンプル表面を走査することで、試料に力学的なダメージを与えないで高空間分解能での形状像を取得できる。本研究で用いたガラスナノピペットの先端径はおよそ 110 nm 程度であり、電解液には PBS を用いた。

使用した細胞は HeLa 細胞であり、固定化液には、4%-パラホルムアルデヒド、1%-パラホルムアルデヒド、メタノールを用いた。HeLa 細胞を培養したディッシュを PBS で 2 回洗浄した後に PBS と固定化液を添加して、パラホルムアルデヒドでは 30 min、メタノールでは 10 min 静置した。その後、固定化液を除去して再度 PBS で 2 回洗浄し、サンプルに PBS を添加して SICM 計測した。連続計測時には 2 回洗浄したあとに PBS のみ添加した状態から SICM 計測をはじめ、固定化液を添加した際の形態変化を観察した。なお、コントロールには固定化液と同量の PBS を用いた。

３．結果および考察

HeLa 細胞の表面は、ラッフルと呼ばれる μm スケールの突起構造があり、生細胞ではそれらが連続的に変化してマクロピノサイトーシスなどの細胞機能を発揮する。4%-パラホルムアルデヒドで細胞を固定した結果、細胞表面には生細胞で見られるラッフルと同様の構造がみられた。1%-パラホルムアルデヒドで固定化した細胞でも、4%の時と同様にラッフルが観察されたが、膜表面にブレブがある細胞も観察された。続いて、固定化液による応答を経時的に評価するため連続計測した結果、どちらの濃度でも添加後 5 min 以内に細胞の動きは停止しており、ブレブの形成はラッフルの動きが停止した後に形成されていた。

一方、メタノールを用いて固定した結果では、パラホルムアルデヒドで固定した時とは大きく異なり、細胞表面からラッフルが消失して、細胞膜に 200 nm 程度の凹状構造が形成されることが分かった。これは、メタノール固定によって膜透過性が向上するという知見と一致しており、メタノール固定は細胞表面構造を大きく変形させることを示している。このような凹状構造は細胞膜の透過処理に利用される TritonX-100 を添加した際にも観察される。

以上の結果から、固定化処理によって細胞膜構造は大きく変化することが示され、計測の目的に応じて固定化手法を適切に選択することの重要性が改めて強調された。また、SICM は、試薬添加前後のナノスケール変化を経時的に可視化でき、表面構造が試薬の添加に起因するかを判断できるため、固定化以外にも様々な試薬に対する細胞応答を評価するための有用なツールとなることが期待される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2ch ウェルを用いたブタ精子活性の電気化学的評価

○照井悠真[1]，熊谷龍馬[2]，長谷川貴大[1]，葛西重信[1,2]（東北工業大学[1]，東北工業大学大学院[2]）

Electrochemical evaluation of porcine sperm activity using 2-channel wells
Yuma Terui,[1] Ryoma Kumagai,[2] Takahiro Hasegawa,[1] and Shigenobu Kasai[1, 2]
(TOHOKU INSTITUTE OF TECHOLOGY,[1] GRADUATE SCHOOL OF ENGINEERING, TOHOKU INSTITUTE OF TECHNOLOGY[2])

１．目的

体外受精では、高い受精率を得るために、受精する能力を持った精子を選別する事が重要で、精子を選別する方法として顕微鏡を用いた検査が一般的である。現在、精子運動解析装置という精子の直線・曲線による移動速度などを計測する装置があるが、高額で限られたエリアしか測定できないという欠点がある。また、WHO で記載されている検査項目を簡便かつ日常的に検査できる必要がある[1]。そこで我々は精子活性を電気化学的に捉える検討をしてきた[2]。WHO の項目に示される項目について、定量測定可能な小型流路デバイスの開発を目標とする。本研究においては、PDMS ウェルを利用した電気化学流路デバイスを開発し、ブタ精子の ch 間移動のアンペロメトリー評価について報告する。

２．実験

Fig.1 のように PDMS ウェル(ϕ = 14 mm, h = 6 mm)内に測定溶液として 11.4 mM のグルコース含有リン酸緩衝溶液 （pH = 7.4） を ch1 ウェルに 700 μL、ch2 ウェルに 600 μL、ch3 ウェルに 500 μL 入れ、各 ch 間は流路(ϕ = 0.80 mm, L = 10 mm)を設置し、一時的に流路内に精子に対流の流れを起こすようにした。宮城県畜産試験場から購入したブタ(デュロック種)精子(約 10^8 sperms/ mL)を 200 μL 滴下し、白金微小電極 （ϕ = 20 μm)、Ag/AgCl 電極の 2 極式で印加電圧を -0.5Vvs. Ag/AgCl に保持し、サンプリングタイム 2 秒で酸素還元電流のアンペロメトリー計測を開始し、ブタ精子滴下後から約 10 分計測し検討した。

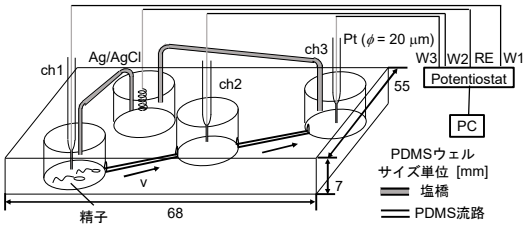


Fig.1 精子活性計測を目的とした電気化学流路デバイス測定概念図

３．結果および考察

Fig.2 は精子滴下前後のアンペログラムを示す。矢印 A は精子を滴下した時の時刻を表す。T_1 は ch1 で精子滴下から定常電流になるまでの時間を示す。約 1 分で 13 nA の減少が見られた。これは、精子が拡散されるまでの時間及び精子全体の活性を示すと考えられる。T_2 は滴下後の電流値は上下しながら下降していくことがわかる。これは、精子が ch2 ウェルに移動していく過程と考えられる。流路の長さが約 1 cm 移動した精子の平均速度を示すと仮定すれば精子の移動速度は約 23 μm/s と見積もられる。ch1 と ch2 の精子の数を測定終了後に血球計算版で確認したところ、ch1 から ch2 にかけて約 10 %移動したと見積もられた。今後の課題として再現性について検討予定である。

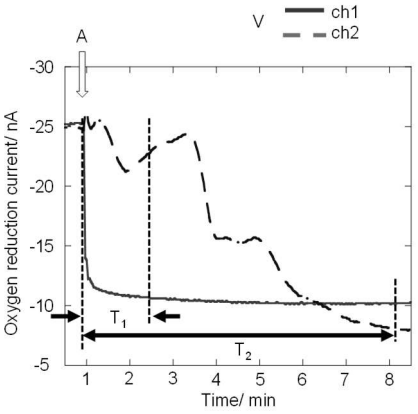


Fig.2 精子滴下前後時のアンペログラム
（滴下時の電流値を規格化した）

４．文献

[1] WHO laboratory manual for the examination and processing of human semen, Sixth Edition, WHO, (2021).
[2] 照井悠真他 6 名，第 68 回ポーラログラフィー及び電気分析化学討論会, P05, (2022.11).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオレイヤー干渉法(BLI 法)と原子間力顕微鏡(AFM)を用いた LDL 関連受容体と LDL の相互作用の検討

○武田晴治[1], 三上宏騎、佐藤 希、後潟夏菜子[2], 高須賀太一[2](北科大[1], 北大[2])

Investigation of bindings of LDLs to LDL related receptors by Bio Layer Interference and AFM
Seiji Takeda,[1] Atsuki Mikami,[1] Nozomu Sato,[1] Kanako Ushirogata,[2] and Taichi E Takasuka[2]
(Hokkaido Univ. Sci.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

低比重リポタンパク質(LDL)は酸化や修飾などにより CD36 や LOX-1 などにより取り込まれ、冠動脈疾患の進展と関連があることが知られている。これら受容体に認識される LDL が高リスクの LDL として注目し、LOX-1 などの組み換え受容体などを利用して高リスク LDL のスクリーニング方法を検討している。

これまで、酸化 LDL と LOX-1 組み換え受容体との結合をバイオレイヤー干渉法(BLI 法)で解析してきた、しかし、結合によるシグナルが増加から減少へ結合途中で反転する現象が観察された。BLI 法においてシグナルが減少量として観察される例としてセンサー表面への大型の粒子の吸着が知られている。そこで、本研究は BLI のセンサー表面に LDL 関連受容体を吸着後、LDL の添加前後で BLI 素子の形状と硬さを AFM で解析することで、BLI 法による結合過程でのシグナル反転を検証することを目的とした。

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℃で硫酸銅を添加して LDL を金属酸化させた。LDL 濃度はローリー法、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 Sartorius AG 社、Octet K2 を用いた。BLI 法ではセンサー表面の厚さの変化量から結合を評価する。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(5 μ g/ml または 10 μ g/ml)の一つを固定化後、アルブミンを吸着させた。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、AFM (Bruker 社, Nano Wizard III)の QI モードにより緩衝溶液中でセンサー表面の形状と硬さの評価を測定し、解析は装置付属のソフトを利用して形状像と硬さのイメージを得た。

3. 結果および考察

組み換え LOX-1 受容体(re-LOX-1)をセンサー表面に固定化した後、酸化処理をしていない MM-LDL を添加した場合、結合量は少なく、LDL の酸化が進行するに従い結合量が増加した。その後、LDL の酸化がさらに進行して TBARS 量が減少した状態の酸化 LDL(EOX-LDL)を添加した場合、結合量が大きく増加した。また、増加後に減少する現象が多く観察された。

AFM で reLOX-1 固定化前後の素子表面を観察した。その結果、BLI 素子表面は 50～80nm 程度の凹凸があり、硬さも 10^9～10^7 MPa の範囲であった。高さの高い部分が柔らかく、くぼみの部分が硬く観察され、センサー表面に有機分子でコートされていることが考えられた。素子表面に固定化されている抗体および reLOX-1 が関与していると可能性がある。

酸化 LDL を添加すると硬さのイメージより、素子の一部分に $10^{5\sim6}$ MPa の柔らかい領域が観察され、柔らかい酸化 LDL が吸着していると推察された。一方、EOX-LDL を添加した場合、素子表面全体の硬さが柔らかくなり、素子表面形状からも 200nm 程度の酸化 LDL 粒子複合体も観察された。BLI 法によるシグナルの反転はこれらの大型の粒子の吸着が影響を与えている可能性がある。

本発表では BLI 法で用いる素子表面と BLI のシグナルについて考察する予定である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション4

座長:大岡 英史(理研CSRS)【現地参加】
2023年3月27日(月) 14:45 〜 16:15 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[1E18(一般講演)] グルコース脱水素酵素電極への応用を目指した有機系レドックスポリマーの開発

栗山 宏斗[1]、〇辻村 清也[1] （1. 筑波大学）

14:45 〜 15:00

[1E19(一般講演)] 電極表面に固定化された一酸化窒素還元酵素の反応追跡

〇加藤 優[1]、岩藤 理英[1]、吉田 生未[1]、當舎 武彦[2]、八木 一三[1] （1. 北海道大学、2. 理化学研究所）

15:00 〜 15:15

[1E20(一般講演)] Tetraphenylborate添加時の脂質二分子膜を介した定常電流の膜電位依存特性

山田 悠介[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、〇白井 理[1] （1. 京都大学）

15:15 〜 15:30

[1E21(一般講演)] ラメラ/ベシクル相転移に伴うレオ・インピーダンスの挙動評価

〇四反田 功[1]、櫨場 千宏[1]、レーブ ノヤ[1]、小倉 卓[2]、山縣 義文[3]、宮本 圭介[3]、渡辺 日香里[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 日光ケミカルズ、3. アントンパール・ジャパン）

15:30 〜 15:45

[1E22(一般講演)] 誘電泳動挙動によるリポソームの電気特性評価

〇安川 智之[1,2]、波多 美咲[1]、鈴木 雅登[1,2] （1. 兵庫県立大学、2. 兵庫県立大学先端医療工学研究所）

15:45 〜 16:00

[1E23(一般講演)] リン脂質小胞におけるイオンの濃縮・放出機構

〇吉田 裕美[1]、石田 尚人[1]、鎌田 和希[1]、大松 照政[1]、山﨑 毅[1]、前田 耕治[1] （1. 京都工芸繊維大学大学院工芸科学研究科）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

グルコース脱水素酵素電極への応用を目指した有機系レドックスポリマーの開発

栗山宏斗[1]，○辻村清也[1]

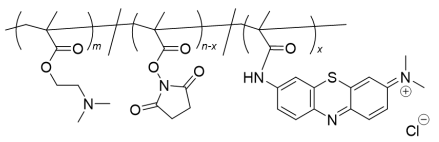
Organic redox polymers for glucose dehydrogenase electrode
Hiroto Kuriyama,[1] Seiya Tsujimura,[1] (Univ. of Tsukuba,[1])

１．目的

フラビンアデニンジヌクレオチド依存性グルコースデヒドロゲナーゼ(FAD-GDH)とメディエータを固定化する有効な手段としてメディエータを含むポリマーと酵素を架橋してハイドロゲル化する方法があげられる。これまでメディエータとしてオスミウム錯体を有するポリマーを用いてきた。しかし、コストなどを考えるとオスミウム錯体にかわる有機系メディエータを用いるのが望ましい。そこで、本研究ではレドックス分子としてフェノチアジン誘導体に注目し、これらがポリマーに連結したレドックスポリマーを開発した。親水性の 2-(Dimethylamino)ethyl Methacrylate (DMAEMA)と 1 級アミンとの反応部位となる N-Succinimidyl Methacrylate (NHSMA)からなる共重合ポリマーを合成した。

２．実験

AIBN を重合開始剤にして DMAEMA と NHSMA からなる共重合ポリマーを得た。DMAEMA と NHSMA の比率は 9：1 となった。フェノチアジン（トルイジンブルー、アズール A、チオニンなど）を反応させてレドックスポリマー(右図に示すのはアズール A を連結した場合のポリマー)を得た。得られたポリマーについて、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)により AzureA の修飾を確認した。これらのポリマーと FAD-GDH を架橋剤を用い、グラッシーカーボン電極上で架橋することで固定化し酵素修飾電極を得た。



３．結果および考察

上記の 3 つのメディエータの中で、チオニンを修飾したポリマーを用いた酵素電極においてもっとも高いグルコース酸化電流が得られ、続いてトルイジンブルー、アズール A の順番となった。立ち上がり電位は−0.2 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)付近であり、−0.1 V においておよそ 0.7 mA cm^{-2} のグルコース酸化触媒電流が観測された。この電位領域における触媒電流としては非常に高く、これまでオスミウム錯体でも報告されていない。この高い電流値はメディエータと酵素の反応速度が大きく影響していると考えられる。このベースとなるポリマーは様々な 1 級アミンを修飾することができ、また、このポリマーはグルコース脱水素酵素のみならず、他の酸化酵素にも適用でき、非常に拡張性が高い。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極表面に固定化された一酸化窒素還元酵素の反応追跡

○加藤 優[1]，岩藤 理英[1]，吉田 生未[1]，當舎 武彦[2]，八木 一三[1]（北海道大[1]，理研[2]）

In Situ Observation of Electrocatalytic Reactions of Nitric Oxide Reductase
Masaru Kato,[1] Masatoshi Iwafuji,[1] Narumi Yoshida,[1] Takehiko Tosha,[2] and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.,[1] RIKEN[2])

1．目的

一酸化窒素還元酵素 (NOR) は脱窒反応を行う細菌の細胞膜に存在し，一酸化窒素 (NO) から亜酸化窒素 (N_2O) への還元反応を触媒する膜貫通型金属酵素である．N_2O は温室効果ガスかつオゾン層破壊物質であり，大気中の N_2O の約 7 割が微生物による窒素代謝に由来すると言われている[1]．そのため，環境保全や特異的阻害剤の開発，金属酵素の動作原理の理解の観点で NOR による N_2O 生成機構の解明が進められている．NOR による NO 還元では 2 つの NO 分子が 2 電子移動を伴う N-N 結合形成過程を経て，最終的に N_2O へと変換される．N_2O 生成機構は，電子常磁性共鳴法や時間分解 IR 分光測定[2]，電気化学測定[3]，量子化学計算[4]など様々な手法を用いて研究が進められているが，NOR の 2 核鉄錯体活性サイトを構成する heme b_3 と非ヘム鉄 Fe_B に対して，2 つの NO 分子が活性サイトにどのように配位した中間体を経るのか，未だ議論が続いている．

本研究では，タンパク質フィルム電気化学 (PFE) と表面増強赤外吸収 (SEIRA) 分光測定から NOR による N_2O 生成機構を解明するために，NOR 固定化 Au 電極表面にリン脂質として 1,2-dipalmitoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DPPC) を用いた脂質二分子膜 (BLM) を構築し，電気化学的 NOR 活性条件下における反応中間体の観測を PFE-SEIRA 分光計測によって実施した結果について報告する (**Fig. 1**).

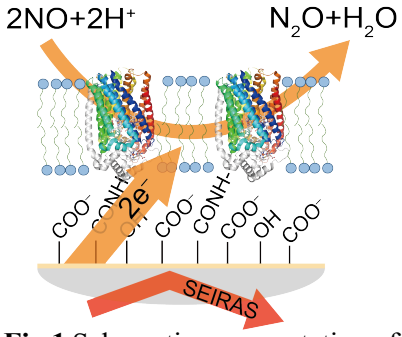


Fig.1 Schematic representation of the NO reduction reaction catalyzed at a cNOR-modified Au electrode

2．実験

緑膿菌 *P. aeruginosa* 由来のチトクロム *c* 依存型 NOR (cNOR) を–OH または-COOH 末端を有するアルカンチオールの混合自己組織化単分子層 (SAM) で修飾した SEIRA 活性 Au 薄膜上にアミド結合形成試薬を用いて固定化し，その後， DPPC の BLM を構築した[5-7]．電位依存 SEIRA 分光測定では，電極構成は 3 電極式を採用し，作用極に NOR 修飾 Au 電極，対極に Pt-flag，参照極に Hg|Hg_2SO_4 (sat. K_2SO_4 aq.) を用いた．

3．結果および考察

BLM 構築過程の SEIRA 分光計測より，DPPC のアルキル鎖に帰属される CH_2 反対称伸縮振動 ($\nu_{as}(CH_2)$) バンド強度が時間とともに増加したことから，電極表面での BLM 構築を確認した．また，$\nu_{as}(CH_2)$バンドのピーク波数の時間変化を追跡した結果，最終的に 2919 cm^{-1} まで低波数シフトした．この波数はアルキル鎖のコンフォーメーションが all *trans* で密にパッキングしている状態に近いことから，BLM は密にパッキングした状態にあると考えている．また，cNOR の NO 雰囲気下での電位依存 SEIRA 分光測定により，1660 cm^{-1} および 1720 cm^{-1} 付近にバンドが確認され，これらは活性サイトの heme b_3 と Fe_B，それぞれに対して NO 分子が 1 分子ずつ配位した NO 還元反応中間体に由来すると考えている．

4．参考文献

(1) A.R. Ravishankara, J.S. Daniel, R.W. Portmann, *Science* **326**, 123 (2009); D.J. Wuebbles, *Science* **326**, 56 (2009).
(2) H. Takeda, K. Shimba, M. Horitani, T. Kimura, T. Nomura, M. Kubo, Y. Shiro, T. Tosha, *J. Phys. Chem. B* **127**, 846 (2023).
(3) C.M. Cordas, A.G. Duarte, J.J.G. Moura, I. Moura, *Biochim. Biophys. Acta* **1827**, 233 (2013).
(4) M.R.A. Blomberg, P.E. Siegbahn, *Biochemistry* **51**, 5173 (2012).
(5) M. Kato, S. Nakagawa, T. Tosha, Y. Shiro, Y. Masuda, K. Nakata, I. Yagi, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 5196 (2018).
(6) M. Kato, Y. Masuda, N. Yoshida, T. Tosha, Y. Shiro, I. Yagi, *Electrochim. Acta.* **373**, 137888 (2021).
(7) M. Kato, R. Sano, N. Yoshida, M. Iwafuji, Y. Nishiyama, S. Oka, K. Shinzawa-Itoh, Y. Nishida, Y. Shintani, I. Yagi, *J. Phys. Chem. Lett*. **13**, 9165-9170 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E20

Tetraphenylborate 添加時の脂質二分子膜を介した定常電流の膜電位依存特性

山田悠介，宋和慶盛，北隅優希，○白井 理[1]（京都大[1]）

Dependence of Steady-state Current Across Bilayer Lipid Membranes on Membrane Potential in the Presence of Tetraphenylborate

Yusuke Yamada,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi,[1] and Manabu Denka[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

細胞膜の基本構造を形成する脂質二分子膜（BLM）は膜内部が疎水的であり，親水性イオンに対して透過障壁として働く．BLM を介した 2 水相（W1 および W2）に NaCl のような親水性電解質イオンのみが存在する場合，W1-W2 間でサイクリックボルタモグラム（CV）を測定するとほぼ充電電流のみが生じる波形となる．一方あるいは両方の水相に tetraphenylborate（$TPhB^-$）のような疎水性イオンを微量でも添加すると，原点（0 V, 0 A）に対称な正負のピーク状の CV 波形に変化し，イオン透過に伴う電流が生じる．従来はこのピーク状の電流は疎水性イオン自体の BLM への吸脱着と膜透過により生じると考えられてきた[1]．白井らは疎水性イオンと共に親水性の対イオンも膜内部へ分配し，両イオンが対向輸送することを提案し，放射性元素を用いた実験系により疎水性イオンは BLM 内で親水性の対イオンのキャリアとして働き，主に親水性の対イオンが移動することを実証した[2]．近年，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，膜電位-膜電流間の関係式を提案した[3]．本研究では，$TPhB^-$存在下における BLM を介した定常状態における膜電位-膜電流間の関係を評価し，大松らのモデルと比較しながら，印加電位による BLM 内の Na^+および $TPhB^-$濃度の変動を考慮してイオンの透過挙動を解明した．

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 個のガラスセル間に挟み，2 室（W1 および W2）に 0.1 M（M = mol dm^{-3}）の NaCl 水溶液を満たした．その後，10 mg mL^{-1} のレシチンと 5 mg mL^{-1} のコレステロールを含む *n*-decane 溶液を PTFE シートの孔に塗り付けて BLM を作製した．$TPhB^-$の影響を調べる際には，高濃度の NaTPhB を含む水溶液を水相に添加し，よく撹拌した．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

W1 および W2 中の $TPhB^-$濃度を変化させて，掃引速度 1 mV s^{-1} で CV を測定した。4×10^{-6} M 以上の $TPhB^-$を含む系ではシグモイド型の波形が得られた．この波形は Na^+と $TPhB^-$の BLM への分配と対向輸送により説明できた[3]．NaTPhB の水相｜BLM 間における透過係数 P を評価したところ，$P = (3 \pm 1) \times 10^{-8}$ m s^{-1}（$n = 3$, 信頼度 90 %）が得られた．なお，1×10^{-6} M 以下の $TPhB^-$を含む系では 50～100 mV の電位領域で CV 上にピークが現れた．このピークは順掃引および逆掃引でも観察された．ノーマルパルスボルタモグラム（NPV）測定でも同様に，1×10^{-6} M 以下の $TPhB^-$を含む系では 50～100 mV の電位領域で極大が現れた（図 1）．このような極大が現れる系では，電位印加に伴う膜内イオン濃度の変化が電流値の変化に関係すると考えられる．以下の 1）～4）の段階を経て，電流値が減少したと予想される．1）膜電位印加に伴い，Na^+が BLM から W2 へ流出する W2|BLM 界面では $TPhB^-$が流入する．2）印加電位が大きくなると，Cl^-も W2 から BLM へ流入し始め，Cl^-流入による電流が付加される．3）W1|BLM 界面では Na^+が W1 から BLM へ流入し，$TPhB^-$が BLM から W1 へ流出するが，W2|BLM 界面での Cl^-の流入に伴い $TPhB^-$の BLM からの流出量が増加する．4）BLM 内の Na^+および $TPhB^-$の総濃度が減少し，膜透過電流が減少する．

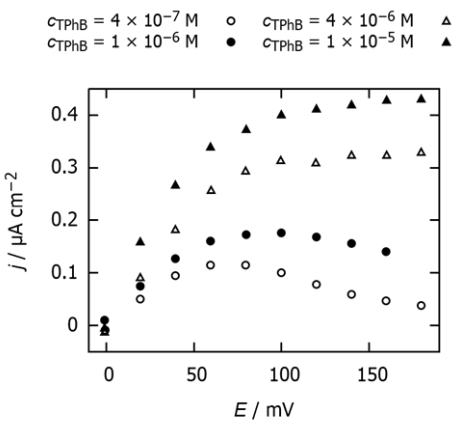


図 1．NPV の $TPhB^-$濃度（c_{TPhB}）依存性

(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

ラメラ/ベシクル相転移に伴うレオ・インピーダンスの挙動評価

○四反田 功[1]，櫨場 千宏[1]，レーブ ノヤ[1]，小倉 卓[2]，山縣 義文[3]，
宮本 圭介[3]，渡辺 日香里[1]，板垣 昌幸[1]

Evaluation of Rheo-impedance Behavior during Lamellar/vesicle Phase Transition

Isao Shitanda[1], Chihiro Hashiba[1], Noya Loew[1], Taku Ogura[2], Yoshifumi Yamagata[3], Keisuke Miyamoto[3], Hikari Watanabe[1], Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1], Nikko Chemicals. Co. Ltd.[2], Anton Paar Japan K. K..[3])

１．目的

界面活性剤濃厚水溶液は，せん断流を印加することで，層状のラメラ構造から球状のベシクル構造に相転移することが知られている．また相転移に伴い，粘度が増加することが明らかになっている．[1)]しかし，相転移挙動中の電気化学的な挙動の変化，例えば溶液中のインピーダンスの変化などをリアルタイムで計測することは行われていない．そこで本研究では，界面活性剤濃厚水溶液の相転移におけるレオ・インピーダンス測定を行った．レオ・インピーダンス測定は，レオメーターでせん断応力を加えながら同時にインピーダンス計測を行うことができる手法である．さらに，小角光散乱測定と組み合わせることで，ラメラーベシクル相転移挙動におけるインピーダンススペクトルの時間変化と形態変化との相関関係について検証した．

２．実験

界面活性剤には，2 種類の 40wt% ポリオキシエチレンラウリルエーテル(BL 4.2, BL4.2SY)を用いた．BL4.2 または BL4.2SY を 40 wt%となるように純水に溶解させて，温度を 80℃に保ちながら，ケミカルスターラーで攪拌した．その後室温で静置することで測定試料を調製した．支持電解質として 1.0×10^{-5} M Na_2SO_4 を数滴加えた試料も調製した．レオ・インピーダンスは図 1 の装置を用いて測定した． レオメーターに試料を乗せて，測定時間 30min，温度 35℃，せん断速度 30 s^{-1}，ギャップ 1.0 mm で時間―粘度曲線の測定を行った．また同時に，FRA 付ポテンシオガルバノスタット（Hz-7000）を用いて，3D インピーダンス測定を行った．初期電位 0 V，測定開始周波数 500 kHz，終了周波数 1 kHz，測定点数一桁 5 点ならびに振幅は 10 mV に設定した．

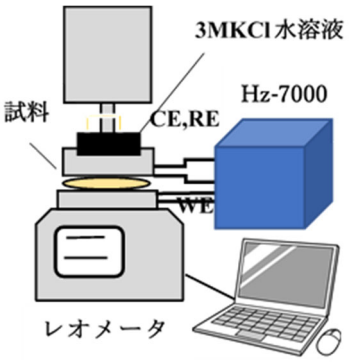


図 1　測定装置図

３．結果および考察

図 2 に 40wt% BL4.2 水溶液および支持電解質 1.0×10^{-5} M を加えた溶液の粘度測定の結果を示す．どちらの溶液においても，測定開始初期は時間の経過とともに粘度が増大し，その後減少した後に一定値を定常な値を示した．SALS の測定結果より，粘度が増加しているときにラメラから徐々にベシクルに相転移が起きていることがわかった．また，図 3 に 40 wt%BL4.2 水溶液および支持電解質 1.0×10^{-5} M を加えた溶液の 3D インピーダンス測定の結果を示す.この結果から相転移している間にインピーダンスの値が増大した．構造変化と共にインピーダンスが増大しているのは水分子が BL4.2 の末端の OH 基に水和して解離したプロトンもしくは溶液中の電解質が，ラメラ構造に比べて，ベシクル構造のときの方が移動しにくいためであると考えられた．

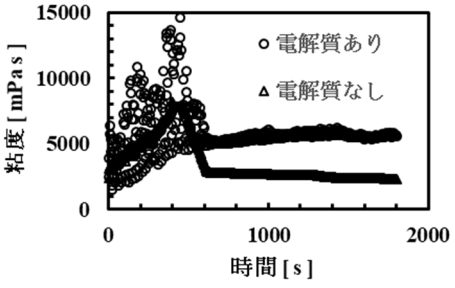


図２時間-粘度曲線

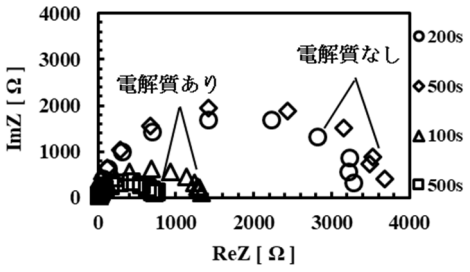


図3　瞬間のインピーダンスのナイキストプロット(30[1/s])

４．参考文献

1) O. Diat, D. Roux, F. Nallet, J. Phys. II France, 3, 1427 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

誘電泳動挙動によるリポソームの電気特性評価

○安川智之[1,2]，波多美咲[1]，鈴木雅登[1,2]（兵庫県大[1]，AMERI[2]）

Estimation of dielectric properties of liposomes by the dielectrophoretic manipulation
Tomoyuki Yasukawa,[1,2] Misaki Hata,[1] and Masato Suzuki[1,2] (Univ. of Hyogo[1] AMERI[2])

１．目的

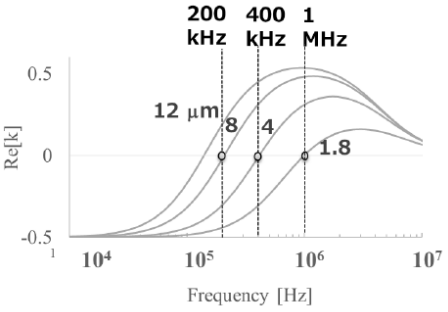
末梢血等のサンプルから標的の細胞を選択的に回収することは極めて重要である．我々は，これまでマイクロウェルアレイ電極を用いた正の誘電泳動による迅速で簡便な細胞のアレイ化，アレイ化細胞の分泌物の評価による高機能性細胞の識別および負の誘電泳動を利用した高機能性細胞の選択的な回収の一連の操作を行ってきた[1,2]．しかし，標的細胞の存在率が小さい場合，膨大なアレイ化細胞の中からわずかな標的細胞を見つけ出さなければならない．そこで，最初の段階である細胞のアレイ化において，特定サイズの細胞を選択的にアレイ化することとした．例えば，末梢血中に含まれる白血球の中では，リンパ球のサイズ（10 μm 以下）が他（単球や好中球）と比べて小さい．本研究では，異なる直径のリポソーム群から特定サイズのリポソームを選択的に捕捉しアレイ化する技術の開発を行った. 直径 8 μm のマイクロウェルアレイに正の誘電泳動でリポソームを誘導し，下限を印加周波数により，上限をウェルサイズにより制御して特定サイズのリポソームアレイの構築を達成した．この誘電泳動挙動を理論計算により説明するためには，膜容量を決定しなければならない．特定サイズのリポソームの誘電泳動挙動からリポソームの膜容量を推定した．

２．実験

リポソームの作製に静置水和法を用いた. POPC (1 mM), コレステロール (0.15 mM), BODIPY-HPC (5 μM) およびマンニトール（1 mM）を含むクロロホルムとメタノールの混合溶液をガラスバイアルに添加し，減圧乾燥により溶媒を除去して薄膜を作製した．ここに，RPMI1640 培地と 200 mM スクロースの混合水溶液（導電率 40 mS/m）を添加し，1 日静置してリポソームを得た．リポソーム懸濁液の外液を 6 mS/m にした．ITO 基板上にマイクロウェル（直径 8 μm）アレイを作製し，ITO 基板を重ねわせて流路（高さ 30 μm）を有する誘電泳動デバイスを作製した．流路にリポソーム懸濁液を導入し，上下基板の ITO 電極に異なる周波数の交流電圧を印加しリポソームの挙動を観察した．また，コレステロール含有率，内部導電率の異なるリポソームを作製し，その誘電泳動挙動と理論計算の比較から膜容量を推定した．

３．結果および考察

流路にリポソーム懸濁液を導入し，上下基板に交流電圧（5 V_{pp}）を印加した．周波数が 1 MHz の場合，リポソームは正の誘電泳動により瞬時にマイクロウェルへと移動し捕捉された．5 分後に流路に溶液を導入すると直径 8 μm 以上のリポソームは下流へと排除された．これは，ウェルサイズより大きいリポソームがウェル内に完全に捕捉されないためである．ウェル内に捕捉されたリポソームのサイズ域は，2−8 μm であり，平均直径は 6.1 μm であった．印加周波数の減少に伴い，マイクロウェルに捕捉されるリポソームの直径の下限が増加した．周波数が 200 kHz の場合，捕捉されるリポソームの直径は 5−8 μm（平均 6.7 μm）であった．図に，印加周波数に対する誘電泳動力の方向を決める因子である Re[K]を示す．リポソームには，高周波数側で正の誘電泳動（Re[K] > 0）が，低周波数側で負の誘電泳動（Re[K] < 0）が作用する．ウェルに捕捉されたリポソームの直径下限を理論計算の交差周波数に合わせると, 膜容量の値を 1.5 mF/m^2 とした際にほぼ一致することがわかった．以上のことから，印加周波数を小さくすると，ウェルに捕捉されるリポソームをウェル直径程度に限定することが可能であった．この実験をコレステロール含有量および内部導電率の異なるリポソームに適用し，それぞれのリポソームの膜容量を推定した．



図．印加周波数に対する Re[K].

(1) M. Hata, M. Suzuki, and T. Yasukawa, *Anal. Sci.* **37**, 803 (2021).
(1) M. Hata, M. Suzuki, and T. Yasukawa, *Biosens. Bioelectron.* **209**, 114250 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1E23

リン脂質小胞におけるイオンの濃縮・放出機構

○吉田裕美，石田尚人，鎌田和希，大松照政，山崎　毅，前田耕治（京工繊大）

Accumulation and release mechanism of ionic species in a liposome
Yumi Yoshida, Naoto Ishida, Kazuki Kamada, Terumasa Omatsu, Tsuyoshi Yamazaki, and Kohji Maeda
(Kyoto Inst. Tech.)

１．目的

脂質二分子膜から成るリン脂質小胞は，内部に薬剤を封入させて薬物送達させるときのキャリアとして利用されている．リン脂質小胞を用いた薬物送達では，薬物を高効率で小胞内封入するだけでなく，薬効を持続させるために体内では薬物を連続的に徐放しなければならない．本研究では，中性リン脂質からなる小胞の外部水相のイオン組成を調整するだけで，標的となるイオン性分子を小胞に濃縮・徐放できることを報告する[1]. 同法では, 標的となるイオン性分子に対し反対電荷を有する対イオンを過剰量添加することにより，対イオンの濃度勾配によって標的イオン性分子を小胞内部に濃縮する．

２．実験

標的となるイオン性薬剤のモデル物質として，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 と，過剰量の対アニオン X^- のナトリウム塩を添加した．GUV は，0.1 M リン酸 buffer (pH = 7) または sucrose 溶液から作製した．

３．結果および考察

リン脂質小胞におけるイオンの膜透過機構について，模式的に示したものが Fig. 1 である．複数のカチオンとアニオンが小胞の内外に存在する場合，それぞれのカチオンとアニオンが対となって脂質二分子膜内に分配し，個々のイオンの膜透過サイトとして機能する．小胞におけるイオン透過では，小胞内部の電気的中性を保つよう，全ガチオンの膜透過速度が全アニオンの膜透過速度と等しくなる．この条件を満たす膜電位と膜透過速度を求めれば，リン脂質小胞への濃縮・放出を計算することができる．Fig. 2 は，各イオンの脂質二分子膜への分配を実験的に評価し，R6G$^+$ の GUV への濃縮率（外部濃度に対する内部濃度の差）を計算した結果である．ClO_4^- を外部水相に過剰に添加すると，R6G$^+$ は GUV 内へ濃縮する．しかし，リン酸イオンを共存させると，一旦濃縮した R6G$^+$ はリン酸イオンとともに時間をかけてゆっくりと放出されることが予測された．これらの結果は，GUV のイオン組成を調整することで，イオン性分子を短時間で GUV 内部に濃縮させ，その後ゆっくりと徐放できることを示唆している． 発表では，これらの予測を実験的に検証する．

[1] N. Ishida, K. Kamada, T. Omatsu, K. Maeda, Y. Yoshida, *Langmuir,* 38(46) (2022) 14208–14216.

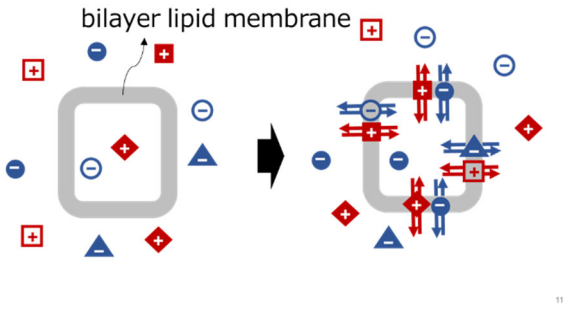


Fig. 1 Scheme for the membrane transport of ionic species at a vesicle

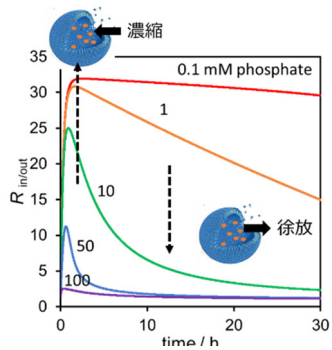


Fig. 2 Simulation for accumulation and release of ionic species at the vesicle. $R_{in/out}$: the ratio of the inner concentration to the outer concentration

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

座長:加藤　優(北海道大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 ～ 18:00 S5 (5号館541教室)

主催：生物工学研究会

[1E24(一般講演)] 酸素プラズマによる電気化学イムノセンサの高感度化

○大﨑 脩仁[1,2]、Espulgar WIlfred[4]、齋藤 真人[2,1]、民谷 栄一[1,3] （1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学　工学研究科、3. 大阪大学　産業科学研究所、4. De La Salle University）

16:30 ～　16:45

[1E25(一般講演)] ワクチン接種前後の唾液中の抗 SARS-CoV-2中和抗体（IgG/sIgA)と抗酸化活性をモニタリングする電気化学バイオセンサー

○民谷 栄一[1,2]、大崎 脩仁[2,1]、土橋 朋子[3]、牛島 ひろみ[3]、槻木 恵一[4] （1. 大阪大学、2. 産総研、3. （株）バイオデバイステクノロジー、4. 神奈川歯科大学）

16:45 ～　17:00

[1E26(一般講演)] 無線電源を用いたワイヤレス電気化学発光センサー

○民谷 栄一[1,2]、大崎 脩仁[1,2] （1. 産総研、2. 大阪大学）

17:00 ～　17:15

[1E27(学生講演)] 小角 X線散乱法を用いた乳酸酸化酵素の評価法の検討

○澤原 千晶[1]、三浦 ちか[1]、Loew Noya[1]、小倉 卓[2,1]、半澤 将希[2]、高崎 祐一[3]、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、3. 株式会社アントンパール・ジャパン）

17:15 ～　17:30

[1E28(学生講演)] 印刷型紙基板自己駆動型バイオセンサを用いた汗中の乳酸連続モニタリング

○佐森 猛[1]、大曽根 優朗[1]、Loew Noya[1]、美川 務[2]、元祐 昌廣[1]、小林 桃子[1]、鈴木 立紀[1]、光原 丈登[1]、杉田 大和[1]、向本 敬洋[1]、柳田 信也[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 理化学研究所）

17:30 ～　17:45

[1E29(学生講演)] 植物体内成分の非破壊手抽出法および電気化学的検出法の開発

○佐々木 甫[1]、浅野 愛理奈[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

17:45 ～　18:00

©公益社団法人 電気化学会

酸素プラズマによる電気化学イムノセンサの高感度化

○大﨑 脩仁(PD, shuto-osaki@aist.go.jp)[1,2]、Espulgar Wilfred[4]、齋藤 真人[2]、民谷 栄一[1,3]
(産総研[1]、阪大院工[2]、阪大産研[3]、De La Salle Univ.[4])
A highly sensitive electrochemical immunosensor using oxygen plasma treatment
Shuto Osaki,[1,2] Espulgar Wilfred[4], Masato Saito,[2] and Eiichi Tamiya[1,2]
(Photo-Bio OIL, AIST,[1] Osaka Univ. Eng.[2], Osaka Univ. SANKEN[3], De La Salle Univ.[4])

1．目的

Screen-Printed Carbon Electrodes (SPCE)は広い電位窓や小型で安価といった利点を有しているため、これを利用したバイオセンサは Point of Care Testing (POCT)への適性が高い。しかしながら SPCE は金や白金の電極と比べて化学的に安定しているため、バイオセンサにおける分子認識素子を修飾する手法に限りがある。既報ではカーボンナノチューブなどを電極上にキャストする手法や高電位を印加し表面に置換基を生成する手法が提案されているが実用性に限りがある。本研究では申請者らが独自に開発した金ナノ粒子を利用するイムノセンサ(Scheme 1)を例として、酸素プラズマを用いたセンサ表面の改質と高感度化に取り組んだ。酸素プラズマ処理は簡便かつ大量の SPCE に対して同時に作用させることができる表面修飾法である。本発表では酸素プラズマによる SPCE 表面への置換基生成と化学的な抗体修飾を行い、イムノセンサを作成し高感度化に成功したため報告する。

2．実験

電気化学測定では作用極、対極、Ag/AgCl 参照電極が一体となった SPCE (DEN-EP-PP, Biodevice technology, Japan)と小型のポテンショスタット(MiniSTAT100, Biodevice technology, Japan)を用いた。プラズマドライクリーナー(PDC210, Yamato Scientific, Japan)に SPCE を挿入し酸素プラズマを 5 秒間照射した。抗体修飾操作では 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC)、および N-Hydroxysuccinimide (NHS)を作用極上に滴下し、次いで抗体とウシ血清アルブミンを滴下した。金ナノ粒子への抗体修飾法および電気化学測定条件は既報[1,2]と同じ条件を用いた。

3．結果および考察

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)により表面状態を確認したところカルボニル基およびカルボキシル基の生成が確認された(Figure 1)。また、Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)を用いて電気二重層容量(Cdl)を評価したところ酸素プラズマ照射時に大幅な上昇が見られた。同時に接触角測定を実施したところ未処理電極の 104.1±2.5° からプラズマ照射時に 49.1±3.0° となり電極表面の親水化が確認された。これらの結果は置換基生成による表面電荷の変化に由来すると推察され、酸素プラズマ処理による電極表面への置換基生成を示すと推察した。次いで EDC/NHS により抗体を修飾した場合 EIS における電荷移動抵抗が EDC/NHS、抗体、BSA と処理するごとに増加する傾向が見られた。Figure 2 (a)および(b)は抗原抗体反応後、Differential pulse voltammetry により 2 次抗体に修飾した金ナノ粒子由来の還元電流を測定した結果の Voltammogram および検量線である。この時 Limit of Detection (LOD)は 0.2 ng/mL となり、酸素プラズマおよび EDC/NHS を使用せずにイムノアッセイを行った場合の 3.0 ng/mL より一桁高感度を示した。これは共有結合により抗体を修飾したことにより抗体修飾効率が向上したことと置換基生成により電極表面の親水化に伴う非特異吸着の抑制効果によると推察された。

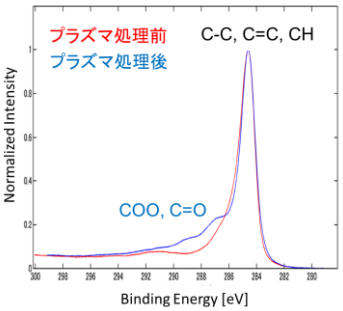


Figure 1: 酸素プラズマ処理した電極の XPS スペクトル

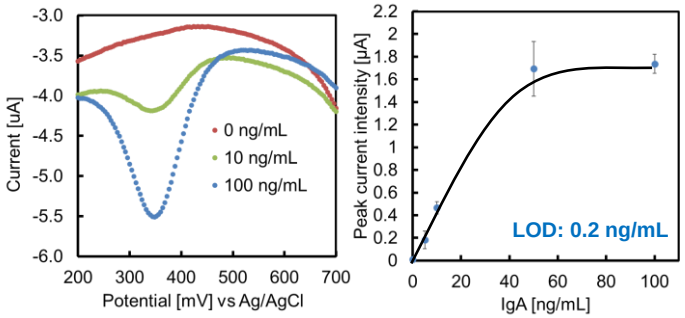


Figure 2: Differential pulse voltammogram (a)および IgA 濃度に対する検量線(b)

(1)S. Osaki, et al., *Appl. Biochem. Biotech.*, **193**, 1311–1320 (2021), (2) S. Osaki, et al., *Electrochim. Acta*, **432**, 141180 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ワクチン接種前後の唾液中の抗 SARS-CoV-2 中和抗体（IgG/sIgA)と抗酸化活性をモニタリングする電気化学バイオセンサー

○民谷栄一 [1,2]，大﨑脩仁 [1,3]，土橋朋子 [4]，牛島ひろみ [4]，槻木恵一 [5]（産総研 PhotoBio OIL[1]，阪大産研 [2]，阪大工 [3]，(株)バイオデバイステクノロジー [4]，神奈川歯科大学 [5])

Electrochemical biosensors for monitoring Anti-SARS-CoV-2 neutralizing antibodies (IgG/sIgA) and antioxidant activity in saliva before and after vaccination

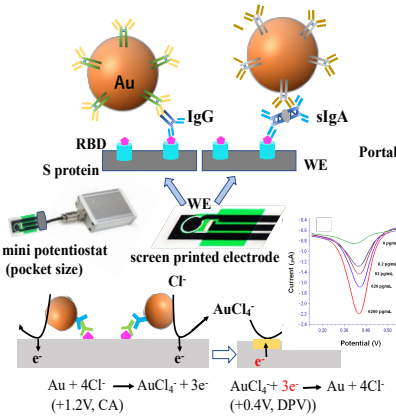
Eiichi Tamiya,[1,2] Shuto Osaki,[1,3] Tomoko Tsuchihashi,[4] Hiromi Ushijima,[4] Kei-ichi Tsukinoki,[5] (AIST PhotoBio OIL,[1] Osaka Univ. SANKEN,[2] Osaka Univ. School of Eng.,[3] Biodevicetechnology Ltd.,[4] Kanagawa Dental Univ.[5])

１．目的

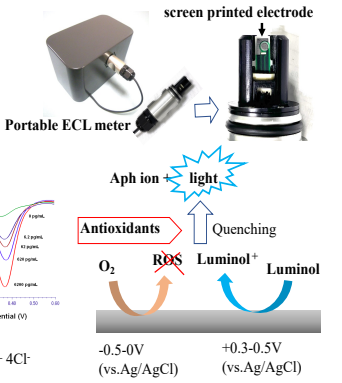
演者らは、臨床計測、ヘルスケアモニタリングのためのポイントオブケア対応可能なバイオセンサーの研究を行なってきている。特に、種々のバイオマーカーのモニタリングは、日々の体調を把握するのに有効な手段であり、血液サンプルの代わりに唾液を用いることで、プロセスが簡便になり、個人で検査できる利点がある。本研究では、金ナノ粒子修飾抗体を用いた電気化学イムノセンサーとルミノール電気化学発光（ECL）に基づく抗酸化活性測定法を用いた。この方法は、演者らが独自に開発したもので[1,2]、携帯機器での測定が可能であり、ここでは、唾液を用いて SARS-CoV-2 ワクチンに対する中和活性抗体 IgG および分泌型 IgA（sIgA）と抗酸化活性を測定し、ワクチン接種前後に変化についてモニタリングした[3]。

２．実験

SARS-CoV-2 中和抗体活性を測定するためウイルス表面の S タンパク領域を含む recombinant タンパク複数入手し、これらを印刷電極 EP-P (バイオデバイステクノロジー社製)に固定した。またヒト sIgA, IgG と結合できる抗体をそれぞれ入手し、金ナノ粒子表面に固定した。電気化学測定には、ポケットサイズのポテンシオスタット miniSTAT100 (バイオデバイステクノロジー社製)を用いた。電気化学発光にはルミノールを用い、電気化学発光測定装置としては携帯サイズの BDTeCL-XP(バイオデバイステクノロジー社製)を用いた。なお、ヒト唾液試料は、槻木教授により倫理委員会承認され、供与していただいた。



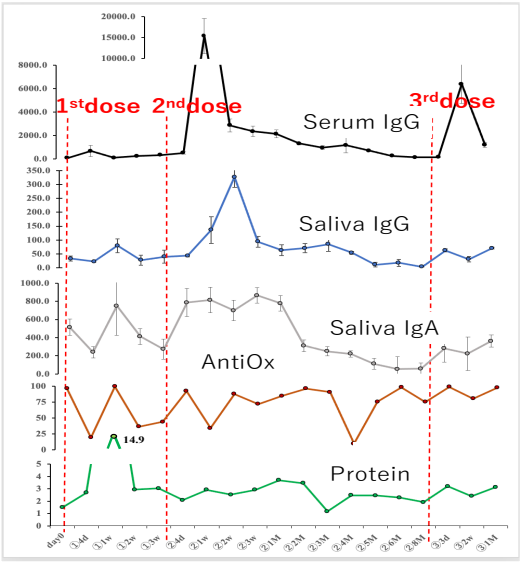
Gold Linked Electrochemical ImmunoAssay



Antioxidant activity assay based on ECL

３．結果および考察

本研究では、SARS-CoV-2 ワクチンに対する中和抗体、IgG および分泌型 IgA（sIgA）の唾液中力価を分析した。19 人の唾液と血清サンプルを 10 ヶ月間にわたって採取した。1 回目のワクチン接種から 3 週間後、2 回目のワクチン接種から 8 ヶ月後、3 回目のワクチン接種から 1 ヶ月後の計 10 ヶ月間に、19 名の唾液と血清を採取した。ワクチン接種後の抗体濃度の範囲は、血清 IgG: 81-15000 U/mL、唾液 IgG: 3.4-330 U/mL、唾液 IgA: 58-870 ng/mL であった。唾液中 IgG 値は 2 回目のワクチン接種後に急増し，sIgA 値も増加傾向を示した．血清 IgG 値の推移と相関があり，唾液を用いたワクチン効果のルーチンな評価の可能性が示唆された．本研究で開発した金ナノ粒子を用いる電気化学イムノセンサーとルミノール電気化学発光（ECL）に基づく抗酸化活性測定法は、携帯機器での測定が可能であり、唾液を用いた個人単位の診断に有用であると考えられた。



発表文献
[1] N.Nagatani et.al. *Electrochim. Acta 222, 580 (2016)*
[2] S.Osaki et.al. *Electrochim. Acta 432(10) 141180 (2022)*
[3] E.Tamiya et.al. *Biosensors, 13, 167 (2023)*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無線電源を用いたワイヤレス電気化学発光センサー

○民谷栄一[1,2]、大﨑脩仁[1,3] (産総研 PhotoBio OIL[1], 阪大産研[2], 阪大工[3])

Wireless electrochemiluminescence sensor with wireless power supply
Eiichi Tamiya[1,2], Shuto Osaki[1,3] (AIST PhotoBio OIL[1], Osaka Univ. SANKEN[2], Osaka Univ. School of Eng.[3])

1．目的

ワイヤレス、バッテリレスなバイオセンサーの研究開発を進めている。特に、無線給電とバイオセンサー電極を連携させることで、エネルギー供給とセンサー応答の取得を無線で行うことができ、IoT ツールとしても期待できる。本発表では電磁誘導により、無線受電できる電極チップとして IC 不要で、伝送周波数に共振する容量成分と整流ダイオードを用いた単純回路で構成し、得られる電位波形と電極で誘発できる電気化学発光の条件とこれを用いた過酸化水素などのセンサー応用について検討した。

2．実験

電極は、印刷電極 EP-PP(バイオデバイステクノロジ社製)を、電気化学発光測定には、必要に応じて小型電気化学発光装置（バイオデバイステクノロジー社製）を用いた。無線送信電源としては、市販の apple watch 用のワイヤレス装置（円盤形状で直径 17mm、高さ 6mm）を用いた。受信側では、コイルをワイヤレス送信装置に乗せ、コイルからの配線をボード上でコンデンサー、ダイオードとを図 1 のように配置し、電極の 2 極（作用極と対極）の接続した。また、これらを小型のガラエポ基板（1.0cm x 1.5cm）に一体配置させたチップを作成した。電極間に出力される電位波形は、デジタルオシロスコープ(Tektoronics MDA34 型)を用いて計測した。また、市販のスマホカメラ（Sony Xperia X Z2P Premium）を用い、上記のワイヤレス給電装置を図 2 のように接続し、稼働させた。なお、必要に応じてリレー回路を間に入れることで、稼働時間を制御した。スマホカメラの感度 ISO51200、シャッター開放 7 秒に設定し、撮影した。得られた画像は，jpeg/raw データーとして保存され、これらのデーターを Excel の移送し、Image-J を用いて明るさ（8bit）と画素数分布により定量化した。

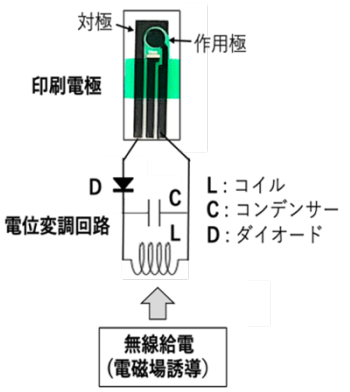


図1 無線受電回路に接続した印刷電極

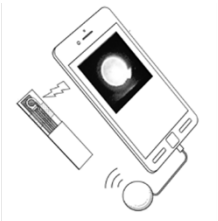


図2 スマートフォンを用いたワイヤレス計測

3．結果および考察

コイルのみ、コイルとコンデンサー、コイルとコンデンサーとダイオードを回路のように接続し、電極に発生する電圧をオシロスコープを用いて観測したところ、図 3 のように平滑化、直流化を可能とする共振回路を構成することができた。そこで次に、ルミノール終濃度：200μM (pH8.5)の条件下で過酸化水素に対する応答を調べたところ、図 4 に示すような応答パターンを示した。これは用いた無線給電装置の電圧の発生特性と合致するもので、発光反応が電圧変化と連動して生成していることが示された。また、0.1μM から 2mM と広範囲に測定できることも示された。次に、高感度で ISO : 51200 で 1000 万画素以上の高解像度を持つスマホカメラを用いて電極表面での発光反応を計測した。その結果、図 5 に示すようには発光画像が得られ、これを発光強度と画素数の分布を調べ、発光強度積算値を算出し、過酸化水素濃度との相関を調べたところ、10uM-1mM の範囲で直線関係が得られた。無線電源装置の駆動は、スマホ電源を用いてスマホカメラにより発光観測ができ、外部接続電源なしでの計測も可能であった。このように、電極への電源供給と発光シグナルのカメラでの撮影という手法により、完全ワイヤレスなセンサーの構築が可能となった。

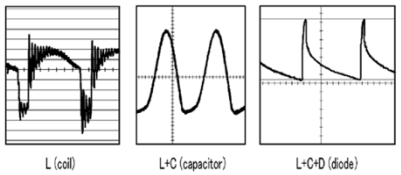


図3 受電回路と発生電圧

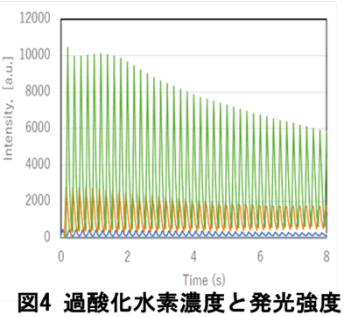


図4 過酸化水素濃度と発光強度

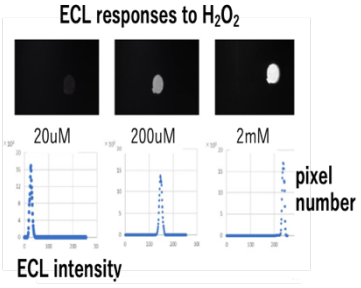


図5 過酸化水素濃度とスマホ画像

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

小角 X 線散乱法を用いた乳酸酸化酵素の評価法の検討

○澤原　千晶[1], 三浦　ちか[1], Loew Noya[1], 小倉　卓[1,2], 半澤　将希[2], 高崎　祐一[3], 渡辺　日香里[1], 四反田　功[1], 板垣　昌幸[1]
（東京理科大学[1], 日光ケミカルズ[2], アントンパールジャパン[3]）

Evaluation of lactate oxidase using Small Angle X-ray Scattering
Chiaki Sawaha,[1] Chika Miura,[1] Noya Loew,[1] Taku Ogura,[1,2] Masaki Hanzawa,[2] Yuichi Takasaki,[3] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki [1] (Tokyo Univ. of science,[1] NIKKO CHEMICALS CO., LTD.,[2] Anton Paar Japan K.K.[3])

１．目的

紙基板型酵素バイオ燃料電池は，酵素の基質特異性を利用して駆動する電池である[1)]．電池の特性向上のためには，溶液中の酵素の動態を評価する手法の開発が必要になる．一方で，基質を酸化する酵素の動態は，結晶化構造において X 線結晶構造解析によって明らかになっているが，溶液中での詳細な動態は明らかになっていない[2)]．本研究では，バイオ燃料電池の性能向上のための知見を得るために，アノードで使用する乳酸酸化酵素(LOx)の溶液中での変化について，小角 X 線散乱法（SAXS）を用いて評価した．

２．実験

酵素の活性評価のために，スクリーン印刷によって作成した紙基板電極にメディエータとして 1,2-napthoquinone を修飾した．さらに LOx を修飾したバイオアノードを作製した．バイオアノードの評価はサイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリーにて行った．対極には白金線，参照極には飽和 KCl/Ag/AgCl 電極を用いた．酵素の構造評価のために，リン酸緩衝液(pH 7-5)でそれぞれ LOx 溶液と乳酸溶液を調製した．LOx は酸素の有無，乳酸の有無での構造評価を行った．同様に，リン酸緩衝液とメタノールを混合溶液で LOx 溶液を調製した．メタノールを 0～66 %v/v にして構造評価を行った．溶液をキャピラリーに充填したものを用いて，SAXS 測定を行った．解析方法として Dammin 法により概形と最大直径を求めた．また, Sreflex 法により詳細な構造を評価した．

３．結果および考察

アノードの評価において，測定溶液の pH が酸性(pH 7-5)にしたとき，酵素をメタノール含むリン酸緩衝液に溶解してから修飾したときのいずれも電流密度が低下した．これらの電流密度が低下する条件で，SAXS を行った．LOx について乳酸存在下の pH 7.0 または pH 6.0(酸素なし)のとき，四量体を形成していることが示唆された．乳酸非存在下でのフィッティング結果より, LOx は pH 5 のとき畳み込んだような形状になり最大直径が小さくなることが分かった．LOx は安定な四量体を形成しているとき触媒として機能することが知られている．以上のことより, pH 6 のときは酵素の構造が不安定になり四量体を形成しにくくなり, pH 5 のときは構造が畳み込んだような球に近づくことで活性中心と基質に距離が生まれ四量体を形成できない可能性が示唆される．またメタノール混合下では，メタノールが増加するにしたがって最大直径が大きくなった．50 %v/v を超えると 30 nm 以上になるため，メタノール 25 %v/v までは構造が不安定になっていき，50 %v/v を超えると構造を維持できなくなることがわかった．

４．参考文献

1) Bullen, R.A.et al., Biosensors and Bioelectronics, 21, 2015 (2006).
2) Kazuki T., Journal of Structural Biology, 169, 135 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

印刷型紙基板自己駆動型バイオセンサを用いた汗中の乳酸連続モニタリング

○佐森猛[1]，大曽根優朗[1]，Noya Loew[1]，美川務[2]，元祐昌廣[1]，小林桃子[1]，鈴木立紀[1]，
光原丈登[1]，杉田大和[1]，向本敬洋[1]，柳田信也[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]
（東京理科大[1]，理研[2]）

Continuous monitoring of lactic acid in sweat using a printed paper substrate self-driven biosensor

Takeru Samori,[1] Yuro Ozone,[1] Noya Loew,[1] Tsutomu Mikawa,[2] Masahiro Motosuke,[1]Momoko Kobayashi,[1]
Tatsunori Suzuki,[1] Taketo Mitsuhara,[1] Yamato Sugita,[1] Takahiro Mukaimoto,[1] Shinya Yanagita,[1]
Hikari Watanabe,[1] Isao shitanda,[1] Masayuki Itagaki,[1] (Tokyo University of Science,[1] Riken,[2])

１．目的

我々は，グルコースバイオ燃料電池アノードの長期安定性向上のために，ポリメタクリル酸グリシジル基(GMA)を有する MgO 鋳型炭素(GMgOC)へ，メディエータおよび酵素を共有結合により固定化する手法を検討してきた[1]. 乳酸バイオ燃料電池アノードにおいては, 乳酸オキシダーゼ(LOx)とチオニンを用いることで，駆動安定性が向上することが報告されている[2]. 本研究では，さらなる性能向上を目指してアノードに架橋剤を用いることを検討した．また，作製したバイオ燃料電池を用いて汗中の乳酸を連続的にモニタリングするためのセンサの構造について検討した．無線伝送機を組み合わせた自己駆動型センサを用いて身体上試験を行い，被験者の運動中における人汗中乳酸濃度をモニタリングした．

２．実験

GMgOC を用いたインクは既報を参考に調製した[2]．インクを，撥水加工した和紙にスクリーン印刷することで電極を作製した．作製した電極にチオニン溶液を滴下した後，LOx に架橋剤を添加した溶液を滴下し，1.5 h 減圧乾燥することでバイオアノードとした．バイオカソードは，ビリルビンオキシダーゼ(BOD)を電極上に滴下し，1.5 h 減圧乾燥させることで作製した．単セルの出力は二電極系で乳酸 100 mmol / L リン酸緩衝液溶液中でリニアスイープボルタンメトリーにより評価した． 時間安定性の評価は実装試験と同様のウェアラブルデバイスを用いて行った．測定は 36 ℃, 10,20 mmol / L 乳酸リン酸緩衝液溶液に浸漬させて行った．実装評価試験は，無線伝送機の発信間隔が，バイオ燃料電池の出力に依存することを利用して，人に装着して運動したときの乳酸濃度と発信間隔の関係から汗中の乳酸濃度を見積った．

３．結果および考察

Fig. 1 に，架橋剤としてポリエチレングリコールジグリシジルエーテル(PEG-DGE)を添加したバイオアノードを用いたバイオ燃料電池の出力曲線密度を示す．架橋剤を添加した電極は，添加しなかった電極より高い出力密度を示した．Fig. 2 に実装評価試験と同様のセルを用いて行った時間安定性評価を示す．各濃度において 120 分間，発信間隔がほぼ一定であったため，実装評価デバイスとして用いることができると考えられた．Fig. 3 に，実装試験における運動時の汗中乳酸濃度と血中乳酸濃度の時間変化を示す．汗中乳酸濃度と血中乳酸濃度との間に良好な関係が見られた．このことから，運動中の使用者の汗中乳酸濃度を非侵襲的にモニタリングすることに成功したと考えられた．

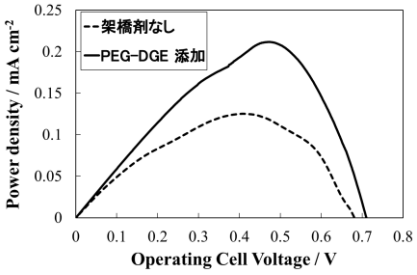


Fig. 1 バイオ燃料電池の出力密度曲線

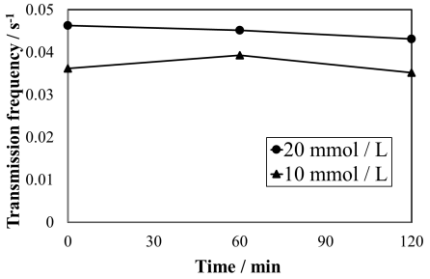


Fig. 2 実装デバイスの時間安定性評価

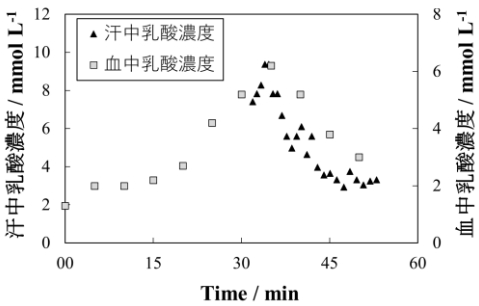


Fig. 3 身体上試験における汗中乳酸濃度と血中乳酸濃度との関係

(1) I. Shitanda et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93**, (2020) 32.
(2) 佐竹泉紀ら，2021 年電気化学秋季大会講演要旨集 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

植物体内成分の非破壊抽出法および酵素型電気化学センサの開発

○佐々木甫[1]，浅野愛理奈[1]，長峯邦明[1]（山形大工[1]）

Electrochemical device for non-destructive extraction and detection of metabolites in a plant
Hajime Sasaki,[1] Arina Asano,[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Facult. Eng., Yamagata Univ.[1])

１．目的

スマート農業の分野では種々センシング技術を用いた農作物の栽培管理が注目を浴びている。現状では気温、飽差、土壌 pH などの栽培環境センサが市販されており間接的な栽培管理が実施されている。一方で、直接的な栽培管理には植物体内成分のセンシングが有効であるが、農作物を傷つけることなく体内の化学情報を取得する技術はほとんどない。当研究室では、植物の葉を水溶液に浸漬するだけで植物体内成分を非破壊で抽出する技術を確立している[1]。本研究では、本技術を用いた植物体内スクロース、及びグルコースの非破壊抽出法と、それら成分を検出する酵素センサの構築を目指した。

２．実験

Fig. 1 にスクロースセンサの動作原理を示す。センサは、プルシアンブルー（PB）を含有したカーボン電極（PB 電極）表面にインベルターゼ、ムタロターゼ、グルコースオキシダーゼ（GO_X）が修飾された構造を有する。インベルターゼはスクロースを加水分解しα-グルコースを生成する。ムタロターゼでα-グルコースをβ-グルコースに変換後、GO_X による酸化反応で H_2O_2 が生成する。H_2O_2 はプルシアンホワイト（PW）を酸化して PB を生成するため、これを電気化学的に還元する。以上の連続反応の結果、スクロースを、PB の還元電流として検出可能となる。

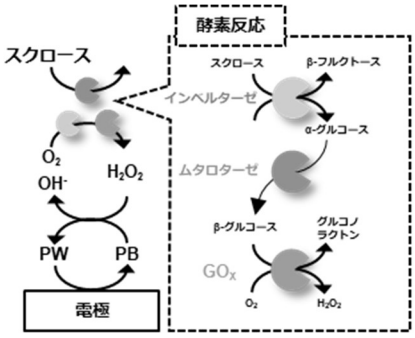


Fig. 1 Principle of operation of sucrose sensor.

Fig. 2 に電気化学センサの構造を示す。Polyethylene naphthalate（PEN）基板上に PB 含有カーボン配線を形成後、直径 3 mm の貫通孔を形成したカプトンテープでリード部を絶縁した。電極露出部へ GOx とキトサンを含むリン酸緩衝生理食塩水（PBS、pH 7.4）を滴下・乾燥後、Ethylene glycol diglycidyl ether で架橋し固定化した。同様の操作をムタロターゼとインベルターゼに対して繰り返し、3 種類の酵素を積層させた。センサの応答性はクロノアンペロメトリで評価した。種々濃度のスクロースを含む PBS 中で酵素センサに-0.1 V vs.Ag/AgCl を 60 秒間印加し PB の還元電流を測定した。

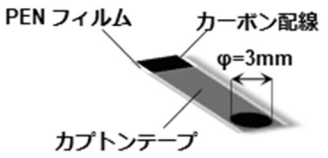


Fig. 2 Structure of the sucrose sensor.

３．結果および考察

Fig. 3 に、種々濃度のスクロース水溶液で測定したクロノアンペログラムを示す。0 から 20 mM の範囲では、スクロース濃度依存的に還元電流が負方向に増加し、100 mM では電流応答は飽和に達した。発表会当日は植物葉からのスクロースおよびグルコースの抽出実験結果も含め成果を発表する。

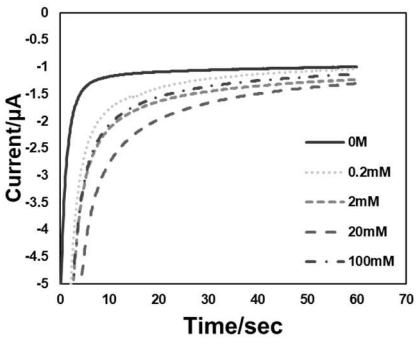


Fig. 3 Chronoamperograms measured in various concentrations of sucrose solutions using the sucrose sensors.

[1] S.Iwasa et al., Sci. Rep., 2022, 12, 13598.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」

座長:宋和 慶盛(京都大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:00 〜 10:15 S5 (5号館541教室)

主催：生物工学研究会

[2E01(一般講演)] 特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」：企画趣旨説明

〇宋和 慶盛[1] （1. 京都大学大学院）

09:00 〜 09:15

[2E02(特別講演)] AlphaFoldによるタンパク質の立体構造予測

〇富井 健太郎 （1. 産業技術総合研究所）

09:15 〜 09:45

[2E03(特別講演)] クライオ電子顕微鏡による生体高分子立体構造解析技術の最近の進歩と将来展望

〇難波 啓一 （1. 大阪大学大学院生命機能研究科）

09:45 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

特別企画「分子認識素子をとらえる新規技術と生物電気化学」：企画趣旨説明

〇宋和 慶盛（京大院農）

Special session on “Bioelectrochemistry with novel techniques to observe molecular recognition elements”
General discussion
Keisei Sowa (Kyoto Univ.)

酸化還元酵素やアプタマー，抗体などの分子認識素子は，生命科学と電気化学において重要な生体材料である．ボルタンメトリーなどの電気化学測定法を活用することで，電極近傍に存在する分子認識素子に関するマクロな情報を容易に測定できる．一方，反応機構を詳細に理解するために，ミクロに捉える観察技術が不可欠である．近年，これらの分子認識素子を捉える新規技術や予測技術が発展しており，例えば，クライオ電子顕微鏡観察技術や小角 X 線散乱法，ラマン分光学，振動分光学などの手法や AlphaFold2 によるタンパク質の立体構造予測技術が開発されてきた．これらの技術によって，より迅速な立体構造解析やバルクでの動的な情報の取得が実現可能となり，生命科学と電気化学におけるブレイクスルーを生み出している．

本企画では，分子認識素子を捉える新規技術に関して，その原理や電気化学との融合，多様な研究者が利用できる制度（AMED BINDS 制度）などについて，最新の研究成果や制度を知る場を提供したい．また，生物電気化学の新たな可能性を模索することを目的に，4 名の講師の先生方にご講演頂き，積極的な意見交換をしたいと考えている．

まずは，産業技術総合研究所の富井健太郎先生に，AlphaFold2 で用いられる深層学習技術を含むタンパク質立体構造予測技術を概説して頂き，BINDS での支援成果や AlphaFold2 を用いる際の利点や注意点についてご講演頂く．次に，大阪大学の難波啓一先生に，クライオ電子顕微鏡による生体高分子立体構造解析技術の最近の進歩を，生命科学や創薬科学への今後の貢献も含めた将来展望とともにご講演頂く．さらに，日光ケミカルズ株式会社の小倉卓先生に，小角 X 線散乱測定解析による溶液中での酵素の構造状態解析を軸として，“コロイド”領域の大きさの両親媒性分子会合体（酵素等）の溶液中での電気化学的状態解析の研究事例についてご講演頂く．最後に，関西大学の佐藤英俊先生に，疾病組織，細胞，細胞の変化などを生きたまま分析できるラマン分光分析技術について，その測定技術や分析技術を含めた最新の研究内容をご講演頂く．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

AlphaFold によるタンパク質の立体構造予測

○富井健太郎（産総研）

Protein structure prediction using AlphaFold

Kentaro Tomii (AIST)

１．目的

アルゴリズムやフレームワークなどソフトウェアの発達，計算機などハードウェアの絶え間ない発展，そして機械判読可能な大量データの蓄積に伴い，深層学習モデルは多くの分野に影響を与え，浸透しつつある．タンパク質立体構造予測の分野も例外ではなく，経験的予測手法の決定版とも言うべき AlphaFold(2)が 2020 年に登場した[1]．AlphaFold は，それ以前主流であった Multiple Sequence Alignment (MSA)に基づくアミノ酸残基ペアのコンタクト予測と，プロファイル比較法[2]による鋳型構造予測を統合した立体構造予測法である．これらはいずれも経験的な予測手法である．本発表では，AlphaFold などの経験的手法がなぜタンパク質立体構造予測で効果的であるのかその背景を紹介するとともに，AlphaFold の概要ならびにこれまでに明らかになってきた AlphaFold の有効範囲やそのモデルの特徴などについて，われわれの研究も含め，紹介する．

２．実験

AlphaFold は，端的に言えば，自然言語処理のタスクなどで普及している深層学習モデルの一種であるトランスフォーマー（Transformer）を応用し，アミノ酸残基ペアのコンタクト予測と鋳型構造予測を統合した立体構造予測法である．その入力は，MSA とプロファイル比較法の一種[3]によって検索された鋳型構造の情報である．AlphaFold の前半部分 Evoformer では self-attention[4]の計算により，MSA(形式)の情報と鋳型構造（に基づく残基ペア）の情報が相互に影響を及ぼしながら繰り返し改善される．AlphaFold の後半部分では，Evoformer で計算された情報をもとに，原点からの並進と回転の形で座標値（構造モデル）を出力する．このような一連の計算を，「正解」構造と予測構造モデルのずれを明示的に組み込んだ損失関数を用いてエンドツーエンドで学習することで，精度の高い予測を可能にする深層学習モデルを構築した．また，損失関数にはマスク言語モデルに似たタスクが導入されており，MSA 中のアミノ酸の推定などが課されている．AlphaFold(2)の構造モデルは，2020 年に開催された国際的なタンパク質立体構造予測実験 CASP14[5]で評価された．その後，X 線結晶構造解析における分子置換で利用した際の効果についても検証された[6]．われわれのグループでも限られた例であるが，低温電子顕微鏡の観測データからの構造構築について検証を行った[7]．

３．結果および考察

周知のように，AlphaFold(2)は CASP14 で大きな効果を発揮し，現在では幅広い生物種のゲノムにコードされているタンパク質について予測した構造モデルを公開している（AlphaFold Protein Structure Database）[8]．また，CASP15[9] でも多くのグループが AlphaFold を利用した予測を行っているようである．このように非常に大きな影響を与え続けている AlphaFold であるが，当初一部で分子置換での利用に有効な構造モデルが報告されたものの，CASP14 の AlphaFold(2)モデルによる分子置換とその後の単純な精緻化のみでは PDB への投稿に適した水準の構造が得られないことが示されている[6]．本発表では，これまでに明らかになってきた AlphaFold の有効範囲やそのモデルの特徴などについて，われわれの研究も含め，紹介する．

(1) J. Jumper, R. Evans, A. Pritzel, T.Green, M. Figurnov, O. Ronneberger, K. Tunyasuvunakool, R. Bates, A. Žídek, A. Potapenko, et al., *Proteins Struct. Funct. Bioinf.* **89**, 1711–1721 (2021).
(2) 富井健太郎，生物物理 **46**，106–110 (2006).
(3) J. Söding, *Bioinformatics* **21**, 951–960 (2005).
(4) A. Vaswani, N. Shazeer, N. Parmar, J. Uszkoreit, L. Jones, A. N. Gomez, L. Kaiser, I. Polosukhin, Attention Is All You Need. *NIPS 2017*, 6000–6010 (2017).
(5) https://predictioncenter.org/casp14/
(6) A. J. McCoy, M. D. Sammitoa, R. J. Reada, Acta Crystallogr. D Struct. Biol. 78, 1–13 (2022).
(7) Y. Yamamori, K. Tomii, *Int. J. Mol. Sci.* **23**, 1977 (2022).
(8) https://alphafold.ebi.ac.uk
(9) https://predictioncenter.org/casp15/

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

構造生命科学の基盤技術としてのクライオ電子顕微鏡の最近の進歩と将来展望

〇難波啓一（阪大）

Recent progress and future perspective of electron cryomicroscopy for structural life sciences

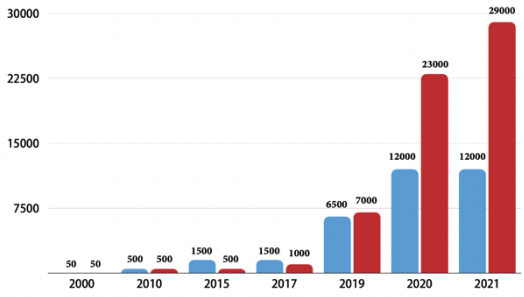
Keiichi Namba (Osaka Univ.)

１．目的

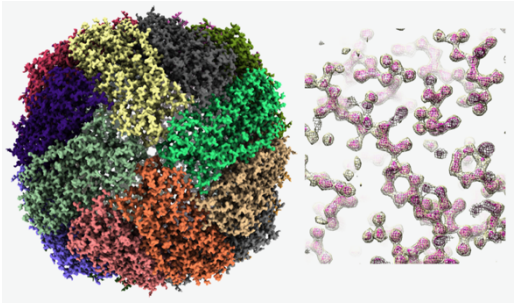
タンパク質や核酸など生体高分子の立体構造は生命科学のみならず医学・創薬などに必須な基盤情報である。生命科学の大きな課題の一つは複雑な生体機能メカニズムを生体高分子の立体構造とそのダイナミクスや分子間相互作用に基づいて解明することであり、それには様々な生体機能に関わる数多くの生体高分子やそれらが形成する安定あるいは過渡的な複合体の立体構造を様々な状態で可視化することが必須である。そして可視化すべき立体構造の数は数百万から数億あるいはそれ以上に上る。この膨大かつ挑戦的な課題を解決することが構造生命科学および医学・創薬科学のもっとも大きな命題である。

２．実験

クライオ電子顕微鏡法は最近の技術進歩により、これまで構造生物学の主たる基盤技術であった X 線結晶解析法や NMR を補足する役割を超え、それ自体が高分解能構造解析法として極めて強力なツールとなった。安定性と制御性の高い電子光学系、冷陰極電界放出型電子銃、エネルギーフィルター、高フレームレートで高感度の CMOS 型直接電子検出カメラ等を装備したクライオ電子顕微鏡や高速コンピューターと画像解析ソフトなどのハード・ソフトの開発により、クライオ電子顕微鏡法はわずか数μg の水溶液試料から生体高分子の立体構造を数日以内に決定することを可能にした。分子モデル構築に必要な原子レベルの分解能での構造解析に要する数千枚の電子顕微鏡像の自動撮影にも以前は数日を要したが、最近の技術進歩により数時間、試料によっては 1 時間以内に完了するまでに高速化した。それにより、数百万から数億にも上ると思われる可視化すべき生体分子および複合体の立体構造とさまざまなコンフォメーションを実際に解析できる基盤ができつつある[1,2]。



撮影速度高速化の変遷 青: TFS; 赤: JEOL



アポフェリチンのクライオ電顕構造 1.29 Å 分解能

３．結果および考察

クライオ電子顕微鏡による生体高分子の立体構造解析法の最近の進歩と生命科学や創薬科学への今後の貢献について展望を述べる.

(1) Namba, K. & Makino, F. *Microsc.* 71(S1), i3-i14 (2022).
(2) 牧野文信，藤田純三，難波啓一， 顕微鏡 57, 101-107 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」

座長:四反田 功(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:15 〜 11:30 S5 (5号館541教室)

主催：生物工学研究会

[2E04(特別講演)] 溶液構造解析が切り開く生物電気化学研究の新展開
〜小角 X線散乱法による酵素等の分子認識素子の新評価〜

〇小倉 卓 （1. 日光ケミカルズ株式会社）

10:15 〜 10:45

[2E05(特別講演)] 生組織と細胞のラマン分光分析

〇佐藤 英俊 （1. 関西学院大学生命環境学部）

10:45 〜 11:15

[2E06(一般講演)] 特別企画「分子認識素子を捉える新規技術と生物電気化学」：総合討論

〇四反田 功[1] （1. 東京理科大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

溶液構造解析が切り開く生物電気化学研究の新展開
～小角 X 線散乱法による酵素等の分子認識素子の新評価～

○小倉　卓[1,2]（日光ケミカルズ株式会社[1]，東京理科大学[2]）

Structural analysis in solutions - Innovation for development in biological electrochemical research

Taku Ogura,[1,2] (Nikko Chemicals. Co. Ltd.,[1] Tokyo University of Science,[2])

体内動態を司る機能性蛋白質は、“生体機能”と密接な関係があるため、構造状態を紐解くことは、その蛋白質に関わる生命現象の解明に重要な役割を果たす。近年、分析機器・解析技術の著しい進歩に伴い、実状態に則した pH・温度範囲等での各種環境条件で、直接的に溶液中の構造状態を、測定・解析可能な技術が飛躍的に進展してきている。

そこで本発表では、「溶液構造解析が切り開く生物電気化学研究の新展開」と題し、これまで網羅的な界面科学研究を基礎に推進してきた、“コロイド”領域の大きさの両親媒性分子会合体の溶液中での状態解析を基に、溶液中での酵素等の分子認識素子の構造状態解析について、小角 X 線散乱解析を用いた新たな評価法の重要性・必要性について提案させていただき、今後の当該分野の技術展開へ向けたディスカッションの場となれば幸いである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

生組織と細胞のラマン分光分析

岩崎啓太，橋本剛佑，ビビン B. アンドリアナ，○佐藤英俊，（関学大生環）

Raman Spectroscopy for Live Tissues and Cells

Keita Iwasaki, Kosuke Hashimoto, Bibin B. Andriana and Hidetoshi Sato (Sch. of Bio. Env. Sci, KGU)

１．目的

従来，分析技術は化学や物理学の試料測定を目指して開発され進化してきた。一般的な化学反応はいったん平衡状態に達すれば，系全体としてみればその後の変化は無い。反応の始点と系の状態が同じであれば，ほぼ同じ反応が進み，高い再現性が保証される。では，生物の試料はどうであろうか。生きた生物は常に変化し，全く同じ DNA を持っていてもその変化や成長は大きく異なる。生きているということは「平衡状態に達しない化学反応の連鎖」とも考えられる。従来の生物学では，生物をいったん固定し生命を奪うことで，系を平衡状態に収束させ，従来の分析技術を応用して分析を行う。従って，個別の分子レベルの詳細な情報を得ることができるが，生物のダイナミクスはその時点で失われている。演者等は，生物の動的な変化と反応を分子レベルで，かつ，あるがままに分析することを目指し，光を用いた分析技術の開発を目指している。ラマン分光法は振動分光法の一種であり，分子振動に関する情報を得ることができる技術である。よく知られている赤外，近赤外分光法は，近赤外から赤外光を用いるため，非常に強い水の吸収により生きた生物への応用が難しい。一方，ラマン分光法では，選択律により水の信号が比較的弱く，他の分子の信号と重複しないため，生きた生物への応用が容易である。さて，生物は数十万種に上る分子が共存して機能する系である。全ての分子は分子振動を持ちラマン散乱光を生じるため，生物のラマン信号は多数の分子の情報が複雑に重畳したスペクトルを与える。基本的に特定分子の分析は困難である。しかし，系として非常に高い効率で機能している生物はすなわち，全分子がその機能の構成要素であり，分子組成としての情報が生物の系を表現する情報となる。分子種の数だけ項がある方程式の答がラマンスペクトルと考えると，多変量解析を応用することで様々な近似解が導き出せるであろう。スペクトル波数軸のサンプリング点数の項を持つ正規方程式を解くのと同様と考えることもできる。本講演では生物のラマン測定技術と多変量解析法の応用を，実際の例を交えて紹介する。

２．実験

ラマン分光法の測定にはレーザー光を励起光として用いる。波数 ω の励起光が分子に当たると，ほとんどの光子は分子との弾性散乱により分散されるが，10^{-7}～10^{-8} 程度の確率で非弾性衝突により分子と振動エネルギーω_v を交換して波数 ω_R の光（$\omega_R = \omega \pm \omega_v$）として散乱される。従って，$\omega_R$ の光を分析することにより衝突した分子の情報を得ることができる。すなわち，試料に励起光を照射し，散乱光を高効率に収集することができればラマン分光分析ができる。散乱光の収集に顕微鏡を用いる場合は，細胞など微小な試料の分析が可能である。一方，組織などの測定では光ファイバーを用いてレーザーを測定点に導き，散乱光を収集して分光器に送るラマンプローブの利用が有効である。多変量分析としては主成分分析（PCA），最小二乗回帰（PLSR）分析，マルチカーブ分解（MCR）など，目的とデータの形式に合わせた手法を利用する。

３．結果および考察

人類が初めて発見したウイルスであるタバコモザイクウイルスが植物に感染するウイルスであったように，植物動物から微生物に至るまで，無数の生物種に感染するウイルスが環境中に存在している。しかし，生物ではないウイルスは個別に培養して増やすことはできないため，全てのウイルスを個別に研究することは非常に困難である。一方，ウイルスはその高い宿主特異性により，異なる生物種に対する感染性は低い。すなわち，宿主で分類するならば，ヒト感染性ウイルスは，無数に存在するウイルスの小さな 1 グループに過ぎない。ヒト感染性ウイルスを他のウイルスと判別して検出するために，従来はヒト体内で増殖したウイルスを検出する必要があった。演者等はヒト個体に代わりヒト培養細胞を用い，ヒト感染性ウイルスのみを判別して検出する技術の開発を進めている。ラマン分光法を用いた組織分析では，がんの判別分析の他にも，皮膚脂肪の分析技術の開発を進めている。脂肪，すなわちトリグリセロールは 3 本の脂肪酸鎖を持っているが，脂肪酸はその鎖長や二重結合数，立体配向などにより，細胞に対して異なる反応を示す。ラマン分光法を用い脂肪酸鎖の定量的な分析が可能である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

特別企画「分子認識素子をとらえる新規技術と生物電気化学」: 総合討論

〇四反田　功（東京理科大学）

Discussion on the Special Session
"Special session on "Bioelectrochemistry with novel techniques to observe molecular recognition elements"
Isao Shitanda (Tokyo University of Science)

今回の生物工学研究会主宰の「分子認識素子をとらえる新規技術と生物電気化学」の 4 名の講師の先生方と，講演の内容を踏まえて，その技術と電気化学との融合について議論を行いたい．また，電気化学会会員との連携の可能性について積極的な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

セッション6

座長:椎木 弘(大阪公立大学)【オンライン参加】
2023年3月29日(水) 08:45 〜 10:15 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[3E01(一般講演)] Elucidation of subunit interaction of the direct electron transfer type glucose dehydrogenase complex and super-stabilization of its quaternary structure

島崎・奥田 順子[1,2]、吉田 裕美[3]、津川 若子[4]、山田 貢[5]、○早出 広司[1,2]（1. ノースカロライナ大学チェペルヒル校、2. ノースカロライナ州立大学、3. 香川大学、4. 東京農工大学、5. 宇宙航空研究開発機構）

08:45 〜 09:00

[3E02(学生講演)] シトクロムサブユニット欠損型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]、北隅 優希[1]、白井 理[1]（1. 京都大学大学院農学研究科）

09:00 〜 09:15

[3E03(学生講演)] 酢酸菌由来アルコール/アルデヒド脱水素酵素による直接電子移動型カスケード反応系の検討

○足立 大宜[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1]、加納 健司[2]（1. 京大院農、2. 京大産官学連携本部）

09:15 〜 09:30

[3E04(学生講演)] バイオデバイスを志向した直接電子移動型 NAD^+/NADH相互変換系の構築

○槇塚 太紀[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、片山 志織[1]、由里本 博也[1]、阪井 康能[1]、白井 理[1]（1. 京大院農）

09:30 〜 09:45

[3E05(一般講演)] チオール反応性を有する電子メディエータ trPES の酵素センサへの応用

○津川 若子[1]、Maya Fitriana[2]、平賀 健太郎[3]、池袋 一典[1]、早出 広司[4,5]（1. 東京農工大学、2. スンバワ工科大学、3. グランドキャニオン大学、4. ノースカロライナ大学チャペルヒル校、5. ノースカロライナ州立大学）

09:45 〜 10:00

[3E06(大会学生会員講演)] 多孔性炭素を用いた酵素型バイオアノードの安定性の向上

○金子 晶昭[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1]（1. 東京理科大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

＜講演番号は自動振番のため不要です＞

Elucidation of subunit interaction of the direct electron transfer type glucose dehydrogenase complex and super-stabilization of its quaternary structure

Junko Okuda-Shimazaki[1], Hiromi Yoshida[2], Wakako Tsugawa[3], Mitsugu Yamada[4], ○Koji Sode[1]
1. Joint Department of Biomedical Engineering, The University of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State University, 2. Kagawa University, 3. Tokyo University of Agriculture and Technology, 4. Japan Aerospace Exploration Agency

１．Objectives

Third generation glucose sensors, which employ a glucose oxidizing enzyme capable of direct electron transfer (DET) with the electrode, are ideal for enzyme sensors, especially for continuous glucose monitoring (CGM) systems. The most prominent glucose dehydrogenases (GDHs) capable of DET is the bacteria-derived FADGDH complex, with the first reported example derived from *Burkholderia cepacia* (BcGDH). Bacteria-derived FADGDH complexes are composed of three distinct subunits: a catalytic subunit harboring an FAD cofactor in its catalytic center with an iron sulfur cluster (Fe-S; 3Fe-4S) as the primary electron acceptor of FAD, a small subunit which is a hitch-hiker protein necessary for the bacterial TAT secretion system, and an electron transfer subunit harboring three heme *c* units. The electron transfer subunit is required for DET, and followingly, the dissociation of the electron transfer subunit eliminates BcGDH's DET ability. Therefore the stabilization of the quaternary structure is the key to create enzyme for CGM systems. A reliable method to stabilize the quaternary structure would be to introduce disulfide bonds among the residues of its inter-subunit regions. We hypothesize that these disulfide bonds will improve enzyme stability without compromising its catalytic activity or DET ability. In this study, we report the elucidation of the structure of the subunit interface of this enzyme by preparing heterotrimer complex protein crystals grown under a space microgravity environment. Based on the proposed structure, we have successively designed inter-subunit disulfide bonds.

２．Methods

The structure of this enzyme complex was elucidated by preparing a protein crystal of BcGDH heterotrimer complex in space through The Japan Aerospace Exploration Agency (JAXA) conducting High-quality Protein Crystal Growth experiments (JAXA PCG) in the Japanese Kibo module on the International Space Station (ISS). Utilizing the provisional crystal structure containing a partial structure of the third heme *c*, within the electron transfer subunit, which is the primary electron acceptor of the iron sulfur cluster in the catalytic subunit, we constructed a structural model showing the putative inter-subunit region. Based on the structural model, we designed disulfide bond pairs. Thus prepared engineered enzyme complexes were recombinantly prepared and investigated their enzyme activity, stability and their DET-abilities.

３．Results and Discussion

Based on the proposed structure, we introduced inter-subunit disulfide bonds between the small and electron transfer subunits (5 pairs), as well as the catalytic and electron transfer subunits (9 pairs). Without compromising the enzyme's catalytic efficiency, the most stable variant demonstrated a higher catalytic activity and DET ability than the wild type. This mutant retained its full activity below 70 ℃ as well as after incubation at 75 ℃ for 15 min – much higher temperatures[1] than the current gold standard enzyme, glucose oxidase, is capable of withstanding.

1. J.Okuda et al., *Communications Biology* volume 5, Article number: 1334 (2022) https://doi.org/10.1038/s42003-022-04286-9

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

シトクロムサブユニット欠損型フルクトース脱水素酵素の直接電子移動

○鈴木洋平，宋和慶盛，北隅優希，白井理（京大院農）

Direct electron transfer type bioelectrocatalysis of D-fructose dehydrogenase that lacks cytochrome subunit

Yohei Suzuki, Keisei Sowa, Yuki Kitazumi, and Osamu Shirai（Kyoto University）

１．目的

酸化還元酵素と電極が直接的に電子授受を行う反応を直接電子移動（DET）型酵素電極反応と呼ぶ．本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り，第三世代型バイオセンサ等のデバイスへの展開が期待できる．しかし，DET 型反応を実現する酵素の報告例は少なく，そのほとんどにおける反応機構も不明である．本反応を精良なデバイスに幅広く適用するためには，新規 DET 型酵素の探索や DET 型反応の詳細な機構解明が必須である．

酢酸菌由来の D-fructose dehydrogenase（FDH）はヘテロ三量体膜タンパク質であり，高い DET 型活性を有する．本酵素は，触媒サブユニットに保有する flavin adenine dinucleotide で D-fructose の酸化を行い，シトクロム（C）サブユニットに保有する heme *c* で電子伝達及び電極との電子授受を行う [1]．一方，C サブユニットを欠損させた変異体（ΔC FDH）は，D-fructose 酸化能を有するものの，平板金電極において DET 型活性を示さないことが報告されている [1]．

近年，クライオ電子顕微鏡（Cryo-EM）によって FDH の立体構造が解明され（PDB: 7W2J; 分解能: 3.6 Å），触媒サブユニットにおける新規コファクター（三鉄四硫黄クラスター; F3S）の存在，触媒サブユニット表面の電荷分布等が判明した．本知見に基づき，電極構造及び電極表面特性を制御したところ ΔC FDH による DET 型反応が観察されたので，反応機構について検討を行った．

２．実験

陽極酸化法により，多孔質金電極（PGE）を作製した．PGE を 4-mercaptopyridine（MP），4-mercaptobenzoic acid（MBA），4-aminothiophenol（APh）の各種チオールで修飾した上に ΔC FDH を固定化し，0.2 M D-fructose を含む McIlvaine 緩衝液中，25 °C，Ar 飽和条件で電気化学測定を行った．また，組換体 FDH の Cryo-EM 観察条件を最適化し，分解能の改善を図った．分解能 2.5 Å の立体構造（PDB 登録済）を鋳型として，Web サービス「PDB 2PQR」と PyMOL の APBS 機能を活用することで ΔC FDH の表面電荷を推定した．

３．結果および考察

チオール未修飾の PGE では触媒電流が記録されなかったのに対し，MP 修飾 PGE では明瞭な DET 型触媒電流を確認できた（Fig. 1A）．本反応は，電極上に修飾された MP により，酵素―電極間の電子移動が促進された結果であると示唆される [2]．

また，酵素表面における電荷分布の推定結果より，F3S 周辺に正電荷が集中している点，pH が低下するほどその傾向が顕著になる点を確認した．そこで，表面電荷を制御した電極を用いて ΔC FDH の電極触媒活性を評価したところ，負に帯電した電極（MBA 修飾 PGE）で DET 型触媒電流を確認できた．さらに，本反応の至適 pH は，溶液系及び MP 修飾 PGE 上の DET 型反応と比較して，より酸性側にシフトしていた（Fig. 1B）．これらの結果は，正に帯電した酵素表面と負に帯電した電極間の静電相互作用により，酵素の吸着配向が改善されたことによるものと考えられる．一方，正に帯電した電極（APh 修飾 PGE）では，触媒電流は確認されなかった．

以上より，ΔC FDH の DET 型反応における電極活性部位が F3S である点，本反応が複数の要因によって促進を受ける点が推定された．当日は，触媒電流のイオン強度依存性，モデル式を用いた触媒電流の定量的評価等についても述べる予定である．

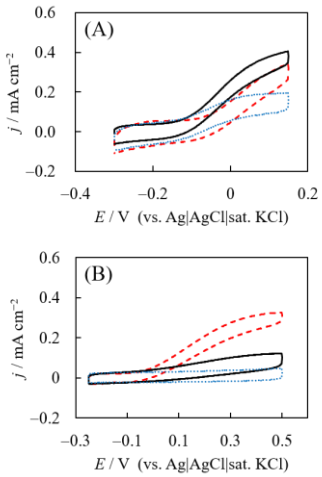


Figure 1. Catalytic oxidation of D-fructose at FDH adsorbed (A) MP-modified or (B) MBA-modified electrodes in pH 4.5 (dashed line), pH 6.0 (solid line) or pH 7.0 (dotted line) buffer solutions containing 0.2 M D-fructose.

(1) S. Kawai, *et. al.*, *Electrochem. Commun.*, **38**, 28 (2014).
(2) O. Farver, *et. al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 5453 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酢酸菌由来アルコール/アルデヒド脱水素酵素による直接電子移動型カスケード反応系の検討

○足立大宜[1]，宋和慶盛[1]，北隅優希[1]，白井　理[1]，加納健司[2]（京大院農[1]，京大産官学連携本部[2]）

Discussion on Direct Electron Transfer-Type Cascade System with Alcohol and Aldehyde Dehydrogenases from *Gluconobacter oxydans*

Taiki Adachi, Keisei Sowa, Yuki Kitazumi, Osamu Shirai, and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

酸化還元酵素は，生体内電子伝達を担うことで生物の多様な代謝経路を構築しており，その高い触媒能と基質選択性から効率的なエネルギー変換触媒として注目されている．一方，酵素反応と電極反応の直接的な共役系を直接電子移動（DET）型酵素電極反応と呼ぶ．近年，種々の酵素を対象に DET 型反応機構の解析が試みられているが，複数の DET 型酵素を組み合わせたカスケード反応については十分に検証されていない．そこで本研究では，酢酸菌の呼吸鎖電子伝達を担うアルコール脱水素酵素（ADH）およびアルデヒド脱水素酵素（ALDH）に注目した．そして，両酵素の DET 型反応を組み合わせることで，エタノールから酢酸への 2 段階酸化反応（図 1）を試み，その反応機構を考察した．

２．実験

構造解析と電気化学評価に基づく予備実験より，負に帯電した電極表面で ADH と ALDH の DET 型反応が促進されることを明らかにした．そこで，水分散カーボンナノチューブ電極を 1-ピレンカルボン酸で機能化した後，ADH/ALDH 混合液（*Gluconobacter oxydans* NBRC12528 株より精製）を用いて酵素修飾したものを作用極とし，25 °C，4000 rpm，Ar 雰囲気で電気化学測定を行った．

３．結果および考察

ADH と ALDH の濃度比を変えて酵素修飾電極を作製したところ，ALDH を含まない場合と比較して，c_{ADH} / c_{ALDH} = 10 のときに触媒電流密度が約 20%上昇した（図 2）．本現象は，ADH の反応生成物であるアセトアルデヒドが，ALDH の DET 型反応によって酢酸へとさらに酸化され，カスケード反応が進行したことを意味している．

次に，カスケード反応効率向上のため，両酵素の吸着特性と反応中間体の濃度に着目した反応モデルを構築したところ，c_{ADH} / c_{ALDH} の関数で表したカスケード反応による触媒電流は，実験結果をよく再現した．さらに，反応中間体の捕捉率を高める酵素-電極界面の設計が，カスケード反応効率の向上において特に有効であることが示唆された．

最後に，本カスケード反応を活用したバイオアノードと酸素還元バイオカソードを組み合わせ，エタノールを燃料とするバイオ電池を構築した．本電池は，既報[1]の 10 倍以上の出力密度（0.48 ± 0.01 mW cm^{-2}）および 100 ± 4%のファラデー効率を記録し，高出力かつ高効率でのエタノール電解を実現した．

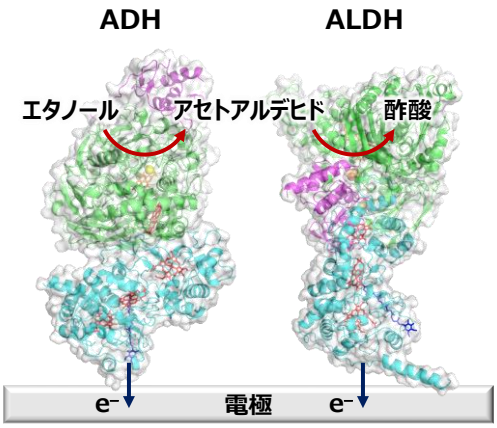


図 1　ADH と ALDH による DET 型カスケード反応系（PDB: 8GY2，8GY3）

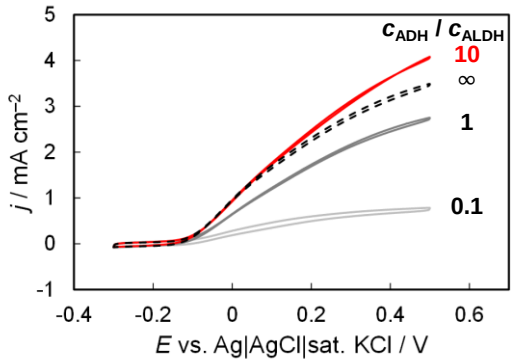


図 2　ADH と ALDH によるエタノールの 2 段階酸化（υ = 5 mV s^{-1}）
1 M エタノール，2 mM $CaCl_2$ を含む
0.5 M MES-NaOH buffer（pH 5.5）中で測定

(1) S. A. Neto et al. *Electrochim. Acta* 87 (2013) 323.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオデバイスを志向した直接電子移動型 NAD⁺/NADH 相互変換系の構築

○槇塚太紀，宋和慶盛，北隅優希，片山志織，由里本博也，阪井康能，白井 理（京大院農）

Construction of direct electron transfer NAD^+/NADH interconversion system for biotechnological applications

Taiki Makizuka, Keisei Sowa, Yuki Kitazumi, Shiori Katayama,
Hiroya Yurimoto, Yasuyoshi Sakai, and Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

１．目的

ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NAD）は，報告されている約 2,000 種類の酸化還元酵素のうち 30%が利用する補酵素であり，生体内の異化代謝における重要な役割を担っている．NAD 依存性酵素を利用した多様なバイオテクノロジー（バイオ電池・センサ・リアクタ）に幅広く応用するため，高速かつ効率的な NAD^+/NADH 再生系の構築が必要である. 特に, 酵素が直接的に電極と電子授受を行う直接電子移動（DET）型酵素電極反応を利用した DET 型 NAD^+/NADH 再生系は，環境負荷が小さくエネルギーロスを最小限に抑えた理想的な系の構築に繋がる．メタノール資化性菌 *Methylorubrum extorquens* AM1 由来のギ酸脱水素酵素（FoDH1）は NAD^+/NADH 酸化還元対の相互変換触媒能を有し，DET 型反応が可能であるため，本再生系に適した酵素として注目されてきた．FoDH1 は α サブユニット（110 kDa）と β サブユニット（60 kDa）から構成され，前者が CO_2/$HCOO^-$の相互変換を，後者が NAD^+/NADH の相互変換を触媒する．野生型 FoDH1 修飾電極を用いた DET 型 NAD^+/NADH 相互変換系は既に実現しているが，その効率は低く，NAD 依存性酵素と共役する上で十分な性能に至っていない．DET 型反応に関するこれまでの検討より，不要な酵素領域を除去することで，酵素サイズの縮小に伴う酵素吸着量の増加や，コファクター露出に伴う電子移動速度の向上が期待される．FoDH1 の場合，β サブユニットの単独発現体（FoDH1B）によって，高速かつ効率的な DET 型 NAD^+/NADH 再生系が期待できる．本研究では，組換え体 FoDH1（rFoDH1）と FoDH1B の生物電気化学特性を評価し，FoDH1B による酵素サイズ縮小効果を検証した．また，DET 型反応の電子移動経路についても議論した．さらに，DET 型 NAD^+/NADH 再生系と NAD 依存性酵素の共役を試みた．

２．実験

M. extorquens AM1 を宿主とした FoDH1 をコードする遺伝子（*fdh1*）の破壊株を作製し，FoDH1 の α サブユニットの C 末端に His-tag を付加した rFoDH1 と β サブユニットの C 末端に His-tag を付加した FoDH1B の発現系を構築した．ピレン誘導体機能化カーボンナノチューブ電極に酵素（FoDH1B または rFoDH1）を修飾したものを作用電極として活用し，1 M リン酸緩衝液（pH 8.0）中，25 °C，Ar 雰囲気下において，両酵素の電気化学特性を評価した．

３．結果および考察

各酵素修飾電極において，NADH の酸化と NAD^+の還元に由来する DET 型触媒電流を確認できた（図 1）．FoDH1B においてより大きな触媒電流が得られた要因として，酵素サイズ縮小による有効酵素吸着量の増大が考えられる．一方，NADH 酸化と NAD^+還元に伴うサイクリックボルタモグラム（CV）の形状が異なることから，両者が異なる DET 型反応機構を持つことが示唆された．そこで DET 型反応のモデル式に基づいてボルタモグラムを解析し，FoDH1B と rFoDH1 の電子移動経路を考察した結果，NADH 酸化と NAD^+還元で異なる鉄硫黄クラスターを電極反応部位として利用している可能性が示唆された．また，FoDH1B により高速化された DET 型 NAD^+/NADH 再生系と NAD 依存性酵素を共役させることで，モデル系の構築を試みた. NAD^+再生系をグルコース脱水素酵素によるグルコース酸化触媒反応と，NADH 再生系をグリセロール脱水素酵素によるジヒドロキシアセトン還元触媒反応とそれぞれ共役させることで，明瞭な触媒波の確認に成功した．本研究で提案する DET 型 NAD^+/NADH 再生系と NAD 依存性酵素の共役系は，今後バイオマスの多段階完全酸化系や有用物質生産に応用できると期待される．

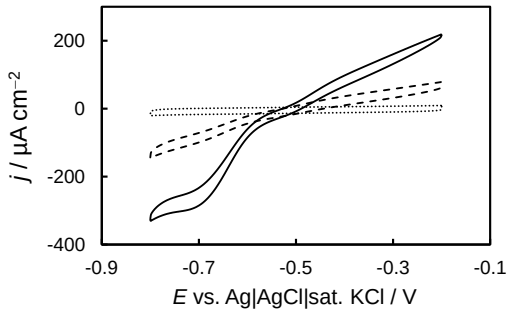


図 1　50 mM NADH，NAD^+存在下における各酵素機能電極の CV
実線：FoDH1B　破線：rFoDH1
点線：基質無し

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

チオール反応性を有する電子メディエータ　trPES の酵素センサへの応用

○津川若子[1]、Maya Fitriana[2]、平賀健太郎[3]、池袋一典[1]、早出広司[4]（1. 東京農工大学、2. スンバワ工科大学、3. グランドキャニオン大学、4. ノースカロライナ大学チャペルヒル校、ノースカロライナ州立大学）

Application of the thiol-reactive electron mediator trPES in enzyme sensors
Wakako Tsugawa,[1] Maya Fitriana,[2] Kentaro Hiraka,[3] Kazunori Ikebukuro,[1] and Koji Sode,[4] (Tokyo Univ. of Agric. and Technol.,[1] Sumbawa Univ. of Technol., Indonesia,[2] Grand Canyon Univ., USA,[3] Joint Dept. of Biomed. Eng., The Univ. of North Carolina at Chapel Hill and North Carolina State Univ., USA[4])

１．目的

酵素やペプチド、核酸を標識する蛍光プローブは、分子間相互作用解析やイメージング、センシングに用いられており励起/蛍光波長や分子種のバリエーションに富んでいるが、酸化還元プローブはフェロセン類やルテニウム錯体など種類が少ない。さらにこれらはアミノ基を標的とするものが主で、チオール基を標的とするものはルテニウム錯体が知られているのみである。近年マレイミド基を持ち、チオール基を標的として結合する、チオール反応性フェナジンエトサルフェート：phenazine ethosulfate(trPES)が酸化還元プローブとして市販された。

酸化還元酵素を用いたセンサでは基質酸化に伴い発生した過酸化水素を電極酸化する第一世代型センサが用いられているが、高い印加電位を必要とすることから夾雑物を測りこむリスクを回避するため、酸化還元電位の低い電子メディエータを用いる第二世代型が開発されている。連続計測の場合、メディエータを介さず電極と直接電子授受を行う第三世代型の直接電子移動(DET)型酵素が理想的だがこのような酵素の数は少ない。

当研究室ではこれまでに、アミン反応性フェナジンエトサルフェート(arPES)による酵素のリシン残基の修飾、およびセンサ構築について報告し、種々の酵素において PES を介した電極への電子移動である、2.5 世代型である擬直接電子移動(quasi-DET)が達成されることを示した。この場合、補酵素～電極間の適した距離にある残基にメディエータを修飾する必要があるが、適した位置に PES を修飾できる残基が存在しない場合は、適切な箇所に変異を導入する必要がある。本研究では、PES 修飾箇所を決定するための酸化還元プローブとして trPES を用い、quasi-DET 型センサ構築に応用したので報告する。

２．実験

Aerococcus viridans 由来乳酸酸化酵素の脱水素酵素化変異体 LOxA96L を用いた。立体構造情報をもとに、補酵素 FMN のイソアロキサジン環　N5 から Cα までの距離が 30Å以内の残基 5 か所(V20, S178, V185, S210, N212)を選択し、システイン残基に置換した。これら 5 種類の変異体およびシステイン置換を行わない LOxA96L（WT）それぞれを大腸菌で組み換え生産し Ni アフィニティクロマトグラフィで精製後、trPES とインキュベートし修飾した。trPES 修飾前後の酵素活性測定および、PEGDGE と混合しグラッシーカーボン電極上に積層し酵素電極を作成、CV および 0mV (vs Ag/AgCl)を印可し、乳酸を滴下しアンペロメトリー計測を行った。

３．結果および考察

LOx システイン変異体はそれぞれ酵素活性を維持していた。trPES による修飾後、S178C,N212C は活性が顕著に低下した。酵素電極の CV 測定の結果、trPES とインキュベートした酵素はいずれも PES に由来する酸化還元ピークを示し、アンペロメトリー計測の結果 trPES 修飾 S210C が最も高い応答電流値を示し、修飾した PES を介して効率的に電極に電子授受を行うことが示された。以前 LOx A96L/N212K に arPES 修飾を行った場合に高い応答電流値を示したこと[1)]、210 位と 212 位が互いに近接していることから、trPES をプローブとして用い PES 修飾箇所を決定し quasi-DET 型センサ構築ができることが示された。

(1) K. Hiraka, et al., *Biosens. Bioelectron.* **121**　111974 (2020).
(2) M. Fitriana, et al., *Sens. and Mater.* **34**, 2105 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔性炭素を用いた酵素型バイオアノードの安定性の向上

○金子晶昭，多々良涼一，駒場慎一（東京理科大学）

Enhancing Stabilities of Enzymatic Bioanodes Utilizing Porous Carbon

Masaaki Kaneko, Ryoichi Tatara, and Shinichi Komaba (Tokyo University of Science)

１．目的

バイオ燃料電池は、糖やアルコールといった有機物の酸化反応と、酸素の還元反応の双方を酵素を触媒として発電するデバイスである [1,2]。バイオ燃料電池の電極に酵素を固定するためには、カーボンナノチューブ(CNT)に界面活性剤を加えて分散させた懸濁液を滴下する方法などが用いられる [3]。しかし CNT の分散に用いる界面活性剤は測定溶液に溶出するほか、CNT 表面からの酵素の流出や失活などにより長期安定性に課題がある。そこで本研究では、酵素の吸着に適した多孔性炭素 [4] を用いた懸濁液に酵素を混合して電極を作製することで、酵素の流出と失活を防ぐことを目的とした。また電極表面を高分子被覆することにより、更なる電極安定性の向上を図った。

２．実験

孔径 30 nm の細孔を持つ酸化マグネシウム鋳型多孔性炭素($MgO\text{-}C_{30}$)またはアセチレンブラック(AB)とグルコース酸化酵素(GOx)をイオン交換水に分散させ、炭素材料-酵素分散液を作製した。これを白金ディスク電極(Pt-DE: 直径 4 mm)上に滴下して乾燥させた後、さらに 1 wt% スチレンブタジエンゴム(SBR)水溶液を 2000 rpm でスピンコートすることでバイオアノードを作製した。この電極の電気化学特性を、500 mM グルコースを含むリン酸緩衝液(PBS: 0.1 mol dm^{-3}, pH 7.0)中、25 °C で評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製したバイオアノードのサイクリックボルタモグラムを示す。$MgO\text{-}C_{30}$、AB のいずれの電極においても、グルコースを含む電解液中、0.3 V より貴な電位でグルコース由来の酸化電流が得られ、$MgO\text{-}C_{30}$ を用いた場合により高い酸化電流密度を得た。この結果は、AB と比較して多孔性の $MgO\text{-}C_{30}$ を用いることで Gox の吸着量が増加し、電極上で多くの GOx がグルコースの酸化を触媒していることを示している。したがって、$MgO\text{-}C_{30}$ はグルコース酸化電極において酵素固定用の炭素材料として適切であることが分かった。

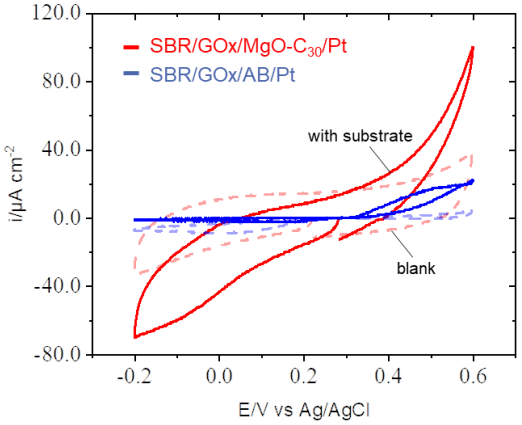


Figure 1. Cyclic voltammograms of the bioanodes using $MgO\text{-}C_{30}$ (red) and AB (blue) as carbon supports.

Fig. 2 に SBR のスピンコート有無によって $MgO\text{-}C_{30}$ 電極が示す酸化電流値(@0.6 V)の経時変化を、1 サイクル目の値に対する割合として示す。SBR をスピンコートしていない電極では 10 サイクルで初期サイクル比 70%程度まで減少しているのに対し、SBR をスピンコートした電極では 50 サイクルにわたって酸化電流の減少が見られなかった。このことは、SBR 被覆によって Pt 電極表面上の $MgO\text{-}C_{30}$ 粒子を結着して機械強度が向上するとともに、酵素の電解液中への流出も抑制できたためと考えられる。講演では、これら電極構造がバイオアノードの電気化学特性に与える影響について議論する。

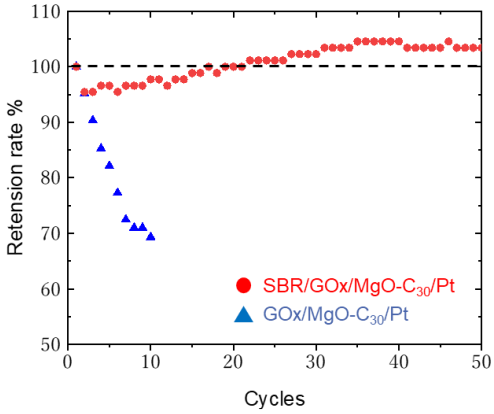


Figure 2. Current retention of bioanodes coated with SBR (red) and without SBR (blue)

(1) R. Toda, S. Komaba et al., *ChemElectroChem,* **8**, 4199 (2021).
(2) R. Tatara, S, Komaba et al., *J. Electrochem. Soc.,* **168**, 074506 (2021).
(3) A. Ben Tahar et al., *J. Power Sources.,* **408**, 1 (2018).
(4) H. Funabashi, S. Tsujimura et al., *Electrochemistry,* **83**, 5 (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7

座長:高橋 康史(名古屋大学)【オンライン参加】
2023年3月29日(水) 10:30 〜 12:00 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[3E07(一般講演)] Ag/C電極の大腸菌応答性

〇峠 知矢子[1]、中津 美智代[1]、杉本 真依[2]、坂元 博昭[2]、久保 義人[3] （1. 福井県工業技術センター、2. 福井大学、3. 福井県食品加工研究所）

10:30 〜 10:45

[3E08(一般講演)] 微生物バイオアノード設計におけるデジタルシミュレーション

〇北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] （1. 京都大学）

10:45 〜 11:00

[3E09(大会学生会員講演)] 抗体修飾ナノ構造体標識によるバクテリアセンシング

〇中尾 彰宏[1]、中村 祥吾[2]、松井 響平[2]、西井 成樹[2]、定永 靖宗[2]、椎木 弘[2]（1. 大阪府立大学工学域、2. 大阪公立大学大学院工学研究科）

11:00 〜 11:15

[3E10(学生講演)] 電子伝達体の電気化学特性に着目した細菌活性評価

〇池田 光[1]、床並 朗[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1] （1. 大阪公立大学大学院）

11:15 〜 11:30

[3E11(学生講演)] 枯草菌の膜電位制御を目指した高効率電気刺激デバイスの開発

〇松本 大空[1]、牧野 大輝[1]、植木 青葉[1]、長峯 邦明[1] （1. 山形大学）

11:30 〜 11:45

[3E12(大会学生会員講演)] 電気浸透流を利用した経皮通電両極マイクロニードルの開発

〇加藤 康佑[1]、井上 大輔[1]、宮澤 匠生[1]、高木 淳也[1]、山田 輝拓[1]、照月 大悟[1]、阿部 博弥[1]、西澤 松彦[1] （1. 東北大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

Ag/C 電極の大腸菌応答性

○峠知矢子[1]，中津美智代[1]，杉本真依[2]，坂元博昭[2]，久保義人[3]
(福井県工業技術センター[1]，福井大学[2]，福井県食品加工研究所[3])

E. coli response of Ag/C sensor

Chiyako TOUGE,[1] Michiyo NAKATSU,[1] Mai SUGIMOTO,[2] Hiroaki SAKAMOTO,[2] and Yoshito KUBO[3]
(Industrial Technology Center of Fukui Pref.,[1] Fukui Univ.,[2] Food Processing Institute of Fukui Pref.[3])

１．目的

食品の微生物検査に用いられる培養法は，培養に数日を要することがデメリットとして挙げられる．また，検査には無菌設備や専門技術が必要であるため，専門検査機関に依頼することも多く，このような場合，試料の輸送にかかるタイムラグが発生する．そのため，微生物検査において，迅速かつ簡便な手法とともに長時間に渡るモニタリング手法の確立が求められている．本研究では，低コスト・小型化・高感度化に優れる櫛歯状に形成した Ag/C 電極を作製し，二電極間のガルバニック電流検出による大腸菌の応答可能性を調査した結果を報告する．

２．実験

a. センサの作製

銀めっきを施した炭素鋼板（$64^{w}\times64^{l}\times0.8^{t}$ mm）の表面に，スクリーン印刷にて絶縁層（0.020^{t} mm）とカーボン層（0.015^{t} mm）を積層させ，銀をアノード，カーボンをカソードとする Ag/C 電極を作製した．電極面積はアノードが 320 mm^2，カソードが 1700 mm^2，二電極の対抗長さは 930 mm である．

b. 菌液下の電流測定

菌液は，*E.coli* DH5α を LB 液体培地中で培養後、遠心分離した．沈殿物の菌体を再び LB 培養液（以下、LB 液）に懸濁させ、分光光度計により 600 nm の濁度を測定し，菌液の OD_{600} =1，0.1 が各々 1.0×10^8，1.0×10^7 cfu/ml に相当することを基準に LB 液で希釈をおこない，1.0～1.0×10^8 cfu/ml *E.coli*＋LB 液を調整した．死菌液は 1.0×10^7 cfu/ml 菌液に 70 v/v%エタノール水溶液を加え滅菌した．Ag/C 電極上に菌液を 10 ml 滴下し，Ag/C 電極のガルバニック電流を無抵抗電流計にて 2 分間隔で計測した．測定は恒温槽内にて 37 ℃の条件下でおこなった．本報告では Ag 電極側でアノード反応が生じるときの電流を正の値として示す．

３．結果および考察

図 1 に，各菌数の *E.coli*＋LB 液，死菌液 ＋LB 液，LB 液または *E.coli*＋buffer（1 mM HEPES-NaOH, pH 7.5）溶液を電極に添加した時の電流変化を示す．*E.coli* + buffer 溶液は電流計の検出下限以下，LB 液は 10 nA 以下の電流値であった．死菌液 ＋LB 液は 20 nA 未満を維持した．一方，*E.coli* + LB 液については，1.0×10^8 cfu/ml 菌液で 30 min 付近より電流が急上昇し，1.0×10^8 cfu/ml 菌液で最大 600 nA 以上の電流値となった．このことから，Ag/C 電極は生菌にのみ反応していることが示された．

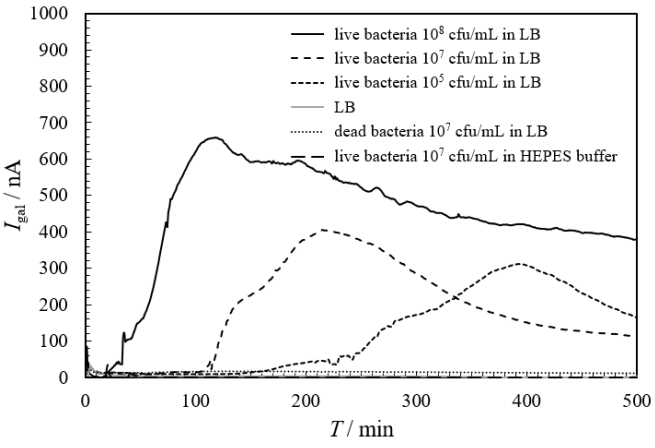


Fig. 1 Current changes of Ag/C sensor when in contact with various *E. coli* solutions at 37 ºC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

微生物バイオアノード設計におけるデジタルシミュレーション

○北隅 優希、宋和 慶盛、白井 理（京都大学）

Digital simulation for the design of microbial bioanode

Yuki Kitazumi, Keisei Sowa, Osamu Shirai (Kyoto Univ.)

１．目的

微生物は多彩な酵素を活用し、その内部でさまざまな有機物を酸化することによりエネルギーを生産して活動している。微生物内部の酸化還元反応と電極反応を共役させた微生物バイオアノードは、広範な有機物に対する酸化活性と自己増殖能力という特徴を有する電極である。二つの反応の共役は低分子の酸化還元物質（メディエータ）の介在によって実現する。微生物バイオアノードを設計する上で考慮すべき要素は多岐にわたり、例えばメディエータには高い細胞膜透過性、酸化還元酵素に対する広汎な電子受容体特性、電極との高い反応性などが求められる。今回は特にメディエータ選定の指針を明らかにするための検討を行う。メディエータは一般には酸化還元に伴い電荷数が変化し、イオンの膜透過もまた共存するイオンの膜透過と共役するために複雑である。そこで電極設計の一般的な指針を得るため、数値モデルを構築し微生物バイオアノードのシミュレーションを行った。

２．モデル

水相(W1)|膜相(M)|水相(W2)という 1 次元のモデルを考え、細胞内側に相当する W1 相の厚さを 1 μm、M 相の厚みを 5 nm、細胞外側に相当する W2 相の厚みを 10 μm とし、水相と膜相の比誘電率をそれぞれ 78 と 2 とした。W1 相と W2 相中には親水性のカチオン(C^+)とアニオン(A^-)が 100 mmol dm^{-3} 存在し、細胞内に中性の基質が潤沢に存在し酸化型のメディエータ(M_O^+)と速度定数 1 s^{-1} で偽一次的に反応し、還元型のメディエータ(M_R^-)と $2H^+$が生成する反応が進行すると仮定した。各イオンの拡散係数はいずれの相でも 10^{-9} m^2 s^{-1} と設定した。イオンの分布に基づくポアソン式による電位分布の算出と、ネルンスト-プランク式に基づくイオンの輸送を連立させながら物質輸送を計算した。その際、イオンの相間移動は界面に誘電率と標準イオン移動電位($\Delta_O^W\phi_i$)が線形に変化する厚さ 0.2 nm の遷移領域を設定することで記述した。また、C^+、A^-、H^+の標準イオン移動電位をそれぞれ 0.5、−0.4、0.5 V と設定した。W2 相の端にメディエータを完全に酸化する電極を仮定して、微生物により還元されたメディエータの酸化をシミュレーションした。

３．結果および考察

メディエータの疎水性が膜透過電流にどのような影響を与えるかを検討するため、様々な$\Delta_O^W\phi_{M_O^+}$と$\Delta_O^W\phi_{M_R^-}$のを持つメディエータを用いた場合の微生物バイオアノードの挙動をシミュレーションした。まず W2 相中に M_O^+を 0.1 mmol dm^{-3} となるように添加し、M_O^+が M 相を透過して W1 相に移行しそこで生成した M_R^-が再び M 相を通過して W2 相に戻り電極表面で完全に消費される場合の濃度勾配からファラデー電流を推定した。M_O^+添加から 0.1 s 後の酸化電流密度を表 1 にまとめた。

表 1 酸化電流密度 (mA m^{-2})

$\Delta_O^W\phi_{M_O^+}$ / V	$\Delta_O^W\phi_{M_R^-}$ / V		
	−0.3	0	0.3
−0.3	6.2	3.6	0.0
0	0.6	6.6	0.15
0.3	0.1	0.8	0.1

$\Delta_O^W\phi_{M_O^+}$および$\Delta_O^W\phi_{M_R^-}$が 0 V の時、すなわち、イオンの膜から水への移行 Gibbs エネルギーが 0 である場合に酸化電流が最も大きくなった。このようにイオンが両相にほどほどに分配する条件はイオンの単純な膜透過において有利であり [1]、イオン性のメディエータの透過も円滑に進む条件であることを示している。$\Delta_O^W\phi_{M_O^+}$が正、すなわちカチオンである M_O^+が親水的な場合には酸化電流が極めて小さくなった。また、$\Delta_O^W\phi_{M_R^-}$が負、すなわちアニオンである M_R^-がきわめて親水的な場合にも同様に酸化電流が小さかった。この傾向は、親水的なイオンが膜を透過しづらいため、微生物内部に M_O^+が侵入できない、あるいは、微生物内部で生成した M_R^-が外部に移動できないという状況に相当する。さらに M_O^+が$\Delta_O^W\phi_{M_O^+}$ = −0.3 V と疎水的である条件、M_R^-が$\Delta_O^W\phi_{M_R^-}$ = 0.3 V と疎水的な条件でも酸化電流は小さくなった。これは、膜へ強く分配するためにメディエータが膜を通過できない状況に対応する。例外的に、M_O^+が$\Delta_O^W\phi_{M_O^+}$ = −0.3 V と疎水的でありで M_R^-が$\Delta_O^W\phi_{M_R^-}$ = −0.3 V と親水的な条件では大きな酸化電流が得られた。これは個々のイオンの透過性では説明ができない。この時の膜近傍の状態を確認すると、疎水的な M_O^+が膜内へ濃縮することで M_R^-の取り込みが促進されており、M_R^-の透過が円滑に進行したものと思われる。

（1）北隅優希、宋和慶盛、白井理　2022 年電気化学秋季大会要旨集 1D09 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

人工抗体銀ナノ標識を用いた細菌の電気化学検出

○中尾彰宏[1]，中村祥吾[2]，松井響平[2]，西井成樹[2]，定永靖宗[2]，椎木弘[2]
（大阪公立大学工学研究科[1]，大阪公立大学大学院工学研究科[2]）

Electrochemical detection of bacteria using artificial antibody-coated silver nanolabels

Akihiro Nakao,[1] Shogo Nakamura,[2] Kyouhei Matsui,[2] Shigeki Nishii,[2] Yasuhiro Sadanaga,[2] and Hiroshi Shiigi,[2]
(Osaka Metropolitan Univ.,[1] Osaka Metropolitan graduate school [2])

１．目的

医薬，食品分野における細菌検査は一般にコロニー計数によって実施されており，培養に数日を要することから検査時間の短縮が切望されている。イムノクロマト法は抗体修飾した金ナノ粒子を用い標的（抗原）を標識する手法で，試料をストリップに滴下して 15 分程度で標的の有無を目視判定できる簡便な手法である。しかし，標識の感度が低く，結果的に培養を必要とするのみならず，抗体を免疫によって取得する必要があるため，抗原性のない標的には適用できないなどの課題がある。そこで，標的分子に相補的な孔を高分子マトリクスに形成する分子インプリンティング技術を用い，銀ナノ粒子表面に人工抗体を形成する技術を開発した。迅速検査の実現を目指し，この人工抗体銀ナノ構造体の電気化学標識としての評価を行った。

２．実験

標的として大腸菌 O26 のリポ多糖（LPS）を，*N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAm）などのモノマーと硝酸銀を含む銀ナノ粒子分散液に加え，25℃で重合反応を行った。重合後，この溶液を 50℃にした。遠心分離によって未反応物および LPS を取り除き，人工抗体銀ナノ標識を得た。この標識の分散液を大腸菌 O26 懸濁液と混合して 10 分間撹拌した後，遠心分離した。このとき得られた沈殿物を超純水に再分散し，グラッシーカーボン（GC）電極上に滴下して乾燥した。このようにして得られた GC 電極を用い，リン酸緩衝生理食塩水（137 mM, pH 7.4）中でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った。

３．結果および考察

NIPAm の重合反応は 25℃の溶液中で進行し，ポリマー粒子を形成した。このポリマー粒子は電気化学的に不活性であった。そこで，重合溶液中に銀ナノ粒子と銀イオン源を共存させ，粒子の成長反応と重合反応が同時に進行する反応系を構築した。このようにして得られたポリマー粒子は，銀ナノ粒子を内包した形態で観察された（Fig.1）。銀ナノ粒子表面では銀イオンの還元反応とモノマーの酸化反応が選択的に進行するため，得られたほとんどすべてのポリマー粒子には銀ナノ粒子が存在しており，銀ナノ粒子表面がナノ反応場として機能していることが確認された。

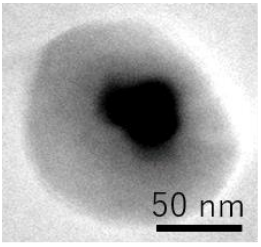


Fig1. TEM image of NIPAm-Ag nanostructure.

LPS の構造は脂質による疎水部と抗原部を含む糖鎖による親水部を有しており，25℃でポリ NIPAm は親水性表面を形成していることから，重合時には LPS の抗原部が分子鋳型の形成に関与していると考えられる。ポリ NIPAm は温度応答性ポリマーとして知られている。相転移温度より高温にすることで LPS をポリマーから分離することが可能であった。

GC 電極に銀ナノ構造体分散液を滴下・乾燥して得られた CV 曲線において，+0.14 V（vs. Ag|AgCl）に銀ナノ粒子の酸化溶解反応に起因する電流応答がみられた。この電流応答に着目し，銀ナノ構造体で標識した大腸菌 O26 の CV 測定を行った結果，同様の電流応答が得られ，菌数の増大とともに電流値が増大した。大腸菌 K12 を用いて同様の実験を行ったところ，銀ナノ構造体に基づく電流応答は見られなかった。このことから人工抗体に基づく分子認識と銀ナノ粒子による信号に基づき，銀ナノ構造体が特異的に標的と結合し電気化学標識として利用できることが確認できた。

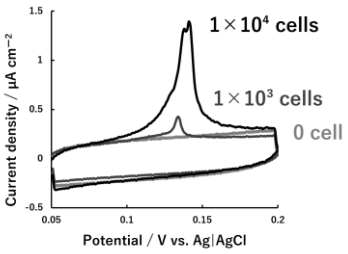


Fig2. CVs of labeled *E. coli* O26 in PBS (pH 7.4).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電子伝達体の電気化学特性に着目した細菌活性評価

○池田 光[1]，床並 朗[1]，定永靖宗[1]，椎木 弘[1]（阪公大院工[1]）

Evaluation of bacterial activity focusing on electrochemical properties of electron mediators

Hikaru Ikeda,[1] Akira Tokonami,[1] Shigeki Nishii,[1] Yasuhiro Sadanaga,[1] and Hiroshi Shiigi[1](Osaka Metropolitan Univ.[1])

１．目的

細菌活性は医療，製薬などの様々な分野での衛生・品質管理において必要不可欠な評価指標である．従来，細菌活性は培地培養法によって評価されており，検査結果を得るまでに数日から一週間の時間を要することから，迅速検査が可能な手法の開発が切望されている．ホルマザン色素の一つである 3-(4,5-di-methylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide（MTT）は水溶性で黄色の水溶液として得られる．細胞膜を透過した MTT は細胞内で電子伝達体により formazan に還元される．MTT formazan は不溶で細胞内に沈着するため細胞は紫色を呈色する．このような呈色反応を利用したアッセイは細胞の生存率や増殖率の評価に広く用いられている．本研究では，MTT の優れた電気化学特性に着目し，新たな生菌計測方法への開発について検討した．

２．実験

大腸菌分散液（0－5.5×10^6 CFU mL^{-1}）を 0.50 mM MTT 含有 NB 培地 1.0 mL に加え 1 時間培養した．培養液を遠心分離して得た沈殿を洗浄し，超純水に分散した分散液 5.0 μL を ITO 電極（直径：2.0 mm）に滴下した．その後，ヒートガンで熱風を当て細菌を電極に固相化した．作用極に ITO 電極，対極に Pt コイル，参照極に Ag|AgCl を用いて，リン酸緩衝液（pH7.0）中でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った．

３．結果および考察

大腸菌を固定し熱処理した電極を用いて電位掃引（vs. Ag|AgCl）を行うと，+0.10 V（=I_a），及び+ 0.75 V（=II_a）に 2 つの大きく鋭い酸化ピークが観測され，また—0.20 V（=II_c），及び—0.45 V（=I_c）に 2 つの還元ピークが観測された（Fig. 1）．この 2 つの電流応答は，下式[1,2]の反応に基づく．[1)]

(I) MTT ＋ e$^-$ ⇄ MTT$^{\cdot}$ （中間体） [1]
(II) MTT$^{\cdot}$ ＋ H$^+$ ＋ e$^-$ ⇄ formazan [2]

I_a は掃引速度と比例関係であったことから，得られた電流応答は電極に吸着したホルマザン，すなわち細胞内に沈着したホルマザンに起因すると考えられる．[1)] これらの電流応答は電極に吸着した菌数の増加と共に増大した．サルモネラ菌，黄色ブドウ球菌や緑膿菌にも大腸菌と同様の現象が観察された

以上の結果より，電極上に吸着したホルマザンの電流応答に基づいた生菌数計測が可能であることが明らかであった．

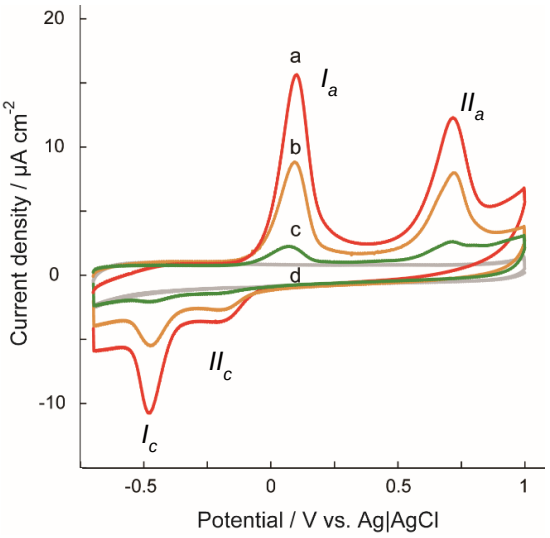


Fig.1 CVs of formazan generated by incubation for 1 h at 310 K with 0.50 mM MTT and *E. coli* cells of (a) 5.5×10^6 (b) 5.5×10^5 (c) 5.5×10^3 (d) 0 CFU mL^{-1}.

(1) E. P. Marques, J. Zhang, Y.-H. Tse, R. A. Metcalfe, W. J. Pietro, A. B. P. Lever, *J. Electroanal. Chem.*,**395**, 133-142 (1995).
(2) K. Ishiki, D. Q. Nguyen, A. Morishita, H. Shiigi, T. Nagaoka, *Anal. Chem.*, **90**, 10903-10909 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

枯草菌の膜電位制御を目指した高効率電気刺激デバイスの開発

○松本 大空[1]、牧野 大輝[2]、植木 青葉[2]、長峯 邦明[1,2]（山形大[1]、山形大院有機[2]）

Development of a highly efficient electrical stimulation device for control of bacterial membrane potential

Hirotaka Matsumoto[1], Daiki Makino[2], Aoba Ueki[2], Kuniaki Nagamine[1,2]
(Facult. Eng., Yamagata Univ.,[1] Grad. Sch. Org. Mat. Sci., Yamagata Univ.[2])

1. 目的

枯草菌は、膜電位依存的にカリウムイオンやカルシウムイオンなどの細胞間シグナル物質の分泌を制御し、周囲の枯草菌の増殖能や代謝を制御することが知られている。膜電位を電気刺激によって人為的に制御できれば、遺伝子組換え技術を用いない新たな微生物制御法が確立できる。本研究では、枯草菌の膜電位を蛍光イメージングしながら、電気刺激の効果を評価できる新たなデバイスを考案したので、その成果を報告する。

2. 実験

本実験に使用した枯草菌の静止膜電位は-140 mV から-75 mV と、細胞内部が負に帯電している。静止膜電位がより負に変化することを過分極、より正に変化することを脱分極と呼ぶ。膜電位の変化を可視化するために、カチオン性蛍光物質 Thioflavin T を細菌に取り込ませた。過分極では静電相互作用により Thioflavin T が細菌内に蓄積し細菌から発せられる蛍光輝度が増加、脱分極では静電反発により細菌外に放出され蛍光輝度が減少する。Fig. 1 に実験系の概略図を示す。Polydimethylsiloxaine（PDMS）製の微小流路（流路チャネル幅 1.0 mm、チャネル高さ 0.11 mm、チャネル長 20 mm）をアミノ基修飾ガラス基板に貼付し、アミノ基修飾底面を有する流路チャネルを形成した。チャネル両端には直径 6 mm の貫通孔を形成し、チャネル内への溶液の導入孔とした。Thioflavin T で染色した枯草菌をチャネル内に導入し、30℃で一晩培養することでバイオフィルムを形成した。アミノ基修飾底面は正に帯電しているため、表面に負電荷を有する細菌が静電相互作用で付着しバイオフィルムを形成しやすくなる。電気刺激用電極として、チャネル両端の導入孔に Poly(3,4-ethylene dioxythiophene) (PEDOT) 修飾白金電極（電極径 3 mm）を設置した。PEDOT の高電気二重層容量と自己分解反応により、培養液の pH を変化させうる水の電気分解を回避した通電を可能にした[1]。この流路を蛍光顕微鏡のステージに設置し、矩形電流パルス刺激（電流 0.3 mA、パルス幅 10 ms、）を 4 分経過したタイミングで与えた時の蛍光輝度の変化をカメラにより 30 秒間隔で撮影した。

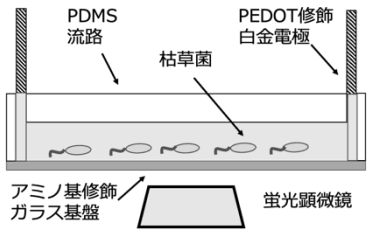


Fig. 1. Experimental setup.

3. 結果および考察

Fig. 2(a)に電気刺激後の膜電位の蛍光イメージを、Fig. 2(b)に Fig. 2(a)の A、B、C 地点における蛍光輝度の時間変化を示す。電気刺激を印加した後蛍光輝度が増加し始め、A 側から C 側へ蛍光輝度が波のように変化したことから、膜電位の伝播が示唆された。

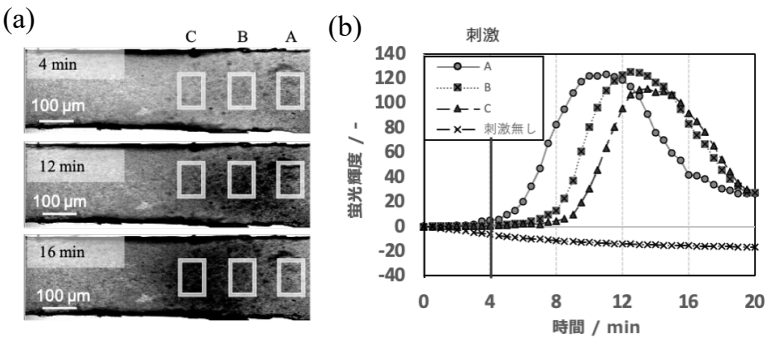


Fig. 2. (a) Fluorescent images 4, 12, and 16 min after applycation of electrical stimulation. (b) Change in fluorescent intensities at points A, B, and C in (a).

[1] D. Makino et al., Bioelectrochemistry, 2023, 149, 108290,

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気浸透流を利用した経皮通電両極マイクロニードルの開発

○加藤康佑 [1]，井上大輔 [1]，宮澤匠生 [1]，高木淳也 [1]，山田輝拓 [1]，照月大悟 [1]，阿部博弥 [1]，西澤松彦 [1]
（東北大 [1]）

Development of transdermal energizing bipolar microneedle using electro-osmotic flow

Kosuke Kato,[1] Daisuke Inoue[1], Sho Miyazawa,[1] Junya Takagi, Akihiro Yamada[1], Daigo Terutsuki[1], Hiroya Abe[1], Matsuhiko Nishizawa[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

経皮投薬とは皮膚から薬剤を吸収させる手法であり，薬剤が分解されにくい，低侵襲であるといった利点がある [1]．効率よく経皮投薬を行う手法として，イオントフォレシスが注目を集めている．これは経皮に電流を流すことで発生する電気浸透流(Fig. 1)により薬剤を皮膚内に送達する手段である．またポーラスマイクロニードル(PMN)を用いることで，より迅速に薬剤投与が期待できる．しかし，皮膚は負に帯電しているため，アノード側からは薬剤浸透が起こるが，カソード側からは吸出しが発生し薬剤送達が出来ないという課題があった．

本研究では，PMN の基材である poly-glycidyl methacrylate (PGMA)に荷電ハイドロゲルを充填させることで，アノード，カソード双方からの薬剤浸透を検討した．

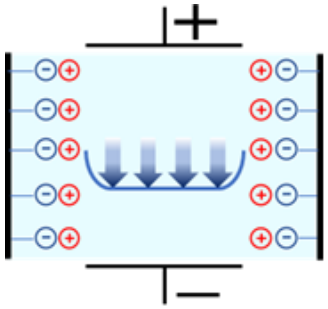


Fig. 1 Schematic of electroosmotic

2．実験

PGMA に荷電ハイドロゲルを充填し，熱重合することで電荷を固定した PGMA 板を作製した．この PGMA 板の性能を評価するために，ガラスキャピラリーに挟み込み，直流電流を印加し，キャピラリー内部での水面の移動速度から流量を測定した(Fig. 2)．さらに，薬剤モデルとして FITC-dextran (10,000 Da)を用いて PGMA 板の薬剤輸送能試験を行った．

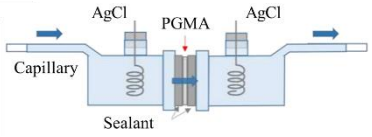


Fig. 2 Schematic of EOF in the Franz cell.

3．結果および考察

PGMA 板にハイドロゲルを充填し，電流密度を-1.0 mA /cm^2 ~1.0 mA /cm^2 まで段階的に変化させたとき，電流密度に比例して電気浸透流が発生し，アニオン性，カチオン性ハイドロゲルをそれぞれ充填した PGMA で逆方向に水の流れが生み出されることが確認された（Fig. 3）．さらに，薬剤モデルの FITC-dextran の輸送が観察された(Fig. 4)ことから，大分子輸送も可能であることが確認できた．以上より，荷電ハイドロゲルを充填した PGMA によってイオントフォレシスが促進される可能性が示された．

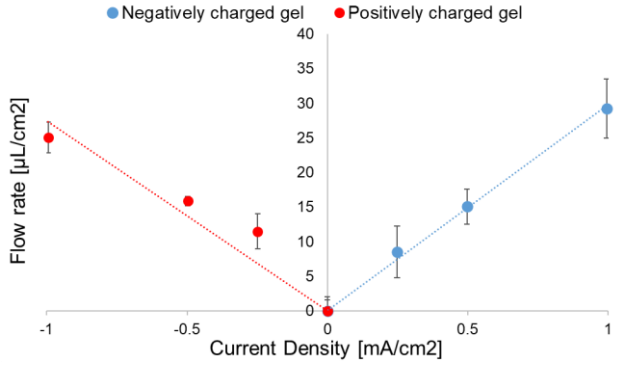


Fig. 3 Flow rates of EOF generated from the positively/negatively charged hydrogels.

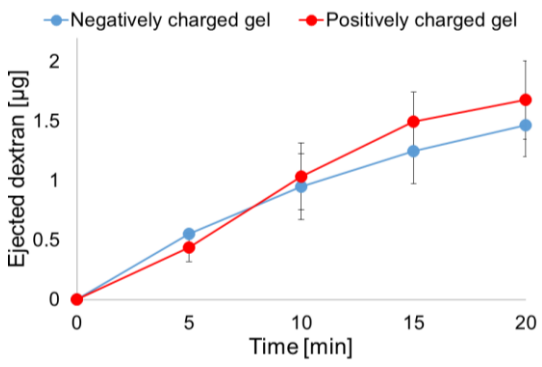


Fig. 4 Amount of FITC-dextran through the hydrogel-filled PGMA

(1) Kusama, S. *et al. Nat. Commun.* **12**, 1–11 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

若手企画

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)【現地参加】、長峯 邦明(山形大学)

2023年3月29日(水) 13:00 〜 13:30 S5 (5号館541教室)

主催：生物工学研究会

[3E13(一般講演)] 【企画】あの人の頭の中をみてみたい-1

〇長峯 邦明[1]（1. 山形大学）

13:00 〜 13:15

[3E14(一般講演)] 【企画】あの人の頭の中をみてみたい-2

〇藤田 恭子[1]（1. 東京薬科大学）

13:15 〜 13:30

©公益社団法人 電気化学会

若手特別企画①：あの人の頭の中をみてみたい。

○長峯邦明[1]，藤田恭子[2]（山形大[1]，東京薬科大[2]）

Young researcher special session: Being like you

Kuniaki Nagamine,[1] and Kyoko Fujita[1] (Yamagata Univ.,[1] Tokyo Univ. Pharmacy and Life Sciences [2])

１．目的と内容

学術雑誌や研究内容が多様化する中で、世界中の全ての研究を個人で網羅することはとても難しくなっていると感じております。一方で、例えばジャーナルの Editor's choice は、研究者の知識や興味をバイアスなく広げるきっかけとなりうる記事の１つと考えられます。そこで、本大会からの新たな若手特別企画として、「生命科学と電気化学」セッションにご参加の若手・中堅研究者の先生方に、
①最近読んだ中で衝撃を受けた論文
②これまでの研究人生の中で最も衝撃を受けた論文
を１報ずつご紹介頂くという企画を立ち上げました。先生方が現在どんなことを考えていらっしゃるのか、少し頭の中をのぞかせて頂くような企画です。１セッションに絞っても先生方の専門性は多様ですので、ここで紹介される論文もバラエティに富んでいます。このセッションにご参加の皆様で一緒に、新たな研究分野を探していく、そんな企画です。

今回論文をご紹介頂いた先生方は以下の通りです。

阿部博弥 先生（東北大学）
伊野浩介 先生（東北大学）
武田康太 先生（東京大学）
舟橋久景 先生（広島大学）
吉田裕美 先生（京都工芸繊維大学）（以上、五十音順）
藤田恭子（東京薬科大学）
長峯邦明（山形大学）

各先生の現在のご研究内容、どのようなきっかけで当該論文に出会ったか、その論文に惹かれた理由、印象的な内容や結果、当該論文を読んだことで、変わったこと、影響を受けたこと、などをインタビューさせて頂きました。学会当日は、先生方からのご紹介論文を藤田と長峯が代理でご紹介する予定です。

少しでも学会参加者の皆様の興味を広げることにご貢献できれば良いと考えております。皆様のご参加を心よりお待ちしております。

注）本企画は若手特別企画①と②の連続 30 分で行います。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

若手特別企画②：あの人の頭の中をみてみたい。

○藤田恭子[1]，長峯邦明[2]（東京薬科大[1]，山形大[2]）

Young researcher special session: Being like you

Kyoko Fujita,[1] and Kuniaki Nagamine[2] (Tokyo Univ. Pharmacy and Life Sciences,[1] Yamagata Univ.,[2])

１．目的と内容

学術雑誌や研究内容が多様化する中で、世界中の全ての研究を個人で網羅することはとても難しくなっていると感じております。一方で、例えばジャーナルの Editor's choice は、研究者の知識や興味をバイアスなく広げるきっかけとなりうる記事の１つと考えられます。そこで、本大会からの新たな若手特別企画として、「生命科学と電気化学」セッションにご参加の若手・中堅研究者の先生方に、
①最近読んだ中で衝撃を受けた論文
②これまでの研究人生の中で最も衝撃を受けた論文
を１報ずつご紹介頂くという企画を立ち上げました。先生方が現在どんなことを考えていらっしゃるのか、少し頭の中をのぞかせて頂くような企画です。１セッションに絞っても先生方の専門性は多様ですので、ここで紹介される論文もバラエティに富んでいます。このセッションにご参加の皆様で一緒に、新たな研究分野を探していく、そんな企画です。

今回論文をご紹介頂いた先生方は以下の通りです。

阿部博弥 先生（東北大学）
伊野浩介 先生（東北大学）
武田康太 先生（東京大学）
舟橋久景 先生（広島大学）
吉田裕美 先生（京都工芸繊維大学）（以上、五十音順）
藤田恭子（東京薬科大学）
長峯邦明（山形大学）

各先生の現在のご研究内容、どのようなきっかけで当該論文に出会ったか、その論文に惹かれた理由、印象的な内容や結果、当該論文を読んだことで、変わったこと、影響を受けたこと、などをインタビューさせて頂きました。学会当日は、先生方からのご紹介論文を藤田と長峯が代理でご紹介する予定です。

少しでも学会参加者の皆様の興味を広げることにご貢献できれば良いと考えております。皆様のご参加を心よりお待ちしております。

注）本企画は若手特別企画①と②の連続 30 分で行います。

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

座長:大河内 美奈(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:30 〜 14:30 S5 (5号館541教室)

主催：生物工学研究会

[3E15(学生講演)] 走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた交互累積膜の液中ナノスケールイメージング

〇本田 航大[1]、吉田 健太郎[2]、佐藤 勝彦[3]、井田 大貴[1]、高橋 康史[1] （1. 名古屋大学、2. 奥羽大学、3. 東北医科薬科大学）

13:30 〜 13:45

[3E16(学生講演)] 多段階酵素反応系を志向した NAD酸化用メディエータ固定薄層ゲル電極の開発

〇久原 友希[1]、田巻 孝敬[2,1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学、2. 鹿児島大学）

13:45 〜 14:00

[3E17(学生講演)] 環境水中を循環する窒素化合物の電気化学的な定量法の提案

〇北尾 虎太郎[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] （1. 京大院農）

14:00 〜 14:15

[3E18(一般講演)] 酵素活性を最大化する結合性相互作用の予測

〇大岡 英史[1]、千葉 洋子[1]、中村 龍平[1,2] （1. 理研CSRS、2. 東工大ELSI）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡を用いた交互累積膜の液中ナノスケールイメージング

○本田航大[1]，吉田健太郎[2]，佐藤勝彦[3]，井田大貴[1]，高橋康史[1,4]（名古屋大学[1]，奥羽大学[2]，東北医科薬科大学[3]，金沢大学[4]）

Nanoscale Morphology Imaging of LbL-assembled Film in Liquid Conditions Using Scanning Ion Conductance Microscopy

Kota Honda,[1] Kentaro Yoshida,[2] Katsuhiko Sato,[3] Hiroki Ida,[1] and Yasufumi Takahashi[1,4](Nagoya Univ.,[1] Ohu Univ.,[2] Tohoku Medical and Pharmaceutical Univ.,[3] Kanazawa Univ.[4])

１．目的

交互累積膜(LbL)法は，アニオン性とカチオン性の高分子電解質の静電相互作用を利用して，溶液中で簡便にナノスケールの薄膜を作製する技術であり[1]，バイオセンサーやドラッグデリバリーシステムの開発において重要な役割を担っている．LbL 膜の形状や物性は，製膜溶液の pH やイオン種に依存して変化することが知られている[2]．LbL 膜は非常に薄く，柔軟であることから液中条件下での形状観察は非常に困難であるため，これまで多くの研究で脱塩および乾燥状態の LbL 膜の形状が観察されてきた．しかし，液中状態と乾燥状態では LbL 膜の形状が大きく異なるため[3]，製膜溶液に依存した LbL 膜の特性を調べるには，液中条件下での観察が重要である．そこで本研究では，走査型イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)を用いて，液中条件下での LbL 膜の形状や膜厚，製膜溶液の pH やイオン種を変更した場合の LbL 膜の形状変化を評価した[4]．

２．実験

LbL 膜は，ガラス基板を 15 分程度それぞれカチオン性のポリアリルアミン(PAH)とアニオン性のポリスチレンスルホン酸(PSS)の高分子電解質溶液に交互に浸すことで作製した．SICM では，探針としてガラス管の先を尖らせ，電解液と参照極を充填したガラスナノピペットを用いた．ガラスナノピペットは先端直径が約 100 nm のものを使用し，参照極は Ag/AgCl 電極を用いた．電解液は，それぞれの LbL 膜の製膜溶液を使用した．膜厚の計測は，LbL 膜の一部をカッターで取り除きその段差部分を SICM で計測することで見積もった．

３．結果および考察

積層回数を変更した場合の，LbL 膜の形状と膜厚を Fig.1 に示す．製膜溶液中の LbL 膜形状の可視化に成功し，積層数に依存した膜厚増加が計測された．同様の積層数における水晶振動子マイクロバランス法での高分子電解質の積層量計測から，SICM で得られた膜厚の変化と同様の傾向が計測された．また，高分子電解質間の電荷や，静電的相互作用に影響を与える製膜溶液の pH やイオン種を変更し，計測を行った．その結果，高 pH の製膜溶液での膜厚増加や，2 価のアニオンであるリン酸イオンを含んだ製膜溶液での膜厚増加，大幅な形状変化が計測された．このように，SICM を LbL 膜の計測に用いることで，液中でのナノスケールの形状や膜厚の計測，様々な製膜条件下での計測が可能となった．

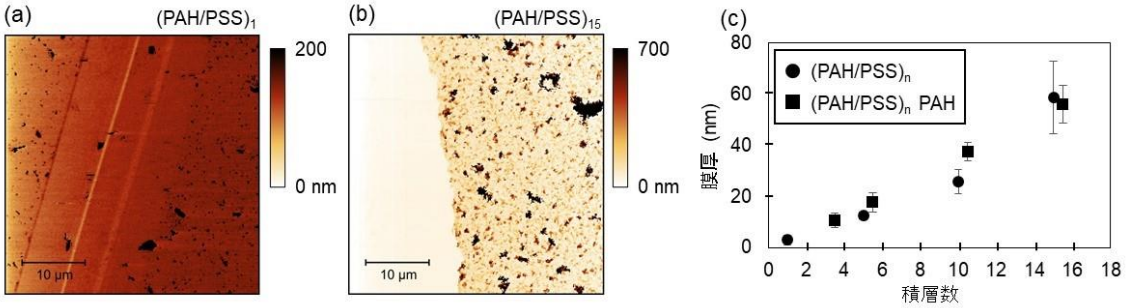


Fig.1 積層数が(a) 1 層 (b) 15 層の LbL 膜の SICM による形状イメージ．(c) 積層数を変更した場合の LbL 膜の膜厚．

参考文献

(1) G. Decher, *Science*. **277,** 1232-1237 (1997).
(2) S. S. Shiratori, and M. F. Rubner, *Macromoleculoes*. **33,** 4213-4219 (2000).
(3) L. Zhang, M.A Zheng, X.K. Liu, J.Q. Sun, *Langmuir.* **27**, 1346-1352 (2011).
(4) K. Honda et. al., *Electrochimica Acta*. Submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多電子酵素反応系を志向した NAD 酸化用メディエータ固定電極の開発

○久原友希[1]，田巻孝敬[2,1]，山口猛央[1]（東工大[1]，鹿大[2]）

NAD Oxidation Electrodes with Fixed Mediators for Deeper Oxidation of Fuels using Multiple Enzymes
Yuki Kuhara,[1] Takanori Tamaki,[2,1] and Takeo Yamaguchi[1] (Tokyo Tech.,[1] Kagoshima Univ.[2])

1．目的

近年、人体の近くで安心安全に使えるエネルギーデバイスとしてバイオ燃料電池が注目を集めている。酵素が有する活性と三次元電極の高表面積を有効に活用できれば、高電流密度化が可能であることが示唆されている[1]。当研究室ではメディエータの固定化手法として薄層ゲル形成法を提案し[2](**Figure 1**)、電極実面積あたりでは、高い電流密度が得られた。しかし、酵素としては 1 種類の酵素グルコースオキシダーゼのみが用いられており、グルコースの完全酸化 24 電子のうち 2 電子しか酸化できておらず、燃料が持つエネルギー密度を有効に活用できていない。複数の酵素を用いた多段階酸化により燃料のエネルギー密度を有効活用するためには、酸化還元酵素の約 60%を占める、補酵素と弱く結合する特徴を持つニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)依存性酵素を用いる必要がある。

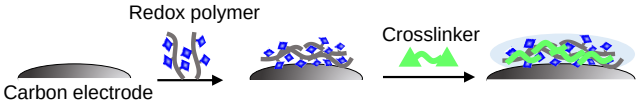


Figure 1. Crosslinking method that achieved a high current density

本研究では、複数の酵素を用いた多段階酸化系への展開へ向けて、NADH を酸化する電極を構築する(**Figure 2(A,B)**)。レドックスポリマーの骨格には既往の薄層ゲル形成法[1]でも用いられたポリエチレンイミン、メディエータには NADH 酸化活性があり、かつ耐久性に優れていることが報告されている[3]Nile Blue (NB)を用いた(**Figure 2(C)**)。また、本発表では酵素として NAD 依存性酵素であるアルコールデヒドロゲナーゼ(ADH) を用いた。

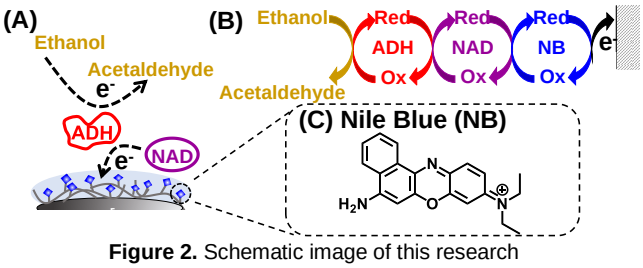


Figure 2. Schematic image of this research

2．実験

合成した NB 固定化レドックスポリマーを薄層ゲル形成法により電極表面へ固定化した。また、薄層ゲル電極の高耐久化へ向けて、ゲル作製条件を検討した。さらに、本系における律速過程を解明するため、酵素や基質濃度が触媒電流へ与える影響を検討した。安定性および触媒電流の評価は、サイクリックボルタンメトリー測定(CV 測定)により行った。

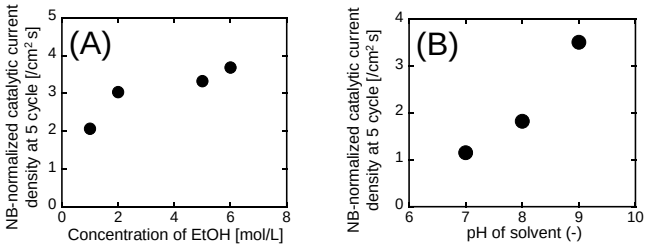


Figure 3. Dependence of NB-normalized catalytic current density at 5 cycles on (A) EtOH concentrations and (B) pHs

3．結果および考察

薄層ゲル形成法で作製した電極について、酵素 ADH、補酵素 NAD、エタノールの存在下において得られた CV 測定結果を用い、酸化ピーク面積の保持率を比較した。架橋剤溶媒・濃度ともにゲルが適度に膨潤する条件で高い保持率が得られ、架橋反応の進行には架橋剤の拡散性が重要であることが示された。また、検討した条件内では反応時間が長く、反応温度が高い条件で高い保持率が得られた。以上の検討をもとに、高耐久な薄層ゲル形成条件を見出した。

続いて、高耐久性を示した薄層ゲル電極において、律速過程を検証した。律速段階の検証では、5サイクルでの触媒電流を NB 固定量で規格化した値(NB 規格化触媒電流値)を用いた。NADH や ADH の濃度に対して、NB 規格化触媒電流値はほぼ変化しなかったことから、NAD の拡散律速ではないこと、および ADH 溶液濃度により電極近傍の ADH 濃度は変化しないことが示された。**Figure 3(A)**に示すように、NB 規格化触媒電流値は基質濃度に伴い増加した。基質濃度が関与する基質の拡散および酵素の反応について、特性時間を比較したところ、拡散過程は反応過程と比べて圧倒的に速いため、酵素反応律速と考えられた。

さらに、酵素反応律速であることを検証するために、触媒電流の pH 依存性を評価したところ、**Figure 3(B)**に示すように、pH の増加に伴い NB 規格化触媒電流値が増加した。この傾向は酵素自体の pH 依存性と概ね一致したため、**Figure 3(A)**の結果と併せて、本系は酵素反応律速であることが示された。

(1) T. Tamaki, T. Yamaguchi et al., *Fuel cells.*, **9**, 37 (2009).
(2) 山崎諒太他 化学工学会第 87 年会 PE307 (2022)
(3) Gorton, L., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 82, 1245 (1986)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

環境水中を循環する窒素化合物の電気化学的な定量法の提案

○北尾虎太郎[1]，宋和慶盛[1]，北隅優希[1]，白井　理[1]（京大院農[1]）

Proposal for an electrochemical determination of nitrogen compounds circulating in environmental water.
Kotaro Kitao,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi,[1] and Osamu Shirai[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

窒素は環境水中を主に硝酸イオン (NO_3^-)，アンモニウムイオン (NH_4^+) 及び亜硝酸イオン (NO_2^-) の形態で循環する．NO_3^-は植物にとって主要な栄養素である一方，高濃度では富栄養化を引き起こし，環境負荷となる． NH_4^+は植物代謝の中間生成物である一方，ニューロンを脱分極させ細胞死を引き起こす．NO_2^-は植物の生育を阻害し，またヘモグロビンを酸化し酸素輸送を阻害するため，人体にも重大な健康被害を及ぼす．こうした性質に加え，近年は化石燃料の燃焼や窒素肥料の使用により窒素循環系が大きく変動しているので，窒素化合物各々の濃度を正確にその場で測定することは非常に重要である．従来これらは，HPLC や分光法，比色定量法などで測定されてきた．しかし，いずれの手法も器具が高価，持ち運びが困難，前処理が必要などの欠点が存在した．そこで我々は装置の小型化が可能な，電気化学的手法を応用したセンサに着目した．本研究では，イオンの疎水度及びイオノフォアを活用したポテンショメトリー，迅速な電解反応によるクーロメトリーの二つの電気化学測定法を用い，窒素化合物の正確な定量を目指した．

２．実験

NO_3^-及びNH_4^+の測定には，既報【1】の手法にしたがって作製された，硝酸イオン選択性電極 (NO_3^--ISE) 及びアンモニウムイオン選択性電極 (NH_4^+-ISE) を用いた．NH_4^+の測定の際は，K^+濃度をカリウムイオン選択性電極 (K^+-ISE) で同時に測定した．その上で分配平衡の理論式 【2】を解析することで，共存イオンの妨害を考慮した，より正確な定量を試みた．NO_2^-の定量は全電解法で行った．予備検討として，グラッシーカーボン (GC) 電極を作用極として用い，サイクリックボルタンメトリー (CV) を実施することで，炭素電極上でのNO_2^-の酸化還元挙動を調べた．つづいてカーボンフェルト (CF) 電極上で適切な電位を印加することでNO_2^-を酸化し．酸化に要した電気量からNO_2^-の濃度を見積もった．

３．結果および考察

NO_3^-の疎水性を利用したNO_3^--ISE は，10^{-5} M 以上でNO_3^-濃度に応答を示した (図 A)．一方，NO_2^-濃度が高濃度 (>10^{-3} M) の場合．NO_3^--ISE に対し妨害イオンとして働いた (選択係数 $K = 0.06 \pm 0.04$)．

NH_4^+のイオノフォアを利用したNH_4^+-ISE は 10^{-5} M 以上でNH_4^+濃度に応答を示した (図 B)．一方，K^+の妨害を強く受けることも確認した (選択係数 $K = 0.09 \pm 0.06$)．そこで液液界面におけるイオンの分配を考慮した ISE の理論式を導入した．理論式から，NH_4^+-ISE, K^+-ISE それぞれにおける両イオンの混成電位を表現することを試みた．結果，理論曲線と実測値が一致 (> 5×10^{-4} M) し，より正確なNH_4^+の測定を達成した．

NO_2^-は炭素電極上で一定電位を印加することでNO_3^-へ酸化されることを確認した．また CF をクーロメトリーの作用極として用いることで，迅速なNO_2^-の全電解を達成した．その際，印加電位を 0.75 V に固定し，濃度ステップ法によりクーロメトリーを実施することで，10^{-5} M 以上における NO_2^-の定量が可能となった (図 C)．また，NO_2^-が高濃度に存在する場合，電解前後のNO_3^--ISE の値からもNO_2^-の濃度を測定できることを確認した．

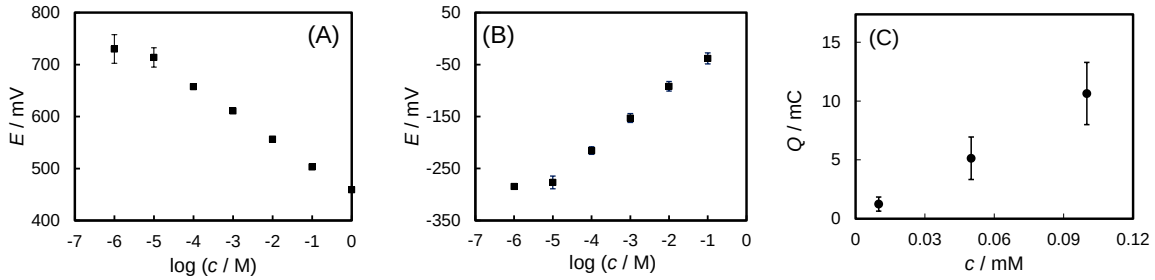


図　NO_3^- (A), NH_4^+ (B) 及び NO_2^- (C) の電気化学測定法による定量結果

文献：【1】 E. Nakao, Y. Kitazumi, K. Kano, and O. Shirai, *Analytical Sciences,* **37**, 6 (2021).
【2】 Y. Yoshida, S. Kihara, *BUNSEKIKAGAKU,* **56**, 12 (2002).

謝辞：本研究の一部は，内閣府ムーンショット型農林水産研究開発事業（管理法人:生研支援センター）及び第 31 回植物研究助成 (市村清財団) によって実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酵素活性を最大化する結合性相互作用の予測

○大岡英史[1]，千葉洋子[1]，中村龍平[1,2]（理研 CSRS[1]，東工大 ELSI[2]）

Prediction on the Binding Affinity which Maximizes Enzymatic Activity
Hideshi Ooka,[1] Yoko Chiba,[1] and Ryuhei Nakamura[1,2]

1. 目的

生体内で起きる化学反応は酵素触媒により制御されている。このため、酵素活性の支配因子を理解することは、生体代謝の背景に潜む法則性をボトムアップで理解することに繋がる。現在、酵素と基質の親和性を表すミカエリス・メンテン定数（K_m）が酵素活性を左右することが知られている。一方で、K_mをどのように調節すれば酵素活性を最大化できるか、未解明であった。特に、低濃度の基質を効率的に活用するためには K_m を最小化する必要がある一方、そのことにより生成物が酵素—基質複合体から解離する速度定数(k_2)が低下するため、活性が低下するというジレンマがあった。そこで本研究では K_m と k_2 の関係性を考慮した上で酵素活性を最大化する K_m の最適値を明らかにすることを試みた。

2. 手法

K_m の最適値は、ミカエリス・メンテン式、アレニウスの式、ブレンステッド（ベル）・エヴァンス・ポランニ式に対し定常状態近似を適用することで数理的に導出した。得られた結果を図示するための数値シミュレーション、そして実験データとの整合性を評価するためのバイオインフォマティクス解析は Python 3.7.16 を活用した。

3. 結果および考察

ミカエリス・メンテン機構（図 1）に対し、アレニウスの式およびブレンステッド(ベル)・エヴァンス・ポランニ則を適用し、定常状態近似を行うことで複合体形成(E+S → ES)および酵素反応全体(E+S →E+P)の自由エネルギー変化（ΔG_1、ΔG_T）を用いて酵素活性を表す数式 [1] を導出した。得られた数式をもとに計算された活性の等高線図を図 2 に示す。基質濃度を 0.1 μM (A) から 100μM (D)と変化させると、高い活性を示す赤い領域が広がる。また、各地点における ΔG_1、ΔG_T から K_m を計算し、K_m=S を満たす場所を破線で図示した。活性の稜線と破線がちょうど一致するため、K_m＝S で活性が最大となることが示唆される。実際、活性を K_m に対してプロットすると図 3 のようなヴォルケーノ・プロットが得られた。色は異なる基質濃度に対応しており、確かに活性は K_m＝S で最大化されることが分かった。

さらに、Park ら [2] が測定した細胞内基質濃度と酵素の K_m の関係性をバイオインフォマティクスにより解析すると図 4 のようになった。ある基質が関与する反応の数が少ないほど、ミカエリス・メンテン機構によく適合し、K_m と S は同程度の値となった。これは、自然界でも K_m=S を満たすように酵素が最適化されたことを示唆している。

(1) H. Ooka, Y. Chiba, R. Nakamura, https://www.biorxiv.org/content/10.1101/2023.02.01.526728v1.full.pdf+html
(2) J. Park et al., *Nat. Chem. Biol.*, **12**, 482 (2016).

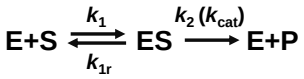


図 1．本研究で仮定した反応機構。触媒と基質が複合体を作ったのちに生成物となる。

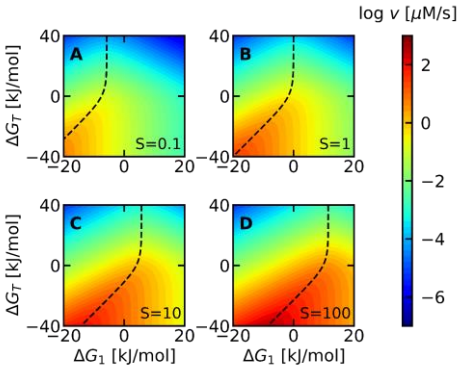


図 2. 複合体形成および酵素反応全体の自由エネルギー変化と活性の関係性。4 つのパネルは異なる基質濃度を表しており、破線は K_m=S を満たす ΔG_1、ΔG_T の組み合わせを表す。

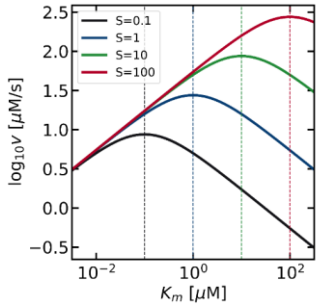


図 3. K_m と酵素活性の関係性。K_m=S で活性が最大となる。

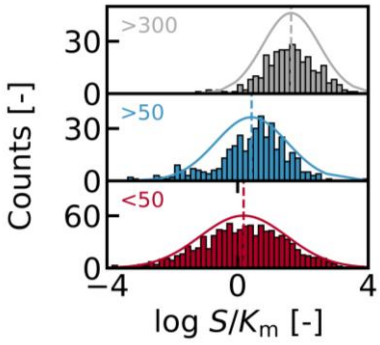


図 4. 文献 2 より得た細胞内基質濃度と K_m の関係性。基質が関与する反応の数で分類されている。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5会場 | S5.生命科学と電気化学

セッション9

座長:津川 若子(東京農工大学)【オンライン参加】
2023年3月29日(水) 14:45 ～ 16:15 S5 (5号館541教室)
主催：生物工学研究会

[3E19(学生講演)] 分子鋳型ポリマー修飾ダイヤモンド電極によるドキソルビシンの高選択的検出

○石井 夏奈子[1]、緒方 元気[1]、山本 崇史[1]、孫 術益[2]、椎木 弘[2]、栄長 泰明[1]（1. 慶應義塾大学、2. 大阪公立大学）

14:45 ～ 15:00

[3E20(学生講演)] ペプチドアレイを用いた三角金ナノプレート粒子を合成するペプチドの探索

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

15:00 ～ 15:15

[3E21(学生講演)] Thermal-drawn microelectronic fibers for multiplexed sweat sensing

○呉 京宣[1]、佐藤 雄一[2]、郭 媛元[2]（1. 東北大学 工学研究科、2. 東北大学 学際科学フロンティア研究所）

15:15 ～ 15:30

[3E22(一般講演)] CD9結合ペプチドを用いたがん細胞の運動性制御

○大河内 美奈[1]、黒羽 ことみ[1]、スワタナラク タナワット[1]、田中 祐圭[1]（1. 東京工業大学）

15:30 ～ 15:45

[3E23(一般講演)] シングルメディエーターによる細胞内 NADHの電気化学モニタリング

○篠原 寛明[1]、Yap How Yee[2]（1. 富山大学学術研究部工学系、2. 富山大学工学部）

15:45 ～ 16:00

[3E24(一般講演)] Structural Analysis of Bilirubin Oxidase in its Reduced and Oxidized Form using Small Angle X-Ray Scattering

○Loew Noya[1]、三浦 ちか[1]、澤原 千晶[1]、半澤 将希[2]、小倉 卓[2,1]、高崎 祐一[3]、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、3. アントンパール・ジャパン）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

分子鋳型ポリマー修飾ダイヤモンド電極によるドキソルビシンの高選択的検出

○石井夏奈子[1]・緒方元気[1]・山本崇史[1]・孫術益[2]・椎木弘[2]・栄長泰明[1]（慶應義塾大学[1] 大阪公立大学[2]）

Selective Electrochemical Detection of Doxorubicin Using Molecularly Imprinted Polymer-Modified Boron Doped Diamond Electrode

Kanako Ishii,[1] Genki Ogata,[1] Takashi Yamamoto,[1] Sun Shuyi,[2] Hiroshi Shiigi,[2] Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.,[1] Osaka Metropolitan Univ.[2])

1．目的

生体溶液中での薬物検出は、体内での薬物動態追跡のために重要であり、電気化学的な検出手法に期待が寄せられている．ホウ素ドープダイヤモンド (BDD)[1] は、高機能な電極材料であるが、同程度の電位で反応を示す複数の薬を測り分けることが困難であった．そこで、薬物への選択性を付加する分子鋳型ポリマー (MIP) を、BDD 電極上に修飾した MIP-BDD 電極を、電気化学センサーとして活用することを着想した．本研究では、鋳型分子に抗がん剤のドキソルビシンを用い、本薬剤に特異的、かつ、高感度での検出が可能なセンサー開発を目的とした．無修飾 BDD 電極を用いたドキソルビシンの電気化学測定では、-0.5 V 付近に還元電流が観察される[2]．同程度の電位印加により還元反応を示す他の薬を、MIP-BDD 電極を用いて測定し、ドキソルビシン選択性を評価した．

2．実験

BDD 電極と分子鋳型ポリマーのリンカー分子として、*N*-(4-ヨードフェニル)アクリルアミドを、サイクリックボルタンメトリー (CV) によって BDD 電極上へ修飾し、リンカー分子修飾 BDD 電極を作製した．ドキソルビシンを鋳型分子として、機能性モノマーの混合水溶液中での重合により、リンカー分子修飾 BDD 電極上へ分子鋳型ポリマーを修飾し、MIP-BDD 電極を作製した．

電気化学測定では、作用極に無修飾 BDD 電極、リンカー分子修飾 BDD 電極、または MIP-BDD 電極、対極に Pt 線、参照極に Ag/AgCl (sat. KCl) を用いた．5 mM フェロシアン化カリウム PBS 溶液のサイクリックボルタンメトリー測定により、MIP-BDD の電気化学的挙動を確認した．100 nM ドキソルビシン、および、その他の薬物は、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定によって選択性を評価した．

3．結果および考察

無修飾 BDD 電極、リンカー分子修飾 BDD 電極、MIP-BDD 電極での CV 測定より、電極表面上の修飾分子が多くなるにしたがって、反応電流値が減少し、ピーク電位の差が増大した．電気伝導性と電子移動速度が低下することにより生じるこれらの結果より、BDD 電極上にリンカー分子、および分子鋳型ポリマーが修飾されていることを確認した．

無修飾 BDD 電極を用いた測定では、ドキソルビシンと抗生物質のリファンピシンは、同じく-0.4 V 以下に還元反応を示し、区別が困難であった (Fig. 1(A))．MIP-BDD 電極を用いた同様の測定では、ドキソルビシンの還元電流のみが観察された (Fig. 1(B))．これより、ドキソルビシンを鋳型分子とした MIP によって、電極表面上でのリファンピシンの還元反応が阻害されたと考えられた．

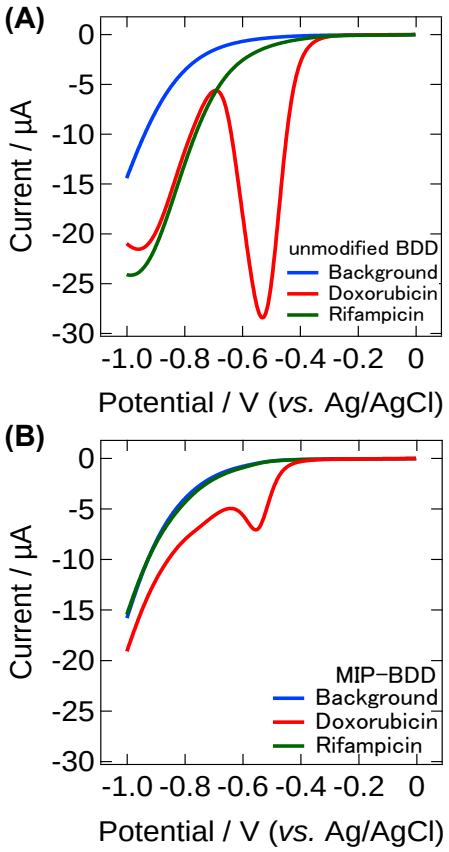


Fig. 1. (A) 無修飾 BDD (B) MIP-BDD での 100 nM ドキソルビシン、100 nM リファンピシンの LSV 測定

(1) Y. Einaga, *J. Appl. Electrochem.* **40**, 1807 – 1816 (2010).
(2) H. Moriyama et al. *Analyst* **147**, 4442 – 4449 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペプチドアレイを用いた三角金ナノプレート粒子を合成するペプチドの探索

岡莉央那，○齊藤彰吾，桐木友花，田中祐圭，大河内美奈（東工大）

１．目的

金ナノ粒子は、様々な形状をとることができることが知られ、特に三角ナノプレート型の金ナノ粒子(TrAuNPls)は、生体を透過しやすい近赤外光を吸収し発熱することから、がん細胞の近赤外光照射による光温熱療法への応用が期待されている。従来の TrAuNPls 合成方法は、生体に毒性を示す界面活性剤を用いる方法が主流であり、医療応用の際への生体適合性が課題としてあげられる。そこで当研究室では、毒性の少ない金ナノ粒子合成方法として、バイオミネラリゼーションに着目し、ペプチドアレイを用いた金ナノ粒子を合成するペプチド配列の探索を行ってきた(Fig. 1) (1)。この結果、複数の配列が室温で金イオンと混和することで、配列依存的に異なる形状の金ナノ粒子が合成されることが示され、そのうちの B3 と呼ばれるペプチドは TrAuNPls を合成した。しかしながら、この TrAuNPls は合成効率が低いという問題点が存在した。

そこで本研究では、ペプチドアレイの配列情報と、合成された粒子の色調データを元に機械学習を用いることで、より高効率に TrAuNPls を合成するペプチドを探索することを目的とした。

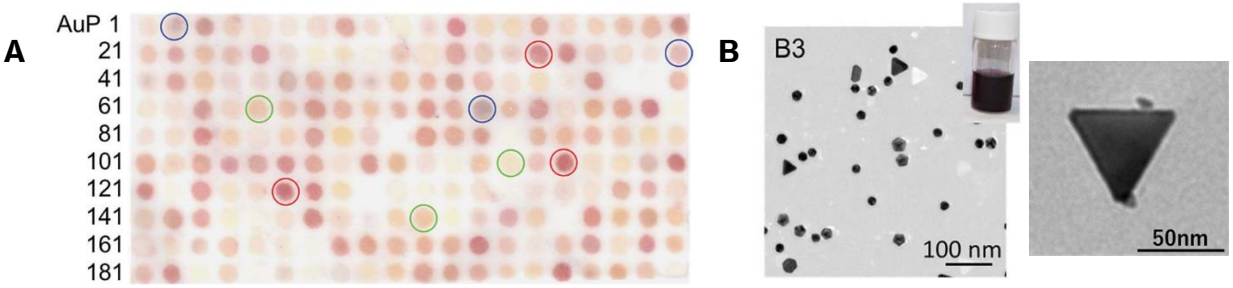


Fig. 1 Images of the peptide array(A) and gold nanoparticles(B). A) Peptide array for screening of AuNP biomineralization peptides. From the image analysis, three peptides with the highest color intensity (red, green and blue) have been circled. B) Representative transmission electron microscopy (TEM) images of AuNPs biomineralized by a peptide for blue AuNP synthesis peptides.

２．実験

ペプチドアレイによる粒子合成ペプチドの探索では、合成される粒子が示す色調を画像解析により取得できる。一般に TrAuNPls は青色の色調を示すことから、粒子合成反応後のペプチドスポットが示す色調情報を基に各ペプチドが TrAuNPls を合成するのかどうかについての目的変数を設定した。説明変数は、ペプチド配列がもつ個々のアミノ酸物性を抽出し数値化したもので設定した。これらの変数を元に、ランダムフォレストを用いてモデルを訓練した。このモデルにより、TrAuNPls を合成すると予測された配列を 800 個作成し、新たにペプチドアレイを合成し、評価した。この中から特に特に青い色調を示す 5 配列を選抜し、粉末合成後、溶液中で粒子合成を試みた。

３．結果および考察

機械学習により訓練されたモデルを用いて予測されたペプチドアレイは、その予測率に反して、金ナノ粒子を合成する数が少なかった。これは、学習させるデータセットは、粒子を合成する配列が多く含まれていたため、情報に偏りが出てしまったことによる影響であると考えられる。しかしながら、特に青い色調を示す 5 配列に関しては、4 配列が TrAuNPls を合成することを示し、B3 配列よりも高い TrAuNPls 合成効率を示すペプチドが探索された。また、これらの金ナノ粒子は、近赤外光の吸収を示すことが確認された。このように、機械学習を用いることで、TrAuNPls を高効率に合成するペプチドの探索に成功した。

今後は、さらに学習を行いモデルの最適化を進めることで、より高効率に TrAuNPls を合成するペプチド配列が探索できることが期待される。

(1) M. Tanaka, Y. Takahashi, L. Roach, K. Critchley, S. D. Evans and M. Okochi, *Nanoscale Adv.*, **1**, 71-75 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

汗の多様な成分を検出できる多機能ファイバ・テキスタイルの開発

○呉 京宣(M2)[1]，佐藤 雄一[2]，郭 媛元[2]（東北大工[1]，東北大 FRIS[2]）

Thermal-drawn microelectronic fibers for multiplexed sweat sensing

Jingxuan Wu (M2),[1] Yuichi Sato,[2] and Yuanyuan Guo[2] (Tohoku Univ., Grad. School of Engineering,[1] Tohoku Univ., FRIS.[2])

１．目的

Sweat has been the primary target for daily wearable health monitoring, which can be obtained non-invasively and safely at any time. Recently, thermally drawn multifunctional fibers have been developed successfully for wearable applications. In contrast with conventional manufacturing technologies, including photolithography and printing technology, such fibers provide versatility in functions, large sensing area, wearability in textiles and wearing comfort. In this study, we pioneered a flexible microelectronic fiber with bioanalytical functions that could be woven into textiles for non-invasive sweat sensing.

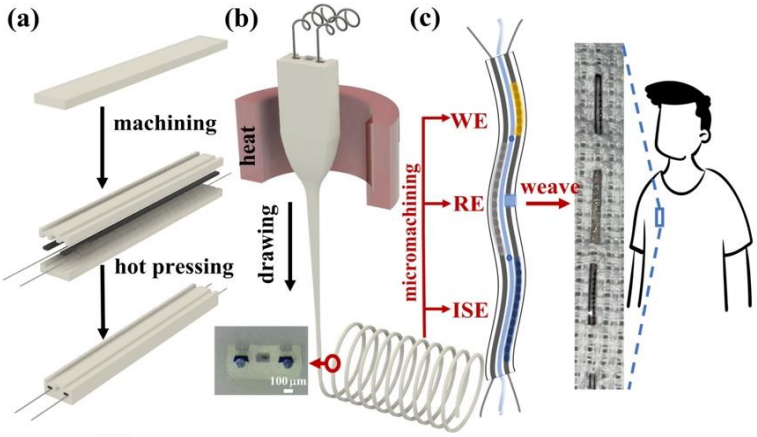


Figure 1. (a)The fabrication process of the preform. (b) The illustration of the fiber drawing process. (c) The all-in-one fiber woven into the textile for multiplexed sweat sensing.

２．実験

As shown in Fig. 1a and b, the fibers were fabricated by a series of machining and thermal drawing processes. First, several channels with various parameters were machined on the surface of polycarbonate (PC) plates to create surface groves for sweat accumulation, to construct a microfluidic channel, and to host electrodes and stainless-steel wires. After that, PC plates and carbon electrodes were consolidated into a preform via hot pressing at 180°C and 1 MPa. During the thermal drawing process, the preform was fed into a furnace that was heated to 275°C and the stainless-steel wires were passively fed into the channels within fibers as Fig. 1b. After the bait-off, it was then drawn into fibers with a length of dozens of meters via a custom fiber drawing system. The carbon electrodes within the PC cladding were exposed by using laser machining techniques to engrave designed patterns for electrochemical sensing at longitudinal sections. As Fig. 1c, uric acid sensing electrodes (UAE), Na^+ ion-selective electrodes (ISE) and pseudo reference electrodes (p-RE) were fabricated by laser machining and functional material modification (UAE: gold nano particles; Na^+ ISE: polyvinyl chloride (PVC) membrane with sodium ionophore X; p-RE: Ag/AgCl ink, agarose hydrogel buffer zone and PVC passive layer).

Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed to characterize the fiber-based UAE in buffer solutions. The voltage was cycled once between 0.2 and 0.8 V at a scan rate of 20 mV/s. UA concentrations were gradually varied from 0 to 500 μM. The open circuit potential (OCP) method was used to evaluate the performance of Na^+ ISE. During the measurement, the ISEs were placed in the buffer solutions at room temperature, which were continuously stirred by a magnetic stirrer, and amounts of high-concentration NaCl solutions or NaCl crystals were gradually added at intervals of 5 min to adjust the NaCl concentrations in the test solution to 10^{-n} M ($0 < n < 6$).

３．結果および考察

The results show that the UAE has a high sensitivity to UA in the physiological ranges of 0 to 500 μM, measuring 0.82 ± 0.08 nA/μM. In addition, Na^+ ISE obtained by the ISM demonstrates Na^+ ions sensitivity of up to 55.2 ± 0.8 mV/decade; and it shows no cross-sensitivity with K^+ ions. And the fiber-integrated p-RE shows a high stability, with no response in NaCl solution at different concentrations (-4.0 ± 0.5 mV/decade). More importantly, the all-in-one sensor integrated with all the functions exhibits UA sensitivity of 0.62 ± 0.1 nA/μM and Na^+ ions sensitivity of 43.1 ± 3.5 mV/decade in the artificial sweat, the performance of which can meet requirements for on-body applications. We also confirmed the fluid delivery capability of its internal microfluidic channel for cleaning the sensing surface. In addition, all the functional components on the fiber-based sensor have excellent long-term stabilities in continuous testing for up to two months. The results indicate significant potentials of microelectronics fibers as wearable textiles for monitoring human health status.

[1] J. Wu, Y. Sato, Y. Guo, Microelectronic fibers for multiplexed sweat sensing, Anal Bioanal Chem. (2023). https://doi.org/10.1007/s00216-022-04510-9.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CD9 結合ペプチドを用いたがん細胞の運動性制御

○大河内美奈，黒羽ことみ，スワタナラク タナワット，田中祐圭　（東工大物質理工）

Control of cancer cell motility using CD9 binding peptides

Mina Okochi, Kotomi Kuroha, Thanawat Suwatthanarak and Masayoshi Tanaka
(School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology)

１．目的

がん細胞では、浸潤・転移に象徴されるように細胞が高い運動性を獲得することが知られており、それらを抑える治療法の開発が課題となっている。テトラスパニンは、進化的に保存された細胞膜4回貫通型の膜タンパク質ファミリーであり、増殖、運動、膜融合、シグナル伝達など様々な細胞の生理作用および恒常性維持に関与する分子オーガナイザーである[1,2]。当研究室では、これまで Cluster of Differentiation 9 (CD9)制御分子として機能する Ewing(EWI)-2のアミノ酸配列を基にした断片化ペプチドライブラリーより、CD9高発現がん細胞由来エクソソームに選択的に結合する CD9結合性ペプチドを取得し、このペプチドを利用したエクソソーム回収リアクターの構築について検討してきた[3]。CD9は、がん細胞やエクソソームなどの曲率の高い生体膜に局在する傾向が報告されており、その曲率制御や膜融合、エクソソームの分泌にも関与することが示唆されている。また、インテグリンや増殖因子受容体などの膜タンパク質と複合体を形成し、シグナル伝達に関与する。そこで本研究では、CD9結合性ペプチドの機能評価を目的に、がん細胞の細胞遊走および浸潤活性、エクソソーム分泌と取込みについて評価した。また、動物実験によるがん細胞の転移への影響について評価した。

２．実験

CD9 結合性ペプチドは、D 体のアミノ酸を用いて合成した。乳がん細胞 MDA-MB-231 およびメラノーマ細胞 B16/BL6 を用いて細胞遊走及び浸潤活性を評価した。エクソソーム分泌量の評価には、エクソソーム除去培地でペプチドまたは CD9 抗体を添加して培養し、培養上清から超遠心によりエクソソームを回収後、NTA システムで解析した。エクソソーム取込み量の評価には、エクソソームを蛍光染色してペプチドまたは CD9 抗体を添加した培地で一晩、細胞培養した後に、培養上清の蛍光強度を測定することでエクソソーム取込み量を解析した。動物実験は、B16/BL6 細胞をペプチド溶液中で 1 時間インキュベートした後、マウス（C57BL/6 J、4 週齢）のフットパットに移植し、肺への転移活性を評価した。

３．結果および考察

まず、CD9 結合性ペプチドを細胞に添加した際の細胞生存率について評価した結果、ペプチド添加による生存率の低下はほとんど認められなかった。細胞遊走解析を行ったところ、ペプチド添加 100 nM において、がん細胞の遊走能が減少した。CD9 抗体の添加時と同等の結果が得られた。また、正常細胞では、遊走能は 80%程度に維持された。これらの結果より、本ペプチドは細胞毒性を示さず、CD9 を高発現するがん細胞において遊走阻害効果を示すことが示唆された（図）。次に、CD9 結合ペプチドを用いたエクソソームの分泌および取込みへの影響について評価した。ペプチド濃度について検討した結果、100 nM 以上のペプチド添加において有意にエクソソーム分泌量が減少することが示唆された。また、ペプチド添加により細胞のエクソソーム取込み量も有意に減少し、顕微鏡観察においても細胞に取込まれた蛍光標識エクソソーム量の減少が確認された。さらに、マウスを用いた動物実験において、がん細胞移植 24 日後の肺結節について計数した結果、ペプチド添加によりがん細胞の転移を有意に抑制できた。以上の結果より、CD9 結合性ペプチドは、がん細胞の浸潤・転移活性およびエクソソームの分泌・取込みを抑制する機能を有することが示唆された。

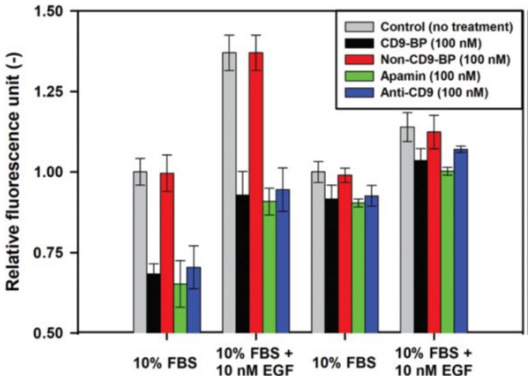


図　Boyden chamber 法による CD9 結合性ペプチドのがん細胞 MDA-MB-231 および正常細胞 NHDF の遊走阻害試験

1) Lazo, P. A. *et al.*, *Cancer Sci.*, **98**, 1666 (2007).　2) Lorico, A. *et al.*, *Exp. Biol. Med.* (Maywood), **246**, 1121 (2021).
3) Suwatthanarak, T. *et al.*, *Lab. Chip.* **21**, 597 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

シングルメディエーターによる細胞内 NADH の電気化学モニタリング

○篠原寛明[1]，Yap How Yee[2]（富山大学学術研究部工学系[1]，富山大学工学部[2]）

Electrochemical Monitoring of Intracellular NADH in Mammalian Cells with a Single Mediator

Hiroaki Shinohara[1] and Yap How Yee[2] (Univ. Toyama[1, 2])

１．目的

細胞内 NADH 量は、その細胞の代謝活性の優れた指標であり、細胞計数等にも利用されている。現在、細胞内 NADH のモニタリングには細胞膜透過性の 1-Methoxy-5-Methylphenazinium (1-mPMS)と水溶性テトラゾリウムを組み合わせた WST アッセイが良く用いられているが、吸光度測定までに 1 時間以上要し、代謝活性の速やかな変化を追うには難があった。そのような中、演者らは先に 1-mPMS と細胞膜非透過性の$[Fe(CN)_6]^{3-}$を組み合わせたダブルメディエーター系を用いる電気化学測定より、培養動物細胞内の NADH を迅速簡便に計測できることを明らかにし、代謝阻害剤の作用評価に応用できることを示した。[1] 本報では、酸素耐性に優れる 1-Methoxy -5-Ethylphenazinium(1-mPES)を用いることにより、酸化還元電位の低いシングルメディエーター系での細胞内 NADH のモニタリングを実現したので発表する。

２．実験

【細胞計数実験】　ラット副腎髄質由来の PC12 細胞を FBS5%、HS10%を含む DMEM 培地を用いて継代培養した。培地で系列希釈を行った細胞懸濁液を 96 ウェルプレートのウェルに分注し、1-mPES 溶液（終濃度 10 μM）を添加した。メディエーターの細胞内反応のため 3 分間室温で待った後、スクリーン印刷カーボン電極を浸漬し、+0.1 V vs Ag/AgCl の電位を作用極に印加し、5 秒間クロノアンペロメトリーを行った。

【イタコン酸による細胞代謝阻害の評価実験】　ラットグリオーマ由来の C6 細胞を 1.0×10^5 cells/ウェルになる様分注し、TCA 回路の代謝阻害剤であるイタコン酸を種々の濃度に溶かした DMEM 培地を添加した。1 時間のインキュベーション後、1-mPES（終濃度 10 μM） / DMEM を 添加し 3 分間待った後、スクリーン印刷カーボン電極を浸漬し、＋0.1 V vs Ag/AgCl を作用極に印加し 5 秒間クロノアンペロメトリーを行った。

３．結果および考察

PC12 細胞を系列希釈した培地中に 1-mPES を添加して 3 分後に測定したアンペロメトリーの結果とアンペロメトリーにおける 1 秒後の電流値の細胞数との関係を図 1 に示す。PC12 細胞だけでなく、C6 細胞始めいつくかの細胞で良い直線関係が得られ、3 分程度の待ち時間で細胞計数が可能であることが示された。

また、図 2 より、1.3 mM 程度のイタコン酸を添加し 1 時間のインキュベーション後には、細胞内 NADH が大きく減少することが観測できた。本測定法は、新たな細胞内 NADH の迅速簡便測定法として期待できる。

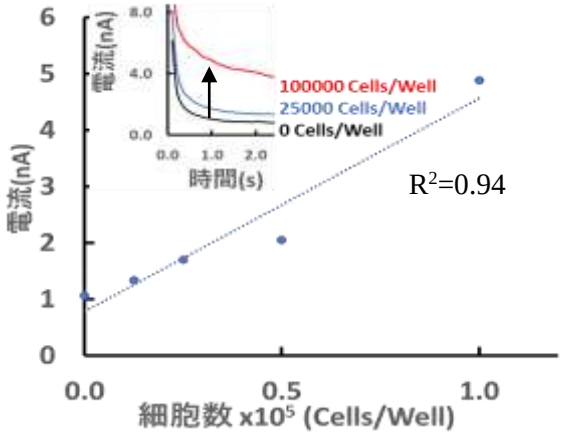


図 1　1-mPES を用いた PC12 細胞の電気化学計数

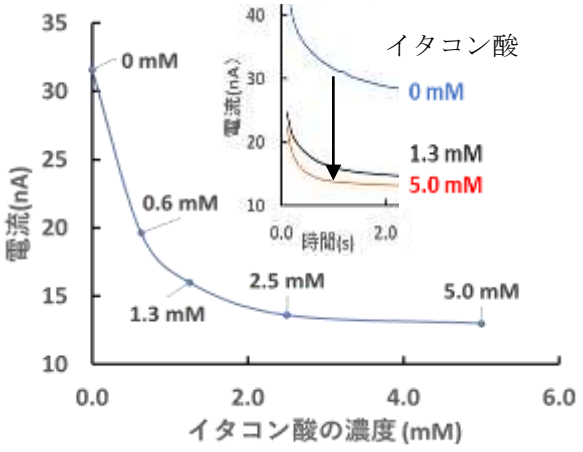


図 2　C6 細胞の代謝活性へのイタコン酸濃度の影響

【参考文献】(1) M. A. Alim, M. Suga, and H. Shinohara, *Electrochemistry*, **89(6)**, 579–584 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Structural Analysis of Bilirubin Oxidase in its Reduced and Oxidized Form using Small Angle X-Ray Scattering

○LOEW, Noya[1]，三浦 ちか[1]，澤原 千晶[1]，半澤 将希[2]，小倉 卓[1,2]，高崎 祐一[3]，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]，アントンパール[3]）

Structural Analysis of Bilirubin Oxidase in its Reduced and Oxidized Form using Small Angle X-Ray Scattering
Noya Loew,[1] Chika Miura,[1] Chiaki Sawahara,[1] Masaki Hanzawa[2], Taku Ogura,[1,2] Yuichi Takasaki,[3] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1] (Tokyo Univ. of Science[1], Nikko Chemicals[2], Anton Paar[3])

１．目的

Bilirubin oxidase (BOD) is a popular enzyme for use in the cathode of enzyme bio-fuel cells. BOD electrodes often are third generation enzyme electrodes relying on direct electron transfer between enzyme and electrode. Thus, preferential anchoring points for covalent immobilization of BOD are in the vicinity of the active center. Therefore, to develop more efficient and stable immobilization methods, it would be helpful to know which parts of the enzyme are flexible during the redox reaction and which parts are more rigid.

Using small angle X-ray scattering (SAXS), structural information of proteins in solution can be obtained without special sample preparation[1]. Thus, SAXS can be used to obtain structural data of an enzyme in a variety of environments, such as reducing or oxidizing conditions. Such structural data can then be used to refine high-resolution models obtained by classical X-ray crystallography, resulting in models that reflect the state of the enzyme in the different environments[2,3].

In this study, we analyzed the structural changes between the reduced and oxidized states of BOD using SAXS.

２．実験

Small angle X-ray scattering profiles were obtained for bilirubin oxidase (*Myrothecium verrucaria*, Amano enzyme) in regular phosphate buffer under various conditions. The results were analyzed with the ATSAS analysis suite[4], and the PyMOL Molecular Graphics System. The crystal structure of BOD reported in literature (protein data bank 6IQZ)[5] was refined using the SAXS data in ATSAS and the resulting structure model was visualized in PyMOL.

３．結果および考察

First results show that, in its oxidized form, BOD has an open structure around the copper ions in the T1 and T2/T3 centers (Fig. 1a). This is likely due to the strong positive charge of the Cu^{2+} ions repulsing surrounding positive amino acid residues, and/or by attracting negatively charged phosphate ions from the buffer, which take up space and weaken the protein structure.

In presence of 2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) (ABTS) and absence of O_2, BOD showed a more compact structure (Fig. 1b). In its reduced form, the copper in the T1 and T2/T3 centers have a weak charge (Cu^{+}), which reduces the repulsion of positive amino acids and attraction of phosphate ions.

Understanding the differences in structure between the oxidized and reduced forms of BOD should lead to more targeted immobilization strategies and thus will lead to the improvement of the performance of biofuel cells and self-powered biosensors.

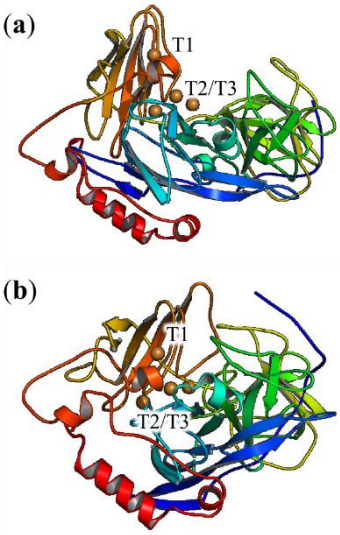


Fig. 1 Structure of BOD obtained by refining 6IQZ using SAXS data.
(**a**) Oxidized. (**b**) Reduced.

(1) A. G. Kikhney, and D. I. Svergun, *FEBS Lett.* **589**, 2570 (2015).
(2) A. Panjkovich, and D. I. Svergun, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 5707 (**2016**).
(3) M. C. Pillon, and A. Guarné, Biochim. Biophys. *Acta Proteins Proteom.* 1865, 1623 (**2017**).
(4) D. Franke, M. V. Petoukhov, P. V. Konarev, et al. *J. Appl. Cryst.* **50**, 1212 (2017).
(5) M. Akter, T. Tokiwa, M. Shoji, et al., *Chem. Eur. J.* 24, 18052 (**2018**).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション1（一般講演）

座長:松本 一(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月28日(火) 08:45 ～ 09:30 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[2F01(大会学生会員講演)] Lithium Storage Mechanisms of Niobium Oxides at Intermediate Temperature Using Ionic Liquid Electrolyte

〇張 劭寧[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学大学院エネ科）

08:45 ～ 09:00

[2F02(大会学生会員講演)] アミド系室温イオン液体電解質を用いたリチウム－空気二次電池の電気化学的特性

宇井 幸一[1]、〇中村 颯汰[1]、宍戸 健太郎[1]、上村 俊成[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）

09:00 ～ 09:15

[2F03(一般講演)] エーテル基を側鎖に持つピロリジニウム系イオン液体の物性とアルカリ金属イオンの溶存状態

〇吉井 一記[1]、宇都 卓也[2] （1. 産業技術総合研究所、2. 宮崎大学）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

Lithium Storage Mechanisms of Niobium Oxides at Intermediate Temperature Using Ionic Liquid Electrolyte

○Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

1. Introduction

The increasing energy consumption requires the development of energy storage devices with high energy and power densities and practical functionalities.[1] However, challenges are still made for lithium-ion batteries (LIBs) to improve rate capability and practicability under extreme conditions. In this regard, pseudocapacitive materials have attracted considerable interest owing to their rapid charge storage through faradaic reactions, which offers high energy and power densities.[2] The previous studies clarified that pseudocapacitive behavior can be triggered by designing nanostructures of materials such as Nb_2O_5, V_2O_5 and RuO_2,[3] while there is a lack in understanding the effects of operative conditions, such as temperatures and voltage ranges, on its pseudocapacitive lithium storage processes. Herein, we report the lithium storage mechanism in pseudocapacitive processes utilizing non-modified Nb_2O_5 in wide temperature and voltage ranges with the aid of the thermally stable ionic liquid (IL) electrolyte to gain a comprehensive understanding of electrochemical behavior for pseudocapacitive materials.

2. Experimental

Commercially available Nb_2O_5 was used as an electrode active material without further purification and modification. A slurry of Nb_2O_5 with Super C65 and PAI (Polyamide-imide) in 70:20:10 wt% in NMP (*N*-methylpyrrolidone) was pasted on Cu foil and shaped into 10 mm diameter discs after vacuum-drying. The Li[FSA]-[C_2C_1im][FSA] ([FSA]$^-$ = bis(fluorosulfonyl)amide and [C_2C_1im]$^+$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium) IL was prepared by mixing the corresponding salt and IL in the 20:80 mol%. The 2032-type coin cells (Li/IL/Nb_2O_5 cells) were assembled with the Nb_2O_5 electrode, IL electrolyte, and a Li metal counter electrode of 13 mm in diameter. The electrochemical tests were performed at 25 and 90 °C. The charge-discharge mechanisms were investigated by means of X-ray diffraction (XRD) and the oxidation states were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

3. Results and Discussion

The XRD and XPS measurements of the Nb_2O_5 electrode were performed at several different states of charge (SOC) during the first charge-discharge at 25 and 90 °C (Fig. 1). The pristine electrode (XRD pattern a and XPS spectrum a) shows orthorhombic Nb_2O_5 and the oxidation state of Nb^V, respectively. During the initial lithiation to a low voltage of 0.01 V, the XRD patterns b and d confirm the existence of the cubic phase of NbO with the corresponding diffraction peaks. The Nb 3d peaks in the XPS spectra b and d assigned to the Nb^{IV}, Nb^{III}, and Nb^{II} appeared at both 25 and 90 °C, showing the higher compositions of Nb^{III} and Nb^{II} species combined with the deeper reduction at 90 °C. After discharging to 2.3 V, the phase transition from orthorhombic to amorphous Nb_2O_5 was confirmed by the XRD patterns c and e for both operating temperatures.

Further investigation into the electrochemical performance was conducted for amorphized Nb_2O_5 with the wide cut-off voltage of 0.01–2.3 V at 25 and 90 °C, demonstrating the high reversible capacity and excellent rate capabilities. The kinetic properties were investigated based on the cyclic voltammetry, revealing the dominance of the capacitive effect in the total charge storage in the amorphized Nb_2O_5 electrode.

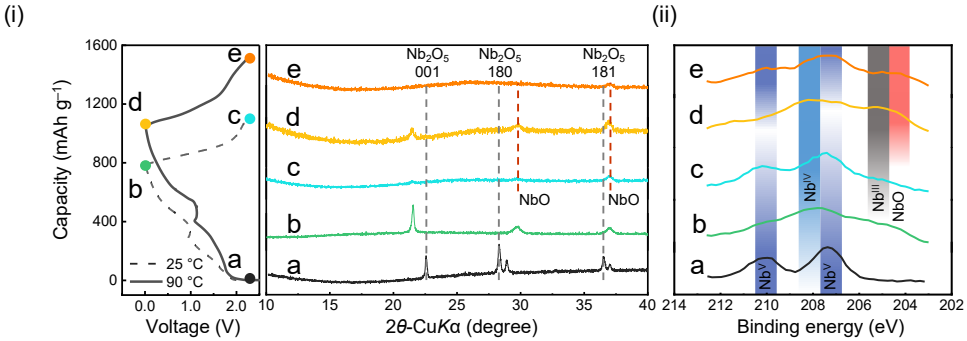


Fig. 1. (i) *Ex-situ* XRD patterns and (ii) XPS spectra of (a) pristine, (b,d) lithiated, and (c,e) delithiated Nb_2O_5 in the Li[FSA]-[C_2C_1im][FSA] IL at 25 (b,c) and 90 °C (d,e). Dashed lines of the orthorhombic Nb_2O_5 (in gray) and cubic NbO (in red) are drawn from the previous data of JCPDS 01-071-0336 for Nb_2O_5 and JCPDS 01-071-2146 for NbO, respectively. The current density for change-discharge: 40 mA g^{-1}. Cut-off voltage: 0.01–2.3 V.

References

(1) Y. Zheng, D. Wang, S. Kaushik, S. Zhang, T. Wada, J. Hwang, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *EnergyChem*. **4**, 100075 (2022).
(2) S. Fleischmann, J. B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D.-e. Jiang, V. Presser, and V. Augustyn, *Chem. Rev.* **120**, 6738 (2020).
(3) V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, *Energy Environ. Sci.* **7**, 1597 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミド系室温イオン液体電解質を用いたリチウム一空気二次電池の電気化学的特性

宇井幸一，○中村颯汰，宍戸健太郎，上村俊成，竹口竜弥（岩手大院理工）

Electrochemical Characteristics of Lithium-Air Secondary Battery using Amid-Based Room-Temperature Ionic Liquid

Koichi Ui, Sota Nakamura, Kentaro Shishido, 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(3505 Wh (kg-Li_2O_2))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．一方で，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，電解質の揮発，反応中間体の超酸化物による電解質の分解 [2]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ための先行研究の一つとして，電解質に難揮発性の室温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ことが報告されている [3, 4]．しかし，電解質の種類が空気極の界面挙動に及ぼす影響は詳細には明らかとなっていない．そこで本研究では，電解質にアミド系イオン液体電解質を用いた LABs を作製し，電解質の種類が LABs の電気化学的特性と空気極の界面挙動に及ぼす影響を検討した．

２．実験

ケッチェンブラック(KB)とバインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を混合比率 90 : 10 で混練したものを，カーボンペーパーに塗布後，80 ℃で一晩減圧乾燥し，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} Li-TFSA / *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide (Py_{13}-TFSA)，比較のため Li-TFSA / TEGDME を用いて，CR2032 コインタイプセルを作製した．電気化学的測定には，定電流放充電試験，サイクリックボルタンメトリー(CV)，電気化学インピーダンス(EIS)測定を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に KB 空気極を用いた LABs の 1 サイクル目の充電後のナイキストプロット(周波数範囲: 100 kHz～10 mHz)を示す．TEGDME を用いた電解質(有機溶媒系)の界面抵抗と比べ，Py_{13}-TFSA(イオン液体系)は小さかった．Fig. 2 に示す一つの時定数をもつ等価回路を用いてパラメータフィッティングをしたところ，ナイキストプロットと一致した．高周波数領域は R_s, R_{ct}, および C_{dl} に帰属される一つの円弧を描き，主に Li^+イオンと O_2 の拡散に支配される低周波数領域に入ると，虚軸と平行方向に発散する形状となった．中周波数領域を比較すると，イオン液体系の方が電荷移動抵抗は小さかった．有機溶媒系では充電後に放電生成物が残存し，空気極表面に堆積することで，Li_2O_2 の生成と分解に必要な化学種である Li イオンと O_2 の輸送が妨げられ，1 サイクル目でも界面抵抗は上昇することが示唆された．一方で，イオン液体系では反応生成物の残存が抑制され，界面抵抗の上昇が抑制されたことが示唆された．

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。

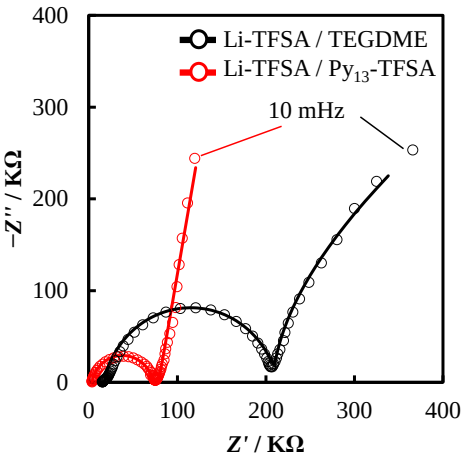


Fig. 1. Nyquist plots of the KB electrode with various electrolytes after first charge at 25 ℃; frequency range: 100 kHz～10 mHz, AC amplitude: ±10 mV.

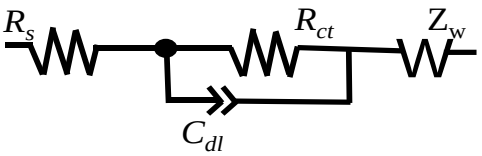


Fig. 2. Equivalent circuit used for the analysis of the Nyquist plots shown in Fig. 1; R_s: solution resistance, C_{dl}: electrical double-layer capacitance; R_{ct}: charge transfer resistance; Z_W: Warburg impedance.

(1) A. C. Luntz, et al., *Chem. Rev.,* **114**, 11721 (2014).
(2) M. Piana, et al., *J. Electrochem. Soc.,* **161**, 1992 (2014).
(3) Y. Li, et al., *J. Power. Sources.,* **329**, 207 (2016).
(4) 宇井他，第 58 回電池討論会, 1H17 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

エーテル基を側鎖に持つピロリジニウム系イオン液体の物性と アルカリ金属イオンの溶存状態

○吉井一記[1]，宇都卓也[2]（産総研[1]，宮崎大院工[2]）

Ether-Functionalized Pyrrolidinium-Based Ionic Liquid:
Physicochemical Properties and Alkali Ion Coordination Environment

Kazuki Yoshii[1] and Takuya Uto[2] (AIST.,[1] University of Miyazaki[2])

１．目的

イオン液体は幅広い温度域で液体となり，難燃性，難揮発性などの特徴を有することから，電気化学的な応用をはじめとする様々な分野で研究が行われている．バルク物性がカチオンとアニオンの組合せによって大きく変化するため，構造と物性の相関を明らかにすることは用途に合ったイオン液体を設計する上で極めて重要である．イオン液体のアルキル鎖にエーテル基を導入することで，粘度が低下し，イオン伝導度が向上することが知られており，その導入効果について実験的および計算化学的な検討が行われている[1]．我々はピロリジニウムカチオンに着目し，側鎖に導入したエーテル基の位置や個数が物性やアルカリ金属イオンの溶存状態に与える影響について検討してきた[2,3]．本発表では，*N*-methyl-*N*-hexylpyrrolidinium ($Pyr_{1,6}^+$)の側鎖のメチレン基をエーテル基に置換したイオン液体の構造物性相関およびそれらのイオン液体中でのリチウムイオンの溶存状態について実験的および計算化学的に検討した結果について報告する．

２．実験

カチオンとして，$Pyr_{1,6}^+$，1-(butoxymethyl)-1-methylpyrrolidinium ($Pyr_{1,1O4}^+$)，1-(4-methoxybutyl)-1-methyl pyrrolidinium ($Pyr_{1,4O1}^+$)，1-((2-methoxyethoxy)methyl)-1-methylpyrrolidinium ($Pyr_{1,1O2O1}^+$)，アニオンとして bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($TFSA^-$)からなるイオン液体を合成した．粘度，密度，イオン伝導度，電気化学測定はすべて大気非曝露下で測定を実施した. 分子動力学(MD)計算は AMBER18 ソフトウェアを使用し，分子力場パラメータは改良 GAFF を適用した[3].

３．結果および考察

$Pyr_{1,6}$TFSA，$Pyr_{1,1O4}$TFSA，$Pyr_{1,4O1}$TFSA，$Pyr_{1,1O2O1}$TFSA の粘度はそれぞれ，107，49.9，81.3，44.4 mPa s であり，エーテル基がピロリジニウムの窒素に近い位置にある場合に粘度が低い傾向を示し，イオン伝導度は粘度が低い順に高くなった．これらのイオン液体について MD シミュレーションを実施すると，$Pyr_{1,1O4}$TFSA と $Pyr_{1,1O2O1}$TFSA ではカチオン周りのイオン分布が不規則であり，エーテル酸素の位置によって変化するカチオン側鎖の柔軟性が物性に大きな影響を与えることが示唆する結果を得た. 各イオン液体に LiTFSA を溶解し，ラマン分光法より $TFSA^-$ の配位状態の解析を行ったところ，エーテル基がピロリジニウムカチオンの窒素から遠い位置にある場合，すなわち $Pyr_{1,4O1}$TFSA と $Pyr_{1,1O2O1}$TFSA において平均溶媒和数が低くなる傾向を示した(Fig. 1)．この結果はこれまでに報告されているエーテル基を導入したピペリジニウム系イオン液体とは逆の傾向であり，カチオン主骨格によって金属イオンの溶存状態が異なることを示している[4]．さらに，平衡電位測定からネルンストプロットを作成し，溶媒和状態が電位に与える影響について検討した．$Pyr_{1,6}$TFSA では既報の通り n=2 の配位数を考慮したネルンストの式を用いることで 1 電子反応の傾きを与えることが確認できた[5]．当日は $Pyr_{1,1O2O1}$TFSA について，カチオンと Li イオンの相互作用を考慮したネルンストプロットについて議論を行う予定である．

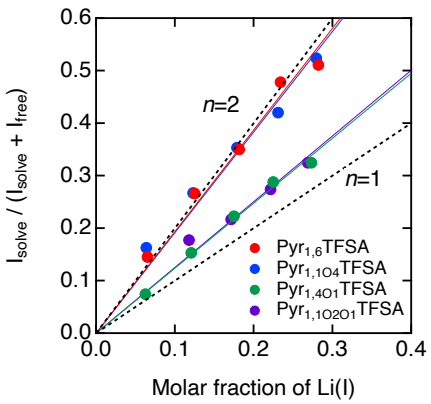


Figure 1 Plot of $I_{solve}/(I_{solve} + I_{free})$ estimated from Raman spectra against the molar fraction of Li(I). The molar fraction of Li(I) was calculated from the density at 298 K.

(1) F. Philippi and T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23**, 6993 (2021). (2) K. Yoshii, T. Uto, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 19480 (2020). (3) K. Yoshii, T. Uto, et al., *ChemPhysChem*, **22**, 1584 (2021). (4) M. Shimizu, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 070516 (2020). (5) R. Tatara et al., *ChemElectroChem*, **6**, 4444 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション2（一般講演）

座長:松本 一彦(京都大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:30 ～ 10:15 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[2F04(一般講演)] イオン液体を用いた固体電解質焼結体と合剤正極の界面接合

○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）

09:30 ～ 09:45

[2F05(一般講演)] 塩化物イオンを含むアミド系イオン液体中における Pb(II)/Pb電極反応

○夏 煜舒[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学）

09:45 ～ 10:00

[2F06(一般講演)] Anodic Dissolution of Titanium in an Amide-Type Ionic Liquid Containing Chloride and Trichloride ions

○Rickenbach Thomas[1,2]、芹澤 信幸[2]、片山 靖[2]（1. University of Applied Sciences and Arts Western Switzerland、2. 慶應義塾大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

イオン液体を用いた固体電解質焼結体と合剤正極の界面接合

○松本　一[1]，鈴木 雅裕[2]（産総研[1]，(株)ジェイテクト[2]）

Improvement of Interfacial Ion Transfer Between Composite Cathode and Sintered Oxide Solid Electrolyte Using Small Amount of Ionic Liquids

Hajime Matsumoto,[1] Masahiro Suzuki,[2] (AIST,[1] JTEKT Corp.[2])

１．目的

LLZ に代表される酸化物固体電解質は大気雰囲気で安定かつ比較的高い Li^+伝導度を示すだけでなく、Li 金属との接合が容易という特徴があるが、固体電解質と活物質の粉体混合による正極の製造は容易ではない。一方、塗工で製造される既存合剤正極は液体電解液の使用が前提であるため固体電解質と組み合わせても作動しない。本発表ではゼロソルベントであるイオン液体を固体電解質との接合面にのみ微量塗布することでの半固体作動ならびに、積層化の検討を行ったので、以下報告する。

２．実験

前回の報告では未焼結 LLZ 粉体加圧ペレットへの柔粘性イオン結晶の塗布について報告したが[1]、今回は、これを 1100℃で焼結したものを電解質層として用いた。原料 LLZ 粉体（Al ドープ，第一稀元素）を ZrO_2 ビーズによる粉砕(AIMEX Easy Nano RMB)により平均粒径 0.1 μm 以下としたものを用いて加圧することで、厚み 0.5 mm 以下の焼結ペレットを得た。ペレットの伝導度、Li 界面抵抗は、Li 対称セル（宝泉 KP-SolidCell）を用いた交流インピーダンス法（EIS）により評価した。すべての作業はオープンドライチャンバー（DAIKIN 露点 <-60℃）内で行った。正極にはイオン液体中で高電圧で作動するグラファイトを選択し、合剤正極（グラファイト(KS6L)：結着剤(PvDF) = 92:8 wt%, Al 集電箔）を調製した。正極側電解液として N-Methyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (C_3mpyr[TFSA])に 1.3 mol dm^{-3} となるよう LiTFSA を溶解させたものを用いた。加熱真空乾燥後、合剤正極ディスク(10 mmφ)に数 mg 塗布後真空含浸させ Ar ガス置換グローブボックス中でイオン液体含浸正極,LLZ 焼結ペレット,Li 金属箔の順に積み重ねてコインセル（2032）を構築した。

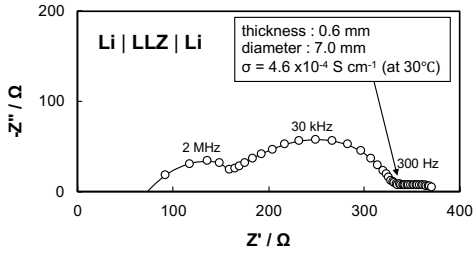


Fig. 1 EIS spectra of Li symmetrical cell containing a sintered LLZ pellet at 30 ℃. (ΔV = ±10 mV, 10 MHz ~ 0.1 Hz)

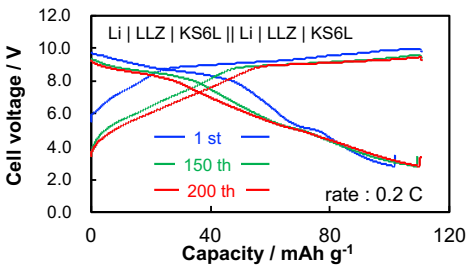


Fig. 2 Charge-discharge of bilayered Li|LLZ|KS6L cell at 45℃. A small aliquot of C_3mpyr[TFSA] + LiTFSA (1.3 mol dm^{-3}) was impregnated into only the cathode.

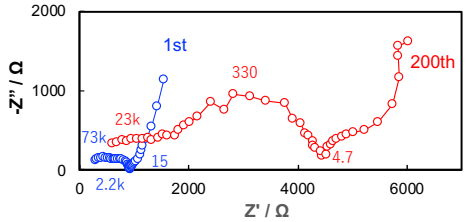


Fig. 3 EIS spectra measured after charging; (blue) at the first cycle, (red) at the 200 cycles. (ΔV = ±10 mV, 1 MHz ~ 0,1 Hz, T = 45 ℃).

３．結果および考察

焼成 LLZ ペレットからなる Li 対称セルの 30℃における EIS の結果を Fig.1 に示す。直流分極抵抗は 340Ω であり、EIS の 300 Hz 付近の抵抗値とほぼ一致した。この抵抗から求められる伝導度は 4.7 x 10^{-4} S cm^{-1} であった。これを電解質層に用いたグラファイト正極ハーフセル(Li | LLZ | KS6L)の充放電を行ったところほぼ理論通りの容量（ca. 100 mAh/g）と電圧（>5 V vs Li）で充放電することを確認した。そこで次にコインセル内で Li | LLZ | KS6L を単純に二積層させたセルを構築し、充放電を行ったところ、Fig.2 に示すように単セルの 2 倍である 10 V で、200 サイクルの充放電が可能であることがわかった。充電時の EIS を Fig.3 に示すが、液体電解液の場合では高周波領域で実軸と交わるが、固体の場合は、高周波領域では実軸とは交わらず、高周波領域で粒内あるいは粒界での Li^+輸送に基づくインピーダンス挙動が見られることから、正極中のイオン液体の負極 Li 側への移動は起こらず固体電解質のみ Li^+伝導を担っていることを確認した。以上より少量のイオン液体を正極のみに適用することで固体電解質界面の接合が容易に達成され、さらに従来の液体とセパレータからなる構成では困難である積層セルによる高電圧化構築が可能となることが示された。

(1) 松本 一，鈴木雅裕，電気化学第 89 回大会，講演番号 3Q01 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

塩化物イオンを含むアミド系イオン液体中における Pb(II)/Pb 電極反応

○夏 煜舒[1]，芹澤信幸[1]，片山 靖[1]（慶大[1]）

Electrode Reaction of Pb(II)/Pb in an Amide-type Ionic Liquid Containing Chloride Ion

Yushu Xia,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

工業的な Pb の電解精製法である Betts 法ではケイフッ酸浴が用いられるが，析出電位にほとんど差がない Sn との分離が困難である．アミド系イオン液体 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（BMPTFSA）に $Pb(TFSA)_2$ を溶解した電解液中では，Pb(II)/Pb の式量電位が Sn(II)/Sn よりも 0.11 V 低いことから分離回収が期待できる[1]．一方で，BMPTFSA への金属の塩化物および酸化物の溶解度が低いため建浴や浴管理時には $TFSA^-$ 塩を溶解する必要がある．塩化物イオンを含む BMPTFSA には安価に入手できる金属の塩化物が溶解し，Sn や Ni などの電析が可能である[2, 3]．そこで，本研究では塩化物イオンを含む BMPTFSA 中における Pb(II)/Pb 電極反応を調べた．

２．実験

電解液には 0.5 M の BMPCl および 50 mM の $PbCl_2$ を溶解した BMPTFSA を用いた．電気化学測定には作用極にグラッシーカーボン（GC）および Pb，対極に Pb，参照極に 0.1 M $AgCF_3SO_3$/BMPTFSA に浸漬した Ag 線を用いた三電極式セルを使用した．析出物のキャラクタリゼーションには X 線回折装置（XRD）および走査型電子顕微鏡（SEM）を用いた．析出物の断面加工には集束イオンビームを用いた．

３．結果および考察

$PbCl_2$ は 0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中に溶解し，Pb(II)が塩化物錯体として溶存していると考えられる．50 mM の $PbCl_2$ を溶解した 0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中における GC 電極のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す．–1.75 V から還元電流，–1.55 V から酸化電流がそれぞれ観測された．–1.78 V における定電位陰極還元後の GC 電極上には析出物が観察され，XRD パターンから金属 Pb に同定されたことから，CV で観測された電流はそれぞれ Pb(II)の還元による Pb 析出および析出した Pb の溶解反応に帰属された．Pb 電極の平衡電位は–1.55 V であり，0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中の Sn(II)/Sn の式量電位である–1.67 V よりも高く，$TFSA^-$ 錯体の場合とは逆の関係になった[1,2]．また，サイクリックボルタモグラムにクロスオーバーが観測されたことから GC 上の核生成過電圧が大きいことが示唆された．

298 K において 0.05 mA cm^{-2} の定電流陰極還元で GC 電極上に得られた析出物の SEM 像を Fig. 2 に示す．10 μm 程度の球状粒子が観察され，断面観察からデンドライト状の析出物を含む疎な構造であった．0.5 M BMPCl/BMPTFSA 中で 298 K で電析した Ni では結晶粒径が小さいために XRD で回折線が観測されないが[3]，298 K で電析した Pb では明瞭な回折線が観測された．当日は Pb(II)の溶存状態や核生成様式についても報告する．

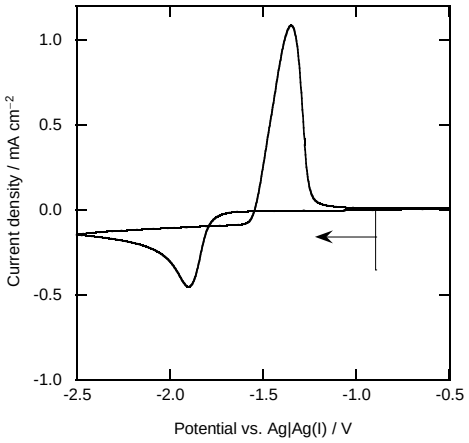


Fig. 1. Cyclic voltammogram of a GC electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing 50 mM $PbCl_2$ at 298 K. Scan rate: 10 mV s^{-1}.

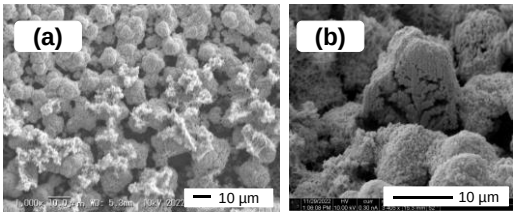


Fig. 2. SEM images of the deposits on a GC electrode by galvanostatic cathodic reduction in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA containing 50 mM $PbCl_2$ at 298 K. (a) Surface and (b) cross section. Current density: –0.05 mA cm^{-2}. Electric charge: 3.6 C cm^{-2}.

(1) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, D251 (2013).
(2) M. Sano, N. Tachikawa, K. Yoshii, N. Serizawa, and Y. Katayama, *Electrochemistry*, **86**, 260 (2018).
(3) K. Ando, N. Tachikawa, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 062505 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Anodic Dissolution of Titanium in an Amide-Type Ionic Liquid Containing Chloride and Trichloride ions

Thomas Rickenbach,[1] Nobuyuki Serizawa,[2] and Yasushi Katayama[2]
(University of Applied Sciences and Arts Western Switzerland,[1] Keio Univ.[2])

1. Introduction

Titanium has been used increasingly in such as aerospace and medical industries. Electropolishing of the surfaces of Ti products is often demanded in these applications. One of the problems with Ti electropolishing as a post-treatment is its native oxide layer, which passivates the surfaces of Ti metal and prevents the anodic dissolution of Ti. In the present study, anodic dissolution of Ti in an aprotic ionic liquid, 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (BMPTFSA) containing chloride ion and trichloride ion (Cl_3^-) was investigated using UV-visible (UV-vis) spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM).

2. Experimental

The electrolyte was prepared by dissolving BMPCl into BMPTFSA. A Ti plate was used as a working electrode. Carbon cloth, glassy carbon, and Pt were used as counter electrodes. Ag wire immersed in 0.1 M $AgCF_3SO_3$/BMPTFSA was used as a reference electrode. Cl_3^- was introduced by potentiostatic anodic oxidation of Cl^- on a carbon cloth electrode at 0.5 V vs. Ag|Ag(I) using a two-compartment cell. Potentiostatic anodic dissolution of a Ti electrode was conducted at 0.5 V vs. Ag|Ag(I) at 80 °C with agitation after immersion of the Ti electrode into BMPTFSA containing 0.1 M Cl_3^-. The sample was characterized by SEM. The electrolyte was analyzed by UV-vis spectroscopy.

3. Result and discussion

Figure 1 shows the successive linear sweep voltammograms (LSV) of a Ti electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA at 25 °C. In the case of 1st anodic potential sweep from –1.5 to 1.2 V, no significant anodic current was observed in the potential region more negative than –0.5 V. Anodic current was observed at the potentials more positive than –0.2 V, suggesting the anodic dissolution of Ti. Furthermore, a steep increase in the anodic current at the potentials more positive than 0.6 V could be ascribed to oxidation of Cl^- to Cl_3^- in addition to oxidation of Ti species. In the 2nd anodic potential sweep, an anodic current peak was observed around –0.5 V, which could be assigned to oxidation of some Ti species. Thus, the Ti electrode was suggested to be activated by formation of Cl_3^-.

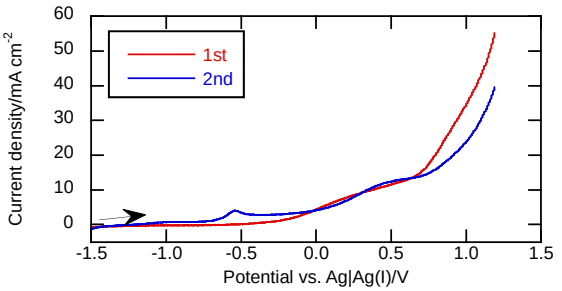


Fig. 1. Linear sweep voltammograms of a Ti electrode in 0.5 M BMPCl/BMPTFSA at 25 °C. Scan rate: 30 mV s^{-1}.

Potentiostatic anodic oxidation of a Ti electrode was conducted in BMPTFSA containing 0.2 M BMPCl and 0.1 M Cl_3^- at 80 °C. Anodic current of 60-80 mA cm^{-2} was observed during the electrolysis at 1 V. Figure 2 shows the UV-vis spectrum of the ionic liquid after the electrolysis. The peak around 220-235 nm could be assigned to $Cl(\pi) \rightarrow Ti(t_{2g})$ transition in $[TiCl_6]^{2-}$.[1] Figure 3 shows the SEM images of the Ti electrode before and after the electrolysis. The surface after the electrolysis was smoother than that before the electrolysis, indicating the continuous anodic dissolution of Ti was possible in BMPTFSA in the presence of both Cl^- and Cl_3^-. Cl_3^- is considered to play an important role in the oxidation of Ti and intermediate Ti species with lower oxidation states.

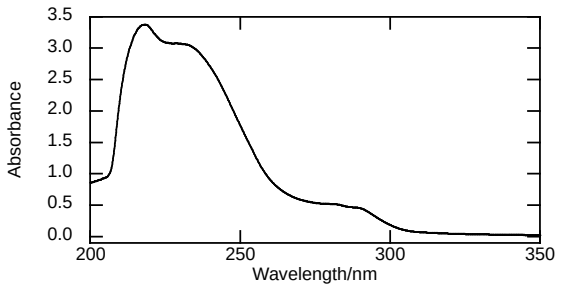


Fig. 2. UV-vis spectrum of the ionic liquid after potentiostatic anodic oxidation of a Ti electrode at 1 V. Temp.: 80 °C.

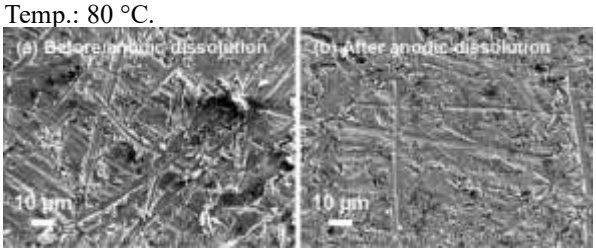


Fig. 3. SEM images of a Ti electrode (a) before and (b) after potentisostatic anodic oxidation in BMPTFSA containing 0.2 M Cl^- and 0.1 M Cl_3^- at 1 V. Temp.: 80 °C.

[1] M. W. Duckworth, G. W. A. Fowles, and R. A. Hoodless, *J. Chem. Soc.*, 5665 (1963).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション3（学生講演）

座長:芹澤 信幸(慶應義塾大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 ～ 11:30 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[2F07(学生講演)] 高分子を微量添加した溶融 Liイミド塩の基礎物性

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

10:30 ～ 10:45

[2F08(学生講演)] Corrosion behavior of Al current collector at positive electrodes for sodium-ion batteries using ionic liquid electrolytes

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

10:45 ～ 11:00

[2F09(学生講演)] Improving Compatibility of Positive Electrode and Solid-State Electrolyte for High-Voltage Sodium Batteries with PF_6-Based Ionic Liquid

○王 帝[1]、滝山 雅也[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

[2F10(学生講演)] イオン液体／金属スパッタ法により作製した AuCu合金ナノ粒子の二酸化炭素還元活性に及ぼすサイズ・組成の影響

○伊藤 龍一[1]、由井 悠基[2]、井部 将也[2]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院、2. トヨタ自動車）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

高分子を微量添加した溶融 Li イミド塩の基礎物性

○須藤　拓[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]）

Fundamental Properties of Molten Li Imide Salts with Slight Additions of Polymers
Taku Sudoh,[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(σ_{ion})に加え、高 Li イオン輸率(t_{Li})を達成する電解液の創製が必要不可欠である[1]。そのような背景から、高σ_{ion}且つt_{Li}~1である固体電解質[2]を用いた全固体電池に注目が集まっているが、依然として、電解質-電極界面間の界面設計に課題が残っている。他方、界面設計に有利な液系電解質において、t_{Li}~1を実現する最もシンプルな手法は、溶媒を含まず、アニオンブロッキング条件下で Li 塩の濃度勾配を形成し得ない「溶融 Li 塩」の利用が挙げられる[3]。しかしながら、Li 塩は融点と結晶性がともに高く、室温付近では容易に結晶化してしまう課題があった。この課題に対し、我々は、ごく最近、Li イオンへの配位性を有する高分子を微量に Li 塩に添加することで、既存の Gordon-Taylor 式や Fox 式[4]では説明できないようなガラス転移温度(T_{g})の低下と結晶化抑制が起こり、室温で長期に安定な過冷却液体(深過冷却溶融塩: Deep Super-cooling Molten-salt (DSM))が得られることを見出した。

そこで本研究では「何故、Li 塩 ＋ 高分子の組み合わせで深過冷却化が起こるのか」を解明することを目的に据え、深過冷却溶融塩の基礎物性の測定と予想される深過冷却化のメカニズムについて調査を行った。

2．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックスにて、Lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide：Li[FTA]と Poly(propylenecarbonate): PPC ($M_{\mathrm{n}} \leq 50000$)を共溶媒に Acetonitrile を用いて均一になるまで混合し、真空乾燥によって共溶媒を除去することで、Li 塩濃度: c_{Li}が 10, 30, 50, 70, 90 mol%のサンプルをそれぞれ調製した。これらのサンプルについて示差走査熱量測定: DSC を行うことで、ガラス転移温度: T_{g}の降下と結晶化抑制が発生しているかを確認した。

3．結果および考察

Fig. 1 に各組成における DSC の測定結果を示した。Li[FTA]単体のT_{g}は−2.2 °C、PPC 単体のT_{g}は 11.2 ~ 35 °C[5]であり、数平均分子量によって変動する。一般的にこれら 2 成分の混合物のT_{g}は、Gordon-Taylor 式に従う場合には、仮に混合させた PPC のT_{g}を最低値である 11.2°C としても、おおよそ−2.2 ~ 11.2 °C の範囲に観測される。しかしながら、c_{Li}の増加に伴いT_{g}は低下していき、$c_{\mathrm{Li}} = 90$ mol%において、$T_{\mathrm{g}} = -31.1$°C という値が観測され、Gordon-Taylor 式によって見積もった場合の値よりも大きく降下した。また、Li[FTA]単体の時に観測される結晶化ピーク並びに融点: T_{m}は、PPC と混合させたすべての濃度範囲で確認できず、過冷却状態にあることが示唆される。当日は本結果に加え、イオン伝導率などの基礎物性の他、低分子モデルである propylencarbonate: PC との比較、PPC とは異なるポリマーを添加したときの結果の違いに基づく考察を併せて報告する。

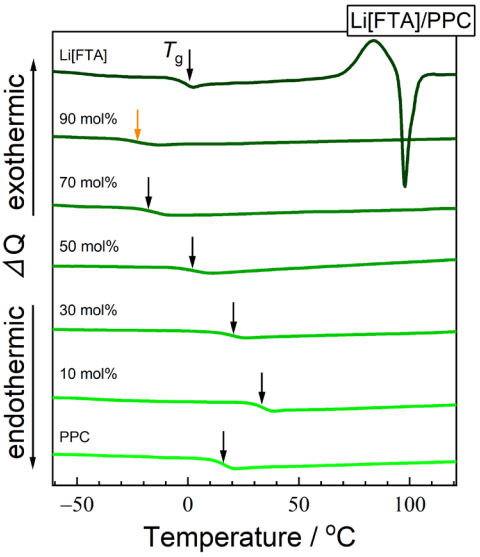


Fig.1. Concentration dependence of DSC thermograms for Li[FTA]/PPC at a heating rate of 5 °C min^{-1}

(1) K. M. Diederichsen *et al*., *ACS Energy Lett*., **2017**, 2, 2563
(2) R. Kanno, *et al*., *Nat. Energy,* **2016**, 1, 16030
(3) K. Shigenobu *et al*., *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2023**, DOI: 10.1039/D2CP05710G
(4) H. Susan, *et al*., *J. Am. Chem. Soc.,* **2005**, 127, 4976
(5) K. L. Meng, *et al*., *Polymer Testing*, **2005**, 24, 699

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Corrosion behavior of Al current collector at positive electrodes for sodium-ion batteries using ionic liquid electrolytes

○Huazhen Liu, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

1. Introduction

Sodium-ion batteries (SIBs), promising alternatives to lithium-ion batteries (LIBs), have attracted increasing attention to the increasing demand in energy storage fields. The development of SIBs benefits from the low cost and easily available sodium resources, in comparison with the expensive lithium in LIBs[1]. With the advantages of high electronic conductivity, good electrochemical stability with the formation of anti-corrosive passivation film and without forming alloys with Na, and acceptable price, Al foil has been extensively used as a current collector of both the positive and negative electrodes in SIBs[2]. Nonetheless, Al corrosion on the current corrector of the positive electrode is recognized to occur throughout the long cycling of batteries, especially in imide-based organic electrolytes, which causes the failure of battery performance and limits the cycle life[3]. Furthermore, to suppress the Al corrosion, the effect of replacing organic solvents with ionic liquids (ILs) in imide-based electrolytes is still controversial. Herein, the corrosion behavior of Al current collector in the imide-based (Na[FSA] and Na[TFSA], $[FSA]^-$ = bis(fluorosulfonyl)amide and $[TFSA]^-$ = bis(trifluoromethanesulfonyl)amide) ILs ($[C_2C_1im][FSA]/[TFSA]$, and $[C_3C_1pyrr][FSA]/[TFSA]$, $[C_2C_1im]^+$ = 1-ethyl-3-methylimidazolium, $[C_3C_1pyrr]^+$ = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) electrolytes are comprehensively investigated at different Na salt concentrations and temperatures.

2. Experimental

Na[FSA], Na[TFSA], $[C_2C_1im][FSA]$, and $[C_3C_1pyrr][TFSA]$ were purchased and dried under vacuum for 24 h at 80 ℃. Na salts and ILs were mixed in a target molar ratio and stirred to prepare the electrolytes. In the assembly of 2032-type coin cells, an Al foil (10 mm in diameter) working electrode, a Na metal counter electrode, and a glass fiber (16 mm in diameter) separator were used. All the preparation processes were conducted in an Ar-filled glove box. Cyclic voltammetry (CV) measurements were performed from the rest potential to 6 V (vs. Na^+/Na) for 10 cycles at a scan rate of 0.5 mV s^{-1}. Al corrosion behavior was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, Raman spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy. Additional CV measurements were carried out for 15 cycles to identify the stability of the electrode/electrolyte interphase with 12 h interval/each cycle from 11th-15th cycle.

3. Results and Discussion

Fig. 1(a) displays cyclic voltammograms of Al electrodes for the first cycle in the $Na_{0.5}[C_2C_1im]_{0.5}[FSA]$ electrolyte at 25, 60, and 90 °C. The current density is negligible at 25 °C in $Na_{0.5}[C_2C_1im]_{0.5}[FSA]$. The current density significantly increases with increasing temperature. The current density during anodic scan at 60 °C gradually grows up and continues to rise when the scan direction is reversed, showing a broad peak in the range from 6.0 to 4.3 V. The curve at 90 °C has a similar trend to 60 °C, but its higher current density indicates severer Al corrosion at 90 ℃. **Fig. 1(b)** shows the CV curves in the $Na_x[C_2C_1im]_{1-x}[FSA]$ (x = 0.2, 0.3, 0.5) IL electrolytes. The current density significantly reduces with increasing the molar ratio of Na[FSA]. **Fig. 2** demonstrates the difference of SEM images for Al electrodes after CV in the $Na_x[C_2C_1im]_{1-x}[FSA]$ IL electrolytes at various temperatures. **Fig. 2(a)-(c)** all show the pitting corrosion after cycling in the $Na_{0.2}[C_2C_1im]_{0.8}[FSA]$ IL electrolyte, and the diameter of the pit at 90 °C is the largest. When the Al electrode is cycled in the $Na_{0.5}[C_2C_1im]_{0.5}[FSA]$ IL electrolyte (**Fig. 2(d)**), the corrosion is suppressed as shown in the CV curves.

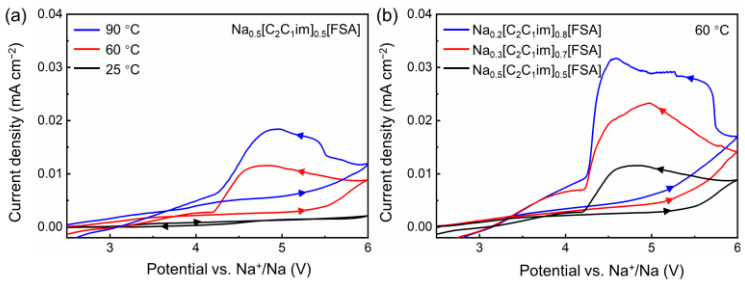


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Al electrodes in $Na_x[C_2C_1im]_{1-x}[FSA]$ at different Na salt concentrations and temperatures.

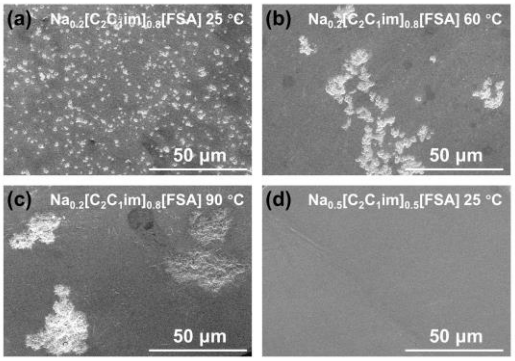


Fig. 2. Comparison of SEM images of Al electrodes after cyclic voltammetry.

(1) C. Vaalma, D. Buchholz, M. Weil, and S. Passerini, *Nat. Rev. Mater.* **3**, 4 (2018).
(2) K. Wang, C. Wang, H. Yang, X. Wang, F. Cao, Q. Wu, and H. Peng, *Nano Res.* **13**, 7 (2020).
(3) M. Wang, M. Tang, S. Chen, H. Ci, K. Wang, L Shi, L Lin, H. Ren, J. Shan, P. Gao, Z. Liu, and H. Peng, *Adv. Mater.* **29**, 47 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Improving Compatibility of Positive Electrode and Solid-State Electrolyte for High-Voltage Sodium Batteries with PF_6-Based Ionic Liquid

Di Wang, Masaya Takiyama, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara (Kyoto University)

１．目的

Sodium secondary batteries have attracted interests as a possible energy storage solution owing to the low cost and high availability of sodium resources. However, their energy density is insufficient to fulfill the society's expanding needs. Several approaches have been offered to overcome this problem, including employment of solid-state electrolytes (SSEs) and high-voltage positive materials.[1,2] Nevertheless, compatibility between SSE and positive electrodes remains a significant barrier, restricting the use of these techniques.[3] The inadequate solid-solid contact impedes sodium ion transport, and the low anodic limit of common SSEs causes failure under high voltage circumstances. To address these issues, the [DEME][PF_6] ionic liquid (IL) electrolyte has been investigated in this study. The IL electrolyte prepared by fluorohydrogenate IL and offers remarkable oxidative stability, shielding the SSE from electrochemical decomposition. Reduction of interfacial resistances with this IL improves the entire cell performance.

２．実験

The [DEME][PF_6] ionic liquid electrolyte was synthesized through a reaction of [DEME]Br with anhydrous HF and subsequent reaction with gaseous PF_5. The resulting IL was characterized by its physicochemical properties, including density, viscosity, and ionic conductivity. The oxidative stability was evaluated through linear sweep voltammetry using a Pt working electrode at 25 °C. The IL electrolyte was then employed as an interface layer between β"-alumina solid electrolyte (BASE) and a high-voltage positive electrode, $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF), in 2032-type coin cells. Electrochemical measurements such as electrochemical impedance spectroscopy, charge-discharge, rate capability and cycleability tests were conducted at 25 °C and 60 °C.

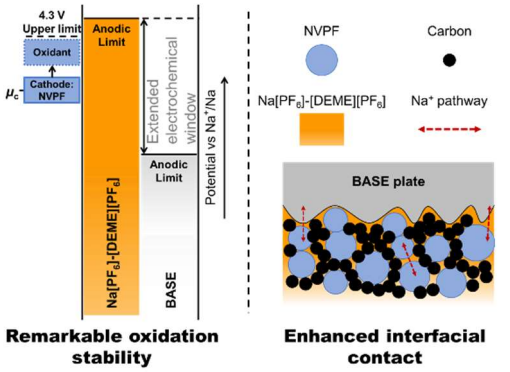


Fig. 1 Schematics of the anodic limit of Na[PF_6]-[DEME][PF_6], BASE electrolytes (compatible with high-voltage electrodes of NVPF) and the enhanced ion transport.

３．結果および考察

The [DEME][PF_6] was synthesized from the fluorohydrogenate ionic liquid via the Lewis acid-base reaction,[4] giving a high yield of 99% as contrasted to the conventional ion-exchange route. One distinguishing feature of this IL electrolyte was its higher anodic limit (4.5 V) than that of the Na[FSA]-[C_2C_1im][FSA] (3.8 V) and BASE (3.5 V) at a carbon working electrode according to the LSV measurements. The use of the Na[PF_6]-[DEME][PF_6] IL as an interface layer aided in extending the anodic limit of this hybrid electrolyte and improving ion transport between the SSE and the NVPF electrode (Fig. 1).

A hybrid solid-state cell was tested to evaluate its electrochemical performance using a cell of Na/Na[FSA]-[C_2C_1im][FSA]/BASE/Na[PF_6]-[DEME][PF_6]/NVPF with the Na[FSA]-[C_2C_1im][FSA] IL being used due to its high efficiency in the deposition and dissolution of sodium metal. The charge-discharge profiles showed typical NVPF curves with two-step redox plateaus at 3.7 and 4.2 V at a current density of 0.1C.[5] The cell had an average voltage of 3.8 V and an energy density of 416 Wh kg^{-1} based on the weight of NVPF. In addition, the cell had high reversible specific capacities of 110, 108, 103, 97, and 88 mAh g^{-1} at current densities of 0.1, 0.2, 0.5, 1, and 2C, respectively. The cell also exhibited high cycling performance with a capacity retention of 107% at the 1500 cycle compared to the first cycle, and a high average Coulombic efficiency of 99.3%.

The results showed that hybrid SSE systems containing ionic liquids exhibit trustable performance with the increased oxidative stability and interfacial contacts between the BASE and NVPF.

(1) Y. You and A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701785 (2018).
(2) M. P. Fertig, K. Skadell, M. Schulz, C. Dirksen, P. Adelhelm, and M. Stelter, *Batteries Supercaps*, **5**, e202100131 (2022).
(3) Y. Tian, T. Shi, W. D. Richards, J. Li, J. C. Kim, S.-H. Bo, and G. Ceder, *Energy Environ. Sci.*, **10**, 1150-1166 (2017).
(4) K. Matsumoto, R. Hagiwara, R. Yoshida, Y. Ito, Z. Mazej, P. Benkič, B. Žemva, O. Tamada, H. Yoshino, and S. Matsubara, *Dalton Trans.*, 144-149 (2004).
(5) J. Hwang, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *Adv. Energy Mater.*, **10**, 2001880 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体／金属スパッタ法により作製した AuCu 合金ナノ粒子の二酸化炭素還元活性に及ぼすサイズ・組成の影響

○伊藤 龍一[1], 由井 悠基[2], 井部 将也[2], 亀山 達矢[1], 鳥本 司[1]（[1]名大院工、[2]トヨタ自動車）

Influence of the size and chemical composition of AuCu alloy nanoparticles prepared by ionic liquid/metal sputtering on their electrocatalytic activity for CO_2 reduction

Ryuichi Ito,[1] Yuhki Yui,[2] Masaya Ibe,[2] Tatsuya Kameyama,[1] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Toyota Motor.[2])

1．目的

CO_2 は地球温暖化の原因の一つとされ、その削減が喫緊の課題となっている。一方で効率よく還元することができれば、一酸化炭素やメタンなどの有用化合物合成の前駆体として利用でき、将来の化学工業にとって重要な物質となる。しかし現在の CO_2 還元法では大きなエネルギーが必要であり、さらに生成物も限定されているため、新たな高性能 CO_2 還元触媒の開発が盛んに行われている。当研究室ではイオン液体に対して金属をスパッタ蒸着することにより、単分散な金属・合金ナノ粒子を作製する方法（イオン液体／金属スパッタ法）を開発した(1)。この方法では、異種金属を同時にスパッタ蒸着することで合金ナノ粒子を作製できる。そこで本研究では CO_2 還元反応に対して活性のある Cu と Au を対象とし、イオン液体／金属スパッタ法により AuCu 合金ナノ粒子を作製し、CO_2 還元の電極触媒活性に及ぼす粒径と組成の影響を評価した。

2．実験

イオン液体 N,N-ジエチル-N-メチル-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEME-TFSA)をシャーレに入れ、スパッタ電流値 20 mA、Ar ガス圧 3.0 Pa の条件で、Au-Cu 複合ターゲット（面積比 1：1）を用い、イオン液体に対して Au と Cu を同時にスパッタ蒸着した (Fig. 1)。イオン液体中に生成した AuCu 合金ナノ粒子をカーボンブラック(CB)粉末に加熱担持した(AuCu/CB)。得られた AuCu/CB をグラッシーカーボン電極に固定して、CO_2 を飽和させた 0.5 M $KHCO_3$ 水溶液中で CO_2 還元触媒活性を評価した。

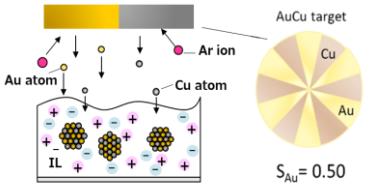


Fig. 1 Schematic illustration of the preparation of AuCu alloy NPs by metal sputtering onto an ionic liquid.

3．結果および考察

イオン液体中には球状 AuCu 合金ナノ粒子が生成し、そのサイズは 4.6 nm、組成は Au/(Au+Cu)=0.73 であった。AuCu 合金形成は、XRD 回折ピークが組成に依存してシフトすることから確認された。AuCu/CB 触媒を作製する際の加熱温度を 120°C から 300°C へ上昇させると、担持される AuCu 粒子サイズが 4.6 nm から 8.4 nm へと増大した。さらに AuCu/CB を N_2 下で 400℃と 450℃で熱処理することで、AuCu サイズをそれぞれ 11 nm と 17 nm に増大させた。

AuCu/CB 触媒を電極に担持し、0.5 M $KHCO_3$ 水溶液中でサイクリックボルタモグラムを測定した(Fig. 2)。N_2 および CO_2 のいずれのガス雰囲気においても、–1.2 V よりも負電位側で還元電流が観察された。また CO_2 雰囲気においてより大きな還元電流が見られたことから、AuCu ナノ粒子が CO_2 還元活性を示すことがわかる。CO_2 雰囲気において定電位電解(–2 V vs. Ag/AgCl)を行い、得られた生成物のファラデー効率を求めた。Fig. 3 に AuCu 粒子サイズと主な生成物の選択性の関係を示す。CO の選択性は粒子サイズ 4.6 nm の時に最も大きく、ギ酸の選択性は 7.0 nm のときに最大となった。一方、AuCu 粒子サイズが大きくなるにつれて、水素発生量が増加して CO_2 還元のファラデー効率は減少する傾向を示した。発表では AuCu ナノ粒子の合金組成が、CO_2 還元活性と生成物選択性に及ぼす影響についても報告する。

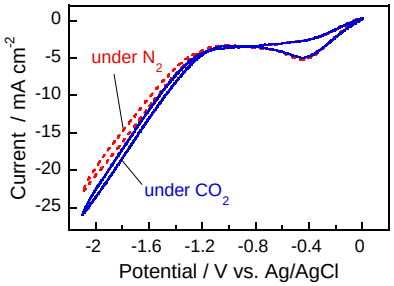


Fig. 2 Cyclic voltammograms of AuCu/CB in a 0.5 M $KHCO_3$ aqueous solution saturated with N_2 or CO_2 gases. Scan rate: 10 mV/s.

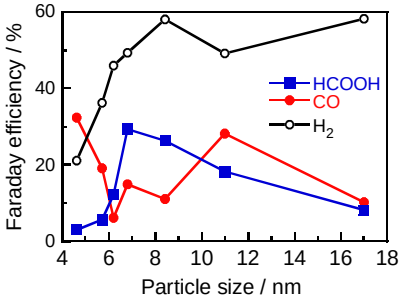


Fig. 3 Dependence of the product selectivity on the AuCu NP size.

(1) S. Suzuki, *et al*., *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 4186–4194.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション4（特別講演）

座長:片山 靖(慶應義塾大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:30 〜 12:00 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[2F11(特別講演)] 溶融塩を用いたアルミニウムのアップグレードリサイクル

○上田 幹人[1]（1. 北海道大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

溶融塩を用いたアルミニウムのアップグレードリサイクル

上田幹人（北海道大学）

Upgrade Recycling of Aluminum Using Molten Salts

Mikito Ueda (Hokkaido Univ.)

１．目的

展伸材などの合金添加元素が少ないアルミニウム合金は，使用後に鋳物やダイカストの原料として再利用されている．このグレードダウンのリサイクル方式は，カスケードリサイクルと呼ばれ，国内ではこの方式が主流である．しかし，この方法を繰り返すことで，様々な合金添加元素が再生アルミニウム地金中に蓄積され，最終的にはリサイクルできないレベルのスクラップアルミニウムが排出されることになる．このようなレベルのスクラップでも電解精製法を用いれば，アップグレードされたアルミニウムとして再び展伸材の原料として使われる可能性がある．著者はこれまで高温溶融塩や低温溶融塩を用いてアルミニウム合金の電解精製について研究してきた[1,2]．本発表では，この二つの温度域の溶融塩を用いてアルミニウム合金を電解精製した際の Al 合金の溶解挙動と電解液からの Al イオンの電析挙動を比較する．

２．実験

高温溶融塩における電解精製実験の温度は 750℃であり，アノードの Al 合金は液体状態となる．アノードを電解層の底部に配置する方式であるため, Al 合金には Cu を添加し, より密度の大きな合金にして用いた．電解槽はグラファイトるつぼの内部にアルミナの円筒管を配置したものを用い，この中で AlF_3, NaF, $BaCl_2$, NaCl をモル比で 5 : 7.5 : 48.1 : 39.4 で混合し，750℃で溶解したものを電解液とした．試験極には 39.6wt%Cu-1%Fe-3%Si-Al 合金を用い，対極にはグラファイト，参照極には底部に直径 1mm 程度の孔を付したアルミナ保護管の中に Al 線を挿入したものを用いた．電解電流は 250～400mAcm^{-2} の範囲で印加し，3 時間ごとに電析したアルミニウムを回収し，最大 12 時間通電した．この際，電解液の一部をサンプリングし HCl 溶液中に溶解し，また電析した Al についても H_2SO_4 溶液で溶解し，それぞれ ICP 発光分光分析装置により Fe および Si 濃度を定量した．

低温溶融塩電解液は $AlCl_3$，NaCl および KCl を 61 : 26 : 13 のモル比で混合した溶融塩であり，150 °Cに保持して用いた．試験極は，鋳物材である ADC12 合金 (10.6 wt% Si -2.8 % Cu -1.3% Fe -0.9% Zn-Al)，対極は銅板であり，参照電極としてアルミニウム線を用いた．電解精製の電解電流は 10 mA cm^{-2}の定電流で行い 50 時間印加した．電解後の試験極は純水で洗浄後，表面と断面の観察および分析を SEM, EDS および XRF によって行った．

３．結果および考察

高温溶融塩における Al 合金から溶融塩電解液への Fe と Si の溶解では，Fe 濃度が時間と共に低下するのに対して，Si 濃度はほぼ一定に推移することがわかった．電析した Al 中における Fe と Si 濃度については，Fe 濃度が時間と共に低下したが, Si 濃度は電解初期の電析物と 12 時間後の電析物とで大きな差はなかった．これらの結果から，Fe は電解開始から電気化学的に溶解せず， Si は Al 合金から常にアノード溶解してイオンとなり，Al イオンと電析したことが予想される．精製された Al 中で Si の電析は認められたが，電解前の Al 合金中の Si 濃度に比較して，精製 Al 中の Si 濃度は 1/30 に減少した．

低温溶融塩における ADC12 合金の電解精製では，試験極において Al が優先的に溶解することがわかり，Si はアノード溶解しないことも確認された．この温度では Al 合金は固体であるため，試験極表面は溶解しなかった Si が凝集し，Si 濃度の高い表面になることがわかった．精製された Al の純度は約 99.5%であった．

(1) S. Oya, J. Nunomura, H. Matsushima, Y. Kyo, Y. Kojima, and M. Ueda, *Electrochemistry,* **90**, 127001 (2022).
(2) M. Ueda, S. Konda, T. Sasaki, and T. Ishikawa, *Denki kagaku,* **66**, 164 (1998).

謝辞
この結果の一部は，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

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション5（一般講演）

座長:岩橋 崇(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 08:45 〜 09:30 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[3F01(大会学生会員講演)] カーボネート系イオン存在下におけるホスホニウム系イオン液体の陽極挙動

〇柳川 凌亮[1]、チョラプ山本 笙真[1]、鈴木 祐太[2]、磯貝 智弘[3]、山内 昭佳[3]、岸川 洋介[3]、後藤 琢也[1]（1. 同志社大学大学院 理工学研究科、2. 同志社大学 研究開発推進機構、3. ダイキン工業株式会社）

08:45 〜 09:00

[3F02(一般講演)] 無希釈レドックスイオン液体のサイクリックボルタンメトリー -マイクロ電極のサイズ依存性-

〇田原 弘宣[1]、宮地 将希[1]、村上 裕人[1]、相樂 隆正[1]（1. 長崎大学）

09:00 〜 09:15

[3F03(一般講演)] ビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体中における鉄ビピリジン錯体の電極反応

〇芹澤 信幸[1]、加藤 奨大[1]、片山 靖[1]（1. 慶應義塾大学）

09:15 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

カーボネート系イオン存在下におけるホスホニウム系イオン液体の陽極挙動

○柳川　凌亮[1]，チョラプ山本　笙真[1]，鈴木　祐太[2]，磯貝　智弘[3]，山内　昭佳[3]，岸川　洋介[3]，後藤　琢也[1]（同志社大学[1]，同志社大学研究開発機構[2]，ダイキン工業株式会社[3]）

Anodic behavior of phosphonium-based ionic liquids in the presence of carbonate-based ions

Ryosuke Yanagawa,[1] Shoma Tchorap-Yamamoto,[1] Yuta Suzuki,[2] Tomohiro Isogai,[3] Akiyoshi Yamauchi,[3] Yosuke Kishikawa,[3] and Takuya Goto[1] (Doshisha Univ.,[1] Organization for Research Initiatives and Development, Doshisha Univ.,[2] Daikin Industries Ltd.[3])

１．目的

2050 年カーボンニュートラルに向けた対策の一つとして CO_2 資源化プロセスの新規開発が求められている．電気化学的手法は CO_2 を原料として陰極上で一酸化炭素や炭素などの有価物へと変換するプロセスとして期待されている．筆者らはこれまでに電解浴にホスホニウム系イオン液体を用いて常温・常圧下で CO_2 の電解還元により一酸化炭素や炭素の生成が可能であることを報告している (1)．しかし，本系における陽極挙動に関しては検討が為されていない．そこで本研究では CO_2 が化学溶解した系を想定してカーボネート系イオンが存在する電解浴中での陽極上での酸化反応を明らかにすることを目的とした．

本研究では，カーボネート系イオン存在下におけるホスホニウム系イオン液体の陽極挙動について電気化学計測等により検討し，陽極上で起こる酸化反応を明らかにした．

２．実験

実験は Ar 雰囲気 1 気圧下で行った（水を添加した系を除く）．電気化学測定は三電極式で行い，作用極と対極には Pt, 参照極には Ag^+/Ag 電極を用いた．電解浴には、ホスホニウム系イオン液体 P_{2225}-TFSI を使用し，カーボネート系イオン源としては，炭酸カリウムまたは炭酸水素カリウムを使用した。カーボネート系イオン存在下における P_{2225}-TFSI の電気化学的挙動を調べるために，サイクリックボルタンメトリー(CV)を実施した．また，昇温した系や水を添加した系における陽極挙動についても同様に調査した．

３．結果および考察

P_{2225}-TFSI 中におけるカーボネート系イオンの電気化学的挙動を検討するため，1 気圧 Ar 雰囲気での室温下において走査速度 10 mVs^{-1} で CV を実施した(Fig. 1)．Fig. 1 より，炭酸塩の添加前(黒線)と比較し，K_2CO_3 添加後(赤線)・$KHCO_3$ 添加後(青線)では，酸化電流が 1.2 V(赤線)，また 1.5 V(青線)以降増加し 1.2 ~1.5 V や 1.7 ~2.0 V(赤線)，また 1.5 ~1.7 V や 1.8 ~2.3 V(青線)において新たな酸化ピークを確認した．この酸化電流の増加はカーボネート系イオンの酸化によるものだと考えられる．100℃・150℃に昇温した K_2CO_3 を添加した系の CV の結果から，1.5 ~2.5 V において単塩中では存在しない酸化ピークが確認され，その酸化電流密度は常温の系の約 3 倍であった．この酸化電流密度の増加は、浴温が上がったことによる電荷移動速度やイオンの拡散速度の増加に起因すると考えられる．

カーボネート系イオンを添加した系で確認した酸化ピークが，カーボネート系イオン由来であるかを調査するため、P_{2225}-TFSI に水を添加した系においても CV(1 気圧，Ar 雰囲気，室温，走査速度 10 mVs^{-1})を実施した．その結果，1.0 V~2.4 V において単塩中には存在しない酸化ピークが出現し，2.2 V からは目視で気泡の発生を確認した．以上より，酸化電流の立ち上がり電位の違いから、カーボネート系イオンを添加した系における酸化ピークは水分に由来せず、カーボネート系イオンに由来することが確認された．

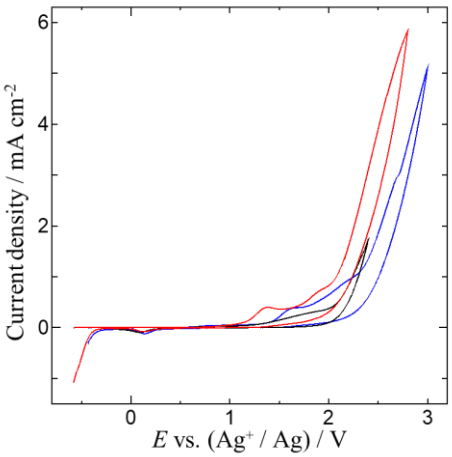


Fig. 1. Cyclic voltammograms for Pt in P_{2225}-TFSI at room temperature. (black line: only P_{2225}-TFSI, red line: add potassium carbonate, blue line: add Potassium bicarbonate)

(1) チョラプ山本笙真，公江仁一，鈴木祐太，小畠秀和，後藤琢也，磯貝智弘，山内昭佳，岸川洋介，第 53 回溶融塩化学討論会講演要旨集 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無希釈レドックスイオン液体のサイクリックボルタンメトリー —マイクロ電極のサイズ依存性—

○田原弘宣[1]，宮地将希[1]，村上裕人[1]，相樂隆正[1]（長崎大[1]）

Cyclic Voltammetry of a neat Redox-Active Ionic Liquid
–Size dependence of Microelectrodes–

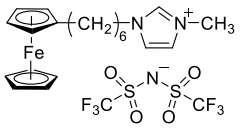
Hironobu Tahara,[1] Masaki Miyaji,[1] Hiroto Murakami,[1] and Takamasa Sagara[1] (Nagasaki Univ.,[1])

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。希釈溶液系とは異なり，RAILs の高いレドックス種濃度のためにレドックス種間の電子自己交換によるによる電子ホッピング伝導を示す。自己交換速度定数はサイクリックボルタモグラム(CV)などから得られるレドックス種の見かけの拡散係数から評価されるが，支持電解質不存在のために，輸送プロセスとして拡散の他に泳動が寄与する。泳動項を含む Nernst-Plank 方程式の解析的定常解は Oldham や Hyk と Stojek らが導出しており，定常限界電流さえ得ることが出来れば見かけの拡散係数を決定可能である[1,2]。しかし，RAILs は粘度が高く輸送プロセスが遅いために，定常限界電流の取得には多大な時間を要することから，系によっては現実的な方法ではない。そのため，扱いやすい掃引速度での CV から見かけの拡散係数を評価する手法の整備が必要である。そこで本発表では，マイクロ電極を用いた CV から RAILs の拡散係数を見積もるスキーム[3]について発表する。

２．実験

RAIL として[FcC_6ImC_1][TFSI] (Fig. 1)を無希釈で用いた。解析法の一般性を確認するため，直径 7, 10, 25, 100 μm のマイクロディスク電極を作用極に用いた。Pt 板を対極とした 2 極式セルを組み，Pt 板に対して作用極電位を規制して CV 測定を行った。測定は恒温槽を用いて 25 ℃条件で行った。



[FcC_6ImC_1][TFSI]

Fig. 1　Molecular structure of the RAIL.

反応種 FcC_6ImC_1 の見かけの拡散係数を見積もるために，CV のピーク電流は解析表現が可能な Fick の第一法則の枠組みで近似した。泳動の効果は Fick の第一法則における拡散係数 D_S を定数 f でスケールして $D_S^* = D_S f$ とすることで酸化還元電流を近似できると仮定した。定数 f は Oldham や Hyk と Stojek らによる定常限界電流と定常限界拡散電流の比であり，定常状態においてはこの近似は正しい拡散係数を与える。このようにして，Nernst-Plank 方程式を解くこと無く，従来の拡散理論に基づいた CV のピーク電流解析を行った。マイクロディスク電極による CV のピーク電流解析は，青木ら[4]が導出した以下の式を用いた。

$$I_p r^{-1} = 4nFcD_S^* \left\{0.34\exp(-0.66p) + 0.66 - 0.13\exp(-11p^{-1}) + 0.351p\right\} \quad \cdots \text{(式 1)}$$

ただし，$p = \sqrt{(nFr^2v)/(RTD_S^*)}$，$r$ はマイクロ電極の半径である。

３．結果および考察

Fig. 2 には，マイクロディスク電極を用いて計測した[FcC_6ImC_1][TFSI]の CV のピーク電流値の掃引速度依存性を示した。異なるマイクロ電極サイズを比較しやすいように，電流はマイクロ電極半径で除算し，掃引速度はマイクロ電極半径の 2 乗を乗じでグラフ化した。掃引速度が速い領域では CV に顕著な iR ドロップの影響が見られた。マイクロ電極のサイズに依らず，iR ドロップが小さな掃引速度領域である$(vr^2)^{1/2} < 1.2\times10^{-4}$ $V^{1/2}$ $s^{-1/2}$ cm の範囲で式 1 に従っていることが確認され，$D_S^* = 1.66\times10^{-8}$ cm^2 s^{-1} と決めることが出来た。この値は，定常ボルタンメトリーで決めた値 $D_S^* = 1.69\times10^{-8}$ cm^2 s^{-1} を再現した。よって，CV から真の拡散係数として $D_S = D_S^*/f = 1.95\times10^{-8}$ cm^2 s^{-1} と決めることが出来た。

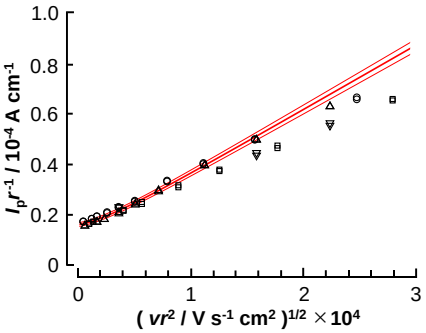


Fig. 2　Scan rate dependence of the peak currents of neat [FcC_6ImC_1][TFSI] with the four microelectrodes. Solid lines are the fitting result of eq. 1 with the 5 % variations.

(1) K. Oldham, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *337*, 91-126; (2) W. Hyk, Z. Stojek, *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4805-4813; (3) H. Tahara, M. Miyaji, H. Murakami, T. Sagara, submitted; (4) K. Aoki, K. Akimoto, K. Tokuda, H. Matsuda, J. Osteryoung, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, *171*, 219-230;

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体中における鉄ビピリジン錯体の電極反応

○芹澤信幸[1]，加藤奨大[1]，片山 靖[1]（慶大[1]）

Electrode Reactions of an Iron-2,2'-bipyridine Complex in a Bis(fluorosulfonyl)amide-type Ionic Liquid

Nobuyuki Serizawa,[1] Shodai Kato,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.,[1])

１．目的

レドックスフロー電池（RFB）は充放電の容量と出力とを独立に設計できるため，電力貯蔵用の蓄電技術として注目されている．酸性水溶液を電解液に用いたバナジウム RFB に比べて高い起電力が得られる非水系 RFB の電解液としてイオン液体が検討されてきた．アミド系イオン液体中で鉄-2,2'-ビピリジン（bpy）錯体の酸化還元反応$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$および$[Fe(bpy)_3]^{2+/+}$を利用すると，2.4 V 程度の起電力をもつ RFB の構築が期待される [1]．一方で，隔膜として水溶液系で用いられているイオン交換膜の適用は難しく，Li^+伝導性固体電解質が検討されている [2]．この場合，電解液中には伝導イオンとしてLi^+を含む必要があるが，Li^+の共存が鉄-bpy 錯体の酸化還元反応に与える影響については明らかになっていない．本研究では比較的低粘性で，電解液循環時の機械的エネルギーが小さいと期待されるビス（フルオロスルホニル）アミド（FSA^-）系イオン液体 BMPFSA（BMP^+: 1-butyl-1-methylpyrrolidinium）中における鉄-bpy 錯体の電極反応について，Li^+共存の影響を検討した．

２．実験

BMPFSA は 1-methylpyrrolidine と butyl bromide から得た BMPBr と LiFSA との複分解反応によって合成した．電解液には BMPFSA および 0.5 M の LiFSA を溶解した BMPFSA を用いた．$[Fe(bpy)_3](FSA)_2$ は $FeCl_2$ と bpy を混合した水溶液中に LiFSA を加えて合成した．電気化学測定には三電極式セルを用い，作用極および対極に Pt，参照極に 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

BMPFSA および 0.5 M の LiFSA を含む BMPFSA 中における$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$のサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す．Li 塩の添加によらず酸化還元電位が変化しなかったことから，BMPFSA 中で鉄-bpy 錯体とLi^+との相互作用は小さいと考えられる．

一方で，–2.0 V より低い電位におけるより低酸化状態の錯体の電極反応では，Fig. 2 のようにLi^+が共存する電解液中においていずれも非可逆的となり，電位走査を繰り返すことで 0.3 V 付近の$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$のピークも変化した．LiFSA を溶解した BMPFSA 中では，Li^+と錯形成する$[Li(FSA)_n]^{(n-1)-}$がLi^+に配位していないFSA^-よりも高い–1.2 V 程度の電位で還元分解し，電極表面に solid-electrolyte interphase（SEI）を形成することがわかっている [3]．Li^+が共存する BMPFSA 中では電極表面に形成した SEI により低酸化状態の錯体の電極反応が阻害された可能性がある．また，還元側の電位走査時に形成した SEI によって，2 サイクル目以降は$[Fe(bpy)_3]^{3+/2+}$の電極反応も影響を受けたと考えられる．当日は拡散係数や反応速度定数に対する Li 塩添加の影響についても報告する．

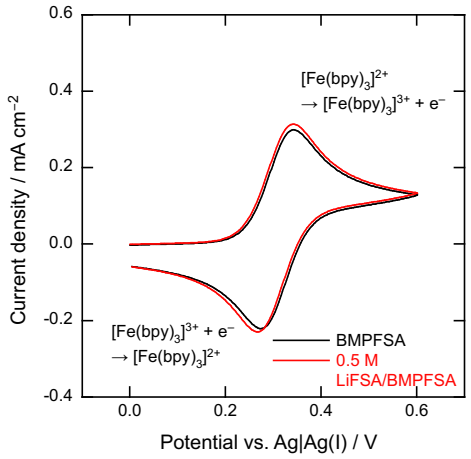


Fig. 1. Cyclic voltammograms of a Pt electrode in BMPFSA and 0.5 M LiFSA/BMPFSA containing 50 mM $[Fe(bpy)_3](FSA)_2$ at 298 K with IR compensation . Scan rate: 10 mV s^{-1}.

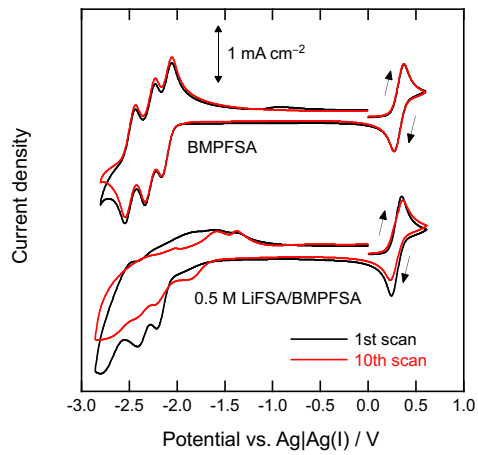


Fig. 2. Cyclic voltammograms of a Pt electrode in BMPFSA and 0.5 M LiFSA/BMPFSA containing 50 mM $[Fe(bpy)_3](FSA)_2$ at 298 K with IR compensation . Scan rate: 100 mV s^{-1}.

(1) 片山 靖, *化学工業*, **59**, 46 (2008).
(2) Y. Lu, J. B. Goodenough, and Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 5756 (2011).
(3) S. Kato, N. Serizawa, and Y. Katayama, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 076509 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション6（一般講演）

座長:吉井 一記(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:30 ～ 10:15 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[3F04(一般講演)] 希釈したイオン液体/電極界面におけるアニオン脱離過電圧の研究

〇岩橋 崇[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）

09:30 ～ 09:45

[3F05(一般講演)] 第二高調波発生法によるイオン液体 | 電極界面における充放電ダイナミクスの追跡

馬場 皓大[1]、横山 悠子[1]、作花 哲夫[1]、〇西 直哉[1]（1. 京都大学）

09:45 ～ 10:00

[3F06(一般講演)] 異なるアルキル鎖を有するホスホニウムイオン液体の分光特性解析

〇松本 充央[1]、竹内 一輝[1]、縄手 祥希[1]、井上 陽太郎[3]、綱島 克彦[2]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

希釈したイオン液体/電極界面におけるアニオン脱離過電圧の研究

○岩橋崇 [1]，周尉 [2]，Kim Doseok[3]，大内幸雄 [1]（東工大 [1]，上海大 [2]，Sognag 大 [3]）

Excess Potential of Anion Desorption at Diluted Ionic Liquid/Electrode Interfaces

Takashi Iwahashi,[1] Wei Zhou,[2] Doseok Kim,[3] and Yukio Ouchi[1] (Tokyo Tech.,[1] Shanghai Univ.,[2] Sogang Univ.[3])

１．目的

常温で液相を呈する塩であるイオン液体の電気化学界面において，既存の理論モデルでは説明できない電気二重層構造の顕著な電位応答ヒステリシス，すなわち電位の変更履歴に依存してイオン吸脱着挙動が異なる現象が見出された [1]．これはイオン吸脱着がゼロ電荷電位（PZC）では生じず，過電圧を要することに対応するが [2]，その要因は明らかでない．我々はイオン液体/電極界面のイオン吸脱着に要する過電圧要因の理解を目的として，界面敏感な振動分光法である赤外-可視和周波発生振動分光（IV-SFG）を用いてイオン液体/電極界面のアニオン吸脱着挙動の電位応答を追跡し，電気二重層モデルと比較することで当該界面のアニオン吸脱着に要する過電圧の定量化を試みてきた [3]．本研究では，希釈したイオン液体/電極界面のアニオン脱離過程の IV-SFG 測定から，アニオン脱離の過電圧における電気二重層や拡散層の寄与を検討した．

２．実験

イオン液体には 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate（[C_4mim][OTf]），希釈溶媒には 1,2-dichloroethane（DCE）を用いた．SFG 測定用電気化学分光セルは三電極系で構成され，作用極に多結晶 Pt 円板，対極に Pt 線，参照電極に Ag|Ag[OTf]を用いた [1]．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 0.2V ずつ変更してアニオン脱離過程の SFG スペクトルを測定した後，電位を負から正に 0.2V ずつ変更してアニオン吸着過程の SFG スペクトルを測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 にイオン濃度 2.00 M および 0.05 M に希釈した[C_4mim][OTf]-DCE 電解液と Pt 電極との界面における SFG スペクトルの電位応答を示す．+0.2 V 印加時では（Figs. 1a-i, 1b-i），双方のイオン濃度において[OTf]$^-$吸着種の SO_3 対称伸縮振動モード（SO_3-ss）由来のピークが 1045 cm^{-1} 付近に観測された．これは，正電位印加時は電極表面に[OTf]$^-$が吸着していることを示唆する．続いて，電位を−0.8 V に変更すると，イオン濃度 2.00 M では電極表面の[OTf]$^-$吸着種由来の SO_3-ss ピークが確認されるが（Fig. 1a-ii），イオン濃度 0.05 M では SO_3-ss ピークが概ね消失した（Fig. 1b-ii）．イオン濃度 2.00 M では−1.2 V 印加時も SO_3-ss ピークが確認されるが（Fig. 1a-iii），位置が電解液バルクと同程度（1035 cm^{-1}）であることから，当該ピークは電極表面吸着種ではなく界面近傍（拡散層）に存在する[OTf]$^-$由来に帰属される [1]．なお，無希釈の[C_4mim][OTf]/Pt 界面ではより負電位の−2.5 V にて[OTf]$^-$吸着種由来の SO_3-ss ピークの消失が確認された [1,3]．以上の結果は，イオン濃度が低いほど[OTf]$^-$脱離に要する過電圧が小さくなることを示唆する．これは，イオン液体/電極界面におけるアニオン脱離の大きな活性化障壁の要因であるイオン積層構造が DCE で希釈されることで乱され，結果としてアニオン脱離過電圧が低減したと解釈される．当日は，希釈したイオン液体/Pt 電極界面のアニオン脱離過程のイオン濃度依存性について詳しく議論する．

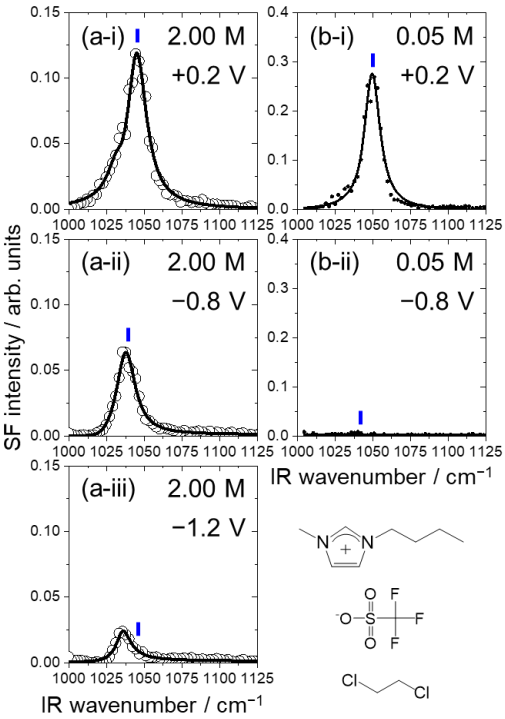


Fig. 1. SFG spectra of the S-O stretch region of the anion for (a) 2.00M [C_4mim][OTf]-DCE/Pt and (b) 0.05M [C_4mim][OTf]-DCE/Pt interfaces at several potentials. The solid lines represent the fitting results.

(1) W. Zhou et al., *Electrochem. Commun.* **12,** 672 (2010).
(2) K. Motobayashi et al., *Electrochem. Commun.* **100,** 117 (2019).
(3) 岩橋崇ら，溶融塩および高温化学. **65,** 49 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

第二高調波発生法によるイオン液体｜電極界面における充放電ダイナミクスの追跡

馬場皓大，横山悠子，作花哲夫，○西　直哉（京都大）

Charge-discharge dynamics at the ionic liquid|electrode interface tracked using second harmonic generation

Hiromasa Baba, Yuko Yokoyama, Tetsuo Sakka, and Naoya Nishi (Kyoto Univ.)

１．目的

イオン液体（IL）を電解液として用いる電気化学デバイスにおいて、酸化還元反応や充放電過程は電極界面で起こっており、界面が重要な役割を担っている。IL の界面構造ダイナミクスは、界面で起こる酸化還元反応・充放電過程に大きく影響を与えるため、この構造ダイナミクスについて理解を深めることは重要である。IL の電気二重層（EDL）は電位変化に対して緩慢に構造緩和する[1,2]。電気化学表面プラズモン共鳴法（ESPR）を用いた我々の研究では、IL｜電極界面の IL 側における局所屈折率の変化をプローブし、電位変化に対してバルク物性では説明できない秒オーダーの IL 界面構造の緩慢な緩和を見出している[3-6]。

本研究では、逆に IL｜電極界面の電極側に着目し、電極表面の帯電状態を鋭敏にプローブする手法として第二高調波発生法（SHG）を用いた。電解質溶液｜電極界面の SHG 研究はこれまでに報告されているが、IL｜電極界面や界面ダイナミクスに SHG を適用した例はない。本研究では IL｜電極界面の充放電過程を SHG により追跡することを目的とした。

２．実験

Ti:Sapphire レーザー（波長:775 nm, パルス幅:150 fs）を IL｜電極界面に入射角 60°で集光照射した。界面で発生した SH 光を、モノクロメーターで分光し、光電子増倍管で検出し、フォトンカウンターで単一光子計測した。ϕ3 mm の金ディスクを作用極、Pt 線を対極、Ag/AgCl 線を擬似参照電極として用いた。IL には 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ($C_4mim^+TFSA^-$) を用いた。

３．結果および考察

マルチ電位ステップ（0.0 V ⇔ −0.8 V）に対する SH 光強度の緩和を追跡した。正負どちらのステップに対しても秒オーダーの緩慢緩和が見られた。また、正ステップに対する緩和が、負ステップよりも 1 桁以上遅いという電位摂動方向に対する緩和の非対称性が見られた。これらの傾向は、ESPR で見られた挙動[3,4]と一致し、ESPR において局所屈折率変化を通して観察していた緩和挙動がたしかに充放電過程であったことを意味している。

サイクリックボルタンメトリーと同時に追跡した SH 光強度の緩和においては、掃引を折り返す電位の正端ではヒステリシスがみられた。一方で、負端の折り返し電位ではみられなかった。この挙動も、上記の電位ステップで見られた電位摂動方向に対する緩和の非対称性で説明できる。

これまでの電解質溶液｜電極界面における SHG 研究では、EDL 容量に電位依存性が無い Helmholtz モデルを仮定し、SH 光強度の電位依存性は PZC に対して放物線状になると議論されてきた。IL の EDL 容量は電位に対して特異的に変化することが理論的[7]・実験的[4,5,8]に報告されており、SH 光強度がその影響を受けると考えた。そこで、リニアスイープボルタンメトリーを、緩慢緩和の影響の比較的ちいさい負掃引で、かつ低速掃引（0.5 mV/s）で行い、同時に SH 光強度を測定してその電位依存性を調べた。SH 光強度はおおよそ放物線状の電位依存を示した。しかし、その最小電位は、浸漬法により別途決定した PZC と比較して負電位側にずれていた。負電位側へのずれは、最近の電解質水溶液｜電極界面の SHG[9]でも報告されており、非線形感受率$\chi^{(2)}$と$\chi^{(3)}$に位相差があるためと考えられる。また、放物線状の SHG 強度は、正電位側で明らかに傾きが緩やかになった。単純な放物線モデルではこの挙動を再現できなかったが、電位が PZC から離れると EDL 容量が減少する IL の EDL 理論[7]を適用すると、定量的に再現することができた。

[1] Y. Yasui, Y. Kitazumi, R. Ishimatsu, N. Nishi, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 3273.
[2] S. Makino, Y. Kitazumi, N. Nishi, T. Kakiuchi, *Electrochem. Commun.*, 13 (2011) 1365.
[3] N. Nishi, Y. Hirano, T. Motokawa, T. Kakiuchi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 11615.
[4] S. Zhang, N. Nishi, T. Sakka, *J. Chem. Phys.*, 153 (2020) 044707.
[5] S. Zhang, N. Nishi, S. Katakura, Tetsuo Sakka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23 (2021) 13905.
[6] S. Zhang, H. Baba, T. Sakka, N. Nishi, *J. Electroanal. Chem.*, 913 (2022) 116299.
[7] A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 5545.
[8] N. Nishi, A. Hashimoto, E. Minami, T. Sakka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17 (2015) 5219.
[9] P. Xu, A. Huang, J. Suntivich, *J. Phys. Chem. Lett.*, 11 (2020) 8216.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異なるアルキル鎖を有するホスホニウムイオン液体の分光特性解析

○松本 充央[1]，竹内 一輝[1]，縄手 祥希[1]，井上 陽太郎[3]，綱島 克彦[2]，山田 裕久[1]
（奈良高専[1]，和歌山高専[2]，大阪産技研[3]）

Spectroscopic study on phosphonium ionic liquids with different alkyl chains
Mitsuhiro Matsumoto,[1] Kazuki Takeuchi,[1] Shoki Nawate,[1] Yohtaro Inoue,[3] Katsuhiko Tsunashima,[2] and Hirohisa Yamada[1] (NIT, Nara College,[1] NIT, Wakayama College,[2] TRI-Osaka[3])

1．目的

ホスホニウムイオン液体（P-ILs）とは、4 級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体であり、これまでに粘度測定、熱量測定、イオン伝導度測定、NMR 測定、電位窓測定などが実施されている。これらの研究から、P-ILs は、特に 4 級アンモニウムからなるイオン液体（N-ILs）と比較して、高い熱的・化学的安定性、低粘性、高イオン伝導性などの特徴を示すことがわかっている。しかしながら、P-ILs の構造に関する研究は僅かであり、イオン間の相互作用やイオンのコンフォメーションが物性にどのように反映されるかに関しては明らかにされていなかった。最近我々は、広帯域誘電分光法、ラマン分光法、テラヘルツ分光法を組み合わせることで、P-ILs と N-ILs の並進・回転運動ダイナミクスの違いがイオン間相互作用の大小で説明できることを明らかにした[1]。今回、4 級ホスホニウムカチオンのアルキル鎖に着目し、これらのカチオンとアニオンの相互作用メカニズムを、イオンの並進・回転運動ダイナミクスやコンフォメーションの観点から明らかにすることを目指した。

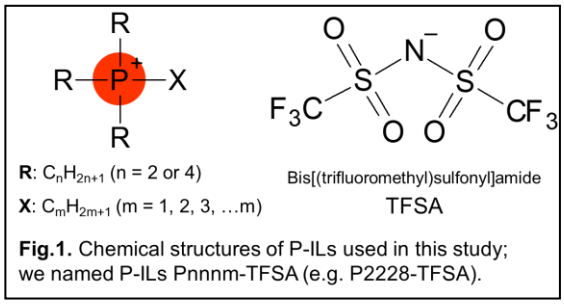


Fig.1. Chemical structures of P-ILs used in this study; we named P-ILs Pnnnm-TFSA (e.g. P2228-TFSA).

2．実験

ハロゲン化アルキルでトリエチルホスフィン（もしくはトリブチルホスフィン）を 4 級化した後、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)(TFSA)塩とアニオン交換することでホスホニウムイオン液体を得た(Fig. 1)。グローブボックス内で加熱脱水処理した試料を用いて、広帯域誘電分光測定（20-10^8 Hz)、ラマン測定（励起光源：532 nm)、テラヘルツ時間領域分光（THz-TDS）測定をそれぞれ実施した。

3．結果および考察

広帯域誘電スペクトルからイオン伝導度（σ_{dc}）と双極子の構造緩和の特性周波数（ω_r）を決定したところ、いずれのホスホニウムイオン液体においても VFT 型の温度依存性を示した。また、P222m-TFSA、P444m-TFSA のいずれも非対称部位のアルキル鎖が伸長するにつれて σ_{dc} が低下した（Fig. 2a)。σ_{dc} を ω_r に対してプロットしたところ、P222m-TFSA においては Barton-Nakajima-Namikawa 関係と比較的よく相関したが、P444m-TFSA においては特に鎖長が長い場合において、BNN 関係からやや逸脱する傾向が見られた。

TFSA アニオンはイオン液体中で Cisoid 体と Transoid 体のコンフォマーが共存し、ラマンスペクトルから両者の存在比を評価することができる(Fig. 2b)。そこで、それらの温度依存性からコンフォメーション変化の ΔH を決定したところ、P222m-TFSA より P444m-TFSA の方が ΔH が大きかった。また、THz-TDS 測定から、P222m-TFSA の方が分子間相互作用が僅かに強いことが示唆された。つまり、P222m カチオンは P444m カチオンと比べ TFSA アニオンにより接近可能であり、Cisoid コンフォマーの安定化への寄与が若干大きい可能性がある。

以上、P222m-TFSA と P444m-TFSA ではコンフォメーションや分子間相互作用が異なり、それらがイオン伝導機構に反映されていると結論付けた。

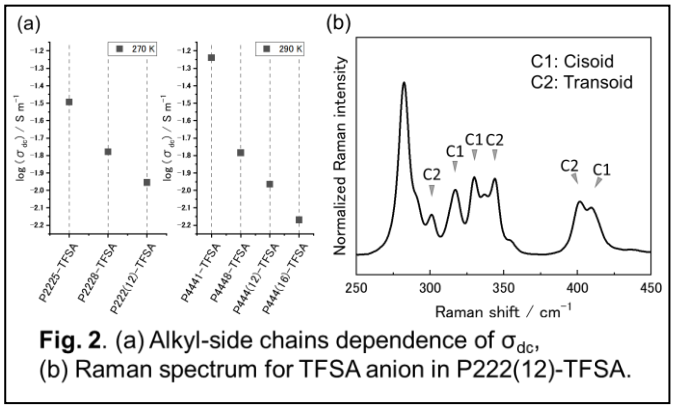


Fig. 2. (a) Alkyl-side chains dependence of σ_{dc}, (b) Raman spectrum for TFSA anion in P222(12)-TFSA.

(1) M. Matsumoto et al., *J. Phys. Chem. B* **126**, 10490 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション7（一般講演）

座長:西 直哉(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 ～ 11:15 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[3F07(大会学生会員講演)] 濃厚電解質水溶液の定量^{1}H NMRシグナル面積強度と輸送物性に対する溶存種間相互作用の濃度依存性

○高 瑛徹[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1,2]（1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

10:30 ～ 10:45

[3F08(一般講演)] アミド系水素結合供与体を用いたフッ化物系深共晶溶媒の物理化学的・電気化学的特性

○山本 大樹[1]、吉井 一記[1]、鹿野 昌弘[1]（1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

[3F09(一般講演)] 溶融 LiF-CaF_2-NdF_3-DyF_3中における Nd-Dy-Fe合金の電気化学的形成

○川口 健次[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

濃厚電解質水溶液の定量 ^{1}H NMR シグナル面積強度と輸送物性に対する溶存種間相互作用の濃度依存性

○高 瑛徹[1]，牧 秀志[1]，水畑 穣[1,2]（神戸大[1]，ヤゲウォ大[2]）

Concentration dependence of interactions between dissolved species on the intensities of quantitative ^{1}H NMR signals and transport properties of concentrated aqueous electrolyte solutions

Youngchul Koh,[1] Hideshi Maki,[1] and Minoru Mizuhata[2] (Kobe Univ.,[1] Jagiellonian Univ.[2])

１．目的

本研究の対象である濃厚電解質溶液は、高い電気化学的安定性などの特異的な物性を有することから多くの注目を集めている。このような性質には、濃厚溶液内の溶存種間における分子論的相互作用や、それに伴う水の活量低下が密接に関連しているが、これらの要因を定量的に解明してきた研究例は少ない。当研究室では、イオン対生成やそれに伴う水和構造の破壊による溶媒の活量の変化が電解質溶液における溶媒由来の ^{1}H NMR の信号強度に影響を与えることを報告している[1]。本研究では溶媒を対象とした ^{1}H NMR の定量性に着目し、液内溶存種の動的挙動や水和構造・イオン間相互作用・水素結合ネットワークといった相互作用の変化、そして水活量の電解質種および濃度依存性についての解明を試みた。さらに、溶存種の輸送物性を表す ^{1}H NMR 自己拡散係数と電気伝導度、水素結合ネットワークや溶媒和強度に由来する ^{1}H NMR 緩和時間と粘度を測定することで、物理的・熱力学的視点からもアプローチを行い、濃度増加に伴う液内の微視的構造変化を追った。

２．実験

塩化物系、Li 系、Na 系、K 系電解質の計 13 種類の電解質を飽和に近い濃度まで純水に溶解させた濃厚電解質水溶液を試料溶液とした。^{1}H NMR シグナル面積強度は区分求積法によって算出し、^{1}H ケミカルシフトは DMSO を基準として正確な値を求めた。^{1}H NMR 自己拡散係数測定はパルス磁場勾配 NMR（PFG-NMR）法によって行い、^{1}H NMR 緩和時間は、外部磁場の影響を受けずスピン間相互作用のみに起因するスピン－スピン緩和（T_2 緩和）について議論を行っている。その他分析として、粘度測定、電気伝導度測定を行った。

３．結果および考察

各水溶液の定量 ^{1}H NMR の結果から、電解質種によって水の非検出量に違いが生じることが分かった。Fig. 1 に、塩化物系電解質水溶液における理論水割合（破線）と ^{1}H NMR による検出水割合（●）の比較図を示す。両者の差（非検出水割合）の大小傾向は、水和等によって水を構造化させやすいイオンの優劣関係を示すホフマイスター系列に概ね従っており（2 価カチオン＞1 価カチオン、SO_4^-＞Cl^-＞NO_3^-＞ClO_4^-）、金属イオンに強く束縛された第一水和水の活量低下が、NMR のピーク強度を減少させることが確認された。T_2 緩和時間結果においても、定量 ^{1}H NMR 結果と同様の傾向を示し、より多くの水和水を有する電解質種ほど、T_2 緩和時間は大きく減少することが分かった。また、電解質濃度増加に伴って非検出水分子量が増加から減少に転じる水溶液が存在し、その変化点はイオン対の生成によって水和水が一部自由水として放出されることで ^{1}H 自己拡散係数の減少率が緩和する濃度と一致しており、イオン対の生成による自由水の増加過程も定量 ^{1}H NMR 結果に反映されていると考えられる。さらに興味深いことに、溶液の電気伝導度測定を行ったところ、濃度に対する非検出水分子量と電気伝導度の推移過程や変化点に類似する傾向が確認された。電気伝導度は濃度と共に上昇するが、溶液粘度やイオン対の生成などの溶存種間相互作用などによりある濃度付近から低下に転じる場合がしばしば存在する。この傾向が定量 ^{1}H NMR 結果と類似しており、両者の増減に与える影響が水素結合ネットワークや分子間相互作用といった概ね共通した要因によるものと考えられる。

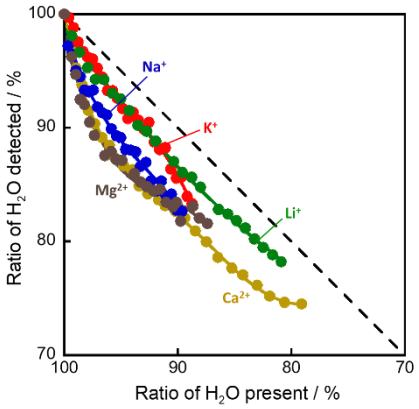


Fig. 1. ^{1}H qNMR result of chloride electrolyte aqueous solution

(1) H. Maki, et al, *Electrochemistry*, **87**, 139 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミド系水素結合供与体を用いたフッ化物系深共晶溶媒の物理化学的・電気化学的特性

○山本大樹，吉井一記，鹿野昌弘（産総研）

Physicochemical and electrochemical properties of fluoride-based deep eutectic solvents using amide-based hydrogen bond donors

Hiroki Yamamoto, Kazuki Yoshii, and Masahiro Shikano (AIST)

１．目的

深共晶溶媒（Deep Eutectic Solvents: DES）は水素結合受容体としての塩と水素結合供与体（Hydrogen bond donors: HBD）の混合物であり、融点が単体よりも大幅に下がり、室温で液体となる物質の総称である。材料探索は塩化物系が中心で、フッ化物の例は非常に少ない。一般にフッ化物塩は有機電解液への溶解性に乏しいが[1]、フッ化物を用いた DES が構築できれば高い F^-濃度の電解液の創製が可能になると考えられ、電解フッ素化やフッ化物シャトル電池等の電気化学的応用が期待される。これまでにフッ化物系 DES では、HBD としては、O–H 基を有するアルコールを用いたものは知られているが[2]、塩化物系で知られるように N–H 基を有するアミド系化合物はほとんど報告されていない。そこで本研究では、カチオンとして 1-メチル-3-プロピルピロリジニウムカチオン（[Pyrr1,3]）、アミド化合物の中でも N–H 基を 1 分子中に複数個有する尿素系化合物を用いたフッ化物系 DES を合成し、その物理化学特性および電気化学的特性を調べた。

２．実験

[Pyrr1,3]Br に対してモル比 n（$n = 0, 0.5, 1.0, 2.0,$ または 4.0）の尿素、メチル尿素、1,1-ジメチル尿素、または 1,3-ジメチル尿素を超脱水メタノールに溶解させ、そこに[Pyrr1,3]Br と等モルの AgF を添加することで、ハロゲン交換を行った。沈殿した AgBr をろ過で取り除き、ろ液を室温で真空乾燥することでメタノールを除去することで、目的物を得た。反応式は以下のように記述される。

$$[Pyrr1,3]Br + AgF + n\cdot HBD + m\ MeOH \rightarrow [Pyrr1,3]F\cdot nHBD\cdot mMeOH + AgBr\downarrow$$

$$[Pyrr1,3]F\cdot nHBD\cdot mMeOH \rightarrow [Pyrr1,3]F\cdot nHBD + mMeOH\uparrow$$

３．結果および考察

得られた 4 種類の HBD のうち、尿素と 1,1-ジメチル尿素の場合は生成物が固体であり、メチル尿素を用いた場合も粘性が非常に高く電解液としての検討は難しかった。一方、1,3-ジメチル尿素（以下 1,3-DMU と記述）を用いて調製した DES は室温で液体の生成物を得ることができた。このことから、1 つの窒素原子に 2 個の N–H 結合を有するよりも、異なる窒素原子に 1 個ずつの N–H 結合を有するような構造の方が融点の低下に有効であることがわかった。1,3-DMU は単体の融点がおよそ 105 °C であり、混合によって 80 °C 以上融点が低下した。

液体として得られた [Pyrr1,3]F·2.0[1,3-DMU] の 20 °C での密度測定から 3.3mol·dm^{-3} という高い F^-濃度を有することを確認した。Fig. 1 に示した赤外分光スペクトルで、3300 cm^{-1} 付近のピークと 1600 cm^{-1} 付近のピークは、それぞれ N–H 伸縮振動と C=O 伸縮振動に帰属されるバンドである。[Pyrr1,3]F·2.0[1,3-DMU]では、[1,3-DMU]のスペクトルと比較して、F^-との水素結合を示唆する N–H 結合のバンドの低波数シフトを確認した。一方、C=O 結合のバンドは高波数側シフトし、F^-の存在により C=O と N–H 間の水素結合が弱まり C=O 結合が強くなったと考えられる。[Pyrr1,3]Br·2.0[1,3-DMU]との比較で、臭化物系よりもフッ化物系の方がシフトの幅が大きいことから、イオン半径の小さい F^-の方が Br^-よりも N–H 基との水素結合が強く、これに起因して室温で固体であった臭化物塩と比較してフッ化物塩系の方が融点が大幅に低減したものと考えられる。

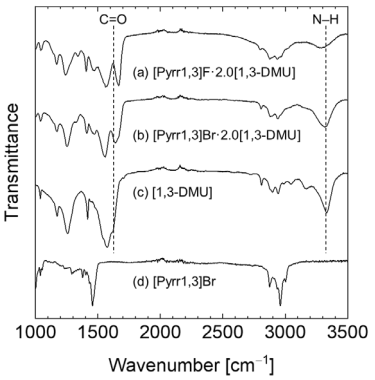


Fig. 1. Infrared spectra of (a) [Pyrr1,3]F·2.0[1,3-DMU], (b) [Pyrr1,3]Br·2.0[1,3-DMU], (c) [1,3-DMU], and (d) [Pyrr1,3]Br

(1) H. Konishi, T. Minato, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc*. **164**, A3702 (2017).
(2) Z. Chen, Y. Tonouchi, K. Matsumoto, M. Saimura, R. Atkin, T. Nagata, M. Katahira, and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. Lett*. **9**, 6662 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶融 LiF–CaF_2–NdF_3–DyF_3 中における Nd–Dy–Fe 合金の電気化学的形成

○川口健次，野平俊之（京都大学）

Electrochemical Formation of Nd–Dy–Fe Alloys in Molten LiF–CaF_2–NdF_3–DyF_3

Kenji Kawaguchi and Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

１．目的

電気自動車やハイブリッド自動車のモーターに使用されるネオジム磁石には、高温での磁気特性の低下を防ぐために Dy が添加される。地域偏在性が高い Dy は、安定供給に懸念があるだけでなく、既存の湿式法にもとづくリサイクルプロセスでは環境負荷およびエネルギー消費が大きいため、効率的なリサイクル技術の開発が求められている。当研究グループでは、溶融塩電解と合金隔膜を用いた廃ネオジム磁石からの希土類元素の分離・回収プロセスを提案している [1]。筆者らは、新しい隔膜材料の候補として液体 Nd–Fe 合金に着目し、1123 K の溶融 LiF–CaF_2–NdF_3 中および溶融 LiF–CaF_2–DyF_3 中における Fe 電極の Nd および Dy との電気化学的合金化挙動について検討した結果を報告した [2,3]。既報では、0.10 V vs. Li^+/Li の定電位電解において液体 Nd–Fe 合金および固体 Dy–Fe 合金が形成することを明らかにした。本研究では、1123 K の溶融 LiF–CaF_2–NdF_3–DyF_3 中における液体および固体 Nd–Dy–Fe 合金の電気化学的形成について、サイクリックボルタンメトリー、開回路電位測定および定電位電解により検討した。

２．実験

実験は、1123 K の Ar 雰囲気において、溶融 LiF–CaF_2 (80.5:19.5 mol%)に NdF_3 および DyF_3 を添加した浴中で行った。電気化学測定および定電位電解は三電極方式で行った。作用極として Fe および Mo を使用した。作用極の形状としては、フラッグ型およびプレート型を用いた。グラファイト棒をグラファイトるつぼの底に接触させ、グラファイト棒とるつぼ全体を対極とした。擬似参照極には Pt または Ti 線を用い、電位は Mo 線電極上における Li^+/Li 電位で較正した。定電位電解で得られた試料は、SEM/EDX および XRD を用いて分析した。なお、XRD の前には、ハンドグラインダーにより試料表面に付着したフッ化物塩を除去した。

３．結果および考察

Fig. 1 に、1123 K の溶融 LiF–CaF_2–NdF_3(0.15 mol%)–DyF_3 (0.15 mol%)中において、卑な電位領域で測定した Fe および Mo フラッグ電極のサイクリックボルタモグラムを示す。Mo フラッグ電極では、Li の析出と溶解の酸化還元波とは別に、金属 Nd および Dy の析出と溶解に起因すると考えられる 0.2 V (vs. Li^+/Li)付近からの還元電流の立ち上がりと対応する酸化電流ピークが観測された。Fe フラッグ電極においては、Mo フラッグ電極と同様に、0.2 V 付近から還元電流の立ち上がりが観測された。電位走査の折り返し後は、金属 Li、Nd および Dy の酸化電流ピークに加えて、より貴な電位において Nd–Dy–Fe 合金からの Nd および Dy の溶解と考えられる酸化電流ピークが観測された。次に、1123 K の溶融 LiF–CaF_2–NdF_3(0.5 mol%)–DyF_3 (0.5 mol%)中において、Fe プレート電極を用いて Nd^{3+}/Nd および Dy^{3+}/Dy の平衡電位 [2,3] より卑な 0.10 V で 60 分間定電位電解を行った。電解後の試料断面は、金属光沢を呈しており、液滴状に膨らんでいたことから、液体合金の形成を確認した。

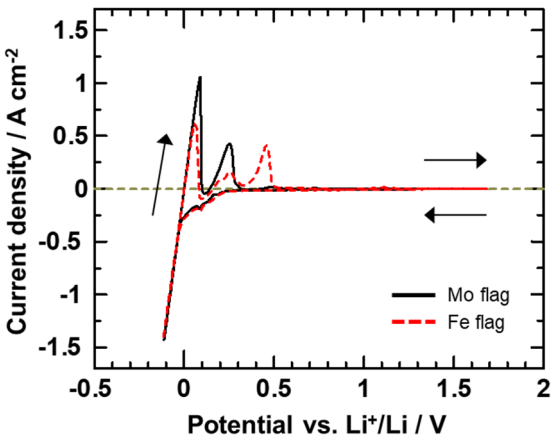


Fig. 1 Cyclic voltammograms for Fe and Mo flag electrodes in molten LiF–CaF_2–NdF_3 (0.15 mol%)–DyF_3 (0.15 mol%) at 1123 K. Scan rate: 20 mV s^{-1}.

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の受託研究「高効率な資源循環システムを構築するためのリサイクル技術の研究開発事業」により行われた。

参考文献

(1) 大石哲雄，小西宏和，野平俊之，田中幹也，碓井建夫，化学工学論文集, **36**, 299 (2010).
(2) K. Kawaguchi and T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 082503 (2021).
(3) 川口健次，野平俊之，第 53 回溶融塩化学討論会講演要旨集, 2A04 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション8（一般・学生講演）

座長:安田 幸司(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 11:15 〜 12:00 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[3F10(一般講演)] Extraction and recycling of elemental phosphorus in molten salt

〇楊 肖[1]（1. 西湖大学）

11:15 〜 11:30

[3F11(学生講演)] 溶融 LiCl-KCl-LiD-LiH系での電解を用いた重水素同位体分離

〇名合 虎之介[1]、法川 勇太郎[2]、松島 永佳[1]、野平 俊之[2]、上田 幹人[1]（1. 北海道大学、2. 京都大学）

11:30 〜 11:45

[3F12(学生講演)] AuCl含有 $AlCl_3$-NaCl-KCl溶融塩における Al-Au合金の電析

〇杉崎 将哉[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1]、川村 みどり[2]（1. 北海道大学大学院工学院、2. 北見工業大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

溶融塩電解による単体リンの製造と回収

○楊肖（西湖大学）

Extraction and recycling of elemental phosphorus in molten salt
Xiao Yang (Westlake Univ., yangxiao@westlake.edu.cn)

１．目的

Elemental phosphorus (P_4) is the starting material for value-added phosphorus chemicals, widely used in many industrial sectors. Commercial P_4 is solely produced by carbothermal reduction of the phosphate rock. The phosphorus-manufacturing industry is facing two significant challenges: gradually exhausting resources and outdated production technology. We are devising an electrochemical route to extract or recycle elemental phosphorus from phosphate-bearing minerals (Fig. 1a), including natural rocks and human wastes. Our goal is to make the production process cleaner and more sustainable. I will introduce our research progress on this topic in the last three years [1-4].

２．実験

Molten $CaCl_2$ was employed as the solvent and electrolyte. Pure metal phosphates [$Ca_3(PO_4)_2$, $Mg_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$, and $FePO_4$], natural phosphate rock (mined in Hubei, China), sewage sludge ash (obtained from a wastewater treatment plant in Hangzhou, China), and steelmaking slag (obtained from a BOF plant of a steelmaking company in China) were added into molten $CaCl_2$ at 800~1000 ℃. The melts sampled at regular time intervals were analyzed by ICP-MS to reveal the concentration of soluble phosphorus. Electrolysis was conducted in the melt after dissolving the phosphate-bearing minerals. Products formed on the cathode and the anode were recovered and analyzed.

３．結果および考察

All metal phosphates are soluble in molten $CaCl_2$, although the solubilities are different. Dissolution of phosphorus from phosphate rock and sewage sludge ash were apparently faster than pure $Ca_3(PO_4)_2$. We clarified that F^- in the phosphate rock and metal ions (Mg^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, et al.) in the sewage sludge ash had played significant roles in affecting the dissolution behavior of PO_4^{3-}. By applying a potential between two electrodes immersed in the melt containing soluble PO_4^{3-}, gaseous phosphorus can be generated on the cathode (Fig. 1b), with O^{2-} as the byproduct via the reaction $4PO_4^{3-} + 20e^- \rightarrow P_4(g) + 16O^{2-}$. Chemical analysis indicates that the purity of electrolyzed elemental phosphorus (Fig. 1c) was comparable to the commercial high-purity phosphorus product. We also demonstrated that sewage sludge ash and steelmaking slag could be used as the precursor to extract phosphorus. These results reinforce our belief that the electrochemical route to extract elemental phosphorus will replace the carbothermal route someday.

(1) X. Yang and T. Nohira, *ACS Sus. Chem. Eng.* **8**, 13784 (2020).
(2) Y. Zhong and X. Yang, *Metall. Mater. Trans. B* **52**, 3515 (2021).
(3) Y. Zhong, Z. Chen and X. Yang, *J. Electrochem. Soc.* **169**, 103503 (2022).
(4) Y. Zhong, G. Liu and X. Yang, *Res. Cons. Rec.* **190**, 106815 (2023).

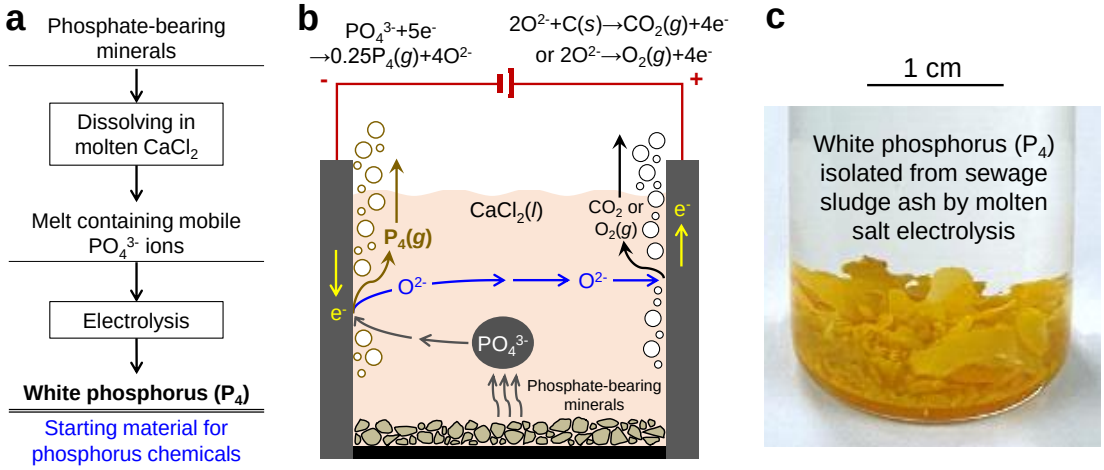


Fig.1 Extraction of elemental phosphorus by molten salt electrolysis. (a) Process, (b) Mechanism, (c) Product.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶融 LiCl–KCl–LiD–LiH 系での電解を用いた重水素同位体分離

○名合虎之介[1]，法川勇太郎[2]，松島永佳[1]，野平俊之[2]，上田幹人[1]（北海道大学[1]，京都大学[2]）

Deuterium isotope separation using electrolysis in molten LiCl–KCl–LiD–LiH system
Toranosuke Nago,[1] Yutaro Norikawa,[2] Hisayoshi Matsushima,[1] Toshiyuki Nohira,[2] and Mikito Ueda[1]
(Hokkaido Univ.[1], Kyoto Univ.[2])

１．目的

重水素(D)やトリチウム(T)などの水素同位体は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まりつつある。また、フランスで建設されている実証核融合炉では、水素同位体分離工場の併設も予定されている。水素同位体分離において、従来の工業プロセスでは、分離性能が低いこと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、高温による反応速度の上昇や過電圧の大きな低減が期待できる溶融塩電解に着目した。溶融中では、ハイドライドイオン(H^-)やデューテライドイオン(D^-)の酸化反応により水素発生が進行することが知られている[1,2]。一方で、溶融塩電解を用いた水素同位体分離については調べられていない。そこで今回は、溶融 LiCl–KCl に LiH および LiD を添加した系で電解を行い、水素同位体の分離性能を検討した。

２．実験

LiCl と KCl をそれぞれ 453 K で 24 時間以上、773 K で 24 時間真空乾燥させたのち、LiCl:KCl = 58.5:41.5 mol%になるように混合し、673 K で溶融させた。作用極には種々の電極材料(Mo, Pt, Zn)を使い、対極にはグラッシーカーボン棒または Al 線を用いた。参照極には電気化学的に形成させた($\alpha + \beta$)二相共存状態の Al-Li 合金を使用し、電位は Li^+/Li 電極の電位で較正した。溶融塩中に LiH を 1.0 mol%、LiD を 1.0 mol%となるよう添加し、同位体分離実験として定電位電解を行った。Ar をキャリアガスとしてセル内に供給し、セル出口から排出された水素ガスを四重極質量分析計(QMS)にて分析した。

３．結果および考察

Fig.1 に、Pt 電極を用いた電解時に QMS で測定したイオン電流(ガス濃度)の時間変化を示す。縦軸は、水素ガス中の各成分気体の分圧に相当する。電解により H_2、HD および D_2 の混合ガスが形成され、実験開始後 200 分まで水素ガス濃度が上昇した。D は HD として最も多く発生し、ガス中に含まれる D 濃度は約 51 %であった。本実験での分離係数 α は以下によって算出した。

$$\alpha = ([D]/[H])_g / ([D]/[H])_l$$

式中の g は発生ガス、l は溶融塩を意味し、[L] (L = D or H)は各種の原子濃度を示す。各電極材料における分離係数の結果を Fig.2 にまとめる。どの電極を用いた場合も α はおよそ 1.0 であり、D の大きな濃縮はみられなかった。Mo および Pt 電極では α>1.0 であり、D がガス中にわずかに多く発生した。その一方で、Zn 電極では α < 1.0 となり、Pt や Mo 電極とは逆の傾向を示した。Zn は Pt や Mo と比べて水素過電圧が高く、電荷移動が遅くなるため、H^-の電子を放出しやすい影響が強く表れたと考えられる。

参考文献

(1) T. Nohira, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, E159–E165 (2002).
(2) 竹中俊英，伊藤靖彦，電気化学, **59**, 796-797(1991).

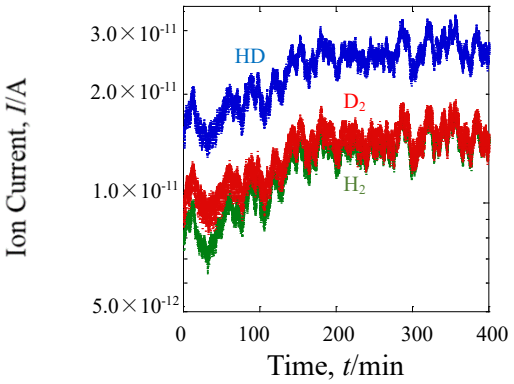


Fig.1 Time variation of ion currents at QMS during constant potential electrolysis with Pt electrode.

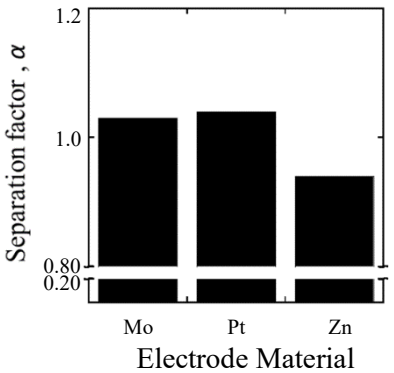


Fig.2 Bar graph of separation factor for several electrode materials; Mo, Pt, and Zn.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

AuCl 含有 $AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩における Al-Au 合金の電析

○杉崎将哉[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]，川村みどり[2]（北海道大学[1]，北見工業大学[2]）

Electrodeposition of Al-Au alloys in $AlCl_3$-NaCl-KCl molten salt containing AuCl
Masaya Sugizaki,[1] Hisayoshi Matsushima,[1] Mikito Ueda,[1]and Midori Kawamura[2] (Hokkaido Univ.,[1] Kitami Inst.[2])

１．目的

水晶振動子マイクロバランス(QCM)の表面に多孔質の Au 薄膜を形成することで、微量なガスを高感度に検出できるセンサーとして活用することが期待されている。多孔質の Au 薄膜を作る方法として、物理的な蒸着法や化学的なエッチング法が知られている。本研究では電気化学的に Au 合金を形成した後に合金成分を溶解することで多孔質の Au 薄膜を形成することを試みる。その合金候補として卑な金属である Al を選択した。Al-Au 合金の電析には $AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩に AuCl を添加したものを用い、この電解液における Au の電析および Al との合金電析挙動について調べた。また合金電析の可能性がある電位において定電位電解を行い電析物について分析を行った。

２．実験

電解液は、$AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩 (モル比 61:26:13) であり、これを 170℃で溶解した。この溶融塩 50 mL に対して AuCl を約 0.1 g 添加したものを実験に用いた。電気化学測定において、作用極にはグラッシーカーボン（GC)、参照極には Al 線を用いた。対極は、ボルタモグラム測定では GC、定電位電解では Au メッシュをそれぞれ用いた。ボルタモグラム測定は電位範囲を-0.1～2.4 V vs. Al/Al(III)で、掃引速度は 25 mV s^{-1} で行った。定電位電解は-0.2～0.3 V の電位範囲で、40 C cm^{-2} の電気量を印加した。得られた電析物に対し、走査型電子顕微鏡(SEM)による表面観察、エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)により電析物中の Al と Au の組成比を決定した。

３．結果および考察

ボルタモグラム測定では、カソードでは Al の参照極に対して 0.8 V 付近から小さな電流が観察され、0.2 V から少しずつ増加した。0 V を過ぎてから急激なカソード電流の増加が観察され、これは Al 電析によるものと考えられた。電位を反転させると 0 V から大きなアノード電流が流れ、0.2 V においても小さな電流のピークが観察された。これらはそれぞれ Al の溶解と Al-Au 合金の溶解に対応するものと考えられた。そのほかに約 2 V で比較的大きな電流のピークが観察され、これは Au の溶解に起因するものと予想された。ボルタモグラムの結果から 0.2 V 前後で Al-Au 合金の電析の可能性が考えられたので、-0.2～0.3 V の範囲で定電位電解を行った。電析物の SEM 観察より、-0.2 V と-0.1 V では粒状の電析物が密に表面を覆うのが観察され、0 V 以上ではスポンジ状の電析物が見られた。定電位電解で得られた電析物の組成と電解電位の関係を Fig. 1 に示す。-0.2 V と-0.1 V における電析物中の Au 濃度は 1 at%未満であったが、そこから電位が貴側に変化するのに伴い、Au 濃度は急激に増加し、0 V で 82 at%になった。また 0.3 V においては、92at%Au-Al の組成となり、Al と Au の合金電析が、広い電位範囲で進行することがわかった。

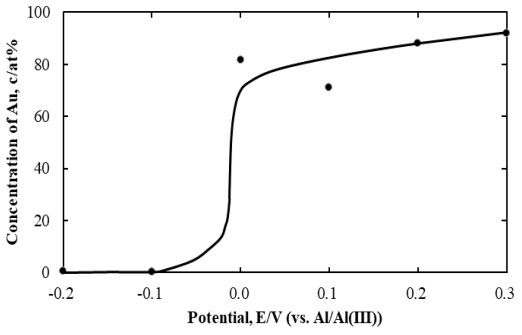


Fig. 1 Relationships between electrolysis potential and concentration of Au in electrodeposits.

謝辞：本研究は、JST SICORP、JPMJSC2108 の支援を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6会場 | S6.溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

セッション9（学生講演）

座長:朱 鴻民(東北大学)

2023年3月29日(水) 13:00 ～ 13:45 S6 (9号館925教室)

主催：溶融塩委員会

[3F13(学生講演)] 溶融 CsF– CsC– WO_3– Li_2O中におけるタングステン電析

○王 昊琛[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

13:00 ～ 13:15

[3F14(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： Si基板上に電析で準備した Zn膜電極を用いた検討

○茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

13:15 ～ 13:30

[3F15(学生講演)] 溶融 KF– KCl– K_2SiF_6中での Si電析による p-n接合 Si膜の作製

○侯 正陽[1]、茂木 渉[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

溶融 CsF–CsCl–WO_3–Li_2O 中におけるタングステン電析

○王昊琛，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Electrodeposition of Tungsten Films in Molten CsF–CsCl–WO_3–Li_2O

Haochen Wang, Yutaro Norikawa, Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1．目的

タングステン（W）は、高耐熱性、高強度、低熱膨張率などの優れた特性を有する金属であり、超硬工具、ヒートシンク、核融合炉材料などに利用されていが、加工性が悪いため応用範囲が限られている。ここで、加工性の良い材料上への W めっきが可能になれば、応用範囲が大きく拡がることが期待できる。これまでに当研究グループでは、773 K の CsF–CsCl–WO_3 溶融塩中において、極めて平滑な β-W 膜が得られることを報告した [1]。この報告では、若干の大気混入があり得る Ar 雰囲気下で実験を行っており、電流効率は 91%と高い値が得られた。しかし、酸素濃度 1 ppm 以下のグローブボックス中で同じ浴組成で電析を行うと、電流効率が 30–45%と低い値となった。本研究では、この原因を明らかにするため、グローブボックス中で CsF–CsCl–WO_3 溶融塩に Li_2O を添加することで、酸化物イオン濃度を変化させ、W 電析への影響を調べた。

2．実験

実験は、共晶 CsF–CsCl (50:50 mol%、融点 713 K)中へ、WO_3 を 2.0 mol%、Li_2O を 0–2.0 mol%の範囲で添加した浴中で行った。作用極には Au フラッグまたは Cu 板、対極にはグラッシーカーボン棒を用いた。擬似参照極として Pt 線を用い、電位は Cs^+/Cs 電位で較正した。電析試料の作製は、カソード電流密度を 4 mA cm^{-2}、電気量密度を 90 C cm^{-2} で固定して定電流電解により行った。得られた電析物は、水洗により付着した塩を除去した後、SEM, XRD により分析した。

3．結果および考察

まず、773 K の CsF–CsCl–WO_3 溶融塩中へ Li_2O を 2.0 mol%添加する前後で、サイクリックボルタンメトリーを行った。Fig. 1 に示すように、添加前後どちらでも、W(VI) イオンの還元に起因すると考えられる還元電流は 1.25 V 付近で観測されたが、ピーク電流値は添加により増大した。一方、W の溶解に起因すると考えられる酸化電流は、Li_2O 添加前は 2.0 V 付近、添加後は 1.7 V 付近に観測され、添加により卑にシフトしていた。この結果より、浴中の酸化物イオン濃度が上がったことで、W が析出しやすく、また、溶解しやすくなったことが示唆された。

次に、Li_2O を 1.0 mol%添加した浴で、電気量密度を 90 C cm^{-2}、電流密度を 4 mA cm^{-2} で試料を複数作製した。XRD により、得られた試料すべてが β-W であることが確認された。また、電流効率は、70〜90%であり、添加前に比べて高くなることも確認された。電析した β-W 膜の外観写真および SEM 像を Fig. 2 に示す。いずれの試料も金属光沢を持ち、鏡面状であった。表面 SEM 像から、Li_2O を添加しても、得られた電析 β-W 膜の表面状態は大きく変わらないことが確認された。当日は、電析 W 膜中の酸素濃度の分析結果も発表する予定である。

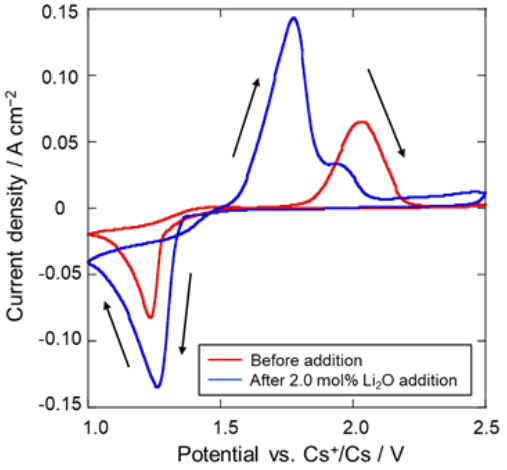


Fig. 1 Cyclic voltammograms of Au flag electrode in a molten CsF–CsCl–WO_3 before and after adding Li_2O (2.0 mol%) at 773 K. Scan rate: 0.1 V s^{-1}.

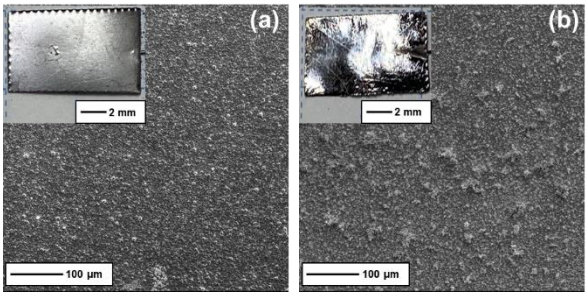


Fig. 2 Optical images and surface SEM images of the samples obtained by galvanostatic electrolysis of Cu plate electrodes in a molten CsF–CsCl–WO_3 (a) before and (b) after adding 1.0 mol% Li_2O at 773 K. Cathodic current density: 4 mA cm^{-2}. Charge density: 90 C cm^{-2}.

参考文献

(1) X. Meng, Y. Norikawa, and T. Nohira, *Electrochem. Commun.*, **132**, 107139 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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：Si 基板上に電析で準備した Zn 膜電極を用いた検討

○茂木渉，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Electrodeposition of Crystalline Si in Molten KF–KCl–K_2SiF_6 Using Liquid Zn Electrode: Study with Zn Film Electrodes Prepared on Silicon Plate Substrates by Electrodeposition

Wataru Moteki, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

当研究グループでは、結晶系 Si 太陽電池の新規な低コスト製造法として、高温溶融塩を利用した Si 電析に着目している。Si 源として $SiCl_4$ や K_2SiF_6 を用いた手法を提案しており、923 K および 1073 K の溶融 KF–KCl において Ag 基板上に緻密で平滑な結晶性 Si 膜が得られることを報告した[1,2]。また、当研究グループでは、結晶子サイズの大きな Si 膜を得ることを目的として、グラファイト板上に Zn を付着させた電極を用いて Si 電析を行い、液体 Zn が存在する部分で結晶性の Si が成長することを報告した[3]。しかし、グラファイトと液体 Zn との濡れ性が悪く、Si が膜状には成長しなかった。本研究では、濡れ性の改善のため、グラファイト板上に、まず Si 膜を電析させ、さらに別の浴で Zn を電析させることで電極を準備し、これを作用極として溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中で Si 電析を行った。

２．実験

電析実験はすべて Ar グローブボックス内で行った。グラファイト板上への Si 電析は、1023 K の KF–KCl– K_2SiF_6 (2.0 mol%)溶融塩中で行った。この Si 膜付グラファイト板を作用極として、$ZnCl_2$–NaCl–KCl 溶融塩(60:20:20 mol%)中において、Zn の融点以下の 673 K で、Zn 電析(−50 mA cm^{-2})を行い、(Zn＋Si)付グラファイト板を準備した。このとき、対極にグラッシーカーボン棒、参照極に Pt 線を用いた。

(Zn＋Si)付グラファイト板を作用極として、923 K の KF–KCl–K_2SiF_6 (2.0 mol%)溶融塩中で、対極および参照極に Si 棒を用いて、−20 mA cm^{-2} で Si 電析を行った。得られた試料は、蒸留水により塩を除去した後、453 K で真空乾燥を行い、SEM/EDX および XRD で分析した。

３．結果および考察

Zn 電析により準備した(Zn＋Si)付グラファイト板の外観写真および XRD パターンをそれぞれ Fig. 1 (a)および(b)に示す。(a)の外観写真から金属光沢が観察され、(b)の XRD パターンから電析物は金属 Zn であることが確認された。重量変化から計算した電流効率は 95.2%であり、膜状化するのに十分な量の Zn が電析されたと考えられた。

(Zn＋Si)付グラファイト板を作用極に用いて Si 電析を行った。試料の表面 SEM 像を Fig. 2 に示す。EDX の結果と併せて考えると、図中に赤丸で示すように、径が最大 50 μm 程度の折れ曲がった棒状 Si 結晶が多数存在し、それらの先端には、青丸で示すように球状の Zn が付着していた。以上より、基板上の液体 Zn が存在する部分で、液体 Si–Zn 合金を経由して結晶性 Si が成長したと考えられる。一方、Si 膜は得られておらず、Zn 分布が不均一であったことが考えられる。当日は、様々な条件で Zn 電極を準備して Si 電析を行った結果を報告する。

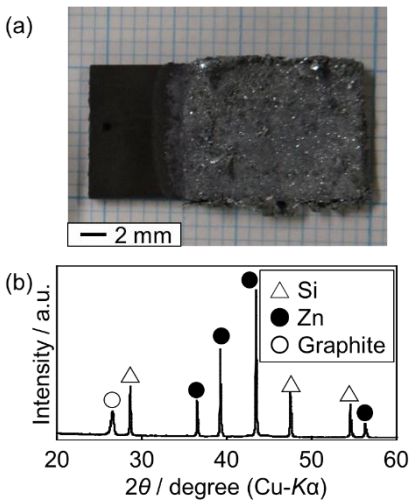


Fig. 1 (a) An optical image and (b) an XRD pattern of a graphite plate with (Zn + Si). The Zn film was deposited at −50 mA cm^{-2} for −90 C cm^{-2} in molten $ZnCl_2$–NaCl–KCl at 673 K.

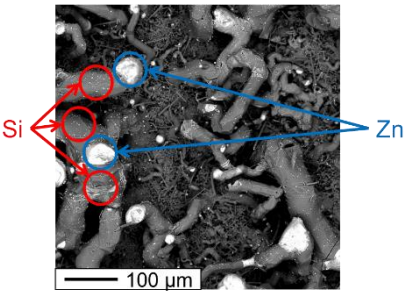


Fig. 2 An SEM image of the sample deposited in molten KF–KCl–K_2SiF_6 (2.0 mol%) at 923 K. Current density: −20 mA cm^{-2}. Charge density: −90 C cm^{-2}. A graphite plate with (Zn + Si) was used as working electrode.

参考文献
(1) K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D444 (2015).
(2) K. Yasuda, K. Saeki, T. Kato, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D825 (2018).
(3) 茂木渉，法川勇太郎，野平俊之，第 54 回溶融塩化学討論会要旨集, 1B03 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中での Si 電析による p–n 接合 Si 膜の作製

○侯正陽，茂木渉，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Fabrication of p–n junction Si films by electrodeposition of crystalline Si in molten KF–KCl–K_2SiF_6

Zhengyang Hou, Wataru Moteki, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1. 目的

従来の結晶系 Si 太陽電池の製造法にはエネルギー効率の低いプロセスが含まれているため、より効率的な製造法の開発が求められている。そこで、当研究グループでは、溶融塩中の Si 電析に注目している [1]。すでに、溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 中でグラファイト基板上に緻密で平滑な結晶性 Si 膜が得られること、電析 Si が n 型半導体であることを報告した [2]。また、KBF_4 を添加すると p 型半導体が電析されることも報告している [3]。そこで、本研究では、Fig. 1 に示した模式図のように、n 型 Si 膜と p 型 Si 膜を 2 段階で電析することで p–n 接合を作製し、太陽電池としての性能を評価した。

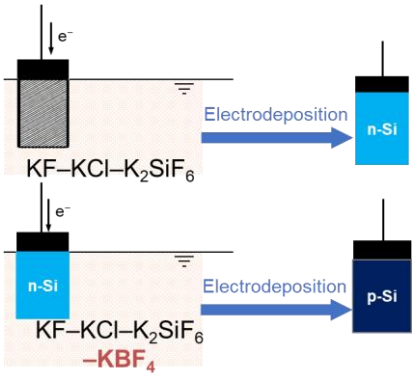


Fig. 1 Schematic drawing of fabrication method of p–n junction Si by electrodeposition.

2. 実験

電析はすべて Ar グローブボックス内で行った。1 段階目の n 型 Si 電析は、1023 K の溶融 KF–KCl–K_2SiF_6 (KF:KCl = 60:40 mol%, K_2SiF_6: 3.5 mol%)中において、作用極にグラファイト基板、対極および参照極に Si 棒を用いて−100 mA cm^{-2} で行った。2 段階目の p 型 Si 電析は、1 段階目で用いた溶融塩に 5 mol ppm の KBF_4 を添加し、準備した n 型 Si 膜を作用極に用い、対極および参照極に Si 棒を用いて−100 mA cm^{-2} で行った。得られた試料は、蒸留水により表面の塩を除去した後、453 K で真空乾燥を行い、8 wt%のフッ酸で処理をした。表面は SEM/EDX および XRD で分析した。太陽電池性能の評価は、試料の表面に金スパッタを行った後、100 mW cm^{-2} の入射光エネルギーでの *J*–*V* 測定により行った。

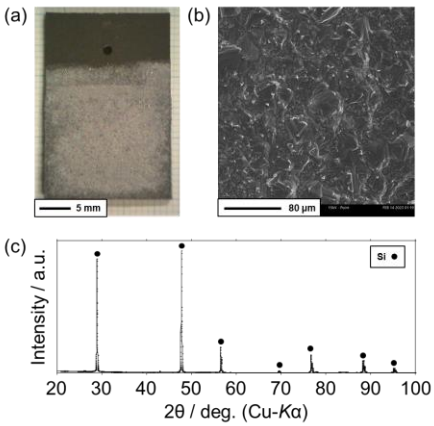


Fig. 2 (a) An optical image, (b) an SEM image, and (c) an XRD pattern of the Si film deposited at −100 mA cm^{-2} for −180 C cm^{-2} on electrodeposited n-Si in molten KF–KCl–K_2SiF_6–KBF_4 at 1023 K.

3. 結果および考察

Fig. 2 (a)–(c)に、2 段階電析後の試料の外観写真、表面 SEM 像および XRD パターンをそれぞれ示す。(a)の外観写真から電析物は暗灰色であり、(b)の表面 SEM 像と EDX 分析の結果から、緻密で比較的平滑な Si 膜が得られたことが分かった。また、(c)の XRD パターンから、得られた Si 膜は結晶性 Si であることが確認された。続いて、*J*–*V* 測定の結果を Fig. 3 に示す。短絡電流密度 J_{sc} = 3.55 mA cm^{-2}、開放電圧 V_{oc} = 0.327 mV、曲線因子 FF = 0.25、および変換効率 PCE = 2.90×10^{-4} %が得られ、性能は非常に低いものの太陽電池の特性が確認された。当日は、様々な電解条件のもとで得られた Si 試料の分析結果や *J*–*V* 測定結果 s についても報告する予定である。

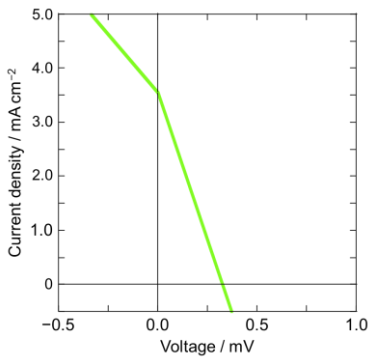


Fig. 3 A current-voltage characteristic of the sample under 1 sun.

参考文献
(1) K. Maeda, K. Yasuda, T. Nohira, R. Hagiwara, T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, D444 (2015).
(2) K. Yasuda, T. Kato, Y. Norikawa, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 112502 (2021).
(3) 髙橋俊太，法川勇太郎，安田幸司，野平俊之，第 52 回溶融塩化学討論会要旨集, 2B05 (2020).

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1(一般講演)

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:00 ～ 10:15 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2G01(一般講演)] $LiPO_3$を添加した NASICON型固体電解質 LATPの焼結特性

○三好 正悟[1]、西原 佳彦[1]、高田 和典[1] （1. 物質・材料研究機構）

09:00 ～ 09:15

[2G02(大会学生会員講演)] $LiAlO_2$多形の高圧合成とイオン伝導特性

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

09:15 ～ 09:30

[2G03(一般講演)] $LiCoO_2$正極材料と NASICON型固体電解質 LATPの共焼結反応分析

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

09:30 ～ 09:45

[2G04(一般講演)] $LiMPO_4$ (M = Fe, Ni) 正極材料と酸化物系固体電解質 LATPの共焼結反応分析

○小林 周平[1]、久保田 圭[1]、市原 文彦[1]、三好 正悟[1]、増田 卓也[1,2] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 北海道大学 大学院総合化学院）

09:45 ～ 10:00

[2G05(大会学生会員講演)] 定常中性子を用いたラジオグラフィによる LAGPの Liイオン拡散係数測定

○高木 穂乃香[1]、高井 茂臣[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[1]、飯倉 寛[2]、栗田 圭輔[2] （1. 京都大学、2. 日本原子力研究開発機構）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

$LiPO_3$ を添加した NASICON 型固体電解質 LATP の焼結特性

○三好正悟[1]，西原佳彦[1]，高田和典[1]（物材機構[1]）

Sintering behavior of NASICON-type solid electrolyte LATP with addition of $LiPO_3$

Shogo Miyoshi,[1] Yoshihiko Nishihara,[1] and Kazunori Takada[1] (NIMS[1])

１．目的

酸化物型全固体電池において良好な性能を実現するためには、酸化物電解質の緻密化と粒子間のイオン伝導性接合を達成するとともに、電解質と電極活物質を接合して界面におけるイオン伝導性を確保する必要がある。これらの緻密化と接合を同時に達成するための共焼成プロセスにおいては、固相間反応による高抵抗相の生成を抑制するために焼成温度を下げることが有効であると考えられ、このためには電解質の低温緻密化を達成する必要がある。これまでに筆者らは NASICON 型固体電解質 $Li_{1+a}Al_aTi_{1-a}(PO_4)_3$ (LATP)と Olivine 型正極 $LiCoPO_4$ (LCP)の混合粉末が高い焼結性を示す[1]ことに着目し、Co で部分置換した LATP の焼結特性を検討した。その結果、平衡共存相として低融点化合物である $LiPO_3$ を生成する組成が高い焼結性を示すことを明らかにし[2, 3]、$LiPO_3$ を起点とする液相の生成が焼結を促進すると推定した。また、得られる焼結体の伝導度は伝導相である LATP の体積分率に概ね対応する組成依存性を示し、活性化エネルギーは粒内および粒界ともに LATP 単相とほぼ同等であることを報告している[4]。本研究では更に検討を進め、焼結促進の起源であると考えられる $LiPO_3$ を焼結助剤として LATP に添加した試料の焼結特性および得られる焼結体の伝導特性を検討した結果を報告する。

２．実験

$Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 粉末（豊島製作所）と $LiPO_3$ 粉末（白辰化学）を乳鉢混合し、ペレット状に一軸成型した後に静水圧加圧した後に 600~900℃において焼成した。得られた焼結体の嵩密度を評価し、XRD 測定を行った。ペレット両面にスパッタにより Au 電極を作製し、交流インピーダンス測定により伝導度を評価した。

３．結果および考察

焼結した試料の XRD パターンにおいては LATP 相が主相であることが確認されたが、$Li_4P_2O_7$ および $AlPO_4$ に帰属されると考えられる微弱なピークも観測された。得られた焼結体の相対密度と $LiPO_3$ 添加量(x (mol%))の関係を Fig. 1(a)に示す。一定焼成温度において x とともに相対密度が向上し、$LiPO_3$ 添加による焼結促進が確認された。相対密度は $x \geq 0.1$ でほぼ一定となり、800℃における焼成では相対密度が約 90%程度にまで向上した。

全伝導度と x の関係を Fig. 1(b)に示す。$LiPO_3$ を添加していない LATP においても、相対密度が低いにもかかわらず 10^{-4} $S \cdot cm^{-1}$ に近い良好な伝導度が観測されたが、$LiPO_3$ 添加による相対密度の向上に伴ってさらに高い伝導度が得られ、x=10 では 25℃における伝導度は 2×10^{-4} $S \cdot cm^{-1}$ であった。

以上のように、$LiPO_3$ 添加により LATP の焼結が促進することが明らかとなったが、800℃における焼成で 100%に近い相対密度が得られた Co 置換 LATP と比較すると焼結性はやや低く、さらに高度な焼結性制御を目指して両者の相違について検討を進めている。

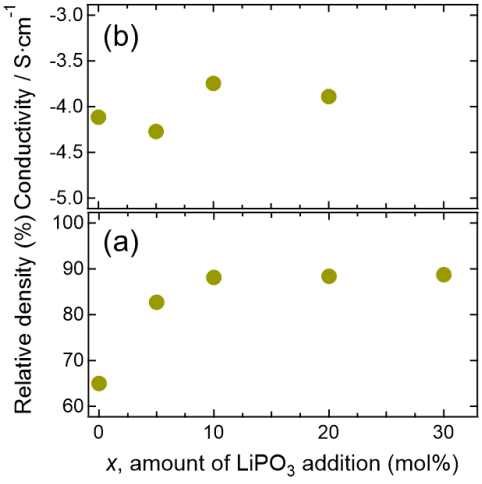


Fig. 1. Relative density (a) and total conductivity at 25 °C (b) of $LiPO_3$-added LATP.

(1) K. Ishii, T. Uchikoshi, S. Miyoshi, M. Ode, T. Ohno, and K. Takada, *Mater. Lett.* **324**, 132736 (2022).
(2) 三好正悟，西原佳彦，高田和典, 2022 年電気化学秋季大会, 1N15.
(3) S. Miyoshi, Y. Nishihara, K. Takada, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 7515 (2022).
(4) 三好正悟，西原佳彦，市原文彦，増田卓也，高田和典，第 48 回固体イオニクス討論会, 1A-3.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiAlO_2$ 多形の高圧合成とイオン伝導特性

○西村　俊廣[1]，石井　暁大[1]，及川　格[1]，高村　仁[1]（東北大[1]）

Preparation of $LiAlO_2$ polytypes using high-pressure and their ionic conduction

Toshihiro Nishimura,[1] Akihiro Ishii ,[1] Itaru Oikawa,[1] and Hitoshi Takamura[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

電気自動車の車載用電池として、全固体電池の開発が求められている。全固体電池は化学的安定性が高いため、高いエネルギー密度と安全性を両立できる次世代蓄電デバイスとして期待されている。その開発要素の一つに固体電解質があり、本研究では、安全性が高く、また、高温動作が可能で応用範囲が広い酸化物系電解質材料に着目する。現在、主な酸化物系材料としてガーネット型の $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ が研究されているがそのイオン伝導度は室温で 10^{-4} (S/cm)程度と硫化物系と比較して低い傾向にある。酸化物系電解質のイオン伝導度向上には、結晶構造とイオン伝導度の関係の理解が重要である。本研究ではこのモデルとして Li-Al 系酸化物($LiAlO_2$)に着目する。この材料系では 4 配位または 6 配位構造を有しリチウムの接続形態が異なるα、β、γ、δ型の 4 相が報告されている。本研究では高圧合成法によりこれらの多形を作り分け、結晶構造や局所構造とイオン伝導度の関係性を明らかにすることを目的とした。また、Zn ドーピングがイオン伝導性に与える影響についても検討した。

２．実験

固相反応法により多形の出発原料となるγ-$LiAlO_2$が作製された。その際、SiO_2を添加し試料を緻密化した。さらに、ドーピングの影響を調べるため Al サイトに Zn をドーピングした試料も作製された。得られた試料を 1～9.5 GPa、室温～800 ℃、12 時間で高圧処理し多形 $LiAlO_2$ を作製した。相同定に X 線回折法及びラマン分光法、微細組織観察に SEM、局所構造の評価に ^{27}Al MAS NMR、イオン伝導度の評価に交流インピーダンス法が用いられた。また VASP コードを用いた第一原理計算により相転移圧力、NMR スペクトル、活性化エネルギーが評価された。

３．結果および考察

X 線回折法及びラマン分光法から 9.5 GPa, 600 ℃での高圧処理によりα相、3 GPa, 500 ℃でβ相、9.5 GPa, 400 ℃でδ相におおよそ作り分けられると判明した。これらの試料をそれぞれ SiO_2 添加α、β、γ、δ-$LiAlO_2$ と表記する。さらに、^{27}Al MAS NMR と DFT 計算による局所構造解析を行った。試料の ^{27}Al MAS NMR スペクトルを Fig.1 に示す。図には DFT 計算により求めた各構造のケミカルシフト、四極子結合定数、非対称性パラメータにより再現されるスペクトルも併せて示す。80 ppm 付近のピークは 4 配位のβ，γ-$LiAlO_2$、10 ppm 付近のピークはα，δ-$LiAlO_2$ と帰属された。よって、δ-$LiAlO_2$ はβ相との混相であるものの、局所構造解析からも多形 $LiAlO_2$ の作り分が確認された。さらに、Zn1 % Al サイトにドープした試料でも同高圧処理条件で作り分けが可能と示された。

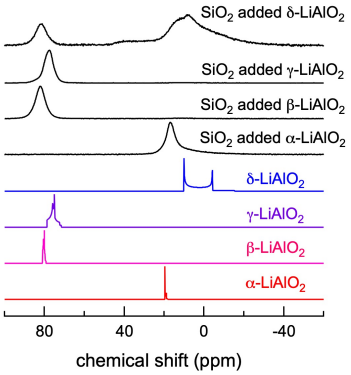


Fig.1 ^{27}Al NMR spectra of α, β, γ and δ-$LiAlO_2$ with SiO_2 and their calculated spectra by DFT.

SiO_2 添加及び 1 % Zn ドープ多形 $LiAlO_2$ の 100 ℃におけるイオン伝導度を Fig.2 に示す。SiO_2 添加試料ではγ相で最も高い伝導度を示し、他の相はそれよりも低く大きな差は見られなかった。1 % Zn ドープ試料ではγ相のイオン伝導度が顕著に上昇し、他の 3 相は大きく変化しなかった。各相の結晶構造はβ、γ相が 4 配位で疎な構造なのに対しα、δ相が 6 配位で密な構造である。NEB 法により算出された活性化エネルギーβ、γ相で低くなり、疎な構造で低くなる傾向にあった。各相の伝導度と NEB 法による活性化エネルギーより、高イオン伝導には密な構造を取り Li の密度が高まることよりも、疎な構造で容易なイオン伝導経路となる方が有利だと示唆された。

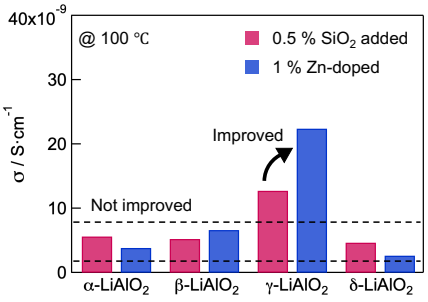


Fig.2 Ionic conductivities of Si-added and 1 % Zn-doped polytype $LiAlO_2$

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2G03

$LiCoO_2$ 正極材料と NASICON 型固体電解質 LATP の共焼結反応分析

○市原文彦[1]，大出真知子[1]，三好正悟[1]，増田卓也[1]（NIMS[1]）

Reaction Products Derived from Co-sintering process of $LiCoO_2$ Cathodes and NASICON-type LATP Solid Electrolytes Studied by X-ray Absorption Spectroscopy, X-ray Diffraction, and Thermodynamic Calculation

Fumihiko Ichihara[1], Machiko Ode[1], Shogo Miyoshi[1], Takuya Masuda[1], (NIMS.[1])

１．目的

酸化物型全固体電池のための電極活物質/固体電解質の接合は共焼結によって形成される。電極活物質と固体電解質は単体では熱的に安定であっても、共焼結時には予期せぬ反応を引き起こし、イオン伝導性に優れた界面を形成できない場合がある。多くの研究では、全固体電池として良好に動作させることを目的としているため、短時間あるいは低温で焼結することにより、反応を最小限にとどめつつ接合を形成するための取り組みがなされている[1-3]。他方、共焼結によって生成する化学種を理解することは、望ましくない副反応を回避しつつ、優れたイオン伝導性を有する接合を形成するための指針を得る上で非常に重要である。

そこで本研究では、液系リチウムイオン電池の実用正極である $LiCoO_2$ (LCO)と NASICON 系固体電解質 $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)の混合粉末を様々な温度・時間・冷却速度・原料粉の粒径・混合比にて焼結し、X 線回折法（XRD）および X 線吸収微細構造法（XAFS）によって、生成される化学種を結晶相および非晶質相の両面から同定・定量した。また、熱重量示差熱測定（TG-DTA）により焼結中に起こる酸素の放出・酸化還元に関して議論したほか、熱力学計算により予測された生成相と実験結果を比較することによって共焼結時の反応機構の解明を試みた。

２．実験

LCO（平均粒径 0.5 μm）および LATP（平均粒径 0.7 μm）粉末を体積比 3:7、5:5、7: 3 で混合した。LCO/LATP 複合体の錠剤を成型し、大気中において 300°C から 900°C までの多様な温度で 8 時間焼結した後、XRD および XAFS 測定を行った。XRD パターンの Rietveld 解析に加え、XAFS スペクトルの線形結合フィッティングによって反応生成物の同定・定量を行った。TG-DTA 測定では約 10 mg の LCO/LATP 複合体を Pt 容器に秤量し、大気中において室温から 900℃まで昇降温速度 5℃/min で測定した。熱力学計算では Factsage 8.1 と aiMP4.0 データベースを用いて、LCO と LATP の体積比を様々とした化学組成について、Gibbs の自由エネルギーが最小となる化合物の組み合わせを求めることによって生成物を予測した。

３．結果および考察

LCO/LATP 複合体は体積比によらず、300°C より反応が起こり始め、Co_3O_4 や Li_3PO_4 といった結晶相に加え、非晶質相の TiO_2 が生成するということが XRD および XAFS 解析により明らかとなった。温度の上昇に伴ってさらに反応が進み、LCO と LATP のみならず、Co_3O_4、Li_3PO_4 および TiO_2 が消費され、混合比に応じて、$LiCoPO_4$、$CoTiO_3$ およびスピネル相の $Li_xCo_yTi_zO_4$ など、2 価の Co と 4 価の Ti から構成される化学種が生成した。LCO 内の Co 種が、こうした一連の反応により、Co^{3+}から Co^{2+}へと還元されたことに伴う酸素の放出が、TG-DTA 測定における重量減少として観測された。

Table 1. Products after sintering at 900°C in each volume ratio based on experimental results and thermodynamic calculation. Numbers in bracket indicate Gibbs free energy.

Volume Ratio LCO:LATP	Experiment 900°C 8h	Calculation 900°C
3:7	$LiCoPO_4$(-1639 kJ), TiO_2(-992 kJ), Li_3PO_4(-2110 kJ), $CoTiO_3$(-1262 kJ)	$LiCoPO_4$(-1639 kJ), TiO_2(-992 kJ), Li_3PO_4(-2110 kJ), $CoTi_2O_5$(-2263 kJ)
5:5	$Li_xCo_yTi_zPO_4$(-3984 kJ), Li_3PO_4(-2110 kJ), Co_3O_4(-899 kJ), $CoTiO_3$(-1262 kJ)	$Li_xCo_yTi_zPO_4$(-3984 kJ), Li_3PO_4(-2110 kJ), CoO(-266 kJ), $LiCoPO_4$(-1639 kJ)
7:3	$LiCoO_2$(-673 kJ), Li_3PO_4(-2110 kJ), Co_3O_4(-899 kJ), $Li_xCo_yTi_zPO_4$(-3984 kJ), Li_2TiO_3(-1700 kJ)	$LiCoO_2$(-673 kJ), Li_3PO_4(-2110 kJ), $Li_xCo_yTi_zPO_4$(-3984 kJ),CoO(-266 kJ)

一例として、Table 1 に実験および熱力学計算に基づく 900°C での生成物を示す。実験結果および計算予測において反応後に生成する化学種は概ね一致しており、赤字で示した一致しない生成物についても、双方の Gibbs 自由エネルギーの総和は大きく変わらない。すなわち、両者はいずれも起こり得る事象であり、計算による予測と実験結果は矛盾しないということが確認された。

参考文献

1. M. Gellert, E. Dashjav, D. Grüner, Q. Ma and F. Tietz, *Ionics*, 2017, **24**, 1001-1006.
2. C.-Y. Yu, J. Choi, V. Anandan and J.-H. Kim, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2020, **124**, 14963-14971.
3. L. Miara, A. Windmuller, C. L. Tsai, W. D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon and G. Ceder, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 26842-26850.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li*M*PO$_4$ (*M* = Fe, Ni) 正極材料と酸化物系固体電解質 LATP の共焼結反応分析

○小林周平 [1]，久保田圭 [1]，市原文彦 [1]，三好正悟 [1]，増田卓也 [1]（NIMS[1]）

Analysis of Co-sintering Reaction of Li*M*PO$_4$ (*M* = Fe, Ni) Cathode Material and Oxide-based Solid Electrolyte LATP

Shuhei Kobayashi,[1] Kei Kubota,[1] Fumihiko Ichihara,[1] Shogo Miyoshi, [1] Takuya Masuda[1] (NIMS.[1])

1．目的

酸化物型全固体電池は従来のリチウムイオン電池で使用されていた可燃性液体電解質を固体電解質に置き換えることにより、高い安全性が実現されることへの期待から広く研究されている。普及に向けた課題として、優れたイオン伝導特性を有する材料を開発するとともに、こうした固体電解質と電極を共焼結し、両者の反応による分解[1]および高イオン抵抗相の生成を抑制しつつ、接合を形成する技術の創出が挙げられる。[2]

本研究では室温で高いイオン伝導率を示す固体電解質材料である $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)と正極材料である $LiFePO_4$ (LFP)及び $LiNiPO_4$ (LNP)の複合体を焼結温度・焼結雰囲気を変えて共焼結し、X 線回折法(XRD)によって反応生成物を定量分析した。

2．実験

LATP 粉末を LFP 又は LNP 粉末と重量比 1:1 で混合した。LFP/LATP 複合体及び LNP/LATP 複合体の錠剤を成型し、大気中又は Ar:95%, H_2:5%雰囲気にて 300℃から 900℃の温度で焼結し、XRD 測定を行った。XRD パターンの Rietveld 解析によって反応生成物の同定・定量を実施した。

3．結果および考察

各焼結雰囲気・温度で共焼結を実施した結果、LFP/LATP 複合体は大気中において比較的低温である 300℃時点で既に反応が起こり、LFP が変化して $FePO_4$ や $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ が生成するということが XRD 解析より明らかになった。温度上昇とともに反応が進み、前述の生成相と LATP が反応して更に $Li_2TiFe(PO_4)_3$ 等が生成した。一方、Ar/H_2 雰囲気における LFP/LATP 複合体は 650℃まで反応しないが、700℃以上では LFP の一部が $Fe_2P_2O_7$ へ、LATP は $Li_2Ti_2(PO_4)_3$ へと変化する。

LFP とは対照的に、LNP/LATP 複合体は大気中での焼結において、900℃で 2%程度の反応相を生成する。Ar/H_2 雰囲気では 500℃付近で $Ni_{12}P_5$、600℃付近で Ni_2P 等を生成し、焼結温度の上昇とともにさらに多様な相を生成することが明らかになった。

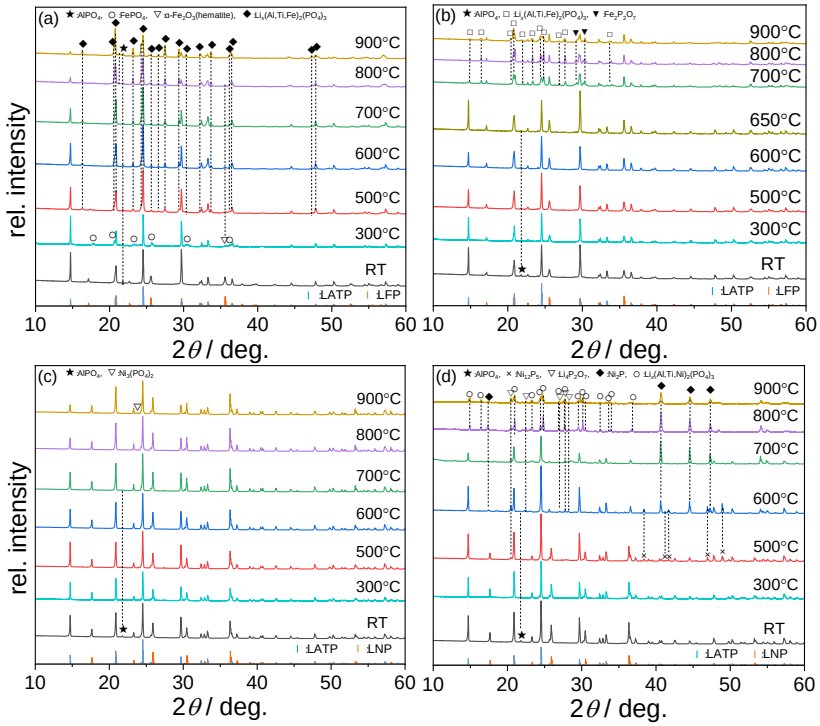


Fig.1 XRD patterns of (a,b) LFP/LATP sintered in (a) air and (b) Ar/H_2 and (c,d) LNP/LATP sintered in (c) air and (d) Ar/H_2 at different temperatures.

LFP/LATP 複合体、LNP/LATP 複合体の各焼結雰囲気での反応の差異は、各材料の特性に由来していると考えられる。LFP は、大気中における単体での焼結時においても比較的低温から酸化される。このため、LATP との共焼結においては両者が混ざった $Li_2TiFe(PO_4)_3$ 等が生成されるのではないかと考えられる。一方、LNP は大気中では変化しにくいが、Ar/H_2 等の還元雰囲気では分解され、様々な反応相を生成する。以上、各単体の焼結時における反応性を考慮しつつ、LATP との共焼結時の反応生成物を解析し、反応機構について考察する。

参考文献
(1) F. Ichihara, S. Miyoshi, T. Masuda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2, 25878 (2022)
(2) CY. Yu, J. Choi, V. Anandan, JH. Kim, *J. Phys. Chem. C*, 124, 28, 14963-14971 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

定常中性子を用いたラジオグラフィによる LAGP の Li イオン拡散係数測定

○高木穂乃香[1]，高井茂臣[1]，薮塚武史[1]，八尾　健[1]，飯倉　寛[2]，栗田圭輔[2]
（京都大学[1]，日本原子力研究開発機構[2]）

Li-ion Diffusion Coefficient Measurement of LAGP by Radiography using Steady Neutron Beam
Honoka Takagi,[1] Shigeomi Takai,[1]Takeshi Yabutsuka,[1] Takeshi Yao,[1] Hiroshi Iikura,[2] and Keisuke Kurita[2]
(Kyoto Univ.,[1] JAEA[2])

１．目的

全固体電池はエネルギー密度や安全性の面から有望であり，固体電解質材料については界面や拡散性などの観点から精力的に研究開発が行われている．しかし固体内のリチウムイオンの拡散挙動の直接的な観測や拡散係数の測定手法は比較的限定される．我々はこれまで ^{6}Li / ^{7}Li 間の中性子減衰係数の大きな違いを利用して，種々のリチウムイオン電池電極材料や固体電解質材料のトレーサー拡散係数を，中性子ラジオグラフィにより測定してきた[1,2].

NASICON 型構造をもつ酸化物系固体電解質 LAGP ($Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$)は空気中で安定であり，Ti 系の LATP に比べて耐還元性に優れる有望な固体電解質である．LAGP のトレーサー拡散係数はこれまで J-PARC のパルス中性子を用いて 300 ℃以上の温度領域で測定してきた．今回，定常中性子を用いて同位体濃度校正用試料とともに 200 ℃における拡散係数を測定したので，以前の結果と比較して報告する．

２．実験

拡散測定用 ^{7}LAGP 試料および同位体濃度校正用試料は固相反応法で合成し，厚さ 6.05 mm の直方体形状に加工した．^{7}LAGP 直方体ペレットの端面に飽和 $^{6}LiNO_3$ 溶液を塗布し，200 ℃でアニール後，中性子を照射して透過像を撮影した．中性子ラジオグラフィ実験は JRR-3 の CNRF ガイドホールで行い，透過中性子はイメージングプレートで記録した．校正用試料を用いて透過像を ^{6}Li 拡散プロファイルに変換し，Fick の式によって線形フィットを行い，トレーサー拡散係数を求めた．

３．結果および考察

Fig.1 に校正用試料と ^{6}Li 拡散試料の透過像，およびその透過強度プロファイルを示す．校正用試料からは ^{7}Li の割合の違いが透過強度に反映されており，拡散試料からは ^{6}Li の拡散する様子がそれぞれ確認できた．Fig.2 に LAGP のトレーサー拡散係数をアレニウスプロットにて示す．本研究により得られた 200 ℃における拡散係数は，パルス中性子を用いた 300 ℃以上の温度領域での測定結果の延長線上に位置した．

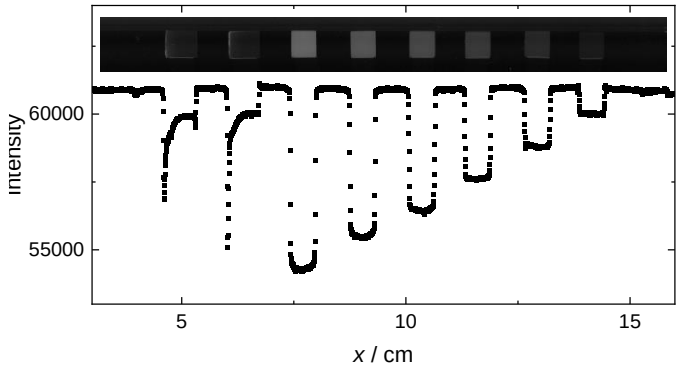


Fig.1. Radiography image and transmission intensity of the standard and diffusion samples of LAGP. Standard samples vary the lithium isotope concentration from ^{N}Li (left side) to ^{7}Li (right side). Diffusion sample has been annealed at 200 °C for 5 h (left) and 10 h (right).

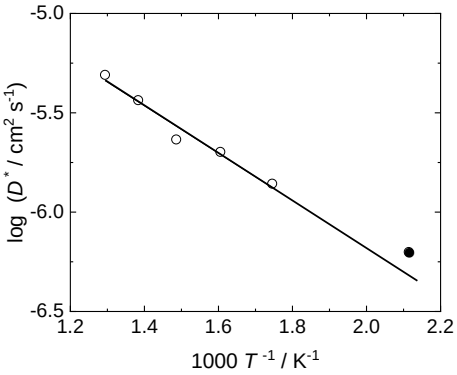


Fig.2. Arrhenius plots of the diffusion coefficient of LAGP annealed at 200 °C for 5 h (closed circle). The previous diffusion coefficients above 300 °C are also plotted by open circles.

(1) S. Takai, K. Yoshioka, H. Iikura, M. Matsubayashi, T. Yao, and T. Esaka, *Solid state ionics.* **256**, 93-96 (2014).
(2) F. Song, H. Chen, H. Hayashida, T. Kai, T. Shinohara, T. Yabutsuka, T. Yao, and S. Takai, *Solid state ionics.* **377**, 115873 (2022).

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2(学生講演・一般講演)

座長:井口 史匡(日本大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 ～ 11:30 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2G06(学生講演)] ペロブスカイト型酸水素化物 $BaM_{1-x}In_xO_{3-y}H_z$(M=Sn, Ce, Zr, Ti)の合成と評価

○髙橋 拓也[1]、鳥海 創[1]、小林 玄器[2]、北野 翔[3]、幅崎 浩樹[3]、青木 芳尚[3] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 特定国立研究開発法人理化学研究所、3. 北海道大学大学院工学研究院）

10:30 ～ 10:45

[2G07(一般講演)] 中温域における$(Li,H)_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$の電気化学特性

○松井 敏明[1]、小関 貴[1]、宮﨑 一成[1]、室山 広樹[1]、江口 浩一[1]、今川 健一[2]、岡田 佳巳[2] （1. 京都大学、2. 千代田化工）

10:45 ～ 11:00

[2G08(大会学生会員講演)] ^{17}O NMR分光法によるプロトン伝導体の局所構造解析

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

11:00 ～ 11:15

[2G09(一般講演)] Lu、 Ni 共置換ジルコン酸バリウムにおける Ni 溶出による不定比欠陥生成とプロトン伝導

○奥山 勇治[1]、井口 英明[1]、関谷 優希[1]、笹川 陽矢[2]、Nai Shi[2]、兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[2]、山内 孝祐[3]、見神 祐一[3]、黒羽 智宏[3] （1. 宮崎大学、2. 九州大学、3. パナソニックHD（株））

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

ペロブスカイト型 $BaM_{1-x}In_xO_{3-y}H_z$(M=Sn, Ce, Zr, Ti)の合成と評価

○髙橋　拓也[1]，鳥海　創[1]，小林　玄器[2]，北野　翔[3]，幅崎　浩樹[3]，青木　芳尚[3]（北大院総合化学[1]，理研[2]，北大院工[3]）

Synthesis and characterization of perovskite-type $BaM_{1-x}In_xO_{3-y}H_z$ (M=Sn, Ce, Zr, Ti)

Takuya Takahashi,[1] Hajime Toriumi,[1] Genki Kobayashi,[2] Sho Kitano,[1] Hiroki Habazaki,[1] and Yoshitaka Aoki[1]
(Hokkaido Univ,[1] Physical and Chemical Research Inst.[2])

１．目的

ヒドリドイオン(H^-)は，非常に卑な還元電位（標準電極電位~−2.25 V vs NHE)をもち，また大きな分極率により固体・表面拡散に有利とされる．近年，H^-イオンを伝導する様々な無機固体が報告されているが，その多くは骨格アニオンとして H^-イオンを含む酸水素化物である．一方でプロトン伝導性 $Ba(Zr, Ce, Y)O_{3-\delta}$ のように、気相との欠陥平衡により H^-イオンキャリアを生成する金属酸化物は報告されていない．我々は，立方晶ペロブスカイト型のプロトン伝導性酸化物 $BaZr_{0.5}In(III)_{0.5}O_{2.75}$ が乾燥水素中で加熱すると，同型の酸水素化物 $BaZr_{0.5}In(II)_{0.5}O_{2.25}H_{0.5}$ へ変化することを見出した[1]．この材料は酸素サイトの 1/4 が酸素欠損となっており，H^-イオン/電子―混合伝導を示す．このような欠陥平衡による H^-イオン伝導体は，水素吸蔵合金に代わる分離膜等への応用が期待できる．本研究では，様々な In(III)ベース $BaM_{1-x}In_xO_{3-y}$(M=Sn, Ce, Zr, Ti)を合成し，その水素化挙動を調べた．

２．実験

$BaM_{1-x}In_xO_{3-y}$(x=0.5−0.7; BMI)は固相法により合成した．$BaCO_3$, In_2O_3 および MO_2(M=Sn, Ce, Zr, Ti)を化学量論比で混合し，それを 1300°C で 12 h 焼成した．再び混合粉砕した後、1500°C で 8 h 焼成した．得られた BMI について，乾燥水素雰囲気中，室温から 1000°C まで TG 測定を行い，酸素欠損相の生成温度範囲を調べた．次に，乾燥水素雰囲気中一定温度で保持した際の TG 測定を行い，酸素欠損相の安定性と酸素欠損量について調べた．比較的高い酸素欠損量をもつ試料について，XAFS 等により構造を評価した．

３．結果および考察

粉末 XRD パターンから得られた BMI はいずれも立方晶ペロブスカイト構造であることを確認した．水素雰囲気における TG 測定から，どの試料についても 400–700°C 付近で酸素欠損相の生成が示唆された．図 1 に x=0.7 の各 BMI について，所定の温度で乾燥水素中 12h 保持した際の酸素の欠損量(δ_O)を示す．いずれも水素加熱を始めると酸素欠損が急激に増加し，8 h でほぼ一定となった。その結果 BCI および BZI では 0.45，および BSI で 0.61 程度の酸素欠損生成が生じた．一方 BTI では酸素欠損相は確認されなかった．また，BCI，BZI および BSI について，測定後試料は，立方晶ペロブスカイト構造を維持しており，よってこれらは水素加熱により安定な酸素欠損相(H-BMI)へ転移することがわかった．XAFS 測定より，格子酸素の減少に伴い In(III)が還元され，また BSI では Sn(IV)の還元も同時に起こることがわかった．いくつかの H-BMI について中性子回折測定を行ったところ，酸素サイトの一部を H 原子が占有することを確認した．また PTC 測定から，H-BSI は水素分圧に応じて可逆的に水素の吸放出を行う事がわかった．以上から H-BMI は多くの酸素欠損を有し，また気相水素との欠陥平衡により H^-イオン欠陥を生成することを確認した．

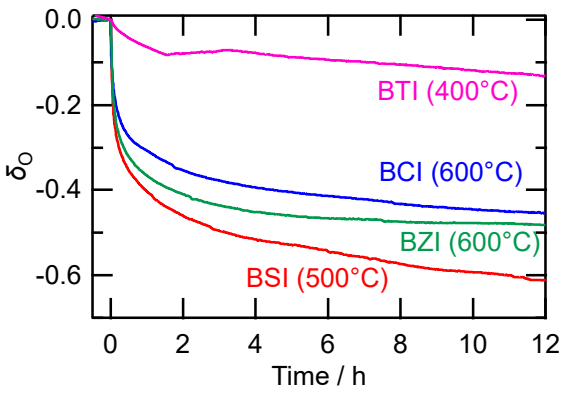


図 1. BMI (M=Sn, Ce, Zr, Ti ; x=0.7)の乾燥水素中における酸素の欠損量

(1) Toriumi, H., Kobayashi, G., Saito, T., Kamiyama, T., Sakai, T., Nomura, T., Kitano, S., Habazaki, H., & Aoki, Y. *Chem. Mater.* 34, 16 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

中温域における$(Li,H)_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$の電気化学特性

○松井敏明[1]，小関貴[1]，宮﨑一成[1]，室山広樹[1]，江口浩一[1]，
今川健一[2]，岡田佳巳[2]（京大院工[1]，千代田化工[2]）

Electrochemical Properties of $(Li,H)_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ at Intermediate Temperatures

Toshiaki Matsui[1], Takashi Ozeki[1], Kazunari Miyazaki[1], Hiroki Muroyama[1], Koichi Eguchi[1], Kenichi Imagawa[2], and Yoshimi Okada[2] (Kyoto Univ.,[1] Chiyoda Corp.[2])

1．目的

プロトン伝導体や酸化物イオン伝導体は，燃料電池やセンサー等の固体電解質として広く用いられている．しかし，250～500 ºCの中温域において十分なイオン伝導度を発現する材料は存在しない．この温度域はハンドリング性が良く，構成材料の選択自由度も高いため，高効率な物質・エネルギー変換を実現する新しい電気化学デバイスの実現に繋がる．このような背景から，様々なタイプの電解質が精力的に検討されているが、実用に耐える性能や安定性，信頼性を獲得するには至っていない．近年Weiらにより，リチウムイオン伝導体である$Li_{13.9}Sr_{0.1}Zn(GeO_4)_4$を酢酸水溶液に浸漬することにより$Li^+$と$H^+$を交換し，600 ºC付近においてプロトン伝導体として使用できることが報告されている[1]．そのプロトン伝導度は48 mS cm^{-1}@600 ºCと非常に高い一方で，還元雰囲気下における安定性の欠如が示唆されている．そこで本研究では，プロトン伝導度と材料安定性の両立を目的として既報とは異なる条件で$Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$にLi^+/H^+イオン交換処理を施し，中温域における電気化学特性を評価した。

2．実験

$Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ (以降，Pristine LZGと表記)は，Li_2CO_3，ZnO，GeO_2を出発源として固相法により調製した．次に，得られたPristine LZG粉末を非水系酸浴中に浸漬，室温で24 h撹拌し，Li^+/H^+イオン交換処理を施すことで $(Li,H)_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$ (以降，H-LZGと表記)を得た．粉末X線回折測定や熱重量分析，ICP測定により，調製試料の同定，及びプロトン含有量の評価を行った．また，H-LZGの焼結体を用いて導電率測定および水素濃淡電池測定を実施した．

3．結果および考察

熱重量分析および濾液の ICP 測定により，イオン交換後の試料 H-LZG では格子間位置に存在していた Li^+ イオンのおよそ半分がプロトンに交換されたことが示唆された．また，H-LZG 粉末にペレット焼結時 (空気中 1150 ºC，5 h)と同じ条件で熱処理を施したが，X 線回折パターンに不純物相に由来するピークは検出されず，高温処理を経ても骨格を維持できることがわかった．

次に H-LZG ペレットを用いて，10% H_2O–90% N_2 雰囲気下で直流 4 端子法にて導電率を測定した結果を Fig. 1 に示す．いずれの温度においても，H-LZG の導電率は Pristine LZG よりも高い値を示した。また，酢酸水溶液中でイオン交換した試料の導電率 [1] よりも高いことが明らかとなった．H-LZG の導電率は 5.5 mS cm^{-1} @200 ºC，39.0 mS cm^{-1}@300 ºC，87.0 mS cm^{-1}@400 ºC であった．さらに，10% D_2O–90% N_2 雰囲気で取得したイオン伝導度を用いて H/D 同位体効果を検討したところ，プロトンが主な荷電種であることが示唆された．その他の特性については当日紹介する。

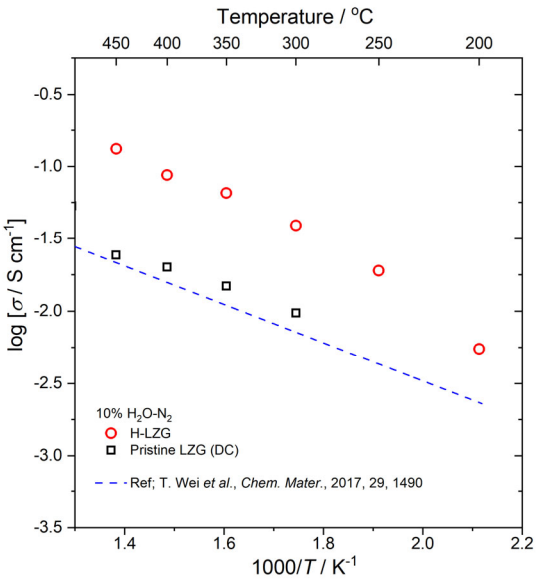


Fig. 1 Temperature dependence of electrical conductivity for H-LZG and Pristine LZG in 10% H_2O–90% N_2.

(1) T. Wei et al., *Chem. Mater.*, **29**, 1490-1495 (2017).

謝辞
本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の先導研究プログラムの委託、および JSPS 科研費 20H02841 の助成を受けて実施しました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

^{17}O NMR 分光法によるプロトン伝導体の局所構造解析

○佐藤諒芽，石井 暁大，及川 格，高村 仁（東北大）

Local structure analysis of proton conductors by ^{17}O NMR spectroscopy
Ryoga Sato, Akihiro Ishii, Itaru Oikawa, and Hitoshi Takamura (Tohoku Univ.)

１．目的

現在、固体酸化物形燃料電池（SOFC）の中で 300～600℃の中温域で作動するプロトン導電性固体酸化物型燃料電池（PCFC）が注目を集めている。その電解質の候補材料としてペロブスカイト型プロトン伝導体が研究されている。PCFC では、電解質中をプロトンが伝導することで発電されるが、作動雰囲気によってホールも伝導し、発電効率が低下する [1]。キャリアを制御し、ホール伝導を抑制するためには、両者の存在・共存状態を解明することが重要である。プロトン伝導体において、プロトンとホールは共に酸素付近に存在するとされている。そこで本研究では ^{17}O 核磁気共鳴（NMR）分光法に着目した。NMR 分光法では、測定核周囲の電子密度が化学シフトに影響し、局所構造を解析することができる。本研究の目的は、プロトン及びホール存在下での酸素周囲の局所構造を解析し、両者の存在状態の類似性や相違点を明らかにすることである。

２．実験

$BaZr_{1-x}Sc_xO_3$（x = 0-0.2）は固相反応法で作製した。作製した試料の圧粉体に、$H_2{}^{17}O$（17.4 %^{17}O）を滴下し、熱処理（800℃、10h）を施すことで ^{17}O 濃縮と水和（プロトンの注入）を行った。^{17}O 濃縮された試料に対して、プロトン除去のための真空乾燥処理（850℃、12h）、ホール注入のための高圧酸化処理（700℃−室温、6 GPa、12h）を行った。高圧酸化処理では、酸素放出能を有する $KClO_4$ を用いることで高酸素分圧状態を作り出した。試料の分析は、X 線回折法（XRD）、NMR 分光法（^{1}H NMR、^{45}Sc NMR、^{17}O NMR）によって行った。NMR スペクトルの解析のため、VASP を用いて密度汎関数理論（DFT）に基づく第一原理計算を行った。計算モデルには、$BaZrO_3$ の 2×2×2 のスーパーセルに対して Zr の一部を Sc で置換したものを用いた。

３．結果および考察

XRD により立方晶ペロブスカイト型構造のピークのみが確認され、試料が単相であることが確認された。^{1}H NMR スペクトルでは、^{17}O 濃縮後の試料からプロトンのピークが確認され、真空乾燥後にはピークの消失が確認された。これらから、^{17}O 濃縮による水和と真空乾燥によるプロトンの除去が示唆された。高圧酸化処理後も真空乾燥後と同様にプロトンのピークは確認されなかったが、^{45}Sc NMR スペクトルでは、真空乾燥後と比べて 6 配位 Sc（ScO_6）[2] のピークに変化が見られた。これより、高圧酸化処理によって酸素空孔が埋まり、ホールが注入されたと示唆された。

プロトン、ホールの存在状態を ^{17}O NMR により解析した（Fig. 1）。第一ピークは、Sc のドープ濃度によらずすべての試料から確認された。このことから、第一ピークはすべての試料に共通して存在する Zr-O-Zr 構造に起因すると考えられる。第二ピークでは、処理の違いによって化学シフトの変化が確認された。第一原理計算によって算出された ^{17}O NMR 化学シフトでは、Sc 付近の酸素が Zr 付近の酸素よりも低遮蔽（高化学シフト）側にシフトする傾向が見られた。このことから第二ピークは Sc 付近の酸素に起因すると考えられる。また処理の違いによる第二ピークの化学シフトの変化は、Sc 付近の酸素にキャリアがトラッピングされたことで生じていると考えられる。

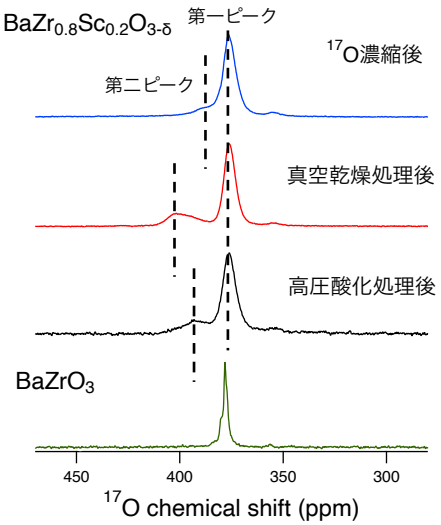


Fig. 1. $BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$（$x$ = 0, 0.2）の ^{17}O MAS NMR スペクトル

(1) Takashi Nakamura *et al, J. Mater. Chem. A*, **6** (2018) 15771-15780
(2) Itaru Oikawa *et al, Chemistry of Materials,* **27** (2015) 66660-6667.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Lu、Ni 共置換ジルコン酸バリウムにおける Ni 溶出による 不定比欠陥生成とプロトン伝導

○奥山 勇治[1]、井口 英明[1]、関谷 優希[1]、笹川 陽矢[2]、Nai Shi[2]
兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[2]、山内 孝祐[3]、見神 祐一[3]、黒羽 智宏[3]
（宮崎大学[1] 、九州大学[2] 、パナソニック HD(株)[3]）

Ni exsolution-induced defect and proton conduction in Lu and Ni co-doped bariumZirconate
Yuji Okuyama[1], Hideaki Iguchi[1], Yuki Sekitani[1], Youya Sasakawa[2], Nai Shi[2], Junji Hyodo[2], Yoshihiro Yamazaki[2], Kosuke Yamauchi[3], Yuichi Mikami[3], Tomohiro Kuroha[3] (Univ. Miyazaki[1], Kyushu Univ.[2], Panasonic HD Corp.[3])

１．目的

プロトン伝導性セラミックスは 400℃～800℃でプロトン伝導性を有し、燃料電池、水蒸気電解セル、水素センサなどの電解質材料として注目されている。一般的に酸化物中の一部のカチオンを低原子価カチオンで置換することで酸化物イオン空孔を形成し、その酸化物イオン空孔を介して結晶内に水を取り込むことで水素イオン（プロトン）が導入される。兵頭らはジルコン酸バリウムに 60at%の Sc を置換することで大量に水素を結晶内に溶解させ、400℃にて 10^{-2}Scm^{-1} を超えるプロトン伝導性を発現させることに成功している[1]。さらなる高いプロトン伝導体を創製するために 60at%以上の低原子価カチオンを置換するは困難であり、異なる手法で大量の酸化物イオン空孔を導入する必要がある。そこで本研究では置換ではなくカチオンを抜き取り不定比欠陥により酸化物イオン空孔を導入し、プロトンを大量に導入することで高いプロトン伝導性を付与することを試みた。Lu と Ni を共添加したジルコン酸バリウムを還元雰囲気に晒し、Ni を金属として溶出させることでジルコニウム空孔と酸化物イオン空孔を形成し、水和させることでプロトン伝導性が生ずるかを確認した。

２．実験

本研究では硝酸塩を出発物質として化学溶液法にて $BaZr_{0.8-x}Lu_{0.2}Ni_xO_{3-\delta}$($x$=0.00, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3)を作製した。ディスク形状に成形後、x=0.00 は 1600℃、x=0.05-0.3 は 1300℃にて焼結した。得られたディスクを 1.9%H_2O-1%H_2-Ar 中で 300℃-600℃でインピーダンス測定を行った。x=0.02 は 1.9%H_2O (or D_2O)-1%O_2-Ar、1.9%H_2O (or D_2O)-H_2 (or D_2)にて電気伝導度の同位体効果測定を行った。単相組成である x=0.15 にて熱重量測定を行い、結晶への水和挙動を調べた。また、その場高温 X 線回折測定、透過電子顕微鏡観察にて還元雰囲気における Ni 析出挙動を確認した。

３．結果および考察

図 1 に $BaZr_{0.6}Lu_{0.2}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$ におけるプロトン・デューテロン置換における電気伝導度の同位体効果測定の結果を示す。図に示すように酸素雰囲気(1.9%H_2O (or D_2O)-1%O_2-Ar)では同位体効果は見られずプロトンが優勢な電荷単体ではないことがわかった。一方で還元雰囲気では同位体効果が観察されたことからプロトン伝導性を示すとともに 400℃で 10^{-2}Scm^{-1} を超える高いプロトン伝導度を示した。Lu と Ni を共添加したジルコン酸バリウムは X 線回折測定、透過電子顕微鏡観察の結果より還元雰囲気にて Ni が析出することが明らかになった。さらに熱重量測定の結果より酸化物イオンを介して水和により大量のプロトンが溶解していることが明らかになった。よって固溶していた Ni が還元析出することでカチオン空孔を形成し、その電荷補償により酸化物イオン空孔の形成さらにはプロトンの溶解が起こっていると考えられる。

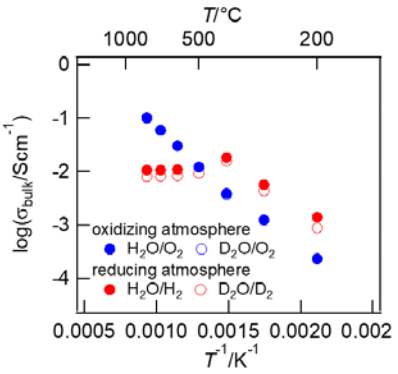


Fig.1 isotope effect on conductivity of $BaZr_{0.6}Lu_{0.2}Ni_{0.2}O_{3-\delta}$

謝辞 この成果の一部は NEDO(JPNP20003)および JST-CREST(No.JPMJCR18J3)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3（特別講演）

座長:高村 仁(東北大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:30 〜 12:00 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[2G10(特別講演)] 高速プロトン伝導性ペロブスカイト創製を志向した材料探索空間の拡張

○兵頭 潤次[1]（1. 九州大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

高速プロトン伝導性ペロブスカイト創製を志向した材料探索空間の拡張

○兵頭 潤次[1]（九大エネ機構[1]）

Expansion of the Materials Exploration Space toward the Creation of Fast Proton-Conducting Perovskites

Junji Hyodo[1]（Kyushu Univ. Q-PIT[1]）

1．緒言

高速プロトン性ペロブスカイト酸化物は中温度域(300~600℃)で動作する燃料電池や膜型反応器において持続可能な開発目標達成に貢献する材料として注目され，世界的な材料およびデバイス開発競争が繰り広げられている．これらのデバイスは，用途に応じて電極触媒材料が選定され，様々なガス分子に暴露されることが想定され，これらとの相性が重要となるため，多様な電解質材料が求められる．本講演では，近年，著者の所属する研究グループで開発した 2 つのプロトン伝導性ペロブスカイト材料について紹介する．1 つは従来不適と考えられていたプロトン伝導体への高キャリアドープにより高プロトン伝導性を示す $BaZr_{0.4}Sc_{0.6}O_{3-\delta}$ であり[1]，もう 1 つは材料選択に研究者のバイアスをかけず，機械学習により提案された材料の $SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ である[2]．前者は，高濃度キャリアドーピングという探索空間を拓いた成果，後者は元素種とその配合という組み合わせ爆発の障壁を取り払った成果である．

2．結果および考察

$BaZrO_3$ に Sc 濃度を固溶限界である 60 mol%まで合成し，プロトン伝導度を測定したところ，Fig. 1 に示すように，Sc 濃度に対して全プロトン伝導度は単調に増加し実用化要求値である 0.01 Scm^{-1} を 400 ℃で示すことが分かった[1]．20 mol% Sc 置換体と比較して，60 mol%置換体は約 9 倍，プロトン伝導度が向上した．従来，高プロトン伝導体と知られていた Y 置換系では 20%で極大値を取り(Fig. 1)，高プロトン濃度化することでプロトン拡散性が低下することが知られていたが，Sc 系では低下することなく，プロトン拡散性が 20 mol% Sc 置換体と比べて 3 倍に向上した．これは，高キャリアドーピングが新規高プロトン伝導性ペロブスカイトの設計指針となることを示す結果である．

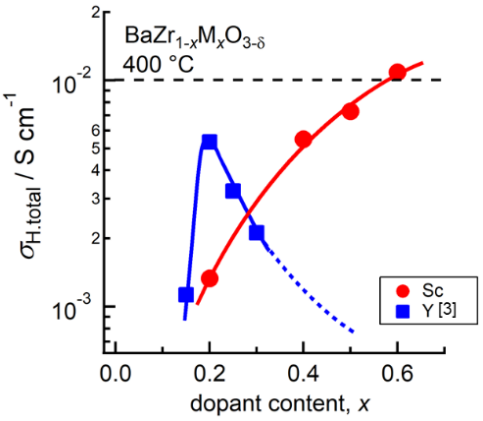


Fig. 1 Total proton conductivity against dopant content for acceptor-doped barium zirconates.

$SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ は，精密実験データと機械学習を活用し，たった 1 回の試行にて発見した材料であり，探索化学空間の拡張と効率的開発の両立に成功した実証例である．従来のプロトン伝導性材料開発では，開発者の経験と勘に基づき，広大な化学空間からホスト・ドーパントの組み合わせとその配合を決定することで探索がなされ，膨大な時間を費やしてきた．応募者は，精密実験データと機械学習を活用することで，未知のペロブスカイト材料におけるプロトン濃度を予測し，予測値(材料性能)と信頼性(予測性能)に頼った組成選択をすることで，$SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$ をたった 1 回の探索で発見した．Fig. 2 には機械学習モデルが予測した本材料におけるプロトン濃度温度依存性と実際の実験値を比較して示している[2]．予測値と実験値は，400℃以上の温度域において実験値とよく一致した．本実証により，実験データと機械学習を活用することで，材料探索における元素種と配合の組み合わせ爆発を撤廃し，広大な化学空間を探索できる方法論を示した．

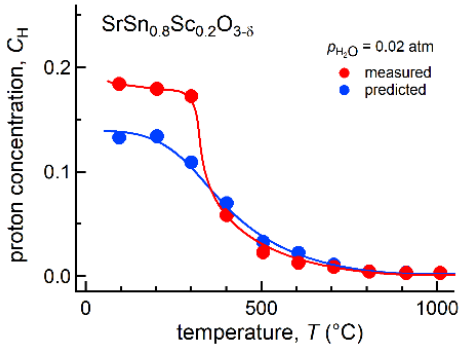


Fig. 2 Temperature dependence of predicted (blue) and measured (red) proton concentration in $SrSn_{0.8}Sc_{0.2}O_{3-\delta}$.[2]

(1) J. Hyodo et al., *Adv. Energy Mater.* **10** (25), 2000213 (2020).
(2) J. Hyodo et al., *ACS Energy Lett.* **6** (8), 2985 (2021).
(3) D. Han, et al, *J. Am. Ceram. Soc.*, **99**, 3745 (2016).

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)

座長:兵頭 潤次(九州大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 ～ 11:15 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[3G01(一般講演)] 酸素過剰 $PbMoO_4$ - $LaNbO_4$系固溶体の電気化学的性質

○高井 茂臣[1]、下村 直登[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[1] （1. 京都大学）

10:30 ～ 10:45

[3G02(一般講演)] マイクロX線吸収分光法による SOFC電解質における酸素ポテンシャル分布のオペランド評価

○雨澤 浩史[1]、柳 将陽[1]、吉岡 輝紀[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[1]、且井 宏和[2]、関澤 央輝[3]、新田 清文[3] （1. 東北大学、2. 産業技術総合研究所、3. 高輝度光化学研究センター）

10:45 ～ 11:00

[3G03(一般講演)] 燃料極支持型セルにおける YSZ/GDC電解質内の酸素拡散挙動

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

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

酸素過剰 $PbMoO_4$ - $LaNbO_4$ 系固溶体の電気化学的性質

○高井 茂臣，下村 直登，薮塚 武史，八尾 健（京大）

Electrochemical Properties of Oxide Ion Excess $PbMoO_4$ – $LaNbO_4$ Solid Solution System

Shigeomi Takai, Naoto Shimomura, Takeshi Yabutsuka, and Takeshi Yao (Kyoto Univ.)

１．目的

灰重石型構造を示す $PbWO_4$ の Pb の一部を La で置換すると，格子間酸化物イオンを形成して高温で高い酸化物イオン伝導性を示す．我々は欠陥構造とイオン伝導性の観点から，$PbWO_4$ 系酸化物イオン伝導体について様々な研究を行ってきた．一方 $LaNbO_4$ の高温相も灰重石型構造を示し，Nb の一部を W で置換して格子間酸化物イオン導入すると，同様に酸化物イオン伝導性を示すことが近年明らかになった．我々は構造や構成元素の観点から両者の化合物が広い範囲で固溶体を形成し，Pb/La 比を変えることにより欠陥構造を導入すると酸化物イオン伝導が発現できるものと考え，$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$ の合成を試みた．その結果，$y \leq 0.7$ の領域で灰重石型構造の固溶体を形成し，中間組成の $y = 0.5$ では Pb/La 比を変えると La リッチ組成で電気伝導率が向上することを見出した．

$PbMoO_4$ も $PbWO_4$ と同様に灰重石型構造を示し，La の置換により高温で酸化物イオン伝導性が生じる．本研究では，$PbMoO_4$ - $LaNbO_4$ 混晶系を合成して固溶範囲を調べるとともに，Pb/La 比を変えて欠陥構造を導入し，酸化物イオン伝導性が発現するかどうかについて調べた．

２．実験

試料は PbO，La_2O_3，MoO_3 および Nb_2O_5 を出発物質として固相反応法で合成した．1 次焼成は 700 ºC で 10 時間，2 次焼成は 900 ºC - 1300 ºC で 10 時間行った．組成については，$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$ の他に，$y = 0.5$ に固定して Pb/La の異なる，$Pb_{1-x}La_x(MoNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$ 系の試料も合成した．得られた試料は X 線回折で結晶相と格子定数を調べた．

電気伝導率については，円柱状試料の両端に白金ペーストを用いて電極を構成し，交流 2 端子法で 400 - 1000 ºC の温度領域で測定した．

３．結果および考察

室温での X 線回折の結果，$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$ 系は $y \leq 0.8$ の領域で正方晶灰重石型構造の単一相を示し，$y \geq 0.85$ では $LaNbO_4$ の低温相の単斜晶 Fergusonite 型構造を示した．Fig. 1 に Rietveld 法により得られた格子定数の組成依存性を示す．$y = 0.8$ までは正方晶の格子定数は直線的に変化し，それ以降では a 軸と b 軸が連続的に分離した．Pb/La 比を変化させた $Pb_{1-x}La_x(MoNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$ 系では，Fig. 2 のように $x = 0.70$ まで単一の固溶相を形成し，過剰酸素を導入できることがわかった．Fig. 3 に $Pb_{1-x}La_x(MoNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$ の電気伝導率のアレニウスプロットを示す．欠陥のない $x = 0.5$ に比べて過剰酸素の組成の $x \leq 0.55$ 以上の試料は 1 桁以上電気伝導率が向上した．また，固溶限以上の試料でも高温で電気伝導率が向上しており，高温では固溶相を形成している可能性がある．

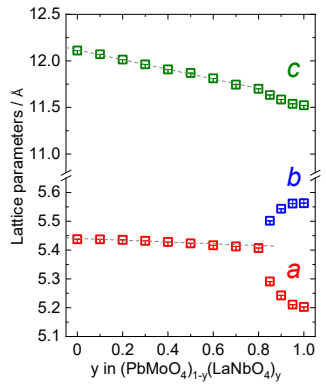


Fig. 1 Measured lattice parameters of $(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$

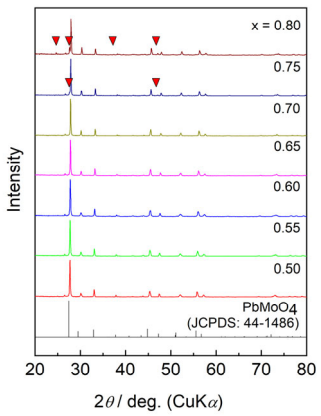


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of $Pb_{1-x}La_x(MoNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$ system.

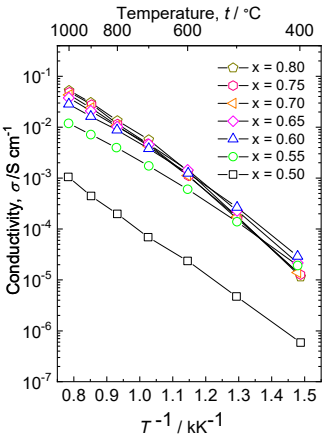


Fig. 3 Arrhenius plots of conductivity for $Pb_{1-x}La_x(MoNb)_{0.5}O_{4+(x-0.5)/2}$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロX線吸収分光法による SOFC 電解質における酸素ポテンシャル分布のオペランド評価

○雨澤 浩史[1]，柳 将陽[1]，吉岡 輝紀[1]，木村 勇太[1]，中村 崇司[1]，且井 宏和[2]，関澤 央輝[3]，新田 清文[3]

Operando evaluation of oxygen chemical potential distribution in SOFC electrolyte by micro X-ray absorption measurements

K. Amezawa,[1,] M. Yanagi,[1] T. Yoshioka[1], Y. Kimura[1], T. Nakamura[1], H. Katsui[2], O. Sekizawa[3], K. Nitta[3]
(Tohoku Univ.,[1] AIST[2], JASRI[3])

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）や全固体リチウムイオン電池（ASS-LIB）に代表される固体イオニクスデバイスの電解質では，両電極間に反応化学種の化学ポテンシャルの分布が形成されると言われている[1]。この化学ポテンシャル分布を把握することは，電解質の熱力学的・機械的安定性を担保し，セル構造やデバイス作動条件を最適化する上で重要であるが，これを実験的に評価した例は少ない[2]。特に，デバイス作動下で，その分布および動的変化を計測した例は皆無である。そこで本研究では，分極下の SOFC 電解質をモデルケースに，酸素ポテンシャル（$\mu(O_2)$）分布およびその動的変化をオペランド評価することを目的とした。

２．実験

固体電解質としてイットリア安定化ジルコニア YSZ 焼結体を用いた。電解質には，$\mu(O_2)$を検出するプローブとして，Mn を 5mol%固溶させた。Mn-YSZ 電解質（約 5 × 4 × 1.6 mm）の表/裏/側面には，それぞれ作用極/対極/参照極として，多孔質 Pt 電極を設けた。$\mu(O_2)$分布は，集光 X 線（150 × 120 nm）を用いた X 線吸収量測定により評価した。測定を行った電解質側面は，通電により生じる$\mu(O_2)$分布が気相中の酸素との平衡に影響されないよう，レーザーCVD を用いて Al_2O_3 薄膜で被覆した。温度 973 K，He-O_2 雰囲気（$p(O_2)$= 0.01 bar）下においてセルを分極させた状態で，電解質側面の作用極－対極間に対し，Mn-K 吸収端近傍でエネルギーを固定した集光入射 X 線を照射・走査させながら，その際の X 線吸収量を測定した。なお，測定は SPring-8, BL37XU にて実施した。

３．結果および考察

YSZ に固溶させた Mn は曝される$\mu(O_2)$に応じてわずかに酸化/還元され，それに応じて Mn-*K* 吸収端エネルギー近傍における X 線吸収量が増/減する。この性質を利用し，通電に伴う Mn-YSZ 電解質における$\mu(O_2)$変化をオペランド評価した。実際には，分極/OCV 下での X 線吸収量の比を取ることで，分極に伴う$\mu(O_2)$分布を評価した。さらに分極下において，作用極－対極間での X 線照射・走査を繰り返すことで，$\mu(O_2)$分布の経時変化を評価した。分極後 1000，10000，50000 秒に観測された，Pt 作用極－対極間における$\mu(O_2)$分布を，$p(O_2)$換算で図 1(a)～(c)に示す。図の上/下端が，アノード（酸素発生）/カソード（酸素還元）位置に対応する。雰囲気の酸素分圧（Log[$p(O_2)$] = -2）より高い/低い部位は，分極により$\mu(O_2)$が増/減した部位を表している。図に示される通り，分極直後に電極近傍において酸化/還元状態が生じ，その状態が時間と共に電解質内部へと伝播する様子が明確に観測された。発表では，電解質におけるイオン/電子の両極性拡散[1]を仮定して計算された$\mu(O_2)$分布およびその経時変化との比較も示し，詳細に議論する。

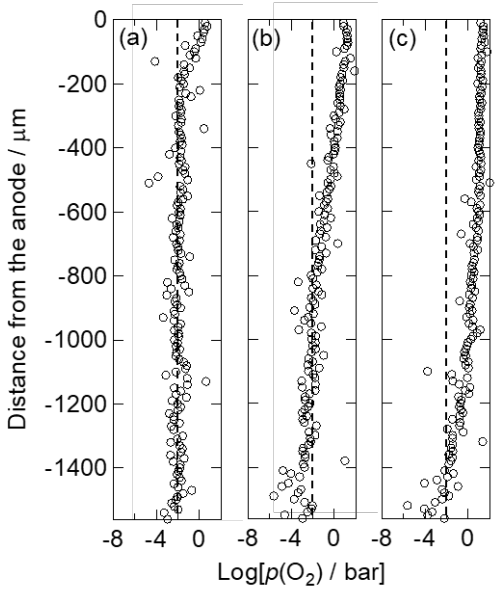


Fig.1. $\mu(O_2)$ distribution in Pt/Mn-YSZ/Pt at $p(O_2)$ = 0.01 bar and 973 K; (a) 1000, (b) 10000, and (c) 50000 sec after polarization.

参考文献 [1] N. S. Choudhury, *et al.*, *JECS.*, **117**, 1384 (1970)., [2] A. Minishige, *et al.*, *SSI*, **135**, 481 (2000).

謝辞 本研究の一部は，科学研究費補助金新学術領域研究「蓄電固体界面化学」および基盤研究(B)の助成を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

燃料極支持型セルにおける YSZ/GDC 電解質内の酸素拡散挙動

○山口拓哉，石山智大，岸本治夫，Katherine Develos-Bagarinao，山地克彦（産総研）

Oxygen Diffusion Behavior in YSZ/GDC Electrolyte of Anode Supported Cell

Takuya Yamaguchi, Tomohiro Ishiyama, Haruo kishimoto, Katherine Develos-Bagarinao, and Katsuhiko Yamaji (AIST)

１．目的

現在，固体酸化物形燃料電池 (SOFC) はセル抵抗の主要因である YSZ/GDC 電解質抵抗の低減のため，Ni-YSZ サーメット燃料極を支持体として電解質を μm オーダーまで薄くした燃料極支持型セル (ASC) が主流となっている．しかしながら，市販品や実験室レベルの ASC の抵抗値は電解質材料の酸化物イオン伝導度と厚みから見積もられる値を大きく上回っている場合が多く，電解質を薄くした効果は十分に発揮されていない．SOFC の高出力化のためには電解質抵抗の増大要因を明らかにすることが重要である．ASC は 1200~1400 °C の高温焼成で作製されるため，その過程で形成される伝導度の低い YSZ-GDC 固溶体層が抵抗増大の一因であることが指摘されているが [1]，高温プロセスを経ない PLD などにより作製されたセルにおいても抵抗増大が確認されていることから [2]，YSZ/GDC 界面において酸化物イオンの移動が妨げられている可能性もある．本研究ではこれらの可能性を検証するため，ASC を酸素同位体 (^{18}O) で標識し，二次イオン質量分析法 (SIMS) により電解質内の酸素同位体拡散の様子を観察した．

２．実験

Fuelcellmaterials 社製の YSZ ($(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$) 電解質のみの ASC に，PLD により GDC ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$) 緻密層，さらに表面活性層として LSC ($La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$) 多孔質層をそれぞれ堆積した．なお，実プロセスの高温焼成を模擬して LSC 成膜前に予め 1100 °C と 1400 °C の 2 種類の温度で 2 時間熱処理を加えた試料も作製した．これらの試料を 400 °C，p_{18O2} = 0.21 atm の雰囲気に 10 分間曝して試料に ^{18}O を導入した後，直ちに室温まで冷却し試料断面の ^{18}O プロファイルを高分解能 SIMS (CAMECA NanoSIMS 50L) により取得した．

３．結果および考察

図 1 上部に Ce, Zr の元素分布，下部に ^{18}O プロファイル (I_{18O} / I_{16O}) を示す．なお，燃料極の NiO は未還元のため表面活性がほぼ無く ^{18}O は LSC 側からのみ導入されている．LSC 成膜前に 1100 °C の熱処理を加えた試料と熱処理無しの試料では YSZ-GDC 固溶体層は形成されておらず，GDC 層では横軸に対してほぼ平行，YSZ 層ではわずかに勾配が付いた ^{18}O プロファイルが得られた．GDC と YSZ 層とでプロファイルにギャップは無く，酸素は YSZ/GDC 界面をスムーズに移動すると理解できる．一方，1400 °C の熱処理を加えた試料では大きな勾配が付いたプロファイルが得られた．大きな勾配は ^{18}O の拡散が遅いことを表しており，高温焼成により形成される固溶体層が電解質抵抗増大の一因であることを明確に示している．

熱処理無し試料の YSZ 層の勾配に対して，(i) YSZ-燃料極界面に ^{18}O が溜まっていく状態，および (ii) 溜まらずに突き抜けて拡散する状態 (半無限拡散)，をそれぞれ仮定しフィッティングを実施したところ，拡散係数はそれぞれ 5×10^{-11}, 5×10^{-10} cm^2 s^{-1} と算出された．実際の ASC は燃料極中の YSZ 粒子にも ^{18}O の一部が拡散するため (i) と (ii) の中間的な状態で，真の拡散係数は 0.5~5×10^{-10} cm^2 s^{-1} の範囲にあると考えられる．バルク YSZ の拡散係数は 1~2×10^{-10} cm^2 s^{-1} でその範囲内にあることから，YSZ 層の酸素拡散係数はバルク YSZ と概ね一致していると言える．

以上の通り，固溶体層形成により酸素拡散が遅くなることは示されたが，固溶体層の無い試料で酸素拡散を妨げる要素は見当たらなかった．このことは，電解質抵抗増大の要因が電解質そのもの以外にあること (例えば多孔質電極に由来する電流集中など) を示唆している．

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．

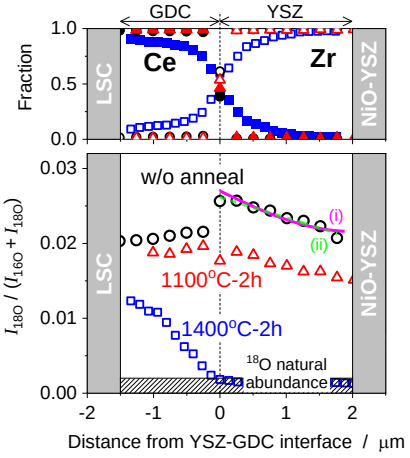


Fig. 1. Ce and Zr elements (upper), and ^{18}O (lower) profiles in the samples.

(1) A. Tsoga et al., *J. Eur. Ceram. Soc.* **19**, 907 (1999).
(2) R. A. Budiman et al., *Mater. Lett.* **309**, 131419 (2022).

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:高井 茂臣(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 11:15 〜 12:00 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[3G04(一般講演)] $SrFeO_{3-\delta}$の合成における固相反応法および液相反応法の比較

〇志藤 広典[1]、波多野 志帆[1]、橋本 拓也[1] （1. 日本大学）

11:15 〜 11:30

[3G05(一般講演)] アルカリ土類イオン、希土類イオンの部分置換による$SrFeO_{3-\delta}$の立方晶化の試み

〇志藤 広典[1]、波多野 志帆[1]、二村 峻平[1]、前原 龍太郎[1]、橋本 拓也[1]、松尾 基之[2] （1. 日本大学、2. 東京大学）

11:30 〜 11:45

[3G06(大会学生会員講演)] 機械学習を用いたペロブスカイト酸化物における酸素不定比の予測モデルの開発

〇下村 昌輝[1,2]、辻川 皓太[1,2]、兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[1,2] （1. 九州大学大学院工学府材料工学専攻、2. 九州大学エネルギー研究教育機構）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

$SrFeO_{3-\delta}$の合成における固相反応法および液相反応法の比較

○志藤　広典[1]，波多野　志帆[1]，橋本　拓也[1]（日大[1]）

Comparison of solid- and liquid-state reaction methods for the synthesis of $SrFeO_{3-\delta}$

Kosuke Shido,[1]Shiho Hatano,[1] and Takuya Hashimoto[1] (Nihon Univ.[1])

１．目的

$SrFeO_{3-\delta}$は酸素欠損配列が規則的なペロブスカイト構造を持つ化合物であり，混合導電体の材料として期待されている．我々は，液相法の 1 種であるペチーニ法による $SrFeO_{3-\delta}$の合成を行ってきた[1]．ペチーニ法は均一な混合が可能である点がメリットであるが，原料が溶液化できなければならないというデメリットも存在する．そのためペチーニ法による $SrFeO_{3-\delta}$の合成では原料として $Fe(NO_3)_3・9H_2O$ が使用されてきた．しかし $Fe(NO_3)_3・9H_2O$ は吸湿性が高く純度が安定しないため合成の際に組成がずれてしまう恐れがあり，純度が安定している Fe_3O_4 が原料として使用できれば組成ずれが小さい合成プロセスとなると考えられる．

我々は Fe_3O_4 を濃硝酸と過酸化水素水の混合溶液で溶解することに成功した．そこで本研究では $SrCO_3$ および Fe_3O_4 を原料としたペチーニ法による $SrFeO_{3-\delta}$の合成を試みた．さらに，同じ原料を用いて固相反応法による試料合成を行いペチーニ法で作製した試料との比較を行った．

２．実験

試料は $SrCO_3$ と Fe_3O_4 を原料とした固相反応法およびペチーニ法で作製した．固相反応法では化学量論比で量り取った粉末をエタノールを用いて 1 時間程度湿式混合を行った．混合した試料を 750 ˚C で 17 h 空気中で仮焼成を行い前駆体を得た．得られた前駆体を粉砕し，粉末またはペレット状にプレス成型した後に 1200 ˚C で 17 h 空気中で焼成することで $SrFeO_{3-\delta}$の焼結体を得た．ペチーニ法では量り取った $SrCO_3$ および Fe_3O_4 をそれぞれ希硝酸および加熱した濃硝酸と過酸化水素水に溶解し，クエン酸溶液およびエチレングリコールを加えて混合した後マントルヒーターで加熱した．得られた前駆体は，固相反応法と同様の条件で仮焼成，および本焼成を行い焼結体を得た．試料の結晶構造は X 線回折測定(XRD)，相転移温度および酸素量の変動は熱重量−示差熱分析同時測定(TG-DTA)により測定を行った．さらに，試料の形態は走査電子顕微鏡(SEM)で観測した．

３．結果および考察

Fig. 1 に固相反応法およびペチーニ法で作製した試料の XRD パターンを示す．1200 ˚C で焼成後の試料のパターンでは $SrFeO_{3-\delta}$のピークのみが確認され，原料に由来するピークは観測されないことから単相が得られたと判断できる．750 ˚C で仮焼成後の試料の XRD パターンでは，固相反応法で作製した試料では $SrFeO_{3-\delta}$に由来するパターンが観測されたものの，原料に由来するピークも観測されており合成が完了していないことを示している．ペチーニ法で作製した試料では $SrFeO_{3-\delta}$に由来するパターンのみが観測された．この結果はペチーニ法では低温かつ短時間で $SrFeO_{3-\delta}$の合成が可能であることを示している．

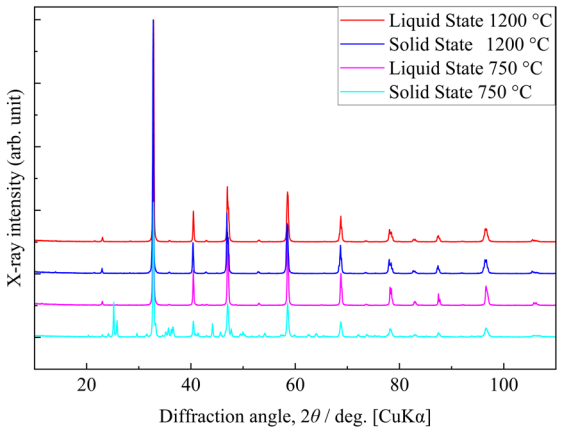


Fig. 1　XRD patterns of $SrFeO_{3-\delta}$ synthesized by solid- and liquid-state reaction methods.

SEM 観測では仮焼成後の試料ではペチーニ法で作製した方が固相反応法に比べて粒子サイズが小さくなっていることが確認された．さらに，本焼成後の試料ではペチーニ法で作製した試料の方が粒成長が進行していることも確認された．ペチーニ法で作製した試料はカチオン分布が均一であるため低温かつ短時間で $SrFeO_{3-\delta}$ができること，および粒子サイズが非常に小さく表面積が大きくなることから粒成長し易いと結論できる．

(1) 波多野志帆，志藤広典，　橋本拓也，「第 58 回熱測定討論会」2022 年 10 月，3A0920.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ土類イオン、希土類イオンの部分置換による $SrFeO_{3-\delta}$ の立方晶化の試み

○志藤 広典[1]、波多野 志帆[1]、二村 峻平[1]、前原 龍太郎[1]、橋本 拓也[1]、松尾 基之[2]（日大[1]，東大[2]）

Trial for preparation of cubic phase by partial substitution of Ca, Ba or rare earth ions for $SrFeO_{3-\delta}$

Kosuke Shido,[1] Shiho Hatano,[1] Shumpei Nimura,[1] Ryutaro Maehara,[1] Takuya Hashimoto[1] and Motoyuki Matsuo[2]
(Nihon Univ.,[1] Univ. of Tokyo[2])

1．目的

高いホール・イオン混合導電特性を示す材料の探索方針として，規則配列した酸素欠損を持つ酸化物の構造対称性を向上させ，欠損配列をランダム化する方法が提案されている．例えば単斜晶 $BaFeO_{2.5}$ の Ba サイトや Fe サイトに Y やランタノイドなど 3+をとるイオンを部分置換すると，立方晶ペロブスカイト構造となり導電率が向上すること，また置換サイトは 3+イオンと Ba，Fe イオンのイオン半径差で決まることが報告されている．[1] 本研究では規則配列した酸素欠損を持つ $SrFeO_{3-\delta}$ に異なるイオンを部分置換して欠損配列を不規則化させ，立方晶に転移するか否かを検討した．置換イオンとしては $BaFeO_{2.5}$ を立方晶とするのに効果があった Y およびランタノイドなど 3+イオンを検討した．部分置換は Sr，Fe サイト両方に試み，置換サイトとイオン半径差の関係が本物質についても成立するかを検討した．また酸素欠損量を保ったまま立方晶を得ることを目指して，Sr サイトに同じ価数をとる Ca 置換および Ba 置換を試みた．Ca 置換は Tolerance factor を 1 に近づけて立方晶化することを期待した．また Ba 置換は Tolerance factor を考慮すると立方晶化には不利となるが，Bush による立方晶化の報告[2]を検証するために実施した．

2．実験

試料は $SrCO_3$, $CaCO_3$, $BaCO_3$, Ln_2O_3 (Ln=Y, Yb), $Fe(NO_3)_3{\bullet}9H_2O$ を原料とするペチーニ法で作製した．化学量論比で量りとった各原料の粉末を希硝酸，希硝酸と過酸化水素水との混合溶液，純水などで溶解したものを混合し，クエン酸およびエチレングリコールを加えて加熱処理して前駆体を得た．これを粉末状にして 750 ºC で 17 h 空気中で仮焼きの後、プレス成型したものを 1200 ºC で 17 h 空気中で焼結させて試料を得た．試料の結晶系や部分置換の成否は X 線回折で判定した．また Fe の化学状態はメスバウアー分光法により評価した．

3．結果および考察

3+をとる置換イオンとして Y および Yb を検討したところ，$Sr_{1-x}Y_xFeO_{3-\delta}$ および $Sr_{1-x}Yb_xFeO_{3-\delta}$ は x=0.10, 0.20 で立方晶単相となり，格子定数も置換量に伴い減少した．Fe サイトへの置換を試みたところ，Y 置換したものは混相となったが，$SrFe_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ (x=0.10, 0.20)は立方晶単相となり格子定数は置換量に伴い増大した．Y は Sr サイトにのみ、Yb は両方のサイトに部分置換して立方晶となる結果は，3+イオンと A サイトまたは B サイトのイオン半径差が小さい方に置換しやすいという $BaFeO_{2.5}$ の場合に成立した仮説[1]で説明可能である．

$Sr_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ の合成を試みたところ，x=0.20 までは Ca 置換による格子の収縮は確認されたものの，正方晶ペロブスカイト構造となり立方晶とはならなかった。また x=0.25 では正方晶ペロブスカイト構造以外に $SrCaFe_2O_5$ が観測され，Fe の価数の低下が示唆された．$Sr_{1-x}Ba_xFeO_{3-\delta}$ では x=0.10 では格子定数が極めて立方晶に近い正方晶であったが，x=0.20 では立方晶となり Bush の報告[2]と一致した．Fig. 1 に $Sr_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{3-\delta}$ のメスバウアー分光スペクトルを示す。本スペクトルはピラミッド底面の Fe^{4+} と八面体中心の Fe^{3+}, $Fe^{3.5+}$ の混在で説明可能である．[3] また各成分のピーク面積から計算した Fe の平均価数は 3.52+, 酸素欠損量は 0.24 であった．従って平均構造が立方晶となった原因は酸素欠損がランダム分布し，[FeO_5]ピラミッド，[FeO_6]八面体もランダムに分布したためと考えられる．

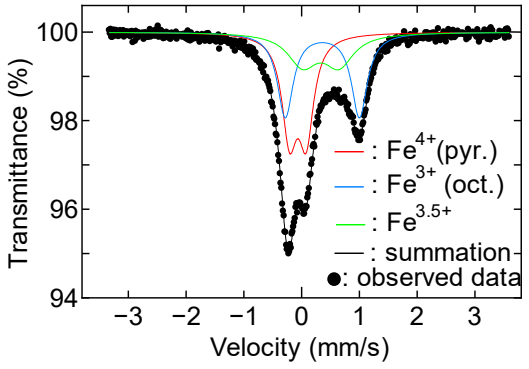


Fig. 1 Mössbauer spectrum of cubic $Sr_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{3-\delta}$.

(1) Y. Matsumoto et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 898 (2020). (2) H. E. Bush et al., *Solid State Ionics*, **368**, 115692 (2021). (3) O. I. Barkalov et al., *Solid State Commun.*, **354**, 114912 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

機械学習を用いたペロブスカイト酸化物における酸素不定比の予測モデルの開発

○下村昌輝[1,2]，辻川皓太[1,2]，兵頭潤次[2]，山崎仁丈[1,2]
（九大院工[1]，九大エネ機構[2]）

Development of a prediction model for oxygen non-stoichiometry in perovskite oxides using machine learning.
Masaki Shimomura,[1] Kota Tujikawa,[1] Junji Hyodo[2], Yoshiro Yamazaki
(Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.,[1] Kyushu Univ. Inter-/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT)[2])

１．目的

熱化学水素製造は、金属酸化物中の酸素空孔に酸化物イオンが導入される駆動力を活用し、水から水素を生成する反応である。現在、本方法を用いて最も高効率に水素を生成できるのは酸化セリウムであるが、酸素空孔を生成するために 1500℃以上の高温を要する。そのため、還元反応温度の低下と高効率な水素生成を同時に達成可能な新規材料の開発が望まれている。熱化学水還元反応がある条件下で進行するかどうかは、金属酸化物の還元反応エントロピーおよびエンタルピー変化により決定される。これら 2 つのパラメータは、各酸化物結晶における酸素不定比性の温度および酸素分圧依存性を測定することで取得できる。このデータの取得には、長時間に済精密熱重量天秤測定が必要不可欠であり、これが新規触媒開発のボトルネックとなっている。この問題に対処するため、本研究では、既報のペロブスカイト型酸化物における酸素不定比の報告値を訓練データとし、酸素不定比を予測する機械学習モデルを構築することを目的とした。

２．実験

既報の論文から、ペロブスカイト酸化物（一般式 ABO_3）の酸素不定比の温度および酸素分圧依存性の実験データ（38 組成、2137 点）を抽出し、訓練データとした。機械学習に用いる記述子には、実験条件である酸素分圧と温度の他に、構成元素のイオン半径や電気陰性度等の酸化物を構成する元素情報のみから算出できる計 77 種類の記述子を用いた。機械学習モデルには、回帰木の一つである Category Boosting Regressor を用いた。予測精度の検証には、交差検証の一つである 1 グループ抜き交差検証(LOGOCV)を用い、各組成の酸素不定比の温度および酸素分圧依存性を 1 グループとして評価した。精度の検証後、内挿組成における酸素不定比の酸素分圧依存性の予測を行った。

３．結果および考察

交差検証による予測精度評価する際、結晶内の電気的中性条件を用いることで、酸素不定比の最大値および最小値を決定した。この結果、予測精度の評価値である決定係数 (R^2)は 0.955 と、比較的高い精度で酸素不定比を予測できることがわかった。

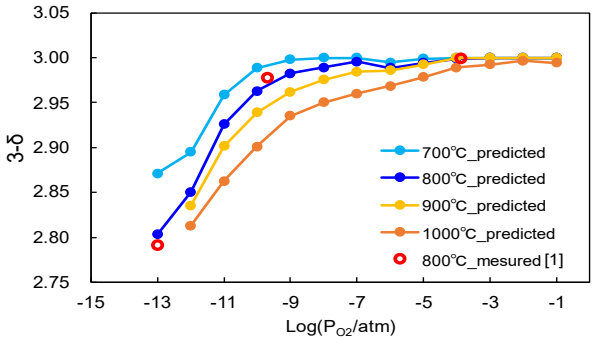


Fig. 1 Predicted oxygen nonstoichiometry against oxygen partial pressure.

酸素不定比が既知の $La_{0.6}Ca_{0.4}MnO_{3-\delta}$[1]を対象として、酸素不定比 3 点から、酸素不定比の酸素分圧および温度依存性を予測した結果を Fig.1 に示す。800℃において、予測値は測定値を補間すること、また、高温ほど同一酸素分圧において不定比量が大きくなり、物理化学現象として妥当な結果が得られた。これは、わずかに取得したデータ点から、データ間を精度良く補間できる可能性を示しており、酸素不定比量測定時間を大幅に短縮できるものと考えられる。また、本モデルは、ペロブスカイト構成元素情報のみを記述子としているため、未知組成においても酸素不定比の温度依存性のデータを予測することが可能である。本予測モデルを活用することで、従来時間のかかった熱化学燃料製造酸化物の酸素不定比評価時間を大幅に短縮できることが期待される。

[1] J. Mizusaki et al. *The Korean Journal of Ceramics*, 6 [2], 177-182, (2000)

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・学生講演)

座長:松井 敏明(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 ～ 13:45 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[3G07(一般講演)] YSZ多孔体の弾性率，硬さに対する微細構造の影響

芝田 司[1]、木村 大輝[1]、熊谷 風輝[1]、郷田 佳佑[1]、嶋川 省吾[1]、○井口 史匡[1] （1. 日本大学）

13:00 ～ 13:15

[3G08(学生講演)] リン酸を内包した窒素含有型金属有機構造体 UiO-66-Pyの合成とそのプロトン伝導特性

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

13:15 ～ 13:30

[3G09(学生講演)] MXene電極の電気化学特性に対する表面末端基の影響

○藤田 真輝[1]、川合 航右[1]、飯塚 亮成[2]、山田 淳夫[2]、大久保 將史[1] （1. 早稲田大学、2. 東京大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

YSZ 多孔体の弾性率，硬さに対する微細構造の影響

芝田司，木村大輝，熊谷風輝，郷田佳佑，嶋川省吾，○井口史匡（日大）

Influence of microstructures on the elastic properties and hardness of porous YSZ

Tsukasa Shibata, Daiki Kimura, Fuki Kumagai, Keisuke Goda, Syogo Shimakawa, Fumitada Iguchi (Nihon Univ.)

１．目的

固体酸化物形燃料電池とそれを転用した水蒸気電解器の構造支持体には一般的にアノードと兼ねた酸化ニッケルとイットリア安定化ジルコニア（YSZ）の複合体（作動中は還元されニッケルと YSZ のサーメット）が用いられる．アノードはガス透過性を確保する必要性から数十％以上の気孔を含む多孔体であり，その弾性率，強度は緻密体と比較して大きく低下する．そのため気孔率がそれらに与える影響は古くから行われ，アノードにおいても一定の知見は得られている．しかし，アノードの気孔率制御に用いられている初期状態（粒径，スラリー）の制御，焼結条件の制御，増孔剤の使用の 3 手法では生じる気孔のサイズ，形状，分布（微細構造）が異なるため，同じ気孔率でも異なる微細構造を持つと考えられるがその点に着目した体系的な検討は行われていない．そこで本研究では，焼結条件の制御と増孔剤の使用を組み合わせ同じ気孔率で異なる微細構造を持つ YSZ 多孔体を用意し，弾性率と強度（硬さ）を評価することで微細構造の影響を明らかにすることを目的とした．

２．実験

YSZ 多孔体は YSZ 粉末(TZ-8Y, 東ソー)から固相焼結法により作製した．焼結条件は空気中，1150℃～1250℃ 10 時間である．増孔剤として黒鉛粉末（AT-No. 20-0.5，アズワン）を用い，増孔剤使用の場合には焼結温度は 1250℃固定とした．得られた試料の気孔率は質量と形状から得られた密度と YSZ の理論密度（5.9 gcm^{-3}）から算出した．また弾性率は超音波透過法を用いて得られた縦波，横波音速と密度を用いて求め [(1)]，硬さはマイクロビッカース硬度計（HM-200，ミツトヨ）を用いて評価した．

３．結果および考察

焼結条件を変更して得られた YSZ 多孔体試料（試料 A）の気孔率は 21～54 %であり，増孔剤を使用した多孔体試料（試料 B）は 22～37 %の気孔率を示した．光学観察から試料 B には数十μm を超える球状の気孔が存在し試料 A とは異なる微細構造を持つことが確認された．気孔率が重複している範囲で試料 A と試料 B の弾性率と硬さを比較すると，弾性率は試料 B の方が低い傾向を示し，さらに試料毎に大きなばらつきを示した（Fig. 1）．また試料 A と異なり，音速の値に超音波周波数による変化が観察された． また硬さの平均値は両者の間でそれほど大きな差を示さないが，試料 B の方が明らかに大きな分散を示した．超音波は伝搬対象内に波長と同程度の大きさの伝搬特性の分布があると回折を起こし，音速が変化する．本研究で用いた超音波周波数と緻密体の音速から求められる波長は数百μm 以下である．ビッカース硬さ試験でダイヤモンド圧子を押し付けたことにより生じる凹み（圧痕）は数十μm の大きさを持つ．光学観察の結果から増孔剤により生成された気孔とスケールが近いことから，試料 A と B 間の弾性率と硬さの観察結果の違いは，増孔剤により生成された気孔の影響と考えられる．この結果から微細構造が異なると気孔率が同じでも異なる機械的特性を示す事が確認された．講演においては硬さ試験の結果も加えより詳細な議論を行う．

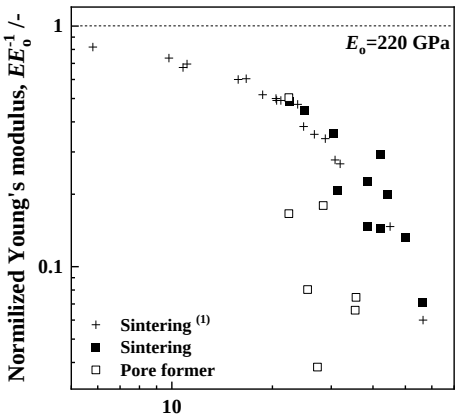


Fig.1 Normalized Young's modulus as a function of porosity

謝辞

本研究の一部は科研費（21H02023），EIG-Concert の支援により実施されました．

参考文献

(1) 井口史匡他，日本機械学会論文集，**88**，914（2022）．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リン酸を内包した窒素含有型金属有機構造体 UiO-66-Py の合成とそのプロトン伝導特性

○前川啓一郎[1]，引間和浩[1]，河村剛[1]，松田厚範[1]（豊橋技科大[1]）

Synthesis and proton conductivity of nitrogen-introduced metal-organic framework UiO-66-Py incorporating phosphoric acid

Keiichiro Maegawa,[1] Kazuhiro Hikima,[1] Go Kawamura,[1] and Atsunori Matsua[1] (Toyohashi Univ. Tech.[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池のさらなる用途の拡大に向けて，広い温度領域・低湿度条件で高プロトン伝導度を維持するプロトン伝導材料が必要となる．近年では金属有機構造体(MOF)が注目され，プロトン伝導体としての応用が盛んである[1]．我々は MOF の中で，コアとなる Zr 原子にベンゼンジカルボン酸(BDC)がリンカーとして配位した UiO-66 に着目した．UiO-66 は 80ºC, 80%RH で 3.02×10^{-6} S cm^{-1} 程度の低いプロトン伝導度を示すが，我々は、(1)窒素原子が導入されたピリジンジカルボン酸(PyDC)をリンカーとして用いた UiO-66-Py の形成[2]，(2)ポア内へのリン酸(PA)導入，以上 2 つのアプローチによってリン酸内包型 UiO-66 を作製し，湿度依存性の抑制とプロトン伝導度の向上を目指した．これによりリンカー中の塩基部である窒素原子が PA の吸着サイトとして機能し，取り込まれた PA が低湿度でもプロトン伝導種として機能することが期待される．今回は，MOF 合成後に PA を導入したサンプル(UiO-66+PA，UiO-66-Py+PA)に加えて，MOF 合成過程で PA を導入した UiO-66-PyPA，合計 3 種類のサンプルを作製し，その構造とプロトン伝導特性を評価した．

2．実験

BDC(UiO-66 の場合)，PyDC(UiO-66-Py の場合)，または DMSO 中で PA と反応させた PyDC(UiO-66-PyPA の場合)と、$ZrCl_4$ をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させてから塩酸を加えて超音波を印加した．溶液をガラス容器に入れて 80℃または 100ºC で 24h 反応させた．DMF およびアセトンで洗浄後，アセトン 200ml 中で 24h 攪拌させ DMF を除去し、遠心分離機で回収した．最後に 120℃で一晩，真空乾燥した．得られた UiO-66 と UiO-66-Py に関しては，粉体をそれぞれ PA (0.01M in THF) に分散させ，30min 攪拌後に真空乾燥させることで，MOF 合成後に PA を導入した UiO-66+PA および UiO-66-Py+PA を作製した．得られた三種のサンプルは XRD, FT-IR, EDS およびプロトン伝導度の測定を行った．

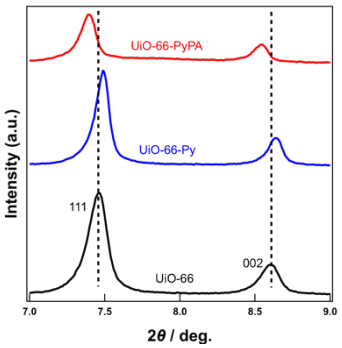


Fig.1 UiO-66, UiO-66-Py, UiO-66-PyPA の X 線解析結果(7-9º)

3．結果および考察

XRD 解析の結果，UiO-66, UiO-66-Py および UiO-66-PyPA いずれのサンプルでも UiO-66 の構造に起因する回折パターンを確認した．UiO-66-Py では回折ピークが高角度側にシフトし，UiO-66-PyPA では低角度側にシフトした(Fig.1)．これらは，ピリジンに含まれる N の電気陰性度によるポア径の縮小と，配位した PA の立体的な影響による構造の広がりに，それぞれ起因していると考えられる．UiO-66-PyPA の EDS 元素分析の結果，ピリジンの N 原子に対してほぼ 1:1 の比率で PA が反応していることが示唆された. FT-IR および EDS 解析より，0.01M の PA に浸漬させることで得た UiO-66＋PA，および UiO-66-Py+PA の両サンプルで MOF 構造の維持を確認した．また, UiO-66-Py+PA の場合でのみ，ピリジンの塩基サイトに起因して，多量の PA が取り込まれたことを確認した．各サンプルの 80ºC におけるプロトン伝導率の湿度依存性を測定した結果(Fig.2)，UiO-66-PyPA では最大で 1.74×10^{-3} S cm^{-1} @90%RH のプロトン伝導性を示し，UiO-66 や UiO-66-Py よりも高湿度条件下で特に高い値を示した．水分子と PA を介した効率的なプロトン伝導チャネルが形成されたためだと考えられる．また，UiO-66-Py+PA では，広い湿度領域において非常に高い導電率を維持した。UiO-66-Py 内部のピリジンにより PA が保持されたことで、効率的なプロトン伝導チャネルを形成したと推測される。

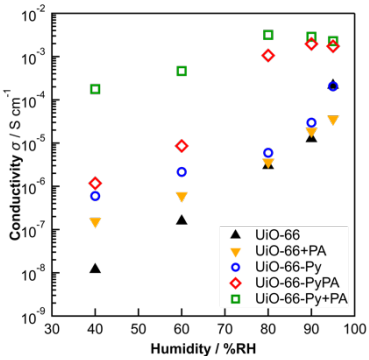


Fig.2 合成したサンプルのプロトン伝導性湿度依存特性 (80ºC)

(1) H. Pang, et al., *Coordination Chemistry Reviews,* 439, 213915-213944 (2021).
(2) C. J. Kepert, et al., *J. Mater. Chem. A*, 5, 11, 5612-5618 (2017).

謝辞：本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(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(P20003)の支援を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

MXene 電極の電気化学特性に対する表面末端基の影響

○藤田真輝 [1]，川合航右 [1]，飯塚亮成 [2]，山田淳夫 [2]，大久保將史 [1]（早稲田大学 [1]，東京大学 [2]）

Influence of surface termination groups on electrochemical charge storage of MXene electrodes
Masaki Fujita,[1] Kosuke Kawai,[1] Ryosei Iizuka,[2] Atsuo Yamada,[2] and Masashi Okubo[1] (Waseda Univ.,[1] Univ. Tokyo[2])

１．目的

層状化合物 MXene（一般組成式 $M_{n+1}X_nT_x$; M = Ti, V, Nb, *etc.*, X = C, N, T = O, OH, F, Cl, *etc.*）は、高い電気伝導度（~2×10^4 S/cm）、広い層間空間（~12 Å）を有することから、二次電池や電気化学キャパシタの電極材料として盛んに研究されている [1]。MXene の表面を覆う末端基 T の組成は合成条件により制御される。特に、–O 末端基は MXene の表面に吸着したカチオンと強い電荷移動反応を示すことから、–O 末端基の量を増やす方法が数多く報告されている [2] 一方、他の末端基が電極特性に与える影響は明らかとなっていない。本研究では、フッ素系無機酸および溶融塩を用いて末端基組成が異なる MXene を合成し、電気化学特性の評価を行うことで、末端基が MXene の電荷貯蔵に及ぼす影響を明らかにした [3]。

２．実験

末端基を制御した $Ti_3C_2T_x$ は 4 種類のエッチング剤（HF 水溶液、LiF/HCl 混合水溶液、$CdCl_2$ 溶融塩、$CdBr_2$ 溶融塩）を用いて合成した。得られた $Ti_3C_2T_x$ について、粉末 X 線回折（XRD）測定、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、X 線光電子分光測定（XPS）を行った。$Ti_3C_2T_x$ を作用極、活性炭を対極、Ag/AgCl 電極を参照極として用いた水系三極式セルについて、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った。また、$Ti_3C_2T_x$ を作用極、Li 金属を対極、1 mol/L $LiPF_6$ EC/DEC（1:1 v/v%）を電解液として用いた 2032 型コインセルを作成し、CV 測定および定電流充放電測定を行った。特に $Ti_3C_2Cl_x$ については、透過型電子顕微鏡（TEM）観察および XRD 測定を用いて、有機電解液における Li^+挿入による結晶構造変化を追跡した。

３．結果および考察

いずれのエッチング剤を用いた場合でも、前駆体 Ti_3AlC_2 の XRD パターンの 002 反射がエッチング後に低角度側へシフトした。SEM 観察により、エッチング後の試料は積層構造を有することが確認された。また XPS により、エッチング剤に応じて末端基の組成が変わることが確認された。以上より、末端基が異なる 4 種類の $Ti_3C_2T_x$ が得られたことが確認された。

水系電解液における CV 測定の結果、HF および LiF/HCl 水溶液を用いたエッチングにより得られた $Ti_3C_2T_x$ は 100–200 F/g の静電容量を示す一方で、$Ti_3C_2Cl_x$ および $Ti_3C_2Br_x$ は電気化学に不活性であることがわかった（Fig. 1）。これは、$Ti_3C_2T_x$（T = Cl or Br）が有する狭い層間空間へ水和カチオンが侵入できないことが原因として考えられる。

有機電解液における電気化学測定の結果、今回合成されたすべての $Ti_3C_2T_x$ が 0.2–1.5 V（vs. Li/Li$^+$）にかけて充放電反応を示した。特に、–O/–OH/–F 末端基を有する $Ti_3C_2T_x$ は–Cl/–Br 末端基を有する $Ti_3C_2T_x$ より大きな容量を示した。一方、初期の 10 サイクル程度で $Ti_3C_2T_x$（T = Cl or Br）の容量は大幅に減少した。そこで $Ti_3C_2Cl_x$ 電極の ex situ XRD および ex situ TEM 観察を行った結果、$Ti_3C_2Cl_x$ は Li^+挿入後により非晶質化することが分かった。

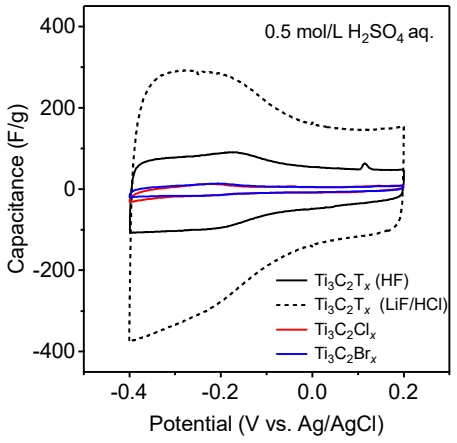


Fig. 1 Cyclic voltammograms of $Ti_3C_2T_x$ electrodes in 0.5 mol/L H_2SO_4 aq.

参考文献

[1] M. Okubo, *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **51**, 591–599 (2018).
[2] Y. Ando, *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* **30**, 20000820 (2020).
[3] K. Kawai, *et al.*, *2D Mater.* **10**, 014012 (2023).

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7(一般講演)

座長:三好 正悟(物質・材料研究機構)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:45 ～ 14:45 S7 (9号館924教室)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

[3G10(一般講演)] 格子ダイナミクスを利用した固体内イオン輸送向上手立ての探索

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

13:45 ～ 14:00

[3G11(一般講演)] Na-richアンチペロブスカイト Na_3OBrの合成とイオン伝導特性

○宮崎 怜雄奈[1]、伊藤 栞子[1]、石神 佳那[1]、宮崎 秀俊[1]、日原 岳彦[1] （1. 名古屋工業大学）

14:00 ～ 14:15

[3G12(一般講演)] イミダゾールを構成要素とする Mgイオン伝導性分子結晶電解質の開発

桂川 大渡[1]、塚田 圭一[1]、○守谷 誠[1] （1. 静岡大学）

14:15 ～ 14:30

[3G13(一般講演)] 新規複合酸フッ化物の合成および反応挙動の解明

○稲熊 宜之[1]、山本 和広[1]、三村 和仙[1]、勝又 哲裕[2]、小林 慎太郎[3]、河口 彰吾[3] （1. 学習院大学、2. 東海大学、3. 高輝度光科学研究センター）

14:30 ～ 14:45

©公益社団法人 電気化学会

格子ダイナミクスを利用した固体内イオン輸送向上手立ての探索

○大野真之，前川舞有，赤松寛史，林克郎（九州大）

Enhancement of ionic conductivity in Na_3SbS_4 via lattice softening induced by chemical stress

Saneyuki Ohno, Mayu Maegawa, Hirofumi Akamatsu, and Katsuro Hayashi (Kyushu Univ.)

１．目的

無機固体中のイオン伝導は、安定に存在できるサイト間にある活性化障壁を超えて移動イオンがホップすることで発現する。したがって、この障壁の低減はより高速なイオン輸送に利する。たとえばイオン輸送経路上のイオンサイトの配位環境変化の減少や、経路のボトルネックサイズの拡張といった対策が数多く行われてきた。これらはいずれも構造-輸送相関に基づいた材料設計であり、有用かつ長年行われてきた手法である[1]。近年は別の切り口として、格子ダイナミクスを介したイオン輸送の観測と設計指針の探索が行われてきた[2,3]。こちらは格子ダイナミクスとイオン輸送の間にある、振動-輸送相関に基づく探索である。たとえば、より分極率の大きいアニオン元素を結晶構造中に導入することで（e.g., Se^{2-} on S^{2-}）フォノンモードの軟化と、それにともなう活性化障壁の低減が観測できる（図 1 参照）[4]。しかし、より能動的な材料設計へ向け、重い元素の導入以外の戦略が模索されてきた。

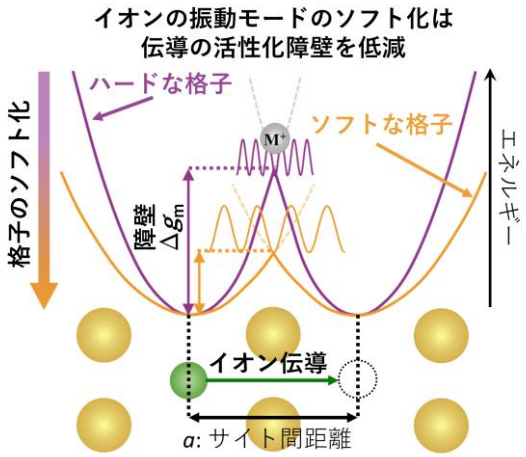


図 1:振動-輸送相関の概略

本研究では、より「ハード」な元素の導入により引き起こされる格子の軟化と、それにともなうイオン輸送の向上を報告する。一見して直感に反するこれらの事象は、「ハード」な元素が結晶構造内に大きな局所歪を引き起こすことに起因すると考えている。

２．実験

ナトリウムイオン伝導体である Na_3SbS_4 を等価の元素 M で置換し、その結晶構造と格子振動の変化に着目した（$Na_3Sb_{1-x}M_xS_4$）。試料は Na_2S、Sb、S、M を出発原料として、すべて固相合成により作製した。熱力学状態は常に一定になるように試料は作製した[5]。作製した試料は X 線回折により確認し、結晶構造解析を行った。イオン伝導度と活性化エネルギーは温度依存のインピーダンス測定により計測した。格子振動はラマン分光を通して観測した。

３．結果および考察

元素 M にはバナジウム、ニオブ、タンタルの三つを用いた。元素置換が起きていることを格子定数の変化から確認した。正方晶である $Na_3Sb_{1-x}M_xS_4$ の結晶体積はすべての場合で減少しており、かつ正方晶歪は置換により改善されなかった。置換に伴う結晶構造は Na イオンの伝導パスの狭窄を引き起こすため、活性化障壁の増大とイオン伝導の低下が予測された。ニオブとタンタルによる元素置換では、予想通り活性化エネルギーの増大とそれに伴うイオン伝導度の減少が観測された。その一方で、最も小さな置換元素であるバナジウムを導入した際には、少量の添加でイオン伝導度の向上が観測された。構造変化からは説明のつかない輸送変化の原因を求めてラマン測定を行うと、少量のバナジウム置換に伴い SbS_4^{3-}の伸縮モードが軟化していることが分かった。より「ハード」な VS_4^{3-}四面体形成による化学応力により、周辺の SbS_4^{3-}が歪み、その結果モードが軟化、輸送カチオンとの相互作用も低減したと考えられる。

1. Ohno, S. *et al. Prog. Energy* **2**, 022001 (2020).
2. Krauskopf, T., Pompe, C., Kraft, M. A. & Zeier, W. G. *Chem. Mater.* **29**, 8859–8869 (2017).
3. Kraft, M. A. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **139**, 10909–10918 (2017).
4. Krauskopf, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **140**, 14464–14473 (2018).
5. Shimoda, M. *et al. Chem. Mater.* **34**, 5634–5643 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na-rich アンチペロブスカイト Na_3OBr の合成とイオン伝導特性

○宮崎 怜雄奈[1]，伊藤 栞子[1]，石神 佳那[1]，宮崎 秀俊[1]，日原 岳彦[1]（名工大[1]）

Synthesis of Na-rich anti-perovskite Na_3OBr and its ion conduction properties
Reona Miyazaki,[1] Shiori Ito,[1] Kana Ishigami[1], Hidetoshi Miyazaki[1] and Takehiko Hihara[1] (Nagoya Institute of Technology[1])

１．目的

Na_3OBr をはじめとするアンチペロブスカイト(AP)型化合物(X_3BA)は、アルカリイオンの濃度が高いことから、高い Na^+伝導度を有することが期待されている[1][2]。しかし合成に用いる Na_2O の市販品は純度が低く、Na_2O_2 が混合しているため、高純度な Na_2O を合成する必要がある。現在 Na_2O は、NaOH と Na を加熱することで合成されているが($NaOH + Na \rightarrow Na_2O + 1/2H_2\uparrow$)、合成に 50 時間以上要するだけでなく、$H_2$ が発生するため適切なガス排気をする必要がある[3][4]。本研究では市販の Na_2O に含まれる Na_2O_2 を Na で還元することで、簡便かつ短時間で高純度な Na_2O を精製し、Na_3OBr を合成した。また Na_3OBr 中に Ca^{2+}ドープ及びアニオン不定比性を入れることで、Na 空孔の導入によるイオン伝導度の変化を調べたので報告する。

２．実験

実験は全て Ar 雰囲気のグローブボックスで行った。Na_2O (Aldrich, 80 %、1200 mg)と Na (Aldrich, 99.95 %、148 mg)をステンレス製の乳鉢で混合・粉砕後、約 100 MPa でペレット化し、グローブボックス中で 350 ℃、2 時間熱処理した。その後ペレットを粉砕し、真空下で 350 ℃で 2 時間熱処理を行い、過剰 Na を蒸留した。Na_3OBr の合成は、精製した Na_2O と NaBr (Aldrich, 99.99 %)をモル比 1:1 で秤量・混合し、600 rpm、24 時間遊星型ボールミリングを行い、その後 350 ℃で 12 時間ポストアニールすることで合成した。同様の手順で、Ca^{2+}ドープ、Br^-/O^{2-}のアニオン不定比性を導入した Na_3OBr も合成した。XRD 測定 (MiniFlex　Rigaku 社製) により結晶相を確認した。焼結ペレットの微細組織は、SEM (JIB-4700F、日本電子株式会社製) で観察した。SPring8 の BL02B2 にて測定した放射光 X 線回折データを基に Rietveld 解析を行い、Ca^{2+}やアニオン不定性を導入した Na_3OBr 中の Na^+占有率を決定した。イオン伝導度は、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

図 1 に示すように、Na 金属を用いて精製することで、高純度 Na_2O の合成に成功した。Na_2O 精製に要した時間は、加熱と蒸留を合わせて 4 時間であり、従来よりも大幅に短縮できた[4]。図 2 に自作した Na_2O を用いて合成した Na_3OBr の、放射光 XRD の Rietveld 解析結果を示す。(a)は Na 空孔、Br 空孔、O 空孔からなるショットキー欠陥を仮定した解析結果であるが、ショットキー欠陥が 15 %存在することが示唆された。そこで O^{2-}と Br^-がサイト交換した欠陥種を仮定して解析した結果、(b)に示すように同様な Refinement 結果が得られた。この時のサイト交換した Br^-/O^{2-}は 3.9 %と見積もられた。Ca^{2+}ドープ、アニオン不定性を入れた Na_3OBr についても、Br^-/O^{2-}サイト交換を仮定して同様に解析した。各試料についてのイオン伝導度測定結果は、当日発表する。

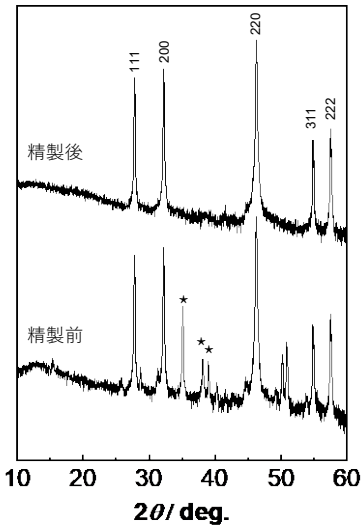


図 1:精製した Na_2O の XRD 測定結果

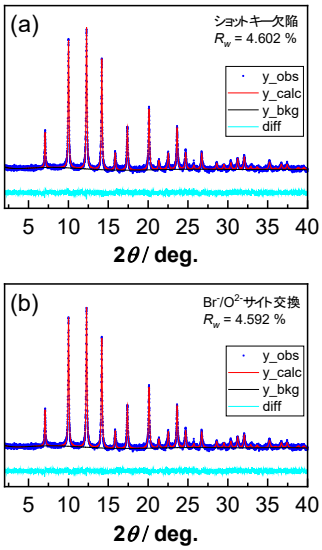


図 2:Na_3OBr の放射光 XRD の Rietveld 解析結果

４．参考文献

[1] Q. Zhao *et al.*, *J. Phys. Chem.* **126** (2022) 16546-16555. [2] Y. Sun *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141** (2019) 5640–5644. [3] Y. Wang *et al.*, *J. Power Sources,* **293** (2015) 735-740. [4] E. Ahiavi *et al.*, *J. Power Sources,* **471** (2020) 228489.

５．謝辞　本研究は JSPS 科研費基盤研究 B(JP22H02179)、内藤科学技術交流財団の助成を受けたものです。放射光 XRD 測定は SPring8 にて実施されました(課題番号 2022B1664)。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イミダゾールを構成要素とする Mg イオン伝導性分子結晶電解質の開発

桂川大渡[1]，塚田圭一[1]，○守谷誠[1]（静岡大[1]）

Development of Imidazole-Based Mg-Ion Conductive Molecular Crystalline Electrolyte
Hiroto Katsuragawa,[1] Keiichi Tsukada,[1] and Makoto Moriya[1] (Shizuoka Univ.,[1])

１．目的

固体中で Mg イオンを高速に拡散させる固体電解質材料の開発は、全固体マグネシウム電池の実現に向けた重要な課題となっている．ただし、二価カチオンとして振る舞う Mg イオンは、一価イオンである Li イオンに比べると、固体電解質中においてアニオン部位と強固な相互作用を形成する傾向がある．そのため、これまで数十年間にわたってセラミックス、ガラス、ポリマーといった材料からなる Mg イオン伝導性固体電解質の開発が試みられているが、固体中での高速 Mg イオン伝導の実現は容易ではないのが現状となっている．

このようななか、我々のグループでは新たな固体電解質材料の候補として、金属塩と小分子が結晶格子中で規則的に配列することによってイオン伝導パスを形成した分子結晶に注目してきた．主に Li 塩と小分子を組み合せた高速 Li イオン伝導性分子結晶の開発を検討してきたが、最近では出発原料に Mg 塩を用いることで、Mg イオン伝導性分子結晶の開発も試みている．その結果、$Mg\{N(SO_2CF_3)_2\}_2$ ($Mg(TFSA)_2$)とエーテル化合物あるいはイオン液体との組合せからなる新規 Mg イオン伝導性分子結晶電解質を得ることに成功している．ただし、ここまでに得られた分子結晶電解質の Mg イオン伝導性は、室温で 10^{-6} S cm^{-1} 程度にとどまるものであった[1]．そこで、本研究では Mg イオン伝導性の向上を目的として、比較的弱いルイス塩基として働くイミダゾール化合物に注目し、$Mg(TFSA)_2$ との自己集積化、結晶化を通した新規分子結晶電解質の開発を試みた．本発表では、得られた分子結晶電解質の結晶構造と電気化学的特性について紹介する．

２．実験

Ar 下において，$Mg(TFSA)_2$ と 1,2-ジメチルイミダゾール(Me_2Im)をモル比 1:5 で混合し加熱することにより，粘性の高い無色透明の液体を得た．この液体を室温下で静置することにより，$Mg(TFSA)_2(Me_2Im)_5$ を単結晶として得た．得られた結晶を用いて−120 ºC で単結晶 X 線構造解析を行うことにより，この化合物の結晶構造を明らかにした．また，結晶を粉砕した後，油圧プレスを用いて円盤状に加圧成型した試料を用いて電気化学測定を行った。

３．結果および考察

示差走査熱量測定の結果から，ここで得られた $Mg(TFSA)(Me_2Im)_5$ は 90 °C 付近に融点を有することが確認された．Figure 1 には，単結晶 X 線構造解析により明らかにした $Mg(TFSA)(Me_2Im)_5$ の結晶構造を示す．Mg イオンは歪んだ三方両錐型の五配位構造をとっており，いずれの配位座も 1,2-ジメチルイミダゾールの窒素が占めていることが明らかになった．また，二分子の TFSA アニオンは Mg イオンと相互作用することなく，格子中で遊離した状態で存在していた．得られた結晶を粉砕した後，円盤状に加圧成型した試料を用いて交流インピーダンス測定を行ったところ，この分子結晶が室温付近で 10^{-4} S cm^{-1} 程度という，比較的高いイオン伝導性を示すことが確認された．

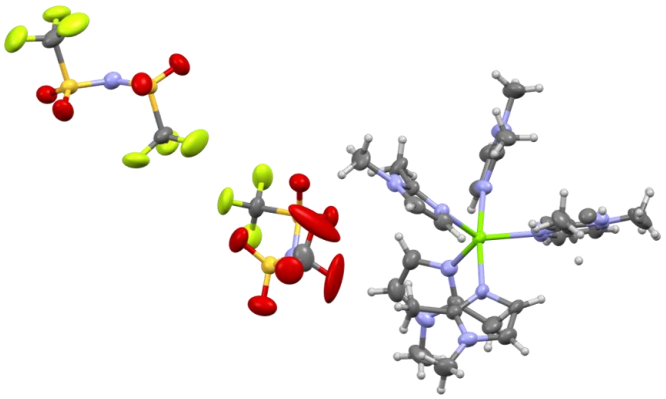


Fig. 1. Crystal structure of $Mg(TFSA)_2(Me_2Im)_5$ (Mg: green, C: gray, N: blue, O: red, F: light green, S: yellow, H: white)

(1) 例えば、S. Mori, T. Obora, M. Namaki, M. Kondo, M. Moriya, *Inorganic Chemistry*, **61**, 7358-7364 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

新規複合酸フッ化物の合成および反応挙動の解明

○稲熊 宜之[1]，山本 和広[1]，三村 和仙[1]，勝又 哲裕[2]，小林 慎太郎[3]，河口 彰吾[3]
(学習院大[1]，東海大[2]，高輝度光科学研究センター[3])

Synthesis and elucidation of the reaction behavior of novel oxyfluorides
Yoshiyuki Inaguma,[1] Kazuhiro Yamamoto,[1] Takanori Mimura,[1] Tetsuhiro Katsumata,[2]
Shintaro Kobayashi,[3] and Shogo Kawaguchi[3] (Gakushuin Univ.,[1] Tokai Univ.,[2] JASRI[3])

１．目的

異種アニオンを含む複合アニオン化合物において，単アニオン化合物のアニオンの一部を別のアニオンで置換し物性を制御できることにとどまらず，アニオンの複合化に起因する新たな機能の発現が期待されている[1]. 一方, 単アニオン化合物に比べて複合アニオン化合物の合成の難易度が高く, 機能開拓が不十分である．我々はこのような背景を踏まえて化学結合を意識し，HSAB 則を用いたアプローチにより新規酸フッ化物の探索・合成を行っている．HSAB 則では，化学的に硬いカチオンは硬いアニオンと，軟らかいカチオンと軟らかいアニオンと結合することにより安定化すると考える[2]. HSAB 則に基づく元素選択により酸フッ化物の安定化が可能ではないかという仮説をもとに，軟らかい Ag^+と硬い F^-からなる AgF と Ag^+よりも硬い Ti^{4+}と F^-よりも軟らかい O^{2-}からなる TiO_2 を反応させることにより，ペロブスカイト型酸フッ化物 $AgTiO_2F$ の合成に成功し[3]，HSAB 則に基づく酸フッ化物の探索の有効性が示された．さらに，酸フッ化物の生成がどのように進行するのかということに興味がもたれる．そこで，本研究では HSAB 則を用いたアプローチにより新規酸フッ化物の探索を行うとともに $AgTiO_2F$ の反応過程を調べ，化学結合を理解することを目的とした．

２．実験

Ar 雰囲気(H_2O < 1 ppm)のグローブボックス内で，出発原料である AgF と TiO_2 を混合し，片側を閉じた Ni 管(外径 0.7 mm，内径 0.6 mm)に混合粉末を詰め，もう片方を閉じた．それを石英ガラスキャピラリー（外径 1.5 mm，肉厚 0.01 mm）に入れ，Ar ガス封入（Ar: 50 kPa）したものを測定試料とした．SPring-8 BL02B2 において電気炉で加熱し，昇温(10 ºC/min)時に放射光 X 線回折測定(λ = 0.500 Å)を行った．

３．結果および考察

図 1 に X 線回折パターンの温度変化を示す．図1からわかるように, $AgTiO_2F$ は AgF と TiO_2 から直接生成するのではなく，150-350 ºC で一旦 Ag_3TiOF_5 と Ag_2O が生成する(式 1). Ag_2O の生成は HSAB 則に基づいた考えの妥当性を支持するものである．その後 350 ºC 付近でこれらと TiO_2 が反応し $AgTiO_2F$ が生成している(式 2).

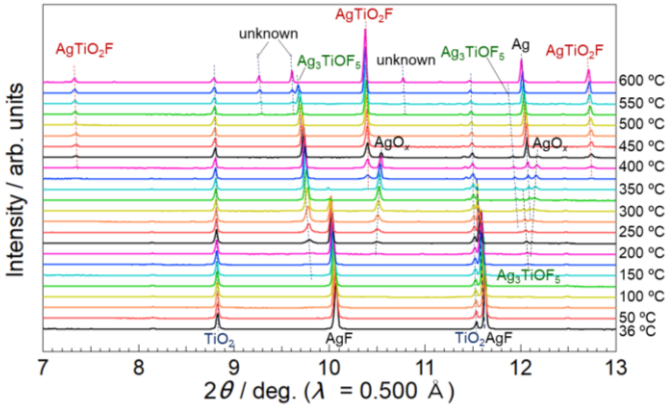


Fig.1 In-situ XRD patterns for the formation of $AgTiO_2F$.

また，2θ =10.5 および 12.0 º 付近のピークは温度とともに高角側にシフトし，異常な挙動を示した．これらのピークは酸化銀に由来し，ピークシフトの挙動は酸素量変化に対応すると考えられる．このように Ag を含む酸フッ化物では Ag_2O が酸素を放出して分解する過程 (式 3, 4) を含み，固相だけでなく気体の酸素も反応に関与することが示唆された．さらに，525 ºC 以上で未知相が出現し，新たな酸フッ化物の可能性がある．

$$150-350\ ^\circ\mathrm{C}: \quad 5\,AgF + 5\,TiO_2 \rightarrow Ag_3TiOF_5 + 4TiO_2 + Ag_2O \quad (1)$$

$$350-575\ ^\circ\mathrm{C}: \quad Ag_3TiOF_5 + 4TiO_2 + Ag_2O \rightarrow 5\,AgTiO_2F \quad (2)$$

$$2\,Ag_2O \rightarrow 4\,Ag + O_2 \quad (AgO_x + O_2) \quad (3) \qquad Ag_2O \rightarrow p\,Ag + (2-p)\,AgO_x + [\{1-(2-p)x\}/2]O_2 \quad (4)$$

(1) H. Kageyama et al., *Nat. Commun.* **9**, 772 (2018).
(2) R. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963). ; R. Pearson, *J. Chem. Educ.* **64**, 561(1987).
(3) Y. Inaguma, K. Sugimoto, and K. Ueda, *Dalton Trans.* **49**, 6957 (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1

座長:上野 和英(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 08:45 ～ 09:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H01(一般講演)] 不凍性の高濃度 $K_4P_2O_7$水系電解液の特性評価

Evaluation of anti-freezing highly-concentrated aqueous $K_4P_2O_7$ electrolytes

○陶山 博司[1,2]、佐藤 茂樹[1]、松永 朋也[1]、井上 俊彦[1]、池澤 篤憲[2]、荒井 創[2] （1. トヨタ自動車株式会社　先端材料技術部、2. 東京工業大学　物質理工学院）

08:45 ～ 09:00

[1H02(学生講演)] アニオン混合による低融点 Li塩の創製・物性評価及び超高濃度電解液への展開

○増井 梨乃[1]、横山 祥希[1]、古居 玲大[1]、高橋 圭太朗[1]、早水 紀久子[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

09:00 ～ 09:15

[1H03(学生講演)] 非対称アニオンを有する Na塩を用いた EC系濃厚電解液の物性及び更なる高濃度化に向けた低融点混合塩の創製

○横山 祥希[1]、増井 梨乃[1]、古居 玲大[1]、高橋 圭太朗[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

不凍性の高濃度 $K_4P_2O_7$ 水系電解液の特性評価

○陶山　博司[1,2]，佐藤　茂樹[1]，松永　朋也[1]，井上　俊彦[1]，池澤　篤憲[2]，荒井　創[2]
（トヨタ自動車　先端材料技術部[1]，東京工業大学[2]）

Evaluation of anti-freezing highly-concentrated aqueous $K_4P_2O_7$ electrolytes
Hiroshi Suyama,[1,2] Shigeki Sato,[1] Tomoya Matsunaga,[1] Toshihiko Inoue,[1] Atsunori Ikezawa,[2] and Hajime Arai[2]
(Toyota Motor Corporation, [1] Tokyo Institute of Technology[2])

1．目的

近年、カーボンニュートラルに向けて再生可能エネルギーや電動車両の開発は加速し、それらに求められる蓄電池の低資源リスク・低コスト化が特に重要視されている。製造工程の CO_2 排出削減という観点からも、水溶液系の電池は魅力的である反面、電池電圧が水の電気分解の 1.2 V に制約されて低いという問題があった。これに対し、L.Suo らは Water-in-salt 電解液(WISE)と名付けた濃厚水系電解液が、水系の電池電圧を拡大出来る事を報告した[1]。しかし、一般的な WISE は濃厚が故に僅かな温度低下で塩が析出するなど低温安定性に乏しく、実用化困難であった。本研究ではガラス形成材としても知られるピロリン酸アニオンからなる $K_4P_2O_7$ の濃厚水溶液が WISE としての電位窓拡大効果を示すと共に、-60℃でも凍結しない高い低温安定性を示すなどの各種特性の発見について報告する。

2．実験

電解質には $K_4P_2O_7$ (Sigma-Aldrich) を用い、0.5 mol/kg から飽和濃度近傍の 6 mol/kg の範囲で各濃度の水溶液を調整した。各濃度の電位窓評価は作用極に Ni 箔、対極に Ni メッシュを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)で行った。参照極に銀塩化銀電極(Ag/AgCl +0.2 V vs. SHE)を用い、すべての電位は Ag/AgCl 基準で示している。電位の掃引は開回路電位（OCP）から酸化側・還元側の掃引方向でそれぞれ別のセルを用い、掃引速度 1 mV/s にて酸化・還元側それぞれで±0.5 mA/cm^2 程度をカットオフ電流として評価を行った。低温側の温度安定性は示唆走査熱量測定（DSC）を用い、1℃/min で RT→-120℃と走査する事で評価を行った。

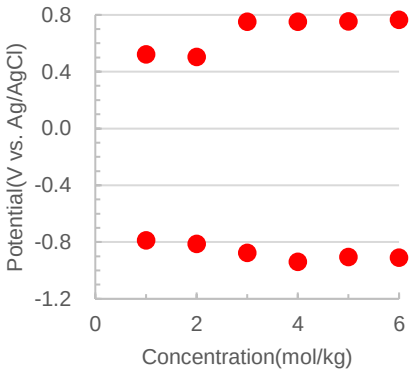


Fig. 1. $K_4P_2O_7$ 電解液濃度と酸化・還元の電位窓の関係

3．結果および考察

Fig. 1 に、$K_4P_2O_7$ 電解液濃度と酸化・還元電位窓の関係を示す。各電位は非ファラデー電流からファラデー電流に変曲する直前の $dj/dE \fallingdotseq 0$ の電位を読み取っている。2 mol/kg までは濃度が上昇してもトータルの電位窓は約 1.3 V でほぼ変化しなかったが、さらに濃度が増加すると還元側は-0.79 V から-0.88 V と徐々に拡大し、4mol/kg 以上では-0.9 V で一定となった。また、酸化側では 3 mol/kg 以上から+0.50 V だったのが+0.75 V にシフトして一定の値となった。その結果、トータルの電位窓が約 0.3 V 拡大して約 1.6 V となった。Fig. 2 に、$K_4P_2O_7$ 電解液濃度と結晶化温度 T_c・ガラス転移温度 T_g の関係を示す。Tc は濃度の上昇に伴い-12℃から-59℃まで徐々に低下したが、3.5 mol/kg 以上で完全に消失した。これに対し、Tg は 3.5 mol/kg 未満までは-77℃でほぼ一定だったが、3.5 mol/kg で急激に-93℃まで低下した後に、濃度上昇に伴い-64℃まで増加した。興味深い事に、$K_4P_2O_7$ 電解液は濃度によらず、低温側で一切の塩の析出が生じなかった。発表では、このような濃度上昇に対する電位窓や Tc, Tg の変化と、^{1}H-NMR や Raman によって明らかとなった $K_4P_2O_7$ 濃厚溶液が示す特異な性質との関係についても紹介する。

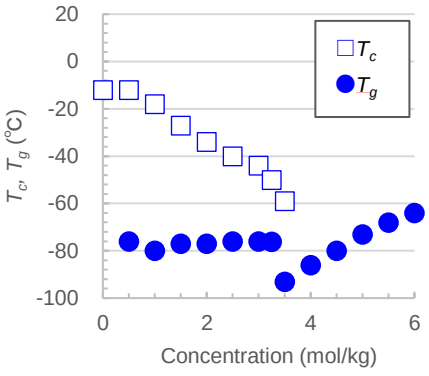


Fig. 2. $K_4P_2O_7$ 電解液の濃度と結晶化温度 Tc・ガラス転移温度 Tg の関係

(1) L. Suo, et al., *Science*, **350**, 6263(2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン混合による低融点 Li 塩の創製・物性評価及び超高濃度電解液への展開

○増井梨乃，横山祥希，古居玲大，高橋圭太朗，早水紀久子，関志朗(工学院大先進工)

Preparation of Low Melting Lithium Salt by Anion Mixing and Evaluation for Physical Properties of Their Highly-Concentrated Electrolytes

Rino Masui, Yoshiki Yokoyama, Reita Furui, Keitaro Takahashi, Kikuko Hayamizu and Shiro Seki
(Kogakuin Univ.)

1．目的

リチウムイオン電池の用途拡大に向け，高エネルギー密度な次世代蓄電池の開発が進んでいる．特に，EV の普及等により，二次電池の各材料に求められる性能は一層高度化している．近年，電解液の高濃度化により特異なイオン伝導機構が発現し，リチウムイオン輸率の上昇，揮発性・燃焼性の低減等の新機能を有することが報告されている [1]．一方で，高濃度化に伴い電解液の融点が上昇し，常温での固化及び粘性の増加等の課題も残されている．そこで本研究では非対称アニオン構造によるエントロピーの増大と複数の Li 塩の混合による共融効果を利用し，電解液の更なる高濃度化に向けた低融点混合塩を提案する．本研究ではアニオン構造の異なる 3 つの Li 塩を用いて，均一な混合塩の調製方法・評価方法の検討を行った．また，更なる電解液の高濃度化に向け，電解質塩として比較的融点の低い $LiN(SO_2CF_3)(SO_2F)$ (LiFTA)を用いたエチレンカーボネート(EC)系高濃度電解液の基礎物性評価及び作製した混合塩の融点調査を行った．

2．実験

全ての電解質及び混合塩の調製は不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った．まず，376 K(Fig.1)に融点(T_m)を示す LiFTA を溶融温度域でパルス磁場勾配(PFG)-NMR を用いて，各核種の自己拡散係数(D)を測定した．次に，均一な混合塩の調製手法の検討として $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)と $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)を所定のモル比に混合しアセトニトリル(AN)に溶解した後，加熱により AN を留去した．AN の残留有無を熱重量分析 (TG-DTA)，共融効果を示差走査熱量測定(DSC)で評価した．更に，LiFTA と EC を用いて，LiFTA+xEC ($0.8 \leqq x \leqq 10$)の電解液を調製し，TG-DTA 及び DSC で熱物性，スタビンガー型粘度・密度計で粘度・密度をそれぞれ測定し，AC インピーダンス法によりイオン伝導度の測定を行った．

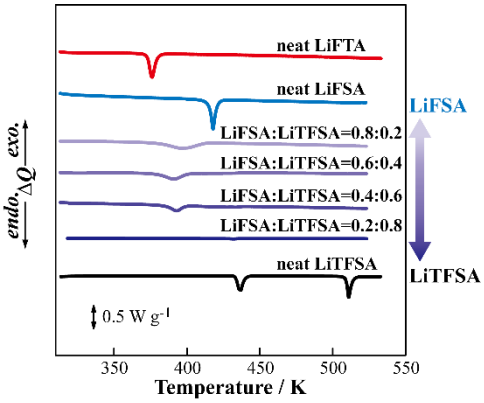


Fig.1 DSC thermograms each Lithium salts (LiFTA, LiFSA, LiTFSA) and mixed salts.

3．結果および考察

Fig.1 に LiFSA 及び LiTFSA を用いた 2 元系 Li 混合塩の DSC 曲線を示す．Li 混合塩の調製に用いた AN は TG-DTA と DSC で留去を確認した．よって，均一な混合塩の調製方法・評価方法が確立できたと考えられる．LiFSA と LiTFSA の混合により，共融効果を確認し，LiFSA : LiTFSA = 0.6 : 0.4 のモル比で調整した混合塩は 391 K と最も低い融点を示し，汎用的な 2 種の Li 塩の混合において，各塩の融点よりも低下する共晶融点降下が確認された．加えて，LiFTA を用いた電解液 LiFTA+xEC ($0.8 \leqq x \leqq 10$)は全ての組成において室温で液体状態を示した．Fig.2 に 303 K における LiFTA+xEC，LiFSA+xEC 及び LiTFSA+xEC 電解液の Walden plot を示す．LiFTA+xEC 電解液の高濃度化に伴い，理想線(Ideal line)に漸近した．これは LiFSA+xEC 電解液の先行研究と類似した傾向である [2]．LiFSA+xEC 電解液では高濃度化に伴い溶媒和構造の変化によるイオン伝導機構の変化が示唆されており，本研究で用いた LiFTA+xEC 電解液においても同様に溶媒和構造の変化によりイオン伝導機構が変化したと考えられる．

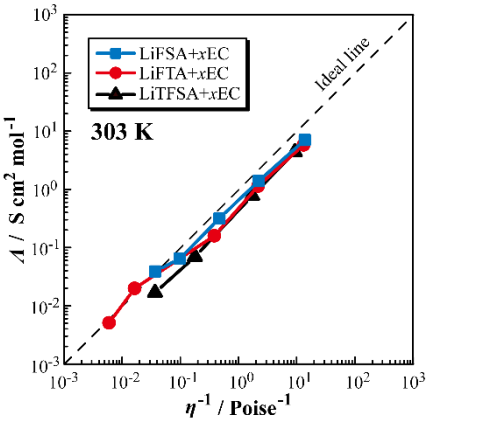


Fig.2 Walden plot of LiFSA+xEC, LiFTA+xEC and LiTFSA+xEC at 303 K.

(1) Y. Yamada, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **162(14)**, A2406-A2423 (2015).
(2) R. Furui, *et.al.*, *J. Phys. Chem. C,* submitted (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

非対称アニオンを有する Na 塩を用いた EC 系濃厚電解液の物性及び更なる高濃度化に向けた低融点混合塩の創製

○横山祥希，増井梨乃，古居玲大，高橋圭太朗，関志朗 （工学院大先進工）

Physical Properties for Concentrated Electrolytes Consisted of EC and Sodium Salts with Asymmetric Anions and Fabrication of Low-Melting Mixed Salts for Highly Concentrated Electrolytes

Yoshiki Yokoyama, Rino Masui, Reita Furui, Keitaro Takahashi, and Shiro Seki, (Kogakuin Univ.)

１．目的

高い資源性を持ち，安定供給可能な次世代型二次電池として，高性能な Na イオン電池の実用化が望まれている．また近年，電解液の高濃度化による熱安定性や耐酸化性の改善，特異的なイオン輸送機構の発現が報告されており，新たな電解液の設計指針として注目されている [1]． 一方，濃厚電解液は電解質塩の高濃度化に伴い，結晶化する温度が上昇するため，電解液の使用温度が限定されてしまう．そこで本研究では，電解質塩として $Na(CF_3SO_2)(FSO_2)N$ (NaFTA)，溶媒として，エチレンカーボネート(EC)を用いた濃厚電解液を提案する．NaFTA は濃厚電解液によく用いられる高解離性の Na 塩である $Na(FSO_2)_2N$ (NaFSA)や $Na(CF_3SO_2)_2N$ (NaTFSA)と構造が類似しており，FTA アニオン構造が非対称であるため，高い構造自由度を有し，電解液の更なる高濃度化が期待できる．また，この電解質塩はアニオン構造の特異性のために報告例は少ないため，EC 系 NaFTA 濃厚電解液の系統的な基礎物性評価を行った．また，電解液の更なる高濃度化に向けて，複数の電解質塩の混合によるエントロピー増大を利用した低融点混合塩の調製方法と評価方法も検討した．

２．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックス中にて，NaFTA と EC を任意のモル比で混合し，電解液 NaFTA+xEC ([EC]/[NaFTA]= x (x = 1.0, 2.0, 4.0, 5.0, 6.0, 10))を調製した．調製した電解液は熱物性を熱重量測定(TG-DTA)と示差走査熱量測定(DSC)，イオン伝導度(σ)を AC インピーダンス法，粘度(η)・密度(ρ)をスタビンガー型粘度・密度計により共々測定した．また，低融点混合塩の検討として，NaFSA，NaTFSA 及び NaFTA の 3 種の Na 塩を用いた．それぞれの Na 塩を所定のモル比で秤量し，均一に混合させるためアセトニトリル(AN)に溶解させた後，373 K で加熱し AN を留去した．作製した Na 混合塩の AN の残留を TG，融点 T_m を DSC を用いて評価した．

３．結果および考察

対称アニオンの電解液(NaFSA+xEC,NaTFSA+xEC)が室温で液体状態を示す組成は共に x = 4 以上であったのに対し，NaFTA+ xEC は x= 2 以上で液体状態を示した．これはアニオンの非対称性や CF_3 基の回転自由度が高いため，結晶のパッキングが阻害され，電解液の結晶化を抑制した結果と考えられる [2]．Fig.1 に横軸に η の逆数を，縦軸に当量イオン伝導度Λ_m を両対数プロットした NaFTA+xEC の 318 K における Walden plot を示す．高濃度化に伴い，プロットの傾きは変化し，x = 1.0 にかけて理想線に漸近した．高濃度域での溶液構造の変化が粘性の影響を受けにくいイオン伝導機構を発現させたと考えられる．混合塩の AN の留去は TG と DSC で確認できた．また，$(NaFSA)_{0.8}$ $(NaFTA)_{0.2}$ の T_m が最も低く 369 K であることが分かり，二元系 Na 混合塩において，100 ℃以下で溶融状態を保つ組成を確認した．一般に溶媒を含まない塩のみで溶液状態を示す物質で，融点が 100 ℃以下の場合には「イオン液体」と定義され，本研究ではこれに該当した [3]．蓄電池用電解質となりうる Na 系混合塩の創製に成功し，これは応用上の期待も高いと思われる．

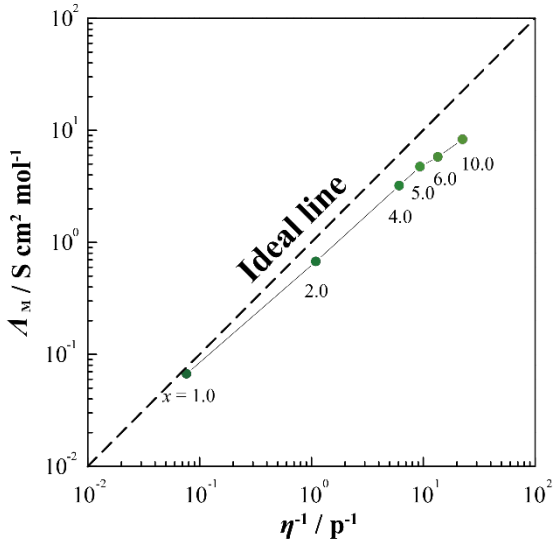


Fig. 1 Walden plot of NaFTA+xEC at 318 K.

(1) Y. Yamada, *et al*., *J Electrochem. Soc.,* **2015**, *162*, A2406-A2423.
(2) D. Reber, *et al*., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2022**, *11*, 4720-4725.
(3) J.S.Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, *4*, 73-80.

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

座長:関 志朗(工学院大学)【現地】

2023年3月27日(月) 09:30 〜 10:15 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H04(大会学生会員講演)] Building a Beyond Concentrated Electrolyte for High-Voltage Anode-Free Rechargeable Sodium Batteries

〇陸 子洋[1]、楊 慧[1]、周 豪慎[1] （1. 筑波大学）

09:30 〜 09:45

[1H05(学生講演)] Na metal deposition/dissolution behavior in ionic liquid electrolytes for high-energy sodium metal batteries

〇呉 聖安[1]、和田 知樹[1]、塩野谷 遥[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1]、萩原 理加[1] （1. 京都大学）

09:45 〜 10:00

[1H06(学生講演)] 高 Na^+濃度イオン液体を用いた Na二次電池における性能向上要因の検討

〇石尾 吉史[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] （1. 京都大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

1H04

Building a Beyond Concentrated Electrolyte for High-Voltage Anode-Free Rechargeable Sodium Batteries

Ziyang Lu[1,3], Huijun Yang[3], Haoshen Zhou[2], Eunjoo Yoo[1,3]
(Tsukuba Univ.[1], Nanjing Univ[2]. AIST[3])

1. Purpose

The anode-free (zero Na excess) battery is proposed to harvest the highest energy density and improved safety by using a bare Cu or Al current collector in the anode. However, gaining the highest benefits from an anode-free cell architecture demands the relentless challenge of reversibility/stability of Na-metal plating/stripping to be met. According to the report, 1M $NaPF_6$ in glymes (G2) electrolyte exhibits a very high Coulombic efficiency (CE).[1] But, ether solvents generally have poor oxidation stability and cannot pair with high voltage cathode such as generally used layered transition metal oxide and V-based fluorophosphate and all reported anode-free batteries have a low cut-off voltage below 4.0 V. Besides, even using a cathode with low operating voltage below 4.0 V, it still has limited lifespan of within 100 cycles due to the oxidative decomposition of the electrolyte. In this work, a novel electrolyte with solubility beyond the limit is first achieved by a 3A zeolite molecular sieve film in Na batteries. The well-defined pore size in zeolite gives a unique de-solvation process due to the size effect, which effectively improves the oxidation stability. Therefore, 4.0 V-class anode-free batteries are successfully constructed with lifespan of 250 cycles.

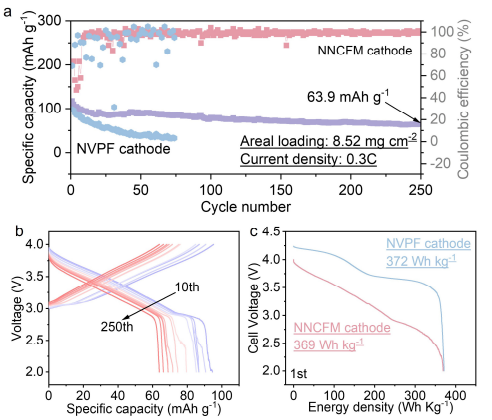


Fig. 1. a, The cyclic stability of anode-free Al-NNCFM full cells and Al-NVPF full cells with 3A zeolite modified electrolytes. b, Selected discharge/charge curves of Al-NNCFM full cells with 3A zeolite modified electrolytes. c, The galvanostatic discharge curves versus the gravimetric energy density.

2. Experiment

Zeolite film preparation: The zeolite powder was prepared by planetary ball milling. The rotational speed was controlled at 400 r.p.m. for 5 min followed by rest for 5 min and the total ball-milling time was 12 h. After ball-milling, the powder was heated at 200℃ for 24 h to remove trace amounts of moisture in the channel of zeolites. Then the zeolite powder was mixed with polyvinylidene fluoride (PVDF) with a ratio of 9:1 in N-methyl pyrrolidine solvents. The obtained slurry was homogeneously coated onto glass plate by a scraper and dried at 80 °C until the solvent was removed. Then soak the molecular sieve membrane in methanol for about 5 min and the zeolite film can be peeled off from the glass plate. The thickness of the zeolite film is about 30μm. The anode-free cells were first cycled at 50 μA cm^{-2} from 1 to 2 V for 10 cycles to remove any surface contamination and then cycling at a current density of 0.3C (1C=100 mA/g). For all batteries with 3A zeolite modified electrolytes, the zeolite film is used only on the cathode side and does not replace the separator.

3. Result and discussion

In the anode-free cell configuration, the 3A zeolite modified electrolyte was sandwiched between $NaCu_{1/9}Ni_{2/9}Fe_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NNCFM)/$Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ (NVPF) cathodes and carbon coated Al foil current collectors were used as anodes. As shown in Fig. 1a-1b, at a mass loading of 8.52 mg cm^{-2}, the NNCFM-based anode-free battery with cut-off voltage of 4.0V still maintains a capacity of 63.9 mAh g^{-1} after 250 cycles, which is close to the theoretical value (68.8 mAh g^{-1}) based on cathode capacity retention and the CE of anode. This further demonstrates that the high voltage stability and high CE of the Na anode can be simultaneously obtained. In this cell configuration, no additional Na metal is used, which substantially promotes the energy density of the full cell to 369 Wh kg^{-1} based on the mass of active electrode materials (Fig. 1c). Even for the NVPF-based anode-free cells with higher cut-off voltage, a high initial energy density of 372 Wh kg^{-1} can be reached.

The dramatically improved cycling stability in high-voltage anode-free batteries originates from the unique solvation structure provided by the 3A zeolite molecular sieve film. The well-defined pore size (3.2 Å) in zeolite gives a unique de-solvation process due to the size effect and highly aggregated solvation structures are trapped in its pores. Benefitting from the highly aggregated electrolyte configuration, it enables a dramatically improved oxidative stability for ether electrolytes. Therefore, attaching a 3A zeolite film on the surface of the electrode can effectively improve the oxidation stability of the electrolyte and the high-voltage anode-free battery can be constructed.

(1) Z. W. Seh, J. Sun, Y. Sun, Y. Cui, *ACS Cent. Sci.* **1**, 449, (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na metal deposition/dissolution behavior in ionic liquid electrolytes for high-energy sodium metal batteries

Shengan Wu, Tomoki Wada, Haruka Shionoya, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

E-mail: wu.shengan.34r@st.kyoto-u.ac.jp

1. Introduction

The low cost and abundance of Na resources make us consider sodium-ion batteries (SIBs) as desirable LIB alternatives.[1] Na metal has shown an impressive potential as a negative electrode material to build up high-energy sodium metal batteries (SMBs), while it can cause dendrite growth and dead Na, resulting in a low Coulombic efficiency.[2] Development of the electrolytes is an important strategy to optimize the interfacial behavior, but the highly flammable and volatile nature of traditional organic solvent electrolytes still impedes their practicality for broader operating temperatures.[3] Bis(fluorosulfonyl)amide ($[FSA]^-$)-based salt combined with 1-ethyl-3-methylimidazolium ($[C_2C_1im]^+$) ionic liquids are attractive for their excellent physicochemical properties such as reasonably high conductivity, low viscosity, and high electrochemical stability.[4] This work provides an in-depth perspective into the mechanisms behind SMBs using the Na[FSA]-$[C_2C_1im][FSA]$ ionic liquid (hereafter, Na[FSA]-IL). Na deposition/dissolution behavior was investigated from the aspects of the transport properties of Na^+ and the coordination structure. Full cells using Na/NVP (NVP = NASICON-type $Na_3V_2(PO_4)_3$) configuration with a restricted loading mass of Na metal can achieve outstanding cycleability and energy density.

2. Experimental

The Na[FSA]-IL was prepared by mixing the dried Na[FSA] and $[C_2C_1im][FSA]$ in the molar ratio of Na[FSA]-$[C_2C_1im][FSA]$ = 30:70. The organic electrolytes with or without additive were prepared by dissolving the corresponding salt ($Na[PF_6]$ or Na[FSA]) into the solvent. For full cell tests with NVP, the voltage range and C-rate were set to 2.4-3.8 V and the was 0.2C or 2C (1C = 117 mA $(g\text{-NVP})^{-1}$), respectively. The negative/positive electrode capacity (N/P) ratio is 1.97. Coordination structures of Na^+ in the IL electrolytes were investigated by means of Raman spectroscopy at different temperatures.

3. Results and Discussion

The Na[FSA]-IL can realize the higher Na deposition/dissolution efficiency in Al/Na half cells at 90 °C than those of the selected organic electrolytes ($Na[PF_6]$-EC/DMC with and without FEC and Na[FSA]-EC/DMC or DME). For the Na/Na symmetric cells, the Na[FSA]-IL at 90 °C exhibits stable cycling behavior over 300 cycles and low polarization (~35 mV). The interfacial resistance of the Na[FSA]-IL at 90 °C on the Na metal electrode is also significantly smaller than those in the other electrolytes at 25 °C.

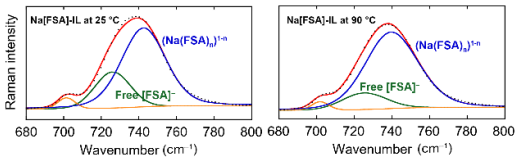


Fig. 1 Raman spectra of the Na[FSA]-IL at 25 °C and 90 °C.

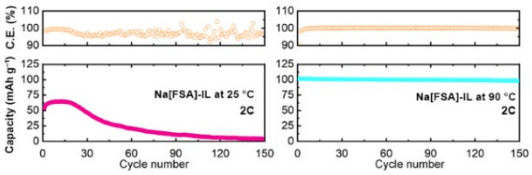


Fig. 2 The Coulombic efficiency and capacity transition of the Na/NVP full cell using the Na[FSA]-IL at 25 °C and 90 °C during 150 cycles.

The Raman spectra in Fig. 1 show that the intensity of the peak representing the free $[FSA]^-$ decreases when the temperature is increased. It can be rationalized that the stronger molecular vibration of $[FSA]^-$ at higher temperature can increases the number of $[FSA]^-$ coordinated around Na^+. Very low frequency-impedance spectroscopy (VLF-IS) measurements also confirmed that temperature elevation can improve the Na^+ transport capabilities of the Na[FSA]-IL electrolyte. The working mechanisms can be summarized that the Na[FSA]-IL 90 °C entails a facile charge-transfer process, enhanced Na^+ conduction in the IL, and the formation of optimized Na^+ coordination structures that embody an SEI layer can facilitates fast and uniform Na metal deposition, accompanied by Na metal dissolution with high Coulombic efficiency. Such phenomena all lead to the formation of an SEI layer that facilitates fast and uniform Na metal deposition, accompanied by Na metal dissolution with high Coulombic efficiency.

The cycleability of the Na/NVP cells using the Na[FSA]-IL at 25 °C and 90 °C are shown in Fig. 2. For the Na[FSA]-IL at 25 °C, the decreasing discharge capacity starts from around at the 20th cycle, showing the low capacity retention of 9.1% at 150 cycles. On the contrary, nearly no drop in discharge capacity is observed during measurements at 90 °C. In fact, the superior cycling characteristics at elevated temperatures are clearly displayed by the high capacity retention of 96.1% at the 150th cycle. The energy densities achieved in this work are 280 and 268 Wh $(kg\text{-Na+NVP})^{-1}$ in the Na[FSA]-IL at 90 °C and 25 °C, respectively, which are as high as 84% and 80% of the energy density of the anode-free full cell.

References

1) J. Tarascon, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 510.
2) B. Sun, P. Li, J. Zhang, D. Wang, P. Munroe, C. Wang, P. Notten, G. Wang, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1801334.
3) S. Choudhury, S. Wei, Y. Ozhabes, D. Gunceler, M. Zachman, Z. Tu, J. Shin, P. Nath, A. Agrawal, L. Kourkoutis, T. Arias, L. Archer, *Nat. Commun.* **2017**, 8, 898.
4) K. Matsumoto, J. Hwang, S. Kaushik, C. Chen, R. Hagiwara, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 3247-3287.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高 Na^+濃度イオン液体を用いた Na 二次電池における性能向上要因の検討

○石尾吉史，山本貴之，野平俊之（京都大学）

Factors enhancing the performance of sodium secondary batteries using ionic liquids with high Na^+ concentrations

Yoshifumi Ishio, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

１．目的

近年，再生可能エネルギーの普及に伴い，大型二次電池に注目が集まっている．リチウム二次電池が大型二次電池の有力候補として期待されている一方，希少資源や可燃性電解液の使用という課題もある．そこで当研究グループでは，高い安全性と優れた電解液特性を持つ FSA 系イオン液体(FSA = bis(fluorosulfonyl)amide)を用い，資源の豊富なナトリウムを電荷担体とするナトリウム二次電池の研究を進めてきた[1]．これまでに我々は，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)イオン液体電解液を用いた場合，電解液中の Na^+濃度の増加に伴い，Na^+伝導率が低下するにもかかわらず，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]．一般的に，電荷担体のイオン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的とし，まず電解液中の Na^+濃度の違いが HC/$NaCrO_2$ フルセル (HC = hard carbon)の充放電特性に与える影響について調べた．次に，様々な Na^+濃度におけるバルク電解液のラマン分光分析，および充放電中における $NaCrO_2$ 正極／電解液界面近傍の *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考察した．

２．実験

正極の $NaCrO_2$ 電極は，$NaCrO_2$ 粉末，アセチレンブラック (AB)粉末および PVdF (polyvinylidene difluoride)を，負極の HC 電極は，HC 粉末と CMC (sodium carboxymethyl cellulose)を所定の重量比で混合した合剤電極を使用した．電解液は Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (モル分率 x(Na[FSA]) = 0.20, 0.40)を使用した．HC/$NaCrO_2$ フルセルの充放電試験は，正極と負極の電位挙動を分離して制御・評価するため，参照極に Na 金属を用いた三極式セルを用いて行った．また，*in-situ* ラマン分光分析では，専用の三極式ラマンセルを準備し，参照極に Na 金属を用いた Na/$NaCrO_2$ ハーフセルを構築した．所定の条件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．全ての測定は 333 K で行った．

３．結果および考察

ハーフセル試験の結果，$NaCrO_2$ および HC の可逆容量は，それぞれ 100 mAh (g-$NaCrO_2$)$^{-1}$ および 275 mAh (g-HC)$^{-1}$ であった．この結果から，N/P 比($R_{N/P}$)が $R_{N/P}$ = 0.90 ± 0.02 となるように HC/$NaCrO_2$ フルセルを構築した．Fig. 1 に，HC/Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20)/$NaCrO_2$ フルセルの 333 K における 0.2–4C での放電曲線を示す．充電レートは 0.2C で固定した．0.2C 放電時の容量は 87 mAh (g-$NaCrO_2$)$^{-1}$ であったが，放電レートの上昇に伴って正極側で顕著に分極が大きくなり，4C 放電時には 30 mAh (g-$NaCrO_2$)$^{-1}$ まで容量が低下した．一方，x(Na[FSA]) = 0.40 の電解液を用いたフルセルでは，正極側に大幅な分極の増大は確認されず，電解液の Na^+濃度が高速放電時の正極挙動に大きく影響を与えることが分かった．当日は，Na/$NaCrO_2$ ハーフセルで行った正極／電解液界面の *in-situ* ラマン分光分析の結果についても発表する予定である．

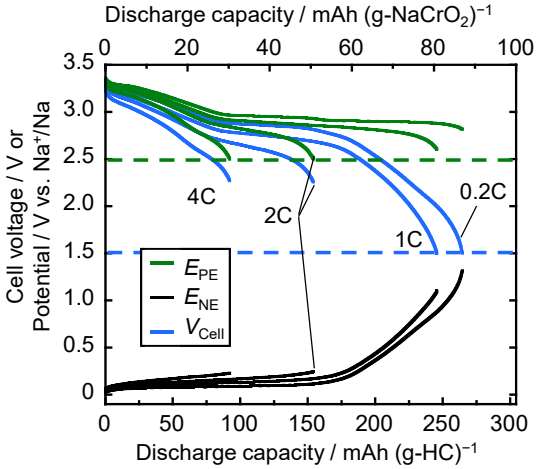


Fig. 1. Discharge curves of HC/Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20)/$NaCrO_2$ full-cell at 333 K and current rates of 0.2–4C (1C = 100 mA (g-$NaCrO_2$)$^{-1}$). Charge rate was fixed at 0.2C.

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

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション3

座長:松本 一彦(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:30 〜 11:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H07(学生講演)] Li系及び Na系高分子固体電解質におけるオペランドラマン分光計測手法を用いた界面反応に伴う電解質構造の過度的変化の抽出

○平岡 紘次[1]、高橋 圭太朗[1]、大竹 祐衣[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学大学院）

10:30 〜 10:45

[1H08(学生講演)] 超高濃度電解液含有ゲル電解質の創製及び固体化が物理化学特性に与える影響

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

10:45 〜 11:00

[1H09(大会学生会員講演)] アミンの四級化による高分子架橋反応を用いた高 Li塩濃度ゲル電解質の創製

○小西 佑加子[1]、田崎 菜摘[1]、小久保 尚[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）

11:00 〜 11:15

[1H10(大会学生会員講演)] シングルイオン伝導性ポリマー電解質におけるイオン間相互作用と伝導特性の解明

○香川 優太[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1] （1. 工学院大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

Li 系及び Na 系高分子固体電解質におけるオペランドラマン分光計測手法を用いた界面反応に伴う電解質構造の過渡的変化の抽出

○ 平岡 紘次、高橋 圭太朗、大竹 祐衣、関 志朗 (工学院大院工)

Extraction for transient change of electrolyte structure with interfacial reactions by using *Operando* Raman spectroscopy in Li-, Na-based solid polymer electrolytes

Koji Hiraoka, Keitaro Takahashi, Yui Otake and Shiro Seki (Kogakuin University)

1．目的

近年、Li-ion 電池 (LIB)をはじめとする蓄電池の更なる高性能化には正極、負極、電解質の材料探索に加えて、これらにより形成される電極/電解質の界面反応の制御による内部抵抗の低減やサイクル特性の向上が重要となる。しかし、汎用的 LIB の電極界面反応ではカチオンの輸送、溶媒和/脱溶媒和、酸化還元及び電解質の分解反応等が同時に進行し、極めて複雑となる。他方、金属電極との高い電気化学安定性を有するポリエーテル系高分子固体電解質 (SPE)はカチオンがエーテル酸素と溶媒和し、イオン伝導性が発現するため、種々のイオン伝導性固体電解質の創製を可能とするが、Na 系 SPE の界面抵抗は Li 系より約 100 倍の高い値を示す[1]。従って、界面反応は種々の電気化学反応が同時進行するだけでなく、カチオン種毎に大きく異なると推察される。そこで、本研究では界面反応に伴う電解質内のイオン濃度変化に着目し、これを直接観測できる新規オペランドラマン分光計測手法を用いた Li 系及び Na 系 SPE 内部の過渡的変化の抽出を目的とした。

2．実験

Li 系及び Na 系 SPE (厚み ：0.5 mm)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)、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。作製した SPE (塩濃度 ：[*M*]/[O] = 0.02-0.16)は静的環境下での溶媒和構造及び塩解離性を推定するため、ラマン分光測定 (NRS-4500、Jasco)を実施した。加えて、電気化学反応下における SPE 内の濃度変化の観測に向け、[*M*| P(EO/PO)-*M*TFSA ([*M*]/[O] = 0.02、0.10、0.16)|*M*]対称セルを作製し、60ºC で 12 h のアニール後、9 mm×9 mm の短冊状に打ち抜いた。対称セルは石英ガラスの観察窓を有する特殊セルに導入し、ポテンショスタット (HZ-7000、Hokuto Denko)に接続した。オペランドラマン分光測定において、ラマンスペクトルは SPE 内の作用極 (W. E.)及び対極 (C. E.)近傍、電解質中央部に対して、室温で+100 mV 又は+300 mV、8 h の定電圧印加下で、0-1 h、1-2 h、3-8 h 期間を其々、15 min、30 min、60 min 毎に取得された。ラマン分光測定時の光学分解能及び照射レーザー径は 2400 mm^{-1} のグレーティング、φ100 μm のスリット、100 倍の対物レンズを用いて、其々、約 4.7 cm^{-1}、約 1 μm と算出された。取得された全てのラマンスペクトルは標準試料 (ポリプロピレン)のピーク位置、SPE 内の CH_2 バンド (1440 cm^{-1}-1500 cm^{-1})のピーク面積で規格化された。

3．結果および考察

P(EO/PO)-*M*TFSA 系のラマンスペクトルは約 740 cm^{-1} に TFSA アニオンの SNS-CF_3 振動に由来するピークを示し、このピーク面積は塩濃度に伴い増加するため、界面反応による濃度変化の評価指標として適用可能と考えられる[2]。[*M*| P(EO/PO)-*M*TFSA ([*M*]/[O] = 0.10)|*M*]セルのオペランドラマン分光測定において、TFSA アニオンの初期状態からのピーク面積変化 (A/A_0)と時間の関係を Fig. 1 に示す。Li 系及び Na 系 SPE の双方の A/A_0 は、電解質中央部では時間に依らずほぼ一定値を示した一方、W. E.及び C. E.近傍では其々、低下/上昇傾向が明確に観測された。本測定において、W. E 側及び C. E 側のカチオン濃度は電圧印加により其々、低下/上昇すると予測されるため、TFSA アニオンはカチオンと協同的に輸送されている可能性が考えられる。また、Li 系 SPE の A/A_0 では約 3600 s まで顕著に変化した後、一定値を示したが、Na 系 SPE ではこの時間以降も変化が観測された。従って、Li^+及び Na^+の溶媒和環境は異なり、これが定常状態に至るまでの濃度変化過程にも強く影響を与えると示唆された。当日は Li 系及び Na 系 SPE の塩濃度依存性が界面反応に伴う濃度変化に与える影響も併せて報告する。

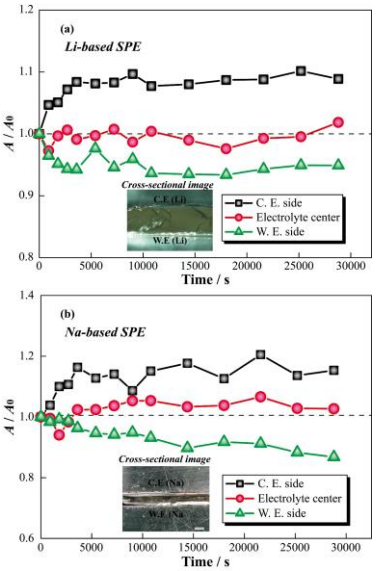


Fig. 1 Relationship between peak area changes of TFSA anion and voltage applied (+100 mV) time in the Li- (a) and Na-based (b) SPEs.

1. K. Hiraoka, *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 060501 (2021).
2. I. Rey, *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3034 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超高濃度電解液含有ゲル電解質の創製及び固体化が物理化学特性に与える影響

○茂木麟太郎，古居玲大，高橋圭太朗，早水紀久子，関志朗（工学院大先進工）

Preparation of Solid Electrolytes Containing Highly Concentrated Electrolytes and Effects of Solidifying on Physicochemical Properties

Rintaro Mogi, Reita Furui, Keitaro Takahashi, Kikuko Hayamizu, and Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

１．目的

現在、実用化されているリチウムイオン電池の電解液には可燃性の有機溶媒が使用されている。近年、リチウムイオン電池の高性能化に向け、従来の電解液と比べリチウム塩の濃度を高めた「超濃厚電解液」が新規電解液の設計手法として注目を集めている[1]。電解液の高濃度化は熱安定性の改善や実効的な電位窓を大幅に拡張させる等、従来の電解液にはない特徴が明らかになっているが、濃厚電解液の溶媒和構造に関する分子レベルの情報は限られているのが現状である。一方、有機溶媒の使用はリチウムイオン電池の液漏れによる発火を引き起こす要因であり、今後の大型化や用途拡大に向け、安全性の確保は非常に重要な課題である。本研究では、高濃度電解液の特異的な溶液構造を維持しながら、固体化する試みとして、エチレンカーボネート(EC)-LiN(SO_2F)$_2$(LiFSA)超高濃度電解液をポリエーテル系高分子中で重合させた高分子固体電解質の物性、構造評価を行った。これにより、二次電池の安全性の向上及び高性能化に資する電解質設計を得ることを目的とした。

２．実験

全ての固体電解質の調製は不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。電解液は LiFSA と EC を用いて、以下の組成で調製した(LiFSA+*x*EC (0.8≦*x*≦4))。調製した電解液とポリエーテル系マクロモノマー(P(EO/PO))を 80:20 (wt%)に混合し、光架橋開始剤の DMPA を加えた。得られた溶液をガラス板間に 1 mm の厚さになるよう調製し、UV 照射を 5 分間行い、固体電解質膜を得た。作製したゲル電解質は熱重量測定(TG-DTA)によって熱安定性の評価及び、ラマン分光測定により溶液構造の解析を行った。

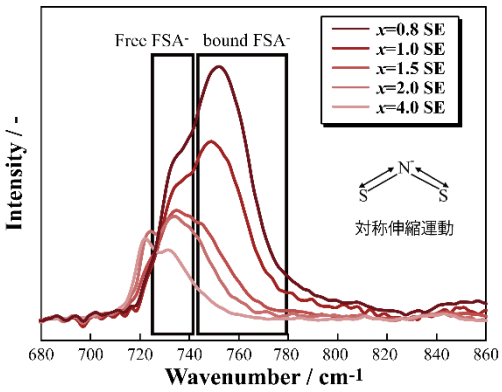


Fig.1 Raman spectra of 8(LiFSA+*x*EC)+2P(EO/PO)SE.

３．結果および考察

Fig.1 に作製した固体電解質のラマンスペクトルの結果を示す。780 cm^{-1} には FSA^-の S-N-S 対称伸縮運動に対応するピークが観測された。塩組成の高濃度化に伴って FSA^-のピークは高波数側にシフトした。また、高濃度化によって、遊離(Free) FSA^-の割合が減少し、束縛(bound) FSA^-の割合が増加した。結果としてバルク中のアニオンの配位性が強まったことが確認され、凝集体構造の形成が示唆された。

Fig.2 に熱重量測定(TG)の結果を示す。電解質の高濃度化に伴い、熱安定性が向上した。これは Fig.1 より高濃度化に伴い、凝集体構造が形成され、Li^+-EC 間に強い相互作用が働き、より強固な錯体を形成したためと考えられる。また、LiFSA+*x*EC 系電解液において、Free EC の減少によって熱安定性が改善することが確認されている[2]。以上の結果より、固体電解質の溶液構造の変化が熱安定性を改善させることが示唆された。また LiFSA+*x*EC 系電解液では熱重量減少は多段的に起こり、微視的な熱安定性の勾配があったが、作製した固体電解質では一律な重量減少挙動が観測されたため、電解質内での相分離が起きておらず、溶媒成分(活量)は概ね消失したことが示唆された。よって本電解質は全固体電池への適用が期待される。

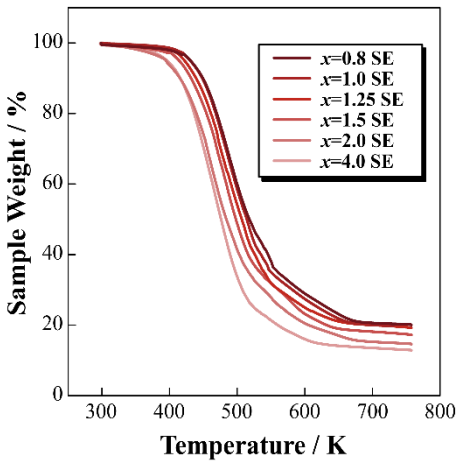


Fig.2 TG-curves of 8(LiFSA+*x*EC)+2P(EO/PO)SE.

(1) Y. Yamada, A. Yamada, *J.Electrochem. Soc.*, **162(14)**, A2406-A2423 (2015).
(2) R. Furui, *et.al*, *J. Phys. Chem. C*, Submitted (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミンの四級化による高分子架橋反応を用いた高 Li 塩濃度ゲル電解質の創製

○小西佑加子[1]，田崎菜摘[1]，小久保尚[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]）

A Novel Gel Polymer Electrolyte Containing High Concentration Li Salt/Sulfolane Electrolytes with Crosslinking Reaction by Quaternization of Amine Side Chains

Yukako Konishi,[1] Tasaki Natsumi,[1] Hisashi Kokubo,[1] Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2]
(Department of Chemistry and Life Science,[1] Institute of Advanced Science,[2] Yokohama National Univ.)

1．目的

高分子ゲル電解質は高分子網目に電解液を保持させた半固体材料であり、優れた柔軟性や自己支持性を持ち、電解液の液漏れを防ぐことができる[1]。当研究室では、スルホラン(SL)を溶媒に用いた高 Li 塩濃度電解液中において、Li^+イオンの配位子交換により、Li^+イオンが溶媒やアニオンよりも速く拡散するホッピング伝導機構を発現し、この特異な輸送機構によって電解液の Li^+イオン輸率が高くなる($t_{Li^+}^{PP} > 0.5$)ことを報告している[2]。本研究では、アミンの四級化による架橋反応(**Fig. 1**)を利用した二官能性高分子架橋剤を用いて、側鎖にアミンを有する種々の直鎖高分子でスルホラン系濃厚電解液を保持させた新規ゲル電解質を開発し、その機械特性や電気化学特性について検討した。また、高分子側鎖の Li^+イオンへの配位性の違いがゲル電解質内のイオン輸送特性に及ぼす影響についても検討した。

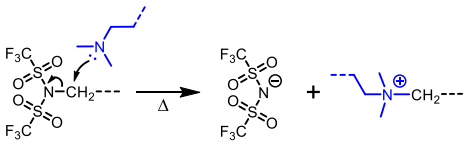


Fig. 1 Reaction mechanism of crosslinking using quaternization of amine side chain.

2．実験

LiTFSA とスルホラン(SL)をモル比 1:3 で混合して電解液[Li(SL)3][TFSA]を調製した。高分子はホモポリマー(PDMAEMA)及びランダム共重合体[Poly(DMAEMA-MMA), Poly(DMAEMA-TFPMA)]ともにフリーラジカル重合で合成した。高分子濃度が 20 wt%になるように電解液及び関東化学㈱より提供された架橋剤 *N,N,N′,N′*-tetra(trifluoromethanesulfonyl)-dodecane-1,12- diamine (C12TFSA)を混合し、シャーレ上にキャストした後、加熱により架橋反応を進行させ、ゲル電解質を得た。電気化学測定にはアルゴン雰囲気グローブボックス内で円盤状に打ち抜いたゲル電解質を用いて電気化学セルを作製し、測定を行った。^{7}Li NMR は二重管を用いて内管に基準物質(LiCl in D_2O)、外管にサンプルを入れて測定した。

3．結果および考察

Table 1 に各種ゲル電解質の Li^+イオン輸率($t_{Li^+}^{PP}$)を示す。ホモポリマーゲル(PDMAEMA gel)では未架橋のアミン側鎖が Li^+イオンに配位していると考えられ、三種の中で最も低い値を示したが、Li^+イオンに弱配位性モノマーMMA 及び TFPMA との共重合体ゲルでは、ホモポリマーに比べて輸率の向上が見られ、濃厚電解液由来の輸送特性を維持できていると考えられる。高分子側鎖の配位性をより議論するため、^{7}Li NMR 測定により各高分子(PDMAEMA, PMMA, PTFPMA)を溶解させた電解液中の Li^+イオン周りの電子密度について調査した(**Fig. 2**)。電解液由来の Li^+イオンのシグナルは、高分子と混合することで Li^+イオンとアニオン間の解離が促進されて低磁場側にシフトし、そのシフト差の大きさは PDMAEMA＞PMMA＞PTFPMA であった。特に、PDMAEMA 溶液では、Li^+イオンに配位力のあるアミン側鎖が Li^+イオンの溶媒和構造に侵入し、Li^+イオンと TFSA アニオン間の解離性を高めたと考えられる。一方で弱配位性の PTFPMA 溶液では、電解液の溶媒和構造に高分子がほぼ関与していないことが示唆された。以上より、高分子側鎖が Li^+イオンに配位することで、ゲル電解質中のイオン伝導機構が変化し、側鎖と Li^+イオンの相互作用の強さによって Li^+イオン輸率が変化することが明らかになった。

Table 1. Li^+ transference number ($t_{Li^+}^{PP}$) of gel electrolytes at 30 °C.

Electrolyte	t_{Li^+}/ -
PDMAEMA gel	0.52
P(D-MMA) gel	0.55
P(D-TFPMA) gel	0.59

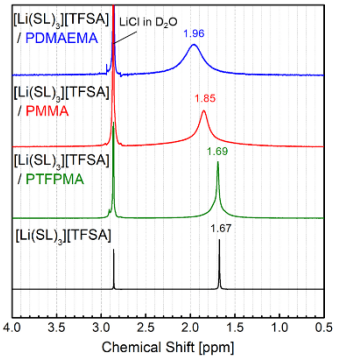


Fig. 2 ^{7}Li NMR spectra of [Li(SL)$_3$][TFSA] and polymer / [Li(SL)$_3$][TFSA] mixtures.

[1] Kitazawa, Y., et al., *Chem. Mater.*, 2018, **30**, 252–261.
[2] Dokko, K., et al., *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**, 10736–10745.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

シングルイオン伝導性ポリマー電解質におけるイオン間相互作用と伝導特性の解明

○香川優太，宮川雅矢，高羽洋充（工学院大学）

Modeling of ionic interaction and conduction properties in single-ion conducting polymer electrolytes

Yuta Kagawa, Masaya Miyagawa, and Hiromitsu Takaba (Kogakuin Univ.)

１．目的

全固体リチウム電池に用いられる高分子固体電解質（SPE）はポリマーと電解質塩によって構成されている．液系電解質の問題点である液漏れが起こらないことから高い安全性や長寿命といった優れた特性を持ち，次世代のリチウム二次電池材料として実用化が期待されている．しかし低いイオン伝導度が課題となっており，液体電解質と同程度のイオン伝導度の実現が求められている．SPE にはシングルイオン伝導性ポリマー電解質（SICPEs）がある．これは，従来の SPE で使われる電解質塩のアニオンがポリマーに共有結合しており，カチオン輸率が高い，イオン分極が起きにくく寿命が長いという利点がある．しかし，イオン伝導度は従来の SPE と同程度であることから，イオン伝導度を向上させるためにはイオンが拡散しやすい構造を明らかにする必要がある．そこで本研究では，SICPEs におけるイオン間相互作用と伝導特性の解明を目的として第一原理計算による検討を行った．

２．実験

ポリマー内のイオンの拡散機構には，ポリマーの運動に伴って拡散するビークル機構と同一ポリマー内や異なるポリマーの吸着サイトに移動するホッピング機構がある．ホッピング機構では，拡散のしやすさは吸着サイトからのイオンの脱離のしやすさと関連がある．そこで吸着エネルギー（E_{ads}）を計算した．計算モデルとして 13 種類の SICPE モノマー構造を作成した [1]．Fig. 1 に一例として poly[lithium malonato oligo(ethylene glycolato) orthoborate] のモノマー構造（以下 MEGB）を示す [2]．密度汎関数法（DFT）に基づく量子化学計算で，汎関数には GGA，PBE を用いた．カチオンはアニオン付近やエーテル酸素に配位することから，その付近にリチウムイオンを配置し，構造最適化計算を行った．続いて，リチウムイオンをモノマーから十分に離した状態でエネルギー計算を行った．両状態のエネルギー差を E_{ads} とした．吸着サイトが複数考えられるモデルについては考えられるパターンごとに計算を行い，エネルギーが最も安定になったものを採用した．

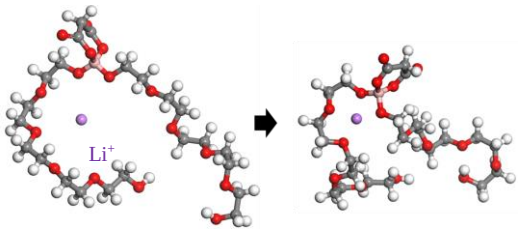


Fig. 1. Model of Li coordination monomer

３．結果および考察

MEGB は PEO 主鎖にホウ素，酸素，炭素からなる六員環のアニオンが結合している．この構造ではリチウムイオンがアニオンとその周辺の主鎖のエーテル酸素に囲まれるように配位した．いずれのモデルもアニオンに配位した状態で安定したエネルギーを示した．13 種類の SICPEs モノマー構造から算出した E_{ads} と文献値のイオン伝導度（σ）の相関を Fig. 2 にまとめた．E_{ads} と σ には相関がみられた．イオンとポリマー間の吸着エネルギーが大きいとイオンの拡散が抑制され，イオン伝導度は低くなると考えられる．このグラフでは右上に行くほど電解質として優れているといえる．この結果からは吸着エネルギーが小さい構造の共通点はみられなかった．発表では，SICPEs の自由体積やガラス転移温度にも注目し，イオン伝導度との関連性を考察した結果についても報告する．

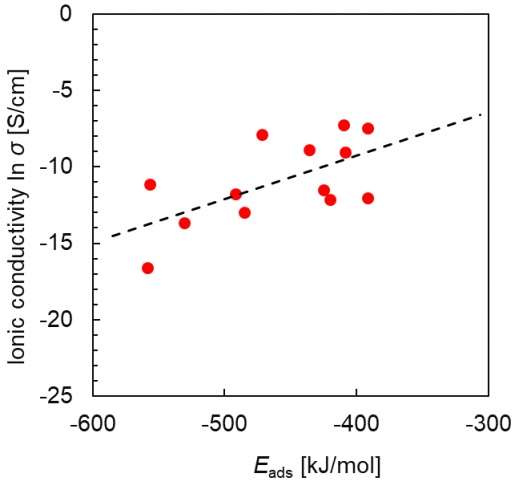


Fig.2. Relationship between E_{ads} and σ

(1) Jiadeng Z. *et al*., *Adv. Energy Mater*. **2021**, 11,2003836 (2021)
(2) Xu W.; Williams M. D.; Angell C. A, *Chem. Mater*. **2002**, 14, 401 (2002)

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

座長:稲葉 稔(同志社大)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H11(受賞講演)] オペランド界面反応プロセス解析に基づく電気化学反応場の設計

○片山 祐[1]（1. 大阪大学）

13:00 〜 13:30

©公益社団法人 電気化学会

オペランド界面反応プロセス解析に基づく電気化学反応場の設計

○片山　祐（阪大産研）

Operando Spectroscopy-Inspired Design of Electrochemical Interface

Yu Katayama (SANKEN, Osaka University)

電気化学反応特性向上の鍵となるのが、反応が実際に進行する「電気化学反応場」の設計である。これまでに、電極触媒材料、特にそのバルクの性質（電子状態など）に着目した研究開発が推進されてきた。一方で、「電気化学反応場」のもう一つの構成要素である、触媒表面近傍の電解液の効果については、物質拡散を除いてほとんど考慮されていない。筆者はこれまでオペランド界面反応解析の知見に基づき、電極・電解液の両者を含む「電気化学反応場」の設計に挑戦してきた。本講演では、その主要な成果について紹介する。

１．電気化学活性の向上に寄与する新規電解液設計因子の提案

酸素発生反応や水素発生反応など「水」が関与する電気化学反応は多岐にわたる。その活性向上のための触媒材料開発は盛んに行われてきたが、反応種である水の性質は、pH の制御を除いてほとんど最適化されていない。筆者らは、電解液に含まれるカチオン種のカオトロピック性により水素結合ネットワークが変調し、さらに電極界面近傍の水の構造が変化することを明らかにした[1,2]。加えて、オペランド界面反応解析の結果、–O 中間体（塩基性条件下での酸素発生反応（OER）の律速段階を司る反応中間体）は電極界面近傍の水分子と相互作用していることが明らかになった。この–O 中間体の安定性が電極界面近傍の水の構造により変化し、電解液に含まれるイオンが $Li^+ < Na^+ < K^+$ の順で OER 活性が向上することが明らかになった[3]。

２．電極表面設計による電極–電解液相互作用の能動制御

これまでの研究で、電解液、特に水分子の水素結合ネットワークが電気化学反応活性に影響を与えることが明らかになった。そこで、電極–電解液間での相互作用に着目し、電極表面の設計による局所的な電極界面近傍の水の水素結合ネットワークの変調を試みた。オペランド解析の結果、希土類酸化物を金属電極表面に修飾すると、希土類酸化物表面に存在する水酸基が近傍の水分子と相互作用し、OH^-の拡散を促進することが明らかになった。これにより、塩基性条件下で進行するアンモニア酸化反応やアルコール酸化反応など多岐にわたる電気化学反応活性が向上した[4]。また、酸化物表面の水酸基は隣接する反応中間体（例えば–OO 中間体）を水素結合を介して安定化し、OER 活性が向上することも明らかになった[5]。

３．微小空間を利用した電解液の精密制御による電気化学活性の向上

上述のように、水分子の水素結合構造を制御できれば、電気化学活性を改善できる。そこで、触媒活性サイトと水分子、さらには水分子の水素結合構造を制御するための第三体分子を狭い空間に共存させ、水分子などの溶媒の構造を能動的に制御することで、電気化学反応活性の向上を試みた。筆者らは、層状 MnO_2 層間に触媒活性サイト（金属粒子もしくは金属錯体）と溶媒分子を収容した構造を持ち、触媒活性サイトと外部回路との電子授受が可能な材料の合成に成功した[6,7]。そこで、層間に Ni と Fe サイトを収容した触媒を合成し、その OER メカニズムをオペランド解析したところ、層間の Fe サイト周囲の水和水が層間水の水素結合ネットワークを変調し、その近傍の Ni サイト上で進行する OER を促進することが明らかになった。

参考文献 [1] Botao Huang, Reshma R. Rao, Sifan You, Kyaw Hpone Myint, Yizhi Song, Yanming Wang, Wendu Ding, Livia Giordano, Yirui Zhang, Tao Wang, Sokseiha Muy, Yu Katayama, Jeffrey C. Grossman, Adam P. Willard, Kang Xu, Ying Jiang, and Yang Shao-Horn ***JACS Au*** 2021, 1, 1674−1687. [2] Botao Huang, Kyaw Hpone Myint, Yanming Wang, Yirui Zhang, Reshma R. Rao, Jame Sun, Sokseiha Muy, Yu Katayama, Juan Corchado Garcia, Dimitrios Fraggedakis, Jeffrey C. Grossman, Martin Z. Bazant, Kang Xu, Adam P. Willard, and Yang Shao-Horn ***J. Phys. Chem. C*** 2021, 125, 4397−4411. [3] Reshma R Rao, Botao Huang, Yu Katayama, Jonathan Hwang, Tomoya Kawaguchi, Jaclyn R. Lunger, Jiayu Peng, Yirui Zhang, Asuka Morinaga, Hua Zhou, Hoydoo You, Yang Shao-Horn ***J. Phys. Chem. C*** 2021, 125, 8195−8207. [4] Yu Katayama, Takeou Okanishi, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi ***ACS Catal.*** 2016, *6*, 2026–2034. [5] Reshma R Rao, Manuel J Kolb, Livia Giordano, Anders Filsøe Pedersen, Yu Katayama, Jonathan Hwang, Apurva Mehta, Hoydoo You, Jaclyn R Lunger, Hua Zhou, Niels Bendtsen Halck, Tejs Vegge, Ib Chorkendorff, Ifan E.L. Stephens, Yang Shao-Horn ***Nature Catal.*** 2020, 3, 516–525. [6] Ryuichi Marukawa, Takayuki Kiso, Tomohito Shimizu, Yu Katayama, and Masaharu Nakayama ***ACS Omega*** 2022, 7, 18, 15854–15861. [7] Kenji Nagita, Yoshiki Yuhara, Kenta Fujii, Yu Katayama, and Masaharu Nakayama ***ACS Appl. Mater. Inter.*** 2021, 13, 28098–28107.

謝辞　これまでご指導いただきました江口浩一教授、Yang Shao-Horn 教授、堤宏守教授、山田裕貴教授をはじめとする先生方、諸先輩方、さらにはこれまで所属してきた全ての研究室の方々、及び共同研究者の皆様に深く御礼申し上げます。また、本研究の一部は JSPS 科研費（16J11177, 19K15360, JPJSBP120209925, 22K14542）、JST 委託事業（JPMJTM19GB, JPMJTM20GB）、NEDO 委託事業（JPNP210006, JPNP20004, JPNP21022）、その他数多くの研究助成を受けて実施されたものです。関係各位のご支援に感謝いたします。

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

座長:庄野 久実(東京電力ホールディングス)【現地参加】
2023年3月27日(月) 13:30 ～ 14:30 S8-1 (1号館121教室)
主催：電池技術委員会

[1H12(学生講演)] 3DOMポリイミド・イオンゲル複合高分子電解質膜のリチウム金属負極への応用

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

13:30 ～ 13:45

[1H13(一般講演)] 分岐アルキル基を導入したイオン液体系電解質の物性と黒鉛負極の充放電挙動解析

○柿部 剛史[1]、斎藤 拓己[1]、松田 聡[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] （1. 兵庫県立大学大学院工学研究科）

13:45 ～ 14:00

[1H14(学生講演)] Ethylene sulfiteを溶媒とする希薄～超濃厚電解液の溶媒和構造と電気化学特性

○澤山 沙希[1]、韓 智海[2]、藤井 健太[1] （1. 山口大学、2. 新潟大学）

14:00 ～ 14:15

[1H15(一般講演)] 高濃度の $Li[N(FSO_2)_2]$を含むイオン液体電解液中におけるリチウム負極の充放電特性と析出形態

○岡崎 奨[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

3DOM ポリイミド・イオンゲル複合高分子電解質膜のリチウム金属負極への応用

○新堀雄麻[1]，棟方裕一[1]，金村聖志[1]（東京都立大学大学院[1]）

Application of the composite polymer electrolyte membrane
consisting of 3DOM polyimide and ion gel to lithium metal anode

Yuma Shimbori,[1] Hirokazu Munakata,[1] and Kiyoshi Kanamura[1] (Tokyo Metropolitan Univ.,[1])

１．目的

リチウム金属二次電池の課題の一つとして安全性向上が挙げられる．安全性向上を目的として、不燃性であるイオン液体を使用したゲルポリマー電解質であるイオンゲルを使用する例が報告されている．しかしながら、イオンゲルの機械的は低く自立性を保つためには、100~500 μm 程度の厚みが必要となるため、電池のエネルギー密度の低下とセル抵抗の増大を招く．そこで、セパレータ中にゲルを充填することで、セパレータを骨格として利用できるようになるため、膜の機械的強度を向上させることでき、結果的に薄くすることができる[1]．本研究ではイオンゲルを充填す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）セパレータを用いた．3DOM PI セパレータはその特徴的な構造によって多孔度が高く、良好なリチウム金属の溶解析出特性を示すことが報告されている[2]．3DOM PI セパレータ中にイオンゲルを内包させた複合電解質膜を作製し、この複合電解質膜を用いることで電気化学特性により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

イオンゲルを高濃度イオン液体電解液とポリマー前駆体を重量比 90:10 で混合し、75 °C で一晩保持し、作製した．イオン液体電解液には$[LiFSI]_1[Pyr_{13}FSI]_1$ ((LiFSI=Lithium bis(fluorosulfonyl)imide、$Pyr_{13}FSI$=N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide))を使用した．ポリマー前駆体には Methyl methacrylate (MMA)、架橋剤である Ethylene glycol dimethacrylate（MMA に対して 5 wt%）、ラジカル重合開始剤である Azobis(isobutyronitrile)（MMA に対して 0.2 wt%）を使用した．また、イオンゲル自立膜の厚みは 300 μm、3DOM PI・イオンゲル複合電解質膜の厚みは 30 μm であった．

３．結果および考察

Fig. 1 にイオンゲルの自立膜と 3DOM PI・イオンゲル複合電解質膜の写真を示す．どちらも高濃度イオン液体電解液がゲル化しており、自立膜として十分な機械的強度を有していることが確認された．これらの電解質膜を金電極で挟み、電気化学インピーダンス法によりイオン伝導度測定を行った．Fig. 2 にそれぞれのサンプルのアレニウスプロットを示す．このグラフの縦軸には厚みで規格化していないイオン伝導度を示している．3DOM PI・イオンゲル複合電解質膜の方がイオンゲルの自立膜よりも高いイオン伝導性を示した．一般的にセパレータに電解質を保持させると迷路係数が増大するためイオン伝導度が低下する．しかしながら、高い多孔度を有する 3DOM PI セパレータを用いた場合、イオン伝導度に対するセパレータの影響は少なく、電解質膜の厚みによる影響の方が大きく影響することが示唆された．リチウム溶解析出特性に関しては当日報告する．

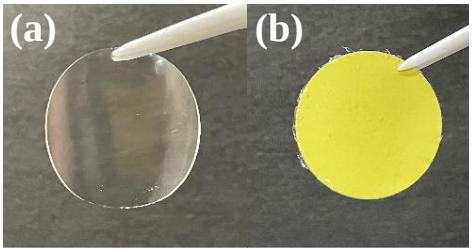


Fig. 1. Photograph of (a) self-standing membrane of ion gel and (b) 3DOM PI / Ion gel composite electrolyte.

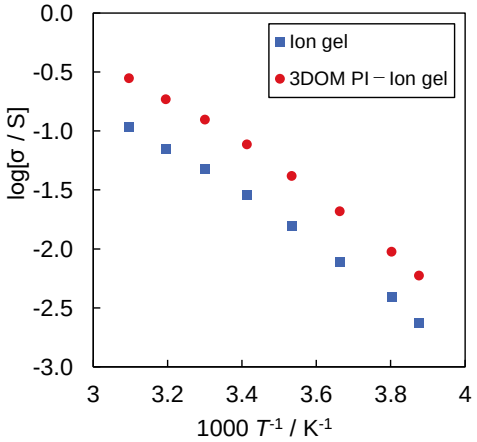


Fig. 2. Arrhenius plots of self-standing membrane of ion gel and 3DOM PI / Ion gel composite electrolyte.

(1) K. Hashimoto, R. Tatara, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 090538 (2021).
(2) 新堀雄麻，棟方裕一，金村聖志，第 63 回電池討論会要旨集，2A06 (2022).

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

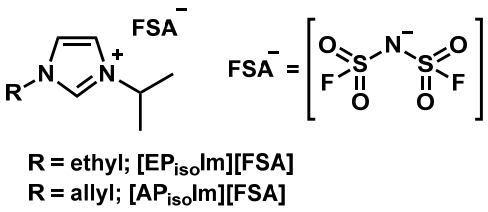
分岐アルキル基を導入したイオン液体系電解質の物性と黒鉛負極の充放電挙動解析

○柿部 剛史[1]，斎藤 拓己[1]，松田 聡[1]，中村 龍哉[1]，岸 肇[1]（1. 兵庫県立大学大学院工学研究科）

Charge-Discharge Behavior Analysis of Graphite electrode in Branched Alkyl Ionic Liquid Electrolyte
Takeshi Kakibe,[1] Takumi Saito,[1] Satoshi Matsuda,[1] Tatsuya Nakamura[1] and Hajime Kishi,[1] (Univ. of Hyogo[1])

１．目的

現在，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おり，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．そこで難燃性，かつ高い電気化学安定性を有するイオン液体(IL)が注目されている．IL は常温で液体状態の塩であり，構造設計により様々な物性を付与することができる．我々はこれまでに分岐鎖構造を導入した IL からなる電解質を用いて NMC 正極への安定な Li^+挿入/脱離を報告してきた[1]．本研究では分岐鎖を導入した IL からなる電解質を調整し，黒鉛負極への Li^+の挿入/脱離挙動を解析し，安定に作動する LIB の作製を目指した．



Scheme 1. Chemical structure of ionic liquids.

２．実験

Scheme 1 に示す 1-ethyl-3-isopropylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide ([EP_{iso}Im][FSA])，および 1-allyl-3-isopropylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide ([AP_{iso}Im][FSA])に Li 塩として LiFSA を 0.5 mol 当量となるように添加し，完全に溶解させた電解液を調製した．正極に人造黒鉛(理論容量 340 mAh/g)合剤電極，負極に金属 Li，セパレーターにはガラスフィルターを用いてハーフセルを作製した．作動電圧は 50 mV~1.5 V，充放電速度は 0.1~0.5 C レートとし，30 °C の環境温度で充放電試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に各系の黒鉛|Li ハーフセルにおける初回充放電曲線を示す．[EP_{iso}Im][FSA]を電解液に用いたハーフセル(-)では，1.3 V 付近に IL の還元分解と考えられる電位平坦部が生じ，その後 0.25 V から 0.10 V にかけてステージ構造を伴った Li^+の挿入が確認された．初回充電容量値は 278 mAh/g であり，理論容量と比較して低い値を示した．これは 1.3 V における不可逆なイミダゾリウムカチオンの還元分解によるものと考えられる．一方で[AP_{iso}Im][FSA]系(-)では，1.3V における IL の還元分解に加え，0.6V において新たな電位平坦部が観察された．この容量増加はアリル基を有する[AP_{iso}Im][FSA]においてのみ観察されたことから，黒鉛表面で [AP_{iso}Im]カチオンが電解重合しているものと考えられる．

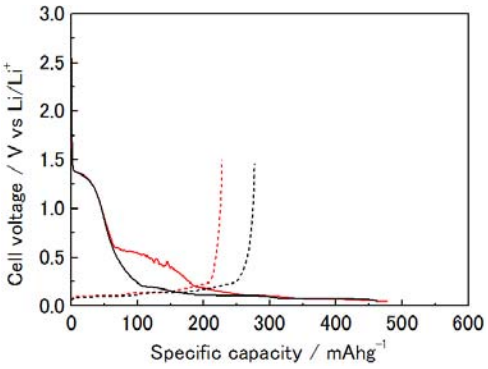


Fig. 1. Initial charge-discharge curves of graphite /lithium metal half cell assembled with electrolyte based on [EP_{iso}Im][FSA](-), and [AP_{iso}Im][FSA](-) at 0.1C rate.

Fig. 2 に各系での 0.5 C レートにおける充放電サイクル数に伴う容量変化を示す．[EP_{iso}Im][FSA]系(○)はサイクルに伴って容量は低下し，10 サイクル目でさらに大きく容量が低下した．一方で，[AP_{iso}Im][FSA]系(○)では，サイクルに伴う容量の低下はみられず，100 サイクルまで安定に充放電特性を繰り返した．これは初回充放電において[AP_{iso}Im][FSA]が黒鉛表面上で電解重合し，イオン伝導性の高分子膜[2]を形成し，安定な黒鉛負極への Li^+挿入/脱離を可能にしたためであると考えられる．

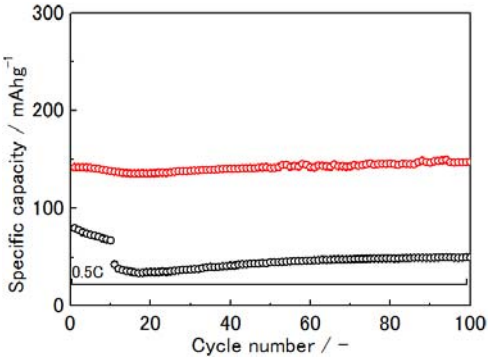


Fig. 2. Cycle performance of graphite /lithium metal half cell assembled with electrolyte based on [EP_{iso}Im][FSA](○), and [AP_{iso}Im][FSA](○) at 0.5C rate.

(1) T. Kakibe, T. Ohata, T. Saito, R. Honda, S. Matsuda, T. Nakamura, and H. Kishi, *Electrochemistry*, **90**, 037006 (2022).
(2) S. Washiro, M. Yoshizawa, H. Nakajima, and H. Ohno, *Polymer*, **45**, 1577 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ethylene sulfite を溶媒とする希薄～超濃厚電解液の溶媒和構造と電気化学特性

○澤山沙希(D2)[1]，韓智海[2]，藤井健太[1]（山口大学[1]，新潟大学[2]）

Solvation Structure and Electrochemical Properties of Li-ions in Ethylene Sulfite-based Electrolytes from Dilute to Highly Concentrated Region

Saki Sawayama,[1] Jihae Han,[2] and Kenta Fujii,[1] (Yamaguchi Univ.,[1] Niigata Univ.[2])

１．目的

Ethylene sulfite (ES)は、従来系カーボネート電解液で用いられている Ethylene carbonate (EC)や Vinylene carbonate (VC)と類似した不動態被膜形成能を有し、Li イオン電池 (LIB)用電解液の SEI 添加剤として使用されている。[1] 一般的な SEI 形成剤である EC や VC とは異なり、ES は常温で液体かつ低粘性を示すため、LIB 電解液の主溶媒として用いることが可能である。しかしながら、ES 型電解液の物理化学的・電気化学特性に関する報告例は限られており[2, 3]、特に、反応化学種である Li イオンの溶媒和状態に関する知見は全くない。そこで本研究では、溶媒 ES と LiFSA 塩 [FSA: bis(fluorosulfonyl)amide]からなる希薄～超濃厚電解液中の Li イオン溶媒和構造を振動分光スペクトルおよび DFT 計算により調べ、グラファイト負極に対する充放電特性との相関関係について議論した。

２．実験

幅広い Li 塩濃度 (c_{Li} = 0 ~ 4.9 mol dm^{-3})の LiFSA/ES 電解液に対して、Raman 分光および IR 分光測定を行い、得られたスペクトル強度の塩濃度依存性を解析することにより Li イオンに対する平均溶媒和数 (n_{ES})を決定した。種々の Li イオン錯体に対して DFT 計算 (B3LYP/6-311+G**)を行い理論 Raman バンドを算出した。c_{Li} = 1.0, 3.6 および 4.9 mol dm^{-3} LiFSA/ES 電解液について、グラファイト負極に対するサイクリックボルタンメトリー (CV)および定電流充放電試験を実施し、電気化学特性に及ぼす濃厚化の影響を議論した。

３．結果および考察

種々の c_{Li} における LiFSA/ES 電解液に対して Raman 分光スペクトルを測定したところ、希薄領域 (c_{Li} < 1.0 mol dm^{-3}) では、c_{Li} 増加に伴い、電解液中の ES (free ES)に起因するピーク強度が減少し、新たに Li イオンに溶媒和した ES (bound ES)のピーク強度が増加した。free ES の固有バンドの面積強度を用いて平均溶媒和数を算出したところ n_{ES} = 4 となり、希薄系では接触イオン対は形成せず、溶媒和[Li(ES)$_4$]$^+$として存在することが分かった。これに対して、超濃厚領域 (c_{Li} > 3.0 mol dm^{-3})では、希薄系で見られた bound ES 由来のピークがさらに高波数側にシフトした。[Li(ES)$_n$]$^+$錯体に対して DFT 計算を行い、理論 Raman バンドを算出したところ、ES 由来の振動モードは配位数 n の減少に伴い高波数側にシフトすることが分かった。この挙動は、上述の超濃厚化による高波数シフトに対応しており、超濃厚領域では、(1) c_{Li} 増加に伴い Li イオン周りの溶媒和 ES が減少すること、(2) 代わりに、FSA アニオンが配位することでイオン凝集構造を形成することが示唆された。グラファイト負極に対して得られた CV プロファイルは、すべての c_{Li} (= 1.0, 3.6 および 4.9 mol dm^{-3})において、Li イオンの挿入/脱離反応に対応する電流応答 (~ 0 V vs. Li/Li$^+$)を示した。ここで、一般的な有機溶媒を用いた超濃厚 FSA 型電解液では、グラファイト負極上の SEI 被膜形成は 1.0 V 付近で起こり、これは Li イオン秩序構造内にトラップされた FSA アニオンの還元分解に起因する。[4] 一方で ES 電解液では、2.0 V 付近に明瞭な還元電流が観測され、FSA 由来の還元分解 (~ 1.0 V)は大きく抑制された (Fig. 1)。これは、ES 成分による優先的な SEI 被膜の形成を示唆しており[2, 3]、実際に、超濃厚 LiFSA/ES 電解液は従来までの濃厚 LiFSA 電解液よりも優れた充放電レート特性を示した。詳細は当日議論を行う。

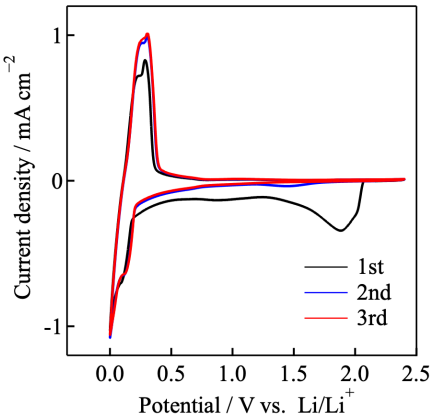


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the graphite electrode in 4.9 mol dm^{-3} LiFSA/ES solution.

[1] E. Paled, *J. Electrochem. Soc.*, 2047-2051 (1979). [2] Wrodnigg et al., *J. Electrochem. Soc*., **146**, 470-472 (1999). [3] Li et al., *Ionics*, **21**, 2431-2438 (2015). [4] Shiga et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 5156-5162 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高濃度の Li[N(FSO$_2$)$_2$]を含むイオン液体電解液中における リチウム負極の充放電特性と析出形態

○岡崎 奨[1]，芹澤信幸[1]，片山 靖[1]（慶大[1]）

The charge-discharge performance and morphology of a Li anode in ionic liquid electrolytes containing a high concentration of Li[N(FSO$_2$)$_2$]

Sho Okazaki,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

高濃度の lithium bis(fluorosulfonyl)amide（LiFSA）を含むイオン液体中では，低濃度の LiFSA を含むイオン液体中と比較して，Li 負極の充放電特性が向上することが報告されている[1,2]．このような電解液中では，負極上に FSA^-由来の低抵抗かつ均一な solid-electrolyte interphase（SEI）が形成すると考えられているが，Li 負極のサイクル特性を決める因子は明らかになっていない．本研究では，LiFSA を高濃度に溶解した FSA^-系イオン液体 BMPFSA（BMP^+ = 1-butyl-1-methylpyrrolidinium）中で Li の溶解・析出前後における電極断面の形態を比較することで，サイクル特性との相関について検討した．

２．実験

電解液には 2.9 M LiFSA/BMPFSA および 1 M LiPF$_6$/ethylene carbonate（EC）+diethyl carbonate（DEC）（1:1 vol%）を用いた．電気化学測定には，作用極に Cu 箔，参照極および対極に Li 箔を用いた三電極式セルを用いた．Cu 電極上に定電流陰極還元（電流密度: 0.1 mA cm^{-2}，電気量: 4 mAh cm^{-2}）によって Li を析出した後，10 サイクル溶解・析出（電流密度: 0.4 mA cm^{-2}，電気量: 2 mAh cm^{-2}）した．溶解・析出前後の Li 電極を大気非曝露でイオンミリングによって断面加工した．電極の断面観察およびキャラクタリゼーションには走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型 X 線分光装置（EDX）を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に 2.9 M LiFSA/BMPFSA および 1 M LiPF$_6$/EC+DEC 中における溶解・析出時の電位の経時変化を示す．1 M LiPF$_6$/EC+DEC 中ではサイクル数の増加に伴って，溶解反応の過電圧が顕著に増大する様子が見られたが，2.9 M LiFSA/BMPFSA 中では過電圧に大きな変化は見られなかった．

Fig. 2 に 2.9 M LiFSA/BMPFSA 中の溶解・析出前後における Li 電極の断面 SEM 像を示す．サイクルによって Li の厚みが増し，Li の多孔化が進行した．また，EDX より，サイクル後は電解液由来成分が Li 電極の中央部に多く検出された．サイクル中も電解液の還元分解が起こり，その分解生成物が Li 電極内部に蓄積していると考えられる．不均一な溶解・析出による多孔化および分解生成物の蓄積によって電子伝導経路が切断され，デッドリチウムが生成している可能性がある．多孔化の程度は，1 M LiPF$_6$/EC+DEC に比べて 2.9 M LiFSA/BMPFSA 中では抑えられていたことから，サイクル数の増加に伴う過電圧の増大は，デッドリチウムの生成による有効な電極面積の減少および分解生成物の蓄積による SEI 抵抗の増加に起因していると考えられる．当日は LiFSA を高濃度に溶解した溶媒和イオン液体での結果も含めて報告する．

本研究は科学技術振興機構（JST）・先端的低炭素化技術開発（ALCA, JPMJAL1301）からの委託により実施された．

[1] G. Girard, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 6719 (2018).
[2] R. Furuya, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 100516 (2021).

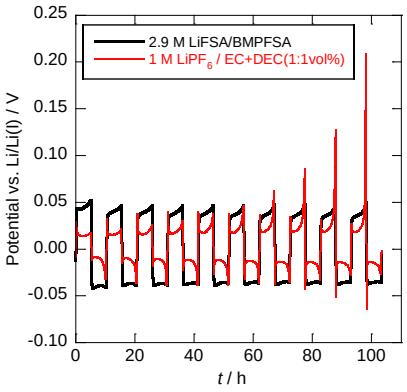


Fig. 1. The potential of a Li electrode during 10 charge-discharge cycles in 2.9 M LiFSA/BMPFSA and 1 M LiPF$_6$/EC+DEC (1:1 vol%) at 0.4 mA cm^{-2}. Electric charge: 2 mAh cm^{-2}. Temperature: 25 °C.

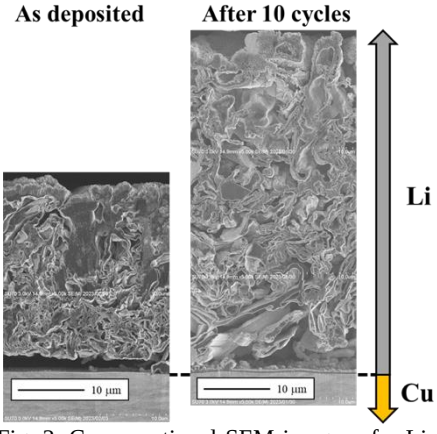


Fig. 2. Cross sectional SEM images of a Li electrode before and after 10 charge-discharge cycles in 2.9 M LiFSA/BMPFSA at 0.4 mA cm^{-2}. Electric charge: 2 mAh cm^{-2}. Temperature: 25 °C.

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

座長:獨古 薫(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H16(一般講演)] 液相マーデルングポテンシャルによる Li電極電位の定量解釈

○北田 敦[1]、竹中 規雄[1]、高 晟齊[1]、山田 淳夫[1] （1. 東京大学）

14:45 〜 15:00

[1H17(一般講演)] マーデルング電極電位シフトと電位窓シフトの同時制御による SiO_x /$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$系電池の超安定動作

○高 晟齊[1]、Han Xiao[1]、島田 頌[1]、竹中　規雄[1,2]、山田 裕貴[1,2]、山田 淳夫[1,2] （1. 東京大学、2. Elements Strategy Initiative for Catalysts &Batteries）

15:00 〜 15:15

[1H18(学生講演)] リチウム塩含有深共晶液体の開発とリチウムイオン電池への適用

○伊藤 奈南子[1]、保坂 知宙[1]、川邊 瑞季[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

液相マーデルングポテンシャルによる Li 電極電位の定量解釈

○北田　敦，竹中規雄，Seongjae Ko，山田淳夫（東京大）

Quantitative Interpretation of Li Electrode Potential by Liquid Madelung Potential

Atsushi Kitada, Norio Takenaka, Seongjae Ko, Atsuo Yamada (Univ. Tokyo)

1．目的

金属 Li は高い理論容量（3860 mAh g^{-1}）を有するが、酸化還元電位が低いため Li 負極表面で電解液が還元分解されやすく、クーロン効率が低下する。このため、LUMO が高いエーテル系高還元耐性電解液の開発や、電解液の還元分解を速度論的に抑制する機能性 SEI の研究が主に行われてきた。

電解液の溶液構造を制御し、金属 Li の酸化還元電位を大きくアップシフトさせることでも、電解液の還元分解を抑制し、クーロン効率が向上可能である [1-5]。我々は、電解液中での金属 Li の電極電位（$E_{Li/Li+}$）と Li^+イオン-アニオン間相互作用の密接な関連を、機械学習により見出している [4]。しかし、イオン間相互作用による電極電位の定量解釈については、希薄系電解液では Debye-Hückel 理論が確立しているのに対し、高濃度領域では適切なモデルが存在しない。本研究では、固体化学分野で有名なマーデルングポテンシャルの概念を電解液に導入し、高濃度領域での電極電位の定量解釈を行った [6]。

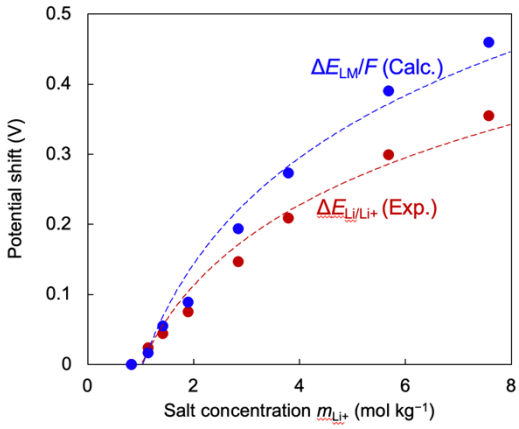


Fig. 1. The experimental electrode potential upshift ($\Delta E_{Li/Li+}$) and the calculated values from liquid Madelung potential ($\Delta E_{LM}/F$; F: Faraday constant), designated as the shift from the lowest concentrations.

2．方法

古典分子動力学（MD）計算を用いて、電解液中で Li^+イオンが感じる静電ポテンシャル（液相マーデルングポテンシャル(E_{LM})）を時間・空間平均により求めた。MD 計算は restrained electrostatic potential (RESP)法による点電荷モデルで行った。また、$LiN(SO_2F)_2$/ethylene carbonate（LiFSI/EC）等の電解液に内部標準物質であるフェロセン（Fc）を溶解し [7]、各 LiFSI 濃度における $E_{Li/Li+}$を測定した。

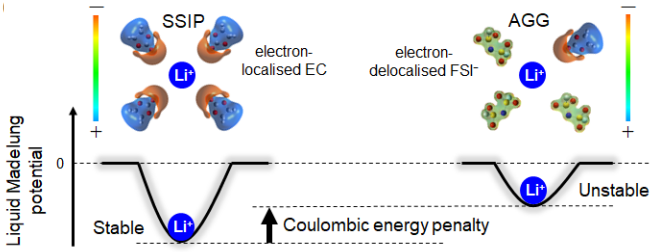


Fig. 2. Mechanism of potential upshift: Coulombic energy penalty caused by a change in the solution structure from the electron-localized solvent-dominated structure to the electron-delocalized anion-dominated one.

3．結果および考察

Fig. 1 に示すように、濃厚化による液相マーデルングポテンシャルの変化分（$\Delta E_{LM}/F$; Li^+イオンの静電的不安定化のエネルギー差）は、実験的に求めた金属 Li の電位アップシフト分（$\Delta E_{Li/Li+}$）とよく一致した。また、MD 計算により得られた溶液構造の変化と分子内電荷分布から、以下の考察を得た。濃厚化により Li^+イオンの配位子が、電子が局在化した溶媒から、非局在化した FSI^-アニオンに置換されることで、配位環境の変化（SSIP から AGG）に伴う Li^+イオンの Coulomb エネルギー損失が生じる（Fig. 2）。すなわち、“濃厚化後の Li^+イオン”はエネルギーが高く、電子を受け取りやすくなるため、金属 Li に還元できる電位がアップシフトする。これは Li^+イオン活量の上昇を意味し、正極・負極の電位が等しくアップシフトするので、起電力は低下しない。以上、液相マーデルングポテンシャルの概念の導入により、高濃度領域における電極電位の定量解釈に成功した [6]。

謝辞　本研究は DX-GEM および基盤研究 S(No. 20H05673)により行われた。

(1) H. Moon, K. Dokko, M. Watanabe *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20246 (2014).
(2) Y. Yamada, Y. Tateyama, A. Yamada, *et al.*, *Nat. Energy*, **1**, 16129 (2016).
(3) R. Tatara, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *ChemElectroChem*, **6**, 4444 (2019).
(4) S. Ko, T. Obukata, T. Shimada, N. Takenaka, M. Nakayama, A. Yamada, *Nat. Energy*, **7**, 1217 (2022).
(5) S. Ko, Y. Yamada, A. Yamada *et al.*, https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1759356/v1 (2022).
(6) N. Takenaka, A. Kitada, S. Ko, A. Yamada, https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1830373/v1 (2022).
(7) P. K. R. Kottam, D. Kalkan, M. Wohlfahrt-Mehrens, M. Marinaro, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A1574 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マーデルング電極電位シフトと電位窓シフトの同時制御による $SiO_x/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 系電池の超安定動作

○高 晟齊[1]、Han Xiao[1]、島田 頌[1]、竹中 規雄[1,2]、山田 裕貴[1,2]、山田 淳夫[1,2] (東大工[1]、ESICB[2])

Optimizing the energetic landscape for $SiO_x/LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ battery

Seongjae Ko[1], Xiao Han[1], Tatau Shimada[1], Norio Takenaka[1,2], Yuki Yamada[1,2], and Atsuo Yamada[1,2] (UTokyo[1], ESICB[2])

1．目的

$SiO_x|LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 電池は、高エネルギー密度(高容量かつ高作動電圧)、低コスト、脱レアメタル(Co フリー)を同時実現可能な重要な開発対象である。しかし、両極の作動電位(それぞれ≤0.4 V、≥4.7 V *vs* Li/Li^+)が電解液の電位窓の外に位置することに加え、充放電に伴う大きな体積膨張(~200 %)によって SiO_x 表面の SEI 被覆率が低下することなどから、十分な安定作動は達成されていない。本研究では、液相マーデルングポテンシャルによる正負極同時電位シフト[1]や SEI 形成電位、電位窓などの総合的最適化(Fig.1)を指向する電解液設計により $SiO_x|LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 電池の超安定作動を実現した[2]。

2．実験

$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI) 電解質と Methyl (2,2,2-trifluoroethyl) carbonate (FEMC) 溶媒を混合した電解液を調整し、その溶液構造をラマン分光法より調べた。作製した電解液に内部標準物質のフェロセン(Fc)を 1 mmol L^{-1} (mM) 程度溶解させ、三電極セル(Pt|Li|Li)を用いたサイクリックボルタメトリーを行うことで、各電解液での電極電位を見積もった。SiO_x 負極と $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極で構成されるコインセルを作製し、上記電解液を適用して電池特性を評価した。X 線光電子分光法を用い充放電後の電極表面を分析した。

3．結果および考察

溶融水和物系で有効であった電池全体の電位ダイアグラムの最適化[3]を念頭に、Ethyl methyl carbonate (EMC) 溶媒にフッ素官能基が導入された FEMC を選択し、溶媒和能の低下と $Li^+(FSI^-)_n$ イオン対形成を促進すると同時に、高い酸化耐性を付与した。さらに、高塩濃度化より Li^+ と FSI^- によるイオン対ネットワークが支配的な溶液構造とした。これらにより、SiO_x の電極電位が貴に大きくシフトし、電解液還元分解の熱力学的駆動力が低下しつつ SEI への負担が低減すると同時に、アニオン由来の SEI 形成が誘引されることで、SiO_x 表面がより効率的に保護される。一方正極においては、電解液酸化のみならず、Al 集電体の腐食、遷移金属溶解など様々な副反応が抑制される。以上により、$SiO_x|LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 電池の超安定動作を実現した(Fig.2)。

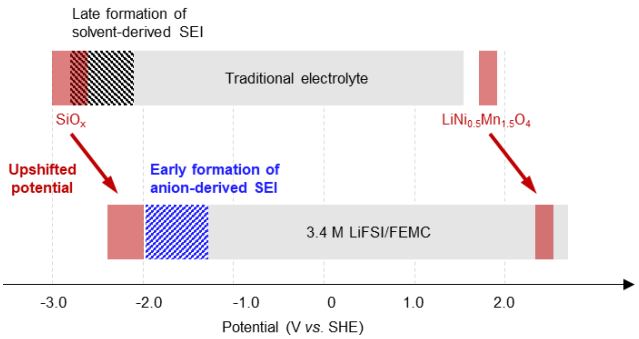


Figure 1. An overall potential diagram to realize a stable $SiO_x|LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ full cell.

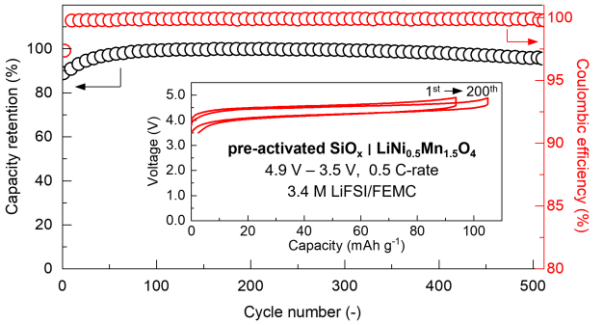


Figure 2. Excellent long-term stability of a $SiO_x|LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ full cell in 3.4 M LiFSI/FEMC.

(1) N.Takenaka et al., A.Yamada, https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1830373/v1 (2022).
(2) S.Ko et al., A.Yamada, https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1759356/v1 (2022).
(3) Y.Yamada et al., A.Yamada, *Nature Energy*, 1, 16129 (2016).

謝辞

本研究は主として、MEXT 元素戦略プロジェクト(JPMXP0112101003)、JSPS 科研費基盤研究 S(20H05673)、JST 共創の場形成支援プログラム(JPMJPF1234)の支援により実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム塩含有深共晶液体の開発とリチウムイオン電池への適用

○伊藤奈南子[1]，保坂知宙[1]，川邊瑞季[1]，多々良涼一[1]，駒場慎一[1]（東京理科大[1]）

Development of deep eutectic liquid containing lithium salt and its application to lithium-ion batteries

Nanako Ito,[1] Tomooki Hosaka,[1] Mizuki Kawabe, Ryoichi Tatara[1] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. of Science[1])

1．目的

深共晶液体とは分子間相互作用により純物質より大幅に低い融点を示す混合物であり、高融点化合物の液相範囲が格段に広がるため新規溶媒としての利用が期待されている。[1] しかし、深共晶液体を二次電池の電解液に適用した報告例はまだ少なく、設計指針が確立されていない。本研究では、アニオンと水素結合を形成して深共晶液体を形成することが報告されている尿素[2]に着目し、化合物の構造と電解液特性の相関を明らかにするために、一連のアルキル尿素化合物をリチウムビス (フルオロスルホニル) アミド (LiFSA) と混合して室温で深共晶液体を形成するか調査した。さらに、調製した電解液の諸物性と $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極を用いたリチウムイオン電池への適合性を明らかにした。

2．実験

LiFSA に対して、尿素、1-メチル尿素、1,3-ジメチル尿素、N,N-ジメチル尿素、テトラメチル尿素を、LiFSA:尿素誘導体=1:2 または 1:4 のモル比で混合し、室温で液体状態になるかを調査した。室温で液体となった深共晶液体について電気化学的測定を行った。深共晶液体を電解液に用いた際の酸化および還元耐性を、作用極に Pt 箔を用いた三極セルを作製し、リニアスイープボルタンメトリー (LSV) により評価した。そして、負極活物質である $Li_4Ti_5O_{12}$ を Ti 箔に塗布した合剤電極を作用極、Ti メッシュを集電体とした活性炭電極を対極に用いて三極セルを作製し、定電流充放電試験を行った。

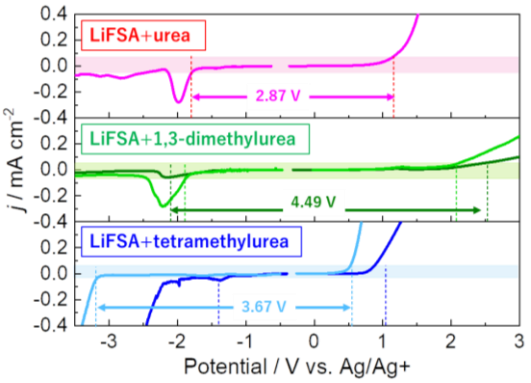


Figure 1. LSV curves of Pt and Al foil electrodes for anodic and cathodic scans, respectively, in different deep eutectic solvents. 1:2 (mol ration) for dark lines, 1:4 (mol ration) for light lines.

3．結果および考察

調製した混合物のうち、LiFSA:尿素誘導体 = 1:4 (mol ratio)では尿素、1,3-ジメチル尿素、テトラメチル尿素を用いた場合に透明な液体が得られ、1:2 の組成では、1,3-ジメチル尿素とテトラメチル尿素を用いた混合物のみが液体であった。これらの LSV 曲線を Fig. 1 に示す。この 5 種類の深共晶液体の中では、LiFSA:1,3-ジメチル尿素 (1:2) が 4.49 V の最も広い電位窓を示した。そこで LiFSA:1,3-ジメチル尿素 (1:2) を電解液として用い、$Li_4Ti_5O_{12}$ 電極の充放電試験を行った。得られた充放電曲線を Fig. 2 に示す。初回可逆容量は理論容量にほぼ対応する 179 mAh g^{-1} を示し、50 サイクル間の平均クーロン効率は 96.2 %であり、LiFSA:尿素 (1:4) 電解液や LiFSA: 1,3-ジメチル尿素 (1:4)電解液を用いた場合よりも LTO 負極が良好な特性を示した

講演では、溶液構造の解析や各種深共晶電解液中での正極材料の電気化学特性ついても議論する。

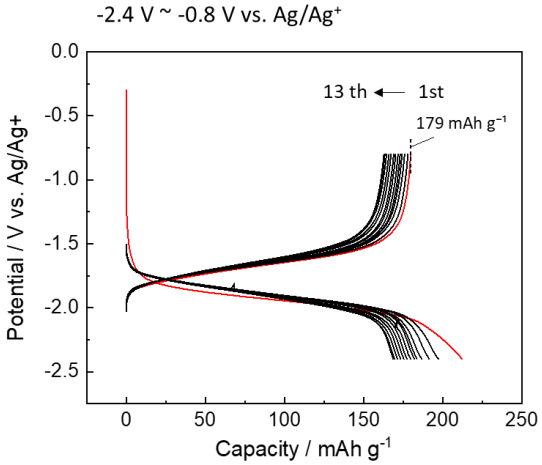


Figure 2. Charge-discharge curves of $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode in the cell with LiFSA: 1,3-dimethyl urea=1:2 (mol ratio) electrolyte and activated carbon as a counter electrode.

(1) Emma L. Smith, Karl S. Ryder, *Chem. Rev.*,**21**, *11060–11082* (2014).
(2) Hideyuki Ogawa, Hideharu Mori, Phys. Chem. Chem. Phys., 22 , 8853--8863, (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7

座長:棟方 裕一(東京都立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:30 〜 16:15 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H19(学生講演)] 高濃度 Li塩/スルホン系電解液のイオン輸送特性

○宮﨑 柊兵[1]、宇賀田 洋介[1]、陳 奕銓[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）

15:30 〜 15:45

[1H20(一般講演)] クレイ型リチウムイオン電池におけるデュアル電解液の開発

○三島 洋光[1] （1. 京セラ 株式会社）

15:45 〜 16:00

[1H21(一般講演)] MIにより探索した LIB用負極材 $CaBaFe_4O_8$および $YFeO_3$の特性

○田島 伸[1]、増岡 優美[1]、大庭 伸子[1]、武市 憲典[1] （1. 株式会社豊田中央研究所）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

高濃度 Li 塩/スルホン系電解液のイオン輸送特性

○宮﨑 柊兵[1], 宇賀田 洋介[1], 陳 奕銓[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]）

Ionic Transport Properties of highly concentrated Li salt/sulfone electrolytes
Shuhei Miyazaki,[1] Yosuke Ugata,[1] YiChuan Chen[1], Kazuhide Ueno,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kaoru Dokko[1,2]
(Graduate School of Engineering Science,[1] and Institute of Advanced Sciences,[2] Yokohama National Univ.)

１．目的

近年、Li 塩を有機溶媒に 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 [1,2]。当研究室では、スルホン分子を溶媒に用いた高濃度 Li 塩電解液において、特異的な Li^+のホッピング伝導機構を発現し、高い Li^+輸率を示すことを報告している [3]。また、スルホン系溶媒の分子構造によるイオン輸送特性への影響についても検討している [4,5]。対称構造を有するスルホン系溶媒は安定な Li^+の溶媒和物を形成する一方で、比較的粘度が低く、イオン伝導度は高くなる。また主鎖が環状構造を有するスルホン系溶媒を用いると、Li^+のホッピング伝導が促進されることが示唆されている。本研究では、様々な Li 塩と非対称かつ環状構造を有する 3-メチルスルホラン(MSL)から成る高濃度 Li 塩/スルホン系電解液のイオン輸送特性を調査し、Li 塩のアニオンが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、様々な Li 塩($LiPF_6$、$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)、$LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)、$LiBF_2(C_2O_4)$ (LiDFOB)、$LiBF_4$、$LiSO_3CF_3$ (LiOTf))と MSL を様々なモル比で混合し電解液を調製した。電解液のイオン伝導度を測定するために、白金黒電極セルを用い、交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に Li 塩/MSL 電解液の 30 °C におけるイオン伝導度と粘度を示す。いずれの電解液においても、Li 塩のモル分率($X_{Li\ salt}$)が 0.10 (Li 塩濃度: 約 1 mol dm^{-3})程度までは $X_{Li\ salt}$ の増大に伴い電解液中のキャリア数が増え、イオン伝導度は単調に増加した。$X_{Li\ salt}$ = 0.10 を超える濃度範囲では、$X_{Li\ salt}$ が大きくなるにつれて粘度が著しく上昇するため、イオン伝導度は低下した。高 Li 塩濃度の組成($X_{Li\ salt} \geq 0.20$)では、イオン伝導度は LiFSA > LiTFSA > LiDFOB > $LiBF_4$ > $LiPF_6$ > LiOTf の順となり、$LiPF_6$ 系を除き、アニオンのルイス塩基性(PF_6^- < FSA^- < $TFSA^-$ < $DFOB^-$ < BF_4^- < OTf^-)と一致している。高濃度 Li 塩電解液において、Li^+とアニオンが会合してイオン対を形成している。よって、ルイス塩基性が強いほど Li^+とアニオンは会合しやすく、キャリア数が小さくなることから、イオン伝導度は低くなったと推察される。一方、$LiPF_6$ 系について、$X_{Li\ salt}$ の増大に伴い著しい粘度の増大が生じたことから、ルイス塩基性が弱いにもかかわらずイオン伝導度が低くなったと考えられる。発表当日は高濃度 Li 塩/MSL 電解液のイオン伝導機構、溶媒和構造についても報告する。

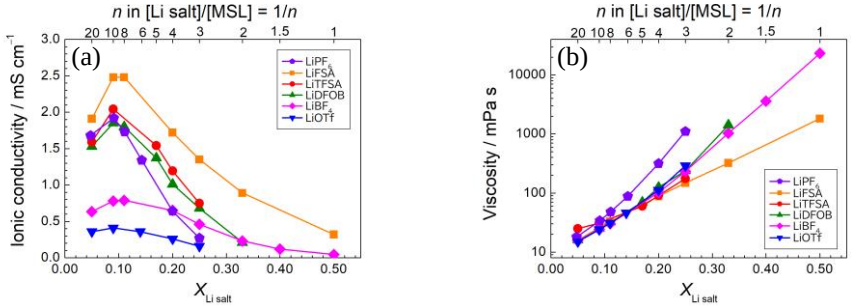


Fig. 1. (a) Ionic conductivity and (b) viscosity of the binary mixtures of various Li salts and MSL at 30 °C.

(1) Y. Yamada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406–A2423 (2015).
(2) Y. Ugata *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 21419–21436 (2021).
(3) K. Dokko *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **122**, 10736–10745 (2018).
(4) Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **125**, 6600–6608 (2021).
(5) Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 10024–10034 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

クレイ型リチウムイオン電池におけるデュアル電解液の開発

○三島洋光[1]（京セラ[1]）

Development of dual electrolytes for clay-type lithium-ion batteries
Hiromitsu Mishima[1]　(Kyocera[1])

1．目的

再生可能エネルギーの利用拡大や電気自動車の普及によって益々リチウムイオン電池の活躍の場が広がると同時に、更なる性能向上、長寿命化が求められている。正負極活物質の改良や電解液の適正化、セル設計や生産プロセスの見直しなど様々な角度から性能向上、長寿命化の取り組みが行われている。しかしながら、性能向上、長寿命化共に頭打ちの状態となっている。そこで、本研究では従来採用の難しかった活物質の活用による高エネルギー密度化や電解液の安定性向上による長寿命化を念頭にクレイ型リチウムイオン電池の特徴を生かした正負極で電解液の組成が異なるデュアル電解液セルの可能性を検証したので報告する。

2．実験

本研究に用いた電極には、実績のある通常の塗布電極シートを用いた。それぞれ正極にはNMC111とアセチレンブラックおよびPVDFを、負極には人造黒鉛とCMCおよびSBRを用いて塗布電極シートを作製した。電解液は、EC系の1M $LiPF_6$ EC/EMC(3/7)とPC系の1M $LiPF_6$ PC/EMC(3/7)の2種類を用いた。セパレータには一般的な厚み20μmのPEセパレータを、固体電解質にはOHARA社製の厚み150μmのLICGC™焼結体-01を用いた。

充放電挙動の確認にはフルセルを作製した。用意した正負極シートとセパレータに所定の電解液を減圧含侵した。電解液が含侵した電極とセパレータの余分な電解液はふき取りセパレータもしくは固体電解質を介して貼り合せた。貼り合せた極群をラミネート電池とした。

作製したフルセル(2.9mAh/cm^2)は、直ぐに0.1C，4.2V-CCCV、0.1C，CC-2.7V cutで充放電した。

3．結果および考察

Fig.1に正負極に同じEC系電解液（1M $LiPF_6$ EC/EMC(3/7)）を用いセパレータ層にPEセパレータを用いたセルとセパレータ層に固体電解質シートを追加したセルの充放電挙動比較を示す。

PEセパレータのみのセルに比べて固体電解質シートを追加したセルの分極が大きくなることが分かった。これは、固体電解質シートの抵抗が電解質層の抵抗に加算されたためと考えられる。

分極が大きくなった分、充放電容量がわずかに減少し、充放電末期に充放電カーブに開きが生じているが、全体としては通常の充放電挙動を示した。

Table1にFig.1の数値データを示す。PEセパレータ系セルも固体電解質系セルも設計容量の2.9mAh/cm^2以上の容量が得られ、初回充放電効率もいずれも約88%とほぼ同じ値が得られた。

このことから固体電解質を用いることで正負極の電解液が分離されていても通常のリチウムイオン電池同様の動作をすることが分かった。

当日は、クレイ型電池の特徴やデュアル電解液セルのメリットについて述べたうえで、正負極に異なる電解液を用いたデュアル電解液セルの充放電挙動についても報告する。

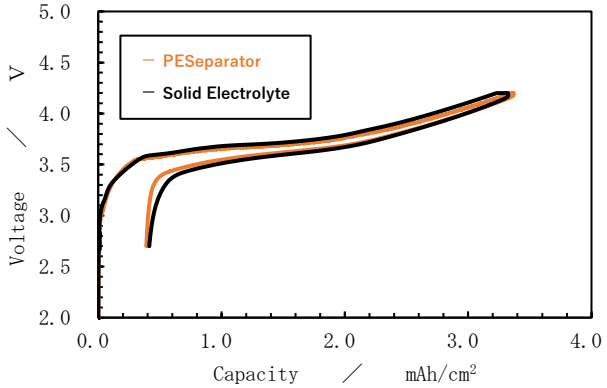


Fig.1 Initial charge/discharge behavior comparison.

Table1　Charge/discharge test results.

従来電解液	正負極で共通	
セパレータ	PEセパレータ	固体電解質
初期容量/効率	2.98mAh/cm^2 / 88.4%	2.91mAh/cm^2 / 87.5%

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

MI により探索した LIB 用負極材 $CaBaFe_4O_8$ および $YFeO_3$ の特性

○田島伸、増岡優美、大庭伸子、武市憲典　（㈱豊田中研）

Properties of $CaBaFe_4O_8$ and $YFeO_3$ for application to MI-identified LIB cathode active materials
Shin Tajima, Yumi Masuoka, Nobuko Ohba, and Kensuke Takechi (Toyota Central R&D Labs., Inc.)

１．目的　近年、マテリアルズインフォマティクス（MI）による新規材料探索や既存材料の改良が研究されている。そのために、ビッグデータの収集方法の検討や機械学習のための記述子の開発が行われている。我々は、今までに MI による新規酸化物イオン伝導体の探索を試みている。その機械学習のためのデータは、文献と酸化物の結晶構造データベースから収集した。記述子としては、酸化物材料の物理特性、およびその結晶構造から導き出せる R3DVS（Reciprocal 3D voxel space）と SOAP（Smooth overlap of atomic positions）を利用した。その結果、MI により新規酸化物イオン伝導体を探索することに成功している [1,2]。本研究では、上記 MI 技術に、第一原理計算の結果も加えることで、酸化物系のリチウムイオン電池（LIB）用負極材の探索を試みた。その結果、$CaBaFe_4O_8$ および $YFeO_3$ が候補材料として見いだされた。この候補材料を、実際に合成して、その特性を検証した。

２．実験　$CaBaFe_4O_8$ の合成方法と結晶構造は報告されているので [3]、その報告に従って、固相法で、$CaBaFe_4O_8$ 粉末を合成した。目的相が生成したことを、X 線粉末回折法（XRD）により確認した。得られた粉末を負極活物質として、Li 金属を対極とした単セル法で、充放電特性を評価した。充放電に伴う、負極活物質の構造変化を XRD で、活物質中の Fe イオンの価数変化を XANES（X-ray Absorption Near Edge Structure）スペクトルで評価した。なお、$YFeO_3$ の結果は、本予稿では割愛し、当日報告する。

３．結果および考察　単セルの充放電測定から、$CaBaFe_4O_8$ の充放電容量は約 200 mAh/g 、平均充放電電位は約 1V であった。$CaBaFe_4O_8$ 中の全ての Fe イオンが $Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$ の価数変化を生じ、それに伴って Li^+ が挿入脱離すると仮定すると、$CaBaFe_4O_8$ の充放電容量は、約 200 mAh/g となる。図 1 に、充放電前後の負極部の Fe の XANES スペクトルを示す。充放電に伴い Fe イオンは、$Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+}$の反応を生じていることがわかった（$Fe_2O_3$ と FeO を標準試料として比較した場合）。したがって、単セルの充放電容量の結果は、リーズナブルであると言える。一方、XRD により充放電に伴う $CaBaFe_4O_8$ の結晶構造変化を調べた結果、Li^+ 挿入により、$CaBaFe_4O_8$ の結晶性が低下していることと、その充放電挙動はコンバージョン型であることがわかった。今回の実験では、Li^+が挿入脱離する結晶サイトは、明確にできなかった。以上の結果、$CaBaFe_4O_8$ は、新規酸化物系負極材料であることが実験的に実証できた。

(1) S. Kajita et al.; *NPG Asia Mater.* **2020,** *12*, 31. (2) S. Tajima et al.; *Inorg. Chem.* **2021,** *60*, 17019. (3) D. Herrmann et al., *Mat. Res. Bull* **1971**, *6*, 725.

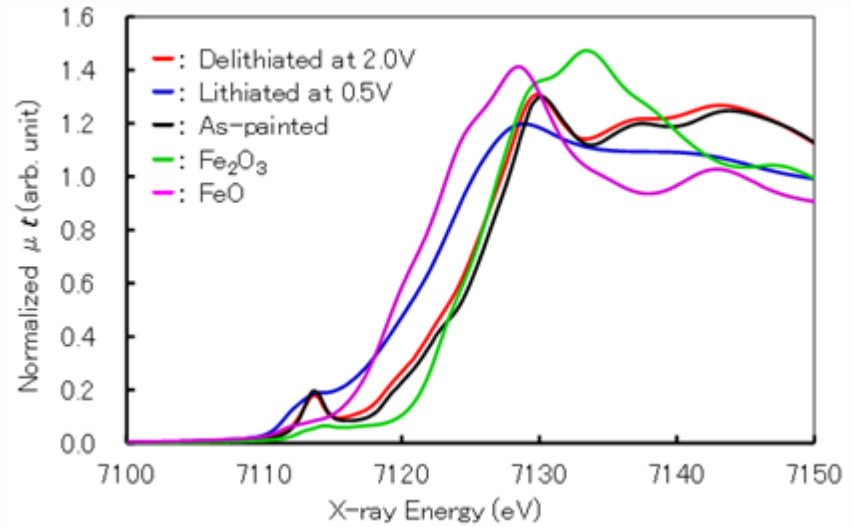


図 1　充電時（lithiation at 0.5 V）および放電時（delithiation at 2.0 V）における負極部の Fe の XANES スペクトル。標準物質の Fe_2O_3 と FeO との吸収端の比較で、Fe の価数を評価した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8

座長:松井 雅樹(北海道大学)【現地】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 17:15 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H22(一般講演)] $LiMn_2O_4$ 正極上の CEI 形成に対するスルホネート添加剤の影響

Effect of sulfonate additives on CEI formation at $LiMn_2O_4$ cathode

○Phan Thi Nhu Quynh[1]、Nithya Hellar[1]、Kurihara Kazue[1] （1. 東北大学）

16:30 〜 16:45

[1H23(大会学生会員講演)] SAR 系バインダーを用いた NMC 正極の高電圧特性

○イン ロ[1]、山﨑 正悟[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1]、高石 玲奈[2]、椎山 栄介[2]、松山 貴志[2] （1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社）

16:45 〜 17:00

[1H24(学生講演)] 電極単粒子のオペランド分光測定技術の開発

○向深澤 颯[1]、松本 慎史[1]、澤橋 保[1]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

$LiMn_2O_4$ 正極上の CEI 形成に対するスルホネート添加剤の影響

○Quynh T. N. Phan, Nithya Hellar, 栗原和枝（東北大学）

Effect of sulfonate additives on CEI formation at $LiMn_2O_4$ cathode

Quynh T. N. Phan, Nithya Hellar, and Kazue Kurihara (Tohoku University)

1. Aim

1,3-propane sultone (PS) is one of the most effective S-containing additives for lithium-ion batteries. We studied the role of PS in the cathode electrolyte interface (CEI) formation on $LiMn_2O_4$ (LMO).

2. Experiment

A 1.1 M $LiPF_6$ in a mixture of carbonate solvents was used as an additive-free electrolyte. PS-added electrolyte was prepared by adding 1.5 wt% of PS to the additive-free electrolyte. The molecular structure of PS is presented in Figure 1a. As a model cathode, a spinel $LiMn_2O_4$ thin film of around 200 nm in thickness was deposited on a platinum (Pt) substrate by employing a Pulsed Laser Deposition system. We sequentially investigated the chemical compositions of the spontaneous and electrochemical CEIs (E1' ~ E3) with and without PS using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. Figure 1b presents the sample preparation procedure for studying CEI development on LMO cathode from spontaneous to first charging and discharging processes, established in our previous report[1].

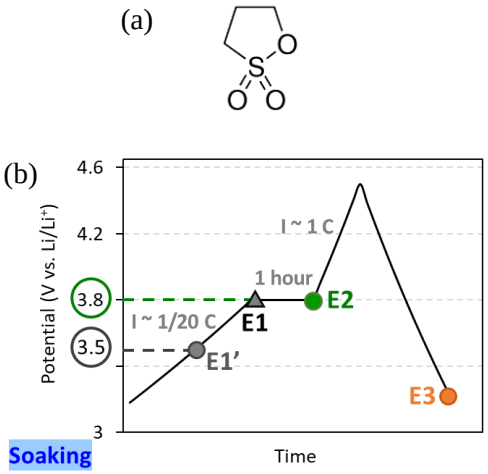


Fig. 1: (a) Molecular structures of 1,3-propane sultone (PS). (b) Procedure of sample preparation for studying CEI development on LMO cathode from spontaneous to first charging and discharging processes.

3. Results and Discussion

The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of the LMO thin film soaking in the PS-added electrolyte showed that PS spontaneously reacted with H_2O contaminants. These reactions produced RSO_3Li and MnF_2 and suppressed the decomposition of carbonate solvents and $LiPF_6$. The electrochemical measurement accompanied by XPS and Raman spectra showed that the intermediate components and final CEI compositions were distinguishable between the PS-added and additive-free electrolytes. We found that the electrochemical reaction of PS suppressed those of the solvents at both the anode and cathode and led to an increase in the MnF_2/LiF ratio of the CEI. Based on the hard and soft acid and base theory, we proposed the mechanisms of the CEI formation via spontaneous and electrochemical reactions of PS on the LMO thin film cathode.

(1) Q. T. N. Phan, J. Kawamura, and K. Kurihara, *Phys Chem Chem Phys.* **24**, 25611 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SAR 系バインダーを用いた NMC 正極の高電圧特性

○尹 璐[1]，山﨑 正悟[1]，多々良 涼一[1]，高石 玲奈[2]，椎山 栄介[2]，松山 貴志[2]，駒場 慎一[1]
（東京理科大学[1]，日本エイアンドエル株式会社[2]）

Styrene Acrylic Rubber Binders for High Voltage Operation of $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ Positive Electrodes

Lu Yin,[1] Shogo Yamazaki,[1] Ryoichi Tatara,[1] Rena Takaishi,[2] Eisuke Shiiyama,[2] Takashi Matsuyama,[2] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo University of Science,[1] NIPPON A&L INC.[2])

1．目的

リチウムイオン電池のバインダーとして一般に用いられているポリフッ化ビニリデン(PVdF)は、可燃性や毒性のある有機溶剤に溶解する必要があるため、水性バインダーへの転換が求められている。我々はアクリルゴムラテックスを独自に合成し、カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)との二元系バインダーを水に分散・溶解させ、高電位正極でも良好な充放電特性を発現することを報告してきた[1)]。本研究では、スチレンと種々のアクリル酸エステルを共重合したスチレンーアクリルゴム(SAR)系バインダーを $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NMC)正極へ適用し、電気化学特性に与える効果を評価した。

2．実験

本研究で合成した SAR のうち、アクリル酸エステルとしてアクリル酸ブチルを導入したものを SAR_B、アクリル酸 2-エチルヘキシルを導入したものを SAR_{2EH} と表し、これらの架橋密度の大小によって $SAR_{B(high)}$、$SAR_{B(low)}$、$SAR_{2EH(high)}$、$SAR_{2EH(low)}$の 4 種類をラテックスバインダーとして用いた。NMC:導電剤炭素:SAR:CMC=80:10:0.5:0.5 (m/m)の割合で水と混合し、NMC 電極を作製した。対極に Li 金属を、電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC/DMC (1:1, v/v) 溶液を使用して 2032 型コインセルを作製し、3.0 – 4.6 V (vs. Li) の電圧範囲で 27.4 mA g^{-1} (0.1C) にて定電流充放電試験を行った。レート試験は電流密度を 0.1C から 2C まで 5 サイクル毎に増加させて特性を評価した。

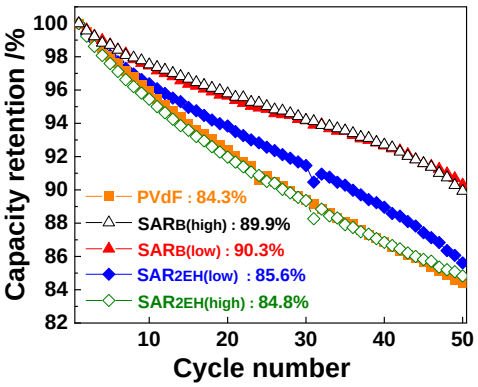


Fig. 1. Capacity retention of NMC electrodes cycled in 3.0 – 4.6 V with different binders.

3．結果および考察

Fig. 1 に各種 SAR および PVdF バインダーを用いた NMC 電極の充放電試験結果を示す。上限電圧を 4.6 V と高電圧に設定したため、サイクルに伴って容量が徐々に減少した。50 サイクル後の容量維持率は、PVdF バインダー、SAR_{2EH} 系バインダーを用いた電極と比較して SAR_B 系バインダーの電極が最大の維持率を示した。また Fig. 2 にレート試験の結果を示す。電流密度上限の 2C (548 mA g^{-1}) で比較すると、PVdF では 100 mAh g^{-1} 未満の容量しか得られないのに対し、SAR 系バインダーは 110 mAh g^{-1} 以上の容量を示した。特に SAR_B 系バインダーを用いた場合に優れたレート特性を示し、約 130mAh g^{-1} もの放電容量が得られた。これらの結果は、電解液分解によって生じる正極活物質の表面被膜成分がバインダー間で異なり、不動態被膜として作用したためであると考えられる[2)-4)]。講演ではバインダーの物性や表面分析の結果等を交えて議論を行う。

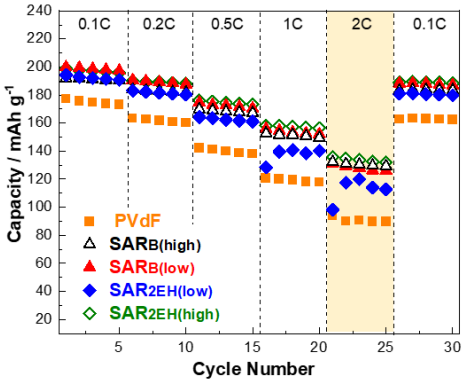


Fig. 2. Rate capability of NMC electrodes cycled in 3.0 – 4.6 V with different binders.

(1) S. Hitomi, S. Komaba, *et al*., *ChemElectroChem*, 6, A5070-A5079 (2019).
(2) H. Isozumi, S. Komaba, *et al*., *J. Power Sources*, 468, 228332 (2020).
(3) H. Isozumi, S. Komaba, *et al*., *ACS Appl. Energy Mater.*, 3, 7978 (2020).
(4) R. Tatara, S. Komaba, *et al*., *ChemElectroChem*, 8, 4345 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極単粒子のオペランド分光測定技術の開発

○向深澤 颯，松本 慎史，澤橋 保，平岡 紘次，関 志朗（工学院大先進工）

Development of *Operando* spectroscopy measurement technique for single-electrode particle

Hayate Mukofukasawa, Shinji Matsumoto, Tamotsu Sawahashi, Koji Hiraoka, and Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

1．目的

電池の本質的な高性能化には、電極の酸化還元反応に直接関与する電極活物質単粒子の精密な反応理解が必要である。現在、活物質単粒子の電気化学特性の評価手法として、微小集電プローブを用いた電気化学測定法(直接端子接触法)が提案され、主に定電流充放電・交流インピーダンス測定等の電気化学特性が報告されている [1) 2)]。一方、活物質単粒子のさらなる特性評価には分光法による充放電に伴う構造変化の把握が重要となるが、直接端子接触法ではプローブと入射光が干渉するため実験系構築が困難となる。そこで本研究では、電極活物質一粒子を精密ピンセットで把持し、電気化学反応進行下でのその場分光計測を可能とするオペランドラマン分光測定技術の構築を進め、基礎的実験系の構築及び最適測定条件の探索を行った。

2．実験

本研究では、低露点のドライボックス(DPA02A-R:露点-70℃以下)内にマイクロマニュピレータ(QP-3RH)、電動精密ピンセット制御装置(MTW-1E)、精密ピンセット(TW-1515 SUS 製)、電気化学測定装置(SP-200 Ultra-Low-Current Unit)、ラマン分光測定装置(RMP-510)を其々導入した。測定は Fig.1 に示すように、SUS カップに Li 箔(対極 / 参照極 ϕ 16 mm)を張り付け、その上に電解液(1 mol-LiFSA / kg–EC)を含侵させたセパレータを置き、精密ピンセットで活物質の $LiCoO_2$(LCO 粒径 20~30 μm)単粒子を把持し、電解液に浸した状態で固定した。精密ピンセットで把持された LCO 単粒子は安定した自然電位を確認した後、種々の電気化学測定及び、ラマン分光測定を行った。

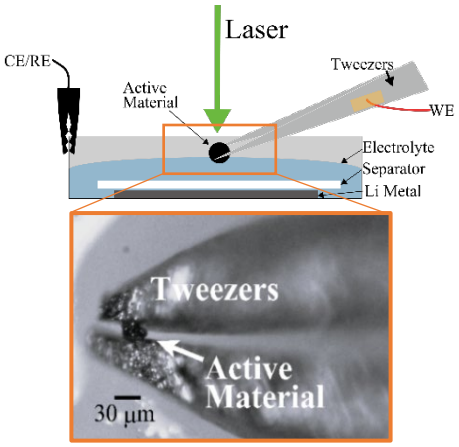


Fig. 1 Schematic image of single particle measurement cell using tweezers.

3．結果及び考察

Fig.2 に LCO 粉末・電解液単体及び精密ピンセットを浸漬させた状態のラマンスペクトルを示す。(I)の波数範囲に LCO の Co-O の伸縮運動、O-Co-O の変角運動に由来 [3)]する 2 つの鋭いピークが検出された。加えて、電解液由来の鋭いピーク群が(II)の範囲に観察され、FSA^-の S-N-S 伸縮運動、EC の O-C-O 伸縮運動 [4)]に帰属された。したがって、本測定手法は精密ピンセット及び単粒子を用いることで LCO 及び電解液双方のラマンスペクトルを同時に取得可能であると考えられた。これにより、充放電反応に伴う LCO の構造変化だけでなく、電解液中の Li^+輸送による濃度変化も観測できる技術と期待される。

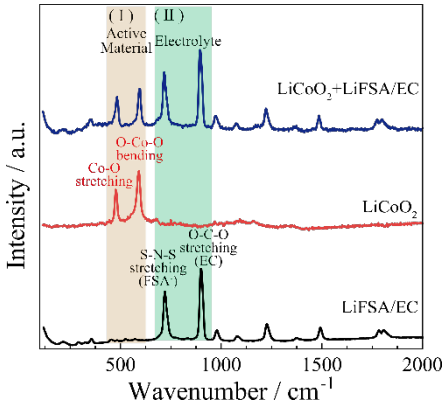


Fig. 2 Raman Spectra of LCO single particle immersed electrolyte, LCO powder and electrolyte.

しかし、Fig.1 に示すセルを用いた定電流充放電試験において LCO 単粒子は充電時に上限電圧(4.2V)に達せず、長時間にわたり低電圧を示し、明確な充放電挙動を得られなかった。この時、充放電試験後の精密ピンセットの先端は変色が確認され、ピンセット/電解液での副反応が示唆された。そこで、LCO 単粒子を用いない測定セルを簡易化として精密ピンセットから微小集電体(Cu 線 ϕ 30 μm)に変更した後、これを電解液中に浸漬させた状態でサイクリックボルタンメトリーによる Li の析出/溶解試験を実施し、一定電圧毎にラマン分光測定を実施した。当日は、Li の析出/溶解反応に伴う電解液中の濃度及び溶媒和構造の変化について報告する。

1) K. Dokko *et.al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, A422-A426 (2001).
2) T. Saito *et.al.*, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 16758-16762 (2020).
3) L. Le Van-Jodin *et.al.*, *J. Raman Spectrosc.*, **50**, 1594-1601 (2019).
4) B. Klassen *et.al.*, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4795-4801 (1998).

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

座長:大石 昌嗣(徳島大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:15 〜 18:00 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[1H25(一般講演)] Co置換による $LiNiO_2$の放電反応の活性化とそのメカニズム

〇金田 治輝[1,2]、古市 佑樹[1]、池澤 篤憲[2]、荒井 創[2] （1. 住友金属鉱山、2. 東京工業大学）

17:15 〜 17:30

[1H26(学生講演)] $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$の V置換による電池特性および平均・局所構造解析

〇大原 知己[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

17:30 〜 17:45

[1H27(一般講演)] Wおよび Mgを置換した $Li(Ni,Mn)O_2$系正極材料の電池特性および結晶構造解析

〇滝本 裕一郎[1]、宇佐美 健[1]、松山 晃大[1]、北村 尚斗[2]、石橋 千晶[2]、井手本 康[2] （1. 愛知製鋼株式会社、2. 東京理科大学）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

Co 置換による $LiNiO_2$ の放電末期反応の活性化とそのメカニズム

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

Effect of Cobalt Substitution on Activation of LiNiO2 Discharge Reaction
Haruki Kaneda,[1,2] Yuki Furuichi,[1] Atsunori Ikezawa[2] and Hajime Arai[2]
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[1] Tokyo Institute of Technology[2])

１．目的

近年、高容量かつ低コストなリチウムイオン電池 (LIB)用正極材料として、コバルト (Co)フリー/レスな Ni 系層状正極活物質が注目されている。これまで、Co 含有量ゼロの $LiNi_xAl_{1-x}O_2$ 活物質が優れた電気化学特性を有することを報告しているが[1]、さらに優れた Co フリー/レス活物質の材料設計指針を得るためには、Co が電気化学特性に及ぼす役割や特性発現機序の把握が必要である。そこで、Co が電気化学特性に及ぼす影響について明らかにするために、本研究ではニッケル酸リチウム (LNO)および Co 置換した LNO を合成し、詳細な充放電挙動の解析を行った。その結果、Co 置換により放電末期の反応が活性化することを明らかにし、拡散抵抗と関連があることを確認した。本発表では、各材料の充放電挙動の比較結果や放電末期反応の活性化メカニズムについて報告する。

２．実験

反応晶析法により均一粒径を有する $Ni(OH)_2$ および $Ni_{1-x}Co_x(OH)_2$ (x=0.05, 0.1)を作製した。作製した各水酸化物粒子と LiOH とを Li/Me (Me=Ni, Ni+Co)=1.02 となるように混合し、O_2 雰囲気で 680～720°C で焼成した。得られたニッケル酸リチウム、Co 置換量 5, 10at%の Co 置換 LNO をそれぞれ LNO, NC95, NC90 と表記する。これら材料に加え、意図的にカチオンミキシングを大量に導入した NC95 活物質 (NC95')も合成した。作製した活物質に導電助剤と結着材を加えたものを正極とし、負極に Li 金属、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiClO_4$-EC/DEC (1:1vol.%)を使用した 2032 型コインセルを用い、25°C、充放電レート 0.01, 0.05C、充放電電圧範囲 2.5-4.3V の条件で充放電評価を行った。加えて、GITT 法による抵抗評価、放電末期領域の Operando XRD 測定、充放電前後の固体 NMR 測定についても行い、Co 置換の影響を解析した。

３．結果および考察

SEM 観察および物性評価の結果、いずれの活物質も同一のモフォロジー、粒度および比表面積を有していることを確認した。XRD 測定で得られた回折パターンの Rietveld 解析の結果、Co 置換量が増大するにつれ、カチオンミキシング量が減少していた。図 1 に作製した活物質の 0.05C における充放電および dQ/dV カーブを示す。充電容量は LNO が最も高く、放電容量は NC95 が最も高かった。クーロン効率は、Co 置換量が多いほど高くなる傾向がみられた。Co 置換による特徴的な挙動として、放電末期領域の容量の伸びが大きく、dQ/dV カーブからも低電位側の反応が活性であることが示唆された。この放電末期反応の活性化要因の調査の結果、Co 置換により放電末期の拡散抵抗が低くなることが示唆された。興味深いことに、カチオンミキシングを大量に導入した NC95'は LNO に比べて拡散抵抗が低かった。本検討から、Co 置換による拡散抵抗低減効果は、カチオンミキシング抑制効果だけでなく、Co そのものが拡散抵抗に影響していることが明らかとなった。

当日は、放電末期領域の結晶構造変化の挙動、充放電前後の固体 NMR の結果についても紹介し、Co 置換による放電末期活性化メカニズムについても述べる。

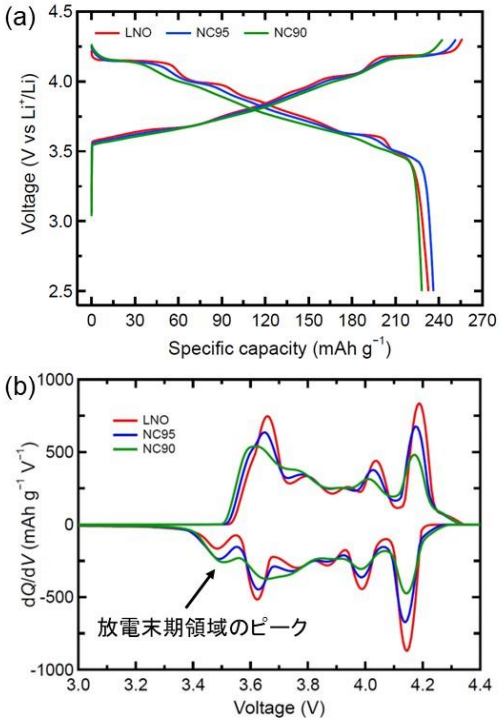


Fig. 1 (a) Charge-discharge curves and (b) dQ/dV curves of LNO, NC95 and NC90 measured in half-cell.

参考文献
[1] H. Kaneda et al., *J. Mater. Chem. A*, 2021, **9**, 21981-21994.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$0.4Li_2MnO_3$–$0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ の V 置換による電池特性および平均・局所構造解析

○大原　知己，石橋　千晶，北村　尚斗，井手本　康（東理大理工）

Battery properties and average and local structure analysis of $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ with V substitution

○Tomoki Ohara, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

リチウムイオン電池はモバイル機器に広く用いられているが、更なる高エネルギー密度化が期待されている。$0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3}Co_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ は高電圧充電により、高エネルギー密度を示すため新規正極材料として注目されており、当研究室ではこの系に着目して研究を行ってきた [1]。しかし、問題点として初回充電時に不可逆容量が生じることや、サイクル数増加による放電電位の低下に伴う容量維持率とエネルギー密度の低下が報告されている。本研究では、バナジウム置換を行った $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ (x=0.05、0.1)を新たに合成し、V 置換した試料の電池特性の評価を行った。さらに、放射光 X 線回折測定と中性子回折測定を用いた平均・局所構造の検討を行い、V 置換が平均・局所構造に及ぼす影響を検討した。

２．実験

共沈法により、V 置換量の異なる $0.4Li_2MnO_3$-$0.6Li(Mn_{1/3-x}V_xCo_{1/3}Ni_{1/3})O_2$ (x=0、0.05、0.1)を合成した。水酸化リチウム一水和物を二次蒸留水に溶解させたものに各硝酸塩と酸化硫酸バナジウムの水溶液を加え、得られた沈殿を乾燥することにより、前駆体を得た。この前駆体において不足したリチウム量に見合う水酸化リチウム一水和物を加え、仮焼(600℃, Air, 15 h)、本焼(950℃, Air, 15 h)により試料を得た。得られた試料について、粉末 X 線回折と ICP 発光分光分析により相の同定と組成評価を行った。電気化学測定として、HS セルを用いて充放電サイクル試験(2.5~4.8 V vs. Li/Li^+, 0.1C)により電池特性の検討を行った。また、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)及び中性子回折測定（iMateria, J-PARC）より Rietveld 法(RIETAN-FP, Z-Rietveld)を用いて平均構造解析を行った。さらに XAFS (BL14B2, SPring-8)による電子・局所構造の解析を行った。

３．結果と考察

粉末 X 線回折測定により得られたピークは全て、単斜晶の層状構造（空間群 *C*2/*m*）で帰属できた。また ICP 測定により組成が制御されていることが確認された。充放電試験結果より、無置換体と比較して V 置換による容量増加が見られたものの、サイクル特性が低下していることが分かった（図 1）。

放射光 X 線回折測定及び中性子回折測定を行い、各組成の試料の結晶構造解析を行った。x=0.05, 0.1 について Rietveld 解析を用いて充放電前後の平均構造を決定した（図 2）。なお、解析については放射光 X 線、中性子回折の両データを用いて合わせこみを行った。その結果、放電後 Li 層に Ni がわずかに入り込むカチオンミキシングが見られた。また、金属–酸素間の結合長と結合角により算出した歪みパラメータを比較し、結合距離から BVS を算出することにより、結晶構造を詳細に検討した。それにより放電後の両試料において歪みの増大が見られ、サイクルを増すごとに構造劣化していると考えられた。更に XAFS により充放電前後の電池特性と局所構造との関係を詳細に検討した。

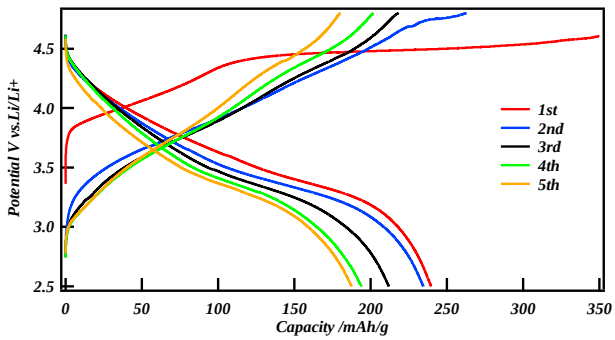


図 1　充放電試験 (x=0.1)

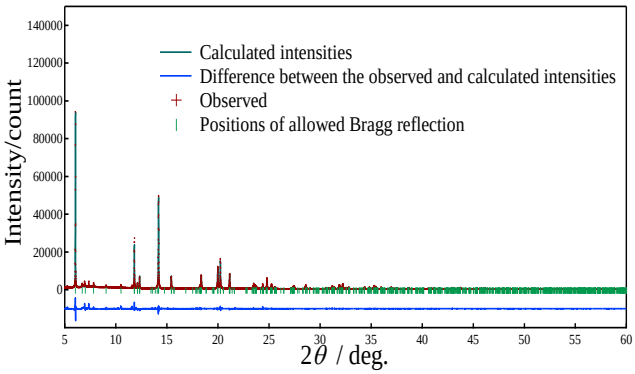


図 2　Rietveld 解析フィッティングパターン (x=0.1)

参考文献

1) Yasushi Idemoto, Takuya Hiranuma, Naoya Ishida, Naoto Kitamura, *J. Power Sources*, **378**, 198-208 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

W および Mg を置換した $Li(Ni,Mn)O_2$ 系正極材料の電池特性および結晶構造解析

○滝本 裕一郎[1]、宇佐美 健[1]、松山 晃大[1]、北村 尚斗[2]、石橋 千晶[2]、井手本 康[2]
（1. 愛知製鋼株式会社、2. 東理大）

○Yuichiro Takimoto[1], Takeshi Usami[1], Akihiro Matsuyama[1], Naoto Kitamura[2], Chiaki Ishibashi[2], Yasushi Idemoto[2]
(1. Aichi Steel Corporation, 2. Tokyo Univ. of Science)

1．目的

電池材料の高性能化と省資源化の両立のために、我々は層状岩塩構造を有する $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 系正極材料(NM11)に着目している。NM11 正極材料は、約 200mAh/g の高い放電容量を示すことが報告されている[1]。一方、本材料は出力特性の向上が課題であり、合成条件や元素置換等により出力特性の向上を目指す研究が行われている[2,3]。NM11 への出力特性向上の検討を進めてきた中で、Ni 含有量を僅かに高め、W および Mg を 1at.%以下置換した $LiNi_{0.58}Mn_{0.42-x}A_xO_2$ (A=W, Mg)を開発したところ、出力特性およびサイクル特性の向上が認められた。正極材料の出力特性は、Li イオン拡散性に影響を受けることが知られているが、微量な置換元素による結晶構造の変化と Li イオン拡散性および電池性能の関係は十分明らかになっていない。先行研究において、正極材料の放射光 XRD 測定に基づく詳細な結晶構造解析により、結晶構造の僅かな変化が電池特性へ影響を与えることが報告されており[4]、本開発材においても微量置換元素により結晶構造に僅かな違いが生じているものと推定される。

本研究では、放射光 XRD 測定に基づくリートベルト解析を実施し、微量置換元素が結晶構造および電池特性に与える影響を明らかにすることを目的とした。また、出力特性に影響する Li イオン拡散性を評価するために GITT 法についても検討した。

2．実験

$LiNi_{0.58}Mn_{0.42-x}A_xO_2$ 正極材料は、共沈法によって合成した。反応容器内の反応溶液を攪拌羽根で攪拌しながら、金属原料溶液およびアルカリ溶液をそれぞれ一定流量で同時に滴下し、水酸化物前駆体を合成した。合成した前駆体と水酸化リチウムを混合し、大気雰囲気下で 950℃ 5 時間焼成することで正極材料を合成した。作製した試料は、SEM、ICP 発光分析、XRD(Cu 線源), 放射光 XRD(SPring-8 BL19B2)および充放電試験により評価した。放射光 XRD 測定によって得られた結果を元に Rietveld 法(RIETAN-FP[5])により結晶構造の解析を実施した。充放電試験は、CR2032 コインセルを作製し、出力特性およびサイクル特性を評価した。

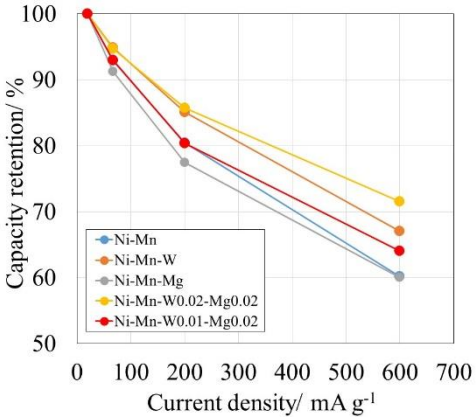


Fig. 1 正極材料の出力特性

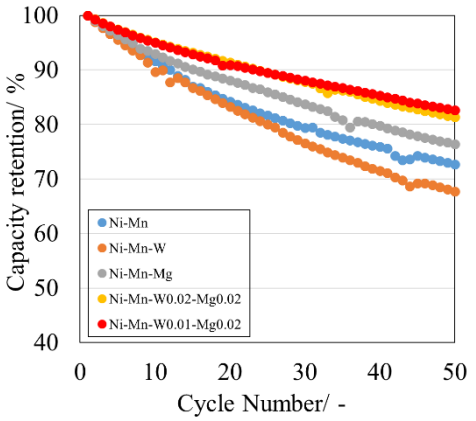


Fig. 2 正極材料のサイクル特性

3．結果および考察

XRD 測定および ICP 分析より、目的の正極材料が得られた。Fig. 1 は各正極材料の出力特性を示す。W を含む正極材料はいずれも出力特性の向上が認められた。Fig. 2 は各正極材料のサイクル特性を示す。W 単体を置換した場合、サイクル特性は低下する一方で、W に加えて Mg を同時に置換することにより、サイクル特性の向上が認められた。

放射光 XRD に基づくリートベルト解析より、W を含む正極材料の Li-O 結合距離は伸長し、MeO_6 八面体の結合角分散は低下した。また、GITT 法による解析の結果、W を含む材料の Li イオン拡散係数が向上した。したがって、W 置換によって Li 拡散経路のサイズや結晶構造内の格子歪が改善され、Li イオン拡散性向上により出力特性が改善されたものと考えられる。当日は、サイクル特性向上の要因についても議論する。

(1) M. Yoshinari et al., J. Power Sources, 119-121, 156-160 (2003).
(2) K. Kang et al., Science, 311, 977-980 (2006).
(3) G. Jia et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 13, 18733-18742 (2021).
(4) Y. Idemoto et al., Electrochemistry, 79 15-23 (2011).
(5) F. Izumi et al., Solid State Phenom. 130, 15-20 (2007).

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

座長:北田 敦(東京大)【現地参加】

2023年3月28日(火) 08:45 〜 09:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[2H01(学生講演)] 超濃厚 LiFSA/アセトニトリル電解液を反応場とした均一高分子網目ゲルの架橋反応メカニズムと電極反応特性

〇出口 由菜[1]、藤井 健太[1] （1. 山口大学）

08:45 〜 09:00

[2H02(一般講演)] リチウム塩濃厚電解液中のアニオン種が $LiCoO_2$薄膜電極/電解液界面での電荷移動速度に及ぼす影響

〇宇賀田 洋介[1,2]、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工学研究院、2. 横浜国立大学 先端科学高等研究院 ）

09:00 〜 09:15

[2H03(大会学生会員講演)] スルホン系電解液中における $LiCoO_2$薄膜電極の電荷移動反応速度の解析

〇村井 俊介[1]、宇賀田 洋介[1,2]、石川 凌太郎[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）

09:15 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

超濃厚 LiFSA/アセトニトリル電解液を反応場とした均一高分子網目ゲルの架橋反応メカニズムと電極反応特性

○出口由菜[1]，藤井健太[2]（山口大[1]，山口大院創成[2]）

Homogeneous Polymer Network Gels Formed in Highly Concentrated LiFSA/acetonitrile Electrolytes and Their Electrochemical Properties

Yuna Deguchi, and Kenta Fuji (Yamaguchi Univ.)

１．目的

高分子ゲル電解質は、電解液を高分子網目で擬固体化したソフトマテリアルであり、その物理化学特性や電気化学特性は高分子-溶媒および高分子-イオン間相互作用に強く依存する。高分子と電解液の混和性はゲル電解質の膨潤度やイオン輸送を支配する重要因子であり、電解液中の高分子の拡がり、すなわち、高分子溶媒和と深く相関している。当研究グループではこれまでに、高濃度の LiTFSA 塩を溶解した超濃厚電解液と四分岐ポリエチレングリコール（TetraPEG）からなる超均一高分子網目を組み合わせた高強度・高イオン伝導性ゲルの合成に成功しており、その電解質特性や電極反応特性について報告している[1,2]。しかしながら、TFSA の類似アニオンである FSA [bis(fluorosulfonyl)amide]を構成アニオンとした電解液系では、(1) 低濃度の LiFSA 塩を溶解すると PEG 鎖の不溶化が起こること、(2) LiFSA 塩を超濃厚化することで再度 PEG 鎖が可溶化することを見出している。本研究では、超濃厚 LiFSA/アセトニトリル(AN)電解液中で発現する TetraPEG の特異的可溶化を利用して均一網目有機ゲルを合成し、その力学特性および電気化学特性を評価した。

２．実験

LiFSA/AN 電解液と PEG（M_w = 20000, 3.6 wt%）の混合溶液に対して濁度測定を行い、PEG 鎖の相溶性に及ぼす Li 塩濃度依存性を評価した。超濃厚 LiFSA/AN 電解液（c_{Li} = 6.4 M）を反応場として、マレイミド（-MA）およびチオール（-SH）末端を有する TetraPEG の架橋反応を行い、そのゲル化過程を時間分解紫外可視吸収スペクトルにより調べた。得られた TetraPEG ゲル電解質に対して、力学特性、イオン伝導度およびグラファイト負極に対する電極反応特性を評価し、Li イオン電池用電解質としての適応性を総合的に議論した。

３．結果および考察

LiFSA/AN+PEG 溶液に対して濁度測定を行ったところ、(1) c_{Li} = 0 M 溶液では透明溶液（完全溶解）、(2) 少量の LiFSA 塩添加により白濁化（不溶化）したものの、(3) 60 wt%以上（c_{Li} > 4.1 M）の LiFSA 塩添加により再可溶化した。PEG 鎖が可溶化する塩濃度（c_{Li} = 6.4 M）に調節した超濃厚電解液を反応場として TetraPEG-MA および TetraPEG-SH の架橋反応を反応速度論的に解析したところ、架橋反応速度は末端濃度の二次式で再現可能であり、見かけの反応速度定数は k'_{gel} = 0.027 M^{-1} s^{-1} と決定できた。この k'_{gel} を用いて架橋率 p のゲル化時間依存性を解析したところ、ゲル化完了時間(61 h)では p > 95%を示し、得られた超濃厚ゲル電解質は均一網目構造を有していることが分かった。

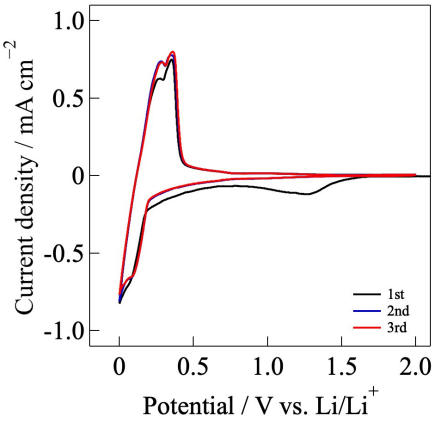


Fig. 1 Cyclic voltammograms obtained for a graphite electrode in 5.0 wt% TetraPEG gel containing 6.4 M LiFSA/AN electrolyte at 298 K.

得られたゲル電解質（高分子濃度 : 5 wt%）に対して引張試験を行ったところ、破断強度はσ_{stress} = 10.4 kPa (延伸倍率 λ = 2.3)、ヤング率は E = 9.9 kPa であり、対応する超濃厚 LiTFSA/AN ゲルと同程度の値を示した[1]。得られた超濃厚ゲル電解質に対してイオン伝導度測定を行ったところ、対応する超濃厚電解液と同程度（ゲル : 1.03 mS cm^{-1}, 溶液 : 1.3 mS cm^{-1}、298 K） であり、これは高分子濃度が十分に低いこと、均一網目を形成していることに起因している。この超濃厚ゲル電解質に対して CV 測定（WE: グラファイト、CE&RE: Li 箔）結果を Fig. 1 に示す。Li イオンの挿入/脱離反応に対応する可逆的な電流応答が観測され、対応する超濃厚電解液と同様のプロファイルを示した。交流インピーダンス測定により、挿入/脱離反応における電荷移動抵抗の温度依存性を測定し、ゲルおよび電解液系における活性化エネルギーを決定した。詳細は当日報告する。

[1] Han et al., *Polymer*, **262**, 125426 (2022). [2] Takano et al., *Chem. Lett.*, **51**, 412-415 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム塩濃厚電解液中のアニオン種が $LiCoO_2$ 薄膜電極/電解液界面での電荷移動速度に及ぼす影響

○宇賀田 洋介[1,2], 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])

Anionic Effects on Charge Transfer Kinetics of $LiCoO_2$ Thin-Film Electrode in Highly Concentrated Electrolytes

Yosuke Ugata,[1,2] 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 Li 塩濃度が 1 mol dm^{-3} 程度の有機電解液中では、電極/電解液界面での Li^+の脱溶媒和が電荷移動過程の律速過程とされている[1]。近年、Li 塩濃度が 3 mol dm^{-3} を超えるような濃厚電解液が、高い熱安定性や広い電位窓、高速な電荷移動反応などの様々な優れた電解質性能を示すことから注目されている[2]。濃厚電解液中では、溶媒分子だけでなくアニオンも Li^+に配位しており、アニオン種が Li^+の配位構造や電解液の特性に影響を与えることがわかっている。本研究では、濃厚電解液中のアニオン種が $LiCoO_2$ 薄膜電極/濃厚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[3]。

２．実験

$LiCoO_2$薄膜電極はPVPゾルゲル法によって作製した[4]。$LiCoO_2$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$[LiClO_4]/[PC] = 1/n$ (n = 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い、$LiCoO_2$/電解液界面における電荷移動抵抗(R_{ct})を評価した。

３．結果および考察

$[LiClO_4]/[PC] = 1/n$ (n = 3, 10)電解液中における$LiCoO_2$薄膜電極の電荷移動速度(T/R_{ct})のアレニウスプロットをFig. 1に示す。測定温度範囲においては、n = 10よりもn = 3の電解液中の方がR_{ct}の値は低いことがわかる。これは電解液中のLi^+の濃度(活量)の上昇に伴い交換電流密度i_0が増大するためだと考えられる。n = 10では、電荷移動反応の見かけの活性化エネルギーE_a(app)は64 kJ mol^{-1}と算出され、既報の結果に近い値を示した[5]。一方、n = 3ではE_a(app)が71 kJ mol^{-1}となり、低濃度の電解液(n = 10)よりも大きくなることがわかった。先行研究では、濃厚電解液中におけるLi^+–アニオンのイオンペアの解離はLi^+の脱溶媒和よりも大きな活性化エネルギーを必要とするため、濃厚電解液中では従来濃度の電解液と比較してE_a(app)が増大すると報告されているが[6]、PCとClO_4^-のLewis塩基性の指標であるドナー数はそれぞれ15.1, 8.4 kcal mol^{-1}であり、Li^+–ClO_4^-間の相互作用は本当にLi^+–PC間よりも強いのかという疑問が生じる。そこで、アニオンのルイス塩基性が異なるLi塩($LiN(SO_2F)_2$および$LiCF_3SO_3$)を用いた濃厚電解液中においてもR_{ct}の温度依存性を調査したところ、アニオン種によらずE_a(app)はいずれも71–73 kJ mol^{-1}となることが確認された。これらの結果から、濃厚電解液中ではE_a(app)が必ずしもLi^+–アニオン間の相互作用の強さのみによって決まるわけではないといえる。発表当日は、電解液の粘度や電解液中のLi^+イオンの活量係数が電荷移動速度に与える影響についても議論する。

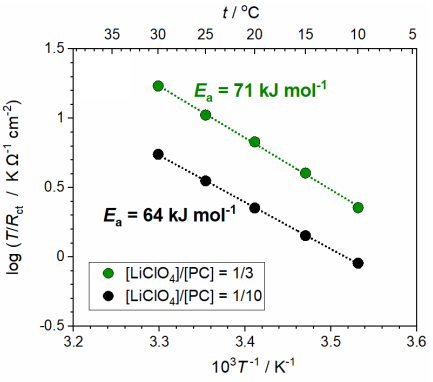


Fig. 1. Arrhenius plots of T/R_{ct} for $LiCoO_2$ thin-film electrode at 4.0 V_{Li} in $[LiClO_4]/[PC] = 1/n$ (n = 3, 10) electrolytes.

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. Ugata et al., *J. Phys. Chem. C*, publised online. doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08653.
4. Y. H. Rho and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1406 (2004).
5. Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, **137**, 111–116 (2004).
6. F. Sagane, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20135–20138 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

スルホン系電解液中における $LiCoO_2$ 薄膜電極の電荷移動反応速度の解析

○村井 俊介[1], 宇賀田 洋介[1,2], 石川 凌太郎[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 of $LiCoO_2$ Thin-Film Electrode in Sulfone-Based Electrolytes

Shunsuke Murai,[1] Yosuke Ugata,[1,2] Ryotaro Ishikawa,[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向上には内部抵抗の低減が不可欠であり、主要な内部抵抗の一つに電極/電解液界面における電荷移動反応抵抗が挙げられる。現行のリチウムイオン電池に用いられている Li 塩濃度が 1 mol dm^{-3} 程度の電解液中では、Li^+の脱溶媒和過程が電荷移動反応の活性化障壁であることが報告されている[1]。Li 塩を有機溶媒中に 3 mol dm^{-3} を超える濃度まで溶解させた濃厚電解液が優れた電気化学特性を示すことから近年注目されている[2]。最近、我々の研究グループはプロピレンカーボネートを溶媒に用いた濃厚電解液中での $LiCoO_2$ 薄膜電極の電荷移動反応速度が、電解液中の Li^+と配位子(溶媒およびアニオン)の相互作用だけでなく、電解液中の Li^+の活量や粘度によっても影響されることを見出している[3]。本研究では、電解液の Li^+の活量や粘度が電荷移動反応速度に及ぼす影響を調べるために、様々な Li 塩濃度の電解液中での $LiCoO_2$/電解液界面の電荷移動反応抵抗を評価したので報告する。

2．実験

$LiCoO_2$薄膜電極はPVPゾルゲル法によって作製した[4]。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Li金属、電解液に$LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)とスルホラン(SL)を任意のモル比で混合した溶液を用いて三極式セルを作製し、交流インピーダンス測定により電荷移動反応抵抗(R_{ct})を30 °Cで評価した。各溶液中におけるLi/Li^+の電極電位は濃淡電池を用いて測定した。

3．結果および考察

Fig. 1(a)に様々なLiTFSA濃度(c_{Li} mol dm^{-3})の電解液中における$LiCoO_2$薄膜電極の電荷移動反応抵抗の逆数$1/R_{ct}$と1 mol dm^{-3} LiTFSA/SL溶液中における$1/R_{ct}^{1M}$ の逆数の比（電荷移動反応速度の比）を示す。Li塩濃度が2 mol dm^{-3}未満の範囲では、Li塩濃度の上昇に伴って電荷移動反応速度は増大し、2 mol dm^{-3}以上の濃厚領域では電荷移動反応速度は減少することがわかった。**Fig. 1(b)**に、様々な塩濃度のLiTFSA/SL溶液におけるLi^+の活量(Li/Li^+の電極電位からNernstの式を用いて見積った)と粘度の逆数を、1 mol dm^{-3} LiTFSA/SL溶液におけるそれぞれの値を用いて規格化した結果(a_{Li+}/a_{Li+}^{1M}の平方根およびη^{1M}/η)を示す。Li塩濃度の上昇に伴い電解液のLi^+の活量と粘度の逆数はそれぞれ増加および減少することがわかる。界面電荷移動反応の速度定数は、電解液中の溶媒の縦緩和時間(τ_L)に反比例することが知られており、τ_Lの増大に伴い速度定数は小さくなる[5,6]。また、τ_Lは電解液の粘度(η)におおよそ比例することが知られており、高濃度領域(>2 mol dm^{-3})における電荷移動反応速度の低下は、反応速度定数の濃度依存性に起因していると考えられる。つまり、Li^+の活量と速度定数のトレードオフの関係により、2 mol dm^{-3}付近のLi塩濃度で電荷移動反応速度は極大値を示したものと考えられる。発表当日は、電解液のLi^+の活量および粘度が、電極/電解液界面における電荷移動反応の活性化エネルギーに及ぼす影響についても議論する。

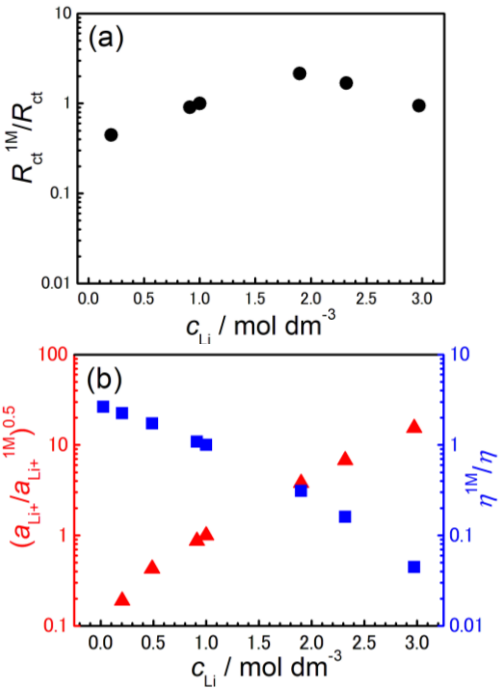


Fig. 1 The ratios of (a) charge transfer kinetics (R_{ct}^{1M}/R_{ct}) at 4.0 V_{Li}, (b) Li^+ activity $(a_{Li+}/a_{Li+}^{1M})^{0.5}$ and fluidity (η^{1M}/η) in LiTFSA/SL electrolytes with various Li salt concentrations at 30 °C.

1. T. Abe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1120
2. Y. Yamada and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **2015**, 162, A2406–A2423
3. Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2023**, DOI:10.1021/acs.jpcc.2c08653
4. Y. H. Rho and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, **2004**, 151, A1406
5. Y. Uchimoto *et al.*, *Solid State Ionics*, **2005**, 176, 2377
6. H. Sumi and R. A. Murcus, *J. Chem. Phys.*, **1986**, 84, 4894-4914

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション11

座長:藤井 健太(山口大)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:30 〜 10:15 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[2H04(学生講演)] 充放電性能の電解液依存性に関するデータの JSON形式による蓄積方法の提案

〇三古谷 有[1]、川合 航右[1]、安藤 康伸[2]、大久保 將史[1] （1. 早稲田大学、2. 産業技術総合研究所）

09:30 〜 09:45

[2H05(学生講演)] $LiN(SO_2F)_2$濃厚電解液のフッ素化エーテル希釈による $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$正極特性の向上

〇スベンソン エリカ[1]、春田 正和[2]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1] （1. 同志社大学、2. 近畿大学）

09:45 〜 10:00

[2H06(一般講演)] フッ素系電解液による高電圧 $LiCoO_2$正極の安定化

〇宇賀田 洋介[1]、雪下 一樹[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学大学院工学研究院）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

充放電性能の電解液依存性に関するデータの JSON 形式による蓄積方法の提案

三古谷有 [1]，川合航右 [1] 安藤康伸 [1,2]，大久保將史 [1]
（早稲田大学 [1]，産業技術総合研究所 [2]）

Storage-methodology proposal in JSON format for data on electrolyte dependence of charge/discharge performance

Yu Mikoya,[1] Kosuke Kawai,[1] Yasunobu Ando[1,2] and Masashi Okubo[1]
(Waseda Univ.,[1] Mitsubishi, AIST[2])

１．目的

ハード/ソフトウェアの高度化による情報通信技術の発達にともない、実験科学分野におけるデータサイエンスの活用が求められている [1,2]。解析結果の統計精度を担保するため、データサイエンスの活用には大量の実験データが必要となる。しかし、実験条件やデータの種類が肥大化するにつれて、解析に必要な実験データを手作業で抽出することは膨大な時間を浪費するだけでなく、データの誤入力により解析結果を歪めてしまう可能性がある。また、データ管理は実験者のやり方に依存するため、組織内での情報共有やデータの引継ぎにも時間を浪費し、研究活動は非効率的になりがちである。これらの問題を解決するため、大量の実験データを統括でき、誰でも効率的に必要な実験データを抽出できるパーソナルデータベースを構築する必要がある。本講演では、リチウムイオン電池の研究における電解液の開発を例に、実験データの蓄積に必要なデータ構造を考察した後、測定条件と充放電曲線を格納したデータ群の構造化および機械学習による電極性能の予測を試みた結果について報告する。

２．実験

参考文献 3 に従い、$LiFePO_4$/Ketjen black 混合粉末を合成した。得られた粉末を用いて作製した $LiFePO_4$ 電極を作用極、Li 金属を対極として用いた 2032 型コインセルを作製した。電解液として、*x*[1 mol/L LiTFSI EC/DEC (1:1 v/v%)] + (1–*x*)[1 mol/L LiTFSI tetraglyme]、*x*[1 mol/L LiTFSI EC/DEC (1:3 v/v%)] + (1–*x*)[1 mol/L LiTFSI tetraglyme、*x*[1 mol/L LiTFSI EC/DEC (3:1 v/v%)] + (1–*x*)[1 mol/L LiTFSI tetraglyme]（いずれも x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1）を用いた。0.05–10C（1C = 169 mA g^{-1}）の範囲で電流密度を設定し、定電流充放電測定を行った。機械学習を用いて得られたデータの解析をシームレスに行うため、汎用プログラミング言語 Python によりデータを格納した。格納するデータの形式として、情報の重複が少ないツリー構造を表現できる JSON 形式を採用した。機械学習には、Python のオープンソース機械学習ライブラリ scikit-learn を用いた。特に、溶媒の体積分率および電流密度を特徴量として作動電圧を予測する決定木ベースの機械学習モデルを作成した。

３．結果および考察

訓練データおよびテストデータの実験値に対して、得られた機械学習モデルの予測値をプロットした散布図を **Fig.1** に示す。データ点は概ね対角線上に位置していることから、溶媒の体積分率および電流密度を特徴量として用いて $LiFePO_4$ 電極の作動電圧を予測できることが分かった。訓練データおよびテストデータに対する決定係数は、それぞれ 0.985 および 0.913 であった。特徴量の重要度を算出した結果、作動電圧に対して電流密度が最も重要であること示された一方、三種類の溶媒の重要度は同程度であった。講演当日は、充放電曲線を格納するためのデータ構造の特徴や、機械学習モデルの作成手順について、詳細に議論する。

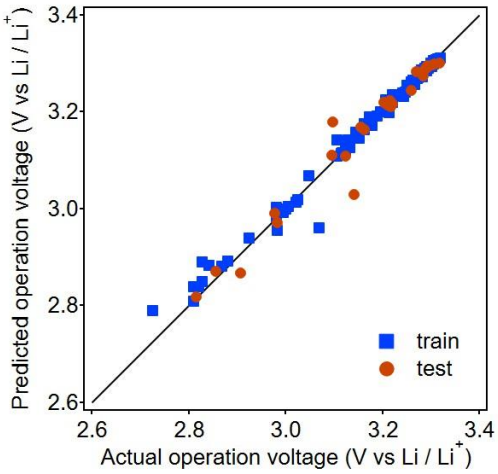


Fig.1 A plot of predicted operation voltages against actual ones for $LiFePO_4$ electrodes in LiTFSI-based nonaqueous electrolytes.

参考文献

(1) 内閣府「マテリアル革新力強化戦略」令和 3 年 4 月.
(2) J.-M. Tarascon, *et al.*, *Nat. Mater.* 221, 979–982 (2022).
(3) A. Yamada, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* 148, A224 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiN(SO_2F)_2$ 濃厚電解液のフッ素化エーテル希釈による $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 正極特性の向上

○スベンソン エリカ[1]、春田 正和[2]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1] (同志社大学[1]、近畿大学[2])

Improvement of $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ positive-electrode properties
by dilution of highly concentrated $LiN(SO_2F)_2$ electrolyte solutions with fluorinated ether

Erika Svensson[1], Masakazu Haruta[2], Minoru Inaba[1], Takayuki Doi[1] (Doshisha Univ.,[1] Kindai Univ.[2])

1．目的

電気自動車の本格的普及に向けてリチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化が求められている。$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811)正極は約 200 mAh g^{-1} の高い放電容量が得られるため注目されているが、Li^+の挿入・脱離反応に伴って結晶格子が膨張・収縮する際に電解液の酸化分解が生じると粒子割れが起こりやすく、これが充放電サイクル性能低下の原因となっている。そこで、電解液の酸化分解抑制に有効な濃厚電解液が注目されているが [1)]、濃厚電解液は粘度が高くイオン伝導度が低いことが問題である。本研究では粘度低減およびイオン伝導度の向上を目的として、$LiN(SO_2F)_2$/炭酸ジメチル(DMC)濃厚電解液をフッ素化エーテルで希釈した電解液を開発し、NCM811 正極の充放電特性を調べた。また、サイクル性能低下の要因である Al 集電体の腐食にも注目し HFE 希釈による腐食抑制効果を調べた。

2．実験

①LiFSI/DMC (DMC/Li^+=1.1 by mol、以下 DMC 濃厚電解液)および②5.5 M LiFSI/DMC+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) (DMC/Li^+=1.1 by mol、 DMC:HFE=9:1 by vol.%、以下 HFE 希釈電解液)の 2 種類の電解液を作製した。作用極に NCM811 合剤電極(13 mm ϕ)、対極に Li 箔(14 mm ϕ)を用い、電解液に①または②を使用して Li|NCM811 セルを作製した。充放電試験は、温度 30℃、電圧範囲 3.0-4.6 V、充放電速度 1/10 C レート(10 時間で理論容量 278 mAh g^{-1} に達する電流値)の定電流モードで行った。100 サイクル後の NCM811 正極を DMC で洗浄・乾燥後、電界放出形走査型電子顕微鏡(FE-SEM)/エネルギー分散型 X 線分光法(EDX)で分析した。また、50、100 サイクル充放電後の Al 集電体をガスクラスターイオンビーム(GCIB)でエッチングした後、表面組成を X 線光電子分光法(XPS)により分析した。電解液の耐酸化性を調べるため、作用極に白金(12 mm ϕ)、参照極に Li リング、対極に Li 箔(14 mm ϕ)を用いた三極式セルを使用してリニアスイープボルタンメトリー(LSV 測定)を行った。また、作用極を Al 箔とし、その他は LSV 測定と同条件で 3-4.6 V の電圧範囲でサイクリックボルタンメトリー(CV 測定)を 50 サイクル行い、Al の腐食電流を測定した。

3．結果および考察

作用極に Al 箔を用いて CV 測定を行った結果、HFE 希釈電解液では 3.7 V 付近の酸化電流がほとんど認められなかったため、Al の腐食が抑制されることがわかった。100 サイクル後の NCM811 正極表面の FE-SEM/EDX 観察では、HFE 希釈電解液の方が DMC 濃厚電解液より S が 3.91%、F が 0.94%低い値を示したことから、HFE 希釈電解液では電解液の分解生成物の堆積が抑制されたことが示唆された。また、充放電後の NCM811 電極の Al 集電体を光学顕微鏡で観察した結果、DMC 濃厚電解液では Al の腐食による多数の穴が見られたが、HFE 希釈電解液では確認できなかった。さらに、XPS 測定により 50、100 サイクル充放電後の Al 集電体の表面組成を解析し、AlF_3/Al のピーク面積比を求めてプロットした(Fig. 1)。最表面において DMC 濃厚電解液は腐食抑制に寄与する AlF_3 の量がサイクル経過に伴い減少したが、HFE 希釈電解液では増加した。これは HFE 希釈電解液中では安定な AlF_3 が徐々に形成されることを示す。当日は、LSV 測定や第一原理計算の結果から推測される HFE の分解耐性をもとに正極上の被膜や AlF_3 の生成について議論し、充放電特性の結果との関連性について述べる。

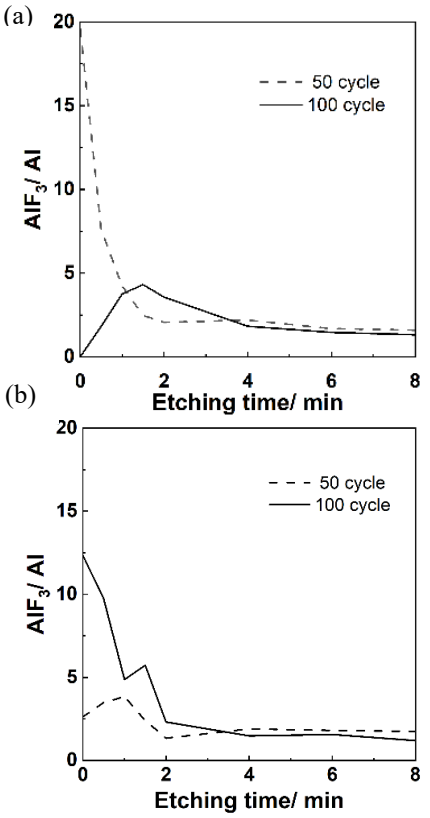


Fig.1 Peak area ratio of AlF_3 to Al of Al current collectors after 50 and 100 charge/discharge cylcles in (a) 6 M LiFSI/DMC and (b) 5.5 M LiFSI/DMC+HFE

(1) J. Wang, *et al.*, *Nat. Commun.,* **7**, 12032 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ素系電解液による $LiCoO_2$ 正極の高電圧作動安定化

○宇賀田 洋介，雪下 一樹，藪内 直明
（横浜国大院工）

Stabilizing $LiCoO_2$ positive electrode interface under high-voltage operation with fluorinated electrolytes

Yosuke Ugata, Kazuki Yukishita, and Naoaki Yabuuchi
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池の更なる高エネルギー密度化に向けて、正極材料の高電圧化・高容量化が求められている。リチウムイオン電池用正極材料として広く用いられている $LiCoO_2$ は、リチウム金属基準で 4.2 V までの電圧範囲では優れたサイクル特性を示すが、それ以上の電圧で充放電を行うとサイクル特性が著しく低下してしまう。これは $LiCoO_2$ 電極表面で電解液が分解されることで形成される表面被膜がサイクルとともに成長するためだと考えられている。[1] したがって、$LiCoO_2$ の高電圧作動時におけるサイクル特性を向上するためには、高い酸化安定性を有し、$LiCoO_2$ 電極表面を安定化できる電解液の開発が必要不可欠である。本研究では、Fig. 1 に示すフッ素化エステル methyl 3,3,3-trifluoropropionate (MTFP) を溶媒とした電解液を使用することで $LiCoO_2$ 正極の高電圧での安定作動が可能になることを見出したので報告する。[2]

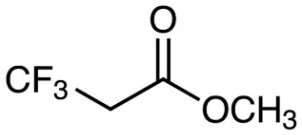


Fig. 1. The chemical structural formula of MTFP.

２．実験

作用極にステンレス箔、対極および参照極にリチウム金属、電解液に 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) (3:7 in v/v)または 1 M $LiPF_6$ in MTFP を用いた三極式電気化学セルを作製し、リニアスウィープボルタンメトリー (LSV) を行うことで各電解液の酸化安定性を評価した。$LiCoO_2$ は原料に Li_2CO_3 と Co_3O_4 を用いて、固相法によって温度 850 ℃で 12 時間焼成することで得られた。その後、$LiCoO_2$ と導電助剤として用いたアセチレンブラックを混合し、バインダーに poly(vinylidene fluoride) (PVdF)を用いて合剤電極を作製した。正極に $LiCoO_2$ 合剤電極を、負極にリチウム金属を用いた二極式電気化学セルを作製し、2.5–4.5 V の電圧範囲で定電流充放電試験を行った。

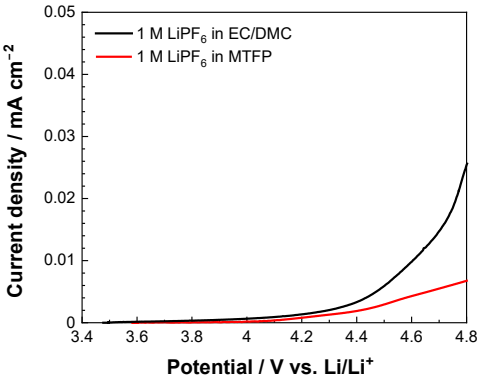


Fig. 2. Linear sweep voltammograms of 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC and 1 M $LiPF_6$ in MTFP electrolyte solutions at a scan rate of 1 mV s^{-1} at 25 °C.

３．結果および考察

EC/DMC および MTFP を溶媒とした電解液中での LSV 測定の結果を Fig. 2 に示す。EC/DMC 系および MTFP 系電解液ではそれぞれ 4.2 V, 4.4 V (vs. Li/Li^+)より貴な電位から酸化電流の立ち上がりが観測され、MTFP 系電解液が優れた耐酸化性を有することが確認された。EC/DMC 系および MTFP 系電解液中での $LiCoO_2$ 電極の定電流充放電曲線を Fig. 3 に示す。EC/DMC 系電解液では、初回放電容量が 185 mA h g^{-1} となるものの、サイクルとともに分極が増大し、50 サイクルで放電容量が 160 mA h g^{-1} にまで低下した。一方、MTFP 系では、分極増加の低減とサイクル特性の向上が認められ、50 サイクル目においても 170 mA h g^{-1} 以上の放電容量が得られた。これは、MTFP 系電解液の酸化安定性が高いことにより、高電圧下における電解液の分解が抑制されるためだと考えられる。発表当日は、バインダーの検討によるさらなる特性向上の実現、及び、各電解液中での $LiCoO_2$ 電極の熱安定性や表面被膜に関して調べた結果も報告する。

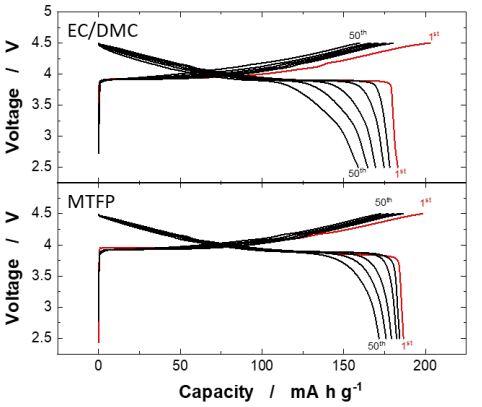


Fig. 3. Charge/discharge curves of $LiCoO_2$ electrodes with 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC and 1 M $LiPF_6$ in MTFP electrolytes.

1. Z. Chen and J. R. Dahn, *Electrochimica Acta,* 2004, **49**, 1079-1090.
2. Y. Ugata, K. Yukishita, N. Kazahaya, S. Takahashi, and N. Yabuuchi, submitted.

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

座長:土井 貴之(同志社大)【オンライン参加】
2023年3月28日(火) 10:30 〜 11:30 S8-1 (1号館121教室)
主催：電池技術委員会

[2H07(大会学生会員講演)] 還元安定性の高い電解液中における金属リチウムの電析挙動

〇西 拓人[1,3]、 本山 宗主[2]、水畑 穣[1]、松井 雅樹[3] （1. 神戸大学、2. 九州大学、3. 北海道大学）

10:30 〜 10:45

[2H08(大会学生会員講演)] DOL/DME電解液中における Li金属負極の充放電に伴うインピーダンス挙動変化

〇山﨑 萌音[1]、伊藤 陸哉[2]、門間 聰之[1,2] （1. 早稲田大学先進理工学部、2. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

10:45 〜 11:00

[2H09(学生講演)] Influence of SEI layer structure on Li plating/stripping efficiency in ether-based electrolyte for anode-free lithium metal batteries

〇王 雨申[1,2]、野口 秀典[1,2] （1. 北海道大学、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

11:00 〜 11:15

[2H10(一般講演)] "Influence of Electrolyte Additive on Anode SEI formation in Lithium - ion Batteries"
リチウムイオン電池の負極界面膜（ SEI)形成に対する添加剤の効果

〇河村 純一[1]、柳町 拓也[1]、栗原 和枝[1] （1. 東北大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

還元安定性の高い電解液中における金属リチウムの電析挙動

○西　拓人[1,3]，本山　宗主[2]，水畑　穣[1]，松井　雅樹[3]（神戸大[1]，九州大[2]，北海道大[3]）

Electrodeposition behavior lithium metal in an electrolyte solution with intrinsically high reduction stability

Takuto Nishi,[1,3] Munekazu Motoyama,[2] Minoru Mizuhata[1] and Masaki Matsui[3] (Kobe Univ.[1], Kyushu Univ.[2], Hokkaido Univ.[3])

１．目的

金属リチウムは低い酸化・還元電位と高い容量密度から、次世代蓄電池の負極活物質として期待されているが、ウィスカー状の析出形態によるセルの短絡など安全面で懸念が残る。これまで、金属リチウムの表面形態制御を目的とした研究は Solid Electrolyte Interphase（SEI）被膜に注目し、電解液設計を中心とした研究が主流であった。一方、我々のグループでは還元安定性の高い $LiBH_4$ の THF 溶液を用いることで、SEI 被膜がほぼ形成しない条件下でリチウムを電析することが可能となることを見出している[1,2]。SEI 被膜の存在が無視できる環境下でリチウム電析を行う場合、その表面形態は電極-電解液界面だけでなく、電極基板の物質やその結晶方位にも大きく影響を受けることが想定される。本研究は $LiBH_4$-THF 溶液からのリチウム電析において、基板材料が表面形態におよぼす影響を理解することを目的に系統的に調査を行った。

２．実験

Cu 箔の表面に Cu、Au、Mg を真空蒸着し電極基板として使用した。作製した基板を作用極、対極にリチウム箔を用いた 2 極式セルを組み立てた。また、電解液には 2 mol L^{-1} の $LiBH_4$ の THF 溶液または、1 mol L^{-1} の $LiPF_6$ の EC/DEC 溶液を用いた。リチウムの析出量を一定とするため、電析前に 0 V vs. Li の条件でクロノアンペロメトリーを行い、Au, Mg 薄膜をリチウムと合金化させた後に電流密度 0.1 mA cm^{-2}、電析量 1 C cm^{-2} の条件において定電流電析を行った。得られた析出物は DME で表面の電解液の残渣を除去した後に、大気非暴露環境下で SEM に導入し表面形態の観察を行った。また、クライオ CP を用いて試料の断面出しを行い、基板と電析したリチウムの界面の観察を行った。

３．結果および考察

2 mol L^{-1} の $LiBH_4$ の THF 溶液を電解液に用いた場合の表面 SEM 像および断面 SEM 像を Fig. 1 に示す。Cu 基板上では比較的大きな島状の析出物が観測されたのに対して、Au-Li 合金基板上では比較的小さな島状の析出物が部分的に繋がった構造を示した。一方、Mg-Li 合金基板状上に析出したリチウムは平滑かつ基板全体を被覆する理想的な析出形態を示した。

断面の SEM 像から、Cu 基板上では析出したリチウムの大部分が基板から剥離していることが確認された。Au-Li 合金基板上では部分的に剥離して形成された細かいしわ状の Au-Li 合金薄膜上に平滑なリチウムが析出している様子が観測された。これは合金化の際の体積膨張によるものであると考えられる。一方、合金形成時の体積変化の少ない Mg-Li 合金基板上では基板に密着した析出物が得られた。一方、1 mol L^{-1} の $LiPF_6$ の EC/DEC 溶液から析出したリチウムは、基板材料に関係なく不均一な表面形態を示した。また、いずれの基板上でもリチウムの剥離は確認されなかった。

以上の結果から SEI 被膜の形成を無視できる場合、基板材料との親和性が析出したリチウムの表面形態に影響することを確認した。また、SEI 被膜の存在が析出するリチウムと基板との密着性向上に寄与することが示唆された。

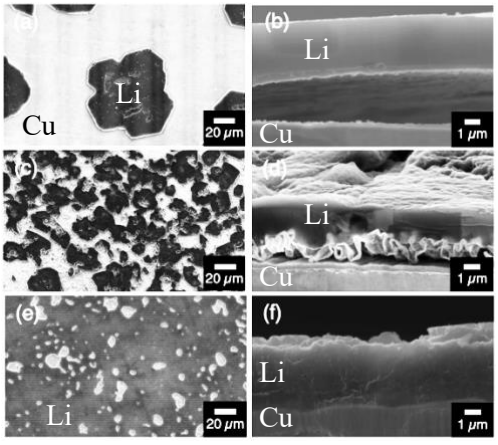


Figure 1 SEM images of electrodeposited lithium on Cu (a), Au (c), Mg(e) at 1 C cm^{-2} (0.1 mA cm^{-2}, 10000 sec) in 2 mol L^{-1} $LiBH_4$ in THF. Cross sectional SEM images of deposited lithium on Cu (b), Au (d), Mg (f) at the same condition as above.

(1) H. Sonoki, M. Matsui, and N. Imanishi, *J. Electrochem. Soc.* **166**, 15 (2019).
(2) H. Kuwata, M. Matsui, H. Sonoki, Y. Manabe, N. Imanishi, M. Mizuhata, *J. Electrochem. Soc.* **165**, 7, (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

DOL/DME 電解液中における Li 金属負極の充放電に伴うインピーダンス挙動変化

○山﨑萌音，伊藤陸哉，門間聰之（早大）

Changes in Impedance Behavior of Li Metal Anode in DOL/DME Electrolyte during Charge/Discharge Cycling

Mone Yamazaki, Rikuya Ito, and Toshiyuki Momma (Waseda Univ.)

１．目的

Li 金属は高い理論容量と卑な酸化還元電位を持つため，二次電池用負極として実用化が期待されているが，デンドライト形成・成長による内部短絡が課題として挙げられる．よって，サイクル全体の劣化機構の解明が重要であるが，Li 金属二次電池で広く使用されている DOL/DME 電解液および $LiNO_3$ 添加 DOL/DME 電解液中における Li 金属負極のサイクル劣化は未解明である．そこで本検討では，非破壊で電極劣化が評価可能な交流インピーダンス法を用いて，$LiNO_3$ 無添加・添加 DOL/DME 電解液中における Li 金属負極の充放電に伴うインピーダンス挙動の変化を評価し，両系の差異について議論した．

２．実験

作用極，対極に 14 mmφ の Li 金属，電解液に 1 M Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) in 1,3-dioxolane (DOL)/1,2-dimethoxyethane (DME) (1/1, v/v) without/with 2 wt.% $LiNO_3$ を用いて，Li 対称セルを作製した．その後，5 時間静置し，定電位 EIS 測定を行った．次に，1 時間充電後に定電流 EIS 測定を行った．最後に，10 分間静置した後，放電においても同様の試験を行い，これを繰り返した．充放電試験は，電流密度 2.0 mA cm^{-2}，カットオフ容量 10 mAh cm^{-2}，カットオフ電圧-1.0 V ― 1.0 V の条件で行った．定電位 EIS 測定は，周波数範囲 1 MHz ― 1 mHz，電圧振幅 10 mV の条件で行い，定電流 EIS 測定は，周波数範囲 1 MHz ― 100 mHz，電流振幅 1 mA cm^{-2}，バイアス電流 2 mA cm^{-2} の条件で行った．

３．結果および考察

初めに，各サイクル充電時に EIS 測定をしたところ，$LiNO_3$ 無添加・添加のどちらの系においても，サイクルを通してナイキストプロットにおける SEI 由来の容量性半円が 2 円であることを確認した（Fig. 1）．そこで，2 層構造の SEI[1)2)]を想定した 3 円の等価回路を用い，フィッティング解析を行った．$LiNO_3$ 無添加系では，電荷移動抵抗 R_{ct}，SEI1 抵抗 R_{SEI1}，SEI2 抵抗 R_{SEI2} に関して，サイクル初期では減少し，中期では横ばいに推移し，後期では増大した（Fig. 2(a, c, e)）．これより，サイクル初期ではデンドライト成長による電極表面積の増大およびデンドライト成長箇所の SEI 層厚さの減少，中期ではセパレータによるデンドライト成長の抑制が示唆された．後期では，再成長したデンドライト同士が合わさり，より太いデンドライトが形成されたことによる電極表面積の減少が予想された．一方，$LiNO_3$ 添加系では，$LiNO_3$ 無添加系と比較してサイクル後期のみ挙動が異なり，R_{ct} は減少，R_{SEI1}，R_{SEI2} は減少後横ばいに推移した（Fig. 2(b, d, f)）．これは，デンドライト成長による電極表面積の増大に起因すると予想された．また，この差異を議論するために，SEM を用いた Li 析出形態観察を行った．結果，$LiNO_3$ 無添加系ではサイクル全体を通して樹枝状析出であるが，$LiNO_3$ 添加系ではサイクル経過に伴う球状析出から樹枝状析出への変化が確認された．よって，両系ではサイクル後期のインピーダンス挙動が異なり，サイクル全体の析出形態の差異に起因すると示唆された．

1) Siqi Shi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 15476−15487, (2012).
2) Peng Lu *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **118**, 896−903, (2014).

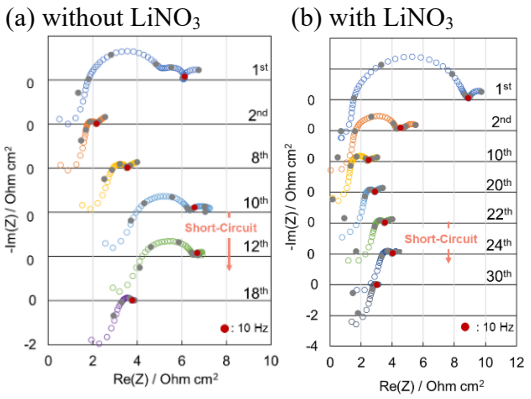


Fig. 1 Nyquist Plots during charging.

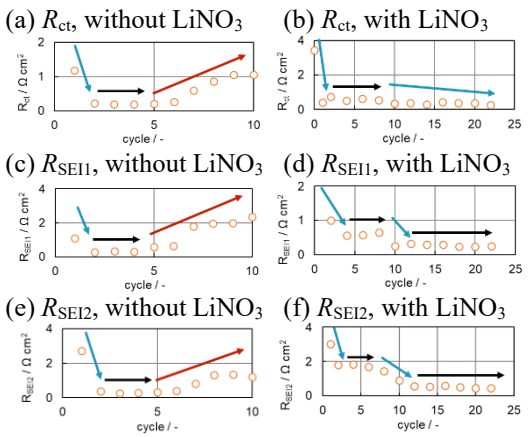


Fig. 2 Results of fitting analysis of Fig. 1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アノードフリーリチウム金属電池用エーテル系電解質における Li 析出/剥離効率に対する SEI 層構造の影響

○王雨申 [1,2]，野口秀典 [1,2]（北大院・総合化学 [1]，物質・材料研究機構 [2]）

Influence of SEI Layer Structure on Li Plating/Stripping Efficiency in Ether-based Electrolyte for Anode-free Lithium Metal Batteries

Yushen Wang,[1,2] Hidenori Noguchi[1,2] (Hokkaido Univ.,[1] NIMS[2])

1．目的

AFLMBs (anode-free lithium metal batteries) are defined by removing the anode material of LMB during cell assembly, with a bare current collector (e.g. Cu) in the anode and all active Li^+ stored in the cathode. The most attractive feature of ALFMBs is the reduction in cell weight and volume to achieve a great enhancement in energy density. In addition, there is no excess Li during cell assembly, so cell performance is only dependent on Li plating/stripping efficiency, which enables a more realistic evaluation of capacity loss mechanisms. However, large volume expansion during initial charge/discharge will not only reduce the energy density but also cause the formation of an unstable SEI (solid-electrolyte interface), leading to poor efficiency. Generally, the use of concentrated electrolytes and additives[1,2] are two approaches to construct a more robust SEI for AFLMBs. Therefore, this study aims to explore the effect of electrolyte concentration and $LiNO_3$ additive on SEI layer structure under different electrochemical conditions, and further on Li plating/stripping efficiency in a Li/Cu half-cell (to study the anode side of AFLMBs) in the ether-based electrolyte.

2．実験

The electrolytes used were LiTFSI in TEGDME (tetraethylene glycol dimethyl ether). 0.1 M $LiNO_3$ was used as an additive. Four electrolytes, i.e. 0.4LT, 0.4LTLN, 2.0LT, and 2.0LTLN (LT=LiTFSI, LN=0.1 M $LiNO_3$), were prepared. CV measurements were conducted to investigate the electrochemical behaviors of electrolytes under different conditions. QCM (quartz crystal microbalance) was used to confirm the mass and surface roughness change during cycling.

3．結果および考察

CV analysis using 0.4LT as electrolyte in the potential range of -0.5 to 3.2 V vs. Li/Li^+ detected an oxidative subsequent SEI (named as “OSS”, see **Fig.1**) formation reaction occurring from 2.2 V, which was found to be an indicator of the Li^+ conduction of SEI. As shown in **Fig.2**, CE (Coulombic efficiency) using 0.4LT reached the highest around 10th cycle, followed by a non-stop degradation. However, by either adjusting the upper limit of potential to 2.2 V or adding $LiNO_3$, the enhanced CE was found. A similar tendency in CE was also observed using more concentrated 2.0LT. The fact that the narrower potential range impedes OSS indicates that the accumulation of poor Li^+ conductive components generated from OSS is highly related to CE degradation. On the other hand, a more stable SEI with improved Li^+ conductivity was formed owing to $LiNO_3$ additive, which significantly compensated for the CE degradation caused by OSS.

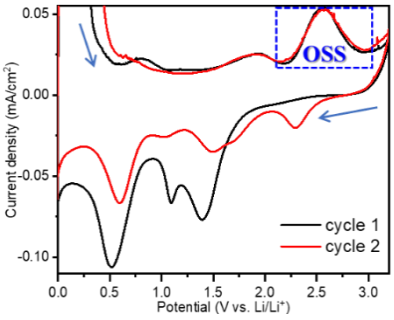


Fig.1 Enlarged CV curves of the initial two cycles using 0.4LT. Scan rate: 10 mV/s

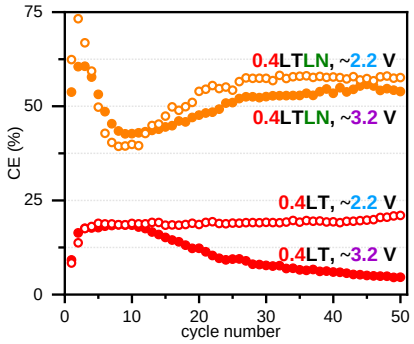


Fig.2 CEs in different electrolytes with different potential ranges

The mechanism of OSS in degrading CE was further investigated by the QCM. An increase in the roughness of surface layer during OSS for 0.4LT was confirmed. Additionally, the larger mass change during the first cycle than subsequent cycles reveals that an initial extra SEI was formed along with Li plating due to the reaction of plated Li with electrolyte, resulting in dendritic Li growth, which explains the larger irreversible CE in the first cycle. Moreover, the MPE (mass change per electron) value during Li stripping gradually approached 7.0 (an ideal value indicating that only Li stripping occurs) in the initial 10 cycles while deviated from 7.0 afterward, in line with the observed variation of electrolyte decomposition current as well as CE performance. This indicates that the severe CE degradation in 0.4LT should be mainly due to extra SEI formation during Li stripping after 10th cycle. Contrarily, by preventing OSS or adding $LiNO_3$ as an additive, a more reversible Li plating/striping process with the MPE value closer to 7.0 was confirmed.

(1) S. Zhang et al., *Energy Storage Materials*, 40, **2021**, 337–346.
(2) Q. Shi et al., *PNAS*, 115 (22), **2018**, 5676-5680.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウムイオン電池の負極界面膜（SEI）形成に対する添加剤の効果

○Nithya Hellar[1], Nhu-Quynh T. Phan[1], 柳町拓也[1], 河村純一[2], 栗原和枝[1]（東北大学 NICHe[1], 東北大学 URA センター[2]）

Influence of Electrolyte Additive on Anode SEI formation in Lithium - ion Batteries

Nithya Hellar[1], Nhu-Quynh T. Phan[1], Takuya Yanagimachi[1], Junichi Kawamura[2], Kazue Kurihara[1] (New Industry Creation Hatchery Center (NICHe)[1], Tohoku University, URA Center, Tohoku University[2])

1. Aim

To extend the lifetime of Lithium-ion batteries, the use of additives is a simple, economical, and effective approach [1]. Also, the SEI layer formed on the anode surface plays a key role in battery performance. In the present work, SO3 containing additive have been utilized to produce SEI on the surface of the anode for lithium-ion batteries. Cyclic voltammetry is used to identify the additive reduction potential during first charging. The electrochemical impedance spectroscopic technique (EIS), XPS and TEM was employed to monitor the SEI formation and stability upon cycling. Combining electrochemical analysis with surface chemistry we aim to understand the contribution of S- type additive in the formation of SEI layer on the anode.

2. Experimental

The lithium-ion battery with and without additive was used as received from IDF Co., Ltd. The initial film formation condition was achieved by applying constant current at a C-rate of 0.05C from 0 to 3.3V. After the film formation the battery with additive and without was cycled at a C rate of 1C. The cycled electrodes were carefully disassembled inside the Ar-filled glove box and the anode was separated with care. The XPS measurement was performed using a PHI5000 VersaProbe II spectrometer equipped with a monochromatized AlKα X-ray source. Transmission electron microscope (TEM), Thermo Fisher Scientific Titan G2 60-300 Cubed was used to characterize the surface morphology of the anode. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurement was performed on VMP3(Bio-logic) electrochemical workstation by employing an input AC voltage of 5mV amplitude in the frequency range of 10mHz - 10kHz.

3. Result and Discussion

Figure 1a shows the Nyquist plot of battery without and with additive after 20cycles. The SEI resistance (R_{SEI}), charge transfer resistance (R_{CT}) were determined from the equivalent circuit shown as inset in figure 1a. The SEI resistance with respect to cycling is summarized in figure 1b. In the initial cycle R_{SEI} of additive electrolyte is large compared to additive free electrolyte which is preferentially due to the reduction and oxidation of S-type additive on anode and cathode respectively. On further cycling, in both batteries the value of R_{SEI} decreases gradually and tries to stabilize in S- type additive after 80th cycle. As the cycle increases, the R_{SEI} of battery with additive remains always smaller compared to battery without additive. These results were further correlated and discussed using TEM and XPS analysis.

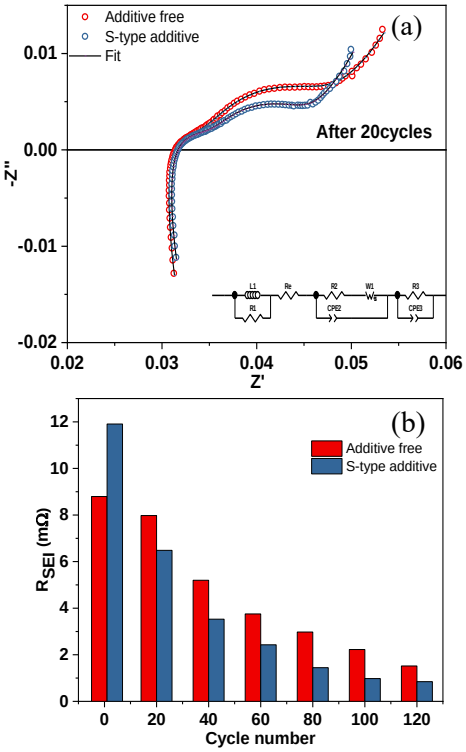


Fig. 1. (a) Nyquist plot of battery without additive and with S-type additive at 20th cycle (inset: equivalent circuit) (b) The fitted SEI resistance on cycling.

(1) L.Madec, J. Xia, R. Petibon, K J. Nelson, J P. Sun, I G. Hill and J R. Dahn, *J. Phys.Chem.C.* 118, 29608 (2014).
(2) M. Lu, H. Cheng, Y. Yang, Electrochimica Acta 53, 3539(2008).

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

座長:石田 直哉(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月29日(水) 08:45 ～ 09:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H01(学生講演)] The Origin of High-Voltage Stability in Single-Crystal Layered Ni-Rich Cathode Materials of Li-ion battery

○SUN JIANMING[1,2]、劉 銀珠[2,1]、Cao Xin[2] （1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所）

08:45 ～ 09:00

[3H02(学生講演)] $LiMnO_2$の電気化学特性に影響する各種因子の検討

○宮岡 祐佳[1]、宇賀田 洋介[1]、大黒 祐奈[1]、藪内 直明[1]、高田 拡嗣[2]、藤井 康浩[2] （1. 横浜国立大学、2. 東ソー株式会社）

09:00 ～ 09:15

[3H03(学生講演)] 層状岩塩型 $LiAlO_2$含有による $LiCoO_2$の高容量発現

○三善 有紗[1]、柴田 彩花[1]、畑野 悠人[1]、荒地 良典[1]、中村 龍哉[2] （1. 関西大学、2. 兵庫県立大学）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

3H01

高電位で安定な Ni-rich 正極材料開発によるリチウムイオン電池に関する研究

○孫 健銘 (D3, sun.jianming123@aist.go.jp)[1,2], 曹 鑫[2], 劉 銀珠[1,2], (筑波大学[1], 産総研[2])

The Origin of High-Voltage Stability in Single-Crystal Layered Ni-Rich Cathode MaterialsJianming Sun (D3, sun.jianming123@aist.go.jp)[1,2], Xin Cao [2], and Eunjoo Yoo [1,2] (Univ. Tsukuba,[1] AIST.[2])

１．目的

To meet the urgent need for high-energy-density Li-ion batteries in the broad decarbonization effort, novel cathode materials have been the first priority of research and development (R & D). However, these currently dominant compositions are not sufficient to solve the constant pursuit of increased high energy density and the range anxiety of electric vehicles.[3] A series of layered Ni-rich cathode materials, $LiNi_xCo_yMn_zO_2$, display high energy densities and are used extensively in industry, and cathode materials with Ni proportions of 0.5 and 0.6 have been used in commercial electric vehicles (EVs)Nevertheless, traditional Ni-rich cathodes with high Ni contents and polycrystal (PC) morphologies suffer from structural changes, crack generation and unfavorable phase transitions in the high-voltage region, which further result in rapid capacity decay, rapid voltage fade and irreversible structural damage during cycling. Dahn group had reported the SC $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ displayed an outstanding capacity retention of approximately 90 % after 4100 cycles in a pouch cell, with graphite as the anode material, and in the voltage window 3 to 4.3 V, which indicated that the Ni-rich cathode with the SC morphology exhibited cycling performance better than those of PC. [6] In this study, we not only provide universal insights into high-voltage structural stability and failure mechanisms of layered Ni-rich materials, but also guide the technology roadmap of next-generation high-energy-density Li-ion battery cathodes.

２．実験

The single-crystal (SC-NCM811) and polycrystal (PC-NCM811) $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.6}O_2$ were compared on the morphology, structure evolutions and electrochemical performances. The electrochemical performance was tested with 2032 coin-type cells for both half cells. The morphology and structural evolutions of single-crystal and polycrystal samples were measured by SEM, TEM, Raman, ex- and in-situ XRD.

３．結果および考察

The comparison of the structural evolutions and electrochemical performances of SC-NCM811 and PC-NCM811 at high voltage was done systematically by SEM, TEM, Raman, ex- and in-situ XRD. Firstly, we find that SC-NCM811 displayed excellent reversibility of electrochemical behavior, resulting in a limited capacity loss of 12 mAh/g and voltage drop of 0.033 V in the voltage window of 2.8−4.6 V in the second cycle, compared to 29 mAh/g and 0.073 V in PC-NCM811. In addition, SC-NCM811 delivered the high energy density of 853 Wh/kg with excellent capacity retention of 80 % at a high cut-off voltage of 4.6 V at 0.5 C (1 C = 200 mA/g) after 200 cycles, whereas PC-NCM811 showed the energy density retention of 38% at the same condition.

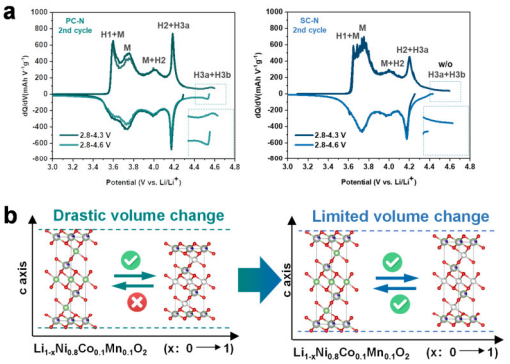


Figure 1a The dQ/dV curves of PC and SC samples. b Illustrations of (c) PC and SC during the Li^+ (de)intercalation.

To further understand the reason why SC-NCM811 displayed excellent electrochemical performance, we investigated the complex phase transitions of both samples upon Li^+ (de)intercalation by dQ/dV measurement (Figure 1a). SC-NCM811 displayed the phase transition sequence H1→M→H2→H3a with a limited volume change (4.86 %) in the window of 2.8−4.6 V, whereas the additional destructive H3b phase was observed in PC-NCM811 at the same potentials and resulted a serious volume change of 9.18 %, which destroyed the reversibility (Figure 1b). The destructive volume change directly attributed to generate the serious crack, which further boosted the loss of structural and electrochemical stability. In addition, the drastic volume effect induced by severe structural changes further accelerate the harmful layered/spinel phase transitions and the crack formation in PC-NCM81, resulting in rapid decay of electrochemical performances during cycling.

(1) Sun, J., et al. Angewandte Chemie 134.40 (2022): e202207225.
(2) Sun, J., et al. Advanced Functional Materials 32.10 (2022): 2110295.
(3) Sun, J., et al. Physical Review Materials 6.7 (2022): 070201.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiMnO_2$の電気化学特性に影響する各種因子の検討

○宮岡 祐佳[1], 宇賀田 洋介[1], 大黒 祐奈[1], 藪内 直明[1], 高田 拡嗣[2], 藤井 康浩[2]
(横浜国立大学[1], 東ソー株式会社[2])

Investigation of various factors affecting the electrochemical properties of $LiMnO_2$
Yuka Miyaoka,[1] Yosuke Ugata,[1] Yuna Oguro,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] Koji Takada,[2] and Yasuhiro Fujii[2]
(Yokohama National Univ.[1] and Tosoh Corp.[2])

1．目的

電気自動車の更なる普及のため、Co/Ni フリーかつ高エネルギー密度なリチウムイオン蓄電池用正極材料が必要とされている。本研究では、資源が豊富な Mn から構成された電極材料に注目した。直方晶系 $LiMnO_2$ は充放電時に相変化が進行することで高容量が得られるが、そのためには充放電サイクルを繰り返す必要があるといった問題が知られていた。当研究室ではこれまでに、特異的な結晶構造によって相変化が早く進行するα-$NaFeO_2$ 型層状ドメインを一部含有するジグザグ層状型の $LiMnO_2$ の合成に成功した。本発表では、$LiMnO_2$ の課題であるサイクル特性向上の可能性について報告する。

2．実験

Li_2CO_3 と Mn_2O_3 を化学量論比で混合しペレットに成形した後、Ar 雰囲気下で 900 ºC 12 時間の焼成を行い、直方晶系 $LiMnO_2$ を合成した。得られた試料をメカニカルミル処理することで岩塩型 $LiMnO_2$ を得た。[1] さらに、得られた試料について 700 ºC 2 時間の熱処理を行うことで HT-$LiMnO_2$ を得た。得られた正極材料の電気化学特性を向上させるために各種因子の検討を行った。HT-$LiMnO_2$ の電気化学特性を評価するため二極式セルを作製し、定電流充放電試験を行った。

3．結果および考察

Figure 1 に $LiMnO_2$ 結晶多形の X 線回折図形を示す。HT-$LiMnO_2$ は、熱力学的安定相である直方晶系 $LiMnO_2$ と比較すると、回折線の角度は一致しているものの、積分強度比は大きく異なることが確認された。また、いくつかの回折線は $NaMnO_2$ からイオン交換することで得られる α-$NaFeO_2$ 型の層状 $LiMnO_2$ と一致することが明らかになった。Fig. 2 に直方晶系 $LiMnO_2$ および HT-$LiMnO_2$ の充放電曲線を示す。直方晶系 $LiMnO_2$ と比較して、HT-$LiMnO_2$ では電位平坦部がより明瞭な充放電曲線となっており、スピネル相への相変化がより早く進行していることがわかった。Fig. 3 に HT-$LiMnO_2$ の STEM 像を示す。この図より、HT-$LiMnO_2$ がジグザグ層状構造と α-$NaFeO_2$ 型層状構造の両者のドメインを有していることが確認された。しかし、HT-$LiMnO_2$ はサイクル特性が悪く、サイクルを繰り返すと放電容量が大きく低下することが確認された。当日はサイクル特性の劣化改善のため、濃厚電解液[2] などの検討を行い、それらの結果を元に $LiMnO_2$ の電気化学特性に影響する各種因子について議論する。

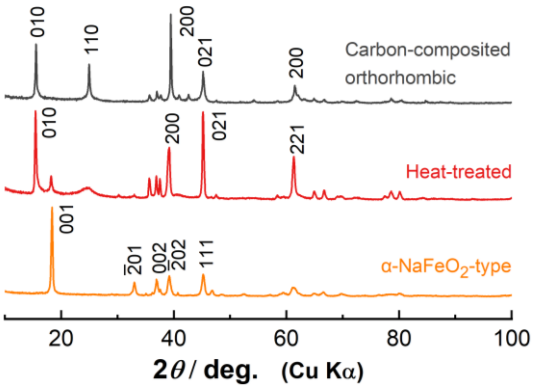


Fig. 1. XRD patterns of different $LiMnO_2$ polymorphs.

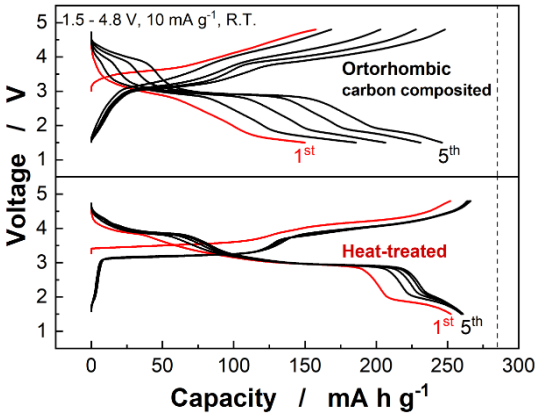


Fig. 2. Charge/discharge curves of different $LiMnO_2$ polymorphs shown in Fig. 1.

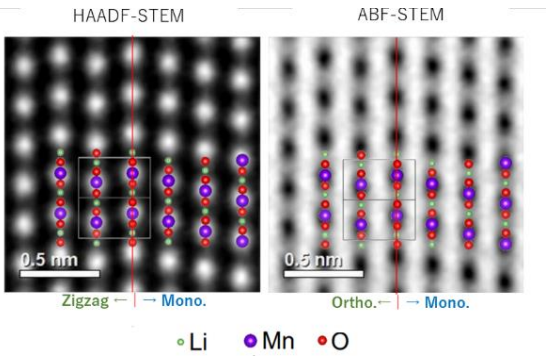


Fig. 3. STEM images of HT-$LiMnO_2$

(1) T. Sato *et al.*, and N. Yabuuchi, *J. Mater. Chem.* A, **6**, 13943 (2018).
(2) J. Wang *et al.,* and A. Yamada, *Nat. Commun.,* **7**, 12032 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

層状岩塩型 $LiAlO_2$ 含有による $LiCoO_2$ 電極の高容量発現効果に関する考察

○三善有紗[1]，柴田彩花[1]，畑野悠人[1]，荒地良典[1]，中村龍哉[2]（関西大学[1]，兵庫県立大学[2]）

A capacity enhancement of $LiCoO_2$ electrode including $LiAlO_2$ with layered-rock salt type structure
Arisa Sanzen,[1] Ayaka Shibata,[1] Haruto Hatano,[1] Yoshinori Arachi,[1]and Tatsuya Nakamura[2]
(Kansai Univ.,[1] University of Hyogo.[2])

１．目的

我々は正極材料 $LiCoO_2$(LCO)と同様の層状岩塩型構造を有する $LiAlO_2$(α-LAO)に注目している．このα相は 750°C 付近にて Li が 4 配位位置を占有するイオン拡散に不利なγ型に不可逆的に転移する相であることが分かっている．そのため，通常の固相法によるα相の合成が困難であり，これまでの取組みにより，PVP(Polyviniylpyrrolidone)を用いたゾルーゲル法にて良好な結晶性を有した粉末を得ている[1]．また，4.8 V までの範囲にて Li 挿入・脱離による電気化学的活性を示さないことも分かっている．そこで，この LAO を LCO と振動ミルにて混合した電極にて定電流充放電測定を行ったところ，LCO 単独に比べて 10%程度の充放電容量の増加を観測した．電気伝導性の乏しいα相が多量に含まれているにも関わらず LCO 電極の電池容量が増加することに注目している．Teranishi *et al.*,は $LiCoO_2$ 表面にゾルーゲル法にて生成される $BaTiO_3$ 膜が 10 C において 146 $mAhg^{-1}$ を示すことを報告している[2]．この報告を参考にしながら，本発表では，α-LAO とは異なる金属酸化物含有 LCO の充放電測定結果も踏まえ，このような高容量発現効果について考察する．

２．実験

ゾル-ゲル法により，α-LAO を調製した．出発原料を $LiNO_3$, $Al(NO_3)_3$・$9H_2O$ とし，PVP (K=30)をエタノールに溶解させた．25°C にて 24 h 撹拌後，95°C, 96 h 静置によってゲル化させ，500°C, 12 h, 4°C/min の仮焼，700°C, 12 h, 4°C/min の本焼を行った．電池評価は，定電流充放電測定を行った．正極材料は，活物質:アセチレンブラック:ポリフッ化ビニリデンを質量比 86:7:7 で作成したシート電極を用いた．活物質は，bare-LCO と，α-LAO 含有 LCO を検討した．α-LAO 含有系は，LCO とα-LAO を所定の質量比で秤量し，それらを振動ミルにて 2500 rpm, 5 min で混合した．負極は Li 金属，電解液は 1 $MLiPF_6$/EC:DMC(3:7v/v%)を使用した．CR2032 型コインセルを用い，測定温度は 25°C，定電流値は C/20, Cut-off 電圧は 2.0~4.2 V とした．

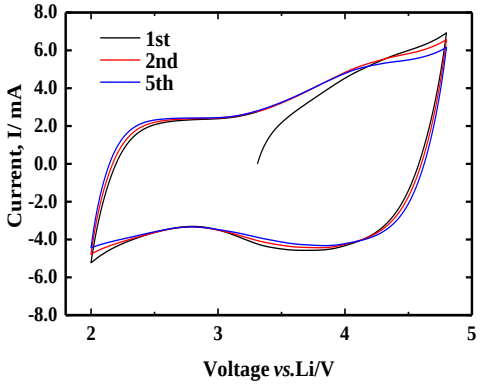


Fig. 1 Cyclic voltammetry of α-$LiAlO_2$.

３．結果および考察

α-LAO の 2〜4.8 V におけるサイクリックボルタンメトリー結果を Fig. 1 に示す．この電圧範囲において明確な酸化還元ピークは見られず，連続的な電流を観測した．α-LAO は Li の脱挿入は行われないと考えられる．一方，α-LAO を LCO と振動ミルにて混合し，定電流充放電測定を行った．異なる LAO 含有量の結果を Fig. 2 に示す．なお，この比容量は電極に含まれる LCO 1 g 当たりを示している．bare-LCO とα-LAO30wt%含有電極において，同程度の充放電容量が確認された．さらに，50wt%電極は bare-LCO より，充電容量は 10%，放電容量は 5%増加した．70%は充放電容量ともに 14%減少した．また，α-LAO 含有によるレート特性の向上やインピーダンス測定より抵抗減少を確認している．当日はこれらの結果に基づいて，LCO の高容量発現効果について発表する予定である．

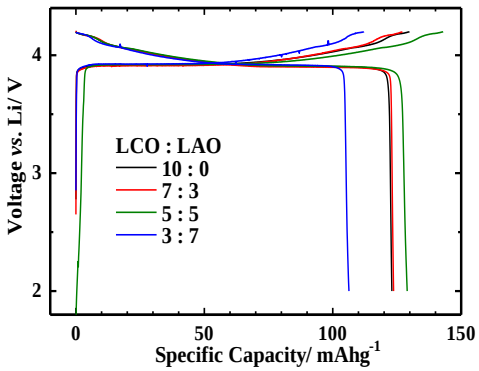


Fig. 2 Charge-discharge curves of $LiCoO_2$ including different amount of α-$LiAlO_2$.

(1) 大澤拓也ら，第 84 回電気化学会，講演番号 PS45(2017).
(2) T. Teranishi *et al.*, *ECS Electrochemistry Letters*, **4**(12)A137-A140 (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14

座長:川合 航右(早稲田大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:30 ～ 10:15 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H04(学生講演)] 二相共存系材料である $LiFePO_4$をモデル系とした相転移挙動の検討

〇山本 智妃呂[1]、池澤 篤憲[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

09:30 ～ 09:45

[3H05(一般講演)] 無機材料の結晶構造を XRDパターンから予測する深層学習技術

〇尾崎 弘幸[1]、石田 直哉[1]、清林 哲[1] （1. 産業技術総合研究所）

09:45 ～ 10:00

[3H06(学生講演)] 電極活物質の精密電気化学分析を目的とした濃度シフト実験法の検討

〇澤橋 保[1]、松本 慎史[1]、平岡 紘次[1]、関 志朗[1] （1. 工学院大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

二相共存系材料である $LiFePO_4$ をモデル系とした相転移挙動の検討

○山本智妃呂，池澤篤憲，荒井　創（東京工業大学）

Investigation of phase transition behavior using $LiFePO_4$ as a biphasic model material

Chihiro Yamamoto, Atsunori Ikezawa, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

近年、電気自動車の発達や再生可能エネルギーの導入に伴い蓄電池が注目されている。これらの用途で蓄電池を使用する場合、入出力特性が特に重要になる。入出力特性を制限する要因として、電極や電解質中のイオン・電子移動や電極内の反応律速、相転移時の反応律速など挙げられる。これらの中で、二相共存系電極材料の相転移挙動に関しては、包括的に検討されておらず未解明な部分が多い。そこで本研究では、$LiFePO_4$ 電極をモデル系として用い、相転移時の律速段階について検討することを目的とした。先の発表では、$LiFePO_4$ 電極の相転移挙動が電解液によって変わることから、電極｜電解液界面の影響が示唆されることを明らかにした。(1) 本発表では、4 極セルを用いて測定した電解液の溶媒和・脱溶媒和に関する活性化エネルギー(2)との関連、および移動イオン種を Li^+から Na^+に変えた際の相転移挙動への影響について報告する。

２．実験

$LiFePO_4$、導電助剤、バインダーを 85 : 10 : 5 wt %の割合で混合し、スラリー化した後に金属箔へ塗工することで $LiFePO_4$ 合剤電極を作製し、作用極に用いた。水系電解液系のセルは電解液に 0.5 mol dm^{-3} Li_2SO_4、負極に Ni ワイヤー、参照極に Ag|AgCl|sat'd KCl aq を用い、非水系電解液系のセルは電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC/DEC = 1 : 1 v/v %、負極と参照極に金属 Li を用いた。作製した 3 極式セルに対して充放電試験を行い、作動を確認した後で電位ステップ測定を行った。f を相転移の分率、k を反応速度定数、t を時間とした際に、系が $f=1-\exp(-kt)^n$ に従って反応するかどうかを調べるために、電位ステップ測定の結果を用いて Avrami plot を作成した。さらに温度を変えた実験を行って Arrhenius plot を描画し、相転移の活性化エネルギーを算出した。(3) 電解液の溶媒和/脱溶媒和に伴う活性化エネルギーの算出は、固体電解質（オハラ社製）を挟んで対極と参照極を対称に配置した 4 極セルを作製し、温度を変えたインピーダンス測定を行って求めた。また Na^+ の挙動は、$LiFePO_4$ を電気化学的に Li^+を脱離し、Na^+を挿入して得た $NaFePO_4$ に対して電気化学測定を行った。

３．結果および考察

水系電解液と非水電解液を用い作製したセルに対して電位ステップ測定を行い、Avrami plot から描画した Arrhenius plot から其々の活性化エネルギーを比較した。その結果、水系電解液の活性化エネルギーの方が非水系電解液よりも小さいことがわかった。また溶媒和/脱溶媒和過程に関する活性化エネルギーも水系の方が小さく、相転移挙動において電極/電解質間の電荷移動過程が律速過程に関与していることが示唆された。次に移動イオン種を Li^+から Na^+に変えて同様の実験を行った。Fig. 1 は Li^+、Fig. 2 は Na^+を脱離した際の Avrami plot である。Na^+においても、概ね n=1 になり、Li^+の系と同様に、一次反応で相転移挙動が表されること(4)がわかった。

(1) 山本智妃呂, 池澤篤憲, 荒井創, 電気化学会第 89 回大会, 1F26 (2022).
(2) Z. Ogumi., *Electrochemistry*, **78**, 319 (2010).
(3) J. Allen, T.R. Jow, and J. Wolfenstine, *Chem. Mater*, **19,** 2108-2011 (2007).
(4) Y. Orikasa, T. Maeda, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **160(5)**, A3061-A3065 (2013).

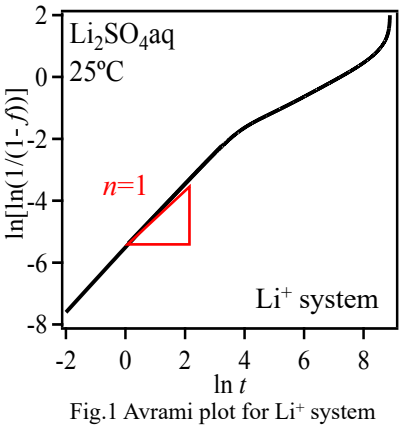


Fig.1 Avrami plot for Li^+ system in Li_2SO_4 aq electrolyte

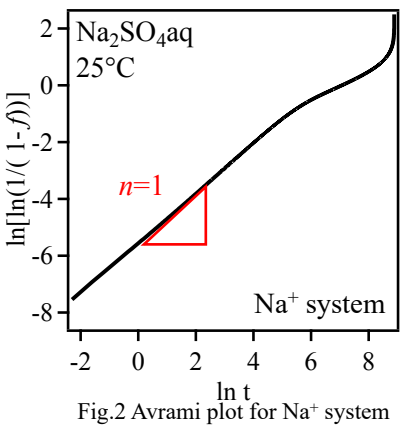


Fig.2 Avrami plot for Na^+ system in Na_2SO_4 aq electrolyte

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無機材料の結晶構造を XRD パターンから予測する深層学習技術[1]

○尾崎弘幸，石田直哉，清林哲（産総研）

A deep learning technique for predicting crystal structure of inorganic materials from XRD patterns

Hiroyuki Ozaki, Naoya Ishida, and Tetsu Kiyobayashi (AIST)

１．目的

2050 年カーボンニュートラルやゼロエミッション社会の実現に向けた新規材料開発が国際的に激化する中、政府は国内のマテリアル産業の国際競争優位性を保つことを目的としたマテリアル革新力強化戦略を国の重要戦略の一つとして位置づけている。マテリアル革新力強化戦略の中核はマテリアルズ・インフォマティクス等によるデータ駆動型研究開発であるが、新規物質の結晶構造情報を取得する上で重要な役割を果たすリートベルト解析において、初期構造の作成が属人的であるため、データ駆動型研究開発を妨げている。この課題解決に向けて、我々は XRD パターンから空間群や格子体積といった初期構造の手がかりを予測する畳み込みニューラルネットワーク（CNN）を提案する。従来手法と異なり、(1)既知物質のデータベース検索とは対照的に未知物質の XRD パターンであっても結晶構造の手がかりを提示でき、(2)未知構造解析ソフトの利用に必要な高度な専門知識が不要であるという特長を持つ。

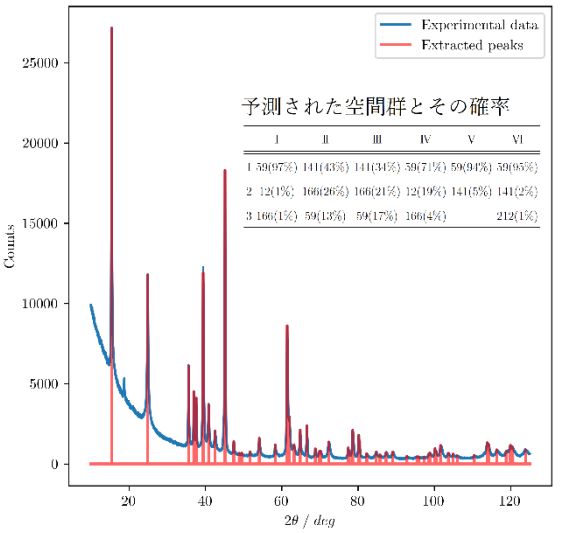


図 2. $LiMnO_2$ の XRD パターン（青）とそのピークトップを抽出したパターン（赤）と SpgNet による空間群の予測結果

２．CNN とその学習

空間群予測 CNN（SpgNet）と格子体積予測 CNN（VolNet）は独立に設計されているが、入力が XRD パターンである点、畳み込み層、平均プーリング層、全結合層からなる点、活性化関数として ReLU を用いる点は共通である。他方、VolNet とは異なり、SpgNet は過学習を抑え込むドロップアウト層を持つ。また、SpgNet は 230 種類ある空間群のそれぞれの可能性を確率として出力するが、VolNet は格子体積の数値を 1 つだけ出力する。CNN の学習には、入力とその正解（教師データ）が必要である。本研究では、入力となる XRD パターンを ICSD より取得した約 20 万件の CIF から作成した。XRD パターンは面間隔の逆数 *1/d* の関数となる物質固有の構造因子のみからなり、入射 X 線の波長、線形状、ノイズといった実験条件に左右されないデルタ関数的な回折パターンである。教師データも同様に CIF から作成している。約 20 万件のデータを 8:2 の割合で訓練データと評価データに分け、訓練データは CNN の学習に用い、訓練データには含まれない回折パターンで構成される評価データ（未知物質の想定）を用いて CNN の性能を評価した。SpgNet では評価データの約 80%の第一候補が正解となり、VolNet では評価データの半数において誤差が±5%以内であった。

３．結果および考察

我々は実験条件に左右されない XRD パターンを学習した CNN に対し 12 材料の実験データを適用し、その適用可能性を調査した。図 1 は 12 材料の一つである直方晶 $LiMnO_2$ の実験データ（青）、ピークトップを抽出したデータ（赤）、および SpgNet の予測結果を示す。実験データから抽出したデータをローレンツ偏光因子で割り戻し、回折角 *2 θ* を *1/d* に変換しただけの原始的な XRD パターンが入力であるにもかかわらず、独立に学習させた 6 つの SpgNet のうち 4 つがリートベルト解析で得られた空間群 *Pmmn*（59）を予測でき、良好な結果が得られた。同じ学習データを同じ方法で学習しても各 SpgNet の予測結果が異なるのは学習時のランダム性に起因するため、予測結果の振れ幅を考慮する必要性を示唆している。他方、すべての第一候補が正解となった事例も存在する。正解にたどり着けなかった 4 材料におけるその要因を精査したところ、CNN の問題というよりは、(1)学習データ不足、(2)実験データの質、(3)結晶学的な要因であることを特定した。発表当日には結晶学的な要因による予測結果の不一致に至った Li_2MnO_3 における考察についても報告する。

(1) H. Ozaki, N. Ishida, and T. Kiyobayashi, Prediction of space group and cell volume by training a convolutional neural network with primitive ``ideal'' diffraction profiles and its application to ``real'' experimental data, Submitted to J. Appl. Crystallogr.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極活物質の精密電気化学分析を目的とした濃度シフト実験法の提案

○澤橋 保，松本 慎史，平岡 紘次，関 志朗
（工学院大院工）

Proposal of concentration shift method for precise electrochemical analysis of electrode active material.

Tamotsu Sawahashi, Shinji Matsumoto, Koji Hiraoka and Shiro Seki
(Kogakuin Univ.)

１．目的

Li イオン電池 (LIB)は，小型電子機器の電源から電力貯蔵の大型電源まで極めて幅広く普及している．LIB を始めとする多くの電池系で用いられる正極活物質は充放電反応において重要な役割を果たし，一般的に導電助剤や結着剤を含む合材電極として評価される．種々の材料からなる合材電極は活物質本来の電気化学的分析を困難とし、充放電反応に伴う反応経路の複雑化や活物質粒子の位置毎に反応不均一性を引き起こす可能性が高い。よって、本研究は正極の電気化学的性質を多角的な視点から評価するため，単粒子電気化学測定と希釈電極を用いた濃度シフト実験法を提案する．正極活物質単一粒子のみを用いる単粒子電気化学測定は活物質本来の電気化学的挙動の抽出が可能である [1]．他方，希釈電極は合材電極中に絶縁材料である α - Al_2O_3 を導入し、活物質粒子数を制御することで複合的環境下における活物質濃度に依存した電気化学的特性の抽出が期待される [2]．本研究では汎用的 LIB に使用される $LiCoO_2$ (LCO)に対して、合材電極における正極活物質量から活物質単一粒子まで活物質濃度を変化させた濃度シフト実験法により LCO の電気化学的特性を精密に解析する。

２．実験

単粒子電気化学測定は，SUS カップに Li 金属箔，1 mol/kg - LiFSA/EC の電解液を浸透させたガラス濾紙，LCO 粉末の順番で重ね合わせた開放型特殊セルを用いた．粒径が約 20 ~ 30 μm の LCO 粒子への導通を確実にするため，Φ30 μm の Pt 線をガラス被覆したマイクロプローブを用いて単一粒子への接触を行った．電気化学的評価はデジタルマイクロスコープによって LCO 粒子とプローブ先端の接触を確認した後，充電電圧 3.95 V 又は 4.00 V まで充電を行い，周波数範囲 20 kHz – 10 mHz，温度範囲 283 K – 313 K において交流インピーダンス測定を行った。希釈電極は、(LCO + α - Al_2O_3) – アセチレンブラック – PVdF を重量比 84 : 10 : 6 の割合で混合し，Al 集電体に塗布して作製した．LCO と α - Al_2O_3 における重量割合は，LCO が 1.0, 5.0, 10, 20, 40, 60, 80, 100 wt%の割合で調整した．対極に Li 金属箔，電解液に 1.0 mol/kg – LiFSA / EC の条件でコインセルを作製した．作製されたセルは、充電電圧 3.95 V 又は 4.00 V まで充電を行い，周波数範囲 500 kHz – 10 mHz，温度範囲 273 K – 323 K において交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

LCO に対する電気化学測定において，3.95 V まで充電した際のインピーダンススペクトルの温度依存性を Fig.1 (a)に示す．283.9 ～ 313.3 K に観測された半円弧はわずかに非対称性を示したが，等価回路を用いたフィッティングより分離された 2 つの抵抗成分は 0.8 以上の真円度が算出され，LCO 単体の反応過程に対応すると考えられた．また，半円弧より低周波数域には Warburg 成分が観測され，温度依存性が小さいことから電解液の分解により形成された LCO 表面の被膜に由来する抵抗成分と示唆された．

フィッティングにより分離された抵抗成分より, LCO 単一粒子に起因する R_3, R_4 の合計値 (R_{LCO})における Arrhenius プロットを Fig.1(b)に示す．活物質単一粒子に由来する活性化エネルギー (E_a)は 26.7 ± 0.6 kJ mol^{-1} と算出した．汎用 LIB における正極の E_a は 30 ~ 60 kJ mol^{-1} と報告されており [3,4]、本研究ではこれらより低い E_a の値を示した．合材電極内では活物質や導電助剤，結着剤を含むため，Li イオンの輸送経路が複雑になり，E_a が過剰に必要となる一方，単粒子電気化学測定では、LCO 粒子と電解液の単純な輸送経路を形成したため低い値を観測したと考えられる．当日は単粒子電気化学測定の結果に加え，希釈電極を用いた交流インピーダンス測定による正極重量割合変化, 温度依存性について報告を行う．

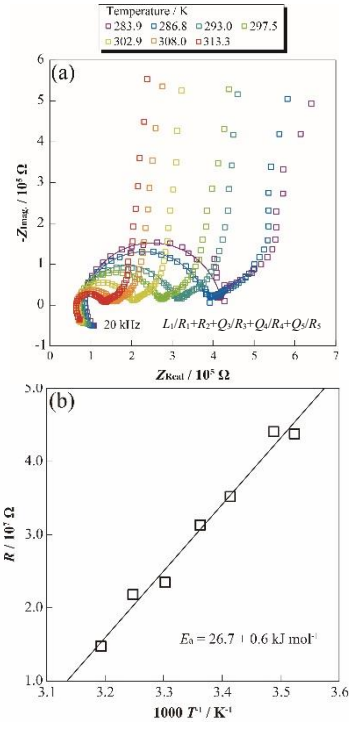


Fig.1 Temperature dependence of AC impedance spectra of LCO electrode single particle (a), Arrhenius plot of R_{LCO} calculated from equivalent circuit (b).

(1) T. Saito *et al*., *J. Phys. Chem. C*, **124**, 16758 – 16762 (2020).
(2) K. Ariyoshi *et al*., *J. Power Sources*, **435**, 226810 (2019).
(3) R. Tatara *et al*., *J. ElectroChem. Soc*., **166 (3)**, A5090 – A5098 (2019).
(4) H. Qiu *et al*., *Nature Communis.*, **10**, 5374 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1会場 | S8.電池の新しい展開

セッション15

座長:藪内 直明(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 〜 11:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H07(学生講演)] グライム系 Li溶媒和イオン液体電解質と $LiCoO_2$電極における界面抵抗の定量研究

○石田 晃一[1]、鄧 俊[1]、西尾 和記[1]、渡邊 祐紀[1]、枝村 紅依[1]、中山 亮[2]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1,2] （1. 東京工業大学、2. 東京大学）

10:30 〜 10:45

[3H08(一般講演)] リチウム過剰系正極 Li2MnO3-LiNi0.5Mn0.5O2の結晶 PDF法による結晶構造解明

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

10:45 〜 11:00

[3H09(一般講演)] アニオンレドックス反応を有する LiVO3正極材料の評価

○ユ デニス[1] （1. 国立研究開発法人　物質.材料研究機構）

11:00 〜 11:15

[3H10(一般講演)] ハイエントロピー酸化物を用いた蓄電池正極材料

○河口 智也[1]、安田 優哉[1]、根本 菜摘[1]、下川 航平[1]、李 弘毅[1]、岡本 範彦[1]、市坪 哲[1] （1. 東北大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

グライム系 Li 溶媒和イオン液体電解質と $LiCoO_2$ 電極における界面抵抗の定量研究

○石田　晃一[1]，鄧　俊[1]，西尾　和記[1]，渡邊　祐紀[1]，枝村　紅依[1]，
中山　亮[2]，清水　亮太[1]，一杉　太郎[1,2]（東京工業大学[1]，東京大学[2]）

Quantitative Evaluation of Interface Resistance
between Glyme-based Li Solvated Ionic Liquid Electrolyte and $LiCoO_2$ Positive Electrode

Koichi Ishida,[1] Jun Deng,[1] Kazunori Nishio,[1] Yuki Watanabe,[1] Kurei Edamura,[1]
Ryo Nakayama,[2] Ryota Shimizu,[1] and Taro Hitosugi[1,2] (Tokyo Tech,[1] Univ. Tokyo[2])

１．目的

安全で高性能な Li イオン二次電池を実現するために、難燃性のイオン液体電解質が注目されている。しかし、イオン液体電解質－正極間の高い界面抵抗[1]が電池の高出力化の妨げになっている。そのような中、我々は界面抵抗の起源を解明するために、$LiCoO_2$ エピタキシャル薄膜モデル電極とグライム系 Li 溶媒和イオン液体電解質を活用して界面抵抗の定量研究を進めている。そして、電解質に$[Li(G4)_1][TFSA]$（G4:テトラグライム、TFSA:（ビストリフルオロメタンスルホニル）アミド）を用いた電池において、3.0-4.2 V vs. Li/Li^+の電圧範囲で充放電サイクルを行うと、電解質－$LiCoO_2$ 界面抵抗が約 90 倍増大することが課題となっている[2]。そこで、本研究では異なるカウンターアニオンに着目し、$[Li(G4)_1][FSA]$を電解質として用いると充放電サイクルに伴う電解質－$LiCoO_2$ 界面抵抗の増大を抑制することに成功したので報告する。

２．実験

電池特性を評価するために、三極式セルを Ar 雰囲気下のグローブボックス内で作製した。正極には $LiCoO_2$(001)エピタキシャル薄膜を用いた。Al_2O_3(0001)単結晶基板上に、直流マグネトロンスパッタ法で Au(111)集電体薄膜を、その後、高周波マグネトロンスパッタ法で $LiCoO_2$(001)薄膜を堆積した。作製後は大気非曝露で Ar 充填グローブボックスに搬送した。イオン液体電解質は G4 と LiTFSA を 1:1 のモル比で混合して$[Li(G4)_1][TFSA]$を作製した。同様に、$[Li(G4)_1][FSA]$は G4 とリチウムビス（フルオロスルホニル）アミド（LiFSA）を 1:1 のモル比で混合して作製した。対極、参照極として Li 金属箔を用いた。電池特性をサイクリックボルタンメトリー(CV)、電池内部抵抗の定量評価を交流インピーダンス法にて行った。

３．結果および考察

Figure 1(a)にイオン液体電解質の構造式と作製した正極の模式図を示す。Figure 1(b)に $[Li(G4)_1][TFSA]$を用いた電池の CV 曲線を示す。初回に~3.9 V vs Li^+/Li で観測された酸化還元ピーク間の差が 10 サイクル後に増大したことから、内部抵抗が増大している。これは、電解質－$LiCoO_2$(001)間の界面抵抗が増大していることに起因している(初回：2.4×10^2 Ωcm^2、10 サイクル後：2.1×10^4 Ωcm^2)。一方、$[Li(G4)_1][FSA]$を用いた場合、10 サイクル後において酸化・還元ピーク間の差は拡がっていない(Fig. 1(c))。したがって、イオン液体のアニオンを[FSA]にすることによって界面抵抗の増大が抑制された(初回：170 Ωcm^2、10 サイクル後：250 Ωcm^2)。

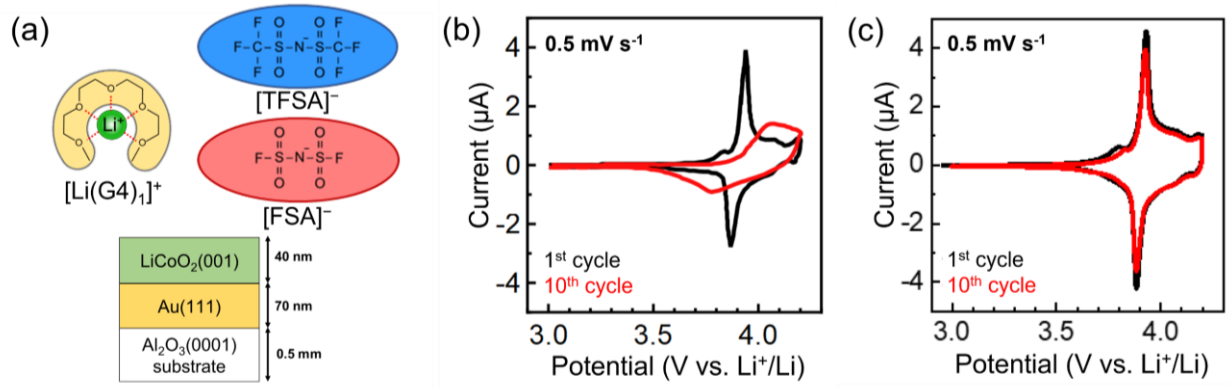


Figure 1.(a) Structural formula of ionic liquid electrolytes and schematic side view of a $LiCoO_2$(001) thin-film positive electrode. Cyclic Voltammogram using (b) $[Li(G4)_1][TFSA]$, and (c) $[Li(G4)_1]$ [FSA].

(1) Aschenbrenner *et al.*, *Green Chem.***11**, 1217 (2009).
(2) Deng, Hitosugi *et al., ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 10891 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム過剰系正極 Li_2MnO_3–$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ の結晶 PDF 法による結晶構造解明

○大石　昌嗣[1]，藤田　裕亮[1]，濵本　楽[1]，廣井　慧[2]，尾原　幸治[2]（徳島大[1]，JASRI[2]）

Crystal Structure Analysis of Lithium-rich Positive Electrode Li_2MnO_3–$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ by Crystal PDF Method
Masatsugu Oishi,[1] Yusuke Fujita,[1] Raku Hamamoto,[1] Satoshi Hiroi,[2] and Koji Ohara[2] (Tokushima Univ.,[1] JASRI[2])

１．目的

Li 過剰系層状酸化物(Li-rich layered oxide, LLO)は, ホスト構造の Li_2MnO_3 と層状構造の $LiMeO_2$ (Me=Ni, Co, Mn)を混合した複合材料である．LLO は 250 mAh/g 以上の可逆的な放電容量を示し[1]，これは 1 モル程度もの Li イオンが材料から脱離挿入していることに相当する．一方で従来の層状酸化物電極 $LiCoO_2$ においては，材料の骨格構造が保たれる範囲である Li イオン脱離挿入量の 0.6 モル程度に制限されてしまうため，その放電容量は 160 mAh/g 程度に留まっている．LLO 材料が示す優れた特徴である，多量の Li イオンが脱離挿入できる構造メカニズムについては，これまで詳しく議論されてこなかった．その理由は，LLO には初期充電後に無秩序な相が生成するため, 従来の XRD を用いた平均構造解析ではその詳細を明らかにすることが困難であるためである．大型放射光施設 SPring-8 の X 線全散乱測定で得られる Pair distribution function (PDF)は，その高い実空間分解能により平均構造から短中期秩序の局所構造を定量的かつ同時に観察することが可能である．我々は，LLO 材料のホスト構造である Li_2MnO_3 電極において，差分 PDF 解析より初期充電過程で生成した低結晶相の構造情報の抽出に成功し, Li-poor 相は Mn が Li 空孔サイトへ移動することで無秩序化していることを報告した[2]．また実用 LLO 電極の Li_2MnO_3–$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ 材料の PDF 解析より充放電に伴う構造変化について考察し，充電時に Li 欠損層を支持するピラー金属イオンの移動に伴う結晶構造変化によって生成する低結晶構造の存在を明らかにした[3]．本研究では，Co レス LLO の Li_2MnO_3–$LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 電極の X 線全散乱測定を行い，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

xLi_2MnO_3–$(1-x)LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (x=0.3, 0.4. 0.6)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 2.0-4.8 V，20 mA/g にて充放電評価を 25ºC で行った．充放電後の電池を Ar 雰囲気のグローブボックス内で解体し，電極を DMC で洗浄して乾燥した．試料をキャピラリーに封入して SPring-8 BL04B2 にて X 線全散乱実験を行った．得られた減衰二体分布関数 $G(r)$を元に，PDFgui[4] を用いて結晶構造の精密化を行った．

３．結果および考察

図 1 に $0.4Li_2MnO_3$–$0.6LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 電極の $G(r)$プロファイルを示す．初期充電過程では，短・中距離相関(～30 Å)の変化は明確ではないが，30 Å から 60 Å の中・長距離相関のプロファイルは，充電前，初期充電(1c)，初期放電(1d)がそれぞれ異なっており，初期充電過程で構造再配列が進行し 1c で新しい結晶構造になったことが示された．1c の $G(r)$強度は中・長距離相関において充電前に比べて小さく，平均構造が乱れていた．1d の $G(r)$強度は充電前と同程度まで回復するが，長距離相関が長距離側にシフトしており，1d は充電前とは異なる平均構造であることを示唆している．当日の発表では，サイクルに伴う構造変化，及び構造精密化によって得られた試料の原子配列について詳細を報告する．

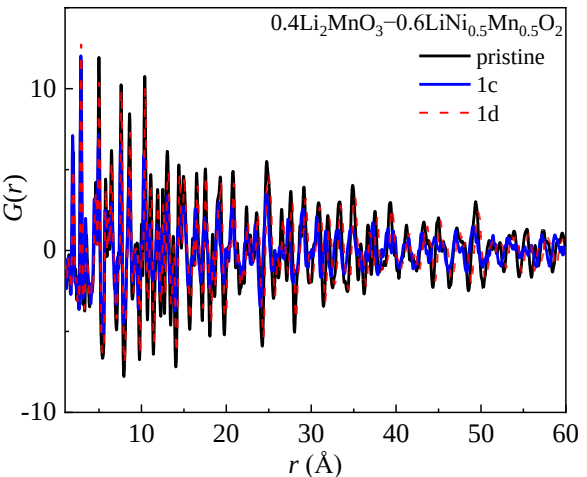


Fig.1. $G(r)$ profiles of $0.4Li_2MnO_3$–$0.6LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ at pristine state, 1st charged (1c), and 1st discharged state (1d).

参考論文：(1) M. M. Thackeray, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **17**, 3112 (2007). (2) M. Oishi, K. Ohara, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **124**, 24081 (2020). (3) S. Hiroi, M. Oishi, K. Ohara, *et al.*, *Small*, **18**(44) 2203412 (2022). (4) P. Juhás, *et al.*, *Acta Cryst. A* **71**(6), 562 (2015).

謝辞：本研究は，（独）日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金 20H02846 基盤研究（B），新学術領域研究 JP19H05814 の助成を受けて行ったものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオンレドックス反応を有する $LiVO_3$ 正極材料の評価

○ユ デニス[1]（1. 国立研究開発法人 物質.材料研究機構）

$LiVO_3$ with Anionic Redox Reaction as Cathode for Lithium-ion Batteries

Denis Y. W. Yu[1] (National Institute for Materials Science)

---

1. Introduction

Anionic (oxygen) redox reaction (ARR) in Li-rich layered transition metal (TM) oxides and cation-disordered rocksalt oxides allows the materials to give a capacity of above 250 mAh g^{-1} as cathodes in Li-ion batteries (LIBs). However, structure degradation during cycling hinders their use. Herein, we explore $LiVO_3$ with VO_4 tetrahedral coordination as a new ARR material by charging it to 4.8 V.

2. Experimental

$LiVO_3$ was synthesized by a solid-state reaction. Li_2CO_3 and V_2O_5 were first mixed by ball milling with a speed of 200 rpm for 6 hrs in acetone, then the precursors were pressed into pellets followed by annealing in air at 400 °C for 12 hrs. The sample was directly transferred to an argon-filled glovebox upon cooling to prevent reaction with moisture in the air. The obtained powder was further ball-milled with acetylene black (AB) with a weight ratio of 72:18 at 400 rpm for 3 hr in Ar to increase its electrical conductivity. Composite electrodes were fabricated by casting a mixed slurry of the ball-milled powder ($LiVO_3$+AB) and polyvinylidene fluoride (PVdF) binder (90:10 by weight) in 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) onto a carbon-coated aluminum foil current collector (MTIXTL) in an Ar-filled glove box. Electrodes with 16 mm diameter were cut and then pressed by a calender after drying. The average loading of active material in each electrode is 2.3 mg cm^{-2}. Coin cells (2032-type) were assembled in the glovebox using 1M $LiPF_6$ in ethylene carbonate and dimethyl carbonate (EC:DMC = 1:1 by volume) electrolyte, a glass fiber filter as a separator and Li metal as the counter electrode.

3. Results and discussion

Despite vanadium in a valence of 5+, $LiVO_3$ can reversibly release and uptake lithium between 2.4 and 4.8 V. X-ray diffraction measurements show that the material only undergoes 0.21% volume change during charge-discharge without change in lattice structure, with excellent cycleability (93% capacity retention after 100 cycles) and no O_2 gas release. During initial charge, oxygen accounts for part of the capacity as suggested by X-ray spectroscopies. During discharge, $V^{5+/4+}$ reaction takes place and contributes to an estimate of 56% of the observed capacity.

Lowering the cutoff voltage to 2.0 V extends the reversible capacity to 227 mAh g^{-1} by utilizing a larger portion of the $V^{5+/4+}$ redox reaction. The material shows a change in structure after discharge, though 90% of the capacity is still maintained after 100 cycles. Further discharging the material to 1.5 V results in an extraordinary capacity of 358 mAh g^{-1} (see Fig. 1a), corresponding to an energy density of 912 Wh kg^{-1}. The material shows good rate performance with a capacity of about 160 mAh g^{-1} at a current rate of 2000 mA g^{-1} (Fig. 1b and 1c). Though, the material transforms to a Li-rich rocksalt structure at low potential and capacity decay is observed with cycling, which is attributed to large volume change and V dissolution. More details will be shown at the meeting.

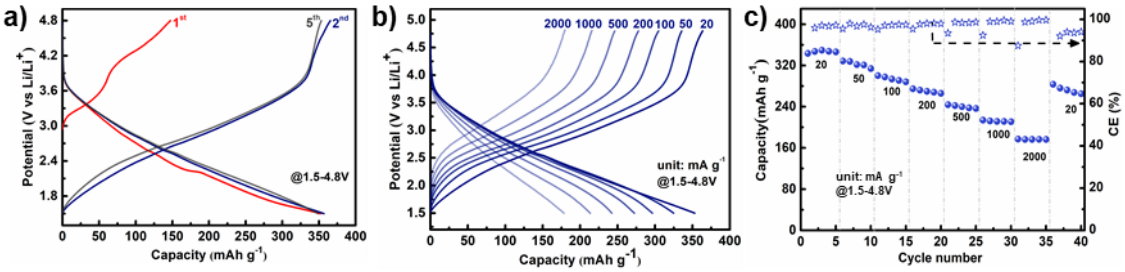


Fig. 1 (a) Charge-discharge curves of $LiVO_3$ at a current rate of 20 mA g^{-1} for first and second cycles and 50 mA g^{-1} for the subsequent cycles in the range of (a) 1.5–4.8 V vs. Li/Li^+; (b) Charge-discharge curves of $LiVO_3$ at different current rates between 1.5–4.8 V and (c) the corresponding rate performance.

(1) B. Su, S. Wu, H. Liang, Q. Gu, H. Wang, W. Zhou, X. Zhao, T. Zhang, P. H.-L. Sit, W. Zhang, D. Y. W. Yu*, *J. Power Sources* **517**, 230728 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハイエントロピー酸化物を用いた蓄電池正極材料

○河口 智也[1]，安田 優哉[1]，根本 菜摘[1]，下川 航平[1]，李 弘毅[1]，岡本 範彦[1]，市坪 哲[1]（1．東北大学）

High-entropy Oxide Cathodes for Rechargeable Batteries

Tomoya Kawaguchi,[1] Masaya Yasuda,[1] Natsumi Nemoto,[1] Kohei Shimokawa,[1]
Hongyi Li,[1] Norihiko L. Okamoto,[1] and Tetsu Ichitsubo[1] (Tohoku University[1])

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)などのロッキングチェア型蓄電池の正極材料には一般に，ゲストカチオンを含む遷移金属酸化物が用いられる．しかし，特定のゲストカチオンと遷移金属の組み合わせの中で取りうる結晶構造は限られているため，イオン伝導の観点で望ましい結晶構造の中で利用可能な元素は必ずしも多くはない．例えば，現行の蓄電池の代表である LIB では，正極材料には層状岩塩型構造を有し $LiMO_2$ (*M*:遷移金属)で表される酸化物が一般的に用いられる．しかし，第四周期遷移金属元素の中で，Li と層状岩塩型構造を単独で安定に構成する遷移金属元素としては Co, Ni, Cr の三元素のみが知られており，広範な材料探索を行うにあたり，構成元素の選択および組成に強い制約が存在した．また，次世代蓄電池としての期待が高まるマグネシウム蓄電池(RMB)においても，Mg 挿入・脱離の観点から望ましい結晶構造を構築する元素が限られていることが，幅広い組成における酸化物正極材料の探索を制約していた．

そのような中，金属分野では新しい概念の合金である「ハイエントロピー合金」が提案された．この合金では多数の元素(典型的には五つ以上)をほぼ等量混合することで，配置エントロピーの利得により均一で単相の材料が得られることが知られている．そこで本研究では，資源として構成元素多様化への取り組み，並びに，材料設計の柔軟性向上の一環として，金属分野で発展してきたハイエントロピー化の概念を酸化物に応用することで，ハイエントロピー酸化物正極材料の実現可能性を検証することを目的とした．

２．実験

ハイエントロピー酸化物電極材料の合成は，ペッチーニ法もしくは溶液燃焼法で行った．これらの合成法では，構成元素を含む塩とクエン酸を水もしくは有機溶媒に溶解し，ゾル-ゲル反応を進行させ前駆体を得る．ペッチーニ法ではその後，粉砕した前駆体を焼成することで酸化物粉末を得る．一方，溶液燃焼法ではゲル化した前駆体を更に加熱し，前駆体に含まれる酸化剤(主に硝酸イオン)と還元剤(主にクエン酸)が反応する自発的な燃焼反応を進行させ，酸化物粉末を直接得る．いずれの手法においても nm から μm の空間スケールで均一に元素が分布した単相の酸化物活物質が得られた．得られた酸化物活物質は導電助剤，バインダーと混合し合剤電極として，充放電試験をはじめとする種々の電気化学試験を行った．また，充放電前後の電極材料に対する X 線回折（XRD）測定，X 線吸収分光（XAS）測定等を行うことで，充放電機構の解析を実施した．

３．結果および考察

LIB 用ハイエントロピー酸化物としては，$LiCr_{1/4}Mn_{1/4}Ni_{1/4}Co_{1/4}O_2$ 及び $LiCr_{1/5}Mn_{1/5}Fe_{1/5}Ni_{1/5}Co_{1/5}O_2$ を検証した[1]．これらの材料では必ずしも Li との層状岩塩型構造が安定ではない元素(Fe や Mn)や，固溶領域が非常に狭い元素の組み合わせ($LiCoO_2$-$LiFeO_2$ や $LiNiO_2$-$LiCrO_2$ 擬二元系)が含まれているにも関わらず，単相の層状岩塩型構造を有する酸化物が得られた．また，2-4.8 V vs. Li/Li^+の電位範囲で充放電試験を行った結果，これらの材料への可逆的な Li の挿入・脱離が確認され，典型的な $LiCoO_2$ などと同様，正極材料としての利用可能性が示唆された．

RMB 用ハイエントロピー酸化物電極材料としては，本来 Mg の脱挿入が困難であると考えられていた岩塩型構造を有するものをあえて合成した．この材料では，本来は岩塩型構造が安定ではない元素をそれ以外の多数の元素と共に結晶構造に強制的組み込むことにより，新たな Mg の挿入・脱離機構を誘起し Mg の可逆的な挿入脱離を実現すると共に，本物質の RMB 正極材料としての利用可能性を示した[2]．

(1) T. Kawaguchi *et al., ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 4369 (2022).
(2) T. Kawaguchi *et al.,* submitted.

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

座長:細野 英司(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 〜 13:45 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H11(一般講演)] 正極熱分解過程における微視的考察

○東間 崇洋[1]、白岡 那規[1]、金谷 日出和[1] （1. 住友金属鉱山（株））

13:00 〜 13:15

[3H12(一般講演)] LFP系リチウムイオン電池の系統安定化用途運用時の特異的な容量低下

○庄野 久実[1]、小林 陽[1]、中村 朋之[1] （1. 東京電力ホールディングス株式会社）

13:15 〜 13:30

[3H13(一般講演)] 電池解体評価による LFP系電池の不均一劣化要因の解明

○小林 陽[1]、庄野 久実[1]、中村 朋之[1] （1. 東京電力ホールディングス（株））

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

正極熱分解過程における微視的考察

○東間崇洋，白岡那規，金谷日出和（住友金属鉱山(株)）

Microscopic consideration on the decomposition process of cathode 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。著者らは、酸素放出に至る素反応過程の解明を目的とし、これまでに加熱 In-situ XRD、In-situ TEM による解析を進め、報告してきた。本発表では、更なる解析のために In-situ XAFS、および第一原理計算を実施し、それらの微視的情報から複合的に反応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た。カットオフ電圧 4.3V vs. Li^+/Li に充電して得た正極膜(充電容量 240mAh g^{-1} 相当)を取り出して有機電解液成分を洗浄し、昇温速度 2°C min^{-1} で加熱しながら XAFS 測定(あいちシンクロトロン光センター，BL5S1)を行った。熱分解挙動に関する第一原理 DFT 計算によるシミュレーションには、Vienna Ab initio Simulation Package(VASP)を用いた。

３．結果および考察

Fig.1(a)に各測定温度における Ni-K 端 XANES スペクトルを示す。8350eV 近傍に現れる 1s→4p 遷移の主吸収端ピークは、温度上昇(熱分解の進行)に伴い低エネルギー側へシフトした。これは、Ni 価数が Ni^{4+}から還元され、低価数化した事を示している。Fig.1(b)は Ni-K 端 EXAFS のフーリエ変換により得た動径分布関数を示す。第一近接である Ni-O ピーク、第二近接である Ni-M(M : 遷移金属元素)ピークのいずれも、熱分解に伴いピーク強度が減少した。これは、Fd-3m 構造や Fm-3m 構造への相転移や、酸素脱離に伴い構造の乱れが生じたためと推察される。また、Ni-M 原子間距離は 220°C 以上で増加しており、これは R-3m や Fd-3m よりも Ni-M 距離が長い Fm-3m 構造の出現によるものと考えられる。当日は、Ni 以外の元素の挙動や第一原理シミュレーションの結果についても報告予定である。

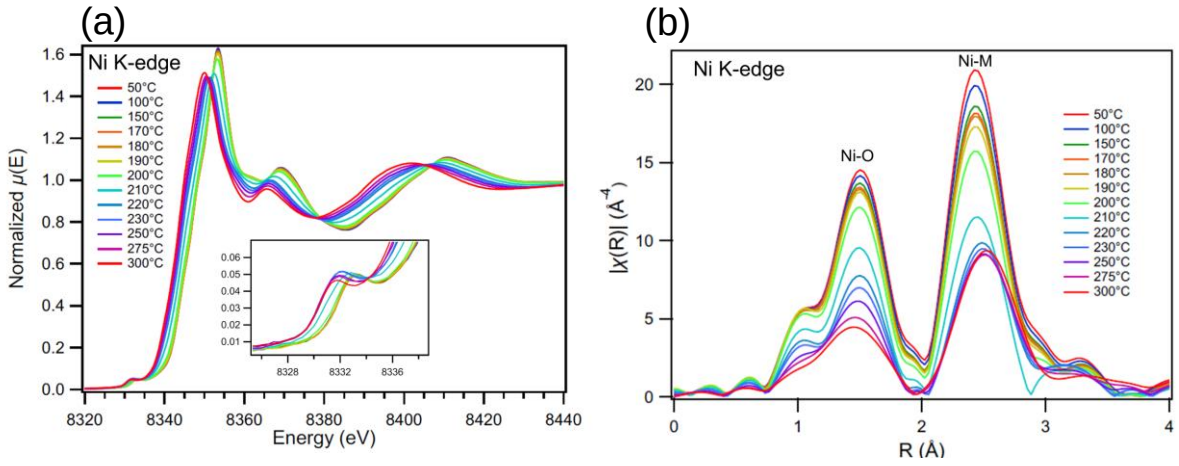


Fig. 1 (a) Normalized Ni K-edge XANES of charged $Li_xNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ at heating (inset: magnified view of the pre-edge peak). (b) Magnitudes of the Fourier transformed Ni K-edge EXAFS of charged $Li_xNi_{0.9}Co_{0.1}O_2$ at heating.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LFP 系リチウムイオン電池の系統安定化用途運用時の特異的な容量低下

○庄野　久実[1]，小林　陽[1]，中村　朋之[1]（東京電力 HD[1]）

Specific capacity fade of LFP lithium-ion batteries during grid stabilization operation

Kumi Shono,[1] Yo Kobayashi,[1] and Tomoyuki Nakamura[1] (Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.[1])

1．目的

コバルト資源の削減や安全性の観点から，リン酸鉄リチウム(LFP)系を用いたリチウムイオン電池(LIB)は定置用蓄電池として有望である．しかし，電力系統の安定用化用途で想定される中間 SOC(State of Charge)域での運用を LFP 系 LIB で行うと，容量の特異的な低下が報告[1]されており，電池種・運転条件と容量低下との相関を理解することは，各用途の電池系を選択する指標となる．

2．実験

二種類の円筒形 LFP 系 LIB(A・B 社製)を用い，45℃にてサイクル試験と連続 CV 充電試験を行った．サイクル試験は 1C(CC)充電/3C 放電(Rest 10sec.)の条件で，SOC0-100%，0-50%，30-70%，50-100%の範囲で実施した．CV 充電試験は，SOC100%とした．全ての容量試験は SOC0-100%基準の 400cycle 毎に C/2・C/10・C/20 で行い，C/20 時の放電容量で SOH を比較した．C/10 充電時には SOC10%毎の間欠充電(GITT)を行い，休止 10 分間の OCV 推移を測定した．

Run		Supplier A (%)	Supplier B (%)
Cycled	SOC 0-100%	75	91
	SOC 0-50%	95	95
	SOC 30-70%	93	72
	SOC 50-100%	90	77
Storage	SOC100% CV hold	97	98

Table.1 SOH after cycle and storage operations at 45 ºC.

3．結果および考察

試験後の SOH(State of Health)を Table 1 に示す．CV 充電試験では，いずれも SOH97%以上を維持した一方，サイクル試験では A 社製 SOC0-100%運転，B 社製 SOC50-100%及び SOC30-70%運転において，他の条件に比べ劣化が大きい傾向(SOH72-77%)が得られた．SOH の類似した A 社製 SOC0-100%と B 社製 SOC30-70%について，容量低下前後の GITT 測定結果を Fig. 1 に示す．SOC0-100%運転後の場合，容量低下後も充電曲線は LFP，Graphite の二相共存反応に由来する電位平坦部を維持し，休止時間経過による分極(充電終止電圧と休止時間経過時 OCV との差)は SOC・時間経過依存性とも小さかった．一方，SOC30-70%運転後の場合，充電曲線に傾斜が見られ，分極の SOC・時間経過依存性とも大きくなったことから，B 社製 LIB を SOC 中間域で運転することにより，特異的な容量低下を誘引する可能性が示唆された．

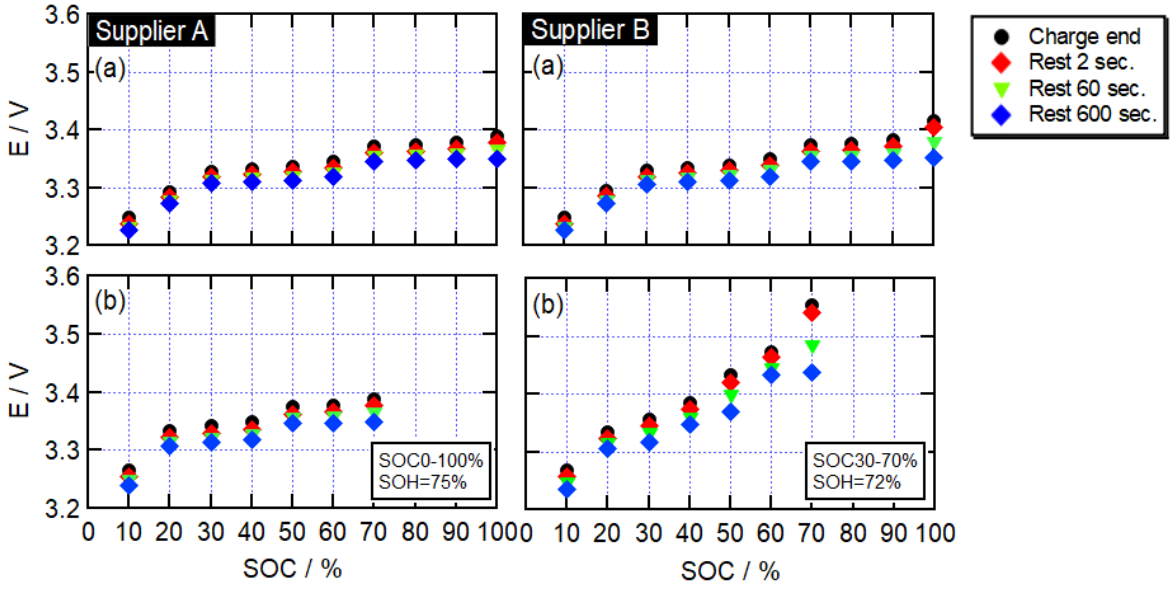


Fig.1 Open Circuit Voltage trends after GITT. (a) As-prepared, (b) After 1200 cycles based on SOC0-100%.

(1) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Yamazaki, Y. Mita, *J. Power Sources.* **449**, 227502 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電池解体評価による LFP 系電池の不均一劣化要因の解明

○小林　陽[1]，庄野　久実[1]，中村　朋之[1]（東京電力 HD[1]）

Analysis of inhomogeneous degradation in LFP lithium-ion batteries by disassembly

Yo Kobayashi,[1] Kumi Shono,[1]and Tomoyuki Nakamura[1] (Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.[1])

１．目的

リン酸鉄リチウム(LFP)系を用いたリチウムイオン電池(LIB)は，定置用途として期待されているが，中間SOC(State of Charge)域で運転すると特異的な容量低下が起こる場合があることを前報で報告した[1]．本発表では，容量低下前後の電池の解体分析により，その容量低下要因を解析した結果について報告する．

２．実験

二種類の円筒形 LFP 系 LIB(A・B 社製)を用い，SOC30-70%の範囲でサイクル運転を行った。SOC0-100%の積算電気量で 1,200cycle に到達後, SOC0%,及び 100%とした各 LIB を Glove Box 内で解体した．比較のため未劣化 LIB も SOC0%で解体した．解体時のサイクル試験電池の SOH(State of Health)は 93%(A 社製), 72%(B 社製)であった．解体した各電極は活物質片面を剥離し, 16mmΦ に打ち抜き後，対極 Li のコイン電池を作製した。LFP/Li 電池は 2 V までの放電、また Graphite/Li 電池は 2.5 V までの Deintercalation をして解体時の電極 SOC(残放電量)を見積もり, 解体前電池容量と比較することにより, 正負極運用窓シフト(SOW)量を把握した．

３．結果および考察

解体再組立てにより得られた各電池の正極・負極容量、および残放電容量から推定した SOW を Fig. 1 に示す。未劣化 LIB の正負極運用域は、A 社製、B 社製ともほぼ同等であり、正極/負極の仕込み比に大きな差異はなかった。一方，サイクル試験後の B 社製 LIB では，解体時の正極 SOC が電極の位置により異なり，容量低下電池の SOH から推定される SOW との乖離がみられた．LFP 系 LIB を二相共存域のみで運転した場合，LFP 内で Li^+濃度勾配があっても電極電位が一定のため，これを解消しにくいことが報告されており[2]，B 社製電池ではその傾向が顕著であることが示された．この正極内 Li^+濃度の不均一状態が、前報[1]でみられた充電曲線の傾斜等の挙動の発現要因と考えられる，さらに、満充電解体した容量低下後 B 社製電池負極では，茶色(180 mV vs. Li/Li^+)，金色(同 95 mV)，銀色(同 3 mV)の混在が確認され，LFP 側だけでなく，負極側 Li^+濃度不均一も誘引する場合があることがわかり，適切な LFP 系 LIB の選定が重要であることが示唆された．

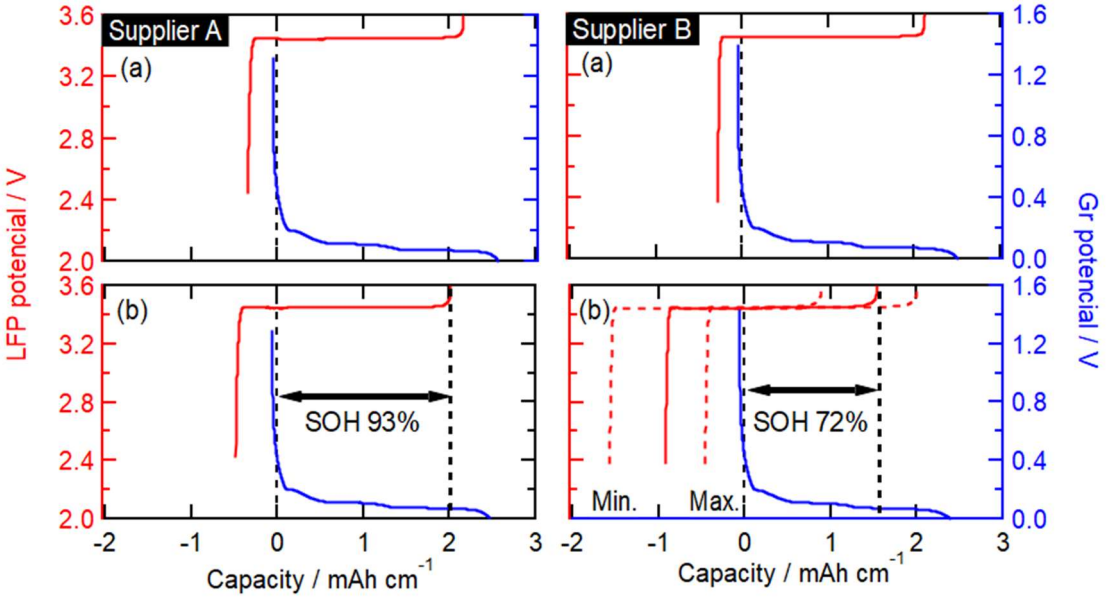


Fig.1 LFP and Graphite operation region (a) before and (b) after 1200 cycle based on SOC0-100%.

(1) 庄野久実，小林陽，中村朋之，第 90 回電気化学大会, 3H12.
(2) Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Mita, *J. Power Sources,* **451** (2020) 22782.

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

座長:西川 慶(国立研究開発法人物質・材料研究機構)【オンライン参加】

2023年3月29日(水) 13:45 〜 14:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H14(一般講演)] 実運用を想定した三元系リチウムイオン電池の非破壊劣化解析

〇松田 圭介[1]、小林 陽[1]、中村 朋之[1] （1. 東京電力ホールディングス株式会社）

13:45 〜 14:00

[3H15(一般講演)] 負極にチタン酸リチウムを使用したリチウムイオン二次電池のセル内水分量と充電後のガス発生量および電極表面反応の定量化

〇中 具道[1]、渡邉 祐輝[1]、猿渡 秀郷[1] （1. 株式会社　東芝）

14:00 〜 14:15

[3H16(学生講演)] 低温劣化したリチウムイオン二次電池における自己発熱挙動の評価

〇山川 まいあ[1]、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）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

実運用を想定した三元系リチウムイオン電池の非破壊解析

○松田　圭介[1]，小林　陽[1]，中村　朋之[1]（東京電力 HD[1]）

Non-destructive analysis of NMC lithium-ion batteries in actual operation
Keisuke Matsuda,[1] Yo Kobayashi,[1] and Tomoyuki Nakamura[1] (Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.[1])

１．目的

環境負荷軽減や資源節約の観点から電気自動車に搭載されるリチウムイオン電池(LIB)のリユースは大いに期待されているが，リユースにあたっては中古電池の良し悪しを簡易に判別する技術が望まれる．本発表では，A 社製の三元系(NMC)正極-黒鉛負極の LIB で構築された電池モジュールについて，電圧微分解析(dV/dQ 解析)を適用した結果について報告する．

２．実験

A 社製三元系 LIB で構築されたモジュールに対して，試験環境温度・充放電レートを 16 水準設定し，各モジュールの SOH(State of Health)が 70%～80%程度になるまで加温状態でサイクル・保存運転を実施した．容量低下したモジュールについて C/20 で SOC(State of Charge)0-100%の充電を行い，得られた充電電圧曲線に対して dV/dQ のピーク高さと SOH との相関解析を行った．

３．結果および考察

容量低下モジュールの dV/dQ 曲線例を Fig.1 に示す．dV/dQ 曲線に Baseline 処理後，最も顕著な SOC25%付近のピークを Gaussian 関数でフィッティングしてピーク値・半値幅等を得た．得られたピーク値と SOH との相関例を Fig. 2 に示す．この領域では，負極黒鉛の 4th stage から Liquid-like 2nd (2L) stage に相当する複数のピークが報告されているが[1]，容量低下したモジュールではブロード化によりピーク分離が困難であったため，便宜的にひとつのピークとして扱った．SOH と当該ピーク高さの相関係数は 0.98 と良好な値が得られた．この領域のピークは電極被膜形成による不活性化との相関が指摘されている[2]．負極の SEI 成長に伴う Li 消費は，正負極運用窓シフト(Shift of Operation Window: SOW)と相関すると考えられる．一方，試験後の電池を解体し，電極容量・SOW を確認した結果，本試験での容量低下が主に SOW に由来することを確認した．以上の結果から，本電池モジュールの場合では容量低下の支配因子が SOW のため，dV/dQ ピーク高さと SOH に相関がみられたと考えられる．

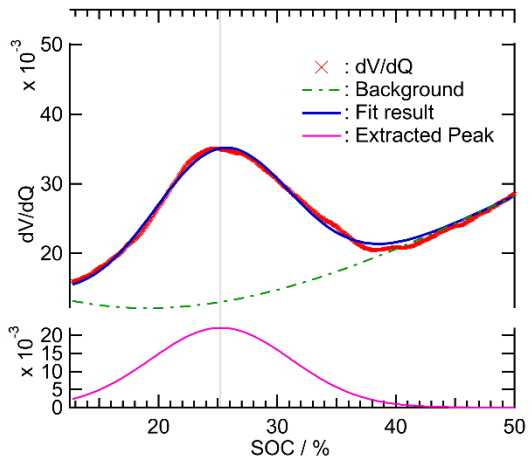


Fig.1 dV/dQ fitting results of peak at around 25 % SOC.

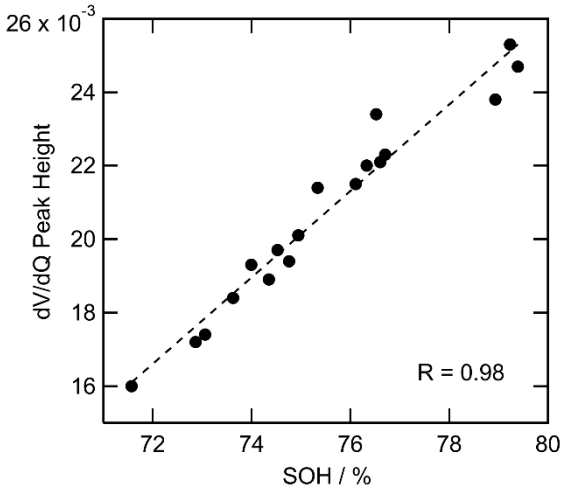


Fig.2 Correlation between SOH and dV/dQ peaks at around 25% SOC.

(1) J. R. Dahn, *Phys. Rev. B,* **44** (1991) 9170.
(2) M. Lewerenz, A. Marongiu, A. Warnecke, D. U. Sauer, *J. Power Sources,* **368** (2017) 57-67.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

負極にチタン酸リチウムを使用したリチウムイオン二次電池のセル内水分量と充電後のガス発生量および電極表面反応の定量化

○中　具道[1]，渡邉　祐輝[1]，猿渡　秀郷[1]（東芝[1]）

Quantification of occurred gas and electrode surface reaction after charging the cell that using lithium titanate as the negative electrode and having moisture

Tomomichi Naka,[1] Yuki Watanabe,[1] and Hidesato Saruwatari [1] (Toshiba Corp.[1])

１．目的

負極活物質にチタン酸リチウム，正極活物質に Ni-Co-Mn 三元系材料を用いたリチウムイオン二次電池において，電池内の電極表面で起こる酸化還元反応によって各材料に吸着した水分や電解液が分解され，ガスが発生することが知られているものの，その水分量，発生ガス量から電極表面反応までを定量的に把握することは困難となっている．チタン酸リチウムを一定の電位において保持した際，電解液内の支持電解質である $LiPF_6$ や溶媒である環状カーボネートや鎖状カーボネートが還元分解されて，C や O などの有機成分からなる表面被膜が形成されることが知られている[1]．本研究では，意図的にセル内の水分量を変更した評価用セルを作製し，充電後に生じるガス量を測定するとともに，反応に関与する電極表面の組成変化を調べることで，水分量，発生ガス量，電極表面の表面被膜量との相関から電極表面反応に関して考察する．

２．実験

負極活物質にチタン酸リチウム, 正極活物質に Ni-Co-Mn 三元系材料およびセパレータを用い, 容量 3.0Ah のラミネートタイプセルを作製した．セルに電解液を入れる前の正負極およびセパレータを乾燥する時間を変更し，各部材に残留する水分量を意図的に変えた．正負極およびセパレータに残留する水分量はカールフィッシャー滴定法で測定した．

電解液を入れて封止した後，SOC20％に充電した．充電した後にセルの温度を 55℃，65℃，75℃，時間を 3h，5h，24h，48h の組み合わせで変更して反応の推移を調べた．反応前後のセル体積の差から発生したガス量を算出した．発生ガスの組成分析はガスクロマトグラフィーを用いた．

上記のセルは完全放電後に解体して正負極を切り出し，エチルメチルカーボネートで洗浄した上で，電極表面の化学組成を X 線光電子分光法(XPS)により分析した．

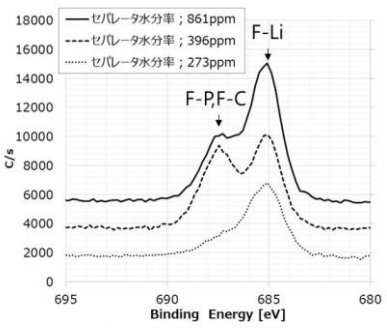


Fig.1 XPS spectrum of Lithium titanium oxide

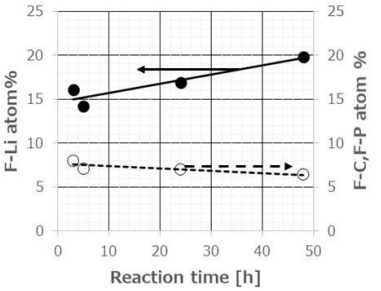


Fig.2 F-Li atomic ratio and F-C,F-P atomic ratio of Lithium titanium oxide when the reaction time was changed.

３．結果および考察

セル内水分量の増加に伴い，反応後のガス発生量が増加し，その主成分は水素と一酸化炭素で 95％以上を占めることを確認した．

Fig.1 にセル内水分率 273ppm, 396ppm, 861ppm で反応させたときのチタン酸リチウムの XPS フッ素(F1s)スペクトルを示す．結合エネルギー685eV 付近に F-Li と考えられるピークが検出され，687eV 付近には F-C，F-P と考えられるピークが検出され、水分量により表面組成が大きく変化した．

Fig.2 にセル内水分率 300ppm 時の反応温度 65℃で反応時間を変化させたときに検出された F-Li と F-P，F-C の原子比率を示す．反応時間の増加に伴い，F-Li の原子比率は増加し，F-C，F-P の原子比率は減少する傾向を確認した．本結果より負極 LTO 上で起きている反応にセル内に残った水分が関与していることを確認した。当日は水を含めた電解質などの分解反応について考察したものを報告する．

(1) S. Yamate, S. Kozono, K. Ohkubo, Y. Katayama, T. Nukuda,　and T. Murata. High Temperature Life Performance for Lithium-ion Battery Using Lithium Titanium Oxide Negative Electrode with Electrochemically Formed Surface Film Comprising Organic-Inorganic Binary Constituents. Technical Report, 2009

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低温劣化したリチウムイオン二次電池における自己発熱挙動の評価

○山川まいあ，渡部大地，白仁田沙代子，梅田実（長岡技術科学大学）

ARC-based evaluation of self-heating behavior at lithium-ion secondary cell after low-temperature operation

Maia Yamakawa, 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はその優れた特性から，様々な用途への運用が検討され，通常使用温度範囲外での使用が考えられている．リチウムイオン二次電池を低温環境下で使用すると，容量劣化が起きることがわかっており [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，低温充放電による容量劣化と熱安定性の関係は，未だ解明されていない．そこで本研究では，25 ℃以下の低温充放電サイクル試験を行い，走査型断熱式熱量計(ARC)を用いた熱暴走試験および dQ/dV-V 測定により，低温充放電に伴う発熱挙動と容量劣化の関係について評価を行った．

２．実験

本実験では正極活物質に $LiNi_xCo_yAl_zO_2$，負極材料にグラファイトを用いた市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した．電池のコンディショニング後，充放電サイクル試験を，25, 10, 5, 1, -5, -10℃の恒温槽内で行った．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．これらの電池に対し，dQ/dV-V 測定および ARC を用いた熱暴走試験を行った．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．熱暴走試験は Heat wait seek(HWS)モードで，Heat step 5℃, Wait time 30min, Seek time 4min，開始温度 30℃で実施し，0.05℃/min 以上の発熱を自己発熱，1.0℃/min 以上の発熱を熱暴走として定義した．

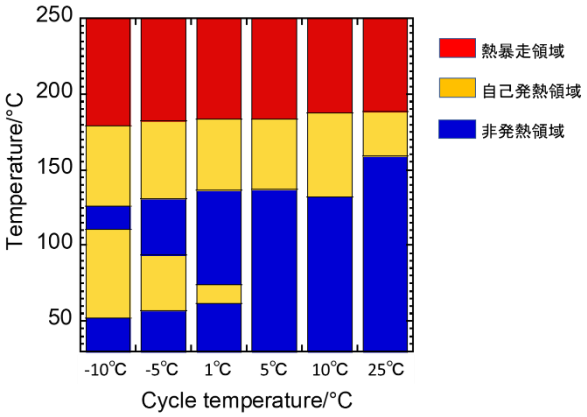


Fig. 1 Thermal runaway test results with charge/discharge of low temperature cycled cell.

３．結果および考察

充放電サイクル試験後，熱暴走試験を行った結果を Fig. 1 に示す．充放電サイクル温度が低いほど低温で自己発熱が開始した．この傾向は-10, -5, 1℃での充放電を行った電池で顕著にみられ,低温環境下での充放電によって電池が劣化し，熱的に不安定になっていることがわかる．25℃と-10 ℃で dQ/dV-V 測定を行った結果を Fig. 2 に示す．25℃コンディショニング後と-10 ℃コンディショニング後の a ピークは，温度低下に伴い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．このシフトは，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に起こったと考えられている [3]．-10℃で 20cycle 充放電後は a, b ピークの消失と c, d ピークの減少がみられた．負極中に，放電によって脱離できていない Li^+が残っており，stage2 または stage3 で構造変化が止まっていることが考えられる．つまり，低温環境下での充放電に伴い劣化が進行し，熱安定性に影響を及ぼしていることが示唆された．

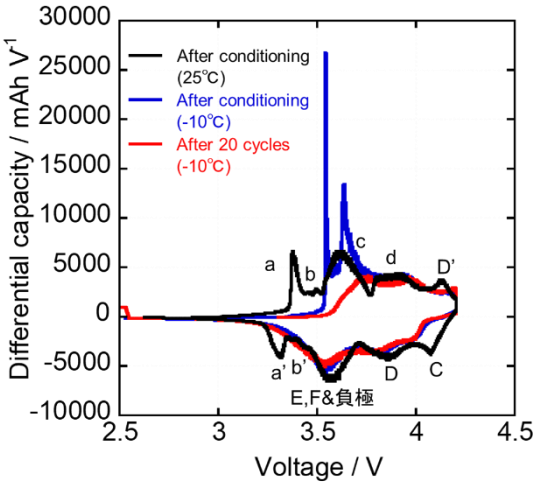


Fig. 2 dQ/dV vs. V curves after conditioning (25℃), after conditioning (-10℃), after 20cycles (-10℃).

(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.
(3) 渡部，白仁田，梅田，電気化学春季大会(2022) 1F05.

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

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 14:45 〜 15:30 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H17(学生講演)] ラミネート型リチウムイオン二次電池の低温オペランド XRD測定に向けた検討

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

14:45 〜 15:00

[3H18(一般講演)] $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/黒鉛電池の熱安定性に及ぼす劣化の影響

○井上 尊夫[1]、駒形 将吾[1]、伊藤 勇一[1]、近藤 広規[1] （1. 株式会社 豊田中央研究所）

15:00 〜 15:15

[3H19(一般講演)] 電極の3次元構造を反映したリチウムイオン電池特性予測プロトコル

○西川 慶[1]、井上 元[1,2]、万代 俊彦[1]、金村 聖志[1,3] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 九州大学、3. 東京都立大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

ラミネート型リチウムイオン二次電池の低温オペランド XRD 測定に向けた検討

○根本怜[1]，赤星晴夫[1]，白仁田沙代子[1]，曽根理嗣[2]，細野英司[1,3] 朝倉大輔[1,3]，梅田実[1]
([1]長岡技術科学大学，[2]宇宙航空研究開発機構，[3]産業技術総合研究所)

Investigation for low-temperature operando XRD measurement of laminated lithium-ion rechargeable batteries

Ren Nemoto,[1] Haruo Akahoshi, [1] Sayoko Shironita, [1] Yoshitsugu Sone, [2]
Eiji Hosono, [1,3] Daisuke Asakura, [1,3]Minoru Umeda[1]
(1. Nagaoka University of Technology, 2. Japan Aerospace Exploration Agency,
3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

1．目的　当研究室ではリチウムイオン二次電池の低温環境下でのリチウムイオン脱挿入反応の検討のために X 線回折（XRD）による解析を行って来た。しかしながら、正極に穴をあけた測定窓付きラミネートセルは容量が理論値と合わない、サイクル性能が低いなどの問題点があった。本研究ではその問題点の改善のために電極に穴をあけずに集電体である銅箔側から負極の XRD 測定を行う新たな構造のセルの検討を行った。その結果、新構造セルにて理論値通りの充電容量が得られ、XRD 測定では銅箔越しからグラファイトのピークが観測され、充電後には stage-1 までの構造変化が確認された。

2．実験　本実験に用いた電池は正極に $LiCoO_2$，負極に球晶黒鉛を使用した。なお，負極に X 線を照射するためラミネートフィルムの負極側中心部に 2 ㎝四方の穴をあけた。セルを組み立てた後，すぐに XRD を測定した。その後，電流レート 0.05 C，上限電圧 4.2 V の条件で充電を行い，充電終了後 25 ℃にて XRD を測定した。その後，充電時の温度と同様の条件で電流レート 0.05 C，下限電圧 2.7 V の条件で放電を行い，放電終了後に同様の条件で XRD を測定した。

．結果および考察　Figure 1 に 25℃で測定した充電および放電時の微分容量曲線示す。Fig. 1 より充電時に 4 個 (1～4)，放電時に 3 個 (5～7) のピークが観測された。これらのピークは先行研究[1]より、充電時のピーク 1 は dilute stage-1 から stage-4、ピーク 2 は前半部分は stage-3 から stage-2 後半部分は Hexagonal-Iから Hexagonal-II、ピーク 3 は Hexagonal-IIから Monoclinic ピーク 4 は Monoclinic から Hexagonal-II の構造変化であり，放電時のピーク 5 は Hexagonal-IIから Monoclinic,ピーク 6 は Monoclinic から Hexagonal-II，ピーク 7 は前半部分は Hexagonal-IIから Hexagonal-I，後半部分は stage-3 から stage-2 であることが報告されている。このことから新構造セルにおいても各反応を確認することができ正常に充放電できていることがわかった。Figure 2 に銅箔越しから測定した充電前および充電後の負極の XRD パターンを示す。得られた回折ピークは文献[2]に基づき 24.08°付近に stage-1，25.32°付近に stage-2，25.74°付近に stage-3，25.88°付近に stage-4，26.3°付近に dilute stage-1，26.6°付近に Grapite（002）由来のピークと帰属される。充電前では 27°付近に Grapite（002）由来のピークが観測された。一方充電後では 26.3°付近に dilute stage-1 由来のピーク，25.3°～26°付近に stage-2，3，4 由来の複合ピーク，24.1°付近に stage-1 由来のピークが観測された。このことから新構造セルにおいても充電することにより stage-1 までの stage 構造変化をとらえることができた。よって，新構造セルにおいて正常な充放電曲線が得られ，銅箔側からでも XRD による解析が可能であることがわかった。今後は新構造セルでの様々な環境下での In situ XRD 測定の検討を進めていく予定である。

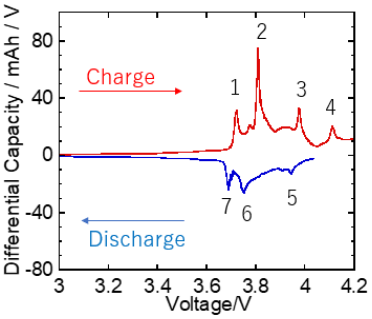


Figure 1 dQ/dV vs. V curves of the prepared LCO-Graphite laminated cell.

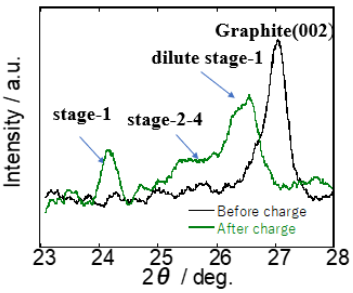


Figure 2 XRD pattens of the anode of the laminated cell before and after the charge measured from the Cu current collectorside.

(1)Shuo Li, Sachiyo TSUTSUMI, Sayoko SHIRONITA, Minoru UMEDA, *J. Electrochem. soc* .90 (2022) 3.
(2)M. Winter, N. Petr, M. Alain, *J. Electrochem. Soc*. **145** (1998) 428.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/黒鉛電池の熱安定性に及ぼす劣化の影響

○井上尊夫，駒形将吾，伊藤勇一，近藤広規（豊田中研）

Influence of degradation on the thermal stability $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$/graphite batteries

Takao Inoue, Shogo Komagata, Yuichi Itou, and Hiroki Kondo (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.)

１．目的

カーボンニュートラルの実現には，使用済みのリチウムイオン電池（LIB）の積極的なリユース・リパーパス(二次利用)が求められる．LIB の二次利用では中古電池の安全性の確保が課題であり，電池の劣化と安全性の関係を把握することが必要である．本研究では，高容量正極として近年注目されている high-Ni 系層状酸化物 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)を用いた NCM811/黒鉛電池を対象電池とし，電池の熱安定性に及ぼす劣化の影響を数値シミュレーションを用いて明らかにすることを目的とした．

２．実験

正極に NCM811，負極に黒鉛を用いた 445 mAh の円筒型電池を作製し，20 ℃の恒温槽内において 3.0 V～4.1 V の間で 0.2 C で充放電を 2 回繰り返して「初期電池」とした．この電池を 60 ℃の恒温槽内において 3.0 V～4.1 V の間で 2 C で充放電を 500 回繰り返して「劣化電池」とした．初期電池及び劣化電池を 3.0 V まで放電した後に，電池を解体して正極と負極を取り出し，対極にリチウム金属を用いたハーフセルを作製した．ハーフセルを用いて正極を 4.2 V vs. Li/Li^+ に，負極を 0.01 V vs. Li/Li^+に調整し，示差走査熱量（Differential Scanning Calorimetry， DSC）測定用の試料を得た．DSC 測定では電解液共存下における正極，負極，セパレータの熱挙動をスキャン速度を変えて測定し，シミュレーションに用いる反応速度パラメータを求めた．数値シミュレーションは円筒型電池の加熱試験結果を再現できることが検証されている Kondo ら[1]の加熱試験シミュレーションモデルを用い, COMSOL Multiphysics® 5.5a 上で計算した. 加熱試験シミュレーションでは，目標温度まで 5 ℃ min^{-1} で昇温し，目標温度に到達後 2 時間保持する加熱温度プロファイルを使用した．

３．結果および考察

電解液共存下における NCM811 正極(初期電池)の DSC プロファイルを Fig. 1 に示した．NCM811 正極では三つ発熱反応が観測された．発熱反応は低温側からそれぞれ第一反応，第二反応，第三反応とした．同様に充電負極とセパレータの DSC 測定を実施し，得られた DSC プロファイルから加熱試験シミュレーションに必要なパラメータを得た．

得られたパラメータを用いて SOC（State of Charge)100%に相当する電池の加熱試験シミュレーションを行ったところ, 初期電池は熱暴走温度が 140℃ (Fig.2(a)) であったのに対して, 劣化電池では熱暴走温度が 155℃（Fig.2(b)）と 15℃熱暴走温度が上昇することが予測された．熱暴走時の正極および負極の発熱挙動をシミュレーション結果から解析したところ，初期電池，劣化電池ともに熱暴走のトリガーは NCM811 正極の第一反応の発熱であることが確認された. 以上の結果から, 劣化電池が初期電池よりも熱暴走温度が上昇したのは，劣化によって NCM811 正極の第一反応の発熱量が減少したことが原因と考えられた．

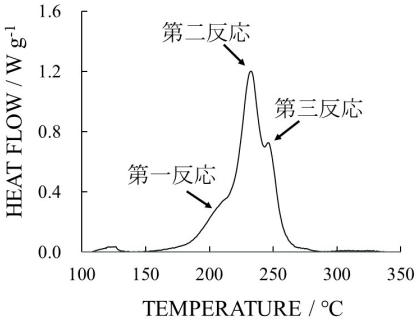


Fig. 1 電解液共存下におけるNCM811正極(初期電池)のDSCプロファイル.

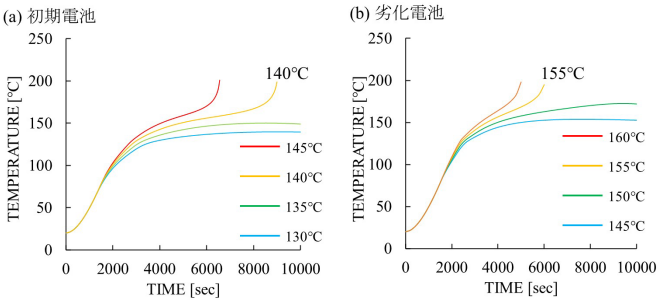


Fig. 2 NCM811/黒鉛電池の加熱試験におけるシミュレーション結果(電池缶表面温度の変化) (a) 初期電池， (b) 劣化電池.

[1] H. Kondo, N. Baba, Y. Makimura, Y. Itou, and T. Kobayashi, *J. Power Sources*, **448,** 227464 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極の 3 次元構造を反映したリチウムイオン電池特性予測プロトコル

○西川 慶[1]，井上 元[1,2]，万代 俊彦[1]，金村 聖志[1,3]（物材機構[1]，九州大学[2]，東京都立大学[3]）

Li-ion battery simulation protocol based on 3D structure of electrodes

Kei Nishikawa,[1] Gen Inoue,[1,2] Toshihiko Mandai,[1] and Kiyoshi Kanamura[1,3]
(NIMS,[1] Kyushu Univ.,[2] Tokyo Metropolitan Univ.[3])

１．目的

リチウムイオン電池のさらなる高容量化、長寿命化などの社会ニーズが高まる中、電池の研究から開発、製品化までの時間の短縮は非常に重要な課題となっている。本研究では、研究から製品化までの期間短縮に資することを最終的な目標とし、リチウムイオン電池特性予測プロトコルの構築を進めている。これまでにリチウムイオン電池の充放電プロファイルのシミュレーション技術に関しては多くの報告がなされている[1,2]。しかしながら、ほとんどのシミュレーションにおいて、リチウムイオン電池の電極の多孔構造を 1 次元ないしは 2 次元モデルとして単純化している。本研究では、リチウムイオン電池の正極、および負極の実際の 3 次元構造を電池特性予測シミュレーションに反映させることで、より精度の高い特性予測を目指している。

２．実験

リチウムイオン電池の正極、負極の 3 次元構造取得には、プラズマ FIB-SEM(Helious5, Thermofisher Scientific Inc.)を用いた。幅、奥行き共に、約 300 μm の領域を 50 nm スライス毎に断面画像を取得した後、3 次元像として再構築し、解析を行うことで、電極の空隙率や屈曲度を算出した。このような 3 次元構造を基に、電極中のリチウムイオン伝導度の試算も行った。得られた 3 次元構造パラメーターを電池特性シミュレーションに用い、実際の充放電試験結果との比較検討を行った。また、3 次元構造取得だけではなく、電極活物質の単粒子測定、4 端子測定法による電極の有効イオン伝導度測定など、電池部材の実測物性パラメーターをシミュレーションに反映させられるような特性予測プロトコル構築の検討を行った。

３．結果および考察

モデル電極として、正極に NCM523、負極にグラファイトを用いた電極を使用した。FIB 加工として正極の加工には Xe イオンビーム、負極の加工には 0 イオンビームを用いた。図 1 にそれぞれの電極の 1 断面を示す。正極、負極共に、活物質が密に充填された構造を取っていることが分かるが、正極の断面からは、導電助剤やバインダーが凝集している箇所が確認できる。従来の FIB 断面像では、加工領域が狭く、電極構造内に構成部材のムラが発生しているかを判断するのは難しく、今回の大領域の 3 次元像取得が、電極構造を正確に理解する上で非常に重要であることを示唆している。このようにして得られた 3 次元構造から構造パラメーターを画像解析によって求め、精度の高い特性予測の検討を行ったので、当日はその詳細について報告する。

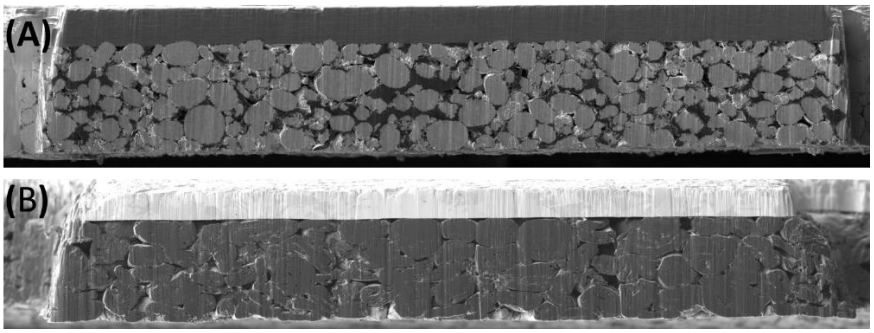


図 1. 正極(A)と負極(B)のプラズマ FIB-SEM による断面画像

謝辞

本研究は JST の共創の場形成支援プログラム(COI-NEXT, JPMJPF2016)の支援を受けて行われた。

(1) M. Doyle, J. Newman, A. S. Gozdz, C. N. Schmts, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1890 (1996).
(2) G. Li and C. W. Monroe, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 11 277 (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19

座長:小林 陽(東電ホールディングス)【現地参加】

2023年3月29日(水) 15:30 〜 16:15 S8-1 (1号館121教室)

主催：電池技術委員会

[3H20(学生講演)] 環境温度が異なるリチウムイオン電池を並列接続させたモジュールの電気化学インピーダンススペクトル

〇堀内 豪[1]、志村 重輔[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. 株式会社村田製作所）

15:30 〜 15:45

[3H21(学生講演)] 劣化度の異なるリチウムイオン電池を並列接続させたモジュールにおける電流分配の観察と数値シミュレーション

〇小野寺 幹太[1]、志村 重輔[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. 株式会社村田製作所）

15:45 〜 16:00

[3H22(学生講演)] 電流ステップ後の電圧過渡応答による定位相素子 CPEパラメータ *T* 及び *p* の決定

〇高田 大輔[1]、志村 重輔[1,2]、伊藤 聡[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] （1. 東京理科大学、2. 株式会社村田製作所）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

環境温度が異なるリチウムイオン電池を並列接続させたモジュールの電気化学インピーダンススペクトル

○堀内豪[1]，志村重輔[1,2]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]（東理大[1]，村田製作所[2]）

Electrochemical Impedance Spectrum of Lithium-Ion Battery Module with Cells Connected in Parallel with Different Temperatures

Go Horiuchi,[1] Jusuke Shimura,[1,2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

1．目的

リチウムイオン二次電池の単セルのサイズは大型化していく傾向にある．大きな電池ほどセル中心部に熱が籠り易く，全体として温度分布が生じ易い．電池は一般に，高温ほど低インピーダンスになるため，比較的高温となる中心部において意図しない急速充放電が行われ，その結果，不均一に劣化することが懸念される．そこで本研究では，電池内部の温度が均一かどうかを非破壊で知ることのできる手法の確立を目指した．

2．実験

① PEIS 測定

リチウムイオン二次電池（村田製作所製 US18650FTC1，正極 LFP，負極 Gr，容量 1.05 Ah）を 3 本並列接続させ，これを 1 本の大きな電池だとみなした．そして 3 本の電池はそれぞれ異なる恒温槽に入れ，様々な平均温度 T_{center} および電池間の温度差 ΔT にて PEIS（Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy）を行った．測定にはポテンショ / ガルバノスタット（Bio Logic 製 SP-240）を用いた．また各電池のナイキスト図を個別に得るため，高速データロガー（横河計測製 ScopeCoder® DL950）と 3 つの電流プローブ（横河計測製 701917）を用いた電流電圧の直接測定を行い，フーリエ変換によりナイキスト図に変換した．

② CPE の p 定数の算出

1 本の大きな電池だとみなした，並列接続した電池全体のナイキスト図を，Fig. 1 下の等価回路でフィッティングし，各回路素子のパラメータを算出した．CPE（Constant Phase Element）については，T 定数と p 定数の両方を算出した．

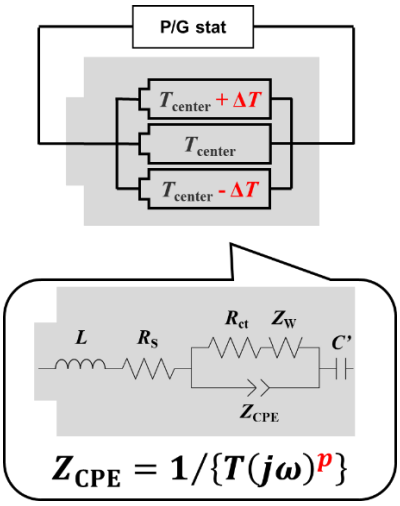


Fig. 1. Schematic diagram of the experiment (upper) and the equivalent circuit used for the fitting (lower).

3．結果および考察

3 本の電池の温度差がなかった時（$\Delta T = 0$ ℃），3 本の電池のナイキスト図は一致した．一方で，温度差があった時（$\Delta T \neq 0$ ℃），3 つのナイキスト図は重ならなかった．また，$\Delta T = 0$ ℃で 25 ℃に設定した電池のナイキスト図と，$\Delta T \neq 0$ ℃で 25 ℃に設定した電池のナイキスト図とがほぼ重なった．以上より，各電池のナイキスト図はその電池の温度にのみ依存し，隣接する電池の影響を受けていないことが示唆された．

次に，p 定数と ΔT の関係性に着目したところ，温度差があった時（$\Delta T = 5$ ℃），p 定数の値が減少する傾向が見られた（Fig. 2）．p 定数はナイキスト線図における容量性半円のつぶれ具合と関係しており，p 定数が小さいほど，よりつぶれた半円となる．異なる温度の異なる大きさの容量性半円が足し合わされた結果，よりつぶれた形状になったと考えられる．

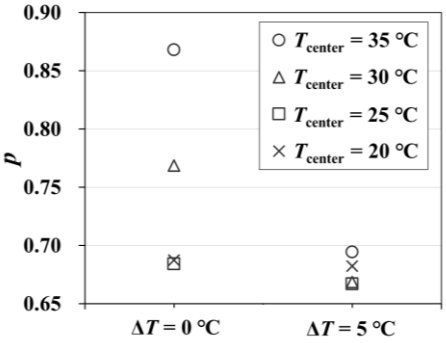


Fig. 2. Relationship between p and ΔT.

p 定数は非破壊で比較的簡便に算出できる値であるため，p 定数に着目する測定は被験電池内部の温度が均一かどうかを知る，一つの手法になるのではないかと考えられる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

劣化度の異なるリチウムイオン電池を並列接続させたモジュールにおける電流分配の観察と数値シミュレーション

○小野寺幹太[1]，志村重輔[1,2]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]（東理大[1]，村田製作所[2]）

Observation and Simulation of Current Distribution in Lithium-Ion Battery Module of Parallelly Connected Cells with Different Degree of Degradation

Kanta Onodera,[1] Jusuke Shimura,[1,2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1],
(Tokyo University of Science,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

新品の LIB と劣化した LIB を並列接続した際にどのような電流分配になるかを明らかにすることは現在の産業界において一つの課題となっている．我々が過去に行った実験結果によると，CC 充電中において SoC の増加に伴い電流分配の比率が上下を繰り返すような現象が観察されたり，CC 充電末期に劣化した LIB に電流が集中するような現象が観察されたりした[1]．本研究では，この現象の理解を深めることを目的とした．

２．実験

①実セルを用いた電流分配測定：LIB（村田製作所製 US18650FTC1，正極 LFP，負極 Gr）の新品 1 本と劣化（90 ℃の環境下で 25 日間保存）1 本を並列接続し，ポテンショ/ガルバノスタット（Bio Logic SP-240）用いて 2.10 A（1 C-rate）で上限電圧（3.6 V）に達するまで CC 充電を行い，その後 CV 充電を 0.210 A（0.1 C-rate）に達するまで行った．各セルの電流電圧波形はデータロガー（横河計測 DL950）を用いて測定した．②電子回路シミュレーション：シミュレーションソフトとしてアナログ・デバイセズ LTspiceXVIIを用いた．Fig 1 に示すように，電池を *RC* 直列回路として表現して，*RC* 直列回路が 3 つ並列接続した回路を作製し，そこに定電流源を接続した．そして，*R* および *C* の値を変えた時の電流分配の様子をシミュレートした．③GITT 測定：電流分配測定に用いたセルについて，充電電流 0.105 A（0.1 C-rate）を 12 min，休止時間 60 min を繰り返す測定（GITT 測定）を行った．

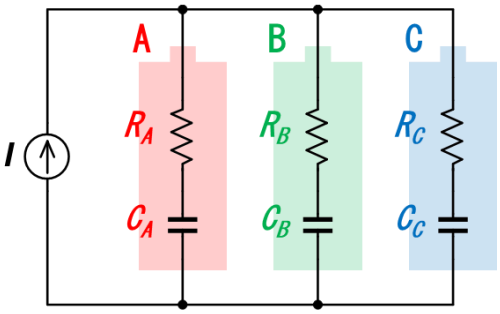


Fig 1. Simulated equivalent circuit.

３．結果および考察

実セルを用いた電流分配測定の結果を Fig 2 に示す．結果は，CC 充電中において，SoC の増加に伴い電流分配の比率が上下を繰り返すような現象や，CC 充電末期に劣化した LIB に電流が集中するような現象が観察された．この変化は，充電中の SoC 増加に伴う内部抵抗および微分容量の変化の仕方が新品セルと劣化セルとで異なっていたために生じたと考えられる．また，電子回路シミュレーションの結果，電流を流し始めた直後の電流分配は *RC* 直列回路における *R* の逆数の比率となり，定常電流の電流分配は *C* の比率となった．すなわち，電池の場合では，内部抵抗の逆数の比率および微分容量の比率によって電流分配が議論できると考えられる．CC 充電中の電流分配をより深く理解するため，GITT 測定により新品セルと劣化セルそれぞれの内部抵抗と微分容量の SoC 依存性の測定を行った．現在その結果の解析を行っており，詳細は当日発表する．

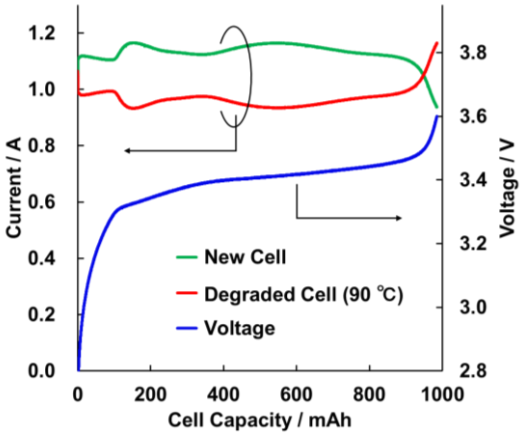


Fig 2. Current and voltage curves during CC charging of a module with a new and a degraded cells connected in parallel.

(1) 志村ら，電気化学秋季大会 (2022)，1G19.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電流ステップ後の電圧過渡応答による定位相素子 CPE パラメータ T 及び p の決定

○高田大輔[1]，志村重輔[1,2]，伊藤聡[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]（東理大[1]，村田製作所[2]）

Determination of Parameters T and p in Constant Phase Element by Voltage Transient Response After Current Step

Daisuke Takata,[1] Jusuke Shimura,[1,2] Satoshi Ito,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

電極反応の等価回路を記述する素子の一つに定位相素子 CPE（Constant Phase Element）がある．CPE は，例えば電気二重層容量 C_{dl} に置き換える形で使用され，ナイキストプロットにおいて潰れた半円を再現するために用いられる．CPE は p と T の二つのパラメータを持ち，p は CPE の素子としての特徴を，T は特性値を表す．例えば $p = 1$ のとき CPE は純粋なキャパシタとしてふるまい，この時 T はキャパシタンスを表す．また $p = 0$ のとき CPE は純粋な抵抗器としてふるまい，T は抵抗値の情報を持つ．

CPE はこれまで，主に周波数領域において議論されてきた．本研究では CPE を含む回路の時間領域での挙動について，特に，電流ステップ後の電圧過渡応答の波形に，CPE の p および T の情報がどのような形で現れるか，数値シミュレーションを用いて検討を行った．

２．実験

CPE と抵抗器とが並列接続された回路に対して，電流ゼロの状態から電流 I の電流ステップを与えた後の電圧過渡応答は，式 1 により記述できる [1]．

$$V[n\Delta t] = \frac{\Delta t^p}{\Gamma[p+1]\,T}\sum_{k=0}^{n-1}\left\{I - \frac{V[k\Delta t]}{R}\right\}\{(n-k)^p - (n-k-1)^p\} \qquad [1]$$

ここで，n は時間ステップ数，Δt は刻み時間，$V[n\Delta t]$は時刻 $n\Delta t$ における電圧，Γ はガンマ関数，I は電流，R は並列接続された抵抗器の抵抗値である．$\Delta t = 1$ μs，$I = 100$ mA，$R = 10$ mΩ とし，p および T に様々な値を代入し，電流ステップ後 12 ms までの過渡応答について数値計算を行った．

３．結果および考察

過渡応答の計算結果に対して，時間軸と電圧軸の両方を自然対数に変換してプロットした結果を Fig. 1 に示す．CPE と抵抗器とが並列接続された回路の電圧過渡応答は，過渡応答部分の直線と，定常状態部分の直線とからなる，比較的単純な形状となることが分かった．Fig. 1(a)は，$p = 0.8$ に固定し $T = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ とした計算結果である．過渡応答は，ほぼすべて同じ傾きになり，定常状態に到達する時間のみ異なっていた．すなわち，p はほぼ過渡応答の傾きのみに依存していた．Fig. 1(b)は，$T = 0.9$ に固定し $p = 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$ とした計算結果である．過渡応答の傾きと定常状態に到達する時間のどちらも異なっていた．すなわち，T は過渡応答の傾きと定常状態に到達する時間の両方に依存していた．

以上より，電圧過渡応答の傾きを測定することにより p を求められることが示唆された．また p さえ求められれば，これを式 1 に代入することによって T を求めることが可能である．こうして，電圧過渡応答から CPE の p および T の算出することが可能であると考えられる．

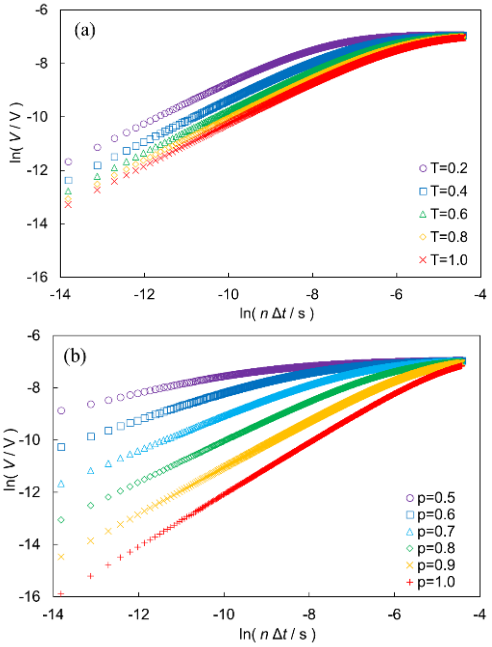


Fig 1. Results of the simulation of the voltage transition after a current step.

(1) C. S. Cheng et al., *IEEE Trans. on Power Elec.* **34**(8), 2019, 7573-7587.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション1

座長:齋藤 守弘(成蹊大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 08:45 ～ 09:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I01(一般講演)] プレリチウムイオン化された高イオン導電性リジットポリマーを用いたリチウムイオン電池用のシリコン系負極バインダーの開発

○張 佳穎[1]、孫 嘉澤[2] 、趙 越[2]、蘇 怡田[2]、孟 憲赫[2]、 厳 立京[2]、馬 廷麗[12]（1. 九州工業大学、2. 中国計量大学）

08:45 ～ 09:00

[1I02(大会学生会員講演)] ポリアクリル酸系バインダーを用いた Si系負極のマチュレーション処理の作用機構

○友井 悠斗[1]、山﨑 正悟[1]、多々良 涼一[1]、水田 浩徳[2]、河野 景[2]、森 悟郎[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 富士フイルム和光純薬株式会社）

09:00 ～ 09:15

[1I03(一般講演)] 多孔金属セルメットを集電体とした LIB向け Si負極の容量及びサイクル特性評価

○大西 崇之[1]、竹林 浩[1]、竹山 知陽[1]、小川 光靖[1] （1. 住友電気工業株式会社）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

プレリチウムイオン化された高イオン導電性リジットポリマーを用いたリチウムイオン電池用のシリコン系負極バインダーの開発

○張 佳穎[1]，孫 嘉澤[2]，趙 越[2]，蘇 怡田[2]，孟 憲赫[2]，厳 立京[2]，馬 廷麗[1,2]（九州工業大学[1]，中国計量大学[2]）

Prelithiated Rigid Polymer with High Ionic Conductivity as Silicon-based Anode Binder for Lithium-ion Battery

Jiaying Zhang,[1] Jiaze Sun,[2] Yue Zhao,[2] Yitian Su,[2] Xianhe Meng,[2] Lijing Yan,[2] Tingli Ma,[1] (Kyushu Institute of Technology,[1] China Jiliang University [2])

1. Purpose

Silicon (Si) stands out as one of the most promising anodes for lithium-ion batteries due to the advantages of extremely high theoretical specific capacity (4200 mAh g^{-1}, $Li_{4.4}Si$), appropriate discharge voltage (< 0.4 V vs. Li^+/Li), and abundant natural resources [1]. Nevertheless, the considerable volume change (> 400%) of Si particles and the continuous electrolyte consumption during cycling inevitably cause the increasing thickness of the SEI layer and the rapid battery degradation [2]. The polymer binder with abundant polar functional groups can form hydrogen bonds with the hydroxyl groups on the Si surface, effectively relieve the volume expansion of Si electrodes. By designing advanced polymer binders, the electrochemical performance of the Si electrodes can be improved.

2. Experiment

The poly(2,2'-disulfonyl-4,4'-benzidine terephthalamide) (PBDT) polymer is synthesized via a one-step interfacial polycondensation reaction. The mass ratio of Si nanoparticles (SiNPs), PBDT polymer binder, and acetylene black is 70:15:15. The mass loading of SiNPs is about 1.1 mg cm^{-1}. The 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DEC/DMC (1:1:1 in volume) is used as the electrolyte. And the voltage window is 0.005-1.2 V.

3. Results and discussion

The PBDT binder improves the electrochemical performance of the Si-based electrodes compared to the conventional PVDF binder. As shown in Fig. 1a, the Si@PBDT electrode shows higher discharge capacity and more stable coulomb efficiency (CE) than that of the Si@PVDF electrode during the 50 cycles. Thanks to the effectively prelithiated strategy of the PBDT polymer, the increased moveable Li-ions are induced into the electrode to compensate for the irreversible Li consumption during the first cycle for the formation of the SEI layer, so that the Si@PBDT electrode deliberates a high initial coulombic efficiency (ICE) of 83.6% (Fig. 1b). Figure 1c shows the cycling performance of commercially the Si/C alloys electrodes with PVDF and PBDT binders. The Si/C@PBDT electrode has a higher initial specific capacity of 1010.5 mAh g^{-1}, and a capacity of 646.8 mAh g^{-1} can still be maintained after 200 cycles, with a capacity retention of 64%. In comparison, the capacity of Si/C@PVDF declined quickly to 116.9 mAh g^{-1} after 100 cycles. The structure and interfacial constitution of the Si@PBDT and Si@PVDF electrodes are also investigated, demonstrating that the PBDT binder promotes the formation of a stable SEI layer, which composed of higher dense of Li_2CO_3 and LiOH. The above electrochemical performance measurement and discussion illustrate that the PBDT binder optimized the electrochemical performance of Si-based electrodes, relieving pulverization of the Si-based electrodes and making them exhibit enhanced cycling capability and higher ICE.

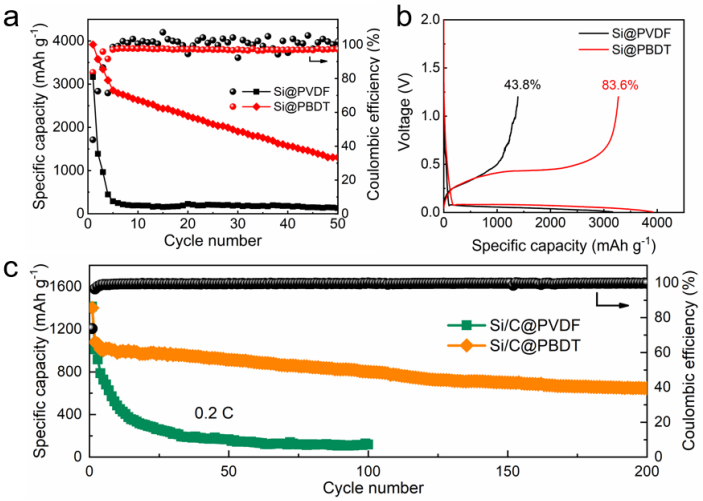


Fig. 1. (a) the cycling performance and (b) ICE of the Si@PVDF and Si@PBDT electrodes; (c) the cycling performance of Si/C@PVDF and Si/C@PBDT electrodes

(1) F. Zou, A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.* **10**, 2002508 (2022).
(2) H. Chen, Z. Wu, Z. Su, S. Chen, C. Yan, M. Al-Mamun, *Nano Energy* **81**, 105654 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポリアクリル酸系バインダーを用いた Si 系負極のマチュレーション処理の作用機構

○友井 悠斗[1]，山﨑 正悟[1]，多々良 涼一[1]，水田 浩徳[2]，河野 景[2]，森 悟郎[2]，駒場 慎一[1]
（東京理科大学[1]，富士フイルム和光純薬株式会社[2]）

Effect of Maturation Process of Silicon-Based Electrodes with Multi-Functional Polyacrylate Binders
Yuto Tomoi,[1] Shogo Yamazaki,[1] Ryoichi Tatara,[1] Hironori Mizuta,[2] Kei Kawano,[2] Goro Mori,[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science.,[1] FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation.[2])

１．目的

リチウムイオン電池用高容量負極材である Si 系活物質は，充放電中の体積変化が大きく電極構造の破壊や電解液の分解反応が継続的に進行するため，長期安定性に課題がある．我々は過去に，Si 系電極のバインダーとして架橋型部分中和ポリアクリル酸ナトリウム（CLPA-20）を開発し[1]，電極作製時に電極を高湿度環境下に暴露する“マチュレーション”処理[2]を Si 系電極に適用することで，放電容量維持率が向上することを報告している[3]．本研究では種々のバインダー・集電体を用いた Si 系電極を作製し，マチュレーション処理が電気化学特性に与える影響を系統的に調査した．

２．実験

集電体（Cu，Ti 箔）に CLPA-20 のみを塗布し，25℃・90%RH の高湿度環境でマチュレーション処理を施し，その経過観察を行った．電気化学評価として，カーボンコート SiO（SiO@C），導電剤（アセチレンブラック），CLPA-20 を重量比 8 : 1 : 1 で混合し集電体上に塗工・乾燥したもの（CLPA-20 電極）を作用極とした．また塗工後に 3 日間のマチュレーション処理を行った電極（M-CLPA-20 電極）との比較を行った．対極には Li 金属を，電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC-DMC に 2 vol% FEC を添加した溶液を使用して R2032 型コインセルを作製し，0.0-1.0 V (vs. Li)の電圧範囲で定電流充放電試験を行った．

３．結果および考察

Figure 1(a)に CLPA-20 のみを成膜した Cu，Ti 箔のマチュレーション前後の写真を示す．Cu 箔を用いた場合，バインダーが部分的に水色に変化したのに対し，Ti 箔を用いた場合では変色は確認されなかった．この変色は Cu 箔表面の酸化と酸性バインダーによる Cu^{2+}の溶出に起因すると考えられる．溶出した Cu^{2+}イオンは，バインダーを架橋させ合剤電極の接着性を向上させると考えられる[4]．

Figure 1(b)に，集電体に Cu, Ti 箔をそれぞれ用いた CLPA-20 電極と M-CLPA-20 電極の放電容量の推移を示す．Ti 箔を用いた場合，50 サイクル後の放電容量は，マチュレーション処理の有無による差は見られなかった．一方 Cu 箔では，CLPA-20 電極で 1550 mAh g^{-1}，M-CLPA-20 電極では 1700 mAh g^{-1} を示し，マチュレーション処理によって放電容量が増大することを確認した．**Figure 1(a)**の結果を踏まえると，溶出した Cu^{2+}イオンとバインダーのカルボキシ基が錯形成したことで，集電体－合材層間の結着力が上がり，放電容量の向上につながったと考えられる．発表では様々なバインダーを使用した経過観察の結果や FT-IR 分析結果を交え，マチュレーション処理によるバインダーの物性変化が，Si 系電極のサイクル特性向上に与えるメカニズムについて議論を行う．

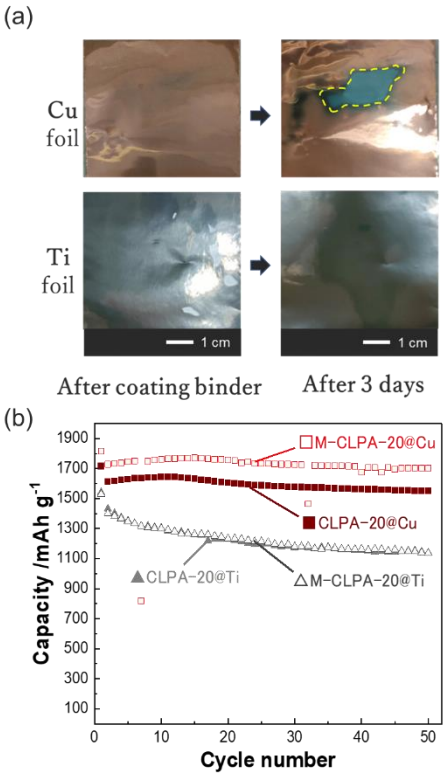


Figure 1 (a) Photograph of CLPA-20 binder film formed on Cu and Ti foil before and after maturation treatment. (b) Discharge capacities of SiO@C electrodes with CLPA-20 and M-CLPA-20 binder coated on Ti and Cu foils.

(1) S. Aoki, S. Komaba, *et al., J. Electrochem. Soc*., **162**, A2245, (2015)
(2) C. Hernandez, L. Roué, *et al., Adv. Energy Mater.*, **8**, 1701787, (2018)
(3) S. Yamazaki, S. Komaba, *et al., Mater. Adv.*, *accepted* (2023).
(4) D. Mazouzi, B. Lestriez, *et al., Electrochim. Acta.*, ***304***, 495-504, (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔金属セルメットを集電体としたLIB向けSi負極の容量及びサイクル特性

○大西崇之，竹林浩，竹山知陽，小川光靖（住友電工）

Capacity and Cycle Performance of LIB Si-Negative Electrode Supported on Porous Metal Current Collector

Takayuki Onishi, Hiroshi Takebayashi, Tomoharu Takeyama and Mitsuyasu Ogawa
(Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

1．目的

リチウムイオン電池の高容量・高エネルギー密度化に向け、種々の活物質を用いた次世代電池の開発が進められている。Si活物質の理論容量密度は4200mAh/gと現行の黒鉛の10倍以上の値であり、次世代の負極材料として期待されるが、充放電に伴う体積変化が大きいために、電極厚膜化が難しく容量が制限されることや低いサイクル特性が課題となっている。我々の開発している金属多孔体「セルメット®」は気孔率最大98%の3次元網目構造を有しており、集電体としてSi活物質を充填することで箔よりも高目付の負極が実現可能となる[1]。本報告では、Niセルメットに Siを充填した負極を用い、フルセルでの充放電試験を行った結果、高い容量とサイクル特性を確認したためその内容を報告する。

2．実験

Si, 導電材(アセチレンブラック)、バインダ(ポリイミド系)を重量比 85:8:7 で混合し NMP 溶液にて希釈調整したスラリーを Niセルメットにディップコートすることで充填した。その後、プレス成型により極板厚み及び合材充填密度を調整し、熱処理することで負極極板を作製した(図 1)。また、比較のために銅箔に同組成のスラリーをダイ塗工しプレス・熱処理した極板を作製した。

これらの負極に対し、正極にコバルト酸リチウム(LCO)又は三元系正極材(NCM811)、電解液には 1.0 mol/L LiPF6 EC-DMC-EMC(30:40:30 v/v%)に 1wt%の Vinylene Carbonate(VC)を添加した溶液を使用してラミネートタイプのフルセルを作製し充放電試験を行った(図 2)。充放電はセル電圧 4.1-3.1V の間で 0.05～0.1C(0.3～0.6mA/cm^2 相当)の電流密度にて行った。

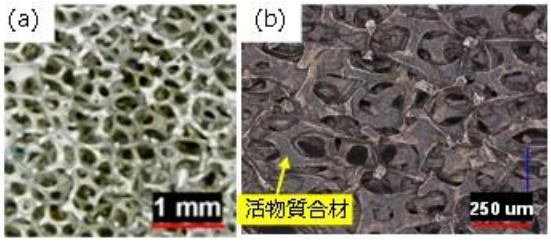


図 1 (a) 集電体 Ni セルメット, (b) Si 負極板

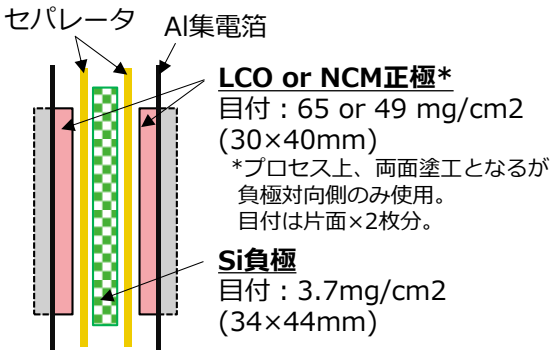


図 2 評価セルの構成

3．結果および考察

サイクル試験での放電容量の推移を図 3 に示す。銅箔を集電体としたセル 1 は負極活物質量基準の放電容量が初期から1500mAh/g 以下と低くサイクルに伴い急速に容量が減少した。試験後のセルを解体し調査すると銅箔からの活物質の剥落が確認された。一方で、集電体をセルメットとしたセル 2 では初期放電容量は 1900mAh/g に改善し、充放電レート 0.05-0.1C で 50 サイクルの充放電を行った結果、78.1%の容量維持率であった。負極の塗工方法に改善を加え、さらにエネルギー密度向上のため正極に高容量密度の NCM811 を適用したセル 3 では初期容量は1992mAh/g となり、正負極板、セパレータ及びこれらに含浸した電解液の体積、重量からエネルギー密度を計算するとそれぞれ734Wh/L, 357Wh/kg と非常に高い値であった。また、50 サイクルにおける容量維持率は 97.4%と高い水準にあった。以上のように、金属多孔体セルメットを用いることで高容量かつ良好なサイクル特性を示す Si 負極が実現可能であることが確認できた。

当日はインピーダンス測定による内部抵抗評価及び試験後のセル解体調査による劣化要因の分析についても議論する。

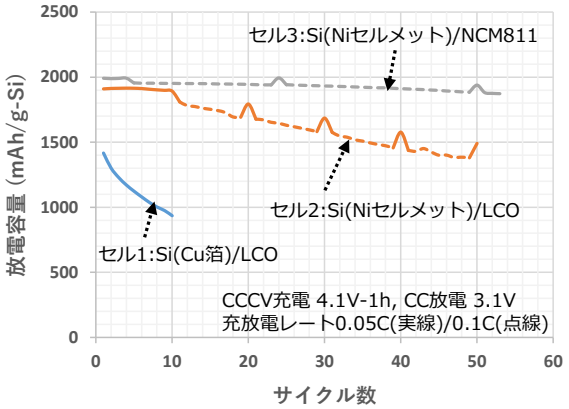


図 3 充放電サイクル試験結果

(1) Honda R&D Technical Review, Vol. 34, No. 1, p. 63-70 (2022)

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

座長:高井 茂臣(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 09:30 ～ 10:15 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I04(学生講演)] Operando Nanomechanical Measurements of Silicon Thin Film Electrode During Electrochemical Lithiation and Delithiation by Bimodal Atomic Force Microscopy

○プトラ リドワンプラタマ[1,2]、松下 恭介[2]、大西 剛[2]、増田 卓也[2,1] （1. 北海道大学、2. 物質材料研究機構）

09:30 ～ 09:45

[1I05(学生講演)] 次世代電池用 Si負極の溶液 Liプレドープ法における安定な SEI皮膜形成によるサイクル特性向上の検討

○榎本 光[1]、福室 瑛郷[1]、日又 悠輔[1]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学）

09:45 ～ 10:00

[1I06(一般講演)] 次世代電池用 Si負極への Li-ナフタレニド溶液を用いた Liプレドープの検討とそのメカニズム解析

○小沢 文智[1]、日又 悠輔[1]、榎本 光[1]、沢田 菜央[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

Operando Nanomechanical Measurements of Silicon Thin Film Electrode During Electrochemical Lithiation and Delithiation by Bimodal Atomic Force Microscopy

Ridwan P. Putra[1,2], Kyosuke Matsushita[2], Tsuyoshi Ohnishi[2], and Takuya Masuda[1,2]
(Hokkaido University,[1] National Institute for Materials Science (NIMS)[2])

1. Objective

Si is a promising negative electrode material for lithium-ion batteries because of its very high theoretical capacity. However, Si undergoes severe volume change during electrochemical lithiation/delithiation [1,2]. This process causes stress concentration, cracking, fracture, and pulverization of the electrode that negatively affect the cell performance [3]. Therefore, understanding such nanomechanical degradation mechanism is very important to achieve a high-capacity and durable lithium battery. In the present study, in situ nanomechanical mapping of a cross-section of Si thin film electrode sputter-deposited on $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ (LLZT) sheet was carried out throughout the first lithiation and delithiation by bimodal atomic force microscopy (AFM), simultaneously with the surface topography.

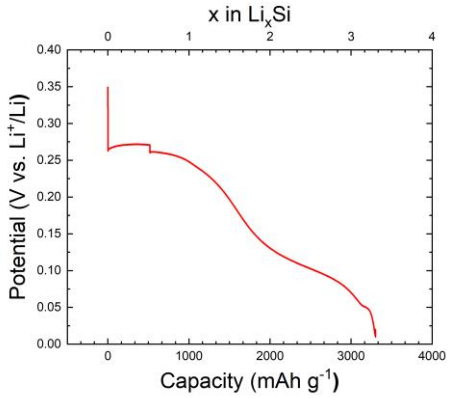


Fig. 1. Discharge profile of Si thin film electrode during the first lithiation

2. Experimental Method

A cell composed of 3 μm-thick Si thin film/$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ (LLZT)/50 μm-thick Li foil (Si/LLZT/Li) was prepared as reported [4,5]. Ion-milling (ArBlade-5000, Hitachi) was applied to the Si/LLZT/Li cell and nanomechanical mapping with AFM (Cypher ES, Oxford) was conducted using a Si probe on the cross-section of Si/LLZT interface over a scan size of 8 μm × 2 μm at a scan rate of 0.10 Hz. Electrochemical lithiation/delithiation was performed within a potential window of 0.01-1.20 V vs. Li^+/Li.

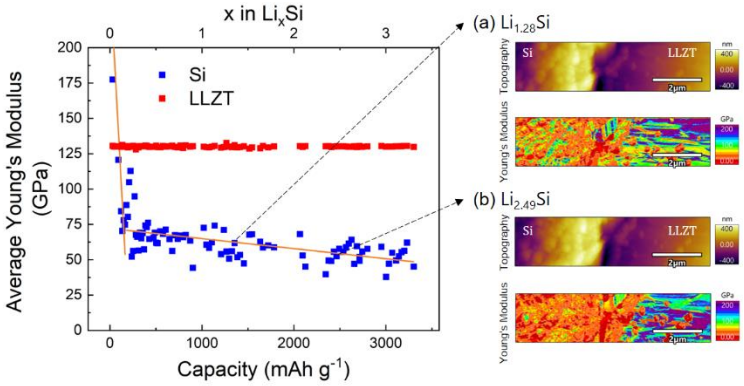


Fig. 2. Average Young's modulus of Si thin film electrode during the first lithiation, and typical topography images and Young's modulus maps of the electrode at Li content x of (a) 1.28 and (b) 2.49

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the discharge profile. The lithiation proceeded up to the formation of lithium silicide (Li_xSi) at Li content x = 3.46, i.e., 3300 mAh/g. During this first lithiation, the nanomechanical mapping of the Si thin film electrode was successfully performed and Young's modulus of Si electrode was quantitatively determined, as shown in Fig. 2, by using the LLZT part as a standard. At the initial stage of lithiation, the averaged Young's modulus of the Si electrode steeply decreased due to the formation of Li_xSi from the intrinsic Si, and then moderately with further increase of Li content x in Li_xSi. The Young's modulus obtained in this study were in good agreement with those previously reported from the first principles calculation [6].

(1) N. Ohta, S. Kimura, J. Sakabe, K. Mitsuishi, T. Ohnishi and K. Takada, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 7005 (2019).
(2) J. Sakabe, N. Ohta, and T. Ohnishi. *Commun. Chem.*, **1**, 24 (2018).
(3) M. T. Demirkan, L. Trahey and T. Karabacak, *J. Power Sources*, **273**, 52 (2015).
(4) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda. *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 16, 6649-6654 (2020).
(5) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda. *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**, 31, 7363-7370 (2022).
(6) H. Kim, C.Y. Chou, J. G. Ekerdt and G. S. Hwang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 2514 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

次世代電池用 Si 負極の溶液 Li プレドープ法における安定な SEI 皮膜形成によるサイクル特性向上の検討

○榎本 光[1]，福室瑛郷[1]，日又悠輔[1]，小沢文智[1]，齋藤守弘[1]（成蹊大[1]）

Improvement of Cycle Performance by Formation of Stable SEI Film at Solution-based Li Pre-Doping Toward Si Negative Electrode for Next-Generation Batteries

Hikaru Enomoto,[1] Akito Fukumuro,[1] Yusuke Himata,[1] Fumisato Ozawa,[1] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.[1])

1．目的

Si は黒鉛の 10 倍以上の理論容量 3580 mAh g^{-1} を有し，次世代電池材料として注目されている．しかし，Si は充放電に伴い大きな体積変化を起こすため，導電パスの欠落，Solid Electrolyte Interphase(SEI)皮膜の厚膜化，過剰な電解液分解など様々な問題が生じ電極寿命は短い．本研究では，Si 電極表面に予め均一で柔軟な SEI 皮膜を形成することで，上記の課題の解決を目指した．具体的には，Li-ナフタレニド(Li-NTL)溶液を用いた溶液法[1]にて Li プレドープした Si 電極を 1.0 M $LiPF_6$/EC:EMC(3:7. By vol.)+フルオロエチレンカーボネート (FEC) 溶液に 1 分間浸漬させることで良質な SEI 皮膜を形成し，その充放電特性を評価した．

2．実験

市販のϕ 30-50 nm の Si 粉末、ケッチェンブラック，ポリイミドの重量比が 80:5:15 のスラリーを Cu 箔に塗布・乾燥し Si 電極を作製した．次に，Ar 雰囲気グローブボックス内にてセパレータを介して Si 電極と Li 箔を配置した密閉セルを作製し，0.50 M Li-NTL/MeTHF 溶液を添加して 24 h 静置することで Li プレドープ処理を施した．その後，Li 合金化 Si(Li-Si)電極を取り出して，DMC、1.0 M $LiPF_6$/EC:EMC(3:7 by vol.) (LE)，1.0 M $LiPF_6$/EC:EMC(3:7 by vol.) + FEC (LE + FEC 10, 30, 50 wt%)の各溶液に 1 min 浸漬し SEI 皮膜の形成を行った．得られた Li-Si 電極を作用極，Li 金属を対極，1.0 M $LiPF_6$/EC:DMC (1:1 by vol.) + 10 wt% FEC を電解液としたコインセルを作製し，30ºC の恒温槽内で電圧範囲 0.02-1.5 V、C/5 (716 mA g^{-1}) の電流密度で定電流充放電試験を行った．また，形成した SEI 皮膜は X 線光電子分光 (XPS)や SEM-EDS 等により評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 に，各溶液にて SEI 皮膜形成を行った Li-Si 電極のサイクル特性を示す．従来法の DMC 溶媒にて処理を施した電極に比べ，1.0 M $LiPF_6$/EC:EMC(3:7) に FEC を 10～30 wt%添加した溶液ではサイクル特性が向上し，特に 30 wt%では放電容量も増大し，Si 電極の利用率も向上した．また、50 wt%添加では従来法よりも却って劣化した，すなわち，FEC が SEI 皮膜の形成に大きく寄与しているものと考えられる．また，FEC の添加量は重要であり，過剰であると皮膜抵抗が大きくなり，充放電反応(Li 合金/脱合金化反応)が阻害されることが示唆された．

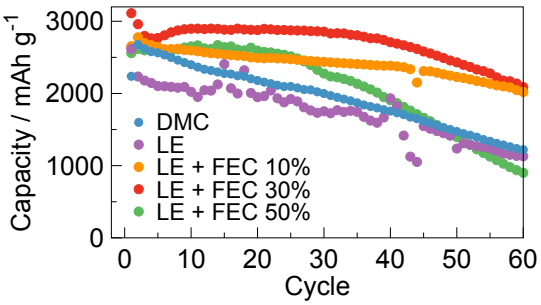


Fig. 1. 各溶液による処理を施した Li-Si 電極のサイクル特性

Fig. 2 は LE+FEC 10%溶液で洗浄した Li-Si 電極の XPS スペクトルである．F 1s スペクトルから FEC の分解性生物である LiF，C 1s からポリマー成分が検出された．これらは，1 分間の電極洗浄によって，電極表面に良質な皮膜が形成されたことを示しており，その他の LE 溶液で洗浄した Li-Si 電極でも同様のスペクトルが得られた．当日は，Li-Si 電極の SEM-EDS マッピングによる元素分析の結果も含め，SEI 皮膜の形成とその効果についてより詳細に議論する．

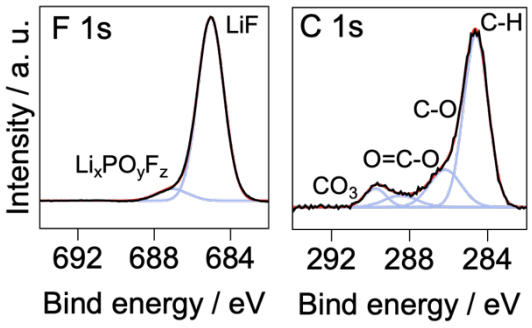


Fig. 2. LE + FEC 10%溶液による処理を施した Li-Si 電極の XPS スペクトル

[1] M. Fukunishi, M. Saito *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 060534 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

次世代電池用 Si 負極への Li-ナフタレニド溶液を用いた Li プレドープの検討とそのメカニズム解析

○小沢文智[1]，日又悠輔[1]，榎本 光[1]，沢田菜央[1]，齋藤守弘[1]（成蹊大[1]）

Investigation of Prelithiation Using Li-Naphthalenide Solution into Si Anode for Next-Generation Batteries

Fumisato Ozawa,[1] Yusuke Himata,[1] Hikaru Enomoto,[1] Nao Sawada,[1] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.[1])

1．目的

現在，電気自動車などに用いる蓄電池の高エネルギー密度化、高寿命化の要求が高まっている．それらを実現するために，負極材料に高い理論容量密度を有する Li 金属を用いた蓄電池が開発されているが，充放電を繰り返すと Li 金属表面に Li が不均一に析出してしまいそれによる内部短絡が課題とされている．その解決策として Si を負極材料に用いることが注目されている．Si は Li 金属と同等程度の理論容量密度を有しており，且つ不均一な析出による内部短絡が起きにくいことが知られている．しかし Si を電極として用いると Li イオン電池として作動させるためのキャリアイオンがなくなってしまうため，電極に予め Li を合金化(Li プレドープ)させる手法が重要となってくる．我々はこれまで Li-ナフタレニド(Li-NTL)溶液を用いたプレドープ法を種々検討し，溶媒種が Li 合金化速度や深度に影響を与えることを報告してきた[1]．本研究では Li-NTL 溶液の Li 濃度に着目し，Li 高濃度化における Li 合金化反応への影響とその反応メカニズムについて，紫外可視分光法(UV-Vis)や平衡電位測定などを通してそれらの現象を明らかにする．

2．実験

Si：ケッチェンブラック(KB)：ポリイミド(PI)＝80：5：15(wt%比)の混合スラリーを Cu 箔に塗布・乾燥し，φ16 mm に切り出したものを Si 電極として得た．また，Ar 雰囲気のグローブボックス内にて 0.5 M ナフタレン/MeTHF 溶液に Li：ナフタレン＝1：1, 2：1(mol 比)，および Li 飽和となるように Li 金属を加え，24 h 攪拌して Li-NTL 溶液を調製した．Li プレドープは，調製した Li-NTL 溶液に Si を浸漬する方法と常に Li を補給するため，ステンレス鋼製の密閉セル内に Si 電極，セパレータ，Li 金属を積層し Li-NTL 溶液を 1 mL 添加する方法を用いた．それらの Li プレドープ処理は 24 h 静置することで行なった．処理後の Li 合金化 Si 電極はジメチルカーボネート(DMC)でリンスし Si 表面のナフタレンを除去した後，1.0 M $LiPF_6$/EC＋DMC(1:1, v/v) + 10 wt% FEC 電解液と Li 箔を用いて半セルを作製し，開回路電圧～1.5 V まで 0.1 mA cm^{-2} の電流密度で定電流放電試験を行い，その電気容量を比較することで Li プレドープ量を見積もった．一方，Li-NTL 溶液の平衡電位測定は $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZ)固体電解質を用いた 2 極式のブロックセルを用い，溶液組成は UV-Vis スペクトルや Gaussian による第一原理計算を用いて評価した．

3．結果および考察

Fig. 1 に、調製した各 Li 濃度の Li-NTL 溶液の UV-vis スペクトルを示す．320 nm 付近にナフタレンが Li 金属と反応し 1 電子還元されたことによるモノアニオン，550 nm 付近に更に 1 電子還元されて生成したジアニオンに起因するピークが確認された．モノアニオンには 2 種類の構造があることが知られており，低波長側が CIP(Contact ion pair)型，高波長側が SSIP(Solvent separated ion pair)型である．Li：ナフタレン＝1：1(mol 比)では両者が共存しているものの，これが Li 高濃度化に従って CIP, SSIP の順に消失することが明らかとなった．それに対してジアニオンの吸収ピークは増大しており，ジアニオンの吸収ピークの面積比を比較すると Li 飽和は Li：ナフタレン＝1：1(mol 比)の約 3 倍も増加した．これらのことから Li 濃度に応じて溶液組成が変化していることが明らかとなった．次に，Li-NTL 溶液の還元力を評価するため，各 Li 濃度の Li-NTL 溶液が持つ平衡電位を測定したところ，Li 高濃度化に従って平衡電位が低下することが明らかとなった．これは Li 高濃度化に従って還元力が高くなっていることを示しており，特に Li 補給条件においては Si の電気化学的な Li 合金化電位である 0.1 V vs. Li/Li^+を下回り，これにより Li プレドープ反応が進行することが示唆された．すなわち，ジアニオンの生成がスムーズな Li プレドープ反応に重要であることが示唆された．更に，これらの溶液を用いて実際に Si 電極に Li プレドープし，Li 合金化深度を放電試験で評価した結果，Li 補給条件では Li プレドープ量が大幅に増加することが明らかとなった．当日は，これらのデータの詳細を含めて議論する．

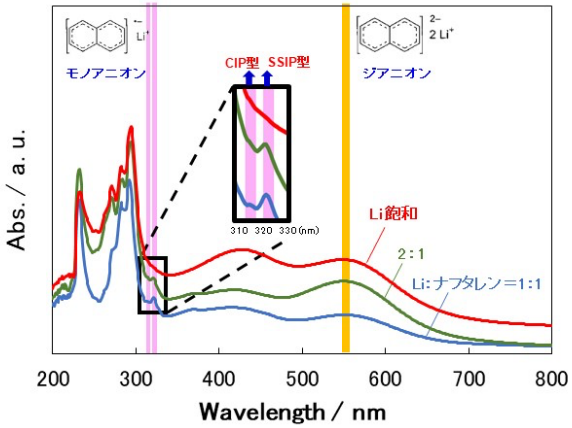


Fig. 1. UV-vis spectra of Li-NTL solutions.

[1] M. Fukunishi, S. Ishii, Y. Himata, A. Kondo, F. Ozawa, M. Saito, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 060534 (2022).

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

座長:多々良 涼一(東京理科大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 10:30 〜 11:30 S8-2 (1号館122教室)
主催：電池技術委員会

[1I07(大会学生会員講演)] Si/マリモカーボン複合体の充放電特性
○喜島 龍斗[1]、郡司 浩之[1]、江口 美佳[1] （1. 茨城大学）
10:30 〜 10:45

[1I08(一般講演)] SiO_x含有負極を用いたリチウムイオン二次電池の長寿命化に寄与する SEI被膜組成に関する考察
○井上 信洋[1]、中本 光則[1]、汲田 英之[1] （1. 株式会社村田製作所）
10:45 〜 11:00

[1I09(大会学生会員講演)] SiO粒子の負極材料としての In-situ電気化学特性評価
○小嶌 一輝[1]、宇賀治 正弥[1,2]、山田 裕貴[1]、桑畑 進[1] （1. 大阪大学、2. パナソニックエナジー（株））
11:00 〜 11:15

[1I10(大会学生会員講演)] Relaxation analysis of silicon-monoxide-mixed graphite anode lithiated under 0.1 C
○付 佳瑋[1]、薮塚 武史[1]、八尾 健[1]、高井 茂臣[1] （1. 京都大学）
11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

Si/マリモカーボン複合体の充放電特性

○喜島龍斗[1]，郡司浩之[1]，江口美佳[1]（茨城大[1]）

Charge/discharge characteristics of the Si/Marimo carbon composite
Ryuto Kijima[1], Hiroyuki Gunji[1] and Mika Eguchi[1] (Ibaraki Univ.[1])

1．目的

リチウムイオン電池の負極材料として Si 系材料が注目されている。Si は高い理論容量(3579 mAh g^{-1})を有するが，充放電反応に伴う体積膨張が大きく，電極構造が維持しにくいという問題がある。最も有効な解決策として，Si と炭素材料の複合化が検討されている。マリモカーボン(MC)は，酸化ダイヤモンドを核としてカーボンナノフィラメントが放射状に成長し，球状構造を形成した新規炭素材料である[1]。本研究では，導電助剤として期待できる MC と Si の複合化を行った。MC の炭素繊維間には，数百 nm の空隙が存在するため，その空隙間に Si を保持することで，Si が体積膨張を起こしても電極構造が維持されると考えた。本研究では，Si/MC 複合体の合成を試み，電気化学特性について検討した。

2．実験

Si 粉末(50-70 nm)と Ni 担持酸化ダイヤモンド(Ni-O-dia.)を 10:90, 25:75, 50:50(wt%)の重量比で混合することで 3 種類の Si+Ni-O-dia. を調製した。これらの Si+Ni-O-dia. を回転式反応炉にて CH_4 雰囲気化で 3 h, 550℃で加熱することで 3 種類の Si/MC 複合体を合成した。得られた 3 種類の Si/MC 複合体は，Si:Ni-O-dia. = 10:90, 25:75, 50:50 で，それぞれ Si10/MC, Si25/MC, Si50/MC とした。得られた Si/MC 複合体の物性評価を X 線回折(XRD)，走査型電子顕微鏡(SEM)，エネルギー分散型 X 線分光法(EDS)，熱重量測定(TG)で評価した。Si/MC 複合体：PVDF＝9:1(wt%)のスラリーを Cu 箔上に塗布し，電極を作製した。この作製した電極を作用極，金属リチウムを対極，1 M $LiPF_6$/EC:DEC(1:1 vol%)を電解液として三極セルを組み立てた。電圧範囲を 0.05 - 1.5 V，電流密度を 0.1 C レートで充放電測定を行い評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 の(a)に MC のカーボンナノフィラメントの SEM 像を示す。この図から，MC のカーボンナノフィラメントが複雑に絡み合っていること，炭素繊維間に数百 nm の空隙が形成されていることを確認した。Fig. 1 の(b)に Si25/MC のカーボンナノフィラメントの SEM 像を示す。Si25/MC のカーボンナノフィラメント間の空隙に Si 粒子が保持されている状態を確認した。このことから，Si と MC が複合化されていることがわかった。Fig. 2 に Si10/MC, Si25/MC, Si50/MC の 5 サイクル目の充放電曲線を示す。いずれの条件でも Si/MC 複合体で充放電が可能であることを確認した。放電容量はそれぞれ 150.2 mAh g^{-1}, 194.7 mAh g^{-1}, 328.1 mAh g^{-1} であり，Si50/MC の放電容量が最も大きいことがわかった。MC のみでも充放電が可能であることから，導電助剤だけでなく，活物質としても機能することがわかった。

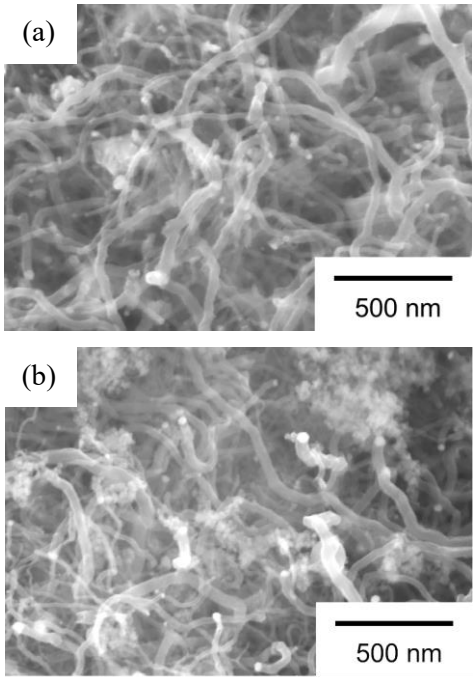


Fig. 1 SEM image of CNF
(a) MC，(b) Si25/MC composite

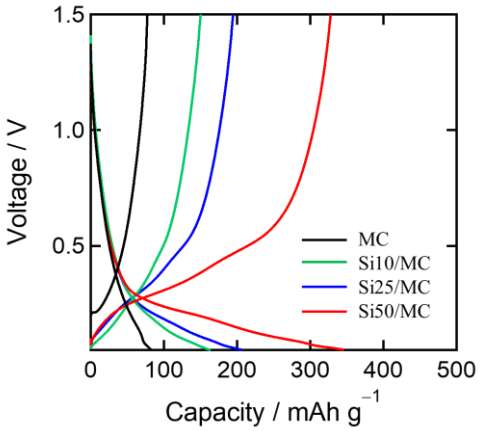


Fig. 2 Galvanostatic charge-discharge profiles of Si/MC composite

(1) K. Nakagawa et al, *J. mater. Sci.* , **44**, 221-226(2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SiOx 含有負極を用いたリチウムイオン二次電池の長寿命化に寄与する SEI 被膜組成に関する考察

○井上　信洋，中本　光則，汲田　英之（株式会社村田製作所）

Study on the Composition of SEI Contributing to the Long Lifetime of Lithium-Ion Secondary Batteries Using SiOx-Containing Anodes

Nobuhiro Inoue, Mitsunori Nakamoto, and Hideyuki Kumita (Murata Manufacturing Co., Ltd.)

１．目的

高エネルギー密度のリチウムイオン二次電池を実現するために、従来の負極材料であるカーボン材料に対してシリコン（Si）を加える取り組みがなされている。しかしながら、Si を含む負極を用いた場合、容量は増加するもののサイクルに伴う劣化が著しく、実用的な電池において Si の含有量を増加させることは未解決の課題となっている。

Si 含有負極電池においてサイクル特性を改良するにあたっては、活物質・電解液界面に形成される被膜（SEI）の制御が重要であると考えられている。SEI は活物質と電解液を遮断し、電解液の分解を抑制する役割を持つが、Si 含有負極材料は lithiation/delithiatoin に伴う膨張収縮が著しいため、表面に形成された SEI は変形によりダメージを受け、活物質と電解液を安定的に遮断することが難しい。

SEI に含まれる化合物としては、EC に由来する lithium ethylene dicarbonate (LEDC)や FEC に由来する LiF などが挙げられる。LiF の含有が SEI の安定性にとって有利に働くとの報告はあるが[1]、そのメカニズムやサイクル経過後の SEI 成分の変化については不明な点が多い。本発表では、黒鉛と SiOx の混合物を負極とした系を考え、様々な電解液を用いたセルにおいてサイクル特性の評価を行った。一方で、解体セルから SEI 成分を抽出・キャラクタリゼーションし、その組成とサイクル特性の関係について考察した。

２．実験

電解液の選択においては、1M $LiPF_6$/EC+DMC (40:60 wt%)（系 A）を基準とし、順次 FEC 量を増やした 1M $LiPF_6$/EC+DMC+FEC (35:60:5 wt%)（系 B）、1M $LiPF_6$/EC+DMC+FEC (30:60:10 wt%)（系 C）を比較対象とした。$LiCoO_2$、黒鉛/SiOx 混合物をそれぞれ正極活物質、負極活物質とした電池を作製してサイクル試験を実施した。充電は 0.5C CC/CV モード、放電は 1C CC モードを採用した。所定のサイクル後のセルを解体し、抽出した SEI 成分を NMR 測定により定量した[2]。SEI の安定性評価は、NOVONIX 社製−高精度クーロメーター(UHPC)を用いて測定した充放電効率、及び J. R. Dahn らが提唱する discharge capacity endpoint slippage (delta d)[3]を指標とした。

３．結果および考察

系 A、系 B、系 C のサイクル試験の結果を Fig. 1 に示す。サイクル容量維持率は系 A＜系 B＜系 C という関係が見られた。一方、NMR を用いた SEI 定量化によれば、系 A、系 B、系 C から抽出される LiF の総量について系 A＜系 B～系 C の関係が確認された。LiF が少ない場合に電池特性が低いことは明白であるが、LiF 量だけが電池の安定動作を決めているわけではない。一方、SEI 定量化により算出した LiF/LEDC 比に注目すると、系 A＜系 B＜系 C となっており、電池のサイクル特性の振る舞いと相関している。

当日は、LiF/LEDC 比の異なる SEI が形成されたセルのサイクル特性の詳細やインピーダンス変化、NMR 測定によるサイクル経過時の SEI 量や組成の変化、及び SEI の安定性に関する実験データを示す。また、これら実験データを基にした分子シミュレーションによる SEI 構造モデルを検討し、Si 上の SEI 安定化に要求される特性に関して議論する。

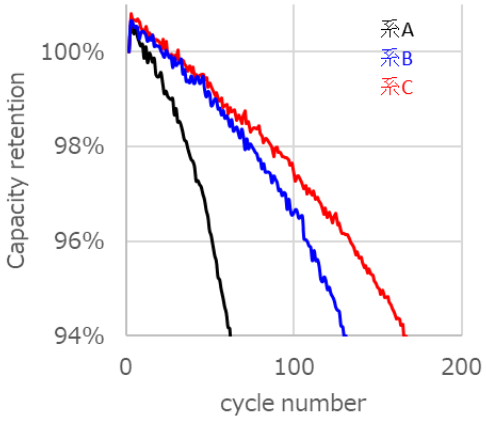


Fig.1 Discharge capacity retention of cells with different electrolytes.

(1) J. Kim, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 030521 (2021).
(2) D. M. Seo, B. L. Lucht, *ECS Electrochemistry Letters*, **3** A91 (2014).
(3) A. J. Smith, J. C. Burns, D. Xiong, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **158**, A113 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I09

SiO 粒子の負極材料としての *In-situ* 電気化学特性評価

○小嶌一輝[1]、宇賀治正弥[1,2]、山田裕貴[1]、桑畑　進[1]
（大阪大学[1]、パナソニックエナジー（株）[2]）

In-situ Electrochemical Study on SiO particles for Practical Use as an Anode Material

Kazuki Kojima[1], Masaya Ugaji[1,2], Yuki Yamada[1] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka Univ.[1], Panasonic Energy Co., Ltd.[2])

１．目的

シリコン(Si)は次世代高容量 Li イオン二次電池の負極活物質として注目されている。しかし、充放電時に体積が大きく変化することから、サイクル特性に問題を抱えている。当研究室では、泳動電着（EPD）法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、単一粒子に近い環境で電気化学活性を評価する手法を開発した[1]。上記の手法において二次元的に活物質が分布している状態は個々の粒子の観察に最適であり、イオン液体を電解液としてオペランド電子顕微鏡観察が可能ではないかと考えた。本研究では、サイクル試験を行う前の SiO 粒子並びに電池セルの中で充放電を数百サイクル繰り返した SiO 粒子の充電挙動をそれぞれ in-situ SEM 観察で評価し、劣化と形状変化の関連を調査した。

２．実験

活物質として、一酸化ケイ素（SiO）とグラファイトを 5 : 95 wt.%の比率で含むスラリーから合剤電極を作製し、これを負極とするフルセルを構成した。このセルに対して定電流充放電試験を 250 サイクル行った後、セルを解体して活物質を集電体から剥離し、プロピレンカーボネート中に懸濁させて電着浴とした。集電体である Cu メッシュを陽極に、Pt 板を陰極として、両電極間を 2 cm 離した状態で 150 V の直流電圧を 3 分間印加して活物質中の SiO とグラファイトを Cu メッシュ上に電着させた。Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (Li[FSA])を 1 M の濃度で含む 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide ([C2mim][FSA]) を電解液とし、これをガラス繊維セパレータに染み込ませた。活物質が付着した Cu メッシュと Li 箔を、セパレータを介して配置して in-situ SEM 観察セルを構築した。電流導入端子を取り付けた走査型電子顕微鏡 (SEM) 試料室内で定電流・定電圧充電を行い、電位および活物質の形状変化を観察した。

３．結果および考察

サイクル試験前後の SiO 粒子の体積変化を調査するため、in-situ SEM 観察を行った。電極に電着している SiO とグラファイトは粒径が近いため、エネルギー分散型 X 線分析によって区別し、還元電流を通電しながら、複数の SiO 粒子に対してリチウム化による体積変化を SEM 観察した (**Fig. 1**)。サイクル試験を行う前の SiO 粒子の Li 化反応に伴う膨張率が平均 2.3 倍であったのに対し、250 サイクル後の SiO 粒子の膨張率は、平均 1.7 倍に留まった (**Fig. 2**)。なお、膨張率は 1 軸方向での長さ変化 (L_2/L_1) を三乗することにより算出した。In-situ SEM 観察を通じて、サイクル試験後の粒子のうち、Li 化後に粒子表面にクラックが生じているものが確認された。

合剤電極中の SiO 粒子の内部の状態を確認すべく、FE-SEM-EDX 分析によってサイクル試験後の合剤電極の断面を調査した。SiO 粒子の外縁部では、粒子内部に比べて Si 原子が弱く検出され、炭素原子が粒子外縁部で僅かに検出された。これは、充放電反応を繰り返して生じる粒子表面の亀裂に電解液が侵入し、電解液分子由来の化学反応が進行したことに起因すると考えられる。故に、膨張率の低下や容量低下の一因になったと示唆される。

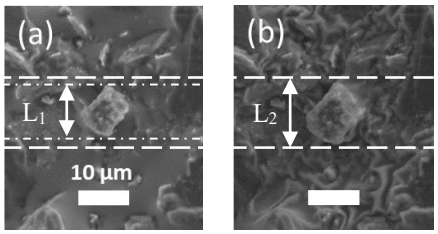


Fig. 1 *Insitu* SEM images of SiO particles on a working electrode (a) before and (b) after a charge process.

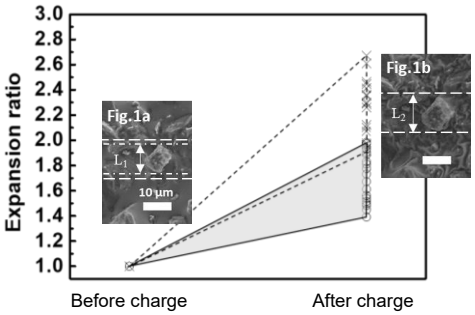


Fig. 2 Volume expansion ratio of pristine SiO particles (dashed line) and after 250th cycle test (solid line) during charge process.

(1) K. Hosoya, S. Kuwabata, et al., *Mater. Adv.*, **2020**, *1*, 625-631.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Relaxation analysis of silicon monoxide mixed graphite anode under 0.1 C

○付 佳瑋[1]，薮塚 武史[1]，八尾 健[1]，高井 茂臣[1]（京都大学[1]）

[1] Jiawei Fu,[1] Takeshi Yabutsuka,[1] Takeshi Yao, [1] Shigeomi Takai (Kyoto Univ.)

1．Introduction

Silicon monoxide (SiO) is used as alternative anode material of graphite for Li-ion battery because of its high specific capacity and suitable potential. Different from graphite, it is difficult to detect the XRD peaks to research electrochemical processes after lithiation and delithiation. However, the lithium migration is established from the stage structure of co-existing graphite materials. In the present study, a mixture anode of SiO-graphite was lithiated, and we carried out the relaxation analysis focusing on the stage structure of graphite. Then we estimated the lithium migration from lithium graphite intercalation compounds (Li-GICs) to SiO.

2．Experimental

Commercial SiO (Sigma Aldrich, 325 mesh) was mixed with graphite (LB-GC, Nippon Graphite), then AB and PVDF were added with a weight ratio of 45:45:3:7. Then the powder was dissolved in NMP to cast on copper foil. After baking at 60 ˚C for 24 hours, 2-electrode test cell (Hosen) was assembled with the mixing electrode as working electrode, lithium metal foil as counter electrode, and EC/DEC with 1M $LiPF_6$ as electrolyte. After charging the battery to cut-off voltage 5 mV, the battery was immediately disassembled and XRD experiments were carried out using an Ar-filled holder in the 2θ range between 11˚ and 53˚ as the previous study [1]. Rietveld refinement program RIEVEC [2] was used to calculate the mole ratio of each stage.

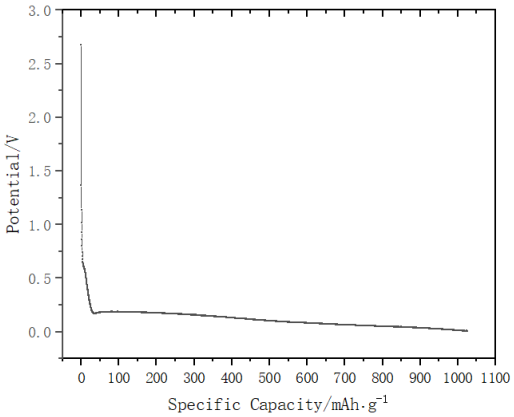


Fig.1 Charging curve of mixing anode.

3．Results

Fig. 1 shows the charging curves of the mixture anode. In this experiment, the initial charging specific capacity of mixing anode was 1024 mAh/g, which is much less than expected assuming the theoretical specific capacity of SiO up to $Li_{4.4}Si$ as 2680 mAh/g [3]. However, the capacity is higher than that using the nominal reported value of 1400 mAh/g for SiO [4].

Fig. 2 represents the XRD patterns of the mixture anode collected every 1 h after the termination of charging. The peak of stage I decreased with the relaxation time and that of stage II grew larger, and even stage III appeared after 8 h of relaxation. Since this phase variation is different from the previously reported relaxation of pure graphite [1], lithium migration is thought to occur from graphite into SiO side. At the meeting, variation of molar ratio of stages in Li-GIC and migrated amount of Li ions are discussed.

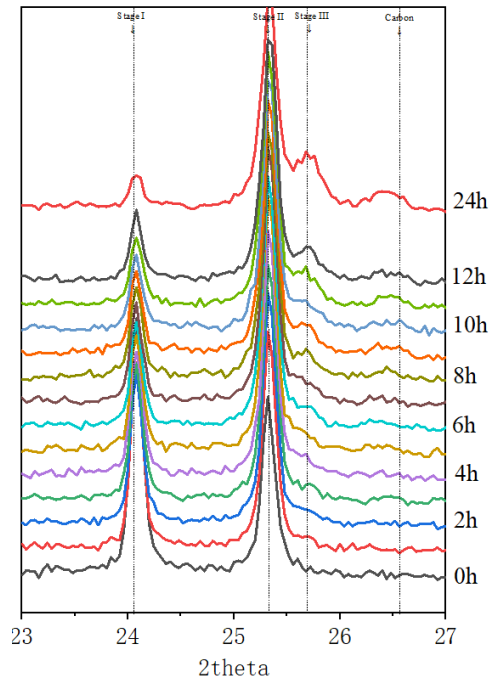


Fig. 2 XRD result of mixing anode through different relaxation hours.

[1] T. Kitamura et al., *J. Phys. Chem. Solids*,142 (2020) 109440
[2] T. Yao et al., *J. Mater. Chem.*, 2(1992) 331-336
[3] H. Yamamura et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 119(2011) 855-860
[4] K. Pan et al., *J. Power Source*, 413(2019) 20-28

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

座長:宮崎 晃平(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 ～ 13:45 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I11(学生講演)] アルキルアミン塩酸塩/$AlCl_3$ イオン液体を用いたアルミニウム空気電池

○後藤 晃毅[1]、山本 龍雄[1]、池之上 卓己[1]、三宅 正男[1]、平藤 哲司[1] （1. 京都大学）

13:00 ～ 13:15

[1I12(一般講演)] フッ化物を用いたコンバージョン反応によるアルミニウム二次電池用正極材料の開発

○知久 昌信[1]、吉谷 真希[1]、國澤 剛志[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] （1. 大阪公立大学）

13:15 ～ 13:30

[1I13(学生講演)] A reversible and dendrite-free Zn metal anode enabled by cationic solvation modulation

○楊 武海[1,2] （1. 産業技術総合研究所、2. 筑波大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

アルキルアミン塩酸塩/$AlCl_3$ イオン液体を用いたアルミニウム空気電池

○後藤晃毅，山本龍雄，池之上卓己，三宅正男，平藤哲司（京都大）

Alkylamine hydrochloride/$AlCl_3$ ionic liquids for aluminum air batteries

Koki Goto, Tatuo Yamamoto, Takumi Ikenoue, Masao Miyake, and Tetsuji Hirato (Kyoto Univ.)

1．目的

Al 空気電池が次世代電池の一つとして注目されている。水溶液を電解液に用いた Al 空気一次電池の研究が盛んにおこなわれている一方で、二次電池に関する研究はまだ初期段階である。二次電池では充電時に負極に Al を析出させる必要があることから、電解液には Al 電析浴として実績のある 1–エチル–3–メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC)–$AlCl_3$ イオン液体を中心に検討されてきた[1,2]。しかし、EMIC–$AlCl_3$ イオン液体を O_2 存在下で使用すると Al の電析時に EMI^+ カチオンの分解副反応が起こる。このため、EMIC–$AlCl_3$ イオン液体を用いた Al 空気電池では可逆的な充放電反応は期待できない。本研究ではカチオン源である EMIC の代替として、エチルアミン塩酸塩 (EtAmCl) およびジメチルアミン塩酸塩 (Mt_2AmCl) を検討する。EtAmCl、Mt_2AmCl および $AlCl_3$ を混合して電解液を作製し、O_2 存在下における Al 電析の可否を調べる。また同電解液中での O_2 の還元反応を確認したうえで、放電実験を行う。

2．実験方法

電解液には EtAmCl、Mt_2AmCl、$AlCl_3$ をモル比 0.5:0.5:1.6 で混合して得られたイオン液体を用いた。

負極の反応は、Ar 雰囲気および乾燥空気雰囲気でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行い調べた。その際、作用極は Cu 板とした。

正極の反応は、Ar 雰囲気および O_2 雰囲気でリニアスイープボルタンメトリー (LSV) 測定を行い調べた。その際、作用極はグラッシーカーボン (GC) 電極とした。

対極および参照極については、いずれの測定においても、それぞれ Al 板および Al 線とした。

3．結果および考察

O_2 存在下で Al の析出および溶解が起こるかを調べるため、Ar 雰囲気および乾燥空気雰囲気において、Cu 板を作用極として CV 測定を行った (Fig. 1)。どちらの雰囲気においても、0 V vs. Al を境に還元電流および酸化電流の立ち上がりが見られた。これらの電流は、それぞれ Al の析出および溶解反応によるものと考えられる。

O_2 の還元反応を確認するため、Ar 雰囲気および O_2 雰囲気において、GC 電極を作用極として LSV 測定を行った (Fig. 2)。Ar 雰囲気では、自然電位 1.5 V vs. Al から 0.2 V vs Al まで電位を掃引しても、還元電流はほとんど見られなかった。一方で、O_2 雰囲気では、1.5 V vs. Al から徐々に還元電流が増大し、0.6 V vs. Al で急激に立ち上がった。O_2 雰囲気でのみ還元電流が観測されたことから、EtAmCl– Mt_2AmCl–$AlCl_3$ イオン液体中で O_2 の還元が起こることが確認できた。

当日は、EtAmCl–Mt_2AmCl–$AlCl_3$ イオン液体を用いた Al 空気電池の放電実験の結果についても報告する。

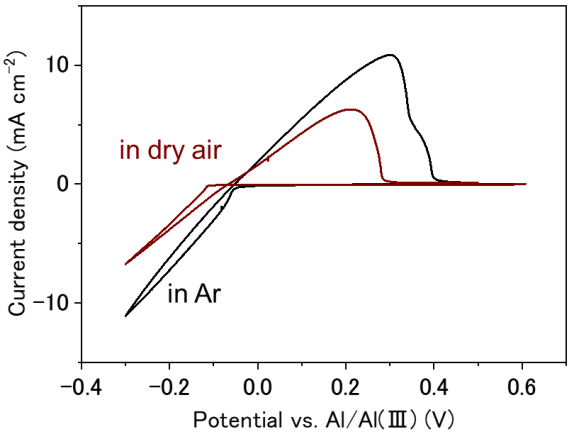


Fig. 1. Cyclic voltammogram on Cu electrode in EtAmCl–Mt_2AmCl–$AlCl_3$ electrolyte

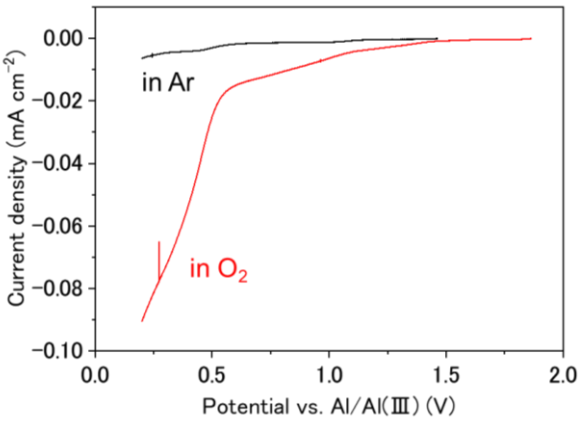


Fig. 2. Liner sweep voltammogram on GC electrode in EtAmCl–Mt_2AmCl–$AlCl_3$ electrolyte

(1) R. Revel, T. Audichon, and S. Gonzalez, *J. Power Sources* 272 (2014) 415-421.
(2) N. Bogolowski, and J.-F. Drillet, *ECS. Trans.* 75 (2017) 85-92.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ化物を用いたコンバージョン反応によるアルミニウム二次電池用正極材料の開発

○知久昌信,、吉谷 真希、國澤 剛志、樋口 栄次、井上 博史（大阪公立大学）

Development of Rechargeable Aluminum Battery Using fluorides as Positive Electrode Active Material

Masanobu Chiku, Maki Yoshitani, Takeshi Kunisawa, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Metropolitan University)

１．目的

ポストリチウムイオン二次電池として様々な次世代型二次電池が検討されているが、多価カチオン二次電池は高いエネルギー密度を実現することが可能な電池として注目されている。多価カチオンになる金属としてマグネシウム、カルシウムやアルミニウムなどが挙げられているが、特にアルミニウムは 3 価のカチオンになり、体積当たりではリチウムの 4 倍程度の容量（8043 mAh cm^{-3}）を示す。我々は、このような特性を持つアルミニウム二次電池に着目し、電解液に塩化アルミニウムを溶解したジプロピルスルホンを使用し、負極に金属アルミニウム、正極に塩化銅を用いたコンバージョン型のアルミニウム二次電池の開発に成功している[1]。一方で塩化銅を用いたコンバージョン型のアルミニウム二次電池では、初期放電容量が約 400 mAh g^{-1} と非常に大きいが、２サイクル目以降は放電容量が 100 mAh g^{-1} 以下になる、という問題点が存在した。本研究では、より高いサイクル特性を実現するため、結着材にポリイミドを利用した電極の作製を試みた。

２．実験

正極活物質として、フッ化銅の粉末と導電材であるケッチェンブラック(KB)、結着剤としてポリイミドワニスの希薄溶液を 1-メチル-3-ピロリドン(NMP)で分散させたペーストをモリブデン集電体に塗布した後、加熱することにより正極を作製した。この際、活物質と KB をアルゴン雰囲気における乳鉢混合、空気中での乳鉢混合、空気中でのボールミリングの三種類の混合手法を試みた。電解液には、塩化アルミニウムを含むジプロピルスルホンとトルエンの混合溶液（モル比 1:10:5）を用いた。参照極兼負極として金属アルミニウムの板を用いて、上記の正極および電解液と組み合わせて 2 極式のセルを組み立てた。このセルを用いて、充放電試験を行った。

３．結果および考察

これまでに塩化銅を用いたコンバージョン型のアルミニウム二次電池では、結着材にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を用いていた。本研究ではポリイミドを結着材として利用するが、ポリイミドは NMP に分散する必要があり、塩化銅は NMP に溶解してしまう。これを解決するためにフッ化銅を活物質として利用した。

図１にフッ化銅と KB をアルゴン雰囲気下乳鉢混合、空気中乳鉢混合、空気中ボールミル混合した三種類の電極の充放電試験結果を示す。これまでの PTFE を用いた電極では２サイクル目以降大幅な容量低下が見られたのに対し、ポリイミドを結着材に用いた電池では５サイクル目まで放電容量の増大が見られた。[1] アルゴン雰囲気下乳鉢混合では最大容量が約 150 mAh g^{-1} であったが、空気中乳鉢混合では最大容量が約 300 mAh g^{-1} まで増大した。さらに、空気中ボールミル混合では初期サイクルから 20 サイクル程度まで約 300 mAh g^{-1} の容量を維持した。以上の結果から、フッ化銅と KB を混合する際に、雰囲気の制御により最大の放電容量と容量維持率が大幅に向上することを示している。

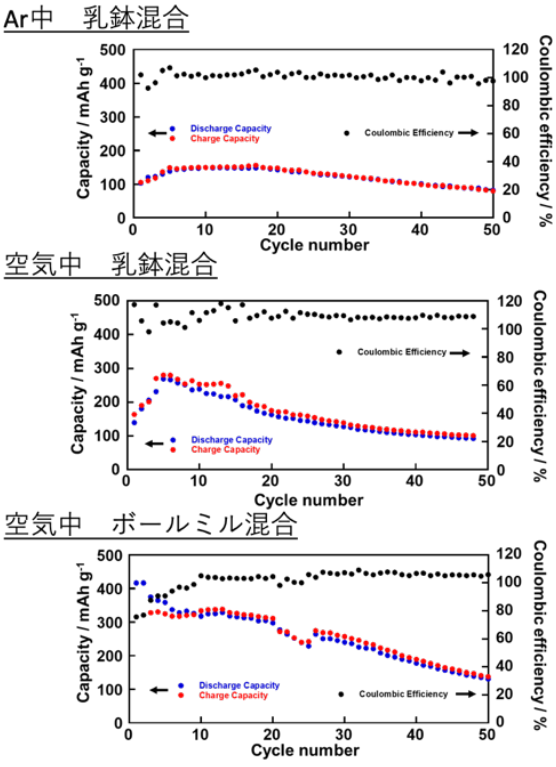


Fig. 1 Charge/discharge capacity of Aluminum rechargeable batteries with three types of positive electrodes.

(1) M. Chiku et al., RSC Advances, **9**, 41475. (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I13

陽イオン溶媒和制御による可逆的高性能な亜鉛金属アノード

○楊 武海[1,2]，劉 銀珠[1,2]（筑波大学[1]，産総研[2]）

A reversible and dendrite-free Zn metal anode enabled by cationic solvation modulation

Wuhai Yang[1,2], Eunjoo Yoo[1,2](Univ. Tsukuba,[1] AIST.[2])

１．目的

The aqueous Zinc (Zn) battery technology has prevailed as an alternative candidate for next-generation battery technology due to its non-flammable nature, cost-effective, and low requirement of manufacturing environment.[1] Unfortunately, Zn^{2+} is generally solvated by six water molecules (octahedral coordination in the primary solvation shell) in routine aqueous solutions, forming the typical hydrated $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ ions. The strong interaction between Zn^{2+} and water significantly weakens the O-H bond within the water molecules, and as such, the deprotonation could prevail, generating deprotonated hydroxyl species that have a detrimental effect on rechargeability of metallic Zn anodes. A very recent paper reported that the high population of organic anions forces them into the vicinity of Zn^{2+} to form close ion pairs instead of $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$, and surface passivation can be effectively prevented.[2] However, the use of large number of organic salts apparently reduces the economic benefits of Zn batteries. In this research, we proposed that succinonitrile (SN) was introduced as the electrolyte component to tailor the $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ solvation shell, which would suppress the water-related side reaction and improve the cycling life of battery.[3]

２．実験

The preparation of electrolytes was carried out by mixing SN and $Zn(ClO_4)_2$•$6H_2O$ with molar ratios of 4:1, 6:1, 8:1, 10:1, and 12:1 at 353 K until clear liquids were obtained. Coin cells (2032 type) were assembled by sandwiching glass fiber paper soaked with electrolytes between the prepared cathode electrodes and Zn anodes in an open atmosphere. The structure of electrolyte and morphology of electrodes were measured by high-definition mass spectra, field emission scanning electron microscope, Raman spectra, differential scanning calorimeter, X-ray diffraction, and so on. Also, molecular dynamics simulations and density functional theory calculations were also carried out to investigate the electrolyte structure.

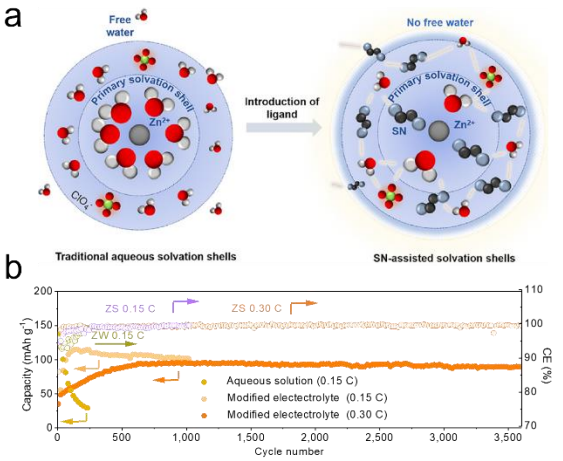


Figure 1 Schematic diagrams of Zn^{2+} solvation structure and long-term cycling of PDB in different electrolytes

３．結果および考察

In this study, the solution with a $Zn(ClO_4)_2$•$6H_2O$/SN ratio of 1:8 (denoted as ZS) was used as an electrolyte due to its highest conductivity (5.52 mS cm^{-1}) and lowest viscosity (25.4 mPa s^{-1}).

From the result of RDFs, MS, and Raman analysis, those characterizations of ZS electrolyte reveal that SN enters the primary solvation shell of Zn^{2+}, causing the transformation from $[Zn(OH_2)_6]^{2+}$ to $[Zn(OH_2)_x(SN)_y]^{2+}$. Figure 1a shows the schematic diagrams of transformation process of Zn^{2+} solvation shell. Compared with traditional electrolyte, ZS electrolyte allows dendrite-free Zn plating/stripping with an improved coulombic efficiency of 98.4%. We also find that the Zn/Zn symmetric cells using ZS exhibits stable polarization voltages with much extended cycling life (over 800 h at 0.5 mAh cm^{-2} and over 400 h at 2.0 mAh cm^{-2} without any potential fluctuation or shorting). As shown in Figure 1b, the poly (2,3-dithiino-1,4-benzoquinone) (PDB)/Zn cell with aqueous solution at a current density of 0.15 C exhibits a fast capacity fading (17.8 % of its initial capacity is hold over 250 cycles). On the contrary, modified electrolyte displays a much better stability with a high-capacity retention of 91.0% after 1,000 cycles and 85.4% after over 3,500 cycles at 0.3 C. It should be noted that the remarkable cell performance is attributed to that ZS stabilizes not only Zn metal anode but also the organic cathode. Therefore, the present strategy of taming the electrolyte structure provides an encouraging path toward creating long-life Zn-organic batteries.

(1) H. Pan, Y. Shao, and J. Liu, *Nat. Energy* **1**, 16039 (2016).
(2) F. Wang, O. Borodin, and C. Wang, *Nat. Mater.* **11**, 111 (2018).
(3) W. Yang, J. Zhao, and G. Cui, *Joule* **4**, 1557-1574 (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5

座長:知久 昌信(大阪公立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I14(学生講演)] Ni-Zn二次電池のサイクル容量低下と負極リザーブ容量の関係

○井上 彰久[1]、小川 賢[1]、原田 弘子[2]、高澤 康行[2]、中村 涼[2]、野上 光造[2] （1. 公立諏訪東京理科大学、2. 株式会社日本触媒）

13:45 〜 14:00

[1I15(一般講演)] ZnO合剤負極の充放電挙動における反応電子数解析

○竹川 寿弘[1]、森田 昌行[1]、安部 武志[1] （1. 国立大学法人　京都大学）

14:00 〜 14:15

[1I16(大会学生会員講演)] 多孔質スズ電極における亜鉛金属の析出溶解挙動

○川畑 正幸[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、稲澤 信二[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大産官学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

Ni-Zn 二次電池のサイクル容量低下と負極リザーブ容量の関係

○井上彰久[1]，小川　賢[1]，原田弘子[2]，高澤康行[2]，中村　涼[2]，野上光造[2]
（公立諏訪東京理科大[1]，(株)日本触媒[2]）

The relationship between the zinc reserve and the reduction of the discharge capacity in Nickel-Zinc secondary battery

Akihisa Inoue,[1] Satoshi Ogawa,[1] Hiroko Harada2, Yasuyuki Takazawa2 and Mitsuzo Nogami[2]
(Suwa University of Sicience,[1] Nippon Shokubai co., LTD.[2])

１．目的

近年、リチウムイオン電池の市場拡大と共に、安全性を重視する用途にも蓄電池を導入するニーズが高まっている。その際、本質安全を追求する視点で水系電解液を用いた二次電池に期待されるが、現在市販されている水系二次電池は、材料の有毒性や希少性などの理由から利用が拡大しにくい状況にある。本研究では、ニッケル亜鉛電池(Ni-Zn 電池)に着目した。Ni 正極は、すでにニッケル水素電池で用いられており、二次電池として十分に機能することが知られている。一方、亜鉛負極は、充電生成物による短絡や自己放電等の課題が指摘されると共に、組み合わせる正極によっても最適な電極設計が異なってくる。ここでは、Ni 正極と組み合わせに最適な亜鉛極設計を目的に、負極リザーブ量との関係について議論する。

２．実験

コバルトコートされた水酸化ニッケルと PTFE エマルションを混合した塗料を発泡ニッケルに塗布し乾燥した後、プレス処理を行い、Ni 正極を作製した。Zn 負極は、活物質として酸化亜鉛を用いるが、亜鉛の電位を保つためのリザーブとして、集電体(SUS メッシュ)に予め亜鉛メッキ(10μm)を施して作製した。電極サイズは、Ni 正極を 3×3cm^2、Zn 負極を 3.5×3.5cm^{2}とし、正極１枚の両側に負極を１枚ずつ配置した。このときの正極と負極の容量はそれぞれ 250mAh、500mAh として、Ni 正極を支配電極とした。充放電試験は、１サイクル目のみエージング駆動として 0.1C レートで充放電を行い、それ以降は 0.5C でサイクル試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した Ni-Zn 電池のサイクル数と放電容量の挙動を示す。充電停止条件によって挙動は大きくことなり、上限電圧を固定した試験では、充放電サイクルに伴って過電圧が増加するため、活物質に余力があっても充電停止してしまうことがわかった。一方、SOC85%容量まで充電する設定では、100 サイクル程度まで安定した容量性能を示しているが、あるところから急激な容量低下がみられた。このときの正極・負極の電位を分解すると、リザーブ容量を搭載している Zn 負極の電位が、放電時に上昇していることがわかった。講演ではこれらの挙動の詳細と共に改善策について議論する。

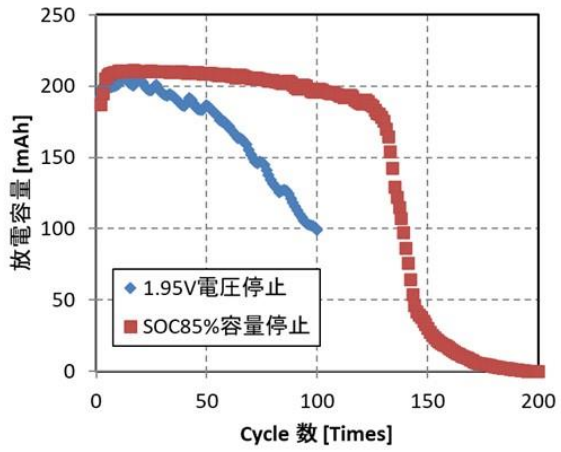


Fig. 1 充電停止条件と容量性能

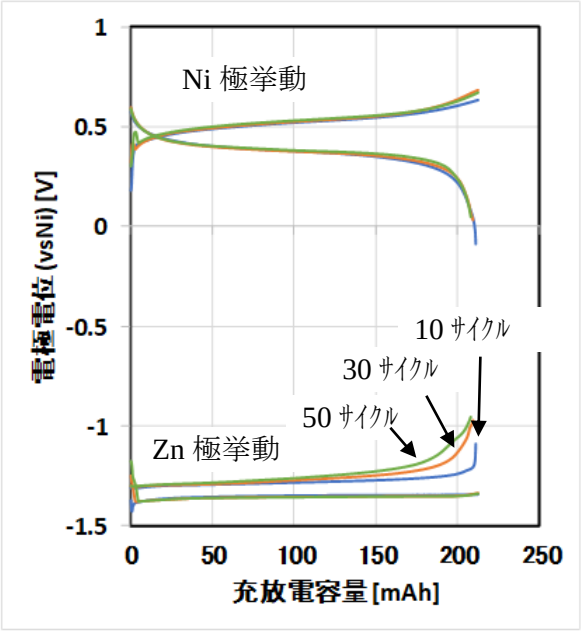


Fig. 2 正極及び負極の電位挙動

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ZnO 合剤電極の充放電挙動における反応電子数解析

○竹川 寿弘[1]，森田 昌行[1]，安部 武志[1]（京都大学[1]）

Analysis of Reaction Electron Number in Charge-Discharge Behavior of ZnO Composite Electrodes

Toshihiro Takekawa,[1] Masayuki Morita,[1] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ[1])

１．目的

負極として亜鉛を用いた電池はアルカリ乾電池、酸化銀電池や空気電池といった一次電池として古くから使用されており、水系亜鉛負極電池は安全性に富み、低コストで高いエネルギー密度を有することから次世代の大型蓄電池としても注目を浴びている。

モデル電極を用いた電解液中における亜鉛金属の溶解析出過程については先行研究により報告されているが [1, 2]、二次電池適用を想定した合剤電極を用いた亜鉛金属の溶解析出反応を電気化学的に解析することは、実用電池内で起こる電気化学反応を理解するために極めて重要となる。本研究では、電気化学手法を用いて酸化亜鉛 (ZnO) 合剤電極の充電/放電挙動における反応電子数解析を試みたので、その結果を報告する。

２．実験

亜鉛負極として ZnO を主成分とする合剤シートを銅メッシュに圧着したものを用いた。セパレータで被覆した亜鉛負極を予め 20%程度プレチャージした水酸化ニッケル正極ではさみ込み、亜鉛を参照極としたニッケル亜鉛電池セルを作製した。ZnO 合剤電極の挙動がより際立つように負極容量を正極容量とほぼ等量となるように調整した。ZnO 電極容量を基準に電流値を設定し、ZnO 電極基準の SOC 0 – 50 % で充放電を行った。参照極を基準に正極、負極それぞれの電位を計測し、ZnO 電極側で充放電カットオフ電位を制御した。

３．結果および考察

充放電レートを 0.2 C～1.2 C とし、通電容量 100 mAh における参照極から計測した ZnO 合材電極の分極挙動を電流密度で整理した。ZnO 合剤負極の分極は、電流密度の対数値との間に直線関係が認められた (Fig. 1)。この傾きは充電過程（還元過程）で -73 mV/decade、放電過程（酸化仮定）で 114 mV/decade を示した。Tafel 式から算出した 1 電子反応は 118 mV/decade、2 電子反応は 59 mV/decade の傾きであるから、充電過程は 2 電子還元、放電過程は 1 電子酸化に極めて近く、合材電極でもモデル電極で得られた挙動を再現していることを実証した。このような解析手法は実用電極であっても有効であると考えられる。

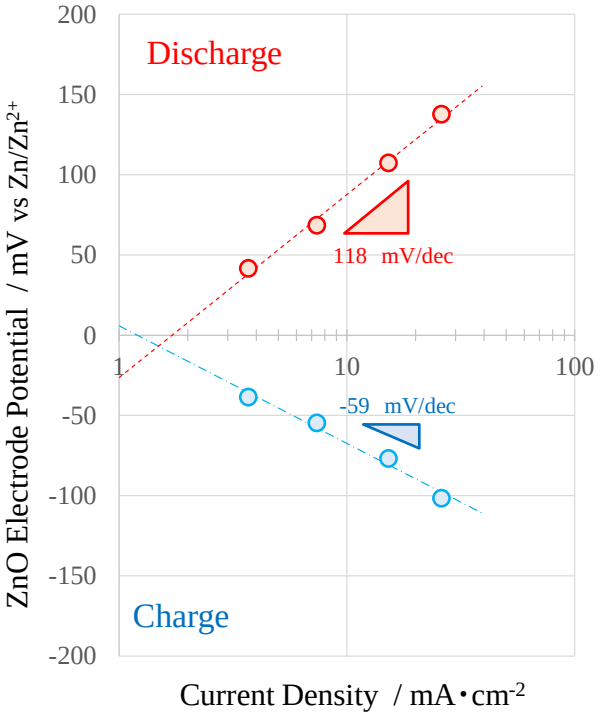


Fig. 1 Polarization potential of ZnO composite electrode at different current density in 8 M KOH electrolyte with ZnO saturation. (20 cycles) Electrode thickness = 200 μm

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。

(1) Z. Takehara, S. Inuta and S. Yoshizawa, *DENKI KAGAKU*, **40**, 431 (1972).
(2) 山下、外島、日化, 1824 (1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔質スズ電極における亜鉛金属の溶解析出挙動

○川畑正幸[1]，李昌熹[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，稲澤信二[1]，坂本遼[2]，安部武志[1,2]
（京大院工[1]，京大産官学[2]）

Electrochemical Zinc Deposition/Dissolution Behaviors on Porous Tin Electrodes

Masayuki Kawabata,[1] Changhee Lee,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Shinji Inazawa,[1] Ryo Sakamoto,[2] and Takeshi Abe[1,2] (Kyoto Univ.,[1]SACI Kyoto Univ.[2])

１．目的

亜鉛は電極材料として非常に高いエネルギー密度を有し，値段も安価であることから，金属亜鉛を負極に用いた水系亜鉛二次電池が有望な次世代二次電池の一つとして挙げられている．しかし，亜鉛負極は充電時に亜鉛が不均一に析出することでデンドライトが形成し，サイクル寿命が短いという問題を有しているため，亜鉛デンドライト析出抑制に関する研究が盛んに行われている．その研究例としては，多孔質の銅の骨格を亜鉛析出の反応場として利用し，局所的な電流密度を低下させることで長寿命化に成功した報告があり[1]，亜鉛析出時の副反応である水素発生の過電圧が大きく，亜鉛析出の過電圧が小さいというメリットを有する金属スズを亜鉛デンドライト析出抑制のための反応場として利用する研究も注目を集めている[2]．本研究では，平板に比べて大きな表面積を有する多孔質スズ電極を作製し，それを亜鉛析出の反応場として用いることで，デンドライト形成を抑制し，亜鉛金属の析出溶解特性を改善することを目的とした．

２．実験

集電体として銅箔を用い，パルスめっきにより亜鉛とスズの合金を作製した[3]．めっき用の電解液は，0.4 mol dm^{-3}（M）硫酸亜鉛+0.56 M 硫酸ナトリウム+0.45 M グルコン酸ナトリウム+0.04 M 塩化スズ+0.1 mM 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム+1 g L^{-1} ポリエチレングリコールに 8.0 M 水酸化カルシウムを加えて pH を 4.3–4.5 に調整したものを使用した．パルスめっきは–24 mA cm^{-2} の電流を 5 ms 流した後に，7 ms のレストを設ける操作を 1 サイクルとして 26 万サイクル行った．その後，亜鉛を溶解させるために 3 極式セルを使用し，作用極には作製した亜鉛スズ合金，対極には亜鉛板，参照極には銀塩化銀電極，電解液には 2.0 M 硫酸亜鉛を用い，–0.6 V vs. Ag/AgCl で 45 分保持した．亜鉛を溶解させた後の試料を使用して，電流密度－0.5 mA cm^{-2} で 1 時間保持し電解液中で亜鉛を析出させた．充電後の試料に対して走査電子顕微鏡（SEM）により亜鉛の析出形態を観察した．また，作製した多孔質スズ電極を用いて定電流充放電測定を行い，サイクル安定性を評価した．

３．結果および考察

パルスめっき後に亜鉛を溶解させて作製した多孔質スズ電極と充電後の電極の SEM 図を見ると（Fig. 1），多孔質スズ電極における孔径はおよそ 1 μm 程度であり，多孔質内に亜鉛が析出していることからデンドライト抑制に多孔質電極を使用することが有用であることが示唆された．また，今回作製した多孔質スズ電極を用いて定電流充放電測定を行った結果，平滑な面を持つ市販のスズめっき銅箔を用いた場合と比べて分極は小さくなった．これは，多孔質スズ電極は市販のスズめっき銅箔に比べて表面積が大きく，正味の電流密度が低下したためだと考えられる。

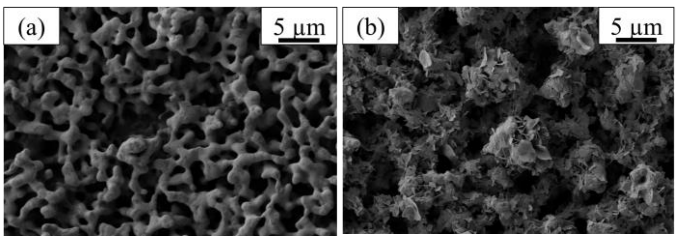


Fig. 1. SEM images of porous tin electrodes (a) before and (b) after zinc deposition.

(1) Z. Kang, C. Wu, L. Dong, W. Liu, J. Mou, J. Zhang, Z. Chang, B. Jiang, G. Wang, F. Kang, and C. Xu, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **7**, 3364 (2019).
(2) Y. Yin, S. Wang, Q. Zhang, Y. Song, N. Chang, Y. Pan, H. Xhang, and X. Li, *Adv. Mater.* **32**, 1906803 (2020).
(3) M. Esfahani, J. Zhang, Y.C. Wong, Y. Durandet, and J. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **813**, 143 (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6

座長:池澤 篤憲(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I17(学生講演)] 亜鉛－二酸化マンガン二次電池の２電子移動充放電に及ぼす鉄イオンの効果

○北村 仁[1]、中村 巧汰[1]、片山 祐[2]、中山 雅晴[1] （1. 山口大学大学院、2. 大阪大産研）

14:45 〜 15:00

[1I18(一般講演)] 酸性電解液中における Mn酸化物の正極挙動

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

15:00 〜 15:15

[1I19(学生講演)] アルカリ電解液における二酸化マンガン正極の充放電挙動に対する機能性セパレータの影響（2）

○岩﨑 朱璃[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2]、永塚 智三[3]、高見 洋史[3]、高野 香織[3] （1. 京大院工、2. 京大産官学、3. ENEOS）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

亜鉛－二酸化マンガン二次電池の２電子移動充放電に及ぼす鉄イオンの効果

○北村　仁[1]，中村　巧汰[1]，片山　祐[2]，中山　雅晴[1] (山口大院創成科学[1]，大阪大産研[2])

Effect of iron ions on the two-electron transfer charge-discharge of zinc-manganese dioxide secondary batteries

Jin Kitamura,[1] Kota Nakamura,[1] Yu Katayama,[2] and Masaharu Nakayama[1] (Yamaguchi Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

酸性電解液中での MnO_2/Mn^{2+}の溶解/析出を正極反応とした Zn-MnO_2 二次電池が 2019 年に Qiao らによって提案された [1]。この系では $Mn^{4+}⇄Mn^{2+}$間の 2 電子移動に基づく高い放電容量(617 mAh g^{-1})の発現が可能になる。しかし，充電時($Mn^{2+}+H_2O$ → $MnO_2+4H^++2e^-$)に正極集電体上に析出した低導電性の MnO_2 は析出量(=充電量)が大きくなると溶解しにくくなり，高エネルギー密度において析出/溶解の可逆性が失われるという問題がある。具体的に言うと，いくつかの研究において 2 電子移動相当の質量比容量(~600 mAh g^{-1})が報告されているが，1 mAh cm^{-2} 以上の面積比容量と十分なサイクル安定性を伴う研究例はほとんどない [2]。本研究では，電解液に酢酸バッファーと鉄(III)塩を添加することにより，2 電子移動メカニズムによる放電容量~9 mAh cm^{-2} での可逆な充放電を少なくとも 100 サイクル持続させることに成功した。

２．実験

作用極としてカーボンフェルト(CF)，対極としてグラファイト棒，参照極として Ag/AgCl(sat. KCl)を備えたビーカーセル中で CV および充放電試験を行った。CV の掃引速度は 0.1 mV s^{-1} とした。電解液は $ZnCl_2$+$MnCl_2$+酢酸バッファー(HOAc/NaOAc)+$FeCl_3$ (pH 3.5)からなる。充電時に Mn^{2+}の酸化により MnO_2 が電析するため，充電時の通過電気量(9.1 mAh cm^{-2} = 32.76 C cm^{-2})を制御することで，正極活物質量(=14.76 $mg_{\text{-MnO2}}$ cm^{-2})を規定した。

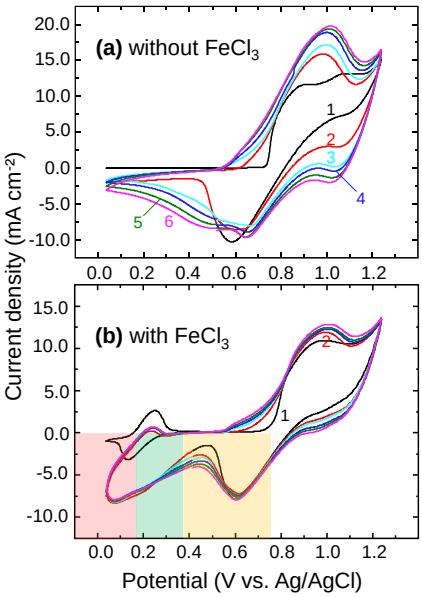


Fig. 1 CVs of a CF electrode in aqueous $ZnCl_2$+$MnCl_2$+Acetate buffer solutions (a) with and (b) without $FeCl_3$.

３．結果および考察

Fig. 1a は $FeCl_3$ 未添加の電解液中で得られた CV である。1st サイクルにおける+0.7 V からのアノード電流は Mn^{2+}酸化による MnO_2 形成に帰属される。カソードではその逆反応による電流が見られ，+0.6 V でピークを示した後，+0.4 V で著しく減少した。2 サイクル目以降，容量性の電流がサイクル毎に増加した。これは析出した MnO_2 の擬似キャパシタンスに起因し，不溶 MnO_2 が蓄積したことが示唆された。電解液に $FeCl_3$ を添加すると(Fig. 1b)，+0.2 V 付近に Fe^{3+}/Fe^{2+}のレドックス対が観察され，0.4 V からのカソード電流が明らかに増大した。また，CV 曲線の広がりが Fig. 1a よりも明らかに小さく，可逆性が向上していることが分かる。

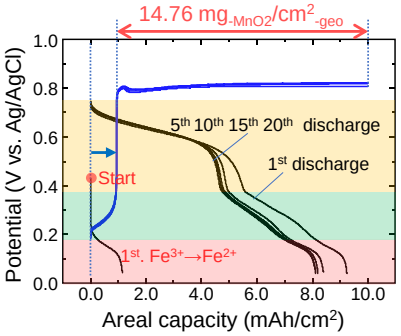


Fig. 2 Charge/discharge test for a CF electrode at 4 mA cm^{-2} under the same conditions as in Fig. 1b.

Fig. 2 は Fig. 1b と同条件で定電流充放電試験(4 mA cm^{-2})を行った結果である。1st 放電過程において CF 上で Fe^{3+}が還元された。続く充電過程で Fe^{2+}の再酸化が起こった後，+0.8 V で MnO_2 析出による充電プラトーが現れた。放電曲線は図に示す 3 領域からなり，Fig. 1b のカソード CV とよく対応している。グリーン部分は $FeCl_3$ 添加時にのみ見られ，その開始電位(+0.4 V)が Fig. 1b における Fe^{3+}還元のそれと一致し，かつ Mn の存在により電流が増大していることから，MnO_2 の溶解(還元)が Fe^{3+}/Fe^{2+}にメディエートされたと理解される。ピンク部分は MnO_2 溶解後の未修飾 CF 表面での Fe^{3+}還元の寄与であり，充電初期と合わせ，MnO_2/Mn^{2+}応答に Fe^{3+}/Fe^{2+}レドックスがハイブリッドされたと言える。

(1) D. Chao, W. Zhou, C. Ye, Q. Zhang, Y. Chen, L. Gu, K. Davey, S.-Z. Qiao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 7823.
(2) J. Lei, Y. Yao, Z. Wang, Y.-C. Lu, *Energy Environ. Sci.* **2021**, *14*, 4418.

【謝辞】この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP21006)の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸性電解液中における Mn 酸化物の正極挙動

○ 岡田 昌樹，森田 昌行，小久見 善八，安部 武志（京都大）

Cathode behavior of Manganese oxides in acidic electrolyte
Masaki Okada, Masayuki Morita, Zenpachi Ogumi and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

水系亜鉛負極蓄電池は、高い安全性と高いエネルギー密度の両立が可能で、一次電池で既に使用されている二酸化マンガン（MnO_2）をはじめとした、Mn 酸化物系材料を正極活物質に適用することができれば、低コストが要求される車載用蓄電池に好適と考えられる。Mn 酸化物を正極活物質に利用する水系亜鉛蓄電池の研究では、Mn^{2+} 塩を溶解した酸性水溶液を電解液に使用することで MnO_2 の酸化還元反応に加えて MnO_2 の電解析出・溶解反応を行い、電池としての高容量化を図る研究が多数報告されているが、正極活物質に使用する MnO_2 の性状が充放電性能に及ぼす影響について調べた結果の報告は少ない。

本報告では性状が異なる MnO_2 を正極活物質に用いて、Mn^{2+} が共存しない酸性電解液での MnO_2 の正極挙動を調べた結果について報告する。

２．実験

正極活物質に使用した MnO_2 の性状は、XRD、SEM、粒度分布、BET 比表面積、TG-DTA 測定で評価した。正極は、MnO_2 : アセチレンブラック : PTFE を重量比 67 : 24 : 9 の割合で混合した合剤を 10 mm 角のペレットに成型後、Ti メッシュに圧着して作製した。正極性能の評価は、塩化亜鉛（$ZnCl_2$）または硫酸亜鉛（$ZnSO_4$）を所定の濃度に溶解した酸性水溶液を用いて、負極には Zn 箔、参照電極として銀-塩化銀電極（Ag | AgCl）を用いて 3 極式セルを構成して、0.1 または 1.0 mA cm^{-2} の一定電流密度で所定の正極電位範囲で充放電することで行った。また、充放電状態が異なる正極の ex-situ XRD 測定を行い、MnO_2 の状態の変化を調べた。

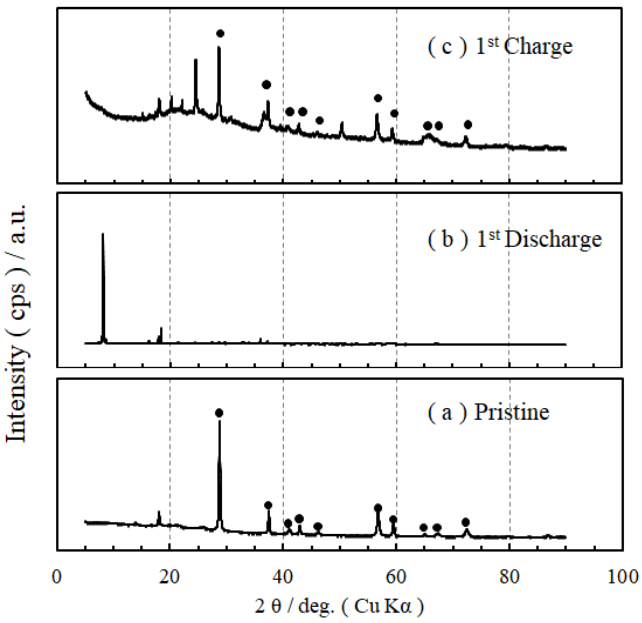


Figure 1 Ex-situ XRD patterns of electrodes in charge - discharge tests with 2M zinc sulfate aqueous electrolyte.
(a) pristine β-MnO_2 electrode, (b) first discharge state electrode and (c) first charge state electrode.
(b) ; $3Zn(OH)_2Zn(OH)_2ZnSO_4\,mH_2O$(m=3 and 5)
● ; β-MnO_2

３．結果および考察

性状が異なる MnO_2 を使用して充放電試験を行った結果、正極活物質に β-MnO_2 を用いると、初放電で Mn の一部が Mn^{4+} から Mn^{2+} まで還元されたことを示唆する 398 mAh g^{-1} （2 M $ZnCl_2$ 水溶液）と 329 mAh g^{-1}（2 M $ZnSO_4$ 水溶液）の高容量が得られることが分かった。これら正極の ex-situ XRD 測定から、初放電後の電極に各電解液に使用した塩由来の塩基性塩が生成しており、電解液に浸漬しただけでは塩基性塩は生成しないことから、初放電時に塩基性塩が生成することを確認した。生成した塩基性塩は塩の種類で充放電時の挙動が異なり、$ZnSO_4$ 水溶液から生成した塩基性塩は充電で消失することも分かった。図 1 に電解液に 2 M $ZnSO_4$ 水溶液を使用した場合の ex-situ XRD 測定の結果を示した。また、塩基性塩の充放電挙動の違いは電極性能に影響し、充電で塩基性塩が消失しない $ZnCl_2$ 水溶液では充放電を繰り返す毎に電極の抵抗が増加することが分かった。

発表では、MnO_2 の諸物性と電解液が正極性能に及ぼす影響について整理した結果を報告する。

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「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

アルカリ電解液における二酸化マンガン正極の充放電挙動に対する機能性セパレータの影響（2）

○岩﨑 朱璃[1]，宮原 雄人[1]，宮崎 晃平[1]，李 昌熹[1]，坂本 遼[2]，安部 武志[1,2]，永塚 智三[3]，高見 洋史[3]，高野 香織[3]（1. 京大院工，2. 京大産官学，3. ENEOS）

Effect of Functional Separators on Charge-Discharge Behaviors of MnO_2 cathodes in Alkaline Media (2)

Akari Iwasaki,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Changhee Lee,[1] Takeshi Abe,[1] Tomomi Nagatsuka,[2] Hirofumi Takami,[2] and Kaori Takano[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] 正極材料候補に低コストかつ資源量が豊富なマンガン系酸化物の中でも電解二酸化マンガン（EMD）が期待され，組成制御や添加物に関する研究が精力的に行われている.[2] 負極に用いられる亜鉛金属は析出（充電）反応を効率化するために亜鉛酸イオンを飽和させた塩基性電解液を使用する事がより好ましいと考えられる．一方，亜鉛酸イオン存在下で，EMD の放電反応が進行すると電気化学的に不活性な $ZnMn_2O_4$ が生成する事が知られている．この課題を解決するため，正負極間に機能性のセパレータを挿入した Fig. 1 に示す 2 電解液系セルを構築した検討を進めており，本研究では 1）正極電解液への亜鉛酸イオンの拡散抑制効果および 2）EMD 正極の充放電挙動と，セパレータの物性との関係を明らかにすることを目的とした．

2．実験

作用極（WE）には EMD：アセチレンブラック：ポリテトラフルオロエチレン ＝81.6 : 13.4 : 5 の質量比で混合した合剤電極，参照極（RE）には Hg/HgO，対極（CE）には亜鉛板を使用した．セパレータには Fumatech 製 FAAM-PK-75（FP75），ASTOM 製 AHA A-5597（AHA）および Dioxide Materials 製 Sustainion X37-50 RT（X3750），ならびに Omnipore を使用し，Fig. 1 に示す 2 電解液セルを構築した．左側が WE 室，右側が CE 室であり，各室には 6 mol dm^{-3} KOH または ZnO 飽和の 6 mol dm^{-3} KOH を加えた．以下，WE 室に KOH，CE 室に ZnO 飽和の KOH 水溶液を加えたセルを wo/w セル，両室共に ZnO 飽和の KOH を加えたセルを w/w セルとする．電気化学測定には定電流充放電測定を用い，電流密度および電位範囲はそれぞれ 30 mA g^{-1} および−1.0 から+0.45 V に設定した．充放電後の WE 室に存在する亜鉛濃度の測定には誘導結合プラズマ発光分光分析（ICP–AES）を用いた。

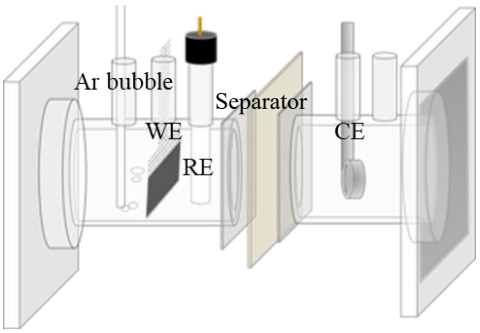


Fig. 1 Schematic illustration of 2 chamber cells (left: WE chamber, right: CE chamber).

3．結果および考察

定電流充放電測定結果を Fig. 2 に示す．初回サイクルに対する 7 サイクル目の放電容量維持率を比較すると，wo/w セルでは FP75 > AHA ≈ Omnipore > X3750 となり，w/w セルでは更に容量劣化が激しいことが明らかとなった．次に 4 種の膜を用いて wo/w セルを構築し，48 時間静置したものと充放電測定における 10 サイクル放電後の WE 室の電解液を取り出し，Zn 濃度について ICP–AES 測定を行った結果を Table 1 に示す．容量維持率と比較すると作用極室中の亜鉛酸イオン濃度が放電容量やサイクル特性に大きな影響を与える事が強く示唆された．また，X 線回折測定を行った結果，FP75 wo/w セルでは 10 サイクル目の放電生成物は Mn_3O_4 である一方，w/w セルでは $ZnMn_2O_4$ であった．AHA を用いた wo/w セルでは $ZnMn_2O_4$ であった．これらの結果より WE 室中の亜鉛酸イオン濃度の違いにより放電生成物が大きく異なることが示唆され，亜鉛酸イオンが 444 ppm 存在すると wo/w セルでありながらも $ZnMn_2O_4$ を生成し，これがサイクル劣化を招いていると考えられる．充放電を行った作用極のキャラクタリゼーションの詳細およびポリマー物性との相関性については当日紹介する．

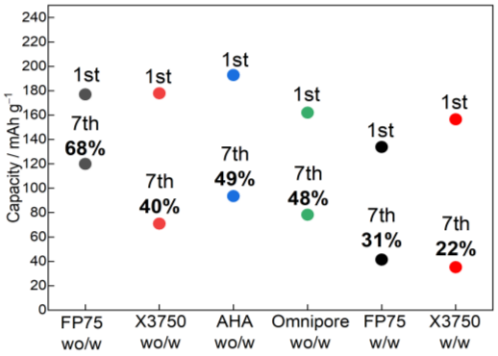


Fig. 2 Comparison of the discharge capacities with FP75, X3750, AHA, and Omnipore membranes in wo/w or w/w cell.

Table 1 Zn concentrations in WE chamber determined by ICP–AES (ppm)

	FP75	X3750	AHA	Omnipore
Left for 48 h	1.3	870	364	980
After 10th discharge	6.1	920	444	1000

(1) B. Dunn *et al.*, *Science*, **334**, 924 (2011).
(2) G. Gautam *et al.*, *Nat. Commun.*, **8,** 14424 (2017).

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

座長:片山 祐(大阪大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 15:30 〜 16:15 S8-2 (1号館122教室)
主催：電池技術委員会

[1I20(大会学生会員講演)] 水系電解液における酸化黒鉛電極の充放電挙動

○橋爪 雅史[1]、村上 美和[2]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]
（1. 京大院工、2. 京大産官学）

15:30 〜 15:45

[1I21(大会学生会員講演)] 亜鉛電解液におけるフッ化黒鉛電極の電気化学特性(2)

○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]、坂本 遼[2]、山崎 穣輝[3]、山田 貴哉[3]、平賀 健太郎[3]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大産官学、3. ダイキン工業株式会社）

15:45 〜 16:00

[1I22(一般講演)] 活性炭を正極材料に用いた亜鉛負極電池

○吉川 正晃[1]、藤本 宏之[1]、森田 昌行[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

水系電解液における酸化黒鉛電極の充放電挙動

○橋爪雅史[1]，村上美和[2]，坂本遼[2]，李昌熹[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1,2]
（京大院工[1]，京大産官学[2]）

Charge-discharge behavior of graphite oxide electrode in aqueous electrolyte
Masafumi Hashizume,[1] Miwa Murakami,[2] Ryo Sakamoto,[2] Lee Changhee[1], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1], and Takeshi Abe[1,2].
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] SACI, Kyoto Univ.[2])

1．目的

酸化黒鉛は黒鉛の層間に含酸素官能基が挿入された共有結合型の黒鉛層間化合物であり，ヒドロキシ基やエポキシ基，カルボキシ基などの含酸素官能基が乱雑に配置された複雑な構造を有することが知られている.[1] 酸化黒鉛はリチウム金属一次電池において高い容量を示す正極活物質として知られている一方 [2]，水系電解液における電気化学的挙動については不明な点が多い．本研究では，種々の水系電解質中における酸化黒鉛の充放電挙動を評価し，水系二次電池用正極活物質としての可能性を検討することを目的とした．

2．実験

酸化黒鉛は改良 Hummers 法によって合成した [3]．黒鉛粒子を濃硫酸（98wt%）に分散させ，氷冷しながら $KMnO_4$ を少量ずつ加えた後，40 °C に保ちながら 6 時間撹拌した．その後，純水と過酸化水素を加え，得られた粉末を希硫酸と純水で洗浄および乾燥させることで酸化黒鉛を得た．合成した酸化黒鉛とアセチレンブラック，ポリフッ化ビニリデンを重量比 7 : 1 : 2 で混合し，チタン箔に塗工することで合剤電極を作製した．電気化学測定には三極式セルを用い，作用極には合剤電極，参照極には Ag/AgCl，対極には白金メッシュ，電解液には 1.0 mol dm^{-3} $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ 水溶液を用いた．電気化学測定として，電流密度を 100 mA g^{-1}，電位範囲を−0.5 V から+1.5 V に設定し定電流放充電測定を行った．合成および充放電反応のキャラクタリゼーションとして，X 線回折（XRD）測定，X 線光電子分光（XPS），走査電子顕微鏡（SEM），エネルギー分散型 X 線分析（EDX），炭素 13 核磁気共鳴（^{13}C NMR）分光を行った．

3．結果および考察

改良 Hummers 法による合成の結果，XRD 測定において黒鉛の 002 回折線が消失し，酸化黒鉛の 001 回折線に帰属されるピークが 10.7°付近に出現し，酸化による層間距離の拡大が確認された．また，EDX 測定の結果酸化後では C : O : S = 61 : 36 : 3 (by mol) となり，多量の酸素が挿入されたことが明らかになった．

Fig.1 に $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ および $ZnCl_2$ 電解液における放充電測定結果を示す．+0.2 V vs R.H.E.に電位平坦部をもつ 500 mAh g^{-1} 程度の初回放電容量を観察し，反応電位のネルンスト応答から水素イオンの関与が示唆された．また，初回充電反応において 2 つの電位平坦部を有することが明らかになった．一方，2 サイクル目以降の放電容量は大きく低下し，200 mAh g^{-1} 以下であった．

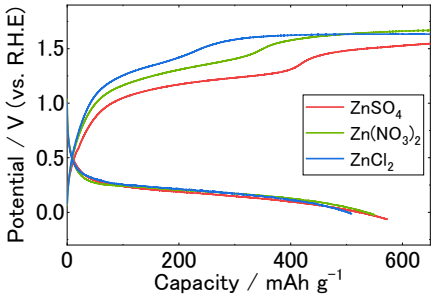


Fig. 1. Discharge-charge curves of graphite oxide electrode at 1st cycle in 1.0 mol dm^{-3} $ZnSO_4$, $Zn(NO_3)_2$ and $ZnCl_2$ electrolyte.

$ZnSO_4$ 電解液中で初回放電反応を行った試料について，EDX 測定では O 元素比の低下，XPS 測定と ^{13}C NMR 測定では C–O 単結合の減少，XRD 測定では 001 回折線の強度増大が観察された．一方，初回充電反応では含酸素官能基の比率は回復しないことや，結晶性が低下することが示唆された．

以上の結果から，酸化黒鉛電極の初回放電反応では含酸素官能基が電解液中のプロトンと反応し脱離する還元反応が進行したが，充電反応では含酸素官能基は回復せず，二次電池に応用するには可逆性の向上が必要なことが示唆された．他の水系電解液における結果との比較および反応機構の詳細については当日報告する予定である．

(1) T. Szabó, O. Berkesi, P. Forgó, K. Josepovits, Y. Sanakis, D. Petridis, and I. Dékány, *Chem. Mater.* **18**, 2740–2749 (2006).
(2) Ph. Touzainm R. Yazami, and J. Maire, *J. Power Sources*, **14**, 99–104 (1985).
(3) D. Zhao, Q. Ru, S. Hu, and X. Hou, *Ionics*, **23**, 897-905 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1I21

亜鉛電解液におけるフッ化黒鉛電極の電気化学特性(2)

○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], 坂本 遼[2], 山崎 穣輝[3], 山田 貴哉[3], 平賀 健太郎[3], 安部 武志[1,2] (京大院工[1], 京大産官学[2], ダイキン工業株式会社[3])

Electrochemical properties of graphite fluoride electrodes in zinc electrolyte (2)
Yukiya Matsuo, Changhee Lee, Yuko Yokoyama, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Ryo Sakamoto, Shigeaki Yamazaki, Takaya Yamada, Kentaro Hiraga, Takeshi Abe (Kyoto Univ.[1], SACI, Kyoto Univ.[2], Daikin Industries, Ltd.[3])

１．目的

フッ化黒鉛は高い理論容量(CF_1 は 865 mAh g^{-1})と化学安定性を有し，フッ化黒鉛リチウム電池の正極材料として実用化されている．近年，ナトリウム電池やカリウム電池の正極活物質としてフッ化黒鉛を用いた研究[1,2]やフッ化黒鉛リチウム電池の二次電池化に関する研究[3]が報告されており，フッ化黒鉛を電極材料に用いた新しい電池の開発が期待される．本研究では，体積当たりの比容量が大きく，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開発を目指して，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 $CF_{0.52}$（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 85:5:10 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，参照極としてダブルジャンクション型銀電極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 Ag/Ag^+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（$Zn(TFSI)_2$）をジメチルスルホキシド（DMSO），プロピレンカーボネート（PC），*N*,*N*-ジメチルアセトアミド（DMAC），γ-ブチロラクトン（GBL）にそれぞれ 0.5 mol dm^{-3} で溶解させたものを用いた．電気化学測定として電流値 10 mA g^{-1} で定電流充放電測定を行った．また，電気化学測定後に作用極とセパレータに付着していた析出物について，X 線回折測定を行った．

３．結果および考察

右図に充放電測定の結果を示す．0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSA)_2$ / DMSO を電解液に用いた場合では，0.9 V 付近に放電プラトーが見られ，開回路電位から−1.4 V までの範囲で 560 mAh g^{-1} の放電容量が得られた．また，0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSA)_2$ / DMAC を電解液に用いた場合では，−0.7 V 付近に放電プラトーが確認された．これら二つの放電電位が異なることから，放電反応には溶媒が関与していることが示唆された．また，0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSA)_2$ / PC と 0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSA)_2$ / GBL を電解液として用いた場合では，それぞれ−0.7 V, −0.8 V 付近に $CF_{0.52}$ の理論容量(637 mAh g^{-1})を超える放電プラトーが得られた．この二種類のセルを電気化学測定後に解体すると，作用極とセパレータに銀白色の析出物が確認された．これについて XRD 測定を行ったところ，亜鉛金属の析出が確認された．この結果から，これらの電解液中では $CF_{0.52}$ の脱フッ素化反応ではなく亜鉛の電析が進行したことが示唆された．以上の結果から，$CF_{0.52}$ の放電反応を進行させるには亜鉛の析出電位が低い電解液を用いる必要があると考えられる．

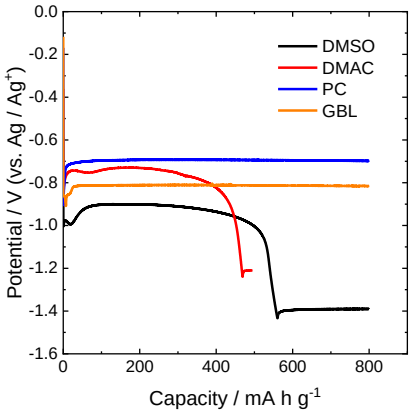


Fig. 1. Discharge curves of $CF_{0.52}$ composite electrode in 0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSI)_2$ / DMSO, 0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSI)_2$ / DMAC, 0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSI)_2$ / PC and 0.5 mol dm^{-3} $Zn(TFSI)_2$ / GBL at a current density of 10 mA g^{-1} .

参考文献

(1) W. Liu *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 2209–2212 (2014).
(2) C. Jiang *et al.*, *Nano Energy*, **70**, 104552 (2020).
(3) Y. Ito *et al.*, *Chem. Mater.*, **34(19)**, 8711-8718(2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

活性炭を正極材料に用いた亜鉛負極電池

○吉川正晃[1]，藤本宏之[1]，森田昌行[1]，小久見善八[1]，安部武志[2]（京都大学[1]，京都大学大学院[2]）

Zinc negative electrode battery using activated carbon as a positive electrode
Masaaki Yoshikawa[1], Hiroyuki Fujimoto[1], Masayuki Morita[1], Zempachi Ogumi[1], Takeshi Abe[2]
(Kyoto Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.[2])

１．目的

安価で環境に優しい金属亜鉛は，電子伝導性が高く，酸化還元電位が低く（標準水素電極に対して−0. 76 V），また容量が大きい（819 $Ahkg^{-1}$）ことから，近年，新しいタイプの水系電池が活発に研究されている．ここでは，正極材料候補として炭素材料を選定し，その基本特性を調べることにした．

２．実験

出発活性炭材料として，水蒸気賦活炭 AC-H，薬剤賦活炭 3 種類（塩化亜鉛賦活炭 AC-Z、リン酸賦活炭 AC-P および水酸化カリウム賦活炭 AC-K1,K2）の 4 種類を選択し，その基本電気化学特性を調べることにした． 正極集電体として Panasonic 製グラファイトシート PGS，導電助剤としてアセチレンブラックを用いて活性炭の塗工電極を作製した． 得られた正極は，酸化亜鉛を飽和させた 4M-KOH 電解液中で亜鉛箔を負極として，PET フィルム製ラミネートセル（電極面積 15×15 mm）を作製し，0.5 - 1.5 V の範囲で、0.02mA/gr の電流密度で充放電を行った．

３．結果および考察

Fig.1 に、各種活性炭の比表面積に対する第 2 サイクルにおける放電容量を示す． 比表面積の増加とともに，放電容量が増加することがわかる． また，同じ比表面積で比較すると，水蒸気賦活炭に比べて，薬剤賦活炭の方が大きな容量を示す傾向が認められた． 薬剤賦活炭では，KOH 賦活炭が最も高い容量を示すことがわかった． Fig.2 に各種活性炭の 77K の N_2 吸着等温線を示す．AC-H はミクロポア主体の活性炭に良く見られる I 型の等温線を，AC-Z、AC-P はメソポア主体のⅣ型の等温線を，AC-K はミクロ～メソポアが混在する特徴的な等温線を示した．亜鉛負極電池の正極材料には，メソポアに富む活性炭が有利であるが，容量を高めるには比表面積と細孔容積の大きな活性炭が適すると考えられる．

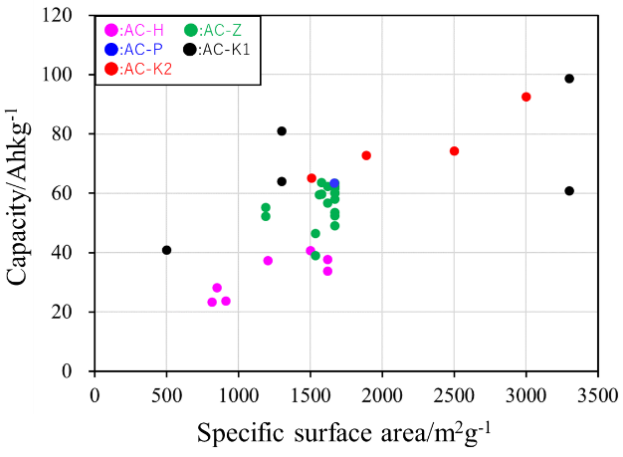


Fig.1 The relationship between the specific surface area and the discharge capacity at second cycle.

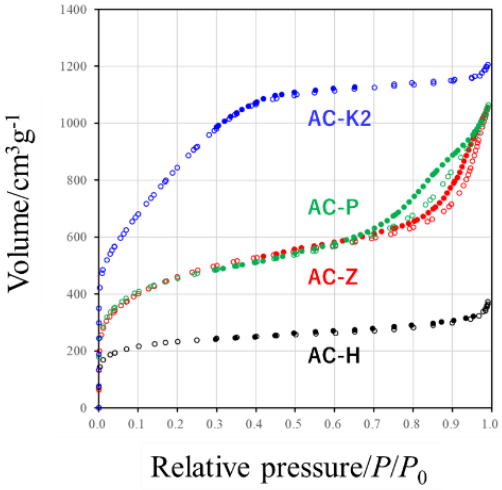


Fig.2 The isotherm of four types of activated carbons

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（RISING3, JPNP21006）の結果得られたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション8

座長:宮原 雄人(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 17:15 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I23(一般講演)] ソフトケミカル法を用いて合成した高結晶性含水型オキシ水酸化ニッケルの酸素発生反応活性評価

〇池澤 篤憲[1]、小糸 進司[1]、荒井 創[1] （1. 東京工業大学）

16:30 〜 16:45

[1I24(大会学生会員講演)] クエン酸錯体法により合成した $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$を用いた正極の厚さが亜鉛－空 気二次電池の電気化学的特性に及ぼす影響

松本 諒祐[1]、〇舘 龍星[1]、加藤 芳基[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1] （1. 岩手大学）

16:45 〜 17:00

[1I25(学生講演)] 金属で修飾した窒化炭素の合成と Zn-空気2次電池の空気極特性

〇キム ソン[1]、猪石 佑以子[1]、Song Jun Tae[1]、高垣 敦[1]、渡邊 源規[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

ソフトケミカル法を用いて合成した高結晶性含水型オキシ水酸化ニッケルの酸素発生反応活性評価

○池澤篤憲，小糸進司，荒井 創（東京工業大学）

Oxygen evolution reaction activity of highly crystalline γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$ synthesized by soft chemistry

Atsunori Ikezawa, Shinji Koito, and Hajime Arai (Tokyo Institute of Technology)

１．目的

金属空気二次電池やアルカリ水電解システムの実用化に向けて、高い酸素発生反応（OER）活性を有する触媒の開発が求められている。Ni の一部を Fe で置換した含水型オキシ水酸化ニッケル（γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$）は、アルカリ水溶液において高い OER 活性を示すことが知られているが、実用化に向けてはさらなる高活性化が必要である。しかし、結晶性や Fe 置換率等のパラメータが OER 活性に与える影響に関して統一見解が得られておらず、高活性化に向けた明確な設計指針が得られていないのが現状である。その一因としては、γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$ が準安定相であるため、比較的低温での合成法が従来用いられており、高結晶性試料の合成や組成およびモルフォロジーの制御が困難である点があげられる。そこで本研究では、ソフト化学法に着目した。ソフト化学法とは、結晶の高次構造を維持しながら原子やイオンの交換を行う合成法であり、高温で合成した出発物質の結晶性、組成、モルフォロジーを維持したまま、準安定相を合成することが可能である。本研究では、ソフト化学法を用いて高い結晶性と均一な組成、モルフォロジーを有する γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$ を合成し、その OER 活性を評価することで、結晶性および Fe 置換率が OER 活性に与える影響を考察した。

２．実験

高結晶性の γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$ は、固相法により合成した $NaNi_xFe_{1-x}O_2$ 粉末を、1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で 1 時間撹拌することで合成した。また、その比較対象として、従来合成法である共沈法を用いて低結晶性の α-$Ni_xFe_{1-x}(OH)_2$ を合成した。合成した試料のキャラクタリゼーションとして、X 線回折測定（XRD）、ガス吸着法等を行った。合成した触媒の OER 活性を評価するため、回転電極を用いたリニアスイープボルタンメトリー（LSV）および定常分極測定を行った。作用極に合成した試料を含む触媒インクをグラッシーカーボン上に塗工したディスク電極、対極に Pt 線、参照極に Hg/HgO、電解液に O_2 飽和 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた三極式セルを構築し、電極回転数 2000 rpm において 25±1 °C で測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にソフト化学法を用いて合成した γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$ の XRD パターンを示す。γ-NiOOH 相に特徴的な XRD パターンに加えて、その還元体である α*-$Ni(OH)_2$ 相 [1] の回折パターンが認められた。また、γ-NiOOH 相に対する α*-$Ni(OH)_2$ 相のピーク強度は、Fe 置換率が高くなるほど高くなることが明らかとなった。これは、Fe 置換率が高くなるほど Ni^{3+}の還元電位が高くなり、アルカリ処理時に水による還元がより顕著に進行したためであると考えられる。003 反射の半値幅から、シェラーの式を用いて結晶子サイズを算出したところ、ソフト化学法試料は共沈法試料と比較して一桁ほど大きな結晶子サイズを示し、高い結晶性を有していることが明らかとなった。Fig. 2 に 10 μA cm^{-2} における過電圧と Fe 置換率の関係を示す。ソフト化学試料は共沈法試料と比較して軒並み低い過電圧を示したことから、高結晶領域が比較的高い OER 活性を有することが明らかとなった。また、γ-$Ni_xFe_{1-x}OOH$ は x = 0.2–0.5 の組成域で、ほぼ一定の高い OER 活性を示すことが明らかとなった。

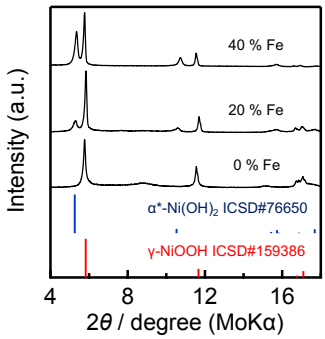


Fig. 1 XRD patterns of soft chemistry samples.

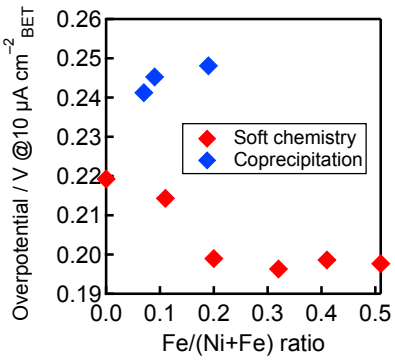


Fig. 2 Overpotential at 10 μA cm^{-1}_{BET} plotted against Fe/(Ni+Fe) ratio.

４．謝辞

本研究の一部は、2022 年度電気化学会関東支部若手研究助成および JRP-LEAD with DFG (PJSJRP20221602)の支援を受けて行われた。

５．参考文献

1) C. Delmas et al., *Solid State Ion.*, **28–30**, 1132 (1988).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

クエン酸錯体法により合成した $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$ を用いた正極の厚さが亜鉛ー空気二次電池の電気化学的特性に及ぼす影響

松本諒祐，○舘　龍星，加藤芳基，宇井幸一，竹口竜弥(岩手大)

Effect of cathode thickness of $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$ synthesized by citric acid complexation method on electrochemical properties of zinc-air secondary batteries

Ryosuke Matsumoto, Ryusei Tate, Yoshiki Kato, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi(Iwate Univ.)

１．目的

亜鉛-空気二次電池(ZAB)の理論エネルギー密度は高く、次世代二次電池として期待されている。しかし、正極において、酸素還元反応(ORR)および酸素発生反応(OER)の活性の低さが課題となっている。そこでORR/OER 触媒として、ペロブスカイト型酸化物触媒 $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$(LSFCO)が高い触媒活性、定環境負荷、組成の調整が簡便、コストが低いという利点を有することが報告されている [1)]。当研究室では、様々な条件で LSFCO を調製し、 ZAB の正極に適用して性能向上を試みてきた [2)]。これまで、ペレット状の正極の厚さを統一してきたが、本研究では、正極の厚さを変えて ZAB を作製し、正極の厚さが ZAB の性能に与える影響を調査した。また、正極の密度も変え、正極内の空隙がエネルギー効率に与える影響を調査した。

２．実験

各金属硝酸塩とクエン酸を一定比で混合し加熱撹拌(120 °C, 5 h, Air)した後、焼成(900 °C, 2 h, Air)したものをボールミル(ジルコニア, 300 rpm, 15 min, Air)で粉砕して得られた LSFCO 粉末を圧縮成形し、厚さの異なる 4 種類(1.02 mm, 1.97 mm, 3.84 mm, 5.51 mm)のペレット電極を作製した。圧縮成形時の圧力を調整し、密度の異なる 3 種類(3.53 g cm^{-3}, 3.91 g cm^{-3}, 4.27 g cm^{-3})のペレット電極を作製した。粉末 LSFCO のキャラクタリゼーションには XRD 測定、ULV-SEM/EDS 分析を用いた。電気化学測定には、厚さのもしくは密度の異なる正極を用いて 7 種類の ZAB を作製し、それぞれ定電流放充電試験を行った。

３．結果および考察

XRD パターンより、LSFCO に帰属するピークが観測された。ULV-SEM/EDS 分析より、LSFCO の粒子径は 500 nm 前後で、各粒子は均一に分布していることが観察された。定電流放充電試験より、厚さ 1.02 mm の電極では、エネルギー効率および耐久性ともに低い値を示した。厚さ 1.97 mm の電極では、5 サイクルの間 80%を超える高いエネルギー効率を示した。厚さ 3.84 mm の電極では、5 サイクル目に最も高いエネルギー効率である 93.6%、15 サイクルの間 90%を超える高いエネルギー効率を示した。そして、厚さ 5.51 mm の電極を用いた ZAB では、13 サイクルの間 90%を超える高いエネルギー効率を示した。

そこで、厚さを 3.84 mm に固定し、密度 3.53 g cm^{-3} とした LSFCO@3.84-3.53 電極の放充電特性を測定した(Figure 1)。サイクルを繰り返しても、放電時に過電圧が増加せず、15 サイクル目まで、90%を超える高いエネルギー効率を示した。また、密度 3.91 g cm^{-3} の電極では 40 サイクルの間、約 80%のエネルギー効率を示したが、密度 4.27 g cm^{-3} の電極ではエネルギー効率、耐久性ともに低い値を示した。また、ULV-SEM にて、密度の異なる電極の表面を観察した結果、密度の低い電極表面には多数の空隙が観察された。

以上より、電極の厚みが増し、密度が低いほどエネルギー効率と耐久性が向上することが明らかとなった。また、これらの結果から、電極内の空隙がエネルギー効率の向上に関与していると考えられた。

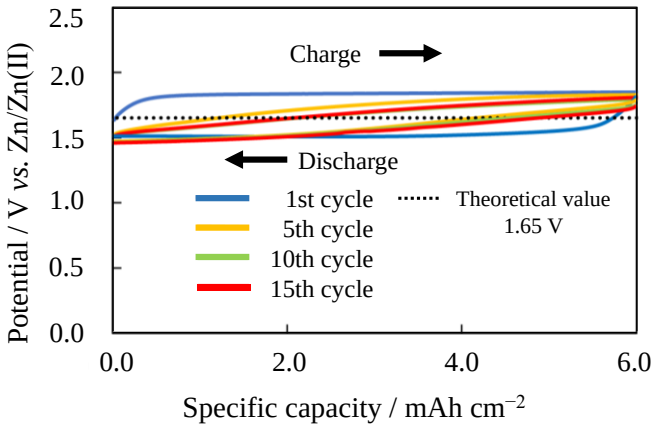


Fig. 1. Constant-current charge/discharge curves of LSFCO@3.84-3.53 at room-temperature; C.D.: 0.5 mA cm^{-2}.

(1) S. Liu, et al., *Nano Energy*, **40**, 115 (2017).
(2) Y. Kato, et al., *ECS Trans.*, **102(5)**, 29 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金属-炭素触媒の合成と窒化による空気極特性の向上

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

Synthesis of nitrogen doped metal-carbon catalyst for improving air electrode activity

SUN KIM,[1] Yuiko Inoishi,[1] Jun Tae Song,[1] Atsushi Takagaki,[1] Motonori Watanabe,[1] and Tatsumi Ishihara[1] (Kyushu University[1])

1．目的

電気自動車の航続距離や性能向上の観点から、高容量電池の開発が重要な課題となっており、亜鉛空気電池の二次電池化が期待されている。亜鉛空気二次電池は正極活物質として空気中の酸素を用いることによる高いエネルギー密度と、水系の電解液と金属亜鉛の負極による高い安全性を特長とする。現在の亜鉛空気電池の主な空気極触媒としては Pt, Pd, Ir などの貴金属や $LaCoO_3$ 系ペロブスカイト触媒が検討されているが、これらの触媒は充放電の繰り返し安定性が低く、コストが高いという課題がある。

本研究では、貴金属触媒に代わる空気極触媒として、ZIFs（Zeolitic imidazolate frameworks）を原料とした金属-炭素触媒および窒化物触媒を合成し、その電気化学的特性と安定性の評価を行った。

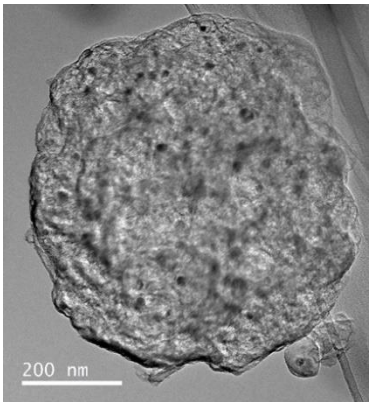


Fig.1 TEM image of Fe-NC

2．実験

金属（M）を添加した酸化亜鉛を調製し、酸化亜鉛から ZIF-8（M-ZnO@ZIF-8）を合成した。熱処理によって、ZIF-8 から金属−窒化炭素触媒を合成し、触媒上の金属の窒化を行った。

酸化亜鉛の合成には噴霧熱分解法を用いた。前駆体として、0.05M の硝酸亜鉛水溶液に金属塩化物を添加した溶液を用い、500℃の窒素雰囲気化で合成を行った。得られた金属添加酸化亜鉛を N, N-dimethylformamide に分散させ、撹拌しながら 2-methylimidazole 水溶液を添加し ZIF-8（M-ZnO@ZIF-8）を合成した。合成した M-ZnO@ZIF-8 を Ar 雰囲気で熱処理し、金属-窒化炭素触媒（M-NC）を得た。

得られた触媒の電気化学的特性を評価するため、RRDE を用いて三極法での測定を行い、酸素還元反応と酸素生成反応の onset 電位を比較した。また、触媒の安定性を検討するため、ガス拡散電極を用いたハーフセルを作成し、繰り返し測定を行った。

3．結果および考察

噴霧熱分解法によって合成した酸化亜鉛は、液滴を反映して内部が空洞の球状の粒子を示していた。酸化亜鉛から合成した M-NC も同様の球状の粒子であり、M-NC のアモルファス中にはナノサイズの金属粒子が分布していることが確認された。（Fig.1）

高いミクロ孔面積を持つ ZIF-8 の構造を反映して、M-NC はミクロポーラス構造と 700 m^2/g 以上の高い BET 比表面積を有していた。M-NC は金属を添加していない NC と比べて、酸素還元反応において向上した触媒活性を示した。触媒活性は添加した金属により異なっており、特に Fe-NC は、貴金属触媒である Pt/C とほぼ同様の高い酸素還元活性を示した。（Fig.2）ガス拡散電極を用いた空気極ハーフセルの繰り返し実験では、M-NC は高い活性とは対照的に繰り返し安定性が低かった。そこで、層状腹水酸化物との混合により安定性の向上を検討し、500 サイクル以上の繰り返し充放電を行うことができた。以上の結果から、M-NC 触媒、特に Fe-NC 触媒は空気極触媒として優れた活性を示し、LDH との複合により優れた繰り返し安定性を示すことが分かった。

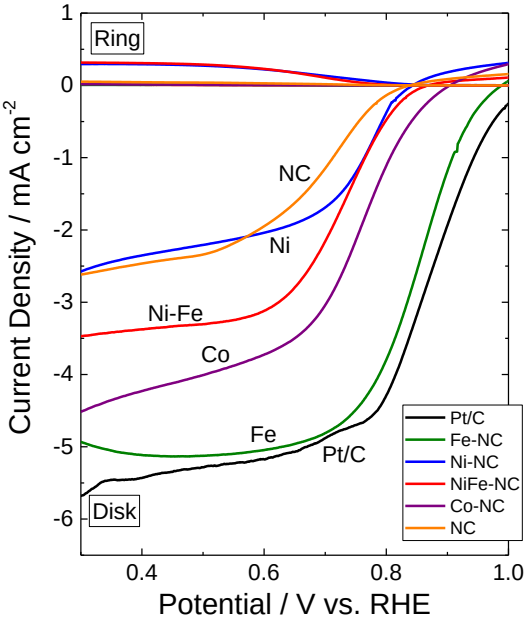


Fig.2 ORR characteristic of M-NC catalysts

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

座長:宇井 幸一(岩手大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:15 〜 18:00 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[1I26(学生講演)] 3Dインピーダンス法によるペロブスカイト型酸素発生触媒の活性変化挙動解析

〇井上 雄太[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] （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）

17:15 〜 17:30

[1I27(大会学生会員講演)] カーボン担体とペロブスカイト酸化物が酸素電極触媒活性および耐久性に対して相互に与える影響の検討

〇倪 佳媛[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、池澤 篤憲[3]、荒井 創[3]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部、3. 東京工業大学物質理工学院応用化学系）

17:30 〜 17:45

[1I28(大会学生会員講演)] アルカリ水溶液における層状ペロブスカイト酸塩化物の空気極触媒活性

〇池田 宗浩[1]、宮原 雄人[1]、李 昌熹[1]、宮崎 晃平[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] （1. 京都大学大学院、2. 京都大学産官学連携本部）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

3D インピーダンス法によるペロブスカイト型酸素発生触媒の活性変化挙動解析

○井上雄太[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，李昌熹[1]，坂本遼[2]，安部武志[1,2]
（京都大学大学院工学研究科[1]，京都大学産官学連携本部[2]）

Tracking Oxygen Evolution Activities of Perovskite Oxide by 3D Electrochemical Impedance Spectroscopy

Yuta Inoue,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Changhee Lee,[1] Ryo sakamoto,[2] and Takeshi Abe[1, 2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] SACI, Kyoto Univ.[2])

1．目的

基本式 ABO_3 を有するペロブスカイト酸化物は，アルカリ性水溶液中において酸素発生反応（OER）を促進する触媒として有望視されている．その中でも $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$（BSCF）などの一部のペロブスカイト触媒では，OER 電位下において表面再構築が進行し，その結果，OER 活性が向上することが知られている[1]．一般的に，OER 触媒活性は OER 活性サイト数および表面積当たりの活性に大きく依存する．しかし，現状ペロブスカイト触媒の表面再構築による高活性化において，上記 2 つの要素による寄与を区別できていない．

ここで OER 電位下における触媒／電解液界面に関する知見を得る手法として，電気化学インピーダンス分光法（EIS）が挙げられる．既往の研究において，EIS を用いて組成の異なる酸化物触媒の OER 活性序列を電荷移動抵抗および電気二重層容量から説明することに成功している[2]．

そこで本研究では，実数軸・虚数軸・時間軸に対してプロットを行った 3D インピーダンス法によって，OER 電位下におけるペロブスカイト触媒の電荷移動抵抗および電気二重層容量の経時変化を追跡し，OER 活性変化挙動の主たる要因を明らかにすることを目的とした．

2．実験

本研究で使用するペロブスカイト触媒はゾルゲル法によって合成した．ペロブスカイト酸化物，アセチレンブラック，カチオン伝導性アイオノマーである Nafion を重量比 5 : 1 : 1 で回転ディスク電極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た．また，電解液には酸素飽和 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を使用した．本研究では，所定の回数サイクリックボルタンメトリー（CV）を繰り返し行った後，5 分間開回路電位で保持した．その後，1.55 V vs. RHE において電位制御 EIS（PEIS）を 5 サイクル行い，PEIS 開始から 5 分時点におけるナイキストプロットを評価した．

3．結果および考察

BSCF を用いて繰り返し CV 測定を行った結果，既往の研究と同様に OER サイクルに伴って活性が増加した[1]．

次に，各 CV サイクル後に行った PEIS から得られた 5 分時点の各ナイキストプロットを右図に示す．高周波数および中周波数領域にそれぞれ円弧成分が現れた．この高周波数領域の円弧成分は OER 電位依存性を示さない一方，中周波数領域の円弧成分は OER 電位依存性を示した．この結果は，中周波数領域の円弧成分が OER に起因する要素を反映していることを示唆する．

上記の点から，中周波数領域の円弧成分の経時変化に着目すると，OER サイクルに伴って半円弧が小さくなった．得られたインピーダンススペクトルから各成分を割り当てると，特に電気二重層容量が大幅に増加することが明らかとなった．以上の結果は，BSCF における OER 活性増加は，活性サイト数の増加に起因することを示唆した．

より詳細なインピーダンススペクトルの解析結果については当日報告する予定である．

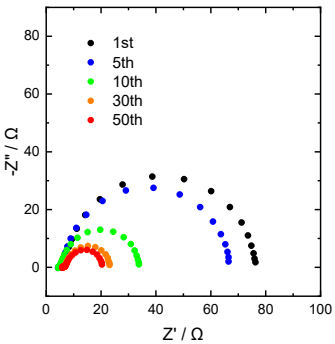


Fig. Nyquist plots of BSCF electrode at 1.55 V vs. RHE after each CV cycles.

(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) V. A. Alves, L. A. da Silva, and J. F. C. Boodts, *Electrochim. Acta*, **44**, 1525 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カーボン担体とペロブスカイト酸化物が酸素電極触媒活性および耐久性に対して相互に与える影響の検討

○Ni Jiayuan[1]，宮原 雄人[1]，宮崎 晃平[1]，李 昌熹[1]，坂本 遼[1]，池澤 篤憲[2]，荒井 創[2]，安部 武志[1]
（京都大学[1]，東京工業大学[2]）

Mutual Influence of Carbon and Perovskite Oxides on Catalytic Activity and Durability of Oxygen Electrode

Jiayuan Ni[1], Yuto Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1], Changhee Lee[1], Ryo Sakamoto[1], Atsunori Ikezawa[2], Hajime Arai[2], and Takeshi Abe[1]
(Kyoto Univ.[1], Tokyo Tech[2])

1．目的

金属―空気二次電池はコスト優位性を有するエネルギー変換デバイスとして注目されているが、酸素電極における酸素還元反応（ORR）や酸素発生反応（OER）の反応速度が遅いことや、充電時の高電位下において十分な耐酸化性が求められることなどの課題が挙げられる。ペロブスカイト触媒と炭素からなる複合触媒は、ORR と OER を活性化する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一方で、炭素材料や触媒が活性と耐久性に対して相互に与える影響を包括的に検討した例は少ない[1]。本研究では、アルカリ水溶液における種々の炭素材料とペロブスカイト触媒が活性変化の挙動および高電位下の酸化耐性について相互に与える影響を検討することを目的とした。

2．実験

炭素材料としてケッチェンブラック（ECP-600JD、以下 KB）および黒鉛化カーボンブラック（TOKABLACK#3845、以下 TB）を使用した。物性の異なるカーボン担体の腐食挙動の比較には電気化学質量分析法（DEMS）を用い、二酸化炭素による DEMS シグナル（質量電荷比 $m/e = 44$）から炭素腐食電流を計算した。セルの構築として作用極にカーボン担体をスプレーコーディングしたカーボンペーパー、対極には Pt メッシュ、参照極には水銀／酸化水銀参照極、フローする電解液には 1 mol dm^{-3} KOH 水溶液（0.3 cm^3 min^{-1}）、フローする中和反応液は 1 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液（0.3 cm^3 min^{-1}）を用いた。電気化学測定として、開回路電位から 1.8 V vs RHE の電位範囲でサイクリックボルタンメトリー（CV）を行った。

3．結果および考察

炭素のみを担持したカーボンペーパーにおける CV および DEMS 結果から計算された炭素腐食電流を Fig.に示す。TB に関して、1.6 V 以上では明確な CV 酸化電流が観察されたものの、二酸化炭素の DEMS シグナルから換算された炭素酸化電流はほとんど観察されておらず、炭酸塩種の生成までの腐食は抑制されていることが示唆された。一方、KB では CV 酸化電流が KB と比較して大きいことに加え、明確な炭素酸化電流が観察された。すなわち、OER 電位下で TB より KB の酸化腐食が深刻に進行していることを示唆する結果が得られており、複合触媒における DEMS 結果および OER 反応前後における炭素およびペロブスカイト触媒のキャラクタリゼーション結果については当日発表する予定である。

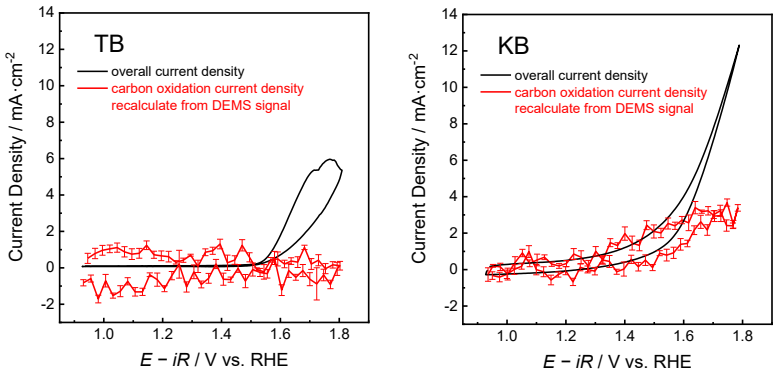


Fig. The overall cyclic voltammograms and corresponding carbon oxidation current resulting from DEMS signals of carbon dioxide, in the case of (left) TB and (right) KB, respectively.

(1) Y. Miyahara, T. Fukutsuka, T. Abe, and K. Miyazaki, *Chem. Mater.* **32**, 8195 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ水溶液における層状ペロブスカイト酸塩化物の空気極触媒活性

○池田宗浩[1]，宮原雄人[1]，李昌熹[1]，宮崎晃平[1]，坂本遼[2]，安部武志[1,2]（京大院工[1]，京大産官学[2]）

Oxygen Electrocatalytic Activity of Layered Perovskite Oxychlorides in Alkaline Media

Motohiro Ikeda,[1] Yuto Miyahara,[1] Changhee Lee[1], Kohei Miyazaki,[1] Ryo Sakamoto[2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.[1], SACI, Kyoto Univ.[2])

1．目的

次世代型二次電池として期待される亜鉛空気二次電池の実用化には，充放電時に進行する酸素発生反応（OER）と酸素還元反応（ORR）が速度論的に非常に遅いことが課題となっている．そのため，OER と ORR に高い活性を有する空気極触媒が必要であり，その候補としてペロブスカイト酸化物が注目されている．ペロブスカイト酸化物の触媒活性を向上させるため，主に金属カチオンの最適化が研究されてきた．一方，アニオン置換による活性向上も報告されており，層状ペロブスカイト構造の一種である Ruddlesden–Popper（RP）構造（組成式：$A_{n+1}B_nO_{3n+1}$）を有する酸塩化物 $Sr_2Co_{1-x}Fe_xO_3Cl$ が高い触媒活性を示すことが明らかとなっている[1]．しかし，酸塩化物に関する研究例は未だ少なく，アニオン置換が活性に与える影響については不明な部分も多い．本研究では RP 型酸塩化物 Sr_2BO_3Cl（B = Mn, Fe, Co, Ni）と同構造，価数を有する酸化物 $LaSrBO_4$ の空気極触媒活性を比較し，塩化物イオン置換効果に対する B サイト元素依存性の検討を行った．

2．実験

Sr_2MnO_3Cl は SrO，$SrCl_2$，Mn_2O_3 を原料とした真空封入下での固相法[2]，Sr_2FeO_3Cl と Sr_2CoO_3Cl は $SrCO_3$，$SrCl_2{\cdot}6H_2O$，Fe_2O_3 もしくは Co_3O_4 を原料とした固相法[3]，Sr_2NiO_3Cl は SrO，SrO_2，$SrCl_2$，NiO を原料とした高圧合成法[4]により合成した．また，$LaSrBO_4$（B =Mn, Fe, Co）は固相法，$LaSrNiO_4$ はゾル―ゲル法により合成した．得られた触媒粉末のキャラクタリゼーションには X 線回折（XRD）測定を行った．空気極触媒活性を評価するため，回転ディスク電極（RDE）を用いた三極式セルによる対流ボルタンメトリー測定と定電流測定を行った．作用極には触媒粉末 : 導電助剤炭素（Vulcan XC-72）: アイオノマー（AS-4）を質量比で 5 : 1 :1 の割合で担持した RDE，参照極には可逆水素電極（RHE），対極には白金線，電解液には酸素飽和させた 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を用いた．

3．結果および考察

XRD 測定の結果，各酸塩化物ならびに酸化物の主要なピーク位置は既報と良い一致を示した．ORR 活性測定の結果から，B サイトが Co，Mn の酸塩化物では酸化物よりも低い ORR 過電圧を示すことや，Koutecký-Levich プロットから算出した ORR 反応電子数が増加することが明らかとなった．Fig. 1 に酸塩化物および酸化物の OER 活性測定結果を示す．同一の B サイト元素で比較すると，全ての B サイト元素で酸塩化物の方が高い OER 活性を有することが明らかとなった．すなわち，塩化物イオン置換は B サイトが Co に限らず，OER 活性向上に有効である可能性が示唆された．

塩化物イオン置換による ORR，OER 活性の向上要因については当日発表する予定である．

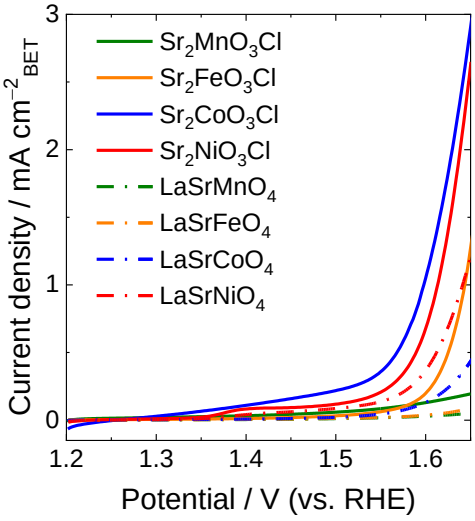


Fig. 1. OER polarization curves of (solid line) Sr_2BO_3Cl and (dashed line) $LaSrBO_4$ (B = Mn, Fe, Co and Ni).

(1) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, *Chem. Commun.*, **53** (2017) 2713.
(2) C. Knee and M. Weller, *Chem. Commun.*, **3** (2002) 256-257.
(3) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, *Chem. Mater.*, **32** (2020) 8195-8202.
(4) Y. Tsujimoto, J. Sugiyama, M. Ochi, K. Kuroki, P. Manuel, D. Khalyavin, I. Umegaki, M. Månsson, D. Andreica, S. Hara, T. Sakurai, S. Okubo, H. Ohta, A. Boothroyd, and K. Yamaura, *Phys. Rev. Mater.*, **6** (2022) 114404.

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

座長:石橋 千晶(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 08:45 ～ 09:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[2I01(一般講演)] Mg析出溶解特性に及ぼす大気成分の影響

○万代 俊彦[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

08:45 ～ 09:00

[2I02(一般講演)] マグネシウム負極におけるエーテル系電解液の反応機構解析

○上口 憲陽[1]、森 大輔[1]、金澤 愛子[1]、池澤 慶太[1]、中山 有理[1] （1. 株式会社村田製作所）

09:00 ～ 09:15

[2I03(一般講演)] $LiBH_4$を添加したマグネシウム二次電池用電解液の研究

○張 永[1]、久保田 昌明[1]、阿部 英俊[1]、金村 聖志[1,2] （1. 株式会社ABRI、2. 東京都立大学）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

Mg 析出溶解特性に及ぼす大気成分の影響

○万代俊彦（物材機構）

A Fatal Impurity for Reversible Magnesium Deposition/Dissolution
Toshihiko Mandai (National Institute for Materials Science)

１．目的

資源制約がなく安全性に優れる Mg 金属を負極活物質とした Mg 金属電池(RMB)は，加速するエネルギー需要や資源問題に応える基盤蓄電技術として，実現が期待されている．RMB の研究開発は現状，電極および電解液材料の個別研究に留まっているが，実電池化の機運が高まった際には，RMB の生産性が市場規模と符合するかを検証する必要性が生じる．そこで重要となってくるのが，リチウムイオン電池(LIB)の生産ラインの転用可能性である．既存 LIB は一般にドライルーム環境下で製造されており，同じ生産ラインが活用できれば，導入コストを抑えることができる．Mg 金属の電気化学的析出溶解反応は RMB における負極の基礎反応であり，電解液中に含まれる水分の影響を顕著に受けることが知られているが [1,2]，水分以外の大気成分が及ぼす効果は知られていない．そこで本研究では，大気成分の内，特に体積分率が高い窒素および酸素が Mg 析出溶解特性に及ぼす効果を詳細に検討した [3]．

２．実験

露出面積を規定(φ = 2 mm)した短冊状 Mg を作用極，コイル状 Mg を対極，Ag^+/Ag を参照極とし，電解液には 0.3 mol dm^{-3} $Mg[Z(HFIP)_4]_2$/G2 (Z = B or Al; HFIP = hexafluoro-iso-propoxyl; G2 = diglyme)[4] を用いて 3 極式ビーカーセルを Ar 雰囲気のグローブボックス内で作製した．Ar, N_2, O_2 のフローないしバブリングが可能な密閉容器(容積約 30 mL)にセルを静置し，露点を−76 °C 以下(H_2O < 1 ppm)に制御したドライチャンバー(ソダ工業)にて，10 mL min^{-1} の流速でガスを導入した後にサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った．ガス導入後の電解液中に含まれる酸素濃度は酸素モニター(FireSting, BAS)にて計測し，また Mg 電極表面の化学状態を光電子分光法により評価した．

３．結果および考察

Figure 1 に 30 分 Ar, N_2, O_2 をフローした後の Mg 電極の CV 曲線を示す．顕著な導入ガス依存性が認められ，Ar および N_2 導入後は Mg 析出溶解活性を保持していたのに対し，O_2 フロー後は Mg 析出溶解に対応する電流応答が観測されず，活性を喪失することが分かった．ガスフロー前後で電解液の水分量に多少の増減は認められたが，予め同程度の水分量に制御した電解液は Ar 雰囲気下で Mg 析出溶解活性を示したことから，O_2 が電気化学特性に致命的な影響を及ぼしたものと考えられる．O_2 フローの影響をより詳細に評価するために，各種ガスをフローしながら Ag^+/Ag 参照極に対する Mg 作用極の開回路電圧を測定すると，O_2 ガスを導入した場合にのみ Mg 作用極の電極電位が上昇し，電解液の酸素濃度の時間依存性と良い相関が見られた(Figure 2)．一方で，Mg 作用極のみを O_2 雰囲気下に 6 時間暴露し，研磨せずに Ar 雰囲気で CV 測定を行うと Mg 析出溶解に対応する電流が観測された．以上のことから，O_2 を含む電解液に Mg を浸漬した場合に表面が不働態化し，Mg 析出溶解活性を損なうものと考えられる．

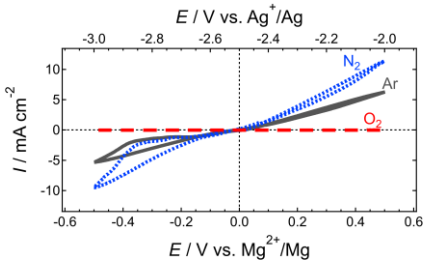


Figure 1. CV profiles of Mg electrodes after steady flow of Ar, N_2, and O_2 gases.

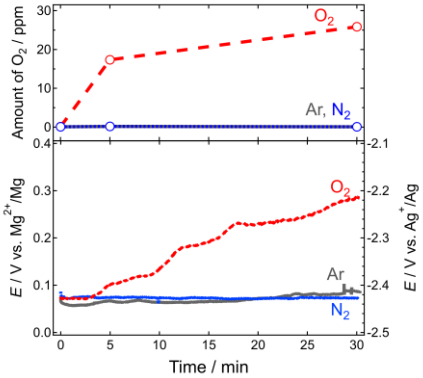


Figure 2. Time profiles of OCV of Mg electrodes and corresponding O_2 concentration in electrolyte solutions.

謝辞

本研究は，共創の場形成支援プログラム(COI-NEXT, JST)-先進蓄電池研究開発拠点(ABC; JPMJPF2016)および科研費(21K05263)の支援を受けて実施した．関係各位に謝意を表す．

参考文献

1) S. Terada et al., *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 1353; 2) T. Pavčnik et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2022, **14**, 26766; 3) T. Mandai et al., *submitted*; 4) T. Mandai et al., *Mater. Adv.*, 2021, **2**, 6283.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マグネシウム負極におけるエーテル系電解液の反応機構解析

○上口憲陽，森大輔，金澤愛子，池澤慶太，中山有理（株式会社村田製作所）

Reaction Mechanism of Ether-Based Electrolytes on Magnesium Metal Anodes

Kazuhiro Kamiguchi, Daisuke Mori, Aiko Kanazawa, Keita Ikezawa,
and Yuri Nakayama (Murata Manufacturing Co., Ltd.)

１．目的

マグネシウム（Mg）金属は、その高いエネルギー密度から、二次電池の負極材料としての利用が期待されている。その実用化のためには、二価のカチオンを可逆的に析出溶解させることができる高性能な電解液の開発が必要不可欠である。近年、エーテル系の溶媒を用いた Mg 電解液は、アントラセン（ANT）を添加することで電池特性が向上することが報告されている[1]が、それらの反応機構の詳細は明らかになっていない。そこで本講演では、エーテル系の Mg 電解液を用いた Mg 負極の反応機構を解析し、ANT 添加による特性向上のメカニズムを明らかにすることを目的とした。

２．実験

Ar 雰囲気のグローブボックス中にて、ジグライム（G2）溶媒にマグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$MgTFSI_2$）、塩化マグネシウム（$MgCl_2$）、および、ANT を溶解させ、$MgTFSI_2$:$MgCl_2$:ANT/G2 電解液を調製した。表面粗化 Ni 箔および研磨した Mg 板、ガラスファイバーセパレータ（GC-50）、ANT 添加有無の電解液を用いて、Mg/Ni ハーフセルを作製し、Mg の析出溶解特性の評価を行った。Ni への Mg 析出の条件は 0.1 mA/cm^2（0.5 mAh/cm^2）、Ni からの Mg 溶解の条件はカットオフ電圧を 2.5 V とした。サイクル後のセルを解体し、ジメトキシエタン溶媒で洗浄後、乾燥した Mg 負極の走査電子顕微鏡（SEM）観察を行った。また、サイクル後のセルから抽出した電解液のガスクロマトグラフィー質量分析（GC/MS）を行った。

３．結果および考察

はじめに、ANT が Mg 析出溶解反応に与える影響を確認するため、ANT 添加有無の電解液を用いた Mg/Ni ハーフセルを作製し、電気化学特性を評価した（Fig. 1）。ANT 添加無しの電解液ではヒステリシスが約 0.6 V と大きく、2 サイクルで短絡した。これに対し、ANT 添加有りの電解液ではヒステリシスが 0.4 V まで低下し、10 サイクル以上安定して Mg 析出溶解反応が起こることがわかった。サイクル後のセルを解体して Mg 負極を目視で観察したところ（Fig. 1）、ANT 添加無しの電解液では Mg 析出溶解反応を示す黒色の析出物が不均一に生じているが、ANT 添加有りの電解液では黒色の析出物が Mg 負極全体にほぼ均一に析出していることが分かった。

次に、それらの Mg 負極の SEM 観察を行った（Fig. 2）。ANT 添加無しの電解液では、局所的に反応している箇所で多孔質の析出物が観察されたが、未反応の箇所では析出物が観察されず、サイクル前の Mg 負極と、ほぼ同様の表面状態である様子が観察された。これに対し、ANT 添加有りの電解液では、球状の析出物が Mg 負極全体にほぼ均一に析出している様子が観察された。以上の結果から、ANT は Mg 析出溶解反応箇所を増大させる効果があり、この効果によって、安定な Mg 析出溶解反応を実現していることが示唆された。講演では、電解液の GC/MS による解析結果とともに、ANT 添加による特性向上のメカニズムの詳細について報告する。

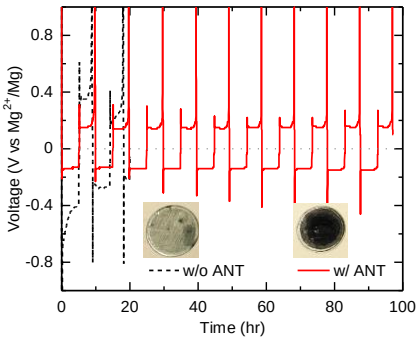


Fig. 1 Electrochemical performances of Mg/Ni half cells and pictures of cycled magnesium anodes using 0.4 mol/L $MgTFSI_2$: 0.4 mol/L $MgCl_2$/G2 electrolyte with and without anthracene additive.

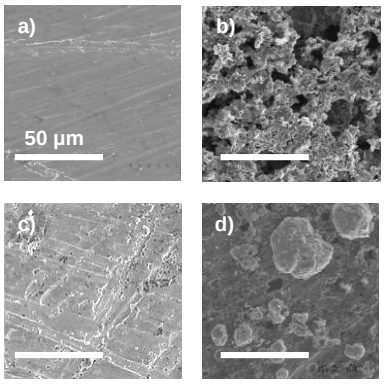


Fig. 2 SEM images of a) as-polished Mg, b) reactive and c) unreactive part of cycled Mg using electrolyte without anthracene, and d) typical part of cycled Mg using electrolyte with anthracene.

謝辞

本研究開発における（株）KRI 川﨑秀樹氏のご協力に感謝いたします。

(1) S. Hebié *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 5527 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiBH_4$ を添加したマグネシウム二次電池用電解液の研究

○張永[1]，久保田昌明[1]，阿部英俊[1]，金村聖志[1,2]（ABRI[1]，東京都立大学[2]）

Study on electrolyte for magnesium secondary battery with $LiBH_4$

Yong Zhang[1], Masaaki Kubota[1], Hidetoshi Abe[1], Kiyoshi Kanamura[1,2]（ABRI[1]， TMU[2]）

1．目的

マグネシウムイオン二次電池は、マグネシウムがリチウムに比べて資源的に豊富ではるかに安価であり、酸化還元反応によって取り出すことができる単位体積当たりの電気量が大きく、さらに電池に用いた場合の安全性も高いことから、リチウムイオン二次電池に代わる次世代の二次電池として注目されている。従来、マグネシウムイオン二次電池用の電解液には、アルコールやエーテル系の溶媒を用いたものが用いられているが、過電圧が大きいという問題を抱えていた。本研究は高溶解性かつ高安定性の $Mg(TFSI)_2$ と高活性の $LiBH_4$ を混合した電解液を使用する。これにより、Mg 金属表面における不動態層の形成を抑制することで Mg^{2+}の活性が向上し、マグネシウムの優れた析出/溶解性を発現することを見出した[1]。

2．実験

Mg 塩として $Mg(TFSI)_2$ をグライム系溶媒（G2，G3，G4）に溶かして、0.4 mol/L 濃度の溶液を調製する。その後、この溶液に濃度が 0.1、0.2、0.3、0.4 mol/L になるように $LiBH_4$ を添加して各種電解液を調製した。電解液の評価は、試験極（WE）に Pt、対極（CE）および参照極（RE）に汎用のマグネシウム合金である AZ31 合金（3% Al，1% Zn）を使用した三極式ビーカーセル、さらには、AZ31 合金を電極に使用した対称セルを使用して、電気化学性能試験にて評価した。

3．結果および考察

$LiBH_4$ 添加前の $Mg(TFSI)_2$/G2 電解液（0.4 mol/L）について、三極式ビーカーセルを使用して、電解液の Cyclic Voltammetry 測定（Scan rate:10 mV/sec., Room temperature）を実施した結果、Mg 析出溶解電流は微小で、過電圧も非常に大きいことが示された。$LiBH_4$ を添加した $Mg(TFSI)_2/LiBH_4$/Glyme（G2，G3，G4）電解液の評価は、上記と同様に三極式ビーカーセルを使用して行った（Figure1）。$LiBH_4$ 添加なしの結果と比較して、いずれの電解液も非常に大きな Mg 析出溶解電流と、非常に小さい過電圧を示すことを確認した。特に溶媒に G2 を使用した場合、優れた Mg 析出溶解性能を示した。

対称セルによるサイクル試験の結果を Figure2 に示す。$LiBH_4$ の濃度が 0.1 mol/L のときはほとんどサイクルできないことが分かっているが、$LiBH_4$ の濃度が 0.2，0.3 および 0.4 mol/L の場合では、500 サイクルにわたって安定した性能を示し、特に 0.3 mol/L のときに過電圧が最も小さく、優れた特性を示した。

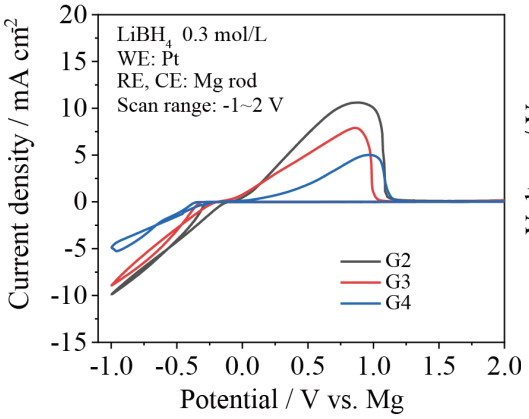


Figure 1 $Mg(TFSI)_2/LiBH_4$/Glyme 電解液の CV 測定

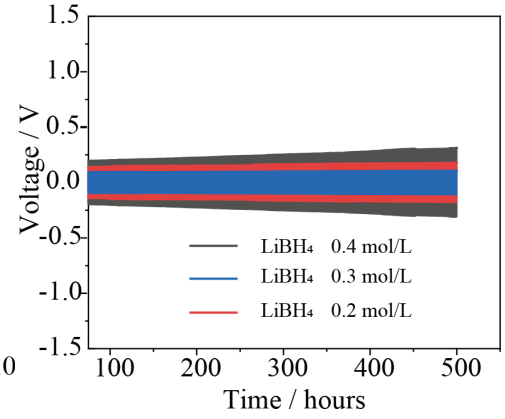


Figure 2 $Mg(TFSI)_2/LiBH_4$/G2 電解液を使用した対称セルのサイクル特性試験

[1] Zhang, Y., Konya, M., Kutsuma, A., Lim, S., Mandai, T., Munakata, H., & Kanamura, K. *Small*, *15*(36), 1902236.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション11

座長:万代 俊彦(国立研究開発法人物質・材料研究機構)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:30 〜 10:15 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[2I04(一般講演)] 低環境負荷を指向した Mg有機電池の特性評価

〇大久保 匠[1]、野原 正也[1]、林 政彦[1]、田口 博章[1]、荒武 淳[1] （1. 日本電信電話株式会社 NTT先端集積デバイス研究所）

09:30 〜 09:45

[2I05(学生講演)] アルコール液相法による Hollandite型マンガン酸化物の極小ナノ粒子化とマグネシウム蓄電池正極特性

〇飯村 玲於奈[1]、小林 弘明[1]、川﨑 栞[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

09:45 〜 10:00

[2I06(一般講演)] マグネシウム二次電池電極材料の探索と電解液の改良

〇石田 直哉[1]、窪田 啓吾[1]、マセセ タイタス[1]、坂尾 光正[2] （1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 兵庫県立工業技術センター）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

低環境負荷を指向した Mg 有機電池の特性評価

○大久保 匠，野原 正也，林 政彦，田口 博章，荒武 淳
（日本電信電話株式会社 NTT 先端集積デバイス研究所）

Electrochemical Properties of Mg-Organic Batteries with Low Environmental Impact

Sho Okubo, Masaya Nohara, Masahiko Hayashi, Hiroaki Taguchi, and Atsushi Aratake
(NTT Device Technology Labs., NTT Corporation)

1．目的

IoT（Internet of Things）技術の進展に伴い，NTT では消耗品等のありとあらゆるモノにセンサ・デバイスが搭載されると考えており，その電源には，使い切りで運用される低環境負荷な一次電池の適用を想定している．我々は低環境負荷な材料の考え方として，(i) 資源循環を考慮し貴金属を使用しないこと，(ii) 人の健康や環境に悪影響を及ぼす可能性のある化学物質を使用しないことと定義した．この考え方を満たす低環境負荷な一次電池として Mg 有機電池に着目し，放電容量の向上をめざし，正極に適用する有機活物質を探索している．本研究では，有機活物質の反応電子数および官能基位置の影響を調査するために，6 電子反応を担うトリキノキサリニレン（TQX）[1]，また 2 電子反応を担い，メトキシ基の位置が異なる 2,6-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン（2,6-DMBQ）と 2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゾキノン（2,5-DMBQ）[2]，カルボニル基の位置が異なるアントラキノン（AQ）[3] とフェナントレンキノン（PQ）[4] を用いた低環境負荷な Mg 有機電池を作製し，その放電特性を評価した．

2．実験

各種有機活物質，カーボン系導電助剤，結着剤（スチレンブタジエンゴム，カルボキシメチルセルロース）を重量比 7.0 : 2.0 : 1.0 で混合し，純水で分散させたスラリーを，Al 集電箔上に塗布した後，乾燥・圧着することで電極を作製した．Mg 有機電池の放電特性を評価するために，作用極に各種有機活物質を含む電極（Φ 16 mm），対極に Mg 金属箔（Φ17 mm），電解液に 1.0 mol･dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$/PC を用いて，二極式セルを作製した．なお，放電試験は，電流密度 5 μA･cm^{-2} の定電流条件で実施した．

3．結果および考察

Figure 1 に，各種有機活物質の分子構造とそれらを用いた Mg 有機電池の放電曲線を示す．低環境負荷材料で構成した Mg 有機電池が放電可能であることを確認した．

TQX の理論容量（6 電子反応）は 418 mAh･g^{-1} であるのに対し，放電容量は 392 mAh･g^{-1} であり，選定した有機活物質の中で，最も大容量を示した．

2,6-DMBQ と 2,5-DMBQ はメトキシ基の位置が異なる構造異性体であり，理論容量（2 電子反応）は共に 319 mAh･g^{-1} であるのに対し，放電容量はそれぞれ 266 mAh･g^{-1}，179 mAh･g^{-1} を示した．また，AQ と PQ はカルボニル基の位置が異なる構造異性体であり，理論容量（2 電子反応）は共に 257 mAh･g^{-1} であるのに対し，放電容量はそれぞれ 244 mAh･g^{-1}，157 mAh･g^{-1} を示した．

以上より，有機活物質の反応電子数および官能基位置が，放電容量に影響を与えた可能性が示唆された．

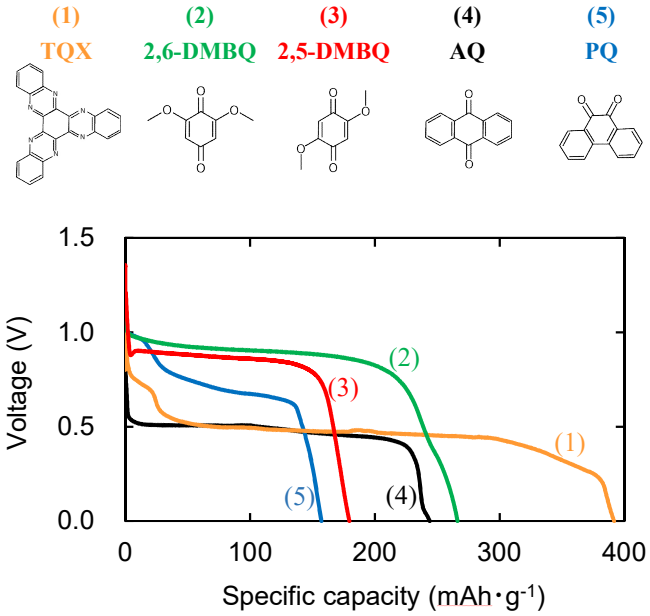


Fig. 1. Molecular structures and discharge curves of TQX, 2,6-DMBQ, 2,5-DMBQ, AQ, and PQ in 1.0 mol・dm^{-3} $Mg(ClO_4)_2$/PC electrolyte with Mg foil as counter electrode under current density of 5 μA･cm^{-2}.

(1) Chengxin Peng *et al.*, *Nat. Energy*, **2**, 17074 (2017).
(2) Hikaru Sano *et al.*, *Chem. Lett.*, **41**, 1594 (2012).
(3) Jan Bitenc *et al.*, *Materials*, **13**, 506 (2020).
(4) Alen Vizintin *et al.*, *ChemSusChem*, **13**, 2328 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルコール液相法による Hollandite 型マンガン酸化物の極小ナノ粒子化とマグネシウム蓄電池正極特性

○飯村玲於奈(M2)[1]，小林 弘明[1]，川﨑栞[1]，本間格[1]（東北大[1]）

Development of ultrasmall hollandite-type manganese oxide by alcohol-liquid-phase process and its application to magnesium rechargeable battery cathode

Reona Iimura,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] Shiori Kawasaki[1], and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

高エネルギー蓄電デバイスとして広く用いられる Li イオン電池(LIB)のエネルギー密度は理論限界に迫っており、近年の不安定化する資源情勢を鑑みると、エネルギーキャリアとして Mg を用いることが有効である。負極に Mg 金属を用いた Mg 蓄電池(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。実用化には様々な課題があり、とりわけ正極材料研究において高電位・高容量化が重要な研究課題である。近年、有望な正極材料候補として剛直なトンネル型構造を有する α-MnO_2 (OMS-2)が注目されている。OMS-2 は $Mn^{4+/3+}$の高電位レドックスを有する材料であり、可逆的な Mg イオンの脱挿入を実現する数少ない酸化物系正極材料である[1]。しかしながら、主流の水熱法やゾル-ゲル法で合成された結晶径の大きな OMS-2 では、Mg イオンの遅い固体内拡散によって室温で出力特性や可逆性低下を引き起こす。そこで、正極活物質のナノ粒子化により固体内拡散距離を低減させることが有効である。過去に我々はアルコール還元法により 5 nm 程度の $MgMn_2O_4$ の合成に成功し、高い出力特性を示すことを見出した[2]。本研究ではさらなる高出力化と可逆性向上を実現すべく、アルコール溶媒系での OMS-2 合成法を新規に開拓し、結晶の溶解再析出を抑制することで極小ナノ粒子化に成功した。そして、水熱法で合成した OMS-2 と比較し、室温条件下の Mg 蓄電池フルセル試験にて優れた出力特性を示した。

２．実験

極小ナノサイズ OMS-2 は以下のアルコール液相法により合成した。$NaMnO_4 \cdot H_2O$ と NH_4Cl を H_2O-CH_3CN 混合液に溶かし、$MnCl_2 \cdot 4H_2O$ の *i*-PrOH 溶液に滴下する。反応溶液を撹拌しながら 1 時間還流処理し、H_2O および EtOH で洗浄後、70℃真空中で一晩乾燥させた。XRD 測定や TEM 観察、比表面積測定などのキャラクタリゼーションにより、得たサンプルの結晶相や粒子径、組成を特定した。サンプル : Acetylene black (AB) : Polyvinylidene difluoride (PVDF) = 7 : 2 : 1 の重量比で混錬し、スラリーを Al 箔に塗工して正極とした。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。

３．結果および考察

Fig. 1(a)に示す XRD 測定より、アルコール液相法で合成した OMS-2 はブロード化した XRD パターンが得られ、水熱法のサンプルと同様に単一相の *tetragonal* 相であった。Fig. 1(b)に示す HR-TEM 像からは、針状結晶の厚みは 15 nm から 4 nm に、長さは 430 nm から 8 nm までに減少し、極小ナノ粒子化に成功したと言える。さらに、比表面積測定よりアルコール液相法の OMS-2 は水熱法のサンプルと比較し、約 2 倍の比表面積を有していることが明らかになった。充放電試験については、アルコール液相法で合成した OMS -2 は室温で過電圧の小さな優れた充放電特性を示し、高レート試験でも動作することが分かった。これは極小ナノ粒子化により、Mg イオンの遅い固体内拡散速度の影響が低減され、活物質の利用率が向上したためと示唆される。当日は、詳細な充放電特性や活物質のグラフェン複合化による電気化学特性の向上についても報告する。

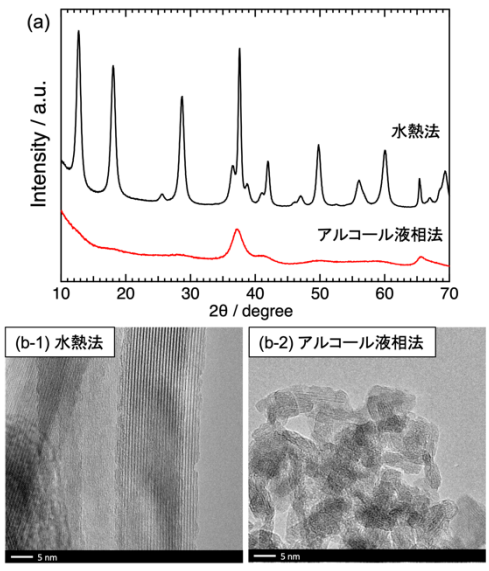


Fig. 1 (a)OMS-2 の XRD 測定結果
(b)OMS-2 の HR-TEM 像

[1] T. Hatakeyama *et al., Chem. Mater.*, **33**, 6983 (2021). [2] H. Kobayashi *et al., RSC Adv.*, **9**, 36434 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マグネシウム二次電池電極材料の探索と電解液の改良

○石田直哉[1]，窪田啓吾[1]，マセセタイタス[1]，坂尾光正[2]（産総研[1]，兵庫県立工技セ[2]）

Exploring Mg rechargeable battery electrode materials and improving electrolytes
Naoya Ishida,[1] Keigo Kubota,[1] Titus Masese,[1]and Mitsumasa Sakao[2] (AIST,[1] Hyogo Pref. Inst. Tech.[2])

１．目的

リチウムイオン電池 (LIB)の代替となる次世代蓄電池の創製に向けて盛んな研究開発が行われている．Mg二次電池は Li^+と Mg^{2+}のイオン半径が近いことから、LIB と類似の材料系を適用して高容量化が期待できるため、次世代蓄電池の一つとして注目されている．高容量 LIB 正極材料の Li_2FeSiO_4 と $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ は、Li^+を脱離して Mg^{2+}を挿入するとそれぞれ 330 mAh/g と 411 mAh/g という LIB を超える高容量を示す[1,2]．一方、Li を含まない酸化物正極材料としては $MgCo_2O_4$ を筆頭とした種々のスピネル型材料が検討されているが、未だ組成域について検討の余地がある．また、約 4 V vs. Mg/Mg^{2+}の高い酸化耐性を示す電解液として $[Mg(G4)][TFSA]_2/PYR_{13}TFSA$ が報告されたが[3]、高い過電圧と高電位における副反応が生じるため改良が必要である．負極の Mg 金属は極めて優れた理論特性を持つが、その実現には可逆的な溶解析出を支援する表面処理が必須と考えられる．そこで本研究は、多元系スピネル正極材料の開発を目的として、その最適な作動環境の解明に向けた電解液の過電圧の低減と Mg 金属の表面処理の検討及び新規負極材料の探索も実施した．

２．実験

スピネル型正極材料は固相法により合成された．電解液は 0.3 M $[Mg(G4)][TFSA]_2/[PYR_{13}][TFSA]$ と KTFSA を添加したものが用いられた．負極は Mg 金属とガリウム処理[4]されたものが用いられた．ホランダイト型 K_xTiO_2 を還元雰囲気で合成した後、酸化処理によって K を脱離することで負極材料とした[5]．各固体試料は XRD と SEM により分析され、電解液はサイクリックボルタンメトリーとインピーダンスで評価された．Mg二次電池の構成は、活物質と導電材を PTFE により Al 集電体へ固定された作用極と、Mg 金属の対極、Ag線を参照極とした三電極式セルである[2]．測定は定電流で、カットオフ電位を参照電位により制御し、90 °C の環境で実施された．

３．結果および考察

組成の異なる $Mg(Fe,Cu,Co)MnO_4$ を充放電した結果、$MgFeMnO_4$[6]の初回放電容量は 220 mAh/g を示した (Fig. 1)．Mg/Mg^{2+}基準で 2 V 未満の低い放電電位であるが、希少な Co を用いずに高容量を実現できる有望な正極材料と考えられる．さらに KTFSA を添加した電解液を用いて充放電した結果、容量は低下したが、充電時の負極の電位が安定する傾向を示した．KTFSA の添加は Mg 金属表面の被膜を均質にする作用があると予想される．Mg 金属表面を溶融ガリウムで処理した結果、XRD より Mg_2Ga_5 の生成が確かめられたが、充放電試験ではガリウム処理の効果はほとんど確認されなかった．ガリウム処理時間を精査する必要があると考えられる．酸化されたホランダイト型 K_xTiO_2 について充放電試験した結果、初回に不可逆な Mg の挿入脱離挙動を示したが、その後は可逆的な特性を示した．微粒子化することで更なる特性の向上が期待される．発表当日は Mn, Fe, Cu, Co, Ni, Cr, Zn を用いた多元系（ハイエントロピー）スピネルの合成と評価についても報告する．

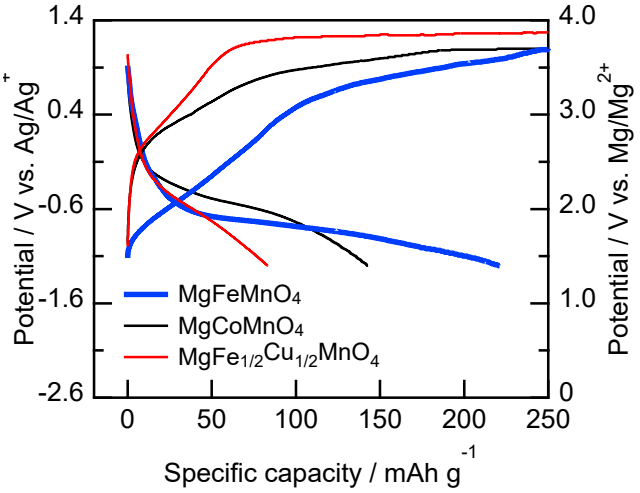


Fig. 1 Discharge and charge curves of $MgFeMnO_4$, $MgCoMnO_4$ and $MgFe_{1/2}Cu_{1/2}MnO_4$ using 0.3 M $[Mg(G4)][TFSA]_2/PYR_{13}TFSA$ electrolyte and Mg-metal anode measured at 90 °C.

(1) Y. Orikasa, T. Masese et al., *Sci Rep.*, **4**, 5622 (2014). (2) N. Ishida, R. Nishigami et al., *Electrochem.*, **89**, 329 (2021). (3) T. Mandai, K. Tatesaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 12100 (2019). (4) C. Pechberty, A. Habopian et al., *J. Mater. Chem. A*, **10**, 12104 (2022). (5) M. Sakao, N. Kijima et al., *Solid State Ionics*, **15**, 22 (2013). (6) N. Matsubara, T. Masese et al., *Inorg. Chem.*, **59**, 17970 (2020).

謝辞：本研究は東京応化科学技術振興財団の助成によって実施されました．関係各位に感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12

座長:小林 弘明(東北大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 11:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[2I07(大会学生会員講演)] マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$の高温・室温における電池特性および結晶・電子構造の組成依存

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

10:30 〜 10:45

[2I08(大会学生会員講演)] Mg二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$系酸化物の第一原理計算を用いた放電過程における安定構造および電子構造解析

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

10:45 〜 11:00

[2I09(大会学生会員講演)] Mg二次電池正極材料$0.3MgCo_{2-x}Mn_xO_4$-$0.7Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$の合成と電池特性、結晶・電子構造の解析

○熊谷 真一[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚人[1]、井手本 康[1] （1. 東京理科大学）

11:00 〜 11:15

[2I10(大会学生会員講演)] $MgMn_2O_4$の Mo,Al表面修飾による正極特性の検討および結晶・電子構造解析

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

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

マグネシウム二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ の高温・室温での電池特性および結晶・電子構造の組成依存

○久保田　寿々，石橋　千晶，北村　尚斗，井手本　康（東理大）

Composition dependence of battery properties and crystal and electronic structures of magnesium secondary battery cathode material $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ at high temperature and room temperature

Suzu Kubota, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1．目的

二電子反応であるマグネシウム二次電池は、次世代電池として注目されている。リチウムイオン電池は正極材料に Ni 置換を行うと高エネルギー密度化するが、マグネシウム二次電池正極材料についても同様な置換を検討してきた。当研究室ではこれまでに Mg 二次電池正極材料としてスピネル型 $MgCo_2O_4$ に Ni，Mn，Al を置換した $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ の Ni,Mn,Al 組成を変化させた試料について、90℃の条件下での電池評価、構造解析について報告してきた[1)]。そこで、本研究では電解液を変えて 25℃、40℃、90℃での異なる温度環境において $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ の電池特性の評価、さらに量子ビームを用いた結晶構造解析を行い、結晶・電子構造を明らかにすることを目的とした。

2．実験

全ての試料は逆共沈法にて合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折及び ICP-AES を用いて相の同定を行った。合成した試料は三極セル（東洋システム(株)）を使用した充放電試験（90℃，参照極：Ag，負極：AZ31，電解液：1.0mol/L $Mg(N(SO_2CF_3)_2)_2$/G3,0.5mol/L $[Mg(G4)][TFSA]_2$ /PYR13TFSA,0.3 mol/L $Mg[Al(HFIP)_4]_2$/G3，セパレーター：glass fiber filter)により評価し、放射光 X 線回折（BL19B2，SPring-8)と中性子回折（BL20，J-PARC)より得られた結果に対してリートベルト法により結晶構造解析を行った。さらに、XAFS 測定（BL14B2，SPring-8)から遷移金属の価数、局所構造について検討した。

3．結果および考察

試料は、$MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ について Co，Ni，Mn，Al の組成比を変化させ合成した。またすべての組成でカーボンコーティングを行った。合成した各試料について粉末 X 線回折を行った結果、立方晶（*Fd*-3*m*)のスピネル型構造に帰属された。ICP-AES より、おおよそ仕込み組成通りであったが、Mg がどの試料でも若干少なくなる傾向を示した。Al 置換体では無置換体と比べて、格子定数がわずかに減少していることが確認できた。これは Al 置換体では、イオン半径の大きな Co の組成を減らし、Al が置換しているためと考えられる。Al 置換体の Rietveld 解析の結果、置換された Al は 16d サイトを占有することが分かった。また Al 置換量を増やすと 8a サイトの Mg が増加し、Ni が減少することが分かった。ここで、酸化耐性の高い $[Mg(G4)][TFSA]_2$/P13TFSA を用いて $MgCo_{0.7}Ni_{0.2}MnAl_{0.1}O_4$ について充放電試験を行った結果、初回放電容量は約 150mAh/g で 2 サイクル以降の充放電容量が増加し、サイクル特性も比較的良好であった(Fig.1)。更に、$Mg[Al(HFIP)_4]_2$/G3 電解液を用いて 40℃、25℃の条件下における充放電試験を行った結、共に初回放電容量は 100mAh/g 以上を示し、15 サイクル以上まで繰り返し充放電が可能であることが明らかになった。XAFS 測定により各遷移金属の充放電過程における価数を検討した結果、初回充放電後には、Co，Mn において価数が低下したことから、Co，Mn は充放電に寄与している事が分かった。この中でも Mn は 4^+から 3^+へともっとも大きな価数変化がみられ、放電に寄与していることが分かった。

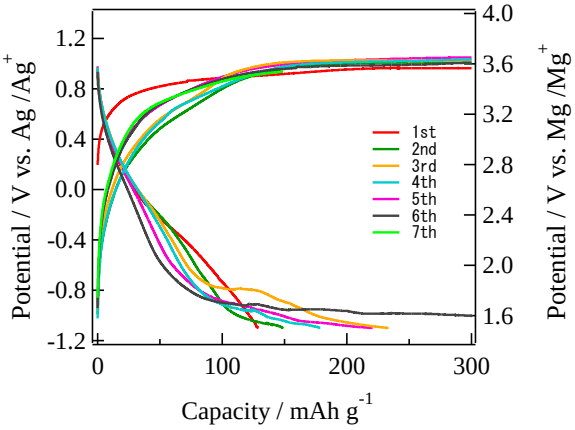


Fig.1　$MgCo_{0.7}Ni_{0.2}MnAl_{0.1}O_4$ の充放電曲線

謝辞　本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1）平田　悠貴，石田　直哉，北村　尚斗，井手本　康，電気化学会第 86 回大会講演要旨集、3020(2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Mg 二次電池正極材料 $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ 系酸化物の第一原理計算を用いた放電過程における安定構造および電子構造解析

○竹内　稜，石橋　千晶，北村　尚斗，井手本　康（東理大理工）

Analysis of Stable Structures and Electronic structure of Spinel $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ after discharge using First-Principle calculation

Ryo Takeuchi,[1] Chiaki Ishibashi,[1] Naoto Kitamura,[1] and Yasushi Idemoto [1] (Tokyo Univ. of Science[1])

１．目的

次世代二次電池として Mg 二次電池はコストが低く、高い体積エネルギー密度を持ち、安全性に優れると期待されている。しかし正極中での Mg イオンの拡散速度が遅いことや Mg イオンの挿入脱離が困難などの問題点があるため、正極材料の探索が必要である。当研究室ではこれまでに、$MgCo_2O_4$ に Ni および Mn を置換することで電池特性が向上することを報告した [1)]。しかし、複数の置換種をもつ非常に複雑な結晶構造であるために実験的手法のみで安定な局所構造を予測することは困難である。そこで、第一原理計算を用いることで充放電前だけでなく充放電時の安定な局所構造まで明らかにすることが可能である [2)]。本研究では、スピネル構造 $MgCo_{2-x-y-z}Ni_xMn_yAl_zO_4$ の充放電過程における安定な局所構造を第一原理計算を用いて明らかにし、電子状態も明らかにすることを目的とする。

２．実験

$MgCo_{0.2}Ni_{0.5}MnAl_zO_4$(z=0, 0.3)の系について第一原理計算を用いて充放電前の局所的な結合に対して電子密度分布を明らかにし、放電時の構造変化と Al 置換の影響について検討した。また、充放電前の安定構造の空孔サイトへ Mg を挿入するモデルを作成し構造緩和計算を行うことで、放電時における安定な局所構造を探索した。さらに、部分状態密度(DOS)計算を行い、電子状態について検討も行った。Al 置換量 z=0.3 のものを Al 置換体、z=0 のものを無置換体と以下に示す。

３．結果および考察

Al 置換体および無置換体の 1 サイクル放電時の初期構造は、充放電前の局所構造(2×1×1 スーパーセル)中の空孔である 6 配位の 16c サイトに Mg を 6 個挿入（Mg 挿入量 0.375）して作成した。Fig.1 に Al 置換体および無置換体の放電時の構造緩和計算後の安定構造を示す。図中の丸で囲った Mg が挿入したもの、点線の丸が、構造緩和計算後に空孔となった 8a サイトである。充放電前はスピネル型の結晶構造であったのに対して、放電後では 4 配位の 8a サイトが空孔になり、空孔であった 16c サイトに Mg が占有され、岩塩型に変化していることが明らかになった。8a サイトと 16c サイトは互いに距離が近く、16c サイトに Mg が挿入されることで 8a サイトの原子が他の空孔 16c サイトへ連鎖的に移動するために構造変化が生じる。特に、構造変化が大きなモデルでは安定な構造となる傾向がみられた。また、Al 置換体は無置換体よりも Mg が 8a サイトに残存しており、無置換体では 8a サイトの Co が空孔へ移動することができず、構造全体の変化量は Al 置換体よりも少ないことが明らかになった。DOS 計算の結果、Co、Mn は充放電前の部分状態密度と比較して、Co は 2.6 価から 2 価に、Mn はかなり 3 価に寄る結果となることが確認された。Ni に関しては、大きな変化は見られず価数変化が起きていないことも確認された。よって、本研究において決定された Fig.1 のモデルは妥当なものであると考えられる。

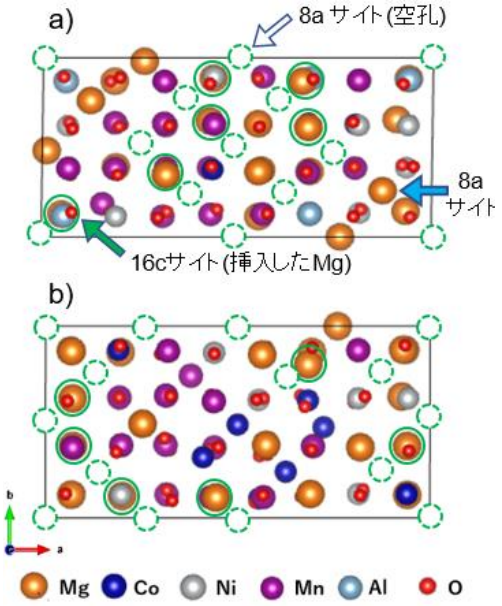


Fig.1 放電時における a) Al 置換体および b) 無置換体の構造緩和計算後の局所構造

謝辞 本研究の一部は先端的低炭素技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。また、本研究は科学研究費助成事業（20K15382）の助成を受けて実施されています。

参考文献

1)平田　悠貴,井手本　康　他，電気化学会第 86 回大会講演要旨集、3O20(2019)
2)C. Ishibashi, et al., *J. Mater. Sci.*,**55**, 13852-13870 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Mg 二次電池正極材料 $0.3MgCo_{2-x}Mn_xO_4$–$0.7Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の合成と電池特性、結晶・電子構造の解析

○熊谷　真一，石橋　千晶，北村 尚斗，井手本 康（東理大理工）

Crystal and Electronic Structure Analysis and Battery Properties of $0.3MgCo_{2-x}Mn_xO_4$-$0.7Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ as Cathode Materials for Mg Secondary Battery

Shinichi Kumagai, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

1．目的

現在 Li 電池は広く利用されているが、更なる高容量な電池材料が必要である。Mg 金属を用いた Mg 二次電池は、多価カチオン持ち高い安全性をもつ次世代二次電池として期待されている。当研究室では、これまでに放電容量が高いスピネル型 $MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$[1]とサイクル特性が良い $Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$[2]の固溶体である $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-$(1-\alpha)Mg(Mg_{0.33}V_{1.57}Ni_{0.1})O_4$ の合成に成功し、固溶比が α=0.3 のときに初回放電容量と容量維持率が最も高いことがすでに報告されている[3]。また、これまでに既報[1),2)]で充放電特性に変化がみられた Mn の置換量を増加した試料 (Mn 置換量 x=0.6)を合成した結果、放電容量が増加したことを報告した。そこで、本研究では Ni の置換量を増加した新規材料 $0.3MgCo_{2-x}Mn_xO_4$-$0.7Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$(x=0.6, y=0.15)の合成を行った。また合成した試料についての電池特性の評価を行い、さらに放射光 X 線回折を用いて結晶・電子構造の観点から電池特性との関係を解明することを目的とする。

2．実験

試料は逆共沈法を用いて合成した。更に、ボールミルを行い 500℃で本焼することにより $0.3MgCo_{2-x}Mn_xO_4$-$0.7Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ (x=0.6, y=0.1) (x=0.6, y=0.15)を得た。上記の得られた試料について粉末 X 線回折による相の同定、ICP-AES によ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った。また、放射光 X 線回折 (BL19B2 , SPring-8)を測定し、Rietveld 法により結晶構造解析を、MEM により電子密度分布の解析を行った。更に、XAFS(BL14B2, SPring-8)により遷移金属元素の価数を検討した。また、充放電後の電極についても放射光 X 線回折測定を用いて結晶・電子構造解析を行った。

3. 結果および考察

得られた試料について粉末 X 線回折測定より、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た。Fig.1 に x=0.6, y=0.1 の充放電試験の結果を示す。これより、試料の初回放電容量が約 220mAh/g であり、サイクルを重ねると初回放電よりも容量が徐々に増加し、10 サイクルでは 250mAh/g に達した。さらに 22 サイクルまではサイクル特性の良い充放電曲線が得られた。y=0.15 では、初回放電で 280mAh/g の良好な結果が得られ、40℃においても可逆的な充放電挙動がみられた。また、放射光 X 線回折測定による平均構造解析を行った結果、Mg 拡散に寄与する 8a サイトには Mg と Co, Mn, Ni が含まれるカチオンミキシングが生じていることが明らかになり、同時に V は 16d サイトのみに配位する傾向がみられた.y=0.1 の充放電後での結晶構造変化を検討したところ、5th 放電後でスピネル相：岩塩相=0.44：0.56 の結晶構造変化が確認され、スピネル-岩塩の可逆的な相転移が起こり、これがサイクル特性向上の要因と考えられる。

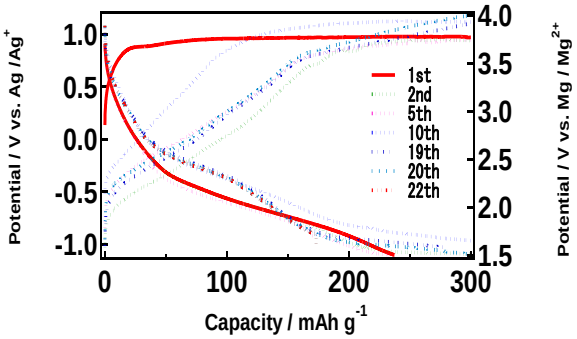


Fig.1 Charge and discharge curves of $0.3MgCo_{2-x}Mn_xO_4$-$0.7Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ (x=0.6, y=0.1) at 90°C, (Electrolyte:[Mg(G4)][TFSA]$_2$/ P13TFSA)

謝辞　本研究の一部は先端的低炭素化技術開発(ALCA-SPRING)の援助で実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

1)Y. Idemoto, et al., *J. Power Sources*, **482,** 228920 (2021).
2) Y. Idemoto, et al., *J. Power Sources*, **455**, 227962 (2020).
3) Y. Idemoto, et al., *Electochemistry*.21-00123(2021),

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$MgMn_2O_4$ の Mo,Al 表面修飾による正極特性の検討および結晶・電子構造解析

○乗竹　諒，北村　尚斗，石橋　千晶，井手本　康（東理大理工）

Study of positive electrode properties of $MgMn_2O_4$ with Mo and Al surface modification and crystal and electronic structure analysis

Ryo Noritake, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

リチウムイオン電池は小型モバイル機器用電源から電気自動車まで幅広く利用されているが、エネルギー密度やコスト、安全面など様々な問題点を抱えている。これらの問題点を解決するため、ポストリチウムイオン電池の開発が検討されており、近年、特に注目されているのがマグネシウム二次電池である。Mg は地殻中に多く存在することや空気中で安定であること、さらに二価カチオンであるので高い体積エネルギー密度を示すことなどから、Mg を負極として用いたマグネシウム二次電池は高性能な次世代電池として注目されている。しかし、マグネシウムイオンが 2 価であるため固体内での拡散が困難であり、新規正極材料の探索が必要である。そこで本研究では、新規正極材料の母体物質としてスピネル型正極材料の $MgMn_2O_4$ (MMO) に注目した。先行研究では、MMO は約 200 mAh/g の高い放電容量を示しているが [1]、サイクル特性が維持できないことが問題点として挙げられる。この問題を改善するため、当研究室では MMO に対して Zr 化合物を表面修飾し、電極特性の改善に成功している [2]。本研究では新たに Mo, Al 表面修飾による MMO の正極特性の改善を試みるとともに、放射光 X 線や中性子回折を用いて結晶・電子構造を詳細に解析した。

２．実験

MMO の合成は、硝酸マグネシウム水溶液と硝酸マンガン水溶液を用いた逆共沈法により行った。合成した試料を$(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 水溶液に加えて撹拌した後、乾燥・焼成することにより Mo 化合物を表面修飾した。同様にアルミニウムイソプロポキシドを用いて Al 化合物を表面修飾した。粉末 X 線回折測定により相の同定と格子定数の算出を用い、ICP 発光分光分析(ICP-AES)により金属成分の組成を評価した。また、試料の平均粒径は粒度分布測定装置を用いて測定した。また、正極特性は放充電試験により 90℃で評価した。表面修飾のプロセスが結晶・電子構造に及ぼす影響を詳細に検討するため、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)及び中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)より得られたデータを用いて、Rietveld 法により結晶構造解析を、最大エントロピー法(MEM)により電子密度分布の解析を行った。各金属の価数と局所構造を検討するため、XAFS 測定(BL01B1, SPring-8)により XANES 及び EXAFS 解析を行った。

３．結果および考察

MMO と表面修飾後の試料について粉末 X 線回折測定を行った結果、主要なピークは正方晶($I4_1/amd$)のスピネル型構造に帰属され、表面修飾後においても正方晶のスピネル型構造を保持していることが分かった。ICP-AES の結果、概ね組成は制御できていた。放充電試験を行った結果、Mo 表面修飾後は、3 サイクル目においても約 150 mAh/g の放電・充電容量を示し、正極特性が改善する傾向が見られた。得られた試料について放射光 X 線回折や中性子回折を用いて Rietveld 解析を行った結果、表面修飾により MnO_6 八面体歪みが緩和されることが明らかになった。また、XAFS 測定により、表面修飾前後で Mn の価数が減少していることが明らかになった。これらの結果は、表面修飾のプロセスが MMO の結晶・電子構造にも影響を及ぼしていることを示唆している。また、EXAFS 解析から表面修飾後に Mo, Al が四面体サイトを占有し、歪みを緩和している可能性が考えられた。

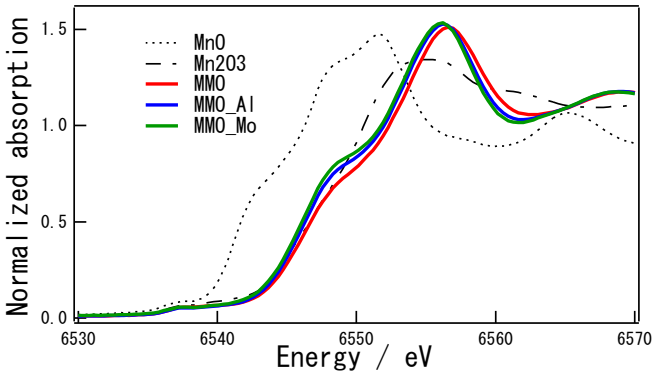


Fig. 1 XANES spectra at Mn K-edge of MMO, Al-modified MMO, and Mo-modified MMO.

1) S. Okamoto et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).
2) N. Kitamura et al., *ACS Omega*, **7**, 46494 (2022).

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

座長:山田 裕貴(大阪大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 08:45 ～ 09:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I01(大会学生会員講演)] 有機電解液中における黒鉛電極に対するフッ化物イオン種の挿入脱離挙動

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

08:45 ～ 09:00

[3I02(一般講演)] フッ化/脱フッ化反応を用いた新型デュアルカーボン電池の開発

○李 昌熹[1]、伊藤 優汰[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. 京都大学、2. ダイキン工業株式会社）

09:00 ～ 09:15

[3I03(一般講演)] Li^+/F^-または Mg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液の電気伝導率測定による溶液内平衡解析

○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）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

有機電解液中における黒鉛電極に対するフッ化物イオン種の挿入脱離挙動

○伊藤優汰[1]，李 昌熹[1]，宮原 雄人[1]，宮崎 晃平[1]，安部 武志[1] (京大[1])

Intercalation/De-intercalation Behavior of Fluoride Anions into/from Graphite Electrode in an Organic Electrolyte

Yuta Ito,[1] Changhee Lee,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

黒鉛層間に化学種が挿入することで黒鉛層間化合物（Graphite Intercalation Compounds, GICs）が形成する．充電時にカチオンとアニオンを、黒鉛負極と黒鉛正極に挿入させる二次電池はデュアル黒鉛電池と呼ばれ、資源的に有利で安価な二次電池構築の観点から、多数のイオンの組み合わせで研究されてきた．[1] 中でもフッ化物イオンは最も小さいイオン半径をもち、酸化還元電位が 2.87 V （vs. 標準水素電極）と最も安定なアニオンであり、黒鉛正極反応に利用した場合に非常に大きな容量や電池電圧、つまりエネルギーを蓄積できると考えられる．過去に HF_2^-の可逆的な挿入脱離が報告されたが、電解質であるフッ化水素酸の毒性が非常に高いという問題があった．[2] また、ホウ素系アニオンレセプターによって解離させた LiF を含有した有機電解液において、フッ化物イオンとアニオンレセプターの錯体の共挿入・脱離反応が報告された．[3] この系では錯体のサイズが大きいことが要因で、容量が小さかった．そこで我々は毒性が低く、フッ化物イオンを単独で挿入・脱離可能な系の探索のため、アニオンレセプターを用いない希薄な有機電解液を利用し、フッ化物イオン種の挿入脱離挙動を調べることを目的とした．

２．実験

アニオン挿入を進行させ、黒鉛電極の表面の構造を調べる目的で 5.0 V（vs. Li^+/Li）のクロノアンペロメトリー測定中に *Operando* Raman 分光測定を行った．電気化学セルには *Operando* Raman 測定専用の 3 極式セルを使用した. セルは Ar 雰囲気のグローブボックス内で組み立て、セル内部が大気暴露しないように密閉した. Raman 測定装置は T64000（HORIBA, Ltd.）を使用し、レーザーは波長 515 nm の半導体レーザーを励起光とした固体レーザー Cobolt 04-01 Fandango™（CVI Melles Griot）を使用した．高配向性熱分解黒鉛（HOPG）を厚さ 0.2 mm 以下に分割し、表面をスコッチテープで劈開して SUS304 製の電極ホルダーに固定して作用極とした．電極ホルダーに固定した HOPG に対してレーザーがテンパックスガラス製の窓を透過して照射される構造になっている．対極と参照極には金属 Li を Ni 線に担持させて使用した．電解質は炭酸プロピレン（Propylene Carbonate, PC, キシダ化学）と炭酸エチルメチル（Ethyl Methyl Carbonate, EMC, キシダ化学）を体積比 1:1 で混合した溶媒に、LiF（Sigma Aldrich）を 0.1 mol dm^{-3} に相当する分量を混合させて調整した．

３．結果および考察

Fig.は 5.0 V のクロノアンペロメトリー測定中に取得した *Operando* Raman スペクトルの一例である． スペクトル A は酸化を行う前の HOPG から得たものであり、黒鉛層中の炭素面内伸縮振動に由来する G バンドと呼ばれるピーク（1580 cm^{-1}）が観測された．B のスペクトルからは 1600 cm^{-1} 付近に新たなピークが出現した．このピークはアニオンと隣接した黒鉛層のGバンドに起因する．[4] つまり酸化した HOPG 電極にアニオンが挿入したことを反映しており、挿入種はフッ化物イオン種であると推察される．スペクトル C では 2 種ピーク強度比が 2:1 であったため、フッ化物イオン種の間にある黒鉛の枚数が 6 枚となっている stage 6 構造の GICs が生成していることが示唆された．

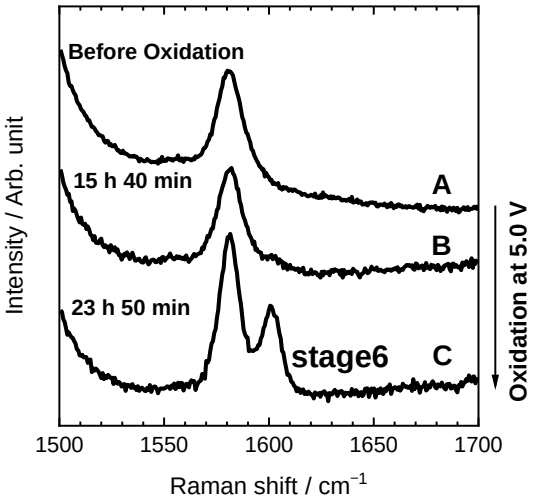


Fig. *Operando* Raman spectra of HOPG obtained during oxidation at 5.0 V (vs. Li^+/Li) in sat. LiF / PC + EMC (1/1 vol.).

(1) H. Fan *et al.*, *Solid State Ionics*, **300**, 169 (2017).
(2) Y. Matsuo *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **185**, 36 (2016).
(3) W. C. West *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A929 (2007)
(4) M. Dresselhaus *et al.*, *Adv. Phys.*, **30**, 139 (1981).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ化/脱フッ化反応を用いた新型デュアルカーボン電池の開発

○李 昌熹[1]，伊藤 優汰[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]
（京都大学[1]，ダイキン工業株式会社[2]）

Development of Dual-Carbon Batteries Using Fluorination/De-fluorination Reactions
Changhee Lee,[1] Yuta Ito,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Shigeaki Yamazaki,[2] Takaya Yamada,[2] Kentaro Hiraga,[2] and Takeshi Abe[1] (Kyoto Univ.,[1] Daikin Industries Ltd.[2])

１．目的

デュアルカーボン電池（Dual carbon battery; DCB）は両電極に値段が安く，電気化学特性が優れるカーボン材料を用いるため，現行のリチウムイオン電池（Lithium ion battery; LIB）を超える低価格･高性能新型二次電池として注目されている．しかし，リチウムカチオンのみを電荷担体として用いる LIB とは異なり，DCB では充電時に電解質中におけるカチオンとアニオンがそれぞれ負極と正極に吸蔵することから，電解質の濃度が大きく変化し，さらに充放電容量が大型アニオンの吸蔵量に依存するという欠点を有している．

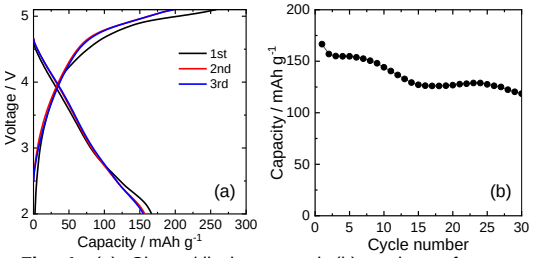


Fig. 1. (a) Charge/discharge and (b) cycle performance results of graphite/EDF-$CF_{0.52}$ DCB cells in 1 mol dm^{-3} $LiPF_4$/ethylene carbonate + dimethyl carbonate (1:1 v/v) during 50 cycles at ±200 mA g^{-1} constant current densities with a voltage range of 2.0−5.1 V.

一方，フッ素アニオン（F^-）は相対原子質量が軽く，イオン半径が小さいことだけでなく，電気陰性度が高いため，フッ化/脱フッ化反応を利用する二次電池は高エネルギー密度を有することができると期待されている．我々の先行研究によるとフッ化黒鉛化合物（Graphite fluoride; GF）正極/リチウムイオン液体電解質システムでは，初放電の間にフッ化リチウムが生じ，それを F^-源として用いることで電気化学的フッ化/脱フッ化反応を可逆的に起こすことができるということが分かった [1]．このことから，本研究では電気化学的に脱フッ化された GF（Electrochemically de-fluorinated GF; EDF-GF）を DCB 用正極として用い，現行の LIB 用黒鉛負極と組み合わせることで上記の DCB の問題を解決する新型 DCB を開発することを目指す．

２．実験

EDF-GF は $CF_{0.52}$ や $CF_{1.0}$（ダイキン工業製）の合剤電極とリチウム金属をそれぞれ作用極と対極に用いる二極式セルで電気化学的に放電させることで作製された（それぞれ EDF-$CF_{0.52}$ と EDF-$CF_{1.0}$ と称する）．また，DCB フルセルの電気化学的特性評価は黒鉛（SNO15）を負極，EDF-GF を正極に用い，様々な濃度のリチウムイオン有機系電解液を電解質として用いる二極式セルで行われた．さらに，本システムの電気化学的メカニズムを究明するために，*in situ* 又は *ex situ* ラマン分光，X 線回折（X-ray diffraction; XRD），X 線光電子分光（X-ray photoelectron spectroscopy; XPS）測定などが適用された．

３．結果および考察

まず，EDF-$CF_{0.52}$ に基づく DCB の充放電曲線を見ると（Fig. 1a），171 mAh g^{-1} の初期可逆容量を示し，従来の DCB と比べて優れる可逆容量を有していることが分かった．それは F^-のイオンサイズが小さく，多量の F^-アニオンが吸蔵脱離されることができることに由来すると考えられる．さらに，XRD，XPS，ラマン分光分析などの結果からは，黒鉛負極側では Li^+の挿入脱離反応が，EDF-$CF_{0.52}$ 正極では F^-の吸蔵脱離反応が起こることが示唆され，目的とした DCB が構築されたことが分かった．しかし，サイクル寿命特性においては，30 サイクル後 71.1%の容量維持率が得られ（Fig. 1b），従来の LIB や DCB よりも悪いことが分かった．それは炭素電極におけるフッ化/脱フッ化反応が相対的に高い電位で起こるため、EDF-$CF_{0.52}$ 正極側で電解質酸化分解反応が発生することで Li^+が消費され，さらにフッ化リチウムが EDF-$CF_{0.52}$ 正極から損失されることで F^-源が無くなることに起因すると考えられる．このことから，さらにサイクル寿命特性を向上させるために濃厚電解質及び $CF_{0.52}$ より高いフッ素含有量を有する EDF-$CF_{1.0}$ を適用した結果，サイクル寿命などの電気化学特性がかなり向上されることが明確に観察された．それは高い塩濃度による電解質分解反応及びフッ化リチウム損失の抑制や高いフッ素含有量による過量のフッ化リチウムの生成などに起因すると考えられる．

(1) Y. Ito, C. Lee, Y. Miyahara, S. Yamazaki, T. Yamada, K. Hiraga, T. Abe, K. Miyazaki, *Chem. Mater.* **34**, 8711 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li^+/F^-またはMg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液の電気伝導率測定による溶液内平衡解析

○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]，京大産連本部[2]）

Conductometric Analysis of Ion Equilibrium in Li^+/F^- and Mg^{2+}/F^- Hybrid Electrolyte Solutions
Yuko Yokoyama,[1,2] Mitsuo Kawasaki,[2] Takeshi Abe,[1,2] and Kenji Kano[2] (Kyoto Univ. Grad. Eng.,[1] Kyoto Univ. SACI.[2])

１．目的

フッ化物シャトル電池（FSBs）は現行のリチウムイオン電池を凌駕するエネルギー密度を持つ次世代蓄電池として、電気自動車の航続距離を飛躍的に向上させることが期待されている。FSBs は金属のフッ化脱フッ化反応を電池反応とし、電解液中のフッ化物イオンが電極間をシャトルすることで動作する。しかし、フッ化物塩は有機溶媒に難溶性であることが多く、電解液の選択肢が狭いことが問題である。川﨑らは、γ-butyrolactone（GBL）に難溶性である CsF 塩が、過剰量のLi^+またはMg^{2+}カチオンの共存下では特異的に溶解することを見出した。また、このLi^+/F^-またはMg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液が FSBs に適用可能であることを確認している[1]。そこで、その溶存状態を詳細に調べるため、電気伝導度測定を行って溶存イオン種の解析を行った。LiF やMgF_2の沈殿平衡と、Li_2F^+やLiF_2^-の三重イオン生成平衡またはMgF^+の会合イオン生成平衡の両方を考慮することで滴定曲線を解析した。得られたそれぞれの平衡定数より、仕込みのモル比$n_{F,t}/n_{Li,t}$や$n_{F,t}/n_{Mg,t}$の任意の範囲では沈殿が生じないことが示唆された。

２．実験

100 倍希釈のLi^+/F^-ハイブリッド電解液（0.125 mM (M ≡ mol dm^{-3}) CsF + 7.5 mM Lithium bis(fluorosulfonyl)-imide (LiFSA)の GBL 溶液）もしくは、5 mM Magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide（$Mg(TFSA)_2$）の GBL 溶液に 50 mM CsF/GBL を滴定しながら電気伝導率測定を行った。測定には Pt 板を電極とした 2 極式のセルを用い、予め KCl 水溶液を用いてセル定数（1.4 cm^{-1}）を求めた。電気伝導率の測定には AC インピーダンス法（印加電位: 0 ± 50 mV、測定周波数: 1×10^6~10 Hz）を用いた。すべての測定は Ar 雰囲気のグローブボックス内で 30°C 恒温条件で行った。また、電解液中のイオンのモルイオン伝導率を求めるため、LiFSA. LiTFSA, CsTFSA, CsF, $Mg(TFSA)_2$の各 GBL 溶液について電気伝導率の濃度依存性を求め、また LiFSA/GBL を用いてカチオン輸率$t_+ = 0.36$を Bruce and Vincent method[2] より算出した。

３．結果および考察

電気伝導率（κ）は溶液中の各イオンのモルイオン伝導率（λ）とイオンの平衡濃度（c）を用いて$\kappa = \sum c\lambda$と表せる。λは濃度に依存した値であり、測定した各濃度の塩のモル伝導率（Λ）とt_+を用いて求めた。このとき、Λは Kohlrausch の平方根則に従うと仮定した。また、Li^+/F^-ハイブリッド電解液においては、以下の三重イオン生成反応が起こると考え、そこに沈殿平衡の有無を考慮したうえでcを算出した。

（三重イオン生成平衡）：$2Li^+ + F^- \rightleftharpoons Li_2F^+,\ K_T$

$Li^+ + 2F^- \rightleftharpoons LiF_2^-,\ K_T$

（沈殿平衡）：$Li^+ + F^- \rightleftharpoons LiF\downarrow,\ K_{SP}$

計算により得られたκを平衡定数K_{SP}, K_Tおよび三重イオンのモルイオン伝導率をパラメータとして実験値にフィッティングした（Fig. 1）。得られたK_{SP}, K_Tの値より、滴定中における各イオンの濃度プロファイルを求めることができ、$n_{F,t}/n_{Li,t} < 0.3$および$4 < n_{F,t}/n_{Li,t}$の範囲においては LiF の沈殿が生じないことが示唆された。同様の解析をMg^{2+}/F^-ハイブリッド電解液についても行い、$n_{F,t}/n_{Mg,t} < 0.8$のときにMgF_2の沈殿が生じないことが示唆された。

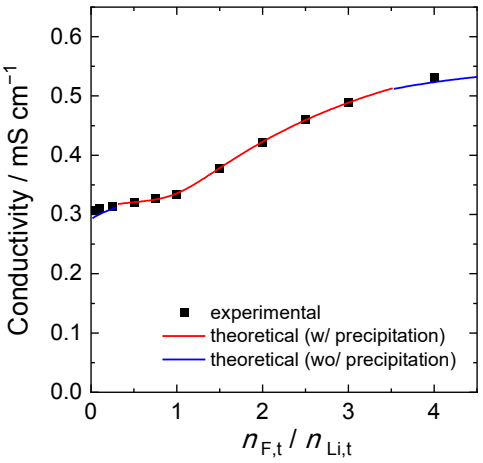


Fig. 1 Experimental results of the conductometric titration of the diluted Li^+/F^- hybrid electrolyte solution with the CsF/GBL (square dots). The red and blue lines show fitting results with a model that accounts for triple ions and precipitation.

(1) M. Kawasaki, K. Morigaki, G. Kano, H. Nakamoto, R. Takekawa, J. Kawamura, T. Minato, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 010529 (2021).
(2) P. G. Bruce and C. A. Vincent, *J. electroanal. chem. interfacial electrochem.* **225**, 1 (1987).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14

座長:西尾 和記(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:30 〜 10:15 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I04(大会学生会員講演)] フッ化物シャトル電池用非水系電解液を用いたアルミニウム負極の電気化学的挙動

〇稲葉 蓮太郎[1]、坂本 遼[2]、住友 俊介[2]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大産官学）

09:30 〜 09:45

[3I05(学生講演)] 高分子固体電解質を用いた全固体型 F^-シャトル電池の開発

〇高橋 圭太朗[1]、岡部 裕海[1]、森田 紗希[1]、日野上 麗子[2]、安部 武志[3]、関 志朗[1]（1. 工学院大学大学院　工学研究科　化学応用学専攻、2. 京都大学　産官学連携本部、3. 京都大学大学院　工学研究科　物質エネルギー化学専攻）

09:45 〜 10:00

[3I06(大会学生会員講演)] 多環芳香族炭化水素材料へのフッ化物イオン挿入脱離の検討

〇橋本 啓佑[1]、猪石 篤[1]、岡田 重人[1]、栄部 比夏里[1,2]、アルブレヒト 建[1] （1. 九州大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

フッ化物シャトル電池用非水系電解液を用いたアルミニウム負極の電気化学的挙動

○稲葉蓮太郎[1]，坂本遼[2]，住友俊介[2]，李昌熹[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]
（京大院工[1]，京大産官学[2]）

Electrochemical Behavior of Aluminum Negative Electrode with Non-Aqueous Electrolyte for Fluoride Shuttle Batteries

Rentaro Inaba,[1] Ryo Sakamoto,[2] Shunsuke Sumitomo,[2] Changhee Lee,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1] (Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] SACI, Kyoto Univ.[2])

1．目的

フッ化物シャトル電池（FSB）は金属および金属フッ化物のフッ化／脱フッ化反応に基づいた電池系であり、リチウムイオン電池を超える理論エネルギー密度を有している [1]。FSB では固体電解質を用いる全固体 FSB と電解液を用いる液系 FSB が提案されているが、高イオン伝導性の電解液を用いる液系 FSB は室温動作の点において優れている。これまで報告された液系 FSB では、BiF_3、PbF_2 や CuF_2 などの比較的作動電位の高い電極材料に関する報告がほとんどであり、低い作動電位を有する電極材料が可逆的にフッ化／脱フッ化反応を示した報告例はほとんどない。負極材料候補である Al 金属は、フッ化／脱フッ化反応が−2.1 V（vs. S.H.E.）と低く、2980 mAh g^{-1} の高い理論容量を示す魅力的な材料である。本研究では、溶解性の高い第四級アンモニウムカチオンとフッ化物イオンからなる塩を還元安定性に優れる *N,N*-dimethylformamide（DMF）に溶解させた非水系電解液を用い、Al 負極の電気化学的挙動を明らかにすることを目的とした。

2．実験

電解液として *N,N,N*-trimethyl-*N*-neopentylammonium fluoride（Np_1F）を DMF に 50 mmol kg^{-1} 溶解させたものを用いた。電気化学測定には三極式セルを使用し、作用極には Al 金属、対極には Pt メッシュ、参照極にはダブルジャンクション型 Ag/Ag^+電極を用いた。電気化学測定として、−1.0 V から−3.0 V の範囲でサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を 1.0 mV s^{-1} の走査速度で 60 ºC にて行った。また、−2.5 V の電位で 10 時間保持した Al 電極について XPS 測定と SEM 観察を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に得られた CV 曲線を示しており、1 サイクル目に−2.5 V 付近に酸化ピークが観測された。この酸化ピークにおける反応を明らかにするため、–2.5 V で定電位保持した後の Al 電極の XPS 分析を行った。得られた F 1s の XPS スペクトルから 687 eV 付近と 689 eV 付近にそれぞれピークが観測された（Fig. 2）。前者のピークは AlF_3 に帰属され、後者は数秒の Ar^+エッチングにより消失したことから Al 電極表面に残存した電解液由来の成分と考えられる。XPS 分析結果から、CV で見られた酸化ピークでは Al のフッ化反応が進行することが明らかになった。一方で、定電位保持後の Al 電極の SEM 観察を行った結果、数〜数十μm の孔が多数観測され、Al 金属のフッ化反応に加えて電解液中への Al^{3+}の酸化溶出が進行することが示唆された。

当日は電解液への金属溶出の抑制を目的として、Al 電極表面をフッ化物イオン伝導体で被覆した試みについても報告する。

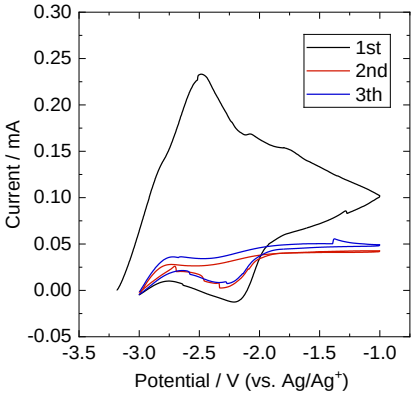


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Al electrode in 50 mmol kg^{-1} Np_1F/DMF.

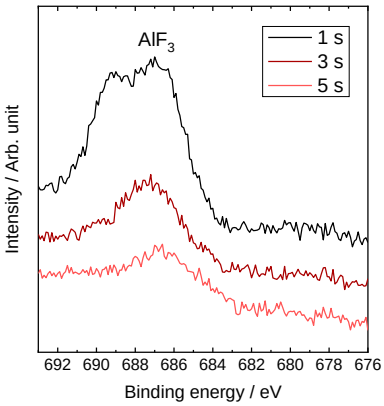


Fig. 2. XPS spectra of F 1s of Al electrode after oxidation at −2.5 V for 10 h as a function of Ar^+ sputtering time.

謝辞

本研究の一部は NEDO の電気自動車用革新型蓄電池開発（JPNP21006）にて行われた。

(1) M. A. Reddy and M. Fitcher, *J. Mater. Chem.* **21**, 17009 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高分子固体電解質を用いた全固体型 F⁻シャトル電池の開発

○高橋圭太朗[1]，岡部祐海[1]、森田紗希[1]、日野上麗子[2]、安部武志[3]、関志朗[1]
（工学院大院工[1]，京都大産官学連携本部[2]，京都大院工[3]）

Development of All-Solid-State F⁻ Shuttle Batteries with Polymer Solid Electrolytes

Keitaro Takahashi[1], Yuna Okabe[1], Morita Saki[1], Reiko Hinogami[2], Takeshi Abe[3], Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.,[1] Kyoto Univ. Office of Society Academia Collaboration for Innovation,[2] Kyoto Univ. [3])

１．目的

近年、従来の Li イオン電池に代わる電池システムとして、F⁻を反応イオン種として充放電反応を行うフッ化物シャトル電池(FSB ; Fluoride shuttle batteries)が極めて高いエネルギー密度が期待できる革新蓄電池として注目されている[1]。FSB は電極材料の選択により、多くの場合で多電子反応を利用できるため、2500 Wh kg^{-1} の理論エネルギー密度が見込まれる。本研究では、この FSB の電解質として PEO 系高分子固体電解質の適用を提案する。一般的に、PEO 系高分子固体電解質はエーテル基とカチオンのイオン-双極子相互作用により、電解質塩を解離させ、高分子鎖のセグメント運動によりイオン伝導が発現する。また、一般的な PEO 系高分子固体電解質はカチオン輸率が 0.1[-]程度と低いことが知られ、言い換えるとアニオン輸率が非常に高い特徴を有するため、FSB 用電解質への優位性が期待された。我々は、アニオン輸率が 0.8[-]の F⁻伝導高分子固体電解質を報告している[2]。金属フッ化物塩は固有の高い結晶エンタルピーから、PEO 系高分子固体電解質には難溶性であるため、選択的にアニオンをトラップし、塩解離を促進するアニオンアクセプター(AA)添加が必須であった。そのため、この全固体型 FSB 作動に有効な AA 種の検討を行った。加えて、F⁻伝導性を有する無機固体電解質($Ce_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$、$Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$)を複相化させた複相固体電解質の検討も行った。AA 種の最適化及び、複相固体電解質の適用により全固体型 FSB の動作実証を目的とした。

２．実験

F⁻伝導高分子固体電解質の調製として、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で、ポリエーテル系高分子(P(EO/PO=80/20))、電解質塩(NaF,LiF)、AA(2,4,6-trimethoxyboroxine($C_3H_9B_3O_6$:TMBX)、2,4,6-triphenylboroxin ($C_{18}H_{15}B_3O_3$:TPBX)、tris(2-cyanoethyl)Borate ($C_9H_{12}BN_3O_3$:TCBO))、光重合開始剤(DMPA)をそれぞれ撹拌、溶解させ、ガラス板にキャスト後、UV 照射によって F⁻伝導性高分子固体電解質膜を得た。この電解質組成は [Na]/[O] = 0.04、NaF : AA = 1 : 1 として調製した。作製した F⁻伝導高分子固体電解質は CV-LSV 測定により、AA 種の検討を行った。電極作製として、P(EO/MEEGE)=0.88/0.12 に NaF、$C_{18}H_{15}B_3O_3$、AN を調製しバインダー溶液を得た。負極として $PbSnF_4$(活物質):アセチレンブラック(AB):バインダー = 41 : 19 : 40 (wt%)、正極として Ag(活物質):AB :バインダー = 55 : 10 : 35 (wt%)の組成で混合し、作製したスラリーを Al 箔(正極)、Cu 箔(負極)上にそれぞれ塗布乾燥し、溶媒を留去した。その後、ϕ16 mm に打ち抜き、圧着することで、正負極をそれぞれ作製した。電解質には、AA 種として、TPBX を用いた電解質を適用した。作製した電極、電解質はコイン型セルに封入し、FSB を作製し、熱処理(60ºC, 2day)後、定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1(a)に各 AA を用いた F⁻伝導性電解質の CV-LSV 測定の結果を示す。検討した AA 種において、TPBX は Na の析出・溶解に伴う酸化・還元電流が確認され、また酸化分解が少ないことを確認し、これを用いて全固体 FSB を作製した。Fig.1(b) に作製した高分子型全固体 FSB の 60℃における充放電曲線を示す。$PbSnF_4$ 正極の理論容量は 267 $mAhg^{-1}$ であるが、その約 60%である 161 mAh g^{-1} の放電容量を発現し、明確な充放電反応を確認した。

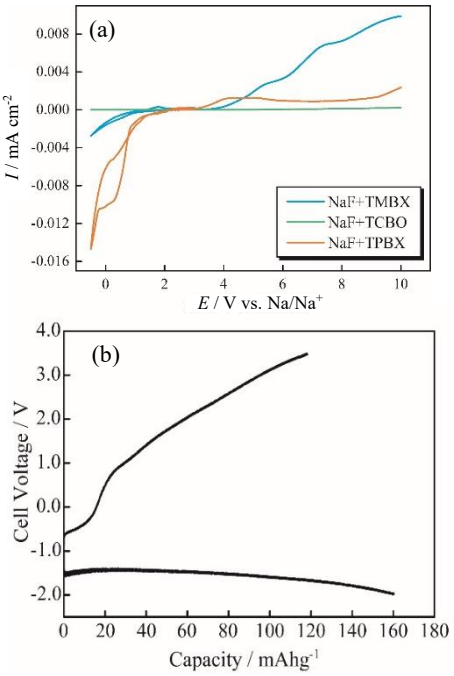


Fig.1 (a) CV-LSV profiles of each F⁻ conductive polymer electrolytes with various AA at 333K, and (b) Charge/discharge profile of [$PbSnF_4$ | P(EO/PO)+NaF+$C_{18}H_{15}B_3O_3$ | Ag] cell at 333 K.

参考文献

(1) M. A. Reddy, M. Fichtner, *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059 (2011).
(2) K.Takahashi, *et.al.*, *Electrochemistry*, **88**(4), 310-313 (2020).

謝辞 ：本研究は、NEDO プロジェクト「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING2)」の一環として実施されました。関係各位に謝意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多環芳香族炭化水素材料へのフッ化物イオン挿入脱離の検討

○橋本啓佑[1]，猪石篤[1]，岡田重人[1]，栄部比夏里[1,2]，アルブレヒト建[1]（九州大[1]，産総研[2]）

Investigation of fluoride ion intercalation/deintercalation into polycyclic aromatic hydrocarbon materials
Keisuke Hashimoto,[1] Atsushi Inoishi,[1] Shigeto Okada, [1] Hikari Sakaebe,[1,2] and Ken Albrecht[1] (Kyushu Univ.,[1] AIST.[2])

１．目的

Li イオン二次電池は、パソコンや携帯電話などのモバイル端末に用いる小型高出力・高エネルギー密度電池として用いられてきた。しかし、最近では電気自動車や再生可能エネルギーのバックアップ用大型蓄電池などの需要も高まっていることから、コストパフォーマンスや安全性がより一層必要とされる。そのため、レアメタルを使用しているリチウムイオン二次電池では供給不足や価格の高騰が懸念される。そこで資源に制約のない有機系材料に着目した。有機系材料は低コスト、低環境負荷、多電子反応といった利点を持ち、なかでも多環芳香族炭化水素(PAHs)である Coronene は PF_6^-の挿入に対して 4.2 V vs Li/Li^+と無機系材料と遜色のない高電位を示す。さらに、電気化学的安定性が高く、イオン半径が小さいフッ化物イオンを挿入することで安全で高エネルギー密度なレアメタルフリーの二次電池になると考えた。そこで本研究では Coronene にフッ化物イオンが挿入脱離可能か実証するとともに、その反応機構の解明を目的とした。

２．実験

活物質の Coronene、導電助剤のアセチレンブラック（AB）、電解質の $Ba_{0.6}La_{0.4}F_{2.4}$ (BLF)を 2:10:1 (wt%)で混合した。混合の方法は、BLF と AB をボールミル混合したのちに、Coronene を加えてボールミルとハンドミルの二通り行い正極とした。また、BLF と AB を混合した際に反応している可能性があることから、対照として BLF: AB を 10:1 (wt%)でボールミル混合したものを正極として用いた。電解質には BLF、負極には Pb と PbF_2+SnF_2+AB の二層を用いて全固体電池を作製し、160℃、電流密度 0.08mA/cm^2、電圧範囲-2~2 V の条件で充放電試験を行った。また、充放電に伴う正極の構造変化を XAFS (SAGA-LS BL-12)により測定した。

３．結果および考察

副反応を起こしていないか確認するために充放電試験を放電（脱フッ素化）から始めた。Coronene はフッ素を含有しないため放電（脱フッ素化)開始では容量を発現しないはずであるが、放電容量が確認された。ボールミルによって Coronene と BLF が反応していると考察した。Coronene と BLF をハンドミルで混合したものを充放電試験した結果、ハンドミルによる混合でも放電したことから(Fig. 1)、BLF と AB がボールミルよって反応していると考えられる。ブランク電極(BLF+AB)を用いた結果、正極の脱フッ素化の容量を示した(Fig. 2)。この結果から AB にフッ素が挿入脱離していると考えられる。しかし AB のみにフッ素が挿入脱離していると仮定したとき、ブランク電極よりも Coronene+BLF+AB 電極の方が容量が大きくなったことから、Coronene にもフッ素が挿入脱離できると考えられる。次に Coronene+BLF+AB とブランク電極を初期状態、2 V 充電、-2 V 放電したものを XAFS で測定したところ（Fig. 3）、Coronene 及び AB 両方でフッ素の挿入脱離が起こっていることが示唆された。以上の結果を踏まえ、今後は正極合材割合の調整や Coronene と BLF、AB をハンドミルで混合した場合などの比較と初期状態、2 V 充電、-2 V 放電後の Coronene+BLF+AB とブランク電極の固体 NMR 測定を行い、反応機構を解明していく必要がある。

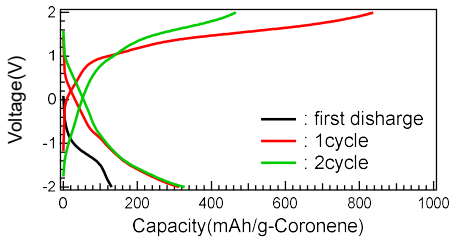


Fig.1 Charge-discharge profiles of Coronene, BLF, AB / BLF / PbF_2+SnF_2 / Pb cell.

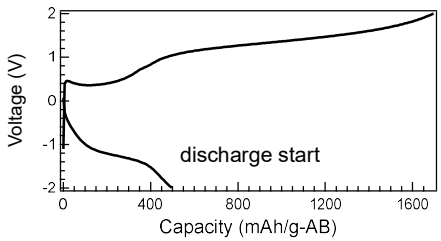


Fig.2 Charge-discharge profiles of BLF, AB/ BLF / PbF_2+SnF_2 / Pb cell.

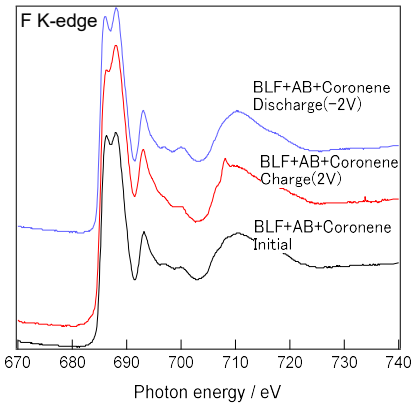


Fig.3 XAFS spectra of Coronene, BLF, AB/ BLF / PbF_2+SnF_2 / Pb cell initial state, after charge and discharge.

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

座長:猪石 篤(九州大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 〜 11:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I07(学生講演)] フッ化物シャトル電池適用に向けた電解析出 CNT複合 Cu正極の作製

〇徳本 彩花[1]、児島 映理[2]、三栗谷 仁[2]、逢坂 哲彌[2]、門間 聰之[1,2] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科、2. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構）

10:30 〜 10:45

[3I08(一般講演)] CuF_2を用いたバルク型全固体フッ化物イオン電池の充放電特性評価

〇下田 景士[1,2]、森田 善幸[1,3]、野井 浩祐[1,4]、福永 俊晴[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[5] （1. 京都大学産官学連携本部、2. 立命館大学、3. （株）ホンダ技術研究所、4. （株）トヨタ自動車、5. 京都大学大学院工学研究科）

10:45 〜 11:00

[3I09(一般講演)] CF_4支援反応性スパッタ法による $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$エピタキシャル薄膜作製と F^-伝導特性評価

〇深津 圭佑[1]、清水 亮太[1]、大井 あすか[1]、小林 成[1]、西尾 和記[1]、一杉 太郎[2] （1. 東京工業大学、2. 東京大学）

11:00 〜 11:15

[3I10(一般講演)] フッ化ナトリウムを加えたフッ化物イオンシャトル電池負極合剤

〇渋谷 聡[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

フッ化物シャトル電池適用に向けた電解析出 CNT 複合 Cu 正極の作製

○徳本彩花[1]，児島映理[2]，三栗谷仁[2]，逢坂哲彌[2]，門間聰之[1,2]（早大院[1]，早大ナノ・ライフ機構[2]）

Preparation of Electrodeposited CNT/Cu Composite for Fluoride Shuttle Battery Cathode
Ayaka Tokumoto,[1] Eri Kojima,[2] Hitoshi Mikuriya,[2] Tetsuya Osaka[2] and Toshiyuki Momma[1,2]
(1. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,
2. Research Organization for Nano & Life Innovation, Waseda Univ.)

１．目的

再生可能エネルギーの普及に向けて二次電池の活用が期待される中，持続可能な資源を用い，高いエネルギー密度が期待されるフッ化物シャトル電池(FSB)が注目されている．これまで固体電解質を用いた FSB が多く報告されてきたが，作動条件が高温に限られるため，常温で作動する電解液を用いた FSB が求められる．最近では，Li^+/F^- Hybrid 電解液において Ag, Cu, Bi, Pb, Zn, Al が活物質となることが報告されている[1]．本検討では，エネルギー密度向上に有利且つ資源が比較的豊富な正極活物質候補である Cu に着目した．しかし，Cu 正極の課題として，充電時における絶縁性 CuF_2 の生成[2]による電子伝導性の低下が挙げられる．本検討では，Cu 正極の課題解決に向けて，Cu に対して高い電子伝導性を有するカーボンナノチューブ(CNT)の複合化を電解析出により行い，CNT の複合化が電気化学的特性に与える効果やその要因について考察した．

２．実験

ステンレス箔を基板とし，$CuSO_4・5H_2O$:0.95 g/L，H_2SO_4:50 g/L，臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム(CTAB)：0.38 g/L，CNT:1 g/L，Cl^-:0.05 g/L で構成される CNT 分散硫酸銅浴にてパルスめっき(on-time : -5.0 mA/cm^2, 2 sec, off-time : 8 sec, 275 または 1375 サイクル)を行い，Cu-CNT 複合正極を得た．そして，Cu-CNT 複合電極または Cu 電極を作用極，活性炭を対極，Ag/Ag^+を参照極とした Li^+/F^- Hybrid 電解液系(CsF/LiFSA(lithium bis(fluorosulfonyl) imide) /γ-butyrolactone)ハーフセルにて，サイクリックボルタンメトリーや充放電試験，インピーダンス測定を行った．更に，Al:AlF_3:ポリフッ化ビニリデン(PVdF) = 23:68:9 wt%の割合で作製した負極と組み合わせることでラミネート型フルセルを組み立て，充放電試験を行った．

３．結果および考察

初めに，電極のラマン測定において CNT の特徴である D バンド・G バンド[3]が観測された．また，電極表面の SEM 像より，表面全面に CNT が存在することを確認した．よって，Cu に対して CNT が複合化したことが示された．次に，CNT の複合化が電気化学的特性に与える効果を調査すべく，ハーフセルにてサイクリックボルタンメトリーと充放電試験を行った．サイクリックボルタモグラムより，Cu-CNT 複合電極では Cu 電極と比較して酸化ピークが 69.9 mV 卑に，還元ピークが 114 mV 貴にシフトし，還元ピークの電流値が約 2 倍に増加した(Fig. 1)．また，電極作製時の電気量を 5 倍にした厚付け電極を用いて充放電試験を行ったところ，Cu-CNT 複合電極を作用極とした場合は Cu 電極の場合と比較して，特に放電反応の過電圧が低減したことを確認した．以上より，CNT の複合化によって Cu の脱フッ化反応が促進されることが示された．この要因を考察すべく，充電後に各電極のインピーダンス測定を実施したところ，Cu-CNT 複合電極では Cu 電極よりも抵抗が小さいことが確認された．以上より，Cu-CNT 複合電極では，CNT が存在することでフッ化後の Cu 電極の電子伝導抵抗が低減したため，脱フッ化反応が促進されたことが示唆された．当日の発表では，ラミネート型フルセルの結果についても併せて報告する．

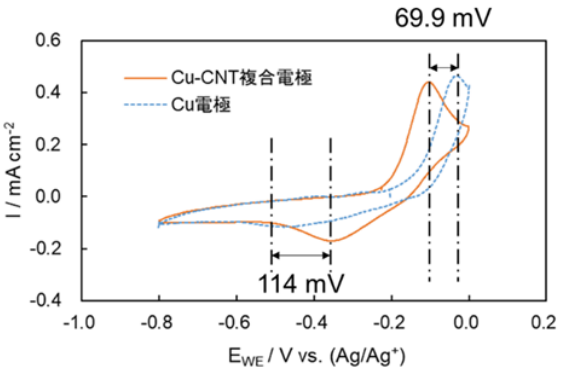


Fig.1 Cyclic voltammogram with Cu-CNT composite electrode or Cu electrode in Li^+/F^- Hybrid electrolyte at 10 mV/s (Scan range : - 0.80 ~ +0.00 V vs. Ag/Ag^+)

(1) M. Kawasaki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 110508 (2022).
(2) T. Yamanaka *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **126**, 12361-12369 (2022).
(3) 長田実ら，*炭素*，**228**，174-184 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3I08

CuF_2 を用いたバルク型全固体フッ化物イオン電池の充放電特性評価

○下田景士 [1,2]，森田善幸 [1,3]，野井浩祐 [1,4]，福永俊晴 [1]，小久見善八 [1]，安部武志 [5]
（京都大産官学 [1]，立命館大 [2]，(株)本田技術研究所 [3]，トヨタ自動車(株)[4]，京都大院工 [5]）

Electrochemical Performance of a Bulk-Type All-Solid-State Fluoride-Ion Battery using CuF_2
Keiji Shimoda,[1,2] Yoshiyuki Morita,[1,3] Kousuke Noi,[1,4] Toshiharu Fukunaga,[1] Zempachi Ogumi,[1] Takeshi Abe[5]
(SACI, Kyoto Univ.,[1] Ritsumeikan Univ.,[2] HONDA R&D,[3] Toyota Motor Corp.,[4] Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ.[5])

1．目的

フッ化物イオン電池(Fluoride-ion battery, FIB)は、F^-イオンの移動により充放電を行う次世代二次電池として近年注目されている。電極材料の候補となりうる遷移金属フッ化物の中で、フッ化銅(CuF_2)は、高い理論容量と酸化還元電位を持つことから、FIB の正極材料として有望視されている。Fichtner らは、$La_{0.9}Ba_{0.1}F_{2.9}$ 固体電解質を用いたバルク型全固体 FIB セルを作製し、CuF_2 が脱フッ化/フッ化反応することを報告している[1,2]。彼らは、サイクルに伴って容量が著しく低下することを報告した[2]。一方で、金属 Cu スパッタ電極を用いた薄膜型 FIB セルでは、極めて良好なサイクル特性が報告されている[3]。本研究では、バルク型全固体 FIB における CuF_2 合材電極の電気化学的可逆性を再評価するとともに、X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)、走査透過電子顕微鏡法(STEM)を用いて脱フッ化/フッ化反応機構を確認した。

2．実験

CuF_2合材正極は、CuF_2試薬、$Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$固体電解質、アセチレンブラックをボールミルすることで作製した。$Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$及び$La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ (LSF)固体電解質は、CaF_2とBaF_2、LaF_3とSrF_2を所定の比率でボールミルすることで作製した。LSFは正負極のセパレータとして用いた。負極にはPb箔を使用した。一軸加圧成形により、Pb|LSF|CuF_2セルを作製した。充放電試験は、140 °C及び200 °Cで電流密度0.4 mA cm^{-2}で実施した。充放電後のセルはグローブボックス内で解体され、反応生成物の分析に用いられた。

3．結果および考察

Fig.1は、200 °CでのPb|LSF|CuF_2合材電極セルの充放電プロファイルを示す。高い可逆容量を示し、10サイクルでの充電容量は459 mAh g^{-1}であった。これはCuF_2の理論容量(528 mAh g^{-1})の87%に相当する。また、140 °Cでの試験においても、30サイクルまで比較的良好な容量保持率を示した。放電後及び充電後の解体電極試料において、それぞれ金属CuとCuF_2が生成していることが確認された。対極のPb箔上にPbF_2が生成することから、F^-イオン伝導性固体電解質を介してCuF_2とPbの間で可逆的にF^-イオンが移動することが確認できた。当日は140 °Cでの試験結果も含めて詳細について報告する。

[1] Anji Reddy and Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011).
[2] Thieu et al., *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1701051 (2017).
[3] Nakano et al., *Chem. Mater.* **33**, 459 (2020).
[4] Shimoda et al., *submitted*.

本研究は NEDO「電気自動車用革新型蓄電池開発事業 (RISING3)」の助成の下で行われた(JPNP21006)。

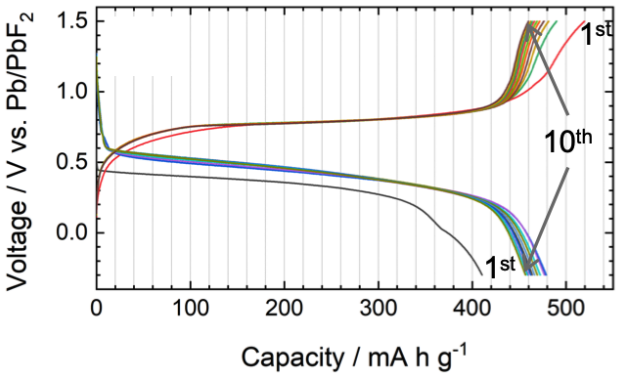


Fig.1 Discharge–charge profiles of the CuF_2 composite electrode against Pb at 200 °C.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CF_4 支援反応性スパッタ法による $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ エピタキシャル薄膜作製と F^- 伝導特性評価

○深津 圭佑[1]、清水 亮太[1]、大井 あすか[1]、小林 成[1]、西尾 和記[1]、一杉 太郎[2]
([1]東工大物質理工、[2]東大院理)

Synthesize $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ epitaxial thin films by CF_4-assisted reactive sputtering and evaluation of F^- conducting properties

Keisuke Fukatsu[1], Ryota Shimizu[1], Asuka Oi[1], Shigeru Kobayashi[1], Kazunori Nishio[1], Taro Hitosugi[2]
([1]Tokyo Institute of Technology, [2]The University of Tokyo)

1．目的

LaF_3 は F^- イオン伝導を示し、アルカリ土類金属(AE = Sr, Ba)の化学置換により F^- イオン伝導度が~2 桁向上するため [1]、フッ化物イオン電池の固体電解質応用が期待されている。化学置換の影響も含めた F^- イオン伝導機構の解明には、面積・方位の揃ったエピタキシャル薄膜による定量評価が有用である。しかしながら、化学置換された $La_{1-x}AE_xF_{3-x}$ エピタキシャル薄膜の報告はない。そこで本研究では、粉末の LaF_3 と BaF_2 を混合した $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$(x = 0, 0.05, 0.10, 0.20)ターゲットを自作し、マグネトロンスパッタ法による $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ エピタキシャル薄膜作製とそのイオン伝導度評価を行った。

2．実験

$La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ 薄膜作製には反応性マグネトロンスパッタ法を用いた。ターゲット(直径 20 mm、厚さ 3 mm)は LaF_3 と BaF_2 の粉末を粉砕・混合後に圧粉成型し、真空中、700ºC の加熱によって作製した。CaF_2(111)基板を用い、基板温度は 200ºC、全圧を 1.0 Pa とし、F 欠損の補償のために Ar 雰囲気中に CF_4 ガスを混合した [2]。薄膜の結晶性評価には X 線回折(XRD)を、薄膜の組成評価には二次イオン質量分析を用いた。また、F^- イオン伝導度評価のために $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ 薄膜上にくし形に Au 薄膜を DC スパッタ法により堆積し、交流インピーダンス測定を行った。

3．結果および考察

作製した $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ 薄膜の XRD パターンを図 1 に示す。$x \leq 0.10$ では タイソナイト型で(001)配向し、x = 0.20 では蛍石型で(111)配向した $La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ 薄膜を得た。極点図測定・φ スキャン測定から、全薄膜において面内方向にも方位を揃えたエピタキシャル成長を確認している。二次イオン質量分析から、深さ方向に La と Ba が均一に存在することが分かった。以上より、仕込み量の Ba が均一に置換されたと判断した。

続いて、$La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ 薄膜における交流インピーダンス測定を行った(図 2)。Ba 置換を行った薄膜では F^- イオン伝導由来の半円弧が確認され、x = 0.05 において 2.7×10^{-5} S·cm^{-1} の F^- イオン伝導度を得た。さらに F^- イオン伝導度の温度依存性を調べたところ、0.42 eV の活性化エネルギー(E_a)を得た。これらの値はバルク型試料と同程度であり [3]、$La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$ 薄膜の F^- イオン伝導において粒界成分の寄与が小さいことを示唆している。

以上のように、CF_4 支援マグネトロンスパッタにより、$La_{1-x}Ba_xF_{3-x}$(x = 0, 0.05, 0.10, 0.20)エピタキシャル薄膜の作製とそのイオン伝導度評価に成功した。

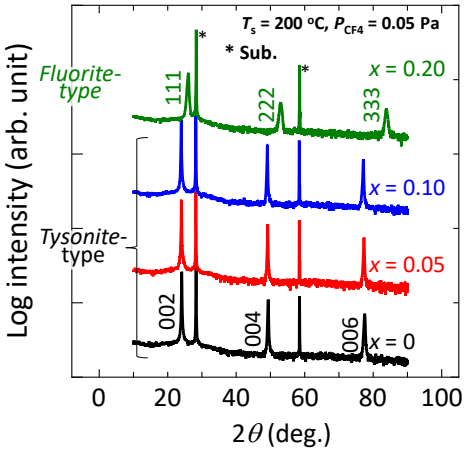


Figure 1: Out-of-plane X-ray diffraction (XRD) patterns. LaF_3(black), $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$(red), $La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$(blue), $La_{0.80}Ba_{0.20}F_{2.80}$(green).

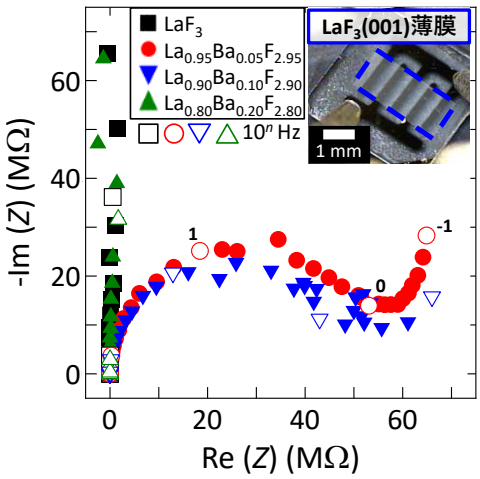


Figure 2: Nyquist plot obtained at room temperature. LaF_3(black), $La_{0.95}Ba_{0.05}F_{2.95}$(red), $La_{0.90}Ba_{0.10}F_{2.90}$(blue), $La_{0.80}Ba_{0.20}F_{2.80}$(green).

1) Nowroozi *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **9**, 5980 (2021).
2) Dai 他, 2021 年第 68 回応用物理学会春季学術講演会, 19a-Z15-1
3) Bhatia *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 23707 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ化ナトリウムを加えたフッ化物イオンシャトル電池負極合剤

○渋谷聡[1]，安部武志[2]（京大産官学[1]，京大院工[2]）

Anode electrode materials containing NaF for Fluoride Ion Shuttle Battery
Satoshi Shibutani[1], Takeshi Abe[2] (Kyoto Univ.[1,2])

１．目的

フッ化物イオンをシャトルする二次電池は高エネルギー密度を狙える可能性があることから，ポストリチウムイオン二次電池として注目されている．活物質として様々な金属フッ化物[1]や酸化フッ化化合物[2]を用いることができ，可逆な電気化学的反応が示されている．フッ化物イオンシャトル電池の課題として，高エネルギー密度の実現性，室温動作の実現性，コンバージョン反応を利用することによる劣化の懸念が挙げられる．

負極候補材料である CeF_3/Ce, NaF/Na 反応のフッ化物スタートの活物質重量当たりの理論容量は 409, 638 mAh g^{-1} であり，また熱力学データ[3]から求めた反応電位は -2.366, -2.433 V ver. Pb/PbF_2 である．高エネルギー密度化に向け，負極合剤の高容量化に取り組んだ．本研究では，負極活物質として CeF_3, NaF からなる負極合剤について調べた．

２．実験

作用極に活物質として CeF_3, NaF を所定の組成で混合し固体電解質，導電助剤と混合した負極合剤層を，電解質に固体電解質からなる層を，対極に PbF_2，SnF_2，Pb, 導電助剤の混合物層を，用いたφ 1 cm の 2 極セルを圧粉セルとして構築した．固体電解質については今回の試験電位で使用可能な $Ba_{0.5}Ca_{0.5}F_2$ を用いた．セルを 150 ℃, 真空に保持し電気化学試験は 40 μA の定電流で行った．合剤層の結晶構造は X 線回折（XRD）測定により分析した．

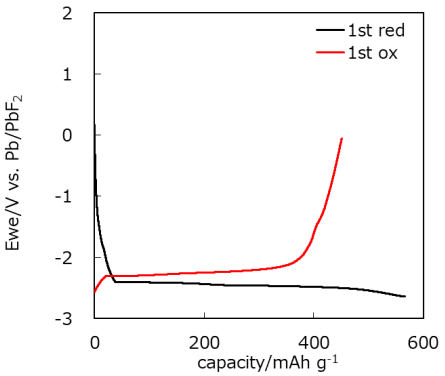


Fig. 1. The Potential-capacity profiles of NaF/CeF_3=2 electrode cell.

３．結果および考察

Figure 1 に CeF_3 に対して NaF を 1:2 のモル比で加えた負極合剤の定電流プロファイルを，Figure 2 に dQ/dV データを示す．仕込み組成では活物質重量当たりの理論容量は 477 mAh g^{-1} であり酸化容量から理論値の 95%使えた．還元および酸化により dQ/dV ピークは対称形で 2 つ見られ，解析の結果，シャープなピークを NaF として，ブロードなピークを CeF_3 として帰属した．

今回の結果から NaF を含むことで電極トータルとして活物質利用率の向上がみられ，また NaF 自身が可逆に還元および酸化することが示された．また，金属 Na の高い化学的活性を抑制する作用を有する反応があると推察された．

謝辞：本研究は NEDO 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あり，関係各位に深く感謝いたします．

参考文献

(1) I. Mohammad et al., ACS Appl. Energ. Mater. 2, 1553 (2019).
(2) Y. Wang et al., Chem Mater. 34, 2, 609 (2022).
(3) 化学便覧第 6 版

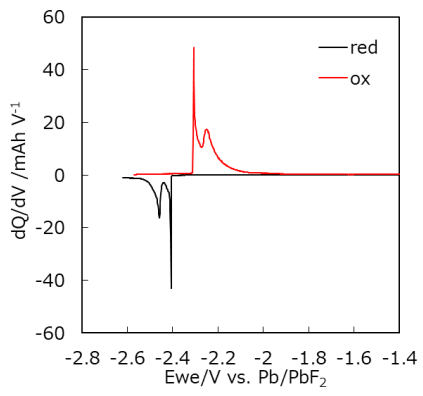


Fig. 2. The dQ/dV plots of NaF/CeF_3=2 electrode cell.

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

座長:荒井 創(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 〜 13:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I11(受賞講演)] リチウム空気二次電池の高重量エネルギー密度化に関する研究

〇松田 翔一[1] （1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構）

13:00 〜　13:30

©公益社団法人 電気化学会

リチウム空気二次電池の高重量エネルギー密度化に関する研究

○松田翔一（物質・材料研究機構 エネルギー環境材料研究拠点）

Study of lithium-air batteries with practically high energy density

Shoichi Matsuda
(Center for Green Research on Energy and Environmental Materials, National Institute for Materials Science)

１．目的

リチウム空気電池(LAB)は種々の二次電池の中でも最大の理論エネルギー密度を持つ。しかしながら、反応性の高い酸素と金属リチウムを活物質として利用するため、電解液などの構成部材の劣化抑制が極めて困難であり、現状では実用に足る十分な充放電特性が得られていない。こうした課題を根本的に解決するためには、劣化挙動の分子化学的機構を理解した上で、実用的観点から対応策を確立する必要がある。講演者は、このような研究背景を踏まえ、電池反応の先端分析や電池実験の自動化、データ科学などを総合的に駆使した新しい電池開発方法論の確立と、それに基づく電池構成部材の新規開発を行ってきた。一連の研究における特徴的な点としては、現行のリチウムイオン電池(LiB)を超える「高エネルギー密度での安定な充放電サイクルの実現」を目標として設定していることである。本講演では、現行 LiB の 2 倍以上の高エネルギー密度 500 Wh/kg 級 LAB に関する技術開発と、そのサイクル性能向上に関する取り組みについて紹介する。

２．実験

正極に多孔性カーボン自立膜、負極にリチウム箔、電解液として 0.5 M LiTFSI + 0.5 M $LiNO_3$ + 0.2 M LiBr in TEGDME を用いて代表的な LAB セルを構築し、充放電測定を行った。

３．結果および考察

500 Wh/kg 以上のエネルギー密度を有する LAB を実現するためには、高い反応可逆性を有する電解液材料を利用することに加えて、3000 mAh/g の容量以上を発現する正極材料を用いることが必要となる。このような高容量を実現する正極材料には、高い電子伝導性や高い比表面積を有することに加えて、多量の Li_2O_2 を蓄積することができるメソ孔と、電極内部の高速な酸素やリチウムイオンの輸送を可能とするマクロ孔を有することが必要である。これまで、様々なカーボン材料が、LAB 用正極材料として検討がされてきたが、多くの検討において、バインダーや基材などの機械的強度を保持するための材料が電極重量の大部分を占めており、電池反応に直接寄与する材料の割合が小さいことが課題であった。

多孔性・電子伝導性・機械的強度を両立する独自の成膜手法を確立し、LAB のエネルギー密度を最大限引き出すことができる多孔性カーボン自立膜の作製技術開発に取り組んできた。その結果、機械的補助剤として CNF と CNT を併用することで、自立膜として必要な機械的強度を維持ししたまま、実際の反応場として機能するカーボン粉末の割合を 80 %以上に高めることに成功した(Fig.1a)。この多孔性カーボン自立膜の重要な点は、非溶媒誘起相分離法を適用することで、マクロスケールの連通孔が形成されていることであり、この多孔性カーボン自立膜を正極として採用することで、500 Wh/kg 級 LAB の室温での充放電動作に世界で初めて成功した [1,2](Fig.1b,c)。当日は、そのサイクル劣化機構の解明と、サイクル数向上方策に関する最近の成果 [3] を紹介する。

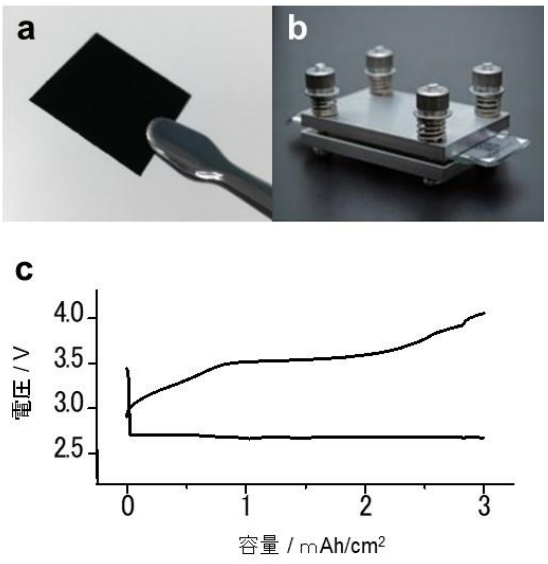


Fig.1 (a)多孔性カーボン膜 (b)500Wh/kg 級 LAB セルの外観 (c)充放電特性

References
(1) **S. Matsuda** et al. *Cell Reports Physical Science,* **2021,** 2, 100506
(2) **S. Matsuda** et al. *Materials Horizons,* **2022,** 9, 856
(3) **S. Matsuda** et al. *Advanced Energy Materials,* **2023,** doi:10.1002/aenm.202203062

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

座長:小沢 文智(成蹊大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:30 ～ 14:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I12(学生講演)] 溶液／表面経路放電反応を考慮したLi-O2電池のサイクル特性の有限要素法解析

○花田 将太郎[1]、向山 義治[1]、中西 周次[1,2] （1. 大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 物質・材料研究機構）

13:30 ～ 13:45

[3I13(学生講演)] アミド系電解液を搭載したLi-O2電池が示す良好な電池特性の要因分析

○後藤 輝海[1]、西岡 季穂[1]、田中 瑞季[1]、岩瀬 和至[2]、向山 義治[3]、中西 周次[1,4] （1. 大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 東京電機大学理工学部、4. 物質・材料研究機構）

13:45 ～ 14:00

[3I14(一般講演)] フッ素を導入した種々のアミド系リチウム酸素電池電解液の特性

○西岡 季穂[1]、田中 瑞季[1]、後藤 輝海[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

14:00 ～ 14:15

[3I15(一般講演)] 高エネルギー密度リチウム-空気二次電池を目指すケッチェンブラック自立膜担持正極触媒の検討

○脇田 英延[1,2]、粟田 理奈[1,2]、米田 淑能[1,2]、竹口 竜弥[1,2] （1. 岩手大学、2. ALCA-SPRING）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

溶液 / 表面経路放電反応を考慮した Li-O_2 電池のサイクル特性の有限要素法解析

○花田将太郎 [1]，向山義治 [1]，中西周次 [1,2]
（大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター[1]，物質・材料研究機構 [2]）

Finite element analysis of cycle characteristics of Li-O_2 batteries considering solution- / surface-routes discharge reactions

Shotaro Hanada,[1] Yoshiharu Mukouyama,[1] and Shuji Nakanishi[2]
(Research Center for Solar Energy Chemistry, Osaka Univ.,[1] National Institute for Materials Science[2])

1．目的

現行のリチウムイオン二次電池を超えるエネルギー密度を有する次世代二次電池は大きな関心を集めている。リチウム酸素二次電池（Li-O_2 電池）は種々の二次電池の中でも最大の理論重量エネルギー密度をもつが、一つのベンチマーク値であるエネルギー密度 500 Wh kg^{-1} を超える条件での十分なサイクル特性は得られていない。サイクル特性の向上を意図してある一つの材料を変えた場合、実際の実験系では、本来は意図していなかった部分にも不可避的に影響が及ぶ。従って、実験条件とサイクル特性との因果関係は一般に不明瞭となり、このことが電池材料の設計を困難にする。こうした問題に鑑み、本研究では、モデルベースのサイクル特性評価を行うための Li-O_2 電池のシミュレーションプラットフォームを構築した。このシミュレーションプラットフォームの一つの利用実例として、酸素の濃度および拡散係数がサイクル特性に及ぼす影響について評価した。

2．実験

Li-O_2 電池のサイクル特性のシミュレーションには、適切な近似の下で Newman モデルを利用した [1]。Li-O_2 電池の放電過程に関して、溶液経路と表面経路の 2 種類があり、そのうち、溶液経路で生成した Li_2O_2 の酸化分解活性は低いことが知られている [2]。本研究では、溶液経路由来および表面経路由来で生成した Li_2O_2 の酸化分解が、それぞれ高電圧および低電圧領域で進行するようパラメーターを設定した上で、酸素の濃度（C_{O2}）および拡散係数（D_{O2}）の変化に伴う充放電電圧プロファイルや、多孔質正極内での Li_2O_2 の堆積の様子をシミュレーションした。

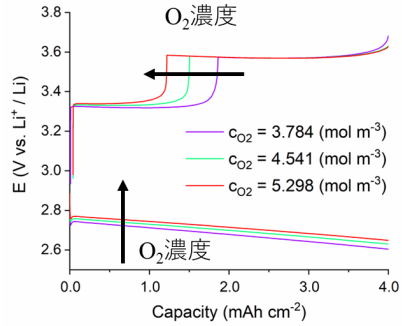


Fig. 1 Oxygen concentration dependence of charge / discharge voltage profiles.

3．結果および考察

酸素濃度を増加させた時の充放電電圧プロファイルの変化を Fig. 1 に示す。充電時には、表面経路および溶液経路由来の Li_2O_2 の酸化分解に起因する低電圧および高電圧プラトーが確認された。酸素濃度を増加させたところ、放電電圧は上昇し、充電過程では高電圧プラトー領域が長くなった。これらの結果は、放電電圧の増加に伴い表面経路の反応速度が低下すること、および酸素濃度の増加に伴って溶液経路の反応速度が増加することに起因する。このように、酸素濃度の変化が反応速度に影響を及ぼすことで、溶液・表面経路の寄与度が変化することが明らかとなった。

次に、酸素の拡散係数を増加させたところ、充放電電圧プロファイルの変化としては Fig. 1 と同様に、放電電位の増加、および充電電圧の高電圧プラトー領域の増加が確認された。このときの多孔質正極内部における Li_2O_2 の堆積量の変化を Fig. 2 に示す。酸素の拡散係数を大きくすると、溶液経路由来の Li_2O_2 の堆積量が増加し、表面経路由来の Li_2O_2 の堆積量が減少することがわかる。この違いは多孔質正極の閉塞レベルに変調をきたし、最終的にサイクル特性の善し悪しに影響することが明らかになった。

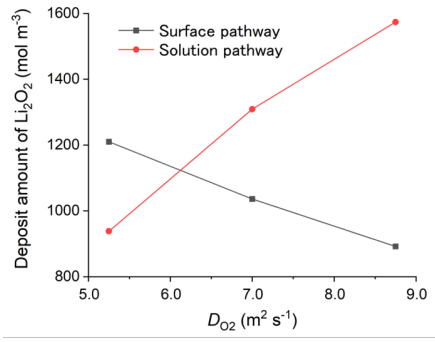


Fig. 2 Dependence of Li_2O_2 deposition on oxygen diffusion coefficient D_{O2} for surface and solution pathways.

(1) U. Sahapatsombut, et al., *Journal of Power Sources.* 227 (2013), 243-253
(2) Y. Zhang, et al., *Angew. Chem.* **2016**, 128, 10875-10879

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミド系電解液を搭載した Li-O_2 電池が示す良好な電池特性の要因分析

○後藤輝海 [1]，西岡季穂 [1]，田中瑞季 [1]，岩瀬和至 [1,2]，向山義治 [1,3]，中西周次 [1,4]
（大阪大 [1]，東北大 [2]，東京電機大 [3]，物質・材料研究機構 [4]）

Origin of the superior characteristics of Li-O_2 secondary batteries with amide-based electrolytes

Terumi Goto,[1] Kiho Nishioka,[1] Mizuki Tanaka,[1] Kazuyuki Iwase,[1,2] Yoshiharu Mukoyama,[1,3] Shuji Nakanishi[1,4]
(Osaka Univ.,[1] Tohoku Univ.,[2] Tokyo Denki Univ., [3] NIMS [4])

1．目的

リチウム酸素電池(Li-O_2 電池)は高い理論重量エネルギー密度を有していることから次世代の二次電池として注目されている。Li-O_2 電池の重量エネルギー密度の一つのベンチマーク値である 500 Wh kg^{-1} の実現のためには、電池重量に占める割合の大きい電解液の使用量低減が不可欠である。使用量の大幅な低減には化学的に安定な新規電解液が必須である。そのような新規電解液の探索の中で、近年になり、アミド系電解液では良好な充放電サイクルが得られることが見出された [1,2]。本研究では、このアミド系電解液を搭載した Li-O_2 電池が示す良好な電池特性の要因分析を行った。

2．実験

各種電気化学測定は、負極に金属リチウム箔、正極材料にカーボンペーパー(CP, TGP-H-060, Toray)、セパレータにガラス繊維濾紙(GF/A, whatman)を使用した標準型二極系電気化学セルを用いて行った。電解液には 1M $LiNO_3$ としたアミド系溶媒である DMAc(*N,N*-dimethylacetamide)と、対照サンプルとしてエーテル系溶媒である G4 (tetraglyme)を主に使用した。

3．結果および考察

カットオフ電圧を 2.0 V として測定した各電流密度における限界放電容量を Fig. 1 に示す。電流密度に関わらず、DMAc 系電解液において G4 系電解液と比較して高い限界放電容量が得られた。特に、0.4 mA cm^{-2} という高電流密度領域では、DMAc 系電解液では G4 系電解液のおよそ 60 倍もの容量が得られた。このように、DMAc 系電解液が標準的な G4 系電解液と比較して優れた放電特性を導くことが示された。次に、電流密度 0.1 mA cm^{-2} で定電流放電を行った後の正極を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。両電解液において、0.32 mAh cm^{-2} の放電後に数百 nm 程度の Li_2O_2 粒子が電極上に形成していることを確認した(Fig. 2a,b)。また G4 系電解液を用いた場合では 0.32 mAh cm^{-2} の後に放電が停止した一方で、DMAc 系電解液を用いた場合 1.3 mAh cm^{-2} まで放電が続き、Li_2O_2 粒子のさらなる成長および堆積が確認された(Fig. 2c)。この異なる電解液を用いた際の放電容量、及び放電停止時の正極表面 Li_2O_2 析出形態の違いは、DMAc 系電解液及び G4 系電解液の物性、ひいては放電反応である酸素還元反応のメカニズムの違いに起因すると推察される。当日は、上述の電解液を用いた際の電気化学的挙動や放電生成物である Li_2O_2 の構造解析の結果の詳細とともに上記の現象を議論する。

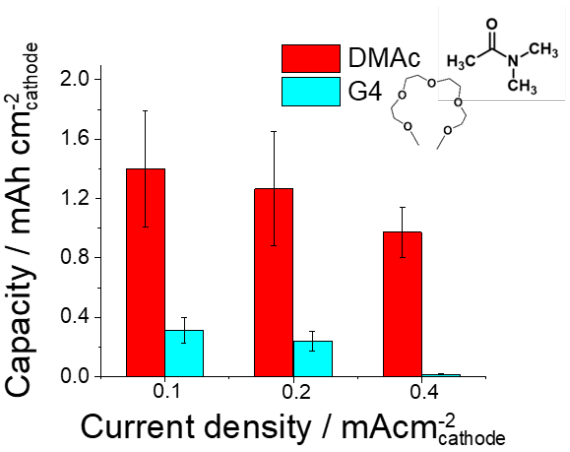


Figure. 1 The limitation of the discharge capacity at 0.1, 0.2 and 0.4 mA cm^{-2} for DMAc-based electrolyte (red) and G4-based electrolyte (blue).

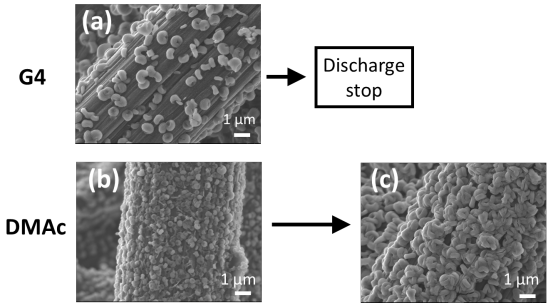


Figure 2 SEM images of CP cathode discharged at 0.1 mA cm^{-2} for a) 0.32 mAh cm^{-2} in G4, b) 0.32 mAh cm^{-2} in DMAc, and c) 1.3 mAh cm^{-2} in DMAc.

(1) J. Uddin *et al*, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 3760-3765 (2013).
(2) K. Nishioka *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 61, e202112769 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ素を導入した種々のアミド系リチウム酸素電池電解液の特性

○西岡季穂，田中瑞季，後藤輝海，中西周次（大阪大学）

Properties of Various Fluorinated Amides as Electrolytes for Lithium-Oxygen Batteries

Kiho Nishioka, Mizuki Tanaka, Terumi Goto and Shuji Nakanishi (Osaka Univ.)

１．目的

非水系リチウム酸素電池は高い理論重量エネルギー密度を有するが、充電時の過電圧が高いことに起因して電解液の酸化分解が進行するという課題を抱えている[1]。本来期待される高重量エネルギー密度を実現するためには、液量を最小限にした条件においても安定に動作するような高い化学的安定を有する電解液の開発が不可欠である。過去の研究において、我々は閉鎖系セルにおいてアミド系電解液がテトラグライム電解液よりも優れた充放電特性を導くことを示している[2]。今回我々はアミド系電解液に CF_3 基を導入することにより、(1)充電過電圧が大幅に低減すること、及び(2)嵩高い分子構造を有する場合でも比較的良好なサイクル特性が得られることを見出した。

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、正極材料として多孔質炭素電極、セパレータにはポリプロピレンを用いた。電解液には 1 M Lithium Nitrate($LiNO_3$)/*N,N*-dimethylacetamide (DMAc): *N,N*-Diethyl-2,2,2-trifluoroacetamide (DETFA) 1:1v/v%（DETFA 電解液）を使用した。比較対象の電解液としては 1 M $LiNO_3$/DMAc (DMAc 電解液) を主に採用した。全てのサイクル試験は、密閉された電気化学セル内部に一定圧力の酸素を充填した後に行われている。

３．結果および考察

図 1 にはそれぞれの電解液で実施したサイクル試験の結果を示している。注目すべきことに、DETFA 電解液は 3.5 V 付近に明確な充電電圧プラトーを形成した。加えて、DETFA の割合が増加するにつれて充電電圧は完全にフラットな形へと近づいた。また、その場ガス分析を行い充電時の酸素発生効率を評価したところ、DMAc 電解液、DETFA 電解液での結果はそれぞれ 80.1%、84.3%であり、3.5 V 以下の電圧領域に限定すると 88.2%, 98.5%であった。

過去の我々研究により、アミド系電解液のなかでももっともシンプルな構造を有する DMAc が最良の電池特性を導く傾向が明らかになっており[2]、電解液分子設計が制限されることが課題となっていた。一方で、今回我々は、アミド系電解液に CF_3 基を導入することにより、嵩高い分子構造を有する場合においても比較的良好な特性を付与できること、すなわち電解液分子構造設計の柔軟性を向上できることを見出した。当日は、充放電時の発生ガス分析や固体放電生成物の評価結果などを含め、体系的に進めた種々の実験結果について報告する。

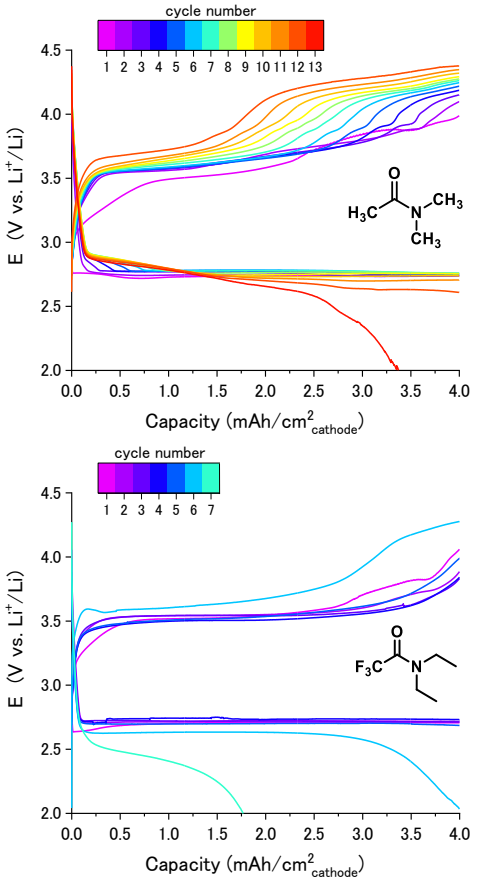


Figure 1 Discharge–charge cycles under current-controlled conditions at 0.4 mA cm^{-2} with a fixed capacity of 4.0 mAh cm^{-2} in (a)1 M $LiNO_3$/ DMAc and (b)1 M $LiNO_3$/ DMAc : DETFA 1:1v/v%.

[1] Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2018**, *57*, 3874–3886.
[2] K. Nishioka, et al., *Angew. Chemie Int. Ed.* **2022**, *61*, e202112769.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高エネルギー密度リチウム-空気二次電池を目指す ケッチェンブラック自立膜担持正極触媒の検討

○脇田英延[1,2]，粟田理奈[1,2]，米田淑能[1,2]，竹口竜弥[1,2]（岩手大[1]，ALCA-SPRING[2]）

Performances of Catalysts Supported on Ketjen Black Free-standing Sheets for Li-Air Battery with High Capacity

Hidenobu Wakita,[1,2] Rina Awata,[1,2] Yoshino Maita, [1,2] and Tatsuya Takeguchi[1,2] (Iwate Univ.,[1] ALCA SPRING.[2])

１．目的

リチウム–空気二次電池(LAB)は、高理論エネルギー密度を有するが、難分解性正極堆積物により充電電圧が上昇するため、サイクル性に課題がある。正極触媒はこれまで広く研究されてきたが、過電圧低減とサイクル性がトレードオフになるとの報告例もある [1]。この問題を解決するために、レドックスメディエーター(RM)が検討されてきた。本研究では、高容量の LAB 開発のため、単位面積あたりのカーボン量が多いケッチェンブラック(KB)自立膜を用い、RM 共存下、高電流密度(0.4 mA cm^{-2})、高容量(4.0 mAh cm^{-2})で、触媒の影響を検討することを目的とした。

２．実験

触媒調製　PtCo/KB：NIMS 提供 KB 自立膜(6 mg cm^{-2}, 厚み 270 μm)を $Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ 水溶液に浸漬し、エタノールで還元し Pt を担持後、$CoCl_2$ 水溶液中 pH10 で $Co(OH)_2$ を析出させ、900℃で還元した。Ir-Co/N-KBSS：$Co(CH_3COO)_2$ と尿素を含む水溶液に KB 自立膜を加え、その後 N_2 中で 700℃で熱処理をした。続いて $IrCl_3$ 水溶液中 $NaBH_4$ で還元し、80℃で真空乾燥した。RuO_2./KB：$RuCl_3$ 水溶液に KB 自立膜を浸漬し、NaOH 水溶液で pH8 にし一晩撹拌した。その後、エタノール、水で洗浄し、150℃で乾燥した。

電気化学測定　負極に金属リチウム箔、電解液には 0.5M $LiNO_3$ - 0.5M LiTFSI - 0.2M LiBr/TEGDME(NIMS 提供)もしくは 1.0 M LiTFSI/TEGDME を用い、セパレータにはポリオレフィンセパレータ(NIMS 提供)を用いたセルで酸素下放充電試験(電流密度：0.4 mA cm^{-2}, カットオフ容量：4 mAh cm^{-2}, カットオフ電圧 2.0, 5.0 V vs. Li/Li^+)を行った。また酸素下 0.4 mA cm^{-2} で 1 時間放電させたのち、CV 測定を、自然電位と 4.2 V の間で、0.1 mV s^{-1} で行った。

３．結果および考察

窒化処理触媒、硫化物触媒、Co 触媒、貴金属触媒について網羅的検討を行ったところ、Li_2CO_3 分解に活性であると推定される RuO_2/KB, Ir-Co/N-KB が KB よりもサイクル性が良好で、過電圧が低いことがわかった。各サイクルにおける放充電終了直前の過電圧の変化を Fig. 1 に示した。

PtCo/KB を用いて RM 共存もしくは非共存下で放充電サイクルを行ったところ、特に 1 サイクルめの充電で大きな差異が認められた。RM が Li_2O_2 分解に最も有効に機能する [2] とされる 3.8 V 以下の充電容量は RM 共存下では 3.02 mAh cm^{-2}, RM 非共存下では 2.13 mAh cm^{-2} となり、触媒共存下で RM の充電過電圧低減効果が確認された。

CV で Li_2O_2 の分解挙動を比較したところ(Fig. 2)、KB において 3.6 V に RM の Redox による Li_2O_2 の分解ピークが認められた。また、4 V 付近からの立ち上がりは、Br_2 の関与する KB、TEGDME、および副生成物の分解に起因する。一方、Ir-Co/N-KB と RuO_2/KB は、KB とは異なり、互いに似たボルタモグラムを示した。それぞれ 3.1, 3.0 V にピークが認められたが、これは触媒により促進された Li_2O_2 の分解と推測される。また、KB の場合と同様、RM の Redox による Li_2O_2 分解も起こった。さらに電圧が上がると、KB の場合と比べ、副生成物の分解なども促進された。以上のように、RM 共存下で触媒による Li_2O_2 分解促進が認められた。

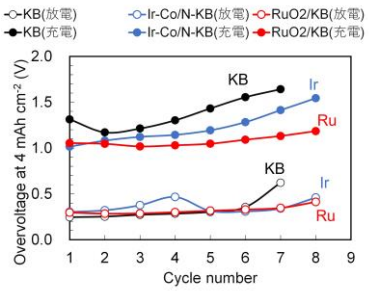


Fig. 1. Changes in overvoltages of cells at 4mAh cm^{-2}.

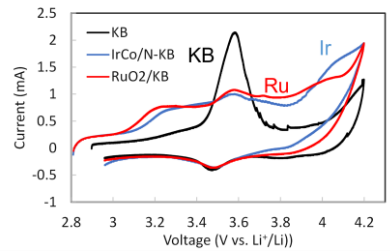


Fig. 2. CV curves of cells after discharge of 0.4 mAh cm^{-2}.

謝辞：本研究は JST 先端的低炭素化技術開発(ALCA-SRING JPMJAL1301)の助成を受けて実施されました。

(1) R. A. Wong *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **3**, 592 (2018).　(2) Z. Liang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7574 (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18

座長:松田 翔一(国立研究開発法人　物質・材料研究機構)【現地参加】

2023年3月29日(水) 14:45 〜 15:30 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I16(一般講演)] オペランド XRDによるリチウム空気電池の正極反応の追跡

〇青木 誠[1]、Dilinigeer Dilixiati[1]、牛島 美奈子[1]、山田 涼美[1]、近藤 敏啓[1] （1. お茶の水女子大学）

14:45 〜　15:00

[3I17(一般講演)] Li-空気電池における有機メディエータ塗工空気極と $LiNO_3$塩電解液による相乗効果とメカニズム解析

〇東 翔太[1]、茂呂 樹[1]、佐野 美月[1]、野村 晃敬[2]、小沢 文智[1]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 物質・材料研究機構）

15:00 〜　15:15

[3I18(学生講演)] Li空気二次電池用 $LiNO_3$/G4電解液における Li溶解析出挙動に及ぼすレドックスメディエータの影響

〇岩﨑 大樹[1]、茂呂 樹[1]、佐野 美月[1]、東 翔太[1]、野村 晃敬[2]、小沢 文智[1]、堀場 達雄[1]、齋藤 守弘[1] （1. 成蹊大学、2. 物質・材料研究機構）

15:15 〜　15:30

©公益社団法人 電気化学会

オペランド XRD によるリチウム空気電池の正極反応の追跡

○青木 誠[1]，Dilinigeer Dilixiati[1]，牛島 美奈子[1]，山田 涼美[1]，近藤 敏啓[1]（お茶大[1]）

Operando XRD Measurements of Cathode for Lithium-O_2 Battery

Makoto Aoki,[1] Dilinigeer Dilixiati,[1] Minako Ushijima,[1] Suzumi Yamada,[1] and Toshihiro kondo[1] (Ochanomizu Univ.[1])

１．目的

蓄電池の高性能化が求められている現在，現行のリチウムイオン電池の理論エネルギー密度は限界を迎えつつあり，高いエネルギー密度を有し，究極の蓄電池と呼ばれているリチウム空気電池（LAB）の実用化が急務となっている [1]．しかしながら，LAB では充電時の放電生成物分解にともなう高い過電圧が電解質溶液や電極の分解を引き起こすため，サイクル寿命が低下してしまい，このことが LAB の実用化への大きな課題となっている [2]．したがって，LAB 実用化のためには，未だ不明な点が多い正極での充電反応メカニズムを解明し，充電過電圧の上昇を抑制するための指針を得ることが必須である．また，充電時の酸化反応は放電生成物に依存するため，放電生成物を特定し，その形成過程を観察することも非常に重要である．放電生成物や充放電反応過程を正しく理解するためには，電池を解体することなく充放電反応が起こっている「その場」で反応を観測する必要がある．本研究では，LAB を作動させながらオペランド XRD 測定を行い，正極反応のその場追跡を試みた．

２．実験

自作したオペランド XRD 測定用電池セルを使用し，充放電中のオペランド XRD 測定を行った．セルの構成は上部から，ガス拡散層兼正極集電体としてカーボンペーパー（厚さ 0.19 mm），正極として Ketjen Black 自立膜（厚さ 0.27 mm，直径 14 mm），ポリオレフィンベースのセパレータ（厚さ 0.02 mm），負極側電解液保持用のガラスフィルター（厚さ 0.26 mm），負極としてリチウム箔（厚さ 0.3 mm）である．電解液には，0.5 M $LiNO_3$ + 0.5 M LiTFSI + 0.2 M LiBr を含むテトラグライム溶液（552/G4）を用いた．電池セルはアルゴンガス雰囲気のグローブボックス内で組み立て，充放電前に開回路状態で 9 時間以上保持した後，速度 -0.4 mA/cm^2，容量 4 mAh/cm^2 で充放電を行った．測定は，0.3 L/min の酸素通気条件下で行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に充放電中の正極のオペランド XRD プロファイルを示す．放電の進行に伴い放電生成物由来のピーク強度が増加し，充電によってピーク強度が減少していく様子が観測された．リートベルト解析により，放電生成物は Li_2O_2 から Li が一部欠損した $Li_{2-x}O_2$ であること，および充放電の進行に伴い Li 占有率が変化していくことが明らかとなった．さらに，$Li_{2-x}O_2$ の格子定数，ドメインサイズ，および(100)と(101)のピーク強度比も充放電の進行に伴い変化しており，$Li_{2-x}O_2$ が異方的に成長・分解していくことが示唆された．充放電容量を２倍にしたときの測定結果や，電位掃引によって充電を行ったときの測定結果も踏まえ，放電生成物の形成・分解過程について議論する．

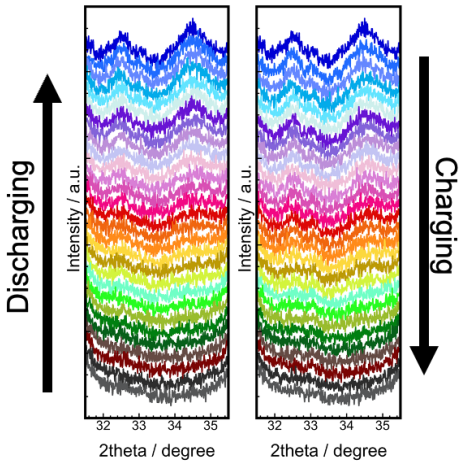


Fig. 1. Operando XRD profiles measured during discharging and charging with a constant current density of 0.4 mA cm^{-2} in 552/G4.

(1) W.-J. Kwak, Rosy, D.Sharon, C. Xia, H. Kim. L. R. Hohnson, P. G. Bruce, L. F. Nazar, Y.-K. Sun, A. A. Frimer, M. Noked, S. A. Freunberger, and D. Aurbach, *Chem. Rev.* **120**, 5525 (2020).
(2) C. Shu, J. Wang, J. Long, H.-K. Liu, and S.-X. Dou, *Adv. Mater.* **31**, 1804587 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li-空気電池における有機メディエータ塗工空気極と $LiNO_3$ 塩電解液による相乗効果とメカニズム解析

○東 翔太[1]，茂呂 樹[1]，佐野美月[1]，野村晃敬[2]，小沢文智[1]，堀場達雄[1]，齋藤守弘[1]
（成蹊大理工[1]，物材機構[2]）

Synergy Effects of Organic Mediator-coated Air Electrode and $LiNO_3$ Salt Electrolyte Solution and Mechanism Analysis for Li-air Batteries

Shota Azuma,[1] Itsuki Moro,[1] Mitsuki Sano,[1] Akihiro Nomura[2], Fumisato Ozawa,[1] Tatsuo Horiba, and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

次世代大容量電池と目されるリチウム空気電池であるが、その実用化にあたっては充放電サイクル特性の向上が課題となっている。電池の構成部位の一つである空気極では放電生成物である Li_2O_2 分解に伴う充電過電圧の抑制によるエネルギー効率および各電池材料寿命の改善が上述の課題達成に必要である。我々は、Li_2O_2 の酸化分解を媒介するレドックスメディエータ（RM）を空気極に導入することで、電解液へ添加した場合と比較してシャトル効果を抑制でき、充電過電圧をより持続的に低減できることを実証してきた[1]。本研究では、Li 負極保護に有効な $LiNO_3$ 塩、ならびに新たな有機 RM を組合せることで、充電過電圧低減のメカニズム解析とサイクル寿命の更なる延伸を試みた。

２．実験

本研究ではセル構成を下記の空気極(2 cm^2)、電解液、セパレーター、Li 負極、から成る二極構成とした。空気極と電解液の組み合わせより、有機 RM 無添加（RM-Free）、電解液添加(RM-in-EL)、空気極塗布(RM-on-AE)RM の 3 種のセルを用意した。電解液は 1.0 M $LiNO_3$/tetraglym (G4)へ 50 mM となるように RM（10-methylphenothiazine (MPT)、tetrathiafulvalene (TTF)、2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl (TEMPO)のいずれか）を添加したものを用いた。空気極は Ketjen black (KB)-PVdF/NMP 系 KB スラリーをカーボンペーパー上に KB 目付量 1 mg cm^{-2} となるように塗布した。RM を空気極へ塗布する際は、RM がセル内の電解液中に溶解したときの濃度が 50 mM になるように塗布した。試験温度は 50℃、O_2 流量は 1.0 mL s^{-1} とした。2.0 V から 4.5 V の間で、200 mA gKB^{-1} の定電流と 500 mAh gKB^{-1} の定容量の制限条件のもとで放充電サイクル試験をした。

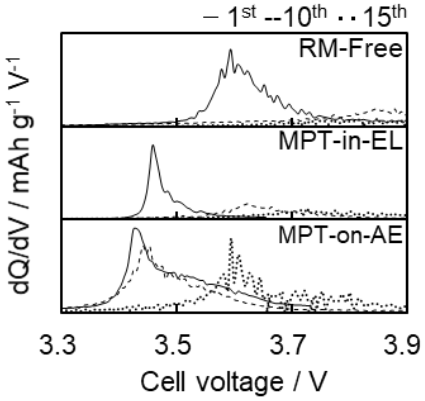


Fig. 1. dQ/dV curves of cells with each RM-adding condition during charging at 1st, 10th and 15th cycle.

３．結果および考察

Fig.1 に、RM-free、MPT を RM として用いた MPT-in-EL、および MPT-on-AE の放充電サイクル試験の dQ/dV 曲線を示す。RM-Free と MPT-in-EL では 1 サイクル目で確認できる明確な微分ピークが 10 サイクル目にはほとんど確認できない。一方、MPT-on-AE では、10 サイクル目までピーク強度とピーク電圧がともに安定しており、同じ反応の継続を示唆している。しかし、15 サイクル目ではピークが高電圧側にシフトして MPT 効果の低下を示している。**Fig. 2** に、MPT-on-AE の空気極の XPS 分析結果を示す。15 サイクル後 MPT に帰属される C-S 結合のシグナル強度が低下していた。以上の結果から、MPT-on-AE セルの劣化の原因として塗布した MPT の溶出、MPT の分解、空気極の析出物による被覆などが想定される。電極から溶出した MPT を比色分析により定量評価したところ、塗布した MPT の約半分が 1 時間以内に溶出していることが確認された。しかし、Li 負極の SEM-EDS 分析の結果からはシャトル効果の兆候は認められず、塗布された MPT が空気極近傍で局所的に高濃度に維持され機能していることが示唆された。その他の劣化原因に関する分析結果および RM 活用指針については当日報告する。

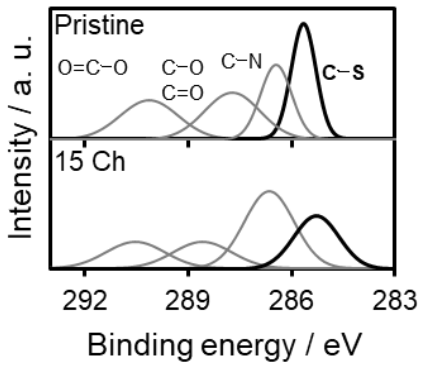


Fig. 2. XPS spectra of air-electrode surface in MPT-on-A cell before/after 15th cycle.

参考文献：

[1] Y. Hayashi, M. Saito et. al., *Electrochemistry*, **89**, 557 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li 空気二次電池用 $LiNO_3$/G4 電解液における Li 溶解析出挙動に及ぼすレドックスメディエータの影響

○岩﨑大樹[1]，茂呂 樹[1]，佐野美月[1]，東 翔太[1]，野村晃敬[2]，小沢文智[1]，堀場達雄[1]，齋藤守弘[1]
（成蹊大[1]，物材機構[2]）

Effect of Redox Mediator on Li Dissolution/deposition Behavior in $LiNO_3$/G4 Electrolyte Solution for Li-air Batteries

Daiki Iwasaki,[1] Itsuki Moro,[1] Mitsuki Sano,[1] Shota Azuma,[1] Akihiro Nomura,[2] Fumisato Ozawa,[1] Tatsuo Horiba,[1] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.,[1] NIMS [2])

1．目的

非水系 Li 空気電池の充電過電圧の低減とサイクル特性の向上には，レドックスメディエータ(RM)の電解液への添加が効果的である．しかし，この手法では空気極で生成した RM^+が放電生成物 Li_2O_2 の酸化分解に使用されずに Li 負極へ拡散・反応して自己放電を生じる、シャトル効果が課題となる．[1] すなわち，Li 負極反応へも影響を及ぼすことが懸念される．本研究では，各種 RM を添加した $LiNO_3$/G4 電解液を用いた Li | Li 対称セルを作製し，Li 負極における Li 溶解析出挙動に及ぼす RM の影響を調査した．

2．実験

まず，1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液及びこれに 10-Methylphenothiazine(MPT), LiBr, $LiNO_2$ の 3 種類の RM を添加した電解液を調製した．次に，Ar 雰囲気のグローブボックス内にて調製した各電解液と Li 箔を用いて Li | Li 対称セルを作製した．Li 溶解析出試験は，電流密度 0.20 mA cm^{-2} の定電流モードにて 15 または 100 サイクル繰り返し，過電圧の大きさや分極曲線の平坦性の違い，さらにこれらのサイクル毎の変化を比較評価した．更に，試験後の Li 負極表面は走査型電子顕微鏡(SEM)観察や X 線光電子分光(XPS)分析で評価し，Li の析出形態や表面の SEI 皮膜への影響を評価した．

3．結果および考察

Fig. 1 に，1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液，及びこれに 50 mM の MPT, LiBr, $LiNO_2$ をそれぞれ添加した電解液を用いた Li | Li 対称セルにおける Li 溶解析出挙動を示す．図より，RM 未添加と LiBr 添加では初期サイクルから良好な平坦性を示している．すなわち，NO_3^-による Li 電極表面への Li_2O 保護層形成の効果により，電解液分解や樹枝状 Li の生成が抑制されているものと示唆される．また，LiBr 添加では過電圧が若干低下しており，Br^-との化学反応により Li_2O 保護層の厚膜化が抑制されているものと考えられる．[2] 一方，MPT 添加では Li 電極表面にて MPT が還元分解を受け易いことから Li_2O 保護層へも影響し，過電圧の増大や分極曲線の平坦性の低下が見られた．更に、$LiNO_2$ 添加では NO_2^-がセル供給した酸素ガスにより徐々に NO_3^-に酸化されるため，比較的平坦性は保たれていた．**Fig. 2** は，最も良好な分極曲線を示した LiBr 添加の場合の Li 電極の断面 SEM 像である．比較的平滑な Li 電極表面が確認でき，均一な Li 溶解析出反応の進行が示唆された．XPS 分析による SEI 皮膜への影響は，当日報告する．

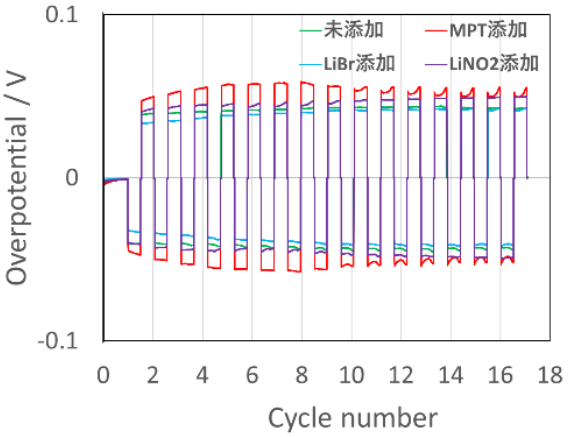


Fig.1. 各種 RM 添加電解液における分極曲線

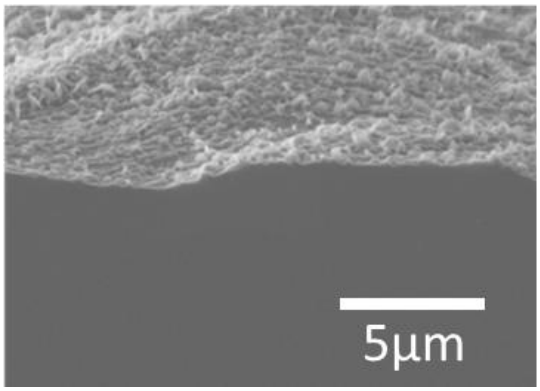


Fig. 2. LiBr 添加電解液を用いた Li 溶解析出試験後の Li 電極の断面 SEM 像

(1) B. J. Bergner *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 7756 (2016).
(2) X. Xin *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 13206 (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19

座長:西岡 季穂(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 15:30 〜 16:15 S8-2 (1号館122教室)

主催：電池技術委員会

[3I19(大会学生会員講演)] Li-O_2二次電池用 Redox Mediator固定正極の固定方法改善によるサイクル特性の向上

〇宮﨑 馨流[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

15:30 〜 15:45

[3I20(学生講演)] 非水系電解液を用いたルビジウム空気電池

〇藤本 竜成[1]、多々良 涼一[1]、五十嵐 大輔[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

15:45 〜 16:00

[3I21(学生講演)] 黒鉛電極への電気化学的ルビジウムインターカレーション反応

〇五十嵐 大輔[1]、藤本 竜成[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

Li-O_2 二次電池用 Redox Mediator 固定正極の固定方法改善によるサイクル特性の向上

○宮﨑 馨流, 門間 聰之 (早大院先進理工)

Improved immobilization procedure for redox mediator immobilized cathode for Li-O_2 batteries

Kaoru Miyazaki, Toshiyuki Momma (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.)

1. 目的

Li-O_2 二次電池は現行のリチウムイオン電池を大きく上回る重量エネルギー密度(500~900 Wh kg^{-1})を達成可能な次世代エネルギーデバイスとして注目されている．しかしながら，その実用化に向けては，活性酸素種による電解液の分解反応に伴い絶縁性の副生成物が生成することは大きな課題である．一方，これら活性酸素種に対して安定な電解液は未だ報告がない．特に，副生成物である Li_2CO_3 は分解電圧が非常に高く，一度生成すると Li-O_2 二次電池のサイクル特性悪化に繋がる．本研究では，当研究室で検討してきた Redox Mediator（RM）固定化正極において，その RM 固定化量を増大すべくその作製方法を改善した．その結果，充電時に Li_2O_2 だけではなく Li_2CO_3 を約 4 V という比較的低い電圧で分解させる正極を作製し，サイクル特性が大幅に向上したことを示した．

2. 実験

既報の方法(1)にて RM である 4-Hydroxy TEMPO（TEMPOL）とシランカップリング剤である 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate (IPTES)を結合させた TESPCP （4-(N-(3-triethoxysilyl-propyl) carbamoyloxy-TEMPO)）を合成し，これをシランカップリングにて Carbon paper 表面に固定化することで電極(以下旧 RM 固定化正極と記載する)を作製した．新規方法では，Carbon paper 表面に先に IPTES を修飾し，その後 TEMPOL を結合させることで電極（以下新 RM 固定化正極と記載する）を作製した．電気化学的測定には正極に RM 固定化正極，負極に金属リチウム箔，電解液に 1 M LiTFSI/TEGDME を用いたセルで LSV 測定(走査速度: 5.0 mV s^{-1})および充放電試験(電流密度: 0.01 mA cm^{-2}，カットオフ容量: 0.05 mAh cm^{-2}，カットオフ電圧: 2.0 – 4.2 V vs. Li/Li^+)を行った．また，放電後及び充電後の RM 固定化正極表面の状態を分析するために，XPS 及び SEM を用いて元素分析及び表面形態の観察を行った．

3. 結果および考察

まず新 RM 固定化正極における酸化特性を確認すべく LSV を行った結果，本来固定化 TEMPO は 3.8 V 付近で酸化が起こるのに対し，本電極ではその酸化電圧が約 4 V であることが確認された．これは，電極作製時に使用した触媒が電極表面に残存し，電子移動を阻害したことに起因すると予想された．次に，新 RM 固定化正極においてカットオフ容量を規定せずに放充電試験を行ったところ，過充電の抑制が確認された．したがって，新 RM 固定化正極においてレドックスシャトルを抑制したことが示唆された．続いて新 RM 固定化正極を用いたサイクル試験を行った結果，4 V 付近に TEMPO の酸化に由来するプラトーが確認され，50 cycle にわたって充電が進行していることが確認された (Fig. 1)．旧 RM 固定化正極では 2~3 cycle 程度から充電容量が減少していくため，新 RM 固定化正極において大幅にサイクル特性が向上したことが分かった．サイクル特性向上の理由を調査するため，放電後及び充電後の新 RM 固定化正極を XPS 測定したところ，C_{1s} スペクトルにおいて，放電後で確認された Li_2CO_3 に由来するピークが充電後では消失していることが確認された（Fig. 2）．また，SEM 観察においても，Li_2O_2 の他に Li_2CO_3 と思われる物質が充電時に消失していることが確認された．このため，新 RM 固定化正極では充電時に Li_2O_2 だけでなく難分解性の Li_2CO_3 が分解されることで，充電後も正極表面の電子伝導能が保持されたためであることが示唆された．以上より，新 RM 固定化正極は Li_2CO_3 を分解可能であることが示された．

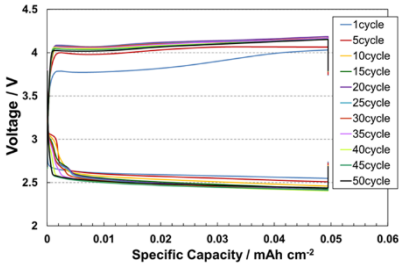


Fig. 1 Discharge-charge curves of new RM immobilized electrode.

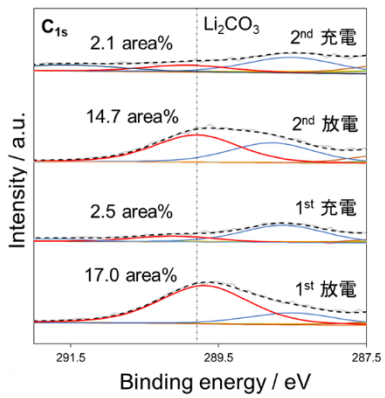


Fig. 2 XPS C1s spectra of RM immobilizing electrode after 1st/2nd discharge or charge.

（1）成瀬卓弥ら，第 69 回電池討論会，2019/11/13.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

非水系電解液を用いたルビジウム空気電池

○藤本竜成，多々良涼一，五十嵐大輔，保坂知宙，駒場慎一（東京理科大）

Non-aqueous Rechargeable Rb–O_2 Batteries
Ryusei Fujimoto, Ryoichi Tatara, Daisuke Igarashi, Tomooki Hosaka, Shinichi Komaba (Tokyo Univ. of Science)

1．目的

リチウム空気電池はリチウムイオン電池を超える理論エネルギー密度を有し、その実用化が期待されている[1]。金属空気電池の正極反応は酸素還元および再酸化によって進行し、アルカリ金属イオンを含む非水系電解液中では、放電生成物としてアルカリ金属の超酸化物(MO_2)が生成する。この超酸化物の安定性はアルカリ金属イオン(M^+)と超酸化物イオン(O_2^-)のイオン半径に依存すると考えられている[2]。LiO_2 は Li^+ (0.76 Å)と O_2^- (1.49 Å)のイオン半径差が大きく、迅速な不均化反応($2LiO_2 \rightarrow Li_2O_2+O_2$)により Li_2O_2 が生成する。生成した 2 電子還元生成物である Li_2O_2 は再酸化しにくく、リチウム空気電池は充電過電圧が極めて大きいことが知られている[1]。一方で NaO_2 は Na^+(1.02 Å)のイオン半径が大きく NaO_2 として単離できるため、充電過電圧の小さいナトリウム空気電池として盛んに研究が行われている。しかし NaO_2 も水分や電解液と高い反応性を示し、Na_2O_2 が一部生成することが報告されている[3]。さらに K^+ (1.38 Å)では、そのイオン半径の大きさから KO_2 が比較的安定であり、可逆性の高いカリウム空気電池が報告されている[4]。そこで本研究では O_2^- (1.49 Å)と同程度のイオン半径を有する Rb^+ (1.52 Å)に着目し、超酸化物の安定性とルビジウム空気電池反応挙動について調査を行った。

2．実験

作用極にケッチェンブラック(KB): ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)=80:20 (wt. %)を Carbon paper に塗布したもの、対極に活性炭(AC):KB:PTFE=80:10:10 (wt. %)、参照極に Ag^+/Ag 電極、電解液にルビジウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(RbTFSA)のトリグライム(G3)溶液を用いて、ガス置換型三極セル(EC Frontier 製特注品)で定電流充放電試験(酸素雰囲気下、電流密度 0.28 mA cm^{-2})を行った。実験上の安全性確保のため、Rb 金属電極は使用していない。

3．結果および考察

Fig. 1 に酸素雰囲気下及びアルゴン雰囲気下で得られた充放電曲線を示す。アルゴン雰囲気下では電位平坦部が見られず放電容量、充電容量ともにほとんど得られなかった。一方で酸素雰囲気下では、放電時に 2.57 V (vs. Rb^+/Rb)、充電時に 2.67 V (vs. Rb^+/Rb)に電位平坦部がみられ、0.60 mAh cm^{-2} の放電容量が得られた。また充放電の過電圧は 100 mV、クーロン効率は 71 %と比較的高い可逆性が得られた。放電後の空気極の XRD 図形を Fig. 2 に示す。放電に伴い新たに出現したピークは RbO_2 の回折線と一致しており、ルビジウム空気電池の放電生成物はナトリウム、カリウム系と同様に O_2 の 1 電子還元生成物の RbO_2 であることが確認された。当日は RbTFSA/G3 電解液の溶液特性と共に Rb-O_2 電池の電気化学特性について議論する。

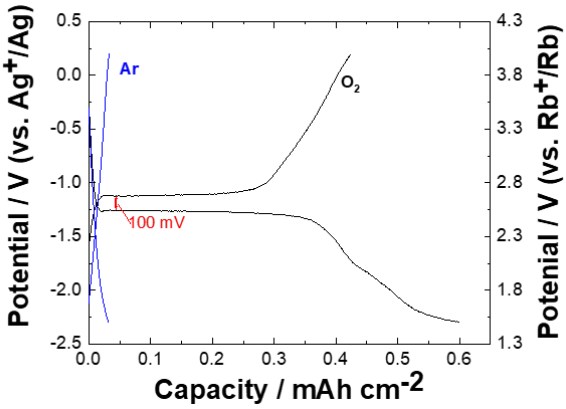


Fig. 1 Charge – discharge curves obtained under dry-O_2 and dry-Ar atmosphere.

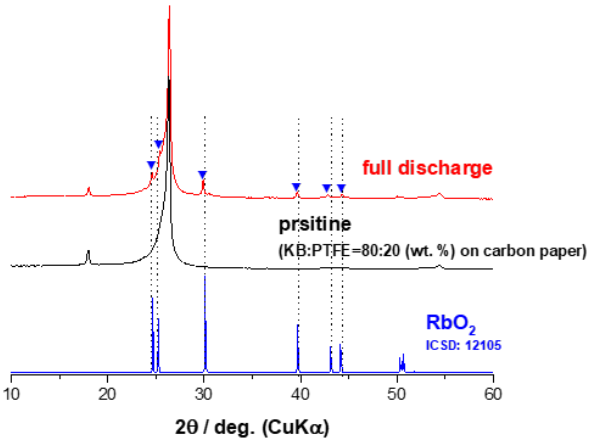


Fig.2 XRD patterns of a pristine and discharged electrodes.

(1) P. Bruce, J-M. Tarascon, *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 19-29 (2012).
(2) L. Qin, Y. Wu, *et al.*, *J. Am. Chem Soc.*, **142**, 11629 (2020).
(3) P. Hartmann, P. Adelhelm, *et al.*, *Nat. Mater.*, **12**, 228 (2013).
(4) X. Ren, Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2**, 2923 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

黒鉛電極への電気化学的ルビジウムインターカレーション反応

○五十嵐大輔(D1)，藤本竜成，多々良涼一，保坂知宙，駒場慎一（東京理科大）
Electrochemical Rubidium Intercalation into Graphite Electrode
Daisuke Igarashi, Ryusei Fujimoto, Ryoichi Tatara, Tomooki Hosaka, and Shinichi Komaba (Tokyo Univ. Sci.)

1．目的

黒鉛は，化学的或いは電気化学的な手法によりアルカリ金属を層間に吸蔵し，アルカリ金属－黒鉛層間化合物(GIC)を形成することが知られている．アルカリ金属のうち Li，(Na,) K の黒鉛に対する電気化学的挿入脱離挙動については多くの研究例がある [1] が，周期表で K より下に位置する Rb，Cs については，化学的な挿入/脱離現象は知られている [2] のに対し電気化学的な挿入/脱離反応は報告例が極めて限られている [3,4]. 本研究では黒鉛電極の電気化学的 Rb 挿入脱離挙動を調査し，さらに電気化学的な Rb の挿入/脱離に伴う黒鉛，Rb-GIC の構造変化について調査した．

2．実験

天然黒鉛粉末(SNO3，SEC カーボン製)と結着剤のカルボキシメチルセルロースを 95：5 の重量比で混合したものに適量の水を加えて得られたスラリーを，Cu または Al 箔集電体上に塗布・乾燥して黒鉛を電極活物質とする合材作用極を作製した．この作用極に対し，金属 Rb を対極及び参照極とする三極式電気化学セル，または金属 Rb を対極とする二極式 2032 コイン型セルを使用して，温度 25 °C の環境下で電気化学試験を行った．このとき電解質として，rubidium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (RbTFSA) と *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([C_3C_1pyrr][FSA]) を 2：8 のモル比で混合して得られたイオン液体を使用した．支持塩である RbTFSA については，市販の炭酸ルビジウムと bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (HTFSA) の中和反応により予め合成したものを使用した．また所定の電位で電位保持した電気化学セルを解体し，各電位の電極の ex-situ X 線回折(XRD)測定を行うことで，Rb 挿入に伴う黒鉛の構造変化を調査した．

3．結果および考察

黒鉛電極へ定電流を印加して電気化学的に還元/酸化する過程で得られた電位-容量曲線(充放電曲線)を Fig. 1. に示す．10 サイクルに渡り，Rb 脱離に対応する酸化過程で約 270 mAh g^{-1} の可逆容量が得られた．これは化学組成 RbC_8 のステージ 1 Rb-GIC の形成に相当する理論容量 279 mAh g^{-1} に迫る値であり，黒鉛が電気化学的に還元されたことで RbC_8 が生成したことを強く示唆する．また Rb 挿入過程･脱離過程それぞれで確認できる複数の階段状の電位平坦部は，異なるステージ構造を有する Rb-GIC の二相反応による構造変化に対応すると考えられる．黒鉛電極の ex-situ XRD パターンを Fig. 2. に示す．黒鉛が還元される過程での Rb 挿入に伴いステージ 2 の Rb-GIC が生成し，0 V vs. Rb^+/Rb 近傍でステージ 1 の Rb-GIC が生成することがわかった．Rb 脱離過程では再びステージ 2 の Rb-GIC が生じ，再び 2 V vs. Rb^+/Rb まで酸化した場合は黒鉛の 002 回折線が観測された．このとき電極の色変化を観察したところ，Fig. 2. (b), (c) に示すようにステージ 2 および 1 の Rb-GIC に対応する暗い青色，および赤みを帯びた黄色を呈することを確認した．当日の講演ではこの他のキャラクタリゼーションやインピーダンス法等による電気化学的評価を，Li-GIC, K-GIC と比較しながら詳細に述べる．

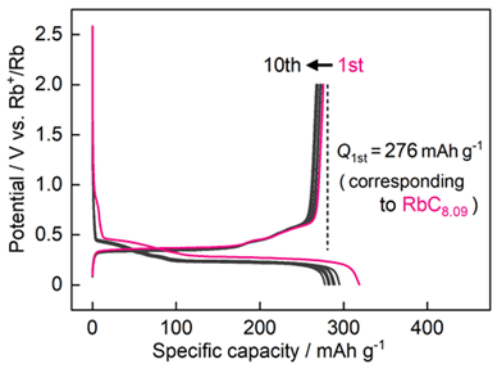


Fig.1. Galvanostatic reduction-oxidation profile of a graphite electrode in “Rb cell”

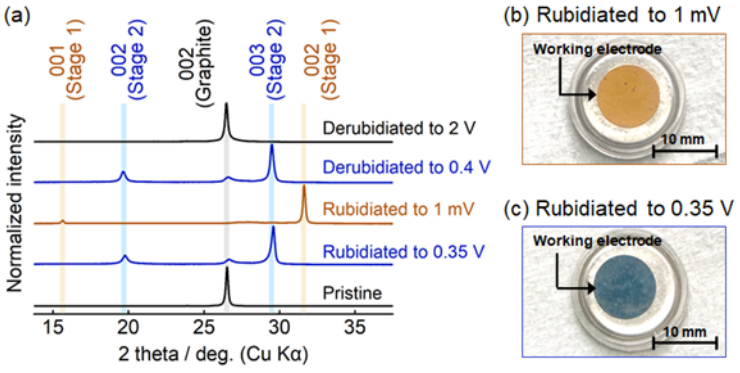


Fig. 2. (a) Ex-situ XRD patterns of graphite electrode at each potential and optical photographs of graphite electrodes at (b) 0.35 and (c)0.001 V.

(1) Y. Li et al., *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 4655 (2019).
(2) M. S. Dresselhaus and G. Dresslhaus, *Adv. Phys.*, **30**, 146 (1981).
(3) D. Igarashi, S. Komaba et al., *48th Annu. Meet. Carbon Soc. Jpn.*, 1G38 (2021).
(4) A. Yadav et al., *Electrochemistry*, **91**, 017002 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション1

座長:芹澤 信幸(慶應義塾大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 08:45 〜 09:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J01(大会学生会員講演)] $K_xMn[Mn(CN)_6]$の沈殿合成とカリウム電池特性

○星 悠樹[1]、保坂 知宙[1]、多々良 涼一[1]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学）

08:45 〜 09:00

[1J02(学生講演)] Charge– discharge behavior of $KFeO_2$ positive electrode for K-ion battery using an FSA-based ionic liquid electrolyte

○焦 楷[1]、山本 貴之[1]、木内 久雄[2]、趙 昊憧[2]、野平 俊之[1] （1. 京都大学、2. 東京大学）

09:00 〜 09:15

[1J03(一般講演)] カリウムイオン電池用アンチモン合金負極の創製

○道見 康弘[1,3]、薄井 洋行[1,3]、栗谷 和希[2,3]、西川 慶[4]、山本 貴之[5]、野平 俊之[5]、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、5. 京大エネ研）

09:15 〜 09:30

©公益社団法人 電気化学会

$K_xMn[Mn(CN)_6]$の沈殿合成とカリウム電池特性

○星悠樹，保坂知宙，多々良涼一，駒場慎一（東京理科大）

Precipitation Synthesis and Electrochemical Performance of $K_xMn[Mn(CN)_6]$ for Potassium-Ion Batteries

Yuki Hoshi, Tomooki Hosaka, Ryoichi Tatara, and Shinichi Komaba (Tokyo Univ. Sci.)

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．2014 年に $Na_xMn[Mn(CN)_6]$が $Mn^{2+/3+}$のレドックスに基づく理論容量を超える高容量を示すことが報告されており，これは$[Mn(CN)_6]$の Mn が 1 価まで還元されるためと考えられている[2]．このように Mn を含有する PBA は特異な性質を示すが，K 体においては高容量発現の報告はない．本研究では，$K_xMn[Mn(CN)_6]$ (KMnHCM)の合成を行い，K 電池特性を評価した．

２．実験

KMnHCM は，溶液沈殿法によって合成した[3]．合成に用いる溶液は事前に N_2 バブリングを行い，合成も N_2 雰囲気下で行った．得られた試料は N_2 雰囲気下においてイオン交換水で 3 回洗浄後，凍結乾燥して活物質とした．得られた活物質は，Ar 雰囲気のグローブボックス中で導電材 (KB) およびバインダー(PVdF)と 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，活性炭対極，Ag^+/Ag 参照極を用いた二室式三極セルにて定電流充放電試験により K 電池特性を評価した．

３．結果および考察

合成した試料の放射光 X 線回折図形および Rietveld 解析の結果を Fig. 1 に示す．KMnHCM の回折線は単斜晶系空間群 $P2_1/n$ で帰属可能であり，既報のものと概ね一致した．また，Rietveld 解析においては良好なフィッティングが得られ，KMnHCM の組成は $K_{1.85}Mn[Mn(CN)_6]_{0.89}$ と推定された．Fig. 2 に KMnHCM の充放電曲線を示す．KMnHCM は 163 mAh g^{-1} の初回充電容量と，それを上回る 220 mAh g^{-1} の初回放電容量を示し，2014 年の報告同様，$K_{1.85}Mn[Mn(CN)_6]_{0.89}$ の $Mn^{2+/3+}$のレドックスに基づく理論容量，161 mAh g^{-1} を超える高い放電容量を示した．放電曲線に着目すると，1.6 V 付近にプラトーが，また 2 サイクル目の充電曲線に着目すると 1.7 V 付近にプラトーが確認できる．これは，$[Mn^{II}(CN)_6]^{4-} \rightleftarrows [Mn^{I}(CN)_6]^{5-}$のレドックスに由来する容量と考えられ，この反応が可逆的に起こることが示唆された．講演では KMnHCM の充放電に伴う構造変化について議論する．

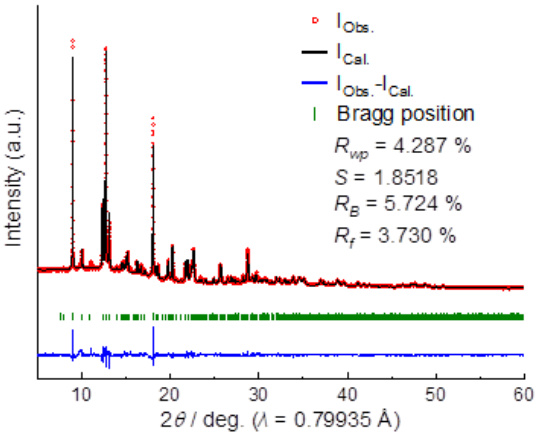


Fig. 1 SXRD patterns and curves fitted using Rietveld refinement of KMnHCM.

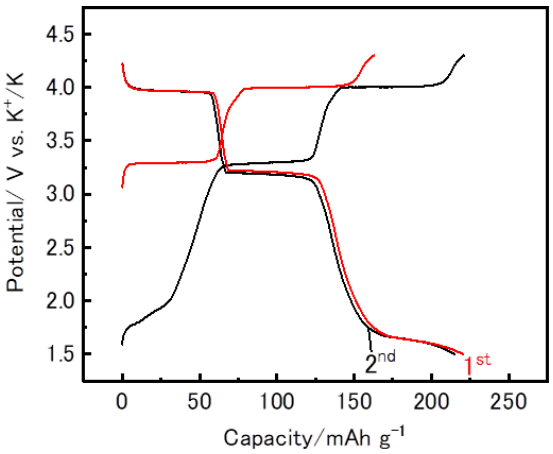


Fig. 2 Charge-discharge curves of KMnHCM electrode of the initial and second cycles in two-compartment cell with 1 M KPF_6/EC:PC.

(1) T. Hosaka, S. Komaba, *et al., Chem. Rev.*, **120** 6358 (2020).
(2) Y. Cui *et al., Nat. Commun.*, **5**, 5280 (2014).
(3) V. Renman, M. Valvo, *et al., J. Phys. Chem. C*, **123**, 22041 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Charge–discharge behavior of $KFeO_2$ positive electrode for K-ion battery using an FSA-based ionic liquid electrolyte

Kai Jiao[1], Takayuki Yamamoto[1], Hisao Kiuchi[2], Haochong Zhao[2], Toshiyuki Nohira[1]
(Kyoto University,[1] The University of Tokyo[2])

1. Introduction

K-ion battery (KIB) is a candidate as a post-Li-ion battery due to the high operating voltage and the abundance of potassium resources. Considerable efforts have been made to develop metal oxide positive electrode materials for KIB owing to their high theoretical capacity and simple fabricating method[1]. Ionic liquids (ILs) exhibit thermal stability, wide electrochemical window, and moderate ionic conductivities[2]. Our group developed K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] IL electrolyte (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide, C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)[3] and successfully investigated the electrochemical performance of several active materials in this IL electrolyte[4,5]. In this study, charge–discharge performance of $KFeO_2$ was evaluated as a positive electrode material for KIB using K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] electrolyte.

2. Experimental

$KFeO_2$ was synthesized by calcining a mixture of Fe_2O_3 and 20 mol% excess of K_2CO_3 at 1173 K for 12 h under argon gas flow. Elemental compositions and morphology of $KFeO_2$ powder were confirmed by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and scanning electron microscopy (SEM), respectively. Electrochemical performance was studied by using two-electrode coin cells with potassium metal counter electrode. Working electrode was composed of 85 wt% active material, 10 wt% acetylene black, and 5 wt% polytetrafluoroethylene, which was pressed on Al mesh. K[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] with a molar fraction x(K[FSA]) = 0.20 was used as an electrolyte.

3. Results and discussion

The ICP-AES results showed the atomic ratio of K/Fe = 1.01, indicating that stoichiometric $KFeO_2$ was successfully synthesized. The synthesized $KFeO_2$ exhibits a particulate morphology in the size range of 1–2 μm, which was confirmed by SEM. Fig. 1 shows the typical charge–discharge profiles of $KFeO_2$ at 10 mA g^{-1} in the voltage of 2.5–3.7 V. A distinct voltage plateau has appeared for both charge–discharge processes at 3.5 V, delivering initial charge and discharge capacities of 47.3 mAh g^{-1} (0.22 K^+ release) and 44.3 mAh g^{-1} (0.21 K^+ uptake), respectively. Although the capacity gradually decreases after the 5th cycle, the capacity of 34.2 mAh g^{-1} is maintained at the 10th cycle, which corresponds to 72.3% capacity retention.

Fig. 2 shows *ex-situ* XRD patterns of $KFeO_2$ electrodes at different charge–discharge states of the first cycle. During charging, a shoulder peak appears at around 32.5°, which reversibly disappears at full-discharged state. In addition, the main peak intensity of $KFeO_2$ (around 31.9°) at full-discharged state is lower than that of pristine, indicating a decrease in crystallinity of $KFeO_2$. Detailed discussion on charge–discharge mechanism will be provided in the presentation.

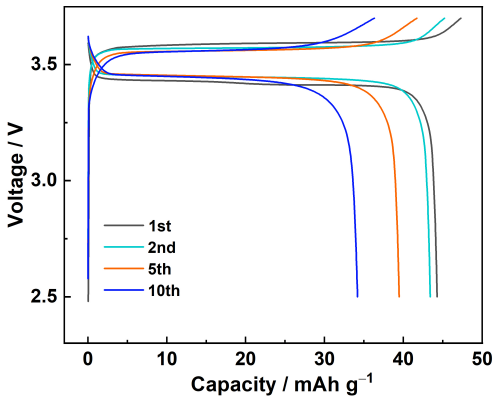


Fig. 1. Charge–discharge curves of a K/$KFeO_2$ half-cell operated in the voltage range of 2.5–3.7 V at 298 K. Current density: 10 mA g^{-1}.

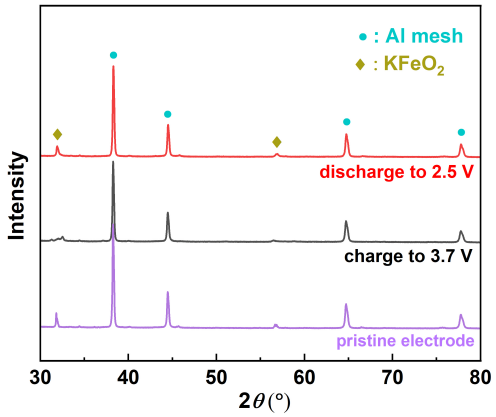


Fig. 2. XRD patterns of different stages in the initial charge and discharge processes.

Acknowledgement

This study was partly supported by the Iwatani Naoji Foundation. K. Jiao would like to thank MEXT for the scholarship support.

References

(1) X. Zhang, Z. Wei, K. N. Dinh, N. Chen, G. Chen, F. Du, Q. Yan, *Small*, **16** (2020) 2002700.
(2) M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.*, **117** (2017) 7190.
(3) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Nohira, *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 18450.
(4) T. Yamamoto, T. Nohira, *Chem. Commun.*, **56** (2020) 2538.
(5) T. Yamamoto, A. Yadav, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **169** (2022) 050507.

Kai Jiao (D2, jiao.kai.24m@st.kyoto-u.ac.jp)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カリウムイオン電池用アンチモン合金負極の創製

○道見康弘[1,3]，薄井洋行[1,3]，栗谷和希[2,3]，西川慶[4]，山本貴之[5]，野平俊之[5]，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]，京大エネ研[5]）

Anode Properties of Antimony-based Alloy Electrodes for K-ion Battery
Yasuhiro Domi,[1,3] Hiroyuki Usui,[1,3] Kazuki Kuritani,[2,3] Kei Nishikawa,[4] Takayuki Yamamoto,[5] Toshiyuki Nohira,[5] and Hiroki Sakaguchi[1,3] (Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] National Institute for Materials Science,[4] Institute of Advanced Energy, Kyoto Univ.[5])

１．目的

脱炭素社会の実現に向けて蓄電池の需要が増大している．リチウムイオン電池 (LIB)は完成度の高い蓄電池であるが，リチウム資源は一部の国に偏在しているため全ての用途に LIB を用いると社会の持続性が失われてしまう．そこで目的に応じた蓄電池の使い分けが肝要である．資源量が豊富なカリウムを電荷担体として用いるカリウムイオン電池 (KIB)は LIB の代替として注目を集めている．その負極に着目した場合，アンチモン (Sb)は 660 mA h g^{-1} の高い理論容量を有するため大変魅力的であるものの，充放電時の大きな体積変化で生じるひずみにより活物質層が崩壊してしまい乏しいサイクル性能しか示さない[1]．本研究では Sb と種々の金属を合金化させた活物質を合成し，それらの負極特性を調べ比較検討した．

２．実験

メカニカルアロイング (MA)法により合成した種々の Sb 合金試料 (70 wt.%)を acetylene black (15 wt.%), carboxymethyl cellulose (10 wt.%), および styrene-butadiene rubber (5 wt.%)とともに混合し Cu 箔上に塗布することにより合剤電極を作製した．これを試験極, K 金属を対極として用いて二極式コインセルを構築した．電解液には KFSA/Py13-FSA (20/80 mol %, KFSA: potassium bis(fluorosulfonyl)amide, Py13-FSA: *N*-methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide)を使用した[2]．定電流充放電試験は電流密度 50 mA g^{-1}，電位範囲 0.005– 2.000 V，測定温度 303 K の条件で実施した．

３．結果および考察

Fig. 1 は種々の Sb 合金電極の充放電サイクル性能を示す. Sb 単独電極は初期容量こそ高かったものの，70 サイクル程で容量衰退してしまった．他方，合金電極ではサイクル安定性が改善され，特に $FeSb_2$ 電極は高い容量と長いサイクル安定性を兼ね備えた優れた性能を示した．この性能向上のメカニズムを明らかにするために，同程度の容量で異なるサイクル安定性を示した InSb 電極および FeSb 電極に着目した．透過型電子顕微鏡 (TEM)により微細組織を観察したところ，両電極ともに活物質は Sb 相と金属相とに分相していたが，組織に大きな違いは確認されなかった．

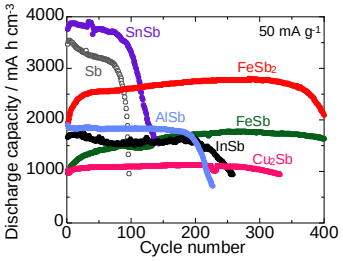


Fig. 1 Cycling performance of various Sb-based alloy electrodes.

Table 1 Physical properties of metals alloyed with Sb.

Element	ΔG° of MSb_x / kJ mol^{-1}	Theoretical capacity / mA h cm^{-3}	Mohs hardness	Electronic conductivity / 10^4 S cm^{-1}
Sb	—	4415	3.0	2.6
In	–25	424	1.2	12
Fe	–12 ($FeSb$) –20 ($FeSb_2$)	—	4.0	9.9

そこで In および Fe の K 活性と硬さに基づき性能の違いを考察した (Table 1)．K 活性を有する In を用いた合金電極の方が乏しい性能しか示さなかったことから，K 吸蔵にともない分相により生じた金属も膨張してしまうことが電極崩壊を促進させたと考えられる．他方，モース硬度に着目すると Fe の方が硬い性質を備えていた．活物質相中で分相した Fe は支柱のような役割を担い，電極の構造安定性に寄与していると考えられる．以上のように，Fe が K 不活性かつ硬い金属であるために FeSb 電極は電極崩壊が起こりにくく，良好なサイクル安定性を示したと結論した．また，$FeSb_2$ 電極は FeSb よりも高容量を示す Sb の含有量が多いため，より優れた電極性能を示したと推察した．

本研究は，京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッション研究拠点共同研究助成および物質・材料研究機構 (NIMS)連携拠点推進制度の支援の下で実施された．また，TEM 観察は NIMS 蓄電池基盤プラットフォームにおいて行われた．関係各位に謝意を表す．

(1) V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, and L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C* **122**, 18266 (2018).
(2) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira, *J. Phys. Chem. C* **121**, 18450 (2017).

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

座長:石川 正司(関西大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 09:30 〜 10:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J04(学生講演)] SL電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電に伴うインピーダンス挙動変化

○伊藤 陸哉[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

09:30 〜 09:45

[1J05(一般講演)] Li[N(CF_3SO_2)$_2$]-sulfolane系電解液中における Li金属負極のサイクル特性に対する [N(FSO_2)$_2$]$^-$の添加効果

○西川 みか[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] （1. 慶應義塾大学）

09:45 〜 10:00

[1J06(学生講演)] 鎖状エーテル系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]、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. 横浜国大先端科学高等研究院、3. 岡山大学基礎研）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

SL 電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電に伴うインピーダンス挙動変化

○伊藤陸哉，門間聰之（早大院先進理工）

Change in Impedance Behavior of Li-S Battery in SL Electrolyte during Charge-Discharge Cycling

Rikuya Ito, and Toshiyuki Momma (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.)

１．目的

高い理論エネルギー密度を有するリチウム硫黄電池は実用化が期待されるが，正負極の劣化がこれを妨げている．硫黄正極では，ポリスルフィド難溶性の Sulfolane（SL）電解液を適用することで，活物質であるポリスルフィドの電解液中への溶出を抑制できるが，Li 金属負極自体のデンドライト成長による内部短絡が課題である．特に，SL 電解液中における Li 金属負極のサイクル劣化機構は未解明である．過去に我々は，非破壊で電極劣化を評価できる交流インピーダンス法を用いて，SL 電解液中における Li 金属負極のサイクル劣化解析を行った．結果，サイクル経過に伴う SEI 由来の半円の分裂が確認されたことから，無機層と有機層の 2 層からなる SEI を想定して解析を行い，サイクル劣化機構を提案した [1]．一方，同評価では Li 対称セルを用いており，Li-S セルで微量に溶出するポリスルフィドが Li 金属負極への影響を議論する必要がある．本研究では，SL 電解液を用いた Li-S セルにおいて，充放電に伴うインピーダンス挙動の変化を評価した．

２．実験

正極に S/KB 複合正極，負極に Li 金属，電解液に Li(SL)$_2$Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (TFSI)/hexafluoro-ether (HFE) (1/2, mol/mol)を用いて，Li-S セルを作製した．次に，電流密度 0.02C(1C=1672 mA g^{-1})で SoC50% まで放電した後，充放電試験を行った．また，1 時間充放電する度に定電流 EIS 測定を行った．充放電試験は，電流密度 0.4 mA cm^{-2}，カットオフ容量 2 mAh cm^{-2}，カットオフ電圧 1.0 V － 3.3 V の条件で，EIS 測定は，周波数範囲 1 MHz － 100 mHz，電流振幅 0.1 mA cm^{-2}，バイアス電流 0.4 mA cm^{-2} の条件で行った．

３．結果および考察

初めに，各サイクル充電時に EIS 測定を行ったところ，32th 充電時に短絡が起き，サイクル全体を通して 3 つの容量性半円が確認された（Fig. 1）．これは，2 層の SEI および Li または硫黄の電荷移動に由来すると想定された [1]．そこで，3 円の等価回路を用いたフィッティング解析を行った．解析結果より，電荷移動抵抗 R_{ct} に関して，サイクル初期より減少し続けた後，短絡直前で増大したことが確認された（Fig. 2(a)）．これより，デンドライト成長により電極表面積が増大した後，それらが徐々に合わさり，より太いデンドライトが形成されたことで電極表面積が減少したことが予想された．また，サイクル全体を通して，SEI1（無機）抵抗 R_{SEI1} の増大，SEI2（有機）抵抗 R_{SEI2} の減少が確認された（Fig. 2(b), (c)）．これは SEI1（無機）層の厚膜化，デンドライト成長箇所での SEI2（有機）層厚さの減少に起因すると予想された．一方，Li 対称セルの結果と比較して，R_{ct}，R_{SEI1} は概ね同様の挙動を示したが，サイクル後期の R_{SEI2} の挙動に差異が確認された [1]．これは僅かに溶出したポリスルフィドが電解液近傍の SEI2 層に作用したこと起因すると予想された．以上より，電解液に微量のポリスルフィドが存在すると，SEI2 層の劣化に影響を及ぼすことが予想された．

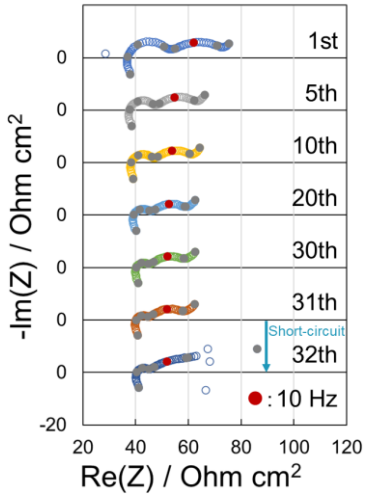


Fig. 1. Nyquist plots (1 MHz－100 mHz) of the Li-S cell under charging.

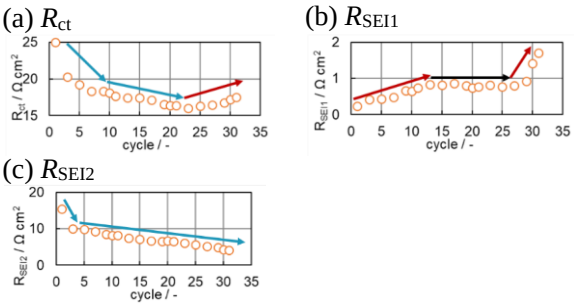


Fig. 2. Results of fitting analysis of Fig. 1.

(1) 伊藤他，第 63 回電池討論会 要旨集, 1G05 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-sulfolane 系電解液中における Li 金属負極のサイクル特性に対する [N(FSO$_2$)$_2$]$^-$の添加効果

○西川みか [1]，芹澤信幸 [1]，片山　靖 [1]（慶大 [1]）

Effects of the addition of [N(FSO$_2$)$_2$]$^-$ on the cycle performance of a Li anode in Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$]-sulfolane electrolyte
Mika Nishikawa, Nobuyuki Serizawa, and Yasushi Katayama (Keio Univ. [1])

１．目的

Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$] (LiTFSA)-sulfolane (SL)-1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE)電解液は多硫化 Li の溶解度が低いことから Li-S 電池への応用が検討されている [1]．Li 金属負極のサイクル特性は bis(fluorosulfonyl)amide (FSA$^-$)の添加によって改善し [2]，Li 金属負極の断面観察から，FSA$^-$を添加することで比較的密な Li が析出することが明らかとなった [3]．本研究では，FSA$^-$を添加した LiTFSA-SL-HFE 電解液中における Li の析出電流密度および析出形態の違いが，サイクル特性に与える影響について検討した．

２．実験

LiTFSA，SL および HFE をモル比で 1:2:2 に混合した電解液を調製した．また，LiFSA と tetraglyme (G4, CH$_3$(OCH$_2$CH$_2$)$_4$OCH$_3$)をモル比で 1:1 に混合した溶媒和イオン液体を LiTFSA-SL-HFE(1:2:2)に対して 10 mol%添加した電解液を調製した．LiFSA-G4 に浸漬して SEI を形成した Li 負極とチタン酸リチウム（LTO: 2.3 mAh cm^{-2}）塗布電極を用いコインセル（セパレータ：Celgard 3501）を作製し，電流密度 0.4 mA cm^{-2} で充放電試験を行った．Cu|Li ラミネート模擬セルを作製して Li の析出電流密度 0.1 または 0.4 mA cm^{-2}, 溶解電流密度 0.4 mA cm^{-2}, 電気量 2 mAh cm^{-2} で 10 サイクル定電流充放電試験を行った後，冷却 Ar イオンミリング（ArBlade® 5000, 日立ハイテク）にて大気非曝露で析出 Li の断面サンプルを作製して電子顕微鏡（SEM）観察した．

３．結果および考察

Li|LTO コインセル充放電試験にてサイクル特性を評価したところ，LiTFSA-SL-HFE に LiFSA-G4 を添加した電解液では, LiTFSA-SL-HFE 電解液と比較して，100 サイクル以上にわたって放電容量の大きな減少は見られなかった(Fig. 1)．FSA$^-$の添加により空隙の少ない Li が析出することから [3], サイクルに伴うデッドリチウム化が抑制されたことで, サイクル特性が向上したと考えられる.

Li 負極のサイクル特性は析出した Li の内部構造に関連があると考えられ，Li の析出形態は FSA$^-$の分解に由来する solid electrolyte interphase（SEI）に加え，Li の析出電流密度の影響を受けると考えられる．Cu|Li ラミネート模擬セルを用いて, LiTFSA-SL-HFE に LiFSA-G4 を添加した電解液で, 10 サイクル後の Cu 上に析出した Li の断面を観察したところ, Li の析出電流密度が 0.1 mA cm^{-2} の場合は, 0.4 mA cm^{-2} の場合と比較して, 析出した Li の厚さが薄く, 空隙が少ない内部構造となっていることがわかった(Fig. 2) .

当日は，Li の析出電流密度を 0.1 および 0.4 mA cm^{-2} とした際の Li の析出形態への影響およびサイクル特性の結果について詳しく報告する.

本研究は科学技術振興機構（JST）・先端的低炭素化技術開発　特別重点領域次世代電池（ALCA-SPRING, JPMJAL1301）からの委託により実施された．関係者各位に謝意を表します.

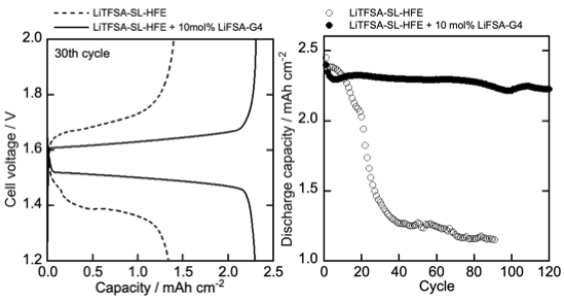


Fig. 1. Cell voltage and cycle dependence of the discharge capacity of a Li | (a) LiTFSA-SL-HFE and (b) LiTFSA-SL-HFE + 10 mol% LiFSA-G4 | Li$_4$Ti$_5$O$_{12}$ coin cell with SEI formation in LiFSA-G4. Current density: 0.4 mA cm^{-2}. Cut-off: 1.2-2.0 V. Rest: 10 min.

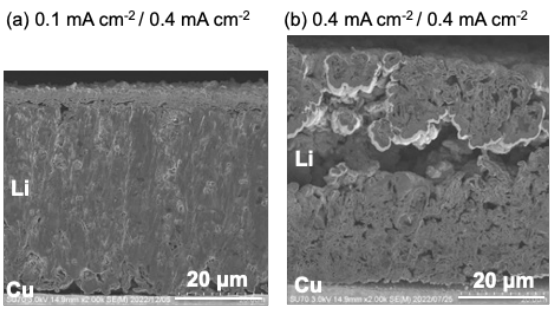


Fig. 2. SEM images of the Li deposits on a Cu electrode after 10th cycle in LiTFSA-SL-HFE + 10 mol% LiFSA-G4. Current density: Deposition (a) 0.1 and (b) 0.4 mA cm^{-2} / Dissolution 0.4 mA cm^{-2}. Electric charge: 2 mAh cm^{-2}.

(1) A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Chem. C,* **123**, 14229 (2019).
(2) 西川みか 他, 第 62 回電池討論会, 2F07 (2021).
(3) 西川みか 他, 第 63 回電池討論会, 1G06 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

鎖状エーテル系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]，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]，横浜国大先端科学高等研究院[2]，岡山大学基礎研[3]）

Fundamental properties of linear ether-based electrolytes and their applications for Li-S battery
Toru Ishikawa,[1] Keisuke Shigenobu,[1] Taku Sudoh,[1] Seiji Tsuzuki,[2] Wataru Shinoda,[3] Kaoru Dokko,[1,2] Masayoshi Watanabe,[2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Yokohama National Univ. Eng. Sci.,[1] Yokohama National Univ. IAS.,[2] Okayama Univ.[3])

１．目的

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})を示し、最も卑な酸化還元電位を有するリチウム金属を負極として組み合わせる事で、現行のリチウムイオン電池を遥かに凌ぐエネルギー密度が見込める。しかしながら、リチウム硫黄電池における電解液の課題として、従来の有機電解液では反応中間体であるリチウムポリスルフィドが溶出し、レドックスシャトルが生じてしまう事、電池全体の重量に対する電解液の占める割合が大きい事が挙げられる。そこで本研究では、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[1,2]に着目し、さらに、高エネルギー密度達成を目指し、電解液の軽量化を目的とした。以上を踏まえ、溶媒の密度やドナーナンバーといったパラメーターに着目し、鎖状エーテルである *n*-butyl methyl ether (BME)を溶媒として選択した。BME を溶媒として用いた電解液の基礎物性やイオン輸送特性を調査することに加え、リチウム硫黄電池への適用を行い、サイクル特性やレート特性、エネルギー密度を評価した。

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(BME)*x*][TFSA], *x* = 1.5, 3, and 7)を調製し、これらを用いてリチウム対称セルを作成した。その後、電気化学的手法である直流分極法[4,5]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、硫黄正極は既報の論文に従い作製した[3]。調製した電解液・作製した硫黄正極とリチウム金属負極から成るパウチセル(7cm × 7cm)を作製し、充放電試験を行った。

３．結果および考察

BME を主溶媒として用いた電解液はリチウム塩と溶媒のモル比が 1 : 3 の時、低密度(1.13 g cm^{-3})、低粘度(5.39 mPa s)を示しイオン伝導率が最大値(1.37 mS cm^{-1})をとる。さらに 0.70 という比較的高い$t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$を示した。この要因の一つとして、電解液中でイオンと溶媒が凝集したクラスター構造(Aggregates)を形成していることが考えられる[6]。また、$\sigma \times t_{\mathrm{Li}}^{\mathrm{PP}}$からバルク性能を比較した際に[Li(BME)$_3$][TFSA]が最も優れており、この電解液をパウチセルに適用し充放電試験を行った結果が **Fig. 1** である。初回放電時のエネルギー密度は334Wh kg^{-1} を達成した(タブ、外装材を含まない)。この結果は、電解液の密度が 1.13 g cm^{-3} と低く、セル全体の重量を減らすことができた事に起因する。

当日はこれらの結果に加え、鎖状エーテルの分子構造による違いを検討するために methyl propyl ether(MPE)や Ethyl propyl ether(EPE)を用いた電解液の基礎物性やリチウム硫黄電池に適用した結果も併せて報告する。

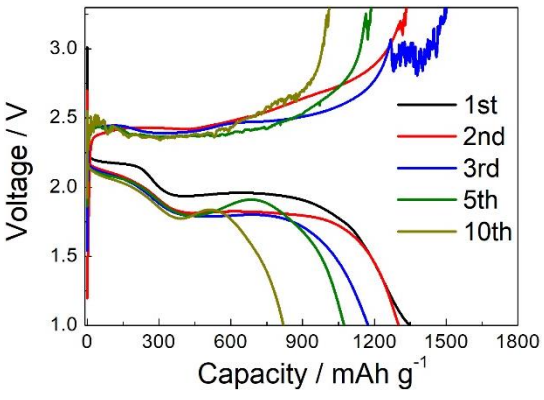


Fig. 1. The charge and discharge curves of lithium sulfur pouch cell using [Li(BME)$_3$][TFSA] at 30 °C. The current density at first discharge is 179 μA cm^{-2} (1/50 C) after that charge and discharge test performed at 431 μA cm^{-2} (1/20 C).

(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) M. Watanabe *et al*., *Solid State Ionics*., **1988**, 28–30, 911–917.
(5) P. G. Bruce *et al*., *Solid State Ionics*., **1988**, 28–30, 918–922.
(6) Y. Zhou *et al*., *ACS Energy Lett*., **2022**, 7, 461–470.

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

座長:野平 俊之(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:30 〜 11:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J07(一般講演)] ミクロ多孔炭素硫黄複合正極/Liフルセルの安定作動を目的とした DMEベース電解液の最適化

〇松井 由紀子[1]、殿納屋 剛[1]、石川 正司[1] （1. 関西大学）

10:30 〜 10:45

[1J08(大会学生会員講演)] 充電メディエーター Anthraquinone-2-carboxylic acidの正極への固定化によるリチウム硫黄二次電池の電池特性向上

〇井手本 真[1]、門間 聰之[1] （1. 早稲田大学大学院先進理工学研究科）

10:45 〜 11:00

[1J09(一般講演)] SPAN電極デザインによる液系リチウム-硫黄二次電池の高性能化

〇撹上 健二[1]、秋本 賢作[1]、森島 裕司[1]、佐藤 宏美[1]、渋谷 厚輝[1]、渡辺 裕知[1]、科野 裕克[1]、矢野 亨[1] （1. 株式会社ADEKA）

11:00 〜 11:15

[1J10(一般講演)] 水系バインダを用いた SPAN正極スラリーの混合条件と電極特性

〇一ノ谷 裕常[1]、大西 慶一郎[1]、浅見 圭一[1]、向井 孝志[2]、坂本 太地[2]、池内 勇太[2]、山下 直人[2] （1. 日本スピンドル製造株式会社、2. ATTACCATO合同会社）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

ミクロ多孔炭素硫黄複合正極/Li フルセルの安定作動を目的とした DME ベース電解液の最適化

○松井由紀子，殿納屋剛，石川正司（関西大）

Optimization of DME-based electrolyte for stable operation of microporous carbon-sulfur composite cathode electrode / Li full cells

Yukiko Matsui, Takeshi Tonoya, Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウム硫黄電池(Li-S)は，硫黄が 1,672 mAh g^{-1} という非常に高い理論容量を有し，かつ軽量であるため，次世代二次電池として注目されている有望系の一つである．しかし硫黄の放電還元種リチウムポリスルフィド(Li_2S_x：x=4-8)が電解液に溶出するため，著しい容量減衰を引き起こす問題がある．当研究室ではミクロ多孔炭素に硫黄を複合することで電解液との接触を回避し溶出を抑制する正極を開発に成功した[1-3]．この正極により電解液組成の選択肢が広まるため，ポリスルフィドと副反応を起こす一方，金属 Li の可逆性が良好な Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) の適用が可能である．当研究室は高濃度 LiFSI を含む DME ベース電解液を開発し，コインセルレベルの Li-S 電池で充放電した結果，0.1/0.1 C-rate で 100 cycle 目の放電容量は 1, 413 mAh $(g\text{-sulfur})^{-1}$ と高放電容量を得た[4]．しかしながら，ラミネートセルサイズにスケールアップをするとサイクル寿命が著しく短くなる．そこで本研究は高放電容量を維持しつつサイクル安定性を得られる電解液組成の最適化を目的とした．

２．実験

1,2-dimethoxyethane (DME) : hydrofluoro ether (HFE) = 1 : 1 by vol. にて調製した溶媒 1 dm^3 当たりに 3.0 mol 量の LiFSI と 0.1 mol LiDFOB を溶解させ，3 mol LiFSI+0.1 mol LiDFOB / DME : HFE 電解液を標準 DME 電解液とした (Standard)．この電解液にカーボネート系添加剤として Vinylene Carbonate (VC)，Fluoroethylene Carbonate (FEC)，Chloroethylene Carbonate (CLEC)をそれぞれ 1 wt.%添加し，3 種の電解液を調製した．次にミクロ多孔炭素-硫黄複合活物質 (硫黄担持量 64 wt.%)，硫黄非含有活性炭，導電助剤 CNT，ポリペプチドバインダーを 75 : 19 : 1 : 5 の重量比でスラリーを調製し，アルミ多孔質集電体 (3D-Al 集電体:住友電工製セルメット®) に充填し S ロード量約 7.2 mg cm^{-2}（片面換算）の正極を作製した．この硫黄正極と金属 Li 負極，各種電解液，セパレータを組み合わせてラミネートセルを構築し，電流密度 167.2 mA g^{-1} (0.1 / 0.1 C-rate)，電圧範囲 1.0 - 3.4 V，25℃の環境下で定電流充放電試験を行った．

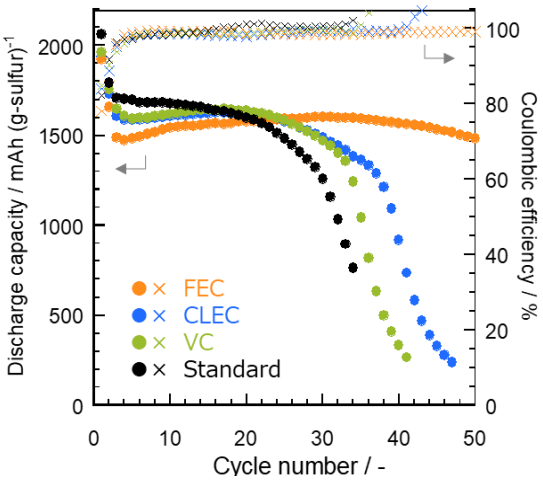


Fig.1 Cycle performance of Li-S cells using Standard（●×） or with FEC（●×），CLEC（●×），VC（●×）electrolytes.

３．結果および考察

標準 DME 電解液と各種添加剤 1 wt.%を添加した Li-S 電池の定電流充放電試験の結果を Fig.1 に示す．標準 DME ベース電解液を用いた Li-S 電池は 25 cycle 付近から著しい容量低下が見られた．VC や CLEC 添加電解液も同様の結果であった．一方，1 wt.% FEC 添加電解液の初期放電容量は，無添加や他の添加剤よりもやや低いものの，サイクル安定性は向上し 50 cycle 目の放電容量は 1,484 mAh $(g\text{-sulfur})^{-1}$ を示した．以上の結果より，FEC 添加は DME ベース電解液のサイクル安定性に寄与するといえる．当日はその他の電気化学測定や 0℃低温および 60℃高温試験を実施した結果を報告する．本研究発表は ALCA-SPRING 次世代電池プロジェクト [JPMJAL1301] の成果であり謝意を表する．

(1) T. Takahashi et al., *Prog. Nat. Sci*, **25**, 612 (2015). (2) 松井他，第 61 回電池討論会要旨集，1H09(2020).
(3) 松井他，第 63 回電池討論会要旨集，1G17(2022). (4) 殿納屋他，第 63 回電池討論会要旨集，1G01(2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

充電メディエーターAnthraquinone-2 carboxylic acid の正極への固定化による リチウム硫黄二次電池の電池特性向上

○井手本真，門間 聰之（早稲田大学先進理工学研究科）

Improved Battery Performance of Li-S Battery by Immobilization of Redox Mediator Anthraquinone-2 carboxylic acid on Cathode

Makoto Idemoto, Toshiyuki Momma (Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University)

１．目的

正極活物質に硫黄や Li_2S を用いるリチウム硫黄二次電池は，高い理論エネルギー密度を持つことから次世代二次電池として期待されている．特に Li_2S 正極では，負極にリチウム金属を用いる必要がないという利点があるが，Li_2S の低い電子伝導性による充電過電圧の増大が課題である．近年，高い充電過電圧の低減に向け，レドックスメディエーター（RM）の添加が提案されている．RM は自身が酸化還元することで電極-活物質間の電子移動を媒介し，電子授受反応を促進させ，過電圧を低減する．過去に充電 RM として Li_2S よりも卑な酸化電位を持つ Anthraquinone-2-carboxylic acid（AQC）が報告されている [1]．しかし，RM を電解液に添加した場合，正極-負極間でレドックスシャトルが起こり，不可逆容量が発生するという問題がある．そこで本検討では充電 RM である AQC を Carbon paper（CP）上に固定化することで，AQC のレドックスシャトルを抑制し，Li_2S 正極の電池特性の改善を図った．

２．実験

CP の表面にヒドロキシ基を導入した後に，シランカップリング剤である APTES をヒドロキシ基と結合させ，次に APTES と RM である AQC を結合させることにより，AQC 固定電極（以降 AQCCP）を作製した．その後，Li_2S 分散液を滴下することで Li_2S/AQCCP 正極を作製した．正極に AQCCP，Li_2S/AQCCP，負極に Li 箔, 電解液に 1M Lithium Bis (trifluoromethanesulfonyl) imide (LiTFSI) in 1,3-dioxolane (DOL) /1,2-methoxyethane (DME) (1/1, v/v)，セパレーターにユーポア UP3085 を用いたコインセルを作製し，CV 測定，定電流充放電試験を行った．CV 測定は，走査速度 5 mV sec^{-1}，走査範囲 1.5～3.0 V(1st サイクルは 1.5～3.7 V)の条件で行った．充放電試験は，電流密度: 0.1 C(1 C=1166 mA g^{-1})，カットオフ電位: 1.5~3.0 V（3.7 V で 7 時間 CCCV 充電）の条件で行った．

３．結果および考察

初めに，固定化処理によって AQC が CP 上に固定化されていることを確認するために AQCCP の CV 測定を行ったところ，電解液に AQC を添加した系と比較して，AQC に由来する 2 対の酸化還元ピークの電位差が小さくなったことが確認された．このことから AQC が CP 上に固定されたことが示唆された．次に，Li_2S/AQCCP 正極の電池特性を評価するために定電流充放電試験を行った．結果，電解液に AQC を添加した系と比較して，過充電が見られなかったことから，レドックスシャトルの抑制が確認された(Fig. 1,2)．固定化処理を行なっていない Li_2S/CP 正極と比較して，Li_2S/AQCCP 正極では充放電容量が増大し，充電初期の過電圧が 2.4 V から 2.2 V 程度に低減したことが確認された．充電曲線に着目すると，Li_2S/CP 正極では 2.4 V 付近に 1 つのプラトーが見られるのに対し，Li_2S/AQCCP 正極では 2.25, 2.4 V 付近に 2 つのプラトーが見られた．これらのプラトー電圧は AQCCP の酸化ピークの位置と一致するため，AQCCP 上の AQC が還元されたことで充電過電圧が低減したことが示唆された．以上より，固定化処理により CP 上に AQC が固定され，レドックスシャトルを抑制しつつ，固定された AQC が充電 RM として機能することで Li_2S 正極の電池特性を向上した．

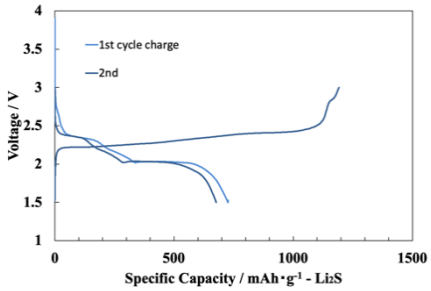


Fig. 1. Charge and discharge curve of Li_2S/CP with 10mM AQC.

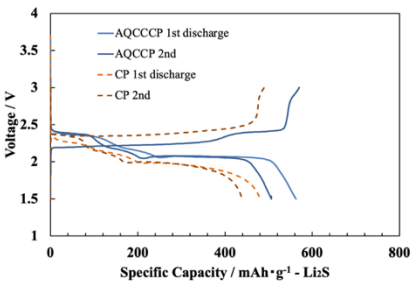


Fig. 2. Charge and discharge curve of Li_2S/AQCCP, Li_2S/CP.

(1) Yuchi Tsao *et al.*, *Joule*, **3**, 872-884, (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SPAN 電極デザインによる液系リチウム - 硫黄二次電池の高性能化

○撹上健二，秋本賢作，森島裕司，佐藤宏美，渋谷厚輝，渡辺裕知，科野裕克，矢野　亨（株式会社 ADEKA）

SPAN-Electrode Designs for Liquid-type Lithium-Sulfur Secondary Batteries with Higher Performance

Kenji Kakiage, Kensaku Akimoto, Yuji Morishima, Hiromi Sato, Atsuki Shibuya, Hiroaki Watanabe, Hirokatsu Shinano, 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．硫黄変性ポリアクリロニトリル（sulfurized polyacrylonitrile：SPAN）は，充放電時における硫黄成分の電解液への溶出や副反応が抑制された硫黄系活物質であり，SPAN 正極の適用は Li-S 電池の実用課題を解決すると期待されていることから，我々は SPAN の量産化検討を行っている [1-3]．また，Li-SPAN セルのトータルデザインも検討しており，世界最軽量となる 708 Wh/kg-cell（0.1C-rate）の実証に成功している [4]．本大会では，SPAN 電極デザインがセル性能に及ぼす効果を明らかにすることを目的として，活物質パラメーターなどについて検証した結果を報告する．

２．実験

粒径･粒度分布や形状の異なる SPAN（硫黄含有量：ca. 48 wt%｜アデカアメランサ SAM シリーズ）を ADEKA 相馬工場内で合成し，カーボンコート Al 集電体上に水系塗工にて SPAN 正極層（SPAN/導電助剤/SBR/CMC-Na；≥90.0 wt% at SPAN）を作製した．電極密度はロールプレス処理で調整した．SPAN 正極｜カーボネート系電解液｜Li-metal 負極から構成される液系のコイン型またはラミネート型 Li-SPAN セルを組立て，充放電試験（30 ºC, 3.0-1.0 V）を行った．

３．結果および考察

粒径･粒度分布の異なる 2 種の SPAN 粒子を用いて作製した SPAN 正極について，FIB-SEM 法による 3D 電極解析の結果を Fig. 1（青色：SPAN，黄色：空隙，紫色：パーコレーションネットワーク，τ：曲路率）に示す．粒子コントロール SPAN を用いることで正極の均質性が向上し，Li イオンフラックスの整流化が期待される．これら SPAN 正極を用いたコインセル評価において，1C 充放電サイクルにおける容量維持率ならびに Li-metal 負極の安定性は粒子コントロール SPAN を用いた場合に向上し，電極構造と良い相関を示した．

また，ポリマー系活物質の特徴を活かして，約 500 nmφ のファイバー形状を有する SPAN も合成した．粒子形状とファイバー形状の SPAN を混合した正極の SEM 写真を Fig. 2 に示す．ファイバー状 SPAN の適用により，SPAN 正極内のイオン拡散性が向上し，急速充放電性能や厚膜時の充放電サイクル寿命が改善することを確認した．

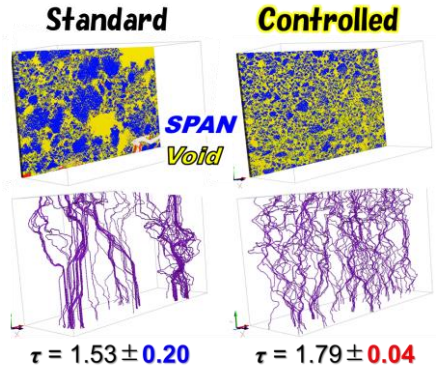


Fig. 1.　3D structure analyses of SPAN cathodes using a FIB-SEM tomography.

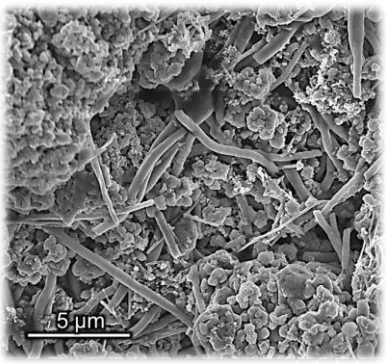


Fig. 2.　SEM image of a cathode with particle and fiber-type SPANs.

(1) 株式会社 ADEKA，プレスリリース（2018 年 12 月 17 日）．(2) 撹上健二，月刊車載テクノロジー，技術情報協会，2019 年 7 月号（Vol. 6, No. 10），42-44 (2019)．(3) 撹上健二 他，二次電池の材料に関する最新技術開発，技術情報協会，113-118, 217-221, 499-506 (2022)．(4) 撹上健二 他，第 63 回電池討論会，1G16 (2022).

謝辞

本検討は，国立研究開発法人産業技術総合研究所（電池システム研究グループ），国立大学法人群馬大学（高分子構造物性研究室 撹上先生），ATTACCATO 合同会社の支援を受けて実施された．深く感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水系バインダを用いた SPAN 正極スラリーの混合条件と電極特性

〇一ノ谷裕常[1]，大西慶一郎[1]，池内勇太[2]，斉藤誠[3]，坂本太地[2]，山下直人[2]，浅見圭一[1]，向井孝志[2]
（日本スピンドル製造株式会社[1]，ATTACCATO（アタッカート）合同会社[2]，大阪産業技術研究所[3]）

Mixing Conditions and Electrode Properties of SPAN Cathode Slurry using Aqueous Binder
Hirotsune Ichinotani[1], Keiichiro Onishi[1], Yuta Ikeuchi[2], Makoto Saito[3], Taichi Sakamoto[2], Naoto Yamashita[2], Keiichi Asami[1] and Takashi Mukai[2]
(Nihon Spindle Manufacturing Co., Ltd.[1], ATTACCATO LLC.[2], Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology[3])

1．目的

硫黄変性ポリアクリロニトリル（SPAN）は、硫黄とポリアクリロニトリルを熱反応させた高分子材料であり、従来の硫黄系正極の課題であった電解液中への硫黄分の溶出を抑制できることから、高容量･長寿命二次電池の実現に向けた電極材料として期待される。この材料は組み合わせる導電助剤の種類によって、サイクル特性に大きな影響を与えることが知られている[1)]。導電性に優れた電極を構成することで電池性能の向上に期待がもてるが、SPAN スラリーの混合条件についての検討例は確認されない。これまで我々は、各種のスラリーの混合工程において高速分散装置ジェットペースタ®（日本スピンドル製造製）を用いた検討を行ってきた[2)]。今回、SPAN（ADEKA 製）とアセチレンブラック（デンカ製, AB）、単層カーボンナノチューブ（ADEKA 製, CNT）、気相成長炭素繊維（昭和電工製, VGCF-H）などを用いて、スラリーの混合条件について電極特性から評価したので報告する。

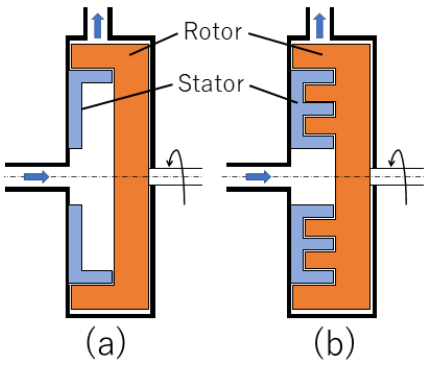


Fig. 1 Cross-sectional images; (a) single rotor/stator, (b) triplet.

2．実験

SPAN, AB, CNT, VGCF, CMC, SBR を固形比 90/ 4.5/ 0.5/ 3/ 2 wt.%となるように配合し、ジェットペースタに供給することで試験スラリー（固形分約 36%）を作製した。ジェットペースタのロータとステータには、剪断力の異なる単層構造型(a)と三層構造型(b)の 2 種類を検討した（Fig.1）。 (a)の単層構造型よりも、(b)の三層構造型の方が高い剪断力を与えることができる。装置の回転数としては 3000 rpm と 7200 rpm の 2 水準を検討した。

各々の条件で混合したスラリーをカーボンコート Al 箔に片面塗工･調圧後、真空乾燥（140℃）して、SPAN 正極（1.5 mAh/cm^2）を作製した。各正極を試験電極とし、金属 Li 対極、ポリオフィレン系微多孔膜（Celgard 製, #2325）、ガラスフィルタ（ADVANTEC 製, GA-100）、1M $LiPF_6$ / (EC: DEC= 1: 1 vol.%, +VC 1 wt.%) を用いて、コインセル（R2032）を作製した。充放電試験は、30℃環境、カットオフ電圧 1.0～3.0 V にて、0.5C 率充放電を繰り返す条件とした。

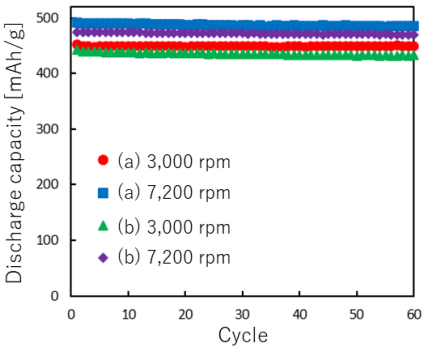


Fig. 2 0.5C-rate cycle performance; (a) single rotor/stator, (b) triplet rotor/stator.

3．結果および考察

Fig.2 に混合条件の違いによる SPAN 正極のサイクル試験結果を示す。ロータとステータが(a)や(b)の構造であっても、3000 rpm よりも 7200 rpm の方が高容量を示した。しかし、同じ回転数であっても、 (a) の単層構造型の方が高容量であった。また、図中には示していないが、SPAN スラリーの混合シェアを過度に強くすると合材層の色が黄色みを帯び、電極特性が低下する傾向にあることがわかった。高シェアで混合する条件では、均質なスラリーが得られるものの電極材料が破壊される可能性があり、シェアを抑えながらも均一に分散させる条件が望まれる。当日は自公転式混合装置でスラリーを作製した電極も含め、高率放電特性についても報告する。

〈参考文献〉

1） 日経エレクトロニクス， **02**， pp. 22-25（2023）
2） 一ノ谷裕常 他：第 62 回電池討論会講演要旨集，1A20（2021）

〈謝辞〉 本検討の一部は株式会社 ADEKA の支援を受けて実施された。関係各位に深く感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション4

座長:安部 武志(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:30 〜 12:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J11(特別講演)] リチウム金属蓄電池の開発―3DOMセパレータの開発―

〇金村 聖志[1]（1. 東京都立大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

リチウム金属蓄電池の開発—3DOM セパレータの開発—

〇金村聖志,

Development of Lithium Metal Battery -Development of 3DOM Separator

Kiyoshi Kanamura

１．目的

リチウム金属負極を用いた次世代蓄電池の開発が行われている。リチウム空気電池、リチウム硫黄電池、リチウム金属電池（液体系と固体系）などリチウム金属を負極として用いることが前提となっている。しかし、リチウム金属負極の性能は実用できる段階にはない。そのため、リチウム金属負極の実用化に向けた多くの研究が行われている。現時点では、リチウム金属負極のサイクル寿命が最も重要な解決するべき課題となっている。特に、リチウム金属のデンドライトが充電時に生成し、その結果電池内部でリチウム金属と電解液が反応することを助長したり（電解液の消耗)、リチウム金属が不活性化するなどが問題となっている。本発表では、これらの問題を解決するための方法としてセパレータの細孔構造に着目し、セル内の電流分布の高い均一性を実現することでリチウム金属のデンドライトの発生を緩和する試みについて発表する。

２．実験

均一な細孔構造を有するセパレータの作製方法としてシリカビーズあるいはポリマービーズ用いる鋳型法を採用した。単分散球状粒子とポリマー前駆体（ポリアミック酸）を溶媒中（DMAc）に分散・混合しスラリーを作製し、スラリーを高分子フィルム上に塗布・乾燥した後に基材となる高分子フィルムから剥離した。続いて、350 °C ~ 400 °C の温度で加熱することで前駆体を重合した。鋳型である球状粒子をシリカビーズの場合には HF 水溶液を用いて除去した。PMMA などの高分子ビーズの場合には熱処理中に除去される。高分子材料には、耐熱性の高いポリイミド(PI)あるいはポリベンズイミダゾール(PBI)と PI と PBI の混合物を使用した。得られたフィルムを用いた Li/Li セル、Li/Cu セル、Li/$LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (x+y+z=1)/Li セルを作製し、その充放電特性を評価した。電解液には Li 金属との反応性が低くなると言われている濃厚電解液を使用した。コインセルあるいはラミネートセルを用いた。析出したリチウム金属の形態を SEM で観察した。表面状態は XPS で分析した。

３．結果および考察

規則的な構造を有するセパレータの細孔構造を SEM 写真から三次元規則配列構造であることを確認した。マクロ孔(300 nm)と連通孔(数十 nm)からなる構造(3DOM 構造)で均一な電流分布を与えることができる。Li/Li 対象セルおよび Li/Cu セルでは 1000 回を超えるサイクル特性を示し、リチウム金属が安定にサイクルできることが分かった。このセパレータを用いて Li/$LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (x+y+z=1)/Li セルの充放電試験を行った。ポリオレフィン系のセパレータに比較してサイクル特性は改善されるものの、200 回程度であり改善が必要である。この要因として二つの理由が考えられる。一つはセル内におけるセパレータの状態である。セルを作製した際に発生する圧力により PI セパレータが変形していることが考えられる。そこで、セパレータ強度を改善するために PI と PBI を複合した 3DOM セパレータを作製した。これにより、サイクル特性が改善されることが分かった。3DOM 構造の特徴を活かすためには、機械的な強度の改善が有効である。もう一つの要因として電解液とリチウム金属との反応が考えられる。濃厚電解液を使用することで反応性を低下させセルのサイクル特性を大きく改善することができるが、反応が完全に抑制されることはない。どの濃厚電解液が最も適合するのかについて今後の検討が必要となる。3DOM セパレータを用いてどの電解液を使用した場合でも、リチウム金属負極は徐々に多孔質になると考えるべきであろう。[1]リチウム金属の析出モードがいわゆる鏡面メッキのような状態にはならず柱状析出なるためである。柱状析出したリチウム金属が溶解するとリチウム金属表面に存在していた皮膜がリチウム金属負極層内に残存する。これを繰り返すとリチウム金属負極はリチウム金属と電解液の還元生成物のコンポジット層になる。結果的に多孔質なリチウムが析出し、リチウム金属の活性が損なわれていく。この点を改善し、セルのサイクル特性を向上させるにはセル全体に圧力をかけることが有効である。そのためには、前述のようにセパレータの機械的強度の向上が求められる。高強度の 3DOM-PI セパレータの開発が今後の重要な技術課題である。この点についても発表の中で紹介する。

(1) M. Nagasaki, K. Nishikawa and K. Kanamura, “Deterioration Analysis of Lithium Metal Anode in Full Cell during Long-Term Cycles”, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (12), A2618-A2628 (2019).

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

座長:福塚 友和(名古屋大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:45 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J12(大会学生会員講演)] 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（２）

○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）

13:00 〜 13:15

[1J13(大会学生会員講演)] In-situ SEM-EDXによる全固体ナトリウム電池の反応分布解析

○野田 琢磨[1]、KIM Hanseul[1]、松井 直樹[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1]（1. 東京工業大学）

13:15 〜 13:30

[1J14(大会学生会員講演)] Computational chemistry study on ionic conductivity of Boron Oxide materials as a possible electrolyte for solid-state batteries

○ハムーディ シッドアハメッド[1]、宮川 雅矢[1]、高羽 洋充[1]（1. 工学院大学）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

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（２）

○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．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 SSIB に多く用いられているが，その硬さから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．そこで本研究では，電極に柔らかな電解質を混合した複合電極を用いて界面抵抗の低減を試み，新たに形成される電解質／電解質界面のイオン移動抵抗を解析することでその有効性を調べた．

２．実験

酸化物系固体電解質として $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$（NASICON）を固相法で作製した．また，柔らかい電解質として $Na(CB_9H_{10})_{0.7}(CB_{11}H_{12})_{0.3}$（NaCBH）[1]，$Na_{2.25}Y_{0.25}Zr_{0.75}Cl_6$（NYZC）[2]，ポリフッ化ビニリデンを用いたポリマー電解質を用意し，対称セルを用いた交流インピーダンス測定（印加交流電圧 : 50 mV，周波数範囲 : 1 MHz~0.1 Hz）により NASICON と各電解質の界面イオン移動抵抗とその温度依存性について調べた．その後，活物質であるハードカーボン（クラノード，クラレ）と NaCBH を重量比 4:6 で混合して複合電極を作製し，対極にナトリウム金属，作用極に複合電極を用いた二極式セルを構築した．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，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．

３．結果および考察

対称セルの交流インピーダンス測定の結果，NASICON との界面抵抗について，NaCBH およびポリマー電解質を用いたセルでは，それぞれのバルクおよび粒界抵抗のみが観測され、界面抵抗は認められなかった．一方，NYZC を用いたセルではバルクおよび粒界抵抗に加えて，界面抵抗が 50 ℃で 6.7×10^5 Ω cm^2 と大きな値を示すことが分かった．

右図に NaCBH を用いた複合電極の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，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いことから迅速なイオン移動が可能になっていることが示唆された．

学会当日は各界面でのイオン移動抵抗について活性化エネルギーを用いた帰属を行い，他の電解質を用いて比較することによってハードカーボン複合電極材料に有効な電解質について詳細に議論する．

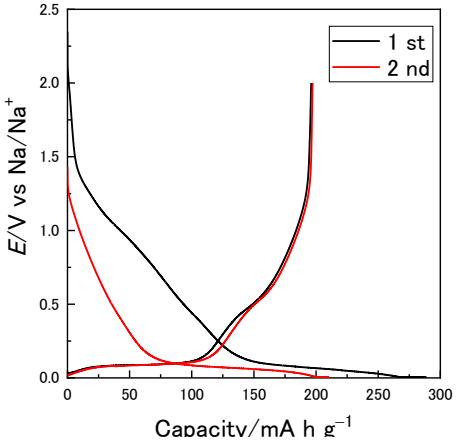


Fig. 1. Charge-discharge curves of a cell of Na/NASICON/HC+NaCBH.

(1) K. Niitani *et. al.*, *ACS Energy Lett,* **7**, 145 (2022).
(2) A. Wu *et. al.*, *Nature Communications*, **12**, 1256 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In-situ SEM-EDX による全固体ナトリウム電池の反応分布解析

○野田 琢磨,[1] KIM Hanseul,[1] 渡邊 健太[1], 松井 直喜,[1] 鈴木 耕太,[1] 菅野 了次,[1] 平山 雅章[1]（東工大[1]）

Reaction distribution analysis of all-solid-state sodium battery using in-situ SEM-EDX observation.

Takuma Noda, KIM Hanseul, Kenta Watanabe, Naoki Matsui, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, and Masaaki Hirayama
(Tokyo Institute of Technology)

１．目的

全固体電池の電極複合体は，活物質と固体電解質から構成される．複合体内の電子およびイオンの伝導経路は，初期混合状態によって異なり，充放電時の活物質体積変化にともなうクラック形成によっても変化する．これらのような伝導経路の差異および変化は，入出力やサイクル特性に影響する．したがって，精密に複合体の微細構造を設計するには，充放電中の複合体微細構造と反応の経路や進行度のばらつき（反応分布）を可視化し，これらと充放電特性の関係を明らかにしなければならない．これまでに，反応分布をin-situで可視化する手法はいくつか提案されている[1,2,3,4]．しかし，それぞれに利点および欠点があるため，いずれの手法でも限られた情報しか得られていない．そのため，新たな電池内部のin-situ可視化手法の提案および確立が求められる．そこで，電解放出型走査型電子顕微鏡（FE-SEM）およびエネルギー分散型X線分光（EDX）に着目した．In-situ SEM-EDXには，高い空間・時間分解能，試料へのダメージが小ささ，実際の電池作動環境の再現性などが期待される．本研究では，SEM-EDXを用いて，全固体ナトリウム電池断面をin-situ観測する手法を確立し，Na^+濃度変化から反応分布を可視化することを目的とした．

２．実験

正極複合体TiS_2＋Na_3PS_4，固体電解質Na_3PS_4，負極NaSn合金からなる全固体電池ペレットを作製した．切断した電池ペレットの断面をイオンミリングでの加工によって平滑化することで，in-situ観察用の試料を得た．In-situ観察については，in-situ観察専用のセルを用いて2.5 Vの一定電圧を印加するCVモードで充電し，応答電流が5 μAになるまでこの電圧を保持した．このCV充電中に，正極複合体断面のEDXマッピング像を取得することで，反応の進行度合いを確かめた．観察領域は，電解質層からの距離が異なる正極複合体層内の2領域（Ar A and B）とした．EDX観察条件については，加速電圧を5 kV，エミッション電流を10 μA，倍率を5000倍に設定した．

３．結果および考察

Fig.1.に充電曲線, 観察領域, 各充電状態で取得した EDX マッピング像を示した．CV 充電開始直後では，1.4 C に相当する 555 μA の応答電流が流れ，時間の経過とともに減少した．Fig.1(c)に示した EDX マッピングでは，正極活物質が存在する領域で，充電反応が進行するにつれて Na シグナル強度が弱まった．また，充電初期においては電解質層からの距離が異なる Area A,B 間で，充電状態に差が見られた．85.8 $mAhg^{-1}$ まで充電したときの EDX マッピング像に着目すると，電解質層に近い Area B の方が Na シグナル強度が顕著に低下した．このことから，電極内の反応が電解質層に近い領域から進行することが明らかとなった．活物質である TiS_2 の電子伝導率は，固体電解質である Na_3PS_4 のイオン導電率より 4 桁以上高い値を示す．このため，電極内のイオン伝導が律速となり，上記の反応分布が形成されたと考えられる．以上のように，in-situ SEM-EDX による反応分布の可視化に成功した．

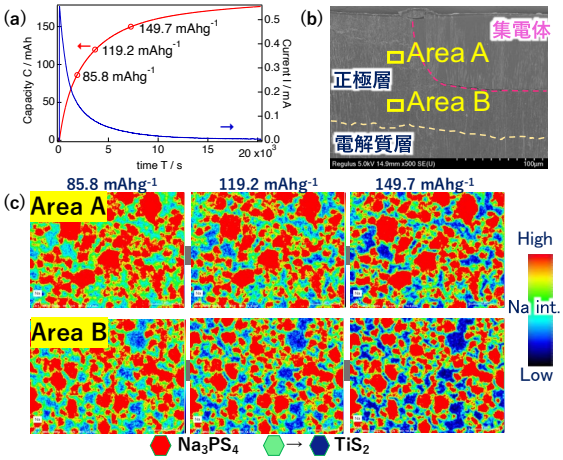


Fig. 1. (a) Chronoamperogram of CV charging with TiS_2-Na_3PS_4/Na_3PS_4/NaSn-alloy cell. (b)SEM image of the cathode composite. EDX images were observed in the areas enclosed by the yellow squares. (c)EDX mapping images during charging for the each observation area.

(1)Y. Kimura, *et. al., J. Phys. Chem. Lett.*,**11**, 3629 (2020).
(2)H. Masuda, *et. al., J. Power Sources*, **400**, 527, (2018).
(3)Y. Nomura, *et. al., ACS Energy Lett.*, **5**, 2098 (2020).
(4)A. L. Davis, *et. al., ACS Energy Lett.*, **6**, 2993, (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Computational chemistry study on ionic conductivity of Boron Oxide materials as a possible electrolyte for solid-state batteries

○ハムーディ シッドアハメッド、宮川 雅矢、高羽 洋充（工学院大学）

Sid Ahmed Hammoudi, Hiromitsu Takaba, Masaya Miyagawa (Kogakuin Univ.)

1. Background

Solid state batteries have risen in popularity recently with the increased production of more demanding electrical and electronic devices. These batteries require an electrolyte with high heat resistivity, suitable ionic conductivity, chemical stability, mechanical strength, and preferably commercial availability, as crystals satisfy most of these requirements and boron oxide crystals have already proven to be versatile in their uses, evaluating the ionic conductivity of sodium doped crystals is crucial to determine if they would be considered as electrolytes for solid state sodium-ion batteries. Molecular dynamics (MD) method is a promising approach to determine not only the above-mentioned properties but also the mechanisms driving them. The purpose of this study is to determine the ionic conductivity of sodium boron oxide crystals and amorphous materials in addition to mechanisms and factors influencing it. This was done by conducting MD simulations for the previously mentioned materials with different compositions to determine the effect of parameters such as density and sodium ion concentration on the ionic conductivity.

2. Calculation method

Molecular dynamics simulations were executed at various temperatures ranging from 250K to 500K for $Na_2B_8O_{13}$, $Na_2B_4O_7$, $NaBO_2$, crystals and at room temperature for amorphous structures, where the interactions between atoms were dictated by Buckingham's potential with long ranged coulomb interactions these forcefield values were obtained from recently published research paper[1].NPT-MD was - MD for 10 ns at the previously mentioned temperatures. The Amorphous martials were obtained using the melt-quench process.

The mean-square-displacement (MSD) is then used to determine the diffusion and ionic conductivity via different expressions including Ionic mobility and activation energy:

$$\sigma = q_i c_i \mu_i = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) = F^2 q_i D/R$$

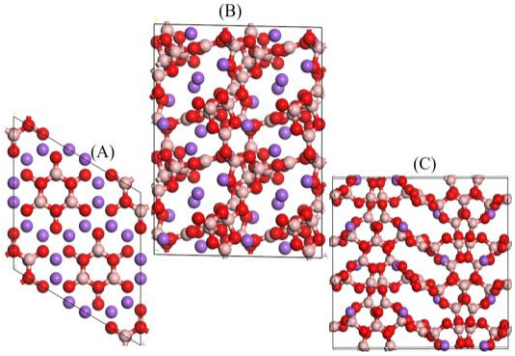


Fig.1. Example of the crystal models used: (A) $NaBO_2$, (B) $Na_2B_4O_7$, (C) $Na_2B_8O_{13}$.Boron in pink, oxygen in red, sodium ions in purple

Where q_i, c_i, μ_i, σ_0, E_a, k, T, F, D, R represent the charge number, the concentration, ion mobility, the preexponential factor, the activation energy, the Boltzmann constant, the temperature, Faraday constant, diffusion coefficient and the ideal gas constant respectively.

3. Results and discussion

The calculated diffusion coefficients of the B and O atoms are in the order of 10^{-15} to 10^{-13} m^2/s, suggesting that the B−O framework is stable at the studied temperatures for all crystals.

The MSD figures for both Born and Oxygen atoms imply high stability even at high temperatures especially for crystals, Sodium diffusion values and ionic conductivity show that ionic conductivity increases with the sodium ion concentration and the higher the density for amorphous materials.

In addition, the main transport mechanism of ions is done through the free space in the structure. Increasing Sodium amount decreases the distance which facilitates a faster diffusion while increasing density reduces free space (movement window) reducing ionic conductivity.

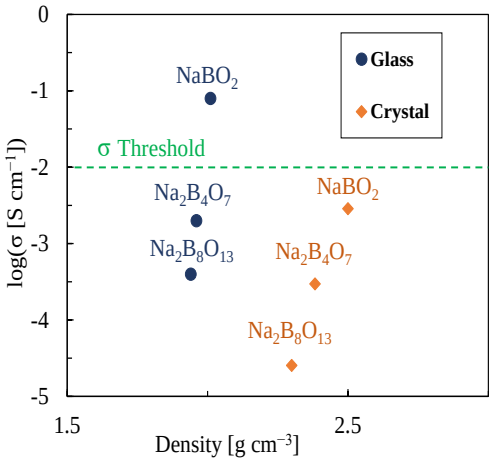


Fig.2. Ionic conductivity for amorphous and crystals at 298K

(1) M. Wang et al, *Journal of Non-Crystalline Solids.* **498**, 294 (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6

座長:荒地 良典(関西大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J15(学生講演)] OperandoX線回折法を用いた anatase型 TiO_2におけるリチウム光脱離反応解析

〇吉本 将隆[1]、清水 啓佑[1]、田村 和久[2]、鈴木 耕太[1]、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）

13:45 〜 14:00

[1J16(学生講演)] 多孔質シリコン薄膜電極の作製とその酸化物系全固体電池特性

〇丸本 晃平[1]、杉本 稜介[1]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1]（1. 同志社大理工）

14:00 〜 14:15

[1J17(大会学生会員講演)] 酸化物系固体電解質の界面への金属中間層導入による Li溶解・析出反応の解析

〇伊藤 夕夏[1]、森 大輔[1]、小野寺 仁志[2]、下西 裕太[2]、吉田 周平[2]（1. 三重大学大学院工学研究科、2. 株式会社デンソー）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

Operando X 線回折法を用いた anatase 型 TiO_2 におけるリチウム光脱離反応解析

○吉本 将隆(D2, yoshimoto.m.ab@m.titech.ac.jp)[1]，清水 啓佑[1]，田村 和久[2]，鈴木 耕太[1]，
菅野 了次[1]，平山 雅章[1]（東工大[1]，原子力機構[2]）

Analysis of lithium photo-extraction from anatase-type TiO_2 by operando X-ray diffraction

Masataka Yoshimoto,[1] Keisuke Shimizu,[1] Kazuhisa Tamura,[2] Kota Suzuki,[1] Ryoji Kanno,[1] and Masaaki Hirayama[1]
(Tokyo Tech,[1] JAEA [2])

1．目的

光を駆動力として半導体電極に対するイオン脱挿入を行う光インターカレーションが提案されている[1]．しかし，光照射時に起こる電解液の分解が原因となり，詳細な反応解析が進んでいない．これに対して，固体電解質 Li_3PO_4 は，広い電位窓を有しているため[2]，光照射によって分解されにくい．したがって，Li_3PO_4 はリチウムの光脱離反応の解析に適している[3,4]．本研究では，光充電-放電中における anatase 型 TiO_2（a-TiO_2）膜電極の結晶構造変化を operando X 線回折法を用いてその場測定することによって，光照射がリチウム脱挿入反応に与える影響を調べた．

2．実験

パルスレーザー堆積法で $CaRuO_3$ 膜/$LaSrAlO_4$(001)基板上に Nb ドープ a-TiO_2 エピタキシャル膜電極を合成した．この a-TiO_2 膜上に，RF マグネトロンスパッタリング法で非晶質 Li_3PO_4 電解質膜，抵抗加熱型真空蒸着法で Li 金属負極膜を積層することで薄膜電池を得た．薄膜 X 線回折法を用いて，a-TiO_2 膜の結晶成長の配向を調べた．光充放電特性の評価には，定電流定電圧法およびサイクリックボルタンメトリーを用いた．光充電では，薄膜電池の基板側から中心波長 365 nm の LED 光を照射した．光充放電時における結晶構造変化については，SPring-8 ビームライン BL22XU で operando X 線回折測定を用いて調べた．真空セル内に薄膜電池および LED を設置し，電流・電圧・光照射を制御しながら X 線回折測定を実施した．

3．結果および考察

薄膜 X 線回折から，目的の a-TiO_2 膜が得られていることを確認した．光充電-放電測定では，作製した薄膜電池は，可逆的な光充電-放電サイクルを示した．また，光充電時には暗充電時よりも容量が増大した．

図 1(a)に，暗充放電曲線と a-TiO_2 膜 004 反射における operando XRD の二次元マップを示す．暗充電時，004 反射のピークが高角側へシフトしたことから，a-TiO_2 膜からのリチウム脱離を確認した．放電時，004 反射のピークが低角側へシフトしたことから，a-TiO_2 膜へのリチウム挿入を確認した．また，充電前と放電後の L 値およびピーク強度が同程度であったため，リチウム脱挿入は可逆的であるといえる．図 1(b)に，光充電-放電曲線と a-TiO_2 膜 004 反射における operando XRD の二次元マップを示す．光充電時にも，暗充電時と同様のリチウム脱離を確認した．加えて，光充電終了時の 004 反射強度は，暗充電終了時の 004 反射強度よりも高くなった．充電容量の増加にともない 004 反射の強度も高くなることから，リチウムが光を駆動力にして a-TiO_2 膜から脱離していることが明らかとなった．光充電後の放電時にも，004 反射のピークが低角側へシフトしたことからリチウムの挿入が確認された．また，放電終了時の L 値およびピーク強度は，光充電前と同程度まで戻った．したがって，光により脱離したリチウムは，可逆的に挿入できることが明らかになった．

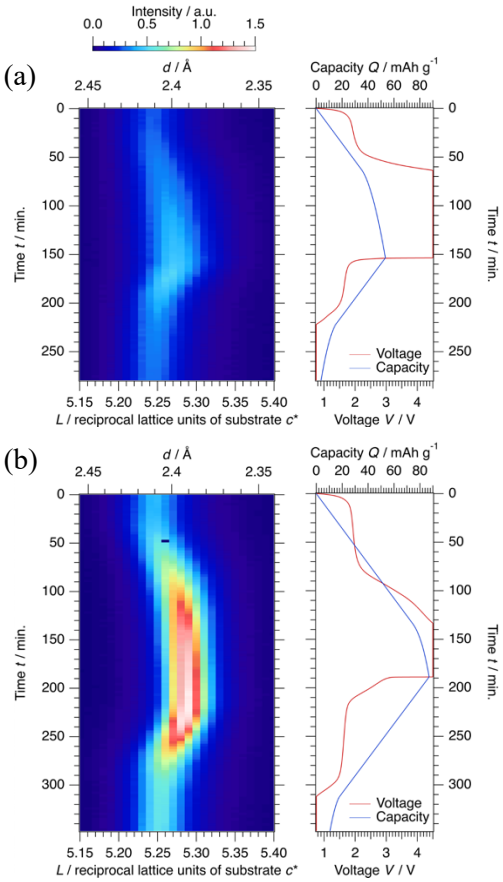


図 1 Photocharge-discharge curves and two-dimensional profiles of operando XRD patterns (a) in dark (b) under light irradiation.

(1) H.Tributch, *Appl. Phys.*, **23**, 61-71 (1980). (2) W. D. Richards et al., *Chem. Mater.*, **28**, 266-273 (2016). (3) 吉本ら，*電気化学会第 88 回大会*, 3H06 (2021). (4) 平山雅章, *2022 年電気化学秋季大会*, 1F12 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔質シリコン薄膜電極の作製とその酸化物系全固体電池特性

○丸本晃平[1]，杉本稜介[1]，稲葉稔[1]，土井貴之[1]（同志社大理工[1]）

Fabrication of porous silicon thin electrodes and their electrochemical performance in oxide-based all-solid-state lithium ion batteries

Kohei Marumoto,[1] Ryosuke Sugimoto,[1] Minoru Inaba,[1] Takayuki Doi[1] (Doshisha Univ.[1])

１．目的

低炭素社会実現に向けて、可燃性電解液を酸化物系固体電解質に置き換えた、安全性の高い全固体二次電池の研究開発が進められている。エネルギー密度の向上を目指して、高い理論容量を持ち低電位で充放電作動するシリコン(Si)負極が注目されている。しかし、Si は Li との合金化・脱合金化反応に伴う膨張・収縮の体積変化率が最大 300%程度と大きく、その応力が原因で Si 負極と固体電解質の界面接合が破壊されるため、充放電サイクル性能が低いことが問題である。酸化物系全固体電池では Si 負極を 1 μmt 以上に厚膜化すると充放電サイクル性能が著しく低下することが報告されている [1)]。そこで、本研究では充放電時の応力を緩和するために気相脱合金法により多孔質 Si を作製し、単位面積当たりの放電容量（エネルギー密度）向上を目的として、多孔質 Si 電極を厚膜化した際の全固体電池特性を調べた。

２．実験

RF マグネトロンスパッタリング法およびポストアニール処理により固体電解質 $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$ (LLZT、0.5 mmt、15 mmϕ)の片面に膜厚が 1.2 及び 2.0 μmt の多孔質 Si 膜(7 mmϕ)を成膜し、その上に集電体として Cu をスパッタした。続いて、LLZT 固体電解質の反対側に Au をスパッタした後、Li 対極 (0.2 mmt、13 mmϕ) を貼り合わせて Cu|Porous Si|LLZT|Au-Li セルを作製した。以下、Porous Si の膜厚が 1.2 および 2.0 μmt のセルを、それぞれ Porous Si セルおよび厚膜 Porous Si セルと呼ぶ。比較のため、LLZT 上に Porous Si セルと同じ担持量の緻密な Si 膜(600 nmt、7 mmϕ)をスパッタした Cu|Non-porous Si|LLZT|Au-Li セル(以下、Non-porous Si セルと略す)も作製した。充放電試験は、温度 30°C、充放電速度 0.1 C レート、電圧範囲 0.020~1.5 V とし、放電は定電流モード、充電は定電流・定電圧モードで行った。所定の充放電サイクル後に満放電容量の 50%まで充電して定常状態に達した後、交流インピーダンス測定を行った。交流印加電圧は 10 mV、周波数範囲は 7 MHz~50 mHz とした。

３．結果および考察

Fig.1 に Porous Si セル、厚膜 Porous Si セル及び Non-porous Si セルの放電容量のサイクル変化を示す。Non-porous Si セルは 2041 mAh g^{-1} の高い初回放電容量を示したが、20 サイクル後には 7.1%まで急激に低下した。一方、Porous Si セルの初回放電容量は 1346 mAh g^{-1} に留まり、厚膜 Porous Si セルは更に 72 mAh g^{-1} 低い値を示した。このような初期容量の低さは、Si の多孔質化により Li の拡散距離が延びて Si の利用率が低下したことが原因と考えられる。Porous Si セルの容量維持率は 50 サイクル後も 85.6%と高く、多孔質化により充放電サイクル性能が大幅に改善されることが分かった。また、厚膜 Porous Si セルでも 83.7%の高い維持率を示し、多孔質化により厚膜化が可能であることが実証された。多孔質 Si 電極内の空隙が充放電時の膨張・収縮に伴う応力を緩和したためと考えられる。当日はサイクル経過に伴う Si|LLZT 界面の界面抵抗の変移やサイクル前後の Si|LLZT 界面の形態について議論する。

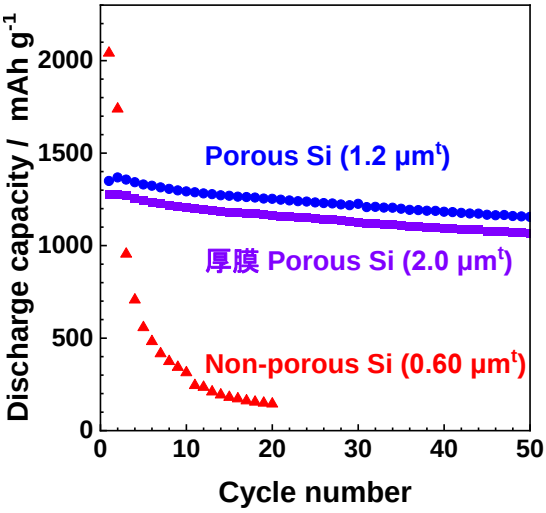


Fig.1 Variations of discharge capacities with cycle number for Cu|Porous Si|LLZT|Au-Li and Cu|Non-porous Si|LLZT|Au-Li cells.

(1) W. Ping *et al.*, *Energy Storage Mater*. **21**, 246 (2019).

謝辞 本研究は新学術領域研究「蓄電固体界面科学」(22H04624) の助成を受けて実施されました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化物系固体電解質の界面への金属中間層導入による Li 溶解・析出反応の解析

○伊藤 夕夏[1]，森 大輔[1]，小野寺 仁志[2]，下西 裕太[2]，田港 聡[1]，今西 誠之[1]，吉田 周平[2]
（三重大[1]，株式会社デンソー[2]）

Analysis of Li Plating/Stripping Reactions at the Metal Interface on the Oxide-based Solid Electrolytes

Yuka Ito,[1] Daisuke Mori,[1] Hitoshi Onodera,[2] Yuta Shimonishi,[2] Sou Taminato,[1]
Nobuyuki Imanishi[1] and Shuhei Yoshida[2] (Mie Univ.,[1] DENSO Corp.[2])

１．目的

ガーネット型リチウムイオン導電体 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) は、室温でのイオン伝導度が高く (10^{-4}~10^{-3} S･cm^{-1})[1]、金属 Li に対して比較的優れた安定性を示すことから、金属 Li を負極に使用する全固体電池の電解質として有望である。しかし、金属 Li の濡れ性の悪さと LLZO の高い剛性による高い界面抵抗、充放電に伴うデンドライト状の Li 析出物による電池性能の低下が、実用化の妨げとなっている[2]。一般的に、固体電解質と金属 Li の界面での初期インピーダンスの低下が全固体電池の安定性に寄与していることが知られている。Li と合金を形成できる Au、Ge などの金属を界面へ導入することで、初期インピーダンスが改善されると報告されている。Ag は Li と幅広い組成で金属間化合物を形成し[3]、非常に低い作動電圧 (0.250-0 V) を示す[4]。また、高周波(rf) スパッタリングによって容易に薄層の作製が可能である。これらの利点から、Ag を LLZO と電極 Li の界面に導入することで、接触性の改善が期待出来る。Ag 中間層に関して、界面抵抗の低減と、優れたサイクル安定性を示す[5]という報告が一部あるが、詳細は明らかでない。そこで本研究では、通電初期における Li 析出形態について調査を行った。

２．実験

豊島製作所製 $Li_{6.7}La_3Zr_{1.7}Ta_{0.3}O_{12}$ ペレット(φ10 mm) の表面に、Li 箔 (φ6 mm)を静水加圧 (150 MPa,10 min) により圧着し、Al ラミネートフィルムを用いて Li 対称セルを作製した。スパッタリングにより、ペレット表面に Ag コーティングすることで、約 300 nm の Ag 中間層を導入した。作製したセルに対して、交流インピーダンス測定と充放電試験を行い、電気化学特性および耐短絡性を評価した。また、通電後の試料において、破断面の SEM・EDX 観察および XRD 測定による相同定を行い、リチウムの形態観察および状態評価を行った。

３．結果および考察

交流インピーダンス測定の結果から、Ag 中間層の導入により、Li 電極/LLZO 界面の初期抵抗 (~10^3 Hz) は 1.27×10^4 Ω･cm から 6.97×10^2 Ω･cm に減少した。Ag コーティングにより、LLZO 表面の微細なボイドが埋められたこと、固体電解質の親リチウム性が向上したことによる、Li 電極との有効な接触面積の増加が要因であると考えられる。充放電試験からは、より高い電流密度で充放電が可能であることが分かった。

Fig.1 に、0.01 mA･cm^{-2} で 3 時間電析を行った後の Li 析出側界面の SEM 画像を示す。中間層を導入していない系では LLZO 内部に Li の不均一な析出を確認したが、Ag を導入した系では同様の析出は見られなかった。また、通電後試料の XRD 測定結果から $Li_{0.98}Ag_{0.02}$ のピークが確認できた。通電によって析出した Li イオンが界面の Ag と反応し、Ag をわずかに含む固溶体を形成したと考えられる。この反応過程で Li 電極と LLZO の接触性が向上し、界面での良好な物理的接触が促進され、Li イオンが均一に拡散することで、不均一な Li 析出の抑制が出来たと推察される。

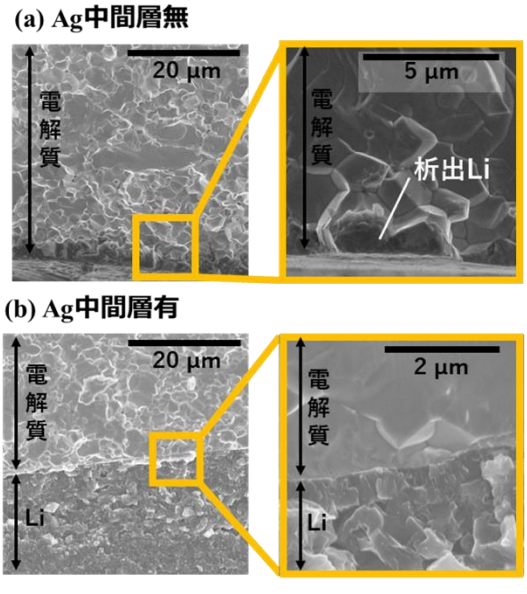


Fig. 1, 通電後破断面 Li 析出形態

(1) R. Murugan et al., *Angrw. Chem*. Int. Ed, **46**, 7778 (2007)
(2) Qi Liua et al., *J. Power Sources.* 389, (2018) 120–134
(3) J. Morales et al., *J. Electrochem. Soc*., **151,** A151(2003)
(4) G. Taillades et al., *J. Power Sources*, **125**, (2004) 199-205
(5) Z. Sun et al., *J. Power Sources*, **468**, (2020) 228379

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

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J18(一般講演)] 酸化物系固体電解質へのショットピーニングにおける投射材粒子形状の影響

○兒玉 学[1]、髙嶋 快[1]、平井 秀一郎[1] （1. 東京工業大学）

14:45 〜 15:00

[1J19(学生講演)] ペロブスカイト型 LLTO固体電解質を用いた酸化物系全固体 Li二次電池の高エネルギー密度化

○紀伊野 凪咲[1]、吉田 湧太[1]、及川 聖、荒地 良典[1] （1. 関西大学）

15:00 〜 15:15

[1J20(一般講演)] Degradation Mechanism of Garnet-based All-Solid-State Li Metal Batteries Prepared by Aerosol Deposition

○Cheng Eric Jianfeng[1,2]、Kushida Yosuke[2]、Abe Takeshi[3]、Kanamura Kiyoshi[2] （1. Tohoku University 、2. Tokyo Metropolitan University 、3. Kyoto University）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

酸化物系固体電解質へのショットピーニングにおける投射材粒子形状の影響

○兒玉　学[1]，髙嶋　快[1]，平井　秀一郎[1]（東工大[1]）

Effect of Media Particle Shape on Shot Peening on Oxide Solid Electrolytes

Manabu Kodama,[1] Kai Takashima,[1] and Shuichiro Hirai[1] (Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

酸化物系固体電解質を用いるリチウム金属負極全固体電池は，電解質が高い電気化学的安定性を持つことから，次世代電気自動車用二次電池の候補である．実用化に向けて，デンドライト成長の抑制による高速充電化が求められている．デンドライトの成長は電解質への亀裂発生と，亀裂内部へのリチウム析出がメカニズムの 1 つとして考えられている．発表者らの研究グループでは，電解質へショットピーニング加工(SP 加工，高圧ガスで砥粒を吹き付ける加工)を施す事で，電解質の破壊靭性を向上できることを明らかにした．また，SP 加工を施した電解質を用いてリチウム対称セルを構築し，臨界電流密度(CCD)ならびに界面抵抗を計測したところ，CCD の増加と界面抵抗の低下が確認され，リチウム金属負極性能が向上することが示された[1]．SP 加工は使用する砥粒の形状が加工特性に大きく影響することが，金属やセラミックスを対象とした研究から明らかにされている．固体電解質を対象とした SP 加工でも砥粒形状を変更することで加工特性が変わり，負極性能も変化する可能性がある．そこで本研究では，角張った砥粒である白色溶融アルミナ，ならびに丸い砥粒であるイットリウム安定化ジルコニアを用いた SP 加工を酸化物系固体電解質に行い，加工面特性ならびに電極特性を検討した．

２．実験

固相反応法により $Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ の直径 4 mm のペレットを作成した．作成したペレットをサンドペーパーで平滑にした後，両底面にアルミナ(Al_2O_3)ならびにジルコニア(ZrO_2)を砥粒として SP 加工を行った．図 1 に各砥粒の SEM 像を示す．いずれもメディアン径は 100 μm であるが，Al_2O_3 は角張った形状であり，ZrO_2 は球形状である．加工面を対象に，表面 3 次元 SEM 観察ならびにビッカース硬さ試験を行い，加工面の形状と破壊靭性を計測した．SP 加工後に DC スパッタにより厚さ 25 nm の金薄膜を付与した．その後，リチウム金属を貼り付け，拘束圧 5 MPa にてリチウム対称セルを構築した．当該セルを対象に，EIS による Li-SE 界面抵抗ならびに繰り返し通電による CCD 計測を行った．

３．結果および考察

図 2(a)に，SP 加工を施さない場合，Al_2O_3 で SP 加工した場合，ZrO_2 で SP 加工をした場合の CCD を示す．SP 加工を施さない場合と比較して SP 加工を施した場合で高い CCD が得られ，ZrO_2 よりも Al_2O_3 にて高い CCD が得られた．図 2(b)に同様の 3 ケースの界面抵抗を示す．ZrO_2 により SP 加工した場合には SP 加工しない場合と同程度の界面抵抗であるが，Al_2O_3 により SP 加工した場合にはそれよりも低い界面抵抗となった．破壊靭性計測では Al_2O_3 ならびに ZrO_2 のいずれも SP 加工無しと比較して同程度に破壊靭性の増加が確認された．一方で，表面 3 次元 SEM より，Al_2O_3 では顕著な表面凹凸が付与されるが，ZrO_2 では SP 加工無しと同程度の表面凹凸が確認された．

以上のことから，Al_2O_3 と ZrO_2 のいずれを用いて SP 加工した場合も破壊靭性が増加することで CCD が増加するが，Al_2O_3 ではさらに表面凹凸が付与されることで界面抵抗が低下し，Li の偏析が抑制されることでさらに高い CCD が得られたと考えられる．

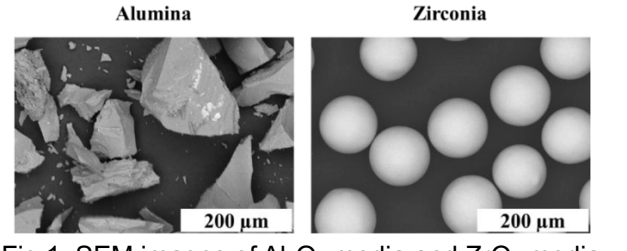


Fig.1. SEM images of Al_2O_3 media and ZrO_2 media

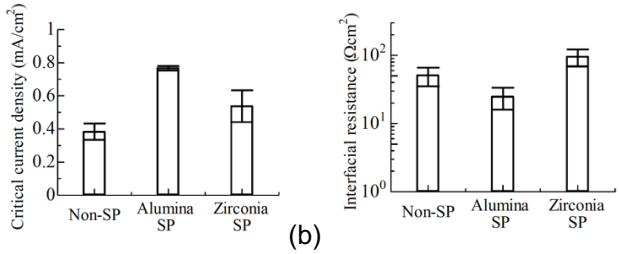


Fig.2. CCD and interface resistance

(1) M. Kodama, K. Takashima, and S. Hirai, *J. Power Sources* **537**, 231556 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト型 LLTO 固体電解質を用いた酸化物系全固体 Li 二次電池の高エネルギー密度化

○紀伊野凪咲[1]，吉田湧太[1]，及川聖，荒地良典[1]（関西大学[1]）

Preparation of Oxide Based All Solid-State Lithium Secondary Battery Using Perovskite Type LLTO Towards High Energy Density

Nagisa Kiino,[1] Yuta Yoshida,[1] Hijiri Oikawa, and Yoshinori Arachi[1] (Kansai Univ.,[1])

１．目的

ペロブスカイト型 $Li_{0.29}La_{0.57}TiO_3$(LLTO)固体電解質は大気下での化学的安定性と高いイオン伝導性を兼ね備えている．我々は，この LLTO 上に溶融塩原料から生成される $LiCoO_2$(LCO)や $Li_4Mn_5O_{12}$(LMO)が高い電気化学的活性を示すこと，また，LLTO 多孔組織内においてもこれらは生成され，高い活性を維持しながら活物質の充填量とともに電池容量の増大が可能であることを報告している[1,2,3]．しかし，LLTO は低い耐還元性のため Li 金属を負極として用いることができない．3 V 級正極材料 LMO を負極とした LCO フルセルは良好に動作するが，動作電圧は約 1 V である．そこで，本研究では LLTO を用いた全固体 Li 電池のさらなる高エネルギー密度化を目的とし，主として，つぎの 2 種類の電池系を検討している：1) Li/$Li_{6.5}La_3Zr_{1.5}Ta_{0.5}O_{12}$ (LLZTO)固体電解質/LCO-LLTO 複合電極，2) LMO/LLTO/LCO．これらの高電圧・高容量化および積層セルの結果を踏まえ，全固体 Li 二次電池に向けた LLTO の利用の可能性について発表する．

２．実験

LCO，LMO の溶融塩原料として $LiNO_3$, $Co(NO_3)_2$・$6H_2O$, $Mn(NO_3)$・$6H_2O$ を用いた．LLTO 粉末と LCO 融塩原料を混合し，500°C 1 h, 700°C 1 h にて LCO-LLTO 複合粉末(LLTO@LCO)を得た．複合粉末と Li_3BO_3(LBO)，アクリルバインダーの所定比から成るスラリーを作成し，LLZTO 焼結体上にスクリーン印刷後，700°C 6 h によって正極-電解質セルを作製し，Li 金属負極にて定電流充放電試験を行った．測定温度は 50°C，Cut-off 電圧 3.0-4.2 V，定電流値は LCO を基準に 0.01 C-1 C とした．また，LLTO 固体電解質上多孔体 LLTO を既報に従って調製した 2,3)．この多孔体に生成させた LCO，LMO を複合電極とし，単セル LMO/LLTO/LCO を複数個積層した高電圧下での充放電試験を行った．Cut-off 電圧は 0-1.8 V，1.0-2.8 V とし，その他は 1)と同条件とした．

３．結果および考察

Fig. 1 に LCO のみ，および LCO-LLTO 複合体を LLZTO を固体電解として，Li 金属を負極とした全固体セルの定電流充放電測定結果をそれぞれ示す．LCO-LLTO 複合体が LCO 単体よりも高い放電容量を示した．溶融塩原料によって生成される LLTO 粉末上 LCO が LCO のみに比べて，より高い利用率にて複合電極として機能することが分かった．しかしながら，LLTO 固体電解質に比べ，LLZTO の LCO は低い利用率に留まった．この原因について当日の発表にて考察する．

つぎに，LMO/LLTO/LCO 単セルを，金を介して 2 個積層したオール酸化物型全固体 Li 二次電池の定電流充放電曲線を Fig. 2 に示す．単セルの 2 個分に相当する 2 V を単セルとほぼ同等の容量にて，良好に動作することが分かった．全固体電池の利点を実証した．

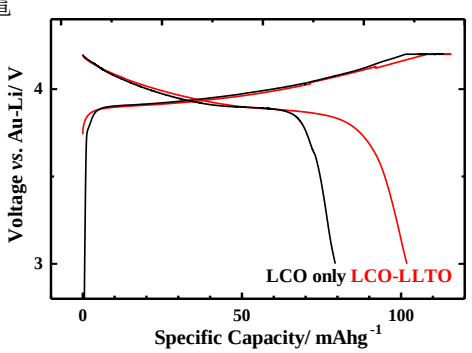


Fig.1 Charge-discharge curves of LCO and LLTO@LCO prepared by molten salts on LLZTO sintered body.

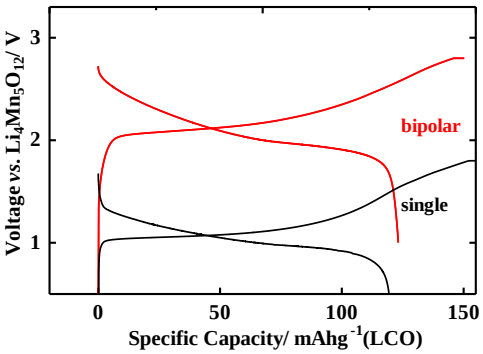


Fig.2 Charge-discharge curves of LMO/LLTO/LCO

(1) N. Katada, *et al*., *Electrochemistry.* **90**, 037007 (2022).
(2) H. Oikawa, *et al*., *Electrochemistry,* **90**, 067003 (2022).
(3) H. Oikawa, *et al*., *Electrochemistry,* **90**, 087001 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Degradation Mechanism of Garnet-based All-Solid-State Li Metal Batteries Prepared by Aerosol Deposition

Eric Jianfeng Cheng,[1,2] Yosuke Kushida,[2] Takeshi Abe [3] and Kiyoshi Kanamura [2] (Tohoku Univ.,[1] Tokyo Metropolitan Univ.,[2] Kyoto Univ.[3])

1. Purpose

Solid-state Li-metal batteries have the potential to achieve both high safety and high energy densities. It is important to understand their failure mechanisms to design better batteries. The purpose of this research is to understand the degradation mechanism of an aerosol-deposited all-solid-state $Li/Li_7La_3Zr_2O_{12}/LiCoO_2$ cell using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), a powerful and non-destructive in-situ technique that can monitor a battery's impedance evolution at different stages.

2. Experiment

The $LiCoO_2$ (LCO) powder was synthesized through a sol-gel method and was coated by a Li_3BO_3 (LBO) powder through ball-milling. An Al-doped LLZO powder was prepared by a solid-state reaction method and was high-temperature sintered into pellets. The LBO-coated LCO was deposited onto the Al-doped LLZO pellet by aerosol deposition at room temperature. The LLZO substrate coated with the LBO-LCO cathode layer was further heated at 750 °C for 2 h in air to increase the interfacial contact between the LBO-LCO cathode layer and the LLZO substrate. The crystal structure was analyzed by X-ray diffraction (XRD) and the microstructure was analyzed by a scanning electron microscope (SEM). The element distribution at the LBO-LCO/LLZO interface was analyzed by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). An in-situ electrochemical cell was designed for continuously monitoring the microstructure evolution of the cross-section of the LBO-LCO/LLZO interface region during cycling. AC electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was performed in the frequency range from 7 MHz to 0.1 Hz at 25-60 °C. The amplitude of the perturbation was 10-50 mV. The EIS data were fitted to equivalent electrical circuit models with the EC-Lab software.

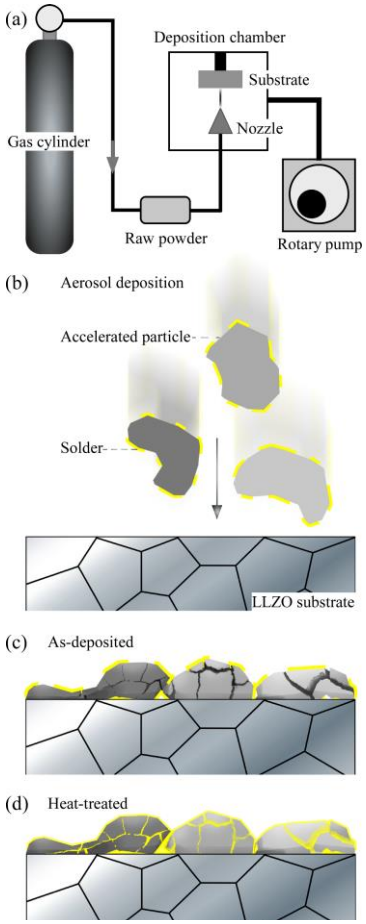


Fig. 1 Illustration of aerosol deposition of a composite cathode onto an LLZO substrate.

3. Results and Discussion

All-solid-state Li/LLZO/LBO-LCO cells were prepared by aerosol deposition and their degradation mechanism during cycling was studied by EIS. LBO-LCO cathode films were deposited onto Al-doped LLZO ceramic substrates at room temperature. LCO, the active material, was 70 wt% in the LBO-LCO cathode layer, while LBO functioned as a Li^+-conducting solder that joined the LCO particles to the LLZO substrate at heating. The LBO coating was critical for the functioning of the all-solid-state Li/LLZO/LBO-LCO cell. The all-solid-state cell delivered a high initial discharge capacity of 128 mAh g^{-1} at 0.2 C and 60 °C and showed relatively high-capacity retention, representing one of the best results currently available for all-solid-state Li metal batteries with ceramic oxide electrolytes.

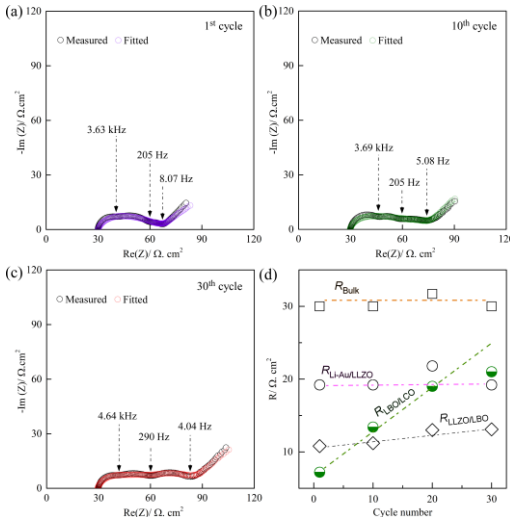


Fig. 2 EIS results show that the LBO/LCO interfacial resistance increased sharply.

In this study, EIS was shown to be a powerful non-destructive in-situ technique that can monitor a battery's impedance evolution at different stages and provide insights into the cell failure mechanism. According to EIS analysis, the cell degradation was mainly due to the increased LBO/LCO interfacial resistance. In-situ SEM analysis further confirmed the hypothesis that the interfacial cracking and contact loss of the LBO/LCO interface was the main reason for the cell degradation upon cycling.

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

座長:鈴木 耕太(東京工業大学)【オンライン参加】

2023年3月27日(月) 15:30 〜 16:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J21(学生講演)] Li_3PO_4固体電解質－ $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$正極界面抵抗の電圧・時間依存性

○大井 あすか[1]、西尾 和記[1]、枝村 紅依[1]、武田 祐希[1]、中山 亮[2]、小林 成[1]、清水 亮太[1]、一杉 太郎[1,2] （1. 東京工業大学、2. 東京大学）

15:30 〜 15:45

[1J22(学生講演)] 固体電解質上に形成された $LiCoO_2$電極層におけるオペランドHAXPES反応解析

○岩間 司[1,2]、大西 剛[2]、増田 卓也[1,2] （1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構）

15:45 〜 16:00

[1J23(一般講演)] Anti-perovskite型 Li_2FeSO正極活物質の電気化学特性および構造評価

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

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

Li_3PO_4 固体電解質－$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 正極界面抵抗の電圧・時間依存性

○大井あすか [1]，西尾和記 [1]，枝村紅依 [1]，武田祐希 [1]，中山亮 [2]，
小林成 [1]，清水亮太 [1]，一杉太郎 [1,2]（東工大 [1]，東大 [2]）

Voltage and Time Dependence of the Interface Resistance at Li_3PO_4 Solid Electrolyte-$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ Positive Electrode
Asuka Oi,[1] Kazunori Nishio,[1] Kurei Edamura,[1] Yuki Takeda,[1] Ryo Nakayama,[2]
Shigeru Kobayashi,[1] Ryota Shimizu,[1] and Taro Hitosugi[1,2] (Tokyo Tech[1], Univ. Tokyo[2])

１．目的

発生電圧の高い 5 V 級正極の利用による全固体 Li 電池の高出力化に向けて、固体電解質－正極界面抵抗の低減が急務である。そのような中、我々は界面抵抗の起源解明に向けて、清浄界面を有する薄膜型全固体 Li 電池を活用し、界面抵抗の定量的研究を行っている [1,2]。これまでに、5 V 級 $LiCo_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ (LCMO)正極と Li_3PO_4 固体電解質の間の界面抵抗が、高電位に晒す時間に依存して変化することを報告した [3]。このような界面抵抗が変動する現象は、その他の界面構造では報告がない。そこで、本研究では、LCMO とは異なる 5 V 級正極として $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$(LNMO)に着目し、Li_3PO_4－LNMO 界面における抵抗も印加電圧と保持時間に応じて変動することを明らかにしたので報告する。

２．実験

清浄界面を有する薄膜電池を全真空プロセスにより作製した [4]。0.5 wt% Nb ドープ $SrTiO_3$(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。その後、Li_3PO_4 固体電解質薄膜を PLD 法(ArF エキシマレーザー)により堆積した。Li_3PO_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。作製した薄膜電池の電池特性評価を高真空下(~1×10^{-5} Pa)、室温にて行った。

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。この薄膜電池は~4.7 V vs. Li/Li^+で $Ni^{2+/4+}$の酸化還元反応を示し、この電圧で低い界面抵抗を示す(~30 Ωcm^2)。しかし、この充電状態における界面抵抗は、次の操作で時間に応じて変動する。Figure 1(b)に、薄膜電池を各印加電圧で一定時間保持した後に、4.7 V vs. Li/Li^+の状態で測定した Li_3PO_4－LNMO 界面抵抗を示す。4.5 V vs. Li/Li^+以下の低電圧で保持した場合、Li_3PO_4－LNMO 界面抵抗は時間経過に伴い低減した(3.0 V vs. Li/Li^+保持の場合、保持前：~30 Ωcm^2、50 分保持後：~16 Ωcm^2)。一方、5.0 V vs. Li/Li^+以上の高電圧で保持した場合、Li_3PO_4－LNMO 界面抵抗は時間経過に伴い増大した(5.5 V vs. Li/Li^+保持の場合、保持前：~10 Ωcm^2、50 分保持後：~4,000 Ωcm^2)。さらに、高電圧の印加により増大した Li_3PO_4－LNMO 界面抵抗は、3.0 V vs. Li/Li^+の低電圧で保持することにより、時間経過に伴い低減した(5.5 V vs. Li/Li^+印加後の場合、保持前：~4,000 Ωcm^2、50 分保持後：~100 Ωcm^2)。以上より、$Ni^{2+/4+}$の酸化還元反応に対応する Li_3PO_4－LNMO 界面抵抗が、印加電圧と保持時間に応じて、3 桁以上変動することを明らかにした。

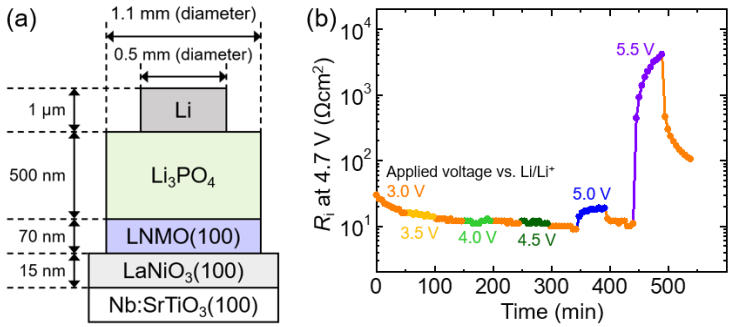


Figure 1. (a) Schematic side view of a fabricated thin-film Li battery. (b) Time dependence of the Li_3PO_4-LNMO interface resistance(R_i) at various applied voltages ranging from 3.0 to 5.5 V vs. Li/Li^+.

(1) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.* **15**, 1498 (2015).
(2) K. Nishio, T. Hitosugi *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14**, 34620 (2022).
(3) R. Nakayama, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.* **21**, 5572 (2021).
(4) M. Haruta, T. Hitosugi *et al.*, *Solid State Ion.* **285**, 118 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質上に形成された $LiCoO_2$ 電極層におけるオペランド HAXPES 反応解析

○岩間司[1,2]，大西剛[2]，増田卓也[1,2]（北大[1]，NIMS[2]）

Operando Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy for Observing Electrochemical Reactions in a $LiCoO_2$ Electrode Formed on a Solid Electrolyte

Tsukasa Iwama,[1,2] Tsuyoshi Ohnishi,[2] and Takuya Masuda[1,2] (Hokkaido Univ.,[1] NIMS.[2])

1．目的

酸化物系固体電解質は比較的高い化学的安定性とイオン伝導度を有するが、可塑性が低いため電極活物質と固体電解質の共焼結によって接合する必要がある。しかし、焼結中に固体電解質と電極活物質が反応することによって、界面に不純物層が生成する、あるいは相互に分解してしまうという問題がある[1]。本研究ではイオン伝導体である Li_3BO_3（LBO）と電極活物質である $LiCoO_2$（LCO）の複合電極を酸化物系固体電解質 $Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$（LLZT）上に形成し、全固体セルを作製した。オペランド硬 X 線光電子分光法（HAXPES）を用いて全固体セルの充放電状態下における電極反応を観察した。

2．実験

LLZT 固体電解質上に LCO および LBO から成る複合電極相を形成した。さらに、真空蒸着法を用いて LLZT の裏面上に Li 薄膜電極を形成することによって、LCO-LBO／LLZT／Li 全固体セルを作製した。全固体セルを大気非暴露で真空チャンバーへ輸送し、充放電状態下における電極反応を HAXPES により観察した。

3．結果および考察

Fig. 1（a）は定電流 12.96 μA（0.05 C）でサイクルさせたときの充放電曲線を示す。充放電曲線ではおよそ 3.9 V vs. Li^+/Li において O3-$LiCoO_2$ からの Li^+イオンの脱離に由来する電圧一定の特徴的な領域が観察された。

Fig. 1（b）に充放電サイクル前後での Co $2p_{3/2}$ 領域における光電子スペクトルを示す。Co $2p$ のメインピークは 780 および 781 eV にピーク位置を持つ 2 つのピークに分離され、それぞれ Co^{3+}および Co^{4+}イオンに相当する。初期状態では LCO において典型的に見られるシャープで比較的高強度なピーク（Peak 1）とブロードで比較的低強度なピーク（Peak 2）が観察された。

充電後においては、Peak 1 の半値幅は一定に保たれつつ、Peak 2 の半値幅が非対称的に高結合エネルギー側へ増加した事に加えて、メインピークに対するサテライトピークの強度比が減少した。これらの変化は LCO 電極から Li^+イオンが脱離することによって Co^{3+}イオンが Co^{4+}イオンに酸化されたことに対応する[2]。

放電後の Co $2p$ 光電子スペクトルでは充電状態における変化とは対照的に、Peak 2 の半値幅が減少し、サテライトピーク強度比が増加した。このことは LCO 電極へ Li^+イオンが挿入されたことによって Co^{4+}イオンが Co^{3+}イオンへと還元されたことを示す。

以上、オペランド HAXPES により LCO 電極における Li イオンの脱挿入反応を観察することに成功した。

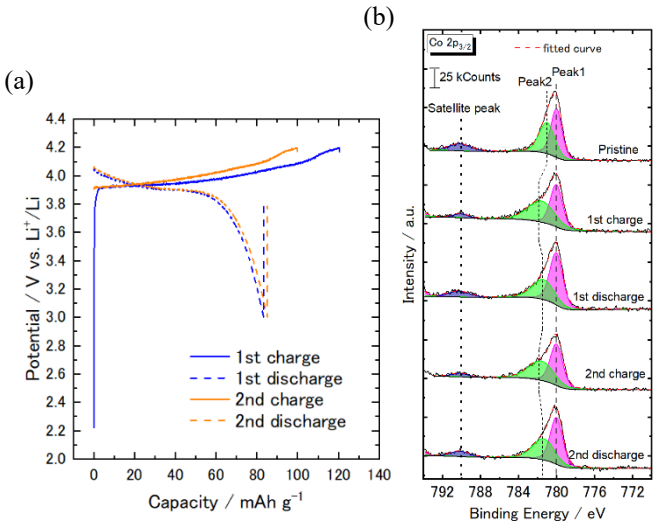


Fig. 1 (a). Galvanostatic potential profiles obtained for LCO-LBO/LLZT/Li cell at 0.05 C. (b) Co $2p_{3/2}$ photoelectron spectra of the LCO-LBO composite electrode after the first and second cycles.

1 Ichihara, F., Miyoshi, S. & Masuda, T. *Phys Chem Chem Phys* **24**, 25878-25884 (2022).
2 Dahéron, L. *et al. Chemistry of Materials* (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Anti-perovskite 型 Li_2FeSO 正極活物質の電気化学特性および構造評価

○引間和浩[1]、西本麻呂[1]、三浦雅也[1]、蒲生浩忠[1]、松田厚範[1]（豊橋技科大[1]）

Electrochemical Properties of Anti-perovskite Li_2FeSO Cathode Active Materials and Structure Analysis.
Kazuhiro Hikima[1], Maro Nishimoto[1], Masaya Miura[1], Hirotada Gamo[1], and Atsunori Matsuda[1] (Toyohashi Tech.[1])

１．目的

有機電解液を難燃性の固体電解質に置き換えた全固体リチウムイオン二次電池は、高い安全性、出力特性などの優れた特性を発現することから、注目されている。高エネルギー密度化のため、$LiCoO_2$ などの既存の全固体電池用正極活物質に代わる新規正極材料が求められる。近年、アンチペロブスカイト型$(Li_2TM)ChO$(TM = Fe, Co, Mn、Ch = S, Se)正極活物質が発見され[1]、我々は、Li_2FeSO 正極活物質を固体電解質と組み合わせることで、放電容量約 270 mAh g^{-1} が安定性高く得られ、優れた電池特性を発現することを明らかにした[2]。本研究では、優れた電池特性に寄与する Li_2FeSO 正極活物質の機械的特性や Li_2FeSO 正極複合体の断面微構造を明らかにすることを目的とした。

２．実験

Li_2O(FujiFilm Wako >95%), S(Aldrich >99.98%), Fe(FujiFilm Wako >99.9%)を秤量し、遊星型ボールミルを用いて 300 rpm で 2 時間混合することで前駆体試料を得た。その後加圧成形(50 MPa)し、Ar フロー管状炉にて 650 ℃ 2h 焼成し[3]、Li_2FeSO を合成した。得られた粉末について X 線回折(XRD)測定、直流分極試験、インピーダンス分光法、X 線光電子分光(XPS)法やインデンテーション試験を用いて結晶構造、価数、電気化学特性および力学特性評価[4]を行った。Li_2FeSO 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(90Li_2FeSO-10$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$(wt%))を作製した。得られた正極複合体の断面微構造を FE-SEM にて観察した。Li_2FeSO 正極複合体、Li_6PS_5Cl 固体電解質、負極 Li-In 合金を用いて全固体電池を作製し、充放電試験(0.05C、0.6 V-2.4 V *vs.* Li-In at 60℃)を行った。全ての操作は Ar 雰囲気中で行った。

３．結果および考察

XRD パターンより立方晶アンチペロブスカイト型構造 Li_2FeSO が得られたこと、XPS 測定より Fe は 2 価で存在していることを確認した。Li_2FeSO の電子・イオン伝導性を評価したところ、それぞれ 8.5×10^{-5}, 3.4×10^{-4} S/cm であった。また、充放電試験を行ったところ、初回サイクルの放電容量は 230 mAh g^{-1} を示した。2 サイクル目には多段階の充放電プラトーを経て、270 mAh g^{-1} の可逆容量が得られ、$Fe^{2+/3+}$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[5]。その後、50 サイクルまで安定して高い放電容量が得られた。インデンテーション試験より、Li_2FeSO は硫化物系固体電解質に近い弾性率を示し、硫黄を含むことに由来する優れた力学物性を有することが分かった。Fig.1 に Li_2FeSO 正極複合体の断面 SEM 像を示す。SEM 像より、高活物質充填率(90 wt%)においても、空隙が少なく緻密体を形成していることが分かった。また、EDS マッピング像より、活物質由来の Fe の周りに固体電解質由来の成分である Cl や P が分布し、イオン伝導パスを形成していることが明らかとなった。以上の断面微構造が、優れた全固体電池特性に寄与していると考えられる。

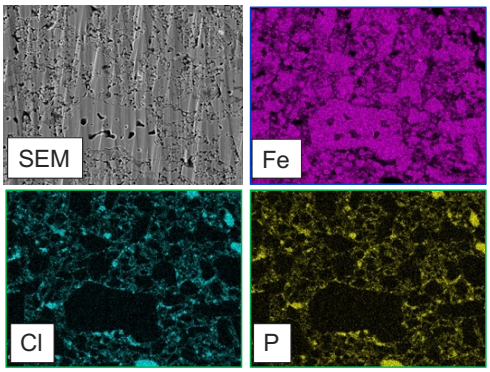


Figure 1 Cross-sectional SEM images and EDS mapping results of a 90Li_2FeSO-10$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (wt%) cathode composite.

謝辞

本研究は、東海産業技術振興財団と JSPS 科研費 JP21K14716 の支援により実施した。XPS 実験は、科学技術交流財団あいちシンクロトロン光センターの BL6N1, BL7U で行った (実験番号：202205052, 202204118)。

参考文献

[1] K.T. Lai, *et al., J. Amer. Chem. Soc.*, 139, 9645–9649 (2017).
[2] M. Miura, *et al.*, *Chem. Lett.*, 51, 7 (2022).
[3] K. Hikima, *et al.*, *J. Ceram. Soc. of Japan*, 130, 299-302 (2022).
[4] K. Hikima, *et al.*, *ACS Appl. Ener. Mater.*, 5, 2349-2355 (2022).
[5] D. Mikhailova, *et al.*, *ACS Appl. Ener. Mater.,* 1, 6593–6599 (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9

座長:忠永 清治(北海道大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 17:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J24(一般講演)] 凍結乾燥法による粒状グラファイト負極の LiXコーティングと充放電特性

〇松田 麗子[1]、髙橋 真代[1]、引間 和浩[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

16:30 〜 16:45

[1J25(一般講演)] 液相からのアルジロダイド固体電解質による粒状グラファイト負極のコーティングと充放電特性

〇髙橋 真代[1]、松田 麗子[1]、引間 和浩[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学）

16:45 〜 17:00

[1J26(学生講演)] 溶液プロセスを用いた LGPS型硫化物電解質の作製

〇谷垣 隼大[1]、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. 大阪公立大学）

17:00 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

凍結乾燥法による粒状グラファイト負極の LiX コーティングと充放電特性

○松田麗子，高橋真代，引間和浩，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Fabrication of Spherical Graphite Composites Coated with LiX via Freeze Drying Process and Their Charge-Discharge Performance

Reiko Matsuda, Masayo Takahashi, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

全固体リチウム二次電池は難燃性の固体電解質を使用することから安全性が高く、積層することにより高いエネルギー密度が得られるという利点がある一方、固体間の粒界抵抗が高いという問題がある。活物質と固体電解質の接触を保持しつつ、電解質の酸化還元反応を抑えて界面抵抗を下げるという観点から我々は活物質への様々なコーティングに取り組んでいる。特にヨウ化リチウムを含んだ硫化物固体電解質 $Li_7P_2S_8I$ は金属リチウムに対して電気化学的に安定であることから負極グラファイトにコートすることによって充放電の容量維持率が高くなることを報告してきた[1]。ヨウ化リチウムをグラファイトに直接コートすることにより放電容量が高くなることも報告されている[2]。一般的に表面コーティングは溶液に浸漬した後溶媒を乾燥除去するが、コーティング剤や活物質粒子の凝集が見られる。本研究では凍結乾燥法によりグラファイト上にハロゲン化リチウム（LiX, X＝Cl, Br, I）をより均一にコートすることを試みた。作製したグラファイト複合体を負極としたハーフセルを作製し、充放電特性を評価し、10 回ごとにインピーダンスを測定して粒界の劣化過程を検討した。さらに、フルセルの評価も行った。

２．実験

約 10 μm の粒状グラファイト 1 g に 0.1 wt% デオキシコール酸ナトリウム(SDC)水溶液 10 mL を加え、28kHz で 30 min 超音波処理した。0.1 gmL^{-1} ハロゲン化リチウム（LiX, X＝Cl, Br, I）水溶液をグラファイトに対する重量比で 0、2、5、10 % となるようにそれぞれ添加し、300 rpm で 30 分間攪拌した後、凍結乾燥した。さらに、140 ℃で 2 h 減圧乾燥した。作製したグラファイト粉末の XRD 測定および SEM 観察を行った。この粉末に対して重量比で 30 % となるようにアルジロダイト系固体電解質(Ar-SE)を加えて乳鉢混合し負極複合体を作製し、Ar-SE をセパレータ、対極を Li-In とするハーフセルを作製して充放電特性、レート特性および電池のインピーダンスを測定した。また、負極複合体の電子導電率を比較した。

３．結果および考察

Fig. 1 に LiBr を添加して凍結乾燥したグラファイトの EDS mapping とこれを負極複合体としたハーフセルの充放電曲線を示す。EDS から Br が均一に分散していることがわかる。充放電を行ったところ高い放電容量を示し、安定して繰り返した。界面活性剤である SDC 水溶液を用いることにより分散性が高くなったためと考えられる。LiCl、LiBr、LiI コートおよびコートなしの場合のサイクル特性比較を Fig. 2 に示す。コートなし（bare)も高い初期容量を示したが充放電を繰り返すと徐々に低下した。LiX をコートした場合いずれも容量維持率が向上した。特に 5% LiBr コートの場合は、初期容量が高くそれを維持できた。当日はフルセルでの充放電特性も併せて報告する。

謝辞：本研究は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)SOLiD-EVproject（JPNP18003)により実施した。

参考文献：(1) R. Matsuda, et al. *第 63 回電池討論会要旨*, **1E14** (2022). (2) S. Yang, et al. *ACS Appl. Energy. Mater.* **5**,1, 667-673 (2022).

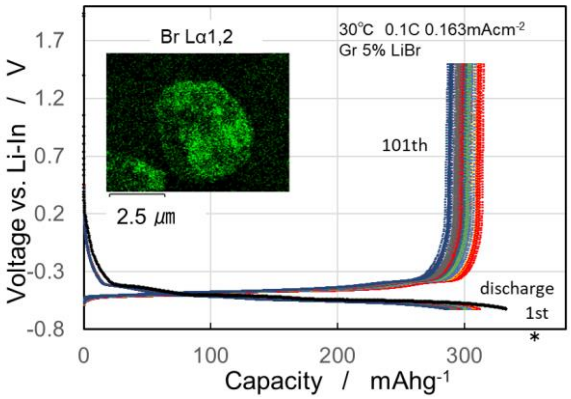


Fig. 1 Charge-discharge curves of the half-cell using a graphite composite anode coated with 5% LiBr. The EDS mapping (Br) image was attached in the figure.

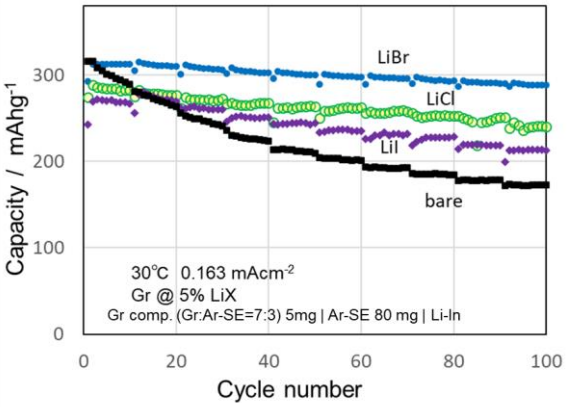


Fig. 2 Discharge cycle performances of half cells using graphite composites anode coated with 5% LiBr, LiCl, LiI and bare.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液相からのアルジロダイト固体電解質による粒状グラファイト負極のコーティングと充放電特性

○髙橋真代，松田麗子，引間和浩，武藤浩行，松田厚範（豊橋技科大）

Charge-discharge Performances of Granular Graphite Coated with Argyrodite Solid Electrolyte Using Liquid Phase Synthesis

Masayo Takahashi, Reiko Matsuda, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto and Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

近年、液漏れや発火の危険性がない固体電解質を使った全固体電池の研究に注目が集まっている。電極作製において導電率の高い固体電解質を選択することが必要だが、活物質と電解質の固体間の接触を良好に保ち界面抵抗を低くすることが重要である。当研究室では、高いリチウムイオン導電率を示す硫化物固体電解質である $Li_7P_2S_8I$、$Li_7P_3S_{11}$、Li_6PS_5Cl 等を液相法で作製している。また、液相から固体電解質を成長させる SEED 法[1]により、負極活物質上にリチウム金属に対して安定な $Li_7P_2S_8I$ のコーティングを行っている。本研究では導電率が高いと報告されているアルジロダイト Li_6PS_5Cl[2、3]に着目し、乾燥工程前のアルジロダイド溶液と負極活物質である球状グラファイトを混合し乾燥することで、アルジロダイトとグラファイトの複合体を作製した。アルジロダイトのグラファイトへの付着の様子を観察するとともに、ハーフセル電池充放電特性、電池インピーダンス特性について評価を行った。

２．実験

出発原料の Li_2S、P_2S_5 を化学量論比 3：1 となるよう秤量、乳鉢混合を行いスクリュー管瓶①に移しかえテトラヒドロフランを 10mL 添加する。そして Li_2S、LiCl を化学量論比 1：1 となるよう秤量、乳鉢混合を行いスクリュー管瓶②に移し替え、エタノール 10ml を添加する。①は 70℃で 12 時間以上攪拌し、②は室温にて 12 時間以上攪拌する。①と②を混合し室温にて 2 時間攪拌し、アルジロダイト(Li_6PS_5Cl)前駆体溶液を調製した。グラファイトを所定量秤量し、グラファイトとアルジロダイトの重量比が 70:30（$70Gr30Li_6PS_5Cl$）、あるいは 97：3（$97Gr3Li_6PS_5Cl$）になるように溶液を添加、乾燥し、550℃で熱処理を行い複合体を得た。得られたサンプルを SEM-EDX を用いて表面分析を行った。電池作製はグラファイトと固体電解質の割合が重量比で 70:30 になるように $97Gr3Li_6PS_5Cl$ には乾式ミリングで作製した粉末アルジロダイト（MM-argyrodite）を加え、さらに 3w%の導電助剤のケッチェンブラック(KB)を添加して乳鉢混合したものを負極複合体として約 5 mg、SE に LS 法で作製した $Li_7P_2S_8I$80 mg、対極を In-Li 合金 として一軸プレス成型治具にてハーフセル電池を作製した。作製した電池を充放電測定するに伴い、1 回放電した電池のインピーダンス測定を 1 回目のデータとし、そののち 10 回充放電を行うごとにインピーダンスデータを測定した。

３．結果および考察

$70Gr30Li_6PS_5Cl$ は、グラファイト表面の一部を覆うように付着、凝集したアルジロダイトが SEM-EDX から観察された。また $97Gr3Li_6PS_5Cl$ の表面は凝集したアルジロダイトが観察されたが、$70Gr30Li_6PS_5Cl$ に比べると少ない量であった。これらのサンプルの電池充放電サイクル結果を Fig. 1 に示す。$70Gr30Li_6PS_5Cl$＋3%KB 電池の初期容量は高かったが、充放電を繰り返すと容量は低下していった。$97Gr3Li_6PS_5Cl$+MM-argyro+3%KB 電池は高い容量を維持することができた。また、グラファイトと MM-argyrodite を重量比 70:30、3%ケッチェンブラックを加え乳鉢混合して作製した 70Gr30MM-argyro+3%KB 電池と比較して高い容量を維持しており、Li_6PS_5Cl でグラファイトをコートすることで電池特性の向上が示唆された。

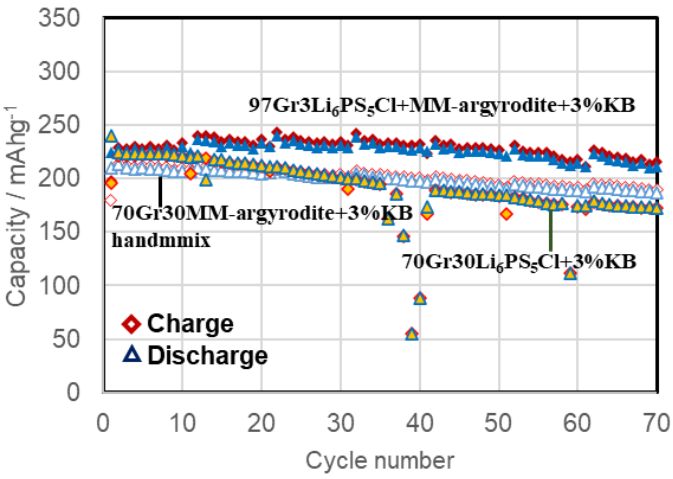


Fig.1 Charge-discharge cycles performance at 0.1C and 30ºC of anode half-cells containing graphite coated with argyrodite by liquid-phase synthesis.

謝辞：本研究は、NEDO・SOLiD-EV Project (JPNP18003)の援助を受けて実施された。

参考文献：(1) R. Matsuda et al., *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 429, 012033 (2018).
(2) L. Zhou, et al., *ACS Energy Lett.*, 4, 265, (2019). (3) S. Yubuchi, et al., *J. Mater. Chem.* A, 7 (2019) 558.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶液プロセスを用いた LGPS 型硫化物電解質の作製

○谷垣隼大，木村拓哉，本橋宏大，作田 敦，辰巳砂昌弘，林 晃敏（大阪公立大学）

Preparation of LGPS-type sulfide electrolytes using solution process

Hayata Tanigaki, Takuya Kimura, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda, Masahiro Tatsumisago, and Akitoshi Hayashi
(Osaka Metropolitan Univ.)

１．目的

有機電解液の代わりに無機固体電解質を用いた全固体電池は，安全性の向上や高エネルギー密度化が期待されている．全固体電池の実用化に向けた固体電解質の課題として，導電率の増加や，固体－固体界面の構築，簡便な合成方法の確立などが挙げられる．固体電解質の中でも硫化物材料は，高いイオン伝導度と優れた成形性を示すことが知られている．硫化物電解質は固相法やメカノケミカル法で作製されるのが一般的であるが，大量合成が可能な液相法が近年注目されている．我々はこれまでに，N-メチルホルムアミドを溶媒に用いた Li_3PS_4 の合成[1]や，テトラヒドロフランとエタノールの混合溶媒を用いた Li_6PS_5Br の合成[2]などを報告してきた．ごく最近，水を溶媒に用いた Li_4SnS_4 電解質の液相合成を報告した[3]．

硫化物固体電解質の中でも，LGPS 型構造を有する $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 電解質は，固相法で合成された試料において 4×10^{-3} S cm^{-1} の高いイオン伝導度を示すことが報告されている[4]．しかし，液相法での合成例は報告されていない．

本研究では，Li_4SnS_4 の水溶液合成の過程で得られる Li_4SnS_4 水溶液を用いて $Li_{10}SnP_2S_{12}$ の作製を試みた．

２．実験

乾燥アルゴン雰囲気下で，出発原料である Li_2S，Sn，S を秤量した後，イオン交換水を添加し，80 ºC で 24 時間撹拌することで Li_4SnS_4 水溶液を作製した．また，Li_2S，P_2S_5 をテトラヒドロフランに添加した後，室温で 24 時間撹拌することで Li_3PS_4 懸濁液を作製した．得られた Li_3PS_4 懸濁液を Li_4SnS_4 水溶液に添加し，室温で 1 時間撹拌することで $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 溶液を作製した．得られた溶液を 150 ºC で真空熱乾燥した後，600 ºC で熱処理して $Li_{10}SnP_2S_{12}$ を作製した．

比較のためにメカノケミカル法を用いて $Li_{10}SnP_2S_{12}$ を作製した．Li_2S，SnS_2，P_2S_5 を出発原料として，遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル処理とそれに続く熱処理により試料を作製した．

得られた試料は X 線回折(XRD)測定および，Raman 分光分析によって評価した．また，粉末試料を室温で加圧成形し，交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に得られた試料の XRD パターンを示す．XRD 測定の結果，150 ºC で真空熱乾燥した試料からは Li_3PS_4 と hexagonal Li_4SnS_4[5]，600 ºC で熱処理した試料からは $Li_{10}SnP_2S_{12}$ と orthorhombic Li_4SnS_4 のパターンが観測された．Raman 分光分析の結果，メカノケミカル法で作製した試料と同様に，PS_4^{3-} と SnS_4^{4-} に帰属されるバンドを観測した．以上から，液相合成によって単相ではないものの，$Li_{10}SnP_2S_{12}$ が合成できることがわかった．

交流インピーダンス測定の結果，液相合成した試料は室温において 1.4×10^{-3} S cm^{-1} のイオン伝導度を示した．メカノケミカル法で作製した試料のイオン伝導度が 2.5×10^{-3} S cm^{-1} であったことから，液相法で従来法と同程度のイオン伝導度を示す試料を作製できることがわかった．

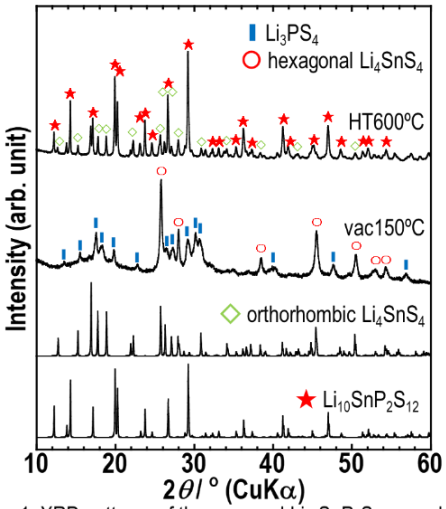


Fig. 1 XRD patterns of the prepared $Li_{10}SnP_2S_{12}$ samples.

(1) S. Teragawa *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5095-5099 (2014).
(2) S. Yubuchi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 558-566 (2019).
(3) 谷垣ら，第 23 回化学電池材料研究会ミーティング 2-08 (2022).
(4) P. Bron *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 15694-15697 (2013).
(5) K. Kanazawa *et al.*, *Inorg. Chem.*, **57**, 9925-9930 (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10

座長:林 晃敏(大阪府立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:15 〜 18:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[1J27(一般講演)] 溶液法による $Li_{10}GeP_2S_{12}$固体電解質の短時間合成

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

17:15 〜 17:30

[1J28(大会学生会員講演)] Preparation of organic cation-doped LiI-Li_2S-P_2S_5-based hybrid solid electrolytes

○ファン トン[1]、常盤 輝[1]、掛須 雅子[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1] （1. 北海道大学）

17:30 〜 17:45

[1J29(大会学生会員講演)] Enhanced Electrochemical Properties of Argyrodite Li_6PS_5Cl Solid Electrolyte by Chemical Factor of Liquid Phase Synthesis

○インドラワン ラディアンフェビ[1]、蒲生 浩忠[1]、永井 篤志[2,1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1] （1. 豊橋技術科学大学、2. ENSEMBLE3）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

溶液法による $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質の短時間合成

○引間和浩[1]、小川海斗[1]、蒲生浩忠[1]、松田厚範[1]（豊橋技科大[1]）

Rapid Synthesis of $Li_{10}GeP_2S_{12}$ Solid Electrolytes through Solution Method
Kazuhiro Hikima[1], Kaito Ogawa[1], Hirotada Gamo[1], and Atsunori Matsuda[1] (Toyohashi Tech.[1])

１．目的

難燃性の固体電解質を用いた全固体電池は、高い安全性や高出力特性を有する次世代電池として期待されている。全固体電池の実用化には、高イオン伝導性硫化物固体電解質の低コストかつ量産性に優れた合成法が求められている。液相法は低コストかつスケールアップが容易なため、有力な合成法の候補である。しかし、$Li_7P_3S_{11}$、Li_6PS_5Cl や $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 等の高イオン伝導性硫化物固体電解質の従来の液相合成では、不溶性 Li_3PS_4 中間体の形成が律速となるなど、長い反応時間(24 時間以上)を必要とする [1,2]。当研究室では、可溶化剤として過剰な硫黄、有機溶媒としてアセトニトリル(ACN)とテトラヒドロフラン(THF)、微量のエタノール(EtOH)を用いた混合溶媒を用いることで、$Li_7P_3S_{11}$ の短時間合成に成功した [3]。本研究では、室温で高イオン伝導性を示す $Li_{10}GeP_2S_{12}$ [4] を過剰の硫黄および ACN-THF-EtOH 混合溶媒を用いて、短時間合成することを目的とした。また、合成した $Li_{10}GeP_2S_{12}$ の構造・電気化学特性を評価した。

２．実験

Li_2S, P_2S_5, GeS_2, S をモル比 5 : 1 : 1 : 10 で混合し、ACN-THF-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 ˚C で 1 時間真空乾燥を行い、得られた粉末を 550 ˚C の管状炉で 12 時間熱処理することで，$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質を合成した。得られた $Li_{10}GeP_2S_{12}$ について、X 線回折測定により結晶構造を評価し、粒径や形態を FE-SEM にて観察した。また、交流インピーダンス測定により、合成した試料のイオン伝導性を評価した。比較として、液相加振法を用いた $Li_{10}GeP_2S_{12}$ の合成も行った。

３．結果および考察

ACN-THF-EtOH 混合溶媒に出発原料と過剰の硫黄を添加することで、30 分で前駆体溶液が得られた。$Li_7P_3S_{11}$ の先行研究を考慮すると、高い反応性を有する $S_3^{\cdot-}$ラジカルアニオンが、出発原料 P_4S_{10}, GeS_2 の溶媒中での解離反応を促進し、前駆体溶液を短時間で生成できたと考えられる [2]。Figure 1 に前駆体粉末および熱処理後の $Li_{10}GeP_2S_{12}$ の XRD パターンを示す。前駆体粉末ではわずかに Li_2S, GeS_2 の回折ピークが確認された。熱処理後では、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型構造が主相として観測された。FE-SEM 観察結果より、500 nm～1 μm 程度の粒径で丸みを帯びた形状を有していることが分かった。また、イオン伝導性を評価したところ、1.6 mS cm^{-1} を示し、液相合成した $Li_{10}GeP_2S_{12}$ においては比較的高い室温導電率であった [2]。以上より、過剰硫黄添加および ACN-THF-EtOH 混合溶媒による短時間合成は、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質の合成にも適用可能であることを明らかにした。

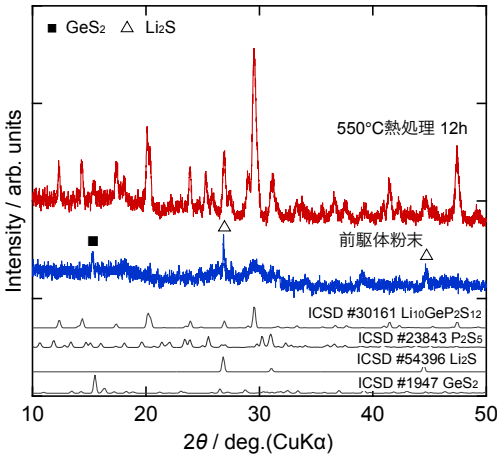


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $Li_{10}GeP_2S_{12}$ powders before and after heat treatment at 550 ˚C for 12 h.

謝辞

本研究の一部は、国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の SOLiD-EV project (JPNP18003)および、JSPS 科研費新学術領域研究 蓄電固体界面科学(JP22H04614)の助成により実施した。

参考文献

(1) M. Ghidiu *et al.*, *Journal of Materials Chemistry A,* **7**, 17735 (2019).
(2) Y. Higashiyama *et al.*, *Journal of the Japan Society Powder Metallurgy*, **69**, 117-120 (2022).
(3) H. Gamo *et al.*, *Advance Energy & Sustainability Research,* **3**, 2200019 (2022).
(4) N. Kamaya *et al.*, *Nature Materials*, **10**, 682 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Preparation of Organic Cation-doped LiI-Li_2S-P_2S_5-based Inorganic-organic Hybrid Solid Electrolyte

Tong FANG,[1] Hikaru TOKIWA,[1] Masako KAKESU,[2] Akira MIURA,[2] and Kiyoharu TADANAGA.[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University, [1] Faculty of Engineering, Hokkaido University.[2])

１．目的

All-solid-state lithium batteries using sulfides as electrolyte materials have excellent prospects. However, they also face many technical obstacles, one of which is to achieve both high ionic conductivity and high stability against Li-metal to get high power density. On the other hand, it has been reported that the introduction of organic cations such as tetraethylammonium iodide (TEAI) and tetramethylammonium iodide (TMAI) into AgI-CsI glass increased the ionic conductivity up to 10^{-2} S cm^{-1} at room temperature [1]. In this study, the organic cations were introduced into inorganic sulfide electrolytes (LiI-Li_2S-P_2S_5) using a mechanical milling process to develop lithium-ion conducting sulfide-based inorganic-organic hybrid solid electrolytes. Tetramethylammonium iodide (TMAI) was used as a dopant because the tetraalkyl group will form a favorable conduction path for lithium ions in the glass matrix owing to its loose and malleable structure.

２．実験

The series of samples (1-x) $Li_7P_2S_8I$ + x TMAI) (x=0, 0.05, 0.1, 0.2) were prepared by ball milling process. The samples were characterized by XRD, AC impedance, and DTA-TG.

３．結果および考察

Figure 1 shows the proposed structural model of the electrolytes. The large cation of TMAI provides a channel for lithium-ion conduction and is expected to improve ionic conductivity. Amorphous (1-x) $Li_7P_2S_8I$ + x TMAI (x = 0, 0.05, 0.1, 0.2) (molar ratio) organic-inorganic hybrid electrolytes were prepared. **Table 1** shows that the doping of TMAI does not significantly decrease the ionic conductivity in the doping content up to x=0.2. When x is 0.05 (molar ratio), the ionic conductivity is slightly higher than the original $Li_7P_2S_8I$, indicating the potential for application to all solid-state lithium batteries.

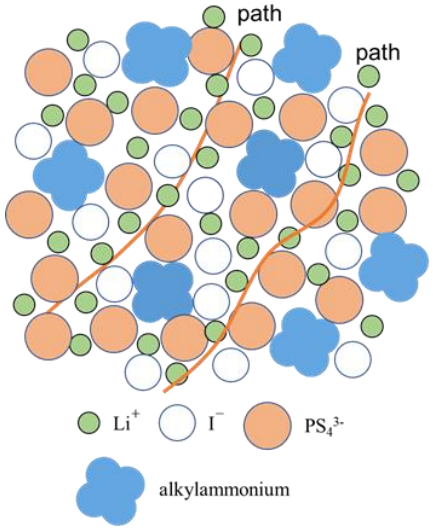


Fig.1. The structure of the electrolytes.

Table 1 Comparison of ionic conductivity of samples

Sample	Temperature / ℃	Conductivity / S cm^{-1}
$Li_7P_2S_8I$	25	3.8×10^{-4}
0.95 $Li_7P_2S_8I$ + 0.05 TMAI	25	**4.2×10^{-4}**
0.9 $Li_7P_2S_8I$ + 0.1TMAI	25	3.5×10^{-4}
0.8 $Li_7P_2S_8I$ + 0.2 TMAI	25	3.0×10^{-4}

(1) J. Kawamura, S. Hiyama. *Solid State Ionics*, **53-56(PART 2)**, 1227-1231(1992).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Enhanced Electrochemical Properties of Argyrodite Li_6PS_5Cl Solid Electrolyte by Chemical Factor of Liquid Phase Synthesis

○Radian Febi Indrawan[1], Hirotada Gamo[1], Atsushi Nagai[1,2], Kazuhiro HIkima[1], Atsunori Matsuda[1]
（Toyohashi University of Technology[1], ENSEMBLE3[2]）

1. Introduction

Flammable liquid electrolytes still become an issue for commercial Li-ion batteries due to safety factors for the users. Li_6PS_5Cl argyrodite is a sulfide-base solid electrolyte (SE) which could be the answer to that problem. Li_6PS_5Cl argyrodite SE is not only inflammable but also has high ionic conductivity that is comparable with liquid electrolytes. Liquid phase synthesis is one of the preferable synthesis methods due to its high scalability. The mixture of tetrahydrofuran (THF) and ethanol (EtOH) was reported to successfully synthesize Li_6PS_5Cl argyrodite. However, the hydroxide bond from the EtOH could not hinder the impurity formation of Li_3PO_4.[1, 2] To solve this problem, we eliminate all the oxygen sources by using acetonitrile (ACN) and 1-propanethiol (PTH) which could create Li_6PS_5Cl without any Li_3PO_4 impurity which could limit its performance.

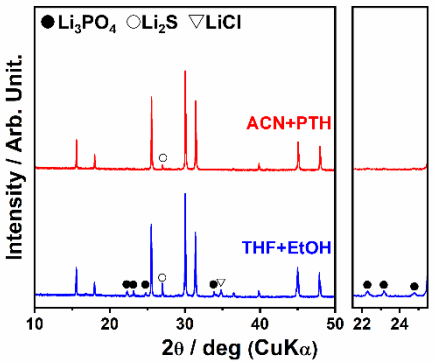


Fig. 1 XRD patterns of Li_6PS_5Cl solid electrolytes prepared with different type of solvents then heat treated at 550 °C for 10 hours.

2. Experimental Method

Li_2S and P_2S_5 with a ratio of 3:1 were mixed and ground for 10 minutes before being added into 10 ml of THF or ACN. At the same time, Li_2S and LiCl (2:2) were also mixed and grounded for 10 minutes before the addition of EtOH or PTH. Both solutions of THF and ACN then were stirred overnight and later the THF solution was mixed with the EtOH solution, while the ACN solution was mixed with the PTH solution. After being mixed both solutions of THF+EtOH and ACN+PTH were stirred again for another night. The retrieved solution then evaporated at 80 °C for overnight, then the retrieved precursor was pelletized at 128 MPa before being heat treated at 550 °C for 10 hours.

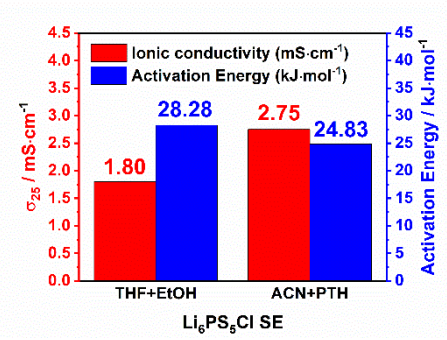


Fig. 2 Ionic conductivity at 25ºC and activation energy of Li_6PS_5Cl solid electrolytes prepared with different type of solvents then heat treated at 550 °C for 10 hours.

3. Result and Discussion

Fig. 1 shows the XRD patterns of Li_6PS_5Cl SEs after heat treated at 550 ºC for 10 hours prepared with liquid phase synthesis with THF+EtOH and ACN+PTH. Li_6PS_5Cl which was prepared using THF+EtOH exhibits the crystal structure of argyrodite along with the impurity from Li_3PO_4 and the residual materials of Li_2S and LiCl. While Li_6PS_5Cl synthesized using ACN+PTH as the solvent only showed the formation of argyrodite crystal structure and small amounts of Li_2S without any trace of Li_3PO_4 crystal structure. The selection of the solvents without oxygen sources has proven to eliminate the Li_3PO_4 formation from Li_6PS_5Cl SE system.

Fig. 2 shows the ionic conductivity at room temperature and activation energy for Li_6PS_5Cl SEs that were prepared with THF+EtOH and ACN+PTH. Li_6PS_5Cl SE with THF+EtOH as the solvent exhibits ionic conductivity and activation energy at 1.80 mS cm^{-1} and 28.28 kJ mol^{-1}, respectively. While Li_6PS_5Cl using ACN+PTH as the solvent demonstrates the increment of ionic conductivity at 2.75 mS cm^{-1} and smaller activation energy at 24.83 kJ mol^{-1}. According to the XRD results from Fig. 1, the absence of Li_3PO_4 impurity not only could significantly increase the ionic conductivity at room temperature but also decrease its activation energy of Li_6PS_5Cl argyrodite SE.

Acknowledgment

This study was supported by NEDO-SOLiD-EV project with the grant number JPNP18003.

References

(1) S. Yubuchi, M. Uematsu, C. Hotehama, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, ***J. Mater. Chem. A***, ***7***, 558-566 (2019).
(2) L. Zhou, K. H. Park, X. Sun, F. Lalere, T. Adermann, P. Hartmann, and L. F. Nazar, ***ACS Energy Lett.***, **4**, 1, 265–270 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション11

座長:入山 恭寿(名古屋大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 08:45 〜 09:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[2J01(受賞講演)] 蓄電デバイスにおけるミクロ〜マクロな電気化学現象をつなぐ計測・解析手法の開発

〇木村 勇太[1]（1. 東北大学）

08:45 〜 09:15

©公益社団法人 電気化学会

蓄電デバイスにおけるミクロ～マクロな電気化学現象をつなぐ計測・解析手法の開発

○木村　勇太（東北大）

Development of Measurement/Analysis Techniques to Bridge Microscopic and Macroscopic Electrochemical Phenomena in Energy Storage Devices

Yuta Kimura (Tohoku Univ.)

１．背景

電気化学デバイスの高性能化を実現するためには、デバイス内部で生じる電気化学反応のメカニズムを深く理解し、反応が効率的に行われるような設計を行うことが不可欠である。デバイス設計において取り扱うべき電気化学現象は、原子・分子のようなミクロなスケールから、実デバイスのセル・スタックのようなマクロなスケールに至るまで、非常に広範な領域に及んでいる。高性能な電気化学デバイスの実現のためには、ミクロ～マクロに至るまでの各空間・時間スケールでの電気化学現象の理解だけでなく、それらの間の関係の統合的な理解も必要である。しかしながら、ミクロ・マクロの各空間スケールでの現象間の関係の理解は、必ずしも十分ではないと考えられる。その理由の一つは、例えば、コンポジット電極や多孔質電極のような構成部材のマクロな振る舞いは、その内部に存在する膨大な数の粒子の集団で生じる、不均一かつミクロな電気化学現象の総和であるため、全体を平均化・均質化して捉えるマクロな計測手法や、局所的・微視的な情報を取り出すミクロな計測・解析手法のどちらか一方だけでは、現象の全容を捉えることが困難なためである。そこで著者は、蓄電デバイスにおいて生じる電気化学反応に対する理解を深めることを目的に、上記のような、膨大な数の粒子の集団で生じる、不均一かつ非定常で、かつ微細構造の変化を伴うような、複雑な電気化学現象を、ミクロ・マクロの両視点で、同時かつ直接的に捉えられるような計測・解析技術の開発を進めてきた。

２．蓄電池合剤電極における不均一な電気化学反応の３次元オペランド可視化計測技術の開発

蓄電池の合剤電極の内部では、特に高電流密度条件下において、イオン・電子の輸送が局所的に滞り、それに伴い電気化学反応が空間的に不均一に進行することが指摘されている。このような不均一反応は、深刻な容量・出力の低下をもたらしうるのみならず、局所的な過充電・過放電を引き起こし、サイクル性能や安全性をも劣化させうる。そのため、高性能な電極の設計指針を得るためには、電極内で不均一に反応が進行するメカニズムを、正しく理解する必要がある。しかしながら、電池充放電時において、こうした3次元的に不均一かつ非定常な電気化学現象を直接的に捉えることは技術的に難しく、これまでのところ、数値計算によって反応を予測するか、電気化学測定により平均的・間接的な情報を得るか、あるいは1または2次元の、限定的な観測データを得るにとどまっていた。そのような背景のもと、著者らは、放射光による分光イメージング技術を基盤とした技術開発を行い、合剤電極内部で生じる不均一な反応を、オペランドかつ3次元的に観察することに世界に先駆けて成功した[1–3]。これにより、電極内のどこで反応が進みやすく、どこで進みにくいかを、電極の微細構造や過去の充放電履歴と関連づけて解析することが可能となるとともに、電極内の局所的な不均一反応と、電極のマクロな性能劣化の相関を評価することが可能となった。

３．応力–化学ポテンシャルのカップリング現象の実験的定量評価

蓄電池の活物質に用いられる材料の多くは、充放電に伴って膨張・収縮する。そのため、上述した不均一な充放電に伴い、電池内に局所的に最大で数 GPa ほどの大きな応力が発生することが指摘されている。こうした大きな応力は、剥離や亀裂といった電極微構造の変化を引き起こすことに加え、近年では、材料の電気化学的な特性にも直接影響を与えることが明らかになりつつある。しかしながら、これまでのところ、応力が材料特性に与える影響を定量的に評価できる実験手法は、ほとんど存在していなかった。そのような背景のもと、著者らは、電極電位や相平衡を決定する重要な物理量である、化学ポテンシャルに対して、応力が与える影響を定量的に測定できる実験手法を開発してきた[4,5]。それによって、$LiCoO_2$ や他の多くのリチウムイオン電池正極材料のように、化学膨張係数に異方性がある材料では、応力の印加方向によって、応力印加時の Li 化学ポテンシャルの変調量や、その正負が異なることを明らかにした。またこのことから、デバイスにおいて応力が材料特性に与える影響を正確に理解するためには、電極またはデバイス全体を均質化して捉えるマクロな解析だけでは不十分であり、応力が、材料に対してどの方向に印加されるかといった、ミクロな視点も含めた解析が必要であることが示唆された。講演では、これらの取り組みの概要について述べる。

(1) Y. Kimura *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 3629-3636 (2020), (2) Y. Kimura *et al.*, *ACS. Appl. Energy Mater.* **3**, 7782-7793 (2020), (3) T. Nakamura, Y. Kimura *et al.*, *Batteries and Supercaps*, 2688–694 (2019), (4) Y. Kimura *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 355-362 (2021), (5) M. Fakkao, Y. Kimura *et al.*, *Solid State Ionics*, **299**, 8-12 (2017).

謝辞: これまでご指導いただいた雨澤浩史教授、中村崇司准教授を始めとする先生方、研究に貢献頂いた学生諸氏、共同研究者の皆様、研究支援を頂いた関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション12

座長:佐野 光(LIBTEC)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:15 〜 10:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[2J02(一般講演)] *in situ*軟 X線吸収分光法を用いた全固体電池用硫化物固体電解質の水蒸気劣化機構解明

〇山本 健太郎[1,2]、邉見 光紀[2]、渡邊 稔樹[2]、佐野 光[3]、中西 康次[4]、内山 智貴[2]、松永 利之[2]、高見 剛[2]、作田 敦[5]、林 晃敏[5]、辰巳砂 昌弘[5]、川本 浩二[5]、内本 喜晴[2] （1. 奈良女子大学、2. 京都大学、3. 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、4. 兵庫県立大学、5. 大阪公立大学）

09:15 〜 09:30

[2J03(一般講演)] X線発光分光法による硫化物固体電解質の構造解析

王 誼群[1]、乙山 美紗恵[2]、〇高原 晃里[1]、吉元 正嗣[1]、庄司 孝[1]、小林 弘典[2] （1. (株)リガク、2. 産業技術総合研究所）

09:30 〜 09:45

[2J04(一般講演)] 固体電解質フリー黒鉛合剤電極の電気化学特性

〇片倉 誠士[1]、佐野 航輝[1]、福塚 友和[1] （1. 名古屋大学）

09:45 〜 10:00

[2J05(一般講演)] 無歪 MXene負極を用いた全固体電池の開発

〇川合 航右[1]、北浦 弘和[2]、細野 英司[2]、中島 宏[3]、塚崎 裕文[3]、森 茂夫[3]、林 晃敏[3]、大久保 將史[1] （1. 早稲田大学、2. 産業技術総合研究所、3. 大阪公立大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

in situ 軟 X 線吸収分光法を用いた全固体電池用硫化物固体電解質の水蒸気劣化機構解明

○山本健太郎 [1,2], 邉見光紀 [2], 渡邊稔樹 [2], 佐野 光 [3], 中西康次 [4], 内山智貴 [2], 松永利之 [2], 高見 剛 [2],
作田 敦 [5], 林 晃敏 [5], 辰巳砂昌弘 [5], 川本浩二 [5], 内本喜晴 [2]
（奈良女子大 [1], 京大 [2], LIBTEC[3], 兵庫県大 [4], 大阪公大 [5]）

Degradation mechanism of sulfide solid electrolytes under humidity clarified via *in situ* soft X-ray absorption spectroscopy

Kentaro Yamamoto,[1,2] Koki Henmi,[1] Toshiki Watanabe,[1] Hikaru Sano,[3] Koji Nakanishi,[4] Tomoki Uchiyama,[1] Toshiyuki Matsunaga,[1] Tsuyoshi Takami,[1] Atsushi Sakuda,[5] Akitoshi Hayashi,[5] Masahiro Tatsumisago,[5] Koji Kawamoto,[3] and Yoshiharu Uchimoto[1] (Nara Women's Univ.,[1] Kyoto Univ.,[2] LIBTEC,[3] Univ. of Hyogo,[4] Osaka Metropolitan Univ.[5])

1．目的

硫化物系固体電解質は，高いイオン伝導度と可塑性を持つことから，全固体電池の電解質として期待されている。しかし、硫化物固体電解質は、ドライルーム内程度の露点環境においても水と反応し、イオン伝導度が低下するため [1]、電池作製プロセスにおける管理露点条件を厳しく設定する必要があり、コストがかかることが課題となっている。コストを下げるためには、管理露点条件を緩和する必要があるが、低露点下での水と硫化物固体電解質の反応機構は明らかになっておらず、管理露点条件緩和の指針が確立していないのが現状である。そこで、本研究では、ガス雰囲気制御下(*in situ*)での軟 X 線吸収分光測定法を新規に開発し、水蒸気劣化時における硫化物固体電解質の電子構造変化を観測することで、イオン伝導度との相関関係を明らかにすることを目的とした。

2．実験

硫化物固体電解質として $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ (出光興産製)の粉末を用いた。水蒸気劣化試験は、-20 ℃露点に調湿したドライエアーを $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ に吹き付けることで行った。劣化試験後の $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ を回収し、交流インピーダンス法により、イオン伝導度を測定した。水蒸気雰囲気 *in situ* 軟 X 線吸収分光測定は自作チャンバーと *in situ* セルを SPring-8 BL27SU に持ち込んで行った。$Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ に対して水蒸気雰囲気下での S *K*-edge, P *K*-edge X 線吸収分光測定を部分蛍光収量にて行った。

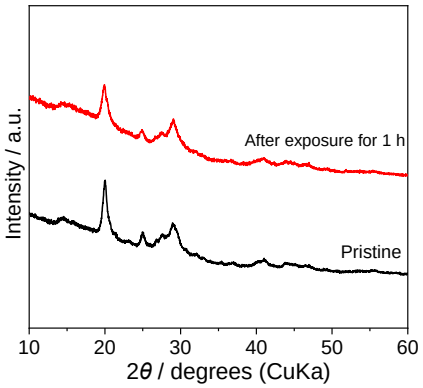


Fig. 1. XRD patterns of $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ before and after humidity exposure.

3．結果および考察

1 h の水蒸気劣化試験前後で $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ のイオン伝導度は 1.8×10^{-3} S cm^{-1} から 6.6×10^{-4} S cm^{-1} まで低下した。水蒸気劣化試験前後の XRD パターンには変化が見られなかったことから（Figure 1）、バルク構造には変化がないことが確かめられた。水蒸気劣化試験前後の $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ に対して、ex situ の S *K*-edge の軟 X 線吸収分光測定を行ったところ、劣化試験前後でスペクトルに変化は見られなかった。一方、$Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ に対して *in situ* で S *K*-edge の軟 X 線吸収分光測定を行ったところ、水蒸気暴露時間の増加に伴って、2472, 2477–2482 eV 付近のピーク強度が増加した（Figure 2）。*ex situ* 測定でスペクトルに変化が見られなかったのは、測定時にサンプルが超真空下におかれるため、劣化時の中間状態にある硫黄種が H_2S として脱離したためであると考えられる。当日の発表では、詳細な劣化機構と劣化後の加熱処理時における構造変化について議論する。

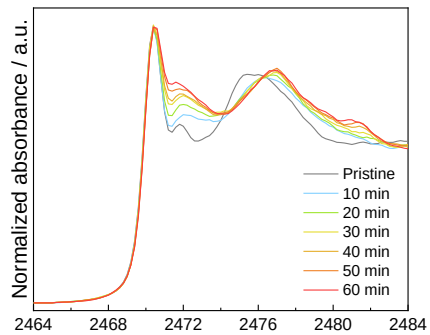


Fig. 2. S *K*-edge XANES of $Li_{3x+1}P_xS_{4x}I$ obtained by in situ XAS under humidity.

参考文献

(1) H. Sano, *et al.*, *Electrochemistry*, **90**, 037012 (2022).

謝辞

この成果は、NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV, JPNP18003)の業務委託の結果得られたものです。関係者各位に深く感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

X 線発光分光法による硫化物固体電解質の構造解析

○王誼群 [1]，乙山美紗恵 [2]，高原晃里 [1]，吉元政嗣 [1]，庄司孝 [1]，小林弘典 [2]（リガク [1]，産総研 [2]）

Structural Analysis of Sulfide-based Solid Electrolytes with X-ray Emission Spectroscopy
Yiqun Wang,[1] Misae Otoyama,[2] Hikari Takahara,[1] Masatsugu Yoshimoto,[1] Takashi Shoji,[1] and Hironori Kobayashi [2] (Rigaku Corp.,[1] AIST.[2])

１．目的

Li_2S-P_2S_5（LPS）系硫化物固体電解質は室温で高いリチウムイオン伝導性を示すため、全固体リチウムイオン電池への応用に向けた研究開発が進められている。電解質の構造はイオン伝導度や耐水性などの特性と密接に関係するため、構造解析は重要である [1]。本研究では X 線発光分光法(X-ray Emission Spectroscopy：XES) を用いて LPS の構造解析を試みた。XES は蛍光 X 線を高いエネルギー分解能で測定することにより、ピークエネルギーや半値幅などのプロファイル変化から化合物種や結合状態を解析する分析手法である。我々はこれまでに XES 法を用いて硫化物固体電解質中の P や S の状態分析を行い、局所構造解析への適用性を評価してきた [2]。本研究では P Kβおよび S Kβ XES スペクトルにおける LPS ガラスの組成による構造変化を調べた。さらにガラス構造との相関をラマン分光分析の結果と比較し、考察を行った。

２．実験

出発原料である Li_2S と P_2S_5 を $xLi_2S\cdot(100\text{-}x)P_2S_5$ (x = 75, 70, 67)の組成比になるように混合し、ボールミル装置を用いてメカニカルミリング処理することで目的の硫化物ガラスを作製した。ガラスに対しさらに熱処理を行い、ガラスセラミックスを作製した。これらの試料について P Kβ線および S Kβ線の XES 測定を行った。XES 測定には広域型二結晶分光器（リガク製）を用い、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と Ge (111)分光結晶を配置した。直径 10 mm の測定径で真空雰囲気下にて測定を行った。ラマン分光分析にはラマン顕微鏡 inVia Raman Microscope (RENISHAW)を用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に $xLi_2S\cdot(100\text{-}x)P_2S_5$ (x = 75, 70, 67)ガラスの P Kβおよび S Kβ XES スペクトルを示す。Li_2S の減少に伴い、P Kβスペクトルはピークエネルギーが低エネルギー側にシフトし、ピーク幅が増加した。さらに、S Kβスペクトルは高エネルギー側へのブロードニングが確認された。LPS ガラスの局所構造は X 線 PDF 解析やラマン分光分析を用いて調べられており、x=75 では PS_4 四面体ユニットが主としてフレームワークを形成し、Li_2S の減少に伴い P_2S_7 ユニットが増加し、x=67 では P_2S_7 が主となることが報告されている [3]。LPS ガラス内に存在するユニットの違いにより XES スペクトルが変化したと考えられる。当日は XES スペクトルから得たフィッティング結果とラマン分光分析による結果から、LPS 内の局所構造について議論を行う予定である。

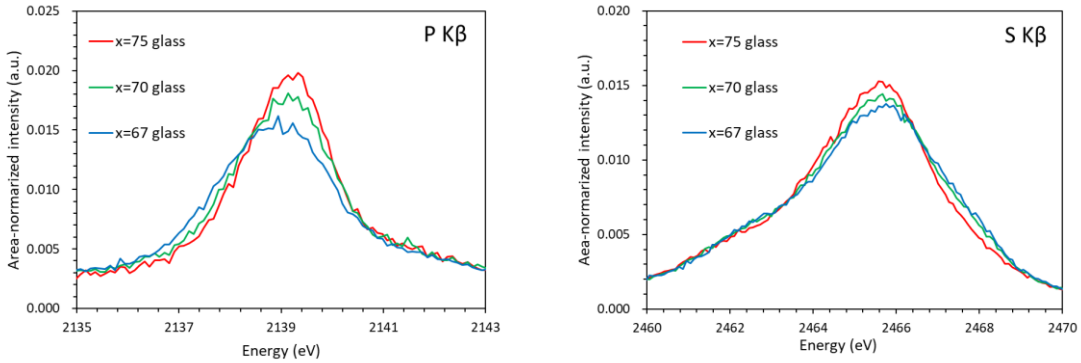


Fig.1 P Kβ and S Kβ XES spectra of $xLi_2S\cdot(100\text{-}x)P_2S_5$ (x = 75, 70, 67) glasses.

(1) M. Otoyama *et al., Ceram. Int.*, **47,** 28377 (2021).
(2) 高原，乙山，吉元，王，庄司，小林，第 63 回電池討論会, 1B10 (2022).
(3) K. Ohara *et al., Sci. Rep.*, **6,** 21302 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質フリー黒鉛合剤電極の電気化学特性

○片倉誠士，佐野航輝，福塚友和（名大院工）

Electrochemical performances of solid-electrolyte-free graphite electrode in all-solid-state battery.

Seiji Katakura, Koki Sano, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

１．目的

蓄電池のさらなる高エネルギー密度化や安全性向上に向け、硫化物型全固体リチウム二次電池が注目されている．液系リチウムイオン電池（LIB）では液体電解質により電極内のリチウムイオン伝導経路が形成されるが、全固体電池では固体電解質と活物質を混合する必要がある．このため、電極層中の活物質量が減少し容量が低くなり、電極特性が作製プロセスに大きく依存する．一方、従来の LIB と同様の固体電解質を含まない黒鉛負極（SE フリー黒鉛電極）でも、低レートであれば電極層全体を利用して充放電可能であると報告されている[1]．我々は SE フリー黒鉛電極が全固体電池の律速過程評価のモデル系として有効であると考えた．SE フリー黒鉛電極におけるリチウムイオン移動抵抗には、黒鉛電極層表面での黒鉛／固体電解質界面、黒鉛粒子内（拡散）、黒鉛／黒鉛界面に存在する寄与が考えられる．本研究ではこれらの抵抗の寄与を種々の黒鉛材料、粒径、電極厚さの電極を用いて変化させ、SE フリー黒鉛電極の電気化学特性を調べた．

２．実験

黒鉛粉末、バインダー（ポリフッ化ビニリデン）、溶剤（N-メチル-2-ピロリドン）を固形分濃度が 40%、黒鉛：PVdF が 90：10 wt%となるように混合し、塗布厚を制御して銅箔に塗布し、乾燥させることで SE フリー黒鉛電極を作製した．黒鉛粉末には球晶人造黒鉛（A-12：粒径 12 μm、 A-30：粒径 30 μm）と球形化天然黒鉛（B-10：粒径 10 μm）を用いた．SE フリー黒鉛電極とアルジロダイト系固体電解質、リチウム-インジウム合金で二電極式セルを構築した．種々の電流で定電流充放電測定を行い、また定電流断続的滴定法（GITT 法）で拡散係数を求めた．

３．結果および考察

いずれの黒鉛においても約 60 μm の厚みの電極では 270 mA h g^{-1} 程度の可逆容量が得られた（Fig. 1）．黒鉛の理論容量の 372 mA h g^{-1} には及ばないが、黒鉛の粒径を考慮すると、B-10 は 4 層分以上の黒鉛にリチウムイオンが挿入されたことを意味し、黒鉛／黒鉛界面でのリチウムイオン移動が進行していることがわかった．また、電極が厚くなると電極中の黒鉛の利用率が低下した．電極厚さは固体電解質と黒鉛の接触面積には影響を与えず、表面抵抗は変化しないと考えると、厚い電極では拡散抵抗あるいは粒子間抵抗が律速要因であることが示唆された．GITT 法によって求めた拡散係数は液体系同様、黒鉛のステージ構造変化に対応した電位依存性を示した[2]．拡散係数は、適切な測定条件が満たされている電位範囲では電極厚さにほとんど依存しなかった．したがって、拡散抵抗は拡散長のみに依存すると考えられる．また、厚みを変えつつ面積電流密度を一定にした充放電測定から、初回不可逆容量が放電容量と直線関係にあることが示された（Fig. 2）．初回の不可逆反応は黒鉛／固体電解質界面をリチウムイオンが通過するときに競争的に進行する可能性が示唆された．SE フリー黒鉛電極は硫化物型全固体電池の律速過程評価のためのモデル系として有効であることがわかったが、律速過程解明には拡散抵抗と粒子間抵抗の分離が必要であることもわかった．

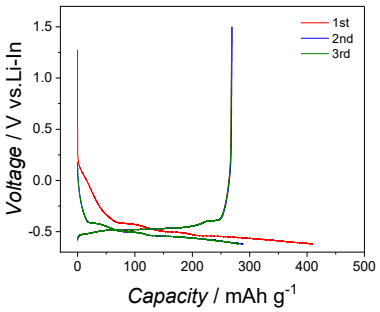


Fig 1. Charge-discharge curves of B-10 electrodes at 2 mA g^{-1}.

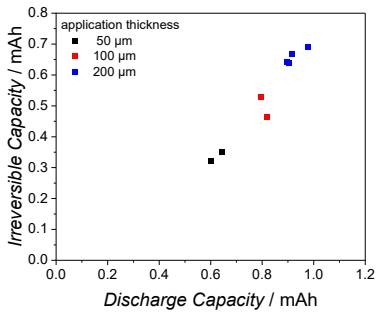


Fig 2. Relationship between discharge capacity and irreversible capacity of B-10 electrodes at 14.67 μA.

謝辞：本研究は NEDO 先進・革新蓄電池材料評価技術開発（第 2 期）（SOLiD-EV）のもとで行われた。関係各位に感謝します．

(1) J. Y. Kim *et. al.*, *Acs Energy Lett.*, **5**, 2995 (2020).
(2) E. Markevich, *et. al., J. Electroanal. Chem.*, **580**, 231 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無歪 MXene 負極を用いた全固体電池の開発

○川合航右 [1]，北浦弘和 [2]，細野英司 [2]，中島宏 [3]，塚崎裕文 [3]，森茂生 [3]，林晃敏 [3]，大久保將史 [1]
（早稲田大学 [1]，産総研 [2]，大阪公立大学 [3]）

Development of all-solid-sate batteries with strain-free MXene negative electrodes
Kosuke Kawai,[1] Hirokazu Kitaura,[2] Eiji Hosono,[2] Hiroshi Nakajima,[3] Hirofumi Tsukasaki,[3] Shigeo Mori,[3] Akitoshi Hayashi,[3] and Masashi Okubo[1] (Waseda Univ.,[1] AIST,[2] and Osaka Metropolitan Univ.[3])

１．目的

無機固体電解質は有機電解液と比べて発火リスクが小さく、また固体電解質のイオン輸率は 1 であることから、全固体電池は高い安全性と出力密度を備えた次世代蓄電デバイスとして研究されている。従来の電極材料はリチウムイオンの挿入脱離に伴い大きな体積膨張収縮を示すため、充放電を繰り返すことで電極材料と固体電解質の界面が剥離し、電池性能が低下する [1]。一方、一般式 $M_{n+1}X_nT_x$（M = Ti, V, Cr, Nb, Mo, *etc.*; X = C, N; T = O, F, Cl, OH, *etc.*; n = 1–3）で表される層状化合物 MXene（マキシン）は、リチウムイオンの挿入脱離に伴う体積膨張収縮が極めて小さいことが知られており、全固体電池を安定に駆動する電極材料として機能することが期待される [2]。本研究では、優れた化学的安定性および大きな充放電容量を示す $Ti_3C_2T_x$ を全固体電池の電極材料に応用した。組み合わせる固体電解質としては、室温で混合・加圧することにより良好な固固界面を形成する Li_3PS_4 ガラスを用いた。

２．実験

前駆体 Ti_3AlC_2 を 10 mol/L HCl および 3 mo/L LiF 混合水溶液中で 15 時間撹拌し、Al を選択的に脱離することで $Ti_3C_2T_x$ を得た [3]。遊星型ボールミルを用いて Li_2S および P_2S_5（モル比 3:1）を 500 rpm で 20 時間反応させることで、Li_3PS_4 ガラスを得た [4]。粉末 X 線回折（XRD）および透過電子顕微鏡（TEM）により、充放電に伴う試料の構造変化を追跡した。Li_3PS_4 ガラスのペレットに $Ti_3C_2T_x$–Li_3PS_4 ガラス混合粉末（50:50 wt%）を均一に載せ、室温 330 MPa で 5 分加圧することで作用極を作製した後、Li–In 合金（55:45 mol%）を対極の集電体に貼り付けることで、全固体ハーフセルを組み立てた。定電流充放電測定および交流インピーダンス測定により、電極特性を評価した。

３．結果および考察

粉末 XRD 測定の結果、$Ti_3C_2T_x$ および Li_3PS_4 ガラスの合成に成功したことが分かった [3,4]。得られた試料を用いて全固体ハーフセルを作製して定電流充放電測定を行ったところ、低電流（< 10 mA/g）では有機電解液を用いた時に得られる電極特性と同様の特性が確認された（**Fig.1**）。また、充放電後の電極に対して XRD 測定および TEM 観察を行ったところ、$Ti_3C_2T_x$ の層間距離は充放電深度に依らず一定であることが明らかとなった。一方、100 サイクル後の初期容量維持率は 60%であった。交流インピーダンス測定の結果、電解質の酸化還元分解により形成した被膜が Li^+の輸送を妨げることが、サイクル劣化の一因であることが示唆された。また、電流密度の増加に伴い全固体セルが示す容量は大きく減少した。この結果は、(i)Li_3PS_4 ガラスのバルク抵抗、(ii)$Ti_3C_2T_x$–Li_3PS_4 ガラス界面抵抗が高いことに起因すると考えられる。

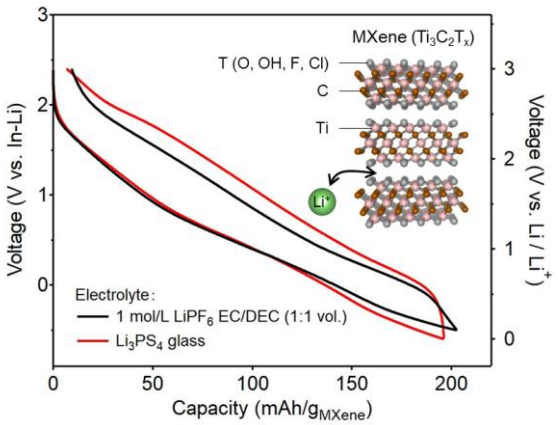


Fig. 1 Galvanostatic charge/discharge curves of $Ti_3C_2T_x$ in solid and liquid electrolytes.

参考文献：(1) R. Koerver, *et al.*, *Chem. Mater.* **29**, 5574–5582 (2017). (2) M. Okubo, *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **51**, 591–599 (2018). (3) S. Kajiyama, *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601873 (2017). (4) H. Kitaura, *et al.*, *Electrochemica Acta* **55**, 8821–8828 (2010).

謝辞：本研究は科研費 新学術領域「蓄電固体界面科学」の援助を受けて実施されました。関係各位に深く感謝申し上げます。

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

座長:山本 健太郎(奈良女子大)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 11:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[2J06(学生講演)] カーボンナノチューブ被覆シリコン負極活物質を用いた全固体電池の特性評価

○栗岡 英司[1]、奈須 滉[1]、南里 佳寿[2]、孫 仁徳[2]、和田 拓也[2]、福井 弘司[2]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] （1. 大阪公立大学、2. 積水化学工業）

10:30 〜 10:45

[2J07(一般講演)] 準白色光共焦点 XRD測定による全固体 LIBの電極厚さ方向反応分布のオペランド測定： X線エネルギー帯域の最適化による時間分解能向上検討

○佐野 光[1]、藤波 想[2]、村田 充弘[1]、伊藤 宏[1]、木内 久雄[2]、福田 勝利[2]、仲谷 友孝[2]、森野 裕介[1]、刀川 祐亮[1]、田中 拓海[1]、大西 仁志[1]、佐々木 勇治[1]、長山 大悟[1]、三輪 託也[1]、吉本 佳祐[1]、安部 武志[3]、川本 浩二[1]、福岡 歩[1]、川合 光幹[1]、嶋田 幹也[1] （1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター、2. 京都大学産官学連携本部、3. 京都大学大学院工学研究科）

10:45 〜 11:00

[2J08(一般講演)] ドライルーム環境下で暴露した電極を用いた全固体 LIBの性能

○浅井 秀紀[1]、佐野 光[1]、夏野 賢広[1]、福岡 歩[1] （1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

11:00 〜 11:15

[2J09(一般講演)] ポリマー電解質・硫化物固体電解質複合材料の開発と全固体 LIBへの適用

○浜谷 俊平[1]、福岡 歩[1] （1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

カーボンナノチューブ被覆シリコン粒子を用いた全固体電池の負極特性

○栗岡 英司[1], 奈須 滉[1], 南里 佳寿[2], 孫 仁徳[2], 和田 拓也[2], 福井 弘司[2], 本橋 宏大[1], 作田 敦[1], 林 晃敏[1] （1. 大阪公立大学, 2. 積水化学工業）

Negative electrode performance of all-solid-state cells using silicon particles coated with carbon nanotubes
Eiji Kurioka,[1] Akira Nasu,[1] Yoshihisa Nanri,[2] Rende Sun,[2] Takuya Wada,[2] Hiroji Fukui,[2] Kota Motohashi,[1] Atsushi Sakuda[1] and Akitoshi Hayashi[1] (Osaka Metropolitan Univ.,[1] Sekisui Chemical Co.[2])

１．目的

全固体電池の高エネルギー密度化に向けて，高い理論容量を有するシリコン(Si)負極の利用が期待されている．一方で，充放電時の大きな体積変化に伴う活物質の微細化や，活物質と固体電解質の間の界面接触不良による電極の機械的な劣化，および電子伝導経路の損失が懸念される．

本研究では，構造劣化の抑制や導電性の改善を志向して，カーボンナノチューブ(CNT)を被覆した Si に着目した。CNT 被覆 Si と CNT 未被覆 Si を活物質として用いた電極複合体について，全固体電池における電極特性を評価した．また，充放電前後の電極複合体層に対して走査型電子顕微鏡(SEM)による微細組織観察を行った．

２．実験

電極活物質である Si，固体電解質であるアルジロダイト型($Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$)結晶，電子導電助剤であるアセチレンブラックを重量比で 50:50:5 となるように乳鉢混合し，電極複合体を得た．作用極に作製した電極複合体，固体電解質層に $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$，対極に Li-In 合金を用いた全固体セルを作製した．充放電測定後の全固体セルに対して，Ar イオンを用いて平滑断面加工を施し，SEM 観察を行った．

３．結果および考察

CNT 未被覆 Si と CNT 被覆 Si を活物質とした電極複合体を用いた全固体セルをそれぞれ作製し，充放電特性の評価を行った．CNT 未被覆 Si を用いたセルでは 10 サイクル後における可逆容量は 1,923 mAh g^{-1}，容量維持率は 77.4%であった．CNT 被覆 Si を用いたセルでは可逆容量 2,703 mAh g^{-1}，容量維持率は 98.0%であり，Si への CNT 被覆によって充放電サイクル特性が向上することがわかった．CNT 被覆による高性能化の要因解明のために，*ex-situ* SEM 観察により充放電前後の電極構造の変化を調べた．CNT 未被覆 Si と CNT 被覆 Si を用いた全固体セルの初期充電(Li^+脱離)後の断面 SEM 像を Fig. 1 に示す．CNT 被覆の有無に関わらず，電極内にクラックが観測されたが，CNT 被覆 Si を用いた電極ではクラック箇所に CNT が観測された．CNT は Si 電極の電子伝導性を向上させるだけでなく，クラック発生時の電子伝導経路の消失を抑制し，充放電特性を向上させることがわかった．

電池の高エネルギー密度化に向け，活物質，電解質，導電助剤を重量比で 70:30:5 となるように混合し，作製した電極複合体を用いた全固体セルの電極特性評価を行った．Si 活物質比率を増加させたセルでは，充放電に伴い Si 活物質が微細化し，電極の構造劣化を引き起こすことが分かった．一方，容量制限を行うことによって活物質の微細化が抑制され，容量維持率が向上することがわかった．

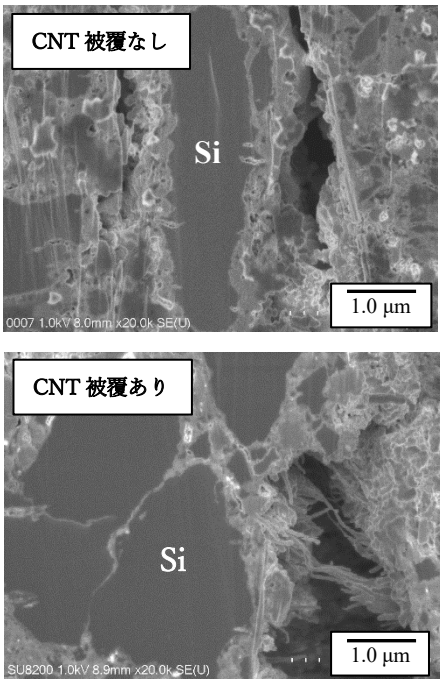


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of the composite electrode layer with (a) bare Si or (b) CNT-coated Si active material, $Li_{6-x}PS_{5-x}Cl_{1+x}$ solid electrolyte (SE), and acetylene black after the 1st cycle.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

準白色光共焦点 XRD 測定による全固体 LIB の電極厚さ方向反応分布のオペランド測定：X 線エネルギー帯域の最適化による時間分解能向上検討

○佐野 光[1], 藤波 想[2], 村田 充弘[1], 伊藤 宏[1], 木内 久雄[2], 福田 勝利[2], 仲谷 友孝[2], 森野 裕介[1], 刀川 祐亮[1], 田中 拓海[1], 大西 仁志[1], 佐々木 勇治[1], 長山 大悟[1], 三輪 託也[1], 吉本 佳祐[1], 安部 武志[3], 川本 浩二[1], 福岡 歩[1], 川合 光幹[1], 嶋田 幹也[1]
(LIBTEC[1], 京都大学産官学連携本部[2], 京都大学大学院工学研究科[3])

Operando Reaction Distribution Measurement Using Quasi-Monochromatic Confocal XRD Method for All-Solid-State Batteries

Hikaru Sano[1], So Fujinami[2], Mitsuhiro Murata[1], Hiroshi Ito[1], Hisao Kiuchi[2], Katsutoshi Fukuda[2], Tomotaka Nakatani[2], Yusuke Morino[1], Yusuke Tachikawa[1], Takumi Tanaka[1], Hitoshi Onishi[1], Yuji Sasaki[1], Daigo Nagayama[1], Takuya Miwa[1], Keisuke Yoshimoto[1], Takeshi Abe[3], Koji Kawamoto[1], Ayumu Fukuoka[1], Mitsumoto Kawai[1], Mikinari Shimada[1]
(LIBTEC,[1] Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University,[2] Graduate School of Engineering, Kyoto University[3])

1．目的

レート特性などの改善指針を得るために，全固体 LIB の電極内の充放電反応の偏りを可視化することが望まれている．我々は，オペランド測定が可能な共焦点 XRD 法を採用し，報告をおこなってきた．(1) 共焦点 XRD 法とは，入射光と回折光をダブルスリットにより規定することで，数十 μm の空間分解能で特定領域の回折プロファイルを得る方法である．(2) 我々は，準白色光 (ピンクビーム) とエネルギー分散型検出器を共焦点 XRD の光学系と組み合わせることで，空間的に限られた領域の XRD プロファイルをエネルギー掃引無しで取得できる手法を開発した．本研究の目的は，アンジュレーターの角度を変更してピンクビームの X 線エネルギー帯域を調整することで，XRD パターンとして得られる情報がどのように変わるかを調べることとした．

2．実験

負極活物質として球形化天然黒鉛を用いた 2 cm 角のシート型の硫化物系全固体 LIB について，負極中の 3 つの深さ位置で，XRD パターンを取得した．測定は SPring-8 のアンジュレータビームライン BL28XU にて実施した．検出器は X-123SDD (Amptek 社)を利用した．全固体 LIB の充電は 4C で行い，1 位置当たりの積算時間は 10 秒とし，3 つの深さ位置では約 36 秒であった．アンジュレーターの角度を変更することで，エネルギー帯域を，幅約 4 keV から約 6 keV に調整し，アンジュレーターの変更前後で得られる XRD パターン情報がどのように変わるかを調べた．アンジュレーターの変更前後で 2θ はそれぞれ 6.779°，6.45°とした．

3．結果および考察

図 1 より，エネルギー帯域幅が 4 keV（左側）でも 6 keV（右側）でも，4C 充電の経過時間に対して，黒鉛負極由来のピークが低エネルギー側にシフトしていることがわかる．また，C (Graphite)から LiC_{12} への変化は SE 側で早く生じていることがわかる．更にエネルギー帯域幅を 6 keV に拡張したことで，LiC_6 への変化が SE 側でのみで生じていることもわかる．1 位置の積算時間が 10 秒で，3 位置の測定には光学系の移動時間を加味しても 36 秒程度で実施できた．充電中の測定時間が 15 分程度であっても、25 本程度のスペクトルを取得できるため，解析用のデータとして十分な時間分解能での測定ができた．このように，アンジュレーターの角度を変更してピンクビームの X 線エネルギー帯域を調整することで，同じ時間分解能で，より情報量の多い XRD パターンが得られることが明らかになった．

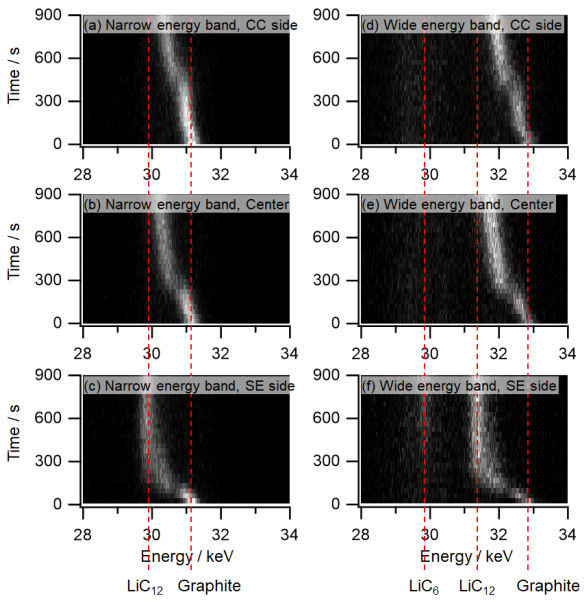


Fig. 1. Confocal XRD profiles at (a,d) solid electrolyte (SE) layer side, (b,e) center, and (c,f) current collector (CC) side in the negative electrodes using quasi-monochromatic beam with undulator of (a,b,c) narrow and (d,e,f) wide energy band. Data was obtained in operando condition during charging at 4C rate.

(1) 藤波ら，第 63 回電池討論会，1C11 (2022)など. (2) Kitada *et al.*, *J. Power Sources*, **301**, 11 (2016)など
[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)」および「電気自動車用革新型蓄電池開発（RISING3，JPNP21006）」の委託事業によるものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ドライルーム環境下で暴露した電極を用いた全固体 LIB の性能

○浅井 秀紀，佐野 光，夏野 賢広，福岡 歩（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）

Performance of All-Solid-State Battery with Cathode Exposed under Dry-Room Air

Hidenori Asai, Hikaru Sano, Takahiro Natsuno, Ayumu Fukuoka (LIBTEC)

1. 目的

硫化物固体電解質（SE）をドライルームに近い環境である露点温度–20°C の空気に暴露すると，イオン伝導度の低下が見られ，また，加熱することによりイオン伝導度がある程度回復することを我々は報告してきた．[1,2] ところが，SE が含まれている全固体 LIB 用電極を露点温度-20°C で暴露した場合の報告例は少なく，加熱などによる伝導度の回復については明らかになっていない．[3] そこで本研究では，劣化や回復のメカニズムを明らかにすることを目的として，SE が含まれている正極を露点温度-20°C 環境での水分暴露処理，暴露後の真空加熱処理による電池の容量，抵抗の変化を調べた．

2. 実験

SE としてアルジロダイト型硫化物 SE の粉末を，正極活物質として $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM）に $LiNbO_3$ を厚み 2 - 10 nm で均一に被覆したものを用いた．露点温度–70°C 以下のドライエアグローブボックス内で NCM，SE，分散溶媒などを混合して塗工乾燥して得た「非曝露正極」のシートを，露点温度–20°C に調整したドライエアグローブボックス内に 10 分または 1 時間保管して「暴露正極」を得た．この2種類の暴露正極に対して，それぞれ真空乾燥炉で 100°C で 3 時間の真空加熱処理を行い「真空加熱正極」を得た．また，負極活物質である球形化天然黒鉛と，SE，分散溶媒などを混合・塗工乾燥して負極シートを得た．この上に SE 層を積層し，さらに上記の正極シートと接合することにより電池を作製した．そして，これを充放電試験および電気化学インピーダンス測定に供した．

3. 結果および考察

Fig. 1a に非暴露正極，暴露正極および真空加熱正極を用いて作製した電池の，25°C，0.1C で充放電試験を行った際の放電曲線を示す．非暴露正極の電池(1)と比べて 10 分間または 1 時間，露点–20°C の空気に暴露して得た暴露正極を用いて作製した電池(2)，(3)は，大幅に容量が低下している．一方，電池(2)，(3)の正極をそれぞれ真空加熱処理した正極を用いて作製した電池(4)，(5)では明瞭な容量の回復が見られたが，暴露時間が長かった正極を用いた電池(5)の方が容量が小さくなった．

これらの電池の電気化学インピーダンス測定の結果を Fig. 1b に示した．電池(1)に対して，電池(2)，(3)は円弧が大きくなり，暴露により抵抗が増大している．そして，その程度は暴露時間が長い電池(3)の方が大きかった．電池(2)，(3)に対して，電池(4)，(5)では円弧が小さくなり，真空加熱により抵抗が減少することを示している．この様なインピーダンスの変化は，SE そのものにおいても確認されている [1, 2]ことから暴露処理，真空加熱処理による電池容量の変化は，SE の劣化回復によるものと考えられる．

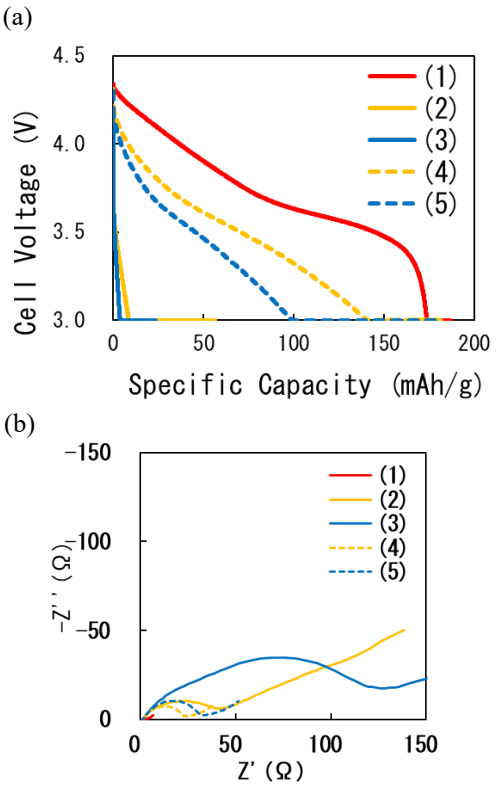


Fig.1. Effect of exposure to air at −20°C-dp in cathode preparation to (a) battery capacity (discharging curve) and (b) battery impedance (Nyquist plots). (1) Battery used cathode without exposure, (2) with exposure for 10 min, (3) with exposure for 1 h, (4) with vacuum heating after the exposure for 10 min, and (5) with vacuum heating after the exposure for 1 h.

1) 佐野，森野，佐藤，板山，作田，林，高橋，宮下，岩崎，竹原，阿部，石黒，第 61 回電池討論会，1F09，(2020).
2) 佐野，森野，阿部，石黒，作田，佐藤，今西，福井，高橋，平野，堀，菅野，電気化学会第 88 回大会，1H18，(2021).
3) 浅井，佐野，夏野，福岡，第 63 回電池討論会，1B09，(2022).

4. 謝辞

本研究は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第2期)(SOLiD-EV)」の委託を受けて実施された．ここに関係各位へ謝意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポリマー電解質・硫化物固体電解質複合材料の開発と全固体 LIB への適用

○浜谷俊平[1]，福岡歩[1]（LIBTEC[1]）

Development of polymer electrolyte/sulfide solid-electrolyte composite and its application to all-solid-state LIB.

Shumpei Hamatani,[1] and Ayumu Fukuoka,[1] (LIBTEC[1])

1．目的

NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期)」では、全固体 LIB の量産化を見据えた連続プロセスモデル構築の一環として自立強度を有する固体電解質層の開発を進めており、これまでに自立強度を付与する補強材として多孔質のシート状支持体を用いた固体電解質（SE）を開発している [1)]。本研究では、これとは別の新たな補強材として Li イオン伝導性を有するポリマー電解質（SPE）に着目し、硫化物 SE と SPE からなる複合材料の開発を行うと共に、その安定性や電気化学特性について評価した。

2．実験

硫化物 SE としてアルジロダイト型硫化物固体電解質を、SPE 用ポリマーとしてポリエチレンオキシド（PEO）あるいはポリプロピレンオキシド（PPO）を混合したスラリー溶液を有機溶媒を用いる湿式混合により調製し、アプリケーターを用いたスラリー塗工及び真空加熱乾燥によって硫化物 SE/ポリマー複合材料を作製した。また、Li 塩電解質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）をこのスラリー溶液に加え、同様に硫化物 SE/SPE 複合材料の作製を行った。これら複合材料のイオン伝導率は複合材料の SUS ブロッキングセルに対する交流インピーダンス測定から算出した。また、60℃・1 週間の加熱試験後の硫化物 SE/ポリマー複合材料における各材料の劣化解析を FT-IR および ^{31}P-NMR の測定により行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に加熱試験前後の硫化物 SE/ポリマー複合材料（複合比率 90/10(wt%)）の 22℃におけるイオン伝導率を示す。加熱試験後、硫化物 SE/PEO 複合材料のイオン伝導率は大きく低下したが、硫化物 SE/PPO 複合材料ではイオン伝導率の低下がなく、ポリマー構造に由来した複合材料の熱的安定性に差があると思われた。実際、加熱試験後の硫化物 SE /PEO 複合材料の FT-IR（Fig. 2a）は PEO 単体のスペクトルに比べて大きく異なっていた。特に C-O 伸縮振動由来の 800-1200cm^{-1} 付近の変化が顕著であり、PEO の結晶性が低下して低分子量化したと推測される。また、S=O および P=O 伸縮振動由来のピークが現れることから硫化物 SE と PEO の反応劣化による硫酸塩やリン酸塩の生成が考えられた。一方、硫化物 SE/PPO 複合材料でこのような大きな違いはなく（Fig. 2b）、ポリマーの顕著な劣化はないと思われる。

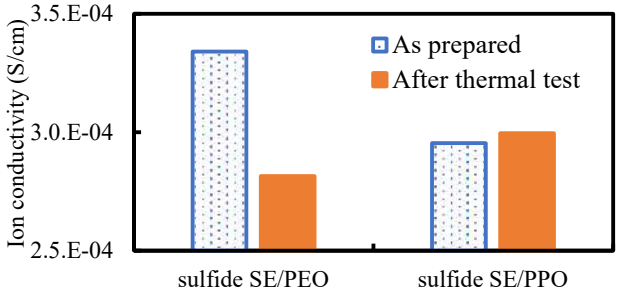


Fig. 1. Change in ionic conductivity of sulfide SE/polymer composite after thermal test.

尚、発表では、これらの結果と共に ^{31}P-NMR の測定結果や、硫化物 SE/PPO、硫化物 SE/SPE 複合材料を用いて作製した全固体 LIB の特性についても報告する。

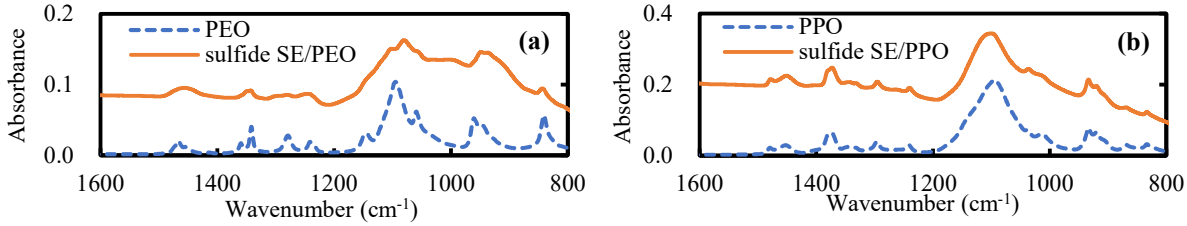


Fig. 2. FT-IR of sulfide SE/polymer composites after thermal test.

(1) 田中秀康ら，第 63 回電池討論会, 2B14, (2022).

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。ここに関係各位への謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション14

座長:今西 誠之(三重大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:30 〜 12:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[2J10(特別講演)] マグネシウム金属二次電池用正極材料の開発および充放電過程における結晶・電子構造解析

○井手本 康[1]（1. 東京理科大学）

11:30 〜 11:45

[2J10-10-2add] 全体討論

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

マグネシウム金属二次電池用正極材料の開発および充放電過程における結晶・電子構造解析

○井手本　康[1]（東理大[1]）

Development of positive electrode materials for magnesium metal secondary batteries and crystal and electronic structure analysis during charge/discharge processes

Yasushi Idemoto[1] (Tokyo Univ. of Sci.[1])

１．目的

マグネシウム金属二次電池は２価の Mg イオンが挿入脱離し，Li イオン電池よりも高エネルギー密度を持つことが期待される次世代の蓄電池である．その一方で，結晶構造に挿入された Mg は静電相互作用のため容易に脱離できずサイクル特性が低いことが課題であった．当研究室では Li イオン電池の正極材料として用いられているスピネル酸化物について着目し研究を行ってきた経緯に基づき，Mg イオンの挿入脱離を繰り返すことが可能なスピネル酸化物を探索してきた．一方で，層状岩塩型構造は Li イオン電池正極材料の中で最も代表的な結晶構造であり、$MgMO_2$ の層状岩塩型構造にも着目し Li イオン電池正極材料から脱 Li された層状岩塩型酸化物をマグネシウム金属二次電池正極材料として検討し、これらの新規正極物質を報告してきた。また、Li イオン電池において正極材料は，Li イオンの挿入と脱離に伴い結晶・電子・局所構造に変化が生じ、特性との相関が強いことを明らかにしてきた．マグネシウム金属二次電池においても結晶・電子・局所構造を解析して，特性との関係を明らかにしていけば，正極材料の設計指針が明らかになると考えて検討している。 本報では，マグネシウム金属二次電池正極材料として新規スピネル酸化物、層状正極材料の開発に取り組んできた成果と，それらの充放電過程の量子ビームによる高度解析技術を用いた検討について紹介する．

２．実験

試料は逆共沈法または固相法にて合成した．得られた試料は三極セルにより充放電試験を行い， Pristine および充放電後の試料について放射光 X 線回折 (BL19B2, SPring-8)，中性子回折 (BL20, J-PARC)を用いてリートベルト法により結晶構造解析，MEM により電子密度分布の解析を行った．さらに、XAFS 測定 (BL14B2, SPring-8)から遷移金属の価数、放射光全散乱(Bl04B2, Spring-8)， 中性子全散乱(BL21, J-PARC)を用いて局所構造について検討した．

３．結果および考察

マグネシウム金属二次電池における課題は，高容量と高サイクル特性の両立である．エネルギー密度については層状構造の $Li_xMn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_{2-\delta}$ (x=0.3)が 1000Whkg^{-1} を超えるエネルギー密度を示すことを報告した[1]。スピネル型構造については，コバルトベースの置換体は高容量を示し，バナジウムを含有するスピネル型構造の正極材料が優れたサイクル特性を示すことを明らかにしている．これらの固溶体である $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-(1-α) $Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ を検討しており、α=0.3 において特に高い充放電容量と容量維持率を示し，60 サイクル作動できることを報告した[2]．これらの材料について充放電過程の結晶構造変化を検討したところ，放電時のスピネル構造から岩塩構造への相転移を抑える，または可逆的に構造変化が起これればサイクル特性が向上することを見出した．

固溶体でないバナジウムベーススピネルの Mn 置換体 $Mg_{1+x}V_{2-x-y}Mn_yO_4$ においても数十サイクル後に約 200 mAh g^{-1} を超える放電容量が得られている(Fig, 1)[3]．さらに，この物質を金属 Mg 負極と $Mg[Al(HFIP)_4]_2$/G3 電解液を用いることにより、室温～40℃でも可逆的に作動し，組成，置換量を制御した固溶体においては室温で 12 サイクルでも 100mAhg^{-1} 以上の容量も得られている．このように， 量子ビームを用いた結晶・電子構造解析により得られた指針を元に組成の最適化を行なえば、更なる電池特性の向上が期待できる．

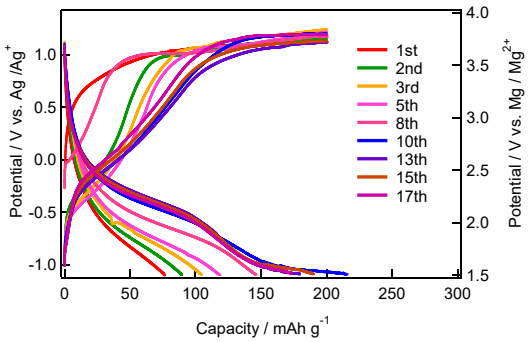


Fig.1 Charge-discharge curves for $Mg_{1.33}(V_{1.47}Mn_{0.2})O_4$/AZ31 cell using 0.5 M [Mg(G4)][TFSA]$_2$/PYR13TFSA electrolyte at 90 °C.

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) N. Ishida, Y. Idemoto, et al., *Electrochemistry*, **89**, 329(2021).
2) Y. Idemoto, et al., *Electochemistry*.21-00123(2021).
3) Y. Idemoto, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **928**, 1107064 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

11:45 〜 12:00 (2023年3月28日(火) 11:30 〜 12:00 S8-3)

[2J10-10-2add] 全体討論

©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15

座長:宇賀田 洋介(横浜国大)【現地参加】

2023年3月29日(水) 08:45 ～ 09:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J01(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解液が与える影響(2)

〇辻本 尚大[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] （1. 京都大学大学院）

08:45 ～ 09:00

[3J02(学生講演)] 希薄電極法によるハードカーボン負極の Na吸蔵／放出特性評価

〇藤井 勇生[1]、五十嵐 大輔[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、高石 玲奈[2]、椎山 栄介[2]、松山 貴志[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社）

09:00 ～ 09:15

[3J03(一般講演)] 産業廃棄木綿タオルから作製された活性炭の SIB負極特性

〇鈴木 純二[1]、周藤 千佳[1]、錦織 敏志[1]、Thao Mouakong[1]、高根 愁平[1]、藤井 勇生[1] （1. 松江工業高等専門学校）

09:15 ～ 09:30

©公益社団法人 電気化学会

難黒鉛化性炭素負極へのナトリウムイオン吸蔵脱離挙動に電解液が与える影響(2)

○辻本尚大，李昌熹，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志（京大院工）

Effect of Electrolyte on Sodium-ion Storage Behavior into Non-graphitizable Carbon Negative Electrode (2)

Shota Tsujimoto, Changhee Lee, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, and Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

ナトリウムイオン電池(SIB)は，資源供給に不安のあるリチウムイオン電池の代替として注目されている二次電池である．SIB の負極材料として主に難黒鉛化性炭素が用いられている．難黒鉛化性炭素は構造を制御することで 400 mAh g^{-1} を超える容量を有する[1,2]が，ナトリウムイオンの吸蔵脱離反応はリチウムの場合と比べて電極／電解液界面での抵抗が大きく[3]，高速充放電には不向きである．本研究では，この要因を解明することを目的として，種々の電解液を用いて難黒鉛化性炭素電極におけるナトリウムイオンの界面反応を調べた．

２．実験

負極活物質として，2000 ℃で熱処理した難黒鉛化性炭素(HC-2000)を用いた．作用極に HC-2000 とアセチレンブラック，ポリフッ化ビニリデンを 87 : 3 : 10 (wt. %)で混合した合剤電極，対極に天然黒鉛合剤電極，参照極にナトリウム金属を用いて三電極式セルを構築した．ナトリウム塩としてナトリウム　ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド(NaTFSA)，ナトリウム　ビス（フルオロスルホニル）アミド(NaFSA)，溶媒として炭酸エチレン(EC)+炭酸ジエチル(DEC)あるいは炭酸フルオロエチレン(FEC)を用いて 1 mol dm^{-3} の濃度で電解液を調製した．種々の電解液で 3 サイクルのサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った後，0.2 V の電極電位でインピーダンス測定を行うことで，電極／電解液界面での抵抗に電解液が与える影響を調べた．印加交流電圧を 10 mV，周波数範囲を 100 kHz – 10 mHz とした．

３．結果および考察

インピーダンス測定によって得られたナイキストプロットを右図に示す．EC+DEC 溶媒では NaFSA を用いた系の方が NaTFSA を用いた系よりも大きな界面抵抗が得られた。NaTFSA は FEC 溶媒を用いることで界面抵抗が増大した．一方で，NaFSA を用いた系では EC+DEC 溶媒中と FEC 溶媒中で界面抵抗に大きな変化はなかった．CV 測定後の電極を X 線光電子分光法により観察したところ，抵抗が大きかった系では F1s スペクトルにおいて Na-F に由来するピークが観察された．このことから，Na-F が界面抵抗に影響を及ぼしていることがわかった．当日は，活性化エネルギーも含め詳細に議論する予定である．

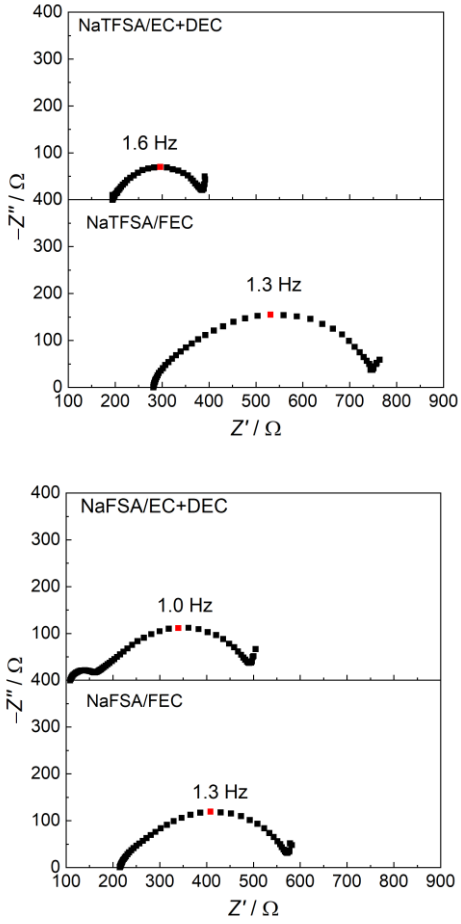


Fig. Nyquist plots of HC-2000 composite electrode in 1 mol dm^{-3} NaTFSA/EC+DEC, 1 mol dm^{-3} NaTFSA/FEC, 1 mol dm^{-3} NaFSA/EC+DEC, and 1 mol dm^{-3} NaFSA/FEC at 0.2 V.

(1) G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, and T. Abe, *ChemElectroChem,* **2**, 1927 (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

希薄電極法によるハードカーボン負極の Na 吸蔵／放出特性評価

○藤井勇生 [1]，多々良涼一 [1]，五十嵐大輔 [1]，保坂知宙 [1]，高石玲奈 [2]，椎山栄介 [2]，松山貴志 [2]，駒場慎一 [1]
（東京理科大学 [1]，日本エイアンドエル株式会社 [2]）

Evaluation of Na Insertion/extraction in Hard Carbon Negative Electrode with Dilute Electrode Method

Yuki Fujii[1], Ryoichi Tatara[1], Daisuke Igarashi[1], Tomooki Hosaka[1], Rena Takaishi[2], Eisuke Shiiyama[2], Takashi Matsuyama[2], Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. of Science[1], NIPPON A&L INC. [2])

1．目的

非晶質炭素の一種であるハードカーボン（HC）はナトリウムイオン電池 [1] の負極活物質候補として有力であり，高容量化が進められている [2]．実用的な充放電時間で HC の高い容量を活かすには，HC の Na 吸蔵／放出速度の評価と高速化（高出力化）が必須である．しかし，一般的な合剤電極では活物質内の電荷移動反応速度や Na 拡散以外に，集電箔上に形成した合剤層内の空隙におけるナトリウムイオンやカウンターアニオンの拡散も吸蔵／放出速度に影響を与えている．Ariyoshi らが提案した希薄電極法では，合剤にゲストイオン（Na^+や Li^+）を電気化学的に吸蔵／放出しない希釈剤粒子を加え，様々な活物質濃度に希釈した電極を用いる．低活物質濃度の電極では合剤の構造に由来する律速が解消され，活物質が本来もつ吸蔵／放出速度を評価できる [3]．本研究では HC の本質的な Na 吸蔵／放出速度を評価することを目的とし， HC 負極に対して希薄電極法を適用した電気化学測定を行った．

2．実験

希釈剤粒子には負極の作動電位で Na や Li を吸蔵／放出しない Ni 粉末を用いた．HC 粉末，Ni 粉末，結着剤を体積比 x : (95–x) : 5 で混合した合剤を Al 箔に塗布して電極を作製し，HC の体積比を電極の HC 濃度（vol%）とした．合剤層の厚みは希釈率によらず約 45 μm で一定とし，単位面積当たりの HC の絶対量が希釈によって直線的に減少する条件とした．試験極に希薄 HC 電極，対極に金属 Na，電解液に 1 M $NaPF_6$ を含む炭酸エチレンと炭酸ジエチル（1:1 v/v）の混合溶液を用いてハーフセルを組み立てた．

3．結果および考察

HC 濃度 95，10，0 vol%の電極の定電流充電曲線を Fig. 1 に示す．色の違いは印加電流値の違いを示す．Ni 粒子は Na を吸蔵／放出しないため，試験極の面積基準の比容量 [mAh $cm_{(WE)}^{-2}$] は希釈によって減少した（Fig. 1a）．一方で HC の質量あたりの比容量 [mAh $g_{(HC)}^{-1}$] は希釈によらずほぼ一定で， HC 粒子が可逆的に Na を吸蔵していることが確認できた（Fig. 1b）． Fig. 1c に印加電流密度（質量基準）と容量維持率（質量基準）の関係を示す．電極の希釈に伴い，電流密度を増大させても高容量を維持するようになり，2 vol%以下に希釈すると容量維持率の上昇は頭打ちとなった．合剤層内の空隙における Na^+拡散で律速されず，HC 粒子内の Na 拡散で律速された Na 吸蔵速度が評価できたと考えられる．発表では，電圧範囲に着目した速度論的評価や Li 吸蔵／放出反応との比較も交えながら HC の Na 吸蔵／放出特性を評価する．

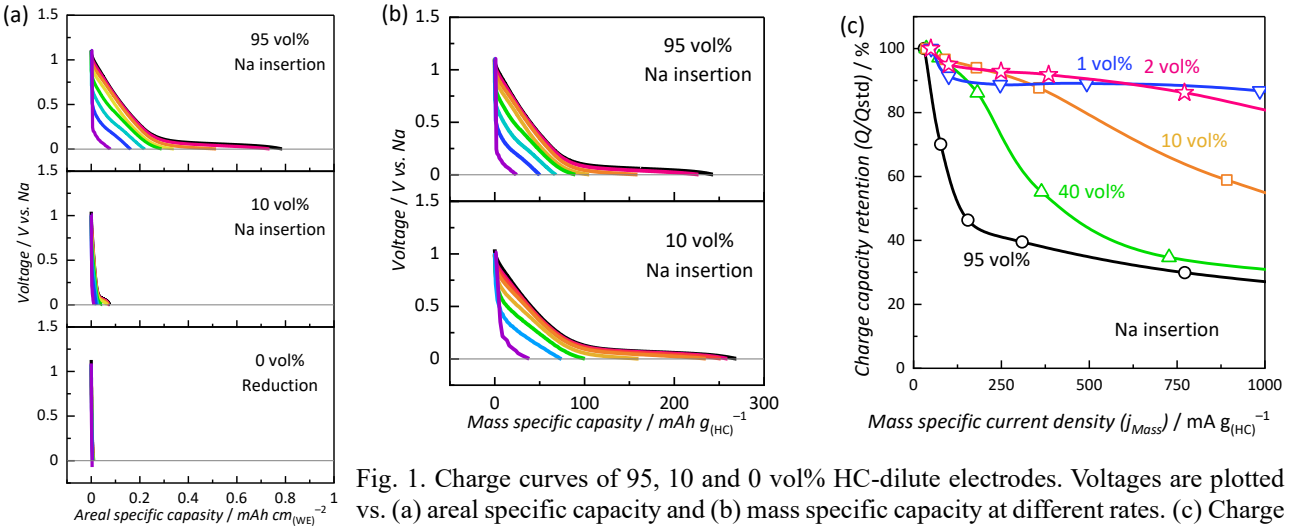


Fig. 1. Charge curves of 95, 10 and 0 vol% HC-dilute electrodes. Voltages are plotted vs. (a) areal specific capacity and (b) mass specific capacity at different rates. (c) Charge capacity retention of HC-dilute electrodes at various vol% dilution.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
(2) A. Kamiyama, S. Komaba *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 5114 (2021).
(3) K. Ariyoshi *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 140517 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

産業廃棄木綿タオルから作製された活性炭の SIB 負極特性

○鈴木 純二[1]，周藤 千佳[1]，錦織 敏志[1]，Thao Mouakong[1]，高根 愁平[1]，藤井 勇生[1]（松江高専[1]）

SIB Negative Electrode Characteristics of Activated Carbon Made from Industrial Waste Cotton Towels

Junji Suzuki,[1] Chika Suto,[1] Satoshi Nishikori,[1] Thao Mouakong[1], Shuhei Takane,[1] and Yuki Fujii[1]
(NIT Matsue College[1])

１．目的

低炭素・循環型社会を目指したバイオマス資源の積極的活用推進事業の一環として，島根県で産業廃棄された木綿タオルを炭化・賦活処理した活性炭（Carbonized Towel：CT）が開発された．CT は電気二重層キャパシタの電極材として魅力的であることがわかった(1)．CT は難黒鉛化炭素であり，SIB 負極としても活用できれば，付加価値が増し，安価で低環境負荷な SIB 電極材となり得る．その可能性を評価するため，電気化学的 Na 吸蔵・放出特性を調査した．必要に応じて加熱処理や他の炭素材で実績のある表面修飾を施し(2)，高出力化を試みた．また商用活性炭や脱脂綿を Ar 気流中で炭化した炭素材と性能を比較調査した．

２．実験

試料は CT（佐藤工務所製＠島根県［450℃／一次炭化，850℃／CO_2 賦活，比表面積：1350 m^2/g］）を用いた．比較対象として商用活性炭 FINEGARD®－FE400（東邦レーヨン株式会社製［比表面積：1100 m^2/g］）および脱脂綿炭（Carbonized Absorbent Cotton：CAC）を用いた．必要に応じて 0.5 気圧の減圧下または Ar 気流中で加熱処理した．試料を 0.7 cm 方形，約 5.0 mg に切り出し，Ni 線でリードをとった Ni エキスパンデッドシートで挟み込み，周りをスポットウェルドしたものを試験極に用いた．対極・参照極には金属 Na を用い，電解液には 1 mol/L の $NaClO_4$ を含むプロピレンカーボネイト（PC）を用いた．上記で 3 極式電解セルを組み立て，測定は主に Cyclic Voltammetry（CV）を走査速度 0.1 mV/sec，走査範囲 5 mV ～ 2000 mV（vs. $Na|Na^+$）で行った．

３．結果および考察

CT が Pristine では，SIB 負極として十分な性能を示さないことが明らかとなった（Fig. 1-(a)）．そこで，いくつかの温度で Ar 気流中－1 時間の加熱処理を行った．1100℃に加熱した際に，比較的大きな電流が得られ，CV から見積もられる放電容量は約 300 mAh/g となった（Fig. 1-(b)）．1200℃の加熱処理ではピーク電流値，放電容量が低下した．また，1100℃に加熱した CT に Ag を 50 nm 真空蒸着すると，ピーク電流が増大することがわかった．

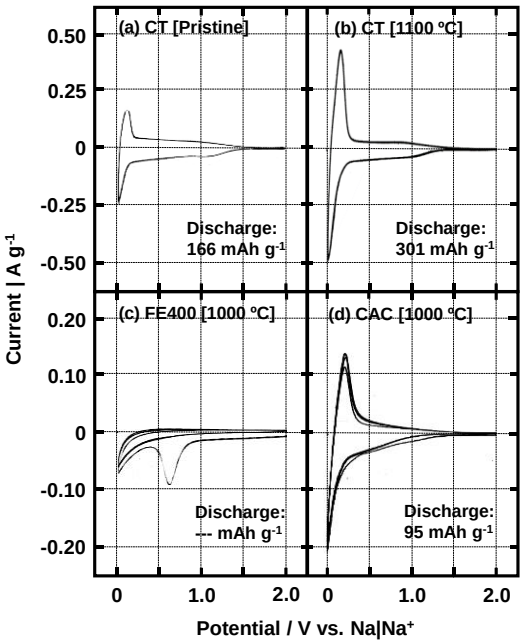


Fig. 1. Cyclic voltammograms of carbon samples, sweep rate is 0.1 mV s^{-1}, (a) Pristine of CT, (b) Heat-treated CT [1100ºC], (c) Heat-treated FE400 [1000ºC], (d) CAC [heated at 1000ºC]

Ar 気流中で加熱処理した CT で比較的優れた Na 吸蔵・放出特性が得られた主な要因には，Ⅰ）活性炭を加熱処理した，Ⅱ）木綿を加熱処理した，Ⅲ）木綿由来の活性炭を加熱処理した，が考えられる．そこで比表面積が近しい FE400 を Ar 気流中で 1000℃に加熱処理し，Na 吸蔵・放出性能を調査したところ，CT のような性能は得られなかった（Fig. 1-(c)）．また，脱脂綿を Ar 気流中で 1000℃に加熱処理した CAC も CT ほどの性能は得られなかった（Fig. 1-(d)）．CAC 焼成条件を検討する中で，450℃にて一次炭化し，冷却後，850℃に加熱，さらに冷却後，1000℃に加熱処理すると性能が向上し，CV から見積もられる放電容量は約 240 mAh/g と増大することがわかった．現時点では，CT が比較的高性能を示したのはⅢ）の可能性が高いと考えられる．今後の課題として，試料の内部構造や表面状態の分析，1200℃以上の加熱処理などがある．

(1) J. Suzuki, I. Isida, M. Fukuma, Y. Uchida. *Electrochemistry*, **80**, 883-885, (2012).
(2) J. Suzuki, N. Kubota, Y. Omura, K. Sugata, K. Kisa, H. Sofuji, M. Hattori, *Electrochemistry*, **86(3)**, 116-121 (2018).

Acknowledgement: We greatly appreciate the contribution of Jun-ichi Saito, the principal researcher at Japan Atomic Energy Agency, who gave us proper advice on handling sodium.

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

座長:保坂 知宙(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:30 〜 10:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J04(一般講演)] 酸化セリウムと酸化アンチモンの複合化に基づくナトリウムイオン電池負極の創製

○薄井 洋行[1,3]、道見 康弘[1,3]、上原 勲紀[2,3]、糸田 惟竜[2,3]、岩間 詠志[2,3]、大石 脩人[4]、新田 紀子[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. 高知工科大環境理工）

09:30 〜 09:45

[3J05(学生講演)] 塩素ガスを用いた $LiFePO_4$ の脱リチウムによるヘテロサイト型 $FePO_4$ の作製およびナトリウム二次電池用正極への応用

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

09:45 〜 10:00

[3J06(一般講演)] 結晶性の低下による P2型 $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ の電気化学特性の変化

○片岡 理樹[1]、田口 昇[1]、多田 幸平[1]、町田 晃彦[2]、竹市 信彦[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 量子科学技術研究開発機構）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

酸化セリウムと酸化アンチモンの複合化に基づくナトリウムイオン電池負極の創製

○薄井洋行[1,3]，道見康弘[1,3]，上原勲紀[2,3]，糸田惟竜[2,3]，岩間詠志[2,3]，大石脩人[4]，
新田紀子[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]，高知工大環境理工[4]）

New Composite Anode Materials Prepared Using CeO_2 and Sb_2O_3 for Na-Ion Batteries
Hiroyuki Usui,[1,3] Yasuhiro Domi,[1,3] Isaki Uehara,[2,3] Yoshitatsu Itoda,[2,3] Eiji Iwama,[2,3] Naoto Oishi,[4]
Noriko Nitta,[4] and Hiroki Sakaguchi[1,3]
(Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[2]
Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] School of Environmental Science and Engineering, Kochi Univ. of Tech.[4])

1．目的

ナトリウムイオン電池の実用化に向けて高容量系の負極材料の開発が求められている．酸化アンチモン（Sb_2O_3）は，コンバージョン反応に加え合金化反応も示す負極材料であるため 1109 mA h g^{-1} もの高い理論容量を有する．しかしながら，Na 吸蔵－放出時の激しい体積変化で生じる応力により負極活物質層が崩壊してしまうため充放電サイクル安定性に乏しい問題を抱える．一方，希土類酸化物の一種である酸化セリウム（CeO_2）は理論容量こそ 147 mA h g^{-1} 程度と低いものの，熱力学的に非常に安定であるため Na 吸蔵－放出時に結晶構造が変化しないことでサイクル安定性に優れる負極材になるものと期待される．そこで本研究では，CeO_2 を Sb_2O_3 にコンポジット化させることで高容量と高いサイクル安定性を兼ね備えた負極の作製を試みた．

2．実験

CeO_2 と Sb_2O_3 の重量比が 10：90，20：80 および 40：60 となるようにジルコニア製粉砕容器に入れ，試料とボールの重量比を 1.5：100，回転速度を 380 rpm として遊星型ボールミル装置を用いて 40 時間のメカニカルミリング処理を行い，種々の重量比の CeO_2/Sb_2O_3 コンポジット粉末を得た．この負極活物質，導電助剤と結着剤を混錬し，塗工量 1.0 mg cm^{-2} 程度で Cu 箔上に塗布することで合剤電極を得た．この電極を試験極とし，対極に Na 金属を用いた二極式コインセルを構築した．電解液には *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide（Py13-FSA）に濃度 1 M となるように NaFSA を溶解させたものを用いた．定電流充放電試験を電位範囲 0.01−3.00 V vs. Na^+/Na，電流密度 50 mA g^{-1}，温度 303 K の条件で実施した．

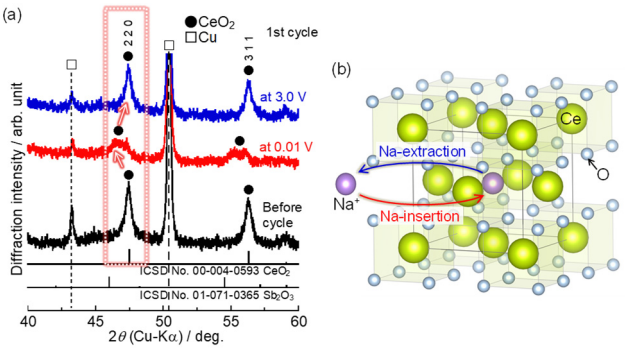


Fig. 1 (a) X-ray diffraction patterns of CeO_2/Sb_2O_3 (40/60 wt.%) composite electrode during charge−discharge reactions. (b) Schematic illustration of Na^+ insertion into CeO_2 lattice.

3．結果および考察

Fig. 1(a)は充放電前後の CeO_2/Sb_2O_3 コンポジット電極の X 線回折パターンを示す．Na^+の吸蔵－放出にともない CeO_2 の回折ピークが可逆的にシフトすることがわかった．これは，Na^+の吸蔵－放出反応により CeO_2 の結晶格子が膨張－収縮したことを示している（Fig.1 (b)）．これらのことから，CeO_2/Sb_2O_3 コンポジット電極において CeO_2 が Sb_2O_3 に Na^+を伝導させる機能を備えることが確かめられた．

Fig. 2 は CeO_2/Sb_2O_3 コンポジット電極の充放電サイクル性能を示す．CeO_2 単独電極は放電容量こそ低いものの非常に優れたサイクル安定性を示すことがわかった．一方，Sb_2O_3 単独電極は高い初回容量を示したものの，充放電時の激しい体積変化による活物質層の崩壊により 20 サイクルまでに急激に容量を失ってしまうことを確認した．CeO_2 を Sb_2O_3 とコンポジット化させることにより，この容量衰退は顕著に改善できることがわかった．これは，CeO_2 が Sb_2O_3 に Na^+を伝導させる役割を担う一方で，その応力を緩和することで活物質層の崩壊を防いだためであると推察される．また，Sb_2O_3 の割合が増えるにつれて負極性能が向上し，CeO_2 が少量であっても電極の崩壊を効果的に抑制できることが確かめられた．

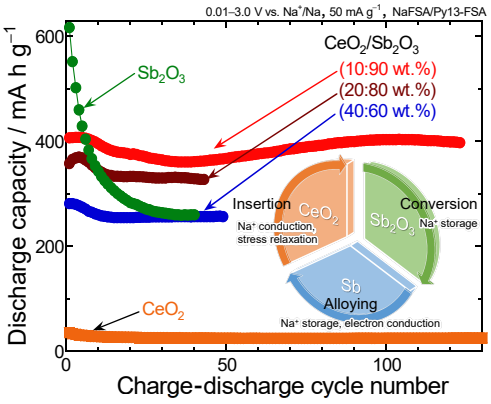


Fig. 2 Cycling performances of CeO_2/Sb_2O_3 composite electrodes.

本研究の一部は，京大 ZE 研究拠点共同研究を受けて実施されたものであり関係各位に感謝する．

(1) H. Usui, Y. Domi, I. Uehara, Y. Itoda, E. Iwama, N. Oishi, N. Nitta, H. Sakaguchi, *Ceram. Int.*, **48**, 35593 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

塩素ガスを用いた $LiFePO_4$ の脱リチウムによるヘテロサイト型 $FePO_4$ の作製およびナトリウム二次電池用正極への応用

○野崎史恭，黄珍光，松本一彦，萩原理加（京都大）

Production of Heterosite $FePO_4$ by Delithiation of $LiFePO_4$ with Cl_2 Gas and Application as a Positive Electrode for Sodium Secondary Batteries

Fumiyasu Nozaki, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, and Rika Hagiwara (Kyoto Univ.)

1．目的

トリフィライト型 $NaFePO_4$ は，ナトリウム二次電池用の正極材料として注目されている材料である [1] が，直接合成が難しく，同様の結晶構造を持ったトリフィライト型 (オリビン型) $LiFePO_4$ を脱 Li 化することで得たヘテロサイト型 $FePO_4$ を Na 化するのがこれまでの合成法であった．本研究では，トリフィライト型 (オリビン型) $LiFePO_4$ を塩素ガスにより脱 Li 化することで得たヘテロサイト型 $FePO_4$ をナトリウム二次電池用正極として利用し，電気化学測定および XRD によって充放電機構を調べた．

2．実験

カーボンコートされた $LiFePO_4$ ($LiFePO_4$/C)，$AlCl_3$ およびアセトニトリル溶媒を反応容器内で混合した後，容器内に塩素ガスを導入することで $LiFePO_4$/C を脱 Li 化し，$FePO_4$/C を作製した [2]．得られた試料は，電子顕微鏡 (SEM) による表面観察，エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) による組成分析および X 線回折 (XRD) 測定による相の同定を行った．$FePO_4$/C 正極，金属 Na 負極，1 mol dm^{-3} $Na[PF_6]$-EC/DMC (1:1 v/v) + 3 wt% FEC 電解液を用いて 2032 型コインセルを作製し，作動温度 25 ℃，作動電圧範囲 2.0–3.8 V で充放電試験を行った．また，充放電試験後のセルを解体し，異なる充電状態での電極の ex-situ XRD 測定を行った．

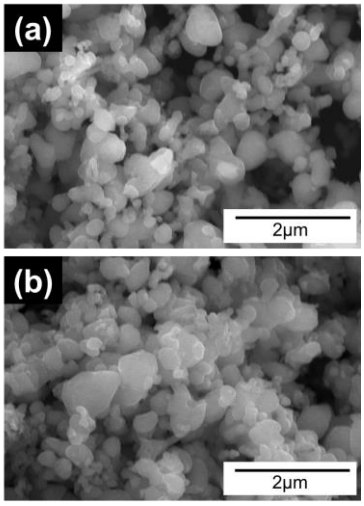


Fig. 1 SEM images of (a) pristine $LiFePO_4$/C and (b) obtained $FePO_4$ /C.

3．結果および考察

脱 Li 化反応前後の $LiFePO_4$/C 粉末および $FePO_4$/C 粉末の SEM 像を Fig. 1 に示す．反応前後で粉末の表面形状に変化は無かった．また，EDX による組成分析の結果、反応前後の粉末の炭素量に大きな差が無かったことから，$LiFePO_4$ の脱 Li 化反応における塩素ガスの影響がないことが示唆された．反応前後の粉末の XRD 測定の結果を Fig. 2 に示す．反応後の試料はヘテロサイト型 $FePO_4$ であることが確認された．また，未反応の $LiFePO_4$ のピークも認められた [3]．

Na/$FePO_4$ セルについて，25 °C において 7.7 mA g^{-1} の定電流予備放電を実施した後，定電流充放電を 20 サイクル行った後の放電容量は 127 mAh $(g\text{-}FePO_4)^{-1}$ であり，電気化学的または$[NO_2][BF_4]$による化学的脱 Li 化によって得られた $FePO_4$/C を用いた先行研究 [4-6] と同等であった．充放電後の電極の ex-situ XRD 測定では，ヘテロサイト型 $FePO_4$ とトリフィライト型 $NaFePO_4$ 間の可逆的なナトリウム挿入/脱離反応が確認された．また，中間相である $Na_{2/3}FePO_4$ の生成も確認された [5]．

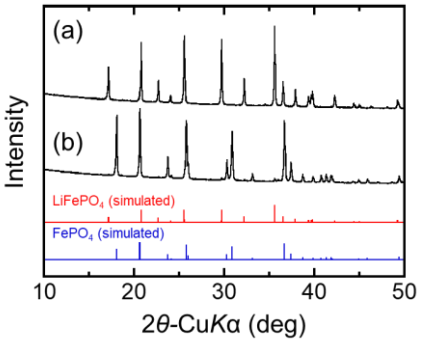


Fig. 2 XRD patterns of (a) pristine $LiFePO_4$/C and (b) obtained $FePO_4$ /C.

(1) B. Özdogru, H. Dykes, D. Gregory, D. Saurel, V. Murugesan, M. Casas-Cabanas, and Ö. Ö. Çapraz, *J. Power Sources*, **507**, 230297 (2021).
(2) F. Nozaki, S. Shomura, J. Hwang, K. Matsumoto, and R. Hagiwara, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **11**, 1037 (2023).
(3) A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, **130**, 41 (2000).
(4) S. M. Oh, S. T. Myung, J. Hassoun, B. Scrosati, and Y. K. Sun, *Electrochem. Commun.*, **22**, 149 (2012).
(5) Y. Fang, Q. Liu, L. Xiao, X. Ai, H. Yang, and Y. Cao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 17977 (2015).
(6) N. Wongittharom, T. C. Lee, C. H. Wang, Y. C. Wang, and J. K. Chang, *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5655 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

結晶性低下による P2 型 $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ の電気化学特性の変化

○片岡理樹[1]，田口昇[1]，多田幸平[1]，町田晃彦[2]，竹市信彦[1]（産総研[1]，量研機構[2]）

Electrochemical performance of P2 type $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ electrode materials for Na ion battery
Riki Kataoka,[1] Noboru Taguchi,[1] Kohei Tada, Akihiko Machida and Nobuhiko Takeichi[2] (AIST,[1] QST[2])

1．目的

P2 型構造を有する $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ は可逆容量 170 mAh/g、平均電位 3.6 V(vs.Na/Na^+)と容量と電位のバランスに優れた Na 正極材料であるが、一方で、Na 挿入脱離に伴う P2-O2 相転移や充電(Na 脱離)末期における O_2 脱離による構造変化によりサイクル安定性に課題があることが知られており、遷移金属サイトの異種元素置換などによる構造安定化が種々報告されている [1]。本発表では、結晶性に着目し、ボールミリングにより結晶性の異なる $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ を作製し充放電特性や充放電反応機構に及ぼす影響について検討した。

2．実験

$Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ は Na_2CO_3、Mn_2O_3 および $Ni(OH)_2$ を原料として 2：2：1 のモル比で混合し大気中で 950℃、3 h の条件で焼成し作製した。焼成試料を 80ml の ZrO_2 製容器へ 4 mm φ の ZrO_2 ボールと共に重量比 1:20(試料：ボール)となるように入れ、遊星型ボールミル(Fritsch, P-6)で 500 rpm、2 h ミリング処理し低結晶性試料を得た。得られた試料をケッチェンブラック、PTFE と重量比で 84:8:8 となるように混合して作製したシートを Al メッシュに圧着して電極とした。作製後の電極は減圧下にて 220 ℃、5 時間で乾燥させたのち、対極を Na 箔、電解質に 1M $NaPF_6$/EC-DEC を用いたハーフセルを作製し電極特性を評価した。試験条件は 10mAg^{-1} の電流密度で 2.5-4.5 V(vs.Na^+/Na)の範囲で定電流充放電を行った。試料の結晶構造は、XRD (Rigaku UltimaIV, Cu K-α), XAFS (SPring-8, BL14B2)、X 線全散乱測定(SPring-8, BL22XU, 70 keV)及び TEM を用いて評価した。また、電子状態の評価に密度汎関数理論を用いた第一原理計算プログラム(VASP)により検討した。

3．結果および考察

Fig.1 に焼成後およびボールミル後の $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ の XRD を示す。焼成試料は P2 構造に帰属される回折パターンが確認できたが、ミリング後の試料はプロファイルがブロードで詳細な結晶構造は同定できなかった。しかし、2θ=16° 付近の 002 面のピークが確認でき、また TEM 観察や PDF 解析の結果から、ミリングも層状構造を有していると考えられる。

Fig.2 に充放電プロファイルを比較したものと、サイクル特性を比較したものを示す。焼成試料の充放電プロファイルでは、Na のオーダリングや P2-O2 相転移による電位平坦部が確認されるが、ミリング試料については、これらの電位平坦部が見られず、スロープ状のプロファイルとなっていることがわかり、このことからミリングによる結晶性の低下によって、充放電過程における構造変化が抑制されていることが示唆される。またミリング試料の初回充放電容量はそれぞれ 146, 141 mAh/g を示し、焼成試料の 175, 146 mAh/g と比較すると小さいが、ミリング処理が Na 挿入脱離特性に大きな影響を及ぼしていないことがわかる。Fig.2 中に示したサイクル特性を比較すると、焼成試料では 50 サイクル後に初期容量に対して 37%の容量維持率であったが、ミリング試料は 80%以上の容量維持率を示し、ミリング処理がサイクル特性改善に効果があることが確認された。

ミリング前後および充放電前後の構造の変化や酸化還元機構など詳細については当日報告する。

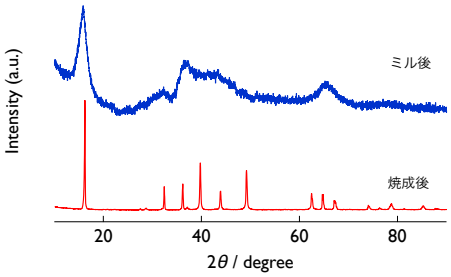


Fig.1 XRD patterns of as-sintered(red) and ball-milled (blue) $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ samples.

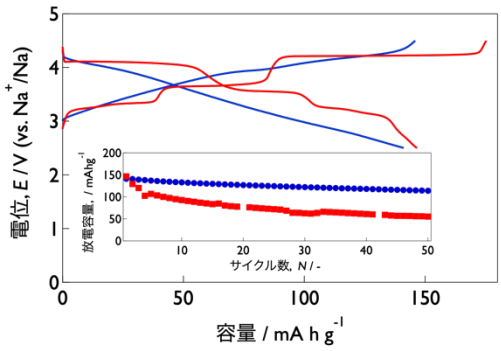


Fig.2 Charge and discharge curves of as-sintered (red) and ball-milled (blue) $Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ samples and their cycling performances(inset).

(1) K. Yoshida et.al., *Chem. Comn.* **50**,3677(2014), J.Xu et al., *Chem. Mater.*, **26**,1260 (2014), X.Rong et al., *Joule*,**3**,503(2019) 等

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

座長:薄井 洋行(鳥取大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 ～ 11:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J07(学生講演)] P2型 Na含有 Mn系層状酸化物の電気化学特性に影響する因子の検討

○栗山 朋大[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] （1. 横浜国立大学）

10:30 ～ 10:45

[3J08(学生講演)] P'2型 $Na_{2/3}MnO_2$への Scの導入と Na電池正極特性

○守谷 洸大[1]、三浦 佑介[1]、キム ウンジョン[1]、保坂 知宙[1]、多々良 涼一[1]、熊倉 真一[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. ユミコアジャパン株式会社）

10:45 ～ 11:00

[3J09(大会学生会員講演)] 犠牲塩 Na_2CO_3を添加した P2型 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$電極の電気化学特性

○清水 優好[1]、前島 捷人[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、梅津 和照[2]、岡田 宣宏[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 旭化成株式会社）

11:00 ～ 11:15

[3J10(大会学生会員講演)] 機械学習を用いたナトリウムイオン電池用 Ni,Ti,Mn,Fe系層状酸化物正極材料の有望組成探索

○関根 紗綾[1]、保坂 知宙[1]、前島 捷人[1]、多々良 涼一[1]、中山 将伸[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. 名古屋工業大学）

11:15 ～ 11:30

©公益社団法人 電気化学会

P2 型 Na 含有 Mn 系層状酸化物の電気化学特性に影響する因子の検討

○栗山朋大，宇賀田洋介，藪内直明（横浜国立大学）

Factors Affecting Electrochemical Properties of P2-type Sodium Containing Mn-based Layered Oxides

Tomohiro Kuriyama,[1] Yosuke Ugata,[1] and Naoaki Yabuuchi[1] (Yokohama National University[1])

1．目的

近年、リチウム資源価格の高騰が顕在化しているリチウムイオン電池の代替技術として、資源が豊富で安価であるナトリウムを用いたナトリウムイオン蓄電池が再び注目を集めている。ナトリウムはリチウムに比べてイオン半径、原子量が大きいため、ナトリウムイオン電池はエネルギー密度が低いことが欠点として挙げられるものの、資源の豊富な Mn, Fe などを利用した材料設計を行うことで、電池の低コスト化が期待できると考えられる。本研究では Mn をベースとしたナトリウム層状酸化物系正極材料に着目し、P2 型層状酸化物のうち P2 相が歪んだ構造をとる P'2-$Na_{2/3}MnO_2$ [1] について、焼成条件による粒子形態や化学組成の変化が電気化学特性に及ぼす影響について詳細な検討を行った。

2．実験

$Na_{2/3}MnO_2$ は炭酸ナトリウムと炭酸マンガンを湿式ボールミルにより混合した後、ペレットに成形、空気中で 1050 ºC で 12 h 焼成を行い、その後、種々の温度で 12 h 加熱後に室温まで急冷することで試料を合成した。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折測定を用いて解析した。二極式電気化学セルを用いた定電流充放電試験により、電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

Figure 1 に種々の焼成条件で合成した $Na_{2/3}MnO_2$ の X 線回折図形を示す。Fig. 1 より 1050 ºC で焼成後にさらに 650 ºC 以上で焼成した試料についてはいずれの試料も P'2 型の層状構造 [1] であることが確認された。一方、575 ºC 以下の温度で焼成した試料については P2 型層状構造に帰属される (100), (102), (103), (104) 由来の回折線が確認された。

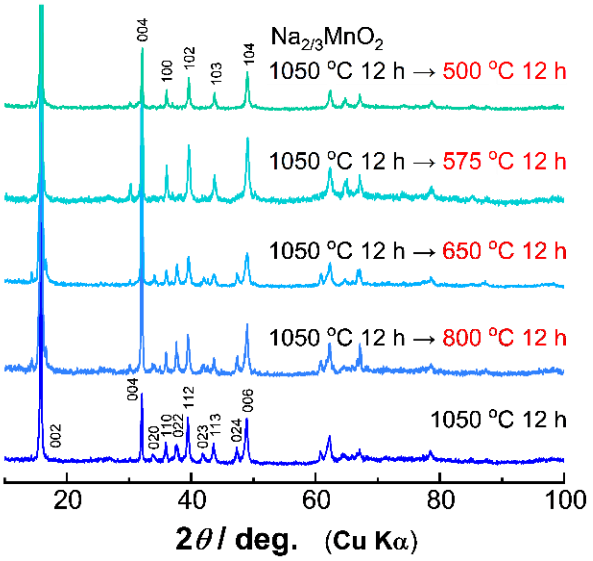


Fig 1. XRD patterns of $Na_{2/3}MnO_2$ synthesized under various conditions.

Figure 2 に P'2 および P2 型の試料の下限電圧を 2.4 V にした場合の定電流充放電試験の結果を示す。Fig. 2 より、P'2 および P2 型の試料ではいずれも 30 サイクル後まで容量劣化せずに安定した充放電挙動を示す様子が確認された。P'2 型と比較して P2 型の試料では放電容量が 60 mA h g^{-1} 程度小さくなることが確認された。これは P2 型の試料においては熱分析の結果より試料が酸化されることが確認されており、結果として電荷補償に寄与する Mn^{3+}の割合が減少するためだと考えられる。これらの結果をもとに、焼成条件による化学組成の変化が電気化学特性に及ぼす影響について詳細な解析結果を報告する。また、広く正極として研究された P2-$Na_{2/3}Mn_{2/3}Ni_{1/3}O_2$ [2] との比較結果についても報告する。

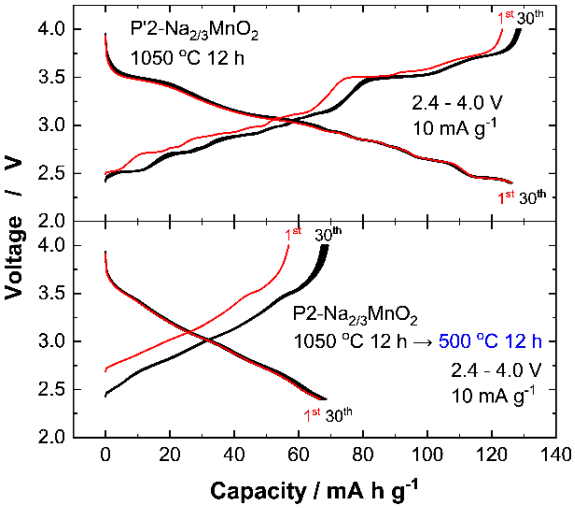


Fig 2. Charge/discharge curves of P'2- and P2-$Na_{2/3}MnO_2$ at rate of 10 mA g^{-1}.

(1) S. Kumakura *et al.*, and S. Komaba, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12760 (2016).
(2) W. Zuo *et al.*, and Y. Yang, *Nat. Commun.*, **11**, 3544 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

P’2 型 $Na_{2/3}MnO_2$ への Sc の導入と Na 電池正極特性

○守谷 洸大[1]，三浦 佑介[1]，Eun Jeong Kim[1]，保坂 知宙[1]，多々良 涼一[1]，熊倉 真一[2]，駒場 慎一[1]
（東京理科大学[1]，ユミコアジャパン株式会社[2]）

Scandium-doped P’2-Type $Na_{2/3}MnO_2$ as Positive Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries
Kodai Moriya,[1] Yusuke Miura,[1] Eun Jeong Kim,[1] Tomooki Hosaka,[1] Ryoichi Tatara,[1] Shinichi Kumakura[2] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. Sci.,[1] Umicore Japan KK[2])

１．目的

近年、Li イオン電池に代わる次世代二次電池として Na イオン電池が期待されている。その正極材料として遷移金属層状酸化物が注目されており、充放電容量を向上するために、遷移金属の酸化還元だけでなく酸化物イオンの酸化還元を利用したり、サイクル特性を改善するために遷移金属を電気化学的に不活性な元素で一部置換したりする工夫がなされてきた。当研究室では、酸化物イオンの酸化還元により既存材料よりも高容量を示す六方晶系 P2-Na_xMnMeO_2 (Me = Li, Mg)の合成を報告している[1,2]。類似の構造を有する層状酸化物として P’2 型 $Na_{2/3}MnO_2$ があるが、Mn の平均酸化数が約 3.3 程度であり、Mn^{3+}のヤーンテラー歪みが生じている[3]。本研究では、P’2-$Na_{2/3}MnO_2$ の Mn の一部を電気化学的に不活性な Sc に置換した P’2-$Na_{2/3}Mn_{1-x}Sc_xO_2$ を合成し、Sc 置換が P’2-$Na_{2/3}MnO_2$ の電気化学特性に与える影響を明らかにした。

２．実験

P’2-$Na_{2/3}Mn_{1-x}Sc_xO_2$ は、Na_2CO_3、Mn_2O_3、Sc_2O_3 を出発物質とし、大気雰囲気下にて 1 °C min^{-1} で 1050 °C に昇温後、急冷することで合成した。Sc 置換量は (x =) 0, 0.08, 0.11 とした。得られた試料を電極活物質として、導電剤 (AB) 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 Na 箔を対極とし、電解液に 1 mol dm^{-3} $NaPF_6$/PC を用いて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。

３．結果および考察

P’2-$Na_{2/3}Mn_{1-x}Sc_xO_2$ の X 線回折図形を Fig. 1 に示す。主な回折線は単斜晶系の空間群 *Cmcm* で指数付けでき、既報の無置換体 P’2-$Na_{2/3}MnO_2$ の回折図形[3]と一致したことから、いずれも P’2 型の層状酸化物であることを確認した。しかし、x = 0.11 では Sc_2O_3 の不純物が確認できた。また、イオン半径が大きくヤーンテラー歪みを持たない Sc^{3+}の導入により、格子定数 a が拡大し(Fig. 1, inset)、格子歪み[4]が減少した。

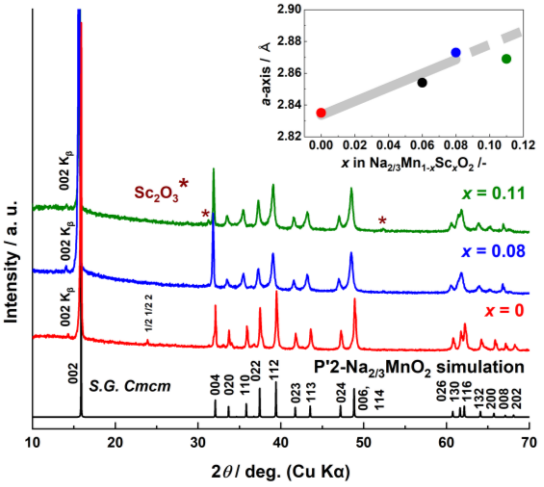


Fig. 1 XRD patterns of P’2-$Na_{2/3}Mn_{1-x}Sc_xO_2$ and lattice parameter of the samples (inset).

Fig. 2 に無置換体および Sc 置換体の充放電に伴う容量変化を示す。1.5 – 4.4 V の電圧範囲における無置換体 x = 0 と Sc 置換体 x = 0.08 の 50 サイクル後の容量維持率は、無置換体では 66.4%、Sc 置換体では 85.4%であった。また、Sc 置換体 (x = 0.08) は無置換体よりも良好なレート特性を示し、電気化学特性を向上させるのに最適な Sc 量があることが分かった。講演では、Sc 置換が P’2-$Na_{2/3}MnO_2$ の電気化学特性に及ぼす影響、および充放電電圧範囲がサイクル特性に与える影響とその原因について議論する。

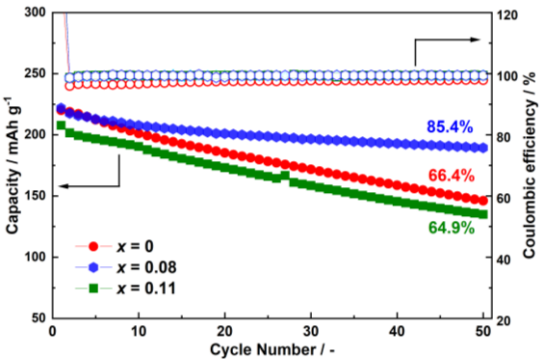


Fig. 2 Cycle performance of P’2-$Na_{2/3}Mn_{1-x}Sc_xO_2$ in Na cells.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2**, 16851 (2014).
(2) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *Adv Energy Mater.*, **4**, 1301453(2014).
(3) S. Kumakura, S. Komaba, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 12760 (2016).
(4) S. Kumakura, S. Komaba, *et al.*, *Chem Mater.*, **29**, 8958(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

犠牲塩 Na_2CO_3 を添加した P2 型 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 電極の電気化学特性

○清水優好[1]，前島捷人[1]，多々良涼一[1]，保坂知宙[1]，梅津和照[2]，岡田宣宏[2]，駒場慎一[1]，
（東京理科大学[1]，旭化成株式会社[2]）

Electrochemical Properties of P2-type $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ Electrode with Sacrificial Salt of Na_2CO_3
Masayoshi Shimizu,[1] Hayato Maejima,[1] Ryoichi Tatara,[1] Tomooki Hosaka,[1] Kazuteru Umetsu,[2] Nobuhiro Okada,[2] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. Sci.,[1] Asahi Kasei Corp.[2])

１．目的

ナトリウムイオン電池用正極材料として層状 Na_xMeO_2 (Me:遷移金属) が広く研究されており、その中でも、P2 型 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ は大きな放電容量と高い作動電圧を示すこと、Na 層状酸化物の中で高い耐水性を有することから注目されている[1]。しかし、Na 欠損組成であるため、Na を含まない負極を用いて高容量電池を構成するには欠損分の Na を補填する必要がある。金属 Na を負極に用いるハーフセルでは、Na 補填が可能であるが、ハードカーボン// $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ のようなフルセルでは、負極からの Na 補填がなく、SEI 形成を伴う不可逆容量も生じるため、放電容量が小さくなる。そこで、充電時にアノード分解して Na を補填することができる犠牲塩を正極に添加する手法が提案されている[2]。現状、犠牲塩として NaN_3 などが知られているが[2]、爆発性を持つことや N_2 ガス発生などの課題がある。本研究では、安全性が高く取り扱いの容易な Na_2CO_3 を犠牲塩として[3]、分散媒に水および水溶性バインダーを使用した Na 補填技術を開発し、Na 欠損層状酸化物 $Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 系に適用した。

２．実験

$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は、Na_2CO_3、Mn_2O_3、NiO を出発物質として、既報の通り固相法で合成した[1]。電気化学測定は、正極に合成した試料を Na_2CO_3:$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$:AB:CMC=10:70:10:10 の重量比で混合した合材電極を用い、負極に金属 Na または難黒鉛化性炭素、電解液に 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ /炭酸エチレン: 炭酸プロピレン (=1:1 v/v)を用いてコインセルを作製して電気化学特性を評価した。また、正極活物質の代わりに電極触媒[4]として作用する Co_3O_4 を含む合剤電極（Na_2CO_3:Co_3O_4:AB:CMC=10:70:10:3）を用いて、Na_2CO_3 の分解の有無を調査した。

３．結果および考察

Fig. 1 に 10 wt.%の Na_2CO_3 添加および未添加の $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 電極の Na 対極セルでの初回充放電曲線を示す。充放電曲線の形状はほぼ同じであるが、Na_2CO_3 を添加することで 4.2 V 以上での充電容量が増加し初回充電容量が未添加電極よりも 39.7 mAh g^{-1} 増加した。この充電容量の増加は、犠牲塩として添加した Na_2CO_3 の電気化学的な酸化分解に由来すると考えられる。

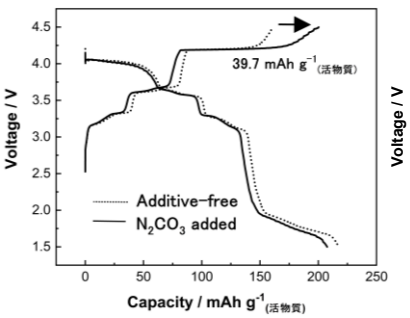


Fig.1 Charge/discharge curves of $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ electrodes with/without 10 wt.% Na_2CO_3 addition.

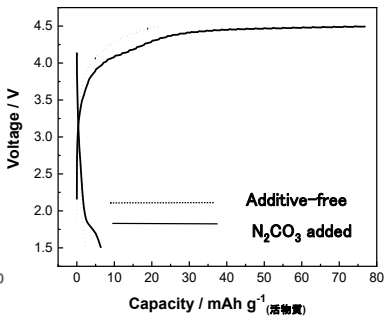


Fig.2 Charge/discharge curves of Co_3O_4 electrodes with/without 10 wt.% Na_2CO_3 addition.

そこで、電極触媒 Co_3O_4 を含む Na_2CO_3 電極を用いて、充放電試験・*ex-situ* SEM-EDS によって Na_2CO_3 の分解について調査した。Fig. 2 に充放電曲線を示す。Na_2CO_3 を添加した系のみ 4.25 V 以上で電位平坦部が見られたことから、4.25 V が Na_2CO_3 の分解開始電位と判断した。したがって、$Na_{2/3}[Ni_{1/3}Mn_{2/3}]O_2$ 電極の充電容量の増加は Na_2CO_3 の分解により生じており、犠牲塩として Na_2CO_3 は Na^+イオンを電池系内に補填していると考えられる。

(1) Y. Yoda, S. Komaba, *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces,* **10**, 10986 (2018).
(2) G. M. Singh, T. Rojo, *et al., Electrochem. Commun.,* **37**, 61 (2013).
(3)旭化成株式会社,東京理科大学,岡田宣宏,駒場慎一,非水系アルカリ金属蓄素子,特開 2022-144122,2022.10.3
(4) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al., J. Am. Chem. Soc.,* **133**, 4404 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

機械学習を用いたナトリウムイオン電池用 Ni,Ti,Mn,Fe 系層状酸化物正極材料の有望組成探索

○関根　紗綾[1]，保坂　知宙[1]，前島　捷人[1]，多々良 涼一[1]，中山　将伸[2]，駒場　慎一[1]（東京理科大[1]，名古屋工業大[2]）

Data-driven development of Ni-Ti-Mn-Fe layered oxide materials for Na-ion batteries

Saaya Sekine,[1] Tomooki Hosaka,[1] Hayato Maejima,[1] Ryoichi Tatara,[1] Masanobu Nakayama,[2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. Sci.,[1] Nagoya Institute of Technology.[2])

１．目的

Li イオン電池に代わる次世代型電池として、Li イオン電池より資源が豊富な元素で構成される Na イオン電池が注目されている。Na 資源は世界中に広く分布し、入手が容易であるうえに、正極材料には Fe や Mn などの比較的資源量の豊富な遷移金属が利用可能である (1)。当研究室では、過去に 4 種の 3d 遷移金属を用いた O3 型 $Na_{5/6}[Ni_{1/3}Mn_{1/6}Fe_{1/6}Ti_{1/3}]O_2$ が約 150 mAh g^{-1} の大きな放電容量と比較的良好なサイクル特性を示すことを報告している (2)。このような多元系の層状酸化物では、組成の組み合わせ候補が莫大であるため、より高いエネルギー密度と良好なサイクル特性を示す正極材料を見出すためには、効率的な組成最適化手法が必要と考えられる。そこで本研究では、過去に当研究室で合成した O3 型層状酸化物の実験データを利用し、機械学習を用いて組成から電気化学特性を予測することを試みた。また、予測モデルを利用して Ni-Mn-Fe-Ti 系層状酸化物の有望組成を探索し、得られた有望組成を実験的に合成して電気化学特性を調査した。

２．実験

過去 11 年間に当研究室で合成した 107 サンプルの O3 型 $NaMeO_2$ の充放電試験結果を教師データとして利用し、種々の回帰分析手法を用いて、遷移金属の組成から放電容量、放電電圧、容量維持率を予測するモデルを構築した。予測性能が良好だったモデルを利用して、Ni-Mn-Fe-Ti 系層状酸化物のエネルギー密度と容量維持率を予測した。有望組成の探索には多目的ベイズ最適化を用い、10000 通りの異なる組成について特性を予測した。予測された有望材料は固相法を用いて合成した。正極に活物質：導電剤：結着剤を 8 : 1 : 1 (w/w) の割合で混合した合剤電極、負極に Na 金属、電解液に 1.0 mol dm^{-3} EC：PC (=1:1 v/v)を用いてコインセルを作製し、電圧範囲 2.0–4.2 V の定電流充放電試験によって電気化学特性を評価した。

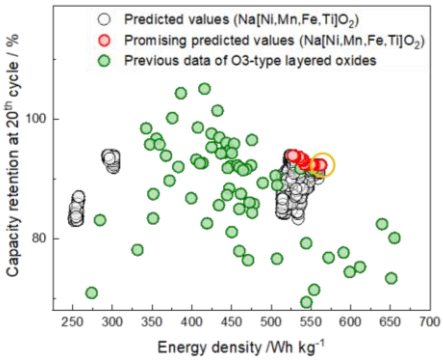


Fig. 1 Energy density vs. capacity retention plots for predicted $Na[Ni,Mn,Fe,Ti]O_2$ and previous O3-type layered oxides data in Na cells.

３．結果および考察

Figure 1 に組成が異なる 10000 通りの $Na[Ni,Mn,Fe,Ti]O_2$ の、エネルギー密度と 20 サイクル後の容量維持率の予測プロットを示す。予測エネルギー密度が最も高い組成 $NaMn_{0.3413}Ni_{0.4488}Ti_{0.1648}Fe_{0.04512}O_2$ を合成したところ、O3 型相の合成に成功した。Figure 2 に合成した試料の充放電曲線を示す。初回放電容量は 169 mAh g^{-1}、初回放電電圧は約 3.22 V であり、予測値の 172 mAh g^{-1} および 3.27 V と良く一致した。得られた初回エネルギー密度は、549 Wh kg^{-1} であり、これは Ni,Mn,Fe,Ti 系かつ 2.0–4.2 V の電圧領域の充放電条件では、前述の 107 試料の中で最も高い値であった。したがって、本手法により高エネルギー密度正極材料の効率的な探索が可能であることが分かった。しかし、20 サイクル後の容量維持率は 83.0%となり、予測結果の 92.3%に比べて低かった。この違いは、作製した予測モデルの誤差に由来すると考えられる。講演では各元素の比率が電気化学特性に与える影響の分析や、充放電中の構造変化とその可逆性についても議論する。

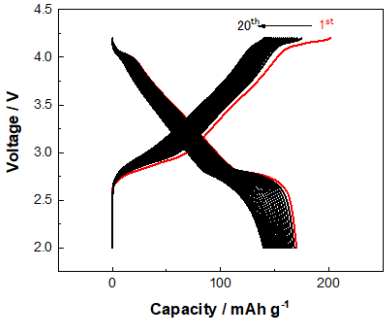


Fig. 2 Charge and discharge curves of O3-$NaMn_{0.3413}Ni_{0.4488}Ti_{0.1648}Fe_{0.04512}O_2$ in Na cell.

(1) K. Kubota, S. Komaba et al., *Adv. Energy Mater.*, **8**, 1703415 (2018).
(2) S. Komaba, *Chem. Lett.*, **49**, 1507 (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18

座長:坂口 裕樹(鳥取大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 11:30 〜 12:00 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J11(受賞講演)] ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質に関する先駆的研究

〇林 晃敏[1]（1. 大阪公立大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質に関する先駆的研究

○林　晃敏（大阪公立大）

Development of Sulfide Electrolytes with Sodium-Ion Conductivity
Akitoshi Hayashi (Osaka Metropolitan Univ.)

１．目的

脱炭素社会実現に資する次世代蓄電池として期待されている全固体電池のキーマテリアルとして，高い導電率と優れた成形性をもつ硫化物固体電解質が挙げられる．また固体電解質はこれらの特性に加えて，電極活物質に対する電気化学的安定性や湿分に対する化学的安定性を兼ね備えることが望ましい．伝導キャリアとしてリチウムイオンを利用した全固体リチウム電池は，現在，世界中で精力的に研究開発が進められている．一方で資源リスクの観点から，ナトリウムイオンを伝導種とする全固体ナトリウム電池についても並行して研究開発を進めることが重要である．本発表では，ナトリウムイオン伝導性を示す硫化物電解質の開発経緯について述べ，特に電解質の組成探索や合成プロセスを中心に取り上げる。さらに，室温作動を目指した全固体 Na/S 電池の構築にむけて，電極活物質への液相コーティングや耐還元性に優れる電解質の適用など，電極－電解質間の固体界面形成のアプローチを紹介する．

２．実験，結果および考察

機械的エネルギーで化学反応を進行させるメカノケミカル法を用いて，溶融急冷法では合成が困難なナトリウム高含有組成の硫化物ガラス電解質が得られる [1]．例えば Na_3PS_4 ガラスは優れた成形性をもち，室温プレス成形のみで緻密化するため，熱処理なしで電極活物質粒子との広く密着した固体界面接合が可能である [2]．また Na_3PS_4 ガラスを適切な条件で熱処理すると，高温相である立方晶が析出したガラスセラミックスが得られ，これが室温で 10^{-4} S cm^{-1} 以上の導電率を示す [1]．これを固体電解質に用いて，室温プレス成形で作製した全固体電池(Na-Sn/TiS_2)が室温作動することから，Na_3PS_4 は電池試験における標準的な電解質として広く利用されている．また Na_3PS_4 電解質は，汎用プロセスとして期待される有機溶媒を反応場に用いた液相法によっても合成できる [3]．

一方 Na_3PS_4 は，還元安定性や耐湿性の点で課題がある．ナトリウム金属負極界面では還元分解によって高抵抗層が形成され、電気化学的にナトリウムの溶解・析出を繰り返すと電解質の還元分解反応が継続的に進行する．そこでナトリウムと化合物を形成しない B を中心元素とする Na_3BS_3 ガラスを適用することによって、ナトリウム金属界面が安定化される [4]。硫化物電解質は一般的に加水分解しやすいと考えられているが，硫化物の組成と曝露雰囲気の相対湿度によっては，硫化水素がほとんど発生しない．例えば，Na_3PS_4 に対して相対湿度 10%の N_2 ガスをフローすると水和物を形成して安定化し，適切な熱処理を施すことによって構造や導電率が回復する [5]．

Sb を中心元素とする Na_3SbS_4 は，室温で 10^{-3} S cm^{-1} の導電率を示し，高湿度の大気に曝しても硫化水素を発生しないことから本質的に安全性の高い電解質である．Na_3SbS_4 組成において，Sb の一部を Mo や W で置き換えるカチオン置換 [6,7] や，S の一部を Cl に置き換えるアニオン置換 [8] によって，ナトリウム欠損を導入すると導電率が増加する．特に W 置換した $Na_{2.88}Sb_{0.88}W_{0.12}S_4$ 電解質は室温で 3.2×10^{-2} S cm^{-1} の極めて高いナトリウムイオン伝導度をもつ [6]．この電解質は加水分解が生じにくいため，水溶媒を用いた液相合成が可能である [9]．このプロセスを利用し，Na_3SbS_4 水溶液を用いて表面コーティングした硫黄－炭素複合粒子を正極に用いた全固体 Na/S 電池は，室温で高容量と優れたサイクル性を示す二次電池として機能する [10]．ナトリウムイオン伝導性硫化物電解質は資源的に有利なだけでなく，リチウムイオン伝導体に匹敵する高い導電率と固体電解質として優れた特性を併せ持つ材料が見つかってきており，今後のより一層の研究の進展が期待される．

参考文献

(1) A. Hayashi e*t al., Nat. Commun*., **3**, 856 (2012); (2) M. Nose *et al., J. Mater. Chem. A*, **3**, 22061 (2015); (3) M. Uematsu *et al., J. Power Sources*, **428**, 131 (2019); (4) A. Nasu *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 24480 (2022); (5) T. Nakano *et al., J. Phys. Chem. C,* **126**, 7383 (2022); (6) A. Hayashi *et al.*, *Nat. Commun*., **10**, 5266 (2019); (7) F. Tsuji *et al., ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 11706 (2020); (8) F. Tsuji *et al., J. Ceram. Soc. Jpn.*, **128**, 641 (2020); (9) S. Yubuchi *et al., J. Mater. Chem. A*, **8**, 1947 (2020); (10) T. Ando *et al., Electrochem. Commun.,* **116**, 106741 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション19

座長:石原 達己(九州大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 〜 13:45 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J12(一般講演)] 有機無機ハイブリッドセパレータを用いた酸化銀二次電池の諸特性

○小川 賢[1]、原田 弘子[2]、高澤 康行[2]、中村 涼[2]、野上 光造[2] （1. 公立諏訪東京理科大学、2. 株式会社日本触媒）

13:00 〜 13:15

[3J13(学生講演)] 機能性セパレーターを用いた濃厚電解液中でのリチウム金属の析出・溶解反応

○元木 千波矢[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1]、西川 聡[2] （1. 横浜国立大学、2. 帝人株式会社）

13:15 〜 13:30

[3J14(学生講演)] ATRP法を用いたポリマー被覆セパレータの開発と金属リチウム負極への適用

○山中 一輝[1]、松本 充博[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、今西 誠之[1] （1. 三重大学）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

有機無機ハイブリッドセパレータを用いた酸化銀二次電池の諸特性

○小川　賢[1]，原田弘子[2]，高澤康行[2]，中村　涼[2]，野上光造[2]
（公立諏訪東京理科大[1]，(株)日本触媒[2]）

The properties of Silver-Zinc secondary battery using the Organic/Inorganic Hybrid Separator
Satoshi Ogawa,[1] Hiroko Harada2, Yasuyuki Takazawa2 and Mitsuzo Nogami[2]
(Suwa University of Sicience,[1] Nippon Shokubai co., LTD.[2])

１．目的

情報通信端末の発展と共にウエアラブル機器の利用が急速に増えている。それらウエアラブル機器は、日常的に機能が使える必要があるため、充電して何度も使える二次電池が好ましい。このため、充放電サイクル性能に優れるリチウムイオン電池が用いられている。しかしながら、ボタン型電池のような小型の電池筐体では、18650 缶のような捲回構造が取れないため、電池サイズが出力可能電力に直結するようになる。そこで本研究では、酸化銀電池の二次電池化に着目した。非水系電解液を用いるリチウムイオン電池に比べ、アルカリ水溶液は１００倍程度のイオン伝導性があり、単位面積あたりの出力電力を大きくできると考えられる。また、水系電解液を用いることで故障時の安全性も高く、ウエアラブル機器用小型電源として適していると考える。ここでは、酸化銀電池を二次電池として駆動した際の諸特性について紹介する。

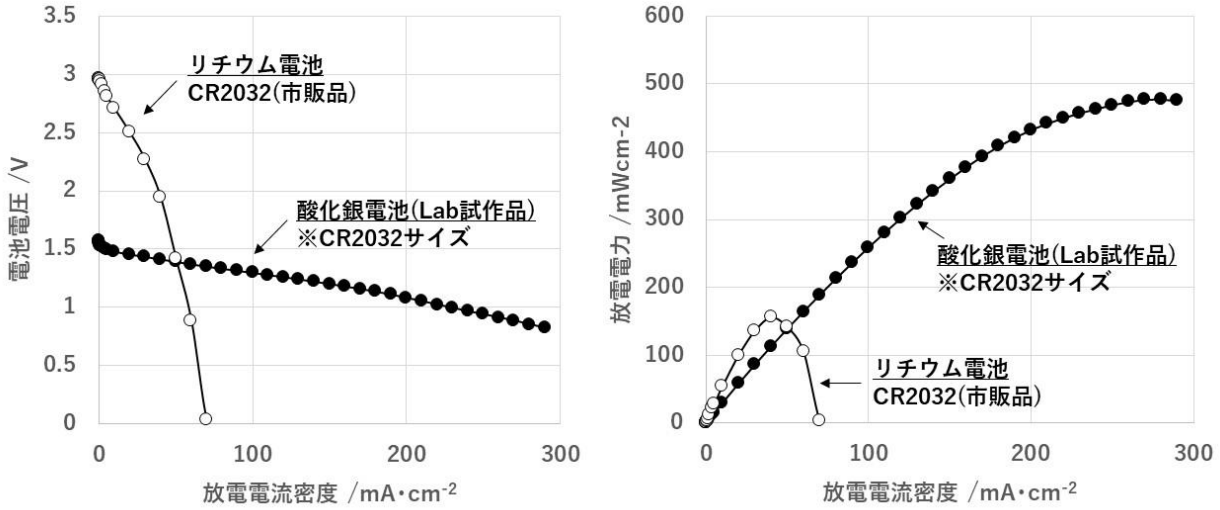
２．実験

酸化銀粉末と PTFE 樹脂を固形分比９：１の割合で混合し、Ni メッシュに圧延して酸化銀電極を作製した。負極は、亜鉛粉と SBR 樹脂を固形分比９：１の割合で混合した後、真鍮メッシュに塗布して作製した。二次電池として安定化させるためセパレータは２層構造とした。負極側は、亜鉛充電生成物からの短絡抑制として有機/無機複合セパレータ[1]を用い、正極側にセロハンセパレータを用いた。電池試験は、市販の電池と比較するために CR2032 型コインセルと、基礎性能を測定するための半密閉構造の単板セルを用いて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に試作した酸化銀電池と市販リチウム電池の出力性能の比較を示す。電池サイズはどちらも CR2032 型であるが、搭載容量は市販のリチウム電池が約 150mAh に対して、実験用のコインセルなため内部にバネ等を入れている関係で酸化銀電池は約 50mAh 程度である。結果を見ると開放電圧はリチウム電池の方が大きいが、大電流にまで対応できるのは酸化銀電池であった。(b)に示した放電電力のピーク値で比較すると、約３～４倍の出力が可能であることがわかった。講演では、この酸化銀電池について充放電サイクルを行った結果を交えて解説する。

(1) Satoshi Ogawa, Yasuyuki Takazawa, Hiroko Harada and Mitsuzo Nogami, *Electrochemistry*, **90(1)**, 017001(2022).
(2)



(a) 放電電流と電池電圧の関係　　(b) 放電電流と出力電力の関係

Fig. 1　リチウム一次電池と酸化銀電池の出力性能の比較

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

機能性セパレーターを用いた濃厚電解液中でのリチウム金属の析出・溶解反応

○元木 千波矢[1]，宇賀田 洋介[1]，藪内 直明[1]，西川 聡[2]（横浜国大[1]，帝人株式会社[2]）

Deposition and stripping of lithium metal in highly concentrated electrolyte using functional separator
Motoki Chihaya,[1] Yosuke Ugata,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] and Satoshi Nishikawa[2]
(Yokohama National Univ.[1] and Teijin Ltd.[2])

1．目的

アミド系のリチウム塩を用いた濃厚電解液は、リチウム金属負極の可逆性やサイクル性能を向上させることができるため注目されている。[1,2] しかし、従来のポリオレフィン微多孔膜は、高粘度の濃厚電解液に対する濡れ性が悪いことからセパレーターとして使用できないといった課題がある。そこで本研究では、濃厚電解液との親和性の高い極性官能基を有するメタ系アラミドを表面にコートしたポリオレフィン微多孔膜をセパレーターとして用いることで、濡れ性の問題が改善され、実用的な面積容量での（4 mA h cm^{-2}）リチウム金属の可逆的な析出・溶解が可能になることを見出したので報告する。

2．実験

$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)を dimethyl carbonate (DMC) に 1:1.1 のモル比で溶解させた濃厚電解液[3]を汎用ポリオレフィン微多孔膜とアラミド塗工セパレーターに滴下することで、セパレーターの濡れ性を評価した。セパレーターが Li の析出・溶解反応に及ぼす影響を調べるために、二極式電気化学セルを用いてクロノポテンショメトリーを行った。

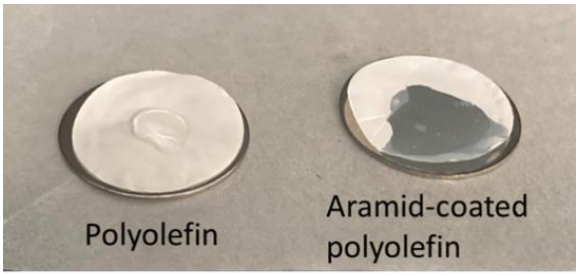


Fig. 1. A photograph of wettability of a polyolefin separator (left) and aramid-coated polyolefin separator (right) to highly concentrated electrolyte (LiFSA:DMC = 1:1.1 in a molar ratio).

3．結果および考察

Figure 1 にポリオレフィン微多孔膜とアラミド塗工セパレーターの濃厚電解液に対する濡れ性を評価した結果を示す。アラミド塗工セパレーターでは優れた濡れ性を示すことが確認された。これは極性官能基を有するメタ系アラミドが LiFSA/DMC 系濃厚電解液との親和性を高めているためであると考えられる。

電解液に LiFSA:DMC = 1:1.1、セパレーターにガラス繊維濾紙またはアラミド塗工セパレーターを用いた Li/Cu セルを組み立て、電流密度 0.35 mA cm^{-2} で 5 サイクルごとに Li の析出量を変えクロノポテンショメトリーを行った結果を Figure 2 に示す。一方、ガラス繊維濾紙を用いたセルでは、析出量を 1.4 mA h cm^{-2} まで増加させたところ、Li のデンドライト形成と内部短絡に起因する電圧降下が見られたのに対して、アラミド塗工セパレーターを用いたセルは Li の析出量を 4.2 mA h cm^{-2} まで増加させても安定した Li の溶解・析出挙動を示した。[4] これらの結果はアラミド塗工セパレーターの有するナノサイズの空孔と優れた濡れ性が Li デンドライトの形成を効果的に抑制していることを示している。当日はこれらの結果を元に、セパレーターが Li の析出・溶解挙動に与える影響について詳細に議論する。

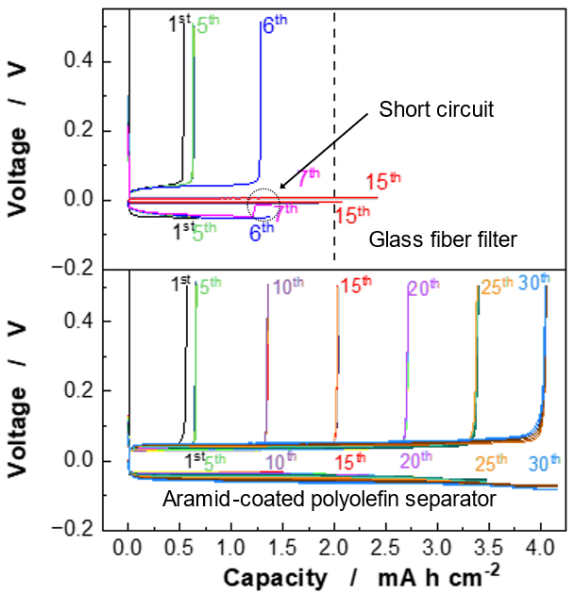


Fig. 2. Chronopotentiometric curves of Li deposition/stripping in Li/Cu cells with a glass fiber filter (top) and aramid-coated separator (bottom) measured at various areal Li deposition capacities. Current density was fixed at a rate of 0.35 mA cm^{-2}.

(1) J. Qian *et al*. *Nat. Commun.*, 2015, **6**, 6362.
(2) X. Ren *et al*. *Chem*, 2018, **4**, 1877-1892.
(3) J. Wang *et al*. *Nat. Commun.*, 2016, **7**, 12032.
(4) Y. Ugata, C. Motoki, S. Nishikawa, and N. Yabuuchi, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ATRP 法を用いたポリマー被覆セパレータの開発と金属リチウム負極への適用

○山中 一輝，松本 充博，田港 聡，森 大輔，今西 誠之（三重大学）

Development of Polymer Coated Separator using ATRP Method and Application to Metal Lithium Anode

Kazuki Yamanaka, Mitsuhiro Matsumoto, Sou Taminato, Daisuke Mori and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

１．目的

環境問題に対する意識が高まっている昨今、EV 用の高容量二次電池の開発が求められている。そこでリチウム金属を負極に用いた電池が注目されている。リチウム金属は理論容量が重量当たりでは 3860 mAh g^{-1}、体積当たりでは 2062 mAh cm^{-3} と非常に高く、酸化還元電位も標準水素電極に対して-3.045 V と最も低い。そのため、500 Wh kg^{-1} 以上の重量エネルギー密度が期待される Li-S 電池や Li-air 電池の負極材料として研究が行われている。しかし、従来セパレータを使用した場合、電解液との濡れ性の悪さによる反応の不均一性により、充電時にリチウムがデンドライトと呼ばれる不均一な形態で析出して容量劣化や短絡が起こること、またリチウム金属の高い反応性による電解液の分解などの副反応のため長期サイクル安定性に課題がある。そこで、セパレータをポリマーで被覆し反応の均一性を向上させる研究がされてきた(1)。しかし、セパレータにポリマーを直接塗布する手法では、充放電に伴う体積変化の影響でポリマーに割れや剥離が生じる問題があった。そこで本研究では、セパレータとポリマーが強固に結合する原子移動ラジカル重合（ATRP）法を用いてポリマーブラシセパレータを作製した。セパレータ表面状態や電気化学特性、電池特性を評価した。

２．実験

ポリマーブラシセパレータは ATRP 法を用いて作製した。まず、基材のポリプロピレン（PP）セパレータをポリドーパミン緩衝溶液に浸し、50 °C 大気中で攪拌し PP 表面に水酸基を導入した。次に Ar 雰囲気で満たしたグローブボックス中で 2-ブロモイソブチリルブロミド（BIBB）を付加し、開始点の固定化を行った。その後、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテルアクリラート(PEGMA)を水中で重合させた。作製したセパレータについて、SEM や FT-IR、水の接触角測定による表面状態観察、リチウム対称セルに使用した際の電気化学測定、サイクル試験後のリチウム金属の形態観察を行った。

３．結果および考察

SEM 画像から、作製したセパレータは PEGMA のグラフト率の増加に伴い表面の細孔は減少していった。FT-IR の結果から、PEGMA に由来する C=O 基の振動を観測し、セパレータに PEGMA が固定化されていることを確認した。接触角測定から、セパレータ表面は PEGMA で完全に覆われており電解液親和性が向上することが分かった。グラフト率 100%を超える高グラフト率のセパレータでは、電解液保持量は増加したが、グラフト率は導電率に関与しなかった。Fig. 1 に示したリチウム対称セルのサイクル試験結果より、PP セパレータを使用したセルは 1500 時間で短絡しているのに対し、PEGMA グラフトセパレータを使用したセルは 2000 時間後も安定した過電圧を示し、999 サイクルの充放電サイクルが可能であった。サイクル後の SEM 画像より、ポリマー被覆セパレータを使用したセルでは析出リチウムが丸みを帯びた形態に変化していることが確認できた。これはセパレータの電解液に対する濡れ性が良くなったこと、ポリマーブラシの三次元的構造に沿ったリチウムの溶解析出が起こり、反応が均一に起こったためだと考えられる。以上より、ポリマーの割れや剥離がなく物理的に安定で、リチウム金属に対しても安定なセパレータを開発することに成功した。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO） RISING2 と科学技術振興機構 ALCA SPRING の助成を受けて行われました。関係者各位に感謝いたします。

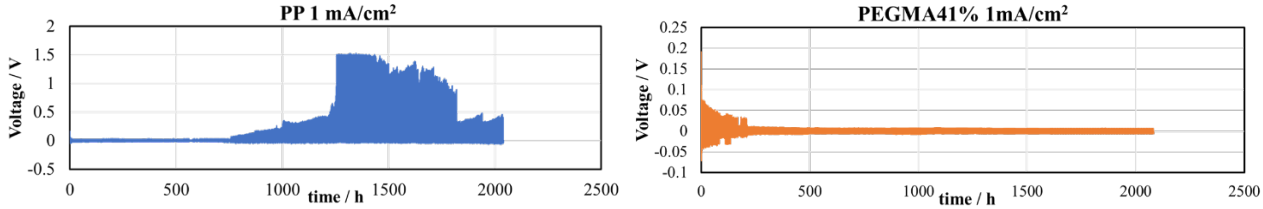


Fig. 1　電流密度 1.0 mA cm^{-2} におけるリチウム対称セルの溶解析出曲線
（左：PP セパレータ、右：PEGMA41%グラフトセパレータ）

(1)　W. Xu, Z. Wang, L. Shi, Y. Ma, S. Yuan, L. Sun, Y. Zhao, M. Zhang, J. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 7 (2015), pp. 20678-20686.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション20

座長:田港 聡(三重大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:45 〜 14:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J15(一般講演)] 多層構造を有する高空孔ポリイミドセパレータの物性と電気化学特性

〇生原 雅貴[1]、榎本 拓巳[1]、魚岸 広太[1]、福澤 武治[1]、吉田 憲博[1]、森 辰男[1]、新堀 雄麻[2]、金村 聖志[2]（1. 株式会社スリーダムアライアンス、2. 東京都立大学大学院）

13:45 〜 14:00

[3J16(一般講演)] 多層構造を有する高空孔ポリイミドセパレータを用いたリチウムイオン電池の特性

〇二村 智哉[1]、生原 雅貴[1]、榎本 拓巳[1]、永原 良樹[1]、森 辰男[1]（1. 株式会社スリーダムアライアンス）

14:00 〜 14:15

[3J17(一般講演)] 高空孔ポリイミドセパレータによる Li金属二次電池の寿命・信頼性向上および大型二次電池への取り組み

〇津田 遼平[1]、佐藤 一也[1]、小島 直樹[1]、成岡 慶紀[1]（1. 株式会社スリーダムアライアンス）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

多層構造を有する高空孔ポリイミドセパレータの物性と電気化学特性

○生原 雅貴[1]，榎本 拓巳[1]，魚岸 広太[1]，福澤 武治[1]，吉田 憲博[1]，森 辰男[1]，新堀 雄麻[2]，金村 聖志[2]
（株式会社スリーダムアライアンス[1]，東京都立大院[2]）

Physical and Electrochemical Characterization of Multilayer Structure High Porosity Polyimide Separator
Masaki Haibara,[1] Takumi Enomoto,[1] Kota Uogishi,[1] Takeharu Fukuzawa,[1] Norihiro Yoshida,[1] Tatsuo Mori,[1] Yuma Shimbori[2] and Kiyoshi Kanamura[2] (3DOM Alliance Inc.,[1] Tokyo metropolitan Univ.[2])

１．目的

リチウム二次電池用セパレータは高耐熱性や膜強度などの安全性や信頼性に関わる機能に加えて、電池性能を損なわないようにセパレータを介した電解質の抵抗が小さいことが望まれている。また、低温下での充電、あるいは急速充電を繰り返すと負極上に Li 金属が、Li デンドライトと呼ばれる針状状態で局所析出して、内部短絡することが知られている。このような Li デンドライトを抑えるために三次元規則配列多孔構造ポリイミド(以下 3DOM PI)セパレータが提案されている[1]。しかし、3DOM PI セパレータは高空孔率のため膜強度が劣り、電池を量産する際に課題がある。一方、ポリオレフィン系セパレータは膜強度に優れるが、低空孔率のためイオン伝導率に劣る。そこで、本研究ではセパレータの構造を多層化することによって、膜強度と電気化学特性を両立させるセパレータを開発したので報告する。

２．実験

セパレータの電気化学特性としてイオン伝導率測定を行った。測定には二極式パウチセルを用いて二端子交流インピーダンス法により行った。試験サンプルはポリオレフィン系セパレータ、単層低空孔 PI セパレータ、単層高空孔 PI セパレータ、3 層 PI セパレータ(高空孔層/低空孔層/高空孔層)を用い、電解液は 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / EC:DEC (= 1 : 1 v/v)を用いた。

３．結果および考察

Table 1. に各セパレータの空孔率を示す。3 層 PI セパレータは空孔率 65%であり、単層高空孔 PI セパレータ の空孔率 74%に比べると、若干低空孔率であるが、ポリオレフィン系セパレータと比べると高い。

Table 1. Porosity of each separator.

	Polyolefin-type separator	Single layer PI (low porosity)	Single layer PI (high porosity)	Triple layer PI [ΞDOM X-SEPA]
Porosity (%)	43	57	74	65

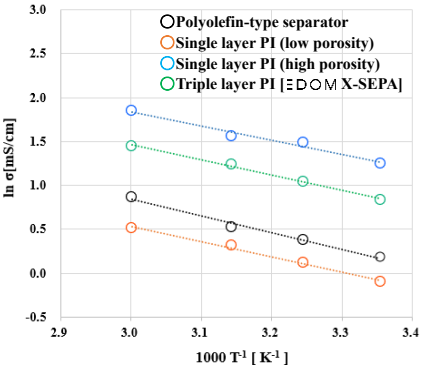


Fig. 1. Arrhenius plots of each separator.

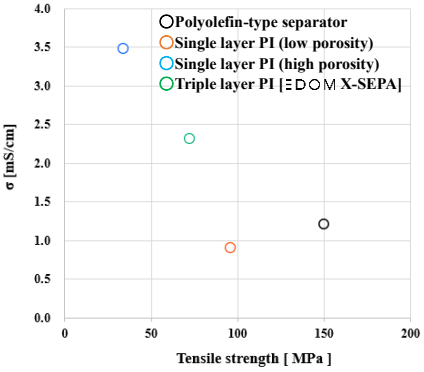


Fig. 2. The relationship between ionic conductivity at 25 ºC and tensile strength of each separator.

また、Fig. 1. に電解液を含浸させた各セパレータのイオン伝導率のアレニウスプロットを示す。各グラフの傾きに大きな差はなく、セパレータと電解液の相互作用による影響はないことが示唆される。また、イオン伝導率は単層高空孔 PI セパレータが最も高く、次いで 3 層 PI セパレータが高い。これは空孔率の高さが大きく影響していると考えられる。また、3 層 PI セパレータのイオン伝導率は単層低空孔 PI セパレータに比べて高い傾向を示している。これは空孔率の高さだけでなく、低空孔層を高空孔層で挟んだ構造の方が、多くのイオン伝導経路が確保できるためと考えられる。

Fig. 2. に各セパレータのイオン伝導率と引張強度の関係を示す。多層化することによりイオン伝導率を高くしつつ、引張強度の高いセパレータであることを確認した。

当日は種々の多層構造セパレータの物性とイオン伝導率について報告する。

(1) Y. Shimizu, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A754 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多層構造を有する高空孔ポリイミドセパレータを用いたリチウムイオン電池の特性評価

○二村　智哉[1]，生原 雅貴，榎本　拓巳，永原 良樹，森　辰男（株式会社スリーダムアライアンス）

Characterization of Lithium Ion Battery Using High Porosity Polyimide Separator with Multilayer Structure

Tomoya Futamura, Masaki Haibara, Takumi Enomoto, Yoshiki Nagahara and Tatsuo Mori (3DOM Alliance Inc.)

1．目的

3DOM PI はその構造の特性上、高い空孔均一性と透過性を有していることから、リチウムイオン電池用セパレータとして用いた場合に、円滑な Li イオン輸送が必要となる高電流密度での使用下で、特に優れた性能を発揮することが期待される。

一方で 3DOM PI は空孔率と膜強度のトレードオフが課題であった。本研究では、これらを両立させるため異なる空孔率から成る 2 層 PI セパレータを作製し、電池特性への効果検証を行った。

2．実験

単層 PI セパレータと 2 層 PI セパレータを、平均の空孔率が等しくなるように作製した。またリファレンスとして、ポリオレフィン系セパレータを用意した。これらのセパレータと、正極に NMC 系、負極に黒鉛、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC+EMC+DMC を用いてパウチセルを作製した。電池充電時において、負極近傍のセパレータ部のイオン伝導を均一にすることで、Li 電析の発生を抑制することが期待されるため、2 層 PI セパレータは高空孔率層を負極側に対向させる構成とした。

電池評価は、Li 電析による劣化抑制効果に着目し、25 ℃、5 C CC-CV 充電、1 C CC 放電、カットオフ電圧 4.2 V – 2.8 V の条件で充放電サイクル特性を評価した。

3．結果および考察

Fig.1(a)に 1 サイクル目の充放電曲線を示す。サイクル初期は高い充電レートであっても、充電容量の 2/3 は CC 領域が占めた。PI セパレータはポリオレフィン系セパレータに比べてセパレータを介した電解質抵抗が低いため、5 C 充電時の過電圧も低減されたが、その差は僅かであり、CC 充電容量にも大きな差異は見られなかった。

Fig.1(b)にサイクル試験中の放電容量維持率を示す。放電容量維持率は、30 サイクルまでに急激な低下が見られたが、30 サイクル～200 サイクルの領域において、用いるセパレータによる容量維持率推移に差異が生じた。図中、矢印で示すポイントは 500 サイクル後に 0.2C で充放電した際の回復容量を示している。異なるセパレータ間で回復容量に差が見られていることから、上記の維持率低下の差は抵抗上昇起因ではなく、可動 Li イオン減少量の差であることが示唆される。

このことから PI セパレータはポリオレフィン系セパレータに比べ、Li 電析の発生が低減されていることが推測される。そして、PI セパレータは単層と 2 層とで違いが見られないことから、高強度の 2 層構造としても単層構造と同等の充放電可逆性を有していることが示された。

よって、今回の結果から、PI セパレータはポリオレフィン系セパレータに比べ急速充電に適したセパレータであり、サイクル寿命性能が延伸する効果が確認された。

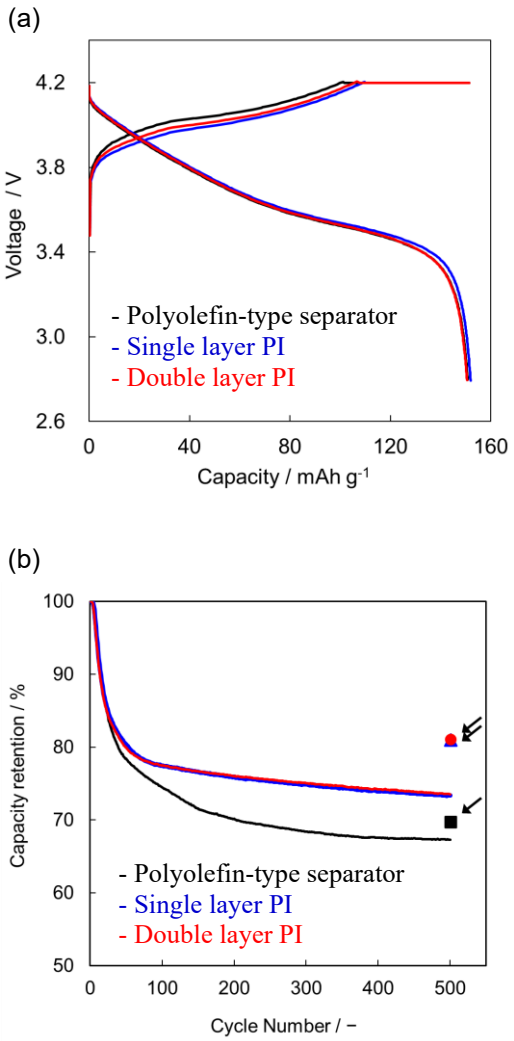


Fig. 1 (a) Initial charge-discharge profile and (b) cycle life performance (5 C/1 C-rate, 25 °C) of NMC/Graphite cells with various separators.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高空孔ポリイミドセパレータによる Li 金属二次電池の寿命・信頼性向上および大型二次電池への取り組み

○津田遼平，佐藤一也，小島直樹，成岡慶紀（株式会社スリーダムアライアンス）

Development of Long Life and Reliable Lithium Metal Batteries Enabled by a High Porosity Polyimide Separator, and Approach to their Higher Capacity

Ryohei Tsuda, Kazuya Sato, Naoki Kojima, Yoshinori Naruoka (3DOM Alliance Inc.)

１．目的

効率的なエネルギー貯蔵や移動体の電動化、ポータブル機器のさらなる消費電力増大に向け、現在普及しているリチウムイオン二次電池の性能限界を超えた二次電池が求められる．リチウム(Li)金属はその高い比容量と卑な酸化還元電位から、これを負極に用いた Li 金属二次電池は原理的に高いエネルギー密度を備える．しかし、Li 金属二次電池の使用で不均一な Li デンドライト析出が生じた場合、正負極の短絡や Li 金属と電解質との反応によって、電池寿命や信頼性の低下が懸念される．これまでに、三次元規則配列多孔構造を有するポリイミドセパレータを用いることで、Li 析出の均一性が改善することが報告されている [1]．本研究では、高空孔ポリイミドセパレータの Li 金属二次電池への導入検討として、Li 析出溶解挙動や充放電サイクル特性などの電池特性への影響を調査した．また、それを適用した数 Ah 級セルを作製し充放電特性等を確認した．

２．実験

高空孔ポリイミドセパレータまたはポリオレフィン系セパレータを Li 金属箔で挟み、電解液に lithium bis(fluorosulfonyl)imide (Li[FSI])/1-ethyl-3-methyl imidazolium bis-(fluorosulfonyl)imide ([EMI][FSI]) = 1/1 (molar ratio)を用いた 2 極式の電気化学セルを作製した．Li 析出電荷量 0.5 mA h cm^{-2}、電流密度 0.1 mA cm^{-2} で Li を析出させた後、セルから取り出し、析出した Li の形状を SEM で観察した．正極に Ni-rich リチウム複合酸化物を含む合剤電極、負極に Li 金属箔、セパレータに高空孔ポリイミドセパレータ、電解液に Li[FSI]/[EMI][FSI] = 1/1 (molar ratio)を使用し、40 mA h の小型パウチセルを作製した．充電条件は CCCV 充電、上限電圧 4.3 V、充電レート 0.2 C、カットオフ電流 0.02 C とし、放電条件は CC 放電、放電レート 0.2 C、カットオフ電圧 2.8 V とし、充放電サイクル特性を評価した．

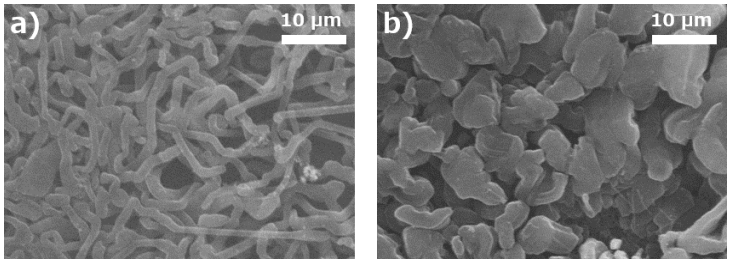


Fig. 1　Top view of Li deposits by using a) polyolefin-type separator cell, b) high porosity polyimide separator cell.

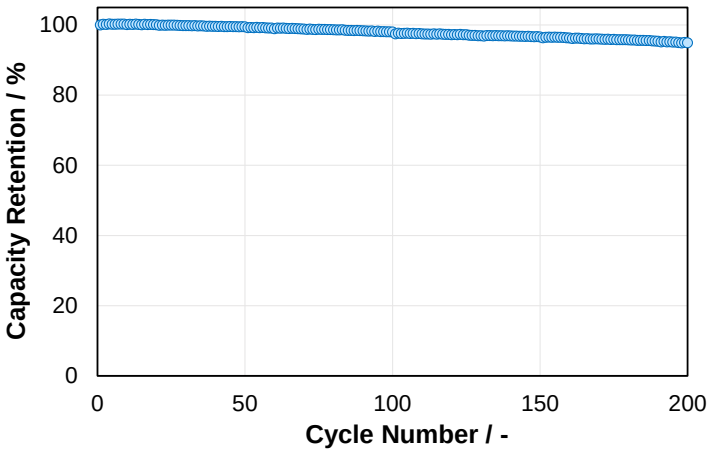


Fig. 2　Capacity Retention of the lithium metal battery test cell that comprise the high porosity polyimide separator.

３．結果および考察

Fig. 1 に、Li 箔上に析出した Li 析出物の SEM 像を示す．高空孔ポリイミドセパレータを用いた場合の方が、Li 析出物は粗大な形状であったことから、本系においてもポリオレフィン系セパレータを用いた場合と比べ、より均一な Li イオン輸送が実現していると考える．Fig. 2 に、高空孔ポリイミドセパレータを用いたセルの充放電サイクル特性を示す．200 サイクル後の容量維持率 95%と、充放電可逆性に優れた寿命性能を示した．

(1) Y. Shimizu, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A754 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション21

座長:稲本 純一(兵庫県立大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 14:45 〜 15:30 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J18(一般講演)] アミド系イオン液体電解質を用いたデュアルカーボン電池の開発

○山本 貴之[1]、二階堂 貴文[1]、小林 大展[1]、ヤダヴ アリシャ[1]、野平 俊之[1]（1. 京都大学）

14:45 〜 15:00

[3J19(一般講演)] トリフェニルアミン部位を有するテトラチアフルバレン誘導体のセル内重合と重合物のアニオン挿入型有機正極としての特性評価

○佐野 光[1]、吉村 彩[2]、張 磊[3]、海老澤 春希[3]、清川 剛志[3]、藤田 浩一[3]、御崎 洋二[2,4]、八尾 勝[1]（1. 産総研、2. 愛媛大院理工、3. 株式会社ソミックマネージメントホールディングス、4. 愛媛大ＲＵ：Ｅ－ＵＳＥ）

15:00 〜 15:15

[3J20(大会学生会員講演)] Ordered nanoporous membrane probing nanoconfined effects on non-Faradic and Faradic processes

○Liu Hongyu[1]、Pan Zheng-Ze[2]、Yu Wei[2]、Shen Zhaohan[1]、Nishihara Hirotomo[1,2]（1. 東北大学 IMRAM、2. 東北大学 AIMR）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

アミド系イオン液体電解質を用いたデュアルカーボン電池の開発

○山本貴之，二階堂貴文，小林大展，ヤダヴ アリシャ，野平俊之（京都大学）

Development of dual-carbon batteries using amide-based ionic liquid electrolytes

Takayuki Yamamoto, Takafumi Nikaido, Hironobu Kobayashi, Alisha Yadav, Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

１．目的

デュアルカーボン電池は，正負極ともに活物質としてグラファイトなどの炭素材料を用いた電池であり，構成がシンプルかつ高起電力を実現できる可能性がある[1–3]．その一方で，正極が高電位で作動することから，電解液自体の酸化耐性ならびに集電体に用いているアルミニウムの耐食性を考慮する必要がある．また，デュアルカーボン電池は，一般的なロッキングチェア型電池と異なり，充電中に負極でカチオン，正極でアニオンが消費されるため，電極／電解液界面においてイオンの枯渇が起きやすく，イオンを高濃度に含む電解液が必要である．そこで，我々はデュアルカーボン電池用電解液としてイオン液体に注目した．イオン液体は，カチオンとアニオンのみで構成される液体であり，デュアルカーボン電池では電解液であると同時に電解質として機能する．これまでに我々は，アルカリ金属カチオン(Li^+, Na^+, K^+)を含有するアミド系イオン液体中において，炭素負極が良好に動作することを報告してきた[4,5]．本研究では，アミド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調べるとともに，デュアルカーボン電池の構築を試みた．

２．実験

電解質には，M[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]もしくは M[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA]イオン液体 (M = Li, Na, K; FSA = bis(fluorosulfonyl)amide; FTA = (fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide; C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propyl pyrrolidinium, C_4C_1pyrr = *N*-butyl-*N*-methylpyrrolidinium)を用いた．グラファイト正極の充放電挙動は，電解質に対応するアルカリ金属を対極として用いた二電極式コインセルを構築して評価した．また，アルカリ金属を対極・参照極として用いた三電極式セルでの評価も実施し，適宜フェロセン基準で電位較正を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に，M[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA] (M = Li, Na, K)を電解質として用いた三電極式セルにおけるグラファイト正極の初回充放電曲線を示す．充電過程では，いずれの電解質を用いた場合も類似した曲線を示し，130 mAh $(g\text{-}C)^{-1}$ 前後の充電容量を発現した．複数の電位プラトー領域が確認され，充電後のグラファイト電極に対する *ex-situ* XRD 分析の結果，stage 1 の FTA-GIC に由来する回折パターンが検出された．得られた容量も考慮すると，1.9 V (vs. Fc^+/Fc)付近の特徴的な電位プラトーは，stage 2 と stage 1 の二相共存状態に対応すると考えられる．また，FTA-GIC の形成電位は，アルカリ金属の種類に依存しないことも分かった．

放電過程では，いずれの電解質においても充電時に対応する電位プラトーが確認された．ただし，その分極の大きさは電解質に含まれるアルカリ金属イオンの種類によって異なり，M = Li, Na, K の電解質における初回放電容量は，それぞれ 99, 90, 94 mAh $(g\text{-}C)^{-1}$ であった．当日は，FSA 系電解質での充放電試験や graphite/graphite フルセル試験の結果についても発表する予定である．

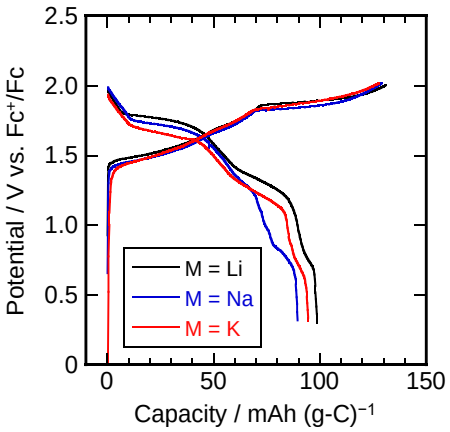


Fig. 1. Initial charge–discharge curves of graphite positive electrodes in M[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA] (M = Li, Na, K) ionic liquid electrolytes at 298 K. Current density: 20 mA $(g\text{-}C)^{-1}$.

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] J. A. Seel, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 892.
[2] T. Fukutsuka, F. Yamane, K. Miyazaki, T. Abe, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2016) A499.
[3] K. Beltrop, P. Meister, S. Klein, A. Heckmann, M. Grünebaum, H.-D. Wiemhöfer, M. Winter, T. Placke, *Electrochim. Acta*, **209** (2016) 44.
[4] T. Yamamoto, T. Yamaguchi, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, *Electrochemistry*, **85** (2017) 391.
[5] T. Yamamoto, A. Yadav, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **169** (2022) 050507.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

トリフェニルアミン部位を有するテトラチアフルバレン誘導体のセル内重合と重合物のアニオン挿入型有機正極としての特性評価

○佐野光[1]，吉村彩[2]，張磊[3]，海老澤春希[3]，清川剛志[3]，藤田浩一[3]，御崎洋二[2,4]，八尾勝[1]
（産総研[1]，愛媛大院理工[2]，株式会社ソミックマネージメントホールディングス[3]，愛媛大ＲＵ：Ｅ－ＵＳＥ[4]）

In-cell polymerization of tetrathiafulvalene derivatives with triphenylamine moieties and characterization of the polymerized compound as an anion-insertion type organic cathode material
Hikaru Sano,[1] Aya Yoshimura,[2] Zhang Lei,[3] Haruki Ebisawa,[3] Takeshi Kiyokawa,[3] Koichi Fujita,[3] Yohji Misaki[2,4] and Masaru Yao[1]
(AIST,[1] Grad. Sch. Sci. Eng., Ehime Univ.,[2] SOMIC MANAGEMENT HOLDINGS INC.,[3] RU:E-USE, Ehime Univ.[4])

１．目的

有機正極はレアメタルを含まず，元素戦略的な点，環境負荷の点で，一般の無機正極に勝る．我々は高サイクル特性，高エネルギー密度の両立を指向した有機正極活物質の開発の観点から，酸化還元活性を有するテトラチアフルバレン（TTF）に，重合特性と酸化還元活性の両方を有すると考えらえるトリフェニルアミン（TPA）を合わせた分子（TTF-4TPA, Fig. 1）に着目している．(1) 本研究では，TTF-4TPA 単量体をセル内で電気化学的に反応させて得られた重合体の，活物質としての特性を評価することを目的とした．また TPA 部位が狙い通りに作用しているかどうかを考察するために，TPA を原料分子として用いた電極も作製し，電気化学的挙動を調べた．

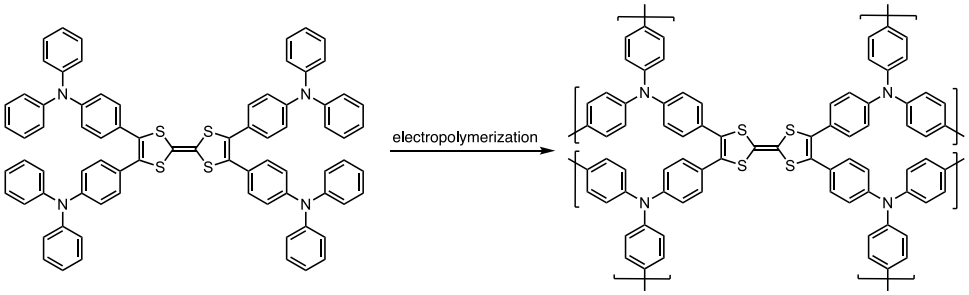


Fig. 1. (left) Chemical formula of TTF-4TPA before electropolymerization and (right) assumed chemical formula of the electropolymerized compound.

２．実験

活物質として TPA，TTF-4TPA を用いた．活物質と導電助剤（アセチレンブラック）と結着材（ポリテトラフルオロエチレン）を重量比 1:8:1 で混合したものを SUS メッシュに圧着して電極を作製し，それぞれ TPA 電極，TTF-4TPA 電極とした．作用極に作製した電極，対極に金属 Li または金属 Na，電解液に濃度 1 M の $LiPF_6$ または $NaPF_6$ を溶解した EC，DMC の共溶媒(1:1wt)を用いて，2極式のコインセルを作製した．充放電条件は温度 30℃，充放電範囲 2.5 – 4.3 V，充電電流密度 40 mA/g，放電電流密度 100 mA/g とした．

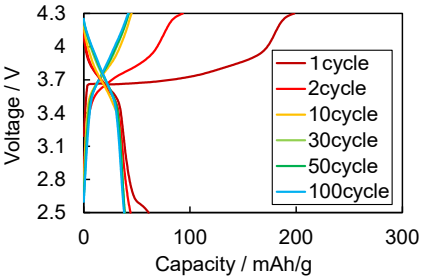


Fig. 2. Charge/discharge curves of the TPA electrode.

３．結果および考察

Fig. 2 に TPA 電極の充放電曲線を示す．初回充電容量は 200 mAh/g であり，その後 50 mAh/g 程度の充放電容量に漸近した．この分子の理論可逆容量は 111 mAh/g であり，全ての分子が充電時に電解重合すると想定した場合はここに不可逆充電容量として 328 mAh/g が加わる．想定した容量と実際の容量の差から，利用率が半分程度で重合および充放電が進行したと考えられる．TPA 分子が重合特性と酸化還元活性の両方を有することを確認できた．

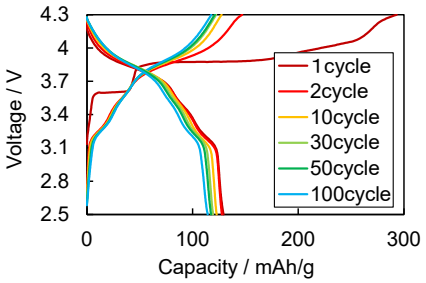


Fig. 3. Charge/discharge curves of the TTF-4TPA electrode.

Fig. 3 には TTF-4TPA 電極の充放電曲線を示す．初回充電の容量は約 300 mAh/g で，その後は 120 mAh/g 程度の充放電容量で安定化している．この分子の理論可逆容量は 137 mAh/g であり，重合に伴う不可逆容量を加味した容量は 319 mAh/g となる．想定した容量と観測された容量がほぼ一致していることから，推定通りの重合と充放電が起きていると考えられる．また，既報の低分子活物質は、サイクル特性に優れないものが多いが，この電極はサイクル特性に優れていた．これは重合によって分子量がある程度大きくなったことにより、溶出が抑制されていることを示唆している．当日は Na 電解液系の結果についても述べる．

(1) A. Yoshimura, M. Yao, Y. Misaki, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 35978–35984 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ordered nanoporous membrane probing nanoconfined effects on non-Faradic and Faradic processes

Hongyu Liu,[1] Zheng-Ze Pan,[2] Wei Yu,[2] Zhaohan Shen,[1] Hirotomo Nishihara[1,2] (IMRAM, Tohoku Univ.,[1] AIMR, Tohoku Univ.[2])

1. Purpose

Ordered nanoporous carbon materials have been widely used in various electrochemical systems. However, most nanoporous carbon materials are in powder form and typically require a filming process where binder polymers and conductive additives are mixed[1]. This process inevitably generates inter-particle voids and inter-particle resistances, and humpers the examination of a clear relationship between pore structure and electrochemical behaviors. To overcome the fatal problem of powdery materials, conductive ordered porous films have been developed[2]. However, the limited range of pore dimensions significantly restricts the applicable fields. This work aims the development of a self-standing model nanoporous carbon whose pore dimensions can be flexibly controlled in a wide range for various electrochemical processes.

2. Experimental

Al substrates were polished in a mixed solution ($HClO_4$, C_2H_5OH and H_2O) under 20 V for 10 min. Next, anodic aluminum oxide (AAO) porous membranes were prepared in different electrolytes (H_2SO_4, $H_2C_2O_4$ and H_3PO_4) by a two-step anodic oxidation process at –5 to 15 °C with applying anodization voltage of 25 to 160 V. Then, the stepped voltage drop method and subsequent H_3PO_4 etching were utilized to remove the insulative barrier layer between AAO and Al to make the AAO direct contact with the Al substrate (AAO_Al). Finally, carbon coated AAO_Al (C/AAO_Al) was obtained via chemical vapor deposition (CVD) using C_2H_2 at 600 °C for 1 h with a heating rate of 10 °C min^{-1}.

3. Results and discussion

In the schematic and digital photo (**Fig. 1a and b**), the obtained C/AAO_Al is made of an upper C/AAO membrane and bottom Al substrate and shows a large centimeter-scale processibility. Specifically, C/AAO membrane is featured with a uniform meso/macropores array and pore dimensions (length and diameter) of pore structure (**Fig. 1c-e**). The carbon layer deposited inside meso/macropores thus formed the giant carbon nanotubes (gCNTs) with uniform orientation displayed in **Fig. 1f**. Thanks to the Al substrate, C/AAO_Al shows a self-standing property and sufficient robustness. The connection of C/AAO and Al allows the effective transportation of electrons and C/AAO_Al can be directly used as an electrode. Furthermore, temperature-programmed desorption analysis is carried out to depict an atomic structure. Carbon layers are comprised of multilayers of graphene. Within each layer, there are numerous small graphene domains with an average size of around 3 nm. (**Fig. 1g**). On the one hand, it enables the exploration of the conductivity-structure relation of low-crystalline nanoporous carbon materials. On the other hand, it is possible to directly utilize C/AAO_Al as electrodes to clarify the fundamental issues during the electrochemical processes. As a demonstration, in the electronic double-layer capacitor system, faster ions diffusion and electrochemical response were exhibited in the C/AAO_Al with shorter pore lengths or larger pore diameters (**Fig. 1h**). For the lithium-oxygen battery, with the decrease of the pore size, the shape of the discharge products (Li_2O_2) tends to be a thin film, and the structure changes from high crystallization to low crystallization, which further lowers the recharge overpotential of (**Fig. 1i**).

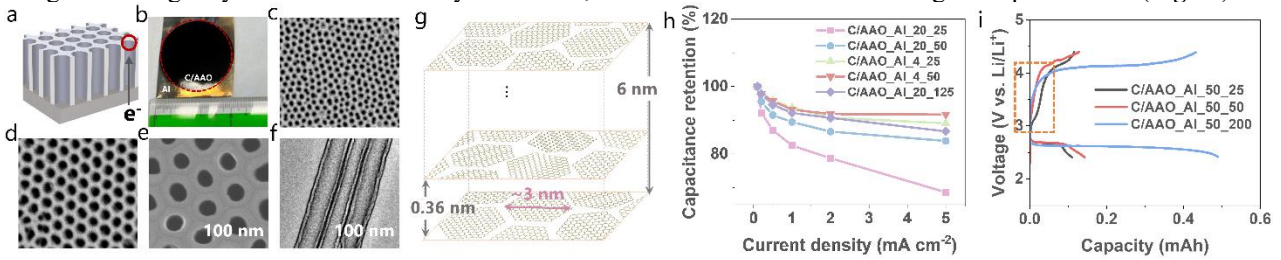


Fig. 1 (a) The schematic of C/AAO_Al. (b) The optical image of C/AAO_Al. (c-e) The top SEM images of C/AAO_Al prepared in (c) H_2SO_4, (b) $H_2C_2O_4$ and (c) H_3PO_4 electrolytes. (f) TEM images of gCNTs liberated from the C/AAO_Al shown in c. (g) The atomistic structure model of gCNTs walls. (h) The capacitance retention versus current density of the C/AAO_Al electrodes. (i) Galvanostatic discharge profiles of Li–O_2 batteries with three C/AAO_Al electrodes. The name of the above C/AAO_Al can be summarized as C/AAO_Al _x-y, where x is pore length and y is pore diameter.

(1) C. Jo, Y. Park, J. Jeong, K. T. Lee, J. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 11748 (2015).
(2) H. Nishihara, T. Kwon, Y. Fukura, W. Nakayama, Y. Hoshikawa, S. Iwamura, N. Nishiyama, T. Itoh, T. Kyotani, *Chem. Mater.* **23**, 3144 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3会場 | S8.電池の新しい展開

セッション22

座長:山本 貴之(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 15:30 ～ 16:15 S8-3 (1号館131教室132教室)

主催：電池技術委員会

[3J21(一般講演)] グラフェンライクグラファイトの種々の電解液中でのデュアルイオン電池正極特性

宮本 樹[1]、稲本 純一[1]、○松尾 吉晃[1]、田村 宜之[2] （1. 兵庫県立大学、2. エナジーウィズ株式会社）

15:30 ～ 15:45

[3J22(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アニオン挿入脱離反応の速度論的解析

○稲本 純一[1]、榎 翔也[1]、松尾 吉晃[1] （1. 兵庫県立大学大学院）

15:45 ～ 16:00

[3J23(一般講演)] Surface coating layer for prevent self-discharge of aqueous dual-ion battery

○楊 登堯[1]、Song Jun Tae[1]、渡邊 源規[1]、高垣 敦[1]、石原 達己[1] （1. 九州大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

グラフェンライクグラファイトの種々の電解液中でのデュアルイオン電池正極特性

宮本樹[1]，稲本純一[1]，○松尾吉晃[1]，田村宜之[2]（兵庫県立大・工[1]，エナジーウィズ[2]）

Electrochemical Behavior of Graphene-like Graphite as a Cathode of Dual Ion Battery in Various Electrolyte Solutions

Tatsuki Miyamoto,[1] Junichi Inamoto,[1] Yoshiaki Matsuo[1] and Noriyuki Tamura[2] (Univ. Hyogo,[1] Energywith Co.Ltd.[2])

１．目的

近年、正・負極に異なるイオンを挿入脱離させることによって作動するデュアルイオン電池が注目されている。我々は酸素とナノ孔が導入されたグラフェンが積層した構造のグラフェンライクグラファイト（以下、GLG と略）が、正極活物質として通常用いられる黒鉛よりも低い電位でのアニオンの挿入が可能で高容量を示す材料であることを報告してきた[1,2]。本研究では、電解液が GLG の電気化学特性へ及ぼす影響について検討したので報告する。

２．実験

GLG は、天然黒鉛粉末を Brodie 法によって酸化して得た酸化黒鉛を真空下 700 ℃で加熱することによって合成した。得られた GLG を PTFE およびアセチレンブラックと 8:1:1 で混合して Al メッシュ上に圧着したものを作用極、金属 Li を参照極および対極とした三極式セルを構築し、1、3M $LiPF_6$-エチルメチルカーボネート（EMC）、1M $LiPF_6$-エチレンカーボネート+ジメチルカーボネート（EC+DMC、1:1）、3、5 M $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)-EMC、3M $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)-EMC、1M $LiClO_4$-プロピレンカーボネート(PC)中、15 mA g^{-1} の定電流法によって 4.8-2.0 V vs Li^+/Li の範囲で充放電測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に様々な電解液中での GLG の 1 サイクル目の充放電曲線を示す。EMC 中では、これまでに黒鉛で報告されているのと同様に[3]、塩濃度が高くなると充電時のプラトーが低電位側に見られるようになり、充電容量が大きくなった。放電時にはいずれも 4.5 V 付近からなだらかに電位が低下して約 3 V で傾きが変化したが、3 V 以下での傾きは高濃度の電解液中ほど緩やかだった。このため 5 M LiFSA-EMC 中での放電容量が最も大きく 180 mAh g^{-1} に達し、この値は溶媒を含まないイオン液体中での値に近かった[4]。一方、3 M の塩を含む EMC 系電解液のうち、LiTFSA を含むものでは充電時の平坦部がほとんど見られず容量が非常に小さかったが、これは、黒鉛で報告されている傾向とは異なるものであった[5]。電流密度を下げて充放電を行ったところ、充電時の平坦部が 1M $LiPF_6$-EMC 中の場合とほぼ同様の電位に見られるようになり、放電電位は幾分低いものの容量もほぼ同じとなった。1 M の $LiPF_6$ を含む電解液中で溶媒による違いがほとんど見られないことも考えると、アニオン種が充放電特性に大きな影響を及ぼしていることが示唆され、Fig. 1 の結果から $TFSA^- < ClO_4^- << PF_6^- \leq FSA^-$ の順に挿入・脱離がしやすいものと考えられた。挿入・脱離しやすいイオンを高濃度に含む電解液中で充放電することで、充電電位が低くなり充電深度を上げることができ、その結果低電位での放電容量を増加させることができるものと考えられた。

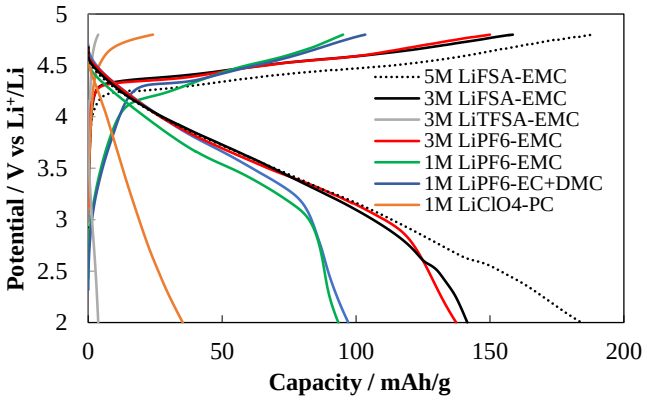


Fig.1 Charge-discharge curves of GLG in various electrolyte solutions.

４．参考文献

(1) J. Inamoto, et al, *J. Electrochem. Soc*., **168**, 010528 (2021).
(2) Y. Matsuo, et al, *ChemSusChem*, e202201127 (2022).
(3) A. Heckmann, et al, *Electrochim. Acta*, **260**, 514-525 (2018).
(4) 吉江ら、*第 62 回電池討論会*、3A13 (2021).
(5) K. Beltrop, et al, *Electrochim. Acta*, **209**, 44-55 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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 アニオン挿入脱離反応の速度論的解析

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

Kinetic Analysis of Anion-Intercalation Reaction of Graphene-like Graphite Using Electrochemical Impedance Spectroscopy

Junichi Inamoto,[1] Shoya Enoki,[1] and Yoshiaki Matsuo[1] (University of Hyogo[1])

1．目的

正極反応に炭素材料へのアニオン挿入脱離を利用するデュアルイオン電池は、従来から正極活物質として用いられる黒鉛のアニオン挿入容量が小さいことが課題であった。我々は内部に含酸素官能基を持ち黒鉛よりも大きな層間距離を有するグラフェンライクグラファイト（GLG）が、黒鉛よりも低電位からアニオン挿入が進行し、より大きな容量を示すことを報告している[1,2]。これらの GLG の特徴的な物性は、このような平衡論的な電気化学特性だけでなく、速度論的特性にも大きな影響を与える可能性がある。正極／電解液界面でのアニオン移動反応はアニオンの脱溶媒和エネルギーが小さいためリチウムイオンなどのカチオン移動と比較して小さな活性化エネルギーを示すことが報告されており、このことから界面アニオン移動のポテンシャル障壁はホスト材料側の物性の違いに影響を受けやすい可能性がある[3]。そこで本研究では異なる物性をもつ種々の GLG 薄膜を作製し、これをモデル電極として電気化学インピーダンス（EIS）法により界面 PF_6^- 移動の活性化エネルギーを評価し、これらに影響を与える GLG の物性因子を調べた。

2．実験

黒鉛を Brodie 法で 3 回酸化した酸化黒鉛を希アンモニア水に分散させ、基板に塗布し乾燥後、真空下 300～700 °C で 2 回熱処理し種々の GLG 薄膜(以下、試料名末尾に熱処理温度を付記)を得た[4]。各サンプルの層間距離を X 線回折測定、含酸素量を燃焼法による元素分析で評価した。作用極に各 GLG 薄膜、参照極と対極に Li 金属、電解液に 3 mol dm^{-3} $LiPF_6$/炭酸エチルメチルを用いた 3 極式セルを構築し、30 – 10 °C 間を 5 °C 毎で EIS 測定(100 kHz ~ 10 mHz, ±10 mV)を行い、電荷移動抵抗および拡散抵抗の温度依存性から界面 PF_6^- 移動の活性化エネルギー E_a をそれぞれ評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 に各 GLG の層間距離 d_i と酸素含有量の関係を示す。酸素含有量の増加に伴い d_i は線形的に増加することが明らかとなった。Figs. 2 & 3 に各試料の E_a の含酸素量依存性および d_i 依存性を示す。d_i が 0.35 nm 以下の領域ではその増加に伴い E_a は大きく上昇した。特に酸素を含み d_i が黒鉛と同程度の GLG700 は黒鉛よりも大きな E_a を示したことから、この領域では含酸素官能基が E_a に対して支配的な影響を与えており、これらが静電反発により界面 PF_6^- 移動を阻害することで E_a が大きく上昇することが示唆された。一方、それ以上の領域では d_i の増加に伴い E_a は緩やかに低下し、GLG300 は黒鉛よりも小さい E_a を示した。d_i の大きさは隣接グラフェン層同士の相互作用の強さに関連するパラメータであることから、d_i が十分に大きい領域ではアニオン挿入時の層間距離拡大に必要なエネルギーの低下による影響が優位となり、E_a が低下することが明らかとなった。

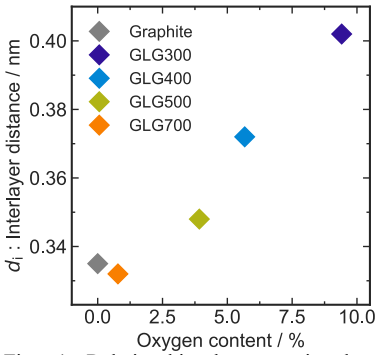


Fig. 1 Relationship between interlayer distance and oxygen content of each sample.

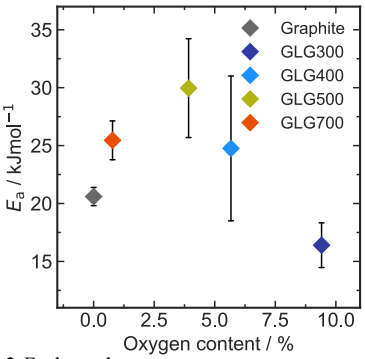


Fig. 2 *E*a dependence on oxygen content.

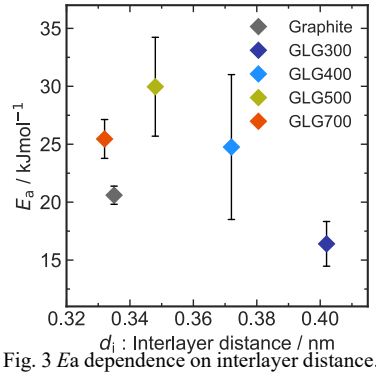


Fig. 3 *E*a dependence on interlayer distance.

参考文献

(1) J. Inamoto, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010528 (2021).
(2) Y. Matsuo, et al., *ChemSusChem*, e202201127 (2022).
(3) F. Sagane, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 100505 (2022).
(4) J. Inamoto, *Carbon Reports,* **1**, 142-146 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Surface coating layer for prevent self-discharge of aqueous dual-ion battery

○Dengyao Yang[1], Jun Tae Song[1], Motonori Watanabe[1], Atsushi Takagaki[1], Tstsumi Ishihara[1]（Kyushu University[1]）

Surface coating layer for prevent self-discharge of aqueous dual-ion battery

Dengyao Yang[1], Jun Tae Song[1], Motonori Watanabe[1], Atsushi Takagaki[1], Tstsumi Ishihara[1]（Kyushu Univ.[1]）

１．目的

Based on unique anion intercalation mechanism, dual-ion battery (DIB) is expecting a high energy density rechargeable battery that was wildly required in recent years. Commercial organic electrolytes are concerned highly flammable risk and performed limited salt solubility which is insufficient to develop high energy density dual-ion battery (DIB), however, the appearance of highly concentrated aqueous electrolytes effectively solved these issues of DIB. Concentrated aqueous electrolytes also solves a narrow electrochemical stability window of water due to high concentration of salt forced solvent molecules, cation, and anion to form a stronger interaction which suppresses the hydrogen and oxygen evolution reaction. To meet high energy density dual-ion battery, concentrated aqueous electrolytes have been introduced to dual-ion battery.[1,2] Self-discharge phenomenon is observed wildly in dual-ion battery, especially for aqueous dual-ion battery, which causes inferior energy efficiency. In this study, the self-discharge property of dual-ion battery was investigated and effects of surface coating layer for KS6 cathode on self-discharge will be reported.

２．実験

Material preparation (example of Al_2O_3 coated KS6 graphite): 1) Calculated aluminum isopropoxide dissolved into isopropanol. 2) Calculated KS6 graphite powder adds into prepared solution under stirring. 3) Small amount of distilled water adds into mixture to hydrolyze aluminum isopropoxide on the surface of KS6. 4) Leaving the mixture is stirring intensely to evaporate isopropanol at 50 °C. 5) Obtained solid is calcined at 400 °C for 8 h in air.

Electrolyte preparation: 37 mol 9LiFSI-1LiTFSI with a molar ratio dissolved into mixed water and tetraglyme (G4) solvent with a 8:2 of weight ratio.

Self-discharge measurement was performed as follows: 1) A battery runs charge-discharge for 20 cycles to reach a stable status. 2) The battery charge to upper voltage. 3) Cut-off current for battery and record the potential change with time.

３．結果および考察

Figure 1 shows charge and discharge profiles of KS6/Mo_6S_8 dual ion battery using 37 mol kg^{-1} 9LiFSI-1LiTFSI hybrid aqueous electrolyte mixed with G4. In spite of water-based electrolyte, discharge was observed around 2.3-1.7V with coulomb efficiency of ca. 90%. Cycle stability is also high and the initial discharge capacity of 60 mAh g^{-1} which is almost the same with that in EC-DMC(2:1) electrolyte, was stably sustained over 500 cycles with retention rate of 50%. Therefore, reasonable charge and discharge performance was achieved on 37 mol kg^{-1} LiTFSI-LiFSI hybrid G4-aqueous electrolyte.

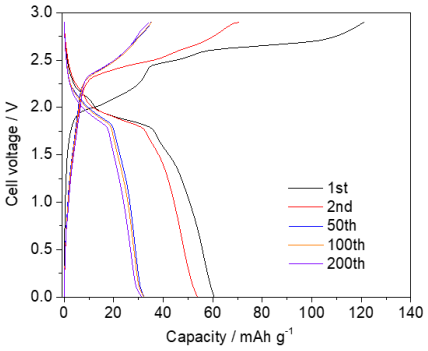


Fig. 1 Charge-discharge of KS6/Mo_6S_8 dual-ion battery

Keeping charged potential under open circuit condition is another important parameter for battery and Figure 2 shows so-called floating experiment results of G4 hybrid DIB. When pristine KS6 was used for cathode, charged potential was gradually decreased with floating time and after 40 h, potential was decreased to be 0.5V. In Figure 2, effects of surface coating of KS6 were shown and it was found that coating KS6 with Al_2O_3 is the most effective to keep charge potential and after 50 h, charged potential was higher than 1.2V sustained. This suggests that preventing side reaction on KS6 is effectively prevented by coating surface of KS6 with Al_2O_3. By coating with Al_2O_3, coulomb efficiency of charge and discharge was also increased to 95% and so coating of KS6 is useful to prevent side reaction.

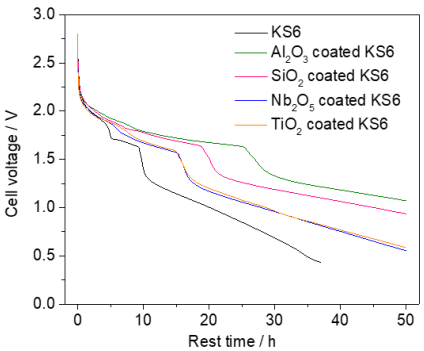


Fig. 2. Self-discharge curve of dual-ion batteries using varided cathode

(1) D. Yang, T. Ishihara, *J. Electrochem. Soc.* **12**, 169 (2022).
(2) D. Yang, T. Ishihara, ChemSusChem, e202201805 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション1（一般公演）

座長:高村 仁(東北大学)【現地参加】、中村 崇司(東北大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (5号館531教室)
主催：燃料電池研究会

[1K01(大会学生会員講演)] 複数元素の化学ポテンシャル同時制御による電気化学 CO_2 変換

○西川 郁奈[1,2]、山本 亮平[1]、木村 勇太[2]、中村 崇司[2]、雨澤 浩史[2]（1. (株)SOKEN、2. 東北大学多元物質科学研究所）

08:45 ～ 09:00

[1K02(一般講演)] $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$電解質を用いた PCFCの特性評価と供給ガスが与える影響

○小林 駿[1]、松田 マリック隆磨[1]、森 昌史[1]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、黒羽 智宏[2]、永田 陽平[3]、村上 剛瑠[3]、荒木 拓人[3]（1. 電力中央研究所、2. パナソニックHD、3. 横浜国立大学）

09:00 ～ 09:15

[1K03(一般講演)] 高耐熱性金属多孔体を適用した固体酸化物形燃料電池の性能

○沼田 昂真[1]、奥野 一樹[1]、細江 晃久[1]、塚本 賢吾[2]、真嶋 正利[2]、土田 斉[2]（1. 住友電気工業株式会社、2. 富山住友電工株式会社）

09:15 ～ 09:30

[1K04(一般講演)] $Pr(Ni_{1-x}\text{-}Fe_x)O_3$空気極材料とセリア電解質界面の安定性

○千葉 玲一[1]（1. 日本大学）

09:30 ～ 09:45

[1K05(一般講演)] カソード分極された $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}\text{-}Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$複合体モデル電極の抵抗変化挙動

○石井 暁大[1]、根本 菜摘[1]、山口 実奈[1]、及川 格[1]、高野 彬[2]、人見 卓磨[2]、林 真大[2]、高村 仁[1]（1. 東北大学、2. 株式会社デンソー）

09:45 ～ 10:00

[1K06(一般講演)] Niナノ粒子–サマリアドープセリア水素極のSOEC/SOFC可逆作動特性

○西野 華子[1]、Daas Eman[2]、山田 祐貴[3]、高橋 洋祐[3]、内田 裕之[2]（1. 山梨大学　水素・燃料電池ナノ材料研究センター、2. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター、3. 株式会社ノリタケカンパニーリミテド）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

複数元素の化学ポテンシャル同時制御による電気化学 CO_2 変換

○西川郁奈[1,2]，山本亮平[1]，木村勇太[2]，中村崇司[2]，雨澤浩史[2]（SOKEN[1]，東北大[2]）

Electrochemical CO_2 conversion with simultaneous control of chemical potential of multiple elements
Ikuna Nishikawa,[1,2] Ryohei Yamamoto,[1] Yuta Kimura[2], Takashi Nakamura[2] and Koji Amezawa[2]
(SOKEN, INC.,[1] Tohoku Univ.[2])

1．目的

脱炭素社会の実現に向けて，CO_2 を炭化水素などの有用な化合物に変換する技術の研究がなされている．多元系化合物を選択的に合成するためには，化合物を構成する複数の元素の各化学ポテンシャルを同時に制御する必要がある．そこで本研究では，CO_2 からの CH_4 合成をモデルケースに，2 種類の元素の化学ポテンシャル (μ(H)，μ(O)) を同時に独立して制御し得る，プロトン伝導体と酸化物イオン伝導体を用いたデュアルセル電解を提案し，このコンセプトの有効性を検証した．

2．実験

Fig. 1 に示す，プロトン (H^+) 伝導体セルと酸化物イオン (O^{2-}) 伝導体セルから成るデュアルセル電解システムを構築した．それぞれのセルに電圧を独立に印加することで，両セル間のチャンバー内における μ(H)，μ(O)の任意制御を可能とした．500℃において，両セル間にガス (CO_2：5%，He：95%) を 20 cc/min で導入し，各セルに電圧を印加した．反応後のガス種および水素・酸素分圧は，ガスクロマトグラフ (島津製作所，GC-2014)，水素センサ，酸素センサを用いて評価した．

なお，O^{2-}伝導体セルの単独作動時は，電極への炭素析出を抑制するために水素ガスを導入した (CO_2：5%，H_2：15%，He：80%)．

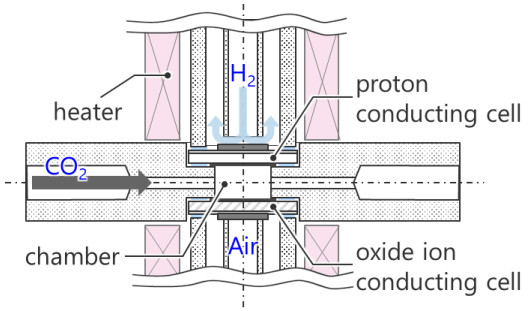


Fig. 1. Schematic diagram of the set up for the dual-cell electrolysis system.

3．結果および考察

H^+伝導体セル作動，O^{2-}伝導体セル作動，両セル同時作動 (デュアルセルモード) 時の CH_4 選択性と酸素分圧，水素分圧の関係を Fig. 2 に示す．それぞれ横軸が酸素分圧，縦軸が水素分圧，円の大きさが CH_4 選択性を表す．

CH_4 選択性は，O^{2-}伝導体セル作動，H^+伝導体セル作動，デュアルセルモードの順で上昇した．今回行った実験での酸素分圧は，いずれも，熱力学計算より予測される CH_4 の優先合成条件 ($10^{-27.5}$ bar 以下) を満たしていた．一方で，水素分圧は CH_4 の優先合成条件 ($10^{-0.2}$ bar 以上) よりも低いことから，水素分圧が律速となり，O^{2-}伝導体セルよりも水素分圧が高い H^+伝導体セルにおいて選択性が向上したと考えられる．しかし，デュアルセルモードでは，H^+伝導体セルよりも水素分圧が低いにも関わらず，選択性が大きかった．これは，電極過電圧により，H^+伝導体セルと O^{2-}伝導体セルの電極/電解質界面から数μmの領域 (有効電極反応場) において，それぞれ雰囲気中よりも高い水素分圧・低い酸素分圧が達成されており [1]，これが CH_4 合成に寄与したことを示唆している．

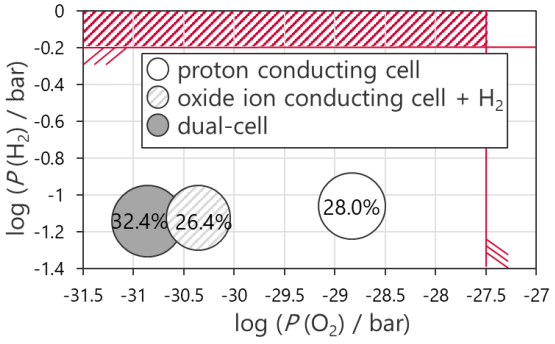


Fig. 2. CH_4 selectivity vs. P(O_2) and P(H_2) in each electrolysis mode.

以上の実験により，2 つの化学ポテンシャルを同時に独立して制御することで，多元系化合物合成の選択性を向上させるというデュアルセル電解のコンセプトを確認した．

(1) Fujimaki et al., *ECS Trans.* **57** 1925 (2013)

謝辞　本研究の一部は，科学研究費補助金（JP21K19019）の助成を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質を用いた PCFC の特性評価と供給ガスが与える影響

○小林 駿[1]，松田 マリック 隆磨[1]，森 昌史[1]，見神 祐一[2]，山内 孝祐[2]，黒羽 智宏[2]，永田 陽平[3]，村上 剛瑠[3]，荒木 拓人[3]（電中研[1]，パナソニック HD[2]，横国大[3]）

Electrochemical Characterization of PCFCs with $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ Electrolyte and the Effect of Gas Composition
Shun Kobayashi,[1] Ryuma Malik Matsuda,[1] Masashi Mori,[1] Yuichi Mikami,[2] Kosuke Yamauchi,[2] Tomohiro Kuroha,[2] Yohei Nagata,[3] Takeru Murakami,[3] and Takuto Araki[3]
(CRIEPI,[1] Panasonic Holdings Corp.,[2] Yokohama National Univ.,[3])

１．目的

プロトン伝導セラミック燃料電池 (Protonic Ceramic Fuel Cell: PCFC)は 500～600 ℃の中温度域で作動し，従来の各燃料電池より理論的に高い発電効率が期待されている．近年，アノード材料と反応生成物を形成しない $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ (BZYb)を電解質とする PCFC の初期特性が報告された[1]．現在，出力密度や CO_2 耐性および長期耐久性の向上を目指し，実用化に向けて研究されている．本研究では，供給ガス組成変化が BZYb 電解質を有する PCFC の発電特性および耐久性に与える影響について検討を行った．

２．実験

BZYb を電解質，NiO-BZYb をアノードとして，空気中にて共焼結する事によってアノード支持型の BZYb/NiO-BZYb ハーフセルを作製した．その後，$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)をカソードとして塗布して空気中で焼結させることによって，NiO-BZYb/BZYb/LSCF のアノード支持型コインセルを作製した．NiO-BZYb アノードの直径は φ20 mm であり，LSCF カソードの直径を φ10 mm とした．作製したセルは，700 ℃にて水素雰囲気によるアノードの還元処理を行った後，600 ℃にて電流-電圧測定，インピーダンス測定，耐久性試験を行った．PCFC の発電特性は，アノードに 3 %加湿した H_2 を 100 mL/min，カソードに 3 %加湿の O_2-N_2 混合ガス(O_2:N_2＝21:79 vol.%)を 100 mL/ min を基本条件として評価し，燃料の H_2・CO_2・水蒸気分圧を変化させて耐久性試験を実施した．発電試験前後のセルのミクロ構造や元素分布変化等については，電界放出型電子プローブマイクロアナライザ(FE-EPMA)を用いて観察および分析した．

３．結果および考察

Fig. 1 にアノードガス組成を変化させ，約 1000 時間の耐久性試験を実施した際のセル電圧の推移を示す．3 %加湿 97 %水素では劣化率が 9.0 %/kh となった．FE-EPMA による元素分布分析結果より，耐久性試験後には電解質内に Ni が偏析している事が確認され，劣化要因の一つになっていると考えられる．アノードに CO_2 を添加した試験では，15% CO_2 にて 10.5 %/kh の劣化率となり，29% CO_2 では 13.0 %/kh の劣化率となった．FE-EPMA での元素分布分析結果では，水素燃料のみの結果と大きな違いは見られなかった．よって，BZYb 電解質の CO_2 耐性は，この条件であれば安定性に問題がない事が明らかとなった．また，アノードの水蒸気量を変化させた試験においては，3%加湿-50% H_2-(47% N_2)にて 8.8 %/kh の劣化率となり，30%加湿-45% H_2-(25% N_2)では 9.6 %/kh の劣化率となった．これらのことから，BZYb 電解質を有する PCFC セルはアノード燃料組成を変化させても耐久性に大きな変化が無い事が明らかとなった．発表当日はメタン燃料の発電試験結果についても報告する．

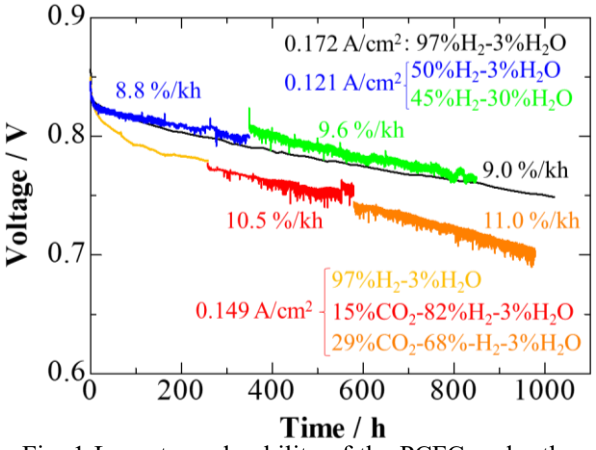


Fig. 1 Long-term durability of the PCFC under the various anode gas conditions at 600 °C.

謝辞：本研究は，NEDO の委託業務(超高効率プロトン伝導セラミック燃料電池デバイスの研究開発，JPNP20003)の結果により得られたものです．関係各位に謝意を表します．

(1) T. Kuroha, Y. Niina, M. Shudo, G. Sakai, N. Matsunaga, T. Goto, K. Yamauchi, Y. Mikami, Y. Okuyama, *J. Power Sources* **506**, 230134 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金属多孔体を集電体に適用した固体酸化物形燃料電池の性能

○沼田昂真[1]，奥野一樹[1]，細江晃久[1]，　塚本賢吾[2]，　真嶋正利[2]，　土田斉[2]
（住友電工[1]，富山住友電工[2]）
Performance of Solid Oxide Fuel Cell with Porous Metal as Current Collector
Koma Numata,[1] Kazuki Okuno,[1] Akihisa Hosoe, Kengo Tsukamoto, Masatoshi Majima and Hitoshi Tsuchida
(Sumitomo Electric Industries, Ltd,[1] Sumitomo Electric Toyama Co., Ltd.[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高発電効率であること、白金のような高価な触媒が不要であることから、水素社会における発電デバイスとして期待されている。しかし、一般的な SOFC は作動温度が 700℃以上と高温であるため、スタック部材には高い耐熱性が求められ使用可能な材質も限られる。特に空気極用集電体は、高温酸化雰囲気中でセル/インターコネクタ(IC)間の導電性を維持しながらも、空気の均一供給が可能な構造とする必要があり、材質面、構造面で検討が必要である。我々の開発している金属多孔体「セルメット®」は三次元的な連結孔を有する多孔体であるためガス拡散に優れ、更に材質をニッケルコバルト(NiCo)合金とすることで、高温酸化雰囲気で導電性酸化物を形成することから、空気極用集電体への適用が可能であると考えた。本報告では NiCo セルメットの諸物性を測定し SOFC への適用性を検討するとともに、SOFC に適用した際の出力への影響も確認したのでその内容を報告する。

２．実験

NiCo セルメットは、発泡樹脂基材に導電化処理を行った後、その上から NiCo 合金めっきを施し、最後に焼成・還元処理を行うことで、樹脂基材を除去した (図 1)。セルメットの導電性を確認すべく、空気中、800℃にて四端子法で抵抗測定を実施した。出力評価では水素流量 0.3 L/min、空気流量 0.9 L/min、作動温度 750℃で Elcogen 社製のイットリア安定化ジルコニア(YSZ)セルを使用した。空気極集電体には NiCo セルメットを適用したが、集電性を確認するため、一般的に集電性の補強として使用される導電ペーストは併用しなかった。比較として YSZ セルと IC を直接導電性の LaSrCo 酸化物(LSC)ペーストで接合した単セル評価も実施した。

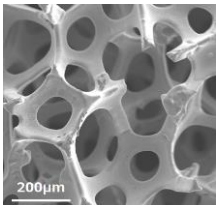


図 1 NiCo セルメット表面 SEM

３．結果および考察

図 2 に電気抵抗測定の結果を示す。比較として 600℃で評価した Ni セルメットの抵抗挙動も示すが、評価開始直後から酸化による抵抗増加が確認された。一方で NiCo セルメットは、初期の数十時間において抵抗が増加するものの、その後は安定した抵抗推移を示すことが判明した。酸化後のサンプルを XRD 分析した結果、Ni セルメットからは不導体である層状岩塩型酸化物が検出されたが、NiCo セルメットには導電性酸化物であるスピネル型酸化物が含まれることが判明した。このことから、NiCo セルメットは初期の数十時間で金属から導電性酸化物への変態に伴う抵抗増加が見られるが、完全に酸化した後にはスピネル酸化物による導電性を安定して保持可能と考えている。また、図 3 に出力評価の結果を示す。LSC ペーストを使用した比較構成が最大出力 281 mW/cm^2 に対して、セルメットを適用した単セルは 376 mW/cm^2 と高出力が確認できた。さらに、セルメットによるガス拡散の改善効果を確認すべく、IC のガス流路加工を無くした単セル評価も実施したところ 412 mW/cm^2 と比較構成に比べて高い出力が確認できており、SOFC スタック簡素化、低コスト化などにも寄与しうる結果となった。当日はより NiCo セルメットの物性測定についての詳細を示すとともに、セルメット適用による出力向上のメカニズムについても報告する予定。

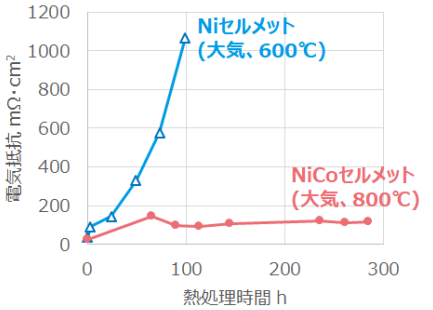


図 2 電気抵抗測定結果

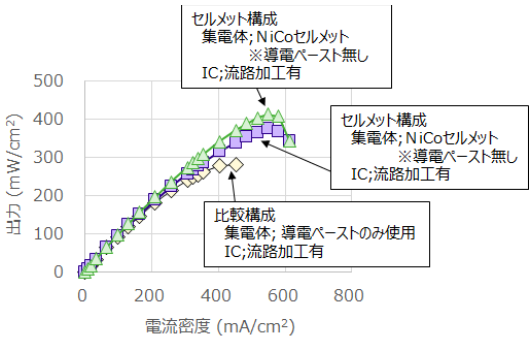


図 3　出力評価結果

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$Pr(Ni_{1-x}\text{-}Fe_x)O_3$ 空気極材料とセリア電解質界面の安定性

○千葉玲一[1]（日本大学[1]）

Phase compatibility of $Pr(Ni_{1-x}\text{-}Fe_x)O_3$ SOFC cathode and ceria electrolyte

Reiichi Chiba[1] (Nihon Univ.[1])

１．目的

$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$（LNF40）は、SOFC 空気極材料の候補として、高い電子伝導性、ジルコニア電解質との良好な TEC マッチング、高い耐クロム性といった要件を満たしている(1)。しかし、より低温での運転を実現するためには、空気極の界面抵抗を向上させる必要がある。ペロブスカイト構造の Pr は混合原子価状態（Pr^{+3} と Pr^{4+}）を取るので空気極反応に有利と考えられる。LNF 中の La を Pr に置き換え $PrNi_{1-x}Fe_xO_3$(PNF)とすることで空気極界面抵抗が改善される(2)。PNF は LNF 同様、熱膨張係数が低いが(3)、PNF は LNF に比べ単一相が得られ難く、その安定性に懸念がある。そこで $PrNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.1-1.0)と、セリア系電解質である $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(GDC)との界面安定性について検討を行った。

２．実験

1300℃の固相反応を用いて $PrNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.1-1.0)を合成した。この酸化物をボールミル粉砕し，800℃、12 時間の熱処理過程を経て、単相ペロブスカイト酸化物を得た．GDC 電解質、LNF または PNF 空気極、Pt の燃料極と参照極を用いてコインセルを作製した。空気極の焼き付け温度は 1100℃とし、三端子交流インピーダンス法により 800℃での界面抵抗を評価した。GDC との界面安定性は、以下の方法で検討した。合成した $PrNi_{1-x}Fe_xO_3$ (x=0.1-1.0)粉末をボールミルし微細な GDC 粉末と混合し、900°C から 1300°C の間で 2 時間反応させた。焼成後 X 線回折法により結晶相の同定を行い、リートベルト法により各結晶相の重量比の焼成温度依存性と組成依存性を算出した。

３．結果および考察

図 1 に示すように、PNF40（$PrNi_{0.6}Fe_{0.4}O_3$）空気極の界面抵抗は、LNF40 のそれよりもかなり小さい。これは、Fig.2 に示す様に PNF の Pr 原子が隣接する GDC に拡散し混合伝導体を三相界面付近に形成したためと考えられる。しかし、$Ce(Gd,Pr)O_{2-d}$ の形成は、PNF 空気極の部分的な分解を意味する。PNF40 と GDC との界面安定性の結果を Fig.3 に示す。1100℃焼成では部分的な分解による相と NiO 相の形成がみられた。混合伝導体が焼成時に形成されたことが分かる。一方 1300℃の高温焼成でも PNF40 が半分ほどのが残っており、分解反応はある程度で止まることが分かった。これは、分解反応が進むと PNF40 の Fe 濃度が上がって安定化するためと考えられる。Fe 濃度が 90mol%以上では、1300°C でも GDC と反応しないので、B サイトの Fe 濃度が上がると GDC との反応が止まる様である。PNF で Fe 濃度が低い組成の場合、ほとんどの Ni が NiO として析出してしまう事が分かった。焼成により GDC との界面での分解反応がある程度だけ進行する PNF40 付近の組成が電極性能の点では好ましいと思われる。

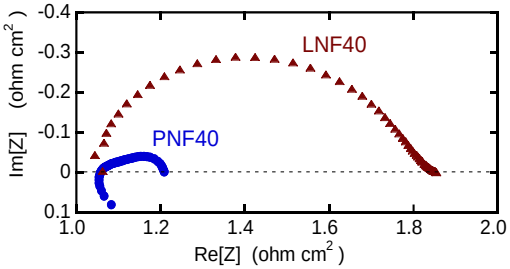


Fig. 1. AC impedance plots for LNF40 and PNF40 cathodes at 800°C after current loading.

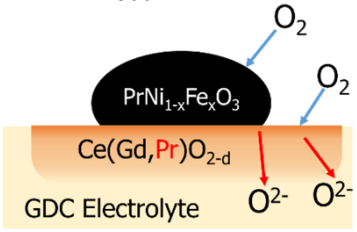


Fig. 2. Cathodic reaction model at the interface of between PNF and GDC.

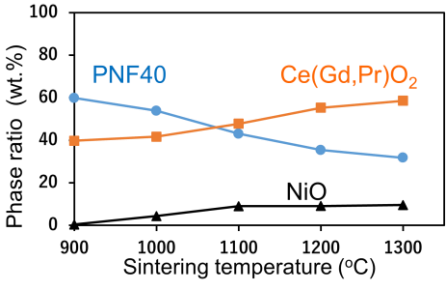


Fig. 3. Weight ratio of phases after sintering of mixed GDC and PNF40 powders.

参考文献

(1) R. Chiba, F. Yoshimura,Y. Sakurai, *Solid State Ionics,**124**,282 (1999).*
(2) R. Chiba, T.Ishibashi, U. Saito, S. Onodera, *ECS Transactions **Vol.91**, No.1, 1317 (2019).*
(3) K. Kurata, Y. Toyota, T. Sato, E. Niwa, K. Shozugawa, M. Matsuo, and T. Hashimoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan, **125**, (4), 227 (2017).*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カソード分極された $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ 複合体モデル電極の抵抗変化挙動

○石井 暁大[1], 根本 菜摘[1], 山口 実奈[1], 及川 格[1], 高野 彬[2], 人見 卓磨[2], 林 真大[2], 高村 仁[1]
(1. 東北大学、2. 株式会社デンソー)

Resistance Change Behavior of Cathodic-Polarized $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ Composite Electrodes
Akihiro Ishii,[1] Natsumi Nemoto,[1] Mina Yamaguchi,[1] Itaru Oikawa,[1] Akira Takano,[2] Takuma Hitomi,[2] Naohiro Hayashi,[2] and Hitoshi Takamura[1] (Tohoku Univ.,[1] DENSO Corp.[2])

1．目的

電気エネルギーを化学エネルギーに変換するデバイスの高効率化には、電極での気体-固体間反応の抵抗低減が重要となる。固体酸化物形燃料電池の空気極では、$La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$系イオン-電子混合伝導体と CeO_2 系イオン伝導体からなる複合体が、低い電極抵抗を安定に示すことがある。そのメカニズムには、複合体化による電極反応領域の拡大や電極-電解質間の熱膨張率差緩和以外の要因があるが [1]、詳細なメカニズムの分析は複雑な微細組織のため難しい。その複雑性の緩和のため、本研究ではパルスレーザー堆積法 (PLD) で比較的密なモデル薄膜空気極を作製し、それを作用極に用いた三端子セルをカソード分極させ、その電極反応抵抗の時間変化挙動とメカニズムを分析した。

2．実験

三端子セルは、固相反応法による $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (SDC) 電解質の作製、メタルコンタクト法による多孔質 $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{3-\delta}$ (LSC) 対極の塗布、PLD による LSC–SDC 作用極の成膜、Pt 参照極の焼き付け、Pt ペーストおよびスパッタによる集電、の順で作製した。カソード分極の強度は、電解質のオーミック損を考慮すると 108 mV で、これは実験温度 (700 °C) では酸素分圧 $10^{-2.9}$ atm に相当する。電極反応抵抗は交流インピーダンス分光法で 1 h 毎に測定した。さらに、走査型透過電子顕微鏡、エネルギー分散型 X 線分光法、電子エネルギー損失分光法で分析した。

3．結果および考察

作用極–参照極間で測定された電解質抵抗および界面抵抗と、電極抵抗の経時変化を Fig. 1a に示す。無バイアス下では両抵抗成分とも一定で、カソード分極により電極抵抗が直ちに低下 (①) し、その 12 h 後に両抵抗成分とも同時に低下した (②および③)。本実験温度では電解質抵抗は通常変化しないため、③は界面抵抗の低減を示唆する。30 h のカソード分極後の作用極では (Fig. 1b)、SDC 基板と良好に密着した部分に Co_3O_4 が生成していたことから、②および③は触媒能の高い Co_3O_4[2]と SDC 基板の結合によると考えている。当日の発表では、組織変化の機構や特性改善の手法を議論する。

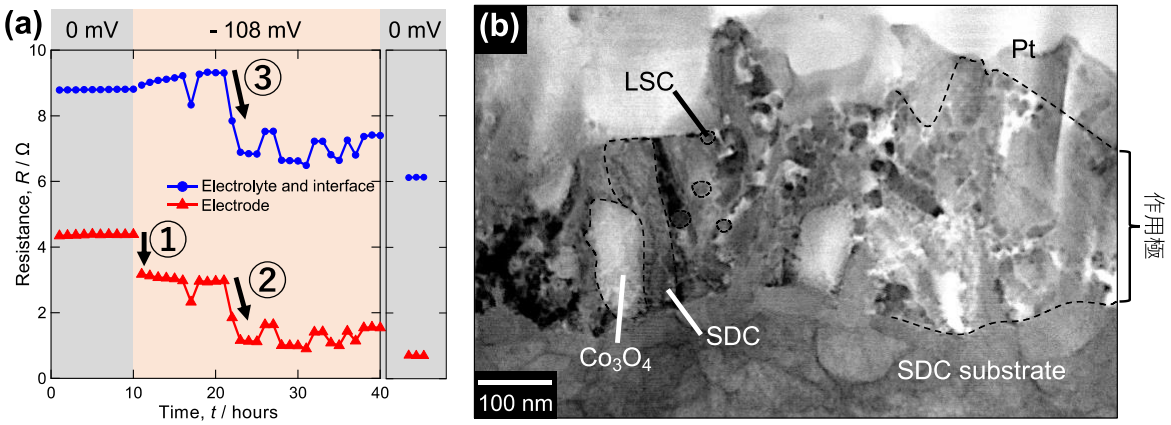


Fig. 1 (a) Time-dependent resistances of $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (1:1 by volume) electrode on $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ electrolyte. (b) Cross-sectional electron microscope image of the working electrode after the measurement shown in (a).

(1) B. C. H. Steele, K. M. Hori, S. Uchino, *Solid State Ion.* **135 (1)**, 445 (2000).
(2) Y. Tomura, T. Tazawa, I. Oikawa, H. Takamura, *J. Mater. Chem. A* ***8*** **(41)**, 21634 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni ナノ粒子ーサマリアドープセリア水素極の SOEC/SOFC 可逆作動特性

○西野華子[1]，Eman Husni Da´as[2]，山田祐貴[3]，高橋洋祐[3]，内田裕之[2]（山梨大学・水素・燃料電池ナノ材料研究センター[1]，クリーンエネルギー研究センター[2]，株式会社ノリタケカンパニーリミテド[3]）

Performances of Ni Nanoparticle-Samaria Doped Ceria Hydrogen Electrodes for Reversible SOEC/SOFC Operation
Hanako Nishino,[1] Eman Husni Da'as,[2] Yuuki Yamada,[3] Yosuke Takahashi,[3] and Hiroyuki Uchida[2]
(Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center[1], Clean Energy Research Center[2], University of Yamanashi, NORITAKE CO., LIMITED[3])

1．目的

変動の大きな再生可能電力を高温水蒸気電解セル（Solid Oxide Electrolysis Cell : SOEC）に供給して高効率に水素製造し、必要時に固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell : SOFC）運転モードで発電すると、電力の平準化が可能になる。我々は Ni-Co 高分散サマリアドープセリア（$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$: SDC）触媒層と Ni-YSZ 集電層からなる二重層水素極を開発し、可逆交互運転により耐久性が著しく向上することを見出した[1,2]。画像解析の結果、Ni-Co ナノ粒子と SDC 間の強い相互作用によって、有効反応領域が拡張・安定化されたと考えられた[3]。他方、Ni-Co 高分散 SDC は、予め焼結した多孔質 SDC 骨格に Ni-Co 硝酸塩溶液を含浸して調製していたので、大型化は困難であった。そこで、粒径の揃った Ni ナノ粒子を SDC に混合した Ni-SDC 水素極をより実用的な方法で調製し、性能と耐久性の両立を目指した。

2．実験

固相法で調製して粉砕・分級した SDC 粉末、Ni ナノ粒子（ノリタケ製）と増孔材を混合したペーストを調製した。これを YSZ 電解質ディスクに塗布、焼結した後、セル中で還元して Ni-SDC 水素極を調製した。$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)-SDC 酸素極と空気参照極は既報[1]と同様にして調製した。水素極に加湿水素（$p[H_2O] = 0.4$ atm）、酸素極に純酸素を供給し、作動温度 800°C、電流遮断法によりオーム損を除去した分極特性を測定した。水素極触媒層の微細構造は、EDX 付き走査電子顕微鏡（SEM-EDX）で観察した。

3．結果および考察

Ni ナノ粒子は、平均約 50 nm に粒径が揃い、分散性が高い特徴を有していた。30~50 vol.% Ni の混合比の Ni-SDC 水素極の SEM−EDX 観察により、Ni が触媒層内に均一に分布していることがわかった。

SOEC/SOFC 可逆分極特性を Fig. 1 に示す。酸素極は既報[1]と同等の性能であった。Ni の添加量とともに水素極の特性が向上し、40 vol.%付近で最も性能が高くなった。その水素発生（カソード分極）および水素酸化（アノード分極）性能は、従来の含浸法で調製した Ni-Co 高分散 SDC[1]のそれに匹敵していた。現在、SOEC/SOFC 可逆交互運転での耐久性（$|j| = 0.5$ A cm^{-2}, SOEC:SOFC＝1:1, 1 サイクル 24 h）を試験中である。

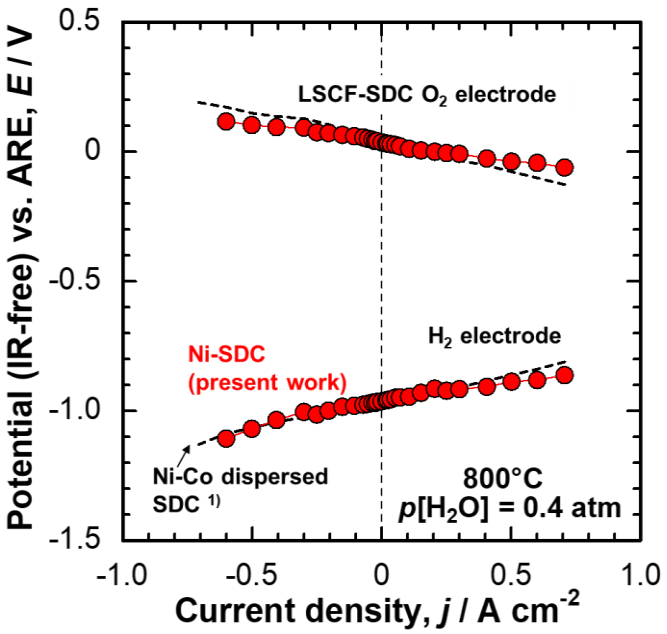


Fig. 1. Polarization curves (IR-free *I-E* curves) of O_2 electrode and H_2 electrode consisting of Ni-SDC and Ni-Co dispersed SDC[1] at T=800°C.

謝辞

本研究は、NEDO“高効率・高耐久・可逆作動 SOFC の研究開発”プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

参考文献

1. P. Puengjinda, H. Nishino, K. Kakinuma, M. E. Brito, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F889 (2017).
2. H. Uchida, H. Nishino, P. Puengjinda, K. Kakinuma, *J. Eletrochem. Soc.*, **167**, 134516 (2020): open access.
3. H. Uchida, H. Nishino, E. H. Da'as, *ECS Trans.*, **103** (1), 611 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション2（学生講演）

座長:樋口 透(東京理科大学)、雨澤 浩史(東北大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:15 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[1K07(学生講演)] 電極支持型の固体酸化物形可逆セルの電気化学特性に関する研究

○尾崎 稜太[1]、山田 敬[2]、池川 和孝[2]、川畑 勉[3]、瓜生 智愛[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　工学部機械航空工学科、2. 水素エネルギーシステム専攻、3. 水素エネルギー国際研究センター、4. 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 持続的共進化地域創成拠点、6. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

10:15 ～ 10:30

[1K08(学生講演)] 固体酸化物形可逆セルの燃料極作製条件依存性と緩和時間分布解析

○長友 耀平[1,2]、遠藤 直希[1,3]、福元 拓朗[1,3]、立川 雄也[1,3,4,5]、松田 潤子[1,4,5,6]、佐々木 一成[1,3,4,5,6,7]（1. 九州大学、2. 工学部機械航空工学科、3. 工学府水素エネルギーシステム専攻、4. 水素エネルギー国際研究センター、5. 次世代燃料電池産学連携研究センター、6. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、7. エネルギー研究教育機構）

10:30 ～ 10:45

[1K09(学生講演)] 参照極付き電極支持型 SOFCの試作及び特性評価

○上野 将輝[1]、髙橋 伊久磨[1]、嘉藤 徹[2]（1. 千葉工業大学、2. 産業技術総合研究所）

10:45 ～ 11:00

[1K10(学生講演)] Surface Modification of Co_3O_4 as a new concept cathode for Solid Oxide Fuel Cells

ナルマンダフ ホンゴルゾル[1]、石原 達己[1]、高垣 敦[1]、Song Jun Tae[1]、○渡邊 源規[1]（1. 九州大学）

11:00 ～ 11:15

[1K11(学生講演)] Dual-Phase 固体電解質内の酸素イオン伝導の分子動力学的解析

○伊藤 至時[1]、伊地知 卓己[2]、徳増 崇[2]、永島 浩樹[3]（1. 琉球大学大学院、2. 東北大学流体科学研究所、3. 琉球大学）

11:15 ～ 11:30

[1K12(学生講演)] $BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$セラミックスおよび膜膜の中温域における特異なイオン伝導性

○野竹 剛[1]、門脇 勇優[1]、武田 千広[1]、志賀 大亮[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1]（1. 東京理科大学、2. 東北大学 多元研）

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

電極支持型の固体酸化物形可逆セルの電気化学特性に関する研究

○尾崎稜太[1]，山田敬[2]，池川和孝[2]，川畑勉[3]，
瓜生智愛[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]，カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[5]）

A Study on electrochemical properties of electrode-supported reversible solid oxide cells

Ryota Ozaki[1], Kei Yamada[1], Kazutaka Ikegawa[2], Tsutomu Kawabata[3],
Chie Uryu[3], Yuya Tachikawa[2-5], Junko Matsuda[3,4], and Kazunari Sasaki[2-6]
(Kyushu Univ., Faculty of Engineering[1], Department Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4], International Institute for Carbon Neutral Energy Research[5])

１．目的

固体酸化物形可逆セル（r-SOC）は，800℃程度の高温作動により高効率な燃料電池発電と水蒸気電解が可能なデバイスである．ただ，長時間耐久性の向上や汎用金属材料の使用，低コスト化のためには，作動温度を下げることが求められる[1,2]．電極に構造支持機能を持たせた電極支持型セルでは電気抵抗の高い電解質を薄膜化でき，低温作動が可能となる．そこで，本研究では燃料極支持型セルを用いて r-SOC 作動条件下における電流電圧特性，可逆サイクル耐久性などを評価し，高効率な燃料電池発電と水蒸気電解が可能な r-SOC の開発を目的とする．

２．実験

本研究では，燃料極支持型ハーフセル（日本ファインセラミックス製）を用いて，燃料極に Ni-ScSZ（Sc ドープ ZrO_2）または Ni-YSZ（Y ドープ ZrO_2），電解質に ScSZ または YSZ，空気極に共通して GDC/LSCF（Gd ドープ CeO_2/La-Sr-Co-Fe 酸化物）を用いた 4 種類の燃料極支持型セル（①Ni-ScSZ/ScSZ/GDC/LSCF，②Ni-ScSZ/YSZ/GDC/LSCF，③Ni-YSZ/ScSZ/GDC/LSCF，④Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF）を作製し，電気化学特性を評価した．電気化学特性は，作動温度 700～800℃で，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，作動温度 800℃で電流密度を-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%加湿水素 100 ml/min を，空気極には Dry Air 150 ml/min を供給した．

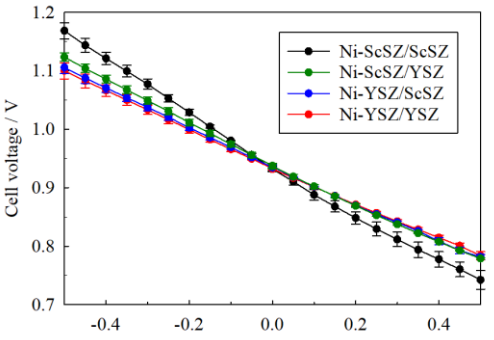


Fig.1 各燃料極支持型セルの I-V 特性（作動温度 800℃）

３．結果および考察

Fig.1 に各燃料極支持型セルの電流電圧特性，Fig.2 に Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF 燃料極支持型セルの可逆サイクル試験中のセル電圧変化を示す．各燃料極支持型セルの初期性能試験では，Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF 燃料極支持型セルが他のセルと比べて高い電流電圧特性を示した．また可逆サイクル耐久性については，SOFC/SOEC 両モードとも，発電/電解性能の低下が確認された．この性能劣化の要因解明と抑制が今後の課題となる．

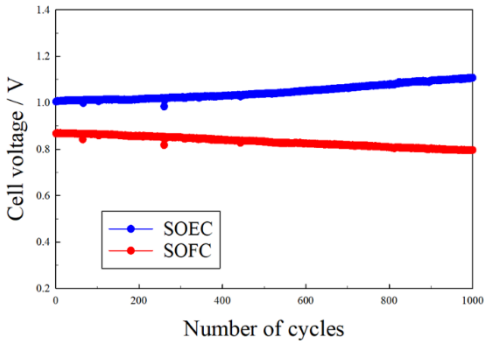


Fig. 2 可逆サイクル耐久試験中のセル電圧変化（Ni-YSZ/YSZ/GDC/LSCF）

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構（「クリーンエネルギー分野における革新的技術の国際共同研究開発事業」）の支援を受けて実施されました．関係各位に感謝します．

参考文献

(1) D. J. L. Brett, A. Akinson, N. P. Brandon, and S. J. Skinner, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 1568 (2008).
(2) J. Udagawa, P. Aguiar, and N. P. Brandon, *J. Power Sources,* **166** (1), 127 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体酸化物形可逆セルの燃料極作製条件依存性と緩和時間分布解析

○長友 耀平[1]，遠藤 直希[2]，福元 拓朗[2]，立川 雄也[1-3]，松田 潤子[1-4]，佐々木 一成[1-4]
（九州大学工学部機械航空工学科[1]，工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]）

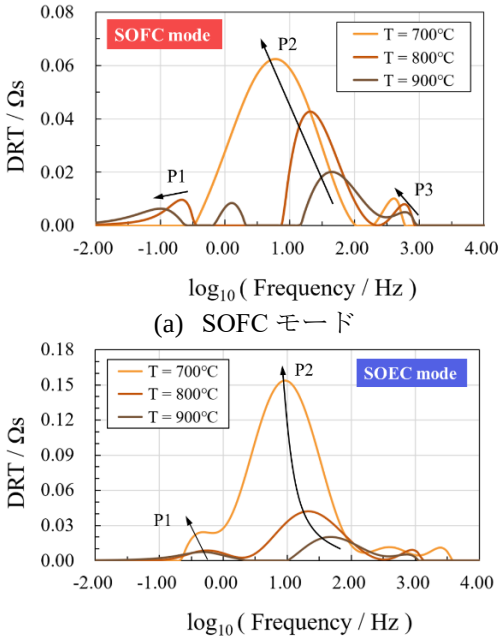
Dependence of Fuel Electrode Fabrication Conditions and DRT Analysis in Reversible Solid Oxide Cells
Yohei Nagatomo[1], Naoki Endo[2], Takuro Fukumoto[2], Yuya Tachikawa[1-3], Junko Matsuda[1-4], Kazunari Sasaki[1-4]
(Kyushu Univ. Department of Mechanical and Aerospace Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], NEXT-FC[4])

１．目的

固体酸化物形可逆セル（r-SOC）は，燃料電池（SOFC）モードと水蒸気電解（SOEC）モードを可逆的に切り替えられるデバイスである．これまで当研究グループでは SOFC・SOEC モードでの分極抵抗成分の作動条件依存性などを調べてきたが，電極反応プロセスは複数の要因の影響を受けることがわかってきた [1]．高性能・高耐久な r-SOC の実現には，両モードにおける劣化要因や電極反応プロセスの体系的な理解が不可欠である．そこで本研究では，r-SOC の SOFC モードと SOEC モードの両方について電極反応プロセスの共通点や違いを燃料極作製条件依存性に関して系統的に解明することを目的とした．

２．実験

本研究では，燃料極に Ni-GDC（Gd ドープ CeO_2），空気極に GDC/LSCF（Gd ドープ CeO_2/La-Sr-Co-Fe 酸化物），支持体となる電解質板に ScSZ（Sc ドープ ZrO_2）を用いてセルを作製した．その際，燃料極の焼成温度と厚さを変えた 4 種類（①1300℃焼成 20 μm，②1300℃焼成 40 μm，③1300℃焼成 60 μm，④1400℃焼成 40 μm）のセルを用意し，Solartron を用いた電気化学インピーダンス測定を実施した．測定時の作動温度は 700℃，800℃，900℃とし，加湿水素 100 ml/min（燃料加湿度は 20%，50%，80%）を燃料極に，Dry Air 150 ml/min を空気極に供給した．電流密度は±0.2 A cm^{-2} とした．インピーダンス測定結果には緩和時間分布（DRT）解析を施し，DRT ピークの面積が分極抵抗成分の抵抗値となることから各 DRT ピークの抵抗値と活性化エネルギーを算出した．



(a) SOFC モード
(b) SOEC モード
Fig. 1 Ni-GDC 燃料極セルにおける典型的な DRT ピークの作動温度依存性．

３．結果および考察

Fig.1 に標準セル（焼成温度 1300℃，厚さ 40 μm）の DRT ピークの作動温度依存性を示す．それぞれの作製条件でアレニウスプロットを作成し，活性化エネルギーを算出すると，10^{-1} Hz～$10^{0.5}$ Hz では-0.14±0.79 eV（SOFC モード）及び 0.26±0.37 eV（SOEC モード）となり，$10^{0.5}$ Hz～10^{4} Hz では 1.06±0.37 eV（SOFC モード）及び 1.29±0.43 eV（SOEC モード）であった．SOFC と SOEC のいずれのモード下でも，約 $10^{0.5}$ Hz を境に活性化エネルギーの値が変化した．これより r-SOC 燃料極の電極反応メカニズムは少なくとも 2 種類存在し，低周波数域では熱活性でないプロセス，中・高周波数域では熱活性な電極反応プロセスが出現したと考える．

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構（「クリーンエネルギー分野における革新的技術の国際共同研究開発事業」）の支援を受けて実施されました．関係各位に感謝します．

参考文献

(1) N. Endo *et al.*, *ECS Trans.*, **103** (1), 1981-1989 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

参照極付き電極支持型 SOFC の試作及び特性評価

○上野　将輝[1]，高橋　伊久磨[1]，嘉藤　徹[2]（千葉工大[1]，産総研[2]）

Experimental and characterization of electrode-supported SOFC with reference electrode
Masaki Ueno[1], Ikuma Takahashi[1], Toru Kato[2] (Chiba Inst of Tech.,[1] AIST.[2])

1．目的

固体酸化物形燃料電池（Solid Oxide Fuel Cell：SOFC）は、燃料電池の中でも最も高いエネルギー変換効率を持ち、低炭素社会の実現に向けた利用が期待される技術として、研究が進められている。SOFC の中でも薄膜化された電解質を持つ電極支持型セルは、電解質支持型と比較してオーミック損失の低減により高性能化に寄与している。一方、SOFC の各電極の過電圧評価には参照極が用いられるが、電極支持型セルでは参照極の設置が困難であると報告されている[1,2]。そのため多くの場合、電極の評価には電解質支持型セルが用いられるが、両者の作製プロセスが異なるため、過電圧評価結果を一致させることが困難である。本研究では、Fig.1 に示すように実用セルと同様のプロセスで作製した電極支持型セルの外周部に YSZ リングを同心円状に配置し、参照極を設置可能にしたセル（同心円セル）を用いることで、課題解決を検討した。

2．実験

YSZ リング材料は、焼結時における収縮特性の異なる YSZ8-N、YSZ8-U1（Nexceris 社製）を用いて、熱機械分析（TMA）により収縮特性の混合比依存性を測定し、NiO-YSZ 基板と YSZ リングの収縮特性の差を低減した YSZ 混合粉末を作製した。作製した YSZ 混合粉末は燃料極である NiO-YSZ と一体成型を行い、成型基板に対して YSZ スラリーの塗布（ディップコート）及び焼成により同心円セル（Wide Ring）基板を作製した。また、NiO-YSZ 基板の側面まで YSZ スラリーの塗布及び焼成を行った同心円セル（Narrow Ring）の基板作製により、異なる YSZ リング幅を持つ 2 種類の同心円セル基板を作製した。さらに両基板には、白金線と白金ペーストによる参照極の設置とスクリーン印刷による空気極（$LaNi_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$）の塗布及び焼成を行い、同心円セルを作製した。

3．結果および考察

Fig.2のTMAによるNiO-YSZとYSZ混合の収縮曲線より、収縮特性の異なるYSZ粉末の混合によって、NiO-YSZ基板の収縮特性におおよそ一致したYSZ混合粉末が得られた。

また、Fig.3に示した作製結果から本手法により設計した同心円セルが作製可能であることを確認した。本発表では、発電実験や過電圧測定を行った内容について報告する。

1)　P. Jiang, *J. Electrochem. Soc.* 2017, 164
2)　X. Jin, K. Huang, *J. Electrochem. Soc.* 2020, 167

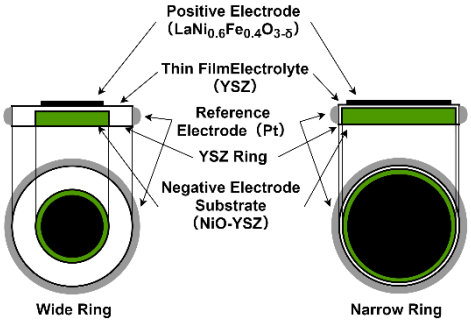


Fig.1　参照極付き同心円セル

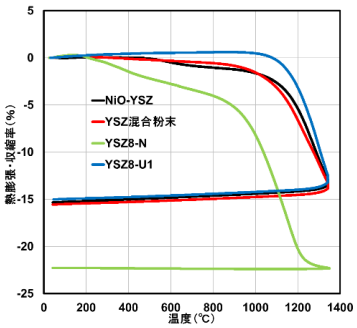


Fig.2　各粉末における
収縮曲線の比較

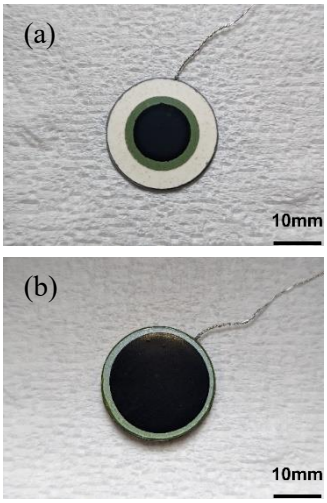


Fig.3　作製した同心円セル
(a)　Wide Ring　(b)　Narrow Ring

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Surface Modification of Co_3O_4 as a New Concept Cathode for Solid Oxide Fuel Cells

Narmandakh Khongorzul[1], Song Jun Tae[1], Atsushi Takagaki[1], Motonori Watanabe[1] and Tatsumi Ishihara[1,*]
(Kyushu University[1])

Surface Modification of Co_3O_4 as a New Concept Cathode for Solid Oxide Fuel Cells
Narmandakh Khongorzul[1], Song Jun Tae[1], Atsushi Takagaki[1], Motonori Watanabe[1] and Tatsumi Ishihara[1,*]
(Kyushu University[1])

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), which converts chemical energy to electricity by an electrochemical reaction, is attracting much attention due to its high efficiency and fuel flexibility [1]. Conventional SOFC using YSZ works at high temperatures because of insufficient ionic conductivity, and it creates some issues to the cell performance, such as high degradation rate and expensive material uses. For conventional cathode of SOFC, Co-based perovskites ($La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$, $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$) are widely used and it is reported that surface of perovskite is covered with A site oxide, in particular, doped alkaline earth cation, which is known low catalytic activity. In spite of the poor activity of the surface layer, perovskite oxide is active in oxygen dissociation reactions [2]. In this study, the cathodic performance of surface-modified B-site oxide of Co_3O_4 a spinel-type oxide will be investigated as a model catalyst with SrO modification. Figure 1 illustrates the image of the cathode catalyst aimed in this study. It is expected that the number of active sites can be enlarged because the contact point of Co_3O_4 spinel oxide and the surface modified SrO could be active to oxygen dissociation.

2. Experimental method

The sol-gel method was used to synthesize Co_3O_4 spinel oxide powder. The stoichiometric amount of $Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ and urea were separately dissolved in distilled water. The solutions were mixed and dried at 80˚C overnight with intensive stirring. The gel was calcined at 400˚C for 4h and 1100˚C for 2h. The slurry was screen printed and after calcining Co_3O_4 on $LaGaO_3$ (LSGM) electrolyte at 1100°C, an aqueous solution of metal nitrate $Sr(NO_3)_2$ was infiltrated on Co_3O_4, followed by calcination at 800°C for 1h in O_2 flow. The power generation property and the internal resistance were measured using the 4-probe method and the current interruption method, respectively.

3. Results and discussion

Three different kinds of cells (Co_3O_4/LSGM/NiFe, $SrCoO_3$/LSGM/NiFe, Sr infiltrated Co_3O_4/LSGM/NiFe) were prepared, and their electrochemical performances were measured. It was found that the power density of the cell was increased by following order, SrO infiltrated Co_3O_4, $SrCoO_3$, and Co_3O_4. Figure 2 shows the cathodic overpotential of Co_3O_4, $SrCoO_3$, and Sr infiltrated Co_3O_4 cells at 500°C. Co_3O_4 is well known active catalyst to the oxidation reaction, however, it shows very poor cathodic activity, implying that the B-O terminated surface of perovskite is poor activity to oxygen dissociation. In contrast, SrO modification can significantly decrease cathodic overpotential. This suggests that the interface between SrO and Co_3O_4 seems to be an active site in O_2 dissociation, and this suggests that surface segregated SrO on Co-based oxide is a promising catalyst for SOFC cathode.

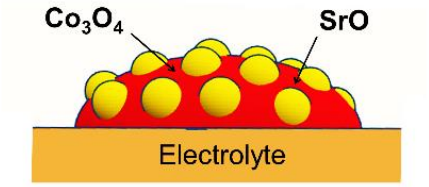


Fig. 1. Schematic image of modified cathode as planned in this study

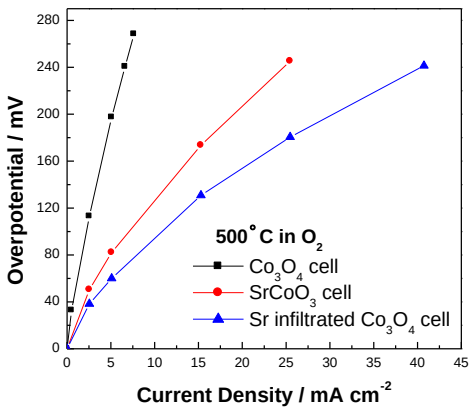


Fig. 2. Comparison of cathodic overpotential for Co_3O_4, $SrCoO_3$, SrO/Co_3O_4

References

(1) A. Ndubuisi, S. Abouali, K. Singh, and V. Thangadurai, *J. Mater. Chem. A.* **10**, 2196 (2022).
(2) I. Thaheem, K. J. Kim, J. J. Lee, D. W. Joh, I. Jeong, and K. T. Lee, *J. Mater. Chem. A.* **7**, 19696-19703 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Dual-Phase 固体電解質内の酸素イオン伝導の分子動力学的解析

○伊藤至時[1]，伊地知卓己[2]，徳増崇[2]，永島浩樹[1]（琉球大[1]，東北大[2]）

Molecular Dynamics Analysis of Oxygen Ion Conduction in Dual-Phase Solid Oxide Electrolyte

Yoshitoki Ito,[1] Takumi Ijichi,[2] Takashi Tokumasu,[2] and Hiroki Nagashima[1] (Univ. of Ryukyus,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

燃料電池の一つである固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell: SOFC)は，他の燃料電池と比べて高い発電効率を示すが，さらなる高効率化が求められている．近年の薄膜化技術の進展により異なる構造材料を組み合わせた Dual-Phase（DP）固体酸化物電解質膜が提案されており[1]，電解質膜や電極のナノ薄膜化への応用が期待されている．そこで本研究は，分子動力学（Molecular Dynamics: MD）法を用いて DP 電解質膜内の酸素イオンの伝導のメカニズムを明らかにすることを目的とした．特に，異なる構造間の粒界と酸素イオン伝導特性との相関についての解析を行った．

２．分子動力学シミュレーション

DP 電解質膜のモデルとして，ペロブスカイト構造の$SrSc_{0.1}Co_{0.9}O_{3-\delta}$（SSC）とフロオライト構造の$Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$（SDC）からなる DP 電解質膜の MD シミュレーションモデルを作成した．イオン間のポテンシャルには Buckingham ポテンシャルにクーロンポテンシャルを加えたモデル[2]を用いた．酸素イオン伝導特性として，酸素イオンの最小二乗変位から拡散係数を算出した．本研究では，粒界が酸素イオンの拡散係数に及ぼす影響を調べるために，SSC の粒界方向の格子数を固定し SDC の格子数を変化させ MD シミュレーションを行った．MD 計算は，温度-圧力一定で 10 万ステップ，温度−体積一定で 1 万ステップ行い平衡状態を作成し，何の制御も行わずに 100 万ステップの計算を行い，この区間でイオンの位置をサンプリングし，その結果から拡散係数と活性化エネルギーを算出し評価した. 活性化エネルギーは，アレニウスの式を拡散係数の結果にフィッティングすることで算出した． 圧力条件を 1.0bar，温度条件を 1500，1650，1800，2000 K とし，運動方程式を解く時間刻みは 0.001ps，酸素空孔とドーパントはランダムに配置し，解析結果に初期配置の影響が出ないよう各温度条件で 10 個の初期配置を生成し MD 計算を行った．

３．結果および考察

SSC の単位格子数を 12 に固定し，SDC を 6，12 と変化させたときの拡散係数 D の計算結果を図 1 に表す. 合わせてアレニウスの式をフィッティングした結果も図に示す．アレニウスの式の傾きが活性化エネルギーを表す.図には粒界に対して平行方向 (x) と粒界に対して垂直方向 (z) の結果を示す． この図より，SDC の単位格子数を変えても活性化エネルギーに大きな変化は見られなかった（図中の凡例参照）.また，粒界に対して垂直方向の拡散係数は，粒界に対して平行方向の拡散係数よりも小さくなった．

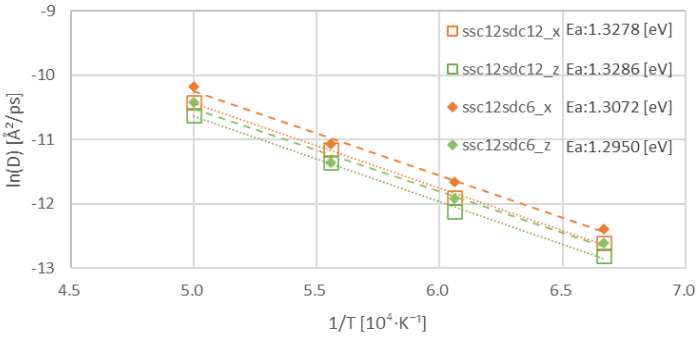


Fig. 1 Comparison of diffusion coefficient in x and z directions, fitted results of Arrhenius equation, and activation energy.

これらの結果より，DP 電解質膜内の DP によって酸素イオンの伝導性が低下することがわかった．また，どの温度条件でも粒界に対して垂直方向の拡散係数が，粒界に対して平行方向の拡散係数よりも小さい結果となったのは垂直方向の拡散の頻度因子 D_0 が減少したからだと考える．ここでの頻度因子は，イオンが隣の拡散サイトに移動する頻度である．頻度因子が減少した原因として垂直方向に存在する粒界の影響によって酸素イオンの拡散が抑えられたためだと考える．今後は，粒界による酸素イオンの拡散性低下のメカニズムを明らかにするために，粒界付近の拡散係数や動径分布関数等を計算し，粒界と酸素イオン伝導特性との相関を明らかにする．

(1) Marita O'sullivan, et al., Interface control by chemical and dimensional matching in an oxide heterostructure, *nature chemistry* **3**, 347-352 (2016)
(2) Robin W. Grimes, et al., The Effect of Ion Size on Solution Mechanism and Defect Cluster Geometry, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1204-1210 (1997)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$セラミックスおよび薄膜の中温域における特異なイオン伝導性

○野竹剛[1]，門脇勇優[1]，武田千広[1]，志賀大亮[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]　(東理大[1]，東北大多元研[2])

Unique Ionic Conductivity of $BaCe_{1-x-y}Pr_yY_xO_{3-\delta}$ Ceramics and Thin Films in the Medium Temperature Region
Go Notake[1], Takemasa Kadowaki[1], Chihiro Takeda[1], Daisuke Shiga[2], Hiroshi Kumigashira[2], and Tohru Higuchi[1]
(Tokyo University of Science[1], IMRAM Tohoku University[2].)

１．目的

3 価の元素を置換したペロブスカイト酸化物 $BaCeO_3$ は、300~600 ℃の中温域で高いプロトン伝導性を示すことから、固体酸化物形燃料電池(SOFC)の電解質膜への応用が期待できる[1)]。これまで、Y^{3+}やZr^{3+}などを置換した $BaCeO_3$ バルクセラミックスについてのイオン伝導性が明らかにされているが[2)]、中温域にて実用的な SOFC 電解質材料を実現するには、化学的安定性に加え 10^{-2} S/cm 以上の高いイオン伝導度が必要である。本研究では、プロトン伝導度の更なる向上のために、Y, Pr を共置換した $BaCeO_3(BaCe_{0.4}Pr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$：BCPY)薄膜を RF マグネトロンスパッタ法により作製し、膜厚を変えながら結晶構造・価数・酸素欠陥量・イオン伝導度の定量的評価をし、300~600 ℃の中温域で作動する SOFC 電解質材料を開発することを目的とした。

２．実験

固相反応法により、$BaCe_{0.4}Pr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$セラミックスターゲットを作製した。RF マグネトロンスパッタ法により、700 ℃の Al_2O_3(0001)単結晶基板上に BCPY 薄膜を堆積させた。薄膜作製条件は、ベース圧を 5.0×10^{-8} Torr、基板－ターゲット間距離を 45 mm、RF パワーを 30 W とした。膜厚を 80~1000 nm に制御し，基板からの格子歪を利用することで結晶格子を制御した。作製した BCPY セラミックスおよび薄膜は、XRD で結晶構造解析を行い、交流インピーダンス法を用いて電気特性評価を行った。また、高エネ研の放射光施設 BL-2A にて X 線光電子分光(XPS)や X 線吸収分光(XAS)、共鳴光電子分光(RPES)を行い、電子構造解析を評価した。

３．結果及び考察

図 1 は、Wet アニールを施した BCPY セラミックスおよび 80~1000 nm 薄膜の XRD 回折パターンの膜厚依存性を示す。80~180 nm の薄い膜では ~28.0° に斜方晶の(002)ピークが観測され、180~1000 nm の厚い膜では 29.0°~29.2°に立方晶の(200)ピークが観測された。これらのピークはセラミックスの(200)ピーク(~29.2°)よりも低角側に位置することから、格子不整合に伴う格子の拡張が見られる。しかし、膜厚増加に伴って斜方晶(002)ピークがなくなり、立方晶(002)ピーク強度が増加して高角側へシフトしている。これは、膜厚増加および Wet アニールによりプロトンが酸素欠陥を埋めることで、基板と膜の格子不整合が緩和されてセラミックスのピークに接近し、斜方晶と立方晶のピークが一致して強度が増加したと考えられる。

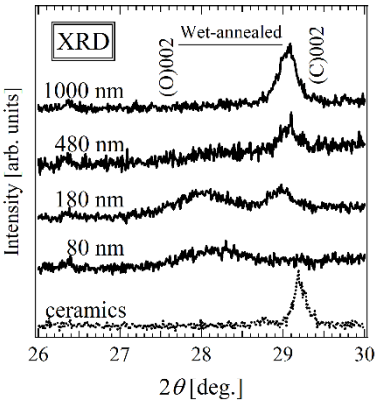


Fig.1 XRD patterns of wet-annealed BCPY thin films and ceramic.

図 2 は、Dry 雰囲気中で測定した BCPY セラミックスおよび 80, 1000 nm 薄膜のイオン伝導におけるアレニウスプロットである。200~600 ℃においての伝導度は、セラミックスより薄膜の方が 1 桁ほど上回った。また、薄膜において Wet アニールすることでよりイオン伝導度が高くなったことから、プロトン伝導性があることを確認している。過去の第一原理シミュレーションの報告より、プロトンは O-O 間に O-H 結合を作り、熱活性化によって O-O 間をホッピング伝導していくことが報告されている[3)]。今回、BCPY 薄膜の格子定数の減少により O-O 間距離が減少し、このホッピング伝導が活性化されることで、E_A の減少に大きく関与したものと考えられる。また、ポストアニールを施さない状態で多くの酸素欠陥が生成されたことも要因の 1 つである[4)]。

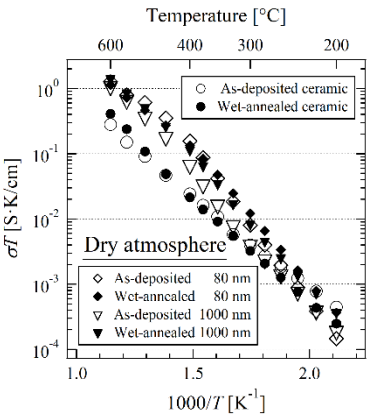


Fig.2 Arrhenius plots of as-deposited and wet-annealed BCPY thin films and ceramic in the dry atmosphere.

当日は、BCPY セラミックスと薄膜における酸素欠陥量の比較や電子構造の結果も加え、詳細なプロトン伝導性について報告する。

1) H. Iwahara, Solid State Ionics, **77**, 289-298, (1995)
2) T. Shimura, *et al*, Solid State Ionics, **176**, 39–40, 2945-2950, (2005)
3) F. Shimojo, K. Hoshino, and H. Okazaki, J. Phys. Soc. Jpn. **67**, 2008, (1998)
4) T. Higuchi *et al*, Solid State Ionics, **270**, 1-5, (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション3（学生講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)【現地参加】、松井 敏明(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[1K13(学生講演)] ヘテロタングステートアニオンを使用したレドックスフロー固体高分子形燃料電池の性能評価

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

13:00 ～ 13:15

[1K14(学生講演)] アニオン交換膜型燃料電池内部における水分布の中性子イメージング

○白勢 裕登[1]、西山 博通[2]、川本 鉄平[2]、林田 洋寿[3]、犬飼 潤治[4]（1. 山梨大学 大学院、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 一般財団法人総合科学研究機構、4. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター）

13:15 ～ 13:30

[1K15(学生講演)] Water molecules in Anion Exchange Membrane Fuel Cells using Raman and Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopies

○Wakolo Solomon Wekesa[1]、Nishiyama Hiromichi[2]、Miyatake Kenji[2,3]、Inukai Junji[2,3]（1. 山梨大学大学院医工農学総合教育部、2. 水素・燃料電池ナノマテリアルセンター山梨大学、3. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター）

13:30 ～ 13:45

[1K16(学生講演)] 複合系フタロシアニン触媒の調製とアルカリ溶液中での酸素還元特性

○加美川 裕貴[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1]（1. 九州工業大学大学院）

13:45 ～ 14:00

[1K17(学生講演)] マンガン系複合酸化物の湿式合成と酸素電極触媒特性

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

14:00 ～ 14:15

[1K18(学生講演)] PEFCカソードのための、酸性溶液中における自然電位が高い酸化物系触媒の酸素還元反応の研究

○柳 雄大[1]、松澤 幸一[2]、永井 崇昭[3]、門田 隆二[3]、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）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

ヘテロタングステートアニオンを使用したレドックスフロー固体高分子形燃料電池の性能評価

○成瀬晨司，室山広樹，松井敏明，江口浩一（京大院工）

Performance Evaluation of Redox Flow Polymer Electrolyte Fuel Cells using Heterotungstate Anions

Shinji Naruse, Hiroki Muroyama, Toshiaki Matsui, and Koichi Eguchi (Kyoto Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の純水素燃料利用の置き換えを目的として，ヘテロタングステートアニオン(W–HPA)を燃料極反応媒体とするレドックスフローPEFC をこれまで報告した [1]．代表的な W–HPA である$[PW_{12}O_{40}]^{3-}$(PW_{12})や$[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$(SiW_{12})は，発電時に一電子還元体が電荷担体として働く．一方で$[ZnW_{12}O_{40}]^{6-}$(ZnW_{12})を用いる場合，電荷担体は二電子還元体であるため発電効率の向上が期待できる [2]．本研究では ZnW_{12} をレドックスフローPEFC の燃料極反応媒体に適用し，他の W–HPA を利用した場合の発電特性と比較した．

２．実験

$H_3PW_{12}O_{40}\cdot 22H_2O$，$H_4SiW_{12}O_{40}\cdot 24H_2O$，$H_6ZnW_{12}O_{40}\cdot 15H_2O$，$H_2SO_4$ と超純水で W–HPA(PW_{12}，SiW_{12}，ZnW_{12})水溶液(0.1 M W–HPA–0.5 M H_2SO_4)を調製した．それぞれの水溶液に Al 金属片を添加し，80 ºC で還元処理を行った [1]．電解質に Aquivion®膜，燃料極に Carbon black，空気極に Pt/C を使用した膜–電極接合体を作製した．セルの作動温度は 80 ºC とし，空気極には O_2 (Relative humidity: 100%)を供給した．燃料極には，Ar バブリングを行いながら，還元した W–HPA 水溶液を送液ポンプで供給した．この単セルを用いて，電流–電圧(*I–V*)測定，定電流通電(5.00 mA cm^{-2})を行った．また，単セルから排出される水溶液に対して *in–situ* 吸光度測定を行い，W–HPA の還元度を測定した．還元度は，W–HPA 内の W 原子が還元された数として定義した．

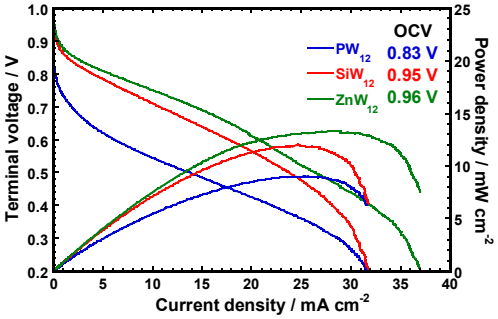


Fig. 1 *I–V*, *I–P* characteristics of redox flow PEFC using W–HPA as anode redox mediators. Operating temperature: 80 ºC, anolyte: 0.01 M W–HPA–0.5 M H_2SO_4 solution reduced by aluminum plates, anode tank gas: Ar, cathode gas: humidified O_2, scanning rate: 5 mV s^{-1}, liquid transfer rate: 100 mL min^{-1}.

３．結果および考察

Al 片により還元度 1.0 まで還元した W–HPA 水溶液を供給したセルに対して *I–V* 測定を行った．得られた *I–V*, *I–P* 曲線を **Fig. 1** に示す．ZnW_{12} を使用すると最も高い開回路電圧(OCV)および最大出力密度が得られた．これは，W–HPA における電荷担体がもつ電子の数の違いを反映したものであると考えられる．

Al 片により還元度 1.0 まで還元した W–HPA 水溶液それぞれに対して定電流通電酸化(5.00 mA cm^{-2})および *in–situ* 吸光度測定を行った．なお，Al 片が燃料極タンク内に投入された状態で測定した．得られた電位と還元度の経時変化を **Fig. 2** に示す．Al 片上で還元された W–HPA を継続的に燃料極へ供給できたため，長時間にわたり電位が横ばいとなった．PW_{12} や SiW_{12} は通電開始直後から還元度が低下したが，ZnW_{12} は還元度が上昇した．これは，PW_{12} や SiW_{12} とは異なり，燃料極上での還元体の消費速度よりも Al 片上での ZnW_{12} の還元速度の方が速いためと考えられる．それぞれの W–HPA において，通電終期は電位の低下とともに還元度が低下し，最終的にどちらも 0 になった．この時 SiW_{12} と ZnW_{12} の場合において，添加した Al 片は全て溶解していた．以上の結果から，ZnW_{12} は他の W–HPA よりも高い出力を安定して得ることができるため，レドックスフローPEFC の燃料極反応媒体として有用である．

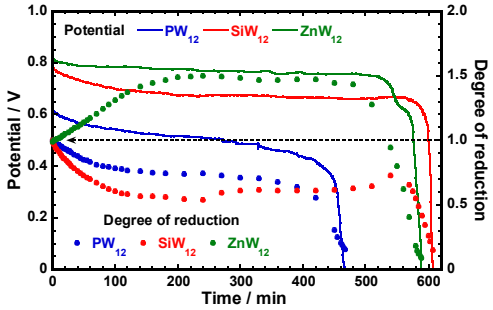


Fig. 2 Current passage tests of redox flow PEFC using W–HPA as anode redox mediators. Operating temperature: 80 ºC, anolyte: 0.01 M W–HPA–0.5 M H_2SO_4 solution reduced by aluminum plates, anode tank gas: Ar, cathode gas: humidified O_2, liquid transfer rate: 100 mL min^{-1}. The degree of reduction was plotted as time.

(1) S. Naruse, *et al.*, 電気化学会第 87 回大会, 2A02.　(2) J. Lei, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **25**, 11432–11436 (2019).

謝辞　本研究は，JSPS 科研費 18H03852 の助成を受けた．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

中性子イメージングを用いたアニオン交換膜型燃料電池内部における水分布観察

○白勢裕登[1]，西山博通[2]，川本鉄平[2]，林田洋寿[3]，犬飼潤治[2,4]（1. 山梨大学 大学院、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ研、3.総合科学研究機構、4. 山梨大学 クリエネ研）

Neutron imaging of water distribution inside running anion-exchange membrane fuel cell
Yuto Shirase[1], Hiromichi Nishiyama[2], Teppei Kawamoto[2], Hirotoshi Hayashida[3], Junji Inukai[4] (1. Graduate School of U. Yamanashi, 2. Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center, U. Yamanashi, 3. Comprehensive Research Organization for Science and Society, 4. Clean Energy Research Center, U. Yamanashi)

１．目的

アニオン交換膜燃料電池（AEMFC）は、安価な非貴金属触媒を使用できる可能性があり、次世代の燃料電池として期待されているが、発電性能および耐久性は、プロトン交換膜燃料電池（PEMFC）よりはるかに低い。発電性能・耐久性向上へ向けて、AEMFC 発電中における水分布を解明することが重要である。AEMFC ではカソードにおいて H_2O が消費され、アノードにおいて 2 倍量の H_2O が生成される。そのため、AEMFC の主な分極増加要因は、アノードにおける液水フラッディングに伴う反応ガス拡散阻害と、カソードにおける反応水不足であると考えられている。本研究では、中性子イメージング測定を行い、発電試験中における AEMFC 内部の水分布の観察を行った。

２．実験

電解質膜とバインダーには、本研究室で開発されたアニオン電解質である QPAF-4 (1) を、電極触媒には Pt/CB を用いた。AEMFC のアノード側に H_2 ガス、カソード側に O_2 ガスをそれぞれ流量 100 ml/min で供給し、測定温度 60℃、湿度 100% RH で発電性能試験を行った。セルのガス流路はサーペンタイン構造とし、ステンレスの替わりにアルミ材を用いた。発電試験中における中性子イメージング測定は、大強度陽子加速施設 J-PARC MLF の、ビームライン BL-22 において行った (2)。

３．結果および考察

Fig. 1 に、膜電極接合体（MEA）と平行に中性子線を入射して観察された AEMFC 内部の水分布を示す。液水量の相対的な大きさを、右のカラーバーで示す。Fig. 1(a)のアノード側においては、液水が観察された。一方、カソードにおいては、液水がほとんど観察されなかった。Fig. 1(b)に Fig. 1(a)の MEA 部分を拡大した図を示す。下側の出口付近の、黄色の点線で示したガス流路の壁面に、特に多くの液水が観察された。MEA 部分においてもアノード/カソード間の水分布の差は明確であり、この傾向が電極反応に寄与していると考えられた。このことから、疎水性の高いアノード設計と親水性の高いカソード設計が必要である。

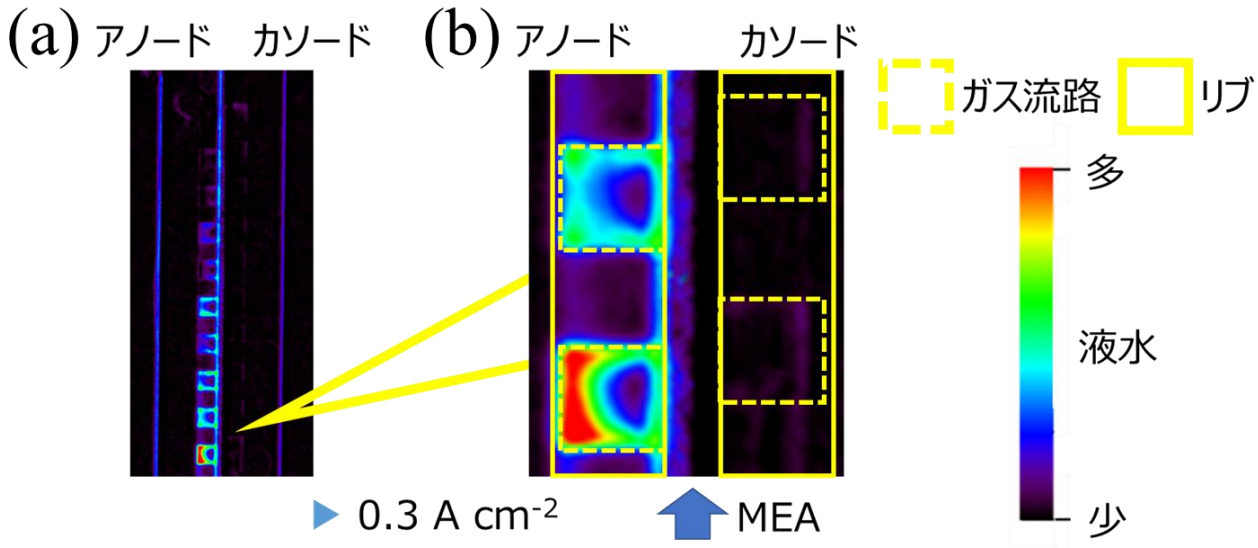


Fig. 1 Water distribution in AEMFC parallel to the MEA surface.

1) H. Ono et al., J. Mater. Chem. A, 5, 24804 (2017)
2) T. Shinohara et al., Rev. Sci. Instrum. 91, 043302 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Water molecules in Anion Exchange Membrane Fuel Cells using Raman and Coherent Anti-stokes Raman Spectroscopies

Solomon Wekesa Wakolo[1], Hiromichi Nishiyama[2], Kenji Miyatake[2,3], Junji Inukai[2,3]
(1. University of Yamanashi, Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences, 2. University of Yamanashi, Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center, 3. University of Yamanashi, Clean Energy Research Center)

1. Purpose

Although anion exchange membrane fuel cells (AEMFCs) hold great potential to realize the mass commercialization of fuel cells by eliminating the need for Pt catalysts, there is still a need to address the performance obstacles that have halted this advancement. One of these persisting hurdles is poor membrane durability. Once synthesized, the durability of any given membrane can be enhanced to a large extent through appropriate water management [1]. This demands that the existing water distribution is established by suitable techniques, after which the proper control measure can be formulated for different conditions. In this paper, we used an in-house assembled coherent anti-Stokes Raman scattering spectroscopy (CARS) system to measure the water in an assembled AEMFC for the first time, then confirmed the correctness of the observed results using Raman spectroscopy. CARS come with high time resolution, which is desirable in the transient response study of FCs.

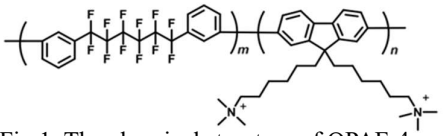


Fig.1. The chemical structure of QPAF-4

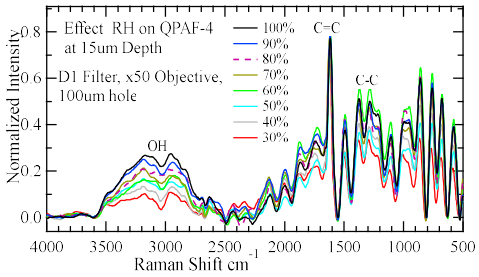


Fig.2. Raman Spectra of QPAF-4

2. Experimental Method

QPAF-4 membrane film (Fig. 1) of IEC of 2.0 meq g^{-1} and thickness of 30 µm was solution cast as reported [2]. The cell was then assembled, as reported [3]. An airtight transparent quartz window 200 µm thick was mounted at the cathode endplate to allow the laser beam access to the GDE on the cathode side. A pinhole of diameter 500 µm was punched at the center of the cathode GDE to enable access to the QPAF-4 membrane. Directly opposite the hole on the other side of the membrane, a thin Pt disk was placed to reflect the signal to the spectrometer through the ×50 objective lens used. For Raman spectroscopy, a 1 mW, 632 nm laser with 15s exposure and five accumulations was used. For CARS, an 11 mW 785nm pump laser and 16 mW Stokes laser with 200 ms exposure were used. Nitrogen gas was fed to the cathode and anode at a flow rate of 100ml min^{-1}. The cell temperature was maintained at 60 °C. The relative humidity of the gas varied from 30% to 100% in steps of 10% RH. The system was allowed to stabilize for 3 hours at each humidity level before measurement.

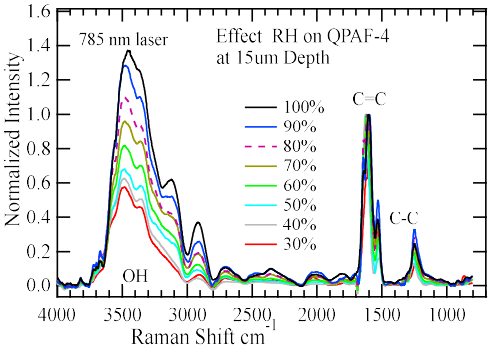


Fig. 3.CARS Spectra of QPAF-4

3. Results and discussion

Figure 2 shows the normalized Raman spectra recorded at the center of the membrane at different relative humidity values. Figure 3 shows results for the same experiment using CARS. For both techniques, the water in the cell increased steadily with RH. The peak positions are comparable. However, the OH peak in CARS is much taller relative to C=C than in Raman because CARS signal intensity is generally stronger than Raman [3]. Within the CARS peak, the purely OH portion of the signal is more significant relative to the rest of the peak than in Raman. This is attributed to the fact that the Infrared laser associated with the stokes light (817-1144nm) of CARS is known to be more sensitive to OH vibration than the lower wavelength laser (632nm) used in Raman [4]. As a result, the OH dominant portion of the peak is more prominent in the CARS spectrum than in Raman.

4. Conclusion

We successfully developed a 785nm CARS system that measures the water in AEMFCs. The results from this technique are comparable to micro-Raman spectroscopy but with better signal intensity. This increases the number of practical methods available to researchers interested in measuring water content in AEMFCs allowing for faster development of the technology. The water species will be discussed in the presentation. With CARS, higher temporal/time resolution is achieved, which is advantageous when cell response needs to be studied.

References

[1] K. Otsuji et al. "*J. Power Sources*, 522 (issue) 230997, (2022).
[2] H. Ono et al. *J. Mater. Chem. A,* 5(47)24804-24812, (2017).
[3] H. Nishiyama et al. *J. Phys. Chem. C*, 124 (18) 9703, (2020).
[4] Y. Horiba Jobin, "Raman Spectroscopy for Analysis and Monitoring," (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フタロシアニン系触媒の調製と酸素還元特性

○加美川裕貴[1]，高瀬聡子[1]，清水陽一[1]（九州工業大学[1]）

Preparation and Oxygen Reduction Properties of Phthalocyanine-Based Catalysts

Yuki Kamikawa,[1] Satoko Takase,[1] and Youichi Shimizu[1] (Kyushu Institute of Tech.,[1])

１．目的

高エネルギー密度の金属―空気電池の性能向上のためには、低コストで高活性な酸素還元(ORR)触媒の開発が重要となっている。金属フタロシアニン錯体(MPc)はその候補の一つである。耐久性や分散性の問題がある MPc は凝集することで高抵抗を示すことが多いが、アクセプター種と組み合わせて電荷移動錯体とすることで、低温でも高い導電性を示す材料である。そこで、本研究では、その触媒改質と性能向上を目的とした金属複合系フタロシアニン触媒の作製法、及び MPc 触媒の高分散担持による高性能ガス拡散型カーボン電極(GDE)の作製条件について検討を加えた。

２．実験

MPc 触媒の調製は、MPc 有機系溶液と水溶液の界面で析出させる界面析出法により行った。CF_3COOH 含有 CH_2Cl_2 溶液に MPc(M = Co, Fe, Ni, Cu)を溶解させ、これを NaOH 水溶液またはヨウ素溶液に滴下し、撹拌後、析出物をろ過し乾燥後、MPc 系触媒粉末を得た。得られた触媒粉末は、XRD、XPS、UV-vis によりキャラクタリゼーションを行った。GDE は、触媒、カーボン、テフロンからなる反応層とカーボンとテフロンからなるガス拡散層を Ni メッシュ集電体にホットプレスして作製した。反応層の湿式調製に用いる分散溶媒を、従来の 1-ブタノールを添加した水溶液の他に、エタノール、1-プロパノール、及び 1-ブタノールを用いて触媒とカーボンを分散させて反応層粉末を作製し、これらの調製法の違いによる ORR 特性を評価した。酸素電極触媒特性は、主に上記の GDE を用いて、5 M-KOH 中でガス拡散層側から純酸素を流通させて半電池法により分極測定を行った。なお、対極には Pt 板を参照極には同液組成の水素電極(RHE)を用いた。

３．結果および考察

界面析出法で得られた触媒粉末の XRD パターンから、各単純 MPc と異種金属系と複合化した MPc＋M'Pc の結晶相はいずれも α 相であった。ヨウ素導入系は MPc の金属種によって結晶相が異なり、FePc 単独、Fe+Mn の複合系では交互積層体(MPc-I_2)、Fe+Co の複合系は、分離積層体(MPc-I)として得られた。

次に、種々の分散溶媒から作製した各触媒担持 GDE の酸素還元電流を α-FePc 系で比較すると、従来の水分散溶媒よりアルコール分散系が高電流を示し、特にプロパノールを用いると高電流が得られた。反応層粉末の透過型電子顕微鏡観察より触媒の分散度が従来の水分散媒より向上したことが確認され、凝集しやすい錯体系触媒では高分散担持法が高電流密度化に大きな効果を示すことが分かった。

酸素還元(ORR)特性を、各触媒担持 GDE の ORR 電流とオンセット電位(@1 mA/cm^2 で定義)から検討した。複合化した FePc 系触媒の中で、α-(FePc－CoPc) が最も高い酸素還元活性を示した。特に高い酸素還元活性を示した Fe, Fe－Co, Fe+Mn についてヨウ素導入系で ORR 特性を評価すると、いずれの系でも逆に活性が低下した。(FePc+CoPc)-I の良導電性系でもオンセット電位の改善がみられなかったのは電荷移動による Fe の酸化の影響が考えられる。

Table 1. ORR properties of various MPc loaded GDEs in 5M KOH at 70ºC.

Catalyst	Current density (mA/cm^2) at 850mV vs. RHE	Onset potential (mV) at 1 mA/cm^2
α-FePc	443	967
α-(FePc+CoPc)	379	962
α-(FePc+MnPc)	100	932
α-(FePc+NiPc)	5	898
α-(FePc+CuPc)	12	899
FePc-I_2	7	911
(FePc+CoPc)-I	82	929
(FePc+MnPc)-I_2	27	908

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マンガン系複合酸化物の湿式合成と酸素電極触媒特性

○北原佳奈，高瀬聡子，清水陽一（九工大）

Synthesis of Manganese-based Mixed Oxides for Oxygen Reduction Electrocatalysts

Kana Kitahara, Satoko Takase, and Youichi Shimizu (Kyutech Univ.)

１．目的

近年、再生可能エネルギーを有効利用するデバイスとして、燃料電池や金属空気電池が注目されている。ただし、酸素還元反応(ORR)活性が低いため、高活性な電極触媒の開発が急がれている。現在、白金系触媒や、希土類系複合酸化物が検討されているが、高コストで資源量にも課題があり、低コストな高活性触媒の開発が重要である。本研究では、安価で耐久性に優れ、触媒活性も期待される Ca-Mn 系ペロブスカイト型酸化物に着目し、$CaMnO_3$ と部分置換した物質の合成と酸素還元反応特性の評価を行った。

２．実験

マンガン系複合酸化物触媒($Ca_{1-x}M_xMn_{1-y}M'_yO_3$; M, M' = Mg, Al) は、高分子前駆体法により合成した。化学両論比の各金属硝酸塩をエチレングリコールに溶解させ、アセチルアセトン及びポリビニルピロリドンを加え、高分子前駆体溶液を得た。これを蒸発乾固し、乾燥、粉砕後、大気雰囲気下において、850℃で焼成した。前駆体と得られた粉末のキャラクタリゼーションは、TG-DTA、XRD、XPS、O_2-TPD、SEM および BET 法による比表面積測定を用いた。酸素還元触媒特性はガス拡散型カーボン電極(GDE)を用いて 70°C、5M KOH 水液中 O_2 流通下、対極に白金版、参照極に同様液組成の可逆水素電極(RHE)を用いた三電極系で測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に各複合酸化物の XRD パターンを示す。若干の不純物相がみられるものの、各酸化物はほぼ単層であり、ペロブスカイト型の結晶構造であることが分かった。20%の置換した $CaMn_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ は焼成温度を上げても不純物相がみられたため、他の試料についても10%の置換量を用いた。リートベルト解析から、Mg を A サイトに部分置換したものは無置換と同じ斜方晶であったが、B サイトに部分置換したものは正方晶に変化した。Table 1 に酸素流通下、各触媒を担持した GDE の ORR における反応開始電位、オンセットポテンシャル、ターフェルスロープをまとめて示した。反応開始電位と、勾配から示唆される反応活性はBサイトに 10%の Mg を置換したものが最も高いことが分かった。また、TPD、XPS からも Mg の A サイトと B サイトドープによる物性が異なることが分かったが、詳細は検討中である。

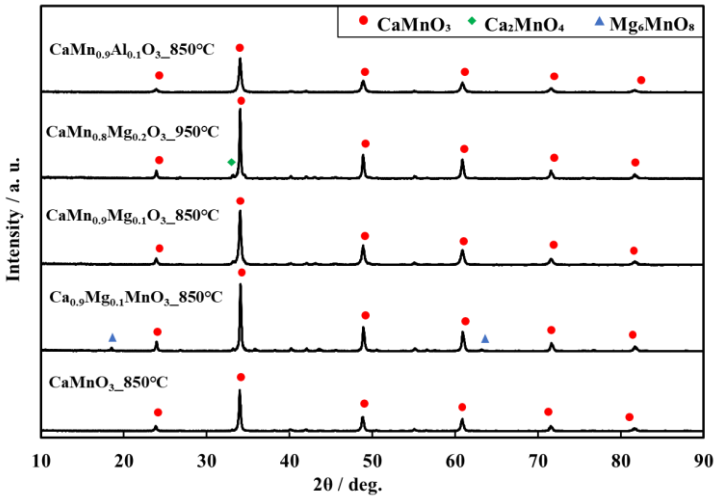


Fig. 1 XRD patterns of the various Ca-Mn based oxide powders prepared at 850°C.

Table 1 Comparison of ORR performances of the various Ca-Mn based oxides.

Oxide	Tafel slope [mV / dec]	Onset potential [mV at 10 mA]	Current density [mA / cm^2 at 750 mV]
$CaMnO_3$	-17.7	866	155
$Ca(Mn_{0.9}Mg_{0.1})O_3$	-21.7	870	402
$Ca(Mn_{0.8}Mg_{0.2})O_3$	-18.5	887	395
$(Ca_{0.9}Mg_{0.1})MnO_3$	-17.7	880	200
$Ca(Mn_{0.9}Al_{0.1})O_3$	-24.4	856	235

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC カソードのための、酸性溶液中における自然電位が高い酸化物系触媒の酸素還元反応の研究

○柳 雄大，松澤 幸一，永井 崇昭，門田 隆二，石原 顕光（横浜国大）

Oxygen Reduction Reaction of Oxide-based Electrocatalysts with High Rest Potentials in Acidic Media for PEFC Cathodes

Yudai Yanagi, Koichi Matsuzawa, Takaaki Nagai, Ryuji Monden, Akimitsu Ishihara (Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

PEFC の本格普及は，カソードで起こる酸素還元反応(ORR: Oxygen Reduction Reaction)の大きな過電圧に基づく効率低下により妨げられている．ORR の反応中間体の吸着エネルギーの理論計算により，現行の白金をベースとした触媒では理論電位に達することは不可能とされている [1]．本研究では，高電位での ORR の進行を目的として，酸性溶液中において高い自然電位をもつ Ir-Ce 系酸化物に着目した．まず，Ir 及び Ce の比率と前駆体中の濃度が O2 中での自然電位($E_{rest}(O_2)$)に及ぼす影響を調べた．その結果，高い自然電位は，Ce の Redox 反応によって実現していると考えられ，高電位で ORR は進行しなかった．そこで，最も自然電位が高い Ir-Ce 酸化物に，酸素還元を開始するための酸素吸着点となることを期待して貴金属である Pt，Ru，Au を複合化させた触媒を作製し，自然電位及び ORR 分極特性を評価した．

２．実験

エタノールに塩化イリジウム酸及び硝酸セリウム六水和物をそれぞれの濃度が約 0.4 M となるよう溶解させてイリジウム溶液及びセリウム溶液を作製し，イリジウムとセリウムの濃度と比率を変化させて前駆体とした．また，上と同様エタノールにヘキサクロロ白金酸六水和物，塩化ルテニウム n 水和物，テトラクロロ金(Ⅲ)酸四水和物を濃度が 0.4 M となるよう溶解させ，モル濃度比で [Ir]:[Ce]:[Pt]，[Ru]，[Au]=0.02:0.18:0.2，0.1，0.04，0.02 となるよう各溶液とエタノールを混合させ，攪拌して前駆体とした．これらの前駆体を，端面を鏡面研磨し 60 秒間プラズマ処理したグラッシーカーボン(φ5.2 mm)に 5 μL 滴下し，80℃に加熱した後，大気中 400℃で 10 分間熱分解し電極を作製した．

３．結果および考察

Ir-Ce 酸化物では Ce の比率及び濃度が高くなるにつれて O_2 中の自然電位は高くなった．このことから，高い自然電位は Ce の Redox 反応によると考えられる．しかし，Ce 酸化物のみの場合は Ce イオンの硫酸中への溶出により再現が取れなかった．[Ir]:[Ce]=0.02:0.18 の場合に，再現よく最高の自然電位 1.203 V が得られた．しかし，自然電位は高いが，高電位からの ORR は観察されなかった．そこで，ORR と Ce の Redox を連結させるために，他の貴金属元素の添加を行った．

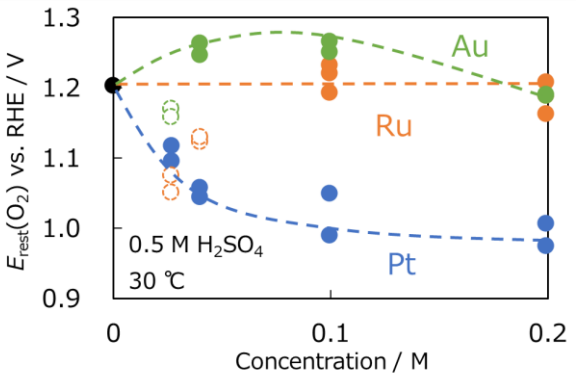


Fig.1 Effect of concentration of Pt, Ru, and Au in precursor solutions on rest potentials in O_2.

Fig.1 に，[Ir]:[Ce]=0.02:0.18 として貴金属を複合化した触媒の O_2 中の自然電位と貴金属の前駆体中の濃度の関係を示した．Pt では，[Pt]の増加とともに自然電位は低くなり，Pt の特性が支配的である．Ru では，[Ru]が 0.02 と 0.04 の場合は表面触媒の剥落により自然電位が低下したと考えられ，0.1，0.2 では変化せず，Ru の複合化による効果は観察されなかった．一方，[Au]が 0.02 と 0.04 の場合は，添加しない場合よりも自然電位が高くなった．更に，Au 添加時は添加なしや Pt，Ru の添加では見られなかった還元電流が，1 サイクル目のｻｲｸﾘｯｸﾎﾞﾙﾀﾀﾞﾗﾑの 1.1 V 付近から流れた．これは，Au 酸化被膜の還元か，ORR に基づく電流ではないかと推定された．これらを切り分けて，高電位から ORR が開始する材料の組み合わせを検討する．

参考文献

(1) A. Kulkarn et al., *Chem. Rev.*, **118**, 2302 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:林 灯(九州大学)、伊藤 省吾(兵庫県立大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 14:30 〜 16:00 S9-1/S9-2 (5号館531教室)
主催：燃料電池研究会

[1K19(学生講演)] アンモニア窒化法を用いた PEFC用チタン酸窒化物カソード触媒の合成における熱処理雰囲気中の酸素濃度が及ぼす効果

○玉置 友史[1]、清野 智史[1]、永井 崇昭[2]、門田 隆二[2]、石原 顕光[2]、植竹 裕太[1]、中川 貴[1] （1. 大阪大学、2. 横浜国立大学）

14:30 〜 14:45

[1K20(大会学生会員講演)] 酸化チタン担体を用いた固体高分子形燃料電池用カソード触媒の開発

○岩松 京吾[1]、髙橋 伊久磨[1] （1. 千葉工業大学）

14:45 〜 15:00

[1K21(学生講演)] 固体高分子形燃料電池カーボンフリー触媒として用いるSnO_2ナノ粒子のドーピング効果

○福田 剛士[1]、伊藤 省吾[1] （1. 兵庫県立大学）

15:00 〜 15:15

[1K22(学生講演)] SnO_2担体を用いた固体高分子形燃料電池における電解質膜の化学劣化に関する研究

○中村 省吾[1]、野田 志云[2]、安武 昌浩[3]、西原 正通[2,3]、松田 潤子[2,3]、林 灯[2,3,5,6]、佐々木 一成[2,3,4,5] （1. 九州大学大学院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. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所、5. 九州大学大学院 工学研究院・工学府、6. エネルギー研究教育機構）

15:15 〜 15:30

[1K23(学生講演)] タンタル系材料を担体に用いた固体高分子形燃料電池電極触媒の研究

○佐波 呼治朗[1]、西泉 亮佑[2]、井上 裕介[2]、野田 志云[3]、安武 昌浩[4,3]、松田 潤子[2,3,4]、林 灯[2,3,4,5]、佐々木 一成[2,3,4,6] （1. 九州大学工学部機械航空工学科、2. 九州大学工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 水素エネルギー国際研究センター、4. 次世代燃料電池産学連携研究センター、5. エネルギー研究教育機構、6. カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所）

15:30 〜 15:45

[1K24(学生講演)] メソポーラスカーボンファイバーシート電極の開発

○池田 優作[1]、林 灯[1]、永山 まゆみ[1]、大隈 智史、佐々木 一成[1] （1. 九州大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

アンモニア窒化法を用いた PEFC 用チタン酸窒化物カソード触媒の合成における熱処理雰囲気中の酸素濃度が及ぼす効果

○玉置友史[1]，清野智史[1]，植竹裕太[1]，永井崇昭[2]，門田隆二[2]，石原顕光[2]，中川貴[1]
（大阪大学[1]，横浜国立大学[2]）

Effect of Oxygen Concentration in Annealing Atmosphere
on the Synthesis of Titanium Oxynitride Cathode Catalysts for PEFC by Ammonia Nitridation

Y. Tamaki,[1] S. Seino,[1] Y. Uetake,[1] T. Nagai,[2] R. Monden,[2] A. Ishihara,[2] and T. Nakagawa[1]
(Osaka Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

PEFC の白金代替カソード触媒として金属酸窒化物系触媒が研究されている．金属酸窒化物系触媒の酸素還元反応 (ORR) 活性を向上させるためには窒素ドープが有効とされている[1]．本研究ではアンモニア窒化法を用いて金属酸窒化物触媒を合成する際に，熱処理雰囲気を変化させることで触媒構造の制御を試みた．熱処理雰囲気の酸素濃度が触媒構造に与える影響および触媒構造が ORR 活性に与える影響を調査した．

２．実験

ポリアクリル酸チタン錯体を調製し，前駆体として用いた．反応雰囲気はアンモニア，酸素，窒素を混合することで制御した．酸素濃度を 0 %～0.5 %の範囲で制御し，800°C で 1 時間熱処理することで，触媒試料を得た．得られた触媒試料の構造を透過型電子顕微鏡 (TEM)，X 線回折 (XRD)，Ti-*K* 端における X 線吸収端近傍構造解析(XANES)で評価した．ORR 活性を 30°C の 0.5 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中におけるリニアスイープボルタンメトリー，開回路電位測定，サイクリックボルタンメトリーで評価した．

３．結果および考察

全ての試料でチタンに由来するナノ粒子が生成していることを TEM 観察により確認した．XANES スペクトル形状に明確な変化はなく，化学状態は互いに類似していることが示唆された．Fig. 1 に示す XRD においてチタン酸窒化物に帰属するピークが観察された．熱処理中酸素濃度の上昇に伴いピークは TiO 側へシフトし，窒化が抑制されていることが示唆された．Fig. 2 に示すように各触媒試料の酸素雰囲気での ORR 活性は酸窒化物中の酸素割合に応じて上昇する傾向が見られた．アンモニア窒化処理雰囲気中の酸素濃度を制御し，過度な窒化を抑制することが，ORR 活性の向上に重要であることが示唆された．

4．謝辞

本研究の X 線吸収微細構造測定は SPring-8 BL14B2 にて実施した．

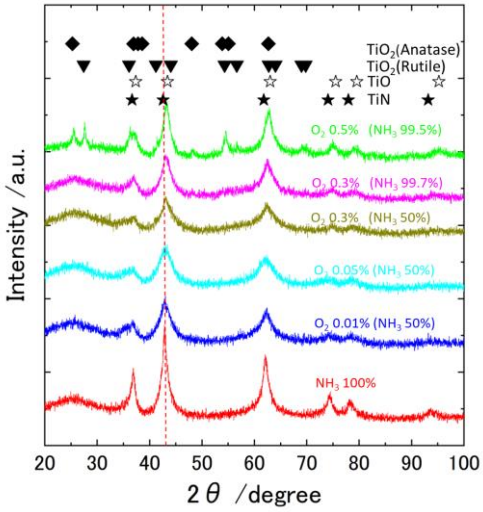


Fig. 1 XRD patterns for the catalysts.

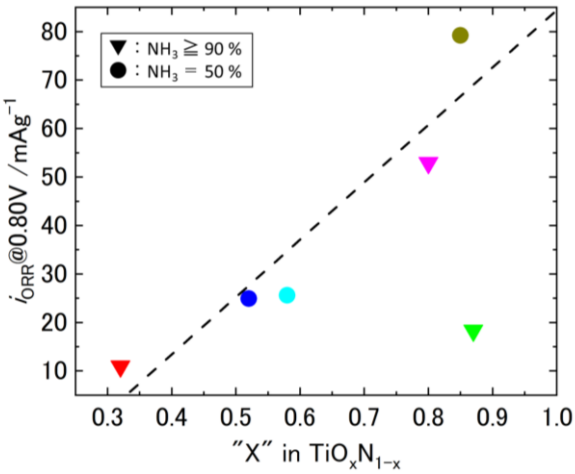


Fig. 2 Correlation between ORR activity and oxygen fraction in TiO_xN_{1-x}.

(1) M. Chisaka, *et al*., *Electrochim. Acta*, **88**, 697–707 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化チタン担体を用いた固体高分子形燃料電池用カソード触媒の開発

○岩松京吾，髙橋伊久磨（千葉工大院）

Development of cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells using titanium dioxide support

Kyogo Iwamatsu, Ikuma Takahashi, (ChibaTech Univ.)

１．目的

カーボンニュートラルを達成する上で、発電時に二酸化炭素を排出しない固体高分子形燃料電池が期待されている。しかし、商業的に広く使用されている Pt/C 触媒は発電の際にカーボンの腐食による Pt の反応面積の低下が問題となっている[1]。近年、耐久性向上のためにカーボンの代用として酸化チタン（TiO_2）担体について報告されている[2]。しかし、TiO_2 は低比表面積と電気伝導性が低いという 2 つの課題があり、TiO_2 を触媒の担体として用いるためには、これらの課題の解決が必要不可欠である。本研究では、カーボンの代替として放射状 TiO_2 を作製し、比表面積増大による Pt ナノ粒子の高分散化と、酸素空孔の形成による電気伝導性向上の両立を目的とした。

２．実験

塩化チタン（IV）溶液を前駆体とし、加熱加水分解、酸加熱処理、中和を行った後、120 ℃で乾燥させた。乾燥後、H_2 雰囲気下で熱処理することで作製した。作製した TiO_2 について走査電子顕微鏡 (SEM) による観察、窒素ガス吸着法による比表面積の測定、および小型セルを用いた電気抵抗の測定を行った。

３．結果および考察

得られた乾燥後（120 ℃）の試料の SEM 像を図 1（a）に示す。中心から外側に向かって伸びている針状の突起が形成していることを確認できた。本実験条件で放射状 TiO_2 を合成することができた。図 1（b）に示した H_2 還元処理（700 ℃）を行った放射状 TiO_2 の SEM 像では、形状に大きな変化はなく、H_2 還元後でも形状維持できていることが確認できた。

表 1 に窒素ガス吸着法で測定した各試料の比表面積を示す。市販のルチル型 TiO_2 の 12.1［m^2/g］に対して、乾燥後の試料では 217［m^2/g］と大きく増大していたが、H_2 還元（700 ℃）後の試料は 36.1［m^2/g］に低下した。

表 2 に 1 V を印加した際の各試料の電気抵抗［Ω］を示す。H_2 還元をしたことにより、乾燥後よりも約 10^3 倍電気伝導性が向上したことを確認した。本発表では、これら放射状 TiO_2 に Pt を担持させた電気化学特性についても報告する。

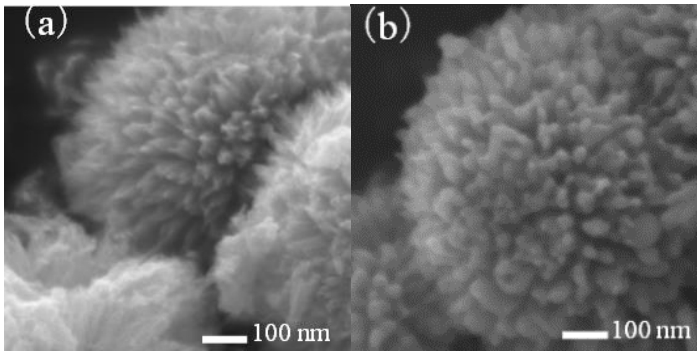


図 1　（a）乾燥後（120 ℃）、（b）H_2 還元後（700 ℃）

表 1　窒素ガス吸着法による各試料の比表面積［m^2/g］

乾燥後（120 ℃）	217
H_2 還元（700 ℃）	36.1
市販ルチル型 TiO_2	12.1

表 2　1 V を印加した際の各試料の電気抵抗［Ω］

乾燥後（120 ℃）	1.09×10^7
H_2 還元（700 ℃）	2.33×10^4

(1) Mizuki Tada *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.,* 46 (2007) p. 4310-4315.
(2) Jun-Hyuk Kim *et al., Journal of Power Sources*, 320 (2016) p. 188-195.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形燃料電池カーボンフリー触媒として用いる SnO_2 ナノ粒子のドーピング効果

○福田剛士[1]，伊藤省吾[1]（兵庫県立大学[1]）

Doping effects of SnO_2 nanoparticles used as carbon-free catalysts for polymer electrolyte fuel cells

Takeshi Fukuda,[1] Seigo Ito[1] (University of Hyogo[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池 (polymer electrolyte fuel cell: PEFC) は，水素社会の実現において重要なエネルギーデバイスである．しかし，PEFC の更なる普及には長寿命化が不可欠である．現在最も主流なカソード触媒である Pt/C は，高電位掃引時にカーボンが劣化することから耐久性に課題がある．酸化スズ (SnO_2) は，その導電性と化学的安定性からカーボンの代替材料として注目されている．既に，アンチモンやニオブをドープした SnO_2 を用いた白金触媒が酸素還元活性を示すことが報告されている(1)．本研究では，SnO_2 にドープする金属元素を変更し，合計 20 種類の金属ドープ酸化スズ (M-doped SnO_2) を合成した．M-doped SnO_2 に白金を担持して白金金属ドープ酸化スズ(Pt/ M-doped SnO_2)を作製し，触媒性能を評価した．

2．実験

SnO_2 ナノ粒子は，ソルボサーマル法で合成した．塩化スズ五水和物，ドープ材料となる金属塩化物，メタノール，テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液を混合・攪拌して前駆体とした．溶液をテフロンコーティングされたステンレススチールオートクレーブに入れ，加熱処理を行った．12 時間後，反応物を洗浄・乾燥することで M-doped SnO_2 を得た．M-doped SnO_2 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担持させ，白金酸化スズ担持触媒 (Pt/ M-doped SnO_2) を得た．得られた触媒をグラッシーカーボン電極上に塗布し電極を作製した．サイクリックボルタンメトリー (CV) とリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行い，得られる白金有効表面積と白金質量当たりの酸素還元反応 (ORR) の活性値から評価を行った．また，溶液に分散させた M-doped SnO_2 ナノ粒子をガラス基板上にスピンコートし，導電率測定を行った．

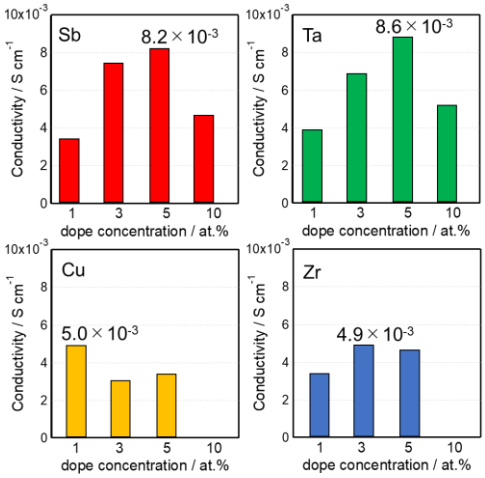


Fig. 1. Optimization of doping concentration

3．結果および考察

検討したドープ材料のうち，アンチモン(Sb)，タンタル(Ta)，銅(Cu)，ジルコニウム(Zr)を用いた触媒が良好な結果を示した．そこで，導電率測定を行い，上記 4 種類のドープ材料の濃度を最適化した．その結果を Figure 1 に示す．最も良い導電率を示したドープ濃度はそれぞれ，Sb で 5 at.%，Ta で 5 at.%，Cu で 1 at.%，Zr で 3 at.%であった．これらの M-doped SnO_2 について触媒を作製し，サイクリックボルタンメトリー(CV)を行った結果を Figure 2 に示す．全てのサンプルについて，白金触媒に関連する 4 つのピークが確認された．CV 測定より算出した白金有効表面積 (Electrochemical surface are: ECSA) は，Pt/Zr-SnO_2 で最高値 48.3 $m^2\ g^{-1}{}_{Pt}$ を示した．また，白金の質量あたりの ORR 活性を示す質量活性 (Mass Activity) は，Pt/Sb-SnO_2 で最高値 66.6 $A\ g^{-1}{}_{Pt}$ を記録した．

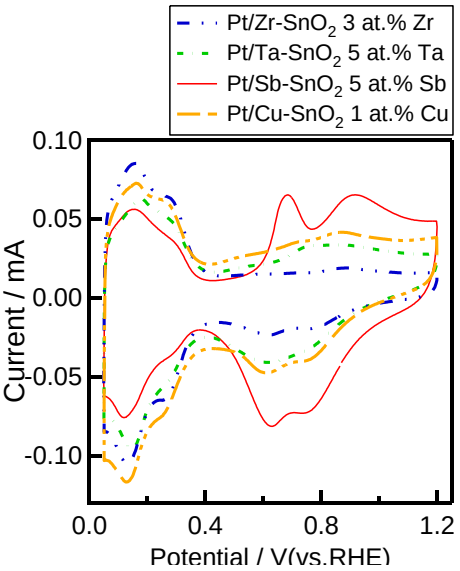


Fig. 2. Cyclic voltammogram of Pt/metal-doped SnO_2

(1) K.Kakinuma, *et al., Electrochim. Acta.* **110**, 316-324 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SnO_2 担体を用いた固体高分子形燃料電池における電解質膜の化学劣化に関する研究

○中村省吾 [1], 野田志云 [2], 安武昌浩 [3], 西原正通 [2,3], 松田潤子 [2,3], 林 灯 [1-4], 佐々木 一成 [1-5]
(九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻 [1], 水素エネルギー国際研究センター[2],
次世代燃料電池産学連携研究センター[3],エネルギー研究教育機構 [4],
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 [5])

Chemical Degradation of Polymer Electrolyte Fuel Cells with Electrocatalysts Supported on SnO_2
Shogo Nakamura[1], Zhiyun Noda[2], Masahiro Yasutake[3], Masamichi Nishihara[2,3],
Junko Matsuda[2,3], Akari Hayashi[1-4], and Kazunari Sasaki[1-5]
(Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.[1],
International Research Center for Hydrogen Energy[2], Next-Generation Fuel Cell Research Center (Next-FC)[3],
Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT)[4],
International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER)[5])

１．目的

自動車などに用いられる固体高分子形燃料電池には長期耐久性が求められるが, 電極触媒材料などから特定のイオンが溶出すると, Fenton 反応によるラジカル生成を促進し, 高分子電解質膜を化学的に劣化させる可能性が示唆されている [1]. 電解質膜の化学劣化は, 水素, 酸素のクロスオーバーの増加やプロトン伝導度の低下, 機械的強度の低下などに繋がり, 燃料電池全体の発電性能, 長期耐久性に大きな影響を与える. そのため, 金属を含む金属酸化物を触媒担体として利用する場合においても, 金属イオンの溶出を考慮し, 電解質膜への影響を確認する必要がある. 本研究においては, 当研究室グループで開発してきた金属酸化物担体であるニオブドープ酸化スズ $Sn(Nb)O_2$ の電解質膜の化学劣化に対する影響を評価した.

２．実験

$Sn(Nb)O_2$ を触媒担体に用いた場合の電解質膜の化学劣化試験のスキームを Fig.1 に示す. MEA の作製条件としては, アノード側に標準触媒(田中貴金属工業製, TEC10E50E), カソード側に 1)メソポーラス(MC)を導電助剤とし SnO_2 を触媒担体に用いた電極触媒 $Pt/Sn(Nb)O_2/MC$, 2)MC に直接 Pt を担持した Pt/MC, 3)標準触媒の 3 種類の MEA を作製した. 作製した MEA を用いて, 100 時間の開回路電圧(OCV)保持耐久試験を行い, その前後で発電性能試験を行った. さらに, 電解質膜劣化の評価として, 耐久試験前後で水素クロスオーバー電流密度の測定, OCV 保持試験中にガス出口で回収された水中のフッ素量の測定, および耐久試験後の MEA 断面を観察し, 電解質膜厚測定を行った.

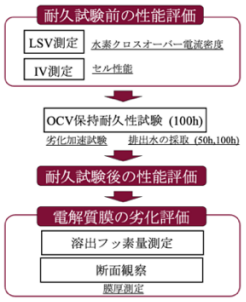


Fig.1 金属酸化物担体を用いた MEA の電解質膜化学的耐久性試験のスキーム

３．結果および考察

セル温度 90℃, 相対加湿度 30%で 100 時間の OCV 保持耐久試験を行った際のセル電位の変化を Fig.2 に示す. 白金触媒とカーボン担体間に金属酸化物担体を用いていない 2), 3) においては, 100 時間後の OCV は同程度の値を示した. これに対し, 1)$Pt/Sn(Nb)O_2/MC$ では, 2), 3)と比較し低下率が抑えられた. これらの試料の耐久試験後の膜厚を比較すると (Fig.3), 2), 3) がそれぞれ 36μm, 33μm であったのに対し, 1)は試験前とほぼ同等の 47μm であった. この結果は既報 [1] で述べられている金属イオンの溶出による膜劣化の加速には, $Sn(Nb)O_2$ 触媒担体は寄与しないことを表している. 加えて, $Sn(Nb)O_2$ 触媒担体を用いた MEA は逆に電解質膜の化学劣化を抑制する結果を示している. 今後は $Sn(Nb)O_2$ 触媒担体による電解質膜劣化抑制の機序の解明と, その他の様々な元素種の電解質膜劣化への影響を調べて体系化していく予定である.

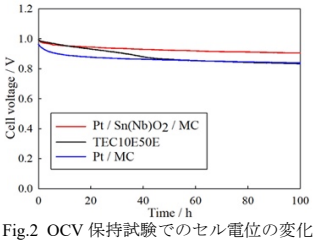


Fig.2 OCV 保持試験でのセル電位の変化

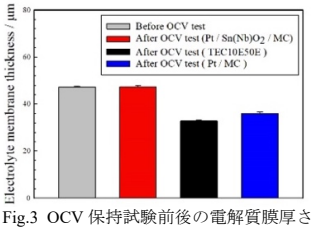


Fig.3 OCV 保持試験前後の電解質膜厚さ

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構（「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／水素利用等高度化先端技術開発」）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, *J. Electrochem. Soc.* **168**, 024520 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

タンタル系材料を担体に用いた固体高分子形燃料電池電極触媒の研究

○佐波呼治朗[1]，西泉亮佑[2]，井上裕介[2]，安武昌浩[2,4]，野田志云[3]，松田潤子[2,3,4]，林灯[1-5]，佐々木一成[1-6]
（九州大学工学部機械航空工学科[1]，九州大学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]，エネルギー研究教育機構[5]，
カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所[6]）

Tantalum-based Materials as Supports of Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Kojiro Sanami[1], Ryosuke Nishiizumi[2], Yusuke Inoue[2], Masahiro Yasutake[2,4], Zhiyun Noda[3], Junko Matsuda[2,3,4], Akari Hayashi[1-5], and Kazunari Sasaki[1-6]
(Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.[1], Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], Next-Generation Fuel Cell Research Center (Next-FC)[4], Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT)[5], International Institute for Carbon-Neutral Energy Research (WPI-I2CNER)[6])

１．目的

固体高分子形燃料電池の電極触媒には，高活性および高耐久性の両立が求められる．本研究グループでは，酸化スズ等をカーボン上に担体表面層として担持した電極触媒を開発し，高耐久化を実現してきた[1]．今後，この電極触媒の高活性化が求められ，メソポーラスカーボン（MC）や合金触媒の適用が検討されている．しかし，SnO_2 系では，高活性の合金触媒の調製において，低融点の Sn が Pt と合金化しやすく，活性の向上に課題がある．そこで本研究では，担体表面層に高融点であるタンタル（Ta）系材料を用いることで，Pt-Co 合金触媒の担持を可能とし，高耐久と高活性の両立を目指す．

２．実験

本研究では，10 nm 径のメソ孔を持つ MC を使用し，メソ孔内に TaOx 粒子を担持し，その上へ触媒粒子を担持することを試みた．TaOx の担持方法には，Ta エトキシドを用いたゾル-ゲル法，Pt-Co 粒子の担持にはアセチルアセトナート(acac)法[2]を用いた．調製した Pt-Co/TaOx/MC 電極触媒について，負荷変動サイクルおよび起動停止サイクル耐久試験を行い、電気化学表面積（ECSA）などを評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に負荷変動サイクル試験における ECSA 変化を示す．比較として Pt-Co 系電極触媒の TEC36E52（田中貴金属工業株式会社）の結果も併せて示す．5 万サイクルまでは Pt_3Co/MC 電極触媒が最も高い耐久性を示し，MC の利用による負荷変動耐久性の向上が確認された．Fig. 2 に起動停止サイクル試験における ECSA 変化を示す．6 万サイクル後の ECSA は Pt-Co/TaOx(30 wt.%)/MC 電極触媒で高い耐久性を示す結果となり，TaOx の利用による起動停止耐久性の向上が確認された．

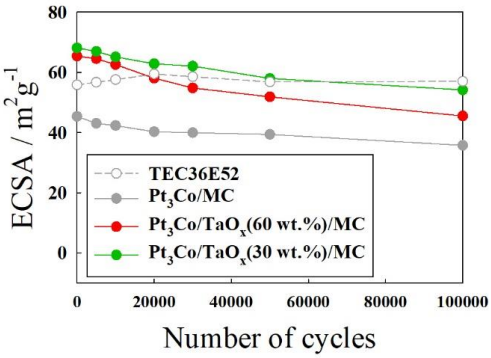


Fig. 1　負荷変動サイクルにおける ECSA 変化

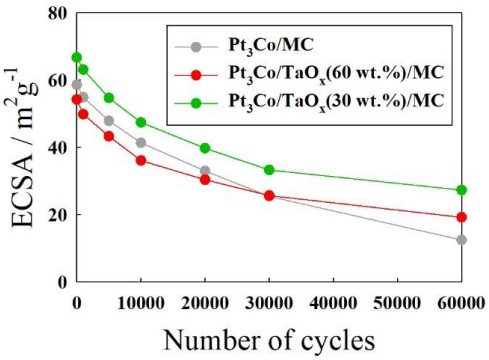


Fig. 2 起動停止サイクルにおける ECSA 変化

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構（「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／水素利用等高度化先端技術開発」）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).
(2) A. Hayashi *et al.*, *Electrochim. Acta*, **53**, 6117 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

自動車用燃料電池のカソードシート電極の厚さと発電性能の検討

○池田優作[1]，永山まゆみ[2]，佐々木一成[1-4]，林灯[1-4]（九州大 工学部機械工学科[1]，次世代燃料電池産学連携研究センター[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，エネルギー研究教育機構）

Investigation of a correlation between the thickness of the cathode sheet electrode and IV performance of PEFC

Yusaku Ikeda,[1] Mayumi Nagayama,[2] Kazunari Sasaki,[1-4] and Akari Hayashi[1-4] (Kyushu Univ. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,[1] NEXT-FC,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] Q-PIT[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，大型車への適応も検討され，さらなる性能向上に向けて，電極触媒層設計が重要になる．また，電極触媒層設計に向けては，新型 MIRAI に用いられたことにより，メソポーラスカーボン（MC）担体が注目され，ナノスケールでの設計も重要視されている．我々の研究室では，最近，カソードのナノおよびマクロ構造を制御するという目的で，MC をファイバー化したメソポーラスカーボンファイバー（MCF）の開発[1]を行っている．MCF は電界紡糸法を用いて作製するため，シート状の電極を作製することが可能であり，シート電極としての機能に着目している．そこで，MCF シート電極の厚さや密度がその後の Pt 担持や MEA 化した際の発電性能に及ぼす影響について，検討することを本研究の目的とした．

２．実験

MCF 作製のための電界紡糸用溶液は，メソ細孔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フロログルシノール，ホルムアルデヒド，およびオルト酢酸トリエチルを溶媒中で混合・撹拌し，ポリビニルアルコールを加えて作製した．電界紡糸で作製されたファイバーシートは，乾燥の過程を得て，窒素雰囲気下で段階的に焼成することで，カーボン化した．得られた MCF シートは，シート状のまま SEM 観察や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 化においては，まずナフィオン 212 膜状に，アノードとして 46.3% Pt/KB（TEC10E50E）を 0.3 mgPt/cm^2，カソード側にはコンタクトレイヤーとしてアノードの 1/10 の 0.03 mgPt/cm^2 を，1cm^2 角でスプレー印刷した．次に，別途ハンドスプレーにより Nafion を導入した Pt 担持 MCF シートをカソード側に重ね，GDL とともにホットプレスすることで，MCF シート電極をカソードとした MEA を完成した．

３．結果および考察

電解紡糸に用いる溶液量を 1.0 mL から 0.5 mL に減らすと，MCF シートの厚さが多少減少するものの，半減するほどの変化はなく，むしろ重量が減少することが分かった．さらに 0.3 mL まで減らした MCF シートも作製し，比較検討した．図 1 に，溶液量 0.5 mL と 0.3 mL から作製した MCF シートの表面 SEM 画像を示している．ファイバー密度が大きく異なることが分かる．一方，溶液量に関わらず，窒素吸着測定評価によりメソ細孔の存在は確認できた．しかしながら，Pt 担持を行った際には，MCF シート内のファイバー密度の違いにより，担持できる Pt 量は大きく異なり，1.0 mL の溶液で作製した MCF シートには，0.6 mg/cm^2 まで Pt 担持できたのに対し，0.5 mL と 0.3 mL の溶液で作製した MCF シートでは，それぞれ 0.06 mg/cm^2，0.02 mg/cm^2 しか Pt が担持できなかった．

得られた MCF シート電極からなる MEA の IV 性能評価を行った．1.0 mL の溶液で作製した MCF シートからなる MEA では，比較用に評価したカソード側をコンタクトレイヤーのみで作製した MEA に比べ，高い IV 性能が得られ，また，0.3 mgPt/cm^2 と 0.6 mgPt/cm^2 と担持量を変えると，IV 性能の違いが明らかに見られ，MCF シート内の Pt 触媒が機能していることが確認できた．Pt 量が少ない MCF シートからなる MEA も評価することで，MCF シート電極の課題も抽出できた．

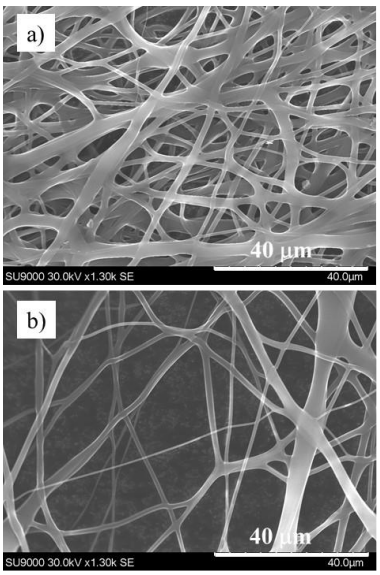


Fig. 1. SEM images of MCF sheets made by electrospinning (a) 0.5 mL and (b) 0.3 mL of the precursor solution.

参考文献

(1) Ting-Wei Huang et. al., *Molecules*, Vol. 26(3), pp.30 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:内山 智貴(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:00 ～ 17:00 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[1K25(学生講演)] 大規模反応分子動力学シミュレーションによる固体高分子形燃料電池の高出力化に向けたカソード触媒層における炭素担体のメゾ細孔構造が電極反応活性に与える影響の検討

○中村 哲也[1]、大槻 陸[1]、浅野 優太[1]、陳 茜[1]、大谷 優介[1]、尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1]（1. 東北大学）

16:00 ～　16:15

[1K26(学生講演)] 3D-Visualization of the oxygen partial pressure ($p(O_2)$) within a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) during cell operation at higher temperatures.

○クリストファー シュライバー[1]、西山 博通[2]、犬飼 潤治[3]（1. 山梨大学　医工農学総合教育部、2. 山梨大学　水素・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）

16:15 ～　16:30

[1K27(学生講演)] Distribution of oxygen partial pressure in operating polymer electrolyte fuel cell at temperatures higher than 80 degrees

○カプルワ アンナ[1]、シュライバー クリストファー[1]、西山 博通[2]、柿沼 克良[2]、犬飼 潤治[3]（1. 山梨大学大学院、2. 水素燃料電池ナノ材料研究センター、3. クリーンエネルギー研究センター）

16:30 ～　16:45

[1K28(学生講演)] 親水性酸化物/Nafionコンポジット膜の作製と評価

○大野 竜治[1]、柿沼 克良[1]（1. 山梨大学）

16:45 ～　17:00

©公益社団法人 電気化学会

大規模反応分子動力学シミュレーションによる固体高分子形燃料電池の高出力化に向けたカソード触媒層における炭素担体のメゾ細孔構造が電極反応活性に与える影響の検討

○中村哲也[1]，大槻陸[1]，浅野優太[1]，陳茜[1]，大谷優介[1]，尾澤伸樹[1]，久保百司[1]（東北大[1]）

Effect of Mesopore Structures of Carbon Support on Electrode Reaction Activity in Cathode Catalyst Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cell toward Higher Output by Large-scale Reactive Molecular Dynamics Simulations

Tetsuya Nakamura[1], Riku Otsuki[1], Yuta Asano[1], Qian Chen[1], Yusuke Ootani[1], Nobuki Ozawa[1], Momoji Kubo[1]（Tohoku Univ.[1]）

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は低温作動･軽量･高出力密度という特徴を持つことから自動車用電源への普及が期待されている．クリーンエネルギー社会の実現には CO_2 の排出量の 2 割を占める，バス，大型トラックといった運送分野への普及も必要不可欠である．そのためには，PEFC の高出力化が鍵となる．PEFC はガス拡散層，触媒層(CL)，固体高分子膜の 3 つから構成されており，炭素担体，Pt ナノ粒子，ナフィオン鎖，水からなる CL の電極反応活性は PEFC の出力を左右する．CL の電極反応活性を向上させるためには Pt ナノ粒子へのプロトン伝導や酸素輸送といった物質輸送特性の改善が必要となる．現在，セル中の水が電極反応活性を変化することが知られており，水の分布の制御が物質輸送特性の向上に繋がると考えられる．本研究では CL 中の水の分布を制御するために，炭素担体表面の濡れ性に着目した．濡れ性を制御するために，炭素担体表面のヒドロキシ基の終端量を変化させ，炭素担体表面のヒドロキシ基の終端量が水の分布に与える影響を明らかにし，高い物質輸送特性を示す CL の設計指針を提案することを目的とした．

2．実験

本研究では当研究室で開発した分子動力学コード”Laich”を使用した．力場には化学反応による原子の結合･解離を扱うことができる ReaxFF を用いた．ケッチェンブラックモデルを作成するために，直径 20 nm のアモルファスカーボン球には細孔径 6 nm，深さ 7.5～8.0 nm となるように円錐形の細孔を 6 つ形成した．その後，炭素担体表面にはヒドロキシ基を終端させた．ヒドロキシ基の終端量は炭素表面の原子数に対して 10%と 32%とした．そして，直径 1 nm の Pt ナノ粒子を炭素担体表面には 10 個，細孔内には 4 個担持させた．さらに，炭素担体表面に分布する水として膜厚 0.7 nm の水膜を形成させた．ナフィオン鎖には等価質量が 1150 g/mol，側鎖を 6 つ有する構造を使用した．そして，炭素担体の周囲にはナフィオン鎖と水を配置した．このように作成したモデルを触媒粒子(CP)モデルと呼ぶ(Fig.1)．CP モデルは，Nosé-Hoover 熱浴，温度 300 K，定積･定温条件下で 250 ps の緩和計算を行った．

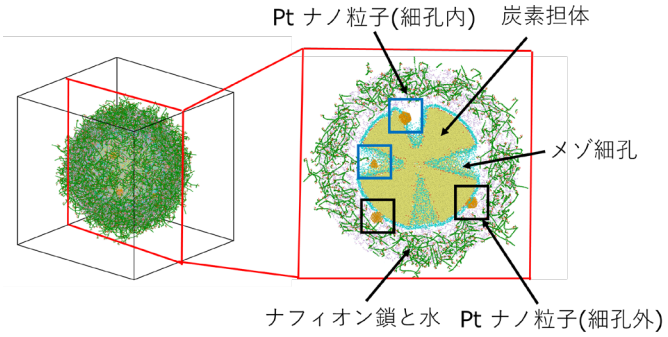


Fig. 1　触媒粒子モデルの全体像とその断面図

3．結果および考察

炭素担体表面のヒドロキシ基の終端量が水膜構造の安定性に与える影響を明らかにするために，異なる終端量を持つ CP モデルにおいて，細孔内の水膜の形態を比較した．その結果，ヒドロキシ基の終端量が 10%の場合，水膜は炭素担体表面から剥離した．一方，ヒドロキシ基の終端量が 32%の場合，水膜は炭素担体表面から剥離することはなく，水膜構造を維持していた．次に，水膜の形態が物資輸送特性に与える影響を明らかにするために，プロトン伝導パスの役割を持つ水クラスターを可視化した(Fig. 2)．水クラスターは水分子を構成する酸素-酸素間の距離が 3.5 Å 以内にある場合に同一のグループに属すると判定した．その結果，ヒドロキシ基の終端量が多く炭素担体表面の水膜構造が安定であるほど，スルホ基から Pt ナノ粒子へ接続する水クラスターの量は増加した．以上の結果から，炭素担体表面のヒドロキシ基の終端量を変化させ，水膜の形態を制御することは，CL の物資輸送特性を改善し，電極反応活性を向上させることができると考えられる．

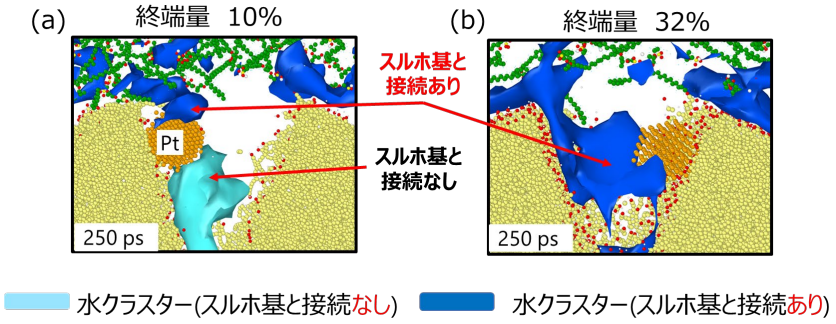


Fig. 2　終端量と水クラスター [終端量が(a)10% (b)32%の場合]

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D-Visualization of the oxygen partial pressure ($p(O_2)$) within a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) during cell operations at higher temperatures

○ シュライバー クリストファー[1], 犬飼潤治[2] (山梨大学 大学院[1], 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター[2])
Christopher Schreiber [1] and Junji Inukai [2] (University of Yamanashi graduate school [1], University of Yamanashi, Clean Energy Research Center [2])

1. Purpose

Hydrogen technologies, especially the Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) are promising alternative power sources, due to their low to non-carbon emission, high power density, high efficiency and fast start-up. Despite their high potential and expected major impact on the economy of the future, there are still challenges to overcome, before PEMFCs can be globally commercialized. Fuel cells operated above 100°C are expected to be used for automobiles in the near future, due to their use of smaller and lighter radiators. Those high-temperature fuel cells need a higher performance, stability, and durability, while reducing the cost at the same time. The performance, durability and stability of a fuel cell are related to the distribution of physical and chemical parameters, like e.g. oxygen partial pressure ($p(O_2)$). During the operation of the fuel cell the distribution of those parameters is inhomogeneous.[1] Therefore, we used an in-house developed 3-dimensional non-destructive real-time/space visualization system to achieve an understanding of the $p(O_2)$ inside the fuel cell during operation at higher temperatures.

2. Experiment

The PEMFC used for this experiment has an active area of 4 cm^2 and uses 10 straight gas flow channels. Prior to the assembling 5 pinholes with a diameter of 90 µm were manufactured into the GDL on the cathode side both underneath the rib and the gas flow channel (Fig. 1). The holes are used to insert optical fibers from outside the cell to close above (20 µm) the catalyst layer of the CCM. The optical fibers used in this experiment have a clad diameter of 125 µm and a core diameter of 10 µm. Prior the use the fibers get etched in HF solution to reduce their diameter to 50 µm. Furthermore, the apex of the fiber is cleaved perpendicular to the axis of the fiber. Before insertion an oxygen sensitive dye (PtTFPP, Fig. 2) is applied to the apex of the fibers. PtTFPP has absorption peaks 400 and 530 and an emission peak at 650 nm. The emission peak is quenched by oxygen partial pressure, which means that the emission intensity degreases monotonically with increasing oxygen partial pressure. The laser used in this experiment has a wavelength of 532 nm and the emitted light is captured by a CCD camera.[2] Visualizations were carried out at 80, 90, 100, 110 and 120 °C at a constant humidifier temperature of 74.6 °C, which equals 80, 53.6, 36.8, 25,9 and 18.5% RH respectively at increasing current densities. Prior the visualization calibrations, and performance tests in form of IV and CV were carried out for each temperature. The gas flow rate during the experiments was set to 100 mL/min Air/H_2 at cathode and anode respectively.

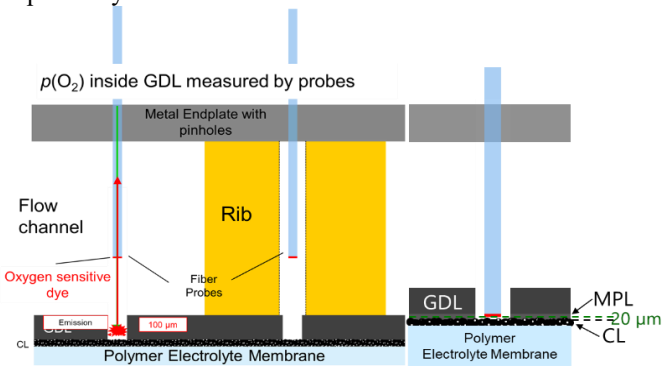


Fig. 1 Schematic illustration of $p(O_2)$ monitoring.

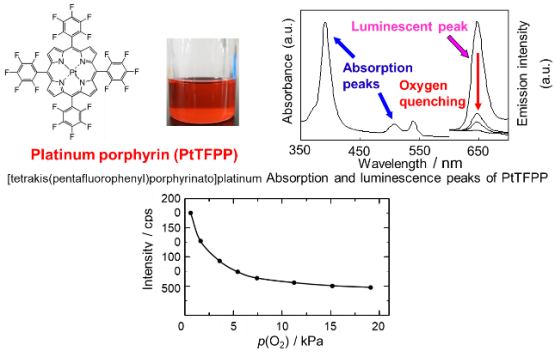


Fig. 2 Dye used for $p(O_2)$ monitoring.

3. Results and Discussion

The IV performance tests showed decreasing cell performance with increasing temperatures, which was expected because of the increasing resistance due to drying out of the membrane. Furthermore, a decrease of the ECSA was observed with increasing temperatures. In this first try of visualization, the visualization was done with 3 fibers under one rib located near the inlet, the middle of the cell and near the outlet of the cell. With increasing current density, the oxygen partial pressure is decreasing at every temperature. Interestingly, the oxygen partial pressure distribution seems to change with increasing temperature. Further experiments need to be done to confirm this finding.

[1] Y. Kakizawa, C. L. Schreiber, et al., *J. Power Sources,* 483, 229193 (2021).
[2] Y. Kakizawa et al., *J. Surf. Finish. Society Japan*, 72, 230-237 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子型燃料電池を 80℃以上で運転した場合の酸素分圧分布

アンナ　モウェツ　カプルワ[1]，西山博通[2]，柿沼克良[2]，犬飼潤治[1,2]（1. 山梨大学 大学院、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ研、3. 山梨大学 クリエネ研）

Distribution of oxygen partial pressure in operating polymer electrolyte fuel cell at temperatures higher than 80 °C.
Anna M. Kapulwa[1], Hiromichi Nishiyama[2], Katsuyoshi Kakinuma[2], Junji Inukai[1,2]
(1. University of Yamanashi, 2. Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials center, 3. Clean Energy Research Center)

1. Purpose

Increasing demands on pollution reduction are driving innovation on clean energy sources. PEFCs are considered as the most promising candidates for powering of mobile applications and are typically operated in a temperature range between approximately 50 and 90℃[2]. However, PEFCs capable of operating at high temperatures are urgently required to downsize the radiators needed in high-power automobiles. Though, operating conditions and material properties have important effects on the power output of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs). Significant issues such as degradation due to membrane dehydration are encountered when operating PEFCs at higher temperatures. In this experiment, we investigated the single cell performances at 80, 90,100 and 110°C at constant water vapor pressure $p(H_2O)$ and visualized the oxygen partial pressure ($p(O_2)$) in an operating cell.

2. Experiment

In the experiment, a single cell with an active area of 4.0 cm^2 and 10 straight flow channels (width: 1 mm, depth: 20 mm, length: 20 mm) was utilized. The cathode end plate was made of transparent SiO_2 glass, allowing for a clear visualization of the oxygen partial pressure ($p(O_2)$) distribution within the cell. The Pt-loading on both the cathode and anode catalyst layers was set at 0.5 mg cm^{-2} and hydrogen (H_2) and air were supplied as fuel and oxidant, respectively, at a flow rate of 100 ml min^{-1}. The electrochemical surface area (ECSA) of the cathode was estimated to be 69.2 m^{-2} g. To study the effects of temperature on the cell's performance, polarization curves were recorded at temperatures of 80, 90, 100 and 110°C under a constant $p(H_2O)$). Additionally, the distribution of $p(O_2)$ was visualized using an oxygen-sensitive porphyrin dye, tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrinatoplatinum (PtTFPP), which was sprayed on the surface of the gas diffusion layer at the cathode.

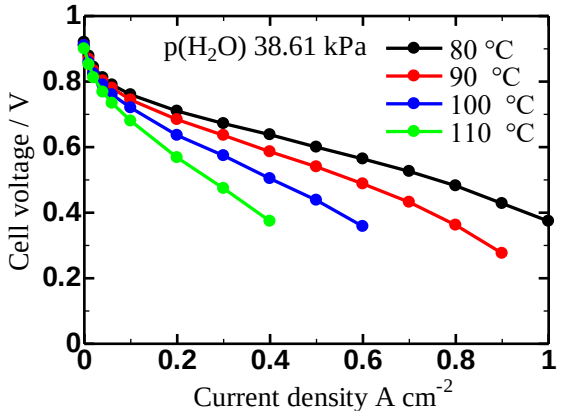


Fig. 2 Polarization curves for cell temperatures at 80, 90, 100 and 110°C, $p(H_2O)$ of 38.6 kPa.

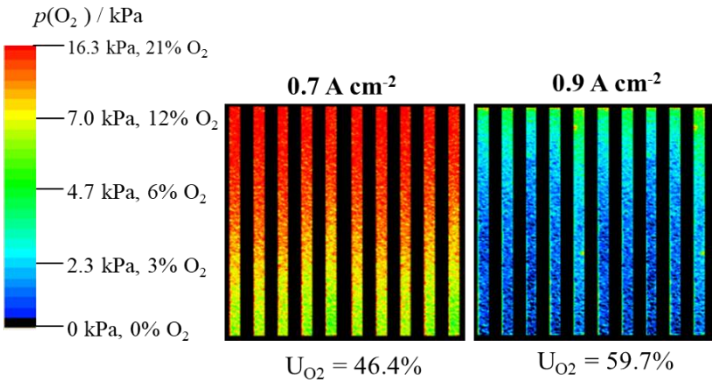


Fig. 1 Visualization of ($p(O_2)$) during power generation at 90°C,, $p(H_2O)$ of 38.6 kPa. (Pressure: Anode 0 atm, Cathode 4 atm).

3. Results and discussion

The performance of the cell was determined through polarization analysis, as shown in Figure 1. It was found that at low water vapor pressure and high temperatures, the cell resistance increased rapidly, leading to a decline in fuel cell performance. For this reason, a back pressure system was used to regulate the flow of water into the cell and at the same time maintain a desired level of hydration. The effects of back pressure on the fuel cells were also presented. Under high temperature conditions with back pressure, an increase in gas exchange occurs, which causes a rapid decrease of $p(O_2$ resulting to membrane degradation. The $p(O_2)$ mapping by consumption of oxygen at high temperatures was observed for the first time (figure 2).

1) Y. Kakizawa et al., 2021 J. Power Sources, 483, 222193.
2) K. Kakinuma et al, 2022 J. Electrochem. Soc. 169 044522.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

親水性酸化物/Nafion コンポジット膜の作製と評価

○大野竜治 [1]，柿沼克良 [1、2]（山梨大　医工農学総合 [1]、水素・燃電ナノ研 [2]）

Preparation and evaluation of hydrophilic oxide/Nafion composite membranes
Ryuji Ohno,[1] Katsuyoshi Kakinuma[1] (Integrated Graduate School of Medicine, Engineering, and Agricultural Sciences, University of Yamanashi [1], Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi [2])

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFCs)はクリーンな発電デバイスとして注目されており、大型車に応用した場合、その作動温度は 60~80 ℃から 120 ℃程度まで上昇すると見込まれる。100 ℃以上にてパーフルオロスルホン酸系電解質膜のプロトン伝導性の低下が懸念されることから、本研究では、親水性表面を有する酸化物ナノ粒子と電解質との界面の性質を積極的に利用して、幅広い温度域で高いプロトン伝導性を期待できる酸化物/Nafion コンポジット膜の作製と PEFC の電解質膜としての性能を検討した。

2．実験

Ta を置換固溶した TiO_2 ナノ粒子(Ta-TiO_2)を火炎法で作製した。得られたナノ粒子を熱処理して、粒子径と結晶構造を制御した。ナノ粒子を湿式微粒化装置(Star Burst：株式会社スギノマシン製)にて解砕した。乾燥後の Ta-TiO_2 ナノ粒子を水, 2-puropanol と共に回転超音波分散装置（PR-1：株式会社シンキー製）で混合した。その後、Nafion 20 wt.%溶液と混合し、遊星ボールミル（PULVERISETTE 6：FRITSCH GmbH 製）で再混合（270 rpm. 30 min.）した。得られた分散液をダイコーター（卓ダイ Mini-50：株式会社ダイ門製）で塗工及び乾燥後、ホットプレス（TCMD-2.5：東邦工業製、140 ℃で 3 min.）してコンポジット膜を得た。コンポジット膜の微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM:SU-9000：株式会社日立ハイテク)にて観察し、コンポジット膜のプロトン伝導率は交流 4 端子法で測定した。パルススワールスプレー(PSS 法)を用いてコンポジット膜に触媒を塗布し、120 ℃, 20% RH で発電性能を評価した。

3．結果および考察

コンポジット膜(3 wt%:Ta-TiO_2)の反射電子像(BSE:Fig. 1)より、コンポジット膜に Ta-TiO_2 ナノ粒子が均一に分散していることを確認した。そのコンポジット膜のプロトン伝導率(@80ºC; Fig. 2)は市販の Nafion 膜と同様の湿度依存性を示しつつ、各湿度にて市販の Nafion 膜より 1.3 倍程度高いことを確認した。このコンポジット膜のプロトン伝導度は 120℃、20%RH でも市販の Nafion 膜より高いことから、単セルの発電性能（120 ℃, 20% RH: Fig. 3）を各電解質膜で比較した。コンポジット膜を利用することで市販の Nafion を利用する場合よりセル抵抗は低下し、出力の向上を確認した。Nafion 膜中に親水性酸化物を混合した場合、水の自己拡散係数が増加し自己加湿が容易になることが報告されており [1, 2]、電解質膜の構造を含め性能向上の要因を詳細に検討中である。

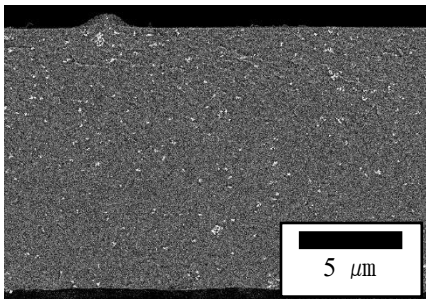


Fig. 1 BSE image of composite membrane.

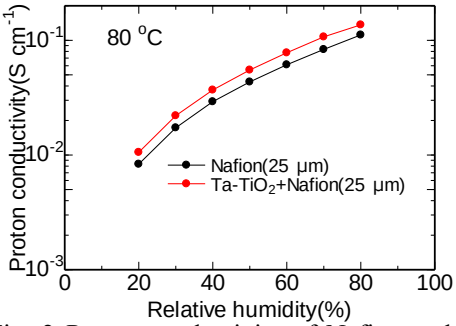


Fig. 2 Proton conductivity of Nafion and composite membrane at 80ºC.

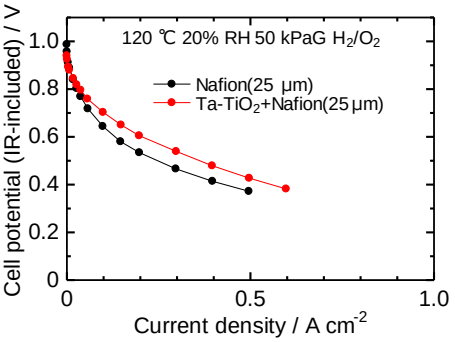


Fig. 3 Polarization curve of single cell using Nafion or composite membrane at 120 ℃ 20%

参考文献
(1) K. Ketpang, K. Lee, and S. Shanmugam, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 16734.
(2) K. Ketpang, B. Son, D. Lee, S. Shanmugam. J. Membr. Sci. 488 (2015) 154.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:星 永宏(千葉大学)【現地参加】、五百蔵 勉(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月28日(火) 08:45 ～ 10:15 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[2K01(学生講演)] 気相合成した Pt-多元系合金単結晶表面系の構成元素種が及ぼす ORR特性への影響

○千田 祥大[1]、富森 雄[1]、田口 昇[2]、五百蔵 勉[2]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院、2. 産業技術総合研究所）

08:45 ～ 09:00

[2K02(大会学生会員講演)] Pt-ハイエントロピー合金系の酸素還元反応特性に及ぼす軽元素添加の影響

○江幡 朋陽[1]、千田 祥大[1]、富森 雄[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院）

09:00 ～ 09:15

[2K03(大会学生会員講演)] Pt-ハイエントロピー合金単結晶低指数面の ORR特性に及ぼすメラミン表面修飾の影響

○小林 拓海[1]、千田 祥大[1]、富森 雄[1]、江幡 朋陽[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1]（1. 東北大学大学院）

09:15 ～ 09:30

[2K04(大会学生会員講演)] 120℃プロトン性イオン液体中の酸素還元反応を活性化する Pt表面構造

○松永 才都[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大学）

09:30 ～ 09:45

[2K05(大会学生会員講演)] メラミンによる Pt_3Co合金単結晶電極上の酸素還元反応の活性化

○亀井 拓郎[1]、中村 将司[1]、星 永宏[1]（1. 千葉大院工）

09:45 ～ 10:00

[2K06(学生講演)] 吸着等温測定によるインク中アイオノマー吸着におけるアルコール分率の影響の検討２

Investigation of ionomer adsorption behavior of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst (2)

○呉 丹[1]、嘉陽 奈々[1]、Jayawickrama Samindi Madhubha[1,2]、Yin Kan Phua[1]、田中 直樹[1,2]、藤ヶ谷 剛彦[1,2,3]（1. 九州大学大学院工学府、2. WPI-I2CNER2、3. 九州大学CMS）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

2K01

気相合成した Pt-多元系合金単結晶表面系の構成元素種が及ぼす ORR 特性への影響

○千田祥大[1]，富森雄[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]）

Influence of the Constituent Elements on the Oxygen Reduction Reaction Properties for the Dry-process Synthesized Pt-Multi-component-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

近年、3 元系以上の多元系合金（MCA）が二元系合金に比べて高い熱力学的安定性や優れた化学特性を発現することが報告されて、触媒特性（活性・耐久性）向上に資する材料としても注目されている。[1, 2] 一方、MCA が示す物性は構成元素固有の物性とそれらが多元合金化して新たに発現する物性の重畳であり、酸素還元反応（ORR）の直接の活性点となる Pt に対して複数の構成元素種が合金化した場合の ORR 特性や表面ミクロ構造に及ぼす影響は、高エントロピー化による自由エネルギーの変化に加えて、個別元素種に依存した拡散・偏析挙動も問題となり非常に複雑である。したがって、Pt を含めた MCA の構成元素種や組成を最適化することはその ORR 触媒への応用を考える上で極めて重要である。本研究では、Pt 単結晶基板（Pt(111)および Pt(100)）上に様々な元素種からなる MCA 層と表面 Pt 層を、その堆積量を制御し原子レベルで構造規整した Pt-MCA 単結晶表面系を真空合成し、その構成元素種と ORR 特性との関係を検討した。

２．実験

MCA には、Co, Ni に対して Cr, Mn, Fe から任意の元素を加えた組み合わせの等組成比 2～5 元系合金を検討対象として用いた。超高真空（UHV：< 10^{-7} Pa）中で表面清浄化した Pt(111)および Pt(110)基板表面上に、基板温度 300 K で 3.0 nm 厚相当の MCA 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 Pt／MCA／Pt(111)および Pt／MCA／Pt(100)試料は大気曝露を避けて電気化学測定環境に搬送し、N_2 脱気した 0.1 M $HClO_4$ 中で CV を、O_2 飽和した溶液中で回転ディスク電極法により LSV を取得して 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 5,000 サイクル（PCs）施し、構造安定性（ORR 耐久性）を評価した。表面構造解析には、走査透過電子顕微鏡（STEM）－エネルギー分散型 X 線分光（EDS）および X 線光電子分光（XPS）を用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に、Cr-Mn-Fe-Co-Ni（Cantor 合金）およびその構成元素種を減じた 3, 4 元系合金層を表面 Pt 層下部に配置した Pt／MCA／Pt(111)および(100)試料の 5,000 PCs 負荷時における活性推移と初期 CV を示した。(a)の(111)表面系の活性推移をみると、Mn を含まない Cr-Fe-Co-Ni 試料の活性が Fe-Co-Ni 試料や Mn-Fe-Co-Ni 試料に比較して 2,000 PCs までに急激に低下するとともに、(111)(b)および(100)(d)表面系の CV における 0.4－0.6 V の電気二重層領域の電流が増大していること合わせ、合成時の熱処理による Cr の表面偏析が主として活性低下に影響しているものと考えられる。また、Cr-Mn-Co-Ni は表面原子配列によらず Cr-Mn-Fe-Co-Ni と類似の活性推移を示し(a, c)、特に(100)表面系では 5,000 PCs を通して初期活性が維持されている。講演では、Pt／MCA／Pt(111), (100)の表面ミクロ構造と ORR サイクル特性との関係についても議論する。

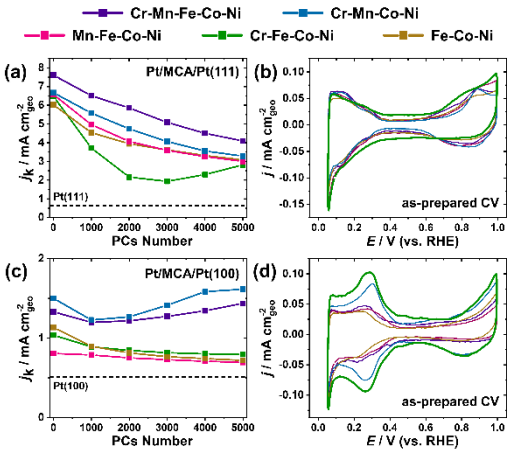


Fig.1 Pt／MCA／Pt(111), (100)の 5000 PCs 時の ORR 活性推移(a, c)と初期 CV(b, d)

(1) C. L Yang *et al*., *Science*, **374**, 459 (2021).
(2) H. Yin *et al*., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**,15235 (2022).
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

Pt-ハイエントロピー合金系の酸素還元反応特性に及ぼす軽元素添加の影響

○江幡朋陽[1]，千田祥大[1]，富森雄[1]，轟直人[1]，和田山智正[1]（東北大[1]）

Influence of light-element doping on oxygen reduction reaction properties of Pt-high entropy alloy surface
Tomoaki Ebata,[1] Yoshihiro Chida,[1] Takeru Tomimori,[1] Naoto Todoroki,[1] and Toshimasa Wadayama[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

Pt と Co, Ni などの 3d 遷移金属と合金化させた Pt 基合金ナノ粒子は、Pt 使用量の低減と酸素還元反応(ORR)活性向上を両立を目的として固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として利用されている。しかし、表面 Pt 濃縮層内部に存在する 3d 遷移金属は一般に PEFC 動作環境において溶出・失活しやすいため、Pt 合金触媒の ORR 耐久性向上が求められている。我々は、Pt 基合金をハイエントロピー化した新規 Pt 基合金ナノ粒子を念頭に、Pt(111)単結晶基板上に Cantor 合金($Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$)層、Pt 層の順に逐次堆積して構築した Pt/Cantor Alloy/Pt(111)合金表面系をカソード触媒モデルとして気相合成し，その ORR 特性を検討(1)してきた。本研究では、Pt/Cantor 合金/Pt(111)合金表面系において、Cantor 合金層を窒化した場合に ORR 特性がどのように変化するかを検討したので結果について報告する。

２．実験

Pt(111)単結晶基板を超高真空(UHV; ~10^{-8} Pa)中で表面清浄化した。次に、アークプラズマ堆積(APD)法を用いて約 10 原子層(ML，1 ML=0.3 nm)厚の Cantor 合金層を基板温度(*T*)873 K で堆積し、N_2 導入を停止しその温度で 600 s 間保持後、さらに Pt を 4 ML 厚堆積・1800 s 保持したものを試料（Pt/Cantor alloy/Pt(111)_with N_2）とし、N_2 導入せずに作製した Pt/Cantor Alloy/Pt(111)_w/o N_2 と比較した。ORR 活性は O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)から算出した 0.9 V(vs. RHE)の活性化支配電流で評価した。表面構造安定性（ORR 耐久性）は 0.6-1.0 V(vs. RHE)の電位サイクルを 5,000 サイクル負荷した際の活性推移から評価した。

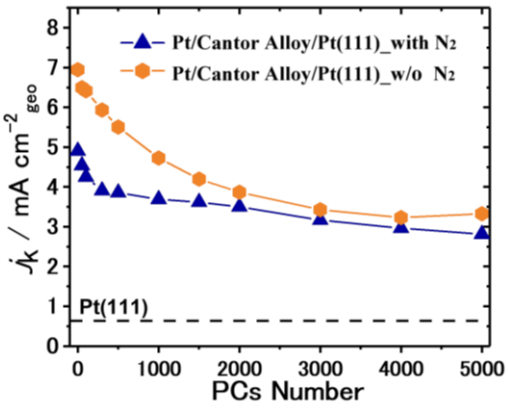


図 1　Pt/Cantor 合金/Pt(111)合金表面系における ORR 活性推移

３．結果および考察

図 1 に、Cantor 合金層の窒化の有無による ORR 活性推移を比較して示した。いずれも対 Pt(111)比では ORR 活性が向上しているが、初期活性は Cantor 合金層を窒化していない試料が高く、2,000 サイクル以降は同程度の活性推移を示した。図 2 には、図 1 の両試料の 5000 サイクル負荷前後に取得した CV(0.05-1.0 V vs RHE)を比較して示した。N_2 を導入して作製した as-preared 試料（紺）は、導入せずに作製した場合（橙）よりも水素波領域が拡大しており、サイクル負荷により両者の差はさらに拡大しており、Pt 表面が荒れやすいことが推定される。発表では、XPS 測定による表面化学結合状態や断面 STEM による積層構造を実施し比較検討した結果についても述べる予定である。

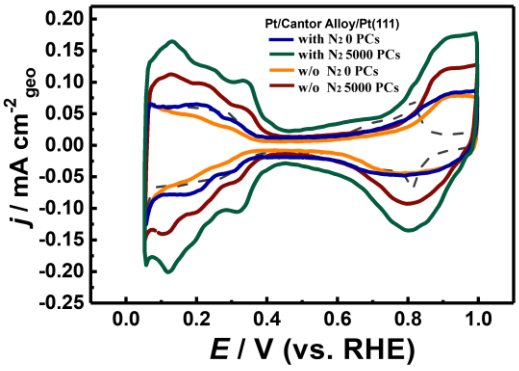


図 2　Pt/Cantor 合金/Pt(111)合金表面系の 5,000 サイクル負荷前後の CV

(1) Y. Chida *et al.*, *ECS 242nd*, (2022).

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

Pt-ハイエントロピー合金単結晶低指数面の ORR 特性に及ぼすメラミン表面修飾の影響

○小林拓海[1]，千田 祥大[1]，富森 雄[1]，江幡 朋陽[1]，轟 直人[1]，和田山 智正[1]（東北大[1]）

ORR properties of melamine-modified low index surfaces of Pt-high entropy alloy single crystal

Takumi kobayashi,[1] Yoshihiro Chida,[1] Takeru Tomimori,[1] Tomoaki Ebata,[1]
Naoto Todoroki,[1] and Toshimasa Wadayama [1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒として、Pt-M(Co, Ni)/C が実用されているが、高い酸素還元反応(ORR)活性を示す一方、発電動作環境下における触媒表面構造の安定性に課題がある。その観点から、最近ではカソード触媒表面への有機分子修飾が盛んに研究されている [1]。一方ハイエントロピー合金(HEA)は、5 種類以上の金属元素を等モル組成に近い割合で含む単相固溶体合金であり、その特異な熱力学特性から構造材料分野のみならず、近年では触媒材料分野における応用研究が展開 [2] されており、本研究室でも Pt を含む HEA(Pt-HEA)単結晶表面系の ORR について報告 [3] を行っている。本研究では、Pt-HEA 単結晶表面を Pt 単結晶基本低指数面（Pt(*hkl*)=(111), (110), (100)）基板上に構築(Pt/HEA/Pt(*hkl*)積層モデル)し、メラミン濃度を調整した酸性溶液中でその ORR 特性を評価した。

2．実験

HEA として Cr-Mn-Fe-Co-Ni 単相固溶体 (Cantor alloy)を用いた。超高真空(UHV：< 10^{-7} Pa)中で表面清浄化した Pt(*hkl*)基板上に、基板温度室温で約 3.0 nm 厚の Cr-Mn-Fe-Co-Ni (Cantor Alloy)層をアークプラズマ堆積(APD)し、773 K で 30 分間真空熱処理後室温まで降温した。引き続き、1.2 nm 厚の Pt を APD し、623 K で 30 分間真空熱処理した。得られた Pt/Cantor/Pt(*hkl*)積層モデル試料は、大気曝露を避けて電気化学環境に搬送し、窒素脱気した 0.1 M $HClO_4$ + *x* μM melamine (*x* = 0.001 - 10) 溶液中においてサイクリックボルタモグラム(CV)を取得した。その後、回転ディスク電極(RDE)を用いて O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)測定し、電位サイクル(PCs)(0.6 - 1.0 V vs. RHE)負荷を与えて ORR 活性推移を評価した。

3．結果および考察

0.1 M $HClO_4$ 電解液中に添加するメラミンを 0.001 – 10 μM の濃度範囲で変化させた際の Pt/Cantor/Pt(111), (110), (100)試料の ORR 初期活性の変化を Fig. 1 (a)に、(b)には 0.1 μM メラミンの添加の有無による 10,000PCs 負荷過程における各試料の ORR 活性推移をまとめた。 (a)から Pt/Cantor/Pt 111)の場合、メラミン濃度が約 0.1 μM の際に ORR 活性が最大値をとる。一方、Pt/Cantor/Pt(110), (100)ではメラミン濃度が増加するほど ORR 初期活性は低下している。また (b)からは、Pt/Cantor/Pt (111), (100)の場合、電解液中にメラミンを 0.1 μM 添加すると初期活性が約 2 倍向上し、それぞれ 10,000 および 5,000PCs までは未添加試料を上回る活性を維持するのに対して、Pt/Cantor/Pt(110)では、メラミン添加により初期活性は低下するものの、10,000PCs 後は未添加試料をわずかに上回っている。講演では、メラミン濃度を変えた際の ORR 活性推移と Pt/Cantor/Pt(*hkl*)の表面ミクロ構造ついても議論する。

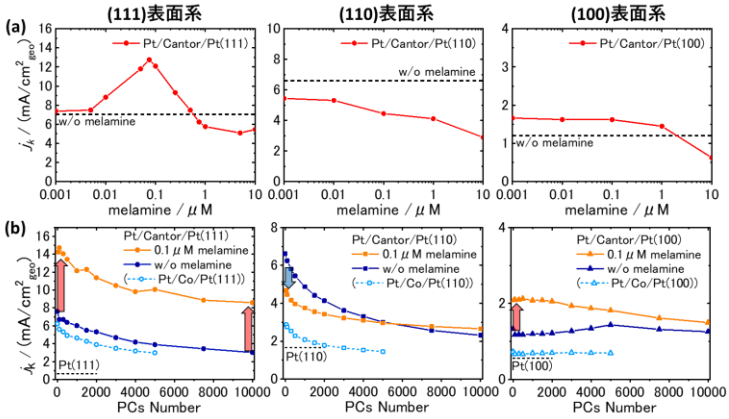


Fig. 1 (a) 溶液に添加したメラミン濃度と Pt/Cantor/Pt(*hkl*)の ORR 初期活性 (b) 0.1μM メラミンを添加した Pt/Cantor/Pt(*hkl*)の ORR 活性推移

(1) H. Daimon et al., ACS Catal., 12, 8976-8985, (2022).
(2) A. Admiri and R. Shanbazian-Yassar, J. Mater. Chem., 9, 782 (2021).
(3) 千田ら，電気化学会第 89 回大会, 1H07, (2022).
本研究は、NEDO の委託により実施されました。 関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

120℃プロトン性イオン液体中の酸素還元反応を活性化する Pt 表面構造

○松永才都[1]・中村将志[1]・星　永宏[1]　（千葉大院工[1]）

Structural Effects on the Activity for the Oxygen Reduction Reaction of Pt in protic ionic liquid at 120℃
Saito Matsunaga,[1] Masashi Nakamura,[1] and Nagahiro Hoshi[1] (Chiba Univ.[1])

1．目的

酸素還元反応(ORR)高活性な電極触媒開発は Pt 使用量の削減に重要である．Pt 電極の構造規整と疎水性物質による表面修飾で ORR 活性は大きく向上する[1]．プロトン性イオン液体(IL)は，疎水性であり熱的に安定で，運転温度が 100℃以上の次世代自動車用燃料電池のプロトン供給源となり得る．100%プロトン性 IL 中で，Pt ナノ微粒子や Pt 多結晶電極上の ORR を研究した例は多い[2]．中でも[dema][TfO](Fig.1.)は最大の ORR 活性を示す[2]．しかし，[dema][TfO]中で Pt 単結晶電極を用いて ORR を高活性化する表面構造を検討した例はない．本研究では，Pt 単結晶の基本指数面(Pt(111), Pt(100), Pt(110))を用い，[dema][TfO]中で ORR 活性が向上する表面構造を室温～120℃で検討した．

2．実験

Pt 基本指数電極は火炎溶融法で自作した[3]. ORR は O_2 雰囲気で回転電極を用いて測定した. ORR 活性の評価は 0.30 V(Ag/Ag$^+$)での面積比活性で行った.

3．結果および考察

[dema][TfO] 中の Pt 単結晶電極の ORR 活性を Fig.2.に示す. 25℃では, Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)の順に活性が高くなる. 一方, 120℃での活性序列は Pt(100) < Pt(110) < Pt(111)となり, 25℃での序列と異なる. 室温では(110)構造, 高温では(111)構造の ORR 活性が高い. Pt(100)の ORR 活性はどちらの温度でも最低である.

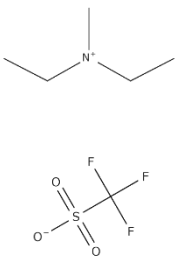


Fig.1. Structural formula of [dema][TfO]

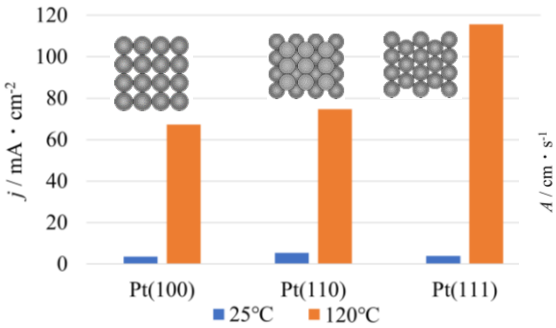


Fig.2. Values of j_k on the low-index planes of Pt in [dema][TfO]

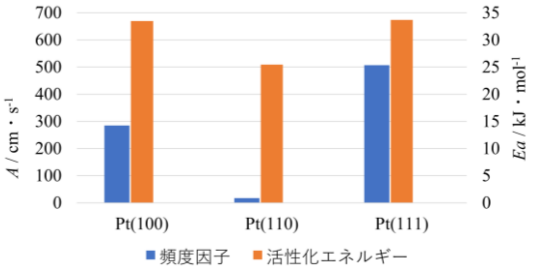


Fig.3. Pre-exponential factor and activation energy of the ORR

25℃と 120℃の酸素の溶解度を計算し[4], 見かけの ORR 反応速度定数 k_{app} を求めた. 120℃の k_{app} は 25℃と比べて Pt(100)では 23 倍, Pt(110)では 17 倍, Pt(111)では 37 倍になった. アレニウスプロットから求めた頻度因子 A(活性点の数)と活性化エネルギーE_a を Fig.3.に示す. Pt(110)面では活性点の数が少ないが E_a が低く, Pt(111)面では E_a が高いものの活性点が多い. Pt(100)では活性点が少なく, E_a が高いため低活性になっている. このことから, [dema][TfO]中の ORR に用いる Pt 系触媒には(111)構造を多く含むものがよい.

4．謝辞

本研究の一部は, NEDO の委託を受けて実施された.

[1] N. Hoshi, M. Nakamura, *Chem. Lett.*, **50**, 72 (2021).
[2] T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Ion Exchange*, **22**, 58 (2011).
[3] J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).
[4] S. Mitsushima, Y. Shinohara, K. Matsuzawa, K. Ota, *Electrochim. Acta*, **55**, 6639(2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt_3Co 合金単結晶電極の酸素還元反応とメラミンの効果

○亀井 拓郎，中村 将志，星 永宏（千葉大院工）

Structural effects on the ORR activity on single crystal electrodes of Pt_3Co modified with melamine

Takuro Kamei, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の空気極での酸素還元反応(ORR)の過電圧が高いためエネルギー損失が大きく，高い電圧を得るためには高価で希少な Pt を多量に触媒に担持せねばならない．よって，ORR 活性が高く Pt 使用量を削減できる電極触媒の開発が求められている．Pt と Ni, Co, Fe の合金は，Pt と比べて高い ORR 活性を示す[1, 2, 3, 5]．また，Pt ナノ微粒子や Pt および Pt_3Fe 合金単結晶をメラミンで修飾することで ORR 活性が上がる[3-5]．本研究では，誘導加熱炉中で Pt_3Co 合金単結晶電極を作製し ORR 活性の結晶面依存性とメラミンの効果を検討した．

２．実験

誘導加熱炉を用い Ar/H_2 雰囲気下で 単結晶に，物質量比 Pt/Co = 3/1 となるよう Co を導入し Pt_3Co 単結晶を作製した．O_2飽和した 0.1 M $HClO_4$ 中で，回転ディスク電極を用いて 1600 rpm で 0.05 V(RHE)から正方向に電位を走査して ORR を測定した．また電解液にメラミンを加えることで活性増大を図った．ORR 活性は 0.95 V(RHE)における面積比活性 j_k で評価した．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，500～5000cycle まで行った．

３．結果および考察

Pt_3Co 基本指数面の j_k を Fig.1 に示す．すべての面で Pt および空気中で Co を導入する従来法で作製した Pt_3Co よりも高活性を示す[6]．0.95V(RHE)での Pt_3Co(111)の ORR 活性は Pt(111)の 59 倍である．ORR 活性序列は Pt_3Co(100) < Pt_3Co(110) < Pt_3Co(111)であり，従来法で作製した Pt_3Co 単結晶の序列 Pt_3Co(100) < Pt_3Co(111) < Pt_3Co(110)とは異なる．

メラミン修飾により全ての面で ORR が活性化した．しかし，基本指数面はメラミンによる活性増大の効果が小さい．そこで高指数面である Pt_3Co(331)にメラミンを修飾したところ 0.95 V(RHE)で活性値はメラミン未修飾 Pt(331)の 28 倍を示した．

Pt_3Co(111)を用いて耐久性試験を行った．5000 cycle 後でも，Ar 下ボルタモグラムの形状は変化せず，メラミン/ Pt_3Co(111)の活性値の減少はわずか 13%であった(Fig. 2).

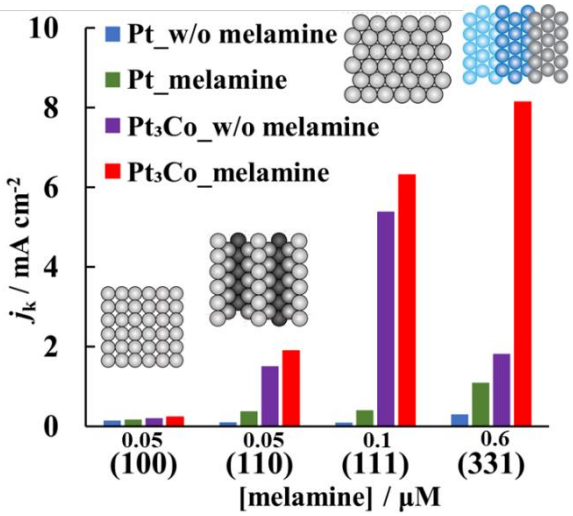


Fig. 1 ORR activity of the low index planes of Pt_3Co

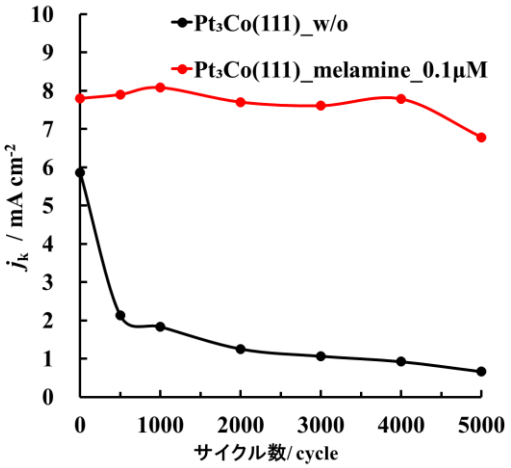


Fig. 2 Accelerated durability test in 0.1 M $HClO_4$ with/without 0.1 μM melamine

４．謝辞

本研究の一部は NEDO の助成を受けて実施された．

[1] V. R. Stamenkovic, T. J. Schmidt, P. N. Ross, N. M. Markovic., *J. Phys. Chem.***106**, 11970(2002).
[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] M. Asashi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi., *J. Electrochem. Soc.* **166**, 498 (2019).
[4] N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi., *Electrocatalysis* **11**, 275 (2012).
[5] A. Suzuki, M. Nakamura, N. Hoshi., *Electrocatalysis* **13**, 175 (2022).
[6] Y. Takesue, M. Nakamura, N. Hoshi., *Phys. Chem. Chem. Phys*. **16**, 13774 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

吸着等温測定によるインク中アイオノマー吸着におけるアルコール分率の影響の検討２

○呉　丹[1]，嘉陽 奈々[1]，Jayawickrama Samindi Madhubha[1,2]，Yin Kan Phua[1]，田中 直樹[1,2]，
藤ヶ谷　剛彦[1,2,3]（九大[1]，九大 CMS[2]，　WPI-I[2]CNER[3]）
Investigation of ionomer adsorption behavior of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst (2)
Dan Wu (D1),[1] Nana Kayo,[1] Samindi Madhubha Jayawickrama,[1,2] Yin Kan Phua,[1] Naoki Tanaka[1,2]
and Tsuyohiko Fujigaya[1,2,3]
(Kyushu Univ.,[1] CMS, Kyushu Univ.,[2] WPI-I[2]CNER)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEMFC）の電極触媒層における電解質高分子（アイオノマー）の分布は PEMFC の性能に大きな影響を与えることが知られている。そのアイオノマー分布はインク調整時の条件で大きく変化することも分かりつつある。本研究では、インク中の I/C 依存的なアイオノマーの吸着を吸着等温測定により調べた。実験条件としてよく用いられるアルコール/水混合溶媒を取り上げ、アルコール分率の違いが及ぼす影響を検証した

２．実験

カーボンブラック(CB)としては Vulcan を用いた。CB を 87wt%（alcohol-rich 溶媒）または 20wt%（water-rich 溶媒）エタノール水溶液に分散させ I/C = 0.1～1.4 の条件で Nafion を添加し、30 分の超音波照射の後に 24 時間振とうした。その後、分散液を濾過し Vulcan を除去し、得られたろ液の ^{19}F-NMR 測定によりろ液に含まれる Nafion 量を定量した。ろ液に含まれる Nafion 量から平衡吸着濃度(Ce)と Vulcan に吸着された Nafion 量(Γ [mg mg^{-1}])を計算し、吸着等温線を作成した。最大吸着量(Γ_{max}[mg mg^{-1}])と Langmuir 定数(K_L)は Langmuir の式から算出した。Pt を担持した CB/Pt（担持率 45wt%）に対しても同様の実験を行った。CB と CB/Pt では比重が大きく異なるため、比較のために比表面積当たりの吸着量(Γ' [mg m^2])でプロットした。また、water rich 溶媒と alcohol rich 溶媒の分散液（I/C=0.72）から MEA（それぞれ w-MEA と a-MEA）を作成しアノード:H_2、カソード:air の条件で I-V 測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に CB（1a）および CB/Pt（1b）の alcohol-rich 溶媒（黒線）と water-rich 溶媒（青線）の吸着等温線を示した。CB においては water-rich 溶媒において alcohol-rich 溶媒と比較して吸着量が多いことから CB に対する Nafion 吸着は water-rich 溶媒の方が有利であることが分かる。また、グラフが water-rich 溶媒において高濃度側から立ち上がっているのは water-rich 溶媒において Nafion がバンドル化しており、見かけの濃度が下がっていることを示唆している。CB への Nafion 吸着に対し CB/Pt では、water-rich 溶媒の Nafion 吸着量は減少し、alcohol-rich 溶媒の吸着量は増加しているが、やはり water-rich 溶媒の方において Nafion 吸着が有利であることが分かる。

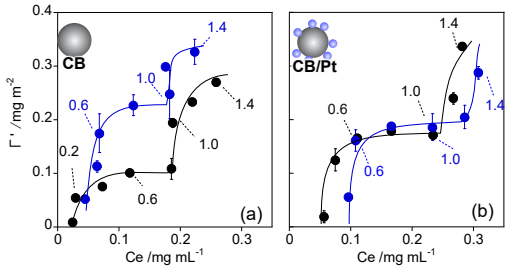


Fig. 1. Adsorption isotherm of Nafion onto (a) CB and (b) CB/Pt in the water-rich (blue) and alcohol-rich (black) solvents at 25 °C for Γ'.

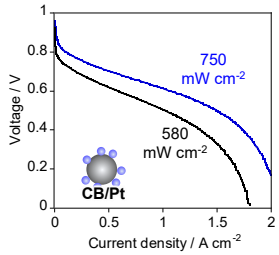


Fig. 2. Polarization (I-V) curves of w-MEA (blue) and a-MEA (black).

Fig. 2 には w-MEA（青線）および a-MEA（黒線）の分極曲線を示した。a-MEA においては低電流密度側の抵抗が大きいことが分かる。これは Nafion の吸着が弱く、プロトンのパス形成が不十分であるためであると考察している。また、別途行った触媒層の走査型電子顕微鏡観察では、w-MEA でマイクロボイドの形成が見られたことから、w-MEA ではガス拡散性が向上し、高電流密度領域においてガス拡散抵抗がより小さく、出力の向上につながったと考察した。

(1) D. Wu, N. Kayo, S. M. Jayawickrama, Y. K. Phua, N. Tanaka, T. Fujigaya, *Int. J. Hydrogen. Energy* **48**, 15 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション７（学生講演）

座長:竹口 竜弥(岩手大学)、中村 将志(千葉大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:15 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[2K07(学生講演)] Pt-Ta-Co系触媒を用いた固体高分子形燃料電池に関する研究

○宮本 亮[1]、西泉 亮佑[1]、小川 泰知[1]、野田 志云[1]、安武 昌弘[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）

10:15 ～ 10:30

[2K08(学生講演)] 電界紡糸法を用いたカーボン系一体型（ GDL＋触媒層）電極の検討

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

10:30 ～ 10:45

[2K09(学生講演)] 固体高分子形燃料電池の自立型マイクロポーラス層に関する研究

○吉川 誠[1]、山本 浩太郎[2]、安武 昌浩[4]、野田 志云[3]、松田 潤子[3,4]、林 灯[2,3,4,5]、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）

10:45 ～ 11:00

[2K10(大会学生会員講演)] 異なる炭素担体を用いた PEFCにおけるカソード用 PtNi/C触媒の調製と性能評価

○山口 和希[1]、吉田 拓未[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜也[1]（1. 岩手大学）

11:00 ～ 11:15

[2K11(大会学生会員講演)] マリモカーボンの構造変化が PEFC性能に及ぼす影響

○髙村 康平[1]、鷲尾 浩和[1]、郡司 浩之[1]、江口 美佳[1]（1. 茨城大学）

11:15 ～ 11:30

[2K12(学生講演)] 固体高分子形燃料電池用非白金酸素還元触媒としてのピラジンカルボン酸― Zr錯体から調製した Zr酸化物系触媒の高活性化

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

11:30 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

Pt-Ta-Co 系触媒を用いた固体高分子形燃料電池に関する研究

○宮本亮[1]，西泉亮佑[2]，小川泰知[2]，安武昌浩[2,3,4]，野田志云[4]，西原 正通[3,4]，松田潤子[3,4]，林灯[1-5]，佐々木一成[1-5]
（九州大学工学部機械航空工学科[1]，九州大学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]，エネルギー研究教育機構[5]）

Polymer Electrolyte Fuel Cells with Pt-Ta-Co Electrocatalysts
Ryo Miyamoto[1], Ryosuke Nishiizumi[2], Taichi Ogawa[2], Masahiro Yasutake[2,3,4], Zhiyun Noda[4], Masamichi Nishihara[3,4], Junko Matsuda[3,4], Akari Hayashi[1-5], and Kazunari Sasaki[1-5]
(Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.[1], Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.[2],
Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC)[3], International Research Center for Hydrogen Energy[4],
Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT)[5].

１．目的

固体高分子形燃料電池には高活性と高耐久性を両立できる電極触媒が必要であり，本研究グループではメソポーラスカーボンを担体骨格に用い，Pt-Ta-Co 系材料を担持させた電極触媒を開発している．この新規触媒を用いた燃料電池セルの評価と高性能化が期待されている．そこで，本研究ではこの新規電極触媒を用いた電極触媒層の作製条件（イオノマー添加率や固形成分比率）を変えて，電流電圧特性や各種過電圧を評価することで，固体高分子形燃料電池の高出力化・高性能化への指針を得ることを目指す．

２．実験

acac 法[1]を用い，新規電極触媒（$Pt_{0.7}Ta_{0.2}Co_{0.1}$/MC）を作製した．アノード側電極触媒層に Pt/C(TEC10E50E)（田中貴金属工業株式会社），カソード側電極触媒層に新規電極触媒を用いた MEA をスプレー印刷により作製した．カソード側電極触媒層は，イオノマー添加率や固形成分比率を変えて作製し，その他セルの作製条件は最適化された条件[2]を参考にした．作製した MEA に対し，性能試験および過電圧分離を行うとともに，FE-SEM を用いた微細構造観察を行って，セル性能を評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 にイオノマー添加率に関する性能比較の結果を示す．新規電極触媒を使用したカソード側電極触媒層を作製するにあたり，固形成分比率 3.5wt.%，イオノマー添加率 35~42wt.%において相対的に高い性能が得られることが分かった．この新規電極触媒はハーフセルレベルでは高い活性が得られているが，単セルでの性能は，現時点では両電極に Pt/C(TEC10E50E)（田中貴金属工業株式会社）を用いて作製したセルに比べて低くとどまった．微細構造観察，各過電圧の比較により，カソード側電極触媒層の微細構造に課題があることが分かったため，今後，スプレー印刷に用いた分散液の分散性向上を含め，微細構造の最適化を行っていく．

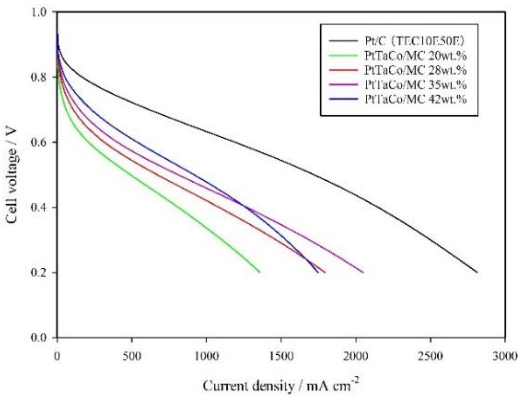


Fig. 1　イオノマー添加率による電流電圧特性変化の比較（80℃, 100%RH）

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構（「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／水素利用等高度化先端技術開発」）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) A. Hayashi et al., *Electrochim., Acta*. **53**, 6117–6125 (2008).
(2) T. Ogawa et al., *ECS Trans.,* **109 (9),** 241 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電界紡糸法を用いたカーボン系一体型（GDL＋触媒層）電極の検討

○Asif Raad[1]，永山まゆみ[2]，佐々木一成[1-4]，林灯[1-4]（九州大 工学府水素エネルギーシステム専攻[1]，次世代燃料電池産学連携研究センター[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，エネルギー研究教育機構[4]）

Investigation of Carbon-Based Integrated (GDL + Catalyst layer) Electrode Made Using Electrospinning
Raad Asif,[1] Mayumi Nagayama,[2] Kazunari Sasaki,[1-4] and Akari Hayashi[1-4] (Kyushu Univ. Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering,[1] NEXT-FC,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] Q-PIT[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は運輸業界の脱炭素化に有用な技術であるとされている。しかしながら、トラックやバス（HDV）への適用に向けて、高電流密度域での性能向上が必要である。PEFC の高性能化に向けた対策の一つとしてガス拡散層（GDL）の薄層化が挙げられる。しかし、GDL の強度を保持する必要から単なる薄層化には限りがある。

そこで、本研究では、GDL と触媒層を一体化した電極を開発することで、GDL の強度を保持した薄膜化を目指している。従来、PEFC のカソードは GDL と触媒スラリーがスプレー印刷された触媒層の二層構造になっているが、本研究では電界紡糸法を用いて、GDL とシート状の触媒層を一体的に紡糸して作製する。触媒層には、第 2 世代の MIRAI に用いられたことで最近注目されているメソポーラスカーボン（MC）担体の一種で、本研究室で開発したメソポーラスカーボンファイバー（MCF）[1]を用いている。一体型電極は、高電流密度域での性能向上に向けて、拡散抵抗とオーミック過電圧の低減が期待できるとともに、燃料電池の小型化と製造過程のの簡素化も将来的には期待できる。

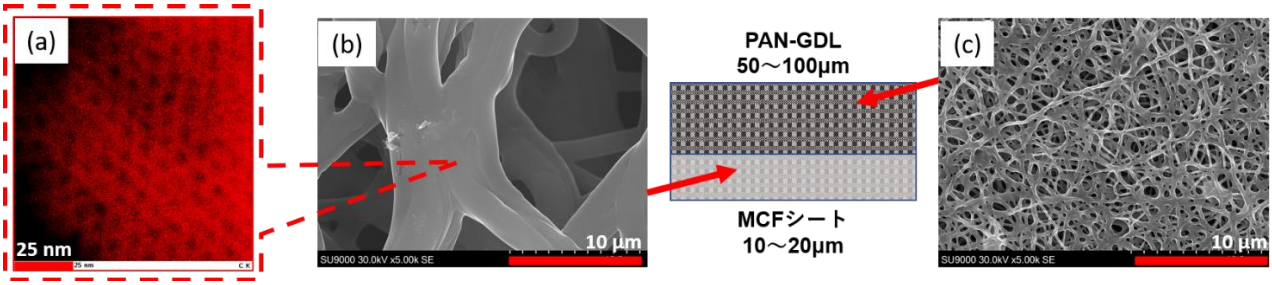


Fig. 1. (a) Mesopores and (b) fibers of MCF sheet, and (c) fibers of PAN-GDL in the integrated electrode.

２．実験

GDL 作製のための電界紡糸用溶液はポリアクリルニトリル（PAN）とジメチルホルムアミド（DMF）の溶媒を混合して作製した。MCF 用の溶液は、界面活性剤 Pluronic F127 と、カーボン前駆体のフロログルシノール、ホルムアルデヒド、およびオルト酢酸トリエチルを溶媒中で混合・撹拌し，ポリビニルアルコール（PVA）を加えて作製した。GDL 用溶液を先に電界紡糸し、次に MCF 用溶液を電界紡糸することで作製した二層のシートを、空気中で加熱することによりカーボン前駆体をポリマー化した。その後、窒素雰囲気下で焼成することでカーボン化し、PAN-GDL/MCF 一体型電極を作製した。得られた一体型電極の細孔径や細孔容積を窒素吸着測定により確認した。さらに GDL 側の撥水処理を行うためにポリテトラフルオロエチレン（PTFE）コーティングと熱処理を行なった。撥水処理後の PAN-GDL については、SEM 観察と接触角測定を行った。MCF 側に $Pt(acac)_2$ を前駆体として Pt を担持し、Nafion 溶液をハンドスプレーすることで Nafion を導入した。MEA の作製方法としては、Nafion212 膜上に 46.5% Pt/KB（TEC10E50E）をアノードには 0.3mg/cm^2、カソードにはコンタクトレイヤーとして 0.03mg/cm^2 をスプレー印刷して作製した。この MEA のカソード側に一体型電極をホットプレスして、燃料電池性能評価を行った。

３．結果および考察

PAN-GDL と MCF の二層が分離することなく、一体型電極の作製に成功した。PAN-GDL は 50～100 µmまで薄膜化することができた。PAN-GDL のファイバー径 0.1～0.5 µm であることが SEM 観察により確認できた。一方、MCF のファイバー径は 2～4 µm であり、4～6 nm 付近の細孔分布が窒素吸着測定により明らかになった。得られた一体型電極を用いて MEA の電気化学的評価に関する詳細についても報告する予定である。

参考文献

(1) Ting-Wei Huang et. al., *Molecules*, Vol. 26(3), pp.30 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

燃料電池自動車用の自立型マイクロポーラス層に関する研究

○吉川 誠[1]，山本 浩太郎[2]，野田 志云[3]，安武 昌浩[2,4]，松田 潤子[3,4]，林 灯[1-5]，佐々木 一成[1-5]
（九州大学工学部機械航空工学科[1]，九州大学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]，エネルギー研究教育機構[5]）

Self-Supporting Microporous Layer for Polymer Electrolyte Fuel Cells

Makoto Yoshikawa,[1] Kotaro Yamamoto[2], Zhiyun Noda[3], Masahiro Yasutake[4], , Junko Matsuda[3,4], Akari Hayashi[1-5], and Kazunari Sasaki[1-5]
(Department of Mechanical and Aerospace Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.[1], Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering, Kyushu Univ. [2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], Next-Generation Fuel Cell Research Center (Next-FC)[4], Platform of Inter/Transdisciplinary Energy Research (Q-PIT)[5])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，出力密度向上のためのセル研究開発が盛んに行われている．中でも，特にガス拡散層（GDL）を薄くすることによるガス拡散抵抗の低減が期待され，具体的には GDL を 50 μm 以下にすることが求められている[1]．しかしながら，電極触媒層や電解質膜はそれぞれ約 10 μm 程度まで薄くなっているのに対し，GDL は約 150 μm とまだ厚いのが現状である．先行研究では，高強度で薄層化できる可能性がある金属を GDL として用いた場合の可能性や技術課題が調べられてきた[2]．この先行研究を踏まえ，本研究では金属 GDL 等へのマイクロポーラス層（MPL）印刷を通して，導電パスを作り接触抵抗を低減させるなどして出力密度を向上させた，自立型の薄層 MPL/GDL の開発を目的とする．

２．実験

本研究では MPL を各種メッシュ上にスクリーン印刷した．これを用いてセルを作製し，電流電圧特性や微細構造観察を行った．GDL 用の材料としては，ステンレス（SUS316 系），Ti，炭素繊維を使用した．MPL はカーボンブラック，カーボンナノチューブ，PTFE，溶媒（ポリエチレングリコール 600，水）から成り，混合した後スクリーン印刷を行い，300℃で 30 分間熱処理して MPL/GDL を完成させた．MPL/GDL 以外の部位は従来材料を用いた．本研究の電気化学特性評価においては，Bio-Logic を用いた電気化学インピーダンス測定によって電流電圧曲線の評価と各種過電圧損失の分離評価を行った．

３．結果および考察

Figure 1 に作製した MPL/GDL を用いたセルの性能試験の電流電圧特性を示す．比較として，標準材料である 22BB（SGL Carbon 製）を用いたセルの特性も併せて示す．いずれの MPL であってもその印刷による大幅な性能向上を確認できた．金属 GDL は MPL を印刷することにより，大きくその性能を伸ばすことができ，特に SUS316 から構成される金属メッシュの GDL は伸び幅が大きかった．MPL 内の炭素成分により抵抗過電圧・活性化過電圧・濃度過電圧の低減も確認された．今後は MPL の撥水成分の添加割合などを最適化して，更なる濃度過電圧の低減を目指す．

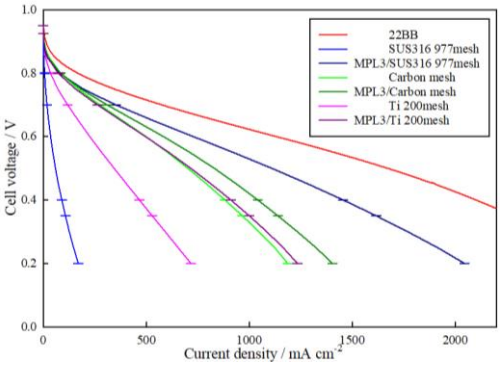


Figure 1 Current-voltage characteristics of the cells with 3 types of MPL/GDL and 22BB, measured at 80℃.

謝辞

本研究の一部は，NEDO 技術開発機構の支援を受け実施されました．関係各位に深く感謝致します．

参考文献

(1) 新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO），“NEDO 燃料電池技術開発ロードマップ －HDV 用燃料電池ロードマップ（解説書）－”．NEDO，2022
(2) Kotaro Yamamoto *et al., ECS Trans.*, **109,** 265 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2K10

異なる炭素担体を用いた PEFC における PtNi/C カソード用触媒の調製と性能評価

○山口和希, Garavdorj Batnyagt, 吉田拓未, 宇井幸一, 竹口竜弥（岩手大）

Evaluation of ORR activity of PtNi/C cathode catalysts for polymer electrolyte fuel cells

Kazuki Yamaguchi, Garavdorj Batnyagt, Takumi Yoshida, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のエネルギー効率は高く，酸素と水素を用いて電気エネルギーに変換するため環境負荷が小さいという利点から，自動車などの動力源に使われている[1]．しかし，触媒に用いられる Pt は高価であるため，低コスト化が課題となっている．そのため，低白金化と優れた触媒活性の両立が求められており，Pt と卑金属の合金化が検討されている[2]．また，PEFC の電極に炭素粒子は欠くことのできない構成材料であり，様々な種類の炭素担体が存在する．そこで本研究では，PtNi/C カソード触媒を炭素担体の種類を変えて調製し，酸素還元反応(ORR)活性を測定することで，触媒活性を評価した．

２．実験

各炭素担体(ECP600JD, ECP300J, Vulcan XC-72R, Carbon Nanofiber)を蒸留水(200 mL)，$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ と共に超音波攪拌し溶解させ，エタノール 10 mL を 10 分おきに 3 回溶液に加え，加熱攪拌し，Pt/C 触媒を調製した．Pt の担持率を 35 %に制御した．これに $Ni(NO_3)_2・6H_2O$ を $Ni(NO_3)_2・6H_2O$ の量を Pt との物質量比が 1：1 になるように加え，0.5 mol $dm^{-3}NaOH_{aq}$ で溶液の pH を 10 に調整し，1 時間攪拌した．その後，乾燥させ，H_2/Ar 雰囲気下 900 ℃で 15 分間焼成を行い，PtNi/C(BT = Before treatment)を調製した．その後，0.50 M 硫酸(80 mL, 80 ℃, 4 時間)で酸処理して PtNi/C(AT = After treatment)を調製した．試料の同定には，TEM 観察，ULV-SEM-EDS 分析，XRF 分析，粉末 XRD 測定を用いた．電気化学的測定には，電気化学的表面積(ECSA)を算出するためにサイクリックボルタンメトリー(CV)，ORR 活性を評価するためにリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を，それぞれ三極式セルを用いて行った．アノード(市販 Pt/C 触媒, 0.5 $mg\text{-}_{Pt}$ cm^{-2})，カソード(PtNi/C 触媒, 0.1 $mg\text{-}_{Pt}$ cm^{-2})，Nafion®膜からなる膜-電極複合体(MEA)を作製し，*I-V* 特性を評価した．

３．結果および考察

TEM 像より，PtNi/C は粒子状であることが観察された．粒子径は PtNi/C(ECP600JD), PtNi/C(ECP300J), PtNi/C(Vulcan XC-72R), PtNi/C(Carbon Nanofiber)において，それぞれ 3.53 nm, 3.40 nm, 4.01 nm, 6.49 nm であり，炭素担体によって粒子径の差異がみられた．ULV-SEM, XRF 分析から，各触媒の Pt と Ni の原子数濃度を測定したところ，Pt は約 65 %, Ni は約 35 %であり，酸処理後の Pt と Ni の比率は約 2:1 であることが示唆された．また，EDS 元素マッピングより，Pt と Ni は均一に分散していることが分かった．粉末 XRD パターンより，Pt(111)に対応するピークは PtNi/C-BT は 41.6~42.0°で高角度側へシフトしており，触媒の合金化が示された．合金化度は Pt:Ni=1:0.94 であり，これは仕込み比の 1:1 および XRF 分析による原子数濃度も近い値となった．PtNi/C-AT は 41.0~41.6°で Pt:Ni ＝ 1:0.54 となり，ULV-SEM と XRF で観測された原子数濃度に近い値となった．この結果より，酸処理によって表面の Ni が洗い流されたと考えられる．CV による水素吸脱着から，ECSA を算出したところ，PtNi/C(Carbon Nanofiber)触媒は市販触媒より小さかったが PtNi/C(ECP600JD, ECP300J, Vulcan XC-72R)触媒は市販 PtCo/C 触媒より大きかった．Fig. 1 に各触媒の CV を示す．LSV より，0.9 V *vs.* RHE における質量活性を算出した．また，*I-V* 特性から最大電力密度を比較した結果，PtNi/C(ECP600JD)が最も良好な特性を示した。

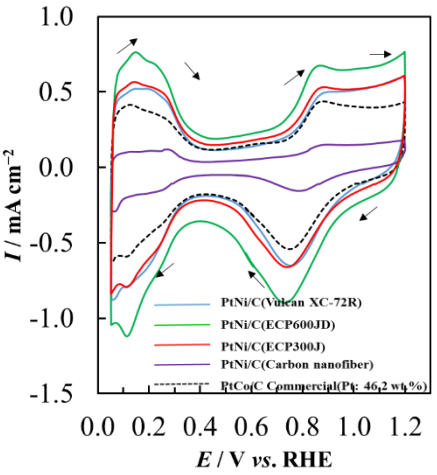


Fig. 1. Cyclic voltammograms of each PtNi/C catalyst in an N_2-saturated 0.1 mol dm^{-3} $HClO_4$ solution with 50 mVs^{-1}

(1) S. Maiti, et al., *Energy Environ. Sci.*, **14**, 3717 (2021).
(2) S. Mukerjee, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **357**, 201 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マリモカーボンの構造変化が PEFC 性能に及ぼす影響

○髙村康平[1]，鷲尾浩和[1]，郡司浩之[1]，江口美佳[1]（茨城大[1]）

Effect of structural changes in Marimo carbon on PEFC performance

Kouhei Takamura[1]，Hirokazu Washio[1]，Hiroyuki Gunji[1] and Mika Eguchi[1] (Ibaraki Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の触媒には，Pt 担持カーボンブラック(Pt/CB)が広く用いられているが CB の低い排水性や燃料ガス拡散性が課題である。そこで本研究では炭素担体としてマリモカーボン(MC)を用いた。MC は Ni 担持酸化ダイヤモンド(Ni/O-dia.)を核とし，カーボンナノフィラメント(CNF)の炭素繊維が放射状に成長した球状構造を持つ [1]。MC には CNF 同士の間に形成された空隙が存在し，排水性や燃料ガス拡散性の向上が期待できる。また，この CNF はグラフェンシートが積層した構造を持ち, Pt は, CNF 表面のグラフェンシートのエッジに担持される。本研究では，PEFC 用触媒担体としての MC の合成における CNF の炭素源である CH_4 ガスの流量の依存性について検討した。

２．実験

MC の合成は，化学気相成長法で行った。CNF の成長触媒である Ni/O-dia. を回転式反応炉で，反応管回転数を 5 rpm とし，550℃，3 時間で CH_4 ガスと反応させることで，MC を得た。CH_4 ガス流量は 100～1000 CCM の範囲で供給した。塩化白金酸，クエン酸および $NaBH_4$ を加えた水溶液で，Pt を MC へ担持し，Pt/MC を調製した [2]。MC の CNFs の形態と繊維径を走査型電子顕微鏡(SEM)で評価した。Pt の担持量は熱重量測定(TG)で算出した。電気化学特性は回転リング・ディスク電極(RRDE)を用いて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)を測定した。また, MEA(Pt 担持量 : 0.05 mg cm^{-2})を用いて，発電試験(80℃，H_2/Air)を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 (a)に CH_4 ガス流量 100 CCM，(b)に CH_4 ガス流量 1000 CCM で合成した MC の CNFs の SEM 像を示す。SEM 像の結果から，1000 CCM で合成した MC では，細い CNF が密に存在することがわかった。一方，100 CCM で合成した MC の CNF は，繊維径が太く，CNF 間の空隙も広かった。Fig. 2 に約 400 本の CNF の繊維径を測定し得られた，CH_4 ガス流量に対する平均繊維径の変化を示す。合成時の CH_4 ガス流量が少ない MC ほど，平均繊維径は太くなった。得られた MC に対して Pt を担持させたところ，Pt 担持率は，Pt/MC 重量に対する仕込み量 20 wt%に対して，流量 100 CCM の Pt/MC では 15 wt%以上で，流量 1000 CCM では 5 wt%以下であった。これらの MC 合成時の CH_4 ガス流量による CNFs 構造は Pt 担持状態に影響を与えることがわかった。

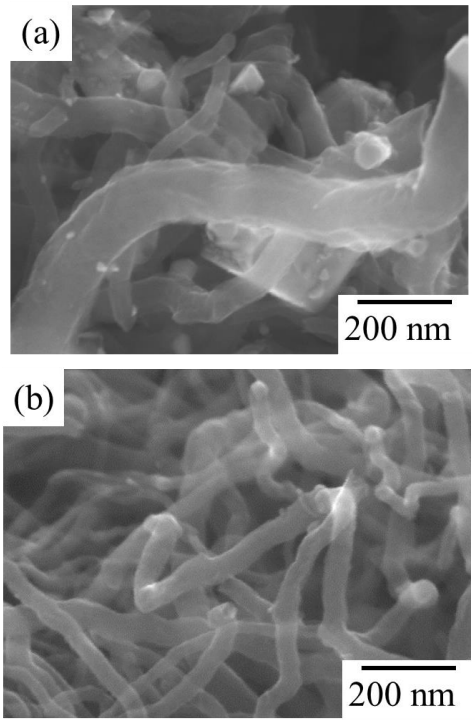


Fig. 1　SEM image of CNFs of MC
(a)100 CCM，(b)1000 CCM

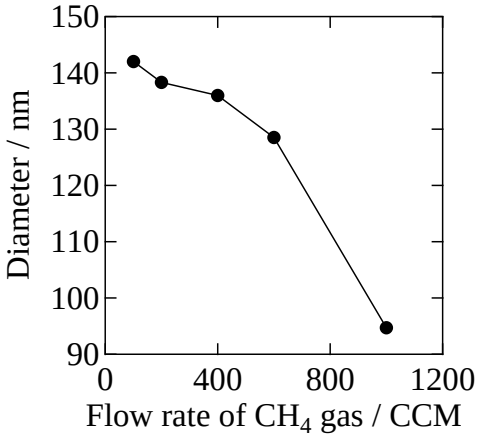


Fig. 2　Effect of flow rate of CH_4 gas on the average diameter of CNF

(1) K. Nakagawa, et. al. ; *J. Mater. Sci.* **44**, 221-226 (2009).
(2) M. Eguchi, et. al. ; *Jpn. J. Appl. Phys.* **52**, 06GD06 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形燃料電池用非白金酸素還元触媒としての ピラジンカルボン酸—Zr 錯体から調製した Zr 酸化物系触媒の高活性化

○竹内悠，松澤幸一，渡辺啓太，永井崇昭，黒田義之，門田隆二，石原顕光（横浜国大）

Improvement of oxygen reduction activity of zirconium oxide-based catalysts prepared from pyrazinecarboxylic acid-zirconium complexes as non-Pt cathodes for polymer electrolyte fuel cells

Yuu Takeuchi, Koichi Matsuzawa, Keita Watanabe, Takaaki Nagai, Yoshiyuki Kuroda, Ryuji Monden, and Akimitsu Ishihara (Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)用の非白金酸素還元触媒として，我々は 4 族(Ti, Zr)酸化物の良好な酸素還元活性(ORR 活性)を報告してきた．最近，Zr を中心金属に Fe を微量添加したピラジンカルボン酸-Zr 錯体を前駆体とした Zr 系酸化物触媒が，0.5 M H_2SO_4 溶液中で 0.917 V vs. RHE の ORR 開始電位を示し、Zr 系触媒において最も高い ORR 活性を得られることを見出した[1]．さらに，触媒酸化物中の単斜晶 ZrO_2 (*m*-ZrO_2)の重量分率が ORR 活性支配因子の 1 つと推定した[2]．しかし，Fe 添加が ZrO_2 の結晶相に与える影響や，活性サイトとなりうる結晶相が明確ではないため，より高活性な触媒を得るための材料設計指針の確立が必要である．そこで本研究では，最も良い ORR 活性を示した Fe/Zr = 0.1 の組成に注目して， 前駆体である Fe 添加ピラジンカルボン酸-Zr 錯体の形成過程が，触媒の結晶相に与える影響を検討することで，Fe 添加 ZrO_2 触媒のさらなる高活性化の指針を得ることを目的とした．

２．実験方法

Fe の添加比率を原子数比で Fe/Zr = 0.1 と固定し、既報[1,2]と同様に，Fe 添加したピラジンカルボン酸-Zr 錯体(以下，前駆体)の合成を別々に 3 回行った．この 3 種の前駆体を、既報と同条件で焼成し，酸化物粉末触媒(Fe-ZrO_2 と表記)を作製し、それぞれ Fe-ZrO_2-n (n=1,2,3)と呼称する．

３．結果および考察

Fe-ZrO_2-1,2,3 の前駆体の XRD パターンにおいて，Zr 錯体に由来するピークの強度が，前駆体ごとに異なっていた．これは，Zr 錯体形成過程が，微妙な環境条件によって，大きく影響されたためと考えている．Fig. 1 に，0.5 M H_2SO_4 中 30 ℃で測定した Fe-ZrO_2-1,2,3 の ORR 分極曲線(i_{ORR} は触媒全重量で規格化)を示す．これらは同一組成・同焼成条件で作製したにも関わらず、ORR 開始電位(i_{ORR} = -10 mA g_{cat}^{-1})は，0.917 V，0.903 V，0.853 V vs. RHE と大きく異なった．これらの触媒の XRD パターンを Fig. 2 に示す．いずれの触媒も，Fe に由来する結晶相は見られず、単斜晶 ZrO_2 (*m*-ZrO_2)および正方晶 ZrO_2 (*t*-ZrO_2)の混相として帰属されるがその強度比は異なっていた．虎谷の式[3]に基づき，これらの触媒の単斜晶率 X_m (wt%)を求めた．Fe-ZrO_2-1 では，X_m = 82wt%であったが，Fe-ZrO_2-2 及び 3 は 74wt%及び 54wt%となった．これは焼成前の前駆体の状態の違いが，焼成後の触媒の結晶相に影響したためと推定している．また，X_m の増加と共に ORR 開始電位は上昇し、これは既報の結果と一致する．これらの結果は，*m*-ZrO_2 の存在が ORR 活性に支配的であることを支持するが，*m*-ZrO_2 の形成には前駆体の状態制御が重要であり，合成プロセスの解明が必要であると考えられた．

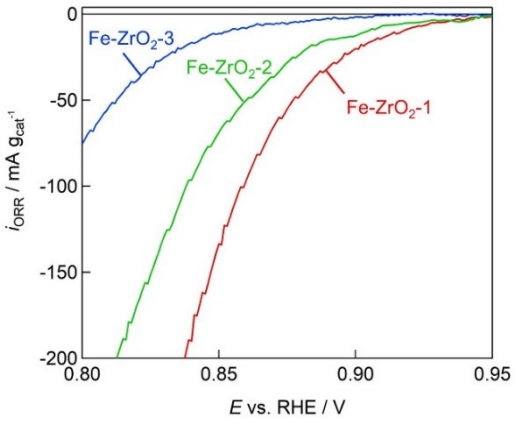


Fig.1 ORR polarization curves of the catalysts prepared with Fe/Zr = 0.1.

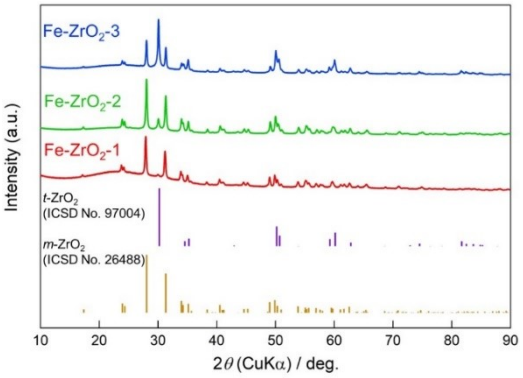


Fig. 2 XRD patterns of the catalysts prepared with Fe/Zr = 0.1.

４．参考文献

1. Y. Takeuchi *et al.*, *Chem. Lett.*, **51**, 927 (2022).
2. K. Watanabe *et al.*, *ECS Trans.*, **109 (9)**, 389 (2022).
3. H. Toraya *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, C199 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

セッション８（学生講演）

座長:山崎 眞一(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:00 ～ 09:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[3K01(大会学生会員講演)] Durability and performance of Pt-M Nanowires as Cathode Catalysts under PEFC Operating Condition

○GARAVDORJ BATNYAGT[1]、吉田 拓未[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1]（1. 岩手大学）

09:00 ～　09:15

[3K02(大会学生会員講演)] 固体高分子形燃料電池における PtCo/C ナノ粒子触媒の酸処理の性能評価

○原 柊斗[1]、Batnyagt Garavdorj[1]、才川 雅登[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1]（1. 応用電気化学(竹口)研究室）

09:15 ～　09:30

[3K03(大会学生会員講演)] PEFCカソード用 PtCoナノワイヤー/C触媒の合成条件が発電特性に及ぼす影響

○柴田 晃輔[1]、才川 雅登[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、宇井 幸一[1]、竹口 竜弥[1]（1. 岩手大学）

09:30 ～　09:45

©公益社団法人 電気化学会

3K01

Durability and Performance of Pt-M Nanowires as Cathode Catalysts under PEFC Operating Condition

○Garavdorj Batnyagt，吉田拓未，脇田英延，宇井幸一，竹口竜弥（岩手大）
Batnyagt Garavdorj, Yoshida Takumi, Hidenobu Wakita, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

1. Introduction

Platinum-based alloy catalysts are widely used for the most efficient catalysis of the acidic oxygen reduction reaction (ORR). However, the aggregation and leaching of metallic Pt nanoparticles (NPs) limit the catalytic activity and durability of the catalysts and obstacles to large-scale commercialization for polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) [1]. Recently, Pt-based nanowires (NW) have been received enormous attention due to their unique structural properties. However, only a few studies for Pt-based nanowire catalysts have been evaluated in practical fuel cells [2]. Therefore, understanding activity and durability factors that require studies under membrane electrode assembly (MEA) and fuel cell conditions is desired. In this work, we investigated the PtPd, PtNi, and PtMn NW catalysts and their enhanced catalysis for ORR activity and durability of PEFCs.

2. Experimental

PtPd, PtNi, and PtMn NW were prepared with a slightly modified synthesis method based on reported work [3]. The morphology of prepared NW catalysts was characterized by TEM, XRD, EDS, TG/DTA, and XRF. The ORR activity and durability of the prepared NW catalysts were evaluated by using the rotating disk electrode (RDE) method. Finally, the single-cell test was performed at 80 °C. MEA was fabricated with prepared NW and commercial catalysts as the cathode (0.1mg-$_{Pt}$ cm^{-2}) and commercial Pt/C as an anode (0.5 mg-$_{Pt}$ cm^{-2}). Accelerated durability tests (ADTs) were carried out for the prepared NW catalysts to evaluate their durability for PEFC.

3. Results and discussion

The collected NW products had good dispersion and a high yield was observed. Many NPs were observed on the PtMn sample compared with PtNi and PtPd NWs. XRD patterns of prepared NW catalysts show an fcc-structure, with diffraction peaks shifted slightly to higher 2θ values. The ORR activity of the prepared NW catalysts (Pt loading: 35 wt.%) was higher than that of commercial Pt/C (Pt loading: 47.1 wt.%) and PtCo/C (Pt loading: 47.4 wt.%) catalysts evaluated in the RDE due to their enhanced structural stability. Figure 1 shows the *I-V* performances of prepared NW and commercial catalysts before and after ADTs. The prepared PtMn NW catalyst was degraded after 10,000 cycles. While, prepared Pt-Ni NW/C exhibits high stability with negligible activity decay after 10,000 cycles for MEA, which is consistent with RDE tests. Figure 2 shows the cell voltage at 0.2 A cm^{-2} obtained from *I-V* performances before and after ADTs. These results suggest that the heat treatment of prepared NW catalysts at optimum temperature increases durability in the half-cell and practical fuel cell.

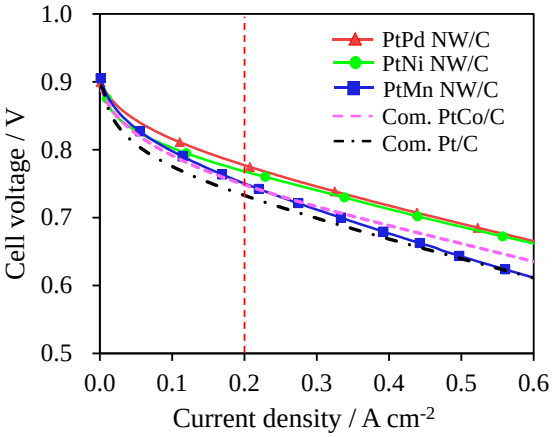


Fig. 1. *I-V* curves of Pt-M NW/C and commercial catalysts before ADTs at 80 °C.

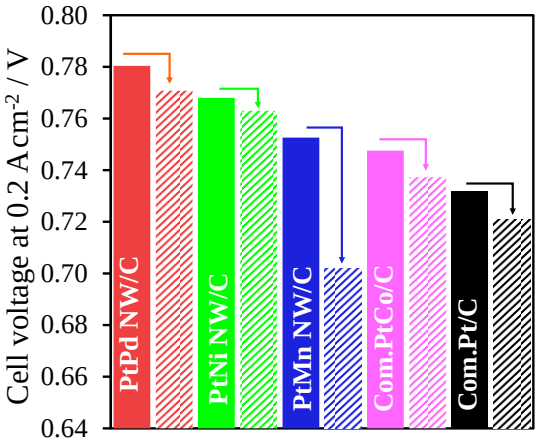


Fig. 2. Cell voltages were obtained from *I-V* curves before and after ADTs.

Acknowledgment
This work was partly supported by NEDO.

References

1) Tian *et al*., *Science* **366**, 850 (2019).
2) Zh Kong, *et al*., *J. Am. Chem. Soc.*,**142**, 3, 1287 (2020).
3) Li K, *et al*., *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 16159 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子型燃料電池における PtCo/C ナノ粒子触媒の酸処理における性能評価

○原　柊斗，Garavdorj Batnyagt，才川雅登，宇井幸一，竹口竜弥（岩手大）

Performance Evaluation of PtCo/C Nanoparticle Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells in Acid Treatment

Shuto Hara, Garavdorj Batnyagt, Masato Saikawa, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のエネルギー効率は高く，環境への負荷が少ないという利点から，自動車などの動力源などに適用されている．しかし，触媒に用いられる白金は高価であるため，高コスト化が問題となっている．そのため，活性向上と低コスト化を目的として，Pt と卑金属との合金化および酸処理が検討されている．このうち，表面の卑金属を洗浄し、活性向上をもたらすとされている酸処理[1]では、過剰な酸処理は遷移金属の溶出をもたらすとされている．そこで本研究では，酸処理に使用する濃硫酸の濃度を変更することで，PtCo 合金触媒の物性および触媒活性に及ぼす影響と、加えて、一定温度下で最も効果の得られる濃度条件を検討した．

２．実験

炭素担体であるケッチェンブラック(KB)を蒸留水(200 mL)，$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ と共に超音波攪拌し溶解させ，エタノール 10 mL を 10 分おきに 3 回溶液に加え，加熱攪拌し，Pt/C 触媒を得た．これに $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を加え，NaOH 水溶液で溶液の pH を 10 に調整し，1 時間攪拌した．その後乾燥させ，H_2/Ar 雰囲気下 900 ℃で 15 分間焼成を行い，PtCo/C-BT(BT＝Before treatment)を得た．その後，モル濃度が 0.25，0.50，1.00 M の硫酸(80 mL, 80 ℃)で 4 時間酸処理して，それぞれ PtCo/C-AT(0.25 M)，PtCo/C-AT(0.50 M)，PtCo/C-AT(1.00 M)を得た(AT＝After treatment)．試料の同定には，TEM 観察，ULV-SEM-EDS 分析，粉末 XRD 測定を用いた．電気化学的測定として，電気化学的表面積(ECSA)を算出するためにサイクリックボルタンメトリー(CV)，ORR 活性を評価するためにリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を，それぞれ三極式セルを用いて行った．

３．結果および考察

TEM 像より，PtCo は粒子状であることが観察された．また，粒子径は BT，AT(0.25 M)，AT(0.50 M)，AT(1.00 M)において、それぞれ 3.1 nm，2.8 nm，2.8 nm，3.2 nm であり，大差はなかったが，AT(1.00 M)において，やや粒子径の増大が観察された．触媒粒子の標準偏差は 0.58 nm～0.82 nm と小さく，Pt/C 触媒(1.03 nm)よりも狭い粒子径分布を有すことが示された．XRF 分析より，Co の存在比率は，BT の触媒では 48.0%，AT の触媒では 25.4～25.8%となり，BT では仕込み比とほぼ一致した．一方で、XRD から求めた合金の組成比とは一致せず，合金化に関与しなかった Co の存在が考えられる．AT の触媒について，いずれの硫酸濃度においても、ほぼ同様に Co 比率が減少し，XRD パターンとほぼ一致したため，合金化しなかった Co の溶出は 0.25 M でも容易に進むことが示された．粉末 XRD パターンより，Pt(111)は PtCo/C-BT では 40.9°，AT の触媒では 40.5°～40.8°を示し，触媒の合金化が示された．合金化度は，BT の触媒では Pt:Co=2.4:1 であったが，AT の触媒では 3.0:1 へ変化した．これは酸処理により，Co の溶出が発生したためと考えられる．CV より，ECSA を算出した結果，AT(1.00 M)が最も高い値を示したが，0.50 M との差は僅少であった．LSV より，0.90 V *vs*. RHE における質量活性(MA)を算出した結果，AT(0.50 M)が最も高い値を示した。また、0.25 M と 0.50 M における MA の値に顕著な差異は見られなかった．

以上より，ECSA は 0.50 M から大幅な効果が見られるものの、他の物性及び MA では，0.25 M 程度の少ない濃度でも酸処理の十分な効果が得られた．

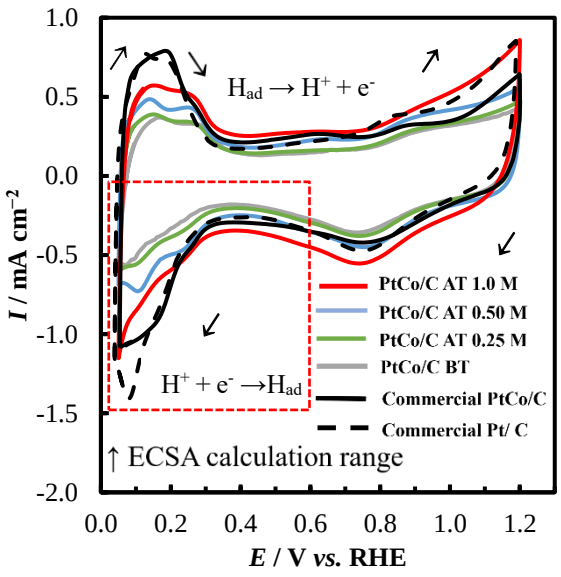


Fig. 1. Cyclic voltammograms of PtCo/C for each acid treatment concentration at 298 K. Scan rate: 50 mV s^{-1}

(1) W. S. Jung, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 9809 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K03

PEFC カソード用 PtCo ナノワイヤー/C 触媒の合成条件が発電特性に及ぼす影響

〇柴田晃輔，才川雅登, Garavdorj Batnyagt，宇井幸一，竹口竜弥（岩手大）

Effect of synthesis conditions of PtCo nanowire/C catalyst for PEFC cathode on power generation properties

Kousuke Shibata, Masato Saikawa, Garavdorj Batnyagt, Koichi Ui, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は環境への負荷が小さい，エネルギー変換効率が高いなどの利点から，車載用電源等に使用されている．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．その理由の一つとして，高コストであることが挙げられる．一般に PEFC の電極触媒には高価な Pt を使用しているため，少量で高い活性や耐久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などの課題を有する．近年，触媒粒子の凝集を抑制するナノワイヤー(NW)構造が注目されている [1-3]．また NW 形成において，金属カルボニル($Co_2(CO)_8$, $Mo(CO)_6$ など)が Pt に対して強い吸着剤の役割を持ち，構造指向剤となるため直径が変化する [4]．本研究では，$Co_2(CO)_8$ の添加量を変えて，PtCo NW/C 触媒を調製し，NW の形態変化や ORR 活性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

$Pt(acac)_2$, $Co(acac)_2$, $Co_2(CO)_8$ をオレイルアミンに分散させ，100 ℃で 2 時間加熱撹拌し，遠心分離の後，H_2/Ar 雰囲気下，350 ℃で熱処理を行った．$Co_2(CO)_8$ の仕込み値を 25～75 mg で調製し，PtCo25NW /C, PtCo50 NW/C, PtCo75 NW/C 触媒を得た．熱処理後には酢酸を用いて酸処理を行った．XRD 測定，TEM 観察，および ULV-SEM-EDS 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)を，三極式セルを用いて行った．作製した触媒から膜-電極複合体(MEA)を作製し，電流密度-電圧(I - V)特性試験を行った．また，加速耐久試験(ADT)を行い，触媒の耐久性を評価した．

３．結果および考察

XRD パターンより，3 種類の PtCo NW/C 触媒の Pt (111)面に帰属されるピークが広角度側にシフトし，触媒の Co との合金化が観測された．酸処理後では，ピークが酸処理前より狭角度側にシフトし，合金化度の低下が見られ，合金中の一部の Co が溶出したと考えられる．Figure. 1 に PtCo NW の TEM 像を示す．NW 状の粒子の生成が観察され，PtCo25 NW, PtCo50 NW, PtCo75 NW の平均直径は，それぞれ 2.50, 2.19, 1.95 nm で，$Co_2(CO)_8$ の添加量が多いほど，直径は小さくなった．ULV-SEM-EDS より，PtCo NW/C の Pt と Co が均一に分布していることが観察された．また，原子数濃度は PtCo25 NW/C の Co の含有率が最大であった．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，3 種類の触媒で PtCo75 NW/C が最大であった．これは PtCo75 NW/C の直径が小さいことが要因と考えられる．Figure. 2 に I-V 特性を示す．3 種類の触媒では，PtCo 75NW/C 触媒は最大電力密度が最大であった．ADT 後の NW 触媒の最大電力密度の減少率は市販触媒の減少率に比べて低く，優れた耐久性を示した．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．

以上より，$Co_2(CO)_8$ の添加量が多いほど直径は小さくなり，触媒の ORR 活性が優れていることが明らかとなった．

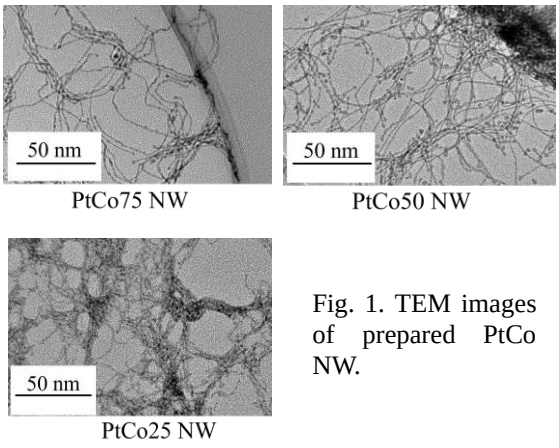


Fig. 1. TEM images of prepared PtCo NW.

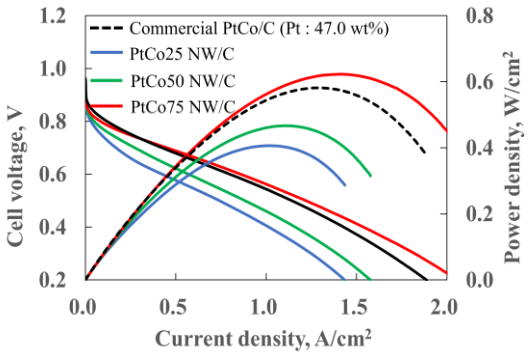


Fig. 2. I-V curves of prepared PtCo NW/C and commercial catalysts.

(1) X. Wang, et.al., *Nano Lett*. **16**,1467. (2016).
(2) H. Zhang, et.al., *Sci*. **12**, 2548. (2019).
(3) T. Wang, et.al., *Energy Mater*. **9**, 1803771. (2019).
(4) K. Jiang, et al., *Sci. Adv*. **3**,1601705. (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:杉本 渉(信州大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:45 ～ 10:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[3K04(一般講演)] 四級ホスホニウムカチオンを含む水酸化物イオン伝導性混合イオン液体中における各種触媒の酸素還元活性評価

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

09:45 ～ 10:00

[3K05(一般講演)] 電極触媒反応の RDE解析法を考え直す　－ ORRを例に－

○加納 健司[1]、横山 悠子[1]、永井 崇昭[2]、石原 顕光[2]、山本 雅博[3]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]（1. 京都大学、2. 横浜国立大学、3. 甲南大学）

10:00 ～ 10:15

[3K06(一般講演)] メソポーラスカーボンに担持した Ptと Pt合金系触媒の電気化学特性

○大門 英夫[1]、吉川 天崇[1]、宮田 大世[1]、岡 佑樹[1]、金 珉暎[1]、土井 貴之[1]、井上 秀男[2]、稲葉 稔[1]（1. 同志社大学、2. 石福金属興業）

10:15 ～ 10:30

[3K07(一般講演)] アクティブラーニングによる非白金水素酸化触媒の開発

○加藤 優[1]、Tadgell Colin[1]、ディーブ 冴[2]、星 敬仁[1]、袖山 慶太郎[2]、八木 一三[1]（1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構）

10:30 ～ 10:45

©公益社団法人 電気化学会

四級ホスホニウムカチオンを含む水酸化物イオン伝導性混合イオン液体中における各種触媒の酸素還元活性評価

○棟方裕一，若林稜真，金村聖志（東京都立大学）

Evaluation of oxygen reduction reactions in OH^- conducting ionic liquids containing quaternary phosphonium cations

Hirokazu Munakata, Ryoma Wakabayashi, Kiyoshi Kanamura (Tokyo Metropolitan University)

１．目的

我々は燃料電池の中温作動を目的にイオン液体を用いた新規電解質材料の開発に取り組んでいる。これまでの検討でリン酸とイオン液体の混合物が良好な電解質材料として機能することを明らかにしてきた。[1] しかし、プロトンを伝導種とする燃料電池では、触媒に白金系の貴金属を用いる必要がある。そこで本研究では、非白金触媒の利用を目的に水酸化物イオン伝導型の燃料電池に着目し、その中温作動を可能にすべく、水酸化物イオン伝導性イオン液体に関する検討を進めてきた。これまでの検討で 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide(BMImOH)を主体とするイオン液体系電解質を用い、白金(Pt)電極上だけでなくグラッシーカーボン(GC)電極上でも酸素還元反応(ORR)が進行することを明らかにした。しかし、ORR 過電圧が大きいことが課題であった。そこで本研究では、電極上へのカチオン吸着が過電圧の支配要因の一つと考え、その低減を目的に平面的なイミダゾリウムカチオンに比べて嵩高い四級ホスホニウムカチオンを含む水酸化物イオン伝導性イオン液体の適用を検討した。

２．実験

市販の tetrabutylphosphonnium hydroxide (TBPOH)水溶液を脱水し、四級ホスホニウムカチオンを含む水酸化物イオン伝導性イオン液体 TBPOH を得た。また、BMImOH については文献 2 を参考に合成した。[2] 得られた各水酸化物イオン伝導性イオン液体に規定のモル比で酸素溶解度の高い 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromrthanesulfonyl)imide (BMImTFSI) あるいは tributylmethylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P_{4441}TFSI)を添加した混合イオン液体を燃料電池用電解質とし、対極に白金メッシュ、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いて、Pt および GC 電極上での ORR を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に酸素飽和させた各混合イオン液体中における Pt および GC 電極のサイクリックボルタモグラムを示す。TBPOH 系混合イオン液体中では BMImOH 系の混合イオン液体中に比べて ORR がより貴な電位から進行することが両電極において観察された。それに伴い、ORR 電流の増加も認められた。本結果は平面的な $BMIm^+$カチオンに比べ、嵩高い TBP^+カチオンが存在することで ORR がより円滑に進行することを示唆している。しかし、TBPOH に四級ホスホニウムカチオンを含む P_{4441}TFSI を混合したイオン液体中では、Pt 電極は最も優れた ORR 活性を示したものの、GC 電極では BMImTFSI を混合したイオン液体中に比べて ORR 活性が低下した。当日はこの差異について反応機構を含めた考察を報告する。

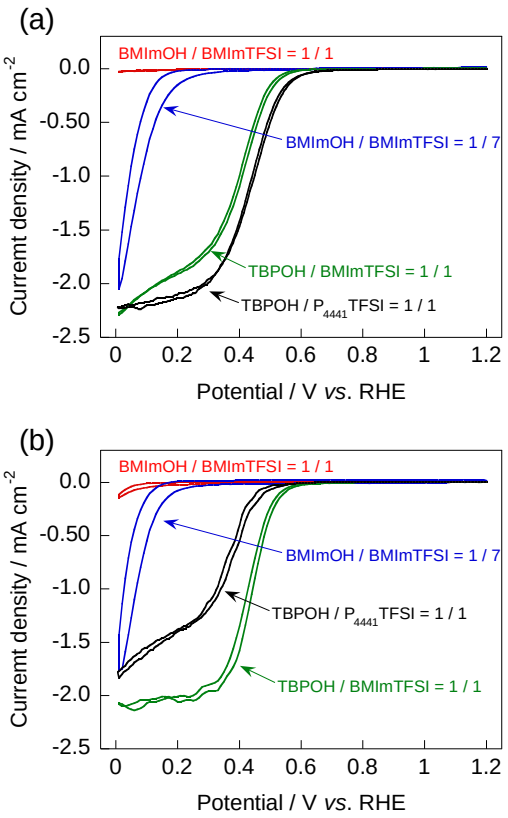


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) Pt and (b) GC electrodes in O_2-saturated OH^- conducting ionic liquids at 120 °C.

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP20K21094 の助成を受けたものです。

参考文献

(1) J. Yu, S. Kikuchi, H.P. Peediyakkal, H. Munakata, K. Kanamura, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11, 13761-13767 (2019).
(2) Patent: CN113666872A

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極触媒反応の RDE 解析法を考え直す　－ORR を例に－

○加納健司[1]，横山悠子[2]，永井崇昭[3]，石原顕光[3]，山本雅博[4]，宮崎晃平[2]，安部武志[2]（京大産官学連携本部[1]，京大院工[2]，横浜国大先端科学高等研究院[3]，甲南大理工[4]）

Reconsideration of RDE Analysis Methods for Electrocatalytic Reactions –ORR as an Example–
Kenji Kano,[1] Yuko Yokoyama,[2] Takaaki Nagai,[3] Akimitsu Ishihara,[3] Masahiro Yamamoto,[4] Kohei Miyazaki,[2] and Takeshi Abe[2] (Kyoto Univ., Soc. Acad. Collab. Innov.,[1] Kyoto Univ., Grad. Eng.,[2] Yokohama Natl. Univ.,[3] Konan Univ.[4])

１．目的

回転速度(ω)以外の時間因子を含まない回転電極法は，電極触媒反応等の複雑な電極反応のシグナルを比較的容易に解析できる利点がある．電極触媒反応の一例として $O_2(\mathbf{O})$の還元反応(ORR)を挙げることができる．いくつかの成書[1]では，触媒(c)過程を無視し，拡散(d)過程と電荷移動(e)過程だけを考慮したものを Koutecký–Levich 式として誤って紹介しているように思われる．触媒特性を厳密に評価するため，c 過程をも考慮した測定法および解析法を提案する[2,3]．

２．結果および考察

ORR の電極触媒(ec)反応は，c 過程：$\mathbf{O}+\mathbf{C}\rightarrow\mathbf{OC}$（$\mathbf{C}$: 触媒）と e 過程：$\mathbf{OC}+n_\mathbf{O}\mathrm{e}^-\rightleftarrows\mathbf{RC}$が組み合わさったもので，電極触媒律速電流($i_{\mathrm{ec}}$)は$1/i_{\mathrm{ec}}=(1+k_{\mathrm{e,o}}/k_{\mathrm{e,r}})/i_{\mathrm{c}}^{\lim}+1/i_{\mathrm{e,r}}\cdots(1)$と与えられる($i_{\mathrm{c}}^{\lim}$: 触媒反応律速限界電流($=-n_\mathbf{O}FAk_{\mathrm{c}}\Gamma_\mathbf{C}$)，$k_{\mathrm{c}}$: 触媒反応速度定数，$\Gamma_\mathbf{C}$: $\mathbf{C}$の表面濃度，$k_{\mathrm{e,o}}$: $\mathbf{RC}$の電極酸化反応速度定数，$k_{\mathrm{e,r}}$: $\mathbf{OC}$の電極還元反応速度定数，$i_{\mathrm{e,r}}$: $\mathbf{OC}$の電極還元律速電流($=-n_\mathbf{O}FAk_{\mathrm{e,r}}\Gamma_\mathbf{C}$))．ここで$k_{\mathrm{e,o}}$と$k_{\mathrm{e,r}}$は，1 電子律速段階(rds)の標準酸化還元電位($E°_{\mathrm{rds}}$)，標準速度定数($k°_{\mathrm{rds}}$)および転移係数(α_{rds})を用いた Butler–Volmer 式により記述される．拡散律速限界電流($i_{\mathrm{d}}^{\lim}$)は Levich 式で表され($=-0.62n_\mathbf{O}FAD_\mathbf{O}{}^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}c_\mathbf{O}$，記号は通常の意味)，全定常電流($i$)は$1/i=1/i_{\mathrm{d}}^{\lim}+1/i_{\mathrm{ec}}\cdots(2)$と与えられる[2]．

電極電位(E)が$E°_{\mathrm{rds}}$より負の領域では$k_{\mathrm{e,o}}/k_{\mathrm{e,r}}\ll1$だから，$1/i\cong1/i_{\mathrm{d}}^{\lim}+1/i_{\mathrm{c}}^{\lim}+1/i_{\mathrm{e,r}}\cdots(3)$となる．さらに高活性な触媒電極を用いた場合，式(2)は$1/i\cong1/i_{\mathrm{d}}^{\lim}+1/i_{\mathrm{e,r}}\cdots(4)$ と簡略化できる．いくつかの成書[1]では，実質的に式(4)を Koutecký–Levich 式として紹介している．しかし，式(4)が成り立つ条件でのi–E曲線は，d と e 過程の特性だけを反映し c 過程には依存しない．一方，$E\ll E°_{\mathrm{rds}}$の条件下では限界電流($i^{\lim}$)となり，式(3)より$1/i^{\lim}\cong1/i_{\mathrm{d}}^{\lim}+1/i_{\mathrm{c}}^{\lim}$と得られる．これが本来の Koutecký–Levich 式であり，$1/i^{\lim}$ vs. $\omega^{-1/2}$プロットより，電極触媒能として$k_{\mathrm{c}}\Gamma_\mathbf{C}$を評価できる．ただし，電極触媒能を評価するためには，$\left|i_{\mathrm{d}}^{\lim}\right|>\left|i_{\mathrm{c}}^{\lim}\right|$の条件で測定した$i$–$E$曲線を式(2)に基づいて非線形解析しなければならない．

ところで，$i^{\lim}$が一定とはならず，電位掃引とともに直線的に変化する現象もよくみかける．この現象を説明するため，① 厚さ(d_0)の触媒層に$\mathbf{C}$が均一に分布し（$\Gamma_\mathbf{C}(z)=\Gamma_\mathbf{C}/d_0\ (0<z<d_0)$，$\Gamma_\mathbf{C}(z)$: 電極からの距離$d=z$における$\mathbf{C}$の表面濃度），② 導体と$\mathbf{C}$間で長距離電子移動する（$k°_{\mathrm{rds}}(z)=k°_{\mathrm{rds}}{}^{\max}\exp(-\beta z)$），$k°_{\mathrm{rds}}{}^{\max}$: $d=0$における標準速度定数，$k°_{\mathrm{rds}}(z)$: $d=z$における標準速度定数，β: 減衰定数）としたモデルを提案した．式(1)の$\Gamma_\mathbf{C}$と$k°_{\mathrm{rds}}$をそれぞれ$\Gamma_\mathbf{C}(z)$と$k°_{\mathrm{rds}}(z)$に置き換えれば，$d=z$における電極触媒律速電流($i_{\mathrm{ec}}(z)$)が得られるので，全電極触媒律速電流は$i_{\mathrm{ec}}=\int_0^{d_0}i_{\mathrm{ec}}(z)\,\mathrm{d}z$で与えられる．これを式(2)に代入すれば，限界電流が電位掃引とともに直線的に変化する特性を有するi–E曲線の理論式が得られる[3]．講演では解析例についても述べる．

文献　(1) 例えば：A.J. Bard, L.R. Faulkner, H.S. White, "*Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 3rd Ed., Wiley, 2022. (2) Y. Yokoyama et al., *Electrochemistry*, **90**, 103002 (2022). (3) *Electrochemistry*, **90**, 103003 (2022).

謝辞　本研究の一部，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2, JPNP16001）において実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3K06 メソポーラスカーボンに担持した Pt と Pt 合金系触媒の電気化学特性

○大門 英夫[1]，吉川 天崇[1]，宮田 大世[1]，岡 佑樹[1]，金 珉暎[1]，土井 貴之[1]，井上 秀男[2]，稲葉 稔[1]
([1]同志社大学、[2]石福金属興業)

Electrochemical Propertied of Pt and Pt-Based Catalysts Supported on Mesoporous Carbon
Hideo Daimon, Sorataka Yoshikawa, Taise Miyata, Yuki Oka, Minyoung Kim, Takayuki Doi, Hideo Inoue, and Minoru Inaba ([1]Doshisha Univ., [2]ISHIFUKU Metal Industry Co. Ltd.)

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]，その電池特性を達成する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 活性を高めることに加え，触媒を担持するカーボン担体の多孔性が極めて重要である[2]．我々はカーボン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 PtCo 合金触媒に関する検討を行い，その ORR 活性と電池特性を調べた．

２．実験

MPC 担体として平均一次粒径を約 800 nm に粉砕した東洋炭素の CNovel MH-18(全表面積: 1,395 m^2/g，内面積: 1,200 m^2/g，中心メソ孔径: 4 nm)を用いた．PtCo/MPC 触媒の合成を①Pt 前駆体に $Pt(acac)_2$，Co 前駆体に $Co(cyclopentadienyl)_2$ を用い，オレイルアミン(OAm)を溶媒兼還元剤とし，MPC 担体を共存させて 300℃ で還流する OAm 還元法[3]と，②Pt 前駆体に $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$，Co 前駆体に $Co(NO_3)_2$ を用い，水溶媒で MPC 担体に含浸後，15% H_2-Ar 雰囲気下，620℃ で熱還元する方法で合成した．OAm 還元法では 300℃ の還流後，有機保護基である OAm を除去するため，15% H_2-Ar 雰囲気下，600-700℃ で熱処理を行った．Pt と Co のモル比を①で 50/50，②では 60/40，全金属担持率 50 wt.%で合成を行った．電池特性評価では，PtCo 触媒表面の Co をリーチアウトするため，80℃ の 0.5 M 硫酸水溶液で H_2-O_2 化学的処理[4]を行った．触媒のキャラクタリゼーションを XRF, XRD, TG, TEM および CV で行い，ORR 活性を RDE 法で評価した．電池特性評価には面積 1 cm^2 の JARI セルを用いて H_2-Air を 418 NmL/min.-988 NmL/min.で供給し，Pt 目付量 0.1 mg/cm^2, I/C 比 0.83，セル温度 80℃, 75% RH，0-150 kPa-Gage 加圧で I-V 特性を評価した．

３．結果および考察

図 1 に，①OAm 還元法と②熱還元法で PtCo/MPC 触媒を合成し，H_2-O_2 化学的処理で Co をリーチアウトした TEM 像を示す．両触媒は MPC 担体に高分散担持され，Pt と Co の原子組成は $Pt_{82}Co_{18}$，触媒粒径は約 3 nm であった．①と②の触媒の電気化学的表面積はそれぞれ 71 m^2/g と 53 m^2/g，ORR 質量活性は①が 1,334 A/g，②が 1,026 A/g であった．図 2 に，両触媒の電池特性を 0 kPa-Gage 圧で測定した結果を示す．水溶媒を用いた熱還元法で合成した触媒に比べ，OAm 還元法で合成した触媒は 1.5 A/cm^2 以上の高電流密度で電池電圧が減少する傾向を示した．OAm 還元法では触媒合成後，有機保護基である OAm を除去するため 15% H_2-Ar 雰囲気下，600-700℃ で熱処理を行った．この熱処理により PtCo 粒子近傍では触媒作用により OAm が除去されるが，触媒粒子が接していない MPC 担体表面とメソ孔では OAm が十分に除去されず，抵抗成分になったと考えられる．

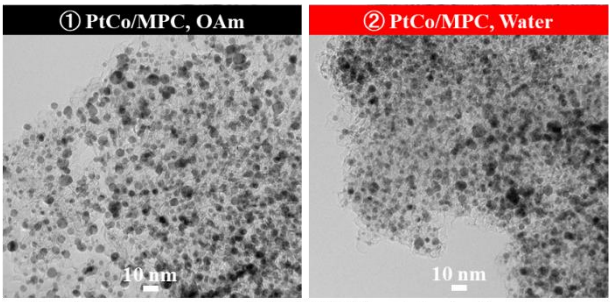


Fig. 1. TEM images of PtCo/MPC catalyst after H_2-O_2.

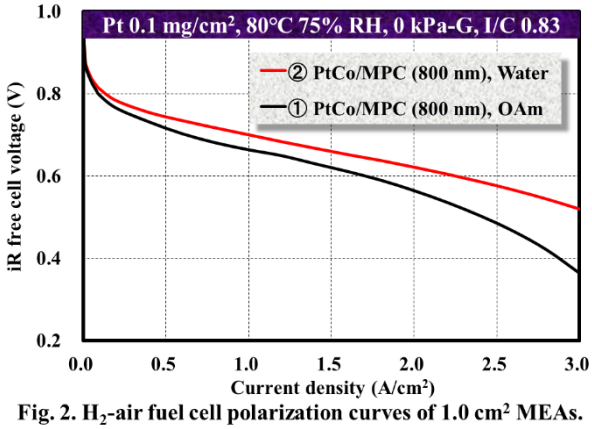


Fig. 2. H_2-air fuel cell polarization curves of 1.0 cm^2 MEAs.

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，FCV 課題共有フォーラム，https://www.nedo.go.jp/content/100888556.pdf, 2019 年 1 月. (2) V. Yarlagadda *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **3**, 618 (2018). (3) J. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 19209 (2020). (4) N. Aoki *et al.*, *Electrochim. Acta*, **244**, 146 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アクティブラーニングによる非白金水素酸化触媒の開発

○加藤 優[1]，Colin Tadgell[1]，ディーブ 冴[2]，星 敬仁[1]，袖山 慶太郎[2]，八木 一三[1]（北海道大[1]，NIMS[2]）

Active-Leaning-Driven Development of Platinum-Free Electrocatalysts for the Hydrogen Oxidation Reaction

Masaru Kato,[1] Colin Tadgell,[1] Sae Dieb,[2] Takahito Hoshi,[1] Keitarou Sodeyama,[2] and Ichizo Yagi[1]
(Hokkaido Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC) では, アノードで水素酸化反応 (HOR) が, カソードで酸素還元反応 (ORR) が触媒されている．どちらの反応の電極触媒においても，Pt または Pt 合金電極触媒が用いられており，希少かつ高価な Pt 使用量の削減に伴う PEFC の材料コストの低下の観点で，Pt を使用しない電極触媒の開発が求められている．過電圧の観点から，非白金 ORR 電極触媒が過去数十年に渡り世界中で精力的に研究された結果，金属，窒素ドープカーボン電極触媒が PEFC の駆動条件である酸性条件において非白金 ORR 電極触媒の中では比較的安定かつ高活性を示すことが明らかとなっており，近年では特に精力的に研究されている [1-3]．その一方の非白金 HOR 電極触媒開発であるが，Pt の HOR 活性が極めて高く，カソードに比べて極少量の Pt 使用量で済むことから，意外ではあるが酸性条件活性な非白金 HOR 電極触媒の開発は現在においても未だ報告例がかなり限られている [4]．そのため，非白金 HOR 触媒に関しては未だ明確な触媒開発指針がなく，非白金 HOR 触媒開発は完全に未開拓な研究領域である．また，水素欠乏時の転極に伴うカーボン担体の腐食，水素中の微量の硫黄成分による Pt 触媒の被毒，クロスオーバー酸素の還元に伴う過酸化水素生成および膜劣化等，様々な PEFC の劣化がアノードで起こるため，従来型の Pt 合金 HOR 触媒にない，非白金 HOR 触媒に特徴的な付加価値の探索も重要である．

本研究では，Pt 含有多元合金 HOR 触媒を合成し，それらの合成条件と HOR 活性をベースとしたアクティブラーニングにより新規非白金 HOR 触媒を開発したので，その結果に関して報告する．

２．実験

PtNi ナノワイヤーORR 電極触媒の合成法 [5] に改良を加え，カーボン担持 Pt 含有多元合金 HOR 電極触媒を合成した．金属の種類としては Pt を含む 11 種類の金属の組み合わせから，約 30 種類の触媒を合成し，その中から有望そうな金属の組み合わせを，0.1 M $HClO_4$ 水溶液中，H_2 雰囲気下，回転ディスク電極 (RDE) を用いて得られた 0.02 V vs. RHE での電流密度をベースにした HOR 活性を元に, 約 10 種類の触媒に絞り込んだ．HOR 活性と合成時の出発物質として用いた金属仕込み量をベースに，ベイズ最適化による金属仕込み量の提案，実験による触媒合成と HOR 活性の検証，ベイズ最適化へのフィードバックのサイクルを繰り返すことで，Pt 含有量の最小化しつつ，HOR 活性を最大化する合成条件を探索した．その後，同様の手法により Pt を含まない HOR 触媒を開発した．

３．結果および考察

合成とベイズ最適化による合成条件のフィードバックを繰り返すことで，合成時に用いる Pt 出発化合物を最小化しつつ活性を最大化した HOR 電極触媒として，カーボン担持 Pt 含有 5 元合金触媒を合成した．得られた触媒の 0.02 V vs. RHE における電流密度が，調製時の金属担持量がほぼ同じである Pt/C よりもわずかに高かったことから，多元合金化による HOR 活性の向上に成功したと考えている．更に，触媒探索を進め，Pt を含まない 4 元合金 HOR 電極触媒の合成に成功した．当日は触媒の構造や HOR 活性等について議論する．

本研究は新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）の委託により実施されました．関係各位に感謝いたします．

４．参考文献

(1) M. Kato, I. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, **18**, 81 (2020).
(2) M. Kato, N. Fujibayashi, D. Abe, N. Matsubara, S. Yasuda, I. Yagi, *ACS Catal.*, **11**, 2356 (2021).
(3) K. Matsumoto, M. Kato, I. Yagi, S. Xie, K. Asakura, S. Noro, N. Tohnai, S. Campidelli, T. Hayashi, A. Onoda, *Chem. Eur. J.*, **28**, e202103545 (2022).
(4) G. Zhao, J. Chen, W. Sun, H. Pan *Adv. Funct. Mater.* **31**, 2010633 (2021).
(5) M. Kato, Y. Iguchi, T. Li, Y. Kato, Y. Zhuang, K. Higashi, T. Uruga, T. Saida, K. Miyabayashi, I. Yagi, *ACS Catal.*, **12**, 259 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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:加藤　優(北海道大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:45 ～ 11:45 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[3K08(一般講演)] 水素中のハロゲン化物による燃料電池発電性能への影響

〇松田 佳之[1]、清水 貴弘[1]、今村 大地[1] （1. (一財)日本自動車研究所）

10:45 ～　11:00

[3K09(一般講演)] 固体高分子形燃料電池アノードにおける酸化物担体が Pt合金ナノ粒子上の H_2O_2生成抑制プロセスに与える影響の第一原理計算による検討

〇尾澤 伸樹[1]、加納 諒也[1]、久保 百司[1] （1. 東北大学）

11:00 ～　11:15

[3K10(一般講演)] Mitigation of Chemical Degradation of Nafion Membrane with EnhancedOutput Performance by Incorporation of SiO_2 into Anode Catalyst Layer

〇バーバー モハメド[1]、イムラン ムハンマド[1]、西野 華子[1]、内田 裕之[1] （1. 山梨大学）

11:15 ～　11:30

[3K11(一般講演)] NEDOプロジェクトで開発された種々のアノード触媒の H_2O_2生成抑制と耐久性

〇内田 裕之[1]、Imran Muhammad[1]、Farooq Muhammad[2]、杉本 渉[2]、千坂 光陽[3]、長野 和佳[4]、竹口 竜弥[4] （1. 山梨大学、2. 信州大学、3. 弘前大学、4. 岩手大学）

11:30 ～　11:45

©公益社団法人 電気化学会

水素中のハロゲン化物による燃料電池発電性能への影響

○松田佳之[1]，清水貴弘[1]，今村大地[1]（日本自動車研究所[1]）

Effect of halogenated compounds in hydrogen on polymer electrolyte fuel cell performance
Yoshiyuki Matsuda,[1] Takahiro Shimizu,[1] and Daichi Imamura[1] (Japan Automobile Research Institute[1])

１．目的

FCV 用水素品質規格（ISO14687, Grade D）において，ハロゲン化物の許容濃度は 0.05 ppm と規定されている．ハロゲン化物は PEFC の電極触媒として使用される Pt に吸着することで電気化学反応に影響を及ぼすことが知られているが[1]，水素中のハロゲン化物が燃料電池性能に及ぼす影響に関する報告は少なく，ハロゲン化物の種類による違いについても明確になっていない．本発表では，無機ハロゲン化物を水素中に添加した時の燃料電池発電性能や触媒表面積変化に及ぼす影響を報告する．

２．実験

燃料電池の膜-電極接合体（MEA）は白金担持量がアノード / カソード = 0.055±0.015 / 0.3 mg cm^{-2}，電解質膜厚が 12 μm のものを用いた．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．セル温度は 60 ℃として，アノード / カソードの加湿温度は 58 / 46 ℃または室温加湿とした．燃料 / 空気利用率は 70 / 40 %とした．無機ハロゲン化物を添加した水素による発電試験では，まず高純度水素を燃料として電流密度 1.0 A cm^{-2} で 10 時間運転させ，電圧を安定させた．その後燃料を無機ハロゲン化物を添加した水素に切り替えた．10 時間経過後，無機ハロゲン化物の添加を止め，電圧の回復有無を評価した．また，無機ハロゲン化物を添加した試験前後で CV 測定を行い，電気化学的触媒表面積（ECSA）の変化を調べた．

３．結果および考察

無機ハロゲン化物による影響の一例として，HBr を添加した水素を燃料として単セルを発電させた場合におけるセル電圧の経時変化を Fig. 1 に示す．室温加湿条件では，HBr 添加水素の供給によりセル電圧が低下した．10 時間経過した後に燃料を再び高純度水素に切り替えたが，電圧は回復しなかった．一方，アノード/カソード加湿温度=58 / 46 ℃の条件では，電圧の低下は見られなかった．このことから，HBr による燃料電池性能への影響は加湿温度が高いほど小さいものと考えられる．

アノードに HBr を添加した試験前後で，初期を 100%とした場合のアノードおよびカソードの ECSA 変化を求めた結果を Fig. 2 に示す．アノード/カソード加湿温度=58 / 46 ℃の条件に比べ，室温加湿の条件ではアノードおよびカソード両方の ECSA が低下した．水溶性の大きい無機ハロゲン化物は高加湿の条件ほど，水と共に排出されやすいことが影響したと考えられる．また，カソードの ECSA も低下した結果から，アノードに供給した無機ハロゲン化物は，電解質膜中を透過し，カソードにも吸着した可能性が考えられる．

発表当日は他の無機ハロゲン化物（HCl，HI）による影響等についても報告する．

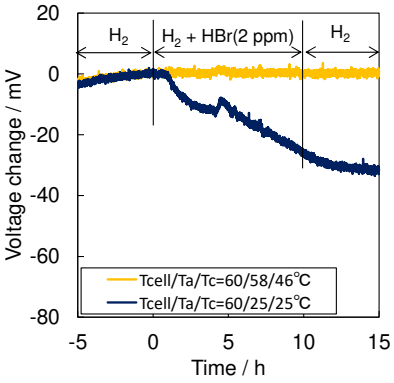


Fig. 1. Cell voltage change over time during HBr (2 ppm) addition at 1.0 A cm^{-2} of current density.

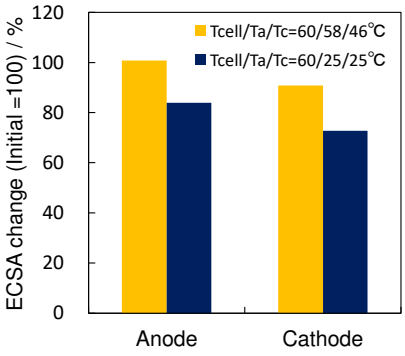


Fig. 2. Anode and cathode ECSA change by HBr (2 ppm) addition.

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（JPNP18011）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) R. Devivaraprasad et al., *J. Electrochem. Soc.*, **164**(9), H551 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形燃料電池アノードにおける酸化物担体が Pt 合金ナノ粒子上の H_2O_2 生成抑制プロセスに与える影響の第一原理計算による検討

○尾澤伸樹，加納諒也，久保百司（東北大）

Effect of Oxide Support on Suppression of H_2O_2 Formation on Pt Alloy Nanoparticle in Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode: First-Principles Study

Nobuki Ozawa, Ryoya Kano, 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，(i) PtM 合金ナノ粒子(M=Ni, Ru, Co)上及び(ii) PtCo 合金ナノ粒子と SnO_2 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 生成を抑制可能な触媒構造を検討した．

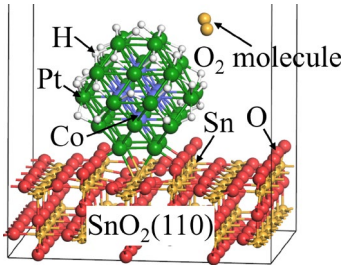


Fig. 1 O_2 が吸着した H 原子被覆 $Pt_{32}Co_6/SnO_2(110)$モデル

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 合金ナノ粒子モデルとして， $Pt_{32}Ni_6$，$Pt_{32}Ru_6$，$Pt_{32}Co_6$ のクラスターモデルを作成し，アノード環境を再現するため複数の水素原子を吸着させた．PtCo 合金ナノ粒子/酸化物複合触媒の場合は，$SnO_2(110)$上に水素原子を吸着させた $Pt_{32}Co_6$ クラスターを担持させた(Fig. 1)．これらのモデルを用いて，(i) Pt 合金ナノ粒子上の H 原子と O_2 分子から HO_2 が生成する反応過程，(ii) HO_2 と H 原子から H_2O_2 が生成する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

PtM 合金ナノ粒子(M=Ni, Co, Ru)上及び PtCo/SnO_2(110)上における HO_2 及び H_2O_2 生成の活性化エネルギーを Table 1 に示す．ここで，合金化の影響を明らかにするため，純 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， PtNi 合金ナノ粒子，PtRu 合金ナノ粒子，PtCo 合金ナノ粒子上における HO_2 生成反応の活性化エネルギーはそれぞれ， 3.29 kcal/mol, 17.40 kcal/mol, 8.72 kcal/mol, 12.98 kcal/mol, H_2O_2 生成反応の活性化エネルギーはそれぞれ，6.06 kcal/mol， 10.12 kcal/mol， 10.42 kcal/mol， 10.86 kcal/mol となった． このように，合金化することによって Pt ナノ粒子上における H_2O_2 生成反応の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．また，PtCo 合金ナノ粒子と SnO_2(110)との複合触媒上における H_2O_2 生成プロセスを同様に検討した．その結果，HO_2 生成反応の活性化エネルギーは 32.01 kcal/mol，H_2O_2 生成反応の活性化エネルギーは 32.12 kcal/mol となり，PtCo 合金ナノ粒子よりも高い活性化エネルギー値を取った．以上より，純 Pt ナノ粒子上における H_2O_2 生成反応を抑制するためには，Pt 合金ナノ粒子を用い，さらに SnO_2 と複合化することが有効であることが示唆された．

Table 1 純 Pt ナノ粒子、PtM 合金ナノ粒子(M=Ni, Ru, Co)、PtCo/SnO_2(110)上における HO_2 及び H_2O_2 生成の活性化エネルギー (kcal/mol).

	$O_2 + H \rightarrow HO_2$	$HO_2 + H \rightarrow H_2O_2$
純 Pt ナノ粒子	3.29	6.06
PtNi 合金ナノ粒子	17.40	10.12
PtRu 合金ナノ粒子	8.72	10.42
PtCo 合金ナノ粒子	12.98	10.86
PtCo/SnO_2(110)	32.01	32.12

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

Mitigation of Chemical Degradation of Nafion Membrane with Enhanced Output Performance by Incorporation of SiO_2 into Anode Catalyst Layer

○Mohamed R. Berber [1], Muhammad Imran [1], Hanako Nishino [2], and Hiroyuki Uchida [1]
[1] (Clean Energy Research Center, University of Yamanashi, 4 Takeda, Kofu 400-8510, Japan)
[2] (Hydrogen Fuel Cell Nanomaterials Center, University of Yamanashi, 6-43 Miyamae, Kofu 400-0021, Japan)

1. Introduction

The chemical degradation of polymer electrolyte membrane (PEM, such as Nafion) is a very serious issue for PEFCs. By the ·OH radical (formed via a reaction of H_2O_2 with Fe^{2+}) attack of the PEM, F^- ions are emitted, leading to a decrease in the PEM thickness, by which H_2 leak current density $j(H_2)$ increases and OCV of the cell decreases.[1, 2]

The incorporation of radical scavengers/quenchers into PEM or catalyst layer (CLs) have been effective in mitigating the decomposition rate of PEM.[1-3] However, appreciable drawbacks have been recognized by using the radical scavengers, i.e., ion-exchange of metal cations such as Ce^{3+} lowered the proton conductivity σ_H of the electrolyte, both the membrane itself and the ionomer in the cathode CL resulting in severe polarization loss.[4] Thus, an effective solution is required to break the trade-off relation between the PEM durability and the output performance.

In the present work, we propose the use of SiO_2 (silica)-containing anode CL to mitigate the chemical degradation of Nafion membrane at low RH with increased output performance. The addition of hygroscopic silica is envisioned to enable a longer residence time of H_2O_2 molecules within the anode CL, to increase the σ_H specifically at low relative humidity (RH), and to increase the effective utilization of Pt catalysts.

2. Experimental

A commercial Pt/C and a heat-treated Pt/GCB were used for the anode and cathode, respectively. A silica colloidal solution was added to the anode catalyst paste with a volume ratio of SiO_2 to carbon in the Pt/C catalyst (V_{SiO2}/V_C) from 0.1 to 0.4. The catalyst-coated membranes were prepared by use of Nafion-PEM (NRE211, 25 μm in thickness). An open circuit voltage (OCV)-holding was performed at 90 ºC in a JARI single cell, as an accelerated stress test (AST) for the durability of PEMs. *I–E* curves and linear sweep voltammograms [to evaluate the $j(H_2)$] were measured every 200 h.

3. Results and Discussion

The OCV of the cell without silica in the anode (Fig. 1a; Pt/C only; black color) rapidly dropped and reached below 0.85 V at 150 h with a high $j(H_2)$ (Fig. 1b; black color) and a high F^- emission rate was detected (Fig. 1c). Upon the addition of silica in the anode CL, the lifetime of PEM remarkably increased, and it nearly levelled off (550 to 620 h) for $V_{SiO2}/V_C \geq 0.2$. The emission of F^- was suppressed at a very low level specifically at $V_{SiO2}/V_C = 0.2$ and 0.3.

It was found in the single cell measurements operated with H_2 and O_2 at T_{cell} = 90 ºC under different RH levels that the addition of silica in the anode CL gave rise to higher *I-E* performance accompanied with a lowering in ohmic resistances over the whole current density range examined. Accordingly, the addition of silica in the anode CL played an important role in increasing the water content in the MEA, which improved the *I-E* performance via enhanced Pt effectiveness as well as higher σ_H to reduce IR-loss. Such an increased water content, with certainty, also contributed to extend the lifetime of the PEM.

This work was supported by funds for “R & D of novel anode catalyst project” from NEDO of Japan.

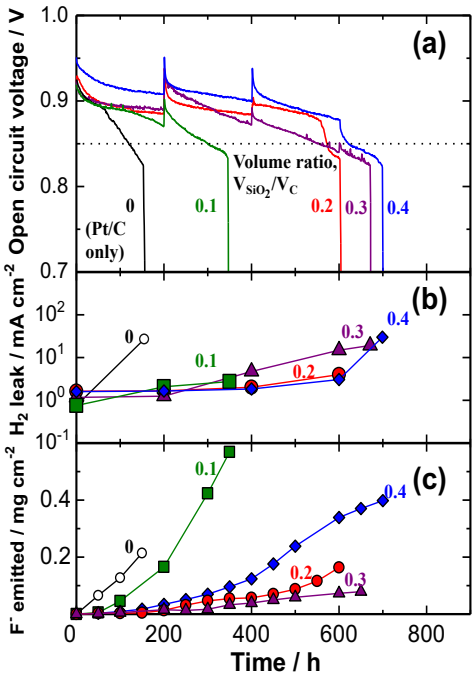


Fig. 1 Changes in **(a)** open circuit voltage (OCV), **(b)** H_2-leak current density, and **(c)** F^-ions (emitted from anode and cathode) with time in the AST of single cells with various anode CLs at T_{cell}=90 °C, 40% RH (H_2/air), and 160 kPa-G.

References

1. E. Endoh, *ECS Trans.,* **16** (2), 1229 (2008).
2. M. Zatoń, J. Rozière, D. J. Jones, *Sustain. Energy Fuels*, **1**, 409 (2017).
3. D. Zhao, B. L. Yi, H. M. Zhang, H. M. Yu, *J. Membr. Sci.,* **346**, 143 (2010).
4. A. M. Baker, S. K. Babu, R. Mukundan, S. G. Advani, A. K. Prasad, D. Spernjak, R. L.Borup, *J. Electrochemi. Soc.*, **164**, F1272 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NEDO プロジェクトで開発された種々のアノード触媒の H_2O_2 発生抑制と耐久性

○内田裕之 [1]，Muhammad Imran[1], Muhammad Farooq[2]，杉本　渉 [2]，千坂光陽 [3]，長野和佳 [4]，竹口竜弥 [4]
（山梨大学 [1]，信州大学 [2]，弘前大学 [3]，岩手大学 [4]）

Suppression of H_2O_2 Formation and the Durability of Various Anode Catalysts for PEFCs Developed in NEDO Project
Hiroyuki Uchida,[1] Muhammad Imran,[1] Muhammad Farooq,[2] Wataru Sugimoto,[2] Mitsuharu Chisaka,[3] Waka Nagano,[4] and Tatsuya Takeguchi[4]
(University of Yamanashi[1], Shinshu University,[2] Hirosaki University,[3] Iwate University[4])

１．目的

PEFCでは、高分子電解質膜（PEM）を透過した酸素が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とFe^{2+}イオン等との反応で生じた·OHラジカルの攻撃によりPEMが劣化する。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、PEMの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、2020年からのNEDOプロジェクトで種々の触媒を開発した。本研究では、これらアノード触媒の$j(H_2O_2)$、H_2酸化反応（HOR）活性と耐久性を、マルチチャンネルフロー二重電極（M-CFDE）法により検討した。

２．実験

市販c-Pt/CB（TKK, TEC10E50E）を比較対象とし、以下の4種類の開発触媒を試験した。PtCo合金を炭素担体に高分散し熱処理した$PtCo/C_{HT}$（山梨大が開発し、TKKが量合成）[1]、新規合成法で炭素を微量含むTi_4O_7担体にPtを高分散したPt/Ti_4O_7-C（岩手大−弘前大）[2]、Ptの吸着水素のSpillover効果が期待できるWO_3(d=50 nm)をc-Pt/CBに混合したWO_3−Pt/CB（信州大）[3]、転極時に酸素発生して劣化抑制するIrO_2ナノシートを混合したIrO_2(ns)−Pt/CB（信州大）[4]である。これらをM-CFDEのAu試験極に12 μg_{Pt} cm^{-2}担持し、Nafion薄膜で固定化した。0.1 M $HClO_4$電解液中、80℃で既報[1]と同様な手順で測定した。なお、電位はRHE基準で示す。

３．結果および考察

種々の触媒の 0.02 V、80℃における初期特性値を Table 1 に示す。開発触媒は c-Pt/CB と同等の HOR 質量活性 MA_k を維持しつつ、H_2O_2 発生速度 $j(H_2O_2)$が低く抑制されることがわかった。また、開発触媒の HOR 比活性 j_k の向上も認められた。その機構については検討中であるが、Pt/Ti_4O_7-C と $PtCo/C_{HT}$ においては、合金や担体による表面電子状態の修飾効果 [1, 2] により H_{ad} の吸着性が低下して j_k が向上したと考えられる。

Table 1. Properties of anode catalysts at 0.02 V and 80ºC in 0.1 M $HClO_4$.

Anode catalyst	$j(H_2O_2)$ [mA cm_{geo}^{-2}]	MA_k(HOR) [A mg_{Pt}^{-1}]	j_k(HOR) [mA cm_{Pt}^{-2}]
c-Pt/CB (TEC10E50E)	0.186	0.503	0.506
$PtCo/C_{HT}$	0.037	0.481	0.664
Pt/Ti_4O_7-C	0.057	0.472	0.744
WO_3(50 nm)−Pt/CB	0.057	0.449	0.560
IrO_2(ns)−Pt/CB	0.098	0.461	0.651

PEFC の長時間停止時には、カソードからアノードに O_2 が透過して 0.9 V 付近まで徐々に電位上昇し、再起動時には HOR 電位まで低下する。そこで、N_2 飽和電解液中、80℃で 0.02↔1.0 V の電位掃引（0.1 V/s）を繰り返し、特性値の変化を調べた。開発触媒の $j(H_2O_2)$ は徐々に増加したが、少なくとも 5000 サイクル（1 日 1 回の長時間停止を仮定して 10 年以上に相当）までは、c-Pt/CB よりも低い値を維持できた。中でも $PtCo/C_{HT}$ と WO_3−Pt/CB の 5000 サイクル後の $j(H_2O_2)$は、c-Pt/CB のそれの 1/3 以下に抑制され、優れた耐久性を示した。

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」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. M. Chisaka, W. Nagano, B. Delgertsetseg, and T. Takeguchi. *Chem. Commun*., 57, 12772 (2021).
3. M. Farooq, 村松佳祐, 杉本 渉, 9th Intern. Fuel Cell Workshop 2022, P02 (IFCW2022, Kofu, 2022/11/16).
4. T-W. Huang, 杉本 渉, 第 62 回電池討論会, 2C03 (横浜, 2021/12/1).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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（一般講演）

座長:轟 直人(東北大学)【現地参加】、本林 健太(名古屋工業大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 ～ 14:30 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[3K12(一般講演)] 吸着等温測定によるインク中アイオノマー吸着におけるアルコール分率の影響の検討１

〇藤ヶ谷 剛彦[1,2,3]、呉 丹[1]（1. 九州大学、2. 九州大学I2CNER、3. 九州大学分子システム科学センター）

13:00 ～ 13:15

[3K13(一般講演)] プロトン性イオン液体の触媒表面吸着挙動に対する表面増強赤外観測

〇北川 寛[1]、篠崎 良太[1]、武内 幹生[2]、本林 健太[2]（1. (株)デンソー、2. 国立大学法人名古屋工業大学大学院工学研究科）

13:15 ～ 13:30

[3K14(一般講演)] カフェインによる Pt単結晶電極上の酸素還元反応の活性化機構

〇星 永宏[1]、中村 将志[1]、鈴木 琉斐[1]、久保 隆太[1]（1. 千葉大学）

13:30 ～ 13:45

[3K15(一般講演)] 含窒素有機物修飾白金触媒の特性評価

〇山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、五百蔵 勉[1]（1. 産業技術総合研究所）

13:45 ～ 14:00

[3K16(一般講演)] メラミンポリマーによる白金触媒の酸素還元活性上昇効果

〇朝日 将史[1]、山崎 眞一[1]、五百蔵 勉[1]（1. 産業技術総合研究所）

14:00 ～ 14:15

[3K17(一般講演)] 有機修飾触媒を用いた PEFCセル仕様の開発

〇東芝エネルギーシステムズ株式会社　椎野 佳祐[1]、木原 洋平[1]、干鯛 将一[1]、霜鳥 宗一郎[1]（1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社）

14:15 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

吸着等温測定によるインク中アイオノマー吸着におけるアルコール分率の影響の検討 1

呉　丹[1]，○藤ヶ谷　剛彦[1,2,3]（九大[1]，九大 CMS[2]，九大 I2CNER[3]）

Investigation the ionomer adsorption behavior of polymer electrolyte membrane fuel cell catalyst (1)

Dan Wu [1] and Tsuyohiko Fujigaya[1,2,3] (Kyushu Univ.,[1] CMS, Kyushu Univ..[2] I2CNER, Kyushu Univ..[3])

1. Introduction

Catalyst layers (CL) composed of catalyst composites and an ionomer are key components in polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs). To control the structure of the CL, especially for the localization of the ionomer, understand the adsorption behavior on carbon surface is important. The quantitative analysis of ionomer adsorption isotherm is a powerful tool for analyzing the adsorption behavior, however, existing experiments have been carried out in water, and the effects of alcohol are yet to be considered. Because the mixtures of water/alcohol are used in the actual fabrication of PEMFC, the adsorption isotherm using the binary mixtures of water/alcohol as the solvents could provide practical information to optimize the PEMFC performance. In this work, as the catalyst composites, Pt-loaded polybenzimidazole (PBI) polymer-wrapped carbon black (CB/PBI/Pt) was used to study the effects of the alcohol contents on the interaction between the ionomer (Nafion) and the surface of the carbon support. The control of the interaction between the ionomers and catalyst composites is as well as crucial in controlling the PEMFC performance.

2. Experimental

Using synthesized CB/PBI/Pt disperse in aqueous ethanol solutions (87 or 20 wt%) with different amounts of Nafion (i.e., carbon-to-ionomer weight ratio, I/C=1.0~1.4). Then the dispersions were filtered with a syringe filter, and the filtrates were measured with ^{19}F-NMR to calculate the amount of adsorption. For ^{19}F-NMR, filtrates were added to trifluoroacetic acid and heavy water used as internal standard and deuterium solvent, respectively. The amount of Nafion was calculated based on the integral ratio of the largest peaks of Nafion ranging from −115 to −130 ppm in reference to the trifluoroacetic acid peak at −75.5 ppm. To prepare the adsorption isotherm, the adsorption amount (Γ [mg·mg^{-1}]) of Nafion was plotted as a function of the equilibrium concentration (C_e). The maximum adsorption amount (Γ_{max} [mg·mg^{-1}])) and Langmuir constant (K_L) were determined based on the Langmuir equation.

3. Results and Discussion

PBI-coated CB (CB/PBI) was prepared according to our previous reports[1], and the adsorption isotherms were measured in water- and alcohol-rich solvents (**Fig.1**), in which the BET values of 88 and 119 m^2·g^{-1} for CB/PBI and CB/PBI/Pt, respectively, were used for the calculation of Γ' (mg·m^{-2}) in place of Γ (mg·mg^{-1}). For the first layer adsorption, K_L was calculated as 82 and 55 in the water- and alcohol-rich solvents, respectively. Comparing these values with those of CB, clear increase of the K_L in the alcohol-rich solvent from 32 (CB) to 55 (CB/PBI) was obtained, whereas the K_L values in the water-rich solvent were almost comparable between CB (89) and CB/PBI (82). In addition, the Γ_{max} of the first layer in the alcohol-rich solvents increased from 0.024 mg mg^{-1} (CB) to 0.034 mg mg^{-1} (CB/PBI), while that in water-rich solvents were comparable between CB (0.043 mg mg^{-1}) and CB/PBI (0.043 mg mg^{-1}). Both results clearly indicate the stronger interaction between PBI and Nafion compared to the interaction between CB and Nafion in alcohol-rich solvents, while strong interaction in water-rich solvents was still maintained. A similar trend was also observed for Pt-loaded CB/PBI (CB/PBI/Pt), namely, the K_L (43) and Γ'max (0.218 mg·m^{-2}) were larger than those of CB/Pt (K_L = 25 and Γ'max = 0.179) in the alcohol-rich solvent, while in water-rich solvent, K_L (44) and Γ'max (0.277 mg·m^{-2}) of CB/PBI/Pt were very high similar to CB/Pt (K_L = 29 and Γ'_{max} = 0.188 mg·m^{-2}). On the other hand, when we compare Γ'_{max} values of CB/PBI and CB/PBI/Pt, the decrease of the values after Pt loading in the water-rich and alcohol-rich solvents were observed, suggesting the Nafion adsorption onto Pt surface is inferior for PBI systems regardless of alcohol content.

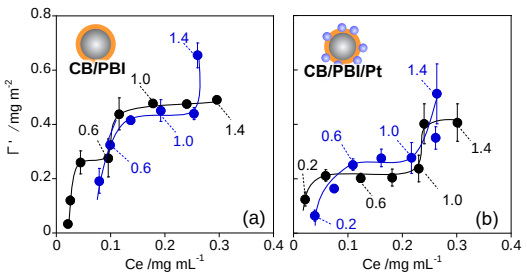


Fig. 1. Adsorption isotherm of Nafion onto (a) CB/PBI and (b) CB/PBI/Pt in the water-rich (blue) and alcohol-rich (black) solvents at 25 °C plotted for Γ'. The numbers in the figures represent the I/C value.

(1) S. M. Jayawickrama, Z. Han, S. Kido, N. Nakashima and T. Fujigaya. *Electrochim. Acta.* **312**, 20 (2019).
(2) D. Wu, N. Kayo, S.M. Jayawickrama, Y. K. Phua, N. Tanaka and T. Fujigaya. *Int. J. Hydrogen. Energy.* **48,** 15, (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プロトン性イオン液体の触媒表面吸着挙動に対する表面増強赤外観測

○北川 寛[1]、篠崎 良太[1]、武内 幹生[2]、本林 健太[2]（1.（株）デンソー、2. 名工大院工）

Surface-enhanced infrared observations on the adsorption behavior of protic ionic liquids on catalyst surfaces

○Kan Kitagawa[1], Ryota Shinozaki[1], Mikio Takeuchi[2], Kenta Motobayashi[2] (1. DENSO CORPORATION, 2. Nagoya Inst.Tech)

１．目的

燃料電池車における燃料電池の動作温度領域を 100℃以上に広げることにより・冷却の効率化・触媒の耐 CO 被毒性向上が期待される。100℃以上の温度領域では水の蒸発が起こるため、非水系のプロトン伝導体を電解質およびアイオノマとして用いる必要がある。しかし、非水系アイオノマを用いた際の ORR 活性の決定因子は未だ明らかではない。本研究では、プロトン性イオン液体をアイオノマとした際の Pt 触媒表面への吸着挙動を表面増強赤外分光（SEIRAS）を用いて観測し、ORR 活性に与える吸着種の影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

プロトン性イオン液体として diethyl methyl ammonium trifluoromethanesulfonate (demaTfO)および diethyl methyl ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (demaTf2N)を用いた。合成は dema と HTfO もしくは HTf2N を滴下混合し中和法で行った。SEIRA 測定では Si プリズム上に無電解メッキした Pt 膜を用いた。この Pt 膜を作用極として、AgTfO/demaTfO 溶液中に浸漬した Ag 線を参照極として電位制御を行った。また、ORR 活性は GC ディスク上に Pt/C 触媒を滴下乾燥したものを用い各イオン液体中で回転ディスク電極（RDE）法により測定した。また Pt の酸化状態測定として XAFS 測定を行った。

３．結果および考察

demaTfO および demaTf$_2$N の CV 測定を行った結果、水系とは異なり明瞭な酸化還元ピークが観測されなかった。XAFS 測定の結果、特定の電位において酸化状態が変化するのではなく、広い電位領域で連続的に酸化が進むことが分かった。以上から上記プロトン性イオン液体では Pt の酸化挙動が水系とは異なることが示唆された。Fig.1 にこれらイオン液体での SEIRA 測定結果を示す。1.0V(vs.RHE)を CV の開始電位および IR のバックグラウンドとし、0.1V における差スペクトルを示した。TfO$^-$および Tf$_2$N$^-$に帰属される振動に着目すると、減少しているピークと増加ピークが隣りあって観測された。このようなピーク形状はピークの波数シフトによるものと推測される。このシフトしたピークの強度は demaTfO、demaTf$_2$N の両方において、電位に依存して連続的に変化しており、可逆であった。ピークシフトの原因は複数考えられるが、Pt の酸化挙動と合わせると、Pt 表面の酸化物の割合が電位に応じて徐々に変化していることが原因であると推測される。

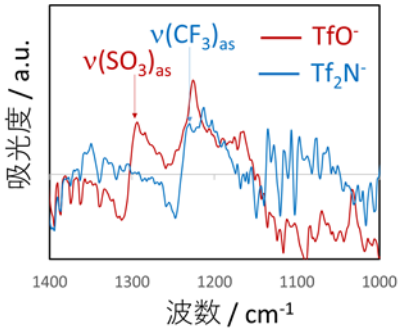


Fig.1　各イオン液体の SEIRA スペクトル(バックグラウンド 1.0V vs RHE, 測定電位 0.1V vs RHE)

各イオンの吸着脱離挙動を推定するために、増加・減少するピーク面積を合計したものを吸着量の指標とし、その電位依存性を解析した。TfO$^-$については ν (SO$_3$)as に帰属される 1250-1350cm^{-1}の波数領域のピーク面積を、Tf$_2$N$^-$については ν (CF$_3$)as に帰属される 1160-1320cm^{-1}の波数領域のピーク面積を合算した。結果を Fig.2 に示す。この時、TfO$^-$は電位の上昇に伴いピーク面積が増加し、下降に伴い減少することが見て取れる。一方、Tf$_2$N$^-$は明確な電位依存性がみられなかった。吸着量の定量的議論は現状では難しいが、定性的には、TfO$^-$が電位に応じて吸着・脱離を繰り返すのに対し、Tf$_2$N$^-$は電位が変化しても吸着したままであると考えられる。ORR 活性を RDE によって評価した結果、@0.9V vs SHE において demaTfO は 174 mA/mg-Pt であったが demaTf$_2$N は 25 mA/mg-Pt だった。上記吸着挙動の差もこの活性の差の一因であると推測した。Pt の酸化状態も関係している可能性があり、当日詳しく報告する。

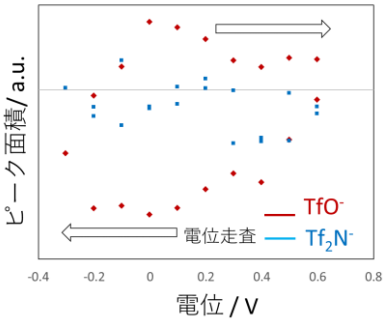


Fig.2　各イオン液体のアニオンに対応するピーク面積の電位依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カフェインによる Pt 単結晶電極上の酸素還元反応の活性化機構

○星　永宏，中村将志，鈴木琉斐，久保隆太（千葉大院工）

Enhancement Mechanism of the ORR on Pt Single Crystal Electrodes Modified with Caffeine
Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura, Rui Suzuki and Ryuta Kubo (Chiba Univ.)

１．目的

酸素還元反応(ORR)の活性化には，電極表面構造の規整と疎水性物質の修飾が有効な手段の一つである[1].例えば，メラミンはあらゆる構造の Pt 電極の ORR を活性化し[2,3]，四級アンモニウムカチオンの THA^+は Pt(111)上の ORR を 8 倍高活性化する[4]．これら疎水性物質による活性化は，ORR 活性阻害種の PtOH の減少に起因することを IR スペクトルで明らかにしている[1,3,4].

我々はカフェインを 0.1 M $HClO_4$ 中に添加することで，Pt(111)上の ORR が 11 倍活性化することを見出した[5]．しかし，その活性化機構は不明である．本研究では赤外反射分光法(IRAS)を用いて，Pt 単結晶面上の PtOH およびカフェインの IR スペクトルを測定し，ORR の活性化機構を検討した．

２．実験

カフェインの修飾は，0.1 M $HClO_4$ 中に所定の濃度のカフェインを添加して行った．RDE を用い，回転速度 1600 rpm，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，0.90 V(RHE)の面積比活性 j_k で ORR 活性を評価した．IRAS スペクトルは SNIFTIRS を用いて測定した．PtOH 測定時は 0.1 M HF，カフェイン測定時は 0.1 M $HClO_4/D_2O$ を電解液とした．参照スペクトルは 0.10 V(RHE)，試料スペクトル 0.20～1.0 V(RHE)で測定し，1280 回積算した．分解能は 4 cm^{-1} とした．

３．結果および考察

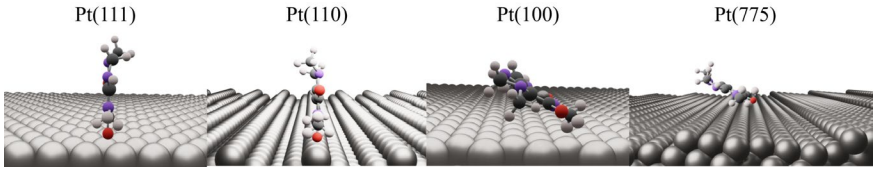


Fig. 1 Adsorption geometry of caffeine on the low index planes of Pt

カフェイン修飾 Pt(111)電極の ORR 活性には大きなカフェイン濃度依存性があり，1×10^{-6} M のカフェイン濃度で ORR は 11 倍活性化する[5]．この濃度で Pt(110)は 2 倍活性化するが，Pt(100)の活性は変化しない．活性阻害種である PtOH の面内変角振動の IR バンド強度は，カフェイン修飾後にどの面でも減少しており，Pt(100)の活性が変化しない結果と整合性がない．このことは，カフェインの吸着配向も ORR 活性に影響を及ぼすことを示唆する．

IR スペクトルの表面選択則によると，双極子モーメント(D)が電極表面に平行な振動は IR 不活性，垂直もしくは斜めな振動は IR 活性である．カフェインの C=O 伸縮振動 ν(C=O)(D:分子面内)と C-H 変角振動 δ(C-H)(D:分子面に垂直)をプローブとして吸着配向を決定した．Pt(111)と Pt(110)では ν(C=O)のバンドは観測されるが δ(C-H)は観測されず，Pt(100)では ν(C=O)と δ (C-H)の両方が観測された．このことから，Fig. 1 に示すように Pt(111)と Pt(110)ではカフェインは垂直に吸着し，Pt(100)は斜めに吸着している．斜め吸着は垂直吸着より立体障害が大きく酸素の吸着を阻害するため，PtOH が減少しても ORR が活性化しないと考えられる．

n(111)-(111)系列の Pt 高指数面をカフェイン修飾すると，全ての面で ORR 活性が増大し，Pt(331) *n*=3 が最大活性を示した．しかし，Pt(775) *n*=7 の ORR 活性の増大率は特異的に低かった．カフェイン修飾後に全ての面で PtOH の IR バンド強度が減少していた．一方，カフェインの吸着配向は，Pt(775) *n*=7 上でのみ斜め吸着で，他の面は垂直配向だった．

以上の結果から，カフェインによる ORR の活性化は，PtOH の減少とカフェインの垂直配向に起因すると結論できる．

謝辞 この研究は NEDO の委託を受けて実施された．

(1) N. Hoshi, and M. Nakamura, *Chem. Lett.*, **50**, 72 (2021).
(2) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electroanal. Soc.* **166**, 498 (2019).
(3) N. Wada, M. Nakamura, and N. Hoshi, *Electrocatalysis*, **11**, 275 (2020).
(4) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, and M. Nakamura, *Nat. Commun*. **9**, 4378 (2018).
(5) 鈴木琉斐，中村将志，星 永宏,電気化学会第 89 回大会(オンライン) 2H02 (2022.3.16).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

含窒素有機物修飾白金触媒の特性評価

○山崎眞一，朝日将史，五百蔵勉（産総研）

Electrochemical Characterization of Pt/C modified with *N*-containing compounds

Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

我々はメラミン類を白金触媒の表面に修飾することにより、白金触媒の酸素還元活性を上昇させられることを見出してきた[1,2]．また、メラミン類により白金触媒の耐久性も大きく上昇することが分かった[3,4]。一方で、本技術においては、電位サイクルを印可するとメラミンによる活性上昇効果が減少することが課題となっている[1]。本研究では、このようなメラミンの効果低減とメラミンの吸着構造の変化との関係について検討し、その原因について考察した。

２．実験

白金触媒(Pt/C)として田中貴金属社製 TEC10E50E 触媒を用いた。メラミン吸着触媒は Pt/C にメラミンモノマーを蒸発乾固法で担持することにより調製した。

３．結果および考察

メラミンを修飾した白金触媒に常温で 0.05 V-1.0 V, 三角波の電位サイクル試験（150 回）を行うと、メラミンによる活性上昇効果が減少する[1]。この効果の減少が、高電位によるメラミンの分解かメラミンの脱離・吸着構造の変化によるものかを解析するために、高電位での白金存在下におけるメラミンの安定性試験を行った。バルク電解可能なカーボンフェルト電極に白金をメッキした電極を作用極として、0.1 M $HClO_4$ 中で Ag|AgCl|KCl(sat.)に対して 0.8 V の電位を印可した。一昼夜電解してもメラミンは減少せず、この時間スケール・常温では高電位領域でもメラミンは分解しなかった。したがって、上記の活性上昇効果の減少はメラミンの脱離もしくは吸着構造の変化によるものと考えられる。

次にメラミンの Pt への吸着をより詳細に検討するため、メラミン吸着 Pt/C 触媒の CO stripping voltammetry (COSV)を行った。COSV によりメラミンが脱離するので、COSV 後の CV は未修飾の Pt/C の CV に近くなるが、完全には未修飾 Pt/C の CV には一致しなかった。CO により剥がされないメラミンが一部存在していることがわかる。ここからメラミンの Pt への吸着形態が複数あることが示唆された。

さらに、メラミン吸着触媒から MEA を作製し、MEA 中での CV の挙動を調べた。0.1 M $HClO_4$ 中、80 ℃で電位サイクル試験(0.1 V - 1.0 V)を行うと、メラミン吸着触媒の CV は未修飾の Pt/C の CV の形状に近くなるが、MEA 中で同じ電位サイクル試験を行った場合は CV 形状がほとんど変化しなかった(図 1)。MEA 中の方が電解質溶液中に比べてメラミンの吸着状態が安定していることが分かった。

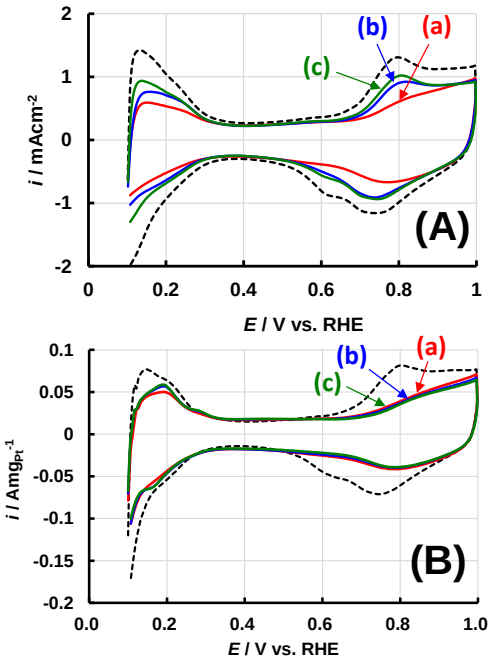


Fig. 1. Change of CVs of melamine-adsorbed Pt/C at a scan rate of 0.1 V/s at 80 °C **(A)** in 0.1 M $HClO_4$ and **(B)** in MEA. Lines (a), (b), and (c) indicate CVs after 50, 160, and 260 cycles. Dotted lines indicate CVs of unmodified Pt/C.

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。

(1) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.* **166**, F498 (2019).
(2) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, Y. Kishimoto, H. Daimon, M. Inaba, K. Koga, Y. Kurose, and H. Inoue, *ACS Catal.* **10**, 14567 (2020).
(3) H. Daimon, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, and M. Inaba, *ACS Catal.* **12**, 8976 (2022).
(4) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electroanal. Chem.* **908**, 116103 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

メラミンポリマーによる白金触媒の酸素還元活性上昇効果

○朝日将史，山崎眞一，五百蔵勉（産総研）

Enhanced ORR activity of Pt cathode catalysts by modifying melamine polymers

Masafumi Asahi,[1] Shin-ichi Yamazaki, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

固体高分子形燃料電池の本格普及のために，カソード触媒の低白金化技術を開発することは重要である．我々は，白金触媒上にメラミン等の含窒素有機物を修飾させて触媒の酸素還元活性を向上させると報告してきた[1,2]．実用的には，運転中に触媒表面から脱離しやすいと考えられるメラミンモノマーの分子構造の工夫が必要である．ポリマー化は白金表面からの有機物の脱離を防ぐ有効な手段の一つであるが，代表的なメラミンポリマーであるメラミン-ホルムアルデヒド樹脂は，酸性水溶液で分解する性質があり，長期的に触媒表面にとどめておくことが難しいと考えられる．そこで本研究では，主鎖が加水分解を受けにくく，比較的重合度の大きい市販ポリエチレンイミン (PEI)を原料にして，メラミンを含有する新たなポリマー(PEI-melamine)を合成した (Fig. 1)．このポリマーを白金触媒に修飾することによる触媒特性の向上効果について検討した．

２．実験

PEI-melamine の合成は，市販の PEI (平均分子量 600)と 2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine を水中で還流させることにより合成した (Fig. 1)．電気化学測定において，白金触媒 (Pt/C)は TEC10E50E（田中貴金属社製）を用いた．この白金触媒をスラリーとして，グラッシーカーボン (GC)電極に固定した．この固定化電極を用い，PEI-melamine を修飾した前後の電気化学的特性を評価した．

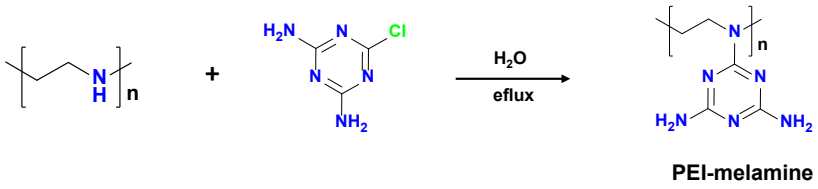


Fig. 1 Scheme of synthetic route of PEI-melamine.

３．結果および考察

Figure 1 の処理の後に熱湯で洗浄して得られた白色固体を元素分析に供したところ，残留塩素は 1%以下となった．原料がほぼ消失したことから，反応が進行していると考えられた．元素分析による CHN の定量結果から，未反応の PEI ユニットが ＜10%程度残存することがわかった．完全に PEI-melamine に転化されなかったのは，分岐した PEI の 3 級アミンや立体障害の大きいアミンが反応しなかったためだと考えられる．得られた PEI-melamine は 1.0 mg mL^{-1} の濃度で 0.1 M $HClO_4$ に溶解するものの，0.05 M H_2SO_4 には不溶であった．いずれの酸にも溶解するメラミンモノマーとは全く違う性質を示しており、本ポリマーは対アニオンによって大きく水への溶解度が低下しうることが示唆された．

PEI-melamine の溶液に Pt/C を浸漬して不活性雰囲気下でサイクリックボルタンメトリを行うと，PEI-melamine 未修飾の Pt/C に比べて活性比表面積が約 50%低下した．メラミンモノマーは約 30%の表面積低下であることを考えると[1]，本ポリマーはモノマーに比べて白金に吸着しやすいと考えられる．一方で，0.9V (vs. RHE)における ORR の質量活性は未修飾の Pt/C に比べて 1.4 倍向上した．発表では，他のポリマーの結果との比較も併せて報告する．

４．謝辞

この研究は，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）の結果により得られました．関係各位に深く感謝いたします．

(1) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.* **166**, F498 (2019).
(2) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, Y. Kishimoto, H. Daimon, M. Inaba, K. Koga, Y. Kurose, and H. Inoue, *ACS Catal.* **10**, 14567 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有機修飾触媒を用いた PEFC セル仕様の開発

○椎野佳祐[1]，木原洋平[1]，干鯛将一[1]，霜鳥宗一郎[1]（東芝エネルギーシステムズ[1]）

Development of PEFC cell specification with organic compounds

Keisuke Shiino[1], Yohei Kihara[1], Shoichi Hidai[1], Soichiro Shimotori[1]
(Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation, 4-1 Ukishima-cho, Kawasaki-ku Kawasaki-shi, Kanagawa 210-0862, Japan[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)の性能向上および低コスト化のためにはカソード触媒の高性能化が必要である。高性能化を達成する方法の一つとして、有機化合物を Pt 表面に修飾することによる酸素還元反応の高性能化が注目されている[1,2]。しかし、有機化合物修飾したカソード触媒を用いた MEA では、低電流密度域での触媒活性の向上が見られた一方で、高電流密度域ではセル電圧が低下する傾向が見られた[3]。本報告では、有機化合物修飾したカソード触媒の最適化を目的として、触媒の組成とセル特性の関係を評価した。

２．実験

カソード触媒に PtCo 触媒、アイオノマーには”Nafion”溶液を使用した。触媒インクの調製は PtCo 触媒にメラミン系化合物を混合した後に純水中で分散し、そこに”Nafion”溶液を加えてさらに混合することで行った。添加する有機物はメラミン、およびブチルメラミン、ジエチルメラミンとし、添加量は触媒に対して 1 wt%、または 5wt%である。また、同一の材料・手順で有機物添加を行わない触媒インクを調製し、リファレンスの触媒とした。調製した触媒インクは基板上に 0.5 mgPt/cm^2 塗布しカソード電極とした後、電解質膜と熱圧着することで MEA を作製した。MEA の電極面積は 25 cm^2 である。電流掃引によるコンディショニング後、サイクリックボルタムグラム(CV)測定および IV 特性評価試験を行った。

３．結果および考察

メラミン添加量の異なる触媒を用いたセルの CV の結果を Fig.1 に示す。0.6 V より高電位側における酸素吸脱着に由来するピークはメラミン添加量の増加に伴い減少する傾向が見られ、メラミンの表面修飾による影響が確認された。一方で、0.4 V より低電位側の水素吸着に由来するピークはメラミン添加量 1wt%のセルで最も小さい値となった。また、5wt%添加のセルでは 0.15 V 付近にピークが見られており、水素の PtCo(110)への吸着が増加していることが示唆された[4]。温度 80 ℃、アノードに 100%RH 水素、カソードに 70%RH 酸素を供給したときの IV 特性を Fig.2 に示す。メラミン添加量 1wt%のセルでは広い電流密度域においてセル性能の向上が見られたが、5wt%添加のセルでは低電流密度域からセル性能の低下が見られた。メラミンの過剰な添加により反応サイトが阻害されていることが考えられる。さらにメラミン化合物の種類による、セル特性への効果について調査した結果を報告する。

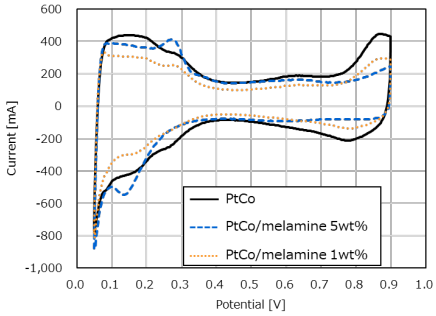


Fig.1 Cyclic voltammograms of PtCo (solid line), melamine-modified (dotted line), and alkyl melamine-modified (brokenline) catalysts MEA at 40 ℃ with a scanning rate of 0.05 V/sec.

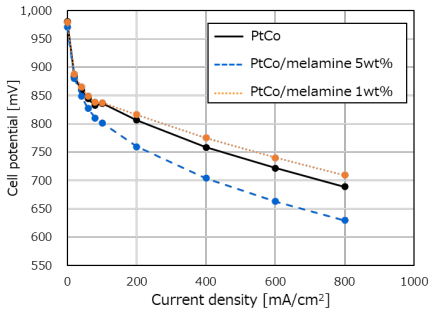


Fig.2 I-V characteristics measured of PtCo (solid line),5wt% melamine-modified (dotted line), and 1wt% melamine-modified (broken line) catalysts MEA at 80 ℃, Anode 100%RH, Cathode 70%RH, H_2/O_2.

参考文献

1) Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki, Noboru Taguchi, and Tsutomu Ioroi, *J. Electrochem. Soc.*, **166** (8) F498-F505 (2019).
2) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis*, **11**, 275-281 (2020).
3)木原洋平他, 触媒討論会第 63 回大会要旨集, 1F20 (2022)
4)脇坂暢他, Electrochemistry, 83(2), 96–100 (2015)

*本要旨に掲載の商品の名称は、それぞれ各社が商標として使用している場合があります。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1/S9-2会場 | S9-1.燃料電池の展開―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(受賞・特別講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 14:30 〜 16:00 S9-1/S9-2 (5号館531教室)

主催：燃料電池研究会

[3K18(受賞講演)] 各種燃料電池の研究・開発と100kWりん酸形燃料電池の商用化

〇高野 洋[1]、高橋 正樹[1]、和田 崇徳[1]、青木 信[1]、中川 功夫[1] （1. 富士電機株式会社）

14:30 〜 15:15

[3K19(特別講演)] PEFC内部の構造・輸送特性の解明に資する大規模分子シミュレーション

〇徳増 崇 （1. 東北大学流体科学研究所）

15:15 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

各種燃料電池の研究・開発と 100kW りん酸形燃料電池の商用化

○高野　洋，高橋　正樹，和田　崇徳，青木　信，中川　功夫（富士電機株式会社）

Research and development of various fuel cells and commercialization of 100kW PAFC
Hiroshi Takano, Masaki Takahashi, Takanori Wada, Makoto Aoki, Isao Nakagawa (Fuji Electric Co.,Ltd.)

1．緒言

2050 年カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略において、14 の重点分野の一つとして、水素・燃料アンモニアが選定されている。その中で、燃料電池は水素の利活用の重要デバイスとして更なる普及拡大が期待されている。

当社での燃料電池開発経緯を図 1 に示す。1961 年に燃料電池の開発に着手し、その後、60 年以上にわたり様々な種類の燃料電池の開発，商用化に取り組んできた。特に、りん酸形燃料電池（以下、PAFC）においては、電力会社やガス会社等と共に多くの実証試験を行い[1]、1998 年に 100kW のオンサイト PAFC 商品機の販売を開始した。その後、電池スタックや改質器の長寿命化・コストダウン開発を行い、2010 年に現行機種となる FP-100i の販売を開始した。

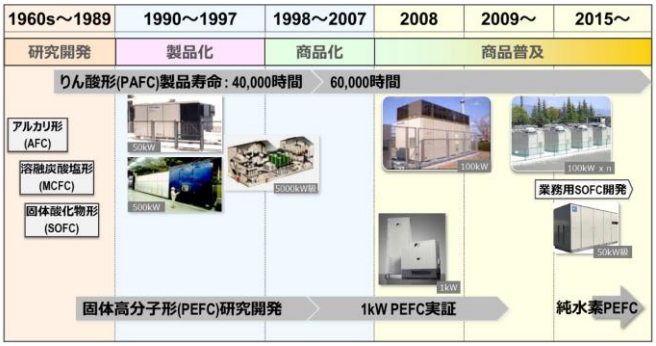


図 1.　富士電機の燃料電池開発経緯

本発表では、100kW PAFC のこれまでの研究開発および商品化の実績、今後の計画について報告する。

2．開発および商品化の実績

図 2 に PAFC 電極の模式図を示す。電解質であるリン酸を浸み込ませた電解質層を挟んで、燃料極および空気極の触媒層、多孔質カーボンでできた電極基材で構成される。触媒層はカーボン担体に白金などの貴金属の合金を担持した触媒の粒塊と結着材のフッ素樹脂粒子（PTFE）を分散して構成されている。PAFC 開発においては、高いセル性能を長期にわたり維持することが最大の課題であった。富士電機では、①高耐食性のカーボン担体と合金触媒の開発等による空気極触媒層の高耐久化、②セル内の最適リン酸保持状態の維持[2]、③加速寿命評価技術の開発、等により最大の課題であった耐久性をクリアし、寿命 6 万時間の電池スタックを搭載する商品機を商品化することができた。

図 3 に PAFC 商品機 FP-100i の外観を示す。これまでに、都市ガス仕様，バイオガス仕様，純水素仕様を開発して計 117 台を出荷し，現在も 89 台が稼働中であり、その中には 20 年を越える稼働実績のものもある。

当日は、これまでの開発・商品展開の実績に加え、今後の取り組みについても報告する。

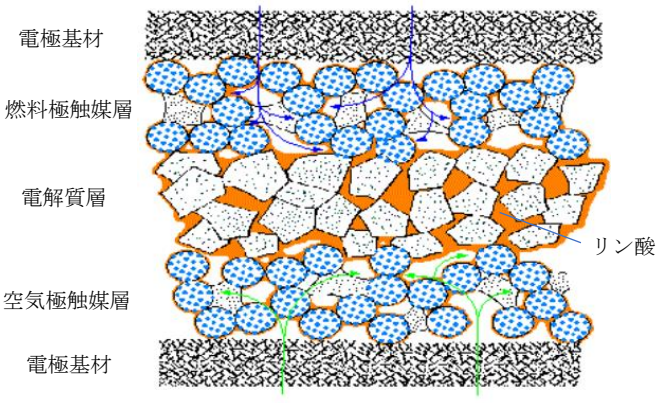


図 2.　PAFC 電極の模式図



図 3.　PAFC 商品機 FP-100i

参考文献
（1）穴原　良司，三重野　勲、富士時報，61,2(1988) p.119
（2）須藤　業，花澤　真人，和田　崇徳，岡江　功弥，瀬谷　彰利，Electrochemistory,68,9(2000)p.713

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC 内部の構造・輸送特性の解明に資する大規模分子シミュレーション

○徳増　崇[1]

Large Scale Molecular Simulations for the Analysis of Transport and Structure Characteristics in PEFC
Takashi Tokumasu (Tohoku Univ.)

１．目的

近年, 化石燃料に変わるエネルギー供給源として固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC)が注目されている. この PEFC には一層の耐劣化性・高性能化が求められるが, そのためには, 燃料電池の膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly: MEA)における反応物質の輸送特性と MEA 内部のナノスケールからメゾスケールの構造特性との相関を詳細に解析する必要がある. 当研究室で分子シミュレーションを用いた燃料電池内部の反応物質輸送現象に関する研究を大規模に展開している. 本講演ではこれらの研究テーマについてその概略を述べる.

２．結果および考察

紙面の都合上, まず高分子電解質膜内部におけるセリウムイオン輸送現象の解明について概略を述べる. 詳細は参考文献(1)を参照されたい。この研究では分子動力学法により高分子電解質膜内部の Ce イオンの対流イオン輸送係数 (水分の流束に対するセリウムイオンの流束)を求めた. その結果, 含水率の増加に伴い対流イオン輸送係数が増加することが明らかとなった. これは含水率が増加することによりスルホ基が水分子によって囲まれて電荷を遮蔽し, セリウムイオンが移動しやすくなっているためと考えられる. この傾向は高含水率条件でセリウムイオンの膜内分布の不均一性が顕著になるという実験結果(2)と一致する. 特にλ<10 において変化量が大きいことが確認された. またλ>10 において対流イオン輸送係数は高い値を示しているが, 含水率の増加に伴う変化量は低下していることから, この領域では含水率によらずセリウムイオン輸送への水の対流の影響がおおよそ一定となることが確認された.

次に触媒インク内部におけるアイオノマーの凝集構造の解析を行った. 触媒インク内部のアイオノマー凝集体の最終構造を静的構造因子により解析したところ, アイオノマー凝集体はシリンダーに近い形状を有していることが示唆された. また, 散乱実験(3)などで観測されている散乱プロファイルともよく一致していることが確認できた. さらに, これら散乱プロファイルより, Guinier の法則を用いてシリンダー直径を算出して比較したところ,アルコール濃度の増加によって, アイオノマー直径が小さくなることが示され, 高アルコール濃度ではより小さな凝集体が形成しやすいことが明らかとなった(4). 次に溶媒を蒸発させてアイオノマーの壁面への吸着状態を調べた. アイオノマー凝集体は, アイオノマー濃度の影響を強く受けてラングミュア吸着モデルに従うこと, 親水性の側鎖が外側を覆っているため担持カーボンより白金粒子に容易に引き付けられることが明らかになった.

３．結論

本稿では燃料電池内部の物質輸送特性と構造特性の相関の解析に関する当研究室の取り組みのいくつかを紹介した。これらの知見は新規 MEA の設計指針に直接的に寄与すると共に、数値計算による燃料電池の性能予測に格段の進歩を与えることができる。本稿が固体高分子形燃料電池の開発に携わる技術者にとって、内部現象の理解の一助となれば幸いである。

謝辞

この研究は NEDO 事業「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／共通課題解決型基盤技術開発」の「長寿命化・高性能化達成のための設計シミュレーターの開発」および「高効率・高出力・高耐久 PEFC を実現する革新的材料の研究開発」の助成により行われた。また、この計算の一部は東北大学流体科学研究所のスーパーコンピュータシステムにより行われた。関係各位に謝意を表する。

(1) K. Ishikawa, et al., *ECS Transactions*, **98**, 9, 439 (2020).
(2) A. M. Baker, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **163**, 9, F1023 (2016).
(3) Yamaguchi, M. et al., *J. Phys. Chem. B*, **118**, 14922 (2014).
(4) T. Mabuchi et al., *Macromolecules*, **115**, 54 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.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:畠山 義清(群馬大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 09:15 〜 10:15 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L01(学生講演)] 加圧熱水処理竹残渣を原料とするKOH賦活活性炭の電気二重層キャパシタ電極への応用

〇宮田 琉聖[1]、小野寺 英晴[2]、坪田 敏樹[3]（1. 九州工業大学応用化学科、2. 九州工業大学工学府工学専攻、3. 九州工業大学大学院工学研究院物質工学研究系）

09:15 〜 09:30

[1L02(学生講演)] カーボン亜鉛ハイブリッドキャパシタにおけるカーボン種と出力性能

〇杉原 光[1]、小川 賢[1]、原田 弘子[2]、高澤 康行[2]、中村 涼[2]、野上 光造[2]（1. 公立諏訪東京理科大学、2. 株式会社日本触媒）

09:30 〜 09:45

[1L03(学生講演)] 束縛分子の超高速酸化還元応答に対するナノ空間サイズの依存性

〇仲宗根 魁哉[1]、滝本 大裕[2]（1. 琉球大学大学院理工学研究科、2. 琉球大学理学部）

09:45 〜 10:00

[1L04(学生講演)] メラミン熱分解中間生成物の調整条件がEDLC特性に及ぼす影響

〇YILIYA AISHAN[1]、齊藤 丈靖[1]、武藤 明徳[1]（1. 大阪公立大学）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

加圧熱水処理竹残渣を原料とする KOH 賦活活性炭の電気二重層キャパシタ電極への応用

○宮田琉聖，　小野寺英晴，　坪田敏樹（九工大）

Application of KOH Activated Carbon from Bamboo Residue of Hot Compressed Water to Electric Double Layer Capacitor Electrodes

Ryusei Miyata, Hideharu Onodera, and Toshiki Tsubota (Kyushu Institute of Technology)

１．目的

近年、無秩序な竹林の拡大が日本各地で問題となっているため、経済的に成立する竹の有効な利用方法の確立が求められている。本研究室では、竹を加圧熱水処理してオリゴ糖を作製し、固体残渣を炭素材料の原料として活用する「竹のカスケード利用」を提案している。本研究では、竹残渣を KOH 賦活して、非水系電解液(1 mol L^{-1} $TEABF_4$/PC)、水系電解液(6 mol L^{-1} KOH aq.)に使用する電気二重層キャパシタ電極へ応用することを試みた。

２．実験

重量比で、竹粉末:蒸留水=1:9 で混合し密閉容器に入れ加圧熱水処理(200℃×2.5 h)を行った。冷却後、吸引ろ過で固体残渣とろ液に分別した。その固体残渣 4 g を N_2 気流下、昇温速度 14℃ min^{-1} で 600℃まで昇温後 1 h 加熱炭素化処理し、放冷して 100℃以下で取り出した。その炭素化物試料を炭素化物試料:KOH=1:0-6 で混合し、N_2 気流下、昇温速度 20℃ min^{-1} で 800℃まで昇温後 1 h KOH 賦活処理し、放冷して 100℃以下で取り出した。その KOH 賦活試料を温水中で撹拌・洗浄・吸引ろ過を 3 回繰り返し、105℃で一晩乾燥させた。その後、N_2、CO_2 吸着等温線測定を行った。エッチングアルミ箔に塗工した電極と電解液 1 mol L^{-1} の $TEABF_4$/PC を電解液とする二極式セルを組み立てた。ニッケルシートに圧着した電極と電解液 6 mol L^{-1} の KOH aq.を電解液とする三極式セルを組み立てた。それぞれのセルについて電気化学測定(CV 測定、充放電測定)を行った。

３．結果および考察

BET 法及び *t*-plot 法より見積もった BET 比表面積と *t*-plot 細孔容積は、KOH 添加量の増大に伴い増大し、AC:KOH=1:6 の試料で 3256 m^2 g^{-1}、1.65 cm^3 g^{-1} であった。また、MP 法、GCMC 法より、KOH 添加量の増大に伴い、ミクロ細孔径が増大する傾向があることがわかった。

KOH 賦活試料静電容量(電解液:1 mol L^{-1} $TEABF_4$/PC)の掃引速度変化を Fig. 1 に示す。AC:KOH=1:6 の試料で静電容量は 39.3 F g^{-1}(at 10 mV s^{-1})、32.9 F g^{-1}(at 1000 mA g^{-1})であり、文献値 42.5 F g^{-1}(at 10 mA g^{-1}) [1] と同等の結果が得られた。KOH 添加量の増大に伴い、CV グラフと充放電曲線は拡大し、静電容量が増大した。

KOH 賦活試料静電容量(電解液:6 mol L^{-1} KOH aq.)の *t*-plot 細孔容積変化を Fig. 2 に示す。AC:KOH=1:6 の試料で静電容量は 150 F g^{-1}(at 10 mV s^{-1})、253 F g^{-1}(at 50 mA g^{-1})であり、文献値 295 F g^{-1}(at 40 mA g^{-1}) [2] と同等の結果が得られた。KOH 添加量の増大に伴い、CV と充放電から見積られる静電容量が増大した。また、*t*-plot 細孔容積の増大に伴い、静電容量が増大することがわかった。

文献値との比較より、1 mol L^{-1} $TEABF_4$/PC、6 mol L^{-1} KOH aq. 両方の電解液について同等またの静電容量、性能が得られた。このことから、竹残渣は電気二重層キャパシタ電極材料として有望であることが確認できた。

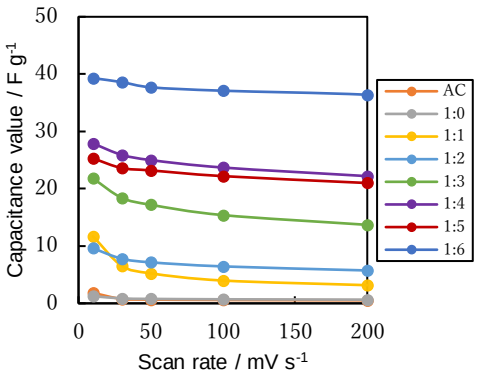


Fig. 1. 静電容量の掃引速度変化

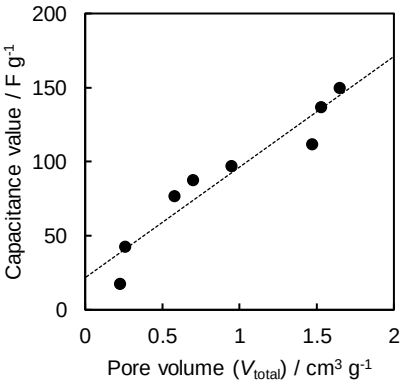


Fig. 2. 静電容量の *t*-plot 細孔容積変化

(1) X. Zhao, S. Huang, J. Cao, X. Wei, K. Magarisawa, and T. Takarada, *Fuel Processing Thechnology*. **125**, 251-257 (2014)
(2) Y. Wu, J. Cao, X. Zhao, Z. Hao, Q. Zhuang, J. Zhu, X. Wang, and X. Wei, *Electrochamica Acta*. **252**, 397-407 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カーボン亜鉛ハイブリッドキャパシタにおけるカーボン種と出力性能

○杉原　光[1]，小川　賢[1]，原田弘子[2]，高澤康行[2]，中村　涼[2]，野上光造[2]
（公立諏訪東京理科大[1]，(株)日本触媒[2]）

The power properties depend on the kind of carbon species with Carbon Zinc Hybrid Capacitor
Hikaru Sugihara,[1] Satoshi Ogawa,[1] Hiroko Harada2, Yasuyuki Takazawa2 and Mitsuzo Nogami[2]
(Suwa University of Sicience,[1] Nippon Shokubai co., LTD.[2])

１．目的

高いサイクル安定性と高入出力性能を持つ電気二重層キャパシタ(EDLC)は、その容量性能の改善により鉛蓄電池などの蓄電池の用途を代替するデバイスになりつつある。しかしながら、Wh あたりの単価に換算すると EDLC は蓄電池に対して非常に高価であり市場が限定されている。そこで、水系ハイブリッドキャパシタ [1] に着目した。この構成は、すでに市場に流通しているリチウムイオンキャパシタと類似するが、利用する電解液がアルカリ水溶液であり、亜鉛をそのまま負極に用いるためプレチャージが不要な点が特徴である。本研究では、水系電解液で駆動するハイブリッドキャパシタについて、用いるカーボン種とアルカリ電解液との相互作用に着目した。その結果、カーボン種の親水・疎水状態や細孔の構造によって得られる静電容量に大きく影響することがわかったので報告する。

２．実験

活性炭として EDLC 用に用意された AT エレクトロード社製 BELLFINE(AP11・AP20)と、それと比表面積の近い導電性カーボン(ケッチェンブラック)を用いた。それら活性炭と PTFE エマルションとを混合してペースト化し、集電体（Ni ﾒｯｼｭ(＃200、線径 100μm)）に圧延して正極とした。一方負極は、粒子径 100～200μm の亜鉛粉を SBR エマルションと混合して塗料化し、真鍮ﾒｯｼｭ(＃200、線径 120μm)に塗布して作製した。電極サイズは、正極 3×3cm^2、負極 3.5×3.5cm^2 として、中央に正極を一枚配置し、その両側に負極を配置してデバイスを構成した。充放電条件は、上限電圧を 1.35V、下限電圧を 0.35V として 1.0V の電圧範囲で行い、測定内容によって電流値等は可変した。

３．結果および考察

Table. 1 に用いたカーボン種に対する静電容量を示す。静電容量は、出力時の電圧－容量特性の傾きより Q＝CV 則から算出した。本来、電気二重層容量は用いるカーボンの比表面積に依存すると考えられるが、水系電解液においてはカーボン種の親水・疎水状態によって発現する静電容量が変わることが分かった。次に出力電流と静電容量の関係を Fig. 1 に示す。放電出力が大きくなれば発現する容量も低下する挙動は同じだが、賦活化処理によって細孔を形成している場合と、小粒子の集合体とでは高速出力時の応答が異なることがわかった。講演では、これらのことを踏まえて水系ハイブリッドキャパシタの挙動について解説を行う。

Table.1　用いたカーボン種と静電容量

Carbon品名	比表面積(BET測定)（カタログ値）	静電容量（出力電圧挙動より算出）
ATエレクトロード社 BELLFINE AP11-0010	1100 m^2/g	208 F/g
ATエレクトロード社 BELLFINE AP20-0010	2000 m^2/g	165 F/g
ライオンケミカル社 ケッチェンブラック(EC-600JD)	1270 m^2/g	127 F/g

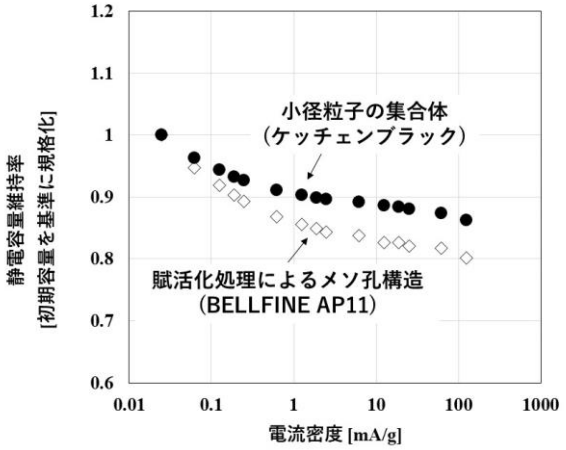


Fig. 1 カーボン種によって異なる出力性能

(1) Satoshi Ogawa, Yasuyuki Takazawa, Hiroko Harada and Mitsuzo Nogami, *Electrochemistry* , **90(1)** , 017001(2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

束縛分子の超高速酸化還元応答に対するナノ空間サイズの依存性

○仲宗根魁哉，滝本大裕 （琉球大）

Nanospace size effects of graphite oxide for redox reaction of confined molecules

Kaiya Nakasone，Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

我々は，キノン誘導体を溶解させた電解液に，活性炭を分散させた流動電極を用いることで，束縛効果により超高速酸化還元応答を示すことを明らかにしている [1]．束縛効果を導き出すには，1 nm 未満のミクロ孔が必要であるとわかっているが，AC の細孔径分布は幅広く，どの細孔径に起因するか明確に区別できていない．そこで本研究では，キノン誘導体の超高速酸化還元応答に対するナノ細孔サイズの依存性を明らかにすることを目的とした．そのために，酸化グラファイト（GO）の層間をナノ細孔と見立て，アミン分子を架橋して層間距離を 0.1 nm レベルで制御した炭素材料を用いて検討した．

２．実験

GO 粉末を得るために，市販グラファイトを改良ハマーズ法で調製した．GO 分散液（0.4 g L^{-1}）に直鎖状アミン分子（0.05 mol）を加え，一時間混合した．その後，物理吸着したアミン分子と GO の炭素壁を架橋するために，80 ℃で 1 時間静置し，複合材料を調製した．この粉末を 0.5 M H_2SO_4 に分散させ，アントラキノン-2-スルホン酸ナトリウム一水和物（AQS）を加え，24 時間混合して得られた粉末を水素還元した（AQS-C$_n$NH-rGO：n＝2-12）．この粉末で分散液を作製し，グラッシーカーボン電極にキャストして電気化学測定を行った．

３．結果および考察

X線回折パターンより，C_2NH-GOとC_6NH-GO，C_{12}NH-GOの層間距離は，それぞれ0.88と1.00，1.33 nmであった．この結果から，架橋したアミン分子の鎖長に応じて，層間距離が0.1 nmレベルで制御できていることがわかった．フーリエ変換赤外分光法により，全ての複合電極材料にNH結合が生じていることを確認し，これは水素還元後も維持していることがわかった．このことから，GOの炭素壁とアミン分子が架橋していることがわかった．これらの複合電極材料におけるサイクリックボルタモグラムをFigure 1に示す．キノン誘導体由来のRedoxピークが0.2 V vs. RHEに確認でき，還元後の複合電極材料中にAQSが吸着していることがわかった．AQS-C_2NH-rGOとAQS-C_6NH-rGO，AQS-C_{12}NH-rGOのピーク電位差は，それぞれ20と85，100 mVであり，層間距離が狭くなるほど小さくなることがわかった．また，層間距離が1 nm未満になるとピーク電位差が大幅に低下し，可逆性が向上していることを明らかにした．さらに，層間距離が1 nm未満のAQS-C_2NH-rGOは，20 V s^{-1}の超高速走査速度でも優れた可逆性を示した．以上の結果から，超高速酸化還元応答は，ナノサイズ空間が1 nm未満になると進行すると考えられる．

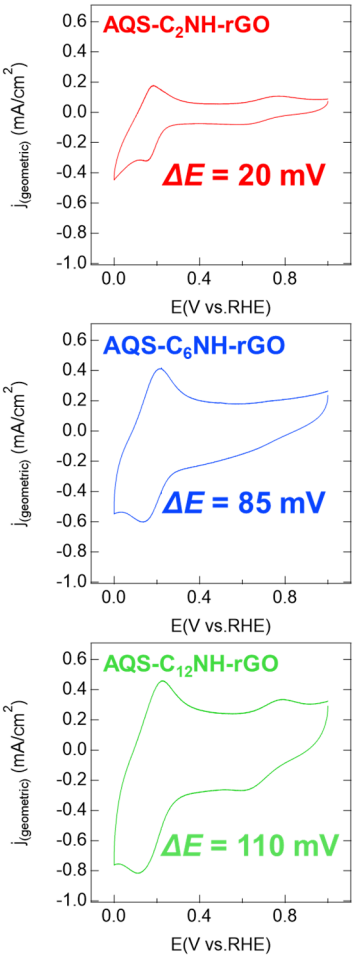


Fig. 1. Cyclic voltammograms of AQS-C_2NH-rGO, AQS-C_6NH-rGO, and AQS-C_{12}NH-rGO at a scan rate of 5 mV s^{-1} in 0.5 M H_2SO_4 (25 °C). 20 $\mu g_{\text{-active material}}$ on glassy carbon electrode (5 mm in a diameter).

【謝辞】本研究は，公益財団法人中部電気利用基礎研究振興財団研究助成，公益財団法人近藤記念財団研究助成，公益財団法人東京応化科学技術振興財団の支援を受けて実施しました．関係各位に感謝申し上げます．

1. D. Takimoto, K. Suzuki, R. Futamura, T. Iiyama, S. Hideshima and W. Sugimoto, Zero-overpotential redox reactions of quinone-based molecules confined in carbon micropores, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

メラミン熱分解中間生成物の調製条件が EDLC 特性に及ぼす影響

○Yiliya Aishan[1], 齊藤丈靖[1], 武藤明徳[1]（大阪公立大学[1]）

Effect of preparation conditions of melamine pyrolysis intermediate products on EDLC properties

Yiliya Aishan[1], Saito Takeyasu[1], Muto Akinori[1] (Osaka Metropolitan University[1])

1. 目的

脱炭素社会の構築に向け、各種発電システムが活用される。その中で、電気二重層キャパシタ(EDLC)は有望な蓄電デバイスとして注目されている。本研究では、バイオマスとして利用されるセルロースにメラミンの熱分解中間生成物と考えられる化合物を添加し、賦活した炭素化物について、EDLC の電極材料への適用性の観点から細孔構造および電気化学特性について検討した。前回の発表[1)]ではメラミン熱分解中間生成物を使ったキャパシタ特性に優れた炭素電極の調製法について報告したが、メラミン熱分解中間物の調製条件の影響は明らかにされていない。今回の発表ではメラミン熱分解中間物の時間などの調製条件が EDLC 電極としての特性に及ぼす影響について報告する。

2. 実験

2.1 炭素材料の調製

メラミンを 350℃において窒素気流中で所定時間(30～120 min)内に加熱し、窒素含有中間生成物を調製した。ボートに残った白色粉末状の生成物を Me_c と名付けた。これを所定の質量比でセルロースに添加し、800℃で二酸化炭素による賦活処理[2)]を行った。前処理時間が 30 min の場合、生成した賦活物を Me_cCelAC30min 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 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で元素間の結合を調べた。

2.3 電気化学特性の測定

所定量の炭素材料と電解液（30wt%硫酸水溶液）と混合し、減圧処理によって電解液を炭素材料の細孔内に含浸させた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。

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た細孔構造パラメータを Table 1 に示す。加熱時間を 90 min までに延長すると賦活物の比表面積は高くなったが、さらに加熱時間を増加すると比表面積は低減した。賦活物の収率は Me_c の添加により、15%から 19～21%に向上した。

Table 1 Pore structure of activated materials.

Sample	Yield [%]	αs, BET [$m^2\ g^{-1}$]	Vp_{meso} [$mm^3\ g^{-1}$]	Vp_{micro} [$mm^3\ g^{-1}$]
Commercial	-	2279	582	1103
CelAC	15	706	44	303
Me_cCelAC30min	21	399	24	172
Me_cCelAC60min	20	496	14	204
Me_cCelAC90min	18	550	18	230
Me_cCelAC120min	20	297	13	129

3.2 微細構造の解析

赤外分光による各賦活物の微細構造解析から、賦活物には C=N 結合が存在することが明らかになった。

3.3 定電流充放電特性

前処理時間を 30～120 min に変えて Me_c から調製した賦活物の静電容量と電流密度の関係（レート特性）を Fig. 1 に示す。時間を 90 min まで長くすると静電容量が明確に改善したが、120 min の場合では静電容量が低下した。これは 350℃での保持時間が長すぎ、中間生成物がガス化によって損失がした結果、調製した賦活物の比表面積が低下したためと考えられる。従って、EDLC の静電容量の変化に影響する中間物について、最適な調製時間が存在することが明らかになった。

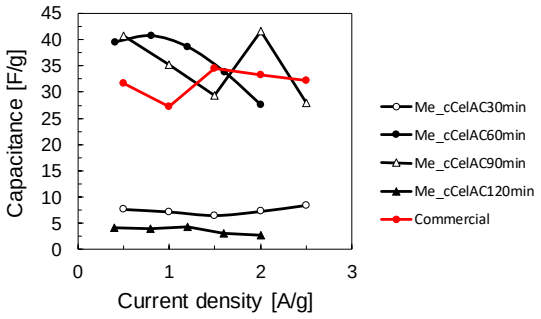


Fig. 1 Rate performance of various carbon materials.

参考文献

(1) Yiliya et al. 電気化学会第 89 回大会, 1J07(2022)
(2) I. Abe, TANSO, 225, 373-381 (2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10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)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:30 ～ 11:15 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L05(学生講演)] 層状複水酸化物の層間アニオンがキャパシタ性能に与える影響

○栗原 康輔[1]、藤代 史[2]、中村 崇司[3]、大石 昌嗣[4]、髙橋 伊久磨[1] （1. 千葉工業大学、2. 高知大学、3. 東北大学、4. 徳島大学）

10:30 ～ 10:45

[1L06(学生講演)] 異種金属置換 $Li_3V_2(PO_4)_3$を用いた $Li_4Ti_5O_{12}$//$Li_3V_2(PO_4)_3$フルセルのサイクル安定化とメカニズム解明

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

10:45 ～ 11:00

[1L07(学生講演)] 希薄分散液を用いたスプレードライ法によるコアシェル型バナジン酸リチウムカーボン複合体負極の創製

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

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

層状複水酸化物の層間アニオンがキャパシタ性能に与える影響

○栗原康輔[1]，藤代史[2]，中村崇司[3]，大石昌嗣[4]，髙橋伊久磨[1]（千葉工大[1]，高知大[2]，東北大[3]，徳島大[4]）

Effect of Interlayer Anions in Layered Double Hydroxides on Capacitor Performances
Kosuke Kurihara[1], Fumito Fujishiro[2], Takashi Nakamura[3], Masatsugu Oishi[4], and Ikuma Takahashi[1]
(Chiba institute of technology,[1] Kochi Univ.,[2] Tohoku Univ.,[3] Tokushima Univ.,[4])

１．目的

再生可能エネルギーの有効利用の観点から、高出力密度を示す電気化学キャパシタが注目されているがエネルギー密度の低さが課題である[1]。水系電解液を使用したキャパシタでは、使用できる電極材料の幅が広い利点があり、特に Ni - Co 層状複水酸化物（LDH）の利用は、層間がアニオンや水で満たされているその性質から、電極内部まで蓄電可能と考えられ、課題解決に有望とされる[2]。Ni - Co LDH の充放電過程では、電解液内のイオンが初期含有アニオンの一部に替わって層に吸着する化学反応が起きていることが予測できるが、含有アニオンの違いによる、電気化学特性の差を直接比較した報告はなく、初期含有アニオンがそれに与える影響は不明である。そこで本研究では、Ni - Co LDH について、塩化物や硝酸塩といった異なるアニオンを含む出発物質によって初期含有アニオンを選択し、物性の違いの比較と電気化学特性への影響を解明することを目的とする。

２．実験

試料は 110℃環境での水熱法により、硝酸ニッケル六水和物・硝酸コバルト六水和物、塩化ニッケル六水和物･塩化コバルト六水和物を使用したものを、仕込み組成比 Ni:Co = 50:50 として作製した。以下 Cl - LDH、NO_3 - LDH とする。この際、沈殿剤にはヘキサメチレンテトラミンを使用した。作製した試料に対し、エネルギー分散型 X 線分光法 （SEM - EDX） による組成比の確認と X 線回折法（XRD）による結晶構造の解析を行った。また、電気化学評価について、6 M KOH 水溶液中で、三電極法によるサイクリックボルタンメトリー（CV）を行い、ボルタモグラムの面積から容量及びレート特性を算出した。

３．結果および考察

SEM - EDX 測定により、 Ni と Co の組成比は Cl - LDH と NO_3 - LDH においてそれぞれ 49.6 : 50.4、49.0 : 51.0 とわかり、本研究の作製条件では仕込み通りに組成比を制御できたことがわかった。また結晶構造について、図 1 に XRD 測定の結果を示す。基本的な構造に違いはないものの、 *c* 軸方向の 003 回折及び 006 回折ピーク位置に違いが見られ、Cl - LDH よりも NO_3 - LDH の方が低角側に出現している。これは、NO_3 - LDH は層間距離がより広いことを意味し、ブラッグの式から計算したところ、差は約 2 Å であった。この距離は硝酸イオンの最大直径と塩化物イオンの直径の差とおおよそ一致している。以上の 2 つの評価から、含有アニオンのみが異なる Ni – Co LDH が作製できたといえる。さらに、各走査速度で CV 測定を行い、ボルタモグラムの面積から求めた静電容量を図 2 にて比較した。Cl - LDH は、 NO_3 - LDH と比較して、低速走査時の容量は低いが、高速走査時の容量は 300 [F/g] 程度高くなった。つまり含有アニオン種の違いにより、容量とレート特性が異なる。本発表では、これらの含有アニオンの違いがキャパシタ性能となる容量、レート特性に与えるメカニズムについて考察した内容を報告する。

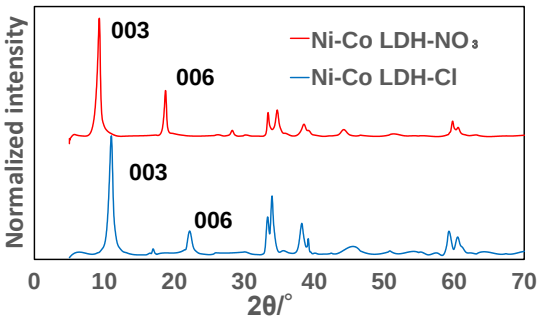


図 1 作製した試料の結晶構造

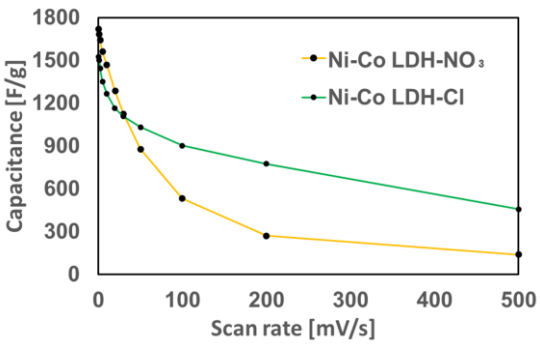


図 2 各走査速度における静電容量の比較

[1] Parnia Forouzandeh, et al., Catalysts 2020, 10 (9), 969
[2] Xuejin Li, et al., J. Mater. Chem. A 2017 , 5, 15460

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異種金属置換 $Li_3V_2(PO_4)_3$ を用いた $Li_4Ti_5O_{12}$//$Li_3V_2(PO_4)_3$ フルセルのサイクル安定化とメカニズム解明

○原田雄太(D2, s216186u@st.go.tuat.ac.jp)[1]、沖田尚久[1]、冨田茉依[1]、中川正也[1]、岩間悦郎[1,3]、
直井和子[2]、直井勝彦[1,3]
（東京農工大学院工[1]、（有）ケー・アンド・ダブル[2]、次世代キャパシタ研究センター[3]）

Prolonged cycle performance of $Li_4Ti_5O_{12}$//titanium substituted $Li_3V_2(PO_4)_3$ fullcell
Yuta Harada,[1] Naohisa Okita,[1] Mai Tomita,[1] Masaya Nakagawa,[1] Eturo Iwama,[1,3] 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

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，高いセル電圧および高出力化が期待できる正極活物質である．当研究室では超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理)を用いて nano-LVP/多層カーボンナノチューブ複合体(LVP/MWCNT)を合成し，480C 以上というキャパシタ級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一方で、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，当研究室沖田らは 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を行い LTO//LVP フルセルのサイクル特性向上を達成した．

２．実験

LVP/MWCNT(70/30, wt.%)複合体，異種金属(Ti^{4+}, Mn^{2+}, Al^{3+})置換 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 substituted 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，LVP やその他の異種金属(Mn^{2+} および Al^{3+})を置換したサンプルと比較して高い発現容量、サイクル特性を示した. LTO//Ti substituted LVP フルセルにおいてサイクル後の 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 試験より，バナジウム溶出量減少を確認した．以上より，LTO//Ti-substituted LVP フルセルにおけるサイクル特性の向上は，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．

LVP 及び Ti-substituted LVP について TEM 観察を行ったところ，Ti-substituted LVP のでは粒子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-substituted LVP の表面におけるバナジウムの価数が増加しており，TEM 観察で見られた表面のアモルファス層において V-O 結合の共有結合性が高いことが示唆された．

加えて、DV-Xα 法を用いて電子密度を算出したところ、Ti-substituted LVP では V-O 結合における電子密度が増加していた（Fig2）．以上より、Ti-LVP において結晶の表面及び内部における 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との反応性が低下しバナジウムの溶出が抑制されたと考察した．

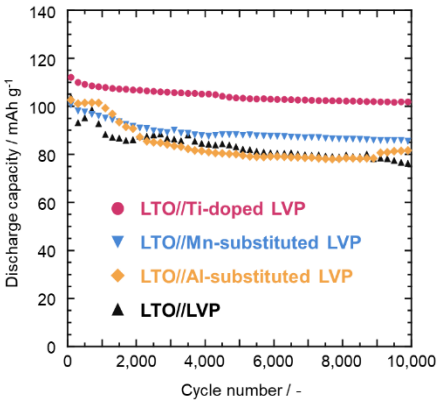


Fig 1: Cycle Performance for LTO//LVP

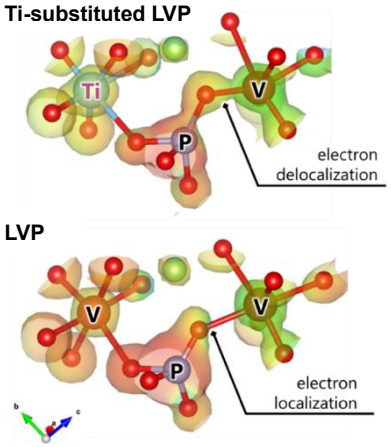


Fig 2: Computed electron density map of LVP and Ti-substituted LVP.

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

希薄分散液を用いたスプレードライ法による コアシェル型バナジン酸リチウムカーボン複合体負極の創製

○松村圭祐(D3, kmatsumura234@st.go.tuat.ac.jp)[1]，岩間悦郎[1,2]，橋詰直輝[1]，直井和子[3]，直井勝彦[1,2]
（東京農工大学[1]，東京農工大学次世代キャパシタ研究センター[2], (有)ケー・アンド・ダブル[3]）

Morphology Control in Spray-Dry Synthesis for γ-$Li_{3.2}V_{0.8}Si_{0.2}O_4$/C Composites with Core/Shell Architecture
Keisuke Matsumura,[1] Etsuro Iwama,[1,2] Naoki Hashizume,[1] Wako Naoi,[3] and Katsuhiko Naoi[1,2]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] Advanced Capacitor Research Center,[2] K&W Inc.[3])

１．目的

Si 置換型バナジン酸リチウム γ-$Li_{3.2}V_{0.8}Si_{0.2}O_4$ (LVSiO)は反応電位が 1.3-0.4 V *vs.* Li/Li^+であり，高いセル電圧と，リチウム金属のデンドライト状析出から十分なマージンを持った安全な反応電位を両立可能な負極材料である[1]．また，γ-phase のバナジン酸リチウムは lithium-superionic conductor (LISICON)型の結晶構造を有するため，キャパシタ級の高速充放電特性を実現できる[2]．一方で，電子伝導性は低く，低抵抗化の課題となっている．そこで本研究では，スプレードライ法を用いたカーボン複合化により，最小限のカーボン量で効率的に電子伝導性を向上させる手法を提案する．また，スプレードライを行う原料供給液の濃度を希薄にすることで複合体形態を制御できることを見出し，特徴的なコアシェル構造が形成されるメカニズムを考察した．

２．実験

出発原料である V_2O_5，Li_2CO_3，SiO_2 の混合粉末を空気下焼成し，LVSiO 粉末を合成した．得られた LVSiO 粉末をカーボン源であるスクロース水溶液に濃度 1, 2, 4, 10 wt%で分散させ，それぞれスプレードライおよび炭化処理を行った. 得られたサンプルについてカーボンおよび粒子の形態を観察する目的で SEM による観察を行った．また，生成したカーボン量は熱重量分析（TG）によって測定した．電気化学特性評価は対極に Li 金属，電解液に 1 M $LiPF_6$/EC:DEC (1:1 in vol%)を用いた 2032 型コインセルで行った．

３．結果および考察

Fig. 1 (a)の SEM 画像に示すように，原料供給液の LVSiO 濃度 1 wt%のサンプルでは，直径 1–5 μm の真球形状が形成されており，濃度の増加と共に一次粒子径が増大し，巨大な造粒体へと変化した．また，濃度 1 wt%のサンプルは，200 nm 程度の薄い外殻内部に 50 nm 均一の LVSiO ナノ粒子が充填された高密度なコア/シェル構造を有していることが，断面 SEM 観察から確認された. Fig. 1 (b)に示すように，供給液の LVSiO 濃度増加に伴ってレート特性が悪化することが確認された．これは一次粒子径の増大による過電圧の増加が原因だと考えられる. 濃度 1 wt%の供給液には固体の LVSiO 粒子と一部溶解・イオン化した液相成分が共存しており，分散性の違いから乾燥過程においてそれぞれ凝集と分散の異なる挙動を示す．これにより，希薄系では特異的なコアとシェルのナノ構造が形成し，一方で，固体粒子の濃度が増大すると凝集性が支配的になることで，巨大な凝集体が形成したと考察した. さらに，TG および元素マッピングによる評価から，炭化/複合化されたカーボン相が良好な電子伝導パスを構築したことを確認し，スクロース仕込比を最適化することで，LVSiO 負極の高出力化を達成した．

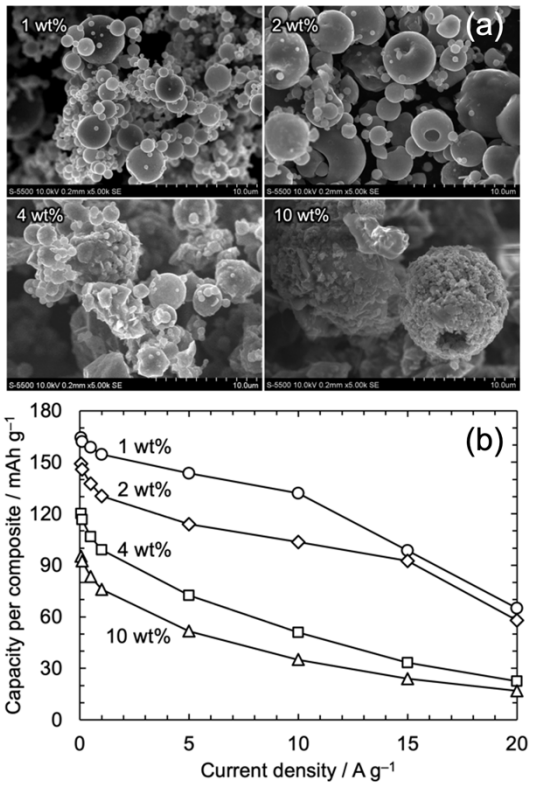


Fig. 1 Change in (a) composites morphology (SEM) and (b) rate performance with various dispersion diluteness of LVSiO powders.

References
(1) K. Matsumura *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **11**, 1841-1855 (2023).
(2) K. Matsumura *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 010524 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10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:安東 信雄(武蔵エナジーソリューションズ株式会社)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:15 〜 12:00 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L08(特別講演)] レーザー加工穴あき電極を用いた次世代エネルギーデバイスの入出力特性とエネルギー密度の向上

〇松本 太[1]（1. 神奈川大学）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

レーザー加工穴あき電極を用いた次世代エネルギーデバイスの入出力特性とエネルギー密度の向上

○ 松本　太[1]（神奈川大[1]）

Development of next-generation energy devices having high input-output characteristic and energy density with through-holed electrodes structures

Futoshi Matsumoto[1] (Kangawa Univ.[1])

１．目的

現在のリチウムイオン二次電池(LIB)は、ポータブル電源として普及し、電気自動車の電源として新たな進化を遂げてきていることから、私たちの生活に必須のものとなってきている。同様に、キャパシタは高入出力・高耐久性・高安全性に優れ、様々なところで利用が進んでいる。キャパシタと LIB の特性を併せ持つ次世代エネルギーデバイスはいろいろな形で模索されているのが現状である。我々はエネルギー密度と出力密度の両方を満たすために、LIB の正極材料と電気二重層キャパシタ(EDLC)の正極材料である活性炭(AC)を正極集電箔の片面ずつにそれぞれの材料を固定することにより、新たなハイブリッド正極を作製することを考えた。このハイブリッド電極にレーザーで貫通孔を空けることにより、容量・入出力の特性が LIB と EDLC の間に位置する新たなエネルギーデバイスを開発することができた[1]。

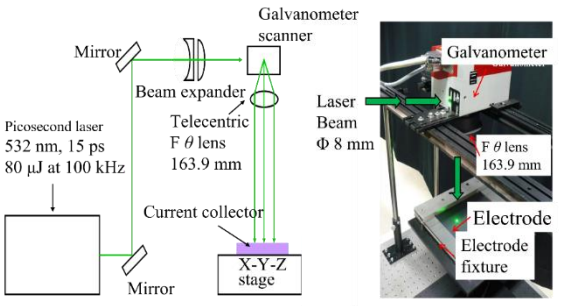


図 1 本研究で用いたレーザーによる電極への穴あけのための光学系

２．実験

図 1 に示すような光学系によってハイブリッド正極に貫通穴を形成させている。レーザー光源として，ピコ秒レーザー（Nd : YVO_4）を用いた。使用したレーザーは，Nd : YVO_4 結晶の第二高調波 532 nm の波長を有している。パルス繰り返し速度は 100 kHz，パルス幅は 15 ps を用いている。ハイブリッド正極を XYZ リニアステージに乗せることにより、ステージを動かして、レーザー照射を行うことで正極上の穴は格子状に配置させた。開口率 1%，開口径 20 μm の穴の形状としている。穴と穴の中心の間隔は 167 μm になる。大気下で正負極の 100 mm × 150 mm の範囲に穴をあけ、1 秒間に 1000 個の穴をあけることができる[1]。

３．結果および考察

図 2 にこのハイブリッド正極の作動機構を示す。この電極をフル充電した後(図 2-(A))、大電流で放電を行う。放電は正極に固定された AC が充電している容量を完全に放電するまで、あるいはこの正極の下限電圧になると、一旦放電は休止し(図 2-(B))、開回路状態を取ることとしている。この開回路状態において LIB 正極から AC にエネルギーが移動し、AC が再充電される(図 2-(C))。AC の再充電においては、AC 側から LIB の正極側に電子が移動する。同時にリチウムイオン(Li^+)が LIB 正極側に移動しなければならない。Li^+がスムーズに移動できるように正極に穴があけられている。この穴がハイブリッド正極が機能するために必須となっている。大電流での放電/休止を繰り返すことにより(間欠高速放電)、大電流でもこの電極が持つ容量をすべて放電することができる。つまり、このハイブリッド正極では、LIB の正極材料が充電タンクの役割を果たし、AC が電流を流す蛇口の役割を果たしている。自動車は信号が青になり、発進をして、赤で止まるということを繰り返すため、間欠高速放電においてどれだけの電池容量を放出できるかが重要な因子になると考えられる。これらの機構により従来の LIB 用 $LiFePO_4$ 正極に比べて大きく出力特性が向上することを見出した。また、講演では、近年、キャパシタの分野でも注目されているリチウムイオンプレドープをこの穴あき電極で行った結果についても紹介させていただきます[2]。

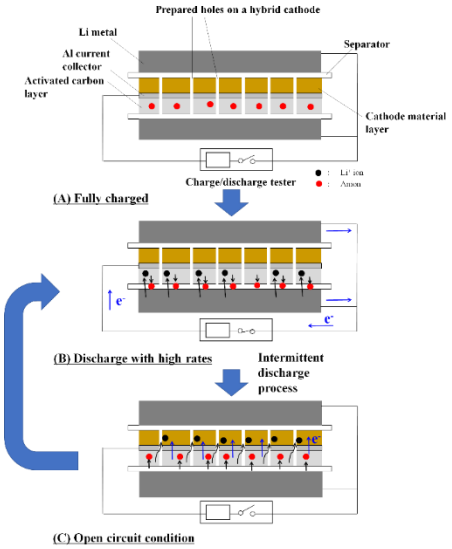


図 2　間欠高速放電におけるハイブリッド正極における AC の再充電の機構

[1] T. Tsuda *et. al.*, *Electrochim. Acta*, **298**, 827 (2019), [2] F. Matsumoto *et. al.*, *Int. J. Extrem. Manuf.*, **5**, 012001 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション4（一般講演）

座長:坪田 敏樹(九州工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:45 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L09(一般講演)] シームレス活性炭電極を用いた脱塩キャパシタの容量特性に対する電解液中の不純物の影響

〇白石 壮志[1]、長田 存[1]、畠山 義清[1]、塚田 豪彦[2]（1. 群馬大学、2. アイオン株式会社）

13:00 〜 13:15

[1L10(一般講演)] 熱分解カーボンコートによる活性炭の低抵抗化とその EDLC特性

〇恩田 潔[1]、石井 陽祐[2]、川崎 晋司[2]（1. 株式会社ＴＹＫ　炭素材料研究所、2. 名工大・院工）

13:15 〜 13:30

[1L11(一般講演)] コロイド量子ドットの階層的ナノポーラス構造による高エネルギー密度スーパーキャパシタの開発

イルハム ムハッマッド[2,3]、セプティアント リキ[2]、ウランダリ レトノ[2,4]、真島 豊[4]、イスカンダル フェリー[3]、岩佐 義広[2,5]、〇ビスリ サトリア[1,2,4]（1. 東京農工大学、2. 理化学研究所、3. バンドン工業大学、4. 東京工業大学、5. 東京大学）

13:30 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

1L09

シームレス活性炭電極を用いた脱塩キャパシタの容量特性に対する電解液中の不純物の影響

○白石 壮志[1]，長田 存[1]，畠山 義清[1]，塚田 豪彦[2]（群馬大院理工[1]，アイオン（株）[2]）

Influence of Electrolyte Impurities on Desalination Capacitors with Seamless Activated Carbon Electrodes

Soshi Shiraishi,[1] Ariya Nagata,[1] Yoshikiyo Hatakeyama, and Hidehiko Tsukada[2] (Gunnma Univ.,[1] Aion Co. Ltd.[2])

1．目的

シームレス活性炭電極はバインダーや導電補助剤を含まないマクロ/ミクロ孔性カーボンモノリスであり[1]、連通マクロ孔が溶液の流路として有効に機能するためレドックスフロー電池[2]、脱塩キャパシタの電極[3]としても優れた特性を示す。脱塩キャパシタは消費エネルギーの少ない新しい淡水化技術として期待されているが、普及拡大するためには無機・有機ファウリングといった劣化現象について研究が必要である。本発表では水中のモデル不純物として鉄イオンを電解液に添加し、シームレス活性炭電極を用いた脱塩キャパシタにおける不純物の影響について報告する。

2．実験

シームレス活性炭電極（**Fig. 1**）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シート（平均ミクロ孔径 5 μm, 厚さ 1.0 mm）を炭素化・CO_2 賦活を行うことで調製した（MLAC）。電解液は 0.1 M NaCl 水溶液および 1 mM $FeCl_3$ を添加したものを用いた。電極およびセパレーターを流通式二極式セルに組み込んだ。蠕動ポンプを用いてセル内に電解液を循環させながら定電流・定電圧法（電流密度：160 mA g^{-1},測定電圧範囲：0–1.0, 1.1, 1.2 V, 充電保持時間：5 min, サイクル数：250 サイクル）によりフロー式充放電サイクル試験を行った。

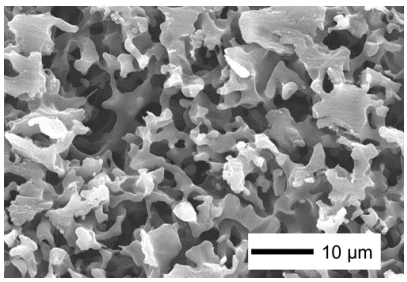


Fig. 1 SEM images of seamless activated carbon

3．結果および考察

Fig. 2 に各上限電圧で保持を加えた場合の重量比容量とクーロン効率の充放電サイクルによる推移をそれぞれ示した。Fe イオンを含まない系（a）において、上限電圧が高くなるほどクーロン効率は低下し、また充放電サイクルを重ねていくごとに容量は低下した。特に上限電圧 1.2 V においては 250 サイクル目終了時には容量は 0 となった。このことから高電圧の充電は劣化を加速させると言える。

Fe イオンが存在する系（b）では、Fe イオンを含まない系（a）と比較すると容量低下がより顕著となった。特に上限電圧が 1.2 V の場合においては、Fe イオンを含まない系（a）では 214 サイクル目で容量が 0 になっているのに対し、63 サイクル目で容量が 0 となった。これは、電極表面上に Fe 関連物質が析出または沈殿することで、イオンの吸脱着のための有効表面積が減少し、さらには電極と集電体との接触抵抗が増大したことによるものと推察される。

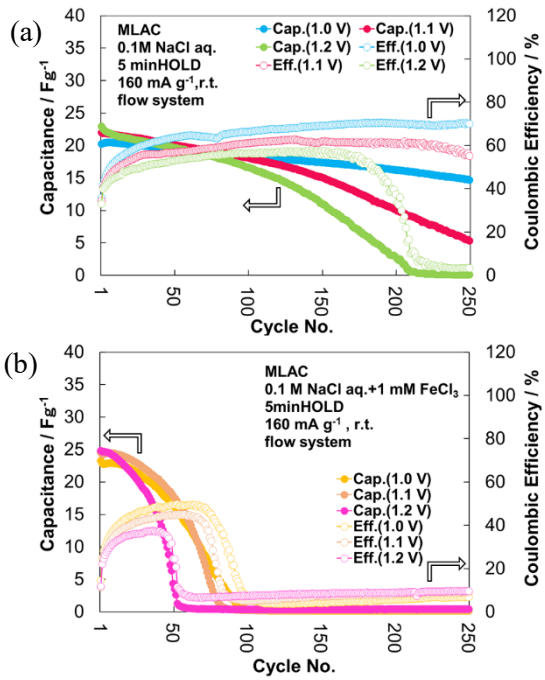


Fig. 2 Capacitance and coulombic efficiency by charge discharge cycle
(a) 0.1 M NaCl aqueous solution
(b) 0.1 M NaCl + 1 mM $FeCl_3$ aqueous solution

(1) T. Tagaya et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, No.6, 060523 (2020).
(2) H. Ishitobi et al., *J. Electrochem. Soc.*, **170**, No.1, 010536 (2023).
(3) 人見, 畠山, 白石, 塚田, 第 44 回炭素材料学会年会要旨集, 3A06 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

熱分解カーボンコートによる活性炭の低抵抗化とその EDLC 特性

○恩田 潔[1]、石井 陽祐[2]、川崎 晋司[2] (株式会社ＴＹＫ　炭素材料研究所[1]、名工大・院工[2])

Low Resistance Activated Carbon Electrode made by Pyrocarbon Coating and Performance of Electric Double Layer Capacitor (EDLC) using these Activated Carbons.

Kiyoshi Onda,[1] Yosuke Ishii,[2] and Shinji Kawassaki[2] (TYK Corporation,[1] Nagoya Inst.Tech.[2])

１．目的

電気二重層キャパシタ（以下、EDLC）は比表面積の大きな活性炭を電極として使用した蓄電デバイスである。これまでの研究開発によって大きな容量の EDLC が開発されてきている。しかし、活性炭は抵抗が高く大きな耐電圧に対応することが一つの課題となっている。我々は独自の熱分解カーボンコーティング（以下、パイロコート）によりカーボン粉末を低抵抗化させることができることを報告した[1)]。本研究では、活性炭にパイロコートを行うことで活性炭粉末の低抵抗化し、低抵抗化した活性炭で作製した EDLC の特性について報告する。

２．実験

パイロコートは既報に従って行った[2)]。活性炭は活性炭素粉末(D50＝約 35μm)(富士フィルム和光純薬(株)製）を用いた。活性炭粉末のキャラクタリゼーションは、BET 法による比表面積測定、真密度測定、Boehm 法による官能基量測定及び TEM 観察などを用いて行った。EDLC の電極は、活性炭とケッチェンブラック、ＣＭＣ、ＳＢＲを 90-ｘ：ｘ：4：6（ｘ＝0,1,5,10）の比で混合したスラリーを Al 箔上に塗布・乾燥することで作製した。電極は電解液として１M の $TEMABF_4$／PC 溶液、セルロース製のセパレータを用いて Ar 雰囲気中でコインセルを作製し、電圧が 0～2Ｖ、電流密度を 25～1000 mA/g の範囲で充放電特性を評価した。

３．結果および考察

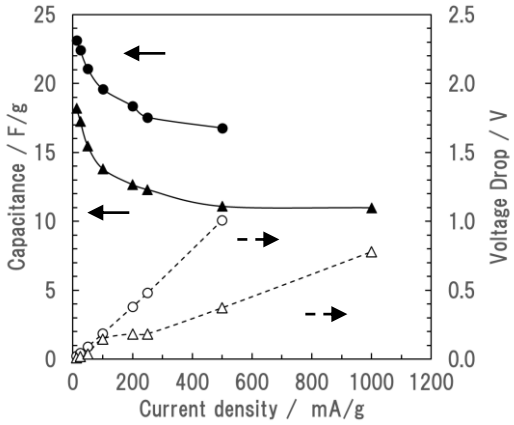
原料の活性炭とパイロコートを行った活性炭の細孔特性と真密度を表１に示す。パイロコートすることでＢＥＴ比表面積、細孔容積が低下し、真密度が増加していることがわかる。一方で平均細孔径はほとんど変わらない。比表面積が低下したことから表面へのコーティングが示唆される。同時に細孔容積も減少するが平均細孔径がほぼ同じことから、マイクロポアが選択的にコーティングされているのではないことがわかる。また、真密度が減少しているが、これはパイロコート時に熱処理された影響と考えられる。

図１にケッチェンブラックを 10%配合して作製した EDLC の電流密度に対する容量と放電時の電圧降下を示す。パイロコートにより比表面積が減少したため容量は低下しているが、1000 mA/g まで大きな電圧降下は見られない。一方でパイロコート無しのサンプルは 500 mA/g で大きな電圧低下を示し、1000 mA/g ではオーバーシュートして容量値が測定できなかった。これは粒子表面の抵抗が高い活性炭にパイロコートすることにより低抵抗の膜が形成され、活性炭粉末間の抵抗が低くなったためと考えられる。

Table 1 Characteristics of activated carbons.Fig. 1

	BET Surface Area (m^2/g)	Total Pore Volume (cm^3/g)	Average Pore Diameter (nm)	True Density (g/cm^3)
As recieved	1,570	1.32	4.63	1.82
Pyrocoated	1,130	0.92	4.52	2.15

Total pore volume and average pore diameter are calculated by BJH method.



Capacitance and voltage drop of as received activated carbon (●,○) and pyrocarbon coated activated carbon (▲,△) of 10% KB against current density.

(1) 恩田, 石井, 川崎, 第 47 回炭素材料学会年会, 1L04(2020).
(2) 恩田, 石井, 川崎, 第 49 回炭素材料学会年会, 3B09(2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

コロイド量子ドットの階層性ナノポーラス構造による高エネルギー密度スーパーキャパシタの開発

Muhammad Alief Irham [2,3], Ricky Dwi Septianto [2], Retno Dwi Wulandari [2,4], Yutaka Majima [4], Ferry Iskandar [3], Yoshihiro Iwasa [2,5], ○Satria Zulkarnaen Bisri [1,2,4] (東京農工大学[1], 理化学研究所[2], バンドン工業大学[3], 東京工業大学[4], 東京大学[5])

High Energy Density Supercapacitors Based on Hierarchical Nanoporous Structure of Colloidal Quantum Dots

Muhammad Alief Irham [2,3], Ricky Dwi Septianto [2], Retno Dwi Wulandari [2,4], Yutaka Majima [4], Ferry Iskandar [3], Yoshihiro Iwasa [2,5], Satria Zulkarnaen Bisri [1,2,4] (Tokyo University of Agriculture and Technology,[1] RIKEN[2], Institut Teknologi Bandung3, Tokyo Institute of Technology[4], University of Tokyo[5])

１．目的

電気二重層スーパーキャパシタ（EDLSC）の容量は、電極表面と電解液との相互作用により決定づけられる。そのため、大きな表面積を持つ電極材料のほうが優先的な電荷蓄積能力を持つ。一般的な 10 nm 以下の小さなコロイド状量子ドット（QD）は、大きな表面積対体積比を提供できる。また、ナノポーラス膜の形成など、様々な種類の超構造を組み立て、電解質／電極間の相互作用を高めることが期待される。この集合体における QD 間の距離は、付着するリガンド分子を変えることで制御できる。スーパーキャパシタの最適な性能を得るためには、QD 間の結合を強化して電気伝導率の向上およびイオンが集合体に拡散するための空間の提供において適度なバランスを達成する必要がある。本論文では、コロイド状 PbS QD を両電極に配置した無添加ナノポーラス集合体からなる完全対称型スーパーキャパシタデバイス(EDLSC)について報告する。

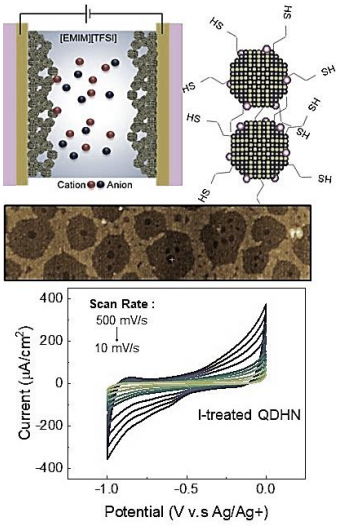


Fig. 1. EDLSC with QD hierarchical nanopore electrodes and its cyclic voltammetry characteristics.(2)

２．実験

小口径の PbS QD を *layer-by-layer* 法で *dip-coating* することにより、QD 階層性ナノポーラス（QDHN）集合体を実現した。(1) PbS QD は、電子と正孔の両方を蓄積できる両極性半導体材料として知られている。そのため、カソードとしてもアノードとしても効率的に機能する。QDHN はオレイン酸でキャップされた PbS QD から構築された。QD 集合体の低導電率とイオン拡散の乏しさ解決するために、1,2-ethanedithiol（EDT）リガンドの使用と QD 表面のヨウ化物処理の最適化を図った。電解質には[EMIM][TFSI]を用い、1.5 V という大きく安定した電位窓を可能にした。QDHN を完全なスーパーキャパシタの電極として使用する前に、純イオン液体を用いた 3 電極セットアップで、電気化学インピーダンス分光法を用いて電荷貯蔵メカニズムを調べた。完全なデバイスを実現するために、PbS QDHN の 2 つのスーパーキャパシタ電極が組み立てられた。スーパーキャパシタの性能は、*cyclic voltametry*（CV）と *galvanostatic* 充放電（GCD）によって測定された。

３．結果および考察

超薄膜 PbS QDHN 電極を用いた EDLSC は、体積エネルギー密度（95.6Wh/L）および体積出力密度（13.5kW/L）を達成し、他の最先端スーパーキャパシタ材料と競合する高いエネルギー密度動作を示している。QDHN 電極の CV 特性は酸化還元ピークを持たない長方形であり、良好な EDLC 挙動を示すことがわかった。このデバイスは、2.0V の電圧範囲において、5000 回以上のサイクル後でも安定した動作が確認された。この高性能 QDHN スーパーキャパシタの高性能化の原点は、集合体によって形成された階層的多孔質構造にある。ナノポアの気孔率は 73%と推定される。この構造により、電解質は、形成されたイオン「ハイウェイ」を介して QD の全表面にアクセスすることができる。一方、QD 間の結合を強化することで、電極内の電荷輸送に十分な導電性を持たせることが可能となる。さらに分析を進めると、デバイス全体の容量過程は、表面容量効果（EDL）ではなく、イオンの動きが緩慢なことで拡散限界に支配されており、擬似容量効果は観察されなかったことがわかった。この結果は、さらなる性能向上の可能性を示唆している。QDHN スーパーキャパシタの超高容量性能の実証により、エネルギー貯蔵装置への人工コロイド QD の機能的な活用に関する新しい範列が示された。

(1) R. D. Septianto, L. Liu, F. Iskandar, N. Matsushita, Y. Iwasa, S. Z. Bisri, *NPG Asia Materials,* 12, 33 (2020).
(2) M. A. Irham, R. D. Septianto, R. D. Wulandari, Y. Majima, F. Iskandar, Y. Iwasa, S. Z. Bisri, *Submitted* (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション5（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:30 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L12(特別講演)] 高耐熱リチウムイオンキャパシタの耐久性・安全性と応用事例

〇三尾 巧美[1]、小松原 幸弘[1]、小林 央人[1]、大参 直輝[1]、長谷川 英之[1]、山口 観世[1]、西 幸二[1]（1. 株式会社ジェイテクト）

13:45 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

高耐熱リチウムイオンキャパシタの耐久性・安全性と応用事例

〇三尾巧美，小松原幸弘，小林央人，大参直輝，長谷川英之，山口観世，西幸二（株式会社ジェイテクト）

Durability, Safety and Application Examples of High Heat Resistant Lithium Ion Capacitors

Takumi Mio, Yukihiro Komatsubara, Hisato Kobayashi, Naoki Ohmi, Hideyuki Hasegawa, Akitsugu Yamaguchi and Koji Nishi (JTEKT Corp.)

１．目的

カーボンニュートラル社会の実現に向け，モビリティの電動化が急速に進んでいる．大型モビリティの電動化には極めて高い出力性能・耐久寿命が求められ，過酷な温度環境にも耐えねばならないことから，出力型デバイスであるキャパシタの高耐熱化が不可欠である．

当社はリチウムイオンキャパシタの耐熱性を改善し，自動車室内の温度要求（-40～85℃）に適合させた[1]．また，高耐熱化に伴って耐久寿命が飛躍的に向上し，安全性も改善した．本発表では自動車のバックアップ電源をはじめ，前述の特長を活かした応用事例を紹介する．

２．実験

耐久性能については自動車バックアップ電源での使用を想定し，フロート充電耐性を調査した．JIS C 62813-2016 の「高温連続定格電圧印加試験」に準拠して，静電容量 1000F のリチウムイオンキャパシタ（ラミネートセル）を用いた 65℃，3.6V フロート充電試験を実施した．

機械的ストレスに対する安全性確認の一環で，UL810A「UL 標準－電気化学キャパシタ」に準拠して，静電容量 1000F のリチウムイオンキャパシタ（ラミネートセル）の幅広面，側面双方の衝突試験を実施した．

３．結果および考察

65℃，3.6V フロート充電試験の結果を Fig.1 に示す．10,000 時間という長期間のフロート充電を行っても内部抵抗・静電容量ともに性能劣化は 10%未満と軽微であった．バックアップ電源では蓄電デバイスが常時満充電状態でキープされるため，従来は蓄電デバイスの定期交換を要していたが，本技術の適用によってメンテナンスフリー化が期待できる．

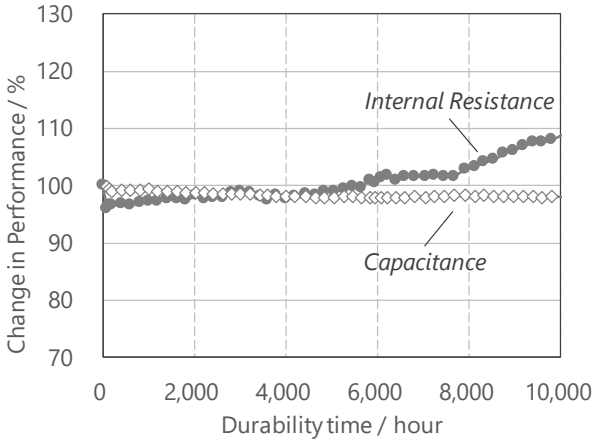


Fig.1 Results of float-charging test (65ºC, 3.6V)

次に，UL810A の衝突試験（側面）結果を図 2 に示す．リチウムイオンキャパシタを立てた状態から落錘し，セル側面から圧縮しても，内部短絡・電解液漏液や発熱などのイベント発生していない．本技術を適用したリチウムイオンキャパシタは非常に高い安全性を有しているため，モビリティが万一のアクシデントに遭遇した場合においても安全である．

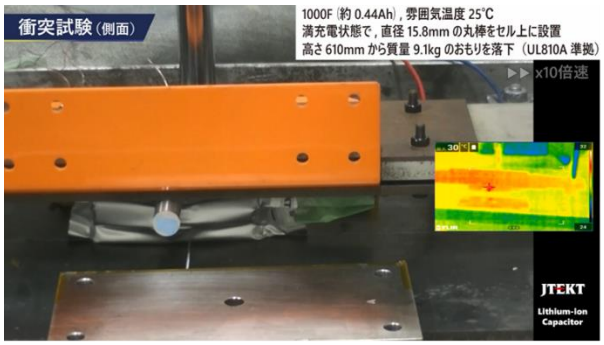


Fig.2 Results of safety test (UL810A: Crush)

(1) Takumi Mio, Y. Komatsubara, N. Ohmi, Y. Kimoto, K. Iizuka, T. Suganuma, K. Nishi, *JTEKT Engineering Journal*, **1017**, 65-72 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.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:沖田 尚久(東京農工大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L13(一般講演)] 酸化グラフェン電気二重層キャパシタの繰り返しサイクル特性評価

〇鯉沼 陸央[1]、田中 貴章[1]、津川 樹[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] （1. 熊本大学）

14:45 〜 15:00

[1L14(一般講演)] 酸化黒鉛リチウムキャパシタにおけるグライム系電解液の効果

〇白石 壮志[1]、関 龍一[1]、畠山 義清[1] （1. 群馬大学）

15:00 〜 15:15

[1L15(一般講演)] 高電圧かつ広電圧、超高出力を特徴とする新規カリウムイオンキャパシタの開発

〇梅津 和照[1]、岡田 宣宏[1]、小山田 純也[2]、保坂 知宙[2]、多々良 涼一[2]、駒場 慎一[2] （1. 旭化成株式会社、2. 東京理科大学）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

酸化グラフェン電気二重層キャパシタの繰り返しサイクル特性評価

○鯉沼 陸央、田中 貴章、津川 樹、畠山 一翔、伊田 進太郎（熊本大学）

Long cycle life of graphene oxide electric double layer capacitors

Michio Koinuma, Ichitaro Denka, Tatsuki Tsugawa, Kazuto Hatakeyama and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的（見出し，MS ゴシック 10 pt）

酸化グラフェン(GO)は電子絶縁性、プロトン伝導性、親水性といった優れた性質を持つことから、ここ 10 年間デバイスへの展開が盛んに行われるようになった。一方、GO を様々な方法で還元することで得られる還元型酸化グラフェン(rGO)は、高い電子伝導率、高比表面積を有しており炭素材料電極として注目されている。rGO(電極)/GO(電解質、セパレータ)/rGO(電極)という構造をもつデバイスは高いキャパシタ特性を持つことが報告され、この構造は、電解液を必要としない全固体デバイスであり、GO のみから製造されることからセパレータを必要とせず、液漏れの危険性がないという利点を持つ。我々の研究室では、GO に硫酸を添加することで全固体型キャパシタの容量性が大幅な向上することを報告している [1]。しかし、充放電の際に硫酸イオンが集電体の金属を腐食することにより劣化するために、デバイスのサイクル寿命が課題視されていた。本研究では全く新しい形の全固体型キャパシタを作製し、容量性とサイクル特性の両方の向上を方針に評価を行った。

２．実験

改良 Hummers 法によって酸化グラフェン(HGO)、改良 Brodie 法の改良によって作成された酸化グラフェン(epGO)を作製しそれぞれの膜を吸引ろ過にて作成し、光還元した HGO、epGO と共に X 線光電子分光法(XPS)、フーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)、X 線回折法(XRD)、ラマン分光法(Raman)によって分析した。また HGO と epGO、これを応用し光還元した epGO で HGO を挟んだ epGO/HGO/epGO、HGO に硫酸を添加した硫酸添加 epGO/HGO/epGO の全固体型キャパシタをサイクリックボルタンメトリー(CV)測定、定電流充放電測定、インピーダンス測定から電気化学的評価を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に示すように固体電解質として HGO を用いた場合、電気二重層キャパシタから得られる典型的な矩形型の I-V 曲線が得られた。一方、epGO のみで作成したキャパシタではほとんど電流が流れなかった。これは GO 内の酸素官能基がエポキシ基のみでは膜内でイオン(特にプロトン)の移動が起こらないことを示唆している。Fig.2 は固体電解質に HGO を用いたキャパシタの充放電サイクルである。光還元した epGO を電極として用いると、サイクル特性は向上し 1000 サイクルでほぼ 100%の容量維持率を保持した。また、XPS、FT-IR の結果から epGO を電極として利用すると 1000 サイクル後の HGO の酸化度や酸素官能基があまり変化していないことが分かった。これらの結果は光還元した epGO が高い導電性を持つ電極として役割を果たしつつ電極表面へのイオンの移動を抑制するセパレータとしても作用していることを示し、そのために、充放電のサイクル特性が著しく向上したものと考えられる。

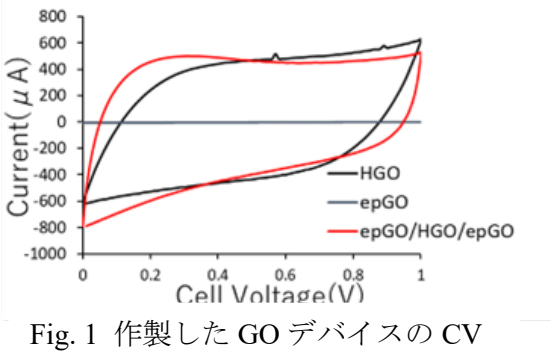


Fig. 1 作製した GO デバイスの CV

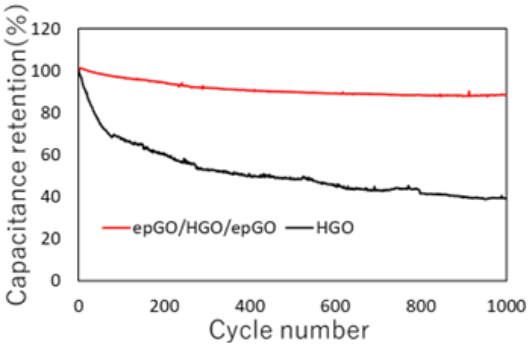


Fig. 3 作製した GO デバイスの充放電サイクル特性

1) C. Ogata *et al. ACS Appl.Mater.Interface* ,26151-26160 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1L14

酸化黒鉛リチウムキャパシタにおけるグライム系電解液の効果

○白石 壮志，関 龍一，畠山 義清（群馬大院理工）
Effect of Gryme-based Electrolyte on Graphite-oxide Lithium Capacitor
Soshi Shiraishi, Ryu-ichi Seki, and Yoshikiyo Hatakeyama (Gunma Univ.)

1．目的

酸化黒鉛リチウム一次電池は初回放電後にハイブリッドキャパシタ（酸化黒鉛リチウム（GO/Li））として充放電可能である（**Fig. 1**）[1]．当研究室では GO/Li キャパシタの電解液溶媒にカーボネート類を用いてきたが，カーボネートは酸素ラジカルによって分解されやすい性質がある [2]．一方、GO/Li キャパシタでは，初回充電反応において正極から酸素が発生していると考えられるため，カーボネート系溶媒の分解が充放電特性に悪影響を与えていると想像される．そこで，本研究では，GO と単層カーボンナノチューブ（SWCNT）との複合化に加えて，電気化学的な還元ならびに酸素ラジカルに対して安定なテトラエチレングリコールジメチルエーテル（テトラグライム，TG）(**Fig.2**)を溶媒に用いた電解液を用いて，GO/Li キャパシタの高性能化を目指した．

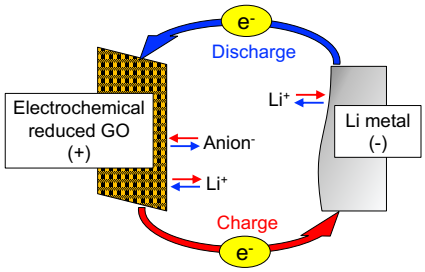


Fig. 1 Charge-discharge of GO/Li capacitor

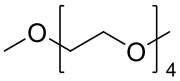


Fig. 2 Tetraglyme (TG)

2．実験

Hummers 法で作製された Nishina Mat.の GO 粉末をエタノール中に加え，超音波分散することで GO 分散液を調製した．また，GO と SWCNT(ゼオンテクノロジー製 ZEONANO SG101)の所定の重量比(GO : CNT = 90 : 10, 80 : 20)でエタノールに加え，超音波分散することで GO/CNT 分散液を調製した．その後，調製した分散液をそれぞれ減圧ろ過することで，GO 自立膜および GO/CNT 複合自立膜を得た．それを直径 15.5 mm のディスク状に打ち抜き，エッチドアルミ箔集電体に接着して GO 試験極および GO/CNT 試験極を作製した．

1 M $LiPF_6$ を含むエチレンカーボネート・エチルメチルカーボネート混合溶液($LiPF_6$/(EC+EMC))ならびに 1M LiTFSA を含む TG 溶液(LiTFSA/TG)を電解液に用いて，正極に GO 試験極(または，GO/CNT 試験極)，負極に金属 Li を二極式密閉圧力セルに組み込み，GO/Li 電池を構築した．40 mA g^{-1} の定電流で構築した GO/Li 電池を下限セル電圧 1.5 V まで初回放電させ，その後作動電圧 2–4 V にてキャパシタとしての充放電試験を 50 cycle 行った．なお，測定温度は 40 ℃，電流密度ならびに重量比容量は初回放電では GO 重量で，その後の 50cycle は正極重量で規格化した．

3．結果および考察

Fig. 3 に充放電曲線を示した．1 M LiTFSA/TG 電解液を用いると，キャパシタとしての充放電曲線の歪みが小さくなり，内部抵抗が低減された．内部抵抗の低減は，電気化学インピーダンス測定の結果からも確かめられている．

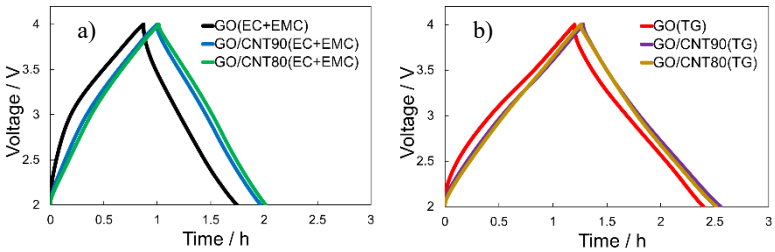


Fig. 3 Charge-discharge curves, a) 1M $LiPF_6$/(EC+EMC), b) 1M LiTFSA/TG

Fig. 4 に充放電サイクルによる放電容量変化を示した．キャパシタとしての放電容量は，EC+EMC 系電解液と比べて TG 系電解液では大きく改善された．これらの結果より，GO/Li キャパシタの放電容量向上には，電解液の安定性が重要であることが明らかになった．

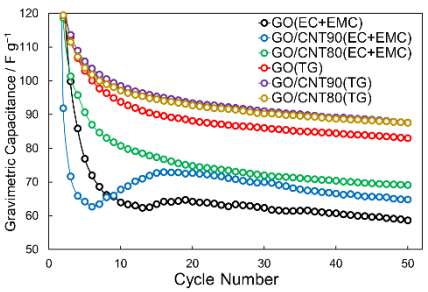


Fig. 4 Cycle performance of discharge capacitance for GO-Li capacitor

(1) I. Shimabukuro et al., *Tanso*, **2021**, No.297, 76–79 (2021)
(2) S. A. Freunberger et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8040‑8047 (2011)

謝辞　本研究の一部は科研費（21K05255）の援助を受けた．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高電圧かつ広電圧、超高出力を特徴とする新規カリウムイオンキャパシタの開発

○梅津和照[1]、岡田宣宏[1]、小山田純也[2]、保坂知宙[2]、多々良涼一[2]、駒場慎一[2]（旭化成[1]，東理大[2]）

Development of New KIC Featuring High Voltage, Wide Range Voltage, and Ultra-High Output
Kazuteru Umetsu,[1] Nobuhiro Okada,[1] Junya Oyamada,[2] Tomooki Hosaka,[2] Ryoichi Tatara,[2] Shinichi Komaba,[2]
(Asahi Kasei Corporation[1], Tokyo University of Science[2])

１．目的

カリウムイオンキャパシタ（KIC）は、高エネルギー密度および高出力密度を有する蓄電デバイスであり(1)、資源豊富なカリウムを原料とすることから、サーキュラーエコノミー実現への貢献が期待されている。しかしながら、黒鉛を負極活物質として用いた KIC においては、カリウムイオンの脱挿入に伴う黒鉛の体積変化が大きく、高温耐久性や低温環境下での出力特性に課題がある。一方、電気二重層キャパシタ（EDLC）は高出力、長寿命な蓄電デバイスとして広く用いられている。しかしながら、EDLC の最大電圧は約 2.5V と低くエネルギー密度には課題があり、最大電圧を高められない要因の一つは、負極の活性炭上で溶媒の還元反応が進行して負極電位を下げられないことである。

本研究では、従来の KIC や EDLC の課題を解決すべく、正極に犠牲塩として炭酸塩を添加し、これを負極活物質として用いた活性炭への SEI 形成剤および電位調整剤として適用することで、高電圧かつ広電圧、高出力を特徴とする新規 KIC の実現を試みた。

２．実験

正極活物質および負極活物質として活性炭を用い、正極に添加する犠牲塩の有無により、SEI 形成剤および電位調整剤としての効果を検証した。犠牲塩としては炭酸塩（Li_2CO_3、Na_2CO_3、K_2CO_3）を用い、それぞれに対応するアルカリ金属イオンを電解質（$LiPF_6$、$NaPF_6$、KPF_6）とする電解液を用いてセルを作製し、アルカリ金属イオン種の影響を評価した。作製したセルについて、犠牲塩の分解を目的とし温度 35℃、電流 1CA、電圧 3.4V の条件で定電流定電圧充電を施した。

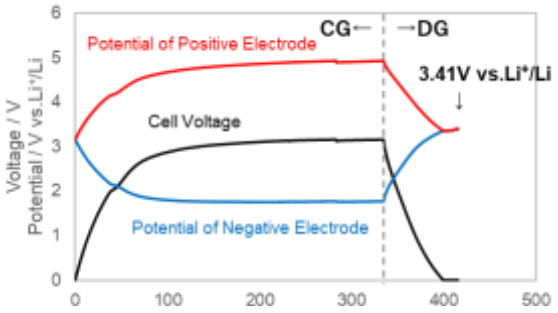


Fig1. First charge/discharge curves of full cell without Li_2CO_3 cathode additive

３．結果および考察

正極に炭酸塩を含まず、電解質としてリチウムイオン（$LiPF_6$）を適用したセルの初回充放電曲線を Fig.1 に示す。充電時の負極電位は約 2V vs. Li^+/Li から低下せず、負極上での電解液の還元反応に伴う電流が流れ続け、セル電圧は 3.4V に到達しなかった。また、0V 放電後の正極および負極の電位は 3.41V vs. Li^+/Li となった。続いて、炭酸塩として Li_2CO_3 を正極に添加したセルの初回充放電曲線を Fig.2 に示す。充電時の負極電位は約 1V vs. Li^+/Li まで低下し、充電容量の減少と共に、0V 放電時の正極および負極の電位は 2.96V vs. Li^+/Li に低下した。

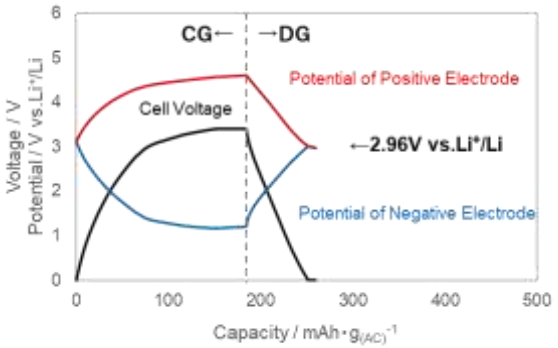


Fig2. First charge/discharge curves of full cell with 15wt.% Li_2CO_3 cathode additive

以上の結果より、正極に添加した炭酸塩が負極活性炭への SEI 形成剤と作用して電解液の還元反応を抑制し、更に正負極の電位調整剤として作用していることが確認できた。当日はこれらに加え、アルカリ金属イオン種違い（Li、Na、K）の影響を評価した結果を発表する。更に、マテリアルズインフォマティクスを用いてセル設計を最適化することで、電圧範囲が 3.3V~0V と広範囲に使用可能であり、例えば 0℃の様な低温環境下においても電流値 1000C の高出力放電が可能な新規 KIC の実現に成功した。このセルの出力特性、および耐久性試験の評価結果を併せて発表する。

(1) S. Komaba *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **60**,172 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション7（特別講演）

座長:石本 修一(日本ケミコン(株))【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:30 〜 16:15 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L16(特別講演)] 金属溶湯脱成分法を用いた金属の共連続ナノポーラス化と電解コンデンサへの応用

〇加藤 秀実 （1. 東北大学金属材料研究所）

15:30 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

金属溶湯脱成分法を用いた金属の共連続ナノポーラス化と電解コンデンサへの応用

○加藤秀実[1]（東北大金研[1]）

Development of Bicontinuous Nanoporous Metals by Liquid Metal Dealloying and Application for Electrolytic Capacitors

Hidemi Kato[1] (Institute for Materials Research, Tohoku Univ.)

１．目的

三次元共連続オープンセル型ナノポーラス金属は、化学反応場となる莫大な表面積と反応物・生成物の物質輸送性を高める連結気孔を有するため、触媒、電池活物質や担持体等に用いられている。金属の内・外部にナノスケールの連結孔を導入することは一見、難しそうであるが、1920 年代に米国のラネーが提案した脱成分反応(dealloying reaction)によって、容易に作製することが出来る(1)。接触還元触媒として広く実用化が進んでいるラネーニッケルは、Ni と、Al または Si 等の合金をアルカリ水溶液に浸漬して両性元素である Al や Si のみを選択溶出することで、残存 Ni が三次元共連続オープンセル型ナノポーラス構造を自己組織化することを利用して作製する。この単相合金からの特定元素成分の選択溶出こそが脱成分反応であるが、残存成分が水溶液中の酸素と反応（酸化）しやすい「卑な元素」となる場合は、酸化が進行し、ナノポーラス金属の形成に至らない。ラネーが提案した酸・アルカリを用いた従来の脱成分法では、貴金属元素や鉄族元素においてのみナノポーラス化が可能であった。バルブメタルであって、電解コンデンサに用いられる Nb や Ta は酸化しやすく、バルクなら表面酸化による不働態形成に留まるが、上記の脱成分反応機構下では Ni 溶出によって安定な表面不働態が終始形成されないために残存 Nb のほとんどが酸化されてしまう。我々は、このような従来の脱成分反応が抱える原理的制約を打破する新たな脱成分法を提案した。ラネーが脱成分媒体として用いた水溶液の代わりに、金属液体を用いる金属溶湯脱成分法（Liquid Metal Dealloying: LMD）である(2)。従来の脱成分法で用いる標準電極電位の代わりに、成分元素の混合熱を指標とした冶金反応がその根本である。LMD を用いて三次元共連続オープンセル型ナノポーラス Nb を作製し、その作製条件を最適化することで Nb 電解コンデンサの高静電容量化に繋げることを目的とした。

２．実験

Mg と Ni の間の混合熱(3)は負の値（-4 kJ/mol）混合傾向が強いが、Mg と Nb の間の混合熱は正に大きく（+32 kJ/mol）分離傾向が強い。この性質に目を付け、先ずは Nb-Ni 合金を溶製し、これを Mg 液体に浸漬すると、Nb-Ni 合金から、Ni 元素成分のみが選択溶出し、残存する Nb 元素が Mg 液体中で共連続構造を自己組織化する。この状態で Mg 液体からこの試料を引揚げて冷却・凝固させると、共連続 Nb と共連続 Mg（Ni も含む）が相分離して互いに絡み合った特有の微細な複合組織（＝共連続複合組織）が得られる。この複合材料から硝酸水溶液で Mg 側を除去して、共連続オープンセル型ナノポーラス Nb を得る。

３．結果および考察

Nb-Ni 前駆合金を Mg 溶湯に浸漬することにより， Ni が選択的に Mg 溶湯中に溶出して脱成分反応が進行する結果， オープンセル型ポーラス Nb を作製することができた。$Nb_{40}Ni_{60}$ 前駆合金の Nb 層形成反応速度から，リガメントが最小，つまり，比表面積が最大になる脱成分条件は，Mg 溶湯中では，1023 K，120 s であり，そのポーラス Nb を用いて作製した電解コンデンサの重量比静電容量は約 680,000 μFV/g となった(4)。更に小さいリガメントを有する Nb ポーラス体の作製のためには， より低温で反応性の良い溶湯を用いる必要がある．Mg 溶湯を用いた場合よりデアロイング反応速度が速かった Ce と合金化した $Mg_{95.7}Ce_{4.3}$ 共晶合金溶湯を用いることで、更に低い温度での脱成分処理が可能になった。この場合，最適脱成分条件は，923 K，420 s であり、重量比静電容量は約 930,000 μFV/g となって報告にある最大容量の約 4.5 倍に達した(5)．

(1) M. Raney: *US Patent* 1628190 (1927).
(2) T. Wada, K. Yubuta, A. Inoue, and H. Kato, *Mater. Lett*. **65**, 1076 (2011).
(3) A. Takeuchi, A. Inoue, *Mater. Trans*. **46**, 2817 (2005).
(4) J.-W. Kim, M. Tsuda, T. Wada, K. Yubuta, S.-G. Kim, and H. Kato, *Acta Mater.* **84**, 497 (2015).
(5) J.-W. Kim, T. Wada, S.-G. Kim, and H. Kato, *Scripta Mater*. **122**, 68 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション8（一般講演）

座長:畠山 義清(群馬大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 17:00 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L17(一般講演)] 導電性高分子固体コンデンサの耐電圧向上のための誘電体皮膜の欠陥制御

Quintero David[1]、松矢 陽哲[1]、北野 翔[1]、○幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学）

16:30 〜 16:45

[1L18(一般講演)] RuO_2-TiO_2複合ナノシート電極の組成と膜厚が蓄電能に及ぼす影響

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

16:45 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

導電性高分子固体コンデンサの耐電圧向上のための誘電体皮膜の欠陥制御

David Alberto Quintero Giraldo, 松矢 陽哲, 北野 翔, 幅崎 浩樹 （北海道大学）

Controlling dielectric film defects to increase the breakdown voltage of conductive polymer solid capacitors

David Alberto Quintero Giraldo, Hisato Matsuya, Sho Kitano, Hiroki Habazaki (Hokakdo Univ.)

The next generation of power electronics systems requires developing innovative capacitors with high thermal stability, high withstand voltages, high capacitance, and high ripple current. Increasing the high withstand voltages for conductive polymer solid capacitors is one of the main goals of this research, which is possible by controlling the dielectric film defects formed on Al by anodizing. A crystalline dielectric alumina film is usually developed by reacting the Al substrate with boiling water to grow a hydrated alumina film, followed by anodizing it in a boric acid solution at an elevated temperature. In this study, we examined the influence of the second hot water treatment after anodizing on the electric properties of the Al/dielectric alumina/hydrated alumina/conducting polymer system because the second hot water treatment introduces flaws in the dielectric film.

The samples were prepared as follows. An electropolished Al sheet was immersed in hot water at 95 ˚C for 10 min to induce pseudo-boehmite formation on the material surface and then anodized in a solution of H_3BO_3 at 85 ˚C by applying 700 V. To control the flaws in the alumina film, a second hot water treatment was performed on the anodized Al sheet at 95 ˚C for 10 min. The PEDOT:PSS conductive polymer was coated on the hydrated alumina film using an aqueous dispersion of PEDOT:PSS. The capacitance was examined by AC impedance spectroscopy, and the breakdown voltage was measured by voltage sweep at a rate of 1 V s^{-1}.

The TEM image of the Al/dielectric alumina/hydrated alumina/PEDOT:PSS cross-section without the second hot water treatment reveals a dielectric γ'-alumina film of 680 ± 2 nm thickness and a porous pseudo-boehmite film of 143 ± 10 nm thickness, which is covered with a PEDOT:PSS layer. The dielectric γ'-alumina film contains many micro-voids formed during the anodizing process. The second hot water treatment thickened the pseudo-boehmite film and introduced more micro-voids. PEDOT:PSS was incorporated into the porous pseudo-boehmite film but not into the dielectric film before and after the second hot water treatment.

The second hot water treatment had a significant effect on the breakdown voltage. The breakdown voltage before the second hot water treatment was ~500 V but increased to ~700 V after the treatment. This is related to an increased number of voids, as indicated by the increased leakage current. This is in contrast to the general view that the flaws in the dielectric film should be breakdown sites. The high leakage current was reduced by the voltage sweep below the breakdown. This reduced leakage current suggests the possible healing of flaws in the dielectric alumina film, even in the solid capacitor.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

RuO_2-TiO_2 複合ナノシート電極の組成と膜厚が蓄電能に及ぼす影響

○杉本 渉[1]，ヘルマワン アンガ[1]，齋藤 亮太[1]，村松 佳祐[1]（信州大学[1]）

Impact of composition and electrode thickness of RuO_2-TiO2 nanosheet composite electrode
Wataru Sugimoto,[1] Angga Hermawan,[1] Ryota Saito,[1] and Yusuke Sato[1] (Shinshu Univ.)

1．背景

RuO_2 ナノシート（RuO_2(ns)）は、優れた電子伝導性と高比表面積に起因する高速な表面酸化還元反応が起こる故に、スーパーキャパシタ用電極材料として有望である[1]。最近、RuO_2(ns)を MnO_2 微粒子にごく微量混合することで中性電解液中でのキャパシタンスが向上するレドックス活性導電性２Ｄバインダー特性を報告した[2]。遷移金属酸化物で希釈することで貴金属酸化物の利用率を高める研究は古くから行われてきた複合化手法であるが、微粒子やナノ粒子を対象としてきた。本研究では、活物質としての RuO_2(ns)の特性を生かしつつ、希釈効果を狙い、酸化チタンナノシート（TiO_2(ns)）との複合化を行った。とくに電極膜厚（目付量）に着目し、複合材料の組成と蓄電性能の関係性を検討した。

2．実験

既報に従い、RuO_2(ns)と TiO_2(ns)の水性ナノシートコロイドを得た。RuO_2(ns)は α-$NaFeO_2$ 型 $NaRuO_2$、TiO_2(ns)は、レピドクロサイト型チタン酸 $H_xTi_{2-x/4}\square_{x/4}\cdot H_2O$（□: 空孔、$x$ = 0.7）を原料に用い、それぞれ 0.1 g L^{-1} に調整した。それぞれのナノシートコロイドを所定量分取し、混合ナノシートコロイドを得、グラッシーカーボン電極上に目付量が 2~10 μg cm^{-2}（幾何学的電極面積）となるように滴下した。電気化学測定は３電極式セルを用い、サイクリックボルタンメトリー（E=0.4~1.0 V vs RHE、v=2~200 mV s^{-1}、0.5 M H_2SO_4）で行った。

3．結果および考察

電極表面の EDX マッピングの結果、RuO_2(ns)と TiO_2(ns) は均一に分布していることを確認した。種々の走査速度における RuO_2(ns)-TiO_2(ns)電極（目付 2.54 μg cm^{-2}）の比静電容量を Fig. 1 に示す。エンドメンバーの RuO_2(ns) の比静電容量は 1371 F g^{-1}@2 mV s^{-1} で優れた高い比静電容量を示し、一方の TiO_2(ns) はわずか 51 F g^{-1} と低容量であった。RuO_2(ns)に TiO_2(ns)を添加すると、RuO_2 利用率の指標である RuO_2(ns)あたりの静電容量 $C_{RuO2(ns)}$が増加した。例えば、TiO_2(ns)を 50 mol% 添加すると、$C_{RuO2(ns)}$が 1815 F (g-RuO_2)$^{-1}$ に増加した。

興味深いことに、$C_{RuO2(ns)}$が最大となる組成は目付（電極厚さ）によって異なることである。RuO_2(ns)-TiO_2(ns)電極の目付量が増加するにつれて、$C_{RuO2(ns)}$が最大となる組成は、より低い RuO_2(ns)含有量にシフトした。この傾向は膜抵抗と相関していた。

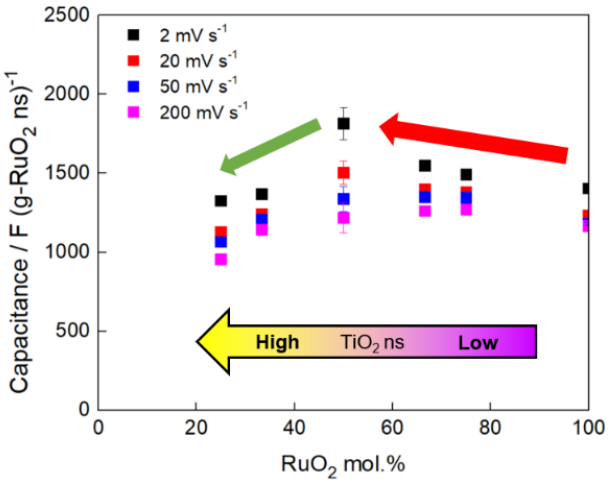


Fig. 1. Capacitance as a function of the amount of RuO_2 in 2.54 μg cm^{-2} electrode.

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) W. Sugimoto and D. Takimoto, *Chem. Lett.*, **50**, 1304 (2021).
(2) R. Saito, Y. Sato, D. Takimoto, S. Hideshima, and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **88(3)**, 107 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション9（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:00 〜 17:45 S10 (9号館924教室)

主催：キャパシタ技術委員会

[1L19(特別講演)] EDLCの電気化学インピーダンス測定の実際

○内田 悟史[1]（1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所）

17:00 〜 17:45

©公益社団法人 電気化学会

EDLC の電気化学インピーダンス測定の実際

○内田悟史（産業技術総合研究所）

Practical tips of electrochemical impedance spectroscopy for EDLC
Satoshi UCHIDA (AIST)

1．目的

蓄電デバイスの研究において電気化学インピーダンス法（EIS）を効果的に利用するためには、EIS に関する基礎的な理解[1]と共に、正しく測定するための実験的なテクニック[2]の習得が不可欠である。EDLC の抵抗は非常に小さいため、EDLC の EIS を適切に測定・解析するためには、セル構成や測定セットアップに由来する不要なインピーダンスを可能な限り除去する必要がある。本講演では、不要なインピーダンスが解析に与える悪影響やそれらを除去するための実験セットアップとはどのようなものかを例示して解説する。

2．結果および考察

電極作製、電解液調製、セル構築、測定条件に至るまで、すべての実験の詳細は Ref. 2 に Appendix として記載されているため、そちらをご参照頂きたい。

Fig. は実験においてよく利用される、コイン型 EDLC とその EIS データのナイキストプロットである。EDLC の研究において我々が解析対象としたい部分は正負極間のインピーダンスであるが、コインセルでは電極の背面（Al 箔）とセルケースまたはスペーサーとの接触で集電を取るため、薄いスペーサーを用いた場合、つまり加圧が不十分な状況で測定を行うと、解析対象ではない部分の接触抵抗が増加し、半円成分が大きくなるだけでなく再現性の低下にも繋がる（黒と赤プロットの比較）。半円成分には合剤電極内の活性炭粒子間や活性炭-集電体間の接触抵抗などの重要な情報が含まれており、これらを適切に解析するためには、上記の不要なインピーダンスをできる限り小さくすると共に、再現性の向上に努める必要がある。また、コイン型 EDLC と電気化学アナライザの測定ケーブルの接続について、セルにタブを直接溶接した場合に対し、長いリード線を持つソケットを利用した場合（黒と青プロットの比較）、リード線の電気抵抗により実軸切片が高抵抗側にシフトするだけでなく、ソケットとコインセルまたはソケットとリード線の接触抵抗により半円成分も増加している。これらのセル外部のインピーダンスが内部インピーダンスの誤った解釈に繋がることは明らかである。

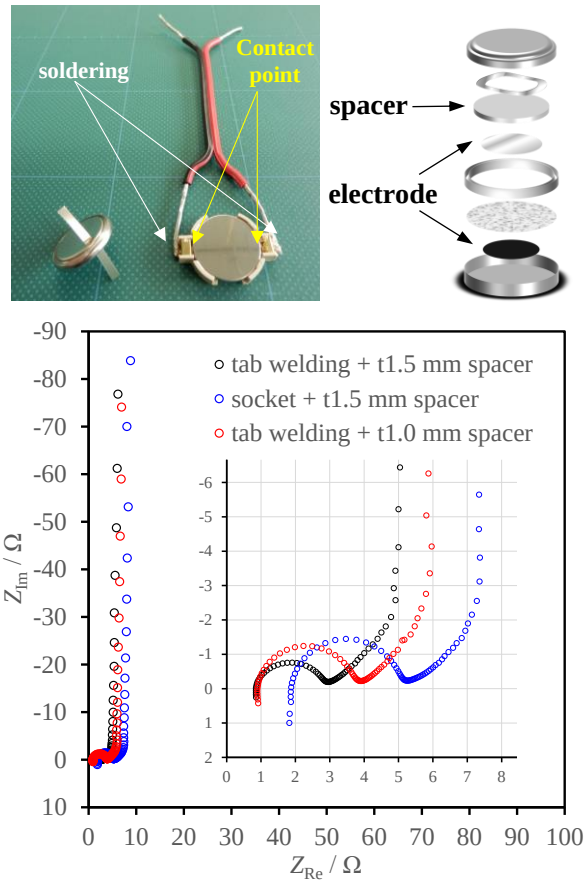


Fig. Photograph of coin-type EDLC cells with direct welded tab lead or set in a socket with soldered lead wires, schematic image illustrating cell parts and an internal structure of the EDLC cell, and experimental Nyquist plots of EDLC cells with different leads or spacers.

公演当日は、実験で良く得られる理想的な EDLC のものとは異なるインピーダンスデータに関しても、Excel を用いた等価回路シミュレーションの実演と共に、その原因と考えられる物理現象を例示して解説する。

謝辞

本講演内容は、電気化学会関西支部が主催する『電気化学の基礎と新しいアプローチ』と題された、第 51 回電気化学講習会の取り組みにおいて得られたものであり、関係各位に深い謝意を表します。

1) K. Ariyoshi, Z. Siroma, A. Mineshige, M. Takeno, T. Fukutsuka, T. Abe, and S. Uchida, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 1: Fundamentals”, *Electrochemistry*, **90**, 102007 (2022).
2) K. Ariyoshi, Z. Siroma, A. Mineshige, M. Takeno, T. Fukutsuka, T. Abe, and S. Uchida, “Electrochemical Impedance Spectroscopy Part 2: Applications”, *Electrochemistry*, **90**, 102008 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10会場 | S10.キャパシタ技術の新しい展開

セッション10（全体討論）

座長:白石 壮志(群馬大学)【現地参加】、杉本 渉(信州大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 17:45 〜 18:00 S10 (9号館924教室)
主催：キャパシタ技術委員会

[1L-1745-1add] 全体討論

17:45 〜　18:00

©公益社団法人 電気化学会

17:45 〜 18:00 (2023年3月27日(月) 17:45 〜 18:00 S10)

[1L-1745-1add] 全体討論

©公益社団法人 電気化学会

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション1-1

座長:井口 翔之(京都大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:30 ～ 14:30 S11 (5号館542教室)

主催：電解科学技術委員会

[1M01(一般講演)] 触媒損傷を受けた酸化イリジウム被覆チタン電極の電気化学挙動

○阿部 光[1]、和田 充弘[2]、大谷 俊介[1]、曽根 幸宏[1] （1. (株)ナカボーテック、2. 三井金属鉱業(株)）

13:30 ～　13:45

[1M02(一般講演)] 高効率な電解オゾン生成が可能な白金ナノスポンジ電極の創製

○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）

13:45 ～　14:00

[1M03(一般講演)] 電気化学酸化による酸化グラフェンの作製と直接電気化学還元による rGOの作製と評価

○古茂田 将人[1]、仁科 勇太[1] （1. 岡山大学）

14:00 ～　14:15

[1M04(一般講演)] 自動探索ロボットを用いた電極触媒の高速スクリーニング

○小寺 正徳[1]、佐山 和弘[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

触媒損傷を受けた酸化イリジウム被覆チタン電極の電気化学挙動

○阿部　光[1]，和田充弘[2]，大谷俊介[1]，曽根幸宏[1]（ナカボーテック[1]，三井金属鉱業[2]）

Electrochemical Behaviors of Iridium Oxide-coated Titanium Electrodes with Damaged Catalysts
Hikaru Abe,[1] Mitsuhiro Wada,[2] Syunsuke Otani,[1] and Yukihiro Sone[1] (Nakabohtec Corrosion Protecting Co.,[1] MITSUI MINING & SMELTING Co.[2])

１．目的　酸化イリジウム被覆チタン電極(IrO_2/Ti)は，工業電解のみならず電気防食用アノードとしても広く普及している。アノードの寿命は電気防食システムの寿命に直結するため，アノードの劣化状態を把握することは電気防食システムを管理する上で有効に働く。IrO_2/Ti の劣化要因としては，触媒の損傷，基材からの触媒の剥離，基材の酸化などが考えられている。高橋は，H_2SO_4 水溶液中で測定したサイクリックボルタンメトリー(CV)における充電電気量から，Ti 基材と IrO_2 触媒間の剥離を評価できることを報告している [1]。また，CV の充電電気量は，触媒の微視的構造を反映するパラメータでもあり，電気化学活性表面積(ECSA)や酸素発生反応の活性サイト数の尺度としても扱われる。本研究では，CV の充電電気量が触媒の構造を反映することに着目し，IrO_2/Ti における触媒の損傷を電気化学的に評価することを試みた。

２．実験　電極試料として，触媒層の異なる 2 種類の工業用 IrO_2/Ti を使用した。一つは，Ir, Ti 系複合酸化物電極(Ti-IrO_2/Ti)であり，もう一つは，Ir, Ti, Ta 系複合酸化物電極(TiTa-IrO_2/Ti)である。触媒の損傷を促すための促進試験として，各電極を 1.0 M H_2SO_4 水溶液中で 10 mA cm^{-2} あるいは 1 A cm^{-2} で定電流アノード電解した。促進試験前後において，各電極の CV 測定を行い，アノード掃引時の充電電気量(q_a)を求めた。CV における電解液は，N_2 飽和 0.5 M H_2SO_4 水溶液，電位範囲は 0.23～1.21 V vs. RHE，掃引速度は 2-200 mV s^{-1} とした。試験前後の触媒の構造は SEM 観察によって調べた。

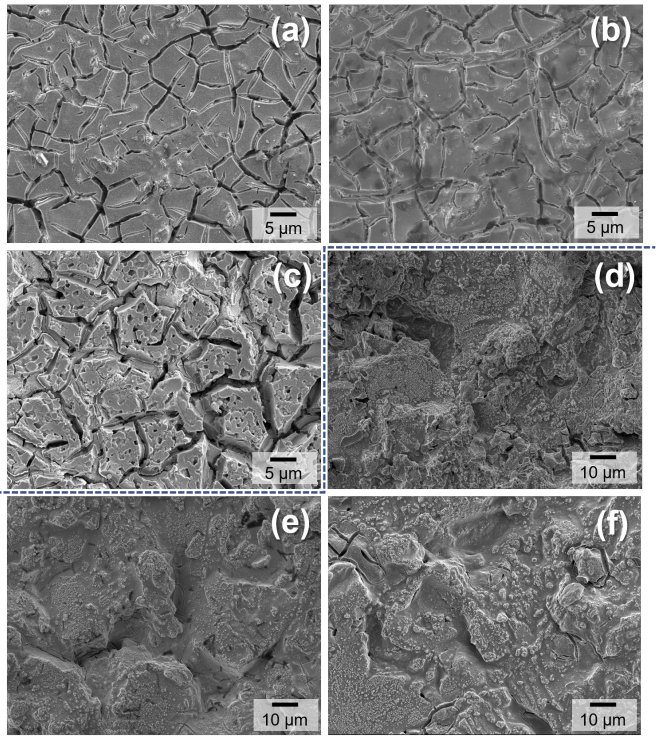


Fig.1. SEM images of (a-c) Ti-IrO_2/Ti and (d-f) TiTa-IrO_2/Ti taken (a,d) before and after being polarized at (b,e) 10 mA cm^{-2} and (c,f) 1 A cm^{-2}.

３．結果および考察　**Fig.1** は促進試験前後における Ti-IrO_2/Ti と TiTa-IrO_2/Ti の SEM 像である。この像は電極表面をそのまま観察したものであり，Ti 基材に固定された触媒の形態を示している。Ti-IrO_2/Ti に関して，10 mA cm^{-2} では表面形態はほとんど変化しないが，1 A cm^{-2} では孔の生成や触媒の剥離が見られ，顕著な損傷が進んだ。TiTa-IrO_2/Ti では，どちらの電流密度においても損傷はほとんど進まず，触媒の形態は維持された。**Fig.2** は掃引速度に対する q_a のプロットである。掃引速度の片対数グラフとして示すと，各プロットに直線性が見られた。この直線の傾きの変化に着目すると，Ti-IrO_2/Ti では，試験前と 10 mA cm^{-2} においてこの傾きは変化しなかったが(1.3-1.4 mC cm^{-2})，1 A cm^{-2} では 2.6 mC cm^{-2}/dec.へと倍増した。一方，TiTa-IrO_2/Ti については，いずれの電流密度においてもこの傾きは変化せず，4.0-4.3 mC cm^{-2} の一定値を示した。この結果は **Fig.1** における触媒の表面形態の結果とよく一致しており，q_a-v プロットにおける近似直線の傾きが触媒の損傷を反映することが示唆された。

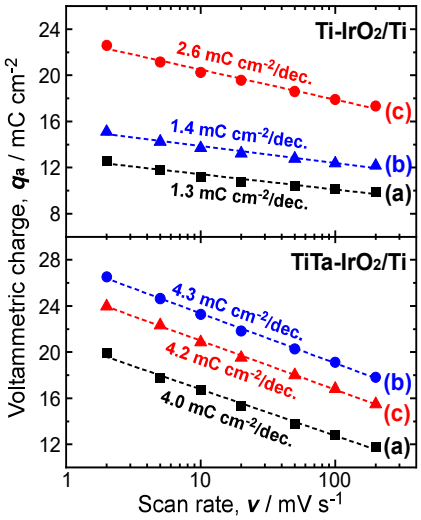


Fig.2. q_a-v plots of Ti-IrO_2/Ti and TiTa-IrO_2/Ti taken (a) before and (b,c) after being polarized at (b) 10 mA cm^{-2} and (c) 1 A cm^{-2}.

４．参考文献　(1)高橋正雄，ソーダと塩素, **10**, 439 (1988).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高効率な電解オゾン生成が可能な白金ナノスポンジ電極の創製

○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．しかし，従来のオゾン発生方法は，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，Fig. 1 に示す電撃連打法[1]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

Fig. 2 左に示した電解セルを用い，電撃連打法で作製した白金ナノスポンジ電極とホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極について，それぞれ電解オゾン生成試験を実施し，比較した．

3．結果および考察

Fig. 2 右に示した通り，白金ナノスポンジ電極は，BDD 電極より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た．白金ナノスポンジ構造が，電極触媒として水を分解しオゾンを生成していることが示唆されたが，電解の進行とともにナノスポンジ構造が剥離することで，オゾン生成能が低下すると考えられた．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たオゾン生成装置を試作した．詳細は講演にて報告する．また，講演番号 **1C17** では，オゾンと光触媒反応とを組み合わせた VOC 分解についても報告する[2]．

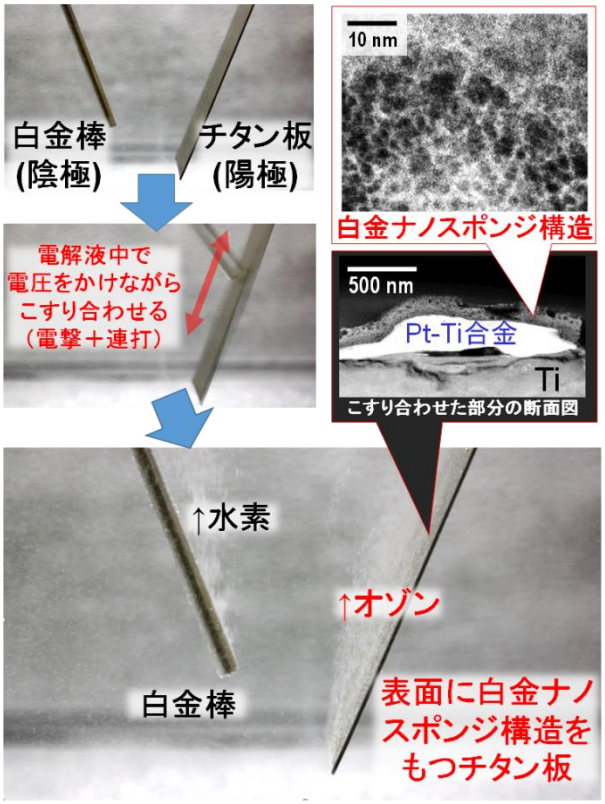


Fig. 1. Photographs of electrolytic ozone generation at Pt nano-sponge electrode prepared by multiple electrostrike method.

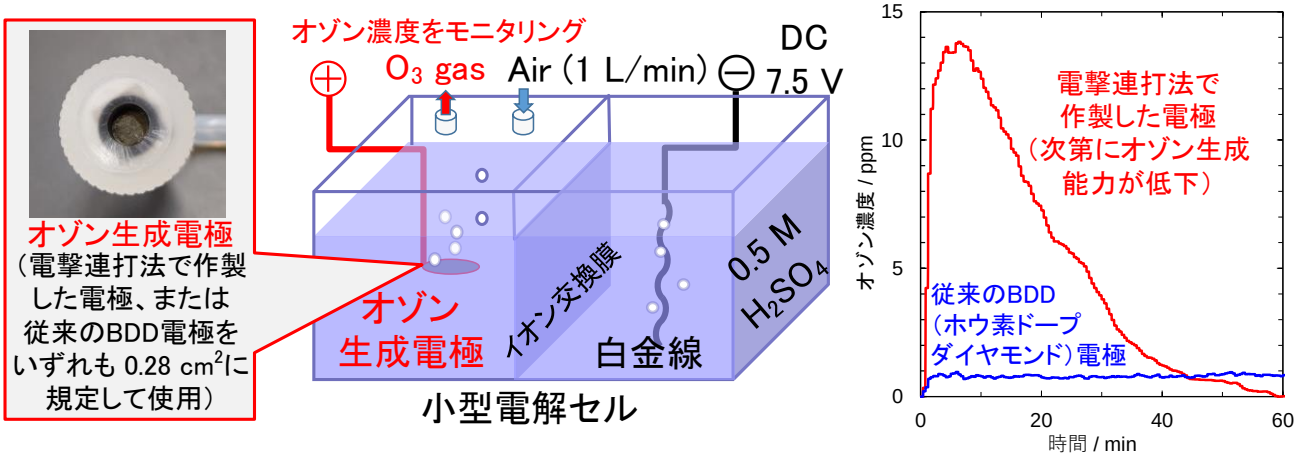


Fig. 2. (left) Schematics of electrolytic ozone generation test. (right) Comparison of ozone generation efficiency of the electrodes.

(1) 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.
(2) K. Hamada, T. Ochiai, D. Aoki, Y. Akutsu, Y. Hirabayashi, *Catalysts* **12**, 316 (2022), https://www.mdpi.com/2073-4344/12/3/316.

研究所への無料技術相談はこちらからどうぞ！→

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学酸化による酸化グラフェンの作製と直接電気化学還元による rGO の作製と評価

○古茂田将人 [1], 仁科勇太 [1] (岡山大・異分野コア [1])

Fabrication and characterization of graphene oxide by electrochemical oxidation and rGO by direct electrochemical reduction

Masato Komoda[1], and Yuta Nishina[1], (Okayama Univ. RCIS[1])

１．目的

近年、黒鉛の電気化学酸化による酸化グラフェンの合成は化学酸化法と比較して安全かつクリーンな合成手法として注目されている [1]。しかし、その多くは硫酸などを電解質に使用しており、酸化過程でのガス発生による黒鉛内部での伝導性の破壊が起きやすい。その結果、生成物が不均一になりやすく、酸化度が低いという欠点があった。そのため、電解液の検討による不均一性の解消が研究されている。本研究室では HBF_4 による酸化で均一性を向上させたことを報告している [2]。BF_4^- は 1 価の四面体イオンであり、硫酸イオンよりも均一にインターカレーションし、分解されにくいという特徴がある。そのため、ガス発生も少なく。均一に形状を保ったまま酸化が可能である [3]。本研究では HBF_4 を用いた酸化の発展手法として BF_4 塩による均一な酸化と、生成物の直接電気化学還元により、効率的に rGO を合成することを目的とし、検討をおこなった。

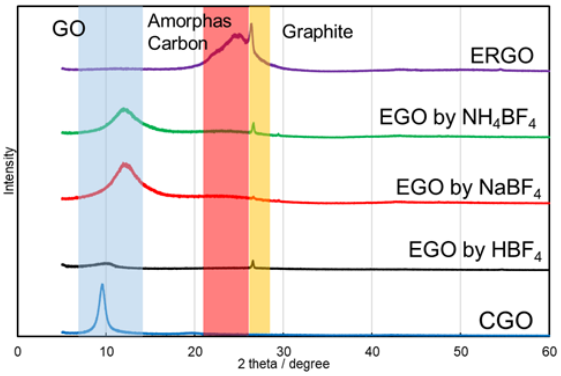


Fig. 1 XRD spectra of electrochemically oxidized GO

２．実験

ポリイミド由来のグラファイトシートを 2 M $NaBF_4$ もしくは 1.5 M NH_4BF_4 溶液中で 200 mA/cm^2 の電流密度で酸化した。酸化後に破砕、遠心分離では洗浄後、分散機で水分散液とした。また、酸化後のグラファイトシートを破砕せずに 0.5 M のリン酸緩衝液中で還元電流を 30 mA/cm^2 で 5 分、200 mA/cm^2 で 10 分流し、直接還元することで rGO を合成した。還元後の rGO は GO 合成時と同様の方法で生成した。さらに、この直接電気化学還元 GO のシートをそのまま使用し、ラミネートキャパシタの作製を行った。

３．結果および考察

図 1 に生成物の XRD スペクトルを示す。BF_4 塩で酸化したものは HBF_4 で酸化したものと比較し、グラファイトの残留が少なく、大きなピークを示していた。生成物の酸化度を比較すると、BF_4 塩で酸化したものは C/O=1.6 と、化学酸化グラフェン（C/O=1）や HBF_4 で酸化したもの(C/O=1.3)よりもやや低いものの高い酸化度を有していた。この結果より、BF_4 塩は酸よりも均一かつ温和に酸化が進んでいると考えられる。また、この GO をシートのまま直接電気化学還元した生成物は C/O=5 と、十分に還元されており、AFM による観察で平面構造を維持していることが確認された（図 2）。

また、直接電気化学還元によって作製した rGO シートをラミネートキャパシタの電極として使用した場合、合計 800 mF、シート 1 対当たり 200 mF の容量を得ることができた（図 3）。このラミネートキャパシタは LED モールを 30 秒以上連続点灯させることができた。これは rGO の伝導性と電解液に加え、剥離した層が電荷の貯蔵に寄与した結果である。

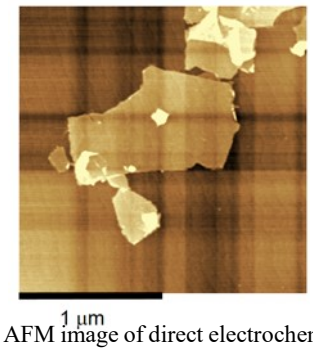


Fig. 2 AFM image of direct electrochemically reduced GO



Fig.3 Photograph of rGO sheet laminate capacitor

(1) K. Parvez, Z.-S. Wu, R. Li, X. Liu, R. Graf, X. Feng and K. Müllen, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 6083 (2014)
(2) B. D. L. Campéon, M. Akada, M. S. Ahmad, Y. Nishikawa, K. Gotoh and Y. Nishina, *Carbon*, **158**, 356 (2020)
(3) M. Komoda and Y. Nishuna, *Electrochimica Acta*, **430**, 141087 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

自動探索ロボットを用いた電極触媒の高速スクリーニング

○小寺正徳[1]，佐山和弘[1]（産総研[1]）

High-throughput screening of electrocatalysts using automatic robot

Masanori Kodera,[1] and Kazuhiro Sayama[1] (AIST[1])

１．目的

地球温暖化等の喫緊の課題解決に向けて材料開発期間の大幅な短縮が求められている一方で研究人口は減少傾向にある。このような背景からロボットによるハイスループット実験と機械学習の組み合わせによる材料開発が注目を集めている[1]。発表者らは Fig. 1 に示すような高速自動探索ロボット（High-throughput automatic photocatalyst performance analyzer, HAPPA）を開発した。本ロボットは光電極試料の高速作製・評価を志向して設計されたが種々の電気化学反応系においても展開可能である。また、発表者らはこれまで種々の電解質を含む溶液を電解することで水素と同時に酸化的有用物を生成する手法について報告してきた。そこで本発表では開発したロボットを、海水を選択的に次亜塩素酸に酸化する電極触媒探索に展開した系について報告する。



Fig. 1. Photograph of high-throughput robot (HAPPA).

２．実験

種々の金属イオンを含むジメチルヘキサン酸塩溶液を任意の比率で混合した後 FTO 基板上に塗布乾燥した。その後電極を 773 K で 30 分焼成することで電極を作製した。得られた電極を 0.5 M NaCl 溶液中にて 1 mA で 200 s 定電流電解を行った。電解後の溶液を一部分取し DPD 溶液を用いて呈色し吸光度を測定することで次亜塩素酸生成に対するファラデー効率を算出した。上記一連の実験操作は HAPPA を用いることで人の介在なしに自動で作製・評価した。

３．結果および考察

高速自動探索ロボット HAPPA を用いることで一度に最大で 88 個の試料を作製・評価可能であり、ファラデー効率に加えて、一定電位における電流密度や電流密度の経時変化率（安定性）といった複数の特性を同時に高速かつ大量に取得することができることを確認した。一例として Fig. 2 に Co-Mn-Fe の 3 元系電極触媒の次亜塩素酸生成に対するファラデー効率を示す。Mn を多く含む領域においてファラデー効率が低く、Co と Fe の複合酸化物において高いファラデー効率を示すことが分かった。

発表では、Co-Mn-Fe-Ni を含む 4 元系についての結果に加えて得られたデータセットを用いて機械学習を組み合わせることでより高速に組成探索を行う取り組みについても発表する。

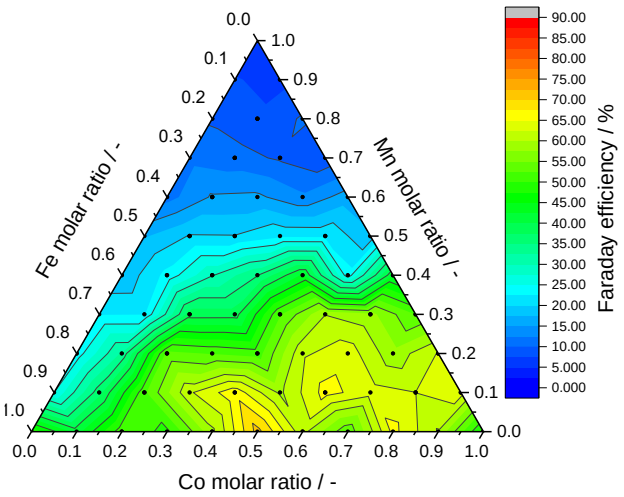


Fig. 2. Faraday efficiency for HClO production using Co-Mn-Fe-based electrocatalysts.

[1] M. Saeidi-Javash, K. Wang, M. Zeng, T. Luo, A.W. Dowling, and Y. Zhang, *Energy Environ. Sci.* **15**, 5093 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション1-2

座長:小寺 正徳(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 16:00 S11 (5号館542教室)

主催：電解科学技術委員会

[1M05(一般講演)] 機械学習技術を活用した気相 CO_2電解還元の高性能化のための電極材料探索

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

14:45 〜 15:00

[1M06(大会学生会員講演)] 14員環構造を有する Ni錯体をカソードに用いた CO_2電解還元

○村田 紘基[1]、稲田 孟[1]、井口 翔之[1]、難波江 裕太[2]、大山 順也[3]、高浜 諒[4]、山内 智史[4]、小川 真南[4]、守谷 誠[4]、浪花 晋平[1]、田中 庸裕[1]、寺村 謙太郎[1]（1. 京都大学、2. 東京工業大学、3. 熊本大学、4. 静岡大学）

15:00 〜 15:15

[1M07(一般講演)] Pt上で CO_2還元中間体 COから CH_4が生成する反応のメカニズム解析

○松田 翔風[1,2]、田中 美沙[1]、梅田 実[1] （1. 長岡技術科学大学、2. 弘前大学）

15:15 〜 15:30

[1M08(一般講演)] Cu-Auナノ粒子合金による CO_2還元のメカニズム特性

○由井 悠基[1]、柳田 恵[2]、野中 敬正[3]、鳥本 司[2] （1. トヨタ自動車株式会社、2. 名古屋大学、3. 豊田中央研究所）

15:30 〜 15:45

[1M09(一般講演)] アニオン交換膜を用いた SPE電解による CO_2還元反応

○安井 優[1]、井口 翔之[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 京都大学）

15:45 〜 16:00

©公益社団法人 電気化学会

機械学習技術を活用した気相 CO_2 電解還元の高性能化のための電極材料探索

○兼古寛之，西田梨乃，ジアチンシン，福永哲也（出光興産株式会社）

Exploration of Electrode Materials Using Machine Learning Algorithms for Performance Improvement in Electrochemical Reduction of Gas-Phase CO_2

Hiroyuki Kaneko, Rino Nishida, Qingxin Jia, and Tetsuya Fukunaga (Idemitsu Kosan Co., Ltd.)

１．目的

2021 年，国連気候変動枠組条約第 26 回締約国会議（COP26）では，いわゆる 1.5℃目標の達成のため，気候変動対策の取組み強化が合意された．国内においては，2050 年のカーボンニュートラル（CN）社会実現を目指すことを宣言し，産業政策としてグリーン成長戦略を策定した．当社は，エネルギーの安定供給と共に CN 社会実現への貢献が責務と認識し，2050 年までに自社操業に伴う GHG 排出量のネットゼロを目指すことを同年公表の中期経営計画に明記し，取組みを開始している．

また，当社は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 CO_2 を回収，貯留，再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，CO_2 を化学品原料や燃料に高効率に転換可能であり，近年盛んに研究されている．一方，本技術の重要課題の 1 つに，エネルギー効率の向上すなわち過電圧低減による還元生成物の製造コスト削減が挙げられる．

当社は，拡散抵抗および内部抵抗が小さく温和な条件下で駆動可能な，高分子電解質形 CO_2 電解による CO 製造に着目し，研究開発に取り組んできた．その中で，疎水性添加材による陰極内部の過剰水抑制が過電圧低減に有効であることを見出し，昨年報告した [1,2]．一方，さらなる過電圧低減のためには，より高い疎水性と電気伝導性を両立する添加材の探索が必要であった．そこで今回，近年著しく発達した機械学習技術に基づいた添加材料の抽出と評価結果，および CO_2 電解効率への改善効果を報告する．

２．実験

種々の芳香族第 1 級アミン化合物を，ジアゾ化法 [3] によりカーボンブラック上に担持して添加材とした．既報 [4] に従って合成した Ni 単原子触媒または Ag 金属触媒粉末にアイオノマーおよび添加材を加え，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，陰極とした．陽極触媒には IrO_x を用い，同様にスラリーを Pt コート Ti またはカーボン製ガス拡散層上に塗布し，陽極とした．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．陰極に高純度 CO_2 を供給しながら電気化学特性を評価した．同時に出口ガスをガスクロマトグラフにより定量し，ファラデー効率を評価した．

３．結果および考察

オープンデータベースに記載された分子特徴量および水溶解度の報告値を用い，含窒素化合物の疎水性を予測する重回帰モデルを構築した．予測値に基づいて高疎水性第 1 級アミン化合物を抽出し，添加材原料としたところ，予測値と疎水性（相対的な水蒸気吸着量測定により評価）の間の相関係数が 0. 87 と十分な予測特性が確認された．また，一般的な疎水性指標であるオクタノール/水分配係数を用いた場合よりも，多様な化合物に対して予測精度が向上した．

得られた添加材は既存品と比較して水蒸気吸着相対量が最大で 80%低減し，その結果定電位測定における CO 生成速度は最大 40%増加した．さらに電極構造や反応条件の最適化を行った結果，電解エネルギー効率 50%以上で CO 生成部分電流密度は 600 mA cm^{-2} 以上となり，報告値の中でトップクラスの効率であると確認された．今後，耐久性向上も含めたさらなる改良に取組む．

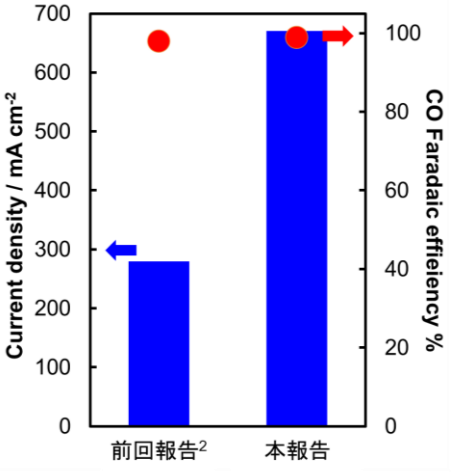


Fig. 1. 当社Ni単原子触媒によるCO_2電解特性

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（JPNP16002）の結果得られたものである．

(1) 兼古ら，電気化学会第 89 回大会, 2K09, 2022.
(2) 杉本ら，電気化学会第 89 回大会, 2K10, 2022.
(3) A. Grondein, and D. Belanger, *Fuel* **90**, 2684 (2011).
(4) P. Su *et al.*, *Small* **12**, 6083 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

14 員環構造を有する Ni 錯体をカソードに用いた CO_2 電解還元

○村田紘基[1]，稲田孟[1]，井口翔之[1]，難波江裕太[2]，大山順也[3]，高浜諒[4]，山内智史[4]，小川真南[4]，守谷誠[4]，浪花晋平[1]，田中庸裕[1]，寺村謙太郎[1]（京都大[1]，東工大[2]，熊本大[3]，静岡大[4]）

CO_2 electrolysis using Ni complex with 14-membered ring structure as a cathode
Hiroki Murata[1], Takeshi Inada[1], Shoji Iguchi[1], Yuta Nabae[2], Junya Ohyama[3], Ryo Takahama[4], Satoshi Yamauchi[4], Mana Ogawa[4], Makoto Moriya[4], Shimpei Naniwa[1], Tsunehiro Tanaka[1], Kentaro Teramura[1] (Kyoto Univ.[1], Tokyo Institute of Technology[2], Kumamoto Univ.[3], Shizuoka Univ.[4])

１．目的

CO_2 電解還元の工業化に向け，ガス拡散電極を用いて CO_2 を効率よく触媒層に供給して高い電流密度を達成できる GDE セルが検討されている．CO_2 を CO に変換するカソード触媒として Au や Ag などの貴金属が広く知られているが [1]，近年では，3d 金属に代表される非貴金属を用いる電極触媒が検討されている．一方，Ni フタロシアニンのような環状配位子構造を持つ金属錯体の CO_2 還元活性は，古くから検討されている [2]．本研究では，Ni フタロシアニンよりもコンパクトな環状構造である 14 員環型 Ni 錯体（以降, Ni−14MR と表記する）をカソード触媒として用いて GDE を作製し，Sustainion®膜を用いたアルカリ CO_2 電解における活性を評価した．

２．実験

既報に従い，14 員環配位子と Ni 前駆体から Ni−14MR を合成した [3]． GDE カソードは，カーボンペーパー（SGL Carbon, SIGRACET® GDL39BB, 1.9 cm^2）に，金属錯体，ケッチェンブラック（KB），5% Sustainion® エタノール溶液，DMF から調製した触媒インクを滴下し，413 K で乾燥させて作製した．続いて，ホットプレスにより GDE カソードを Sustainion®膜に圧着させ，膜電極接合体（MEA）を作製した．CO_2 電解還元活性は，カソード気相室，アノード液相室の 2 室からなる GDE セルの中央に MEA をセットし，ステンレスメッシュをアノードとして 2 電極法により評価した．カソード気相室に 10 mL min^{-1} の CO_2 ガスを流通させ，アノード液相室には Ar で置換した 1.0 M KOH 水溶液を循環させた．両極間電圧を 2.5 V に制御して定電圧電解を行い，カソード気相室の出口ガスに含まれる生成物を TCD-GC と FID-GC により分析した．

３．結果および考察

Fig.1 に，Ni−14MR カソードを用いた 2.5 V 定電圧電解における，電流密度と CO および H_2 生成のファラデー効率（FE_{CO}, FE_{H2}）の経時変化を示す．電解開始直後から安定した電解電流が観察され，電解開始 1 時間後には，電流密度が 35 mA cm^{-2}，CO 生成の選択性を示す FE_{CO} が 99%であった．また，CO_2 の還元生成物としては CO のみが生成した．KB のみで作製した KB カソードや，中心金属を持たない 14MR 配位子で作製した 14MR カソードの場合には，電流密度が著しく低下するとともに H_2 生成が高い選択性で進行した．つまり，Ni−14MR 錯体が高い CO_2 還元活性を有することが明らかである．また，Ni−14MR カソードの高い活性は，少なくとも 5 時間にわたって安定であり，電解開始 5 時間後においても FE_{CO} は 91%であった．

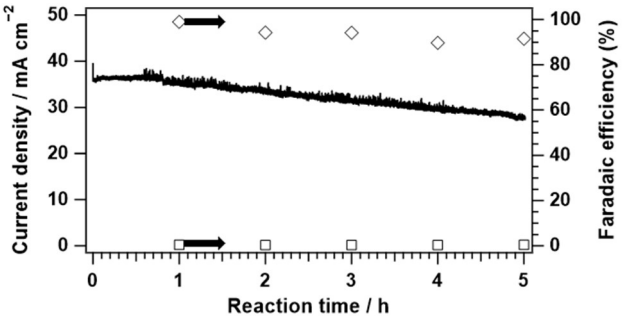


Fig.1. Current density and faradaic efficiency of CO and H_2 formation (FE_{CO}, FE_{H2}) in the CO_2 electrolysis with constant terminal voltage at 2.5 V using electrolyte membrane/Ni−14MR cathode assembly. (FE_{CO}: diamond, FE_{H2}: square, current density: solid line).

(1) Y. Hori *et al*., *Electrochim. Acta.*, **1994**, *39*, 1833
(2) K. Chen *et al*., *Adv. Funct. Mater.,* **2022**, *32*, 2111322
(3) M. Moriya *et al., J. Phys. Chem. C,* **2020,** *124***,** 20730

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt 上で CO_2 還元中間体 CO から CH_4 が生成する反応のメカニズム解析

○松田翔風 [1,2]，田中美沙 [1]，梅田実 [1]（長岡技術科学大学 [1]，弘前大学 [2]）

Mechanistic Analysis of CH_4-Generation Reaction from CO as a CO_2-Reduction Intermediate at Pt Electrocatalyst

Shofu Matsuda[1,2], Misa Tanaka[1], and Minoru Umeda[1] (Nagaoka Univ. Technol.,[1] Hirosaki Univ.[2])

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、我々は Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体（MEA）を組み込んだ固体高分子形セルを使用し、供給する CO_2 濃度を約 4 vol.%に制御することで理論電極電位近傍での CO_2 還元による選択的 CH_4 生成を達成し [1]、そのファラデー効率は59.8%にまで高効率化することに成功している [2]。一方で、課題として反応機構の解明は未だ不十分であり、特に CO_2→吸着 CO（CO_{ads}）→CH_4 の 2 段階反応における後段反応のメカニズムは明らかになっていない。この反応機構を理解することは今後の触媒開発のために重要である。そこで本検討では、Pt 上の表面吸着種の電気化学的制御とガスインジェクションを組み合わせる実験を行い、後段反応機構を解析した。

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 40℃に設定し、対極に加湿 H_2、作用極に加湿 Ar/CO 混合ガスもしくは CO_2 ガスを流量 50 cm^3 min^{-1} でそれぞれ供給した。電気化学測定としては、まず 100 ppm CO 供給下でサイクリックボルタンメトリー（CV）と同時に質量分析（in-line MS）測定を行った。次に、CO_2 供給下で電極電位を 0.1 V vs. RHE に固定し 5 min 保持することで Pt 上に CO_{ads} を形成させ、作用極ガスを Ar で 1 h 置換した後、H_2 を流量 60 cm^3 min^{-1} で 4 s インジェクションし、その際の電流と MS シグナル応答を観察した。

3．結果および考察

Fig. 1 に 100 ppm CO 供給下での CV と *m/z* 2 (for H_2)と 15 (for CH_4) の挙動を示す。卑側掃引時 0.2 V vs. RHE から還元電流とともに *m/z* 15 が検出され、0.1 V vs. RHE からは *m/z* 15 は減衰し代わりに *m/z* 2 が検出されている。この挙動は 4 vol.% CO_2 供給下の結果 [1] と一致することから、CO_2 還元中間体は CO_{ads} であることが決定的である。Fig. 2 に Pt 上に CO_{ads} を形成させた後に H_2 をインジェクションした際の電流と *m/z* 2、15 の挙動を示す。H_2 インジェクションと同時に酸化電流が流れており *m/z* 2 の挙動と同様である。これは H_2 酸化によって H^+が形成される電流であるため、H_2 インジェクションにより H^+供給に成功したことを意味している。しかし、注目すべきことに H^+（および H_2）が供給されているにもかかわらず *m/z* 15 の強度に変化は見られない。これは CH_4 が生成していないことを示しているため、CO_{ads} と H^+（および H_2）が反応する Eley-Rideal 型の機構では CH_4 は生成しないことが明らかになった。以上より、後段反応は CO_{ads} と吸着 H（H_{ads}）が反応する Langmuir-Hinshelwood 型の機構で進行する [1] ことがより確かであると考察される。

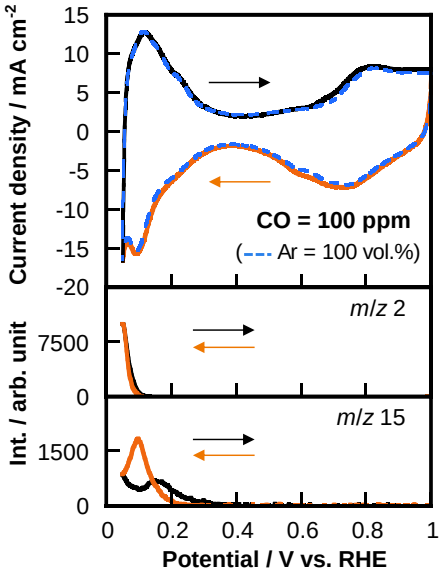


Fig. 1. CV and in-line MS intensities (*m/z* 2 and 15) under 100 ppm CO.

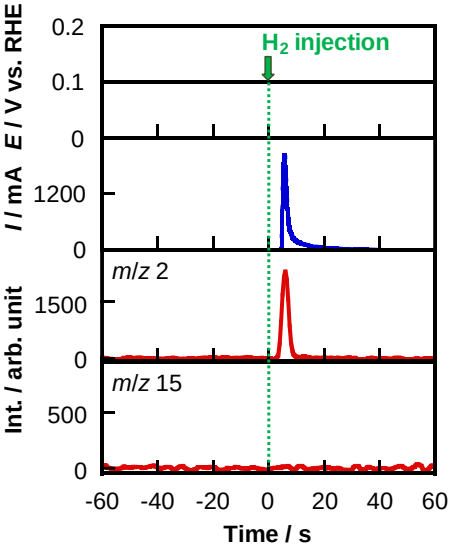


Fig. 2. Response of current and MS intensities (*m/z* 2 and 15) to H_2 injection in the presence of CO_{ads} at Pt formed by CO_2 reduction.

(1) M. Umeda, S. Matsuda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1119 (2020).
(2) S. Matsuda, M. Umeda et al., *ChemElectroChem* **9**, e202200837 (2022).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP20H00282 および JP21K14713 の助成を受けたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cu-Au ナノ粒子合金による CO_2 還元のメカニズム解明

○由井悠基[1]，柳田 恵[2]，野中敬正[3]，鳥本 司[2]（トヨタ自動車[1]，名古屋大学[2]，豊田中研[3]）

Mechanism of CO_2 reduction by Cu-Au nanoparticle alloys
Yuhki Yui,[1] Megumi Yanagida,[2] Takamasa Nonaka,[3] and Tsukasa Torimoto[2]
(Toyota Motor Corp.,[1] Nagoya Univ.,[2] Toyota Central R&D Labs., Inc.[3])

１．目的

電極触媒では、触媒粒子のサイズや粒界によって特性が異なるために触媒合成方法が重要になってくる。これまでに、CO_2 電解（CO2RR）用の電極触媒としてイオン液体／金属スパッタ法(1)によって合成した Cu-Au 合金を検討してきた。その結果、$Cu_{32}Au_{68}$ の組成比で 200mA/cm^2 の高電流密度においてもファラデー効率 74% で CO 生成できることを明らかにしてきた (2)。本検討では、*operando* XAFS、XPS、及び、SEM による測定を実施し、Cu-Au 合金の CO_2 還元メカニズム解明を行った。

２．実験

Cu-Au 合金は既報(1)と同様に作製した。得られた合金をカーボンペーパーに担持し、電極とした。CO2RR 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。反応前後の電極を XPS で分析を行った。また、CO2RR 中の Cu-Au 合金触媒の価数を明らかにするために、H 型セルの一部を改良したセル(Fig. 1)を用いて蛍光法にて *operando* XAFS 測定を実施した。

３．結果および考察

Fig. 2 に CO2RR 前後の Cu-Au 合金触媒の XPS 測定結果を示す。Fig. 2(a)から CO2RR 前に存在した Cu $2p_{3/2}$ のピークが CO2RR 後に消失していることが分かった。一方で、Fig.2(b)から Au $4f$ のピークは CO2RR 前後で変化が無いことが分かり、CO2RR により触媒表面が Au のみに再構築されていることが分かった。Fig.3 に Cu K 端の XANES スペクトルを示す。CO2RR 前の Cu K 端は吸収端の位置、及び、変曲点の位置/形状が $Cu(I)_2O$ と Cu(II)O の中間にあり、酸化状態にはあるものの価数の特定は困難であった。Au 原子の存在により Cu の酸化状態が複雑化しているものと考えている。一方で、CO2RR 中ではスペクトルが低エネルギー側へシフトし、やや還元されたことがわかる。但し、Cu 箔とは一致しておらず、酸化状態にあると考えられる。

これらの結果から、イオン液体／金属スパッタ法によって合成した Cu-Au 合金は CO2RR によって表面は Au に再構築され、表面下は僅かに酸化した状態で Cu-Au が存在しているものと考えられる。表面下に酸素が存在することで CO2RR が促進することが報告(3-4)されており、本触媒も同様のメカニズムにより優れた触媒活性を示したと考えている。

(1) T. Torimoto and *et al.*, *App. Phys. Lett.*, **89**, 243117 (2006).
(2) 由井ら、第 72 回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨 2D09 (2022).
(3) M. Fields and *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 16209 (2018).
(4) X.-Z. Wang and *et al.*, *Electrochimica.*, **403**, 139656 (2022).

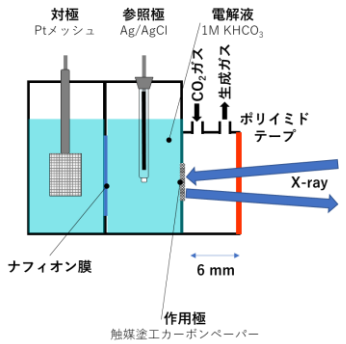


Fig. 1 A schematic image of the *operando* XAFS cell.

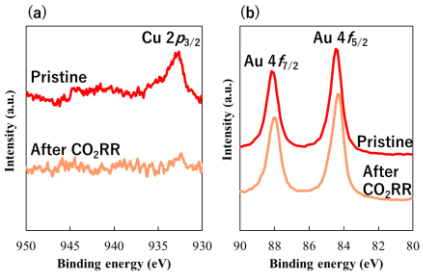


Fig. 2 (a) Cu 2*p* and (b) Au 4*f* XPS spectra of $Cu_{32}Au_{68}$.

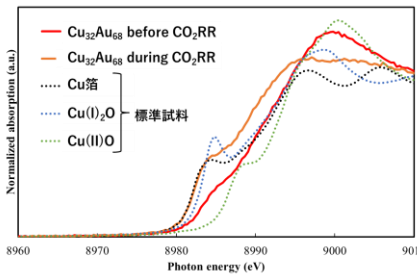


Fig. 3 Cu *K*-edge XANES spectra before and during CO2RR.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン交換膜を用いた SPE 電解による CO_2 還元反応

○安井優[1]，井口翔之[2]，山中一郎[1]（東工大[1]，京大[2]）

Electroreduction of CO_2 by the SPE electrolysis cell with anion exchange membrane

Yu Yasui,[1] Shoji Iguchi,[2] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Thechnology,[1] Kyoto univ.[2])

１．目的

炭素循環型社会の実現のため，再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO_2 を有用な化合物へと電気化学的に還元し，循環利用する手法が提案されている．我々は，硝酸コバルト，poly(4-vinylpridine)（P4VPy と略称），炭素担体から調製した前駆体を熱活性化して合成した CoN_4C_x カソード触媒が高速で CO へ還元できることを見出したが水素発生の併発が課題である[1]．

本研究では，SPE(Solid Polymer Electrolyte)電解ユニットの電解質膜にポリスチレンの側鎖にイミダゾール基を有する塩基性の Sustainion® X-37 アニオン交換膜を用いることで水素発生を抑制しながら，高速かつ高選択的に CO 合成が可能な SPE 電解系を開発し，その詳細を検討することを目的とした．

２．実験

各種金属塩 $M^{n+}X^{m-}$ と P4VPy をエタノールに溶解させ，KB 担体上に含浸担持し，仕込み比として M ： P4VPy ： KB =2 ： 40 ： 58（重量）となるようにカソード触媒前駆体を調製した．この前駆体を Ar ガス流通下，673 K まで昇温し，3 h 熱活性化することで，カソード触媒 （M-P4VPy/KB(673 K)） を調製した．アノード触媒は Ir/KB を調製して用いた．

M-P4VPy/KB(673 K)，Sustainion® XA-9，および 1-propanol の混合物を超音波照射して触媒インクを調製した．触媒インクをガス拡散電極(GDL-36BB，2 cm2) 上に塗布してカソードを作製した．これと Ir/KB アノードで Sustainion®膜を挟み込むことで SPE 電解ユニット を作製した．これを二室型隔膜式セル中央にセットし，カソード室に CO_2（1 atm，10 mL / min）を流通させ，アノード室には 0.1 M $KHCO_3$ 水溶液を満たし，Ar（1 atm）を流通させ，反応温度 298 K で定電圧電解を行った．生成物は GC で定量分析した．

３．結果および考察

各種 M-P4VPy/KB(673 K)カソードを用いて両極間電圧 2.5 V で CO_2 電解還元を実施した時の CO 生成速度 （r(CO)） とファラデー効率 （FE(CO)），および H_2 生成速度 （$r(H_2)$） とファラデー効率 (FE(H_2)) を Fig. 1 に示す．Sustainion® X-37 アニオン交換膜を用いても，Co を金属源とした Co-P4VPy/KB(673 K)カソードが，r(CO) 596 mmol h^{-1} cm^{-2} で最も大きく，FE(CO)もほぼ 100%で，高速かつ高選択的に CO2 電解還元反応が進行することがわかった．Co 以外の金属を用いた触媒の場合，r(CO)は Ni，Cu，Au が無視できない速度を示し，また FE(CO)も比較的高い値を示した．触媒調製法の工夫次第では高活性を示す可能性はあると考える．他の金属は見かけ FE(CO)が高い値を示すものはあったが r(CO)が低く，注視する必要はないと考える．

発表では，M-P4VPy/KB 触媒を調製する際の金属 M，Co-含 N 配位子/KB 触媒を調製する際の含 N 配位子が CO_2 電解還元活性に及ぼす効果について述べる．

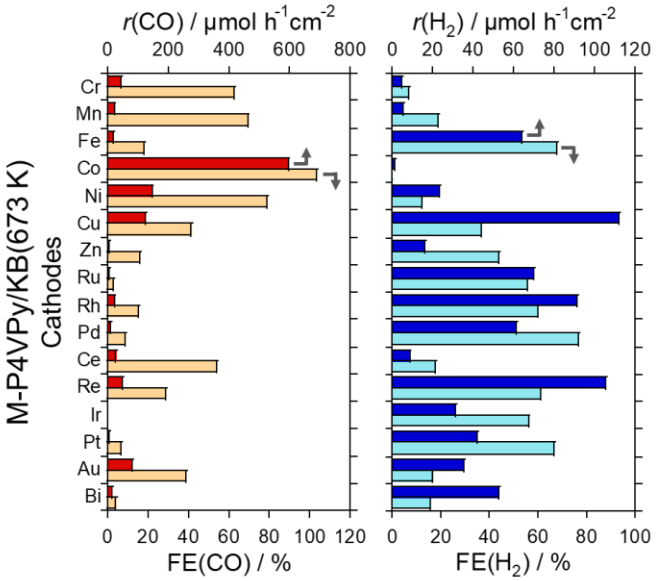


Fig. 1. Effects of metal elements of 2wt%M-P4VPy/KB(673K) electrocatalysts on reduction of CO_2 using the SPE electrolysis cell with Sustainion® XA-9.

(1) Iguchi S, Jia S, Ogishima Y, Senba Y, Ogihara H, Yamanaka I. *Energy Fuels*. **36**, 2300 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション2-1

座長:菅原 勇貴(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:15 〜 10:15 S11 (5号館542教室)

主催：電解科学技術委員会

[2M01(一般講演)] ポストアニールによる $NiCoO_x$/Ni電極からの触媒層剥離の抑制

〇轟 直人[1]、長澤 兼作[2]、円城寺 勇斗[3]、光島 重徳[2,3] （1. 東北大学大学院環境科学研究科、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理工学府）

09:15 〜 09:30

[2M02(一般講演)] 水電解アノードにおけるペロブスカイト型酸化物触媒の設計

〇髙橋 伊久磨[1]、片山 航介[1]、藤代 史[2]、大石 昌嗣[3] （1. 千葉工業大学、2. 高知大学、3. 徳島大学）

09:30 〜 09:45

[2M03(一般講演)] Irナノ粒子を担持した単層 WS_2ナノシートの水電解特性

〇北野 翔[1]、田鎖 玲子[1]、青木 芳尚[1]、幅崎 浩樹[1] （1. 北海道大学）

09:45 〜 10:00

[2M04(一般講演)] ナノレベルでエッチング処理した炭素表面への Fe-N-C触媒活性点の修飾と酸素発生反応促進

〇丸山 純[1]、丸山 翔平[1]、澁谷 節子[1]、城間 純[2] （1. 大阪産業技術研究所、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

ポストアニールによる $NiCoO_x$/Ni 電極からの触媒層剥離の抑制

○轟直人[1]，長澤兼作[2]，円城寺勇斗[3]，光島重徳[2,3]（東北大院[1]，横国大 IAS[2]，横国大院[3]）

Suppression of Catalyst Layer Detachment from $NiCoO_x$/Ni electrode by Post Annealing

○Naoto Todoroki[1], Kensaku Nagasawa[2], Hayato Enjoji[3], Shigenori Mitsushima[2,3]
(Grad. Sch. of Env. Stud. Tohoku Univ. [1], IAS, Yokohama Natl. Univ.[2], Grad. Sch. of Eng. Sci. Yokohama Natl. Univ. [3])

１．目的

アルカリ水電解用アノードとして，Ni 集電体に触媒層を塗布した電極が用いられている．グリーン水素製造の低コスト化に向け，再生可能エネルギー由来の変動電力の電解槽への直接入力が検討されているが，変動電力下では逆電流現象に起因した触媒層の剥離が容易に起こり，アノード特性が劣化することが課題となっている[1]．本研究では，Ni 板に $NiCo_2O_4$ 触媒層を形成した電極（NCO/Ni）を用い，変動電力模擬環境における触媒層剥離のメカニズムを検討した．更に，この検討結果に基づきポストアニール処理による NCO 触媒層の剥離抑制を試みた。

２．実験

Ni および Co の硝酸塩を含む前駆体溶液(50 g_{metal}/L, Ni:Co モル比=1:2)の Ni 板への塗布および 450℃の熱処理を 12 回繰り返し, NCO 触媒層を形成した. その後, 空気中 400℃で 24h のポストアニール処理を施した. 電気化学測定は 3 電極式セルを用いて N_2 脱気した 7 M KOH 溶液中で行なった．まず，コンディショニングとして 1A cm^{-2} の定電流電解を 2h 行った。その後掃引速度 1mV s^{-1} でリニアスイープボルタモグラム(LSV)を測定し，LSV から見積もった 100 mA cm^{-2} の過電圧から OER 特性を評価した．その後，既報[1]に基づき変動電力環境を模擬した 600 mA cm^{-2}, 60 s の定電流電解，0.3 V (vs. RHE), 60 s の定電位保持のサイクルを 2000 回もしくは 4000 回繰り返す加速劣化試験(ADT)を行った．また，ADT 前後の断面ミクロ構造を SEM-EDS および STEM-EDS により評価した.

３．結果および考察

Fig.1 に ADT 前後の NCO/Ni 電極の OER 過電圧を示す．ポストアニール処理を施していない as-NCO/Ni 試料は ADT2000 サイクル後に過電圧が 55 mV 上昇した．Fig.2 上部の断面 SEM 像から明らかなように，ADT 前(a)は約 1μm 厚さの NCO 触媒層が形成されているが，ADT 後(b)には触媒層のほとんどが剥離していた．更に，電極表面に残留した電解液由来の KOH((b)中矢印実線)が触媒層間や触媒層/基板間に観察された。よって， ADT の酸化還元サイクルによる触媒層の膨張/収縮，触媒層および触媒層/基板界面中に存在する空隙への電解液の侵入, 空隙中での酸素気泡発生の繰り返しにより触媒層の剥離が起こることが示唆された．一方，ポストアニール後試料(400-NCO/Ni)では電極抵抗の増大，反応表面積の減少により初期過電圧が as-NCO/Ni に対し 85mV 上昇したものの， 4000 サイクル後には ADT 後 as-NCO/Ni に対し 30mV 程度低い値となった．Fig.2 下部に 400-NCO/Ni の断面 SEM 像を示す．ADT 前後(c, d)で触媒層の厚さはほぼ同等であった．400-NCO/Ni では NCO 触媒層と Ni 基板の界面に 200-300nm の緻密な中間層((c)中破線領域)が形成されており，STEM-EDS の結果から Co ドープ NiO を主体とすることが確認された．以上より，ポストアニール処理により触媒層中の空隙の消失や触媒層/基板界面を安定化する中間層の生成により触媒層剥離が抑制されたと考えられる．

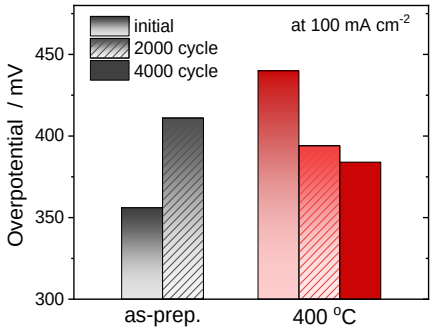


Fig.1 OER overpotential of as- and 400-NCO/Ni electrodes

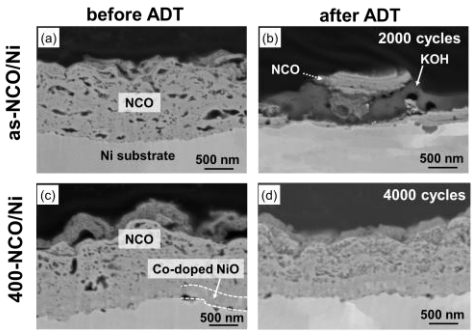


Fig.2 Cross-sectional SEM images of as- and 400-NCO/Ni electrodes before and after ADT

参考文献

(1) X. A. Haleem et al., *Electrochemistry*, 2021, 89, 186.

謝辞：本研究の一部はトヨタモビリティ基金「水素社会実現に向けた共同研究プログラム」および科研費基盤研究(B)の支援により実施されました．関係各位に感謝申し上げます.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解アノードにおけるペロブスカイト型酸化物触媒の設計

○髙橋 伊久磨[1]，片山 航介[1]，藤代 史[2]，大石 昌嗣[3]（千葉工業大学[1]，高知大学[2]，徳島大学[3]）

Anode Catalyst Design of Perovskite Type Oxides for Water Splitting

Ikuma Takahashi,[1] Kosuke Katayama,[1] Fumito Fujishiro[2] and Masatsugu Oishi[3]
(Chiba Institute of Techinology,[1] Kochi Univ.,[2] Tokushima Univ.[3])

1．目的

アルカリ水電解は、グリーン水素製造に欠かせない技術である。このアルカリ水電解の効率向上に向けては、酸素発生 (OER) 触媒の高活性化が課題の一つであり、我々はペロブスカイト型酸化物触媒の開発を進めている。これまでにペロブスカイト型の $Ba_{(1-x)}Sr_xCo_yFe_{(1-y)}O_{3-\delta}$ 触媒などは高活性触媒の一つとして注目され、物性パラメータと OER 活性の関係については多くの研究がなされているが、依然として高活性メカニズム、高活性触媒の設計指針は明らかではない[1,2]。そこで本研究では、低コスト化が期待できる鉄を構成材料に用いたペロブスカイト型の $Ba_{(1-x)}Sr_xFe_{(1-y)}In_yO_{3-\delta}$ (BSFI) において、立方晶の結晶構造を変化させることなく、OER 活性に関係すると考えられる物性パラメータ（Fe 価数、酸素量、活性サイト数、電気伝導性）を変化させたサンプルを作製して OER 活性評価を行ない、高活性となる反応メカニズム、および触媒設計指針について検討した。

2．実験

本研究で用いた BSFI は、Ba と Sr は炭酸塩、Fe と In は硝酸塩を出発原料とし、Pechini 法で作製した。Fe の価数、酸素量を変化させるために、Ba:Sr = 2:8、Fe:In = 9:1 で固定し、空気中と窒素中で焼成した粉末をそれぞれ BSFI2891-A、BSFI2891-N とした。作製した粉末の物性分析には、X 線回折 (XRD) による結晶構造パラメータの取得、ヨードメトリーによる Fe 価数と酸素量の分析を行なった。OER 活性は、作用極には作製した BSFI 粉末と導電助剤の混合電極、対極には Pt 電極、参照極には Hg/HgO 電極、電解液には 1.0 M KOH 水溶液を用い、回転ディスク電極により作用極を 1600 rpm に回転させながらリニアスイープボルタンメトリー (LSV) により評価した。

3．結果および考察

作製した粉末は、XRD の結果から単相で立方晶を取ることを確認した。また、ヨードメトリーから得られた 2 つの触媒における Fe 価数と酸素量を Table 1 に示す。BSFI2891-A と BSFI2891-N を比較すると、焼成中の酸素濃度の上昇により酸素量の増加とそれに伴った Fe 価数の上昇が見られた。次に、これらサンプルの OER 活性について比較した LSV の測定結果を Fig. 1 に示す。BSFI2891-A は、BSFI2891-N と比較して高活性となった。同じ結晶構造、同組成を持つ BSFI においては、高い Fe 価数、少ない酸素欠陥量が OER に対して高活性といえる。

本発表では、立方晶ペロブスカイト型酸化物の BSFI において、Fe 価数、酸素量、活性サイト数に対応する Fe 量、および電気伝導度に関係する Ba/Sr 比を詳細に変化させた触媒の OER 活性評価結果から、高活性となる OER メカニズム、および触媒設計について議論する。

Table 1 Fe valence and oxygen composition of BSFI2891-A and BSFI2891-N.

Sample	Fe valence	Oxygen composition
BSFI2891-A	3.63	2.79
BSFI2891-N	2.97	2.49

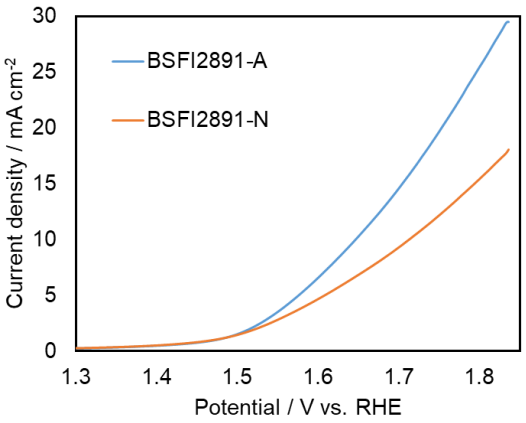


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of BSFI2891-A and BSFI2891-N for OER activity evaluation.

(1) Bae-Jung Kim et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 5231−5240 (2019).
(2) X. Cheng et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 13130–13137 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ir ナノ粒子を担持した単層 WS_2 ナノシートの水電解特性

○北野翔，田鎖玲子，青木 芳尚，幅崎 浩樹 (北海道大学)

Catalytic performances of Ir-nanoparticles-loaded WS_2 monolayer nanosheets for water electrolysis
Sho Kitano, Reiko Tagusari, Yoshitaka Aoki and Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

１．目的

持続可能な社会の確立に向けて，再生可能エネルギー由来の電力を用いた水電解による水素製造が注目されている．これまで様々な電極触媒が報告されてきたが，それらの多くは酸性またはアルカリ性条件において，水素発生反応(HER)か酸素発生反応(OER)のいずれかにのみ適用されてきた．実用性の観点からは，あらゆる pH の電解質に利用でき，HER，OER の両方に適用できる電極触媒を開発することが望ましい．異なる材料を複合した触媒の接合界面においては，単一の材料のみでは見られない新たな機能性を発現することが知られていることから，我々は Ir と WS_2 に着目した．Ir は，HER，OER の両反応において高い活性を示し，WS_2 は酸性，アルカリ性条件において安定な良導電性の材料である．本研究では，単層 WS_2 ナノシートに金属 Ir ナノ粒子を複合し，pH ユニバーサルな電極触媒材料を開発すると共に，接合界面が材料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

既報に従って，WS_2 をワンポット加熱法により合成した [1]．Ir ナノ粒子は，$IrCl_3 \cdot 3H_2O$ をエチレングリコール/H_2O 混合溶媒中において，140℃ で液相還元することにより分散液の状態で合成した．得られた WS_2 粉末をアセチルアセトンに分散させて Ir ナノ粒子分散液と混合した後，純水を加えることで Ir ナノ粒子と WS_2 を複合した触媒を合成した（Ir/WS_2）．また，比較のために同様の手法にて Ir ナノ粒子を市販のグラフェンと複合した触媒（Ir/G）を合成した．試料をグラッシーカーボン回転電極上に塗布，乾燥させて作用電極とし，Ar 飽和の 1.0 mol dm^{-3} KOH，1.0 mol dm^{-3} リン酸緩衝水溶液および 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液を用いて酸素発生反応（OER）および水素発生反応（HER）を行った．参照電極には Hg/HgO 電極および Ag/AgCl 電極，対極には Pt 線を用いた．

３．結果および考察

合成した WS_2 を XRD により評価したところ，六方晶構造のパターンを示したが，シートの積層面に由来する(002)面の回折ピークは見られなかった．TEM および STEM 観察より，WS_2 は幅 10 nm 程度の単層状態のシート形状であり，Ir ナノ粒子は粒径 1.2 nm 程度であることがわかった．また，Ir/WS_2 複合触媒では，単層 WS_2 上に Ir ナノ粒子が高分散に担持されていることがわかった．Ir-L_3 端の XANES 測定から，Ir/WS_2 と Ir/G はいずれも金属 Ir と IrO_2 の中間のスペクトルを示し，0 価よりも若干酸化的な電子状態であることがわかった．また，EXAFS の結果から，Ir ナノ粒子と WS_2 の接合界面で Ir-S 結合が生じていることがわかった．合成した触媒を用いてリニアスイープボルタメトリーによる HER と OER 活性評価を行ったところ，Ir/WS_2 は Ir/G, WS_2 単独よりも高い活性を示し, 酸性, 中性条件でも同様の傾向が見られた（Fig. 1）．また，Ir/WS_2 は水分子の O-H 結合の解離を伴う中性・アルカリ性条件下での HER において，白金に匹敵する高い活性を示した．近年の研究において，金属－硫黄結合を有する触媒が O-H 結合の解離を促進することが報告されたことから [2]，本触媒においても Ir と WS_2 の界面で水の解離が促進されていることが示唆された．以上より，Ir/WS_2 は酸性，中性，アルカリ性の HER および OER に優れた触媒性能を示すことが明らかとなった．

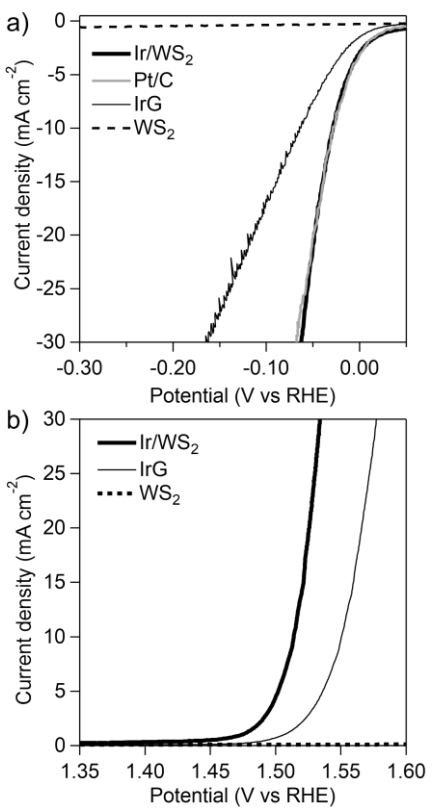


Fig. 1 IR-corrected polarization curves of Ir/WS_2, WS_2, Pt/C and Ir/G in 1 M KOH for (a) HER and (b)OER.

(1) Y. Pang *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1905540 (2019).
(2) J. Staszak-Jirkovský *et al. Nat. Mater.* **15**, 197 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナノレベルでエッチング処理した炭素表面への Fe-N-C 触媒活性点の修飾と酸素発生反応促進

○丸山 純[1]，丸山 翔平[1]，澁谷 節子[1]，城間 純[2]（阪技術研[1]，産総研[2]）

Modification of Nano-etched Carbon Surface with Fe-N-C Catalytic Active Site and Enhancement of Oxygen Evolution Reaction

Jun Maruyama,[1] Shohei Maruyama,[1] Setsuko Shibuya,[1] and Zyun Siroma[2] (ORIST,[1] AIST[2])

１．目的

酸素発生反応(OER)は，電気-化学エネルギー変換の多くに関わる重要な反応であるが，いまだに不明な点が多く，幅広い研究が求められている．最近我々は，ステップエッジを多量に有する鉄・窒素含有炭素触媒(Fe-N-C 触媒)が低過電圧で酸素発生することを見出した[1]．しかしステップエッジサイズはマイクロメートルオーダーであり，さらなる高活性化のためには，より微細な表面構造形成が必要である．本研究では、ナノレベルでの炭素表面エッチング処理法を適用した上で，Fe-N-C 触媒活性点の修飾を行った．

２．実験

Fe_3O_4 ナノ粒子(NP)分散液を高配向性熱分解黒鉛(HOPG)基底面上に滴下して乾燥後，Ar 中 750 °C で熱処理，酸洗浄して表面のナノレベルでのエッチング処理を行った[2]．HOPG に代えて多層カーボンナノチューブ(MWCNT)製多孔質基材に Fe_3O_4 NP 分散液を含浸，乾燥後、同様に熱処理，酸洗浄して，MWCNT 表面のナノエッチング処理を行った．鉄フタロシアニン(FePc)の昇華，析出，熱分解により FePc 由来炭素薄膜を被覆し，酸洗浄して Fe-N-C 触媒活性点を表面修飾した．比較のためナノエッチングなしで FePc 由来炭素薄膜被覆を行った試料も作製した．0.1 M KOH 電解液中における OER を調べた．

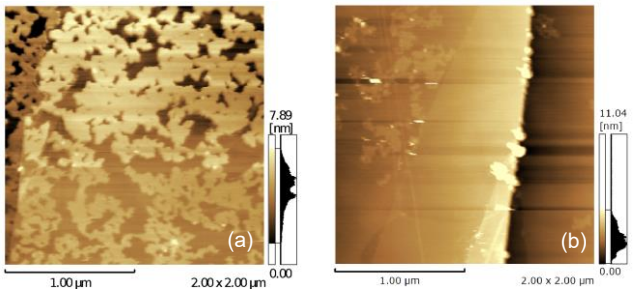


Fig. 1 AFM images of Fe-N-C modified surface on (a) nano-etched and (b) pristine HOPG.

３．結果および考察

ナノエッチング処理前後の HOPG に FePc 由来炭素薄膜被覆した試料の原子間力顕微鏡(AFM)像を Fig. 1 に示す．処理前の HOPG に被覆すると，HOPG の劈開によるステップ以外はほぼ平滑な表面となったのに対し，処理後に被覆した場合，ステップエッジがナノレベルで複雑に入り組んだ表面構造が観察された．これらを電極として OER 電流を測定した結果を Fig. 2 に示す．ナノエッチング処理した表面へ Fe-N-C 触媒活性点を表面修飾することにより，処理せずに修飾した場合と比較して OER 反応が促進されることが分かった．

ナノレベルでの表面処理が可能であり，OER 促進効果を有することが明らかとなったため，直径が 10-40 nm の MWCNT に同様な処理を行ったところ，ナノ構造が形成され(Fig. 3)，また，OER 活性を調べたところ，ナノレベルエッチング処理による活性向上が確認された．

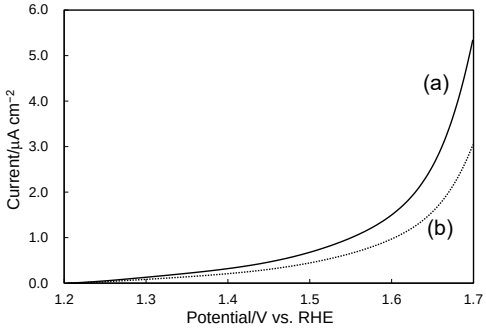


Fig. 2 Current–voltage curves for oxygen evolution at Fe-N-C modified surface on (a) nano-etched and (b) pristine HOPG.

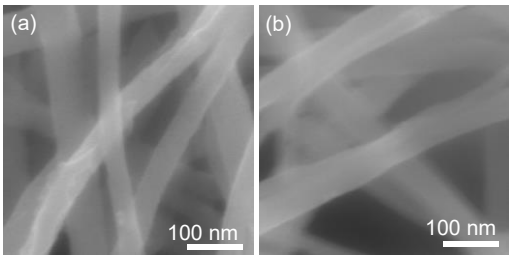


Fig. 3 FESEM images of Fe-N-C modified surface on (a) nano-etched and (b) pristine MWCNT.

謝辞　本研究は JST SICORP (JPMJSC2103)，EU Horizon 2020 (ID: 101022738)に基づく日-EU 共同研究において実施された．

(1) J. Maruyama, S. Maruyama, T. Fukuhara, Y. Takao, and K. Miyazaki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 4117 (2019).
(2) J. Maruyama, S. Maruyama, S. Shibuya, and Z. Siroma, *J. Phys. Chem. C* https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c08303

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション2-2

座長:轟 直人(東北大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 12:00 S11 (5号館542教室)

主催：電解科学技術委員会

[2M05(一般講演)] 鉄近傍の原子配置に基づく鉄系リン酸化物型酸素発生反応用触媒の設計開発

○菅原 勇貴[1]、鎌田 慶吾[1]、松田 蒼依[1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学）

10:30 〜 10:45

[2M06(一般講演)] 加圧酸素と水の SPE電解による純過酸化水素水の高濃度合成

○小島 湧平[1]、井口 翔之[2]、山中 一郎[1] （1. 東京工業大学、2. 京都大学）

10:45 〜 11:00

[2M07(一般講演)] Ti繊維に被覆した RuO_2ナノ粒子電極触媒による酸素発生反応

○別府 孝介[1]、天野 史章[1] （1. 東京都立大学）

11:00 〜 11:15

[2M08(一般講演)] スパッタ法で作製した Ir電極への Hg-UPD/電析挙動の観察

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

11:15 〜 11:30

[2M09(一般講演)] PEM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]、秋田 知樹[1]、安田 和明[1] （1. 産業技術総合研究所）

11:30 〜 11:45

[2M10(一般講演)] 酸化イリジウム電析反応に及ぼす電析液組成の影響

長谷 海士[1]、高橋 知亮[1]、小島 一輝[1]、○今林 慎一郎[1] （1. 芝浦工業大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

鉄近傍の原子配置に基づく鉄系リン酸化物型酸素発生反応用触媒の設計開発

○菅原勇貴[1]，鎌田慶吾[1]，松田蒼依[1]，山口猛央[1]（東京工業大学[1]）

Development of Iron-based Phosphates for Oxygen Evolution Reaction Electrocatalysis based on Iron Atomic Configurations

Yuuki Sugawara,[1] Keigo Kamata,[1] Aoi Matsuda,[1] and Takeo Yamaguchi[1] (Tokyo Tech[1])

1．目的

持続可能な水素社会実現のための水素製造技術として水電解に注目が集まっている．水電解技術の高効率化のためには安価で高活性な電極触媒が求められる．最近我々は，安価な鉄を含む複合酸化物触媒の結晶構造とアノードの酸素発生反応 (OER) 活性との関係を調査し，構造内の Fe–O 結合長が短いほど OER 活性が向上するという未知の法則を発見した [1,2]．さらに我々は，鉄の原子配置の制御により，Fe–Fe 原子間距離が支配的な反応メカニズムを有する $CaFe_2O_4$ を開発した．$CaFe_2O_4$ は Fe–O 結合長に依らず活性が飛躍的に向上し，既報の鉄系複合酸化物の中で最高の活性を発揮した [3]．しかし，鉄系酸化物でこれ以上の大幅な活性上昇は困難だと推察される．よって触媒のさらなる高性能化のためには，別の化合物群の探索が必要である．

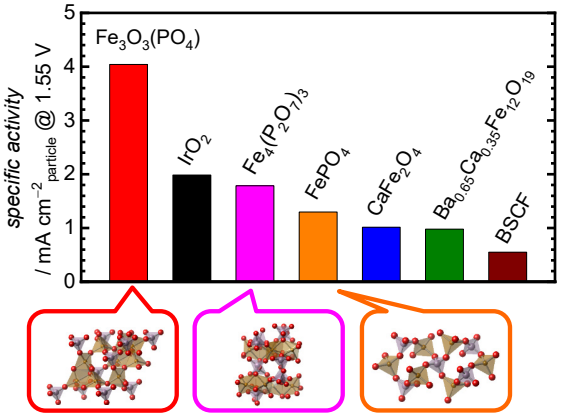


Fig. 1. Comparison of OER activities for the Fe-based phosphate electrodes and their crystal structures.

そこで我々は金属リン酸化物に着目した．既報でコバルトから成るリン酸化物触媒が OER に対し優れた活性を有することが示されている [4]．しかし，OER 触媒として鉄系リン酸化物の報告はほとんどない．よって本研究では，鉄系リン酸化物の OER 触媒としての可能性を示すため，構造が異なる 3 種類の鉄系リン酸化物，$FePO_4$，$Fe_3O_3(PO_4)$，$Fe_4(P_2O_7)_3$ の OER 活性を調査し、既報の触媒と性能を比較する．またこれら材料の OER 中の活性種について分析し，水電解の電極用材料としての鉄系リン酸化物の挙動を明らかにする．

2．実験

ゾルゲル法で上述の鉄系リン酸化物を合成し [5]，それらの 1 M KOH での OER 活性を回転ディスク電極で評価した．OER 測定後に電極上の触媒粒子の元素組成と構造を STEM-EDX，TEM，Raman 分光にて分析した．

3．結果および考察

材料それぞれの電極で1 M KOH 中での OER 表面比活性を評価したところ，Fig. 1のように既往の鉄系酸化物触媒で最高レベルの性能を有する $CaFe_2O_4$，$Ba_{0.65}Ca_{0.35}Fe_{12}O_{19}$，および卑金属酸化物触媒のベンチマークである $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF)と比べより優れた活性を示した．特に $Fe_3O_3(PO_4)$は，貴金属触媒である酸化イリジウム (IrO_2) を超え、さらに既報の結晶粒子型の卑金属 OER 触媒の中で最高の活性を示した．

OER 測定後の電極上に残った触媒粒子を STEM-EDX で分析したところ，測定中に粒子からリンが溶出していることが観察された．また TEM および Raman 測定により，OER 測定中に電極上の触媒粒子は鉄の酸化物または酸水酸化物に電気化学的に変化したことが判明した．つまり，上述の 3 種の鉄系リン酸化物はそれ自体が活性な触媒ではなく、真の活性種は別の化合物であることが示された．電気化学的に生成した真の活性種および触媒反応の詳しいメカニズムについては未だに不明であるが，リン酸化物からリンの溶出を経て電気化学的に活性種を生成させたことが高い触媒性能の要因であると推察される．以上のように，鉄系リン酸化物は安価，合成容易，そして触媒前駆体として高性能という多くの利点を有しており，水素製造のための水電解技術への応用が期待される [6]．

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)の委託業務(JPNP14021)の結果得られたものです．また JSPS 科研費，JST PRESTO/CREST の助成で実施されました．さらに東京工業大学相原健司博士の有益な助言に感謝致します．

(1) Y. Sugawara et al., *ChemElectroChem*, **8**, 4466 (2021); (2) Y. Sugawara et al., *ChemElectroChem*, **9**, e202101679 (2022); (3) Y. Sugawara et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 3057 (2021); (4) Y. Kim et al., *Nat. Commun.*, **6**, 8253 (2015); (5) A. Matsuda et al., *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 6987 (2021); (6) Y. Sugawara et al., submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

加圧酸素と水の SPE 電解による純過酸化水素の高濃度合成

○小島 湧平[1]，井口 翔之[2]，山中 一郎[1]（東京工業大学[1]，京都大学[2]）

Synthesis of high concentrated pure H_2O_2 aq. solutions by the SPE electrolysis of water and oxygen under pressure conditions

Yuhei Kojima,[1] Shoji Iguchi,[2] and Ichiro Yamanaka[1] (Tokyo Institute of Technology,[1] Kyoto University[2])

１．目的

化学工業の基幹物質である H_2O_2 は約 70 年間アントラキノン法により大規模合成が行われている．しかし，本法は多段階反応で環境負荷が大きいため，効率的な H_2O_2 直接合成法の開発が切望されている．我々は H 型セルと固体高分子電解質膜 (SPE) として Nafion 膜を用いた水と酸素の SPE 電解により高濃度の純 H_2O_2 水の直接合成法を開発している [1,2]．電圧を印加することによりアノードで水が酸化されて酸素が発生し，Co-N_2-C_x カソードでは酸素が還元されて H_2O_2 が生成する ($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$，$E^0 = 0.70$ V)．回転リングディスク電極を用いた解析から Co-N_2-C_x 上で H_2O_2 が選択率 100%で生成していた [3]．しかし，生成した H_2O_2 がカソードから排出される際に逐次還元が進行し ($2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$，$E^0 = 1.78$ V)，最終的な選択率が約 50%に低下することが課題である．本研究ではオートクレーブを用い，加圧酸素下で H_2O_2 電解合成を行うことで逐次還元を抑制し，高濃度の純 H_2O_2 水が合成できることを見出した．

２．実験

カソード触媒は Co 基準で 0.05 wt%の 5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine Cobalt (II) (CoTPP) をケッチェンブラック (KB) に含浸担持し，Ar 流通下，1023 K で 2 時間熱活性化することで調製した．カソードは CoTPP/KB (1023 K) 触媒，Nafion 分散液，2-propanol から調製した触媒インクを 2 cm^2 のガス拡散電極 (GDL-28BC) に塗布し，減圧乾燥により溶媒を除去して作製した．アノードはチタン金網 (Ti-mesh，100 mesh) に $IrCl_4$，1-propanol と H_2O の均一な混合溶液を塗布し，773 K の電気管状炉で空気焼成することで作製した．これらカソードとアノードで Nafion117 膜を挟み，413 K，49 MPa で 10 分間ホットプレスして SPE 電解ユニット (0.05 wt% CoTPP/KB (1023 K) /GDL カソード｜Nafion117｜IrOx/Ti-mesh アノード) を作製した．アクリル板，テフロン板，シリコン板からなる電解セルに電解ユニットを取り付け，カプトン被覆導線付きのオートクレーブ内に設置した．目的圧力になるまで純酸素を導入し，オートクレーブを 278 K まで冷却した．両極間電圧 2.0 V で 2 時間定電圧電解を行い，生成した H_2O_2 は化学滴定により定量した．

３．結果および考察

Figure 1 に SPE 電解ユニットを用いて酸素分圧 11 atm，反応温度 278 K，両極間電圧 2.0 V で定電圧電解を実施した結果と酸素分圧 1 atm, 反応温度 278 K, カソード電位−0.1 V (SHE) で定電位電解を実施した結果を示した．加圧酸素 11 atm では酸素分圧 1 atm と比較して，電流効率 (FE) が 53 %から 74%と大きく増加した．加えて，H_2O_2 生成速度(r (H_2O_2)) は 2.9 倍，H_2O_2 濃度 (Conc.) は 1.3 倍，還元電流密度 (j) は 2.1 倍に増加した．

酸素を加圧することでカソード上の酸素活量が増加し，H_2O_2 の逐次還元活性点が酸素で被覆されたのが原因ではないかと考えた．

発表では酸素加圧下における H_2O_2 電解合成の詳細と Co-N_2-C_x カソード上の酸素還元機構について述べる．

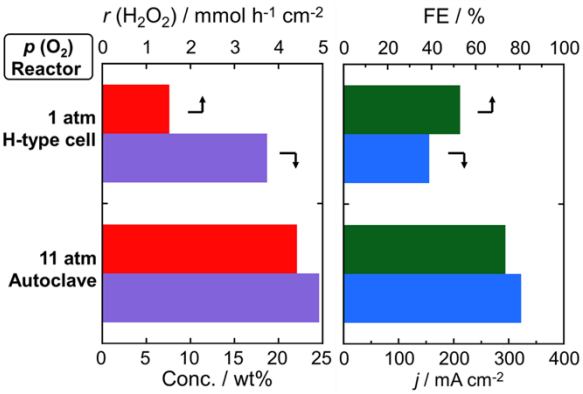


Figure 1. SPE-electrosynthesis of water and O_2 in 1atm and under 11 atm. T : 278 K, p (O_2) : 1 or 11 atm, Cathode potential : −0.1 V (SHE) or term. voltage : 2.0 V (p (O_2) : 11 atm).

(1) I. Yamanaka, T. Murayama, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1900 (2008).
(2) T. Murayama, I. Yamanaka, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 5792 (2011).
(3) T. Iwasaki, Y. Masuda, H. Ogihira, I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, **9**, 236 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ti 繊維に被覆した RuO_2 ナノ粒子電極触媒による酸素発生反応

○別府 孝介，天野 史章（東京都立大学）

Oxygen evolution reaction over RuO_2 nano particle electrocatalyst coated on Ti felt

Kosuke Beppu and Fumiaki Amano (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

水電解の高効率化を指向し，高活性な酸素発生反応（OER）触媒が求められている．プロトン交換膜形水電解への応用を目指す際，触媒は強酸性および強酸化条件にさらされるため高い耐久性も求められる．RuO_2 は酸性条件下においても高い OER 活性を示すが，IrO_2 と比べて耐久性が低い．RuO_2 の活性向上手段の一つとして粒子サイズ効果が報告されているが(1)，耐久性に関する効果については明らかとなっていない．また，我々は電極基材として 3 次元多孔質構造を有する Ti 繊維不織布に着目しており，Ti 繊維に被覆した IrO_2–Ta_2O_5 触媒が Ti 板上に被覆した時と比較して高い耐久性を有することを見出している(2)．そこで本研究では RuO_2 を Ti 繊維基材に被覆させ，耐久性と構造・粒子径との相関について検討を行った．

２．実験

$RuCl_3 \cdot nH_2O$ を 2-プロパノール，イオン交換水に溶かし，ポリエチレングリコール（PEG，平均分子量 15000–20000）を加えることで RuO_2 触媒の前駆体溶液を作製した．ドロップキャスト法により触媒前駆体溶液を Ti 繊維不織布に塗布して乾燥させる工程を 3 回繰り返した後，種々の温度で焼成したものを触媒電極とした．以下，焼成温度を x °C とし，RuO_2/Ti felt(x)と示す．電極触媒の耐久性は 50 mA/cm^2 の定電流における電位の時間変化で評価した．また，耐久性の指標として反応中に溶出した Ru 原子に対する生成した O_2 分子の割合（S-number）を用いた．

３．結果および考察

Fig.1 に作製した各電極触媒のラマンスペクトルを示す．全ての試料において RuO_2 由来の振動モードが観測された．RuO_2/Ti felt(250)ではスペクトルのピーク強度が弱いことに加え，STEM 像より取得した FFT 図形がハローパターンを示したことから，結晶化はしておらずアモルファスであった．RuO_2/Ti felt(250)の平均粒子径は 1.1 nm であった．一方で焼成温度が 300°C 以上の試料は結晶化し，その結晶化度が徐々に進行していることが認められた．平均粒子径も，焼成温度と共に大きくなった．

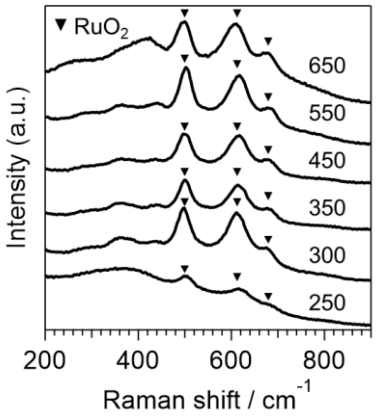


Fig. 1 Raman spectra of RuO_2/Ti felt(x). The index number indicates the calcination temperature, x °C.

硫酸水溶液（pH = 1.0）中において OER 活性を評価したところ，高い電気化学活性表面積（ECSA）を有する RuO_2/Ti felt(250)が最も高活性であり，焼成温度の上昇と共に活性が低下した．Fig.2 に耐久性試験の粒子径依存性を示す．Ru 溶出量より得られた S-number は平均粒子径 5.6 nm の RuO_2/Ti felt(350)を頂点とした山型の序列を示した．高活性であったアモルファス構造の RuO_2/Ti felt(250)は耐久性が極めて低かった．結晶化度の増加ともに耐久性が向上する一方，粒子径の増大によって耐久性が低下した．ECSA が低く元来の OER 活性が低い粗大な RuO_2 では，定電流での耐久性試験において過電圧が高くなるため，RuO_2 の酸化溶出が起こりやすくなった可能性がある．

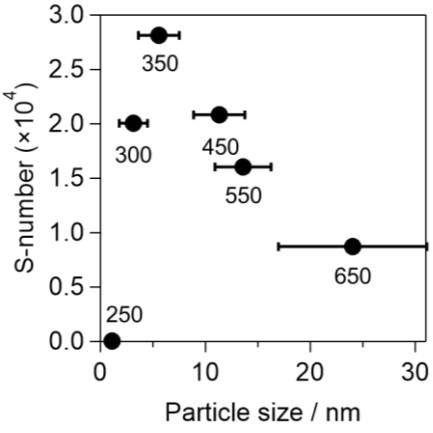


Fig. 2 Effect of particle size of RuO_2/Ti felt(x) on S-number.

RuO_2/Ti felt(350)と基材を Ti 板とした触媒を比較すると，活性・耐久性ともに Ti 板を基材としたときよりも高かった．Ti 繊維基材では，高い ECSA と高い結晶化度を両立した RuO_2 ナノ結晶を形成することができ，OER 活性と耐久性が向上したと考えられる．

(1) K. Kawaguchi, S. Kimura, and M. Morimitsu, *Electrocatalysis.* **11**, 505 (2020).
(2) F. Amano, Y. Furusho, S. Yamazoe and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. C,*. **126**, 1817 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

スパッタ法で作製した Ir 電極への Hg-UPD/電析挙動の観察

○永井つかさ，城間　純，秋田　知樹，五百蔵　勉（産総研）

Observation of Electrochemical Behavior of Hg^{2+} on Ir-QCM Electrode Prepared by Sputtering Method

Tsukasa Nagai, Zyun Siroma, Tomoki Akita, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

IrOx 触媒の活性・耐久性を評価するために、触媒の電気化学的表面積（ECSA）の算出法の開発が必要である。水銀のアンダーポテンシャル析出（Hg-UPD）による ECSA 評価は Ir[1]と IrOx[2]の両方を直接定量できると報告されているが、拡散種の存在や電位が報告によって異なるといった課題があり、再現よく評価することが難しい。これまでに我々は、電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）法を用いて Hg^{2+}含有溶液中での Ir 電極の電気化学的挙動を観察してきた[3]。しかし、Ir 蒸着膜の耐久性・密着性が不十分なため Hg 吸着量や Hg-UPD の電荷量に関する定量的な議論を行うことが困難であった。本研究ではスパッタ法で Ir 電極を作製し、その電気化学的挙動を評価した。

２．実験

白金をスパッタした水晶振動子（基本振動数 8.9 MHz、幾何面積 0.196 cm^2）の片面に Ir をスパッタすることで Ir-QCM 電極を作製した。対極には白金線、参照極には RHE を用いた。電解液（0.05 M H_2SO_4）に濃度が 0.2-1 mM となるように $Hg(NO_3)_2$ を加えた。電解液には Ar を導入し、測定は室温で行った。Ir-QCM の質量変化（Δm）は、共振周波数変化（ΔF）から Sauerbrey の式（1）によって算出した。

$$\Delta F = -(2F_0^2 / A(\mu\cdot\rho)^{1/2})\,\Delta m \quad (F_0\text{:基本振動数、A:電極面積、}\rho\text{:水晶の密度、}\mu\text{:水晶のせん断応力})\ (1)$$

３．結果および考察

Ir-QCM の 0.05 M H_2SO_4 中における CV 測定の結果、Ir-QCM は Ir 金属と同様の水素吸着波を示し、Pt 上に Ir が被覆されていることを確認した。また、水素吸着量から算出した電極面積は、0.892 cm^2（R.F. 4.6）であった。

図 1 に Hg^{2+}含有 H_2SO_4 中での CV と共振周波数の変化を示す。Hg^{2+}含有溶液中で卑な方向に掃引すると 0.95 V 付近（A）と 0.7 V 付近（B）において電流値が増加し、それぞれに対応する共振周波数の減少（質量の増加）が確認された。また、貴な方向に掃引すると共振周波数は元の値に戻り可逆的であった。この挙動は既報[3]とよく一致しており、B と B'は電析、A と A'は Hg-UPD に帰属される。

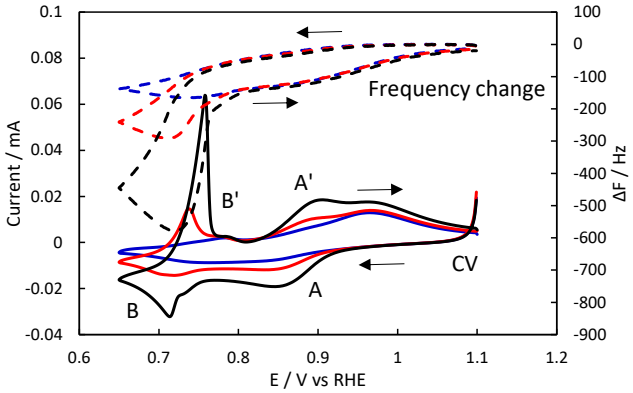


Figure 1 Typical results of EQCM measurement of Ir-QCM in Hg^{2+} containing 0.05 M H_2SO_4 ($Hg(NO_3)_2$ concentration: 0.2 mM (blue), 0.5 mM (red), 1mM (black)).

A および A'における電流値は、Hg(I)/Hg(II)の酸化還元反応が同時に起こるため Hg^{2+}濃度とともに増加したが、共振周波数変化は濃度に寄らず同程度であった。ただし、A では UPD ピークの終点が不明瞭なまま電析が始まり、UPD と電析の境界（0.75-0.7V）における共振周波数が溶液中の Hg 濃度に依存することから、UPD 析出の終点となる電位を定義することが困難であった。一方、A'では 0.8-1.1V における明確な電流ピークが確認され、かつ、この領域での共振周波数変化から算出したΔ*m* は水素吸着量から推定される吸着量（153ng）とよく一致した。Hg(I)の影響が最も少ない 0.2 mM Hg^{2+}含有溶液中での A'の電荷量から算出した電極の活性面積は 1.14 cm^2 で、H-UPD の値と比較的近い値であった。以上の結果から、Ir 上での Hg 析出に関して定量的に確認し、特にアノーディックスキャンでの UPD ピークが有用であることが示唆された。

(1) S.P. Kounaves, J. Buffle, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2495 (1986).
(2) S.M. Alia, K.E. Hurst, S.S. Kocha, B.S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.* 163, F3051 (2016).
(3) T.Nagai, Z. Siroma, T. Akita, T. Ioroi, *Electroanalysis*, 34, 1381 (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）の委託業務（JPNP14021）の結果得られたものです。関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEM 水電解セルの劣化解析

○五百蔵　勉，永井　つかさ，城間　純，秋田　知樹，安田　和明（産業技術総合研究所）

Degradation analysis of PEM water electrolyzer

Tsutomu Ioroi, Tsukasa Nagai, Zyun Siroma, Tomoki Akita and Kazuaki Yasuda (AIST)

１．目的

PEM 水電解セルの開発を加速するため、10 年間の劣化を 1 ヶ月程度で再現できる加速劣化試験法が求められている [1]．加速劣化試験法の検討においては、劣化要因やメカニズムの理解が重要である．MEA の劣化は触媒（酸化イリジウム、白金）および電解質材料や構造の劣化に起因すると考えられる．連続電解及び起動停止模擬加速サイクル試験等において、アノード循環水及びカソード側排水の両方で電解質（膜・イオノマー）の分解によるフッ素排出が確認されている [2-4]．本研究では、STEM-EDX またはクライオ EPMA によって劣化前後のアノード及びカソード触媒層の元素分布解析を行い、電解試験条件やフッ素溶出挙動との関連性を明らかにすることを目的とした．

２．実験

PEM 電解セルは電極面積が 10 cm^2 のものを用いた [5]．MEA は Nafion 膜（主に N115 膜）、および市販 IrOx 触媒をアノードに、市販 Pt/C 触媒（Pt 40～50 wt.%）をカソードに用い、担持量を Ir 1mg cm^{-2}、Pt 0.5～1 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℃、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} での連続電解試験もしくは加速劣化試験として起動停止模擬サイクル試験（S/S-AST、4 A cm^{-2}, 10s ⇔ 0.1V, 10s）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量の計測を行った．電解試験前後の MEA は STEM-EDX（FEI TITAN^3 G2 60-300）または、試料冷却下で EPMA（JEOL JXA-8530F）分析を行い、F、Ir、Pt 分布データを取得した．

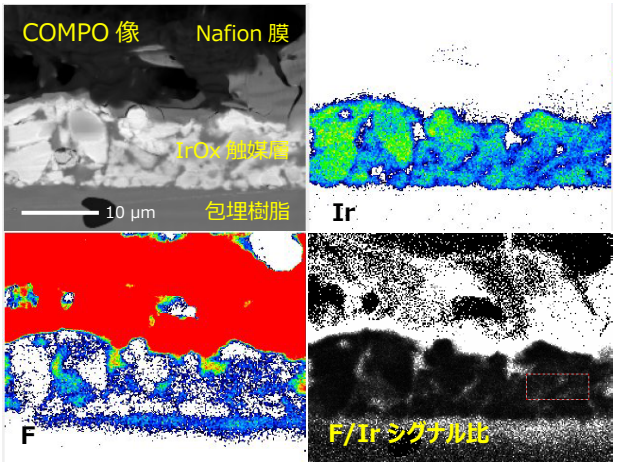


Fig. 1 EPMA images of IrOx anode/Nafion interface of a pristine MEA.

３．結果および考察

IrOx アノード触媒層について、連続電解および S/S-AST 後の F/Ir 比を分析した結果、未使用 MEA に比べ 2,000h 連続電解後で F/Ir 比が約 4%減、S/S-AST 10,000 および 50,000 サイクル後ではそれぞれ約 3%、8%減となった。一方でアノード側循環水中の累積フッ素溶出量は連続電解 1,000h 後までではアノード触媒層の最大 3%程度相当であり、MEA 分析結果と比較的近い値を示した。Pt/C カソード触媒層については 2,000 時間連続電解後のサンプルでも 1%程度の減少に留まり F/Pt 比はほぼ変わらなかった。カソード排出水中の累積フッ素溶出量は 1,000h 後でもこの 10 倍程度に達することから、カソード側でのフッ素溶出は電解質膜劣化の影響を反映していると考えられる。

４．謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP14021）の結果得られたものです。関係各位に感謝致します．

(1) NEDO 水電解技術開発ロードマップの策定に向けた課題整理.
(2) 五百蔵、永井、城間、安田、電気化学会第 89 回大会、2K05.
(3) 五百蔵、永井、城間、安田、2022 電気化学会秋季大会、1P06.
(4) U. Babic, M. Tarik, T. J. Schmidt, L. Gubler, *J. Power Sources*, **451**, 227778 (2020).
(5) 光島、五百蔵、黒田、長澤、内山、折笠、井上、樋口、安藤、中嶋、三角、内本、*電気化学*、**90(2)**, 136 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化イリジウム電析反応に及ぼす電析液組成の影響

長谷 海士，高橋 知亮，小島 一輝，○今林 慎一郎（芝浦工大・工）

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

1. 目 的

酸化イリジウムは酸素発生反応（OER）の過電圧が小さいことから電解用陽極として利用されているほか、人工光合成の酸素発生触媒、固体 pH 電極や神経刺激用電極としての可能性も検討されている。電解用陽極の作製は主に焼成法が用いられるが、電析法はより OER 活性が高い酸化イリジウム（hydrous IrOx）が形成できる。我々は、これまでに提案されている電析液のなかで液安定性の点から最も利用されている山中液[1]の組成を見直した電析液について、電析反応や形成した IrOx の OER 特性を研究している。これまでの検討で IrOx 電析反応には異なる電位領域で起こる2つの副反応が存在することがわかった。本発表では、電析反応に及ぼす副反応の影響が液組成にどのように依存するかを考察した。

2. 実 験

紙やすり（P800）などで均一に研磨した Ti 板表面の電析部（6 mm ϕ）以外をマスキングした後、80°C の 0.8 M シュウ酸水溶液に 1 時間浸漬した。Pt/Ti 電極を対極、Ag|AgCl ($KCl_{sat.}$) を参照極として、山中液または組成を変えた電析液中、定電流条件（0.05～0.60 mA cm^{-2}）で IrOx を電析させた。電析中の Ti 板の電位から電析電位を、蛍光 X 線測定で決定した電析膜中の Ir 量から電析の電析速度を求めた。

3. 結果および考察

図 1 に定電流電析の電流密度と電析の速度、電位の関係を示した。**図 1 下**の OER 電位は炭酸緩衝液（pH 10.5）中で定電流通電時の IrOx/Ti 電極の電位であり、0.2 mA cm^{-2} 以上では、気体発生が確認された。電流密度を上げても山中液（Ir1, Oxa1）の電析速度はほとんど増加しない。これは電析電位（0.60～0.65 V）が OER 電位より高いことから、電析した IrOx 上で OER が起こるためと考えている。また、シュウ酸を加えない（Ir1, Oxa0）方が、わずかに電析電位が上がり、電析速度が増加することがわかった。

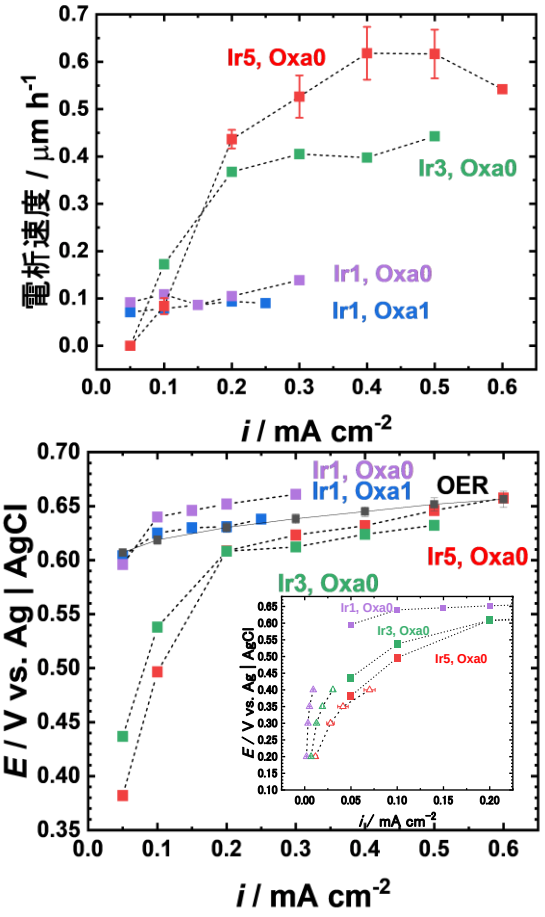


図 1 電析の速度、電位と電流密度の関係の液組成依存性

$IrCl_4$ 濃度を 3 (Ir3, Oxa0), 5 (Ir5, Oxa0) 倍に増やすと、電流密度に応じて電析速度が増加するようになるが、0.40 mA cm^{-2} を超えると電析 IrOx 上で OER が起こるため、速度は頭打ちになる。一方、電流密度が 0.10 mA cm^{-2} 以下では電析速度が低下し、OER とは別の酸化副反応が起きていることを示唆する。この副反応の原因物質は特定できていないが、電析電位が 0.45 V 以下では優先的に起こることがわかった。**図 1 下**の挿入図に示したように、0.2, 0.3, 0.4 V で測定した副反応の電流密度は $IrCl_4$ 濃度が高い方が大きいことから、$IrCl_4$ から生成する物質が原因物質と考えられる。$IrCl_4$ 濃度が 3, 5 倍のとき、電流密度 0.05 mA cm^{-2} では副反応が起こることで設定電流の大半を流せるため、電析が起こらないことがわかる。しかし、0.10 mA cm^{-2} を超えると、副反応だけでは設定電流の一部しか流せなくなるので、IrOx 電析が起こるようになったと考えている。

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

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-1

座長:才田 隆広(名城大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 08:45 ～ 10:15 S11 (5号館542教室)

主催：電解科学技術委員会

[3M01(学生講演)] 固体高分子型 CO_2電解においてアノード由来のアルカリカチオン種がカソード反応に与える影響

○加藤 慎太郎[1]、伊藤 翔太朗[1]、中畑 祥子[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 阪大院基礎工附属太陽エネ研）

08:45 ～ 09:00

[3M02(学生講演)] CO_2電気還元における C_2H_4選択性向上のための反応場設計

○柴田 崇仁[1]、田巻 孝敬[2,1]、山口 猛央[1] （1. 東京工業大学、2. 鹿児島大学）

09:00 ～ 09:15

[3M03(学生講演)] 酸性溶液中でのガス状 CO電解における C_{2+}選択性に影響する諸因子の検討

○栗原 諒[1]、名木田 海都[1]、大橋 圭太郎[1]、山本 泰暉[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 阪大院基礎工）

09:15 ～ 09:30

[3M04(学生講演)] Cu系複合酸化物電極による高選択的な二酸化炭素電解還元

○幸林 竜也[1]、吉川 聡一[1]、山添 誠司[1,2] （1. 東京都立大学、2. JST-さきがけ）

09:30 ～ 09:45

[3M05(学生講演)] 三相界面設計によるガス状 CO_2電解反応の超高速化

○井上 明哲[1]、中曽根 空[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] （1. 大阪大学）

09:45 ～ 10:00

[3M06(学生講演)] 水素ポンピングを活用した電気化学的 CO_2分離法の電解液濃度依存性

○金澤 颯大[1]、名合 虎之介[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] （1. 北海道大学）

10:00 ～ 10:15

©公益社団法人 電気化学会

3M01

固体高分子型 CO_2 電解においてアノード由来のアルカリカチオン種がカソード反応に与える影響

○加藤 慎太郎[1], 伊藤 翔太朗[1], 中畑 祥子[1], 原田 隆史[1], 中西 周次[1], 神谷 和秀[1]（1. 阪大院基礎工附属太陽エネ研）

Effect of anolyte-derived alkali cations on the cathodic reaction in solid polymer CO_2 electrolysis

Shintaro Kato[1], Shotaro Ito[1], Shoko Nakahata[1], Takashi Harada[1], Shuji Nakanishi[1], Kazuhide Kamiya[1] (RCSEC, Graduate School of Engineering Science, Osaka Univ.[1])

1．目的

再生可能エネルギー由来の電力を用いた CO_2 電解が注目を集めている．CO_2 電解によってカーボンニュートラルを達成するためには駆動電圧の低減が必須である．従来の液体電解質型セルでは，液体層を薄くするのに限界があり，駆動電圧を低減することが困難とされる．そのような背景のもと，電解質層の厚みを極限まで薄くした固体高分子型電解セルによる CO_2 電解系の開発が望まれる．しかし，固体電解質系における電解耐久性は，アノライト由来のカチオンのクロスオーバーに起因したカソード細孔内での炭酸塩の形成により低下することが知られている[1]. その一方で, 付加価値の高い C_{2+}化合物生成においては，カソード近傍に存在するアルカリカチオンが C_{2+}化合物生成において重要な OCCO*形成過程の遷移状態を安定化させ，C_{2+}化合物生成を促進すると報告されている[2]. そこで, 本研究ではアノライト由来のアルカリカチオンの種類, および量が固体高分子型電解セルでの CO_2 還元反応に与える影響を系統的に評価することでその C_{2+}化合物生成の活性，耐久性向上に必要な因子を明らかにすることを目指した(Figure 1).

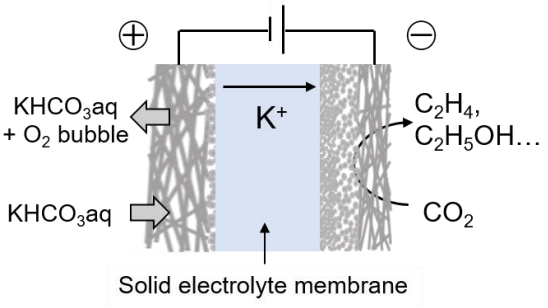


Figure 1. A schematic illustration of MEA-type cell

2．実験

固体電解質としてイミダゾール環を側鎖に有するスチレンポリマーから成る多孔性高分子膜を用いた. カソードには銅ナノ粒子を搭載したガス拡散電極(GDE)を，アノードには酸化イリジウムを担持した Ti メッシュをそれぞれ用いた(Figure 1). イオンクロマトグラフィを用いてアルカリカチオン輸送量の定量を行った.

3．結果および考察

Figure 2 にアノード溶液として 0.1 M $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CsHCO_3$ もしくは純水を用いた場合の生成物のファラデー効率を示す．純水をアノード溶液に用いた場合には，C_{2+}生成物が確認されなかったのに対して, 0.1 M $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CsHCO_3$ を用いた場合には 45 %以上のファラデー効率で C_{2+}の生成が確認された．また, 0.1 M $KHCO_3$ を用いた実験において, 反応後にセルを解体するとカソード流路に K^+由来の塩の固着が確認された．これはアノード溶液由来の K^+が固体電解質膜を貫通し，カソード表面にまで到達していたことを意味する[1]. これらの結果は,アノードからカソード表面にクロスオーバーしたアルカリカチオンが C_{2+}生成を促進させることを示唆する結果である.発表においては，アルカリカチオンの役割に関する考察や生成物の電流密度依存性，またアルカリカチオン輸送量と CO_2 還元活性との相関についても紹介する.

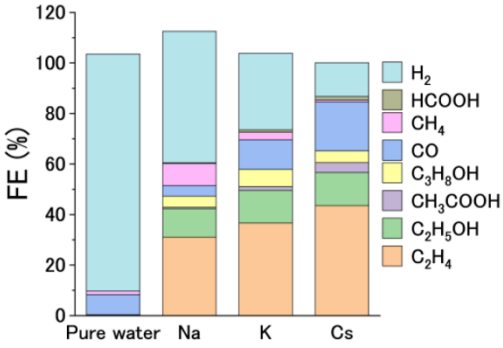


Figure 2. Faradaic efficiencies of CO_2 reduction products using the MEA cells. Anolyte: 0.1 M $NaHCO_3$, $KHCO_3$, $CsCO_3$, or pure water, Current density: -300 mA/cm^2.

(1) Y. Xu, J. P. Edwards, S. Liu, R. K. Miao, J. E. Huang, C. M. Gabardo, C. P. O'Brien, J. Li, E. H. Sargent, and D. Sinton, *ACS Energy Lett*. **2021**, *6*, 809-815.
(2) H. Liu, J. Liu, and B. Yang, *ACS Catal.,* **2021**, *11,* 12336−12343.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2 電気還元における C_2H_4 選択性向上のための反応場設計

○柴田 崇仁[1]，田巻 孝敬[1,2]，山口 猛央[1]（東工大化生研[1]，鹿大院理工[2]）

Reaction field design for improving C_2H_4 selectivity in CO_2 electroreduction
Takahito Shibata,[1] Takanori Tamaki,[1,2] and Takeo Yamaguchi[1] (Tokyo Tech,[1] Kagoshima U[2])

1．目的

地球温暖化に伴い、電極触媒に銅を用いて CO_2 を電気化学的に還元し、炭化水素やアルコールに変換する手法(CO_2R)が注目を集めている。生成物の一つである C_2H_4 は多くの化成品の原料として知られ、有用性は高いが、選択性が低いことが課題である。本研究では、C_2H_4 選択性向上へ向けて、触媒近傍の反応場に着目する。既往の研究より、C_2H_4 生成に重要な C-C 結合形成反応は高 pH で優勢になることが報告されている。[1] 一方で、pH が高すぎると CO_2 の溶解度が下がり、CO_2 濃度が低下する。このため、銅表面近傍の物質移動特性の制御が求められる。本研究では、C_2H_4 選択性向上へ向けた反応場設計として、アニオン伝導性ポリマーを銅電極に被覆し、物質移動特性の制御を図った。また、モデル計算を用いて、CO_2R 試験時の各化学種の濃度分布と経時変化を算出し、C_2H_4 選択性向上に適した CO_2 濃度や pH などの反応場環境を明らかにした。

2．実験

アニオン伝導性ポリマーとして、スチレンと VBC を共重合させ、トリメチルアミンとの反応により PSVBTAC を合成した。電位走査によって基板電極を作製した。[2] ポリマーを電極表面に被覆させ、電解セルを用いて CO_2 還元試験を行い、ポリマーが生成物割合に与える影響評価を行った。その際、溶液濃度やイオン交換基容量(IEC)により、ポリマー層の厚さと伝導度を変化させた。各化学種の拡散と、炭酸系の平衡反応および電極上の反応を考慮した反応拡散方程式を立式し、電極表面における各化学種の濃度分布を算出した。

3．結果および考察

IEC = 0.45 meq/g のポリマーを 3 つのポリマー溶液濃度にて被覆した電極で CO_2R 試験を行った。Fig. 1 に CO_2R 試験の各生成物割合をファラデー効率（FE）として示す。ポリマーを被覆することで水素の生成とメタンの生成が抑制され、C_2H_4 選択性が向上した。ポリマー層厚さに関しては、溶液濃度 20 mg/mL（厚さ：約 40 nm）で被覆させた電極で高い C_2H_4 選択性が得られた。Fig. 2 に IEC が異なる PSVBTAC を溶液濃度 20 mg/mL で被覆した電極における CO_2R 試験の FE を示す。IEC の減少に伴い C_2H_4 選択性は増加し、IEC = 0.45 meq/g で高い C_2H_4 選択性が得られた。Fig. 3 にモデル計算により得られた、各 IEC における pH の分布を示す。グラフの左（0 μm）がバルク境界条件、右（42 μm）が電極側の境界条件を表す。各電極で電極表面に近づくにつれて、pH が増加した。また、IEC の低下に伴い、電極表面の pH が増加した。Fig. 2 にて、IEC = 0.45 meq/g の PSVBTAC を使用した際に最大のエチレン選択性が得られた事と併せて考えると、低 IEC のアニオン伝導性ポリマーを用いることで CO_2R で生成した OH^- の拡散が抑制されたために電極表面近傍の OH^- 濃度が増加し、C_2H_4 生成に適した反応場が形成されたものと考えられる。

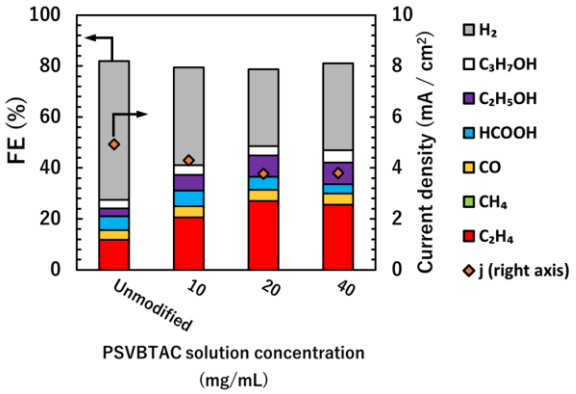


Fig. 1 FE of electrodes coated with IEC = 0.45 meq/g polymer at three polymer solution concentrations.

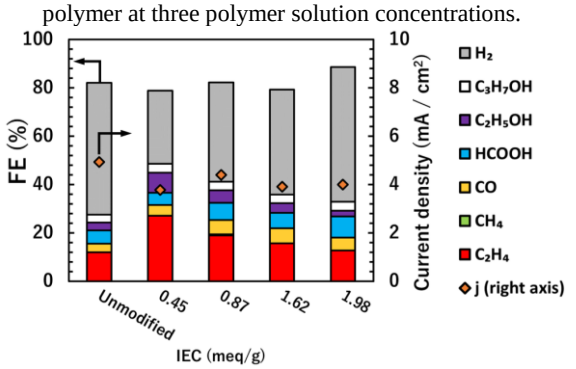


Fig. 1 FE at electrodes coated with PSVBTAC with different IEC.

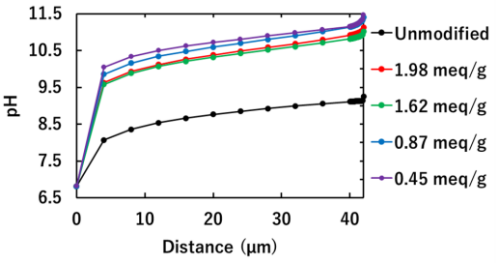


Fig. 2 Concentration distribution and IEC of pH at PSVBTAC modified flat plate electrode model with 2.0 um thickness.

(1) Nitopi S. et al., Chem. Rev., 119, 7610- (2019)
(2) 松山 尚樹他、化学工学会第 87 年会 PC243 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸性溶液中でのガス状 CO 電解における C_{2+}選択性に影響する諸因子の検討

○栗原諒[1]，名木田海都[1]，大橋圭太郎[1]，山本泰暉[1]，原田隆史[1]，中西周次[1]，神谷和秀[1]
（阪大院基礎工[1]）

Selective electrochemical CO reduction to multicarbon products in acidic electrolytes

Ryo Kurihara[1], Kaito Nagita[1], Keitaro Ohashi[1], Hiroki Yamamoto[1], Takashi Harada[1], Shuji Nakanishi[1], Kazuhide Kamiya[1] (Osaka University[1])

1．目的

カーボンニュートラルの実現に向けて CO_2 電解還元(CRR)が大きな注目を集めている。従来の CRR では、高い選択性で C_{2+}化合物が生成することから中~アルカリ性の電解液が主に用いられてきた。しかし、CO_2 が OH^- と反応し炭酸イオンに変換されることに起因する基質ガスの利用効率低下や消費エネルギーの増加が問題となっている[1]。一方で酸性電解液を用いた場合はそのような制約を受けないが、競合する水素発生反応(HER)が問題である。本研究は C_{2+}化合物の中間体である CO を酸性電解液中で電解還元することで、酸性条件下で C_{2+} の選択的生成に必要な条件を検討することを目的とした。

2．実験

銅ナノ粒子をガス拡散電極(GDE)に担持し、作用極とした。リン酸水溶液に塩化カリウムを加えた水溶液(pH 1.0～2.0)を用いて定電流条件で CO 電解還元(CORR)を行った。生成物はガスクロマログラフ及び NMR により定量した。また、有限要素法によるシミュレーションにより電極近傍の局所的な pH 変化を計算した。

3．結果および考察

Figure 2 に pH 1.0 および 2.0 の電解液を用いた場合の各生成物のファラデー効率(FE)の電流密度依存性を示す。いずれの電解液を用いた場合においても 50 mA/cm^2 では水素発生が支配的となったのに対して、電流値を大きくすることで C_{2+}の選択性が増加し、200 mA/cm^2 で pH 1.0 および pH 2.0 において、それぞれ FE_{C2+}=66%および 74%に達した。これは電流値の上昇により電極表面の局所 pH が上昇し、HER が抑制されるためだと考えられる。Figure 3 に各 pH の電解液における電流密度に対する電極表面 pH のシミュレーション結果を示す。いずれの電解液においても電流値の上昇とともに電極表面 pH が増加し 200 mA/cm^2 で 13.4 (pH 1.0)および 13.7 (pH 2.0)となり、電極表面が局所的にアルカリ化していることが示された。酸性条件下における C_{2+}生成には電極表面のアルカリ化が必要であることが示唆された。本発表では酸性電解液中でのカリウムイオンの効果やカチオン種依存性についても議論する。

(1) Huang *et al.*, *Science* **372**, 1074-1078 (2021)

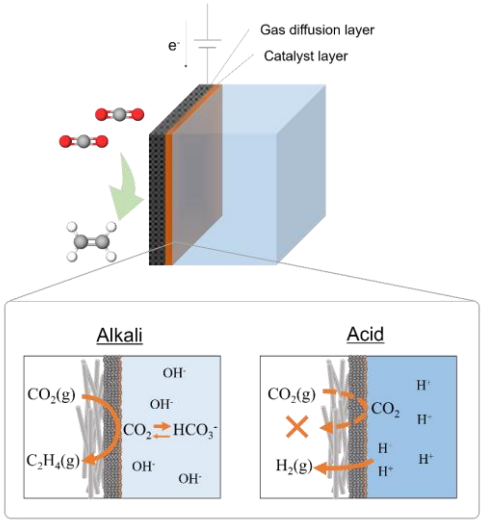


Figure 1. Schematic illustrations of CRR at GDEs.

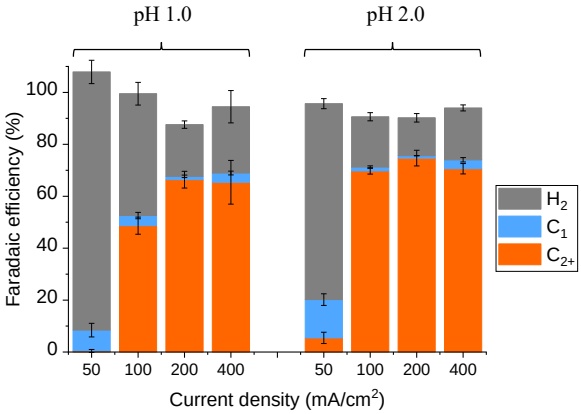


Figure 2. Faradaic efficiency of CORR products
Electrolyte: 1.0 M H_3PO_4+2.0 M KCl (pH 1.0),
0.5 M H_3PO_4+0.5 M KH_2PO_4 1.5 M KCl (pH 2.0)

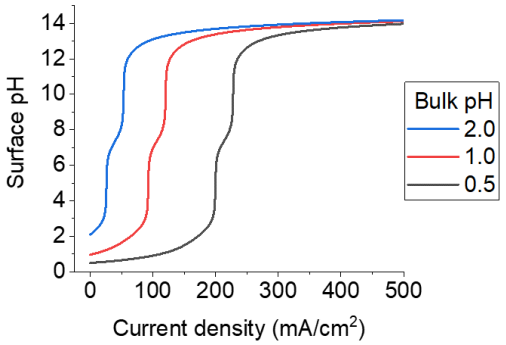


Figure 3. Simulated surface pH

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cu 系複合酸化物電極による高選択的な二酸化炭素電解還元

○幸林竜也[1],吉川聡一[1],山添誠司[1,2] (東京都立大学[1], JST-さきがけ[2])

Highly selective electrolytic reduction of carbon dioxide over Cu-based mixed metal oxide electrodes
Tatsuya Koubayashi,[1] Soichi Kikkawa,[1] Seiji Yamzoe[1,2] (Tokyo Metropolitan University,[1] Precursory Research for Embryonic Science and Technology, Japan Science and Technology Agency.[2])

1．目的

電気化学的な CO_2 の変換は，炭素資源の有効利用と余剰電力の活用の観点から注目を集めている．カソード金属種ごとに特有の生成物選択性が報告されており[1)]，異種金属との合金化[2–4)]や酸化物前駆体の還元による表面構造制御[5)]を利用した高機能化が検討されている．中でも Cu 系電極は比較的低い過電圧で CO_2 を還元できる点で注目されているが，水溶液中では副反応として H_2 を生成するため，生成物選択性を制御できる電極表面の設計が重要である．本研究では，Cu 系電極への添加により CO 生成への選択性が向上する In との合金化に着目し[2–4)]，Cu–In 複合金属酸化物の $Cu_2In_2O_5$ を電解還元することで得られる電極構造と CO_2 電解還元活性の相関を検討した．

2．実験

$Cu_2In_2O_5$ は既報[6)]に従い固相反応法により調製した．CuO と In_2O_3 を混合し 1000℃で 6 時間の焼成をした．得られた触媒と炭素粉末を 2-propanol 及び Nafion®分散液を混合し，この触媒インクをカーボンペーパーに滴下し終夜乾燥させて電極とした．比較として前駆体である CuO や In_2O_3，及びその物理混合についても同様に電極を作製した．CO_2 電解還元活性の評価は，対極を Pt 極，参照極を Ag/AgCl 極とする 3 電極式の H 型セルにて行った．0.1 M $KHCO_3$ 水溶液に CO_2 を流通し，ポテンショスタットにて−1.5 V vs. Ag/AgCl での定電位電解を 4 時間行った．また，還元前処理として−1.3~−2.0 V にて 12 時間以上の CO_2 電解に用いた電極についても，その還元特性を評価した．気相生成物をガスクロマトグラフにより，反応後の液相生成物を液体クロマトグラフにより定量した．試料粉末及び反応前後の電極触媒の構造を X 線回折（XRD）にて評価した．

3．結果および考察

XRD パターンから $Cu_2In_2O_5$ の合成を確認した．−1.5 V vs. Ag/AgCl での定電位電解では，反応開始直後には酸化物の還元に由来するカソード電流が認められた．図 1 には反応開始 4 時間での電流密度，及び流れた電子数に対する生成物の割合（ファラデー効率）を示す．CuO では 2.78 mA/cm^{-2} のカソード電流が流れ，H_2 を主たる生成物として生成した．In_2O_3 では H_2 と同程度に CO 及び HCOOH を生成したが，ファラデー効率は 100%に満たず，4 時間後も電極の還元が進行していたと考えられる．$Cu_2In_2O_5$ では H_2 の生成が著しく抑制され，CO と HCOOH を合わせた CO_2 還元への選択率は大幅に向上した．CuO と In_2O_3 を混合した電極では H_2 が高い選択率で生成したことから，Cu–In 複合金属酸化物の形成が重要である．反応後の電極の XRD パターンから，$Cu_2In_2O_5$ では Cu と In が合金化し，金属間化合物である $Cu_{11}In_9$ 及び $CuIn_2$ の形成を確認した．前駆体の物理混合ではそれぞれの金属及び酸化物のみが認められ，金属間化合物の形成には Cu–In 複合金属酸化物の還元が必要とわかる．以上のように，複合金属酸化物の電解による Cu–In 金属間化合物の形成により，H_2 の生成を抑制しながら高選択的な CO_2 還元を達成した．$Cu_{11}In_9$ 及び Cu_7In_3 から構成される電極が同程度の印加電位において高選択的な CO_2 電解に活性を示すことが報告されており[2–3)]，発表においては $Cu_2In_2O_5$ の還元前処理電位を変えた際の生成物を評価し，形成する合金の組成と還元生成物の選択性について議論する．

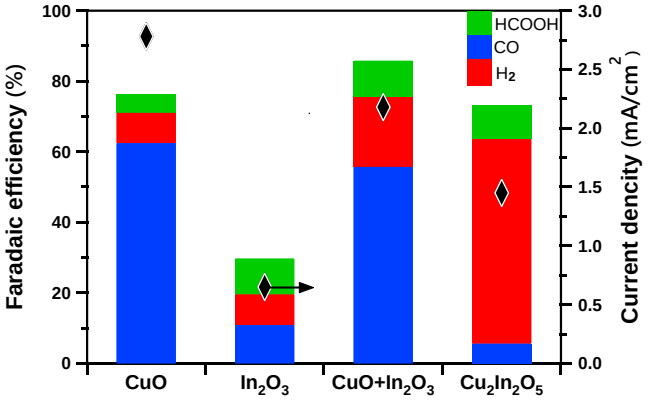


図 1. Cu–In 複合金属酸化物による CO_2 電解生成物

1) Y. Hori *et al*., *Electrochim. Acta*, **39**, 1833 (1994), 2) S. Rasul *et al*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2146 (2015), 3) A. Jedidi *et al*. *J. Mater. Chem. A*, **3**, 19085 (2015), 4) Z. B. Hoffman *et al., ACS Catal.*, **7**, 5381 (2017). 5) C. W. Li *et al*., *Nature*, **508**, 504 (2014), 6) M.Bosacka *et al*., *J. Therm. Anal. Calorim.*, **109**, 605 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

三相界面設計によるガス状 CO_2 電解反応の超高速化

○井上明哲[1]，中曽根空[1]，原田隆史[1]，中西周次[1]，神谷和秀[1]（大阪大学[1]）

Ultra-High-Rate CO_2 Reduction Reactions by Macro-scale Design of the Three-Phase Interface

Asato Inoue,[1] Sora Nakasone,[1] Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi,[1] Kazuhide Kamiya[1] (Osaka Univ.[1])

1．目的

カーボンニュートラルの実現を目指し、再生可能エネルギー由来の電力を用いた CO_2 の電解還元が大きな注目を集めている．その社会実装に向けては、付加価値の高い化合物を高速かつ高選択的に合成することが重要である．近年は、ガス拡散電極(GDE, Gas Diffusion Electrode)を用いたガス状 CO_2 の直接電解によって電流密度を向上させる取り組みが活発になりつつある[1]．しかしながら、その CO_2 変換の反応場は気体状 CO_2/電解液/触媒からなる三相界面(Figure 1)であり、その構造の複雑さゆえに電流密度と選択性の両立に向けた指針は十分に確立されていない．従来は、触媒をはじめとした個々の材料の精密設計(Å スケール)によって電流密度と選択性の両立が目指されてきた[2]．それに対して本研究では、三相界面をμm スケールで設計することでその面積を極限まで増加させ、各材料のもつポテンシャルを最大限に発揮させることを目指した．初めに三相界面の構成因子の中から高速電解活性に特に重要となる要素を抽出し、それによって確立した超高速 CO_2 電解系の反応メカニズムを考察した．

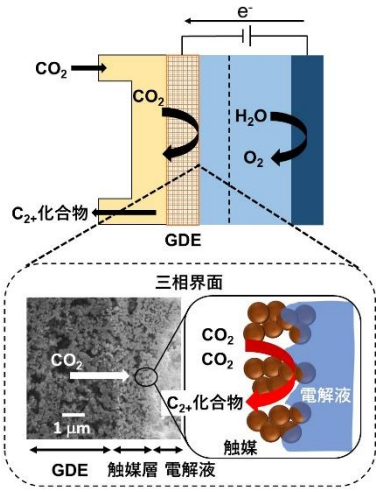


Figure 1. 本研究で用いた 3 室型電気化学セルと三相界面

2．実験

GDE や電解質、触媒およびその担持量をパラメータにして全電流密度 2 A/cm^2 の条件でその生成物選択性を評価した．ガスクロマトグラフィーおよび ^{1}H NMR を用いて生成物の定量をおこなった．

3．結果および考察

Table 1 に各電解条件下における全電流密度 2 A/cm^2 での各生成物のファラデー効率(FE)を示す．これより、C_{2+}選択性は GDE、電解液、触媒の合成手法などには大きく依存しない一方で、触媒担持量に最適値(1.7 mg/cm^2)を持つことが明らかとなった．触媒担持量の少ない 0.34 mg/cm^2 の条件では電流密度に対して三相界面の面積が足りなくなっていると考えられる．触媒担持量の多い 10 mg/cm^2 の条件では触媒層の一部が電解液に完全に水没することで三相界面を構築できず、その領域において水素発生反応のみが進行したと考えられる．

Table 1. 種々の電解条件下におけるファラデー効率 (2 A/cm^2).

Entry	GDE	電解液	触媒の合成手法	触媒担持量	FE_{C2+}	FE_{C1}	FE_{H2}
1-a	34BC	1 M KCl	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	74.8	10.8	9.4
1-b	GDS2130	1 M KCl	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	77.7	9.6	13.2
1-c	MFK-A	1 M KCl	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	76.4	13.5	10.9
2-a	34BC	1 M KCl	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	74.8	10.8	9.4
2-b	34BC	1 M $KHCO_3$	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	65.7	15.7	13.4
2-c	34BC	1 M KOH	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	80.4	10.1	11.5
3-a	34BC	1 M KCl	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	74.8	10.8	9.4
3-b	34BC	1 M KCl	Plasma treatment	1.7 mg/cm^2	72.9	14.6	12.0
4-a	34BC	1 M KOH	Air oxidation	0.34 mg/cm^2	31.9	18.6	30.1
4-b	34BC	1 M KOH	Air oxidation	1.7 mg/cm^2	80.4	10.1	11.5
4-c	34BC	1 M KOH	Air oxidation	3.1 mg/cm^2	73.2	8.2	13.1
4-d	34BC	1 M KOH	Air oxidation	10 mg/cm^2	38.3	10.3	34.7

続いて適切な触媒担持量(1.7 mg/cm^2)を有する作用極を用い、電流密度に依存した生成物選択性を評価した(Figure 2)．これより、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向上することが確認された．この反応速度と C_{2+}選択性の両立には、高電流密度条件下における中間生成物 CO の濃度や局所 pH の上昇が寄与していると考えられる[3]．本発表では、ガス状 CO_2 の供給流量に依存した生成物選択性とその三相界面の描像についても議論する．

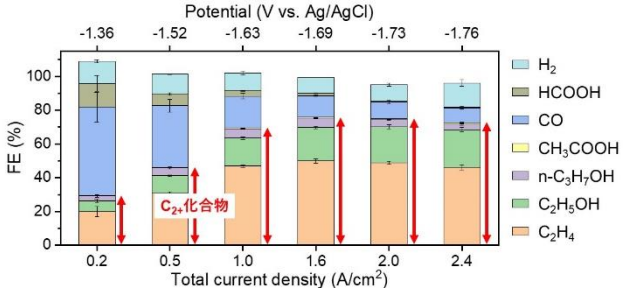


Figure 2. 電流密度に依存した各生成物のファラデー効率（触媒担持量: 1.7 mg/cm^2、電解液: 1 M KCl）.

(1) C. T. Dinh *et al, Science* **360**, 783-787 (2018).
(2) W. Ma *et al, Nat. Catal.* **3**, 478-487 (2020).
(3) A. Inoue *et al, EES Catalysis* **1**, 9-16 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水素ポンピングを活用した電気化学的 CO_2 分離法の電解液濃度依存性

○金澤颯大，名合虎之介，松島永佳，上田幹人（北大院工）

Dependence of electrochemical CO_2 separation method utilizing hydrogen pumping on electrolyte concentration

Sota Kanazawa, Toranosuke Nago, Hisayoshi Matsushima, and Mikito Ueda (Hokkaido Univ.[1])

1．目的

脱炭素社会に向け、様々な CO_2 回収技術が研究されている。その技術は、アミン溶媒を用いた化学吸収法が有力な手法の一つとされ、製鉄所や発電所等への実証研究が進められている。その方式では、吸収塔で排気ガスから溶媒へ CO_2 を選択的に溶解させ、その後、回収塔で高温に加熱した溶媒から CO_2 ガスとアミン溶媒を分離回収する。しかし回収塔では多量の熱エネルギーが必要とされ、装置の材料劣化も懸念される。そこで我々は、その回収塔に替わる解決策として、水素ポンピングを応用した電気化学透析法による CO_2 回収を研究している[1]。本実験では、イオン交換膜や電解液濃度と CO_2 回収性能との関係を検討した。

2．実験

高分子形水電解セルを改良して、陽イオン交換膜(CEM)または、陰イオン交換膜(AEM)を介してアノード室とカソード室に分けた。アノード室に $KHCO_3$ 溶液、カソード室に KCl 溶液を、種々の濃度で送液ポンプを用いて循環させた。水素ポンピングは定電流電解で行い、アノードに一定流量の H_2 ガスを供給させた。アノード電解液で発生したガスは、流量計でガス流量を測定し、同時に質量分析装置にてガス組成を調べた。

3．結果および考察

各イオン交換膜における実験概略図を、Fig. 1 に示す。溶液中では、$HCO_3^- + H^+ \Leftrightarrow H_2O + CO_2$ の化学平衡が成り立つ。アノード電解液には、水素ポンピングにより H^+が供給される。Fig. 1 に示すアノード室へのイオン移動の関係から、CEM では K^+をカソード室に排出し H^+の割合を増加させ、AEM では HCO_3^-をアノードへ移動させることができる。これにより上記の化学平衡を右側に移動させ、CO_2 発生を促進させる。

1A で電解したとき、各イオン交換膜における $KHCO_3$ 濃度と CO_2 発生量との関係を Fig. 2 に示す。電解を行うと、いずれの膜でもアノード電解液中に気泡が発生し、質量分析装置により CO_2 ガスであることを確認した。$KHCO_3$ 濃度の増加により、CO_2 は顕著に増加した。、AEM では CEM と比べて CO_2 の発生量が小さかったが、これは AEM では HCO_3^-に替わり OH^-が膜を通過したことによると考えられる。なお当日は、エネルギー消費量を含めた結果内容も発表する予定である。

参考文献
1. 金澤 颯大、名合 虎之介、松島 永佳、上田 幹人、2022 年電気化学秋季大会、神奈川大学

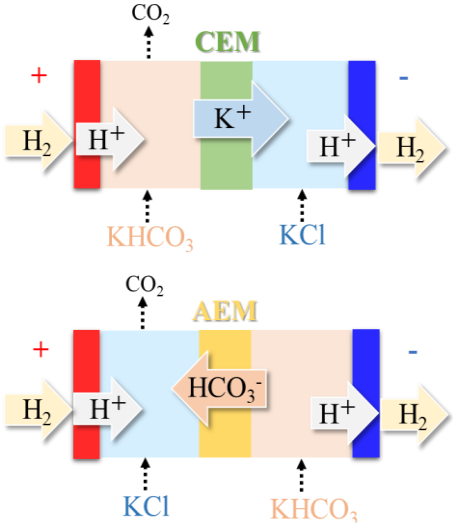


Fig. 1 Schematic illustration of experimental concept at CEM and AEM membrane.

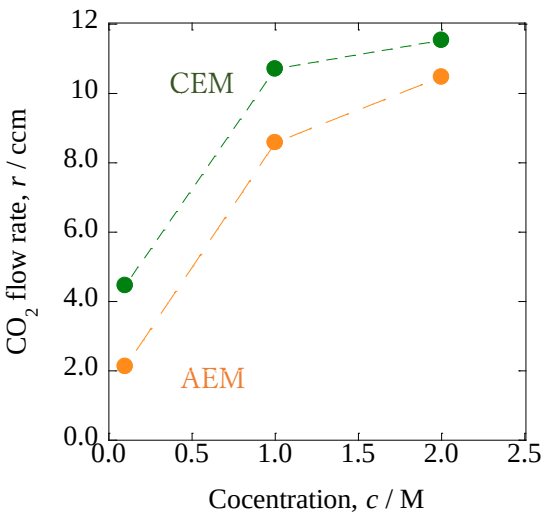


Fig. 2 Effect of $KHCO_3$ concentration on CO_2 flow rate at CEM and AEM membrane.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-2

座長:黒田 義之(横浜国立大学)【現地参加】
2023年3月29日(水) 10:30 〜 12:00 S11 (5号館542教室)
主催：電解科学技術委員会

[3M07(学生講演)] 海水電解において選択的酸素発生活性を示す低結晶性ルテニウム酸化物触媒

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

10:30 〜 10:45

[3M08(学生講演)] 高分子材料の電解に向けた塩基性条件下におけるモデル分子の電解挙動

○久嵜 一真[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] （1. 名城大学）

10:45 〜 11:00

[3M09(学生講演)] スズの電解精錬によるリサイクル技術に関する研究

○柴田 敦司[1]、吉原 佐知雄[1]、土屋 政人[1,2]、中村 勝司[2] （1. 宇都宮大学、2. 千住金属工業（株））

11:00 〜 11:15

[3M10(学生講演)] 風力発電を模擬した電圧変動に対する水電解セルの耐久性評価

○干飯 大晴[1] （1. 九州大学）

11:15 〜 11:30

[3M11(学生講演)] 水電解電極における気泡発生動画計測による触媒特性の評価

○佐藤 大樹[1]、鈴木 燎侍[1]、小山田 伸明[1]、南本 大穂[2]、福島 知宏[3]、村越 敬[3] （1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 神戸大学大学院工学研究科、3. 北海道大学大学院理学研究院）

11:30 〜 11:45

[3M12(学生講演)] 非貴金属触媒と炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜型水電解セルの性能・耐久性評価

○高橋 彩夏[1]、岩瀧 敏男[2]、太農 哲朗[2]、柿沼 克良[2]、宮武 健治[3,2,4]、内田 誠[2] （1. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、2. 山梨大学 水素・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）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

海水電解において選択的酸素発生活性を示す低結晶性ルテニウム酸化物触媒

○藤田航[1]，山口真穂[1]，田中沙樹[1]，中山雅晴[1,2]（山口大学[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

Low crystalline ruthenium oxide catalyst for selective oxygen evolution reaction in seawater electrolysis

Wataru Fujita,[1] Maho Yamaguchi,[1] Saki Tanaka,[1] and Masaharu Nakayama[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center[2])

1．目的

海水の直接電解による水素製造は持続可能なエネルギーシステムとなり得る。塩水を電解すると，アノードでは塩化物イオン酸化反応(COR)と酸素発生反応(OER)が競合する。酸化塩素種は毒性・腐食性があるため，COR を抑制し，OER を促進できる電解条件の確立や触媒の開発が望まれる。我々は酸素欠陥を導入した Na|MnO_2 が COR を抑え，高い OER 選択性を示すことを見出したが，全体の活性は依然低い[1]。本研究ではアルカリ水電解において高活性を有するルテニウム酸化物に合成段階で酸素欠陥を導入し，その COR/OER 選択性を調べた。ここでは回転リングディスク電極(RRDE)を用いた電気化学測定により OER と COR 電流を分離・定量し，COR/OER 選択性を電位の関数として表した。

2．実験

$RuCl_3$ と酸化剤を含む混合水溶液をオートクレーブ中，160℃で 24 時間水熱処理した。冷却後，沈殿物を遠心分離し，蒸留水とエタノールで洗浄した。上澄みを捨て，室温で真空乾燥した。得られたルテニウム酸化物粉末(S-RuO_x)を導電性カーボンおよびナフィオンと混練した。この触媒インクを RRDE のディスク部分に塗布した。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 COR/OER 活性を追跡した。

3．結果および考察

Fig. 1 は市販の RuO_2(黒)と S-RuO_x(赤)の XRD パターンである。両触媒のピーク位置はよく一致している。S-RuO_x のピークはブロード化しており，110 ピークの半値幅(FWHM)より，110 方向の結晶子サイズは 3.02 nm と見積もられた。これは市販の RuO_2(24. 1 nm)よりもはるかに小さい。

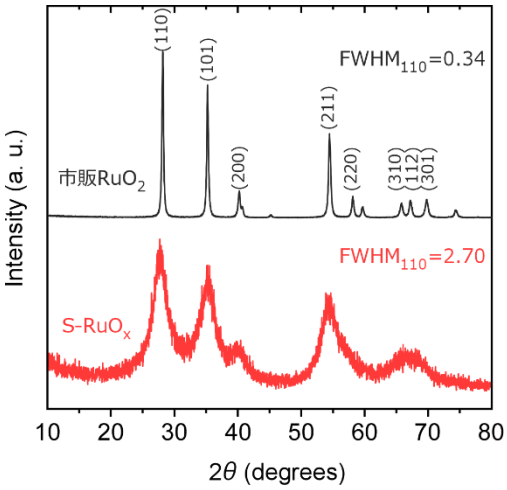


Fig. 1 XRD patterns of commercial RuO_2 (black) and S-RuO_x (red).

Fig. 2 は市販 RuO_2(黒)と S-RuO_x(赤)の 0.5 M NaCl 水溶液中での LSV である。ディスク電流は OER と COR に由来する電流の和である。10 mA cm^{-2} 到達時の過電圧(OER に対する)は市販 RuO_2 では 525 mV，S-RuO_x では 465 mV と見積もられ，S-RuO_x が市販 RuO_2 よりも明らかに活性である。

Fig. 2 下部は+0.50 V に保持した Pt リングの電流応答である。この電流は ClO^-の還元反応に帰属され，O_2 の還元電流は含まれない[2]。両触媒とも+1.7 V 付近からリング電流が現れており，COR が始まったことが分かる。S-RuO_x のディスク電流が市販 RuO_2 よりもはるかに大きいのに対して，そのリング電流は明らかに小さい。COR の開始電位はほぼ同じだが，OER の開始電位が S-RuOx の方がはるかに卑である。図中のプロットはディスク電流とリング電流から算出した市販 RuO_2(黒)と S-RuO_x(赤)の COR に対するファラデー効率(FE)である。10 mA cm^{-2} 到達時の FE(COR)は市販 RuO_2 では 59.3 %，S-RuO_x では 1.9 %と見積もられた。S-RuO_x では酸化開始電位から 1.7 V 付近まで FE はほぼ 0 %であり，独占的 OER が達成されたと理解される。

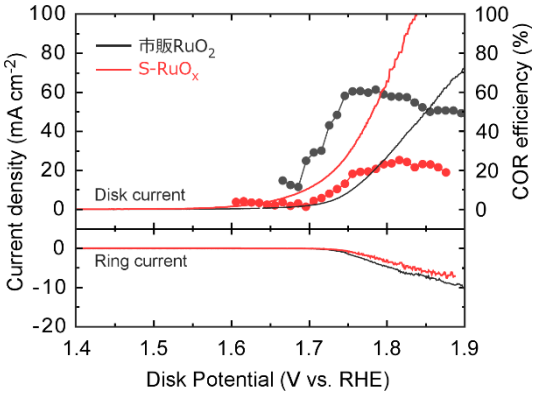


Fig. 2 RRDE voltammograms for commercial RuO_2 (black) and S-RuO_x (red) at 1 mV s^{-1} in 0.5 M NaCl solution, where the ring potential was fixed at +0.50 V.

(1) H. Abe, M. Nakayama *et al.*, *ACS Catal.* **11**, 6390 (2021).
(2) W. Fujita, M. Nakayama *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, under 2nd review.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高分子材料の電解に向けた塩基性条件下におけるモデル分子の電解挙動

○久嵜　一真[1]，丸山　隆浩[1]，才田　隆広[1]（名城大[1]）

The electrolysis behavior of model molecules in basic condition for electrolysis of polymer materials

Kazuma Hisazaki,[1] Takahiro Maruyama,[1] and Takahiro Saida[1] (Meijo Univ.[1])

１．目的

プラスチックリサイクルの大部分は、焼却によるサーマルリサイクルであり、一部で使用済みプラスチックを成形加工して再利用するマテリアルリサイクルが行われている[1]。しかし、焼却することで原料を回収できないことや、再使用することによって染料や顔料、汚れが残り、プラスチックの質が低下するといった問題がある。そこで、我々は、プラスチックの質を落とすことなく再使用できる方法として、高分子材料を電気分解することで原料分子に再変換することを着想した。電気分解によるリサイクルは、原料を再重合し、質の維持や着色料などを新たに加えたプラスチック製品を再生産することができる。しかし、一般的に高分子は絶縁体であるため、電気分解した報告数が少なく、分解挙動も不明である[2,3]。本研究では、高分子材料を電気分解するために、末端に結合した第 1 級アルコールと側鎖に結合した第 2 級アルコールを用いて、鎖長と官能基の位置による電気化学的な挙動の変化を調べ、アルコールと構造が近い PVA と PEG の電解の可能性について検討した。

２．実験

電気化学測定は、不活性雰囲気下、室温で三電極式電解セルを用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)にて評価を行った。作用極に Pt 板、対極に炭素棒、参照極に可逆水素電極（RHE）、電解液は、0.2 M NaOH を用いた。走査速度は、20 mV/s とした。炭素数 1, 3, 5, 7, 9 の第 1 級アルコールと炭素数 3, 5, 7, 9 の第 2 級アルコール、エチレングリコール（EG）、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリエチレングリコール（PEG）をそれぞれ 1 mL 加えて CV 測定を行った。それぞれ添加前後のサイクリックボルタモグラムを比較した。

３．結果および考察

第 1 級アルコールのサイクリックボルタモグラムから、鎖長が長くなるほど電解し難いことが分かった。炭素数 1, 3 のアルコールは、0.9 V から 1.0 V の間で一度酸化して、カソーディックの 0.7 V 付近でさらに酸化していることを確認した。炭素数 5, 7 のアルコールは、0.7 V 付近で酸化ピークを観察したが、炭素数 1, 3 と比べると酸化電流は低かった。炭素数 9 のアルコールは、ほとんど酸化していなかった。第 2 級アルコールでも、第 1 級アルコールと同様に鎖長が長くなるほど酸化電流は低かった。炭素数 5, 7 の 3-ペンタノールと 4-ヘプタノールは、0.9 V 付近を境に高電位側では酸化電流、低電位側では還元電流が流れた。これは、一度酸化したアルコール由来の物質が、一部還元してアルコールに戻ったと示唆される。EG は、鎖長が短い第 1 級アルコールと似た電解挙動を示した。炭素数が同じで、官能基の位置が異なる場合、側鎖に官能基を有すると酸化し難いことが分かった。Figure 1 と Fig. 2 に、PVA と PEG の CV を示す。主鎖に官能基を有する PEG では、酸化電流が観察されたが、側鎖に官能基を有する PVA では殆ど酸化電流が観察されなかった。

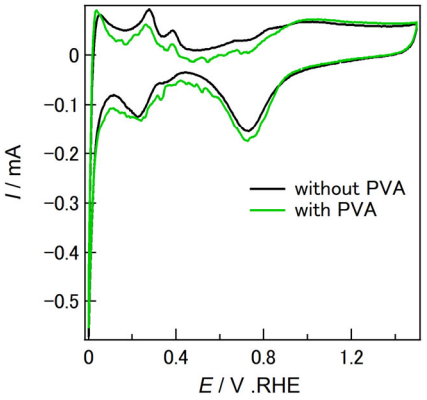


Fig. 1. Cyclic voltammogram with/without PVA.

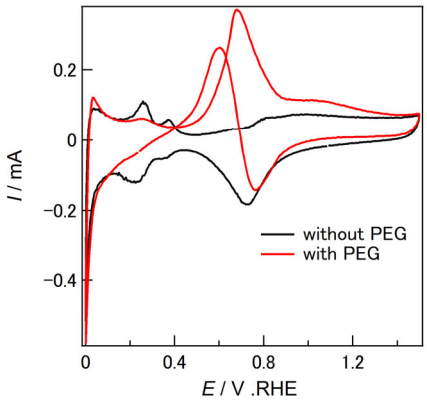


Fig. 2. Cyclic voltammogram with/without PEG.

参考文献

(1) 加茂　徹, 場の科学. **1**, 28-44 (2021).
(2) O. R. Luca, et al. *Molecules*. **25**, 1-9 (2020).
(3) T. Jiang, et al. *Solar Energy Materials & Solar Cells*. **204**, 1-10 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

スズの電解精錬によるリサイクル技術に関する研究

○柴田敦司[1]，吉原佐知雄[1]，土屋　政人[1,2]，中村勝司[2](宇都宮大学[1]，千住金属工業株式会社[2])

Research on recycling technology by electrolytic refining of tin

Taishi Shibata,[1],Sachio Yoshihara[1] ,Masato Tsuchiya[1,2] and Katsuji Nakamura[2](Utsunomiya Univ.,[1].Senju Metal Industry Co. Ltd[2])

1．目的(1)

近年、環境保護のため化学物質の規制が行われており、RoHS 指令により、鉛の使用が制限された。その結果、現在では鉛フリーはんだの開発・製造が進められている。また、高温はんだや低温はんだなど、はんだに求められる特性が多様化している。そのため電解精錬によりスズをリサイクルする際、アノード材中の不純物元素の増加の懸念がある。アノード材中の純度悪化は、アノード極のアノードスライム起因の不働態化を促進させることが一般的に知られている。本研究では、電解精錬中のアノード不働態化のメカニズムを解明するため、電気化学的評価を行った。

2．実験

電解液として、硫酸 70(g/dm^3)・酸化第一スズ(SnO)25(g/dm^3)・第一工業製ノイゲン EN-10(非イオン界面活性剤)5(g/dm^3)にて調製したものを使用した。精錬に用いたアノード電極は、低温はんだ由来の Bi が含まれる Sn-Bi 系材料と高温はんだ由来の Sb、Ag が含まれる Sn-Sb 系材料、Sn-Ag 系材料を使用した。カソード電極には、Sn 純度 99.9wt%の種スズ板を使用した。AMETEK 製 Versa Stat3 のポテンショスタットにより、クロノアンペロメトリーを 1 時間実施し、その後リニアスイープボルタンメトリー(LSV)にて不働態評価を行った。アノード極を作用極(WE)、カソード極を対極(CE)、飽和カロメル電極(SCE)を参照極(RE)で使用した。また、作用極と対極はマスキングテープにてマスキングを行い、それぞれ縦 15 mm、横 25 mm(両面)と縦 30 mm、横 25 mm(両面)となるように設定した。精錬にて生成したアノードスライム層に対して、XRD 測定(走査範囲 20°～130°)を行い、組成元素分析を行った。

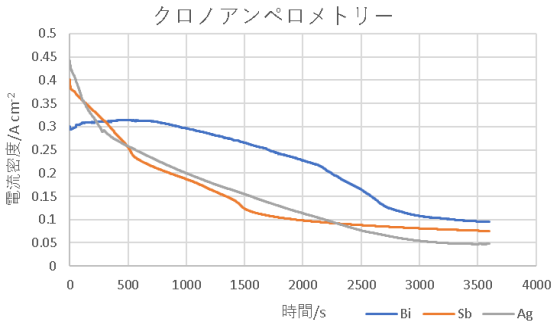


Fig. 1 クロノアンペロメトリー結果

3．結果および考察

各電極におけるクロノアンペロメトリー及びリニアスイープボルタンメトリーの試験結果を Fig.1、Fig.2 に示す。クロノアンペロメトリーの結果から、Sn-Bi 系電極では電流密度の減少がみられたが、その傾きが緩やかであり、アノードスライム層の生成には時間を要するものであると考えられる。Sn-Sb 系電極、Sn-Ag 系電極はそれぞれ 2000(s)、3000(s)まで電流密度が減少し、その後一定となる挙動を示した。また、リニアスイープボルタンメトリーの結果から、Sn-Bi 系電極、Sn-Sb 系電極では電流密度の上昇後、クロノアンペロメトリーと同様な電流密度の減少がみられた。一方、Sn-Ag 系電極では、電流密度が上昇した後、減少はするものの再度上昇し、上昇と減少を繰り返すようなグラフの概形を示した。

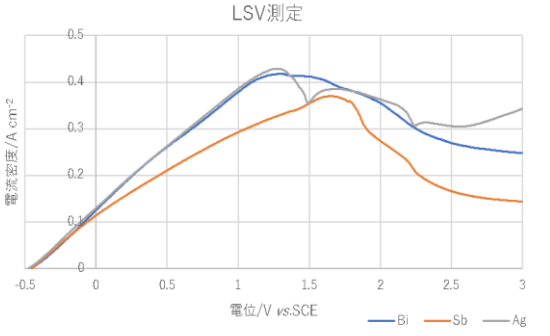


Fig. 2 リニアスイープボルタンメトリー結果

(1) 須賀唯知, 鉛フリーはんだ技術, 日刊工業新聞社(1999)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

風力発電を模擬した電圧変動に対する水電解セルの耐久性評価

○干飯大晴[1]，永山まゆみ[2]，佐々木一成[1-4]，林灯[1-4]（九州大 工学部機械工学科[1]，次世代燃料電池産学連携研究センター[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，エネルギー研究教育機構[4]）

Durability of a water electrolysis cell against the voltage fluctuation simulating wind power

Taisei Hoshii,[1] Mayumi Nagayama,[2] Kazunari Sasaki,[1-4] and Akari Hayashi[1-] (Kyushu Univ. Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,[1] NENT-FC,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] Q-PIT[4])

１．目的

再生可能エネルギーを直接用いた水電解水素製造を目的とし, 風力発電の電圧変動を模擬し, 電圧変動に対する水電解セルの耐久性について検討している. これまでに実風力電圧変動をもとに上限電位が異なる二種類の電圧変動プロトコルを作成し,160 日相当の耐久性について評価を行っている[1]. どちらのプロトコルを用いて加速電位変動試験を実施した場合にも, 可逆な性能低下と不可逆な性能低下が見られている. 可逆な性能低下は, 発生したガスの停滞や酸化イリジウム触媒の可逆な価数変化によると考察している. 一方, 初期性能の数％の範囲ではあるが, 電極構造の変化等により不可逆な性能低下（劣化）が起こることが分かっている. 本研究では, 水電解セルの長期耐久性を理解するために, さらに長時間の加速電位変動試験を行うことで, 水電解セルの劣化メカニズムを明らかにすることを目的とした.

２．実験

風力発電の実電圧変動を模擬して作成した図 1 に示す上限電位 2.3 V 電圧変動プロトコルを,5 倍加速させて, 水電解単セルにおける耐久性評価を行った. 水電解単セル（MEA）については, カソードには 46.3％Pt/KB, アノードには IrO_2 を用いて, Nafion117 膜上に 1cm^2 角でスプレー印刷することで作製した. 耐久性試験は, 320 日相当（160 set）試験を行い, 40 set ごとに待機時間を設けた. 1 set 毎に交流インピーダンス及び I-V 性能も測定し, 各種過電圧分離を行った. 初期および 160 set 後には アノード触媒層の CV 測定も行った. アノード触媒層の材料評価として接触角測定, FIB-SEM 解析, 三次元解析ソフト Amira による三次元再構築を行った.

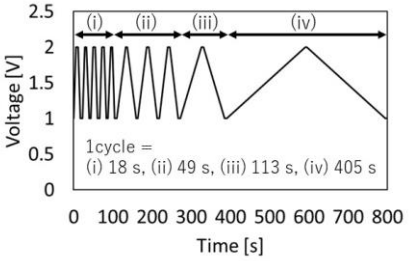


Fig. 1 Voltage fluctuation made by analyzing 24-h voltage fluctuation of actual wind power.

３．結果および考察

IV 性能の経時変化を比較すると, 160 日相当までは先行研究[1]と同様の傾向が確認された. 一方, 更に長期になると, 可逆な性能低下において, 回復速度が遅くなることが分かった. これは, 性能低下する理由が発生ガスの排出以外にも, 触媒表面が過酸化になったことにより親水性質が増し, ガスバブルの発生が阻害されたことにもよると考えられる. 過酸化状態は可逆の変化であるが, ガスの排出に比べ, 性能回復速度が遅いと考えられる.

また, 不可逆性能低下の割合も増加した. 320 日相当の試験後のアノード触媒層の断面観察の結果を図 2 に示している. アノード厚さの増加や, 一部剥離した箇所が確認された. これは発生したガスが停滞し, アノード触媒層の内の圧力が上昇した結果起こったと考えられる. この現象は, アノード触媒層の初期の細孔構造にも依存するため FIB-SEM 画像を数百枚利用してアノード触媒層構造の三次元再構築を行い, 先行研究との構造と比較しながら詳細に解析した. 今回用いた MEA は比較的緻密な構造を有していたことが明らかになり, アノード触媒層内に添加したナフィオンイオノマーの量と関連する可能性が出てきた.

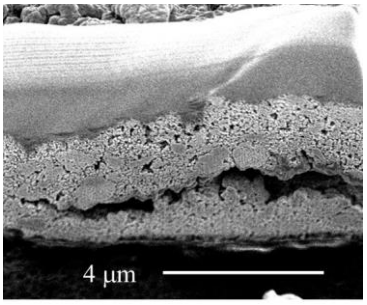


Fig. 2 Anode cross sectional SEM image after 160 sets of accelerated potential fluctuation test.

参考文献

(1) Y. Honsho et. al., *J. Power Sources, Special Issue: "Low temperature fuel cells and electrolyzers"* (2023), *accepted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解電極における気泡発生動画計測による触媒特性の評価

○佐藤大樹[1]，鈴木燎侍[1]，小山田伸明[1]，南本大穂[2]，福島知宏[3]，村越　敬[3]
（北大院総化[1]，神戸大院工[2]，北大院理[3]）

Evaluation of catalytic activity via observation of bubble generation on water splitting electrodes
Daiki Sato,[1] Ryoji Suzuki,[1] Nobuaki Oyamada,[1] Hiro Minamimoto,[2] Tomohiro Fukushima,[3] Kei Murakoshi,[3]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University. [1] Department of Chemical Science and Engineering, Graduate School of Engineering, Kobe University.[2] Faculty of Science, Hokkaido University.[3])

１．目的

エネルギー問題の観点から水素の需要が大幅に増加することが予想され、水素の供給には水電解反応を用いるのが環境負荷の観点から望ましい。電極触媒を用いた水の電気化学反応の議論には主に電流−電位曲線やターフェルプロット解析による活性の評価、これらに加えて in-situ 分光測定等の触媒表面における中間体等の観測により調査が行われてきた。これらの手法とは異なり本研究では電気化学測定と同時に顕微動画撮像カメラを用いて、電気化学情報と気泡成長の経時変化における空間情報の取得を行った。気泡発生・成長の様子から電極の局所部位における水電解反応の電位依存性のみにとどまらず化学プロセスに加えて、親水性などの物理プロセスの寄与についての議論を目指している。

２．実験

観測対象である基板を作用極、白金を対極、Ag/AgCl を参照極とした 3 極式セルを構築した。この電気化学セル上方に動画撮像カメラを配置した。ポテンショスタット及びカメラを同時計測することにより作用極の電気化学制御とリンクした水分解反応による気泡発生の様子を撮影した。また、発生した気泡を半球と仮定し、画像処理により気体の発生量や電流密度についての算出を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は板状 Au 電極表面における電気化学制御下における気泡発生の様子を撮影した動画のスナップショットである。電極表面の平滑性が確認されるが、電位掃引に伴い気泡が発生し、成長、脱離する描像が観測された (Fig. 1)。これはわずか 1 秒程度の時間スケールで起きている現象であり、局所的な気泡発生・成長が観測された。しかしより高電位においては基板全体での偏在的な気泡発生が観測され、発生から脱離までのタイムスケールも短くなることが確認された。さらに、脱離気泡のサイズが電位に依存せずにほぼ一定であることも確認された。

Fig. 2 には板状 Ni 電極表面における気泡発生での高速カメラによる動画撮影のスナップショットである。時間分解能については詳細な気泡成長の観測にも成功した。これら気泡の画像処理により気泡発生から物質量や電流値の算出を行うことが可能であり、基板全体の電位-電流情報と気泡発生の局在性や気泡発生量より算出した反応物質量や電流値を関連付ける手法の確立を行うことができた。以上の検討より、触媒活性などの化学的プロセスとは独立した親水性などの物理的プロセスが水電解に与える影響の議論が可能となった。

本研究は気泡生成から触媒活性の定性的評価を可能とするのみならず、気泡の脱離能も定量的に評価可能となる手法であることが示された。以上の検討から、高効率な水電解電極についての指針が得られた。

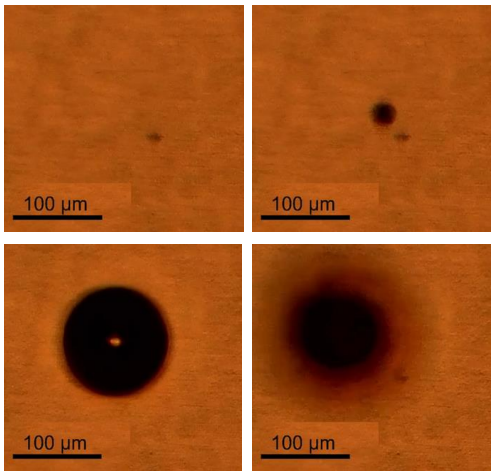


Fig. 1. Snapshots for an OER bubble generation and growth, (a) before generation (t = 0 s), (b) bubble generation in (t = 0.02 s), (c) bubble growth in (t = 1 s), (d) bubble detachment (t = 1.15 s).

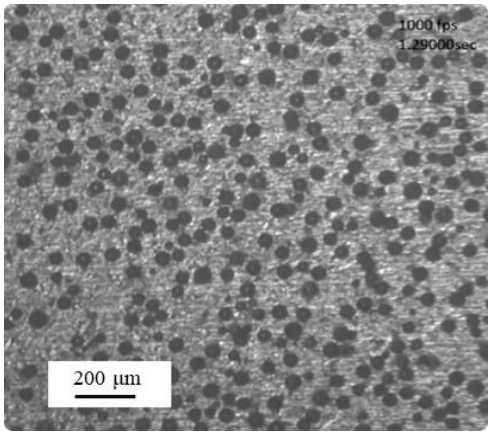


Fig. 2. A snapshot for HER bubbles generation in 1M $NaClO_4$ and 3 mM NaOH, on Ni electrode

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

非貴金属触媒と炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜型水電解セルの性能・耐久性評価

○高橋 彩夏[1]，岩瀧 敏男[2]，太農 哲朗[2]，柿沼 克良[2]，宮武 健治[2,3,4]，内田 誠[2]
（山梨大院[1]，山梨大 水素・燃電ナノ研[2]，山梨大 クリエネ研[3]，早大 理工[4]）

Performance and durability of membrane electrode assemblies using a non-precious metal catalyst and a hydrocarbon-based electrolyte for anion exchange-membrane water-electrolysis
Sayaka Takahashi,[1] Toshio Iwataki,[2] Tetsuro Tano,[2] Katsuyoshi Kakinuma,[2] Kenji Miyatake,[2,3,4] and Makoto Uchida[2]
(Univ. of Yamanashi,[1] Hydrogen and Fuel Cell Nanomater. Cen., Univ. of Yamanashi ,[2] Clean Energy Res. Cen., Univ. of Yamanashi ,[3] Dept. Appl. Chem., Waseda Univ.[4])

１．目的

アニオン交換膜型水電解（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、プロトン交換膜型水電解セル（PEMWEs）と同様に膜電極接合体（MEAs）構造を有するため、ガス拡散層（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の両立が期待されている。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・耐久性や非貴金属触媒の活性向上が不可欠である。[1] 本研究では山梨大学で独自開発した連珠構造を持つ $Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒[2] と $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O$ 触媒[3] を電極触媒に、同じく山梨大学で開発した炭化水素系電解質 QPAF-4[4] を膜及びバインダーに用いて、貴金属フリーAEMWE セルの MEAs を作製し水電解性能を評価することを目的とした。

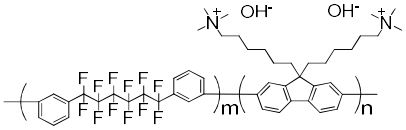


Fig. 1 Chemical structure of quaternized poly(arylene perfluoroalkylene), QPAF-4.

２．実験

アノードの触媒塗布膜（CCM）は、$Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒（Fig. 2, 山梨大学）と溶媒（水/メタノール）および QPAF-4（Fig. 1, IEC=2.0 meq. g^{-1}）バインダー溶液を混合したインクをパルススワールスプレー（PSS）法により QPAF-4（IEC=1.5 meq. g^{-1}、山梨大学）電解質膜に塗布し作製した。カソードのガス拡散電極（GDE）は、$Ni_{0.8}Fe_{0.2}O$ 触媒（山梨大学）又は Pt/CB 触媒（TEC10E50E、田中貴金属）と溶媒（水/メタノール）および QPAF-4（IEC=2.0 meq. g^{-1}、山梨大学）バインダー溶液を混合したインクを PSS により GDL（TGP-H-120、東レ）に塗布し作製した。QPAF-4 バインダーと Pt/CB 触媒のカーボン、非貴金属触媒の重量比（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）を用いた。MEAs の水電解性能について、セル温度 80 ℃、1 M KOH を両電極に供給して評価した。

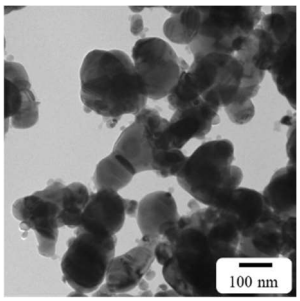


Fig. 2 TEM image of $Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ catalyst.

３．結果および考察

Fig. 3 にアノードに $Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒を、カソードに Pt/CB 触媒又は $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O$ 触媒を用いた AEMWE セルの電流-電圧（I-V）性能の比較を示した。アノードに $Ni_{0.8}Co_{0.2}O$ 触媒を、カソードに $Ni_{0.8}Fe_{0.2}O$ 触媒を用いた貴金属フリーセルは、電流密度 1 A cm^{-2} で電圧 2 V 以下を達成した。これらの結果より、AEMWEs における非貴金属触媒の有効性が明らかとなった。これらのセルに関して、I/C や触媒担持量などの触媒層組成の最適化を行うことで、さらに高い電解効率を示すことが予想される。当日はこれらのセルの触媒層組成の最適化を行った結果とともに、耐久性についても報告する。

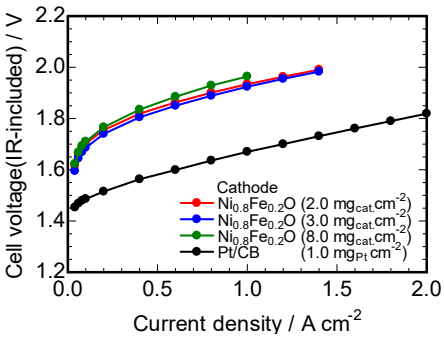


Fig. 3 I-V performance comparison of different anodic/cathodic catalysts with different loading-amount.

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。
参考文献 1) A. Lim et al., *J. Ind. Eng. Chem.* **76**, 410 (2019). 2) G. Shi et al., *ACS Catal.*, **12**, 14209 (2022). 3) G.Shi et al. accepted in *ACS Omega*. 4) H. Ono et al., *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24804 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-3

座長:吉原 佐知雄(宇都宮大学)【現地参加】
2023年3月29日(水) 13:00 ～ 14:30 S11 (5号館542教室)
主催：電解科学技術委員会

[3M13(学生講演)] NiFe-LDH触媒と炭化水素系電解質を用いたアニオン交換膜型水電解セルの性能・耐久性評価

○名取 宗一郎[1]、高橋 彩夏[2]、岩瀧 敏夫[3]、宮武 健治[4,3,5]、朝澤 浩一郎[6]、村瀬 英明[6]、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 水素・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、6. パナソニックホールディングス株式会社 技術部門 テクノロジー本部 マテリアル応用技術センター）

13:00 ～ 13:15

[3M14(学生講演)] 電解液循環型 PEM水電解による重水素濃度と電解量の関係

○佐藤 衣吹[1]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2] （1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院工学院）

13:15 ～ 13:30

[3M15(学生講演)] ALDを用いて酸化物被覆した Mn-TaO_x系触媒の酸素発生反応及び耐久性の評価

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

13:30 ～ 13:45

[3M16(学生講演)] NiFe系ハイブリッド水酸化物からなる水電解自己修復アノード触媒の構造－機能相関

○岡田 龍希[1]、谷口 達也[3]、佐々木 雄太[3]、錦 善則[4]、Zaenal Awaludin[4]、中井 貴章[4]、加藤 昭博[4]、光島 重徳[1,2,5]、黒田 義之[1,2,5] （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. 川崎重工業株式会社、4. デノラ・ペルメレック株式会社、5. 横浜国立大学　先端科学高等研究院）

13:45 ～ 14:00

[3M17(学生講演)] ハイブリッド水酸化コバルトナノシートからなるハイドロゲル電極における空間構造と酸素発生能の関係

○和合 拓紀[1]、中嶋 律起[2]、谷口 達也[3]、佐々木 雄太[3]、錦 善則[4]、Zaenal Awaludin[4]、中井 貴章[4]、加藤 昭博[4]、光島 重徳[1,2,5]、黒田 義之[1,2,5] （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. 川崎重工業株式会社、4. デノラ・ペルメレック株式会社、5. 横浜国立大学　先端科学高等研究院）

14:00 ～ 14:15

[3M18(学生講演)] 溶融 KOH–H_2O系における Ni電極上での高温アルカリ水電解反応の速度論的解析

○後藤 啓太[1]、川口 健次[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

NiFe-LDH 触媒と炭化水素系電解質を用いた アニオン交換膜型水電解セルの性能・耐久性評価

○名取 宗一郎[1]，高橋 彩夏[1]，岩瀧 敏男[1]，宮武 健治[1,2]，朝澤 浩一郎[3]，村瀬 英昭[3]，内田 誠[1]
（山梨大[1]，早稲田大[2]，パナソニックホールディングス㈱[3]）

Performance and durability evaluation of anion exchange membrane water electrolysis cells using NiFe-LDH catalyst and hydrocarbon electrolyte

Soichiro Natori,[1] Sayaka Takahashi,[1] Toshio Iwataki,[1] Kenji Miyatake,[1,2] Koichiro Asazawa,[3] Hideaki Murase,[3] and Makoto Uchida[1]
(Univ. Yamanashi.,[1] Waseda Univ.,[2] Panasonic Holdings Corporation[3])

１．目的

アニオン交換膜型水電解(AEMWEs)は系内がアルカリ性であるため非貴金属が使用可能かつ，プロトン交換膜型水電解(PEMWEs)と同様に膜電極接合体(MEAs)構造という特徴を有している．そのため，アルカリ水電解(AWEs)に比べ高電流密度化のポテンシャルを有しており，触媒やセパレータなどの非貴金属化による低コスト化と高電流密度化の両立が期待されている．[1] 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と両者の耐久性の向上が不可欠である．本研究では山梨大学が開発した炭化水素系電解質膜 QPAF-4(Fig. 1)[2]，及びパナソニックが開発した NiFe-LDH アノード触媒[3] を用いた MEA を作製し，セル評価を行った．

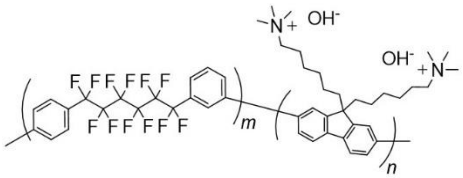


Fig. 1 Chemical structure of QPAF-4.

２．実験

アノードの触媒塗布膜(CCM)は，NiFe-LDH 触媒(パナソニック)と溶媒(水/エタノール)および Nafion 溶液(DE2020，ケマース)を加えて混合したインクをパルススワールスプレー(PSS)法により，QPAF-4(IEC=1.5 meq. g^{-1})電解質膜に塗布することで作製した．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)を加えて混合したインクを PSS 法によりガス拡散層(TGP-H-120，東レ)に塗布することで作製した．Nafion バインダーとアノード触媒の重量比(I/C)は 0.15 に，Nafion バインダーとカソード触媒中のカーボンの I/C は 0.6 とした．アノード GDL には Ni メッシュ(ベカルトジャパン)を用いた．水電解性能は，NEDO 事業で横浜国立大学にて開発されたセル(電極面積 1 cm^2)を使用し，セル温度 80 ℃，1 M KOH aq. で評価した．

３．結果および考察

Fig. 2 にアノード触媒としてそれぞれ IrO_2 と NiFe-LDH を用いた AEMWEs セルの電流―電圧(I-V)特性を示す．本研究の QPAF-4 電解質膜，NiFe-LDH 触媒を用いたセルは，IrO_2 アノード触媒を用いたセルに比べ高い電解性能を示し，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．当日は定電流保持試験と負荷変動試験における耐久性についても報告する．

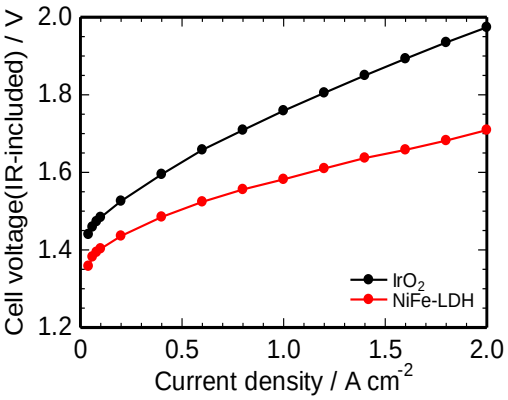


Fig. 2 Voltage-current curves obtained for MEAs using (black) IrO_2 and (red) NiFe-LDH at 80 ℃ as an anode catalyst.

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) H. A. Miller, K. Bouzek, J. Hnat, S. Loos, C. I. Bernäcker, T. Weißgärber, L. Lars Röntzsch, and J. Meier-Haack, Sustainable Energy Fuels, 4, 2114 (2020).
(2) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, and K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24804 (2017).
(3) H. Koshikawa, H. Murase, T. Hayashi, K. Nakajima, H. Mashiko, S. Shiraishi, and Yoichiro Tsuji, *ACS Catal.*, **10**, 1886 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解液循環型 PEM 水電解による重水素濃度と電解量の関係

○佐藤衣吹[1]，松島永佳[2]，上田幹人[2]（北大工[1]，北大院工[2]）

Relationship between Deuterium Concentration and Volume of Electrolyte
by PEM Water Electrolysis with Electrolyte Circulation

Ibuki Sato,[1] Hisayoshi Matsushima,[2] and Mikito Ueda[2] (Hokkaido Univ.,[1] Grad. School of Hokkaido Univ. [2])

１．目的

水素エネルギー社会に向け、水素同位体は核融合を含め新たなエネルギー源として重要な材料である。我々は固体高分子形水電解水電解(PEMWE)を用いて、軽水素(H)から重水素(D)が分離できることを報告した[1, 2]。そこでは、D 濃度一定の電解液を供給することで PEMWE の分離評価を行い、カソード極で H は水素ガスとして発生し易く、逆に D は電解液中に濃縮することが分かった。今回は D の電解液への高濃縮を目的とし、電解液をセルに常時循環し供給し続け、電解量と D 濃度との関係を調べた。

２．実験

電解液中の初期 D 濃度を 10, 30, 50 at%とした。電解液はカソード側に供給し、ポンプを用いて一定流量に固定した。アノード触媒には IrO_2、カソード触媒には Pt/C を用いた。実験は大気圧かつ室温で行い、定電流電解を行った。電解により発生した水素ガスは四重極質量分析計(QMS)で分析し、H_2、HD、D_2 の存在比を調べた。カソードからの排出液は再び電解液へ戻し、繰り返し電解を行った。電解液はフーリエ変換赤外分光光度計(FT-IR)を用いて、液中の H_2O、HDO、D_2O の存在比を調べた。

３．結果および考察

FTIR の解析結果より、電解液の消費割合と液中の D 濃度との関係を Fig. 1 に示す。何れの電解液においても、前回の報告と同様に電解により電解液中への D 濃縮が確認された。電解液の消費量が増えるに従って、その D 濃度は指数関数的に増加した。例えば、初期の D 濃度が 51.6 at%だった電解液は、実験終了時には 94.7 at%まで増加した。カソードから発生した水素ガスを QMS で解析し、消費割合と分離係数 α との関係を Fig.2 に示す。なお α は、ガス中の H/D 原子比を液体中の H/D 原子比で割った値である。電解液が約 90 %まで消費されている間、α は約 4 で一定であった。さらに消費すると、α は低下する傾向にあった。

参考文献
1. H. Sato, H. Matsushima, M. Ueda, H. Ito, *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 33689, 2021.
2. K. Harada, R. Tanii, H. Matsushima, M. Ueda, K. Sato, T. Haneda, *Int. J. Hydrog. Energy*, **45**, 31389, 2020.

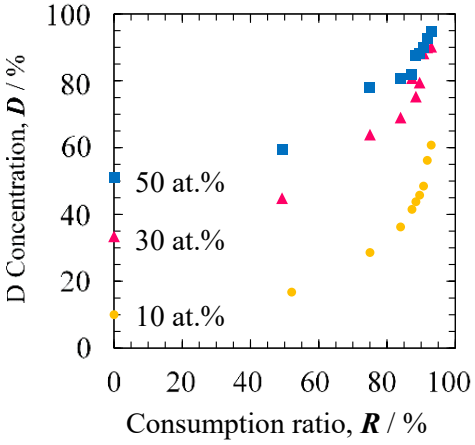


Fig.1 D concentration in electrolyte *vs.* electrolytic consumption ratio.

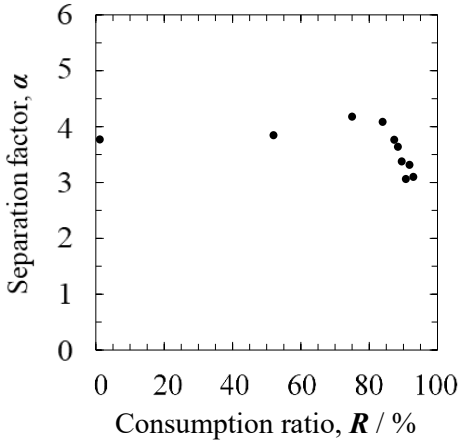


Fig.2 Separation factor α *vs.* electrolytic consumption ratio in 10 at% electrolyte.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3M15
ALD を用いて酸化物被覆した Mn-TaO_x 系触媒の酸素発生反応及び耐久性の評価

○小原悠磨 [1]，石原顕光 [1]，松澤幸一 [1]（横浜国立大学 [1]）

Oxygen Evolution Activity and Durability of Oxide-coated Mn-TaO_x Catalyst by ALD

Yuma Kohara,[1] Akimitsu Ishihara,[1] and Koichi Matsuzawa[1] (Yokohama Natl. Univ.[1])

１．目的

固体高分子形水電解(PEMWE)はアルカリ水電解(AWE)と比較して，高電流密度であり小型化が可能，水素ガス純度が高いと利点があるが，酸性電解質膜を用いるため安定性の高い材料である貴金属系触媒を用いなければならず，高コストである．IrO_2 アノードは再生可能エネルギー由来の電力で想定される電位変動により低担持量では性能劣化が報告されている [1]．今後は電位変動に対して耐久性を有する安価な触媒の開発が必要である．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]．本研究では，更なる耐久性の向上を目指し，原子層堆積法(ALD)を用いて化学的安定性の高い Zr 酸化物を被覆した Mn-TaO_x 系触媒の酸素発生反応(Oxygen Evolution Reaction; OER) を評価した．

２．実験

基板に Ti rod，ターゲットに Ta 及び Mn ディスク状金属を用い，Ta 板を Mn ターゲット上に乗せ，スパッタリング法で Mn-TaO_x を作製した．アルゴン分圧は 0.23 Pa，酸素分圧は 0.23 Pa，基板加熱温度は 300 ℃，成膜時間は 20 分とした．Mn 添加率は 50 at%，スパッタ率を考慮した面積比で制御した（Mn-TaO_x）．作製した Mn-TaO_x 電極上に ALD を用いて Zr 酸化物を 0.5～2 nm 被覆し，ZrO_2 被覆 Mn-TaO_x 電極を作製した．電気化学測定は，対極に GC 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℃窒素雰囲気中で測定した．1.2~2.0 V vs. RHE の範囲で走査速度 5 mV s^{-1} で Slow Scan Voltammetry(SSV)を行い，酸素発生能を評価した．その後，電気化学インピーダンス分光法(EIS)により，各抵抗成分の測定を行った．また，1.5~2.0 V vs. RHE の範囲で走査速度 50 mV s^{-1} で 2000 サイクル実施し，耐久性の評価を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に Mn-TaO_x と各膜厚の ZrO_2 被覆 Mn-TaO_x の耐久試験の結果を示す．縦軸は 2.0 V における幾何電流密度(i_{geo})であり，横軸は耐久試験のサイクル数である．耐久試験前の i_{geo} は ZrO_2 被覆なし Mn-TaO_x が最大で，ZrO_2 被覆を行うことで i_{geo} が減少した．特に，ZrO_2 を 2 nm 被覆した Mn-TaO_x の i_{geo} が大幅に減少しており，これは絶縁体である ZrO_2 の膜厚が厚くなりすぎてしまい導電性が低下したためだと考えられる．EIS 測定からも，ZrO_2 を 2 nm 被覆することによって，被膜抵抗及び電荷移動抵抗が増大した．

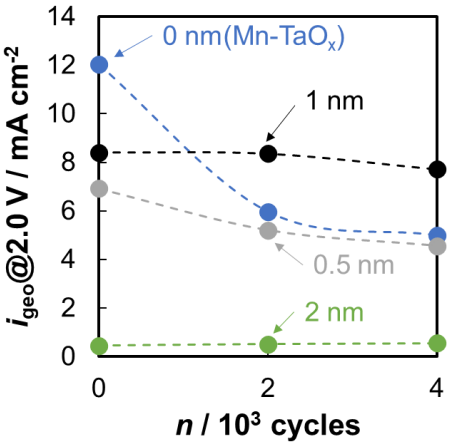


Fig. 1 i_{geo} at 2.0 V on ALD-ZrO_2 coated on Mn-TaO_x after potensial cycling test.

ZrO_2 を覆した Mn-TaO_x のターフェル勾配は被覆無の 78 mV dec^{-1} と比較すると高くなる傾向にあった．1 nm 以下では同程度で 88 mV dec^{-1} であった．ZrO_2 被覆なし Mn-TaO_x は，耐久試験を 2000 サイクル実施すると i_{geo} が約 1/2 程度まで減少したが，ZrO_2 被覆 Mn-TaO_x は耐久試験を 2000 サイクル実施しても，大幅な i_{geo} の減少はみられなかった．

特に，ZrO_2 を 1 nm 被覆した Mn-TaO_x で 2000 サイクルの耐久試験以降で i_{geo} は最大となっていて，このサイクル範囲では劣化も見られなかった．また，耐久試験後も XPS スペクトルからも ZrO_2 被覆が確認された．また，同時に耐久試験後も下地である Mn-TaO_x 表面で見られる Mn(Ⅱ)/(Ⅳ)の Redox ピークが検出されたことから [3]，下地の電気化学特性を反映しながら高耐久化したことが分かった．以上のことから，ALD による ZrO_2 被覆は耐久性向上の手段として有望であると考えられる．

４．謝辞

本研究は公益財団法人 スズキ財団の助成を受けて行われた．関係各位に感謝いたします．

参考文献

(1) K. Ayers, *Curr. Opin. Electrochem.*, **18**, 9 (2019).
(2) 小原悠磨，石原顕光，松澤幸一, *2022 合同 WEB 討論会講演要旨集*, p.18 (2022)
(3) M. Morita, C. Iwakura, and H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **24**, 357 (1979).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NiFe 系ハイブリッド水酸化物からなる 水電解自己修復アノード触媒の構造－機能相関

○岡田龍希[1]，谷口達也[3]，佐々木雄太[3]，錦善則[4], Zaenal Awaludin[4]，中井貴章[4]，
加藤昭博[4]，光島重徳[1, 2, 5]，黒田義之[1, 2, 5]
（横浜国立大学 理工学部[1]，横浜国立大学大学院 理工学府[2]，川崎重工株式会社[3]，
デノラ・ペルメレック株式会社[4]，横浜国立大学 先端科学高等研究院[5]）

Relationship between structure and function of self-repairing anode catalysts composed of NiFe hybrid hydroxides for water electrolysis

Ryuki Okada[1], Tatsuya Taniguchi[2], Yuta Sasaki[2], Yoshinori Nishiki[3], Zaenal Awaludin[3], Takaaki Nakai[3], Akihiro Kato[3], Shigenori Mitsushima[1,3,4], and Yoshiyuki Kuroda[1,3,4]
(Dept. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[1], Kawasaki Heavy Ind., Ltd.[2], De Nora Permelec, Ltd.[3], Adv. Chem. Energy Res. Center, Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.[4])

１．目的

再生可能エネルギーからの水素製造に用いられるアルカリ水電解では、酸素発生反応（OER）の過電圧が大きいことや変動電源による電極劣化が問題となっている。我々はアノード触媒であるハイブリッド水酸化コバルトナノシートを電解液に分散させ、電解によって触媒を電極上に集合させる自己修復触媒を報告してきた。(1) 触媒活性向上のためには NiFe 系触媒が有効だが、NiFe 系ハイブリッド水酸化物は組成によって構造が変化するため、活性だけでなく修復能がどのような条件で決まるのかを明らかにする必要がある。本研究では、NiFe 系ハイブリッド水酸化物を多数合成し、その触媒堆積能と OER 活性を検討した。

２．実験

NiFe 系ハイブリッド水酸化物は既報(2)に従い、金属塩水溶液と tris(hydroxymethyl)aminomethane (Tris-NH_2) 水溶液の反応により合成した。電気化学測定は PFA 製三電極セルを用いて行った。1 M KOH 電解液に金属濃度が 40 ppm になるように触媒を電解液に分散させ、①触媒層形成のための定電流電解（800 mA cm^{-2}, 30 min）、②CV（0.5–1.8 V vs. RHE, 5.0 mV s^{-1}, 2 サイクル及び 0.5–1.6 V vs. RHE, 50 mV s^{-1}, 2 サイクル）、③EIS（1.6 V vs. RHE, 10^{-1}–10^{5} Hz, 振幅 10 mV）を 8 回繰り返した。

３．結果および考察

X 線回折により、触媒合成時の金属塩と Tris-NH_2 の濃度により、生成物の結晶構造が層状構造、アモルファス、トンネル構造と変化することがわかった。また合成条件により、Ni 含有率（Ni/(Ni+Fe)）及び有機量が変化した。金属塩濃度が小さく、Tris-NH_2 濃度が大きい程、Ni 含有率と有機量が増大する傾向にあった。

8 サイクルの定電流電解により触媒を担持した後の ICP 分析より、Ni 含有率が大きくなるほど、触媒堆積量が増加することが分かった(Fig. 1)。 Co-ns の先行研究[3]では電極上で Co^{2+} が Co^{3+}に酸化することが触媒堆積の条件とされており、これと同様に電極上で酸化される Ni^{2+}を含むことが触媒堆積能を決定づけていると考えられる。また、有機量も触媒堆積能に寄与している可能性があるが、Ni 含有量に比べると相関性が小さかった。

幾何面積あたりの 1.56 V vs. RHE での電流密度には、組成・構造による顕著な違いは見られなかった。触媒担持量あたりの電流密度は Ni 含有率が小さいほど高かった。従って、低 Ni 含有率触媒の担持量増加が重要である(Fig. 2)。

以上より、NiFe 系ハイブリッド水酸化物を自己修復触媒に用いるにあたり、Ni の含有量が堆積能に主要な要因であると考えられる。触媒活性は Ni 含有量が小さい程高くなるため、これらを両立する材料設計が求められる。

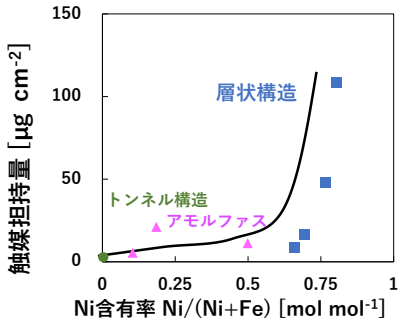


Fig. 1. Catalyst loading as a function of Ni/(Ni+Fe).

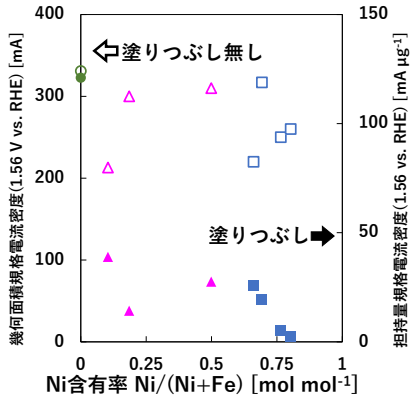


Fig. 2. Geometrical and mass-normalized current densities as a function of Ni/(Ni+Fe).

４．参考文献

(1) Y. Kuroda *et al.*, *Electrochim. Acta*, **323**, 134812 (2019).
(2) Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **23** (2017).
(3) 中嶋ら，電気化学秋季大会, 1P15, (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハイブリッド水酸化コバルトナノシートからなるハイドロゲル電極における空間構造と酸素発生能の関係

○和合拓紀[1]，中嶋律起[2]，谷口達也[3]，佐々木雄太[3]，錦善則[4]，Zaenal Awaludin[4]，中井貴章[4]，
加藤昭博[4]，光島重徳[1, 2, 5]，黒田義之[1, 2, 5]
（横浜国立大学 理工学部[1]，横浜国立大学大学院 理工学府[2]，川崎重工株式会社[3]，
デノラ・ペルメレック株式会社[4]，横浜国立大学 先端科学高等研究院[5]）

Relationship between nanospace structure and oxygen evolution ability of hydrogel electrodes composed of hybrid cobalt hydroxide nanosheets.

Hiroki Wago[1], Ritsuki Nakajima[2], Tatsuya Taniguchi[3], Yuta Sasaki[3], Yoshinori Nishiki[4], Zaenal Awaludin[4], Takaaki Nakai[4], Akihiro Kato[4], Shigenori Mitsushima[1, 2, 5], and Yoshiyuki Kuroda[1, 2, 5]
(Dept. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[1], Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[2], Kawasaki Heavy Ind., Ltd.[3], De Nora Permelec, Ltd.[4], Adv. Chem. Energy Res. Center, Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.[5])

１．目的

水素製造技術の一つであるアルカリ水電解では、酸素発生反応の遅さが性能低下に大きく寄与している。気泡発生反応を高電流密度で行うには、単に比表面積の大きな多孔質電極を用いるだけでは不十分であり、細孔内の物質輸送を促進する工夫が必要である。我々は、ハイブリッド水酸化コバルトナノシート(Co-ns)からなるハイドロゲルを柔軟な多孔質電極として用い、気体排出に優れ、高い OER 能を示すことを報告した[1]。しかし、ハイドロゲル電極の構造と OER 能の関係は未解明である。そこで本研究では、異なる粒子径の Co-ns から異なる空間構造のハイドロゲル電極を作製し、その空隙率と OER 能の関係を調査した。

２．実験

触媒である Co-ns は既報[2]に従い、粒子径を変えるため加熱反応時間を 1, 5, 10 日と変化させて合成し、PFA 製セル中で 1 M KOH 電解液に分散させた。800 mA cm^{-2} で所定時間の定電流電解によりハイドロゲル電極を形成し、触媒層厚さをレーザー顕微鏡、触媒活性をサイクリックボルタンメトリー (CV)、交流インピーダンス(EIS)で評価した。

３．結果および考察

TEM により、加熱反応時間毎の Co-ns の粒子径を測定し、サンプル名は加熱反応時間(day)と粒子径(nm)から 1d_21、5d_34、10d_42 とした。触媒層中の Co の還元電気量(Q_c)と触媒層厚さは直線関係であり、Co の反応性は触媒層の厚み方向に均一であることがわかった (Fig.1)。直線の傾きは反応活性な Co の密度に相当するため、この値を用いて空隙率を算出したところ、Co-ns の粒子径が大きい程、空隙率が大きくなることが分かった。Co-ns の集合様式が大きく変わらないとすると、粒子径が大きい程ハイドロゲル電極の細孔径も大きくなることが予想される。

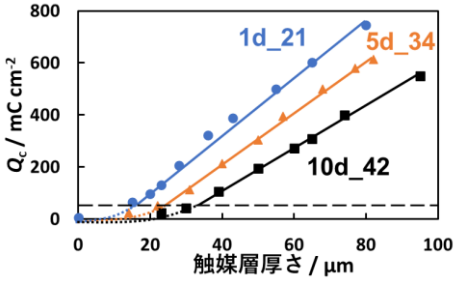


Fig.1 Relationship between Qc and thickness

OER 分極曲線より算出した 1.6 V vs. RHE における電流密度を $i_{geo\text{-}1.6\,V}$ とし、Q_c との関係を示す。1d_21 では Q_c=300 mC cm^{-2}、5d_34 では Q_c=400 mC cm^{-2} 程度で電流密度が増加しなくなっているのに対し、10d_42 では増加が見られた。空隙率の大きいハイドロゲル電極程、高電流密度域で触媒の有効利用率が高いと言える。これは物質輸送の阻害を低減出来るためだと考えられる。

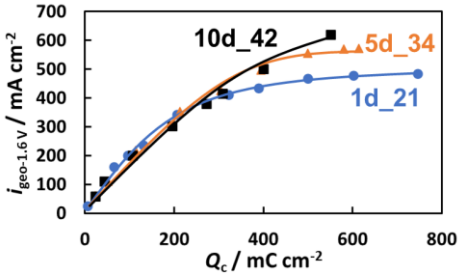


Fig.2 Relationship between $i_{geo\text{-}1.6\,V}$ and Qc

以上のことから、触媒層中の Co の還元電気量(Q_c)及び空隙率からハイドロゲル電極の酸素発生能を整理することが可能であること、粒子径の大きい Co-ns からなるハイドロゲル電極は空隙率の大きい構造を取り、酸素発生能が向上すると共に、高電流密度下でより触媒の有効利用率が高くなることが明らかとなった。

(1) 中嶋，谷口，佐々木，錦，Zaenal，中井，加藤，光島，黒田，電気化学秋季大会，1P15 (2022).
(2) Y. Kuroda, T. Koichi, K. Muramatsu, K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, and K. Kuroda, *Chem. Eur. J.*, **23** (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶融 KOH–H_2O 系における Ni 電極上での高温アルカリ水電解反応の速度論的解析

○後藤啓太，川口健次，野平俊之（京都大学）

Kinetics of High-Temperature Alkaline Water Electrolysis on Ni Electrode in Molten KOH–H_2O System

Keita Goto, Kenji Kawaguchi, and Toshiyuki Nohira (Kyoto University)

1．目的

近年、再生可能エネルギー由来の電力を利用した水電解による水素製造が注目されているが、従来の水電解法の課題の一つとしてエネルギー効率の向上が挙げられる。当研究グループでは、高効率な新規水電解法の開発を目的として、溶融 KOH–H_2O 系(85:15 wt.%, 65:35 mol%)を用いた高温アルカリ水電解に関する研究を行っている。これまでに、電解液濃度を一般的な商用アルカリ水電解の 30 wt.% KOH から 85 wt.% KOH に、電解温度を 80℃から 150℃に上昇させることで、Ni 電極において、水素過電圧および酸素過電圧が大幅に低下することを明らかとした [1]。本研究では、Ni 電極上での水素発生および酸素発生について速度論的解析を行い、過電圧低下の要因を考察した。

2．実験

実験は、溶融 KOH–H_2O (85 wt.% KOH)中において 150℃で行った。電気化学測定は三電極方式で行った。作用極として Ni 板(厚さ 0.1 mm)を使用し、形状は直径 3 mm のフラッグ型とした。対極は Pt または Ni 線とした。参照極には Pd–H 電極を用い、電位は可逆水素電極(RHE)基準で較正した。なお、RHE に対する Pd–H 電極の平衡電位は、二相共存領域にあるパラジウム水素化物の平衡水素圧と温度の関係 [2] から熱力学計算により決定した。また、比較のために、従来の商用アルカリ水電解の条件を想定した 30 wt.% KOH 中、80℃においても同様の電気化学測定を行った。この際は参照極として RHE を使用した。測定はすべて常圧、Ar ガス通気下、静止浴中で行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に、85 wt.% KOH 中、150℃における Ni 電極の(a)水素発生および(b)酸素発生のターフェルプロットを示す。なお、比較のため、30 wt.% KOH 中、80℃における結果も示す。水素発生のターフェル勾配は、80℃では−99 mV dec^{-1} であるのに対し、150℃では−33 mV dec^{-1} と大幅に低下した。酸素発生においては、80℃では 79 mV dec^{-1}、150℃では 69 mV dec^{-1} と 10 mV dec^{-1} 低下した。また、ターフェル領域についても変化が見られた。水素発生では、80℃でのターフェル領域が 10–100 mA cm^{-2} であるのに対し、150℃では 10–1000 mA cm^{-2} と高電流密度側へ大幅に拡大した。酸素発生についても、80℃では 5–15 mA cm^{-2}、150℃では 5–35 mA cm^{-2} と、同じくターフェル領域の高電流密度側への拡大が確認された。80℃から 150℃への温度上昇に伴い、ターフェル勾配が低下したことから、律速段階の変化が示唆された。また、ターフェル領域の高電流密度側への拡大から、物質移動も促進されたと考えられる。これらの影響は、どちらも水素発生においてより顕著に現れた。以上の結果から、80℃から 150℃への温度上昇に伴う律速段階の変化および物質移動の促進が、水素過電圧および酸素過電圧が低下した主要因の二つであると考えられる。

当日は、電気二重層の充電電気量の測定結果および表面形態の観察結果についても発表する予定である。

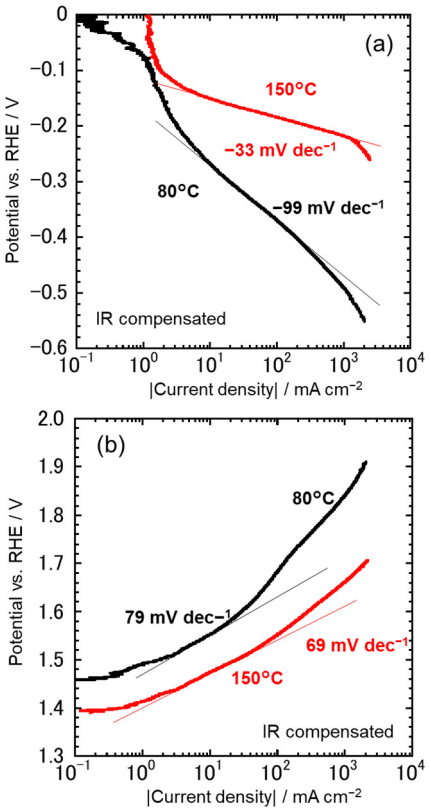


Fig. 1 Tafel plots for (a) hydrogen evolution and (b) oxygen evolution at Ni electrode in molten KOH–H_2O systems. KOH: 30 wt.% at 80°C and 85 wt.% at 150°C. Scan rate: 10 mV s^{-1}.

参考文献

(1) 後藤啓太，川口健次，野平俊之，第 46 回電解技術討論会講演要旨集，2E04 (2022).
(2) F. D. Manchester, A. San-Martin, J. M. Pitre, *J. Phase Equilib.*, **15**, 62 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11会場 | S11.電解技術の新展開

セッション3-4

座長:川口 健次(京都大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 14:45 ～ 16:15 S11 (5号館542教室)

主催：電解科学技術委員会

[3M19(大会学生会員講演)] 原子層堆積法を用いて ZrO_2被覆した IrO_2における酸素発生反応

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

14:45 ～ 15:00

[3M20(大会学生会員講演)] パイロクロア構造を有する Ir系酸化物の合成と酸性水溶液中での酸素発生触媒活性

○田中 研次[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、李 昌熹[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] （1. 京大院工、2. 京大産官学）

15:00 ～ 15:15

[3M21] 休憩

15:15 ～ 15:30

[3M22(大会学生会員講演)] CO_2電解還元用新規複合電極の試作および特性評価

○船岡 聖矢[1]、李 艾珊[1]、越智 洋次郎[1]、福永 明彦[1] （1. 早稲田大学）

15:30 ～ 15:45

[3M23(大会学生会員講演)] Modification of Au and Cu thin films to create new composite electrodes for CO_2 electrochemical reduction

○李 艾珊[1]、船岡 聖矢[1]、越智 洋次郎[1]、福永 明彦[1] （1. 早稲田大学）

15:45 ～ 16:00

[3M24(大会学生会員講演)] ガス拡散電極を用いた CO_2電解におけるカニッツァロ反応～コバルトフタロシアニン触媒を用いた検討～

○西島 弘晃[1]、井上 明哲[1]、神谷 和秀[1]、中西 周次[1] （1. 大阪大学）

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

原子層堆積法を用いて ZrO_2 被覆した IrO_2 における酸素発生反応

○山田智士[1]，小原悠磨[1]，石原顕光[1]，松澤幸一[1]（横浜国立大学[1]）

Oxygen Evolution Reaction at ALD-ZrO_2 Coating on IrO_2 Film in Sulfuric Acid

Satoshi Yamada,[1] Yuma Kohara,[1] Akimitsu Ishihara,[1] and Koichi Matsuzawa[1] (Yokohama Natl. Univ.[1])

１．目的

固体高分子形水電解(PEMWE)のアノード触媒には IrO_2 が使用されているが，グリーン水素[1]製造においては再生可能エネルギー(再エネ)由来の電力を用いるため，そこで生じる変動によって IrO_2 に劣化が生じるおそれがあるので[2]，今後，変動性再エネに対する高耐久化が必要である．我々は原子層堆積法(ALD)を用いて被覆した 4 属金属酸化物薄膜が下地の電気化学的特性の反映及びその保護による耐久性向上を両立した結果[3]に着目し，本研究では IrO_2 に ALD で ZrO_2 を被覆し，酸素発生反応に与える影響について検討した．

２．実験

Ti rod を基板とし、$H_2IrCl_6 \cdot 6H_2O$ と 1-ブタノールとの混合液を滴下，乾燥後，400℃で 10 分間熱分解して IrO_2 を作製した．その後、ALD で ZrO_2 を被覆した。膜厚は 2~10nm で変化させた．試料によっては更に熱分解と同条件で熱処理を行った．以降，サンプル名を膜厚 5nm の熱処理を行った電極では「5nm(HT)」、行っていなければ「5nm」のように表記した．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．前処理後に 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．その後，電気化学インピーダンス分光法(EIS)により，各抵抗成分の測定を行った．

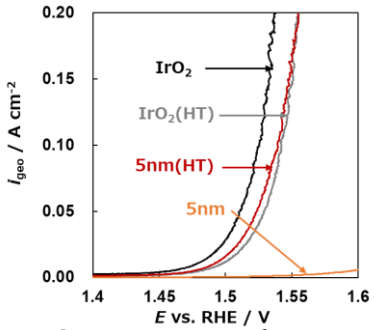


Fig. 1 Polarization curves of OER on IrO_2 coated on 5nm of ALD-ZrO_2 with and without heat treatment.

３．結果および考察

Fig. 1 に 5nm、5nm(HT)の OER 分極曲線を示す．比較として，IrO_2 とそれを熱処理した IrO_2(HT)を示す．縦軸は幾何面積規準の電流密度(i_{geo})を示す。IrO_2(HT)の i_{geo} は IrO_2 と比較して低下したが，5nm(HT)は 5nm と比較して，i_{geo} が顕著に増大し，IrO_2(HT)と同程度となった．また、XPS の結果より，電気化学測定前後で Zr^{4+}に帰属されるピークとある程度の一致が見られ，熱処理の有無に関わらず被覆されていたが，熱処理をした方が電気化学測定後もより被覆されている可能性を示唆した．更に，5nm(HT)の CV では IrO_2 や IrO_2(HT)などと同様に，Ir(Ⅳ)/Ir(Ⅴ)あるいは Ir(Ⅳ)/Ir(Ⅵ)の Redox ピーク[4]が 5nm と比較して，より明瞭に検出され，電気二重層容量も増大した．これらの効果によって 5nm(HT)では i_{geo} が 5nm よりも顕著に増大したと考えられる．従って，ALD で被覆後に熱処理をすることが OER にとって有効であることが分かった．

次に熱処理した電極の OER の i_{geo} と ALD の膜厚の関係を Fig. 2 に示す．膜厚が 5 nm の時(5nm(HT))，i_{geo} が最大であった．また，電荷移動抵抗も 5 nm の時が最小であったことから，本研究では 5 nm で被覆して熱処理することが OER 活性にとって有効であることが分かった．

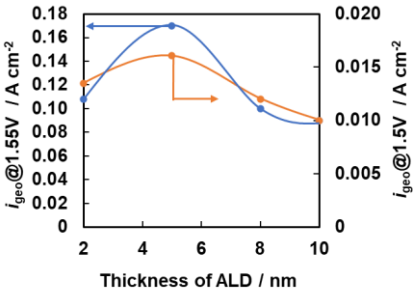


Fig. 2 Relationship between OER current density of sample with heat treatment and thickness of ALD.

４．謝辞

本研究は公益財団法人スズキ財団の支援を受けて行われた．関係各位に感謝申し上げます．

参考文献

(1) K. Ota et al., *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
(2) S. M. Alia et al , *J. Electrochem. Soc*, **166**, F282 (2019).
(3) 渡辺友理 他, *第 29 回燃料電池シンポジウム講演予稿集*, p.293 (2022).
(4) Z. Ren et al., *RSC Adv.*, **5**, 8778 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

パイロクロア構造を有する Ir 系酸化物の合成と酸性水溶液中での酸素発生触媒活性

○田中研次 [1]，宮原雄人 [1]，宮崎晃平 [1]，李昌熹 [1]，坂本遼 [2]，安部武志 [1,2]
（京大院工 [1]，京大産官学 [2]）

Synthesis of Ir-based Oxides with Pyrochlore Structure and Oxygen Evolution Activities in Acidic Media

Kenji Tanaka,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Changhee Lee,[1] Ryo Sakamoto[2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] SACI, Kyoto Univ.[2])

１．目的

持続可能な社会の実現に向けて化石燃料の代替エネルギーが必要不可欠であり，水素エネルギーが環境問題およびエネルギー問題に対する解決策として期待されている．現在，水素の電気化学的な製造には高い効率などの利点を有するプロトン交換膜水電解装置が普及しつつある．しかしながら，強酸性条件とアノードでの酸素発生反応（OER）が大きな過電圧を有することが問題点として挙げられ，さらなる普及には酸性水溶液中で安定かつ高活性な触媒を開発することが重要視されている．

パイロクロア構造（$A_2B_2O_7$）を有する Ir 系酸化物は酸性水溶液中で高い触媒活性を示すことが知られている．近年，そのひとつである $Pr_2Ir_2O_7$ に対して Zn ドープを行い，パイロクロア構造における A サイト元素の組成制御を行うことで触媒活性が向上することが報告されている [1]．そこで，$Pr_2Ir_2O_7$ に対して 3 価カチオンである Pr の一部を 2 価カチオンに置換した $Pr_{1.9}M_{0.1}Ir_2O_7$ (M = Ca, Mg, Zn) を合成し，酸性水溶液中での酸素発生触媒活性を向上させることを本研究の目的とした．

２．実験

$Pr_{1.9}M_{0.1}Ir_2O_7$（M = Ca, Mg, Zn）は既報を参考として水熱法により合成した [2]．得られた触媒と導電助剤炭素（Vulcan XC−72）およびカチオン伝導性アイオノマー（Nafion）を重量比 5 : 1 : 1 で混合し，2-プロパノールに分散させることで触媒インクを作製した．この触媒インクを塗布したグラッシーカーボン回転ディスク電極（RDE）を作用極，可逆水素電極（RHE）を参照極，白金線を対極とした 3 極式セルを構築し，サイクリックボルタンメトリー（CV）を行うことで触媒活性を評価した．電解質には酸素を飽和させた 0.1 mol dm^{-3} $HClO_4$ 水溶液を使用した．CV の走査範囲は RHE 基準で 1.1 V から 1.7 V，走査速度は 20 mV s^{-1}，RDE の回転速度は 1200 rpm とした．

３．結果および考察

合成した物質に対して X 線回折測定とエネルギー分散型 X 線分析測定を行った結果，目的とする化合物が得られたことを確認した．CV 測定の結果，$Pr_{1.9}M_{0.1}Ir_2O_7$ は全ての組成において最初の 20 サイクルで OER 活性が上昇し，数十サイクルに渡って安定した後，徐々に活性が低下した．$Pr_2Ir_2O_7$ と同様のサイクル変化を示したことから，酸性水溶液中で表面再配列が進行することが示唆された [3]．触媒活性が高い値で安定した 20 サイクル目におけるリニアスイープボルタモグラム（LSV）および Ir 質量で規格化した OER 質量活性を右図に示す．Ca および Zn 置換は触媒活性にほとんど影響を与えなかったが，Mg 置換では OER 活性が向上しており，X 線光電子分光測定から得られる酸素空孔量との相関性が示唆された．

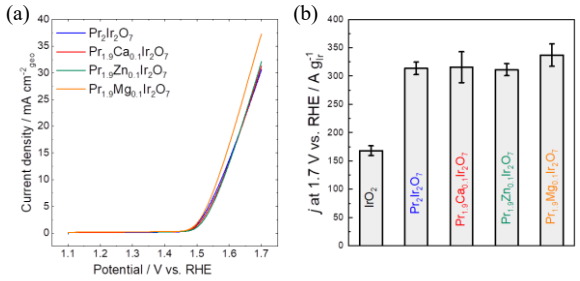


Fig. (a) LSV curves of $Pr_2Ir_2O_7$ and $Pr_{1.9}M_{0.1}Ir_2O_7$ (M = Ca, Mg, Zn) at the 20th cycle. (b) OER activity at 1.7 V vs. RHE normalized by Ir mass.

より詳細な実験結果の解析や合成した触媒に対するキャラクタリゼーションは当日報告する予定である．

(1) L. Zhu, C. Ma, Z. Wang, X. Gong, L. Cao, and J. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **31**, 151840 (2022).
(2) C. L. Ma, Z. Q. Wang, W. Sun, L. M. Cao, X. Q. Gong, and J. Yang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 29654 (2021).
(3) C. Shang, C. Cao, D. Yu, Y. Yan, Y. Lin, H. Li, T. Zheng, X. Yan, W. Yu, S. Zhou, and J. Zeng, *Adv. Mater.*, **31**, 1805104 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

15:15 〜 15:30 (2023年3月29日(水) 14:45 〜 16:15 S11)

[3M21] 休憩

©公益社団法人 電気化学会

CO_2 電解還元用新規複合電極の試作および特性評価

○船岡聖矢[1]，李艾珊[1]，越智洋次郎[1]，福永明彦[1]（早稲田大学 応用化学科[1]）

Prototype new composite electrodes for CO_2 electrochemical reaction

Seiya Funaoka[1], Li Aishan[1], Yojiro Ochi[1] and Akihiko Fukunaga[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

近年、化石燃料利用由来の CO_2 放出による地球温暖化が加速している．CO_2 排出を抑えつつ活用する CCUS 技術が求められており，その中でも CO_2 の電解還元が注目されている．CO_2 の電解還元では，太陽光発電といった再生可能エネルギーを用いることで CO_2 フリーな燃料の製造が可能である．また，太陽光発電による日中での発電や電力需要のピーク，止めることのできない火力発電や原子力発電などによって生まれた余剰電力を活用することが可能である．しかし，現在の CO_2 電解還元では 2 電子還元生成物である CO を主に生成している．そして，生成した CO と水の電気分解により得られた H_2 を高温・高圧下で反応させる FT 法により CH_4 等を生成している．これらのプロセスはプロセス数が多く簡便ではないこと，エネルギーの無駄が多いことが課題となっている．そこで，本検討において金属ごとに CO 吸着エネルギーが違うことを活用して連続反応を引き起こし、他電子反応を行うことを目的に Cu と Au を組み合わせた複合電極を作製し，物性測定と CO_2 電解還元反応を行った．

２．実験

本実験では Cu plane，Cu+Ar，Cu on Au，複合電極について CO_2 電解還元や各種物性測定を行った．Cu plane は Si 基板上に 200 nm の Cu 薄膜をスパッタリングすることで作製した．Cu+Ar は Cu plane に Ar エッチングを 30 秒または 90 秒行い作製した．Cu on Au は Au plane 上に 200 nm の Cu 薄膜をスパッタリングすることで作製した．Fig.1 に複合電極作製方法を示す．スピンコートにて PMGI SF5 と TSMR-V90 10CP のレジストを 2 層にコーティングした．レーザー描画装置にてレーザーを照射し，その後 NMD-3 によって現像を行った．現像後に 200 nm の Au 薄膜をスパッタリングし，最後にレジストを剥離した．

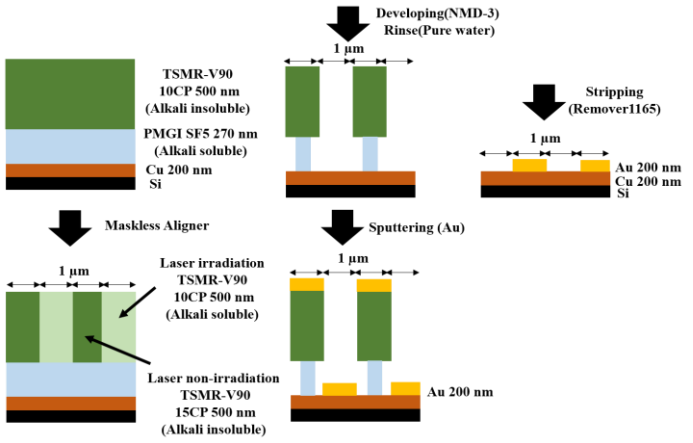


Fig.1 Fabrication method of composite electrode

３．結果および考察

Ar エッチングを加えることで表面が削られ，凸凹している形状を得ることができた．Cu on Au は Au 粒径が Cu 粒径より大きいため，非常に表面が凸凹している形状を得ることができた．CO_2 電解還元の結果より，-1.6 $V_{Ag/AgCl}$ において Cu+Ar 90s は Cu plane より CO_2 電解還元選択性が 18.4%, また多電子反応選択性が 20.2% 向上した．生成物選択性が変わる理由として，Ar エッチングを加えるほど凸凹の深さが変わり，CO_2 や H^+ の濃度が穴の表層と奥では異なるためと考えられた．穴の表層では CO や HCOOH の選択性が高いと考えられた．穴の高層では電位が低い場合は CH_3OH，電位が高い場合は CH_4 が生成されると考えられた．穴の中層では CO_2 が余剰に存在する地点にて CO 二量化が起きることで C_2H_3OH が生成されると考えられた．穴の最下層では CO_2 が少なくなることで H_2O から H^+が生成され，CO_2 がわずかに存在している場合は CH_4，完全に枯渇している場合は H_2 が生成されると考えられた．

Fig.2 に複合電極の基板表面を示す. Fig.2 に示すように, 直径 1μm の Au が 1μm 間隔に配置されていた．発表においてこの基盤を用いた CO_2 電解還元と各種物性測定の結果についても報告する．

謝辞 : 本研究は科研費基盤(C)一般 21K05262 の助成を受けたものである．

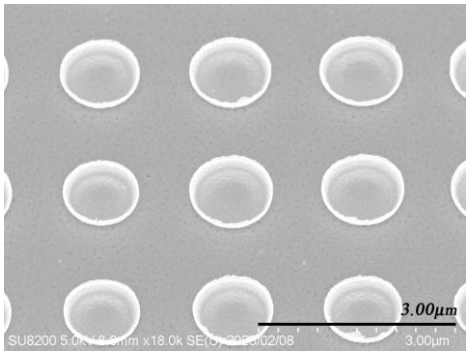


Fig.2 Surface of composite electrode

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Modification of Au and Cu thin films to create new composite electrodes for CO2 electrochemical reduction

Aishan Li[1], Seiya Funaoka[2], Youjiro Ochi[3], Akihiko Fukunaga[4]
(Waseda University, Applied Chemistry [1])

Introduction

As the global warming effect of fossil fuels has become an increasingly serious problem in recent years, there is a need for ways to reduce carbon dioxide emissions, and the electrochemical reduction of CO_2 (CO_2RR) is expected to be used to store excess energy produced in daytime. At present, however, the selectivity of products is still questionable. In addition, since the commonly used two-electron reduction method is a multi-step reaction which produces CO as an intermediate, H_2 is usually needed. This time, we will develop a technology for electrolytic synthesis that converts CO_2 directly into fuels and chemical products such as methane and methanol in a single step.

Experiment

This experiment was based on a 0.5 mm Si substrate sputtered with a 200 nm Au thin film (Fig. 1), which was hydrophobically and hydrophilically treated using Ar etching and O_2 plasma, respectively. Composite electrodes were also made from 200 nm Au and Cu. Electrochemical measurement was conducted, and the electrolyte was 0.5M $KHCO_3$. The experiment was conducted under the voltage -1.0, -1.2, -1.4, -1.6, -1.8V vs. Ag/AgCl. The products were analyzed by GC, HSS-GC-MS and IC, and those FEs were calculated.

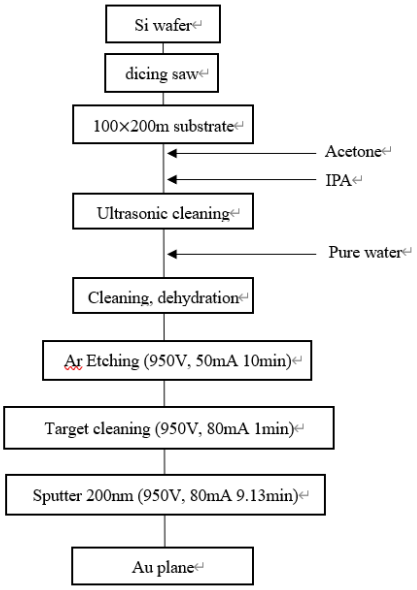


Fig.1 Flowchart of sample specimen.

Result and discussion

For current density, O_2 plasma Au is considered to have the largest current density since it is expected to occur the most HER, and this is the same as LSV result in Fig.2. From XPS result, O peak has suppressed Au peaks, which is the reason why almost only HER occurred in FE result. From the FE-SEM and XRD result, Ar etched Au has similar surface morphology with Au plane, which means that 30s Ar etching is too short to influence Au surface's structure. Au plane and Ar etched Au has similar XRD result, which indicate their similar FE-SEM result. Au on Cu has similar XRD result as Au plane, but the XPS peaks are shifted because of Cu.

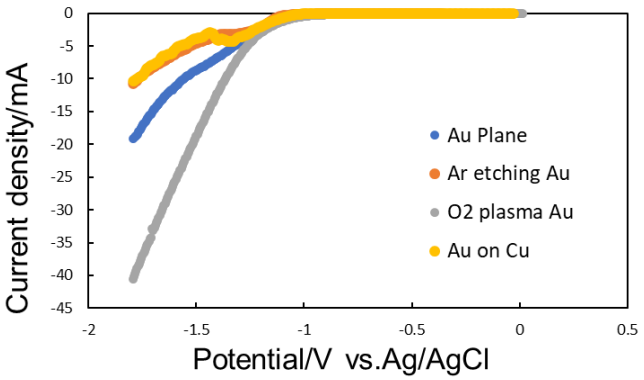


Fig.2 LSV result of electrodes.

Acknowledgments: This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number JP21K05262.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ガス拡散電極を用いた CO_2 電解におけるカニッツァロ反応
～コバルトフタロシアニン触媒を用いた検討～

○西島 弘晃[1]，井上 明哲[1]，神谷 和秀[1]，中西 周次[1]（1. 大阪大学 ）

Cannizzaro reaction in CO_2 electrolysis using gas diffusion electrode with cobalt phthalocyanine catalysts

Hiroaki Nishijima [1], Asato Inoue [1], Kazuhide Kamiya [1] and Shuji Nakanishi [1] (1. Osaka Univ.)

１．目的

二酸化炭素（CO_2）の 4 電子還元体であるホルムアルデヒド(HCHO)は、接着剤や樹脂の原料や、非生物的な糖合成反応であるホルモース反応の基質である。CO_2 を原料とした HCHO の種々の生成ルートの中で、電解還元法は再エネ電力が利用できることや一段階変換であることなどから魅力的であるが、その報告例は極めて少ない[1]。また、たとえ CO_2 電解によりアルデヒドが生成したとしても、それはカソード付近に形成される局所塩基環境での不均化反応（カニッツァロ反応）を介して消費される[2]。一方、近年になり、コバルトフタロシアニン(CoPc)を電極触媒とした一酸化炭素（CO）の電解還元において、HCHO が生成することが報告された[3]。この結果を踏まえ、本研究では CoPc をモデル触媒として採用し、CO_2 電解還元における HCHO の生成に関する理解を得ることを目的とした。

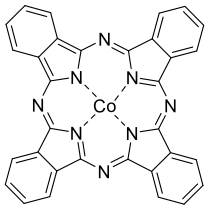


図 1 コバルトフタロシアニン

２．実験

既報に倣い、CoPc を N,N-ジメチルホルムアミド中で多層カーボンナノチューブ(MWCNT)上に担持することで、CoPc と MWCNT の複合体（CoPc/MWCNT）を得た。CoPc/MWCNT を 2-プロパノールと Nafion ionomer の混合液中に超音波分散させることで触媒インクを調整した。得られた触媒インクはガス拡散電極（GDE）上に滴下して CoPc 担持 GDE を作成し、定電位条件下で電解還元を行った。CO_2 電解におけるガス生成物は GC-TCD/FID によって、液体生成物は ^{1}H NMR および HPLC によって定量した。

３．結果および考察

CO_2 存在下において-1.2 V vs. RHE の電位を印可したところ、生成物として HPLC によって HCHO の生成が確認された(図 2)。次に、基質を CO_2 から CO へと変えて同様の実験を行ったところ、HCHO に加え HCOOH の生成が確認された。HCOOH は CO_2 の 2 電子還元体であり、CO 還元では直接的に生成し得ないことから、ここで生成した HCOOH は HCHO のカニッツァロ反応に由来すると結論できる（図 3a)。また、電解液と同等の水溶液に HCHO を添加し、静置した場合において、HCOOH の生成が確認されなかったことから、カニッツァロ反応は電解還元時にのみ進行することが明らかとなった。ここまでの結果を踏まえ、カソード近傍でカニッツァロ反応が進行していると考え、GDE 上の CoPc/MWCNT 担持量（触媒層厚みと対応）を減らしたところ、HCOOH の生成が大きく抑制された(図 3b)。この結果は、多孔質な触媒層内部での HCHO および OH^- の蓄積によりカニッツァロ反応が促進されたことを示唆する。以上の結果から、CO_2 電解の HCHO 変換には触媒の周囲環境の制御が重要であることが明らかとなった。

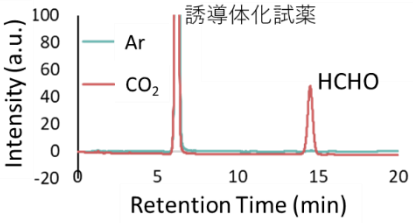


図 2 HPLC による生成物分析

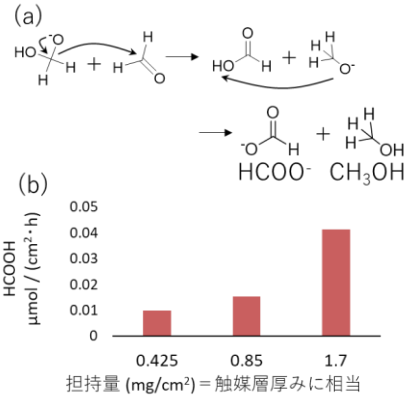


図 3(a) カニッツァロ反応
(b)CO 還元時の HCOOH 生成

1 Nakata, K., Ozaki, T., Terashima, C., Fujishima, A. & Einaga, Y.. *Angew Chem Int Ed Engl.*, **53**, 871-874 (2014).
2 Birdja, Y. Y. & Koper, M. T. *J Am Chem Soc.*, **139**, 2030-2034 (2017).
3 Boutin, E., Salame, A., Merakeb, L., Chatterjee, T. & Robert, M. Chem. Eur. J., **28**, e202200697 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

学生講演1

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:30 ～ 11:15 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N01(学生講演)] オンライン ICP-OES分析による塩化物水溶液中の A4045腐食挙動

○高野 夏美[1]、藤村 諒大[2]、庄司 淳[3]、北川 裕一[3]、長谷川 靖哉[3]、中川 凌吾[4]、尾﨑 良太[4]、伏見 公志[3] （1. 北大工、2. 北大院総化、3. 北大院工、4. 株式会社UACJ）

10:30 ～ 10:45

[1N02(学生講演)] Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples under thin solution layer

○Jang Junho[1]、大井 梓[1]、多田 英司[1] （1. 東京工業大学）

10:45 ～ 11:00

[1N03(学生講演)] 3Dインピーダンス法による Al-12% Si合金積層造形体の耐食性評価

○宮澤 僚[1]、星 芳直[1]、大谷 祐貴[2]、高田 尚記[2]、小橋 眞[2] （1. 名古屋工業大学、2. 名古屋大学）

11:00 ～ 11:15

©公益社団法人 電気化学会

オンライン ICP-OES 分析による塩化物水溶液中の A4045 腐食挙動

○高野夏美[1]，藤村諒大[2]，庄司淳[3]，北川裕一[3]，長谷川靖哉[3]，中川凌吾[4]，尾﨑良太[4]，伏見公志[3]
(北大工[1]，北大院総化[2]，北大院工[3]，株式会社 UACJ[4])

Corrosion behavior of A4045 in chloride-containing solution by on-line ICP-OES analysis
Natsumi Takano[1], Akihiro Fujimura[2], Sunao Shoji[3], Yuichi Kitagawa[3], Yasuchika Hasegawa[3], Ryogo Nakagawa[4], Ryota Ozaki[4], Koji Fushimi[3]
(Hokkaido Univ.[1], Grad. Sch. Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ. [2], Fac. Eng., Hokkaido Univ.[3], UACJ Corp.[4])

1．目的

一般にアルミニウム合金は水溶液中で表面に酸化皮膜を形成して安定であるが、塩化物水溶液中では皮膜が局所的に破壊されて Al^{3+}の溶出が起こる。Al^{3+}/Al の標準電極電位は H_2O/H_2 よりも卑であり、従来の電気化学測定では Al^{3+}の溶出を検出できない。一方、フロー型電気化学測定と ICP-OES を組み合わせたオンライン ICP-OES 測定で、溶融亜鉛めっき鋼板から溶出する Al^{3+}の検出が報告されている[1]。本研究では塩化物水溶液中においてアルミニウム合金 A4045 の動電位アノード分極中にオンライン ICP-OES 測定を行い、実際的な腐食挙動の評価を試みた。

2．実験方法

試料には A4045(Al-9.6 mol% Si)を用い、エポキシ樹脂に埋め込み、2400 番 SiC 紙を用いて機械研磨したものを試料極(面積約 1 cm^2)とした。Pt 対極、Ag/AgCl 参照極とともにフロー型三電極式電気化学セルを構成した(Fig. 1)。溶液には Ar 脱気した 0.15 M NaCl 水溶液を用い、セルチャネル中に 1 mL min^{-1} でフローし、試料を自然浸漬電位からアノード方向に電位掃引速度 1 mV s^{-1} で動電位分極した。セル下流溶液を ICP-OES(ARCOS, SPECTRO)に導入し、波長 308 nm および積算時間 1 s で Al^{3+}の発光を計測した。

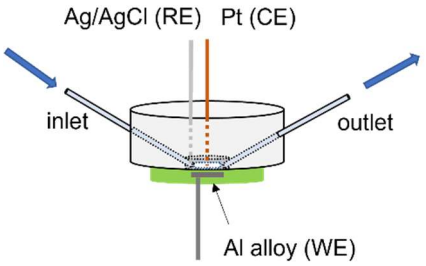


Fig. 1. Schematic diagram of the electrochemical cell used in this study.

3．結果および考察

自然浸漬電位において、検出限界を上回る Al^{3+}の溶出を確認した。アノード動電位分極を行ったところ、電位の上昇に伴い電流密度 i_{EC} と Al^{3+}の溶出濃度 C_{Al} はともに指数関数的に増加した。電流効率 100 %で三価の溶出反応を仮定して導出した溶出電流密度 i_{Al} は式(1)となる。

$$i_{Al} = \frac{3FC_{Al}V}{MA} \qquad (1)$$

ここで F はファラデー定数、M は Al の原子量、V は流量、A は電極面積である。Tafel 外挿法から求めた自然浸漬電位での i_{EC} は i_{Al} よりも小さくなった。このことは、Al^{3+}が自然浸漬電位付近でも顕著に溶出していることを意味する。本発表ではカソード動電位分極中のオンライン ICP-OES 測定の結果についても報告する。

4．参考文献

(1) T. N. Vu, P. Volovitch, K. Ogle, *Corros. Sci.*, **67**, 42-49 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

＜講演番号は自動振番のため不要です＞

Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples under thin solution layer

○Junho Jang[1], Azusa Ooi[1], Eiji Tada[1]（Tokyo Institute of Technology[1]）

Galvanic corrosion behavior of Zn and Al couples under thin solution layer
Junho Jang[1], Azusa Ooi [1], Eiji Tada[1]（Tokyo Institute of Technology[1]）

1. Introduction

Automotive structural materials are becoming increasingly multi-material, and replacing steel with aluminum and other lightweight metal materials improves fuel efficiency. Automotive steel is often galvanized to prevent corrosion, and electrolytic corrosion of aluminum and zinc in an atmospheric environment is a very important issue in the durability evaluation of automobiles. Zinc is usually considered to be an anode when combined with aluminum, but because the corrosion potentials of the two are relatively close, their electrolytic corrosion behavior can be complicated by environmental conditions. Since galvanic corrosion in an atmospheric environment proceeds under a thin water film, the oxygen reduction reaction and metal anodic dissolution reaction rate, and the magnitude of the galvanic current are expected to be related to the electrolyte layer thickness, which is different from galvanic corrosion behavior in a bulk solution. The purpose of this study is to investigate the corrosion mechanism of zinc and aluminum couples by varying the thickness of NaCl thin film solution layers of various concentrations.

2. Experimental method

To investigate galvanic corrosion behavior under thin electrolyte layers, specimens were prepared with pure zinc and AA1050 embedded in epoxy resin in parallel with a gap of 0.5 mm. The specimen surfaces were polished to #2000 grit with SiC polishing paper, rinsed with EtOH, and used for the experiments. The test solution was an aqueous NaCl solution with a concentration of 0.01 to 2 mol/L prepared with Milli-Q water and reagents. Electrolyte layer thickness was controlled to a minimum of 100 um.

In galvanic corrosion tests, galvanic current measurements and electrochemical impedance measurements were performed under various NaCl solution thicknesses. In addition, microscopic pictures and SEM pictures were taken.

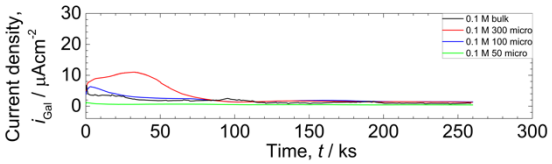


Fig. 1. Galvanic current under various thicknesses of 0.1 M NaCl solution.

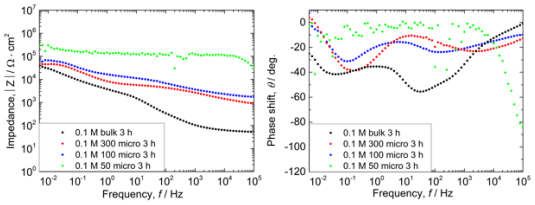


Fig. 2. EIS measured under various thicknesses of 0.1 M NaCl solution after 3 h immersion.

3. Results and discussion

Figure 1 shows transient of galvanic current under various thickness of 0.1 M NaCl solution. First, the current showed positive value until the end of measurement, which indicates zinc acted as anode until the end. The galvanic current i_g decreased as the solution thickness thinned in the early stage, except for 300 micrometer thickness which showed strange behavior. However, all the currents decreased to quite low value, and the thickness dependency was weakened.

Figure 2 shows the bode plots of EIS data for the sample in early stage (3 hours immersion), under various thickness of 0.1 M NaCl solution. In this result, the thickness dependency could be seen in the higher frequency region, which stands for solution resistance and also in the lower frequency region, which represents polarization resistance. As the solution thickness thinned, the solution resistance increased, and the polarization resistance increased. This result indicates the corrosion of zinc or AA1050 was suppressed as the thickness thinned.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3D インピーダンス法による Al-12%Si 合金積層造形体の耐食性評価

○宮澤僚[1]，星芳直[1]，大谷祐貴[2]，高田尚記[2]，小橋眞[2]（名工大[1]，名大[2]）

Evaluation of corrosion resistance of Additive-manufactured Al-12%Si Alloy by 3D impedance spectroscopy
Ryo Miyazawa,[1] Yoshinao Hoshi,[1] Yuki Otani,[2] Naoki Takata,[2] Makoto Kobashi[2] (NITech,[1] Nagoya Univ.[2])

1．目的

3D プリンタで作製されたアルミニウム合金積層造形体は，その低比重・高熱伝導性を活かし，自動車の軽量化部材や熱交換器などの熱制御部品への応用が期待されている．アルミニウム合金積層造形体の耐食性は鋳造合金より優れると報告されているが [1,2]，耐食性におよぼす因子は明らかとなっていない．そこで本研究では，3D プリンタ技術の 1 つであるレーザ粉末床溶融結合（Laser Powder Bed Fusion：L-PBF）法により作製した Al-12 mass%Si 合金の耐食性評価を電気化学的手法によりおこない，3D インピーダンス法を用いることで浸漬中における Al-12 mass%Si 合金の皮膜抵抗の経時変化を調査した．

2．実験

電気化学測定は 3 電極法でおこなった．電気化学セルの模式図を Fig. 1 に示す．作用極には 200℃～530℃の温度で熱処理を施した Al-12 mass%Si 合金積層造形体を用いた [3,4]．熱処理なし（Al-12Si），300℃で 2 時間熱処理（Al-12Si_{300}），530℃で 6 時間熱処理（Al-12Si_{530}）した板材(5 mm×15 mm×15 mm)に，導電性銀ペーストを用いて導線を接着し，エポキシ樹脂に埋め込んだものを作用極とした．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．電解液には 0.01M NaCl 水溶液を用いた．測定には 2000 番まで乾式研磨後，超音波洗浄した電極を用いた．自然電位の測定時間は 3 時間とし，動電位分極曲線の測定では電位走査速度を 1 mV s^{-1} とした．3D インピーダンス測定では DC 0 A，周波数範囲は 100 kHz から 10 mHz，応答電位振幅が 10 mV 以下となる入力電流振幅とし，対数掃引は 1 桁 5 点とした．

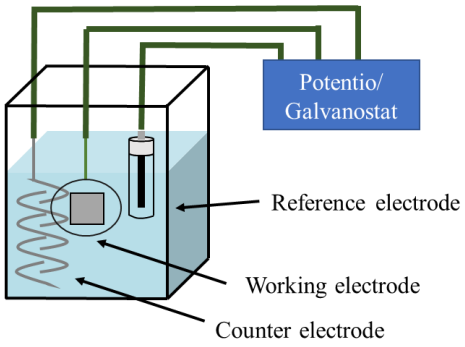


Fig. 1 Schematic of electrochemical cell.

3．結果および考察

Al-12Si，Al-12Si_{300} および Al-12Si_{530} の自然電位は，浸漬直後は卑な電位を示したが，その後時間の経過にともない電位は貴な方向に変化し，一時間ほどで定常となった．Al-12Si，Al-12Si_{300} および Al-12Si_{530} のアノード分極曲線を測定すると，各々の試料において，自然電位から貴な電位に分極されるにつれて電流が増加することが確認できた．3 種類の合金のアノード分極曲線において，任意の電位から急激な電流増加が確認できたが，これは局部腐食の発生に起因すると考えられる．各試料のアノード分極曲線において，局部腐食発生に起因する電位より卑な電位における電流値の大きさを比較すると，Al-12Si が最も小さくなることが確認できた．また，各試料の定常となった自然電位の値は，各試料のアノード分極曲線において局部腐食発生に起因する電位よりも卑であることが確認できた．よって自然電位およびアノード分極曲線の結果から，3 時間の浸漬試験では各々の試料において局部腐食は発生していないと考えられる．Al-12Si，Al-12Si_{300} および Al-12Si_{530} の 3D インピーダンスを測定すると，時間の経過にともない各々の試料のインピーダンスの変化が確認できた．この結果に対し，任意の時間において決定された瞬間のインピーダンスにおいて等価回路を用いたカーブフィッティングをおこない，時間に対する皮膜抵抗の変化を解析した．

(1) K. G. Prashanth, et al., *J. Mater. Res.*, 29, 2044-2054 (2014).
(2) Yan Yang, et al., *Mater. Des.*, 146, 239-248 (2018).
(3) 高田 尚記, 劉 牧霖, 鈴木 飛鳥, 小橋 眞, 加藤 正樹, 岩井 駿平, 足立 大樹, *軽金属*, 72, 178-184 (2022).
(4) Mulin Liu, Takafumi Wada, Asuka Suzuki, Naoki Takata, Makoto Kobashi, Masaki Kato, *Crystals*, 10, 1007 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

特別講演1

座長:伏見 公志(北海道大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:15 〜 12:00 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N04(特別講演)] 高強度鋼の水素脆化と腐食誘起水素侵入

〇秋山 英二[1]（1. 東北大学金研）

11:15 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

高強度鋼の水素脆化と腐食誘起水素侵入

○秋山英二[1]，柿沼洋[1]，味戸沙耶[1]，北條智彦[1]，小山元道[1]（東北大金研[1]）

Hydrogen Embrittlement and Corrosion-Induced Hydrogen Entry in High-Strength Steels
Eiji Akiyama,[1] Hiroshi Kakinuma,[1] Saya Ajito,[1] Tomohiko Hojo and Motomichi Koyama (Tohoku Univ.[1])

１．はじめに

水素脆化は、応力が与えられた金属材料中に環境から水素が侵入して、脆性的な破壊が引き起こされる現象であり、特に高強度鋼では、1200 MPa の引張強度を超えるとその強度の増加に伴って水素脆化感受性が高まることが知られている。二酸化炭素排出源の約 2 割を占める運輸部門のほとんどは自動車関連であり、自動車用鋼板の高強度化による車体の軽量化に伴う燃費向上は二酸化炭素排出量の削減に効果があると期待されているが、鋼の高強度化に伴う水素脆化のリスクは、高強度化のニーズのあるボルトやワイヤーなどインフラストラクチャーのための高強度鋼材料と同様に懸念されている。今日ではまた、水素エネルギー利用も進められているが、蓄圧容器やパイプなどの材料は高圧の水素ガスに晒されるため、水素脆化が安心・安全の上で重要な課題となっている。

本発表では、水素脆化に関連した高強度鋼の水素脆化特性評価法における水素チャージや、腐食に誘起される水素侵入についての電気化学的な課題について取り上げる。

２．高強度鋼の水素脆化特性評価

高強度鋼の水素脆化特性の評価には、水素をチャージした試験片の定荷重試験、低ひずみ速度引張試験（SSRT）もしくは通常速度引張試験（CSRT）が用いられ、水素脆化による破壊の限界水素量や、破断応力と水素量の関係が水素脆化特性の指標として用いられる。水素チャージには、試験片をカソード分極する方法が一般的に用いられ、例えば NaCl の電解質溶液に、更に水素量の増加を図ってチオシアン酸アンモニウムを添加することが多い。溶液と水素チャージの電位もしくは電流密度の条件に対して、ある鋼中の水素量が一義的に求められることが理想であるが、水素チャージ中の液性の変化によって、水素侵入活性は時間変化する。ここでは水素チャージ条件による水素量の変化と水素チャージの安定性の課題について示す。

３．腐食誘起水素侵入

水素脆化試験では、電気化学的な水素チャージ一般的に用いられるが、実環境と比較して過剰に水素を添加した試験が用いられることが多い。材料の使用の可否判定のためには、実環境から侵入する水素の妥当な見積もりが求められ、大気腐食環境での水素侵入を評価することが重要である。大気腐食を模擬したサイクル腐食試験による水素侵入や、大気暴露試験片の水素侵入量を、電気化学的水素透過試験及び、昇温脱離分析によって解析した結果について解説する。サイクル腐食試験による侵入水素は、腐食の進行とともに増加する傾向が見られ、これは、溶解した鉄イオンの加水分解による pH の低下が水素侵入を加速したものと考えられる。

４．水素可視化手法を用いた腐食による水素侵入挙動の観察

水素脆化による破壊に及ぼす環境からの水素侵入量の影響を見積もるためには、腐食に誘起される水素侵入挙動とその不均一性を考慮の必要がある。我々は近年、Ir 錯体を用いた水素可視化法及び、ポリアニリンを用いた水素可視化法を開発した。これらはそれぞれ、水素ガス及び原子状の水素との反応による化学構造の変化によって色が変わるのを利用したものであり、従来の水素可視化法と比較して、経時変化の観察に有効で、腐食に伴う水素侵入の観察のための比較的広い視野での観察が可能である長所を有する。NaCl 水溶液に浸漬、あるいは NaCl 水溶液の液滴を載せた純鉄試験片の水素侵入その場観察結果からは、水素侵入は腐食部周りの酸素の還元サイトではなく、腐食部で選択的に起こることが確認でき、これは鉄イオンの加水分解に伴う pH の低下により、腐食部でのプロトンの還元が促進されていることによると考えられた。

５．さいごに

発表では水素脆化に関する上記の電気化学的な課題を取り上げる。水素脆化の克服のためにはこれらの解決とさらなる研究の発展が望まれるが、電気化学者の水素脆化研究の参考となれば幸いである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

特別講演2

座長:土谷 博昭(大阪大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:45 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N05(特別講演)] 新規な電解質を用いたアルミニウムのアノード酸化によるナノテクノロジー

〇菊地 竜也[1]（1. 北海道大学）

13:00 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

新規な電解質を用いたアルミニウムのアノード酸化によるナノテクノロジー

○菊地竜也（北大院工）

Nanotechnology via Anodizing Aluminum using novel electrolytes

Tatsuya Kikuchi (Hokkaido Univ.)

１．緒言

アルミニウムのアノード酸化（陽極酸化）は、アルミニウム表面に耐食性の不動態皮膜を形成するための電気化学プロセスとして重要である。アルミニウムのアノード酸化は従来、a）中性のホウ酸やリン酸系電解質水溶液を用いたバリヤー皮膜の形成と、b）酸性の硫酸やジカルボン酸、リン酸系電解質水溶液を用いたポーラス皮膜の形成に関する基礎研究および応用展開に大別される。発表者らはこれまでの研究において、新しい電解質水溶液を用いたアルミニウムのアノード酸化によって、従来とは異なるナノ構造や特性をもつアノード酸化皮膜の作製に関する研究に取り組んできた。本発表においては、高規則細孔配列をもつポーラス皮膜の形成や、表面の濡れ性の高度な制御に関する研究を中心として、新規な電解質を用いたアルミニウムのアノード酸化についてご紹介したい。

２．新規な電解質を用いたアルミニウムのアノード酸化

アルミニウムを適切な酸性水溶液に浸漬してアノード酸化すると、特異なアノード酸化条件においてポーラス皮膜の細孔が規則配列した「高規則ポーラスアルミナ」が生成する。規則配列した細孔間の距離はアノード酸化電圧に比例することが知られているが、アノード酸化に用いることのできる電解質の種類は限られ、規則化が生じる電圧も制限されることから、細孔間距離を自由に制御するには至っていない。このような観点から、発表者らはアノード酸化に用いる電解質を見つめ直し、新しい電解質を用いたアルミニウムのアノード酸化を試みてきた。これまでの研究により、セレン酸、ホスホン酸およびエチドロン酸などを用いてポーラス皮膜の細孔が規則配列することを見出している。特に、エチドロン酸を用いたアノード酸化は、200 V 以上の高いアノード酸化電圧を誘起し、500 nm 以上の細孔間距離を持つ細孔配列を形成できるとともに、皮膜の硬度化やフォトルミネッセンスの発現といった特徴をもつ[1)]。

従来、ポーラス皮膜の形成においてはもっぱら酸性水溶液が用いられてきたが、塩基性水溶液を用いた場合にもポーラス皮膜が生成する。しかしながら、塩基性水溶液におけるアルミナの溶解速度が速いことや、アノード酸化挙動の安定性に若干の難があるため、工業的・実験室的ともに塩基性水溶液が用いられることは非常に少ない。発表者らは、80℃付近の比較的高温の塩基性四ホウ酸ナトリウム水溶液を用いてアルミニウムをアノード酸化すると、細孔間距離 260-590 nm の広い範囲でポーラス皮膜の細孔が規則化することを見出した（図 1）[2)]。四ホウ酸ナトリウムを用いたアノード酸化では、焼けが生じる電圧よりもやや低い電圧領域で規則化が生じるため、三次元立体形状など複雑な表面構造をもつアルミニウム上にも、焼けること無く高規則構造が形成できる利点をもつ。

酸性・塩基性水溶液を用いて長時間のアノード酸化を行うと、初期に生成したポーラス皮膜が徐々に化学溶解し、ファイバー形状を経てアルミナは完全に失われる。この過程で生成するアルミナファイバーは数 10 nm 以下の非常に微細な直径をもつが、ファイバーの成長点や長さ、密度などを精密に制御することは非常に難しい。発表者らは、アルミニウムをピロリン酸水溶液に浸漬してアノード酸化すると、アノード酸化直後にアルミナナノファイバーが大量生成し、その長さや密度が容易に制御可能であることを見出した。このようなアルミナナノファイバー形成アルミニウム表面は、高速の超親水性を発現する。また、ナノファイバー表面に疎水性の自己組織化単分子膜（SAM）を形成すると超撥水性や超撥油性が発現し、ナノファイバー形状の変化によって滑落性を高度に制御できる[3)]。

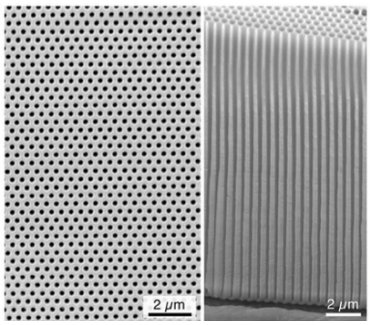


Fig. 1 An ideally ordered porous film formed by anodizing in sodium tetraborate. This figure is licensed under a CC-BY 4.0 (reference 2).

参考文献

1) T. Kikuchi, O. Nishinaga, S. Natsui, R. O. Suzuki, *Electrochim. Acta*, **156**, 235 (2015).
2) M. Iwai, T. Kikuchi, R. O. Suzuki, *Sci. Rep.*, **11**, 7240 (2021).
3) T. Kikuchi, J. Yasuda, M. Iwai, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 053509 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

学生講演2

座長:千葉 誠(旭川工業高等専門学校)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:15 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N06(学生講演)] テクスチャリングプロセスを用いた Agの陽極酸化による規則性ナノ構造体の形成

○豊嶋 彩香[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大都市環境）

13:45 〜 14:00

[1N07(学生講演)] 異種金属のすき間に形成した腐食生成物の膜電位測定

○野村 耕作[1]、坂入 正敏[2]、伏見 公志[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）

14:00 〜 14:15

©公益社団法人 電気化学会

テクスチャリングプロセスを用いた Ag の陽極酸化による規則性ナノ構造体の形成

○豊嶋 彩香，柳下 崇（都立大都市環境）

Formation of ordered nanostructures by anodization of Ag with textured patterns on its surface

Sayaka Teshima, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的　陽極酸化プロセスにもとづけば，電極として用いる金属基板の表面に金属酸化物からなる多孔質皮膜の形成を行うことができる．陽極酸化によって得られる多孔質膜の構造は，多くの場合，細孔が不規則に配列したナノホールアレー構造や，細孔がスポンジ状に形成された構造を有するために，その幾何学構造を高度に制御することは困難であった．私たちは，これまでに，陽極酸化に先駆けて金属基板の表面に窪みパターンの形成を行うと，各窪みが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ため，規則的なナノホールアレーが得られることを報告してきた．このようなテクスチャリングプロセスは，もともと，Al の陽極酸化で見出された手法であるが，最近の検討の結果，様々な金属の陽極酸化に適用できることを明らかにした[1]．加えて，これまでに陽極酸化による多孔質皮膜の形成が報告されていなかった Ag 基板に本プロセスを適用した結果，規則的なホールアレーが形成されることも報告した[2]．本発表では，Ag 基板の陽極酸化の際に，窪みの直径や深さが陽極酸化皮膜の形成に与える影響について検討した結果を報告する．

2. 実験　細孔が規則配列したポーラスアルミナマスクを用いたドライエッチングにより, Ag 表面への規則的な窪みパターンの形成を行った．規則的な窪みパターンを形成した Ag 基板を，水酸化カリウムとフッ化アンモニウムを含むエチレングリコール溶液中で定電圧条件下において陽極酸化した．得られた試料の構造や組成は，SEM，EDS を用いて評価した．

3. 結果及び考察　図 1 に示した SEM 像は，細孔径の異なるポーラスアルミナマスクを用いて，ドライエッチングによる窪み形成と陽極酸化を行った結果である．実験には，細孔径が 28, 47, 71 nm のアルミナマスクを用いた．何れの試料も 60 分間のドライエッチングによって窪みパターンの形成を行ったが，マスクの細孔径が大きいほど, 窪みの直径も大きくなる様子がわかった．また, 細孔径が 28 nm のマスクを用いた場合では，基板の表面に窪み形成を行うことができなかった．陽極酸化後の SEM 像から，窪みが形成された Ag 基板表面にはホールアレー構造の形成が観察され，窪みのサイズに依存して細孔径も変化している様子が観察された．図 2 に示したヒストグラムは，細孔径 47nm のポーラスアルミナマスクを用いて実験を行った際のマスク細孔径，窪み直径，陽極酸化皮膜の細孔径を測定した結果である．図 2 より，ドライエッチングにより Ag 表面に形成される窪みの直径は，アルミナマスクの細孔径より小さいものの，陽極酸化の際に，酸化皮膜の生成と溶解が進行するため，陽極酸化皮膜の細孔径は窪み径に比べて拡大することが分かった．

[1] T. Yanagishita, T. Masuda, T. Kondo, and H. Masuda, Electrochem. Commun., 123, 106916 (2021).
[2] 豊嶋，柳下，2022 電気化学秋季大会 , 2O14 (2022).

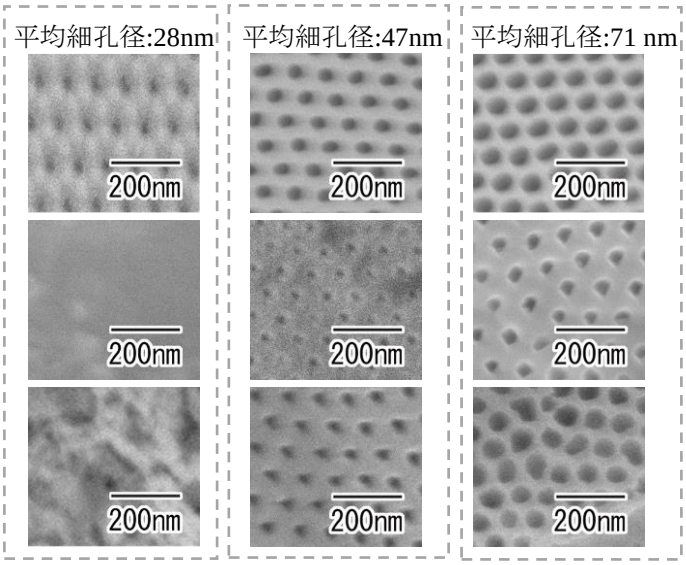


図 1 細孔径の異なるアルミナマスクによる Ag 基板への窪み形成および陽極酸化後の試料 SEM 像（上段:アルミナマスク，中段: エッチング後 Ag 基板表面，下段: 陽極酸化後 Ag 基板表面)

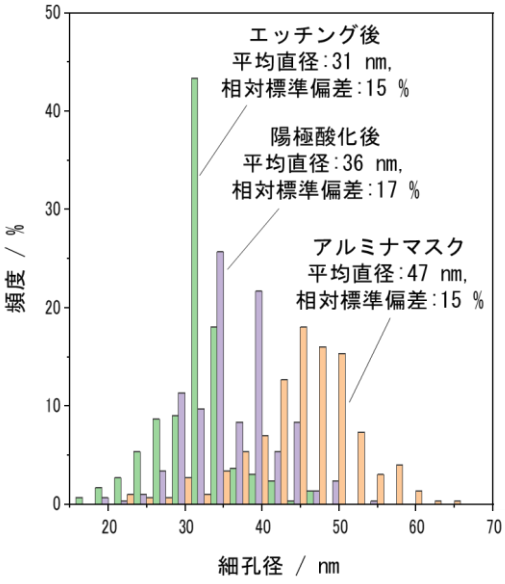


図 2 細孔径および窪み径のサイズ分布

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異種金属のすき間に形成した腐食生成物の膜電位測定

○野村耕作[1]，坂入正敏[2]，伏見公志[2]（北大院総合化学[1]，北大院工[2]）

Membrane potential measurement of corrosion products formed in the gap between dissimilar materials
Kosaku Nomura,[1] Masatoshi Sakairi,[2] and Koji Fushimi[2](Grad. Sch. Chem. Eng., Hokkaido Univ.,[1] Fac. Eng., Hokkaido Univ.[2])

１．目的

輸送機器の省エネルギー化を実現するため、自動車躯体に高強度材と軽量材を組み合わせるマルチマテリアル化が検討されている。しかし、異種材料間に生じる電極電位差はガルバニック腐食の駆動力となるため、実用には腐食特性を数理モデルに適用し、機械的特性などとともに製品設計に活用することが望まれる。

ガルバニック腐食の数理モデル化のうち、腐食生成物が固相として形成しない系について報告されている(1)。これに対し、自動車部材で想定される腐食は大気腐食であり固相腐食生成物の形成をともなうが、この系での数理モデル化の報告例はない。異種金属板合わせ部に形成する腐食生成物の化学特性、特にイオン選択性や固定電荷を詳細に把握し、腐食生成物の腐食抑制・加速効果を数理モデルに取り込むことが重要である。

本研究では、北方圏の冬期路面環境を模擬した乾湿繰り返し試験あるいは屋外曝露試験により異種金属組み合わせ試験片のすき間内に形成したガルバニック腐食生成物の膜電位を測定することで、腐食生成物のイオン選択性および固定電荷濃度を評価した。

２．実験

異種金属組み合わせ試験片には炭素繊維強化熱可塑性樹脂（以後、C と表記）と 980 MPa 級ハイテン鋼（以後、H と表記）を樹脂製ボルトおよびナットを用いて締結した後、カチオン電着塗装を施したものを使用した。締結部を含むすき間部の面積は 20×70 mm^2 である。NaCl+$CaCl_2$ 混合水溶液に浸漬する過程を含む乾湿繰り返し試験条件に 21 日以上曝露あるいは北海道石狩市の海岸から 100 m の環境に 1 年間曝した。すき間内に腐食生成物で充填された試験片を専用膜電位測定セル（Fig. 1）に設置し、塩橋を介して腐食生成物の左右に接触させた濃度の異なる NaCl 水溶液の左右電極の電位差$\phi_R - \phi_L$を測定し、定常値を膜電位E_mとした。

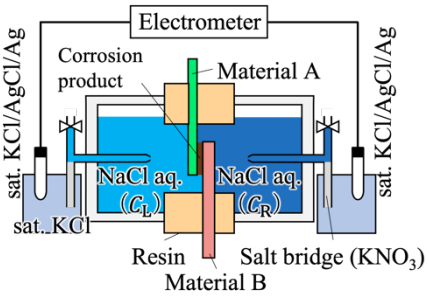


Fig. 1　Schematic drawing the cell for membrane potential measurement.

３．結果および考察

膜電位E_mは測定に用いた NaCl 水溶液の左右活量比a_R/a_Lに対して次の関係を示す(2)。

$$E_m = \phi_R - \phi_L = -\frac{RT}{F}\left\{(t_+ - t_-)\ln\frac{a_R}{a_L}\right\} \qquad (1)$$

ここで、Rは気体定数、Tは温度、Fはファラデー定数、t_+とt_-はそれぞれ溶液中のカチオンとアニオンの輸率である。Fig. 2 に 0.5% NaCl+0.1% $CaCl_2$ 混合水溶液を用いた乾湿繰り返し試験において CH すき間部に形成した腐食生成物のE_mを示す。Fig. 2 の関係および Eq. 1 から、見かけのアニオン輸率t_-は 0.69 と求められ、腐食生成物はアニオン選択性を示した。また、乾湿繰り返し試験中の浸漬溶液濃度が増加するとともに見かけのアニオン輸率は増加した。さらに 1 年間の屋外曝露によりすき間内に膜電位測定可能な腐食生成物が形成し、いずれもアニオン選択性を示した。これら材料間のイオン選択性はすき間内に形成する腐食生成物の種類および腐食時の塩分に影響されると考えられる。

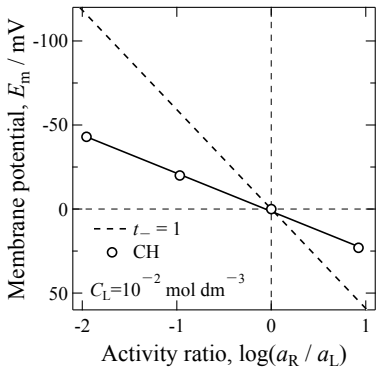


Fig. 2　Membrane potential E_m of corrosion product as a function of $\log(a_R/a_L)$.

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（JPNP14014）の結果得られたものである。

(1) J. -B. Jorcin, C. Blanc, N. Pébère, B. Tribollet, V. Vivier, *J. Electrochem. Soc.*, 155, C46 (2008).
(2) G. Scatchard, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2883 (1953).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

学生講演2

座長:千葉 誠(旭川工業高等専門学校)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:15 〜 14:30 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N08(大会学生会員講演)] PEFC用ステンレス鋼セパレータのタングステンを含む高耐食性酸化処理

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

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

PEFC 用ステンレス鋼セパレータのタングステンを含む高耐食性酸化処理

○遠藤　優奈[1]，渡辺　日香里[1]，四反田　功[1]，板垣　昌幸[1]（東京理科大学[1]）

Highly corrosion resistant oxidation treatment including tungsten of stainless separators for PEFC
Yuna Endo,[1] Hikari Watanabe,[1] and Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki,[1](Tokyo University of Science[1])

１．目的

近年，固体高分子型燃料電池(PEFC)を搭載した自動車が市販されたが，さらなる普及のためにはコストダウンが最大の課題とされている．現在，主に Ti 合金のセパレータが使われているが，セパレータが PEFC スタックコストに占める割合が最も大きいといわれている[1]．そこで，セパレータ材料として安価で加工のしやすいステンレス鋼の使用が有力視されている．しかしながら，電解質由来のフッ化物イオンを含んだ弱酸性の電解液と接触することで，ステンレス鋼セパレータが腐食を起こす可能性がある[2]．その課題を解決するために，本研究では PEFC 作動環境におけるステンレス鋼の溶解速度を低減させるための高耐食性酸化処理を開発した．

２．実験

インヒビターの探索を行うために，三電極法を用いてアノード分極曲線測定を行った．作用極に SUS316L，対極に白金線，参照極に飽和 KCl 銀/塩化銀電極(SSE)を用いた．電解液は，PEFC 模擬溶液(3 ppm フッ化ナトリウムを含む pH 3 の希硫酸)に 0.1 M タングステン酸(VI)ナトリウム二水和物，モリブデン酸(VI)ナトリウム二水和物，リン酸二水素ナトリウムをそれぞれ加えた水溶液とした．測定条件として，浸漬電位保持時間 15 min，電位走査範囲は浸漬電位から 1.5 V vs. SSE，電位走査速度を 100 mV/s とした．

Ni-W めっき浴中でステンレス鋼の酸化処理を行った．前処理として，ダイヤモンドペースト(6 μm, 3 μm, 1 μm)でバフ研磨した後，20 %塩酸に 15 min 浸漬させ，240 g/L 塩化ニッケル六水和物，3.6 mol/L 塩酸を加えたストライク浴で，常温，20 mA/cm^2 でアノード分極を 2min，20 mA/cm^2 でカソード分極を 6 min 行った．0.15 M 硫酸ニッケル六水和物， 0.15 M タングステン酸(VI)ナトリウム二水和物，0.3 M クエン酸を含み，アンモニア水で pH 5 に調整しためっき浴で，浴温度 60℃，電流密度 120 mA/cm^2，電解時間 5 min で酸化処理を行った．表面処理の耐食性評価として，PEFC 模擬溶液中でアノード分極曲線を測定した．

３．結果および考察

インヒビターの探索を目的としてアノード分極曲線測定を行った結果，タングステン酸(VI)ナトリウム二水和物を含む溶液中において電流密度が最も小さくなり，タングステン酸(VI)に耐食性を向上させる効果があるとわかった．そこで，現在も幅広い分野で利用されている Ni めっきにタングステンを加えた Ni-W 合金の表面処理が有効ではないかと考えた．

Fig.1 に模擬溶液中における SUS302 と酸化処理を施した SUS304 のアノード分極曲線を示す．SUS304 では，-0.2 V vs. SSE から 0.1 V vs. SSE 付近まで不動態皮膜の形成のための電流が流れ，0.1 V vs. SSE から 0.7 V vs. SSE 付近まで不動態域保持電流，0.7 V vs. SSE より貴な電位で過不動態溶解による電流密度の上昇がみられた．酸化処理を施した SUS304 では，PEFC 作動電位である 0.7 V vs. SSE 付近で処理しなかった場合と比べて電流密度は約 1/3 となり，耐食性を向上させることができた．

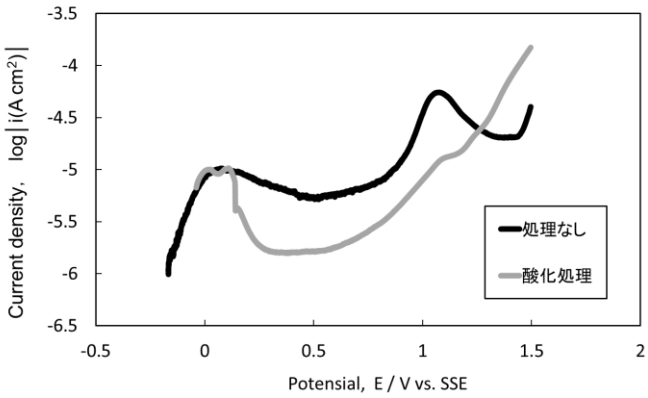


Fig.1 PEFC模擬溶液中でのSUS304のアノード分極曲線

(1) B.D. James, J.M. Huya-Kouadio, C. Houchins, D.A. DeSantis, Mass Production Cost Estimation of Direct H_2 PEM Fuel Cell Systems for Transportation Applications, 2017 Update, Strategic Analysis, Inc., (2017).
(2) 宮澤篤史，柳沼基，多田英司，西方篤，Electrochemistry，**78**，10，(2010)，825.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

一般講演1

座長:坂入 正敏(北海道大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N09(一般講演)] アノード酸化による酸化被膜生成・成長に及ぼす金属組織の影響

〇土谷 博昭[1]、北浦 雄大[1]、金 鍾沅[1]、藤本 慎司[1] （1. 大阪大学）

14:45 〜 15:00

[1N10(一般講演)] アルミニウム陽極酸化フィルターのろ過用フィルターへの応用

〇高尾 将和[1]、国枝 航[1]、入江 祐二[1]、村瀬 康裕[1]、吉田 和広[1] （1. 株式会社村田製作所）

15:00 〜 15:15

[1N11(一般講演)] 酸素濃淡電池腐食における溶液中の化学種輸送及び電流分布の数値計算

〇永山 達彦[1]、佟 立柱[1] （1. 計測エンジニアリングシステム株式会社）

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

アノード酸化による酸化被膜生成・成長に及ぼす金属組織の影響

○土谷博昭,[1] 北浦雄大,[1] 金鍾沅 [1], 藤本慎司 [1] (1.阪大)

Effects of Metallic Microstructures and Textures on Formation and Growth of Anodic Oxide Layers

Hiroaki Tsuchiya,[1] Takehiro Kitaura,[1] Jongwong Kim,[1] and Shinji Fujimoto[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

フッ化物を含む電解液中での Ti のアノード酸化は、酸化チタンが様々な分野で利用される機能性材料であることから注目されている。チタニアナノチューブ被膜の形成には一般に多結晶 Ti 基板が用いられ、多結晶 Ti 基板上でのチタニアナノチューブ被膜の成長に結晶面方位が影響することを報告される一方で、結晶面方位の影響が見られない結果も多数報告されている。そこで本研究では、電解液に用いる有機溶媒の種類に注目し、アノード酸化による酸化被膜の生成・成長に及ぼす金属組織の影響を検討した。

２．実験

供試材には厚さ 10 mm の純 Ti 基板(純度 99.5%)を使用した。アノード酸化を行う面が RD-TD 面または ND-TD 面になるように基板から試験片を切り出し、その表面を SiC 紙で機械研磨したのち、ダイヤモンドペースト、コロイダルシリカを用いて鏡面仕上げにした。研磨後の試験片をエタノール、蒸留水で超音波洗浄した。本研究ではアノード酸化を行う表面の結晶組織を電子線後方散乱回折法(Electron Back Scattered Diffraction, EBSD)により評価するとともに、アノード酸化を実施した。アノード酸化は白金を対極とした 2 電極セルを用いて、水、フッ化アンモニウムを添加したエチレングリコールもしくはフッ化アンモニウムを添加したグリセリンを電解液として行った。電圧を 0 V から 20 V まで 1 V/s で掃引し、その後、20 V で所定の時間、アノード酸化した。アノード酸化後、試料表面をエタノールで洗浄したのち、乾燥させた。アノード酸化被膜の形態・構造を、電界放射型走査電子顕微鏡(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)を用いて観察した。

３．結果

EBSD を用いて得た、純 Ti 基板の RD-TD 面および ND-TD 面の逆極点図(Invers Pole Figure map, IPF map)をそれぞれ図 1(a)および 1(b)に示す。図から、RD-TD 面は(0001)、ND-TD 面は$(10\bar{1}0)$、$(2\bar{1}\bar{1}0)$に近い方位を有する結晶粒から構成されることが分かる。これらの結晶面に対して行ったアノード酸化中に得られる電流遷移は、電流の急激な減衰後に一度、増加してから減衰する、ナノチューブ状被膜の形成に特有の挙動を示した。エチレングリコール電解液を用いた場合に、グリセリン電解液を用いた場合よりも、大きなアノード酸化電流が得られた。また結晶面方位はアノード酸化電流遷移および大きさにほとんど影響を及ぼさなかった。形成したアノード酸化被膜の形態は電解液の種類によらずナノチューブ状であった。被膜の厚さに関してはアノード酸化電流からも分かる通り、エチレングリコール中で形成した被膜の方が厚くなった。結晶面方位はエチレングリコールでは被膜形状、厚さにほとんど影響を及ぼさないことが分かった。一方、グリセリンを用いた場合、被膜成長と表面形状が結晶面方位に影響を受けうる、すなわち、電解液の種類が酸化被膜成長の結晶面方位依存性に影響することが示唆された。

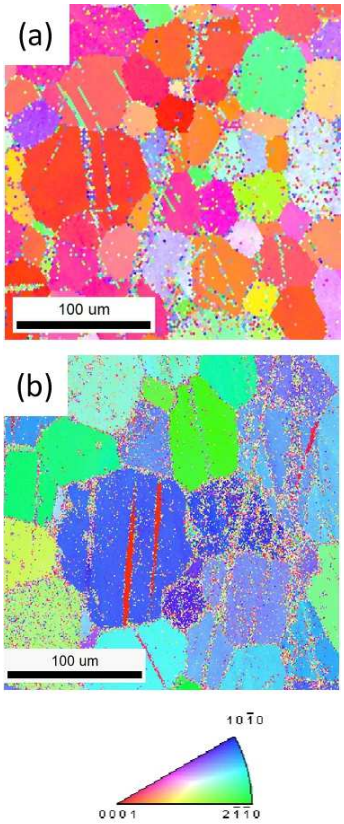


図 1 (a) RD-TD 面、(b) ND-TD 面の IPF マップ.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルミニウム陽極酸化フィルターのろ過用フィルターへの応用

○高尾将和[1]，国枝航[1]，入江祐二[1]，村瀬康裕[1]，吉田和広[1]（株式会社村田製作所[1]）

Application of Aluminum Anodic Oxidation Filter to Filtration Filter

Masakazu Takao,[1] Wataru Kunieda,[1] Yuji Irie,[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，細孔径の分布が狭い絶対ろ過用途のフィルターはほとんどない．

我々は絶対ろ過用途のフィルターを作製するため，細孔径の分布を狭くすることができるアルミニウム陽極酸化(Aluminum Anodic Oxidation : AAO)技術[1]に注目し，細孔径の中央値が 497.1nm,σ=22.2nm の AAO フィルターを作製した．[2]

AAO フィルターは，細孔径の分布が狭いフィルターとなり，絶対ろ過用途のフィルターとして使える可能性がある．

そこで，今回は AAO フィルターを使って，水で絶対ろ過用途フィルターとして応用可能か検証することにした．

２．実験

細孔径 500nm の AAO フィルターの作製は 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)を，陰極に Pt 板を配置し，処理中は攪拌子で溶液の攪拌を行った．作業手順は，電解研磨処理，陽極酸化処理 1 回目，不規則膜除去処理，陽極酸化処理 2 回目，電流回復処理，カソード剥離処理の順で行った[2]．

ろ過の実験は吸引ろ過器に真空ポンプを繋ぎ，ろ過する時の差圧は 92kPa にして水のろ過を行った．

３．結果および考察

図 1 は横軸を AAO の膜厚，縦軸を水の流量としたときの水のろ過流量結果である．AAO フィルターで，水のろ過を確認できた．

さらに，膜厚が薄くなると反比例で流量が大きくなるハーゲン･ポアズイユの式 $Q=\pi d^4\Delta p/128\mu t$ (Q:流量[L/min], d:管の直径[m]，Δp:圧力差[Pa]，μ:粘度[Pa･s]，t:膜厚[m])を再現できた．

以上の結果より AAO フィルターを絶対ろ過用途フィルターとしての使用を検証できた．

今後は AAO フィルターを使い異物のろ過の評価を行う．

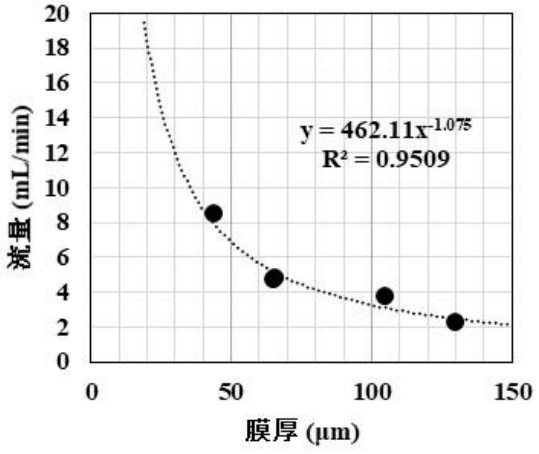


図 1　水のろ過流量

(1) Woo Lee and Sang-Joon Park, Chem. Rev. 2014, **114**, pp.7487−7556.
(2) 高尾将和 et al.，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，電気化学会第 89 回大会，2022 年 3 月 13 日．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸素濃淡電池腐食における溶液中の化学種輸送及び電流分布の数値計算

○永山達彦[1]，佟立柱[1]，（計測エンジニアリングシステム株式会社[1]）

Numerical Calculation of Chemical Species Transport and Current Distribution during Corrosion in Oxygen Concentration Cell

Tatsuhiko Nagayama,[1] Lizhu Tong,[1]（Keisoku Engineering System Co.,Ltd.）

１．目的

酸素濃淡電池とは,酸素濃度の差によって発生する起電力を利用した電池のことであり，金属腐食原因の一つになる. 本研究では鉄の酸素濃淡電池腐食の実験室的なモデルを用いて, 酸素濃淡電池腐食における溶液中の各イオン，酸素などの化学種の拡散泳動および電流分布を計算し，陰極室と陽極室における酸素分布と鉄表面の電流分布を得て，酸化反応と還元反応をバランスしていることを検討する.

２．解析モデル

酸素濃淡電池による腐食反応では，含酸素極がカソード，脱酸素極がアノードになり，マイクロ電流が流れることによって腐食反応が進む．酸素濃淡電池における典型的な反応を次に示す.

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ (1)

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (2)

ここでは，文献(1)の酸素濃淡局部電池の腐食理論に従って，鉄のアノード溶解反応分極曲線は陰極室と陽極室の両溶液中で同じであると扱う．計算モデルを図 1 に示す.

また，H_2O の解離反応を連成して計算した.

$H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ (3)

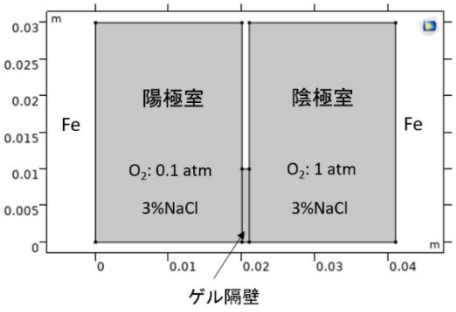


図 1　計算モデル

計算を NaCl 溶液の濃度として 3%（0.51 M）水溶液で行った．初期 pH は 7 であり，溶液中は Na^+，Cl^-，H^+，OH^-，Fe^{2+}，O_2，H_2O の拡散泳動を Nernst-Planck の式(4)で計算した.

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \left(-D_i \nabla c_i - z_i u_{m,i} F c_i \nabla \phi_l + c_i \boldsymbol{u}\right) = R_i \quad (4)$$

３．結果および考察

腐食が発生した陰極室と陽極室における酸素分布と腐食 1 時間後の Fe 表面の電流密度分布を図 2 に示している．両溶液中の酸化反応と還元反応は酸素濃度の影響受け，還元反応によって Fe 表面近傍より酸素を消費していることがわかる．また，両溶液中の Fe 表面電流は正負の値で分けることで，酸化反応と還元反応がバランスしていることを示唆する.

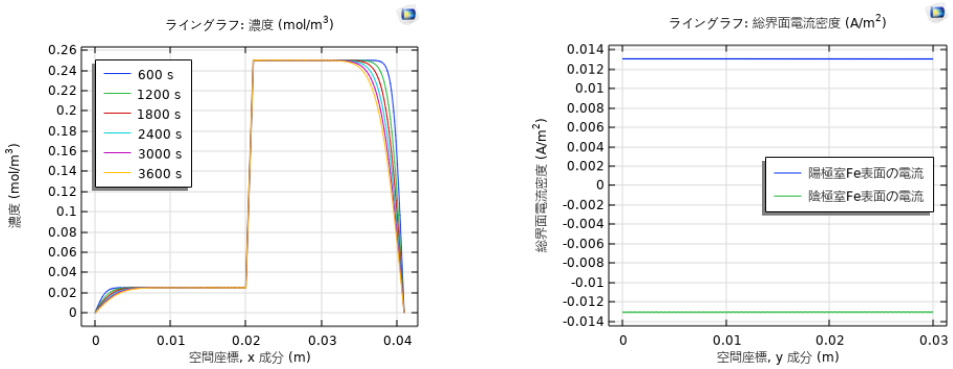


図 2. 陰極室と陽極室における酸素分布と腐食 1 時間後の Fe 表面の電流密度.

(1) 腐食防食協会編, 腐食防食ハンドブック CD-ROM 版, 丸善, 2005.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

一般講演2

座長:星 芳直(名古屋工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:30 〜 16:30 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

[1N12(一般講演)] 微小液滴セルを用いる3D造形の試み

〇坂入 正敏[1]、XUE Zhixin[1] （1. 北海道大学）

15:30 〜 15:45

[1N13(一般講演)] 種々金属材料表面に形成した自己修復性塗膜とこれによる防食性能について

〇千葉 誠[1]、高田 りん[1]、平澤 晃大[1]、江口 侑里[1]、辻 湧貴[1]、廣本 祥子[2] （1. 旭川工業高等専門学校、2. 物質・材料研究機構）

15:45 〜 16:00

[1N14(一般講演)] SPMを用いたアルミニウム合金の局所腐食その場解析

〇小澤 敬祐[1]、寶 雄也[1] （1. （株）神戸製鋼所）

16:00 〜 16:15

[1N15(一般講演)] 氷点下における塩水中の酸素濃度および拡散係数測定

〇小市 凱介[1]、高井 翔平[1]、安住 和久[1] （1. 北海道大学）

16:15 〜 16:30

©公益社団法人 電気化学会

微小液滴セルを用いる 3D 造形の試み

○坂入正敏[1]，Zhixin Xue[1]（北大院工[1]）

Attempt to 3D modeling with microdroplet cells

Masatoshi Sakairi[1] and Zhixin Xue,[1] and Manabu Denka[2] (Hokkaido Univ.[1])

1. 目的

近年，電気化学微小液滴セルが，微小領域における電気化学測定や局部表面処理に利用されている。微小液滴セルにはガスケット型とメニスカス型がある。著者らは，同軸二重管構造を有する溶液フロー型液滴セル(Sf-MDC)を用いて，ポーラスアルミナを局部的に形成する研究[1-4]や局部めっきの研究[5]を行ってきた。その結果，各種フィルターに使用可能な線状ポーラスアルミナの作製に成功している。従来使用してきた Sf-MDC は，作製に熟練と長い時間を要すること，小型化が困難である等の問題であった。そこで，3D プリンターにより小型化やマルチセル化した Sf-MDC を作製した[4, 5]。

本研究では，3D プリンタで小型化，複合化した SF-MDC を作製し，そのセルを用いて金属基板への電気めっきによる線状および 3 次元構造の形成を目的とする。

2. 実験

2. 1 3D プリンターによる Sf-MDC の作製

複数および単数の同軸型キャピラリーを持つ Sf-MDC を，最適構造や作製時の部品の配置，部品の精度を検討し，コンピュータソフトウェアで設計して光造形方式の 3D プリンター(FORMLABS FORM 2)で作製した。作製したセルに,，Pt 線（50 μm）を Sf-MDC の内側キャピラリーに挿入し。アノードとして使用した。

2. 1 電気めっき

銅板（20 x 20 x 1 mm）を SiC 耐水研磨紙で研摩し，エタノールと高純度水で洗浄して基板（カソード）として使用した。めっき溶液には，0.31 M $NiSO_4$ / 0.4 M H_3BO_3 水溶液を使用した。基板をコンピュータ制御の XYZ ステージに設置した後, Sf-MDC を基板に近づけキャピラリーと基板との間に液滴を形成した。その際，Pt 線の先端と基板との距離を数 100 μm に調整した。使用した装置の模式図を Fig. 1 に示す。線状 Ni めっきの形成は，電流密度 6 mA / cm^2 から 8 mA / cm^2 で行い，基板の移動距離は 4 mm とした。3 次元構造体は，500μA の定電流で Cu 板上に一定量の Ni を堆積させた後，斜め上方に析出速度にあわせてステージを操作して作製した。形成された 2 次元と 3 次元の構造体は，光学顕微鏡で観察して析出した Ni の厚さをレーザー走査型共焦点顕微鏡（LSCM）で測定した。

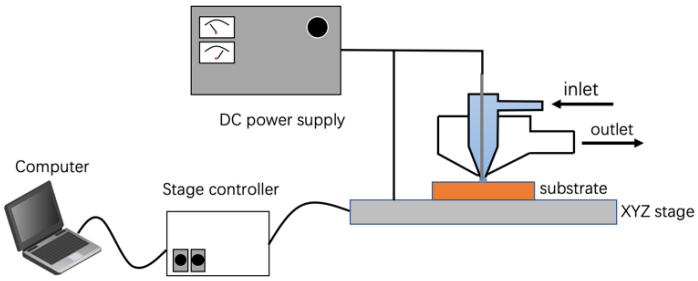


Fig. 1 Schematic drawing of Sf-MDC equipment.

３．結果

電流密度と繰り返し回数に依存せず，幅と長さを制御して 3 本の Ni 線を同時に形成できた。Pt ワイヤーの先端と基板の距離が近くなると，めっき表面の凹凸が大きくなった。セルと基板（めっき）との距離をを適切に制御することで，Ni の 3 次元構造体作製に成功した。しかし，形成された 3 次元構造の形状は不均一であった。Ni の 3 次元構造体は，構造を維持するために十分な強度を有していることが分かった。この結果から，Sf-MDC によりマスクを用いずに任意形状をもつ金属の 3 次元構造を形成可能であることが示された。

参考文献

(1) M. Sakairi, F. Nishino, and R. Itzinger, *Surface and Interface Analysis*, **48**, 921-925 (2016).
(2) 松本敏幸，坂入正敏，*軽金属*，**68**, 401-407 (2018).
(3) M. Bilal and M. Sakairi, *Journal of Advanced Research*, **26**, 43-61 (2020).
(4) M. Bilal and M. Sakairi, Journal of the Electrochemical Society, **167**, 081501 (2020).
(5) M. Bilal and M. Sakairi, *Materials Today Communications*, **26**, 102053 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

種々金属材料表面に形成した自己修復性塗膜とこれによる防食性能について

○千葉誠[1]，高田りん[1]，平澤晃大[1]，江口侑里[1]，辻湧貴[1]，廣本祥子[2]
(1. 旭川工業高等専門学校，2. 物質・材料研究機構)

Self-healing coating on Al and Mg materials and corrosion protection by formation of this coating

Makoto Chiba,[1] Rin Takada,[1] Kota Hirasawa,[1] Yuri Eguchi,[1] Yuki Tsuji,[1] and Sachiko Hiromoto[2]
(NIT, Asahikawa college,[1] NIMS.[2])

1．諸言

近年，地球温暖化などの環境問題が解決に向けた動きが活発化しており，その一環として，京都議定書に代表されるように CO_2 排出削減目標が強化されている．この解決には自動車等の燃費損失に大きく影響する車両重量の軽量化は重要，かつ緊急性の高いテーマであると言える．このような観点から実用金属材料の中で最軽量であるマグネシウム（Mg）材料が注目を集めている．一方で Mg 材料は発火性を有するものも多く，また，その耐食性も大変低く，この利活用における最大の障壁となっている．このような観点より Mg 材料の長期間利用を実現するための表面処理技術として，自己修復性塗膜が注目を集めている．(Fig. 1 参照)．これは塗膜修復剤を内包させたカプセルを分散させた塗膜であり，これに欠陥が生じると分散させたカプセルが同時に破損，内包させた塗膜修復剤が流出することによって空気中の水分と反応し自己修復構造を形成するというものである．このため，これにより被覆することで，Mg 材料を長期間にわたり，外界と完全に遮断することができ，発火生，低耐食性という本材料が有する２つの課題を同時に解決できるという意味でも大変有用性が高いと考えられる．本研究では Mg 表面に自己修復性塗膜を形成したさいの自己修復性ならびに耐食性を評価した結果を報告する．

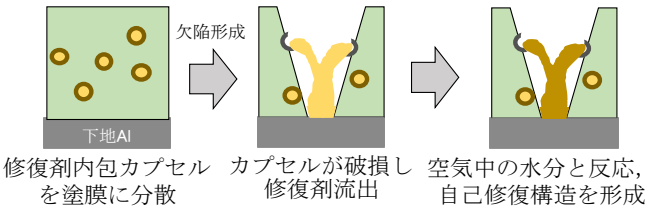


Fig. 1 カプセル分散型自己修復性塗膜の修復機構

2．実験方法

試料金属として鏡面まで機械研磨した Mg 板を使用した．これらにカプセルをプレポリマー／エチレングリコールの混合溶液に分散させた塗膜液を塗布し，自己修復性塗膜とした．ここでプレポリマー溶液は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中で反応させることで合成した．また，これにイソホロンジイソシアネート（IPDI）とキシレンを加えたものにグリセロールを溶解させ 3 wt%-° ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）水溶液に撹拌・加熱しながら滴下し，カプセルを合成した．塗膜形成試料表面をカッターで欠陥形成したのち，その表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察しその自己修復性を評価した．また，欠陥形成試料の耐食性は $CuSO_4$ / KCl 溶液に浸漬後，表面層を全て除去したのち， SEM で表面に形成した腐食形態を観察することで評価した．

3．結果および考察

Fig. 2（a）に Mg 表面に形成した通常塗膜，（b）に自己修復性塗膜に形成した欠陥部付近の表面 SEM 像を示す．（a）より像中央に幅 150 μm 程度の欠陥とその底部に平滑な部分が見られる．この平滑部は露出した下地金属であることが EDS 分析より明らかとなっている．これに対し，（b）では通常塗膜とほぼ同様の幅の欠陥のみが観察され，欠陥底部に平滑部は見られず，ここに複雑形状の構造体が観察された．この部分の EDS 分析を行ったところ C のシグナルが強く見られることから，これは塗膜の自己修復により形成した構造（自己修復構造）であると考えられる．また，通常塗膜形成試料では浸漬試験における下地 Mg 保持時間が 1 h 程度であったのに対し，自己修復性塗膜を形成することで保持時間が 6 h と 6 倍まで長くなっていることがわかった．塗膜形成条件をより精査することでさらなる長寿命化を目指す．

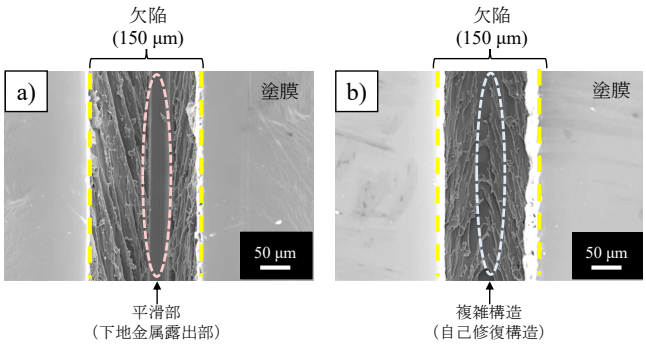


Fig. 2 マグネシウム表面の欠陥部付近の表面 SEM 像

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SPM を用いたアルミニウム合金の局所腐食その場解析

○小澤 敬祐[1]，寶 雄也[1]（㈱神戸製鋼所[1]）

In-situ observation of localized corrosion of Aluminum alloy using SPM

Takahiro Ozawa,[1] and Yuya Takara[1] (KOBE STEEL, LTD.[1])

１．目的

アルミニウム合金は軽量かつ強度に優れることから，自動車や航空機といった輸送機用材料として広く用いられている．本合金は表面に安定した不働態皮膜を生成するため高い耐食性を有しているが，不働態皮膜が破壊されると粒界部や化合物と母相の間に存在する電位差で局部腐食が発生・進展し材料劣化を引き起こすことが知られている．材料内の電位差と組織の関係は，走査型プローブ顕微鏡(SPM：Scanning Probe Microscope)の一種であるケルビンフォース電位顕微鏡(KFM：Kelvin force microscopy)と EPMA (Electron Probe Micro Analyze)を用いることで定量化可能である[1]．またオープンループ電位顕微鏡(OL-EPM：Open-loop Electric Potential Microscopy)と呼ばれる溶液中で材料表面の電位分布を計測する技術により，腐食環境中での局部腐食の可視化が可能である[2]．一方，これらの計測技術は電気化学計測との併用が困難であるため，局部腐食発生に関する電気化学的考察との直接的な結び付けが困難となっていた．そこで本研究では SPM の一種である電気化学原子間力顕微鏡(EC-AFM：Electrochemical Atomic Force Microscopy)[3]を用い，試験片の電気化学電位を変化させながら局部腐食成長挙動のその場観察を試みた．

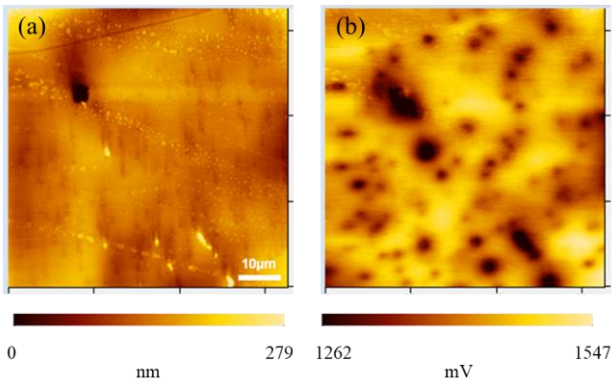


Fig. 1. Topology and potential images of Al alloy in air.

２．実験

試験片には市販の 6000 系アルミ合金を用いた．試験片は所定のサイズに切断，鏡面研磨，マスキングを行い試験に供した．試験片は試験前後に KFM 測定を行い大気中での形状像と表面電位像を取得した. その後 EC-AFM 用セルに切り替え，自然電位を 20 min 測定した後，計測電位に対し-0.2 V 卑な電位から Anode 方向へ 1 mV/sec で分極測定を行いながら表面形状計測を行った．電気化学測定には Solartron SI 1287 (Solartron Analytical 社製)を，KFM 及び EC-AFM 測定には AFM5300E (日立ハイテク製)を用いた．

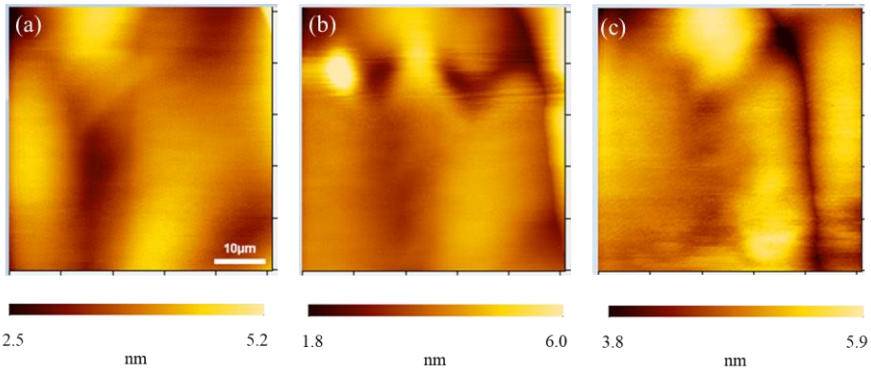


Fig. 2. Time dependence of the shape derivative images in a polarization curve.

３．結果および考察

Fig. 1(a), (b)に試験前の大気中における形状像及び電位像を示す．形状像における凸部(白色部)は材料中の化合物を示しており，化合物種により電位が母相に対し変化していることがわかる．Fig. 2(a) ~ (c)に分極開始直後，不働態保持電流時， 活性溶解直前での形状微分像を示す．浸漬時間の増加とともに，粒界及び化合物付近で溶解が大きく進行し，活性溶解直前では母相の溶解も同時に発生していることがわかる．したがって化合物/母相間の電位差を駆動力として局部電池が形成され，不働態保持領域では電位差が高い箇所が優先的に腐食され，活性域直前では母相も含めた溶解反応が起こることが分極曲線との対応により裏付けられた．

(1) Y. Takara, T. Ozawa and M. Yamaguchi, *Japanese Journal of Applied Physics*. **61**, SL1008 (2022).
(2) Y. Takara and T. Ozawa, *Zairyo-to-Kankyo*. **72**, 43 (2023).
(3) A. Kreta, M. Rodošek, L. S. Perše, B. Orel, M. Gaberščček and A. Š. Vuka, *Corrosion Science*. **104**, 290 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

氷点下における塩水中の酸素濃度および拡散係数測定

○小市凱介[1]，高井翔平[1]，安住和久[1]（北海道大[1]）

Measurement of Dissolved Oxygen and Diffusion Coefficient in Salt Water at Sub-Zero Temperature
Kaisuke Koichi,[1] Shohei Takai,[1] and Kazuhisa Azumi (Hokkaido Univ. [1])

1．目的

北海道などの寒冷地では，大量の融雪塩散布による凝固点降下のため 0℃以下でも濃厚塩水溶液が形成され，自動車などに深刻な腐食被害を与えている．しかし腐食に関わる溶存酸素量(DO)，酸素拡散係数(D_{O2})などの基礎物理量は，氷点以下の値が整理されておらず，腐食研究の支障となっている．そこで本研究では，蛍光式 DO 測定器（LDO）を用いた 0℃以下における NaCl 水溶液の DO 測定法を検討した。また NaCl および $MgCl_2$ 水溶液の D_{O2} を計測し，溶液粘度との関係を調べた。

2．実験

市販の LDO プローブ（本研究では HACH 社製 HQ40d 型）は 0℃以下の測定を考慮しておらず，測定が停止する．そこでプローブの温度センサを 25℃に保つことで，溶液温度が 0℃以下でも測定が継続できるようにした．このプローブを，DO が既知の NaCl 水溶液に浸漬し，氷点以下まで温度掃引してセンサ出力ー温度検量線を作成した．この検量線を用いて，0℃以下における大気開放下 NaCl 水溶液の DO 値を測定した．またサンプリング溶液の DO 値を Winkler 法により評価し，プローブの値と比較した．拡散係数測定では，23 wt% NaCl または 20 wt% $MgCl_2$ 水溶液を拡散係数測定セルに入れて恒温装置内にセットし，一定時間 N_2 通気による脱気後，O_2 を含む空気に切り替え，O_2 が 3mm の拡散層を通過する時間を LDO プローブで測定し D_{O2} を計算した．さらに回転式粘度計で各水溶液の粘度 η を測定した．

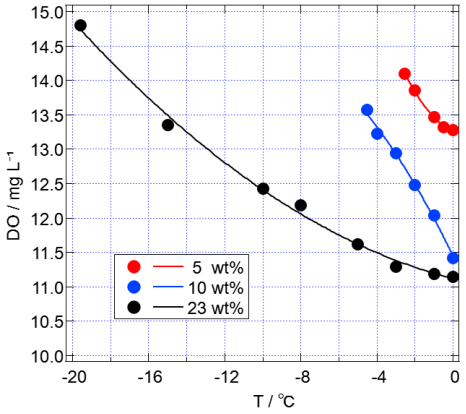


Fig.1 NaCl 水溶液の DO の温度依存性

3．結果および考察

測定より得られた検量線を用い，実際に大気解放状態の NaCl 水溶液について推定された DO 値の温度依存性を **Fig. 1** に示す．公表[1]されている 0℃以上の DO 値は，温度低下と共に増加することが知られているが，0℃以下でもこの傾向が持続することが確認された．これらの数値を検証するため，測定終了後の水溶液をサンプリングして Winkler 法により DO 値を評価したところ，12%から最大で 243%程度の差異が生じた．この差異の原因として，低温環境でサンプリングした水溶液を常温の試験環境に移送する間に酸素放出が起こった可能性などが考えられる．**Fig. 2** に，D_{O2} の測定値，および η の測定値から Stokes Einstein 則（以下 S-E 則。$D=k_BT/6\eta r$, k_B Boltzmann 定数, r 拡散粒子半径）を用いて計算した値 D_{O2}(S-E)を示す．η の大きな $MgCl_2$ 水溶液の D_{O2} は，NaCl 水溶液よりも小さいことが確認できる．D_{O2} は分子運動が穏やかになる低温ほど小さくなり，D_{O2}(S-E)と同様の傾向を示した．D_{O2} と D_{O2}(S-E)の差異の成因は，装置の測定精度，S-E 則におけるパラメタ r の選定などによると思われる．特に水を配位したイオンの有効半径は温度に依存すると推定される．

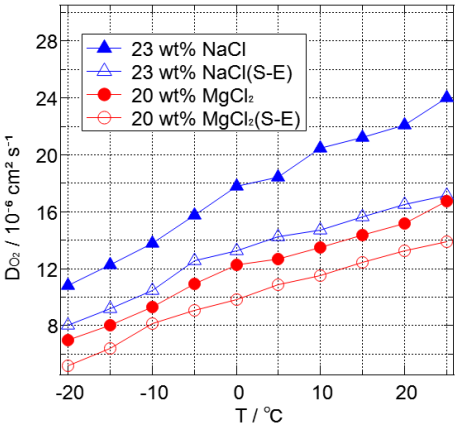


Fig.2 各水溶液の拡散係数の温度依存性

(1) JIS K 0102:2016.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12会場 | S12.社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

優秀学生講演賞表彰式

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 16:45 S12 (9号館925教室)

主催：腐食専門委員会

©公益社団法人 電気化学会

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス01（一般・学生）

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:30 S15/S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[1O01(一般講演)] In-Sn-Zn三元系アモルファス酸化物を用いた半導体ガスセンサの開発

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

14:45 〜 15:00

[1O02(一般講演)] 噴霧熱分解法による多孔質 SnO_2-In_2O_3複合粒子の調製と VOC検知特性

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

15:00 〜 15:15

[1O03(一般講演)] Receptor function of WO_3 on SnO_2 for acetone detection

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

15:15 〜 15:30

©公益社団法人 電気化学会

In-Sn-Zn 三元系アモルファス酸化物を用いた半導体ガスセンサの開発

○猪股 雄介[1]、堂山 太輝[1]、岩井 大[1]、増本 圭吾[1]、慎改 豪[1]、木田 徹也[1](1. 熊本大)

Development of In-Sn-Zn ternary amorphous oxide-based gas sensors
Yusuke Inomata,[1] Hiroki Douyama,[1] Masaru Iwai, Keigo Masumoto,[1] Takeshi Shinkai[1] and Tetsuya Kida[1]
(Kumamoto Univ.[1])

１．目的

半導体ガスセンサは低濃度の揮発性有機化合物 (VOC), 可燃性ガスやにおい分子の定量検知に用いられている. VOC の中でもアセトンは糖尿病患者のバイオマーカーと期待され, 非侵襲的評価手法としてガスセンサによる呼気中のアセトンの選択検知が求められている. 一方, n 型金属酸化物半導体である SnO_2 を用いたガスセンサはその作動に 300-400ºC 程度の高温が必要という課題があり, より低温でガスの高感度検知が求められている。センサ応答発現に関わる吸着酸素は金属酸化物表面の酸素欠陥サイト上に存在すると考えられている. 結晶性金属酸化物材料と比較し, アモルファス酸化物半導体は欠陥サイトを制御可能で酸素欠陥を多く含むことが示唆されている. Sn を含む酸化物の中で, In-Sn-Zn 三元酸化物 ($InSnZnO_x$: ITZO) は不定比をもつアモルファス酸化物として知られている. ITZO を半導体ガスセンサ材料として用いることで吸着酸素量の増大による増感作用が期待される. そこで本研究では ITZO ナノ粒子を調製し, そのセンサ特性を検討した. また Pt の ITZO への添加によりさらなる高感度化を目指した.

２．実験

ITZO および Pt-ITZO ナノ粒子はホットソープ法によって合成した. センサ素子は金櫛形電極を有するアルミナ基板上にスクリーンプリント法によりセンサ材料を塗布し作製した. 作製したセンサ素子のエタノールガス検知特性は, 4 V の直流電圧を印加し, 10 ppm acetone/air 流通下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した. *In situ* 拡散反射赤外分光 (DRIFT) スペクトルはセンサデバイスを空気流通下で前処理 (450ºC, 45 min) 後, 25 ppm acetone/air 流通下で MCT 検出器により測定した.

３．結果および考察

XRD 測定から ITZO および Pt-ITZO ナノ粒子の結晶性を確認したところ, ともにアモルファス由来のブロードなピークが確認された. また Pt-ITZO では Pt ナノ粒子由来の XRD ピーク (e.g. Pt (111)) は確認されなかった. 収差補正 HAADF-STEM 測定から, ITZO ナノ粒子がアモルファス状態であることを直接確認した (***Figure 1a***). 元素マッピング測定をおこなったところ, HAADF-STEM 像にそれぞれの元素位置が対応しており, 均一に In, Sn, Zn が分布していることが確認された (***Figure 1b***). Pt-ITZO, ITZO ナノ粒子と単純酸化物 (SnO_2, In_2O_3, ZnO) ナノ結晶のアセトンガス (10 ppm) に対する応答を測定したところ, Pt-ITZO, ITZO ナノ粒子では単純酸化物より大きいセンサ応答を示し, ITZO への Pt 添加によって増感作用が確認された. Pt-ITZO の様々なガス (H_2, toluene, acetone, CO and EtOH) に対する応答を測定したところ, 250ºC にてアセトンに対する選択的な応答が確認された. Pt-ITZO ナノ粒子を塗布したセンサデバイスを用いて acetone/air 流通下 (250ºC) での *in situ* DRIFT スペクトル測定から機構解析をおこなったところ, アセトン分解の酸化中間体である acetate 種 (CH_3COO^-) に対応する IR ピークが確認された.

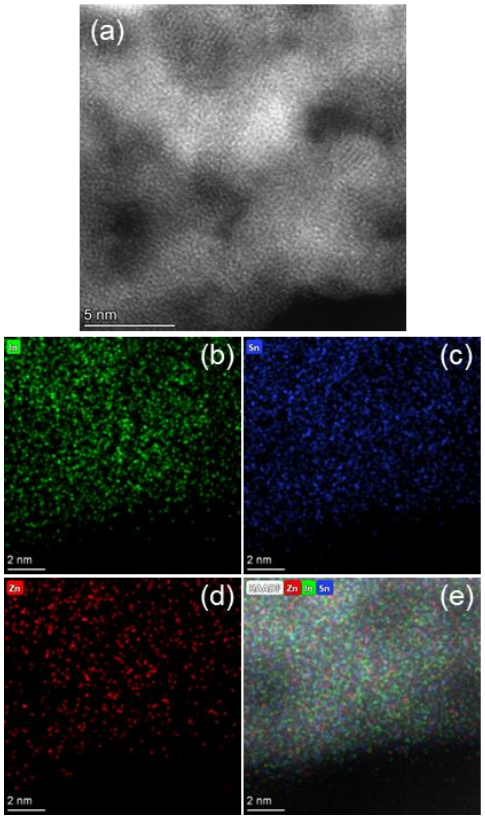


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image of ITZO nanoparticles. Elemental mapping image of ITZO nanoparticles for (b) In-Lα, (c) Sn-Lα and (d) Zn-Kα level emissions. (g) The overlay image of HAADF-STEM and elemental mapping images.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

噴霧熱分解法による多孔質 SnO_2-In_2O_3 複合粒子の調製と VOC 検知特性

渡来壮一朗，○上田太郎，兵頭健生，清水康博（長崎大院工）

Preparation of Porous SnO_2-In_2O_3 Composite Particles by Spray Pyrolysis and Their VOC-Sensing Properties

Soichiro Torai, Taro Ueda, 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．半導体ガス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超音波噴霧法により多孔質構造を持つ SnO_2 (pr-SnO_2) 粒子を作製することで, アセトンおよびトルエン検知特性を改善した[1]. また, 同様の手法で得られた 3 wt% Au と 1.6 wt% Cu を添加した pr-SnO_2 (pr-*3.0*Au-*1.6*Cu-SnO_2) は，アセトンに対してさらに高い応答と選択性を示すことを報告した[2]．しかし，pr-*3.0*Au-*1.6*Cu-SnO_2 センサの抵抗はかなり高かったため，実用的に利用しづらいという問題があった．本研究では，超音波噴霧熱分解法で SnO_2 と In_2O_3 を複合化したセンサ材料の VOC 応答特性を評価するとともに, それらに貴金属 (Au, Pt) を添加することで VOC 応答特性を改善することを目的とした.

２．実験

2.1 前駆体溶液の調製と超音波噴霧熱分解　適量の四塩化スズおよび硝酸インジウムを溶解した水溶液に PMMA 微粒子懸濁液[1] を加えることで前駆体溶液とした. これに各種貴金属前駆体水溶液 ($HAuCl_4$, $PtCl_4$) を所定の割合で混合した溶液も調製した．これらを超音波(2.4 MHz)で噴霧した液滴を電気炉内（炉心温度：1100°C） へ導入し熱分解することで，多孔質 SnO_2-In_2O_3 粒子 (pr-*w*SnO_2-In_2O_3, pr-*n*M-*w*SnO_2-In_2O_3, *w*: 酸化物 (SnO_2-In_2O_3) 中における SnO_2 の重量比 (wt%), M: Pt, Au, *n*: 貴金属の添加量 (wt%)) を調製した．また，比較材料として，貴金属未添加の pr-SnO_2 および pr-In_2O_3 も同様の手法で調製した.

2.2 応答特性評価　得られた粒子をくし型白金電極（電極間隔：約 200 μm）付きアルミナ基板にスクリーン印刷し, 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（アセトン，トルエン，エタノール）に対する応答特性を空気中で測定した（作動温度: 250–500°C）．なお，ガス応答の大きさは，被検ガス導入から 10 分後の抵抗 (R_g) と空気中の抵抗 (R_a) との比 (R_a/R_g) と定義した.

３．結果および考察

調製した多孔質 SnO_2-In_2O_3 粒子の FE-SEM 観察の結果より, 粒子はすべて球状であり, その表面には PMMA 微粒子の形状に由来する発達した球状細孔が観察できた．また，XRD 測定より，pr-*50*SnO_2-In_2O_3 は SnO_2 と In_2O_3 に同定されるピークがともに観察されたものの，*w = 5, 20, 80, 95* の場合は主となる酸化物（In_2O_3 あるいは SnO_2）のピークのみが観察された.

作製したセンサのベース抵抗値は，In_2O_3 に SnO_2 を少量添加することで低下した．添加量が増えるとセンサ抵抗は増加し，80 wt% SnO_2 添加したときに最も高くなった．pr-In_2O_3 センサの応答は pr-SnO_2 センサより大きかった. In_2O_3 へ SnO_2 を少量の添加 (*w*: *5, 20*) したセンサは, pr-In_2O_3 センサの応答値を下回った. 一方, In_2O_3 への SnO_2 の添加量が 50, 95 wt%となると, pr-In_2O_3 センサの応答値を上回った. 検討した(pr-*w*SnO_2-In_2O_3 センサの中で、pr-*50*SnO_2-In_2O_3 センサが 350°C で最も高いアセトン応答を示した.

pr-*50*SnO_2-In_2O_3 に Au や Pt を添加したところ，それらのアセトン応答特性は大幅に改善した．すべてのセンサの中で pr-*2*Pt-*50*SnO_2-In_2O_3 センサが, 350℃で 50 ppm アセトンに対して最も大きな応答を示した. 一方, 0.5 ppm アセトンに対しては，pr-*0.5*Pt-*50*SnO_2-In_2O_3 センサが 300°C で最大の応答を示したのに対して，pr-*2*Pt-*50*SnO_2-In_2O_3 センサは pr-*50*SnO_2-In_2O_3 センサよりも小さな応答しか示さなかった.

pr-*n*Pt-*50*SnO_2-In_2O_3 センサのエタノールおよびトルエンに対する応答値 (0.5 ppm: 300°C, 50 ppm: 350°C) を測定して，これらセンサのアセトン応答選択性を評価した．その結果，被検ガスが 50 ppm と高濃度の場合，アセトンやエタノールに対する応答は Pt 添加量の増加とともに大きくなるが，トルエン応答は Pt 担持量を増やしても非常に小さかった．一方，被検ガスが 0.5 ppm と低濃度の場合，エタノールやトルエンに対する応答値はいずれも小さかった．これに対し，アセトン応答値は比較的大きく，特に Pt 添加量が 0.5 wt% の場合に最大値を示した．pr-*0.5*Pt-*50*SnO_2-In_2O_3 センサが，被検ガスの濃度に関わらずエタノールやトルエンに対して高いアセトン選択性を示した.

(1) S. Torai et al., *Chemosensors*, **11**, 1, 59 (2023)，(2) S. Torai et al., *Chem. Sens.*, **38**(A), 4 (2022)，(3) J. A. Kemmler et al., *Sens. Actuators B*, **161**, 1, 740 (2012)，(4) T. Hyodo et al., *Sens. Actuators B*, **151**, 265 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Receptor function of WO_3 on SnO_2 for acetone detection

○任 涛、末松 昂一、渡邉 賢、島ノ江 憲剛（九大院総理工）

Receptor function of WO_3 on SnO_2 for acetone detection

TAO REN,[1] Koichi Suematsu,[1] Ken Watanabe,[1]and Kengo Shimanoe[1] (Kyushu Univ.)

1. Introduction

The SnO_2-based semiconductor gas sensors allow for the detection of low concentrations of inflammable gases, such as volatile organic compounds (VOCs). Acetone, as one of the VOC gases exhaled by the human body, can be detected by medical non-invasive for diabetes applications(1). So far, our laboratory has proposed three key factors for fabricating highly sensitive gas sensors(2), which are receptor function, transducer function and utility factor, and this study mainly focuses on the receptor function. Previously, Jinkawa et al. have reported on the surface catalytic properties of SnO_2 sensors modified with either acidic or basic oxides, demonstrating the ability to change the reaction path in the oxidation of ethanol(3). The particle size and dispersion are significantly impacted by the method of compositing the receptor oxide and are expected to influence the receptor function. Therefore, this study focused on WO_3 as an acidic receptor and investigated the receptor effect that stems from two methods of WO_3-SnO_2 compositing on its ethanol and acetone sensing properties.

2. Experiments

The SnO_2 nanoparticles were obtained by hydrothermal treatment based on $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ and NH_4HCO_3 as starting materials, drying and calcination under oxygen flow at 600°C. The 1, 3, 5 mol% WO_3-SnO_2 nanoparticles were prepared through two compositing methods, which are the impregnation method and mechanical mixing, respectively. The sensor element was fabricated by the screen-printing method. The temperature dependence of the sensor response to ethanol and acetone was evaluated.

3. Results and discussion

In Figure 1, it can be clearly seen that the WO_3 particle is larger than SnO_2, and the lamellar-structured WO_3 particles and SnO_2 are agglomerated together irregularly in WO_3-mixed SnO_2. On the other hand, for WO_3-loaded SnO_2, no clear large WO_3 particles were observed because of an evenly distribution within the SnO_2 particles. Figure 2 shows the temperature dependence of the sensor response to ethanol and acetone. Both WO_3 loaded and mixed SnO_2 show higher response than neat SnO_2 and show the same response curve trend interestingly. Additionally, the optimal operating temperature for sensor response with WO_3-loaded SnO_2 shifted to a higher temperature, while the temperature-dependent sensor response of WO_3-mixed SnO_2 composites and neat SnO_2 were comparable. According to previous reports, ethanol produced ethylene on the surface of acidic oxides, and the change in the optimal operating temperature may cause by the change in the reaction path. On the other hand, the reaction pathway of ethanol combustion on SnO_2 and WO_3-mixed SnO_2 is almost similar because WO_3 is present as large particles with low dispersion. Here, the sensor response using WO_3-mixed SnO_2 is larger than that of SnO_2, although the reaction pathways seem to be the same, this may be dominated by utility factors. Comparing the response of acetone to ethanol, the 3 mol% WO_3-loaded SnO_2 shows the highest response to 20 ppm acetone, which was 13 times higher than that of neat SnO_2. And it can be assumed that the reaction path was similarly changed, although the intermediates could not be identified yet. This is useful to design the materials preparation for high performance VOC gas sensor.

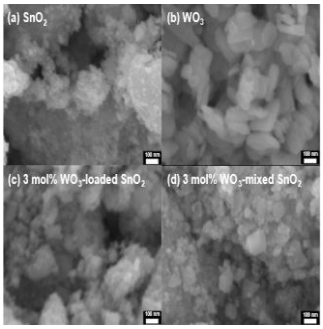


Fig. 1 FE-SEM images of (a)SnO_2, (b)WO_3, (c)3 mol% WO_3-loaded SnO_2 and (d)3 mol% WO_3-mixed SnO_2.

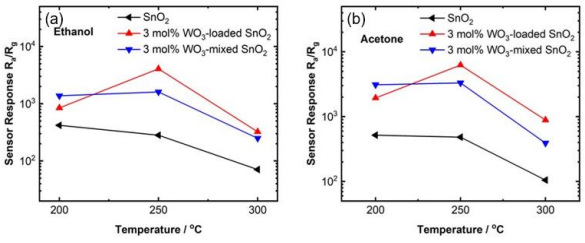


Fig. 2 The temperature dependence of the sensor response to 20ppm ethanol and acetone.

(1) Righettoni, M., Tricoli, A., & Pratsinis, S. E., *Anal. Chem.*, **82**(9), 3581-3587. (2010).
(2) N. Yamazoe, G. Sakai, K. Shimanoe, *Catal. Surv. from Asia*, **7**, 63-75 (2003).
(3) T. Jinkawa, G. Sakai, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, *J Mol. Catal. A: Chem*, **155**, 193-200 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス02（一般・学生）

座長:上田 太郎(長崎大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:30 ～ 16:15 S15/S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[1O04(一般講演)] Enhanced Sensitivity and Selectivity for Ethanol Detection of SnO_2 Nanoparticles Gas Sensor via Mo-doping

○楊 浩月[1]、末松 昂一[1]、三田村 康平[1]、斉藤 光[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1]（1. 九州大学）

15:30 ～ 15:45

[1O05(大会学生会員講演)] 低温での CO検知を目指したパラジウム修飾 SnO_2ガスセンサーの開発と応答機構解析

○島田 優輝[1]、増本 圭吾[1]、猪股 雄介[1]、木田 徹也[1]（1. 熊本大学）

15:45 ～ 16:00

[1O06(大会学生会員講演)] *In-situ/operand*分光法による Ptドープ SnO_2の EtOHガス検知機構の解明

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

16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

Enhanced Sensitivity and Selectivity for Ethanol Detection of SnO_2 Nanoparticles Gas Sensor via Mo-doping

○楊 浩月，末松 昂一，三田村　康平，斉藤　光，渡邉　賢，島ノ江　憲剛（九州大学）

Enhanced Sensitivity and Selectivity for Ethanol Detection of SnO_2 Nanoparticles Gas Sensor via Mo-doping

Haoyue Yang, Koichi Suematsu, Kohei Mitamura, Hikaru Saito, Ken Watanabe and Kengo Shimanoe
(Kyushu Univ.)

1. Introduction

Among the various volatile organic compound (VOC) gases, ethanol is widely utilized in various fields and exerts significant influence on human health and public safety [1]. SnO_2 has been considered as a suitable material for resistive-type gas sensors for ethanol detection due to its low cost and long-term stability [2]. Meanwhile, Mo atoms have been determined to be a suitable dopant to improve the performance of SnO_2 based gas sensors due to their high catalytic activity [3]. In addition, introducing the micro-electronic–mechanical system (MEMS) technique also is a promising approach to enhance gas adsorption and desorption on the sensing materials [4]. Herein, we synthesized Mo-doped SnO_2 microsensors using the MEMS technique to improve ethanol detection.

2. Experimental

The synthesis of SnO_2 nanoparticles (NPs) started with the addition of $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ solution into NH_4HCO_3 solution with stirring to form a mixed gel, then adjusted pH to 10.5. Subsequently, SnO_2 powder was collected by hydrothermal at 200°C for 10 h and calcination at 600°C for 3 h. The preparation of the Mo-doped SnO_2 sample involved adding 5mol% $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ solution into SnO_2 solution under stirring for 24 h, followed by centrifugation, drying, and calcination at 580°C for 3 h. The MEMS-type gas sensors were fabricated on a device with a capillary tube and a micromanipulation system (PatchMan NP_2, Eppendorf), as described in the previous report [5]. The sensor response to ethanol was determined by the ratio of the electrical resistance in Air at the end of the heater-on phase to that in ethanol/air at the initial heater-on phase [4].

3. Results and Discussion

Transmission electron microscopy (TEM) images and TEM-EDX mappings illustrated that the addition of Mo ions had no obvious influence on the structure of SnO_2 NPs, and Mo ions were dispersed into SnO_2 well. The consumption and conversion of ethanol oxidation over pure and Mo-doped SnO_2 NPs as a function of temperature is shown in Fig. 1. When the consumption of ethanol on the SnO_2 surface reach 50% ($T_{(50\%\ C2H5OH)}$ = 220°C), the corresponding conversion of CH_3CHO and C_2H_4 were 30% and 6%, respectively. On the other hand, for Mo-doped SnO_2, at the $T_{(50\%\ C2H5OH)}$ (145°C), the conversion of CH_3CHO was 42%, and no C_2H_4 was produced. In addition, compared with pure SnO_2, the conversion of CH_3CHO from ethanol oxidation was apparently increased by Mo-doping, and the production of C_2H_4 decreased sharply. Therefore, the addition of Mo ions amplifies the selective oxidation of ethanol, it is reasonable to consider that Mo ion is an effective catalyst for the dehydrogenation of ethanol oxidation. Meanwhile, the Mo-doped SnO_2 sensor displayed significantly higher response to ethanol than the pure SnO_2 sensor. In conclusion, the enhanced sensitivity maybe can be attributed to the increased CH_3CHO conversion.

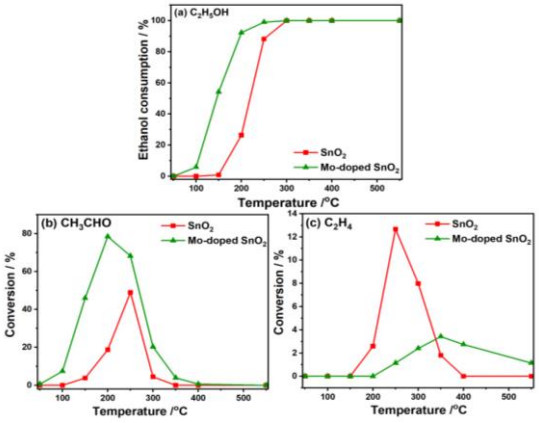


Fig. 1 The consumption and conversion of ethanol catalytic reaction at different temperature on the pure and Mo-doped SnO_2 materials.

(1) J. J. Ho, Y. K. Fang, *Sens. Actuators B: Chem.*, **50**, 227-233 (1998).
(2) Y. Masuda, et. Al., *Sens. Actuators B: Chem.*, **364**, 131876 (2022).
(3) J. Arbiol, et. Al., *Sens. Actuators B: Chem.*, **118**, 156-162 (2006).
(4) K. Suematsu, et. Al., *Anal. Chem.*, **90**, 11219–11223 (2018).
(5) K. Suematsu, et. Al., *Anal. Chem.*, **87**, 8407–8415 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低温での CO 検知を目指したパラジウム修飾 SnO_2 ガスセンサの開発と応答機構解析

○島田優輝 [1]，増本圭吾 [1]，猪股雄介 [1]，木田哲也 [1]　(熊本大 [1])

Development and response mechanism analysis of Pd-SnO_2 gas sensor for CO detection at low temperatures.

Yuki Shimada,[1] Keigo Masumoto,[1] Yusuke Inomata[1], and Tetsuya Kida[1](Kumamoto Univ.[1])

１．目的

半導体金属酸化物（ SMOx ）は、人体に有害なガス成分に対して ppm レベルの濃度でも電気抵抗が変化することから、ガスセンサの材料として使用されている。特定のガス種の吸着・脱着に対する SMOx の応答は、電気抵抗の変化を測定することで容易に定性・定量化できる。SMOx の中でも、SnO_2 は安定性に優れ、低コストであるため広く研究されている。しかし、作動のために高温（ ＞300ºC ）が必要なことが課題である。SMOx の構造中に貴金属などの他の元素を添加することで、ガス応答感度の向上とともに作動温度を低減できるため極めて有効な増感手法である。しかしながら、その増感機構は十分に解明されているとは言いがたい。そこで本研究は Pd 原子を担持させた SnO_2 を用いたガスセンサの CO に対する応答特性を詳細に調べるとともに、拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFTS) 測定により解析することで Pd による CO 検知の増感作用のメカニズムを調べた。

２．実験

Pd 担持 SnO_2 はホットソープ法で合成した。合成した Pd 担持 SnO_2 ナノ結晶を XRD、XPS、HAADF-STEM 測定によりキャラクタリゼーションした。合成したナノ結晶粉末をα-テルピネオールと混合してペースト状にし、櫛形金電極付きアルミナ基板にスクリーン印刷法で塗布して焼成し、センサ素子を作製した。作製したセンサデバイスのガス検知特性は、空気中で前処理 (450ºC, 1h) 後、4 V の直流電圧を印加し 100400ºC における 50 ppm CO/air (流量: 100 mL min^{-1}) 流通下での基準抵抗の電気抵抗値変化測定によって評価した。センサ感度は大気中での基準電気抵抗値 / 被験ガス中での電気抵抗値により算出した。担持 Pd 量を変化させ、Pd の担持量とセンサ感度の関係を調査した。また、1 wt% SnO_2 及び、SnO_2 センサ素子をヒーター付きガス流通試料室に固定し、空気中で前処理 (450ºC, 1h) 後、 100ºC、50 ppm CO/air ガス流通下で MCT 検出器によって DRIFTS スペクトルを測定した。

３．結果および考察

Pd-SnO_2 (0-10 wt%) の CO ガスに対するセンサ応答の温度依存性を Fig.1 に示す。Pd 担持によって特に低温でのセンサ応答が大きくなり、Pd-SnO_2 (1 wt%) は 100ºC で最大の応答を示した。SnO_2 のみの場合、100ºC における応答は非常に小さく、Pd 担持による増感作用が低温で非常に顕著であった。しかし、2.5 wt%、5 wt%の Pd 添加では、大きな増感作用は見られなかった。Fig.2 は 1 wt% Pd-SnO_2 センサの CO ガス流通下 (100ºC) での DRIFT スペクトルである。CO 流通下において 1900-2200 cm^{-1} に CO 吸着に由来する IR ピークが確認された。このピークは Pd サイトに CO が monodentate で吸着したもの (2156, 2109, 2093, 2057 cm^{-1}) と Pd サイトに bidentate で CO が吸着したピーク (1937cm^{-1}) に帰属できる [2]。CO 流通後空気に切り替えるとこれらのピーク強度は減少したことから、CO 吸着の脱離、または燃焼が生じたものと推測される。SnO_2 センサの DRIFTS スペクトルでは CO 吸着に由来するピークが確認されず、CO は Pd 上に優先的に吸着しやすいものと示唆される。以上の結果より Pd 担持による CO の吸着促進とその表面反応がセンサ応答の向上に大きく寄与したものと考えられる。

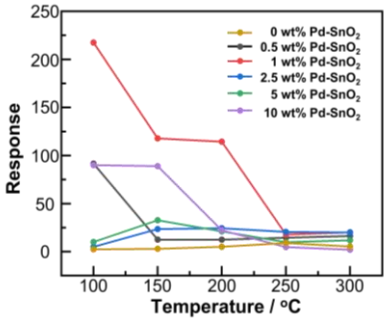


Fig.1. Pd-SnO_2 (0-10 wt%) Sensor sensitivity to CO at 100-300ºC

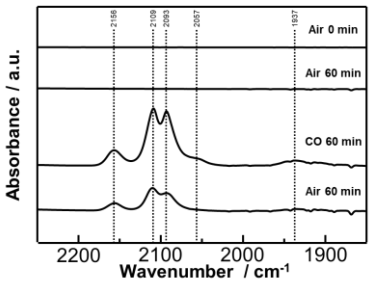


Fig.2. DRIFTS measured spectra of 1 wt% Pd-SnO_2 at 100 ºC and 50 ppm CO.

(1) N. Yamazoe et al., *Sens. Actuators*, **4**, 283-289 (1983).
(2) D. Amalric-Popescu et al., *Catalysis Today* **70** 139–154 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In situ/operand 分光法による Pt 添加 SnO_2 の EtOH ガス検知機構の解明

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

Elucidating the Mechanism of Pt-SnO2 Sensing to EtOH Gas by *In situ/operand* Measurement

Keigo Masumoto,[1] Hiroki Douyama,[1] Takeshi Shinkai, [1] Yusuke Inomata[1] and Tetsuya Kida [1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的

SnO_2 は、高温加熱下 (>300°C) で EtOH や H_2, CO といった還元性ガス雰囲気で大きな抵抗値変化を示すことから半導体ガスセンサの材料として幅広く利用されている。SnO_2 センサのガス検知はセンサ表面上でのガス吸着とその酸化反応に基づいているため、SnO_2 への貴金属 (Pt, Pd, etc.) 担持による増感作用は表面に吸着したガスの活性化やスピルオーバー効果によって説明されている[1,2]。しかし、SnO_2 表面上におけるガス吸着/酸化反応がどのようにセンサ応答に寄与するのかについて、未だ完全には理解されていない。そこで本研究では、EtOH ガス流通時の Pt をドープおよび担持した SnO_2 の電気抵抗値を測定するとともに、その表面での EtOH の空着および酸化過程を拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFTS) 測定によって同時に観測することで、ガス検知機構の解明を目指した。

２．実験

ホットソープ法により Pt-SnO_2 (0-20 wt%) ナノ結晶を合成した。センサ素子は櫛型 Au 電極付きアルミナ基板上にセンサ材料をペースト塗布し、作製した。 作製したセンサ素子の EtOH 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* DRIFTS 測定はセンサ素子を air 流通下で前処理 (450°C, 45 min) 後、50 ppm EtOH/air 流通下で MCT 検出器により測定した。

３．結果および考察

XRD 測定結果から 5 wt% Pt-SnO_2 が正方晶 SnO_2 由来のパターンを示した一方で、10, 20 wt% Pt-SnO_2 においては Pt 由来のピークも出現した。XPS 測定を行ったところ、5 wt% Pt-SnO_2 において Pt は 2 または 4 価の状態で存在するが、10 wt% Pt-SnO_2 では、それらに加え、Pt(0)も存在することが確認された。次に HAADF-STEM 像から、Pt-SnO_2 ナノ結晶の粒径は、約 5 nm であることがわかった。加えて、10 wt% Pt-SnO_2 表面上にコントラストの大きい Pt 由来の像が観察された。以上の結果から、5 wt%では Pt は SnO_2 にドープされており、10 wt%以上では Pt はナノ粒子としても存在することがわかった。

5, 10, 20 wt% Pt-SnO_2 は、100°C 以下でも EtOH に対して高いセンサ応答性を示し、30°C における 10 wt% Pt-SnO_2 の 50 ppm EtOH に対するセンサ応答値は S = 650 であった。Pt の過剰添加は SnO_2 の低温域での EtOH 検知特性を大きく向上させることがわかった。30°C で測定した 10 wt% Pt-SnO_2 の DRIFTS スペクトルには、EtOH の部分酸化反応によって生成した acetate 種のピークが出現したことから、これら中間種の表面吸着および反応が低温でのセンサ応答に寄与している可能性がある。図 3 a,b には、それぞれ 300°C における 10 wt% Pt- SnO_2 の DRIFTS スペクトルと電気抵抗および acetate ピーク強度の時間変化を示す。10 wt% Pt- SnO_2 センサが EtOH に応答 ($S = 3.1\times10^3$)した際に、acetate ピークが大きく上昇しており、高温においても acetate 種の出現が SnO_2 センサの抵抗値変化と相関性があることが明らかである。

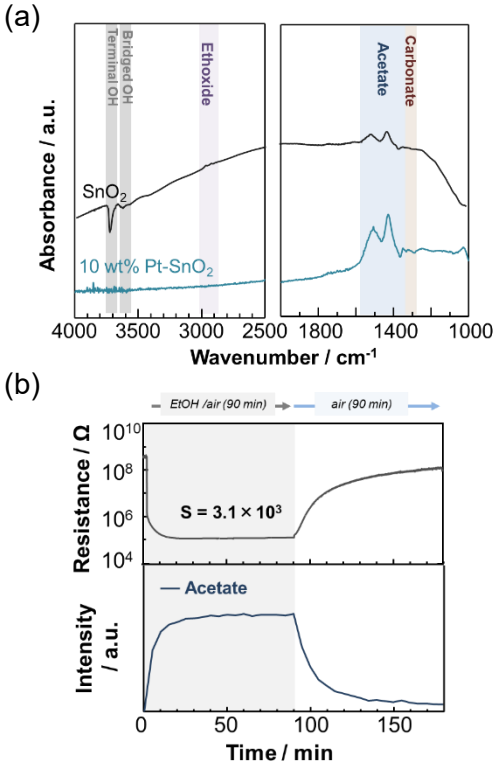


Fig. 3 (a) DRIFT spectra of SnO_2 and Pt-SnO_2 under 50 ppm EtOH/air flow at 300°C. (b) The relationship between the resistance of 10 wt% Pt-SnO_2 and IR peak intensity of acetate.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

特別01

座長:今中 信人(大阪大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 17:15 S15/S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[1O07(特別講演)] メソ・マクロ細孔構造と触媒活性の制御による半導体ガスセンサの高性能化

○清水 康博[1]（1. 長崎大学）

16:30 〜 17:15

©公益社団法人 電気化学会

メソ・マクロ細孔構造と触媒活性の制御による半導体ガスセンサの高性能化

清水康博（長崎大院工）

Improvement of Gas-Sensing Properties of Semiconductor Gas Sensors
by Simultaneous Controlling of Meso- and Macro-Porous Structure and Catalytic Activities

Yasuhiro Shimizu (Nagasaki University)

１．目的

著者らのこれまでの研究で、特に、内部に電極を有する多孔質厚膜型の半導体ガスセンサの場合には、厚膜表面から内部への被検ガスと酸素ガスの拡散性の相違が、さらに、センサ材料の触媒活性に依存する被検ガスの厚膜内部への拡散性の変化が、ガス応答特性に著しい影響を及ぼすことを明らかにしている[1-4]。したがって、優れたガス応答特性を実現するためには、検知対象ガスの種類に応じて、センサ材料のメソ・マクロ細孔構造とセンサ材料の触媒活性の調和の取れた同時制御が重要である。

本稿では、細孔構造のテンプレートとなるポリメタクリル酸メチル（PMMA）球状粒子を含む酸化物半導体前駆体等の混合溶液から超音波噴霧熱分解法[5]で調製し、マクロ細孔構造と触媒活性を同時に制御したIn_2O_3半導体粒子を用いた厚膜型センサについて、ガス応答特性の改良例を報告する。

２．In_2O_3のマクロ細孔構造と触媒活性の制御によるNO_2ガス検出特性の改良

所定の割合でPMMA球状粒子（平均粒径：約28および70 nm）懸濁液、$In(NO_3)_3$水溶液および$HAuCl_4{\cdot}H_2O$水溶液を混合した前駆体溶液を超音波（周波数：2.4 MHz）噴霧したミストを電気炉内（炉心温度：1000℃）へ導入し熱分解することで、Au添加マクロポーラスIn_2O_3微粉末（pr-*x*Au-In_2O_3(*y*), *x*: AuのIn_2O_3に対する重量比（wt%), *y*: PMMA粒子径（nm））を得た[6]。PMMAを添加していない場合には、中実のIn_2O_3粒子が得られる[7]が、PMMA球状粒子を添加すると、PMMA球状粒子の形状に由来する発達したマクロ細孔構造を確認できた。また、小さな粒子径のPMMAを添加すると、比表面積（SSA）が増加し、結晶子径（CS）が減少すること、さらに、0.5 wt%のAuの添加はSSAとCSの値に影響を及ぼさないことを確認している。なお、この超音波噴霧熱分解法でIn_2O_3の粒子内部にマクロ細孔構造を導入した粉末で、内部で電極を有する厚膜型センサ素子を作製すると、中実粒子で作製したセンサ素子に比べて、特に、250℃以下の低温作動域で、NO_2ガス応答（R_g/R_aで定義した。R_g：被検ガス中でのセンサ素子抵抗、R_a：空気中のセンサ素子抵抗）が増加すること[7,8]を既に明らかにしている。マクロポーラスIn_2O_3微粉末に0.5 wt%のAuを添加することにより、150℃以下の作動温度で、NO_2ガス応答特性がさらに大幅に改善できた（Fig. 1参照）。したがって、Auの添加が、特に150℃以下の温度域でNO_2の負電荷吸着を促進していることが示唆された。

なお、講演では、SnO_2系センサ材料のガス応答特性の改善のためには、メソ細孔構造と触媒活性の同時制御が重要であることに加えて、WO_3のマクロ細孔構造と触媒活性の制御によるCH_3SHガス検出特性[9]およびSnO_2のマクロ細孔構造と触媒活性の制御によるアセトンガス検出特性[10]の改良例を報告する。

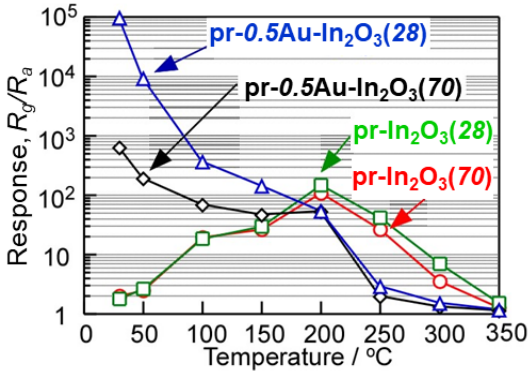


Fig. 1 Variations in response of pr-*x*Au-In_2O_3(*y*) [*x* = 0 and 0.5 (wt%), *y* = 28 and 70 (nm)] sensors to 0.25 ppm NO_2 in dry air with operating temperature.

1) 清水康博，電気化学，**61**(1)，115-116 (1993).
2) Y. Shimizu, M. Egashira, *MRS Bulletin,* **24**(6), 18-24 (1999).
3) 清水康博，*Chemical Sensors*, **18**(2), 42-54 (2002).
4) 清水康博，*Electrochemistry*, **77**(7), 535-534 (2009).
5) K. Hieda et al., *Sen. Actuators B*, **133**(1), 144-150 (2008).
6) T. Ueda et al., *Front. Mater.*, **6**, Article 81, 1-10 (2019).
7) T. Hyodo et al., *Sen. Actuators B*, **151**(1), 265-273 (2010).
8) T. Hyodo et al., *Sen. Actuators B*, **244**, 992-1003 (2017).
9) N. Tammanoon et al., *ACS Appl. Mater. Interface*, **12**(37), 41728-41739 (2020).
10) 渡来壮一朗　他，*Chemical Sensors*, **37**(B), 7-9 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス03（一般・学生）

座長:松口 正信(愛媛大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:15 〜 18:00 S15/S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[1O08(大会学生会員講演)] 白金を担持した酸化タングステンと二酸化ケイ素複合膜の水素応答特性の長期安定性評価

○田島 千尋[1]、岡崎 慎司[1]（1. 横浜国立大学）

17:15 〜 17:30

[1O09(一般講演)] 半導体式センサアレイによる精油成分の分類

○伊藤 敏雄[1]、崔 弼圭[1]、増田 佳丈[1]、申 ウソク[1]（1. 産業技術総合研究所）

17:30 〜 17:45

[1O10(一般講演)] バイオ蛍光式ガスイメージングシステムを用いた皮膚ガス中エタノールの探嗅

○飯谷 健太[1]、篠原 利樹[1]、ナセデン ムニラ[1]、三林 浩二[1]（1. 東京医科歯科大学）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

1O08

白金を担持した酸化タングステンと二酸化ケイ素複合膜の水素応答特性の長期安定性評価

○田島　千尋，岡崎　慎司（横浜国大工）

Hydrogen Sensing Performance and Stability 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

水素は二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーキャリアであると同時に，爆発の危険性を有するという点も併せ持っているため，高性能かつ安全な検知が可能な水素センサの開発が必要になると考えられる．本実験ではそのセンサ素子としての応用が期待される酸化タングステンとそのガスクロミック反応に注目した．二酸化ケイ素との複合化によって水素応答特性が向上した酸化タングステン薄膜の長期的な安定性評価と，その膜構造の分析を行った．

2．実験

製膜にはイオン交換法によって得られたタングステン酸(H_2WO_4)ゾルーゲル溶液を用いた．Pt/WO_3-SiO_2 複合膜の製膜の際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．その後，500 rpm で 5 分間スピンコートを施し，室温で 2 時間乾燥させた後，空気雰囲気下で 1 時間焼成した．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 混合ガスを，復帰ガスには空気を使用した．

3．結果および考察

Fig.1(a)，(b)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 カ月後に測定した応答挙動を比較した．SiO_2 を加えることで感度の低下，復帰速度の大幅な向上が確認できた 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を維持し，1 か月後であっても 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．また，Fig.1(c)より，Pt/WO_3-SiO_2 複合膜の 1 年後の応答は感度が大きく低下していたが，応答速度は比較的よく維持されていることが確認できた．以上の結果より，二酸化ケイ素の存在が復帰速度の低下の防止につながっており，応答速度が安定に維持されていることが確認できた．

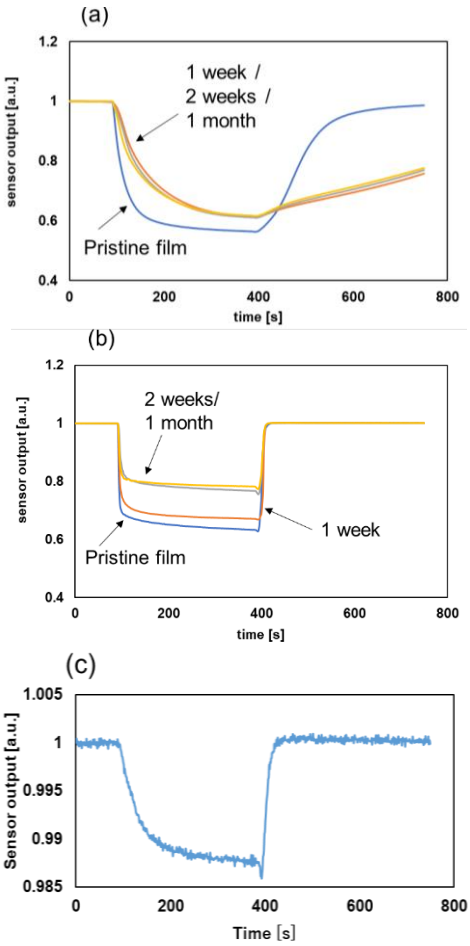


Fig.1 The stability of the response of Pt/WO_3 film (a), Pt/WO_3-SiO_2 film (b) annealed at 200℃, and enlarged response curve of Pt/WO_3-SiO_2 film 1 year after preparation (c).

Fig.2(a)(b)に，Pt/WO_3 薄膜と Pt/WO_3-SiO_2 複合膜の表面状態を示した．また，Fig.2(c)では各表面の展開面積比(平坦な面と比較したときの表面積の増加度)を比較した．両方の結果から，SiO_2 を加えることによって，表面粗さが明らかに増加していることが確認できた．

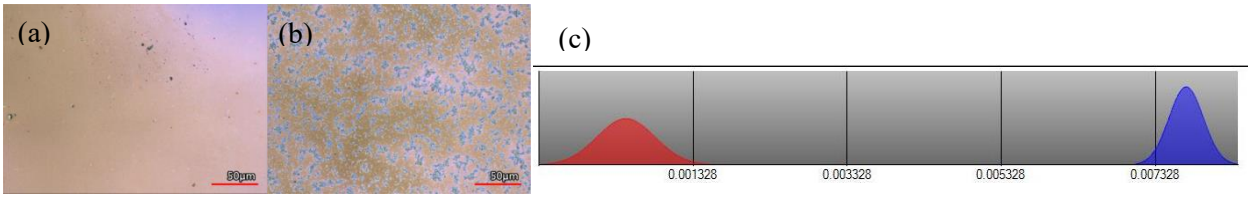


Fig.2 Laser microscope images of the surface of Pt/WO_3 film(a) and Pt/WO_3-SiO_2 film(b), and comparison of the developed area ratio of film(a)(left) and film(b)(right) (c).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

半導体式センサアレイによる精油成分の分類

○伊藤敏雄[1]，崔弼圭[1]，増田佳丈[1]，新井潤一郎[2]，申ウソク[1]（産総研[1]，ダイキン工業[2]）

Discrimination of VOCs Included in Aroma Essential Oils Using Semiconductive Sensor Array
Toshio Itoh,[1] Pil Gyu Choi,[1] Yoshitake Masuda,[1] Junichirou Arai,[2] Woosuck Shin,[1] (AIST,[1] Daikin Industries Ltd.[2])

１．目的

アロマセラピーは, 天然の植物から香りを抽出した精油を室内等で揮発させて，この香りを嗅ぐことで健康に寄与する方法で，数多くの製品が取り扱われており誰でも簡便に行うことができる．これらの効果は精油に含まれている揮発性有機化合物（VOC）がもたらすものであり，成分の放散の制御等を行うことを想定すると，これらを検知する技術が望まれる．我々は，複数の半導体式センサを搭載したセンサアレイシステムを試作し, センサシグナル群を多変量解析や機械学習に掛けてガス種やその濃度の判定を行う取り組みを行っている．急性呼吸器系疾病の患者の呼気に含まれる VOC の分類を高い精度で行えることを報告した[1]．本発表では，同様のアプローチで，精油由来 VOC の分類性能と用いたセンサアレイの関係について報告する．

２．実験

ガスセンサは, フィガロ技研製の 8 種のセンサをセンサアレイとした（アレイ A）．また，ZnO，$Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ (CeZr10)，SnO_2，$LaFeO_3$ をベースとしたもの，更に，これらに Pt，Pd，Pt のコロイド分散液を各 1 wt%となるように添加したもの，合わせて 8 種の試作センサをセンサアレイとしたものも用いた（以下，アレイ B）．精油の主な有効成分として，本研究では，13 試薬を用いた（Fig.1）．これらの試薬の溶媒から，パーミエーター（ガステック製）を用いてガス化した（以下，ターゲットガス）．各試薬から 4 種類の濃度のガスを同一条件で作製した．揮発性の違いにより，極性の官能基を持つ成分は数十 ppb～数百 ppb，その他は数百 ppb～数 ppm の濃度範囲で調整された．センサ試料室へのガス流量は常に 200 mL/min，O_2/N_2 比は常に 1:4，湿度は常に 60%とした．各ターゲットガスの導入時間は 20 分とした．センサの抵抗値は 5 秒毎に取得した．ターゲットガス導入 20 分の各区間に対して，導入直前の 1 分間（13 点）の抵抗値（R_a）と，導入終了直前の 1 分間（13 点）の抵抗値（R_g）を用いて，応答値 R_a/R_g を 13 点得た．応答値のデータ一式を用いて，主成分分析（PCA）および人工ニューラルネットワーク（ANN）による解析を行った．

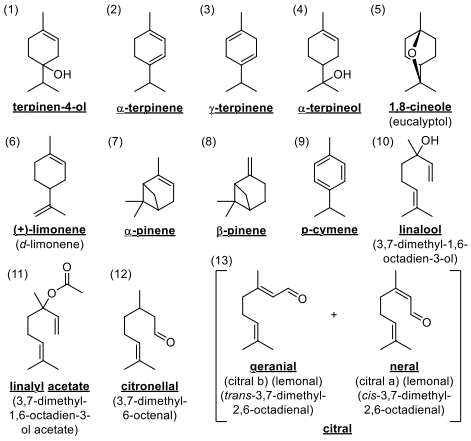


Fig.1. Structural formulae of 14 effective components (13 reagents) from aroma essential oils in this study.

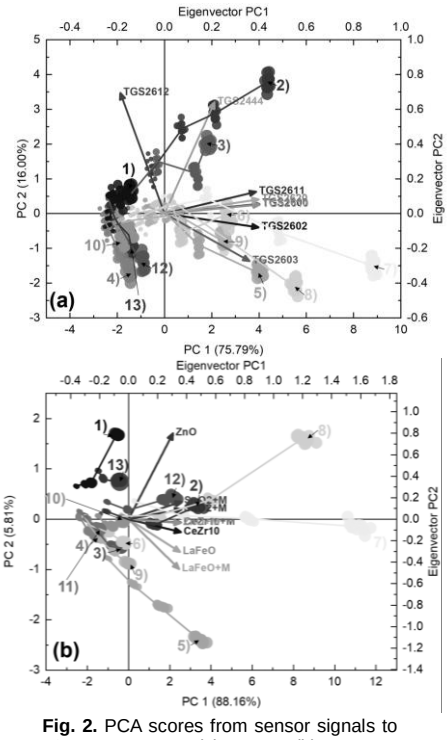


Fig. 2. PCA scores from sensor signals to 13 reagent gases: (a) array A, (b) array B.

３．結果および考察

アレイ B のうち，CeZr10 をベースにしたセンサはバルク応答型の半導体式センサで, センサアレイに加えることで湿度下での分類性を向上することができることが報告されている[2]．$LaFeO_3$ をベースにしたセンサはターゲットガス導入によって抵抗値が増大する p 型半導体特性を示す．Fig.2 は PCA の結果である．何れのターゲットガスも, 濃度が増大するにつれてグラフの外側へプロットが移動する様子が見られた．13 試薬は何れのターゲットガスも分子構造が非常に類似しているが, 何れのターゲットガスも多様な方向で放射状にプロットが配置されており, 分類が期待できる結果が得られた．細かく見ると，アレイ B の方が各ターゲットガス・濃度のプロットのバラつきが小さく，アルコール・エステル・アルデヒドの官能基を持つ 1, 4, 10, 11, 12, 13 の濃度の違うスコアの重なりも殆どない．これは，アレイ B はバルク応答型や p 型半導体のセンサを含んでおり，センサシグナルの多様性から分類性能が向上した可能性が考えられる．ANN による解析結果は当日報告する．

(1) T. Itoh, et al., *Chemical Sensors* **38B**, 106–108 (2022).
(2) T. Itoh, et al., *Sensors* **17**, 1662 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオ蛍光式ガスイメージングシステムを用いた皮膚ガス中エタノールの探嗅

○飯谷　健太[1]，篠原　利樹[2]，ナセデン　ムニラ[1]，三林　浩二[1,2]（医科歯科大生材研[1]，医科歯科大院[2]）

Spatiotemporal Exploration of Gaseous Ethanol Using Bio-fluorometric Gas Imaging System
Kenta Iitani,[1] Riki Shinohara,[2] Munire Naisierding,[2] and Kohji Mitsubayashi,[1,2]
(Inst. Biomater. Bioengineer. Tokyo Med. Dent. Univ.,[1] Grad. School Tokyo Med. Dent. Univ.[2])

１．目的

呼気や皮膚ガス中には、代謝状態や疾患を反映して濃度が変化する揮発性有機化合物(VOCs)が含まれる。特に皮膚ガスは、無意識的に定常放出され、生化学情報のモニタリングに有用と考えられる。全身を覆う皮膚は部位ごとに毛細血管や汗腺の密度およびその活動量、角層の層数が異なる多様性を有する。したがって、これらの皮膚特性を考慮し、VOCs 濃度分布情報に基づいて代謝モニタリングに最適な皮膚ガス計測部位を探索（探嗅）することが皮膚ガス計測の実現に向けて必要と考えられる。そこで本研究ではアルコール摂取に伴い生体ガスとして放出されるエタノールガスをモデル成分としてバイオ蛍光式ガスイメージングシステムを構築し、皮膚ガス中エタノールの探嗅へと応用した。

２．実験

２．１　バイオ蛍光式の皮膚ガス用イメージングシステム（探嗅カメラ）

本システムで用いた nicotinamide adenine dinucleotide (NAD)依存型アルコール脱水素酵素(ADH)が触媒するエタノール酸化反応の生成物である還元型 NAD (NADH)は波長 340 nm の紫外光を吸収し、波長 490 nm の蛍光を放出する。図 1 に開発したシステムの概略図を示す。本システムは NADH 励起用の UV-LED リング光源(特注品、Dowa)と高感度 CMOS カメラ(ILCE-7S、Sony)により構築した「NADH イメージング系」および NAD^+溶液で湿潤させた「ADH 固定化コットンメッシュ」、「2D 真弧」により構成した。体表曲面の影響をキャンセルする 2D 真弧には身体の凹凸に併せて揺動する皮膚ガス導入用の 10 mm の金属パイプ(ID: 1.8 mm, OD: 2.0 mm)が最密配置されており、これらパイプの押し引きにより ADH 固定化メッシュが変形する。生体計測では、2D 真弧の表面に ADH 固定化メッシュを貼り付け、裏側から対象部位を押し当てることで皮膚ガス中エタノールのイメージングを実施した。なお、ADH 固定化メッシュは、牛血清アルブミン(BSA, 0.56 mg/cm^2)を混合したリン酸緩衝液(PB, pH8.0, 50 µL/cm^2)に溶解した 60 units/cm^2 の ADH (369 units/mg solid, A7011, Sigma-Aldrich)を 9 cm × 9 cm のコットンメッシュに滴下した後、2.5 v/v%に希釈した GA 溶液(in PB at pH7.0, 8 µL/cm^2, 079-05533, Fujifilm-Wako)を用いて架橋し作製した。

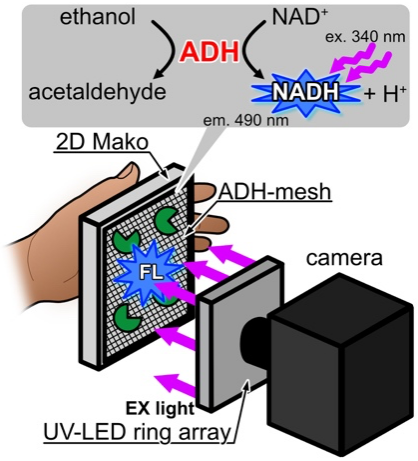


Fig. 1　Enzymatic reaction used in the developed system (upper). An overview of the transdermal ethanol gas imaging system (lower).

２．１　飲酒後の皮膚ガス中エタノールの動画像化

東京医科歯科大学 医学部 倫理審査委員会の承認(M2018-160)に基づき、20 歳以上の基礎疾患のない被験者に対して実施した。実験では体重 1 kg あたり 0.4 g のエタノール量となるように蒸留酒を 15 分間かけて摂取させた。その後 9 × 9 cm^2 の ADH 固定化メッシュを取り付けた 2D 真弧に被験者の身体部位を接触させ、皮膚ガス中エタノールの動画像化を実施した。

３．結果および考察

開発したシステムにて飲酒後に放出される皮膚ガス中エタノールの時空間イメージングが可能であった。また、同画像より算出した微分値よりエタノール濃度の経時変化を算出した結果、先行研究と同様に、発汗に由来すると考察される皮膚ガス中エタノール濃度の間欠的な急上昇(ピーク濃度 400 ppb)も観察された[1]。今後、他の身体部位へ展開し、皮膚ガス計測に適切な身体部位を探嗅する。

(1) K. Iitani, K. Toma, T. Arakawa, and K. Mitsubayashi, *ACS Sens.* **5**, 338 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス04（学生講演）

座長:末松 昂一(九州大学)【オンライン参加】

2023年3月28日(火) 09:00 〜 09:45 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[2O01(学生講演)] $SmFe_{1-x}Co_xO_3$を用いた半導体式 VOCセンサ特性

○村木 雅志[1]、森 雅美[1]、板垣 吉晃[1] （1. 愛媛大学）

09:00 〜 09:15

[2O02(学生講演)] DRIFTS測定を用いた Pt担持 ZnOナノ結晶のエタノール検知メカニズムの解明

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

09:15 〜 09:30

[2O03(学生講演)] 塗布型導電性 MOFの開発とパターン認識を活用したガス分析

○大代 晃平[1]、佐々木 由比[1]、鵜飼 順三[2]、南 豪[1] （1. 東京大学、2. トヨタ自動車株式会社）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

$SmFe_{1-x}Co_xO_3$ を用いた半導体式 VOC センサ特性

○村木雅志[1]，森雅美[1]，板垣吉晃[1]（愛媛大[1]）

VOC sensing property of semiconducting $SmFe_{1-x}Co_xO_3$ sensor

Masashi Muraki,[1] Masami Mori,[1] and Yoshiteru Itagaki[1] (Ehime Univ.[1])

1．目的

近年，建材等から発生する揮発性有機化合物（VOC）によるシックハウスの再燃が懸念されている。シックハウスの原因となる VOC は多種多様であり，かつ ppm レベル以下の低濃度で影響を及ぼし得る。したがって VOC を高感度で連続的に検知するためのセンサ開発が急務である。我々の研究グループでは，$SmFeO_3$ 系半導体酸化物を用いた VOC 検知特性について研究を行っている。ペロブスカイト型酸化物である $SmFeO_3$ は Sm^{3+} 欠損（$V^x_{sm} \rightarrow V'''_{Sm} + 3h^{\cdot}$）に基づく自由正孔の生成により p 型半導体の性質を示すことが知られている(1)。p 型半導体の性質を持つが，一般に，p 型センサは n 型センサに比べ検出感度に劣ると言われている。しかし，検知材の微粒子化により高い酸化触媒活性を付与することで n 型を超える検知特性を発現する場合がある。我々は以前より化学的手法を用いた前駆体の低温熱分解により作製した $SmFeO_3$ の均質な微粒子が VOC に対して高いセンサ応答性を示すことを見出している(2)。しかし，$SmFeO_3$ は空気中における電気抵抗が高く，300℃でもおおよそ 100 MΩ であるため，$SmFeO_3$ を用いるセンサは高い入力抵抗を持つ測定系が必要となり，高コストとなることが課題である。そこで，本研究では，簡易な化学合成法により Fe サイトの一部を Co で置換することで低抵抗化し，低温でのセンサ作動を行った。この際の VOC に対するセンサ応答特性や湿度の影響について評価を行ったので報告する。

2．実験

試料はすべて硝酸塩を用いたグリコサーマル法で作製した。量論比の硝酸サマリウム六水和物 $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$，硝酸鉄九水和物 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$，硝酸コバルト六水和物 $Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ をエタノールに溶解した。その後，溶液にエチレングリコールを適量添加し，撹拌機で加熱しながら攪拌することでエタノールを揮発させ前駆体を得た。焼成は 900℃大気中で行い $SmFe_{1-x}Co_xO_3$（x=0, 0.1, 0.3, 0.5）粉末を得た。各試料粉末を帯電材としてヨウ素を含むアセチルアセトン中に分散させ、電気泳動堆積法によって金櫛電極つきアルミナセンサ基板に被膜した。測定ガスにはエタノールとトルエンを使用した。エタノールとトルエンはいずれも拡散チューブを用いて濃度 3, 5, 10 ppm に調整し，流速 100 ml/min でセンサ素子に曝露し，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。動作温度は 150℃～300℃の範囲で設定した。

3．結果および考察

$SmFe_{1-x}Co_xO_3$ の空気中での抵抗値は Co 添加量の増加に伴って低下した。これは，Fe^{3+} の一部が Co^{3+} で置換され，かつ Co^{2+} への還元に伴って正孔濃度が増大したためであると考えられる。これらの試料を用いた半導体式センサによる 3 ppm エタノールに対する応答特性を評価した。図 1 は各センサの作動温度別の応答値を示している。いずれのセンサも応答値のピークが見られ，Co 置換によりピーク温度は低下した。さらに，x=0.1 の 250℃ では x=0 を超える応答が得られた。Co 置換体ではエタノールに対する酸化活性が向上し，かつセンサ応答に適した素子抵抗（~100 kΩ）を示す温度が 250oC 付近に低温シフトしたことから，同温度での応答が最大となったと考えられる。また，x=0.1 では 250℃ で触媒活性とセンサ抵抗値が両立したことで，最も優れた応答を示したと考えられる。

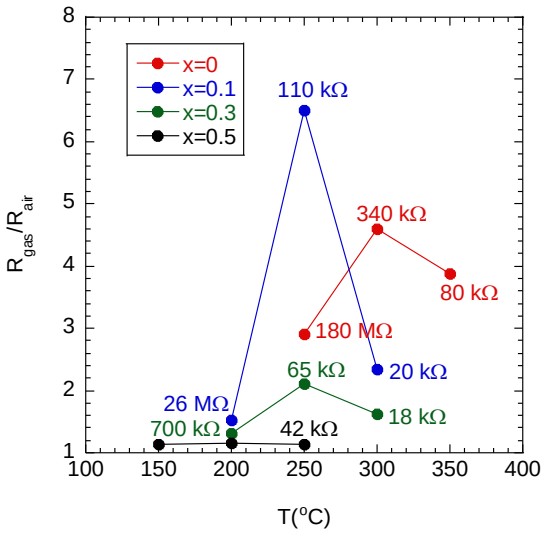


図 1 $SmFe_{1-x}Co_xO_3$（x=0～0.5）の各作動温度における 3ppm エタノールに対する応答（図中の値は空気中での素子抵抗値）

(1) M. Zhao, H. Peng, J. Hu, Z. Han, Sens. Actuators B, 129, 953-957 (2008).
(2) M. Mori, A. Noguchi, Y. Itagaki, Sensors, 22, 5616 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

DRIFTS 測定による Pt 担持 ZnO ナノ結晶のエタノール検知メカニズムの解明

○愼改豪[1]，増本圭吾[1]，岩井大[1]，アグタヤジョナス[2]，猪股雄介[3]，木田徹也[3]（熊大院自然[1]，熊大国際先端[2]，熊大院先端[3]）

DRIFTS Study on Ethanol Sensing Mechanism of Pt Loaded ZnO Nanocrystals

Takeshi Shinkai[1], Keigo Masumoto[1], Masaru Iwai[1], Jonas Agutaya[2], Yusuke Inomata[3], Tetsuya Kida[3] (Kumamoto Univ. GSST,[1] Kumamoto Univ. IROAST[2], Kumamoto Univ. FAST[3])

１．目的

高性能なガスセンサの設計には、ガス検知の基礎となる表面化学の理解が必要不可欠となる。拡散反射赤外フーリエ変換（DRIFT）分光法は金属酸化物表面での詳細なガス検知メカニズムの解析に有効であることが報告されている[1]。特に有機ガスの固体表面での吸着・反応過程は複雑であり、例えば、スピネル混合酸化物上でのエタノールの燃焼反応では、いくつかの中間体（アセトアルデヒドやアセテート、カーボネートなど）が生成・吸着し、複雑な酸化反応経路を辿る[2]。本研究では、Pt 担持 ZnO ナノ結晶におけるガス応答特性を評価するとともに、In-situ DRIFTS 測定よってエタノールの検知メカニズムを調べた。

２．実験

ホットソープ法により ZnO ナノ結晶および Pt 担持 ZnO ナノ結晶を合成した。Pt 前駆体溶液の量を調整することで Pt 担持量の異なるサンプルを合成した。金櫛形電極を取り付けたアルミナ基板上に、スクリーン印刷によって合成したサンプルを成膜し、450 ℃で 10 分間加熱することでガスセンサ素子を作製した。乾燥雰囲気下で 200 ℃～400 ℃において電気抵抗値測定を行い、センサ感度を算出（センサ感度 S = 空気中での抵抗値 Rg / 被検ガス中での抵抗値 Ra）した。続いて、350 ℃におけるエタノールの燃焼メカニズムを調査するため、In-situ DRIFTS 測定を用いて材料表面の吸着種を分析した。

３．結果および考察

電気抵抗値測定の結果、乾燥雰囲気下 400 および 350 ℃において 0.1wt%の Pt を担持した ZnO（0.1Pt/ZnO）がアセトンとエタノールに対して最も高い感度を示した。一方で、Pt の担持量をさらに増加させるとガス応答が減少した。

次に、In-situ DRIFTS 測定を用いて ZnO ナノ結晶上でのエタノールの燃焼メカニズムを調査した。Fig. 1 には、3 種類の Pt 担持量の異なるナノ結晶を 350 ℃の乾燥雰囲気下で、50 ppm エタノールに 30 分間暴露した際の DRIFTS スペクトルを示す。5Pt/ZnO においては 3500 cm^{-1} 付近に水酸基の吸着に起因するピークが観測された。このピークは、エタノールの完全燃焼によって生成された水の吸着によると考えられる。一方、Pt を担持していない 0Pt/ZnO や担持量の低い 0.1Pt/ZnO には水酸基のピークは現れなかった。Pt 担持量が低い場合には、エタノールの完全燃焼が大きく促進されないことが示唆される。1558, 1443, 1346 cm^{-1} にアセテート種に起因するピークが確認された。また、1547、1318 cm^{-1} のピークや 1200-1100 cm^{-1} のブロードバンドから、カーボネート種の存在も示唆された。これらアセテート種やカーボネート種に起因するピークの強度は 0.1Pt/ZnO で最大となり、5Pt/ZnO で最小となった。この結果から、適切な量の Pt を担持した場合、エタノールの完全酸化を抑えて、電子供給源となるアセテート種やカーボネート種などの生成と吸着が促進されるため、0.1Pt/ZnO が高いセンサ応答を示したものと考えられる。

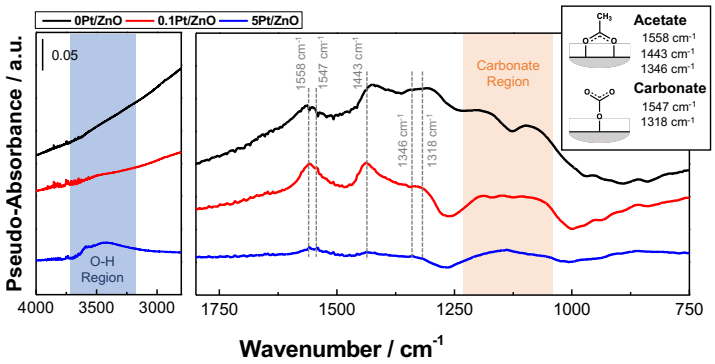


Fig. 1. DRIFT spectra of 0Pt/ZnO, 0.1Pt/ZnO, and 5Pt/ZnO NCs recorded after exposure to 50 ppm ethanol in dry synthetic air at 350 °C.

(1) A. Staerz, et al., *ACS Sensors,* **5**, 1624-1633 (2020)
(2) J. V. Ochoa, et al., *J. Phys. Chem. C*, **117**, 23908-23918 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

塗布型導電性 MOF の開発とパターン認識を活用したガス分析

○大代晃平 [1]，佐々木由比 [1]，鵜飼順三 [2]，南豪 [1]（東大生研 [1]，トヨタ自動車 [2]）

Development of Solution-Processed Conductive MOF and Gas Detection using Pattern Recognition
Kohei Ohshiro,[1] Yui Sasaki,[1] Junzo Ukai,[2] and Tsuyoshi Minami[1] (Univ. of Tokyo,[1] Toyota Motor Co.[2])

１．目的

アミンガスは，環境分析や食品分析において重要なマーカーであり，当該種の多成分同時分析は，においの原因因子を特定する手がかりとなり得る．ガス分子に対する認識場として選定した金属有機構造体 (MOF) は，有機配位子と金属イオンをビルディングブロックとした多孔質構造の自己集合体であり，合目的な設計によって多様な集合構造を示す．適切なビルディングブロックの選定によって，MOF は導電性を具える機能性超分子材料となるため，新規ガス分析用デバイスのプラットフォームとして期待できる.[1] 本デバイスの実現には，高い均一性と再現性を有する MOF 薄膜の確立が求められる．従って，MOF のガス吸着能を活用したセンサデバイスの開発を目指して，塗布法を駆使した導電性 MOF 薄膜の新規作製法を提案する．具体的には，金属イオンと有機配位子を交互に積層させる Layer-by-Layer (LbL) 法 [2] とロボティックディスペンサを用いて掃引塗布するスリットコート法 [3] を組み合わせた塗布型 LbL 法を採用した．本研究では，塗布型 LbL 法を用いて導電性 MOF デバイスを作製し，アミンガス (例：アンモニア) に対する定量的なガス検出能評価を行った。更なる展開として、本 MOF の交差応答性を活用した多種ガス判別にも挑戦した．

２．実験

標的アミンガス (例：アンモニア) への吸着能を示す MOF 薄膜を作製するために，銅(II)イオン (Cu^{2+}) 及び有機配位子 2,3,6,7,10,11-ヘキサヒドロキシトリフェニレン (HHTP) を選定した．ボトムアップ式に MOF 膜を形成するために，4-メルカプト安息香酸 (4-MBA) を自己組織化単分子膜 (SAM) として採用し，一層目に塗布する Cu^{2+}の足場とした．塗布型 LbL 法を用いて，SAM を修飾した基板上に Cu^{2+}溶液，HHTP 溶液の順に掃引塗布し，これを 1 セットとして 1-5 サイクル繰り返して積層構造を得た (Fig. 1(a))．作製した塗布型 MOF の薄膜構造と表面モルフォロジーは，様々な測定を組み合わせて多角的に評価された．

３．結果および考察

作製した導電性 MOF デバイスのガス検出能は，四端子測定によって評価された．本デバイスの導電性は，アンモニアガスの濃度増加に伴い定量的に変化し，検出限界値は 47 ppb と算出された (Fig. 1(b))．続く選択性調査では，1 種の MOF 構造であっても、標的アミン種の官能基の数及びかさ高さの違いによる応答パターンの差異を見出した．本 MOF の多成分分析能を評価するために，線形判別分析 (LDA) を用いて定性分析を試みたところ, 6 種のアミン類とコントロール (窒素ガス) のクラスターを 100%の精度で判別した (Fig. 1(c))．

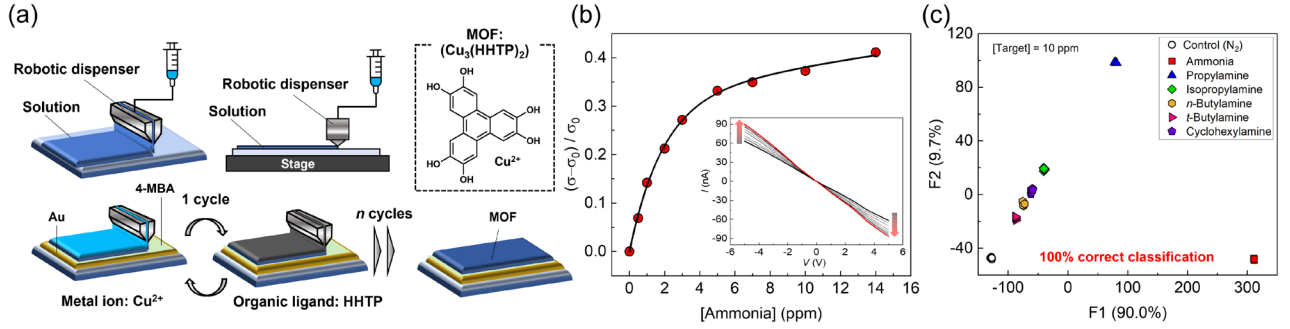


Fig. 1 (a) Schematic illustration of the slit coat process based on a layer-by-layer (LbL) method for the solution-processed MOF fabrication. (b) Titration isotherm of the ammonia detection by the conductive MOF device. The inset shows the conductivity changes upon adding ammonia gas. [Ammonia] = 0–14 ppm. (c) Canonical score plot of the qualitative assay with LDA against six amine gases. Six repetitive measurements were carried out for each amine gas. [Target] = 10 ppm.

(1) D. Zhao et al., *Adv. Sci.* **9**, 2104374 (2021).
(2) G Xu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 16510 (2017).
(3) **K. Ohshiro**, T. Minami et al., *Analyst* **147**, 1055 (2022). (**Cover, HOT Article**)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス05（学生講演）

座長:猪股 雄介(熊本大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:45 〜 10:15 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[2O04(学生講演)] ゼオライトを用いた固体電解質インピーダンス型ガスセンサ

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

09:45 〜 10:00

[2O05(学生講演)] タイトル：多孔体アセトン検出チップ及び小型測定器を用いた呼気アセトン測定の研究

○村松 友翔[1]、渡部 聡大[2]、佐野 史歩[1]、辛島 彰洋[1,2]、丸尾 容子[1,2] （1. 東北工業大学、2. 東北工業大学大学院）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

ゼオライトを用いた固体電解質インピーダンス型ガスセンサ

○永迫 心[1], 高瀬聡子[2], 清水陽一[2] （九工大工[1], 九工大院工[2]）

Impedancemetric solid-electrolyte gas sensor attached with zeolite-receptor
Shin Nagasako, Satoko Takase and Youichi Shmizu (Kyushu Inst. of Tech.)

1．目的

近年、工場や自動車などから排出される有害ガス(COx, NOx, SOx 等)の排出量規制が厳しくなっている。この規制の要求に応えるためには、排出量を定量的に検知できるセンサが欠かせない。その中で有望なセンサ材料としてゼオライトがある。ゼオライトはイオン交換により表面電場状態、固体酸性度を変化させることができ、これらがゼオライトへのガス吸着特性に影響を与えると考えられる。しかし、ゼオライトは、ほぼ絶縁体であるためセンサ等の電気化学デバイスへの応用は困難である。そこで、本研究では、ゼオライトをレセプタとし、固体電解質をトランスデューサとしたセンサデバイスを構築した。ゼオライトへのガス吸着挙動を固体電解質のインピーダンス変化として検出するもので、ここでは、ゼオライトの Na^+イオンを種々の金属イオンとイオン交換した種々のゼオライトのガス応答特性を検討した。

2．実験

固体電解質には、当研究室で開発した高Na^+イオン導電体の$Na_5RESi_4O_{12}$(RE=Dy, Sm)を用い、それらは湿式法で合成した。化学量論組成の金属塩酸化物を蒸発乾固して仮焼し、得られた粉末を錠剤成型後、1050ºCで焼成することで固体電解質ディスクを得た。Na-ZeoliteYのイオン交換は液相法で行った。市販のNa-ZeoliteYを種々の金属塩化物水溶液中に浸漬後、600ºC,12hで焼成することで各種イオン交換型Zeoliteを得た。イオン交換型Zeoliteは、XRD, SEM, XRF, TPD等によりキャラクタリゼーションを行った。

センサ素子は、固体電解質ディスクの表面に Zeolite 粉末をスクリーン印刷し、500ºC で焼き付けた。一方、ディスクの裏面に 1 mm の間隔で金電極をスパッタで作製した。ガス応答特性評価は、温度 300～500ºC、周波数は主に 50 Hz 条件下で、種々の濃度の被検ガス(CO, CO_2, NO, NO_2 等)を流量 100 mL / min.で流通させ、電極間の抵抗および容量変化を交流インピーダンスメーターで測定した。

3．結果および考察

固体電解質として合成した $Na_5RESi_4O_{12}$(RE=Dy, Sm)系焼結ディスクは、XRD 解析により、いずれもほぼ単相が得られた。交流インピーダンス法で導電率測定したところ、$Na_5Dy_{0.8}Sm_{0.2}Si_4O_{12}$ ディスクが、30ºC において 1.1×10^{-3} S / cm を示し、これが合成した $Na_5RESi_4O_{12}$ 系固体電解質の中で最も導電率が高かったため、本研究でのセンサデバイスに用いた。

Fig. 1 にカチオン種(Na^+, K^+, Rb^+, Sr^{2+})の異なるゼオライト系素子の 400ºC と 500ºC における 300ppm 被検ガスに対する抵抗変化量(△R)を示した。400ºC において、K^+型ゼオライト系素子が、NO に大きな感度を示すことが分かった。また、Sr^{2+}型ゼオライト系素子が、400-500ºC で高い CO 応答を示すことを見出した。特に、500ºC においては、興味深いことに NO, NO_2, CO_2 に対しても高い CO 選択性を示した。CO_2, NH_3-TPD 測定により、ゼオライトへのイオン交換で酸点・塩基点の強度が変化したことが確認できた。このことに加え、二価の Sr^{2+}とイオン交換したことでゼオライトポア内の静電場状態に変化が生じたことも、CO 選択性が上がった要因と考えられるが、詳細は検討中である。

以上より、本研究で提案したセンサ素子は、ゼオライト内のカチオン種をイオン交換することで選択的に応答するガス種が変化することがわかった。

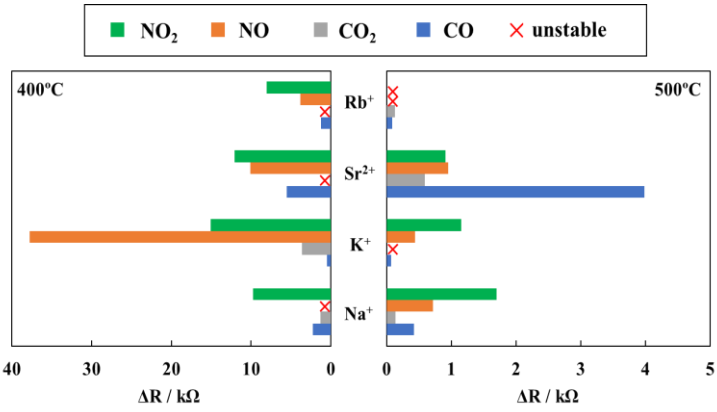


Fig. 1 Sensitivity to 300 ppm various gases of the ion-exchanged ZeoliteY-based devices at 400ºC, 500ºC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔体アセトン検出チップ及び小型測定器を用いた呼気アセトン測定の研究

○村松友翔[1]，渡部聡大[2]，佐野史歩[1]，辛島彰洋[1,2]，丸尾容子[1,2]（東北工大[1]，東北工大院工[2]）

Examination of analytical chip for detection of acetone using a porous glass and small measuring device

Yuto Muramatsu, Sota Watanabe, Shiho Sano, Akihiro Karashima, and Yasuko Y. Maruo (Tohoku Inst. Tech.)

１．目的

糖尿病患者は健康な人に比べて呼気中のアセトン濃度が高い傾向があり[1)]、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いる。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と、青色レーザとフォトダイオード(PD)を用いた小型測定器を作製し、呼気アセトンガスの簡易的なリアルタイム測定の可能性を検討した。

２．実験

多孔質ガラスを基板として、2-NPH のイミノ化反応を利用してアセトンを検出する検出チップを作製した。検出チップを Fig. 1 に示す実験系を用いて曝露を行い、流速依存性を検討した。また PD の電圧を用いて計算した検出チップの吸光度と分光計を用いて測定した吸光度との相関を求め、小型測定器の性能を評価した。さらに 1.83 ppm のアセトン雰囲気を用いて連続測定を行った。

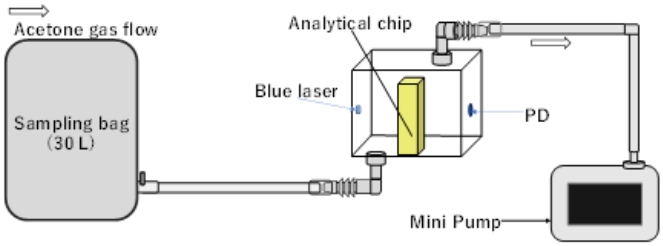


Fig. 1 Exposure experiment of this study

３．結果および考察

2-NPH を用いて作製した検出チップはアセトンとの反応後 446 nm に吸収極大を示すことが明らかになった。そこで小型測定器には 450 nm 付近に波長をもつ青色レーザを用いた。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。

$$[\mathrm{Acetone}]_0 = 556 \cdot \left(-\log\frac{V_{1,\ a}}{V_{1,\ b}}\right) \qquad (1)$$

ここで、$V_{1,a}$は各アセトン分析チップの曝露後の電圧、$V_{1,b}$は各アセトン分析チップの曝露前の電圧、$[\mathrm{Acetone}]_0$ 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濃度範囲 0.885–6.76 ppm のアセトン濃度の測定及び算出が可能であると示された。また、濃度 1.83 ppm の雰囲気に流量 1 Lmin^{-1} で曝露しながら 1 分毎に青色レーザを点灯し測定した結果を Fig. 2 に示す。1 分毎の測定で吸光度が直線的に増加しており、差分を用いることで 1 分毎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。

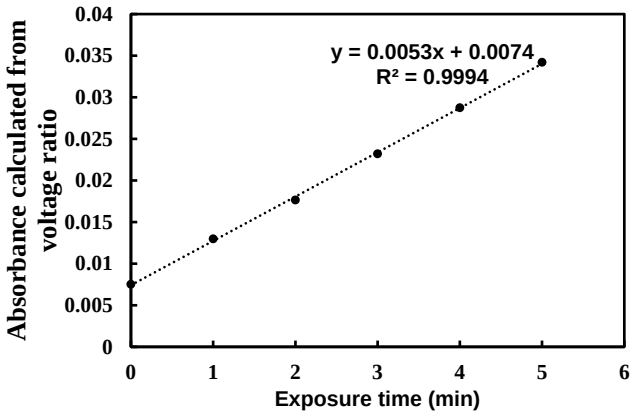


Fig. 2 Relationship between exposure time and absorbance calculated from voltage ratio

(1) M. Righettoni, et al., *Anal. Chem*. **82**, 3581–3587(2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

ガス06（一般・学生）

座長:田村 真治(大阪大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 11:15 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[2O06(一般講演)] ポリアニリングラフト膜の室温での水素ガス検知特性

○松口 正信[1]、堀尾 海斗[1]、芝 駿介[1] （1. 愛媛大学）

10:30 〜 10:45

[2O07(一般講演)] Au系電極を用いた YSZセンサの VOC検知特性： CeO_2添加が電極反応活性とトルエン応答に与える影響

○上田 太郎[1]、嘉村 慎一[1]、鎌田 海[1]、兵頭 健生[1]、清水 康博[1] （1. 長崎大学）

10:45 〜 11:00

[2O08(一般講演)] 固体電解質型 COセンサにおける検知界面への Co_3O_4 導入効果の検討

○奥田 龍之介[1]、三方 堅斗[1]、井手 慎吾[2]、渡邉 賢[1]、末松 昂一[1]、島ノ江 憲剛[1] （1. 九州大学、2.（株）三井金属鉱業）

11:00 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

ポリアニリングラフト膜の室温での水素ガス検知特性

○松口正信，堀尾海斗，芝駿介（愛媛大）

Hydrogen Gas Sensing Performance of Polyaniline-Grafted Film at Room Temperature

Masanobu Matsuguchi, Kaito Horio, and Shunsuke Shiba (Ehime Univ.)

１．目的

室温作動でヒーターが必要ない低消費電力水素センサの開発を目指し、グラフト膜構造を有するポリアニリン（PANI）の水素ガス応答を調べた。グラフト膜構造にすることで分子鎖間には適度な空間が形成され、高速で高感度な応答が期待できる。一方で、センサを室温で作動させた場合、環境中の湿度の影響を受けるという問題がある。そこで、PANI グラフト層の上部に、水分子の侵入を防ぐバリア層として機能する疎水性高分子であるポリスチレン（PSt）を付与した二層構造を有する検知膜を作製した。作製した二層構造を有する PANI グラフト膜センサの水素ガス検知特性や湿度の影響について調べた。

２．実験

まず、くし型金電極を有するアルミナ基板上にポリドーパミン（PD）をコーティングし、続いて *p*–フェニレンジアミンと反応させることで、PD 表面にアミノ基を導入した。次に、アミノ基を反応起点としてアニリンの酸化重合を行い、PANI グラフト膜を作製した（第一層）。以後、第一層のみからなるセンサを、PANI(g)センサと略する。また、比較のために、PANI を基板上に堆積させただけのセンサ（PANI(g)）も作製した。次に、第二層となる PSt バリア層を、二通りの方法で作製した。第一の方法では、PANI 末端のアミノ基をメタクリル酸グリシジルのエポキシ基と反応させて二重結合を導入した後、スチレンのラジカル重合を行うことで PSt を PANI 層に化学的に結合させた（PANI(g)-PSt(g)センサ）。第二の方法では、直径約 2 μm の PSt の球状微粒子を PANI 層上に物理的に堆積させた（PANI(g)-PSt(d)センサ）。

作製したセンサは、30 ℃一定の測定チャンバー内にセットし、水素ガス検知特性を調べた。水素ガスを導入すると抵抗値が減少し、空気中に戻すと回復する可逆的な応答が見られた。空気中での抵抗値を R_{Air}、水素ガスに 30 分曝した後の抵抗値を R_{H2} とし、その変化量（$\Delta R = R_{Air} - R_{H2}$）から応答値 S（$S(\%) = 100 \times \Delta R / R_{Air}$）を算出した。

３．結果および考察

作製した PANI グラフト膜センサの水素ガス応答特性を調べた結果を Fig. 1 に示す。始めに 30 分間乾燥空気を流した後、続けて 30 分間 8000 ppm の乾燥水素ガスを流し、その後再び空気を 30 分間流した時の応答値の変化を測定した。ポリアニリンを堆積させただけの PANI(d)センサでも水素ガスに対して応答を示したが、ポリアニリンをグラフトした PANI(g)センサでは 2 倍の大きな応答値が得られた。また応答速度もかなり速く、1 分程度で平衡値に達した。これらのすぐれた特性が得られた理由は、ポリアニリングラフト膜は、その構造から鎖間に比較的大きな自由体積を有しており、その結果膜内部へのガスの拡散が容易となり、内部のポリアニリン鎖とも容易に反応できるためと考えられる。

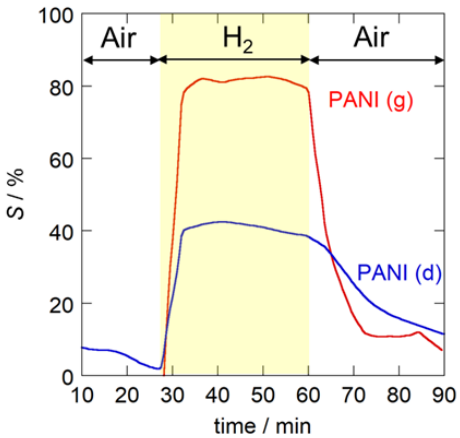


Fig. 1 Response of PANI(g) and PANI(d) sensors to 8000 ppm of drvH› at 30 ˚C.

バリア層を付与した PANI(g)-PSt(g)センサおよび PANI(g)-PSt(d)センサの水素応答を測定し、PSt バリア層が水素検知特性与える影響を調べたところ、どちらの構造の PSt 層も水素ガス検知の妨げにはなっていないことが確認できた。一方で、50% RH に加湿した条件で水素応答値への湿度の影響を調べたところ、いずれのセンサも加湿条件下では応答値が減少したものの、PSt 層を付与したセンサでは湿度の影響を抑制できたことが確かめられた。

４．謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP21K04690 の助成を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Au 系電極を用いた YSZ センサの VOC 検知特性：CeO_2 添加が電極反応活性とトルエン応答に与える影響

○上田 太郎，嘉村 槙一，鎌田 海，兵頭 健生，清水 康博（長崎大院工）

VOC-Sensing Properties of YSZ-Based Gas Sensors Attached with Au-Based Electrodes: Effects of CeO_2 Addition on Electrochemical Reactions and Toluene Response Properties

Taro Ueda, Shinichi Kamura, Kai Kamada, Takeo Hyodo, and Yasuhiro Shimizu (Nagasaki Univ.)

１．目的

生体ガス中には極微量の揮発性有機化合物 (VOC) が含まれており，これらの濃度は健康状態によって変化することが報告されている [1]．そのため，健康管理を目的として，VOC を高感度に検知可能なセンサの研究・開発が広く行われている．我々は，イットリア安定化ジルコニア（YSZ，固体電解質）と CeO_2 添加 Au 検知極とを組み合わせたガスセンサがトルエンに良好な応答をすることを報告した [2–4]．本研究では， Au に対する CeO_2 添加量を変化させた検知極をスピンコート法により作製し，検知極の厚みや CeO_2 の添加量がセンサ応答特性に及ぼす影響を評価した．また，これらセンサの電極反応活性を複素インピーダンス測定により評価し，トルエン応答の高性能化に必要な因子を明らかにすることを目的とした．

２．実験

被検ガスが検知極のみに曝されるように，YSZ 基板の両面に電極を取りつけた 2 隔室型のセンサを作製した．検知極 (SE) はスピンコーティング法を用いて作製した．$HAuCl_4$ 水溶液 (0.1 M) に任意の量の $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ とポリビニルアルコールを溶解した前駆体溶液を YSZ 基板に滴下し，3,000 rpm で回転させて溶液を薄く広げた後，300°C で熱処理した．この操作を 5–15 回ほど繰り返すことで厚膜化した．作製した SE を Au-*n*CeO_2(*x*)（*n*: Au に対する CeO_2 添加量 (wt%), *x*: 積層回数）と表記する．その後，Pt ペーストを用いて対極 (CE) を取り付け，大気中 700°C で 2 時間熱処理することでセンサ (SE/YSZ/Pt) を得た．50 ppm トルエンに対する応答は，乾燥空気中，450°C で測定した．なお，空気中と空気希釈トルエン中での起電力差を応答値 (ΔE) と定義した．電極反応を解析するため，空気中と空気希釈トルエン中での平衡電位での複素インピーダンス測定（振幅：±100 mV，周波数範囲：1 MHz–0.1 Hz）を行った．

３．結果および考察

Au-*n*CeO_2(*x*) 検知極 (*n*: 24, 32) の表面および断面を SEM 観察したところ，検知極膜厚は，前駆体溶液のスピンコートの積層回数 (*x*) の増加とともに厚くなることを確認した．*n* = 24 の場合，x = *5* では，直径が 50–100 nm 程度の粒子が隙間を有する形で存在し，膜厚は約 50 nm と薄かった．*x* の増加とともに，粒子径が大きくなり間隙が狭くなることで密度が増加した．*n* = 32 の場合，*x* = *5* では，かなり小さな粒子（直径：10–50 nm 程度）が比較的緻密に敷き詰められ，膜厚も約 20 nm と薄かった．*x* が増加しても，表面形状にあまり違いは見られなかった．

Au-*n*CeO_2(*x*)/YSZ/Pt の 50 ppm トルエンに対する応答値の積層回数依存性を評価したところ，Au-*24*CeO_2(*x*)/YSZ/Pt のトルエン応答値は，*x* が増加するにつれて減少し，*x* = 5 の場合に最大値を示した．一方，Au-*32*CeO_2(*x*)/YSZ/Pt の応答値は，*x* が増加するにつれて増加した．本センサのトルエン応答は，3 相界面におけるトルエンの電気化学的酸化反応（式 1）と酸素の電気化学的還元反応（式 2）が同時に進行して生じる混成電位により決定されると考えられる．

$$C_7H_8 + 18O^{2-} \rightarrow 7CO_2 + 4H_2O + 36e^- \quad (1)$$

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-} \quad (2)$$

ただし，一定量のトルエンは検知極中を拡散する際に検知極表面で酸化されて，YSZ 基板表面の 3 相界面に到達するトルエン濃度が減少する．そのため，Au-*24*CeO_2(*x*)/YSZ/Pt は，*x* が大きいほどトルエン応答値が減少したと考えられる．また，Au-*32*CeO_2(*5*) は Au-*24*CeO_2(*5*) よりも緻密であること，CeO_2 の添加割合は大きく，Au よりも CeO_2 のトルエン酸化活性が大きいことから [2]，YSZ 基板に到達するトルエン濃度がより大きく減少し，Au-*32*CeO_2(*5*)/YSZ/Pt は Au-*24*CeO_2(*5*)/YSZ/Pt よりも小さなトルエン応答値を示したと考えられる．ところが，Au-*32*CeO_2(*x*)/YSZ/Pt は，*x* の増加（膜厚の増加）とともにトルエン応答値が増加し，Au-*32*CeO_2(*15*)/YSZ/Pt のトルエン応答値は Au-*24*CeO_2(*15*)/YSZ/Pt とほぼ同じであった．そこで、CeO_2 添加量や検知極膜厚が 3 相界面での電極反応活性におよぼす影響を検討するため，作製したセンサ素子の複素インピーダンス測定を行った．詳細は当日報告する．

（謝辞）本研究の一部は，JSPS 科研費 19K05005 の助成により実施した．

（参考文献）

(1) I.-D. Kim et al., *Sens. Actuators B*, **223**, 301 (2016)., (2) T. Ueda et al., *Sens. Actuators B*, **252**, 268 (2017)., (3) N. Oide et al., *Anal. Chem*. **36**, 287 (2020)., (4) T. Ueda et al., *ECS Sens. Plus*, **1**, 013604 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質型 CO センサにおける検知界面への Co_3O_4 導入効果の検討

○奥田龍之介[1]，三方堅斗[1]，渡邉賢[1]，末松昂一[1]，井手慎吾[2]，島ノ江憲剛[1]
（九大院総理工[1]，三井金属鉱業(株)[2]）

The Effect of Introducing Co_3O_4 into the Sensing Interface of a Solid Electrolyte CO Sensor
Ryunosuke Okuda[1], Kento Mikata[1], Ken Watanabe[1], Koichi Suematsu[1], Shingo Ide[2] and Kengo Shimanoe[1]
(Kyushu Univ.,[1] Mitsui Mining & Smelting Co.[2])

１．目的

代表的な産業用の CO モニタリング素子として，電気化学式 CO センサが知られている．しかし，小型化や長期安定性に課題を抱えている．本研究室では，小型化が可能で長期安定性に優れる全固体ガスセンサに注目し，固体電解質に *c* 軸配向 $La_{9.66}Si_{5.3}B_{0.7}O_{26.14}$ (*c*-LSBO)，検知極に Au，対極に Pt と $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.78}Fe_{0.2}Ni_{0.02}O_{3-\delta}$ (LSCFN)を用いた同室型短絡電流式 CO センサを提案している[1]．本センサでは，CO 酸化活性に優れる対極と CO 吸着特性に優れる検知極から構成される．CO 共存雰囲気では，対極では燃焼反応により固体電解質界面に CO が到達しないのに対し，吸着特性に優れる検知極では電極/イオン導電体界面まで CO が到達する．その結果，両電極間に酸素の化学ポテンシャル差が生じ起電力を発生する．このセルを短絡すると対極，検知極それぞれで，酸素還元反応，CO 酸化反応が生じ，短絡電流が得られる．本研究では，本センサの高出力化を目的とし，CO 検知界面に注目した．CO 酸化反応速度がセル反応を律速する場合，CO 酸化反応の向上によりセンサ出力が増大すると考えられる．そこで，本研究では，CO 検知界面近傍に CO 吸着反応活性に優れる Co_3O_4 を導入し，検知界面修飾の有用性を検証した．

２．実験

LSCFN 粉末をアモルファスリンゴ酸錯体法により合成し，焼成後，ボールミルすることで得た．気相/固相反応により合成した *c*-LSBO ディスクに両面に Sm ドープ CeO_2(SDC)層をスパッタリングした[2]．Au/SDC/*c*-LSBO/SDC/LSCFN/Pt または Au/Co_3O_4/SDC/*c*-LSBO/SDC/LSCFN/Pt となるように，LSCFN，Au・Pt の各ペーストをスクリーン印刷・乾燥後，それぞれ 900 ℃ で 5h，750℃ で 1h の条件で焼き付けた．Co_3O_4 は PVP を加えた所定の硝酸コバルト濃度(C_{Co})を含むエタノール溶液をディスク上に滴下・乾燥後，850 ℃で 6h 焼成して得た．大気雰囲気中にて 850 ℃，7 時間焼成し，センサ素子を得た．Au 側の検知極と Pt 側の対極を電流・電圧計に接続し，500 ℃ における短絡電流値・起電力の CO 濃度依存性を評価した．

３．結果および考察

検知界面に導入した Co 量を SEM-EDS により測定したところ，Co 前駆溶液中の硝酸コバルト濃度（C_{Co}）の増大に伴い，Co 量が増大する傾向がえられた．次に，Co の化学状態を確認するため，検知界面のラマン分光測定を行ったところ．Co_3O_4 に由来するピークが確認された．したがって，検知界面に導入された Co は Co_3O_4 として存在することが明らかになった．Figure 1 に，500 ℃ における 100ppm CO に対する短絡電流値(ΔI)・起電力(ΔV)と C_{Co} の関係を示す．Au 電極のみを検知極に用いた場合では，7.1 μA / cm^2 の短絡電流値が得られたが，C_{Co} が 10^{-3} mol/kg 以上になると，短絡電流値が表面修飾なしの試料に比べ減少する傾向がみられた．一方，C_{Co} が 10^{-3} mol/kg 以下の領域では，未修飾の Au 電極よりも高い値を示す傾向がみられ，5.7×10^{-4} mol/kg で最大の 12.8 μA/cm^2 と未修飾試料の 1.8 倍となった．このように Co 導入量に検知界面修飾効果が大きく依存することがわかった．Co 導入量が多い場合，SDC 薄膜上に厚い多孔質 Co_3O_4 膜が形成される．このとき Co_3O_4 の CO 酸化活性が高いために，膜中で CO 酸化反応が進行するため，電極反応場である固体電解質界面に到達する CO 濃度が減少し，セル起電力が低下すると考えられる．

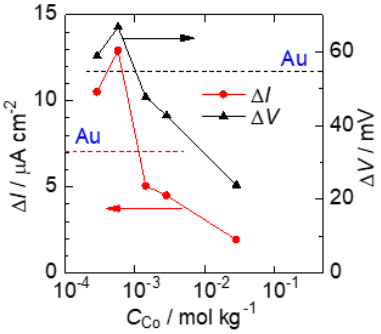


Fig. 1. C_{Co} dependence of ΔI and ΔV for 100ppm CO + Air at 500 °C.

(1) K. Mikata, K. Watanabe, K. Suematsu, S. Ide, K. Shimanoe, *Chem. Sens.*, **38**, 10 (2022).
(2) S. Ide, H. Takahashi, I. Yashima, K. Suematsu, K. Watanabe, K. Shimanoe, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 2879 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ01（一般・学生）

座長:青木 寛(産総研)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:15 〜 12:00 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[2O09(一般講演)] 一括電気回転計測に基づく，細胞膜形態変化を伴う T細胞の免疫活性化の検出

〇鈴木 雅登[1,2]、藤本 萌[1]、安川 智之[1,2] （1. 兵庫県立大学　大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学　先端医療工学研究所）

11:15 〜　11:30

[2O10(一般講演)] iPS細胞の分化状態把握に向けた FETバイオセンサによる未分化マーカーの検出

〇秀島 翔[1,2]、林 宏樹[2]、舘野 浩章[3]、門間 聰之[2]、逢坂 哲彌[2] （1. 東京都市大学、2. 早稲田大学、3. 産業技術総合研究所）

11:30 〜　11:45

[2O11(大会学生会員講演)] 多点電気化学測定によるゼブラフィッシュ胚内のNAD(P)Hデヒドロゲナーゼ活性測定

〇石川 蓮珠[1]、鈴木 雅登[1,2]、安川 智之[1,2] （1. 兵庫県立大学、2. 兵庫県立大学先端医療工学研究所）

11:45 〜　12:00

©公益社団法人 電気化学会

一括電気回転計測に基づく，細胞膜形態変化を伴うT細胞の免疫活性化の検出

○鈴木雅登[1,2]，藤本　萌[1]，安川智之[1,2]（兵庫県大院理[1]，兵庫県大先端医工[2]）

Discrimination of Immune-Activated T-Cells Associated with Alteration in Membrane Roughness by Simultaneous Electrorotation

Masato Suzuki,[1,2] Moe Fujimoto,[1] and Tomoyuki Yasukawa[1,2]
(Grad. Sch. Sci., Univ. of Hyogo,[1] Adv. Med. Eng. Res. Inst., Univ. of Hyogo.[2])

１．目的

T 細胞は免疫を担うリンパ球の一種であり，ウイルス感染やがん化した細胞表層に発現する抗原分子と結合し活性化する．活性化したT細胞は，がん細胞の殺傷やサイトカイン類を分泌する．生体外へ取り出したT細胞に対して遺伝子組み換えし，抗原との結合能を高めたT細胞（Chimeric Antigen T-Cell: CAR-T 細胞）が開発された．CAR-T 細胞の移植は，白血病の劇的な治療効果をもたらした．近年の単一細胞解析技術によって，CAR を発現するT細胞の割合に大きなばらつきが報告されている．そこで，生体外で個々の細胞の抗原と結合した際の活性化を評価し，その活性化の強度によって細胞を選別し，その細胞を利用すればより均質な治療の実現が期待できる．そこで，本研究ではT細胞の免疫的な活性化の検出に電気回転法を用いた．電気回転は回転電場中の誘電体に回転力が働く現象であり，回転速度から細胞の電気特性(細胞膜容量，細胞質導電率)が導出できる [1)-3)]．電気回転法は，蛍光色素や磁気粒子を修飾する必要がなく，電圧を印加するだけで単一細胞レベルでの評価ができるため，治療や創薬に用いる細胞の品質評価への応用が期待できる．

２．実験

T 細胞のモデルとして Jurkat 細胞を用いた. Phorbol 12-Myristate 13-Acetate (PMA, 100 ng mL^{-1}))と Ionomycin（1000 ng mL^{-1}）添加培地で Jurkat 細胞を 6 時間培養し活性化を誘導した. その細胞懸濁液を電気回転溶液（100 mS m^{-1},培地と 300 mM のマンニトール溶液の混合液）に置換した後，電気回転計測を実施した．電気回転計測には 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）から構成され，この電極基板をスペーサ（厚み 30 μm）を介して直交に対向させた構造である。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

Jurkat 細胞（3.0×10^7 cells mL^{-1}, 10 μL）を電気回転デバイスに導入し，交流電圧（3 Vpp, 200 kHz）を印加するとグリッドの中心部分に移動し，その場で自転した．印加周波数を 100 kHz から 1 MHz へ 100 kHz ごとに変化させ, 回転速度を計測した（Fig. 1）．印加周波数の増加に伴い回転速度は増加し，300 kHz で最大の回転速度を示した．500 kHz を印加すると，細胞へ誘電泳動力が作用し電極に引き寄せられ，電極上部で縦回転した．6 時間活性化した Jurkat 細胞も電気回転を行った. 印加周波数の増加に伴って回転速度は増加し，回転速度が最大となる印加周波数は 200 kHz へシフトした．また，全周波数領域において活性化前の Jurkat 細胞よりも回転速度が速くなった．最大の回転速度を与える周波数の低周波数側へのシフトは細胞膜容量の増加に起因する. 回転速度の増加の要因を究明するために，Scanning Electron Microscopy (SEM)像を撮影した.

Fig. 2 に SEM 観察の結果を示した. Jurkat 細胞は細胞表面に線状の仮足様構造が多数観察できた（Fig. 2 左）．一方，6 時間活性化した Jurkat 細胞では線状の仮足は減少し, 細胞表面が滑らかになった（Fig. 4 右）．この結果より，免疫活性化により細胞膜の仮足が消失し，溶液との抵抗が減少し，回転速度が増加したと推測できる．この結果は，T 細胞の免疫活性化の有無を電気回転速度の違いのみで評価できることを示している．

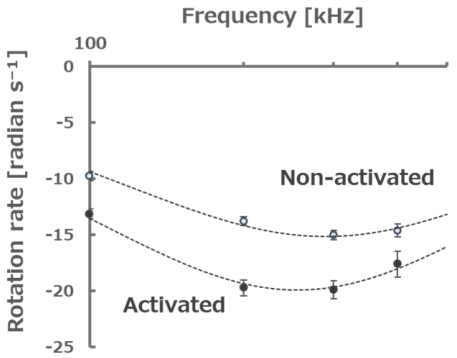


Fig. 1 Electrorotation rates of (●) activated-Jurkat cells and (○) non-activated Jurkat cells at various applyied frequency.

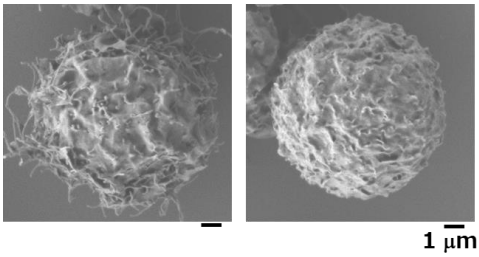


Fig. 2 SEM images of (Left) Jurkat cell, (Right) activated-Jurkat cell cultured in the medium with PMA and ionomycin for 6 hours.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

iPS 細胞の分化状態把握に向けた FET バイオセンサによる未分化マーカーの検出

○秀島翔[1,2]，林宏樹[2]，舘野浩章[3]，門間聰之[2]，逢坂哲彌[2]（東京都市大[1]，早稲田大[2]，産総研[3]）

Detection of biomarker of undifferentiated human induced pluripotent stem cells by using FET biosensor for monitoring of their differentiation status

Sho Hideshima[1], Hiroki Hayashi[2], Hiroaki Tateno,[3] Toshiyuki Momma,[2] and Tetsuya Osaka[2]
(Tokyo City Univ.,[1] Waseda Univ.,[2] AIST[3])

１．目的

自己複製能と多能性を併せ持つヒト人工多能性幹細胞 (hiPSC) を用いた細胞置換療法は、再生医療の分野で大きな注目を集めている．しかし，分化誘導後に残存する未分化細胞が移植患者に腫瘍を形成する可能性があるため，移植の安全性を向上させる必要がある．現行の未分化細胞の検出法としては，フローサイトメトリー（FACS）法やポリメラーゼ連鎖反応（PCR）法があるが，操作の煩雑性や細胞自体を測定対象とすることから，未分化細胞の除去操作ごとに多くの時間が必要な上に，分化細胞の損傷が懸念される．そのため、分化細胞を破壊せずに簡便に未分化細胞のスクリーニング検査が可能となる手法の確立が求められている。本研究では，電界効果トランジスタ (FET) バイオセンサを用いて， hiPSC から細胞培養上清に分泌される糖タンパク質バイオマーカーであるポドカリキシンの検出を試みた．

２．実験

n チャネル型 FET の SiO_2 ゲート絶縁膜に対して，O_2 プラズマアッシングによるシラノール基を形成した．その後，1% 3-Aminopropyltriethoxysilane（APTES）含有トルエンへ浸漬することで，同絶縁膜上を自己組織化単分子膜である Aminopropylsilane（APS）膜で修飾した．続いて，架橋剤である 2.5 wt% Glutaraldehyde（GA）を反応させた後，100 μg/mL rBC2LCN 含有 PBS および 10 mM Ethanolamine（EA）含有 PBS を順次滴下することで，rBC2LCN 固定化 FET センサを作製した．そして，ポドカリキシンを含む検体の FET バイオセンサ滴下前後におけるゲート電圧（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．なお，ゲート電圧走査は，ドレイン電圧（V_d）を 0.1 V で，ゲート電圧 V_g を-3.0～+0.5 V の範囲で行った．

３．結果および考察

初めに，rBC2LCN 固定化 FET バイオセンサの特異検出性を評価することを目的として，ポドカリキシンまたは hiPSCs の培養液である mTeSR1 を添加した際の ΔV_g を測定した．その結果，50 μg/mL のポドカリキシン添加時に，+50 mV の正方向へのシフトが観測された一方，ヒト血清アルブミンやトランスフェリンなどのタンパク質が含まれている mTeSR1 添加時にはほとんど応答を示さなかった（図 1）．この正方向への半導体特性のシフトは，ポドカリキシンの吸着に伴う FET バイオセンサの電荷検出可能範囲であるデバイ長内の電荷密度変化したことに起因する．ポドカリキシン（pI = 4.8）は，測定溶液である 0.01× PBS（pH7.4）中において負電荷を有することから，rBC2LCN 固定化表面に吸着することで，FET チャネル内のキャリア（e^-）濃度を減少させたと考えられる．一方，mTeSR1 添加に伴うセンサ応答から、rBC2LCN 固定化表面が非特異吸着を起こさないことが示唆された．さらに，原子間力顕微鏡により各測定後の FET ゲート表面を観察したところ，ポドカリキシン添加後のみ表面形態の変化が確認された．続いて，FET バイオセンサのポドカリキシン定量検出性の評価を目的として，0.5 ~ 50 μg/mL ポドカリキシン添加に伴う FET 応答を測定した．その結果，ポドカリキシン濃度に依存して ΔV_g が増加した．以上より，rBC2LCN 固定化 FET バイオセンサによる特異的かつ定量的なポドカリキシン検出が示唆された．当日の発表では，実際の hiPSCs の分化状態把握に向けた rBC2LCN 固定化 FET バイオセンサの適用可能性も含めて報告する．

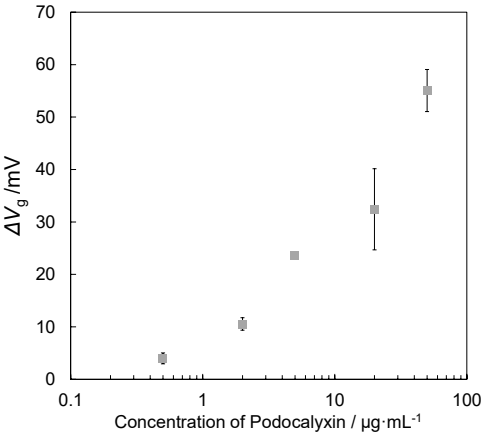


図 1　様々な濃度のポドカリキシン添加時の rBC2LCN 固定化 FET センサの応答量の変化（n=3）。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多点電気化学測定によるゼブラフィッシュ胚内の NAD(P)H デヒドロゲナーゼ活性測定

○石川蓮珠[1]，鈴木雅登[1,2]，安川智之[1,2]（兵庫県大[1]，AMERI[2]）

Monitoring of NAD(P)H Dehydrogenase Activity in Zebrafish Embryos by the Multiple Electrochemical systems

Renju Ishikawa[1], Masato Suzuki[1,2], and Tomoyuki Yasukawa[1,2](Univ. of Hyogo,[1] Univ. of Hyogo[2])

１．目的

化学物質の安全性評価法に魚類胚急性毒性試験がある．この試験では，化学物質に曝露した際の魚類胚の死亡数から得られる半数致死濃度を指標とし安全性を評価している．胚の生死判定は目視によって行われるため，誤認の可能性があり，試験に時間を要する．我々は，ゼブラフィッシュ胚周辺の酸素濃度から呼吸活性を測定する方法を開発してきた．その呼吸活性から，化学物質の影響を迅速かつ定量的に検出できることを示した[1]．また，ゼブラフィッシュ胚内には，NAD(P)H:quinone oxidoreductase(NQO)活性があることが知られている．さらに，近年，細胞凝集塊を用いた細胞内 NQO 活性の評価が行われている[2]．そこで，本研究では，呼吸活性と NQO 活性を指標とした化学物質の毒性評価法へと展開するために，ゼブラフィッシュ胚の NQO 活性計測を行った．

２．実験

多点電気化学計測が可能な Bio-LSI チップを用いてゼブラフィッシュ胚の NQO 活性を調査した．Bio-LSI チップは 400（20×20）個の電極（直径 40 μm）アレイで構成されており，電流イメージを取得できる．電極チップ上に胚を配置し，加温したアガロース溶液を滴下，冷却してゲル化させて胚の位置を固定した．そこに，200 μM フェリシアン化カリウムおよび 10 μM 1,4-ベンゾキノン（BQ）を含む人工海水を滴下し，所定時間後にチップ電極電位を 0.6 V に設定した．このとき，対極に Pt 線，参照極に Ag|AgCl 電極を用いた．

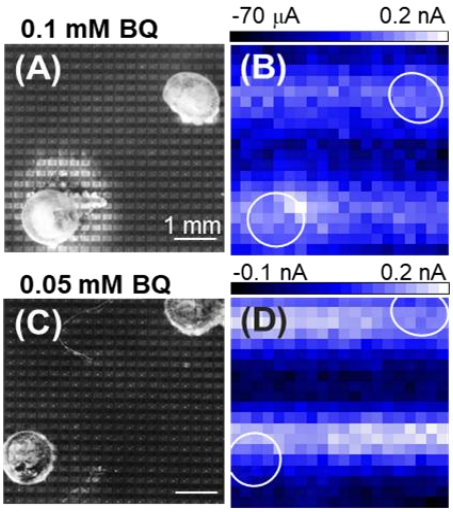


Fig. 1 (A), (C): Images of embryos on a chip of an electrode array 60 min after adding BQ and (B), (D): Images of oxidation currents obtained at 0.4 V.

３．結果および考察

Fig. 1 に，胚をチップ電極上に設置し，BQ に曝露してから 60 分後の顕微鏡写真および酸化電流イメージを示す．BQ 濃度が 0.1 mM の場合，胚の存在位置に相当する電極(白丸部分)における酸化電流が周囲の電極で得られる電流と比較して大きい（Fig. 1B）．これは，膜透過性の電気化学活性種である BQ が胚内に透過し，ヒドロキノン（HQ）に還元されて胚外へと放出され，胚近傍の電極で酸化されたためである．しかし，このとき胚は凝集を始めており（Fig. 1A），この濃度は胚にとって致死的であると判明した．また，胚を 0.05 mM BQ に曝露した場合，60 分後の胚の凝集はなく，胚内において幼魚の運動が観察されたことから生存していると判断できた（Fig. 1C）．しかし，このとき酸化電流の増加は観察されなかった（Fig. 1D）．そこで，胚外の溶液中にもう一つのメディエータとしてフェリシアン化物イオン（$[Fe(CN)_6]^{3-}$）を介在させた． Fig. 2 に， 200 μM $[Fe(CN)_6]^{3-}$および 10 μM BQ に曝露した後，60 分後に得られた電流イメージを示す．電極電位は， $[Fe(CN)_6]^{4-}$が十分に酸化される 0.6 V に設定した．胚近傍の電極において酸化電流の増加が観測された（Fig. 2B）．これは，胚内に透過した BQ の還元により生成した HQ が，胚外に放出され，溶液中に高濃度で存在する$[Fe(CN)_6]^{3-}$を還元し$[Fe(CN)_6]^{4-}$濃度が増加したためであると考えられる．このことから，低濃度の BQ による胚内の NQO 活性を評価できる可能性を示せた．

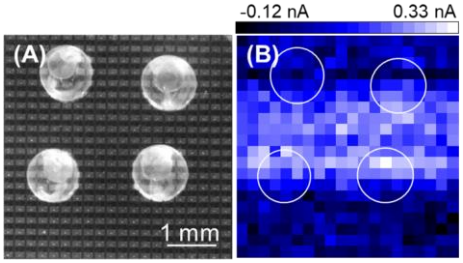


Fig. 2 (A) Image of embryos on a chip of an electrode array 60 min after adding 200 μM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ and 10 μM BQ. (B)Images of oxidation currents obtained by the arrayed electrodes at 0.6 V 60 min after adding 200 μM $[Fe(CN)_6]^{3-}$ and 10 μM BQ.

(1) M. Suzuki et al., *BUNSEKI KAGAKU*, **70(9)**, 535-540 (2021)
(2) K. Ino et al., *ACS Sens*, **4**, 1619–1625 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ02（学生講演）

座長:上野 祐子(中央大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:00 〜 09:45 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[3O01(学生講演)] バイポーラクラーク型酸素電極アレイによる細菌の薬剤感受性評価

○白土 裕介[1]、薛 安汝[1]、鄧 懿[1]、鈴木 博章[1]、木下 学[2] （1. 筑波大学、2. 防衛医科大学校）

09:00 〜 09:15

[3O03(学生講演)] 電気化学回路により構成されるポテンショスタットとその挙動

○牧谷 涼[1]、羽賀 勇人[1]、鄧 懿[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

バイポーラクラーク型酸素電極アレイによる細菌の薬剤感受性評価

○白土裕介[1]，薛　安汝[1]，鄧　懿[1]，鈴木博章[1]，木下　学[2]（筑波大学[1]，防衛医科大学校[2]）

Bipolar Clark-type Oxygen Electrode Array and Drug Susceptibility Assessment of Bacteria
Yusuke Shirato,[1] An-Ju Hsueh,[1] Deng Yi,[1] Hiroaki Suzuki,[1] and Manabu Kinoshita[2]
(Univ. of Tsukuba,[1] National Defense Medical College [2])

1．目的

抗生物質は病原性微生物の活性を抑制する上で有効であるが，その必要量は抗生物質と微生物により異なる．微生物が呼吸活性を有する場合，その変化からこれらを評価することが可能である．演者らは，これまでに細胞の呼吸活性測定を目的とした微小クラーク型酸素電極を開発してきた[1)]．しかし，異なる濃度の抗生物質に対する微生物の応答を一括評価するためには，上記の酸素電極の集積化が必要となる．本研究では，バイポーラ電気化学を応用したクラーク型酸素電極アレイを作製し．微生物に対する抗生物質の有効性を評価した．

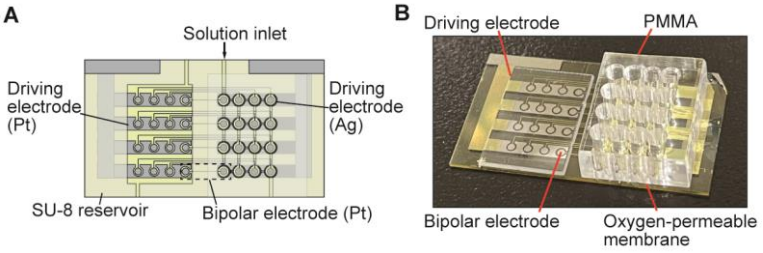


Fig. 1 Construction of the bipolar Clark-type oxygen electrode array. (A) Top view. Dimensions of the device are 20 mm × 35 mm. (B) Picture of the assembled device.

2．実験

ガラス基板上に 4 × 4 個の白金バイポーラ電極(BPE)アレイと駆動電極を形成した(Fig. 1). カソードとアノードをリード線で接続することにより BPE 数を増やした[2)]．BPE のカソード側で溶存酸素を還元し，アノード側でその濃度に応じた電気化学発光(ECL)を生じる。電解液を収容する容器は厚膜フォトレジスト(SU-8)により形成した．カソード側には，カソードごとに容器を形成し，その上に厚さ 50 μm の酸素透過膜を被覆した. 電解液は 1.0 M KCl, 5.0 wt%ソルビトールを含む 1.0 M Tris-HCl 緩衝液(pH 8.5)を使用した．その後，試料溶液を収容する 16 個の直径 2 mm のチャンバーを形成したアクリル板を固定した．アノード側の共通の容器には 1.0 M KCl，5 mM $[Ru(bpy)_3]^{2+}$，25 mM tripropylamine を含む 50 mM リン酸緩衝液を満たし，アクリル板で蓋をした．

このデバイスを用いて，緑膿菌，大腸菌の呼吸活性の一括測定及び抗生物質存在下でのそれらの呼吸活性変化の測定を行った. 異なる濃度の緑膿菌懸濁液，抗生物質を用い，20 分ごとに駆動電極間に 2.6 V を印加して ECL を測定した．測定間はデバイスを 37℃に保持した．

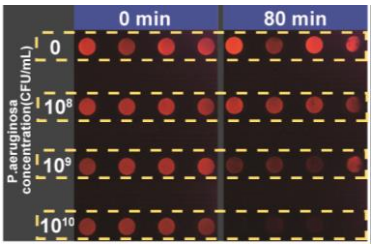


Fig. 2 Changes in ECL intensity observed with *P. aeruginosa* suspensions of different concentrations (0, 10^8, 10^9, 10^{10} CFU/mL).

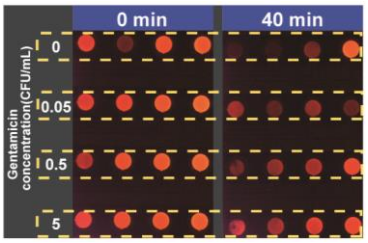


Fig. 3 Changes in ECL intensity in the presence of gentamicin (0, 0.05, 0.5, 5 mg/mL) in *P. aeruginosa* suspensions (10^{10} CFU/mL).

3．結果および考察

Fig. 2 に異なる密度の緑膿菌懸濁液を用いた際の ECL 強度の変化を示す．緑膿菌密度に対応した ECL 強度の減少が認められた．Fig. 3 に濃度 10^{10} CFU/mL の緑膿菌懸濁液に異なる濃度の抗生物質（ゲンタマイシン）を添加した際の ECL 強度の変化を示す．抗生物質を添加した大腸菌懸濁液を試料とした際にも同様の傾向が認められ、抗生物質濃度が高いほど，微生物の活性が低下し，ECL 強度の低下が抑えられることが示唆された．

(1) A. J. Hsueh, S. Park, T. Satoh, T, Shimizu, K. Koiwai, M. Nakashima, Y. Morimoto, M. Kinoshita, H. Suzuki, *Anal. Chem.*, **93**, 5577 (2021).
(2) A. J. Hsueh, N. A. A. Mutalib, Y. Shirato, H. Suzuki, *ACS Omega*, **7**, 20298 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学回路により構成されるポテンショスタットとその挙動

○牧谷　涼，羽賀　勇人，鄧　懿，鈴木　博章（筑波大学）

Potentiostat Fabricated with an Electrochemical Circuit and its Behavior

Ryo Makiya, Yuto Haga, Yi Deng, Hiroaki Suzuki (University of Tsukuba)

１．目的

演者らはこれまで電流を流さないポリマーイオン選択性膜をバイポーラ電極と結合することにより，バイポーラ電極の両極での酸化還元反応を制御できることを示した [1]．ここで用いた手法は，より高度な電気化学回路を構築するための基礎となりうる．電極反応の解析に用いられる３電極系の駆動にはポテンショスタットが用いられるが，これを電気化学回路により構成すれば，ディスポーザブルなポテンショスタットも実現できる．本研究では，電池を一体化したポテンショスタットの作製を試みた．

２．実験

ポテンショスタットは，Fig. 1 に示す電気化学回路で構成した．デバイスは，作用極－参照極間に電位差を印加する制御用チャンバーと，３電極系を有するメインチャンバーから構成される．制御用チャンバー内にはポリマーNa^+イオン選択性電極 (ISE) と銀／塩化銀電極が形成され，メインチャンバーには，作用極（白金）と参照極，対極（いずれも銀／塩化銀）からなる３電極系が形成される．ISE には電流が流れにくいため，制御用チャンバーの２つの電極間の電位差をメインチャンバーの作用極－参照極間に印加すると，作用極の電位が固定され，電流は作用極と対極の間を流れる．制御用チャンバーには NaCl 溶液を，メインチャンバーには 10 mM KCl，5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$を含む 0.1 M KNO_3 溶液を満たした．

３．結果および考察

回路を閉じると制御用チャンバーで生じた電位差が作用極－参照極間に印加され，作用極－対極間で作用極電位が固定された電池が形成される．作用極側の反応が律速になるようにし，それに対して適当な対極材料を選ぶと，各電極上で反応が自発的に進行し，それに応じた電流が対極にも流れる．

Fig. 2 に NaCl 濃度を変化させた時の制御用チャンバーの ISM－銀／塩化銀間の電位差の変化を示す．その変化は 119 mV/decade であった．Fig. 3A に制御用チャンバーの NaCl 濃度を変えた時の電流値の変化を示す．回路を閉じると（赤の矢印），電流値は急激に増大し，最大値に達した後に減少した．また，図 2 の電位差の NaCl 濃度依存性を反映して，NaCl 濃度が小さいほど作用極電位はより負になり，電流値は増加した．Fig. 3B は制御用チャンバーの NaCl 濃度を固定した状態での電流値の $K_3[Fe(CN)_6]$濃度依存性を示す．濃度の増加とともに，電流値の増加が認められた．

(1) N. A. A. Mutalib, Y. Deng, A. J. Hsueh, K. Kariya, T. Kurihara, H. Suzuki, *Electroanalysis*, **33**, 2123 (2021).

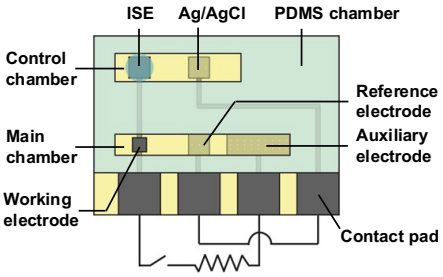


Fig. 1 Potentiostat fabricated with an electrochemical circuit.

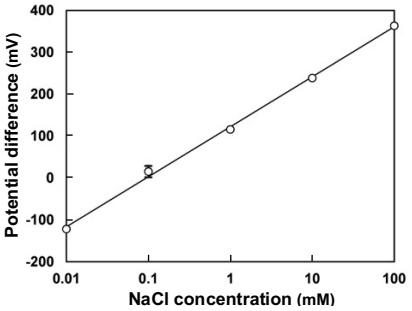


Fig. 2 Dependence of the potential difference between the ISM and Ag/AgCl of the control chamber on NaCl concentration (n = 5).

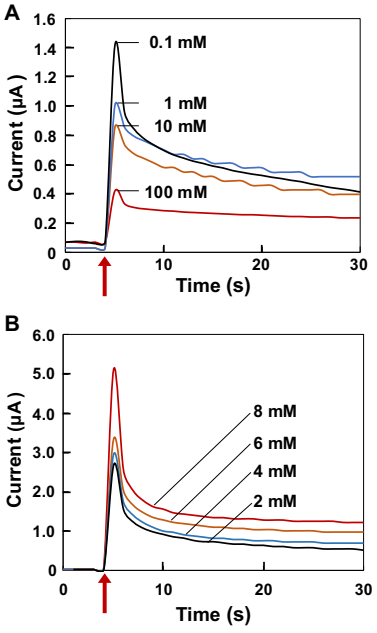


Fig. 3. Changes in generated current. (A) Dependence on NaCl concentration. $K_3[Fe(CN)_6]$: 5 mM. (B) Dependence on $K_3[Fe(CN)_6]$ concentration. NaCl: 10 mM.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ03（学生講演）

座長:井上 久美(山梨大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:45 〜 10:15 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[3O04(学生講演)] ε-ポリ-L-リジン修飾単層グラフェンの支持膜接地面および電極としての特性評価

○片岡 直輝[1]、大嶋 梓[2]、一山 巽[1]、鹿間 祐希[1]、兼子 綺人[3]、的野 拓也[3]、小貫 聖美[1]、山口 真澄[2]、上野 祐子[1,3]（1. 中央大学理工学部、2. NTT物性科学基礎研究所・BMC、3. 中央大学大学院理工学研究科）

09:45 〜 10:00

[3O05(学生講演)] キニーネ塩酸塩に対する塩味エンハンス効果の検出を目的とする味覚センサの開発

○渡辺 竜吉[1]、渡邊 健太郎[2]、荊 逸飛[2]、木村 俊輔[3]、都甲 潔[3,4]（1. 九州大学工学部、2. 九州大学大学院システム情報科学府、3. 五感応用デバイス研究開発センター、4. 九州大学高等研究院）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

ε-ポリ-L-リジン修飾単層グラフェンの支持膜接地面および電極としての特性評価

○片岡直輝[1]，大嶋梓[2]，一山巽[1]，鹿間祐希[1]，兼子綺人[3]，的野拓也[3]，小貫聖美[1]，山口真澄[2]，
上野祐子[1,3]（中大理工[1]，NTT 物性基礎研・BMC[2]，中大院理工[3]）

Formation of supported lipid bilayers on ε-poly-L-lysine-modified monolayer graphene and characterization as an electrode

Naoki Kataoka,[1] Azusa Oshima,[2] Tatsumi Ichiyama,[1] Yuki Shikama,[1] Ayato Kaneko,[3] Takuya Matono, [3] Satomi Onuki,[1] Masumi Yamaguchi,[2] and Yuko Ueno[1,3]
(Faculty of Science and Engineering, Chuo University,[1] NTT Basic Research Laboratories and Bio-Medical Informatics Research Center,[2] Graduate School of Science and Engineering, Chuo University [3])

１．目的

単層グラフェン(MG)と人工脂質二分子膜(支持膜)は構造が二次元という共通の特徴があることから、これらを組み合わせることで新規バイオセンサデバイス開発の実現に寄与できると着想した。しかし MG は疎水性であるため外側が親水部位である支持膜の接地面として適さないことが予想される。そこで、本研究では ε-ポリ-L-リジン(ε-PL)修飾単層グラフェン膜(ε-PL/MG)を作製し、その上で支持膜を形成することを目的とした。

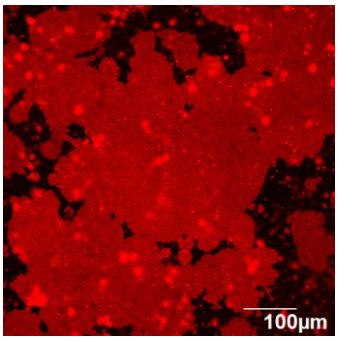


Fig. 1 Fluorescence image of supported lipid bilayer on ε-PL/MG

２．実験

2.1 ε-PL/MG 基板の作製

ガラス基板に顕微鏡観察用ガイドおよび電気化学測定装置接続部を金蒸着膜でパターニングした後、プラズマクリーナーを用いて 3 分間基板表面の不純物を除去した。その後、既報の方法でガラス基板に MG を転写した[1]。次に、5 mM 1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステルの *N*,*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液を基板上に滴下し、DMF 飽和蒸気下で 1 時間静置し、DMF で基板を十分に洗浄した後、乾燥させた。その後、0.0125% ε-PL 水溶液を基板上に滴下した後、飽和水蒸気下で 1 時間静置し、基板を十分に洗浄した。

2.2 ε-PL/MG 表面への支持膜形成および流動性評価

まず、1,2-ジオレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホコリン(DOPC)と 1,2-ジオレオイル-*sn*-グリセロ-3-ホスホ-L-セリン(ナトリウム塩) (DOPS)を所定のモル比で混合し、赤色蛍光脂質で標識した。その後、水和法によりジャイアントベシクル(GV)懸濁液を作製した[2]。GV を ε-PL/MG 基板に滴下した後、基板表面で GV が展開し支持膜を形成するか共焦点レーザー顕微鏡(CLSM)で観察した。

2.3 ε-PL/MG 電極の電気化学特性評価

試料溶液には 1 mM (フェロセメチル)トリメチルアンモニウムブロミド(FcTAB)溶液(in 1 M KCl)を使用し、サイクリックボルタンメトリー測定をスキャン速度: 0.5 V/s の条件で行った。参照電極に Ag/AgCl 電極(3 M NaCl)、対極に Pt 電極(23 cm)、作用電極に MG 電極および ε-PL/MG 電極を使用した。

３．結果および考察

DOPC と DOPS のモル比が 4 : 1 の GV を ε-PL/MG 上に導入した後、CLSM で観察した結果、GV は展開せず球形を維持し、支持膜は形成しなかった。次にモル比が 3 : 2 の GV を導入して表面を観察した。その結果、赤色蛍光強度がほぼ均一な部分に対応する数 100 μm 大の支持膜状構造の形成が観察された(Fig. 1)。この支持膜を光褪色蛍光回復法により評価したところ、褪色後の蛍光強度の回復が確認されたことから、形成した支持膜が流動性を有することを確認した。ε-PL 修飾による親水化に加え、ε-PL と DOPS の間の静電引力によって ε-PL/MG 表面で支持膜が形成した。

MG および ε-PL/MG 電極のサイクリックボルタモグラムには大きな変化は見られなかった。また、電気化学インピーダンス分光法でも ε-PL 修飾前後の変化はほとんど見られなかったことから、ε-PL 修飾による MG の電極性能の劣化はしないことを確認した。

(1) Y. Ueno et al., *Sens. Mater*., **31**, 1157 (2019). (2) J. Pazzi et al., *Langmuir*, **35**, 7798 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

キニーネ塩酸塩に対する塩味エンハンス効果の検出を目的とする味覚センサの開発

○渡辺竜吉，渡邊健太郎，荊逸飛，木村俊輔，都甲潔（九州大）

Developing a taste sensor enables to evaluate the salty taste enhanced by quinine hydrochloride

Tatsukichi Watanabe, Kentaro Watanabe, Yifei Jing, Shunsuke Kimura, and Kiyoshi Toko (Kyushu Univ.)

１．目的

味覚センサは，受容部である脂質高分子膜と呈味物質との静電・疎水性相互作用による膜電位変化を利用して味を数値化するセンサである[1]．塩味エンハンス効果は，食塩(NaCl)に分岐鎖アミノ酸や，苦味物質として知られるキニーネ塩酸塩（キニーネ）を添加すると塩味が増強する現象であるが，従来の塩味センサでは塩味エンハンス効果によって増強された塩味を評価することが困難であった．本研究では，Na^+イオンとキニーネを同時に認識する脂質高分子膜を開発することで，キニーネによって増強される塩味を評価可能な味覚センサを実現した．

２．実験

Na^+イオンを受容する Bis(12-crown-4)（ナトリウムイオノフォア）および，正に荷電するキニーネを吸着する Tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate, sodium salt (TFPB)が，可塑剤と共にポリ塩化ビニルに支持された膜を成膜し味覚センサを構築した．このとき膜中の TFPB 含有量を 6 mg，ナトリウムイオノフォア含有量を TFPB に対して 2 モル当量とした．塩味サンプルとして，キニーネを NaCl 水溶液に添加した溶液を調製した．塩味サンプルに，作成した味覚センサを浸漬し膜電位を測定した．測定には味認識装置 TS-5000Z（インテリジェントセンサーテクノロジー）を用い，唾液を模した溶液（基準液）における電位との電位差を相対値として出力した．Na^+イオン濃度が増加することで，膜の荷電状態を反映する相対値は正にシフトする．したがって本センサにおいて，相対値の正方向への高さを塩味の尺度として用いる．

３．結果および考察

70 mM および 200 mM NaCl 水溶液に，0－0.1 mM の濃度でキニーネを添加した塩味サンプルを味覚センサで測定した際の相対値を Fig. 1 に示す． 70 mM NaCl 水溶液に 0.1 mM の濃度でキニーネを添加すると相対値は 97 mV シフトした一方で，200 mM NaCl 水溶液に同濃度のキニーネを添加した場合の相対値のシフトは 37 mV であった．ヒトにおいて，キニーネによる塩味エンハンス効果は NaCl 濃度が 70 mM の低濃度の場合に誘起され，200 mM の高濃度の場合には誘起され難いことが報告されている[2]．したがって，本研究で構築した味覚センサの応答は，ヒトの知覚する塩味と合致する．

ナトリウムイオノフォア含有量を変化させて作成した味覚センサの測定結果から，本研究で成膜した膜は，キニーネが吸着することで膜電位の正シフトに寄与する TFPB と，Na^+イオンが受容されることで膜電位の正シフトに寄与するイオノフォアが，膜表面において Fig. 2 に示す等価回路の関係にあることが示唆された．本研究では，TFPB とナトリウムイオノフォアの含有量比を最適化することで，$\mathbf{R}_s$と$\mathbf{R}_q$の寄与が同等に大きい回路が構成されたと考えられる．このとき相対値変化は式(1)で表せる．

$$\Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{relative}} = (\mathbf{R}_s \Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{quinine}} + \mathbf{R}_q \Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{sodium}})/(\mathbf{R}_s + \mathbf{R}_q) \qquad (1)$$

NaCl 濃度が十分に低いとき，$\mathbf{R}_s \Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{quinine}} \gg \mathbf{R}_q \Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{sodium}}$となりキニーネの相対値変化への寄与は大きい．一方で，NaCl 濃度が十分に高いとき，$\mathbf{R}_s \Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{quinine}} \ll \mathbf{R}_q \Delta \boldsymbol{V}_{\mathrm{sodium}}$となり，キニーネの相対値変化への寄与は小さい．したがって，塩味エンハンス効果が誘起される希薄な NaCl 濃度領域においてのみ，キニーネ添加が相対値の正シフトに大きく寄与する味覚センサを実現したと考えられる．

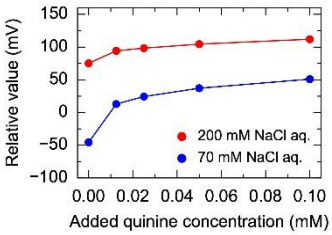


Fig.1. Relative values in quinine added in NaCl solution.

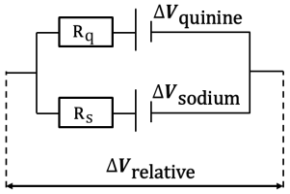


Fig.2. An estimated equivalent circuit coursing the relative value.

(1) X. Wu, Y. Tahara, R. Yatabe, and K. Toko, Anal. Sci., **36** (2020)
(2) F. Nakatani, T. Ienaga, X. Wu, Y. Tahara, H. Ikezaki, H. Sano, Y. Muto, Y. Kaneda, and K. Toko, Sensors, **19**, 23 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

特別02

座長:安川 智之(兵庫県立大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 〜 11:15 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[3O06(特別講演)] 生体模倣システムの細胞機能評価に資する電気化学センシング

○珠玖 仁[1]（1. 東北大学大学院工学研究科）

10:30 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

3O06

生体模倣システムの細胞機能評価に資する電気化学センシング

○珠玖　仁（東北大院工）

Electrochemical Sensing for Cellular Function Analysis of Microphysiological System

Hitoshi Shiku (Tohoku Univ.) hitoshi.shiku.c3@tohoku.ac.jp

１．目的

生体模倣システム (microphysiolopgical system, MPS) では臓器モデル培養技術と細胞機能評価系の融合が必須であり，より正確な薬物動態の評価や薬剤スクリーニングへの貢献が期待される．将来的には，実際の生体内の現象が MPS によりどの程度再現されているか定量的に検証することが求められ，個々の MPS 間の性能を比較可能とする必要がある．動物実験系の代替として，オルガノイド培養系やorgan-on-a-chip関連の技術革新が顕著に進展するなかで, 3 次元的な細胞集合体の機能をリアルタイムで観測する電気化学センサ技術への期待も高まっている．我々のグループでは, 2000 年代から 3 次元 (3D) 培養系の細胞チップを作製し，電気化学的な細胞機能評価に取り組んだ．今回の講演では，血管 MPS における薬剤スクリーニングやプロテアーゼカスケード反応を利用した高感度イムノアッセイなどの研究例を紹介する．

２．血管 MPS における薬剤スクリーニング [1)]

3D 培養技術を利用した生体模倣システム MPS は，ヒトの健康・疾病の状態を人体外にて模倣することが可能であるため，動物実験代替法として大きな関心を集めている．近年 MPS は，3D 培養モデルと灌流可能な血管ネットワークの融合において大きな進歩を遂げ，*in vitro* でより生理学的な環境を実現するツールとなっている．ただし，生体模倣血管の流れの下で細胞機能を評価する測定システムの開発は遅れている．我々は，センサ機能を備えたオープントップ マイクロ流体デバイスを設計し，血管ネットワークを有する 3D 組織モデルにおける細胞塊の酸素消費速度 (oxygen consumption rate, OCR) 分析を試みた．最初に，ヒト肺線維芽細胞 (hLF) の細胞塊（スフェロイド）を使用して血管 MPS を検証した．次に，患者由来の癌オルガノイドに対する血管ネットワークを介した薬物投与中の OCR を評価した．細胞塊の OCR はサンプルに近接させた微小電極で酸素還元電流を観測することにより電気化学的に評価した． 我々の血管 MPS では，細胞塊サンプルに対する灌流可能な血管網の誘導能の評価や， 電気化学センサによる非侵襲的，リアルタイム OCR に基づき薬剤効果の評価が可能となる．

３． プロテアーゼカスケード反応を利用した高感度イムノアッセイ

従来法の酵素標識抗体の代替として，本研究ではエンドトキシン標識抗体を用い，プロテアーゼカスケード反応（リムルス反応）により大幅なシグナル増幅を実現した．さらにナノギャップ電極によりシグナル増幅が可能であることも示すことができた. [2)] エンドトキシン標識抗体およびリムルス反応の利用は 1990 年代に先駆的な研究報告がある。[3)] また、エンドトキシン自体の電気化化学的高感度検出については井上らが既に報告している。[4-7)]リムルス反応以外にも血液凝固系の新奇なプロテアーゼカスケード反応によるシグナル増幅に基づく免疫測定法も実証している．凝固カスケード反応系では, Factor XIa (血液凝固因子 11a タンパク質) をイムノアッセイの標識として用いて従来法の 10^4 倍に相当する感度を実現した. [8,9)] アポトーシス誘導系の細胞内シグナル伝達系でも異なるプロテアーゼカスケード反応が知られており，異なる反応を組み合わせることにより，極めて高感度な多検体・多項目同時測定系の構築も期待できる. [9)]

(1) Y. Nashimoto, R. Mukomoto, T. Imaizumi, T. Terai, S. Shishido, K. Ino, R. Yokokawa, T. Miura, K. Onuma, M. Inoue, H. Shiku, *Biosens. Bioelectron.*, **219**,114808 (2023). (2) K. Ito, K. Y. Inoue, T. Ito-Sasaki, K. Ino, H. Shiku, *ACS Applied Nano Materials*, 4, 12393 (2021). (3) A. Seki, E. Tamiya, I. Karube, *Anal. Lett.*, **23**, 211 (1990). (4) K. Ito, K. Y. Inoue, T. Ito-Sasaki, M. Ikegawa, S. Takano, K. Ino, H. Shiku, *Micromachines*, **14**, 327, (2023). (5) K. Ito, K. Y. Inoue, K. Ino, T. Matsue, H. Shiku, *Analyst*, **144**, 3659 (2019). (6) K. Y. Inoue, S. Takahashi, K. Ino, H. Shiku, T. Matsue, *Innate Immunity*, **18**, 343 (2012). (7) K. Y. Inoue, K. Ino, H. Shiku, T. Matsue, *Electrochem. Commun.*, **12**, 1066 (2010). (8) K. Ito, K. Y. Inoue, K. Ino, H. Shiku, Anal. Chem., **94** (36), 12427 (2022). (9) K. Ito, K. Y. Inoue, K. Ino, H. Shiku, Anal. Chem., **94** (47), 16451 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ04（一般・学生）

座長:秀島 翔(東京都市大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 11:15 〜 12:00 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[3O07(一般講演)] 単層カーボンナノチューブとフラビンアデニンジヌクレオチド依存グルコースデヒドロゲナーゼからなるバイオセンサストリップの動作電圧の低減化

斗米 太一[2]、岩佐 尚徳[4]、田中 丈士[3]、平塚 淳典[3]、星野 陽子[3]、辻 勝巳[4]、岸本 高英[4]、〇六車 仁志[1]（1. 順天堂大学、2. 芝浦工業大学、3. 産業技術総合研究所、4. 東洋紡株式会社）

11:15 〜 11:30

[3O08(大会学生会員講演)] Chemiresistive biosensor with nano particles

〇カオ イシュ[1]（1. 東北大学）

11:30 〜 11:45

[3O09(大会学生会員講演)] Gカルテットを形成する DNAを修飾した単層グラフェン電極の電気化学特性

〇児島 彩笑[1]、李 明澤[1]、丹羽 修[2]、上野 祐子[1]（1. 中央大学大学院理工学研究科、2. 埼玉工業大学）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

単層カーボンナノチューブとフラビンアデニンジヌクレオチド依存グルコースデヒドロゲナーゼからなるバイオセンサストリップの動作電圧の低減化

斗米太一[1]，岩佐尚徳[2,3]，田中丈士[2]，平塚淳典[2]，星野陽子[2]，辻勝巳[3]，岸本高英[3]，○六車仁志[1,2,4]（芝浦工大[1]，産総研[2]，東洋紡[3]，順天堂大[4]）

Low Potential Operation of Biosensor Strip with Single-Walled Carbon Nanotube and Flavin Adenine Dinucleotide-Dependent Glucose Dehydrogenase
Taichi Tomai,[1] Hisanori Iwasa,[2,3] Takeshi Tanaka,[2] Atsunori Hiratsuka,[2] Yoko Hoshino,[2] Katsumi Tsuji,[3] Takahide Kishimoto,[3] and Hitoshi Muguruma[1,2,4] (Shibaura Inst. Tech.,[1] AIST,[2] TOYOBO CO., LTD.,[3] Juntendo Univ.[4])

１．目的

発表者はこれまで、カーボンナノチューブ(CNT)とフラビンアデニンジヌクレオチド依存グルコース脱水素酵素(FAD-GDH)を組み合わせることで、従来の電子伝達媒介物質(MET) 型に代わる直接電子伝達(DET) 型の自己血糖値測定用バイオセンサストリップの開発を行ってきた。MET 型の欠点である、メディエータが自然還元し使用期限を有するという欠点を克服し、キシロースにも応答しないバイオセンサストリップを実現した。このバイオセンサストリップの問題点は、動作電位が+0.6V と高い。今回の報告では、動作電位の低減を行った。

２．実験

測定用基板の試薬構成手順は以下の通りである。①CO_2 レーザー機を用いて、Au 蒸着 PET（ベース層）・両面熱圧着シート（スペーサー層）・透明 PET(カバー層)を基板レイアウトに切断する。②切断した基板の表面を O_2 プラズマ機で表面処理 10 分行う。③熱圧着機を用いて、ベース層・スペーサー層・カバー層を 150℃又は 120℃で 1 枚ずつ熱圧着を行う。図 1 に本研究で作製した閉鎖系ストリップを示す。

３．結果および考察

線形走査ボルタンメトリー(LSV)の 1,2 回目操作を図 2 に示す。センサ（電流）応答の閾値電圧が、1 回目操作では、約+0.2V に対して、2 回目操作では約-0.2Vにまで低減されている。FAD の酸化還元電位は-0.2V であることから、一度高電圧処理を行うと過電圧がなくなり、真の DET が行われていることがわかる。実際の測定では、最初に短時間高電圧をかけ、すぐに電圧を下げてクロノアンペロメトリーモードで行う。実験の結果、+0.4 V 以上、1 ms 以上の電位処理で動作電圧を低減できることがわかった。測定電位は+0.05V で、測定範囲 0-750 mg/mL、測定時間 1 秒、のセンサ特性が得られた。

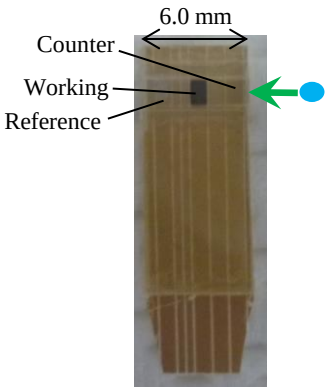


Fig. 1. DET biosensor strip.

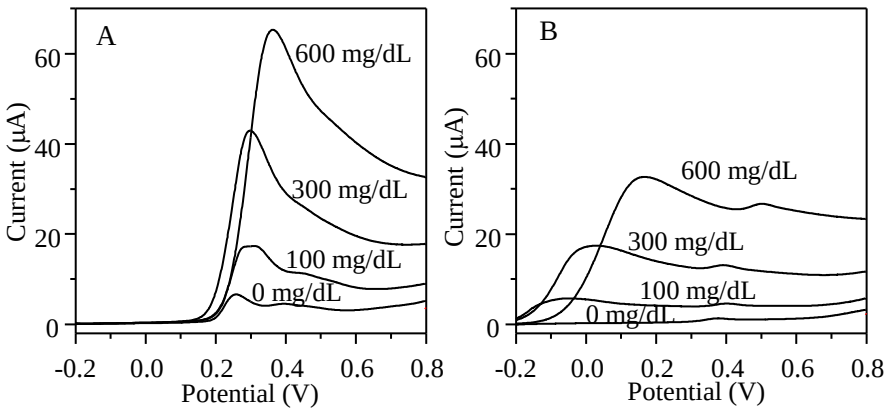


Fig. 2. LSV profiles of biosensor strips regarding (A) the first and (B) second scan. Sweep rate was 0.05 V/s.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナノ粒子による化学抵抗性バイオセンサー

○カオイシュ，チュオン トォイ，ホンタオ　ズイ，小野崇人（東北大）

Chemiresistive Biosensor with Nano Particles

Yi-Hsiu Kao, Truong Thi Kim Tuoi, Hongtao Sui, Takahito Ono (Tohoku Univ.)

1. Introduction

Urine contains a variety of components that can be used to detect various diseases. Creatinine is used clinically as a biomarker to determine renal dysfunction and for the creatinine correction of other biomarkers. Typical creatinine concentrations in urine range from 28 to 260 mg/dL. Enzyme-based electrochemical biosensors are highly sensitive and can detect biomarkers with high selectivity in real-time, but they require a large electrode area, which limits their cost when using expensive enzymes[1]. The instability of the reference electrode can also be a problem. Chemiresistive sensors are another way to achieve small and inexpensive biosensors because they are small in sensing area and do not require a reference electrode. In this study, we proposed a new method to detect creatinine concentration based on chemiresistive sensing. The resistive element consists of metal nanoparticles dispersed in a non-conductive polymer at a concentration near the percolation threshold, and in this state, the resistive element is expected to be very sensitive to chemical disturbances.

2. Materials and Method

In this research,the chemiresistive biosensors are based on sensing the resistance change caused by catalytic chemical reactions between enzymes and biomarkers. The chemiresistor consists of non-conductive polymer, metal nanoparticles, and enzymes. This study targets creatinine as a biomarker, and three enzymes are used for the chemiresistive biosensor. The enzyme-catalyzed chemical reaction of creatinine in a solution generates hydrogen peroxide (H_2O_2). The generated H_2O_2 is redoxed by the platinum nanoparticles, which are components of the chemiresistor. The reaction of H_2O_2 on the Pt particles is schematically shown in Fig. 1. The redox reaction involves electron generation, which changes the conductivity of the chemiresistive element.

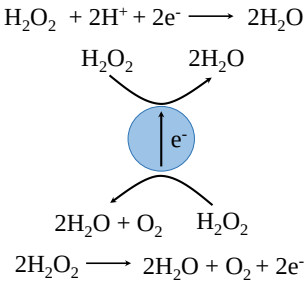


Fig. 1 Local electrochemical reaction of H_2O_2 on the Pt nanoparticles.

The schematic structure of the chemiresistive sensor is shown in Figs. 2. The biosensor consists of the sensing resistor and the reference resistor. The resistors are connected to Au electrodes for resistance measurement. The reference resistor doesn't contain the enzyme; therefore, the effect of foreign matter in the solution on the change in resistance can be evaluated. The PVA-based polymer can entrap enzymes and platinum particles, and this polymer is dropped on the gap between the electrodes.

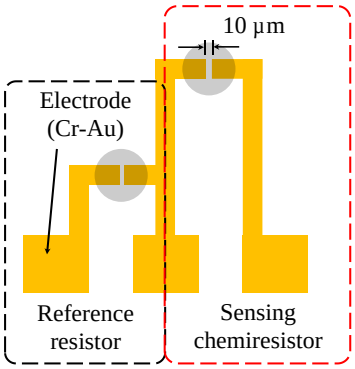


Fig. 2 Layout of the chemiresistive biosensor.

3. Results and discussion

In order to measure the change of the chemiresistor conductance, the applied DC voltage to the chemiresistor is swept in the range of -0.5 to 0.5 V, and the flowing current is measured in various concentration of creatinine solutions. The reference chemiresistors without the enzymes show smaller current values than the chemiresistors with the enzymes, which shows that the enzymes induce catalytic bio-electrochemical reactions. Tunneling junction model by Hampl et al[2]. is adapted for explaining the I-V characteristic, and it is found that the calculated curve can well fit the experimental I-V curve. The calculated resistances are plotted as a function of the creatinine concentration, as shown in Fig. 3. As the creatinine concentration increased, the sensor resistance decreased. This indicates that the enzyme-catalyzed reaction changed the resistance of the chemiresistor.

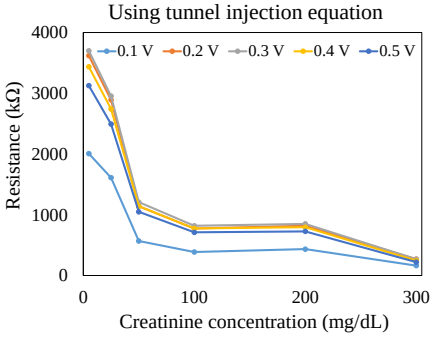


Fig. 3. Resistance changes plotted as a function of the creatinine concentration. The measurements are performed at various DC voltages.

In summary, we have developed a novel biosensor based on a chemiresistive material, whose resistance value is changed by a combination of enzyme-catalyzed reactions and local electrochemical reactions on the nanoparticles. By applying this working principle, inexpensive and disposable biosensors can be realized.

(1) S. N. Prabhu, C. P. Gooneratne and S. C. Mukhopadhyay, *IEEE Sensors Journal.* **21**, 22170 (2021).
(2) J. Hampl, V. Bouda, *Synthetic Metals.* **67**, 129 (1994)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G カルテットを形成する DNA を修飾した単層グラフェン電極の電気化学特性

○児島彩笑[1]，李明澤[1]，丹羽修[2]，上野祐子[1]（中央大学[1]，埼玉工業大学[2]）

Electrochemical Properties of G-quadruplex DNA-modified Monolayer Graphene Electrodes.

Sae Kojima,[1] Li Mingze,[1] Osamu Niwa[2] and Yuko Ueno[1]
(Chuo Univ.,[1] Saitama Institute of Technology[2])

1．目的

単層グラフェンは、電気伝導性に優れ、生体適合性も高いことからバイオセンサ電極材料として注目されている。我々はこれまでに、単層グラフェン表面にカリウムイオン(K^+)が吸着することを利用して、単層グラフェン電極(monolayer graphene electrode, MGE)を用いた電気化学アニオン種の酸化還元反応における K^+濃度に依存した反応促進効果について報告している[1]。また、分子認識機能を有する一本鎖 DNA（アプタマー）を単層グラフェンに修飾した蛍光検出型のバイオセンサについて報告している[2]。一方、一本鎖 DNA の中でグアニンが豊富な配列は G カルテットを形成する特徴がありカリウムイオン(K^+)と複合体を形成することが知られている[3]。

そこで、本研究では、G カルテットを形成する DNA を修飾した MGE を作製し、MGE で観測された K^+濃度に依存する反応促進効果がどのように変化するかに焦点を当て、調査を行ったので報告する。

2．実験

DNA 修飾 MGE は、これまでに報告した方法で MGE を作製後[1]、DNA の修飾[2]を行った。比較として、自作 MGE を使用した。試料溶液は 1 mM のヘキサクロロイリジウム酸六水和物($[IrCl_6]^{2-/3-}$)、2 mM の L(+)-アスコルビン酸ナトリウム($[AA]^-$)を用いた。電解質溶媒には、0.1 M NaCl に KCl の終濃度がそれぞれ 0 M、100 nM、100 µM、100 mM、1 M になるように添加し使用した。この電極を用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に DNA 修飾 MGE(上)および MGE(下)を用いた、$[IrCl_6]^{2-/3-}$のサイクリックボルタモグラムを示す。どちらの電極においても、K^+濃度の増加に伴って、酸化還元両ピーク電流値が著しく増大することが確認された。また、酸化還元ピーク電位の差 ΔE が小さくなることから、電荷移動速度が増大していることが分かった。DNA 修飾の有無で比較すると、DNA 修飾を行うことでK^+濃度上昇に伴う電流値の増大や ΔE の減少などのプロモーター効果が増幅していることが確認された。この反応促進効果は$[AA]^-$の測定(図無し)においても同様に確認された。これは、G カルテットに K^+が配位することで MGE よりも DNA 修飾 MGE において電極表面の K^+密度が高くなり、また立体的に K^+が配置することから、アニオン種との静電引力が表面からより遠くにおいても強くはたらき、反応促進効果が増幅されたと考える。また、K^+非存在下のサイクリックボルタモグラムを比較すると、DNA 修飾 MGE を用いた場合の方が、MGE を用いた場合より電流値が増大した。電解質中に含まれる Na^+と G カルテットが複合体を形成するため、DNA 修飾 MGE を用いた場合は、K^+非存在下においてもプロモーター効果を得られたと考える。

以上から、G カルテットを形成する DNA を修飾した MGE を用いた場合、電気化学アニオン種において、MGE で見出したプロモーター効果[1]を増幅することを確認した。G カルテットと K^+の複合体が形成することで、電気化学種との静電引力により反応が促進されたと考える。

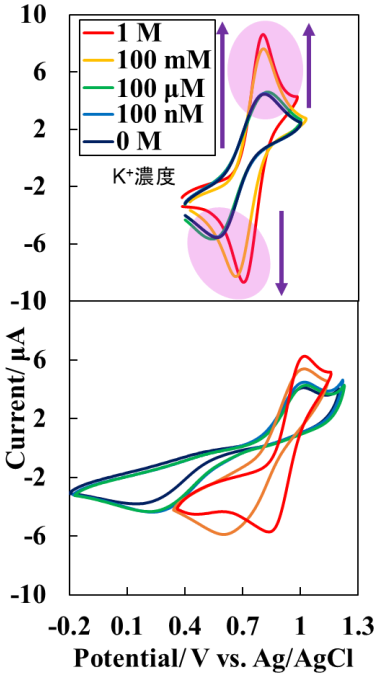


Fig.1 Cyclic voltammograms of $[IrCl_6]^{2-/3-}$ by using DNA-modified MGE (top) and MGE (bottom).

(1) S. Kojima et al., *Chem. Sens.* **38(A)**, 55 (2022).
(2) Y. Ueno, *Anal. Sci.*, **37**, 439 (2021).
(3) X. M. Li et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **112**, 14581 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ05（一般・学生）

座長:六車 仁志(芝浦工業大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 ～ 13:45 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[3O10(一般講演)] タンパク質呈色反応色素の電気化学反応とヒト尿中尿タンパク質定量

○青木 寛[1,2]、宮﨑 梨沙[1,2]、大濱 美帆[1,2]、村田 道生[2]、浅井 開[2,3]、緒方 元気[2]、栄長 泰明[2]（1. 産業技術総合研究所、2. 慶應義塾大学、3. (株)ファーストスクリーニング）

13:00 ～ 13:15

[3O11(一般講演)] 分子インプリント高分子グラフトカーボン混練樹脂を固定したワイヤー型バンコマイシンセンサの開発

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

13:15 ～ 13:30

[3O12(一般講演)] A disposable sensor chip for anti-epileptic drug monitoring using molecularly imprinted carbon paste

○Aaryashree Aaryashree[1]、Choudhary Ashish[1]、Yuma Oku[1]、Yoshimi Yasuo[1]（1. 芝浦工業大学）

13:30 ～ 13:45

©公益社団法人 電気化学会

タンパク質呈色反応色素の電気化学反応とヒト尿中尿タンパク質定量

○青木　寛[1,2]，宮﨑梨沙[1,2]，大濱美帆[1,2]，村田道生[2]，浅井　開[2,3]，緒方元気[2]，栄長泰明[2]
（産総研環境創生[1]，慶大理工[2]，ファーストスクリーニング[3]）

Electrochemistry of a colorimetric indicator for protein and quantification of urine protein in human urine
Hiroshi Aoki,[1,2] Risa Miyazaki,[1,2] Miho Ohama,[1,2] Michio Murata,[2] Kai Asai,[2,3] Genki Ogata,[2] Yasuaki Einaga[2]
(AIST,[1] Keio Univ.,[2] First Screening Co., Ltd.[3])

１．目的

健康診断における尿検査では，腎機能検査のため尿タンパク質の検出が実施される．尿タンパク質の定量的検出は，簡易的な検査紙ではタンパク質の定量は難しいことから，検査センターに設置された比色分光に基づく機器分析が使用されるが，日々の健康管理には不向きであり，手軽さに欠ける点で多くの健康診断未受診者が生まれる原因となっている．タンパク質の電気化学的な検出では，タンパク質は構成アミノ酸に応じた酸化波を生じるため，これまでタンパク質の直接酸化による検出方法が開発されていた．しかしながら，尿中には多量の尿酸が含まれており，尿酸の酸化波が大きすぎてタンパク質の酸化波の観測を邪魔するため，尿中ではタンパク質の検出が困難だった．今回我々は，タンパク質の呈色反応で使用される色素が電気化学活性であることを見出し，この色素の還元反応に着目することで，尿中での尿タンパク質の定量センシングに成功したので発表する．

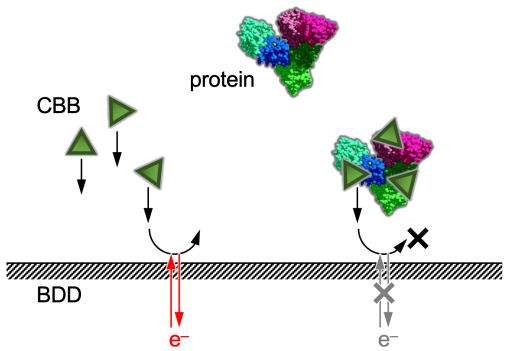


Fig. 1. Schematic working principle of the present study for detection protein on a BDD by using CBB.

２．実験

本研究では，タンパク質呈色反応色素としては，タンパク質と特異的に結合することが知られている Coomassie Brilliant Blue（CBB）を使用した．CBB は，タンパク質と結合することで吸光波長 595 nm に大きなピークを生じるため，タンパク質検出の呈色反応に用いられている．電気化学測定は，幅広い電位窓を確保するためセンサ電極としてダイヤモンド電極を用い，白金対電極および銀/塩化銀参照電極とともに３電極系を構築し，Linear Sweep Voltammetry（LSV）および Differential Pulse Voltammetry（DPV）に基づいて行った．本研究で用いた尿試料は，市販のヒト尿試料（複数ドナー由来の尿試料および単独ドナー由来の尿試料）を購入して使用した．異なるタンパク質濃度の尿試料は，市販の尿試料にウシ血清アルブミン（BSA）を添加することで調製した．

３．結果および考察

LSV に基づきリン酸緩衝液中にて CBB の電気化学特性を調べたところ，CBB が酸化還元活性であることを見出した．また，尿試料由来の還元波が観測されないため CBB の還元反応が明確に観測可能なこと，および尿試料に含まれるタンパク質濃度に対してほぼ直線的に CBB の還元波が減少することを見出した．すなわち，CBB の還元波に着目することで，尿タンパク質の検出が可能となることを見出した．これは，タンパク質が CBB に結合することで，CBB の還元反応が抑制されたことを示していると考えた（Fig. 1）．DPV に基づいて尿タンパク質濃度に対する CBB 還元波をプロットすることで検量線が得られ，0 μg/mL から 400 μg/mL の範囲で直線応答することを見出した．この検量線によれば，尿中のタンパク質の検出下限は 2.57 μg/mL であり，検量線から得られる推定濃度は従来の CBB を用いた比色分光分析の結果とほぼ同じ値になることが判明した．このことから，本研究で開発されたヒト尿中における尿タンパク質検出方法は，健常者（尿タンパク質濃度：約 30 μg/mL）や患者（同：約 300 μg/mL）の日々の尿タンパク質レベルのチェックに十分使用可能な性能を有すると結論づけた．

なお，本研究では同時に，CBB の酸化波に着目することでもタンパク質の検出が可能であることを見出した．しかしながら，尿中で CBB の酸化波を観測する場合には，尿中の尿酸を酵素反応により予め酸化することで初めて可能となった．本検出法は酵素反応によらないことから，ヒト尿中の尿タンパク質の簡便検査により適していると考えている．本講演では，これに関する考察についても報告する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

分子インプリント高分子グラフトカーボン混練樹脂を固定した ワイヤー型バンコマイシンセンサの開発

○吉見 靖男，銅坂 圭悟，アーリャシュリー（芝浦工大）

Development of a Wire-Sensor for Vancomycin Using Molecularly Imprinted “Carbon-Dough” Electrode

Yasuo Yoshimi, Keigo Dosaka, and Aaryashree (Shibaura Inst. Technol.)

1．目的

抗菌薬であるバンコマイシン（VCM）は、有効血中濃度範囲が狭いため、血中濃度を測定しながら、最適な投与計画を行う治療薬モニタリング(TDM）が求められる[1]。とくに新生児は薬剤代謝速度の個体差が大きいため、厳密な TDM が必要だが、採血量を抑えねばならないというジレンマがある。そこで、VCM を検出するセンサを皮下留置して、採血せずに TDM する方法を開発することにした。そのセンサには皮下組織を痛めない柔軟性が求められる。今回は、VCM を鋳型とした分子インプリント高分子 (MIP)固定グラファイト粒子をシリコン樹脂と混錬して MIP Carbon Dough（MIP-CD）を作製し、これを針金に塗布して柔軟なセンサを開発し、性能を評価した。

2．実験

鋳型の VCM の存在下で、重合開始剤を固定したグラファイト粒子の表面に、メタクリル酸、エチレングリコールジメタクリレート、アリルアミンカルボキシプロピオニック-3-フェロセンをグラフト共重合させた。その後、塩化ナトリウム水溶液、蒸留水で洗浄、乾燥後、熱硬化シリコン樹脂と重量比7：3で混錬して未硬化 MIP-CD を作製した。合成時に鋳型を加えずに同手順で作成した non-imprinted polymer (NIP)-CD も比較のために作製した。50 mm のスズメッキ銅線の先端20 mm に、カーボンインクを塗布し、その上に未硬化 MIP-CD を塗った。そして、絶縁用にシリコン樹脂を塗布して MIP-CD 電極の有効面積を制限した後、乾燥機で絶縁材と MIP-CD を共に加熱硬化した。MIP(または NIP)-CD センサを VCM または構造が類似するテイコプラニン（TEIC)含有リン酸緩衝液中で微分パルスボルタメトリを行い、その電流と濃度の関係をプロットした。



Fig. 1: Scheme of MIP-CD electrode

3．結果および考察

MIP-CD における電流は VCM 濃度増加と共に直線的に上昇したが、TEIC に対して感度がなく、高い選択性が示された。また合成の段階で VCM を加えずに作製された NIP-CD 電極は VCM 濃度に感度を示さなかった。

4．結言

針金上に MIP-CD を固定した電極は、強度と柔軟性がありながら VCM に特異的な応答性があり、皮下留置型のセンサとして期待できる。

謝辞

本研究は日本医療研究開発機構橋渡し研究プログラム（慶應義塾大学拠点）の支援を受けました。

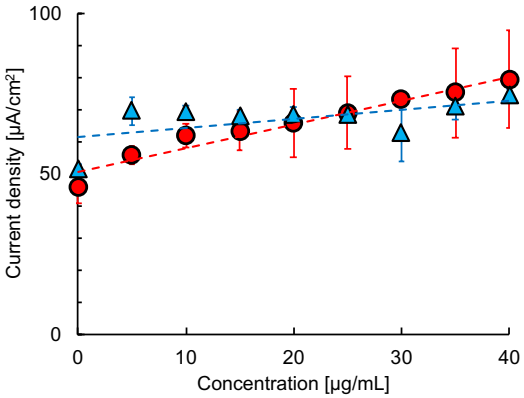


Fig. 2: Comparison of sensitivity of MIP-CD to VCM (○)and TEIC(△)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

＜講演番号は自動振番のため不要です＞

A disposable sensor chip for anti-epileptic drug monitoring using molecularly imprinted carbon paste

○アーリャシュリー，チョードリー・アシッシュ，奥 悠馬，吉見 靖男
（芝浦工業大学）

A disposable sensor chip for anti-epileptic drug monitoring using molecularly imprinted carbon paste
Aaryashree, Ashish Choudhary, Yuma Oku, Yasuo Yoshimi
(Shibaura Institute of Technology)

1．Purpose

Traditional therapeutic drug monitoring (TDM) methods, such as immunoassays, are known to be costly and labor-intensive. A novel approach was developed to overcome these limitations using a low-cost, disposable sensor chip incorporating molecularly imprinted polymers (MIPs) grafted onto carbon paste electrodes. The MIPs were synthesized using phenobarbital and levetiracetam as the target molecules and grafted onto graphite particles using a radical-polymerization method. The main objective of this study is to offer a practical and effective solution for anti-epileptic drug monitoring that can be easily integrated into clinical practice, ultimately leading to better treatment outcomes for epilepsy patients.

2．Experiment

The phenobarbital-imprinted poly(methylene bisacrylamide-co-ethylene glycol methacrylate-co-methacrylic acid) was grafted onto graphite particles and kneaded with ferrocene-containing silicone oil to create a sensing material for a three-electrode PET chip [1], [2]. Similarly, levetiracetam-imprinted poly(methylene bisacrylamide-co-ethylene glycol methacrylate-co-methacrylic acid) was grafted onto graphite particles and kneaded with ferrocene-containing silicone oil to create a sensing material. Differential pulse voltammetry was used to evaluate the performance of the chip for anti-epileptic drug monitoring, with the test conducted in buffer saline across a concentration range of 0-60 µg/mL.

3．Results and Discussions

The performance of the MIP sensor chip was evaluated by differential pulse voltammetry in buffer saline, where the sensitivity was found to be 0.017 A.mL.g^{-1} for phenobarbital. The dynamic range of the MIP electrode for PB detection was determined to be 0-60 µg/mL, which is within the therapeutic range for PB in the blood. The therapeutic range for PB in the blood is typically between 20 to 40 µg/mL. Similar sensitivity was observed in levetiracetam when tested in buffer saline. The sensitivity was 0.073 A.mL.g^{-1}. The proposed MIP sensor chip shows promise as a sensitive and reliable alternative for anti-epileptic drug monitoring.

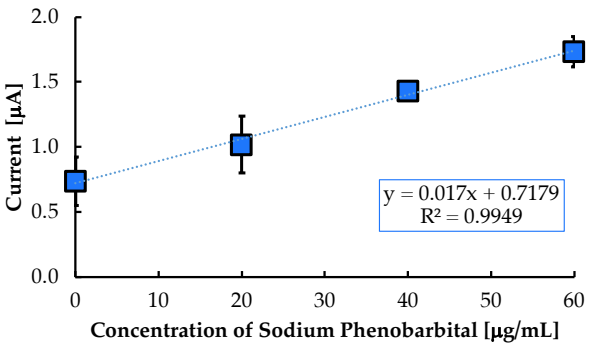


Figure 1. Sensitivity of Phenobarbital MIP-CP in buffer saline.

References

[1] Y. Yoshimi, Y. Yagisawa, R. Yamaguchi, and M. Seki, *Sen. Act. B Chem.*, vol. 259, pp. 455–462, Apr. 2018.

[2] Aaryashree, T. Ohishi, and Y. Yoshimi, *Mol.* 2022, Vol. 27, Page 2456, vol. 27, no. 8, p. 2456, Apr. 2022.

Acknowledgment

The research is supported by Grant in Aid of KAKENHI (Grant No. 22K18187)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13会場 | S13.化学センサの新展開

バイオ06（一般・学生）

座長:鈴木 雅登(兵庫県立大学)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:45 〜 14:30 S13 (5号館532教室)

主催：化学センサ研究会

[3O13(一般講演)] プルシアンブルー内包グラフェン被覆シリカゲルを用いたバイオセンサの開発

○東條 朗子[1,2]、Pirabul Kritin[2]、藤井 俊輔[3]、潘 鄭澤[4]、伊藤 睦弘[5]、野口 幸紀[1]、伊藤 徹二[6]、西原 洋知[2,4] （1. 株式会社テクノメディカ、2. 東北大学多元物質科学研究所、3. 筑波大学医学医療系小児外科、4. 東北大学材料科学高等研究所、5. 富士シリシア化学株式会社、6. 産業技術総合研究所化学プロセス部門）

13:45 〜 14:00

[3O14(一般講演)] カリウムイオン電池用電極材料を用いた全固体型カリウムイオン選択性電極

○多々良 涼一[1]、小杉 始大[1]、石原 研太[1]、大谷 有紗[1]、保坂 知宙[1]、青木 一真[2]、宮本 優希[2]、長田 広幸[2]、武居 祐子[2]、松井 貴弘[2]、高山 利治[2]、駒場 慎一[1] （1. 東京理科大学、2. KOA株式会社）

14:00 〜 14:15

[3O15(一般講演)] クローズドバイポーラ電極－溶液間電位差計測による電気化学発光挙動の解析

○井上（安田） 久美[1]、阿部 岳晃[1]、久保田 恒喜[1]、遠藤 彩音[1]、戸塚 友理[1] （1. 山梨大学）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

プルシアンブルー内包グラフェン被覆シリカゲルを用いたバイオセンサの開発

○東條 朗子[1,2]，Pirabul Kritin[2]，藤井 俊輔[3]，潘 鄭澤[4]，伊藤 睦弘[5]，野口 幸紀[1]，伊藤 徹二[6]，西原洋知[2,4]（(株)テクノメディカ[1]，東北大多元[2]，筑波大[3]，東北大 AIMR[4]，富士シリシア化学(株)[5]，産総研[6]）

Development of Biosensors based on Carbon Coated Silica gel containing Prussian Blue
Akiko Tojo,[1,2] Kritin Pirabul,[2] Shunsuke Fujii,[3] Zhengze Pan,[4] Mutsuhiro Ito,[5] Yukinori Noguchi,[1] Tetsuji Itoh,[6] and Hirotomo Nishihara[2,4](Techno Medica Co. , Ltd, [1] IMRAM, Tohoku Univ.,[2] Univ. of Tsukuba Hospital,[3] WPI-AIMR, Tohoku Univ., [4] FUJI SILYSIA CHEMICAL Ltd., [5] AIST.[6])

１．目的

分析装置の設計にあたっては，患者の負担低減のため，検査に必要な検体量を減らすことが求められている．その為，我々の研究グループでは，セラミック基板上に小型の電気化学センサを形成する研究開発を行っている．電気化学センサを形成するにあたって，Ag/AgCl 参照電極は，電位安定性が高く，安価に作製できることから広く使用されているが，塩化物イオンの濃度を一定にした内部液が必要なため，小型化が容易ではないことや，Ag/AgCl 電極から溶出した Ag イオンが他の電極を汚染するなど，長期使用に課題がある．その為，本研究では，小型化が可能で長期安定性を持った新しい参照電極の開発を目的とし，ホスト材料として粒子径の均一性が高く，メソ孔を有し，導電性に優れたグラフェン被覆シリカゲル（Carbon-Coated Porous Silica Spheres: C/PSS）に，ゲスト材料として酸化還元種であるプルシアンブルー(Prussian Blue :PB)[1]を内包させた新規電極材料の作製を行った．また、PB/C/PSS と樹脂を混合したペーストをグラッシーカーボン電極上に塗布し，電極を作製，電気化学特性を評価した．

２．実験方法

球状シリカゲル（Porous Silica Spheres :PSS）に，メタンを炭素源とする CVD 法によりカーボンを被覆し，C/PSS を得た[2]。C/PSS への PB 合成は、フェロシアン化カリウム（$K_4[Fe(CN)_6]$）と塩化鉄（Ⅲ）（$FeCl_3$）の液相合成の原理を用いた．C/PSS に，$K_4[Fe(CN)_6]$溶液を混合，一度乾燥させ，$FeCl_3$ 溶液を添加，PB を合成し，プルシアンブルー内包グラフェン被覆シリカゲル（PB/C/PSS）を得た．

３．結果および考察

Fig.1(a)に、PB/C/PSS 電極のサイクリックボルタモグラムを示す．PB/C/PSS 含む電極は，PB に由来する明瞭なレドックスピーク電流が観測された．そのピークセパレーション（ΔE_p）は、20mV であり，PB を混合したカーボン電極や，PB と C/PSS を混合した電極よりも小さい値を示した．C/PSS のカーボンと内包された PB が近接して存在しており，電子移動が速いことが示唆された．

また，Fig.1(b)に，PB/C/PSS 電極及び Ag/AgCl 電極の開回路電圧(Open Circuit Potential : OCP)の経時変化を示す．PB/C/PSS 電極は，浸漬直後から出力電位が安定するまで時間を要したが，Ag/AgCl 電極同様に 30 日間安定な電位を示した。その電位変動幅は 30mV 以内であった。

以上の結果より、C/PSS に PB を合成することで得られる新規材料が，1 カ月間の使用に耐えうる参照電極として使用可能性のある材料であることがわかった．

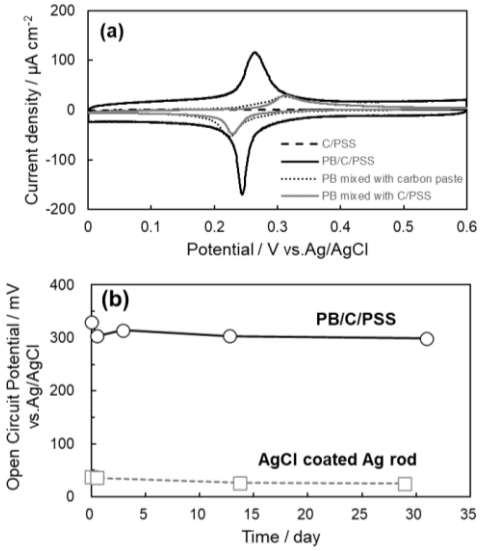


Fig.1 (a)Cyclic voltammogram of C/PSS, PB/C/PSS, PB mixed with commercial carbon pate and PB mixed with C/PSS in 1M KCl. (b)OCP of PB/C/PSS and AgCl coated Ag rod.

(1)K.Itaya, I.Uchida, S.Toshima, *Journal of the Chemical Society of Japan*, 11, 1849(1984).
(2) Y. Hoshikawa, A.Castro-Muñiz, H.Komiyama, T.Ishii, T.Yokoyama, H.Nanbu, T.Kyotani, *Carbon*, 67, 156 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カリウムイオン電池用電極材料を用いた全固体型カリウムイオン選択性電極

○多々良涼一[1]，小杉始大[1]，石原研太[1]，大谷有紗[1]，保坂知宙[1]，青木一真[2]，宮本優希[2]，長田広幸[2]，武居祐子[2]，松井貴弘[2]，高山利治[2]，駒場慎一[1]（東京理科大[1]，KOA 株式会社[2]）

All-solid-state Potassium Ion-selective Electrodes Prepared with Potassium-ion Battery Materials
Ryoichi Tatara,[1] Motohiro Kosugi,[1] Kenta Ishihara,[1] Arisa Otani,[1] Tomooki Hosaka,[1] Kazuma Aoki,[2] Yusuke Miyamoto,[2] Hiroyuki Osada,[2] Yuko Takei,[2] Takahiro Matsui,[2] Toshiharu Takayama,[2] Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science,[1] KOA CORPORATION[2])

１．目的

イオン選択性電極(Ion-Selective Electrodes: ISEs)は、膜電位に由来する電位応答から溶液中の特定イオンを簡便に定量できるデバイスであり、幅広い分野への応用が期待されている。一般的な ISE はイオン感応膜(Ion-Selective Membrane; ISM)、内部液および内部参照極から構成されているが、近年では小型化のために全固体型の ISE が研究されている。特に電極基板と ISM の間に機能性材料を挿入する Solid-Contact(SC)型の ISE が提案されており、電池材料に用いられるイオン伝導性材料やインサーション材料を SC 層として用いた場合に、電位の安定化など良好な特性が報告されている [1]。本研究ではカリウムイオン電池 [2] 用の電極活物質であるプルシアンブルー類似体や、カリウムイオン伝導性固体電解質である $KTiOPO_4$(KTP)を、カリウムイオン選択性電極の SC 層へと応用した場合の効果について検討を行った [3]。

２．実験

$KTiOPO_4$(KTP)、導電助剤(acetylene black; AB)、バインダー(polyvinylidene difluoride; PVdF)を *N*-methylpyrrolidone 中に分散したスラリーを直径 1 mm の白金電極基板上に滴下、乾燥することで SC 層とした。更に K^+ イオノフォア(bis[(benzo-15-crown-5)-4-methyl]pimelate)、膜溶媒(*o*-nitrophenyl octyl ether)、アニオン排除剤(potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate)および膜マトリクス(polyvinyl chloride)を含む THF 溶液を滴下、乾燥することでイオン感応膜を製膜し、SC 層中の KTP や AB の有無により Pt/K^+-ISM、Pt/AB/K^+-ISM、Pt/KTP/K^+-ISM、Pt/KTP-AB/K^+-ISM の 4 種類の ISE を作製した。作製した ISE の模式図を **Figure (a)**に示す。

３．結果および考察

作製した K^+-ISE を異なる濃度の KCl 水溶液中にて電極電位測定し、得られた検量線を **Figure (b)**に示す。作製した全ての ISE は 56 mV/dec. 以上の感度と $10^{-4.5}$ 以下の検出限界を示した。感度及び検出限界は主にイオン感応膜によって決まるため、SC 層の構成成分による差異が認められなかったと考えられる。一方で ISE が示す電位は、KTP を SC 層に含むものが、含まないものに比べ 110 mV ほど低くなった。これは K^+を含む物質を SC 層に導入することで感応膜内側の K^+活量が増大し、膜電位が低下したためであると言える。また ISE の長期安定性を **Figure (c)**に示す。KTP を導入することで経時での電位変動が抑制される傾向が見られた。これは K^+活量を与える KTP が SC 層に存在することで膜電位が安定化したためであると考えられる。発表ではプルシアンブルー類似体を SC 層に導入した場合の結果についても議論を行う。

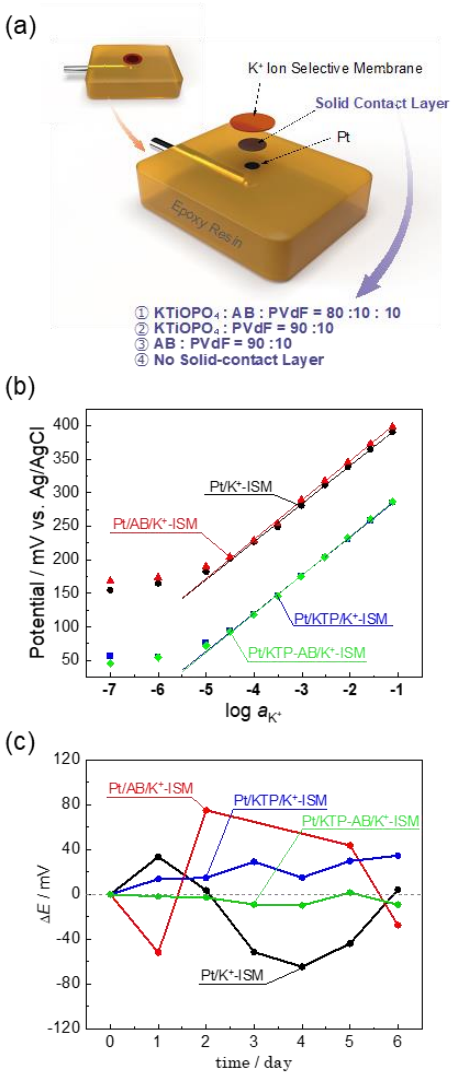


Figure (a) Schematic illustration, (b) calibration plots, and (c) long-term potential stability (in 0.01 M KCl aq.) of the prepared K^+ ISEs.

References

(1) S. Komaba et al., *ECS Trans.*, **50**, 279 (2013); Y. Ishige et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 4831 (2016); S. Klink et al., *ChemElectroChem*, **4**, 490 (2017); S. Komaba et al., *Analyst*, **142**, 3857 (2017); J. Kojima, Y. Yoshida et al., *Electrochim. Acta*, **373**, 137896 (2021); J. Kojima, Y. Yoshida et al., *Sens. Actuators B Chem.*, **347**, 130625 (2021).
(2) T. Hosaka, S. Komaba et al., *Chem. Rev.*, **120**, 6358 (2020).
(3) R. Tatara, S. Komaba et al., *Electrochim. Acta*, **439**, 141561 (2023); R. Tatara, S. Komaba et al., *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 027507 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3O15

クローズドバイポーラ電極－溶液間電位差計測による電気化学発光挙動の解析

○井上（安田）久美，阿部 岳晃，久保田 恒喜，遠藤 彩音，戸塚 友理（山梨大）

Analysis of electrochemiluminescence behavior by potential difference measurement between closed bipolar electrode and solutions

Kumi Y. Inoue, Takaaki Abe, Koki Kubota, Ayane Endo, Yuri Totsuka (Univ. Yamanashi)

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 [1-5]．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．一般に ECL のルミノフォアとして広く利用されている$[Ru(bpy)_3]^{2+}$/tripropylamine（TPA）は，cBPE 両極の面積比が ECL 強度に影響することが知られている [6]．本研究では，BEM の検出ルミノフォアとして$[Ru(bpy)_3]^{2+}$/TPA を利用するにあたり，cBPE のアノードおよびカソードで起こる酸化還元反応と ECL 強度との関係の理解を進めることを目的として，エレクトロメーターで cBPE–溶液間の電位差を測定し，三電極式での計測結果との比較から律速段階の反応を推定し，BEM の高感度化に必要な条件を検討した．

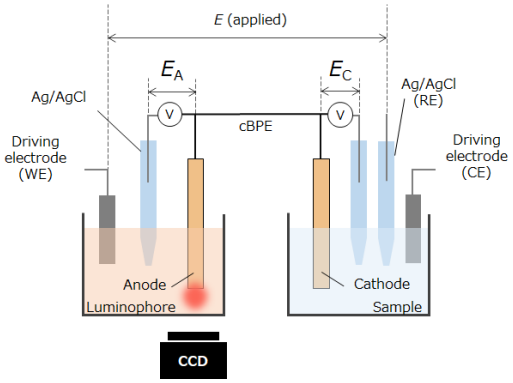


Fig.1. Schematic illustration of system for measurement of potential difference between closed bipolar electrode and solutions.

2．実験

ルミノフォア溶液は 10 mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$/100 mM TPA（in 0.1 M KCl），サンプル溶液は 5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$（in 0.1 M KCl）を使用した．参照電極は Ag/AgCl（sat. KCl）電極，駆動電極には Pt 板を用いた．電位差を測定するセルに Ag/AgCl（sat. KCl）電極を追加し，エレクトロメーターでアノード–ルミノフォア溶液間電位差 E_A およびカソード–サンプル溶液間電位差 E_C を測定した（Fig. 1）．cBPE のカソードおよびアノードにはø1.0 mm またはø3.0 mm の GCE を利用し，アノード/カソードの面積比（A/C）が 1.0, 9.0 および 0.11 の場合について検討した．50 mV/s の掃引速度でリニアスイープボルタンメトリを行い，発光は CCD カメラで露光時間 500 ms で撮影した．

3．結果および考察

A/C＝1.0 の場合，E_A が三電極系で$[Ru(bpy)_3]^{2+}$の酸化が始まる電位の 0.98 V に到達すると発光した．このとき，E_C は $[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元が始まる電位の 0.25 V よりすでに卑電位となっていた．駆動電圧－電流曲線から，発光開始以降は$[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元が系全体の律速反応となっていると考えられた．A/C＝9.0 の場合，E_C は充分に$[Fe(CN)_6]^{3-}$還元可能な電位に到達しているにもかかわらず，E_A が$[Ru(bpy)_3]^{2+}$の酸化開始電位に到達せず，発光は，E_C が水の分解反応が始まる電位に達してはじめて観察された．E_A は発光開始まで TPA の酸化還元電位である 0.6 V に達した後，発光までほぼ一定で推移した．A/C＝9.0 ではカソード電極面積が小さいため，$[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元で生じた電流が TPA の酸化に利用され，$[Ru(bpy)_3]^{2+}$の酸化に至るには，さらに駆動電圧を上げる必要があると考えられた．このことから，BEM では，TPA の濃度を下げると、より低いサンプル濃度領域で，サンプル濃度に依存した強度の発光を得ることができる可能性がある．A/C＝0.11 の場合，E_C が$[Fe(CN)_6]^{3-}$還元可能な電位に到達する前に E_A が$[Ru(bpy)_3]^{2+}$の酸化開始電位に達し，カソード電極面積が十分に大きいために$[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元反応が律速することなく，$[Ru(bpy)_3]^{2+}$の酸化に伴う発光が観察された．

(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) T. Iwama, M. Komatsu, K. Y. Inoue, and H. Shiku, *ChemElectroChem*, **8**, 3492-3498 (2021).
(4) T. Iwama, Y. Guo, S. Handa, K.Y. Inoue, T. Yoshinobu, F. Sorin, and H. Shiku, *Adv. Mater. Technol.*, **7**, 2101066 (2021).
(5) T. Iwama, K.Y. Inoue, and H. Shiku, *Anal. Chem.*, **94**, 8857-8866 (2022).
(6) S. M. Oja, and B. Zhang, *ChemElectroChem*, **3**, 457-464 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S19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

座長:柳下 崇(東京都立大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 10:30 ～ 11:45 S14/S19 (9号館935教室)
主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[1P01(一般講演)] プラズモン誘起還元反応により形成される銀ナノ構造の電気化学分析

○吉川 裕之[1]、小島 翔太[1] （1. 広島工業大学）

10:30 ～ 10:45

[1P02(一般講演)] InS_x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

○秋吉 一孝[1]、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、2. 田中貴金属工業（株））

10:45 ～ 11:00

[1P03(大会学生会員講演)] 電解液への Li添加が Zn負極上 ZnO膜の特性に及ぼす影響の検討

○小宮 歩睦[1]、國本 雅宏[2]、朝野 剛[3]、本間 敬之[2,4] （1. 早稲田大学 先進理工学研究科、2. 早稲田大学 先進理工学部、3. ENEOS 中央技術研究所、4. 早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構）

11:00 ～ 11:15

[1P04(特別講演)] サイズ・組成により自在に制御できる多元量子ドットの光機能

○鳥本 司[1] （1. 名古屋大学）

11:15 ～ 11:45

©公益社団法人 電気化学会

プラズモン誘起還元反応により形成される銀ナノ構造の電気化学分析

○吉川裕之，小島翔太（広島工業大学）

Electrochemical Analysis of Silver Nanostructures Fabricated by Plasmon Induced Chemical Reduction
Hiroyuki Yoshikawa, and Shota Kojima, (Hiroshima Institute of Technology)

１．目的

我々のグループでは，金ナノ粒子のプラズモン共鳴を利用して，基板上の可視光照射領域に銀イオンの還元反応を誘起するプラズモン誘起還元反応について，形成される銀ナノ構造の特性評価やセンサー応用などの研究に取り組んできた[1,2]．また，この反応と電気化学プロセスを組み合わせることにより，銀ナノ構造を繰り返し作製，消去できることも分かってきた．本研究では，ITO 膜付きガラス基板（以下 ITO 電極）上に金ナノ粒子を固定化した金ナノ粒子/ ITO 電極を用いて，プラズモン誘起めっき反応に伴う電極電位の変化や，銀ナノ構造の生成量を電気化学分析により解析し，反応収率を向上させるための条件や反応メカニズムに付いて考察した．

２．実験

ITO 電極表面に金を数 nm スパッタし，熱処理することにより金ナノ粒子/ ITO 電極を作製した．硝酸銀とクエン酸を含む反応溶液を電極表面に接触させ，LED を照射すると，プラズモン誘起還元反応により金ナノ粒子/ ITO 電極上の照射領域に銀ナノ構造が形成される（反応後の電極を銀ナノ構造/ ITO 電極と呼ぶ）．反応中の電極電位の変化や，反応後の銀ナノ構造の光学特性や生成量について，反射・吸収スペクトル測定や電気化学分析により調べた．

３．結果および考察

中心波長 530 nm, 565 nm, 617 nm, の LED（強度 100 mW/cm^2）を 5 分間照射して作製した銀ナノ構造/ ITO 電極の吸収スペクトル(a)と，サイクリックボルタモグラム(b-d)を図 1 に示す. 図 1 a の吸収スペクトルから, LED 照射後は銀ナノ構造形成により吸光度が上昇している事がわかる. 吸光度と銀ナノ構造の生成量には正の相関があると考えられるが, プラズモン共鳴波長や吸収スペクトル形状は, 銀ナノ構造のサイズ，形状，集合構造などに依存するため, 吸光度から生成量を正確に見積もる事が出来ない. そこで, それぞれの電極に対し CV 測定を行った結果, 1 周目の掃引で 0 - 0.1 V 付近に酸化ピークが見られ，2 周目以降は見られないことから, 銀ナノ構造が完全に酸化されて電極上から脱離することが示された. この酸化ピーク面積から, 各 LED 照射に伴う銀ナノ構造の生成量を定量することが出来, 波長 530 nm と 617 nm の LED 照射では, 前者が 2 倍以上の銀ナノ構造を生成することが示された. また，LED 照射に伴う電極電位の変化と，LED の波長や強度の関係について調べ，反応メカニズムについて考察した．

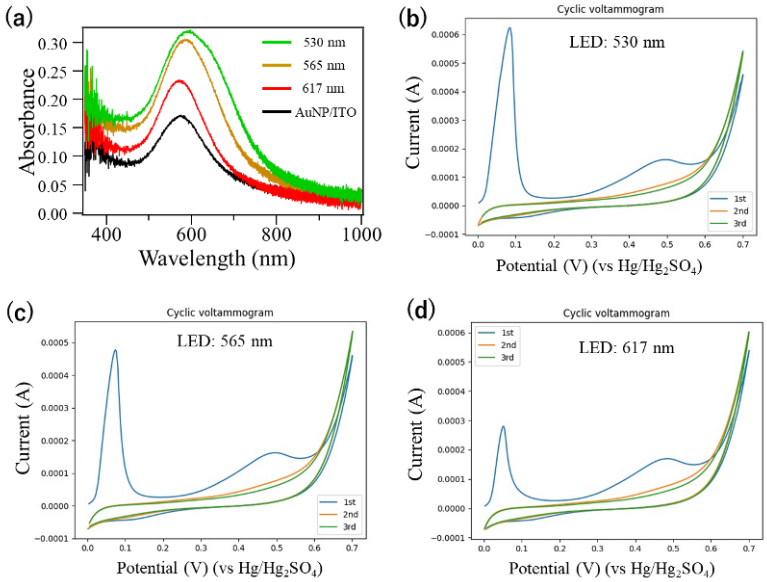


Fig. 1. (a) Absorption spectra and (b) - (d) Cyclic voltammograms of Ag nanostructure electrodes

(1) H. Yoshikawa, A. Hironou, ZJ. Shen, E. Tamiya, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23932, (2016).
(2) H. Yoshikawa, K. Hieda, K. Ikeda, E. Tamiya, *Analytical Methods*, **11**, 2991 (2019)
謝辞：本研究は科研費（20K05564）の助成を受けたものである

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

InS_x 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

○秋吉 一孝[1]，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]）

Improvement of Near-IR PL Properties of Ag-Au-S Quantum Dots by Surface Coating with InS_x Shell
Kazutaka Akiyoshi,[1] Mariko Hasegawa,[1] Chie Miyamae,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Hiroki Sato,[2] Yusuke Ohshima,[2]and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.[2])

1．目的

近年、バイオイメージングの分野では、生体光学窓と呼ばれる近赤外光波長領域で強く発光する PbS や CdTe などの毒性の高い半導体量子ドット(QD)がプローブとして利用されているが、生体へのダメージが少なく、より鮮明なイメージングを行うためには、高発光性の低毒性な半導体 QD が切望されている(1)。これまでに我々は、低毒性元素から構成される I-III-VI 族半導体 QD に注目し、$AgInTe_2$ QD(2)や $Ag(In,Ga)Se_2$ QD(3)が高効率で近赤外域にバンド端発光を示し、粒子組成に応じて発光波長が制御可能であることを報告してきた。さらに、狭いバンドギャップをもつ Ag_2S QD に Au をドープすることによって、近赤外光領域で発光する Ag-Au-S QD の作製に成功した(4)。本研究では、Ag-Au-S QD を InS_x 半導体シェルで被膜することで発光特性を向上させるとともに、得られる Ag-Au-S@InS_x コアシェル QD のコア組成が発光特性に及ぼす影響を調査した。

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(DDT)とオレイルアミン(OLA)の混合溶媒に分散させ、150 ℃で 10 分間加熱することで Ag-Au-S QD を作製した。さらにこれを塩化インジウムとチオアセトアミドとともに OLA に分散させて 110℃で 15 分間加熱し、Ag-Au-S@InS_x コアシェル QD を得た。

3．結果および考察

前駆体仕込み比 Ag/(Ag+Au) = 0.75 で作製した Ag-Au-S QD の粒径は 2.5 nm であった。InS_x シェル被膜により粒径が 4.2 nm に増大し、0.85 nm 膜厚の InS_x シェルが被覆されたことがわかった。InS_x シェル被覆により、QD の吸収端波長はほぼ同じ値（約 770 nm）を示したが、発光ピーク波長は 775 nm から 792 nm へと長波長シフトした(Fig. 1a)。また、Ag-Au-S と Ag-Au-S@InS_x の発光量子収率は、それぞれ 5.5%と 55%であり、InS_x シェル被膜により約 10 倍向上した。これにより、InS_x シェルは Ag-Au-S コア粒子と固溶体を形成しないが、コア粒子表面の無輻射再結合サイトとなる欠陥準位を除去することがわかった。一方で、Ag-Au-S と Ag-Au-S@InS_x の発光寿命は、それぞれ 741 ns と 8500 ns であり、InS_x シェル形成によって QD コアの発光寿命が大きく増大することがわかった(Fig. 1b)。これは、InS_x シェル被覆による無輻射失活サイトの除去とともに、Type-I 型のヘテロ接合が形成され、光生成したキャリアが Ag-Au-S コアに強く閉じ込められたためと考えられる。以上により、近赤外域で非常に強く発光する Ag-Au-S@InS_x QD を作製でき、今後は高感度バイオイメージングへの応用が期待できる。

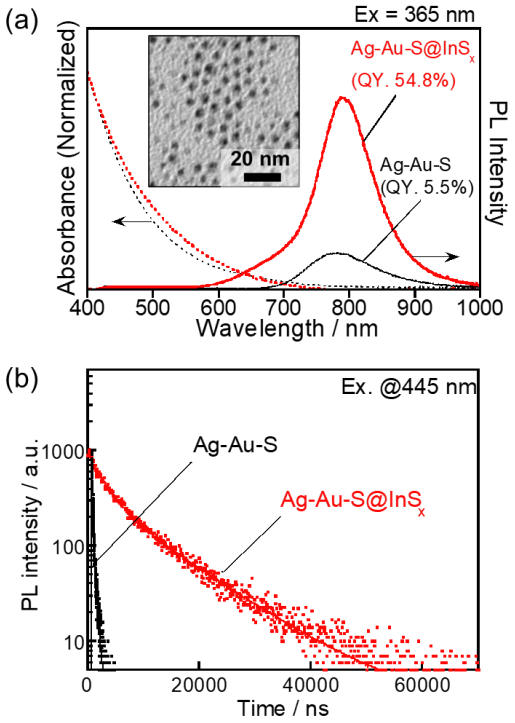


Fig. 1 (a) Absorption and PL spectra and (b) PL decay profiles of Ag-Au-S and Ag-Au-S@InS_x QDs. (inset) A TEM image of Ag-Au-S@InS_x QDs.

(1) W. M. Girma *et al.*, *J. Mater. Chem. B*, **2017**, *5*, 6193.
(2) T. Kameyama *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, *6*, 2034.
(3) T. Kameyama *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater*, **2020**, *3*, 3275.
(4) 長谷川万里子ら，2021 年電気化学秋季大会（札幌），2B07, 2021.9.8-9.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解液への Li 添加が Zn 負極上 ZnO 膜の特性に及ぼす影響の検討

○小宮歩睦[1]，國本雅宏[1]，朝野剛[2]，本間敬之[1]（早稲田大[1]，ENEOS[2]）

Effect of Li in Electrolyte on Properties of ZnO Films on Zn Negative Electrodes

Ayumu Komiya,[1] Masahiro Kunimoto,[1] Tsuyoshi Asano,[2] and Takayuki Homma[1] (Waseda Univ.,[1] ENEOS Corp.[2])

１．目的

Zn 負極は、安全かつ安価な次世代型大容量二次電池の電極部材として注目されているが、その充放電特性や耐久性の向上に向け、充電過程で電極上に生じるデンドライト等の析出形態の制御が課題となっている。その対策として、コーティングによる表面改質やセパレータの導入等、様々な手法が提案されてきているが、中でも最も有効と考えられるものの一つが、金属カチオンや界面活性剤等の添加剤を使用する方法である[1]。一方、特に Zn 負極においては、放電過程で表面に形成される ZnO 膜の電気的特性がその後の充電過程における Zn 析出形態に影響を及ぼすことが指摘されている[1]。したがって、添加剤を用いた Zn 負極の析出形態制御に向けては、それら種々の添加剤が ZnO 膜特性に及ぼす影響を解析することが重要である。中でも Li は、ZnO の結晶成長過程に影響を与えることでその特性変化をもたらす可能性が示唆されている[2]。本検討では、ZnO 膜の電気的特性に与える添加剤 Li の効果とその要因を明らかにすることを目的とした。

２．実験

Zn 負極に対し ±200 mA cm^{-2} の定電流電解を、放電、充電の順に各々 20 s 行うことによって充放電後の電極表面上デンドライト形成を再現した。電解液組成は無添加浴 6 M KOH + 0.5 M ZnO、Li 添加浴 4 M KOH + 2 M LiOH + 0.5 M ZnO とした。充放電後の表面形態は走査型電子顕微鏡（SU-8240、日立ハイテク）によって観察した。その後 Li 添加の有無によって生じる ZnO 膜の電気特性の相違を解析するためホール効果測定を行った。この際の ZnO は、測定に供するため -1.2 V vs. Ag/AgCl の定電位条件で 15 min、FTO 基板上に還元析出させたものを用いた。このときの浴組成は 10 mM $Zn(CH_3COO)_2$ + 20 mM H_2O_2 とし、Li^+ 添加濃度は 5 mM とした。得られた ZnO 膜を絶縁性樹脂上に転写し、ホール効果測定装置 (ResiTest 8400、東陽テクニカ) により抵抗率とキャリア密度を測定した。測定温度は 20℃、磁場強度は 0.39 T とした。

３．結果および考察

まず Fig. 1 に、Li を添加した際に生じる充電過程後の Zn 負極の表面形態を示す。この充電過程は、電流密度 +200 mA cm^{-2} で放電した後の再充電であり、充電時電流密度は -200 mA cm^{-2} である。Li 添加時の Zn 負極表面は、無添加時と比較して Zn デンドライトの数密度が増加することが確認された。これは、Li によって放電時に形成された ZnO 膜の特性が変化しそれが影響したためと推察される。これを検証することを目的に、Li を添加して析出させた ZnO 膜をホール効果測定した結果、無添加時に比べ、膜のキャリア密度が 10^{-2}-10^{-3} 倍減少することが示唆された（Table 1）。またそれに伴い Li 添加時の ZnO 膜の抵抗率は 10^2-10^3 倍に増大していた。この導電性の低下は、再充電時における ZnO 膜の還元の進みやすさやその均一性に大きく影響すると考えられ、Li 添加時には ZnO の還元反応が不均一に生じると考えられる。またこのことにより、Li 添加時は還元 Zn 露出部分が不均一に分布し電流集中が起こりやすくなり、その結果、デンドライト成長が促進されると考えられる。以上の結果から添加剤 Li は、ZnO 膜の導電性を低下させることによって再充電時におけるデンドライト成長を促進する効果を有することが示唆された。

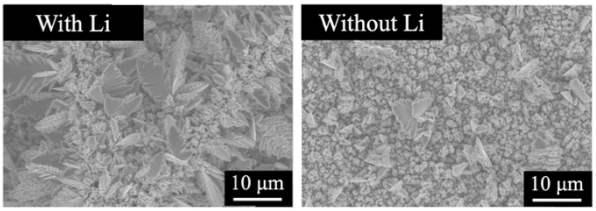


Fig. 1. SEM images of surface morphology of Zn negative electrode after 1 cycle

Table 1. Hall effect measurement results

	Carrier density [cm^{-3}]	Resitivity [Ω cm]
With Li	9.1×10^{13}	3.0×10^{4}
Without Li	4.7×10^{16}	1.4×10^{2}

(1) Q. Yang, Q. Li, Z. Liu, D. Wang, Y. Guo, X. Li, Y. Tang, H. Li, B. Dong, C. Zhi, *Adv. Mater.*, **32**, 2001854 (2020).
(2) T. Otani, T. Yasuda, M. Kunimoto, M. Yanagisawa, Y. Fukunaka, T. Homma, *Electrochim. Acta*, **305**, 90 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

サイズ・組成により自在に制御できる多元量子ドットの光機能

○鳥本 司（名大院工）

Size- and Composition-dependent Photofunctions of Mutinary Semiconductor Quantum Dots
Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

１．目的　半導体粒子のサイズを数ナノメートルにまで小さくすると、量子サイズ効果が発現し、物理化学特性が大きく変化する。このようなナノ粒子は量子ドットとも呼ばれ、新規光機能材料の開拓を目指して活発に研究されている。現在の量子ドットの多くの研究は、PbS や CdSe などの二元半導体量子ドットを用いて行われている。これは、二元量子ドットの比較的簡便な液相合成法が確立されていること、さらにそのいくつかは試薬として市販されていることが主な理由である。しかし従来の二元量子ドットは、Pb や Cd などの高毒性元素を含むために広範囲な実用デバイスに利用することができない。これに対し、私たちの研究グループでは、比較的低毒性な元素から構成される I–III–VI 族半導体に着目し、その高品質な量子ドットの液相合成に成功した。従来の二元量子ドットとは異なり、多元量子ドットはサイズと組成に依存した光化学特性を示し、実用化が可能な光機能材料として期待される(1)。本講演では、Ag 系の I–III–VI 族量子ドットの液相化学合成法を紹介し、新規発光材料・光触媒への応用について述べる。

２．実験　金属前駆体として、Ag, In, Ga, Zn の酢酸塩あるいはアセチルアセトナート塩を用い、カルコゲン前駆体として、チオ尿素、セレノウレア、TOP-Te を用いた。これらを 1-ドデカンチオール／オレイルアミン混合溶媒中で 150～300 ℃で加熱し、粒径 3～5 nm の多元量子ドットを作製した(2-7)。

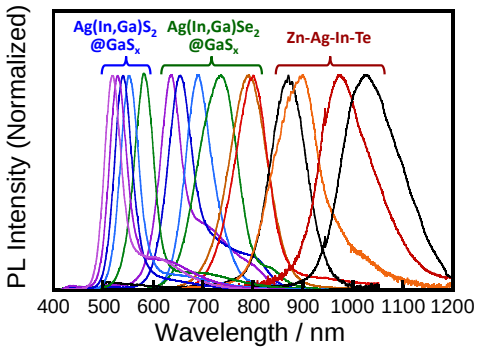


Fig. 1 PL spectra of multinary QDs with different compositions. QDs were Ag–In–Ga–S@GaS_x, Ag–In–Ga–Se@GaS_x, and Zn–Ag–In–Te.

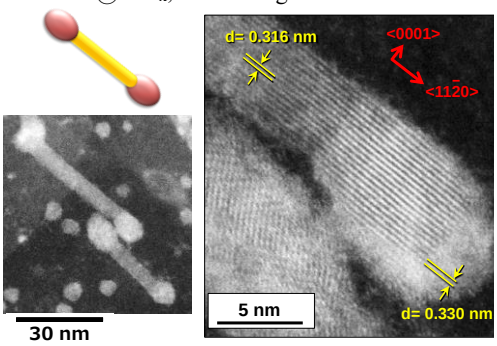


Fig. 2 High-resolution HAADF-STEM images of dumbbell-shaped Zn–Ag–In–S QDs (7).

３.結果および考察　ZnS と $AgInS_2$ との固溶体半導体である Zn–Ag–In–S 量子ドットは、Zn 含有量の増加とともにエネルギーギャップ(E_g)が増大し、欠陥準位に由来するブロードな発光ピークを示した (2)。しかし、多元量子ドットの組成を精密制御して結晶中の深い欠陥準位を除去することで、CdSe などの二元量子ドットのような先鋭なバンド端発光を発現させることができる。例えば $AgInS_2$ 量子ドットは、800 nm 付近にブロードな発光ピークのみを示すが、Ag が少ない条件の Ag/(Ag+In) = 0.4 で合成しその表面を GaS_x で被覆して Ag–In–S@GaS_x コアシェル量子ドットとすると、欠陥発光がほとんど消失して 590 nm にシャープなバンド端発光のみを示すようになる(3)。Fig. 1 に、多元量子ドットの発光スペクトルを示す (2-6)。Ag–In–Ga–S および Ag–In–Ga–Se 量子ドットでは Ga/In 比を、Zn–Ag–In–Te 量子ドットでは Zn/(Ag+In)比をそれぞれ増加させると、量子ドットの E_g が増大してバンド端発光ピーク波長が短波長シフトする。

ロッド形状 Zn–Ag–In–S 量子ドット（幅 4.0 nm×長さ 23 nm）を核として、その両末端に Zn 含有率のより少ない楕円球状 Zn–Ag–In–S ナノ結晶（幅 5.6 nm×長さ 11 nm）を成長させるとダンベル形状粒子となる(Fig. 2) (7)。この量子ドットでは、ロッド／楕円球の接合界面において、結晶格子のミスマッチが全くない擬 Type II 型ヘテロ接合が形成される。水素発生反応に対する光触媒活性を評価したところ、ダンベル形状量子ドットはロッド形状あるいは楕円球状のものよりも大きな活性を示した。これは、結晶内部の擬 Type II ヘテロ構造によって光生成キャリアが効率良く分離されて再結合が抑制され、光触媒反応に利用可能な電子数が増加したためである。

このように多元量子ドットでは、粒子サイズと組成を同時に精度よく制御することで多様な光機能を実現できる新規な材料になる期待される。

(1) T. Torimoto, *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. C* **2023**, *54*, 100569. (2) T. Kameyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 24740. (3) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 42844. (4) T. Kameyama *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 2034. (5) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2020**, *3*, 3275. (6) N. Rismaningsih, *et al.*, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*,12791. (7) T. Kameyama *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 13705.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S19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

座長:國本 雅宏(早稲田大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 13:00 ～ 14:00 S14/S19 (9号館935教室)
主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[1P05(受賞講演)] 有機薄膜と三次元構造を活用した電極応用に関する研究

〇松永 真理子[1]（1. 中央大学）

13:00 ～ 13:30

[1P06(学生講演)] プラズモン誘起還元析出反応による Au-Ag複合ナノ粒子の形態制御

〇左 袁[1]、西 弘泰[2]、黒岩 善徳[1]、立間 徹[1]（1. 東京大学、2. 富山大学）

13:30 ～ 13:45

[1P07(学生講演)] プラズモン特性をもつ円盤状 Ag-Ptナノコロイドの構造制御と電極触媒活性

〇辻 将治[1]、太田 直希[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1]（1. 名古屋大学）

13:45 ～ 14:00

©公益社団法人 電気化学会

有機薄膜と三次元構造を活用した電極応用に関する研究

○松永真理子（中央大学）

Research on Electrode Applications using Organic Thin Films and Three-Dimensional Structures

Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

ここ数十年の間にナノテクノロジーは劇的に進化し，これにより既存の電子機器の多くは高機能化や小型化を果たした．また時代の需要に応じて環境・エネルギー分野への展開が年々増加している． 1991 年にエネルギー分野ではグレッツェル教授らが，色素増感太陽電池の光電極に多孔質化した酸化チタンを用いることで光電変換効率を飛躍的に向上させたことで注目を集めている[1]．炭素の同素体であり，直径数 nm から数 10 nm のオーダーで中空の円筒状のファイバーであるカーボンナノチューブが発表されたのも 1991 年だった[2]．

発表者は，2003 年頃自己組織化法により成膜した厚さ数 nm 以下の有機薄膜である自己組織化単分子膜を化学センサに応用する研究に携わったことをきっかけにナノテクノロジーとの接点を持つこととなった．それ以降発表者は，「有機薄膜と三次元構造を活用した電極応用」に関する研究として大きく分けて三つの研究を進めてきている．一つ目は上述の自己組織化法により成膜した有機薄膜を化学センサの分子認識場や変換部に用いた研究である．この研究では認識部では分子認識に伴う有機薄膜上における様々な物理化学現象（結晶化，錯体形成，電気化学反応など）に，変換部では有機薄膜修飾による電気的性質の変化に着目している．二つ目はマイクロ構造体の動的機能制御に関するものである．この研究では，有機薄膜修飾およびその環境を変える因子として添加する溶媒によりマイクロ構造表面間の引力が変化することを利用し，マイクロ構造の動作の制御手法を検討したものである．この研究は発表者が有機薄膜修飾の影響をナノサイズからメソ，マイクロサイズにまで目を向けるきっかけとなっている．三つ目は，現職着任後に展開した電気化学エネルギー変換デバイスの電極性能の向上に向けた研究である．上述の通り，今から 30 年ほど前よりこういった機能性ナノ材料の有用性はいくつか見出されてきていたわけではあるが，10 年前はこのようなナノ材料とその形態の種類ならびに応用先は現在より限られていた．一方，ナノテクノロジー自体の発展は凄まじく，これに伴い研究対象は拡大していくことができると考え，三次元構造を構成する材料としてナノカーボンや多孔質構造体に注目し，作製法と利用法を検討している．特にここ 10 年は主に「電気析出法を活用した材料の形態制御」と「有機薄膜を活用した材料表面や界面の機能修飾」を必要に応じて組み合わせることで電極応用を検討してきた．これまで応用先として二次電池，燃料電池，色素増感太陽電池，水素生成用光触媒などの電極の電気化学エネルギー変換効率やその安定性の向上に適した構造について検討を行ってきている[3]．これらの研究により，三次元構造と有機薄膜が電極の電気的・電気化学的性質に与える影響について解析を進めている．

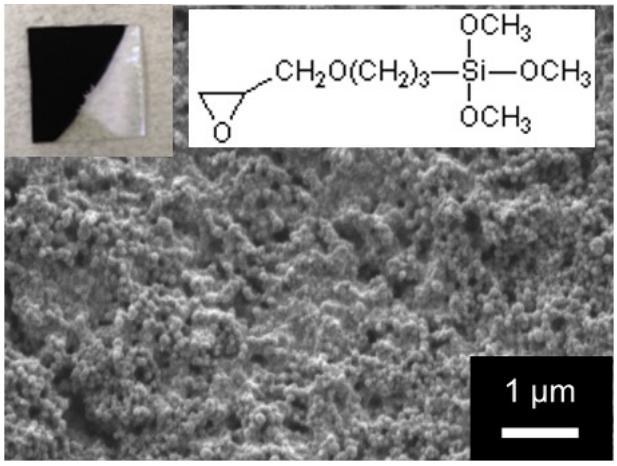


図 ナノカーボンと有機薄膜を電気的に共析出した機能性電極電子顕微鏡像例．

女性躍進賞の受賞講演として本発表ではこれらの研究の成果をいくつか発表する．

(1) B. O'Regan and M. Gratzel, *Nature*, 353 , 737 (1991).
(2) S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
(3) Mariko Matsunaga, "Electrodeposition of Various Nano-Carbons for Electrochemical Energy Devices," E-MRS 2017 Fall Meeting, September, 2017, invited., Mariko Matsunaga, "Electrodepositions of Nano-Carbons Composites and Its Application to Photo Catalyses for Water-Splitting Reaction," E-MRS 2017 Fall Meeting, September, 2018, invited.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プラズモン誘起還元析出反応による Au-Ag 複合ナノ粒子の形態制御

○左 袁[1]，西 弘泰[2]，黒岩 善徳[1]，立間 徹[1]（東大生研[1]，富山大理[2]）

Morphology Control of Au-Ag Composite Nanoparticles via Plasmon-Induced Reductive Deposition
Yuan Zuo,[1] Hiroyasu Nishi,[2] Yoshinori Kuroiwa,[1] Tetsu Tatsuma[1] (IIS, Univ. of Tokyo,[1] Univ. of Toyama [2])

１．目的

金属ナノ粒子は局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）によって光を吸収する。粒子の形状や周辺環境の異方性によっては、LSPR を異なる波長および部位（共鳴サイト）で励起できる場合がある。例えば、基板上に担持された金のナノキューブ（AuNC）は、電子が AuNC の上面付近で振動する Distal モードと、基板との界面付近で振動する Proximal モードが異なる波長で励起される[1]。このとき、プラズモン誘起電荷分離（PICS）[2,3]や電気化学的手法[2,4]によって電子-正孔対を空間的に分離することで、AuNC の共鳴サイトで部位選択的な酸化反応を駆動できるため、新しいナノ粒子の加工方法として期待される。しかし、現状では部位選択的に駆動できる反応は酸化反応にほぼ限られていた。部位選択的な還元析出については、銀ナノ粒子上で銀の還元析出[5]などがあるが、分析しにくいという問題もあった。そこで本研究では、透明電極上に担持した AuNC への、部位選択的な銀の還元析出および粒子形態の制御を目指す。

２．実験

酸化インジウムスズ(ITO)電極上にサイズ約 84 nm の AuNC を担持し、熱メタノールで洗浄した後に 150 ℃で 1 h 加熱した。作製した電極を 1 mM $AgNO_3$ と 5 mM クエン酸三ナトリウムを含む水溶液に浸漬し、Distal モードまたは Proximal モードを励起するために、波長 500 nm または 620−780 nm の光を 3 時間照射した。電極上のナノ粒子の形態や化学組成は、走査型電子顕微鏡（SEM）、エネルギー分散型 X 線分光装置（EDS）、X 線光電子分光装置（XPS）で確認した。粒子周囲の電場分布は、有限差分時間領域（FDTD）法に基づいて計算した。

３．結果および考察

$AgNO_3$ とクエン酸三ナトリウムの存在下で Distal モードを励起すると、AuNC の上部に明確な結晶面を示さない Ag とみられる物質が析出した（Fig. 1a）。Proximal モードを励起すると、Ag は基板と水平方向に成長し、結晶面が露出した多面体粒子に成長した（Fig. 1c）。AuNC が{100}面で覆われていることや、Au と Ag の結晶構造の類似性などから、得られた多面体粒子は主に{110}面や{111}面が露出した Ag の結晶だと考えられる（Fig. 1c inset）。それぞれの粒子の元素分布を EDS で調べたところ、析出物は Ag を含み、中心部に AuNC が核として存在していることがわかった（Fig. 1b, d）。析出部位と共鳴サイトとの関係を調べるために、FDTD 法に基づき電場分布を計算したところ、析出部位と電場が強い部位がおおよそ一致していた。以上の結果から、共鳴サイトで Ag^+ イオンの還元反応が優先的に起こったと考えられる。XPS スペクトルなどから析出物表面に銀の化合物が含まれることが示唆されたが、電気化学的あるいは化学的な還元処理を施すことで、金属銀に還元できた。以上のように、共鳴サイトにおおよそ対応した部位への銀の導入に成功した。

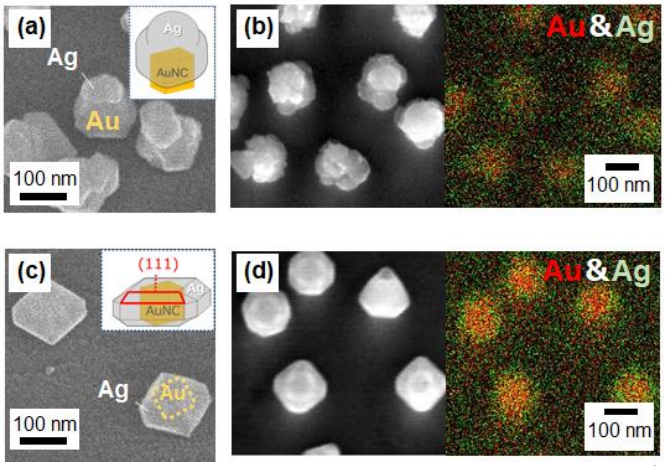


Figure 1. (a, b) Distal モードと(c, d) Proximal モードを励起した後の電極表面の(a, c) SEM 像と(b, d)元素分布。

(1) L. J. Sherry, S.-H. Chang, G. C. Schatz, and R. P. Van Duyne, *Nano Lett.*, **5**, 2034 (2005).
(2) T. Tatsuma and H. Nishi, *Nanoscale Horiz.*, **5**, 597 (2020).
(3) H. Nishi, M. Sakamoto, and T. Tatsuma, *Chem. Commun.*, **54**, 11741 (2018).
(4) H. Nishi and T. Tatsuma, *Nanoscale*, **11**, 19455 (2019).
(5) 井澤 哲舜，石田 拓也，立間 徹，日本化学会第 102 春季年会, A202-1am-07 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プラズモン特性をもつ円盤状 Ag-Pt ナノコロイドの構造制御と電極触媒活性

○辻 将治，太田 直希，鳥本 司，亀山 達矢（名古屋大）

Electrocatalytic Activity of Plate-Shaped Colloidal Ag-Pt Nanoparticles Having Structure-Dependent Localized Surface Plasmon Resonance

Masaharu Tsuji, Naoki Ota, Tsukasa Torimoto, and Tatsuya Kameyama, (Nagoya Univ.)

１．目的

貴金属ナノ粒子の示す高い触媒活性や局在表面プラズモン共鳴（LSPR）などの、特異な物理化学的性質は、粒子のサイズや幾何学形状に強く影響を受けるため、その結晶形状制御は大変重要である。Zhou らは、プレート型 Ag ナノ粒子に対して Au をガルバニ置換反応させることで、リング形状の Ag-Au ナノ粒子を単分散かつ大量に合成できることを報告した [1]。このように作製するリング型 Au-Ag は、粒子の直径を制御するだけで 550～900 nm の広い波長域で LSPR ピークを自在に制御することが可能であった。また、我々は Au に替えて Pt を用いて、可視光領域で LSPR ピークを示すリング型 Ag-Pt 粒子を作製し、これを電極触媒とする酸素還元反応において、LSPR 励起によって反応が促進することを見いだした [2]。本研究ではガルバニ置換反応をさらに精密に制御し、赤血球（Red Blood Cell；RBC）の様な形状を有する RBC 型 Ag-Pt ナノ粒子を作製した。このように得られた Ag-Pt ナノ粒子の、水素発生反応（HER）に対する電極触媒活性と、活性に及ぼす LSPR 励起の影響を評価した。

２．実験

プレート型 Ag 粒子はクエン酸三ナトリウム二水和物（TSC）、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS）を配位子として含む水溶液中で、種結晶成長法により作製した。プレート型 Ag ナノ粒子をテンプレートとし、塩化白金酸、アスコルビン酸、TSC を加えて撹拌することで RBC 型 Ag-Pt ナノ粒子を作製した。HER 活性評価は、窒素飽和 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液中で、0.3 W cm^{-2} LED 単色光（515 nm）を照射しながら電位を掃引することで行った。

３．結果および考察

プレート型 Ag ナノ粒子は、TSC が Ag 種結晶の（111）面に選択的に吸着し、面方向への成長を抑制することで作製された（Fig. 1a）。そこへ塩化白金酸を加えるとガルバニ置換反応により、Ag が溶解し Pt が析出する。添加する塩化白金酸の量を制御し、生成する粒子中の Pt モル濃度が 8%であった粒子（Fig. 1b）は、TEM 像においてプレート中央のコントラストが薄く、凹んだ形のプレート形状になっていることが示唆された。一方で、Pt モル濃度が 14%以上の時、リング形状の粒子が観察された（Fig. 1c）。Ag プレートの表面である（111）面は吸着した TSC により保護されており、ガルバニ置換による Pt の析出が、TSC で強く保護されていないプレートの周辺部分から開始する。Ag の溶出は保護されたプレートの中央からも起こるため、Pt モル濃度が 8%でプレート中央が凹んだ RBC 型 Ag-Pt ナノ粒子が生成し、Pt モル濃度 14%以上ではプレート中央の Ag が完全に溶出し、リング型 Ag-Pt ナノ粒子が得られたものと考えられる。これらの粒子直径は Pt の組成に関わらず、約 15～18 nm であった。

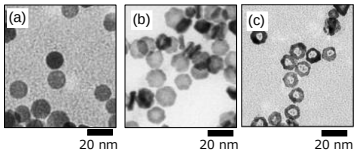


Fig. 1 TEM images of (a) Ag nanoplates, (b) RBC-shaped Ag-Pt nanoparticles, (c) Ring-shaped Ag-Pt nanoparticles.

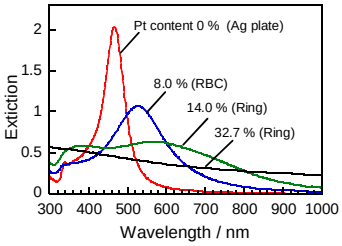


Fig. 2 Extinction spectra of Ag-Pt nanoparticles with different Pt content. The Pt content and particle shape were indicated in the figure.

Fig. 2 は異なる Pt モル濃度で得られた Ag-Pt ナノ粒子の消光スペクトルである。プレート型 Ag 粒子は約 460 nm に特徴的な LSPR ピークを示し、Pt 組成の増加に伴い、ピークの減衰と長波長側へのシフトが見られた。Pt モル濃度 32.7 %のリング型 Ag-Pt ナノ粒子では LSPR がすべて消失した。

RBC 型 Ag-Pt ナノ粒子とリング型 Ag-Pt 粒子（Pt: 14%）をグラッシーカーボンディスク電極に担持し、窒素飽和 KOH 中で電位を掃引すると、いずれのナノ粒子においても約 0 V vs. RHE よりも負電位側で水素発生によるカソード電流が観測された。暗所での HER 活性評価では、RBC 型 Ag-Pt ナノ粒子が、リング型 Ag-Pt 粒子の 2.7 倍、市販の Pt 触媒と比べ 7.4 倍の高い比活性（@-100 mV vs. RHE）を示し、Ag との合金化および結晶面選択的な析出により HER 活性が向上したことが示唆された。本講演では、この粒子に光照射を行った場合の、HER 活性への影響に関してさらに議論する。

(1) W. Lai, et al., *J. Mater. Chem. C*, **3**, 9728 (2015). (2) 太田直希ら，電気化学会第 88 回大会, 3Q10 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S19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

学生講演（優秀発表表彰を行うシンポジウムがあります）

座長:松永 真理子(中央大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:00 ～ 15:00 S14/S19 (9号館935教室)

主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[1P08(学生講演)] 酸化グラフェン膜のプロトン移動における欠陥構造の影響

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

14:00 ～ 14:15

[1P09(学生講演)] Composition-dependent optical properties of new colloidal Ag-Mn-Sn-S quantum dots

○江 暢[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] （1. 名古屋大学大学院）

14:15 ～ 14:30

[1P10(学生講演)] 濃厚 NH_4F水溶液における Siの陽極酸化：二次元パターンの自己組織化とパターン上への電析

○安田 拓海[1]、邑瀬 邦明[1]、深見 一弘[1] （1. 京都大学大学院　工学研究科）

14:30 ～ 14:45

[1P11(学生講演)] フレームワークを有するアルミナメンブレンフィルターの作製とろ過特性評価

○傍士 陽太[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大院都市環境）

14:45 ～ 15:00

©公益社団法人 電気化学会

酸化グラフェン膜のプロトン移動における欠陥構造の影響

○津川樹[1]，畠山一翔[2]，鯉沼陸央[2]，伊田進太郎[2]（熊本大[1]，熊本大産業ナノ[2]）

Effect of defect structure on proton transfer in graphene oxide membrane
Tatsuki Tsugawa,[1] Kazuto Hatakeyama[2], Michio Koinuma[2], and Shintaro Ida[2] (Kumamoto Univ.[1], Kumamoto Univ. Institute of Industrial Nanomaterials (IINa)[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二次元構造をもつ無機材料である。GO は表面に多種の酸素官能基を持つため、水に対して分散性が高く、電気絶縁性やプロトン伝導性など様々な優れた性質を示すことから、世界中で盛んに研究されている材料の 1 つである。実際に大きな比表面積を活かして、GO を固体電解質とした電気化学キャパシタや電極材料に利用するといった応用研究例は多い。しかしながら、GO は多種の酸素官能基の他に、高密度の欠陥構造や π 共役系を含む複雑な構造を有しており、プロトン伝導の詳細なメカニズムの検討や再現を困難にするため、GO 研究の進行を妨げている。これまで欠陥構造を増やすことでプロトン伝導性への影響を議論するものはあったが、その意図はプロトン伝導性を向上させるものがほとんどであった。我々は以前の報告で、欠陥構造をほとんど持たない酸化グラフェン(epGO)を合成することに成功している。[1] 本報告では、epGO を用いて得られる自立膜は従来の GO 膜と比較してプロトン透過をブロックすることを明らかにし、プロトン移動における欠陥構造の影響を報告する。

２．実験

Brodie 法により作製した酸化グラファイトを、pH 12.5 に調整した NH_3 溶液中で剥離し、epGO 分散液を得た。比較のため、一般的な Hummers 法によって GO 分散液を作製した(HGO)。吸引濾過法により、平均膜厚を 4.5μm に調整した自立膜を作製し、水素ガスに対する各 GO 膜および市販の高分子膜(カプトン、PET)のバリア性と各 GO 膜のプロトン透過特性を評価した。ガスバリア性は、膜の片側から流量 50 mL/min で 3%水素/アルゴン混合ガスを流し、透過したガスはガスクロマトグラフィーで分析した。プロトン透過試験は 2 つの区画を GO 膜で隔てた H 型ガラスセルを用いて、片方の区画に HCl 溶液で pH 1.0 に調整した 0.1M NaCl 溶液、もう一方に 0.1M NaCl 溶液を入れ、透過側区画に透過してきたプロトンを pH 電極にて連続測定することで観察した。同様に、片方の区画に NaOH 溶液で pH 13.0 に調整した 0.1M NaCl 溶液、もう一方に 0.1M NaCl 溶液を入れ、透過側区画に透過してきた水酸化物イオンを pH 電極にて連続測定することで観察した。

３．結果および考察

プロトンおよび水酸化物イオン透過試験結果を Fig. 1 に示す。HGO 膜に対するプロトンおよび水酸化物イオン透過に関して、時間経過によるセル内の pH 変化が共に著しかった。一方で epGO 膜では、いかなる条件でも pH 変化が見られなかった。これらの結果から、HGO 膜を介するイオン透過が高速であるのに対して、epGO 膜では pH 変化が見られなかったため、プロトンの透過をブロックしていることがわかった。これは epGO の欠陥構造の少ない規則性の高い構造が関係していると考えられ、層間を経由した透過が欠陥由来の透過に比べて明らかに遅いことがわかる(Fig. 2)。また、HGO 膜と epGO 膜の垂直方向のプロトン伝導度測定を行ったところ、epGO 膜のプロトン伝導度は HGO 膜に比べて明らかに低い値を示した。この結果はプロトン透過の結果を支持するものであり、以上の結果から epGO はプロトンバリア性が明らかに高いことを示しており、今後の GO の産業利用に対して重要な結果であると考える。

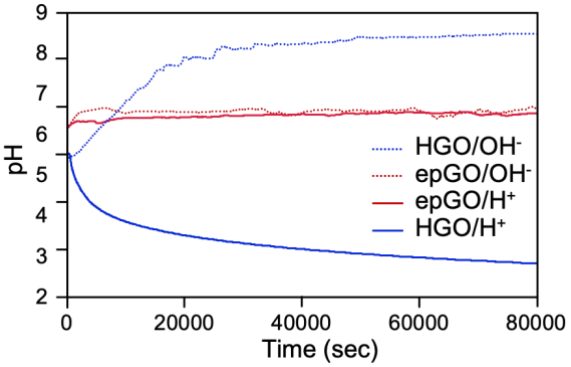


Fig. 1 プロトンおよび水酸化物イオン透過結果

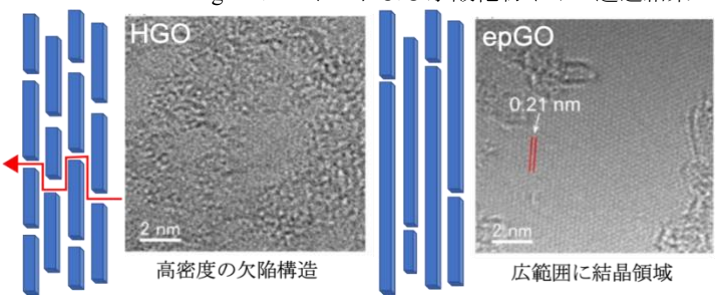


Fig. 2 各 GO の HR-TEM 像と透過経路模式図

(1) T. Tsugawa, *et al, Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2195–2201

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Composition-dependent Optical Properties of New Colloidal Ag-Mn-Sn-S Quantum Dots

Chang Jiang, Kazutaka Akiyoshi, Tatsuya Kameyama, and Tsukasa Torimoto
(Graduate School of Engineering, Nagoya University)

1. Objective

Multinary semiconductor quantum dots consisting of less-toxic elements, such as $Cu(In,Ge)(S,Se)_2$ and $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$, have drawn much attention as an efficient light absorber for solar light conversion systems because of their high absorption coefficient and tunable optical properties depending on their size and composition. Recently, Ag_2MnSnS_4 (referred to as AMTS), one kind of semimagnetic materials exhibiting the potential magneto-optical effect[1], has attracted interest as a semiconductor with fascinating absorption and conductivity properties. The energy gap of bulk AMTS was reported to *ca.* 2.0 eV[2], being suitable for fabricating efficient solar light energy conversion systems. In this work, we report the colloidal synthesis of AMTS QDs and the investigation of their composition-dependent optical properties. By using the ligand exchange method, the AMTS QDs transferred into aqueous solutions without significant variation of optical properties and chemical compositions for wider applications.

2. Experimental

AMTS QDs were synthesized by a heating-up method. The precursors of Ag(OAc), $Mn(OAc)_2$, $Sn(OAc)_4$, and S powder in a mixture solution of oleylamine (OLA) and 1-dodecanethiol (DDT) were reacted at 250 °C for 10 min under N_2 atmosphere. The fraction of Ag in metal precursors was varied from 0 to 100% in comparison to the stoichiometric value of Ag_2MnSnS_4. The obtained QDs were isolated and purified by adding MeOH and EtOH. Thus-obtained AMTS QDs were dispersed in chloroform. Furthermore, DDT modified on the prepared QDs was exchanged with mercaptopropionic acid (MPA) for uniformly dispersing them in an aqueous solution.

3. Results and Discussion

Thus-obtained AMTS QDs exhibited red color in appearance. The absorption onset in their absorption spectra (**Fig. 1a**) was blue-shifted from 696 nm to 502 nm with a decrease in the Ag fraction in precursors. The energy gap of QDs increased from 1.78 to 2.47 eV. The EDX measurement confirmed that the Ag fraction in precursors was roughly consistent with that in AMTS QDs (**Fig. 1b**). The electronic energy structure of AMTS QDs was estimated by photoemission yield spectroscopy in air (PYSA). With a decrease in the Ag fraction, the conduction band minimum was shifted to a higher level from *ca.* –4.2 eV to –3.1 eV, while the valence band maximum was almost constant at *ca.* –5.5 eV. These results indicated that the optical properties and electronic energy structure of AMTS QDs were controllable by tuning the Ag fraction in QDs. The surface modification with MPA enabled AMTS QDs to be uniformly dissolved in an aqueous solution, making them suitable for photocatalytic reactions and bioimaging.

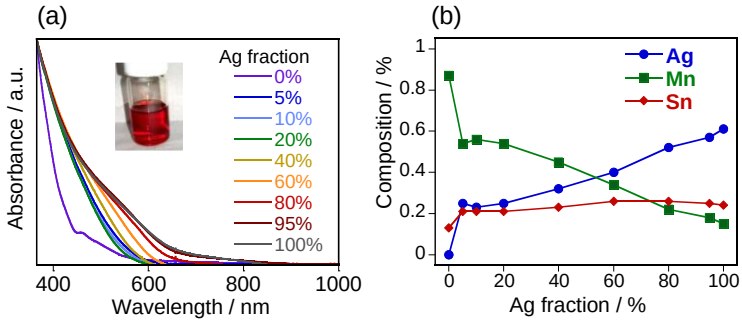


Fig. 1. (a) UV-vis absorption spectra of AMTS QDs prepared with different Ag fractions. (Inset) A picture of the solution containing AMTS QDs prepared with the Ag fraction of 60% stoichiometry. (b) Dependence of the chemical composition of AMTS QDs on the Ag fraction in precursors (0–100% of the stoichiometric ratio).

(1) G. E. Delgado, N. Sierralta, M. Quintero, et al., *Revista Mexicana de Física*. **64**, 216 (2018).
(2) F. N. Keutsch, D. Topaet, R. T. Fredrickson,et al., *Mineral. Mag.* **83**, 233 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

濃厚 NH_4F 水溶液における Si の陽極酸化：二次元パターンの自己組織化とパターン上への電析

○安田拓海[1]，邑瀬邦明[1]，深見一弘[1]（京都大学[1]）

Anodization of Si in a concentrated NH_4F solution:
Self-organization of two-dimensional patterns and electrodeposition on the pattern

Takumi Yasuda[1] Kuniaki Murase,[1] and Kazuhiro Fukami[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

陽極酸化では，ポーラスアルミナ形成に代表されるように，複雑な形状の構造体が自発的に形成すること（自己組織化）が報告されている．自己組織化現象では得られた構造体は，その形状を活かして幅広い分野へと応用できるため，材料加工の観点から有益であるとして脚光を浴びている．しかし，陽極酸化における自己組織化を通して得られる構造体のほとんどは，基板に対して垂直に成長する円筒形のポアであり，作製できる形状の種類に乏しい．一方，濃厚 NH_4F 水溶液を用いた Si の陽極酸化では，基板上で二次元方向に成長するポーラス構造体が形成する[1]．この現象の理解を足がかりにすれば，得られる構造体の種類が拡充すると期待されるが，形成メカニズムは不明であり，その応用法も未開拓であった．本研究では，二次元成長のメカニズムの調査と，モデルに基づいた構造体の応用，特にパターン上への Au 電析の二つに取り組んだ．

２．実験

基板として(100)配向，比抵抗 10-20 Ω cm の p-type Si を用いた．この基板を作用極とし，対極に Pt 棒，参照極に Ag/AgCl in sat. KCl aq.電極を用いて実験セルを構成した．電解液には濃厚 NH_4F 水溶液（NH_4F:H_2O = 1:4.7 (by mol) ）を用いた．先行研究に類似の条件で定電位電解した試料を SEM で観察した他，二次元パターンを持つ試料を作用極に，0.01 M $HAuCl_4$ + 0.42 M $Na_2S_2O_3$ + 0.42 M Na_2SO_3 を用いて–14 μA cm^{-2} で定電流電解による Au 電析を試みた．

３．結果および考察

濃厚 NH_4F 水溶液を用いて 24 時間，定電位電解した試料の SEM 像を Fig.1-(a)に示す．20 μm 程度のポアが <100>方向に整列した二次元パターンが確認された．電解時間を小さくすると，パターンの成長先端に穴がみられ，その断面観察から，各穴は基板内部で繋がっていることがわかった．即ち，二次元パターンの成長は基板表面ではなく，正確には基板内部で進むことがわかった．発表では，表面観察の結果に加え，電気化学試験の結果から二次元パターンの形成メカニズムを議論する．

また，構築したモデルでは，電解した試料において，基板表面の溶解していない部分は電解初期の副反応により SiO_2 で被覆されており，パターン壁面は SiF_x で不動態化していると考察している．試料を水洗するとパターン壁面のみで Si が露出するため，部分的な電析が実現できると考えた．実際に，二次元パターンを持つ試料を用いて Au 電析を行ったところ, パターン内部でのみ Au が析出することが確認された（Fig.1-(b), (c)）．すなわち，本現象はマスクレスのパターニング技術に活用できると期待される．

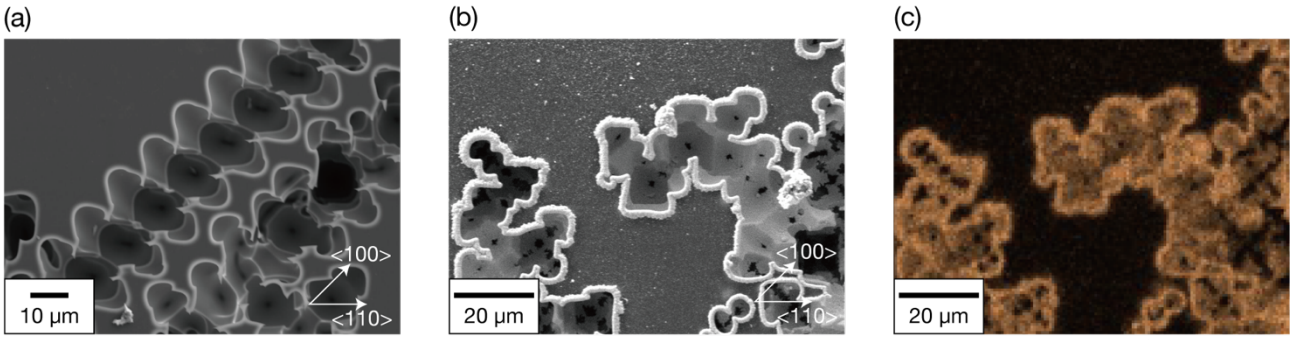


Figure 1 (a)濃厚 NH_4F 水溶液を用いて 24 時間，定電位電解した試料の表面 SEM 像．(b)定電位電解を 24 時間実施した後，Au 電析を行った試料の表面 SEM 像と，(b)Au に関する EDX マッピング像.

(1) M. Lublow *et al.*, *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **10**, C51-C55 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フレームワークを有するアルミナメンブレンフィルターの作製とろ過特性評価

○傍士 陽太，柳下 崇（都立大院都市環境）

Fabrication of alumina through-hole membranes with framework and evaluation of filtration characteristics

Youta Boushi, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的　陽極酸化ポーラスアルミナは，サイズの揃った細孔が高密度で配列したナノホールアレー構造を有することから，精密なろ過分離を行うためのメンブレンフィルターとして有望な素材である．ポーラスアルミナの膜厚は陽極酸化時間によって制御できるため，厚膜化によって自律膜としてハンドリング可能な機械強度を有するメンブレンが作製可能である．しかし，膜厚の増加とともに圧力損失が大きくなるため，溶液や気体の透過性能が低下するといった問題があった．そのため，細孔径均一性，細孔径制御性，高細孔密度など，フィルターとしての優れた特性を持ちつつも，陽極酸化ポーラスアルミナのフィルターとしての応用は制限されてきた．私たちは，最近の検討において，高い機械強度と優れた媒質透過性能を併せ持つ新規なアルミナメンブレンの作製手法を見出した．これまでの検討の結果，Al の陽極酸化とエッチングにレジストマスクの形成を組み合わせたシンプルな手法に基づいて，支持層として機能するフレームワークとフィルター層として機能するポーラスアルミナ薄膜の一体構造が形成できることを明らかにした[1]．しかし，得られたフレームワークを有するアルミナメンブレンフィルターのろ過性能評価については未検討であった．本発表では，フレームワークを有するアルミナメンブレンフィルターのろ過特性について検討を行った結果について報告する．また，メンブレンの幾何学構造がろ過特性に与える影響についても併せて検討した．

2．実験　電解研磨した Al 基板を適切な条件下で陽極酸化して，Al 基板表面にナノ細孔が六方配列したポーラスアルミナを形成した．マイクロパターンを有する PDMS 製のスタンプを用いて，試料表面にレジストマスクを形成したのちに，クロム酸リン酸混合溶液に浸漬してエッチングを施すことで，マスク開口部の酸化皮膜のみを選択的に溶解除去した．これにより，Al 地金が部分的に露出したマイクロホールパターンを形成した．その後，得られた試料を同一条件下で再度陽極酸化することで，Al 地金表面に新たなポーラスアルミナ層を形成した．得られたポーラスアルミナ層を Al 地金から剥離することで，フレームワークを有するアルミナスルーホールメンブレンを得た（図 1）．

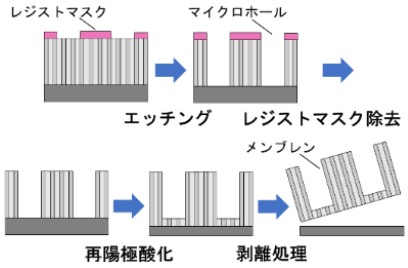


図 1. 実験プロセス図

3．結果および考察　図 2 には，フィルター層の細孔径を 50 nm，膜厚を 300 nm に制御したメンブレンを用いて，蛍光染色された直径 100 nm の微粒子を差圧 20 kPa でろ過分離した結果を示す．試料の断面 SEM 像より，フィルター上部に微粒子がトラップされている様子が観察できる．図 3 には，ろ過前後の溶液の蛍光測定を行った結果を示す．ろ過前の溶液では，溶液内に分散した微粒子に由来する蛍光が観察されたのに対して，ろ過後の溶液からは蛍光が確認されなかった．これは，本検討で用いたアルミナメンブレンによって，すべての微粒子が分離ろ過されたことを示している．以上の結果より，本プロセスは，微小な目的物質を効率的に分離ろ過するためのメンブレンフィルターの作製法として有効であることがわかった．

[1] 傍士, 柳下, 2022 電気化学秋季大会, 2O13 (2022).

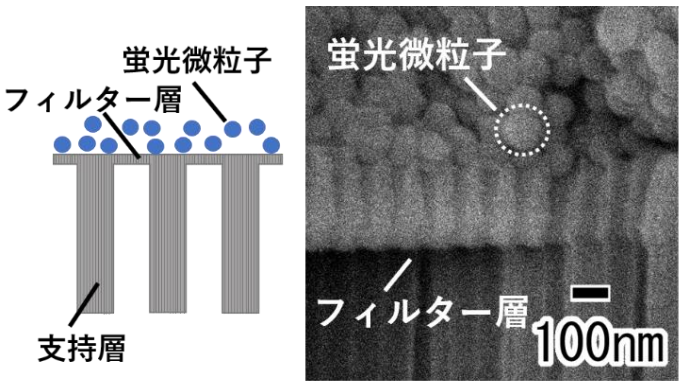


図 2. 蛍光微粒子ろ過後の試料断面 SEM 像

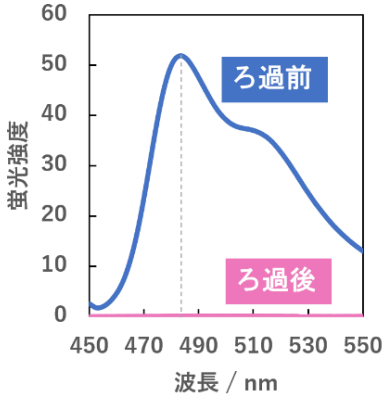


図 3. 溶液の蛍光スペクトル測定結果

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S19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

座長:深見 一弘(京都大学)【現地参加】
2023年3月27日(月) 15:15 ～ 16:15 S14/S19 (9号館935教室)
主催：ナノマイクロファブリケーション研究会

[1P12(大会学生会員講演)] イオン液体を用いた電析 Si薄膜形成におけるセル内加圧効果の検討
○吉原 昌幸[1]、國本 雅宏[1]、福中 康博[2]、本間 敬之[1,2] （1. 早大先進理工、2. 早大ナノ・ライフ）
15:15 ～ 15:30

[1P13(学生講演)] TiO2を付与した理想配列アルミナメンブレンの光触媒特性評価
○伊藤 榛華[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大院都市環境）
15:30 ～ 15:45

[1P14(大会学生会員講演)] 次世代半導体デバイスを指向した微細メッキ技術の開発
○河田 陸大[1]、渡邊 みあむ[1]、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）
15:45 ～ 16:00

[1P15(学生講演)] 高濃度硫酸浴を用いた多段階陽極酸化プロセスによるアルミナマスクの形成と基板加工
○山田 彩妃[1]、柳下 崇[1] （1. 都立大院都市環境）
16:00 ～ 16:15

©公益社団法人 電気化学会

イオン液体を用いた電析 Si 薄膜形成におけるセル内加圧効果の検討

○吉原昌幸[1]，國本雅宏[1]，福中康博[1]，本間敬之[1]（早稲田大[1]）

Pressurization in Electrochemical Cell for Si electrodeposition using Ionic Liquid
Masayuki Yoshihara,[1] Masahiro Kunimoto,[1] Yasuhiro Fukunaka,[2] and Takayuki Homma[1] (Waseda Univ.[1])

1．目的

再生可能エネルギーの大規模な普及に向け、太陽光発電用 Si 薄膜供給プロセスの低コスト化がさらに重要な課題となっている。これに対し低エネルギープロセスで大面積一括形成性に優れる電解析出法は有用な対策の一つである。我々は、非水溶媒系としてイオン液体を利用した Si 電析プロセスの開発を進めており、電極反応機構を詳細に解析しながら、Si 連続膜作成に成功してきた[1,2]。ここで特に課題になるのは薄膜の組成であるが、析出膜中へのイオン液体の混入を防ぐパルス電析法の利用により、薄膜の Si 組成を向上できることを見出してきた。更なる組成向上に際しては、Si 前駆体還元反応を促進する温度条件を見出すことが重要と前報で示唆されていたため[3]、その知見を基に本研究では、従来プロセスの電析温度である 40℃よりも高温となる、80℃での電析プロセスに着目しその可能性を検討した。

2．実験

作用極には Cr を中間層として Si 基板上に Au 膜を蒸着させた Au/Cr/Si、対極には Pt 箔、参照極には Ag/Ag^+ をそれぞれ用いた。電解液の溶媒となるイオン液体には trimethyl-n-hexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide（TMHATFSI）を用い、溶質としての Si 前駆体は $SiCl_4$ としその濃度を 0.5 M とした。電析電位にはパルス波形を用い、前報の結果から on 時間を 4 s、off 時間を 6 s とした。on 時間の電位は分極測定を基に決定した。電析温度を 80℃として Si の還元析出反応の促進を図った。析出 Si 薄膜の成分分析には X 線光電子分光法（XPS）を用いた。

3．結果および考察

まず 80℃の温度条件で電析を行うにあたり、前駆体である $SiCl_4$ の沸点に着目した。$SiCl_4$ の沸点は 1 atm で約 55℃である。このため 80℃の条件では前駆体が揮発してしまい十分な反応を進行させることができないと予想された。そこで加圧が可能な電解セルを制作し、セル内の圧力を 2 atm に保持ししながら 80℃の Si 電解析出を試みた。分極測定の結果、加圧の有無によって電流密度に差が生じることが確認され、2 atm での分極において電流密度が高くなった。これは、加圧による沸点上昇により $SiCl_4$ の揮発が防がれ十分な濃度の $SiCl_4$ を保持したまま電析可能となったことで、限界電流密度が上昇したことを示唆していると考えられる。

分極測定の結果を基に、-2.0 V vs Ag/Ag^+ を on 電位にパルス電析することで Si 薄膜を得た。XPS 測定の結果、2 atm、80℃で析出させた Si 薄膜は、1 atm で析出させたものよりも 10 at%程度、Si 純度の向上が見られた（Fig. 1）。これは当初の想定通り、$SiCl_4$ の揮発を防ぎながら高い反応速度で電解析出反応を進行させることができたことを示唆していると考えられ、このような条件設定が今後の Si 電解析出プロセスにおける Si 純度向上に有用であると期待できる。

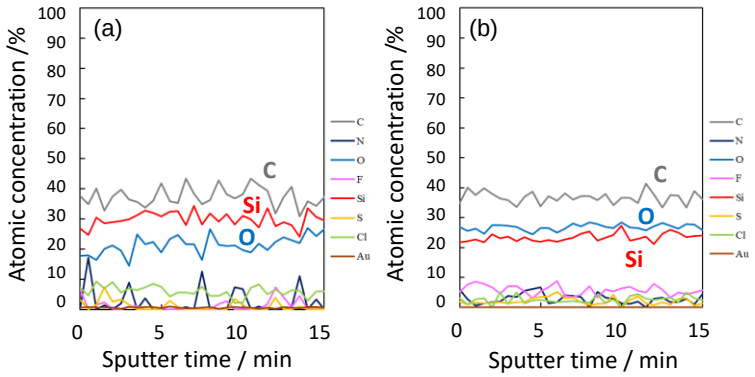


Fig. 1. Depth profile of composition of Si film electrodeposited at 80℃, obtained by XPS measurements, (a) 2 atm, (b) 1 atm

(1) Y. Tsuyuki, T. A. P. Huynh, J. Komadina, Y. Fukunaka, T. Homma, *Electrochim. Acta*, **183**, 49 (2015).
(2) Y. Tsuyuki, T. Fujimura, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, P. Pianetta, T. Homma, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D994 (2017).
(3) 福住康太, 國本雅宏, 渡貫修永, 福中康博, 本間敬之, 第 143 回表面技術協会講演大会要旨集, 05A-10 (2021).

謝辞
本研究は JSPS 科研費基盤 C（JP21K04668）の助成を受け実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

TiO_2 を付与した理想配列アルミナメンブレンの光触媒特性評価

○伊藤榛華，柳下　崇（都立大院都市環境）

Evaluation of photocatalytic properties of ideally ordered alumina membranes with TiO_2 thin layer

Haruka Itoh, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　サイズの均一な細孔が規則的に配列した構造を有する理想配列ポーラスアルミナは，分離膜や触媒担体などへの応用が期待できる機能性材料である．我々は，これまでに，陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列規則性が皮膜の透明性に与える影響について検討を行ってきた．その結果，細孔が規則的に配列した試料では，皮膜内部の光散乱が減少するため皮膜の透明性が向上し高い透過率を示すことを明らかにした．また，得られたアルミナメンブレンの表面に Atomic Layer Deposition（ALD）を用いて TiO_2 を成膜した試料の光触媒特性について検討を行った結果，透明性の高いメンブレンの方が，光触媒特性が向上することを報告した [1]．これは，透明性の高いメンブレンの方が，皮膜内部の TiO_2 も光触媒として機能したためであると考えている．しかし，これまでの検討では，細孔径や比表面積等の構造パラメーターが光触媒特性に与える影響については未検討であった．本研究では，陽極酸化条件を調節し，細孔配列規則性が大きく異なるアルミナメンブレンを作製し，皮膜の構造が光学特性や光触媒特性に与える影響について検討した．

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 表面に細孔発生の開始点となる 1 μm 周期の規則的な窪みパターンを形成した．0.4 M クエン酸と 2 mM リン酸を含む電解液中で，400 V の定電圧条件下において陽極酸化を行い，細孔中心間距離が 1 μm の理想配列ポーラスアルミナを形成した．また，比較としてテクスチャリング処理を行わずに同条件で陽極酸化を行い，細孔配列が不規則なポーラスアルミナを作製した．Al 地金を溶解除去してアルミナメンブレンを作製し，透過スペクトル測定によって透明性の評価を行った．また，陽極酸化後の試料に ALD を用いて TiO_2 を成膜した後，メチレンブルー分解試験を行うことにより，皮膜の構造が光触媒特性に与える影響を評価した．

３．結果および考察　図 1 に，細孔が理想配列したメンブレンと不規則なメンブレンの表面と断面の SEM 像および，EDS により得られた Ti の元素マッピング像を示す．表面 SEM 像から，テクスチャリング処理を行った試料は細孔が規則的に配列しているのに対し，未処理の試料では細孔配列が乱れている様子が観察された．また，EDS マッピング像から，いずれのメンブレンにおいても細孔底部まで酸化チタンが付与されている様子が観察された．図 2 に，得られたメンブレンの透過スペクトルを測定した結果を示す．細孔配列が規則的なメンブレンは不規則なメンブレンよりも高い透明性を有している様子が観察された．これは，細孔配列が規則的なメンブレンは直交細孔を有するため光の散乱が小さく，不規則なメンブレンは枝分かれ構造を有することから光が散乱したためであると考えられる．図 3 に示したグラフは，メチレンブルー色素分解試験における紫外光照射時間と色素分解率の関係である．透明性が高い細孔配列規則性メンブレンの方が，不規則なメンブレンよりも色素分解率が高い様子が観察された．

[1] 伊藤，柳下，表面技術協会第 146 回講演大会，07A-25 (2022).

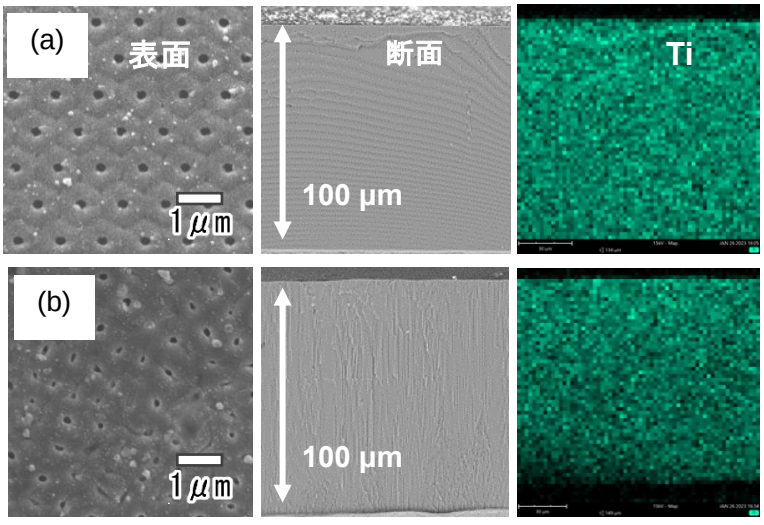


図 1 (a) 規則性メンブレン表面 SEM，断面 EDS マッピング
(b) 不規則性メンブレン表面 SEM，断面 EDS マッピング

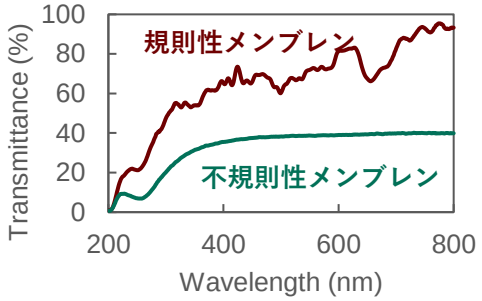


図 2 メンブレン透過スペクトル

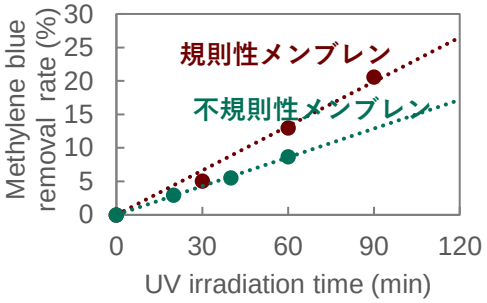


図 3 メチレンブルー分解率

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

次世代半導体デバイスを指向した微細メッキ技術の開発

○河田陸大[1]，渡邊みあむ[1]，伊田進太郎[2]（熊本大学[1]，熊本大学産業ナノマテリアル研究所[2]）

Development of micro planting technology for next generation semiconductor devices.

Rikuto Kawata,[1] Miamu Watanabe,[1] and Shintaro Ida[2] (Kumamoto Univ,[1] Kumamoto Univ.Institute of industrial Nanomaterials.[2])

1．目的

半導体デバイスは、微細化・集積化が進んでおり、数ナノメートルプロセスで開発されたプロセッサーが市販されている。これらの微細パターンの上層には数十ナノメートルの Cu(銅)配線が主に適用されているが、次世代の半導体デバイスでは、Cu 配線の微細化も求められている。しかしながら、従来の Cu 配線では、製造プロセス中に Cu がシリコン内部への拡散を防ぐために、拡散バリア層を必要としていたが、このバリア層の存在が微細化を難しくしている要因の一つである。そこで本研究では、バリア層を不要とする Ru(ルテニウム)や Ru 合金、TiN(窒化チタン)シード層を用いた微細 Cu メッキの開発を検討した。

2．実験

本研究では市販のシリコンウェハと微細パターンが施された基板 (パターン基板)を用いた。各ウェハへの成膜は RF(高周波)スパッタ装置で行い、ターゲットは各金属粉末をペレット状に加工したものを使用した。この成膜方法の妥当性を評価するため、成膜後の種々の測定を行った。

また、Ru を約 50 nm 成膜したシリコンウェハ、5 nm 成膜したパターン基板に電解銅メッキを行い、メッキ試験を行った。メッキ浴は硫酸銅 0.8 M+硫酸 0.5 M で調製し、定電流メッキを行った。

3．結果および考察

今回、シード層として Ru と TiN を検討したが、TiN は直接 Cu メッキができない程、高抵抗であったため、シード層として不適と結論づけた。そのため、ここでは Ru の検討結果について報告する。

・Ru シード層の成膜

Ru を成膜した基板の種々測定結果を図 1 に示す。図 1(a)より Ru メタルを成膜できていることを確認した。また、図 1(b)より成膜された Ru は綺麗かつ均一な厚さであることを確認した。成膜後の Ru シード層はメッキに十分な低抵抗であることを確認した。以上の結果から、この手法は妥当であると結論付けた。

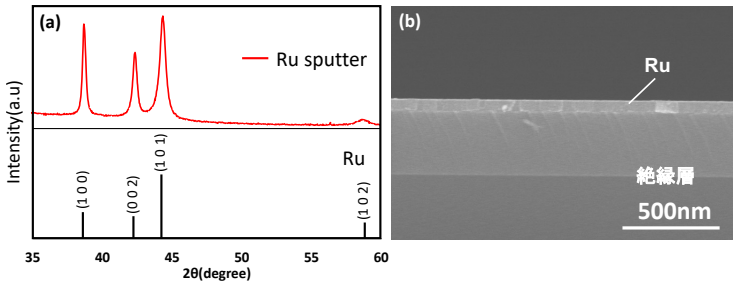


図 1. Ru を成膜した基板の(a)XRD 回折パターン, (b)断面 SEM 像

・シリコンウェハへのめっき試験結果

図 2 にメッキ後の基板の断面 TEM 像を示す。シード層とメッキ層の界面はスムーズであり、均一にメッキがされていたことを確認した。また、図 3 の HAADF-STEM 像と元素マッピングの結果から Cu と Ru の間にボイド等は見られなかった。以上のことから Ru は Cu と密着性が良いことが示唆された。

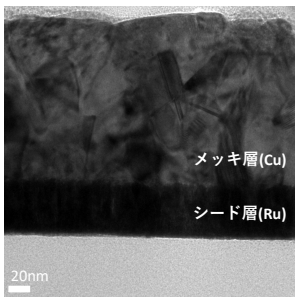


図 2. Cu メッキ後の断面 TEM 像

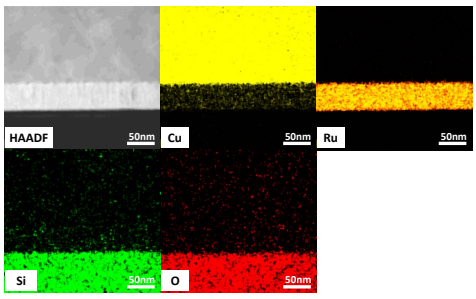


図 3. HAADF-STEM 像と元素マッピング画像

また、パターン基板へのメッキ結果ではこの条件では添加剤を加えていないにもかかわらず、大きな空孔は見られなかった。アスペクト比の緩和により配線抵抗が減少したこと、Ru 自体の低抵抗などが効いていると考える。また、この結果から、Ru をシード層に用いることで、大幅に空孔の発生を抑制できることが示唆された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高濃度硫酸浴を用いた多段階陽極酸化プロセスによるアルミナマスクの形成と基板加工

○山田　彩妃，柳下　崇（都立大院都市環境）

Preparation of alumina masks by multi-step anodization using concentrated sulfuric acid and substrate processing

Saki Yamada, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

膜厚が 1μm 以下の陽極酸化ポーラスアルミナ薄膜は，ドライエッチングにより基板加工を行うためのエッチングマスクや，基板上にナノドットを形成するための蒸着マスクとして有用な素材である．アルミナマスクの作製法は，これまでにも，いくつかのグループが検討してきているが，その多くは，陽極酸化によって Al 基板上にポーラスアルミナ薄膜を形成した後，地金部分を選択的に溶解除去する手法を基本としたものであった．しかし，膜厚が 1μm以下の薄膜は機械強度に乏しく，表面に樹脂等の保護膜を形成した場合でも，大面積化が難しいという問題点があった．我々は，これまでに，高濃度硫酸中で形成されるアルミナ皮膜の高い溶解性を利用した新規なアルミナマスクの作製手法について検討を進めてきた．この手法では，図１(a)に示すように，マスクとして機能するアルミナ薄膜を形成した試料に，10Mと 16Mの硫酸浴を用いて再陽極酸化を行い三層構造のポーラスアルミナを形成する．高濃度硫酸中で形成されるアルミナ層は硫酸濃度が高いほど溶解性が高いため，エッチングにより各層の選択的な溶解が可能となる．つまり，最底部に形成された 16M硫酸化成層を溶解除去することで，Al 地金から二層構造を有するメンブレンを剥離し，その後，支持層として機能する 10M硫酸化成層の溶解除去によりアルミナマスクの形成を行う [1]．しかし，16M硫酸化成層を溶解する際に，支持層として機能する 10M硫酸化成層の溶解も一部進行してしまい支持層としての十分な機械強度が保てないという問題点があった．そこで，本研究では，先に報告したプロセスを改良し，支持層として機能するアルミナ層を，高濃度硫酸浴を用いずに作製することにより図 1(b)にしめした 4 層構造を形成するプロセスについて検討を行った．

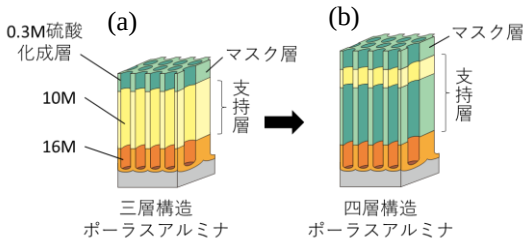


図１　従来の三層構造ポーラスアルミナ(a)と今回の四層構造ポーラスアルミナ(b)

２．実験

図２にスルーホールマスクの作製プロセスを示す．電解研磨した Al 板に，0.3M 硫酸浴，25V の定電圧条件下で陽極酸化を行い，マスクとして機能するポーラスアルミナ層を形成した．続けて，10M, 0.3M, 16M 硫酸浴の順で陽極酸化を行い，四層構造を有するポーラスアルミナを作製した．得られた試料に短時間のエッチングを行い，16M 硫酸化成層のみ選択的に溶解除去し，地金から三層構造メンブレンを剥離した．最後に，メンブレンを基板上に設置した後，10M 硫酸化成層を溶解除去することにより，マスク層と支持層を分離し基板上にスルーホールマスクを形成した．

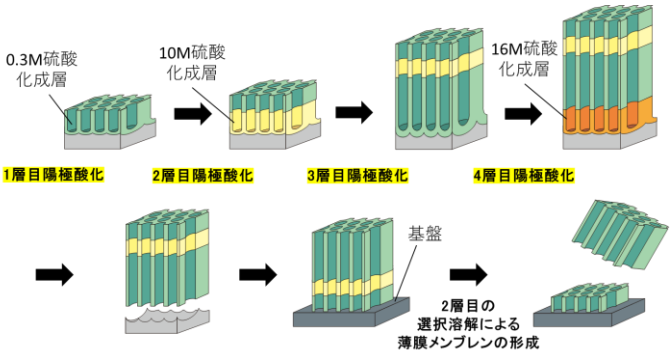


図２　実験プロセス

３．結果および考察

図３に基板上に作製されたアルミナスルーホールマスクの SEM 像を示す．サイズの均一な細孔が規則配列したアルミナマスクが形成されている様子が観察できる．陽極酸化条件を変化させてマスクの作製を行うことでマスクの膜厚制御や細孔周期の制御も可能であった．また，残存地金を用いて再度マスク形成を行うことも可能であり，効率的なアルミナマスクの形成が実現できることが示された．

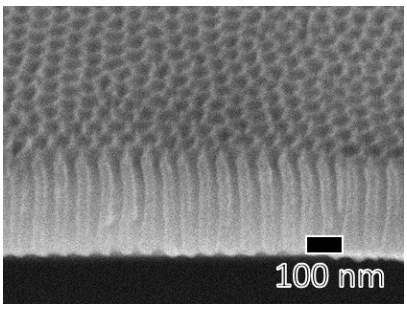


図３　アルミナマスクの SEM 像

参考文献
[1]山田，柳下，2022 電気化学秋季大会, 1J14（2022）.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S13会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション1（学生講演）

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:30 ～ 12:00 S15/S13 (5号館532教室)

主催：クロモジェニック研究会

[1Q01(学生講演)] ニッケルーコバルト酸化物ナノ構造体の電気化学的特性に及ぼす熱処理の影響

○沼田 晃大[1]、金 敬鎬[1]、阿部 良夫[1]（1. 北見工業大学）

10:30 ～ 10:45

[1Q02(学生講演)] 銀析出型 EC素子のマルチカラー発色における電極電位の影響

○鈴木 まゆ[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

10:45 ～ 11:00

[1Q03(学生講演)] 銀析出型 EC素子における粒子保護剤が発色性能に与える影響

○宇治 駿[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大院工）

11:00 ～ 11:15

[1Q04(学生講演)] 銀析出型 EC素子における銀イオン濃度が電解析出挙動および光学特性に与える影響

○金 貴大[1]、中村 一希[1]、小林 範久[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

11:15 ～ 11:30

[1Q05(学生講演)] 電気化学的酸化還元反応を用いたβ-ジケトン型ユウロピウム錯体の発光色制御

○藪田 龍人[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

11:30 ～ 11:45

[1Q06(学生講演)] フルオレセイン色素の酸化還元反応によるエレクトロフルオロクロミズム

○山口 桃奈[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1]（1. 千葉大学大学院工学研究院）

11:45 ～ 12:00

©公益社団法人 電気化学会

ニッケルーコバルト酸化物ナノ構造体の電気化学特性に及ぼす熱処理の影響

○沼田晃大，金 敬鎬，阿部良夫（北見工大）

Effect of Annealing Treatment on Electrochemical Properties of Nickel-Cobalt Oxide Nanostructures

Kodai Numata, Kyung Ho Kim, and Yoshio Abe (Kitami Inst. Technol.)

1．目的

以前我々は、ニッケルーコバルト酸化物ナノ構造体を簡単かつ安価な溶液法を用いて成膜し、その形態はニッケルとコバルトの前駆体比によって制御可能であることを報告した（1）。本研究では、熱処理が及ぼすニッケルーコバルト酸化物ナノ構造体の電気化学的特性へ影響について評価した。

2．実験

酢酸ニッケル四水和物（$Ni(CH_3COO)_2{\cdot}4H_2O$，8 mM）、硝酸コバルト六水和物（$Co(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$，2 mM）、ヘキサメチレンテトラミン（$C_6H_{12}N_4$，HMT，5-50 mM）を超純水に溶解させた溶液中にフッ素ドープスズ酸化物（FTO）付きガラス基板を設置して 90 ℃、6 時間の条件で成長させた。その後、乾燥させ 300-450 ℃、1 時間熱処理を行った。得られたナノ構造体試料の結晶構造は X 線回析（XRD）、化学結合状態はフーリエ変換赤外分光（FTIR）、表面形態は電界放出形走査電子顕微鏡（FESEM）、電気化学特性はサイクリックボルタンメトリ（CV）を用いて評価した。

3．結果および考察

XRD と FTIR 測定結果より、成膜した試料は、熱処理前（乾燥のみ）はニッケルーコバルト水酸化物であり、熱処理を施した試料は酸化物であった。得られた試料は FTO 基板に対して垂直に配列したナノシート構造であり、HMT 量の増加に伴いナノシートの密度は減少した。一方、膜厚は HMT 20 mM までは、HMT 量を増やすともに増加したが、さらに HMT 量を増やすと減少した（2）。HMT 20 mM を用いた酸化物のナノシートの厚さは約 20 nm 程であり、300 ℃と 400 ℃で熱処理した酸化物試料は、熱処理前の水酸化物試料と比べてナノシート構造や表面形態の大きな変化はないことを確認した。一方、450 ℃熱処理後、ナノシート構造は維持したまま、ナノシート表面にナノポアが観察され、脱水反応による影響と考えられる。

図 1 には、HMT 20mM を用いて作製したナノ構造体試料の電荷量と 1000 サイクル目の CV 曲線を示した。熱処理前の水酸化物試料は、初期 100 サイクルまで電荷量が急激に増加した後 1000 サイクルまで優れた耐久性を表した。一方、酸化物試料の場合、熱処理温度の増加に伴い、電荷量は減少した。1000 サイクル目の CV 曲線から得られた熱処理前、300、400、450 ℃で熱処理した試料の電荷量は、それぞれ 20.4、29.1、5.8、2.2 mC/cm^2 である。また、ニッケルーコバルト酸化物は酸化着色型エレクトロクロミック層としての特性を有し、熱処理温度の制御により様々な色の実現が期待できる。

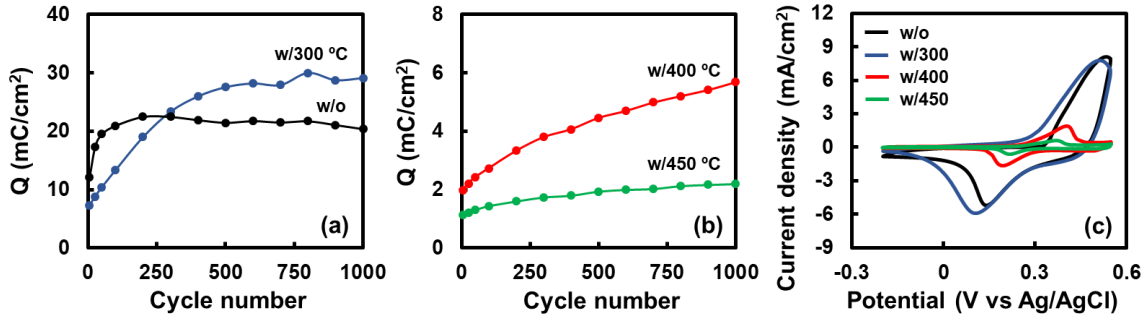


Fig.1. Ni-Co nanostructured samples prepared with HMT 20 mM with various annealing treatment temperatures; (a,b) charge density, (c) CV curves at a scan rate of 50 mV/s in 1 M KOH electrolyte.

(1) K. H. Kim, M. Morohoshi, and Y. Abe, *Appl. Phys. A* **128**, 507 (2022).
(2) K. H. Kim, K. Numata, M. Morohoshi, and Y. Abe, *Mater. Lett.* **329**, 133192 (2022).
［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

銀析出型 EC 素子のマルチカラー発色における電極電位の影響

○鈴木　まゆ，中村　一希，小林　範久（千葉大学大学院工学研究院）

Effect of Electrode Potential on Multi-Color Development of Silver-Deposited EC Devices

Mayu Suzuki, Kazuki Nakamura and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1．目的

我々はこれまで、銀の電解析出形態に基づき、透明、鏡、黒の他、様々な有彩色を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[1,2]。この EC 素子は、電解液を一対の ITO 電極で挟み込んだ構成であり、素子に印加した電圧に応じて析出銀の形態が変化する。その結果、析出形態に依存した銀の局在表面プラズモン共鳴（LSPR）に基づき様々な色調を発現する。しかし 2 電極型の本 EC 素子において、異なる対極反応材料を用いると発色に必要な電圧は変化してしまい、作用極に実際に掛かる電位と発色の関係は体系的に明らかにされていなかった。本研究では 3 電極型測定系を用い、作用極電位と銀の析出形態、素子の発色との関係性について明らかにすることを目的とした。

2．実験

硝酸銀を 10、30 mmol/L、臭化リチウムを 50、150 mmol/L の濃度でジメチルスルホキシドに溶解させた電解液を調製した。この溶液を用いて、作用極と対極を ITO 電極、参照電極を Ag/Ag^+ とした 3 電極型電気化学セルを構築し、サイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った。CV 曲線より、素子へ印加するステップ電位は第一電位 $V_1 = -2.3$ V（印加時間 $t_1 = 80$ ms）、 第二電位 $V_2 = -0.9$ V（印加時間 $t_2 = 200$ s）（$[Ag^+]$= 10 mmol/L）、$V_1 = -3.0$ V（$t_1 = 20$ ms）、$V_2 = -1.3$ V（$t_2 = 50$ s）（$[Ag^+]$= 30 mmol/L）と決定した。その際の光学特性を吸光度変化測定により確認し、析出銀の形態を SEM により観察した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、V_2 印加時における析出銀の吸収スペクトルと電極の写真を示す。$[Ag^+] = 10$ mmol/L の素子において、$t_2 = 50$ s では 450 nm にピークを有する吸収が発現し、作用電極は黄色を呈した。その後、600 nm における新たな吸収ピークの発現や長波長側シフトに伴って、電極は黄から緑へと変化した (Fig. 1 inset) 。 $[Ag^+] = 30$ mmol/L の素子において、$t_2 = 10$ s では 500 nm になだらかなピークを有する吸収を発現し、薄いマゼンタを示した。その後吸収ピークの長波長シフトに伴い、電極はマゼンタからシアンへと変化した。

これらの色調変化の機構解明のため、第二電位印加途中 ($t_2 = 40$ s) と印加後 ($t_2 = 200$ s) における銀ナノ粒子の SEM 観察を行った(Fig. 2)。$[Ag^+] = 10$ mmol/L、$t_2 = 40$ s において、粒子は孤立して析出していたが (Fig. 2 top, left) 、$t_2 = 200$ s においては、複数の成長した銀ナノ粒子同士が接触していた (Fig. 2 top, right) 。これらの観察された析出銀ナノ粒子の形状から、短波長側における吸収の増大は銀ナノ粒子の粒径増大、長波長側の吸収出現とピークシフトは新たに生じた LSPR 吸収帯に起因すると考えられた。$[Ag^+] = 30$ mmol/L においても、t_2 の変化によって析出粒子は形状異方性の大きい不定形へ変化した。吸収スペクトルで見られたブロードな LSPR 帯のピークシフトは、粒子の成長に伴った異方性増大に起因すると考えられた。以上、析出銀形状と光学特性の関係が明らかになったことで、本素子における更なるカラー発色実現へ役立つと思われる。

(1) A. Tsuboi, et. al, *Chem. Mater.*, **26**, 6477 (2014).
(2) S. Kimura et al., *Nanoscale*, **12**, 23981 (2020).

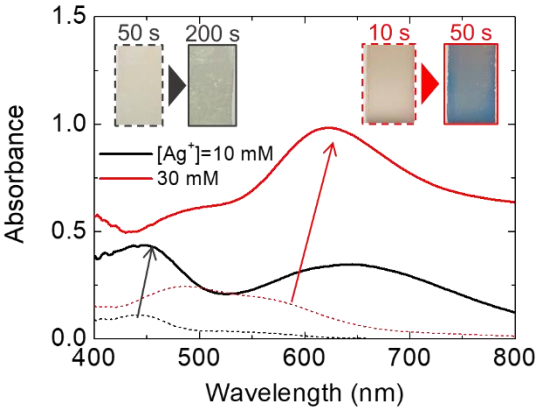


Fig. 1 Change in the absorption spectra of the cell during the application of step potential (V_1= −2.3 V, t_1= 80 ms, V_2 = −0.9 V, t_2= 200 s (black line)), (V_1= −3.0 V, t_1= 20 ms, V_2 = −1.3 V, t_2= 50 s (red line)). Inset: Photographs of the EC cell during potential application.

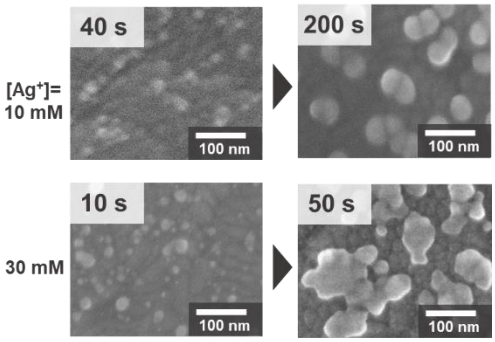


Fig. 2 SEM images of the deposited Ag nano particles after the application of V_2 (−0.9 V for 40 s (top, left) and 200 s (top, right), −1.3 V for 10 s (bottom, left) and 50 s (bottom, right)).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銀析出型 EC 素子における粒子保護剤が発色性能に与える影響

○宇治　駿，中村　一希，小林　範久（千葉大院工）

The Effect of Particle Capping Agent on Coloration Characteristics in Ag Deposition-Based EC device

Shun Uji, Kazuki Nakamura, and Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng. Chiba Univ)

１．目的

エレクトロクロミック（EC）素子は，物質の電子状態を電気化学的な酸化還元を用いて変化させることで，可逆的な色調変化を実現させている．これまで我々は，銀の電解析出により，透明状態から鏡・黒状態に加えて，局在表面プラズモン共鳴（LSPR）に基づいた有彩色を単一素子から発現可能な EC 素子を報告してきた [1]．銀ナノ粒子の吸収波長を決める LSPR 帯に大きな影響を与える粒子の形態について，還元合成法では種々の方法が確立しているにもかかわらず [2]，電気化学的に生成される粒子に関する報告はほとんどない．よって本研究では，金属ナノ粒子合成における粒子保護材・表面修飾材として知られる polyvinylpyrrolidone（PVP）を電解液に添加した EC 素子を作製し，電解析出による銀ナノ粒子形状や光学特性に与える影響を議論した．

２．実験

EC 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（DMSO）に溶解させた後，PVP（M_w = 40,000）を 10 mmol/L の濃度で添加することで PVP 添加ゲル電解液を調製した．また，比較のため，PVP の代わりにポリビニルブチラールを 10 wt.%の濃度で添加した従来の電解液と，PVP と臭化リチウムのみを DMSO に溶解した電解液も合わせて調製した．それらの電解液を ITO 電極で挟み込むことで，2 電極型 EC 素子を作製し，電気化学特性と発色特性の評価を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に PVP を添加した電解液（赤線），従来の電解液（黒線），PVP と臭化リチウムのみの電解液（赤点線）を用いた 2 電極素子のサイクリックボルタモグラムとその際の透過率変化を示す．PVP と臭化リチウムのみの電解液は−2.0 V から+1.0 V の間では電流は流れず，PVP は電気化学的に不活性であった．また，従来の電解液における銀の還元臨界電圧は−2.0 V であるのに対し，PVP を添加した電解液は，−1.1 V から銀の還元が始まり，透過率が減少した．これは，従来の電解液中では，銀イオンは臭化物イオンと錯体を形成しているが [3]，PVP 存在下では，pyrrolidone 部の酸素と錯形成するため [4]，還元電位が貴にシフトしたと示唆された．

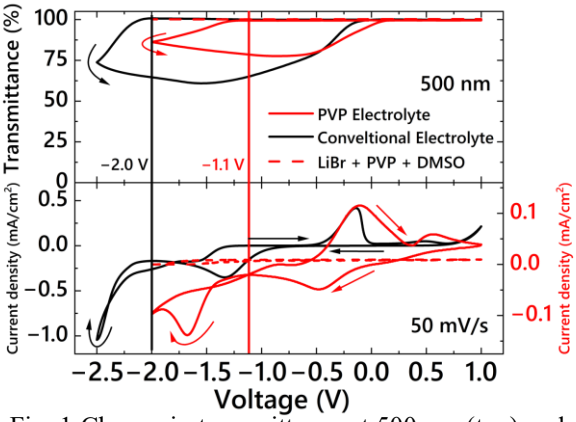


Fig. 1 Change in transmittance at 500 nm (top) and cyclic voltammogram (bottom) of PVP electrolyte, conventional electrolyte, and only PVP and LiBr dissolved in DMSO.

PVP 添加 EC 素子に−2.5 V の定電圧を 120 秒間印加した際の吸収スペクトル変化を Fig. 2 に示す．電圧印加後の素子は写真の様にシアンを呈した．従来の電解液を用いた EC 素子では有彩色を発現するために，核生成と粒子成長を分割するステップ電圧法を利用していた [1]．しかし，PVP は銀[110]に選択吸着するため [4]，特に電極に垂直方向の成長が阻害されたことで，シアン発色が発現したと考えられる．

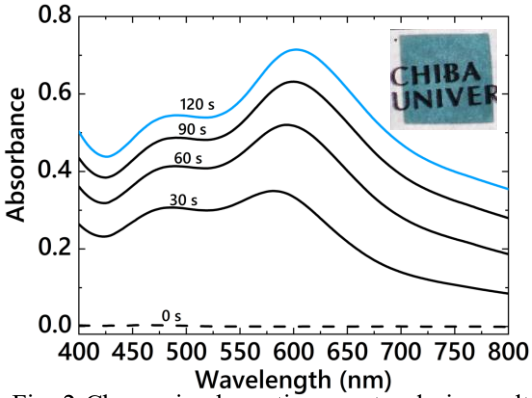


Fig. 2 Change in absorption spectra during voltage (V = −2.5 V) application. Inset: Photograph of the EC device after voltage application.

このように PVP を従来のゲル化剤の代わりに添加することで，素子の駆動電圧を低下させることに成功した．また，ステップ電圧を利用せずにカラー発色が得られたことから，発色制御が容易になり，実用化した際の素子駆動の簡易化への寄与が期待できる．

(1) A. Tsuboi *et. al., Chem. Mater.,* **26**, 22 (2014).
(2) S. Mukherji *et. al., Phys. Sci. Rev.,* **4**, 1 (2019).
(3) R. Kimura *et. al., Sol. Energy Mater Sol., Cells* **177**, 128 (2018).
(4) P. S. Mdluli *et. al., J. Mol. Struct.,* **1004**, 131 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銀析出型 EC 素子における銀イオン濃度が電解析出挙動および光学特性に与える影響

○金　貴大，中村　一希，小林　範久（千葉大学大学院工学研究院）

Effect of Ag^+ Ion Concentration on the Optical States and Electrolytic Deposition Behavior in Ag Deposition-based Electrochromic Devices

Takahiro Kon, Kazuki Nakamura, Norihisa Kobayashi (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

1．目的

電気化学的な酸化還元反応により可逆的な色変化を示す素子をエレクトロクロミック (EC)素子という。我々は、銀の電解析出に基づき鏡状態や黒、CMY 有彩色などが発現可能な EC 素子を報告してきた [1,2]。この EC 素子における銀の電解析出時の銀粒子成長およびその光学特性は、電極反応や物質拡散などの様々な過程から影響を受ける。本研究では、素子中の銀イオン濃度を変化させることで、素子中の銀析出が拡散律速段階へ移行するまでの期間を変化させ、析出銀の形状および光学変化に与える影響を検証した。

2．実験

EC 材料として硝酸銀 10、50 mmol/L、支持電解質である臭化リチウムを銀イオンの 5 等量となるようにジメチルスルホキシドに溶解させた。これらの電解液を用いて、ITO 電極を作用極とする 3 極型の電気化学セルを作製した。同セルに定電位(−2.1 V v.s Ag/Ag^+)を反応電荷量 30 mC/cm^2 となるまで印加し、ITO 電極上に銀を析出させた際の過渡電流応答と電極の反射スペクトルを測定した。また、その際の析出銀形状を FE-SEM で観察した。そして過渡電流応答から、一次元拡散律速への移行に要した反応電荷量を各濃度に対して算出し、その反応電荷量に達するまで定電位を印加した際の電極の反射スペクトル測定および FE-SEM による析出銀形状の観察を同様に行った。

3．結果および考察

一次元拡散律速への移行に要した反応電荷量を過渡電流波形から算出した結果、低濃度溶液([Ag^+] =10 mmol/L)では 2.4 mC/cm^2、高濃度溶液([Ag^+] =50 mmol/L)では 10 mC/cm^2 であった。Fig. 1 に各濃度の溶液において一次元拡散律速へ移行する電荷量およびその後 30 mC/cm^2 まで銀を析出させた際の反射スペクトルを示す。高濃度溶液の方が一次元拡散律速移行後の反応電荷量は少ないが、可視域全体で顕著な反射率上昇が起こり、良好な鏡状態を発現した。

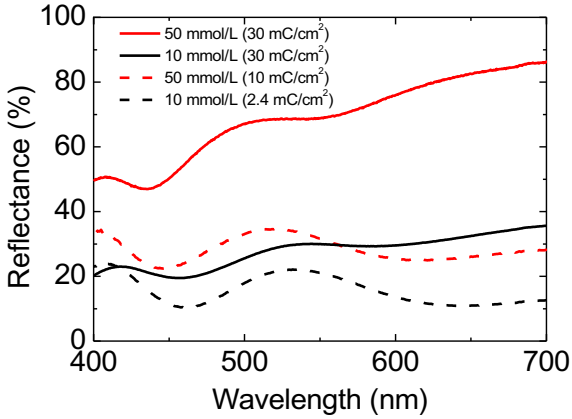


Fig. 1 Reflection spectra of electrodes after an application of constant potential of −2.1 V v.s Ag/Ag^+ in the electrolyte solutions containing 10 mmol/L and 50 mmol/L of Ag^+. Reference in reflectance; Al-coated quartz(100%).

Fig. 2 に FE-SEM で観察した一次元拡散律速へ移行する電荷量およびその後 30 mC/cm^2 まで銀を析出させた際の析出銀形状を示す。低濃度溶液では一次元拡散律速に移行するまでに粒子が孤立して析出し、その後の析出面が多孔質になっていたのに対し、高濃度溶液では一次元拡散律速に移行するまでに析出銀粒子同士が融着し、その後は融着した析出銀が電極一面を覆っている様子が見られた。以上の結果より、高濃度電解液においては、一次元拡散律速移行前の銀析出量が多く、三次元的な粒子成長が可能となった結果、粒子同士の水平方向での融着が発生し、析出面が平滑になることで、反射率が上昇したものと考えられる。

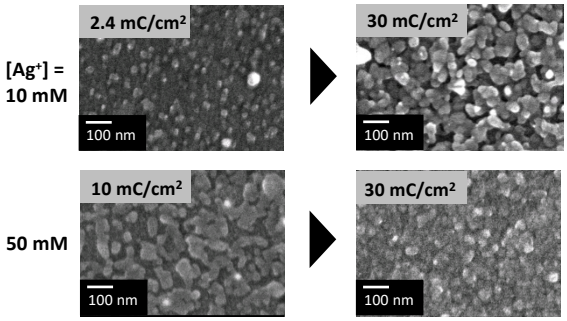


Fig. 2 SEM images of the deposited Ag nano particles after an application of constant potential of −2.1V v.s Ag/Ag^+ until the reaction charge reached 2.4 mC/cm^2 (top,left) and 30 mC/cm^2 (top,right), 10 mC/cm^2 (bottom,left) and 30 mC/cm^2 (bottom,right).

(1) A. Tsuboi, et. al., *Chem. Mater.*, **26**, 6477 (2014).
(2) S. Kimura, et. al., *Nanoscale.*, **12**, 23975 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学的酸化還元反応を用いたβ-ジケトン型ユウロピウム錯体の発光色制御

○藪田龍人，小林範久，中村一希（千葉大院工）

Emission Color Control of β-diketone Type Europium Complexes using Electrochemical Redox Reaction

Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi, and Kazuki Nakamura (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

希土類錯体は、イオン種に特有のシャープな発光スペクトルや、長い励起寿命などの優れた発光特性を有する。中でもEuイオンは、3価および2価の両状態が他の希土類イオンに比べて比較的安定であり、価数により異なる発光性を有する。Eu^{3+}は内殻のf-f遷移由来のシャープで寿命が長い赤色発光を示すのに対し、Eu^{2+}はd-f遷移によるブロードな青色発光を示す。しかし、安定なEu^{3+}に比べて、青色発光を示すEu^{2+}は一般的に錯体状態では不安定であり、数例のみ報告されているEuイオンの錯体状態での3価と2価の電気化学的な発光コントロールに関しても、発光強度や応答性が不十分なものであった[1]。本研究では、発光性に優れたβ-ジケトン型Eu錯体を用いて、Eu^{2+}が安定に存在することが知られるポリエーテル溶媒中における、Eu^{3+}/Eu^{2+}の可逆的制御と発光スイッチングを目指した。

２．実験

ポリエチレングリコール（MW＝400, PEO_{400}）に、支持電解質として$LiCF_3SO_3$を500 mmol/L、発光材料としてβ-ジケトン型Eu(III)錯体（$Eu(hfa)_3(H_2O)_2$）を10 mmol/Lとなるように溶解させた。また、比較のため、配位子であるヘキサフルオロアセチルアセトン(hfa)を30 mmol/Lの濃度で含む溶液も調製した。同溶液を用いて作用極をITO電極、対極をPtワイヤー、参照電極をAg/Ag^+とした3電極型電気化学セルを作製し、Eu(III)錯体の電気化学反応挙動およびその際の発光特性の変化を測定した。

３．結果および考察

Fig. 1に3電極型電気化学セルを用いたPEG_{400}中の$Eu(hfa)_3(H_2O)_2$のサイクリックボルタモグラムを示す。負方向に電位を掃引すると、Eu錯体を含む溶液では、−0.85 V付近から還元電流が流れ始め、正方向へ折り返すと、それに対応する酸化反応が観測された。このような挙動はEuイオンを含まないhfaの溶液では見られなかった。これより、PEG中でβ-ジケトン型のEu錯体が酸化還元反応によってEu^{3+}/Eu^{2+}の価数変化を示すことが示唆された。Fig. 2に調製した$Eu(hfa)_3(H_2O)_2$溶液に対し、還元電位として−1.80 Vを60分間印加した前後の発光スペクトルの変化を示す。還元電位を印加することで、430 nm付近にブロードな発光帯が出現し、時間とともに増加した。また、615 nm付近のEu^{3+}の赤色発光も反応に伴いわずかに減少した。430 nmのブロードな発光は、電気化学的に生成したEu^{2+}のd-f遷移によるものと考えられ、発光特性に優れたβ-ジケトン型Eu錯体において初めてEu^{3+}/Eu^{2+}の電気化学的な発光色制御に成功した。他の一般的な溶媒では同様の現象が見られなかったことから、PEG中のポリエーテル錯体によるEu^{2+}の安定化が寄与していると考えられる。

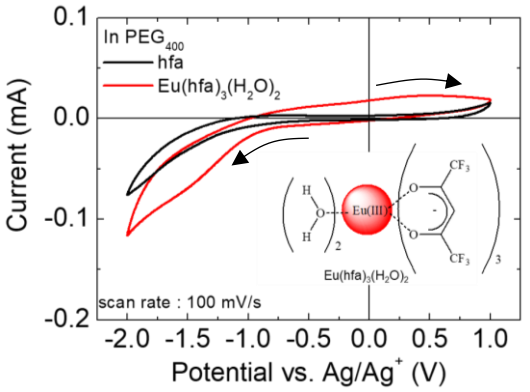


Fig. 1 Cyclic voltammogram of $Eu(hfa)_3(H_2O)$ and hfa in PEO_{400}. ($[LiCF_3SO_3]$ = 500 mM,$[Eu(hfa)_3(H_2O)_2]$ = 10 mM, [hfa] = 30 mM)

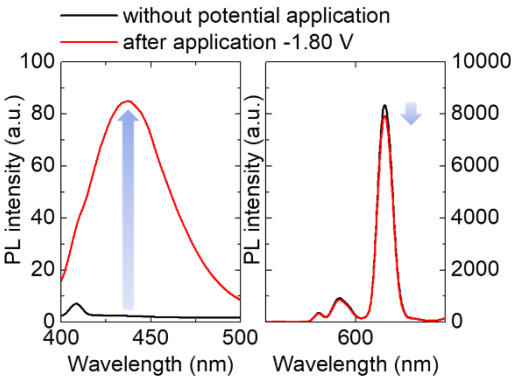


Fig. 2 Emission spectra of $Eu(hfa)_3(H_2O)_2$ solution in 3-electrode electrochemical cell with/without application of reduction potential (−1.80 V).excitation wavelength : 365 nm

(1) H. Ohno, H. Yoshihara, *Solid State Ionics*, **1995**, 80, 251-259.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フルオレセイン色素の酸化還元反応によるエレクトロフルオロクロミズム

○山口桃奈，小林範久，中村一希（千葉大院工）

Electrofluorochromism by Redox Reaction of Fluorescein Dye

Momona Yamaguchi, Norihisa Kobayashi, and Kazuki Nakamura (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

フルオレセインはラクトン環を有する蛍光色素であり、中性条件下では無蛍光だが酸塩基反応によってラクトン環が開環すると pH に応じて青色または黄色といった複数色の発光制御が可能となる。酸塩基反応で発光色を変化させるには溶液組成の変化が必要であるが、電気的な酸化還元によってフルオレセインの構造変化を誘起できれば、溶液組成の変化を必要とせず発光色を制御可能となる。フルオレセインの多様な発光性を外部から繰り返し可能な電気化学的刺激で発現できれば表示素子や化学センサーへの応用が期待される。本報ではフルオレセイン分子の電気化学挙動を発光特性について検討を行った。

２．実験

フルオレセインが 5 mmol/L、支持塩の過塩素酸テトラ-n-ブチルアンモニウムが 200 mmol/L となるように炭酸プロピレンに溶解させた。この試料溶液に対し、作用極を ITO 電極、対極を白金線、参照電極を Ag/Ag^+とする 3 電極セルを構築した。同セルを用いてサイクリックボルタンメトリー等の電気化学特性を測定し、光吸収や発光性などの光学特性への影響を評価した。また、試料溶液に対し、それぞれ 0 V、+2.0 V、−2.0 V の定電位を印加した時の発光スペクトルの測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、フルオレセイン溶液のサイクリックボルタモグラムとその際の 425 nm と 500 nm の吸光度変化を示す。425 nm の吸光度に着目すると、+1.25 V からの酸化反応に伴い吸光度が上昇し、−0.8 V からの還元反応によって低下した。500 nm の吸光度は−1.5 V 付近の還元反応の開始に伴って吸光度が上昇した。これよりフルオレセインは印加電位によって酸化体と還元体が生成し、それぞれ光学特性が変化することが示された。この光学特性の変化は酸化還元反応による分子の構造および電子状態の変化によると考えられる。

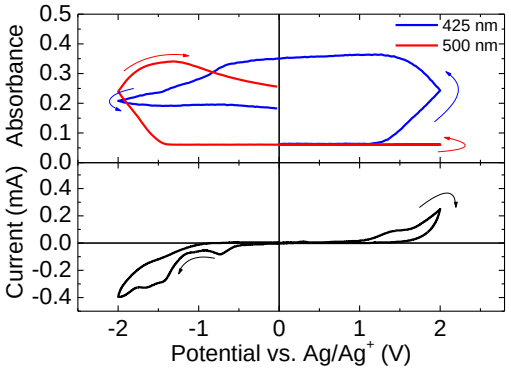


Fig. 1 Cyclic voltammogram (bottom) of fluorescein solutions in PC and in situ change in absorbance (top) at 425 nm and 500 nm.

Fig. 2 に、同 3 電極セルを用いてフルオレセイン溶液に 0 V、+2.0 V、−2.0 V の定電位を 30 s 間印加した際の励起波長 370 nm における発光スペクトルを示す。ニュートラル状態（0 V）では発光が見られなかった。対して、+2.0 V を印加して酸化状態とすると 470 nm にピークを有する青色発光、−2.0 V の印加により還元状態とすると 540 nm にピークを有する黄緑色発光が明瞭に観測された。以上より、フルオレセインは pH の変化のみならず、酸化還元反応においても明確な発光色の変化を示すことが明らかとなった。

以上の結果より、フルオレセインは酸塩基反応でなく電気化学反応によって発光色を制御できる、つまりエレクトロフルオロクロミズムを示すことが明らかとなった。フルオレセイン分子の酸化還元反応では酸塩基反応と同様のラクトン環の開閉環、それに伴う分子の電子状態変化によって発光性が変化したものと考えられる。

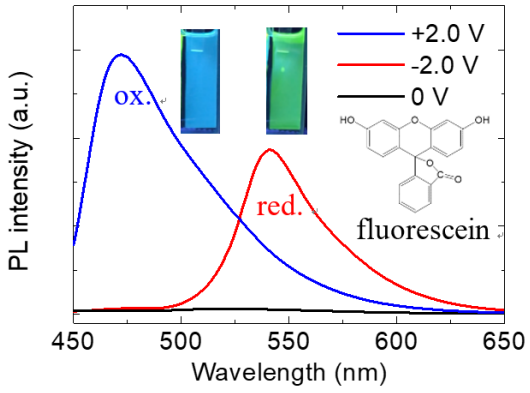


Fig. 2 Emission spectra of fluorescein solutions in various redox states. Excited wavelength was 370 nm.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15/S13会場 | S15.クロモジェニック材料の新展開

セッション2（特別講演/学生講演/一般講演）

座長:小林 範久(千葉大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 ～ 14:15 S15/S13 (5号館532教室)

主催：クロモジェニック研究会

[1Q07(特別講演)] 高分子薄膜の自在集積によるクロミズム材料の多色化

○松井 淳[1] （1. 山形大学）

13:00 ～ 13:30

[1Q08(学生講演)] カテコール薄膜の還元特性を利用したヤヌス色材

○大毛 瑞貴[1]、赤石 良一[2]、橘 京香[3]、桑折 道済[3]、松井 淳[4] （1. 山形大院理工、2. 大阪有機化学工業、3. 千葉大院工、4. 山形大理）

13:30 ～ 13:45

[1Q09(一般講演)] メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミック調光デバイスの開発

○樋口 昌芳[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

13:45 ～ 14:00

[1Q10(一般講演)] 新規黄色導電性高分子を用いた ECデバイスの検討

○青木 純[1]、大島 彰人[1] （1. 名古屋工業大学）

14:00 ～ 14:15

©公益社団法人 電気化学会

高分子薄膜の自在集積によるクロミズム材料の多色化

○松井 淳[1]
(山形大[1])

Multi-chromic materials based on hierarchically assembled polymer films

Jun Matsui
(Yamagata Univ.,)

１．目的

様々な刺激に応じて着色が変化するクロミズム材料はその視認性に基づくディスプレーへの応用だけでなく，インテリジェントミラーや，センサーなど多用な応用が期待できる．多様な色の着色は，フルカラー電子ペーパーや，多種物質の同時検出などの機能の向上につながり，多くの研究が行われている．これまで，多色化の研究は新たな材料の合成やデバイス駆動の制御が主であった．一方で我々は高分子薄膜の自在集積に基づくイオニクス材料の創製研究を基盤とし[1]，クロミック材料の合目的的に集積の基づく，多色化手法を報告してきた．本講演では我々のこれまでの取り組みを紹介するとともに最近見いだした，表裏により光沢が異なる基材について報告する

２．Bilayer electrode に基づく多色エレクトロクロミズム

電極に対して 2 種類のレドックス活性分子を層状に積層して形成される Bilayer electrode はレドックス分子の酸化還元電位の勾配に基づく整流性を示す.[2] 我々は Bilayer electrode にもう一層加えた trilayer electrode を Langmuir-Blodgett 法を用いて構築し，一電極においてエレクトロクロミズムを足し合わせする基礎原理を確立した.[3] さらに，この基礎原理を元に，エレクトロクロミズム材料としてプルシアンブルーナノ粒子を用い，これをルテニウム錯体を含む高分子電解質との静電相互作用を用いた交互積層法による厚膜化することで，視認できるレベルの多色化を実現した (Fig. 1).[4]

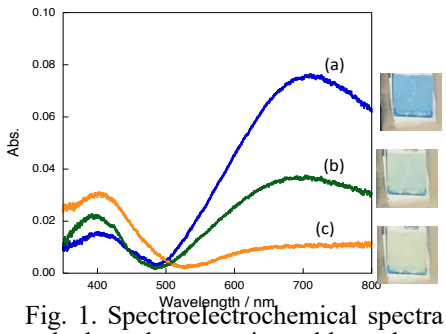


Fig. 1. Spectroelectrochemical spectra of polyelectrolyte-prussian blue layer-b-layer film at (a) rest potential, (b) 0.5 V and (c) 1.1 V (vs Ag/AgCl) and photographic images of the film at each potential

３．高分子-ナノ粒子による表裏で異なる金属光沢を示すハイブリッド膜の創製

ドーパミンに代表されるカテコール誘導体は神経伝達物質であることから，その電気化学挙動が広く研究されてきた．最近ではイガイが岩場に強く接着する起源と考えられており，機能材料としての展開が盛んに行われている．我々はカテコール誘導体高分子が示す還元性を利用した金属ナノ粒子配列の研究を進める中で，特定膜厚，還元条件において，表面では金光沢，裏面では銀光沢を示すヤヌス表面が構築できる事を見いだした.[5] 現在このヤヌス光沢の機構を検討中であり，カテコールの電気化学特性を利用した，金属光沢エレクトロクロミズム材料としての展開を目指し研究を進めている．



Fig. 2. Photographic images of Janus color hybrid film composed of catechol polymer and silver nanoparticles

(1) M. Tsukamoto, K. Ebata, H. Sakiyama, S. Yamamoto, M. Mitsuishi, T. Miyashita, J. Matsui, *Langmuir* **35,** 3302, (2019).
(2) C. P. Leinder, P. Denisevich, K. W. Willman, and R. W. Murray, *J. Electroanal. Chem.* **164**, 63 (1984).
(4) J. Matsui, R. Kikuchi and T. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 842 (2014).
(5) 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).
(5) 特願 2022-170989

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カテコール薄膜の還元特性を利用したヤヌス色材

○大毛瑞貴[1]，赤石良一[2]，橘京香[3]，桑折道済[3]，松井淳[4]
（山形大院理工[1]，大阪有機化学工業[2]，千葉大院工[3]，山形大理[4]）

Janus color films using the reducing properties of catechol

Mizuki Ohke,[1] Ryoichi Akaishi,[2] Kyoka Tachibana,[3] Michinari Khori,[3] and Jun Matsui[4] (Grad. School of Sci. and Eng., Yamagata Univ.,[1] Osaka Organic Chemical Industry LTD.,[2] Grad. School of Eng., Chiba Univ.,[3] Faculty of Sci., Yamagata Univ.[4])

１．目的 カテコール誘導体はイガイ類の接着性の起源であるため、接着剤としての研究が盛んに行われている[1]。またその還元特性からナノ粒子の合成などに用いられている[2]。そこで本研究ではカテコール誘導体である poly dopamine acrylamide (pDOPAm) の合成および薄膜化を行い、カテコールが持つ接着性と還元特性を利用したことで簡便に作製したヤヌス状色材について発表する。

２．実験 pDOPAm-CTA は開始剤として 2,2'-azobis(isobutyronitrile)、連鎖移動剤として 2-cyano-2-propyl dodecyl trithiocarbonate (CTA) を用いた可逆的付加開裂連鎖移動 (RAFT) 重合によって合成した (Fig.1)。続いて、スピンコート法を用いて透明基板上に pDOPAm-CTA 薄膜を作製し、真空アニールにより残存溶媒を除去した。この薄膜を 200 mM 硝酸銀 ($AgNO_3$) 水溶液中に浸漬させ、密閉容器内で加熱した。作製した薄膜の構造を原子間力顕微鏡 (AFM) により観察した。

３．結果および考察 ^{1}H-NMR により pDOPAm-CTA の合成を確認した。また、UV-Vis 測定により catechol の二分子架橋に由来する λ = 340 nm の吸収および quinone に由来する λ = 395 nm 吸収が見られなかったことから、catechol 部位が酸化されていないことが明らかとなった。続いて、スピンコート法により pDOPAm-CTA 薄膜をガラス基板上に成膜したところ、得られた薄膜は無色透明であった。このように作製した薄膜を $AgNO_3$ aq に浸漬し、80 ˚C で加熱を行ったところ表面 (空気界面) では金光沢を、裏面 (基材接着界面) では銀光沢を示した。それぞれの膜界面における反射率測定を行ったところ、金箔および銀プレートに類似した形状であった (Fig. 2*ab*)。ここで、薄膜表面の AFM 観察により粒径が ~70 nm 程度の銀ナノ粒子の形成が観察された(Fig. 3)。従って、pDOPAm-CTA 膜の可視光吸収と膜表面における銀ナノ粒子のプラズモン共鳴の相乗効果により、ヤヌス状に呈色したと考えられる。その詳細な機構は現在検討中である。このようなヤヌス膜は、ポリマーや ITO など様々な基材へ構築できる。そのためカテコールの電気化学特性を利用した、金属光沢エレクトロクロミズム材料として利用できると考えられる。

(1) J. S. Foord et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 28338–28348.
(2) B. K. Ahn et al., *J. Am. Chem. Soc*., 2017, 139, 30, 10166–10171.

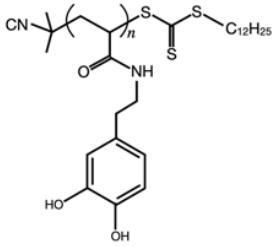


Fig. 1 Chemical structure of pDOPAm-CTA.

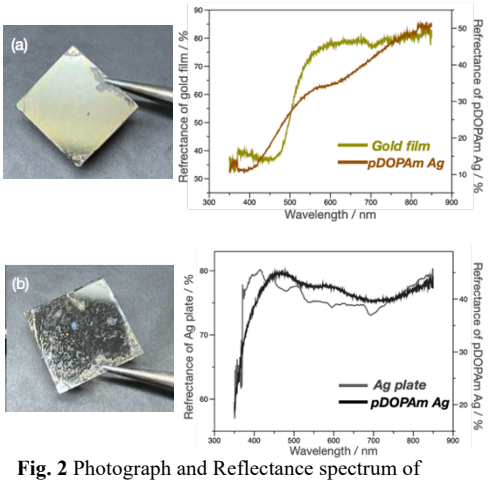


Fig. 2 Photograph and Reflectance spectrum of (a) Gold film and air interface of pDOPAm-CTA film and (b) Ag plate and substrate interface of pDOPAm-CTA film.

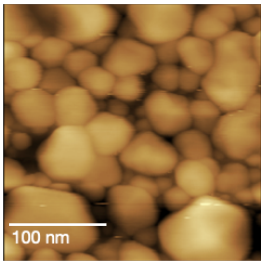


Fig. 3 AFM image of pDOPAm-CTA thin film. Immersed in $AgNO_3$ aq (200 mM) for 24 h.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミック調光デバイスの開発

○樋口昌芳（物材機構）

Electrochromic Smart Window with Metallo-Supramolecular Polymers

Masayoshi Higuchi (NIMS)

１．緒言及び目的

エレクトロクロミック調光デバイスは、電気化学的酸化還元により遮光状態と透明状態を可逆に切り替えることができるデバイスであり、オフィスの窓などに導入することで、太陽光の効率的な遮光が実現できると期待される。エレクトロクロミック材料としては、酸化タングステンやプルシアンブルーなどの無機系材料、ビオロゲンやπ共役高分子などの有機材料が知られている。一方、発表者らは、金属錯体が繋がった構造を有する超分子ポリマー（メタロ超分子ポリマー）が優れたエレクトロクロミック特性を有することをこれまでに見出している。[1,2]

しかし、メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミック調光デバイスは開発途上であり、実用化に向けて耐久性の向上など課題も多い。本発表では、デバイス構造の改良と、大型（20 センチ角）の調光ガラスデバイスの製造に関する最近の成果を報告する。

２．結果および考察

エレクトロクロミック材料として、2 価の鉄イオンとビス（ターピリジル）ベンゼンが錯形成により交互に連結したメタロ超分子ポリマー（ＭＳＰ）を使用した。本材料は東京化成工業株式会社より購入した。デバイスの構造を Fig. 1 に示す。基材及び電気伝導層として、シート抵抗が 10 オーム以下の高い電気伝導性を有するＩＴＯガラスを使用した。対極物質としてプルシアンブルーのニッケル誘導体（ＮｉＨＣＦ）を使用すると、着色状態（紫色）から透明状態へのエレクトロクロミック変化に必要な駆動電圧が１．５Ｖ以下に低下することを見出した。この色変化はＭＳＰ中の鉄イオンが電気化学的に２価から３価に酸化されることで、６４０nm 付近の鉄イオンから有機配位子への電荷移動吸収が消失することに由来する。

今回、大型（20 センチ角）の調光デバイスを作製するために、電解質層として（1）電解質溶液、（2）電解質固体シートの２種類を検討した。具体的には、２枚のＩＴＯガラスのそれぞれにＭＳＰとＮｉＨＣＦをスプレイコートにより製膜した。製膜したＩＴＯガラスの間にＯＤＦ（ワン・ドロップ・フィル）法（電解質溶液を使用した場合）、もしくはＯＣＡ（光学用透明粘着）法（電解質固体シートを使用した場合）によりデバイスを作製した。得られた調光デバイスはいずれも良好なエレクトロクロミック特性を示した。

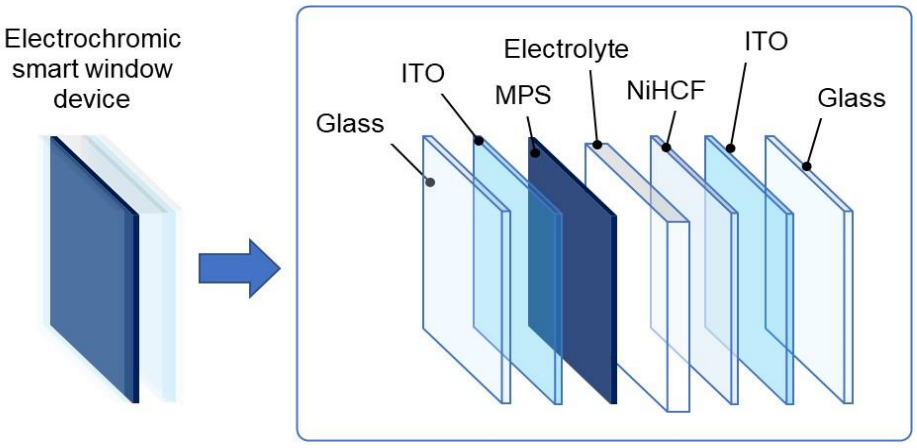


Fig. 1. An electrochromic device structure using metallo-supramolecular polymer (MSP).

References
(1) M. Higuchi, D. G. Kurth, *Chem. Rec.*, **7**(4), 203-209 (2007).
(2) M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 9331-9341 (2014) (Feature article).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

新規黄色導電性高分子を用いた EC デバイスの検討

○青木　純，大島　彰人（名工大院工）

Investigation of EC devices using novel yellow conductive polymers

Atsushi Aoki, Akihito Oshima (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 共重合体を作用極に、対極にポリエチレンジオキシチオフェン(PEDOT)を用いた 2 極 EC デバイスの作成を試みた。

２．実験

対極条件の検討のため、PEDOT を定電流電解酸化重合によって ITO 基板上に種々の電解電気量で成膜し、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定によってそのドープ量を求めた。その後これらの PEDOT を対極に用いて溶液系 2 極 EC デバイスを作成し、作用極に ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体を用いた 3 電極系で流れた電荷量と比較し適切な電解電気量を決定した。

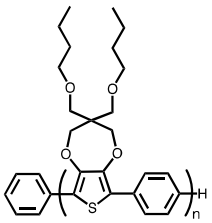


Fig.1 Structure of ProDOT(dibutoxy)-Ph Copolymer

３．結果および考察

各電解電気量の PEDOT のサイクリックボルタモグラムを Fig.2 に示す。凡例に 2mA 定電流での成膜条件と CV から求めたドープ量を示している。成膜時間を伸ばすほど PEDOT のドープ量も増加した。また、作用極に用いる ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体の 3 電極系でのサイクリックボルタモグラムから、440 nm の吸光度が 0.5 となるようにスプレー成膜した ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体のドープ量は 0.155 mC であった。このドープ量と、対極に種々の電解電気量の PEDOT を用いた 2 極 EC デバイスでの CV 測定時に流れたドープ量の比から対極に必要な PEDOT 量を検討した。Fig.3 に各電解電気量の PEDOT を対極に用いた 2 極 EC デバイスでのサイクリックボルタモグラムを、Fig.4 に横軸を PEDOT のドープ量、縦軸を 2 極デバイスと 3 極系での ProDOT(dibutoxy)-Ph 共重合体のドープ量の比をとったグラフを示す。15.1mC 以上のドープ量に成膜した PEDOT を対極として用いることにより 2 極 EC デバイスは、3 極系と同等の電荷量が流れており、電荷が補償されることがわかった。本研究により、今回新たに合成した ProDOT-Phe 共重合体は黄色導電性 EC ポリマーとしての利用が期待できる材料であることが示唆された。

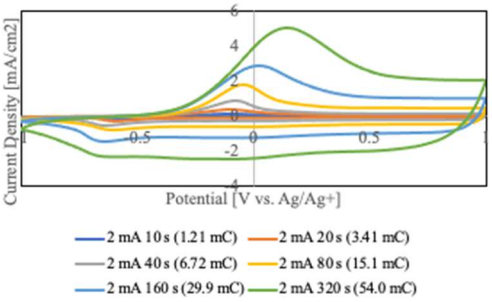


Fig.2 Cyclic voltammograms of PEDOT films with different electropolymerized charges on ITO.

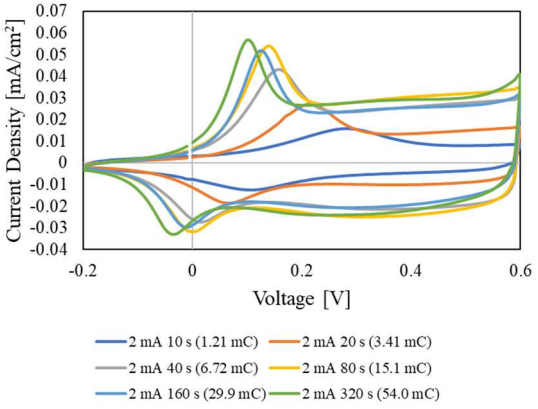


Fig.3 Cyclic voltammograms of a 2-electrode EC device.

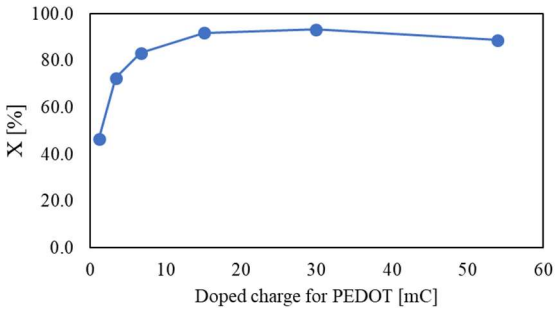


Fig.4 Ratio of charge in 2-electrode EC device to that in 3-electrode system.

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1(学生講演・一般講演)

座長:中村 将志(千葉大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 08:45 〜 09:45 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R01(学生講演)] 高速 AFMによる HOPG上の電解ナノバブルの動的挙動

〇大橋 龍人[1]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2]、伊藤 博[3] （1. 北海道大学工学部、2. 北海道大学大学院工学院、3. 産業技術総合研究所）

08:45 〜 09:00

[1R02(一般講演)] 可視光反射率測定による[BMIM]BF_4中での Au(111)上への Biの UPD反応の解析

〇田村 和久[1] （1. 日本原子力研究開発機構）

09:00 〜 09:15

[1R03(一般講演)] テラヘルツ領域の SERS測定による各種電解液中での電極界面のその場観察

上村 龍豊[1]、上野 領[1]、本林 健太[1]、〇池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学）

09:15 〜 09:30

[1R04(一般講演)] イオン液体／金電極界面における CO_2電解還元反応の表面増強赤外分光観測

〇本林 健太[1]、前野 義貴[1]、池田 勝佳[1] （1. 名古屋工業大学）

09:30 〜 09:45

©公益社団法人 電気化学会

高速 AFM による HOPG 上の電解ナノバブルの動的挙動

○大橋龍人 [1]，松島永佳 [2]，上田幹人 [2]，伊藤博 [3]（北大工 [1]，北大院工 [2]，産総研 [3]，）

Dynamic Behavior of Electrolytic Nanobubbles on HOPG by High-Speed AFM

Ryuto Ohashi,[1] Hisayoshi Matsushima,[2] Mikito Ueda,[2] and Hiroshi Ito[3] (Hokkaido Univ.,[1] Grad. School of Hokkaido Univ., [2] AIST[3])

１．目的

プローブ顕微鏡の進展に伴い、固体表面にナノバブルが存在することが報告されている。その直径は 1 μm 以下であり、通常は界面張力等の影響によりすぐに溶解すると考えられているが、多くの研究者らによって長時間に渡り安定的に存在することが分っている。そのため原子間力顕微鏡(AFM)によって、その形状を評価することができ、ナノバブルは表面が平滑な Pancake 型と半球状の Cap 型が観察されている。しかし AFM の走査速度の遅さから、その核発生や成長過程といった動的挙動は未だ分かっていない。我々は水電解を一定電圧で行い、そのとき発生する水素および酸素ナノバブルを高速原子間力顕微鏡(高速 AFM)にてリアルタイムで観察し、ナノバブルの会合や振動現象などを報告した[1]。本研究では電位を掃引させ、そのとき発生するナノバブルの発生及び溶解挙動についてその場観察を行った。

２．実験

実験は、3 電極方式で行った。作用極は高配向性熱分解グラファイト(HOPG)とし、実験前に表面をテープにて劈開して使用した。対極と参照極は、酸洗浄した Pt 線を用いた。電解液は、H_2SO_4 水溶液(5 mmol L^{-1})を使用し、実験温度を室温とした。ポテンショスタットを用いて、サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。その時変化する表面形状を、高速 AFM で観察した。高速 AFM 測定はダイナミックモードで行い、走査速度 0.5 frame s^{-1}、走査範囲は 1 × 0.75 μm^2 とした。

３．結果および考察

開回路電位から貴な方向に電位掃引すると、HOPG 表面全体を覆っていた高さ約 2 nm の薄膜が凝集し、楕円状のナノバブルが形成された(Fig.1(A))。このナノバブルの高さは約 5 nm であり、その表面は非常に平滑で Pancake 型の特徴を有していた。その成長過程は、あたかも表面に液滴が広がるように円弧状の輪郭を激しく変化させ、隣接するナノバブルと会合を繰り返した。さらに貴な方向に電位を掃引し酸素発生電位に達すると、Fig.1(A)で観察されたバブルの上に、図中の矢印で示した半球状の Cap 型ナノバブルが瞬時に発生した(Fig.1(B))。興味深いことに、この Cap 型ナノバブルは、Pancake 型ナノバブル上を滑るように動き回った。

一方電位を卑な方向に掃引すると、先の形成過程とは逆に Cap 型ナノバブルが溶解し、次に Pancake 型ナノバブルは離散した。本発表では、動画を用いて高速 AFM による複合型ナノバブルの発生・溶解挙動について発表する予定である。

参考文献
1. M Mita, H Matsushima, M Ueda, H Ito, *J. Colloid Interface Sci.*, **641**, 389 (2022).

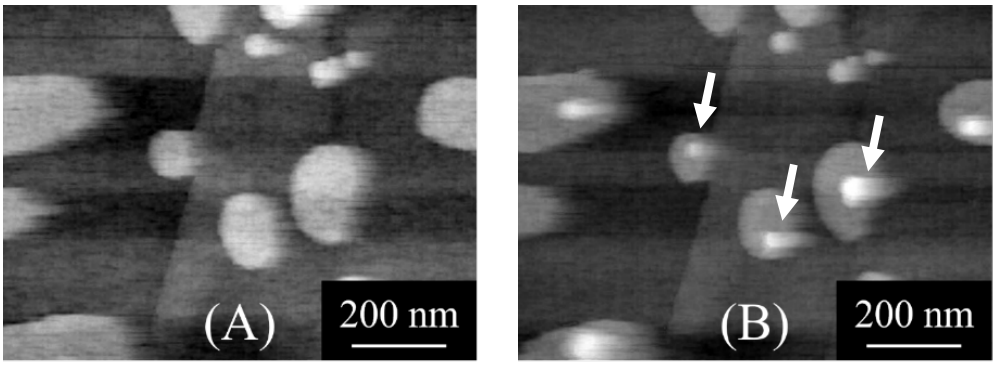


Fig.1 Typical High Speed AFM images of (A) Pancake and (B) Cap on Pancake Nanobubbles during Cyclic Voltammetry.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

可視光反射率測定による[BMIM]BF_4中での Au(111)上への Bi の UPD 反応の解析

○田村和久（原子力機構）

Analysis of Bi UPD reaction on Au(111) electrode in [BMIM]BF_4 using reflectivity measurement

Kazuhisa Tamura (Japan Atomic Energy Agency)

１．目的

イオン液体は、室温で液体である塩であり、高い電気伝導度と広い電位窓を持つ。そこで、イオン液体を電解液へ応用することが期待されている。電析に応用すれば、水溶液中ではできない電析がイオン液体中で可能である。一方で、イオン液体中で電析させて得られる電析物は、水溶液中で電析させた場合と異なることが分かっている。また、イオン液体の組成によりアンダーポテンシャル電析(UPD)反応が起こらない場合や、UPD 反応の電流電位曲線(CV)が水溶液中と異なることがわかっている。これは、水溶液中とイオン液体中で電気二重層や電極表面の構造が異なることに起因していると考えられる。本研究では、1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIM]BF_4)中における Bi の UPD 反応の反応過程を可視光反射率測定で追跡した。

２．実験

10 mM $BiCl_3$ を含む[BMIM]BF_4 を真空中 80℃で 24 時間乾燥させて電解液とした。作用極には Au(111) (φ=10 mm)を用いた。参照極・対極には Pt 線を用いた。Au(111)電極は大気中でアニールした後、グローブボックスに導入し、予め電解液が入れてある反射率測定用電気化学セルに取り付けた(図1)。反射率測定では、光源には He-Ne レーザー(λ＝633 nm)を、光検出器には PIN フォト検出器を用いた。測定中は、電気化学セル内の雰囲気を保つために超高純度窒素を導入した。

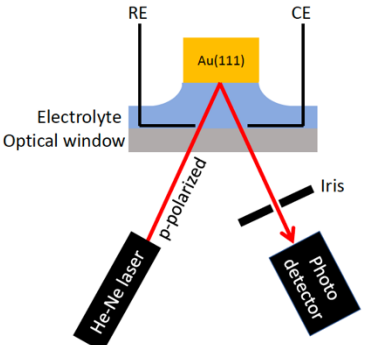


図 1 反射率測定用電気化学セル

３．結果および考察

図 2 に、10 mM $BiCl_3$ を含む[BMIM]BF_4 中で測定した Au(111)電極の CV と反射光強度の電位依存性を示す。E＝0.2 V から負側に電位を掃引すると、c_1〜c_4 のカソード電流ピークが観測された。反射光強度は c_1〜c_2 ピークの間で増加し、c_2〜c_4 ピークの間で減少した。反射光強度の増加は電気二重層の構造変化、減少は Bi の電析に基づく。Bi の電析に基づく反射光強度の変化率は、Au, Bi, 溶液の光学定数および Bi 層の厚みと被覆率で決まるが、UPD 反応では厚みは一定なので、被覆率のみで決まり、比例する。

反射光強度の変化率から Bi 被覆率を求めて横軸とし、各被覆率での電気量を縦軸にする。次に横軸を Bi の電析が 1 電子反応と仮定した電気量に変換する。こうして作成した曲線の傾きは、UPD 反応に必要な電子数(electrosorption valence, γ)を表す。$BiCl_3$ の Bi の価数は+3 であるので、単純な Bi^{3+}の還元反応が起きていれば、γ＝3 となる。図 2 の結果を元に、γを求めると、各電流ピークで値が異なり、ピーク c_2, c_3, c_4 のγは、それぞれ 4.4、1.3、2.9 であった。一般的に、γの値がイオンの価数と異なる場合は、溶液中のカチオン・アニオンの共吸着脱離を伴う場合であり、[BMIM]BF_4 中の Bi の UPD では共吸着脱離を伴っているのが 1 つの理由と考えられる。また、金属イオンがイオン液体と反応することで、価数が変化する場合が報告されており、Bi イオンが+3 と違う可能性もあり、現在、詳細について検討を行っている。

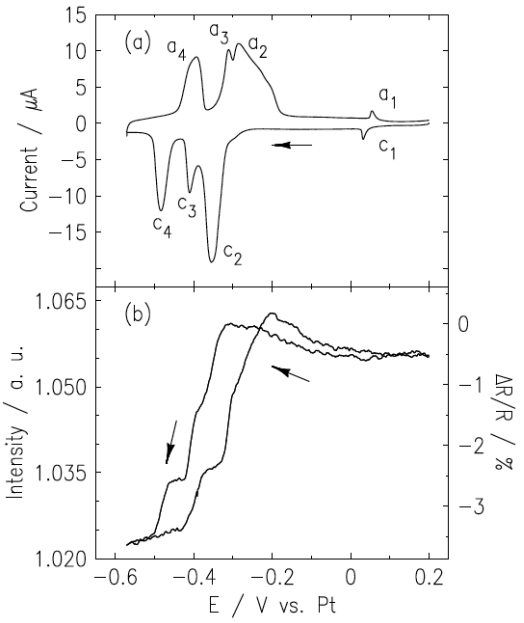


図 2 10 mM $BiCl_3$ を含む[BMIM]BF_4 中で得られた Au(111)電極の(a) CV および(b)反射光強度の電位依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

テラヘルツ領域の SERS 測定による各種電解液中での電極界面のその場観察

上村龍豊 [1]，上野領 [1]，本林健太 [1]，○池田勝佳 [1]（名工大 [1]）

In situ SERS observation of terahertz vibrations at various electrochemical interfaces
Ryuto Kamimura,[1] Ryo Ueno,[1] Kenta Motobayashi,[1] and Katsuyoshi Ikeda[1] (Nagoya Inst. Tech.[1])

１．目的

界面選択的な振動分光による電極－電解質界面のその場計測は，電極反応を分子レベルで理解する上で有用である．これまでの界面分光では，指紋領域の振動計測によって界面の化学情報を得ることが主流であった．一方，表面増強ラマン散乱(SERS)では，テラヘルツ領域に相当する低振動数領域まで原理的には測定が可能である．テラヘルツ領域には，水素結合やイオン間相互作用などの電気化学的に重要な情報が含まれている．しかし，実際の SERS スペクトルでは低振動数領域に巨大な背景光が現れ，振動解析を行うことが困難であった．最近，背景光の原因が SERS 基板金属からの表面増強電子ラマン散乱によることが明らかになり，SERS スペクトルの解析理論が整備されたことで，テラヘルツ領域の界面振動観測が出来るようになってきた [1-4]．本講演では，各種液体電解質の水素結合に着目し，そのバルク溶液と金属電極界面近傍での違いについて，テラヘルツ領域を含む広帯域にてその場 SERS 計測を行った結果を報告する．

２．実験

水素結合を持つ液体として，水（もしくは希硫酸水溶液）とイオン液体 C4mimPF$_6$ の比較を行った．バルクのラマン測定，電極界面での SERS 測定共に，波長 632.8 nm の He-Ne レーザーからの出力を狭帯域化した励起光を用い，体積ブラッググレーティングによるレイリー光除去により，ラマンシフトした信号を分光した．SERS 活性な金属電極として，電気化学的酸化還元処理によって粗表面化した Au 電極，もしくは Au 電極表面に Pt 単原子層を成膜したものを用いた．得られたラマンスペクトルは，温度因子と散乱因子を除去して還元スペクトルに変換した．SERS スペクトルの場合は，更にパーセル因子も除去することで還元 SERS スペクトルを得た [1]．

３．結果および考察

図に H_2O と C4mimPF$_6$ バルク溶液の広帯域ラマンスペクトルを示す．イオン液体では水素結合がイオン対内で形成されるため，水素結合由来の低振動モードが 1 本しか見えないが，水は水素結合ネットワークを形成しているため，2 つのモードが観察される．電極界面で両者の低振動モードがどのように変化するか，また電極電位によってどのような影響を受けるのかについて，SERS 測定で観察を行った．詳細について，当日議論をする．

(1) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, K.-Q. Lin, B. Ren, K. Ikeda Chem. Sci. 11, 9807 (2020).
(2) M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, Nanoscale 12, 22988 (2020).
(3) R. Kamimura, T. Kondo, K. Motobayashi, K. Ikeda Physica Status Solidi B 259, 2100589 (2022).
(4) T. Kondo, M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, Cat. Sci. & Technol. 12, 2670 (2022).

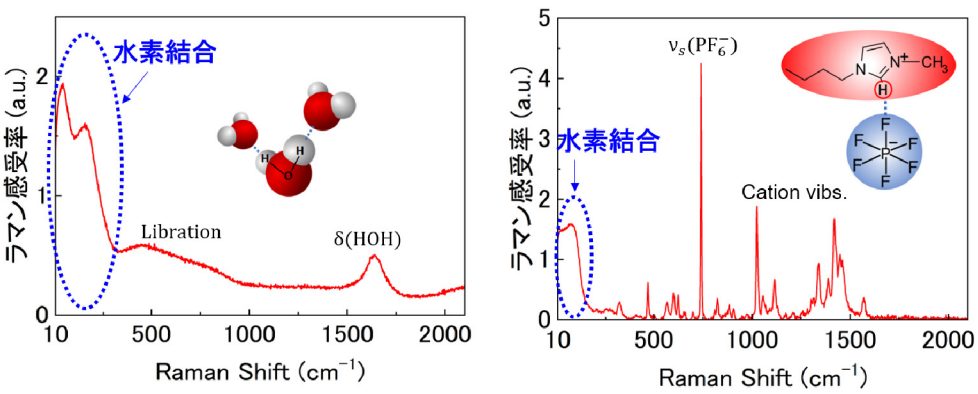


Fig.1. Hydrogen bond vibration modes in water and C4minPF$_6$ bulk solutions obtained using normal Raman scattering

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体／金電極界面における CO_2 電解還元反応の表面増強赤外分光観測

○本林 健太，前野 義貴，池田 勝佳（名工大院工）

Surface-Enhanced Infrared Observation of CO_2 Electroreduction Reactions at Ionic Liquid/Electrode Interfaces

Kenta Motobayashi, Yoshiki Maeno, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

1．目的

電気化学的手法による CO_2 還元は、穏やかな条件下で CO_2 を分解する効果的な方法として有望視されている。最近、イミダゾリウム型のイオン液体の利用による、反応過電圧の低減が報告された。CO_2 還元の過電圧の原因は、中間体である CO_2 の 1 電子還元体 $CO_2^{\bullet-}$ の不安定性にあるとされており、この化学種の安定化がイオン液体中での過電圧低減の起源と考えられている。一方そのメカニズムについては、多数のモデルが提案されているものの実証例がなく未解明である。そこで我々は、イオン液体中における中間体の実験的検出を目指して、電極表面を選択的に観測可能な振動分光手法、表面増強赤外吸収分光法(Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy : SEIRAS)を用いた、反応進行下における電極表面の直接分光観測を試みた。

2．実験

中間体の安定化機構として考えられる、イミダゾリウムの 2 位のプロトンへの $CO_2^{\bullet-}$ の置換、芳香環と $CO_2^{\bullet-}$ の相互作用などの影響を検討すべく、4 種類のカチオン($[C4mim]^+$, $[C4mmim]^+$, $[C3mpyr]^+$, $[TBMA]^+$)をそれぞれ$[TFSA]^-$と組み合わせたイオン液体を用いた比較検討を行った。これらのイオン液体について、CO_2 を吹き込みながら電気化学と SEIRAS の同時測定を行い、CO_2 還元反応進行下の電極表面観測を行った。SEIRAS 活性な作用極として、Si 半円筒プリズム上に無電解めっきにより作製した粗い金薄膜電極を用いた。

3．結果および考察

SEIRA 測定の結果、各イオン液体で、イオン液体構成イオン、反応物 CO_2, 中間体 $CO_2^{\bullet-}$, 生成物 CO, $HCOO^-$, HCO_3^-に対応する振動ピークが、電位に応じてそれぞれ観測された。1 電子還元体 $CO_2^{\bullet-}$は、イミダゾリウムのプロトンと置換した構造でも近い振動波数を示すが、カチオンの構造によらず同じ波数に観測された振動ピークは、置換体ではなく $CO_2^{\bullet-}$に帰属された。このピークは、水溶液中の同様の測定[1]で観測されなかったものがイオン液体中で検出されたことになる。$CO_2^{\bullet-}$がイオン液体／電極界面において安定化・長寿命化したことを実証するデータと言える。

これらの化学種の電位に依存した振舞いについて検討するため、それぞれの SEIRA 信号強度の電位依存性と LSV とを比較検討した (Fig.)。その結果、①CO_2 還元電流の立ち上がり、②界面近傍の CO_2 の消費、③1 電子還元体 $CO_2^{\bullet-}$の生成、④電極表面第 1 層目のアニオン→カチオンへの交代、などが全て、-1.6 V 付近を境に開始することがわかった。1 層目のイオンの交代を境に $CO_2^{\bullet-}$が観測され、還元電流も立ち上がったことは、イオン液体カチオンが電極界面で $CO_2^{\bullet-}$を安定化させ、これによる過電圧低減の結果 CO_2 還元反応が進行する、という描像を示唆している。安定化機構そのものの解明には至っていないが、過去に提案されたモデル[2]とも矛盾しない結果となった。カチオンの振動波数に CO_2 還元反応の有無に伴う波数シフトが観測されていないこと、多くのカチオン種で同様の過電圧低減効果が観測されていることから、クーロン相互作用による安定化に起因すると考えることもできる。また生成物の検討により、本反応が主に不均化反応によって進行することもわかったので、当日報告する。

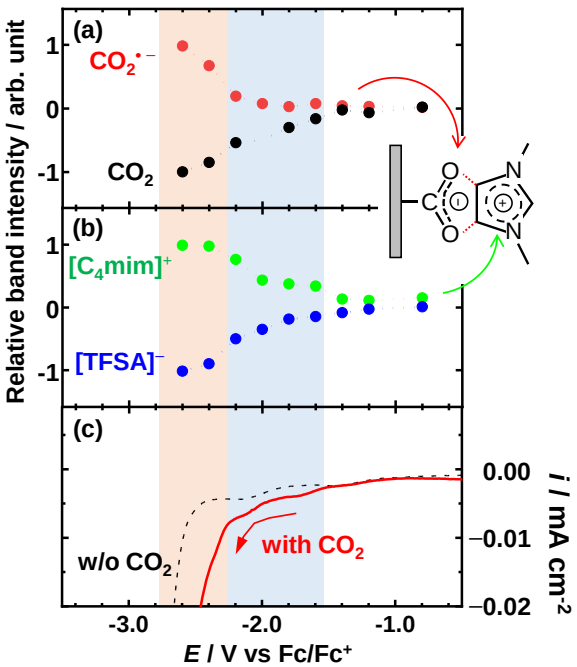


Fig. Potential-dependent SEIRA intensities of vibrations of (a) CO_2 and $CO_2^{\bullet-}$, and (b) $[C4mim]^+$ and $[TFSA]^-$, recorded for [C4mim][TFSA]/Au under CO_2 bubbling. (c) LSVs recorded for [C4mim][TFSA]/Au at 100 mV/s with and without bubbling CO_2.

(1) A. Wuttig et al., *Proc. Natl. Acad. Sci.* **113**, E4585 (2016)
(2) G. P. S. Lau et al., *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7820 (2016).

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:本林 健太(名古屋工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 09:45 〜 10:15 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R05(一般講演)] Ir(111)電極/リン酸緩衝液界面のその場赤外分光観測

〇久米田 友明[1]、坂牛 健[1] （1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構）

09:45 〜 10:00

[1R06(大会学生会員講演)] Pd単結晶電極上の Pd酸化物の振動分光

〇此田 理央[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] （1. 千葉大院工）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

Ir(111)電極/リン酸緩衝液界面のその場赤外分光観測

○久米田 友明，坂牛 健（物質・材料研究機構）

In-Situ Infrared Spectroscopy of Ir(111) Electrode/Phosphate Buffer Solution Interfaces
Tomoaki Kumeda and Ken Sakaushi (National Institute for Materials Science)

１．目的

電気二重層構造を解明することは，電極触媒上で進行する電極過程の反応速度やそのプロトン・電子移動(PT/ET)機構を理解する上で重要である．Cl^-，Br^-，および HSO_4^-などのアニオンは電極表面に特異吸着することで，酸素還元反応(ORR)や酸素発生反応(OER)など多くの電極過程に影響を与える．そのため，アニオンの PT/ET を伴った吸着/脱離機構の理解は電極触媒の高活性化に向けた有効な戦略の一つである．リン酸緩衝液は広範な pH 条件下での電極触媒反応に用いられるが，リン酸アニオン($H_2PO_4^-$，HPO_4^{2-}，PO_4^{3-})もまた電極表面に特異吸着することで ORR や OER 活性を低下させることが知られている [1,2]．これまでに振動分光法や STM により Pt や Au 表面に特異吸着したリン酸アニオンが観測されているが [3,4]， PT/ET 機構や反応速度解析に関しては十分な理解が得られていない．特に、Ir 単結晶電極を用いた精密な解析はまだ行われていない．

本研究では，pH 1.7 から pH 12.1 までの異なる pH 条件下において，Ir(111)単結晶電極表面のリン酸アニオンの特異吸着過程を電気化学測定およびその場赤外分光法によって追跡した [5]．電気化学測定では，電位走査速度に依存したリン酸アニオンの吸着/脱離ピークを解析することで，律速過程を含む PT/ET 機構を決定した．赤外分光法では吸着リン酸アニオンのバンド強度および波数から，電位に依存した吸着機構を解明した．Ir 系材料は高活性かつ高耐久な水電解触媒として活発に研究されており，本研究成果はその微視的な触媒反応機構の解明とさらなる高活性化への貢献が期待される．

２．実験

作用極，対極，および参照極にはそれぞれ Ir(111)，ガラス状炭素棒または Pt 線，および Ag/AgCl 電極を用いた．支持電解液には 0.1 M H_3PO_4 (pH 1.7), 0.1 M KH_2PO_4 (pH 4.5), 0.05 M KH_2PO_4 + 0.05 M K_2HPO_4 (pH 6.9), 0.1 M K_2HPO_4 (pH 9.3)，および 0.1 M K_2HPO_4 + 0.1 M KOH (pH 12.1)を用いた．赤外分光測定は反射吸収法(RAS)で行い，BaF_2 プリズムを用いて赤外線を試料表面に入射角 60°で照射した．

３．結果および考察

Fig.1 に CV 測定の結果を示す．pH 1.7 では，正方向走査で 0.07 V (RHE)付近に H-UPD およびリン酸アニオンの吸着によるピークが観測された．pH の上昇に応じてリン酸吸着由来のピークは高電位側にシフトし，H-UPD ピークと分離した．電位走査速度の対数(log ν)に対してピーク電位(E_p)をプロットすると直線的な相関が得られ，その傾き(dE_p/dlog ν)から移行係数(α)を求めた．pH 1.7 および 4.5 では dE_p/dlog ν は十分に小さく，吸着および PT/ET ($H_2PO_4^- \rightleftarrows PO_{4,ad} + 2H^+ + 3e^-$) は平衡状態にあると考えられる．pH 6.9 では α は 2.5 となり，プロトン共役電子移動(PCET) ($HPO_{4,ad} \rightarrow PO_{4,ad} + H^+ + e^-$) が律速過程と考えられる．pH 9.3 および 12.1 では α は 1.5 となり，2nd ET ($HPO_4^-{}_{ad} \rightarrow PO_{4,ad} + e^-$ or $PO_4^{2-}{}_{ad} \rightarrow PO_4^-{}_{ad} + e^-$) が律速過程と考えられる．赤外分光測定では 1150 cm^{-1} 付近に吸着リン酸種の伸縮振動に帰属されるバンドを観測した．pH 1.7 では 0.1 V(RHE)付近より吸着種のバンドが観測され，正方向の電位ステップに応じてバンド強度は増加した．pH の上昇に伴い吸着種バンドの出現電位も正方向にシフトし電気化学測定を支持する結果となった．これらの結果よりリン酸アニオンの吸着エネルギーは pH の上昇に伴って低下すると考えられる．また，Ir 電極では Pt および Au 電極と比較してより低電位で特異吸着が起こることが明らかとなった．

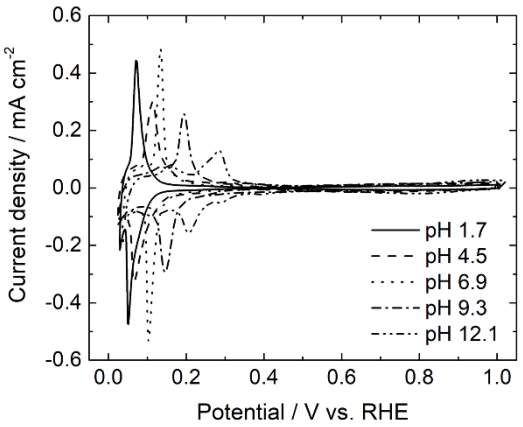


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Ir(111) in Ar-saturated phosphate buffer solutions at 50 mV s^{-1}.

(1) O. He, X. Yang, W. Chen, S. Mukerjee, B. Koel, S. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 12544 (2010).
(2) L.-E. Owe, M. Tsypkin, S. Sunde. *Electrochim. Acta* **58**, 231 (2011).
(3) T. Iwasita, F. C. Nart, *Prog. Surf. Sci.* **55**, 271 (1997).
(4) A. Cuesta, M. Kleinert, D. M. Kolb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5684 (2000).
(5) T. Kumeda, K. Sakaushi, Manuscript submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pd 単結晶電極上の酸化物の振動分光

○此田　理央，中村　将志，星　永宏（千葉大院工）

Vibrational Spectroscopy of Pd Oxides on Single Crystal Electrodes of Pd

Rio Konota, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

酸素還元反応(ORR)高活性な電極触媒開発が燃料電池普及のための最重要課題の一つである．酸性溶液中での Pd 基本指数面の ORR 活性序列は Pd(110) < Pd(111) < Pd(100)であり [1]，Pt 基本指数面の活性序列 Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) [2] と真逆である．Pd(100)の ORR 活性は Pt(110)の 3 倍高い [1]．Pt 電極では，Pt 酸化物(PtOH, PtO)が ORR 活性阻害種であることが振動分光法で証明されている [3, 4]．前回の報告では，Pd 電極でも PdOH が ORR 阻害種であることを IRAS を用いて示した [5]．しかし，PdO が ORR に及ぼす効果は未知である．

本研究では，ナノ微粒子表面増強ラマン分光法(NPSERS)を用いて酸性溶液中での Pd 単結晶電極の表面吸着種をその場測定し，Pd 電極上の ORR の活性阻害種を検討した．

２．実験

電解液には 0.1 M $HClO_4$ を，作用極には Pd(111), Pd(100), Pd(110)を用いた．NPSERS 測定では波長が 632.8 nm のレーザーを用い，露光時間 30 秒でスペクトルを取得した．電極に担持する Au ナノ微粒子は粒径 55 nm 程度のものを使用した．NPSERS スペクトルの増強度は Au ナノ微粒子の凝集度により異なるため，吸着 CO を内部標準物質として規格化バンド強度を算出し比較を行なった．0.20~1.4 V(RHE)でスペクトルを取得し，0.20 V(RHE)のスペクトルで減算した．

３．結果および考察

すべての Pd 基本指数面において 540 cm^{-1} および 740 cm^{-1} 付近にバンドが出現した．重水溶液中では 540 cm^{-1} 付近のバンドは 525 cm^{-1} 付近に低波数シフトした．このシフトは Pd-OH 伸縮振動 ν_{PdOH} が重水化した際の波数シフトと一致したため 540 cm^{-1} 付近のバンドを Pd-OH 伸縮振動 ν_{PdOH} と帰属した．一方で 740 cm^{-1} 付近のバンドは重水溶液中でもバンドシフトしなかったため PdO 伸縮振動 ν_{PdO} と帰属した．

電位に対して ν_{PdOH} および ν_{PdO} の規格化バンド強度をプロットしたグラフを Fig. 1 に示す． ν_{PdOH} のバンド強度は電位に応じて増大しており PdOH の被覆率が増加することを示す．一方， ν_{PdO} のバンド強度は高電位で減少しているため，より高次の酸化物が生成していると考えられる．

また，PdOH および PdO の規格化バンド強度の序列は Pd(100)＜Pd(111)＜Pd(110)であり，ORR 活性序列と真逆である．以上から，Pd 電極でも PdOH および PdO の両方が ORR 活性阻害種である．

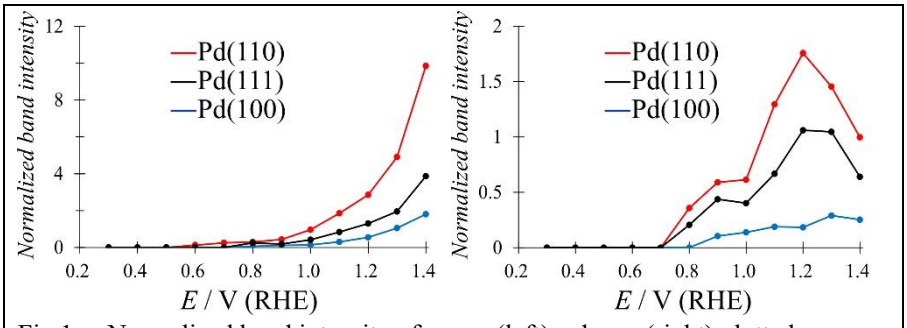


Fig.1.　Normalized band intensity of ν_{PdOH} (left)and ν_{PdO}(right) plotted against E in O_2.

謝辞

この研究の一部は NEDO の支援で行われた．

参考文献

(1) S. Kondo, M. Nakamura, N. Maki, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C.*, 113, 12625 (2009).
(2) N. M. Markovic, R. R. Adzic, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem*., 377, 249 (1994).
(3) H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, T. Ueno, S. Suzuki, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrocatalysis*, 6, 295(2015).
(4) F. Sugimura, N. Sakai, T. Nakamura, M. Nakamura, K. Ikeda, T. Sakai, N. Hoshi, *Phys. Chem. Chem. Phys*., 19, 27570 (2017).
(5) 此田　理央，中村　将志，星　永宏，2022 年電気化学秋季大会（オンライン）講演番号：1K19

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(一般講演)

座長:本林 健太(名古屋工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:30 〜 10:45 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R07(一般講演)] Li^+添加によるイオン液体中の Ag^+拡散挙動変調と液体ドメイン構造から受ける影響

吉本 浩正[1]、福井 賢一[1]、〇今西 哲士[1] （1. 大阪大学）

10:30 〜 10:45

©公益社団法人 電気化学会

Li^+添加によるイオン液体中のAg^+拡散挙動変調と液体ドメイン構造から受ける影響

吉本浩正，福井賢一，○今西哲士*（大阪大）

Influence of Li^+ additives and domain structure on Ag^+ diffusion behavior in ionic liquids

Kosei Yoshimoto, Ken-ichi Fukui, and Akihito Imanishi (Osaka Univ.)

１．目的

イオン液体は、近年その優れた性質から電気化学デバイスの新たな電解質として注目を集めているが、電気二重層、拡散層における溶質金属イオンの拡散挙動には未解明な点も多い。我々は、イオン液体中、電極近傍における溶質金属イオンの拡散過程について検討を行い、Stokes-Einstein の式に従う通常の拡散と、イオン液体のイオン間の空隙（ホール）をホッピングしていく拡散が共存した新しい拡散モデルを提唱してきた。このモデルでは、イオン液体の局所構造（ホール濃度、ホール間の距離、ドメイン構造等）が溶質金属イオンの拡散挙動に大きな影響を与える。そこで本研究では、Li^+イオンを添加してホッピングサイト（ホール）濃度を変化させた際、Ag^+イオンの拡散挙動がどのように変化するか、さらにそれらがイオン液体のドメイン構造[1]からどのような影響を受けるかを詳しく解析した。

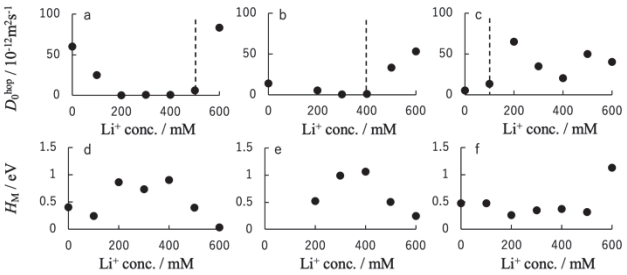


図１　Ag^+ のホッピング拡散係数(D_o^{hop}) (a, b, c)、Ag^+ のホッピング拡散障壁(H_M) (d, e, f). それぞれ EMI-TFSA(a, d), BMI-TFSA(b, e), HMI-TFSA(c, f)に対して 0～600 mM Li^+と 15 mM Ag^+を溶解。

２．実験

イオン液体 EMI-TFSA, BMI-TFSA, HMI-TFSA に溶質として Ag-TFSA を 15 mM 溶かした溶液を電解液とした。また、これらに添加物として種々の濃度（0～1500 mM）の Li^+イオン(Li-TFSA)を加えたものを調製し、影響を調べた。作用極、対極、参照極にはそれぞれ Pt 線を用いた。クロノアンペロメトリー測定結果を我々の拡散モデルに基づいて解析を行うことにより、Ag^+イオンの拡散係数および拡散障壁を見積もった。さらに、ラマン分光法を用いて、イオン間の相互作用についても検討を行った。

３．結果および考察

３種のイオン液体の溶液中で Li^+濃度を変えながらAg^+イオンが還元される電位を印可して（拡散律速条件下）Ag^+イオンの拡散挙動を観察した（注：Li^+イオンの電気化学反応は起こらない)。その際のホッピング拡散係数 D_o^{hop}, ホッピング障壁 H_M を Li^+濃度に対してプロットした（図 1(a-f)）。EMI-および BMI-TFSA 中では、Li^+の濃度上昇に伴い、ホッピング拡散係数は初期には減少し、その後、増加に転じる。HMI-TFSA 中では、初期の減少はほとんど見られないまま、すぐに増加している。これまでの研究から、初期の拡散係数の減少は Li^+イオンがホール（ホッピングサイト）を占有することによるものであると考えている。一方、増加に転じる Li^+濃度(図中、点線)は、アルキル鎖が長いものほど、低濃度側にシフトする。詳しい検討の結果、このしきい値よりも低濃度では、Ag^+イオンは極性ドメイン中を拡散し、高濃度では、添加した Li^+に極性ドメイン中のホールを占有されてしまい、非極性ドメインを拡散するようになることが推測された（図2)。一方で、ホッピング拡散の拡散障壁は、ちょうど拡散係数が増加に転じる Li^+濃度において、減少に転じているのが分かる。このことは、非極性ドメイン中における Ag^+イオンのホッピング拡散障壁が、極性ドメイン中のそれに対して小さいことを意味している。さらにラマン分光の結果から、イオン間の相互作用と金属イオンの拡散挙動との関連性についても考察した。

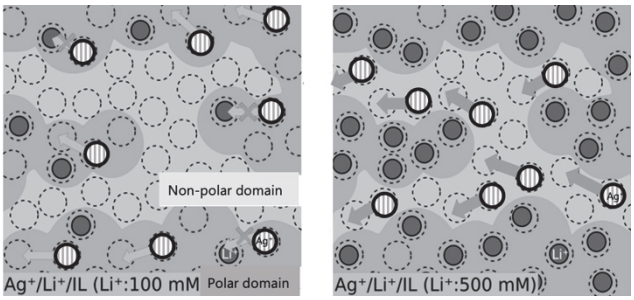


図２　100 mM（左）と 500 mM（右）の Li^+を含む BMI-TFSA 溶液中における Ag^+イオンの拡散モデル.縦線模様の丸、黒丸、点線の円はそれぞれ Ag^+イオン、Li^+イオン、ホール（ホッピングサイト）を表す.また、薄い灰色が非極性領域、濃い灰色が極性領域を表す.

[1] J. N. A. C. Lopes et. al., *J. Phys. Chem. B* 110, 3330 (2006).

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(受賞講演)

座長:星 永宏(千葉大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 10:45 〜 11:15 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R08(受賞講演)] 分子集合と界面機能のナノスケール電極表面科学に関する研究

〇吉本 惣一郎[1] （1. 熊本大学）

10:45 〜 11:15

©公益社団法人 電気化学会

1R08

分子集合と界面機能のナノスケール電極表面科学に関する研究

○吉本　惣一郎（熊本大学　産業ナノマテリアル研究所）

Nanoscale Electrochemical Surface Science on Molecular Assembly and Surface Function

S. Yoshimoto (Kumamoto Univ.)

発表者は，フラーレンやポルフィリンの２次元組織化，その２次元超分子膜形成，金属錯体の分子集合など電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）を用いたナノスケール解析を中心に，超分子化学や配位化学をベースに複雑かつ巨大な錯体化合物群の表面科学研究へと展開してきた [1]．イオン液体電気化学に関する研究も 10 年に渡り展開し，表面電気化学の基礎研究に関する成果 [2]を上げてきた．本講演では，これまで取り組んできた研究成果について，電極表面科学の観点から紹介する．

トリプルデッカーや種々のポルフィリン誘導体吸着膜の詳細（*ACIE* **2007**; *JACS* **2008**; *Chem. Commun.* **2012**; *PCCP* **2013**, *JPC* **2014**; *Langmuir* **2015**），ポルフィリンとフタロシアニン混合単分子膜上でのフラーレンの特異的超分子形成（*JACS* **2008**; *JNN* **2009**）をはじめ，金属ポルフィセン（ポルフィリンの構造異性体）については世界で初めて固液界面で分子スケール解像を達成した（*Langmuir* **2016**）．ルテニウム二核錯体の組織化，レドックスに伴う相転移，分子内の配位子交換反応に関する分子レベル情報の可視化に成功した（*J. Phys. Chem. C* **2012**）．最近では，30π 電子系の拡張ポルフィリノイド錯体のコバルトおよびニッケル錯体系について，３つの Co イオンが三角形状に配位していることを分子スケールで明瞭に解像した（*BCSJ* **2021**）．このように，電気化学界面における *in situ* 分子レベル可視化により，電極表面に吸着したより複雑な構造を有する金属錯体吸着層の電位による相転移，軸配位子の交換，酸素還元反応触媒との相関を明らかにした．

最近５年間は，水に不溶なナノグラフェンの界面組織化に関する研究を積極的に展開している．ナノグラフェンの組織化に関する初報では，水溶性のミセル型カプセルを利用した疎水性のナノグラフェンの輸送によりナノグラフェンであるジコロニレンの固液界面からの Au(111)単結晶電極表面上への高配向な２次元組織化に成功し，「分子コンテナ」法の概念（図１）を提唱した（*ACIE* **2018**）．pH や電解質濃度調整により内包されたナノグラフェン類の放出制御を見出し，限界に直面していた疎水性のナノグラフェンの溶解度の限界を乗り越え，新たな扉をこじ開けた．オバレン分子については表面上での相転移を見出し，その構造変化が形成する空隙はチオール分子１分子を吸着する究極の穴となった（*Chem. Sci.* **2022**）．分子プランティングと名付けられたこの手法は新たなパターニングや界面機能制御のひとつとして展開が期待される．ナノグラフェン科学を展開するために，巨大なナノグラフェン分子の有機合成と可溶化，固液界面からの３次元結晶成長に展開中である．さらに金属ポルフィンやフタロシアニンへも展開可能であり，分子コンテナ内において酸素還元反応が生じるナノリアクター機能を明らかにした（*Electrochem. Commun.* **2022**）．このように，薄膜表面物性の理解，電気化学的な観点からも電極触媒への展開などさらなる飛躍が見込まれる．

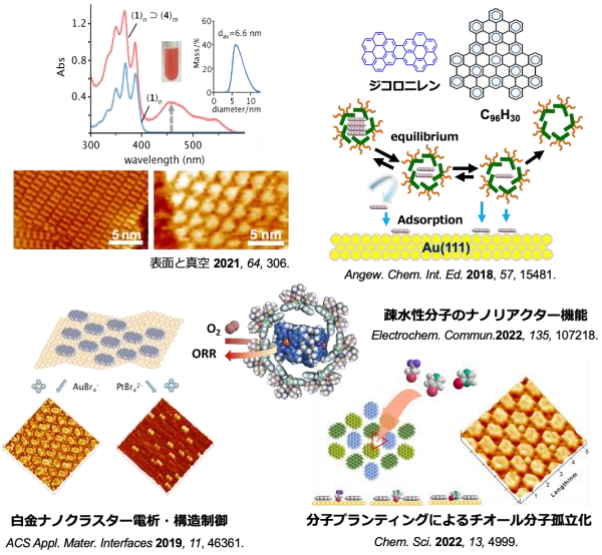


図１．分子コンテナ法の概念とナノグラフェン単分子膜の形成，それらの応用展開例

参考文献

1) S. Yoshimoto, S. Uemura, M. Kunitake, *Encyclopedia of Solid-Liquid Interfaces, in production.*

2) H. Ueda, S. Yoshimoto, *Chem. Rec.* **2021**, *21*, 2411.

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)

座長:星 永宏(千葉大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 11:15 〜 11:45 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R09(一般講演)] ルテニウム三核錯体内包ミセル型カプセルのチオール単分子膜上への吸着と電気化学特性

五島 大河[1]、手塚 菜々子[1]、池田 祥貴[2]、阿部 正明[2]、吉沢 道人[3]、○吉本 惣一郎[1]（1. 熊本大学、2. 兵庫県立大学、3. 東京工業大学）

11:15 〜 11:30

[1R10(大会学生会員講演)] 種々の金属ポルフィリン薄膜の電解還元を利用した金属ナノ粒子形成とその HER活性評価

○石本 一貴[1]、西山 勝彦[2]、吉本 惣一郎[3]（1. 熊本大学院自然科学教育部、2. 熊本大学院先端化学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

1R09

ルテニウム三核錯体内包ミセル型カプセルのチオール単分子膜上への吸着と電気化学特性

五島　大河[1]，手塚菜々子[1]，池田　祥貴[2]，阿部　正明[2]，吉沢　道人[3]，○吉本惣一郎[1]
（熊本大学[1]，兵庫県立大学[2]，東京工業大学[3]）

Adsorption and Electrochemical Properties of Micellar Capsules containing Ruthenium Tri-nuclear Clusters on Self-Assembled Monolayers of 4-carboxylic 2-mercaptopyridine on Gold

T. Goto,[1] N. Tezuka,[1] S. Ikeda,[2] M. Abe,[2] M. Yoshizawa,[3] S. Yoshimoto[1]
(Kumamoto Univ.[1] Univ. Hyogo,[2] Tokyo Tech.[3])

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，溶媒に溶けにくい疎水性分子であるナノグラフェンの水溶液中への可溶化に成功しており[1]，さらに複雑な金属錯体であるフタロシアニンの内包に成功した[2]．本研究では，疎水性の複核錯体へ拡張するため Fig. 1 に示す Ru 三核クラスターやその環状オリゴマーを内包させたミセル型カプセルをカルボン酸を有するチオール単分子膜（SAMs）の上に吸着させ，その吸着状態と電気化学特性について検討した．

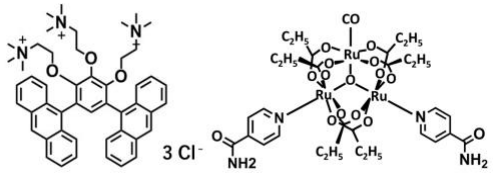


図１． V字型両親媒性分子とルテニウム三核クラスターの化学構造。

２．実験　両親媒性分子 **1** とゲスト分子の$[Ru_3(CH_3COO)_6(CO)(ina)_2]$: **2** や環状オリゴマー（5量体あるいは6量体）をメノウ乳鉢上で 2：1 の割合で混合して磨り潰し，超純水に溶解した後に紫外可視吸収（UV-vis）スペクトル測定により内包状態を確認した．可溶化された Ru 三核クラスター **2** 内包カプセルを 0.1～1.0 M の硫酸あるいは硫酸カリウム水溶液と混合し，UV-vis スペクトルによる吸収の経時変化追跡とサイクリックボルタンメトリーによる電気化学測定を行った．また，Au(111) 基板上に 4-カルボキシ-2-ピリジンチオール（2-PyS-4-COOH）単分子膜を形成し，カルボン酸を介してカプセルを静電的に吸着させて走査型トンネル顕微鏡（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．

３．結果および考察　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 575 nm 付近に新たに出現した吸収ピーク，および目視で **2** やルテニウム三核クラスター環状オリゴマーの内包を確認した．次に，各ナノグラフェンの吸収帯の時間経過を調査した．**2** の場合，0.1 M H_2SO_4 中では 24 時間以内であれば吸収帯に変化はなく，カプセルに内包されて安定であることが示唆されたが，1.0 M 硫酸中では時間とともに 580 nm 付近の吸収帯が減少し，内包錯体の放出が観測された．環状オリゴマーについてもほぼ同様な傾向を示した．ルテニウム三核クラスター内包カプセルは，0.1 M 程度の電解質溶液中では安定であったため，Au(111)上に形成された 2-PyS-4-COOH SAMs 上に静電的に吸着する条件を探索した．50 μM になるように調製されたゲストなしのミセル型カプセル溶液 100 μL を SAMs 基板表面にキャストし，超純水で徹底的に洗浄して乾燥後に大気中で得られた STM 像を図 2 に示した．解像度は良くはないが，√7 方向に配列した複数の 2-PyS-4-COOH SAMs が形成するはしご状構造の上に明るいスポットが観察された．明るい構造体を注意深く観察するとほぼ球状であり，直径は約 2 nm であった．その形状およびサイズからミセル型カプセルが吸着していると判断される．現在，ゲスト内包カプセルの吸着について，液中 AFM 観察と併せてその詳細を検討中である．

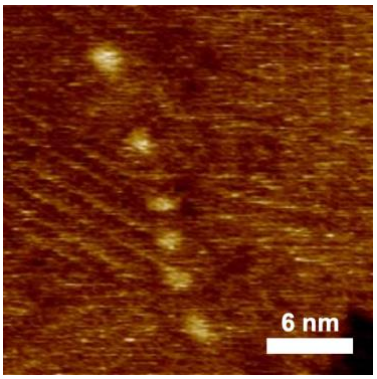


図２． 大気中で観察された 2-PyS-4-COOH SAMs 上に形成されたミセル型カプセルの STM 像。

参考文献
1) Origuchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 15481.
2) 織口ほか，表面と真空 **2021**, *64*, 306.
3) Yoshimoto *et al., Electrochem. Commun.* **2022**, *135*, 107218.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

種々の金属ポルフィリン薄膜の電解還元を利用した金属ナノ粒子形成とその HER 活性評価

○石本　一貴[1]，西山　勝彦[2]，吉本　惣一郎[3]
（熊本大院自然科学[1]，熊本大院先端科学[2]，熊本大産業ナノマテリアル研[3]）

Formation of Metal Nanoparticles by Electroreduction of Metalloporphyrins Cast Films and Evaluation of their Catalytic Activities for Hydrogen Evolution Reaction

K. Ishimoto[1], N. Nishiyama[2], and S. Yoshimoto[3] (GSST[1], FAST[2], IINa[3], Kumamoto Univ)

１．目的　クリーンなエネルギー源の一つとして燃料電池があるが，原料である水素と酸素を生成するための触媒として，白金系の触媒が必要である．白金は希少であるため，その使用量の削減または代替の一つのアプローチとして，表面積が大きく使用量の削減したナノ粒子の作製が挙げられる．そこで本研究では，金属ポルフィリン錯体を電極上で電解還元する簡便な方法により水素発生反応（HER）に効果的なナノ粒子の作製を検討した．また金属イオンの種類や電解電位，電解時間など種々の条件で水素発生触媒能を評価した．

２．実験　電気化学測定にはサイクリックボルタンメトリー（CV）またはリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を用いた．アルミナペーストで研磨したグラッシーカーボン電極表面に 100 μM の種々の金属ポルフィリンを所定量キャストし，作用電極として用いた．参照電極には銀/塩化銀電極，対極にはグラッシーカーボン棒電極，電解質として 0.5 M H_2SO_4 を用いた．銀/塩化銀に対して所定の電位で電解還元し，1 時間ごとに LSV の測定を行った．ポルフィリン薄膜の電解還元前後の表面状態の観察には，原子間力顕微鏡（AFM）を用いた．

３．結果および考察　電解前の種々の金属ポルフィリン薄膜電極において HER の過電圧は大きかったが，電解時間の増加に伴って HER 活性が観測された．種々の金属ポルフィリンを−1.4 V で 3 時間電解還元した後に得られた LSV を Fig. 1 に示した．また電流密度 10 mA/cm^2 に達したときの過電圧を Fig. 2 に示した．CoTPP，FeTPP，ZnTPP 薄膜電解後の LSV は 10 mA/cm^2 に到達しなかった．HER 活性の序列は Pt>Au>Rh>Ag>Cu>Co>Zn>Fe であった．さらに電解前後の表面状態を AFM により観察したところ，PtTPP は電解時間とともに凹凸のサイズが徐々に大きくなった．電解前の AFM 像はポルフィリンの凝集体と考えられる大小さまざまなスポットが多数観察されたが，電解 3 時間後には高さが 50 nm 程度の均一な粒子が観察された．これは金属ポルフィリン薄膜の電解還元により 0 価の金属粒子が形成され，電解時間とともに粒子が集合して一定のサイズを形成した．その結果 HER 活性が発現したと考えられる．各金属ポルフィリン薄膜電極において，中心金属イオンの還元は HER 活性に多大な影響を及ぼすといえる．次に PtTPP 薄膜電極に注目し，種々の電解電位で PtTPP を 3 時間電解した後に LSV を測定した．−0.5 V と−0.4 V で電解した後の HER 活性に大きな相違が見られた．また電解前に PtTPP 薄膜の 0 V～−1.0 V 間で LSV を測定したところ，水素発生のピークに隠れて明瞭な還元ピークは観測できなかったが，−0.45 V 付近より勾配が急になり，この電位よりもポジティブ側での電解電位では 3 時間電解しても活性には大きな変化はもたらさなかった．この結果は−0.45 V 付近に PtTPP の Pt(2+)から Pt(0)への還元反応を示していると考えられる．

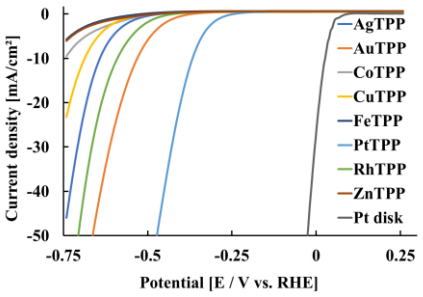


Fig. 1 種々の金属ポルフィリン薄膜を 3 時間電解した後に 0.5 M 硫酸中で得られた LSV（掃引速度：50 mV/s）.

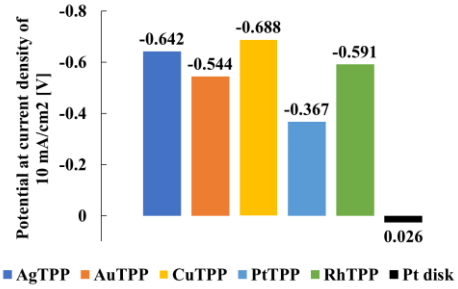


Fig. 2 種々の金属ポルフィリン薄膜電解後，電流密度 10 mA/cm^2 に到達するときの電位.

参考文献

Q. Zhang *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 4224–4232.

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(特別講演)

座長:星 永宏(千葉大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:45 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R11(特別講演)] 電極溶液界面の構造制御による反応機構の解明と機能性の開拓

○叶 深[1] （1. 東北大学）

13:00 〜 13:45

©公益社団法人 電気化学会

電極溶液界面の構造制御による反応機構の解明と機能性の開拓

○ 叶 深（東北大）

Elucidation of Reaction Mechanism and Development of Functionality by Structural Control of Solid-Solution Interface

Shen Ye (Tohoku University)

電極反応をはじめ多くの化学反応は，物質の表面または界面で起こる．したがって，材料界面の微視的構造評価と制御は，化学反応の本質的理解および機能性の創出に極めて重要である．一方，電極触媒などの機能性材料は，使用環境に溶媒分子が大量に共存するため，従来の表面化学の研究で開発された計測技術が使用できずその界面構造について殆ど解明されていない．この問題の解決を目指し，我々は電解質溶液中でも物質の界面構造を，その場で高感度に測定できる振動分光法とプローブ顕微鏡の開発・適用を試み，電極/溶液界面における構造解明と機能性開拓の研究に取り組んできた(図１)[1-3].

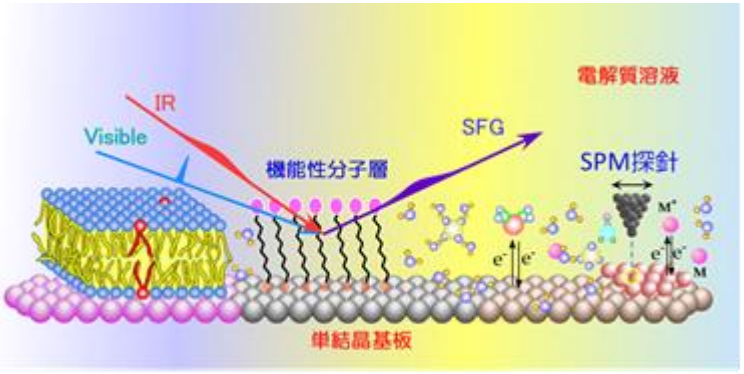


図1．物質表面における化学反応のその場追跡．

固液界面構造の先進的計測技術の開発：我々は和周波発生(SFG)非線形振動分光法をはじめ，赤外反射吸収分光法(IRRAS)や表面増強赤外分光法(SEIRAS)や表面増強ラマン(SERS)分光法や原子間力顕微鏡(AFM)やオンライン質量分析法などの先進な表面化学的計測技術を固液界面の研究に適用し，最適な実験条件の下で材料界面構造の分子・原子レベルのその場観察に成功し，電解質溶液中において材料界面構造の一連のオペランド観察手法の確立に貢献した[1-3].

電極表面構造制御による電極触媒性能の開拓と反応機構の解明：この中に，我々はリチウムイオン二次電池のカソードまたはアノードの電極表面においてカーボネート溶媒分子の選択的吸着構造を初めて観測し，電極電位の影響を分子レベルで調べた[2]．特にリチウムイオン二次電池の安定作動に欠かせない固体電解質膜(SEI)の形成過程をその場で追跡し，溶存酸素の影響を含めて，SEI の形成機構と安定性について新たな知見を得た．また，次世代蓄電池であるリチウム酸素電池のカソード極の充電過電圧の原因究明と発生抑制に取り組み，非プロトン系有機電解質溶液における酸素分子の還元と発生反応(ORR/OER)による充放電過程のその場観察を行い，電池反応の反応機構と充電過電圧発現との関係を分子レベルで調べた．特にカソード反応の反応界面を明らかにした[3]．また，アントラキノン骨格をベースとした一連の機能性分子を酸素還元メディエーターとして設計・合成し，酸素分子を効率的に還元させ，電池の放電容量密度を世界最高水準まで上げることに成功した[3]．さらに，燃料電池の電極触媒の開発において，電極触媒表面の原子配列の構造制御により有機小分子の電気化学的酸化活性向上に成功したと同時に，反応中間体のその場追跡により，電極反応の機構を分子レベルで決定した．本発表はこれらの研究成果の一部を報告させていただく．

謝辞：本研究の展開に当たり，多くの先生方をはじめ，昼夜を問わず研究に励んできた学生諸君の共同努力によって得られたものであり，この場を借りて心から感謝を申し上げます．

(1) *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 170902; *The Chemical Record* **2014**, *14*, 791-805.
(2) *J. Phys. Chem. C (Letter)* **2009**, *113*, 20531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5753; *J. Electroanal. Chem.* **2017**, *800*, 134; *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17538.
(3) *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12236; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 25246; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15568; *ACS Catalysis* **2020**, *10*, 9790; *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 2980; *ACS Energy Letters* **2023**, 1289.

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:星 永宏(千葉大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:00 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R12(学生講演)] その場赤外分光測定によるリチウムイオン電池の固体電解質界面(SEI)被膜の観測

○根本 航太[1]、永井 隆太[2]、井上 賢一[2]、叶 深[2] （1. 東北大学理、2. 東北大学院理）

13:45 〜 14:00

©公益社団法人 電気化学会

その場赤外分光測定によるリチウムイオン電池の固体電解質界面(SEI)被膜の観測

○根本航太[1]，永井隆太[2]，井上賢一[2]，叶　深[2]（東北大学理[1],東北大学院理[2]）

Observation of Solid Electrolyte Interface (SEI) Films of Lithium Ion Batteries by In-Situ Infrared Spectroscopy

Kota Nemoto, Ryuta Nagai, Ken-ichi Inoue, and Shen Ye (Tohoku Univ.)

１．目的

リチウムイオン二次電池は高い出力電圧や高いエネルギー密度を持つことから、広く使用されている。その一方でこの高い出力電圧で電池を作動させる際、既知の非水系電解液では熱力学的に不安定となることが知られている。リチウムイオン電池の実用化を可能にしているのは、一部のカーボネート系有機溶媒において、初回充電時に負極表面で電解液の還元分解反応によって形成される不働態膜であるとされている。この不働態膜は固体電解質界面（SEI）膜とも名付けられ、リチウムイオンの通過を可能にするが、絶縁体で溶液との電子移動が起こらず、それ以上の電解液の分解を防ぎ、リチウムイオン電池の長期的な作動に不可欠なものである。[1–2] この SEI についてはその場解析や測定の難しさから、形成メカニズムや組成などについてはまだ十分に理解されておらず、リチウムイオン電池のさらなる改良のためその解明が求められている。

本研究では赤外吸収分光法（IRRAS）や表面増強赤外分光法（SEIRAS）その場測定により、種々の条件における固体電解質界面（SEI）膜の形成メカニズムや組成について検討した。

２．実験

本研究では 1 M のヘキサフルオロリン酸リチウム（$LiPF_6$）を支持塩とし、溶媒にエチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）を体積比 1:1 で混合した電解液を Ar または O_2 で飽和したものを使用した。スパッタ法により用意した IRRAS 用金電極及び、無電解メッキ法により作成した SEIRA 活性のある金電極をリチウムイオン電池のアノードモデル材料作用極とし、対極、参照極にはリチウム金属を用いた。サイクリックボルタンメトリー（CV）による電気化学測定と IRRAS 及び SEIRAS によるその場赤外分光観測を行った。赤外分光はすべて開回路電位（OCP、約 3.0 V）を参照電位として、電位差スペクトルとして測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、Ar で飽和した電解液で観測された CV（掃引速度 1 mV/s）を示す。1.65 V に SEI 膜形成と思われる還元ピークが確認された。先行研究のカーボン電極の研究[3]では、0.6 V において還元ピークが観測されているがこれは電極の材料による違いであると考えられる。同時に測定した SEIRAS スペクトルではこの還元ピークに対応するように、1.7 V 付近から電極近傍の EC 及び DEC の溶媒分子の赤外吸収ピークの不可逆的な減少が観測されたほか、過去に報告されていた SEI 膜の主成分[2]に対応する赤外ピークの増加が観測された。また、これらの溶媒分子の吸収ピークの減少や SEI 膜成分の赤外ピークの増大は 1.7 V の還元電流を境に急激に観測されており、その後は変化がなくなりほぼ一定になった。この現象は SEI 膜の成長過程に対応するものと考えられる。

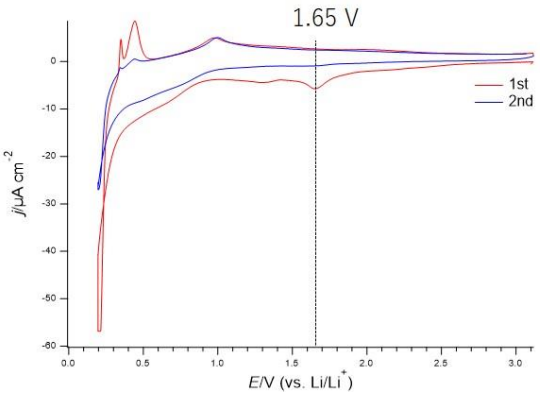


Fig.1. CVs of 1 M $LiPF_6$-EC:DEC

当日は、SEIRAS 測定の結果に加えて、IRRAS 測定の結果についても報告し、比較と議論を行う予定である。

(1) Vinodkumar Etacheri., Rotem Marom., Ran Elazari., Gregory Salitra., and Doron Aurbach. *Energy Environ Sci* **2011**, *4*, 3243
(2) Pallavi Verma., Pascal Maire., and Petr Novák. *Electrochimica Acta*, **2010**,*55*, 6332
(3) Aimin Ge., Da Zhou., Ken-ichi Inoue., Yanxia Chen., and Shen Ye. *J. Phys. Chem. C*, **2020**,*124*, 1753

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(学生講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:00 〜 14:30 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R13(学生講演)] その場赤外反射吸収分光法を用いた酸素電極反応に伴うグライム系電解液の分解反応の検討

〇永井 隆太[1]、井上 賢一[1]、叶 深[1] （1. 東北大院理）

14:00 〜 14:15

[1R14(学生講演)] 一重項酸素の燐光測定装置の開発とリチウム酸素電池への応用

〇平出 武[1]、井上 賢一[2]、叶 深[2] （1. 東北大理、2. 東北大院理）

14:15 〜 14:30

©公益社団法人 電気化学会

その場赤外反射吸収分光法を用いた酸素電極反応に伴うグライム系電解液の分解反応の検討

○永井 隆太[1]，井上 賢一[1]，叶 深[1]（東北大院理[1]）

Investigation of the Decomposition Reaction of Glyme-based Electrolyte during Oxygen Electrode Reaction with In Situ Infrared Reflection Absorption Spectroscopy

Ryuuta Nagai,[1] Ken-ichi Inoue[1], and Shen Ye[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

リチウム酸素電池は，現在社会で広く使用されているリチウムイオン電池と比較して数倍の理論エネルギー密度を持つため，次世代の二次電池の一つとして注目されている[1]．この電池の放電・充電反応のカソードにおける半反応は，非プロトン性有機電解液内で進行する酸素還元反応（ORR）および酸素発生反応（OER）である．これらの酸素電極反応中において，超酸化物などの反応性の高い化学種が中間体として発生し，溶媒分解などの不可逆な反応を起こし得ることが知られている[2]．そのためリチウム酸素電池の実用化に向けては，反応性中間体に対しての電解液の安定性評価を通し，安定に放電・充電反応を行うことができる電解液の探索を行うことが重要である．本研究では，リチウム酸素電池に導入される溶媒候補の一つであるグライム系溶媒を対象に，放電・充電反応中の溶媒安定性について検討を行う．

２．実験

本研究では，独自に開発した三電極式電気化学セルを用い，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定や定電流測定などの電気化学測定を行った．参照極及び対極には金属リチウムを用い，作用極には金電極を用いた．同時に，赤外反射吸収分光法による，カソード表面近傍における分解生成物のその場観測を行った．すべてのスペクトルは開放電位における吸収に対する変化量が差スペクトルとして取得される．溶媒は直鎖エーテル系溶媒であるテトラグライム（G4）およびトリグライム（G3）を用いた．それぞれの溶媒にリチウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）を溶解させ，0.1 M の溶液としたものの安定性評価を行った．溶液はモレキュラーシーブにより脱水を行ったのち，酸素飽和させたものを用いた．

３．結果および考察

酸素飽和させた LiTFSI/G4 溶液に対し，サイクリックボルタンメトリー測定を行いながら，その場赤外スペクトルを 100 mV ごとに取得した．その結果，ORR 中において 1630 cm^{-1} 付近のピークの増加が認められた．また，続く OER においては 1630 cm^{-1} 付近のピークの減少と同時に 2338 cm^{-1} のピークが増加することが確かめられた．Fig.1 に，得られた CV 図と，1630cm^{-1} および 2338 cm^{-1} のピーク強度を電位に対してプロットした図を示す．両方の波数範囲において LiTFSI/G4 溶液は吸収を持たないため，二つのピークは新規生成物に帰属することができる．1630 cm^{-1} 付近のピークはカルボニル種に特徴的なピークであり，2338 cm^{-1} のピークは溶液内に発生した二酸化炭素に帰属することができる．電解液を構成している物質の一部が，放電過程において生成した反応性中間体と反応・分解しカルボニル種となったのち，充電過程において二酸化炭素へと酸化されたと考えられる[3]．本発表では，LiTFSI/G3 溶液を用いた際の結果の比較や，これらの化学種の生成過程の考察を通して，電解液の安定性について議論を行う予定である．

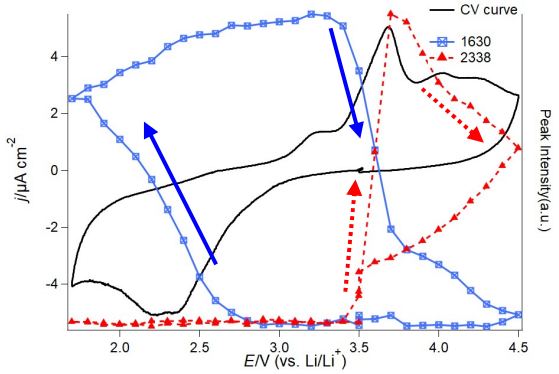


Figure 1. CV curve (black) and IR peak intensities around 1630 cm^{-1} (blue) and 2338 cm^{-1} (red) plotted as a function of the applied potential (vs Li/Li^+) in O_2-saturated 0.1 M LiTFSI/G4.

(1) W.-J. Kwak, D. Sharon, C. Xia, H. Kim, L. R. Johnson, P. G. Bruce, L. F. Nazar, Y.-K. Sun, A. A. Frimer, M. Noked, S. A. Freunberger, D. Aurbach, *Chem. Rev.* **120**, 6626 (2020).
(2) S. A. Freunberger, Y. Chen, N. E. Drewett, L. J. Hardwick, F. Bardé, P. G. Bruce, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **50**, 8609 (2011).
(3) A. Ge, R. Nagai, C. Xu, K. Kannari, B. Peng, K. Inoue, A. Morita, S. Ye, *J. Phys. Chem. C.*, **126**, 2980 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一重項酸素の燐光測定装置の開発とリチウム酸素電池への応用

○平出武[1]，井上賢一[2]，叶深[2]（東北大理[1]，東北大院理[2]）

Development of the phosphorescence detector for singlet oxygen and its application to Li-O_2 batteries

Takeru Hiraide, Ken-ichi Inoue, and Shen Ye (Tohoku University.)

１．目的

リチウム酸素電池は理論エネルギー密度が大きいため，次世代二次電池として期待されている．その一方で低いサイクル性や小さい放電容量が問題として挙げられ，その原因として充放電過程の際に発生する一重項酸素による電解液の分解が示唆されている．一重項酸素が電池に対してどのような影響を与えるか見積もることは，重要な課題である．一重項酸素を定量する方法として，一重項酸素捕捉剤を用いて，蛍光スペクトルや吸収スペクトル変化から測定する間接的な方法が用いられてきた[1]．本研究では，一重項酸素が三重項状態へ失活する際に 1270 nm の燐光を発することに着目した．燐光強度から発生した一重項酸素量を見積もることを目指して，新たに燐光測定装置を開発し，装置の性能評価をした．

２．実験

近赤外領域に検出感度をもつ InGaAs 増幅光検出器(PDF10C2, Thorlabs)を用いて，新たに燐光測定装置を開発した．この装置は，将来的な酸素グローブボックス内での使用を想定し，小型であり液体窒素等での冷却の必要性がない．1200 nm より長波長の光を透過するフィルターを用いて，1270 nm の燐光に対して応答する．標準試料として，光増感剤である Palladium(II) meso-tetra(4fluorophenyl) tetrabenzoporphyrin のテトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液を使用した．660 nm，940 mW の励起光を照射した際に，Fig.1 に示すように発生する一重項酸素の燐光強度を各標準試料濃度で比較した．また，市販品である近赤外蛍光分光測定装置 Fluorolog-3 (HORIBA)においても同様の測定を行い，装置性能の比較を行い，評価した．

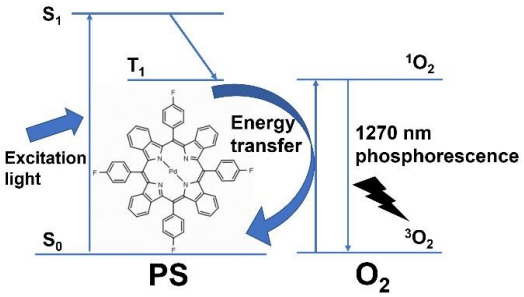


Fig.1. $^1O_2$ generation by photosensitizer (PS)

３．結果および考察

Fig.2 および Fig.3 に新規構築した燐光測定装置と Fluorolog-3 で測定した燐光強度の標準試料の濃度依存性を示す．Fig.2 では励起光照射と同時に，出力信号は増加し，終了後ただちに照射前の出力信号へ戻った．信号の変化は，光照射で発生した一重項酸素の燐光検出に対応する．また，Fig.3 では 1270 nm にピークを持つ燐光スペクトルが観測された．濃度依存性から，両測定装置の検出限界は，新規測定装置と Fluorolog-3 でそれぞれ標準試料濃度 2 nM と 1 μM と見積もられた．このことから新規燐光測定装置の検出感度は Fluorolog-3 の 500 倍であると結論した．さらに，構築した燐光測定装置を用いて，リチウム酸素電池における一重項酸素による電解液分解の検討を行った．

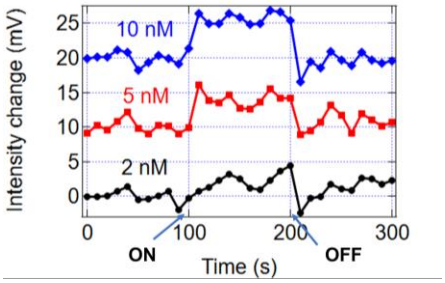


Fig.2. Concentration dependence measured by newly developed detector

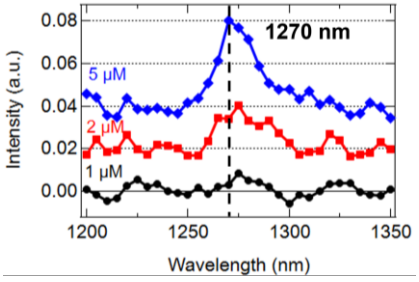


Fig.3. Concentration dependence measured by Fluorolog-3

(1) Nika Mahne, et. al., *Nat. energy.* **2,** 17036(2017).

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9(学生講演・一般講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:15 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R15(学生講演)] コインセル型リチウム酸素電池における一重項酸素の検出

○石田 南菜子[1]、井上 賢一[2]、叶 深[2] （1. 東北大理、2. 東北大院理）

14:45 〜 15:00

[1R16(大会学生会員講演)] Revealing the Morphological Changes on the Cathode Surface of Lithium-Oxygen Batteries by *In-situ* Atomic Force Microscopy (AFM)

○栗 冰冰[1]、古木名 俊希[1]、井上 賢一[1]、叶 深[1] （1. 東北大学大学院理学研究科化学専攻）

15:00 〜 15:15

©公益社団法人 電気化学会

コインセル型リチウム酸素電池における一重項酸素の検出

○石田 南菜子[1]，井上 賢一[2]，叶 深[2]（東北大理[1]，東北大院理[2]）

Detection of singlet oxygen in coin cell type Lithium-Oxygen batteries
Nanako Ishida, Ken-ichi Inoue, Shen Ye (Tohoku University)

1．目的

リチウム酸素電池は高い理論エネルギー密度を持ち，リチウムイオン電池に代わる次世代の二次電池として注目されている．一方で実用化にあたり，充放電サイクル性の低さが課題となっている．この原因の一つとして，酸化力の高い一重項酸素（$^1O_2$）による電解液分解が提案されている．これまで充放電の過程で $^1O_2$ が観測されているが，過去の研究の多くは大量の電解液存在下での測定結果である[1]．実際の電池ではエネルギー密度を高めるために電解液が極少量しか含まれておらず，測定環境が大きく異なる可能性がある．本研究では，実電池環境に近いコインセル型のリチウム酸素電池を対象とし，紫外可視吸収分光法を用いて放電過程で発生する $^1O_2$ の検出を試みた．さらに，溶媒の違いによる $^1O_2$ の発生量の違いの比較を行い，$^1O_2$ の電解液分解への寄与を検討した．

2．実験

$^1O_2$ と選択的に反応する捕捉剤として，9,10-ジメチルアントラセン（9,10-DMA）を用いた．9,10-DMA はアントラセン構造に起因する吸収をもち，$^1O_2$ と反応後，その吸収は消失するため，9,10-DMA の吸収減少量を基に $^1O_2$ の発生量を求めることができる．9,10-DMA とリチウムイオンを電解液に含むコインセルを作成した．$^1O_2$ を全量捕捉するために，高濃度（30 mM）の 9,10-DMA を用いた．コインセルは，カソードに多孔質炭素材料である Ketjen Black 自立膜（0.5 cm^2），アノードに金属リチウムを用いた．酸素グローブボックス内で雰囲気を制御しながら，定電流で 2 mAh 容量の放電を行った．対照として開回路電位（OCP）で酸素グローブボックス内に同じ時間放置したコインセルを用意した．コインセルを分解し，セルの一部を溶媒に浸すことで，電解液を抽出した．抽出した 9,10-DMA を含む電解液の吸光スペクトルを，紫外可視吸収分光器で測定した．溶媒には，テトラエチレングリコールジメチルエーテル（Tetraethylene Glycol Dimethyl Ether; G4）と *N,N*-ジメチルアセトアミド（*N,N*-Dimethylacetamide; DMAc）を用いた．

3．結果および考察

Fig.1にOCPで放置したセルから抽出した電解液（黒実線），G4（青破線）とDMAc（赤点線）を溶媒に用いて放電したセルから抽出した電解液の吸収スペクトルを示した．放電したセルから抽出した電解液は，放電時に発生した$^1O_2$との反応により，9,10-DMA由来の吸収がOCPのものと比較して減少した．放電過程では中間体である超酸化リチウムの不均化反応（$2LiO_2 \rightarrow Li_2O_2 + {}^3O_2/{}^1O_2$）から$^1O_2$が発生すると考えられる．生成した超酸化リチウムがすべて不均化反応したと仮定すると，発生したO_2に対する$^1O_2$の割合は，G4溶媒では1.5%，DMAc溶媒では0.5%だと見積もられる．このように，実電池環境下において，放電過程で発生する$^1O_2$を検出することに成功した．また，DMAcなどのアミド系溶媒は，優れた$^1O_2$の物理的な消光能力をもつと報告されている[2]．DMAc溶媒は検出した$^1O_2$量がG4溶媒と比較して少ないのは，DMAcの消光能力によるものだと考えられる．そのため，DMAcを溶媒として電解液に用いた場合においても，放電過程で発生する$^1O_2$を物理的に消光していると結論した．

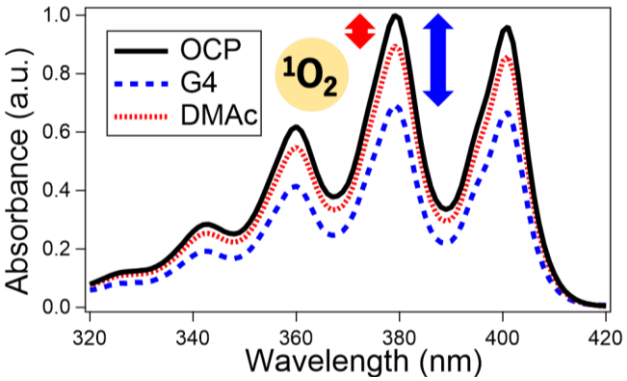


Fig.1. Absorption spectra of extracted electrolyte (OCP: black solid line, G4: blue dashed line, DMAc: red dotted line)

(1) A. Schürmann, *et al.*, *Chem. Rev.* **121**, 12445 (2021).
(2) K. Nishikawa, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202112769 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Revealing the Morphological Changes on the Cathode Surface of Lithium-Oxygen Batteries by *In-situ* Atomic Force Microscopy (AFM)

Bingbing Li, Toshiki Kogina, Ken-ichi Inoue, and Shen Ye (Tohoku Univ.)

1. Introduction

Recently, non-aqueous Li–O_2 batteries have been attracting widespread attention due to their high theoretical energy density.(1) Understanding the electrochemical oxygen reduction and evolution reactions (ORR/OER) on the cathode surface, improving reaction efficiency, and mitigating parasitic reactions are essential to enhance Li–O_2 battery performance.

Single-layer graphene can be considered a two-dimensional model system for carbon materials due to its excellent electrical, thermal, and chemical properties.(2) Since carbon is widely used as the electrode for the ORR/OER, it is crucial to understand the reaction mechanisms on the graphene electrode surface.

Here, the *in-situ* electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM) has been employed to investigate the correlation between product morphology and chemical species on the single-layer graphene cathode surface during the ORR/OER.

2. Experiment Methods

A homemade AFM cell with a three-electrode assembly was used in a commercially available AFM (Agilent 5500) in the tapping or contact mode under electrochemical control.

Graphene grown by the chemical vapor deposition (CVD) method was transferred to a mica substrate or a highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) substrate as the working electrode.(3) Lithium metal was employed as the counter and reference electrodes. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) dissolved in dimethyl sulfoxide (DMSO) or tetraglyme saturated with O_2 or Ar was used as the electrolyte solution. Electrolytes were dried in freshly activated molecular sieves (4A) before use, resulting in a water content of <20 ppm.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows a potential sweep on a single-layer graphene electrode in LiTFSI/DMSO saturated by O_2 with a scan rate of 1 mv/s in 1.9 V-4.5 V, where two reduction peaks were observed at 2.63 V and 2.45 V for the ORR. Upon OER, two anodic peaks were observed at 3.82 V and 4.47 V.

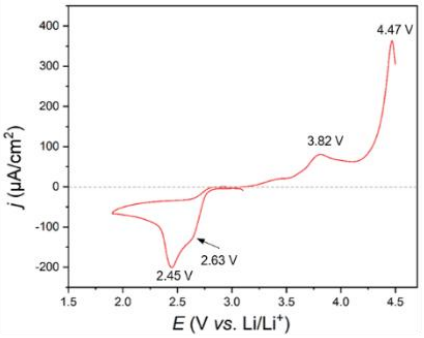


Fig. 1 Potential sweep on a single-layer graphene.

The morphological changes on the graphene electrode surface corresponding to Fig. 1 were recorded by *in-situ* EC-AFM observations (4 × 4 μm^2) during the potential sweep of the ORR in Fig. 2a (from 2.55 V to 1.98 V) and OER in Fig. 2b (from 4.03 V to 4.50 V). The pristine surface of the single-layer graphene shows basal planes with several edge defects. When the electrode discharged to 2.47 V, small particles (around 6 nm in height) suddenly appeared on the graphene surface, which should be attributed to the Li_2O_2 deposited (Fig. 2a). With decreasing potential, the graphene surface is covered by large amounts of particles. The AFM observation indicates that Li_2O_2 starts to appear on the graphene electrode surface after the first reduction peak in the potential sweep. AFM measurements during the OER show that the morphologies of the Li_2O_2 particles start to change around 4.1 V and are entirely removed around 4.4 V (Fig. 2b). One can see the graphene surface when the potential becomes more positive than 4.4 V. No change was observed even after the potential was switched to the open circuit potential (OCP) state. The topographies of the surface did not change significantly when the potential was more negative than 4.1 V, implying that the oxidation of Li_2O_2 occurred at the interface between the electrode/Li_2O_2 rather than the interface between Li_2O_2/electrolyte.(3,4)

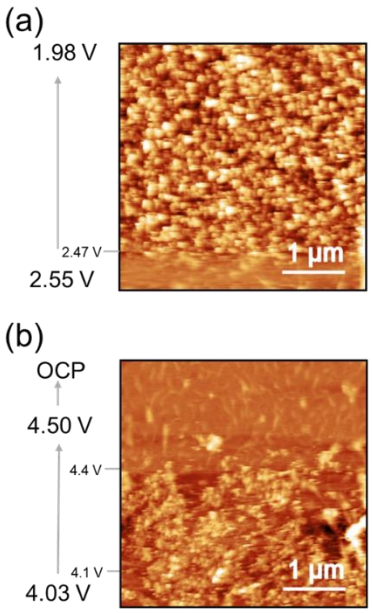


Fig. 2 *In-situ* EC-AFM images of a) ORR and b) OER on graphene electrode. The arrow indicates the scanning direction during AFM measurement.

(1) Z. Peng, S. A. Freunberger, Y. Chen, and P. G. Bruce, *Science* **337**, 563-566 (2012).
(2) A. K. Geim, and K. S. Novoselov, *Nature Mater.* **6**, 183–191 (2007).
(3) Q. Peng, J. Chen, H. Ji, A. Morita, and S. Ye, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 15568−15571 (2018).
(4) C. Liu, and S. Ye, *J. Phys. Chem. C.* **120**, 25246−25255 (2016).

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(学生講演・一般講演)

座長:井上 賢一(東北大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:15 〜 16:15 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R17(大会学生会員講演)] ゲルポリマー電解質/$LiCoO_2$薄膜電極界面における電荷移動反応解析

○玉木 康太[1]、李 昌熹[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2]（1. 京大院工、2. 京大産官学）

15:15 〜 15:30

[1R18(学生講演)] 電気化学-光電子分光法を用いた卑金属多元合金酸素発生電極の電子状態解析

○福島 晴貴[1]、脇坂 暢[1]、伊藤 良一[2]、大戸 達彦[3]（1. 富山県立大学、2. 筑波大学、3. 大阪大学大学院）

15:30 〜 15:45

[1R19(大会学生会員講演)] メラミン修飾した Pt電極の酸素還元反応活性と吸着構造の関係

○島田 大輝[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1]（1. 千葉大院工）

15:45 〜 16:00

[1R20(学生講演)] 固体高分子形燃料電池用酸化物系カソード触媒への適用を目的とした Zr酸窒化物薄膜が持つ電気化学特性の基礎検討

○渡辺 友理[1]、松澤 幸一[2]、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）

16:00 〜 16:15

©公益社団法人 電気化学会

ゲルポリマー電解質/$LiCoO_2$薄膜電極界面における電荷移動反応解析

○玉木康太，李昌熹，宮原雄人，宮崎晃平，安部武志（京都大学）

Investigation on Charge Transfer Reactions at the Interface between Gel Polymer Electrolyte/Thin-film $LiCoO_2$ Electrode

Kouta Tamaki, Changhee Lee, Yuto Miyahara, Kohei Miyazaki, Takeshi Abe (Kyoto Univ.)

１．目的

全固体リチウムイオン電池の実用化において，固体電解質と正極電極の界面抵抗が大きいことが課題として挙げられている．ポリマー電解質は柔軟性及び安全性が高いため，その界面に組み込むことで界面抵抗を低減させることができると期待される．また，リチウムイオンのみ伝導できる単一イオン伝導（single-ion conductor; SIC）ポリマーはリチウム塩を添加することにより，リチウムイオン輸率やイオン伝導度などのポリマー電解質の物理化学特性を制御することができると知られている [1]．本研究では，パルスレーザー蒸着法で作製した $LiCoO_2$（LCO）薄膜正極をモデル電極として用い，ポリマー電解質の種々の特性が正極活物質の界面反応に及ぼす影響について検討する．

２．実験

SIC ポリマー, ポリフッ化ビニリデン―ヘキサフルオロプロピレン（P(VdF-HFP)）を N－メチル－2－ピロリドン（NMP）に溶解させ, リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（LiTFSA）を添加してポリマー溶液を調製した. セパレータを支持体として, 調製したポリマー溶液をテフロン皿にキャスト後, 真空乾燥してポリマー膜を作製した. 作製したポリマー膜のイオン伝導度とカチオン輸率測定はそれぞれ SUS 電極とリチウム金属で構成されている二極式セルを用いた．電解質は作製したポリマー膜に炭酸エチレンと炭酸プロピレンの混合溶媒をポリマー質量に対して 200 wt%加えて膨潤させたものを用いた．また，ポリマー電解質/LCO 電極の界面における電荷移動反応は，パルスレーザー蒸着法にて作製した LCO 電極とリチウム金属をそれぞれ作用極と対極に用いた二極式セルを構築し，4.0 V（vs. Li^+/Li）の電極電位，10 mV の印加交流電圧，1 MHz–10 mHz の周波数範囲の条件で電気化学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

ポリマー電解質のカチオン輸率は，LiTFSA の添加によって低下することが分かった（Fig. 1a）．これはリチウム塩の添加によって遊離したアニオンの量が増加したためであると考えられる．一方，イオン伝導度は LiTFSA の添加によって増大することが確認された．示差走査熱量測定（DSC）の結果によると，LiTFSA の添加によって融解熱量が小さくなったことからポリマーの結晶性が低下し，非結晶相の増大によってイオン伝導度の向上がもたらされたと推測される．さらに，電極電位を 4.0 V（vs. Li^+/Li）とした際の電気化学インピーダンス測定結果を見ると（Fig. 1b），リチウム塩を添加しない電解質（n=0）と SIC ポリマーが含有している Li のモル量に対して 0.5 倍のリチウム塩を添加した電解質 （n=0.5）で，両方とも２つの円弧が観測された．それぞれの特性周波数を考慮すると，低周波数領域の円弧が LCO/SIC ポリマー電解質の電荷移動過程に由来すると考えられ，n=0.5 で円弧が小さいことから，リチウム塩を添加することで界面抵抗が低減されたことが示唆された．これにより，カチオン輸率よりイオン伝導度が界面抵抗の低減に寄与することが示唆され，塩の添加によってポリマー電解質の結晶性が低下し，物理的な表面接触が改善されたこと, または電解質内のリチウム濃度が増大したことが要因であると考えられる．

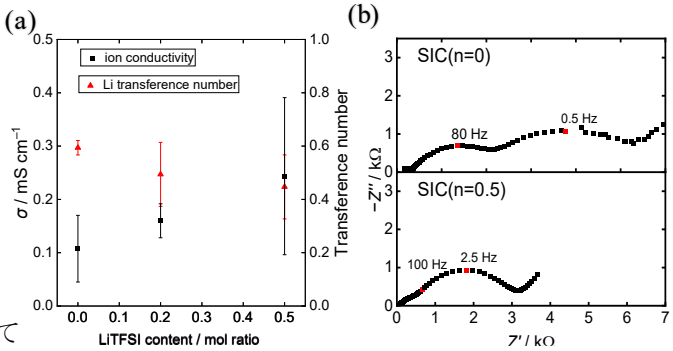


Fig. 1. (a) Ion conductivity and Li transference number of SIC polymer electrolytes with different LiTFSA concentrations. (b) Nyquist plots of thin-film LCO electrodes in SIC (n=0 and n=0.5) polymer electrolytes.

(1) L. Loaiza, et al., *Macromol. Chem. Phys*. **223**, 2100419 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学-光電子分光法を用いた卑金属多元合金酸素発生電極の電子状態解析

○福島 晴貴[1]，脇坂 暢[1]，伊藤 良一[2]，大戸 達彦[3](富山県大[1]，筑波大学[2]，大阪大学[3])

Electronic Structures of Nonprecious Multiple Metal Alloy Electrode for Oxygen Evolution Reaction Studied by EC-XPS

Haruki Fukushima,[1] Mitsuru Wakisaka,[1] Yoshikazu Ito,[2] and Tatsuhiko Ohto[3]
(Toyama Prefectural Univ.,[1] Univ. of Tsukuba,[2] Osaka Univ.[3])

１．目的

強酸性の電解質を使用する水電解には，高活性で腐食耐性を持つ酸素発生電極触媒の開発が求められている．著者らはイリジウムに代わる新しい触媒材料として高エントロピー合金(HEA)に注目した．HEA は多種の元素を当量混合し，ミクロ組織を作りこむことで様々な特性を示す．9 元合金(Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Mo)は，4 元合金(Ti, Nb, Zr, Mo)に比べ酸素発生活性が高く，5 元素合金(Cr, Mn, Fe, Co, Ni)に比べて耐食性が高い結果を示した[1]．本研究では，この特性を解明するため，電気化学-光電子分光法(EC-XPS)を用いて 9 元合金の電子状態を電極電位の関数として解析した．

２．実験

9 元合金インゴットはアーク溶解により作製し，平板上に切り出し鏡面仕上げしたものを EC-XPS 用試験極とした．EC-XPS 装置導入後，Ar イオンエッチングにて酸化被膜と有機汚染層を除去した．溶液には 2.5 mM H_2SO_4を用い, XPS 測定時における支持電解質の影響を抑えた. 参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた．試験極は窒素脱気した電解質溶液に開回路電位(腐食電位)で浸漬した．開回路電位が安定した後，所定電位まで 2 mVs^{-1} で掃引し 5 分間保持した．XPS 測定は Al Kα を用い，光電子脱出角 45°と 75°で行った．

３．結果および考察

酸化膜除去した状態で電解質溶液に浸漬した 9 元合金の開回路電位(OCP)は 0.14 V であった．9 元合金を高電位側に電位掃引すると酸素発生までに 2 段階で酸化することがボルタモグラムから示された．Fig.1 は，各電位で引き上げたときの 9 元合金の XPS スペクトルである．OCP では，Ti，Nb，Zr，Mo，Cr が部分的に酸化されたものの，他の金属は金属状態を保っていることがあきらかとなった．1 段目の酸化後(0.92 V)は，ほぼすべての金属元素が酸化状態になった．2 段目の酸化後(1.65 V)は，Mo，Cr，Co，Ni について酸化状態の異なる酸化物に変化する様子があきらかとなった．また，Ti，Zr，Nb の光電子強度が変化しなかった一方で，他の金属元素の光電子強度では半減した．この光電子強度の相対的な変化から，Ti，Zr，Nb の酸化被膜が電極表面上を覆っていることが示唆される．しかし，酸素発生時(1.90V)には， Ni，Co，Fe の表面存在量が逆に増加することが角度分解 XPS よりあきらかとなった. これらの XPS 測定結果から，9 元合金において，Fe，Co，Ni が酸素発生に優位な電極の触媒活性サイトを担い，Ti，Zr，Nb などが不働態の役割を担うことで, 酸素発生活性と耐食性を両立していると考えられる．

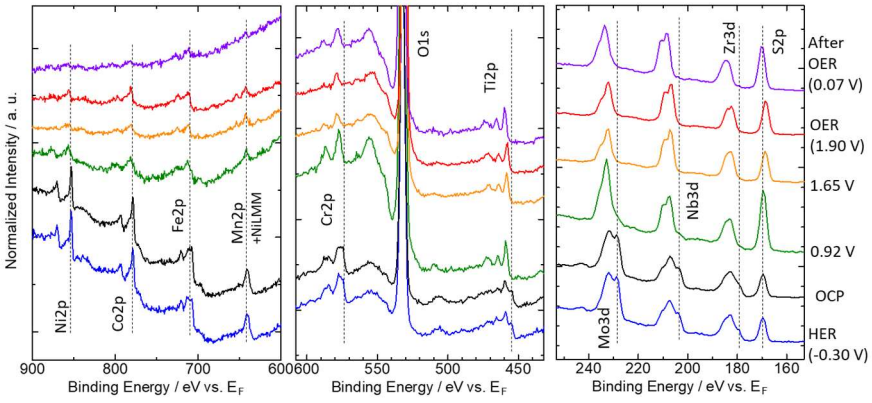


Fig. 1 XP spectra for the 9 element alloy electrode emersed from 2.5 mM H_2SO_4 solution at various electrode potentials.

(1) A. A. H. Tajuddin, M. Wakisaka, T. Ohto, Y. Yu, H. Fukushima, H. Tanimoto, X. Li, Y.u Misu, S. Jeong, J.-. Fujita, H. Tada, T. Fujita, M. Takeguchi, K. Takano, K. Matsuoka, Y. Sato, Y. Ito, *Adv. Mater.*, 35, 2207466 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

メラミン修飾した Pt 電極の酸素還元反応活性と吸着構造の関係

○島田大輝，星永宏，中村将志（千葉大院工）

Oxygen Reduction Reaction and Adsorption Structure of Pt Electrodes Modified with Melamine

Haruki Shimada,[1] Nagahiro Hoshi,[1] and Masashi Nakamura[1] (Chiba Univ.[1])

1. 目的

固体高分子形燃料電池の電極触媒として多量の白金(Pt)が用いられている. Pt の使用量を削減するためには ORR 活性を向上させる必要がある. ORR は Pt 電極上に形成される酸化物により阻害される. 一方, アルキルアンモニアウムイオンやメラミンなどの疎水性有機物を Pt 電極表面に修飾すると ORR 活性が向上する [1-3]. 疎水性有機物は反応阻害種である Pt 酸化物の形成を抑制することが示唆されているが, 電極界面における詳細な構造や, 被覆率と活性の関係は不明であり, 活性化メカニズムの十分な理解には至っていない. 赤外分光は表面吸着種の配向などを明らかにするうえで有用だが, in situ 観測において溶液バルク種との区別が困難となる場合がある. そこで本研究は, 真空中でメラミンおよび水を Pt 表面上に共吸着させ配向及び水和状態の観測を行った. また, メラミンの吸着量を制御した Pt 電極の ORR 活性を評価し, メラミンの活性向上メカニズムの解明を試みた.

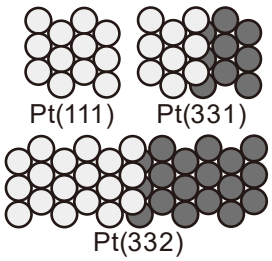


Fig. 1 Hard-sphere models of Pt(111), Pt(331), and Pt(332).

2. 実験

超高真空中においてメラミンおよび水を基板に吸着させ赤外反射分光(IRAS)測定を行った. 基板にはメラミン修飾により ORR 活性が向上する Pt(111), Pt(331)および Pt(332), また活性が向上しない Pt(100)を用いた. それぞれの単結晶表面の剛体球モデルを **Fig. 1** に示す. 難揮発性であるメラミンの修飾にはエレクトロスプレー蒸着法を用いた. また, メラミンを添加した酸性溶液中における Pt(111), Pt(100), Pt(110), Pt(331)および Pt(332)の ORR 活性を評価した. ORR 活性は O_2 飽和およびメラミン添加した0.1 M $HClO_4$ を用いて, 電極を1600 rpmで回転させながらリニアスイープボルタンメトリー測定を行い0.9 V (vs. RHE)における電流密度で評価した. 電解液中のメラミン濃度は$1 \times 10^{-9} - 1 \times 10^{-4}$ Mとした.

3. 結果および考察

超高真空下, Pt(111), Pt(331)および Pt(332)にメラミンおよび水を共吸着させ IRAS 測定を行った. いずれの表面においてもメラミンおよび水由来のバンドを観測した. ステップ構造をもつ Pt(331)と Pt(332)は類似したスペクトルが得られ, ステップ構造のない Pt(111)と異なっていた. 密度汎関数理論を用いた計算結果を参照し, 吸着配向を決定した. **Fig. 2** に各表面において水と共吸着したメラミンの吸着構造を示す. メラミンは Pt(111)においてはテラスに, Pt(331)においてはステップのみに, Pt(332)においてはステップおよびテラスに吸着した. いずれの表面においてもメラミンの分子面は表面に対して垂直または垂直に近い配向であった. 次に Pt 単結晶モデル電極を用いて, メラミンの吸着量ごとの ORR 活性を評価した. Pt(111)の ORR 活性は電解液中のメラミン濃度が1×10^{-6} Mにおいて最大となり, 修飾前の 2.1 倍となった. 当日は, 真空中において明らかにしたメラミンの吸着配向から活性向上メカニズムを議論する.

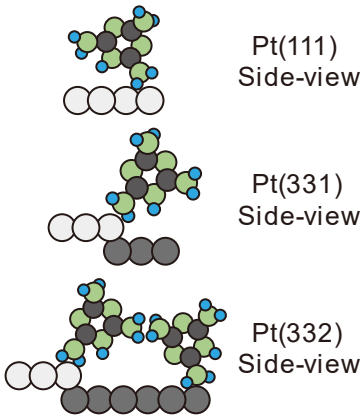


Fig. 2 Models of absorbed melamine on Pt(111), Pt(331), and Pt(332).

謝辞: 本研究の一部は NEDO の委託を受けて実施された.

(1) T. Kumeda, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Nat. Commun.*, **9**, 4378 (2018).
(2) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.*, **8**, 166 (2019).
(3) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis*, **11**, 275 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形燃料電池用酸化物系カソード触媒への適用を目的とした Zr 酸窒化物薄膜が持つ電気化学特性の基礎検討

○渡辺友理，松澤幸一，永井崇昭，門田隆二，石原顕光
（横国大）

Basic Investigation of Electrochemical Behavior of Zr Oxynitride Thin Films for Application to Oxide-based Cathodes for Polymer Electrolyte Fuel Cells.

Yuri Watanabe, Koichi Matsuzawa, Takaaki Nagai, Ryuji Monden, and Akimitsu Ishihara (Yokohama Natl. Univ.)

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．そこで我々は資源量が豊富で耐酸性の高い 4 族金属酸化物に注目して白金代替触媒の開発を行ってきた．特に Zr 酸化物系の触媒は我々のグループで ORR 開始電位 0.917 V(触媒質量当たりの ORR 電流密度が 10 mA g_{cat}^{-1} の時の電極電位)を達成し [1]，これは Zr 酸化物系触媒では最高活性であり，さらなる活性向上が期待される．Zr 酸化物系触媒の ORR 活性に影響する因子については未解明な部分が多いが，酸素欠陥や窒素原子の導入により絶縁体である ZrO_2 の電子伝導性を向上させることが ORR 活性向上に寄与している可能性が理論計算で示されている [2]．本研究では Zr 酸化物系触媒のモデル触媒として，Zr 酸化物薄膜電極を，窒素の効果が評価できる方法で作製し，Zr 酸化物への窒素添加が電子伝導性と ORR 活性に与える影響を電気化学的に評価することを目的とした．

2．実験方法

グラッシーカーボン(GC)板を基板とし，ZrN 板または Zr 金属板をターゲットとしてスパッタ法により Zr 酸化物薄膜を成膜した．出力 100 W，成膜時間 10 分，基板加熱温度 300 ℃とし，雰囲気はチャンバー内圧が約 0.6 Pa となるように各ガスの流量を制御した．ZrN ターゲットで雰囲気を Ar のみ，および Ar:O_2 = 1:1(圧力比)とした電極をそれぞれ「ZrN_Ar」「ZrN_Ar+O_2」と表記し，Zr ターゲットで雰囲気を Ar:O_2:N_2 = 1:0.5:0.5 とした電極を「Zr_Ar+O_2+N_2」と表記する．

3．結果および考察

Fig.1 に各電極の定常になった Cyclic Voltammogram (CV)を示した．GC 基板のみの結果も「GC only」として示した．ZrN_Ar は GC 基板よりも CV が小さくなった．硫酸浸漬直後の 1 サイクル目の CV では大きな酸化電流が見られ，その後急激に小さくなった．これは，成膜された ZrN の酸化により ZrO_2(絶縁層)が形成され電子伝導性が低下したためと考えられる．一方，ZrN_Ar+O_2 と Zr_Ar+O_2+N_2 では GC 基板よりも CV が大きくなっており，電子伝導性が高く，比較的安定した膜が成膜された．

Fig.2 に各電極の ORR 分極曲線を示した．ZrN_Ar は GC 基板より ORR 活性が低下しているが，これは絶縁層が形成されたためであろう．一方，ZrN_Ar+O_2 と Zr_Ar+O_2+N_2 では，GC 基板よりも高電位から ORR 電流が流れ始めている．これは GC 基板よりも良質な活性点を持つ膜が成膜され，さらにその活性点に十分な電子供給がなされたと考えられる．以上より，スパッタ法を用いることで，高い電子伝導性と ORR 活性を持つ安定な Zr 酸化物薄膜モデル電極を作製できることが分かった．

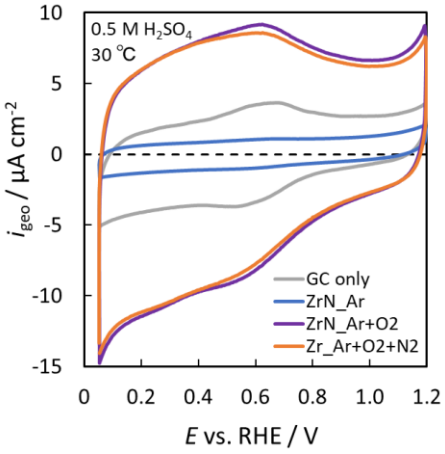


Fig. 1 Effect of sputtering conditions on cyclic voltammograms (CVs) under N_2.

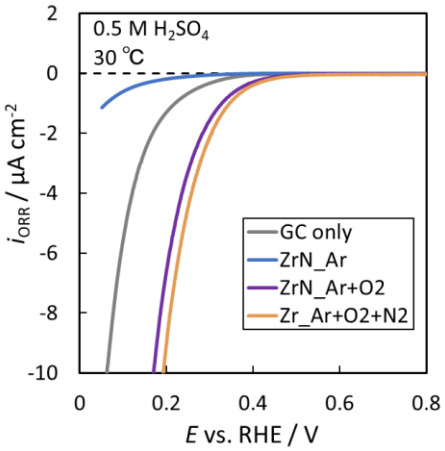


Fig. 2 Effect of sputtering conditions on polarization curves for ORR.

(1) Y. Takeuchi et al., *Chem. Lett.*, **51**, 927 (2022).
(2) S. Muhammady et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 15662 (2022).

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た．関係各位に感謝いたします．

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11(一般講演)

座長:岩瀬 和至(東北大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 ～ 17:15 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R21(一般講演)] データ同化を用いた酸素還元電極反応の解析

○坂牛 健[1]、渡邊 碧為[2]、久米田 友明[1]、澁田 靖[2] （1. 物質・材料研究機構、2. 東京大学大学院工学系研究科）

16:30 ～ 16:45

[1R22(一般講演)] 白金電極のセリウム種修飾による硫黄の酸化分解促進効果

○諸岡 哲朗[1]、中西 卓也[1]、増田 卓也[1] （1. 物質・材料研究機構）

16:45 ～ 17:00

[1R23(一般講演)] 表面修飾した酸化銅ガス拡散電極における CO_2電解還元

○嶺岸 耕[1]、小森 大輝[1]、山口 信義[1]、江部 広治[1]、熊谷 啓[1]、杉山 正和[1] （1. 東京大学）

17:00 ～ 17:15

©公益社団法人 電気化学会

データ同化を用いた酸素還元電極反応の解析

○坂牛健[1]，渡邊碧為[2]，久米田友明[1]，澁田靖[2]（NIMS[1]，東大院工[2]）

Data-Assimilation-based Analysis for Oxygen Reduction Reaction

Ken Sakaushi,[1] Aoi Watanabe,[2] Tomoaki Kumeda[1] and Yasushi Shibuta[2] (NIMS,[1] Univ. Tokyo[2])

１．目的

データ同化とは、シミュレーションに実測データを取り入れてシミュレーションの精度向上やモデルのパラメータ推定を行う手法である．このデータ同化の特徴を活かすことで、複雑な電気化学反応解析をより正確に行い反応過程をより高精度に描像することができる可能性がある。この可能性を検討するため、本研究では白金単結晶の(111)表面における酸素還元反応（Oxygen Reduction Reaction: ORR）を例に実験データとシミュレーションモデルとのデータ同化を行い、その結果を検討した．

２．実験

白金単結晶はクラビリエ法によって作製した. ORR は酸素飽和させた 0.1M 過塩素酸電解液中で測定した．シミュレーションモデルとして、Wang の ORR モデル(1)を採用した。Wang モデルに基づき、ORR の電位依存型カイネティック電流を数理式で表現し、アンサンブルカルマンフィルタおよびアンサンブルカルマンスムーザーにより実験で得られた電流―電位曲線とデータ同化を行い、電流―電位曲線および、各素過程の活性化エネルギー（４パラメータ）と各反応中間体の吸着エネルギー（２パラメータ）の 6 パラメータの推定を行った．実験方法の詳細は、参考文献（２）を参照のこと．

３．結果および考察

データ同化およびフィッティングより求めた電流―電位曲線を比較すると、フィッティングにより得られた電流―電位曲線は若干ずれが生じている一方、データ同化により得られた電流―電位曲線は全領域において実験値とほとんど一致しており、実験による電流―電位曲線と ORR モデルとの同化に成功していることが確認できた．また、今回推定を行ったパラメータには電位依存性を示すものがあった．この結果は、これまで一定と仮定してきたパラメータの中に特徴的な電位依存性を捉えたことを示唆しており、実験データに潜在する未知の特徴を見出した可能性がある．

(1) J. X. Wang, J. Zhang and R. R. Adzic, *J. Phys Chem. A*, **111**, 12702 (2007).
(2) K. Sakaushi, A. Watanabe, T. Kumeda, and Y. Shibuta, *ACS Appl. Mater. Int.*, **14**, 22889, (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

白金電極のセリウム種修飾による硫黄の酸化分解促進効果

○諸岡 哲朗[1]，中西 卓也[1]，増田 卓也[1]（物質・材料研究機構[1]）

Effect of Modification of Platinum Surface with Cerium Species on Oxidative Desorption Behavior of Sulfur Species

Tetsuro Morooka,[1] Takuya Nakanishi,[1] and Takuya Masuda[1] (National Institute for Materials Science (NIMS)[1])

1．目的

燃料電池では、水素極で水素の酸化、空気極で酸素の還元反応が起こり発電する。これらの多電子移動反応は電極触媒として用いられる白金微粒子の表面上で進行するが、燃料である水素や大気中にわずかに不純物として含まれる硫黄化合物が白金触媒に吸着すると、反応が著しく阻害される。比較的正電位で動作し、酸素が豊富な空気極(+0.6～+0.7 V vs.Ag/AgCl)においては吸着した硫黄種は自発的に酸化されるが、比較的負電位(-0.2 V vs. Ag/AgCl)で動作する水素極では硫黄の被毒からの効果的な予防回復技術が必要となる。そこで本研究では、白金電極を助触媒で修飾することにより、裸の電極に比べてより負電位において硫黄を酸化分解するための手法を開発し、反応機構の解明を目指すこととした。

2．実験

水素飽和させた 0.01 M $Ce(NO_3)_3$ + 0.1 M $HClO_4$ 水溶液に 1 時間保持することによって白金表面をセリウム種により修飾した。裸の Pt(111)およびセリウム種により修飾された Pt(111)電極を 1 mM Na_2S 水溶液に 1 時間浸漬することによって硫黄を吸着させた後、0.1 M $HClO_4$ 水溶液中において電気化学測定を行った。さまざまな電気化学処理を行った後、X 線光電子分光測定(XPS)により吸着種を決定し、各電極における硫黄種の吸着・分解・脱離過程について議論した。

3．結果および考察

Fig.1(a)は硫黄吸着前後におけるセリウム種フリーの Pt(111)電極の電流―電位曲線である。硫黄が吸着していない清浄な Pt(111)電極では、水素・水酸化物イオンの吸脱着に由来する特有の電気化学挙動が観察される。硫黄種が白金表面に吸着すると、HS、S 及び S_n の 3 種類の状態が存在しており、-0.2 V から 0.0 V の電位掃引によって HS のみが還元脱離する。さらに、正電位限界を 0.5 V として電位掃引を行った結果、S 及び S_n は表面に吸着したままであり、表面での反応を阻害するため電気化学挙動は消失している。

セリウム種修飾 Pt(111)電極における表面吸着種は XAFS 測定の結果 3 価のセリウム種であることが明らかになった。Fig.1(b)はセリウム種修飾 Pt(111)電極に硫黄が吸着したときの電流―電位曲線である。+0.3 V 付近に酸化電流が現れ、電位サイクルを繰り返すうちに徐々に小さくなった。この電気化学操作の前後で XPS 測定を行った。セリウム種修飾電極に硫黄を吸着させた時点では、セリウム種フリーの場合と同様、HS、S 及び S_n に帰属されるピークが現れ、-0.2 V から 0.0 V の電位掃引により HS のみが還元脱離した。続いて+0.3 V の酸化ピーク後の XPS 測定では、S 及び S_n のピーク面積が 6 割程度へ減少しており、硫黄種が部分的に脱離していることが確認された。したがって、セリウム種フリーの場合には S 及び S_n が安定に吸着している-0.2 V から+0.5 V の電位範囲において、セリウム種修飾 Pt(111)電極では、硫黄種の酸化脱離が促進されるということが明らかになった。

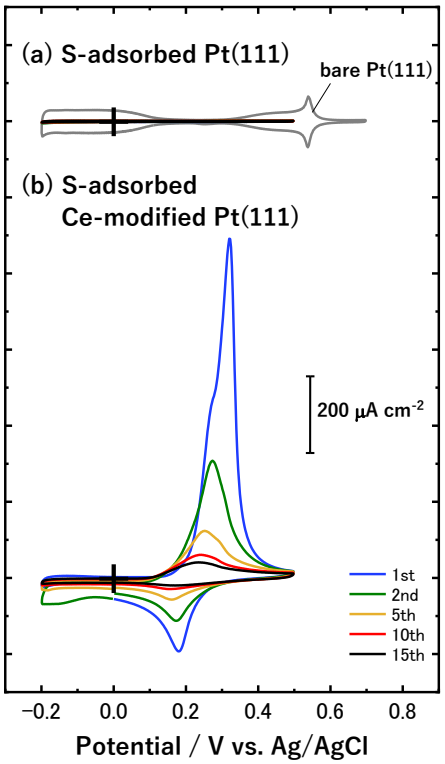


Fig. 1. Cyclic voltammograms of (a) S-adsorbed Pt(111) electrode and (b) S-adsorbed Ce-modified Pt(111) electrode in 0.1 M $HClO_4$ aqueous solution with a scan rate of 50 mV s^{-1} at a hanging-meniscus configuration.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面修飾した酸化銅ガス拡散電極における CO_2 電解還元

○嶺岸耕[1]，小森大輝[1]，山口信義[1]，江部広治[1]，熊谷啓[1]，杉山正和[1,2]（東大先端研[1]，東大院工[2]）

Electrochemical Reactions of CO2 over surface modified Copper oxide based gas diffusion electrode
Tsutomu Minegishi,[1] Daiki Komori,[1] Shingi Yamaguchi,[1] Hiroji Ebe,[1] Hiromu Kumagai,[1]and Masakazu Sugiyama[1,2]
(RCAST, Univ. of Tokyo,[1] School of Eng., Univ. of Tokyo[2])

1．目的

CO_2 排出に伴う地球規模での環境影響が問題となっていることから，カーボンニュートラル社会の実現が人類共通の課題となっている．電解還元は CO_2 と水から有用物質が得られることから CO_2 処理技術として注目されている．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 あるいは Al をごく微量添加した 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．[2,3] 一方，安定性ならびに C_2H_4 のファラデー効率（FE）は未だに改善の余地があった．今回，Al 添加 Cu_2O に対してさらに表面修飾を施すことで C_2H_4 の FE が最高で 60%に達し，かつより長時間，安定的に C_2H_4 を生成することが確認できたので報告する．

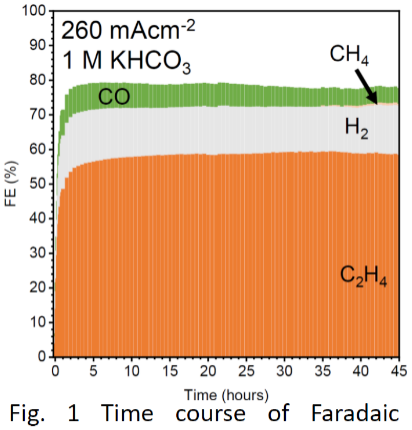


Fig. 1 Time course of Faradaic efficiencies for the surface modified copper oxide based GDE.

2．実験

電極はカーボンブラックが塗布されたカーボンペーパーを基材に用い，ガス拡散電極(GDE)として評価した．DC マグネトロンスパッタ法によって前駆体である Cu 層，あるいは Al 添加 Cu 層を形成し，硫酸銅水溶液に浸漬することで得た．さらに KOH 水溶液とナフィオン分散液の混合液をスプレー法で GDE 表面に塗布することで表面修飾を施した．CO_2 電解還元は電解液に 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

X 線回折による構造解析の結果，表面修飾処理により触媒である Cu_2O が CuO へと変化していることが確認された．図 1 にナフィオンで表面修飾した GDE による CO_2 電解還元反応実験の結果を示す．最初の数時間の誘導期を経て，C_2H_4 が 45 時間にわたって安定的に生成していることが確認でき，その FE は 10 時間経過時点で 58%，35 時間経過時点で 60%に達し，45 時間経過時点でも 59%を維持した．この間，H_2 の FE は 16%以下を維持した．興味深いことにこの系では CH_4 の FE は 45 時間にわたって 1%以下とほとんど検出されなかった．このような長時間にわたる反応試験では液相生成物の定量が困難であることから，別の実験から液相生成物の FE を評価した．結果，液相生成物は主に C_2H_5OH でありその FE は約 20%に達した．他にプロパノールとごく微量の HCOOH が検出された．講演では基材の影響に加え，構造解析の結果やより長時間の安定性について詳細に議論する。

謝辞

この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP18016）の結果得られたものです．

(1) Y. Hori, H. Wakebe, T. Tsukamoto, and O. Koga, *Electrochimica Acta* 39, 1833-1839 (1994).
(2) 嶺岸耕，小森大輝，江部広治，山口信義，杉山正和，2021 年電気化学秋季大会，2021 年 9 月 8-9 日，北海道大学(オンライン開催)，1K20.
(3) 嶺岸耕，小森大輝，山口信義，江部広治，熊谷啓，杉山正和，2022 年電気化学秋季大会，2022 年 9 月 8-9 日，神奈川大学，横浜，1B13.

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12(一般講演・学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:15 〜 18:00 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[1R24(一般講演)] ポリマーベースガス拡散電極への導電層付与による CO2電解還元の高効率化

〇山口 信義[1]、江部 広治[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1] （1. 東京大学）

17:15 〜 17:30

[1R25(一般講演)] Zn系層状複水酸化物による電気化学的 CO_2還元反応（Electrochemical CO_2 reduction reaction with Zn-based layered double hydroxide）

〇中里 亮介[1]、松本 慶江子[1]、山口 登[1]、Rosero-Navarro Nataly Carolina [1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1]、Cavallo Margherita[2]、Crocella Valentina[2]、 Bonino Francesca[2]、Hadermann Joke[3]、Quintelier Matthias[3] （1. 北海道大学、2. トリノ大学、イタリア、3. アントワープ大学、ベルギー）

17:30 〜 17:45

[1R26(学生講演)] 表面処理した銀―スズ合金触媒の電気化学的 CO_2還元活性の評価

〇上村 赳之[1]、岩瀬 和至[1]、本間 格[1] （1. 東北大学）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

ポリマーベースガス拡散電極への導電層付与による CO_2 電解還元の高効率化

○山口 信義，江部 広治，嶺岸 耕，杉山 正和（東京大）

Introduction of a conductive layer into polymer-based gas diffusion electrodes for an efficient electrochemical CO_2 reduction
Shingi Yamaguchi, Hiroji Ebe , Tsutomu Minegishi, and Masakazu Sugiyama (The Univ. of Tokyo)

1．目的

大気中二酸化炭素（CO_2）の化学原料への変換は地球温暖化を抑止するための重要な課題であり、これを実現可能な手法として電気化学的 CO_2 還元技術が注目を集めている。CO_2 電解技術の工業利用を考えた場合、気相 CO_2 を直接還元することで高い電流密度が得られるガス拡散電極（GDE）の使用は不可欠である。しかし、一般的に用いられる多孔質カーボンを基材とした GDE（カーボンベース GDE）では電解液の漏洩とそれに伴う効率の低下が問題となっており、この抑制が重要な課題となっている。一方、最近では漏洩抑止効果のある多孔質ポリマーを基材とした GDE（ポリマーベース GDE）が提案されているが、その絶縁特性から金属銅（Cu）などの導電性を有した触媒材料のみが適用可能であり、酸化銅などの導電性の低い材料は、その高い CO_2 還元活性にもかかわらず適用が困難であった。そこで、本研究ではポリマーベース GDE にアルミニウム（Al）導電層を導入することで、漏液の防止と CO_2 還元活性の向上を試みた。

2．実験

ポリマー基材としては、平均孔径 0.22 μm のポリフッ化ビニリデン（PVDF）多孔質膜を用いた。Al 導電層の効果を検証するため、図 1 に示すように酸化銅ベースの触媒を載せた３つの GDE を用意した。ここでは特に、銀（Ag）が助触媒として機能することを期待し、硝酸銀（$AgNO_3$）水溶液によって Cu を無電解メッキすることで得られた Ag 担持亜酸化銅（Ag/Cu_2O）をモデル触媒とした。まず、PVDF 上に Al 導電層と Ag/Cu_2O を載せた電極（Ag/Cu_2O/Al GDE）、次に Ag/Cu_2O だけを載せた電極（Ag/Cu_2O GDE）、最後に金属銅だけを載せた電極（Cu GDE）を作製した。それぞれの電極について、クロノポテンショメトリーによって CO_2 電解還元特性の評価を行った。電位は-0.6 V_{RHE} から-1.6 V_{RHE} まで 0.2 V 刻みで変化させ、ガスクロマトグラフィーを用いて 30 分間電解を行った時の還元生成物を分析した。

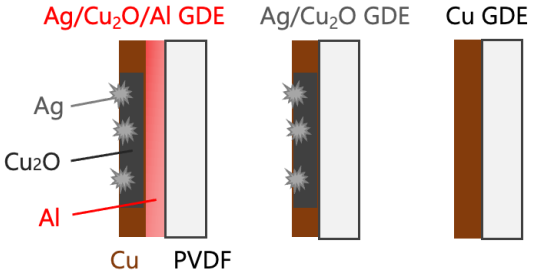


図 1. 本研究で作製・比較した GDE の断面図

3．結果および考察

各電極を用いて CO_2 電解還元を行った時の、エチレン（C_2H_4）生成に対する部分電流密度を図 2 に示す。Ag/Cu_2O/Al GDE を用いた場合は、最大で-130 mA/cm^2@-1.4 V_{RHE} の部分電流密度が得られたのに対し、Ag/Cu_2O GDE で得られた部分電流密度はその半分以下であった。この結果は、Ag/Cu_2O GDE では Cu_2O の高い電気抵抗に起因して電流密度が制限された一方、Ag/Cu_2O/Al GDE では Al 導電層の効果により電気抵抗が低減されたことを示している。また、Cu GDE と比較した場合においても Ag/Cu_2O/Al GDE はより大きな部分電流密度を示した。以上の結果から、Ag/Cu_2O はその高い電気抵抗からポリマー基材上で触媒としてうまく機能することができないが、Al 導電層を導入することで構造を生かした高い CO_2 還元活性を示すことが明らかとなった。講演では、各 GDE の構造や長時間電解を行った場合の特性についても合わせて発表を行う。

（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。）

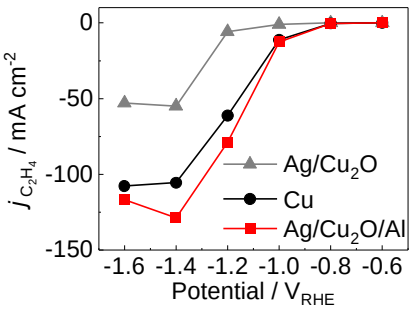


図 2. 各 GDE を用いて定電位 CO_2 電解を行った時の、C_2H_4 生成に対する部分電流密度

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zn 系層状複水酸化物による電気化学的 CO_2 還元反応

○中里 亮介（PD, nakazato-ryosuke@eng.hokudai.ac.jp）[1]，松本 慶江子[1]，山口 登[1]，Margherita Cavallo[2]，Valentina Crocella[2]，Francesca Bonino[2]，Matthias Quintelier[3]，Joke Hadermann[3]，Nataly Carolina Rosero-Navarro[1,4]，三浦 章[1]，忠永 清治[1]（北大[1]，トリノ大[2]，アントワープ大[3]，ICV-CSIC[4]）

Electrochemical CO_2 reduction reaction with Zn-based layered double hydroxide
Ryosuke Nakazato (PD, nakazato-ryosuke@eng.hokudai.ac.jp)[1], Keeko Matsumoto[1], Noboru Yamaguchi[1], Margherita Cavallo[2], Valentina Crocella[2], Francesca Bonino[2], Matthias Quintelier[3], Joke Hadermann[3], Nataly Carolina Rosero-Navarro[1,4], Akira Miura[1], Kiyoharu Tadanaga[1], (Hokkaido Univ.[1], Univ. of Torino[2], Univ. of Antwerp[3], ICV-CSIC[4])

1．目的

近年，サステナビリティの観点から，二酸化炭素（CO_2）の資源化によってカーボンニュートラルの実現を目指す取り組みが注目を集めている．特に，電極触媒を用いた CO_2 還元反応（CO_2RR）は，太陽光発電などによって得られる電力を高効率に使用できるため，有望な CO_2 資源化技術である．当研究グループでは，安価な元素で構成される Zn-Al 系層状複水酸化物（Zn-Al LDH）が，一酸化炭素（CO）生成 CO_2RR 電極触媒として機能することを見出している．[1] LDH は 2 価と 3 価の金属イオンから構成されるため，活性点と考えられる 2 価金属イオンの Zn に対して 3 価金属イオン種がどのような影響を与えるのかは興味がもたれるところである．そこで本発表では，CO 生成 CO_2RR 電極触媒として新たに Zn-Ga および Zn-Cr LDH を検討し，既報の Zn-Al LDH と触媒活性を比較・調査した．

2．実験

Zn-M LDH（$[Zn^{2+}]/[M^{3+}]$ = 2 mol/mol, M = Al, Ga, Cr）は，金属硝酸塩の混合溶液を pH10 の炭酸塩溶液に滴下する典型的な共沈法により合成した．同定は XRD および SEM-EDX によって行った．得られた各 LDH，導電助剤，バインダー，エタノールを混合した触媒インクを，ガス拡散層カーボンペーパーにドロップキャストすることで LDH 担持ガス拡散電極（GDE）を作製した．これを作用極として 3 電極系の気相 CO_2RR を行い，CO と水素（H_2）の生成量をそれぞれ GC-FID および TCD によって評価した．

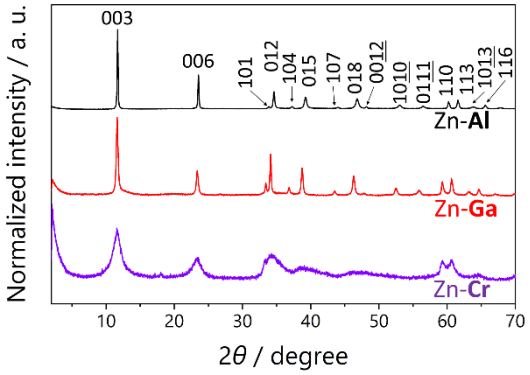


Fig. 1. 合成した Zn-M LDH の XRD パターン．

3．結果および考察

各合成物はいずれも，LDH に特徴的な XRD パターン（Fig. 1）を有し，SEM-EDX から得られた $[Zn^{2+}]/[M^{3+}]$ 組成比はほぼ 2 mol/mol を示した．Zn-M LDH 担持 GDE を用いて 1.0 M $KHCO_3$ を電解質として気相 CO_2RR を行った結果，CO 生成の部分電流密度（j_{CO}，Fig. 2）およびファラデー効率（FE_{CO}）は，-1.0 V vs. RHE より卑な印加電圧では Zn-Al LDH が最も高く（FE_{CO} = 65 % at -1.4 V vs. RHE），-1.0 V vs. RHE より貴な印加電圧では Zn-Ga LDH が最も高かった（FE_{CO} = 63 % at -0.70 V vs. RHE）．Zn-Cr LDH ではどの印加電圧でも H_2 生成が支配的で FE_{CO} は 37%以下に留まった．

CO_2RR 活性の高かった Zn-Al と Zn-Ga LDH に対して Tafel プロットを作成し Tafel 勾配を求めると，それぞれ 52, 135 $mVdec^{-1}$ であり，前者では一電子目の電子移動が，後者では二電子目の電子移動が律速過程であることが示唆された．低過電圧条件での Zn-Ga LDH の高活性は，一電子目の電子移動のエネルギー障壁が低いことに由来すると考えられる．これらの結果より，Zn-M LDH の CO_2RR 活性は 3 価金属イオン種に大きく影響を受けることが明らかとなった．

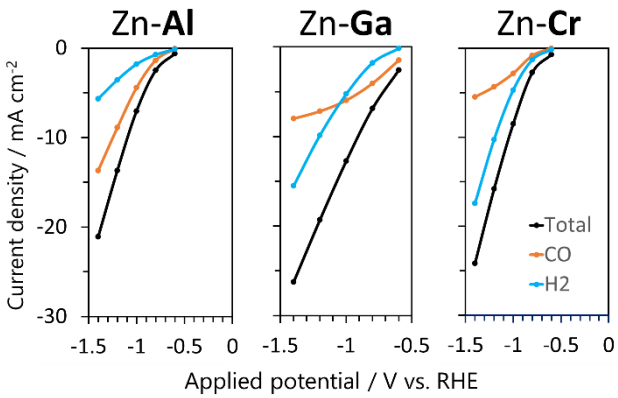


Fig. 2. Zn-M LDH 担持 GDE のカソード反応で得られた総電流密度（Total）および部分電流密度（CO および H_2）．

(1) 中里亮介 2022 年電気化学秋季大会要旨集, 2K03.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面処理した銀—スズ合金触媒の電気化学的 CO_2 還元活性の評価

○上村赳之[1]，岩瀬和至[1]，本間格[1]（東北大[1]）

Synthesis and surface treatment of Ag-Sn alloys as electrocatalysts for CO_2 reduction reaction
Takeyuki Kamimura,[1] Kazuyuki Iwase[1] and Itaru Honma[1] (Tohoku Univ[1])

１．目的

工場等から排出される CO_2 を再生可能エネルギーから得られる電力を用いて再資源化する手法の一つとして、電気化学的 CO_2 還元反応(CO2RR)が注目されている[1]。CO2RR では、一酸化炭素(CO)やギ酸イオン($HCOO^-$)等が生成しうるため、CO2RR 触媒においては目的とする生成物を選択的に生成すること、競合反応である水素発生反応(HER)を抑制することが重要である。二種以上の金属元素からなる合金触媒は元の単体金属とは異なる触媒活性を示すことから広く研究されている。中でも特に金属間化合物触媒は、その特異な原子配列及び電子状態に起因し通常の固溶合金触媒とは異なる反応活性及び選択性を示す[2]。本研究では、CO と $HCOO^-$ 生成にそれぞれ高い電流効率を示す銀(Ag)とスズ(Sn)からなる触媒(Ag-Sn)において、合金及び金属間化合物とすることで、CO2RR 選択性の向上が可能かどうかを検証した。触媒の合成には、合金材料や触媒材料を合成する手法として近年注目されている遊星ボールミルを用いたメカニカルアロイング[3]を利用した。

２．実験

Ag-Sn は、Ag 粉末(粒子径 50-80 nm)と Sn 粉末(粒子径 60-80 nm)を目的とする仕込み比(Ag:Sn=3:1~7:1)で混合したものを、遊星ボールミルでメカニカルアロイングすることで合成した。得られた CO2RR 触媒の活性は、ガス拡散電極を作用極に用いて、1 M $KHCO_3$ を電解液として定電流測定により評価した。

３．結果および考察

異なる前駆体の仕込み比で合成した Ag-Sn の粉末 X 線回折(XRD)パターンを Fig. 1(a)に示す。仕込み比 Ag:Sn=4:1, 7:1 とした場合前駆体由来の明瞭なピークは確認されず、Ag:Sn=4:1 では金属間化合物であるζ相に、Ag:Sn=7:1 では Ag に Sn がドープされた固溶合金に帰属されるピークのみが確認された。得られた Ag:Sn=4:1 について、Ar エッチングを用いた XPS 測定の結果、表面に SnO 相が存在することが示唆された。そこで、この SnO 相を除去するためアルカリ溶媒(2 M NaOH)中で超音波照射することで表面処理を行った。表面処理前後の XRD パターン(Fig. 1(b))から、表面処理によるサンプルの脱合金化は起こらず、結晶構造が維持されていた。また、Ar エッチングを用いた XPS 測定の結果、表面の Sn と O の濃度が減少していた。表面処理前後のサンプルについて、定電流密度(-53.0 mA/cm^2)における CO2RR 活性の評価結果を Fig. 1(c)に示す。アルカリによる表面処理前に比べ、処理後のサンプルは CO の生成効率が高くなった。これは表面処理によって表面の SnO 相が除去され、表面近傍の Ag の原子組成が高くなったためだと考えられる。当日は、構造解析や電気化学測定の詳細、また表面処理の影響についても議論する。

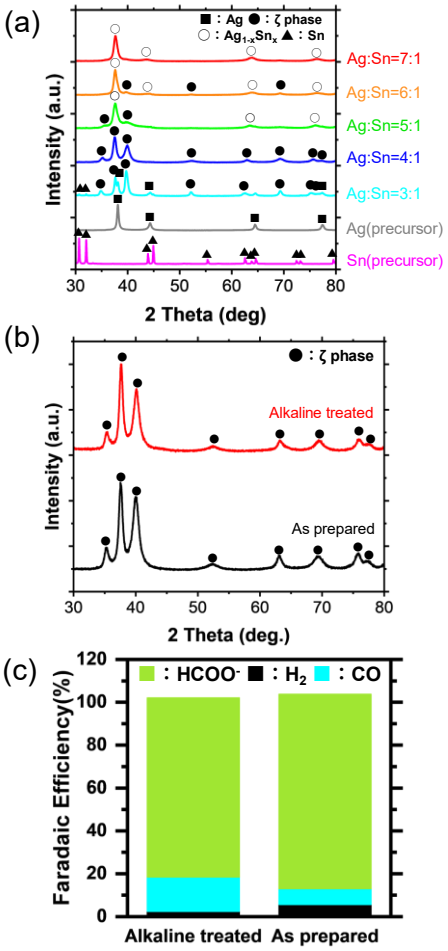


Fig. 1 (a) XRD patterns of samples synthesized with different precursor ratios. (b) XRD patterns and(c) CO2RR activity at constant current density (-53.0 mA/cm^2) for Ag:Sn=4:1 before and after alkaline treatment.

[1] K. P. Kuhl *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 14107-14113 (2014).
[2] Rößner, L. *et al., ACS Catal.,* **9**, 2018-2062 (2019).
[3] J. D. Bellis *et al.*, *Chem. Mater.*, **33**, 2037-2045 (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1(一般講演・学生講演)

座長:加藤　優(北海道大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:00 〜 10:00 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2R01(大会学生会員講演)] 液相析出法による Ni合金系薄膜の合成とその電気化学応用

〇渡邊 智由[1]、南本 大穂[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学大学院、2. ヤゲウォ大学）

09:00 〜　09:15

[2R02(大会学生会員講演)] 液相析出法による層状複水酸化物の合成と酸素発生触媒能の評価

〇岡山 竜也[1]、南本 大穂[1]、水畑 穣[1,2] （1. 神戸大学大学院、2. ヤゲウォ大学）

09:15 〜　09:30

[2R03(学生講演)] 走査型電気化学セル顕微鏡を用いた RuO_2の OER活性評価

〇安立 瑞生[1]、河邉 佑典[1]、轟 直人[2]、高橋 康史[1] （1. 名古屋大学、2. 東北大学）

09:30 〜　09:45

[2R04(学生講演)] 水電解酸素発生反応における表面構造効果の動画観測評価

〇芦澤 大輝[1]、福島 知宏[2]、松尾 保孝[3]、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、3. 北海道大学電子科学研究所）

09:45 〜　10:00

©公益社団法人 電気化学会

液相析出法による Ni 合金系薄膜の合成とその電気化学応用

○渡邊智由[1]，南本大穂[1]，水畑　穣[1,2]（神戸大[1]，ヤゲウォ大[2]）

Electrochemical Applications of Ni-based Alloy Thin Films Synthesized by Liquid Phase Deposition Method

Tomoyuki Watanabe,[1] Hiro Minamimoto,[1] and Minoru Mizuhata[1,2] (Kobe Univ.,[1] Jagiellonian Univ.[2])

１．目的

水素エネルギー利用の観点から，水電解技術の高効率化は極めて重要である．特に，水電解反応におけるアノード反応である酸素発生反応(OER)は，4 電子移動反応であるため速度論的に遅く，現状の貴金属電極に代わる高活性な電極触媒が望まれている．現在，アルカリ水電解においては Ni 合金系が有望とされており，数多くの合成法が検討されている．[1,2] 既存研究においては，高温高圧プロセスや電気化学的手法による材料調製が多くを占めているが，依然として最適な材料調製系の確立には至っていない．当研究グループではこれまでに，液相析出法(LPD)法による金属酸化物薄膜の合成を報告してきた．[3,4] LPD 法においては，金属フッ化物錯体の加水分解反応を利用するため，穏和な条件下で基板追従性に優れた薄膜を得ることが可能である．そこで本研究では，LPD 法による Ni，および Ni 合金系薄膜の合成法の確立に取り組むとともに，それら合成した材料の OER 電極触媒への応用について検討した．

２．実験

既報文献を基に α-$Ni(OH)_2$，および異なる組成を有する Ni-Fe 合金薄膜をフッ素ドープ酸化スズ基板(FTO)上に合成した．[3,4] Ni-Fe 合金に関しては，LPD 法において用いる Fe 溶液中の Ni イオンの濃度を調整することで，異なる合金組成を有する Ni-Fe 合金電極を調製した．得られた電極は走査型電子顕微鏡(SEM)や X 線回折(XRD)，X 線光電子分光(XPS)により評価した．

合成した薄膜の OER 活性を，サイクリックボルタンメトリー(CV)によって評価した．電気化学特性は，Ni 材料担持基板を 1 cm 四方にマスキングしたものを作用極，白金メッシュを対極，水銀/酸化水銀電極を参照極とした三極式セルを用いて行い，電解質溶液は 1 M NaOH 水溶液(pH = 14) として行った．掃引電位範囲は 1.1-1.8 V vs. RHE，掃引速度は 1 mV s^{-1} とした．

３．結果および考察

LPD 法により調製した FTO 基板の SEM 観察により，FTO ガラス上に不均一な析出物が確認された．XRD 測定から，α-$Ni(OH)_2$ 薄膜について，その結晶性を示すピークが確認された．また Ni-Fe については，SEM 観測や XPS 測定からその合金組成を決定した．得られた α-$Ni(OH)_2$ 薄膜を用いて CV 測定を行ったところ，電流密度が 10 mA cm^{-2} に達する OER 過電圧が 400 mV となり，Tafel 線の傾きが 54.5 mV dec^{-1} であり，3 サイクルの CV 測定の間, 安定した OER 活性を示すことも確認された．また，電気化学測定後の薄膜の XRD，XPS 測定から，OER 前後の構造に関する情報も取得された．Ni-Fe 合金薄膜に関しては, 液相析出反応初期の $Ni(NO_3)_2$ 濃度によって，変化する Ni/Fe 比と OER 活性や電気化学特性に明確な相関があることが確認された．特に薄膜中の Ni/Fe 比が大きくなる場合に，OER 電流密度が増大する傾向が見出された. 以上の検証より, LPD 手法により作製した Ni 系電極の OER 電極への応用に関して，その優位性と高い OER 活性に関する知見を得ることに成功した．

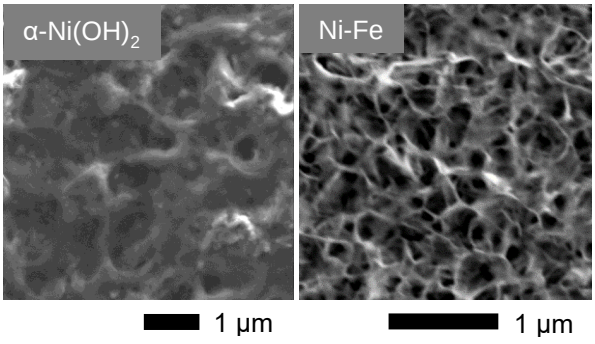


Fig.1 SEM images of thin films prepared on FTO glass by liquid phase deposition method.

(1) M. Gao, W. Sheng, Z. Zhuang, Q. Fang, S. Gu, J. Jiang, and Y. Yan, *JACS*, **136**, 7077-7084 (2014).
(2) M. W. Louie and A. T. Bell, *JACS*, **135**, 12329-12337 (2013).
(3) A. Hosokawa, A. B. Béléké, M. Mizuhata, and S. Deki, *Thin Solid Films*, **517**, 1546-1554 (2009).
(4) Y. Aoi and S. Deki, *J. Mater. Res.*, **13**, 4, 883-890 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液相析出法による層状複水酸化物の合成と酸素発生触媒能の評価

○岡山竜也[1]，南本大穂[1]，水畑　穣[1,2]（神戸大[1]，ヤゲウォ大[2]）

Synthesis of Layered Double Hydroxides by Liquid Phase Deposition Method as Oxygen Evolution Reaction Electrodes

Tatsuya Okayama,[1] Hiro Minamimoto,[1] and Minoru Mizuhata[1,2] (Kobe Univ.,[1] Jagiellonian Univ.[2])

１．目的

クリーンなエネルギー源として注目される水素を環境負荷なしに生成可能な技術である水電解への需要が高まっている。高効率な水電解の達成に向けては、特にアノード反応である酸素発生反応(OER)の低過電圧化が課題として認識されている。既存の高活性触媒としては貴金属酸化物が一般的であるが、コスト面から安価な代替触媒の開発が求められている[1]。さまざまな電極系が提案されている中でも特に、高い活性を有する Ni 合金系が貴金属酸化物の代替電極として考えられている[2]。これまでの先行研究より、Ni 合金系を層状化合物にすることで大幅に触媒能が向上するという事実が報告されており、より簡便な手法による再現性の高い構造作製手法が求められている[3]。そこで本研究では、フッ化物錯体を利用した液相析出法を用いることで Ni-Al 系層状複水酸化物(LDH)の合成を行い[4]、合成した Ni-Al 系 LDH の各種物性、構造に依存した OER 活性の相関を調査した。さらには、異なる層間アニオン種を有する LDH を複数合成し、層間アニオン種が OER 活性に与える影響を調査した。

２．実験

Ni-Al LDH は液相析出法により合成した。Ni イオン源として $Ni(NO_3)_2$ 水溶液とアンモニア水を混合することで沈殿させた β-$Ni(OH)_2$、フッ化物イオン源としてフッ化水素酸、フッ化物イオン捕捉剤として $Al(NO_3)_3$ を用いた([Ni^{2+}] = 12 mmol / L, [Al^{3+}] = 2.0 mmol / L, [F^-] = 200 mmol / L, pH = 8.0, reaction time; 24h, reaction temperature; 50°C)。Ni-Al LDH は導電性ガラス電極（FTO)基板上に合成し、各種相間アニオンへの交換は各種溶液（1 mol / L）に基板を 24 時間浸漬することで行った。生成した薄膜は XRD や SEM、EDS 観測から構造評価を行い、電気化学特性は参照極に Hg/HgO とした三電極式セルにより評価した。

３．結果および考察

合成後の FTO 電極の SEM 観測より、サブミクロンオーダーの網目構造を有する析出物が FTO 電極表面に均一に合成されていることを確認した。さらに EDS 分析の結果から、合成した薄膜の組成が $Ni_{0.68}Al_{0.32}(OH)_2F_{0.32}$ であることが明らかとなった。また、XRD 測定の結果、 (003)面、(006)面に帰属されるピークが確認され、Ni-Al LDH の合成が確認された。合成された Ni-Al LDH を用いて、1 M NaOH aq.中にて取得した電気化学活性面積(ECSA)により補正した CV 測定結果を図に示す。その結果、過電圧が 0.4 V の際の電流密度が 116 mA / cm^{-1} 程度となり、合成された電極がきわめて高い OER 活性を有するという事実が明らかになった。これらの事実に加えて、層間アニオンを F^-から SO_4^{2-}や OH^-へ交換したところ、層間アニオン種の違いによる触媒活性への影響が確認された。交流インピーダンス測定から、OER 活性が電荷移動抵抗に依存することも明らかになった。以上の結果から、高活性な Ni 合金系層状複酸化物の合成に加えて、構造やアニオン種に依存した OER 活性に関する系統的な知見が得られた。

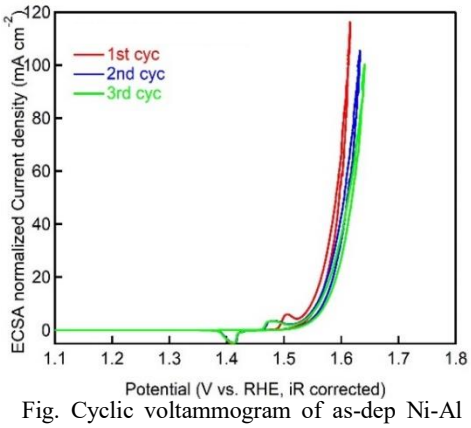


Fig. Cyclic voltammogram of as-dep Ni-Al LDH collected in 1 M NaOH aq. The potential scan rate was 1 mV / sec.

(1) Hua. B. T, *et al. J. Am. Chem. Soc.,* ***141(27)***, 35, (2019), 13803-13811.
(2) McCrory. C. C. L, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, ***137(13)***, (2015), 4347-4357.
(3) Zhou. D, *et al. Chem. Soc. Rev.*, ***50(15)***, (2021), 8790-8817.
(4) Maki. H, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces*, ***7(31)***, (2015), 17188-17198

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

走査型電気化学セル顕微鏡を用いた RuO_2 の OER 活性評価

○安立瑞生 [1]，河邉佑典 [1]，轟直人 [2]，高橋康史 [1,3]（名古屋大学 [1]，東北大学 [2]，金沢大学 [3]）

Evaluation of OER activity of RuO_2 using scanning electrochemical cell microscope

Mizuki Adachi,[1] Yusuke Kawabe,[1] Naoto Todoroki,[2] and Yasufumi Takahashi [1,3] (Nagoya Univ.,[1] Tohoku Univ.,[2] Kanazawa Univ.[3])

１．目的

酸化ルテニウム(RuO_2)は，酸素発生反応(OER)の触媒活性が非常に高いが，OER が発生する電位での溶解が原因で触媒性能が劣化することが知られている．これまでの研究では結晶方位と劣化の関係性を評価する際，単結晶や薄膜が用いられてきた [1]．しかし，実用されるナノ構造触媒には，様々な結晶方位が混在し，結晶方位と劣化の関係は未だに不明である．そこで本研究では走査型電気化学セル顕微鏡(SECCM)[2] を用いて，RuO_2 ナノ構造単体の局所的な OER 活性と劣化の電気化学評価を行った．

２．実験

本研究では，ガラス管の先を尖らせ，電解液と参照極を充填したナノピペットを局所的かつ移動可能な電気化学セルのプローブとして，表面構造を電気化学的に特性評価する SECCM を用いた．ナノピペットは先端の直径が約 200 nm のものを使用し，参照極には Pd/H_2 線を使用した．電解液には 0.1 M $HClO_4$，電気化学的な特性評価は，SECCM によるナノスケールの電気化学セルを局所的に形成し，掃引速度 1 V/s のリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を使用することで RuO_2 ナノ構造表面の電気化学評価を行った．RuO_2 ナノ構造はアークプラズマ蒸着(APD)法により作製した．まず Nb ドープ TiO_2(110)単結晶(Nb 1wt.%)基板とし，1000℃，2h の平坦化熱処理を行なった後，真空中で厚さ 15 nm の Ru を APD した．試料を大気に取り出した後，空気中 800℃，3h の酸化熱処理を施し，基板面直方向に(110)配向した RuO_2 ナノ構造試料を得た．

３．結果および考察

RuO_2 ナノ構造の形状像と電流像を Fig. 1 に示す．単一 RuO_2 ナノ構造上において異なる電流応答が見られ，異なる結晶方位であると考えられる．OER 活性の違いを評価するため，SECCM のイメージング後に応答の異なる点にナノピペットを配置して，局所的な LSV を計測した（Fig.2）．この LSV を比較すると，OER 活性に違いがあることが確認できた．このように，SECCM により，単一ナノ構造内での OER 活性の違いを電気化学イメージングにより可視化することに成功した．現在，ナノ構造表面の結晶方位を特定するため，SECCM で計測した領域の走査透過電子顕微鏡(STEM)計測や，RuO_2 ナノ構造における異なる電流応答を示す領域での，OER に伴う劣化を調べている．

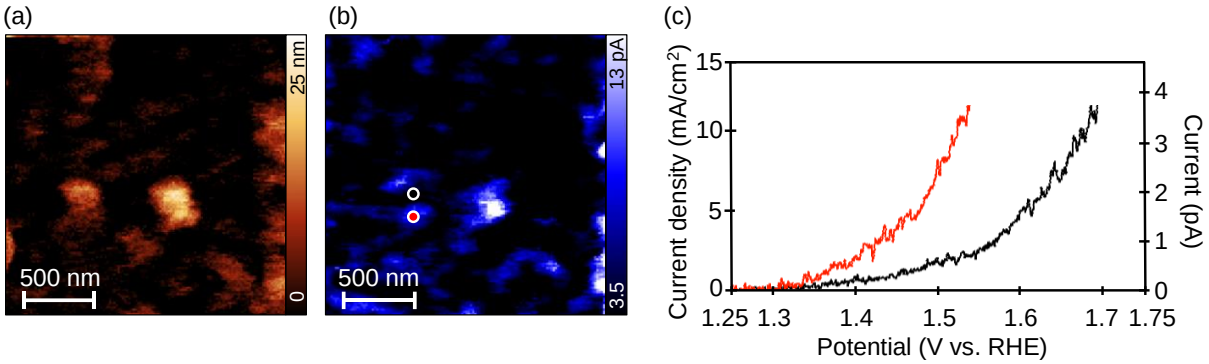


Fig.1 RuO_2ナノ構造における(a) 形状像(b) 電流像(c) LSV

(1) C. Roy, et. al., *ACS Energy Lett.*, **3**, 2045-2051, (2018)
(2) Y. Takahashi, et. al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 3601-3608, (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解酸素発生反応における表面構造効果の動画観測評価

○芦澤大輝[1]，福島知宏[2]，松尾保孝[2]，村越　敬[2]（北大院総化[1]，北大院理[2]，北大電子研[3]）

Evaluation of surface structure effect on oxygen evolution reaction by video observation

Daiki Ashizawa,[1] Tomohiro Fukushima,[2] Yasutaka Matsuo,[3] and Kei Murakoshi[2] (Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,[1] Faculty of Science, Hokkaido University,[2] Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University[3])

１．目的

水電解の効率化のためには水素発生反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)と同時に進行する酸素発生反応(OER, $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$)の過電圧を低減することが課題となっており、様々な触媒が創出されてきた[1]。触媒の網羅的探索を可能とするために、ハイスループット実験などの手法開発が必要となる。そのような手法として、我々はOER にともなう電気化学電位制御下での気泡動画計測に着目している。気泡生成においては電極―電解質界面からの OER に伴い、局所過飽和に伴う泡生成が生じるために、泡計測から触媒活性を定量的に議論できる可能性がある。近年、マイクロ構造を利用することによって、水和状態変調を見出しており[2]、マイクロ構造を適切に配置することによって、触媒能の創出を着想した。そこで本研究においては、マイクロ構造電極を作製し、構造に依存した気泡発生を動画観測することによってマイクロ構造電極触媒活性を評価した。

２．実験

ガラス基板上にフォトリソグラフィー手法を用いてマイクロ構造基板を作製した。ガラス基板上にフォトレジストをスピンコートにて塗布した後に、レーザー描画にて露光し、現像後、Cr を蒸着した後にリフトオフし、ドライエッチング後、残留した Cr を取り除くことによってマイクロ構造ガラス基板を得た。作製したマイクロ構造ガラス基板に Ni を 200 nm 蒸着することによってマイクロ構造電極とした。電気化学計測においては、作用極にマイクロ構造電極、参照極に Ag/AgCl、対極に Pt を用いた。動画は対物レンズを用いて顕微観察した視野範囲を録画した(Figure 1.)。電気化学測定溶液においては、強アルカリ性から弱アルカリ性電解質溶液を用いた。動画撮像視野範囲に構造間隙の異なるストライプ状のマイクロ構造電極を数十種類構築し、酸素発生反応に伴う構造に依存した触媒活性を気泡発生開始電位及び気泡発生数を用いて評価した。

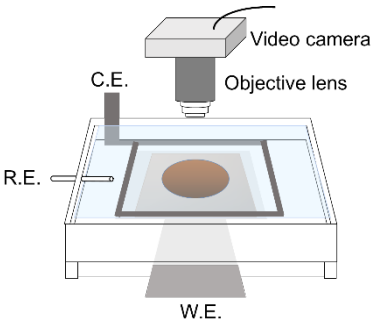


Figure 1. Schematic illustration of electrochemical cell.

３．結果および考察

マイクロ構造においては、レジスト及びエッチングガスを変化させ、最適な加工条件を探索した。最終的に現像、リフトオフ、ドライエッチングの全ての工程を最適化することによりサブマイクロメートルオーダーで制御しつつ良好なストライプ状のマイクロ構造を作製することに成功した。100 μm 四方の同様の構造を動画撮像視野内部に数十個配置させ、気泡動画計測を行った。気泡発生の動画観測においては、電位を正に掃引するにしたがって酸素発生反応に伴う気泡発生を観測することに成功し、発生気泡を電気化学電位の関数として定量的に評価した(Figure 2)。その結果、溝間隔に依存した気泡発生の違いからマイクロ構造電極による酸素発生触媒反応の変調の可能性が示唆された。以上より、マイクロ構造電極を用いた新たな触媒設計指針を示すことに成功した。

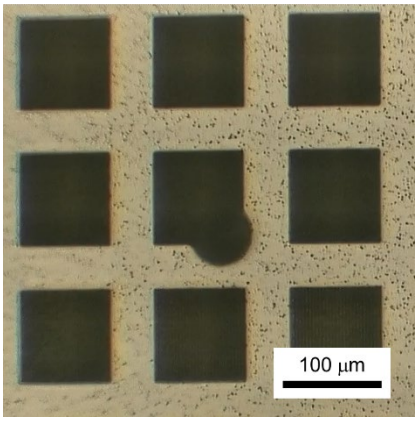


Figure 2. Snapshot of O_2 bubble formation at various micro-structured electrodes.

1) T. Fukushima, D. Ashizawa, K. Murakoshi, *RSC Adv.* **2022**, *12*, 12967-12970.
2) T. Fukushima, S. Yoshimitsu, K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144* (27), 12177-12183.

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:南本 大穂(北海道大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:00 〜 10:15 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2R05(一般講演)] 機械学習および量子化学計算に基づく酸素発生反応の熱力学・速度論解析

○福島 知宏[1]、深澤 元貴[2]、王 奔[1]、Lyalin Andrey[3]、武次 徹也[1,3]、村越 敬[1] （1. 北海道大学大学院理学研究院、2. 北海道大学理学部化学科、3. 北海道大学ICReDD）

10:00 〜 10:15

©公益社団法人 電気化学会

機械学習および量子化学計算に基づく酸素発生反応の熱力学・速度論解析

○福島知宏[1]，深澤元貴[2]，王 奔[1]，Andrey Lyalin[3]，武次徹也[1,3]，村越 敬[1]
（北大院理[1]，北大理[2]，北大 WPI-ICReDD[3]）

Thermodynamic and kinetic analyses of oxygen evolution reaction
based on the machine-learning analysis and quantum chemical calculations.
Tomohiro Fukushima,[1] Motoki Fukasawa,[1] Ben Wang,[1] Andrey Lyalin,[2] Tetsuya Taketsugu,[1,2] and Kei Murakoshi[1]
(Department of Chemistry Faculty of Science, Hokkaido University,[1] WPI-ICReDD, Hokkaido University[2])

１．目的

水電解反応においては水素発生反応および酸素素発生反応が電気化学反応として生じ、電極触媒の活性を上げることが必要とされている。特に酸素発生反応(OER)においては多くの中間体を伴う多段階プロトン共役電子移動過程が存在するために、その反応機構の理解は困難である。本研究では実験データの機械学習解析および量子化学計算による素反応解析を行い、反応機構解析を行ったので報告する。

２．実験

量子化学計算(VASP, PAW-PBE)を利用して、主たる触媒である Ni 酸化物系触媒を構造モデルとして、量子化学計算を行い、構造モデルを取得した。反応サイトとのモデルとして、単一の Ni サイト(single-site)および隣接する Ni サイト(dual-site)の反応機構を参考とした。[1] Figure 1 に示すように、初期状態(M)、OH 吸着状態(M-OH)、O 吸着状態(M-O)、OOH 吸着状態(M-OOH)に対してエネルギー状態の検討を行った。参照電極は Computational hydrogen electrode (CHE)をもとに実験データとの比較を行った。

またアルカリ条件での OER の実験データおよび文献データに関して取得を行った。Python を用いて機械学習解析プログラムを開発し、逐次反応における律速段階を仮定した反応式をもとに、取得データに関して Tafel plot の実験値と理論計算値の最小二乗誤差が小さくなることを閾値として設定し、反応段階 i を仮定した際の速度論パラメータ k_i、平衡定数 K_i、電位 E_i を取得した。

３．結果および考察

量子化学計算を利用して得られた中間体のエネルギー状態を示す。界面での溶媒和を示すパラメータとして誘電率を設定したところ、1 段階目および 3 段階目の反応は誘電率上昇に伴い、反応エネルギーが上昇したのに対して、2 段階目、4 段階目の反応においては誘電率上昇に伴って、エネルギー低下が観測された。界面溶媒和における物理パラメータの描像が明らかとなった。さらには single-site および dual-site に関しても計算を行ったところ、過電圧は dual-site において低い傾向が観測され、実験的に観測されている OER 機構としては dual-site であることが熱力学的に示唆された。

一方で実験データを機械学習解析により熱力学、速度論パラメータの解析を行った。20 回程度の試行回数でのフィッティングを利用することによって、良好なフィッティング結果を得ることができた。理論的には一つの触媒に対して一意のパラメータセットが求まるが、反応中間体のエネルギー分布が得られ、電極―電解質界面における中間体の状態密度の存在が確認された。また触媒活性の異なる物質系に対して OER 活性の異なる触媒に対して分類を行い、中間体のエネルギー分布を計算したところ、触媒活性に基づき中間体のエネルギー状態が分類可能であることが明らかとなり、活性とエネルギーの相関を見出すことができた(Figure 2)。Volcano plot を作成し、理論、実験データを比較したところ、理論線と実験線が合致する反応経路のみならず、速度論的に隠された反応経路の存在が機械学習による網羅的探索から明らかとなり、酸素発生反応における触媒探索可能性が示された。

(1) K. Suzuki, K. Murakoshi *et al.*, *ACS Energy Lett.* **2021**, *6*, 4374–4382.

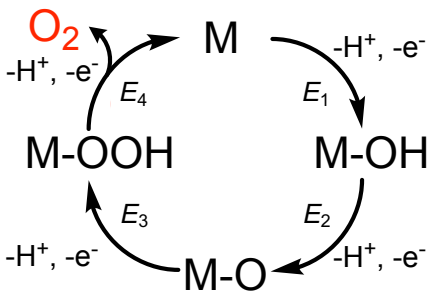


Figure 1. Schematic illustration of the oxygen evolution reaction steps.

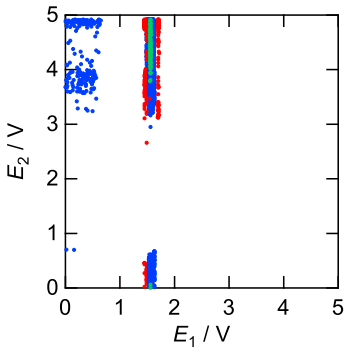


Figure 2. Correlation of energy between E_1 vs. E_2 from machine learning. Red: high activity, blue middle activity, green: low activity

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(学生講演・一般講演)

座長:南本 大穂(北海道大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 11:00 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2R06(学生講演)] 新奇カルコゲナイド材料における水素発生反応の電気化学イメージング

○河邉 佑典[1]、中西 勇介[2]、伊藤 良一[3]、高橋 康史[1] （1. 名古屋大学、2. 東京都立大学、3. 筑波大学）

10:30 〜 10:45

[2R07(大会学生会員講演)] Ni単結晶電極の Pt修飾による水素発生反応の高活性化

○豊田 浩之[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] （1. 千葉大院工）

10:45 〜 11:00

©公益社団法人 電気化学会

新奇カルコゲナイド材料における水素発生反応の電気化学イメージング

○河邉佑典[1]，中西勇介[2]，伊藤良一[3]，高橋康史[1,4]（名古屋大[1]，東京都立大[2]，筑波大[3]，金沢大[4]）

Electrochemical imaging of hydrogen evolution reaction of novel chalcogenide material.

Yusuke Kawabe,[1] Yusuke Nakanishi,[2] Yoshikazu Ito[3], Yasufumi Takahashi[1,4] (Nagoya Univ.,[1] Tokyo Metropolitan Univ.,[2] Univ. of Tsukuba,[3] Kanazawa Univ.[4])

１．目的

近年、ナノシート状に作製した遷移金属カルコゲナイド材料を利用した水素発生反応 (HER) が注目されている[1]。こうしたナノシート材料はエッジで高い活性を示す[2]一方で、テラスにおける HER 活性は低いため、触媒全体で高い活性を有する新規触媒材料の探求が重要である。本研究では、MoS_2 のエッジの構造と類似したテラスを有する新奇カルコゲナイド材料である Mo_3S_4 の HER 活性を評価する。Mo_3S_4 の HER 活性をバルクで計測するとともに、局所的な電気化学応答を評価可能な走査型電気化学セル顕微鏡 (SECCM)[3] を用いて、Mo_3S_4 の活性サイトを可視化する。これにより、カルコゲナイド材料を用いた触媒材料の設計指針の提示を行う。

２．実験

Mo_3S_4 全体の HER 活性を明らかにするために、粉末状の Mo_3S_4 を用いてバルクでの Cyclic Voltammetry (CV) 測定を行った。電解液、参照極には 0.5 M H_2SO_4、Ag/AgCl を用いた。また、SECCM による HER 活性評価のため、キッシュグラファイト上に Mo_3S_4 を作製した。SECCM の概要図を Fig.1a に示す。プローブには、0.5 M H_2SO_4 と参照極 (Pd-H_2) を挿入したナノピペット（先端直径 100 nm）を用いた。走査型電子顕微鏡像と SECCM の電気化学イメージングを組み合わせることで、エッジとテラスにおける HER 活性を評価した。また、CV 測定により分極曲線を取得し、Tafel 勾配を求めることで、Mo_3S_4 のエッジとテラスにおける HER の律速過程について評価した。

３．結果および考察

バルクでの CV 測定の結果を Fig.1b に示す。電流密度-10 mA/cm^2 における過電圧が-0.3 V vs. RHE と、2H-MoS_2 よりも高い活性を示した。また、高い HER 活性の由来を調査するため、SECCM を用いて、参照極-試料間に-0.4 V vs. RHE の電圧を印可し、電流応答をモニタする定電位イメージングを行った。取得した電流像を Fig.1c に示す。電流像より、エッジでの HER 活性が高くなっていることが分かる。また、テラス内でも不均一な HER 活性を有しており、硫黄の欠陥構造などが影響していることが考えられる。

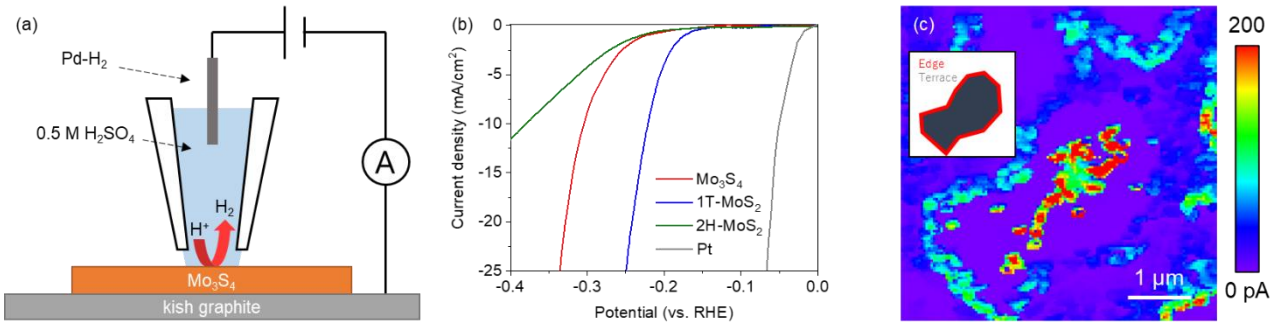


Fig.1 (a) SECCM の概要図と Mo_3S_4 (b) バルク CV（掃引速度 5 mV/s）(c) SECCM で取得した電流像と、電流像におけるテラスとエッジの概要図

(1) Q. Fu, *et al.*, *Adv. Mater.* **33**, 1907818 (2014).
(2) T. F. Jaramillo, *et al.*, *Science* **317** (2007).
(3) Y. Takahashi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 3601 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni 単結晶電極の Pt 修飾による水素発生反応の高活性化

○豊田 浩之，星 永宏，中村 将志（千葉大院工）

Activation of hydrogen evolution reaction on single crystal Ni electrodes modified with Pt

Hiroyuki Toyoda, Nagahiro Hoshi, and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

１．目的

近年，CO_2 を排出しないクリーンなエネルギー源として水素が注目されている．現在利用されている水素製造方法では化石燃料の改質が主流となっており，水素の製造過程で CO_2 が発生する．一方，再生可能エネルギーを利用した水電解法は CO_2 を排出しない．水電解法の一つであるアルカリ水電解は卑金属を電極として使用できるため低コストであるが，アルカリ溶液中では酸性溶液中と比べて水素発生反応(HER)の活性が低い．そのため卑金属触媒の触媒活性の向上が必要である．

アルカリ水電解における電極として最も研究されている材料は Ni やその合金および複合体である [1]．Ni は高温高濃度のアルカリ溶液中において優れた耐食性を有している [2]．しかし，Ni 単独では触媒活性が低いため，Ni と他の金属を合金化することによって触媒活性を向上させてきた．HER 活性は表面の原子配列に大きく依存し，HER 活性が盛んに研究されてきた Pt 基本指数面においては Pt(111) < Pt(100) < Pt(110)となる [3]．また，Ni 粒子上に Pt アイランドを成長させることで，水分子の OH 結合の解離を促進し HER 活性が向上する [4]．Ni(111)上に Pt を電析させることで酸素還元反応(ORR)活性が Pt(111)の 3 倍になり，さらに加熱により PtNi 表面合金が形成され ORR 活性が Pt(111)の 5 倍かつ耐久性が向上した [5]．そこで本研究では Ni の単結晶表面上に Pt を電析させ，KOH 溶液中で HER 活性の表面構造依存性を調査した．さらに電極を加熱し PtNi 表面合金を形成することで HER 活性と耐久性の向上を試みた．

２．実験

誘導加熱炉により Ni(100)，Ni(110)および Ni(111)単結晶電極を作製した．Pt の修飾は，Ni 単結晶電極を電解研磨した後，K_2PtCl_4 + KOH 溶液中で電析を行い，電気量から析出量を算出した．電極の加熱は Ar + H_2 雰囲気中で 3 分間行った．HER 活性評価には回転ディスク電極 (RDE) を用いて Ar 飽和した 0.1 M KOH 中においてボルタモグラムを測定し，-0.1 V vs RHE における還元電流密度で評価した．評価時の電位走査速度は 0.01 V/s で行った．また，耐久性試験は 0.1 M KOH 溶液中で-0.1 V と 1.0 V の矩形波を 1000 サイクル印加して行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt を 10 monolayer (ML)修飾した Ni(100)，(110)および(111)と，各電極を 650 K で加熱した後の HER 活性を示す．電極を -0.1 ~ 1.0 V の電位範囲でサイクルさせると，加熱前はすべての面において活性が低下したが，加熱後は 200 サイクル後に活性が向上した．特に Pt/Ni(110)においては 650 K 加熱，200 サイクル後に約 1.4 倍の活性を示し，Pt(110)や Pt_3Ni(110)より HER 活性が向上している．

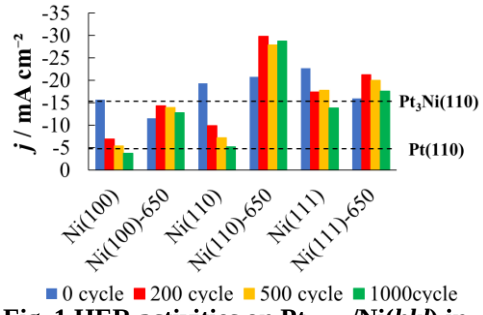


Fig. 1 HER activities on Pt_{10ML}/Ni(*hkl*) in 0.1 M KOH.

HER 活性の向上には表面における Pt と $Ni(OH)_2$ の存在が影響していると考えられる．Pt 修飾後にもボルタモグラムにおいて Ni 由来の酸化還元ピークが観測されるため Pt は Ni 基板を完全に覆っておらず粒子状に析出している．このような Pt 粒子は電位サイクルによって容易に脱離や溶出してしまうため活性が低下すると考えられる．一方，加熱後は PtNi 合金層が形成され耐久性が向上する．また，電位サイクルを行うことで $Ni(OH)_2$ が形成され，$Ni(OH)_2$ が水の OH 結合の解離を促進する [6]．隣接している Pt サイトで吸着水素同士が再結合するため活性が向上すると考えられる [6]．

(1) F. Safizadeh, E. Ghali, G. Houlachi, *Int. J. Hydrog. Energy* **40**, 256 (2015).
(2) T. F. O'Brien, T. V. Bommaraju, F. Hine, *Handbook of Chlor-Alkali Technology*, 37 (Springer US, 2005).
(3) N. M. Marković, B. N. Grgur, P. N. Ross, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5405 (1997).
(4) A. Alinezhad, T. M. Benedetti, J. Lian, V. R. Gonçales, J. J. Gooding, R. D. Tilley, *Chem. Commun.* **57**, 2788 (2021).
(5) T. Kumeda, H. Kimura, N. Hoshi, M. Nakamura, *Electrochem. Commun.* **68**, 15 (2016).
(6) R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, Kee-Chul Chang, M. Uchimura, A. P. Paulikas, V. Stamenkovic, N. M. Markovic, *Science* **334**, 1256 (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4(一般講演・学生講演)

座長:福島 知宏(北海道大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:00 〜 11:45 S16 (9号館937教室)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

[2R08(大会学生会員講演)] 中性子反射率法を用いる電気化学液液界面の電気二重層構造解析

〇石井 浩介[1]、横山 悠子[1]、作花 哲夫[1]、西 直哉[1] （1. 京大院工）

11:00 〜 11:15

[2R09(学生講演)] ホモシステイン修飾単結晶電極上におけるエナンチオ相互作用による電子移動の促進

〇岡 紗雪[1]、矢野 雅大[2]、保田 諭[2]、加藤 優[1]、八木 一三[1] （1. 北海道大学、2. 日本原子力研究開発機構）

11:15 〜 11:30

[2R10(大会学生会員講演)] Reductive deposition of magnesium nanostructures at the water-free liquid|liquid interface

〇Zhou Yishan[1]、横山 悠子[1]、作花 哲夫[1]、万代 俊彦[2]、西 直哉[1] （1. 京都大学、2. 物質・材料研究機構）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

中性子反射率法を用いる電気化学液液界面の電気二重層構造解析

○石井 浩介、横山 悠子、作花 哲夫、西 直哉（京大院工）
Electrical double layer at the electrochemical liquid/liquid interface studied using neutron reflectometry
Kosuke Ishii, Yuko Yokoyama, Tetsuo Sakka, and Naoya Nishi
(Kyoto Univ.)

１．目的

フルオラス溶媒 (F)や疎水性イオン液体 (IL) は、水 (W) との間に液液二相系を形成する。W にタンパク質を加えると、液液界面にタンパク質モノレイヤー (PM) が自発形成される。PM は高い柔軟性と流動性をもち、細胞に化学的な刺激だけでなく機械的刺激を与えることができるため、細胞分化を多様化できる新たな細胞培地として期待されている [1,2]。PM の構造は F[1,2] や IL の分子構造に影響され、F や IL とタンパク質との疎水性相互作用やクーロン相互作用によって PM の構造変化が引き起こされると考えられている。

我々は、F に IL を溶かし、F|W 界面に形成する電気二重層構造 (EDL) を界面電位差によって変化させることで、PM の構造を制御できると考えた。PM が形成する F|W 界面は、界面イオン移動 [3,4] については研究されているものの、EDL を解析した研究はない。本研究では、電気化学 F|W 界面に形成する EDL の界面電位差依存性の解析のため、F：DMTMP (1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-decafluoro-3-methoxy-4-(trifluoromethyl)pentane) に、IL : THTDPC_4C_4N (trihexyltetradecylphosphonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide) を溶かし、中性子反射率測定 (NR) を行った。NR は、THTDP$^+$ (SLD：$\rho_{\mathrm{THDTDP+}}$ = −0.40×10^{-6} Å^{-2}、計算値) と $C_4C_4N^-$ (SLD：$\rho_{\mathrm{C4C4N-}}$ = +3.61×10^{-6} Å^{-2}、計算値) の散乱長密度 (SLD) のコントラストが電子密度のそれ (THTDP$^+$ 0.299、$C_4C_4N^-$ 0.526 eÅ^{-3}) より大きいことから、X 線反射率測定 [5] より界面構造が鮮明に得られると考えた。

２．実験

NR は J-PARC BL16 にて水平型中性子反射率計 SOFIA を用いて行った。F には 2.5 mM THTDPC_4C_4N の DMTMP 溶液を用い、W には 1 mM NaCl の D_2O 溶液を用いた。F 相に Pt 対極 (CE_F)、Ag/AgCl 参照電極 (RE_F) を、W 相に Ag/AgCl 電極 (RE_W 兼 CE_W) を配置した。電極をポテンショスタットに接続し、電位 $E_F^W(=\varphi^W-\varphi^F+\mathrm{const.})$ をE_F^W = −300、−100、+100、+300、+500 mV に制御した。各電位において NR を行った。また、懸滴法により F|W 界面の電気毛管曲線を測定し、ゼロ電荷電位 (PZC) E_F^W = +100 mV および表面電荷密度を求めた。

３．結果および考察

電気化学 F|W 界面の NR を行うことで、反射率プロファイル (log$R$ vs. q) を得た。反射率プロファイルに対し、one-slab モデルを用いてフィッティングを行った。one-slab モデルでは、F|W 界面の F 側に界面層 (L) が存在すると仮定した。フィッティングの際、W と F の SLD をρ_W = 6.36×10^{-6} Å^{-2}、ρ_F = 3.13×10^{-6} Å^{-2} (気液界面の NR により測定) に、 W-界面層、界面層-F 間のラフネスを 4.4 Å (電気毛管曲線の結果を用い界面張力波理論により概算) に固定した。この条件で、界面層の厚さ d と F に対する SLD 差 $\Delta\rho\,(=\rho_L-\rho_F)$ の積 $d\Delta\rho$ を求めた。PZC であるE_F^W= +100 mV において、$d\Delta\rho<0$ となった。PZC において界面層の SLD が F のバルクよりも小さいことを示し、ρ_{IL} (= 1.08 ×10^{-6} Å^{-2}、計算値) < ρ_F であることから界面 F 側において IL の濃縮層が存在していることが示唆された。 E_F^W< +100 mV に変化させると、$d\Delta\rho$ が減少した。界面 F 側に $C_4C_4N^-$ ($\rho_{\mathrm{C4C4N-}}$= +3.61×10^{-6} Å^{-2}) より SLD の小さい THTDP$^+$ ($\rho_{\mathrm{THDTDP+}}$ = −0.40×10^{-6} Å^{-2}) がより多く集積していることが示された。逆にE_F^W > +100 mV に変化させると、$d\Delta\rho$ が増加した。界面 F 側に THTDP$^+$より SLD が大きい $C_4C_4N^-$がより多く集積していることが示された。また、電気毛管曲線から各E_F^Wにおける界面 F 側の表面電荷密度を算出したところ、E_F^Wに対する NR の $d\Delta\rho$ と定性的に一致した。

参考文献
[1] X. Jia et al., *Small*, 15 (2019) 1.
[2] X. Jia et al., *Adv. Mater.*, 32 (2019) 1905942.
[3] H. Katano et al., *J. Electroanal. Chem.*, 796 (2017) 82.
[4] K. Uematsu et al., *Anal. Sci.*, 37 (2021) 1379.
[5] S. Katakura et al., *J. Phys. Chem. B,* 124 (2020) 6412.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ホモシステイン修飾単結晶電極上におけるエナンチオ相互作用による電子移動の促進

○岡　紗雪[1]，矢野 雅大[2]，保田　諭[2]，加藤　優[1]，八木 一三[1]
（北海道大学[1]，日本原子力研究開発機構[2]）

Promotion of electron transfer by enantioselective interactions on homocysteine-modified single crystalline electrodes

Sayuki Oka,[1] Masahiro Yano,[2] Satoshi Yasuda,[2] Masaru Kato[1] and Ichizo Yagi[1]
(Hokkaido Univ.,[1] Japan Atomic Energy Agency[2])

１．目的

キラリティを持つ分子同士では，その組み合わせによって分子間相互作用（エナンチオ相互作用）に差が生じることが知られている．キラル分子を表面修飾した電極に，別のキラルな酸化還元種を作用させると，そのエナンチオ相互作用に応じて酸化還元応答が変化する．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．さらに，キラル Fc より分子サイズが大きい生体分子チトクローム *c* (Cyt *c*) においても，エナンチオ相互作用を適用し，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 950ºC, 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*)カット面を D-, L-, 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 D-, L-, および 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 および *S*(-)-Fc)および生体分子 Cyt *c* の酸化還元応答をそれぞれ計測した．得られ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，超高真空走査型トンネル顕微鏡 (UHV-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分光計測[(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 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 とキラル Fc のエナンチオ相互作用によって電子移動速度が変化した．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．Au(*hkl*)の原子配列および Hcy の吸着様式の違いが電子移動速度に影響していると示唆された．

次いで，各種 Hcy/Au(*hkl*)電極における Cyt *c* の酸化還元応答から電子移動定数を決定すると，D-Hcy/Au(111)電極上のみ，Cyt *c* の電子移動が大幅に促進された．一方，Hcy/Au(100)電極上では Cyt *c* の電子移動速度に差は観測されなかった．

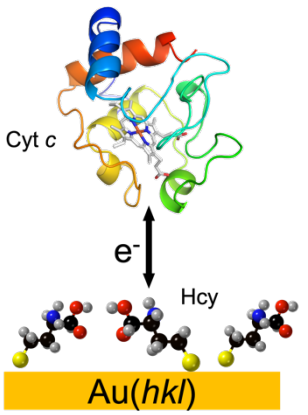


Figure 1. Hcy 修飾電極上における Cyt *c* 反応系の模式図

真空蒸着により作製した D-Hcy/Au(111)表面における分子吸着構造を UHV-STM 観察した結果，D-Hcy が二次元水素結合ネットワークを形成し，配列していることが示唆された．Au(111)表面上で Hcy の二次元水素結合ネットワーク内に形成されたキラルスペースとキラル Fc または Cyt *c* 間のエナンチオ相互作用の違いにより，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．

(1) M. Kato, Y. Shichibu, K. Ogura, M. Iwasaki, M. Sugiuchi, K. Konishi and I. Yagi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 7996 (2020).

○岡紗雪(D2, oka-sayuki@ees.hokudai.ac.jp)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Reductive deposition of magnesium nanostructures at the water-free liquid|liquid interface

○ Zhou Yishan [1]，横山悠子 [1]，作花哲夫 [1]，万代俊彦 [2]，西　直哉 [1]（京大 [1]，物材研 [2]）

Reductive deposition of magnesium nanostructures at the water-free liquid|liquid interface
Yishan Zhou,[1] Yuko Yokoyama,[1] Tetsuo Sakka,[1] Toshihiko Mandai,[2] and Naoya Nishi[1] (Kyoto Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

Magnesium nanostructures have great technological potential for surface-enhanced spectroscopies utilizing localized surface plasmon resonance (LSPR), providing an attractive platform to broaden the available frequency range of LSPR[1]. However, current chemical fabrication methods such as gas-phase methods[2] have low yields and high cost. Recently, an inexpensive and simple method which is being studied in our lab has success in preparing nanostructures of base metals such as zinc[3] and noble metals[4] by utilizing the water-free liquid|liquid interface as a reduction reaction site. This liquid|liquid two-phase system separates a reducing agent only soluble in one phase and a metal precursor in the other phase, spatially limiting the redox reaction at the liquid-liquid interface. In addition, the method is substrate-free and template molecule-free. Since the magnesium reduction system is highly sensitive to water, it is impossible to prepare the Mg nanostructures under the presence of water. In this study, we aim at the magnesium reductive deposition in water-free liquid|liquid two-phase systems in replacement of the water phase.

２．実験

[2MeMgCl:$AlCl_3$]/THF solution was prepared by mixing the anhydrous aluminum chloride salt with a THF solution of methylmagnesium chloride (MeMgCl) at 0.5 mol dm^{-3} of Mg^{2+} concentration. A hexane solution of 1 mol dm^{-3} diisobutylaluminium hydride (DIBAL) was dropped onto the THF solution to start the reductive reaction. All the above operations were operated in a glove box under Ar atmosphere.

The upper and lower phases of the reductive deposition system were measured by ^{27}Al NMR before and after the reaction. Then the NMR spectra were analyzed by fitting and compared with those predicted by quantum chemical calculation. Deposits were studied with scanning electron microscope followed by energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM/EDX).

３．結果および考察

[2MeMgCl:$AlCl_3$]/THF solution was miscible with DIBAL/hexane solution in the beginning, but after 24 hours a vague interface was observed where black deposits were found to be formed. The SEM/EDX analysis of the black deposits found two morphology in the deposits: Al-rich nanotubes and Mg-rich particles, which seem to contain Al and Mg metals, respectively.

The ^{27}Al NMR spectra for the initial THF phase showed two peaks, indicating that there are two Al species in the THF solution. The following formal reaction equation in the THF solution show two possible Al species:

$$2MeMgCl + AlCl_3 \rightarrow Mg_2Cl_3^+ + Me_2AlCl_2^- \rightleftharpoons 2MgCl_2 + Me_2AlCl$$

It is likely that the Mg species, $Mg_2Cl_3^+$, which is known to be a reactive species in electrodeposition[5], and the two Al species reacted with DIBAL at the liquid|liquid interface, producing the corresponding metals. The ^{27}Al NMR spectra for the hexane phase after the reaction showed an upfield peak shift, resulting from the oxidation of DIBAL, concomitantly occurring with the reduction of the metal ions. This interfacial electron transfer should be coupled with the ion transfer of Cl^- from THF to hexane to maintain the electroneutrality of each liquid phase.

(1) E. Hopper, C. Boukouvala, J. Asselin, J. Biggins, E. Ringe, *J. Phys. Chem. C*. 2022, **126**, 10630.
(2) H.V. Sheela, M. Balan, J.Th.M. De Hosson, G. Krishnan. *Nanoscale Adv.* 2020, **2**, 4251.
(3) N. Nishi, Y. Kuroyama, N. Yoshida, Y. Yokoyama, T. Sakka, *ChemElectroChem.* 2022, **10**, e202201000.
(4) Y. Kuroyama, N. Nishi, T. Sakka, *J. Electroanal. Chem.* 2021, **881**, 114959.
(5) O. Mizrahi, D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.* 2008, **155**, A103.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウムⅠ

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)【現地参加】

2023年3月29日(水) 09:30 〜 10:30 S17 (9号館934教室)

主催：技術教育研究懇談会

[3S01(学生講演)] 有機物塩を修飾した Pt/C触媒の ORR活性評価

〇音成 岬[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、安藤 うた[1]、井上 陽太郎[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[3]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪府立産業技術総合研究所、3. 和歌山工業高等専門学校）

09:30 〜　09:45

[3S02(学生講演)] RRDE法を用いたプロトン添加ホスホニウムイオン液体中での酸素還元挙動の解析

〇大井 佑莉[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[1]、井上 陽太郎[2]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[3]、山田 裕久[1]（1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪産業技術研究所、3. 和歌山工業高等専門学校）

09:45 〜　10:00

[3S03(学生講演)] Li^+添加ホスホニウムイオン液体中での ORR挙動の解析

〇縄手 祥希[1]、大井 佑莉[1]、岡田 拓也[1]、松本 充央[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）

10:00 〜　10:15

[3S04(学生講演)] カルボン酸アニオン型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性: アンモニウム型イオン液体との比較

〇赤松 兵馬[1]、綱島 克彦[1]、土田 裕介[2]、奥野 祥治[1]、山田 裕久[3]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 米子工業高等専門学校、3. 奈良工業高等専門学校）

10:15 〜　10:30

©公益社団法人 電気化学会

トリアジン環を有するイオン塩が酸素還元活性に及ぼす影響

○音成 岬(AA5)[1],岡田 拓也[1],松本 充央[1],安藤 うた[1],井上 陽太郎[2],片倉 勝己[1],綱島 克彦[3],
山田 裕久[1]（奈良高専[1]，大阪府立産業技術総合研究所[2]，和歌山高専[3]）

Evaluation of ORR activity of Pt/C catalysts modified with organic salt

Misaki Neshige,[1] Takuya Okada,[1] Mitsuhiro Matsumoto,[1] Uta Ando,[1]Youtaro Inoue,[2]
Katsumi Katakura,[1]Katsuhiko Tsunashima,[3]and Hirohisa Yamada[1]
(NIT, Nara College,[1] Technology Research Institute of Osaka Prefecture,[1] NIT, Wakayama College [3])

1．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)は 60 - 80 ℃と作動温度が低く，軽量化・小型化が可能であるが，カソード極で用いられる触媒白金は高価かつ希少であり，また触媒が劣化しやすいという課題がある．そこで白金使用量の更なる飛躍的な低減を実現するためには触媒活性および耐久性の向上が必要不可欠である．我々は触媒表面に疎水性のイオン液体(IL)を修飾した Pt/C-SCILL 触媒[(1)]に着目し，酸素還元活性に及ぼす影響について検討してきた．また IL に HTFSA を混合することで触媒活性が向上することを見出した．一方，Pt/C 触媒表面上にメラミンのようなトリアジン環を有する有機分子を吸着させることで触媒活性および耐久性が向上することが報告されている．[(2)] PEFC は外部供給型であるため，修飾物の電池系外へのウォッシュアウト耐性を高める必要がる．そこで，本研究では、疎水性 IL を有機分子の保持層として活性増大が報告されているメラミン[2]および HTFSA を混合し，Pt/C 触媒上に修飾したモデル電極の ORR 活性について検討した．

2．実験

メラミンを HTFSA で中和し，メラミン塩(以降メラミン TFSA と略す)を得た．メラミン TFSA，IL($P_{444(12)}$-TFSA)，Pt/C 触媒を 2-プロパノールに溶解し，エバポレータを用いて含浸させた．Pt/C 触媒を塗布した Glassy Carbon 電極の酸素還元挙動は回転ディスク電極(RDE)法を用いて解析した[(3)]．作用極として，メラミン TFSA と IL を含浸した 30 wt% Pt/C 触媒(田中貴金属工業，TEC10V30E)を用いて，キャスト法により電極を作製した．対極に Pt 線，参照極に可逆水素電極(RHE)を用いて，電解液には 0.1 M $HClO_4$ を使用した．Cyclic Voltammetry(CV)は 0.05 - 1.2 V の範囲で掃引速度を 50 mV s^{-1} として測定した．LSV 測定では RDE 法を用いてディスク電極を 0.05 - 1.2 V の範囲を 10 mV s^{-1} で走査した．

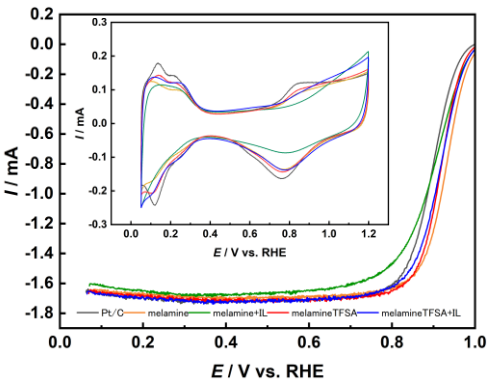


Fig. 1 LSVs for ORR and (inset) corresponding CVs using different modification.

3．結果および考察

Fig. 1 に，触媒に IL，メラミンおよびメラミン TFSA を修飾したときの CV および LSV 測定結果を，Fi g. 2 に CV 測定より ECSA を算出し，Koutecký - Levich 式を用いて 0.9 V における MA，SA を算出した結果をそれぞれ示す．メラミンに IL を添加したことで，メラミンのみの場合と比較し質量比活性は 36 %まで低下と著しい減少がみられた．対してメラミン TFSA に IL を添加すると、メラミン TFSA のみの場合と比較し同等の拡散限界電流が得られ，質量比活性は 86 %まで低下と比較的良好な活性維持率を示した．このことから，メラミンを TFSA 塩にすることで IL を添加しても反応阻害が小さい可能性が示唆された．

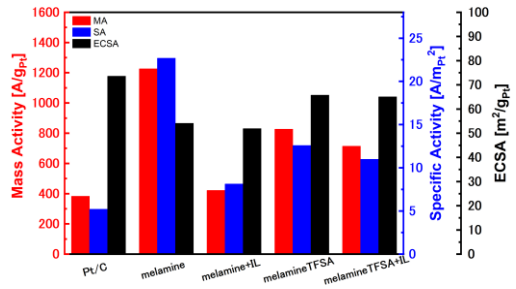


Fig 2 Comparison of ECSA, mass activity and specific activity using different modification.

(1) Gui-Rong Zhang, *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 8244-8254 (2018)
(2) H. Daimon *et al.*, *ACS Catal.*, **12**, 8976-8985 (2022)
(3) M. Inaba *et al.*, (2004) *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A474-A476.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

RRDE 法を用いたプロトン添加ホスホニウムイオン液体中での酸素還元挙動の解析

○大井佑莉[1]，岡田拓也[1]，松本充央[1]，井上陽太郎[3]，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]，大阪産総研[3]）

Analysis of Oxygen Reduction Behavior in Phosphonium Ionic Liquids Added Protons Using RRDE Method

Yuri Oi,[1] Takuya Okada,[1] Mitsuhiro Matsumoto,[1] Yohtaro Inoue,[3] Katakura Katsumi,[1] Katsuhiko Tsunashima[2], and Hirohisa Yamada[1] (Nara college NIT.,[1] Wakayama college NIT.,[2] Osaka AIST.,[3])

１．目的

およそ 100ºC 以下で液体状態の塩であるイオン液体(ILs)は，広い電位窓や高いイオン伝導性といった優れた電気化学特性[1]から電気化学デバイスへの応用が期待されている．その応用例の一つとして燃料電池の Pt 触媒に疎水性 ILs を修飾した Pt/C-SCILL(Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer)触媒[2]が挙げられる. Pt/C-SCILL 触媒上で酸素還元反応(ORR)が進行すると，疎水性 ILs の装飾により水分子由来の Pt 表面上での酸素種である Pt-OH の生成が低減し，ORR 活性が向上することが報告されている[2]．しかし，Pt/C-SCILL 触媒の ORR 活性向上メカニズムはあまりよく分かっておらず ILs 中での酸素やプロトンの輸送特性にかかわる知見が求められる．先行研究では，プロトン性 ILs において酸素拡散係数が非プロトン性 ILs と比較して酸素拡散係数が著しく大きいことがわかった．本研究では，プロトン輸送に着目し，測定対象である ILs と同種のアニオンからなる酸，ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(HTFSA)を混合し，回転リングディスク電極法(RRDE 法)を用いて測定することで ILs 中にフリーのプロトンがいる状態の ORR について解析し，プロトンが ILs の ORR に及ぼす影響について検討した．

２．実験

ILs にホスホニウムイオン液体(PXXXY$^+$TFSA$^-$[アルキル鎖 X= 4 Y= H，12])を，プロトン源に HTFSA を用いた．測定には対流制御三極式セルを用い，作用極には Pt リングディスク電極，対極には Pt 線，参照極には 0.1M Ag/Ag$^+$ 電極をそれぞれ用いた．Ar，および O_2 飽和雰囲気下で恒温槽内を 25ºC に保ちながら Cyclic voltammetry と Hydrodynamic voltammetry を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に P444(12)-TFSA と HTFSA をモル比 H+ /ILs = 1/3 で加えた溶液で測定した CV を示す. その結果 白金ディスク電極において 0V 付近でピークが確認された．酸性水溶液中での ORR では GC 上では 2 電子反応，白金上では 4 電子反応が進行することが一般的に知られている．これにより．プロトン添加系では賛成水溶液中と同様の機構で ORR が進行する可能性が示唆された．

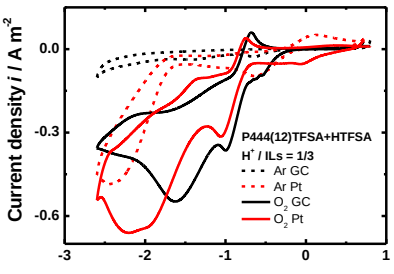


Fig.1 Cyclic voltammograms of P444(12) - TFSA in the presence 0.16 mole function HTFSA.

Fig. 2 に O2 飽和下の ILs 中における Hydrodynamic Voltammetry の結果を示す. HTFSA 混合の有無にかかわらず, ILs のディスク電極上で-0.9V vs. Ag /Ag+ 付近から ILs 特有の一電子還元が確認された.また HTFSA を混合した場合，-0.8 V – +0.4V vs. Ag/Ag$^+$ 付近に新たな ORR に起因するピークが確認された．このピーク電流値は，HTFSA の混合比が上昇するに伴い増加したため，プロトンに起因する ORR であると考えられる．対してリング電極は，0.5V vs. Ag/Ag$^+$ に保持して一電子還元で得られた中間体の量をモニタリングしていたが，その電流値は HTFSA の混合比が上昇するにつれて減少した．HTFSA の混合により ORR の機構が変化し，多電子反応が進行していることが示唆された．

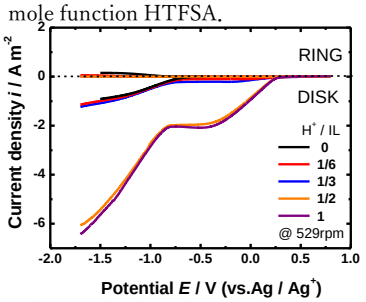


Fig.2 Hydrodynamic voltammogram at Pt ring disk electrodes under O2-saturated condition. Potential sweep rate 5 mV s^{-1}

発表ではプロトンをモル比 H+ / ILs = 1/2 以上の割合で混合した場合の結果についても報告する．

1) Guy-Rong Zhang, *et al., ACS Catalo.*, **8**, 8244-8254, (2018).
2) Chen, Yilin Kang, *et al, Science*, **343**, 1339 1343, (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li⁺添加ホスホニウムイオン液体中での ORR 挙動の解析

○縄手 祥希[1]，大井 佑莉[1]，岡田 拓也[1]，松本 充央[1]，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]）

Analysis of ORR Behavior in Li^+ Doped Phosphonium Ionic Liquids
Shoki Nawate,[1] Yuri Oi,[1] Takuya Okada,[1] Mitsuhiro Matsumoto,[1] Katsumi Katakura,[1] Katsuhiko Tsunashima,[2] and Hirohisa Yamada[1] (NIT, Nara College,[1] NIT, Wakayama College[2])

1．目的

今日，IoT やモビリティーなど様々な分野で二次電池の軽量化が求められており，これまで以上の容量を実現するポストリチウムイオン電池（LIB）の開発が求められている．Li-air 二次電池（LAB）は，負極でリチウム金属の析出/溶解反応，正極で酸素発生反応（OER）/酸素還元反応（ORR）をそれぞれ充放電反応とするため，理論エネルギー密度や容量が大きく，ポスト LIB の 1 つとして期待されている．しかしながら，空気極では酸素ガスの導入が必要であり，現在の LIB の電解液に使用されるカーボネート系有機溶媒では揮発による電解液の補充が必要となる．このような背景から，難揮発性および難燃性という特徴を持つ，100 ℃程度以下で液体の塩であるイオン液体（IL）が注目されている．一方，我々が注目している低粘性四級ホスホニウム IL は，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 [1]．そこで本研究では，低粘性四級ホスホニウム IL に同種のアニオンを持つリチウム塩を添加し，IL のアニオンやカチオン，Li^+が ORR，OER 挙動に及ぼす影響について検討した．

2．実験

四級ホスホニウム（P_{XXXY}^+）は対称部位のアルキル鎖炭素数を X，非対称部位のアルキル鎖炭素数を Y であらわす．対称部位と鎖長が異なるアルキル基を導入した低粘性四級ホスホニウム（P_{222Y}^+），アニオン種として FSA^-からなる IL を用いた．IL を真空下 120 ℃で 24 時間加熱処理し脱水した．脱水処理をした IL に LiFSA を 50 mM 加え，その後真空下 80–120 ℃で 3 時間加熱脱水した．電気化学測定には三電極式セルを用い，作用極には Glassy Carbon（GC）電極（$\varphi = 1$ mm），対極には Pt 線，参照極には Ag /0.1 M CF_3SO_3Ag を用いた．Cyclic Voltammetry を Ar 及び O_2 飽和雰囲気下で，25 ℃環境下，0 V (vs. Ag/Ag^+)から卑な電位に 5 mV s^{-1} で掃引し，測定した．

3．結果および考察

Fig. 1 に O_2 飽和低粘性四級ホスホニウム IL 中でのリチウム塩添加の影響について，Cyclic voltammogram（CV）を用いて評価した結果を示す．一般的にラジカル種に安定な IL 中では，酸素が還元ピーク C1 で $O_2^{\bullet-}$に還元され，酸化ピーク A1 で $O_2^{\bullet-}$が酸素に酸化されることが知られている [2]．

Li^+添加系では，いずれの IL においても C1 よりも貴な電位に還元ピーク $C1_{Li}$，$C2_{Li}$ が確認された．また，$C2_{Li}$ ピーク電流値は $P_{222(12)}$-FSA では若干小さくなったが，P_{2224} 系および P_{2228} 系においては同程度であった．加えて，-2.0 V 以下で再び還元電流値の増加がみられた．還元側の折り返し電位以降では，カソードスキャンより大きな電流値がみられ，Li^+未添加の IL 中の CV 挙動とよく一致した．これらの電気化学的挙動から，$C1_{Li}$ にて生成した $LiO_2^{\bullet}$が後続反応 $C2_{Li}$ により不動態である Li_2O_2 が生成した可能性が示唆された．さらに非な電位領域における電気化学反応については現在検討中であるが，更なる還元反応が進行して不動態化が解かれる可能性が示唆された．不動態化が解かれることにより，電子伝導性が確保され，Li^+ではなく IL^+との ORR が進行しているものと考えている．

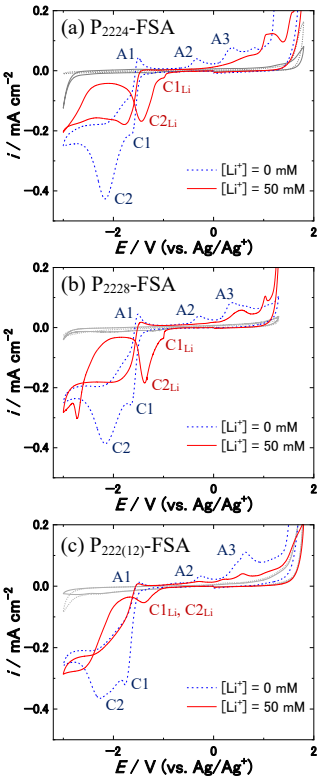


Fig. 1 CVs of GC electrode ($\varphi = 1$ mm) at a scan rate of 5 mV s^{-1} in O_2-saturated pure and [Li^+] = 50 mM (a)P_{2224}-FSA, (b)P_{2228}-FSA, and (c)$P_{222(12)}$-FSA at 298 K. (Gray lines are CVs at Ar-saturated ILs.)

(1) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353–2358 (2007).
(2) Angel. A. J. Torriero Eds., *Electrochemistry in Ionic Liquids Vol.2: Applications*, p. 507 Plenum Press, Switzerland (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カルボン酸アニオン型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性: アンモニウム型イオン液体との比較

○赤松兵馬[1]，綱島克彦[1]，土田裕介[2]，奥野祥治[1]，山田裕久[3]（和歌山高専[1]，米子高専[2]，奈良高専[3]）

Physicochemical Properties of Carboxylate-Based Phosphonium Ionic Liquids: Comparison to the Corresponding Ammonium Ionic Liquids

Hyoma Akamatsu,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] Yusuke Tsuchida,[2] Yoshiharu Okuno,[1] and Hirohisa Yamada[3]
(NIT Wakayama College,[1] NIT Yonago College,[2] NIT Nara College[3])

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，高イオン導電性，難揮発性，高い熱安定性等の分子性液体には見られない特異な特徴を有する[1]．その中でもハロゲンフリーで環境にやさしく，かつ生体適合性もあるカルボン酸アニオンを有するイオン液体も知られているが，その多くは窒素系カチオンとの組み合わせによるものである．一方，四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体[2]は，対応するアンモニウム型イオン液体に比べて，高い輸送特性や熱安定性を有するという特長があるにも拘わらず，その報告例は少ない．そこで当研究グループでは，これまでに四級ホスホニウムカチオンと種々のカルボン酸アニオンを組み合わせたイオン液体を報告してきた．本発表では，当該ホスホニウム型イオン液体の特性を，対応するアンモニウム型イオン液体のそれと比較することにより，ホスホニウム型イオン液体の輸送特性や熱安定性における優位性を検証した結果を報告する．

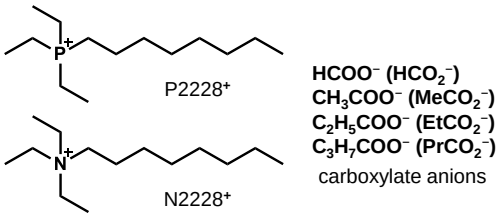


Fig. 1 Chemical structures of ionic components of ionic liquids.

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, Alfa Aesar) を加え，穏やかに撹拌することにより，中間体水酸化物 (P2228-OH) を得た．この水酸化物水溶液に等モルのカルボン酸（ギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸）を加えて中和し，50°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．カルボン酸アニオン型アンモニウム塩に関しても，同様の手順で合成を行った．得られたイオン液体の密度 (振動式密度計)，粘度 (コーン・プレート型粘度計)，電気伝導率 (交流二極式)，熱分解温度 (TGA) 等の物性を測定した．

３．結果および考察

得られた塩の 25°C での物性値を Table 1 に示す．P2228-$PrCO_2$ を除くホスホニウム塩と，アンモニウム塩では N2228-HCO_2 および N2228-$MeCO_2$ が室温で液体となった．P2228-$EtCO_2$ は室温で液体となった一方で，N2228-$EtCO_2$ は室温で固体となったことからも，ホスホニウム塩は対応するアンモニウム塩より低融点を示す傾向があることが分かった．

輸送特性を比較すると，いずれの場合もホスホニウム型イオン液体は対応するアンモニウム型イオン液体に比べて，低粘度かつ高導電率を示した．また，いずれの場合もホスホニウム型イオン液体の方が高い熱安定性を示し，特に酢酸塩，プロピオン酸塩および酪酸塩については 120°C 以上高い熱分解温度を示した．

Table 1 Physicochemical properties of carboxylate ionic liquids.

Carboxylate	T_m / °C	ρ / (g cm^{-3})	η / (mPa s)	σ / (mS cm^{-1})	T_{dec} / °C
P2228-HCO_2	—※	0.961	431	0.30	196
P2228-$MeCO_2$	—※	0.948	352	0.28	291
P2228-$EtCO_2$	—※	0.942	275	0.28	274
P2228-$PrCO_2$	>50	—	—	—	273
N2228-HCO_2	—	0.949	1060	0.21	172
N2228-$MeCO_2$	—	0.941	1292	0.10	154
N2228-$EtCO_2$	—	—	—	—	151
N2228-$PrCO_2$	—	—	—	—	150

T_m: Melting point, ρ: Density at 25 °C, η: Viscosity at 25 °C, σ: Conductivity at 25 °C, T_{dec}: Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.
※Not detected above −100°C.

(1) D. R. MacFarlane, et al, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 1165 (2007).
(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム II

座長:山田 裕久(奈良工業高等専門学校)【現地参加】

2023年3月29日(水) 10:30 〜 11:45 S17 (9号館934教室)

主催：技術教育研究懇談会

[3S05(学生講演)] 回転リングディスク電極（ RRDE）法による水素・アンモニアの機械学習を用いたリアルタイム同時定量方法の開発

○比留間 湧介[1]、姜 玄浩[1]、城石 英伸[1] （1. 国立東京工業高等専門学校）

10:30 〜 10:45

[3S06(学生講演)] Cu/Ru/Ketjenblack-TiO_2/Carbon paper触媒による低温常圧下でのアンモニア電解合成能の金属担持量による影響

○安田 雄俊[1]、鷹取 樹[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）

10:45 〜 11:00

[3S07(学生講演)] メタンスルホン酸処理したセルロース系の紙を原料としたFe/N/C型酸素還元触媒の開発

○水野 太聖[1]、樫村 和明[1]、城石 英伸[1]、齋藤 守弘[2]、京谷 陸征[3]、岡田 達弘[3] （1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. つくば燃料電池研究所）

11:00 〜 11:15

[3S08(学生講演)] 窒素ドープケッチェンブラックを用いて調製した Fe/N/C型非白金系酸素還元触媒の開発

○和田 悠希[1]、安田 悠晴[1]、樫村 和明[1]、林 出帆[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）

11:15 〜 11:30

[3S09(学生講演)] 燃料電池型セルを用いた窒素ドープケッチェンブラック触媒の電気化学的二酸化炭素還元能の評価

○新奥 孝太[1]、城石 英伸[1]、河野 大樹[2]、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）

11:30 〜 11:45

©公益社団法人 電気化学会

回転リングディスク電極（RRDE）法による水素・アンモニアの機械学習を用いたリアルタイム同時定量方法の開発

○比留間 湧介[1]，姜 玄浩[1]，城石 英伸[1]（国立東京工業高等専門学校[1]）

Development of real-time simultaneous determination of hydrogen and ammonia using machine learning by rotating ring-disk electrode (RRDE) method

Yusuke Hiruma,[1] Hyunho Kang,[1] and Hidenobu Shiroishi[1] (National Institute of Technology, Tokyo College[1])

１．目的

水素社会の水素キャリアとしてアンモニアが注目されている．低温常圧下において動作するアンモニア電解合成は，太陽光などの再生可能エネルギーのオンサイト利用に有効であるが，実用に足る触媒がないのが現状である．触媒開発において，プロトン還元反応が窒素還元反応の競合反応として起こるため，簡便な生成物のリアルタイム分析法は有用である．本研究では回転リングディスク電極(RRDE)測定法を用いて，リングに対して印加する電位を周期的に変化させることで得られた電流値をもとに，生成物の濃度のリアルタイム定量分析法の開発を目的とした．本発表では機械学習を用いた解析と，より高感度な実験系の構築に向けた取り組みについて報告する．

２．実験

Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極(リング内径 7 mm，外径 9 mm，電極面積 25.13 mm^2)を作用極，Ag|AgCl 電極を参照極，Pt 電極を対極にしてリン酸緩衝溶液（pH7）中で回転リングディスク電極測定を行った．以降は RHE 電極に換算した電位を示す．20 分間任意の分圧の 100 mL/min H_2-Ar ガスで置換した後，ディスク電極を開回路とし，Pt リング電極のサイクリックボルタモグラム (CV)測定（1.4～0.15 V，600 rpm）を 500，250，50，500 mV/s の順に掃引速度を変えて行った．続いて電解質中のアンモニウムイオン濃度（10^{-7}～10^{-1} M），水素分圧（1～0 atm）を変化させ測定を行った．なお各測定の直前に Pt リングに対して 1 分間 1.5 V を印加しリング表面のクリーニングを行った．上記の操作を種々の電解質溶液にて実施した．機械学習ライブラリとして PyTorch および TensorFlow を使用した．

３．結果および考察

任意の水素分圧，アンモニウムイオン濃度での CV の 5 周目の電流値から 0.8 V 正方向の掃引における電流値をプロットしたものを Fig. 1 (a)に示す．得られたデータに対して PyTorch のニューラルネットワーク非線形回帰を用いて機械学習行った．機械学習の過程で得られた学習曲線を Fig. 1(b)に示す．学習回数の増加に伴いとトレーニングエラーが低下した．

独立したデータ群を用いて機械学習モデルから水素分圧，アンモニウムイオン濃度の定量を試みた．低アンモニウムイオン濃度，高水素分圧下においてアンモニウムイオン濃度の定量精度が多項式近似を用いて非線形最小自乗法によって得られたパラメータを用いて予測したものと比較して向上することが明らかになった．水素分圧の定量精度は高水素分圧下においてみられることが明らかになった．

また，得られた CV からグラフの可視化を行い，TensorFlow を使用してモデルの学習を実行した．アンモニウムイオン濃度，水素分圧の定量を試みた結果については当日報告する．

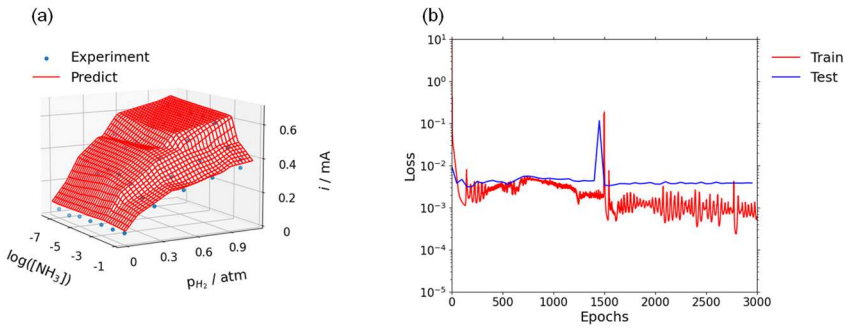


Fig. 1 Dependence of current value, hydrogen partial pressure, and ammonia concentration at 0.8 V fitted by AI. Scan rate is 250 mV s^{-1}. Rotate speed is 600 rpm.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cu/Ru/Ketjenblack-TiO_2/Carbon paper 触媒による低温常圧下でのアンモニア電解合成能の金属担持量による影響

○安田　雄俊[1]，鷹取　樹[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]）

Effect of metal loading on ammonia electrolytic synthesis of Cu/Ru/Ketjenblack-TiO_2/Carbon paper catalysts at low temperatures under ambient pressure

Taketoshi Yasuda ,[1] Itsuki Takatori,[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

地球温暖化問題の解決策として，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おり，低温常圧下でのアンモニア電解合成は，不安定な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．その際，三相界面を反応場として活用することによって，実用に足る電解合成速度を得ることができると考えられる．我々は，燃料電池型電解セルを用いて Cu/Ru/Ketjenblack-TiO_2/Carbon paper 触媒が，常温常圧条件下で 1.1%という低 Faraday 効率ではあるが，アンモニア電解合成能を有することを報告してきた(1)．本研究では，三相界面を有するハーフセルを用いて，pH と金属担持量がアンモニア電解合成能に与える影響について研究を行った．

２．実験

触媒の調製： 撥水処理済カーボンペーパー (TGP-H-060，東レ)に TiO_2(P25, Degussa)ペーストをスプレー塗布し，5 vol% O_2 雰囲気下で 1 h, 500°C の熱処理を行い，TiO_2 修飾カーボンペーパー（TiO_2/CP）を得た(TiO_2 塗布量: 0.5 mg cm^{-2}). TiO_2/CP を作用極，Pt 線を対極，1 mM $RuCl_3$- 0.1 M KCl 溶液を電解液として−0.3 V で，種々の電荷量で電析させることで Ru ナノ粒子担持 TiO_2/CP 電極(以降 Ru/TiO_2/CP)を作製した．また，N_2 雰囲気下で $CuSO_4$-H_2SO_4 水溶液を電解液をとし，0.17 V で 30 min の電析を行うことにより Cu/Ru /KB/TiO_2/CP 電極を得た．触媒のキャラクタリゼーションは X 線光電子分光法(XPS，PHI X-Tool，アルバック・ファイ)により行った．

電気化学測定： 修飾触媒カーボンペーパーを，Nafion®膜(NR212，Dupont)とホットプレス(135°C)にて圧着させることにより膜電極接合体を作製し，Fig. 1 に示すような三相界面を有するハーフセルに組み込んだ．電解液として 0.1 M Na_2HPO_4-0.02 M KH_2PO_4 を用い，カソードに N_2 ガスをフローさせ，CV 測定を行った．N_2 雰囲気下，矩形波(電解電位(5 s), 0.1 V(1 s))で実電解時間 1 h でアンモニア電解合成を行った．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．

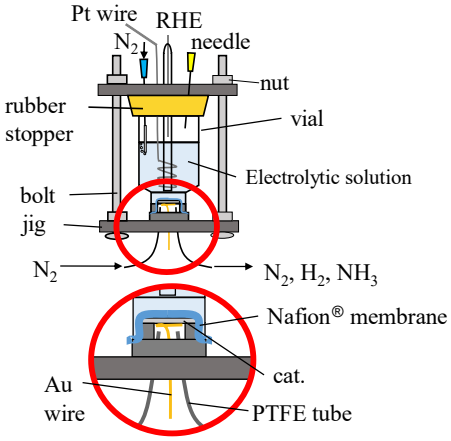


Fig. 1 Illustration of a half cell with a three-phase interface.

３．結果および考察

Fig. 2 に，Ru 電析量を 1.3 μmol cm^{-2}，Cu 電析量を 0〜1.0 nmol cm^{-2} として調製した触媒の pH7 におけるアンモニア電解合成速度，ファラデー効率，エネルギー変換効率を示す．Cu 電析量の増加とともに，いずれの項目も減少した．Cu 原子により窒素還元活性点が被覆され，活性サイトが減少した可能性が考えられる．

調製した触媒の pH 依存性については当日報告する．

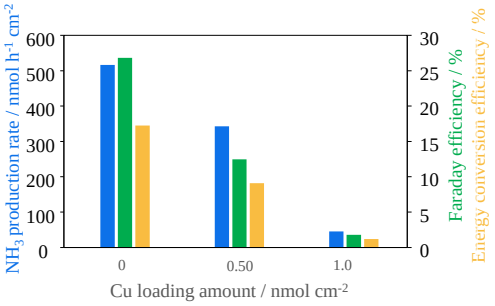


Fig. 2 NH_3 production rate, Faraday efficiency and energy conversion efficiency.

(1) 鷹取 樹ら，2022 年度 日本太陽エネルギー学会講演論文集，講演番号 70.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

メタンスルホン酸処理したセルロース系の紙を原料とした Fe/N/C 型酸素還元触媒の開発

○水野太聖[1]，樫村和明[1]，城石英伸[1]，齋藤守弘[2]，京谷陸征[3]，岡田達弘[3]（東京高専[1]，成蹊大学[2]，つくば燃料電池研究所[3]）

Development of Fe/N/C type oxygen reduction catalysts using cellulose paper treated with methanesulfonic acid

Taisei Mizuno,[1] Kazuaki Kashimura,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Morihiro Saito,[2] Mutsumasa Kyotani,[3] and Tatsuhiro Okada[3] (NIT, Tokyo College,[1] Seikei Univ.,[2] Tsukuba Fuel Cell Laboratory, Inc.[3])

１．目的

森林大国日本において豊富な森林資源の有効活用は重要である．セルロースは植物の半分を占めており，近年セルロースナノファイバーなどの新素材としても注目を集めている．通常，無酸素雰囲気下でセルロース系材料に高温処理を行うと多くがガスとして排出され，得られる炭素化物の重量は大きく減少する．しかし，このセルロース系の紙にメタンスルホン酸処理を行うことで高温処理することが可能になり，元の形状を維持した炭素紙が生成される(1)．本研究では上記方法で作製した炭素紙を粉砕した後，当研究室の密閉容器を用いて Fe/N/C 型酸素還元触媒を作製し，その性能を評価した．

２．実験

セルロース紙複数枚（30 mm×70 mm）を 1.0 M メタンスルホン酸に 20 分浸漬後，二昼夜以上風乾させた．メタンスルホン酸処理後の試料を炭素板に挟み，Ar 雰囲気下 5.5℃/min で 800℃まで昇温の後，1 時間熱処理することで炭素化試料を得た．試料を粉砕し炭素粉末にした後，1,10-フェナントロリン一水和物，酢酸亜鉛二水和物，酢酸鉄(II)をメタノール-水混合溶媒に懸濁し，24 時間還流・撹拌を行い触媒前駆体スラリーとした．得られた触媒前駆体スラリーをロータリーエバポレーターで乾燥後，粉砕して触媒前駆体を得た．熱処理は二段階で行った．一段階目は，触媒前駆体を SUS316 製密閉容器(2)に入れ，Ar 置換の後，14℃/min で 800℃まで昇温の後，室温まで急冷することで中間反応物を調製した．二段階目は，石英ボートに中間反応物を載せ，Ar 気流下 1050℃で 20 分間熱処理を行うことで触媒を得た．

調製した触媒の酸素還元活性は回転リングディスク電極法を用いて評価を行った．超音波(30 s)・振盪(3 h)・超音波(10 min)照射することにより調製した 2.00 mg/mL 触媒-2-PrOH 懸濁液を Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極(φ 6 mm)の GC 電極上に 5～20 μL キャストし温風乾燥後，0.1 wt% Nafion®を 10 μL キャストし温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて 0.1 M 硫酸中で評価を行った．過酸化水素還元活性は窒素下で 2.5 mM 過酸化水素 0.1 M 硫酸中において回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて評価を行った．

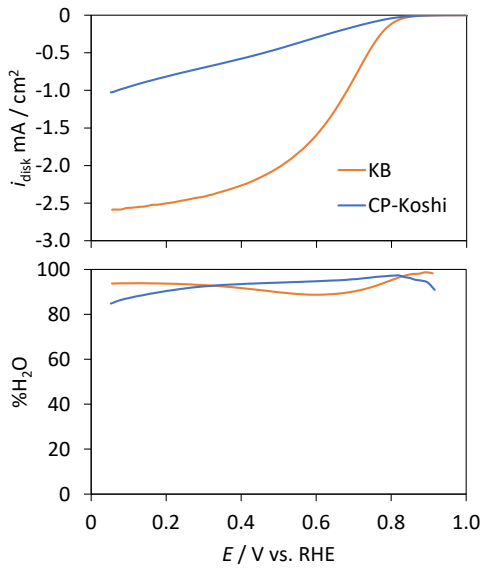


Fig. 1 RRDE voltammograms during positive going scan for oxygen reduction on the catalyst modified electrodes in 0.1 M H_2SO_4 at 600 rpm. Scan rate is 5 mVs^{-1}.

３．結果および考察

Fig. 1 に古紙を用いて作製した炭素紙の粉末を用いた Fe/N/C 型酸素還元触媒の酸素還元活性の分極曲線と四電子還元率を示す．比較のために市販の Ketjenblack(KB, ECP-600JD, LION)を用いて同様の方法で作製した触媒の結果を合わせて示す．KB のものに比べ性能は劣るものの炭素紙を用いた触媒にも酸素還元活性があることが示された．また，四電子還元率においては高い性能が得られた．活性サイトを増やすことによってより高性能の酸素還元触媒が得られると考える．キャラクタリゼーション並びに Nabae 法(3)を用いた酸素還元反応のメカニズム分析結果は当日報告する．

(1) 京谷 陸征，岡田 達弘，*紙パ技協誌*，**76(3)**，68-83 (2022).
(2) 樫村 和明ほか，電気化学会第 88 回大会講演要旨，(2021) 3T21.
(3) 難波江 裕太，*電気化学*，**89(1)**, 48–52 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

窒素ドープケッチェンブラックを用いて調製した Fe/N/C 型非白金系酸素還元触媒の開発

○和田悠希[1]，安田悠晴[1]，樫村 和明[1]，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]）

Fe/N/C-type non-platinum oxygen reduction catalysts prepared with nitrogen-doped Ketjen black
Haruki Wada,[1] Yusei Yasuda,[1] Kazuaki Kashimura,[1] Izuho Hayashi,[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

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．近年，アンモニア下で熱処理をしたカーボン担体を用いて調製された酸素還元触媒が高い活性を有することが報告された[1]．そこで，我々が報告してきた密閉容器を用いて調製する Fe/N/C 型酸素還元触媒[2]にその手法を適用し，カーボン担体へのアンモニア下での熱処理の効果について検討することを目的とした．

２．実験

ケッチェンブラック(ECP-600JD，LION)を 800℃においてアンモニア気流下(300 mL/min)で 1 時間熱処理を行った(以後 NKB と称す)．NKB，1,10-フェナントロリン一水和物，酢酸亜鉛二水和物，酢酸鉄(Ⅱ)，塩酸ヒドロキシルアミンをメタノール-水混合溶媒に懸濁し，24 時間加熱還流・撹拌を行い，触媒前駆体スラリーを得た．得られたスラリーをスプレードラム乾燥法[3]で乾燥し，触媒前駆体を得た．熱処理は二段階で行った．一段階目は，触媒前駆体を SUS316 製密閉容器に入れ，Ar 置換の後，電気炉を用いて 800℃で焼成を行い，中間反応物を調製した．二段階目は，石英ボートに中間反応物を乗せ，Ar 気流下 1050℃の熱処理をすることで触媒を得た．比較としてアンモニア気流下における処理をしない KB を用いた触媒も調製した．

調製した触媒の酸素還元反応(ORR)活性は，0.1 M 硫酸中において回転リングディスク電極(RRDE)法を用いて評価した．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 2-プロパノール溶液を加え，ジルコニアボール(φ3.8 mm)を加えて超音波(30 s)，震盪(3 h)，超音波(10 min)を照射することで調製した．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．

３．結果および考察

Fig. 1 に RRDE 法によって得られた各触媒修飾電極の分極曲線及び四電子還元率を示す．分極曲線では，拡散限界電流は高くなったが，ORR の立ち上がり電位が低下した．拡散限界電流は Disk 電極上の分散状態に大きく依存する．アンモニア処理をすることによって，NKB 表面が正に帯電し，粒子同士の凝集が抑制されたため，拡散限界電流が増加したものと考えられる．また，立ち上がり電位の低下の原因として，カーボン担体表面に窒素がドープされたことにより，前駆体原料がカーボン担体にうまく吸着されず，4 電子還元サイトが十分に生成されなかったことが考えられる．

詳細なキャラクタリゼーションについては当日報告する．

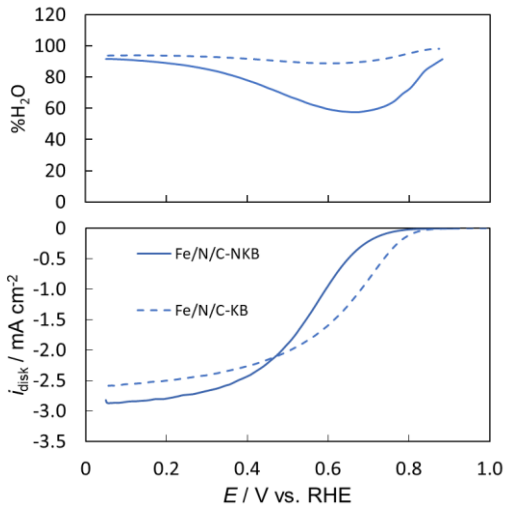


Fig. 1 Polarization curves for oxygen reduction and dependence of the efficiency of the O_2 reduction to H_2O under 1atm O_2 at 600 rpm. Scan rate was 5 mV s^{-1}.

1) N. Zhang, et al., *Matter*, **3**, 509 (2020).
2) 小野 遼真ら，電気化学会第 86 回大会，(2019) 1M17.
3) 樫村 和明ら，電気化学会第 88 回大会講演要旨，(2021) 3T21.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

燃料電池型セルを用いた窒素ドープケッチェンブラック触媒の電気化学的二酸化炭素還元能の評価

○新奥 孝太[1]，城石 英伸[1]，河野 大樹[2]，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 the electrochemical carbon dioxide reduction with nitrogen-doped Ketjen black catalysts using a fuel cell type cell

Kota Shinoku,[1] Hidenoubu Shiroishi,[1] Daiki Kono, Yuya Harada and Tsukasa Yoshida[2] (National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Yamagata Univ.[2])

１．目的

近年，二酸化炭素還元触媒として高効率な非金属触媒が報告されるようになり，注目を集めている．電解の際に三相界面で二酸化炭素が反応する燃料電池型セルを用いることによって，生成物の量を飛躍的に増加させることができると考えられる．我々はこれまで，熱処理によって合成したチロシン由来触媒(1)および N ドープ還元型酸化グラフェン(2)に二酸化炭素還元能があることを報告した．本研究では，アンモニア雰囲気下でケッチェンブラックを熱処理することによって窒素ドープケッチェンブラック触媒を合成し，燃料電池型セルを用いて二酸化炭素還元能を評価することを目的とした．

２．実験

触媒の合成： Ketjenblack(ECP600JD, LION)と塩化アンモニウムを重量比 1:5 で混合した．これをアンモニア雰囲気下（200 mL/min），750°C で 60 分間熱処理を行い，急冷した．その後，メノウ乳鉢で 3 分程度粉砕して触媒(NKB750)を得た．

合成した触媒に 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，ジルコニアボールを加えて，振盪することで触媒インクを調製し，撥水処理を施したカーボンペーパー(TGP-H-060，東レ)に 1 mg cm^{-2} となるようスプレー塗布した．対極はレーザーカッターによって直径 7 mm の穴を均等にあけた(9.5 個/cm^{-2})カーボンペーパー(撥水処理無)に 38.1 wt% Pt/C(石福金属)を 1 mg cm^{-2} となるようスプレー塗布を行った．上記カーボンペーパーを 135°C 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．

作成した MEA を Fig. 1 に示すような燃料電池型セル（PEM-004H_2O，Chemix）に組み込み，作用極側の気相フロー流路に CO_2（または Ar）を 50 mL/min でフローした．対極側には 0.1 M リン酸緩衝液（pH6）で満たした．さらに Flemion®チューブに Pt 線を挿し H_2 ガスをフローしたものを RHE 電極として使用した(3)．

キャラクタリゼーションは，XPS 測定，ラマン測定によって行った．電気化学測定として，通常の CV 測定の他に，定電位を印加しながら，Ar ガスと CO_2 ガスを 1200 s 毎に複数回切り替え，電流応答を計測した．

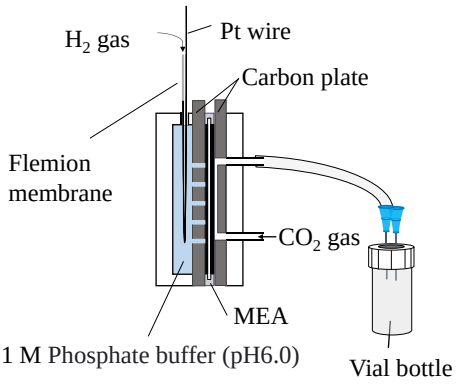


Fig. 1 Schematic diagram of a fuel cell type electrolysis cell.

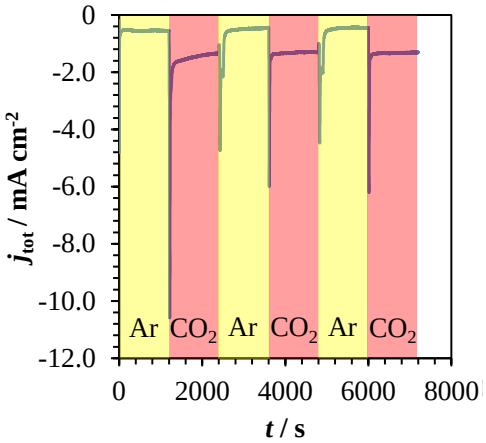


Fig. 2 *j*-*t* curve (−1.0 V vs. RHE, change time: 1200 s) of NKB750 under Ar and CO_2 atmosphere.

３．結果および考察

定電位を印加しながら雰囲気を切り替えた結果を Fig. 2 に示す．二酸化炭素雰囲気下でカソード電流が 3.0 倍となり，2 回目のステップ以降も電流値が安定することが明らかとなった．また，主生成物は一酸化炭素であり，競争反応であるプロトン還元反応は大幅に抑制されることが示された．詳細は当日報告する．

(1) 新奥孝太ら，電気化学会第 88 回大会要旨集(2021) 講演番号 3T23.
(2) 新奥孝太ら，電気化学会第 89 回大会要旨集(2022) 講演番号 1Q05.
(3) M. Kunimatsu, H. Qiao and T. Okada, *J. Electrochem. Soc*. **5** 152 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム III

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)【現地参加】

2023年3月29日(水) 13:00 〜 14:00 S17 (9号館934教室)

主催：技術教育研究懇談会

[3S10(一般講演)] ブレッドボードを用いた“電気×化学”実験実習

〇野田 達夫[1] （1. 公立大学法人大阪　大阪公立大学工業高等専門学校）

13:00 〜　13:15

[3S11(一般講演)] 新型コロナウイルス共存下における化学系教育的催事の実践実績と詳細な傾向解析 -実験系および座学系教育的催事運営ための手引き-

〇田村 健治[1]、渡邊 佐知子[2] （1. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校、2. 株式会社コスギ）

13:15 〜　13:30

[3S12(一般講演)] タブレット端末による学生参加型専門英語教育の展開

〇武 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）

13:30 〜　13:45

[3S13(一般講演)] 球殻状炭素粒子による金属イオンの電解

〇須田 道[1]、末廣　優依[1]、辻　大将[1]、宮越 昭彦[1]、小寺 史浩[1] （1. 旭川工業高等専門学校　物質化学工学科）

13:45 〜　14:00

©公益社団法人 電気化学会

ブレッドボードを用いた“電気×化学”実験実習

○野田達夫（阪公大高専）

"Electricity x Chemistry" experiments using breadboard

Tatsuo Noda (Osaka Metropolitan University College of Technology)

１．目的

発表者の所属機関は，2022 年 4 月から大阪公立大学工業高等専門学校へと校名を変更し，機械・電子情報系を中心とした新しいカリキュラムをスタートした．発表者自身は環境物質化学コースから，エレクトロニクスコースへと所属が変更となり，1 年生対象の電子回路実習を担当することとなった．本発表では，今まさに試行錯誤しながら実施している，化学の要素を取り入れた電子回路実習，すなわち“電気×化学”な実験実習について紹介したい．

２．実験実習の内容

発表者が担当する実験実習は，1 回 4 時間で 3 回に渡って実施している．各回の実習内容については以下の通りである．

第 1 回：ボタン電池で作る酸素センサ

電子回路実習に必要不可欠なデジタルマルチメータを使った，電圧，電流，抵抗の測定について体験する．また，ブレッドボードの仕組みについて，抵抗のみを使用した簡単な回路の作製を通じて学習する．さらに，それらを用いた実践的な事例として，ボタン電池を使用した酸素センサの組み立てを行う(1)．備長炭電池の演示実験とあわせて電池の基本的な仕組みについて学習するとともに，空気中あるいは二酸化炭素雰囲気下での測定を行い，ボタン電池の電圧にどのような違いが生じるか観察する．

第 2 回：光を使って溶液の濃度を調べる

赤色 LED とフォトトランジスタを用いた回路をブレッドボード上に組み立てる(2)．赤色の光を発する様子，また受け取った光をデジタルマルチメータの電圧値として表示する様子を観察する．作製した回路と緑色の下敷きを用い，色が見える仕組みや色相環，補色について学習する．さらに，3D プリンターで作製したセルホルダーをブレッドボード上に装着し，アクリルセル内に満たした青色食用色素溶液の吸光度測定を行う．ランベルト・ベールの法則について学習するとともに，関数電卓を用いた対数計算，グラフ用紙への検量線の作成を体験し，濃度が未知の色素溶液の定量を行う．

第 3 回：水溶液で演奏する楽器を作ろう！

トランジスタやコンデンサの性質について学習し，それらを用いた発振回路の組み立てを行う(3)．発振回路へ接続したスピーカーから音が出る様子を確認するとともに，その回路を導通チェッカーとして使用し，身の回りのモノの電気の流れやすさについて比較を行う．また，発振回路を用いた電子楽器を作成し，可変抵抗による音程の操作について体験する．さらに，可変抵抗をプローブへと置き換え，水中へ浸した 2 本のプローブ間の距離による音程の変化を観察することで，水溶液の電気伝導度を感覚的に捉えて学習する．

３．まとめ

上記の実験は 2022 年度の 1 年間にわたって，本科 1 年生の約 160 名に対して実施した．各実験の終了後には Google Classroom 上で報告書を提出しており，実験の感想の記載や取り組みの自己評価を行っている．近年，ブレッドボードやマイコンを使用した実験機器を自作し，化学実験教材へと適用する事例が多く見られるようになった．しかしながら，実際に授業実践を行った事例は発表者が知る限り少なく，当日の発表では，100 名を超える受講学生がどのように感じたかを含めて報告する．

(1) 髙橋三男，「酸素が見える！」楽しい理科授業（酸素センサ活用教本），日刊工業新聞社，2017.
(2) 井奥加奈，光永法明，任田康夫，種田将嗣，*大阪教育大学紀要 自然科学・応用科学*，**68**, 149 (2020).
(3) 西田和明，たのしくできる 光と音のブレッドボード電子工作，東京電機大学出版局，2017.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

新型コロナウイルス共存下における化学系教育的催事の実践実績と詳細な傾向解析 –実験系および座学系教育的催事運営のための手引き–

○田村健治[1]，渡邊佐知子[2]（都公大法・産技高専品川[1]，コスギ[2]）

Practical results and detailed trend analysis of chemical educational events under the coexistence with the new coronavirus (COVID-19)
-Guidelines for managing experimental and classroom lecture educational events-

Kenji Tamura,[1] Sachiko Watanabe[2] (Tokyo Metro. Col. Ind. Tech.,[1] KOSUGI INC.[2])

１．地域連携を基盤とする社会貢献事業の一環としての教育的催事の概要

高等教育機関では在学生に対する教育（主として①教科教育分野）・指導を行うだけでなく、様々な社会貢献事業を展開することが非常に強く求められている。大学とは異なり、高等専門学校の多くでは、地域連携に根ざした社会貢献事業を行う傾向が高い。多様な興味・関心あるいは目的を有する幅広い年齢層の地域住民を対象とする様々な教育的催事を継続的に企画・運営してきた[1,2]。すなわち、②小・中学生を対象とする導入教育分野、③親子・地域を対象とする社会教育分野、④一般・社会人を対象とする生涯教育分野、⑤教員・技術者・企業を対象とする実務教育分野などにおける化学あるいは環境化学に関連する実験系講座・座学系講座・その他（技術相談・事業所安全診断などを含む）の教育的催事を基盤とする関連事業である。本報では、新型コロナウイルス感染症に対する感染拡大抑制対策に翻弄されたここ数年間における本教育的催事の運営と実践[3]について統計的側面から俯瞰して概説する。同様な催事運営のための手引きとなるべく詳細なノウハウにも言及する。

２．新型コロナウイルス感染症の教育的催事への影響

新型コロナウイルスの罹患者が確認された 2019 年 12 月以降、感染爆発に対する地球規模での防疫対策などが講じられることとなり、様々な感染拡大抑制措置が人類の活動を大きく制限した。世界経済・産業活動に留まらず、学術研究や教育にも影響を及ぼし、日常生活においても、新生活様式の導入と移行が求められた。地域連携を基盤とする社会貢献事業の一環として継続的に実践してきた本教育的催事関連事業についても、同様に大きな開催制限が講じられる結果となった。感染爆発の国内への影響が及ぶ以前の 2019 年度については（本教育的催事の多くは例年 1 月～3 月の開催要請は非常に希でありほぼ影響無しの年度である（**コロナ以前**））、のべ 47 講座開講・のべ受講者数は 1073 名規模の事業であった。開催制限がピークを迎えた 2020 年度については、のべ講座数 16 講座・のべ受講者数 276 名まで激減し、2021 年度においては、のべ 30 講座開講・のべ受講者 586 名に留まった（**擬ゼロコロナ期間**）。今年度（2022 年度、2 月上旬現在）は、のべ開講講座数 52・のべ受講者数 1156 名を計上し、コロナ以前の実績を上回る規模の事業に回復した（**ウィズコロナ移行期間**：表１.）。

表１．本教育的催事（実験系・座学系講座）概要[*1]

年度	講座数	受講者数					
		小学生	中学生	社会人[*2]	教員等	技術者	合計
2019	47	177	606	186	92	12	1073
2020	16	32	24	204	10	6	276
2021	30	30	324	152	70	10	586
2022[*3]	52	1[*4]	786	240	119	10	1156

*1:技術相談に関する件数などは計上せず　*2:高校生以上の一般社会人　*3:2022 年 4 月から 2023 年 2 月上旬までの実績　*4:開講要請と学事日程との調整不調のため辞退（中学生対象催事の参加者を計上）

謝辞

本事業は、公益財団法人東京応化科学技術振興財団第 17 回科学教育の普及・啓発助成[4]による支援を受けたものであり、継続的支援に対して深く謝意を述べる。

(1) K. Tamura, *86th Spr. Mtg. Electrochem. Soc. Jpn.,* 1M08, Kyoto (2019).　(2) K. Tamura, *Chemical Communication Award 2018 Jury Special Award* (Japan Union of Chemical Science and Technology).　(3) K. Tamura, *Electrochem. Soc. Jpn., Fall Mtg.*, 2L09, Yokohama (2022).　(4) K. Tamura, Research aid by "*Tokyo Ohka Foundation for the Promotion of Science and Technology*" adopted continuously from 8th (2013) to 17th (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

タブレット端末による学生参加型専門英語教育の展開

○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 Professional English Education with Participation of Students Using iPads

Seisho Take,[1] Michihiro Iijima,[1] Tsuyoshi Degawa,[1] Kei Nishii,[1]and Hiroshi Sakai[1] (NIT, Oyama College[1])

１．目的

情報革命やグローバリゼーションで変貌している現代社会では、これからグローバルエンジニアとして活躍する高専生の英語力が今まで以上に求められている。着実かつ効果的に高専生の英語力をレベルアップするために、今までの教育方法に加え、新しい英語教育手法の探求は不可欠である。われわれは 3 年前から、英語教育を専門教育（専門実験）とドッキングし、学生たちが高いモチベーションで英語を学ぶ教育手法を探ってきた。今まで 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を検討してきた。本研究では、インタラクティブなコンテンツの拡充、タブレット端末を用いる学生の能動的な学習など通年で実践してきたので報告する。

２．コンテンツの作成と実施

１年を通して下記の４つの取り組みを物質工学科１年生の「化学基礎実験」の実験科目において行った。

１）． 実験器具・常用試薬の英単語クイズ（英和、和英とスペリング）の実施

年度前半に毎週実験器具関連の英単語クイズを実施した。さらに、後半には新に作成した常用試薬英単語クイズを毎週実施した。随時に平均スコアの推移を学生たちと共有し取り組み意欲を促した。

２）． 毎週の実験内容関連クイズの作成と実施

各実験テーマ（18 項目）に関する知識を問うクイズ（Fig. 1）を作成し実験後にタブレット端末を用いて 4 人グループで実験関連知識の確認と英語学習を行った。クイズ作成に文書以外、画像や音声などを取り入れる工夫をした。

３）． 学生による e-Book 作成の体験

学生がより能動的にこの実践に参加するため、e-Book コンテンツの自作を学生たちに 2 回体験させた。1 回目は音声、画像と文書を含む自己紹介、2 回目は写真入りの問題を作成し他のグループの学生に回答させるグループワークを行った。

４）． コンテンツの効果的な利用方法の検討

学生との情報共有、毎回の実験後に実施する内容の最適化など、常に検証とフィードバックを行い、作成した各種のコンテンツを効果的に利用する方法を確立した。

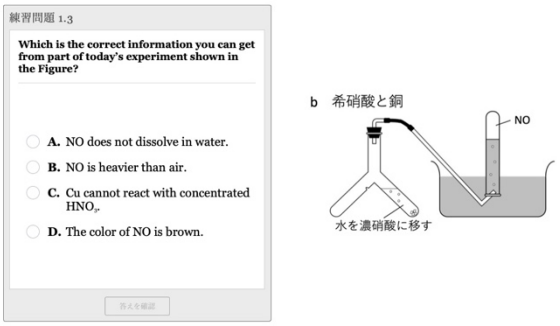


Fig.1 An example of the quizzes in the e-Book for confirming chemistry knowledge related to the experiment.

３．取り組みの検証と評価

毎週行った専門用語クイズの平均スコアは回数ごとに高くなってきた。通年で取り組みを行ったことで、学生たちの意識や受け入れ方は前向きになったことが分かった。また、Fig. 2 に示すアンケート結果のように、専門知識と英語を同時に学べたこと、専門知識を問う毎回実験後のクイズは非常に評判が高かった。また、この取り組みのもう一つの成果はグループ学習を促進したことである。グループ学習はコミュニケーション力や相互学習効果の向上およびクラスメート間の連携促進に繋がったと思われる。今後コンテンツのさらなる充実化と実施方法の改善を検討する。

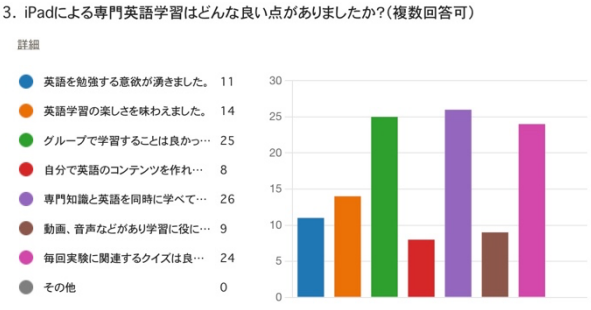


Fig.2 Feedback from students who took part in the one-year English learning project.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

球殻状炭素粒子による金属イオンの電解

○須田　道[1]，末廣優依[1]，辻　大将[1]，宮越昭彦[1]，小寺史浩（旭川高専 物質化学[1]）

Electrolysis of Metal Ions with Spherical Shell-shaped Carbon Particles

Michi Suda,[1] Yui Suehiro,[1] Daisuke Tsuji,[1] Akihiko Miyakoshi,[1] and Fumihiro Kodera[1]
(National Institute of Technology, Asahikawa College[1])

１．目的

球殻状炭素微粒子は，さまざまな分野で便益をもたらすと期待されている．電極材料としても様々な活用が模索されており，表面改質は，高機能化・新機能発現の重要な要素技術とされる．著者らは，マイクロ波＋触媒による気相下メタン直接分解法により Ni 内包オニオンライクカーボン（Ni@OLC）を合成し，その電極応用に取り組んでいる.[1, 2] 電極反応は，その表面状態に極めて敏感であることから，化学的手法を用いる表面改質についても検討を進めている．安価・安全・簡便な湿式処理に着目し，これまでにその処理効果について報告した.[3] 本研究においては，金属イオンの電解反応についてガラス状カーボン電極と比較を行ったので報告する．

２．実験

電解のための金属イオンとしては，鉄(II)を選択した．鉄(II)の試料溶液は，支持電解質を含む超純水（18 MΩ・cm）に硫酸アンモニウム鉄(II)または硝酸鉄(II)を溶解させることにより調製した．電気化学測定装置として，3 電極式の電気化学測定システム HZ-5000 (HAG-1512m, HOKUTODENKO) を使用した．作用極にガラス状カーボン電極または Ni@OLC を充填したカーボンペースト電極，参照極に Ag/AgCl (3M NaCl, BAS)，対極に螺旋 Pt 線を用い，電位走査法による測定を実施した．2 電極式の電解装置として直流安定化電源を用いた．電解による溶存鉄の変化量は，分光光度計 (V-730, JASCO)による吸収スペクトル測定により求めた．

Ni@OLC は，既報に従い合成した.[1] その一粒子の高分解能電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）像を Fig.1 に示した．表面に凹凸が確認される．また，この Ni@OLC の表面改質は，湿式法により実施した.[3]

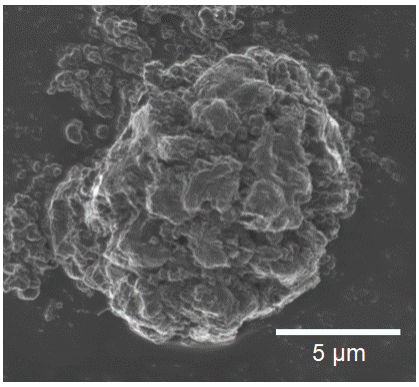


Fig. 1 FE-SEM image of Ni@OLC synthesized by microwave-assisted catalytic methane decomposition.

３．結果および考察

Fig.2 は，ガラス状カーボン電極による異なる鉄(II)イオン濃度における広範囲（電位窓）掃引時のボルタモグラムである．およそ 0.1～1.0V vs. Ag/AgCl の範囲において，鉄の 2 価/3 価のレドックス反応が確認された．また，負方向の電位掃引による鉄(II)イオンの電極濃縮，その後，電位掃引を正方向に切替えることにより濃縮鉄の脱離によると思われるストリッピング電流が−0.6V vs. Ag/AgCl 付近に確認された．また，負電位の定電解時の溶存鉄の吸収スペクトルから，電解による溶液中の溶存鉄量の変化が確認された．

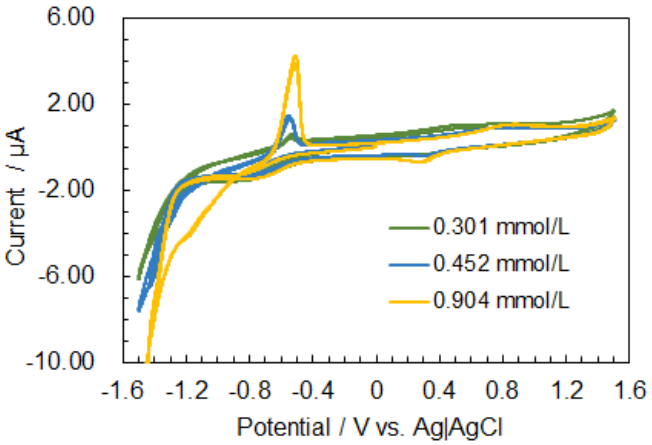


Fig.2 Cyclic voltammograms at different concentrations of Fe(II) ions using glassy carbon electrode.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry,* **83**, 339 (2015).
(2) F. Kodera, M. Inoue, S. Nobuo, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ChemistrySelect*, **6**, 9330 (2021).
(3) 堀井，田畑，末廣，井上，宮越，梅田，小寺，2022 年電気化学秋季大会要旨, 2L02 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム IV

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)【現地参加】

2023年3月29日(水) 14:00 〜 14:45 S17 (9号館934教室)

主催：技術教育研究懇談会

[3S14(特別講演)] 水溶液電解質を用いた二次電池正負極反応系の試行

○片倉 勝己[1]（1. 奈良工業高等専門学校）

14:00 〜 14:45

©公益社団法人 電気化学会

水溶液電解質を用いた二次電池正負極反応系の試行

○片倉　勝己（奈良高専）

The studies on possible redox systems for anode and cathode used for aqueous secondary batteries.
Katsumi Katakura (National Institute of Technology, Nara College)

１．目的

二酸化炭素排出量の削減とエネルギー資源の枯渇に直面する中、持続可能なエネルギー源の開発と利用技術の開発が喫緊の課題である。こうしたニーズを支える技術として高容量・高エネルギー密度を有する革新型二次電池への期待は大きく、有機電解質、イオン液体、固体電解質等の水の電位窓の制約を受けない非水系電解質を利用した二次電池の開発が精力的に進められている。一方、鉛蓄電池やニッケル水素電池のような水溶液を電解質とする二次電池は、電位窓に基づく反応系の選択肢の制限があるものの、コスト面や安全面だけでなくハンドリングの容易さなど様々な利点があり、活物質や電解質を検討することで、潜在的価値を秘めた系と考えることができる。本講演では、水溶液電解質中では二次電池として実用化されていないマンガン系酸化物および亜鉛負極を中心として、これまで演者が試行してきた反応系について報告する。

２．実験

１）マンガン系正極の合成とその電気化学的挙動

電解沈降法により、硝酸マンガンおよび硝酸塩混合水溶液から白金基板上にマンガン水酸化物およびマンガン Al 系 LDH を合成した。また、酸化雰囲気下、生成物を水酸化アルカリ水溶液中に浸漬して得た酸化物前駆体を適当な温度が焼成して電極基板上に電導性助剤やバインダーフリーなマンガン酸化物を合成した。各段階における合成試料は、３電極電解系を用いて水溶液電解質中における電気化学的酸化還元挙動を調べるとともに、SEM、XRD、IPC 等によるキャラクタリゼーションを行った。

２）濃厚炭酸系水溶液電解質中における亜鉛負極の酸化還元挙動

亜鉛は、水素過電圧の高い２価金属であり資源的に豊富かつ安価で毒性が低いことから一次電池負極として使用されてきたが、充放電時にデンドライト形成や形状変化を生じるため二次電池化は実現していない。亜鉛酸化物を電極表面に固相として保持することでデンドライト形成を抑制する試みとして，濃厚炭酸カリウム水溶液系電解質に注目した。３電極系を構築して種々の濃度の K_2CO_3 水溶液中並びに K_2CO_3-KOH 混合水溶液系における亜鉛の電気化学的酸化還元挙動および酸化還元に伴う電極形状変化を評価した。

３．結果および考察

１）マンガン系正極の合成とその電気化学的挙動 [1,2)]

マンガン水酸化物の形状や粒子径は、使用した硝酸マンガン水溶液の濃度と電流密度により大きく変化し、硝酸マンガン６水和物を用いるとブレード状の特異な形状した水酸化物が得られた。同様にして得られた Mn-Al 系 LDH は、LiOH KOH NaOH 水溶液中、マンガンの酸化還元に基づく可逆な CV 形状を示した。また、LiOH 水溶液中に浸漬後、750 ℃で焼成すると $LiMn_2O_4$ スピネルが電極基板上に生成した。この $LiMn_2O_4$ スピネルは、過塩素酸リチウム水溶液中において良好な酸化還元特性を示した。また、同様の手法で合成したマンガン-Al 系 LDH 類の電気化学的特性についても言及する。

２）濃厚炭酸系水溶液電解質中における亜鉛負極の酸化還元挙動 [3)]

K_2CO_3 水溶液中における酸化亜鉛の溶解度は、溶液 pH が比較的高いも関わらず KOH 水溶液中の 1%以下であった。K_2CO_3 水溶液中における亜鉛の酸化還元では、0.5M～3M 領域において不働体皮膜形成を伴うピーク電流値 2 $mAcm^{-2}$ 程度の 2 つのアノードピークとその還元に基づく１つのカソードピークを有する CV が得られ、4M 以上の高濃度領域では酸化還元電流が急激に増大した。5M K_2CO_3 に種々の濃度の KOH を添加すると、0.15M までは酸化還元電流が著しく抑制され、さらに濃度を高くすると再び増大した。0.5M の KOH を添加した 5M K_2CO_3 水溶液中での亜鉛の充放電効率は 93 %であり、デンドラント形成も抑制された良好な酸化還元挙動を示すことがわかった。本系での亜鉛金属の電気化学的酸化還元挙動、充放電挙動、皮膜形成への KOH 濃度の影響や炭酸カリウム水溶液の電解液としての性質についても言及する。

水系電解質中で酸化還元可能な可逆反応系は本例以外にも多く存在しており今後の検討が期待される。

４．引用文献

１） K.Katakura, S.Nishimura, and Z.Ogumi, *J. Power Sources*,146,217-221 (2005)
２） C.Obayashi, M.Ishizaka, T.Konishi, H.Yamada, and K.Katakura, *Electrochemistry*, 80(11), 879–882 (2012)
３） T. Ishida and K.Katakura, *Electrochemistry*, 83(10), 864–866 (2015)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17会場 | S17.明日をひらく技術・教育シンポジウム

明日をひらく技術・教育シンポジウム V

座長:武 成祥(小山工業高等専門学校)【オンライン参加】

2023年3月29日(水) 15:00 〜 16:00 S17 (9号館934教室)

主催：技術教育研究懇談会

[3S15(大会学生会員講演)] 銅をパターニングしたガラス上へのバイオフィルム生成と原子間力顕微鏡観察

○三輪 有平[1]、平井 信充[1]、原田 遼愛[1]、二重谷 光輝[2]、町 依蕗[2]、江口 正徳[2]、小暮 亮雅[3]、岩田 太[4]、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. 呉工業高等専門学校、3. 株式会社　島津製作所、4. 静岡大学）

15:00 〜　15:15

[3S16(大会学生会員講演)] 紀州梅種炭を用いた電極材料の調製と機能評価

○堀 甲希[1]、小藪 奏大[1]、宇賀 正紘[2]、綱島 克彦[1]、岸本 昇[1]、山田 裕久[2]（1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校）

15:15 〜　15:30

[3S17(大会学生会員講演)] ジルコニウム酸化物被覆した Ni電極上での酸素発生反応

○廣瀬 和也[1]、野坂 敦士[1]、石原 顕光[1]、松澤 幸一[1]（1. 横浜国立大学）

15:30 〜　15:45

[3S18(大会学生会員講演)] マイクロウェーブ法を用いた酸化グラフェンベース非白金系酸素還元触媒の開発

○杉永 宗一郎[1]、安田 悠晴[1]、樫村 和明[1]、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）

15:45 〜　16:00

©公益社団法人 電気化学会

銅をパターニングしたガラス上へのバイオフィルム生成と原子間力顕微鏡観察

○三輪有平[1]，平井信充[1]，原田遼愛[1]，二重谷光輝[2]，町依蕗[2]，江口正徳[2]，小暮亮雅[3]，岩田太[4]，
幸後健[1]，小川亜希子[1]，黒田大介[1]，兼松秀行[1]（鈴鹿高専[1]，呉高専[2]，島津製作所[3]，静岡大学[4]）

Biofilm Formation on Copper Patterned Glass and Atomic Force Microscopy
Yuhei Miwa,[1] Nobumitsu Hirai,[1] Ryoma Harada,[1] Koki Nietani,[2] Ibuki Machi,[2] Masanori Egutci,[2] Akinori Kogure,[3]
Futoshi Iwata,[4] Takeshi Kogo,[1] Akiko Ogawa,[1] Daisuke Kuroda,[1] Hideyuki Kanematsu,[1]
(NIT,Suzuka college,[1] NIT,Kure college,[2] Shimadzu Co.,[3] Shizuoka Univ.[4])

１．目的

バイオフィルムは、細菌、水および細菌が生産する細胞外重合物質 Extracellular Polymeric Substances（EPS）等により、水などに接した材料表面上に形成される膜状の三次元構造体である。バイオフィルムは、微生物腐食、感染症、腐敗のような問題を引き起こすため、バイオフィルムの生成防止に関する知見が求められている。先行研究により、材料表面にマイクロスケールでの微細構造を形成することにより、バイオフィルムの生成が抑えられる場合があることが知られている[1,2]。この理由として材料表面での細菌の運動が制限されるためとされているが、一方で、表面に微細構造があってもバイオフィルム生成量に大きな変化が見られない場合も存在する[3]。よって、表面の微細構造がバイオフィルム性状に与える影響を明らかにするためには、更なる知見の積み重ねが必要である。そこで本研究では、線幅と線間隔を変化させて銅線をパターニングしたガラス基板についてバイオフィルム生成量を評価した。

２．実験

ガラス上への銅線のパターニングはライン状に行い、線幅 a と線間隔 b は設計上それぞれ 2, 4, 8 μm となるよう 9 種とした。バイオフィルムの形成前に、AFM により正確な線幅、線間隔に加え、銅線の高さを測定した。比較のためガラス基板および銅基板でも同様の実験を行った。バイオフィルム生成には海洋性ビブリオ菌(*Aliivibrio fischeri* JCM18803, RIKEN)を用いた。海洋性ビブリオ菌のコロニーを釣菌し、試験管に入った液体マリン培地にとり 22℃で乾燥しないように 2 日間培養を行った。その後、その培養液を生理食塩水により 8 倍ないし 32 倍希釈した溶液内に、パターニングした基板および銅、ガラスを 22 ℃で 2 日間浸漬し、基板上へバイオフィルムを生成させた。バイオフィルム生成後、A3 法により表面積約 1cm^2 に形成されたバイオフィルムに含まれる ATP 量に伴う発光量を 3 回以上測定することにより、各種基板上におけるバイオフィルム生成量を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に 8 倍希釈でのバイオフィルムに含まれる ATP 量に伴う発光量の測定結果を示す。横軸に示す「a-b」はそれぞれ線幅 a と線間隔 b を示している。また、エラーバーは標準偏差を示している。Fig.1 より銅基板よりガラス基板上のバイオフィルムは 50 倍以上多く生成していることがわかる。また、パターニングした基板上に生成したバイオフィルム量は線幅や線間隔に関わらず、ガラス基板と比べて極めて少なく、銅基板上とほぼ同程度であることがわかった。異なる希釈倍率での場合の結果やバイオフィルム生成形態の観察結果などについては当日発表する。

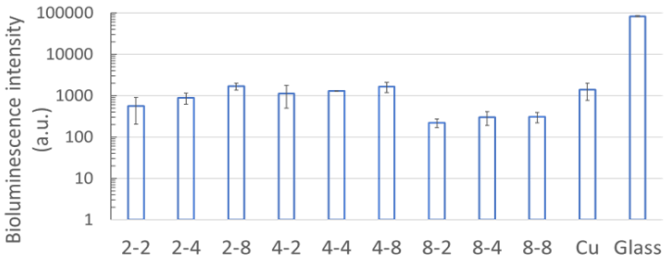


Fig.1 Bioluminescence intensity measured by A3 method, corresponding to amount of biofilm formed on copper, glass, copper-patterned glass substrates in marine medium diluted 8 times with saline solution.

(1) R. M. May, M. G. Hoffman, M. J. Sogo, A. E. Parker, G. A. O'Toole, A. B. Brennan, and S. T. Raddy, *Clin. Trans. Med.* **3**, 8 (2014).
(2) E. S. Gloag, C. Elbadawi, C. J. Zachreson, I. Aharonovich, M. Toth, I. G. Charles, L. Turnbull, and C. B. Whitchurch, *Front. Microbiol.* **7**, 2157 (2017).
(3) R. Bos, H. C. van der Mei, J. Gold, H. J. Busscher, *FEMS Microbiol. Lett.* **189**, 311 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

紀州梅種炭を用いた電極材料の調製と機能評価

○堀　甲希[1]，小籔奏大[1]，宇賀正紘[2]，綱島克彦[1]，岸本　昇[1]，山田裕久[2]（和歌山高専[1]，奈良高専[2]）

Preparation and Functional Evaluation of Electrode Materials Based on Kishu Plum Seed Charcoal
Katsuki Hori,[1] Kanata Koyabu,[1] Masahiro Uga,[2] Katsuhiko Tsunashima,[1] Noboru Kishimoto,[1] and Hirohisa Yamada[2]
(NIT Wakayama College[1], NIT Nara College[2])

１．目的

和歌山県における梅の生産量は全国の 60%以上を占めており，その種の廃棄量は年間で 1600t に及んでいる.[1)] そのため廃種の利活用法として，廃種を加熱炭化させて炭（梅種炭）とする改質方法がある.[2)] 梅種炭の典型的な応用例としては，炭素界面での有害成分の吸着能を利用した水質浄化剤や脱臭剤等が提案されている．しかしながら，梅種炭は炭素材料であるにも拘らず，導電性材料としての応用に関する事例はほとんどない．そこで，当研究グループでは梅種炭の主成分が導電性のあるグラファイトであることに着目し，導電性高分子(ポリアニリン,PAN)をバインダーとする梅種炭複合電極材料を調製した。走査電子顕微鏡法(SEM)，エネルギー分散型 X 線分析（EDX），サイクリックボルタンメトリー（CV）等を用いて電極材料の表面構造や電気化学特性等を解析し，電気化学的応用の可能性を調査した結果を報告する．

２．実験

本研究で用いた梅種炭は，（一社）ビオトープより購入したものを使用した．まず，梅種炭を殻と仁のそれぞれの成分に分離し，粉砕および 45μm の篩を用いて分級して粉末にした．これらの粉末について SEM と EDX 分析を実施し，表面構造と構成元素の分布を解析した．梅種炭/PAN 複合電極は，梅種炭粉末を分散させた硫酸アニリン水溶液（0.38M）中でのアニリンの電解酸化重合（CV 法）により，白金ディスク電極上に梅種炭/PAN 膜を生長させることによって作製した．

３．結果および考察

Fig.1 に,梅種炭から分離した仁と殻の成分をそれぞれ粉砕して分級した粉末の SEM 画像を示す．仁成分の粒子には別種のものと思われる微粒子が多数付着していることがわかった（Fig.1(a)）．一方，殻成分の粒子では，円形状の凹構造を含むものが観察された（Fig.1(b)）．これらの梅種炭の表面構造は植物の器官に由来するものと考えられ，表面積が高められることから，電気化学活性に少なからず影響を及ぼすものと考えられる．

Fig.2 に，硫酸アニリン水溶液中におけるアニリンの電解酸化重合系に，梅種炭の殻成分の粉末を分散させたときのボルタモグラムを示す．梅種炭を分散させた電解液中でも，アニリンの電解酸化重合の典型的な非可逆的ボルタモグラムが観測された（実線）．特に，約+1.2 V vs.Ag/AgCl 付近の酸化ピーク電流については,梅種炭粉末の未分散の場合(破線)よりも,梅種炭粉末の分散により顕著に高まることが明らかとなった．これは，PAN 生長過程における梅種炭粉末の存在により実効表面積が高められた効果であると考えられる．当日は，備長炭粉末や活性炭粉末の場合と比較検証した結果についても報告する．

(1) 大江孝明，*化学と工業*，**63**, 962 (2010).
(2) 中田稔，特許第 6667817 号.

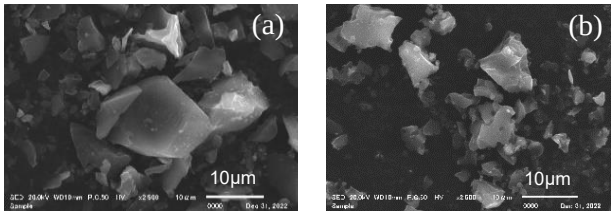


Fig. 1 SEM images of (a) nuclei and (b) shells of plum seed charcoals.

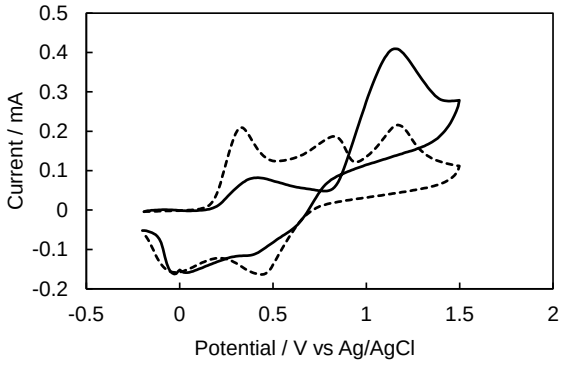


Fig. 2 The first cycles of cyclic voltamograms for electropolymerization of aniline on a Pt electrode at a 100 mV s^{-1} potential sweep rate with and without dispersion of charcoal powders of plum seed shells in electrolytic media (solid and dashed lines, respectively).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3S17

ジルコニア酸化物被覆した Ni 電極上での酸素発生反応

○廣瀬和也[1]，野坂敦史[1]，石原顕光[1]，松澤幸一[1]（横浜国立大学[1]）

Oxygen Evolution Reaction at ZrO_2 Coated on Ni
Kazuya Hirose,[1] Atsushi Nozaka,[1] Akimitsu Ishihara,[1] and Koichi Matsuzawa[1] (Yokohama Natl. Univ.[1])

1．目的

アルカリ水電解(AWE)はグリーン水素[1]製造を担う中核のデバイスとして注目されている．そのアノード極の Ni は定格運転では高活性・高耐久であるが電位変動に対する耐久性に課題がある[2]．そこで Ni の活性を維持しつつ電位変動に対する耐久性を向上させることを考えた場合，Ni 保護を目的として原子層堆積法(ALD)に注目した．当研究室の先行研究より ALD により形成した保護被膜は下地の電気化学的特性を反映することが分かっており[3]，また ZrO_2 はアルカリ耐食性を有することから[4]，ALD により被覆した ZrO_2 の膜厚，また成膜後の焼成の有無をパラメータとして Ni の酸素発生反応(OER)への影響を評価した．

2．実験

基板に Ni ロッドを使用し，ALD により ZrO_2 を Ni ロッドの表面へ成膜したものを電極とした．ALD の成膜は 175℃で行い，膜厚に応じてサイクル数を制御した．また，試料によっては成膜後に Ar 中で 1 h, 300 ℃で焼成した．以後，ALD で ZrO_2 を 10 nm 成膜したサンプルを 10 nm，加えてその後に焼成したサンプルを 10 nm(HT)，他の膜厚に関しても同様とし，電気化学測定前の試料の場合は更に「(サンプル名)_bf」，電気化学測定後の試料には更に「(サンプル名)_bf」と表記した．電気化学測定に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，7 M の KOH 中，30℃，N_2 雰囲気下で測定を行った．前処理後に，下限 0.05 V 固定で上限を 1.2 V あるいは 1.5 V の範囲で CV を 200 サイクル行い，そして 1.2~2.0 V vs. RHE の範囲で SSV を 5 サイクル行い，OER 能を評価した．次にそれぞれの要素解析のために保持電位 1.5-1.6 V, AC 振幅 50 mV で 0.1～100 kHz の周波数域で電気化学インピーダンス法(EIS)を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に電気化学測定前後の 2 nm, 2 nm(HT)の Zr3d に関する XPS スペクトルを示す．焼成の有無に関わらず，電気化学測定後は試料表面に ZrO_2 が被覆されていなかった．なお，膜厚を 1 nm に設定したサンプルでも焼成の有無に関わらず，同様の結果となった．一方，膜厚を 5 nm と 10 nm に設定したサンプルでは SEM-EDX より，焼成の有無に関わらず電気化学測定後も ZrO_2 が被覆されていることがわかった．

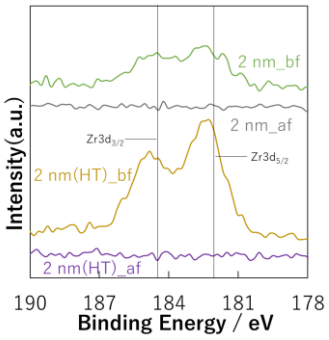


Fig. 1 XPS spectra of Zr3d on Ni coated on ALD-ZrO_2 with and without heat treatment.

電気化学測定後も ZrO_2 被覆されている 5 nm, 5 nm(HT), 10 nm 及び 10 nm(HT)の OER 分極曲線を Fig. 2 に示す．10 nm や 10nm(HT)よりも 5 nm 及び 5 nm(HT)の i_{geo} が増大した．これは絶縁体の ZrO_2 の膜厚が小さいほど電子伝導性の影響が抑制されることに起因すると考えられる．また 5 nm より 5 nm(HT)の i_{geo} が若干増大した．本研究では 5 nm の膜厚で熱処理した電極が最も i_{geo} が増大し，Ni を被覆しつつそれに近い OER 能を示すことが分かった．

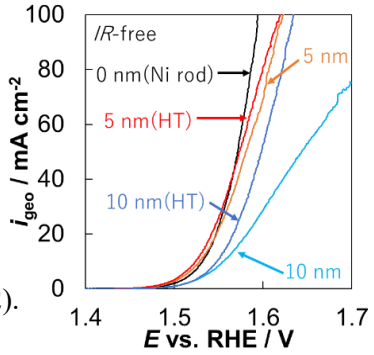


Fig. 2 Polarization curves of OER on Ni coated on 5 and 10 nm of ALD-ZrO_2 with and without heat treatment.

4．謝辞

本研究は公益財団法人 プロテリアル材料科学財団，八洲環境技術振興財団，天野工業技術研究所の助成を受けて行われた．関係各位に感謝いたします．

参考文献

(1) K. Ota et al., *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
(2) S. Fujita et al., *Electrocatalysis*., **9**, 162 (2018).
(3) 渡辺友理 他，*第29回燃料電池シンポジウム講演予稿集*, p.293 (2022).
(4) 本岡隆文 他，*材料と環境*, **60**, 394 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロウェーブ法を用いた酸化グラフェンベース非白金系酸素還元触媒の開発

○杉永宗一郎[1]，安田悠晴[1]，樫村和明[1]，林　出帆[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]）

Development of graphene oxide based non-Pt oxygen reduction catalyst using microwave method

Soichiro Suginaga,[1] Yusei Yasuda,[1] Kazuaki Kashimura,[1] Izuho Hayashi,[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

固体高分子形燃料電池は高価で希少な白金を使用していることが課題となっており，酸化グラフェン(GO)などを原料とした非白金系酸素還元触媒の開発が行われている．

しかしながら，その触媒活性や耐久性が Pt 触媒と比較して十分ではないことだけでなく，調製に際して長時間の加熱還流を行う必要があるため，製造に多くの時間と多大なエネルギーを消費するという問題がある．そこで本研究では，触媒前駆体の調製にマイクロウェーブを使用することによって上記触媒合成の効率化を目的とした．

２．実験

GO 分散液はグラファイト粉末(和光純薬)から Hummers 法を用いて調製した．ケッチェンブラック(KB, ECP-600JD, LION)を GO 分散液に添加後 10 分間超音波照射し，酢酸鉄(II), 1,10-フェナントロリン一水和物，塩酸ヒドロキシルアミン，メタノールを 30 分間加熱攪拌したものと混合し，さらに 30 分間加熱攪拌した．酢酸亜鉛二水和物を添加後再度 30 分間加熱攪拌し，電子レンジ(RE-S5C-W，SHARP)によりマイクロウェーブを用いて加熱することにより触媒前駆体スラリーを得た．得られたスラリーをエバポレーターで乾燥し，メノウ乳鉢で粉砕することで触媒前駆体を得た．熱処理は二段階で行った(1)．一段階目は，触媒前駆体を SUS316 製密閉容器に入れ，Ar 置換の後，電気炉を用いて 800℃で焼成を行い，中間反応物を調製した．二段階目は，石英ボートに中間反応物を載せ，Ar 気流下で 1050℃の熱処理をすることで触媒を得た(触媒名は MW-出力-加熱時間とする)．触媒のキャラクタリゼーションは XPS，TEM，ラマン分光法により行った．

調製した触媒の酸素還元活性は，0.1 M 硫酸中において回転リングディスク電極(RRDE)法により評価を行った．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 2-PrOH を添加し，ジルコニアボールを加えて超音波照射(30 s)・振盪(3 h)・超音波照射(10 min)を行うことにより調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン(GC)ディスク電極(φ 6 mm)の GC 電極上に 10 µL キャストし，温風乾燥した．その上から 0.1 wt% Nafion®-2-PrOH 溶液を 10 µL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に触媒修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて評価を行った．また，比較のため，従来の加熱還流を用いて調製した酸素還元触媒についても評価を行った(触媒名は Reflux-加熱時間とする)．

３．結果および考察

Fig. 1 に，RRDE 法によって得られた電流-電位曲線と四電子還元率を示す．マイクロウェーブ法を用いて調製した触媒の酸素還元電流の立ち上がり電位は 0.89 V vs. RHE(@100 μ A mg^{-1})であり，還流法と比較して 0.04 V ほど高かった．また，消費電力は 1/4 となった．拡散限界電流は約 11%ほど低かったが，RRDE 法の場合，ディスク電極上の触媒の分散状態が拡散限界電流に大きく影響を与えるため，加熱方法に合わせたインク調製法の最適化が必要であると考えられる．

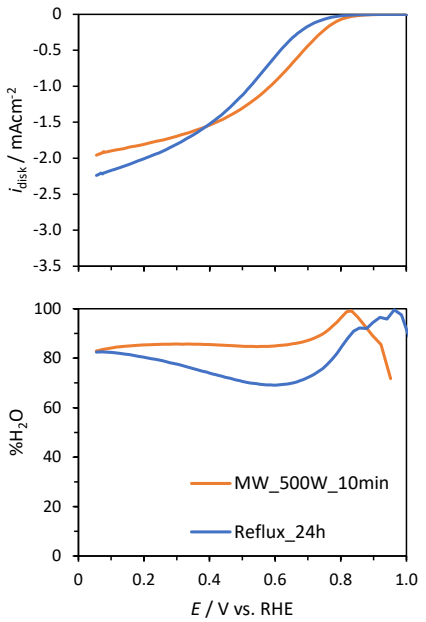


Fig. 1. RRDE voltammograms during positive going scan for oxygen reduction with the modified electrodes in 0.1 M H_2SO_4 at 600 rpm. Scan rate was 5 mV s^{-1}.

得られた酸素還元触媒の Nabae 法(2)による解析結果と，触媒活性のマイクロ波照射時間依存性に関する検討については当日報告する．

(1) 小野 遼真ら，電気化学会第 86 回大会，(2019) 1M17.
(2) 難波江 裕太，*電気化学*，**89(1)**, 48–52 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション１　(特別講演)

座長:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)【現地参加】
2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:45 S18 (9号館934教室)
主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

[1T01(特別講演)] 最近のエネルギー情勢を踏まえた蓄電池活用技術について

○田中 晃司[1] （1. 東京電力エナジーパートナー(株)）

13:00 〜　13:45

©公益社団法人 電気化学会

最近のエネルギー情勢を踏まえた蓄電池活用技術について

○田中晃司（東京電力エナジーパートナー株式会社）

Storage battery utilization technology based on the recent energy situation

Koji Tanaka (TEPCO Energy Partner, Inc.)

１．最近のエネルギー情勢の変化

最近のエネルギー情勢としては，全世界的なカーボンニュートラルの実現に向けた動きや度重なる地震・風水害などを踏まえたレジリエンス向上，さらにロシアのウクライナ侵攻を背景としたエネルギー供給の不安定化等を受け，電力システムの制度や電力系統の運用が複雑化・困難化してきている。このような状況の中で世界的に燃料価格や電気料金が上昇しており，我が国では新しく設置された GX 実行会議において安定供給確保とカーボンニュートラル実現の両立に向けた新しい取り組みが議論されている。

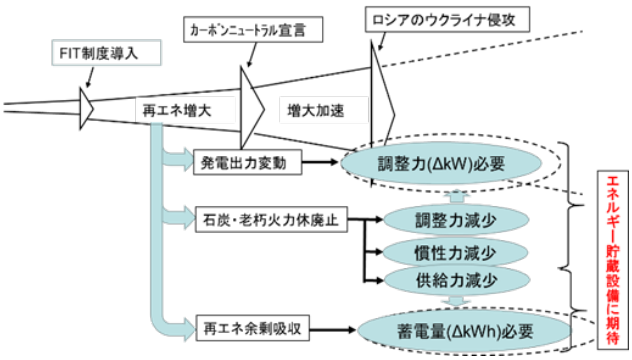


図 1．最近のエネルギー情勢の変化の影響

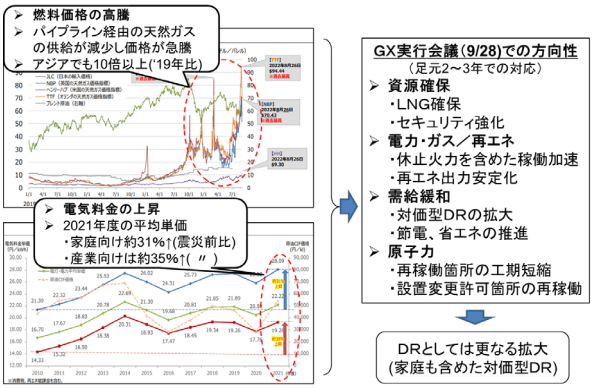


図 2．GX 実行会議での当面の取り組み概要

２．状況変化を踏まえた蓄電システムの役割

図 1 に示すとおり，世界的なカーボンニュートラル実現に向けた動きの中で再生可能エネルギーの導入が加速している。このため自然変動電源としての出力変動に対する調整力(ΔkW)がさらに必要になる。また同時に自然変動電源の余剰電力を吸収するための電力貯蔵容量(kWh)も必要となってくる。一方でカーボンニュートラル実現のためには石炭火力や老朽火力の休廃止が進むことから，それらが有している調整力や供給力が減少してしまうこととなり，これを補う調整力(ΔkW)と供給力(＝電力貯蔵容量 kWh)が蓄電システムにも求められることになる。さらに回転系の発電機からパワーエレクトロニクスを用いた電源が増えることによって，系統安定に必要な慣性力も少なくなっていくこととなる。このことにより電源や送電線の事故等で電力系統が不安定となる場合があるため，蓄電システムに同期発電機能を持たせた同期発電機能付き蓄電システム(VSG：Virtual Synchronous Generator)の検討も進んでいる。

図 2 に示すとおり GX 実行会議においても需給緩和に向けた取り組みが必須となっており，蓄電池・EV の活用，デマンドレスポンス(DR)やアグリゲート技術の高度化，とりわけ蓄電池システムの新たな活用に期待が高まっている。

３．蓄電池システムの普及実態と今後の方向性

これだけ期待されている蓄電システムでありながら世界との比較において我が国での普及がなかなか進まないというジレンマがある。その大きな要因のひとつは蓄電システムのコストがまだ高いことにある。蓄電池はトラブルになっても火災に至らない安全性が必須だが，安全性を維持しつつ蓄電システムのコストを下げていく努力は今後も必要である。同時に特に需要側蓄電システムでは需要家や蓄電活用事業者が求める複数の機能を同時刻もしくは時系列で使うマルチユースの導入が蓄電システムに付加価値をつける意味で有効である。そのために蓄電システムの運用技術が今後ますます重要になると考えられる。

以　上

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション2 （特別講演）

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:45 〜 14:30 S18 (9号館934教室)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

[1T02(特別講演)] カーボンニュートラル実現に向けたナトリウム硫黄電池の活用事例

○中島　啓介[1]（1. 日本ガイシ株式会社）

13:45 〜　14:30

©公益社団法人 電気化学会

ナトリウム硫黄電池を用いた大容量蓄電池システムの活用事例

〇中島啓介（日本ガイシ（株））

Application and reference projects of large scale energy storage system realized by Sodium Sulfur battery

Keisuke Nakajima (NGK Insulators, LTD.)

１．ナトリウム硫黄電池（NAS 電池）

NAS 電池は、負極側物質のナトリウムと正極活物質の硫黄を固体電解質のベータアルミナで分離した構造の二次電池である。ベータアルミナはナトリウムイオンを通す特殊なセラミックであり、放電時はベータアルミナを通ったナトリウムイオンが正極で硫黄と結合し、多硫化ナトリウムを生成する。充電時はその逆で、多硫化ナトリウムが分解し、ナトリウムと硫黄になる。放電時に生成する多硫化ナトリウムの融点は２５０℃以上であり、電池反応を円滑にするため運転時の温度を約３００℃としている。

日本ガイシ㈱（以下 NGK）は１９８４年から東京電力㈱と共同で NAS 電池の開発を開始し、２００２年の事業化後、これまでに世界中に約６７万ｋＷ（４９０万ｋＷｈ）の NAS 電池を納入している。

本講演では NAS 電池の原理およびその特徴について示した後に、NAS 電池を用いた大容量蓄電池システムの最新の活用事例を紹介する。

２．NAS 電池の最新活用事例

NAS 電池は、大容量、高エネルギー密度、高速応答性、長寿命（１５年、４５００サイクル）といった特徴を有しており、事業化当初は、大口需要家側に設置しピークカットによる電気料金削減を主目的に導入された。近年では、再生可能エネルギーの安定化や BCP 対策としての用途が増加している。その一例として、種子島宇宙センターで行っている電力安定化と BCP 対策の事例を紹介する。

JAXA 種子島宇宙センターは系統と切り離された発電機系統で運用している。JAXA では基幹ロケットの確実な打ち上げのため、電力システムのさらなる信頼性向上を目的に、大型蓄電池の整備などのさまざまな取り組みを進めているなかで、2021 年 4 月より大容量を特徴とする NAS 電池（600kW×4 式）を株式会社九電工経由で導入した。これまで発電機が故障した場合に備えて冗長発電機を運転させていたが、NAS 電池を発電機のバックアップ（非常用電源）とすることで発電機運転台数の削減を実現している。

また、発電機が定格出力付近で一定制御できるように NAS 電池を充放電（変動吸収や低負荷時の充電）することによる発電機の高効率運転維持効果も期待されている。加えて、NAS 電池の高速な出力応答性により、発電機では追従できない負荷変動を NAS 電池で吸収し、発電機の回転を安定させ、周波数変動を抑制する効果も付与している。



３．まとめ

NGK は、NAS 電池によって電力の安定供給と効率利用を支え、カーボンニュートラルな社会の実現に貢献していく。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション3 （特別講演）

座長:大平 昭博(産業技術総合研究所)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:30 〜 15:15 S18 (9号館934教室)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

[1T03(特別講演)] レドックスフロー電池の最近の動向

〇重松 敏夫 （1. 住友電気工業株式会社）

14:30 〜 15:15

©公益社団法人 電気化学会

レドックスフロー電池の最近の動向

○重松敏夫，森内清晃（住友電気工業）

Recent Development Trends of Redox Flow Batteries

Toshio Shigematsu, and Kiyoaki Moriuchi (Sumitomo Electric Industries, Ltd.)

１．目的

レドックスフロー(RF)電池は，1970 年代に米国 NASA および国内産総研にて開発が始まり，住友電気工業では 2000 年頃から事業化を推進している．発表では，北海道電力ネットワークで稼働中の 2 式の設備および米国加州において NEDO 実証事業にて設置された設備を中心に導入事例を紹介する．現在，脱炭素を目指す動きの中で蓄電池は必須の技術となっており，RF 電池にもさらなる高性能化，低コスト化が求められており，世界中で多くの研究開発が進められている．こうした最近の新規な開発動向についても触れたい．

２．レドックスフロー電池の導入事例

RF 電池は，kW(セル)と kWh(タンク)を独立に設計できること，充放電サイクル数に原理的な制限のないこと，電解液を半永久的に再利用可能なこと，電解液は常温の水溶液であり安全性に優れる点等の長所を活かして様々な用途に展開が可能である．



Fig. 1 A Flow Battery System in Hokkaido

住友電工における最近の大規模な事例として北海道ネットワークで稼働中の 2 式の設備が挙げられる．最初の設備(15MW×4h)は，経産省の実証事業として 2015 年に導入された設備であり，3 年間の実証期間を経て現在は実設備として稼働している．2 式目(17MW×3h)は，北海道電力ネットワークが系統側蓄電池Ⅰ期として公募し，2022 年 4 月に運転開始された設備である(Fig. 1 参照)．いずれの設備も電力系統において周波数制御のような短周期の制御から時間オーダの変動を抑制する制御，それらを組合せた制御等に活用されている．

現在，カーボンニュートラルを目指して，再生可能エネルギーの導入が世界的に推進されているが，その導入量増加に伴って，電力系統で必要とされる調整力は，より長時間の貯蔵技術が求められつつある．再エネ導入が進む米国カリフォルニア州では，蓄電池導入を義務づける州法が適宜発出されているが，2021 年の CPUC 指令では，2026 年までに「8 時間以上の蓄電池」を 1GW 導入することが決定されている．

住友電工では，NEDO 実証事業を受託し，2017 年に米国カリフォルニア州の電力会社に RF 電池(2MW×4h)を設置している[1]．実証目的は，再生可能エネルギーの増加が引き起こす諸課題の解決，および非常時のレジリエンス向上に向けた RF 電池の有効利用方法の実証である．配電系統での運用および CAISO 市場におけるエネルギー市場およびアンシラリーサービス市場での取引により RF 電池の経済的価値を向上させる利用方法等を実証した．さらに，実配電網を用いてマイクログリッドを構築し，安定に電力供給できることを実証した．2021 年度で実証試験を終了し，現在は実運用されている．

３．RF 電池の最近の開発動向

再生可能エネルギーの主力電源化の動きに伴い，蓄電池をはじめとする新たな需給調整力の確保が必須である．上記のような電力会社に設置された大規模な系統側蓄電池と共に需要家側の EV 等の蓄電池も含めて，様々な形態での蓄電池の活用が期待されている．また蓄電池が参入可能となる電力市場等の整備も進められており，今後，蓄電池には，系統の調整力だけでなく多様な価値を提供することが期待されている．

こうした蓄電池市場の環境変化も踏まえ，RF 電池にもさらなる性能向上およびコスト低減が要求されており，これに応えるべく世界中で様々な研究開発が進められている．RF 電池の活物質には，多くの可能性が秘められており，高起電力，高エネルギー密度で安価な活物質を目指して様々な研究開発が行われている．金属イオンを使う系に関しては，過去にも多くの研究例があり，最近では，錯体化や亜鉛や鉄などの溶解/析出反応を使う系，さらに正極を空気極にする系なども開発されている．また 2009 年頃から精力的に研究が進んでいるのは有機化合物を使う系である．有機化合物には設計の自由度があり，高起電力，多電子反応を使うことでエネルギー密度を高められる可能性を秘めている．国内でも産総研をはじめとして研究例が増加しつつあり，今後の社会実装へ向けて開発がいっそう推進されることが望まれている．

(1) 柴田，電気化学会第 89 回大会予稿 1N13 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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:佐藤 縁(国立研究開発法人産業技術総合研究所)【現地参加】
2023年3月27日(月) 15:15 〜 16:00 S18 (9号館934教室)
主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

[1T04(特別講演)] ユーラスエナジーにおける電力貯蔵用蓄電池への取組

〇鈴木 義人、〇石川 貴詞 （1. 株式会社ユーラスエナジーホールディングス、2. 北海道北部風力送電株式会社）

15:15 〜　16:00

©公益社団法人 電気化学会

ユーラスエナジーにおける電力貯蔵用蓄電池への取組

○鈴木義人[1]（株式会社ユーラスエナジーホールディングス[1)]）

Eurus Energy's Approach to Electricity Storage Batteries

Yoshito Suzuki[1] (Eurus Energy Holdings Corp.[1])

１．カーボンニュートラルの実現に向けた蓄電池への期待

日本政府が目指す2050年カーボンニュートラルの実現には、再生可能エネルギーの導入拡大および主力電源化が不可欠である。一方、風力や太陽光など一部の再生可能エネルギーは発電量が季節や天候に左右されるため、変動に対応できる調整力として電力貯蔵用蓄電池への期待が高まっている。

ユーラスエナジーは、1987年に風力発電事業に、2008年に太陽光発電事業に参入し、日本・欧州・米国などでグローバルに事業を展開してきた。本報告では、電力需給の安定化を図り、再生可能エネルギーのさらなる拡大に向けた取組として、福岡県田川市において進めている取組を紹介する。

２．福岡県田川市における取組

九州本土では太陽光発電を中心に再生可能エネルギーの導入が急速に進んでおり、2018年10月より電力余剰時に再生可能エネルギーの出力制御が行われている。そこで、電力の余剰時には充電、不足時には放電することで電力需給の安定化を図るため、福岡県田川市の白鳥工業団地にて、電力貯蔵用蓄電池を系統に直接接続する系統用蓄電池の設置を進めている。蓄電池はGSユアサ製のリチウムイオン電池で、出力/容量はそれぞれ1.5MW/4.58MWhである。本蓄電池はユーラスグループの小売電気事業者である株式会社ユーラスグリーンエナジーにて、卸電力市場・需給調整市場・容量市場での取引を通して系統に調整力を提供し、電力の安定供給に貢献する。着工は2022年11月で、2023年12月に営業運転を開始する予定である。



図１　福岡県田川市に建設中の系統用蓄電池

北海道北部地域における電力貯蔵用蓄電池への取組

○石川貴詞[1]（北海道北部風力送電株式会社[1)]）

Initiatives for Electricity Storage Batteries in the North Hokkaido Region

Takashi Ishikawa[1] (North Hokkaido Wind Energy Transmission Corp.[1])

北海道北部地域は国内でも特に風況がよく風力発電の適地であるにも関わらず送電網が弱いため、資源エネルギー庁は送電網を整備する実証事業の担い手である事業者（補助事業者）を公募した。これにユーラスエナジー他が設立した北海道北部風力送電株式会社が採択され、北海道北部地域の送電網の整備・運営を行うとともに、風力発電の出力変動に対応するため、大規模蓄電池の設置・運用も行うこととなった。北海道北部風力送電に連系される風力発電所は、ユーラスエナジーが開発を進めている6発電所を含めて、合計で500MW以上の規模におよぶ。大規模蓄電池はGSユアサ製のリチウムイオン電池で、新設する北豊富変電所（北海道天塩郡豊富町）に設置され、出力/容量はそれぞれ240MW/720MWhである。送電網・大規模蓄電池とも、本格着工は2018年10月であり、2023年4月に営業運転を開始する予定である。



図１　北海道北部地域に建設中の大規模蓄電池

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18会場 | S18.電力貯蔵技術の新しい展開

セッション5 （一般講演）（学生講演）

座長:辻村 清也(筑波大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:15 〜 17:00 S18 (9号館934教室)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

[1T05(一般講演)] レドックスフロー電池の繰り返し充放電による電極の劣化分析

〇石飛 宏和[1]、小幡 隆亮[1]、山本 春也[2]、岡崎 宏之[2]、越川 博[2]、八巻 徹也[2]、中川 紳好[1] （1. 群馬大学、2. 量子科学技術研究機構）

16:15 〜 16:30

[1T06(大会学生会員講演)] レドックスフロー電池に用いる有機活物質の物質輸送解析

〇上柳 光汰[1]、石飛 宏和[1]、大平 昭博[2]、兼賀 量一[2]、佐藤 縁[2]、中川 紳好[1] （1. 群馬大学、2. 産業技術総合研究所）

16:30 〜 16:45

[1T07(学生講演)] 亜鉛系金属有機構造体の電解析出とレドックス機能評価

〇中鉢 智士[1]、清水 駿平[1]、中村 天彰[1]、吉田 司[1] （1. 山形大学大学院）

16:45 〜 17:00

©公益社団法人 電気化学会

レドックスフロー電池の加速劣化試験による電極活性点の変化

○石飛宏和[1]，小幡隆亮[1]，山本春也[2]，岡崎宏之[2]，越川博[2]，八巻徹也[2]，中川紳好[1]（群馬大[1]，量研[2]）

Change of the electrode active sites by an accelerating degradation test in the redox flow battery

Hirokazu Ishitobi,[1] Ryusuke Obata,[1] Shunya Yamamoto,[2] Hiroyuki Okazaki,[2] Hiroshi Koshikawa,[2] Tetsuya Yamaki,[2] Nobuyoshi Nakagawa[1] (Gunma Univ.,[1] QST,[2])

１．目的

バナジウムレドックスフロー電池(VRFB)[1]は，バナジウム電解液をフロー供給する電池で，出力と容量を独立に設計できる等の利点から再生可能エネルギーを貯蔵・出力平準化するための蓄電池として期待されている．VRFB は充放電試験中にエネルギー効率が低下する課題があり，その要因には諸説[2,3]あり解明が必要である．本研究では，モデル材料として単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を選択し，比表面積が変わらない電極活性化処理として電子線酸化を行った．比較的に過酷な条件（上限 1.8 V）で繰り返し充放電試験を行い，劣化による内部抵抗の変化および活性点の変化を明らかにすることを目的とした．

２．実験

SWCNT に電子線照射を行って活性化したシートを電極とし，50 サイクルの充放電試験を行った．文献[4]の手法に準じて日本ゼオン製の SWCNT をシート（厚さ 75 μm）にした．高崎量子応用研究所にて 2.0 MV の電子線をフルエンス 8.32×10^{16} e cm^{-2} (29.7 MGy)の条件で照射し，表面酸素官能基を付与した．活性化した SWCNT シートの両側を活性化したカーボンペーパー（MFK，三菱ケミカル）で挟み込むことにより正極・負極用の電極とした．既報[5]と同様の投影面積 3.24 cm^2 のセル構造を用い，濃度 1 M のバナジウム活物質を含む硫酸電解液を流量 14.2 mL min^{-1} で流通させ，0.2 A cm^{-2} の定電流でカットオフ電圧を上限 1.8 V・下限 0.6 V として充放電を 50 サイクル行った．充放電試験中にインピーダンス分析を行うことにより内部抵抗を評価し，充放電前後の SWCNT について X 線光電子分光(XPS)により表面酸素状態を分析した．

３．結果および考察

50 サイクルの充放電試験により，エネルギー効率は 58%から 36%に低下した．Figure 1 にフルセルのインピーダンススペクトルを示す．初期の 20 サイクルで反応抵抗が著しく増加した点が見て取れた．一方で，10 kHz 時のインピーダンス実数成分は 0.16 Ω でほぼ一定だったため，今回の充放電試験中にセルのオーム抵抗はほぼ変化していないと考えられる．Table 1 に XPS により求めた充放電試験前後の表面元素分率を示す．試験後正極の表面酸素割合は試験前電極の表面酸素割合とほぼ同様の値になった一方で，試験後負極の表面酸素割合は試験前電極の表面酸素割合と比べて大きく低下していた．充電中の比較的に低い電位[6]（約 −0.3 V vs. DHE）により，負極表面の酸素官能基（活性点）が還元されて反応抵抗が増加した劣化機構が示唆された．

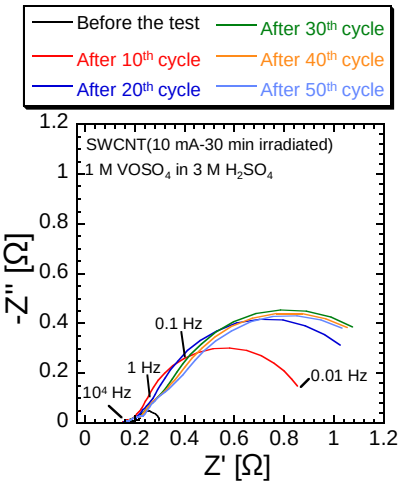


Figure 1　充放電試験中のインピーダンススペクトルの変化．

Table 1　充放電試験前後の電極における表面元素割合の変化．

		Surface elemental fraction [at%]		
		C	O	N
Pristine SWCNT		100	N.D.	N.D.
Before the test		81	18	0.4
After the test	Negative	89	10	1.1
	Positive	83	17	0.4

*N.D.: Not detected.

謝辞　本研究は JSPS 科研費 JP22K04814 の支援を受けた．本研究で用いた SWCNT は日本ゼオン株式会社よりご提供いただいた．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) A. M. Pezenshki et al., *J. Electrochem. Soc*, **163,** A5202 (2016), (3) P. Trogadas et al., *Electrochem. Commun*., **48**, 155 (2014), (4) Y. Hatakeyama et al., *J. Electroanal. Chem*., **878**, 114603 (2020), (5) H. Ishitobi et al., *J. Electrochem. Energy Convers. Storage*, **17**, 1 (2019), (6) Q. Huang et al., *J. Electrochem.Soc.*, **167**, 160541 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

レドックスフロー電池に用いる有機活物質の物質輸送解析

○上柳光汰[1]，石飛宏和[1]，大平昭博[2]，兼賀量一[2]，佐藤縁[2]，中川紳好[1]（群馬大[1]，産総研[2]）

Mass transport analysis of organic active materials for redox flow batteries

Kota Ueyanagi,[1] Hirokazu Ishitobi,[1] Akihiro Ohira[2] ,Ryoichi Kanega[2], Yukari Sato[2], Nobuyoshi Nakagawa[1](Gunma Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

再生可能エネルギー実装に伴い蓄電設備が必要であり、その一つとしてバナジウムレドックスフロー電池(VRFB)が注目されている。VRFB は長寿命、クロスオーバーの影響が少ない等の利点があるが、バナジウムが高価格であるといった問題がある。そこで近年、安価で合成可能な有機活物質を用いた RFB の研究が盛んに行われている。しかし、新しい有機活物質の合成及び性能評価を行っている報告が多く、物質輸送抵抗や流動解析に焦点を当てた報告は少ない。そこで本研究では、有機活物質(Tiron/AQDS)と V_{ion} の物質輸送解析と流動解析を行うことで各活物質の違いを明らかにすることを目的とした。

２．実験

対称セルに0.2 M Tiron,V_{ion}(2,3価)を流したときの限界電流密度を測定することで、物質輸送解析を行った。セル構成として、集電体に櫛形流路を備えたグラファイトブロックを使用し、正負極に電極面積3.24 cm^2のカーボンペーパー(MFK, 三菱ケミカル株式会社)を3枚ずつ重ねて使用した。測定では、充電度を50%に設定した各活物質溶液を各流量(5,7,9,11 mL min^{-1})で流し、電流−電圧関係を定常法で求めた。測定された限界電流密度の平均値から、(1)式により表面積物質輸送係数 $a \cdot k_m$ [s^{-1}]を算出した。

$$a \cdot k_m = \frac{I_{lim}}{nFC_b\delta_e w_e L} \quad (1)$$

また、セルに0.5 M Tiron,AQDS (in 1 M H_2SO_4)と1 M V_{ion}(2,5価) (in 3 M H_2SO_4)を流したときの圧力損失測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1に(a)Tiron と(b)V_{ion}(2,3価)の対称セル試験の結果を示した。V_{ion}(2,3価)と比較して、Tiron の限界電流密度が大きいことが分かる。この結果から算出された表面積物質輸送係数を比較すると、9 mL min^{-1}に対して Tiron:0.16 s^{-1},Vion:0.18 s^{-1}となり、同程度の数値が得られた。これは Tiron と V_{ion}(2,3価)の拡散係数の値が同程度(Tiron:2.8×10^{-10} $m^2 \cdot s^{-1}$、V_{ion}(2,3価):2.4×$10^{-10}$$m^2$ s^{-1})であったことが要因であると考えられる。今後、Tiron の負極活物質である AQDS の測定を行い、正極あるいは負極のどちら側で律速になっているかを明らかにし、バナジウムとの比較を行う。

圧力損失の測定結果を右の Figure 2 に示す。各溶液における圧力損失は 0.5 M AQDS,1 M V_{ion}(5 価),1 M V_{ion}(2 価),0.5 M Tiron,3 M H_2SO_4 の順で大きいことが分かる。0.5 M Tiron は 1 M Vion(2,5 価)より圧力損失が小さいが、0.5 M AQDS は測定した溶液の中で最も高い圧力損失となった。0.5 M Tiron の粘度1.5 mPa·sに対し、0.5 M AQDS の粘度は1.8 mPa·sであり、Tiron と比較し大きな差は観察されなかった。圧力損失が高い原因は、AQDS の分子構造等にあることが示唆された。

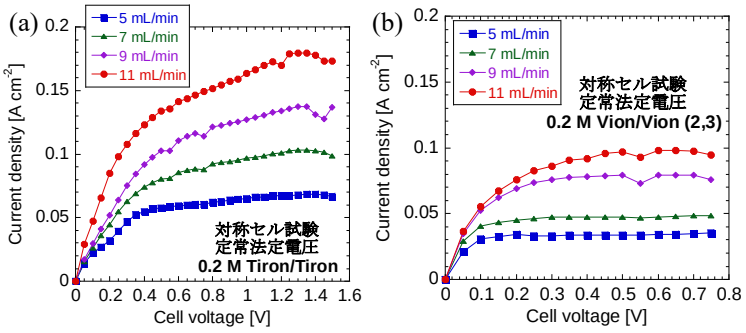


Figure 1 (a) Tiron (b) V_{ion}(2,3 価)における対称セルの電流−電圧曲線

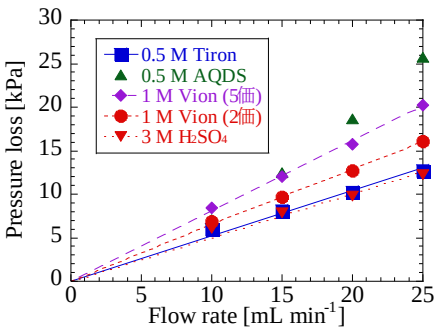


Figure 2 圧力損失測定結果

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

亜鉛系金属有機構造体の電解析出とレドックス機能評価

○中鉢智士，清水駿平，中村天彰，吉田司（山形大）

Electrodeposition of Zn-based Metal Organic Frameworks and Their Redox Properties

Satoshi Chubachi, Shunpei Shimizu, Tensho Nakamura, and Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ.)

１．目的

金属イオンノードと有機配位子リンカーの連結によって規則的多孔質構造を形成する金属有機構造体（MOF）は、ガス吸着材、触媒、二次電池活物質等への応用が期待されている。我々はマイクロ波水熱合成法及び電解析出法により亜鉛-テレフタル酸（Zn-TPA）MOF の合成に成功し[1), 2)]、プロトン選択的な亜鉛のレドックスを確認したが、亜鉛の還元に伴い MOF 構造が崩壊するために安定性に乏しいことが分かった。本研究では、リンカー側にレドックス機能を付与することを狙い、2,5-ジヒドロキシテレフタル酸（DHTPA）を用いた Zn 系 MOF の電解析出を試み、そのレドックス機能を調べた。

２．実験

FTO 膜付き導電ガラスを RDE (ω = 500 rpm)作用極とし、5 mM $ZnCl_2$, 0.05 M KCl, 0-500 μM DHTPA を含む酸素飽和水溶液(70°C)中で、-1.0 V vs. Ag / AgCl、600 秒カソード電解して薄膜を得た。XRD による結晶性評価、SEM による形態変化観察および膜を 7 M アンモニア水に溶解し吸光度法により DHTPA 含有量を定量した。得られた膜のレドックス特性を N_2 脱気 0.1 M KCl 水溶液中で調べた。

３．結果および考察

塩化亜鉛水溶液中で溶存酸素を還元すると、[1], [2]式の反応により水酸化亜鉛または酸化亜鉛が析出する。

$Zn^{2+} + O_2 + 2H^+ + 4e^- \rightarrow Zn(OH)_2$ [1]

$Zn^{2+} + 0.5O_2 + 2e^- \rightarrow ZnO$ [2]

浴中に吸着性を持つ DHTPA が共存することで、

$3Zn^{2+} + DHTPAH_2^{2-} + O_2 + 4e^- + 2H_2O \rightarrow Zn_3(OH)_4(DHTPAH_2)$ [3]

の様に Zn-DHTPA MOF の形成が期待される。DHTPA は酸素還元に対する触媒作用を示し（図 1(a)）、[1], [2]の反応を促進した。Zn-TPA MOF 電析ではパッシベーションにより膜厚さが制限されたが[2)]、DHTPA 共存下では 3 μm 以上の厚膜化も容易で、表面形態は図 1(b)の様に著しく変化した。浴中 DHTPA 濃度 200 μM の条件では膜中に含有される DHTPA のモル量はおよそ 95.6 nmol cm^{-2}（膜中体積占有率約 21%）となった。XRD からは ZnO の形成が確認された一方、MOF 構造に特有の低角ピークは現れなかったため、結晶性 ZnO とアモルファスな Zn-DHTPA 化合物が共析出したものと思われる。

電析された Zn-DHTPA 膜は、-0.65 V vs. Ag/AgCl 付近に DHTPA に由来すると思われる還元波を示し、2 段階で酸化される可逆的且つ安定なレドックス応答を示した。今後はレドックス容量の拡大を図ると共に、その安定性を評価し、電池負極材料としての応用を試みる。

(1) Y. Hirai, et al., *Microsys. Technol.*, 24, 699 (2018). (2) T. Nakamura, et al., *ECS Trans.*, 88, 343 (2018)

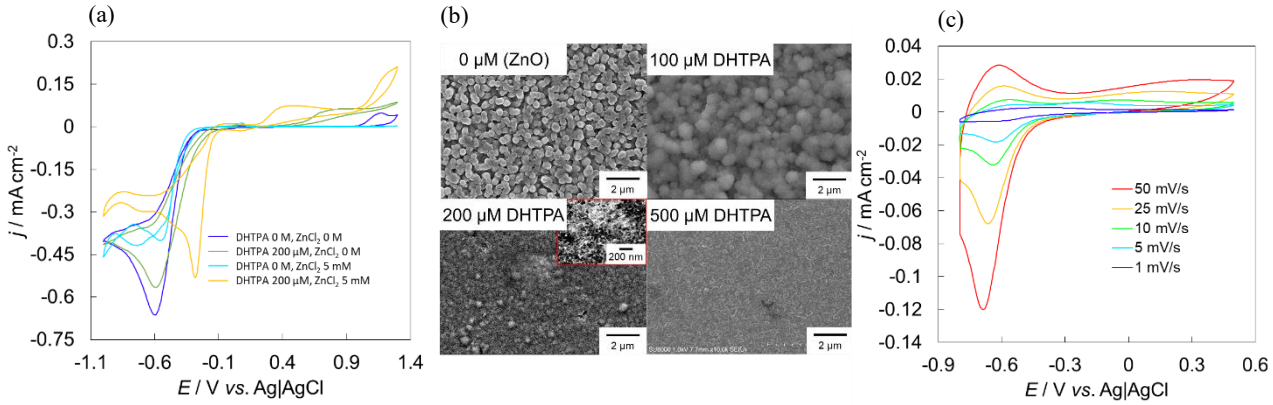


図 1 (a)DHTPA, $ZnCl_2$ が及ぼす酸素還元反応への触媒活性 (b)電析により得られた Zn-DHTPA 複合体薄膜の SEM 像 (c)電析により得られた Zn-DHTPA 複合体薄膜のレドックス特性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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:石飛 宏和(群馬大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 17:00 ～ 17:45 S18 (9号館934教室)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

[1T08(一般講演)] レドックスフロー電池の正極活物質に用いる TEMPO誘導体の合成と性質

〇舩木 敬[1]、細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、酒井 孝明[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1]
（1. 産業技術総合研究所）

17:00 ～ 17:15

[1T09(一般講演)] X線吸収分光による Ti-Mn系レドックスフロー電池電解液の電子状態解析

〇朝倉 大輔[1]、細野 英司[1]、北村 未歩[2]、堀場 弘司[3]、馬込 栄輔[4]、瀬戸山 寛之[4]、小林 英一[4]、酒井 孝明[1]、舩木 敬[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 高エネルギー加速器研究機構、3. 量子科学技術研究開発機構、4. 九州シンクロトロン光研究センター）

17:15 ～ 17:30

[1T10(一般講演)] Ti-Mn系レドックスフロー電池電解液の走査型透過軟Ｘ線顕微鏡解析

〇細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、湯沢 勇人[2]、大東 琢治[3]、北村 未歩[3]、堀場 弘司[4]、酒井 孝明[1]、舩木 敬[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1] （1. 産業技術総合研究所、2. 分子科学研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構、4. 量子科学技術研究開発機構）

17:30 ～ 17:45

©公益社団法人 電気化学会

レドックスフロー電池の正極活物質に用いる TEMPO 誘導体の合成と性質

○舩木敬、細野英司、朝倉大輔、酒井孝明、兼賀量一、佐藤縁、大平昭博（産総研）

Synthesis and Properties of TEMPO Derivatives as Posolyte for Redox Flow Batteries

Takashi Funaki, Eiji Hosono, Daisuke Asakura, Takaaki Sakai, Ryoichi Kanega, Yukari Sato, and Akihiro Ohira
(AIST)

１．目的

レドックスフロー電池（RFB）は長寿命であり安全性や設計の自由度も高いことから定置型電源として期待されている二次電池である。RFB に用いられる電解液は、当初から鉄／クロム系を中心に開発が進められていたが、この電解液では正・負電解液が隔膜を通して混合するクロスオーバーが生じるため、電池の容量が低下する欠点があった。現在はバナジウム系が主流となり、一部で実用化が進んでいる。しかしながら、高い性能を示すバナジウム系は今後の大規模な導入を考えた場合に資源的な制約による低コスト化が課題になると言われている。近年では無機系の金属イオンや金属錯体系、有機系など様々な RFB が報告されており、新たな電解液の開発が世界中で盛んに行われている。

有機系 RFB では、一般的に正・負極の両極で生じる酸化還元電位を広げてエネルギー密度を向上するために、正極と負極で異なる構造の化合物が用いられている。この場合、容量低下を引き起こすクロスオーバーを抑制する必要がある。その方法の一つとして、高分子化した化合物が報告されているものの溶解度の点で課題が残っている [1,2]。我々はこれまでに、負極活物質として用いることができるビオローゲンを規則的に集積した化合物を合成し、電池性能の向上を試みてきた。集積型ビオローゲンでは、分子サイズが大きくなったことに由来するクロスオーバーの抑制だけでなく、集積化による溶解度の向上を確認できた [3]。今回は、正極活物質として用いることができる 2,2,6,6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル フリーラジカル（TEMPO）誘導体を新たに合成し、分子構造が水溶性に与える影響などを調べたので報告する。

２．実験

目的の集積型 TEMPO 誘導体（**T33**）は、4－アミノ TEMPO を出発原料とし、三段の反応で合成することができた。各段で得られた中間体や **T33** の同定は ^{1}H NMR を測定し行った。**T33** と市販の 4-ヒドロキシ TEMPO（4OH－TEMPO）の CV 測定を行い、酸化還元電位を評価した。

３．結果および考察

T33 の水溶性を確認したところ、TEMPO のユニット換算で 2.5 M と高い溶解度を示すことがわかった。また、**T33** の酸化還元電位は 0.76 V 付近にあり、これは市販の 4OH－TEMPO と比較して約 160 mV 正側にシフトしていることから、より大きな電位差が得られることが示唆された（Fig.1）。本発表では、**T33** と類似の構造を持つ化合物についても報告する予定である。

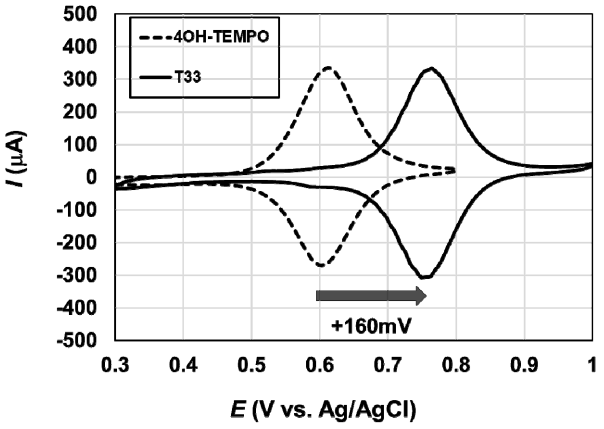


Fig. 1. Current–potential curves of TEMPO derivatives. Concentration: 10 mM. Supporting electrolyte: 1 M NaCl. Counter electrode: Carbon felt (AF-30).

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。関係各位に深く感謝申し上げます。

(1) T. Janoschka, N. Martin, U. Martin, C. Friebe, S. Morgenstern, H. Hiller, M. D. Hager and U. S. Schubert, *Nature* **527**, 78 (2015).
(2) T. Hagemann, J. Winsberg, M. Grube, I. Nischang, T. Janoschka, N. Martin, M. D. Hager, U. S. Schubert, *J. Power Sources* 378, 546 (2018).
(3) A. Ohira, T. Funaki, E. Ishida, J.-D. Kim, Y. Sato, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 4377 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

X 線吸収分光による Ti-Mn 系レドックスフロー電池電解液の電子状態解析

○朝倉大輔[1]，細野英司[1]，北村未歩[2]，堀場弘司[3]，馬込栄輔[4]，瀬戸山寛之[4]，小林英一[4]，酒井孝明[1]，舩木敬[1]，兼賀量一[1]，佐藤縁[1]，大平昭博[1]，（産総研[1]，高エネ研[2]，量研[3]，九州シンクロトロン[4]）

Electronic Structure Analysis of Ti-Mn-based Electrolytes for Redox Flow Batteries by X-ray Absorption Spectroscopy
Daisuke Asakura,[1] Eiji Hosono,[1] Miho Kitamura,[2] Koji Horiba,[3] Eisuke Magome,[4] Hiroyuki Setoyama,[4] Eiichi Kobayashi,[4] Takaaki Sakai,[1] Takashi Funaki,[1] Ryoichi Kanega,[1] Yukari Sato,[1] and Akihiro Ohira[1]
(AIST,[1] KEK,[2] QST,[3] SAGA-LS[4])

１．目的

レドックスフロー電池（RFB）は、再生可能エネルギー発電等に用いる定置型蓄電池の有力な候補のひとつである。実用化の拡大に向けて、低コスト化や高エネルギー密度化が課題となっている。例えば、現行の代表的な RFB としてバナジウム RFB があるが、バナジウムの希少性や偏在性に大きな課題がある。また、チタン-マンガン（Ti-Mn）RFB はバナジウム RFB の代替候補であるが、充電によって正極電解液に沈殿物が生じ、性能低下の要因となっている。このような課題を解決するためには、レドックスを担う電解液の反応機構を解明し、高性能化の指針を得ることが重要である。本研究では、X 線吸収分光（XAS）を用いて、正極および負極電解液として用いた際の Ti-Mn 電解液の酸化還元反応を元素選択的に調べることを目的とした。

２．実験

Ti-Mn 電解液は、1M Mn と 1.33M Ti を含んだ 3M 硫酸水溶液を調製し、正極および負極電解液として用いた。充放電測定は、フローセルを用いて行った。あらかじめ SOC 調整を行った正極、負極電解液を作成し、XAS 実験を実施した。硬 X 線 XAS は九州シンクロトロン光研究センターの BL15 において、透過法にて実施した。軟 X 線 XAS は KEK フォトンファクトリーBL-2B において、特殊セルを用いて蛍光収量法にて実施した。また、正極側電解液の沈殿物の電子状態評価のために、充放電後のセルから正極側のカーボンフェルト電極を取り出して乾燥を行った後、通常の固体試料として軟 X 線 XAS 測定を実施した。

３．結果および考察

Ti *K* 端 XAS 測定の結果、参照試料のスペクトルとの比較より、初期の Ti-Mn 電解液は概ね Ti^{4+}であることが分かった。正極電解液では、SOC 50%の溶液においても Ti *K* 端 XAS の形状は変化せず Ti^{4+}が維持されている。一方で、負極電解液では SOC の増加に伴い、低エネルギー側へのエッジシフトが観測され、Ti が還元されていくことが分かった。Mn *K* 端 XAS 測定では、初期状態では Mn^{2+}であり、負極電解液は SOC 50%でも Mn^{2+}を維持しているのに対し、正極電解液では SOC 50%に向かって高エネルギー側へのシフトが観測され、Mn が酸化していくことが確認できた。Ti については、軟 X 線領域の Ti *L* 端 XAS でも同様の結果が得られ、SOC 80%の負極電解液では、Ti^{3+}成分が明瞭に確認できた。Mn については、SOC 80%の正極電解液の Mn *L* 端 XAS が Mn^{2+}のままであり、Mn *K* 端と異なる結果になった。SOC 80%の正極電解液では沈殿が認められたため、乾燥した正極側のカーボンフェルト電極に対して Mn *L* 端 XAS を行ったところ、特にフローセルの出口付近のカーボンフェルト電極において、Mn^{2+}に加えて Mn^{3+}および Mn^{4+}の高価数成分が確認された。これは既報にもあるように MnO_2 の生成を示唆している [1,2]。したがって、充電状態の正極電解液において、Mn^{3+}への酸化反応が求められるところ、沈殿物には Mn^{2+}に加えて Mn^{4+}および Mn^{3+}などの高価数成分が、溶液側には Mn^{2+}のみが見出され、沈殿物の生成に伴い、$2Mn^{3+} \rightarrow Mn^{2+} + Mn^{4+}$の電荷分離反応が起きていることが強く示唆される [3]。

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（JPNP14004）の結果得られたものです。関係各位に深く感謝申し上げます。

(1) H. Kaku *et al*., *ECS Trans.* **72**, 1-9 (2016).
(2) K. Tokuda *et al.*, *J. Chem. Phys.* **149**, 014503 (2018).
(3) D. Asakura, E. Hosono *et al*., *Chem. Asian. J.* **18**, e202201047 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ti-Mn 系レドックスフロー電池電解液の走査型透過軟 X 線顕微鏡解析

○細野 英司[1]、朝倉 大輔[1]、湯沢 勇人[2]、大東 琢治[3]、北村 未歩[3]、堀場 弘司[4]、酒井 孝明[1]、舩木 敬[1]、兼賀 量一[1]、佐藤 縁[1]、大平 昭博[1]（産総研[1]、分子研[2]、高エネ研[3]、量研機構[4]）

Analysis by scanning transmission soft X-ray microscopy of electrolyte for Ti-Mn redox flow battery
○Eiji Hosono[1], Daisuke Asakura[1], Hayato Yuzawa[2], Takuji Ohigashi[3], Miho Kitamura[3], Koji Horiba[4], Takaaki Sakai[1], Takashi Funaki[1], Ryoichi Kanega[1], Yukari Sato[1], Akihiro Oohira[1] (AIST[1] IMS[2] KEK[3] QST[4])

１．目的

持続的発展可能な低炭素社会の実現にむけて、再生可能エネルギーの利用は不可欠であり、太陽光や風力発電によって得た電力の貯蔵と定常的な利用が求められている。レドックスフロー電池（RFB）は大型化が容易であり長期運用にも適していることから大規模貯蔵が可能な定置型電源として期待されている。バナジウムを活物質に用いた RFB が実用化されているが、更なるエネルギー密度の向上や低コスト化のため Ti-Mn 系の RFB 開発も進展している。Ti-Mn 系の開発においては、充電によって酸化状態にある正極電解液の安定性を向上させることが重要であり、高い充電深度において電解液中に析出物が生成し、エネルギー密度が低下することが知られている。しかしながら、電解液中の Mn や Ti の遷移金属イオンや、析出物を構成する成分の価数などの詳細な電子状態が明らかとなっていない。本発表では、放射光軟 X 線走査型透過 X 線顕微鏡（STXM）を用いた、顕微吸収分光による電解液と析出物の詳細解析について報告する。[1)]

２．実験

分子研 UVSOR BL4U において STXM 測定を実施した。STXM 測定のイメージを図 1 に示す。入射軟 X 線をフレネルゾーンプレートによって集光し、試料を透過させることで吸収分光測定を行う手法である。入射軟 X 線のエネルギーを変化させ、各エネルギー毎に試料を 2 次元走査することにより、スペクトル情報を含んだイメージングが可能である。

STXM 測定用の Ti-Mn 系 RFB の電解液作成として、カーボンフェルト電極を正および負極として用いて、イオン交換膜によって両極の溶液を隔てたフローセルを構成し、充放電を行うことによって準備した。充電深度を 50%とし、透過測定用に濃度を薄めることで STXM 測定サンプルとした。得られた測定用電解液溶液は、窒化シリコン製の薄膜にてサンドイッチ構造にし、樹脂で封止することにより STXM チャンバー内での溶液の揮発を防ぎ、軟 X 線を透過させて吸収分光測定を行った。

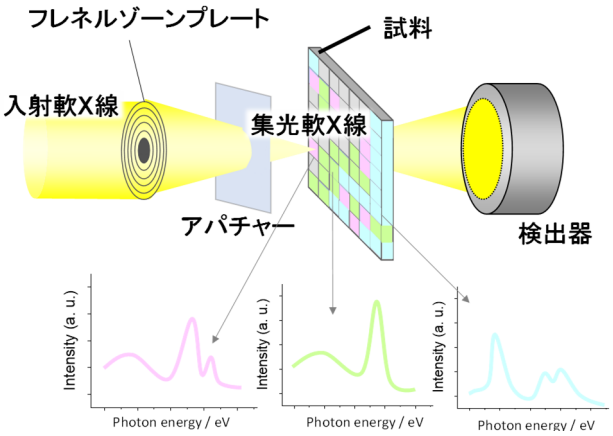


Fig. 1. Image of STXM measurement.

３．結果および考察

充電深度 50%の Ti-Mn 電解液溶液を用いて、析出物を含むエリアを選定し、Mn および Ti の L 吸収端の STXM 測定を行った。測定エリアの中で、析出物と溶液を含むエリアと、溶液のみのエリアを区別し、それぞれの場所からスペクトルを抽出した。得られたスペクトルを用いて測定エリアにおけるマッピング像を取得することで化学状態の分布を調べた。当日は、放射光顕微分光である STXM の説明に加えて、各スペクトル形状やマッピング解析結果についての詳細な発表に加えて、KEK PF での軟 X 線吸収分光測定結果についても報告を行う予定である。

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP14004）の結果得られたものです。関係各位に深く感謝申し上げます。

参考論文

1) Asakura, D.; Hosono, E.; Kitamura, M.; Horiba, K.; Magome, E.; Setoyama, H.; Kobayashi, E.; Yuzawa, H.; Ohigashi, T.; Sakai, T.; Kanega, R.; Funaki, T.; Sato, Y.; Ohira, A., Redox Reaction in Ti-Mn Redox Flow Battery Studied by X-ray Absorption Spectroscopy, Chem. Asian J. 2023, 18, e202201047.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14/S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子

セッション１（特別講演 / 学生講演）

座長:近藤 英一(山梨大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 16:30 〜 18:00 S14/S19 (9号館935教室)

主催：電子材料委員会

[1U01(特別講演)] 乾式および湿式プロセスによる最先端半導体デバイス用極微細配線形成プロセスの現状

〇齊藤 丈靖[1] （1. 大阪公立大学）

16:30 〜 17:00

[1U02(特別講演)] 人工網膜およびスピントロニクスデバイスへの三次元集積化技術の応用

〇木野 久志 （1. 東北大学）

17:00 〜 17:30

[1U03(大会学生会員講演)] マイクロ流路を用いた銅パルスめっき　-パルス条件の硬さへの影響-

〇土井 啓[1]、大塚 祐輝[1]、宮下 直也[1]、早瀬 仁則[1] （1. 東京理科大学）

17:30 〜 17:45

[1U04(大会学生会員講演)] A model study of electrochemical reaction at thin-film LiFePO4 cathode/solid electrolyte interfaces

〇KANG DONGHO[1]、平山 雅章[1] （1. 東京工業大学）

17:45 〜 18:00

©公益社団法人 電気化学会

[1U01] 乾式および湿式プロセスによる最先端半導体デバイス用極微細配線形成プロセスの現状

○齊藤丈靖[1]（大阪公立大学 工学研究科[1]）

Current Status of Ultra-fine Metallization Processes by Dry and Wet Methods for Advanced Semiconductor Devices

Takeyasu Saito[1] (Osaka Metropolitan Univ.[1])

１．目的

最先端電子デバイスでは 10 nm 程度の配線幅形成が要求される。現在の主な配線材料である Cu は Si や層間絶縁膜に拡散するため [1)]、TiN や TaN 等の拡散防止膜が必要となる [1-3)]。拡散防止膜は Cu よりも高抵抗で薄膜化にも限界がある [4, 5)]。さらに、配線幅が電子の平均自由行程より短くなると、電子散乱で Cu 自体の抵抗が上昇する。そのため、将来の配線の微細化に際して、拡散防止膜を含む配線層全体の実効抵抗値の急激な上昇が問題となってくる [6)]。近年の第一原理計算から、MAX 化合物(M: 早期遷移金属、A: A グループ元素、X:炭素及び窒素)[7)]と呼ばれる $M_{n+1}AX_n$ (Ti_2AlC や Ti_3SiC_2 など)は低い抵抗率と電子の平均自由工程の短さで次世代配線材料の候補として注目されている [8)]。特に、Ti 系や V 系の 3 元化合物は抵抗率と平均自由工程の積が Cu より小さいと推測されているが [9)]、薄膜作製や物性評価の報告は非常に少ない。

２．実験

ターゲット及び製膜条件を Table 1 に示す。TiN、VN、C の 3 インチ disk 上に Si、V、C などの面積を変更して貼り付けてターゲットにした。N_2 もしくは Ar をスパッタリングガスとし、室温から 800℃で製膜した。

膜厚、シート抵抗はそれぞれ触針式表面形状測定装置、2 端子法と 4 端子法で測定した。また、X 線回折(XRD)、X 線光電子分光(XPS)を用いて、結晶相、結合状態と組成をそれぞれ評価した。

３．結果および考察

Table 1 Target and deposition compositions

3インチdisk	TiN or VN	C
添加元素 [mm²]	Si (0 ～ 1200) C (0 ～ 1350)	Ti (900) or V (800) Si (200 ～ 600)
基板温度	400℃	RT ～ 800℃
スパッタリングガス	N_2	Ar

3.1 (Ti or V)SiC 膜の基板温度と組成(XPS)

(Ti or V)SiC 膜の基板温度と組成の関係から、目標組成である (Ti or V) = 50%と比較し、膜中(Ti or V)比は TiSiC 膜で 52.5 %と 2.5 %以上、VSiC 膜で 51.1%と 1.1%以上開いていた。目標の組成比である $M_{n+1}AX_n$ (n = 1~3)と整数部分が一致していたのは、基板温度が 400℃の時に作製した(Ti or V)SiC 膜でそれぞれ $Ti_{4.7}Si(C+N)_{3.1}$, $V_{4.5}SiC_{3.1}$、基板温度が 800℃の時に作製した TiSiC 膜で $Ti_{3.3}SiC_{2.0}$ であった。

3.2 TiSiC 膜の基板温度と結晶性(XRD)

作製した(Ti or V)SiC 膜の XRD 結果から、基板温度に関わらず、(Ti or V)SiC 膜は非晶質もしくは微結晶であった。

3.3 TiSiC 膜の基板温度とシート抵抗

(Ti or V)SiC 膜の基板温度とシート抵抗の関係を Fig. 1 に示す。基板温度を 400℃から 800℃に上昇させると、Ti 系では 97Ω から 22Ω になり、V 系では 80Ω から 43Ω になった。また、Ti 系と V 系の抵抗の最小値を比較すると、TiSiC 膜は 22Ω、VSiC は 43Ω となり、Ti 系が低抵抗化に適していると考えられる。

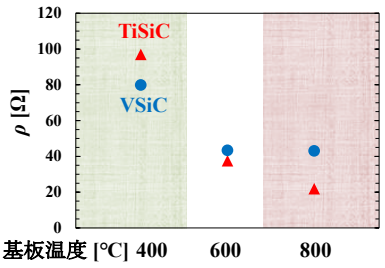


Fig.1 Sheet resistance of (Ti or V)SiC thin film

参考文献

(1) Mai Phuong Nguyen *et al*., Thin Solid Films, Vol.580, pp. 56–60, (2015)
(2) Masaru Sato *et al*., Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 58, SBBC03, (2019)
(3) Linghan Chen *et al*., Applied Physics Letters, Vol. 113, 183503, (2018)
(4) Shibesh Dutta *et al*., Journal of Applied Physics, Vol. 122, 025107, (2017)
(5) Sonal Dey *et al*., Journal of Vacuum Science & Technology A 35, 03E109, (2017)
(6) Yi-Lung Chenga *et al*., Thin Solid Films, Vol. 704, 138010, (2020)
(7) E. Drouelle *et al*., Journal of Alloys and Compounds, Vol. 826, 154062, (2020)
(8) Christoph Adelmann *et al*., IEEE International Interconnect Technology Conference (IITC), pp.154-156, (2018)
(9) K. Sankaran *et al*., Phys. Rev. Mater., Vol. 5, 056002, (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

人工網膜およびスピントロニクスデバイスへの三次元集積化技術の応用

○木野久志 （東北大）

Retinal Prosthesis and Spintronics Devices with 3D Integration Technology

Hisashi Kino (Tohoku Univ.)

１．目的

集積回路の三次元集積化技術は素子の微細化に依らない高性能化手法として高い注目を集めている[1]．図 1 に TSV(Through Si Via: シリコン貫通配線)を有する三次元集積回路の断面模式図を示す. 積層された集積回路間は TSV と呼ばれるシリコン基板を貫通する配線で電気的に接続されている．回路面積を増やすことなく集積度を向上させることが可能であり、近年ではイメージセンサ、メモリ、プロセッサなど様々な分野で三次元集積化技術を用いたデバイスの市場が拡大している[2-4]．さらに三次元集積化技術は医用デバイスや新規メモリの分野でも高い期待が寄せられている[5,6]．本発表では三次元集積化技術を用いた人工網膜とスピントロニクスデバイスについて発表する．

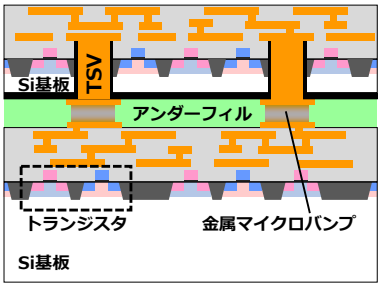


Fig. 1. Schematic image of 3D integrated circuit.

２．実験

２－１．三次元積層人工網膜

加齢黄斑変性や網膜色素変性症による失明に対し有効な医学的治療法は確立されていない．そこで、工学的アプローチとして、人工網膜による視覚再建が世界中で検討されている．人工網膜は光を電気信号に変換する受光回路、視神経刺激のための電流を生成する刺激電流生成回路によって構成される．人の網膜も光を電気信号に変換する細胞や信号処理を行う細胞で構成されており、該当する細胞が積層されることで網膜が形成されている．そこで本研究では人の網膜と同様の積層構造を人工網膜に適用することで人工網膜の高性能化を図る．

２－２．三次元積層ロジック混載 STT-MRAM (Spin Transfer Torque Magnetic Random-Access Memory)

ロジック・イン・メモリ型デバイスとして STT-MRAM を用いたロジック回路が提案されており高い注目を集めている．STT-MRAM も他のメモリデバイスと同様に三次元積層することで集積度を向上させることが可能である．しかし、STT-MRAM の製造プロセスでは可変抵抗素子である MTJ(Magnetic Tunnel Junction: 磁気トンネル接合)素子の熱耐性を考慮する必要がある．本研究では MTJ 素子への影響を考慮したプロセスを構築し、STT-MRAM の三次元集積化を遂行した．

３．結果および考察

三次元集積化技術は半導体集積回路の性能向上に非常に有用な手法であり、その市場は年々拡大している．人工網膜に三次元積層化技術を用いることで従来の人工網膜と比較して性能向上が期待できる．一方で三次元集積化技術は STT-MRAM へも適用可能であり、三次元集積化による高性能化も期待できる．発表では三次元積層人工網膜および STT-MRAM の三次元集積化についての詳細を報告する．

４．謝辞

本成果は東北大学大学院医工学研究科 田中徹先生、東北大学大学院工学研究科 福島誉史先生、東北大学未来科学技術共同研究センター 小柳光正先生、東北大学大学院医工学研究科田中(徹)研究室のスタッフ・学生・卒業生のご尽力により得られたものであり謝意を表します．

(1) M. Koyanagi, *Proc. 8th Symposium on Future Electron Devices,* 50 (1989).
(2) H. Tsugawa, *et al.*, *International Electron Devices Meeting Technical Digest*, 56 (2017).
(3) U. Kang, *et al., IEEE International Solid-State Circuits Conference Digest of Technical Papers*, 130 (2009).
(4) R. Agarwal, *et al.*, 2022 *IEEE 72nd Electronic Components and Technology Conference*, 1103 (2022).
(5) T. Tanaka, *et al., International Electron Devices Meeting Technical Digest,* 1015 (2007).
(6) T. Tanaka, *et al., 2012 Symposium on VLSI Technology*, 169 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロ流路による銅パルスめっき挙動の観察

○土井啓，大塚祐輝，宮下直也，早瀬仁則（東京理科大）

Observation of copper pulse plating behavior by microfluidic channels

Satoshi Doi, Yuki Ohtsuka, Naoya Miyashita, Masanori Hayase (Tokyo Univ. of Sci.)

１．背景及び目的

現在，我々の身の回りではエレクトロニクス製品が生活に必要不可欠なものとして浸透している．エレクトロニクス製品の性能は搭載されている集積回路に依存している．集積回路はその性能を配線や素子の微細化による高密度実装により向上させてきた[1]．この微細化に伴い，熱膨張係数の違い等から配線には力学的負担が増しており，信頼性を保つため配線の機械的強度が重要になっている．現在，銅の電解銅めっきが配線形成に広く用いられているが，めっき条件により強度が変化することが知られている．金属の引っ張り強さと硬さの間には，ある程度相関があることが知られており，パルスめっきによる大電流印加により硬いめっきを得られることが知られている．そこで，本研究では機械的強度の目安として，ビッカース硬さを指標とし，硬度の高い銅堆積物を得られるパルスめっき[2]条件を，めっき面での銅イオン濃度を制御しやすいマイクロ流路を用いて模索することにした．

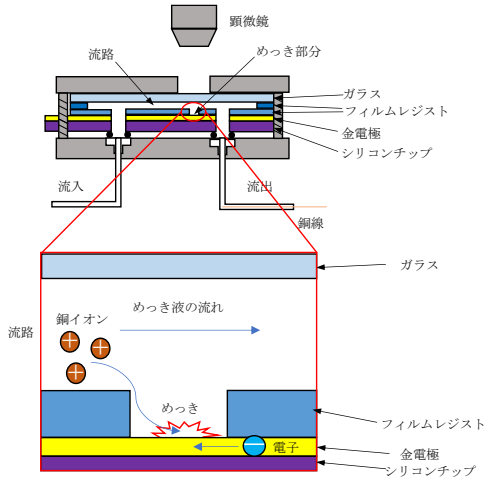
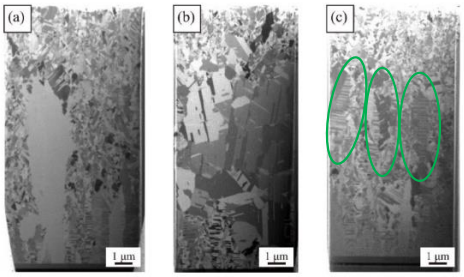


Fig.1 Microfluidic device for pulse plating

２．実験

銅めっきの場合，表面で銅イオンが枯渇する限界電流において，ガス発生のない最大の過電圧となり，結晶粒の小さい硬い堆積物が得られると考えられる．そこで，数値計算により移流拡散方程式を解き，限界電流密度を推定した．パルスめっきの on-time と off-time を変化させることにより，限界電流密度は変化する．今回は on-time を 1ms に固定し，off-time を 1ms から 9ms まで変化させることで，限界電流が 2000- 8000A/m^2 になることが予想された．，めっき進展に伴い溝が浅くなることで限界電流は増加するため，めっき電流も時間経過にともない変化させて実験を行った．マイクロ流路は図 2 に示すように，スパッタリングで金薄膜を成膜したシリコンチップ上にドライフィルムレジストを貼付けて，フォトリソグラフィーによりめっき部となる溝を形成し，金電極を露出させた．その上にドライフィルムレジストで流路を形成したガラス基板で蓋をし，光学顕微鏡によるめっき中の観察を可能にした．めっき液はシリンジポンプを用いて送液した．



(a)HV 174, 1ms　(b)HV 184, 4ms　(c)HV 187, 9ms

Fig.2 Cross section of the deposits

３．結果および考察

FIB によるめっき堆積物の断面観察結果を図 3 に示す．めっき電流が大きくなる off-time が長いほど，小さな結晶粒が維持され高い硬度が得られた．また，図 3(c)では，小さな結晶粒を長期にわたり維持すると考えられる双晶とみられる構造が多く観察された．

(1)渡邊充広，本間英夫:エレクトロニクスを支えるめっき技術，エレクトロニクス実装学会誌 Vol.21,No6(2018)pp.551-557
(2)大野滾，春山志郎:パルスめっき成膜技術，電気化学及び工業物理化学　Vol.52,No.7(1984)pp445-451

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1U04

A model study of electrochemical reaction at $LiFePO_4$ cathode/solid electrolyte interface

Kang Dongho,[1] Kotaro Ito[1], Keisuke Shimizu[1], Naoki Matsui[1], Kota Suzuki[1], Ryoji Kanno[1], and Hirayama Masaaki,[1]
(Tokyo Institute of Technology[1])

１．目的

All-solid-state batteries (ASSBs) have been a promising power source with wide operating temperature ranges owing to high chemical stability of solid electrolytes compared to liquid electrolytes [1]. Although multiple cycle operation at high temperatures (≥ 60 °C) has been reported for ASSBs, the cell resistance increases due to formation of a highly resistive layer by side reactions at electrode-electrolyte interfaces[2]. To suppress the side reactions, it is desirable to select materials with excellent chemical stability as both the electrode and the electrolyte. Among cathode materials for conventional lithium-ion batteries, olivine-type Li*M*PO_4 nanoparticles (L*M*PO: *M*= Fe, Ni, Co, Mn) are very chemically stable owing to their strong P-O covalent bonds[3]. However, interfacial phenomena of the L*M*PO cathodes in ASSBs have not been adequately investigated. In this work, we fabricated thin-film batteries consisted of $LiFePO_4$ (LFPO) cathode, Li_3PO_4(LPO) and Li_3PS_4(LPS) electrolyte, and Li metal anode using physical vapor depositions to investigate the electrochemical properties at the LFPO/solid electrolyte interfaces.

２．実験

LFPO films were deposited on Pt/Ti/Si (PTS) substrate by RF sputtering at 500 °C. LPO and LPS films were stacked on LFPO/PTS by RF sputtering and pulsed laser deposition at room temperature. Finally, Li anode film was deposited on the multi-layer films by vapor deposition at room temperature to fabricate the ASSBs. Structures of the LFPO films were characterized by grazing-incidence X-ray diffraction (GI-XRD), X-ray reflectometry (XRR), and atomic force microscopy (AFM). Electrochemical properties of the Li/LPO(LPS)/LFPO cells were investigated by cyclic voltammetry (CV) and charge-discharge measurements at the voltage range of 2.5-4.5 V.

３．結果および考察

Fig. 1 shows the GI-XRD patterns of a LFPO film deposited on PTS. Diffraction peaks are observed between 15° and 40°, which can be indexed as an orthorhombic lattice of the *Pnma* space group. Lattice parameters are calculated to be a = 10.29 Å, b = 6.018 Å, and c =4.687 Å, respectively. These values are similar to olivine-type LFPO (a = 10.324 Å, b = 6.009 Å, and c =4.687 Å)[4] . The polycrystalline LFPO film was successfully fabricated on PTS. From AFM observation, a large difference in height at the film surface which is related to formation of hillocks at PTS at 500 °C[5]. Fig. 2 shows the charge/discharge curves of a Li/LPO/LFPO film battery collected at different current densities of 0.079-15.7 μA cm^{-2}. The LFPO thickness is estimated to be 58 nm by XRR analysis of that deposited at room temperature. A plateau region is observed at around 3.5 V, which represents lithium insertion into and desertion from LFPO. The charge-discharge curves after the rate test delivers the similar capacity to that at the initial cycles. Highly reversible lithium insertion/desertion proceeds at the LPO/LFPO interface. For the sulfide electrolyte, a Li/LPS/LFPO battery shows a very small capacity. A density functional theory calculation study has suggested formation of a space charge layer, which leads to high resistance of lithium diffusion at the LFPO/LPS interface[6]. We will discuss the interfacial phenomena at LPO/LFPO and LPS/LFPO interfaces.

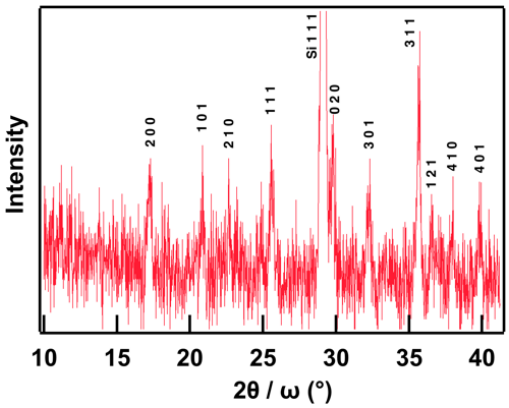


Fig. 1 GI-XRD pattern of LFPO/PTS.

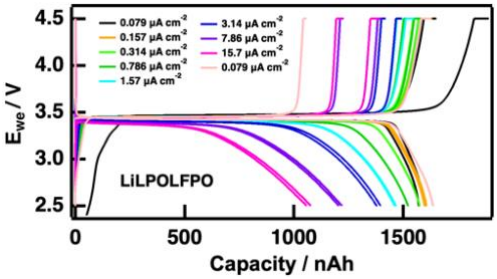


Fig. 2 Charge-discharge curves of Li/LPO/ LFPO film batteries collected at different discharge current densities. The current density for charging was fixed to 0.317 μA cm^{-2}.

[1] X. Luo, Interface effects in solid electrolytes for Li-ion batteries, (2022). [2] Y. Kato, et al., Nature Energy, 1 (2016) 1-7. [3] K. Zaghib, et al., Journal of Power Sources, 219 (2012) 36-44. [4] T. Shiratsuchi, et al., Journal of power sources, 173 (2007) 979-984. [5] H.-J. et al., Thin Solid Films, 371 (2000) 264-271. [6] M. Sumita, et al., The Journal of Physical Chemistry C, 120 (2016) 13332-13339.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子

セッション2 (学生講演)

座長:上野 和良(芝浦工業大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 08:45 ～ 10:15 S19 (9号館935教室)

主催：電子材料委員会

[2U01(大会学生会員講演)] 窒素プラズマ処理した銅表面の耐湿性

○中島 駿[1]、柏原 大輝[2]、上野 和良[1,2,3] （1. 芝浦業大学大学院　理工学研究科、2. 芝浦工業大学、3. SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ）

08:45 ～　09:00

[2U02(大会学生会員講演)] TSVに対応した CoWBバリア膜上の直接 Cu電解めっき技術

○陳 少韓[1]、白岩 直哉[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1] （1. 関西大学）

09:00 ～　09:15

[2U03(大会学生会員講演)] シリコン貫通電極におけるめっき進展観察のためのマイクロ流体デバイス

○関 大雅[1]、秋田 貴誉[1]、早瀬 仁則[1] （1. 東京理科大学）

09:15 ～　09:30

[2U04(大会学生会員講演)] 触媒薄膜パターンを用いた n型および p型シリコンの金属援用エッチング ーメソポーラス層の分布の違いー

○西中 凜[1]、東 恭平[1]、橋口 達希[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] （1. 兵庫県立大学）

09:30 ～　09:45

[2U05(学生講演)] ハイブリッド接合表面形成過程における Cu表面の評価

○中山 航平[1]、岩田 知也[1]、蛯子 颯大[1]、井上 史大[1] （1. 横浜国立大学）

09:45 ～　10:00

[2U06(大会学生会員講演)] ニッケル薄膜抵抗の膜厚依存性と熱的安定性

○古結 敦也[1]、上野 和良[1,2] （1. 芝浦工業大学大学院　理工学研究科、2. SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ）

10:00 ～　10:15

©公益社団法人 電気化学会

窒素プラズマ処理した銅表面の耐湿性

○中島 駿[1], 柏原 大輝[2], 上野 和良[1,2,3] (芝浦工大院[1], 芝浦工大[2], SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ[3])

Moisture Resistance of Cu Surface Treated by N_2 Plasma

Shun Nakajima[1], Daiki Kashiwabara[2], and Kazuyoshi Ueno[1,2,3] (Grad. Sch. SIT [1], SIT [2], Int. Res. Green Elec. SIT [3])

１．目的

近年、デジタル化が進展する中で科学データなどの重要なデジタル情報を 100 年以上の長期に渡り保管することが求められている。現在、長期保管には磁気ディスクや CD などに記録された情報の定期的なコピーが行われている。半導体メモリは電気的に書き込み・読み出し可能で、磁気や光に比較して簡単な装置でデータの復元が可能であり、コピー不要のデータの長期保管媒体として有望であるが、一般に LSI の寿命は 10 年程度であり、長期保管に使用するためには長寿命化が課題となる。半導体メモリの長寿命化には、メモリの配線やパッドに用いられている銅(Cu)の耐湿性の向上が課題と考えられる [1]。我々は、Cu の耐湿性を向上するため、膜厚 15nm 程度の窒素ドープアモルファスカーボン(a-C:N)で Cu 表面を覆うことによって、Cu の耐湿劣化を防止できることを報告した [2]。本研究では a-C:N バリア膜の薄膜化を目的として、Cu の表面酸化を抑える方法として知られている窒素プラズマ処理 [3] による耐湿性について、プラズマパワー、窒素流量、処理時間に対する依存性を調べた。

２．実験

SiO_2(100nm)/Si 基板を SPM 溶液(H_2SO_4:H_2O_2 = 80ml:20ml)を用いて洗浄を行った後、DC スパッタリング法を用いて TiN、Cu をそれぞれ膜厚 100nm、30nm 堆積させた。その後、耐湿試験中の Cu の粒成長の影響を取り除くためにアニール処理(150℃, 90 分)を行った。次に RF スパッタリング装置の逆スパッタ処理を用いて、プラズマパワー(W)を 50, 100, 300、Ar：N_2 流量(sccm)を 16:4, 4:16、処理時間(s)を 30,60,120 と変化させて、Cu 表面の窒素プラズマ処理を行ったサンプルを作製した。これらのサンプルの耐湿性を調べるため、高温高湿保存(THS)試験(85℃, 85%RH)を行い、それぞれ 25, 50, 100, 200 時間経過後のシート抵抗変化を 4 探針法を用いて測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に、THS 試験前のシート抵抗を 1 として、THS 試験時間によるシート抵抗変化 (パワー依存性)を示す。プラズマパワー依存性についてはパワーが小さい方がシート抵抗の上昇が少ない結果を得られた。Ar/N_2 流量比とプラズマ処理時間に関しては、今回の実験条件の範囲では明確な依存性が見られなかった。Fig.2 に AFM で測定した表面ラフネスのパワー依存性を示す。パワーが大きい方がラフネスが大きい傾向が見られ、パワーの増加によって Cu 表面がダメージを受け、酸化も進んでしまった可能性が考えられる。プラズマ処理後の XPS 表面の分析から、Cu 表面の窒化はパワーが高い方が窒素のピーク強度が強かった。他の条件依存性においても、ラフネスが小さい場合に抵抗上昇が少ない傾向が見られた。以上の結果から、窒素プラズマ処理による耐湿性改善においては、Cu の窒化だけではなく表面へのダメージも考慮して条件を最適化することが重要と考えられる。

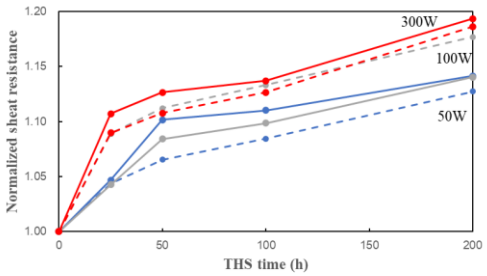


Fig.1. Comparison of sheet resistance change with THS time for different plasma power conditions.
(2 samples for each condition (solid and dotted lines)).

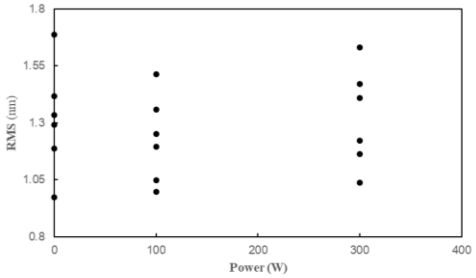


Fig. 2. Surface roughness (RMS) dependence on plasma power.（6 points for each condition.）

(謝辞) 本研究は JST-CREST No. JPMJCR1532 および SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰの補助により実施した。

(1) S. Yokogawa and K. Kunii, *Jpn. J. Appl. Phys.* **57**, 07MG01 (2018).
(2) P. Gomasang and K. Ueno, *Jpn. J. Appl. Phys.* **59**, SLLD03 (2020).
(3) H. Park, H. Seo, and S. E. Kim, *Sci. Rep.* **10**, 21720 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

TSV に対応した CoWB バリア膜上の直接 Cu 電解めっき技術

○陳　少韓[1]、白岩　直哉[1]、斉田　亮太[1]、清水　智弘[2]、伊藤　健[2]、新宮原　正三[2]
(関西大学大学院理工学研究科[1]、関西大学システム理工学部[2])

Direct Cu electrolytic plating technology on CoWB barrier film for TSV

Shaohan Chen[1]、Naoya Shiraiwa[1]、Ryota Saida[1]、Tomohiro Shimizu[2]、Takeshi Ito[2]、Shoso Shingubara[2]
(Graduate School of Science and Technology, Kansai University,[1]
Faculty of Systems Science and Engineering, Kansai University [2])

１．目的

シリコン基板の貫通ビアホール（TSV）に無電解めっきバリアメタルを形成し、その上にシード層なしで直接に電解銅めっき銅を堆積する技術を検討している。この技術の実現により、工程数が少ない低コスト TSV 埋め込みプロセスが可能となる。硫酸銅をベースとした電解銅めっき浴を用い、バリアメタルには無電解めっき CoWB 膜を用いる。高アスペクト比ＴＳＶでは、添加剤を付与しないとＴＳＶ上部の堆積速度が大きいために、TSV 底部にボイドが残留するという問題がある。よって、添加剤や電流条件を調整することで、直径数μｍの微細 TSV に向けたボットムアップ堆積条件を探索する。

２．実験方法及び結果

無電解 CoWB めっき浴は、硫酸コバルト七水和物、ジメチルアミンボラン（DMAB)、クエン酸、及びタングステン酸が主成分であり、pH 調整剤として TMAH を使用した。めっき温度は 40～60 ℃、pH は 9.5 であった[1]。銅電解めっき浴は硫酸銅・五水和物を使用し、添加剤として PEG、SPS、塩素、pH 調整剤として硫酸を使用した。TSV パターンは、直径約 4.0 μm、深さ約 30 μm である。そして、添加剤の濃度及び電流密度を変えて、TSV 内部の Cu 堆積形状の観察を行った。電流密度 7 mA/cm^2 と 2 mA/cm^2 で Cu 電解めっきした場合の、断面 FIB－SIM 像を図 1(a)、(b)に示す。(a)7 mA/cm^2 では TSV 上部の堆積速度が速く、底部にボイドが取り残された。一方(b)2 mA/cm^2 では、上部と底部の堆積速度がほぼ等しくなり、埋め込み性が向上した。しかし、ボトムアップ堆積はまだ実現していない。次にヤヌスグリーン B の濃度が 60 ppm と 120 ppm の場合の断面形状を図 2(a)(b)に示す。電流密度は 4mA/cm^2 である。(a)60 ppm では TSV 上部の膜厚が底部よりも大きく、ボイドが底部に形成されそうである。(b)120 ppm の場合では、側壁部の膜厚が全体的に均一であり、埋め込み堆積に近づいている。今後さらに、堆積形状への電流密度、ヤヌスグリーン濃度、PEG 濃度など変化させて、ボットムアップ堆積に向いた実験条件を探す予定である。また、めっき膜の密着性に関する定量評価も行っていく。

[1] S.Shingubara et.al,
2022 IEEE IITC, 0027,
June, 2022.

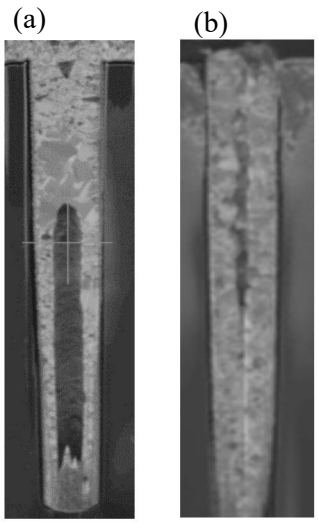


図 1

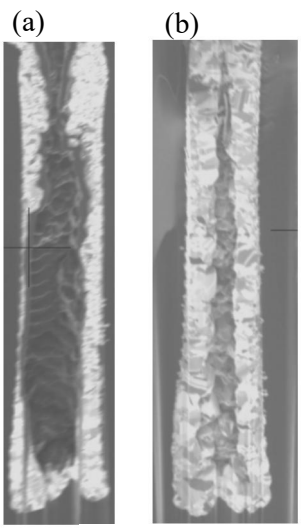


図 2

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

1A01（仮） (講演番号, 半角, Arial 14 pt, Bold, 左寄せ)

シリコン貫通電極におけるめっき進展観察のためのマイクロ流体デバイス

○関 大雅, 秋田 貴誉, 早瀬 仁則（東理大）

Microfluidic Device for Observation of The Electrodeposition at Through Silicon Via

Taiga Seki, Takanori Akita, Masanori Hayase
(Tokyo University of Science)

1．目的

シリコン貫通電極(TSV：Through Silicon Via)を用いた三次元実装は，素子や配線の微細化に代わるチップの高密化技術として現在盛んに研究されている[1]．TSV の作製には，複数の添加剤を使用することで孔底部からのボトムアップ堆積を実現できる電解銅めっきが検討されているが，この添加剤の働きについては未だ不明な点が多い．筆者らはマイクロ流体デバイスを用いて添加剤の働きを観察してきた[2)3)]．本研究ではめっき抑制効果を有するレベラーの単体添加によるボトムアップ堆積挙動に着目し，めっき進展挙動のリアルタイム外観観察を行った．

2．実験

デバイスの概略を図 1 に示す．Si チップ上に成膜した金薄膜を作用電極とし，その上に幅 20μm，深さ 100μm，高さ 19μm の TSV 断面を模擬した溝構造とマイクロ流路をフィルムレジストで形成した．透明なカバーガラスをこの流路基板にかぶせて光学顕微鏡のステージに設置することで，銅充填のリアルタイム観察を可能にした．作用電極の下流に参照電極(MSE:Hg/Hg_2SO_4)を接続し，対極には下流側から挿入した銅線を用いた．流入口と流出口は 3 又で，流量比の調整により，供給される溶液を高速で切り替えることが可能である．送液にはシリンジポンプを用いており，断面平均流速は 5×10^{-2}m/s を基本とした．めっき液の基本組成として 1M $CuSO_4$＋0.3M H_2SO_4＋1mM HCl の酸性硫酸銅水溶液を用い，適宜，商用のレベラーをメーカー推奨濃度の 5 倍を添加した．

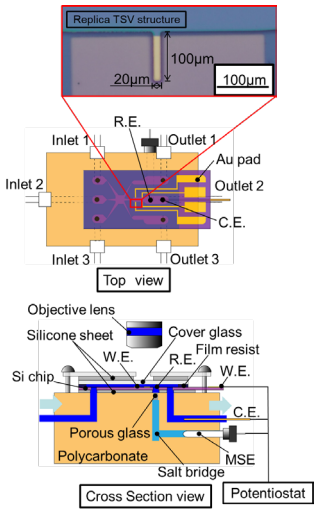


Fig. 1. Schematic of the microfluidic device.

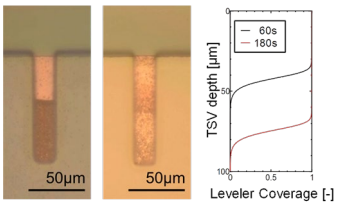


Fig. 2. Result and calculation. (a) Plating by immersion for 60 s. (b)And for 180 s. (c) The calculated coverage of leveler.

はじめに，添加剤を含まないめっき液を送液し，-600mV vs. MSE でシード層となる銅を堆積させた．続いて開回路状態でレベラー入りのめっき液に送液を切り替え一定時間浸漬させた．その後，再度-600mV vs. MSE を印加して，めっき挙動を観察した．

3．結果および考察

図 2(a)はレベラーを 60 秒間，(b)は 180 秒間浸漬した後の銅めっきの様子である．いずれもめっき開始 5 秒後の写真であり，ビア中央部で明瞭な境界線が観察された．開口部側ではレベラーの吸着によりめっきが強く抑制され，底部側でめっきが優先的に進行した．予備めっき後の添加剤浸漬時間が長いほど境界の位置がビア深部であった．これは，レベラー吸着によるめっき抑制が，開口部からのレベラー拡散によって支配されているためだと考えられる．レベラーの拡散吸着のビア内部への浸透具合を数値解析により推定した結果，実験で観察されためっきの境界線が，数値解析におけるレベラーの浸透位置とよく一致しており，筆者らの提案モデルを支持する結果が得られた．

1) 傳田精一 東京電機大学出版局 (2011).
2) Takanori Akita et al., J. Electrochem. Soc., 166, D3058 (2019) .
3) Mineyoshi Tomie et al., J. Electrochem. Soc., 167, 082513 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

触媒薄膜パターンを用いた n 型および p 型シリコンの金属援用エッチング —メソポーラス層の分布の違い—

○西中　凜[1]，東　恭平[1]，橋口達希[1]，松本　歩[1]，八重真治[1]（兵庫県立大[1]）

Metal-assisted etching of n- and p-type silicon using patterned catalyst films
—Difference of mesoporous layer distribution—

Rin Nishinaka,[1] Kyohei Azuma,[1] Tatsuki Hashiguchi,[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)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 表面に多孔質層が形成される[1]. この現象を金属援用エッチングと呼ぶ. この手法は, 外部回路を用いない簡易なプロセスであること, 広範囲に均一な構造を形成できること, 触媒の形状に応じたパターンを形成できることから, 低コストで生産性が高く, 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. 我々はこれまでに, 白金(Pt)微粒子を用いた金属援用エッチングにおいて, Pt 粒子直下で形成されるマクロ孔に加えて, Si 基板表面に厚いメソポーラス層が形成されることを報告した[2]. 本研究では, Pt 薄膜パターンを用いて n-Si および p-Si の金属援用エッチングを行い, 形成される多孔質構造の違いを調べた.

２．実験

Si 基板には n-Si および p-Si ウェハー(CZ, (100), 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, 電子ビーム真空蒸着によって厚さ 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, Pt 修飾 Si 基板を 0.1 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. 1a, b に n-Si および p-Si のエッチング後の断面 SEM 像を示す. どちらの基板でも, Pt 薄膜直下の Si が溶解してマクロ孔が形成された. マクロ孔は n-Si に比べて p-Si の方が短かった. また, Si 基板表面でメソポーラス層が観測された. Fig. 1c に n-Si 上のマクロ孔開口部付近の拡大像を示す. n-Si ではマクロ孔周縁部にのみメソ層が観測された. このとき, マクロ孔から距離が離れるにつれてメソ層が薄くなることがわかった. Fig. 1d に p-Si 上のマクロ孔間の中間位置における断面像を示す. p-Si ではマクロ孔から十分に離れた位置でも厚いメソ層が観測された.

金属援用エッチングの機構は Si の溶解をアノード反応, 金属触媒上での H_2O_2 の還元をカソード反応とする局部電池機構によって説明される. このとき, H_2O_2 の還元により Si 内に正孔が注入されると同時に, Si が溶解して正孔が消費される. n-Si では正孔が少数キャリアであるため, 注入された正孔そのものが Si 内を拡散する必要がある. このため, マクロ孔周縁部にのみメソ層が観測されたと考えられる. p-Si では, Pt/Si 界面で正孔が注入されると, 多数キャリアである正孔が Si 表面で消費されるため, 基板表面全体にメソ層が形成されたと考えられる. 以上のように, n-Si と p-Si でメソ層の分布に違いが生じることが分かった.

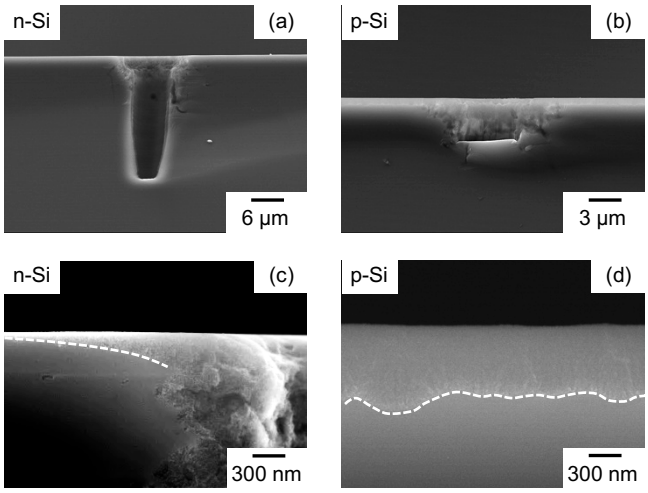


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of Pt-modified (a, c) n-Si and (b, d) p-Si after etching. (c) Enlarged view of Fig.1a near the macropore opening. (d) Mesoporous layer observed at the intermediate position between macropores. The boundary between bulk Si and mesoporous layer is indicated by a broken line.

謝辞　本研究は、JSPS 科研費 JP20K15314, JP20KK0122, JP22K04779 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) 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

ハイブリッド接合表面形成過程における Cu 表面の評価

○中山航平[1]，岩田知也[1]，蛯子颯大[1]，井上史大[1]（横浜国立大学[1]）

Characterization of Cu Surface for Hybrid Bonding Process
Kohei Nakayama,[1] Tomoya Iwata,[1] Sodai Ebiko[1], and Fumihiro Inoue[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

高配線密度チップレット集積の実現に向けた新たな垂直方向の接続手法としてハイブリッド接合に大きな期待が寄せられている。ハイブリッド接合は、ダマシン工程によって形成された面を化学機械研磨（CMP）で平坦化した後、プラズマ表面処理により活性化し、熱や力を加えずに接合する方法である[1]。この接合技術では、その特性上、接合面の原子レベルでの平坦化が必要であり、CMP 直後から接合までの Cu の状態を制御することが重要である。CMP 後表面には、スラリーに含まれる防食剤ベンゾトリアゾール（BTA）や有機残渣が堆積している。これらは信頼性に大きく影響するため、接合前に取り除く必要がある。そこで本研究では、簡易的な超純水（DIW）による洗浄後にプラズマ表面活性化を行う手法を検討した。この手法では、酸系薬品洗浄と比較して、Cu 表面の平坦性を維持しながら BTA を取り除き、Fig. 1(b)に示すハイブリッド接合に適した 5nm 以下のステップに抑えることが可能であると考えられる[2]。

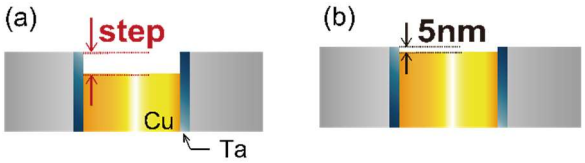


Fig. 1. Hybrid bonding surface (a) after chemical cleaning (b) after plasma activation.

2．実験

300mm ウエハから切り出した Cu のクーポン試料をクエン酸濃度 5wt%溶液に 1 分間浸漬させて、自然酸化膜を除去する前処理を行った。その後、スラリー（pH:10.28）に 3 分間浸漬させた Cu ウエハクーポン試料表面に N_2 プラズマ（50W）を 60s 照射した（SÜSS MicroTec, Germany）。プラズマ照射後の表面を X 線電子分光法（XPS）で表面組成の測定を行った。また、原子間力顕微鏡（AFM）を用いて表面粗さの測定を行った。

3．結果および考察

プラズマによる表面活性化を行った Cu 表面を XPS と AFM で解析した。Fig. 2(a) は、N_2 プラズマ（50W）を 60s 照射する前と後の Cu 試料の N^{1s} スペクトルの XPS 測定結果である。N_2 プラズマ照射前には、$[Cu\text{-}BTA]_n$ 結合を示す 399.7ev 付近にピーク値が表れている[3]。これは、スラリーに含まれている防食剤 BTA が Cu 表面に保護膜を形成したことを示している。一方で、N_2 プラズマ表面活性化後には、399.7eV のピーク値が消失している。これは、Cu 表面に堆積していた BTA 保護膜が N_2 プラズマにより除去されたことを示している。Fig. 2(b)は N_2 プラズマによる表面活性化後の Cu 表面の AFM 画像である。AFM による測定の結果、N_2 プラズマ表面活性化前の BTA により被覆されている表面粗さは 1.4nm、N_2 プラズマ表面活性化後の表面粗さは 0.9nm であった。ゆえに、N_2 プラズマによる表面活性化で表面粗さは増加しなかった。発表では CMP スラリーの電気化学解析、Cu 酸化膜の状態、薬液洗浄との比較結果を含めた総合的なハイブリッド接合表面形成過程における Cu 表面の評価結果を紹介する。

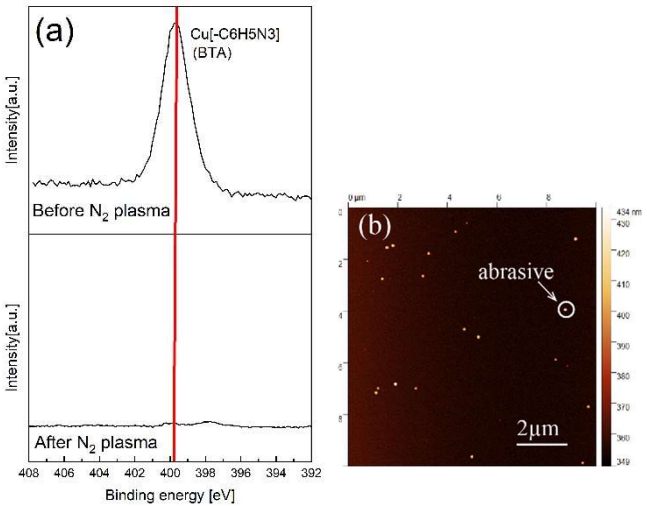


Fig. 2. (a)XPS energy spectrum of N^{1s} before and after N_2 plasma activation (b) AFM image of the copper coupon after N_2 plasma activation.

(1) F. Inoue, et al., “Area-Selective Electroless Deposition of Cu for Hybrid Bonding,” in IEEE Electron Device Letters, vol. 42, no. 12, pp.1826-1829, 2021. (2) S. Dewilde, et al., “Optimization of Cu/SiCN CMP process for surface preparation targeting W2W hybrid bonding,” Waferbond’22, 2022. (3) D. Yin et al., “Synergistic effect of composite complex agent on BTA removal in post CMP cleaning of copper interconnection,” Materials Chemistry and Physics, vol.252, 2020.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ニッケル薄膜抵抗の膜厚依存性と熱的安定性

○古結 敦也(M1)[1]，上野　和良[1,2]（芝浦工大[1]，SIT ｸﾞﾘｰﾝｴﾚｸﾄﾛﾆｸｽ国際研究ｾﾝﾀｰ[2]）

Thickness Dependence and Thermal Stability of Nickel Thin Film Resistance

Atsuya Kogetsu[1] and Kazuyoshi Ueno [1,2] (Shibaura Inst. Tech.,[1] Int. Res. Cen. Green Electronics, SIT.[2])

１．目的

従来，集積回路配線用の金属には，電子の平均自由行程（λ）が長く，抵抗率(ρ)の低い材料が選択の基準として用いられ，銅（Cu）が広く用いられている．一方，配線サイズがλ（Cu では 43nm）に近づくにつれて、配線の境界や Cu 粒界での電子散乱効果による抵抗率の上昇が問題となってきた．電子散乱効果の影響が少ない代替材料として，ρλ積の小さい材料が新たな基準として提案され [1]，コバルト（Co）やルテニウム（Ru）が盛んに検討されている．ニッケル（Ni）も Cu よりも小さいρλ積を有しているが，報告が少ない．本研究は，スパッタによる Ni 薄膜の抵抗率の膜厚依存性と，アニールによる抵抗率変化を調べ，Ni の微細配線材料としての可能性を探ることを目的とする．

２．実験

熱酸化膜 100nm がついた 4cm×4cm の Si 基板を洗浄した後、Ni を膜厚(5，10，20，50，100nm)でスパッタ法により室温で成膜した．また，比較のため Cu を Ni と同様に成膜したサンプルを作製した．アニールプロセスとして，100℃から 600℃まで各 30 分の真空アニール処理を 100℃間隔で温度を上げ，各アニール後にシート抵抗を測定した．シート抵抗の測定には 4 端子法を用い，SEM を用いて試料表面状態の観察を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に堆積直後（as dep.）と 400℃アニール後の Ni と Cu の抵抗率の膜厚依存性の比較を示す．As dep. の抵抗率は，Ni と Cu のどちらも膜厚の減少とともに増加し，膜厚減少に伴って，表面散乱の影響が大きくなったためと考えられる．Ni の抵抗率は，100nm では Cu より 1 桁近く高いが，膜厚の減少に伴い，差が縮小していることがわかる．この結果から Ni は Cu より表面散乱の影響を受けにくく，微細化に有利と考えられる．また，400℃アニール後については，Ni と Cu いずれも抵抗率が減少したが，Cu の場合，膜厚 10nm 以下では凝集により抵抗が測定できなかった．一方 Ni の場合，5nm においても as dep. に比較して抵抗率が減少し，as dep. の Cu とほぼ同じ抵抗率となった．Ni は Cu に較べ融点が高く，凝集しにくいためと考えられる．

Fig. 2 に，膜厚の異なる Ni 膜の 600℃までのアニールによる抵抗率の変化を示す。いずれの膜厚においても，400℃までは徐々に抵抗率が減少し，アニールによって Ni の粒成長が生じて粒界散乱が減少した効果と考えられる．膜厚 10nm 以下では 500℃アニール後に，また 50nm では 600℃アニール後に急激な抵抗率の上昇が見られ，アニールによる表面ラフネスの増加によると考えられる．膜厚 100nm では 500℃以上において抵抗率の減少が見られ，ラフネスの増加を抑制してアニールできれば抵抗率のさらなる低減が期待される。

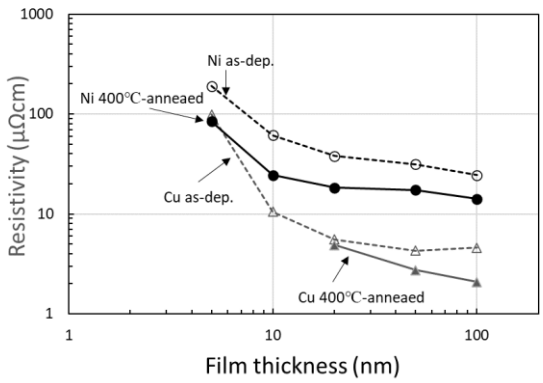


Fig. 1. Comparison of thickness dependence of resistivity between Ni and Cu thin films as-deposited and 400℃ annealed.

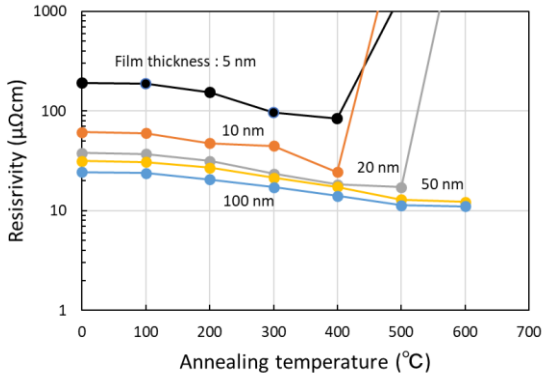


Fig. 2. Resistivity of Ni thin films after annealing for different film thickness.

（謝辞）本研究は SIT グリーンエレクトロニクス研究センターの補助を受けて実施した．

（1）D. Gall, *J. Appl. Phys.* **127**, 050901 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19会場 | S19.電子材料及びナノ機能素子

セッション３（特別講演）

座長:新宮原 正三(関西大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 12:00 S19 (9号館935教室)

主催：電子材料委員会

[2U07(特別講演)] 超高感度量子トンネル磁気抵抗素子を用いた室温動作生体磁気センサの現状と展望

〇安藤 康夫 （1. 東北大学大学院工学研究）

10:30 〜 11:00

[2U08(特別講演)] WOW/COWプロセスを用いた BBCube三次元集積技術

〇大場 隆之[1] （1. 東京工業大学）

11:00 〜 11:30

[2U09(特別講演)] 先端ナノデバイスの開発動向

〇遠藤 和彦 （1. 東北大学）

11:30 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

超高感度量子トンネル磁気抵抗素子を用いた室温動作生体磁気センサの現状と展望

○安藤康夫（東北大院工）

Current Status and Prospects of Room-Temperature Bio-magnetic Sensors using Ultra-highly-sensitive Quantum Tunneling Magnetoresistance Junctions

Yasuo Ando (Tohoku Univ.)

１．はじめに

巨大磁気抵抗効果およびトンネル磁気抵抗（TMR）効果の発見以来、それまで磁気学として発展してきた学問分野は半導体の学問分野と一部共創することにより、新しい研究領域「スピントロニクス」を形成した。ここでは磁性体と半導体の両技術の複合により得ることができる新しいデバイスの創製および学問の確立が期待され、実際に多くの成果をあげて発展した。中でもハードディスクドライブ用の磁気ヘッドおよび不揮発性磁気メモリに関しては産学官を巻き込んで大きな進展を遂げてきた。これらが一段落したところで、次のスピンデバイスに関していくつか候補がある中で、高感度磁気センサとしての応用が注目されている。

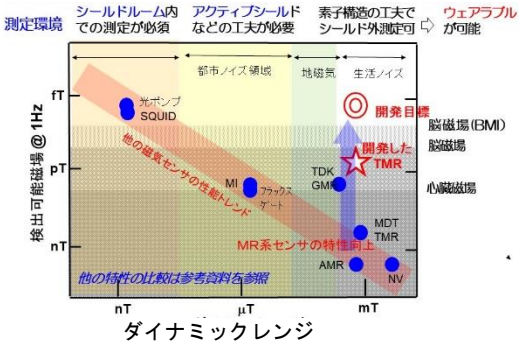


Fig. 1 種々のセンサの出力とダイナミックレンジの関係

２．強磁性トンネル接合を用いた超高感度磁気センサ

これまで実用化されている高感度磁気センサ（MI センサ、フラックスゲートなど）の測定領域よりもさらに小さい磁場領域（概ね nT 以下の領域）において動作する超高感度磁気センサに関して、これまで商用としては SQUID が唯一のデバイスであった。近年いくつかの特徴あるデバイスが提案されて研究が活性化してきている。中でも TMR 効果を用いた磁気センサは最も後発であるにも関わらず、ここ数年で著しい特性向上を実現し、現実的に使用しようという動きが活性化してきている。実際に実用化されるか否かは、感度はもちろんであるが、それ以上に、使い勝手がよい、安価である、使用場所に制限がない、これまでのデバイスでは実現できない新しい特性を有している、などの特徴が満たされていることが肝要であり、TMR を用いた磁気センサはこれらを全て満たす唯一のデバイスである。

３．TMR を用いた超高感度磁気センサの生体磁気センサへの応用

TMR 磁気センサは究極的には生体磁場を検出することを大きな目標として開発されてきた。開発当初は目標に対して 4 桁以上感度が足りなかったが、いくつかの技術革新を取り入れることにより感度はサブ pT 領域に達してきている。生体応用で最も重要な点は動作周波数が数十 Hz でこの感度を達成しなければならない点である。最新の結果では心磁のリアルタイム測定および脳磁の体性感覚誘発磁場測定に成功しており、まだ改良する必要が多いものの、SQUID と比較しても遜色ない信号がえられている[1-3]。生体磁場計測のような、研究内容が異分野にまたがる研究における共同研究、共創研究の重要性が改めて叫ばれている。今回の成果は医工連携、産学連携があってはじめて成し遂げられた結果であると思っているが、開発した技術を世の中に還元するためにはこれだけでは何も進まず、企業および関係省庁などの本気の支援が不可欠と思っている。

(1) K. Fujiwara, M. Oogane, A. Kanno, M. Imada, J. Jono, T. Terauchi, T. Okuno, Y. Aritomi, M. Morikawa, M. Tsuchida, N. Nakasato, Y. Ando, “Magnetocardiography and magnetoencephalography measurements at room temperature using tunnel magneto-resistance sensors”, *Applied Physics Express,* **11**, 23001 (2018).
(2) M. Oogane, K. Fujiwara, A. Kanno, T. Nakano, H. Wagatsuma, T. Arimoto, S. Mizukami, S. Kumagai, H. Matsuzaki, N. Nakasato, and Y. Ando, “Sub-pT magnetic field detection by tunnel magneto-resistive sensors”, *Applied Physics Express* (Spotlight 2021), **14**, 123002 (2021).
(3) Akitake Kanno, Nobukazu Nakasato, Mikihiko Oogane, Kosuke Fujiwara, Takafumi Nakano, Tadashi Arimoto, Hitoshi Matsuzaki & Yasuo Ando, “Scalp attached tangential magnetoencephalography using tunnel magneto-resistive sensors”, *Scientific Reports,* **12**, 6106 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

WOW/COW プロセスを用いた BBCube 三次元集積技術

○大場隆之（東工大・WOW アライアンス）

Takayuki Ohba (Tokyo Institute of Technology, WOW Alliance)

１．はじめに

半導体に求められるのは今も昔も生産性とコストに裏打ちされた性能である．ところが近年 CPU や GPU の性能とコストメリットを十分に引き出せなくなりつつある．原因の一つが平面配置の CPU とメモリ間の通信速度の飽和と，電力の供給が間に合わなくなったことにある．例えると，エンジンが超高性能でもタイヤが追いつかないと自動車にならない状況がイメージしやすい．次いでながら高性能エンジンが冷却もできないぐらい発熱したら，エンジン自体が使えない．これは CPU の発熱問題であり，三次元集積では一番の課題と言ってもよい．もう一つが，部品を組み合わせた三次元システムの信頼性と生産コストである．本報告では，これらの課題に対して，前工程互換のである TSV-Last の WOW/COW 技術を提案し，三次元の究極構造 BBCube が実現できることについて述べる [1]．WOW は Wafer-on-Wafer, COW は Chip-on-Wafer である．

２．TSV-Last 垂直配線と WOW/COW 技術

そもそも三次元構造には垂直配線が欠かせない．信号線と電力供給に必要だからである．デバイス表面のバンプ電極の圧着から始まり，デバイスに埋め込まれた TSV を露出させて Cu と Cu を接合する方法など，実装由来の金属同士の機械的圧着を源流として様々な垂直配線が提案されてきた．もちろん数十ミクロンサイズの電極の接続には十分であるが，微細化に対しては前工程の多層配線技術が早道である．多層配線にはウエハプロセスが当たり前なのだが，この分野の方々の理解には結構な時間を要した．スパッタ成膜を軸として成熟した多層配線の基本が論じられなくなった原因もあるので，簡単に説明しておく．Fig. 1 に示すように，スパッタされた原子の侵入エネルギーは被着する金属の結合力以上である．このため，多少の表面汚染や原子レベルの凹凸があってもスパッタ原子が被着し金属と金属界面が一様に形成される．一方，機械的圧着では汚染とボイドが残留する．このため，機械圧着でスパッタ成膜と同じ信頼性，ウエハ全体の均一性を担保するためには，界面の酸化還元反応や拡散現象を追加する必要がある．つまり，微細化と低温化には不向きな方法であることがわかる．筆者らが開発した Via-Last は多層配線のビア接続であり，WOW/COW の積層は多層配線の層間膜に相当し，ウエハプロセスであることが先端成膜には欠かせないからである．

３．BBCube 2.5D/3D

BBCube とは，WOW アライアンスで開発した Bumpless Build Cube の略で，三次元積層された上下チップの接続配線にバンプを使わず TSV だけで配線し，超並列接続するプロセスとシステムアーキテクチャーである．ウエハの超薄化が可能となったことで，最短の TSV 配線を実現している．三次元積層した DRAM の上に CPU をさらに積層した BBCube 3D では，HBM+CPU の 2.5D と比べビット当たりのエネルギーが 1/10，バンド幅は 10 倍の性能を実現することができる(Fig. 2)．微細化の限界と言われて久しいが，さすがに原子を半分にはできないので，平面の集積には限界があり，BBCube は次世代システムのプラットフォームになると期待している．

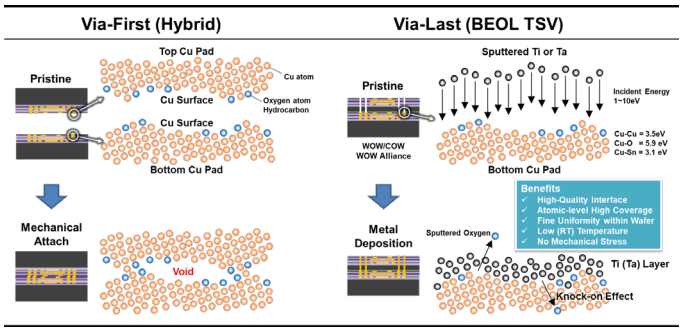


Fig. 1 Comparison of mechanical attaches and sputtering for metal-metal contact formation.

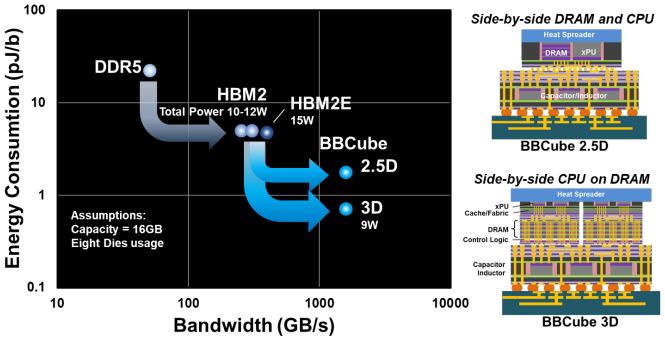


Fig. 2 Energy consumption as a function of bandwidth.

(1) T. Ohba, et al., “Review of Bumpless Build Cube (BBCube) Using Wafer-on-Wafer (WOW) and Chip-on-Wafer (COW) for Tera-Scale Three-Dimensional Integration (3DI),” Electronics 2022, 11, 236. https://doi.org/10.3390/electronics11020236

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

先端ナノデバイスの開発動向

○遠藤和彦（東北大　流体研）

Development of Advanced Nanodevices
Kazuhiko Endo, (Inst. Fluid Science, Tohoku Univ.)

近年、半導体デバイスのスケーリングに即した微細化が進行し、10-nm 以下のコードネームを持つ先端半導体デバイスの開発が行われる様になっている。これまで、半導体デバイスの微細化に伴い、様々な新材料や新技術が投入されてきた。まずは、微細化によりアルミニウムの抵抗率が無視できなくなり、アルミニウムから銅に配線金属が置き換えられた。続いて、MOS 電界効果トランジスタのゲート容量を増大するために、ゲート絶縁膜（SiO_2）の膜厚が限界まで薄くなってしまい、その結果ゲートリーク電流の発生が抑制できなくなったのに伴い、高誘電率ゲート絶縁膜(HfO_2)の導入が行われた。

微細化の次のネックが短チャネル効果の抑制であった。ゲート長が微細化していくに従い、ゲート電極のチャネルに対する支配力が低下してしまい、トランジスタがオフしても微量なリーク電流が発生し、また閾値もゲート長が短くなるにつれて変動してしまうなどの影響が現れ、回路動作に支障を来たす様になってきた。そこで、短チャネル効果の抑制のために、従来のバルク型トランジスタから、2011 年頃にフィン型と呼ばれる、起立型のチャネルを持つトランジスタに置き換えられた。これは、起立側チャネルに対して、対向する複数のゲート電極を持たせることで、チャネルに対するゲートの支配力を向上させ、リーク電流を抑制し、短チャネル効果を防止することを目的とする。しかしながら、フィン型トランジスタは、チャネル幅が側壁高さに相当するため、チャネル幅を増やし、トータルの電流密度を稼ぐには、高さの高いフィンを形成しなければならず、加工技術上問題となっていた。それ以外に電流を稼ぐには、複数のフィンを横に形成するレイアウト構成にせざるを得ず、するとチップのエリア面積の増大を招き、チップの高集積化を阻害するという問題が発生した。

そこで、現在、フィン型トランジスタに代わる、ナノシート型トランジスタの検討が、世界的に進められる様になっている。ナノシート型トランジスタでは、シリコンの厚さ 10nm の「ナノシート」を、高さ方向に複数積層して、トランジスタのチャネルとする新構造のトランジスタであり、これが実現すると、フィン型に置き換わった以降のメジャーなトランジスタ構造の変化になる。このナノシート型トランジスタのもう一つの大きな特徴は、ゲートオールアラウンド構造を採用することにあり、これはダブルゲート型のゲート構造を更に発展させた構造であり、チャネルに対して、ゲートが３６０度全方位を覆うように形成されるため、ゲートからの電解が全ての面で途切れなくチャネルに印加することが可能になり、結果、短チャネルの抑制効果としては最強の構造となる。更に縦方向にナノシートを積み上げていくことで、面積の増加なく、単位面積あたりの電流密度を稼ぐことも可能となる。

このナノシート型トランジスタの更なる進化系として、コンプリメンタリーFET（CFET）という構造が現在検討されている。CFET においては、この縦方向に pMOS と nMOS を積層して CMOS 回路を縦方向で実現してしまう構造である。これまで、シリコンで pn を積層した CFET や、シリコンとゲルマニウムを張り合わせて両者で CFET を形成する試み等が発表されている。

日本においても、フィン型トランジスタの量産を飛び越して、一機にこのナノシート型トランジスタの研究や量産が、最近計画されている。日本で先端半導体の研究が衰退してしまった、この失われた数十年を挽回できる様な垂直立ち上げが期待される。

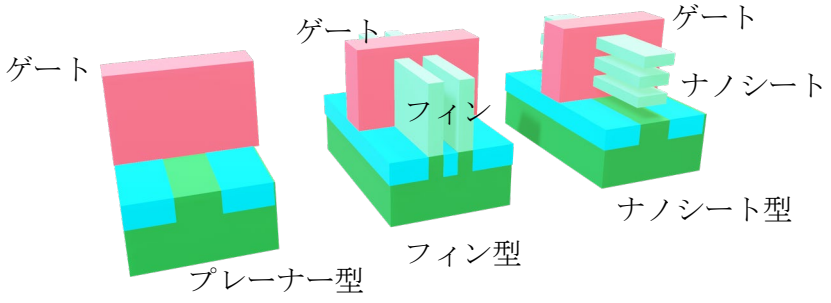


図１　トランジスタ構造の変遷

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S20産官学マッチングプラットフォーム | S20.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:入江 寛(山梨大学)、多田 英司(東京工業大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 ～ 14:30 S20産官学マッチングプラットフォーム (9号館936教室)

主催：大会学術企画委員会

[1V01(特別講演)] カーボンニュートラルに向けた NEDOが取り組む技術開発

〇定兼 修 （1. 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）

13:00 ～ 13:30

[1V02(特別講演)] グリーンイノベーション基金事業／ SOECメタネーション技術革新事業における SOEC技術開発

〇津田 裕司 （1. 大阪ガス株式会社）

13:30 ～ 14:00

[1V03(特別講演)] 電解水素生成とメタン合成を連携するハイブリッドサバチエ技術

〇曽根 理嗣 （1. 宇宙航空研究開発機構）

14:00 ～ 14:30

©公益社団法人 電気化学会

カーボンニュートラルに向けた NEDO が取り組む技術開発

○定兼　修（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）

Research and Development at NEDO for Carbon Neutrality
Osamu Sadakane (New Energy and Industrial Technology Development Organization)

１．背景

2015 年に採択された「パリ協定」に基づく我が国の地球温暖化に対する取り組みとして、政府は、2020 年 10 月に「2050 年までに実質カーボンニュートラルを目指す」との方針を表明し、2020 年 12 月には、温暖化対策に対する従来の発想を転換し，積極的に産業構造や社会経済の変革をもたらし，次なる大きな成長に繋がっていく，「経済と環境の好循環」を目指す産業政策として、「カーボンニュートラルに伴うグリーン成長戦略」を策定した。2050 年カーボンニュートラル実現は極めて困難な課題であり、これまで以上に地球温暖化問題の解決に貢献できる非連続なイノベーションが求められている。

2050 年カーボンニュートラルを目指す上での取組の中の一つとして、“カーボンリサイクル”が挙げられる。カーボンリサイクルは、CO_2を資源として捉え、有効活用しようとする技術であり、カーボンニュートラル社会を実現するためのキーテクノロジーである。政府が策定したカーボンリサイクル技術ロードマップでは、化学品、燃料、鉱物等の主要分野含め、多岐に渡っている。

２．NEDO における取り組み

NEDO では、カーボンリサイクル分野の研究開発の取組に着手しており、2022 年度からは、グリーンイノベーション基金事業の一つとしても研究開発に着手している。

カーボンリサイクル分野の内、化学品や燃料でのカーボンリサイクル技術として、CO_2と水素を原料とし、炭化水素類を製造する技術が挙げられる。

この中で、電気化学分野では、電解技術を反応プロセスに活用する検討を進めている。

メタン化、ＦＴ（Fischer-Tropsch；フィッシャー・トロプシュ）反応やメタノール合成等の原料となる CO と水素より成る“合成ガス”を CO_2 と水から製造する共電解技術などに係わる研究開発を各種事業において取り組んでいる。

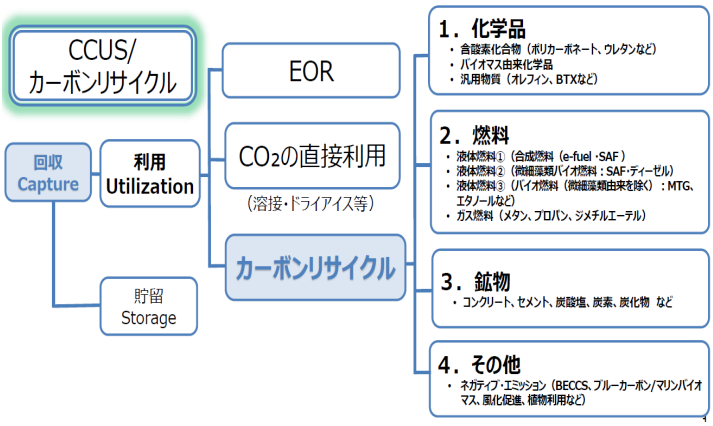


Fig1:CCUS/カーボンリサイクル
（経済産業省、カーボンリサイクル技術ロードマップ）

３．今後の展開

上述の電解技術等を代表とする電気化学的な手法を用いることで、従来の熱化学触媒プロセスの代替として、従来の化石燃料を反応熱源とするプロセスから、電力を利用した反応プロセスへと転換できる可能性がある。その際、電力源として、再生可能エネルギー由来電力を利用できれば、従来の反応熱源としての化石燃料の大幅な削減となり、製造時の CO_2 排出削減への貢献が期待される。

NEDO としては、気候変動対策と、サーキュラーエコノミーに貢献すべく、電気化学を活用した新規技術分野における研究開発事業の推進とイノベーションの加速化に取り組んでいきたい。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

グリーンイノベーション基金事業／SOEC メタネーション技術革新事業 における SOEC 技術開発

○津田裕司，朝倉隆晃，大西久男（大阪ガス株式会社）

Green innovation fund projects/SOEC technology development in SOEC methanation technology innovation project

Yuji Tsuda, Takaaki Asakura, and Hisao Ohnishi (Osaka Gas Co., Ltd.)

１．背景

2020 年 10 月の政府の「2050 年カーボンニュートラル宣言」を受け、先ず、国内の CO_2 排出の 4 割近くを占める電力部門のカーボンニュートラル化の議論が進められた。一方でカーボンニュートラル化された国内電力のみにより産業・運輸・業務・家庭部門の全てのエネルギー消費に対応することは難しいと考えられ、2050 年のカーボンニュートラル時代においても、最終消費量の過半を燃料等が担うと想定される(1)。そのため、日本全体のカーボンニュートラル実現には、燃料のカーボンニュートラル化実現が非常に重要と考えられる。

２．SOEC メタネーション技術革新事業の概要

合成メタン（e-methane）は既存の天然ガス・都市ガス利用機器・設備等をそのまま活用しながらコストを抑えて円滑に脱炭素化を進めることができる合理的な手法であるため、カーボンニュートラル燃料の候補として近年注目されている。

大阪ガスは、産業技術総合研究所と、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）が公募した「グリーンイノベーション基金事業／CO_2 等を用いた燃料製造技術開発プロジェクト」の研究開発項目の一つである「合成メタン製造に係る革新的技術開発」に対して「SOEC メタネーション技術革新事業」を提案し、採択された。事業期間は 2022 年度から 2030 年度の 9 年間を予定しており、SOEC メタネーションに関する技術を結集し、世界最高レベルのエネルギー変換効率を実現する合成メタン製造技術の確立を目指す。

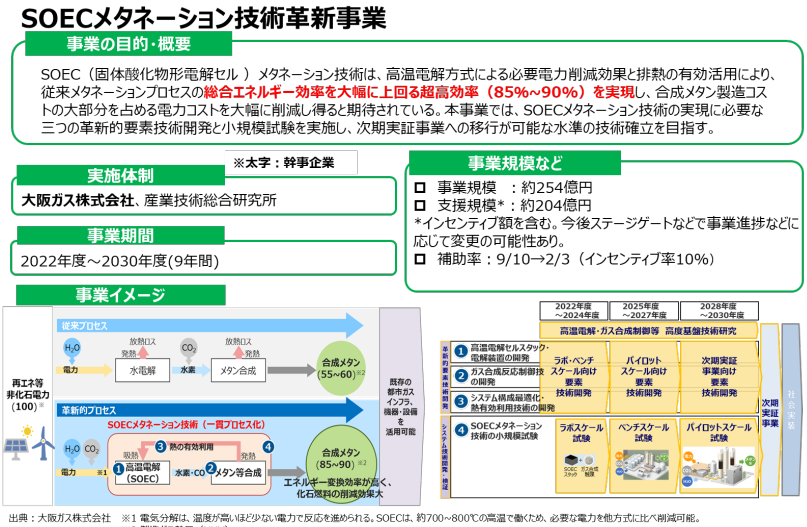


Fig. 1 Overview of SOEC methanation technology innovation project.

SOEC メタネーション技術は、まず再生可能エネルギー等により水や CO_2 を SOEC 電解装置によって電気分解し、水素や一酸化炭素を生成する。次にそれらから触媒反応によってメタンを合成する。この技術の特徴として、原料として水素を調達する必要がないことが挙げられる。また、高温（約 700～800℃）で電気分解することにより、必要な再エネ電力等を削減できる。さらにメタン合成時の排熱を有効活用できるため、従来のメタネーション（約 55～60%）に比べ、約 85～90%という世界最高レベルのエネルギー変換効率を実現できる可能性があり、再エネ電力等が大きな割合を占める合成メタン製造コストの大幅な低減が期待される。

本発表では、本技術等の概要とグリーンイノベーション基金事業／SOEC メタネーション技術革新事業における当社の取り組み、今後の展望などについてご紹介する。

(1) 2021 年 5 月 13 日 経済産業省 総合エネルギー資源調査会 基本政策分科会、「2050 年カーボンニュートラルのシナリオ分析 (中間報告)」

【謝辞】
本発表内容の一部には、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構「グリーンイノベーション基金事業／CO_2 等を用いた燃料製造技術開発プロジェクト／【研究開発項目 3】合成メタン製造に係る革新的技術開発」の実施計画内容を含みます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解水素生成とメタン合成を連携するハイブリッドサバチエ技術

○曽根理嗣（宇宙航空研究開発機構、総合研究大学院大学）

Hybrid Sabatier Reactor by the Combination of Water Electrolysis with Methanation Reaction

Yoshitsugu Sone (Japan Aerospace Exploration Agency, SOKENDAI)

１．目的

宇宙航空研究開発機構（JAXA）では、宇宙ステーションや月・惑星探査への利用を想定した生命維持技術の研究を進めている。中でも、閉鎖空間での生命維持には酸素の供給とともに二酸化炭素の除去が重要である。今日の宇宙探査では、水の電気分解により酸素を製造し、副生成物の水素を二酸化炭素と反応させ水を再生することにより、より継続的な生命維持技術が求められている。

この炭酸ガスの水素還元反応は「サバチエ反応」と呼ばれ、水と同時にメタンを生成する。地上では、メタンは天然ガスの代替としてカーボンニュートラル社会構築に重要な役割を果たしうる。

このような背景から、JAXA は東京ガス／富山大学／九州大学と連携し、地上用メタン合成装置の研究を開始している。

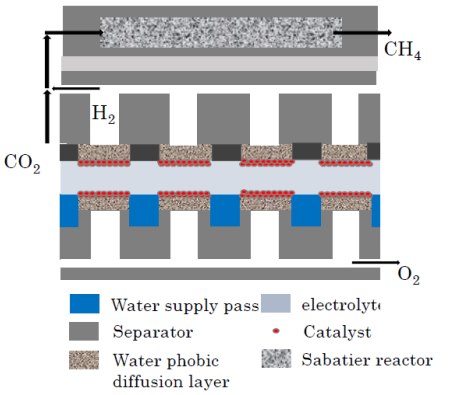


Fig. 1 The concept design of the tandem reactor where the water electrolyzer is combined with the Sabatier reactor.

２．実験

Fig. 1 には、ハイブリッドサバチエの概念図を示した。このデバイスでは、まず最初の反応として水を電気分解し水素を生成する。この水素は隣接する領域でサバチエ反応により二酸化炭素と反応してメタンを生成する。水電解にはスリット状の水供給エリアから加圧水が供給され、このスリットに隣接する電極上で電気分解に利用される。この時、撥水性電極を使用することで、供給された水と生成ガスとは電極表面で分離され、サバチエ反応エリアに導入される構造上の特徴を持つ。

３．結果および考察

式(1)にはサバチエ反応を示した。この反応は発熱反応であるが、その一方で温度が 350℃を越える領域で反応が開始されることで知られる。

$$CO_2+4H_2 \rightarrow CH_4+2H_2O \quad \Delta H_{298K}=-252.9\ \mathrm{kJmol^{-1}} \qquad (1)$$

この反応に対して、JAXA は富山大学と共同で、200℃近傍で高活性を示すナノ粒子触媒の開発に成功している。更に触媒をセラミックス多孔体に担持させることにより平板リアクターを構築することにも成功した。

更に、JAXA は九州大学と共同で、このサバチエ反応の排熱を有効に利用する水電解セルの開発を進めた。我々が開発した内部加圧水供給式水電解セルでは、加圧水が分解されて発生するガスは、撥水電極表面のその場で液体の水と分離される。この時、循環することのない水を電気分解することにより、サバチエ反応の排熱を利用した吸熱水電解が可能になる。

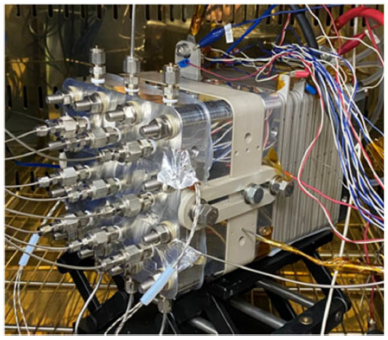


Fig. 2 The demonstration model of the ‘Hybrid Sabatier reactor’ for the closed environment in space.

Fig. 2 には 1 L/min 級の水素生成を行いつつ、隣接するサバチエ反応槽において水素がメタンまで変換されるハイブリッドサバチエ装置の例を示した。この装置は宇宙用水再生装置として研究開発が進められてきたものであるが、地上のカーボンニュートラル社会構築に寄与するメタンの合成装置として、エネルギー利用効率の向上／大型化／高耐久性を目指した検討を開始したところである。

有人宇宙探査の対象が月から火星に広がりをみせ、また地上では天然ガス代替となる安価な燃料合成手法が希求されている。産官学連携体制の中での、宇宙と地上のドュアルユース技術としての発展を期待する。

謝辞
本研究の原理モデルは JST CREST「再生可能エネルギーからのエネルギーキャリアの製造とその利用のための革新的基盤技術の創出（2014 年 10 月～2020 年 3 月）」として開発された。また現在は NEDO グリーンイノベーション基金事業「低温プロセスによる革新的メタン製造技術開発（2022 年 6 月～）」として地上実証を目指した研究開発を展開している。関係各位に深く感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S20産官学マッチングプラットフォーム | S20.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)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:15 S20産官学マッチングプラットフォーム (9号館936教室)

主催：大会学術企画委員会

[1V04(特別講演)] カーボンニュートラル実現への挑戦と課題

〇河本 桂二[1]（1. 自動車用内燃機関技術研究組合（AICE）/日産自動車（株））

14:45 〜 15:15

©公益社団法人 電気化学会

カーボンニュートラル実現への挑戦と課題
－ 自動車用内燃機関技術研究組合における産官学連携 －

○河本　桂二（自動車用内燃機関技術研究組合 (AICE) ／日産自動車(株)）

Challenges in Realizing Carbon Neutrality
- Industry-Government-Academia Collaboration in AICE -

Keiji Kawamoto (AICE / Nissan Motor Co.,Ltd)

１．背景

2014 年に，国内の乗用車製造メーカが一致団結し，日本の内燃機関に関する技術力向上と次世代をリードする人材の育成の二つを理念として，自動車用内燃機関技術研究組合（以下、AICE）を設立した．AICE では，カーボンニュートラルの実現に向け，重要な動力源である内燃機関の基盤技術進化に向けた研究を産官学連携によって推進しており，2022 年度からはグリーンイノベーション基金事業において液体合成燃料の利用効率向上に向けた研究を開始した．

本報では，AICE の産官学連携活動を紹介するとともに，内燃機関搭載車両がカーボンニュートラルを実現できる技術的な可能性について解説する．

２．自動車用内燃機関技術研究組合（AICE）の産官学連携活動

AICE の産官学連携の枠組みを図 1 に示す．AICE は，組合員（9 社＋2 団体）と共同研究企業（74 社）で構成され，産業界の共通技術課題に関する基礎・応用研究テーマを設定し，それらを 142 名のアカデミア研究者が参加する学の連合体であるゼロエミッション・モビリティコンソーシアム（ZEM コンソ）に委託し，研究を推進している．研究活動全体を官が支援しており，2022 年度は，約 30 の研究テーマに，産学から約 1000 人の技術者・研究者が参加し，約 11.5 億円の全体予算で運営している．

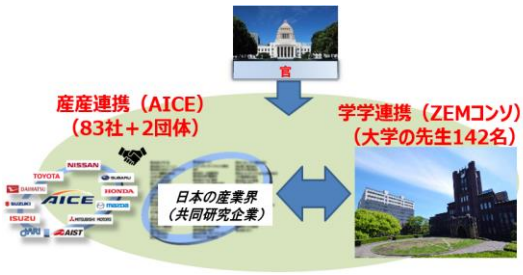


Fig. 1 AICE の産官学連携

3. AICE のカーボンニュートラル技術シナリオ

内燃機関搭載車両でカーボンニュートラル（以下，CN）の実現を目指すために，図 2 の AICE 技術シナリオを策定した．基本コンセプトは，内燃機関自体だけでなく車両としての省エネルギー化を進めることによって CO_2 排出量を徹底的に削減するとともに，炭素除去技術を導入することによって実質的な CO_2 排出量ゼロを目指すものである．具体的には，①平均熱効率向上，②最高熱効率向上といった内燃機関の効率向上策，および，AI による制御や軽量化などの③車両効率向上に加え、④炭素除去技術の 4 つの技術アプローチ群を定めており，これらすべてを AICE の研究対象としている．

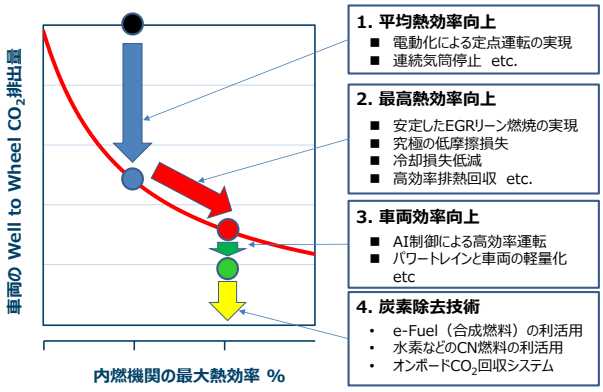


Fig. 2 AICE のカーボンニュートラル技術シナリオ

4. 今後の課題

AICE は，内燃機関搭載車両の CN 実現に向かって挑戦を開始し，その一環として 2022 年度からグリーンイノベーション基金事業における液体合成燃料の利用効率向上に関する研究事業を開始した．大きな挑戦ではあるが，運輸部門での CN 実現の方向性は日本政府のグリーン成長戦略とも一致しており，社会全体での CN 実現を目指し，産学連携による研究を加速していく必要がある．

一方，内燃機関に対しては，未だに生き残りを疑問視する声があることも事実である．我々の研究が遅れると，これらの声は次第に大きくなり，CN 実現のシナリオや，将来の人材育成にも影響を及ぼしかねない．今後とも，この危機感を産官学で共有し，サイエンスとエンジニアリングの融合によって，内燃機関搭載車の CN に向けた技術シナリオを早期に実証していくことが，AICE の最大の役割と考えている．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション1（受賞講演）

座長:柳田 真利(国立研究開発法人物質·材料研究機構)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:00 〜 13:30 一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[1W01(受賞講演)] 機能性薄膜材料の溶液プロセッシングとデバイス応用

〇孫 麗娜[1] （1. 山形大学）

13:00 〜 13:30

©公益社団法人 電気化学会

1W01

機能性薄膜材料の溶液プロセッシングとデバイス応用

○孫　麗娜　（山形大学 INOEL）

Solution processing of functional thin films and their device applications

Lina Sun (INOEL, Yamagata University)

Solution process is considered as a promising energy-efficient sustainable technology for future low-cost flexible electronics. To realize this, various functional inorganic thin films synthesized by solution methods are required. In particular, more challenging is that the activation process to convert the precursors into solid films needs to be applied at low temperatures compatible with plastic film substrates. Here, we present the recent progress in nanocrystalline and amorphous thin films with a wide variety, achieved by photochemical gel conversion under irradiation of vacuum ultraviolet (VUV, λ = 172 nm, E_{ph} = 7.2 eV) light or by simple low temperature annealing. Their functionalities were found in thin-film encapsulation (TFE) for organic light-emitting diodes (OLEDs) [1-3], color-tunable photoluminescent core-shell thin film [4], and electron injection layer (EIL) for inverted OLED device [5].

1. Multi-layered high performance TFE

Chemical instability of the materials against moisture and oxygen is one of the primary reasons to hinder the real use of flexible electronics such as OLEDs and perovskite solar cells. High performance TFE to prevent the degradation is a way to overcome this problem. However, highly demanding conditions are to carry out the process under inert gas, at a low temperature, and without aggressive solvents to avoid damages to the underlying active layers. We have developed a solution-processed TFE with a remarkably low water vapor transmission rate $<10^{-5}$ g/m^2/day with a small thickness < 1μm. A seamless organic/inorganic multilayer in a structure as polymer/SiO_x/SiN_y/SiO_xN_y was achieved by a combination of two Si-based polymer coatings, UV-curable polydimethylsiloxane (PDMS), perhydropolysilazane (PHPS), respectively converted to Si oxide and nitride under VUV light in an N_2-filled glovebox at room temperature. PDMS precursors diluted with cyclopentasiloxane (D5) could be directly coated to OLED to form a protective layer. The presence of soft, elastic PDMS and its surface conversion to SiO_x to improve wetting resulted in strong adhesion at the interfaces and relaxed strain to avoid cracks in ultrathin and high density SiO_xN_y to serve as a perfect barrier.

2. Color tunable photoluminescent core-shell nc-ZnO

We also investigated formation of metal oxide films employing the same approach as mentioned above. Photochemical conversion of a gel coating comprising zinc acetate and monoethanolamine (MEA) into a highly compact and transparent thin film of zinc oxide nanocrystals (ZnO NCs) has achieved color-tunable photoluminescence (PL) from violet (389 nm) to bluish-green (486 nm) by controlling the period of VUV irradiation. The observed PL has been found to originate within the surface complex of residual organics surrounding the ZnO NC core. Chemical compositional changes of the shell and a corresponding variation of its energetic structure resulted from the decomposition of organic ligands under VUV irradiation are responsible for the changes of the PL wavelength and intensity. The color-tunable PL based on this unique mechanism appears to be both efficient and stable, enabling potential application in flexible thin-film optoelectronic devices.

3. Amorphous dielectric metal organic (ADMO) EIL for iOLEDs

Among metal oxides, ZnO is most widely investigated as an efficient and stable EIL due to its high n-type mobility. Since nanocrystals ZnO (nc-ZnO) can be simply synthesized from the metal-organic precursors of zinc(II) methoxyethoxide (ZME) under N_2, thus prepared films were also tested as EILs for iOLEDs. The devices employing the layers strongly converted into nc-ZnO either by VUV irradiation or high temperature annealing gave high current but weak emission, whereas those partially converted into nc-ZnO or simply dried to amorphous gel of ZME (ag-ZME) by mild heat treatment (< 100°C) performed very well. DC capacitance analysis revealed a highly dielectric behavior of ag-ZME that achieves selective electron injection to the emission layer, while preventing non-emissive direct reduction of hole, unlike nc-ZnO with intra-band defect states to cause electron leakage. Such strategy to design ADMO EIL might yield high performance, flexible and stable electronic devices, such as iOLEDs and perovskite solar cells.

Acknowledgements

The author would like to thank Professor Yoshiyuki Suzuri and the group members of Yamagata University for their generous support in carrying out the research. This work was supported by JST A-STEP Program (AS2614016M), JST COI Program (MJCE1312), JSPS KAKENHI (20K05317) and JSPS RPD Research Fellowship (20J40137).

References

Lina Sun et al., (1) *Org. Electron.*, **64**, 176-180 (2019). (2) *J. Electrochem. Soc.*, **166**(9) B3176-B3183 (2019). (3) *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**(46), 43425-43432 (2019). (4) *J. Phys. Chem., C*, **125**(9), 5417-5424 (2021). (5) *Org. Electron.*, *in submission*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション2（大会学生会員講演）

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)【現地参加】

2023年3月27日(月) 13:30 ～ 14:00　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[1W02(大会学生会員講演)] 高濃度酸アルカリ水溶液の^{1}H NMRシグナル面積強度の特異的減少

○花見 和哉[1]、牧 秀志[1]、松田 玲依[1]、水畑 穣[1,2]（1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

13:30 ～　13:45

[1W03(大会学生会員講演)] Li^{+}イオンの脱離を伴う LixCoO$_2$粉体/非水溶媒系リチウム電解液のゼータ電位

○飯田 卓磨[1]、水畑 穣[1,2]、岡江 功弥[3]、守澤 和彦[3]（1. 神戸大学、2. ヤゲヴォ大学、3. 株式会社村田製作所）

13:45 ～　14:00

©公益社団法人 電気化学会

高濃度酸アルカリ水溶液における溶媒の ^{1}H NMR 信号強度の特異的減少

○花見 和哉[1]、松田 玲依[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1,2]（神戸大[1]，ヤゲウォ大[2]）

Anomalous decrease in ^{1}H NMR signal intensity of concentrated aqueous acids and bases

Kazuya Hanami,[1] Rei Matsuda ,[1] Hideshi Maki [1], and Minoru Mizuhata[2] (Kobe Univ.,[1] Jagiellonian Univ.[2])

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の情報を理解するためには、十分な水和殻を持たない高濃度電解質水溶液において、溶液中の分子間相互作用やイオン・溶媒分子の動的挙動を捉えることが必要であり、そのためには、高濃度電解質水溶液の水和構造の解明が不可欠である。我々は、定量 NMR（qNMR）測定により、濃厚水溶液中の各種金属イオンの水和構造やイオン間相互作用の解明を進めてきた。その中で、高濃度電解質水溶液系における水の「^{1}H NMR 信号強度の異常減少」、すなわち溶媒である水の ^{1}H NMR 信号積算強度が理論存在量よりも著しく減少することを報告した[1]。本研究では、低 pH（pH -1.2）から高 pH（pH 16）までの HCl ,HNO_3 または KOH 水溶液における ^{1}H NMR 信号強度の異常低下の観測結果と、その原因を ^{1}H NMR 化学シフトと緩和時間から考察する。

２．実験

支持電解質を含まない水溶液は蒸留水に酸（HCl, HNO_3, or $HClO_4$）またはアルカリ(KOH or NaOH)を添加した。支持電解質を含む場合は上記の溶液に 1.0 mol L^{-1} KCl、KNO_3 または $NaClO_4$ を含むように溶液を調製し、^{1}H qNMR 測定（ベンチトップ型永久磁石 FT-NMR Magritek 社製 Spinsolve-43）および ^{1}H NMR 緩和時間（Xigo Nanotool 社製 Acorn Area）測定を行った。

３．結果および考察

^{1}H qNMR スペクトルから算出された ^{1}H 核の検出量を図 1 に示す。検出された ^{1}H 核は自由水分子と H_3O^+、OH^-、およびそれらが K^+、Cl^-、NO_3^-、ClO_4^- と静電的に相互作用している水分子由来のものである。^{1}H 核の検出量は、pH 2-13 の範囲ではほぼ一定である。一方 pH 2 以下と pH 13 以上では、支持電解質系を含まない場合、pH 調整のためにかなりの量の酸（H^+）やアルカリ（OH^-）が溶液に添加されているにもかかわらず ^{1}H qNMR で検出される ^{1}H 核量は著しく減少する。一方、支持電解質を含む場合は、検出量は全ての pH 領域で支持電解質系を含まない場合と比較して KCl の排除量に応じて減少するが、強酸性領域や強アルカリ性領域での検出量の減少の程度は抑制された。これらは H_3O^+に水和した水分子の一部または全部が移動度を著しく低下させると共に活量を失った結果、^{1}H qNMR での検出量が減少したと考えられる。同様に、強アルカリ領域では OH^-の一次水和殻の水分子の検出量が減少したと考えられる。また、pH 1 から pH 13 までは、^{1}H qNMR の化学シフトはシグナル積分強度や緩和時間の場合と同様にほぼ一定である。一方、pH 1 以下と pH 13 以上では、^{1}H NMR 信号は低磁場シフトし、この傾向は ^{1}H NMR 信号積算強度の場合と同様に、アルカリ領域よりも酸性領域で顕著である。H_3O^+は H_2O に ^{1}H 核が付加することで生成する。H_3O^+では 1 個の酸素原子が有する外核電子を 3 個の水素原子が共有するため ^{1}H 核近傍の電子密度が H_2O よりも減少する。そのため、H_3O^+の濃度の上昇に伴って ^{1}H NMR 信号が低磁場シフトする。また緩和時間の pH 依存性の結果について ^{1}H NMR 緩和時間（T_1, T_2）も上記と同様の pH 依存性を示した。強酸性領域や強アルカリ性領域では H_3O^+と OH^-の水和構造と水素結合ネットワークが強化されることで、T_1 と T_2 が減少する。強アルカリ領域では、粘度の増加により水分子の移動度が低下するため、強酸性領域よりも T_1 と T_2 の減少が顕著である。一方、同じ pH では、支持電解質 KCl を添加した溶液の T_1、T_2 ともに、KCl を添加しない場合よりも長くなっている。これは、構造破壊イオンである K^+イオンが水のネットワーク構造を破壊し、その結果、水分子の移動度が増加したためと考えられる。

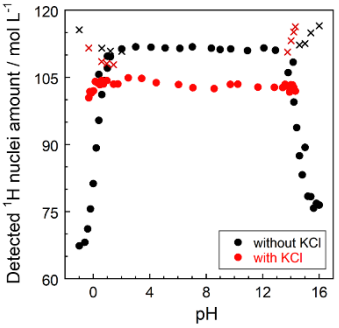


図 1 ^{1}H NMR による HCl－KOH の ^{1}H 核の検出量の pH 依存性。x 印は溶液中に実際に存在する ^{1}H 核の濃度を示している。

[1] H. Maki, R. Sogawa, M. Fukui, S. Deki, and M. Mizuhata, *Electrochemistry*, **87(3)**, 139.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li^+イオンの脱離を伴う Li_xCoO_2 粉体/非水溶媒系リチウム電解液のゼータ電位

○飯田 卓磨[1]，水畑 穣[1,2]，岡江 功弥[3]，守澤 和彦[3]
(1. 神戸大学，2. ヤゲヴォ大学，3. 株式会社村田製作所)

Zeta Potential of Li^+ Extracted Li_xCoO_2 Powder/Non-aqueous Lithium Electrolyte

○Takuma Iida,[1] Minoru Mizuhata,[1,2] Izaya Okae,[3] Kazuhiko Morizawa[3]
(1. Kobe Univ., 2. Jagiellonian Univ., 3. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

1．目的

酸化リチウムコバルト(III)($LiCoO_2$)の界面におけるイオン移動においては溶存イオンの吸着状態や相互作用との相関を過渡応答を利用した予測式ゼータ(ζ)電位測定[1]，ずり粘性測定[2]等により見いだしてきた．ζ電位測定においては炭酸プロピレン(PC)を溶媒とした過塩素酸リチウム($LiClO_4$)溶液で酸化リチウムコバルト(III)($LiCoO_2$)のζ電位測定を行い，Fig.1 に示すような特異的な濃度依存性を示すことを明らかにしてきた．この電位を決定する要因として，$LiCoO_2$ の最表面の電気化学ポテンシャルや $LiCoO_2$ 中の Li^+と溶液中に溶解している Li^+の親和性が影響しているのではないかと考えた．そこで本研究では，定電流電解により $Li_{1-x}CoO_2$($x \leq 0.5$)となるよう Li^+を脱離させた $LiCoO_2$ を固相とし，PC を溶媒とする $LiClO_4$ 溶液との界面におけるζ電位測定を流動電位法により行い，固相中の Li^+脱離による電気化学ポテンシャル変化と固液界面のイオン吸着との相関を検討した．

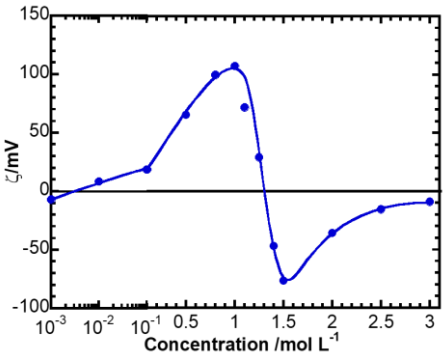


Fig. 1. The concentration dependence of the ζ potential at the interface between the $LiClO_4$ PC solution and the $LiCoO_2$ sheet.[1]

2．実験

$LiCoO_2$ を *N*-メチルピロリドン中にポリフッ化ビニリデン(PVdF)をバインダーに用いて分散液を調整し，これを支持体(Al 箔)表面に塗布した後，乾燥し $LiCoO_2$ シートを作製した．$LiCoO_2$ シートは二層構造とし集電体側のバインダー量を良好な剥離性が得られる 7.5wt%とし，通常のζ電位測定時に使用するバインダー量である 5wt%のシートと貼り合わせた．その後，定電流電解により $LiCoO_2$ の組成を $Li_{1-x}CoO_2$($0 \leq x \leq 0.5$)にした．電解後，PP テープを用いてセル内部の上下に $LiCoO_2$ シートを固定した．シート間の距離を 100 μm程度に調節し，その間の電解液を外部圧力により流動させた．電解液は，PC に $LiClO_4$ を所定の濃度で溶解し調整した．各圧力における流動電位から Helmholtz-Smoluchowski 式を用いてζ電位を算出した．

3．結果および考察

1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC 溶液中における $LiCoO_2$ シートのζ電位の Li^+含有量依存性を Fig. 2 に示した．本測定における電位の過渡応答に関する時定数 τ は前処理（電解）による電解液の浸漬に起因する浸透の促進により多少短縮されているが，既報の過渡応答による電位変化予測によるデータ解析は有効であった．$LiCoO_2$ シート中の Li^+の脱離に伴ってζ電位が低下していることが確認された．したがって，溶液中の Li^+の固液界面への吸着が抑制されたと考えられる．この要因として $LiCoO_2$ 中の Li^+の脱離によって Co^{3+}が Co^{4+}に変化していき，CoO_2 層が電気的中性に近づくことが影響していると考えられる．また，Li^+の組成が 1-0.9 の間でζ電位が大きく減少している．これは，電解反応による Li^+の脱離が液層に最も近い固相の最表面から発生していることが示唆された．当日は他の電解液の濃度領域における測定結果についても報告する．

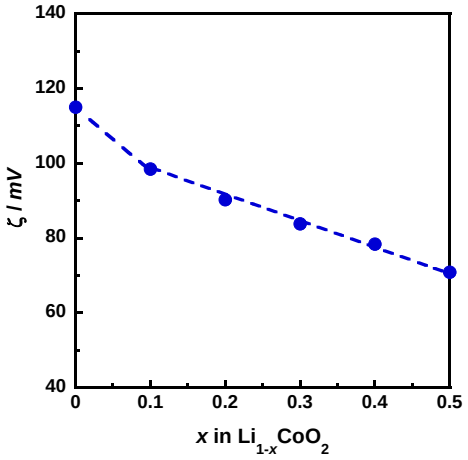


Fig. 2. Li^+ content dependence of the ζ potential at the interface between 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ PC solution and $Li_{1-x}CoO_2$ sheet.

1. Y. Suzuki and M. Mizuhata, *Electrochemistry*, **90**, 103001 (2022).
2.Y. Suzuki, et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 11810 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション3-1（一般講演）

座長:押切 剛伸(山形県立産業技術短期大学校)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:00 〜 14:30　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[1W04(一般講演)] 金属酸化物との共存下における溶媒和 Liイオンを含む電解液のイオン伝導とその局所構造

○水畑 穣[1,2]、森口 悠介[1]、牧 秀志[1]、南本 大穂[1]（1. 神戸大学、2. ヤゲウォ大学）

14:00 〜　14:15

[1W05(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（３）

○片倉 誠士[1]、鈴木 康平[1]、福塚 友和[1]（1. 名古屋大学）

14:15 〜　14:30

©公益社団法人 電気化学会

金属酸化物との共存下における溶媒和 Li イオンを含む電解液のイオン伝導とその局所構造

○水畑 穣[1,2]，森口悠介[1]，牧 秀志[1]，南本 大穂[1]
(1. 神戸大学，2. ヤゲウォ大学)

Ionic Conduction and Local Structure of Electrolytes Containing Solvated Li Ions coexisting with Metal Oxides

○Minoru Mizuhata,[1,2] Yusuke Moriguchi,[1] Hideshi Maki,[1] Hiro Minamimoto[1]
(1. Kobe Univ., 2. Jagiellonian Univ.)

1．目的

電池内部は，電解液が電極やセパレーターに含浸している固液共存系であり，過去の研究からこれらの電解液は系内においては固体との相互作用により物性がバルクと大きくことが報告されている．我々は，プロピレンカーボネート(PC)と 1,2-ジメトキシエタン(G1)を含む典型的な二元系リチウム電解液($LiClO_4$ -$PC_{1-x}G1_x$)が固体酸化物との共存下において，固体との優先的相互作用により G1 が固体表面に集中し，この高粘性 G1 層がイオン伝導に影響を与えることを報告した[1]．一方，電解液不均化のメカニズムは現時点では解明されておらず，さらなる現象の理解が必要である．本研究ではグライム溶媒が持つ，固体やリチウムイオンとの選択的相互作用に注目し，G1 と同じグライム溶媒であるジグライム(G2)，トリグライム(G3)に炭酸エチレン(EC)を混合した二元系溶媒とフュームドシリカ(FS),コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)とを混合した固液共存系における物性を測定することで，グライム構造と固液界面の不均化との相関について検討を行った．

2．実験

EC に G1,G2,G3 をそれぞれ所定量混合させた混合溶媒に $LiClO_4$ を溶解させ，1mol L^{-1} となるように調製したものを液相とした．この溶液に固相としてフュームドシリカ(FS)，コバルト酸リチウム($LiCoO_2$)をそれぞれ所定の液相体積分率になるように加え，成形したタブレットサンプルを用いて交流インピーダンス測定を行い電気伝導率を算出した．さらにその温度依存性から活性化エネルギーを求めた．また，同様にヒュームドシリカ(FS)を用いて，液相に 1mol L^{-1} の $EC_{0.5}G1_{0.5}$ 溶液，$EC_{0.5}G2_{0.5}$ 溶液，$EC_{0.5}G3_{0.5}$ 溶液，を所定の液相体積分率で混合させたサンプルを用いて ^{1}H-qNMR 測定を行った．

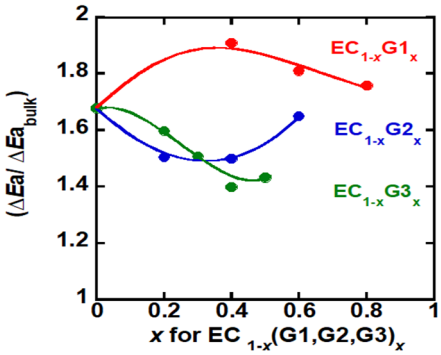


Fig. 1 Dependence of relative activation energy on grime content, normalized by the activation energy (ΔEa) of the 1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$ EC_{1-x} $(G1,G2,G3)_x$ /FS coexistence system (liquid content: 15vol%) by the activation energy (ΔEa$_{bulk}$) of each bulk solution.

3．結果および考察

FS との共存下 (液相体積分率 15 vol%) での 1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$ EC_{1-x} $(G1,G2,G3)_x$ 溶液の活性化エネルギー(ΔEa)をバルク時の活性化エネルギー(ΔEa$_{bulk}$)で規格化した相対活性化エネルギーのグライム溶媒組成依存性を Fig.1 に示す．1.0 mol L^{-1} $LiClO_4$ $EC_{1-x}G1_x$ 溶液は，G1 の含有量の増加に伴い，相対活性化エネルギーが増加した．一方，G2，G3 との混合液では，グライム溶媒の含有量の増加により減少することが確認された．この結果から，G1 とは異なり，G2,G3 を用いた混合溶媒は固相近傍においてどちらかが固相と優先的に相互作用を持つことはなく，溶媒の不均化が生じないことが示唆された．さらに検証を深めるために ^{1}H-qNMR 測定を行った．測定の結果から，Li^+が存在しない場合 $EC_{0.5}G1_{0.5}$，$EC_{0.5}G2_{0.5}$，$EC_{0.5}G3_{0.5}$ すべてでグライム分子の検出量が EC に比べて著しく減少しており，溶媒では G1 と同様 G2,G3 も固相表面へ吸着していることが確認された．これに対して，Li^+が存在すると，1 mol L^{-1} $LiClO_4$/$EC_{0.5}G1_{0.5}$ では，EC と G1 の検出量に差が確認されたが，Fig.2 に示すように 1 mol L^{-1} $LiClO_4$/$EC_{0.5}G3_{0.5}$ では，両者の検出量にほとんど差がみられなかった．これは，グライム鎖長が増加するにつれて，Li^+との溶媒和が安定するためであると考えられ，この安定的溶媒和による固体への相互作用の抑制により，固液共存系における相対電気伝導率の傾向が説明された．

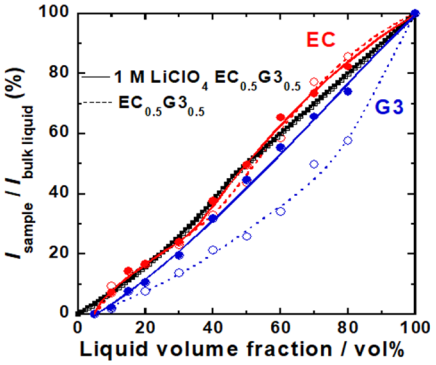


Fig. 2. Liquid volume fraction dependences of the ^{1}H-qNMR detection ratios for each solvent in FS/1 mol L^{-1} $LiClO_4EC_{0.5}G3_{0.5}$or $EC_{0.5}G3_{0.5}$

1. Y. Suzuki, et al., *J. Phys. Chem. C*, **126**, 11810 (2022).
2. 鈴木ら, 2022 電気化学秋季大会, #1F22 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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（３）

○片倉誠士，鈴木康平，福塚友和（名古屋大学）

Evaluation of ion transport phenomena in porous electrodes using four-electrode- and symmetric-cell (3)

Seiji Katakura, Kohei Suzuki, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

１．目的

多孔性電極の電気化学特性は蓄電池等の電気化学デバイスの特性に大きく影響を与えるため、その評価および制御が重要である。多孔性電極には電解液が浸透するため、電極内でのイオン伝導度は電極の構造に基づいた見かけのイオン伝導度 σ_{app} として算出され、一般に次式の関係があると考えられている。

$$\sigma_{app} = \varepsilon \sigma_{bulk} / \tau \qquad (1)$$

ここで ε は多孔性電極の空隙率で電極中の空隙の体積分率、τ はイオン伝導経路の屈曲率でイオン伝導経路の長さとイオン伝導経路の両端の直線距離の比、σ_{bulk} は電解質バルクのイオン伝導度である。屈曲率を直接求めることは容易ではなく、(1)式から間接的に求められている。しかし、陽極酸化ナノポーラスアルミナを用いた屈曲率 1 の貫通孔を有する多孔性隔壁の測定では、細孔内イオン伝導度が σ_{bulk} よりも低い [1] ことが示されており、屈曲率では説明できない要因があることが示唆されている。(1)式から間接的に求められる屈曲率は 2 から 8 程度と幅広いことからも、細孔内でのイオン伝導度の低下要因を屈曲率のみで考えるのは妥当でない可能性がある。我々は四電極式セル [1] によるイオン伝導度評価法に着目し、従来法である対称セル [2] との比較を行いながら細孔内イオン伝導挙動を調べている [3, 4]。本研究では細孔内イオン伝導機構に関する知見を得るため、見かけのイオン伝導度の温度依存性に基づき細孔内イオン伝導挙動を調べた。

２．実験

鱗片状天然黒鉛（SNO15，粒径 15 μm）のスラリーを穴あき銅箔に塗布／乾燥して黒鉛合剤電極を作製した。また、黒鉛合剤電極にロールプレスを行い、空隙率の低い電極を作製した。これらの電極を隔壁として、２組の対極と参照極にリチウム金属を用いた４電極式セルを組み交流インピーダンス測定を行った。電解液には 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸エチレン（EC）+炭酸ジエチル（DEC）（1:1 vol%）を用いた。四電極式セルを恒温槽に入れ、10°C から 30°C の範囲で交流インピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

得られたナイキストプロットには穴あき銅箔由来の円弧以外に 2 つの円弧が現れた。これらの円弧が黒鉛合剤電極内のイオン輸送に起因すると考え、見かけのイオン伝導度を算出した。得られた見かけのイオン伝導度はプレス無しの電極（空隙率 68%）が 8.4×10^{-4} S cm^{-1}、プレスありの電極（空隙率 25%）が 1.8×10^{-4} S cm^{-1} となった。空隙率が高いほどイオンの移動できる空間が大きく、見かけのイオン伝導度が高くなったと考えられる。Fig. 1 の見かけのイオン伝導度の温度依存性からイオン伝導の活性化エネルギーは 11 ~ 12 kJ mol^{-1} であった。電解液バルクの活性化エネルギーは 15 kJ mol^{-1} 程度 [5] と報告されている。このことから、細孔内イオン伝導機構はバルクと比較して大きくは変化しないことが分かった。したがって細孔内におけるイオン伝導度低下には頻度因子項の影響が大きいと考えられる。細孔内におけるイオン濃度の低下、イオン伝導に寄与しないイオンの存在、イオン伝導経路の変化、などが示唆されるが、詳細は明らかになっていない。

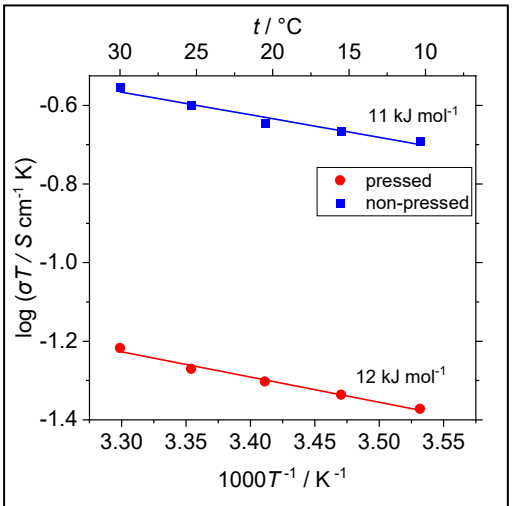


Fig. 1 Temperature dependency for the apparent ionic conductivity for the pressed and non-pressed electrode.

謝辞：本研究の一部は科研費基盤 B（22H02177）で行われた。関係各位に感謝します。

(1) T. Fukutsuka, K. Koyamada, S. Maruyama, K. Miyazaki and T. Abe, *Electrochim. Acta*, 199, 380 (2016).
(2) N. Ogihara, Y. Itou and S. Kawauchi, *J Phys. Chem. Lett.*, 10, 5013 (2019).
(3) 片倉誠士、鈴木康平、福塚友和、2022 年 電気化学会第 89 回大会要旨集 3O02.
(4) 片倉誠士、鈴木康平、福塚友和、2022 年 電気化学秋季大会要旨集 2P17.
(5) Y. Sone, K. Hatakeyama, S. Yamada, and M. Umeda, *Electrochemistry*, **80**, 817–820 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション3-2（一般講演）

座長:水畑 穣(神戸大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 14:45 〜 15:15 一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[1W06(一般講演)] 第一原理計算によるβ-Li_3PS_4の安定性，電子構造，リチウム移動過程，ハロゲン添加効果の理論的研究

○山本 雅博[1]、橋本 貴史[2]、節原 拳太[1] （1. 甲南大学理工、2. 甲南大院自然）

14:45 〜 15:00

[1W07(一般講演)] 汎用ニューラルネットワークポテンシャルを用いた電場下イオン伝導の分子動力学

○久間 馨[1]、ヴァラデスウェルタ ヘラルド[1]、古山 通久[1] （1. 信州大学）

15:00 〜 15:15

©公益社団法人 電気化学会

第一原理計算による β-Li3PS4 の安定性，電子構造，リチウム移動過程，ハロゲン添加効果の理論的研究

○山本 雅博[1]、橋本 貴史[2]、節原 拳太[1] (1．甲南大学理工、2．甲南大院自然)

First-principles calculations on β- Li_3PS_4 solid electrolytes and bromide insertion site.

Masahiro Yamamoto,[1] Takafumi Hashimoto,[2] and Kenta Fushuhara[1]
(Dept. of Chem. Konan Univ.[1] , Grad. School of Sci. Konan Univ.[2])

1．Introduction

In the previous study we reported the first-principles calculation on the energetics of the Li_2S crystal and its defect structure and discuss the migration path of lithium by the elastic band method. In the present study we have calculated the energetics and the migration properties of the solid electrolyte Li_3PS_4 in the α-, and β-phase and preliminary study on the stability of Li_3PS_4 by Bromide insertion into Li_3PS_4 crystal.

2．Method

We used the first principles calculation based on the density functional theory. VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) code[1)] has been used here. The atomic structure of α-, and β-Li_3PS_4 and $Li_{2.75}PS_4$ (with Li defects) have been constructed by the VESTA code[2)] and stable structures, Li migration path, electronic structures have been evaluated. For the α-phase the details of the atomic structure are still under controversy, so we use the approximated one. The migration paths are evaluated by the nudged elastic band method reported previously.

3．Results and Discussion

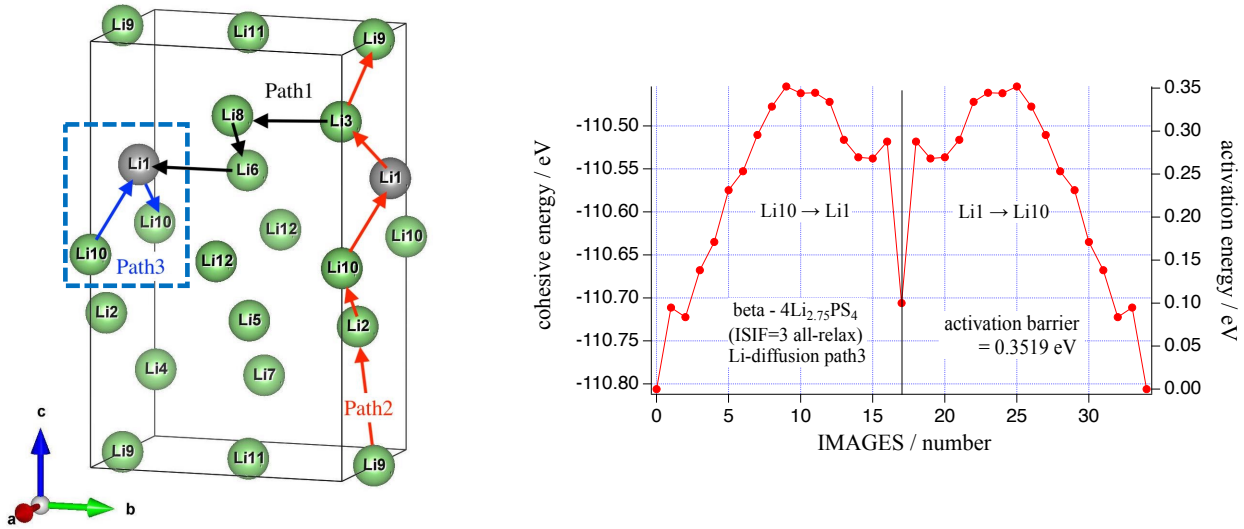


Figure 1. Li migration paths in β-$Li_{2.75}PS_4$ (gray ones ate Li defects) and activation barrier for Li migration

The migration path in β-$Li_{2.75}PS_4$ with minimum activation barriers is the Path 3 in Fig. 1. The activation barrier is calculated to be 0.35 eV. The calculated activation barrier[3)] are 0.2 – 0.3 eV for the same migration path and they are little lower than our values. However, the experimental values are reported to be 0.4 - 0.5 eV which are in good agreement with our values calculated.

For bromide we just began the calculation and cannot report the stable structures and so on.

References

1) G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**, 15-50 (1996).
2) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272-1276 (2011).
3) B.S. Do-Hoon Kim et al.*Chem. Asian J.* **11**, 1288 – 1292 (2016)
5) N. D. LEPLEY, N. A. W. HOLZWARTH, AND YAOJUN A. DU *PHYSICAL REVIEW B* **88**, 104103 (2013)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

汎用ニューラルネットワークポテンシャルを用いた電場下イオン伝導の分子動力学

○久間 馨[1]，ヴァラデスウェルタ ヘラルド[1]，古山 通久[1]（信州大[1]）

Molecular dynamics study on Ion conductive materials under an electric field using a universal neural network potential

Kaoru Hisama,[1] Gerardo Valadez Huerta,[1] and Michihisa Koyama[1] (Shinshu Univ.,[1])

１．目的

電気化学における基本的な材料物性としてイオン伝導度が挙げられる．分子動力学(MD)シミュレーションを行うことで，分子のミクロな構造と相互作用からイオン伝導度を算出するとともに，その伝導メカニズムを理解することが可能である．しかし，相互作用に密度汎関数理論(DFT)などの第一原理計算を用いるのは計算コストが高いため十分な時間スケールを確保できない．また，経験的ポテンシャルを用いれば計算コストは下がるものの，パラメータの汎用性が低く材料系が限られてしまうことや，化学反応を含むモデル化が難しいことが問題である．近年，このような課題を解決すべく，汎用性と相互作用の精緻性をあわせ持つポテンシャルとして，汎用ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)が注目されている．汎用 NNP は大規模な DFT データを学習した学習済みの機械学習ポテンシャルである．汎用 NNP の一つである Preferred potential (PFP)は，あらゆる材料に対して従来よりも DFT に近い力場を与え，平均絶対誤差で 14 meV/atom 程度の精度を持つ [1]．一方で，汎用 NNP を用いつつ外部電場との相互作用を取り込む手法は確立されておらず，イオンの電場下ダイナミクスは取り扱うことができなかった．そこで本研究では，汎用 NNP を用いたイオン伝導シミュレーションの実現を目的とした手法開発を行う．PFP に備わる部分電荷推定を力場計算に統合し，静電場下での相互作用を汎用 NNP による MD 計算に導入した．イットリア安定化ジルコニア(YSZ)および塩酸水溶液について計算し，それぞれ電場を印加した際のイオン伝導度を直接的に求めた．

２．計算手法

PFP (v2.0.0)を用い，副次的な出力である部分電荷および外部電場との相互作用を外力として，Langevin 法により温度制御した *NVT* アンサンブルの MD シミュレーションに組みこんだ．静的な外部電場を特定の方向にかけた状態で電場の大きさを変化させた MD 計算を行い，イオン伝導度を算出した．

３．結果および考察

Fig. 1(a) に 8%YSZ におけるイオン伝導度の電場依存性を示す．従来の Buckingham ポテンシャルによる結果と比較すると，PFP を用いた結果は Buckingham ポテンシャルによる結果と傾向が一致している．イオン伝導率は σ =0.01~0.5 S/cm 程度となっており，文献値と同程度の値である [2]. Fig. 1(b) には，塩酸水溶液における H_3O^+および Cl^-のイオン伝導度の電場依存性を示す．H_3O^+の位置は Cl^-に比べて高速で変化しており，その移動は主に O-H 結合の解離と形成を伴うプロトンホッピングによるものである．モル伝導度は H_3O^+で 100~400 S cm^2/mol (@0.27 mol/L) であり，Cl^-は 0.5~40 S cm^2/mol である．こちらも文献値に近いオーダーとなっており，本手法がプロトン伝導を含む水溶液系にも有効なことが示された[3].

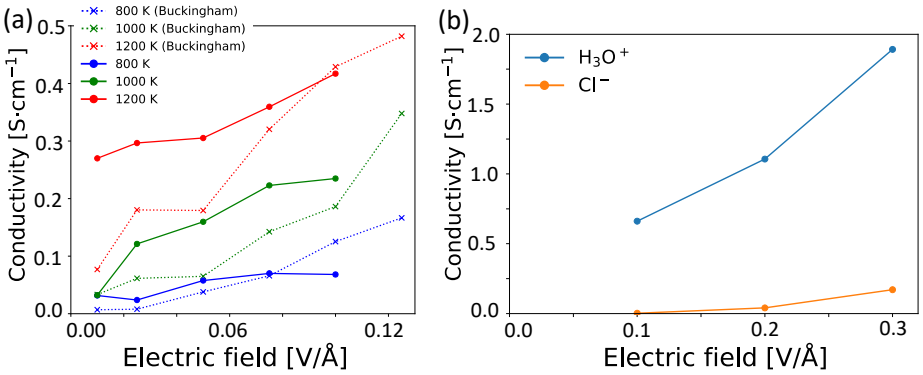


Fig. 1 Ion conductivity of (a) 8%YSZ and (b) HCl aqueous as a function of electric field, obtained by the molecular dynamics simulation.

(1) S. Takamoto *et al.*, Nat. Commun. 13, 2991 (2022).　(2) 電気化学便覧 丸善 (2013).
(3) K. Hisama *et al.*, Comput. Mater. Sci. 218, 111955 (2023).

謝辞　本研究の一部は JST-CREST（JPMJCR21B3）の支援を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション3-3（一般講演）

座長:片倉 誠士(名古屋大学)【現地参加】

2023年3月27日(月) 15:15 ～ 16:00　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[1W08(一般講演)] 強磁場下での対消滅過程におけるイオン空孔の物質収支

〇三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3,4,5]、森本 良一[6]、茂木 巖[7]、三浦 美紀[8]、山内 悠輔[9,5,10]、青柿 良一[11] （1. 東北職業能力開発大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、5. 物質・材料研究機構、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. 東北大学金属材料研究所、8. ポリテクセンター君津、9. クィーンズランド大学、10. JST ERATO、11. 職業能力開発総合大学校）

15:15 ～　15:30

[1W09(一般講演)] イオン空孔の等エントロピー性の理論的検討

〇押切 剛伸[1]、三浦 誠[2]、森本 良一[3]、杉山 敦史[4,5,8]、三浦 美紀[6]、茂木 巖[7]、山内 悠輔[8,10,9]、青柿 良一[11] （1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 東北職業能力開発大学校、3. 埼玉県産業技術総合センター、4. 吉野電化工業株式会社、5. 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構、6. ポリテクセンター君津、7. 東北大学金属材料研究所、8. 物質･材料研究機構WPI-MANA、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）

15:30 ～　15:45

[1W10(一般講演)] 高磁場下の水電解におけるイオン空孔の衝突過程

〇杉山 敦史[1,2,3]、三浦 誠[4]、押切 剛伸[5]、森本 良一[6]、三浦 美紀[7]、逢坂 哲彌[2]、茂木 巖[8]、山内 悠輔[3,9,10]、青柿 良一[11] （1. 吉野電化工業(株)、2. 早大ナノ・ライフ創新研究機構、3. 物質･材料研究機構WPI-MANA、4. 東北職業能力開発大学校、5. 山形県立産業技術短期大学校、6. 埼玉県産業技術総合センター、7. ポリテクセンター君津、8. 東北大学金属材料研究所、9. JST ERATO、10. クイーンズランド大学、11. 職業能力開発総合大学校）

15:45 ～　16:00

©公益社団法人 電気化学会

強磁場下での対消滅過程におけるイオン空孔の物質収支

○三浦 誠[1]，押切剛伸[2]，杉山敦史[3,4,5]，森本良一[6]，茂木 巖[7]，三浦美紀[8]，山内悠輔[5,9,10]，青柿良一[11]

（東北能開大[1]，山形産技短大[2]，吉野電化工業[3]，早大ﾅﾉ･ﾗｲﾌ創新研究機構[4]，物質･材料研究機構[5]，埼玉県産業技術総合ｾﾝﾀｰ[6]，東北大金研[7]，ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[8]，Univ. of Queensland[9]，JST ERATO[10]，職業大[11]）

Mass Balance of Ionic Vacancies in the Pair Annihilation Process under a High Magnetic Field

M. Miura[1], Y. Oshikiri[2], A. Sugiyama[3,4,5], R. Morimoto[6], I. Mogi[7], M. Miura[8], Y. Yamauchi[5,9,10], R. Aogaki[11]

(Tohoku Polytechnic College[1], Yamagata College of Industry and Technology[2], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[3], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[4], National Institute for Materials Science[5], Saitama Industrial Technology Center[6], IMR, Tohoku Univ.[7], Polytechnic Center Kimitsu[8], Univ. of Queensland[9], JST ERATO[10], Polytechnic Univ.[11])

1．目的　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保存則から分極電荷をもった荷電粒子として生成する[1]．同じ符号をもつイオン空孔の衝突からはナノバブルが生成するが、符号の異なるイオン空孔の衝突では対消滅により過剰熱が生じる．そこで，高磁場中で生じるローレンツ力を用いてアノードとカソードで生成される正と負のイオン空孔を対消滅させて過剰熱を得ることができる．ここでは磁場の下での過剰熱測定において，電極反応で生成するイオン空孔と対消滅により消滅するイオン空孔の物質収支を検討して，高磁場中では反応系に関係なくイオン空孔濃度と衝突効率が一定値をとることを明らかにする．

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る．銅の酸化還元反応では次式に従ってイオン空孔が作られる．

$$\mathrm{Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu + V_{2-}} \quad \text{（カソード反応）} \quad (1)$$

$$\mathrm{Cu - 2e^- \rightarrow Cu^{2+} + V_{2+}} \quad \text{（アノード反応）} \quad (2)$$

ここで$\mathrm{V_{2-}}$と$\mathrm{V_{2+}}$はマイナス 2 価とプラス 2 価のイオン空孔を表す. 生成したイオン空孔は次式で対消滅する．

$$\mathrm{V_{2-} + V_{2+} \rightarrow Null} + \gamma_{\mathrm{col}} Q_{\mathrm{ann}} \quad (3)$$

ここで$\gamma_{\mathrm{col}} Q_{\mathrm{ann}}$は測定される熱量で，$\gamma_{\mathrm{col}}$は衝突効率、$Q_{\mathrm{ann}}$は空孔核の理論溶媒和エネルギーである．

そこで図 2 に示すように，高磁場中の電解で生じる MHD 流れを用いると，一対の平行電極（循環型 MHD 電極）で生成した符号の異なる空孔を電極前方と容器内壁の間の空孔反応場において衝突させることができる．測定過剰熱$\gamma_{\mathrm{col}} Q_{\mathrm{ann}}$を理論値$Q_{\mathrm{ann}}$で割ると衝突効率$\gamma_{\mathrm{col}}$が求まる．ここで，電極端と容器内壁の間の反応場において定常状態における空孔の物質収支を考えると，次のように平均空孔濃度が求まる．

$$\bar{C}_{\mathrm{V}_\alpha} = \frac{\tau_{\mathrm{eff}}}{L} \bar{u}\, \Delta C_{\mathrm{V}_\alpha} \quad (4)$$

ここで、τ_{eff}は空孔衝突時間，L は反応場の長さ，$\bar{u}$は平均流速，$\Delta C_{\mathrm{V}_\alpha}$は対消滅による減少がもたらす反応場両端の空孔濃度差である．磁場の増加とともに MHD 流れの平均流速$\bar{u}$は増加するが，その分，反応場での滞在時間が減少して空孔の衝突頻度は低下するので，空孔濃度差$\Delta C_{\mathrm{V}_\alpha}$は逆に減少する．その結果，両者の積から求まる空孔濃度$\bar{C}_{\mathrm{V}_\alpha}$は磁場とともに一定値をとるようになる．同時に空孔濃度から決まる衝突効率も一定となることから，高磁場では測定過剰熱が一定値をとるようになると結論される．

3．結果　図 3 に銅の酸化還元反応におけるイオン空孔対消滅による測定過剰熱を印加磁場に対してプロットした結果を示す[2]．測定過剰熱は磁場とともに増加するが，10 T 以上の磁場では一定値をとることが示される．本検討では特別なモデルを用いないことから，この結果は一般の空孔対消滅実験に適用できる．

謝辞　本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（202112-HMKPC-0014）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

[1] R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016).

[2] M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017).

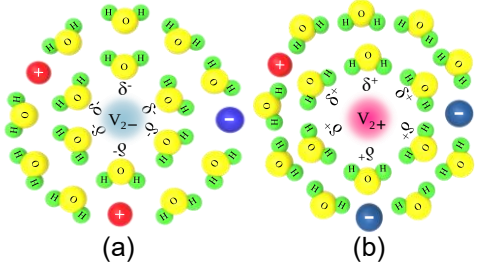


Fig. 1. Ionic vacancy.
(a) negative vacancy;
(b) positive vacancy.

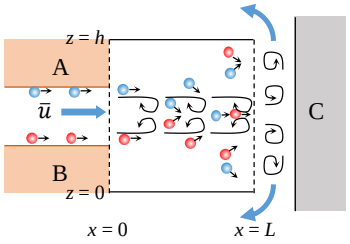


Fig. 2. Reaction field of ionic vacancies with opposite signs. A, cathode; B, anode; C, inner wall of the vessel.

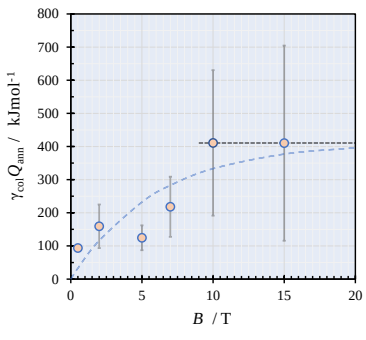


Fig.3. Plot of measured excess heat vs. magnetic flux density for copper redox reaction by a circulation-type single MHD electrode [2].

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン空孔の等エントロピー性の理論的検討

○押切剛伸[1]，三浦 誠[2]，森本良一[3]，杉山敦史[4,5,8]，三浦美紀[6]，茂木 巖[7]，山内悠輔[8,9,10],青柿良一[11]
(山形産技短大[1],東北能開大[2],埼玉県総合技術研究ｾﾝﾀｰ[3]，吉野電化工業[4]，早大ﾅﾉ･ﾗｲﾌ創新研究機構[5]，
ﾎﾟﾘﾃｸｾﾝﾀｰ君津[6]，東北大金研[7]，物質･材料研究機構[8]，ｸｨｰﾝｽﾞﾗﾝﾄﾞ大学[9], JST-ERATO[10]，職業大[11])

Theoretical Examination of Ionic Vacancy as an Iso-Entropic Particle

Y. Oshikiri[1], M.Miura[2], R. Morimoto[3], A. Sugiyama[4,5,8], M.Miura[6], I. Mogi[7], Y. Yamauchi[8,9,10], R. Aogaki[11]
(Yamagata College of Industry & Technology[1], Tohoku Polytechnic College[2], Saitama Industrial Technology Center[3], Yoshino Denka Kogyo, Inc.[4], Waseda Univ. Res. Org. Nano & Life Innovation[5], Polytechnic Center Kimitsu[6], IMR, Tohoku Univ.[7], National Institute for Materials Science[8], The Univ. of Queensland[9], JST-ERATO[10], Polytechnic Univ.[11])

１．目的　イオン空孔は溶媒分子がぎっしり詰まった溶媒中をあたかも真空中の気体分子のように自由に移動することができる．そのため真空中の荷電粒子と同様に，高磁場中で生じるローレンツ力を用いて，イオン空孔の衝突を制御することができる．このことは同時にイオン空孔が原子レベルの潤滑剤として働くことも意味している．これらの現象はすべて，イオン空孔がエントロピー生成をしない特性をもつ粒子であることに起因する．ここではイオン空孔の最も重要な性質である等エントロピー性について解説する．

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．ナノバブルの生成はその証明である[1]．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溶媒中では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（溶媒和による平衡状態への相転移）．この場合の平衡状態は空孔の内部エネルギーUの変化がゼロになる条件として表される($\mathrm{d}U=0$)．これは仕事wとエントロピーSの間に$\mathrm{d}w+T\mathrm{d}S=0$なる関係があることを意味する．

裸のイオンの場合の仕事wはイオンの雲を作る電気的仕事w_{cloud}であり，溶媒和エネルギー$E_{\mathrm{sol}}(>0)$をイオンの外に放出することから，負の仕事$\mathrm{d}w_{\mathrm{cloud}}<0$となる．そこで溶媒和に伴い，$T\mathrm{d}S=-\mathrm{d}w_{\mathrm{cloud}}>0$としてエントロピーが作られ周囲の溶媒分子の配列を乱すことになる．一方，裸のイオン空孔の場合には，仕事wとして，イオンの雲を作る負の仕事のほかに新しく空孔核を拡大する正の仕事$\mathrm{d}w_{\mathrm{core}}>0$が加わる．この仕事ではこの溶媒和エネルギーを使って空孔核を拡大させる．したがって仕事全体の変化は，$\mathrm{d}w=\mathrm{d}w_{\mathrm{core}}+\mathrm{d}w_{\mathrm{cloud}}=0$とゼロになるから，エントロピー変化は$T\mathrm{d}S=-\mathrm{d}w=0$よりゼロになる．本来エントロピー生成に使われるべき溶媒和エネルギーE_{sol}が空孔核拡大仕事に使われるために，エントロピー生成の無い特別な過程が生まれる．この過程を逆にたどると，溶媒和空孔が消滅して裸の空孔に戻る様子を示すことができる．イオン空孔は，生成と消滅を繰り返すことにより溶媒中を移動するので，摩擦ゼロの粒子としてふるまうことになる．一方，通常の粒子では，溶液中の移動において必ずエントロピー生成による摩擦が発生する．

溶媒和エネルギーと空孔核の拡大仕事を等しいと置くことで，溶媒和空孔の半径R_{V_α}と溶媒和エネルギーE_{sol}そのものを計算できる．したがって空孔半径については，この半径から求まる衝突効率を実験結果と比較することで，また，溶媒和エネルギーに対しては，符号の異なる空孔同士を衝突させる対消滅実験を行い，過剰熱$Q_{\mathrm{ann}}=2E_{\mathrm{sol}}$を測定比較することで，最終的に，等エントロピー性の実験的検証ができる．

３．結果　図 1 に生成・消滅によるイオン空孔の移動の様子を示す．図 2 と図 3 には計算から求まる溶媒和空孔の理論半径R_{V_α}と理論過剰熱Q_{ann}を支持塩濃度C_{s}に対してプロットした結果を示す．図 2 はフェリシアン･フェロシアン酸化還元反応に対応し，図 3 は銅の酸化還元反応に対応している．いずれも実験結果と良い一致を示す．

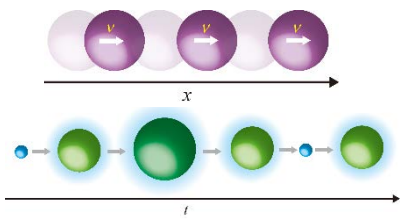


Fig. 1 Transfer of an ionic vacancy.

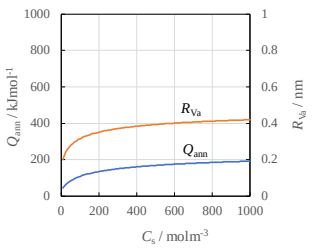


Fig. 2 Plots of R_{V_α} and Q_{ann} vs. C_{s} in a ferricyanide-ferrocyanide redox reaction.

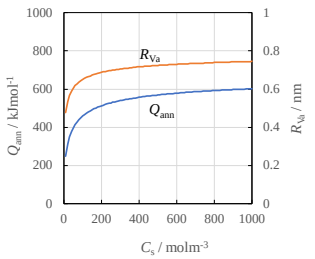


Fig. 3 Plots of R_{V_α} and Q_{ann} vs. C_{s} a in a copper redox reaction.

謝辞　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（202112-HMKPC-0014）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

[1]　Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015). dx.doi.org/10.5796/electrochemistry.83.549

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高磁場下の水電解におけるイオン空孔の衝突過程

○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 WPI-MANA[3], 東北能開大[4], 山形県産技短大[5], 埼玉県産業技術総合センター[6], ポリテクセンター君津[7], 東北大金研[8], クイーンズランド大[9], JST-ERATO[10], 職業大[11])

Collision Process of Ionic Vacancies in Water-Electrolysis 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] WPI-MANA, NIMS,[3] Tohoku Polytechnic College,[4] Yamagata College of Industry and Technology,[5] Saitama Industrial Technology Center,[6] Polytechnic Center Kimitsu,[7] IMR, Tohoku Univ.,[8] The Univ. of Queensland,[9] JST-ERATO,[10] Polytechnic Univ.[11])

1. 目的 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保存則から溶液中で生成する. 誕生したばかりの不安定なイオン空孔は, 溶媒和することで安定化して, 空孔核内に溶媒和エネルギーをため込む. そこで, 高磁場を用いて符号の異なるイオン空孔同士を衝突させると, イオン空孔は消滅するとともに蓄積した溶媒和エネルギーを熱として放出する[1]. ここでは水電解における過剰熱測定におけるイオン空孔の対消滅過程を理論的に検討する.

2. 理論 水電解では水素と酸素の気体発生反応から生じる気泡が熱測定を妨害する. そこで測定値の信頼性を確保するために, 以下に説明するように, 気泡発生の無い酸化還元反応による理論検量線の作成が重要になる.

酸化還元反応においてカソード, アノードで生成するイオン空孔は, 符号の異なる同じ数の単位電荷を有することから衝突により中和消滅し, 蓄積していた溶媒和エネルギーを過剰熱として放出する. 測定される過剰熱は蓄積溶媒和エネルギーQ_{ann}に衝突効率γ_{col}を掛けた$\gamma_{\mathrm{col}}Q_{\mathrm{ann}}$で表わされる. 溶媒和エネルギーの値は理論計算により求まるので, 測定過剰熱を理論的に予測するためには, 新たに衝突効率γ_{col}の理論計算が必要となる.

イオン空孔はエントロピー生成を伴わない等エントロピー粒子としてふるまうので, イオン空孔は理想気体分子同様に運動する. はじめに, 1 m^3 の溶液中に酸化還元反応で生成する符号の異なるイオン空孔 A と B(例えば, A はプラス1価, B はマイナス 1 価)がそれぞれ濃度$\bar{C}_{\mathrm{V}}$で存在するとする. 同符号の空孔同士はクーロン反発により衝突しないので, 空孔 A が時間Δtの間に他の空孔 B に衝突する様子を図 1 に示す. 空孔 A と B が描く体積$\sigma_{\mathrm{AB}}\bar{v}_{\mathrm{rel}}$の円筒の中に空孔 B の中心があるときに 1 回の衝突とカウントする. ここでσ_{AB}は衝突断面積, $\bar{v}_{\mathrm{rel}}$は平均相対速度である. Avogadro 数N_{AV}を用いて, この体積に 1 m^3 の溶液中に含まれる空孔 B の総数$N_{\mathrm{AV}}\bar{C}_{\mathrm{V}}$を掛けたものが, 時間$\Delta t$の間に一個の空孔 A が衝突する空孔 B の個数$N_{\mathrm{AV}}\bar{C}_{\mathrm{V}}\sigma_{\mathrm{AB}}\bar{v}_{\mathrm{rel}}\Delta t$になる. ここでさらに空孔 A の総数を掛けると, この時間中に起こる衝突総数が求まる.

イオン空孔 A と空孔 B は 1 回の衝突で消滅(対消滅)するから, 平均衝突時間$\bar{\tau}_{\mathrm{col}}$内に起こる衝突総数を空孔 A または B の総数で割ったものが衝突効率γ_{col}となる. そこで衝突効率は衝突断面積σ_{AB}で次のように表される.

$$\gamma_{\mathrm{col}} = \gamma_0\sigma_{\mathrm{AB}} \quad (1)$$

ここで比例係数γ_0は次式で表される.

$$\gamma_0 = \left({N_{AV}}^2/2\right)^{1/3}{\bar{C}_{\mathrm{V}}}^{-2/3} \quad (2)$$

すなわち, 衝突断面積σ_{AB}は与えられた反応では定数とみなせるから, 衝突効率は空孔濃度により決定される. 10 T 以上の高磁場では空孔濃度は一定なので, 高磁場中では衝突効率γ_{col}は衝突断面積σ_{AB}に比例する.

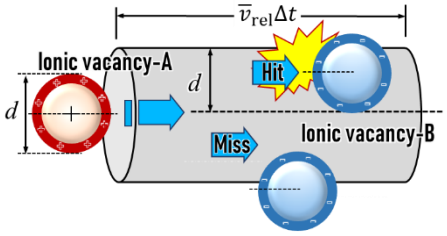


Fig.1 Collision process of an ionic vacancy.

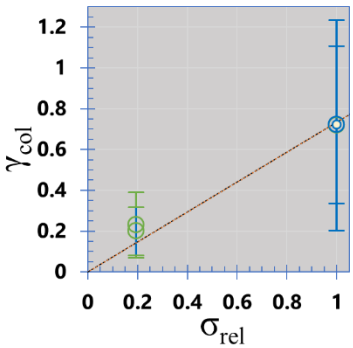


Fig.2 γ_{col} vs. σ_{rel} plot. ◎, Copper; ○, Ferri-Ferro.

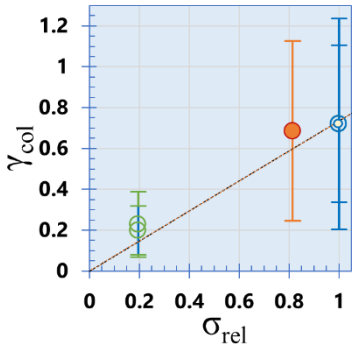


Fig.3 γ_{col} vs. σ_{rel} plot. ◎, Copper; ○, Ferri-Ferro; ●, Water.

3. 結果 図 2 に銅酸化還元反応とフェリシアン・フェロシアンイオン酸化還元反応の結果による検量線を示す. 縦軸には衝突効率γ_{col}, 横軸には銅電解反応の衝突断面積で規格化した実効衝突断面積σ_{rel}をとる. 原点を通る直線が理論衝突効率となる. ここから, 一定空孔濃度の値$\bar{C}_{\mathrm{V}}$ = 86.6 mol m^{-3} が求まる. 図 3 には水電解により求まる平均測定値(●)が加えられている. 水電解の予測測定過剰熱 303 kJmol^{-1} に対して実測値 335±215 kJmol^{-1} が求まる.

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(C)磁場を用いた環境・省エネルギー材料開発に関する研究(202112-HMKPC-0014)および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた.

(1) A. Sugiyama et al, *Sci. Rep.*, **10**, 20072 (2020). https://doi.org/10.1038/s41598-020-76611-3

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション4-1（学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 09:15 〜 10:15　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[2W01(学生講演)] 鉄の腐食電位の自発的振動現象

○佐藤 凌[1]、向山 義治[1]（1. 東京電機大学）

09:15 〜　09:30

[2W02(学生講演)] 有限要素法による多孔質電極内部および近傍の局所 pH変動の数値解析

○名木田 海都[1]、中西 周次[1]、向山 義治[1,2]（1. 大阪大学、2. 東京電機大学）

09:30 〜　09:45

[2W03(学生講演)] 電気化学的に見た粘土分散液ゲルの酸化還元作用の可能性

伊藤 智博[1]、○樋口 和馬[1]、立花 和宏[1]、仁科 辰夫[1]（1. 山形大学大学院理工学研究科）

09:45 〜　10:00

[2W04(学生講演)] 環境水中でのステンレス鋼をはじめとする金属電極の電位安定性に関する基礎検討

○澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、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（株））

10:00 〜　10:15

©公益社団法人 電気化学会

鉄の腐食電位の自発的振動現象

○佐藤凌[1]，向山義治[1]（東京電機大学[1]）

Corrosion Potential Oscillation of Iron

Ryo Sato,[1] Yoshiharu Mukouyama[1] (Tokyo Denki University[1])

１．目的

鉄は希硝酸中で激しく気体を発生しながら溶解する。一方，濃硝酸中では表面が不働態被膜で覆われ溶解が起こらない。ここで，濃硝酸に少量の水を添加すると，不働態被膜の形成とその破壊が交互に繰り返されながら鉄の溶解が進行することが知られている[1]。この鉄－硝酸系の振動は，簡単な操作により発現させることができるだけでなく，振動の様子を容易に観察できるため，代表的な化学振動反応である Belousov-Zhabotinsky 反応のように，様々な方面から注目されることが期待される。また，電解液を過酸化水素を含むリン酸水溶液としても、鉄の腐食に伴い，同様な自発的な振動現象が発現する[2]。

このような振動現象は，正と負のフィードバック機構の働きにより発現し，非線形ダイナミクスの観点から興味深い。リン酸系では鉄の腐食が穏やかに進むため，電気化学測定の再現性が高い。そこで，本研究は，鉄－リン酸－過酸化水素系の腐食電位振動の発現メカニズムを解明することを目的とした。

２．実験

三電極方式を用いて鉄－硝酸系の室温における電気化学的特性を調べた。作用極には鉄線（長さ 7 mm，直径 0.50 mm），基準電極には水銀/硫酸水銀電極，対極には炭素棒を用いた。溶液は 0.5 M リン酸と過酸化水素（濃度は 0.5～3.0M）の混合溶液とした。

３．結果および考察

電気化学測定の結果を Fig. 1 に示す。電位規制下では，0.4 V より高い電位では，鉄が不働態化しているために電流がほとんど流れない（Fig. 1a）。0.4 V より低い電位で還元電流が観測される。これは，鉄電極上での過酸化水素の還元反応（1 式）によるものと考えられる。

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (1)$$

ただし，0.4 V 付近において電流の振動が発現する。これは，鉄の不働態化と活性溶解（2 式）が周期的に進行しているためと考えられる。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (2)$$

一方，電流規制下では，0 ~ −5 mA において電位の振動が発現する（Fig. 1b）。0.4 V を跨いで電位が振動するため，振動の低電位側では過酸化水素の還元反応が進行していることが分かる。また，電流振動が発現することから類推すると，電位振動の高電位側では鉄の活性溶解（2 式）が進行していると考えられる。電流を 0 mA にすると腐食電位の自発的な振動が観測される（Fig. 1c）。この振動の発現条件や腐食電位と気泡の発生量の関係を調べたところ，腐食電位の振動は電流規制下の振動と本質的に同じものであることが分かった。

一般的に電気化学振動現象は，負性微分抵抗（Negative differential resistance, NDR）の働きによって発現する。したがって，腐食電位の振動にも NDR が関与していると考えられる。発表では，この考えに基づき振動発現のメカニズムを説明する。

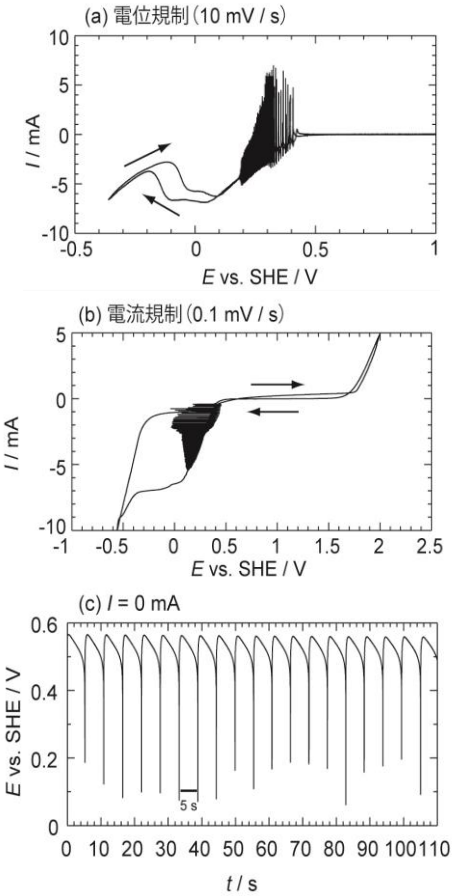


Fig. 1 Current (*I*)-potential (*E*) curves for a Fe-wire electrode in 0.5 M H_3PO_4 + 2.5 M H_2O_2 solution, measured under (a) potential-controlled conditions and (b) current-controlled conditions. (c) Time course of corrosion potential of the Fe electrode.

４．参考文献

[1] 石渡信吾，清水郁人，渡介辺慎，日本物理学会講演概要集，56.1.2, 265 (2001).
[2] 石原顕光，朝倉祝治，*Zairyo-to-Kankyo* **42** (1993) 564-568.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有限要素法による多孔質電極内部および近傍の局所 pH 変動の数値解析

○名木田海都[1]，中西周次[1]，向山義治[1,2]（大阪大[1]，東京電機大[2]）

Numerical analysis of surface and internal pH changes of a porous electrode using the finite element method

Kaito Nagita,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Yoshiharu Mukouyama[1,2] (Osaka Univ.,[1] Tokyo Denki Univ.[2])

1．目的

近年，カーボンニュートラル社会実現の観点から，再生可能エネルギー由来電力を利用した H_2O 電解による H_2 生産や CO_2 電解による有機物合成に期待が高まっている．これらの反応の社会実装に向けては大電流密度での反応が求められ，平面電極に比べて比表面積が大きな多孔質電極を利用することが必要とされる[1]．大電流密度条件下では電極近傍の pH が大きく変動する．特に，多孔質電極においては，平面電極に比べ電極内部の物質拡散が抑制されるため，その影響が顕著になる．電極反応時における電極近傍の局所 pH の評価に関しては，これまで，pH 指示薬や Raman 分光を用いた実験的計測が試みられてきた[2]．しかし，ネルンスト拡散層内や，多孔質電極の内部における pH の分布や変動を，これらの実験的手法で正確に追跡することは困難である．こうした問題に鑑み，我々は，有限要素法を用いた局所 pH の数値シミュレーションを試みている．特に，本研究では，平面電極および多孔質電極のモデルを構築し，電解液中の Na イオン濃度を変えつつ，それぞれの電極近傍および電極内部における局所 pH の変化を分析した．

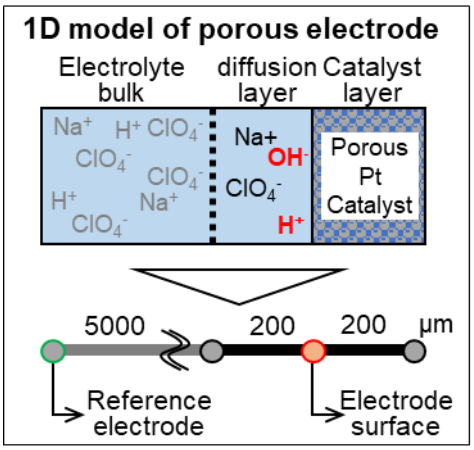


Fig. 1 Schematic explanation of the model.

2．実験

有限要素法を用いた計算には COMSOL Multiphysics®を利用し，白金微粒子を担持した多孔質電極上での水素発生反応をモデル系とした．電解液は 0.1 M $HClO_4$ に規定量の $NaClO_4$ を加えた混合溶液を想定し，Na イオンの濃度を 0 から 0.1 M まで，希薄溶液理論が成り立つ範囲で変化させた．拡散層の厚みは 200 μm で一定とした．なお，電極近傍における対流は考慮していない．

3．結果および考察

Nernst-Plank 式と Butler-Volmer 式に基づき，電解液内の物質輸送及び電流密度を計算した．得られた電流－電位曲線を Fig. 2a に示す．電解液に Na イオンが含まれない場合には，−2 V から電流が一定となった．一方で，Na イオンが含まれる場合には，−2 .4V より負の領域で，再度，カソード電流が流れるようになった．この変化はカチオンの有無により表面 pH が 7 を超え得るかどうかに大きく影響を受けている．その電極表面の局所 pH の上昇傾向については，多孔質電極と平面電極で電位に対する挙動に違いがみられた（Fig. 2b）．一方で，電流密度に対する表面の局所 pH プロットには，多孔質電極と平面電極で大きな違いは認められなかった．こうした傾向は多孔質電極の方が平面電極より比表面積が大きく，同じ電位条件下でより大きな電流値を得られるためだと考えられる．発表では，こうした多孔質電極の特徴についてより詳細に議論する．

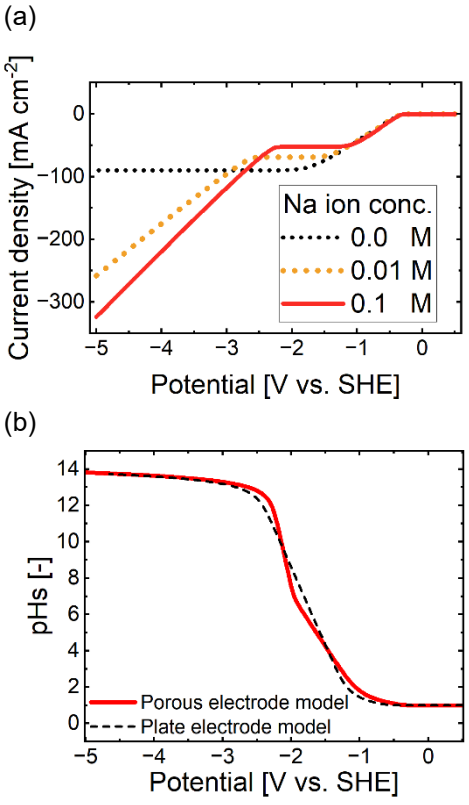


Fig. 2 (a) Calculated I-V curves with various Na^+ concentrations. (b) Calculated surface pH plotted against the potential.

(1) R. L. Cook, R. C. MacDuff, and A. F. Sammells, *D. Electrochem. Soc.* **137**, 607 (1990).
(2) K. Obata, F. F. Abdi *et al.*, *Energy & Environmental Science* **13**, 5104 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学的に見た粘土分散液ゲルの酸化還元作用の可能性

伊藤智博，○樋口和馬，立花和宏，仁科辰夫（山形大）

Possibility of redox reaction in clay-dispersed gel focusing on electrochemistry

Tomohiro Ito, Kazuma Higuchi, Kazuhiro Tachibana and Tatsuo Nishina (Yamagata University)

１．目的

スメクタイト族に属する粘土は，ケイ素を含む層状化合物で，その粒子は，粒径 d=40～100nm，厚さ 1nm のシート状である．この粘土シートは，負電荷を帯び，その端面には OH 基がある．また，粘土シート間に Na^+などのカチオンが入り込むことで，電荷補償をしている．粘土は，水を加えるとシート間に水が入り込み，膨潤し，pH10 程度のゲル状の粘土分散液となる．本件研究では，この粘土分散液にアルミニウム粉末を入れたところ，本来もっと高い pH 領域で生成するギブサイトが速やかに生成したことに端を発し，粘土分散液ゲルの酸化還元作用を電気化学的に評価したので報告する．

２．実験

スチーブンサイト（平均粒径 40nm)とヘクトライト(平均粒径 80nm)の 2 種類の粘土粉末(含水率 8%)を準備した．粘土粉末にイオン交換水を加えて自公転ミキサーで混錬し，質量分率 x=0.2×10^{-2}, 2×10^{-2}, 20×10^{-2} の粘土分散液を調製した．$NaHCO_3$ 水溶液と NaOH 水溶液を用いて，pH が 9～11.4 のスチーブンサイト粘土分散液を調製した．あらかじめ，NaOH 水溶液で浸漬後イオン交換水に浸漬し，超音波洗浄した白金を作用電極とし，粘土分散液に浸漬して，水銀酸化水銀に対する電位をエレクトロメーターで測定した．

３．結果および考察

粘土分散液の交流導電率は，粘土質量分率 x に比例し，粒径 d に反比例した[1]．このことから，粘土シートの端面の OH 基濃度[粘土 OH]は(1)式のように粘土質量分率 x に比例し，粒径 d に反比例すると考えられる．

$$[\text{粘土 OH}] \propto y = \frac{x}{d} \qquad (1)$$

図 1 に y の対数と，粘土分散液中の白金の電位 E の関係を示す．粘土の種類にかかわらずひとつの直線にのった．図 2 に，pH と粘土分散液中の白金の電位 E の関係を示す．水素イオン[H^+]は 10^{-pH} として算出した．図 1 および図 2 より実験式を推定すると(2)式のようになる．このことより，(3)式のように，1 電子あたり α 個の粘土端面 OH と β 個の水素イオン H^+ が平衡状態にあり，それにより粘土の還元電位が発現していることが示唆された．

$$E = (E^0 - E_{\text{off}}) + \frac{RT}{F}\log_e\left(\frac{[\text{H}^+]^\beta}{[\text{粘土 OH}]^\alpha}\right) \qquad (2)$$

ここで，$(E^0\text{-}E_{\text{off}})$/V=1.117，$\alpha$=0.54, β=0.97 であり，実験的に求めた係数である．また E_{off} は，(1)式の未知の比例係数による．

$$\alpha\ \text{粘土 OH} \rightleftarrows \alpha\ \text{粘土 O} + \beta\text{H}^+ + \text{e} \qquad (3)$$

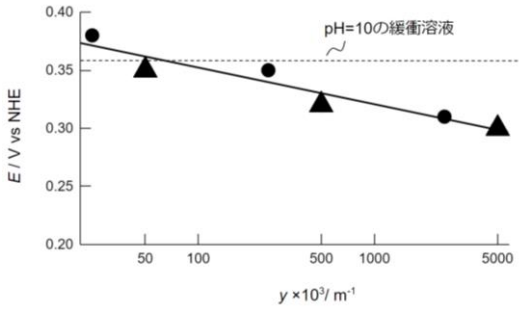


図 1. 粘土分散液の y と電位 E の関係

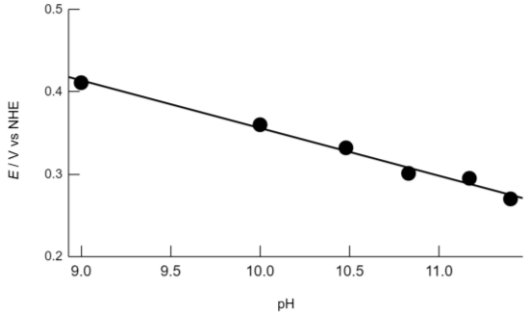


図 2. スチーブンサイト粘土分散液の pH と電位 E

4. 結論

粘土分散液は，還元作用が強い．それは粘土粒子端面に存在する OH 基と遊離した水素イオンの平衡に起因していると考えらえられる．

謝辞

粘土試料をご提供いただきましたクニミネ工業㈱様に感謝いたします．また，実験にご協力いただいた酒谷学氏，岡村陸矢氏，藤田隆冴氏，佐藤郁吹氏に感謝いたします．

(1) 田邊悠他 4 名,*第52 回セミコンファレンス，第34 回東北若手の会 予稿集*, p.32, 2021 年 10 月 18 日.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2W04

環境水中でのステンレス鋼をはじめとする金属電極の電位安定性に関する基礎検討

澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、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（株））

【緒言】

自然電位測定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、液絡から内部液が漏出することに起因する測定系の汚染や、メンテナンスの必要性などから、インライン測定への適用が制限されるため、この利用範囲は未だ限定的である。

環境水中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。そのため、一定の条件さえ満たせば、様々な固体電極を擬似基準電極として利用できると考えられ、実現すれば電気化学センサの利用範囲も拡大することが期待される。しかし、そういった視点での評価は現在あまり行われていない。本研究では、擬似基準電極としての利用可能性に関する基礎検討を行うことを目的に、環境水及び水道水に近い溶液環境下において、異なる事前処理を施した金属の自然電位の経時変化挙動を評価した。

【実験方法】

金属電極として SUS304、SUS316、SUS316L 及びハステロイを用い、電極表面を粒径0.3 μmのアルミナで研磨した。また、電位挙動を測定する際の浸漬溶液として、水道水を模した、0.9 M $NaHCO_3$ と 0.5 M $CaCl_2$ の混合溶液（以降模擬水道水と称する）を用いた。

電位挙動は、研磨のみの金属に対しての他、研磨後に 1wt%シュウ酸溶液、塩酸、硝酸に浸漬させる、アノード分極を施すといった事前処理をした上で模擬水道水中での自然電位を測定し、電位の定常性が付与されたかの評価を行った。更に、上記の処理を施した金属片に対して交流インピーダンス測定を実施し、これら金属の表面状態を解析し、それと安定性にどのような関連性が存在するかを評価した。

【結果】

研磨以外の処理を施していない金属試料について、SUS316L のみ浸漬から 3 日以降の電位が比較的一定になると推測でき、電位勾配も小さく収まっていた。ハステロイも電位勾配は大きいものの、電位は-130 mV 前後に収まっていた。測定によって得られた一時間を通しての電位から勾配を計算すると、電位の大小を考慮しなければ、SUS316L のほか SUS316 も模擬水道水への浸漬時間と共に電位勾配は小さくなる傾向があった。

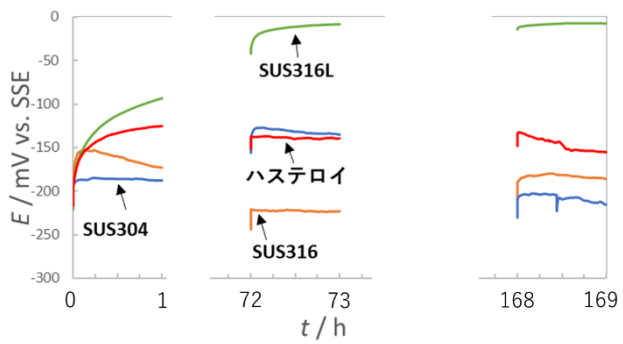


図 1. 研磨のみを施した合金の電位挙動

事前処理を施した金属片の模擬水道水中での電位安定性に関しては、特に SUS316L に対してカソード分極を施したものが、模擬水道水中へ浸漬してから 1 時間以内に電位の変動が小さくなり、浸漬後 30 分で電位勾配も+3.11 mV/h に収まることが確認できた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション4-2（学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 10:30 〜 11:00　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[2W05(学生講演)] 層状正極材料の出力特性改善に向けた第一原理計算による歪み調整法の検討

○鳥居 真人[1]、川上 貴資[1,2]、山中 秀介[1]、奥村 光隆[1]（1. 阪大院理、2. 理研R-CCS）

10:30 〜　10:45

[2W06(学生講演)] 酸素還元触媒としての Ti酸化物ベース触媒の電気化学的特性

○小幡 もも[1]、松澤 幸一[2]、竹内 悠[1]、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）

10:45 〜　11:00

©公益社団法人 電気化学会

層状正極材料の出力特性改善に向けた第一原理計算による歪み調整法の検討

○鳥居真人[1]，川上貴資[1,2]，山中秀介[1]，奥村光隆[1]（大阪大[1]，理研 R-CCS[2]）

Ab-initio Calculation of Strain Tuning Method for Improving Output Characteristics of Layered Cathode Materials

Masato Torii,[1] Takashi Kawakami,[1,2] Shusuke Yamanaka[1] and Mitsutaka Okumura[1] (Osaka Univ.,[1] RIKEN R-CCS[2])

１．目的（見出し，MS ゴシック 10 pt）

電気自動車(EV)の急速な普及に向けて、高い出力密度をもつバッテリーが望まれているが、リチウムイオン電池は現状 EV の使用に十分な出力密度を有していない。また充電速度が遅い点も EV 実用化が滞る原因となっている。出力密度や充放電速度を向上させる方法の一つとして、電極材料中のリチウム拡散性能の向上が挙げられる。Ning ら[1]は、LCO 正極内部における Li 拡散係数は格子歪みを加えることで容易に調整できることを報告した。彼らは Nudged Elastic Band 法（NEB）を用いて、第一原理計算により LCO 中の Li^+拡散における活性化エネルギーを評価しており、LCO 結晶の c 軸方向に歪みをかけて格子を伸ばすと拡散障壁を低減しやすいことを示している。本研究では充電反応における反応エネルギーおよび過電圧にあたる、Li サイトの形成に必要なエネルギー（以降「Li サイト形成エネルギー」と呼ぶ）に注目した。外部ひずみを加えて格子を引き伸ばした際の Li サイト形成エネルギーの減少傾向を見ることで、歪み調整による LCO 正極の Li 拡散性能の向上、および充電速度向上や過電圧低減の実現可能性について分析した。

２．計算・評価手法

エネルギー計算は密度汎関数法(DFT)を用いた第一原理計算を利用した。また、歪み構造におけるイオンのトラジェクトリーや同型分布関数(RDF)の評価には第一原理分子動力学法(AIMD)を用いた。材料に歪みを加えて引き伸ばす際、歪みが大きすぎると弾性が保てなくなり、材料強度が極端に低下してしまう恐れがある。そこで、予め DFT 計算で応力歪み曲線を作成し、弾性限界の調査を行った。DFT 計算による応力歪み曲線の作成は先行論文[2]を参考に実行した。また、Li サイト形成エネルギーに関して、Li が完全に充填した LCO の状態を V0、V0 から Li が 1 つ抜けた状態を V1、２つ抜けた状態を V2 とし、式 (1), (2)を用いて計算を行うことで、歪みをかけた LCO 正極における Li の抜けやすさを評価した。計算ソフトには DFT と AIMD のいずれも VASP(Vienna *ab initio* simulation package)[3] を用いた。

$$E(V0 \rightarrow V1) = E(V1) + E(Li) - E(V0) \quad (1)$$

$$E(V1 \rightarrow V2) = E(V2) + E(Li) - E(V1) \quad (2)$$

３．結果および考察

LCO 結晶の c 軸方向に歪みを加えた際の Li 拡散性能の向上について記載する。応力歪み曲線は Fig. 1 のようになり、LCO 結晶は $\varepsilon_c < 26.7$ の領域で弾性を保ち、特に $\varepsilon_c < 10.7$ で元々の弾性をほぼ完全に維持できることが分かった。Li サイト形成エネルギーの計算結果を Fig. 2 に示す。E(V0→V1)は $\varepsilon_c > 10.7$ で大きく減少する、すなわち Li 拡散が容易になることが分かった。この歪み領域では完全な弾性領域($\varepsilon_c < 10.7$)には含まれないため、材料強度を完全に保ったまま Li 拡散性能を向上することはやや困難と考えられる。一方、E(V1→V2)は加えた歪みに伴ってほぼ単調に減少し、E(V0→V1)とは異なる減少傾向が得られた。特に $\varepsilon_c = 10$ 近傍では、Li サイト形成エネルギーは完全充填構造と比較して 1 eV 近く小さい値を示した。よって完全な弾性領域が $\varepsilon_c < 10.7$ であることを考慮すると、10%以内の c 軸歪みによって Li 拡散性能が向上することが示唆された。MD の計算結果等に関しては当日の発表で紹介する。

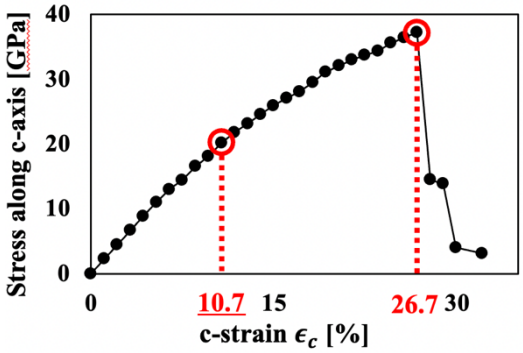


Fig. 1. Stress-strain curve applying strain along c-axis.

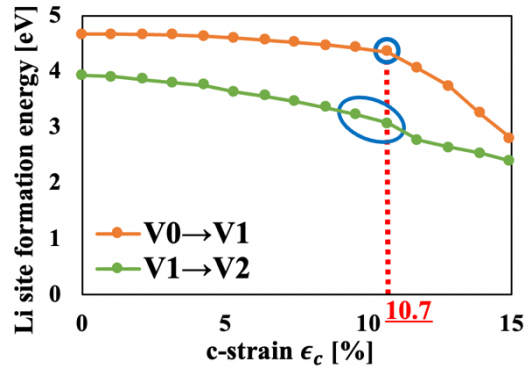


Fig. 2. Li site formation energy applying strain along c-axis.

(1) Ning, Li, Xu and Ouyang, *Solid State Ionics*, **263**, 46-48 (2014)
(2) Wu and Zhang, *J. Appl. Phys.*, **118**, 225101 (2015)
(3) Kresse and Furthmüller, *Phys. Rev. B*, **54**, 11169 (1996)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸素還元触媒としての Ti 酸化物ベース触媒の電気化学的特性

○小幡もも，松澤幸一，竹内悠，永井崇昭，門田隆二，石原顕光（横浜国大）

Electrochemical Properties of Titanium Oxide-based Catalysts for Oxygen Reduction Reaction
Momo Obata, Koichi Matsuzawa, Yuu Takeuchi, Takaaki Nagai, Ryuji Monden and Akimitsu Ishihara
(Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

我々は、酸素還元反応(ORR)の白金代替触媒として、貴金属材料に比べて安価で埋蔵量の多い 4,5 族酸化物に着目してきた。これまで、炭窒素含有有機環状錯体を原料として、低酸素分圧下で焼成して得られた、Fe、Zn 同時添加 Ti 酸化物触媒が、酸性溶液中で優れた ORR 活性を有すること見出してきた[1,2]。一方で、この触媒の溶液の pH や温度などの測定環境の変化に対する電気化学的性質はほとんど調べられていない。そこで本研究では、0.5 M H_2SO_4 及び 0.1 M KOH を用いて温度を変化させ、触媒の ORR 特性の変化を調べた。

２．実験

2,3-ジシアノピラジン、尿素、チタンイソプロポキシド、酢酸鉄、及び酢酸亜鉛を、キノリンに加えて、8 時間の還流を行い Fe, Zn-TiOTPyzPz の合成を行った。この前駆体を、2 %H_2+0.05 %O_2/Ar の低酸素分圧下、900 ºC で 3 h 焼成し、FeZn 添加 Ti 酸化物ベース触媒を得た。触媒粉末を、φ=5.2 mm のグラッシーカーボンロッド上に担持して、作用極とした。電気化学測定は、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いた。溶液は、0.5 M H_2SO_4、及び 0.1 M KOH を用いた。温度変化に対する電気化学特性の変化とそれらが可逆的であるかを調べるために、温度を、30 ºC から 60 ºC、 60 ºC から 30 ºC と変化させて O_2 中自然電位 $E_{rest}(O_2)$、及び触媒質量当たりの酸素還元電流密度 i_{ORR} を測定した。以下、測定溶液と温度変化方向で条件を表記(例: H_2SO_4 30→60 ºC)する。

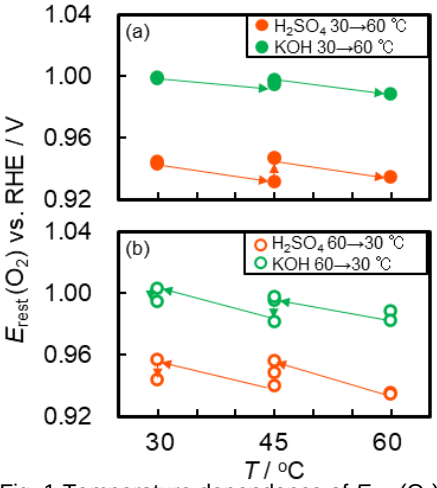


Fig. 1 Temperature dependence of E_{rest} (O_2) from (a) 30 ºC to 60 ºC, (b) 60 ºC to 30 ºC.

３．結果および考察

Fig. 1 に 0.5 M H_2SO_4、及び 0.1 M KOH 中で測定した $E_{rest}(O_2)$の温度変化との関係を示した。上図が 30→60 ºC、下図が 60→30 ºC に変化させたときを示し、図中の矢印は温度変化の時系列を表す。H_2SO_4 と KOH いずれも 30→60 ºC の場合の $E_{rest}(O_2)$は、温度を一定に保つといったん安定し、その後上昇する傾向がある。反対に、60→30 ºC の場合の $E_{rest}(O_2)$は、いったん安定した後低下する傾向がある。この原因は不明だが、比較的安定した状態の $E_{rest}(O_2)$は、温度変化の方向に依存せず、H_2SO_4 と KOH いずれの $E_{rest}(O_2)$も高温ほど低いのは共通である。これは触媒中の酸化物の溶出やカーボンの酸化が進行するためと考えられる。また、KOH の $E_{rest}(O_2)$の方が H_2SO_4 より 50 mV 程度高い。

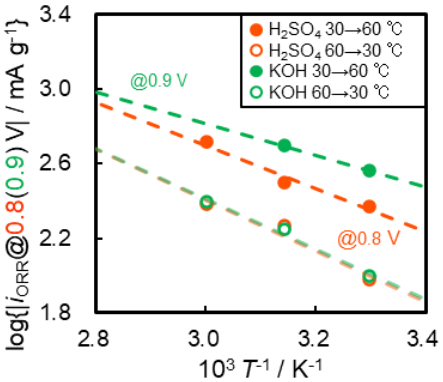


Fig. 2 Arrhenius plots of ORR current density at 0.8 V in 0.5 M H_2SO_4 or 0.9 V in 0.1 M KOH.

Fig. 2 に、H_2SO_4 では 0.8 V、KOH では 0.9 V における i_{ORR} のアレニウスプロットを示す。$E_{rest}(O_2)$と異なり、i_{ORR} は温度変化の方向に強く依存し、 H_2SO_4 と KOH いずれも、30→60 ºC の方が、i_{ORR} が大きかった。また、KOH の $E_{rest}(O_2)$の方が高かったことを反映して、KOH 中の i_{ORR} の方が H_2SO_4 よりも大きい。測定温度範囲では、直線関係が仮定できるとして、活性化エネルギーE_a を求めると、H_2SO_4 30→60 ºC では 22 kJ mol^{-1}、H_2SO_4 60→30 ºC では 26 kJ mol^{-1}、KOH 30→60 ºC では 16 kJ mol^{-1}、KOH 60→30 ºC では 26 kJ mol^{-1} であった。E_a はいずれも 30→60 ºC の方が小さく、30→60 ºC では KOH の方が H_2SO_4 よりも小さかった。

参考文献

(1) T. Hayashi et al., *Electrochim. Acta*, **209**, 1 (2016).
(2) 小幡もも 他, *第 29 回燃料電池シンポジウム講演予稿集*, P14, 310 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション5（学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:00 ～ 11:15　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[2W07(学生講演)] アニオン交換膜を用いたトルエン直接電解水素化における触媒材料

〇篠原 里緒[1]、長澤 兼作[2]、黒田 義之[2,3]、光島 重徳[2,3]（1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学　先端科学高等研究院、3. 横浜国立大学大学院　工学研究院）

11:00 ～　11:15

©公益社団法人 電気化学会

アニオン交換膜を用いたトルエン直接電解水素化における触媒材料

○篠原里緒[1]，長澤兼作[2]，黒田義之[2,3]，光島重徳[2,3]
（横浜国大[1]，横浜国大 IAS[2]，横浜国大 工学研究院[3]）

Catalyst materials in toluene direct electro-hydrogenation with anion exchange membrane
Rio Shinohara,[1] Kensaku Nagasawa,[2] Yoshiyuki Kuroda,[2,3] and Shigenori Mitsushima[2,3] (Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.,[2] Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.[3])

1．目的

時間的・地域的偏在性のある再生可能エネルギーを大量貯蔵・輸送するための技術として有機ハイドライド法が注目されている。中でも、トルエン(TL)/メチルシクロヘキサン(MCH)系は既存インフラ活用や安全性から優位である。当研究室ではプロトン交換膜(PEM)電解で TL の水素化と水電解を同時に行う TL 直接電解水素化電解槽に取り組んできた[1]。PEM を使用するとプロトンがアノードからカソードへ水を随伴するため、カソード触媒層に水が停滞し、TL の供給が阻害されることが課題である。一方で、アニオン交換膜(AEM)を用いると水が反対方向に移動するため、TL の供給阻害が解消されて、電流効率の向上が期待される。しかし、AEM 形 TL 直接電解水素化の研究例はなく、新たな電解槽の開発が必要である。本研究ではカソード触媒層に注目し、アイオノマー種類や触媒の種類、触媒担持量を変化させることで電流効率への影響を評価した。

2．実験

AEM には A201(トクヤマ)を用いた。アノードには酸素発生用 DSE®(デノラ・ペルメレック)を使用し、1M(=1 mol L^{-1})KOH を 10 mL min^{-1} で、カソードには貴金属担持カーボン触媒とアイオノマーが Ionomer/Carbon(重量比)=0.8 の触媒インクをカーボンペーパー(39BB、SGL carbon Itd.)上に塗布した電極を用い、10%TL(対 MCH 比)を 10 mL min^{-1} で循環させた。基材兼 TL 流路のカーボンペーパーには白金を 0.02 mg cm^{-2} 担持して用いた。アイオノマーの比較では PtRu/C(TEC61E54K、TKK)を 0.5 mg cm^{-2} で 5%AS4 分散液(トクヤマ)と 5%Nafion®(DuPont)を用いた。触媒の比較では貴金属担持量を 2.0 mg cm^{-2} とし、PtRu/C、Pt/C(TEC10E50E、TKK)、PtRd/C(KetjenblackEC300、石福金属興業)、PtAu/C(KetjenblackEC300、石福金属興業)を用いた。触媒担持量の比較では PtRu 担持量を 0.5～2.0 mg cm^{-2} とした。電流効率は定電流電解 3 分間の TL/MCH 溶液と H_2 ガスの体積比からファラデーの法則で求めた。

3．結果および考察

AEM を用いたトルエン電解水素化セルの電流効率とセル電圧を Fig. 1 に纏める。PtRu/C 触媒を用い、プロトン伝導性の Nafion®アイオノマーを用いるとアニオン伝導性の AS4 よりセル電圧は低くなるが、電流効率は低下した。AEM の採用により PEM より随伴水量は少なかったが、同一条件の PEM では 0.2 A cm^{-2} 以上でほぼ 100%の電流効率であったのに対し、AEM 形の方が電流効率は低くかった[1]。なお、試験後の SEM-EDX より Nafion®アイオノマーはカリウム型となっていた。AEM を使った場合、H^+は存在せず、PEM 形よりも AEM 形の方が H_{ad} の生成の過電圧は大きくなり、カソード電位が低下し、水素発生がより起こりやすくなることなどが電流効率低下の一因と考えられる。Pt/C 触媒を用いた場合も PtRu/C 触媒と比較して電流効率が低かった。これは触媒の反応選択性が電流効率に影響したと考えられる。また、触媒担持量を 2.0 mg cm^{-2} まで増やすと電流効率も触媒担持量の増加に従って高くなった。

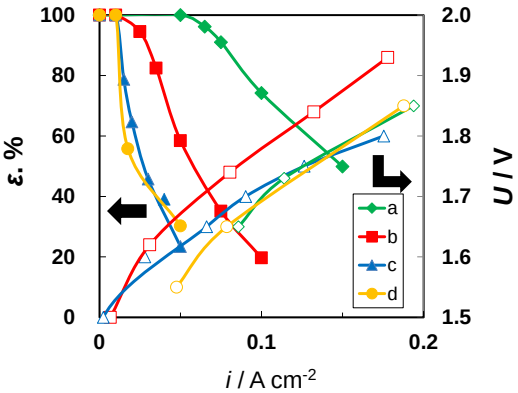


Fig. 1 AEM を用いたセルの電流効率(中塗り)とセル電圧(白抜き)の電流密度依存性.
アイオノマー-触媒(担持量[mg cm^{-2}]):
a) AS4-PtRu/C(2.0), b) AS4-PtRu/C(0.5),
c) Nafion-PtRu/C(0.5), d)AS4-Pt/C(2.0)

4．謝辞

本研究は(国研)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14021)により援助を受けて実施した。酸素発生用 DSE®はデノラ・ペルメレック株式会社より、AEM 及びアイオノマーは株式会社トクヤマより供給頂いた。関係各位に感謝する。

(1) K. Nagasawa, Y. Sawaguchi, A. Kato, Y. Nishiki and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, 2018, **86**, 339-344

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション6（大会学生会員講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:15 〜 11:30 一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[2W08(大会学生会員講演)] Ni foam 電極を用いたアルカリ水電解の特性解析

○岡島 光作[1]、東野 孝浩[4]、奥野 一樹[4]、俵山 博匡[4]、細江 晃久[4]、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等研究院、4. 住友電気工業株式会社）

11:15 〜 11:30

©公益社団法人 電気化学会

Ni foam 電極を用いたアルカリ水電解の特性解析

○岡島光作[1]，東野孝浩[4]，奥野一樹[4]，俵山博匡[4]，細江晃久[4]，黒田義之[2,3]，光島重徳[2,3]
（横浜国立大学理工学部[1]，横浜国立大学大学院理工学府[2]，
横浜国立大学先端科学高等研究院[3]，住友電気工業株式会社[4]）

Characterization of alkaline water electrolysis using Ni foam electrode
Kohsaku Okajima[1], Takahiro Higashino[4], Kazuki Okuno[4], Hiromasa Tawarayama[4], Akihisa Hosoe[4]
Yoshiyuki Kuroda[2,3], and Shigenori Mitsushima[2,3]
(Dept. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[1], Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[2],
IAS, Yokohama Natl. Univ.[3], Sumitomo Electric Industries, Ltd.[4])

１．目的

地球温暖化の対策として、再生可能電力を用いて二酸化炭素排出なしで水素製造できる水電解技術の研究が注目されている。この中で、アルカリ水電解(AWE)は低コスト材料を使用でき、大規模化が容易である。しかし、低コスト化のためには、プロトン交換膜水電解と比較して高電流密度運転に適さないことが課題である。近年、AWE は従来の電極と隔膜の間にギャップのある構造から、メッシュ状電極と隔膜が接触するゼロギャップ構造、さらに３次元的な構造の多孔質電極を用いて高電流密度化することが期待されている[1)]。本研究では、３次元的な構造の電極に関する基礎検討として、孔径の異なる Ni foam 電極を用いてアルカリ水電解のセル電圧、気泡排出能、物質移動特性を解析した。

２．実験

実験には、アノード(An)・カソード(Ca)に Ni foam であるセルメット®(住友電工)、隔膜には Zirfon®(500 μm 厚)として強制流型のアルカリ水電解槽を使用した。セルメット®は孔径 0.45 mm で厚さ 1mm(以下、0.45)及び孔径 0.85 mm で厚さ 2 mm(0.85)を用い、An に 0.45 の 3 枚重ね(0.45×3), 膜側から 0.45 と 0.85 を重ねた(0.45+0.85)、0.85 と 0.45 を重ねた(0.85+0.45)の 3 mm 厚とした。Ca には、0.45×3 を用いた。電解液は 7 M KOH 溶液、温度は 30℃、流路はなしとした。電気化学測定として、An の流速を 0.556～5.56 cm/s、Ca は 5.56 cm/s とした。電流密度 0.005~3.5 A cm^{-2} での 5 min の定電流試験と交流インピーダンス測定の高周波側の実軸切片から内部抵抗(R_{int})を決定した。

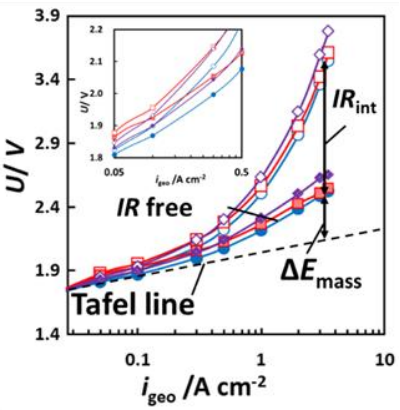


Fig.1 Cell voltage as a function of current. ○, ●: 0.45×3, □, ■: 0.45+0.85, ◊, ♦: 0.85+0.45, open: The raw cell voltage, close: The iR-free cell voltage

３．結果および考察

アノード流速 5.56 cm/s のときの分極曲線を Fig.1 に示す。挿入図は低電流密度域の拡大である。*IR* free 電圧は物質移動の影響が小さい電流密度 50 mA cm^{-2} の内部抵抗を用いて求めた。高電流密度域では、膜側の孔径の小さい 0.45×3 と 0.45+0.85 のセル電圧が低く、孔径の大きい 0.85+0.45 のみが高かった。低電流密度域では 0.45+0.85 の方が 0.85+0.45 よりも電圧が高かった。*IR* free 電圧とその低電流密度域から外挿したターフェル直線の差を物質移動過電圧: ΔE_{mass} とした。

これらのセルの ΔE_{mass} の電流密度依存性を Fig.2 に示す。流速に依らず、ΔE_{mass} が小さい方から順に 0.45+0.85、0.45×3、 0.85+0.45 であり、0.45+0.85 と 0.45×3 の差は比較的小さかった。また、流速が高い方が ΔE_{mass} は小さくなった。流速が高いことによる ΔE_{mass} の低減効果は、IR_{int} や活性化分極に比べ大きかった。ΔE_{mass} を低減するには、電極近傍の過飽和度や気泡率を下げる必要があると考えられる。

本系の場合、主に Ni foam の膜側に電極反応が集中していると考えられる。電解液の流速は孔径が大きな Ni foam の方が速いと考えられるので、膜近傍の流速は 0.85+0.45＞0.45×3＞0.45+0.85 であると考えられるが、実験結果からは 0.45+0.85 が最も有効に気泡や過飽和電解液を排出できたと考えられる。

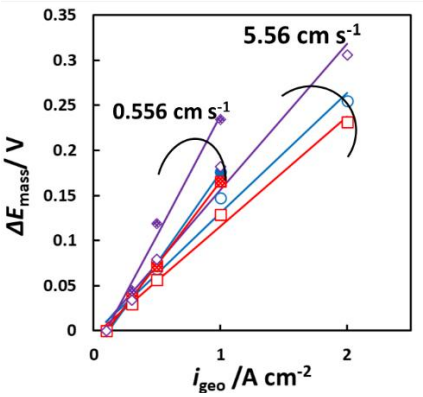


Fig. 2 ΔE_{mass} as a function of current. ○, ●: 0.45×3, □, ■: 0.45+0.85, ◊, ♦: 0.85+0.45,open: 5.56 cm/s, close: 0.556cm/s

４．参考文献

(1) Robert Phillips, Adam Edwards, Bertrand Rome, Daniel R. Jones, Charles W. Dunnill, *Int. J. Hydrog. Energy*,**42**, 23986-23994(2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション7（大会学生会員講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:30 〜 11:45　一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[2W09(大会学生会員講演)] 溶媒和 Mg^{2+}－黒鉛層間化合物の形成におよぼすクラウンエーテルの添加効果

○山本 渓斗[1]、清水 雅裕[1]、新井 進[1]（1. 信州大学）

11:30 〜　11:45

©公益社団法人 電気化学会

溶媒和 Mg^{2+}–黒鉛層間化合物の形成におよぼすクラウンエーテルの添加効果

○山本渓斗，清水雅裕，新井 進（信大工）

Addition Effect of Crown Ether on Electrochemical Formation of Solvated Mg^{2+}–Graphite Intercalation Compounds

Keito Yamamoto, Masahiro Shimizu, and Susumu Arai (Shinshu Univ.)

１．目的

資源制約を受けない Mg イオン二次電池の負極材料に着目すると，その研究例は Mg 金属にほとんど限定される．その金属表面に形成される不働態被膜が課題とされており，高効率かつ可逆的な析出－溶解を可能とする電解液の開発に焦点が当てられている．他方，現行の Li イオン二次電池負極で使用されている黒鉛において，その層間への Mg^{2+}の挿入反応に関する報告例ほとんどない．Mg^{2+}との二元系黒鉛層間化合物が本質的に不安定であることも指摘されているが [1]，我々は挿入イオン種として溶媒和イオンにまで視野を広げ，これが可逆的に挿入－脱離できるかについて検討を行ってきている．最近では黒鉛層間への溶媒和 Mg^{2+}の挿入－脱離に基づく可逆容量が得られることを明らかにしてきた [2]．溶媒和 Mg^{2+}を含む三元系黒鉛層間化合物の形成においては，その溶媒のサイズやドナーナンバー・誘電率などの物性が大きく関与するものと予想される．そこで本研究では配位子のサイズに焦点を当て，クラウンエーテルを用いて Mg^{2+}を包摂した系において，主溶媒との相互作用の大小から溶媒和 Mg^{2+}–黒鉛層間化合物の電気化学形成挙動を検討した．

２．実験

直径 10 μm の天然黒鉛粉末および Polyvinylidene difluoride を 9:1 の重量比で混錬し，これを Ti 箔上に塗布・真空乾燥することで合剤電極を作製した．0.25 M Magnesium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide [$Mg(TFSA)_2$] および EC:DEC (ethylene carbonate:diethyl carbonate=50:50 by vol.), DME (1,2-dimethoxyethane), DMSO (dimethyl sulfoxide) からなる電解液に対して $Mg(TFSA)_2$ と等モルの crown ether (15C5 または 18C6) を加えて電解質溶液を調製した．Mg 合金または活性炭を対極とし，参照極：Ag/Ag^+ (in 0.1 M $AgNO_3$+0.1 M TBAP/AN) から構成される三極式電気化学セルを構築した．黒鉛層間への溶媒和 Mg^{2+}の挿入－脱離挙動をサイクリックボルタンメトリー，層間化合物の形成および層間拡張距離について，X 線回折（XRD）によりそれぞれ検討した．

３．結果および考察

Fig. 1 は EC:DEC, DME および DMSO の系における黒鉛電極のサイクリックボルタモグラム（CV）を示す．EC:DEC の系において，クラウンエーテル未添加の系では，還元応答の度合いに対して，Mg^{2+}脱離を示す酸化応答がほとんど認められなかった．また，18C6 を添加した場合でも顕著な変化は見られなかった．これに対し，15C5 を添加した系のみ，−2.3 V vs. Ag/Ag^+ および −0.7 V に見られる還元および酸化電流が増大した．定電流条件下において層間化合物の形成の有無を調査したところ，CV に顕著な変化が見られた 15C5 添加の系にのみ，*stage*-8 を示す三元系層間化合物の形成が確認された．DME の系では，18C6 を添加した系においてのみ層間化合物（*stage*-5）の形成が示された．他方，DMSO の系においては，クラウンエーテルの添加に関わらず，三元系層間化合物の形成が認められたが，15C5 または 18C6 を添加した場合にそれらの *stage* 構造はより発達した．EC:DEC および DME の系において 15C5 または 18C6 の添加により層間化合物の形成が促進されたのは，Mg^{2+}の配位子が立体障害をもたらす主溶媒から平面性を有するクラウンエーテルに置き換わったためと考えられる．換言すると，錯イオン全体としての嵩高さが減少したことで層間内での溶媒和 Mg^{2+}の拡散のしやすさが改善されたためと推察される．当日は溶媒和 Mg^{2+}の溶存状態と関連性について議論する．

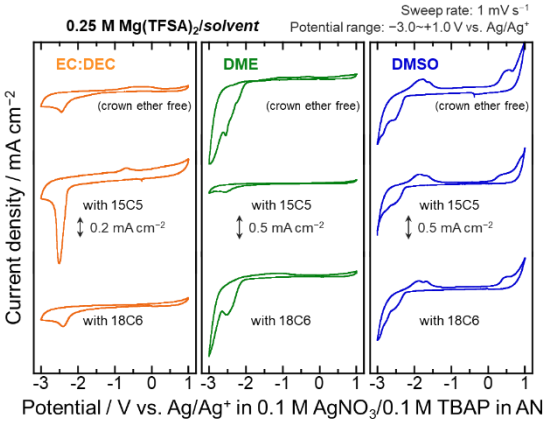


Fig. 1 Cyclic voltammogram of graphite electrodes in 0.25 M $Mg(TFSA)_2$/*solvent* (EC:DEC, DME, DMSO) without and with equimolar crown ether (15C5, 18C6) at a sweep rate of 1 mV s^{-1}.

(1) M. Calandra and F. Mauri, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **74**, 094507 (2006).
(2) M. Shimizu *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.*, **23** 16981 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一般学術講演 | ◎一般学術講演分類

セッション8（一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 11:45 〜 12:00 一般学術講演 (9号館933教室)

主催：大会学術企画委員会

[2W10(一般講演)] Auアノード溶解反応に及ぼす電解質の影響

○小澤 真一郎[1]、北郷 萌[1]、宮﨑 尚[1]、岡本 庸一[1] （1. 防衛大学校）

11:45 〜 12:00

©公益社団法人 電気化学会

Au アノード溶解反応に及ぼす電解質の影響

○小澤真一郎[1]，北郷　萌[1]，宮﨑　尚[1]，岡本庸一[1]（防衛大[1]）

Effect of Electrolyte on Au Anode Dissolution Reaction
Shinichiro Ozawa,[1] Moe Hokugo,[1] Hisashi Miyazaki,[1] and Yoichi Okamoto[1] (National Defense Academy[1])

1．目的

陽極、陰極に同じ材料の電極（Au, Ag, Si など）を設置したビーカーに、電解質として無機塩（Na_2SiO_3, Na_2CO_3, Na_2SO_4 など）を溶解した電解質溶液を満たし、2 A, 10 ～ 30 V の条件で数時間、液中通電法を実施することにより、電極材料由来の微粒子生成を確認したことを報告している[1]。液中通電法による金属微粒子の生成過程では、H_2O の電気分解、電極材料のイオン化、さらに生成したイオンの再還元による微粒子成長過程の主に 3 つの反応が同時（もしくはある反応が律速）に進行すると考えられる。その中でも液中通電法により生成する Au 微粒子は、実験条件の最適化により粒子径制御が可能になれば、さまざまな分野で有用な材料となり得る。今回、Au 微粒子の生成過程の詳細を検討するために、3 電極セルを用いた電気化学測定を行い、得られた結果について考察する。

2．実験

本実験では、電気化学測定（サイクリックボルタンメトリー、クロノアンペロメトリー）を用いて、作用電極で生じる Au アノード溶解反応の解析を行なった。使用した電解セルは、参照電極（Ag/AgCl sat. KCl）、作用極（Au ディスク：直径 2 mm）、対極（Pt ワイヤー）により構成した。電解質 HCl, NaCl, KCl を所定濃度（0.1 ～ 1.0 mole / l）になるように超純水に溶解して、電解質溶液を調整した。サイクリックボルタンメトリーは、電位走査範囲 0 ～ +1.6 V、電位走査速度 0.05 V / s に設定し、電位走査は酸化方向に実施した。

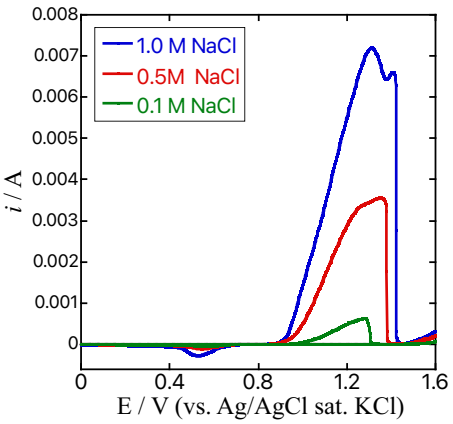


Fig.1 Typical cyclic voltammograms of NaCl electrolyte solutions.

3．結果および考察

0.1, 0.5 および 1.0 mole / l NaCl 電解質溶液を用いたサイクリックボルタングラムを Fig. 1 に示す。NaCl 濃度の増加に伴い、酸化ピーク電流の増加および酸化ピーク電位のわずかなマイナス側へのシフトを確認した。サイクリックボルタンメトリー後の NaCl 溶液が、薄い黄色透明に変化したため、測定前後の NaCl 溶液の UV-vis スペクトルをそれぞれ測定した。（測定後－測定前）差スペクトルには、215, 316 nm にピークが現れ、これらのピークは Au イオン（$AuCl_4^-$）生成に起因することが示唆された[2]。今回、HCl, NaCl, KCl 溶液中では、酸化ピーク電位+1.2 V（vs. Ag/AgCl sat. KCl）付近でアノード溶解による Au イオン（$AuCl_4^-$）の生成と液中安定性を確認した。また、電解質濃度の増加によりアノード溶解する Au が増加し、また、電解質の種類（イオン種）によってもアノード溶解する Au 量が変化することがわかった(Fig.2)。今回、電解質の種類（カチオンおよびアニオン種）、溶液濃度、電解質溶液の pH を変化させ、Au アノード溶解にどのような影響を及ぼすかを併せて報告する。

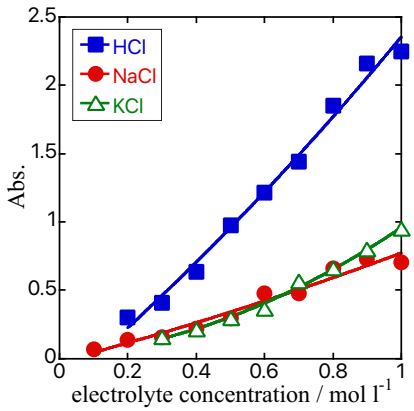


Fig.2 Absorbance change at 215 nm ($[AuCl_4]^-$) vs. electrolyte concentration after electrolysis.

(1) Y. Okamoto, K, Kimura, H. Nakatsugawa, H. Miyazaki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **65**, 548 (2018).
(2) M.D. Đurović, R. Puchta, Ž. D. Bugarčić, R. v. Eldik: *Dalton Trans.*, **43**, 8620 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演 | S21.記念講演

大会式典・各賞表彰式

座長:跡部　真人(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 13:30 〜 14:35 記念講演 (1号館131教室132教室)

©公益社団法人 電気化学会

記念講演 | S21.記念講演

電気化学会賞（武井賞）受賞講演

座長:跡部　真人(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 14:40 〜 15:20 記念講演 (1号館131教室132教室)

[2AW01(学会賞受賞講演)] 電気化学的高機能性ナノ材料の創製法と計測技術の開発

〇桑畑 進[1]（1. 大阪大学）

14:40 〜　15:20

©公益社団法人 電気化学会

電気化学的高機能性ナノ材料の創製法と計測技術の開発

○桑畑　進（阪大院工）

Development of Methods to Create Electrochemical High-performance Nanomaterials and Unprecedented Measurement Technologies
Susumu Kuwabata (Osaka Univ.)

１．背 景

本講演者は、研究活動の開始以来、首尾一貫して電極を含む固体材料と溶液の界面に関わる電子移動反応を、電気化学的および光電気化学的手法によって駆動させ、電気化学的機能の発現に主眼を置いた研究を行ってきている。研究歴の前半では、界面電子移動反応を促進するためのナノ技術に主眼を置いた研究を行い、その成果が評価されて 2008 年 3 月に本学会の学術賞を頂いた。その後、それまでの研究コンセプトを基礎としつつも研究の手法と材料合成法においてドラスティックな展開があり、そこを出発点として全く新たな研究を展開した。それらの成果が評価されて今回の結果につながっているので、本講演にて紹介する。

その研究展開を導いたキー・マテリアルがイオン液体である。1992 年に発表された空気中でも安定なイオン液体(常温溶融塩)は、蒸気圧が無視できるほど小さく、加熱しても真空下でも蒸発しない。講演者はこれに注目した。真空条件が必要な金属スパッタリング装置にイオン液体を入れ、Au スパッタを施すと液体中に分散した Au ナノ粒子が合成できること、ならびに走査型電子顕微鏡(SEM)でイオン液体は真空下で帯電せずに観察できることを発見し、それらをベースに革新的なナノ材料の合成技術と計測技術の開発を行った。それらを分類的に描き、それぞれの代表的な画像を添えたものが図 1 である。

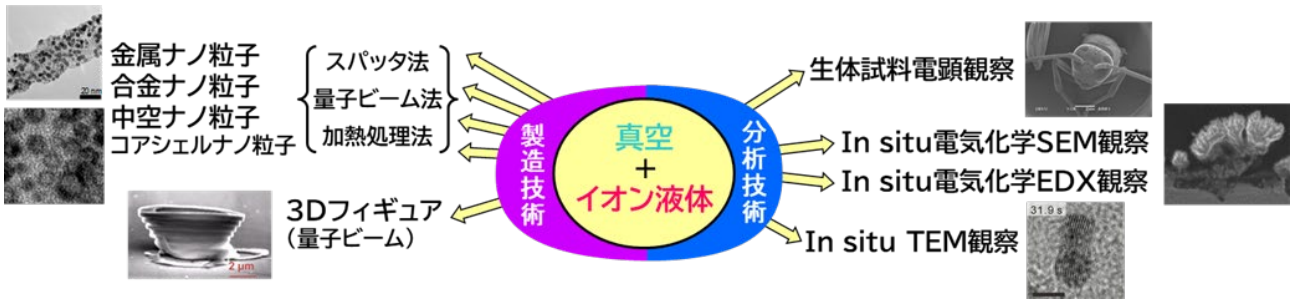


図 1　イオン液体と真空技術を組み合わせて創成したナノ製造と分析技術の開発

２．電気化学的ナノ材料の合成

イオン液体への Au スパッタによる Au ナノ粒子の合成は、すぐに他の金属への適用を検討し、Au, Pt, Ag, Cu, W, Mo, Nb, Ti, In など様々な金属ナノ粒子および酸化物ナノ粒子の合成へと展開した。さらに、二種類の金属をターゲットに用いた合金ナノ粒子、コア・シェルナノ粒子、中空ナノ粒子(図 1 左中 TEM 像)等、さまざまな金属ナノ粒子の合成技術へと熟成させた。金属ナノ粒子を分散させたイオン液体を炭素材料表面に塗布し、加熱することでナノ粒子が固定されるという発見を基に、Pt ナノ粒子／炭素が酸素還元反応に対して高い電極触媒能を示し、燃料電池正極に応用可能であることを見出した。

３．分析技術の開発

イオン液体が帯電せずに SEM 観察可能ということは、イオン液体で濡れた試料をそのまま電子顕微鏡で観察できることを意味しており、乾燥すると形状が変形する生体試料の観察に有効である(図 1 右上 SEM 像)。この手法は「医学生物学電子顕微鏡技術学会」の会員を中心に具体的な利用法が開発された。そして、電子顕微鏡観察の処理剤としてのイオン液体が日立ハイテクから販売されることとなった。一方、金属の電析反応(図 1 右中 SEM 像)や導電性高分子の体積変化を伴う酸化還元反応等を行いながら SEM 観察することで、いわゆる in situ 電気化学 SEM 観察法を世界で先んじて開発、さらに、透過電子顕微鏡(TEM)においてもイオン液体中の Au ナノ粒子の凝集を動画撮影することで in situ TEM 技術を開発した。

４．結 言

偶然の発見が基となって大きな研究の発展があったという過去の例を少なからず聞いていたが、自分にもそのような機会に恵まれたことは幸せである。しかし、この研究によって、より多くの共同研究者（教員・学生）を得た幸せの方がよりもっと大きく、全ての共同研究者に深い感謝の意を表したい。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演 | S21.記念講演

加藤記念講演

【現地参加】

座長:跡部　真人(横浜国立大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 15:20 〜 16:00 記念講演 (1号館131教室132教室)

[2AW02(加藤記念講演)] 高分子・イオン液体・イオンゲル：電解質研究と電気化学

〇渡邉 正義 （1. 横浜国立大学）

15:20 〜　16:00

©公益社団法人 電気化学会

高分子・イオン液体・イオンゲル：電解質研究と電気化学

○渡邉正義（横浜国大 先端科学高等研究院）

Polymer, Ionic Liquid, and Ion-gel: Electrolyte Studies and Electrochemistry

Masayoshi Watanabe (IAS, Yokohama National University)

１．緒　言

持続可能社会を構築する上で，エネルギーを効率良く生成・貯蔵・消費することの重要性がクローズアップされ，これを支える電解質研究の重要性が増している．電解質材料の典型例は電解質水溶液であるが，電解質水溶液を用いたデバイスはその分解電圧が低いため，エネルギー密度が低いといった問題を抱えている．これを打開したのが有機電解液であるが，揮発性・可燃性であるため安全性・環境負荷の問題を抱えている．本研究は，イオン伝導性高分子，イオン液体，イオンゲルといった新しい有機イオニクス材料中および界面でのイオンダイナミックスを検討し，その電気化学的応用の可能性を探索した内容である [1,2].

２．ポリエーテル系高分子の側鎖緩和によるイオン高速輸送

一般のポリエーテル系イオン伝導性高分子においては，イオンドーピングによりガラス転移温度(T_g)が上昇し，かつイオン輸送と主鎖緩和がカップリングしているため，キャリヤイオン数の増大とイオン移動度の上昇との相反が高いイオン伝導性発現の障壁になる．これを打破する方法論として，主鎖緩和よりダイナミックスの速い側鎖緩和を利用した固体電解質を提案しこれを実証した．側鎖（ダングリング鎖）の導入は，同一 T_g でのイオン伝導性の増大のみならず，界面電子移動反応の頻度因子増大による反応促進をもたらすことを見出した．この現象は，側鎖導入が系の fragility を増加させたと考えることもできる．

３．イオン液体とイオンゲルの基礎物性の解明

イオン液体がなぜ溶媒無しに電離液体として振舞うのかという点に着目し，パルス磁場勾配 NMR を適用して，キャリヤ移動過程と生成過程の分離を試みた．測定されるカチオン・アニオンの自己拡散係数と Nernst-Einstein 式から求まるモル伝導率と，イオン伝導率測定から求まるモル伝導率との偏差をイオン性 (ionicity) と定義して，多くの汎用イオン液体について系統的に調査した．イオン性はイオンの解離性を表すパラメータであり，アニオンのルイス塩基性の増大，カチオンのルイス酸性の増大，またカチオン・アニオン間の相互作用の方向性の増大，さらにカチオンあるいはアニオン構造中のアルキル鎖長の増大とともに低下することを見出した．すなわち，イオン液体の特性はクーロン力と分子間力の微妙なバランスで決定されていることを証明した．これは高温溶融塩にはみられないイオン液体の特長である．

ポリエーテルのカップリング輸送による限界を打破するために，イオン液体を高分子に相溶化したイオンゲルを構築する提案を行った．ポリエーテル系電解質と比較したときの顕著な違いは，イオン液体の高分子に対する可塑化効果(T_gの低下)とセグメント運動からデカップリングしたイオン輸送であった．この結果，電解質溶液に匹敵するイオン輸送性を実現し，不燃性，不揮発性はイオン液体の物性から確保された．

４．機能性イオン液体の創製と電気化学的応用

新しい機能性イオン液体としてプロトン伝導性イオン液体，電子輸送性イオン液体，Li^+伝導性イオン液体を研究してきた．プロトン性イオン液体が無加湿燃料電池の電解質になり得ることを提案し，無加湿，100 ℃以上の温度での発電を世界に先駆けて実証した．また，イオン液体の高いイオン強度がクーロン相互作用を遮蔽する可能性を，I^-/I_3^-レドックス対の電荷輸送に交換反応（構造拡散）が寄与することから明らかにした．色素増感太陽電池への適用から，イオン液体が高い粘度を持ちながら高速電荷輸送が可能であることを示した．さらに，ある種のグライム類とリチウム塩の当モル混合物がイオン液体類似の性質を示すことを見出し，これらが溶媒和（錯）イオンを一成分とする Li^+伝導性溶媒和イオン液体に分類できることを明らかにした．溶媒和イオン液体の生成は，ルイス酸である Li^+に対する，ルイス塩基であるアニオンとグライムの配位競合によって決まるため，アニオンのルイス塩基性が極めて低く，かつグライム中の酸素原子数が Li^+の配位数である 4 または 5 のとき，溶媒和イオン液体となる．現在，次世代二次電池として期待される Li-S 電池への展開を図っている．また溶媒和イオン液体は一種の濃厚電解液である．近年，多くの濃厚電解液で，特異的な電荷輸送や界面電気化学反応の促進，金属 Li 電極の可逆性増大などが見いだされ，電解液研究の一つの潮流となっている [3,4].

文　献：

1) M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 2739-2769 (2021).
2) M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.* **117**, 7190-7239 (2017).
3) Y. Yamada, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406-A2423 (2015).
4) Y. Ugata, K. Shigenobu, R. Tatara, K. Ueno, M. Watanabe, K. Dokko, *PCCP*, **23**, 21419-21436 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

記念講演 | S21.記念講演

大会実行委員会＜特別企画＞

座長:伊藤　隆(東北大学)【現地参加】

2023年3月28日(火) 16:05 〜 16:20 記念講演 (1号館131教室132教室)

©公益社団法人 電気化学会