2025年9月4日(木)

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 01

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

9:15 ~ 9:30

[G1_1_01]

Design and Development of a Novel Electrolyte & Framework for Wide-Temperature-Range LIB

〇ワッター ナディヤ[1]、石本 拓矢[1]、成川 遼[1]、二本木 奨吾[1]、高橋 辰義[1]、落合 輝明[1]、奥澤 直人[1]、安部 寛太[1]、荻田 香[1]、栗城 和貴[1] (1. 株式会社半導体エネルギー研究所)

9:30 ~ 9:45

[G1_1_02]

極低加速走査電子顕微鏡によるリチウムイオン電池の電極内反応分布の可視化

〇橘田 晃宜[1] (1. 産業技術総合研究所)

9:45 ~ 10:00

[G1_1_03]

柔粘性イオン結晶を用いたリチウムイオン伝導体の開発(Ⅱ) -Li塩の高濃度化の効果-

〇小渕 弘貴[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 02

座長:小林 駿(電力中央研究所)

10:00 ~ 10:15

[G1_1_04]

Tuning Redox Activity and Structural Stability of NVMP through Dual-cation and Anion Triple-substitution

〇孫 嘉沢[1]、馬 廷麗[1] (1. 九州工業大学)

10:15 ~ 10:30

[G1_1_05]

柔粘性イオン結晶を用いたMgイオン伝導体の開発(III)-諸特性に及ぼすPVDFの効果-

〇廣津 義史[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

10:30 ~ 10:45

[G1_1_06]

水により加速される固相反応を用いた電池材料の合成

〇戸田 健司[1] (1. 新潟大学)

10:45 ~ 11:00

[G1_1_07]

キトサンナノファイバーと白金配位ポリオキソタングステートから作製される固体高分子形燃料電池電極触媒の発電特性

〇菊池 圭祐[1]、中野 将志[2]、加藤 知香[2] (1. 静岡県工業技術研究所、2. 静岡大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 12:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 03

座長:菊池 圭祐(静岡県工業技術研究所)

11:00 ~ 11:15

[G1_1_08]

アンモニア窒化法を用いた燃料電池用金属酸化物系触媒の調製における電子伝導パス形成過程の検討

〇玉置 友史[1]、上野 敦寛[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] (1. 大阪大学、2. 横浜国立大学)

11:15 ~ 11:30

[G1_1_09]

アンモニア窒化法で合成したTi酸窒化物系触媒の微細構造とORR性能の相関

〇石井 拓馬[1]、清野 智史[1]、玉置 友史[1]、永井 崇昭[2]、門田 隆二[2]、石原 顕光[2]、植竹 裕太[2]、田中 智之[2]、中川 貴[2] (1. 大阪大学、2. 横浜国立大学)

11:30 ~ 11:45

[G1_1_10]

PEMWEを用いた並列運転モジュラー型水電解の検討

〇小林 駿[1]、Cirilo Leandro Guilherme[1]、野田 琢[1] (1. 一般財団法人 電力中央研究所)

11:45 ~ 12:00

[G1_1_11]

Enhanced Alkaline OER Efficiency of High-Entropy Spinel Oxides by Compoisitional Tuning

〇Sen Po Yip[1]、Dongyuan Song[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 04

座長:伊藤 智博(山形大学)

13:00 ~ 13:15

[G1_1_12]

超臨界及び亜臨界水フロー合成による高活性RuO_2 の生成

〇李 雨濛[1,2]、北川 宏[1]、草田 康平[3,4] (1. 京都大学理学研究科、2. 九州大学大学院 総合理工学府物質科学部門、3. 九州大学高等研究院、4. 九州大学大学院 総合理工学研究院物質科学部門)

13:15 ~ 13:30

[G1_1_13]

超臨界CO_2含浸プロセスによる水系全有機分子電極の開発とフルセル評価

〇中安 祐太[1]、曽我部 崇[1]、永村 直佳[2]、大岡 千恵[1]、山田 智也[1]、小林 加代子[3]、渡邉 賢[1] (1. 東北大学、2. NIMS、3. 京都大学)

13:30 ~ 13:45

[G1_1_14]

有機物の官能基が白金修飾の酸素還元活性に与える影響

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)

13:45 ~ 14:00

[G1_1_15]

電解メッキ法によるCu2O薄膜の形成と銅錯体設計の関係

〇呉 向容[1]、梅澤 成之[1]、吉川 幸治[1] (1. 星和電機株式会社 研究開発部開発課)

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 14:45 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 05

座長:中安 祐太(東北大学)

14:00 ~ 14:15

[G1_1_16]

複合測から求めたCu板上のAl電解めっき膜の引張強度

〇古関 百花[1]、宮下 宅人[2]、池田 賢一[2]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2] (1. 北海道大学大学院 工学院、2. 北海道大学大学院 工学研究院)

14:15 ~ 14:30

[G1_1_17]

希土類含有酸化物を用いたエレクトロクロミック無機材料

〇山口 和輝[1]、中 咲乃[1]、増井 敏行[1] (1. 鳥取大学)

14:30 ~ 14:45

[G1_1_18]

ハロゲン化ペロブスカイトの湿式合成とデバイス化

〇高石 剛志[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1]、瀧澤 俊幸[1] (1. 九州工業大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:45 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 01

座長:吉田 航(山口大学)

14:45 ~ 15:00

[G1_1_19]

アルミニウムにおける塩化物混合粘土分散液中での分極挙動

〇伊藤 智博[1]、渡辺 亮介[1]、秋葉 章太[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

15:00 ~ 15:15

[G1_1_20]

ラジカル種がナイロン-6,6の電気分解に与える影響

〇土屋 祐稀[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] (1. 名城大学)

15:15 ~ 15:30

[G1_1_21]

カーボンナノ空間反応場を利用したPFAS分解セルの開発

〇トレーロ 美海[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学大学院、2. 琉球大学)

15:30 ~ 15:45

[G1_1_22]

EC-SERSプラットフォームを用いた硝酸鉄、硫酸銅、酢酸銅の電気化学反応に関する研究

〇原田 栞大朗[1]、田畑 幸太[1]、アルムレーキ シェイカ[1]、山口 明啓[1] (1. 東洋大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:45 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 02

座長:牧 秀志(神戸大学)

15:45 ~ 16:00

[G1_1_23]

二酸化炭素電解還元反応におけるスズ-亜鉛複合酸化物の組成および構造の変化と触媒活性

〇室本 直樹[1]、一花 遼哉[1]、石村 竜太[1]、岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学)

16:00 ~ 16:15

[G1_1_24]

多様な遷移金属ドープ型タングステン酸化物の硝酸還元活性とアンモニア選択性

〇吉田 航[1,2]、上中野 圭子[1]、伊藤 日咲[1]、中山 雅晴[1,2] (1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター)

16:15 ~ 16:30

[G1_1_25]

複合系金属錯体触媒を用いた電気化学的CO2還元特性

〇黒松 瑚子[1]、高瀬 聡子[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学大学院)

16:30 ~ 16:45

[G1_1_26]

Understanding SEI-formation in Li-mediated N_2 reduction using in situ infrared spectroscopy

〇スプライ マシュウ[1]、Westhead Olivia、Rietbrock Johannes[2]、Nakano Takuma[1]、Kondo Yasuyuki[1]、Katayama Yu[1]、Yamada Yuki[1] (1. SANKEN, Osaka University、2. Imperial College London)

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション１　学生講演/一般講演

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

9:15 ~ 9:30

[S1_1_01]

調光銀ミラーデバイスにおける白金触媒とパラジウム触媒の比較検討

〇景山 結衣[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

9:30 ~ 9:45

[S1_1_02]

電極表面変化及びpH変動に起因する応答変動補正を目的とした機械学習活用による電気化学的遊離塩素センサ

〇山ノ内 愛乃[1]、渡辺 剛志[1]、横式 康史[1]、左成 信之[2]、檜山 功[2]、高澤 康之[2]、榎本 孝紀[2]、徳田 崇[3]、黄 晋二[1] (1. 青山学院大学、2. 柴田科学株式会社、3. 東京科学大学)

9:45 ~ 10:00

[S1_1_03]

疎水性銀ナノワイヤ（AgNW）を用いた透過型電気化学発光素子の作製

〇赤松 歩夢[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 10:45 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション2　特別講演

座長:松本 太(神奈川大学)

10:00 ~ 10:45

[S1_1_04]

Mn系・Ru系酸化物触媒を用いた無添加海水電解における高選択化戦略および評価技術

〇中山 雅晴[1] (1. 山口大学)

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 12:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション3　学生講演/一般講演

座長:青木 純(名古屋工業大学)

10:45 ~ 11:00

[S1_1_05]

カーボンナノファイバー電極表面での電解ラジカル重合法によるUCST型高分子修飾の最適化

〇劉 明昊[1]、白石 浩平[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

11:00 ~ 11:15

[S1_1_06]

デュアル刺激応答性NIPAゲル修飾カーボンナノファイバー電極の電気化学特性

〇篠原 圭葵[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

11:15 ~ 11:30

[S1_1_07]

*in situ*紫外分光法による積層二酸化マンガンのヨウ素吸脱着挙動の追跡

〇網田 花穏[1]、杉本 聖奈[2]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1] (1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 山口大学工学部)

11:30 ~ 11:45

[S1_1_08]

Real-Time Sensing of Phenylephrine Hydrochloride Using Boron-Doped Diamond Microelectrodes

〇劉 楚星[1]、緒方 元気[1]、張 子平[1]、山岸 麗子[2]、本庄 恵[2]、相原 一[2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学、2. 東京大学)

11:45 ~ 12:00

[S1_1_09]

導電性ダイヤモンドパウダー充填電解フローセルを用いた有機物分解における各種条件の影響評価

西尾 鴻志[1]、〇近藤 剛史[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション4　学生講演/一般講演

座長:中山 雅晴(山口大学)

13:00 ~ 13:15

[S1_1_10]

グラフェンを透明導電膜として用いたフレキシブルなエレクトロクロミックデバイス

〇福澤 実希[1]、渡辺 剛志[1]、山下 幹裕[1]、黄 晋二[1] (1. 青山学院大学)

13:15 ~ 13:30

[S1_1_11]

親・疎水パターンを利用したAgNW透明電極の作成

〇藤井 裕大[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

13:30 ~ 13:45

[S1_1_12]

電気化学反応における表面修飾分子依存性

〇田畑 幸太[1]、原田 栞大郎[1]、ALMURAIKHI SHAILHA[1]、山口 明啓[1] (1. 東洋大学)

13:45 ~ 14:00

[S1_1_13]

第一原理バンド計算を用いたTribromoTrioxoTriangulene有機LIB正極材料の充放電反応および電極耐久性の考察

〇北野 幸親[1]、多田 幸平[1]、川上 貴資[2]、岸 亮平[1]、北河 康隆[1] (1. 大阪大学 基礎工学研究科、2. 大阪大学 理学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション5　学生講演/一般講演

座長:郡司 貴雄(北九州市立大学)

14:00 ~ 14:15

[S1_1_14]

Morphology-Controlled WO_3-PtC Catalyst for H_2O_2 Suppression during HOR

〇ホイサン ワッチラポーン[1]、杉本 渉[1,2,3] (1. Institue for Aqua Regeneration (ARG), Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 JAPAN、2. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 JAPAN、3. Research Initiative for Supra-Materials (RIMS), Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 JAPAN)

14:15 ~ 14:30

[S1_1_15]

PEFCカソード用AB5型Pt合金系触媒の合成

〇松岡 弥佑[1]、松澤 幸一[1]、永井 崇昭[1]、門田 隆二[1]、冨中 悟史[2]、石原 顕光[1] (1. 横浜国立大学、2. 物質材料研究機構)

14:30 ~ 14:45

[S1_1_16]

カーボンナノチューブの分子内包特性を利用した酸素生成電極触媒の開発

〇秋山 達也[1] (1. 名古屋工業大学)

14:45 ~ 15:00

[S1_1_17]

流動床SLRR法によるバルク炭素担持Ru@Ptコアシェル型ナノシートの合成

〇張 君軻[1]、村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション6　学生講演/一般講演

座長:北野 翔(北海道大学)

15:00 ~ 15:15

[S1_1_18]

Pt-希土類合金の合成と酸素還元反応への適用および有機物添加による活性向上

〇平山 勇哉[1]、大浦 斗瑚[1]、吉水 大志[1]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学)

15:15 ~ 15:30

[S1_1_19]

Oxygen Reduction Reaction Activity of Platinum-Cobalt Alloy Nanosheets.

〇メタウ オサマ[1]、都倉 勇貴[1]、杉本 渉[1,2,3] (1. Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567 JAPAN、2. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567 JAPAN.、3. Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567 JAPAN.)

15:30 ~ 15:45

[S1_1_20]

酸素還元反応による過酸化水素合成のための電子移動反応場の制御

〇天野 史章[1]、榎本 和眞[1]、岡崎 琢也[1] (1. 東京都立大学)

15:45 ~ 16:00

[S1_1_21]

過酸化水素合成のための多孔質プロトン交換膜電解におけるカソード触媒層の開発

〇榎本 和眞[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学大学院)

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション7　学生講演/一般講演

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

16:00 ~ 16:15

[S1_1_22]

Surfactant-freeなロジウム合金ナノシートの水素発生反応特性

〇若林 直人[1]、北野 翔[1]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

16:15 ~ 16:30

[S1_1_23]

活性化針状酸化イリジウムの水電解アノード触媒特性

〇都倉 勇貴[1]、杉本 渉[1]、中江 亮介[2]、青木 直也[2] (1. 信州大学、2. 石福金属興業株式会社)

16:30 ~ 16:45

[S1_1_24]

ポリオール法によって合成した$NiCuWO_4$電極触媒のアンモニア酸化活性と窒素選択性

〇荒井 万由子[1]、村上 稜太朗[1]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1]、岩本 智行[2] (1. 山口大学大学院、2. 株式会社トクヤマ)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:立間 徹(東京大学)

9:15 ~ 9:30

[S2_1_01]

酸化チタン/銀ナノ粒子/ITO型プラズモニック光カソードの作製と光電気化学特性

〇平野 孔基[1]、山本 望弥[1]、西 弘泰[1] (1. 富山大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_1_02]

大気中溶融塩処理を用いたドープ型硫化亜鉛の結晶構造制御

〇川瀬 智大[1]、小林 芳男[1]、長川 遥輝[1] (1. 茨城大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_1_03]

光触媒ー電解ハイブリッドによる水分解のためのBiVO$_4$光触媒の高性能化

〇三石 雄悟[1]、渡邊 健太[1]、玉野 美智子[1]、佐山 和弘[1] (1. 産業技術総合研究所)

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 10:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション2（特別講演）

座長:立間 徹(東京大学)

10:00 ~ 10:30

[S2_1_04]

グリーン水素および燃料製造光触媒の長波長応答化

〇入江 寛[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 12:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション3（学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)

10:45 ~ 11:00

[S2_1_05]

電気化学的金属置換による酸化チタンへの白金担持法の検討

〇篠田 明優[1]、小林 芳男[1]、長川 遥輝[1] (1. 茨城大学)

11:00 ~ 11:15

[S2_1_06]

AlドープSrTiO$_3$光触媒表面に担持されたRh微粒子助触媒の活性表面積の電気化学的定量評価

〇インヒュボルド ホンゴロ[1]、影島 洋介[1]、手嶋 勝弥[1,2]、堂免 一成[3]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学アクア・リジェネレーション機構、3. 東京大学)

11:15 ~ 11:30

[S2_1_07]

半導体光触媒への酸素空孔導入によるメタンのドライリフォーミング反応活性の向上

〇杉村 友高[1]、Cheung Grace[2]、金子 浩明[1]、山口 晃[1]、宮内 雅浩[1] (1. 東京科学大学、2. インペリアルカレッジロンドン)

11:30 ~ 11:45

[S2_1_08]

低温高圧条件下の光触媒を用いたメタンドライリフォーミング反応とフィッシャー・トロプシュ合成の両立

〇金子 浩明[1]、杉村 友高[1]、張 葉平[2]、庄司 州作[3]、山口 晃[1]、宮内 雅浩[1] (1. 東京科学大学、2. 北陸先端科学技術大学院大学、3. 物質・材料研究機構)

11:45 ~ 12:00

[S2_1_09]

Ru錯体内蔵型共役系高分子光触媒を用いたCO_2還元反応のオペランド分光解析

〇青木 拓実[1,2]、浅井 俊介[3]、近藤 靖幸[1,2]、石切山 守[4]、井部 将也[4]、中田 明伸[3]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 京都大学大学院工学研究科、4. トヨタ自動車)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション4（学生講演）

座長:川脇 徳久(東北大学)

13:00 ~ 13:15

[S2_1_10]

光触媒反応によるポリ乳酸の高効率・高選択的資源化

〇會田 飛来[1]、小林 芳男[1]、長川 遥輝[1] (1. 茨城大学)

13:15 ~ 13:30

[S2_1_11]

バイピラミッド形状ZnS-$AgInS_2$固溶体量子ドットの光触媒活性

〇斎藤 祐摩[1]、近藤 省吾[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

13:30 ~ 13:45

[S2_1_12]

イオン液体／金属スパッタリング法により作製したCu_3N量子ドットの光電気化学特性

〇古橋 奈子[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院)

13:45 ~ 14:00

[S2_1_13]

Enhanced Charge Separation by Composition Gradient Structure in Particulate (Zn,Cd)Te Photocathodes

〇ベイガ リオネルセバスチアン[1]、杉山 正和[1]、嶺岸 耕[1] (1. 東京大学)

14:00 ~ 14:15

[S2_1_14]

電気化学インピーダンス精密解析を指向した$SrTiO_3$粉末光電極の作製　—裏面金属層の不活化の効果—

〇笹井 勇佑[1]、影島 洋介[1]、手嶋 勝弥[1,2]、堂免 一成[3]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学院総合理工学研究科、2. 信州大学アクア・リジェネレーション機構、3. 東京大学)

14:15 ~ 14:30

[S2_1_15]

走査型電気化学セル顕微鏡を用いた$BiVO_4$光電極における結晶面選択的な酸素発生反応機構の解析

〇本田 航大[1]、平田 海斗[1,2]、天野 史章[3]、福間 剛士[4]、高橋 康史[1,4] (1. 名古屋大学、2. 名古屋工業大学、3. 東京都立大学、4. 金沢大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:15 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション5（特別講演）

座長:入江 寛(山梨大学)

14:45 ~ 15:15

[S2_1_16]

機能構造による近赤外光応答光電極の高効率化

〇嶺岸 耕[1] (1. 東京大学)

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 15:15 ~ 15:45 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション6（一般講演）

座長:入江 寛(山梨大学)

15:15 ~ 15:30

[S2_1_17]

酸化チタン光電極による水メディエート光電変換セル

〇寺西 美和子[1]、納谷 真一[1]、多田 弘明[2] (1. 近畿大学、2. 名古屋大学未来社会創造機構)

15:30 ~ 15:45

[S2_1_18]

ルチルーアナタースTiO_2接合系における光誘導電子移動方向の決定

〇納谷 真一[1]、寺西 美和子[1]、副島 哲朗[1]、多田 弘明[2] (1. 近畿大学、2. 名古屋大学未来社会創造機構)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 17:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション7（学生講演）

座長:嶺岸 耕(東京大学)

16:00 ~ 16:15

[S2_1_19]

Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Electrodes through Bubble Observation

〇任 天浩[1]、佐藤 大樹[2]、福島 知宏[2,3]、板谷 昌輝[2]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院 Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University、2. 北海道大学大学院理学研究院　Faculty of Science, Hokkaido University、3. JST-さきがけ　JST-PRESTO)

16:15 ~ 16:30

[S2_1_20]

ホスフィン保護白金17量体ナノクラスターの合成収率向上と水素生成反応活性評価

〇佐藤 虎太郎[1,2]、池田 薫[1,2]、飯田 健二[3]、川脇 徳久[1]、根岸 雄一[1] (1. 東北大学大学院、2. 東京理科大学大学院、3. 北海道大学　触媒科学研究所)

16:30 ~ 16:45

[S2_1_21]

硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒とする水中における電気化学的アンモニア酸化反応

〇奥平 真弘[1]、稲垣 尭[2]、杉野目 駿[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学、2. TDK株式会社)

16:45 ~ 17:00

[S2_1_22]

硫黄添加窒化銅触媒を用いた電気化学的二酸化炭素還元反応によるギ酸生成

〇鈴木 皓星[1]、宮内 雅浩[1]、山口 晃[1] (1. 東京科学大学)

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 10:45 S3(工学部棟2階 工31)

セッション１（一般講演・学生講演）

座長:野上 敏材(鳥取大学)

10:00 ~ 10:15

[S3_1_01]

可視光応答型酸化チタン光触媒による二酸化炭素の常温・常圧固定化反応の開発

Hossain Saddam[1]、星野 友[1]、〇嶌越 恒[1] (1. 九州大学)

10:15 ~ 10:30

[S3_1_02]

ベンジル位C－O結合の還元的開裂を伴なう電解カルボキシル化反応の変遷

〇仙北 久典[1] (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[S3_1_03]

電解還元により発生させたケチルラジカルプールとベンゾチアゾール類の反応とその応用

松瀬 瑞季[1]、孫 宇聡[2]、野上 敏材[2]、米山 心[3]、徐 鵬宇[3]、川下 理日人[1]、〇松本 浩一[1] (1. 近畿大学、2. 鳥取大学、3. シンクレスト（株）)

©公益社団法人電気化学会

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 11:30 S3(工学部棟2階 工31)

セッション２（一般講演・学生講演）

座長:松本 浩一(近畿大学)

10:45 ~ 11:00

[S3_1_04]

白金族系電極触媒を用いたベンジルアルコールの選択的電解酸化反応

〇武藤 優介[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

11:00 ~ 11:15

[S3_1_05]

金電極表面における第１級および第２級アルコール類の酸化反応における構造依存性評価

〇小田 朋枝[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学大学院、2. JST さきがけ)

11:15 ~ 11:30

[S3_1_06]

アニオン交換膜を用いたアルコール類の電解酸化における電解液の影響

〇舘野 拓之[1]、陳 仕元[1]、望月 剛久[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 11:30 ~ 12:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション3（特別講演１）

座長:嶌越 恒(九州大学)

11:30 ~ 12:00

[S3_1_07]

電気化学系を用いた共有結合性有機構造体によるフッ素フリー超撥水性表面の作製と応用

〇佐藤 宏亮[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション４（一般講演・学生講演）

座長:清水 章弘(大阪大学)、舘野 拓之(産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:15

[S3_1_08]

KFから誘導される新規求核的フッ素化剤の開発と電解フッ素化への応用

〇本間 晴香[1]、明戸 美沙樹[1]、髙橋 菜緒[1]、田嶋 稔樹[1] (1. 芝浦工業大学)

13:15 ~ 13:30

[S3_1_09]

液化アンモニアを用いた脂肪酸の電解シアノ化反応

〇前田 有輝[1]、櫻木 潔[1]、河瀬 誠[1] (1. 一般財団法人電力中央研究所)

13:30 ~ 13:45

[S3_1_10]

膜電極接合体を利用したHMF酸化反応における電極の調査

〇長屋 亮[1]、衣笠 仁教[2]、由井 悠基[3]、信田 尚毅[1,2,4]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学大学院、2. 株式会社ElectroFluxion、3. トヨタ自動車株式会社、4. JSTさきがけ)

13:45 ~ 14:00

[S3_1_11]

ヒドロキシカルバゾールの電解酸化による化学選択的[3+2]および[5+2]環化付加反応の開発

〇金森 太知[1]、岡本 一央[1] (1. 富山大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション５（一般講演・学生講演）

座長:田嶋 稔樹(芝浦工業大学)、岡本 一央(富山大学)

14:00 ~ 14:15

[S3_1_12]

ニッケル触媒C-H活性化反応を利用したβ置換ピロール類の電解合成

〇岡本 一央[1]、Simon Lucas Homölle[2]、Tristan von Münchow[2]、Sven Eric Peters[2]、Sven Trienes[2]、Lutz Ackermann[2] (1. 富山大学、2. Georg-August-Universität Göttingen)

14:15 ~ 14:30

[S3_1_13]

チオアリール基を用いた電気化学的3原子挿入反応によるアジン類の合成

〇今野 祐希[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

14:30 ~ 14:45

[S3_1_14]

ヨウ素アニオンをメディエーターとする電気化学的ペプチド合成法の開発

〇新城 紳吾[1]、平塚 剛毅[1]、岡田 洋平[1]、北野 克和[1]、千葉 一裕[1] (1. 東京農工大学)

14:45 ~ 15:00

[S3_1_15]

水溶性官能基を有するフェニレンジアミン類の電気化学的評価

〇宮越 郁織[1]、田嶋 稔樹[1] (1. 芝浦工業大学)

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 15:45 S3(工学部棟2階 工31)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:芦刈 洋祐(北海道大学)

15:00 ~ 15:15

[S3_1_16]

AEM型リアクターを用いたハロベンゼンの電極触媒的脱ハロゲン化反応の開発

〇福井 伶望[1]、米澤 明純[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

15:15 ~ 15:30

[S3_1_17]

電気あるいは金属-炭素ラミネートを電子源に用いた触媒的なカップリング反応

〇遠藤 大史[1]、小谷 一貴[2]、佐々木 紀彦[1,3]、野上 敏材[1,3] (1. 鳥取大学大学院工学研究科、2. 鳥取大学工学部、3. 鳥取大学、GSCセンター)

15:30 ~ 15:45

[S3_1_18]

無給電バイポーラ電解セルの最適化およびベンゾクマリン合成への応用

〇桐野 凌汰[1]、岩井 優[1]、佐藤 宏亮[1]、長谷川 丈二[2]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学、2. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:30 S3(工学部棟2階 工31)

セッション7（特別講演２）

座長:仙北 久典(北海道大学)

15:45 ~ 16:30

[S3_1_19]

SPE電解技術が革新する新たな有機電解合成反応

〇跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学)

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション１　学生講演

座長:長峯 邦明(山形大学)

9:15 ~ 9:30

[S4_1_01]

グルコースセンサの長寿命化に向けたグラフト多孔質炭素の構造と電気化学応答の相関性評価

〇坂井 尊[1]、Loew Noya[1]、辻村 清也[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. 筑波大学)

9:30 ~ 9:45

[S4_1_02]

Janus蛍光粒子の点滅画像計測による口腔がん由来miRNA検出技術の構築

〇柳原 愛璃[1]、木下 峰男[1]、天谷 諭[2]、Chuang Han-Sheng [3]、坂元 博昭[1] (1. 福井大学、2. 東京大学、3. 国立成功大学)

9:45 ~ 10:00

[S4_1_03]

微生物燃料電池を用いたクリーク底質泥からの発電に及ぼす因子と送信機搭載小型電子デバイスの長期駆動

〇松永 和真[1]、Prapti Ira Kumalasari[1]、冨永 昌人[1] (1. 佐賀大学理工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション２　学生講演

座長:朝倉 則行(東京科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S4_1_04]

少量発汗下における汗中乳酸の連続モニタリングに向けた乳酸センサとマイクロ流路の検討

〇田中 雄大[1]、Loew Noya[1]、吉澤 秀郁[1]、小林 桃子[1]、光原 丈登[1]、杉田 大和[1]、伊佐早 祐大[1]、神澤 実千加[1]、西澤 諒[1]、向本 敬洋[1]、柳田 信也[1]、鈴木 立紀[1]、美川 務[2]、元祐 昌廣[1]、松久 直司[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. 理化学研究所、3. 東京大学)

10:15 ~ 10:30

[S4_1_05]

電極表面へのプルシアンブルーの安定的固定化法の検討とH_2O_2センシングへの応用

〇三井 景太[1]、富樫 春太[1]、斉藤 愛佳[1]、田中 陸奥[1]、下平 英生[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_1_06]

迅速で簡便な免疫測定法の開発を指向した高導電率溶液内包リポソームの誘電泳動挙動の評価

〇水田 早紀[1]、磯﨑 勇志[1,2]、鈴木 雅登[1,2]、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)

10:45 ~ 11:00

[S4_1_07]

光架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体を用いたコルチゾールのモニタリング

〇森田 葵[1]、内田 里奈[1]、光永 靖[2]、鳥澤 眞介[2]、小林 靖尚[2]、才木 常正[3]、髙村 映一郎[1]、坂元 博昭[1] (1. 福井大学大学院工学研究科、2. 近畿大学、3. 兵庫県立工業技術センター)

©公益社団法人電気化学会

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 12:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション３　学生講演

座長:白井 理(京都大学)

11:00 ~ 11:15

[S4_1_08]

葉内硝酸イオンの非破壊的抽出法およびその電気化学的検出法の検討

〇浅野 愛理奈[1]、島貫 達也[1]、原田 真之介[1]、岩佐 繁之[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

11:15 ~ 11:30

[S4_1_09]

金ナノ粒子修飾電極を用いた乳酸脱水素酵素の直接電子移動反応

〇濱本 将一[1,2]、武田 康太[2] (1. 東北学院大　工学研究科、2. 産総研　化学プロセス研究部門)

11:30 ~ 11:45

[S4_1_10]

[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化電極をプローブとして利用したシトクロムc_3の電子移動測定

〇池田 琉人[1]、山本 大地[1]、朝倉 則行[1] (1. 東京科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S4_1_11]

薄層ゲルを用いた電気化学的小型皮膚表面pHセンサの作製と性能評価

〇原田 優太朗[1]、高野 健太[1]、原田 真之介[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:30 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション４　特別講演

座長:辻村 清也(筑波大学)、藤田 恭子(東京薬科大学)

13:00 ~ 13:30

[S4_1_12]

DX時代の生物電気化学

〇舟橋 久景[1] (1. 広島大学)

13:30 ~ 14:00

[S4_1_13]

直接電子移動型酵素の電極触媒能向上に向けた機械学習による分子設計

〇髙村 映一郎[1] (1. 福井大学)

14:00 ~ 14:30

[S4_1_14]

微生物の識別と活性評価

〇椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学)

©公益社団法人電気化学会

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 14:30 ~ 14:45 S4(共通教育棟3階 共A32)

特別講演

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

14:30 ~ 14:45

[S4_1_15]

特別講演に関する総合討論

〇辻村 清也[1] (1. 筑波大学)

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション５　一般講演

座長:椎木 弘(大阪公立大学)

15:00 ~ 15:15

[S4_1_16]

脂質二分子膜の電気的特性に及ぼす化学伝達物質の作用

中村 一統[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

[S4_1_17]

イオン移動ボルタンメトリーを用いた卵殻膜におけるイオン透過性の評価

櫻井 優太[1]、竹歳 初美[1]、外間 進悟[1]、吉田 裕美[1]、〇前田 耕治[1] (1. 京都工芸繊維大学)

15:30 ~ 15:45

[S4_1_18]

膜タンパク質の構造を保持した水和イオン液体への安定溶解と機能解析

〇藤田 恭子[1]、石井 佳穂[1]、小林 和音[1]、降幡 知巳[1]、武部 豊[2]、溝端 栄一[2]、古谷 祐詞[3] (1. 東京薬科大学、2. 阪大院工、3. 名工大院工)

15:45 ~ 16:00

[S4_1_19]

Indirect Electrochemical Detection of Creatinine in Urine Samples Using a Boron-Doped Diamond Electrode

〇張 子平[1]、緒方 元気[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション６　一般講演２

座長:舟橋 久景(広島大学)

16:00 ~ 16:15

[S4_1_20]

電気浸透流を利用した多孔性マイクロニードルによる高度経皮薬物送達

〇大﨑 脩仁[1]、酒井 郁佳[1]、石川 航太郎[1]、赤石 大輔[1]、鳥取 総一郎[1]、西澤 松彦[1,2] (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学大学院医工学研究科)

16:15 ~ 16:30

[S4_1_21]

酵素カスケード電極反応の高効率化：乳酸酸化系を例に

有賀 古都子[1]、美川 務[2]、〇辻村 清也[1] (1. 筑波大学、2. 理化学研究所)

16:30 ~ 16:45

[S4_1_22]

酵素電極材料としてのメチレングリーン電解重合膜の表面形態と電極特性への寄与

〇中川 朋恵[1]、月精 智子[1]、紋川 亮[1]、中村 暢文[2] (1. 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター、2. 東京農工大学)

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション1　学生講演

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

10:00 ~ 10:15

[S5_1_01]

イットリア安定化ジルコニア固体電解質のレーザー焼結

〇佐藤 伶[1]、石井 暁大[1]、高村 仁[1] (1. 東北大学)

10:15 ~ 10:30

[S5_1_02]

固体酸化物セルの電極評価における最適な電解質構造の検討

〇酒井 麻里花[1]、Riyan Achmad Budiman[2,1]、山口 実奈[1]、八代 圭司[3,1]、川田 達也[1]、鷲見 裕史[4] (1. 東北大学、2. National Research and Innovation Agency (BRIN)、3. 島根大学、4. 産業技術総合研究所)

10:30 ~ 10:45

[S5_1_03]

中温域CO2電解還元による炭化水素及びアルコールの合成

〇宮田 詩織[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

10:45 ~ 11:00

[S5_1_04]

固体リン酸塩電解質を用いた中温域アンモニア電解合成のためのカソード触媒の研究

〇畑沢 星臣[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 12:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション2　一般講演・学生講演

座長:石井 暁大(東北大学)

11:00 ~ 11:15

[S5_1_05]

プロトン伝導セラミックセルにおける二層電解質によるホールブロッキング効果

〇渡邊 孝之介[1]、Ortiz-Corrales Julian[1]、大友 順一郎[1] (1. 東京科学大学)

11:15 ~ 11:30

[S5_1_06]

無機リン酸塩電解質の中温作動型燃料電池への展開

〇遠藤 大[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

11:30 ~ 11:45

[S5_1_07]

中低温で作動するプロトン伝導セラミック燃料電池用アノードの現状

〇成瀬 晨司[1]、奥山 勇治[2]、松井 敏明[1] (1. 京都大学、2. 宮崎大学)

11:45 ~ 12:00

[S5_1_08]

$BaZrO_3$におけるSc高固溶性の起源解明に向けて：第一原理計算とクラスター展開法による統計熱力学解析

〇藤崎 貴也[1]、榎木 勝徳[1]、中島 健[1]、八代 圭司[1,2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション3　一般講演・学生講演

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

13:00 ~ 13:15

[S5_1_09]

Pr置換型BaZr0.8Y0.2O3-δを用いたPCFC用空気極の検討

〇松本 健佑[1]、松井 敏明[1]、成瀬 晨司[1] (1. 京都大学)

13:15 ~ 13:30

[S5_1_10]

ハロゲン化アルカリ土類金属化合物により低温焼結されたBCZYYbとそのプロトン輸率

〇川森 弘晶[1]、小林 昌平[1]、長田 憲和[1] (1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社)

13:30 ~ 13:45

[S5_1_11]

Ba-Zr系プロトン伝導体の焼結性とプロトン伝導性に及ぼすCuO添加効果

〇宇那木 優斗[1]、川森 弘晶[2]、小林 昌平[2]、長田 憲和[2]、石井 暁大[1]、及川 格、高村 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東芝エネルギーシステムズ株式会社)

13:45 ~ 14:00

[S5_1_12]

Integrated Ammonia Cracking and Hydrogen Purification via Protonic Ceramic Electrochemical Reactor (PCERs)

〇李 建毅[1]、Ortiz_Corrales Julian_Andres[1]、大友 志穂[1]、渡邊 孝之介[1]、石川 敦之[1]、島田 寛之[2]、小林 駿[3]、森 昌史[3]、大友 順一郎[1] (1. 東京科学大学、2. 産業技術総合研究所、3. 電力中央研究所)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション4　一般講演・学生講演

座長:福長 博(信州大学)

14:00 ~ 14:15

[S5_1_13]

LSM/CeO_2のナノ分散性がSOFC電極に及ぼす影響

〇川南 航太[1]、須田 聖一[1] (1. 静岡大学)

14:15 ~ 14:30

[S5_1_14]

鉄粉の焼結性を抑制したSOFC型鉄空気電池の動作特性

〇酒井 孝明[1]、大石 昌嗣[2] (1. 産業技術総合研究所 、2. 徳島大学)

14:30 ~ 14:45

[S5_1_15]

SOFC燃料極の細孔構造による電極特性の制御

〇大元 翔太郎[1]、須田 聖一[1] (1. 静岡大学)

14:45 ~ 15:00

[S5_1_16]

$LaMnO_3$へのAgドープ効果とSOFC空気極特性評価

〇満塩 晃之将[1]、宮本 晃輔[1]、菅野 智士[1]、酒井 孝明[2]、大石 昌嗣[1] (1. 徳島大学、2. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション5　学生講演

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

15:00 ~ 15:15

[S5_1_17]

SOFCのカソード流路形状が電気化学特性に及ぼす影響

〇鈴木 瑠那[1]、稲垣 直恭[1]、嶋田 五百里[2]、長田 光正[2]、高橋 伸英[2]、福長 博[2] (1. 信州大学大学院、2. 信州大学)

15:15 ~ 15:30

[S5_1_18]

Cathode degradation behavior during H2O electrolysis under different voltages with patterned model cells

〇邵 暁琳[1]、Budiman Riyan Achmad [3,1]、山口 実奈[1]、八代 圭司[2,1]、川田 達也[1] (1. 東北大学 、2. 島根大学、3. National Research and Innovation Agency)

15:30 ~ 15:45

[S5_1_19]

共電解用燃料極の高耐久化に向けたモデルNi合金電極による評価

〇内藤 大士[1]、藤﨑 貴也[1]、廣井 慧[1]、尾原 幸治[1]、八代 圭司[1,2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

[S5_1_20]

SOECを用いたCO_2-H_2O共電解による合成ガス生成に向けたカソードの研究

〇尾形 俊亮[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション6　一般講演

座長:菊地 隆司(北海道大学)

16:00 ~ 16:15

[S5_1_21]

デュアルセル電解を用いたCO_2からの選択的CH_4合成

〇雨澤 浩史[1]、佐藤 郁奈[1]、関屋 良健[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[2] (1. 東北大学、2. 名古屋大学)

16:15 ~ 16:30

[S5_1_22]

燃料極内のガス拡散性が共電解SOECの耐久性に及ぼす影響

〇鷲見 裕史[1]、百相 瑞貴[1]、田中 洋平[1] (1. 産業技術総合研究所)

16:30 ~ 16:45

[S5_1_23]

SOECセルスタックにおけるセル面内の電流密度分布の数値解析

〇佐藤 陽介[1]、長田 憲和[1] (1. 東芝エネルギーシステムズ（株）)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:30 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:猪石 篤(九州大学)

9:30 ~ 9:45

[S6-1_1_01]

シリコンを負極とした全固体電池の低拘束圧充放電挙動とインピーダンス測定

〇松田 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)

9:45 ~ 10:00

[S6-1_1_02]

放射光X線CTを用いた全固体電池Si負極中の反応分布解析

〇高世 健太郎[1]、金澤 愛子[1]、長岡 信之[1]、越谷 直樹[1]、森野 裕介[1] (1. 株式会社村田製作所)

10:00 ~ 10:15

[S6-1_1_03]

Anisotropic Electrochemical Lithiation of Single-crystal Silicon Electrodes Assembled in an All-solid-state Battery Configuration

〇Putra Ridwan Pratama[1,2]、Ito Daisuke[3]、Qin Si[3]、Morino Yusuke[3]、Takase Kentaro[3]、Masuda Takuya[2,1] (1. Hokkaido University、2. National Institute for Materials Science (NIMS)、3. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

10:15 ~ 10:30

[S6-1_1_04]

炭素系被覆を行ったハードカーボンの硫化物系全固体電池負極特性(2)

〇丁 婕琳[1]、宮原 雄人[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、宮崎 晃平[2]、安部 武志[1]、西村 修志[3]、黒葛原 実[3] (1. 京都大学、2. 神戸大学、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（LIBTEC）)

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:15 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション2（一般講演・学生講演）

座長:渡邊 健太(東京科学大学)

10:30 ~ 10:45

[S6-1_1_05]

溶液合成した$Li_{10}GeP_2S_{12}$系固体電解質の電気化学特性と表面解析

〇岸 遼太[1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-1_1_06]

$Li_{10}SnP_2S_{12}$固体電解質の溶液合成プロセスの構築と全固体電池特性

〇松葉 大志[1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

11:00 ~ 11:15

[S6-1_1_07]

有機溶媒を用いたLi_4SnS_4固体電解質の溶液合成

〇蒲生 浩忠[1]、乙山 美紗恵[1]、加藤 南[1]、竹市 信彦[1]、森野 裕介[2]、伊藤 大輔[2]、佐野 光[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 株式会社村田製作所)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 11:15 ~ 11:30 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション3（一般講演）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

11:15 ~ 11:30

[S6-1_1_08]

アルジロダイト型固体電解質のイオン伝導度測定における成型圧力および拘束圧力の影響

〇鳩谷 和希[1] (1. 株式会社クリアライズ)

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 11:30 ~ 12:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション4（特別講演）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

11:30 ~ 12:00

[S6-1_1_09]

先端計算から見た蓄電池材料およびその界面におけるイオン輸送

〇館山 佳尚[1,2] (1. 東京科学大学、2. 物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション5（一般講演・学生講演）

座長:森 大輔(三重大学)

13:00 ~ 13:15

[S6-1_1_10]

硫化物系固体電解質が駆動するLi過剰系正極材の活性化と電気化学特性向上機構の解明

〇黄 嵩凱[1]、石田 直哉[2]、北林 翔子[1]、島田 真樹[1]、川本 浩二[1]、幸 琢寛[1]、黒葛原 実[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. 産業技術総合研究所)

13:15 ~ 13:30

[S6-1_1_11]

Designing Microstructures of Thick Composite Cathodes with Low Tortuosity and Enhanced Interfacial Contacts for All-Solid-State Batteries with High Rate-Performance

〇カン ビョンヨン[1]、渡邊 健太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] (1. 東京科学大学)

13:30 ~ 13:45

[S6-1_1_12]

インピーダンス分布計測AFMの開発と全固体電池正極の解析

〇山岸 裕史[1]、蒲生 浩忠[1]、前田 泰[1]、城間 純[1]、清林 哲[1]、竹市 信彦[1]、佐野 光[1] (1. 産業技術総合研究所)

13:45 ~ 14:00

[S6-1_1_13]

多元素置換ガーネット型固体電解質のリチウムイオン伝導経路に及ぼす支配因子の探索

〇柳 仙妹[1,2]、寺岡 努[2]、福本 浩[2]、豊田 直之[2]、西村 悠斗[1]、山田 康太郎[1]、成實 俊介[1]、向田 志保[1]、是津 信行[1] (1. 信州大学、2. セイコーエプソン株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:蒲生 浩忠(産業技術総合研究所)

14:00 ~ 14:15

[S6-1_1_14]

$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{0.5}(PO_4)_3$ベースNASICONガラスセラミックスの焼結温度の低温化

〇猪石 篤[1]、栄部 比夏里[1] (1. 国立大学法人 九州大学)

14:15 ~ 14:30

[S6-1_1_15]

LATP-YPO_4コンポジット系リチウムイオン伝導体における焼成条件と粒子成長の関係

〇茶納 大輝[1]、薮塚 武史[1]、高井 茂臣[1] (1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

14:30 ~ 14:45

[S6-1_1_16]

Na–Fe–S系正極活物質の全固体ナトリウム電池における特性評価

〇土居 勇太[1]、音野 智哉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

14:45 ~ 15:00

[S6-1_1_17]

ガラス-セラミック法によるナシコン型$Na_3V_2(PO_4)_3$-$Na_3Zr_2(PO_4)_2(SiO_4)$系の酸化物全固体セルの形成と特性

〇林 克郎[1]、荀 勃偉[1]、赤松 寛文[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション7（一般講演）

座長:林 克郎(九州大学)

15:00 ~ 15:15

[S6-1_1_18]

全固体ナトリウムイオン電池向けポリエーテル電解質の技術開発

〇岩間 詠志[1]、松尾 孝[1]、近田 安史[1] (1. 株式会社　大阪ソーダ)

15:15 ~ 15:30

[S6-1_1_19]

ケイ酸塩系ナトリウムイオン導電体の低温焼結と全固体電池への応用

〇高瀬 聡子[1]、川原 大星[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学)

15:30 ~ 15:45

[S6-1_1_20]

硫化物系全固体電池における電極材料評価用対極の開発

岡島 武義[1]、池澤 篤憲[1]、伊藤 宏[2]、石田 直哉[2]、城間 純[2]、川本 浩二[2]、〇荒井 創[1] (1. 東京科学大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:45 ~ 16:00

[S6-1_1_21]

Battery voltage analysis of All-Solid-State Sulfide Batteries

〇バナージ ディープ[1]、別役 潔[1]、市川 智之[2]、佐々木 勇治[2]、黒葛原 実[2]、小林 剛[1] (1. 一般財団法人 電力中央研究所、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

16:00 ~ 16:15

[S6-1_1_22]

ガーネット型固体電解質/Li_3YCl_6複合電解質のイオン導電性および短絡抑制効果

〇和田 拓也[1]、森 大輔[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[S6-1_1_23]

Li^+/Na^+混合固体電解質を用いたLi/TiF_3電池における充放電特性の解明

〇佐野 海成[1]、宮崎 怜雄奈[1]、日原 岳彦[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

16:30 ~ 16:45

[S6-1_1_24]

全固体電池用ハロゲン化物固体電解質の液相合成

〇蒲生 浩忠[1]、橘田 晃宜[1]、竹市 信彦[1] (1. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:朝日 将史(産業技術総合研究所)

9:30 ~ 9:45

[S6-2_1_01]

Optimized Activation of Thin-Membrane MEAs via Cathode Starvation: Effect of Cycle Time and Nitrogen Flow Substitution

〇メンドサペニャ カシムホセ[1]、辻 流輝[2]、伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学　大学院、2. 筑波大学)

9:45 ~ 10:00

[S6-2_1_02]

IR炉による燃料電池用金属セパレータの適切な窒素熱処理条件の検討

〇尾崎 飛斗[1]、佐藤 遼馬[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-2_1_03]

イオンプレーティング法による燃料電池用金属セパレータのCr-Nコーティング

〇中塚 健太[1]、北室 皓平[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学)

10:15 ~ 10:30

[S6-2_1_04]

Li-空気電池の空気極における高酸素選択性透過膜の被覆効果

〇小沢 文智[1]、平井 美澪[1]、東 翔太[2]、野村 晃敬[3]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専、3. NIMS)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション2（学生講演）

座長:片山 祐(大阪大学)

10:30 ~ 10:45

[S6-2_1_05]

ナノスケールの制限反応場を用いたリチウム酸素電池の正極反応の解析

〇酒井田 圭佑[1]、西岡 季穂[1]、深見 一弘[1]、邑瀬 邦明[1] (1. 京都大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-2_1_06]

CNT/Li3AlF6-Li2SO4複合体正極を用いた全固体Li空気電池の充放電特性

〇林 壮真[1]、宮崎 怜雄奈[1]、日原 岳彦[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

11:00 ~ 11:15

[S6-2_1_07]

窒素ドープ炭素の合成と亜鉛空気電池の正極特性

〇花谷 凜子[1]、Song Jun Tae[2,3]、渡邊 源規[2,3]、稲田 幹[2,3]、石原 達己[2,3] (1. 九州大学工学府、2. 九州大学工学研究院、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

11:15 ~ 11:30

[S6-2_1_08]

Co系化合物を担持した窒化炭素の亜鉛空気電池の空気極特性

〇楠家 瑞己[1]、Song Jun Tae[1,2]、渡邊 源規[1,2]、稲田 幹[1,2]、石原 達己[1,2] (1. 九州大学大学院工学研究院、2. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション3（一般講演・学生講演）

座長:山田 裕貴(大阪大学)

13:00 ~ 13:15

[S6-2_1_09]

高濃度LiFSI電解液によるグラファイト負極の高温耐久化機構の解析

〇濵田 丈翔[1]、後藤 佑太朗[1]、柴田 大輔[1]、入澤 明典[1]、鍾 承超[1]、下田 景士[1]、岡崎 健一[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

13:15 ~ 13:30

[S6-2_1_10]

電解質塩のルイス塩基性が界面電荷移動反応速度に及ぼす影響

〇竹下 幸佑[1]、多々良 涼一[1,2]、獨古 薫[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国大IAS)

13:30 ~ 13:45

[S6-2_1_11]

超濃厚電解液に特有なLiイオン秩序構造と電極反応熱力学

〇澤山 沙希[1]、山下 実紗[1]、藤井 健太[1] (1. 山口大学)

13:45 ~ 14:00

[S6-2_1_12]

超濃厚電解質水溶液の粘度に対する微視的ダイナミクスとアニオンの影響

〇清家 佑太[1]、安田 啓司[1]、山口 毅[1]、吉田 亨次[2]、永井 哲郎[2]、山田 武[3] (1. 名大院工、2. 福岡大理、3. CROSS)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション4（一般講演・学生講演）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

14:00 ~ 14:15

[S6-2_1_13]

疎水性有機溶媒と水系電解液を混和した新規水・非水ハイブリッド電解液の開発

〇寺戸 直弘[1]、近藤 靖幸[1]、片山 祐[1]、金子 智昭[2]、袖山 慶太郎[3]、山田 裕貴[1] (1. 大阪大学、2. 高度情報科学技術研究機構（RIST）、3. 物質・材料研究機構（NIMS））

14:15 ~ 14:30

[S6-2_1_14]

正極活物質粒径制御と新規添加剤モルホリンアミドの添加がリチウム硫黄電池性能に与える影響

〇木村 蒼太[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-2_1_15]

C-S複合正極を用いたLi2Sx不溶型LiS電池のサイクル特性

〇内田 悟史[1]、小島 敏勝[1] (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

14:45 ~ 15:00

[S6-2_1_16]

CNTを用いたLi_2Sのマイクロ波合成とリチウム硫黄二次電池への適用

〇遠藤 大翔[1]、花上 翔[1]、松前 義治[1]、樋口 昌史[1] (1. 東海大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション5（一般講演・学生講演）

座長:内田 悟史(産業技術総合研究所)

15:00 ~ 15:15

[S6-2_1_17]

プラズマ処理法を用いたLi-S電池の電解液ユーティリティの向上

〇松井 由紀子[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

15:15 ~ 15:30

[S6-2_1_18]

スルホラン系電解液およびフルオロエチレンカーボネート系電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電特性

〇芝 泰貴[1]、和田 楽士[1]、多々良 涼一[1,2]、松井 由紀子[3]、石川 正司[3]、獨古 薫[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学IAS、3. 関西大学)

15:30 ~ 15:45

[S6-2_1_19]

Liquid electrolytes with bio-derived solvents: ion transport properties and Li-S battery applications

〇陳 沼樾[1]、李 尚霖[1]、沈 国宏[1]、石川 遼[1]、上野 和英[1] (1. 横浜国立大学)

15:45 ~ 16:00

[S6-2_1_20]

EV用電池のリユースに向けた劣化挙動解析

〇嶋田 皓太[1]、服部 雅典[1]、岩崎 真也[1]、粥川 俊介[1]、立石 利勝[1]、紀平 庸男[2]、山崎 温子[2]、三田 裕一[2] (1. 中部電力株式会社、2. 電力中央研究所)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:西岡 季穂(京都大学)

16:00 ~ 16:15

[S6-2_1_21]

使用済みリチウムイオン電池からのレアメタル分離を目的としたキレートイオン交換樹脂によるNiとCoの分離

〇青野 宏通[1]、近藤 治郎[2] (1. 愛媛大学、2. 株式会社イージーエス)

16:15 ~ 16:30

[S6-2_1_22]

リチウムイオン伝導体$La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$を用いる電気透析リチウム抽出速度への硫酸イオン濃度の影響

〇北田 歩[1]、新村 潔人[1]、佐々木 一哉[1] (1. 弘前大学)

16:30 ~ 16:45

[S6-2_1_23]

イオン交換膜によるリチウムイオン電池焙焼・溶解液の塩基性化とアニオン除去

〇勢上 裕圭梨[1]、新村 潔人[1]、佐々木 一哉[1] (1. 弘前大学)

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

9:30 ~ 9:45

[S6-3_1_01]

カーボンナノチューブの抵抗非直線性と導電助剤の抵抗低減効果

〇秋葉 章太[1]、岡村 陸矢[1]、髙橋 俊亮[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

9:45 ~ 10:00

[S6-3_1_02]

炭素導電助剤含有率によるLIB正極合材層の見かけの抵抗率の変化

立花 和宏[1]、〇石川 翔一[1]、早坂 夏希[1]、岡村 陸矢[1]、伊藤 智博[1] (1. 山形大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-3_1_03]

電解液の含浸によるLIB正極合材層の電子抵抗の増加

〇岡村 陸矢[1]、髙橋 俊亮[1]、秋葉 章太[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

10:15 ~ 10:30

[S6-3_1_04]

ハイドロフラックス法による正極活物質の結晶成長

石戸 和[1]、Kerdosiri Sompong[1]、奈須 滉[1]、小林 弘明[1]、〇松井 雅樹[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション2（一般講演・学生講演）

座長:松井 雅樹(北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[S6-3_1_05]

Li欠損を導入したCo置換$LiNiO_2$の電気化学特性

〇金田 治輝[1]、小山 祐樹[1]、榎本 悟[1]、古市 佑樹[1] (1. 住友金属鉱山株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S6-3_1_06]

$LiNiO_2$正極における充放電サイクルによる劣化メカニズム解析

〇久保田 紫雄[1]、山本 健太郎[2]、折笠 有基[3]、前吉 雄太[4]、橘田 晃宜[4]、薮内 直明[5]、増田 卓也[6]、髙橋 伊久磨[1] (1. 千葉工業大学、2. 奈良女子大学、3. 立命館大学、4. 産業技術総合研究所、5. 横浜国立大学、6. 物質・材料研究機構)

11:00 ~ 11:15

[S6-3_1_07]

正極活物質としての$LiMnO_2$の合成における各種因子に関する検討

〇瀬川 さくら[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

11:15 ~ 11:30

[S6-3_1_08]

3d遷移金属混合リチウム過剰系層状酸化物正極の結晶PDF解析

〇中塚 海斗[1]、廣井 慧[2]、尾原 幸治[2]、大石 昌嗣[1] (1. 徳島大学、2. 島根大学)

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション3（一般講演・学生講演）

座長:辻本 尚大(京都大学)

13:00 ~ 13:15

[S6-3_1_09]

非破壊対称セルEIS法を用いたLIB用正極界面の解析

〇吉田 瑠那[1]、内田 悟史[1] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

13:15 ~ 13:30

[S6-3_1_10]

有機正極材料フェナジンテトロンの溶出挙動と有機系固体電解質による寿命特性の改善

〇近藤 竜也[1]、白石 晏義[1]、石本 修一[1]、宮川 絢太郎[2]、坂田 大成[2]、齊藤 貴也[2]、八尾 勝[3] (1. 日本ケミコン　株式会社、2. ソフトバンク　株式会社、3. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

13:30 ~ 13:45

[S6-3_1_11]

炭素材料のSEIを利用した電荷貯蔵に対する元素・化学状態分析を用いた反応機構解明

〇喜田 大地[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:45 ~ 14:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション4（学生講演）

座長:石川 正司(関西大学)

13:45 ~ 14:00

[S6-3_1_12]

マグネシウム塩を添加した難燃性電解液中における黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動

〇杉本 耀太[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[3]、安部 武志[1] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部、3. 神戸大学大学院工学研究科)

14:00 ~ 14:15

[S6-3_1_13]

原子層堆積法を用いてLiおよびF成分を被覆した黒鉛負極の電気化学特性

〇LIU SHUANGYI[1]、辻本 尚大[1]、宮原 雄人[1]、坂本 遼[2]、宮崎 晃平[3]、安部 武志[1,2] (1. 京大院工、2. 京大成長戦略本部、3. 神大院工)

14:15 ~ 14:30

[S6-3_1_14]

C_6-Liハーフセルの充放電特性に及ぼすイオン液体重合膜の効果

〇平井 大智[1]、柿部 剛史[1]、松田 聡[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] (1. 兵庫県立大学大学院)

14:30 ~ 14:45

[S6-3_1_15]

電解液に濡らした時の炭素材料粉末のインピーダンスと圧力の関係

〇髙橋 俊亮[1]、岡村 陸矢[1]、秋葉 章太[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション5（一般講演・学生講演）

座長:前吉 雄太(産業技術総合研究所)

14:45 ~ 15:00

[S6-3_1_16]

リチウムイオン電池用各種酸化物負極材料に関する研究

〇織田 多聞[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

15:00 ~ 15:15

[S6-3_1_17]

Wドープアナターゼ型TiO_2の合成と電気化学特性

〇田港 聡[1]、山田 優里[1]、森 大輔[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学)

15:15 ~ 15:30

[S6-3_1_18]

Ruddlesden-Popper型酸硫化物$Ln_2Ti_2O_5S_2$のアルカリ金属イオン挿入・脱離挙動の解明

〇高田 奈緒人[1]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、松井 雅樹[1,2] (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)

15:30 ~ 15:45

[S6-3_1_19]

X線光電子分光法によるシリコン酸化物系薄膜負極のオペランド反応解析

〇岩間 司[1,2]、杉本 稜介[3]、大西 剛[2]、春田 正和[4]、土井 貴之[3]、増田 卓也[1,2] (1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構、3. 同志社大学、4. 近畿大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:宇賀田 洋介(横浜国立大学)

15:45 ~ 16:00

[S6-3_1_20]

Lithium bis(fluorosulfonyl)amide高濃度電解液中でのリチウム析出機構の解析

〇前吉 雄太[1]、佐野 光[1]、折笠 有基[2]、橘田 晃宜[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 立命館大学)

16:00 ~ 16:15

[S6-3_1_21]

$LiBH_4$/tetrahydrofuran電解液中における金属リチウム電析過程の電気化学測定とオペランド光学顕微鏡観察

〇藤原 優衣[1]、前吉 雄太[2]、橘田 晃宜[2]、松井 雅樹[3]、佐野 光[2] (1. 一般財団法人　電力中央研究所、2. 産業技術総合研究所、3. 北海道大学)

16:15 ~ 16:30

[S6-3_1_22]

リチウム金属負極の3次元構造解析

Peng Yueying[1]、〇西川 慶[1]、金村 聖志[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

16:30 ~ 16:45

[S6-3_1_23]

低濃度電解液を用いたLi電析における析出層の成長挙動とカソード近傍濃度の関係性の解明

〇高橋 英寿[1]、西川 慶[3]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2] (1. 北海道大学大学院　工学院、2. 北海道大学大学院　工学研究院、3. 物質・材料研究機構)

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:00 S7(工学部棟1階 工28)

セッション1（一般講演）

座長:滝本 大裕(琉球大学)

10:30 ~ 10:45

[S7_1_01]

水系電解液におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性（II）

〇白石 壮志[1]、近藤 奨平[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)

10:45 ~ 11:00

[S7_1_02]

ハライド系固体電解質を用いた全固体キャパシタの高容量設計

〇海老野 哲朗[1]、長尾 賢治[1]、松村 忠朗[1]、横山 智康[1]、森本 航太[1]、竹内 宏樹[1]、菊地 諒介[1]、宮崎 晃暢[1] (1. パナソニック ホールディングス株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:45 S7(工学部棟1階 工28)

セッション2（特別講演）

座長:石川 正司(関西大学)

11:00 ~ 11:45

[S7_1_03]

コンクリート構造物に蓄電機能を付加させるコンクリートキャパシタ

〇江口 卓弥[1]、藤倉 祐介[2]、荒木 慶一[3]、Pareek Sanjay[1] (1. 日本大学、2. 株式会社フジタ、3. 京都大学)

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:45 S7(工学部棟1階 工28)

セッション3（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)

13:00 ~ 13:45

[S7_1_04]

キャパシタ技術を応用したハイブリッド自動車用ニッケル水素電池モジュールの劣化判定と再生・リビルド事業への展開

〇田島 大輔[1] (1. 福岡工業大学)

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:45 ~ 14:45 S7(工学部棟1階 工28)

セッション4（学生講演）

座長:大久保 將史(早稲田大学)

13:45 ~ 14:00

[S7_1_05]

アニオン導電性高分子電解質膜を用いた亜鉛イオンハイブリッドキャパシタの充放電特性

〇中村 悠[1]、横田 尚樹[2]、犬飼 潤治[3]、宮武 健治[3]、野原 愼士[4] (1. 山梨大学大学院医工農学総合教育部、2. タカハタプレシジョン、3. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター、4. 山梨大学工学部基礎教育センター)

14:00 ~ 14:15

[S7_1_06]

電気化学インピーダンス法を用いたナノ空間反応場における酸化還元応答機構の解明

〇仲宗根 魁哉[1]、滝本 大裕[1] (1. 琉球大学)

14:15 ~ 14:30

[S7_1_07]

３成分系深共晶電解液の電気二重層キャパシタ特性と溶液構造解析

〇佐野 由昂[1]、義原 千花歩[2]、澤山 沙希[1]、藤井 健太[1] (1. 山口大院創成、2. 日本ケミコン)

14:30 ~ 14:45

[S7_1_08]

還元溶解により欠陥を導入したバーネサイト型酸化マンガンの疑似容量性

〇口元 翔太[1]、村松 佳祐[1]、都倉 勇貴[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:30 S7(工学部棟1階 工28)

セッション5（学生講演・一般講演）

座長:野原 慎士(山梨大学)

14:45 ~ 15:00

[S7_1_09]

急速充放電可能な酸化ルテニウムナノシート多孔質電極

〇岩倉 由磨[1]、都倉 勇貴[1]、村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

15:00 ~ 15:15

[S7_1_10]

層状ルテニウム酸の水和および無水和層間における電荷蓄積機構の解明

〇江田 朋矢[1]、村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

15:15 ~ 15:30

[S7_1_11]

コバルト固溶層状ルテニウム酸結晶の水和安定性と活性表面積

〇村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:30 S7(工学部棟1階 工28)

セッション6（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)

15:45 ~ 16:30

[S7_1_12]

キャパシタを用いた太陽光発電微弱電力回収システム

〇玉光 賢次[1] (1. 元日本ケミコン)

©公益社団法人電気化学会

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:45 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術１

座長:土谷 博昭(大阪大学)

9:30 ~ 9:45

[S8_1_01]

MnO_2薄膜を用いた高強度鋼への侵入水素の可視化と腐食過程における水素侵入挙動の解析

〇髙田 りん[1]、菅原 優[1]、面田 真孝[2]、大塚 真司[2] (1. 島根大学、2. JFEスチール)

9:45 ~ 10:00

[S8_1_02]

回転リングディスク電極法を用いた純鉄不働態被膜の構造解析

〇于 棋棋[1]、岡崎 慎司[1]、笠井 尚哉[1] (1. 横浜国立大学大学院)

10:00 ~ 10:15

[S8_1_03]

Fe-Cu合金の腐食挙動に与える添加Cuの影響の精密解析

〇福地 慶太[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、幅崎 浩樹[1]、高畠 勇[2]、伏見 公志[1] (1. 北海道大学、2. 日本製鉄)

10:15 ~ 10:30

[S8_1_04]

ベントナイト中の炭素鋼のインピーダンススペクトルに観察される容量性半円の解析
Analysis of capacitive loops observed in impedance spectrum of carbon steel in bentonite

〇新美 捷天[1]、星 芳直[1]、長田 柊平[2] (1. 名古屋工業大学、2. 原子力発電環境整備機構)

10:30 ~ 10:45

[S8_1_05]

銅電極のインピーダンスに現れる容量性挙動と酸化皮膜の関係

〇柏 拓光[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、川原 章裕[2]、伊藤 真一[2]、細木 哲郎[2] (1. 東京理科大学、2. 株式会社 KMCT)

©公益社団法人電気化学会

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 12:00 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術２

座長:多田 英司(東京科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S8_1_06]

電気化学インピーダンス法におけるCPEパラメータを用いた酸化被膜の状態解析

〇澁木 輝[1]、徳武 皓也[2]、岡崎 慎司[3] (1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 消防研究センター　技術研究部、3. 横浜国立大学大学院　工学研究院)

11:00 ~ 11:15

[S8_1_07]

フレキシブル三電極型ステッカーデバイスを用いたカソード還元法による腐食生成物評価法の検討

〇岡本 侑也[1]、レーブ ノヤ[1]、長峯 邦明[2]、渡辺 日香里[1]、松久 直司[3]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. 山形大学、3. 東京大学)

11:15 ~ 11:30

[S8_1_08]

PEFC用アルミニウムセパレーターに対するMo-P複合インヒビターを含む耐食性コーティング

〇矢部 萌佳[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、谷野 仁[2] (1. 東京理科大学、2. トヨタ自動車株式会社)

11:30 ~ 11:45

[S8_1_09]

ゲル電解質を用いた部分めっき法による穴埋め効果の検討

〇日山 裕太[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、伊藤 将宏[2]、川村 利則[2]、馬淵 勝美[2]、宮城 雅徳[2] (1. 東京理科大学、2. 日立製作所)

11:45 ~ 12:00

[S8_1_10]

リン酸緩衝液中における水電解アノード材料としてのステンレス鋼の陽極酸化挙動

〇廣 咲貴野[1]、西岡 季穂[1]、深見 一弘[1]、邑瀬 邦明[1] (1. 京都大学)

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:45 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術３

座長:伏見 公志(北海道大学)

13:00 ~ 13:45

[S8_1_11]

自己修復性防食コーティング

〇矢吹 彰広[1] (1. 広島大学)

©公益社団法人電気化学会

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 13:45 ~ 14:30 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術４

座長:坂入 正敏(北海道大学)

13:45 ~ 14:30

[S8_1_12]

人工さび粒子を用いた鋼材の大気腐食機構の解明および高耐食性鋼材の開発

〇田中 秀和[1] (1. 島根大学 材料エネルギー学部)

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 14:30 ~ 15:30 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術５

座長:菅原 優(島根大学)

14:30 ~ 14:45

[S8_1_13]

積雪寒冷地に曝露した鋼の腐食速度と腐食生成物の分析

〇坂入 正敏[1]、野村 耕作[1]、伏見 公志[1]、龍岡 照久[2]、片山 英樹[3]、大津 直史[4] (1. 北海道大学、2. 東京電力ホールディングス（株）、3. 物質・材料研究機構、4. 北見工業大学)

14:45 ~ 15:00

[S8_1_14]

炭素鋼さび層の酸化還元挙動に及ぼす液膜厚さ、温度および金属カチオンの影響

〇土谷 博昭[1]、Miqdad Al Muflih[1]、黒岡 隼人[1]、花木 宏修[1,2]、山下 正人[1,2] (1. 大阪大学、2. 京都マテリアルズ)

15:00 ~ 15:15

[S8_1_15]

塩基性水溶液を用いたマグネシウムのアノード酸化による耐食性の向上

〇菊地 竜也[1]、富田 駿介[1]、宮本 真之[1] (1. 北海道大学)

15:15 ~ 15:30

[S8_1_16]

塩水噴霧環境下におけるZn/Al対のガルバニック腐食挙動の電気化学インピーダンス法による検討

〇多田 英司[1]、小鯖 匠[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生01

座長:田村 真治(大阪大学)

10:00 ~ 10:15

[S9_1_01]

金属酸化物を用いた半導体型N2Oセンサの開発

〇久保 翔太郎[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学外学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

10:15 ~ 10:30

[S9_1_02]

(Sm,Ce)(Fe,Co)系ペロブスカイト型酸化物のVOCガス応答

〇寺岡 哉翔[1]、森 雅美[1]、城塚 達也[1]、板垣 吉晃[1] (1. 愛媛大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[S9_1_03]

P添加SnO2ナノ結晶を用いた有機リン系ガスの検知

〇柴田 栞那[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

10:45 ~ 11:00

[S9_1_04]

SnO_2ナノ粒子から成るマクロ構造がガスセンサ特性に及ぼす影響

〇マシバ フェリペ　ヒロシ[1]、末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:45 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生02

座長:上田 太郎(長崎大学)

11:00 ~ 11:15

[S9_1_05]

Pt担持ZnOナノ結晶のエタノール検知メカニズムの解明

〇大畠 有登[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

11:15 ~ 11:30

[S9_1_06]

Operando分光法を用いたPt担持WO_3のエタノール検出メカニズムの解析

〇米田 颯城[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

11:30 ~ 11:45

[S9_1_07]

SnO_2ナノロッド粒子による薄膜ガスセンサの作製とその応答特性

〇富岡 登[1]、末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 13:15 ~ 14:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生03

座長:末松 昂一(九州大学)

13:15 ~ 13:30

[S9_1_08]

四元系アモルファス酸化物ナノ粒子を用いたアセトンの選択的検知と酸化反応機構との相関

〇城野 由羽[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

13:30 ~ 13:45

[S9_1_09]

単斜晶酸化タングステン/多層カーボンナノチューブのガス検知特性

〇許 子文[1]、臧 [1]、羅 源深[1]、橋新 剛[2] (1. 熊本大学大学院自然科学教育部（Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University）、2. 熊本大学大学院先端科学研究部（Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University）)

13:45 ~ 14:00

[S9_1_10]

白金担持酸化タングステン膜を用いた抵抗変化型水素センサデバイスの最適化

〇箱嶋 紗希[1]、岡崎 慎司[1]、笠井 尚哉[1] (1. 横浜国立大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生04

座長:橋新 剛(熊本大学)

14:00 ~ 14:15

[S9_1_11]

s-ADH修飾多孔質炭素電極を用いた印刷型アセトンガスバイオセンサの作製と評価

〇早瀬 楓[1]、Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

14:15 ~ 14:30

[S9_1_12]

金属酸化物系検知極を用いたジルコニアセンサのCO検知特性—電流検出方式による特性改善—

〇志田 開[1]、上田 太郎[1]、川嶌 謙太郎[1]、山本 吉弘[2]、井澤 邦之[2]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学、2. フィガロ技研株式会社)

14:30 ~ 14:45

[S9_1_13]

線状光源を利用した分布型光ファイバ水素センサの可能性

〇石井 絵理香[1]、岡崎 慎司[1]、西島 喜明[1]、荒川 太郎[1] (1. 横浜国立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S9_1_14]

Pt/TiO_2ダイオードデバイスによるオイル劣化評価モニタリング —陽極酸化条件がセンサ特性に及ぼす影響—

〇小野田 伊吹[1]、川嶌 謙太郎[1]、上田 太郎[1]、葛西 社継[2]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学、2. 出光興産株式会社)

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 15:15 ~ 16:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス一般

座長:猪股 雄介(熊本大学)

15:15 ~ 15:30

[S9_1_15]

$SmFeO_3$系材料におけるVOCセンサ特性の向上と電子状態計算による解析

〇城塚 達也[1]、石黒 新典[1]、久龍 昂生[1]、森 雅美[1]、青野 宏通[1]、板垣 吉晃[1] (1. 愛媛大学)

15:30 ~ 15:45

[S9_1_16]

量産可能なCuBr厚膜による超高選択的アンモニア検知

〇上田 剛[1]、中尾 祥一郎[1]、宮崎 洋[1]、谷口 卓史[1] (1. 新コスモス電機株式会社)

15:45 ~ 16:00

[S9_1_17]

High performance zirconia-based H_2 sensor with operability in dual electrochemical mode

〇アンガライニ スリアユ[1]、藤尾 侑輝[1] (1. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S9(共通教育棟3階 共A31)

特別講演

座長:板垣 吉晃(愛媛大学)

16:00 ~ 16:45

[S9_1_18]

混合伝導体を酸素拡散層とする限界電流型センサの選択性向上

〇石原 達己[1] (1. 九州大学)

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:15 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション1(一般講演，学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

9:15 ~ 9:30

[S11_1_01]

Cu触媒界面でのAgナノ構造成長過程とCO_2還元性能

〇中園 智喜[1]、久保 和幸[1]、水田 勉[1]、久米 晶子[1] (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科)

9:30 ~ 9:45

[S11_1_02]

銅触媒表面へのプロトン輸送分子骨格の導入とCO_2還元性能への影響

〇久米 晶子[1]、坂本 歩夢[1]、磯部 淳貴[1]、松本 のべり[1]、鈴木 晃洋[2]、葛目 陽義[2] (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科、2. 山梨大学大学院総合研究部)

9:45 ~ 10:00

[S11_1_03]

電極表面の高機能化を目指した天然アミノ酸による表面修飾

〇伊藤 未希雄[1,2]、丸山 七輝[1]、野口 秀典[2]、鳥海 百花[1]、渡邉 知樹[1]、庄司 良[1] (1. 東京工業高等専門学校、2. 物質・材料研究機構)

10:00 ~ 10:15

[S11_1_04]

酢酸系イオン液体を用いたCO2電解還元反応

〇本林 健太[1]、川瀬 智也[1]、渡辺 雄貴 [1]、池田 勝佳[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 10:15 ~ 11:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション2(学生講演)

座長:本林 健太(名古屋工業大学)

10:15 ~ 10:30

[S11_1_05]

酸化物担体/貴金属ナノ粒子界面の電子構造制御を指針としたORR触媒設計の基礎的研究

〇田中 智之[1]、永井 崇昭[2]、松澤 幸一[3]、門田 隆二[2]、石原 顕光[2] (1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大 IAS、3. 横浜国大院工)

10:30 ~ 10:45

[S11_1_06]

銅・鉄・窒素ドープメソポーラスカーボン電極触媒の合成と酸素還元活性

〇柴田 紘[1]、加藤 優[2]、八木 一三[2] (1. 北海道大学大学院環境科学院、2. 北海道大学大学院地球環境科学研究院)

10:45 ~ 11:00

[S11_1_07]

100%[dema][TfO]中のPt_3Co合金およびPt単結晶におけるORR活性の比較

〇谷水 光一郎[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] (1. 千葉大学大学院)

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:30 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション3(一般講演，学生講演)

座長:八木 一三(北海道大学)

11:00 ~ 11:15

[S11_1_08]

Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni合金薄膜の電気化学脱合金とナノポーラス表面構造の生成

〇和田山 智正[1]、加藤 悠悟[1]、梅原 新[1]、千田 祥大[2]、轟 直人[1]、菅原 優[3] (1. 東北大学、2. 産総研、3. 島根大学)

11:15 ~ 11:30

[S11_1_09]

Pt単結晶電極上でのメラミン及び水の吸着構造のメラミン濃度依存性

〇片桐 侑哉[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] (1. 千葉大学大学院)

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:30 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション4(特別講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

13:00 ~ 13:30

[S11_1_10]

硬X線・テンダーX線・軟X線を用いたオペランドXASによる水電解触媒中の全元素観測

〇吉田 真明[1] (1. 山口大学)

©公益社団法人電気化学会

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 13:30 ~ 14:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション5(一般講演，学生講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

13:30 ~ 13:45

[S11_1_11]

in-situ測定による非貴金属OER触媒の活性メカニズムの洞察

〇長尾 知哉[1]、北野 翔[1]、杉山 武晴[2]、石岡 寿雄[2]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅﨑 浩樹[1] (1. 北海道大学、2. 九州大学)

13:45 ~ 14:00

[S11_1_12]

スピネル酸化物へのフッ素ドーピングとその酸素発生活性への影響

〇岩瀬 和至[1]、加藤 涼雅[1]、大高 正幹[1]、本間 格[1]、笘居 高明[1] (1. 東北大学)

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション6(一般講演，学生講演)

座長:吉田 真明(山口大学)

14:00 ~ 14:15

[S11_1_13]

中性水電解用酸化物アノード触媒表面への酸化物ナノ薄膜の形成による長寿命化

〇岡田 拓之[1]、品川 雄紀[1]、辻 悦司[1]、北野 翔[2]、幅崎 浩樹[2]、津野地 直[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター、2. 北海道大学大学院工学研究院)

14:15 ~ 14:30

[S11_1_14]

NiMoOx水電解触媒の電着法作製における緩衝溶液添加の効果

〇李 天麒[1]、内藤 剛大[1]、山田 博史[1]、佐藤 勝俊[1]、永岡 勝俊[1] (1. 名古屋大学)

14:30 ~ 14:45

[S11_1_15]

水素発生電位印加後のPt単結晶電極の表面構造

〇田中 崇裕[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S11_1_16]

表面解析と速度論解析を通じた高活性水素発生触媒における表面過程解明

〇南本 大穂[1]、太田 大智[1]、大岡 英史[2]、水畑 穣[1] (1. 神戸大学、2. 理化学研究所)

©公益社団法人電気化学会

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 15:15 ~ 16:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション7(一般講演，学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

15:15 ~ 15:30

[S11_1_17]

Agナノ構造における水素発生反応特異性

佐藤 大樹[1]、林 峻大[1]、板谷 昌輝[2]、〇福島 知宏[2,3]、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. JST-さきがけ)

15:30 ~ 15:45

[S11_1_18]

回転電極法を用いたナノ構造電極の水素発生反応活性評価

〇鳥井 亘之佑[1]、佐藤 大樹[2]、福島 知宏[2,3]、板谷 昌輝[2]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JST-さきがけ)

15:45 ~ 16:00

[S11_1_19]

水電解中におけるナノバブルの核発生・溶解挙動の高速AFM観察

〇大橋 龍人[1]、手嶋 秀彰[2]、永沼 龍海[1]、Cheng Yen-Chieh[1]、上田 幹人[3]、松島 永佳[3] (1. 北海道大学大学院 工学院、2. 九州大学大学院 工学研究院、3. 北海道大学大学院 工学研究院)

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション8(一般講演，学生講演)

座長:福島 知宏(北海道大学)

16:00 ~ 16:15

[S11_1_20]

トリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体と過塩素酸イオンが形成する単分子膜の安定性と電気化学挙動

〇吉本 惣一郎[1]、豊島 啓太[1]、岡 大輝[2]、平田 海斗[3]、福間 剛士[2] (1. 熊本大学、2. 金沢大学、3. 名古屋工業大学)

16:15 ~ 16:30

[S11_1_21]

ターピリジンが導入されたポルフィリンの金基板上での錯形成とその構造評価

〇吉本 惣一郎[1]、馬場 美久梨[1]、讃井 大揮[1]、アシカン モクタール[1]、深港 豪[1] (1. 熊本大学)

16:30 ~ 16:45

[S11_1_22]

化学機械研磨に伴うガラス表面特性の電気化学評価

〇角田 安至[1]、須田 聖一[1] (1. 静岡大学)

©公益社団法人電気化学会

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウムI

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)

10:00 ~ 10:15

[S12_1_01]

SDGsに関連付けたカーボンニュートラル普及・啓発のための教材開発

〇田村 健治[1] (1. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校)

10:15 ~ 10:30

[S12_1_02]

粉末冶金法を用いた高性能酸素発生電極の開発

〇山本 あかね[1]、渡邉 右貴[1]、和田 光平[1]、八木 俊介[2] (1. 冨士ダイス株式会社、2. 東京大学生産技術研究所)

10:30 ~ 10:45

[S12_1_03]

アルカリ硫酸塩含有硫酸水溶液中に浸漬したPb板電極表面の電気化学的解析

〇平井 信充[1]、井上 健斗[1]、川北 将平[1]、吉田 庵[1]、尾崎 稜太[1]、田中 拓哉[1]、上野 悠一[2]、木村 宗弘[2] (1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S12_1_04]

Quantum Espressoの物質工学系高専教育への導入(1)

〇城石 英伸[1]、井手 智仁[1] (1. 東京工業高等専門学校)

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:30 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウムII

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

11:00 ~ 11:15

[S12_1_05]

ターコイズ水素に副生した固定化炭素の応用 (2)

〇小林 琢弥[1]、大原 颯太[1]、宮越 昭彦[1]、桑原 敬司[2]、安川 智之[3]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 長岡技術大学、3. 兵庫県立大学)

11:15 ~ 11:30

[S12_1_06]

回転リングディスク電極法による水素-一酸化炭素のディープニューラルネットワークを用いた同時定量法の開発（2）

〇奥﨑 翔[1]、比留間 湧介[2]、城石 英伸[1] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウム III

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

13:00 ~ 13:15

[S12_1_07]

含エーテル酸素型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性におよぼす環状構造の影響

〇川畑 慶悟[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[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)

13:15 ~ 13:30

[S12_1_08]

フェニル基を有するホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

〇堀 甲希[1]、菖蒲奥 夏輝[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[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)

13:30 ~ 13:45

[S12_1_09]

イミダゾリウム・ピリジニウムカチオンを用いた Au(III) の溶媒抽出と疎水性の効果

〇後本 真羽呂[1]、篠田 和希[1]、土田 裕介[1]、綱島 克彦[2] (1. 米子工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校)

13:45 ~ 14:00

[S12_1_10]

Ni@OLC含有リポソームにおける粒子表面の影響評価

〇大原 颯太[1]、小林 琢弥[1]、宮越 昭彦[1]、安川 智之[2]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 兵庫県立大学)

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 14:45 S12(工学部棟4階 工41)

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)

14:00 ~ 14:45

[S12_1_11]

1000℃以下で焼成した炭素材のナトリウムイオン電池負極としての特性とその改良

〇鈴木 純二[1] (1. 松江工業高等専門学校)

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:00 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウム V

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

14:45 ~ 15:00

[S12_1_12]

環状スルホニルアミドアニオンを有する四級ホスホニウムイオン液体の輸送特性

〇綱島 克彦[1]、佐原 由布子[1]、上中 佑伊登[1]、土田 裕介[2]、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)

©公益社団法人電気化学会

2025年9月5日(金)

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 03

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

9:15 ~ 9:30

[G1_2_01]

中性塩を用いた直接空気電解の定電圧作動と電解性能の湿度依存性

〇藤田 悠希[1]、松村 一登[1]、渡部 未悠[1]、岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

9:30 ~ 9:45

[G1_2_02]

固体電解質膜型水素ポンピングを用いた水‐水素化学交換反応による重水素回収

〇矢野 雅大[1]、久保 真治[1]、五十嵐 健太[2]、一ノ関 諒[2]、保田 諭[1] (1. 日本原子力研究開発機構、2. 大陽日酸株式会社)

9:45 ~ 10:00

[G1_2_03]

Zr薄膜電極上でのアルカリ溶液中の酸素発生反応の検討

〇西野 翔[1]、石原 顕光[1]、松澤 幸一[1] (1. 横浜国立大学)

10:00 ~ 10:15

[G1_2_04]

無添加海水電解におけるRu系触媒の酸素欠陥構造とOER/COR選択性

〇田辺 和也[1]、土屋 拓士[1]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1]、岩本 智行[2] (1. 山口大学、2. 株式会社トクヤマ)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月5日(金) 10:15 ~ 11:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 04

座長:中山 雅晴(山口大学)

10:15 ~ 10:30

[G1_2_05]

アニオン交換膜水電解用伝導体に向けたLDHナノ粒子の構造とアニオン伝導性の検討

〇大郷 寛文[1]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[1,2] (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、2. 横浜国立大学 先進化学エネルギー研究センター)

10:30 ~ 10:45

[G1_2_06]

ステンレス鋼材料のAEM水電解セパレータへの適応

〇名取 大樹[1]、箕浦 歩夢[1]、熊谷 昌信[1]、八代 仁[2]、村瀬 正次[1] (1. ＪＦＥテクノリサーチ株式会社、2. 岩手大学)

10:45 ~ 11:00

[G1_2_07]

炭化水素系電解質膜Pemion^{TM}を備えるPEM形水電解セルの開発と評価

〇落合 貴也[1]、宇根本 篤[1]、Belleti Andrew[2]、Britton Ben[2] (1. 東京ガス株式会社、2. Ionomr Innovations Inc.)

11:00 ~ 11:15

[G1_2_08]

層状および粒子状$K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$の酸素発生反応活性と耐久性

〇平良 優佳[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学大学院、2. 琉球大学)

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 13:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 05

座長:山本 雅博(甲南大学)

13:00 ~ 13:15

[G1_2_12]

アルカリ水電解用隔膜のイオン抵抗の精密測定

〇石川 七彩[1]、亀井 裕次[1] (1. 川崎重工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

G1234-2(工学部棟4階 工41) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:45 G1234-2(工学部棟4階 工41)

G-1 01

座長:津田 哲哉(千葉大学)

9:30 ~ 9:45

[G2_2_01]

黒鉛MHD電極を用いたイオン空孔対消滅による過剰熱測定

〇三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3]、森本 良一[4]、高橋 弘紀[5]、浅沼 美紀[6]、山内 悠輔[7,8,9]、青柿 良一[10] (1. 秋田職業能力開発短期大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 東北大学金属材料研究所、6. 港湾職業能力開発短期大学校横浜校、7. JST-ERATO、8. クィーンズランド大学、9. 名古屋大学大学院、10. 職業能力開発総合大学校)

9:45 ~ 10:00

[G2_2_02]

水素化パラジウムMHD電極を用いた空孔対消滅による過剰熱測定

〇杉山 敦史[1]、三浦 誠[2]、押切 剛伸[3]、森本 良一[4]、浅沼 美紀[5]、逢坂 哲彌[6]、高橋 弘紀[7]、山内 悠輔[8,9,10]、青柿 良一[11] (1. 吉野電化工業株式会社、2. 秋田職業能力開発短期大学校、3. 山形県立産業技術短期大学校、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 港湾職業能力開発短期大学校横浜校、6. 早稲田大学、7. 東北大学金属材料研究所、8. JST-ERATO、9. クィーンズランド大学、10. 名古屋大学大学院、11. 職業能力開発総合大学校)

10:00 ~ 10:15

[G2_2_03]

光学的観察による磁気ドリル効果の検討

〇押切 剛伸[1]、三浦 誠[2]、森本 良一[3]、杉山 敦史[4]、浅沼 美紀[5]、高橋 弘紀[6]、山内 悠輔[7,8,9]、青柿 良一[10] (1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 秋田職業能力短期大学校、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. 港湾職業能力開発短期大学校横浜校、6. 東北大学金属材料研究所、7. クィーンズランド大学、8. 名古屋大学大学院、9. JST ERATO、10. 職業能力開発総合大学校)

10:15 ~ 10:30

[G2_2_04]

鉄の腐食電位における自発的振動現象のメカニズム洞察

〇佐藤 凌[1]、久下 晃雅[1]、向山 義治[1] (1. 東京電機大学)

10:30 ~ 10:45

[G2_2_05]

自然電位安定性に及ぼすステンレス鋼の表面状態の影響評価

〇澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、井奈波 達樹[2]、佐久間 基弘[2]、吾妻 耕一[2] (1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機)

©公益社団法人電気化学会

G1234-2(工学部棟4階 工41) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 11:45 G1234-2(工学部棟4階 工41)

G-1 02

座長:向山 義治(東京電機大学)

10:45 ~ 11:00

[G2_2_06]

界面活性剤溶液中におけるアルマイトの電気化学的挙動解析

〇籔田 子竜[1]、岡崎 慎司[2]、澁木 輝[3]、澤田 京佑[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、3. 横浜国立大学大学院 理工学府)

11:00 ~ 11:15

[G2_2_07]

プラズマ｜水溶液界面を含む電気化学系の電流電圧曲線：電荷移動の律速過程の考察

木下 陽介[1]、佐々木 浩一[2]、横山 悠子[1]、西 直哉[1]、〇作花 哲夫[1] (1. 京都大学、2. 北海道大学)

11:15 ~ 11:30

[G2_2_08]

アルコールと特異的水素結合を形成するキノン類の探索と電気化学熱電変換への応用

〇米田 稀[1,2]、周 泓遥[1]、野原 翔[1]、若山 悠有佑[1]、井上 博王[1]、安東 秀峰[3]、山田 鉄兵[1] (1. 東大院理、2. 京大院エネ科、3. 山形大理)

11:30 ~ 11:45

[G2_2_09]

Pt/WO_3膜の水素によるガスクロミック特性解析

〇岩淵 晃[1]、石井 絵理香[2]、岡崎 慎司[2]、西島 喜明[2]、荒川 太郎[2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 13:15 ~ 14:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-1 03

座長:山本 雅博(甲南大学)

13:15 ~ 13:30

[G1_2_13]

AEM形水電解を用いた重水素分離に対する膜内含水量の影響

〇佐藤 衣吹[1]、佐藤 遥[1]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2]、伊藤 博[3] (1. 北海道大学大学院工学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 産業技術総合研究所)

13:30 ~ 13:45

[G1_2_14]

液体電解質を用いた電気化学的水素ポンピングによる重水素同位体分離

〇名合 虎之介[1]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2] (1. 北海道大学 大学院 工学院、2. 北海道大学 大学院 工学研究院)

13:45 ~ 14:00

[G1_2_15]

気泡観測に基づく構造電極上の酸素発生反応活性の評価

〇丁 曾竜[1]、芦澤 大輝[1]、板谷 昌輝[2]、福島 知宏[2,3]、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. JST-さきがけ)

14:00 ~ 14:15

[G1_2_16]

In-situ Raman Spectroscopic Observation of Oxygen Evolution Reaction on Ni-based Electrodes

〇くりしゅな はるだー[1]、土本 兼康[1]、板谷 昌輝[1]、福島 知宏[1,2]、村越 敬[1] (1. Hokkaido University、2. JST-PRESTO)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 14:15 ~ 15:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-1 04

座長:横山 悠子(京都大学)

14:15 ~ 14:30

[G1_2_17]

LiCl系イオン液体の物理化学特性

〇谷川 和哉[1]、津田 哲哉[2] (1. 千葉大学大学院、2. 千葉大学大学院工学研究院)

14:30 ~ 14:45

[G1_2_18]

$AlCl_3$系イオン液体を構成成分とする擬固体電解質の物性評価

〇坂本 耕一朗[1]、津田 哲哉[2]、富 奕辰[1] (1. 千葉大学大学院、2. 千葉大学大学院工学研究院)

14:45 ~ 15:00

[G1_2_19]

イオン液体塩橋を用いたポテンショメトリーにおける低イオン強度領域のDebye-Hückel極限則からの系統的な乖離について

〇池田 一輝[1]、片桐 幸輔[2]、垣内 隆[2,3]、山本 雅博[2] (1. 甲南大院自然、2. 甲南大理工、3. pH計測科学ラボ)

15:00 ~ 15:15

[G1_2_20]

酸化リチウムコバルト粉体との界面における非水系リチウム電解液中のLiイオン輸率

〇水畑 穣[1]、小山 凌平[1]、牧 秀志[1]、南本 大穂[1] (1. 神戸大学)

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　4.その他

2025年9月5日(金) 11:15 ~ 12:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-4

座長:福島 知宏(北海道大学)

11:15 ~ 11:30

[G1_2_09]

アルカリ水電解用電極触媒の構造制御による活性向上の検討

〇矢後 陸也[1]、大浦 仁人[1]、佐藤 昌希[1]、東 翔太[2]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専)

11:30 ~ 11:45

[G1_2_10]

アルカリ水電解に向けた発泡体状電極触媒の開発

〇佐藤 昌希[1]、東 翔太[2]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専)

11:45 ~ 12:00

[G1_2_11]

X線光化学反応における金ナノ粒子生成のX線エネルギー依存性

〇山口 明啓[1]、花田 賢志[2]、関口 博史[3]、福岡 隆夫[4]、安永 峻也[5]、岡田 育夫[6]、櫻井 郁也[6] (1. 東洋大学、2. あいちシンクロトロン光センター、3. 高輝度光科学研究センター、4. 京都大学、5. 愛知学院大学、6. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:30 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション8　学生講演/一般講演

座長:松島 永佳(北海道大学)

9:15 ~ 9:30

[S1_2_01]

電極/溶液界面における白金系電極触媒の電子状態と触媒活性の検討

〇松村 碧輝[1]、福西 美香[1]、松本 太[1] (1. 神奈川大学)

9:30 ~ 9:45

[S1_2_02]

Mn系触媒における合成条件とOER活性の関係

〇吉水 大志[1]、郡司 貴雄[1]、立野 一真[1] (1. 北九州市立大学)

9:45 ~ 10:00

[S1_2_03]

硫黄オキソ酸によるHER高効率化と活性要因の解明

〇和田 梨韻[1]、北野 翔[1]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

10:00 ~ 10:15

[S1_2_04]

重炭酸塩電解によるギ酸塩生成における多孔質中間層の役割

〇野本 晃汰[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S1_2_05]

Bi-Zr化合物を用いる電極触媒によるCO_2からギ酸への変換

〇髙岡 祐太[1]、Song JunTae[1]、渡邊 源規[1]、稲田 幹[1]、石原 達己[1] (1. 九州大学大学院)

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 10:30 ~ 12:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション9　特別講演

座長:神谷 和秀(大阪大学)

10:30 ~ 11:15

[S1_2_06]

CO_2電解還元の高性能化に向けたカソード触媒開発

〇井口 翔之[1] (1. 京都大学)

11:15 ~ 12:00

[S1_2_07]

電気化学CO_2還元生成物の多様化に向けた金属クラスター触媒の創製

〇川脇 徳久[1]、根岸 雄一[1] (1. 東北大学　多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション10　学生講演/一般講演

座長:松田 翔風(弘前大学)

13:00 ~ 13:15

[S1_2_08]

非プロトン性イオン液体中での大気中CO_2電解還元

〇飯島 剛[1]、杉浦 恭輔[1]、世登 裕明[1] (1. 株式会社デンソー)

13:15 ~ 13:30

[S1_2_09]

CO_2電解還元におけるC-C結合形成段階としてのCO二量化反応の第一原理解析

〇入江 葉月[1]、名木田 海都[1]、大橋 圭太郎[1]、栗原 諒[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学)

13:30 ~ 13:45

[S1_2_10]

銅析出カーボン三次元電極においてカーボンの撥水性と電解液の緩衝能がCO2電解性能へ与える影響評価

伊村 希[1]、岩井 千暖[1]、〇田巻 孝敬[1] (1. 鹿児島大学)

13:45 ~ 14:00

[S1_2_11]

固体高分子形CO_2電解槽におけるC_{2+}生成へのカチオン種の影響

〇神谷 和秀[1]、加藤 慎太郎[1]、栗原 諒[1]、伊藤 翔太朗[1]、中畑 祥子[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1] (1. 大阪大学)

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 14:45 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション11　学生講演/一般講演

座長:田巻 孝敬(鹿児島大学)

14:00 ~ 14:15

[S1_2_12]

酸性水溶液中でのPtめっき電極触媒におけるCO_2還元特性評価

〇中田 笙午[1]、高橋 知希[1]、阿部 敏之[1]、松田 翔風[1] (1. 弘前大学)

14:15 ~ 14:30

[S1_2_13]

CO_2回収のための電気透析セルにおける電位プロファイルの測定

〇阿部 悠弥[1]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2]、水野 将希[3]、西山 博通[3]、水谷 俊介[3]、児玉 充浩[3] (1. 北海道大学大学院 工学院、2. 北海道大学大学院 工学研究院、3. 株式会社 GSユアサ)

14:30 ~ 14:45

[S1_2_14]

電気透析を応用したCO_2回収技術開発

〇水野 将希[1]、西山 博通[1]、水谷 俊介[1]、児玉 充浩[1]、阿部 悠弥[2]、松島 永佳[2] (1. 株式会社 GSユアサ、2. 北海道大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:福島 知宏(北海道大学)

9:15 ~ 9:30

[S2_2_01]

近赤外発光分子であるいくつかのBODIPY類縁体の電気化学発光特性

〇石松 亮一[1]、Chen Ziwei [2]、Wang Sisi [2]、Hu Lua[2] (1. 福井大学、2. 杭州師範大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_2_02]

キナクリドン誘導体を有する緑色蛍光電気化学発光素子の高効率化検討

〇樽松 一樹[1]、山口 紗羅[1]、笠原 崇史[1] (1. 法政大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_2_03]

$AgIn_xGa_{1-x}S_2$コア/シェル量子ドットの耐久性向上とLiドープによる青色発光

〇有田 周平[1]、佐伯 結衣[1]、市川 聡[1]、鳥本 司[2]、上松 太郎[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

10:00 ~ 10:15

[S2_2_04]

$AgGaSe_2$量子ドットの液相合成と組成制御による発光特性の向上

〇浅井 晴香[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S2_2_05]

円偏光誘起電気化学反応によるプラズモニックなキラルAu@Agナノ構造体の作製

〇髙橋 輝[1]、石田 拓也[1,2]、イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学、2. JSTさきがけ)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 12:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:上松 太郎(大阪大学)

10:45 ~ 11:00

[S2_2_06]

円偏光下での近接場光触媒反応によるキラルTiO_2－Agナノ複合体の作製

〇小針 拓己[1]、イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

11:00 ~ 11:15

[S2_2_07]

Auナノ構造電極界面分子の*in-situ*表面増強赤外吸収分光および電極構造依存性

〇徳田 陽香[1]、板谷 昌輝[2]、福島 知宏[2,3]、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. JST-さきがけ)

11:15 ~ 11:30

[S2_2_08]

Auナノ粒子とポリオキソメタレートの複合系におけるプラズモン誘起電荷分離

〇奥村 有紗[1]、黒岩 善徳[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

11:30 ~ 11:45

[S2_2_09]

TiO_2/Bi_2Se_3ヘテロ界面を介した金ナノ粒子のLSPR誘起電荷およびエネルギー移動機構の考察

〇井上 和喜[1]、Abouelela Marwa[2]、Tan Wai Kian[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1]、河村 剛[1] (1. 豊橋技術科学大学、2. エジプト石油研究所)

11:45 ~ 12:00

[S2_2_10]

銀ナノ粒子を用いたp型プラズモン誘起電荷分離システムにおけるp型半導体の検討

〇髙橋 幸奈[1]、山鳥 勇人[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:15 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション10（一般講演・学生講演）

座長:秋吉 一孝(名古屋大学)

13:00 ~ 13:15

[S2_2_11]

近接場光による半導体ナノ粒子の構造制御と新規な光応答素子への応用

〇イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

13:15 ~ 13:30

[S2_2_12]

直線偏光によって誘起される硫化鉛の光電気化学的異方成長

〇塚田 尚吾[1]、西 弘泰[1] (1. 富山大学)

13:30 ~ 13:45

[S2_2_13]

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のヒステリシス特性

〇塩木 貴也[1]、泉本 直也[1]、伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学)

13:45 ~ 14:00

[S2_2_14]

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のZrO_2最適化

〇泉本 直也[1]、塩木 貴也[1]、伊藤 省吾[1]、岩倉 章貴[2] (1. 兵庫県立大学、2. 第一稀元素化学工業株式会社)

14:00 ~ 14:15

[S2_2_15]

過渡吸収分光によるペロブスカイト太陽電池内のホットキャリア挙動解析

〇池田 康太[1]、Madalina Furis[2]、Hadi Afshari[2]、柳田 真利[3]、吉田 司[1] (1. 山形大学、2. オクラホマ大学、3. 物材研)

©公益社団法人電気化学会

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 14:30 ~ 15:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション11（一般講演）

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)

14:30 ~ 14:45

[S2_2_16]

界面分子設計によるp-i-n型ペロブスカイト太陽電池の高効率化開発

〇宮坂 力[1]、Liu Ziyan[1]、Hu Zhanhao[1]、三輪 和平[2]、松尾 豊[2]、池上 和志[1] (1. 桐蔭横浜大学、2. 名古屋大学)

14:45 ~ 15:00

[S2_2_17]

ペロブスカイト太陽電池の発電と劣化機構

〇柳田 真利[1]、カダカ ドゥラバ[1]、野口 秀典[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)

15:00 ~ 15:15

[S2_2_18]

直流充放電法によるペロブスカイト太陽電池の静電容量測定

〇内田 聡[1]、Cojocaru Ludmila[1]、Piyankarage Viraj[2]、金子 正治[2]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学、2. 株式会社ＳＰＤ研究所)

15:15 ~ 15:30

[S2_2_19]

ペロブスカイトにおける光励起初期キャリア挙動のフェムト秒中赤外過渡吸収分光解析

〇野口 秀典[1]、伊藤 未希雄[1,2]、柳田 真利[1] (1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構、2. 東京工業専門学校)

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション8（特別講演３）

座長:永木 愛一郎(北海道大学)

9:30 ~ 10:00

[S3_2_01]

光や電気による電子操作を利用するアリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応

〇米倉 恭平[1] (1. 関西学院大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 11:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:佐藤 宏亮(東京科学大学)、佐々木 紀彦(鳥取大学)

10:00 ~ 10:15

[S3_2_02]

分子内電荷移動特性を有する有機色素のオルガノハロゲノクロミズム

〇大山 陽介[1]、小塚 訓平[1]、今任 景一[1] (1. 広島大学)

10:15 ~ 10:30

[S3_2_03]

特異な電気化学環境を利用した電解重合反応による革新的ポリマー膜の合成

〇横山 裕大[1]、伊藤 喜光[1] (1. 東京大学)

10:30 ~ 10:45

[S3_2_04]

テトラアザフルバレン構造を基盤とした高電位二次電池正極材料の開発

〇相 圭亮[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S3_2_05]

含フッ素共有結合性有機構造体薄膜の電解作製と選択的透過性を伴う電解センサ応用

〇今村 賢登[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 11:45 S3(工学部棟2階 工31)

セッション10（特別講演４）

座長:大山 陽介(広島大学)

11:00 ~ 11:45

[S3_2_06]

レドックス活性なπ共役有機分子の多彩な近赤外クロミズム

〇清水 章弘[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:45 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション７　学生講演４

座長:武田 康太(産業技術総合研究所)

9:30 ~ 9:45

[S4_2_01]

オジギソウの温度刺激による活動電位の発現・伝播の機構解明

〇袁 雨聡[1]、北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] (1. 京都大学)

9:45 ~ 10:00

[S4_2_02]

サルコシンオキシダーゼ固定電極の構成要素の調整

〇平岡 真奈[1]、村田 賢一[1]、中村 暢文[1] (1. 東京農工大学 大学院 工学府)

10:00 ~ 10:15

[S4_2_03]

Engineering Enzyme Electrodes with Metal–Organic Frameworks for Enhanced Stability and Electron Transfer

〇レツキ ムハンマド[1]、辻村 清也[1] (1. University of Tsukuba)

10:15 ~ 10:30

[S4_2_04]

DNAオリガミナノポアによるSICMの高空間分解能化への挑戦

〇喜多村 皓太[1]、森川 泰成[1]、赤井 大夢[1]、庄司 観[1] (1. 長岡技術科学大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_2_05]

キラル分子をリンカーとした光化学系II複合体修飾電極における水の光酸化

〇関 翔[1]、加藤 優[1]、杉浦 美羽[2]、八木 一三[1] (1. 北海道大学、2. 愛媛大学)

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月5日(金) 11:40 ~ 12:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション８

座長:辻村 清也(筑波大学)

11:40 ~ 11:55

[S4_2_06]

生命科学と電気化学：総合討論

〇辻村 清也[1] (1. 筑波大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション7　一般講演・学生講演

座長:谷端 直人(名古屋工業大学)

9:15 ~ 9:30

[S5_2_01]

ナトリウム層状酸化物正極材料における格子酸素安定性評価

〇多久和 俊哉[1]、吉本 将隆[2]、中村 崇司[2] (1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 名古屋大学未来材料・システム研究所)

9:30 ~ 9:45

[S5_2_02]

仮想空間を活用したフッ化物イオン伝導体の探索

〇松井 直喜[1]、志茂 祐輔[1]、石田 真彦[2]、田中 利樹[1]、Youngwha Park[1]、當寺ヶ盛 健志[3]、三木 秀教[3]、鈴木 耕太[1]、安部 武志[4]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. NEC、3. トヨタ自動車、4. 京都大学)

9:45 ~ 10:00

[S5_2_03]

$Li\{N(SO_2CF_3)_2\}$と様々な鎖長を有するジニトリルからなる分子結晶電解質の作製とイオン伝導性の評価

〇鈴木 悠馬[1]、鳥生 輝[1]、中山 亮[2]、小林 成[2]、一杉 太郎[2]、守谷 誠[1] (1. 静大院総、2. 東大理化)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 11:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション8　一般講演・学生講演

座長:宮崎 怜雄奈(名古屋工業大学)

10:00 ~ 10:15

[S5_2_04]

分子結晶固体電解質Li(FSA)$(SN)_2$の加圧処理によるイオン伝導度向上

〇中澤 奏多[1]、小林 成[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[2]、守谷 誠[3]、一杉 太郎[1] (1. 東京大学、2. 分子科学研究所、3. 静岡大学)

10:15 ~ 10:30

[S5_2_05]

NASICON型固体電解質LATPと正極材料Li$M$$PO_4$ (M = Fe, Ni)の共焼結反応分析

〇小林 周平[1,2]、久保田 圭[1,2]、市原 文彦[1]、大出 真知子[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)

10:30 ~ 10:45

[S5_2_06]

Li(FSA)(SN)2とアクリルモノマーのUV硬化による自立膜型分子結晶-ポリマー複合電解質の作製

杉山 桜[1]、鈴木 悠馬[1]、後藤 傑士[2]、平岡 秀樹[2]、〇守谷 誠[1] (1. 静岡大学、2. 東亜合成株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S5_2_07]

高電位塩化物正極の設計とアニオン置換によるレドックス準位制御

〇谷端 直人[1]、相津 新[1]、武田 はやみ[1]、中山 将伸[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 12:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション9　一般講演・学生講演

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

11:00 ~ 11:15

[S5_2_08]

ペロブスカイト関連構造を有する酸化物系負極材料のリチウムイオン挿入脱離特性と平均・局所構造の関係

〇徳永 淳[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

[S5_2_09]

プレリチウム化アモルファスSi薄膜の合成と充放電特性評価

〇谷口 広至[1]、淺野 翔、渡邊 健太[1]、清水 啓佑[2]、鈴木 耕太[2]、菅野 了次[2]、平山 雅章[1] (1. 東京科学大学　物質理工学院、2. 東京科学大学　総合研究院)

11:30 ~ 11:45

[S5_2_10]

NaI-$NaBH_4$-LiIにおけるイオンダイナミクス

〇宮崎 怜雄奈[1]、池田 一貴[2]、Wojciech Slawinski[3]、中山 将伸[1]、日原 岳彦[1] (1. 名古屋工業大学、2. 総合科学研究機構、3. ワルシャワ大学)

11:45 ~ 12:00

[S5_2_11]

フッ素ドープB型炭酸アパタイトの酸化物イオン伝導特性

〇立花 佳和[1]、岩崎 秀[1]、田中 優実[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション10　一般講演・学生講演

座長:中村 崇司(名古屋大学)

13:00 ~ 13:15

[S5_2_12]

酸素量を制御した$SrFeO_{3-\delta}$の合成および結晶構造・相転移挙動

〇呂 昊宣[1]、小沢 勇翔[1]、吉野 太造[1]、志藤 広典[1]、橋本 拓也[1] (1. 日本大学)

13:15 ~ 13:30

[S5_2_13]

立方晶$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$及び$SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$の$Ln^{3+}$置換サイトの確定

〇永井 景奈[1]、加藤 千尋[1]、前原 龍太郎[1]、志藤 広典[1]、橋本 拓也[1]、丹羽 栄貴[2]、藤代 史[3] (1. 日本大学、2. 湘南工科大学、3. 高知大学)

13:30 ~ 13:45

[S5_2_14]

立方晶$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$及び$SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$のFeの化学状態と電気伝導挙動

〇永井 景奈[1]、吉野 太造[1]、志藤 広典[1]、杉本 隆之[1]、橋本 拓也[1]、松尾 基之[2] (1. 日本大学、2. 東京大学)

13:45 ~ 14:00

[S5_2_15]

$PbWO_4$-$LaNbO_4$混晶系におけるPb/La比の導電率に及ぼす影響

廣田 智也[1]、薮塚 武史[1]、〇高井 茂臣[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 15:15 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション11　一般講演・学生講演

座長:松井 敏明(京都大学)

14:00 ~ 14:15

[S5_2_16]

PEFC電極インピーダンスのプロトン/デューテロン置換における同位体効果

〇濱田 凌佑[1]、見神 祐一[2]、黒羽 智宏[2]、奥山 勇治[1] (1. 宮崎大学、2. パナソニック（株）)

14:15 ~ 14:30

[S5_2_17]

高次に規則化したPEFC規則合金カソード触媒の合成

〇佐藤 良太[1]、田 武[1]、内山 智貴[2]、立津 慶幸[3]、内本 喜晴[4]、寺西 利治[1] (1. 京都大学化学研究所、2. 東北大学大学院工学研究科、3. 名桜大学リベラルアーツ機構、4. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

14:30 ~ 14:45

[S5_2_18]

PGMs電極触媒を有するPEMを用いるCO_2還元のエネルギー変換効率

〇松田 翔風[1]、白仁田 沙代子[2]、梅田 実[2] (1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学)

14:45 ~ 15:00

[S5_2_19]

オキソ酸を内包させたプロトン伝導性金属有機構造体UiO-66の合成と特性評価

〇森 暖太[1]、松田 麗子[1]、高橋 真代[1]、引間 和浩[1]、加藤 亮[1]、河村 剛[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

15:00 ~ 15:15

[S5_2_20]

ピリジン基との相互作用によってリン酸を固定化したUiO-66-py-PAの作製と特性評価

〇髙橋 真代[1]、松田 麗子[1]、引間 和浩[1]、加藤 亮[1]、河村 剛[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:15 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:山本 貴之(京都大学)

9:30 ~ 9:45

[S6-1_2_01]

単カチオンイオン液体を使用した擬固体電解質

〇伊藤 優汰[1]、窪田 啓吾[1]、前吉 雄太[1]、奥村 豊旗[1]、吉井 一記[1] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

9:45 ~ 10:00

[S6-1_2_02]

酸化物固体電解質ー液体電解質界面抵抗のメカニズム解析

〇宮浦 優希[1]、下田 景士[1]、鍾 承超[1]、岡崎 健一[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-1_2_03]

フッ素含有電解液を用いた$Sr_2F_2Fe_2OS_2$酸硫化物へのフッ化物イオンインターカレーション反応

〇岡崎 健一[1]、張 詩聡[1]、陳 志浩[1]、鐘 承超[1]、下田 景士[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 10:15 ~ 11:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション10（一般講演・学生講演）

座長:折笠 有基(立命館大学)

10:15 ~ 10:30

[S6-1_2_04]

Sr^{2+}およびBi^{3+}イオンを添加したCeF_3のフッ化物イオン伝導特性

〇高野 英司[1]、田村 真治[1] (1. 大阪大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[S6-1_2_05]

$Zr_xM_yF_z$ を活物質としたフッ化物イオンシャトル二次電池

〇渋谷 聡[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-1_2_06]

CuO@Fe_2O_3ナノチューブを正孔-電子分離層に用いたGe増感型熱利用発電電池

〇孫 暁艶[1]、齋藤 仁志[2]、松下 祥子[1,2] (1. Science Tokyo、2. （株）elleThermo)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 11:30 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション11（一般講演・学生講演）

座長:安部 武志(京都大学)

11:00 ~ 11:15

[S6-1_2_07]

銅とエチレンジアミンを用いた二酸化炭素濃淡電池

〇柿澤 彩花[1]、若山 悠有佑[1]、周 泓遥[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東京大学　理学系研究科化学専攻)

11:15 ~ 11:30

[S6-1_2_08]

イオン液体中における黒鉛正極への電気化学的アミドアニオン挿入挙動

〇山本 貴之[1]、大江 理久[1]、植原 啓伍[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 11:30 ~ 12:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション12（特別講演）

座長:安部 武志(京都大学)

11:30 ~ 12:00

[S6-1_2_09]

高濃度電解液を用いるデュアルイオン電池

〇石原 達己[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション13（一般講演・学生講演）

座長:中山 雅晴(山口大学)

13:00 ~ 13:15

[S6-1_2_10]

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡によるZn二次電池に向けた負極実材料のオペランド解析

〇平田 海斗[1,2]、青木 創汰[2]、池澤 篤憲[3,4]、荒井 創[4]、高橋 康史[2,5] (1. 名古屋工業大学、2. 名古屋大学、3. 東京都立大学、4. 東京科学大学、5. ナノ生命科学研究所)

13:15 ~ 13:30

[S6-1_2_11]

酸化グラフェン膜を用いた亜鉛負極のデンドライト抑制

〇上園 隆弥[1]、木田 徹也[2]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1] (1. 同志社大学、2. 熊本大学)

13:30 ~ 13:45

[S6-1_2_12]

表面増強ラマン散乱分光法による亜鉛イオンとデンドライト抑制添加剤の反応解析

〇荻原 由佳[1]、髙橋 貴美子[1]、伊藤 隆[1] (1. 東北大学　学際科学フロンティア研究所)

13:45 ~ 14:00

[S6-1_2_13]

亜鉛負極電池用無機ヒドロゲル電解質の開発

〇眞鍋 烈[1]、Dedetemo Kimilita Patrick[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] (1. 大阪公立大学大学院工学研究科)

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 14:45 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション14（一般講演・学生講演）

座長:伊藤 隆(東北大学)

14:00 ~ 14:15

[S6-1_2_14]

γ-$VOPO_4$の亜鉛負極電池の正極特性と$MnSO_4$の添加効果

〇上土井 彬[1]、Fang siman[1]、Song JunTea[1]、渡邉 源規[1]、稲田 幹[1]、石原 達己[1] (1. 九州大学)

14:15 ~ 14:30

[S6-1_2_15]

Zn負極電池用MnO_2正極の充放電特性に及ぼす電解液pHの影響

〇石原 達己[1]、Fang Siman[1]、稲田 幹[1] (1. 九州大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-1_2_16]

ベンゾキノン添加によるMnO_2析出/完全溶解型正極の高容量化

〇加茂 昂大[1]、塩路 泰広[1]、片山 祐[2]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1] (1. 山口大学、2. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション7（一般講演・学生講演）

座長:白仁田 沙代子(長岡技術科学大学)

9:30 ~ 9:45

[S6-2_2_01]

NCM811/Gr–SiOおよびNCM811/Liセルの加熱時熱反応挙動比較

〇千葉 一毅[1]、大田 正広[1] (1. 株式会社 本田技術研究所)

9:45 ~ 10:00

[S6-2_2_02]

熱回路網法を用いたリチウムイオン二次電池内部の吸発熱量の算出

〇角屋 伸治[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)

10:00 ~ 10:15

[S6-2_2_03]

15Ah級Mn含有リン酸鉄リチウムイオン電池のサイクル特性と安全性

〇小林 陽[1]、庄野 久実[1]、山中 淳平[1] (1. 東京電力ホールディングス)

10:15 ~ 10:30

[S6-2_2_04]

LFP系LIBの特異的なLi析出予測におけるdV/dQピーク先鋭化要因の検証

〇庄野 久実[1]、小林 陽[1]、山中 淳平[1] (1. 東京電力ホールディングス株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 10:30 ~ 11:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:小林 陽(東電ホールディングス)

10:30 ~ 10:45

[S6-2_2_05]

dV/dQ曲線法によるリチウムイオン電池の非破壊劣化解析

〇加藤 尚[1] (1. 東北電力株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S6-2_2_06]

200Wh/kg級LIBラミネートセルの作製

〇米沢 晋[1]、木下 裕貴[1] (1. 福井大学)

11:00 ~ 11:15

[S6-2_2_07]

微分容量測定によるLISB負極の複合反応解析：急速充電解析へのアプローチ

池谷 奏人[1]、〇白仁田 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)

11:15 ~ 11:30

[S6-2_2_08]

異なるSOC範囲で低温充放電サイクルしたリチウムイオン二次電池の容量低下

〇高井 優樹[1]、白仁田 沙代子[1]、細野 英司[1,2]、朝倉 大輔[1,2]、曽根 理嗣[3]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学、2. 産業技術総合研究所、3. 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所)

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 13:45 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション9（学生講演）

座長:城間 純(産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:15

[S6-2_2_09]

k近傍法を用いたLIBの異常検知におけるユークリッド距離とマハラノビス距離の比較

〇神田 悠汰[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)

13:15 ~ 13:30

[S6-2_2_10]

高周波数帯域における電気化学インピーダンス法に適した配線延長方法の検討

〇藤井 雅人[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)

13:30 ~ 13:45

[S6-2_2_11]

三電極式セル内の電極サイズの違いがインピーダンススペクトルに与える影響

〇狩谷 圭人[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:45 ~ 14:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション10（学生講演）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

13:45 ~ 14:00

[S6-2_2_12]

環状リン酸エステル系電解液を用いたリチウムイオン二次電池正極のIn-situインピーダンス解析

〇武田 響[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

14:00 ~ 14:15

[S6-2_2_13]

環状リン酸エステル系溶媒を用いたリチウムイオン二次電池負極/電解液界面反応挙動の*in-situ*インピーダンス評価

〇福富 弓人[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

[S6-2_2_14]

金属M g電析に及ぼす多孔体酸化皮膜の影響

〇浅川 空[1]、岩井 愛[2]、松井 雅樹[3]、北野 翔[2]、伏見 公志[2]、幅﨑 浩樹[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、3. 北海道大学大学院理学研究院)

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 14:30 ~ 15:15 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション11（一般講演・学生講演）

座長:松井 雅樹(北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-2_2_15]

マグネシウム蓄電池正極材料MgV_2O_4の局所構造と正極特性

〇石田 直哉[1]、窪田 啓吾[1]、小島 敏勝[1]、清原 慎[2]、熊谷 悠[2] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 東北大学)

14:45 ~ 15:00

[S6-2_2_16]

Mg_{1+2} Fe_{2} $_{3}$ V O_4ナノ粒子の正極特性と平均・局所・電子構造の合成・組成依存性評価

〇小泉 一馬[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)

15:00 ~ 15:15

[S6-2_2_17]

Mg二次電池正極材料$0.4MgCo_{1.4}Mn_{0.6}O_4$—$0.6Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の電池特性および結晶・電子構造

井手本 康[1]、〇濱田 叡思[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション7（学生講演）

座長:西川 慶(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

9:30 ~ 9:45

[S6-3_2_01]

導電材添加量がSD-SiC/C負極活物質としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動に与える影響

〇武田 知也[1]、中西 健人[1]、清水 吉大[1]、白井 健士郎[1]、今井 崇人[1]、大柳 満之[1] (1. 龍谷大学)

9:45 ~ 10:00

[S6-3_2_02]

SD-SiC/Si/Cを負極活物質とするリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇中西 健人[1]、武田 知也[1]、清水 吉大[1]、白井 健士郎[1]、今井 崇人[1]、大柳 満之[1] (1. 龍谷大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-3_2_03]

Si負極への高速Liプレドープを指向した芳香族系還元媒体に関する研究

〇佐久間 鈴花[1]、小原 三慶[1]、戸田 玲音[1]、東 翔太[2]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専)

10:15 ~ 10:30

[S6-3_2_04]

ポーラスシリコンナノワイヤーを用いたリチウムイオン電池の負極材料の開発

〇白井 颯馬[1]、石井 陽祐[1]、加藤 慎也[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 10:30 ~ 11:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:小沢 文智(成蹊大学)

10:30 ~ 10:45

[S6-3_2_05]

Li-Si合金の種々の組成に対する第一原理計算を用いた化学ポテンシャルと体積弾性率および体積膨張率の評価

〇太田 英明[1]、山本 雅博[1]、町田 信也[1] (1. 甲南大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-3_2_06]

毬藻形状を有するルチル型$TiNbO_4$からなる電極のナトリウムイオン電池負極性能

〇池本 奈月[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、竹本 匡孝[1,3]、田中 俊行[4]、坂口 裕樹[2,3] (1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 鳥取県産業技術センター)

11:00 ~ 11:15

[S6-3_2_07]

ゲータイト粒子の性状制御とナトリウムイオン電池負極特性

〇黒川 晴己[1]、渡邊 浩康[1,2]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、花田 隆佑[2,3]、坂口 裕樹[2,3] (1. 戸田工業株式会社 創造本部、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター)

11:15 ~ 11:30

[S6-3_2_08]

一次炭化後に酸で洗浄した炭化脱脂綿のNa-ion二次電池負極性能の調査

〇安立 晴貴[1]、日野 瑠星[1]、藤井 勇生[1]、鈴木 純二[1] (1. 松江工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:清水 雅裕(信州大学)

13:00 ~ 13:15

[S6-3_2_09]

レピドクロサイト型構造を有する層状酸化チタンのNaイオン電池用正極材料への応用

〇平出 有吾[1]、高畑 遥名[2]、長瀧 篤子[1]、江口 美陽[1,2] (1. 早稲田大学 スマート社会技術融合研究機構、2. 早稲田大学 先進理工学部)

13:15 ~ 13:30

[S6-3_2_10]

ジアミンとグライム混合した共挿入電解液と黒鉛負極を用いたナトリウムイオン電池

〇Gossage Zachary　Tyson[1]、Pirabul Kritin[1]、 藤井 勇生 [1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

13:30 ~ 13:45

[S6-3_2_11]

フルオロオキサラート塩のナトリウムイオン電池用添加剤としての性能

〇鎌田 健太郎[1]、張 劭寧[1]、韓 断非[1]、西本 昂平[1]、木村 駿介[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

13:45 ~ 14:00

[S6-3_2_12]

^{23}Na-NMRを利用したNa電極電位の予測モデル構築

〇瀧田 大[1,2]、小畠 貴之[2]、山下 毅[2]、近藤 靖幸[1]、片山 祐[1]、山田 裕貴[1] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 株式会社日本触媒)

©公益社団法人電気化学会

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 15:00 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション10（学生講演）

座長:荒井 創(東京科学大学)

14:00 ~ 14:15

[S6-3_2_13]

酸化還元反応と吸脱着反応を制御するアルミニウムイオン電池

〇福元 就[1]、陳 逸楓[1]、梅澤 成之[2]、中野 知佑[3]、鈴木 弘朗[1]、西川 亘[1]、林 靖彦[1] (1. 岡山大学大学院環境生命自然、2. 星和電機(株)、3. 岡大総合技術部)

14:15 ~ 14:30

[S6-3_2_14]

アルキルアミン塩酸塩を用いたクロロアルミネートイオン液体の輸送特性におけるカチオン構造の影響

〇木山 航平[1]、田中 暉大[1]、久保 高志[1]、三宅 正男[1] (1. 京都大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-3_2_15]

水系プロトン電池用マンガン系正極材料の合成と電気化学特性評価

〇中橋 彩華[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

14:45 ~ 15:00

[S6-3_2_16]

プロトン二次電池電解液としての共晶溶媒の検討

〇市川 朋法[1]、清水 雅裕[1] (1. 信州大学)

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ学生01

座長:四反田 功(東京理科大学)

9:15 ~ 9:30

[S9_2_01]

細胞間乳酸動態イメージングを目的としたバイポーラ電気化学顕微鏡における酵素修飾電極の検討とバイポーラ電極電位の計測

〇武井 千紘[1]、久保田 恒喜[1]、長谷部 靖[2]、井上 久美[1] (1. 山梨大学大学院、2. 埼玉工業大学)

9:30 ~ 9:45

[S9_2_02]

ポテンショメトリック型pHセンサデバイスとしての金属電極の性能評価

〇稲生 陽奈子[1]、岡崎 慎司[1] (1. 横浜国立大学大学院)

9:45 ~ 10:00

[S9_2_03]

ポテンショメトリック型残留塩素センサに適用可能な電極材料の探索

〇北澤 啓[1]、岡崎 慎司[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 11:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ学生02

座長:井上 久美(山梨大学)

10:00 ~ 10:15

[S9_2_04]

液絡付き参照極を用いたコンディショニングフリーな転写型イオンセンサの開発

〇藤澤 拓真[1]、岡本 侑也[1]、今出 雄太[1]、柳田 信也[1]、Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

10:15 ~ 10:30

[S9_2_05]

フェロセン/ピロガロール修飾シクロデキストリン包接複合体を用いた電気化学的ホウ素検出

〇佐藤 海[1]、橋本 剛[2] (1. 上智大学大学院、2. 上智大学)

10:30 ~ 10:45

[S9_2_06]

核酸増幅鎖の捕捉を介したRNA検出FETにおける受容体としてのチオフラビンTとセンサ表面間のスペーサー長の影響

〇佐藤 勇一[1]、林 宏樹[1]、片岡 由佳[2]、桒原 正靖[2]、門間 聰之[1] (1. 早稲田大学、2. 日本大学)

10:45 ~ 11:00

[S9_2_07]

電気回転現象を利用した細胞免疫応答の360°経時観察

〇江口 瑠[1]、磯﨑 勇志[1,2]、鈴木 雅登[1,2]、安川 智之[1,2] (1. 兵庫県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)

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 12:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

清山賞受賞講演

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

11:00 ~ 11:30

[S9_2_08]

印刷技術を用いた電気化学計測デバイスの開発

〇四反田 功[1] (1. 東京理科大学)

11:30 ~ 12:00

[S9_2_09]

実試料分析を可能とする有機電界効果トランジスタ型化学センサの開発

〇南 豪[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 13:15 ~ 14:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ一般01

座長:南 豪(東京大学)

13:15 ~ 13:30

[S9_2_10]

FAODセンサを用いたグリコアルブミン測定装置の開発

〇宮澤 雄弥[1]、片山 憲和[1]、萱嶋 政智[1]、篠原 赳[1]、服部 裕子[1]、伊藤 成史[1] (1. （株）PROVIGATE)

13:30 ~ 13:45

[S9_2_11]

バイオセンサに最適化した新規FAOD酵素の開発

〇篠原 赳[1]、服部 裕子[1]、宮澤 雄弥[1]、萱島 政智[1]、片山 憲和[1]、伊藤 成史[1] (1. 株式会社PROVIGATE)

13:45 ~ 14:00

[S9_2_12]

SPR-SPEF技術を利用した近接場蛍光イメージングによる溶存酸素を指標とした酵素センサに関する基礎研究

〇入部 康敬[1]、山形 桜太[1]、鈴木 正康[1] (1. 富山大学)

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 14:45 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ一般02

座長:岡崎 慎司(横浜国立大学)

14:00 ~ 14:15

[S9_2_13]

分子インプリントカーボンペースト固定ワイヤセンサによる魚肉中イノシンの実測

〇吉見 靖男[1]、岩崎 拓海[1]、外山 滋[1] (1. 芝浦工業大学)

14:15 ~ 14:30

[S9_2_14]

魚肉中のヒポキサンチン濃度の直接測定用の分子インプリントカーボンペースト固定ワイヤセンサの開発

〇吉見 靖男[1]、佐藤 由衣[1]、外山 滋[1] (1. 芝浦工業大学)

14:30 ~ 14:45

[S9_2_15]

二級アルコール脱水素酵素を用いたアセトンガスのバイオ蛍光イメージングと呼気計測への応用

〇飯谷 健太[1]、水越 直樹[1]、市川 健太[1]、當麻 浩司[2]、荒川 貴博[3]、三林 浩二[1] (1. 東京科学大学、2. 芝浦工業大学、3. 東京工科大学)

©公益社団法人電気化学会

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:45 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション１（一般講演，学生講演）

座長:柳下 崇(東京都立大学)

9:15 ~ 9:30

[S10_2_01]

銅ナノクラスターの構造制御による二酸化炭素還元触媒性能の向上に向けて

〇神山 真帆[1]、Biswas Sourav[2]、川脇 徳久[2]、根岸 雄一[2] (1. 東北大学大学院 理学研究科化学専攻 、2. 東北大学 多元物質科学研究所)

9:30 ~ 9:45

[S10_2_02]

混合導電性酸化グラフェン膜を用いたアルコール酸化による水素製造

〇清澤 飛羽馬[1]、Ahmad Sohail[3]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学大学産業ナノマテリアル研究所)

9:45 ~ 10:00

[S10_2_03]

Zn負極上ZnO膜形成過程に対するアルカリ金属カチオン添加剤の作用機構の解析

〇武居 絢香[1]、小宮 歩睦[1]、原 竜星[1]、國本 雅宏[1]、三須 義竜[2]、錦谷 禎範[1,3]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大、2. ENEOS、3. F-REI)

10:00 ~ 10:15

[S10_2_04]

層状酢酸水酸化銅から得た酸化銅ナノ構造体電極におけるグルコース酸化反応の形態依存性

〇中川 広俊[1]、山田 雅[1]、野村 裕希[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、秀島 翔[1] (1. 東京都市大学)

10:15 ~ 10:30

[S10_2_05]

金ナノ構造の表面酸化/還元反応に基づくプラズモン共鳴特性の能動的制御

〇西 弘泰[1]、朝田 樹[1]、齋藤 真佳[1]、東 優希[1] (1. 富山大学)

10:30 ~ 10:45

[S10_2_06]

粒径サイズの異なるミセルを利用して作製したメソポーラス白金電極が水素生成とグリセロール酸化にもたらす影響

〇土志田 宙星[1]、松永 真理子[1] (1. 中央大学)

©公益社団法人電気化学会

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 12:00 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション２（一般講演，学生講演）

座長:秀島 翔(東京都市大学)

10:45 ~ 11:00

[S10_2_07]

ＡＬＤを用いたTiO_2コーティングによる陽極酸化ポーラスアルミナの封孔位置制御

〇小橋 響一[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

11:00 ~ 11:15

[S10_2_08]

燃料電池用白金クラスター担持触媒のメラミン添加による酸素還元能の向上

〇池田 薫[1,2]、佐藤 虎太郎[1,2]、飯田 健二[3]、川脇 徳久[1]、根岸 雄一[1] (1. 東北大学多元物質科学研究所、2. 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻、3. 北海道大学触媒科学研究所)

11:15 ~ 11:30

[S10_2_09]

コロイド電解堆積法による電極ナノ構造制御と水電解への応用

〇黒田 義之[1]、李 相旭[1]、和合 拓紀[1]、光島 重徳[1] (1. 横浜国立大学)

11:30 ~ 11:45

[S10_2_10]

Zn負極上ZnO膜形成過程に対する添加剤Li^+の作用機構の電気化学インピーダンス解析

〇小宮 歩睦[1]、國本 雅宏[1]、三須 義竜[2]、錦谷 禎範[1,3]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大、2. ENEOS、3. F-REI)

11:45 ~ 12:00

[S10_2_11]

陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノ・マイクロ階層構造の作製と濡れ性制御

〇内村 美咲[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

©公益社団法人電気化学会

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:30 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション３（一般講演，学生講演）

座長:松永 真理子(中央大学)

13:00 ~ 13:15

[S10_2_12]

光電気反応を利用したAlGaN/GaN構造のウェットエッチングとナノスケール制御

〇塩澤 直生[1]、勝又 十勝[1]、岡野 陽樹[1]、佐藤 威友[1] (1. 北海道大学量子集積センター)

13:15 ~ 13:30

[S10_2_13]

フォトリソグラフィーを用いたフレームワークを有するアルミナメンブレンの作製

〇濱田 愛夏[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

13:30 ~ 13:45

[S10_2_14]

酸化グラフェンの電気化学還元のpH依存性

〇鯉沼 陸央[1]、橋本 和樹[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] (1. 熊本大学)

13:45 ~ 14:00

[S10_2_15]

薄膜パターンを用いたp型シリコンの金属援用エッチング
—Pt, Ag, Pt/Ag二層膜によるエッチング挙動の違い—

〇仲山 拓真[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] (1. 兵庫県立大学)

14:00 ~ 14:15

[S10_2_16]

リチウム金属の析出溶解特性の改善に向けた多孔層ポリイミド被覆Cu集電体の設計

〇石川 琢翔[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1]、棟方 裕一[2] (1. 都立大院都市環境、2. 大阪公立大全固体電池研)

14:15 ~ 14:30

[S10_2_17]

混合導電性GOを用いたプロトン共役電子移動(PCET)プロセス開発

〇古屋 幸太郎[1]、Ahmad Sohail[3]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

©公益社団法人電気化学会

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 14:45 ~ 16:15 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション４（学生講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

14:45 ~ 15:00

[S10_2_18]

Auナノ粒子の界面挿入によるSi薄膜負極の特性向上

〇江藤 葉[1]、野沢 公暉[1]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] (1. 筑波大学)

15:00 ~ 15:15

[S10_2_19]

異種金属からなるコンポジット表面の陽極酸化による高規則性ナノホールアレイの作製

〇梅木 皓太[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

15:15 ~ 15:30

[S10_2_20]

高温高圧水環境下でのCO_2還元におけるナノ多孔質構造の効果

〇高柳 龍生[1]、岩瀬 和至[1]、和田 武[1]、笘居 高明[1] (1. 東北大学)

15:30 ~ 15:45

[S10_2_21]

異なる形態のメソポーラス白金を堆積したカーボンナノチューブ薄膜電極の水素生成、グリセロール酸化に対する電気化学活性

〇杉山 直輝[1]、松永 真理子[1] (1. 中央大学)

15:45 ~ 16:00

[S10_2_22]

大面積アルミナマスク形成のためのマルチステップ陽極酸化法の条件探索

〇黒岩 万祐乃[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

16:00 ~ 16:15

[S10_2_23]

白金を担持した酸化ルテニウム球形構造体の合成手法の最適化

〇八巻 遼[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] (1. 名城大学)

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 16:15 ~ 16:45 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション５（特別講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

16:15 ~ 16:45

[S10_2_24]

生体適合性ハイドロゲル・酵素ハイブリッド材料を用いたin-vivo用マイクロニードルセンサの開発

〇高井 まどか[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 10:45 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション1(学生講演，一般講演)

座長:岩橋 崇(東京科学大)

10:00 ~ 10:15

[S11_2_01]

メチルセルロースのゲル化挙動に対するレオ・インピーダンス測定と評価

〇小坪 稜[1]、駒月 恵一[2]、レーブ ノヤ[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. 信越化学工業株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S11_2_02]

絵画用保護膜の非破壊評価に向けた電気化学インピーダンス法の適用

〇斉藤 弓子[1]、レーブ ノヤ[1]、小倉 卓[1,2]、関根 英朝[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. 株式会社資生堂、3. 日光ケミカルズ株式会社)

10:30 ~ 10:45

[S11_2_03]

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における泳動の影響

〇横山 悠子[1]、加納 健司[1] (1. 京都大学)

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 11:30 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション2(一般講演，学生講演)

座長:横山 悠子(京都大学)

10:45 ~ 11:00

[S11_2_04]

Operando ATR-FUV分光法による正極/電解液界面の化学反応解析

〇太田 周志[1]、山岸 裕史[1]、鈴木 拡哲[2]、樋口 敏弘[1]、井垣 恵美子[1]、田邉 一郎[3] (1. パナソニック ホールディングス株式会社、2. パナソニック エナジー株式会社、3. 立教大学 理学部)

11:00 ~ 11:15

[S11_2_05]

高濃度Li塩電解液/Pt電極界面におけるイオン吸着脱離挙動の研究

〇岩橋 崇[1]、周 尉[2]、Kim Doseok[3]、大内 幸雄[1] (1. 東京科学大学、2. 上海大学、3. Sogang大学)

11:15 ~ 11:30

[S11_2_06]

電気化学表面増強ラマン散乱プラットホーム

〇アルムレーキ シェイカ[1]、原田 栞大朗[1]、田畑 幸太[1]、山口 明啓[1] (1. 東洋大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 01

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

主催：大会学術企画委員会

9:15 ~ 9:30

[G1_1_01]

Design and Development of a Novel Electrolyte & Framework for Wide-Temperature-Range LIB

〇ワッター ナディヤ[1]、石本 拓矢[1]、成川 遼[1]、二本木 奨吾[1]、高橋 辰義[1]、落合 輝明[1]、奥澤 直人[1]、安部 寛太[1]、荻田 香[1]、栗城 和貴[1] (1. 株式会社半導体エネルギー研究所)

9:30 ~ 9:45

[G1_1_02]

極低加速走査電子顕微鏡によるリチウムイオン電池の電極内反応分布の可視化

〇橘田 晃宜[1] (1. 産業技術総合研究所)

9:45 ~ 10:00

[G1_1_03]

柔粘性イオン結晶を用いたリチウムイオン伝導体の開発(Ⅱ) -Li塩の高濃度化の効果-

〇小渕 弘貴[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

©公益社団法人電気化学会

広い温度範囲で動作するリチウムイオン電池のための新しい電解液とフレームワークの設計および開発

○ワッター ナディヤ [1,2]、石本 拓矢 [1]、成川 遼 [1]、二本木 奨吾 [1]、高橋 辰義 [1]、落合 輝明 [1]、奥澤 直人 [1]、安部 寛太 [1]、荻田 香 [1]、栗城 和貴 [1]
(株式会社半導体エネルギー研究所 [1]、スウェーデン王立工科大学 [2])

Design and Development of a Novel Electrolyte & Framework for Wide-Temperature-Range LIB

Nadiya Wattar,[1,2] Takuya Ishimoto,[1] Ryo Narukawa,[1] Shogo Nihongi,[1] Tatsuyoshi Takahashi,[1] Teruaki Ochiai,[1] Naoto Okuzawa,[1] Kanta Abe,[1] Kaori Ogita,[1] Kazutaka Kuriki[1]
(Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.,[1] KTH Royal Institute of Technology.[2])

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIBs) face significant challenges in achieving stable operation at low temperatures, particularly when utilizing graphite as an active material of the negative electrode. In response, numerous studies have investigated the development of electrolyte solutions using fluorine-based solvents [1,2] and lithium salts with high ionization degrees [3,4]. However, the commercial application of these approaches has been hindered by safety concerns, limited high-temperature resistance and elevated cost. This work presents a novel design framework for low-temperature electrolyte solutions, developed by combining first-principles calculations and experiments (Figure 1).

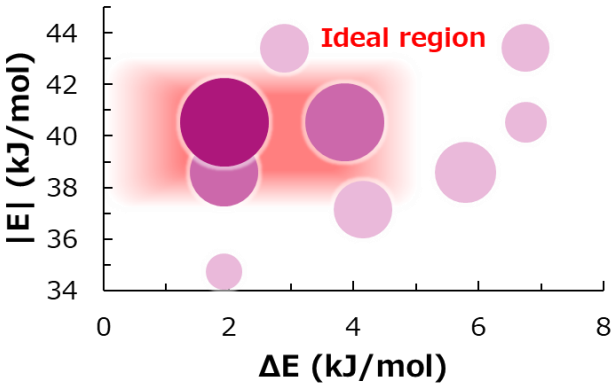


Figure 1. Plot of coordination energy calculation and experimental results. The size of the circle corresponds to the discharge capacity.

2. Experimental

An electrolyte solution was formulated with 0.7 M $LiPF_6$ dissolved in ethylene carbonate (EC), ethyl propionate (EP), and ethyl methyl carbonate (EMC) in 1:1:10 molar ratio. A CR2032-type full cell with a $LiCoO_2$|Graphite configuration was then assembled, and its cycling performance was evaluated over a temperature range of −50 °C to 60 °C.

3. Results and Discussion

By focusing on the differences in coordination energies of solvent molecules, a hypothesis was established that considers the distinctions in solvation structure and the transport energy barrier of Li ions in the electrolyte solution. Based on this hypothesis, conditions required for an electrolyte solution to operate at low temperatures were formulated. This lead to the development of an electrolyte solution where the battery can charge and discharge at temperatures as low as −50 °C, despite using graphite as the negative electrode (Figure 2). Furthermore, stable cycling performance was confirmed even at high temperatures. The presentation will cover a comprehensive evaluation of the mentioned results, including an analysis other electrolyte solvents based on coordination energy hypothesis.

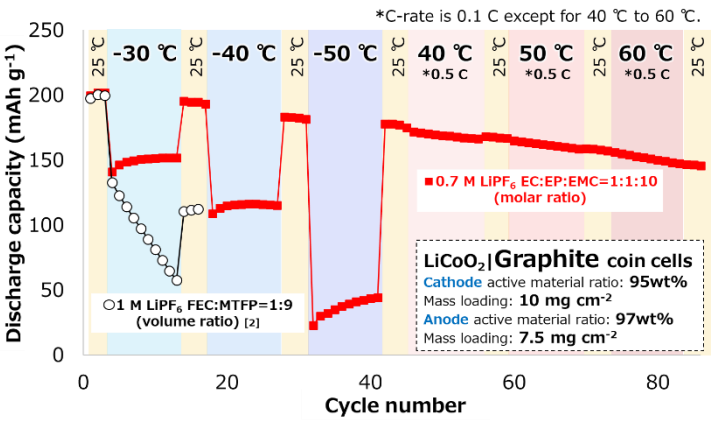


Figure 2. Cycling performance of $LiCoO_2$|Graphite full cells using the developed and conventional electrolyte at various temperatures.

(1) L. Chen et al., *Energy Storage Mater*. **55**, 836 (2023)
(2) J. Holoubek et al., *ACS Energy Lett*. **5**, 1438 (2020)
(3) J. Xu et al., *Nature*. **614**, 694 (2023)
(4) J. Xu et al., *Adv. Mater.* **36**, 2306462 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

極低加速走査電子顕微鏡によるリチウムイオン電池の電極内反応分布の可視化

○橘田 晃宜（産総研）

Visualization of the reaction distribution in the Li-ion battery electrode via ultralow-voltage scanning electron microscopy imaging

Mitsunori Kitta (AIST)

１．はじめに

走査型電子顕微鏡 (SEM) は観察可能な空間スケールや、画像取得の時間スケールに優れており、汎用的かつ簡便で高スループットのイメージングが可能である。これまでにリチウムイオン電池の合材電極の形態評価に多用されているが、電極内部の反応分布の可視化に応用された例は少ない。本研究ではリチウムイオン電池の電極内反応分布の可視化を、加速電圧 1 kV 以下の極低加速走査電子顕微鏡によって試みた。[1]

２．実験

市販のチタン酸リチウム (LTO: $Li_4Ti_5O_{12}$) を活物質とし、バインダー (PvdF) と重量比 90 : 5 で混合したスラリーをアルミ箔上に塗布し、乾燥させた後に φ12 mm に打ち抜いて電極とした。対極には直径 φ 5 mm の金属 Li 箔を、電解液には 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC を用いて、半電池を試作した。対極基準で -10 mA cm^{-2} の電流密度下、電圧 1 V vs. Li^+/Li まで充電し、チタン酸リチウムを反応させた。反応後の電極を洗浄し、十分に乾燥させた後、雰囲気遮断ホルダーで SEM に搬送した。

走査電子顕微鏡 (SEM) は Regulus 8220 (Hitachi High-Tech) を用い、加速電圧 0.5 kV で二次電子像 (SE) と高角反射電子像 (HA-BSE) 像を同時に取得した。

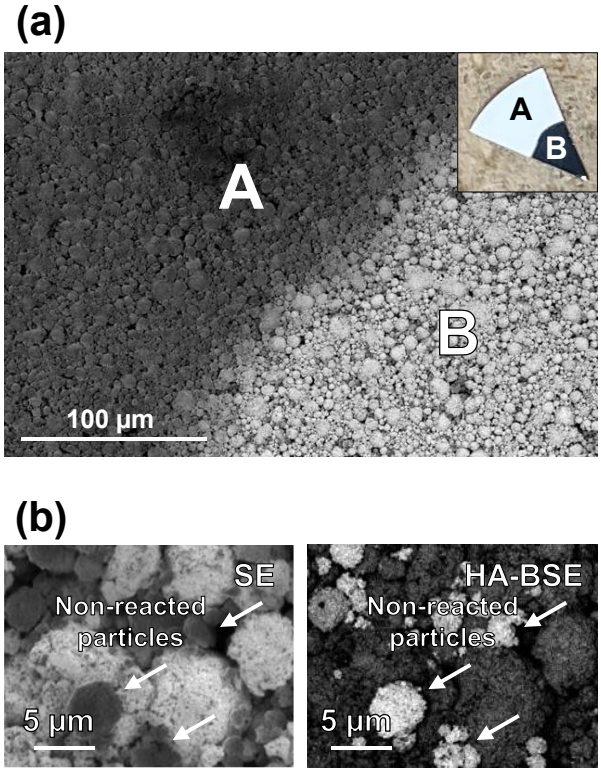


Figure 1 SEM imaging of partial lithiated $Li_4Ti_5O_{12}$ electrode at 0.5 kV. (a) Low-mag SE image and (b) High-mag images of SE and HA-BSE for same fields of view.

３．結果および考察

作用極に対して対極の直径が小さいため、本電池では作用極のうち、対極と対向している部分のみに反応が限局される。電池を解体して取り出した作用極の一部の様子を、図 1(a) の挿入図の写真に示した。領域 A は白色で、これは未反応の $Li_4Ti_5O_{12}$ 領域に対応する。また領域 B は黒色で、リチウム吸蔵反応後の $Li_7Ti_5O_{12}$ 領域に相当する。各々に対応する二次電子像を図 1(a) に示した。領域 A のコントラストは暗く、領域 B のコントラストは相対的に明るい。これは 0.5 kV における二次電子の収率が各々の領域の電子伝導性に応じて異なることから生じると考えられた。また図 1(b) には二次電子像 (SE) と高角反射電子像 (HA-BSE) 像を同一視野で比較して示した。二次電子像中で輝度の低い粒子は未反応の $Li_4Ti_5O_{12}$ 粒子であると考えられるが、それに対応する高角反射電子像 (HA-BSE) のコントラストは顕著に明るいことが確認できた。ここで SE 像中で確認された未反応粒子は、電極との物理的な接触、すなわち集電箔との電気伝導パスが不良なため、未反応のまま取り残された粒子群であると考えられる。このような粒子群は必然的にチャージアップしやすいため、その反射電子の収率が増大すると考えられる。すなわち HA-BSE 像と SE 像を同時に取得し、各々を比較することで、電極全体の反応のムラや、電気伝導パスの良否を局所的かつハイスループットで分析可能であると提案できる。極低加速電圧化における詳細な可視化メカニズムは本発表にて述べる。

(1) M. Kitta, *Electrochem. Commun.* **170**, 107849 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

柔粘性イオン結晶を用いたリチウムイオン伝導体の開発(II)
−Li 塩の高濃度化の効果−

○小渕弘貴 [1]，竹岡裕子 [1]，陸川政弘 [1]，藤田正博 [1]（上智大 [1]）

Development of Lithium-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (II)
–Effect of High Li-salt Concentration–

Hiroki Obuchi,[1] Yuko Takeoka,[1] Masahiro Rikukawa,[1] and Masahiro Yoshizawa-Fujita [1] (Sophia Univ.,[1])

１．目的

現行の Li イオン二次電池は、可燃性電解液を使用しているため、引火や爆発の危険がある。このような背景から、高い安全性を有する全固体電池が注目されている。柔粘性イオン結晶(IPC)は室温で固体でありながら高い可塑性を有しており、難燃性・難揮発性であることから安全な新規固体電解質として期待される。先行研究では、ピロリジニウム系 IPC のイオン伝導度がピロリジニウムカチオンの側鎖構造、Li 塩濃度に依存して変化することが報告されている [1]。本研究では、分子量が同じで側鎖構造が異なる 2 種類の IPC (図 1)を用いて Li 塩複合体を調製し、ピロリジニウムカチオンの側鎖構造および Li 塩濃度が熱的・電気化学的性質に与える影響を調査した。

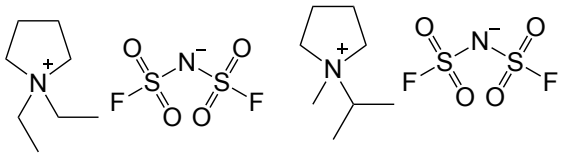


Fig. 1. Chemical structures of [P22]-[FSA] and [P1i3][FSA].

２．実験

(1) Li イオン伝導体の作製　1-Ethylpyrrolidine と iodoethane および 1-methylpyrrolidine と 2-iodopropane の四級化反応により前駆体である有機塩を合成し、lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)とのアニオン交換反応を行うことで、IPC である *N*,*N*-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P22][FSA]) と *N*-isopropyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide ([P1i3][FSA])を合成した。

(2) IPC/Li 塩複合体の作製　[P22][FSA]と[P1i3][FSA]に所定量の LiFSA を添加し、acetonitrile 中で攪拌後、溶媒を留去することで IPC/Li 塩複合体を作製した。

(3)評価　交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度を求めた。60°C において、直流分極測定を行い、Li イオン輸率を求めた。

３．結果および考察

どちらの IPC も LiFSA の濃度が 10 mol%までは固体状態であり、20 mol%以上では液体状態となった。LiFSA の添加により、IPC の物理状態が変化した。図 2 に、25°C における IPC/Li 塩複合体のイオン伝導度と LiFSA 濃度との関係を示す。[P1i3][FSA]は[P22][FSA]と比較して約 1 桁高いイオン伝導度を示した。いずれの複合体においても、30 mol%までは LiFSA の濃度増加により、イオン伝導度は向上した。イオン伝導度の向上は Li 塩の添加によって結晶性が低下して、イオンの拡散性が向上したことに起因すると考えられる。一方、40 mol%以上の LiFSA を添加したとき、イオン伝導度は単調に低下した。イオン伝導度の低下は、塩濃度増加に伴う粘度の上昇が要因であると考えられる。IPC の種類によらず、イオン伝導度の最高値は同等であり、25°C において 2.5 mS cm^{-1} であった。Li イオン輸率は、LiFSA 濃度が 40 mol%以上であっても向上した。Li 塩濃度が 70 mol%のとき、[P22][FSA]と[P1i3][FSA]の Li イオン輸率はそれぞれ 0.67 と 0.60 であった。側鎖に分岐構造を持たない[P22][FSA]の方が、高い Li イオン輸率を示した。

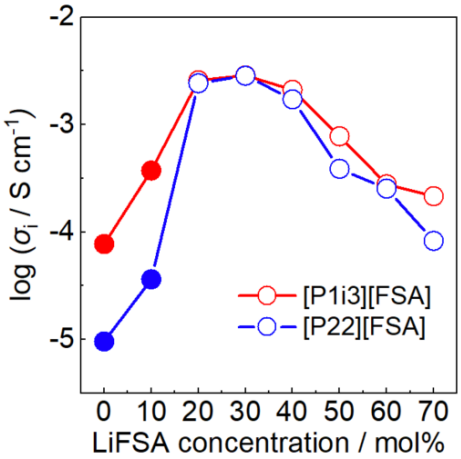


Fig. 2. Relationship between ionic conductivities at 25°C and LiFSA concentration for IPC/LiFSA composites. Closed plots: solid, open plots: liquid.

(1) H. Yamada. Y. Miyachi. Y. Takeoka. M. Rikukawa. M. Yoshizawa-Fujita, *Electrochim. Acta*, 303, (2019), 293-298.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 02

座長:小林 駿(電力中央研究所)

主催：大会学術企画委員会

10:00 ~ 10:15

[G1_1_04]

Tuning Redox Activity and Structural Stability of NVMP through Dual-cation and Anion Triple-substitution

〇孫 嘉沢[1]、馬 廷麗[1] (1. 九州工業大学)

10:15 ~ 10:30

[G1_1_05]

柔粘性イオン結晶を用いたMgイオン伝導体の開発(III)-諸特性に及ぼすPVDFの効果-

〇廣津 義史[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

10:30 ~ 10:45

[G1_1_06]

水により加速される固相反応を用いた電池材料の合成

〇戸田 健司[1] (1. 新潟大学)

10:45 ~ 11:00

[G1_1_07]

キトサンナノファイバーと白金配位ポリオキソタングステートから作製される固体高分子形燃料電池電極触媒の発電特性

〇菊池 圭祐[1]、中野 将志[2]、加藤 知香[2] (1. 静岡県工業技術研究所、2. 静岡大学)

©公益社団法人電気化学会

二種類の陽イオン K と Li および陰イオン F の三重ドーピングによる NVMP のレドックス活性及び構造安定性のチューニング

〇孫 嘉沢（九工大 大学院），馬 廷麗*（九工大 大学院）

Tuning Redox Activity and Structural Stability of NVMP through Dual-cation and Anion Triple-substitution

Sun Jiaze (D2, sun.jiaze420@mail.kyutech.jp) (Kyushu Ins. Tech.) Ma Tingli[1]*
E-mail: tinglima@life.kyutech.ac.jp

１．目的

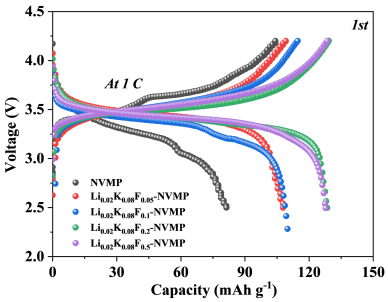
− This work aims to improve the electrochemical performance and structural stability of sodium vanadium manganese phosphate ($Na_4VMn(PO_4)_3$, NVMP) cathode materials for sodium-ion batteries through a triple doping approach with lithium, potassium, and fluorine [1]. The strategy is designed to optimize the crystal structure, enhance sodium ion transport, and activate additional vanadium redox couples, while the introduction of fluorine is expected to strengthen the framework and suppress Jahn–Teller distortions of Mn^{3+}. The overall objective is to develop high-capacity and durable cathode materials for next-generation sodium-ion batteries.

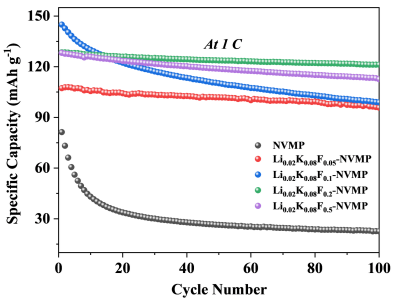
２．実験

− Triple-doped NVMP samples with compositions $Na_4(Li_xK_y)VMn(PO_{(4-z)}F_z)_3$ (x = 0.02, y = 0.08, z = 0–0.5) were synthesized via a sol-gel method. The materials were characterized by X-ray diffraction for phase identification, and X-ray photoelectron spectroscopy for chemical state analysis. Morphology was observed by electron microscopy. Electrochemical properties were evaluated using cyclic voltammetry, charge–discharge testing, electrochemical impedance spectroscopy, and Raman spectroscopy. Comparisons were made across different doping levels to determine the optimal composition for enhanced performance.

３．結果および考察

− Fluorine doping activated new V^{4+}/V^{5+} redox couples and enhanced electronic conductivity via F-mediated covalent interactions. The sample with F = 0.2 exhibited the highest redox peak current (~0.22 mA), indicating optimal electron transfer and reversibility. All F-doped samples showed elevated charge–discharge voltage platforms. The $Li_{0.02}K_{0.08}F_{0.2}$-NVMP delivered the highest specific capacity (~135 mAh g^{-1}) and excellent capacity retention over prolonged cycling. Long-term cycling tests at high current rates (up to 10 C) demonstrated that all F-doped variants retained capacities around 115–120 mAh g^{-1} after 1000 cycles. Li/K co-doping alone achieved 95.36 % capacity retention at 10 C, but the addition of F^- further enhanced performance. The triple doping strategy effectively tunes the electronic structure and redox behavior of NVMP, with the composition $Li_{0.02}K_{0.08}F_{0.2}$ identified as the optimal candidate. These findings suggest a promising route to design high-capacity, stable cathode materials for next-generation sodium-ion batteries.





(1) J.Z. Sun, X.H. Meng, Y.T. Hui, Q. Shen, M.Q. Fan, J.Y. Zhang, X. Wang, H.M. Jiang, Q.L. Kang, L.J. Yan, C.B. Wan, and T.L. Ma, *J. Nano Energy.* **134**, 110587 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

柔粘性イオン結晶を用いた Mg イオン伝導体の開発(Ⅲ)
–諸特性に及ぼす PVDF の効果–

○廣津義史 [1]，竹岡裕子 [1]，陸川政弘 [1]，藤田正博 [1]（上智大 [1]）

Development of Mg-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (II)
– Effect of PVDF on the Properties of Materials –

Yoshifumi Hirotsu,[1] Yuko Takeoka,[1] Masahiro Rikukawa,[1] and Masahiro Yoshizawa-Fujita [1] (Sophia Univ.,[1])

１．目的

Mg 二次電池は、資源の豊富さや高い安全性から次世代蓄電デバイスとして注目されている。さらなる安全性向上の観点から、柔粘性イオン結晶(IPC)を用いた Mg 二次電池用固体電解質の開発を行っている。IPC は可塑性を有する結晶であり、熱的・電気化学的に安定、且つイオン伝導性を示すことから、新規固体電解質として期待される。先行研究では、ピロリジニウム系 IPC ([P22][FSA]、図 1)に $Mg(FSA)_2$ を添加した IPC/Mg 塩複合体において、塩濃度の増加に伴い物理状態が変化すること、低 Mg 塩濃度の固体状態では、高イオン伝導度と高 Mg イオン輸率(t_{Mg2+})を両立できることを報告した [1]。本研究では、上記の固体複合体に poly(vinylidene difluoride) (PVDF、図 1)の微粒子を添加し、Mg イオン伝導性を有するフレキシブル固体電解質を開発することを目的とした。

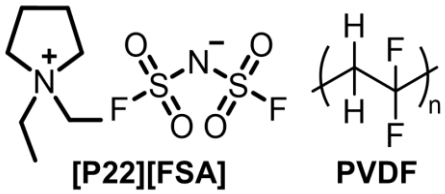


Fig. 1. Chemical structures of [P22][FSA] and PVDF.

２．実験

(1) Mg イオン伝導体の作製　Iodoethane を用いた *N*-ethylpyrrolidine の四級化反応により、前駆体である有機塩を合成し、Li 塩を用いたアニオン交換反応を行うことで、目的物である[P22][FSA]を合成した。IPC に 5 mol% の $Mg(FSA)_2$ と所定量の PVDF を添加することで P22Mg-*x* を作製した。*x* は IPC/Mg 塩複合体に対する PVDF の重量パーセント濃度を表し、10～90 wt%となるように添加した。

(2) 評価　交流インピーダンス測定、直流分極測定より、P22Mg-*x* の Mg イオン伝導性を評価した。

３．結果および考察

図 2 に、P22Mg-*x* のイオン伝導度のアレニウスプロットを示す。比較のため、[P22][FSA]のイオン伝導度も示す。P22Mg-0 および 30 は、[P22][FSA]よりもイオン伝導度が向上した。PVDF の添加量を増やした P22Mg-60 のイオン伝導度は、25℃において、P22Mg-0 や 30 よりも約 1 桁向上した。IPC/Li 系複合体に 60 wt%の PVDF を添加することで、イオン伝導性が向上することが報告されており [2]、本研究の結果もその報告と一致した。さらに、P22Mg-60 のイオン伝導度は上に凸の曲線を示し、Vogel-Fulcher-Tammann 型の温度依存性を示した。一方、P22Mg-60 を除く P22Mg-*x* のイオン伝導度は直線となり、いずれも Arrhenius 型の温度依存性を示した。P22-60 とその他の複合体ではイオン伝導機構が異なると推察される。IPC と PVDF の相互作用により、IPC と PVDF の界面に無秩序な相が形成され、それがイオン伝導パスとなることでイオン伝導度が向上すると考えられている [3]。P22Mg-60 においても同様のイオン伝導機構が発現していると考えられる。

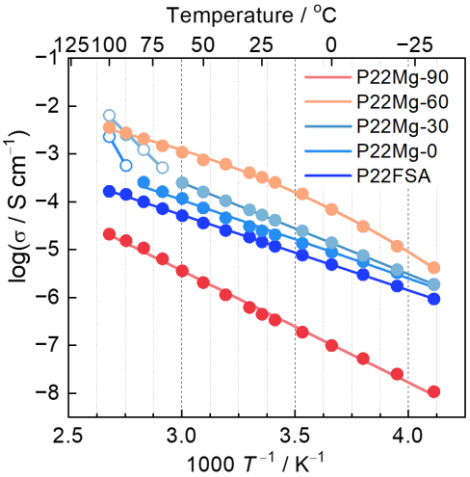


Fig. 2. Arrhenius plots of ionic conductivities for [P22][FSA] and P22Mg-*x* composites.

(1) Y. Hirotsu, M. Kimura, S. Nanbu, Y. Takeoka, M. Rikukawa, and M. Yoshizawa-Fujita, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **27**, 13826 (2025).
(2) L. Porcarelli, A. S. Shaplov, F. Bella, J.R. Nair, D. Mecerreyes, and C. Gerbaldi, *ACS Energy Lett.* **1**, 678 (2016).
(3) Nti, F., Porcarelli, L., Greene, G. W., Zhu, H., Makhlooghiazad, F., Mecerreyes, D., Howlett, P. C., Forsyth, M., Wang, X., *J. Mater. Chem. A*, **8**, 5350 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水により加速される固相反応を用いた電池材料の合成

〇戸田健司（新潟大）

Synthesis of battery materials using solid phase reactions accelerated by water

Kenji Toda (Niigata Univ.)

１．目的

車載用途のリチウムイオン二次電池では急速充電が重要な性能である．リチウムイオンの拡散長の短縮および反応面積の増大を目的として電池材料のナノ粒子化が検討されているが，合成プロセスが簡便かつ製造コストが安い固相反応法は固体中のイオン拡散を促進させるために高温での焼成を必要とする．結果として，生成される粒子は粒子成長によりサイズが増大するだけでなく粒子同士の焼結が起きるため，粒子形態の厳密な制御は困難である．

この課題に対して，我々は WASSR (Water -Assisted Solid-State Reaction) 法という新しい低温合成法を開発した[1-3]．酸化物や水酸化物，炭酸塩等の混合物に少量の水を添加して混合する，もしくは低温の水蒸気雰囲気中で保持するだけで，セラミックスナノ粒子を合成することが可能である．本研究では，ナノサイズのリチウムイオン電池用材料の WASSR 法による合成について報告する．

２．実験

WASSR 法では，(1) 水を添加した後に 25℃での静置, (2) 水蒸気雰囲気下において 25~80℃の加熱, (3) 水を添加した後に密閉容器内において 80~220℃の加熱, (4)過熱水蒸気下での焼成等の水を含む雰囲気での処理で，固相反応が加速される．代表的な正極材料としての $LiCoO_2$ は，目的物が 0.5 g となるように原料である $LiOH・H_2O$ と $Co(OH)_2$ を化学量論比で秤量し，メノウ乳鉢で 1 分間乾式混合した．その後，イオン交換水を 10 wt%加え，密閉容器中において 80℃で 48 時間の加熱を行うことにより単一相での合成に成功した．XRD 測定および SEM/TEM 観察により得られた試料の評価を行なった．また，充放電測定により得られた試料の電気化学特性を評価した．

３．結果および考察

様々な原料の組み合わせで合成を試みた結果，層状岩塩型構造を有する $LiMO_2$ (M = Co, Mn)やオリビン型構造を有する $LiMPO_4$ (M = Fe, Mn) を代表とする多くの正極材料の合成に成功した．初期の短時間の混合以外に機械的な応力は加えていないため，従来よく知られているメカノケミカル反応とは異なっている．WASSR 法で合成した $LiCoO_2$ はアニーリング処理を行わずとも電気化学特性を有する（80 mAh/g の放電容量）ことも確認できた．これは反応界面での発熱によりナノ粒子でありながら高い結晶性を維持できているためである．従来の固体化学の概念において，固相反応における最終生成物の結晶構造再構成プロセスが反応の律速に大きな影響を与えると考えられていた．しかし，実際には反応界面での遅いイオン拡散が支配的であることが本研究により確認できた．前者は熱力学的な要因であり，後者は速度論的な要因である．WASSR 法は，ナノの形態と高い結晶性を同時に実現できることから，様々なナノサイズの電池材料が従来よりも低い温度で，簡便に合成可能となることが期待される．

謝辞
本研究の一部は，科研費基盤研究(B)（一般）「水により加速する固相反応のメカニズム解明にむけた水の役割の解明」(22H01769)として実施された．

参考文献

(1) T. Kaneko, S-W. Kim, A. Toda, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, and D. H. Yoon, *Sci. Adv. Mater.*, **7**, 1502 (2015).
(2) T. Hasegawa, S-W. Kim, Y. Abe, M. Muto, M. Watanabe, T. Kaneko, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, and Y. Kudo, *RSC Advances*, **7**, 25089 (2017).
(3) S-W. Kim, T. Hasegawa, M. Watanabe, M. Muto, T. Terashima, Y. Abe, T. Kaneko, A. Toda, T. Ishigaki, K. Uematsu, K. Toda, M. Sato, E. Kawakami, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, and D-H. Yoon, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **52**, 1 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

キトサンナノファイバーと白金配位ポリオキソタングステートから作製される固体高分子形燃料電池電極触媒の発電特性

○菊池圭祐[1]，中野将志[2]，加藤知香[2]（静岡県工技研[1]，静岡大[2]）

Power Generation Characteristics of Polymer Electrolyte Fuel Cell Catalysts Derived from Chitosan Nanofiber and Platinum-coordinated Polyoxotungstate

Keisuke Kikuchi,[1] Masashi Nakano,[2] and Chika Kato[2] (Ind. Res. Inst. of Shizuoka Pref.,[1] Shizuoka Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池は、水素エネルギー社会の中心を担うデバイスとして期待されているが、電極触媒（Pt/C）の白金使用量低減、耐久性向上が課題となっている。我々は、高温においても優れた白金凝集抑制効果を有するケギン型二核白金種配位ポリオキソタングステート（$Cs_3[\alpha\text{-}PW_{11}O_{39}\{cis\text{-}Pt(NH_3)_2\}_2]\cdot 8H_2O$; Cs-P-Pt）[1]をキトサンナノファイバー（ChNF）に担持させ炭素化することで、新規 Pt/C を開発した。本発表では、開発した触媒を用いた燃料電池の発電特性について報告する。

２．実験

ChNF 水溶液に Cs-P-Pt を溶解・混合し、*t*-ブチルアルコールを加えてから遠心分離することで沈殿物と上澄み液に分けた。フリーズドライにより沈殿物から *t*-ブチルアルコールを除去し、Cs-P-Pt が担持された ChNF を得た。これを窒素中 800 ℃で炭素化して Pt/C を作製した（Cs-P-Pt/C-800 と記載）。さらに 1,000 ℃または 1,200 ℃の追加炭素化を行った（それぞれ Cs-P-Pt/C-800-1000、Cs-P-Pt/C-800-1200 と記載）。

作製した Pt/C とナフィオン™分散溶液を混ぜ（I/C＝1.0）、粘度を調整した後、テフロンシートに塗工した。ナフィオン™膜（NR211、株式会社ケミックス）の両面にアノード電極（TEC10E50E、田中貴金属工業株式会社）とカソード電極（評価サンプル）を転写し MEA を作製した。JARI 標準セル（Ex-1N、英和株式会社）を用いて、作製した MEA の燃料電池を組み立てた。セパレータは 1 cm^2 の 5 本サーペンタイン流路式（EX-2C、英和株式会社）、ガス拡散層はカーボンペーパー（GDL28BC、SGL カーボンジャパン株式会社）を用いた。

組み立てた燃料電池の発電性能は、燃料電池評価システム（PEMTest8900、株式会社東陽テクニカ）と電気化学測定システム（HZ-7000、北斗電工株式会社）を用いて評価した。

３．結果および考察

図 1 に各 Pt/C を用いた燃料電池の I-V 特性を示す。比較として、白金含有率が近い TEC10E05E（田中貴金属工業株式会社）も載せた。凡例は、【Pt/C 名_Pt 目付量_(mg/cm^2)_触媒層厚さ(μm)】を表す。Cs-P-Pt/C-800 は電流を取り出した直後から電圧が降下し、200 mA/cm^2 未満で発電不可となった。Cs-P-Pt/C-800-1000 では 550 mA/cm^2 付近まで電流が取り出せたが、さらに炭素化温度を上げた Cs-P-Pt/C-800-1200 では、逆に性能が低下することが分かった。

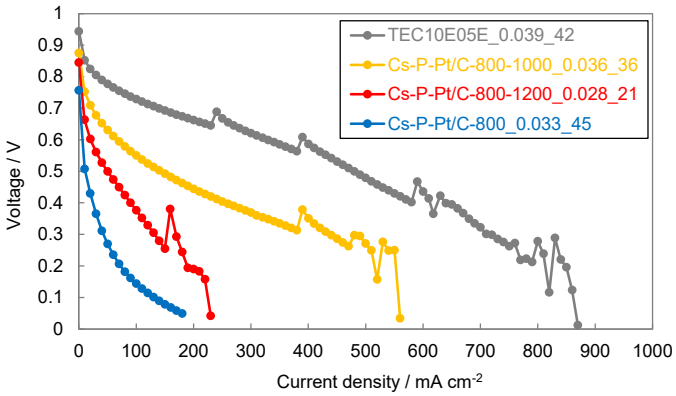


Fig. 1. I-V curve for each fuel cell.

CV 測定結果から算出した白金比表面積（ECSA）について、Cs-P-Pt/C-800-1000 は TEC10E05E と同等の ECSA を有していることが分かった。透過型電子顕微鏡で Cs-P-Pt/C-800-1000 を観察したところ、1,000 ℃炭素化後においても ChNF 由来のナノファイバー形状を維持しており、また白金粒子が数 nm オーダーで均一に分散担持されていることが確認された。1,000 ℃という高温を経ても非常に小さいナノ粒径を維持していることは、この触媒が熱に対する凝集抑制に優れることを示している。

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実施しました。透過型電子顕微鏡観察は東京大学大学院農学生命科学研究科の木村聡 博士に、白金含有率の ICP 分析は静岡県工業技術研究所環境エネルギー科の岡本哲志 科長にご協力いただきました。深く感謝申し上げます。

(1) C. N. Kato, Y. Morii, S. Hattori, R. Nakayama, Y. Makino, and H. Uno, *Dalton Trans.* **41**, 10021 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 12:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 03

座長:菊池 圭祐(静岡県工業技術研究所)

主催：大会学術企画委員会

11:00 ~ 11:15

[G1_1_08]

アンモニア窒化法を用いた燃料電池用金属酸化物系触媒の調製における電子伝導パス形成過程の検討

〇玉置 友史[1]、上野 敦寛[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] (1. 大阪大学、2. 横浜国立大学)

11:15 ~ 11:30

[G1_1_09]

アンモニア窒化法で合成したTi酸窒化物系触媒の微細構造とORR性能の相関

〇石井 拓馬[1]、清野 智史[1]、玉置 友史[1]、永井 崇昭[2]、門田 隆二[2]、石原 顕光[2]、植竹 裕太[2]、田中 智之[2]、中川 貴[2] (1. 大阪大学、2. 横浜国立大学)

11:30 ~ 11:45

[G1_1_10]

PEMWEを用いた並列運転モジュラー型水電解の検討

〇小林 駿[1]、Cirilo Leandro Guilherme[1]、野田 琢[1] (1. 一般財団法人 電力中央研究所)

11:45 ~ 12:00

[G1_1_11]

Enhanced Alkaline OER Efficiency of High-Entropy Spinel Oxides by Compoisitional Tuning

〇Sen Po Yip[1]、Dongyuan Song[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

アンモニア窒化法を用いた燃料電池用金属酸化物系触媒の調製における電子伝導パス形成過程の検討

○玉置友史(D3, tamaki-y21@mit.eng.osaka-u.ac.jp)[1], 上野敦寛[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])

Formation of Electron Conduction Path of Metal Oxide Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells Through Ammonia Nitridation Method

Yushi Tamaki[1], Atsuhiro Ueno[1], Satoshi Seino[1], Yuta Uetake[1], Takaaki Nagai[2], Ryuji Monden[2], Akimitsu Ishihara[2] and Takashi Nakagawa[1] (The Univ. of Osaka[1], Yokohama National Univ.[2])

1．目的

固体高分子形燃料電池の酸素還元反応用非白金触媒として，金属酸化物系触媒が研究されている．高活性な金属酸化物系触媒を開発するためには，金属酸化物表面への適切量の窒素導入による活性点形成(1)および活性点と電極基板間を繋ぐ電子伝導パスの形成(2)が有効とされている．我々の研究グループでは有機金属錯体を前駆体として含アンモニア雰囲気下で熱処理する手法を用いて，アンモニアによる酸化物への窒素導入および錯体残渣由来の導電性カーボン形成を両立する触媒調製手法の研究を行っている(3)．本発表では，電子伝導パスの形成過程について複数の金属種にわたり調査した結果を報告する．

2．実験

金属種として Ti および Zr を選定し，それらのポリアクリル酸金属錯体を調製し前駆体として用いた．前駆体を 800°C，1 時間， N_2 100%雰囲気 (N_2 雰囲気) または NH_3 50%/N_2 50%雰囲気 (NH_3/N_2 雰囲気) で熱処理して試料を得た．電子伝導パスの材料評価は，XRD，TEM，TG/DTA，Raman 分光測定，粉末比抵抗測定から評価した．電気化学特性評価は 0.5 M H_2SO_4 水溶液中 30°C で行った．スターラ攪拌下の三電極セルを用いて，N_2 バブリング下でのサイクリックボルタモグラム (CV) を測定した．参照極には可逆水素電極を用いた．

3．結果および考察

ポリアクリル酸 Ti 錯体 (PAA-Ti) およびポリアクリル酸 Zr 錯体 (PAA-Zr) を，N_2 雰囲気下または NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理した試料の XRD パターンを Fig. 1 に示す．N_2 雰囲気下で熱処理したとき，両試料ともに酸化物に帰属するパターン (TiO_x および t-ZrO_2) が観察された．NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理したとき，Ti 系試料でのみ酸窒化物に帰属するパターン (TiO_xN_y) が観察された．各試料の CV を Fig. 2 に示す．NH_3/N_2 雰囲気下で熱処理したとき，Ti 系試料の CV は N_2 雰囲気下で熱処理した場合よりも増加したが，Zr 系試料の CV は増加しなかった．熱処理雰囲気および金属種によって，電子伝導パスとなる導電性カーボンの形成度合いが変化することが示唆される．

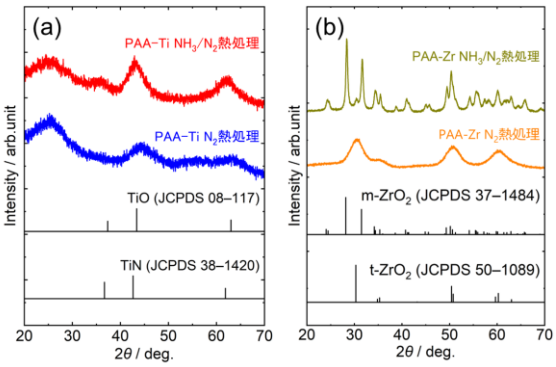


Fig. 1 XRD patterns for (a) Ti-based samples and (b) Zr-based samples.

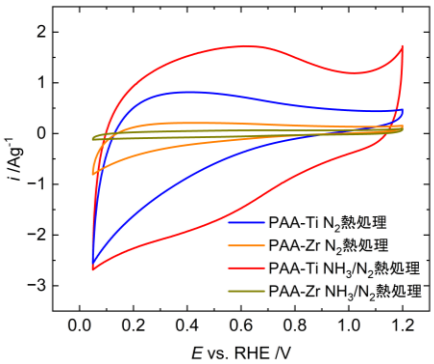


Fig. 2 Cyclic voltammograms.

(1) M. Chisaka, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **88**, 697–707 (2013), (2) A. Ishihara, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 18150–18159 (2019), (3) Y. Tamaki, *et al.*, *J. Mater. Sci.: Mater. Eng.*, **19** (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アンモニア窒化法で合成した Ti 酸窒化物系触媒の微細構造と ORR 性能の相関

○石井拓馬 [1],清野智史 [1],玉置友史 [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]）

Correlation between Microstructure and ORR Performance of Titanium Oxynitride Catalysts Synthesized by Ammonia Nitridation Method

Takuma Ishii[1], Satoshi Seino[1], Yushi Tamaki[1], Yuta Uetake[1], Takaaki Nagai[2], Ryuji Monden[2], Akimitsu Ishihara[2] and Takashi Nakagawa[1] (The Univ. of Osaka[1], Yokohama National Univ.[2])

１．緒言

我々は，Ti 錯体原料をアンモニア雰囲気下で熱処理することで Ti 酸窒化物系触媒を合成する研究を行ってきた．熱処理条件を変更することで TiO_xN_y の組成や電子伝導パスとなるカーボン残渣量を制御できることを報告している(1)．一方，同研究で用いた錯体原料には Fe が含まれていたため，ORR 活性への影響が指摘されている．本研究では，Fe を含まない Ti 錯体を原料として使用し，アンモニア雰囲気下での熱処理条件が触媒構造および ORR 性能に及ぼす影響を調査した．

２．実験

ポリアクリル酸 Ti 錯体を調製し，前駆体として用いた．温度，時間，ガス雰囲気をパラメータとして熱処理を行い，触媒試料を得た．得られた触媒試料の構造を TEM，XRD，TG/DTA，Raman 分光測定で評価した．ORR 活性および電気化学的有効表面積を 0.5 M H_2SO_4 水溶液中における LSV，開回路電位測定，CV で評価した．

３．結果および考察

結果の例として，800 °C，NH_3 50 %/N_2 50 %雰囲気中で 1~5 h 熱処理を行った試料の XRD 回折パターンを Fig.1 に示す．すべての試料で TiO_xN_y に帰属するピークが観察された．また，熱処理時間の増加に伴いピーク位置が低角度側へとシフトしており，試料がより窒化していることが分かる．同試料の CV 測定結果を Fig.2 に示す．熱処理条件を変化させることで，電気化学的有効表面積が変化した．熱処理時間の増加に伴いカーボン残渣量が減少することが TG/DTA 測定から，またグラファイト化カーボンの割合は増加することが Raman 分光測定から示された．アンモニア雰囲気下での熱処理において，カーボンの残渣量とグラファイト化度はトレードオフの関係にあり，それらが電気化学的有効表面積に影響を及ぼすことが示唆された．触媒の構造と ORR 性能の相関は発表で報告する．

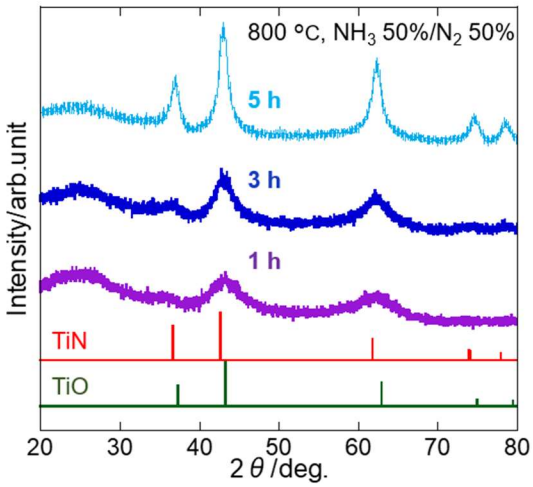


Fig.1 XRD patterns for the samples.

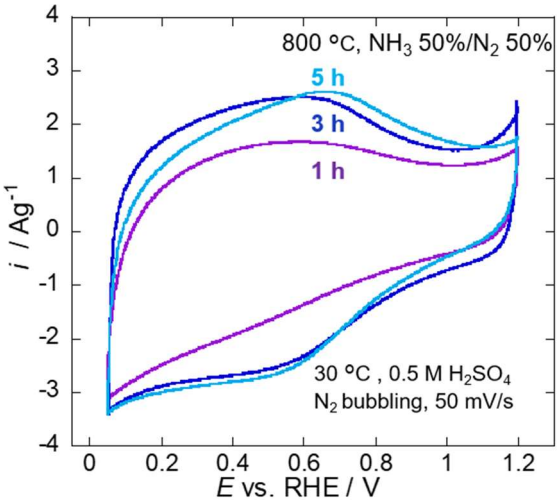


Fig.2 Cyclic voltammograms for the samples.

(1) Y. Tamaki, et al., *J. Mater. Sci.: Mater. Eng.*, **19** (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEMWE を用いた並列運転モジュラー型水電解の検討

○小林 駿 [1]，Guilherme Cirilo Leandro[1]，野田 琢 [1]（一般財団法人 電力中央研究所 [1]）

Investigation into the Modular Parallel Operation of Proton Exchange Membrane Water Electrolyzers

Shun Kobayashi,[1] Guilherme Cirilo Leandro,[1] Taku Noda [1] (Central Research Institute of Electric Power Industry[1])

１．目的

余剰再エネ電源を用いた P2G のさらなる普及のために，より安価な水電解システムの開発が必要不可欠である．既に実証段階である AWE および PEMWE においては，コスト低減のためにセル部材の開発が盛んに行われている．しかし，水電解装置のさらなる普及には，システム全体としてのコスト低減も必要である．近年の分析では，1MW 級 PEMWE システムの周辺設備のコストは 55%を占め，その内の 50%が電源設備であると報告されている [1]．そのため，PEMWE システムコストの約 1/4 は電源設備が占めることとなる．

本研究では，電源設備コストの低減策の一つとして，安価かつ汎用品で構成されるマイクロコンバータの採用を検討した．小型水電解セルとの組み合わせによって，多数台並列運転が可能となるモジュラー型水電解装置の技術開発を行うと共に，高調波や電流ノイズが PEMWE 単セルに与える影響について報告する．

２．実験

多数台並列運転の検討を行うため, PEMWE 単セルを 10 セル用いた．カソード触媒には Pt/C 触媒（田中貴金属，TEC10E50E，担持量 0.5mg/cm^2）を使用し，アノードには IrO_2 触媒 (担持量 1mg/cm^2)を用いた．電解質膜は Nafion NR-212 を用いて電極面積 25cm^2 (5×5cm)の MEA を作製後，サーペンタイン流路のセルホルダーに組み込んだ．アノードおよびカソードには，それぞれ 50 mL/min の純水を供給してセル温 80 ℃で試験を行った．各単セルは Fig. 1 に示すようにそれぞれマイクロコンバータに接続され，並列運転が可能な 10 台で 1 モジュールとして試験を実施した．マイクロコンバータの回路は独自で設計し，市販の電子部品を組み合わせることで試作した．

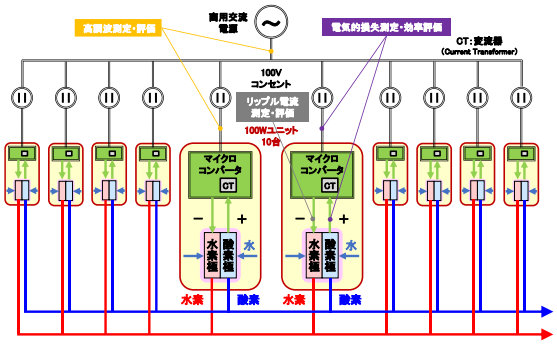


Fig. 1 Overview of PEMWE 10 cells in modular parallel operation.

３．結果および考察

Fig. 2 に 1 モジュールの半分である 5 台の単セルを各マイクロコンバータに接続した際の，セル電圧および電解電流密度の波形を示す．各単セルの性能によって I-V 曲線が異なるため，同一セル電圧で電解しても電解電流密度は異なるが，性能が良いセルでは 1.7 V で 50A (2A/cm^2)程度の大電流－低電圧での運転が可能であることが分かる．また，マイクロコンバータ由来のリップル電流とスイッチングノイズによって最大±0.2 V のセル電圧変動が見られるが，電解電流密度にはそれに伴うノイズが見られないことが分かる．これより，マイクロコンバータ由来の ms 単位の変動は電解反応として変動分を吸収する可能性が考えられる．発表では，並列台数減少やマイクロコンバータ ON/OFF に伴う電解電流波形が PEMWE に与える影響について整理すると共に，本モジュラー型水電解のメリット・デメリットについても議論する．

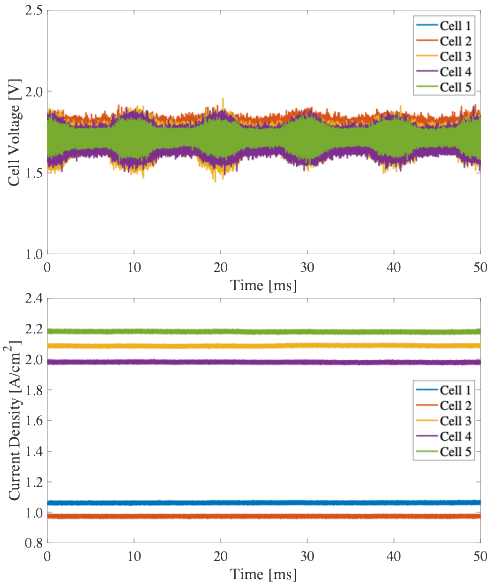


Fig. 2 Cell voltage and current density profiles of PEMWE 5 cells in modular parallel operation.

謝辞：本研究は，福島国際研究教育機構(F-REI)の委託研究費 (JPFR 24030301, JPFR 25030301) により実施した．関係各位に感謝申し上げる．

(1) IRENA (2020), Green Hydrogen Cost Reduction: Scaling up Electrolysers to Meet the 1.5℃ Climate Goal, International Renewable Energy Agency, Abu Dhabi.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Enhanced Alkaline OER Efficiency of High-Entropy Spinel Oxides by Compositional Tuning

Senpo Yip,[1] and Dongyuan Song[2] (Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University,[1] Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University.[2])

１．目的

The sluggish kinetics of the oxygen evolution reaction (OER) remains a major bottleneck in efficient water electrolysis for sustainable hydrogen production. To address this challenge, high-entropy materials (HEMs), composed of five or more metal cations in a single-phase solid solution, have emerged as promising electrocatalysts due to their high configurational entropy, structural complexity, and multi-element synergistic interactions. These features provide abundant active sites and tunable electronic configurations, enhancing both catalytic activity and long-term stability. In this work, high-entropy spinel oxides (HESOs) nanoparticles were synthesized via a one-step molten salt synthesis (MSS) method. By controlling the precursor composition, equimolar ($(Ni_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}Zn_{0.2})_3O_4$) and non-equimolar (CoMn-rich and NiFe-rich) HESOs were prepared to investigate the effect of the composition on OER performance. The molten salt medium acts as an ionic liquid, with strong polarization that facilitates the dissolution and uniform incorporation of multiple transition metal oxides. The resulting HESOs exhibit efficient and durable OER activity in alkaline media, highlighting the potential of compositionally tuned high-entropy spinel oxides as next-generation electrocatalysts for clean energy applications.

２．実験

Equimolar, CoMn-rich, and NiFe-rich HESO nanoparticles were synthesized from metal oxide precursors using the molten salt synthesis (MSS) method. A total of 0.5 g of metal oxides, weighed according to the desired stoichiometric ratios, were mixed with 5 g of a NaCl-KCl eutectic salt mixture (1:1 molar ratio). This mixture was then subjected to ball milling at room temperature to ensure homogeneity. The milled powder was subsequently transferred to an Al_2O_3 crucible and calcined at 750 °C for 2 hours in a muffle furnace. After naturally cooling to room temperature, the resulting product was thoroughly washed with deionized water to remove any remaining salts. The washed sample was then dried in an oven at 60 °C for 12 hours before being used for structural characterization and electrocatalytic performance evaluation. For OER performance testing, the HESO-based electrocatalyst ink was drop-casted onto a glassy carbon electrode. Electrochemical techniques such as linear sweep voltammetry (LSV), cyclic voltammetry (CV), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were employed to assess the catalytic activity. Additionally, structural and morphological characterizations were conducted using SEM, TEM, and XRD.

３．結果および考察

HESO nanoparticles were successfully synthesized using the MSS method. The resulting materials exhibit a homogeneous distribution of metal ions, indicating effective multi-element mixing, along with good crystallinity. In terms of OER performance, these HESO show significant improvements compared to their low-entropy counterparts prepared by the same method, as evidenced by lower overpotentials and smaller Tafel slopes. This highlights the advantages of high-entropy oxides in enhancing electrocatalytic activity. Furthermore, by adjusting the precursor ratios, CoMn-rich HESO nanoparticles were obtained, demonstrating the highest catalytic performance among all samples. The improved activity is attributed to the synergistic effects of Co and Mn in high valence states, which optimize the electronic structure and promote efficient charge transfer.

(1) D. Song et al., *Journal of Materials Chemistry A*, **13**, 13295-13304 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 04

座長:伊藤 智博(山形大学)

主催：大会学術企画委員会

13:00 ~ 13:15

[G1_1_12]

超臨界及び亜臨界水フロー合成による高活性RuO_2 の生成

〇李 雨濛[1,2]、北川 宏[1]、草田 康平[3,4] (1. 京都大学理学研究科、2. 九州大学大学院 総合理工学府物質科学部門、3. 九州大学高等研究院、4. 九州大学大学院 総合理工学研究院物質科学部門)

13:15 ~ 13:30

[G1_1_13]

超臨界CO_2含浸プロセスによる水系全有機分子電極の開発とフルセル評価

〇中安 祐太[1]、曽我部 崇[1]、永村 直佳[2]、大岡 千恵[1]、山田 智也[1]、小林 加代子[3]、渡邉 賢[1] (1. 東北大学、2. NIMS、3. 京都大学)

13:30 ~ 13:45

[G1_1_14]

有機物の官能基が白金修飾の酸素還元活性に与える影響

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)

13:45 ~ 14:00

[G1_1_15]

電解メッキ法によるCu2O薄膜の形成と銅錯体設計の関係

〇呉 向容[1]、梅澤 成之[1]、吉川 幸治[1] (1. 星和電機株式会社 研究開発部開発課)

©公益社団法人電気化学会

超臨界及び亜臨界水フロー合成による高活性 RuO_2 の生成

〇李雨濛 [1,2] (D2, li.yumeng.83h@st.kyoto-u.ac.jp)，鳥山誉亮 [2]，山本知一 [2]，村上恭和 [2]，北川宏 [1]，草田康平 [2]
（京大 [1]，九大 [2]）

Supercritical and sub-critical flow synthesis of RuO_2 with high OER activity

Yumeng Li,[1,2] Takaaki Toriyama[2], Tomokazu Yamamoto[2], Yasukazu Murakami,[2] Hiroshi Kitagawa[1] and Kusada Kohei[2]
(Kyoto Univ.,[1] Kyushu Univ.[2])

１．目的

水素が発生する水電解では陽極で酸素発生反応（OER）が進むが、OER では四段階の一電子移動を伴う複雑な反応であるため反応速度が遅く、理論上必要な電圧（1.23 V vs. RHE）を超える大きな過電圧が必要になる。そのため、この過電圧を下げるための高性能触媒開発が盛んに行われている。その触媒の中でも RuO_2 は高い活性を示すことが知られているが、OER 反応時により高酸化数に酸化され溶出するという問題がある。本研究では、超（亜）臨界フロー装置で合成した RuO_2 ではその合成温度により OER 特性に違いが生じることを発見したため、その要因を解明することを目的とした。

２．実験

$Ru(NO)(NO_3)_3$ を金属前駆体として使用し、フロー合成装置を用いて 25 MPa 加圧下で、326 ℃から 476 ℃の 50 ℃刻みで温度を変え亜臨界水または超臨界水中で RuO_2 ナノ粒子を合成した。合成された RuO_2と市販の Sigma-Aldrich 社製との OER 活性の違いを比較するため、アルカリ条件下で linear sweep voltammetry、chronopotentiometry を測定した。さらに、活性の違いを考察するため、広域 X 線吸収微細構造（EXAFS）により酸素の配位数を計算し、X 線吸収端近傍構造（XANES）から価数の違いを比較した。

３．結果および考察

合成した RuO_2ナノ粒子は結晶子サイズが 1-3 nm であり、合成温度の上昇とともに結晶子サイズの増加がみられた。また、図 1.に示すように合成した RuO_2は市販のものと比べて高い OER 活性を示し、476 ℃で合成されたものを除き、合成温度の上昇（結晶子の増加）とともに電流密度が上昇することがわかった。また、安定性は全サンプルにおいて合成温度の上昇とともに増加した。XANES からは市販 RuO_2の酸化数が 4 価であったのに対し、合成したサンプルの価数は 3 価と 4 価の間にあることが確認され、酸素欠陥の存在が示唆された。そこで、全サンプルの配位数を EXAFS より計算した結果、合成された温度の上昇に伴って配位数の増加が見られ、酸素欠陥の減少が示された。特に 376 ℃から 476 ℃で合成されたサンプルはわずかな配位数の差異（表 1.）でありながら、図 1.のように OER 活性に大きな差が見られたため、酸素欠陥量は活性の重大な決定因子であり、426 ℃で合成された RuO_2が高い活性を示す最適酸素欠陥量を有することが示唆された。

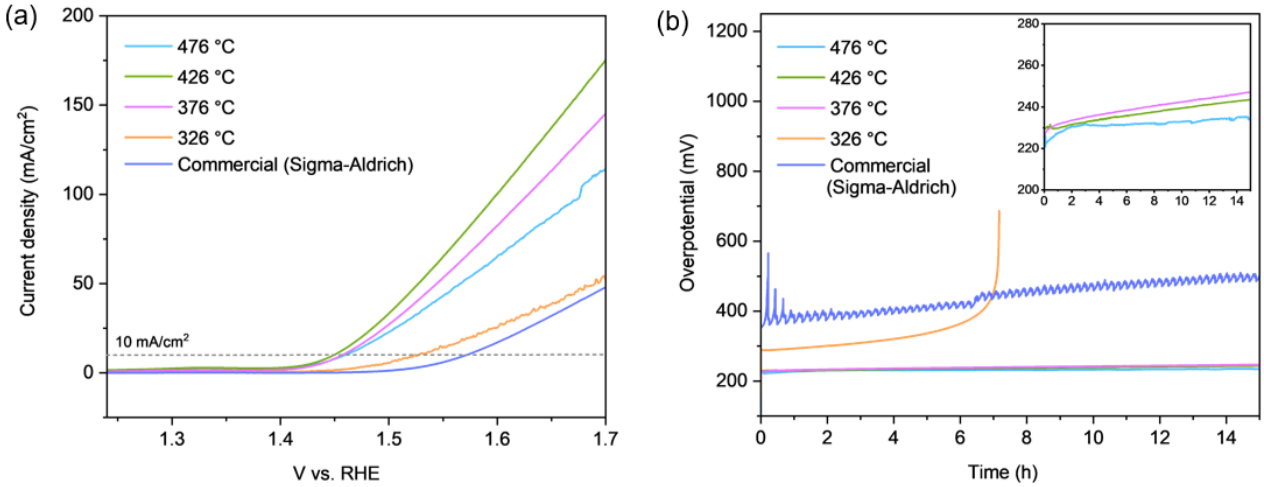


図 1．合成温度と市販 RuO_2の活性と安定性の差異。(a) Linear sweep voltammetry，(b)chronopotentiometry。

表 1．EXAFS より計算した合成サンプルの酸素配位数。

326 ˚C	376 ˚C	426 ˚C	476 ˚C	Commercial
4.38	5.29	5.32	5.51	6

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超臨界 CO_2 含浸プロセスによる水系全有機分子電極の開発とフルセル評価

○中安祐太 [1]，曽我部崇 [1]，永村直佳 [2]，大岡千恵 [1]，山田智也 [1]，小林加代子 [3]，渡邉賢 [1]（東北大学 [1]，NIMS[2]，京都大学 [2]）

Development and Full-Cell Evaluation of Aqueous All-Organic Molecular Electrodes via Supercritical CO_2 Impregnation Process

Yuta Nakayasu,[1] Shu Sokabe,[1] Naoka Nagamura,[2] Chie Ooka,[1] Tomoya Yamada,[1] Kayoko Kobayashi,[3] and Masaru Watanabe[1] (Tohoku Univ.,[1] NIMS,[2] Kyoto Univ.[3])

１．目的

リチウムイオン二次電池など鉱物資源系電極を用いる蓄電池の需要増加に伴い、鉱山開発の拡大と生物多様性の損失が指摘されている [1]。金属を排した蓄電池技術、とりわけ有機物を活物質とする高安全性水系電池は、資源確保が困難な地域でも製造可能であり、サーキュラーエコノミーと社会的受容性を高める解決策となる。当研究グループではキノン系モノマーを両電極に担持する全有機モノマー二次電池を開発してきた [2,3]。本電池は軽元素を主体とする酸化還元活性有機モノマーを活物質に用い、環境負荷低減と高出力密度を両立するが、エネルギー密度が 13 Wh kg^{-1} にとどまる点が課題であった[2]。そこで超臨界二酸化炭素($scCO_2$)を利用したクロラニル含浸法を導入し、担持量を約 1.4 倍に向上させる手法を確立した [4]。本研究では、極性である 1,5-ジクロロアントラキノン(DCAQ)をエントレーナー併用下で活性炭(AC)ミクロ細孔へ担持し、比容量とフルセル性能を評価しつつ、担持状態を多角的に解析した。

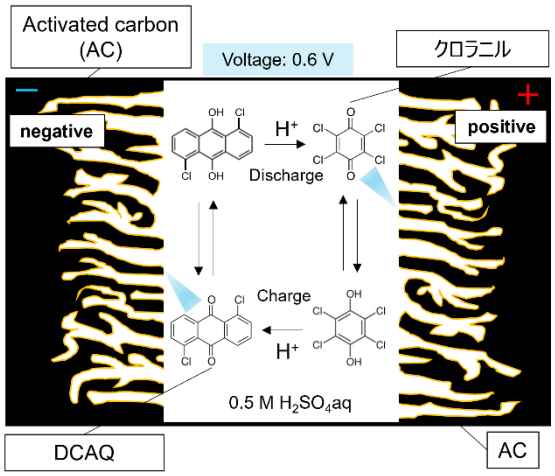


図 1 本研究の全有機モノマー二次電池

２．実験

クロラニルおよび DCAQ を $scCO_2$ 条件(それぞれ 105 °C ・ 15 MPa および 155 °C ・ 25 MPa、エントレーナー封入)で AC に含浸した。比較としてアセトン液相含浸も実施した。得られた電極を対象に、XRD で結晶化の有無、C K 端 XAFS で電子状態、SAXS で担持状態と堆積構造を解析し、定電流充放電・レート特性・サイクル特性評価をした。

３．結果および考察

TG 解析では、$scCO_2$含浸電極のキノン担持率が液相法比で正極 1.3 倍、負極 1.6 倍に増大した。XRD から単体キノンの結晶ピークは消失し、両法とも細孔内でアモルファス担持されていた。SAXS 解析は、$scCO_2$ 含浸層が液相法より平滑で閉鎖細孔まで均一分布することを示した。NEXAFS では、$scCO_2$ 含浸正極の 1s→π*遷移ピークが液相法比で約 0.4 eV 高エネルギー側へシフトし、π-π 相互作用強化と有効酸化数の増大を示唆した。電気化学測定では、$scCO_2$ 含浸電極の比容量が正極 37 %、負極 83 %向上し、全セルエネルギー密度は 22.3 Wh kg^{-1} となり既報値 [2] の 1.4 倍に到達した。インピーダンス測定では界面抵抗が低減し、過電位も抑制された。1000 サイクル後のエネルギー密度保持率は 95 %、クーロン効率は 99.5 %を維持した。Ragone プロット比較により、本水系全有機モノマー二次電池は、パワー密度でニカド電池・鉛蓄電池・コバルト系リチウムイオン電池を上回った。$scCO_2$ 含浸法は AC 微細孔深部へのレドックス分子輸送を促進し、担持層の均質化と界面整合を実現することで、金属フリー水系蓄電デバイスの性能限界を大幅に押し上げる手法と結論づけられる。

(1) L. J. Sonter et al., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 120, e2307006120 (2023).
(2) Y. Katsuyama et al., Adv. Sustain. Syst. 3, 1900083 (2019).
(3) Y. Katsuyama et al., Sci. Rep. 12, 3915 (2022).
(4) Y. Nakayasu et al., Chem. Commun. 59, 3079 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有機物の官能基が白金修飾の酸素還元活性に与える影響

〇朝日将史，山崎眞一，五百蔵勉（産総研）

Structural effect of additives on oxygen reduction reaction activity of Pt catalyst

Masafumi Asahi, Shin-ichi Yamazaki, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

Heavy duty vehicle (HDV)をはじめとする移動体や定置用途向けに固体高分子形燃料電池の開発が進んでいるが，電極触媒の低白金化は依然大きな課題の一つである．我々は，これまで有機物を白金表面に修飾することで，回転電極を用いたハーフセル試験で触媒特性を向上させることを見出してきた [1,2]．また MEA を用いたセル試験においても，添加量を最適化することで特性向上することを報告し [3]，さらに有機物をアノード触媒層に含ませてカソード触媒層に供給する方法によっても特性を向上させることを報告した [4]．一方，アルキル基を有したメラミン類が特性に与える影響には不明な点が多い．そのため本研究では，高速液体クロマトグラフィー (HPLC)によるアルキルメラミンの定性分析を行うとともに，カソード触媒層の製造過程に影響を与えないアノードから有機物を供給する方法を用いて，アルキルメラミンの一種である *tert*-butylmelamine (*t*BuM)の添加がセル特性へ与える影響の検討を行った．

２．実験

HPLC では親水性カラムを用いて，90 vol%アセトニトリル水溶液から 60 vol%までグラジエント分析を行った．セル試験では，TEC10V30E (田中貴金属工業株式会社製 : Pt/V)を用いた．この触媒に，アイオノマ，超純水，1-propanol，およびエチレングルコール (すべて富士フィルム和光純薬株式会社製)を加えてインクとした．このインクを，テフロンシートに塗工したのち，真空乾燥することにより触媒層を作成した．有機物を修飾した触媒層は，アノードインク作成途上に有機物を添加した以外は同様に作成した．カソード白金目付量に対する仕込みの有機物の物質量を x / μmol とした．これらの触媒層を 10 mm×10 mm にカットし，Nafion 膜 (NR-212)をホットプレスすることで MEA を作成した．MEA 評価は所定の条件でコンディショニングを行った後，セル温度 80 ℃で測定を行った．発電時は純水素，純酸素をそれぞれ用いた．

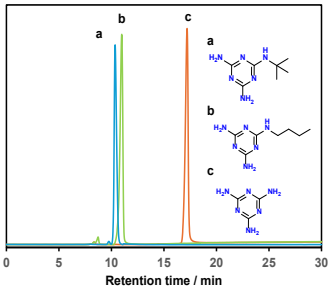


Fig. 1. Liquid chromatograms of (a) *t*BuM, (b) BM, and (c) MM.

３．結果および考察

まず，*t*BuM の HPLC の保持時間を，メラミンモノマー (MM)，ブチルメラミン (BM)と比較した結果を図 1 に示す．親水性カラムとの相互作用はブチル基の有無によって大きく異なり，*tert*-butyl 基を導入した方が n-butyl 基を導入した場合に比べてやや親水性相互作用が低下することが分かった．また，*t*BuM をアノードに含有した MEA の発電特性を，有機物を含まない MEA と比較した結果を図 2 に示す．これまでに，BM をアノードから供給して過加湿処理をすると広い電流密度域で特性が上昇することを報告している [4]．本研究においても，BM と同等の疎水性を有する *t*BuM によって広い電流密度域で特性が向上することが確認された．これにより，アルキル基に分岐構造を導入しても性能向上効果があることが示唆された．発表では，他のアルキルメラミン化合物との比較結果についても併せて報告する．

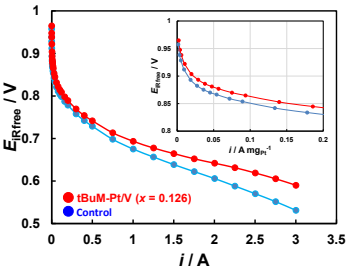


Fig. 2. *IV* performance of Pt/V by using *t*BuM-Pt/V as anode (red line) vs. that by using Pt/V as anode (blue line). The amount of Pt loading is as follows. Ca : Pt/V : 0.217 mg cm^{-2} , An: *t*BuM-Pt/V: 0.198 mg cm^{-2} (red line) Ca : Pt/V : 0.226 mg cm^{-2}, An: Pt/V : 0.189 mg cm^{-2} (blue line). Inset shows the mass activity in low current density.

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（JPNP20003）の結果得られたものです．

５．参考文献

(1) S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, *Electrochim. Acta.* **297**, 725 (2019).
(2) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.* **166**, F498 (2019).
(3) 山崎眞一，朝日将史，田口昇，五百蔵勉，第 65 回電池討論会 (2024) 講演番号 2C14.
(4) 朝日将史，山崎眞一，五百蔵勉，第 65 回電池討論会 (2024) 講演番号 2C13.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解メッキ法による Cu_2O 薄膜の形成と銅錯体設計の関係

○呉 向容[1]，梅澤 成之[1]，吉川 幸治[1]（星和電機[1]）

Formation of Cu_2O thin film by using electrodeposition and dependence on design of copper complexes

Hsiang-Jung Wu,[1] Shigeyuki Umezawa,[1] and Koji Yoshikawa[1] (Seiwa Electric MFG. Co., Ltd.[1])

１．目的

亜酸化銅（Cu_2O）膜は無毒、低環境汚染で安価な材料であり、優れた光吸収特性と半導体特性を持ち、多種多様な応用に期待された。Cu_2O 膜の形成は乾式成膜法だけでなく、安価である湿式成膜法にも形成できるため、多く研究された。一般的に、Cu_2O 膜は Cu 欠損を生じやすく、ホールが過剰になり p 型半導体の性質を示した。その p 型半導体を用いて、光触媒など半導体材料として応用された。

Siripala らは、電解メッキ法と溶液 pH の制御で、自発的な酸素欠損による過剰電子を発生させ、ドープなしに n 型 Cu_2O 膜の形成を発表した[1]。それ以来、いくつかの研究が電解メッキ法による n 型半導体特性を持つ Cu_2O 膜の形成を報告した。しかし、それらの実験は、特定な組成と条件でしか膜を形成してなく、厳密な膜形成メカニズムを解明しなかった。

本実験は、湿式成膜法である電解メッキ法を用いて、n 型 Cu_2O 膜の形成と使用する組成の関係を検討した。

２．実験

本実験は三電極方式で電解メッキ法による膜形成を試みた。透明導電膜付きガラス基板（ITO）を作用極、白金ワイヤーを対極、Ag/AgCl を参照電極に使用した。電解メッキ法に使用する電解液は、硫酸銅と五種類の配位子を水溶媒中に混合し、pH を調整した。膜形成時、環境温度を 25℃に設定し、定電圧印加で実施した。形成した膜は、**Fx** で標記し（**x** = 配位子略称 = ギ酸：For、酢酸：Ac、プロピオン酸：Prop、乳酸：Lac、クエン酸：Ci）、XRD、SEM、光電流密度測定で評価した。

３．結果および考察

XRD の測定結果から、それぞれの配位子を含む溶液で形成膜 F_{For}，F_{Ac}，F_{Prop}，F_{Lac}，と F_{Ci} は、すべて多結晶 Cu_2O の構造を示した。印加電圧が過剰に入れることによって、不純物の金属銅が生成し、印加電圧が過少すぎると基板上に不連続な結晶粒で形成した膜が得られる。

SEM での膜表面形状観察から、F_{Ac} と F_{Prop} が特徴的な花状結晶を持つことを確認されて、F_{For} と F_{Lac} は粒状結晶を観察された。F_{Ci} は、F_{For}、F_{Ac} と F_{Prop} と比べてより不均一な花状結晶を確認した。

三電極方式で形成膜の光電流密度を測定し、光電流の正負で半導体特性を評価した（図１）。すべての膜は、暗所下と比べて、疑似太陽光の照射によって光電流が発生した。F_{For}、F_{Ac}、F_{Prop} と F_{Lac} は光照射時に正電流を発生し、n 型半導体特性を示した。一方、F_{Ci} は光照射時に負電流を発生し、p 型半導体特性を示した。

本実験の結果から、ドープなし Cu_2O 膜の p と n 型半導体特性は pH だけによって制御されではなく、銅イオンと結合する配位子の種類にも依存すると推測した。

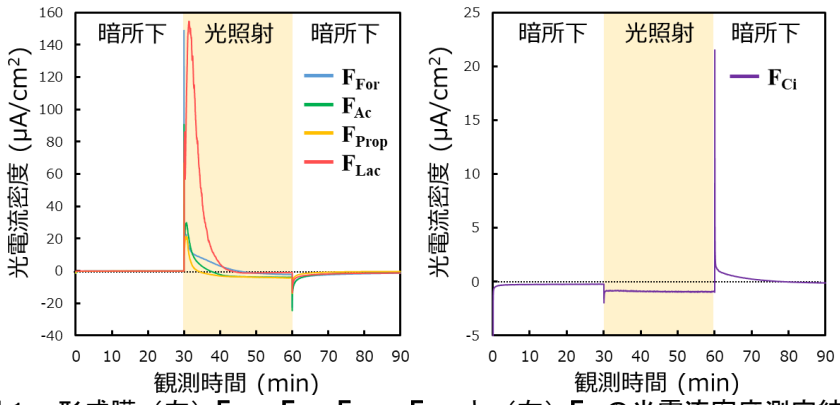


図１．形成膜（左）F_{For}、F_{Ac}、F_{Prop}、F_{Lac}、と（右）F_{Ci} の光電流密度測定結果

(1) W. Siripala, *ECS Transactions,* **11(9)**, 1–10 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　3. 材料・デバイス

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 14:45 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-3 05

座長:中安 祐太(東北大学)

主催：大会学術企画委員会

14:00 ~ 14:15

[G1_1_16]

複合測から求めたCu板上のAl電解めっき膜の引張強度

〇古関 百花[1]、宮下 宅人[2]、池田 賢一[2]、松島 永佳[2]、上田 幹人[2] (1. 北海道大学大学院 工学院、2. 北海道大学大学院 工学研究院)

14:15 ~ 14:30

[G1_1_17]

希土類含有酸化物を用いたエレクトロクロミック無機材料

〇山口 和輝[1]、中 咲乃[1]、増井 敏行[1] (1. 鳥取大学)

14:30 ~ 14:45

[G1_1_18]

ハロゲン化ペロブスカイトの湿式合成とデバイス化

〇高石 剛志[1]、高瀬 聡子[1]、清水 陽一[1]、瀧澤 俊幸[1] (1. 九州工業大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

複合則から求めたCu板上のAl電解めっき膜の引張強度

○古関百花[1], 宮下匠人[1], 池田賢一[1], 松島永佳[1], 上田幹人[1]（北大院工[1]）

Tensile strength of electrodeposited aluminum film on copper substrate determined by composite testing

Momoka Koseki,[1] Takuto Miyashita,[1] Ken-ichi Ikeda,[1] Hisayoshi Matsushima, and Mikito Ueda
(Grad. School of Hokkaido Univ.,[1])

１．目的

軽量で耐食性が高いアルミニウム(Al)は、箔のような薄いものから建材のような厚みのあるものまで様々な用途で使われている。最近では電解めっき法によってAl電析物を形成することができるようになってきているが、めっき膜としての機械的性質については、緻密なめっき膜として厚膜化が難しかったため、評価に至っていなかった。岡本らは、ジメチルスルホンを電解液としてAlめっきの厚膜化に成功し、そのめっき膜の機械的性質を報告している(1)。この際のAl電解めっき膜試料は、電極から引き剥がして作製している。著者らは、めっき膜を電極から引き剥がす際に生じる応力を可能な限り排除する事を考え、めっき膜を引き剥がさずに電極となる下地金属とめっき膜を一緒に引張試験を行い、複合則(2)を用いてめっき膜の引張強さを求めることを試みた。電解めっき膜の形成には、室温で液体状態を形成する 1-ethyl-3-methylimidazorium chloride (EmImCl)と$AlCl_3$を混合したイオン液体を用いた。電解めっき膜の特性評価は、引張試験の他にXRD、マイクロビッカース硬さ試験を行った。

２．実験

電解液に用いるイオン液体は、EmImClと$AlCl_3$をモル比１：２で混合したイオン液体に1,10-Phenantrolineを20 mmol L^{-1}で添加したものである。作用極は引張試験用の形状に加工した100 mmの厚さのCu板を用いた。対極はAlメッシュ、参照極はAl線を用いた。電析実験はアルゴン雰囲気のグローブボックス内で行った。電解中におけるイオン液体の温度は60 ℃に保持し、電解電流20 $mAcm^{-2}$でduty比0.83の定電流パルス電解によって、理論膜厚が130 mmに相当する376 Ccm^{-2}を印加した。電析後の電極に対し、X線回折測定(XRD) から結晶配向性を評価した。マイクロビッカース硬さ試験機では、押込みが下地のCu板に影響することを防ぐため、荷重99.07 mN（0.01HV）、保持時間30秒で測定した。引張試験は、電析したAlの膜厚を100 mmに揃え、0.36 mm / minの引張速度で試験を行った。また100 mm～500 mmの厚さのCu板のみの引張試験も行った。さらに、めっき膜の変形メカニズムを考察するため、塑性変形中の複数点で引張試験を中断し、それぞれの試験片についてSEMにより表面観察を行った。

３．結果および考察

XRD測定より、市販の圧延で作製されたAl箔は、(311) 面が優先配向し、EmImCl-$AlCl_3$イオン液体からの電析させた試料は、優先配向するものがみられず、1,10-Phenantrolineを含むイオン液体から電析させためっき膜は、(200) 面が配向する傾向にあった。これは1,10-Phenantrolineが電析するアルミニウムの先端に吸着し、成長しやすい面の電析を抑制したためと考えられる。引張試験から得られた応力-ひずみ曲線において、Cu板にAlを電解めっきした試験片では、試験開始後に最大応力に到達後、その応力を維持しながら、その後緩やかに低下する傾向にあった。引張試験を各時間で停止し、その際のめっき膜表面をSEM観察することで、弾性変形域においては、めっき膜に変化は生じず、応力の低下が開始した際のめっき膜で亀裂が確認された。これより、最大応力に到達した際にはAlめっき膜は、Cu板と一緒に伸び変形をしていたと考えられ、適切に引張試験が行われたと判断できる。複合則を用いて、Al電解めっき膜のみの引張強さを算出した結果、その値は市販の純Alの焼きなまし材や加工硬化材（A1060、A1100 の０材、H18材）よりも少し小さな値を示した。また、マイクロビッカース硬さ試験結果では、それらよりも大きな値となった。これらの結果から、EmImCl-$AlCl_3$イオン液体から形成されたAl電解めっき膜は、圧延で加工されたものに比較して、比較的硬いが脆い性質をもつと考えられる。

(1) 岡本 篤志, 森田 昌行, 吉本 信子 ; 表面技術, Vol.63, No.10 (2012)
(2) 後藤 正治, 山下 慎次, 三村 敏夫, 吉永 日出夫：日本金属学会誌￥Vol. 48, No.5, P 513-521 (1984)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

希土類含有酸化物を用いたエレクトロクロミック無機材料

○山口和輝 [1]，中咲乃 [1]，増井敏行 [1]（鳥取大 [1]）

Electrochromic inorganic materials using rare earth-containing oxides

Kazuki Yamaguchi[1], Sakino Naka[1], and Toshiyuki Masui[1] (Tottori Univ.[1])

１．目的

エレクトロクロミズムとは，電気化学反応によって，物質の色や透過度が可逆的に変化する現象を指す．無機エレクトロクロミック（EC）材料は，化学的安定性およびサイクル安定性に優れているため，調光窓や防眩ミラーなどに使用されている．しかし，従来の無機 EC 材料は酸化タングステン（WO_3）など 1 種類の金属のみで構成されている単純酸化物であり，発色できる色に制限がある．他方，複合酸化物を用いた EC 材料は発色イオンを複数共存させることが可能なため，様々な色を表現できる可能性を有する．

本研究では，複合酸化物からなる新しい EC 無機材料の開発を目指して，母体として Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイト構造を有する $Na_2La_2Ti_3O_{10}$[1)]に着目し，これの La^{3+}サイトに固溶させる発色源として Ce^{3+}を選択した．Ce^{3+}は，Ce4f–5d 許容遷移に基づく着色に加え [2)]，母体層間に存在する Na^+の脱挿入と同時に $Ce^{3+/4+}$の酸化還元反応を生じることで EC 機能が発現すると考えた．そこで，$Na_2(La_{0.90}Ce_{0.10})_2Ti_3O_{10}$ の合成を行い，得られた試料の光学特性ならびに EC 特性の評価を行った．

２．実験

Na_2CO_3，La_2O_3，$Ce_2(CO_3)_3{\cdot}8H_2O$ 及びアナターゼ型 TiO_2 粉末を用いた固相法により試料を合成した．原料粉末は Na_2CO_3 を化学量論比の 1.30 倍量，その他を化学量論比で秤量し，メノウ乳鉢で 30 分間混合した後，プレス機を用いて 50 kgf cm^{-2} の圧力下で 10mmϕのペレット状に成型したものをアルミナるつぼに入れ，大気中 1000°C で 6 時間焼成することで目的の試料を合成した．得られた試料について，粉末 X 線回折測定，紫外可視反射スペクトル測定，色彩測定及びサイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行った．

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定の結果，合成した試料は目的相である $Na_2La_2Ti_3O_{10}$ 相がほぼ単相で得られた．これに対し紫外可視反射スペクトル測定をおこなったところ，$Na_2(La_{0.90}Ce_{0.10})_2Ti_3O_{10}$ は Ce^{3+}の 4f–5d 許容遷移 [2)]に基づいて波長 400 nm 付近の可視光を吸収し，黄色を呈した．

これを用いてガラス電極を作製し，CV 測定を行い，EC 特性を評価した結果を Fig. 1 に示す．−2.0 V vs. Ag/Ag$^+$付近において還元ピークがみられ，赤色度（a^*）及び黄色度（b^*）が 0 に近くなったことから試料は黒色を呈した．酸化時には明確な酸化ピークは確認できなかったものの，試料の a^*及び b^*は増大し，元の黄色へと可逆的に変化することがわかった．変色のメカニズムについて，$Ce^{3+/4+}$の酸化還元反応であれば，酸化時に Ce^{4+}となり 4f–5d 許容遷移に基づく吸収がなくなることで消色し，Ce^{3+}へ還元時に着色すると予想していた．実際は還元時に黒色へと変色し，酸化時に黄色へ復元したことから，$Ti^{4+/3+}$の酸化還元反応が生じているものと考えられる．変色前後の色差（ΔE）を算出したところ $\Delta E = 31.2$ となり，$\Delta E > 20$ の明瞭な色の変化がみられたことから，$Na_2(La_{0.90}Ce_{0.10})_2Ti_3O_{10}$ は新しい EC 無機材料の候補になりうることが明らかになった．

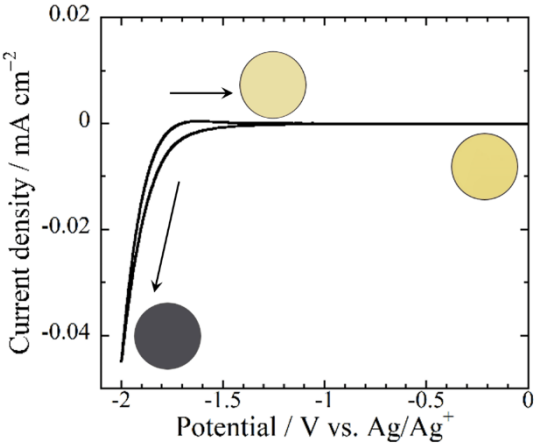


Fig. 1 Cyclic voltammogram of $Na_2(La_{0.90}Ce_{0.10})_2Ti_3O_{10}$ glass electrodes.

4. 参考文献

1) K. Toda, Y. Kameo, M. Fujimoto, M. Sato, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102**, 737 (1994).
2) W. B. Im, N. George, J. Kurzman, S. Brinkley, A. Mikhailovsky, J. Hu, B. F. Chmelka, S. P. DenBaars, R. Seshadri, *Adv. Mater.*, **23**, 2300 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハロゲン化ペロブスカイトの湿式合成とデバイス化

〇高石剛志 [1]，高瀬聡子 [1]，清水陽一 [1]，瀧澤俊幸 [1]（九工大院工 [1]）

Wet Synthesis of Halide Perovskite Material and The Sensor Characteristics

Tsuyoshi Takaishi,[1] Satoko Takase,[1] Youichi Shimizu[1] and Toshiyuki Takizawa[1] (Kyushu Inst. of Tech[1])

１．目的

近年、一酸化窒素（NO）は、大気汚染物質としての側面に加え、生体内でのシグナル分子としての役割も注目されており、環境モニタリングや医療診断など多岐にわたる分野でその高感度・高選択的な検出技術が求められている。特に都市部における自動車排ガスの監視や、喘息などの呼吸器疾患に関連した呼気中 NO のモニタリングにおいては、低濃度領域での定量が可能なセンサの開発が重要である。本研究では、ハロゲン化ペロブスカイト Cs_2PdBr_6 を湿式合成した後、アンチソルベント晶析により再結晶させた。再結晶前後の材料のキャラクタリゼーションを行い、その物性を調査、比較した。センサデバイスは、これらの材料を用いたインピーダンス検知型とし、種々のガス応答特性を評価した。

２．実験および解析方法

Cs_2PdBr_6 は、湿式法により合成した。まず、化学量論比の CsBr と $PdBr_2$ を臭化水素酸に溶解させた。これにジメチルスルホキシド（DMSO）を滴下することで、Cs_2PdBr_6 の沈殿を得た。この沈殿を吸引ろ過で取り出し、一晩乾燥させて、Cs_2PdBr_6 の粉末を得た。

得られた Cs_2PdBr_6 粉末をアンチソルベント晶析により、再結晶させた。Cs_2PdBr_6 粉末を N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）に溶解させた後、この溶液を t-ブタノールに撹拌しながら滴下することで、Cs_2PdBr_6 の沈殿を得た。得られた Cs_2PdBr_6 は、XRD, SEM, UV-Vis 測定等によりキャラクタリゼーションを行った。

Cs_2PdBr_6 をくし型金電極付ガラス基板上に滴下、乾燥させ、センサ素子を作製した。センサ応答特性評価は、測定周波数：100 Hz、測定温度：25, 50, 100, 125℃にて行い、交流インピーダンス測定装置を用いて、被検ガス（NO, CO, エタノール, アセトン, etc.）の各濃度変化に対する抵抗および容量変化を測定した。

また、密度汎関数理論（DFT）計算を用いて、Cs_2PdBr_6 表面にガス分子が吸着したときの吸着エネルギーおよび電荷密度の変化を算出した。

３．結果および考察

合成した Cs_2PdBr_6 は、XRD 解析より単相を得ることができた。また、SEM 分析の結果、アンチソルベント晶析後の材料には、数十～100 nm 程度のナノ粒子が確認された。

Fig. 1 に Cs_2PdBr_6 素子の 100℃、100 Hz における抵抗成分の NO に対する応答特性を示した。本素子は、NO 雰囲気において抵抗の減少が確認された。また、10 – 150 ppm の濃度範囲において、良好な濃度依存性が確認されることを見出した。なお、アンチソルベント晶析前の Cs_2PdBr_6 を用いて、センサ素子を作製し、同様の測定を行ったが、NO 応答は示さなかった。

また、DFT 計算の結果、NO は Pd に優先的に吸着し、電子供与体として振る舞うことが分かった。この計算結果は、n 型半導体である Cs_2PdBr_6 が NO 曝露により抵抗が減少したという実験結果と一致している。

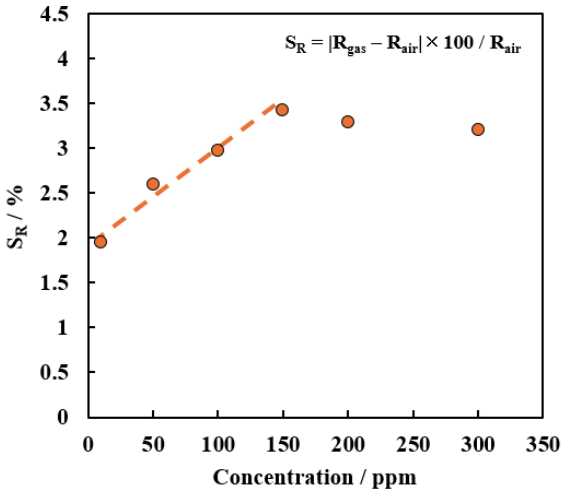


Fig. 1 Gas responses of Cs_2PdBr_6 device to NO at 100℃, 100 Hz in air.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:45 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 01

座長:吉田 航(山口大学)

主催：大会学術企画委員会

14:45 ~ 15:00

[G1_1_19]

アルミニウムにおける塩化物混合粘土分散液中での分極挙動

〇伊藤 智博[1]、渡辺 亮介[1]、秋葉 章太[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

15:00 ~ 15:15

[G1_1_20]

ラジカル種がナイロン-6,6の電気分解に与える影響

〇土屋 祐稀[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] (1. 名城大学)

15:15 ~ 15:30

[G1_1_21]

カーボンナノ空間反応場を利用したPFAS分解セルの開発

〇トレーロ 美海[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学大学院、2. 琉球大学)

15:30 ~ 15:45

[G1_1_22]

EC-SERSプラットフォームを用いた硝酸鉄、硫酸銅、酢酸銅の電気化学反応に関する研究

〇原田 栞大朗[1]、田畑 幸太[1]、アルムレーキ シェイカ[1]、山口 明啓[1] (1. 東洋大学)

©公益社団法人電気化学会

アルミニウムにおける塩化物混合粘土分散液中での分極挙動

○伊藤智博[1]、渡辺亮介[1]、秋葉章太[1]、立花和宏[1]（山形大学[1]）

EPolarization behavior of aluminum in clay dispersion containing chloride ion
Tomohiro Ito,[1] Ryosuke Watanabe,[1] Shota Akiba,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

粘土分散液を用いることで，アルミニウムの自然電位が低くなるという報告があるが，粘土の働きは不明な点が多かった．アルミニウムは，塩化物によって孔食が生じることが知られている [1)]．粘土分散液に塩化物を添加した溶液を用いて、アルミニウムの電気化学挙動を測定，粘土分散液の作用について調査することを目的とする．

２．実験

粘土分散液として，4wt% ヘクトライト水分散液を調製した．粘土分散液と 1 M NaCl 水溶液を 1:1 の体積比で混合して，0NaCl 混合粘土分散液(pH=10)とした．JIS K8001 に従って pH10 緩衝液($NaOH+NaHCO_3$)を調製した．pH10 緩衝液と 1 M NaCl 水溶液を１：１の体積比で混合して，NaCl 混合 pH10 緩衝液とした．

参照電極に銀塩化銀電極を使用して，対極である SUS ビーカ(内径 50 mm)の中心に作用極であるアルミニウム箔(Al,電極面積 2 cm^2)を置いて，セルを組んだ．ポテンショスタットを用いて，サイクリックボルタモグラムを得た．

３．結果および考察

図 1 に NaCl を含む粘土分散液または pH10 緩衝液のサイクリックボルタモグラムを示す．NaCl 混合粘土分散液(a)は，自然電位 E0=-1.17 V からスタートして，アノード掃引すると-0.3V から電流が流れ始めた．アノード分極時，気体は発生しなかった．アノード掃引からカソード掃引に反転すると，アノード掃引時とほぼ同じ軌跡をたどり，E=-0.35 V で電流が 0 mA になった．NaCl 混合 pH10 緩衝液(b)では，自然電位 E_0=-0.97V からスタートして，アノード掃引すると E=-0.2V から電流が流れ始めた．アノード分極時，わずかながら気体が発生した．アノード掃引からカソード掃引に反転すると，電流は上昇しつづけ，E=-0.4 Vから電流が減少し，E=-0.5 V で 0 mA になった．流れた電流は，アルミニウムの溶解に伴う反応の可能性が高い．

図 2 に，Al 電極に対する粘土の作用の想像図を示す．NaCl 混合 pH10 緩衝液で発生した気体は，pH10 での酸素発生電位が 0.64 V なので，酸素が発生した可能性は低い．しかし，アノード掃引時に，粘土を含む場合，粘土が Al 表面に接触することで気体が発生しなかったと考えられる．溶解した Al^{3+}は，粘土が存在する場合は，粘土表面近傍の水分子によって水和していると予想している．

粘土がアルミニウムのアノード通電時の反応に関与している可能性が高い．

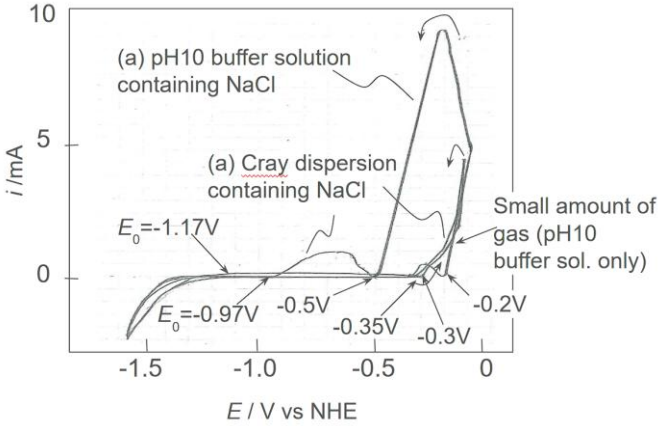


Fig.1. Cyclic voltammograms of clay dispersion (a) or pH 10 buffer solution (b) containing with NaCl

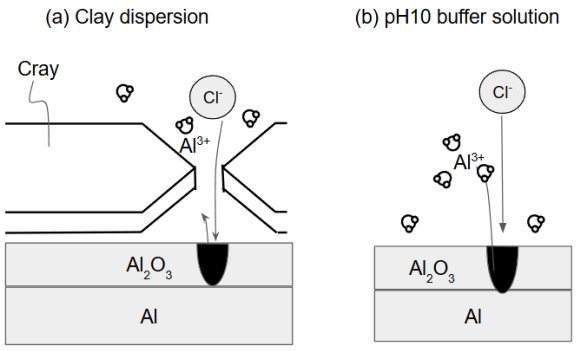


Fig.2. The effect of clay on aluminum electrode

1) 大谷良行，小山高弘，児島洋一，UACJ Technical Reports, Vol.3, 52 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ラジカル種がナイロン-6,6 の電気分解に与える影響

○土屋祐稀 [1]，才田隆広 [1]，丸山隆浩 [1]（名城大 [1]）

The influence of radical species on the electrolysis of Nylon-6,6

Yuki Tsuchiya,[1] Takahiro Saida,[1] and Takahiro Maruyama[1] (Meijo Univ.[1])

１．目的

現在、環境汚染を引き起こす廃棄プラスチックを処理するため、高分子材料の効果的な分解方法の開発が望まれている。PET や PLA 等の高分子材料は、加水分解によって分解することが知られている。しかし、ナイロン-6,6 に代表されるポリアミドは、厳しい反応条件下においてのみ加水分解反応が進行する [1]。そこで、我々は反応条件が穏和な分解方法として、ラジカルを利用した電気分解に着目した。本研究では、鉄触媒と過酸化水素水を用いることで、ラジカルが発生しやすい環境を構築し、ラジカル種の有無によるナイロン-6,6 の電解挙動の変化を調査した。

２．実験

ナイロン-6,6 は既報 [2] に従い合成した。電気化学測定は、三極式電解セルにて実施し、電極触媒に Fe 板、対極に Pt メッシュ、参照極に可逆水素電極、電解液に 0.2 M NaOH 水溶液を用いた。ナイロン-6,6 の分解挙動はサイクリックボルタンメトリー (CV) およびクロノアンペロメトリー (CA) により評価した。また、CA は 0.1 V vs. RHE および 1.5 V vs. RHE にて、240 分間実施した。CA 後に分解種の推定を行うために、電解液を 35% HCl で中和し、ヘキサンで分液を行った。その後、ヘキサン層と水層をそれぞれエバポレートし、得られた固体に対してフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) を実施した。

３．結果および考察

電解液に過酸化水素水が含まれない場合、ナイロン-6,6 を添加しても、CV 波形に顕著な変化が見られなかった (Fig. 1a) 。一方、過酸化水素水を電解液に添加した場合、貴な方向に電位を掃引すると酸化電流が、卑な方向に電位を掃引すると還元電流が確認された。(Fig. 1b)。これらの結果は、ナイロン-6,6 の分解には、ラジカルが必要であることを示唆している。

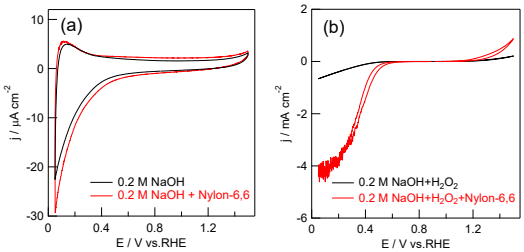


Fig 1. CVs of Fe (a) without and (b) with hydrogen peroxide solution.

確認された酸化還元電流に由来する分解種を特定するために、1.5 V vs. RHE および 0.1 V vs. RHE における CA を行った。電解後の電解液に対して分液操作を行った結果、ヘキサン層からは何も抽出されなかった。一方、水層をエバポレートすると、白い固体が得られた。得られた固体に対して FT-IR 測定を実施した結果を Fig. 2 に示す。1.5 V vs. RHE を印加すると、C-N-H 結合に由来する 1540 cm^{-1} のピークが消失した。また、C=O 結合に由来する 1636 cm^{-1} のピークが 1618 cm^{-1} と 1640 cm^{-1} の 2 本に分裂した。これらの結果は、ナイロン-6,6 のアミド結合が切断されたことを示唆している。一方で、0.1 V vs. RHE を印加した際は、C-N-H 結合に由来するピークは消失したが、C=O に由来するピークはブロード化し、高波数側にシフトした。当然、電気分解を行わずに電解液と過酸化水素水および Fe 板が共存する環境下にナイロン-6,6 を晒しても、IR スペクトルに変化はなかった。

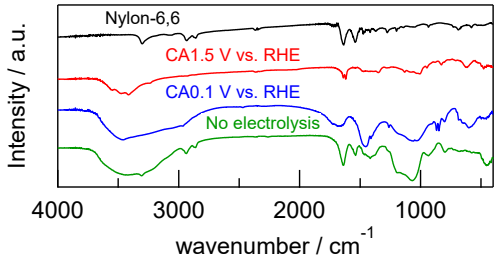


Fig 2. The IR spectra of Nylon-6,6 after electrolysis, and impregnated with electrolyte.

以上の結果から、電解液に過酸化水素水を添加し電位を印加することで、ナイロン-6,6 が電解できることが示された。

(1) A. Kumar, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 14267 (2020).
(2) H. Takagi, *Chemistry & education*, **64**, 608 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カーボンナノ空間反応場を利用した PFAS 分解セルの開発

○トレーロ美海，滝本大裕 (琉球大)

PFASs electrolysis using confinement effects of activated carbon

Miu Tolaro and Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

有機フッ素化合物である PFAS は，粉末活性炭(PAC)を用いて吸着除去されている [1]．PFAS の吸着量の向上が求められているが，活性炭は合成方法によって表面積と細孔径，官能基などの物性が連動して変化し，物性を単独で変えることが難しい．そのため，PFAS の吸着に対し，炭素材料のどの物性が吸着に影響しているか検討できない．層状構造を有する酸化グラファイト(GO)を用いると，細孔径や表面積，官能基量の物性を単独で変えることができる [2]．本研究では，GO を用いて PFAS 吸着量を高められる炭素材料の物性を明らかにすることを目的とした．また，当研究室が検討してきた PAC のナノ空間反応場における PFAS の電解性能に関しても検討した．

２．実験

GO の層間をヘキサメチレンジアミン(HDA)またはドデカンジアミン(DDA)を架橋し，層間距離を制御した(HAD-GO または DDA-GO)．また，DDA-GO を水素還元し官能基量を制御した(200 °C，6 h : DDA-rGO)．炭素数 6 の PFHxS を吸着対象物とした．PAC および分子架橋・還元処理した GO を用いて PFHxS の吸着実験を行なった．電気分解は，SUS316 集電体を電解槽(二極式セル)に入れ，直流安定化電源により印加電圧 10 V で 4 時間を行った．電解液量は 70 mL で 100 ppm PFHxS とし，電気分解の際にはマグネチックスターラーで攪拌した．電極間距離は 3 cm とした．

３．結果および考察

GO の剥離実験を通してジアミン架橋 GO を合成できたことを確認した．粉末 X 線回折より *d* 値を検討したところ，HDA-GO が 1.0 nm，DDA-GO が 1.2 nm，DDA-rGO が 1.1 nm であり，精密に層間距離を制御できた．PFHxS 溶液にそれぞれの炭素材料を加え，24 時間後の吸着量を評価した．その結果，HDA-GO と DDA-GO，DDA-rGO の吸着量は，それぞれ 48±25 $mg_{\text{-PFHxS}}/g_{\text{-carbon}}$ と 147±32 $mg_{\text{-PFHxS}}/g_{\text{-carbon}}$，73±29 $mg_{\text{-PFHxS}}/g_{\text{-carbon}}$ であった（Fig. 1）．窒素吸脱着測定から求めた比表面積は，HDA-GO が 11 m^2/g，DDA-GO が 10 m^2/g であった．同等の比表面積で層間距離が異なる HDA-GO と DDA-GO において，PFHxS の吸着量に差が見られた．これは，細孔サイズが PFHxS 吸着に影響していることを示唆する．また，DDA-GO と DDA-rGO を比較すると，官能基量が多い DDA-GO で PFHxS 吸着量が向上した．これは，官能基量が増加すると吸着材が，溶液中で分散しやすくなり，PFHxS が炭素内部へ拡散しやすくなったためと考えられる．

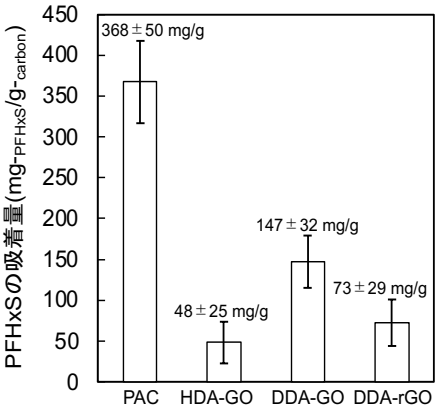


Fig. 1. Adsorption performance of PAC and GO materials.

アノード電極の面積を変え，電気分解を行なった．その結果，電極面積が 12 cm^2 と 6 cm^2，1 cm^2 の時の PFAS 分解率は，それぞれ 88%と 81%，85%であった．また，分解量(ng/Ahcm^2)はそれぞれ，11，53 と 890 ng/Ahcm^2 であった．これらの結果から，分解率はアノード電極の面積に依存しないが，分解量(ng/Ahcm^2)は変化することがわかった．

【謝辞】本研究は，公益財団法人住友財団の基礎科学研究助成および環境省環境再生保全機構（ERCA）の環境研究総合推進費（3RF-2301）の支援を受けて実施した．

References

1 F. Li, J. Duan, S. Tian, H. Ji, Y. Zhu, Z. Wei, D. Zhao, *Chem. Eng. J.* **2020**, *380*.
2 W. S. Hung, C. H. Tsou, M. De Guzman, Q. F. An, Y. L. Liu, Y. M. Zhang, C. C. Hu, K. R. Lee, J. Y. Lai, *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 2983.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

複合系金属錯体触媒を用いた電気化学的 CO_2 還元特性

〇黒松瑚子 [1]，高瀬聡子 [1]，瀧澤俊幸 [1]，清水陽一 [1]（九工大院工 [1]）

Electrochemical CO_2 Reduction Properties of Composite Metal-Complex Catalysts

Koko Kuromatsu,[1] Satoko Takase,[1] Toshiyuki Takizawa,[1] Youichi Shimizu[1] (Kyushu Institute of Tech.[1])

１．目的

CO_2 の再資源化の手段として電気化学的 CO_2 還元(CO_2RR)が注目されている。現在、CO_2RR の高電流密度化及び生成物選択性向上のための触媒の開発やセル構造の最適化が行われている。本研究では高い化学的安定性を示す金属フタロシアニン系触媒(MPc M = 3d 遷移金属)に着目した。MPc は中心金属に依存した CO_2 還元触媒特性を示し、中でも FePc は高い CO_2 還元性能を示す一方、CO_2 還元生成物である CO の脱離速度が遅く、失活する。そこで、触媒活性と高電流密度化を目指して、異種金属フタロシアニンを分子結晶内で近接配置させた α-(M_1Pc+M_2Pc)及びヨウ素を導入した電荷移動錯体(M_1Pc+M_2Pc)-I を調製し、フタロシアニン分子結晶内のヘテロな金属配置と導電性向上効果を検討した。さらに、これらの効果について DFT 計算を用いて考察した。

２．実験手順および解析方法

各 MPc 触媒の調製は、CF_3COOH 含有 CH_2Cl_2 溶液に MPc を溶解させ、これを NaOH 水溶液もしくはヨウ素溶液に滴下し撹拌後、析出物のろ過・乾燥を行い、MPc 系触媒粉末を得た。得られた各触媒粉末のキャラクタリゼーションは XRD 分析及び UV-vis 吸光度測定等により行った。CO_2 還元特性評価は、触媒を担持したガス拡散カーボン電極(GDE)を作用極として 1.0 M KOH を電解液とする電解セルに設置し、GDE の背面から CO_2 または N_2 を流通させながら室温にて分極測定を行った。なお、対極としては Pt 板、作用極としては Ag/AgCl 電極を用いて、陰極-陽極間にはアニオン交換膜を設置した。反応生成物はガスクロマトグラフィー及びイオンクロマトグラフィーで定量した。さらに、想定される反応段階のモデルを作成し、VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)を用いた吸着エネルギー計算による検証を行なった。

３．結果および考察

得られた触媒粉末の XRD パターンより、各 MPc、および複合化した α-(M_1Pc+M_2Pc)、ヨウ素を導入した電荷移動錯体(M_1Pc+M_2Pc)-I の結晶相は多くの 3d 遷移金属の組み合わせで目的の分子結晶が得られていることを確認した。また、EDS 分析により分子結晶内の異種金属は均等に分布していることから、複合化に成功していることを確認した。定電位(-1300 mV vs. Ag/AgCl)における CuPc と FePc 系触媒の電気化学的還元特性を Table 1 にまとめて示す。CO_2 還元生成物として HCOOH 及び CO、H_2O 還元生成物として H_2 が観測され、他の還元生成物は検出されなかった。また、CuPc と FePc の単独系と複合系を比較すると、複合系ではいずれの結晶系でも CO 生成速度と選択性、平均電流値が大きく向上し、さらに長時間電解における耐久性も改善していることを見出した。これらの結果は複合化によって触媒特性が異なる異種金属が近接配置され、相乗効果が現われたことを示している。この複合化による相乗効果について、CO_2 吸着エネルギーを計算し、考察を行った。

Table 1. Production rate from GDEs loaded with various catalysts at -1300mV vs. Ag/AgCl.

Catalyst	CO [μmol / min]	H_2 [μmol / min]	Average current [mA]
α-CuPc	2.85	1.46	-22.3
α-FePc	8.78	14.04	-77.5
α-(CuPc+FePc)	19.76	5.61	-76.8
(CuPc+FePc)-I	14.60	3.21	-69.4

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:45 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 02

座長:牧 秀志(神戸大学)

主催：大会学術企画委員会

15:45 ~ 16:00

[G1_1_23]

二酸化炭素電解還元反応におけるスズ-亜鉛複合酸化物の組成および構造の変化と触媒活性

〇室本 直樹[1]、一花 遼哉[1]、石村 竜太[1]、岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学)

16:00 ~ 16:15

[G1_1_24]

多様な遷移金属ドープ型タングステン酸化物の硝酸還元活性とアンモニア選択性

〇吉田 航[1,2]、上中野 圭子[1]、伊藤 日咲[1]、中山 雅晴[1,2] (1. 山口大学、2. ブルーエナジーセンター)

16:15 ~ 16:30

[G1_1_25]

複合系金属錯体触媒を用いた電気化学的CO2還元特性

〇黒松 瑚子[1]、高瀬 聡子[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学大学院)

16:30 ~ 16:45

[G1_1_26]

Understanding SEI-formation in Li-mediated N_2 reduction using in situ infrared spectroscopy

〇スプライ マシュウ[1]、Westhead Olivia、Rietbrock Johannes[2]、Nakano Takuma[1]、Kondo Yasuyuki[1]、Katayama Yu[1]、Yamada Yuki[1] (1. SANKEN, Osaka University、2. Imperial College London)

©公益社団法人電気化学会

二酸化炭素電解還元反応におけるスズ-亜鉛複合酸化物の組成および構造の変化と触媒活性

○室本 直樹[1]、一花 遼哉[1]、石村 竜太[1]、岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学)

1．目的

再生可能エネルギーを利用する CO_2 電解還元反応（CO_2RR）は，CO_2 を CO や HCOOH などの化学原料に変換する有望な技術の一つである．水溶液中での CO_2RR は環境に優しい一方，水素発生反応（HER）が競合する．最近，当研究室では $SnO_x(OH)_y$ が水中での CO_2RR 時に溶解，還元析出を経て 40 nm 程度の金属 Sn 微粒子を形成し，その表面に残存するカチオン種が CO_2RR 選択性の高い活性点となり，CO と HCOOH の合計の選択率が 90%以上となることを報告した[1]．本研究では，CO / HCOOH 比の向上を目指し，$SnO_x(OH)_y$ の一部を Zn で置換し，CO_2RR における活性，選択性および反応前後の構造，組成の変化を調べた．

2．実験

所望の量の $SnCl_2{\cdot}2H_2O$ と $ZnCl_2$ をイオン交換水に溶解し，プロピレングリコールを加え，ジエタノールアミンを滴下した．遠心分離によって得られた白色固体を分離，洗浄後，真空下，室温で一晩乾燥させた．調製した $Zn_xSn_{1-x}O_y(OH)_z$（$x = 0, 0.04, 0.4, 1$，x は EDS により実測）は，X 線回折法（XRD），高分解能透過電子顕微鏡（HR-TEM），走査型透過電子顕微鏡/エネルギー分散型 X 線分光法（STEM-EDS）で評価した．CO_2 飽和 $NaHCO_3$ 水溶液中で–0.8 V vs. RHE を 2 時間印加後大気中に取り出した試料も，HR-TEM と STEM-EDS で評価した．電気化学測定では三電極式セルを用い，–0.8 V vs. RHE，6 時間の定電圧測定により触媒活性を調べた．触媒，アセチレンブラック，ナフィオンを含むインクをカーボンペーパー上に触媒量が 1.0 mg cm^{-2} となるように塗布し，作用極とした．対極には白金箔，参照電極には Ag/AgCl/KCl (satd.)を用い，CO_2 を飽和させた 0.1 mol dm^{-3} $NaHCO_3$ 水溶液を電解液として用いた．作用極側の気相成分を熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフ（TCD-GC），液相成分を高速液体クロマトグラフ（HPLC）で同定・定量した．

3．結果および考察

XRD から，調製した $Zn_xSn_{1-x}O_y(OH)_z$ （$0 \le x \le 0.4$）は，いずれもアモルファス相と $Sn_3O_2(OH)_2$ 結晶相の混相であり，$x = 1$ は ZnO であることがわかった．HR-TEM 像および EDS マッピングにより，$x = 0.04$ では Zn が粒子全体に分布し，一方で $x = 0.4$ では粒子の表面付近に Zn が偏在している様子が見られた（図 1a）．CO_2RR 後の $0 \le x \le 0.4$ では，いずれも 40 nm 程度の金属 Sn 微粒子が見られ表面には厚さ 4 nm 程度の酸化物アモルファス層が形成しており CO_2RR 後に大気中で生成した自然酸化膜だと推察される．$x = 0.04$ では Zn がほとんど見られなかった（図 1b）が，$x = 0.4$ ではわずかに見られ，CO_2RR 中に $SnO_x(OH)_y$ とともに Zn も溶解していると考えられる．アモルファス層の O/Sn は，$x = 0$ では約 1 であったのに対し，$x = 0.04, 0.4$ では約 2 の箇所も観察された．CO_2RR を 6 時間行うと，$0 \le x \le 0.4$ では流れた電子量（触媒活性を示す）は $x = 0.04$ の時最大となり，CO_2RR 選択率 90%以上を維持したまま CO 選択率が $x = 0$ に比べ約 15%向上した（図 1c）．$x = 0.04$ では CO_2RR 後に Zn はほとんど見られなかったが，流れた電子量と CO / HCOOH 比が向上したことから，Zn の添加によって CO_2RR 時に形成する金属 Sn 微粒子上の Sn^{4+} の生成が促進され，活性および CO 選択率が向上したと推測される．

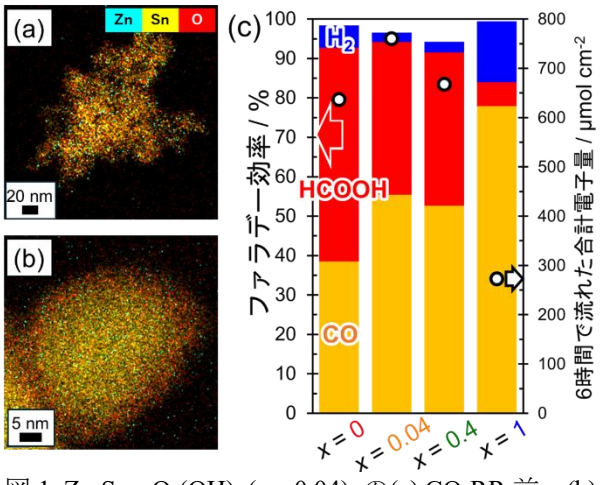


図 1. $Zn_xSn_{1-x}O_y(OH)_z$ ($x = 0.04$) の(a) CO_2RR 前，(b) 後の EDS マッピング像と(c) –0.8 V vs. RHE，6 時間で流れた電子量と各生成物のファラデー効率．

(1) E. Tsuji, K. Ohwan, T. Ishikawa, Y. Hirata, H. Okada, S. Suganuma, N. Katada, *RSC Sustain.*, **2025**, 3, 1388

謝辞: 本研究の一部は，JSPS 科研費 23K23437，JKA および競輪の補助金，鳥取大学国際乾燥地研究教育機構（IPDRE）の研究プロジェクトの助成を受けて行った．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多様な遷移金属ドープ型タングステン酸化物の硝酸還元活性とアンモニア選択性

○吉田　航[1,2]，上中野圭子[1]，伊藤日咲[1]，中山雅晴[1,2]（山口大院創成[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

Electrochemical Nitrate Reduction Activity and Ammonia Selectivity of Tungsten Oxides Doped with Various Transition Metals

Wataru Yoshida,[1,2] Keiko Kaminakano,[1] Hisaki Ito,[1] and Masaharu Nakayama[1,2]
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation[1] and BEST[2], Yamaguchi Univ.,)

１．目的

電気化学的硝酸還元反応(NO_3RR)は，常温・常圧下でアンモニア(NH_3)を合成可能な持続可能型プロセスとして注目されている。しかし，NO_3^-から NH_3 へ選択的かつ高効率に変換するためには，反応中間体の吸着および水素化を適切に制御し，副反応である水素発生反応(HER)を抑制する必要があり，そのための高性能触媒開発が課題である。水分解に対して高い活性を有する触媒は，NO_X 中間体の水素化に必要な反応性水素(*H)の供給源として機能するが，*H の過剰供給は HER を助長する要因にもなりうることから，*H の供給と副反応のバランス制御が重要である [1]。本研究では，第一遷移金属とタングステン酸化物から構成される MWO_4 型触媒に着目し，それらの二金属デュアル活性サイトが NO_3RR 特性に及ぼす影響を系統的に検討した。

２．実験

各 MWO_4 触媒(M=Mn, Fe, Co, Ni, Cu)はポリオール法[2]により合成した。触媒を導電性カーボン，ナフィオンと混練することで触媒インクを調製し，グラッシーカーボン製の回転ディスク電極に担持させ，作用極とした。電気化学測定は，Nafion117 膜で区切られた H 型セルを用い，0.5 M KNO_3 と 0.1 M K_2SO_4 の混合水溶液中で実施した。参照極には Ag/AgCl(sat. KCl)，対極には IrO_2/Ti を用いた。生成物の定量は比色法で行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に，各 MWO_4 型触媒を用いて 0.5 M KNO_3 と 0.1 M K_2SO_4 の混合電解液中で測定した電流−電位曲線と，各電位における NH_3 生成のファラデー効率(FE)を示す。いずれの触媒においても NO_3^-の存在下では，非存在下(データ未掲載)と比較して，より貴な電位から還元電流が観測されており，NO_3RR に対する触媒活性を有することが分かった。–50 mA cm^{-2} に到達するまでに必要な過電圧を比較すると，$CuWO_4$ < $FeWO_4$ < $CoWO_4$ < $NiWO_4$ < $MnWO_4$ の順であり，Cu を導入した場合に最も低い過電圧を示した。これは，Cu サイトが NO_3^-還元初期段階の電子移動を促進しやすいことを示唆する。しかしながら，$CuWO_4$ での NH_3 生成に対する FE は 30%未満と低かった。一方で，$CoWO_4$ および $NiWO_4$ は $CuWO_4$ に比べて中程度の過電圧を要するものの，NH_3 生成においては高い FE (>85%)を示した。

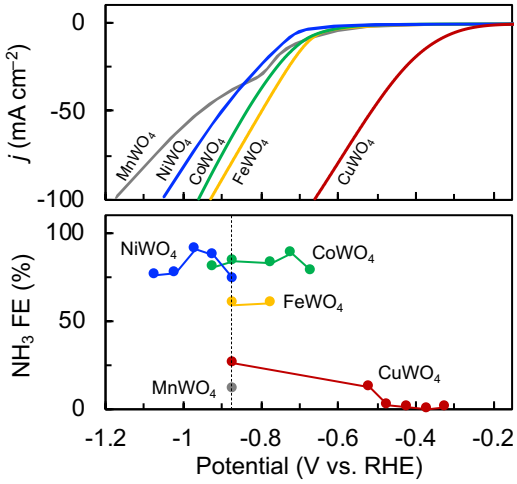


Fig. 1. LSVs and NH_3 FEs of prepared catalysts at noted potentials in 0.1 M K_2SO_4 with 0.5 M KNO_3 electrolyte.

Fig. 2 に，–0.87 V (vs. RHE)において 1 時間の定電位電解を行った後の生成物(NH_3, NO_2^-)の FE と，各 MWO_4 触媒に導入された金属 M^{2+}の *d* 電子数のプロットを示す。NH_3 生成の FE は Co ($3d^7$)を頂点とする火山型の相関関係を示した。NO_3RR における $M^{2+}WO_4$ 型触媒の主要な活性点は導入された M^{2+}であり [1]，その *d* 電子数は NO_3^-や NO_X 中間体との電子移動や吸着の強さに大きく関与している [3]。NH_3 の選択的生成には反応中間体への適度な吸着力が重要であり，バランスの取れた吸着特性をもつ $CoWO_4$ が，サバティエの原理に基づく最適点に位置していると示唆された。

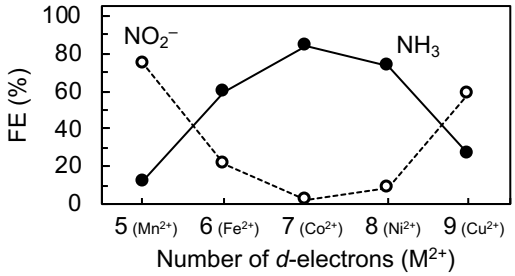


Fig. 2. FEs of MWO_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) at −0.87 V vs. RHE as a function of the number of electrons in the metal *d* orbitals.

(1) L. Duan *et al.*, *Nanoscale Horiz.*, **10**, 1096 (2025).
(2) J. Ungelenk *et al.*, *Solid State Sci.*, **31**, 62 (2014).
(3) E. Murphy *et al.*, *Nat. Commun.*, **14**, 4554 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

EC-SERS プラットフォームを用いた 硝酸鉄、硫酸銅、酢酸銅の電気化学反応に関する研究

○原田栞大朗 [1], アルムレーキ シェイカ [1], 田畑幸太 [1], 山口明啓 [1]（東洋大学 [1]）

Study on Electric Chemical Reaction of Iron Nitrate, Copper Sulfate, Copper Acetate Using the EC-SERS Platform

Kantaro Harada[1], Shaikha Al-Muraikhi[1], Kota Tabata[1] and Akinobu Yamaguchi[1] (Toyo Univ.[1])

１．目的

マイクロ流体デバイスとは、マイクロ流路や液溜部、反応部、検出部などで構成され、1 – 100 μL の液体を制御し、複数の単位化学操作を同時に実行できるデバイスである。このデバイスの利点としては、サンプルの微量化やそれに伴う検出の短時間化、デバイスの小型化、低コスト化などがあり、バイオ・ケミカルセンサー・ゲノム解析への展開が期待される。本研究では、作用電極に金ナノ構造を作成することで、表面増強ラマン散乱(Surface enhanced Raman Scattering: SERS)を励起し、電気化学反応効果も増強できるシステムを作製した。[1, 2] 電気化学反応中の化学分析を SERS によって追跡するプラットフォームを形成することで、各種水溶液に関する電気化学反応を測定し、固液界面での電気化学反応機構の理解を深める。

２．実験

SERS 活性構造として、ナノスケールの珊瑚のような構造体をマグネトロンスパッタにて作製した。以下はでは、金ナノコーラル構造(Gold Nano Coral: GNC)と呼称する。図 1 は作成したマイクロチップの模式図である。作用電極に GNC 構造を作製し、参照電極として AgCl/Ag 電極を準備した。対向電極は、金のスパッタリング成膜で作製した。電気化学用 3 電極にポリジメチルシロキサン(PDMS)を用いたマイクロウェルを実装して、マイクロ電気化学 SERS(EC-SERS)システムを構成した。本研究では、硝酸鉄、硫酸銅、酢酸堂水溶液を 10 mM に調整し、それぞれ EC-SERS を測定する。マイクロチップを顕微ラマン分光装置に導入し、サイクリックボルタンメトリー(CV)を計測しながら、SERS 計測を実施した。

３．結果および考察

図 2 に、本研究で作製した EC-SERS システムを用いて 10 mM 硝酸鉄水溶液の CV 測定結果の一部を示す。CV に複数のピーク構造が出現することがわかった。これは、鉄イオンおよび硝酸イオンに関する複数段階反応などの寄与によるものと考えられる。[3] 詳細は、電気化学反応中の SERS スペクトル追跡を実施する必要がある。

以上の観点から、EC-SERS プラットフォームを用いると、CV だけでは不明な電極界面での反応ダイナミクスを分光学的に追跡していけるので、鉄イオンを基盤とした窒素還元反応 NO_3RR の反応機構解明と制御応用が可能となることが期待できる。[4]

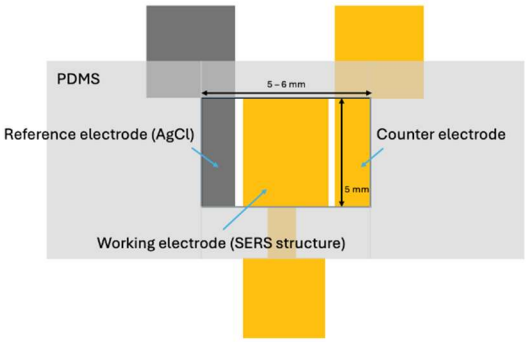


図 1 マイクロチップの模式図

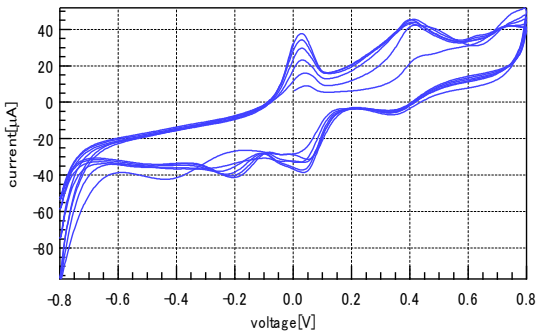


図 2 硝酸鉄の CV 図

(1) De-Yin Wu, Jian-Feng Li, Bin Ren, and Zhong- Qun Tian, *Chem. Soc. Rev*. **37**, 1025 (2008).
(2) S. Saegusa, M. Naya, T. Fukuoka M. Tabata, K. Sumitomo, A. Yamaguchi, *Sci. Rep*. **15**, 18574 (2025).
(3) MD. TOUFIQUR RAHMAN, MD. ELIUS HOSSAIN AND M. Q. EHSAN, J. Bangladesh Academy of Sciences, Vol. 38, No. 2, 143-153 (2014).
(4) S. Yuan, Y. Xue, R. Ma, Q. Ma, Y. Chen, J. Fan, *Sci. Total Environ*. **866**, 161444 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Understanding SEI-formation in Li-mediated N_2 reduction using in situ infrared spectroscopy

○Matthew Spry,[1] Olivia Westhead, Johannes Rietbrock.[2] Takuma Nakano,[1,3] Yasuyuki Kondo,[1] Yuki Yamada,[1] Ifan E. L. Stephens,[2] Yu Katayama[1]
(SANKEN, University of Osaka,[1] Department of Materials, Imperial College London,[2] TDK Corporation[3])

1. Introduction

Electrochemical nitrogen reduction offers a decentralized, low-carbon alternative to the conventional Haber-Bosch process for synthesizing ammonia, which accounts for over 1% of global CO_2 emissions.[1] The lithium-mediated system is among the most promising approaches and has demonstrated commercially-relevant ammonia production rates and faradaic efficiencies.[2-4] including lithium plating, Li_3N formation, and protonation to ammonia. Despite recent progress, key challenges remain in understanding and controlling complex interfacial processes, in particular the solid-electrolyte interphase (SEI). Its formation, particularly with ethanol and water present, remains poorly understood.[5-7] Here, we use in situ infrared spectroscopy and postmortem imaging to investigate how ethanol and water shape SEI formation and structure, directly linking early SEI-forming reactions to final morphology and function.[8]

2. Experimental

A thin copper film was deposited onto a hemispherical ZnSe prism with a gold adhesion layer, forming the working electrode in a three-electrode cell configuration. Platinum mesh and platinum wire were used as the counter and reference electrodes, respectively. The incident IR beam reflected at the interface between the ZnSe prism and the copper electrode, allowing partial penetration of the beam into the electrolyte and enabling detection of SEI components. The electrolyte consisted of 1 M $LiClO_4$ or LiTFSI in THF with 0-0.5 M of various primary alcohols added as a proton donor, and 0-0.1 M added water. *In situ* FTIR spectra were measured during the first linear potential scan from open-citcuit potential (+3.4 V vs Li/Li^+) towards the onset of Li plating. Complementary cross-sectional SEM measurements of the SEI formed on Cu foil under the same electrolyte conditions.

3. Results and Discussion

In electrolytes containing $LiClO_4$, ethanol reduction leads to the formation of lithium ethoxide (LiEtO) beginning at +1.1 V vs Li/Li^+. LiEtO subsequently reacts with trace water to form LiOH and Li_2O, regenerating ethanol in the process. Cross-sectional SEM (Fig. 1) reveals a bilayer SEI morphology in water-containing electrolytes: a dense inner layer, attributed to Li_2O, and a porous outer layer, likely composed of LiOH. This structure is sensitive to the relative ethanol and water content in the electrolyte, which in turn impacts N_2 reduction selectivity. Cyclic voltammetry shows that increasing water concentrations reduce Li deposition rate but enhance Coulombic efficiency, suggesting that the SEI formed in wet conditions restricts plating but passivates plated Li more effectively. The porosity of the SEI correlates with selective N_2 transport and restricted proton access, providing a mechanistic basis for improved ammonia selectivity in water-containing systems. These findings establish a direct link between early electrolyte decomposition reactions, SEI structure, and nitrogen reduction performance, and offer a strategy for rational SEI design through controlled electrolyte composition.

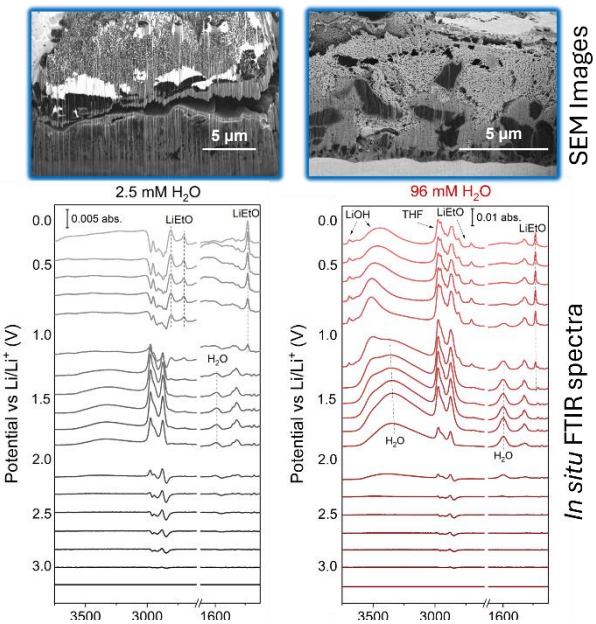


Fig 1. SEI cross-sections (above) and FTIR spectra on the initial LSV (below) for dry and wet electrolytes.

This work was partially supported by JSPS Postdoctoral Fellowships for Research in Japan (PE24760), JST ASPIRE (JPMJAP2422), and NEDO (P20005).

1. Chen JG et al. *Science* **360**, 3691 (2018)2.
2. Westhead O et al. *Nat Rev Chem*. **7**, 3 (2023)
3. Tsuneto A et al. *Chem Lett*. **22**, 5, (1993)
4. Andersen SZ et al. *Energy Environ Sci*. 13, 11, (2020)
5. **Spry M** et al. *ACS Energy Lett*. 8, 2, (2023)
6. Lazouski N et al. *ACS Catal*. 12, 9 (2022)
7. Steinberg K et al. *Nat Energy*. 8, 2, (2023).
8. **Spry M** et al. *Energy Environ Sci*. Advance Article (2025)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション１　学生講演/一般講演

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

主催：分子機能電極研究会

9:15 ~ 9:30

[S1_1_01]

調光銀ミラーデバイスにおける白金触媒とパラジウム触媒の比較検討

〇景山 結衣[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

9:30 ~ 9:45

[S1_1_02]

電極表面変化及びpH変動に起因する応答変動補正を目的とした機械学習活用による電気化学的遊離塩素センサ

〇山ノ内 愛乃[1]、渡辺 剛志[1]、横式 康史[1]、左成 信之[2]、檜山 功[2]、高澤 康之[2]、榎本 孝紀[2]、徳田 崇[3]、黄 晋二[1] (1. 青山学院大学、2. 柴田科学株式会社、3. 東京科学大学)

9:45 ~ 10:00

[S1_1_03]

疎水性銀ナノワイヤ（AgNW）を用いた透過型電気化学発光素子の作製

〇赤松 歩夢[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

調光銀ミラーデバイスにおける白金触媒とパラジウム触媒の比較検討

〇景山結衣，青木　純（名工大院工）

Comparison between Platinum and Palladium Catalysts for Switchable Ag Mirror Devices

Yui Kageyama, and Atsushi Aoki (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

調光ガラスは着色状態と透明状態の切り替えにより透過光を制御可能なデバイスであるが、着色時には光吸収により昇温し、内部空間に熱を放射してしまう。一方、鏡状態と透明状態を切り替える調光ミラーは、鏡面反射を利用するために熱の放射がなく、調光ガラスの代替として期待されている。当研究室では ITO 電極への可逆的な電解銀めっきに基づいた調光銀ミラーが実現されている。本系では平滑な Ag 鏡面薄膜を得るため下地に Pd 触媒を必要とするが、銀めっき・溶出サイクルを繰り返すと Pd 触媒の減少が課題となっている。本研究ではサイクル特性を向上させるため、Pd 触媒の代替として化学的により安定な Pt 触媒の導入を試み、それらの比較検討を行った。

２．実験

Pt 触媒は電解還元法により堆積させた。ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物 1mM、塩酸 0.1M からなる Pt めっき浴を使用し、作用電極に ITO 基板、対極に白金コイル、参照電極に銀線を用いた三電極系で定電流を所定時間印加して Pt 触媒を堆積した。

二極デバイスは，Pt ストライクめっき ITO 作用電極と銀メッシュ対極の間にスペーサーを挟んで重ね合わせ、内部に銀めっき浴を注入して作製した。銀めっき浴はアセトニトリルとイオン液体(1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド) を 1:1 で混合した溶液にクエン酸一水和物 0.12M と硝酸銀 0.2M を添加して調製した。

SEM 分析および透過率スペクトル測定により、Pt 触媒の導入が可能であることを明らかにした。さらに CV 測定から Pt 触媒と Pd 触媒の耐久性の比較を行った。

３．結果および考察

Fig.1 は(a)Pd 触媒、(b)Pt 触媒を修飾した ITO 電極を作用極として用い、イオン液体およびクエン酸を含むアセトニトリル浴中で実施した CV 測定の結果である。それぞれにおいて観測される酸化電流は、溶媒の分解反応に起因すると考えられる。Pd 触媒においては、サイクル数の増加に伴って酸化電流が減少しており、高電位下で触媒が失活していることが示唆される。一方、Pt 触媒では、全てのサイクルで CV 曲線の形状に大きな変化が見られず、電位の印加によって触媒活性が維持されていることを確認した。これらの結果から、Pt 触媒は Pd 触媒と比較して、より高い電気化学的安定性を有することが明らかとなった。

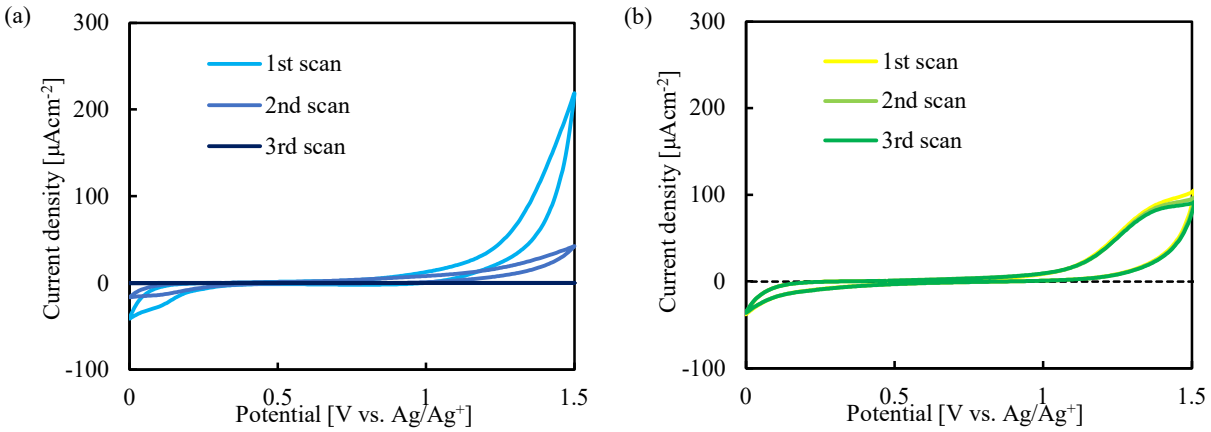


Fig.1. Cyclic voltammograms at (a) Pd-modified ITO (b) Pt-modified ITO as the working electrode in a three-electrode system at a scan rate of 10 mV/s.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極表面変化及び pH 変動に起因する応答変動補正を目的とした機械学習活用による電気化学的遊離塩素センサ

○山ノ内 愛乃[1]，渡辺 剛志[1]，横式 康史[1]，左成 信之[2]，檜山 功[2]，高澤 康之[2]，榎本 孝紀[2]，徳田 崇[3]，黄 晋二[1]（青山学院大学[1]，柴田科学[2]，東京科学大学[3]）

Electrochemical Free Chlorine Sensor Utilizing Machine Learning for Correction of Response Fluctuations Due to Electrode Surface Changes and pH Variations

Mayano Yamanouchi[1], Takeshi Watanabe[1], Yasufumi Yokoshiki[1], Nobuyuki Sanari[2], Isao Hiyama[2], Yasuyuki Takazawa[2], Takanori Enomoto[2], Takashi Tokuda[3], and Shinji Koh[1] (Aoyama Gakuin Univ.[1], Sibata Scientific Technology Ltd.[2], Institute of Science Tokyo[3])

1．目的

遊離塩素（HClO, ClO^-, Cl_2）は殺菌剤として広く使用されており、その濃度の継続的なモニタリングは衛生管理の観点から重要である。比色法をはじめとする従来手法は、採水作業や試薬添加を伴うため連続測定には課題が残る。一方、電気化学測定は試薬添加が不要であり連続測定に利用されるが、pH や電極表面の状態変化に起因する電流応答の変動により長期的な精度と安定性に限界がある。本研究では、これらの課題を克服するため、電流–電位曲線を機械学習モデルに取り込み、pH 変動や電極劣化に伴うドリフトの影響を補正しつつ、連続かつ高精度に遊離塩素濃度を推定する手法の確立を目的とした。特に、塩素を含まない基準試料の応答を入力に加えるキャリブレーション機構を導入し、ドリフトやマトリックス変動に対する頑健性を強化した。加えて、幅広い条件下での学習データを効率的に収集可能な自動測定システムを開発し、センサの高精度化と現場適用性の両立を図った。

2．実験

Raspberry Pi を用いた自動計測システムを構築し、グラッシーカーボン（GC）電極を用いて、0.01 M のリン酸緩衝液（PBS）により pH を 5.5～9 の範囲で制御し 0～55 ppm の遊離塩素濃度の LSV（0.7→−1.5 V, 0.1 V/s）を行い、計 3835 本の LSV 曲線を収集した。各 LSV 曲線の電流値列（221 点）のベクトルを入力とし、遊離塩素濃度を出力とする全結合ニューラルネットワーク（NN）を用いて教師あり機械学習を行った。出力の遊離塩素濃度はストック溶液の濃度 (吸光度法で測定) と希釈率から計算した値を用いた。また入力データには各データの直前に測定された 0ppm の LSV のデータを連結した、計 422 点のベクトルを入力とする機械学習（校正システム）を行い（Fig.1）、5 分割交差検証によりモデルを評価した。さらに実試料の野菜洗浄水の測定を行い、学習済みモデルを用いて遊離塩素濃度の推定を行った。

3．結果および考察

Fig. 2 に、遊離塩素濃度 0 ppm および 70 ppm における LSV 曲線の pH 依存性を示す。−0.25 V 付近の電流ピークは HClO の還元反応に由来し、pH 変化に伴う HClO の存在割合の変化により電流値が変化した。−0.7 V 付近の酸素還元反応に起因する電流ピークは、遊離塩素濃度の上昇に伴って増加することが観測された。

Fig.3 に連続測定に伴う電極の応答変化を示す。測定回数の増加に伴い、電流値の増加および電位の正方向へのシフトが観測され、これは遊離塩素によるグラッシーカーボン（GC）電極表面のエッチングに起因すると考えられる。このような電流の変動は、遊離塩素を含まない 0 ppm の測定結果においても観測されることから、機械学習においてバックグラウンド（0 ppm）の LSV 結果を入力に含めることで、電極表面状態の影響を補正した濃度推定が可能になると期待される。

このような pH 依存性や連続使用に伴う電極特性のドリフトは、従来法において再現性のある濃度推定を困難にする要因である。一方、本研究で提案する電流–電位曲線に基づく機械学習を適用することで、校正システムの有無にかかわらず平均誤差 1 ppm 以下の高精度な濃度推定に成功した。実験室で調製した溶液を用いた学習および検証では、校正システムの有無によらず高い推定精度が得られた。一方で、学習に用いていない実試料データの濃度推定では、校正システムの有無により推定精度に大きな差が生じた（Fig. 4）。これは、校正システムにおいて実試料（野菜洗浄水）の原水の LSV 結果を 0 ppm として入力していることにより、電極状態に加えて溶液マトリクスの違いも補正されていることを示す結果といえる。

このように、電流–電位曲線に基づく機械学習と校正システムの組み合わせにより、実環境においても安定して機能するロバストなセンサシステムの構築が可能であると期待される。

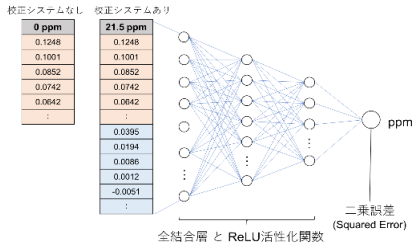


Fig. 1. 学習モデルと入力データ構造の模式図

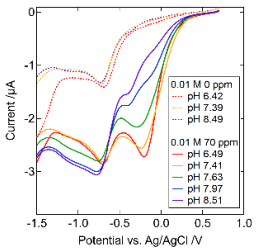


Fig. 2. LSV の pH 依存性

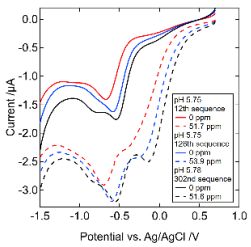


Fig. 3. LSV 曲線の変化

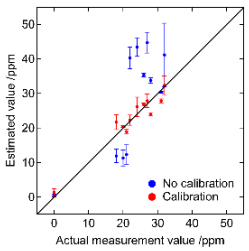


Fig. 4. 実試料の濃度推定

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

疎水性銀ナノワイヤ(AgNW)を用いた透過型電気化学発光素子の作製

○赤松　歩夢，青木　純（名工大院工）

Fabrication of transparent light-emitting electrochemical cells using hydrophobic silver nanowires (AgNW)

Ayumu Akamatsu, Atsushi Aoki (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

発光デバイスのひとつである電気化学発光素子（LEC）の陰極に不透過な銀電極ではなく、透明導電材料である銀ナノワイヤ（AgNW）を成膜することで透過型 LEC の作製を目指した。しかし、従来の AgNW ではキャッピング剤のため極性溶媒しか使用できず、スプレイコート法による成膜時に LEC のイオン性発光層を溶解するという課題がある。そこで本研究では、AgNW 表面をアルキルチオールで自己組織化単分子膜化して疎水性 AgNW にすることで非極性溶媒でのスプレイコートによる成膜を目指した。

２．実験

AgNW 合成はポリビニルピロリドン（PVP）をキャッピング剤として使用し、銀イオンをエチレングリコールで還元させるポリオール還元法で行った。合成された溶液をエタノールに分散･沈殿を繰り返して AgNW を精製した。疎水性 AgNW はクロロホルムとエタノール体積比 3：1 の溶液中に精製 AgNW 1 g/L、1-ドデカンチオール(C12thiol)1 mM を調製、室温で 24 h 静置することで得た。その後、遠心分離(800 xg, 20 min)を行い、上澄みを取除きクロロホルムを加える操作を 6 回繰り返すことによって疎水性 AgNW の精製を行った。この AgNW をヘキサンで 0.1 g/L に希釈しスプレイ溶液を調製した。スプレイコート法により基板に成膜を行い、透過率とシート抵抗測定を行った。

３．結果および考察

C12thiol で AgNW の表面修飾を行った。当初は AgNW を精製した後、エタノール内で AgNW の表面に C12thiol を修飾していた。しかし、AgNW が PVP 表面から C12thiol に置換され疎水性になると、AgNW 同士がエタノール内で凝集してしまった（Fig.1）。そこで、高い溶解性を持つクロロホルム内で AgNW 表面を PVP から C12thiol へ置換することで凝集せず分散状態の疎水性 AgNW を得た。これにより、従来の AgNW では困難であったヘキサンへの安定な分散液調製が可能となり、スプレイコート法による膜形成が実現した（Fig.2）。これは、光透過性 LEC 作製プロセスにおける成膜溶媒の選択肢の拡大に貢献する。

AgNW 膜は AgNW 間の物理接触ネットワークによる導電性のため､アニーリング処理により低抵抗化する。そのため、未処理 AgNW 膜および疎水性 AgNW 膜のシート抵抗値を室温および 130℃、200℃の各温度で 20 分間アニーリングして測定した(Fig.3)。その結果、疎水性 AgNW 膜では 200℃でのみシート抵抗値が大幅に低下した。これは、130℃の熱処理では未処理 AgNW は熱融着して導電ネットワークを形成するため低抵抗化が起こるが、疎水性 AgNW ではアルキル鎖が熱融着の邪魔をして高抵抗のままである。一方、200℃の熱処理により、AgNW 表面の C12thiol が除去されたため AgNW 間の熱融着が促進され、接触抵抗が低減されたためと考えられる。

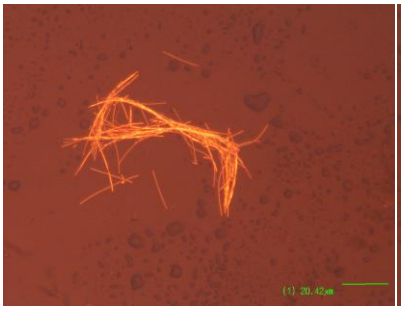


Fig.1 Thiol-modified AgNW aggregated in ethanol.

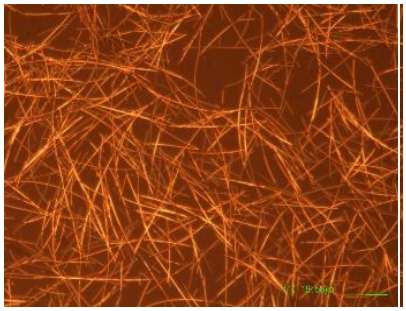


Fig.2 Thiol-modified AgNW film spray-coated from hexane.

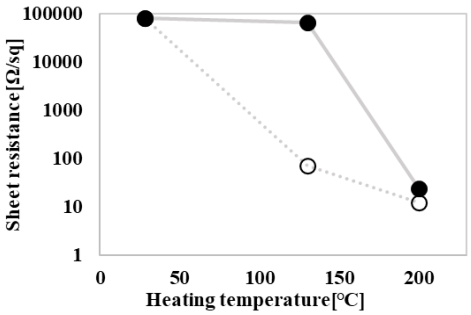


Fig.3 Sheet resistance of unmodified AgNW(○) and thiol-modified AgNW (●) at each annealing temperature.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 10:45 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション2　特別講演

座長:松本 太(神奈川大学)

主催：分子機能電極研究会

10:00 ~ 10:45

[S1_1_04]

Mn系・Ru系酸化物触媒を用いた無添加海水電解における高選択化戦略および評価技術

〇中山 雅晴[1] (1. 山口大学)

©公益社団法人電気化学会

Mn 系・Ru 系酸化物触媒を用いた無添加海水電解における高選択化戦略および評価技術

中山　雅晴（山口大学）

Selective Electrolysis Strategies and Evaluation Techniques for Additive-Free Seawater Using Mn- and Ru-Based Oxide Catalysts

Masaharu Nakayama[1] (Yamaguchi Univ. [1])

１．目的

水素製造のための直接海水電解における最重要課題は腐食の原因となる Cl^-酸化反応(COR)の抑制である。そのアプローチはアルカリを添加した塩水の使用が主流であり [1]，触媒上への Cl^-ブロック層の被覆がそれに続く [2]。他方，添加剤フリーの海水(塩水)中で触媒自身に酸素発生(OER)選択性を賦与する研究は我々の件を含めてわずかである [3]。アルカリ化塩水の使用は，大電流密度を達成できるというメリットがあるが，アルカリも腐食性物質である。また，塩水では問題にならないが，実海水では Mg や Ca の沈殿が問題となる。アルカリ化塩水電解で使用される触媒は，先行するアルカリ水電解用と同じでよく，このことで海水電解専用触媒の開発が停滞した。本研究の目的は，無添加海水を直接水素と酸素に電解することである。そのために，COR を抑制し，OER のみを促進する触媒の開発 [4–7] とその評価プロトコルの確立 [7,8] に取り組んでいる。

２．実験

触媒は金属塩前駆体からの水熱合成を経て粉末として得る場合と電極基板(FTO，チタンメッシュ等)上に析出させる場合がある。前者では，導電材やバインダーと混練することで触媒インクを作製し，グラッシーカーボン(GC)を備えた回転電極上に塗布する。従来，OER–COR 選択性評価は，比色法による電解後の酸化塩素種の定量に基づいて行われてきた。しかし，これらの方法では 1 電解条件につき 1 データしか得られないという問題があった。我々は回転リング–ディスク電極を使って OER 電流と COR 電流を分離し，そこから各反応のファラデー効率，すなわち OER–COR 選択性を電位の関数として見積もる方法を提案した [7,8]。

３．結果および考察

触媒自身に OER 選択性を賦与することが難しいのは，スケール則(OER を活性化すれば COR も活性化される)のためである。つまり，律速段階の中間体(M–O, M は金属)が同じであれば，COR 中間体(M–OCl)への遷移エネルギーは OER 中間体(M–OOH)へのそれよりも常に小さい [9]。**Fig. 1** は工業用電極，市販試薬，合成触媒を使って 0.5 M NaCl 水溶液を電解したときの 10 mA cm^{-2} 到達時の過電圧と 10 mA cm^{-2} で定電流電解したときの COR 効率のプロットである。工業用電極 1~3 と Pt/C は COR 選択性が非常に高い。他方，合成した Mn 系触媒は OER 選択性が高いが，活性はかなり低い。アルカリ OER のベンチマーク触媒である IrO_2 と RuO_2 の COR 効率は 60%程度である。これに対して，水熱合成した Ru 酸化物(S-RuO_x)と 400℃までの熱処理サンプル(H200-, H400-RuO_x)は，さらに小さな過電圧と極めて低い COR 効率を与えた [7]。O 1s 領域の XPS より，低 COR 効率を示す触媒に共通しているのは酸素欠陥を含有していることである。S-RuO_x を空気中 600℃で熱処理することで酸素欠陥を修復した H600-RuO_x の COR 効率と活性は試薬 RuO_2 と同程度になった。以上より，金属酸化物ネットワークから酸素が欠損することで隣接金属サイトが発生し，M–O 中間体からの M–OCl 形成よりも M–O の二量化(デュアルサイト機構)が優先し，O_2 発生に至ったと推察した [6,8]。O_2 発生は酸素欠陥の再生をもたらし，両者の間に動的平衡が成立すれば，選択的 OER の維持が可能になる。しかし，この平衡が崩れると欠陥が修復され，COR が優先されるようになる。したがって，電位の制御や電解槽設計によってこの動的平衡を安定に維持することが今後の課題となる。

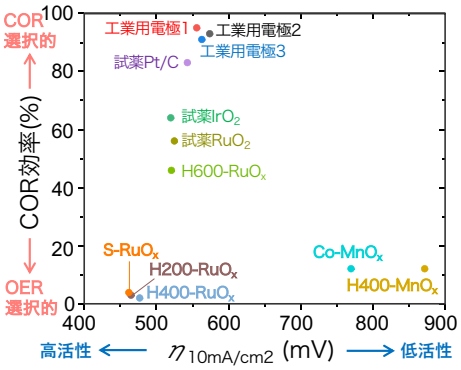


Fig. 1. 市販および合成触媒を使って 0.5 M NaCl 水溶液を電解したときの活性と選択性の分布.

参考文献　(1) P. Strasser *et al.*, *ChemSusChem* **9**, 962 (2016); (2) J. Guo *et al.*, *Nat. Energy* **8**, 264 (2023); (3) G. Bahuguna *et al.*, *Nano Energy* **117**, 108884 (2023); M. Nakayama *et al.*, (4) *Electrocatalysis* **10**, 195 (2019); (5) *Langmuir* **36**, 5227 (2020); (6) *ACS Catal.* **11**, 6390 (2021); (7) *J. Electrochem. Soc.* **171**, 106504 (2024); (8) *J. Electrochem. Soc.* **170**, 036507 (2023); (9) K. S. Exner, *ChemElectroChem* **6**, 3401 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 12:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション3　学生講演/一般講演

座長:青木 純(名古屋工業大学)

主催：分子機能電極研究会

10:45 ~ 11:00

[S1_1_05]

カーボンナノファイバー電極表面での電解ラジカル重合法によるUCST型高分子修飾の最適化

〇劉 明昊[1]、白石 浩平[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

11:00 ~ 11:15

[S1_1_06]

デュアル刺激応答性NIPAゲル修飾カーボンナノファイバー電極の電気化学特性

〇篠原 圭葵[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

11:15 ~ 11:30

[S1_1_07]

*in situ*紫外分光法による積層二酸化マンガンのヨウ素吸脱着挙動の追跡

〇網田 花穏[1]、杉本 聖奈[2]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1] (1. 山口大学大学院創成科学研究科、2. 山口大学工学部)

11:30 ~ 11:45

[S1_1_08]

Real-Time Sensing of Phenylephrine Hydrochloride Using Boron-Doped Diamond Microelectrodes

〇劉 楚星[1]、緒方 元気[1]、張 子平[1]、山岸 麗子[2]、本庄 恵[2]、相原 一[2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学、2. 東京大学)

11:45 ~ 12:00

[S1_1_09]

導電性ダイヤモンドパウダー充填電解フローセルを用いた有機物分解における各種条件の影響評価

西尾 鴻志[1]、〇近藤 剛史[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

カーボンナノファイバー電極表面での電解ラジカル重合法による UCST 型高分子修飾の最適化

○劉　明昊、白石浩平、小森喜久夫（近大院工）

Characterization of Carbon Nanofiber Electrodes Modified with UCST polymers through Electrochemical Radical Polymerization

Minghao Liu, Kohei Shiraishi and Kikuo Komori (Kindai University)

１．目的

自律駆動型デバイスは、ヒューマンエラーの回避や作業効率の向上を目的として、医療、ロボティクスなど幅広い分野で活用が進んでいる。我々はこれまでに、下限臨界溶液温度（LCST）型の温度応答性ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)（PNIPA）を、光熱変換性を有するカップ積層型カーボンナノファイバー（CSCNF）電極に修飾することで、温度変化によるポリマーの相転移を利用した自律制御だけでなく、近赤外光照射により CSCNF の発熱によりポリマーの相転移を引き起こして他律制御を組み合わせた「合律制御型電極界面」を構築した。また、分子サイズに基づく選択的応答制御や、構造が類似するピロカテコール（PC）とドーパミン（DA）の同時定量・分離検出に成功している[1]。本研究では応答特性のさらなる多様化を目指し、PNIPA とは逆の相転移挙動を示す上限臨界溶液温度（UCST）型ポリ(アクリルアミド-アクリロニトリル)（P(AAm-AN)）に着目している。水素結合の形成と解離を主な駆動力とする P(AAm-AN)は、共重合比によって相転移温度の制御範囲が広くなるものの、塩濃度によって応答精度に課題がある。また、基板表面から生長させた UCST 型ポリマーブラシの組成と相転移挙動の関係性は、十分に明らかになっていない。そこで本研究では、一般的に親水性と知られるポリエチレングリコールアクリレート（PEGA）を挿入した P(AAm-AN)を電極表面に電解ラジカル重合法により修飾し、酸化還元種との電気化学的応答評価からポリマーの相転移制御の実現可能性を調べ、高分子層の設計指針を構築することを目的とした。

２．実験

CSCNF 電極を AAm/AN（等モル仕込み、モノマー濃度 700 mM）と PEGA（Mw = 950、2000）、150 mM $Na_2S_2O_8$、20%エタノールを含む電解質水溶液に浸漬させ、サイクリックボルタンメトリー法により P(AAm-AN-PEGA)をグラフト重合して UCST 型高分子修飾電極を作製した。PEGA の添加条件としては、分子量 950 の PEGA を 1 mol%、また分子量 2000 の PEGA は、質量的に近い条件となる 0.5 mol%、およびその倍の 1.0 mol%の 2 条件で検討を行った。$K_3[Fe(CN)_6]$のサイクリックボルタモグラムの還元ピーク電流と電解液温度との関係性から、得られた高分子層の相転移温度を比較した。

３．結果および考察

P(AAm-AN)を修飾した電極において、35 ˚C 以下ではアミド基での水素結合形成およびニトリル基での疎水性相互作用に基づくポリマー凝集の立体障害によってレドックス種の電極近傍への拡散が抑制されたため、電流値が小さくなり、40 ˚C 以上の高温側では水素結合の解離や疎水性相互作用の緩和に基づくポリマーの水和によってレドックス種の電極近傍への拡散が促進されたため、電流値が大きくなった。PEGA を導入した電極では、PEGA の分子量および添加量の増加に伴って、電流値の立ち上がり温度が低温側へシフトし、全体的な電気化学応答も増加する傾向が確認された（右図）。これは、導入された PEGA の長い側鎖が、ポリマー構造内に隙間を生じさせ、レドックス種の拡散性を高めたためと考えられる。また、高温域では PEGA の親水性により水分子の保持が促進され、相転移温度が低下したと推察される。しかし、PNIPA/CSCNF 電極の場合と異なり、わずかな温度変化による急激な相転移作用は、観察されなかった。これは、ポリマーの長さや密度に大きく関係している可能性があり、今後の検討課題である。

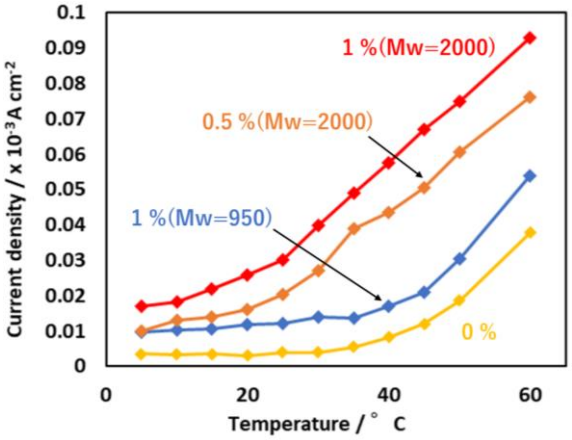


Fig　PEG添加割合の違いによるP(AAm-AN)修飾電極の温度応答特性　（$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$系, 20 % EtOH水溶液中）

これらの知見は、電極表面から生長させた UCST 型ポリマーの相転移温度を調節するための設計指針になり得るものと期待される。

(1)　M. Liu, Y. Tani, K. Shiraishi, and K. Komori, *Sens. Actuators B*, 418 (2024) 136187.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

デュアル刺激応答性 NIPA ゲル修飾カーボンナノファイバー電極の電気化学特性

○篠原圭葵 [1]，小森喜久夫 [1]（近畿大学 [1]）

Electrochemical properties of dual stimuli-responsive NIPA gel-modified carbon nanofiber electrodes

Shinohara Keiki,[1] and Komori Kikuo,[1] (Kindai Univ.[1])

１．目的

近年、生物が有する自律性および他律性の機能を取り入れたインテリジェントデバイスの開発が注目されている。我々はこれまでに、カーボンナノファイバー（CNF）電極表面に温度応答性相転移ポリマーであるポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)（PNIPA）を修飾することで、環境温度変化による自律的なポリマーの伸縮、ならびに CNF への近赤外光照射（> 940 nm）に起因するヒーター効果で他律的な伸縮を利用し、レドックスプローブの電極表面への拡散を合律的に調節可能であることを明らかにしてきた [1, 2]。現在は、直鎖状ポリマー以外にも、３次元網目構造ゲルへの拡張に取り組んでいる。高分子鎖中に荷電を含まない NIPA ゲルの膨潤収縮現象は、網目の協同拡散に従うことが知られる。ゲルのダイナミクスは通常、動的光散乱法が用いられるが、電極表面に構築したゲル層のダイナミクスをその手法で評価することは困難となる。そこで本研究では、電極表面でのゲルの膨潤収縮のダイナミクスを、レドックスプローブ溶存下において近赤外光照射 ON/OFF での電流応答変化から間接的な評価を試みた。

２．実験

架橋剤として *N,N'*−メチレンビスアクリルアミド（MBA）を用い、NIPA と MBA の合計濃度を 700 mM とし、仕込みモル比率 100：0、99.75:0.25、99：1、97.5：2.5、95：5 で、これまでに検討してきている電解ラジカル重合法にて CNF 電極表面に NIPA ゲルを修飾した [1, 2]。電極特性評価には、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$などのレドックス種を含む電解液中で、サイクリックボルタンメトリー法およびアンペロメトリー法を行った。

３．結果および考察

電解液温度が 25 °C のとき、得られた電極で$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$のレドックス応答を調べたところ、MBA の割合が大きくなるほど、レドックスピーク電流値が小さくなった。これは、架橋点が増加したことにより、網目が密になるため、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の電極近傍への拡散が抑制されたものと推測される。また、温度応答特性について調べたところ、MBA を含まない PNIPA 修飾 CNF 電極では、温度上昇に伴い、相転移温度である 30 °C 付近で急激に電流応答が低下した。一方で、MBA の割が大きくなると、相転移温度は 30 °C 付近であったものの、急激には変化せず、電流応答変化の差は小さくなった（図）。仕込み比 NIPA/MBA が 95：5 のときは、ほとんど変化しなかった。架橋点が増加したことで、ゲル自体が固くなるため、ゲルの膨潤収縮が進行しづらくなったことが考えられる。次に、NIPA ゲルを修飾した電極に+0.1 V（vs. Ag|AgCl）を印加し、25 °C の電解液中で近赤外光を電極に照射 ON/OFF 時での$[Fe(CN)_6]^{3-}$の還元電流応答を評価した。近赤外光照射 ON の直後に、還元電流が直ちに低下した。このときの電流変化速度は、架橋剤濃度に関係なくほぼ同じであった。一方で OFF の場合、架橋剤濃度が高くなるにつれて、還元電流の増加が緩やかに進行した。この違いは、加熱および冷却されるゲル層の領域に関係しているものと推測される。前者では、CNF 電極表面に接しているゲル層が直ちに収縮したため、レドックス種の電極表面への拡散を妨害し、後者では、電解液に接しているゲル層から冷却され、協同拡散により膨潤するため、そのときの膨潤速度が電流変化に影響を及ぼしたものと推測される。つまり、架橋密度が大きくなるほど、ゲル層の膨潤に時間を要するため、$[Fe(CN)_6]^{3-}$の電極近傍への拡散が遅くなった可能性が高い。

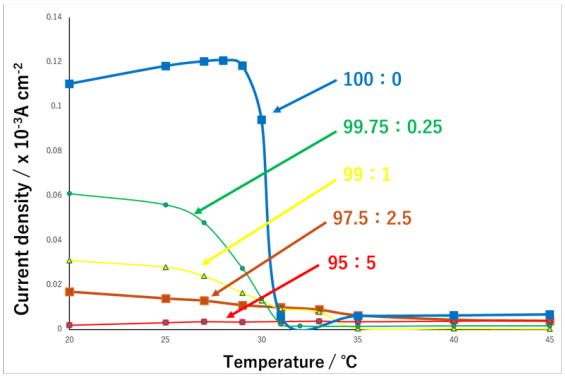


図 $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の還元ピーク電流値と電解液温度の関係性

以上より、近赤外光照射 ON/OFF により、CNF 電極表面に修飾したゲルの相転移のダイナミクスを間接的評価に利用できるものと期待される。

(1) K. Komori, *et. al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 922 (2022) 116704.
(2) M. Liu, et al., *Sens. Actuators B*, 418 (2024) 136187.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In situ 紫外可視分光法による積層二酸化マンガンのヨウ素吸脱着の追跡

〇網田花穏 [1]，杉本聖奈 [2]，吉田航 [1]，中山雅晴 [1]（山口大院創成 [1]，山口大工 [2]）

In situ UV-vis spectroscopy tracking of iodide adsorption-desorption on layered manganese dioxide
Kanon Amita,[1] Sena Sugimoto[2], Wataru Yoshida,[1]and Masaharu Nakayama[1]
(Graduate School of Sciences and Technology for Innovation[1] and Faculty of Engineering[2], Yamaguchi Univ.)

１．目的

我々はカチオン性界面活性剤の集積層と MnO_2 層が交互積層した複合構造体の電気化学的薄膜形成に成功した [1]。界面活性剤のカチオン部位は MnO_2 中の Mn^{3+}に起因する負電荷と静電的に結合しており、さらに疎水鎖間の相互作用によりラメラ構造を形成している。この分子間相互作用により、電荷中和以上の界面活性剤が MnO_2 層間に取り込まれており、過剰なカチオン部位は電析浴由来の Cl^-とイオン対を形成している。これらの Cl^-はアニオン交換サイトとして機能し、界面活性剤層が親水性化学種を排除することにより、疎水性アニオンであるヨウ化物イオン(I^-)に対して高い選択的吸着能を示す [2]。さらに本研究では、MnO_2 層の酸化状態を外部電気回路により制御することで I^-の可逆な吸脱着を試みた。

２．実験

フッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラス電極を作用極とし、2 mM $MnSO_4$ と 50 mM 塩化セチルトリメチルアンモニウム(CTA^+Cl^-)を含む水溶液中、+1.0 V(vs. Ag/AgCl)でアノード分極することにより、CTA^+/MnO_2 薄膜を FTO 上に作製した [1]。CTA^+/MnO_2/FTO を 0.1 mM NaI 水溶液に浸漬し、溶液の吸光度(@226 nm)を測定することにより、I^-吸着過程を開回路で追跡した。次に、I^-吸着後の CTA^+/MnO_2/FTO を指示電解質(0.5 M Na_2SO_4)のみの水溶液中、+0.35 V で 4 時間、+1.0 V で 1 時間分極しながら、I^-の吸光度変化を追跡した。分極後、再度開回路での I^-吸着過程を追跡した。

３．結果および考察

Fig. 1 は NaI 水溶液に浸漬した CTA^+/MnO_2/FTO 電極上の吸着 I^-モル量の経時変化であり、液相 I^-の吸光度測定に基づく。最初の 24h は開回路での I^-吸着量変化であり、飽和値(0.24 μmol)に達するまで吸着が進行した。次いで、吸着後の CTA^+/MnO_2/FTO を Na_2SO_4 水溶液中、+0.35 V で陰分極すると、I^-吸着量が急激に減少し、2h 後、吸着 I^-の 84%が脱着した。過去の研究により、+0.35 V での陰分極は MnO_2 の疑似容量的な還元をもたらすが、CTA^+/MnO_2 構造は不変であることが分かっている [1]。したがって、ここでの I^-の脱着は MnO_2 層内の負電荷の増加(すなわち、Mn^{3+}の増加)を電気的に補償するために I^-が液相に放出された結果と理解される。引き続き、同じ水溶液中で CTA^+/MnO_2 の析出電位である+1.0 V まで陽分極し、1h 保持後、回路を開いた。陽分極では Mn^{3+}から Mn^{4+}への酸化が可逆的に起こり、MnO_2 層の負電荷の減少はアニオンの挿入によって電気的に中和可能である。拡大図より、陽分極中、I^-の吸着量が直ちに増大せず、開回路後、徐々に初期値に近づいたという事実は、高濃度存在する電解質アニオン(ここでは SO_4^{2-})がいったん挿入され、その後、I^-によってイオン交換された結果と推察される。

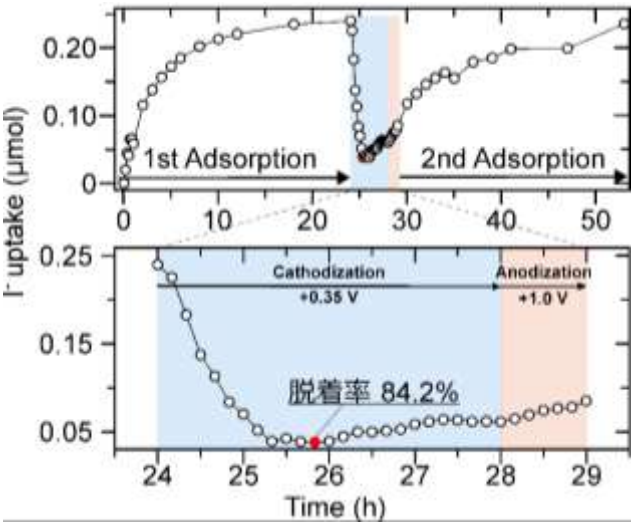


Fig. 1. Time-dependent adsorption and desorption behavior of I^- on the CTA/MnO_2/FTO electrode. The electrode was first immersed in an aqueous NaI solution under open-circuit conditions for 24 h. The solution was then replaced with Na_2SO_4, and a potential of +0.35 V was applied for 4h, followed by +1.0 V for 1 h. After that, the system was returned to open-circuit conditions.

1) M. Nakayama *et al.*, *Chem. Mater.* **22**, 5887 (2010).
2) M. Nakayama *et al.*, *Anal. Sci.* **29**, 1017 (2013); *Anal. Chim. Acta* **877**, 64 (2015); *Langmuir* **33**, 4647 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ホウ素ドープダイヤモンド微小電極による塩酸フェニレフリンのリアルタイム検出

〇劉 楚星[1]，緒方 元気[1]，張 子平[1]，山岸 麗子[2]，本庄 恵[2]，相原 一[2]，栄長 泰明[1]（慶應義塾大学[1]， 東京大学[2]）

Real-Time Sensing of Phenylephrine Hydrochloride Using Boron-Doped Diamond Microelectrodes

Chuxing Liu,[1] Genki Ogata,[1] Ziping Zhang,[1] Reiko Yamagishi,[2] Megumi Honjo,[2] Makoto Aihara,[2] and Yasuaki Einaga[1] (Keio University,[1] The University of Tokyo.[2])

１．目的

The purpose of this study is to develop a new method for real-time monitoring of phenylephrine hydrochloride (PHE) concentration in the aqueous humor using boron-doped diamond (BDD) microelectrodes. PHE is a widely used mydriatic agent in ophthalmology that induces pupil dilation by stimulating α-adrenergic receptors. However, its *in vivo* pharmacokinetics—particularly the dynamics of PHE distribution in the anterior chamber and its correlation with physiological responses such as pupil dilation—remain insufficiently understood. Conventional analytical techniques, such as high-performance liquid chromatography (HPLC), offer high accuracy but are unsuitable for continuous in vivo monitoring due to the complexity of sample preparation and the need for invasive procedures.[1] In contrast, BDD microelectrodes exhibit excellent sensitivity, a wide potential window, and strong resistance to biological interference, making them ideal for dynamic electrochemical sensing in ocular environments. By integrating electrochemical measurement with real-time observation of pupil diameter, this study aims to clarify the relationship between drug concentration and pharmacodynamic effects, contributing to the development of more precise and responsive ophthalmic drug delivery strategies.

２．実験

In the *in vitro* and *ex vivo* measurements, a BDD microelectrode and a platinum (Pt) wire were used as the working electrode (WE) and counter electrode (CE), respectively. The Ag/AgCl reference electrode (RE) was integrated with the Pt wire via a double-barreled glass capillary. The electrodes were used after cathodic pretreatment of the BDD microelectrode surface. For *ex vivo* experiments, the microelectrode was carefully inserted through the cornea into the anterior chamber, which was filled with aqueous humor. The tip of the double-barreled microcapillary, containing the RE and CE, was positioned near the BDD microelectrode on the corneal surface. Electrochemical measurements were performed using a multistep chronoamperometric protocol (MSCA) that included +1.2 V (vs Ag/AgCl) for 0.2 s (oxidation), −0.7 V for 0.8 s (reduction of PHE), and −2.0 V for 2 s to refresh the hydrogen-terminated BDD surface.[2]

３．結果および考察

Before the *in vitro* experiments, cyclic voltammetry (CV) measurements using a BDD microelectrode in phosphate buffered saline (PBS) revealed an oxidation current of PHE at potentials above +0.75 V, followed by a reduction current at potentials below –0.5 V during the reverse scan. When CV was performed in aqueous humor, a broad oxidation current was also observed at potentials above +0.5 V, suggesting potential interference with the electrochemical detection of PHE. For the *in vitro* test, we employed continuous chronoamperometric (CA) measurements at a fixed potential of –0.7 V for the *in vitro* analysis. However, the cathodic current did not show a clear concentration-dependent response upon stepwise addition of the PHE standard solution, indicating that direct reduction of PHE was insufficient without prior oxidation. Based on this observation, we developed a potential-step method incorporating an oxidative preconditioning phase followed by a reductive detection step. This approach successfully enabled the detection of PHE in aqueous humor.

Subsequently, we applied this method to monitor real-time changes in PHE concentration in the anterior chamber of a porcine eye. A 100 μL of 245 mM PHE in PBS was instilled 5 minutes after the start of recording. A sharp increase in cathodic current was immediately observed following administration, followed by a gradual decline, reflecting the *in vivo* diffusion and clearance kinetics of PHE. These results highlight the feasibility and sensitivity of BDD microelectrodes for dynamic pharmacokinetic monitoring in the anterior chamber.

(1) G Ogata, M Yoneda. *et.al., ACS Sens.* 2024, 9, 781-788
(2) A Hanawa, G Ogata. et.al., Anal. Chem. 2020, 92, 13742-13749

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

導電性ダイヤモンドパウダー充填電解フローセルを用いた有機物分解における各種条件の影響評価

西尾鴻志，〇近藤剛史（東理大）

Effect of Various Parameters on Electrolysis in Conductive Diamond Powder-packed Electrolytic Flow Cells

Hiroyuki Nishio, Takeshi Kondo (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

導電性ホウ素ドープダイヤモンド（BDD）電極は、水溶液中での高電位印加に対する耐久性に優れており、かつ効率的に OH ラジカルを生成するため、電解水処理用電極材料としての応用が期待されている。我々は、BDD パウダー（BDDP）の充填層をアノードとする BDDP 充填電解フローセルを開発し、電解水処理への応用を検討している [1]。BDD 薄膜電極を用いる電解セルと比較して、BDDP 充填電解フローセルにおいては、被処理水が BDDP 充填層内の狭隘な空隙を通過するために電極表面あるいはその近傍に存在する OH ラジカルとの接触効率が高くなり、効率的な有機物分解が可能になると考えられる。また、充填層は任意の形状で形成できるため、大型化、小型化、省スペース化が可能になると考えられる。本研究では、BDDP 充填電解フローセルを用いた有機物の電解酸化分解に関して、充填層形状、BDDP 充填量、電解電圧といった諸条件による影響を調べ、その最適化を検討した。

２．実験

BDDP（粒子径：40-60 μm）は、ダイヤモンド粉末を基材とし、マイクロ波プラズマ CVD 法により、その表面に BDD 層を成長させることで作製した。樹脂製シリンダー底部のガラスフィルター上に BDDP 充填層を設け、充填層内に集電体として白金線を埋め込むことでアノードとした。下流側に設置したステンレス製の流路をカソードとし、2 電極系での電解を行った。モデル有機汚染物質としてメチレンブルー（MB）を用い、50 μM MB を含む 1 M Na_2SO_4 の電解を行い、電解液の吸光度から MB 濃度を測定した。充填層直径が 1.0, 1.5, 2.0 cm となる BDDP 充填電解フローセルを作製し（それぞれ、Type A, B, C）、電解特性を比較した。

３．結果および考察

直径の異なるセルに 10 g の BDDP を充填し、電解電圧を 10, 30, 45, 60 V として MB 溶液の電解を行ったところ、いずれの条件でも電解時間に従って MB 濃度が指数関数的に減少した（Fig. 1a）。充填層直径が 1.0 cm の Type A セルでは、MB 分解速度は電解電圧にほとんど異存しなかった。一方、充填層直径が 1.5 cm の Type B および 2.0 cm の Type B セルでは、電解電圧に従って分解速度が向上する結果となった。MB の分解挙動を擬一次反応と見なし、その速度定数 k を算出した（Fig. 1b）。BDDP 充填量を 10 g に統一しているため、フローセルのタイプによって充填層高さが異なる。Type A においては、充填層の直径が小さく高さが大きいため、充填層における圧力損失が大きく流れが悪くなっていた。そのため、電解に伴い生成する気泡（酸素）が滞留し、MB の電解を阻害したと考えられる。一方、より充填層の直径が大きく高さの小さい Type B および C では、流れがスムーズになり、電解電圧に伴う MB 分解速度の増加が見られたと考えられる。BDDP 充填量を 3, 6, 10 g として MB 電解を行ったところ、Type A においては充填量が少ないほうが電解速度は小さくなった。このことから、充填層高さが MB 分解速度に大きく影響することが示唆された。Type C においては、充填量に伴う MB 分解速度の増加が見られた。以上の検討により、BDDP 充填電解フローセルにおける効率的な電解のためには、圧力損失や気泡の滞留を抑制することが重要であることが示唆された。

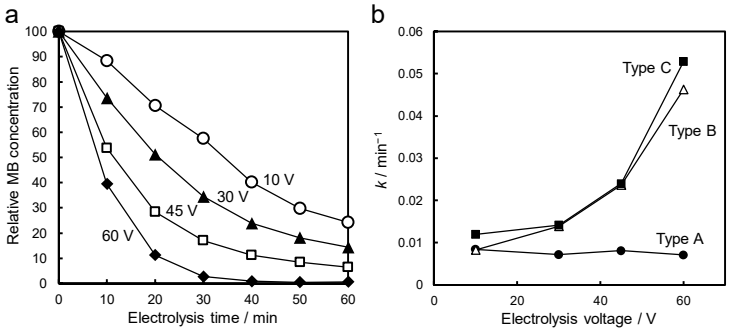


Fig. 1. (a) MB concentration as a function of electrolysis time in BDDP-packed flow cell (Type C). (b) Rate constant (k) as a function of electrolysis voltage.

1) T. Kondo, S. Nakamura, T. Tojo, M. Yuasa, *Chem. Lett.* **51**, 873 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション4　学生講演/一般講演

座長:中山 雅晴(山口大学)

主催：分子機能電極研究会

13:00 ~ 13:15

[S1_1_10]

グラフェンを透明導電膜として用いたフレキシブルなエレクトロクロミックデバイス

〇福澤 実希[1]、渡辺 剛志[1]、山下 幹裕[1]、黄 晋二[1] (1. 青山学院大学)

13:15 ~ 13:30

[S1_1_11]

親・疎水パターンを利用したAgNW透明電極の作成

〇藤井 裕大[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

13:30 ~ 13:45

[S1_1_12]

電気化学反応における表面修飾分子依存性

〇田畑 幸太[1]、原田 栞大郎[1]、ALMURAIKHI SHAILHA[1]、山口 明啓[1] (1. 東洋大学)

13:45 ~ 14:00

[S1_1_13]

第一原理バンド計算を用いたTribromoTrioxoTriangulene有機LIB正極材料の充放電反応および電極耐久性の考察

〇北野 幸親[1]、多田 幸平[1]、川上 貴資[2]、岸 亮平[1]、北河 康隆[1] (1. 大阪大学 基礎工学研究科、2. 大阪大学 理学研究科)

©公益社団法人電気化学会

グラフェンを透明導電膜として用いたフレキシブルなエレクトロクロミックデバイス

○福澤 実希[1]，渡辺 剛志[1]，山下 幹裕[1]，黄 晋二[1]（青学大[1]）
Flexible electrochromic devices based on graphene transparent conductive films.
Miki Fukuzawa,[1] Takeshi Watanabe,[1] Mikihiro Yamashita,[1] and Shinji Koh[1] (Aoyama Gakuin Univ.,[1])

１．目的

近年、調光機能を備えたスマートウィンドウが、次世代の建築・エネルギー制御技術として注目を集めている。特に、フィルム型のエレクトロクロミック（EC）デバイスが実現すれば、既存のガラス面に容易に適用でき、建築物や車両など多様な用途への展開が期待される。化学気相成長（CVD）法により得られるグラフェンは、高い透明性、電気伝導性、柔軟性、および化学的安定性を兼ね備えており、フィルム型 EC デバイスの透明電極材料として有望である。本研究では、こうした特性に着目し、グラフェンとエレクトロクロミック材料であるプルシアンブルー（PB）を組み合わせたデバイスを作製し、その調光性能を評価した。

２．実験

作製した EC デバイスの構造を Fig. 1 に示す。本デバイスは、CVD 法により作製した 2 枚のグラフェン膜を利用した EC 電極および対向電極、さらに電解液を含浸させたポリフッ化ビニリデン（PVDF）多孔質膜から構成される。EC 電極の作製では、多孔質混合セルロースエステル膜（MCE）を転写支持材として用い、端部に金（Au）が蒸着された PET 基板上にグラフェンを転写した。転写後、MCE 膜をアセトンで除去することで 2 層グラフェンを得た。このグラフェン表面に PB を電着し、EC 機能を付与した。対向電極の作製では、PVDF 膜を転写支持材として用い、単層グラフェンを PET 基板に転写した。PB の着色・脱色に伴う酸化還元反応には電子の授受が必要であるため、対向電極側でも同様の反応が起こるよう、PVDF 膜を介してグラフェン表面に銀（Ag）を電着した。電着処理を施した 2 枚の電極を光学接着剤（OCA）で接合し、電解液を封入することで、フレキシブルな EC デバイスを作製した。PVDF 膜は多孔質で白色不透明であるが、屈折率の整合により透明化を図った。具体的には、PVDF の屈折率（n＝1.42）に合わせて、水（n＝1.33）とグリセリン（n＝1.47）を混合し、電解液の屈折率を調整した。この電解液を用いて、サイクリックボルタンメトリー（CV）によりデバイスのエレクトロクロミック特性を評価した。

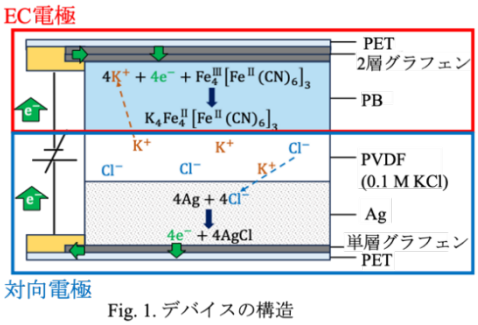


Fig. 1. デバイスの構造

３．結果および考察

Fig. 2 に、溶液を含浸させた PVDF 膜の透過率測定結果を示す。グリセリンの混合割合が 60%のとき、溶液の屈折率が PVDF の屈折率（n＝1.42）に近づき、最も高い透過率が得られた。この結果を踏まえ、以降の評価ではグリセリン 60%の電解液を用いた。Fig. 3 に、作製したフィルム型 EC デバイスの CV 測定結果を示す。EC 電極の電位を対向電極に対して−1.4 V から 1.3 V まで、走査速度 5 mV/s で測定を行った。その結果、PB は還元時に脱色し、酸化時に青色へと発色することが確認され、可逆的な色変化が制御可能であることが示された。一方で、デバイスの完全な透明化は 2 つの還元波中（<−1.0 V）で観測された。対向電極の Ag は PB 電着量に比べて過剰に電着されていたが、PB の還元反応に必要な電荷量を補う Ag の AgCl への酸化反応が不十分であり、代わりに対向電極において水の酸化反応が生じた可能性が示唆される。この結果は、Ag の電着量に最適化の余地があることを示している。Fig. 4 に、デバイスの着色時および脱色時の可視吸収スペクトルを示す。着色状態では PB に由来する 700 nm 付近の吸収が観測された一方、脱色状態ではこのピークが消失した。さらに、吸収ピーク波長（685 nm）における吸光度の着色・脱色サイクルに対する応答を Fig. 5 に示す。吸光度は複数回のサイクルを経てもほぼ一定であり、明らかな劣化や性能低下は確認されなかった。

本デバイスは、CVD グラフェンを透明導電材料として用いたフレキシブルな構造を有しており、繰り返しの電気化学反応に対しても高い耐久性を示した。また、−1.4 V〜1.3 V という低電圧範囲で動作可能であり、低消費電力で駆動可能な、実用性の高いエレクトロクロミックデバイスの構築に成功したといえる。

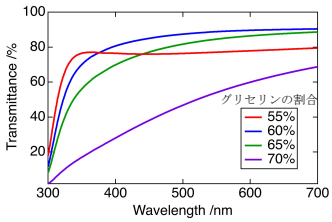


Fig. 2. PVDFの透過率測定結果

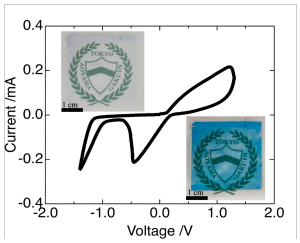


Fig. 3. デバイスのCV曲線

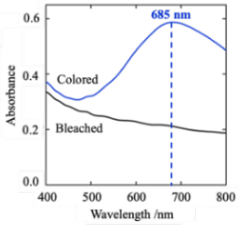


Fig. 4. デバイスの可視吸収スペクトル

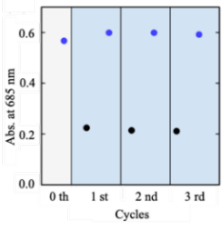


Fig. 5. 吸光度の着色・脱色サイクル応答

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

親・疎水パターンを利用した AgNW 透明電極の作成

〇藤井裕大，青木　純（名工大院工）

Preparation of AgNW transparent electrodes using amphiphilic patterns

Yudai Fuji, Atsushi Aoki, (Nagoya Inst. of Tech.)

１．目的

透明導電材料として現在広く使用されている ITO は、低シート抵抗、高透過率などの長所がある一方で、希少金属のインジウムを使用していることから高コストで、脆弱なためフレキシブル基板への応用が難しいといったデメリットがある。そのため、ITO に代わる透明導電材料が求められており、注目されている技術の一つに銀ナノワイヤ(AgNW)がある。AgNW とはナノスケールの Ag ワイヤであり、AgNW を分散した膜は高透明性、優れたフレキシブル性、低コストといった特徴がある。しかし、現状の AgNW 膜は ITO より抵抗値が高い課題がある。本研究では基板上に予め形成した親・疎水パターンにより AgNW のパターン形成を行うことで、透過性の向上と抵抗値の低下の改善を目指した。

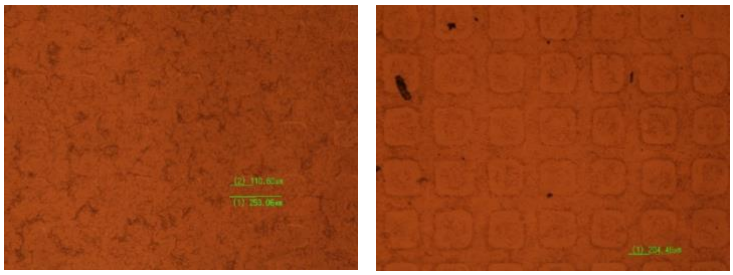
２．実験

AgNW の合成にポリビニルピロリドン（PVP）をキャッピング剤として用い、銀イオンをエチレングリコール還元により合成するポリオール還元法を採用した。合成後は沈殿法により AgNW の精製を行った。基板の親・疎水パターンの形成は、UV・オゾン洗浄したガラス基板にいくつかのシランカップリングで疎水処理し、その後ポジ型フォトレジストを塗布した。フォトマスクを介して UV 照射および現像によりメッシュ状パターンを形成し、露出した疎水基を UV・オゾン処理で除去、親水化した。最後に残存フォトレジストをアセトンで除去し、親・疎水パターンを形成した。精製した AgNW はエタノール・水混合溶媒に分散後、スプレイコート法によりパターン基板上に成膜を行った。

３．結果および考察

AgNW の分散溶媒として、エタノールと水の混合溶媒（体積比　水：エタノール＝7:3）を使用した。親・疎水パターニングには、はじめにシランカップリング剤としてヘキサメチルジシラザン（HMDS）を用いた。この条件下で成膜した基板の顕微鏡写真を図 1a に示す。観察の結果、明瞭なパターン形成は確認されなかった。これは、使用した HMDS による表面の疎水性が不十分であったことが原因と考えられる。次に、より高い疎水性を有するシランカップリング剤であるドデシルメトキシシラン（DTMS）に変更し、再度親・疎水パターニングを行った。その結果、（図 1b）に示すように明瞭なパターンが形成された。

そこで、シート抵抗評価を行い、パターン形成の有無が導電性および光透過性に与える影響を調査した。基板表面の修飾に HMDS を用いた場合、AgNW ネットワークの形成が困難であり、高い抵抗値を示した。一方、DTMS を用いた基板では、明瞭なパターン形成が確認され、非パターン基板と比較してわずかに低い抵抗値が得られた。(図２)今後は、さらに低い抵抗値の実現を目指し、パターン形成の精度向上を図る予定である。



(a)　　(b)

Fig. 1 Microscopic images (50x) after AgNW deposition on glass substrates with amphiphilic mesh patterns. (a) with HMDS and (b) with DTMS.

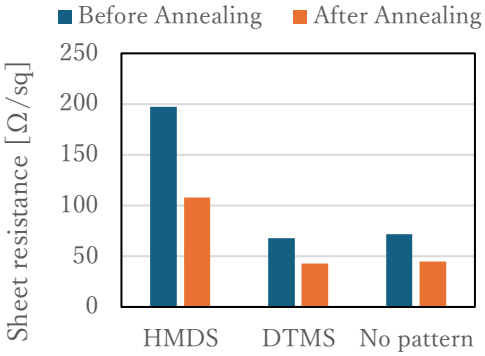


Fig. 2 sheet resistance of each substrate deposited up to 90% transmittance.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学反応における表面修飾分子依存性

〇田畑幸太, 原田栞大郎, Al-Muraikhi Shaikha, 山口明啓 (東洋大学)

Molecular Dependence of Surface Modification in Electrochemical Reactions

Kota Tabata, Kantaro Harada, Shaikha Al-Muraikh, Akinobu Yamaguchi (Toyo Univ.)

1.目的

本研究では、電気化学表面増強ラマン散乱（Electrochemical Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: EC-SERS）における電極の表面修飾分子が銅イオンの酸化還元挙動に与える影響について注目した。そこで、表面修飾分子の分子構造の違いが酸化還元挙動に与える影響を明らかにし、種類依存性の有無を評価することを目的とする。

2.実験

EC-SERS マイクロチップを作製し、複数種類の表面修飾分子を選択して、EC-SERS 測定を行った。デバイスの作製方法としては、水酸化アルミニウムをテンプレートにして、その表面に金をマグネトロンスパッタで成膜し、ナノスケールの珊瑚のような形状をした表面増強ラマン散乱活性構造（Gold Nano Coral : GNC）を作用電極に実装したマイクロチップを作製した。[1] 表面修飾分子を含む水溶液をデバイス上に滴下・乾燥させた後、硫酸銅水溶液を用いて EC-SERS 測定を実施した。デバイスはラマン顕微鏡下に固定し、電極にサイクリックボルタンメトリー（CV）を接続して、時間分解ラマン分光と同時に CV グラフを観測した。

3.結果および考察

表面修飾の影響を評価するため、表面修飾分子が有るものと無いものの 2 種類のデバイスを準備し、CV 測定を行った。図 1 にその CV 測定の結果を示す。表面修飾分子が未修飾のデバイスでは Cu^{2+}の還元ピークが約−0.4 V に現れたのに対し、4,4'-ビピリジル（4bpy）で修飾したデバイスでは、約 h−0.6 V にシフトした還元ピークが観測された。このシフトは、4bpy が電極表面近傍で Cu^{2+}と配位錯体を形成することにより、還元に必要な過電位が増加した結果と考えられる。わずかな分子修飾によって電気化学応答に明確な変化が生じることは、表面修飾分子の分子構造が界面反応に与える影響の大きさを示しており、今後、表面修飾分子の種類によって酸化還元挙動が系統的に変化する可能性が示唆された。

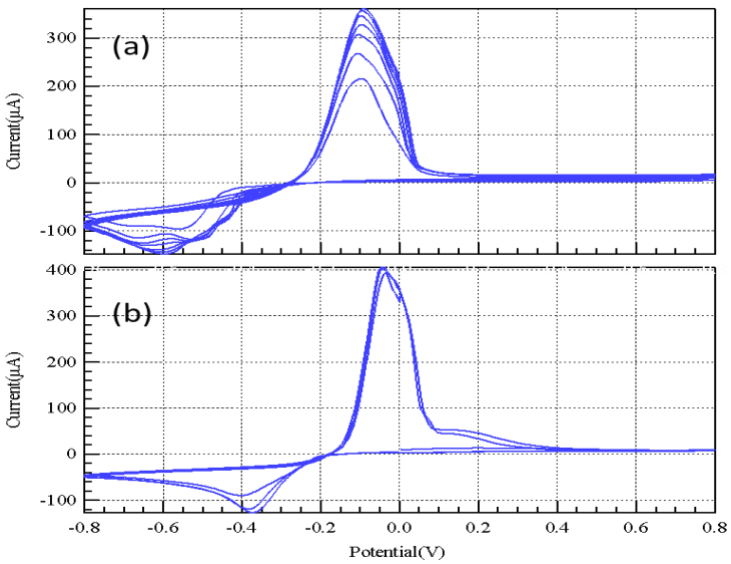


図1：10mM硫酸銅（$CuSO_4$）水溶液中における金ナノ構造電極のCVグラフ
（a）表面修飾あり、（b）表面修飾なし

(1) S. aegusa, M. Naya, T. Fukuoka, M. Tabata, K. Sumitomo, A. Yamaguchi, *Scientific Reports* **15**, 18574 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

第一原理バンド計算を用いた TribromoTrioxoTriangulene 有機 LIB 正極材料の充放電反応および電極耐久性の考察

○北野幸親[1]，多田幸平[1]，川上貴資[2]，岸亮平[1]，北河康隆[1]（阪大院基礎工[1]，阪大院理[2]）

Theoretical investigation of reaction mechanisms and electrode durability in TribromoTrioxoTriangulene based organic Lithium-ion battery cathode materials.

Yukichika Kitano,[1] Kohei Tada,[1] Takashi Kawakami,[2] Ryohei Kishi,[1] and Yasutaka Kitagawa[1] (Graduate school of engineering science, The university of Osaka,[1] Graduate school of science, The university of Osaka[2])

１．目的

蓄電池の用途は多岐に渡り，その軽量化は重要な課題の一つである．炭素など軽量な元素からなる有機リチウムイオン電極材料(OC)は，軽量蓄電池材料として注目を集めている一方で，有機電解液への溶出により急速に劣化する傾向がある．溶解度などの物理的性質は分子間相互作用に由来し，OC では電池反応に伴う結晶構造変化の理解が必要であるが，電極材料は多数の材料の混合物であり，実験的手法による結晶構造の測定は困難である．開殻分子である TribromoTrioxoTriangulen (Br_3TOT)は高い充放電安定性と容量特性を両立する OC の 1 つであるが，それら特性の発現理由は未解明である(1)．本研究では Br_3TOT をモデルとして，放電反応による結晶への Li^+挿入と，それに伴う結晶構造変化を理論計算により詳細に解析し，高耐久と高容量を両立する機構について検討を行った．

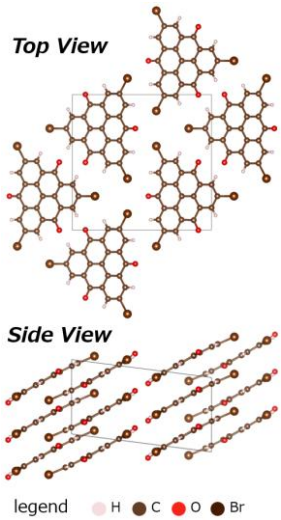


Figure 1. The crystal structure of Br_3TOT

２．実験

Br_3TOT 結晶内での Li 分布は，Li 配置のスクリーニング計算による全エネルギーの比較により推定した．モデル結晶(**Fig.1**)において一辺約 0.25 Å のメッシュを作成し，それら各点に Li 配置した構造の一点計算を網羅的に実行した．スクリーニング計算は Br_3TOT 結晶と後述の Li_3Br_3TOT 結晶それぞれに対して実行し，得られたスクリーニング計算結果のうち，全エネルギー最小の点を開始構造とした結晶構造最適化により，Br_3TOT 結晶，Li_3Br_3TOT 結晶での Li 配置および Li 収容機構を推定した．現実での常磁性状態を再現するため，結晶内での Br_3TOT 分子の磁性は強磁性状態(FM)を仮定した．すべての計算は VASP6.4.3 にて実行し，スピン非制限密度汎関数理論(UDFT)を適用した．交換・相関汎関数は GGA-PBE を使用し，分散力は Grimme による DFT-D3(BJ)で補正した．k 点はスクリーニング実験で(1,1,1)，構造最適化で(5,3,3)をそれぞれ採用した．

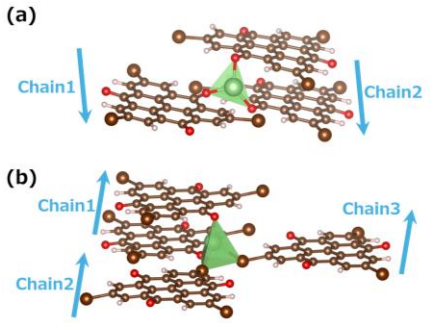


Figure 2. Coordination structures of $LiBr_3TOT$: (a) four-coordination site and (b) three-coordination site.

３．結果および考察

Fig.2 に中性 Br_3TOT 結晶に対するスクリーニング計算および，最適化計算により得た結晶構造を示す．状態密度解析の結果から，**Fig.2** の構造は Br，O による Li への配位結合であり，Br_3TOT 結晶が遷移金属結晶と類似した配位結合サイトを有することを示唆する．加えて，**Fig.2** の結晶構造の組み合わせにより，3 原子の Li が配位結合により収容され，Li_3Br_3TOT 結晶を生じることも推定された．これらの配位結合は共に異なる分子カラムを架橋する．Li による MOF 構造により電極活物質の溶解度が低減され，高い充放電安定性を与えたことが示唆される．一方で先行研究(1)における Br_3TOT の電池反応では 5 等量の放電反応が示されており，Li_3Br_3TOT に対する再度のスクリーニング計算により，残る 2 電子の反応を推定した．計算結果より，分子カラム構造への層間挿入構造が推定された．この傾向は TOT 骨格内に非局在化したアニオンに由来すると考えられる．Li 挿入後の分子面間距離はおよそ 3.7 Å であり，グラフェンに対する層間挿入(2)と類似した機構により Li を収容することが示唆された．

(1) Y. Morita, et al., *Nat. Mater.*, **10**, 947–951 (2011)
(2) O. Lenchuk, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **21**, 19378 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション5　学生講演/一般講演

座長:郡司 貴雄(北九州市立大学)

主催：分子機能電極研究会

14:00 ~ 14:15

[S1_1_14]

Morphology-Controlled WO_3-PtC Catalyst for H_2O_2 Suppression during HOR

〇ホイサン ワッチラポーン[1]、杉本 渉[1,2,3] (1. Institue for Aqua Regeneration (ARG), Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 JAPAN、2. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 JAPAN、3. Research Initiative for Supra-Materials (RIMS), Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda, Nagano 386-8567 JAPAN)

14:15 ~ 14:30

[S1_1_15]

PEFCカソード用AB5型Pt合金系触媒の合成

〇松岡 弥佑[1]、松澤 幸一[1]、永井 崇昭[1]、門田 隆二[1]、冨中 悟史[2]、石原 顕光[1] (1. 横浜国立大学、2. 物質材料研究機構)

14:30 ~ 14:45

[S1_1_16]

カーボンナノチューブの分子内包特性を利用した酸素生成電極触媒の開発

〇秋山 達也[1] (1. 名古屋工業大学)

14:45 ~ 15:00

[S1_1_17]

流動床SLRR法によるバルク炭素担持Ru@Ptコアシェル型ナノシートの合成

〇張 君軻[1]、村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

Morphology-Controlled WO_3-Pt/C Catalyst for H_2O_2 Suppression during HOR

○HOISANG WATCHARAPORN[1], 杉本渉[1]（信州大学[1]）

Morphology-Controlled WO_3-Pt/C Catalyst for H_2O_2 Suppression during HOR
Watcharaporn Hoisang,[1] and Wataru Sugimoto[1] (Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University[1])

1. Introduction

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFCs) rely on the hydrogen oxidation reaction (HOR) at the anode to convert chemical energy into electricity. Platinum supported on carbon (Pt/C) is widely used as the benchmark anode catalyst due to its excellent HOR activity and high conductivity. However, under certain conditions, incomplete oxidation of hydrogen can lead to the generation of hydrogen peroxide (H_2O_2), a highly reactive species that accelerates membrane degradation and reduces overall fuel cell durability[1]. To address this issue, the development of anode catalyst systems that suppress H_2O_2 formation while maintaining high HOR activity is essential. Incorporating metal oxides such as tungsten oxide (WO_x) has emerged as a promising strategy, given their proton conductivity, hydrogen spillover properties, and high density of oxygen vacancies[2,3]. In this study, WO_x materials with various morphologies were synthesized *via* hydrothermal methods at different temperatures and mixed with Pt/C to investigate their effect on H_2O_2 suppression during HOR.

2. Experimental

WO_x particles were synthesized *via* a hydrothermal method. In a typical synthesis, tungsten hexachloride (WCl_6) was dissolved in methanol under ultrasonication for 20 minutes, followed by thermal treatment in a Teflon-lined stainless-steel autoclave at varying temperatures (140–200 °C) for 3 hours. The resulting products were washed with ethanol and deionized water, then dried under vacuum at 80 °C for 12 hours. For electrochemical evaluation, the synthesized WO_x (5 wt%) was physically mixed with commercial Pt/C (TEC10E50E) to form composite catalysts.

3. Results and Discussion

WO_x particles with distinct morphologies were obtained by varying the hydrothermal temperature, as shown in Fig.1a-d. At 140 °C, spherical particles with low crystallinity were formed, while at 160 °C, fiber-like structures were observed. Higher temperatures (180–200 °C) resulted in a three-dimensional network of nanofibers corresponding to monoclinic $W_{18}O_{49}$ (JCPDS No.71-2450). XRD analysis indicated that decreasing synthesis temperature led to reduced (010) lattice plane intensity, suggesting lower crystallinity and greater structural disorder. The rotating ring-disk electrode (RRDE) technique was utilized to evaluate catalyst performance and detect H_2O_2 generation during HOR. HOR activity and H_2O_2 production rate measurements were conducted in H_2-sat. and H_2/air-sat. 0.1 M $HClO_4$ electrolyte at 60 °C. The spherical WO_x-Pt/C catalyst synthesized at 140 °C exhibited the highest suppression of H_2O_2 generation, achieving an 80% reduction compared to commercial Pt/C, as shown in Fig. 1e. Despite a decrease in electrochemical surface area (ECSA-Pt-H_{ad}) upon WO_x addition, HOR performance remained stable, indicating that the suppression effect is not due to increased Pt utilization. Instead, it is attributed to interfacial electronic or redox interactions involving W^{5+} species and oxygen vacancies in WO_x. These results highlight that structural disorder and surface defects in low-crystalline WO_x play a crucial role in minimizing H_2O_2 formation.

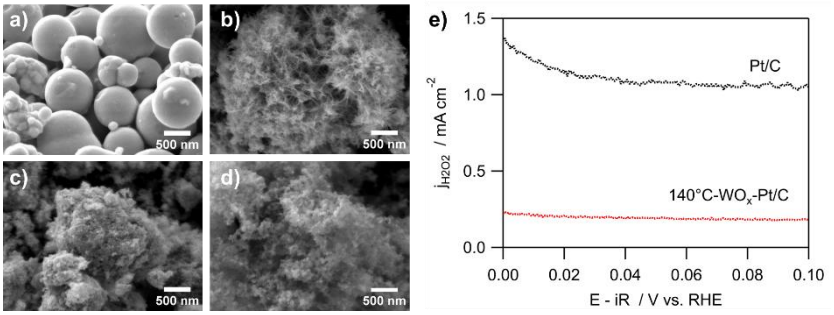


Fig.1. SEM images of WO_x particles prepared at different temperatures; a) 140 ºC, b) 160 ºC, c) 180 ºC, and d) 200 ºC. e) Current densities of H_2O_2 (j_{H2O2}) of catalysts were calculated from RRDE measurement.

4. Acknowledgments

This study was supported in part by the "Collaborative industry-academia-government R&D project for solving common challenges toward dramatically expanded use of fuel cells" from the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) of Japan.

(1) C. Chen and T. F. Fuller, *Electrochim. Acta* **54**, 3984 (2009).
(2) M. Imran, M. Farooq, W. Sugimoto, M. Chisaka, W. Nagano, T. Takeguchi, N. Ozawa, M. Kubo, H. Nishino, and H. Uchida, *J. Electrochem. Soc*. **172**, 034505 (2025).
(3) G. Shen, J. Liu, H. B. Wu, P. Xu, F. Liu, C. Tongsh, K. Jiao, J. Li, M. Liu, M. Cai, J. P. Lemmon, G. Soloveichik, H. Li, J. Zhu, and Y. Lu, *Nat. Commu.* **11**, 1191 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC カソード用 AB5 型 Pt 合金系触媒の合成

○松岡 弥佑[1]、松澤 幸一[1]、永井 崇昭[1]、門田 隆二[1]、冨中 悟史[2]、石原 顕光[1]
（1. 横浜国立大学、2. 物質材料研究機構）

Synthesis of AB5-type Pt alloy-based catalysts for PEFC cathodes

○Yasuke Matsuoka[1] , Koichi Matsuzawa[1] , Takaaki Nagai[1] , Ryuji Monden[1] , Satoshi Tominaka[2] , Akimitsu Ishihara[1]
(Yokohama National Univ,[1] National Institute for Materials Science.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のさらなる普及のために、カソード触媒の ORR 活性・耐久性の飛躍的向上が求められている。現行の Pt 系触媒担持カーボンは、高電位域における触媒粒子および担体自体の酸化により、性能向上に限界があると報告されている[1]が、われわれはまだ限界活性には到達していないと考えている。近年、Pt よりもサイズの大きなランタノイド元素などを用いた AB5 型結晶構造を作る Pt ランタノイド合金に注目した研究も実施され、高活性・高耐久が得られる可能性が示されている[2]。そこでわれわれも、CePt5 合金に注目し、Pt 合金触媒で得られる限界活性を目指すこととした。

本研究では、先行研究[3]を参考に Pt_5CeCo 合金系触媒に注目した。Pt_5CeCo 合金系触媒の作製時には、Pt 合金の存在状態の最適化を目的に、酸処理が実施されているがその効果が明確ではない。そこで、本研究では、複数条件で酸処理を行うことで、ORR 活性や結晶構造に与える影響について検討し、適切な酸処理方法を調べた。

２．実験

塩化白金酸-六水和物と塩化セリウム-七水和物をモル比 1:1.5 で純水に溶解させ、担体としてカーボンナノチューブを加えたのち、エバポレーターで濃縮し、前駆体粉末を作製した。前駆体粉末を 4% H_2/Ar 中にて 750℃で 3 時間焼成を行ったのち、Co 担持を行い、4% H_2/Ar 中にて 650℃で 5 時間焼成を行い、CeO_2-Pt 合金系触媒を作製した。得られた触媒を様々な条件で酸処理を行った。電気化学測定は RDE にて 0.1 M 過塩素酸水溶液、可逆水素電極(RHE)基準で行った。0.95 V における ORR 電流を Pt 量で規格化し、質量活性を得た。比較のため標準 Pt/C である TEC10E50E(田中貴金属製)の測定も行った。

３．結果および考察

XRD 測定と TEM 観察から、10 nm 程度の Pt ナノ粒子の形成が確認された。また、酸処理前後で CeO_2 の存在が確認でき、特に酸処理前では Pt ナノ粒子を CeO_2 が被覆していた。しかし、酸処理後の触媒は酸処理前の触媒よりも Ce 量が減少しており、CeO_2 由来の XRD ピークが小さくなっていたことから、酸処理によって、CeO_2 が溶解したと考えられる。Fig.1 に、酸処理温度 30 ℃と時間 1 時間を固定し、酸の種類を変えた場合の、触媒の 0.95 V における質量活性の比較を示す。いずれの触媒も TEC10E50E 以上の質量活性を達成した。また、0.1 M アスコルビン酸もしくは 0.1 M 過塩素酸にて 30℃, 1 時間処理した触媒は酸処理により活性が向上した。これは、比較的マイルドな酸処理により、CeO_2 で被覆されていた Pt 合金の表面が、CeO_2 の一部溶解に伴い露出し、存在状態の最適化が行われたためと考えられる。

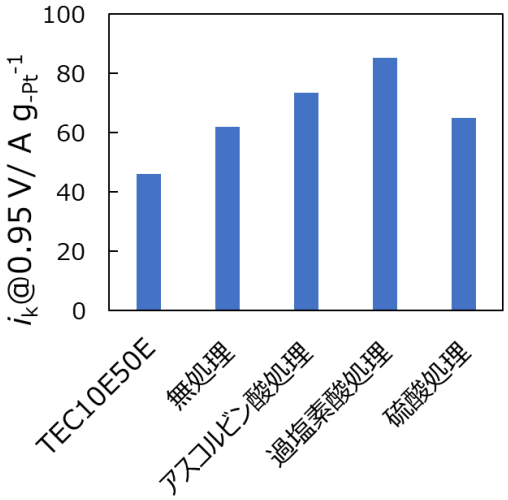


Fig. 1 Effect of acid treatment with 30 ºC and 1 h on mass activity of catalysts

4. 参考文献

[1] T. Hansen, A. DeLaRiva, S. Challa, and A. Datye ., *ACC Chem. Res.*, **46**, 1720 (2013).
[2] S. Zhang, S. Elizabeth Saji, Z. Yin, H. Zhang, Y. Du, and C.-H. Yan, *Adv. Mater.*, **33**, 2005988 (2021).
[3] C. Zhang, L. Jia, J. Chang, S. Guo, and M. Jia., *Int. J. Hydrogen Energy*., **51**, 1169(2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1_1_16

カーボンナノチューブの分子内包特性を利用した酸素生成電極触媒の特性評価

○秋山達也 [1,2]・夫馬正陽 [1]・石井陽祐 [1]・川崎晋司 [1]（名工大院工 [1]・(株)エフ・シー・シー[2]）

Development of oxygen evolution electrode catalysts utilizing molecular encapsulation properties of carbon nanotubes

Tatsuya Akiyama,[1,2] Masaaki Fuma,[1] Yosuke Ishii[1] and Shinji Kawasaki[1] (Nagoya Institute of Technology Univ.,[1] F.C.C. Co., Ltd.[2])

１．目的

再生可能エネルギーを利用した水素社会の進展に伴い、水素製造技術の高効率化が求められている。そのため、水電解の陽極反応である酸素発生反応 (Oxygen Evolution Reaction: OER) が低過電圧で動作する電極触媒の開発が重要となっている。$Ni(OH)_2$は OER 用触媒として知られており、結晶表面に酸化物イオンが吸着する触媒反応が知られている。本研究では、$Ni(OH)_2$ の OER 活性の更なる向上を目的として、ナノシート化した $Ni(OH)_2$ と TCNQ (7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane)分子を内包した単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を複合化した新規電極触媒の合成を試みた。TCNQ は電子受容性の高い分子であり、SWCNT を介して $Ni(OH)_2$ ナノシートの酸化状態を高められることが期待されるからである。本講演では、TCNQ の複合化による SWCNT や $Ni(OH)_2$ ナノシートの電子状態変化と、複合体の OER 触媒特性について報告する。

２．実験

$Ni(OH)_2$ナノシート（$Ni(OH)_2$-NS）は、0.05 M $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ および 0.5 M NaOH をメタノール中で反応させ、イオン交換水中で加水分解することで合成した(1)。SWCNT は、TCNQ と共に真空封管し 230 ℃で 12 時間加熱した。その後、アセトンで洗浄し TCNQ@SWCNT を得た。$Ni(OH)_2$-NS と TCNQ@SWCNT を分散後、吸引ろ過により $Ni(OH)_2$-NS と TCNQ@SWCNT を複合化した。複合体の Ni の構造解析には X 線吸収分光法（XAFS）を用いた。OER 特性は 0.1 M KOH 水溶液を電解液とし、回転電極法（RDE）により 1,600 rpm におけるリニアスイープボルタンメトリー (LSV) で特性評価を行った。

３．結果および考察

透過型電子顕微鏡（TEM）および粉末 X 線回折（XRD）による分析をおこない、合成した $Ni(OH)_2$-NS はがシート構造を有していることを確認した。$Ni(OH)_2$-NS/SWCNT, $Ni(OH)_2$-NS/TCNQ@SWCNT, NiOOH それぞれについて、Ni-K 吸収端の XANES スペクトルを比較したところ TCNQ を内包した試料は、高エネルギー側にシフトしており NiOOH の吸収端に近づいていた。これは、TCNQ の内包によって $Ni(OH)_2$の酸化状態が増加した事を示している。10 mV/s 到達時の電圧 (η_{10}) で OER 活性を比較したところ、$Ni(OH)_2$-NS/SWCNT は η_{10}=0.49 V であり、$Ni(OH)_2$-NS/TCNQ@SWCNT は η_{10}=0.41 V であった。これは、分子内包による Ni 酸化状態が増加したことで OH^-イオンの酸化が容易になり、OER 触媒性能が向上したことに起因すると考えられる。

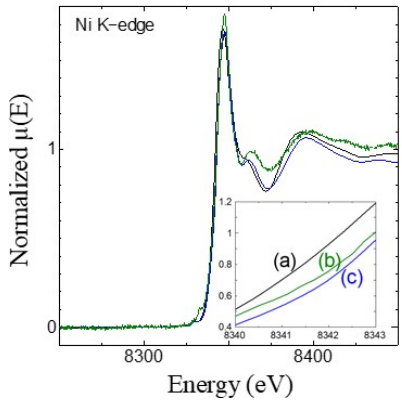


Fig. 1 (a) $Ni(OH)_2$-NS/SWCNT,
(b) $Ni(OH)_2$-NS/TCNQ@SWCNT
(c) NiOOH の各 XANES スペクトル

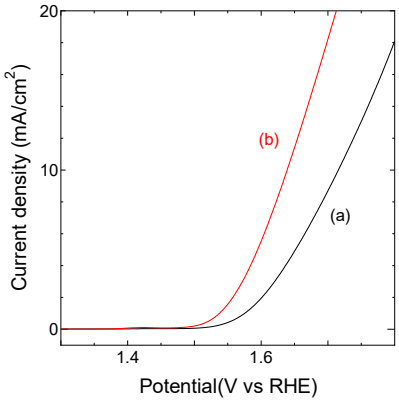


Fig. 2 (a) $Ni(OH)_2$-NS/SWCNT,
(b) $Ni(OH)_2$-NS/TCNQ@SWCNT の LSV 曲線

(1) K. Muramatsu, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima and K. Kuroda, *Inorg. Chem.,* **60**, 7094-7100 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

流動床 SLRR 法によるバルク炭素担持 Ru@Pt コアシェル型ナノシートの合成

○張 君軻[1]，村松 佳祐[1]，杉本 渉[1]（信州大学[1]）

Synthesis of Bulk Carbon-Supported Ru@Pt Core–Shell Nanosheets via the Fluidized-Bed SLRR Method

Junke Zhang[1], Keisuke Muramatsu[1], Wataru Sugimoto[1] (Shinshu U. [1])

１．目的

高活性な燃料電池カソードとして期待されているコアシェル型触媒の合成法として，様々な形態の金属の表面に単原子レベルで析出した銅を中間体として，Pt 単原子層を形成できる Surface Limited Redox Replacement (SLRR)がよく用いられる．我々は SLRR を用いて炭素担持 Ru ナノシート(Ru(ns)/C)上に Pt 原子層を堆積することによって高い酸素還元反応（ORR）活性と耐久性を兼ね備えた Ru@Pt コアシェル型ナノシート触媒の合成に成功した[1]．従来の SLRR 法を用いた合成例のほとんどが電極上に数 μg の触媒を固定した薄膜系に限られており, 触媒粉末としてのバルク解析や大量合成に不向きという課題があった. 本研究では, 前駆体の Ru(ns)/C を電解液中に分散・かく拌する流動床条件下において SLRR 法を適用し，バルク状態での炭素担持 Ru@Pt コアシェルナノシート粉末の合成に取り組み，触媒の構造を解析した.

２．実験

特製の流動床反応器に 30 mg の Ru(ns)/C (Ru: 5 wt.%)を 0.5 M の H_2SO_4 電解液中に分散した．$CuSO_4$ が 50mM になるように $CuSO_4$・5 H_2O を添加し，かく拌下で 0.279 V vs.RHE にて Cu 原子層を堆積した (UPD: Underpotential Deposition)．K_2PtO_4 を添加し，Cu 原子層を Pt に置換し，ろ過・乾燥し，触媒粉末を回収した．この操作を繰り返すことで Ru@Pt (ns)/C-n（n : SLRR の回数）を合成した．生成物中の Ru および Pt 量は ICP により定量し，得られた値を反応電気量から算出し，期待値と比較した.

３．結果および考察

クロノアンペロメトリーにより，最適な Cu-UPD 電位は 0.278 V vs. RHE であると判断した．ICP の結果，生成物中に Cu は検出されず, 全ての Cu が Pt に置換されたと考えられる. Ru@Pt(ns)/C-4th の Ru と Pt のモル比は 1 : 6.3（$RuPt_{6.3}$，Pt 原子層数は片面 3.2 ML 相当）であり，目標値(1 : 7)に近い比率で Pt が堆積されたことが分かった．合成後に 0.9 V vs. RHE で 10 分間電位を保持した後に Ru の不可逆的な酸化が起こる．触媒の酸化還元挙動に変化が見られなかったことから，表面に Ru が露出していない，すなわち Pt 層で完全に被覆されていることが示唆された．XRD パターンによって SLRR 回数の増加につれて Pt の fcc 構造に起因するピーク（40° 付近）が観測できた．同時に Ru@Pt(ns)/C の fcc (111) ピークの Pt/C の fcc (111)ピークに対するシフト量は SLRR 回数の増加につれて小さくなった．これは Ru コアからの距離が遠くなるにつれて Ru による格子ひずみの影響が減少し，シェルの Pt が Pt バルクの格子定数に近い構造を取っていることを反映している．Ru@Pt(ns)/C-4th の d (111)とバルク RuPt 合金の d 値から Pt の原子比を推測すると，Ru の約 3.2 倍であった．これは ICP にて同定した Ru に対する Pt の原子比の 1/2 であった．この結果より Pt と Ru は固溶していない，すなわち両者が構造的に明確に分離された界面を形成していることを示唆する.

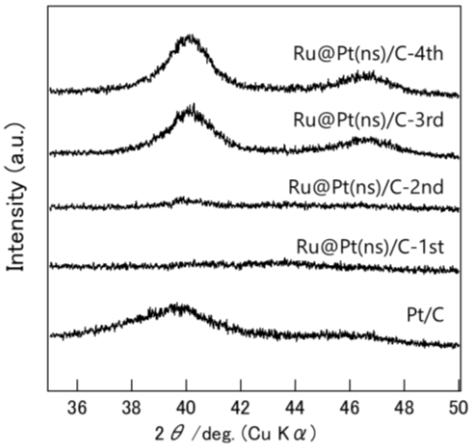


Fig.1 XRD patterns of Ru@Pt(ns)/C-nth.

(1) D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau and W. Sugimoto, *J. Catal.*, **345**, 207 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション6　学生講演/一般講演

座長:北野 翔(北海道大学)

主催：分子機能電極研究会

15:00 ~ 15:15

[S1_1_18]

Pt-希土類合金の合成と酸素還元反応への適用および有機物添加による活性向上

〇平山 勇哉[1]、大浦 斗瑚[1]、吉水 大志[1]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学)

15:15 ~ 15:30

[S1_1_19]

Oxygen Reduction Reaction Activity of Platinum-Cobalt Alloy Nanosheets.

〇メタウ オサマ[1]、都倉 勇貴[1]、杉本 渉[1,2,3] (1. Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567 JAPAN、2. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567 JAPAN.、3. Research Initiative for Supra-Materials (RISM), Shinshu University, 3-15-1 Tokida, Ueda 386-8567 JAPAN.)

15:30 ~ 15:45

[S1_1_20]

酸素還元反応による過酸化水素合成のための電子移動反応場の制御

〇天野 史章[1]、榎本 和眞[1]、岡崎 琢也[1] (1. 東京都立大学)

15:45 ~ 16:00

[S1_1_21]

過酸化水素合成のための多孔質プロトン交換膜電解におけるカソード触媒層の開発

〇榎本 和眞[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

Pt-希土類合金の合成と酸素還元反応への適用および有機物添加による活性向上

〇平山 勇哉[1]、大浦 斗瑚[1]、吉水 大志[1]、郡司 貴雄[1]（北九州大[1]）

Synthesis of Pt-rare earth alloys and their application to oxygen reduction reaction and enhancement of activity by addition of organic materials

Yuya Hirayama,[1] Togo Oura, [1] Taishi Yoshimizu, [1] and Takao Gunji [1] (The University of Kitakyushu.[1])

１．目的

燃料電池の普及を妨げる要因の中でも Pt カソード触媒の性能不足は最も重大な問題の 1 つである。Pt 触媒の酸素還元反応(ORR)活性は低いため ORR を促進するためには大量の Pt を使用しなければならない。Pt の ORR 活性を向上させる方法として Pt の合金化や Pt の表面装飾などが報告されている。Pt を希土類金属（*RE*）と合金化することで、 ORR 条件における長期安定性が大幅に向上することを実証したと報告されている。同様に、希土類原子によって引き起こされる格子不整合が合金のひずみ効果を制御することにより電極触媒活性と安定性が調整されることが提案された[1]。窒素原子を含む疎水性種による Pt 表面の修飾により、白金のナノ粒子や単結晶電極の ORR 活性が向上したこの増強因子は、吸着水の水素結合ネットワークと疎水性種の吸着ジオメトリーが変化することにより、ブロッキング種（PtOH）の被覆率が低下することに起因すると報告されている[2]。そこで、本研究では Pt と希土類金属の合金(Pt-*RE* : *RE* = Y, La, Ce, Pr, Nd, Yb)化を目指し、合成方法を検討した。さらに、合金化に成功した触媒について ORR 活性を調査した。合成した Pt-*RE* 合金を窒素含有芳香族化合物で表面装飾したときの ORR 活性の変化を調査した。

２．実験

カーボン上に約 3 nm で Pt ナノ粒子が高分散担持した市販触媒(Pt/C)を出発材料とした。まず、Pt/C 粉末と希土類金属 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Yb)元素の前駆体をそれぞれ量り取り、Pt/C 粉末は 100 mL 丸底ナスフラスコ中でテトラヒドロフラン(THF)に分散させた。その後、別容器で THF に溶解させた希土類金属前駆体を Pt/C 分散液にゆっくり滴下した。分散溶液を 15 分間超音波処理し、50 ℃の温浴に入れ加温した後、還元剤である水素化トリエチルホウ素リチウムを 4 mL 加え 6 時間反応させた。生成物は遠心分離で回収、洗浄、乾燥させ、アルゴン雰囲気下 800 ℃で焼成した。ORR は 3 極セルを用い、回転電極を使って酸素飽和した 0.1 M $HClO_4$ 溶液で電気化学測定をすることで評価した。その後 3 極セルの 0.1 M $HClO_4$ 溶液にメラミンなどの窒素含有芳香族化合物を 0.01~0.1μM の濃度になるように添加し電気化学測定を行い評価した。

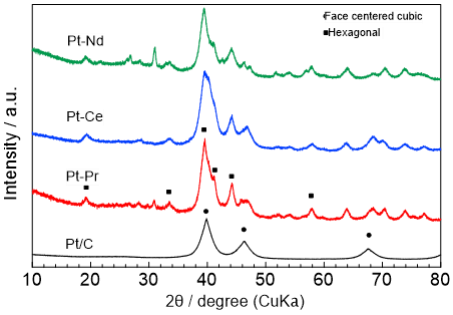


Figure 1. Pt/C および合成した触媒(Pt-*RE*: *RE* = Ce, Pr, Nd,)の粉末 XRD プロファイル(●面心立方および■六方晶構造)

３．結果および考察

Figure 1 に Pt/C および合成した試料の粉末 XRD の測定結果を示す。Pt-Pr、Pt-Ce、Pt-Nd 合金については、Pt に特有の面心立方構造に由来する回折ピークは確認されず、六方晶 $CaCu_5$型構造に起因する回折ピークが確認された。この結果から、これらが単なる合金ではなく規則的な構造をもつ金属間化合物（規則合金）として形成されていることが示唆される。また、電子顕微鏡による観察により触媒粒子がナノサイズでありカーボン担体上に均一に分散していることも確認された。本研究で合成した Pt-RE 合金は、Pt/C 触媒と比較して極めて高い ORR 活性を示した。HAADF-STEM 画像を確認すると Pt 粒子がテラスとエッジの構造を持つことが確認された。このエッジの部分が存在することで Pt-OH の脱離が促進され ORR 活性が向上したと考えられる。また、Pt-*RE* 合金を窒素含有芳香族化合物で表面装飾すると ORR 活性が装飾前と比較して向上したことが確認された。窒素含有芳香族化合物の装飾により PtOH のような酸化物形成を阻害したことが要因だと考えられる。

References

[1]Caros A.Campos-Roldán et al. ChemcatChem 2022, **14**, e202200334
[2] Takuro Kamai et al. Electorocatalysis. 2025, **16** ,263-274.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Oxygen Reduction Reaction Activity of Platinum-Cobalt Alloy Nanosheets.

Osama R. M. Metawea[1], Yuki Tokura[1], Wataru Sugimoto[1] (Institute for Aqua Regeneration, Shinshu Univ.[1])

1- Introduction

The oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode remains a major challenge in fuel cell technology. Platinum (Pt)-based catalysts are widely used because of their high activity and stability, but their high cost, limited durability, and slow reaction rates limit their use. To address these issues, two-dimensional Pt nanosheets, synthesized via topotactic reduction of platinum oxide nanosheets, have shown promise due to their large electrochemically active surface area (ECSA) and high mass activity (MA)[1]. Building on this approach, cobalt (Co) incorporation into Pt nanosheets is anticipated to further boost electrocatalytic performance. In this study, we successfully synthesized and characterized platinum cobalt oxide nanosheets ((Pt,Co)O_x–ns) and their transformation into carbon-supported (Pt,Co)O_x–ns. By exploring different reduction strategies, we optimized their structure and composition and systematically evaluated their ORR performance.

2- Experimental

The synthesis process of (Pt,Co)O_x–ns combined chemical and thermal methods. The reduction of the carbon-supported (Pt,Co)O_x–ns composite was then carried out using two different reducing agents hydrogen (H_2) gas and hydrazine (N_2H_4) to investigate the effect of the reduction environment on catalyst structure and electrochemical performance. The morphology and structure of the PtCo nanosheets, obtained through different reduction processes, were characterized using various analytical techniques. Electrochemical measurements for the ORR, including the evaluation of the ECSA, were also performed.

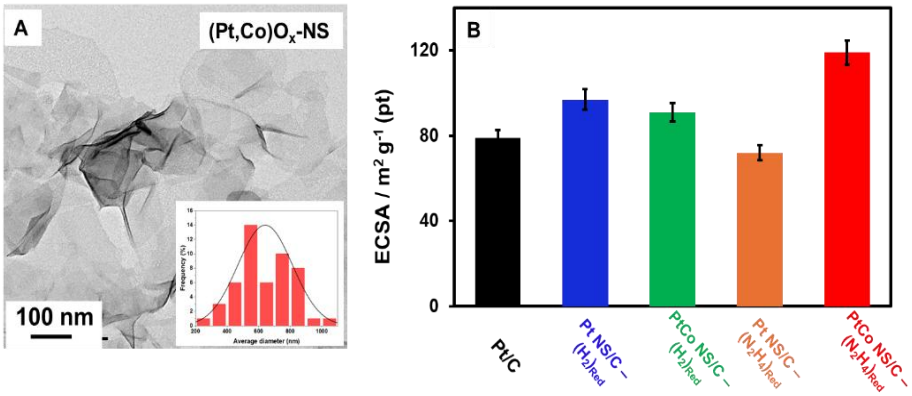


Fig. 1. (A) Transmission electron microscope image of (Pt,Co)O_x–ns, inset is the average sheet size histogram. (B) Electrochemically active surface area of Co doped and undoped Pt NS after reduction with either H_2 or N_2H_4.

3- Result and discussion

The synthesis process of (Pt,Co)Ox–NS involved exfoliating layered (Pt,Co)O_x structures in their protonated form by introducing tetrabutylammonium (TBA^+) ions. The TBA^+ ions intercalate between the layers and facilitate the exfoliation of the bulk material into individual nanosheets. The exfoliation was confirmed by transmission electron microscopy (TEM), revealing nanosheets with an average lateral dimension of approximately 920 ± 272 nm (Fig.1 A). Structural characterizations using TEM, AFM, XRD, and XPS confirmed the formation of ultrathin 2D nanosheets with uniform dispersion on the carbon support and clear evidence of PtCo alloy. Electrochemical analysis revealed that the (Pt,Co)NS–$(N_2H_4)_{Red}$ catalyst exhibited the highest ORR performance, with high ECSA of 119 $m^2\ g^{-1}$(Pt) (Fig.1 B), MA of 722 A g^{-1}, and SA of 606 μA cm^{-2}, outperforming both the H_2-reduced counterpart and undoped Pt NS. This enhancement was attributed to the synergistic effects of Co incorporation, the ultrathin 2D architecture, and the more effective surface oxide removal provided by N_2H_4 reduction, which helped preserve the metallic state of active sites.

References

(1) D. Takimoto, S. Toma, Y. Suda, T. Shirokura, Y. Tokura, K. Fukuda, M. Matsumoto, H. Imai, and W. Sugimoto, *Nat. Commun*. **14**, 19 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸素還元反応による過酸化水素合成のための電子移動反応場の制御

〇天野史章，榎本和眞，岡崎琢也（東京都立大学大学院）

Control of Electron Transfer Field for Hydrogen Peroxide Synthesis via Oxygen Reduction Reaction

Fumiaki Amano, Kazuma Enomoto, and Takuya Okazaki (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

過酸化水素（H_2O_2）は環境に優しい酸化剤であり，消毒，漂白，水処理，化学合成の酸化剤など，幅広い用途がある．近年，電気化学的触媒を用いた二電子電気化学的酸素還元（$2e^-$ORR）による H_2O_2 製造法が提案されている．アルカリ媒体中の $2e^-$ORR に対しては，さまざまな炭素触媒が高い選択性を持つ．しかし，実用性を考慮すると，中性や酸性における $2e^-$ORR に興味が持たれる．燃料電池および電極触媒の研究開発では，ガス拡散層（GDL）に触媒を担持したガス拡散電極（GDE）が研究されてきた．しかし，GDE を使った H_2O_2 生成における pH の影響はほとんど調べられていない．そこで，本研究では，この反応場制御について知見を得ることを目的とし，酸性からアルカリ性までの電解質の pH が，H_2O_2 生成および疎水性 GDE の浸水挙動に及ぼす影響を評価した．次に，触媒層付き電解質膜（CCM）を使った膜電極接合体を用い，不純物を含まない H_2O_2 生成反応における GDL の影響を調べた．

２．実験

コバルト(II)テトラフェニルポルフィリン（CoTPP）をケッチェンブラック（KB）に担持したコバルト単原子触媒（CoN_x/KB）を調製した．単原子触媒を担持した GDE を使用し，H 型セルを用いて反応を行った．このとき GDE の上部は，電極触媒と電解液（pH 1.0～13）の界面付近への連続的な O_2 供給のために気相に露出させた．CCM の調製には Nafion 膜を用い，別途調製した CoN_x/KB および Pt/C の触媒シートを膜の両側に熱転写した．アノード側に加湿 H_2 ガスを流量 20 mL/min で供給し，カソード側にはイオン交換水 0.5 mL/min 及び O_2 ガス 50 mL/min を供給した．カーボン製のガス拡散層（GDL）を集電に用いた．

３．結果および考察

異なる pH の電解質水溶液を用い，疎水性 GDE の H_2O_2 生成能を電流密度 40 mA cm^{-2} で評価した（Fig. 1）[1]．アルカリでは触媒活性が高く，過電圧が低かったが，フラッディング現象が生じやすいことが明らかとなった．酸性や中性では反応 5 時間で，H_2O_2 濃度は 100 mmol L^{-1} に達した．次に，CCM を使った膜電極接合体を用い，不純物を含まない H_2O_2 水溶液の合成を試みた [2]．GDL の濡れ性の影響を調べたところ，オゾン処理を施してわずかに濡れ性を高めた場合において，H_2O_2 生成のファラデー効率が約 75%に向上した．水や O_2 の供給流路と接する側だけをオゾン処理することによって，酸素の拡散を大きく妨げることなく，水が浸透することが可能となり，電圧印可のもと濃度 46 mmol L^{-1} の H_2O_2 を連続的に合成できた．

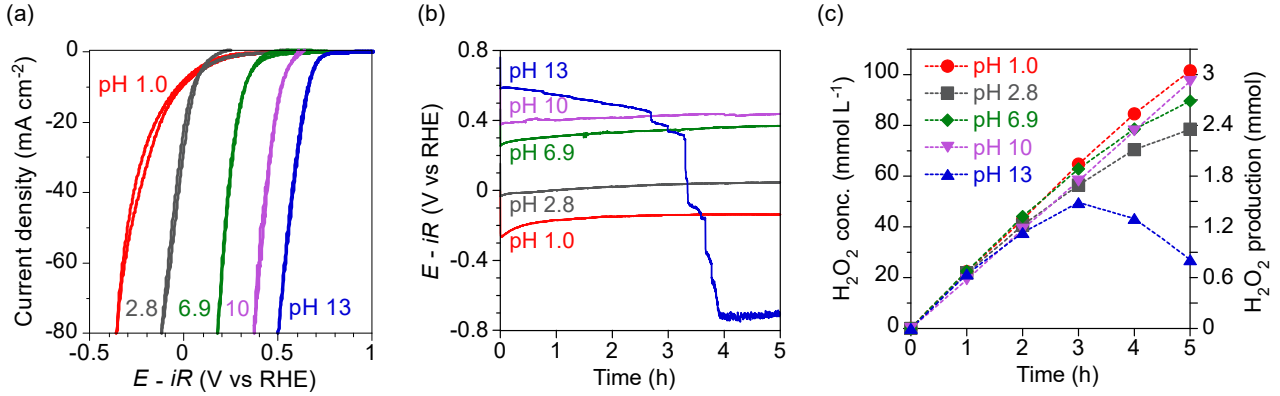


Fig. 1. (a) Cyclic voltammograms of CoN_x/KB GDE at various electrolyte pH levels.
(b) Potential−time curves for ORR at −40 mA cm^{-2} and (c) production of H_2O_2 during 5 h.

(1) T. Okazaki, K. Shibata, C. Tateishi, K. Enomoto, K. Beppu, and F. Amano, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 12, 9856 (2024).
(2) T. Okazaki, C. Tateishi, K. Shibata, K. Enomoto, and F. Amano, *React. Chem. Eng.*, 10, 1638 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

過酸化水素合成のための多孔質プロトン交換膜電解におけるカソード触媒層の開発

〇榎本和眞，天野史章（東京都立大学大学院）

Development of Cathode Catalyst Layer for Porous Proton Exchange Membrane Electrosynthesis of Hydrogen Peroxide

Kazuma Enomoto and Fumiaki Amano (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

酸素の二電子還元反応を利用した電解質フリーの過酸化水素（H_2O_2）の合成が注目されている．我々は多孔質構造を持つ電解質膜を開発し，ガス拡散性を利用してアノードから酸素を供給するゼロギャップ型の電解セルを開発した（Fig. 1）[1]．電極触媒上で酸素と水がそれぞれ高濃度で近接することによって，H_2O_2 の高効率合成に必須である三相界面の形成を可能にした．これまでの研究では，触媒担持量を調整したことにより，10 mA cm^{-2} での定電流電解ではファラデー効率（FE）81%，40 mA cm^{-2} では FE78%での電解質フリーの H_2O_2 合成を達成したが，100 mA cm^{-2} では FE が 60%未満となり，高電流密度域における FE の低下が課題だった．本研究では，高電流密度域における FE を向上させるために，CoN_x/KB 触媒の酸処理およびカソード触媒層への SiO_2 粒子の添加の影響を調査した．

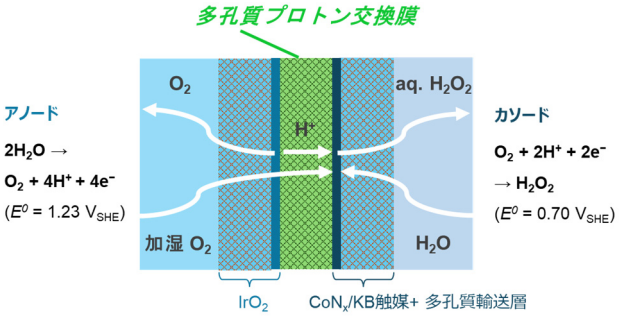


Fig. 1. Schematic illustration of porous proton exchange membrane electrolyzer for H_2O_2 production.

２．実験

コバルト錯体を炭素粉末（KB）に担持し，不活性ガス下で加熱処理することで CoN_x/KB を調製した．これを濃硝酸中にて 60℃または 80℃で酸処理した後，遠心分離と真空乾燥により触媒を得た．多孔質プロトン交換膜は, Nafion アイオノマー分散液をドロップキャスト法でガラス濾紙に担持し, 80℃で乾燥して作製した．この多孔質プロトン交換膜に CoN_x/KB 触媒の分散液をスプレーコートし，オゾン処理で親水化した炭素繊維紙と合わせてカソードとした．アノードには，マイクロポーラス層に IrO_2 微粉末が担持されたガス拡散電極を用いた．カソード側から純水，アノード側から加湿酸素をそれぞれ供給した．生成した H_2O_2 は，過マンガン酸カリウム溶液を用いた酸化還元滴定により定量した．

３．結果および考察

60℃または 80℃で酸処理した CoN_x/KB 触媒，および未処理の CoN_x/KB 触媒を用いて 10–100 mA cm^{-2} で定電流電解したところ，いずれの電流密度においても 60℃で酸処理した触媒が最も高い H_2O_2 生成の FE を示した．一方で，100 mA cm^{-2} での H_2O_2 生成の FE は 55%であり，未処理の触媒と同等の値であった．

次に，60℃で酸処理した CoN_x/KB 触媒に SiO_2 粒子を添加して H_2O_2 生成の FE のさらなる向上を試みた．触媒層に SiO_2 を添加し，重量比（SiO_2/catalyst）を変化させたところ，SiO_2/catalyst の増加に伴って H_2O_2 生成の FE が向上した（Fig. 2）．SiO_2/catalyst が 3 以上において FE は一定になり，SiO_2/catalyst = 4 において 10, 40, 70, 100 mA cm^{-2} でそれぞれ FE80%, 81%, 79%, 72%を達成した．SiO_2/catalyst の増加に伴い触媒層の接触角が低下したことから，水が触媒層内部まで染み込みやすくなって三相界面の面積が増加したため FE が向上したと考えられる．

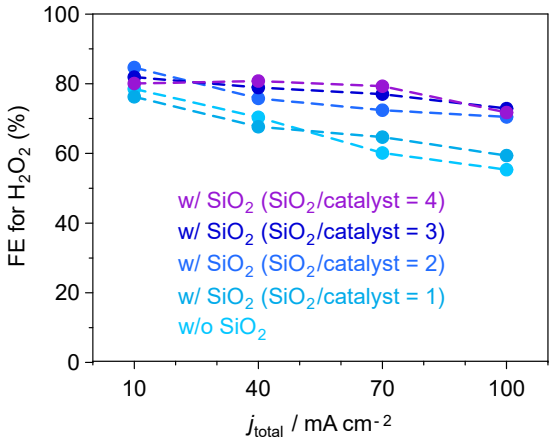


Fig.2 Faradaic Efficiencies for H_2O_2 with various SiO_2 contents in the catalyst layer.

(1) K. Enomoto, T. Okazaki, K. Beppu, and F. Amano, *Mater. Today Catal*. **8**, 100088 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション7　学生講演/一般講演

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

主催：分子機能電極研究会

16:00 ~ 16:15

[S1_1_22]

Surfactant-freeなロジウム合金ナノシートの水素発生反応特性

〇若林 直人[1]、北野 翔[1]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

16:15 ~ 16:30

[S1_1_23]

活性化針状酸化イリジウムの水電解アノード触媒特性

〇都倉 勇貴[1]、杉本 渉[1]、中江 亮介[2]、青木 直也[2] (1. 信州大学、2. 石福金属興業株式会社)

16:30 ~ 16:45

[S1_1_24]

ポリオール法によって合成した$NiCuWO_4$電極触媒のアンモニア酸化活性と窒素選択性

〇荒井 万由子[1]、村上 稜太朗[1]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1]、岩本 智行[2] (1. 山口大学大学院、2. 株式会社トクヤマ)

©公益社団法人電気化学会

Surfactant-free なロジウム合金ナノシートの水素発生反応特性

○若林直人，北野翔，岩井愛，伏見公志，幅崎浩樹（北海道大）

Characteristics for Hydrogen Evolution Reaction of Surfactant-free Rhodium Alloy Nanosheets

Naoto Wakabayashi, Sho Kitano, Mana Iwai, Koji Fushimi, and Hiroki Habazaki (Hokkaido Univ.)

１．目的

グリーン水素の製造手法として水電解が注目されており、ロジウム(Rh)は酸性条件下の水素発生反応(HER)において原子状 H との適切な吸着解離特性を有するため、高活性な触媒として知られている．しかし、アルカリ性・中性 HER においては H_2O 分子が反応物となり O-H 結合の解離が必要であること、H、OH、H_2O の吸着が関わることから過電圧が高くなり、より高度な触媒設計が求められる.[1] そこで、酸素親和性の高い 3d 遷移金属を Rh と合金化することで O-H 結合の解離を促進し、さらに Rh の電子状態を制御することで HER 活性を向上させる戦略を考案した．他方、金属ナノシートは比表面積が大きく、触媒反応に有利な形態である．通常、金属ナノシートの合成において形状制御のために界面活性剤が用いられるが、合成後にそれらを除去することは困難であり、触媒表面を被毒し活性を低下させる懸念がある．そこで本研究では、Fe、Co、Cu を Rh にそれぞれ添加した 2 元合金ナノシートを、界面活性剤を使用しない Surfactant-free な方法で合成した．合金化による触媒の物性変化を詳細に評価し、各合金元素がアルカリ性・中性 HER 活性に与える影響について検討した．

２．実験

既報を参考に 2 元合金電極触媒 RhM-AlloyNanoSheet (RhM-ANS)を水熱法で合成した. [2] トリス(2,4-ペンタジオナト)ロジウム(III)、水、ホルムアルデヒドをテフロン容器に入れ、トリス(2,4-ペンタジオナト)鉄(III)、ビス(2,4-ペンタジオナト)銅(II)、ビス(2,4-ペンタジオナト)コバルト(II)水和物を、Rh に対する金属比率がそれぞれ 3 at%となるように加えた．それらを密閉した後オートクレーブ内に設置し、180°C で加熱することで試料を得た．比較として合金種を添加しない Rh-NanoSheet (Rh-NS)を合成した．合成した試料を SEM、TEM、STEM、XRD、XPS、XAFS、Raman により分析した．活性評価は 3 電極セルにより行い、Ar 飽和の 1.0 M KOH および 1.0 M リン酸 buffer 水溶液中、リニアスイープボルタンメトリー(LSV)により評価した．独自の測定セルを用いて in-situ Raman 測定を行った. Ar 飽和の 1.0 M KOH および 1.0 M リン酸 buffer 水溶液において自然電位で測定した後、+0.1 V から-0.05 V vs. RHE の範囲において 0.01 V ごとに電位を印加しながら Raman 測定を行った．

３．結果および考察

RhFe-ANS の STEM 像を Fig. 1.に示す．合成した全ての試料は、幅数百 nm、厚さ数 nm のナノシートが花弁状に集合した形態であることが確認された.XRD 測定の結果から、RhM-ANS の fcc Rh 111 回折線のピークが Rh-NS のそれと比較してわずかに高角側にシフトし、全ての試料で合金化に成功したと示唆された．蛍光法による XAFS 測定から、すべての試料の 3d 金属種は金属状態と比較して電子に富んだ状態であることがわかった．アルカリ性条件下の HER 活性評価の結果を Fig. 2.に示す．全ての RhM-ANS は Rh-NS よりも大きなカソード電流を示し、合金化により HER 活性を向上させることに成功した．RhFe-ANS は最も高い活性を示し、Rh-NS と比べて 10 mA cm^{-2} の電流密度における過電圧が約 13 mV 低下した.また、中性条件下においても、合金化による HER 活性向上を確認した．アルカリ条件下の in-situ Raman 測定の結果から、0 V vs. RHE より卑な電位を印加した際、2030 cm^{-1} 付近に Rh-H 対称伸縮モードに対応するピークが出現した. RhFe-ANS は Rh-NS よりも弱いピーク強度を示したことから、Rh と H の吸着量が低下、すなわち反応物の脱離が促進されたことで、活性が向上したと考えられる．

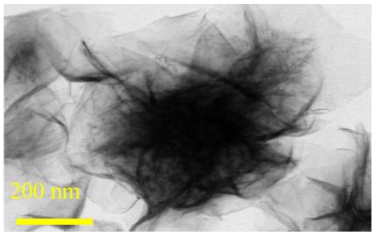


Fig. 1. STEM image of RhFe-ANS

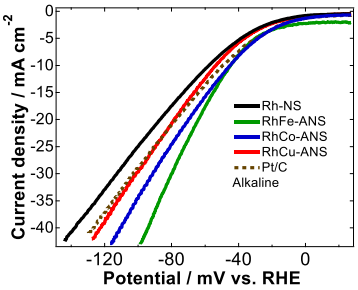


Fig. 2. IR-corrected polarization curves of Rh-NS , RhM-ANSs , and Pt/C in 1.0 M KOH aqueous solution

(1) Xiaowen Yu et al., *ACS Energy Lett.* **3**, 237-244 (2018).
(2) Yaqi Jiang et al., *Nano Research* **9**, 849-856 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

活性化針状酸化イリジウムの水電解アノード触媒特性

○都倉勇貴[1]，杉本　渉[1]，中江亮介[2]，青木直也[2]（信州大[1]，石福金属興業株式会社[2]）

Activated needle-like iridium oxide for anode catalyst of water electrolyzer

Yuki Tokura,[1] Wataru Sugimoto,[1] Ryosuke Nakae,[2] and Naoya Aoki[2]
(Shinshu Univ.,[1] ISHIFUKU Metal Industry Co., Ltd.[2])

１．目的

固体高分子形水電解のアノード触媒は酸性電解質中で高電位に曝されるため，炭素担体を使用することができず，耐腐食性の高い酸化イリジウムが用いられる．イリジウムは希少資源であるため，低イリジウム量で高い酸素発生反応（OER）活性と耐久性を有する触媒の開発が求められる．OER 活性を向上させるアプローチとして，イリジウム触媒の表面積（活性点の数）・結晶性（露出結晶面）・価数などを制御することが重要である．特に，金属イリジウムを部分的に酸化した低結晶性のイリジウム触媒の OER 活性が高いことが知られている．一方，耐久性に関しては結晶性が高いほど安定であることが考えられる[1]．したがって，高 OER 活性と高耐久性を両立した触媒には，高表面積かつ高結晶性を有し，OER を進行させる活性化表面を形成することが重要である．我々は 100 $m^2 g^{-1}$ という高い比表面積を有する，ルチル型の高結晶な針状酸化イリジウムを新たに合成し，高い OER 活性と耐久性を示すことを見出した[2]．本研究では，針状酸化イリジウム結晶に対して、高表面積な針状の形態を維持しながら，表面を活性化する方法を検討する．

２．実験

既発表を基に針状酸化イリジウムを合成した[2]．針状酸化イリジウムに対して，最適化した条件で活性化処理を施した．対照触媒にはアモルファス酸化イリジウム（Alfa-Aesar 社製 Premion）を用いた．OER 活性は回転電極を用いたハーフセル試験にてリニアスイープボルタンメトリーを行い，1.5 V vs. RHE での電流値から算出した（電解液：0.1 M $HClO_4$，温度：25°C，走査速度：1 mV s^{-1}，回転数：2500 rpm）．試験電極は，電極上のイリジウム量が 35 μg cm^{-2} となるように，各触媒の分散液を金電極上に滴下・乾燥することで作製した．測定前に 0.05-1.2 V (vs. RHE)間を 100 サイクル繰り返し掃引することでイリジウム表面清浄化処理を行った．

３．結果および考察

透過型電子顕微鏡による観察から，合成した針状酸化イリジウムは，直径がおよそ 3 nm 程度の針状の形態を示した(Figure 1(a))．針状酸化イリジウムの表面を部分的に活性化したところ，針状の形態やサイズにほとんど変化はなかった．以上から，針状の形態やサイズを維持しながら表面を活性化できた．

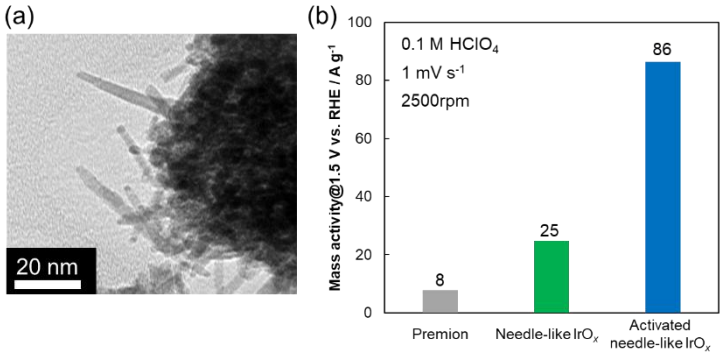


Figure 1 (a) TEM image of needle-like iridium oxide and (b) OER mass activity of commercial iridium oxide (Premion), needle-like iridium oxide and activated needle-like iridium oxide.

針状酸化イリジウムの OER 活性は 25 A (g-Ir)$^{-1}$ であり，市販アモルファス酸化イリジウム（8 A (g-Ir)$^{-1}$）と比べて 3.1 倍高かった．これは，針状酸化イリジウムが高い比表面積を有するためである（BET 比表面積：100 $m^2 g^{-1}$）と考えられる．この表面を部分的に活性化した針状酸化イリジウム触媒の OER 活性は 86 A (g-Ir)$^{-1}$ となり，活性化処理前と比べて 3.4 倍向上した．これは市販アモルファス酸化イリジウムと比べて 10.7 倍高かった．以上の結果から，活性化処理によって，針状酸化イリジウムの高い比表面積を維持しながら，OER に対して活性な表面を形成した可能性がある．

【謝辞】本研究は経済産業省新エネルギー産業技術総合開発機構（NEDO）における「水素利用拡大に向けた共通基盤強化のための研究開発事業／次世代燃料電池・水電解の要素技術開発／物質輸送を最大化した高活性・高耐久な形態制御 Ir 系アノード触媒と触媒層の研究開発」事業の委託で実施したものである．

(1) L. She, G. Zhao, T. Ma, J. Chen, W. Sun, and H. Pan, *Adv. Funct. Mater.* **32**, 2108465 (2022).
(2) 石田，武田，渡邉，桜田，青木，G1G2_1_13，2023 電気化学秋季大会，九州大学 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポリオール法によって合成した $NiCuWO_4$ 電極触媒のアンモニア酸化活性と窒素選択性

〇荒井万由子[1]，村上稜太朗[1]，吉田　航[1]，中山雅晴[1]，岩本智行[2]
（山口大学大学院[1]，株式会社トクヤマ[2]）

Ammonia oxidation activity and nitrogen selectivity of $NiCuWO_4$ electrode catalysts synthesized by the polyol method

Mayuko Arai,[1] Ryotaro Murakami,[1] Wataru Yoshida,[1] Masaharu Nakayama,[1] and Tomoyuki Iwamoto[2]
(Yamaguchi Univ.,[1] Tokuyama Corp.[2])

１．目的

水素社会の実現に向けて，水素(H_2)をアンモニア(NH_3)として貯蔵し，必要に応じて H_2 を取り出す技術が求められる。NH_3 から H_2 を取り出す方法として，再生可能エネルギーを電力源とする電気分解が理想だが，陽極における NH_3 酸化反応(AOR)では，大きな過電圧と窒素酸化物の副生が問題となる。我々は MnO_2 層間に挿入した Ni と Cu の組み合わせが，小さな過電圧と高い N_2 選択性を示すことを報告した[1]。本研究では，タングステン酸化物のウォルフラマイト骨格に Ni と Cu を組み込んだ三元触媒をポリオール法により合成し，その AOR 活性と N_2 選択性を評価した。これまでに単一の遷移金属を導入した例は報告されているが，ポリオール法による複合金属導入は前例が無い。

２．実験

ポリオール法により各触媒を合成した。pH 5.5 に調整したジエチレングリコールに総物質量 5 mmol の $Ni(CH_3COO)_2$ + $Cu(NO_3)_2$ および 5 mmol の Na_2WO_4 を溶解した。この混合溶液を撹拌しながら 150℃で 1 時間還流した。反応終了後，生成物を洗浄・真空乾燥することで触媒粉末($Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$)を得た。触媒の構造解析には粉末 X 線回折(XRD)を用いた。$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$ と導電性カーボン，ナフィオンを混練して触媒インクを調製し，作用極上に担持して，電気化学試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$，$NiWO_4$，$CuWO_4$ のリニアスイープボルタモグラム(LSV)である。各触媒インクを回転ディスク電極上に担持し，50 mM NH_4Cl + 0.5 M NaOH 水溶液(実線)で AOR 電流をモニターした。また，0.5 M NaOH のみの水溶液(点線)で同様の測定を行うことで酸素発生反応(OER)による電流を調べた。OER 電流の 10 mA cm^{-2} 到達時の電位は $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$(1.61 V vs. RHE) < $NiWO_4$(1.63 V) << $CuWO_4$(1.91 V)の順であった。含 Ni 試料で見られる 1.45 V 付近のピークは Ni^{2+}/Ni^{3+}による。NH_3 存在下での $NiWO_4$ および $CuWO_4$ の電流は非存在下でのそれよりも小さく，これらの触媒に AOR 活性が無いことが明白である。一方，$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$ は Ni^{2+}の酸化電位付近から大きなアノード電流を示した。NH_3 存在下での 10 mA cm^{-2} 到達時の電位は $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$ (1.49 V) << $NiWO_4$ (1.67 V) << $CuWO_4$ (∞)となった。NiCu 複合体のみに AOR 活性が見られたという事実は，新たな活性サイトの発現を示唆しており，結晶子サイズの減少や比表面積の増大に起因する活性サイトの増加によるものではない。NH_3 やその中間体に対して Ni は吸着力が強く，Cu はほとんど吸着しないことが一般に知られている。よって，ウォルフラマイト骨格に同時に導入された Cu による Ni の電子状態の変化によって Ni–NH_x 間の吸着力が最適化された結果と推察される[2]。

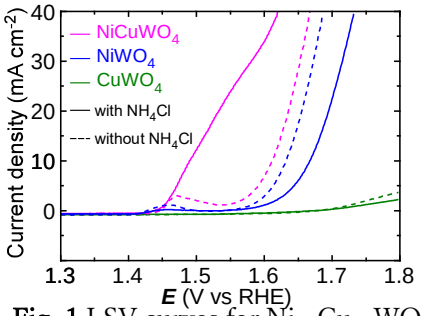


Fig. 1 LSV curves for $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$, $NiWO_4$, and $CuWO_4$ in 0.5 M NaOH solutions with and without 50 mM NH_4Cl at 10 mV s^{-1}.

Fig. 2 は $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$ の定電位電解で発生した N_2 のファラデー効率(FE_{N2})である。電解は密閉式電解槽で行い，発生ガスをオンラインガスクロマトグラフィーにより捕集，分析した。その結果，FE_{N2} は 1.60 V vs. RHE で最大値 84.23 %に達し，貴になるにつれ減少した。

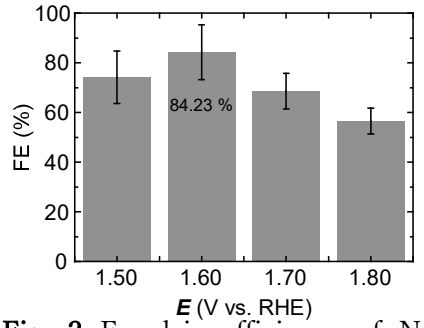


Fig. 2 Faradaic efficiency of N_2 formation measured by online gas chromatography on $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$ electrode. Electrolysis was carried out in 0.5 M NaOH solution containing 100 mM NH_4Cl at fixed potentials in the range of 1.5–1.8 V.

(1) K. Nagita, M. Nakayama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 28098–28107 (2021).
(2) H. K. Vu, J. S. Chung *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **6**, 20688-20699 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:立間 徹(東京大学)

主催：光電気化学研究懇談会

9:15 ~ 9:30

[S2_1_01]

酸化チタン/銀ナノ粒子/ITO型プラズモニック光カソードの作製と光電気化学特性

〇平野 孔基[1]、山本 望弥[1]、西 弘泰[1] (1. 富山大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_1_02]

大気中溶融塩処理を用いたドープ型硫化亜鉛の結晶構造制御

〇川瀬 智大[1]、小林 芳男[1]、長川 遥輝[1] (1. 茨城大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_1_03]

光触媒ー電解ハイブリッドによる水分解のためのBiVO$_4$光触媒の高性能化

〇三石 雄悟[1]、渡邊 健太[1]、玉野 美智子[1]、佐山 和弘[1] (1. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

酸化チタン/銀ナノ粒子/ITO 型プラズモニック光カソードの作製と光電気化学特性

○平野 孔基[1], 山本 望弥[1], 西 弘泰[1] (富山大[1])

Fabrication and Photoelectrochemical Properties of TiO_2/Ag/ITO-type Plasmonic Photocathodes

Kouki Hirano,[1] Nozomi Yamamoto,[1] and Hiroyasu Nishi[1] (Univ. of Toyama[1])

１．目的

金や銀のナノ粒子は局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）によって強く光を吸収する。酸化チタン電極に金ナノ粒子を担持した電極は、LSPR 波長に対応する光が照射されると、プラズモン誘起電荷分離（PICS）によって金属ナノ粒子上で酸化反応が起こり、光アノードとして機能する[1]。一方、酸化チタンと金ナノ粒子の積層順序を入れ替えると極性が反転し、光カソードとなるが[1,2]、光アノードと比べると研究例が少なく、電荷分離効率も低い。この原因のひとつとして、金ナノ粒子が酸化チタンで被覆されることで LSPR 波長が長波長シフトし、エネルギーの低い光しか PICS に利用できないことが考えられる。そこで本研究では、金ナノ粒子よりもエネルギーの高い光を吸収する銀ナノ粒子を用い、従来よりも性能の高いプラズモニック光カソードを作製することを目的とした。

２．実験

ITO 電極を作用極および対極、銀塩化銀電極を参照極、電解液を硝酸銀と硝酸カリウムを含む水溶液とした三電極式セルを用い、ナノ粒子の核形成、成長を異なる電位で行う二段電位ステップ法[3]に基づいて ITO 電極上に銀ナノ粒子を電解析出させた。なお、電解液中の溶存酸素は窒素バブリングで取り除いた。作製した電極を銀ナノ粒子が大きく変形しない 200 度で加熱し、そこに酸化チタン前駆体を噴霧した後に 550 度に昇温することで酸化チタンを焼成した。作製した光カソードの短絡光電流作用スペクトルは、鉄(II)と鉄(III)イオンを含む電解液中で単色光を照射して測定した。

３．結果および考察

二段電位ステップ法で ITO 電極上に電解析出させた銀ナノ粒子の Extinction（=吸収＋散乱）スペクトルと断面 SEM 像を Fig. 1a に示す。380 nm 付近に四重極子 LSPR モードに帰属される明瞭な Extinction ピークを示す、比較的球状に近い銀ナノ粒子が得られたことが明らかになった。この電極表面に酸化チタンを成膜したところ、550 nm 付近に吸収ピークを示す電極が得られた（Fig. 1b）。電磁場シミュレーションなどから、このピークは酸化チタン被覆によって長波長シフトした銀ナノ粒子の四重極子 LSPR モードであることがわかった。続いて、作製した電極の光電気化学特性を評価するため、鉄(Ⅱ)と鉄(Ⅲ)イオンを含む電解液中で短絡光電流を測定した。光照射によってカソード光電流が生じたことから、作製した電極が光カソードとして機能していることがわかった。また、短絡光電流作用スペクトルに四重極子 LSPR モードに対応するピークが観測され、ピークにおける外部量子収率（EQE）が、類似の方法で作製および評価した金ナノ粒子を用いた光カソード[4]よりも約 40 倍高かった（Fig. 1b）。以上の結果から、銀ナノ粒子の四重極子 LSPR モードを利用することで、効率的に PICS を駆動できる可能性が示唆された。

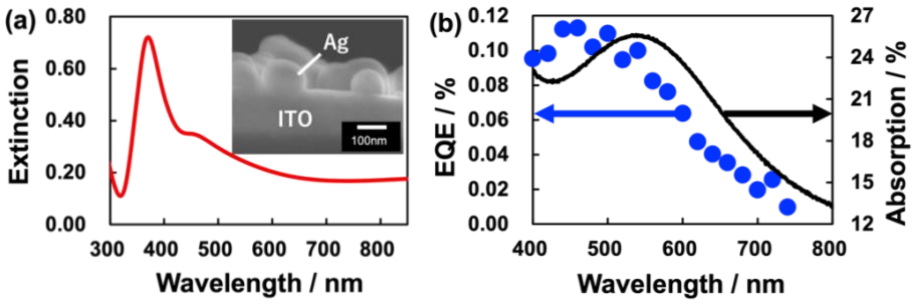


Fig. 1 (a) Extinction spectrum and cross-sectional SEM image of electrodeposited silver nanoparticles. (b) Absorption spectrum and short-circuit photocurrent action spectrum of the fabricated photocathode.

(1) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, *Chem. Sci.* **8**, 3325 (2017).
(2) N. Sakai, Y. Fujiwara, Y. Takahashi, and T. Tatsuma, *ChemPhysChem* **10**, 766 (2009).
(3) M. Ueda, H. Dietz, A. Anders, H. Kneppe, A. Meixner, and W. Plieth, *Electrochim. Acta* **48**, 377 (2002).
(4) H. Nishi, K. Miyake, K.-C. Kao, and T. Tatsuma, *ChemNanoMat* **6**, 529 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

大気中溶融塩処理を用いたドープ型硫化亜鉛の結晶構造制御

○川瀬智大，小林芳男，長川遥輝（茨城大）

Crystal Structure Control of Doped Zinc Sulfide Using Molten Salt Treatment in Air

Tomohiro Kawase, Yoshio Kobayashi, Haruki Nagakawa (Ibaraki Univ.)

１．目的

硫化物光触媒は，高い伝導帯準位に由来する強い還元力を持ち，水素生成反応に適した材料として注目されている．特に，結晶性の高い硫化物は，励起キャリアの再結合が抑制され，高い光触媒活性を示すことが多い．そのため，真空中や硫化水素雰囲気下で焼成を行うことによって結晶化処理を施し，活性を高める手法が一般的に用いられている．我々は近年，液相法で合成した CdS を大気中で溶融塩処理を行うことで高結晶性の粒子を得る手法を開発した [1]．しかし，現時点では他の硫化物への展開は限られており，適用可能な材料の範囲は明らかになっていない．そこで本研究では，Cd 化合物を含まない可視光応答性光触媒である Cu, In ドープ型 ZnS (CIZS)に対して溶融塩処理を適用し，得られた材料の物性と光触媒活性を評価した．

２．実験

CIZS は，液相法と溶融塩処理の 2 段階で合成した．最初に，Cu, In, Zn イオンを 1:1:98 の比率で溶解させた水溶液に Na_2S 水溶液を加え，硫化物の沈殿を得た．その後，得られた沈殿は，NaCl と $CaCl_2$ の複合溶融塩と混合し，600 ºC で加熱処理を行った(昇温時間: 30 min, 保持時間: 0 h, 10 h)．光触媒活性は，水素生成速度の測定によって評価した．試験管に光触媒 30 mg と 0.1 M Na_2S, Na_2SO_3 水溶液を 5 mL 加え，アルゴンガスで置換した後，365 nm の紫外光を 1 時間照射し，生成した水素を定量した．

３．結果および考察

作製した CIZS の XRD パターンを示す（Fig. 1）．溶融塩処理前のサンプルおよび 600 ºC で 10 h 保持したサンプルはいずれも, ZnS の zincblende 構造に対応する回折ピークを示した．一方，保持時間を 0 h としたサンプルでは通常は 1020 ºC 以上で安定となる wurtzite 構造に由来するピークを示した．これらの結果は，(1) 加熱時間の短い溶融塩処理によって，1020 ºC よりも低温で転移が生じたこと，(2) zincblende 構造の CIZS が溶融塩処理によって一時的に wurtzite 構造に転移した後、再び zincblende 構造に戻ったこと，という 2 点において興味深い現象である。この要因として，加熱時間が短い条件では結晶成長がナノ領域で制限されるため，バルク体よりも低温で結晶転移が生じた可能性がある．実際, Fig. 2 に示した保持時間 0 h の SEM 像では，平均粒径 55 ± 14 nm のナノ粒子が観察された．一方で，保持時間が長い条件では，溶融塩中での粒子の溶解と再結晶が十分に進行し，600 ºC において熱力学的に最も安定な zincblende 構造へと再転移したと考えられる．SEM 像からも結晶成長が確認され，平均粒径 1.7 ± 0.7 μm の比較的大きな粒子が観察された．水素生成活性を比較したところ，溶融塩処理前および保持時間 10 h のサンプルに比べ，保持時間 0 h の CIZS が最も高い活性を示した．これは，溶融塩処理による結晶性の向上と，比較的小さい粒子サイズに起因する高い比表面積が両立されたためであると考えられる [2]．

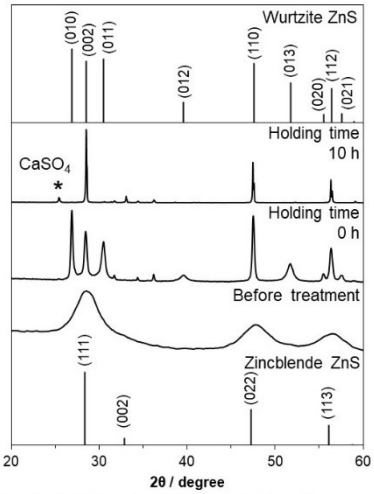


Fig. 1. XRD patterns of CIZS before and after molten salt treatment at 600 ºC with holding time of 0 h and 10 h.

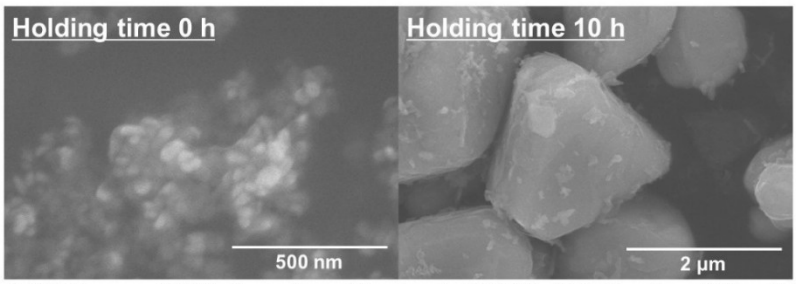


Fig. 2. SEM Images of CIZS after molten salt treatment at 600 ºC with holding time of 0 h and 10 h.

(1) H. Nagakawa and T. Tatsuma, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 14652 (2022).
(2) T. Kawase, Y. Kobayashi, and H. Nagakawa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **published online**, e202500252 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光触媒一電解ハイブリッドによる水分解のための $BiVO_4$ 光触媒の高性能化

〇三石 雄悟 [1]，渡邊 健太 [1]，玉野 美智子 [1]，佐山 和弘 [1]（産総研 [1]）

Improvement of the photocatalytic performance of $BiVO_4$ for photocatalysis-electrolysis hybrid system

Yugo Miseki,[1] Kenta Watanabe,[1] Michiko Tamano,[1]and Kazuhiro Sayama[1] (AIST[1])

１．目的

太陽光は最も膨大な再生可能エネルギーである．そのため，太陽光を活用したグリーン水素製造法の開発が望まれている．産総研では，光触媒反応で太陽光エネルギーを化学エネルギーとして水溶液中に安定に貯蔵し，電解反応でその貯蔵エネルギーを活用して水素を製造する，光触媒―電解ハイブリッド法の開発を進めている [1-3]．我々は最近，Cs 塩で表面処理した WO_3（H-Fe-Cs-WO_3）をモデル材料として，大面積化しやすい光触媒反応槽および PEM セルと組み合わせた流通型の小型実証機を開発し，さらに 0.2M $HClO_4$ を共存させた $Fe(ClO_4)_3$ 水溶液（pH0.7 程度）を用いることで，光触媒の反応効率から期待される速度で水素を製造できることを実証した [4]．本研究では，より長波長領域の光を利用可能な $BiVO_4$ に対して，低 pH 条件下で高い酸素生成速度を実現するための要素技術を開発したので，その内容を紹介する．

２．実験

$BiVO_4$ 光触媒は既報に従い 10 mmol の Bi_2O_3 および V_2O_5 粉末を，0.8M の HNO_3 水溶液（50mL）に溶液温度を 80℃程度に制御しながら懸濁させることで調製した [5]．必要に応じて，$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}\cdot xH_2O$ を水に溶解した処理液を用い，様々な手法で $BiVO_4$ 触媒表面にタングステン化合物を析出させた．キャラクタリゼーションには XRD, XRF, XPS, SEM, TEM を用いた．光触媒活性の評価は閉鎖循環系にて行った．光源には Xe ランプ(300 W)を用い，照射光は L42 カットオフフィルターで制御した．生成した酸素および Fe^{2+}イオンは，ガスクロマトグラフィーおよびフェナントロリン法にてそれぞれ定量した．

３．結果および考察

$BiVO_4$ 光触媒を用いた $Fe(ClO_4)_3$ 水溶液中での酸素生成反応に対する pH 依存性を調べた結果，pH2.5 に調整した 4 mM $Fe(ClO_4)_3$ 水溶液中では，既報で報告した通りの良好な速度（430 μmol/h）で酸素が生成したのに対し、pH0.7 に調整した 4 mM $Fe(ClO_4)_3$ 水溶液からは 14 μmol/h と生成速度が激減した．この要因について調べた結果，pH0.7 に調整した条件下では生成した Fe^{2+} と光生成した正孔による望まれない逆反応が進行していることが実験的に確かめられた．さらに，$AgNO_3$ を用いた酸素生成速度も pH を下げることで大幅に遅くなってしまうこともわかった．以上のことから，光生成した正孔の反応性を改善し，かつ Fe^{2+}を再酸化しにくい触媒表面の構築が必要であると考えられた．

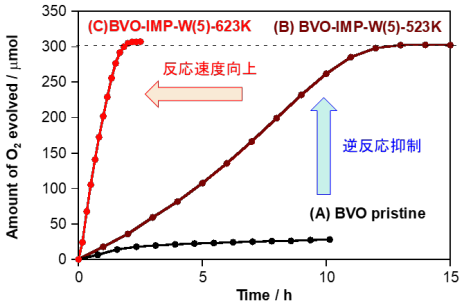


Fig.1 Time course of photocatalytic O_2 evolution over various $BiVO_4$ treated with tungsten species.

Fig. 1 にはタングステン化合物を含浸法で担持した $BiVO_4$ による酸素生成反応の経時変化を示す．未処理の $BiVO_4$ は初期に 10 μmol/h 程度の速度で酸素が生成したがすぐに失活し，その後はほとんど酸素が生成しなくなった．一方，523 K の熱処理でタングステン化合物を修飾した $BiVO_4$ を用いた結果，初期速度は同程度であったが、失活せずに酸素が生成し，全ての Fe^{3+}を Fe^{2+}へ還元するまで速やかに反応が進行した．さらに処理温度を 623K まで上昇させると，生成速度も向上することがわかった．このように $BiVO_4$ 粒子表面にタングステン化合物を修飾することで，低 pH 条件下での酸素生成速度を改善できることが分かった．

(1) Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, and K. Sayama, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1196 (2010).
(2) Y. Miseki, and K. Sayama, *Synthesiology* **7**, 79, (2014).
(3) Y. Miseki, and K. Sayama, *Adv. Ener. Mater.* **9**, 1801294, (2019).
(4) Y. Miseki, M. Tamano, K. Watanabe, and K. Sayama, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 60219 (2024).
(5) Y. Miseki, and K. Sayama, *Chem. Commun.*, **54**, 2670 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 10:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション2（特別講演）

座長:立間 徹(東京大学)

主催：光電気化学研究懇談会

10:00 ~ 10:30

[S2_1_04]

グリーン水素および燃料製造光触媒の長波長応答化

〇入江 寛[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

グリーン水素および燃料製造光触媒の長波長応答化

〇入江寛（山梨大）

Long-Wavelength Response of Green Hydrogen and Fuel Production Photocatalysts

Hiroshi Irie (Univ. Yamanashi)

１．目的

カーボンニュートラル実現に向け，水（H_2O）分解によるグリーン水素（H_2）製造や大気中の二酸化炭素（CO_2）を燃料資源として捉え，CO_2 還元，転化による燃料製造に対する期待が高まっている．その実現に向けた一つの方法として，光触媒による人工光合成の研究が盛んに行われている．H_2O を電子源に酸素（O_2）を発生かつ CO_2 還元によるエネルギー物質の生成が人工光合成の基本であるが，CO_2 が存在しない場合である H_2O を分解して H_2 と O_2 を生成する反応（H_2O の完全分解反応）もここでは広義な意味での人工光合成として取り扱う．当研究室では，この人工光合成反応を高い太陽エネルギー変換効率で実現するために，まずは光触媒の長波長応答化を目指して検討を進めてきた．現在では可視光を超え，近赤外域でも人工光合成反応が進行する光触媒を見出だしているので，それらの研究例を紹介する．

２．光触媒の設計

光触媒の長波長応答化にはバンドギャップの小さな材料を見出だす必要があるが，H_2O 分解の熱力学的条件から光触媒の伝導帯（CB）下端電位 E^o は 0 V（vs. SHE）より負，価電子帯（VB）上端電位 E^o は 1.23 V（vs. SHE）より正でなければならない．この E^o = 1.23 V は H_2O の 4 電子 1 段階反応である．一段階励起により H_2O 分解するには，上記の熱力学的条件を満たす光触媒の創出と共に 4 電子 1 段階反応を進行させる助触媒が必要となる（図 1a）．VB 上端電位 E^o が 1.76 V（vs. SHE）より正でも可能であるが，そのような光触媒と共に 2 電子反応を進行させる助触媒を見出だしたとしても可視光全域での応答化は不可能である．ここでは可視光全域での応答化に成功した二段階励起光触媒（全固体型）について紹介する（図 1b）．

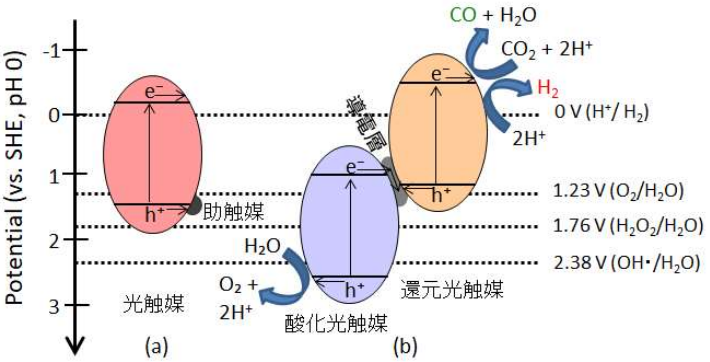


図 1 (a) 一段階励起光触媒，(b) 全固体型二段階励起光触媒

当研究室では金を介して硫化カドミウムと酸化チタンを接合した全固体型二段階励起光触媒の研究 [1] を参考に，導電層を介して還元光触媒と酸化光触媒を接合することによって，光触媒の長波長応答化を試みた．すなわち，このような接合系を構築すれば，還元および酸化光触媒で不要な，それぞれの反応に関与しない正孔，電子を，導電層を介して消滅させ，それぞれの電子，正孔を還元，酸化反応に寄与させることができる（図 1b）[2]．還元光触媒と酸化光触媒のバンドギャップ（E_g）が共に 1.7 eV 以下であればほぼ可視光全域に応答できることになる．この考えを基に，適切な還元光触媒と酸化光触媒，導電層の探索を行った．その結果，還元光触媒としてロジウム酸亜鉛（$ZnRh_2O_4$, E_g = 1.4 eV），酸化光触媒としてバナジン酸ビスマス（$Bi_4V_2O_{11}$, E_g = 1.7 eV）とバナジン酸銀（$Ag_2V_4O_{11}$, E_g = 1.4 eV），導電層として銀（Ag）を選択した．

当日は，還元光触媒として $ZnRh_2O_4$ を見出した経緯を含め，Ag を介して $ZnRh_2O_4$ と $Bi_4V_2O_{11}$ を接合した光触媒 [3,4], $ZnRh_2O_4$ と $Ag_2V_4O_{11}$ を直接接合した光触媒の H_2O 分解活性 [5]，CO_2 還元活性やそれらの高活性化について報告する [6-9]．

(1) H. Tada, T. Mitsui, T. Kiyonaga, T. Akita, K. Tanaka, *Nature Mater.* **5**, 782 (2006), (2) A. Iwase, Y. H. Ng, Y. Ishiguro, A. Kudo, R. Amal, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 11054 (2011), (3) R. Kobayashi, K. Kurihara, T. Takashima, B. Ohtani, H. Irie, *J. Mater. Chem. A* **4**, 3061 (2016), (4) R. Kobayashi, T. Takashima, S. Tanigawa, S. Takeuchi, B. Ohtani, H. Irie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27693 (2016), (5) H. Irie, M. Yoda, H. Miyashita, R. Hanada, T. Takashima, H. Kuroiwa, *Chem. Commun.* **59**, 11057 (2023), (6) J. Osaki, M. Yoda, T. Takashima, H. Irie, *RSC Adv.* **9**, 41913 (2019), (7) H. Irie, M. Yoda, T. Takashima, J. Osaki, *Appl. Catal. B, Environ.* **284**, 119744 (2021), (8) M. Yoda, M. Hirukawa, K. Kuroki, H. Miyashita, C. Hanioka, J. Osaki, T. Takashima, H. Irie, *ACS Appl. Ener. Mater.* **6**, 6946 (2023), (9) H. Irie, M. Yoda, T. Takashima, H. Miyashita, *ACS Appl. Ener. Mater.* **8**, 5370 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 12:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション3（学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)

主催：光電気化学研究懇談会

10:45 ~ 11:00

[S2_1_05]

電気化学的金属置換による酸化チタンへの白金担持法の検討

〇篠田 明優[1]、小林 芳男[1]、長川 遥輝[1] (1. 茨城大学)

11:00 ~ 11:15

[S2_1_06]

Alドープ$SrTiO_3$光触媒表面に担持されたRh微粒子助触媒の活性表面積の電気化学的定量評価

〇インヒュボルド ホンゴロ[1]、影島 洋介[1]、手嶋 勝弥[1,2]、堂免 一成[3]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学大学院総合理工学研究科、2. 信州大学アクア・リジェネレーション機構、3. 東京大学)

11:15 ~ 11:30

[S2_1_07]

半導体光触媒への酸素空孔導入によるメタンのドライリフォーミング反応活性の向上

〇杉村 友高[1]、Cheung Grace[2]、金子 浩明[1]、山口 晃[1]、宮内 雅浩[1] (1. 東京科学大学、2. インペリアルカレッジロンドン)

11:30 ~ 11:45

[S2_1_08]

低温高圧条件下の光触媒を用いたメタンドライリフォーミング反応とフィッシャー・トロプシュ合成の両立

〇金子 浩明[1]、杉村 友高[1]、張 葉平[2]、庄司 州作[3]、山口 晃[1]、宮内 雅浩[1] (1. 東京科学大学、2. 北陸先端科学技術大学院大学、3. 物質・材料研究機構)

11:45 ~ 12:00

[S2_1_09]

Ru錯体内蔵型共役系高分子光触媒を用いたCO_2還元反応のオペランド分光解析

〇青木 拓実[1,2]、浅井 俊介[3]、近藤 靖幸[1,2]、石切山 守[4]、井部 将也[4]、中田 明伸[3]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 京都大学大学院工学研究科、4. トヨタ自動車)

©公益社団法人電気化学会

電気化学的金属置換による酸化チタンへの白金担持法の検討

○篠田明優，小林芳男，長川遥輝（茨城大）

Investigation of Pt Deposition on Titanium Dioxide via Electrochemical Metal Replacement

Akihiro Shinoda, Yoshio Kobayashi, and Haruki Nagakawa (Ibaraki Univ.)

１．目的

光触媒による水素生成反応において，白金（Pt）などの貴金属助触媒の担持は活性の向上に極めて有効である．しかし，一般的に用いられる光析出法や含浸法では，析出過程における制御因子が限られており，担持された金属粒子の形態や分散性の制御が困難である．そこで本研究では，媒介金属を利用した電気化学的な金属置換法を用いることで，Pt 助触媒の多様な析出状態の制御を試み，その水素生成活性への影響を明らかにした [1].

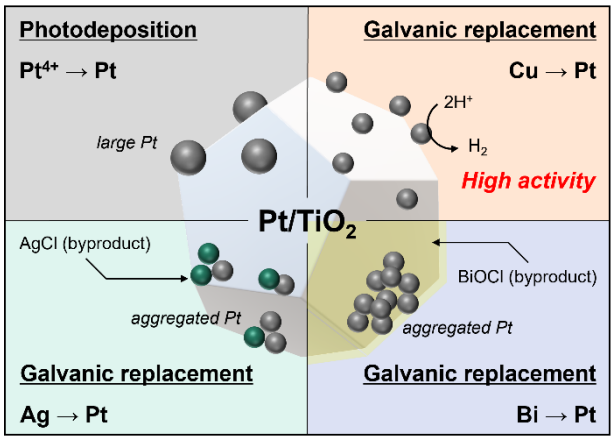


Fig. 1. Pt deposition on TiO_2 via photodeposition or galvanic replacement.

２．実験

石原産業製のルチル型の酸化チタン（TiO_2, HT-0514）を担体とし，媒介金属との間のガルバニック置換法により Pt を析出させた．価数の違いによる検討を行うため，Ag，Cu，Bi の 3 種類を媒介金属として選定し，あらかじめメタノール水溶液中で光析出法によって TiO_2 上に担持した．水に不溶な Bi 塩を用いる際は，エチレングリコールを溶媒として使用した．その後，Pt イオン水溶液を添加し，媒介金属との酸化還元電位差を利用したガルバニック置換反応によって Pt ナノ粒子を析出させた．水素生成反応活性は，メタノール水溶液に作製した光触媒を懸濁させ，波長 385 nm の紫外光を照射することにより評価した．

３．結果および考察

ガルバニック置換を行った系では，光析出法によって直接 Pt を担持した場合よりも小粒径の Pt が得られた．特に，Cu の媒介によって析出した Pt ナノ粒子は，凝集がみられず高い分散性を示し，他の担持法と比較して最も粒径が小さくなった．一方で，Ag および Bi 媒介によって得られた試料では，Pt 粒子の凝集や副生成物（AgCl，BiOCl）の析出が確認された(図 1)．これらの副生成物に対しては，それぞれ除去，抑制方法についても検討を行った．析出した AgCl は，飽和 NaCl 水溶液を添加により錯体を形成させることで除去可能であり，BiOCl は，不活性ガス雰囲気下で一連の操作を行うことでその生成を抑制することができた．光析出法で担持した Pt および Ag, Bi 媒介で得られた Pt と比較すると，Cu 媒介で得られた Pt は最も高い水素生成活性を示した(図 2)．以上の結果から，媒介金属を利用した金属置換反応により，Pt ナノ粒子の形態および分散状態を系統的に制御することが可能であり，光触媒反応における助触媒特性に大きな影響を与えることが示唆された．本手法は，光触媒反応にとどまらず，異種金属触媒，光機能材料など，広範な応用が期待される．

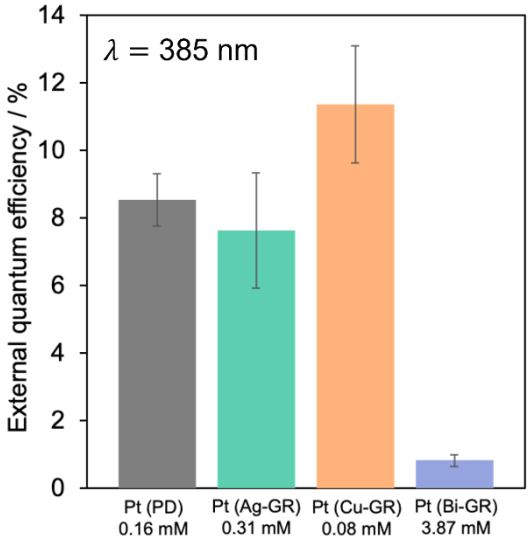


Fig. 2. External quantum efficiencies of the photocatalysts optimized at the appropriate metal ionconcentration.

(1) A. Shinoda, Y. Kobayashi, and H. Nagakawa, *Electochemistry,* published online (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Al ドープ $SrTiO_3$ 光触媒表面に担持された Rh 微粒子助触媒の活性表面積の電気化学的定量評価

○ENKHBOLD KHONGOR[1]・影島洋介[1]・手嶋勝弥[1,2]・堂免一成[2,3]・錦織広昌[1]（信州大院総合理工[1]・信州大ARG[2]・東大[3]）

Electrochemical quantitative evaluation of the active surface area of Rh nanoparticle cocatalyst deposited on the surface of Al-doped $SrTiO_3$ photocatalyst

Khongor Enkhbold,[1] Yosuke Kageshima,[1] Katsuya Teshima,[1,2] Kazunari Domen,[2,3] and Hiromasa Nishikori[1] (Graduate School of Science and Engineering, Shinshu University,[1] ARG, Shinshu University,[2] University of Tokyo[3])

１．目的

エネルギー・環境問題の解決策の一つとして，再生可能エネルギーである太陽光を，貯蔵・輸送が可能な水素エネルギーに変換できる光触媒的水分解反応が注目されている．多くの場合，水分解用光触媒粉末の表面には，表面反応の過電圧低減を目的として助触媒微粒子が修飾される．この時，助触媒微粒子の担持量は質量パーセント濃度で最適化されることがほとんどであった．実際に活性点上で進行している化学反応のキネティクスを考察するためには面積が重要なパラメータであるはずだが，これまで光触媒粉末上に担持された助触媒微粒子の活性面積の定量が試みられたことはなかった．そこで本研究では，CO ストリッピングボルタンメトリーを利用して，助触媒微粒子の活性面積の定量評価を試みた．水分解用光触媒粉末のモデルとして Al ドープ $SrTiO_3$ (Al:STO)を，水素生成用助触媒として Rh を用いた[1]．

２．実験

光析出法を用いて Al:STO 粉末に 2 wt% Rh を修飾した．得られた Rh/Al:STO 粉末を粒子転写法によって電極の形態に加工した[2]．電気化学測定は一般的な三電極式で行い，対極として白金，参照極として Ag/AgCl を用いた．電解液としては 0.5 M 硫酸水溶液を用い，Ar または CO ガスをバブリングした．CO をバブリングした電解液中において，Rh/Al:STO 電極に 0 V vs. Ag/AgCl の電位を 30 分間印加することで Rh 表面に CO を吸着させた．次いで，Rh/Al:STO 電極に 0 V vs. Ag/AgCl の電位を印加したまま，電解液に Ar をバブリングすることで溶存 CO を除去した．その後，50 mV s^{-1} の速度で電位を走査際に流れた吸着 CO の酸化的脱離に起因する電荷量から，Rh の活性面積を定量評価した(Fig. 1).

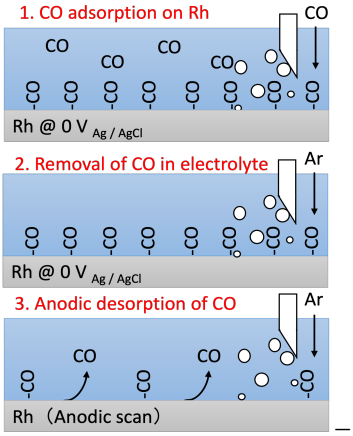


Fig .1. Schematic illustration of CO stripping voltammetry.

３．結果および考察

Rh/Al:STO 電極の 60 サイクルの CO ストリッピングボルタモグラムを Fig. 2 に示す．CO バブリングの有無，及び Rh 助触媒の有無にかかわらず，すべての試料は 1 V vs. Ag/AgCl よりも貴な電位において，大きな酸化電流を示していた．これは，裏面金属層の酸化に由来すると考えられる．CO 吸着後の Rh/Al:STO 電極は，約 0.6～0.7 V vs. Ag/AgCl の電位域に酸化ピークを示し，60 サイクル程度かけて酸化的ピークが徐々に消失した．一般的な金属電極とは異なり，半導体微粒子を用いた場合すべての吸着 CO が脱離するのに複数サイクルの電位掃引を要するものと思われる．Rh/Al:STO に CO を吸着させなかった場合，及び Rh 助触媒を修飾していない Al:STO を用いた場合では，この酸化ピークは観測されなかった．従って，この酸化電流は Rh 上へ選択的に吸着した CO の脱離に起因するものと考えられる．これにより，光触媒粉末表面に担持した助触媒微粒子の活性表面積を評価するというコンセプトを確認できた．

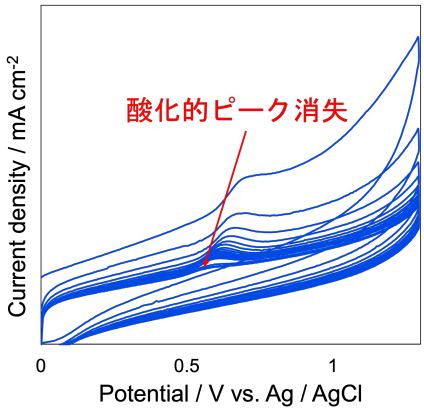


Fig. 2. 60 cycles of CO stripping voltammogram obtained using Rh/Al:STO electrode

(1) T. Takata, et al., *Nature*, **581**, 411–414 (2020).
(2) T. Minegishi, et al., *Chem. Sci.*, **4**, 1120–1124 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

半導体光触媒への酸素空孔導入によるメタンのドライリフォーミング反応活性の向上

○杉村友高[1]，Cheung Grace[2]，金子浩明[1]，山口　晃[1]，宮内雅浩[1]（Science Tokyo[1]，Imperial College London[2]）

Improvement of methane dry reforming reaction activity by introducing oxygen vacancies into semiconductor photocatalysts

Tomotaka Sugimura,[1] Cheung Grace,[2] Hiroaki Kaneko,[1] Akira Yamaguchi,[1] and Masahiro Miyauchi[1] (Science Tokyo,[1] Imperial College London[2])

１．目的

メタンのドライリフォーミング反応（DRM 反応：$CH_4+CO_2 \rightarrow 2H_2+2CO$）は，温室効果ガスから工業的に有益な合成ガス（$H_2$+CO）を生み出す反応として注目されている．しかし，DRM の反応エンタルピーは，ΔH_{298K}=+247 kJ·mol^{-1} と極めて高い吸熱反応であるため，所望の転換率を達成するためには 900 K～1273 K の高い温度が必要となる．また，副反応であるコーキングにより触媒活性の低下を招くという問題もある．一方で，半導体光触媒では光励起した電子と正孔が反応を起こすため，低温下での高い DRM活性[1]や高い選択性[2]が報告されている．また，先行研究では CH_4 酸化反応と CO_2 還元反応を酸化物光触媒の「格子酸素」が媒介する反応機構が示唆された[1,3]．この光触媒 DRM 特有の格子酸素の関与が，低温高活性や高選択性に重要な役割を果たしている可能性がある．そこで，本研究では，酸化物光触媒内の酸素空孔量を変化させ，DRM に最適な酸素空孔量を検証し，高活性な光触媒の作製を試みた．

２．実験

チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）粉末と，還元剤である水素化ホウ素ナトリウム（$NaBH_4$）粉末を 30 分間混合した．混合物は，Ar 雰囲気中，制御された温度で 60 分間熱処理し（熱処理温度：T=300,325,400,425,450℃），洗浄，乾燥後，着色した $SrTiO_3$ が得られた（STOvT）[3]．助触媒として，Rh を光電着法によって担持した．触媒活性評価のために，光照射可能なフローリアクターを用いて，DRM ガス（CH_4:CO_2:Ar=1:1:98）雰囲気中，300℃の条件で紫外可視光（Hg-Xe lamp）を照射し，気相生成物はガスクロマトグラフ（GC-μTCD）によって定量した．

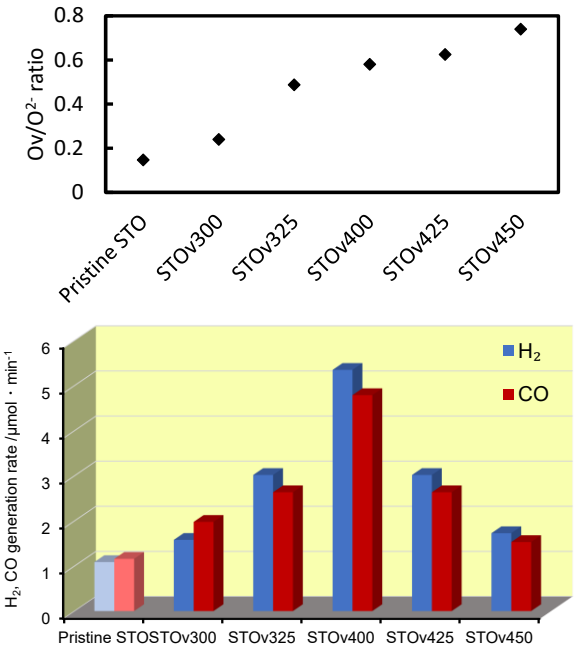


Fig.1. (a)Ov(oxygen vacancy)/O2-(lattice oxygen) ratio from XPS O1s (b) DRM activity of STO with oxygen vacancies

３．結果および考察

XPS の O1s スペクトルから格子酸素に対応するピークと格子酸素中の欠陥（酸素空孔）に対応するピークの面積比（Ov/O^{2-}）は，熱処理温度の上昇と共に増加した．これは，熱処理温度の増加で $SrTiO_3$ 内の酸素空孔が増加していることを示唆している．酸素空孔を修飾した Rh/STOvT は，Rh/pristine STO よりも高い H_2，CO 生成速度を示した．また，熱処理温度が増加するにしたがって，H_2, CO 生成速度は増加し，Rh/STOv400 で最大の光触媒活性を示した．一方で，400℃よりも高い温度で熱処理したサンプルは，生成速度は減少した．この結果より，最適な酸素空孔を導入することによって $SrTiO_3$ の DRM 反応活性を向上できることがわかった．

(1) S.Shoji, M.Miyauchi, et al., *Nat.Ctal.*, 2020, **3**, 148-153.
(2) H.Kaneko, M.Miyauchi, et al., *Chem.Commun.*, 2024, **60**, 10406-10409.
(3) M.Kushida, M.Miyauchi, et al., *ChemPhotoChem.*, 2021, **5**, 275-281.
(4) H.Tan, Z.Sun, et al., *ACS Appl.Mater.Interfaces.*, 2014, **6**, 19184-19190.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低温高圧条件下の光触媒を用いたメタンドライリフォーミング反応とフィッシャー・トロプシュ合成の両立

○金子 浩明[1]、庄司 州作[2]、張 葉平[3]、杉村 友高[1]、阿部 英樹[2]、山口 晃[1]、宮内 雅浩[1]
(1. 東京科学大、2. NIMS、3. 北陸先端大)

Photocatalytic reconciliation of methane dry reforming and Fischer-Tropsch synthesis under low-temperature and high-pressure conditions

Hiroaki Kaneko,[1] Shusaku Shoji,[2] Yohei Cho,[3] Tomotaka Sugimura,[1] Hideki Abe,[2] Akira Yamaguchi,[1] and Masahiro Miyauchi[1] (Science Tokyo,[1] NIMS,[2] JAIST [3])

1．目的

メタンドライリフォーミング反応(DRM : $CO_2 + CH_4 \rightarrow 2CO + 2H_2$)は，温室効果ガスを合成ガス($H_2$, CO の混合ガス)に転換する有望な反応である．一方，フィッシャー・トロプシュ合成(FTS : $nCO + (2n+1)H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + nH_2O$ etc.)は合成ガスを炭化水素に転換する反応として燃料製造などで利用されている [1]．両者の反応を組み合わせると，温室効果ガスから合成ガスを経て炭化水素まで転換することができる．しかし，DRM は吸熱・エントロピー増の反応で高温低圧が有利であるのに対し，FTS は発熱・エントロピー減の反応で低温高圧が有利であるため，同時に両立することはできない．(Table 1)

Table 1. DRM と FTS の相反する温度・圧力条件

Reaction	Temperature	Pressure
Methane dry reforming (DRM)	**High** (ΔH = +247 kJ mol^{-1})	**Low** (0.1 MPa)
Fischer-Tropsch synthesis (FTS)	**Low** (ΔH = -165 kJ mol$_{CO}^{-1}$)	**High** (1 MPa - 6 MPa)

半導体型光触媒では光励起で生成される電子正孔対が駆動力となるため，100-300 °C 程度の低温条件でも DRM を駆動できることが報告されている [2]．また，反応ガスの分圧比に依存せず高い DRM 選択性をもつことも見出されているため [3]，高圧条件でも十分な DRM 活性を発揮することが期待される．そこで，本研究では低温高圧条件で DRM 用光触媒と FTS 用熱触媒を組み合わせることで，温室効果ガスから炭化水素を生成できると仮説を立て，実験による検証をおこなった．

2．実験

DRM 用光触媒として Rh を担持したチタン酸ストロンチウム(Rh/STO), FTS 用熱触媒として Co と Ru を担持したメソポーラスシリカ(Co,Ru/SBA-15)を作製した．反応活性評価には，高圧下で加熱しながらサファイア窓越しに光照射可能な高圧光リアクターを用い，1. DRM のみ，2. FTS のみ，3. DRM×FTS の 3 つの条件で実験をおこなった．3.の条件では，2 つの高圧光リアクターを用いて上流側に Rh/STO，下流側に Co,Ru/SBA-15 を配置して実験をおこなった．出口側ガス中の反応物および生成物はガスクロマトグラフ（GC-μTCD，GC-FID）によって定量した．

3．結果および考察

光触媒 DRM では圧力増加にともなって合成ガスの生成速度は減少したが，本来不利な低温高圧条件であっても十分な量の合成ガスを生成した．すなわち，光生成電子正孔対は熱力学的平衡の制約をさほど受けずに DRM を駆動できることを示唆している．熱触媒 FTS では 280 °C，2.0 MPa で最も高い炭化水素生成活性を示した．光触媒 DRM と熱触媒 FTS の組み合わせ実験では CO_2 および CH_4 の消費と炭素数 2-5 の炭化水素(C2-C5)の生成を確認した．(Fig 1)　以上の結果より，光触媒を用いることで相反する DRM と FTS を両立できることが示されたとともに，メタノール合成等の FTS 以外の結合反応との両立の可能性が示唆された．

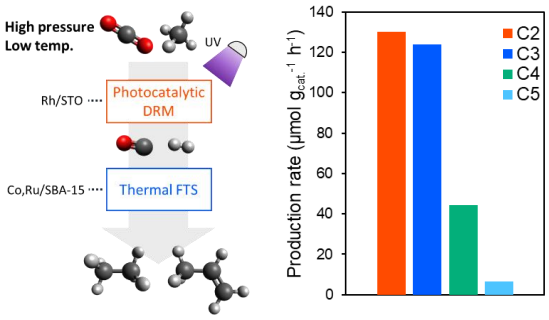


Fig 1. (a) DRM×FTS 反応の概略図 (b) 温室効果ガスから転換された炭化水素の生成速度

(1) G. P. Van der laan, A. A. C. M. Beenackers, *Catal. Rev.*, 1999, **41**, 255–318.
(2) S. Shoji, M. Miyauchi, et al., *Nat. Catal.*, 2020, **3**, 148–153.
(3) H. Kaneko, M. Miyauchi, et al., *Chem. Commun.*, 2024, **60**, 10406–10409.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ru 錯体内蔵型共役系高分子光触媒を用いた CO_2 還元反応のオペランド分光解析

○青木拓実 [1,2]，浅井俊介 [3]，近藤靖幸 [1,2]，石切山　守 [4]，井部　将也 [4]，中田明伸 [3]，片山祐 [1,2]，山田裕貴 [1,2]
（[1] 阪大院工，[2] 阪大産研，[3] 京大院工，[3] トヨタ自動車）

Operando spectroscopic analysis of CO_2 reduction over Ru complex-embedded conjugated polymer photocatalysts
Takumi Aoki,[1,2] Syunsuke Asai,[3] Yasuyuki Kondo,[1,2] Mamoru Ishikiriyama,[4] Masaya Ibe,[4] Akinobu Nakada,[3] Yu Katayama,[1,2] and Yuki Yamada[1,2] (Univ. Osaka,[1] SANKEN, Univ. Osaka,[2] Kyoto Univ.,[3] Toyota Motor Corporation.[4])

１．目的

循環型社会の実現にむけ，太陽光を利用して CO_2 を付加価値の高い物質に変換する CO_2 光還元が注目されている．先行研究にて，Ru 錯体を活性点とする光触媒に励起電子を整流させる共役系化合物を組み合わせることで，CO_2 をギ酸へと高効率に変換可能なことが見出された．[1] しかし，CO_2 光還元時の光触媒の正確な構造や，活性サイト上の反応中間体の詳細は未解明である．本研究ではオペランド表面増強赤外分光法(SEIRAS)を用いて，光照射下での光触媒および反応中間体由来の分子振動を解析し，CO_2 光還元メカニズムの解明と高性能化の指針を得ることを目指した．

２．実験

SEIRAS 測定に用いる表面増強膜として Au 薄膜を選定した．Au 薄膜は ZnSe プリズム上に無電解めっきにより作製した．その後，作製した Au/ZnSe 表面に懸濁させた光触媒（[Cz-Sul-bpyRu]$_n$, [Cz-Bt-bpyRu]$_n$, Fig. 1）を滴下することで測定系を構築した．SEIRAS 測定は，アセトニトリル(AN) 溶媒中，犠牲還元剤として 20% トリエタノールアミン(TEOA)存在下で実施した．光源には 430 nm 単色光を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に，使用した光触媒の構造と生成物解析結果を示す．2 つの触媒間には，既報と同様ギ酸の生成量に大きな差があり，励起電子を整流させる共役系化合物を組み合わせた[Cz-Sul-bpyRu]$_n$でより高活性となった．

次に，光触媒の活性中心である Ru 金属に配位している CO の伸縮振動 [2]をプローブとして，電荷移動過程の可視化を試みた．Fig. 2(a)に SEIRAS にて観測された CO 対称伸縮振動のピーク波数の時間変化を示す．2 種の触媒の比較すると，[Cz-Sul-bpyRu]$_n$ にてより短時間で振動数が低波数側へシフトする挙動が観察された．これは，[Cz-Sul-bpyRu]$_n$ において Ru 中心への電子蓄積がより効率的に進行していることを示唆する．また，[Cz-Sul-bpyRu]$_n$ はギ酸の生成量が多い系であり，金属中心への電子の蓄積しやすさがギ酸生成に寄与していると考えられる．

Fig. 2(b)に[Cz-Sul-bpyRu]$_n$を用いた CO_2 還元反応中に測定された SEIRAS スペクトルの変化を示す．反応の進行に伴い，ν_{as} COO^-および ν_s COO^-に対応する波数領域において新たなピークの増大が確認された．これらのピークは，TEOA が CO_2 を介して Ru 中心と配位することで生成する中間体に由来するものと考えられる [3]．これより，本手法を用いることで CO_2 光還元反応過程をリアルタイムで観測可能であることが示唆された．当日は，2 つの触媒間での CO_2 光還元反応中の SEIRAS 測定結果をもとに，反応機構の差異を議論する．

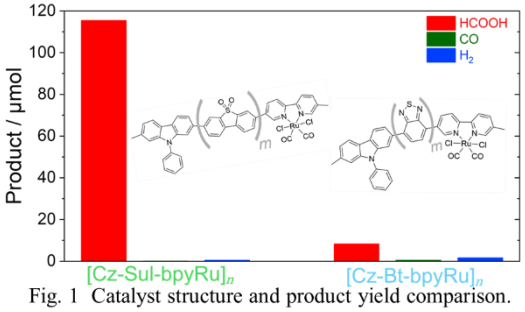


Fig. 1 Catalyst structure and product yield comparison. Reaction was performed for 3 h in AN-TEOA (4:1, v/v) mixed solution (2 ml) under a CO_2 atmosphere.

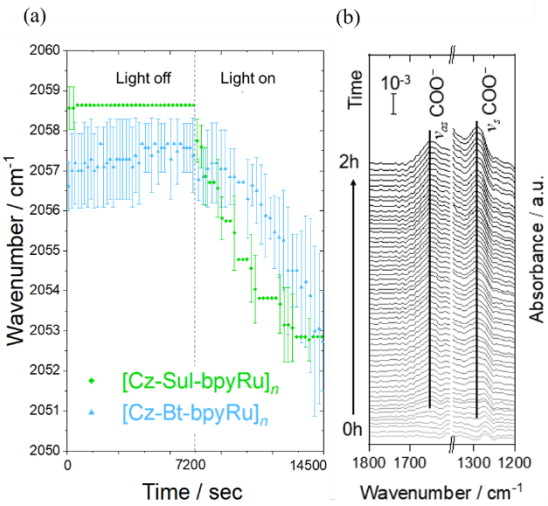


Fig. 2 (a) Time variation of CO symmetric stretching vibrations in each catalyst, in AN-TEOA (4:1, v/v) mixture, irradiated with visible light under Ar atmosphere. (b) *Operando* SEIRAS spectra under CO_2 reduction reaction conditions using [Cz-Sul-bpyRu]$_n$.

(1) A. Nakada, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **10**, 19821-19828 (2022).
(2) H. L. Kyle, *et al.*, *J. Mol. Struct*, **87**, 354–360 (2015).
(3) K. Kamogawa. *et al.*, *Chem. Sci.*, **15**, 2074-2088 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション4（学生講演）

座長:川脇 徳久(東北大学)

主催：光電気化学研究懇談会

13:00 ~ 13:15

[S2_1_10]

光触媒反応によるポリ乳酸の高効率・高選択的資源化

〇會田 飛来[1]、小林 芳男[1]、長川 遥輝[1] (1. 茨城大学)

13:15 ~ 13:30

[S2_1_11]

バイピラミッド形状ZnS-$AgInS_2$固溶体量子ドットの光触媒活性

〇斎藤 祐摩[1]、近藤 省吾[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学、2. 大阪大学)

13:30 ~ 13:45

[S2_1_12]

イオン液体／金属スパッタリング法により作製したCu_3N量子ドットの光電気化学特性

〇古橋 奈子[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院)

13:45 ~ 14:00

[S2_1_13]

Enhanced Charge Separation by Composition Gradient Structure in Particulate (Zn,Cd)Te Photocathodes

〇ベイガ リオネルセバスチアン[1]、杉山 正和[1]、嶺岸 耕[1] (1. 東京大学)

14:00 ~ 14:15

[S2_1_14]

電気化学インピーダンス精密解析を指向した$SrTiO_3$粉末光電極の作製　—裏面金属層の不活化の効果—

〇笹井 勇佑[1]、影島 洋介[1]、手嶋 勝弥[1,2]、堂免 一成[3]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学院総合理工学研究科、2. 信州大学アクア・リジェネレーション機構、3. 東京大学)

14:15 ~ 14:30

[S2_1_15]

走査型電気化学セル顕微鏡を用いた$BiVO_4$光電極における結晶面選択的な酸素発生反応機構の解析

〇本田 航大[1]、平田 海斗[1,2]、天野 史章[3]、福間 剛士[4]、高橋 康史[1,4] (1. 名古屋大学、2. 名古屋工業大学、3. 東京都立大学、4. 金沢大学)

©公益社団法人電気化学会

光触媒反応によるポリ乳酸の高効率・高選択的資源化

○會田飛来，小林芳男，長川遥輝（茨城大）

Highly Efficient and Selective Recycling of Polylactic Acid by Photocatalysis

Hirai Aida, Yoshio Kobayashi, and Haruki Nagakawa (Ibaraki Univ.)

１．目的

廃棄物を基質とした光触媒反応では，プロトンの還元による水素生成と，廃棄物の酸化的分解・資源化を同時に実現できる．近年では，光触媒の種類や反応条件の最適化により，生成物の選択性向上を目的とした研究が進められている．しかし，生成物の選択性と分解率を高い水準で両立させた研究は依然として限られている．そこで本研究では，生分解性ポリマーとして広く普及しているポリ乳酸（PLA）を基質とし，代表的な酸化物および硫化物光触媒である酸化チタン（TiO_2）と硫化カドミウム（CdS）を用いて，反応選択性について検討を行った．最終的には，太陽光下においても高効率かつ高選択的に反応が進行するプロセスの確立を目指した．

２．実験

本研究では，光触媒として，市販 TiO_2 の中でも比較的高い活性を示すことが知られている P25 と，高い結晶性および水素生成活性を有することが確認されている，溶融塩処理を施したウルツ型 CdS を選定した [1]．いずれも，助触媒として白金を光析出法により担持した上で用いた．光触媒反応の評価においては，試験管に光触媒 40 mg，粉砕した PLA ペレット 375 mg，1 M NaOH 水溶液 15 mL を添加し，アルゴン置換を行った後，385 nm の紫外光を側面から照射した．生成した水素はガスクロマトグラフにより，酸化生成物である有機酸は高速液体クロマトグラフを用いてそれぞれ定量した．

３．結果および考察

Fig. 1 に各光触媒存在下における PLA の溶解率を示す．紫外光を照射しない条件においても，加水分解によって PLA の低分子化が進行するため，光触媒の有無に関わらず同程度の溶解率が得られた．一方，紫外光を照射した条件では溶解率が増加し，特に光触媒存在下において顕著な上昇が確認された．PLA の分解は紫外光照射下で光開裂（Norrish 反応）によって進行することが知られており，Fig. 1 の結果から，光触媒反応が PLA の分解をさらに促進することが明らかとなった．続いて，Fig. 2 に生成物の定量結果を示す．その結果，Pt/CdS を用いた場合に，乳酸の 2 電子酸化生成物であるピルビン酸の選択性が高くなることが確認された．TiO_2 と CdS で選択性に違いが生じた要因は，乳酸の吸着様式の違いに起因すると考えられる． CdS 表面では，乳酸のカルボキシル基が静電的に吸着することで結合開裂が抑制されるのに対し，TiO_2 の場合は，Ti 原子と乳酸の 2 つのヒドロキシ基が架橋的に結合するため，炭素–炭素結合の開裂が促進され，ピルビン酸選択性が低下したと推測される [2]．

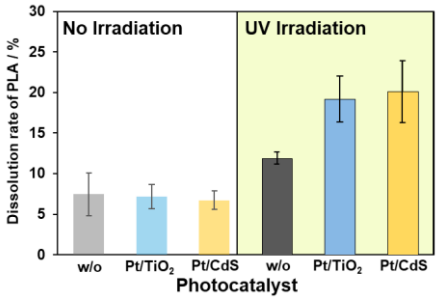


Fig. 1. Dissolution rate of polylactic acid (PLA).

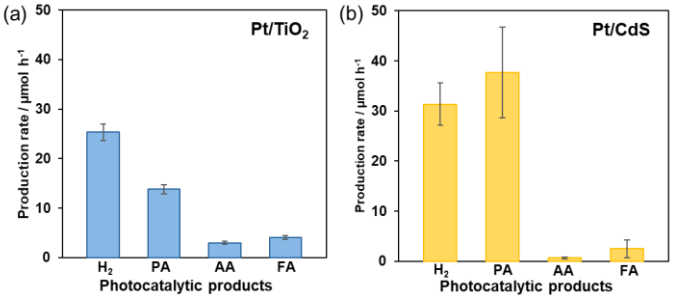


Fig. 2. Production rate of H_2, pyruvic acid (PA), acetic acid (AA), and formic acid (FA) via photocatalytic reforming of PLA in the presence of (a) Pt/TiO_2 and (b) Pt/CdS photocatalysts.

また，より実用的な反応を想定して疑似太陽光照射下において検討を行った．Pt/CdS を用いて，累計 30 時間の照射を行った結果，PLA の分解率は 99%を超え，ピルビン酸の選択率も約 96%と高い水準を達成した [3]．これにより，分解率と生成物選択性を両立する反応系の構築に成功した．

(1) H. Nagakawa and T. Tatsuma, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 14652 (2022).
(2) T. Awatani, K. D. Dobson, A. J. McQuillan, B. Ohtani, and K. Uosaki, *Chem. Lett.* **27**, 849–850 (1998).
(3) H. Aida, M. Morita, H. Fukumoto, Y. Kobayashi, and H. Nagakawa, *under review*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイピラミッド形状 ZnS-AgInS$_2$ 固溶体量子ドットの光触媒活性

○斎藤祐摩 [1]，近藤省吾 [1]，秋吉一孝 [1]，亀山達矢 [1]，上松太郎 [2]，鳥本司 [1]（名大院工 [1]，阪大院工 [2]）

Photocatalytic Activity of Bipyramidal ZnS-AgInS$_2$ Solid Solution Quantum Dots

Yuma Saito,[1] Shogo Kondo,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Taro Uematsu[2] and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

量子ドット（quantum dots, QDs）は、直径およそ 1～10 nm の半導体結晶であり、量子サイズ効果によって、電子状態や光学特性が大きく変化する。特に、粒子のサイズや構成元素の組成を精密に制御することで、バンドギャップやエネルギー構造を自在に調整できるため、太陽光を利用した光エネルギー変換材料として近年注目を集めている。我々はこれまでに、低毒性元素から構成される ZnS−AgInS$_2$ 固溶体（$(AgIn)_xZn_{2(1-x)}S_2$：ZAIS）QDs を対象に、粒子の固溶体組成と形状異方性を制御することで、水素発生反応の光触媒活性を向上させることに成功した [1,2]。本研究では、これまでに報告のない新しい形状として、(112)面のみが外部に露出したバイピラミッド形状の ZAIS 量子ドット（BP-ZAIS QDs）を液相合成法により作製し、その構造が水素発生光触媒活性に与える影響を評価した。

２．実験

ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム水溶液に、対応する金属硝酸塩水溶液を滴下して前駆錯体を得た。この錯体をオレイルアミン（OLA）と 1−ドデカンチオール（DDT）の混合溶媒中、180 ℃で 3 分間加熱することにより BP-ZAIS QDs を作製した。BP-ZAIS QDs クロロホルム分散溶液と 3−メルカプトプロピオン酸（MPA）、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノール混合溶液を 70 ℃で 3 時間加熱することで、QDs の表面配位子を置換して粒子を水に分散させた（MPA/BP-ZAIS QDs）。

３．結果および考察

得られる ZAIS QDs のサイズや形状は、合成時に用いる溶媒の組成に依存して変化し、OLA のみ（DDT 濃度：0%）を反応溶媒とすると、平均粒径 17 nm の球状 ZAIS QDs が生成した。反応溶媒中の DDT の容量濃度を 25%以上とした場合、粒径が約 8 nm の BP-ZAIS QDs が得られ、濃度 50%のときに BP-ZAIS QDs の合成収率が 95%と最も高くなった（Fig. 1a）。得られた粒子の吸収スペクトルから、そのバンドギャップを算出すると 2.38 eV であり、この結果と光電子収量分光測定により価電子帯上端のエネルギーを見積もることで BP-ZAIS QDs の電子エネルギー構造を求めた（Fig. 1b）。この結果から、BP-ZAIS QDs が水素生成光触媒として機能することが示唆された。

ZAIS QDs の表面配位子を MPA に置換し、水に分散させたサンプルに、正孔捕捉剤である Na_2S 及び助触媒 Rh を加えて Xe ランプ光を照射し、水素発生反応に対する光触媒活性を評価した（Fig. 2）。光照射直後から水素が検出され、その生成量は光照射開始 2 時間から 10 時間後までほぼ直線的に増加した。形状に依存した光触媒活性の比較のため、合成時に使用する金属前駆体と加熱温度を変更することにより、BP-ZAIS QDs と近い組成・粒径・結晶構造をもちながら、主に球状粒子からなる ZAIS QDs を合成することができた。講演では、球状 ZAIS QDs の光触媒活性について報告し、粒子形状が光触媒活性に及ぼす影響について議論する。

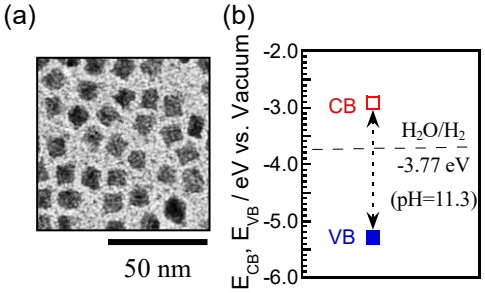


Fig. 1 (a) A typical TEM image and (b) estimated electronic energy structure of BP-ZAIS QDs.

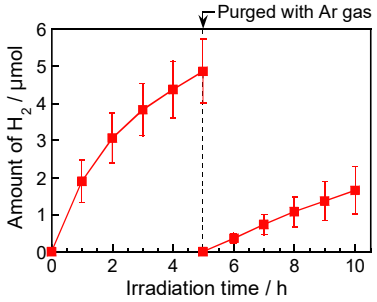


Fig. 2 Time course of H_2 generation with light irradiation of BP-ZAIS QDs.

(1) T. Kameyama, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 24740.
(2) T. Torimoto, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 27151.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体／金属スパッタリング法により作製した Cu_3N 量子ドットの光電気化学特性

○古橋奈子，秋吉一孝，亀山達矢，鳥本 司（名古屋大学大学院）

Photoelectrochemical Properties of Cu_3N Quantum Dots Prepared by an Ionic Liquid/Metal Sputtering Technique

Nako Furuhashi, Kazutaka Akiyoshi, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ)

１．目的

金属窒化物半導体は、その組成に依存して、近赤外光から紫外光までの広範囲な波長領域で光応答を示すため、太陽光エネルギー変換材料として注目されている。特に、窒化銅 (Cu_3N) は希少元素を含まず、太陽光吸収に適したバンドギャップ（E_g: 1.0 eV）をもつことから、新しい薄膜太陽電池材料として期待されている。これまでに、反応性スパッタリングによる Cu_3N 薄膜[(1)]や、液相化学合成による Cu_3N 量子ドット[(2)]の作製が報告されている。一方、私たちの研究グループでは、イオン液体に対して Ar スパッタすることで、簡便にイオン液体中に金属・合金ナノ粒子を合成することに成功した（イオン液体／金属スパッタリング法）[(3)]。そこで本研究では、イオン液体／金属スパッタリング法を発展させ、N_2 ガスによる反応性スパッタリングによって Cu をイオン液体にスパッタ蒸着することで、イオン液体中に分散した Cu_3N 量子ドットの新たな合成法を開発した。さらに、太陽電池材料への応用を目的として、得られた量子ドットの光電気化学特性を評価した。

２．実験

イオン液体として N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate（DEME-BF_4）および 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate（HyEMI-BF_4）を用いた。イオン液体をシャーレに入れて真空チャンバーに導入し、3.0 Pa の Ar-N_2 混合ガス中でイオン液体に対して Cu をスパッタリングし、イオン液体中に分散した Cu_3N 量子ドットを得た。スパッタ後のイオン液体に非溶媒としてアセトニトリルを添加し、遠心分離を行うことでナノ粒子を回収した。その後、得られた粒子を電極上に担持し、光照射下における電流応答を測定することで、光電気化学特性の評価を行った。

３．結果および考察

図 1a に、DEME-BF_4 中に生成した Cu_3N 量子ドットの吸収スペクトルおよび TEM 像を示す。TEM 像から、粒径 5.9 nm の球状粒子が生成したことがわかった。Cu_3N 量子ドットの吸収端波長は約 650 nm であり、Tauc プロットから算出した E_g は 1.8 eV であった。一方、HyEMI-BF_4 中に生成した Cu_3N 量子ドットは、粒径 3.9 nm とより小さな粒子となり、吸収端波長（550 nm）から E_g は 2.3 eV と見積もられた。バルク Cu_3N の E_g が 1.0 eV であるので、本手法により得られた Cu_3N 量子ドットは、大きな量子サイズ効果を示すことがわかる。

HyEMI-BF_4 を用いて作製した Cu_3N 量子ドットを、FTO 電極上に担持し、0.5 mol dm^{-3} Na_2SO_4 水溶液中で光照射することで光電気化学特性を評価した。図 1b に示すように、可視光照射によってカソード光電流が観察され、p 型半導体特性を示した。光電流の立ち上がり電位は、0.21 V vs. Ag/AgCl と求められる。一方、大気中光電子収量分光法（PYSA）を用いてイオン化エネルギーを求め、Cu_3N 量子ドットの価電子帯上端（VBM）および伝導帯下端（CBM）の準位を見積もったところ、それぞれ 0.81 V vs. Ag/AgCl および −1.46 V vs. Ag/AgCl と求まった。これらの結果より、カソード光電流の立ち上がり電位はバンドギャップ内に存在し（図 1b 挿入図）、得られた Cu_3N 量子ドットが深い欠陥準位をもつことが示唆される。

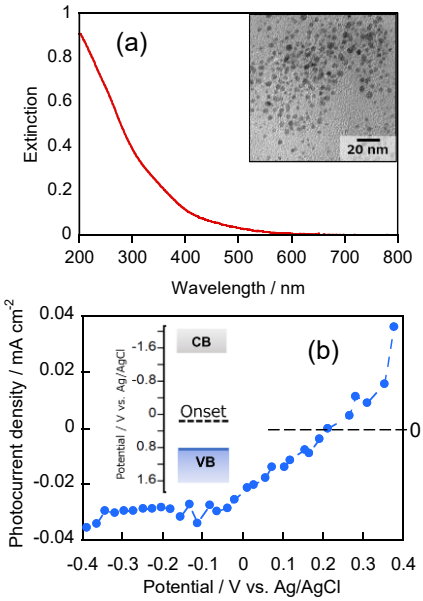


Fig. 1 (a) Absorption spectrum and TEM image of Cu_3N QDs sputter-deposited on DEME-BF_4. (b) Photocurrent-potential curve and energy structure of Cu_3N QDs prepared in HyEMI-BF_4.

以上のことより、イオン液体／金属スパッタリング法に反応性スパッタリングを組み合わせることで Cu_3N 量子ドットの作製に成功し、粒子サイズがイオン液体の種類によって制御できることを見出した。さらに得られた量子ドットは、p 型半導体特性を示すことを明らかにした。本手法は、様々な金属窒化物量子ドットの液相合成に応用できると期待される。

(1) Y. Cen et al., Nanomaterials 2022, 12, 2814. (2) R. Kadzutu Sithole et al., RSC Adv, 2020, 10, 34231-34246.
(3) T. Torimoto, et al., Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 243117.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Enhanced Charge Separation by Composition Gradient Structure in Particulate (Zn,Cd)Te Photocathodes

○Lionel Veiga[1], Masakazu Sugiyama[1], Tsutomu Minegishi[1]（The University of Tokyo[1]）

1. Introduction

The pressing challenge of greenhouse gas emissions from fossil fuel use underscores the urgent need for a transition to a carbon-neutral society. One promising pathway is the production of hydrogen through sunlight-driven water splitting, enabled by photoelectrochemical (PEC) cells. Among PEC architectures, particulate photoelectrodes have attracted attention due to their simplicity and scalability for constructing integrated overall water-splitting systems. However, their solar-to-hydrogen (STH) conversion efficiency remains lower than that of thin-film counterparts, primarily due to the lack of functional layered structures within the particle bulk.[1]

To address this limitation, we developed a novel fabrication technique, the modified particle transfer (MPT) method, which enables the formation of compositionally graded structures in particulate photoelectrodes.[2] In this study, we present a systematic investigation combining experimental results and numerical simulations of a (Zn,Cd)Te-based photocathode presenting a compositionally graded structure. We identify the key parameters governing light-dependent charge collection and demonstrate how composition gradient engineering enhances charge separation and improves overall photoelectrode performance.

2. Experimental

The particulate (Zn,Cd)Te-based photocathode was fabricated via a modified particle transfer method.[2] CdTe particles suspended in methanol were drop-casted onto a 1x1 cm clean glass substrate. A ZnTe layer was then deposited by close-spaced sublimation at a source temperature of 900°C for 10 min; the substrate temperature, Ar flow rate, and chamber pressure were set to be 400°C, 50 sccm, and 6.0 Pa, respectively. Subsequently, a 2 µm Au layer was deposited by physical vacuum evaporation (PVE), and the stack was transferred onto a second glass plate using carbon tape, excess particles were removed by sonication. A CdS layer was formed via chemical bath deposition using a solution of 25 mM cadmium acetate, 375 mM thiourea, and 14 wt% ammonia. Finally, 2 nm Pt was deposited as a cocatalyst by PVE. Incident photo-to-current conversion efficiencies (IPCEs) were measured at 0 V_{RHE} in an Ar-purged, gas-tight cell using a three-electrode setup employing 1 M KPi (pH 6.5) as the electrolyte. A 300 W Xe lamp equipped with a monochromator was used as a light source. The photon flux of monochromatic light was measured using a calibrated Si photodiode. Charge recombination profiles were simulated using AFORS-HET v2.5.

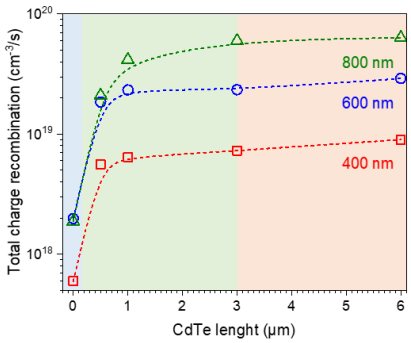


Figure 1: Total electron recombination obtained from simulation of CdTe based-photocathodes with a CdTe particle of 0 to 6 µm and $Zn_xCd_{1-x}Te$ with composition gradient of 3 µm.

3. Results and discussions

The introduction of a ZnTe layer led to a significant enhancement in photocathode performance. While photocathodes composed of a particle monolayer of CdTe surface modified with CdS and Pt (Au/CdTe/CdS/Pt) showed a maximum IPCE of 5.4% at 540 nm, the photocathode with a ZnTe back-contact layer (Au/ZnTe/CdTe/CdS/Pt) exhibited more than a threefold increase, reaching 18.5% at 540 nm. Cross-sectional SEM-EDS analysis revealed interdiffusion between ZnTe and CdTe, forming a compositionally graded $Zn_xCd_{1-x}Te$ layer. Approximately 1 µm thick $Zn_xCd_{1-x}Te$ layer was formed by interdiffusion into the CdTe particles while the remaining ZnTe region was occupied by a Zn-rich $Zn_xCd_{1-x}Te$ phase. The effective thickness of the remaining pure CdTe layer (L) depends on particle size; as the particles size are smaller than 5 µm, L values are between 0 and 4 µm. Figure 1 shows the simulation results of total recombination (r_{total}) as a function of L at excitation wavelengths of 400, 600, and 800 nm, allowing classification into three regimes: (1) large particles ($L > 3$ µm), (2) intermediate-sized particles ($0 < L < 3$ µm), and (3) small particles fully converted to $Zn_xCd_{1-x}Te$ ($L = 0$). For the case of $L > 3$ µm, photoexcited carriers are generated mainly in the CdTe region and r_{total} is not decreased significantly. For intermediate particle size ($0 < L < 3$ µm), carriers are photogenerated in both CdTe and $Zn_xCd_{1-x}Te$, depending on the light penetration depth, showing a r_{total} decrease at region $L < 1$ µm for all wavelengths. Finally, r_{total} reaches a minimum at $L = 0$, where the entire CdTe is converted into a graded $Zn_xCd_{1-x}Te$ structure, suppressing recombination and enhancing charge collection. In conclusion, the simulation demonstrates that the enhanced IPCE of the Au/ZnTe/CdTe/CdS/Pt photocathode is attributed to the suppressed charge recombination resulting from the formation of the compositionally graded structure, and higher coverage of particles by compositionally graded structures through particle size control is essential for further improvement in IPCE.

1)Veiga et al., Sustain. Energy Fuels, 2024, 8, 2210-2218　2)Veiga et al., Chem. Sci., 2025, 16, 12833-12843

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学インピーダンス精密解析を指向した $SrTiO_3$ 粉末光電極の作製
—裏面金属層の不活化の効果—

○笹井 勇佑[1]，影島 洋介[1]，手嶋 勝弥[1,2]，堂免 一成[3]，錦織 広昌[1]（信州大[1]，信州大 ARG[2]，東大[3]）

Fabrication of particulate $SrTiO_3$ photoelectrodes intended to precise electrochemical impedance analyses
-Effect of deactivation of the backside metal layer-

Yusuke Sasai,[1] Yosuke Kageshima,[1] Katsuya Teshima,[1,2] Kazunari Domen,[3] Hiromasa Nishikiori[1] (Shinshu Univ.,[1] Shinshu Univ., ARG,[2] Univ. Tokyo[3])

1．目的

光触媒に対するインピーダンス分析は，半導体/電解液界面の様々な情報を得る強力なツールとなるため，多くの光触媒研究において活用されてきた．しかし，単結晶や多結晶薄膜のような板物材料とは異なり，粉末材料から成る光電極は多くの界面を含むため，インピーダンス測定結果を合理的に解釈することは容易ではない．粒子転写 (PT)法によって作製した粉末光電極は，ほぼ単層の光触媒微粒子が裏面金属層上に結着した構造を有する．そのため，粉末同士の界面がほぼ存在せず，スキージ法等で形成された多層膜と比べると等価回路の解釈が簡単になると期待される．一方，デメリットとして，露出した裏面金属層がインピーダンス測定結果に影響を与えてしまうと予想される．本研究では，PT 法により作製した $SrTiO_3$ (STO)/Ta/Ti 膜を用い[1]，インピーダンス分析の精密解析に適用可能な粉末光電極を開発した．具体的には，裏面金属の露出を防ぐために，PT 法によって作製した半導体/金属膜接合体をエポキシ樹脂によってガラス基板に固定した．スパッタリング法によって製膜した金属膜は，膜を垂直に貫通する隙間が多い構造となる． 金属膜を垂直に貫通したエポキシ樹脂が金属層をシールするため，光触媒粒子のみが表面に露出した電極の作製が可能になると期待できる．

2．実験

電気化学測定は，一般的な三電極式で行った．市販の Nb ドープ STO (Nb:STO)単結晶，エポキシ樹脂で固定した PT 電極，またはカーボンテープで固定した PT 電極を作用極として評価した．参照極として Ag/AgCl，対極として Pt コイルを用いた．また，電解液として 0.1 M のリン酸緩衝液を用いた．

3．結果および考察

Nyquist plot において，単結晶電極が 10^5 Ω オーダーの容量性半円を示したのに対して，カーボンテープで固定した PT 電極は 10^3 Ω オーダーと極端に小さいインピーダンス値を示した (Fig. 1)．これは，金属層が露出しているためと考えられる．PT 電極の場合，STO/電解質界面と金属/電解質界面が並列に存在すると考えられる．このとき，電流はより抵抗が小さく容量が大きい回路を通ることになる．従って，カーボンテープで固定した PT 電極の場合，金属/電解質界面の回路しか検出できておらず，インピーダンスは小さい値を示したと考えられる．一方，エポキシ樹脂で固定した電極は単結晶電極と近いオーダーの容量性半円を示した．これは，金属層がシールされ STO/電解液界面のみを検出できたためと考えられる．Fig. 2 に，等価回路フィッティングにより求めた Mott-Schottky plot を示す[2]．どちらも n 型半導体に見られる正の傾きを示した．Mott-Schottky plot の傾きから計算したキャリア密度は，単結晶電極とエポキシ樹脂で固定した PT 電極のどちらも 10^{18} cm^{-3} のオーダーとなり，半導体としてリーズナブルな数値を得ることができた．ただし，PT 電極は幾何面積で計算しており，表面のラフネスを考慮することが今後の課題となる．

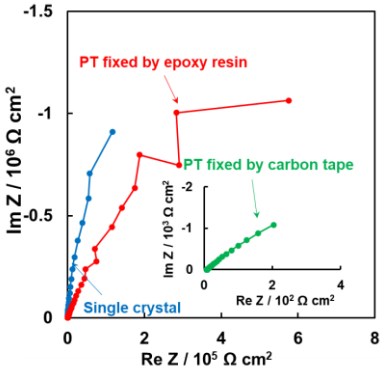


Fig. 1. Nyquist plots obtained under dark conditions with −0.5 V vs. Ag/AgCl of applied potentials.

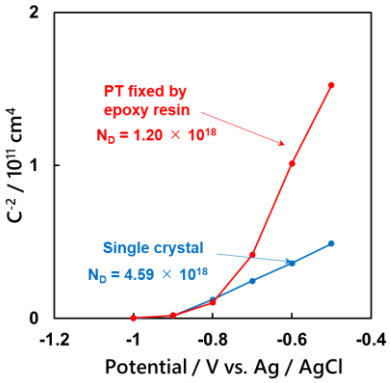


Fig. 2. Mott-Schottky plots obtained by equivalent circuit fitting.

(1) Y. Ham, et al., *Chem. Commun.*, **52**, 5011 (2016)
(2) T. Lopes, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 16515 (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

走査型電気化学セル顕微鏡を用いた $BiVO_4$ 光電極における結晶面選択的な酸素発生反応機構の解析

○本田航大[1]，平田海斗[1,2]，天野史章[3]，福間剛士[4]，高橋康史[1,3]
（名古屋大学[1]，名古屋工業大学[2]，東京都立大学[3]，金沢大学[4]）

Crystal-Facet-Selective Oxygen Evolution Reaction in $BiVO_4$ Photoelectrodes Analyzed by Scanning Electrochemical Cell Microscopy

Kota Honda,[1] Kaito Hirata,[1,2] Fumiaki Amano[3], Takeshi Fukuma[4] and Yasufumi Takahashi[1,4]
(Nagoya Univ.,[1] Nagoya Institute of Technology Univ.,[2] Tokyo Metropolitan Univ.,[3] Kanazawa Univ.[4])

１．目的

持続可能な社会の実現に向けて，半導体光電極を用いた太陽光水分解が注目されている．その実用化には，光照射により励起されたキャリアを高効率で分離し，反応へと活用する触媒構造の設計が不可欠である．この反応効率化への設計指針の一つとして挙げられるのが，光触媒内部の電場による結晶面選択的なキャリアの移動と反応位置制御である．特に光触媒分野では，異方的に電子と正孔を分割することで反応の高効率化が達成されており，その代表的な材料といえる $BiVO_4$ 粒子では，{010}が還元反応面，{110}が酸化反応面に帰属されている[1]．しかし，光電極上における結晶面選択的な触媒反応についての理解は不十分であり，各結晶面での反応活性やキャリアダイナミクスを直接評価する手法が求められる．

２．実験

本研究では，サブマイクロスケールでの局所的な電気化学計測を可能とする走査型電気化学セル顕微鏡（SECCM）を用いて[2]，光アノード電極の各結晶面における反応を直接可視化した．n 型半導体である $BiVO_4$ 粒子をフッ素ドープ酸化スズ（FTO）上に成長させた光アノード電極を計測対象とした．SECCM の探針として電解液（0.1 M リン酸緩衝液）と参照極（銀塩化銀電極）を充填したガラスナノピペット（先端開口径：約 100 nm）を用いた（Fig. (a)）．光電極に LED 光照射下（波長：455 nm）のもと SECCM 計測を行い，形状像と電流像を同時に取得した．

３．結果および考察

Fig. (b，c) はそれぞれ，正孔犠牲剤である 0.5 M 亜硫酸ナトリウム添加の有無で SECCM 計測により取得した電流像を示している．正孔犠牲剤を添加しない場合には酸素発生反応（OER）由来の電流が，一方添加した場合には亜硫酸イオンの酸化反応（$SO_3^{2-} + H_2O + 2h^+ \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$）に起因する正孔消費を反映した電流が取得可能である．電流像からいずれの条件においても，各結晶面上の電流強度は{010}面>{110}面という傾向を示した．これらの結果から，$BiVO_4$ 光アノード電極では，{010}面において酸化反応活性が高いことが示唆された．したがって，光触媒系で結晶面選択的な反応を促すとされる内部電場の寄与は光電極系では小さく，表面の触媒反応性が支配的であることが予想される．今回の結果は，光電極材表面での触媒反応高効率化の設計指針が粉末光触媒反応とは異なる可能性を示唆し，今後の光電極材料の反応機構理解への貢献が期待される．

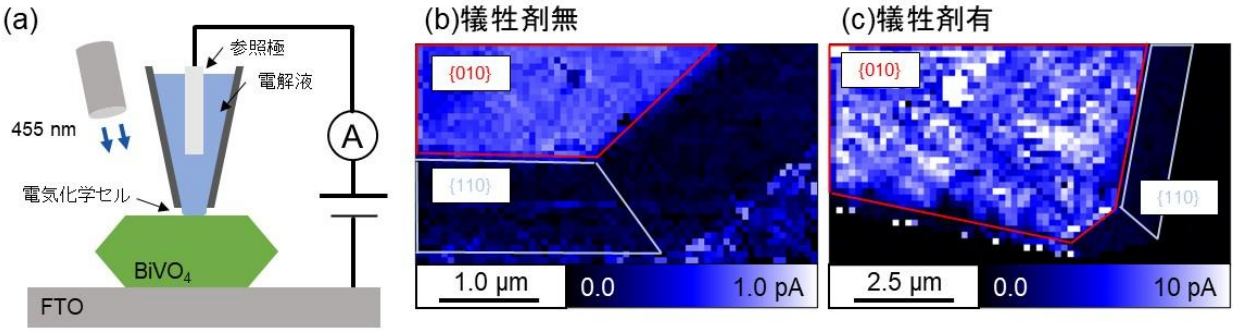


Figure: (a) SECCM の概要図．(b)正孔犠牲剤無し及び(c)有りで計測した電流像．

(1) R. Li, *et. al.*, *Nat. Commun.*, **4**, 1432 (2013).
(2) M. V. Makarova, *et. al.*, *ACS Catal.*, **12**, 1201-1208 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:15 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション5（特別講演）

座長:入江 寛(山梨大学)

主催：光電気化学研究懇談会

14:45 ~ 15:15

[S2_1_16]

機能構造による近赤外光応答光電極の高効率化

〇嶺岸 耕[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

機能構造による近赤外光応答光電極の高効率化

〇嶺岸　耕[1]（東京大学先端科学技術研究センター[1]）

Enhanced Efficiency of Near-Infrared Responsive Photoelectrodes through the Introduction of Functional Structures

Tsutomu Minegishi,[1] (Research Center for Advanced Science and Technology, The University of Tokyo,[1])

１．目的

光電極および光触媒を用いた水分解は太陽光を利用して水素を安価に得ることが出来る手法として期待されている．一方でその主なボトルネックはエネルギー変換効率にあり，太陽光をより効率的に吸収できる長波長応答材料を用いた効率的な水素発生が必要である．一方，長波長応答化は同時に反応の駆動力の低下を意味することから，再結合や過電圧といったロスが顕在化しやすくなる．この問題を解決するには光触媒材料の開発・高品質化に加えて表面修飾等により反応あるいは電荷分離を促進する機能構造を構築することが必要である．我々は特に $(ZnSe)_x(Cu(In,Ga)Se_2)_{1-x}$ (ZnSe-CIGS)や(Zn, Cd)Te といった可視光ほぼ全域を利用可能な近赤外光応答光カソードを対象として，表面・裏面修飾に加えて組成傾斜構造導入によるソーラー水素生成の高効率化に取り組んで来た．[1-3] 発表ではこれらについて紹介させていただく．

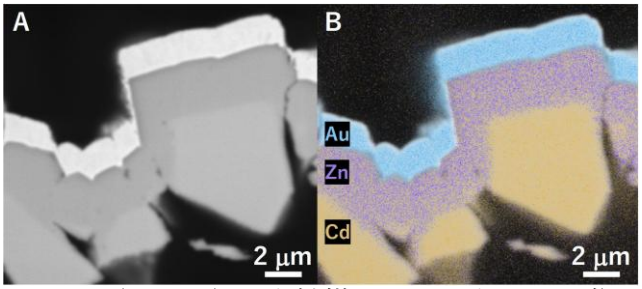


Fig.1 (Zn, Cd)Te 光触媒シートの断面 SEM 像(A)，および EDS マッピング結果(B).

２．実験

ZnSe-CIGS 薄膜は多元蒸着法により Mo コートガラス基板上に形成した.この際,2 層法により Ga リッチ層，In リッチ層の順に堆積する際に Te を微量添加することで融点が低下，相互拡散によって組成傾斜構造を導入することが出来る．[1, 4] (Zn, Cd)Te においては薄膜および光触媒微粒子を金属箔上に固定化した光触媒シートの系で検討した．薄膜系では近接昇華法によって ZnTe 層，CdTe 層の順に成膜する際に微量の Cu を添加することで融点を低下させることで相互拡散により組成傾斜構造を有する(Zn, Cd)Te 薄膜を得た．[2] 光触媒シートの系では CdTe 微粒子に対して粒子転写法によって光触媒シート化する際に，近接昇華法により ZnTe 層をコンタクト層として形成する際に相互拡散で組成傾斜構造を光触媒微粒子内に導入した.[3] いずれの系でも表面修飾は電荷分離促進のために化学浴堆積法によって CdS を堆積し，さらに水素生成触媒である Pt を 2 nm 真空蒸着法で堆積した.

３．結果および考察

ZnSe-CIGS 薄膜光カソードおよび(Zn, Cd)Te 光カソード，いずれの場合においても伝導帯下端(CBM)が固液界面に向かって深くなっていく，光励起電子が電極表面へと捕集されるようなバンドダイヤグラムとなる組成傾斜構造の形成に成功し，顕著に外部量子効率が増加することで疑似太陽光照射下における光カソード電流が大きくなることを確認した．[1-3] (Zn, Cd)Te 光触媒シートの断面 SEM 像および同時計測した EDS マッピング結果を Fig.1 に示すが，集電体として機能する Au 箔上に組成傾斜構造が作りつけられた(Zn, Cd)Te 微粒子が緻密に結着しており，また，その微粒子内に組成分布が形成されていることが確認できる．なお，CdTe は ZnTe と比較して伝導帯下端が深いことから，固液界面に近づくにしたがって Cd 組成が増加する構造では電子が固液界面に向かって移動するポテンシャルが形成されていることを意味する．さらに SEM-EBSD を用いた観察からこの (Zn, Cd)Te 微粒子は興味深いことに単結晶であることが明らかになっており，組成傾斜構造がエピタキシャル成長によって形成されていることが示唆される．この(Zn, Cd)Te 光触媒シートは光カソード電流，オンセット電位ともに CdTe の場合と比較して顕著に増大していることが確認され，顕著な粒界の導入なく電荷分離の促進に成功していることを示している．発表では組成傾斜構造の形成と性能向上メカニズムについてシミュレーション結果を交えて議論する．

(1) T. Minegishi et al. *Appl. Phys. Lett.* **2021**, 119, 123905. (2) L. S. Veiga et al. *Sustainable Energy Fuels* **2024**,8, 2210.
(3) L. S. Veiga et al. *Chem. Sci.* **2025**, 16, 12833. (4) H. Kaneko et. al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016,** 55, 15329.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 15:15 ~ 15:45 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション6（一般講演）

座長:入江 寛(山梨大学)

主催：光電気化学研究懇談会

15:15 ~ 15:30

[S2_1_17]

酸化チタン光電極による水メディエート光電変換セル

〇寺西 美和子[1]、納谷 真一[1]、多田 弘明[2] (1. 近畿大学、2. 名古屋大学未来社会創造機構)

15:30 ~ 15:45

[S2_1_18]

ルチルーアナタースTiO_2接合系における光誘導電子移動方向の決定

〇納谷 真一[1]、寺西 美和子[1]、副島 哲朗[1]、多田 弘明[2] (1. 近畿大学、2. 名古屋大学未来社会創造機構)

©公益社団法人電気化学会

酸化チタン光電極による水メディエート光電変換セル

○寺西美和子[1]，納谷真一[1]，多田弘明[2]（近畿大[1]，名古屋大[2]）

Water-Mediated Photoelectric Conversion Cell Using Titanium Oxide Photoelectrode

Miwako Teranishi,[1] Shin-ichi Naya,[1] and Hiroaki Tada[2] (Kindai Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

酸化チタン光電極と白金対極からなる光電気化学セルに，溶存酸素を除いた状態で光照射することにより水分解が進行することは，本多–藤嶋効果として広く知られている[1]．これに対して，溶存酸素が存在する場合には，対極で酸素還元反応が進行することから，酸化チタン光電極による酸素発生反応と組み合わせることで，セルを構成する物質を何ら消費することなく電力を供給できる“水メディエート光電変換セル”として働くものと期待される．これまでに，色素増感太陽電池[2]やバイオマス由来の物質を燃料に用いた光燃料電池[3]では，光アノード材料としてアナタース型酸化チタンナノ結晶からなる多孔質薄膜（mp-A-TiO_2）が好適に使用されてきた。そこで，mp-A-TiO_2 光アノードを用いた水メディエート光電変換セルを作製したが，ほとんど電力が得られないことが明らかになった。この原因として，mp-A-TiO_2 光アノード上での水の酸化に対する過電圧が大きいこと，さらに 水の酸化過程で生成する活性酸素種による電子トラップにともなう電子収集電極への電子輸送効率の低下などが考えられる．最近，我々は，ルチル型酸化チタンナノワイヤーアレイ（R-TiO_2-NWA）が水メディエート光電変換用の良い光アノードとして働くことを見出した。本研究では，R-TiO_2-NWA を光アノードとして用いた水メディエート光電変換セルの性能を報告するとともに，その優れたセル性能の原因について考察する。

２．実験

フッ素ドープ酸化スズ(FTO)電極をチタン(Ⅳ)テトラブトキシドの 6M 塩酸水溶液に浸漬し，オートクレーブを用いた水熱合成法[4]を行うことで R-TiO_2 NWA を形成した．FTO 電極上に，スキージ法を用いて mp-A-TiO_2 電極を形成した．光電変換セル評価のため, R-TiO_2 NWA または mp-A-TiO_2（作用電極，電極面積 1.0×1.0 cm^2）| 0.1 M 硫酸ナトリウム水溶液（電解質水溶液, 160 mL（pH 12.4））| Pt wire（対極）からなる 2 電極セルを作製した．ガルバノスタット・ポテンショスタット（HZ-7000，北斗電工製）を用いて，酸素雰囲気下，ソーラーシュミレーター（PEC-L10，ペクセル・テクノロジーズ株式会社製, AM 1.5, 100 mW cm^{-2}）で疑似太陽光照射し，光電気化学測定を行った．

３．結果および考察

R-TiO_2 NWA(青色)または mp-A-TiO_2（赤色）（光アノード，電極面積 1.0 × 1.0 cm^2）| 0.1 M 硫酸ナトリウム水溶液（電解質水溶液, 160 mL（pH 12.4））| Pt wire（カソード）からなる 2 電極セルのセル電圧-光電流曲線（実線）と光電力-光電流曲線（破線）を測定した（**Fig. 1**）．mp-A-TiO_2 電極では，開放電圧（V_{oc}）は 0.63 V であるが，短絡電流（J_{sc}）は微弱である（0.016 mA cm^{-2}）．これに対し，R-TiO_2 NWA 電極を用いることで, 特に J_{sc} はが著しく増大した（0.77 mA cm^{-2}）．また、R-TiO_2 NWA 光アノードセルの光電力（Power density）は 0.14 mW cm^{-2} に達した．加えて，R-TiO_2 NWA 電極に mp-A-TiO_2 を積層することで，セル性能が一層向上することが明らかとなった．

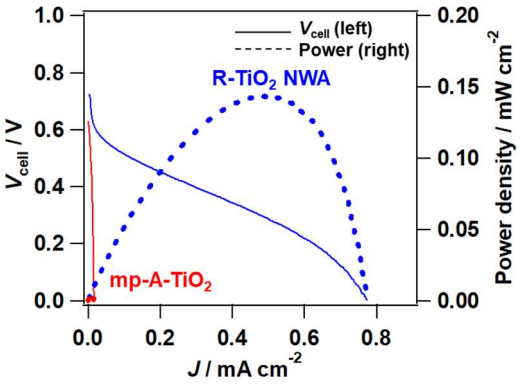


Fig.1 Cell voltage (V_{cell})-photocurrent (J) curves (solid curves) and power density-J curves (broken curves) for PEC cells using R-TiO_2 NWA (blue) and mp-A-TiO_2 (red) as the photoanodes under illumination of simulated sunlight (AM 1.5, one sun).

(1) A. Fujishima, and K. Honda, *Nature* **238**, 37 (1972).
(2) B. O'Reagan, and M. Grätzel, *Nature*, **353**, 737(1991).
(3) M. Kaneko, J. Nemoto, H. Ueno, N. Gokan, K. Ohnuki, M Horikawa, R. Saito, and T. Shibata, *Electrochem. Commun.* **8**, 336 (2006).
(4) B. Liu, and E. S. Aydil, *J. Am.Chem.Soc.* **131**, 131 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ルチルーアナタース TiO_2 接合系における光誘導電子移動方向の決定

〇納谷真一 [1]，寺西美和子 [1]，副島哲朗 [1]，多田弘明 [2]（近畿大 [1]，名古屋大 [2]）

Direction of Photoinduced Electron Transfer under Rutile-Anatase TiO_2 composite

Shin-ichi Naya,[1] Miwako Teranishi,[1] Tetsuro Soejima,[1] and Hiroaki Tada[2] (Kindai Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

1．目的

半導体光電極および半導体光触媒では，光吸収で生成した電子―正孔の再結合による失活がその効率低下の大きな要因である．電荷分離を促進するためには，異種半導体の接合による光誘導電子移動が非常に有効である．高活性な光電極を作製するための材料設計には，電子移動の方向が重要であるが，もっとも基礎的なアナタースとルチルからなる酸化チタンホモ接合系でさえ，未だ論争が続いている [1,2]．本研究では，アナタースとルチルの多孔質薄膜を積層した光電極による水およびアンモニアの光電気化学的酸化反応を検討することによって，光誘起電子移動の方向を実験的に明らかにした．

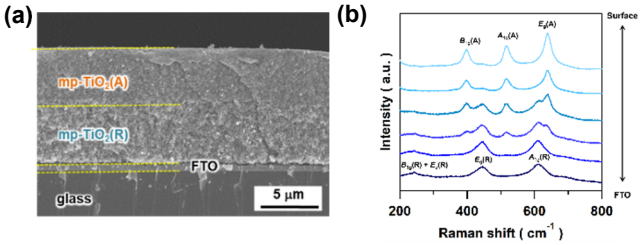


Fig. 1. Cross-sectional SEM image (a) and Raman spectra (b) of mp-TiO_2(A)/mp-TiO_2(R).

2．実験

市販のルチル型 TiO_2 ナノ粒子（堺化学製 STR-100N）とポリエチレングリコール，アセチルアセトン，Triton-X100 を用いてルチル TiO_2 ペーストを作成した．アナタース TiO_2 ペーストは．市販のもの（日揮触媒化成製 PST-18NR）を用いた．フッ素ドープ酸化スズ（FTO）電極表面に，ドクターブレードを用いてペーストをコーティングし，500℃で 1 時間焼成することで mp-TiO_2/FTO 電極を作製した．この表面に再度ペーストをコーティングし，500℃で 1 時間焼成することで mp-TiO_2(A)/mp-TiO_2(R)/FTO および mp-TiO_2(R)/mp-TiO_2(A)/FTO 電極を作製した．光電極（1 cm^2), Ag/AgCl | degassed 0.1 M Na_2SO_4 | Nafion | degassed 0.1 M Na_2SO_4 | Pt wire (4.6 cm^2) 型の 3 電極系光電気化学セルを作製し，疑似太陽光照射による水の酸化およびアンモニアの酸化の評価を行った．

3．結果および考察

Fig. 1a は FTO 電極の上に mp-TiO_2(R)薄膜を形成し，その上に mp-TiO_2(A)薄膜を積層した mp-TiO_2(A)/mp-TiO_2(R)サンプルの断面 SEM 像を示す．それぞれ 5 μm 程度の多孔質薄膜が形成されていることがわかる．**Fig. 1b** は顕微ラマンにより観察位置を表面から FTO まで変化させたときの Raman スペクトルの変化を示す．表面付近ではアナタースの散乱ピークが見られる．観察位置を FTO 方向に変化させると，アナタースの散乱ピークが低下するとともに，ルチルの散乱ピークが立ち上がっており，薄膜の上層がアナタース，下層がルチルであることがわかる．

作成した薄膜を光電極とした 2 区画 3 電極系の光電気化学セルを作製し，疑似太陽光照射による水の酸化およびアンモニアの酸化に対する活性を評価した．活性に対する積層効果を，下層の光電流に対する積層系の光電流の比（$EF_{上層/下層}$）で表す．**Fig. 2** に示すように，水の酸化において膜厚を変えても，$EF_{R/A}$～1 であるのに対し，$EF_{A/R}$ は 2 以上となる．アンモニアの酸化においても，$EF_{R/A}$～1 であるのに対し $EF_{A/R}$ は 2 以上であった．これは，光照射により生じた励起電子が，アナタースからルチルへ，そして FTO へ輸送されていることを示している．さらに，光照射によるポテンシャル変化等の測定により詳細を明らかにした．

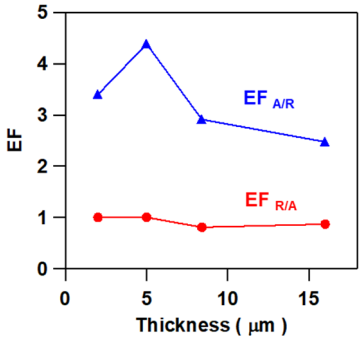


Fig. 2. Enhancement factor (EF) of mp-TiO_2(A)/mp-TiO_2(R)/FTO and mp-TiO_2(R)/mp-TiO_2(A)/FTO electrodes for OER as a function of mp-TiO_2 film thickness.

(1) T. Kawahara, Y. Konishi, H. Tada, N. Tohge, N. Nishii, and S. Ito, *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2811 (2002).
(2) D. O. Scanlon, *et. al. Nature Mater.* **12**, 798 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 17:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション7（学生講演）

座長:嶺岸 耕(東京大学)

主催：光電気化学研究懇談会

16:00 ~ 16:15

[S2_1_19]

Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Electrodes through Bubble Observation

〇任 天浩[1]、佐藤 大樹[2]、福島 知宏[2,3]、板谷 昌輝[2]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院 Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University、2. 北海道大学大学院理学研究院　Faculty of Science, Hokkaido University、3. JST-さきがけ　JST-PRESTO)

16:15 ~ 16:30

[S2_1_20]

ホスフィン保護白金17量体ナノクラスターの合成収率向上と水素生成反応活性評価

〇佐藤 虎太郎[1,2]、池田 薫[1,2]、飯田 健二[3]、川脇 徳久[1]、根岸 雄一[1] (1. 東北大学大学院、2. 東京理科大学大学院、3. 北海道大学　触媒科学研究所)

16:30 ~ 16:45

[S2_1_21]

硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒とする水中における電気化学的アンモニア酸化反応

〇奥平 真弘[1]、稲垣 尭[2]、杉野目 駿[1]、西林 仁昭[1] (1. 東京大学、2. TDK株式会社)

16:45 ~ 17:00

[S2_1_22]

硫黄添加窒化銅触媒を用いた電気化学的二酸化炭素還元反応によるギ酸生成

〇鈴木 皓星[1]、宮内 雅浩[1]、山口 晃[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

Mechanism of Hydrogen Evolution Reaction on Nanostructured Electrodes through Bubble Observation

Tianhao Ren,[1] Tomohiro Fukushima,[1,2] Masaki Itatani,[1] and Kei Murakoshi[1]
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,[1] JST-PRESTO[2])

１．Purpose

Water electrolysis is a promising method for green hydrogen production, but its large-scale deployment requires efficient electrocatalysts for the hydrogen evolution reaction (HER). HER is a multi-electron, proton-coupled process and plays a crucial role in the overall water-splitting reaction. Under near-neutral pH conditions, HER is relatively mild and its kinetics are inherently slower than those in acidic electrolytes making the development of efficient catalysts an urgent necessity. Recently, a novel theoretical framework has been provided to describe a single electron transfer process under the light-matter interaction condition combined with the classical electron transfer theory in the absence of light illumination[1,2]. It is expected that rationally structured nanostructures can enhance HER activity due to light-matter interaction between specific electromagnetic field and adsorption species. However, the underlying catalytic mechanisms on such surfaces remain elusive. In this study, we focused on the influence of the electrolyte environment. Although supporting electrolytes do not directly participate in the reaction, alkali metal cations have been found to affect the HER in both acidic and alkaline solution. To gain a deeper understanding of the HER mechanism on nanostructured electrodes under neutral conditions, we observed bubble formation in different electrolytes using a high-pressure cell.

２．Experiments

We fabricated periodic arrays of Ag nanodisks on glassy-carbon (GC) substrates via electron-beam lithography. A 100 nm thick layer of Ag was then deposited on the surface, followed by a lift-off process to obtain the Ag/GC nanostructures. We then quantified their intrinsic HER activity by recording the nucleation and growth of H_2 bubbles under a static hydrostatic pressure of 75 MPa in a custom three-electrode high-pressure cell (Fig.1). The Ag nanodisks served as the working electrode, with Au wires acting as both pseudo-reference and counter electrodes in 0.25 M Li_2SO_4, Na_2SO_4 and Cs_2SO_4 electrolyte. An overhead CCD camera captures time-resolved videos, and the HER rate is evaluated by the bubble generation dynamics.

３．Results and Discussion

We focused the camera on the nanostructured electrode surface and observed that different silver nanostructures displayed different colors. As the applied potential gradually swept in the negative direction, black bubbles began to form on the surface of the silver nanostructures, growing in size until they eventually detached from the electrode. As the HER intensified, the violently generated bubbles broke the silver nanostructures into powder, causing the HER in that area to stop (Fig.2). After obtaining the bubble observation videos, we imported them into a machine learning model to identify the bubble nucleation time (potential), bubble size, and generation rate on different types of nanostructures. This allowed us to calculate the cumulative bubble volume and derive the polarization local current curve and Tafel slope. The HER reaction rate on the nanostructured Ag/GC electrode was significantly higher than that on the flat Ag electrode, which is consistent with previous studies. In electrolytes containing different cations at the same concentration, we observed variations in the HER performance. On the nanostructured Ag/GC electrode, the order and rate of the HER were approximately $Cs^+ > Na^+ > Li^+$. This trend is similar to the influence of different alkali metal cations on the HER in alkaline solutions. Therefore, we speculate that the main reaction mechanism of HER on nanostructures under neutral conditions may be related to the direct reduction of H_2O molecules.

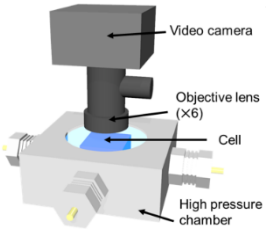


Fig. 1. Schematic illustration of high-pressure electrochemical cell, where Au pseudo electrodes were used as counter and reference electrodes.

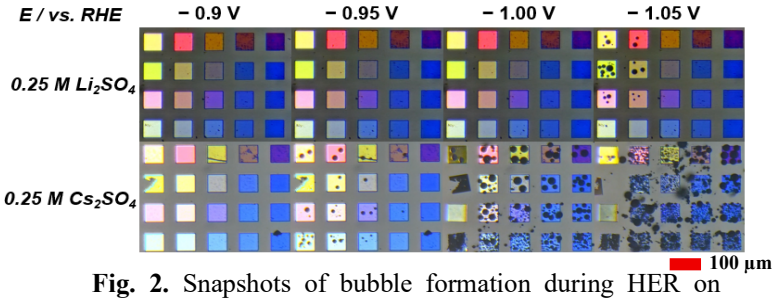


Fig. 2. Snapshots of bubble formation during HER on nanostructures in Li_2SO_4 and Cs_2SO_4 solutions under different potentials.

(1) T. Fukushima, M. Itatani and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.* **16**, 23, 5745 (2025).
(2) T. Hayashi, T. Fukushima, and K. Murakoshi, *J. Chem. Phys*. **161**, 181101 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ホスフィン保護白金 17 量体ナノクラスターの合成収率向上と水素生成反応活性評価

○佐藤虎太郎[1,2]，池田薫[1,2]，飯田健二[3]，川脇徳久[1]，根岸雄一[1]（東北大[1]，東理大[2]，北大[3]）

Creation of Highly Active Hydrogen Evolution-Catalysts by the Improvement of Synthesis Yield of Pt_{17} Nanoclusters

Kotaro Sato[1,2], Kaoru Ikeda[1,2], Kenji Iida[3], Tokuhisa Kawawaki[1,2], and Yuichi Negishi[1]
(Tohoku Univ.[1], Tokyo Univ. of Sci.[2], Hokkaido Univ.[3])

1．目的

水素（H_2）をエネルギー源とした循環型社会の実現に向けて、再生可能エネルギー由来の電力を用いた低環境負荷な水分解水素生成が注目されている。特にプロトン伝導膜を用いた固体高分子形水分解（PEMWE）は、小型で高いエネルギー効率と水素生成速度及び電圧変動に対する迅速な応答性を有するなど様々な利点がある。この PEMWE では、2–3 nm 程度の白金ナノ粒子（Pt NPs）をカーボンブラック（CB）に担持した触媒（Pt NPs/CB）が、水素生成反応（HER）の電極触媒として用いられている。しかし、Pt は希少かつ高価なため、PEMWE の更なる普及には Pt の使用量削減が課題になっている。この有効な解決策の一つとして、触媒粒子の微細化による表面活性点の増加があげられる。これまで当研究室では、微細な触媒を調製するために粒径 1 nm 程度の Pt17 量体ナノクラスター（Pt_{17} NC）の合成に成功してきた(1)。しかし、合成収率が約 1% と著しく低いという課題があった。本研究では、1) Pt_{17} NC 合成の収率向上、2) Pt_{17} NC 担持触媒の創製および HER 活性評価の 2 点を目標に研究を進めた。また、密度汎関数理論（DFT）計算を用いて Pt NC 触媒が示す高活性な HER のメカニズム解明にも取り組んだ。

2．実験

ポリオール還元/配位子交換法を用いて、Pt_{17} NC の合成を試みた。得られた Pt_{17} NC を含浸法にて CB 担体に吸着させ、HER を阻害させる嵩高い配位子を取り除くために減圧焼成することで Pt_{17} NC 担持触媒（Pt_{17}/CB）を調製した。Pt_{17}/CB および市販触媒（Pt_{NP}/CB; TEC10E50E）に対して三電極系を用いた電気化学測定により HER 活性を評価した。また、密度汎関数理論（DFT）計算を用いて Pt NC 触媒が示す高活性な HER 反応メカニズム解明にも取り組んだ。

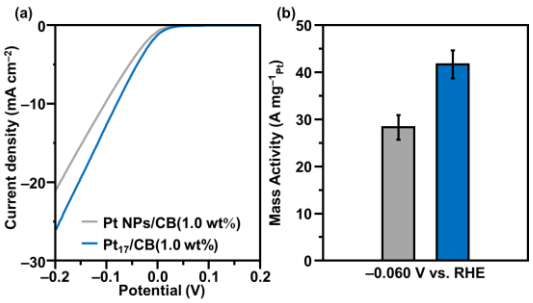


Fig. 1 Pt_{17}/CB と Pt_{NP}/CB の（a）LSV および（b）HER 質量活性（−0.060 V *vs.* RHE）

3．結果および考察

各合成パラメーター（還元時間、試薬量）の最適化と、洗浄溶媒の選定により、Pt_{17} NC の合成収率を約 30 倍向上させることに成功した。熱重量分析より、触媒調製における焼成温度を 250 ºC に決定し、Pt_{17}/CB を調製した。リニアスイープボルタンメトリー（LSV）の結果から、0.0 V vs. RHE 付近において、Pt_{17}/CB（1.0 wt% of Pt）は Pt_{NP}/CB（1.0 wt% of Pt）と比較して、よりも大きな還元電流が生じ始めたことが確認できる。（Fig.1a）。さらに、HER に適切なターフェル傾きを有する −0.060 V *vs.* RHE において、Pt_{17}/CB は Pt_{NP}/CB よりも 1.47 倍高い HER 質量活性を有することが明らかとなった（Fig.1b）。この高い HER 質量活性の起源を明らかにするために DFT 計算を試みた。その結果、グラフェン上の Pt_{17} NC では、局所的に電子構造の異なる Pt 原子が混在していることが明らかになった。特に Pt_{NP}/CB に存在する Pt(111)面と比較して、Pt_{17}/CB は HER に有利な活性サイト（A site）を有しており（Fig.2）、これが Pt_{17}/CB の高い HER 活性に寄与していると考えられる(2)。

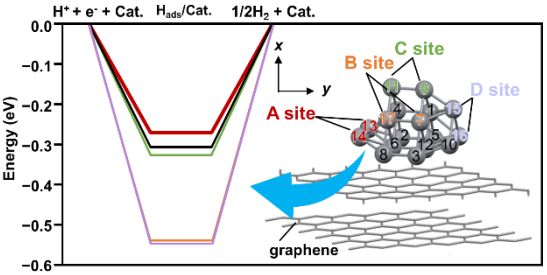


Fig. 2 Pt_{17}/graphite（挿入図）の各 Pt 原子における反応サイト(A–D) と Pt(111)面の HER 進行時の自由エネルギー図

(1) T. Kawawaki, Y. Negishi *et al.*, *Nanoscale* **15**, 7272 (2023).
(2) K. Oiwa, K. Ikeda, **K. Sato**, Y. Negishi *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 12124 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫黄架橋二核ルテニウム錯体を触媒とする水中における電気化学的アンモニア酸化反応

○奥平 真弘 [1], 稲垣 尭 [2], 杉野目 駿 [1], 西林 仁昭 [1]（東京大学 [1], TDK 株式会社 [2]）

Electrocatalytic Ammonia Oxidation in Water by Thiolate-Bridged Diruthenium Complexes

Mahiro Okuhira,[1] Takashi Inagaki,[2] Shun Suginome,[1] and Yoshiaki Nishibayashi[1]
([1]The University of Tokyo, [2]TDK Corporation)

1．目的

エネルギー分野におけるアンモニア利用への期待を背景として、遷移金属錯体を用いた電気化学的条件における触媒的なアンモニア酸化反応の開発が近年活発に行われている。特に実用面から水中における反応開発が期待されているものの、その成功例は限定的である。数少ない例として、当研究室が電気化学的なアンモニア酸化反応に対する高い触媒活性を見出した 2,2'-ビピリジン-6,6'-ジカルボキシレート配位子を持つルテニウム錯体が知られている。[1,2] 今回我々は、水中における水素分子酸化反応の触媒として働く硫黄架橋二核ルテニウム錯体 **1** (**Figure 1**)[3] に着目し、水中において動作する新たな電気化学的アンモニア酸化触媒の開発を目指した。

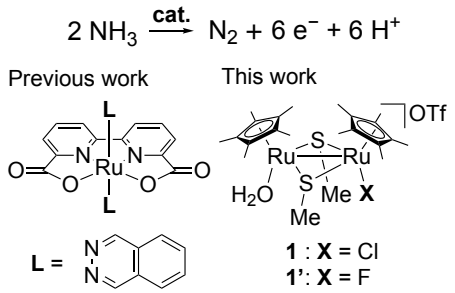


Figure 1. Electrocatalytic ammonia oxidation.

2．実験

電気化学測定は一室型セルを用いて室温のアルゴン雰囲気下 **1** (0.1 mM)を触媒、KF (0.1 M)を電解質として加えたアンモニア水溶液(1.0 M)中で行い、フェロセンメタノール(FcMeOH)を基準電位として測定した後にフェロセン(Fc)基準電位へと換算した($FcMeOH^{0/+}$ = −0.01 V vs $Fc^{0/+}$)。Pt 電極を対照極、Ag/AgCl を参照極とし、作用極として GC ディスク電極(サイクリックボルタンメトリー、CV)またはカーボンペーパー(定電位電解、CPE)を用いた。

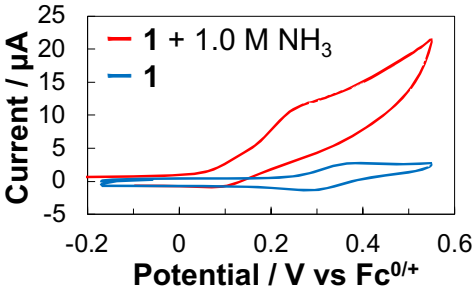


Figure 2. Cyclic voltammograms of **1** in the presence (Red) and absence (Blue) of NH_3 (1.0 M), 0.1 V/s in water with KF (0.1 M).

3．結果および考察

初めに CV により **1** の水中におけるアンモニア酸化に対する反応性を検討した。錯体 **1** は+0.32 V vs $Fc^{0/+}$で $Ru^{II/III}$ に相当する準可逆な酸化還元波を示した(**Figure 2** 青)。一方、アンモニア存在下における CV 測定の結果、+0.06 V vs $Fc^{0/+}$から立ち上がる触媒電流が確認された(**Figure 2** 赤)。アンモニア存在下での触媒電流の立ち上がりは、アンモニア非存在下における錯体 **1** の酸化電位よりも 0.26 V 低電位側にシフトしており、アンモニア酸化反応に対するプロトン電子共役移動の寄与が示唆された。続いて CPE による触媒的アンモニア酸化反応を行った(**Figure 3a**)。+0.52 V vs $Fc^{0/+}$で 18 時間の CPE を行った結果、触媒あたり 53.3 当量の窒素ガスがファラデー効率 76%で生成し、触媒的なアンモニア酸化反応の進行が確認された。**Figure 3b** に示すように、CPE 中の電流値は 6 時間かけて徐々に増加したのち、安定した値を示した。この結果は、反応系中で **1** が活性種へと徐々に変換されていることを示している。そこで、**1** を過剰量の KF と水中で反応させたところ、塩素配位子がフッ素配位子へと交換した錯体 **1'** (**Figure 1**)の生成が ^{1}H および ^{19}F NMR より示唆された。

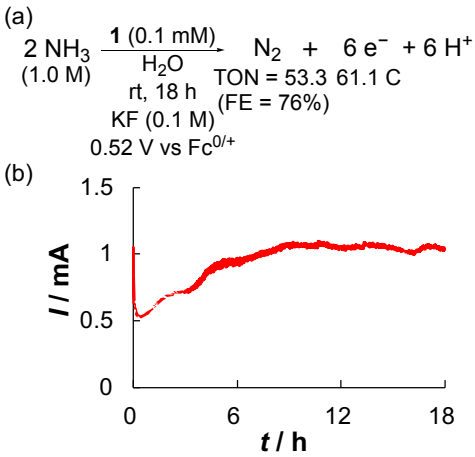


Figure 3. (a) Ammonia oxidation by **1** in Controlled Potential Electrolysis(CPE).
(b) Chronoamperogram of CPE.

1) H. Toda, K. Kuroki, R. Kanega, T. Yano, T. Yoshikawa, S. Kuriyama, Y. Himeda, K. Sakata, Y. Nishibayashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2023**, *96*, 980.
2) M. Yuki, K. Sakata, Y. Hirao, N. Nonoyama, K. Nakajima, Y. Nishibayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 4173.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫黄添加窒化銅触媒を用いた電気化学的二酸化炭素還元反応によるギ酸生成

〇鈴木皓星 [1]，宮内雅浩 [1]，山口晃 [1]（東京科学大 [1]）

Production of formic acid by electrochemical carbon dioxide reduction using sulfur-added copper nitride catalysts

Kosei Suzuki,[1]Masahiro Miyauchi,[1] and Akira Yamaguchi[1] (Science Tokyo[1])

１．目的

カーボンニュートラル実現のため、再生可能エネルギーを用いて常温常圧の温和な環境で二酸化炭素を有価物に変換できる電気化学的二酸化炭素還元反応が注目されている。この反応はギ酸や一酸化炭素、炭化水素など触媒によってさまざまな化合物に変換できる。生成物の選択性は触媒に大きく影響されることが知られている。我々は金属硫化物と金属窒化物の複合化により、二酸化炭素還元反応の選択性の制御や活性の向上を行ってきた。硫化銅（Cu_2S,CuS）は二酸化炭素還元反応においてギ酸に対し高い選択性と活性を持つことが知られており、ギ酸生成型の電極触媒として注目されている。そこで本研究では硫化銅と窒化銅の複合化によってギ酸活性の向上を目標とした。

２．実験

酢酸銅（Ⅱ）水和物 300mg と窒素源としての尿素 500mg をともに、不活性ガス雰囲気化で焼成することで窒化銅（Cu_3N）を合成した。また、酢酸銅（Ⅱ）水和物に硫黄粉末を混合したのちに焼成することで硫化銅と窒化銅の複合触媒の合成を試みた。混合する硫黄粉末の量を変化させることで、異なる硫黄含有量をもつ 5 種類の硫黄添加窒化銅（S- Cu_3N）を合成した。EDS 測定から各試の硫黄含有量を測定した。

合成した試料をカーボンペーパー上にドロップキャストすることで作用極を作製した。対極には Pt メッシュ、参照極には Ag/AgCl 電極を用い、電解液は CO_2 飽和 0.1M 炭酸水素カリウム水溶液を用いた。H 型セルで合成した窒化銅と 5 種の硫黄添加窒化銅、標準試料の硫化銅(Cu_2S,CuS)の二酸化炭素還元反応の活性評価を行った。活性評価にはポテンショスタットを用いて、-0.3V~-1.2V vs. RHE の範囲で一定電位を 1 時間印加した。気相生成物はガスクロマトグラフィー、液相生成物は高速液体クロマトグラフィーで検出した。得られた生成物と電流値から、各試料の二酸化炭素還元電流とギ酸生成速度およびギ酸のファラデー効率を算出し活性を比較した。

３．結果および考察

EDS 測定から硫黄粉末の添加量に伴う硫黄含有量の増加を確認した。最大 17atm%の硫黄の添加に成功した（表 1）。各試料の二酸化炭素還元活性評価の結果、硫黄の添加によって、-0.7V～-1.0V vs. RHE の範囲で二酸化炭素還元電流の増加が確認された。硫黄添加窒化銅による生成物に注目すると主にギ酸の生成が促進されていることが明らかになった（図 1）。ギ酸に対し、最もファラデー効率の高かった-0.9V vs. RHE において、S-7.87%Cu_3N はファラデー効率 54.3%、部分電流密度 6.21mA/㎠を達成し、窒化銅や硫化銅単体と比較して高い活性を示した。電気化学的二酸化炭素還元反応において*OCHO 中間体として吸着した場合はギ酸へと還元され、*COOH 中間体として吸着した場合は一酸化炭素や炭化水素へと還元されることが知られている。硫黄の添加によって*OCHO 中間体の吸着を促進した結果ギ酸生成の活性が向上したと考えられる。

本研究では硫化銅窒化銅複合化によって触媒活性の向上を達成し、持続可能なエネルギー変換技術の発展への寄与が期待される。

表 1. 各試料の組成

S 添加 (mg)	Cu(atm%)	N(atm%)	S(atm%)
0	66.07	33.93	n.d.
2.5	66.78	32.61	0.61
5.0	63.92	33.97	2.11
10.0	60.42	35.83	3.73
20.0	55.00	34.42	10.58
40.0	63.25	18.93	17.82

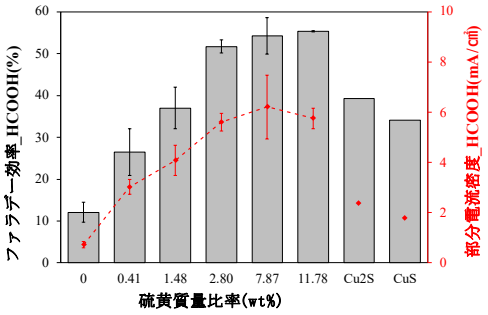


図 1. 各試料のギ酸への活性(-0.9V vs. RHE)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 10:45 S3(工学部棟2階 工31)

セッション１（一般講演・学生講演）

座長:野上 敏材(鳥取大学)

主催：有機電子移動化学研究会

10:00 ~ 10:15

[S3_1_01]

可視光応答型酸化チタン光触媒による二酸化炭素の常温・常圧固定化反応の開発

Hossain Saddam[1]、星野 友[1]、〇嶌越 恒[1] (1. 九州大学)

10:15 ~ 10:30

[S3_1_02]

ベンジル位C－O結合の還元的開裂を伴なう電解カルボキシル化反応の変遷

〇仙北 久典[1] (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[S3_1_03]

電解還元により発生させたケチルラジカルプールとベンゾチアゾール類の反応とその応用

松瀬 瑞季[1]、孫 宇聡[2]、野上 敏材[2]、米山 心[3]、徐 鵬宇[3]、川下 理日人[1]、〇松本 浩一[1] (1. 近畿大学、2. 鳥取大学、3. シンクレスト（株）)

©公益社団法人電気化学会

可視光応答型酸化チタン光触媒による二酸化炭素の常温・常圧固定化反応の開発

Md. Saddam Hossain [1]，星野　友 [1]，○嶌越　恒 [1]（九州大 [1]）

Development of Carbon Dioxide Fixation Reaction by Visible Light Responsive Titanium Oxide Photocatalyst under Ambient Temperature and Pressure

Md. Saddam Hossain,[1] Yu Hoshino,[1] and Hisashi Shimakoshi (Kyushu Univ.,[1])

1．目的

二酸化炭素を炭素源として利用し,有用な化学物質に変換する技術は，カーボンニュートラル社会の実現に向けて有用な試みである．中でも二酸化炭素とエポキシとの反応から環状炭酸エステルを合成する手法は，数多く研究されている [1]. その多くの場合，高温,高圧の厳しい反応条件が必要であり,他段階の合成過程が必要な触媒による反応である．本研究では，再生可能エネルギーである太陽光を用いた反応開発を目指し，安価で合成容易な可視光応答型光触媒を用いた反応システムを開発した (**Figure 1**). また本光駆動型反応における反応機構を，DFT 計算などの様々な実験から明らかにした [2].

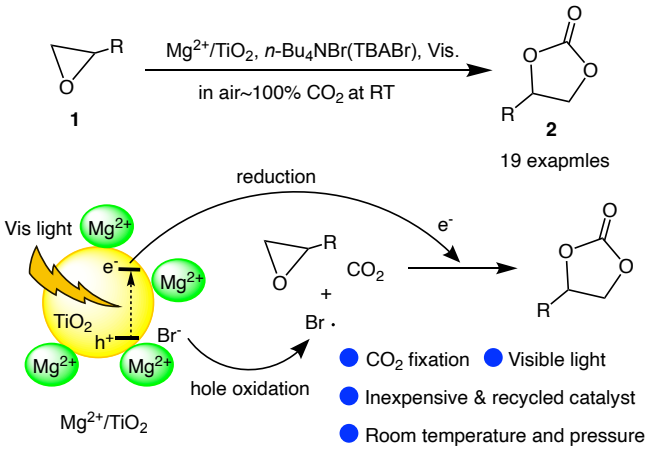


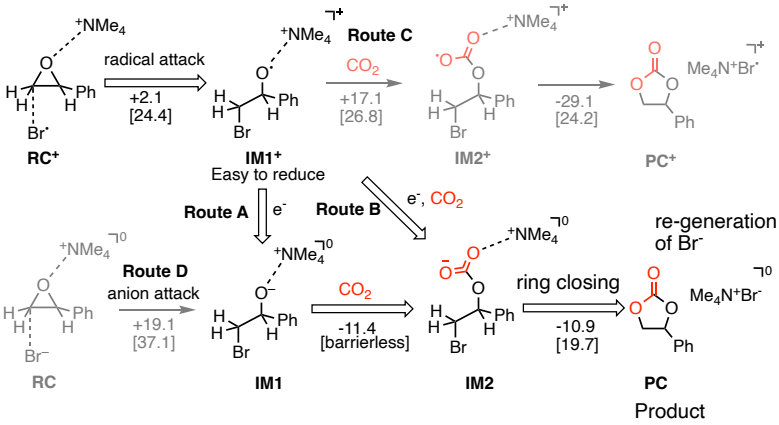
Figure 1. Direct CO_2 utilization *via* visible-light-driven cycloaddition with epoxides catalyzed by Mg^{2+}-TiO_2.

2．実験

可視光応答性の光触媒として，マグネシウムイオンを表面修飾した酸化チタン（Mg^{2+}-TiO_2）を合成した．本触媒を用い，テトラブチルアンモニウムブロミドを共触媒とし，内部照射型 LED を光源（波長 365 nm ~ 630 nm）として用い，二酸化炭素雰囲気下，室温で各種エポキシ（**1**）を無溶媒系で反応させた．

3．結果および考察

スチレンオキシドを基質として用いたところ，対応する環状炭酸エステル（**2**）が 98%の高収率で得られた．本反応は広い領域の光に応答し, 630 nm の LED 光源を用いた場合でも, 20%程度で反応が進行した．また二酸化炭素の濃度依存性も検討したところ，二酸化炭素濃度に依存して生成物収率が変化し，一般的な排ガス中の二酸化炭素濃度である 10%においても，8%の収率で環状炭酸エステルが得られた．そこで二酸化炭素濃縮装置を用いて 10 %の模擬二酸化炭素濃度ガスを 97%まで濃縮し本反応に用いたところ, 88%の収率で環状炭酸エステルが得られた. また本反応機構を DFT 計算から検討を行い，酸化チタンのホールにより臭化物イオンが酸化され臭素ラジカルが生成し，本反応を触媒するルートを新に見出した(**Scheme 1**)．各種機構実験からも，本反応機構の妥当性が示された．講演では，基質適用例，各種光触媒との比較，共触媒における対アニオン効果など，様々な実験結果を示して本反応機構の妥当性について議論する．



Scheme 1. The Proposed mechanism for forming cyclic carbonate from epoxide and CO_2 is catalyzed by Mg^{2+}-TiO_2 and tetraalkylammonium bromide. Values under the arrow show the ΔG (kcal/mol) [$\Delta G^{\ddagger}$(kcal/mol)]. Energy-unfavorable routes C and D were shown in pale color.

(1) Md. S. Hossain, Y. Hoshino, H. Shimakoshi, *Adv. Synth. Cat.* **2025**, *367*, e202500246 (Outside font cover).
(2) (1) Md. S. Hossain, Y. Hoshino, H. Shimakoshi *et al*, *Chem. Eur. J.* **2025**, *in press*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ベンジル位 C－O 結合の還元的開裂を伴う電解カルボキシル化反応の変遷

○仙北 久典（北海道大学）

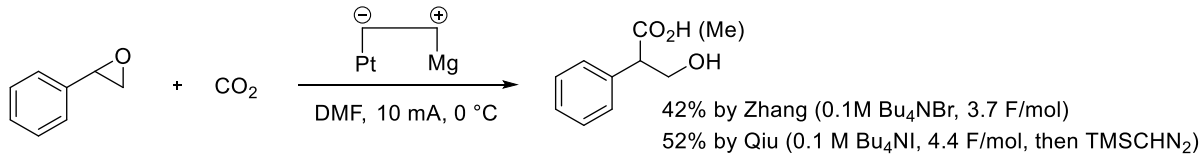
Transition of electrochemical carboxylation involving reductive cleavage of benzylic C－O bond

Hisanori Senboku (Hokkaido University)

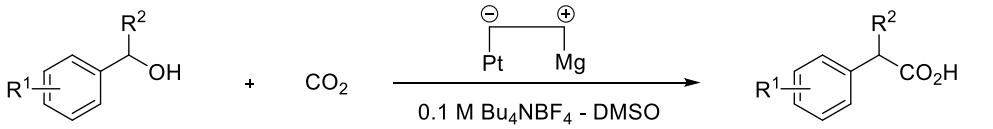
１．目的　二酸化炭素の電解固定化によるカルボン酸の合成反応は電解カルボキシル化反応と呼ばれている。カルボキシル化反応は電解還元条件のもと中性かつ温和な条件下で反応が進行し、環境調和型の合成反応として近年注目を集めている。ベンジル位での電解カルボキシル化反応の基質としてハロゲン化ベンジルは研究当初から用いられてきた。一方、ベンジルアルコールから誘導される種々のエステル類を用いた結果が報告されていたが、ベンジルアルコール自体は検討されていなかった。本講演では、C－O 結合の還元的開裂を伴うベンジル位での電解カルボキシル化反応について、我々の研究室で最近見出したベンジルアルコールの電解カルボキシル化反応の結果と、関連反応のこれまでの変遷について発表する。

２．実験　陰極として白金板(2 × 2 cm^2)、陽極としてマグネシウム棒(6 mmϕ)を備えた一室型セルを用い、0.1 M の Bu_4NBF_4 を含む脱水 DMSO(10 mL)に基質(1 mmol)を溶解した。その後、室温で二酸化炭素をバブリングしながら、定電流電解を行った。反応終了後、1 M 塩酸(30 mL)を加え、酢酸エチル(20 mL × 3)で抽出を行った。有機層から飽和炭酸水素ナトリウム水溶液(20 mL × 5)でカルボン酸を抽出し、この水層を 3 M 塩酸で酸性にしたのち、酢酸エチル(30 mL × 3)で抽出した。有機層を水および飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水 $MgSO_4$ で乾燥後、溶媒を留去しカルボン酸を得た。

３．結果および考察　1995 年に Troupel らによって報告されたベンジルアルコールおよび１-フェニルエタノール類のエステルを用いた電解カルボキシル化反応は、[1] ベンジル位 C－O 結合の還元的開裂を伴う電解カルボキシル化反応の一例である。2010 年に我々は炭酸ベンジル類の電解カルボキシル化を、[2] 2015 年には電子求引性置換基を有するベンジルアルコールの電解カルボキシル化を報告した。[3] その後、Zhang[4] と Qiu[5] が 2022 年に新たな基質としてスチレンオキシドならびに 2-フェニルオキセタン、2-フェニルオキソラン(THF)類のベンジル位 C-O 結合の還元的開環反応を経る電解カルボキシル化反応をそれぞれ報告している。



一方、最近我々は、DMF 溶媒中ではほとんど進行しなかった電子求引性置換基を有しないベンジルアルコールの電解カルボキシル化反応が、溶媒として DMSO を用いると中程度の収率で進行することを見出した。[6] さらに、ジアリールメタノール類を基質とするとベンジル位の C－O 結合の還元的開裂と続くカルボキシル化が高効率に進行し、相当するジアリール酢酸類を高収率で得られることを見出した。



1a: $R^1 = R^2 = H$
1b: R^1 = 2-Me, $R^2 = H$
1c: $R^1 = H$, R^2 = Ph
1d: $R^1 = H$, R^2 = thiophen-2-yl

2a: 39% (6 F/mol)
2b: 38% (15 F/mol)
2c: 79%
2d: 92%

(1) J. Gal, J. C. Folest, M. Troupel, M. O. Moingeon, J. Chaussard, *New J. Chem.* **19**, 401 (1995).
(2) M. Ohkoshi, J. Michinishi, S. Hara, H. Senboku, *Tetrahedron*, **66**, 7732 (2010).
(3) H. Senboku, K. Yoneda, S. Hara, *Tetrahedron Lett.* **56**, 6772 (2015).
(4) K. Zhang, B.-H. Ren, X.-F. Liu, L.-L. Wang, M. Zhang, W.-M. Ren, X.-B. Lu, W.-Z. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202207660 (2022).
(5) Y. Wang, S. Tang, G. Yang, S. Wang, D. Ma, Y. Qiu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202207746 (2022).
(6) M. Hayama, H. Senboku, *Electrochemistry* **91**, 112011 (2023).
(7) H. Senboku, M. Hayama, *Beilstein J. Org. Chem.* **20**, 2392 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解還元により発生させたケチルラジカルプールとベンゾチアゾール類の反応とその応用

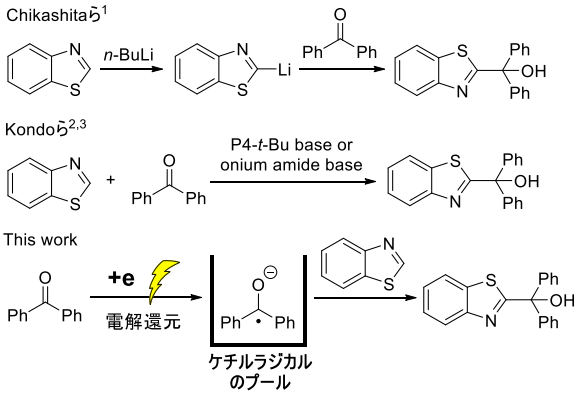
松瀬 瑞季[1]，孫 宇聡[2]，野上 敏材[2]，米山 心[3]，徐 鵬宇[3]，川下 理日人[1]，○松本 浩一*[1]
(近畿大学[1]，鳥取大学[2]，シンクレスト（株）[3])

Reactions of Electrochemically Generated Ketyl Radical Pools with Benzothiazoles, and its Applications

Mizuki Matsuse,[1] Yu-Cong Sun,[2] Toshiki Nokami,[2] Shin Yoneyama,[3] Pengyu Xu,[3] Norihito Kawashita,[1] and Kouichi Matsumoto*[1] (Kindai Univ.,[1] Tottori Univ.,[2] SynCrest Inc.[3])

１．目的

ベンゾチアゾールやその誘導体は, 医薬品や機能性材料の重要な骨格であるのみならず, 有機合成におけるビルディングブロックとしても有用である. ベンゾチアゾールのC－H 結合を電気化学的に修飾することは，様々な誘導体を低環境負荷の手法にて合成することにつながるため, 重要な研究テーマである．特に，ベンゾチアゾールとベンゾフェノンとの反応では, 古くはChikashita らにより, *n*-BuLi による脱プロトン化を用いる方法が報告されている（右図）[1]．また，Kondo らにより，P4-*t*-Bu base や onium amide base を塩基とする合成法も開発されている（右図）[2,3].



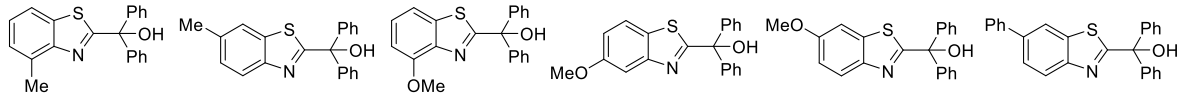
我々は最近，電解酸化を用いて，ベンゾチアゾールへの電解シアノ化が分離型電解セルを用いて進行することを見出した[4]．このような背景のもと，電解還元を用いてもベンゾチアゾールの C－H 結合への官能基導入反応が可能であるのか？と興味をもった．様々な文献調査や予備検討により，ベンゾフェノンを電解還元することでプールしたケチルラジカルに対して，通電終了後に，ベンゾチアゾールを作用させると，炭素－炭素結合形成した生成物が得られることを見出した[5].

２．実験

白金板 2 枚（陽極および陰極）を装着した H 型の分離型電解セルを用いた．陽極には 0.3 M Bu_4NBr/DMF（4 mL），陰極にはベンゾフェノン（1.2 mmol）と 0.3 M Bu_4NBr/DMF（4 mL）をセットした．-40 ºC に電解セルを冷やし，ベンゾフェノンに対して，40 mA にて 1.0 F/mol を通電した．通電終了後，0 ºC にした後，ベンゾチアゾール（0.5 mmol）を加えて 1 時間，撹拌した．所定の脱塩操作の後，再結晶で精製したところ，73%収率で対応する目的物が得られた．この条件を最適条件としている．

３．結果および考察

様々なパラメーターの検討を行い，上記の最適条件を得た．この条件に基づき，いくつかのベンゾチアゾールとの反応結果を以下に示す．ベンゾチアゾールの芳香環に Me 基や MeO 基を有するもの，Ph 基を有するものなどで検討したところ，いずれも良好な収率で生成物が得られた．



コントロール実験や計算化学などから本反応の反応機構について検討を行った．また，ベンゾチアゾール以外の基質やベンゾフェノン誘導体の検討，および，その他の応用実験を行ったので，その詳細を発表する予定である．

(1) H. Chikashita, M. Ishibaba, K. Ori, and K. Itoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61**, 3637–3648 (1988).
(2) Y. Hirono, K. Kobayashi, M. Yonemoto, and Y. Kondo, *Chem. Commun.* **46**, 7623–7624 (2010).
(3) K. Inamoto, H. Okawa, H. Taneda, M. Sato, Y. Hirano, M. Yonemoto, S. Kikkawa, and Y. Kondo, *Chem. Commun.* **48**, 9771–9773 (2012).
(4) T. Morikoshi, M. Matsuse, S. Yoneyama, P. Xu, and K. Matsumoto, *Electrochemistry* **92**, 027019 (2025).
(5) 特願 2024-018296（出願日 2024 年 2 月 9 日），優先権出張：特願 2025-018763（出願日 2025 年 2 月 6 日）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 11:30 S3(工学部棟2階 工31)

セッション２（一般講演・学生講演）

座長:松本 浩一(近畿大学)

主催：有機電子移動化学研究会

10:45 ~ 11:00

[S3_1_04]

白金族系電極触媒を用いたベンジルアルコールの選択的電解酸化反応

〇武藤 優介[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

11:00 ~ 11:15

[S3_1_05]

金電極表面における第１級および第２級アルコール類の酸化反応における構造依存性評価

〇小田 朋枝[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学大学院、2. JST さきがけ)

11:15 ~ 11:30

[S3_1_06]

アニオン交換膜を用いたアルコール類の電解酸化における電解液の影響

〇舘野 拓之[1]、陳 仕元[1]、望月 剛久[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

白金族系電極触媒を用いたベンジルアルコールの選択的電解酸化反応

○武藤優介 [1]，信田尚毅 [1,2]，跡部真人 [1]（横浜国大 [1]，JST さきがけ [2]）

Selective Electrolytic Oxidation of Benzyl Alcohol Using Platinum Group Metal Catalysts

Yusuke Muto,[1] Naoki Shida,[1,2] and Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.,[1] JST PRESTO.[2])

１．目的

固体高分子電解質(SPE)電解は,溶液に支持電解質を必要とせず,精製工程や廃棄物の削減が可能であり,さらに電極に触媒が担持された多孔質カーボンを用いることで,電極反応場を三次元化できるため,環境調和性に優れたクリーンな電解プロセスと言える [1].当研究室における先行研究では,アノード側に金触媒あるいは第一遷移金属触媒を備えたアニオン交換膜(Anion Exchange Membrane, AEM)型リアクターを用いて,第一級アルコールの定電位電解酸化による高選択的なアルデヒドの生成に成功している [2,3].一方,いずれの触媒系も電位依存的な反応性を示し,目的反応を進行させるためには低い電流密度を維持する必要があった.

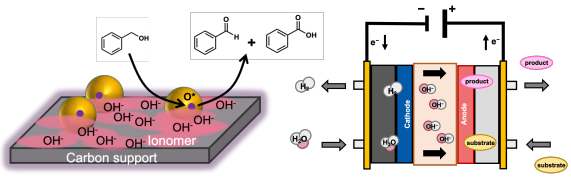


Figure 1. Schematic image of an AEM reactor

そこで本研究では,より高い電流密度における反応の実現を目指し,アルコール燃料電池の電極材料として利用されている白金族系の触媒を用いて,ベンジルアルコールの酸化反応系の開発に取り組んだ.あわせて,自動合成装置の枠組みを作成し,本反応系に組み込むことで SPE 電解の適用可能性を探索した.

２．実験

白金属系ナノ粒子をカーボン担体(ケッチェンブラック)に担持した触媒 (M/KB)と,アニオンアイオノマー等を混合したペーストを作成した.そのペーストをスプレー法によってカーボンペーパーに噴霧・乾燥して各電極として組み込んだ.電極はカソード側を白金,アノード側は種々の白金族系金属を用いた.電解反応は,溶液を繰り返し流通させるサイクル方式と,溶液を一度だけ流通させるワンパス方式によって実施し,アノード側に 25 mM 基質溶液,対極側に 10 mM 水酸化カリウム水溶液を用いた.電解によって得られた溶液は,高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて定量分析した.

３．結果および考察

種々の白金属系触媒を電極触媒としてリアクター内に組み込み,ベンジルアルコールの定電流電解を実施した(Table 1).白金族系金属である Pt/C, Pt/Ru/C, Ru/C, Pd/C を電極として用いることで,主生成物ベンズアルデヒドおよび副生成物の安息香酸を得た.なお,Pt 触媒を用いた際は時間経過に伴う電位上昇が観測され,6 mA cm^{-2} での電解が困難であったため,2.5 mA cm^{-2} 条件下での結果を示している.いずれの金属触媒でもベンズアルデヒドを選択的に生成できたが.特に合金触媒である PtRu/C を電極として用いた場合に,ベンズアルデヒドを収率 75%で得ることに成功した.一方,Pt および Ru それぞれを単独で用いた Entry2, 4 では合金触媒ほど良好な収率で得られなかった.したがって,Pt/Ru 合金触媒の Pt と Ru の相互作用がベンジルアルコールの選択的酸化過程において優位に働くと示唆された.発表では PtRu 金属触媒での電流密度の比較や,条件検討に自動合成装置を使用した場合の優位性についても詳細に報告する.

Table 1. Yields of benzaldehyde and benzoic acid produced by the electrochemical oxidation of Benzyl alcohol in an AEM reactor using platinum group metals catalysts.

Entry	Anode Catalyst	Charge passed [F mol^{-1}]	Reaction time [min]	Current density [mA cm^{-2}]	Yield of Benzaldehyde (%)	Yield of Benzoic acid (%)
1	PtRu	16	130	6	75	3
2	Ru	16	130	6	63	10
3	Pd	16	130	6	63	trace
4	Pt	8	160	2.5	61	trace

(1) M. Atobe, N. Shida, *Current Opinion in Electrochemistry.* **44**, 101440 (2024).
(2) N. Shida, M.Atobe *et al*. *ChemSusChem*, **14**, 5405-5409 (2021).
(3) N. Shida, M. Atobe, *et al*. *ACS Catalysis*, **14**, **11**, 8922-8929 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金電極表面における第１級および第２級アルコール類の酸化反応における構造依存性評価

○小田 朋枝 [1]、信田 尚毅 [1,2]、跡部 真人 [1] (1. 横浜国立大学大学院、2. JST さきがけ)

Evaluation of structural dependence in the oxidation of primary and secondary alcohols on Au electrode surfaces

Tomoe Oda,[1] Naoki Shida,[1, 2] and Mahito Atobe [1] (Yokohama Nat. Univ.,[1] JST PRESTO.[2])

１．目的

アルコールの電解酸化は，アルデヒド・ケトン・カルボン酸などのカルボニル化合物をクリーンに合成し得る重要な電極反応である．金電極は塩基性条件下での水酸化物イオンの電解酸化により，アルコール酸化能の高い活性種を生成することが知られている[1,2] (Figure 1)．この反応は一般に 0 V *vs.* Ag/AgCl 付近の穏和な電位で進行するため，エネルギー効率や化学選択性の観点から優位性が高い．金電極におけるアルコール酸化の活性種や中間体に関する報告例は，脂肪族アルコールのような比較的単純な化合物に関するものが中心的である．一方，有機電解合成の文脈から有機物の分子構造に基づく反応機構の解析は未だ十分に報告されていない．そこで本研究では，比較的容易に電解酸化が可能であり，かつ芳香環上の電子状態を任意に調整可能な基質として，第 2 級アルコールである 1-フェニルエチルアルコール類，および第 1 級アルコールであるベンジルアルコール類をそれぞれ選定し，化学構造と電極触媒酸化反応の反応性の関係性を明らかにすることを目指した．

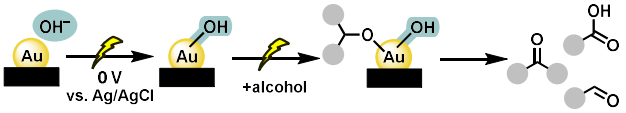


Figure 1. Electrocatalytic oxidation of alcohols by Au under basic conditions.

２．実験

酸化挙動を調査するにあたり，サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を採用した．基質 50 mM と KOH 125 mM を溶解した 200 mM $LiClO_4$/MeCN+H_2O (MeCN: H_2O = 6:4)を電解液とし、掃引速度 10mV/s、掃引範囲 –0.7 V ~ +0.6 V で測定を行った．CV 測定で得られたデータから各基質を用いた際の通電量を算出し，これを置換基のハメット定数に対してプロットすることで，アルコール類の電解酸化における反応機構を考察した．

３．結果および考察

パラ位に様々な電子供与性・電子求引性基を有する 1-フェニルエチルアルコール類とベンジルアルコール類に関して，CV 測定を実施した.電解酸化反応の速度定数とハメット定数（σ_p）の相関を検討した．CV 測定における酸化電流の積分値から通電量を算出し，これがそれぞれの基質の電解酸化反応の反応速度に相関すると仮定し，ハメットプロットを作成した（Figure 2）．

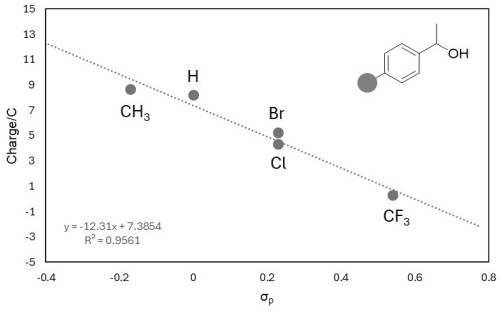


Figure 2. Correlation between charge passed and Hammett σ_p constants for para-substituted benzyl alcohol derivatives.

1-フェニルエチルアルコール類を基質として用いると，ハメットプロットにおいて決定係数 R^2 = 0.95 の良好な線形関係が得られ，負の ρ 値が示された(Figure 2)．すなわち，水素がヒドリド的に脱離しており，律速段階でカルボカチオン中間体が生成し，その安定性が反応性を支配していることを示唆する．一方，ベンジルアルコール類を基質とした場合には，ハメットプロットは直線的な相関性を示さなかった．これは，ベンジルアルコール類の酸化が対応するアルデヒドおよびカルボン酸を生成する多段階反応であるため，律速段階が基質に依って変化したためと考えられる．

以上より，本研究では化合物の電子状態を系統的に変化させた解析により、1-フェニルエチルアルコール類の金電極上での酸化過程がヒドリド移動によって進行することを明らかとした．発表においてはこれらの測定結果に関する詳細に加えて，表面増強ラマン分光による表面観察に関する結果も併せて報告する．

(1) B. N Zope, D. D. Hibbitts, M. Neurock, R. J. Davis, *Science*, **2010**, *330*, 74-78.
(2) T. Suga, N. Shida, M. Atobe, *Electrochem. Commun.* **2021**, *124*, 106944.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン交換膜を用いたアルコールの電解酸化における電解液の影響

○舘野拓之，陳　仕元，望月剛久（産総研）

Effect of Electrolyte on Electrochemical Oxidation of Alcohol Using Anion Exchange Membrane Reactor

Hiroyuki Tateno, Shih-Yuan Chen, and Takehisa Mochizuki (AIST)

１．目的

有機電解合成は，原理的に酸化剤や還元剤といった環境負荷のある反応剤を用いる必要がないため，環境にやさしいクリーンな合成手法として注目を集めている．一方，アニオン交換膜水電解装置は不純物に対する耐性が比較的良好であることから有機電解合成への援用が期待されるが，高電流密度時にセル電圧の増大がみられることが問題となっている．セル電圧上昇の要因としては，電解液中に添加した有機物のアニオン交換膜内への拡散による，イオン輸送能の低下や対極上への蓄積などが挙げられるが詳細については明らかになっていない．拡散のメカニズムとしては，濃度勾配による物質拡散と脱プロトン化した有機物とアニオン交換膜のイオン交換に基づく拡散が考えられる．これらは電解液の組成により大きく影響を受けることが予想されるため，反応に用いる電解液の適切な選択が重要となる．そこで本研究では，アルコール類の電解酸化をモデル反応とし，電解液が電解特性に与える影響について検討を行う．

２．実験

本実験ではアニオン交換膜として PiperION A40，電解液としてアルコールを含む 1wt% KOH（pH = 13.2）または 10wt% K_2CO_3（pH = 12.0）水溶液を用い，アノード側のみに液を循環するカソード無給水条件で運転した．運転温度は 50℃，液流量は 20 mL min^{-1}，電極面積は 1 cm^2，アノードには $CuCoO_x$ を触媒として担持した Ni 発泡体，カソードには PtRu/C を触媒として担持したカーボンペーパー，バインダーには PTFE を用いた．両電極は触媒を多孔質輸送体上に塗工する Catalyst Coated Substrate (CCS)法により作製した．

３．結果および考察

図 1 に KOH および K_2CO_3 を電解質として用い，0.1 M のグリセロールを添加した際の電流－電圧および電流－抵抗特性をそれぞれ示す．KOH を電解質として用いた場合，0.05 A cm^{-2} 以下の電流密度ではグリセロール添加によりセル電圧の低減がみられたが，電流密度の上昇とともに電流－電圧特性が大幅に悪化した．この際，グリセロール非添加時のセル抵抗が 0.13 Ω cm^2 程度で安定していたのに対し，グリセロール添加後は顕著に増加し，特に低電流密度では 1 Ω cm^2 以上まで上昇した．一方，K_2CO_3 を電解質として用いた場合，電流－電圧特性は KOH に劣っていたが，グリセロール添加時の悪化は大きく抑制され，0.45 A cm^2 以上の電流密度では KOH よりも低い電圧を示した．また，その際のセル抵抗の上昇も大きく抑制されていた．これらの結果から，脱プロトン化されたグリセリンのイオン交換による膜内への拡散がセル電圧上昇の要因の一つであり，K_2CO_3 を電解質として用いることである程度抑制されたことが示唆される．

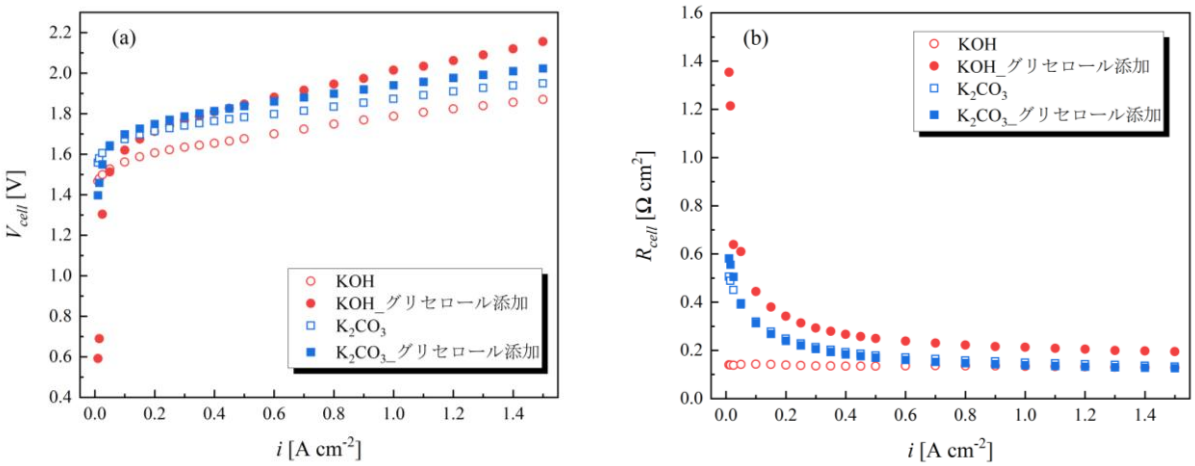


図１．グリセリン添加時および非添加時における（a）電流－電圧および（b）電流－抵抗特性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 11:30 ~ 12:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション3（特別講演１）

座長:嶌越 恒(九州大学)

主催：有機電子移動化学研究会

11:30 ~ 12:00

[S3_1_07]

電気化学系を用いた共有結合性有機構造体によるフッ素フリー超撥水性表面の作製と応用

〇佐藤 宏亮[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

電気化学系を用いた共有結合性有機構造体によるフッ素フリー超撥水性表面の作製と応用

○佐藤宏亮 [1]

Fabrication and application of fluorine-free superhydrophobic surface composed of covalent organic frameworks based on electrochemical system

Kosuke Sato,[1] (Science Tokyo[1])

１．目的

共有結合性有機構造体(COF)は、対称性の高いモノマーを格子状に組み上げてなる材料であり、分子構造に起因する特性と、高密度架橋された構造に由来する安定性とを両立可能な材料である。COF は不溶不融であり、高異方性の薄膜や共連続構造といった高次の形態形成は容易ではない。当研究グループでは、電解反応により発生する酸をイミン結合形成の駆動力とする、作用極表面へのイミン系 COF の薄膜作製やコーティングの手法を報告してきた(Figure 1a)[1,2]。本研究では、該反応系における詳細な固体析出プロセスを追跡することで見出した、非晶性 COF 中間体の選択合成と自己組織化に基づいた形態形成、について報告する。特に、ゲル様の中間体からの相分離過程によって得られる多孔性膜は、表面形状由来の超撥水性を示し、電解の特性を利用して油水分離や液滴の自発輸送といった応用に可能性を有することを提示した。

２．実験

COF を構成するモノマーとして 2,5-ジメトキシ-1,4-ベンゼンジアルデヒド(DMBDA)とトリ(4-アミノフェニル)-1,3,5-トリアジン(TAPT)を用い、電解発生酸源の 1,2-ジフェニルヒドラジン(DPH)と支持塩ともに DMF に溶解した電解液を作製した。ITO 作用極を備えた電解セルを用いて、0.4 V vs. Ag/Ag$^+$の定電位法で DPH を電解酸化せしめ、電極付近にプロトンを供給することで、COF(TAPT-DMBDA)の合成を検討した。析出した固体相について、電子顕微鏡による表面構造の観察、X 線回折法による結晶性の分析、水に対する接触角測定を行った。同系において作用極としてステンレスメッシュを用いることで、TAPT-DMBDA/SUS 複合膜(5 mm×5 mm)を作製し、混合液の選択濾過による油水分離を検討した。また、バイポーラ電解法を用いて ITO に位置依存の電位を印加し、TAPT-DMBDA の超撥水性かつ接触角位置依存性を有する膜の作製を試みた。

３．結果および考察

TAPT-DMPDA の電解析出挙動を追跡すると、電解による酸の供給から 5 秒程度で迅速に固体相が析出した。得られた TAPT-DMBDA 膜はスポンジ様のサブマイクロメートルスケールの空隙と数百 nm のフレームからなる共連続構造であった (Figure 1b)。この固体相を X 線回折や電子線回折で調べると非晶性であり、重合は進行しているものの結晶化は未達である中間体状態にあることが分かった。ゲル様の COF 前駆体から支持電解質や溶媒が排出される過程で、相分離を伴って該スポンジ状構造が形成される機構が推定される(Figure 1c)。作製したスポンジ様の膜表面は最大 156.6°の水接触角を示し、空隙に水滴が浸透せず Cassie-Baxter モデルに基づく超撥水性が発現した。COF の化学的な安定性を反映し、様々な溶媒での洗浄や 150℃でのエージング後にもこの膜は超撥水性を維持した。油水分離への応用では、TAPT-DMBDA/SUS 複合膜は重力のみの駆動力では水を透過せず、ジクロロメタンやトルエンのような低極性溶媒を選択的に透過することが分かった。混合液の選択濾過による油水分離を達成した。また、バイポーラ電解法を用いて、膜厚および接触角に位置依存性がある傾斜表面特性を有する COF 膜の成膜に成功した。得られた傾斜撥水性膜では、膜厚の高低差が 0.5 μm mm^{-1} 程度とほぼ平面であるにも関わらず、液滴の自発移動が確認された(Figure 1d)。

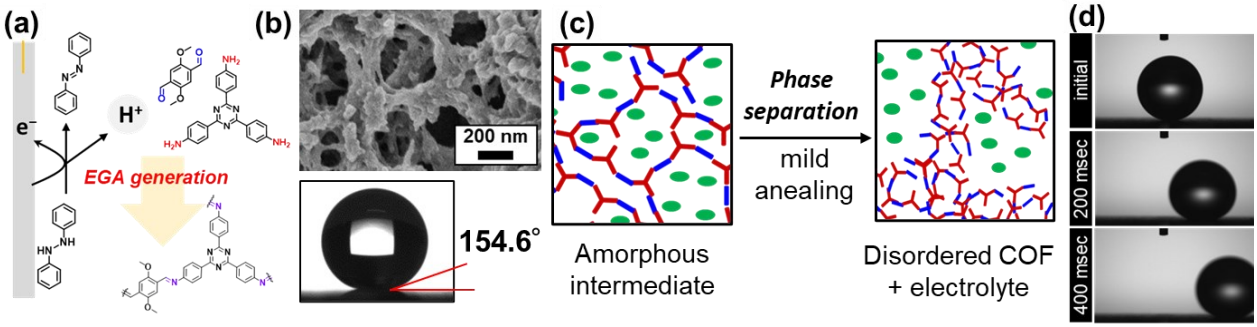


Figure 1. (a)Electrochemical cascading synthesis of COF film. (b)SEM image and contact angle measurement of the sponge-shape COF (c) Proposed morphogenesis mechanism. (d) Self-driving of a water drop on the gradient COF film.

(1) S. Inagi, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202307343. (2) K. Sato, S. Inagi, *Small*, **2025**, *21*, 2410475. (3) K. Sato, K. Imamura, S. Inagi, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2025**, *8*, 9832.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション４（一般講演・学生講演）

座長:清水 章弘(大阪大学)、舘野 拓之(産業技術総合研究所)

主催：有機電子移動化学研究会

13:00 ~ 13:15

[S3_1_08]

KFから誘導される新規求核的フッ素化剤の開発と電解フッ素化への応用

〇本間 晴香[1]、明戸 美沙樹[1]、髙橋 菜緒[1]、田嶋 稔樹[1] (1. 芝浦工業大学)

13:15 ~ 13:30

[S3_1_09]

液化アンモニアを用いた脂肪酸の電解シアノ化反応

〇前田 有輝[1]、櫻木 潔[1]、河瀬 誠[1] (1. 一般財団法人電力中央研究所)

13:30 ~ 13:45

[S3_1_10]

膜電極接合体を利用したHMF酸化反応における電極の調査

〇長屋 亮[1]、衣笠 仁教[2]、由井 悠基[3]、信田 尚毅[1,2,4]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学大学院、2. 株式会社ElectroFluxion、3. トヨタ自動車株式会社、4. JSTさきがけ)

13:45 ~ 14:00

[S3_1_11]

ヒドロキシカルバゾールの電解酸化による化学選択的[3+2]および[5+2]環化付加反応の開発

〇金森 太知[1]、岡本 一央[1] (1. 富山大学)

©公益社団法人電気化学会

KF から誘導される新規求核的フッ素化剤の開発と電解フッ素化への応用

〇本間晴香 [1]，明戸美沙樹 [1]，髙橋菜緒 [1]，田嶋稔樹 [1]（芝浦工大 [1]）

Development of Novel Nucleophilic Fluorinating Reagents Derived from KF and Their Application to Electrochemical Fluorination

Haruka Homma,[1] Misaki Aketo,[1] Nao Takahashi[1], and Toshiki Tajima[1] (Shibaura Inst. of Tech.[1])

１．目的

フッ素化剤を含むほぼすべての有機フッ素化合物は、無水フッ化水素（HF）を経由して合成される。HF は天然資源である蛍石（CaF_2）から製造されるが（Figure 1a）、常温で気体であり高い危険性を有するため、その取り扱いや貯蔵は困難である。これに対し、フッ化カリウム（KF）は HF から容易に製造され（Figure 1b）、安全かつ安価なフッ素化剤であるが、ほとんどの有機溶媒に対して難溶である。これらを踏まえ、本研究では KF を出発物質とし、KF から安全かつ簡便に誘導される 2 種類の新規求核的フッ素化剤を開発するとともに、それらを電解フッ素化へ応用することを目的とした。

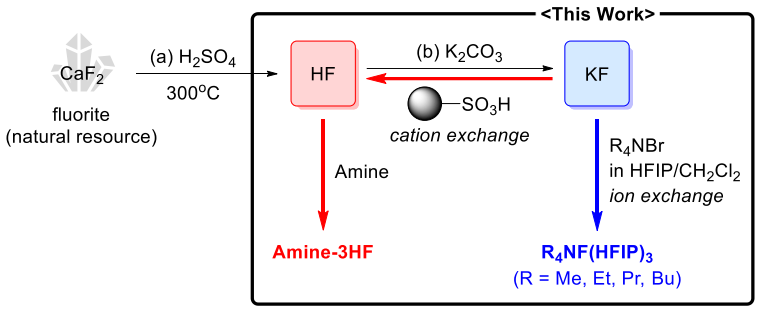
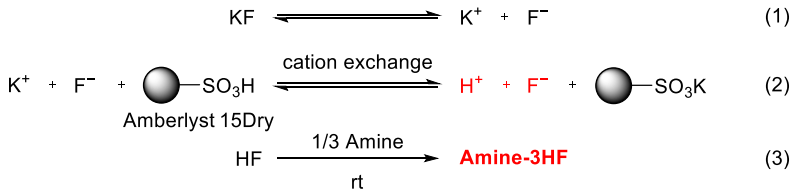


Fig. 1. Overview of this work.

２．実験および結果

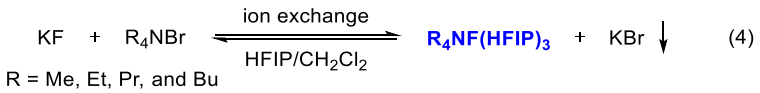
２．１．アミン-3HF 錯体の合成と利用

ピリジン-*n*HF（Olah 試薬）や Et_3N-3HF などの HF 錯体は、安全かつ取り扱いが容易であり、HF と比べて求核性が向上したフッ素化剤として広く利用されている。そこで本研究では、アセトニトリル中での KF と固体酸のカチオン交換反応に基づき KF から HF を生成し（式 1, 2）[1]、生成した HF に対し 1/3 当量のアミンを作用させ、溶媒を減圧留去することで種々の新規アミン-3HF 錯体を合成した（式 3）。その結果、HF および種々の新規アミン-3HF 錯体がいずれも室温で定量的に得られた [2]。さらに、得られた HF 錯体を支持塩兼フッ素化剤として用い、電解フッ素化において反応性の評価を行った。



２．２．$R_4NF(HFIP)_3$ の合成と利用

無水テトラブチルアンモニウムフルオリド（Bu_4NF）は非常に高い求核性を示すフッ素化剤として知られているが、吸湿性が高く、吸湿性のためにフッ化物イオンの求核性が著しく低下する。そこで本研究では、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロパノール（HFIP）/CH_2Cl_2 中での KF と R_4NBr のイオン交換反応に基づき（式 4）、$R_4NF(HFIP)_3$（R = Me, Et, Pr, Bu）を合成した。その結果、$R_4NF(HFIP)_3$ がいずれも 90%以上の収率で得られ、$Bu_4NF(HFIP)_3$ は吸湿性が極めて低いことが明らかになった。さらに、得られた $R_4NF(HFIP)_3$ を支持塩兼フッ素化剤として用い、電解フッ素化において反応性の評価を行った [3]。



(1) T. Tajima, A. Nakajima, Y. Doi, and T. Fuchigami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 3550 (2007).
(2) H. Homma, M. Yamada, and T. Tajima, *Chem. Eur. J.* **31**, e202500789 (2025).
(3) H. Homma, A. Mochizuki, M. Aketo, N. Takahashi, N. Kitajima, and T. Tajima, *Chem. Commun.* **61**, 7600 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液化アンモニアを用いた脂肪酸の電解シアノ化反応

○前田有輝[1]，櫻木 潔[1]，河瀬 誠[1]（電中研[1]）

Electrochemical cyanation of fatty acid in liquid ammonia

Yuki Maeda,[1] Kiyoshi Sakuragi,[1] and Makoto Kawase[1] (Central Research Institute of Electric Power Industry[1])

１．目的

バイオマスに含まれる有用成分を抽出して，変換することで，高付加価値な化合物にすることができる．しかし抽出プロセスにおいては，バイオマス試料の乾燥や微粉砕といったエネルギー消費量の大きい前処理が必要である．著者らは近年水素キャリアとして活用が期待されているアンモニアに着目し，液化アンモニアを抽出溶媒として用いることで，未破砕の湿潤微細藻類から脂肪酸などの脂質成分を抽出可能であることを見出した[1]．また著者らは，液化アンモニアを用いたバイオマス成分の高付加価値化にも着目し，芳香族カルボン酸である安息香酸を液化アンモニア中で電解することでベンゾニトリルを合成可能であることを見出した[2]．この液化アンモニア中での電解シアノ化反応は高温・高圧環境や有毒な試薬を必要とせず，電解のみでカルボン酸をニトリルへと変換できるという利点を持つ．しかし，主要なバイオマス成分であり、微細藻類から抽出される脂肪酸に本反応が適用できるかについては不明であった．そこで本研究では液化アンモニア中で脂肪酸を電解し，生成物の分析から電解シアノ化反応の脂肪酸への適用可能性について検討を行った．

２．実験

脂肪酸のモデル物質としてオクタン酸を選定し，耐圧電気化学セルを用いて常温, 0.85 MPa 下で電解試験を行った． 1 mmol のオクタン酸を 30 ml の液化アンモニアに溶解させたものを電解液として使用した．アノードおよびカソードには白金メッシュ電極（2 cm × 1 cm）を用い，定電位電解を行った．電解後はセルを大気開放し液化アンモニアを気化分離した後，生成物をガスクロマトグラフ質量分析計（GC-MS）にて分析を行った．

３．結果および考察

水溶液中での脂肪酸の電解反応として Kolbe 電解が知られている（図 1(a)）．Kolbe 電解では脂肪酸が電解酸化されることで，CO_2 が脱離しラジカルとなり，二量体が形成される．また Kolbe 電解の副反応として，電解によってできるカチオンと水溶液中の OH^- とが反応することで C 数が一つ減炭したアルコールも合成されることが知られている（Hofer-Moest 反応）[3]．すなわち一般的に水溶液中でオクタン酸を電解すると，テトラデカンおよびヘプタノールが合成される．図 1(b)にオクタン酸を液化アンモニア中で電解したとき，および電解をせず撹拌のみを行った場合のクロマトグラムを示す．撹拌のみでは生成物は得られないが，10 V 以上で電解を行うことでヘプタンニトリルおよびオクタンニトリルが合成されることが明らかとなった（図 1 (c)）．このとき Kolbe 電解生成物であるテトラデカンやヘプタノールは検出されなかった．この結果から液化アンモニア中での電解シアノ化反応を脂肪酸にも適用可能であることが明らかとなり，より広範なカルボン酸へ電解シアノ化反応が適用可能であることが示唆された．

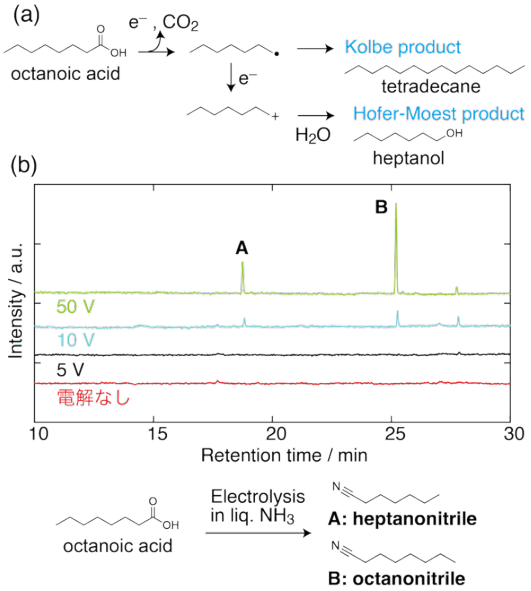


図 1 (a) オクタン酸を水溶液中で電解した際の生成物（Kolbe 電解）．(b)液化アンモニア中でオクタン酸を電解したときのクロマトグラムと生成物．比較として液化アンモニア中で撹拌のみを行った場合の結果も示す．

(1) K. Sakuragi *et al., ACS Omega*, **10**, 16642 (2025).
(2) Y. Maeda *et al., RSC Adv.*, **15**, 17562 (2025).
(3) K. Hiromori *et al., J. Chem. Eng. Jpn.*, **57**, 2332621 (2024).

謝辞 本研究は JSPS 科研費 JP24K17717 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

膜電極接合体を利用した HMF 酸化反応における電極の調査

○長屋　亮 [1]，衣笠仁教 [2]，由井悠基 [3]，信田尚毅 [1,2,4]，跡部真人 [1]
（横国大院工 [1]，株式会社 ElectroFluxion[2]，トヨタ自動車株式会社 [3], JST さきがけ [4]）

Investigation of Electrodes for HMF Oxidation Reaction Using a Membrane Electrode Assembly

Ryo Nagaya,[1] Yoshinori Kinugasa,[2] Yuhki Yui,[3] Naoki Shida,[1,2,4] and Mahito Atobe[1] (Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National University,[1] ElectroFluxion,[2] Toyota Motor Corp.,[3] JST PRESTO[4])

１．目的

水電解のカソード側で得られる水素は、次世代のエネルギー源として期待されている一方、アノード側で得られる酸素は産業的な価値が低いため、水素価格の低減が妨げられている．このような背景から、酸素発生反応（OER）の代替として、酸化反応を利用した有価物の合成手法が多数提案されており、中でも 5-hydroxymethylfurfural (HMF)の酸化反応は、特に有効な代替案の１つである．HMF は非可食バイオマス資源であるセルロースから誘導される化合物であり、その酸化によって得られる 2,5-furan dicarboxylic acid (FDCA) は、バイオマス由来の PET として注目されているポリエチレンフラノエート（PEF）の原料として利用可能である．FDCA はポリカーボネートやポリアミドなど、PEF 以外のさまざまな高分子材料にも適用可能であるため、将来的に市場規模の拡大による経済成長が見込まれている．さらに、水電解の理論電圧 1.23 V と比較して、HMF 酸化反応の理論電圧は 0.30 V（対極反応は水素発生）であるため [1)]、電力コストの大幅な削減も期待できる．これらの観点から、水素製造と HMF 酸化反応を組み合わせた両極電解法が多数報告されてきたが、連続合成による大規模化が容易なフロー電解を利用した例は少ない．さらに、電極と電解質膜が一体となった膜電極接合体（MEA）を利用し溶液抵抗をゼロにすることで、エネルギー効率に優れたシステムを開発することができるが、このようなゼロギャップ構造の電解セルを利用した報告例はほとんどない．このような背景から本研究では、MEA を組み込んだ電解セルにおける HMF 酸化反応の開発に取り組んだ．

２．実験

はじめに MEA に用いる電極を作製した．Ketjen black に水とエタノールを添加し、超音波処理を施した後に、種々の金属塩を溶解・分散した水溶液を滴下した．その後さらに超音波処理を行い、湯浴によって溶媒を蒸発させ、60 ℃のオーブン内で乾燥することで、金属触媒やその前駆体を合成した．その後、必要に応じて前駆体の焼成を行った．得られた金属触媒に対して、アイオノマー、水、1-propanol を添加し、ボールミルを用いて撹拌することで、触媒塗布用のスラリーを作製した．作成したスラリーを、カーボンペーパー上にスプレー塗布することで、種々の金属触媒を担持したカーボン電極を作製した．続いて、HMF (25 mM)を 0.1 M の KOH 水溶液に溶解し、さまざまな電極を利用して電解を行った．還元反応側の電極としては、水素発生反応において効果的な Pt/C 電極を利用した．電解反応後はクエン酸を添加することで中和し、HPLC によって定量を行った．

３．結果および考察

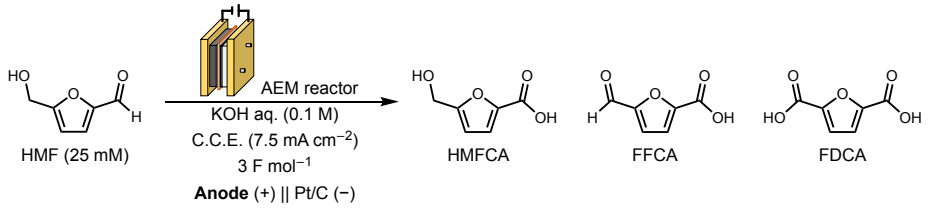


Table 1. The effect of anode on the conversion from HMF to FDCA

Entry	Anode	Conversion of HMF [%]	Faradaic Efficiency (FE) [%]		
			HMFCA	FFCA	FDCA
1	Rh/C	28	< 1	7	3
2	NiO/C	19	< 1	5	3
3	Ni/C	48	< 1	17	16
4	$Ni(OH)_2$/C	62	< 1	12	44
5	Ni fiber media	66	< 1	< 1	44

種々の金属触媒の検討を行った結果、カーボンペーパー上に $Ni(OH)_2$ を担持した電極（$Ni(OH)_2$/C）において、FDCA のファラデー効率（FE）が最大となった（Table 1）．これは、$Ni(OH)_2$ が酸化されることで、形成される NiOOH が、高い HMF 酸化能力を有するためであると考えられる [2)]．また、カーボン電極の代わりに、Ni 繊維焼結体を利用したところ、$Ni(OH)_2$/C を利用した際と同等の FE を示した．発表では、サイクリックボルタンメトリー測定等の電気化学測定や種々の条件検討を行った結果についても併せて紹介する．

1) Y. Yang and T. Mu, *Green Chem.* **2021**, *23*, 4231.
2) E. Mas-Marza *et al.*, *Materials Chemistry and Physics* **2024**, *311*, 128510.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ヒドロキシカルバゾールの電解酸化による化学選択的[3+2]および[5+2]環化付加反応の開発

〇金森太知 [1]，岡本一央 [1]（富山大院理工 [1]）

Chemoselective [3+2] and [5+2] cycloaddition by electrochemical oxidation of hydroxycarbazole.

Taichi Kanamori[1], Kazuhiro Okamoto[1] (Univ. of Toyama)

１．目的

ジヒドロフロカルバゾールは、claulansine La[1] や microphyline K[2] をはじめとするアルカロイドのコア骨格として天然に見出され、その構造からこれらの化合物群はヒドロキシカルバゾールとフェニルプロパノイドとの間の酸化的な[3+2]環化付加反応により生合成されていると考えられる。そこで我々は、ヒドロキシカルバゾールの電解酸化によりフェノキソニウムカチオン様の中間体を生成し、アルケンを作用させることでジヒドロフロカルバゾール骨格を直接的に構築できると考え、種々の検討を行った。また、本研究の検討を行う中でアルケンの構造に依存した[3+2]および[5+2]環化付加反応の化学選択性を見出したので併せて報告する。

２．実験

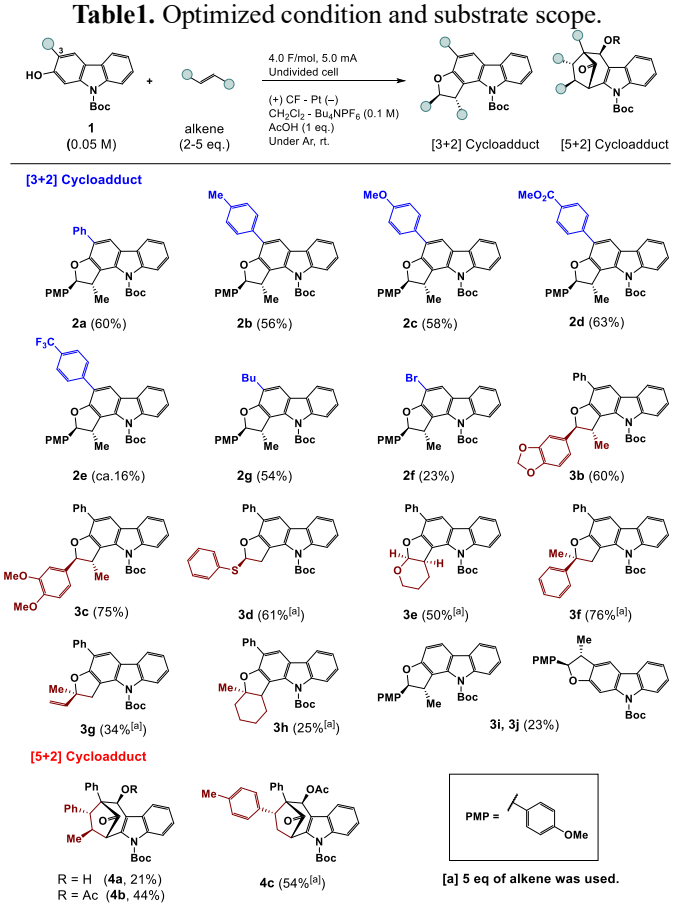
2-ヒドロキシカルバゾール誘導体 **1**（0.2 mmol）、アルケン（2-5 equiv.）、酢酸（1 equiv.）、Bu_4NPF_6（0.1 M）を含むサンプル溶液を用い、非分離型セルにて 5 mA の定電流電解を行った。

３．結果および考察

まず 3 位にフェニル基を導入した 2-ヒドロキシカルバゾール誘導体 **1a** と *trans*-anethole をモデル基質として条件検討を行った。陽極にカーボンフェルト,陰極に白金板を用い、CH_2Cl_2 溶媒,4.0 F/mol の通電量で反応を行ったところ 60%の収率で目的物 **2a** が得られ、この条件を最適条件として基質汎用性を調べた。

3 位に様々な電子状態のアリール基やアルキル基、ハロゲンを導入した 2-ヒドロキシカルバゾールを用いた場合にも反応は進行し、環化付加体 **2b-2f** を与えた。また、ヘテロ原子やジエン、4 級炭素を含むようなアルケンを用いた場合にも[3+2]環化付加反応が進行し、化合物 **3b-3h** を与えた。3 位に置換基を導入していない 2-ヒドロキシカルバゾールでは位置異性体 **3i,3j** が混合物として得られたことから、3 位への置換基導入は位置選択性の発現に重要であることが確認された。また、アルケンとして β-methylstyrene や 4-methylstyrene を用いた際には[3+2]環化付加体ではなく[5+2]環化付加体 **4a-4c** を与えた。

Table1. Optimized condition and substrate scope.



サイクリックボルタンメトリー測定を行ったところ、[5+2]環化付加体を与えるアルケンは高い酸化電位を示したことから、これらの化学選択性はヒドロキシカルバゾールの電解酸化によって生じたフェノキソニウムカチオンにアルケンが付加した中間体の安定性に依存していると考えられた。さらに、フローマイクロリアクターを利用することで 0.001 M のごく希薄な支持電解質条件下で **2a** をグラムスケールで合成することに成功した。

(1) YQ. Du, H. Liu, CJ. Li, J. Ma, D. Zhang, L. Li, H. Sun, XQ. Bao, DM. Zhang, *Fitoterapia*, **103**, 122-128 (2015).
(2) X. Ma, N. Cao, C. Zhang, X. Guo, M. Zhao, P. Tu, Y. Jiang, *Fitoterapia*, **127**, 334-340 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション５（一般講演・学生講演）

座長:田嶋 稔樹(芝浦工業大学)、岡本 一央(富山大学)

主催：有機電子移動化学研究会

14:00 ~ 14:15

[S3_1_12]

ニッケル触媒C-H活性化反応を利用したβ置換ピロール類の電解合成

〇岡本 一央[1]、Simon Lucas Homölle[2]、Tristan von Münchow[2]、Sven Eric Peters[2]、Sven Trienes[2]、Lutz Ackermann[2] (1. 富山大学、2. Georg-August-Universität Göttingen)

14:15 ~ 14:30

[S3_1_13]

チオアリール基を用いた電気化学的3原子挿入反応によるアジン類の合成

〇今野 祐希[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

14:30 ~ 14:45

[S3_1_14]

ヨウ素アニオンをメディエーターとする電気化学的ペプチド合成法の開発

〇新城 紳吾[1]、平塚 剛毅[1]、岡田 洋平[1]、北野 克和[1]、千葉 一裕[1] (1. 東京農工大学)

14:45 ~ 15:00

[S3_1_15]

水溶性官能基を有するフェニレンジアミン類の電気化学的評価

〇宮越 郁織[1]、田嶋 稔樹[1] (1. 芝浦工業大学)

©公益社団法人電気化学会

ニッケル触媒 C–H 活性化反応を利用したβ置換ピロール類の電解合成

○岡本 一央 [1]，Simon Lucas Homölle[1]，Tristan von Münchow[2], Sven Eric Peters[2]、Sven Trienes[2]、Lutz Ackermann[2]（富山大院理工 [1]，Georg-August-Universität Göttingen[2]）

Synthesis of β-arylated pyrroles through nickelaelectro-catalyzed C-H activation

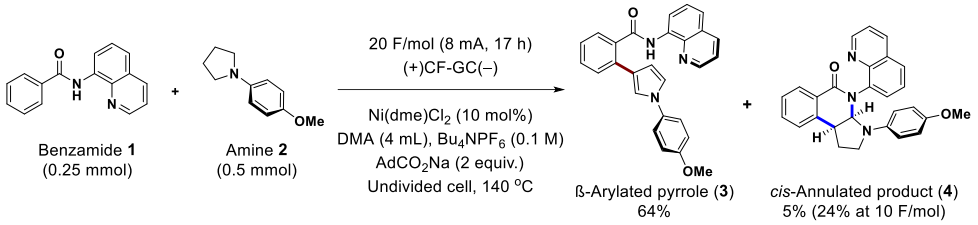
Kazuhiro Okamoto,[1] Simon Lucas Homölle,[2] Tristan von Münchow[2], Sven Eric Peters[2], Sven Trienes[2], and Lutz Ackermann[2] (Univ. of Toyama,[1] Univ. of Göttingen[2])

１．目的

C–H 活性化反応は、ハロゲン等の脱離基の導入工程を伴うことなく不活性 C–H 結合を直接的に官能基化できるアトムエコノミーの高い反応形式の一つである。特に、ニッケル触媒を利用した C–H 活性化反応はパラジウム等の貴金属に比べてコスト面での利点が大きく、貴金属触媒を上回る触媒反応系を目指して様々な研究が展開されている。今回我々は、電気化学的に生成した高原子価ニッケルおよびエナミンがニッケラサイクルを形成し、β 置換ピロール類を与えるという新規な反応系を見出したので報告する [1]。

２．実験

陽極にカーボンフェルト、陰極にグラッシーカーボンを用い、非分離セル中で電解反応を行った。配向基として 8-アミノキノリンを有するベンズアミド誘導体 **1** と *p*-メトキシフェニル基（PMP 基）を有するピロリジン **2** を $Ni(dme)Cl_2$ およびアダマンタン酸ナトリウム（$AdCO_2Na$）存在化、ジメチルアセトアミド-Bu_4NPF_6(0.1 M)を電解液として 140 ℃、20 F/mol の定電流電解を行った。

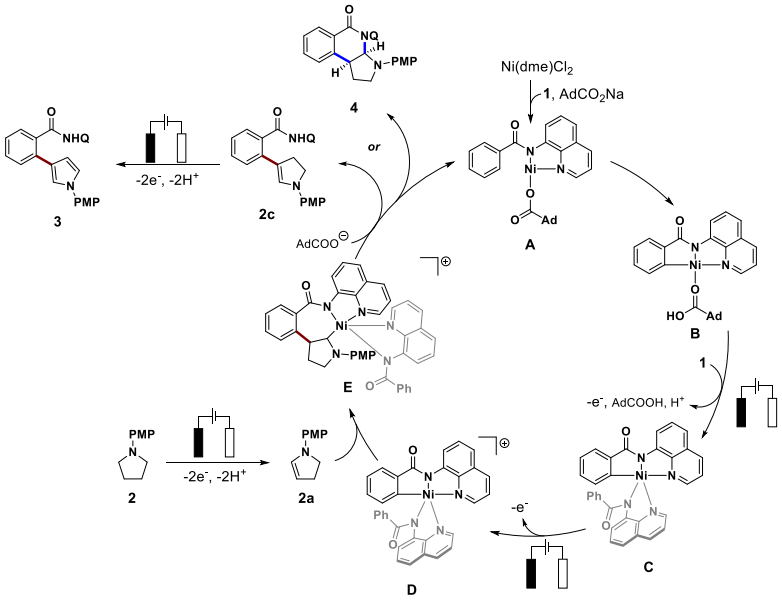


Scheme 1. Ni-catalyzed cross-coupling reaction of **1** and **2**.

３．結果および考察

標準条件を用いて電解反応を実施したところ、β アリール化ピロール **3** が得られた。また、副生成物として *cis*-縮環生成物 **4** が得られた。**2** よりも酸化度の高い *N*-PMP ピロールを用いた場合には反応は全く進行しなかったことから、本反応における中間体は **2** の酸化と脱プロトンにより生じるエナミン **2a** であると考えられた。

推定反応機構を Scheme 2 に示す。まず、カルボキシラートによる協奏的メタル化-脱プロトン化（CMD）により中間体 **B** が生成し、続く陽極酸化により Ni(IV)中間体 **D** を与える。**D** は同じく陽極で生成したエナミン **2a** との間でニッケラサイクル **E** を形成し、E2 型脱離により **2c** を与えたのち、さらなる陽極酸化と芳香族化によりピロール **3** へと変換される。一方、**E** からの還元的脱離が進行した場合は *cis*-縮環生成物 **4** が生成する。これらの中間体は高分解能質量分析によって存在が確認されており、講演ではサイクリックボルタンメトリー等を用いた詳細な反応機構解析や、基質汎用性についても述べる。



Scheme 2. Plausible mechanism.

(1) K. Okamoto, SL. Homölle, T. von Münchow, SE. Peters, S. Trienes, JCA. Oliveira, L. Ackermann, *Angew. Chem. Int. Ed.*, accepted (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

チオアリール基を用いた電気化学的 3 原子挿入反応によるアジン類の合成

○今野祐希 [1]，信田尚毅 [1]，跡部真人 [1]（横国大院理工 [1]）

Synthesis of Azines by Electrochemical Three-atom Insertion Using Thioaryl Groups

Yuki Konno,[1] Naoki Shida,[1] and Mahito Atobe[1] (Yokohama Nat. Univ.[1])

１．目的

有機合成分野において，従来はカップリング反応や C-H 官能基化に代表されるように，分子骨格の周縁部分の機能化が研究対象とされてきた．一方近年では，分子の主骨格そのものに対して原子を挿入・削除することで構造を改変する骨格編集反応が注目を集めている．この反応の開発により分子合成の新たなルートを開拓し，機能性分子の多様化や創薬・材料化学への応用が期待されている [1]．なかでも，鎖状骨格への原子挿入反応については，ホウ素 [2] やカルボニル化合物 [3] のような求電子的な官能基を起点とする手法が多数報告されている．一方で，電子豊富な官能基部位への挿入反応は一般に困難であり，基質適用範囲の拡大に課題が残されている．

このような背景から，本研究では電子豊富な官能基を起点とした鎖状化合物への挿入反応に挑戦し，電解酸化による極性変換にその着想を得た．具体的には，**1a** のようなチオアリール基を有する基質を電極酸化し，系中で選択的に生じるチオニウムカチオンに，ジアゾ酢酸エチル(EDA)が求核的に反応することで原子が挿入されると期待し，検討を行った(**Scheme 1**).

２．実験

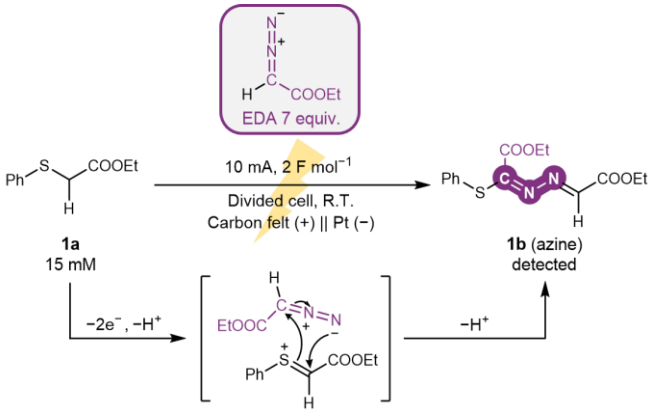
チオアリール基を有する化合物を基質，EDA を求核的な挿入源として用いた．陽極にカーボンフェルト，陰極に Pt 板，電解セルには陽極室と陰極室をガラス製の隔膜で仕切った 2 室型セルを用いて，定電流電解を実施した．生成物の構造解析には ^{1}H，^{13}C NMR，異種核多量子相関分光法(HMBC)，および高分解能質量分析(HRMS)を用いた．また，目的物の収率はベンズアルデヒドを内部標準として，^{1}H NMR により算出した．

３．結果および考察

EDA の存在下で **1a** の電解を行い，精製した化合物は既報にない化合物であることが示唆された．分析の結果，生成物は窒素原子 2 つと炭素原子 1 つが骨格に挿入された新規アジン化合物 **1b** であることが明らかとなった．

次に，開発した反応の条件最適化を試みた(**Table 1**). 7 当量の EDA 存在下，室温で 10 mA の定電流電解を行なった Entry 1 では，9%の収率で生成物 **1b** を得ることに成功した．続いて，副反応抑制のため，低温下や 2 倍の電流値での反応を行ったところ，それぞれ収率が向上した(Entry 2, 3)．また，EDA を 10 当量に増やすことでも収率は向上し(Entry 4)，これらの条件を全て組み合わせることで収率は 36%まで向上した(Entry 5).

以上のように，本研究では電解を用いた鎖状骨格への挿入反応に初めて成功し，1 段階で複数原子を鎖状骨格に組み込む前例のない反応を見出した．発表では反応開拓までの過程やチオアリール基上の置換基が反応に及ぼす影響についても併せて報告する．



Scheme 1. The reaction of substrate with thioaryl groups

Table 1. Condition optimization

Entry	Variation from standard conditions	Yield[a] [%]
1	—	9
2	0°C	23
3	20 mA	16
4	EDA 10 equiv.	13
5	0°C, 20 mA, EDA 10 equiv.	36

[a] ^{1}H NMR yield.

(1) R. Sarpong, M. D. Levin, *et al*. *Nat. Synth*. **2022**, *1*, 352-364.
(2) G. Dong *et al*. *Nature*, **2024**, *631*, 328-334.
(3) A. G. Bakhoda, *Chem. Commun*. **2024**, *60*, 6937-6940.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ヨウ素アニオンをメディエーターとする電気化学的ペプチド合成法の開発

○新城（永原）　紳吾(PD)[1]，平塚　剛毅[1]，岡田　洋平[1]，北野　克和[1]，千葉　一裕[1]（東農工大[1]）

Iodide Ion-mediated Electrochemical Peptide Synthesis
Shingo Shinjo-Nagahara,[1] Goki Hiratsuka,[1] Yohei Okada[1], Yoshikazu Kitano[1], and Kazuhiro Chiba[1] (Tokyo University of Agriculture and Technology[1])

１．目的

我々は、従来のペプチド合成において大量の廃棄物が生じるという問題の解決を目指し、トリアリールホスフィンを用いた電気化学的ペプチド合成法の開発に取り組んでいる。本反応系では、トリアリールホスフィンがリサイクル可能な縮合剤となり、廃棄物削減の可能性を示している[1,2]。一方で、*N*-メチルアミノ酸をはじめとした嵩高いアミノ酸を用いた際に収率が低下することが課題となっており、本研究では基質適用範囲の拡大を目的として新たな電気化学的ペプチド合成法を開発することとした。

これまでの方法では、ホスフィンを電極上で直接一電子酸化して生じるホスフィンラジカルカチオンを利用してカルボン酸を活性化し、ペプチド結合形成反応を行っていたが、ホスフィンラジカルカチオンの不安定さにより、水をはじめとした他の酸素原子源との副反応を抑えるのが困難であった。本研究では、NBS[3]やNCS[4]を用いると安定なホスフィンカチオンの生成が可能で、アミド結合形成反応を進行させることができることに着目し、電解メディエーターを利用することでより安定なホスフィンカチオンの生成、および嵩高いアミノ酸を用いた際の目的物の収率向上を目指すこととした[4]。

２．実験

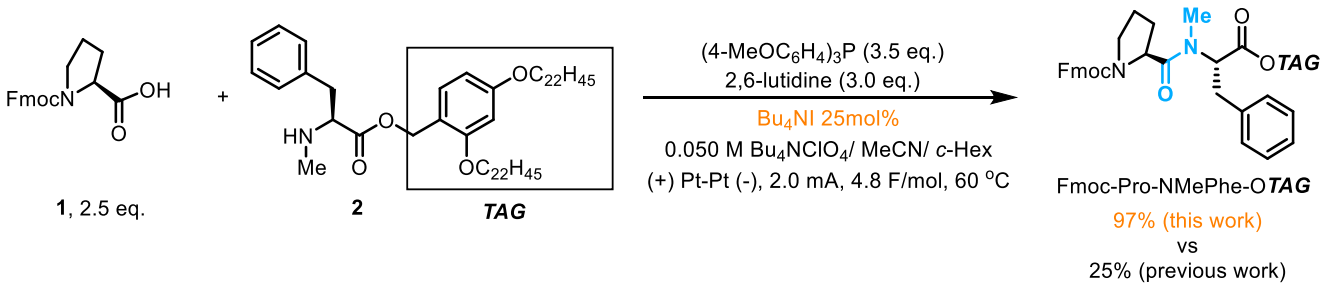
Fmoc-Pro-OH (**1**)と HNMe-Phe-OTAG (**2**)による電気化学的ジペプチド合成をモデル反応とし、反応条件の最適化を行った。反応条件最適化の後、実際に基質適用範囲が拡大したかを様々なアミノ酸を用いて検証した。最後に、10 残基のアミノ酸で構成され、遺伝性血管性浮腫の治療薬として用いられている、icatibant の電解合成を行った。

３．結果および考察

ハロゲンメディエーターについて検討を行ったところ、Bu_4NI を用いた際に最も高収率で目的物が得られることが明らかになった。さらに検討を進めたところ、基質に対して 25mol%の Bu_4NI でも同程度の収率で目的物が得られた。そこで Bu_4NI を 25mol%添加する条件を最適条件とした。

また、基質適用範囲の拡大を検証したところ、以前の電解ペプチド合成法では低収率にとどまっていた組み合わせでも高収率で目的物が得られることが明らかになった。

最後に、本法をオリゴペプチド合成へと適用し、10 残基のアミノ酸からなる icatibant の合成に成功した。



(1) S. Nagahara, Y. Okada, Y. Kitano, K. Chiba, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 12911-12917.
(2) S. Shinjo-Nagahara, Y. Okada, G. Hiratsuka, Y. Kitano, K. Chiba, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402552.
(3) Paul Frøyen, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5359-5362.
(4) C. D. Irving, J. T. Floreancig, S. Laulhé, *ACS Omega*, **2020**, *5*, 15734-15745.
(5) L. M. Großmann, V. Beier, L. Duttenhofer, L. Lennartz, T. Opatz, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202201768.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水溶性官能基を有するフェニレンジアミン類の電気化学的評価

〇宮越郁織 [1]，田嶋稔樹 [1]（芝浦工大 [1]）

Electrochemical Evaluation of Phenylendiamines Having Water-soluble Functional Groups
Kaori Miyakoshi[1] and Toshiki Tajima[1] (Shibaura Inst. of Tech.[1])

1．目的

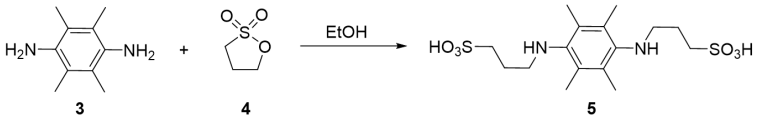
1

2 1

2

2．実験

1,4- **1** 2,5- -1,4- **2** 2,3,5,6-
-1,4- **3** 0.5 mmol KCl 1.0 mmol
Milli-Q 10 mL GC ϕ = 1 mm Pt 1
×1 cm^2 Ag|AgCl 0.1 V s^{-1} CV
3 1,3- **4**
3 CV



Scheme 1. Introduction of water-soluble functional groups to **3**.

3．結果および考察

1 **1** 6
2 4 **2** **3** CV

3
1000
2 1

3
2 **5** **Scheme 1** **5**
1000
2 **Figure 1**

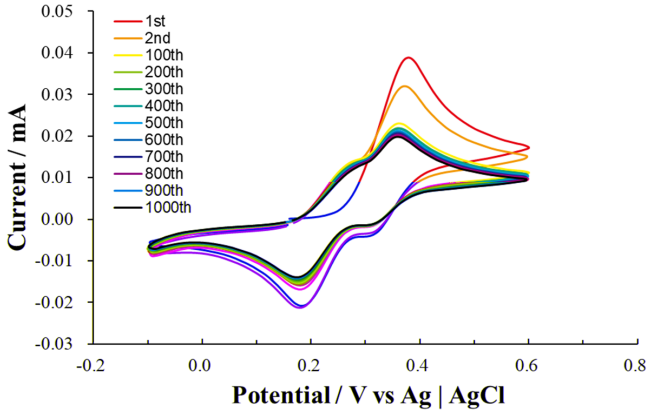


Figure 1. Cyclic voltammograms of **5** (0.01 M) in 0.1 M KCl aq.

(1) C. Han *et.al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 23378–23415 (2019).
(2) F. Zhu *et al.*, *Chem Asian J.*, **18**, e202201098 (2023).
(3) K. Xiao *et al.*, *Chem. Eng. J.*, **478**, 147398 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 15:45 S3(工学部棟2階 工31)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:芦刈 洋祐(北海道大学)

主催：有機電子移動化学研究会

15:00 ~ 15:15

[S3_1_16]

AEM型リアクターを用いたハロベンゼンの電極触媒的脱ハロゲン化反応の開発

〇福井 伶望[1]、米澤 明純[1]、信田 尚毅[1,2]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

15:15 ~ 15:30

[S3_1_17]

電気あるいは金属-炭素ラミネートを電子源に用いた触媒的なカップリング反応

〇遠藤 大史[1]、小谷 一貴[2]、佐々木 紀彦[1,3]、野上 敏材[1,3] (1. 鳥取大学大学院工学研究科、2. 鳥取大学工学部、3. 鳥取大学、GSCセンター)

15:30 ~ 15:45

[S3_1_18]

無給電バイポーラ電解セルの最適化およびベンゾクマリン合成への応用

〇桐野 凌汰[1]、岩井 優[1]、佐藤 宏亮[1]、長谷川 丈二[2]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学、2. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

AEM 型リアクターを用いたハロベンゼンの電極触媒的脱ハロゲン化反応の開発

○福井伶望 [1]，米澤明純 [1]，信田尚毅 [1,2]，跡部真人 [1]（横国大院理工 [1]・JST さきがけ [2]）

Development of Electrocatalytic Dehalogenation of Halobenzenes Using Anion-Exchange Membrane Electrolyzer
Reno Fukui,[1] Akizumi Yonezawa,[1] Naoki Shida,[1,2] and Mahito Atobe[1]
(*Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.,*[1] *JST PRESTO*[2])

1．目的

ハロベンゼンは、有機合成における溶媒や合成中間体として広く利用されている一方で、反応後にはそのほとんどが高温条件下で焼却処理されている。この際、ハロゲン化水素やダイオキシン類などの有害物質が同時に生成するため、安全かつ環境負荷の小さな処理技術の開発が強く求められている [1]。このような背景から、熱触媒的な脱ハロゲン化反応に関する研究が複数報告されているが [2,3]、いずれも高温高圧条件を必要とする上、有害物質の発生や反応プロセスの煩雑化など未だ数多くの課題を抱えている。

これらの課題を解決する手法の 1 つに、温和な条件で反応を駆動できる有機電解反応が挙げられる。中でも、燃料電池にて実用化の実績がある固体高分子電解質（SPE）電解が注目されている [4]。SPE 電解では、電極間に固体高分子膜を挟みこんだゼロギャップ方式を採用しているため、溶液中への支持電解質の添加が不要であると同時に高いエネルギー効率を実現できる。

そこで本研究では、アニオン交換膜（AEM）を組み込んだ AEM 型リアクターを用い、常温常圧条件下での電極触媒的脱ハロゲン化反応の開発に取り組んだ。本システムでは、カソード室においてハロベンゼンの脱ハロゲン化反応が進行し、ベンゼンとハロゲン化物イオン（X^- | X = Cl, Br, I）が生成される。生成した X^-は即座に AEM を通じてアノード室へと輸送されるため、ベンゼンと X^-を分離する操作が不要となる。すなわち、本システムは脱ハロゲン化反応と生成物の分離を同時に達成する、極めて新規性の高い電解反応プロセスである。

2．実験方法

AEM 型リアクターの概略図を Fig.1 に示した。カソードは、種々の炭素担持金属触媒をカーボンペーパーに塗工することで得た。アノードには、メッシュ形状の DSE 電極、またはカーボンペーパーに炭素担持イリジウム触媒を塗工した平板状の電極を用いた。反応は、カソード室に THF に溶解させたハロベンゼン、アノード室に KOH 水溶液または純水をそれぞれ流通させながら実施した。

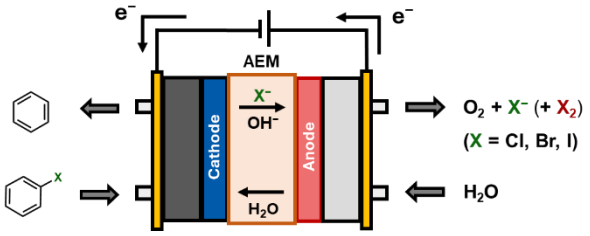


Fig. 1 Schematic image of an AEM reactor

3．結果および考察

はじめに、種々の炭素担持金属触媒を塗工したカソードを用いて、触媒スクリーニングを実施した。多くの金属で反応が進行しない中、炭素担持パラジウム触媒（Pd/C）を用いて 15 F mol^{-1} の通電を行ったところ、ベンゼンを選択的かつ良好な収率で得ることに成功した（Fig. 2）。

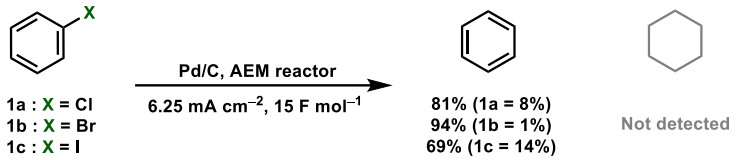


Fig. 2 Electrocatalytic dehalogenation of halobenzenes in an AEM reactor.

また、本系が生成物であるベンゼンと X^-を本当に分離可能かどうか確かめるべく、イオンクロマトグラフィー（IC）による Cl^-の定量分析を実施した。その結果、アノード室の電解液から 97%の Cl^-が検出された。このことから、**1a** の脱ハロゲン化反応によって生じた Cl^-が AEM を介して定量的にアノード側へ輸送されていることを確認できた。

さらに、本系の効率化を志向して、Neat のハロベンゼンを流通させながら反応を実施した。アノライトの組成や電極形状など様々な条件最適化を実施した結果、**1a-c** 全てのハロベンゼンにおいて 90%前後の電流効率を保ちながらベンゼンを得ることに成功した。

本発表では、上記の結果に加えて Br^-および I^-の IC による分析結果、条件最適化について詳しく報告する。

4．参考文献

(1) T. Imai, *Environment Research and Control*. **2001**, *23*, 11-16.
(2) Y. Ukisu, *et al.*, *J. Mol. Catal. A Chem.* **1997**, *125*, 135-142.
(3) Alvin H. Weiss, *et al., Journal of Catalysis*. **1978**, *52*, 230-238.
(4) M. Atobe, N. Shida, *Current Opinion in Electrochemistry*. **2024**, *44*, 101440.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気あるいは金属-炭素ラミネートを電子源に用いた触媒的なカップリング反応

○遠藤 大史 [1], 小谷 一貴 [2], 佐々木 紀彦 [1,3], 野上 敏材 [1,3]（鳥取大学大学院工学研究科 [1], 鳥取大学工学部 [2], 鳥取大学、GSC センター[3]）

Catalytic Coupling Reactions via Electrolysis or Metal-Carbon Laminates as an Electron Source

Hirofumi Endo,[1] Kazuki Kodani,[2] Norihiko Sasaki,[1,3] and Toshiki Nokami[1,3] (Department of Engineering, Graduate School of Engineering, Tottori Univ. [1], Faculty of Engineering, Tottori Univ.[2], GSC Center, Tottori Univ.[3])

１．背景と目的

遷移金属を触媒として用いるカップリング反応は、1970 年代から急速に発展した合成手法であり、現在でも炭素－炭素結合形成を革新し続けている [1]。炭素－炭素結合の構築反応に用いられる触媒の中でも、ニッケルは、入手の容易さや反応性の高さに特徴があり、触媒前駆体となる 2 価のニッケル錯体は空気中でも安定であり、取り扱いに優れている [2]。しかし、2 価のニッケル錯体を触媒として利用するには、還元による活性化が必要となる。これまでに活性化手法として有機金属試薬や熱・光などの外部刺激が用いられてきたが、それぞれに利点と欠点が存在する [3]。我々は活性化手法の中でも、電極表面より供給される電子を利用した電解反応に着目した。電解反応を利用することで、2 価のニッケルを温和な条件下で活性化でき、触媒的なカップリング反応へと展開できた。また、金属と炭素が直に接着している場合でも、電解反応と同様のカップリング反応が進行したため、その詳細についても述べる。

２．実験

ニッケル触媒を使用したアリール *C*-グリコシル化をモデル系として採用し、電気あるいは金属-炭素ラミネートを電子源に用いたカップリング反応の検討を行った（図 1）。電解条件においては、マグネシウム陽極・カーボンフェルト（CF）陰極を用い、定電流（5.0 mA）で通電（4.0 F/mol）した。市販の金属板にカーボンフェルトを短絡・接着させた金属－炭素ラミネートでも、電解条件と同様のカップリング反応が進行した。金属としては、還元電位が高く、単体として扱い易いマグネシウムや亜鉛などを使用し、CF と外部回路で接続あるいは金属と CF を貼り合わせたラミネートを反応溶液中に吊るし、アリール *C*-グリコシドを合成した。

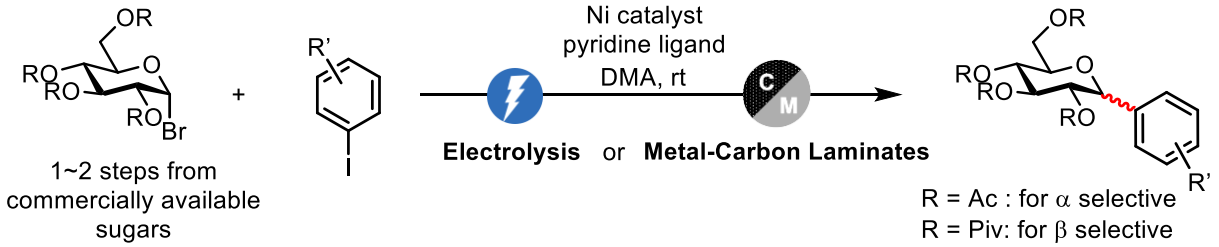


図 1. 電解/金属－炭素ラミネートによる触媒的アリール *C*-グリコシド合成

３．結果および考察

電解反応によるアリール *C*-グリコシル化においては、電流値や糖水酸基の保護基、触媒や配位子によって、アノマー位の立体選択性が制御できた。また、基質適応範囲についても、犠牲陽極を使用したことで、酸化に弱いアリール基を含む多くのヨウ化アリールが適用可能となった。金属と CF による金属-炭素ラミネートでも、電解条件ほどの基質適応範囲ではないが、多くのアリール基において、反応が進行した。そして、金属－炭素ラミネートに使用できる金属であるが、還元力の高いマグネシウム（–2.36 V vs. SCE）や中程度の還元力で安定である亜鉛（–0.76 V vs. SCE）がカップリング反応に使用可能であり、その他のアルミニウム（–1.66 V vs. SCE）や鉛（–0.04 V vs. SCE）では反応が進行しない。これらは、標準単極電位や不動態皮膜形成の有無などに依存すると考察している。また、金属－炭素ラミネートの炭素材料中に反応液を送液すればフロー合成が可能となると考えた。本発表ではバッチ系のみならず、フロー系での検討についても紹介する。

参考文献

(1) Campeau, L.-C.; Hazari, N. *Organometallics* **2019**, *38*, 3-35.
(2) Ananikov, V. P. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 1964-1971.
(3) a) Zhu, C.; Yue, H.; Chu, L.; Rueping, M. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4051-4064. b) Tellis, J. C.; Kelly, B. C.; Primer, D. N.; Jouffroy, M.; Patel, N. R.; Molander, G. A. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 1429-1439.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無給電バイポーラ電解セルの最適化およびベンゾクマリン合成への応用

○桐野凌汰 [1]，岩井優 [1]，佐藤宏亮 [1]，長谷川丈二 [2]，稲木信介 [1]（東京科学大学 [1]，名古屋大学 [2]）

Optimization of the streaming potential cell and application to benzocoumarin synthesis

Ryota Kirino,[1] Suguru Iwai,[1] Kosuke Sato,[1] George Hasegawa,[2] and Shinsuke Inagi[1] (Institute of Science Tokyo,[1] Nagoya University[2])

1．目的

流路への溶液の送液によって生じる電位差 (流動電位) を駆動力とする無給電フローバイポーラ電極系は、電源装置を利用せず溶液の流れのみで電解反応を行うことから、環境調和型かつ簡便な反応系として注目を集めている (Figure 1)。当研究室では、本電極系を高分子膜の電解合成 [1] や電気化学発光に応用し、本系の原理検証を達成した。しかし、流動電位の発生効率が低く、高い送液圧を必要とするため、既存のセルで得られる電流量は 1 μA 未満にとどまり、有機電解合成への応用や定量的評価は未達成である。

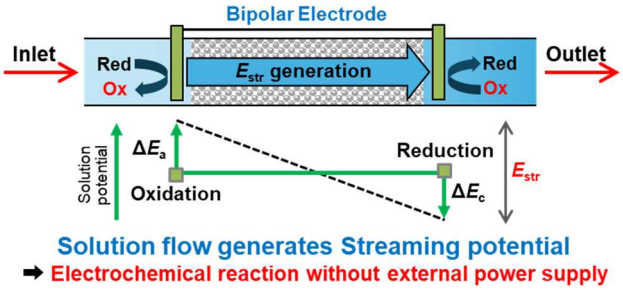


Figure 1. Schematic illustration of a streaming potential device with a porous filler in the channel.

本研究では、流動電位発生セルの流路形状に着目することで、反応電流量の向上を目指して流動電位の発生条件と流路形状を最適化し、汎用的な有機電解合成への応用と電解の定量的な追跡の達成を目的とした。モデル反応には電解酸化的分子内ラクトン化反応 [2] を採用し、反応収率の最大化を目指して、セル構成および反応条件の最適化を行った。

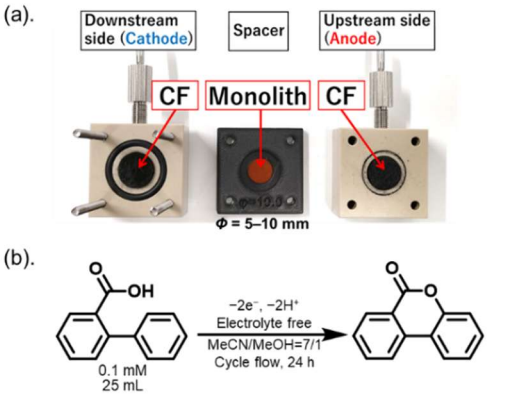
2．実験

多孔質体を充填したスペーサーをカーボンフェルト電極 (CF) で挟み込んだ PEEK 製フローセルを作製し、スペーサー形状を変えることで多孔質材充填流路の形状を変更した [3]。多孔質体にはゾルーゲル法で合成したフェノール樹脂モノリスを用い、MeCN / MeOH 混合溶媒を加圧により定流量で送液することで流動電位を発生させた。流動電位の開放電圧と短絡電流は、流路の上流と下流に設置した電極を十分に内部抵抗の大きいデジタルマルチメーターに接続して測定した。反応進行時には電流計を接続し、電流の経時変化を測定した。

3．結果および考察

流路径を 1 から 10 mm に拡大、流路長を 50 から 5 mm に短縮することで、電流量は約 60 倍に増加し、圧力損失およびセル内部抵抗はそれぞれ 1/10、1/200 以下に低下した (Figure 2)。また、断面当たりの流速を 1/30 近く低下させ電極と基質の接触時間の増加を図った。従来セルでは困難であったラクトン化反応を新規セルで行うと、反応が進行し NMR 収率による定量 (収率 56%) にも成功した (Figure 2)。これは、電流量の増加による反応速度向上に加え、内部抵抗の減少により IR 損が低下したためと考えられる。さらに、電極の最適化を行ったところ、陽極として機能する上流側に CF を、陰極として機能する下流側には CF と Pt-mesh 電極を設置することで収率を 80% まで向上させることに成功した。

本発表では、流路形状最適化の詳細に加えて、溶媒組成や反応時間が反応効率に与える影響について報告する。さらに、複数セルの連結によるワンパス送液系といった、本システムの汎用性の拡大に関する検討についても発表する。



	Conventional type cell	New type cell
Flow rate / mL min^{-1}	0.5	1.81
Flow rate per cross section / cm min^{-1}	64	2.3
ΔP / MPa	5.2	0.4
Current / μA	0.7	41.8
Internal resistance / MΩ	134	0.51
Yield (%)*	n.d.	56

*Detected by NMR yield using CH_3NO_2 as I.S.

Figure 2. (a) Image of the flow channel, and (b) results of the cyclization reaction.

(1) S. Inagi *et al.*, *Commun. Chem.* **2022**, *5*, 66.
(2) S. Zhang *et al.*, *Org. Lett.* **2018**, 20, 252–255.
(3) R. Kirino, S. Inagi *et al.*, Electrochemistry **2025**, 93, 077003.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:30 S3(工学部棟2階 工31)

セッション7（特別講演２）

座長:仙北 久典(北海道大学)

主催：有機電子移動化学研究会

15:45 ~ 16:30

[S3_1_19]

SPE電解技術が革新する新たな有機電解合成反応

〇跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

SPE 電解技術が革新する新たな有機電解合成反応

〇跡部真人（横浜国大院工）

Novel Organic Electrosynthetic Reactions Driven by SPE Electrolysis Technology

Mahito Atobe (Yokohama Nat. Univ.)

1．はじめに

2050 年カーボンニュートラルの実現は、非常にチャレンジングな目標である。社会が動き続ける限り、CO_2 は排出され続けるので、その実現のためには、暮らし、仕事、社会そのものを大きく変革しなければならない。我が国の製造業においても過去に多くの省エネルギー対策が実施されてきたが、カーボンニュートラル実現のためには現状の生産技術の改良だけでは限界があり、全く新しい生産プロセスを適用することにより、効率や性能を大幅に向上させるだけではなくさらなる大幅な省エネ化を推進するなど、非連続的で大きなインパクトが求められる。そのためには、再生可能エネルギーを主力電源とし、そのうえで様々な製造技術の『電化』を推し進めていくことが鍵になると考えられている。これは医農薬品やプラスチックなどの原材料となる基礎化学品の製造においても例外ではなく、熱消費を大幅に低減させるための革新的な化学品生産プロセスの開発が求められており、その最適な製造技術こそが常温・常圧下で電気エネルギーにより反応を駆動できる有機電解反応である。ただし、従来の有機電解反応は電極表面が反応場であるため、生産性に限界があり、工業的な応用に課題がある。そこで我々は、燃料電池や水電解に利用されている「固体高分子電解質（SPE）電解技術」に着目した（図 1）。この方式では、イオン交換膜を介して反応を進めることで、カソードとアノード双方で酸化・還元反応を同時に行うことができる。また、多孔質カーボン電極により反応場を三次元化し、連続フロー処理も可能になるため、大幅なスケールアップが期待できる。SPE 電解は支持電解質が不要で、ガスや無極性溶媒も使用可能となる。さらにゼロギャップ構造によりエネルギー効率も高く、再生可能エネルギーとの連携や、分散型生産の実現にも適している。

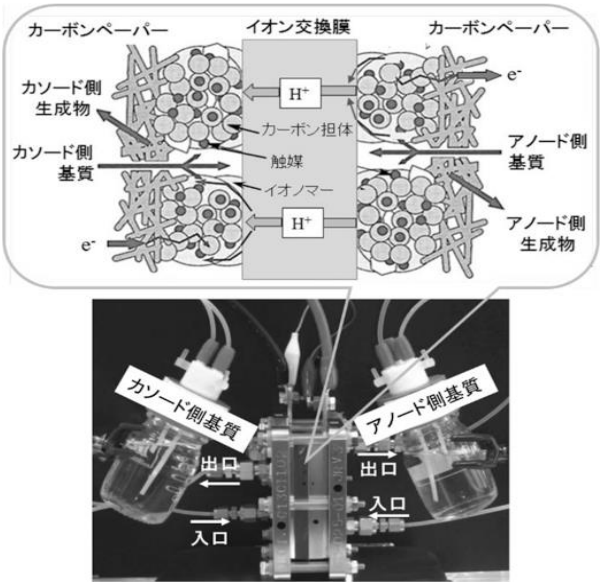


図1 固体高分子電解質（SPE）電解セル.

本講演では、実際に演者らが取り組んでいる SPE 電解技術を用いた有機電解反応の事例を紹介する（図 2）。本講演を通じて、SPE 電解技術を利用した有機電解プロセスの社会実装がカーボンニュートラル実現のための一つの有効な手段になり得ることをご認識いただければ無上の喜びである。

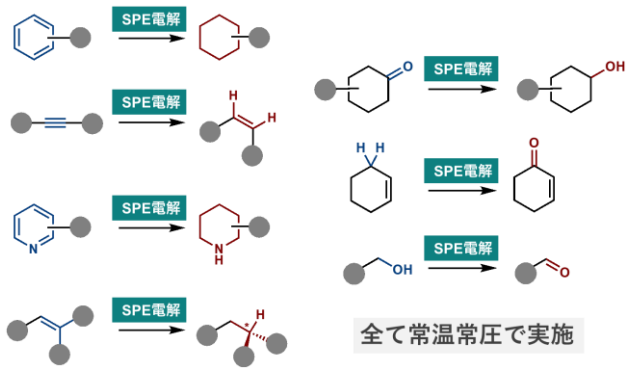


図 2　SPE 電解セルによる有機電解プロセスの実施例.

(1) *Electrochimica Acta*, **246**, 459 (2016); (2) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 1178 (2016); (3) *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 897 (2018); 4) *Curr. Opin. Electrochem.*, **44**, 101440 (2024); (5) *Chem. Lett.*, **45**, 1437 (2016); (6) *Org. Biomol. Chem.*, **19**, 7363 (2021); (7) *ACS Susutain. Chem. Eng.*, **7**, 11050 (2019); (8) *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 155506 (2022); (9) *ACS Catal.*, **12**, 5430 (2022); (10) *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 30212 (2024); (11) *Beilstein J. Org. Chem.*, **20**, 1560 (2024); (12) *Electrochem. Commun.*, **115**, 106734 (2020); (13) *ACS Energy Lett.*, **8**, 2, 1010 (2023); (14) *Synthesis*, **55**, 2979 (2023); (15) *ChemSusChem,*, **14**, 5405 (2021), (16) *ACS Catal.*, **14**, 8922 (2024); (17) *J. Phys. Chem. C*, **126**, 19376 (2022); (18) *J. Solid State Electrochem.*, **29**, 2107 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション１　学生講演

座長:長峯 邦明(山形大学)

主催：生物工学研究会

9:15 ~ 9:30

[S4_1_01]

グルコースセンサの長寿命化に向けたグラフト多孔質炭素の構造と電気化学応答の相関性評価

〇坂井 尊[1]、Loew Noya[1]、辻村 清也[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. 筑波大学)

9:30 ~ 9:45

[S4_1_02]

Janus蛍光粒子の点滅画像計測による口腔がん由来miRNA検出技術の構築

〇柳原 愛璃[1]、木下 峰男[1]、天谷 諭[2]、Chuang Han-Sheng [3]、坂元 博昭[1] (1. 福井大学、2. 東京大学、3. 国立成功大学)

9:45 ~ 10:00

[S4_1_03]

微生物燃料電池を用いたクリーク底質泥からの発電に及ぼす因子と送信機搭載小型電子デバイスの長期駆動

〇松永 和真[1]、Prapti Ira Kumalasari[1]、冨永 昌人[1] (1. 佐賀大学理工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

グルコースセンサの長寿命化に向けた グラフト多孔質炭素の構造と電気化学応答の相関性評価

○坂井尊 [1], Loew Noya[1]，辻村清也 [2]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]（東京理科大学 [1]，筑波大学 [2]）

Evaluation of the correlation between the structure of grafted porous carbon and electrochemical response for prolonging the life of glucose sensors

Takeru Sakai,[1] Noya Loew,[1] Seiya Tsujimura,[2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki[1] (Tokyo University of Science,[1] University of Tsukuba[2])

１．目的

印刷型バイオセンサの安定性向上のために，ポリメタクリル酸グリシジル基を有する MgO 鋳型炭素（GMgOC）にメディエーターおよび酵素を化学結合により固定化する手法が検討されてきた [1,2]．しかし，メディエーターの溶出による安定性の低下は依然として課題となっている．本研究では, N-スクシンイミジルメタクリレートを有する MgOC を調製し，メディエーターであるチオニンやアズール A を固定化する方法を検討した．メディエーターを滴下する方法（キャスト法）と，GMgOC と一緒に混合する方法（混合法）の２種類を検討した．

２．実験

MgO 鋳型炭素（MgOC）表面に，NHSMA（N-Succinimidyl Methacrylate）をグラフト重合させ，アミノ基を有するメディエーターおよび酵素の化学結合による固定化を可能とした．以下ではこの炭素を NHS-GMgOC と示す．ポリイミド基板上に，作用極として NHS-GMgOC インク，参照極として Ag/AgCl インク，対極としてカーボンインクをそれぞれスクリーン印刷しセンサを作製した．メディエーターはチオニン、酵素は FAD 由来グルコースデヒドロゲナーゼ（FAD-GDH）を使用した．作用極の作製方法として，チオニンと FAD-GDH を滴下し乾燥させる方法をキャスト法，チオニンを NHS-GMgOC インクに混合し印刷した後に FAD-GDH を滴下し乾燥させる方法を混合法とした．長期安定性評価はクロノアンペロメトリーにより行った．測定溶液は，25 mmol dm^{-3} のグルコースを含む 0.1 mol dm^{-3} リン酸緩衝液（pH 7）を使用した．

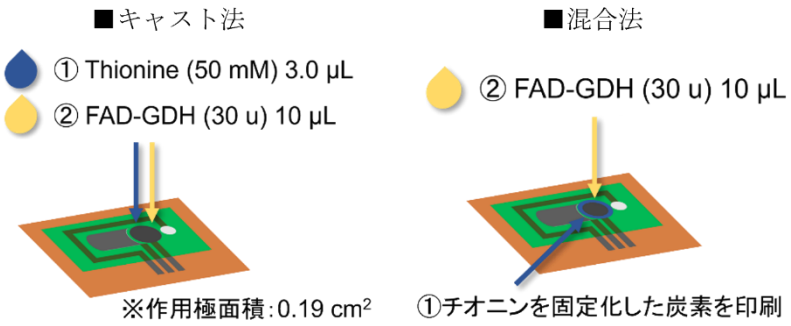


図1　酵素修飾法

３．結果および考察

キャスト法を用いたセンサにおいては、炭素表面に存在するメディエーターのチオニンが常に溶出し続けていると考える．測定開始直後の電流密度は高いが，60000 秒経過後には 0 に近い値となり，低下し続けている様子が確認された．多孔質炭素表面にチオニンが多く存在し、固定化されていない未反応のチオニンも多い．そのため反応に寄与できるチオニンが多く，電流値は増加するが，表面のみに存在していることからすぐに溶出してしまい，安定性低下の原因になり得ると考えた．

一方で，混合法を用いたセンサにおいては，キャスト法に比べて長時間安定性がよいことがわかった．あらかじめチオニンを多孔質炭素と長時間反応させ，洗浄を行っていることから，多孔質炭素の細孔内にチオニンが存在し，未反応のチオニンもほとんど存在しないと考えている．そのため，反応に寄与できるチオニンは少なく，電流値は小さいが，細孔内に固定化されているため，溶出は少なく安定性は良好になる．一方で，チオニンが固定化されたポリマーが徐々に電解液と馴染むことで，電極の内部構造が時間と共に変化するため，電流値が安定するまでには時間を要することがわかった．現在，メディエーターの化学結合の構造との相関や，最適なグラフト率の解明など多角的な側面から高い長時間安定性を実現するための取り組みを行っている．

４．参考文献

(1) I. Shitanda et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **93** (2020) 32.
(2) R. Suzuki et al., *Journal of Power Sources*, **479** (2020) 228807.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Janus 蛍光粒子の点滅画像計測による口腔がん由来 miRNA 検出技術の構築

柳原 愛璃 [1], 木下 峰男 [1], 天谷 諭 [2], Chuang Han-Sheng [3]、○坂元 博昭 [1]
（福井大学 [1], 東京大学 [2], 国立成功大学 [3]）

miRNA detection by image analysis of Janus particle rotational motion for smart laryngeal cancer surveillance

Airi Yanagihara[1], Neo Kinoshita[1], Amaya Satoshi[2], Han-Sheng Chuang[3], Hiroaki Sakamoto[1]
(University of Fukui [1], University of Tokyo[2], National Cheng Kung University[3])

１．目的

がんは重大な疾患の一つであるが、その原因は生活環境や生活習慣、遺伝的要因など様々な要因がどのように罹患率に影響を与えているのか充分に理解されていない。包括的理解のためには、多角的な情報を統計的・分子的に解析を行う必要がある。

そこで、本研究では、腫瘍から生産される miRNA を標的とした簡便かつ迅速な miRNA 検出技術の確立を目的とした。蛍光粒子表面の半面が金でコーティングされた Janus 粒子を作製し、金表面上で標的 miRNA を特異的に補足し、その回転ブラウン運動変化により観察される点滅信号を画像解析により計測することで、標的 miRNA の有無を識別する新規検査技術を企図した。さらに点滅信号変化を増幅するために、Rolling Circle Amplification(RCA)により粒子径増幅を試み、高感度化を図った。本研究では、アジア地域で発症率が高い口腔がんのマーカーである miRNA-9 を標的とした。

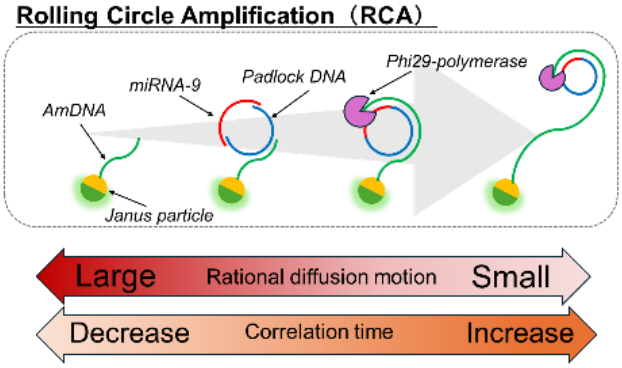


Fig. 1. Capture of laryngeal cancer-derived miR-9 by Janus particles and imaging technique using RCA amplification

２．実験

Amplified DNA (AmDNA)修飾 Janus 粒子の作製

親水化したスライドガラスに形成された蛍光粒子(直径 1 μm)層に Ti 5 nm、Au 50 nm をスパッタリングすることで半面のみが Au コーティングされた Janus 粒子を作製した。その後、超音波処理によりスライドガラスから剥離し、遠心分離により Janus 粒子を回収した。回収した Janus 粒子の Au 表面へ末端がチオール修飾された AmDNA を固定化することで AmDNA 修飾 Janus 粒子を得た。

AmDNA 修飾 Janus 粒子表面における RCA の確認と画像解析

作製した AmDNA 修飾粒子と標的 RNA 溶液で、複合体を形成させた。RCA による高感度化のため AmDNA 修飾 Janus 粒子—RNA 複合体形成に RCA 用プライマーをハイブリダイゼーションさせた。その後 phi29 DNA ポリメラーゼ、RCA テンプレートを加え、37℃でインキュベートすることで AmDNA 伸長させた。複合体をスライドガラス上に 2.0 μL 滴下し、蛍光顕微鏡で観察を行い、1824×1216 pixel、15 fps の条件で動画を 20 秒撮影した。ImageJ を用いて撮影動画を 1 フレームごとに分割し、相互相関分析することで相関時間を算出した。

３．結果および考察

画像解析によって相関時間を算出した結果、miR-9 を含むサンプルにおいて、相関時間の増加が確認された。これは、Janus 粒子表面での標的 miRNA-9 の補足、および、RCA のよる粒径拡大が生じたことが示唆された。

miR-9、21、155 が含まれているサンプル、miR-9 だけが含まれていないサンプルを用意し画像解析によって相関時間を算出した結果、miR-9 を含むサンプルにおいて、相関時間の増加が確認された。これは、Janus 粒子表面での標的 miRNA-9 の補足、および、RCA のよる粒径拡大が生じたことが示唆されたことから選択性が実証できた。また濃度依存性について実証するため miR-9 を 0.1nM、1.0 nM、10 nM、100 nM でそれぞれ 2 時間 RCA を行い、画像解析を行った。これは miRNA の濃度が高くなることで miR-9 と Janusu 粒子との複合体形成が促進されたことが考えられる。

A novel RNA sensor based on dynamics of oligonucleotide-functionalized Janus particles driven by rotational diffusion, M. Koda, S. Yajima, S. Amaya, W. L. Chen, H. S. Chuang, E. Takamura, H. Sakamoto, S. Suye, *Sensor and Actuators A: Physical,* **397**, 115920 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

微生物燃料電池を用いたクリーク底質泥からの発電に及ぼす因子と送信機搭載小型電子デバイスの長期駆動

○松永和真 [1]，プラプチ イラ クマラサリ [1]，冨永昌人 [1*]（佐賀大院理工 [1]）

Factors Affecting Power Generation from Creek Sediment Using Microbial Fuel Cells and Long-Term Operation of Transmitter-Equipped Miniature Electronic Devices

Kazuma Matsunaga,[1] Prapti Ira Kumalasari,[1] and Masato Toninaga[1] (Saga Univ.[1])

１．目的

微生物燃料電池（MFC）は、廃水処理やバイオエネルギーの分野への応用が期待されている。MFC の実用化においては、発電効率の向上や設置可能な環境条件の検討が必要である。本研究では、スティック型 MFC を用いて、食塩濃度を調整したクリーク底質泥からの発電を試みた。また、スティック型 MFC による小型デバイスの長期駆動を試みた。

２．実験

スティック型の MFC（長さ 20 cm 直径 2.5 cm）のアノードには、ケッチェンブラック修飾カーボンフェルト（10×10 cm 厚さ 2 mm）を用いた。カソードには空気極を用いた。このスティック型 MFC を 0.07 wt%（0.02 M）～ 30 wt%の食塩を添加したクリーク底質泥に設置した。

クリーク泥に設置したスティック型 MFC を用いて昇電圧回路、コンデンサ、温度・湿度センサ、送信機を備えた小型デバイス（起動電圧 350 mV、最低電流 60 μA）の長期駆動を行った。

３．結果および考察

食塩濃度を調整したクリーク泥に設置したスティック型 MFC の発電能を評価したところ、0.07 wt%（0.02 M）～ 2.19 wt%（0.6 M）の濃度では、食塩添加の効果は無く、食塩未添加の場合と同等の発電能を示し、最大電圧 380 mV、最大電流 2.5 mA、最大電力 0.4 mW であった(Fig.1 , 2)。5 wt%（1.4 M）濃度では、食塩未添加の場合と比較して発電能が低下し、最大電圧 100 mV、最大電流 0.6 mA、最大電力 0.02 mW であった。15 wt%濃度ではほとんど発電しなかった。これらの結果から、MFC の発電能は食塩濃度に大きく依存し、高食塩濃度では微生物に浸透圧ストレスを与え、その代謝活性を阻害することが推察された。

スティック型 MFC を用いて小型デバイスの駆動を行った結果、MFC 設置から 2 週間経過後は 20 分間に 1 回の頻度でデータを受信していたが、その後発電能の向上に伴い、受信間隔は徐々に短くなった。1 ヶ月経過後には 7 分間に 1 回の頻度となり、その状態を約 6 ヶ月間維持した。電圧も約 300 mV を維持していた。一方で、電流値は 1 ヶ月後に約 2.2 mA のピークを示した後に徐々に低下し、8 ヶ月後には約 0.5 mA まで減少した(Fig. 3)。そのため、データの受信間隔は徐々に長くなったと考えられる。

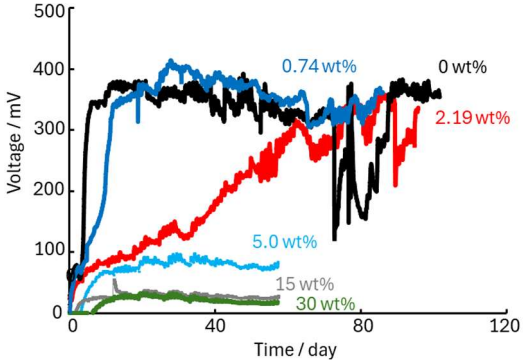


Fig. 1　Time course of voltage of MFCs using a creek sediment at different NaCl concentrations.

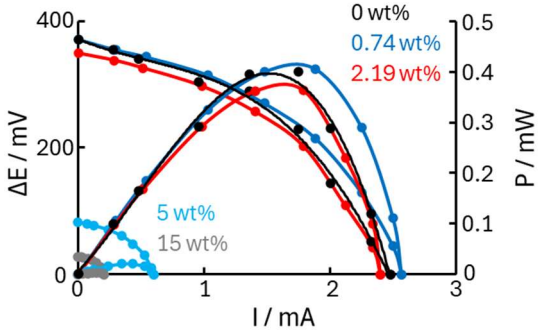


Fig. 2　Polarization curves of MFCs using a creek sediment at different NaCl concentrations.

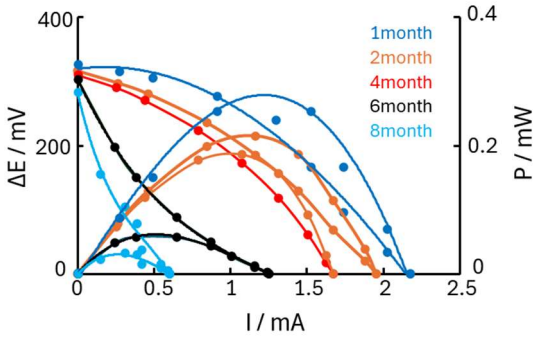


Fig. 3　Polarization curves of MFC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション２　学生講演

座長:朝倉 則行(東京科学大学)

主催：生物工学研究会

10:00 ~ 10:15

[S4_1_04]

少量発汗下における汗中乳酸の連続モニタリングに向けた乳酸センサとマイクロ流路の検討

〇田中 雄大[1]、Loew Noya[1]、吉澤 秀郁[1]、小林 桃子[1]、光原 丈登[1]、杉田 大和[1]、伊佐早 祐大[1]、神澤 実千加[1]、西澤 諒[1]、向本 敬洋[1]、柳田 信也[1]、鈴木 立紀[1]、美川 務[2]、元祐 昌廣[1]、松久 直司[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. 理化学研究所、3. 東京大学)

10:15 ~ 10:30

[S4_1_05]

電極表面へのプルシアンブルーの安定的固定化法の検討とH_2O_2センシングへの応用

〇三井 景太[1]、富樫 春太[1]、斉藤 愛佳[1]、田中 陸奥[1]、下平 英生[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_1_06]

迅速で簡便な免疫測定法の開発を指向した高導電率溶液内包リポソームの誘電泳動挙動の評価

〇水田 早紀[1]、磯﨑 勇志[1,2]、鈴木 雅登[1,2]、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)

10:45 ~ 11:00

[S4_1_07]

光架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体を用いたコルチゾールのモニタリング

〇森田 葵[1]、内田 里奈[1]、光永 靖[2]、鳥澤 眞介[2]、小林 靖尚[2]、才木 常正[3]、髙村 映一郎[1]、坂元 博昭[1] (1. 福井大学大学院工学研究科、2. 近畿大学、3. 兵庫県立工業技術センター)

©公益社団法人電気化学会

少量発汗下における汗中乳酸の連続モニタリングに向けた乳酸センサとマイクロ流路の検討

〇田中雄大[1]，Loew Noya[1]，吉澤秀郁[1]，小林桃子[1]，光原丈登[1]，杉田大和[1]，伊佐早祐大[1]，神澤実千加[1]，西澤諒[1]，向本敬洋[1]，柳田信也[1]，鈴木立紀[1]，美川務[2]，元祐昌廣[1]，松久直司[3]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]（東理大[1]，理化学研究所[2]，東京大[3]）

Investigation of Lactate Sensor and Micro channels for Continuous Monitoring of Lactate in Sweat under conditions of low perspiration

Yudai Tanaka[1], Noya Loew[1], Hidefumi Yoshizawa[1)], Momoko Kobayashi[1], Taketo Mitsuhashi[1], Yamato Sugita[1], Michika Kanzawa[1], Takahiro Mukaimoto[1], Shinya Yanagita[1], Tatsunori Suzuki[1], Tsutomu Mikawa[2], Masahiro Motosuke[1], Naoji Matsuhisa[3], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1], Masayuki Itagaki[1](Tokyo University of Science[1], RIKEN[2], The University of Tokyo[3])

１．目的

体液中の乳酸値は運動強度や身体の疲労度と密接な関係があり，アスリートのトレーニングへの応用や健康状態の判断等に役立つと期待されている．我々は，これまでに人汗中の乳酸値を非侵襲的に定量可能な印刷型乳酸センサ[1]の開発を行ってきた．しかし，発汗量が低い際，安定に汗がセンサに供給されないという問題があった．また，基板の柔軟性やインクの伸縮性の低さによりセンサを貼り付ける部位が限定されていた．そこで本研究では，少量の発汗条件下における乳酸の連続モニタリングに向けてセンサとマイクロ流路の検討を行った．

２．実験

エポキシ基を表面に修飾した多孔質炭素である GMgOC は既報を参考に調製した[1]．ポリイミドフィルム基板に，リード部として銀インク，作用極に GMgOC インク，対極としてカーボンインク，参照極として Ag/AgCl インクを印刷することで乳酸センサを作製した．作用極上に，メディエーターのチオニン，酵素の乳酸オキシダーゼ(LOx)を滴下し，酵素修飾電極を作製した．乳酸センサの溶液流量の影響についてはクロノアンペロメトリーにて評価した．測定は 25 mmol dm^{-3} 乳酸を含むリン酸緩衝液(pH 6.5)を用いて行った．図 1 に，作製したマイクロ流路付き乳酸センサに乳酸溶液をシリンジポンプで送液しながらセンサの応答評価を行った際の模式図を示す．ポンプから送液された乳酸溶液が，チューブを通じて流路内に流れ込み中央のリザーバーへと収集され，その後流路の外に排出される．

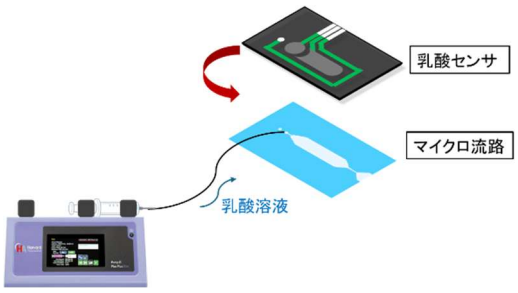


Fig 1. マイクロ流路付き乳酸センサでの応答評価の模式図

３．結果および考察

汗中の乳酸を検出する際, 運動強度や気温によって発汗量が変化すると考えられる．そこで，シリンジポンプから送液する溶液の流量を変化させた際のセンサの応答を評価した(図 2)．溶液の流量は，実装試験の結果を踏まえて 3~50 μL/min に設定した．溶液の流量 3~20 μL/min の範囲において，検出された電流値は溶液の流量に依存した．一方, 20~50 μL/ min の範囲では，電流値に大きな差は確認されなかった. 溶液の流れが遅いと基質の供給律速になるため電流値が大きくなるのに対し, 20~50 μL/min の範囲では基質の拡散律速になるため流速依存しないと考えられる．

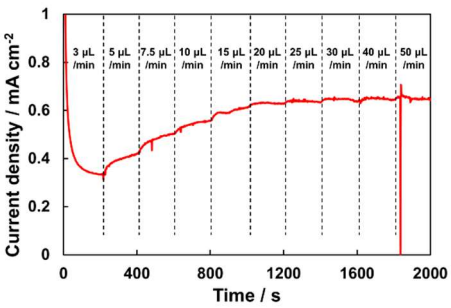


Fig 2. 乳酸バイオセンサの流速依存性評価

４．参考文献

(1) I. Shitanda et al, ACS Sens., **8**, 2368-2374 (2023).

５．謝辞

本研究成果は，JST A-STEP 育成 JPMJTRUT21 ならびに JSPS 科研費 21H03344 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極表面へのプルシアンブルーの安定的固定化法の検討と H_2O_2センシングへの応用

○三井 景太[1]，富樫 春太[1]，斉藤 愛佳[1]，田中 陸奥[1]，下平 英生[1]，長峯 邦明[1]（山形大[1]）

Stable immobilization of Prussian blue on an electrode surface and its application to H_2O_2 sensing

Keita Mitsui,[1] Haruta Togashi,[1] Aika Saito,[1] Riku Tanaka,[1] Hideo Shimodaira,[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

酸化酵素を受容体とした電気化学バイオセンサでは、酵素による基質の酸化に伴い生成する過酸化水素（H_2O_2）を検出することにより、基質濃度を定量している。プルシアンブルー（PB）は優れたペルオキシダーゼ様活性を持つメディエーターであり、H_2O_2 の還元を促進させるため、酸化酵素型センサ上への修飾剤として広く用いられている。一方、PB は多くのバイオセンサが使用される中性溶液中での安定性が保証されていない。これは、H_2O_2 の還元により生成する水酸化物イオン（OH^-）が、PB 構造中の Fe^{3+}と反応して $Fe(OH)_3$ を形成し、Fe-CN 結合が切断されることで PB が劣化するためである[1]。本研究では、電極表面への PB の安定的固定化法として、メソ孔を持つ多孔質カーボン材料 CNovel®と PEDOT:PSS と用いた物理的固定化法、および PEDOT:PSS 膜への PB の吸着法について比較検討した（Fig. 1）。

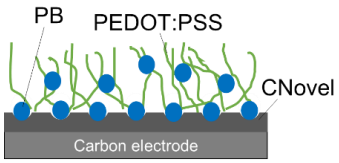


Fig. 1. PEDOT:PSS/PB/CNovel 修飾電極の構造

２．実験

カーボン電極（感応部直径 3 mm）に CNovel（東洋炭素、孔径 30 nm）を物理吸着させた。次に、PSS と PB 前駆体粒子を含む溶液中で EDOT を電気化学的に重合させることにより、電極上に PEDOT:PSS と PB を修飾した[2]。PB の安定性は、リン酸緩衝生理食塩水（PBS、pH 7.0）中で 1000 サイクルのサイクリックボルタンメトリー（CV）を行うことで評価した。その後、酸化酵素修飾時の動作を想定し、キトサンを電極上に修飾した。PBS 中での H_2O_2 に対する電流応答はクロノアンペロメトリーにより評価した。

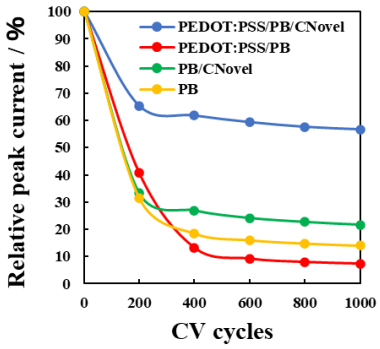


Fig. 2. 作製電極の相対ピーク電流応答変化

３．結果および考察

Fig. 2 に、2 サイクル目から 1000 サイクル目までの CV における酸化ピーク電流値の相対変化を示す。2 サイクル目の CV における酸化ピーク電流を 100 %とした。各電極の酸化ピーク電流は、最初の 400 サイクルではそれぞれ 27 %（PB/CNovel）、13 %（PEDOT:PSS/PB）、18 %（PB）まで減少した。一方、PEDOT:PSS/PB/CNovel 修飾電極では、最初の 200 サイクルでは 65 %に減少し、その後 1000 サイクルまで 57%を維持した。この結果は、PB の CNovel の細孔内への吸着、PEDOT:PSS による保護により、PB が安定して固定化されていることを示している。最初の 200 サイクルまでの PEDOT:PSS/PB/CNovel 修飾電極の酸化ピーク電流の減少は、過剰に電極に吸着した PB の剥離によるものと考えられる。

Fig. 3 に、クロノアンペロメトリにおける電流応答の H_2O_2濃度依存性を示す。電流応答は H_2O_2 濃度に対し直線的に増加し、その相関係数（R^2）は 0.971、感度は 17.1 μA/mM・cm²（n=3）であった。検出限界は、3*σ/S（σ：H_2O_2 = 0 μM における電流の標準偏差、S：検量線の傾き）に基づいて 7.58 μM と算出された。これらの結果から、作製したセンサ電極は、長期間の測定環境においても安定した H_2O_2 センシングが可能であり、実用性の高い構成であることが示唆された。

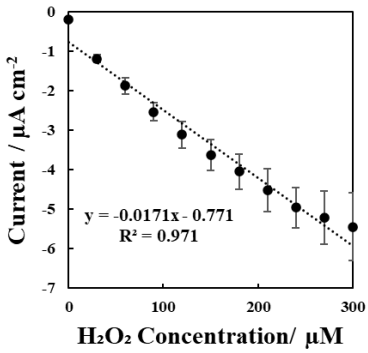


Fig. 3. 電流応答の H_2O_2 濃度依存性（n=3）

(1) F. Ricci, G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron* 21 (2005).
(2) S. Uzunçar, H. Kaç, and M. Ak, *Talanta* 252 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

迅速で簡便な免疫測定法の開発を指向した高導電率溶液内包リポソームの誘電泳動挙動の評価

〇水田早紀 [1]，磯﨑勇志 [1,2]，鈴木雅登 [1,2]，安川智之 [1,2]（兵庫県大院理 [1]，兵庫県大先端医工研 [2]）

Dielectrophoretic Behavior of Liposomes Encapsulating Highly Conductive Solution for Developing of Rapid and Simple Immunoassay

Saki Mizuta,[1] Yushi Isozaki,[1,2] Masato Suzuki,[1,2] and Tomoyuki Yasukawa[1,2] (Univ. of Hyogo,[1] AMERI.[2])

１．目的

リポソームは脂質二重膜で構成された小胞であり，水溶性分子を内包可能である．この特徴を利用し，シグナル分子を高濃度で封入し外部刺激により放出することで，単一認識イベントに対して多数の分子を解放でき，シグナル増幅が可能となる．本研究では，リポソームを用いたシグナル増幅と電気化学測定を組み合わせ，従来法では困難であった高感度な免疫アッセイの実現を目的とした．さらに，免疫測定の迅速・簡便化のため，誘電泳動（DEP）を用いてリポソームをマイクロウェル電極上に捕捉・放出する操作法を導入した．しかし，リポソームの捕捉と放出を実現するためには，抗原・抗体溶液よりも高い導電率の溶液をリポソーム内包する必要がある．本発表では，高導電率溶液内包リポソームを作製し，その誘電泳動挙動を評価した．

２．実験

マイクロウェル(直径 8 μm，ウェル中心間距離 30 μm，高さ 8 μm)を有する Indium-Tin-Oxide(ITO)基板の 30 μm 上方に平板 ITO 電極を配置し電極デバイスとした．リポソームは逆相遠心法 [1] により作製した．POPC，POPG，cholesterol および蛍光脂質を含むジエチルエーテル溶液と内包溶液(リン酸緩衝液，200 mM スクロース，300 mS m^{-1})をボルテックスにより混合し，w/o エマルジョンを生成した．遠心分離により w/o エマルジョンを沈降，ゲル化させ，上清のジエチルエーテル溶液を除去した．その後，外液(10 mM リン酸緩衝液，200 mM グルコース，120 mS m^{-1})に置換し，転倒攪拌することでリポソームを作製した．作製したリポソーム溶液をマイクロウェル電極デバイスに導入した．異なる周波数の交流電圧(7 Vpp)を印加し，リポソームに誘電泳動を作用させた．

３．結果および考察

マイクロウェルアレイ電極に導電率 300 mS m^{-1} の溶液を内包したリポソームを導入し，交流電圧(1 MHz, 7 Vpp)を印加すると，リポソームはマイクロウェル間に集まった(Fig.1(a))．負の誘電泳動により強電場領域であるウェルからの斥力が働きウェル間へ集まったと考えられる．周波数を上げていくと，3 MHz では捕捉割合は 45% 以上となった(Fig.1(b))．7 MHz を印加すると，リポソームはウェル内へ捕捉された(Fig.1(c))．正の誘電泳動により強電場領域への引力がリポソームへ作用したためである．各周波数に対するリポソームの捕捉割合を算出した(Fig.2)．正負の DEP が切り替わる周波数を交差周波数とすると，Fig.2 より 3 MHz であるとわかった．誘電泳動力を支配する Clausius-Mossotti 因子(CM 因子)の実部の周波数依存性を MATLAB により計算した(Fig.3)．外液導電率が 300 mS m^{-1} の場合，2-3 MHz で正負の DEP 挙動が変化することがわかった．一方，120 mS m^{-1} の溶液を内包したリポソームを導入すると，全ての周波数において捕捉割合は 5%以下であった(Fig.2)．Fig.3 の理論計算より，外液と内液の溶液導電率が等しい場合，CM 因子の値は全ての周波数領域で負の値となった．これらの実験結果は理論計算と一致し，マイクロウェルへの捕捉・放出を行うにはリポソーム内部に高い導電率が必要であるとわかった．これらの誘電泳動特性を利用し，迅速かつ高感度な免疫測定法へ応用する．

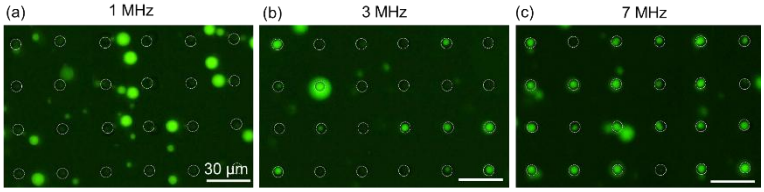


Fig.1 Fluorescence images of liposomes captured at (a)1MHz, (b)3 MHz, and (c)7 MHz

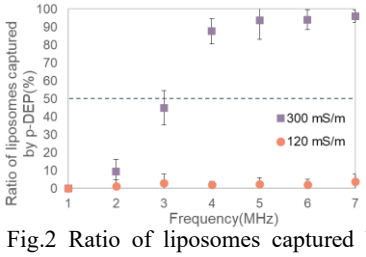


Fig.2 Ratio of liposomes captured by DEP at each frequency

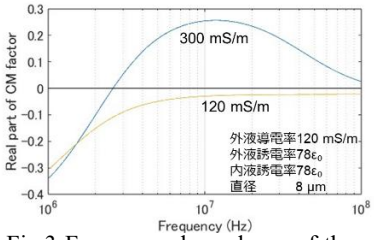


Fig.3 Frequency dependence of the real part of the CM factor for different interior conductivities

(1) K. Tsumoto et al. *Colloids and Surfaces A*, **546**, 74–82 (2018)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体を用いたコルチゾールのモニタリング

〇森田 葵[1]，内田 里奈[1]、光永 靖[2]、鳥澤 眞介[2]、小林 靖尚[2]、才木 常正[3]、髙村 映一郎[1]、坂元 博昭[1]
（福井大学[1]，近畿大学[2]，兵庫県立工業技術センター[3]）

Monitoring of cortisol using photocrosslinking signal probe-aptamer complexes

Aoi Morita,[1] Rina Uchida,[1] Yasushi Mitsunaga[2], Shinsuke Torisawa[2], Yasuhisa Kobayashi[2], Tsunemasa Saiki[3], Eiichiro Takamura[1], Hiroaki Sakamoto[1] (University of Fukui,[1] Kindai University,[2] Hyogo Prefectural Institute of Technology[2])

１．目的

精神疾患は、無自覚で進行してしまう場合が多いため、日常生活において心理的・社会的ストレスのレベルを正確に把握することが心の健康維持において非常に重要である。現在一般的に用いられている検査技術は、大型な装置であるため、ポイントオブケア検査（POCT）には適していない。そこで、ストレスに関連するバイオマーカーとして知られるコルチゾールセンサの開発を目的とした。

本センサは、アプタマーを分子認識素子として用いて、Au-S 結合を介して金電極上に固定化する。さらに、そのアプタマーの一部と、相補的なオリゴ DNA をシグナルプローブとし、アプタマーと複合体を形成させる。シグナルプローブ中の一塩基に光架橋性人工核酸を導入しているため、アプタマーとシグナルプローブとの間に光照射により共有結合を形成する。その結果、標的をアプタマーが認識してそれぞれの分子の相互作用が弱まっても一塩基結合した構造を保つことができる。反対に標的がアプタマーから離れた際は、再びアプタマーとシグナルプローブが相互作用し、元の構造に戻るため、可逆的な反応となる。また、シグナルプローブ末端には電気化学的検出を行うためのフェロセンを修飾した。したがって、フェロセンと電極との距離の変化を電流により検出を行う（Fig. 1）。本研究では、光架橋を導入したシグナルプローブ-アプタマー複合体の設計と、その電気化学的手法を用いたコルチゾールバイオセンサの構築を目指す。

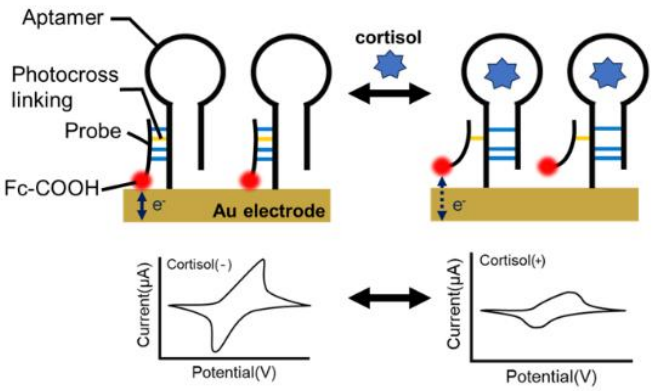


Fig. 1 光架橋性シグナルプローブ-アプタマーセンサのコルチゾール検出機構

２．実験

2.1）光架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体修飾電極の作製

4 μM アプタマー溶液を熱処理し、ステムループ構造を形成させた。2 mM フェロセンカルボン酸を含む WSC/NHS 溶液を調製した後プローブ末端のアミノ基と反応させ、シグナルプローブ溶液を得た。この溶液と熱処理アプタマー溶液を高塩 PBS 中に混合し、さらに 1 時間インキュベートすることで、アプタマーとシグナルプローブの複合体を形成させた。その後、複合体に 366 nm の光を 1 分間照射し、共有結合を一塩基形成させることで光架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体を得た。その溶液をディスク電極上に 10 μl 滴下し、一晩固定化させた。その後、ブロッキング剤として 10 mM の MCH を 10 μl 滴下し、1 時間静置することで、光架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体が固定化されたコルチゾールセンサを得た。

2.2）作製電極によるコルチゾール検出実験

作製した電極を作用極、白金を対極、銀塩化銀電極を参照極として三電極系を構築した。電気化学セル内の測定溶液中のコルチゾール最終濃度が 1 nM から 1 μM となるようにコルチゾールを添加し、Cyclic Voltammetry（CV）を用いて応答電流値を確認した。

３．結果および考察

HPLC から、光架橋の形成を確認した。光架橋反応を行ったサンプルでは、光架橋を施していないサンプルには確認できない新たなピークが確認でき、架橋性シグナルプローブ-アプタマー複合体を形成していることが示唆された。また、緩衝液中でコルチゾール濃度変化による電流応答を測定した。その結果、緩衝液中では、1 nM から 1 μM のコルチゾール濃度範囲と還元電流値に相関があることが示唆された。よって、本センサは、コルチゾールの検出が可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 12:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション３　学生講演

座長:白井 理(京都大学)

主催：生物工学研究会

11:00 ~ 11:15

[S4_1_08]

葉内硝酸イオンの非破壊的抽出法およびその電気化学的検出法の検討

〇浅野 愛理奈[1]、島貫 達也[1]、原田 真之介[1]、岩佐 繁之[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

11:15 ~ 11:30

[S4_1_09]

金ナノ粒子修飾電極を用いた乳酸脱水素酵素の直接電子移動反応

〇濱本 将一[1,2]、武田 康太[2] (1. 東北学院大　工学研究科、2. 産総研　化学プロセス研究部門)

11:30 ~ 11:45

[S4_1_10]

[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化電極をプローブとして利用したシトクロムc_3の電子移動測定

〇池田 琉人[1]、山本 大地[1]、朝倉 則行[1] (1. 東京科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S4_1_11]

薄層ゲルを用いた電気化学的小型皮膚表面pHセンサの作製と性能評価

〇原田 優太朗[1]、高野 健太[1]、原田 真之介[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

葉内硝酸イオンの非破壊的抽出法およびその電気化学的検出法の検討

○浅野 愛理奈[1]，島貫 達也[1]，原田 真之介[1]，岩佐 繁之[1]，長峯 邦明[1]（山形大[1]）

A non-destructive extraction method for nitrate ion in leaves and its electrochemical detection.

Arina Asano,[1] Tatsuya Shimanuki,[1] Shinnosuke Harada,[1] Shigeyuki Iwasa,[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Yamagata Univ.[1])

1．目的

農林水産省が策定した「みどりの食料システム戦略」では化学肥料の使用量削減が喫緊の課題として挙げられており、施肥効率の向上が求められている。その実現のためには、植物体内の化学成分濃度に基づいた適切な施肥が重要であるが、栽培中の植物を傷つけることなくその濃度を測定する技術はほとんどない。そこで当研究室では、葉面を水溶液に浸すと植物体内の化学成分が溶出する「リーチング現象」[1]に着目している。本研究では、葉面にハイドロゲルを貼付することで、植物を傷つけることなく葉内硝酸イオン（NO_3^-）を抽出する技術、およびその電気化学的検出法を検討した。

2．実験

Fig. 1 にリーチング現象のイメージ図を示す。葉の表層には疎水性のクチクラ層があり、水分の蒸発や病害虫の侵入から葉の内部を保護している。浸出現象の主な原因は、雨や霧によってクチクラ層の欠陥部分から成分が漏出することにある。

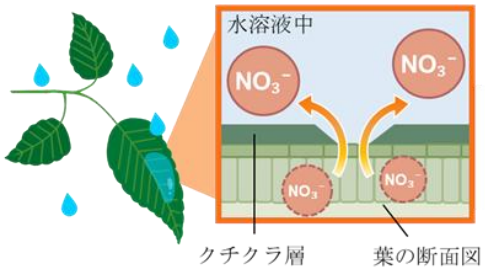


Fig. 1. リーチング現象のイメージ図

本研究では、植物体内からの成分抽出にハイドロゲルを用いた。ミニトマト(マイクロトム)の葉にハイドロゲルを 1 時間貼付し、葉中の成分を抽出した。使用したハイドロゲルの溶媒は超純水とし、比較としてそこへ硫酸ナトリウム（Na_2SO_4）、硫酸カリウム（K_2SO_4）を添加したものを作製した。また、それぞれのゲルに対し、界面活性剤であり一般的な農薬の展着剤にも用いられる Triton X-100 を添加したものと、添加しないものを作製した。抽出操作後、市販の NO_3^-センサを用いて電気化学的にハイドロゲル中の NO_3^-濃度を測定した。

3．結果および考察

Fig. 2 に、ハイドロゲルによる NO_3^-の抽出効率を示す。Triton X-100 を含むハイドロゲルによる抽出効率はオレンジ色、含まないものは青色で表した。抽出効率は、葉中の NO_3^- [mg]に対するゲルで抽出された NO_3^- [mg]の比と定義した。界面活性剤の有無に関わらず、ほぼ同等の効率で葉中の NO_3^-はハイドロゲル内に抽出できることが示された。また、最も抽出効率が高くなったのは K_2SO_4を含んだハイドロゲルの場合であった。これは、K^+イオンが植物の必須元素であることと関係していると考えられる。

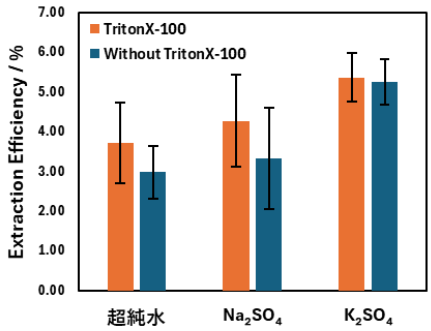


Fig. 2. 各種ゲルによるNO_3^-の抽出効率

(1) K. Kimura, J. Agr. Met. 34(1), 23-30 (1978).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金ナノ粒子修飾電極を用いた乳酸脱水素酵素の直接電子移動反応

〇濱本将一 [1, 2], 武田康太 [2], (東北学院大 [1], 産総研 [2])

Direct electron transfer of lactate dehydrogenase with gold nanoparticle-modified electrodes

Masakazu Hamamoto,[1,2] Kota Takeda,[2] (Tohoku Gakuin Univ., [1] AIST[2])

１．目的

乳酸は，医療および健康，食品の品質管理における重要な指標となることから，迅速，簡便，かつ正確に乳酸をセンシングできるバイオセンサーが求められる．また，汗や尿に含まれる乳酸を燃料としたウェアラブルなバイオ燃料電池や，発電からセンシングする自己駆動型乳酸バイオセンサーの開発が進んでいる．これらのセンサーでは多くの場合，乳酸酸化酵素を電極触媒とした過酸化水素型，もしくはメディエーター型の反応が用いられている．直接電子移動(DET)型の酵素電極であれば，シンプルかつ低い電位での反応が期待できる．これまでに, FMN 依存性乳酸脱水素酵素として知られるフラボシトクロム b_2 (Fc b_2)を用いた DET 型酵素電極反応が報告されているが,[1] 出力や長期安定性の低さが課題である．演者らのグループでは，金ナノ粒子修飾電極を用いることで，いくつかの DET 型酵素電極の性能の向上に成功してきた.[2] そこで本研究では，触媒電流値と長期安定性の向上を目的に，金ナノ粒子修飾電極を用いた Fc b_2 固定化電極の開発を行った．

２．実験

クエン酸還元法により調製した平均粒子径約 10 nm の金ナノ粒子を，多結晶金電極上に滴下風乾させ金ナノ粒子修飾電極を作製した．作製した電極を 0.5 M H_2SO_4中で，−0.2 – 1.5 V の範囲で掃引を繰り返すことで，電極表面を清浄化した．続いて, 2-mercaptoethanol を用いた SAM 膜を形成させ, Fc b_2 溶液を電極に滴下し, 1 時間室温乾燥させ酵素固定化電極とした．作製した電極を作用極とし，白金線を対極，参照極に Ag|AgCl 3M NaCl を用いた．繰り返し安定性の評価は，測定毎に電極表面を純水で洗浄し, 100 mM, pH 7.5 のリン酸ナトリウム緩衝液中で 4 ℃で電極を保存，数日毎に半年間測定した．同様の手順で Fc b_2 を固定化した回転ディスク電極を用いて，クロノアンペロメトリー(CA)測定を実施し, L-乳酸を断続的に添加することで濃度依存性を調べた．同様に，各印加電位におけるアスコルビン酸の影響について調べた．

３．結果および考察

本酵素電極のサイクリックボルタモグラムの結果を図 1 に示す．基質がないとき，固定化した Fc b_2 のヘムの酸化還元反応に由来する酸化還元波が観測された(E_m = −0.25 V). 10 mM L-乳酸の存在下で, −0.22 V 付近を変曲点とするシグモイダルな電流電位曲線が得られた．0.2 V における触媒電流密度は 370 μA/cm^2 (vs. Ag|AgCl, 3 M NaCl) に達し，効率的な DET 型酵素電極反応が得られた．長期間の繰り返し測定を行い，酵素電極の安定性を評価した．測定は 180 日間で 59 回行った．開始時の触媒電流値から 30 日間で約 50 %に低下し，その後 150 日間で 30 %まで緩やかに低下した(N=5)．このことから，電極上に固定された酵素が長期間にわたり機能を維持していることが示された．基質濃度 0 – 1 mM において電流値の線形的増加が確認され，センサー感度は 276 ± 20 μA mM^{-1} cm^{-2} (n = 3)，検出限界は 0.04 mM (S/N = 3)となった．最後に，電気化学的夾雑物であるアスコルビン酸の影響について調べた．CA 測定において, −0.3 V, −0.2 V, −0.1 V のいずれの印加電圧においてもアスコルビン酸添加による酸化電流は観測されず，続けて添加した L-乳酸に伴う触媒電流が得られた．−0.1 V よりも負電位側で，アスコルビン酸の影響を受けずに L-乳酸の検出ができることを示した．

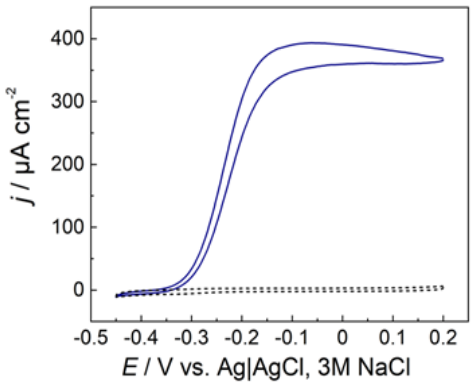


Fig. CVs of the Fc b_2 on SAM/AuNPs electrode in the absence (broken line) and presence of 10 mM L-lactate (solid line) in 100 mM sodium phosphate buffer, pH 7.5. Scan rate = 5 mV/s.

<引用文献>
(1) O. Smutok, M. Karkovska, R. Serkiz, B. Vus, N. Čenas, M. Gonchar, *Sensor Actuat B-Chem*, 250, 469-475, (2017).
(2) K.Takeda, R. Kusuoka, J.A. Birrell, M. Yoshida, K. Igarashi, N. Nakamura, *Electrochim. Acta*, 359, 136982, (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化電極をプローブとして利用したシトクロム c_3 の電子移動測定

○池田琉人 [1]，山本大地 [1]，朝倉則行 [1]（東京科学大学 [1]）

Measurement of electron transfer in cytochrome c_3 using [NiFe] hydrogenase immobilized electrode as a probe

○Ruto Ikeda[1], Taichi Yamamoto[1], Noriyuki Asakura[1] (Institute of Science Tokyo[1])

1．目的

シトクロム c_3 は分子内に 4 つのヘムを有する酸化還元タンパク質であり、生体内において[NiFe]ヒドロゲナーゼの電子伝達体として働いている。[NiFe]ヒドロゲナーゼは水素発生反応および水素吸収反応を触媒し、分子表面にある[4Fe-4S]クラスターが電子授受を行っている。水素吸収反応では、Heme Iが[4Fe-4S]クラスターに近接したときに電子移動が進行すると予想される。本研究ではシトクロム c_3 と[NiFe]ヒドロゲナーゼ間の電子移動を直接測定し、二分子間の電子移動特性を調べることを目的とした。これを調べる方法として、Fig.1 のように電極上に固定化したシトクロム c_3 対し、[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化電極をナノメートルスケールで接近させ、[NiFe]ヒドロゲナーゼをシトクロム c_3 に接触させた状態で電気化学測定を行った。[NiFe]ヒドロゲナーゼの[4Fe-4S]クラスターをシトクロム c_3 の Heme Iに近接させるために、それぞれの配向をコントロールして電極上に固定化した。

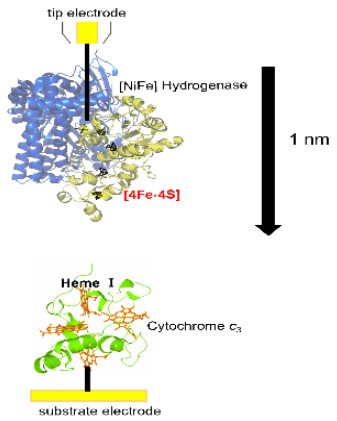


Fig. 1 Schematic representation of tipelectrode and substrate electrode.

2．実験

FePPIXを固定化した基盤電極上に Heme Ⅳ欠損シトクロム c_3 を再構成させた。[NiFe]ヒドロゲナーゼは[NiFe]クラスターを微小電極に固定化し、[4Fe-4S]クラスターが溶液側を向くように調製した。微小電極をピエゾモーターに接続し、0.1 nm 単位で基盤 電極に接近させ、[NiFe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 分子同士を接触させた。基盤電極側に 0.14 V の電位を印加し、シトクロム c_3 を酸化型に維持しながら微小電極の電位を掃引した。また、基盤電極側に-0.36 V の電位を印加し、シトクロム c_3 を還元型に維持しながら同様の測定を行った。

3．結果および考察

Fig.2 の赤線では基盤電極に 0.14 V を印加し、シトクロム c_3 を酸化型にして微小電極上の[NiFe]ヒドロゲナーゼのサイクリックボルタンメトリーを行った。-0.16 V より低電位でカソード電流が増加した。[NiFe]クラスターの酸化還元電位の-0.16 V よりも低電位においてカソード電流が流れたことから[NiFe]ヒドロゲナーゼからシトクロム c_3 への電子移動が進行したことがわかった。したがって、[NiFe]ヒドロゲナーゼ、Heme I、Heme IVの順で電子移動が進行することがわかった。基盤電極に-0.36 V を印加した Fig.2 の青線では、シトクロム c_3 から[NiFe]ヒドロゲナーゼへ電子移動する条件にもかかわらず、電流が見られなかったことから、Heme IV、Heme I、[NiFe]ヒドロゲナーゼの順での電子移動はブロックされていることがわかった。すなわち、シトクロム c_3 の分子内電子移動において逆流は起きないことが明らかとなった。

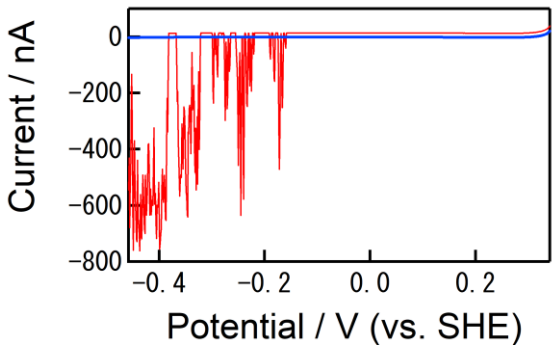


Fig 2. Cyclic voltammograms of tip electrode. Substrate electrode potential is held at 0.14 V (red) and at -0.36 V (blue)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

薄層ゲルを用いた電気化学的小型皮膚表面 pH センサの作製と性能評価

〇原田　優太朗 [1]，高野　健太 [1]，原田　真之介 [1]，長峯　邦明 [1]（山形大 [1]）

Fabrication and Characterization of the Miniaturized Electrochemical Skin Surface pH Sensor modified with a Thin Gel Layer

Yutaro Harada,[1] Kenta Takano,[1] Shinnosuke Harada,[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

皮膚が持つバリア機能の低下はアトピー性皮膚炎等の皮膚疾患との関連性が示唆されており、その適切な評価と管理がスキンヘルスケア分野で求められている。皮膚表面 pH とは、皮膚表面に滴下した規定量の水（滴下水溶液）に溶出した皮膚表面・皮下成分由来のプロトン濃度と定義されている。皮膚表面 pH が皮膚バリア機能の指標となることが知られており[1]、既にプローブ型の皮膚 pH センサが市販されている。しかし、皮膚にセンサを押し付ける強さや角度が測定結果に影響することから、再現性の良い簡易な測定系とは言い難い。当研究室ではこれまで、皮膚に貼付可能な薄膜型皮膚表面 pH センサを研究開発してきた[2]。しかし、薄膜型センサと皮膚の間に滴下水溶液を配置する必要があり、滴下水溶液の操作の煩雑さと乾燥に課題があった。本研究では吸湿性の高いセルロースナノファイバー（CNF）の薄層ゲルを pH センサ電極表面に被覆することで、皮膚に接触させるだけで安定した皮膚表面 pH を測定可能となるのかを調べた。

２．実験

市販プローブ型皮膚 pH センサを用い、その先端検出部に CNF ゲルを塗布した時の皮膚 pH 測定結果に対する影響を調べた。まず、種々濃度の CNF 分散水溶液をセンサ先端部に滴下し、乾燥させることで薄層ゲルを形成した。その後、被験者の前腕部に CNF 薄層ゲル膜被覆センサを押し当て、pH を連続測定した（Fig.1a）。比較として、CNF ゲル未修飾センサ（Fig.1b、ドライと表記）、滴下水溶液（超純水を使用）を介して設置したセンサ（Fig.1c、ウェットと表記）で連続測定し、得られた pH を比較した。

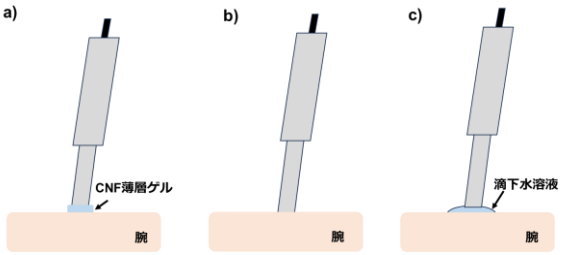


Fig. 1. 市販 pH センサによる連続測定図。(a) CNF 薄層ゲル被覆、(b) ドライ、(c) ウェット。

３．結果および考察

Fig. 2 に、ウェット状態で測定した被験者前腕部の皮膚表面 pH の時間変化を示す。超純水を滴下し、15 分間市販センサによる連続測定を行った後、固形石鹸で前腕部を洗浄してから再度同じ皮膚を対象に同様に連続測定を行った（被験者試験承認番号 R05-47）。図より、石鹸による洗浄後に pH が増加した後、皮膚の干渉能により元の弱酸性 pH に戻っていく様子が確認できた。これより超純水を滴下溶液とした方法では皮膚表面 pH を連続測定可能であることが示された。今後は、ドライ、および薄層ゲル被覆 pH センサによる連続測定を行い、結果に応じて薄層ゲルの組成を最適化していく予定である。

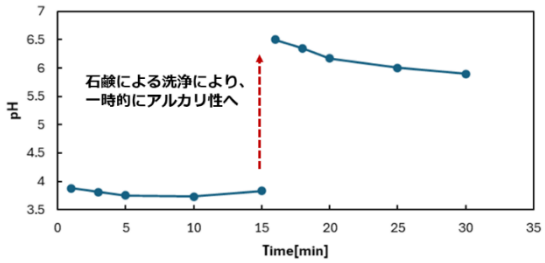


Fig. 2.　ウェット条件で測定した皮膚表面 pH

【参考文献】

[1] E. Proksch, J. Dermatol., 45(9), 1044-1052 (2018).
[2] K. Chiba, et al. Anal. Bioanal. Chem., 416(7), 1635-1645 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:30 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション４　特別講演

座長:辻村 清也(筑波大学)、藤田 恭子(東京薬科大学)

主催：生物工学研究会

13:00 ~ 13:30

[S4_1_12]

DX時代の生物電気化学

〇舟橋 久景[1] (1. 広島大学)

13:30 ~ 14:00

[S4_1_13]

直接電子移動型酵素の電極触媒能向上に向けた機械学習による分子設計

〇髙村 映一郎[1] (1. 福井大学)

14:00 ~ 14:30

[S4_1_14]

微生物の識別と活性評価

〇椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学)

©公益社団法人電気化学会

DX 時代の生物電気化学

〇舟橋久景（広島大）

Bioelectrochemistry in the Digital Era

Hisakage Funabashi (Hiroshima Univ.)

現代における生物電気化学の萌芽と言えば、1967 年に発表された Updike と Hicks による酵素電極（enzyme electrode[1]）が有名で、今日まで続くバイオセンサ研究の発端であろう。日本においては 1960 年代初頭、東京工業大学の水口 純 先生、鈴木 周一 先生や、複数のグループによって、各種の有機化合物がもっている遊離エネルギーを電気エネルギーに変換する試み[2]が行われ、生物電池の端緒が切り拓かれた。

それ以降、この数十年で「生物側」と「電気側」はそれぞれ飛躍的な発展を遂げてきた。

生物側では、遺伝子工学・タンパク質工学・細胞工学等の発展により、生体分子を「工学的材料」として自由に設計・利用可能な時代を迎えている。多くの酵素、抗体、各種レセプターやイオンチャネルなどの様々なタンパク質が発見され、それらの分離精製技術が発達してきた。近年ではタンパク質に限らず、核酸や生細胞そのものを利用することも可能になっている。さらには、かつては「生体からの採取」に頼っていたそれらの生体物質を、培養や化学合成によって作り出すことも可能になってきている。

電気側では、真空管からトランジスタ、さらには集積回路の登場を経て、かつては何畳分もあった巨大コンピュータは手のひらに収まるようになり、情報のデジタル化と即時処理が可能になった。小型化によって高性能コンピュータは生活の中に入り込み、スマートフォンやインターネットによる情報の遠隔即時共有が実現した。近年では AI 解析技術によって社会全体が新たなデジタル社会へと急速に移行しつつある。

このような背景を鑑みるに、今やバイオセンサは、「アナログ生命情報」をクラウド上で処理・解析するために「デジタル情報」へ変換する「A/D 変換バイオ情報インターフェース」であると捉えることができる。現在、活発に研究・開発されている、インプランタブルセンサやウエアラブルセンサによって取得された様々な濃度・動態などの情報はビッグデータ化され、AI による疾患予測や治療提案などに応用されることは目前であろう。

一方で、AI によって抽出・提案された知見を再び「生命系」へとフィードバックする、すなわち「D/A 変換バイオ情報インターフェース」は未だ発展途上にある。例えば現状では、AI による治療提案は医師が閲覧し、患者に伝え、薬を服用するというアナログかつ人的なプロセスに依存しており、A/D 変換と D/A 変換の間には技術レベルに大きな解離・断絶が存在しているように思われる。この解離・断絶を埋め、バイオ情報の双方向的な変換と即時的な制御を実現するには、生物電気化学が果たすべき役割は極めて大きい。

18 世紀のガルバーニのカエルの脚の実験からも分かるように、生物の機能制御システムに電気は欠かせない。生物と電気の関係は多くの先人を魅了し、電気による細胞機能制御に関する様々な研究もおこなわれてきた。しかし、そのメカニズムは一様ではなく、依然として混沌とした状況にあるように見える。

本講演では、我々の研究室で取り組みを始めた「D/A 変換バイオ情報インターフェース」としての「細胞膜電位制御による細胞機能操作」の試み[3]を紹介しつつ、DX 時代における生物電気化学の可能性について議論したい。

(1) S. J. Updike and G. P. Hicks, *Nature*, 214, 986 (1967)
(2) 水口純，鈴木周一，*化学と生物*, vol.3 No.1, 20 (1965)
(3) H. Funabashi *et al.*, *Biosens. Bioelectron.*, 281, 117453 (2025)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

直接電子移動型酵素の電極触媒能向上に向けた機械学習による分子設計

〇髙村映一郎[1]（福井大[1]）

Machine learning-based molecular design for improving the electrocatalytic activity of DET-type enzymes

Eiichiro Takamura,[1] (Univ. Fukui,[1])

１．目的

近年、核酸やタンパク質などの生体分子の機能を電気化学反応と組み合わせたバイオエレクトロニクスデバイス（BED：Bioelectronic device）は、バイオセンサやバイオリアクタ、生体内発電を目指すバイオ電池などの多様な応用が期待されている。BED の中でも、酵素を電極触媒としたは上記の全てのデバイスにおいて研究されている。酵素と電極の電子伝達様式には、メディエータを介した間接的な電子移動（MET：Mediated electron transfer）型と、酵素自身が電極と直接電子のやり取りを行う直接電子移動（DET：Direct electron transfer）型の 2 種類がある。従来のバイオセンサ（例：血糖値センサ）では MET 型が主流であるが、リアルタイム性や長期安定性が求められるウェアラブルセンサや環境モニタリング用途では、DET 型の方が有利である。しかし、DET 型酵素は報告が限られるほか、電極触媒として高性能な酵素を設計するための分子設計指針は未確立である。そこで、本研究では、DET 型酵素のモデルとして分子状酸素の水への還元を触媒するマルチ銅オキシダーゼ（MCO：Multicopper oxidase）を対象に、酵素分子の設計指針の確立に向けたスクリーニング手法および解析法の開発を行った。

２．実験

DET 型酵素の設計に向けては、多数の変異体を対象とした電極触媒性能のスクリーニングが不可欠であるが、従来の方法では酵素の精製が必須であり、コストと時間の面で大きな制約があった。そこで本研究では、極めて高い耐熱性を有する超好熱菌 *Pyrobaculum aerophilum* 由来の MCO（McoP）に着目した。McoP は 80°C で 10 分間加熱しても活性を維持するため、粗酵素を熱処理して宿主由来の夾雑タンパク質を除去することが可能となり、精製を行わずにスクリーニングを行う新たな電気化学評価系を構築した。まず、McoP 遺伝子にランダム変異を導入した 600 変異体（1st ライブラリ）を構築し、それぞれについて O_2還元開始電位や O_2還元電流を電気化学的に評価した。得られたデータからは、酵素活性と電極触媒性能が一致しない例も多く、電気化学的な直接評価の必要性が示唆された。次に、スクリーニング結果を基に階層クラスター分析を実施し、O_2還元開始電位が正側にシフトした変異体の含まれるクラスターから約 100 変異体を抽出して DNA 配列を解析した。解析の結果、O_2還元開始電位シフトに寄与する 3 か所のアミノ酸残基が明らかとなった。これらの知見に基づき、3 か所すべての残基に対して 20 種類のアミノ酸がランダムに導入されるように設計した 2nd ライブラリ（100 変異体）を作製し、再度スクリーニングを実施した。さらに、得られたスクリーニング結果と配列情報を教師データとして用い、Logistic 回帰による高性能変異体の予測モデルを構築した。

３．結果および考察

1st ライブラリのスクリーニングにより、酵素活性が高くても電極での酸素還元性能が低い変異体が複数見出された。これは、酵素の触媒活性と電極への吸着性、電子移動効率が独立しており、それぞれを個別に最適化する必要があることを示している。階層クラスター分析により抽出された 100 変異体の DNA 配列解析を通じて、特定の 3 か所のアミノ酸残基の変異が電極触媒性能に大きく影響することが判明した。2nd ライブラリでは、これら 3 残基を対象に変異を導入した結果、O_2還元開始電位が正側にシフトする変異体の出現割合が 1st ライブラリより明らかに高まり、選定した部位の妥当性が確認された。Logistic 回帰により構築された予測モデルでは、最も効果が高いとされる組合せにおいて、3 残基中 2 か所にトリプトファンが選ばれた。1 つは酵素表面のループ領域に位置しており、電極への吸着を強化して DET を促進する効果が示唆される。もう 1 つは酸化還元中心近傍に存在し、構造変化を通じて酸素還元電位を変化させる可能性がある。今後、予測された残基を持つ変異体の実験的検証を進めるとともに、O_2還元電位に影響する複数因子（構造、電子供給経路、吸着部位など）を区別する解析手法の開発が課題となる。

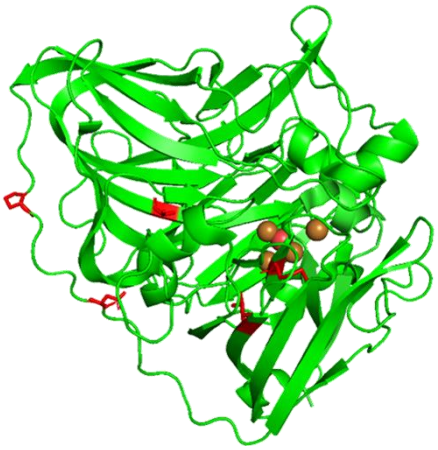


Fig. Amino acid residues in the 3D-structure of McoP that affect the onset potential for O_2 reduction

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

微生物の識別と活性評価

〇椎木　弘[1]（阪公大院工[1]）

Identification and Activity Evaluation of Bacterial Cells

Hiroshi Shiigi[1] (Osaka Metropolitan Univ.[1])

細菌検査は，臨床，製薬，食品，衛生，品質管理など様々な分野で不可欠であり，日本薬局方や食品衛生法に記載の従来の培養法では，培地に形成されたコロニーに基づき菌種や活性が評価されている。特定菌種の発育に対応した成分（炭素源，窒素源，無機塩類など）を含む培地に細菌懸濁液を塗抹して培養した際，単独細胞が増殖して形成されたコロニーが目視で確認でき，定性のみならず定量的な評価が可能な有用な方法である。対数増殖期では，培地に充分に適応した細菌（母細胞）が分裂して2つの細胞となり，それらが分裂を繰り返す（菌数＝2^n）。例えば，大腸菌は至適条件において20分で1回分裂するため，1細胞が9時間後には1.3×10^8細胞個に増殖し，目視で確認できるほどのコロニーが形成される。このようなことから，コロニー形成単位（CFU）を，増殖可能な生菌数を示す単位として取り扱うことが可能になる（1 CFU＝試料中に含まれる生菌1細胞）。しかしながら，数日の培養を要するため，検査の迅速化が喫緊の課題である。そこで，私たちの研究グループでは，細胞表面の化学構造に特異的でかつ光学的，電気化学的に活性な標識の開発や，細胞内の電子伝達反応に基づき変化する光学強度や電流応答に着目した新しい検出原理の開発によって，迅速な検査の実現を目指している。

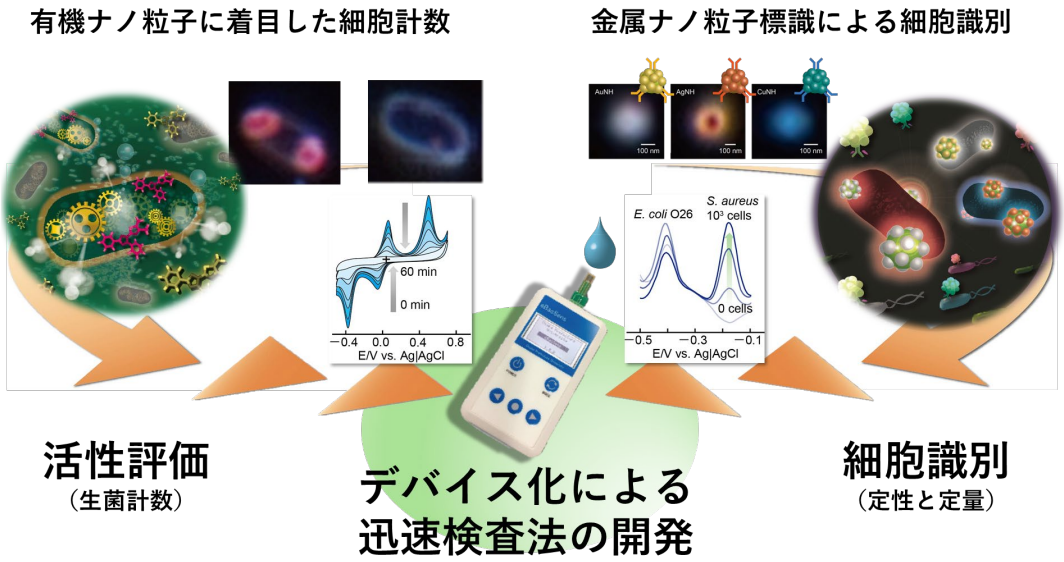


Fig. Research overview

1) A. Tokonami et al., *Anal. Chem.*, **97**, 8293-8300 (2025).
2) S. Itagaki et al., *Anal. Chem.*, **96**, 3787-3793 (2024).
3) H. Ikeda et al., *Anal. Chem.*, **95**, 12358-12364 (2023).
4) S. Tanabe et al., *Anal. Chem.*, **94**, 10984-10990 (2022).
5) K. Ishiki, H. Shiigi, *Anal. Chem.*, **91**, 14401-14406 (2019).
6) M. Saito et al., *Anal. Chem.*, **91**, 12793-12798 (2019).
7) K. Ishiki et al., *Anal. Chem.*, **90**, 10903-10909 (2018).
8) T. Kinoshita et al., *Anal. Chem.*, **90**, 4098-4103 (2018).
9) T. Kinoshita et al., *Anal. Chem.*, **89**, 4680-4684 (2017).
10) D. Q. Le et al., *Anal. Chem.*, **87**, 8416-8423 (2015).
11) D. Q. Le et al., *Anal. Chem.*, **87**, 4047-4052 (2015).
12) H. Shiigi et al., *Anal. Chem.*, **87**, 4042-4046 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 14:30 ~ 14:45 S4(共通教育棟3階 共A32)

特別講演

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

主催：生物工学研究会

14:30 ~ 14:45

[S4_1_15]

特別講演に関する総合討論

〇辻村 清也[1] (1. 筑波大学)

©公益社団法人電気化学会

特別講演に関する総合討論

〇辻村清也[1]（筑波大[1]）

Comprehensive Discussion on the Special Lectures

Seiya Tsujimura,[1] (Univ. Tsukuba[1])

本討論では、特別講演で示された最新の研究成果や課題について、参加者との意見交換を行う。講演では、デジタル情報を活用した生体センシング、機械学習を用いた生体材料開発、微生物検出など、多様なトピックが取り上げられた。それぞれの専門分野における研究の現状と今後の課題について議論を深めることで、分野間の連携の重要性や今後の展望を明らかにし、今後の研究推進に向けた新たな視点を得ることを目的とする。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション５　一般講演

座長:椎木 弘(大阪公立大学)

主催：生物工学研究会

15:00 ~ 15:15

[S4_1_16]

脂質二分子膜の電気的特性に及ぼす化学伝達物質の作用

中村 一統[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

[S4_1_17]

イオン移動ボルタンメトリーを用いた卵殻膜におけるイオン透過性の評価

櫻井 優太[1]、竹歳 初美[1]、外間 進悟[1]、吉田 裕美[1]、〇前田 耕治[1] (1. 京都工芸繊維大学)

15:30 ~ 15:45

[S4_1_18]

膜タンパク質の構造を保持した水和イオン液体への安定溶解と機能解析

〇藤田 恭子[1]、石井 佳穂[1]、小林 和音[1]、降幡 知巳[1]、武部 豊[2]、溝端 栄一[2]、古谷 祐詞[3] (1. 東京薬科大学、2. 阪大院工、3. 名工大院工)

15:45 ~ 16:00

[S4_1_19]

Indirect Electrochemical Detection of Creatinine in Urine Samples Using a Boron-Doped Diamond Electrode

〇張 子平[1]、緒方 元気[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

脂質二分子膜の電気的特性に及ぼす化学伝達物質の作用

中村一統 [1]，宋和慶盛 [1]，北隅優希 [1]，〇白井　理 [1]（京都大 [1]）

Influence of chemical transmitter compounds on the electrical properties of bilayer lipid membranes

Kazuto Nakamura,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi[1], and Osamu Shirai[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

神経系統では，神経細胞の軸索終末（シナプス前細胞）と隣接する神経細胞（シナプス後細胞）への情報伝達は主に化学伝達物質（CT）のシナプス間隙への放出と CT とチャネル型受容体の結合・開孔で説明されている．シナプス間隙は数 nm と狭いため，CT 濃度は局所的に約 10 mM 程度になると予想される．多くの CT が疎水性カチオンであるので，CT が脂質二分子膜（BLM）自体に与える影響は無視できないと考えられる．しかし，CT と BLM の相互作用はほとんど検討されていないのが現状である．本研究では，代表的な CT であるアセチルコリン（ACh），セロトニン（5-HT），ヒスタミン（HA），ドーパミン（DA）について，BLM を介したイオン透過特性に及ぼす影響を調べた．さらに，刺激応答における CT の役割についても検討した．

２．実験

BLM をモデル細胞膜として，水相（W1）｜膜（BLM）｜水相（W2）からなる電気化学セルを作製した．W1 は細胞外液，W2 は細胞内液を模擬しており，W1 側を基準として膜電位（E）を制御あるいは計測した．W1，W2 ともに 0.1 M (mol dm^{-3}) KCl あるいは 50 mM MES buffer（pH 7）を電解質溶液として用いた．CT（塩化物塩）の高濃度水溶液を W1 に順次添加・撹拌し，E の経時変化を観測した．その後，方形波ボルタモグラム（SWV）を測定し，膜電位-膜電流の関係曲線から定常状態のイオン透過挙動を解析した．また，神経細胞における静止電位と同程度である E = –70 mV を印加し，CT の高濃度溶液を W1 に順次添加・撹拌した際の膜電流の経時変化を観測した．なお，全ての測定は内部が 40±2 ˚C に制御された恒温槽（電気ノイズ低減化処置済）内で行った．

３．結果および考察

右下図に示すように，W1 への CT の添加により E が正側にシフトすることを確認した（シフトの大きさは 5-HT > ACh > HA> DA）．また，高濃度になるほど E は大きく正側へシフトした．一方，SWV の結果からは，主に負電位領域において負電流の顕著な増加が確認された。この電流の増加は，W1 に添加した疎水性カチオンである CT が BLM および W2 へ移動するためであり，それにより CT の添加による E の正側シフトが観測されたと考えられる．なお，SWV におけるゼロ電流電位の正側シフトの大きさは 5-HT > ACh > HA> DA となり，E 測定の結果と一致した．また，E = –70 mV を印加した際の電流変化の大きさは，5-HT > HA > ACh > DA となった．DA，HA，5-HT については電流変化と疎水性の度合いに正の相関がみられたが，ACh は予想される値より大きな電流変化を示した．これらの結果は，化学伝達物質と BLM との相互作用について，イオンの分配係数を左右する疎水性の度合いが重要な要因となっていることを示すが，CT の膜内拡散係数等の他の要因も効くことを示唆する．

刺激応答時のシナプス間隙における CT の濃度は数 mM に達するので，以上の結果から CT が直接 BLM 部分に移動して脱分極側（正電位側）に膜電位変化を引き起こすと考えられる．また，CT による直接膜電位変化はシナプス後細胞のチャネル型受容体および電位依存性 Na^+チャネルの働きと相乗作用を起こし，活動電位への変化を促進すると予想される．さらに，シナプス間隙に存在する余剰の CT は神経細胞の膜電位が静止電位に戻ると速やかに細胞内に回収されることも示唆している．

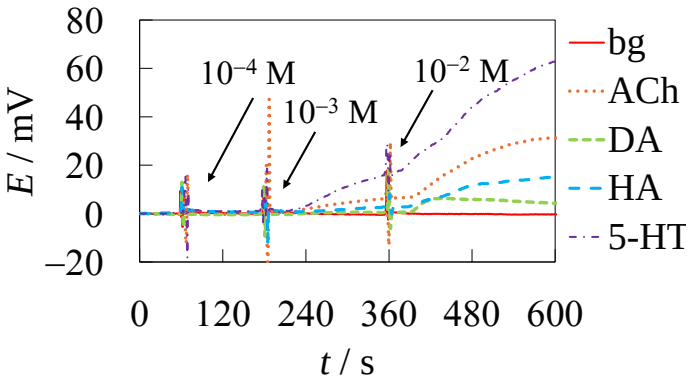


図.　W1 に各濃度の化学伝達物質を添加した際の膜電位の経時変化.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン移動ボルタンメトリーを用いた卵殻膜におけるイオン透過性の評価

櫻井優太、竹歳初美、外間進悟、吉田裕美、○前田耕治（京工繊大）

Evaluation of ion permeation through an eggshell membrane using ion transfer voltammetry

Yuta Sakurai, Hatsumi Taketoshi, Shingo Sotoma, Yumi Yoshida, and Kohji Maeda (Kyoto Inst. Tech.)

１．目的

卵殻膜は表裏 2 層の繊維状の膜からなり，コラーゲンをはじめとした種々のタンパク質で構成されている．種々の官能基を有しているため，吸着材や化粧品などの機能性材料として利用されているが，粉砕した微粉末としての利用が多く，薄膜のままの特性を生かした利用例は少ない．そこで，卵殻膜を液液界面に設置してイオン移動ボルタンメトリーを適用したところ，卵殻膜の繊維構造を生かした分子ふるい効果や重金属イオン (Ag^+) の濃縮効果が明らかになった [1]．本研究では，Ag^+ 透過性の 2 次元不均一性を電気化学測定により確認するとともに，その原因となる膜構造の不均一性を分光学的に観察することを試みた．

２．実験

卵殻膜は，平飼い農家から得た鶏卵から黄身と白身を取り除き，卵殻を 1 M（= mol dm^{-3}）塩酸により剥離させることで得た．以下のセル系の参照電極間に電位 E を印加・掃引しながら水相（W）から膜を介して nitrobenzene 相（O）へと横切るイオン移動量を電流 I として検出し，ボルタモグラムを記録した．

RE(W)	W	W	膜	O	W	RE(O)
Ag / AgCl	0.1 M LiCl	0.25 mM Ag_2SO_4 0.1 M $MgSO_4$	(Wと平衡)	0.01 M TPenATFPB 0.05 M DB18C6	0.01 M TPenACl	Ag / AgCl

TPenATFPB (Tetrapenthylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate) は O 相の疎水性支持塩として，DB18C6 (Dibenzo-18-crown-6) は Ag^+ のイオノフォアとして働く．卵殻膜の Ag^+ との結合の測定にはフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR 法) とラマン分光法を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 に，Ag^+ の W から O への移動に対応するボルタモグラムのピーク電流密度 J を掃引速度 v の平方根に対してプロットした．異なる面積の界面を比べるため，電流を界面積で割った電流密度を用いた．膜がないときの電流は $v^{1/2}$ に比例し電流は W 中の Ag^+ の拡散に律速されている．膜界面面積を 2 mmφ として，膜を変えて繰り返し測定したところ，電流はいずれも膜中の Ag^+ の拡散に律速されているが，膜を介していない場合（図の点線）に比べて大きくなるグループと小さくなるグループの２種類に分かれた．しかし，測定界面を 3 mmφ にすると２種類のグループの差が 2 mmφ の場合よりも小さくなることが分かった．以上より，卵殻膜には Ag^+ 透過に対して濃縮して増幅的に働く部位と強く吸着して抑制的に働く部位が不均一に存在し，その偏在の間隔は mm オーダーであることが示唆された．

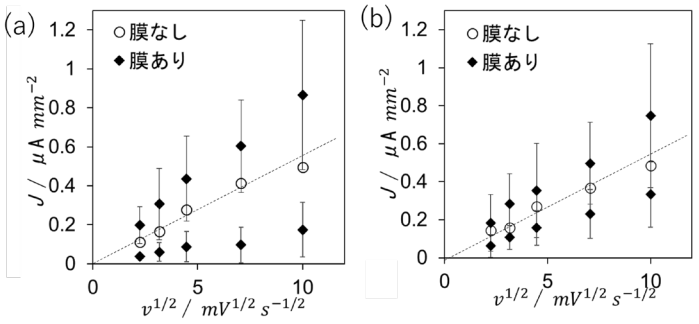


Fig. 1 Sweep rate dependence of voltammetric peak current of Ag^+ through an eggshell membrane (a) 2 mmφ (b) 3 mmφ.
◆:with an eggshell membrane, ○:without of an eggshell membrane

この増幅・抑制部位には，重金属イオンに対してルイス塩基として働く硫黄を含む官能基が関与すると考え，S-S 結合と SH 基の存在に注目した．S-S 結合を SH 基にチオール化した卵殻膜を用いてボルタモグラムを測定すると，J は膜を介していない場合に比べて常に小さくなった．これより，S-S 結合は増幅部位として，SH 基は抑制部位として関与すると推察した．顕微ラマン分光法により，１枚の卵殻膜の観察部位を 1 mm ずつ移動させて測定したところ，SH 基に由来する散乱強度に強弱が観察され，電気化学測定の不均一性の結果と合致した．

(1) 竹歳初美．京都工芸繊維大学大学院修士論文（2024）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

膜タンパク質の構造を保持した水和イオン液体への安定溶解と機能解析

○藤田 恭子[1]、石井 佳穂[1]、小林 和音[1]、降幡 知巳[1]、武部 豊[2]、溝端 栄一[2]、古谷 祐詞[3]（東薬大[1]，阪大院工[2]，名工大院工[3]）

Kyoko Fujita[1], Kaho Ishii[1], Kazune Kobayashi[1], Tomomi Furihata[1], Yutaka Takebe[2], Eiichi Mizohata[2], Yuji Furutani[3]
(Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences[1], Osaka University[2], Nagoya Institute of Technology[3])

１．目的

膜タンパク質は、基盤研究から医薬・バイオ応用開発など、幅広い研究領域で重要性の高いターゲットであるが、発現・単離が難しく、溶解性や安定性が低い。生体外での取り扱いが難しいため、膜タンパク質を安定化するリポソームや脂質ナノディスク等が使用されるが、より簡便に安定化可能な方法が望まれる。これまでに、100℃以下に融点を有するイオン液体にわずかな水を添加して調製する”水和イオン液体”を用いて、水溶性タンパク質の高次構造を保持した溶解が可能であり、溶解後の経時安定性や、熱安定性が水溶液中に比べて大幅に向上することを報告してきた[1]。そこで本研究では、2 種類の膜貫通型膜タンパク質をターゲットとして、高次構造を保持したまま直接溶解を可能にする水和イオン液体のイオン構造や含水率について検討した。さらに水和イオン液体中に溶解後の安定性や機能について解析を行った。

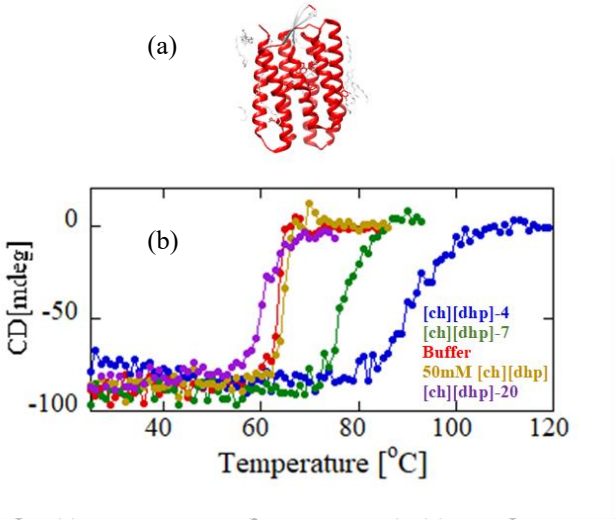
２．実験

膜タンパク質として 10 回膜貫通型のアニオンチャンネルである亜テルル酸塩耐性タンパク質 TehA と 7 回膜貫通型の光駆動プロトンポンプタンパク質であるバクテリオロドプシン（bR）を培養、単離精製し、水和イオン液体中に混合した。水和イオン液体中に溶解した膜タンパク質の構造について円二色性（CD）スペクトル測定および紫外可視吸収（UV-Vis）スペクトル測定を行った。また、各種分光測定において温度を変化させながらスペクトル測定を行い、熱変性温度を算出した。bR の水和イオン液体中におけるプロトン輸送をフラッシュフォトリシス測定により解析した。

３．結果および考察

TehA の CD 測定の結果、水和 cholinium dihydrogen phosphate（[ch][dhp]）中に溶解後、緩衝液中(界面活性剤入)と類似の α ヘリックス構造を保持して溶解していることを確認した。そこで、温度を変化させながら 208nm における強度変化を測定し、熱変性温度の算出を行った。その結果、緩衝液中の熱変性温度 64℃に対して、[ch][dhp] の 1 イオンペアに水分子が 4、7 分子となるよう調整すると、それぞれ 91℃、78℃と大幅な熱安定性の向上を確認した。一方、50mM[ch][dhp]水溶液中では、TehA の変性温度は緩衝液中とほぼ同じであり、安定性の向上は観測されなかった（Fig.1）[2]。

bR をイオン構造の異なる各種水和イオン液体に混合後、タンパク質内部に存在するレチナールに基づく吸収スペクトルを解析することで構造への影響について検討を行った。その結果、アニオンに比べてカチオン構造の影響が、溶解後の bR の構造に影響を及ぼすことが示唆された。界面活性剤を含む緩衝液中に溶解した bR と類似の構造を保持して溶解する水和[ch][dhp]中で、フラッシュフォトリシス測定を行った。その結果、光照射に伴うプロトン輸送に関連する中間体の形成を確認した。



signal strength at 208 nm depending on the temperature.

1. K.Fujita, D.R.MacFarlane, M.Forsyth, *et al. Biomacromolecules.*, 8, 2080-2086, 2007.
2. 膜タンパク質の安定化のための液体組成物および方法　特願 2024-025659

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ホウ素ドープダイヤモンド電極を用いた尿中のクレアチニンの間接電気化学検出

○張 子平 [1]，緒方 元気 [1]，栄長 泰明 [1]（慶應義塾大学 [1]）

Indirect Electrochemical Detection of Creatinine in Urine Samples Using a Boron-Doped Diamond Electrode

Ziping Zhang (R, zhang-ziping@keio.jp),[1] Genki Ogata,[1] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

1. Purpose

Creatinine (CRE) is a metabolite from creatine and phosphocreatine and is generated through energy consumption in the muscle and tissue, which is filtered by the kidneys from blood into urine [1]. The CRE level in biological fluids, such as serum and urine, is a significant indicator of the body’s renal functions and is vital in evaluating the body’s hydration level, thyroidal malfunction, and muscular disorders [2]. Therefore, determining CRE in biofluids could provide related information about those functional processes, contributing to the health management and early diagnosis of acute diseases. Boron-doped diamond (BDD) electrode has been recognized as a kind of promising electrode material due to its wide potential window, low background current, excellent resistance to non-specific adsorption, and good stability [3], which is suitable for long-term electrochemical analysis in complex biofluids. Here, we develop a simple and sustainable electrochemical method to measure CRE in real urine using a bare BDD electrode.

2. Experimental

The BDD electrode was prepared with a microwave plasma-assisted chemical vapor deposition (MPCVD) system. The atomic boron-carbon ratio (B/C) of fabricated BDD was 1%. The electrochemical measurements were performed using a typical three-electrode system with BDD electrodes as the working and counter electrode and an Ag/AgCl (saturated 3 M KCl, Agar) electrode as the reference electrode. The surfaces of BDD electrodes were treated to H-termination by chronoamperometry (CA) in a 0.1 M H_2SO_4 aqueous solution at −3.0 V (vs. Ag/AgCl) for 5 min before measurement. Sodium nitrite was added to help CRE detection. The measurements were performed with electrochemical reduction by differential pulse voltammetry (DPV) after oxidation by CA.

3. Result and Discussion

First, gradient concentrations of CRE from 10 to 250 mg/dL were determined in Dulbecco's phosphate buffered saline (D-PBS) with the addition of $NaNO_2$. The linear relationship between reduction current and CRE concentration illustrated the possibility of creatinine determination by BDD.

CRE in the range of 0.5 to 2.5 mg/dL was tested in D-PBS with the addition of 3 mg/dL $NaNO_2$ (Fig. 1A). As shown in Fig 1B, the concentration dependence between the reduction current and CRE concentration was established with a R^2 of 0.9973 and LOD of 0.0377 mg/dL (3.3 μM), which is lower than the urinary CRE level in healthy people (4.4−18 mM) [4]. This illustrates the high sensitivity of bare BDD electrodes for CRE determination using this method.

Two pooled and six individual urine samples were employed in the measurements. Due to the matrix effects, urine samples were diluted with D-PBS and added 3 mg/dL $NaNO_2$ in the measurements. By using the calibration curve in Fig.1B, CRE in different urine samples was determined by using our methods. And the results were compared with those from UV-Vis spectrometry based on the Jaffé method. The results showed a good agreement between each method.

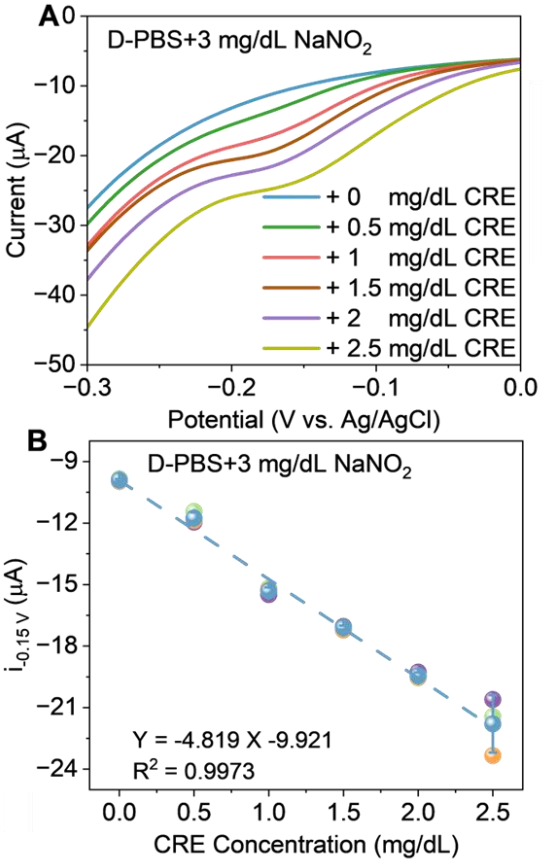


Figure 1 **A**, DPV of 0.5−2.5 mg/dL CRE with 3 mg/dL $NaNO_2$ in D-PBS (pH = 6.4) using a BDD electrode; **B**, Calibration plot of DPV reduction current at −0.15 V (vs. Ag/AgCl) and CRE concentrations.

(1) Y. Li, L. Luo, M. Nie, et al., *Biosens. Bioelectron*. **216**, 114638 (2022).
(2) C.S. Pundir, P. Kumar, R. Jaiwal, *Biosens. Bioelectron*. **126**, 707 (2019).
(3) G. Ogata, Y. Ishii, K. Asai, et al., *Nat Biomed Eng.* **1**, 654 (2017).
(4) R. Cánovas, M. Cuartero, G.A. Crespo, *Biosens. Bioelectron*. **130**, 110 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション６　一般講演２

座長:舟橋 久景(広島大学)

主催：生物工学研究会

16:00 ~ 16:15

[S4_1_20]

電気浸透流を利用した多孔性マイクロニードルによる高度経皮薬物送達

〇大﨑 脩仁[1]、酒井 郁佳[1]、石川 航太郎[1]、赤石 大輔[1]、鳥取 総一郎[1]、西澤 松彦[1,2] (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学大学院医工学研究科)

16:15 ~ 16:30

[S4_1_21]

酵素カスケード電極反応の高効率化：乳酸酸化系を例に

有賀 古都子[1]、美川 務[2]、〇辻村 清也[1] (1. 筑波大学、2. 理化学研究所)

16:30 ~ 16:45

[S4_1_22]

酵素電極材料としてのメチレングリーン電解重合膜の表面形態と電極特性への寄与

〇中川 朋恵[1]、月精 智子[1]、紋川 亮[1]、中村 暢文[2] (1. 地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター、2. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

電気浸透流を利用した多孔性マイクロニードルによる高度経皮薬物送達

○大﨑 脩仁[1]、酒井 郁佳[1]、石川 航太郎[1]、赤石 大輔[1]、鳥取 総一郎[1]、西澤 松彦[1,2]
(1. 東北大院工、2. 東北大院医工学)

Advanced Transdermal Drug Delivery Using Porous Microneedle with Electroosmonic Flow

Shuto Osaki[1], Fumika Sakai[1], Ishikawa Kotaro[1], Daisuke Akaishi[1]
Soichiro Tottori[1], Matsuhiko Nishizawa[1,2] (1, Tohoku Univ. Eng., 2, Tohoku Univ. Biomed. Eng.)

１．目的

経皮薬物送達は、肝初回通過効果を回避し、持続的な薬物血中濃度の維持や低侵襲性を実現できる手法である[1]。しかし、角質層の強固なバリア機能により、分子量が 500 Da を超える物質や水溶性薬物の透過が制限され、応用範囲は限定されてきた。この課題に対し、マイクロニードル（MN）技術が注目されている。中でも多孔質マイクロニードル（PMN）は、内部に高い比表面積を持ち、薬物の高容量搭載と持続放出が可能である。我々は、PMN の表面電荷を制御することで、電場印加下に電気浸透流（EOF）を誘起し、受動拡散とイオントフォレシスを組み合わせた送達効率の向上を実現した。さらに、正負の表面電荷を持つ異なる PMN アレイを同一パッチ上に配置した双極型 PMN を開発した。この構造により、両電極からの双方向送達や中性分子の EOF 駆動輸送が可能となり、経皮送達の応用範囲が大きく広がった[2-4]。

本研究では、薬物モデル物質を用いて、電荷修飾 PMN による送達性能を評価した結果について報告する。

２．実験

PMN は既報に従い合成した。グリシジルメタクリレート、トリメチルプロパントリメタクリレート（、およびトリエチレングリコールジメタクリレートの混合物をモノマー溶液として使用した。ポリエチレングリコール（10 kDa）および 2-メトキシエタノールの混合物を 光重合開始剤である Irgacure 184 と混合し、その後、ポリジメチルシロキサンから成る鋳型（厚さ 1 mm）に注ぎ、365 nm の紫外線照射で 1 時間光重合した。 重合後、鋳型から PMN を剥離し、エタノール/水（体積比 1:1）を用いて洗浄しポロジェンを除去した。次に洗浄した PMN を MPS (ethacryloxy-propyl-trime-thoxysilane)溶液に浸漬し表面をシラン化した。次に負電荷の場合は AMPS(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid)溶液、正電荷の場合は APTAC (3-acrylamidopropyl trimethylammonium) 溶液 に 4℃下で 8 時間浸漬し、その後 70° C で 1 時間かけて PAMPS のグラフト重合を行った。得られた電荷修飾 PMN は PBS 溶液内に保存した。

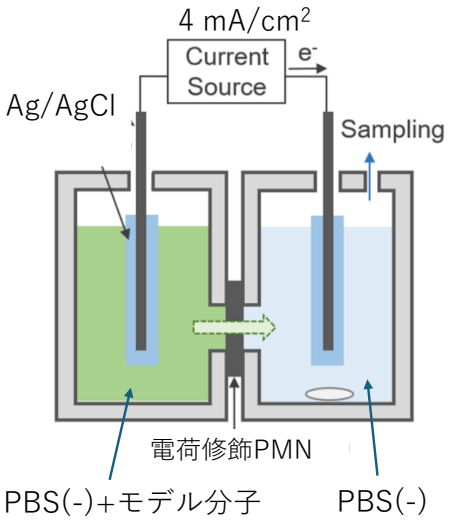


図１：自作フランツセルを用いた薬物送達評価実験の概要

EOF による薬物送達能は自作の並列型フランツセルを用いて評価した(図 1)。本フランツセルのドナー側に薬物モデル物質を含む PBS 溶液、アクセプター側には PBS を充填し電荷修飾 PMN により両側が区切られている。Ag/AgCl から成る電極線を挿入しソースメーターにより任意の電流を印加することで EOF を発生させ、ドナー側の溶液を回収し測定することで、薬物送達性能を評価した。

３．結果および考察

本研究では蛍光修飾されたアルブミンを含むいくつかのモデル分子を使用し、電荷修飾 PMN による薬物送達性能を評価した。詳細については当日報告予定であるが、分子量 500 Da 未満の分子から、10 kDa 程度の比較的分子量の大きい物質まで幅広く薬物送達することに成功した。また、ex vivo におけるブタ皮膚を用いての薬物モデル分子の経皮投薬についても検討中である。

[1] F. K. Aldawood, et al., Polymers, 2021
[2] Kusuma, S. et al., Nat. Commun., 2021
[3] H. Abe, et al., Adv. NanoBiomed Res., 2022
[4] G. Wang et al., Adv. Healthcare Mater., 2024

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酵素カスケード電極反応の高効率化：乳酸酸化系を例に

有賀 古都子[1]、美川 務[2]、〇辻村 清也[1]（筑波大学[1]、理化学研究所[2]）

Enhancing the Efficiency of Enzymatic Cascade Electrode Reactions: A Case Study of Lactate Oxidation System

Kotoko Ariga,[1] Tsutomu Mikawa,[2] Seiya Tsujimura,[1] (Univ. Tsukuba, [1] Riken [2])

１．目的

本研究の目的は、金属有機構造体（MOF）ベースのハイブリッド電極を用いて、酵素のカスケード反応による電極反応を高効率化することである。従来の酵素電極では、単一酵素系に依存するため電流出力が限られていたが、複数酵素を連結することで多段階電子生成が可能となる。しかし、安定な電子メディエーター固定化と、酵素間の協調的反応制御が課題であった。本研究では、MOF の一種である ZIF67 に 1,2-ナフトキノン 4-スルホン酸 NQS とカーボンナノチューブ(CNT)複合体をベースにした電極を用い、乳酸を基質とする 3 酵素カスケード系（乳酸オキシダーゼ LOx、ピルビン酸デカルボキシラーゼ PDC、アルデヒドデヒドロゲナーゼ ALDH）を構築し、反応効率と電流出力の向上を図った。

２．実験

ZIF67-NQS/CNT インクをグラッシーカーボン電極に塗布し、3 酵素を 1:2:1 の質量比で混合・滴下して酵素層を形成した。酵素は多官能性エポキシ架橋剤（SPGE）により架橋され、電子メディエーターである NQS は ZIF67 の Co サイトと配位し安定に固定化された。SEM および FTIR により構造・架橋反応を評価し、CV および CA 法により電気化学的応答を測定した。

３．結果および考察

構築した 3 酵素系は、単一酵素系（LOx）の約 3 倍の電流密度（0.36 mA/cm^2）を示した。中間生成物であるピルビン酸が LOx を阻害することが確認され、PDC の導入によりこの阻害が軽減され、初期電流応答の顕著な改善が得られた。また、ALDH の導入により 2 電子から 4 電子への反応遷移が確認され、反応効率がさらに向上した。ZIF67-NQS/CNT 電極は、メディエーターの溶出を防ぎ、長時間安定な電流応答を維持した。これにより、カスケード系は単なる電子数の増加にとどまらず、反応阻害の解消にも寄与することが示され、酵素電極の高性能化に向けた新たな戦略が提示された。

Chemical Communications, 2025, DOI: 10.1039/D5CC02674A

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酵素電極材料としてのメチレングリーン電解重合膜の表面形態と電極特性への寄与

○中川 朋恵 [1]，月精 智子 [1]，紋川 亮 [1]，中村 暢文 [2]（都産技研 [1]，東京農工大 [2]）

Contribution of surface morphology and deposition amount of methylene green electropolymerized films to enzyme electrode properties

Tomoe Nakagawa,[1] Tomoko Gessei,[1] Akira Monkawa,[1] and Nobuhumi Nakamura [2] (Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute,[1] Department of Biotechnology and Life Science, Tokyo University of Agriculture and Technology[2])

１．目的

バイオセンサやバイオ燃料電池は酵素触媒による酸化還元反応を利用したデバイスであり、高い基質選択性や穏和な条件下で動作可能であることから幅広い分野での応用が期待されている。これらのデバイスにおいて酵素の電極への固定化は、酵素の繰り返し利用、酵素－電極間の電子伝達促進、さらにフローシステムなど多用途展開という点でアドバンテージがある。メディエータ固定型の酵素電極にしばしば用いられるメチレングリーン（MG）は、電解重合により電極上に簡便に固定でき、その電解重合膜（polyMG）は酵素と電極間の電子移動を媒介すると共に、酵素の足場としての役割も担っている。これまでに我々は、polyMG の電解重合条件により、酵素電極の特性に差が出ることを見出した [1]。本研究では、polyMG の表面形状や堆積量と酵素触媒電流との関係性から、酵素電極の特性に影響を及ぼす要因について調べることを目的とする。

２．実験

本研究では、メディエータとしてメチレングリーン（MG）、酵素として PQQ 依存型グルコース脱水素酵素（PQQ-GDH）を用いた。MG の成膜は、25 mV/s にて金電極に-0.6 V から+1.23 V の範囲で電位を繰り返し印加する電解重合により作製した。形成した膜の表面形状は、原子間力顕微鏡（AFM）で観察した。MG の堆積量は、電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）装置により計測した重合時の振動数変化（Δf）から算出した。

３．結果および考察

原子間力顕微鏡（AFM）による表面観察の結果、触媒電流が高い電極（10cycle）の polyMG 表面は、高さ約 5 nm の剣山状構造が 40-50 nm 間隔で繰り返された均一なメソスケール構造を形成していた（Fig. 1a）[2]。触媒電流が低い電極は、重合が進行した条件（70cycle）であり、polyMG 表面は約 200 nm の球状粒子が不均一に分散したマクロスケール構造を形成していた（Fig. 1b）。つまり、重合が進行するにつれて膜表面は不均一化し、酵素電極の特性が低下することが分かった。これは、メソスケールの凹凸構造が酵素の担持に寄与し、高い電極特性を示したためと考えられる。一方で、表面の均一性が高い膜において EQCM より推定した polyMG の堆積量を比較すると、堆積量が多いほど触媒電流が増加する傾向がみられた。これは、酵素と接触する MG 量の増加がメディエータの酸化還元反応の促進に繋がったと考えられる。これらの結果は、メディエータ固定型酵素電極の作製指針となり得る。

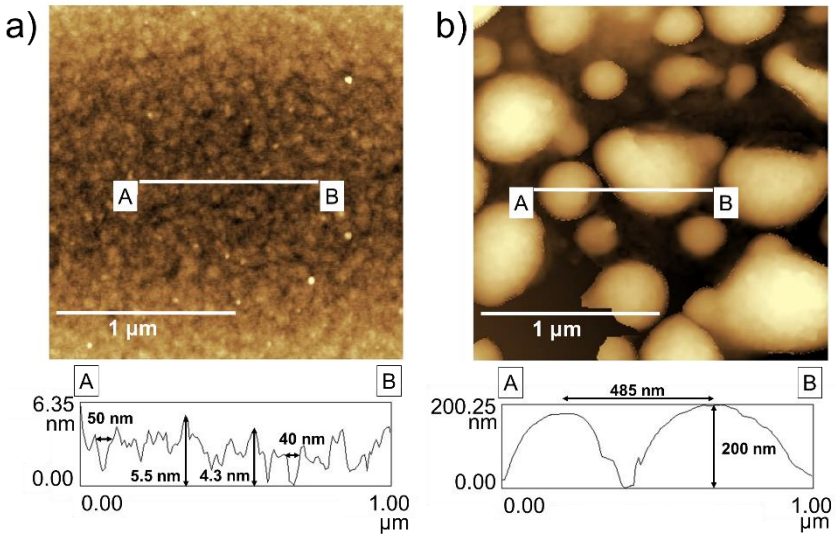


Fig. 1. 2D and cross section AFM images of polyMG films electropolymerized by a) 25 mV s^{-1}, 10cycle and b) 25 mV s^{-1}, 70cycle on AuQCM sensor.

(1) 中川 朋恵, 月精 智子, 紋川 亮, 中村 暢文, 電気化学会第 91 回大会, S5_3_10.
(2) T. Nakagawa, T. Gessei, A. Monkawa and N. Nakamura, *Electrochemistry*, **93** (2), 027017 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション1　学生講演

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

10:00 ~ 10:15

[S5_1_01]

イットリア安定化ジルコニア固体電解質のレーザー焼結

〇佐藤 伶[1]、石井 暁大[1]、高村 仁[1] (1. 東北大学)

10:15 ~ 10:30

[S5_1_02]

固体酸化物セルの電極評価における最適な電解質構造の検討

〇酒井 麻里花[1]、Riyan Achmad Budiman[2,1]、山口 実奈[1]、八代 圭司[3,1]、川田 達也[1]、鷲見 裕史[4] (1. 東北大学、2. National Research and Innovation Agency (BRIN)、3. 島根大学、4. 産業技術総合研究所)

10:30 ~ 10:45

[S5_1_03]

中温域CO2電解還元による炭化水素及びアルコールの合成

〇宮田 詩織[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

10:45 ~ 11:00

[S5_1_04]

固体リン酸塩電解質を用いた中温域アンモニア電解合成のためのカソード触媒の研究

〇畑沢 星臣[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

イットリア安定化ジルコニア固体電解質のレーザー焼結

○佐藤 伶[1]，石井 暁大[1]，高村 仁[1]（東北大[1]）

Laser sintering of yttria-stabilized zirconia solid electrolyte

Rei Sato,[1] Akihiro ishii,[1] and Hitoshi takamura[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池や全固体電池の固体電解質は、通常電気炉内での高温および長時間の焼結により作製される。この製造プロセスを省エネルギー化・高速化するため、高出力レーザーの走査により対象物を加熱するレーザー焼結法が注目されている。しかし、実用には数 cm サイズ幅の固体電解質が必要であるのに対し、これまでに報告されているレーザー焼結された固体電解質の寸法は数 mm 程度に留まっている[1,2]。この一因として、固体電解質の焼結に必要十分なレーザーフルエンスの範囲が定量的に評価されていないことが挙げられる。適切なフルエンス範囲が決定されれば、その範囲の照射域拡大により、大きな固体電解質のレーザー焼結が可能となる。本研究では、固体酸化物形燃料電池の代表的な固体電解質材料であるイットリア安定化ジルコニア（YSZ）をモデル材料として、大面積の固体電解質を焼結できるフルエンス範囲を明らかにすることを目的とした。

２．実験

8YSZ の粉末（TOSOH; TZ-8YS）をテープキャスト法により約 100 μm 厚のグリーンシートに成形し、それを一軸移動ステージ上に設置した。グリーンシートの直上から波長 10.6 μm の 10 kHz パルス CO_2 レーザーを照射し、ステージ移動による走査で焼結を行った。様々なレーザーDuty 比とレーザー走査速度で焼結を実施した。またレーザーの光路上にビームエキスパンダーを設置し、ビーム径を 2 倍に拡大した場合の焼結も実施された。レーザーの強度分布はビームプロファイラーにより測定された。焼結後の自立膜の微細組織、イオン伝導度は FE-SEM および交流インピーダンス法で評価された。

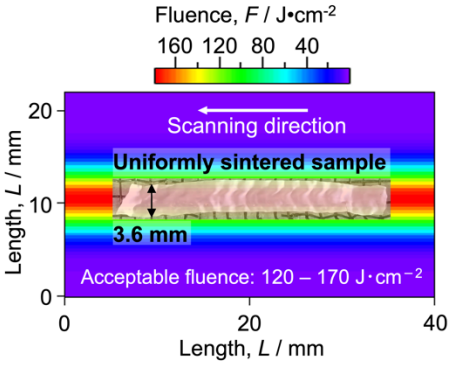


Fig. 1. Range of laser fluence delivered to free-standing YSZ membrane.

３．結果および考察

レーザー走査方向に対して幅 4 mm の 8YSZ グリーンシートを Al メッシュ（#18-16）で挟みレーザーを走査することで膜厚 20 μm の 8YSZ 自立膜が約 6 秒間で焼結された。この自立膜は比較的平坦であったが、膜内部の緻密化は不十分であった。自立膜の面直方向の電気伝導度は 700 ℃ において 1.1×10^{-3} S·cm^{-1} であり、これは電気炉焼結試料の約 10 分の 1 の値であった[3]。レーザー焼結前の脱脂条件を変更することで緻密度は改善された。この自立膜の幅は Fig. 1 に示すように、レーザーによるフルエンス範囲が 120-170 J·cm^{-2} の領域に対応しており、これが自立膜の焼結に適当なフルエンス範囲と示唆された。本実験のセットアップでは適切なフルエンス範囲になるレーザー幅は最大で 4.5 mm と計算され、レーザーのビーム径が 2 倍となった場合、Fig. 2 に示すように焼結可能幅は最大で 9 mm に拡大されると計算された。実際に、ビームエキスパンダーを使用しビーム径を 2 倍に拡大した状態で幅 10 mm の 8YSZ グリーンシートを焼結した場合、焼結後の自立膜の幅は約 7.5 mm となった。また、幅方向の微細組織はビーム径拡大前より均一で緻密であった。この改善はビーム径の拡大に伴いレーザーの強度分布がなだらかとなり、試料がより均一に加熱されたためと推測される。

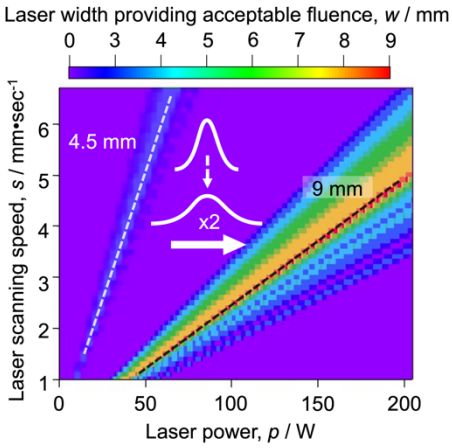


Fig. 2. Calculation of the laser width providing acceptable fluence before and after doubling the laser beam diameter.

(1) A. Ishii *et al.*, *Materials Research Bulletin,* **143** (2021) 111446.
(2) E. Ramos *et al.*, *ACS Energy Letters,* **7** (2022) 3392-3400.
(3) O. H. Kwon, & G. M. Choi, *Solid State Ionics,* **177** (2006) 3057-3062.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体酸化物セルの電極評価における最適な電解質構造の検討

〇酒井 麻里花 [1]，Riyan Achmad Budiman[2,1]，山口 実奈 [1]，八代 圭司 [3,1]，川田 達也 [1]，鷲見 裕史 [4]
（東北大 [1]，BRIN[2]，島根大 [3]，産総研 [4]）

Study on Optical Electrolyte Structure for Electrode Evaluation of Solid Oxide Cells

Marika Sakai,[1] Riyan Achmad Budiman,[2,1] Keji Yashiro[3,1], Tatsuya Kawada[1] and Hirofumi Sumi[4]
(Tohoku Univ.[1], BRIN[2], Shimane Univ.[3], AIST[4])

１．目的

固体酸化物セル(Solid Oxide Cells, SOC)は，高効率なエネルギー変換が可能なデバイスとして期待されており，高性能化や長期耐久化を目指して研究開発が行われている．SOC の電気化学性能評価には，特定の電極を個別に解析する目的で，三電極法が広く用いられている．三電極法は，Fig.1(a)に示すような平板型電解質の両面に作用極（Working Electrode, WE）と対極（Counter Electrode, CE）を配置し，側面に参照電極（Reference Electrode, RE）を設けた構造が一般に用いられる．しかしこの構造では，WE と CE のわずかな位置ずれや両電極間の反応特性の非対称性が，評価対象電極の過電圧の測定に誤差を引き起こす可能性があると，有限要素法（FEM）によるシミュレーション研究により，指摘されている [1]．本研究ではこの課題に着目し，平板型電解質構造における電極位置ずれが電気化学測定に与える影響を，実験および有限要素解析の両面から検討する．さらに，測定誤差の低減を目的として新たな構造の電解質を設計し，その有効性を検討する．

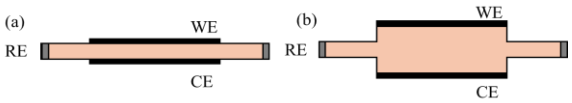


Fig. 1 Schematics for cross-sectional view of cell (a) Flat electrolyte, (b) Convex electrolyte[2]

２．実験

まず，電極位置ずれの影響を評価するため， WE と CE を相対的にずらした試料を作製し，側面 4 か所に RE を設置した (Fig.2)．各 RE に対して交流インピーダンス測定を実施した．WE と CE は $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$（LSC）多孔体，RE は Pt 多孔体，電解質は $Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95}$（GDC）を用いた．次に新構造として提案された Fig.1(b)に示す断面 [2] を持つ，中心に凸部を有した円盤型セル（電極径 8 mm，電解質径 16 mm，全体厚さ 3 mm，凸部厚さ 1 mm）を同材料で作製し，側面に Pt ペーストを塗布し Pt 線を巻くことで RE を設けて、インピーダンス測定を行った．この構造は電極端部における電流集中を抑制し，電極活性による電解質内電位分布への影響を軽減する効果が期待される．さらに，有限要素解析ソフトウェアを用いて，各構造における電解質内部の電位分布を解析し，RE 電位の安定性を検討した．

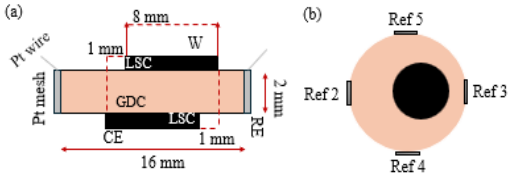


Fig. 2 Schematic diagram of sample with electrode misalignment (a) cross-section, (b) top surface

３．結果および考察

電極位置ずれがある Fig.2 の構成にてそれぞれの RE で測定したインピーダンスを比較すると，WE-CE 間は全ての RE でよく一致したが， WE-RE 間と CE-RE 間は RE の位置によって大きさ・形状が異なっていた．例として Fig.3 に，Ref 2 および Ref 3 の結果を示す．有限要素解析からも，電極位置ずれにより側面にて電位分布の不均一性が現れることが示された．これらの結果は，電極位置ずれが RE 電位を不安定化させ，電極評価の精度を損なうことを示唆する．

一方，凸部を有する円盤型セルでは，WE-RE および CE-RE 間のインピーダンスがよく一致し，同程度の電解質抵抗および電極抵抗が得られた．これは，RE が電解質中央の電位を安定して得ていることを示している．シミュレーションからも，凸部付き構造は平板型よりも，電極位置ずれや反応特性の非対称性に対する参照電位の安定性が高いことが確認された．

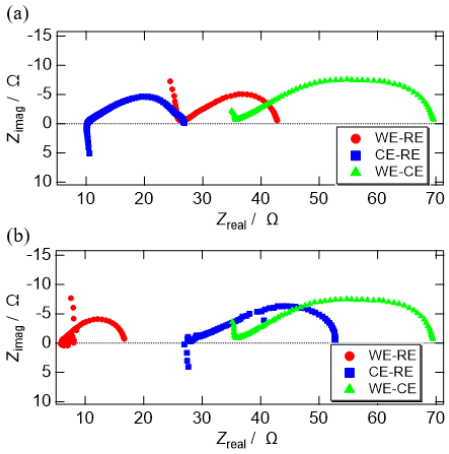


Fig. 3 Impedance results at 773K, $p(O_2)$ =1% (a)Ref2, (b)Ref3

(1) S. B. Adler, *J. Electrochem. Soc.*, 149, E166 (2002).
(2) J. Rutman and I. Riess, *Solid State Ionics*, 179, 913–918 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

中温域 CO_2 電解還元による炭化水素及びアルコールの合成

○宮田詩織 [1]，多田昌平 [1]，菊地隆司 [1]（北海道大 [1]）

Synthesis of hydrocarbons and alcohols by medium-temperature CO_2 electrolytic reduction

Shiori Miyata,[1] Shohei Tada,[1] and Ryuji Kikuchi[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

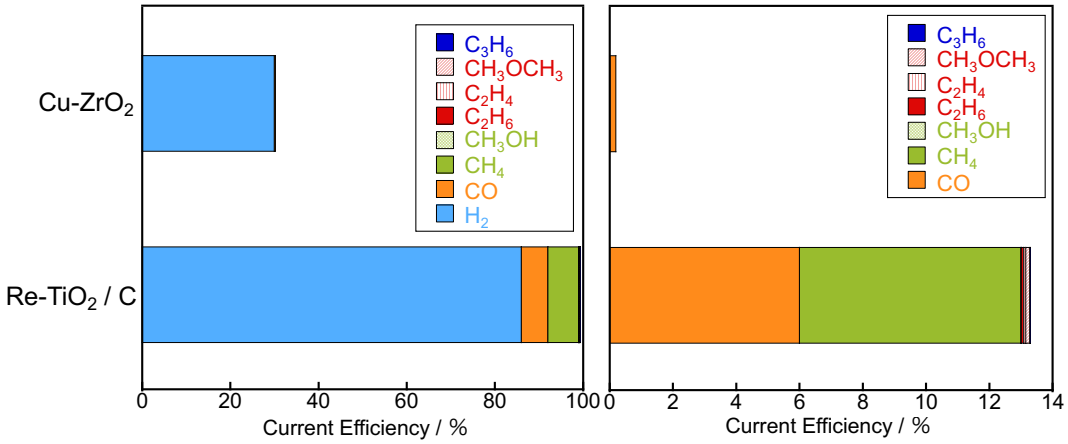
－ カーボンニュートラル社会に向けて、CCUS や再生可能ネルギーが注目されている。CCUS の一つである CO_2 電解還元は、CO_2 に電力を加えて、CH_4 などの燃料や化成品原料を作ることができる技術である。また、用いる電力として、再生可能エネルギー由来のものを想定しており、環境に低負荷な炭素循環を可能にする技術、再生エネルギーの余剰電力の有効活用につながる技術として期待されている。CO_2 電解還元では主に、100℃以下の水溶液系の電解質を用いた低温域での研究やセラミックス系の電解質を用いた 800℃以上の高温域では多数の研究が進められている。前者は反応速度が小さい、後者は生成物が CO や CH_4 に限定されるという課題がある。近年では、両者の中間の温度域（中温域）では、低温域より大きい反応速度で、高温域では分解してしまうアルコールや炭化水素などの有用化合物を CO_2 から直接、簡便に合成できると考えられている。Fujiwara ら[1]は、中温域 CO_2 電解還元で 8 種類の生成物が確認され、220℃、常圧条件下でのアルコール合成に初めて成功した。しかし、CO_2 の反応率が低いこと、含炭素化合物の選択性の低さが課題であった。本研究では、更なる CO_2 変換効率の上昇、選択率の向上を目指し、新たなカソード触媒を検討・開発を進める。

２．実験

－ 本研究では、CO_2電解還元のカソード材料として、Re/TiO_2 をカーボンペーパーに塗布したもの(Re-TiO_2/C)を用い、10 mA cm^{-2} の定電流試験を行った。電解質には、リン酸二水素セシウムとピロリン酸シリカの複合体(CsH_2PO_4/SiP_2O_7)を、アノードには Pt mesh を使用した。定電流試験は、温度 220℃、カソード側ガスとしては CO_2 10 mL min^{-1},Ar 10 mL min^{-1}を、アノード側ガスとしては加湿 30vol%Ar 35 mL min^{-1}を供給した。定電流試験時のカソード側出口ガスはオンラインガスクロマトグラフ（SHIMADZU)を用いて、分析した。定電流試験の前後においては、電解質抵抗の変化を比較するために交流インピーダンス測定を行った。電気化学測定には、ポテンショ/ガルバノスタット(SP-300、Bio-Logic Science Instruments Ltd)を用いた。

３．結果および考察

－ 定電流試験時のカソード出口ガス分析結果から得られた電流効率(Current Efficiency,C.E.)を図 1 に示す。Re-TiO_2/C 電極の比較対象として、Cu-ZrO_2 電極の C.E.も同時に示す。カソード触媒をカーボンペーパーに担持することにより、電極における電子伝導性が改善され、Cu-ZrO_2 電極の C.E.と比べ、全体の C.E.を高めることができた。また生成物に着目すると、Re-TiO_2/C 電極においては、CO_2 変換効率が上昇し、CO,CH_4,C_2H_4 などの炭化水素や、CH_3OH などのアルコールの生成が確認できた。カーボンペーパーの多孔質構造により、CO_2ガスを電極内に均一に供給でき、三相界面（カソード触媒／電解質／CO_2）を形成しやすくなった結果、CO_2 変換効率上昇に繋がったと考える。



[1] N. Fujiwara *et al.*, *iScience* **2022**, *25,* 105381

謝辞 本研究で使用した電極触媒は三菱ガス化学株式会社に提供いただきました。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体リン酸塩電解質を用いた中温域アンモニア電解合成のための カソード触媒の研究

○畑沢星臣[1]，多田昌平[1]，菊地隆司[1]（北海道大学[1]）

Study of cathode catalysts for intermediate temperature ammonia electrosynthesis using solid phosphate electrolytes

Shion Hatazawa,[1] Shohei Tada,[1] and Ryuji Kikuchi[1] (Hokkaido Univ[1])

１．目的

カーボンニュートラル社会の実現を目指す中で、利用に際して二酸化炭素を排出しない水素に対する期待が高まっている。水素の大規模な導入に向けて輸送や貯蔵が課題となる。NH_3 は、水素と比較して容易に液化することができるため、大量輸送や長期貯蔵に適しており、水素キャリアとして期待されている。現状の NH_3 の工業的製造プロセスのハーバー・ボッシュ法は、高温高圧条件下での連続プロセスであり、変動が大きい再生可能エネルギーの利用には適さない。本研究では、常温・中温域の温和な条件下で、窒素と水蒸気から直接 NH_3 合成が可能である電解合成法の研究を進めている。これまでに Fe 系電極材料に着目し、$Fe/BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ (Fe/BZY)をベースとしたカソード触媒の研究を行ってきている。NH_3 の電解合成では、H_2 の副生が電流効率（Current Efficiency, CE）を低下させる主因であり、特に高い電流密度では水素発生が優先され、NH_3 生成の CE が大きく低下する。そこで本研究では、Fe/BZY 調製の際の還元条件の最適化や、塩基性酸化物の添加により NH_3 生成速度と CE の向上を目的としたカソード触媒の開発を行なった。

２．実験

BZY 粉末と Fe_2O_3 粉末を混合し、1300℃で焼結することで得られた Fe_2O_3/BZY を水素還元し、Fe/BZY を得た。500℃で還元した試料を Fe/BZY(500)のように以下表記する。カソード触媒として、次の３種類、ⅰ）Ru 種を添加した Fe/BZY(500)+Ru、ⅱ）Fe/BZY(500)と Fe/BZY(800)を質量比 1:1 で物理混合した試料、ⅲ）K を添加した Fe/BZY(500)と Fe/BZY(800)（以下それぞれ[Fe/BZY+K](500)、[Fe/BZY+K](800)）を物理混合した試料を評価した。電解質には、CsH_2PO_4/SiP_2O_7[1] を用いた。電解セルのカソードの集電体としてカーボンペーパーを、アノードには Pt/C を塗布したカーボンペーパーを用いた。カソード側に N_2 を 25 mL min^{-1}、アノード側に 3%加湿 H_2 を 25 mL min^{-1} で流通させ、220℃・常圧下で 30 分間定電圧を印加した。出口ガス中の NH_3 を水トラップで捕集した後、定量分析を行なった。

３．結果および考察

NH_3 電解合成試験結果を Fig. 1 に示す。印加電圧は対開回路電圧(vs. OCV)で表記している。Ru 種を用いたカソード触媒ⅰ)では、印加電圧が−0.2 V（vs. OCV）において CE は 0.23%であった。一方、カソード触媒ⅱ)およびⅲ)の場合は、それぞれ 5.6%および 4.1%にまで大幅に向上した。カソード触媒ⅱ）では、印加電圧の増加すなわち電流密度の増加にともない、NH_3 生成が確認されなくなった。これは、電流密度の増加で電極表面のプロトンもしくは水素原子による被覆率が増加し、H_2 生成が優位になったことによるものと考えられる。しかし K を添加したカソード触媒ⅲ)では、−0.2〜−1.0 V（vs. OCV）においても NH_3 の生成が継続した。また、物性評価から、水素還元後の Fe/BZY 中でも Fe_3O_4 の存在が確認され、Fe^{2+} と Fe^{3+} の共存による電子伝導性が NH_3 生成に必要である可能性が示唆された。

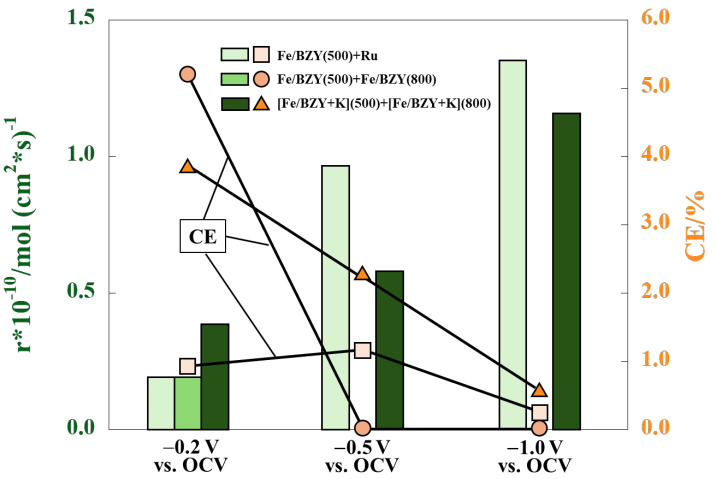


Fig. 1　生成速度（r）と電流効率（CE）

(1)Y. Yuan, S. Tada, and R. Kikuchi, *Mater.Adv.*, 2021, **2**, 793-803

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 12:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション2　一般講演・学生講演

座長:石井 暁大(東北大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

11:00 ~ 11:15

[S5_1_05]

プロトン伝導セラミックセルにおける二層電解質によるホールブロッキング効果

〇渡邊 孝之介[1]、Ortiz-Corrales Julian[1]、大友 順一郎[1] (1. 東京科学大学)

11:15 ~ 11:30

[S5_1_06]

無機リン酸塩電解質の中温作動型燃料電池への展開

〇遠藤 大[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

11:30 ~ 11:45

[S5_1_07]

中低温で作動するプロトン伝導セラミック燃料電池用アノードの現状

〇成瀬 晨司[1]、奥山 勇治[2]、松井 敏明[1] (1. 京都大学、2. 宮崎大学)

11:45 ~ 12:00

[S5_1_08]

$BaZrO_3$におけるSc高固溶性の起源解明に向けて：第一原理計算とクラスター展開法による統計熱力学解析

〇藤崎 貴也[1]、榎木 勝徳[1]、中島 健[1]、八代 圭司[1,2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

プロトン伝導セラミックセルにおける二層電解質によるホールブロッキング効果

〇渡邊孝之介 [1]，Julián A. Ortiz-Corrales[1]，大友順一郎 [1]（東京科学大 [1]）

Hole-Blocking Effect of Bilayer Electrolytes in Protonic Ceramic Cells

Konosuke Watanabe,[1] Julián A. Ortiz-Corrales,[1] and Junichiro Otomo[1] (Science Tokyo[1])

１．目的

プロトン伝導性酸化物を電解質として使用するプロトン伝導セラミックセル（Protonic ceramic cells, PCCs）は, 600 °C 以下の中低温で運転可能な点, 燃料電池運転時に生成する水により燃料の水素が希釈されない点, 水蒸気電解運転時に高純度の水素生成が可能な点などから次世代のエネルギー変換機器として注目されている．しかし，プロトン伝導性酸化物は，プロトン以外に電子・ホールの伝導性も示すため，それらに由来するリーク電流が発生し，開回路電圧の低下や発電効率・電解効率の低下を引き起こす．したがって，リーク電流を減らすことが，PCC の実用化に向けた重要な課題の一つである．我々はこれまで，$BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ 電解質に加え，$La_{28-x}W_{4+x}O_{54+3x/2}$ (La/W = 6.7)や $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BCZYYb)をホールブロッキング層として導入した二層電解質 PCC に着目し，Nernst-Planck-Poisson (NPP)モデルを用いた数値解析や，パルスレーザー堆積法を用い，実際にセルを作製して電気化学特性を測定することで，二層電解質によるホールブロッキング効果を検討してきた [1–3]．本研究では，さらなる高効率化を目指し，様々な酸化物をホールブロッキング層として用いた際の効果を数値解析により検討するとともに，実際に二層電解質 PCC を作製し，電気化学特性を測定することで，二層電解質によるホールブロッキング効果を評価した．

２．数値解析および実験

BCZYYb 電解質単層セルおよび BCZYYb 電解質に加え，パイロクロア型酸化物 $La_{1.95}Sr_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$ (LZS)[4] や 400 °C 以下の温度域でも高いプロトン伝導性を示すことが報告されている $Ba_5Er_2Al_2ZrO_{13}$ (BEAZ)[5] および $Ba_5Er_2Al_2SnO_{13}$ (BEAS)[6] をホールブロッキング層として用いた積層セルに関して，NPP モデルを用いて燃料電池運転時のセル性能を予測した．全膜厚は 10 μm とし，アノード側 BCZYYb 膜厚 9 μm，カソード側ホールブロッキング層膜厚 1 μm とした．運転温度は 600 °C，アノード雰囲気 3%加湿 97% H_2，カソード雰囲気 3%加湿 19.4% O_2 + Ar を想定した．また，NiO-BCZYYb アノード電極基板，BCZYYb 電解質，ホールブロッキング層，$La_{0.6}Ba_{0.4}CoO_{3-\delta}$ カソード電極から構成されるコイン型二層電解質 PCC を作製した．得られた PCC を上記運転条件下で運転させた際の電気化学特性を測定した．

３．結果および考察

図 1 に数値解析により得られた BCZYYb 単層セルおよび BCZYYb|LZS，BCZYYb|BEAZ，BCZYYb|BEAS 積層セルの電流密度と発電効率（LHV）の相関を示す．全ての積層セルにおいて，単層セルよりも高い効率が予測された．これは，ホールブロッキング層がリーク電流抑制に寄与していることが示唆される．また，今回数値解析にて想定した運転温度 600 °C では，BCZYYb|LZS 積層セルが最も高い効率を示したが，運転温度をより下げた場合，BCZYYb|BEAZ や BCZYYb|BEAS 積層セルの効率が相対的に向上することが想定される．加えて発表では，実際に作製したセルを測定して得られた電気化学特性に関しても報告する．

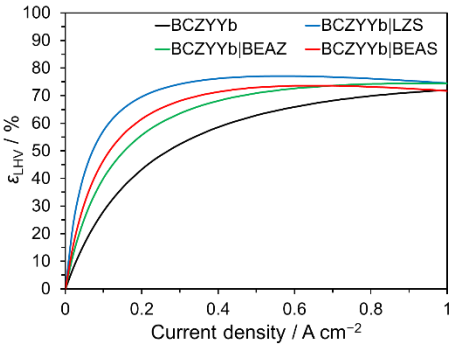


Fig. 1. Predicted energy efficiency as functions of current density with each bilayer component.

謝辞　本研究は，JSPS 科研費 JP24H00441 および JST，JPMJCN2301 の助成を受けたものです．関係各位に感謝の意を表します．

(1) H. Matsuo et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **129**, 147 (2021).
(2) J.A. Ortiz-Corrales et al., *J. Electrochem. Soc.* **170**, 124520 (2023).
(3) J.A. Ortiz-Corrales et al., *Solid State Ion.* **417**, 116680 (2024).
(4) S. Tangkasemjit et al., *Abstracts of the 92nd ECSJ Annual Meeting*, #S7_1_16 (2025).
(5) T. Murakami et al., *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 11653–11657 (2020).
(6) K. Matsuzaki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 18544–18555 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無機リン酸塩電解質の中温作動型燃料電池への展開

○遠藤大 [1], 多田 昌平 [1], 菊地 隆司 [1] (北海道大 [1])

Application of inorganic phosphate electrolytes to intermediate temperature fuel cells

Dai Endo,[1] Shohei Tada,[1] and Ryuji Kikuchi[1] (Hokkaido Univ.[1])

1．目的

二リン酸五水素セシウム($CsH_5(PO_4)_2$)は 153℃で溶融する無機酸化物であり、加湿条件下 160℃以上で 200 mS cm^{-1} という非常に高いプロトン伝導性を示すため [1]、中温作動型燃料電池の有望な電解質として注目されている.さらに、$CsH_5(PO_4)_2$ を酸化物(SiO_2)やピロリン酸塩(SiP_2O_7)と複合化すると溶融後も固体状態を維持し、230℃で 50 mS cm^{-1} の高い導電率を示すことが報告されている [2].

また、Qing らは $CsH_5(PO_4)_2$ を石英繊維薄膜に含浸させることで、膜厚 70～150 μm の複合電解質を作製し、加湿雰囲気下 180～250℃で約 30 mS cm^{-1} の高い伝導性を示す薄膜電解質の調製に成功した [3].電解質の薄膜化は、面積比抵抗(ASR)の低減によって燃料電池性能を向上させる有効な手段であり、Qing らが開発したこの簡便な薄膜化技術は、高性能電解質の実現に向けた指針の一つであることを示した.

本研究では、基材材料および多孔質構造の異なる繊維薄膜を用い、$CsH_5(PO_4)_2$ との複合体電解質を作製した.これらの薄膜電解質の電気化学測定により、繊維薄膜が発電性能に与える影響を評価し、中温作動型燃料電池に適する高性能電解質の開発を目的とした.

2．実験

$CsH_5(PO_4)_2$/繊維薄膜は、Cs_2CO_3 と H_3PO_4 を化学量論比で蒸留水に溶かし、繊維薄膜を溶液に浸漬し、120℃で 24 時間乾燥させることで調製した. 繊維薄膜として、保持粒子径の異なる石英繊維濾紙(QR-100、QMA)およびガラス繊維濾紙(GF-B、GF-D)をそれぞれ 2 種類ずつ、計 4 種類用いた.

燃料電池セルの燃料極および空気極には Pt 担持カーボンペーパーを用いた.電気化学測定にはポテンショ/ガルバノスタット(BioLogic SP-300)を用い、加湿雰囲気下、120～280 ℃の温度範囲において、交流インピーダンス法による伝導度測定および I-V 特性評価を行った.

3．結果および考察

図 1(a)に示すように、すべての電解質は 160～260℃の温度範囲において 10 mS cm^{-1} を超える高いプロトン伝導度を示した.また、140～160℃における伝導度の急激な上昇は、溶融状態への相転移に起因するものであり [3]、TG/DTA 測定の結果と一致した.

さらに、図 1(b)に示す発電特性より、いずれの電解質においても開回路電圧(OCV) 0.98 V および最大電流密度 0.1 A cm^{-2} が得られた.この OCV の値から、十分な緻密性を有する電解質および膜電極接合体(MEA)が作製されたことが確認された.加えて、IR 補正の結果、オーミック過電圧による電圧損失は小さく、活性化過電圧による電圧損失が支配的であることが明らかとなった.これらの結果から、さらなる性能向上には電極および電極/電解質界面の改良が必要であると考えられる.

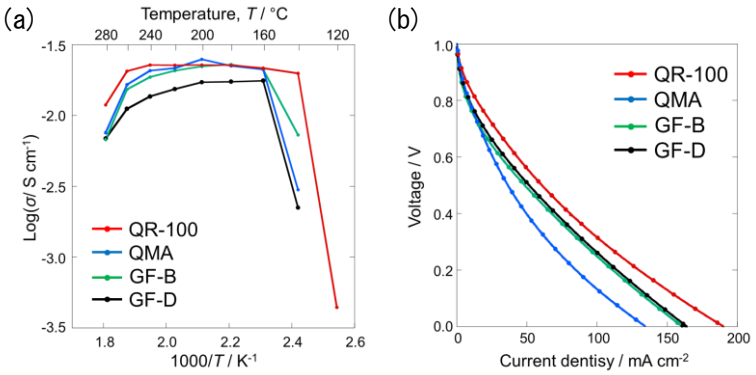


Fig. 1. 複合体電解質における (a) プロトン伝導度の温度依存性 (120～280℃), (b) I-V 特性 (220℃)

(1) T. Matsui, T. Kukino, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Electrochim. Acta* **51**, 18, 3719-3723 (2006)
(2) H. Muroyama, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *J. Phys. Chem. C* **112**, 39, 15532-15536 (2008)
(3) G. Qing, K. Sukegawa, R. Kikuchi, A. Takagaki, S. T. Oyama, *J. Appl. Electrochem.* **47**, 803-814 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

中低温で作動するプロトン伝導セラミック燃料電池用アノードの現状

○成瀬晨司 [1]，奥山勇治 [2]，松井敏明 [1]　（京大院工 [1]，宮崎大院工 [2]）

Current states of anodes for proton ceramic fuel cell operating at low to intermediate temperatures

Shinji Naruse[1], Yuji Okuyama[2], and Toshiaki Matsui[1] (Kyoto Univ.[1], Miyazaki Univ.[2])

1. 目的

プロトン伝導セラミック燃料電池(PCFC)の低温作動化のために様々な試みが進められている．中でも $Ba(Zr,Yb,Sc)O_{3-\delta}$ (BZYbSc)電解質は，300 ºC 付近で高いプロトン伝導性を示すだけでなく，水和膨張に対する機械的強度にも優れている．しかし，低温作動に対応可能なアノードおよびカソードの開発は依然として不十分である．例えば，PCFC 用アノードに Ni サーメットを用いた場合，400 ºC 以下では電極反応抵抗が非常に大きく，改良が求められている [1]．本研究では，金属 Ni に Cu や Ag を添加することで Ni の還元温度を低下させる手法に着目し [2]，Ni 系材料への金属添加がアノードの性能に及ぼす影響を検討した．具体的には，BZYbSc 電解質を用いた PCFC のアノードとしての適用性を評価した．

2. 実験

金属添加および無添加 Ni 系材料と BZYbSc を Ni metal:BZYbSc = 50:50 vol.%で混合したサーメットを作製し，酸素供給下 600 ºC または 900 ºC で焼成した後，得られた粉末に対して水素昇温還元(H_2–TPR)測定を実施した．また，電気化学測定のために，アノードに金属添加 Ni サーメット，電解質に BZYbSc，カソードおよび参照極に Pt を用いた電解質支持型セルを作製した．測定温度を 400 ºC とし，アノードに 3% H_2O–97% H_2 を 50 mL min^{-1}，カソードに 3% H_2O–78% N_2–19% O_2 を 100 mL min^{-1} で供給した．電極性能は開回路条件での交流インピーダンス測定により評価した．

3. 結果および考察

金属添加 Ni 系材料として，Cu/NiO (NiCu10, Ni:Cu = 90:10 mol.%), Ag/NiO (NiAg10, Ni:Ag = 90:10 mol.%), Mn/NiO (NiMn10, Ni:Mn = 90:10 mol.%), Cu,Ce/NiO (NCC911, Ni:Cu:Ce = 81:9:10 mol.%)を選択した．Fig. 1 に，各材料と NiO のサーメットについての H_2–TPR の結果を焼成温度とともに示す．Ni に Cu や Ag を添加すると還元開始温度が低下した．電極材料の焼き付け温度の観点から，以降では NiCu10 と NCC911 をアノード材料として評価した．

Fig. 2 に，NiCu10 および NCC911 をアノードに用いた際の，インピーダンススペクトルを示す．高周波領域(10^5–10^3 Hz)は電解質のバルク抵抗および粒界抵抗に帰属される．Ce の添加により，中周波領域(10^3–10^2 Hz)における電極反応抵抗が半減した．このことから，Ce の添加が NiCu サーメットの界面構造や導電性を改善し，反応を促進したと考えられる．また，低周波領域(10^2 Hz 以降)では NiCu10 でガス拡散に起因するインピーダンスが表れている一方，NCC911 では反応物の供給がより円滑に進行していると推察される．加えて，NCC911 は加湿水素雰囲気中に開回路条件下で 80 時間曝された後でも抵抗増大がわずかであったのに対し，NiCu10 では約 5 倍の増加が確認され，電極安定性においても明確な差が認められた．以上の結果より，NiCu10 への Ce 添加はアノード性能の向上に寄与し，安定性の改善にも有効であることが明らかとなった．

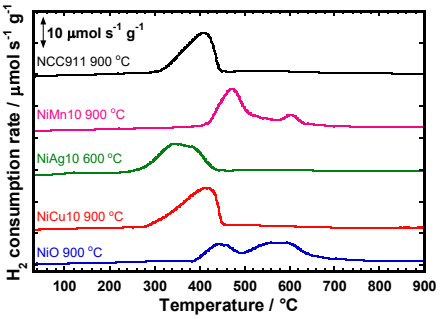


Fig. 1 H_2–TPR profiles of Ni–based cermets. Heating rate: 10 ºC min^{-1} in 4% H_2/Ar.

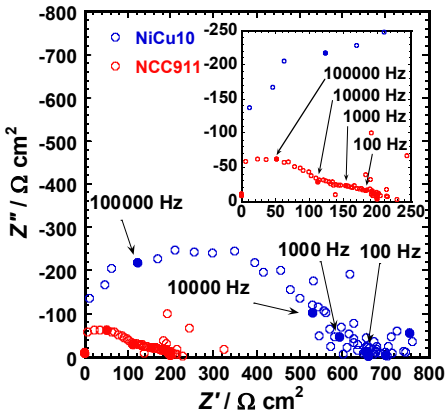


Fig. 2 Impedance spectra of NiCu10 and NCC911 cermet anodes under the open circuit condition at 400 ºC.

(1) N. Nasani, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **154** (2015) 387–396.
(2) Y. Guo, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, **292** (2020) 121697.

謝辞　本研究は，JST 革新的 GX 技術創出事業 JPMJGX23H0 の支援を受けて実施した．関係各位に感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$BaZrO_3$における Sc 高固溶性の起源解明に向けて：第一原理計算とクラスター展開法による統計熱力学解析

〇藤﨑 貴也[1]、榎木 勝徳[1]、中島 健[1]、八代 圭司[1,2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

Toward elucidating the origin of high solid solubility of Sc in $BaZrO_3$:
Statistical thermodynamic analysis using first-principles calculations and cluster expansion method

Takaya Fujisaki[1], Masanori Enoki[1], Ken Nakashima[1], and Keiji Yashiro[1, 2]
([1]Shimane Univ., [2]Tohoku Univ.)

１．目的

$BaZrO_3$系ペロブスカイトではアクセプター置換で生じる酸素空孔は、その量と水和量とが相関関係にあるため、いかに空孔量を増やすかが、プロトン伝導度の向上にとって重要である。典型的な元素である Y^{3+}は固溶限が *B* サイトの約 20 at%にとどまり、それ以上では第二相生成により電気伝導度が低下する。一方、Sc^{3+}は最大 60 at%まで固溶し、高い伝導性と化学安定性を示すことが報告されている[1]。本研究ではプロトン伝導に関わる Sc の高濃度固溶の要因を第一原理計算と統計熱力学の観点から解明し、高プロトン導電性材料設計の指針とすることを目指す。

２．評価方法

本研究ではクラスター展開モンテカルロ法(CEMC)により、温度毎のドーパント位置を理論的に予測した。まず、第一原理計算で得た約 100 構造（$BaZr_{1-x}M_xO_{3-\delta}$, M＝Sc,Y）と全エネルギーを用い、クラスターごとのエネルギーを決定した。これを基に 10^4原子規模のモンテカルロ計算を行い、各温度(100 K から 1800 K)とドーパント濃度(0 at%から 30 at%)でのドーパント配置と生成エンタルピーを評価した。

次にドーパントの凝集性に酸素空孔のサイズが相関している可能性を考慮し、酸素空孔のサイズを次のように定量評価した。ドーパント位置の各原子に Shannon のイオン半径 r_i を重み $w_i=r_i^2$ として付与し、重み付きアルファ複体のフィルトレーションを構築した。これにより、イオン半径という物理的尺度を重みとして持つ点群から、酸素空孔の空孔サイズを定量的に抽出することが可能である。さらに、このフィルトレーションから 2 次のパーシステントホモロジーを計算し、得られた空孔構造の統計をパーシステンス図として可視化した。

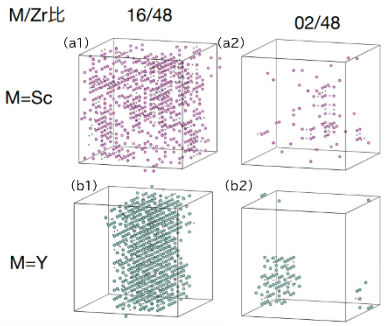


図1. クラスター展開モンテカルロ(CEMC)法によって示された、ドーパント比率毎の1000 KでのBaZrO$_3$中のSc(a1, a2)とY(b1, b2)の原子配置

３．結果および考察

本研究では CEMC 法とパーシステントホモロジーにより、次の三つの要因によって Sc が母相に対して Y よりも高濃度ドープできることを示した。

(1) **凝集性**：CEMC 法では、Y はドープ量の増加とともに Y 原子同士で強い凝集性を示し、100 K でも大規模なクラスターが形成された(図 1)。また、生成エンタルピーも Y 系の方が Sc 系より高い傾向を示し、ペロブスカイト構造の *B* サイトに Y が Sc に比べて固溶しづらい傾向を持つことが明らかになった。

(2) **酸素空孔トポロジー**：パーシステントホモロジー解析の結果、Sc 添加の $BaZrO_3$ では酸素空孔の外接球半径が Y 添加の場合よりも平均で約 0.09 Å(≃4 %)大きく、体積換算では約 14 %の増大が確認された(図 2)。このことから、イオン半径が Zr^{4+}(0.72 Å)に近い Sc^{3+}(0.75 Å)では、置換による結晶膨張が酸素空孔収縮で打ち消されたと考えられる。一方、半径の大きい Y^{3+}(0.90Å)では酸素空孔はより小さく評価された。これは、Y-Y 間の物理的距離が近づいていることを示しており、第二相が出来る複合要因の一つとして挙げられた。

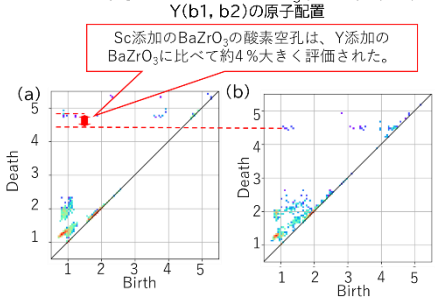


図2. パーシステントホモロジーによって評価されたSc添加BaZrO$_3$(a)とSc添加BaZrO$_3$(b)の酸素空孔サイズの評価結果

(3) **高固溶化メカニズム**：Sc をドープした系では、(i) ドーパント凝集性が小さく、(ii) 酸素空孔が大径化するためドーパント同士の凝集が緩和され、60 at%でも単相ペロブスカイトを維持する一つの要因となり得る。Y をドープした場合は凝集と空孔縮小が相乗し、20 at%付近で核生成サイトを形成して第二相析出を招く一つの要因にもなり得ると我々は考察した。

謝辞
本研究は JSPS 科研費 24K17503 の助成を受けたものです。

[1]J. Hyodo et.al, Advanced Energy Materials, **10**(25) 2000213 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション3　一般講演・学生講演

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

13:00 ~ 13:15

[S5_1_09]

Pr置換型BaZr0.8Y0.2O3-δを用いたPCFC用空気極の検討

〇松本 健佑[1]、松井 敏明[1]、成瀬 晨司[1] (1. 京都大学)

13:15 ~ 13:30

[S5_1_10]

ハロゲン化アルカリ土類金属化合物により低温焼結されたBCZYYbとそのプロトン輸率

〇川森 弘晶[1]、小林 昌平[1]、長田 憲和[1] (1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社)

13:30 ~ 13:45

[S5_1_11]

Ba-Zr系プロトン伝導体の焼結性とプロトン伝導性に及ぼすCuO添加効果

〇宇那木 優斗[1]、川森 弘晶[2]、小林 昌平[2]、長田 憲和[2]、石井 暁大[1]、及川 格、高村 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東芝エネルギーシステムズ株式会社)

13:45 ~ 14:00

[S5_1_12]

Integrated Ammonia Cracking and Hydrogen Purification via Protonic Ceramic Electrochemical Reactor (PCERs)

〇李 建毅[1]、Ortiz_Corrales Julian_Andres[1]、大友 志穂[1]、渡邊 孝之介[1]、石川 敦之[1]、島田 寛之[2]、小林 駿[3]、森 昌史[3]、大友 順一郎[1] (1. 東京科学大学、2. 産業技術総合研究所、3. 電力中央研究所)

©公益社団法人電気化学会

Pr 置換型 $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ を用いた PCFC 用空気極材料の検討

○松本健佑 [1]，成瀬晨司 [1]，松井敏明 [1]（京大院工 [1]）
Pr-doped $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$ for PCFC cathodes
Kenyu Matsumoto,[1] Shinji Naruse,[1] and Toshiaki Matsui[1] (Kyoto Univ. [1])

１．目的

PCFC は中温域（400–700 °C）での作動が想定されているが，その性能は空気極の酸素還元反応（ORR）活性に制限されている [1]．空気極活性を向上させる様々な方策が検討されているが，実用セルに適用可能な材料は開発途上である．$BaZr_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$（BZPY）は Pr の置換割合を変化させることで，伝導種の輸率を制御することが可能である．先行研究より，Pr の置換割合が高いほど電子輸率が高く，置換割合が低いほどイオン輸率が高いことが報告されている [2]．そこで本研究では，この伝導種の変化が空気極性能に与える影響を評価した。また，$PrNi_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$（PNC）相当の各成分を含む硝酸水溶液を BZPY 電極に含浸担持した際の表面修飾効果も検討した．

２．実験

空気極，燃料極および中間層のすべての構成材料（NiO を除く）は，Pechini 法により調製した．空気極材料には、$BaZr_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$（BZPY712（$x=0.1$）, BZPY622（$x=0.2$），BZPY532（$x=0.3$），BZPY442（$x=0.4$））を用いた．これらに対して X 線回折（XRD）測定，CO_2-昇温脱離（CO_2-TPD）測定および電気化学測定を行った．CO_2-TPD では，前処理として He を 800 °C で 30 min 流通させ，1% CO_2/He を室温で 30 min 吸着させた後に，1010 °C まで 10 °C min^{-1} で昇温することで，CO_2 の脱着挙動を評価した． $BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$（BZYb20）電解質と $Ni/BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$（Ni/BCY）燃料極を使用した電解質支持型 PCFC を作製した．$BaZr_{0.8-x}Pr_xY_{0.2}O_{3-\delta}$ 空気極は 1100 °C で焼き付けた．なお，空気極と電解質間に $BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$（BZCYYb4411）を中間層として挿入した．また，含浸担持をするセルには，PNC 硝酸水溶液 10 μL を滴下して，真空乾燥することで作製した．すべての単セルの燃料極近傍に Pd 電極を参照極として設置するとともに，空気極上面に集電層として金を焼き付けた．空気極に 3%加湿合成空気を，燃料極に 3%加湿水素を供給しながら，450-600 °C において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

XRD 測定の結果より，BZPY712, 622 は，立方晶ペロブスカイト型構造を示した．一方で，BZPY532, 442 は，立方晶のピーク以外に，Pr を含む複合酸化物と考えられる複相のピークが見られた．CO_2-TPD 測定の結果より，Pr の置換割合が高い BZPY532, 442 は，BZPY712, 622 よりも強い塩基性を示すことが明らかとなった．さらに，いずれの組成においても PNC coated-BZPY は，BZPY に比べて CO_2 の吸着量が減少したことから，CO_2 耐性の向上が示唆された．

BZPY712, 442 の 500 °C におけるインピーダンス測定結果を Fig. 1(a), (b)に示す．Pr の置換割合が高く，電子伝導性が支配的である BZPY442 の分極抵抗は，イオン輸率が高い BZPY712 よりも低かった．これより，BZPY を空気極として用いる場合，イオン伝導性よりも電子伝導性の方が ORR 活性に寄与すると考えられる．また，BZPY442 の高い塩基性も ORR 活性に影響していると予想される．しかし，BZPY442 は高活性である反面，その高い塩基性は長期安定性の観点からは望ましくない．そこで，CO_2 耐性が向上した PNC 表面修飾電極でさらに検討を続けた．PNC 硝酸水溶液を含浸担持した BZPY442 は 500 °C において，BZPY442 より低い分極抵抗を示した．紙面の都合上，詳細については当日の講演にて報告する．

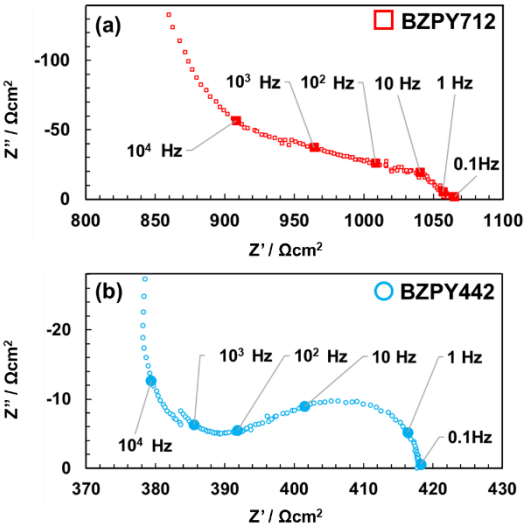


Fig. 1 Impedance spectra of (a) BZPY712 and (b) BZPY442 at 500°C. Only for BZPY712, $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ and Pd were used as electrolyte and anode, respectively.

(1) T. Onishi, D. Han, N. Hatada, Y. Noda, Y. Adachi, M. Majima and T. Uda, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, F250 (2015).
(2) I. Markus, E. Fabbri, and E. Traversa, *NNIN REU Research Accomplishments*., 100-101 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハロゲン化アルカリ土類金属化合物により低温焼結されたBCZYYbとそのプロトン輸率

○川森弘晶，小林昌平，長田憲和（東芝エネルギーシステムズ株式会社）

Low-temperature Sintering of BCZYYb with Halide Alkaline Earth Metals and its Proton Transport Number

Hiroaki Kawamori, Shohei Kobayashi, and Norikazu Osada (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation)

１．目的

PCFC/PCEC 用電解質には $BaCe_{0.7}Zr_{0.1}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$(BCZYYb)がよく用いられるが、焼結温度が通常 1600℃程度と高温であることが製造プロセス上の課題である。そのため、Ni や Cu のような焼結助剤が用いられるが、これらの遷移金属元素はホール伝導を増加させ、プロトン輸率を低下させることが知られている[(1)]。そこで本研究では、遷移金属元素を用いず、1400℃以下で焼結・プロトン輸率 9 割以上を両立する新たな焼結助剤の探索を目的とした。焼結促進効果として液相焼結が最も効果が大きいと考え、酸化物より融点が低いハロゲン化物に注目した。また、Ni や Cu の場合には母相の Ba と反応して低融点の液相を形成するため、イオン半径と原子量が大きい Ba が液相中に存在し拡散が促進されることも重要であると考え、Ba と同じアルカリ土類金属元素のハロゲン化物を焼結助剤として使用する。本講演では、ハロゲン化物の焼結促進効果およびプロトン輸率への影響について評価した結果を発表する。

２．実験

BCZYYb に表 1 に示したハロゲン化物を 2 mol%添加し、一軸プレスでペレット成型後、1400℃で 12 時間焼結した。焼結後の組織は SEM により評価した。全電気伝導度は２端子交流インピーダンス法により評価した。プロトン輸率は水蒸気濃淡による起電力(N_2 雰囲気)測定、および電流印加時の水素透過のファラデー効率測定から評価した。

３．結果および考察

図 1 に焼結後の組織の例として、助剤無添加の試料および CaF_2 添加試料の SEM 像を示す。無添加の場合は粒成長が進まず気孔が多く、相対密度は 73%であった。CaF_2 添加の場合は気孔がほとんどなく、相対密度は 96%と高い値であり、焼結促進効果が確認された。SEM と ^{19}F NMR の結果から CaF_2 が焼結後も CaF_2 として残存することが示唆された。同様にハロゲン化アルカリ土類金属化合物である BaF_2、$CaCl_2$ でも焼結が促進される結果が得られた。その一方でアルカリ土類金属元素ではない CeF_3 では焼結促進効果が確認されず、無添加のものとほとんど変わらない組織であった。したがって、Ba と反応性が高い液相を形成すると予想されるハロゲン化アルカリ土類金属化合物が BCZYYb の焼結助剤に効果的であることが示唆された。

N_2 雰囲気、700℃、p_{H2O}=0.017 atm で測定した全電気伝導度は、助剤無添加の場合 0.8×10^{-2} S/cm であるのに対し CaF_2 添加の場合 1.6×10^{-2} S/cm となり、焼結が促進されることで向上した。N_2 雰囲気でのプロトン輸率は、助剤無添加(1600℃焼結)で 99%、CaF_2 添加で 63%であった。比較として評価した Cu 添加の場合は 40%であったことから、遷移金属元素を含まない CaF_2 では Cu を添加した場合と比較してプロトン輸率が向上した。さらに CaF_2 に加えてもう 1 種アルカリ土類金属元素を添加することで全電気伝導度 1.4×10^{-2} S/cm、プロトン輸率 75%まで向上した。この試料に Pt 電極を塗布し、片面 N_2、もう片面に H_2 を流して電流値と透過水素量(マイクロ GC 測定)で測定することで、H_2 流通中でのプロトン輸率を測定すると、91%であった。従来と異なる遷移金属元素を用いない焼結助剤によって、焼結促進と高プロトン輸率の両立が可能になった。

(1) Francisco J.A. Loureiro *et al.*, *J. Power Sources.* **438**, (2019) 226991.

表 1　焼結助剤として用いたハロゲン化物。

添加物	添加物融点(℃)
CaF_2	1418
BaF_2	1368
$CaCl_2$	782
比較) CeF_3	1460
比較) CuO	1326

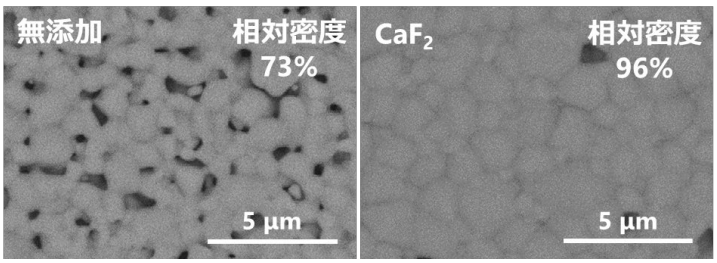


図 2　助剤無添加、CaF_2 添加 BCZYYb の SEM 像(BEC 像)。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ba-Zr 系プロトン伝導体の焼結性とプロトン伝導性に及ぼす CuO 添加効果

○宇那木優斗 [1]，川森弘晶 [2]，小林晶平 [2]，長田憲和 [2]，石井暁大 [1]，及川格 [1]，高村仁 [1]（東北大学工学研究科 [1]，東芝エネルギーシステムズ株式会社 [2]）

１．目的

プロトン伝導体は、酸化物イオン伝導体よりも低温で動作可能であり、次世代の燃料電池や電解セルへの応用が期待されている [1]。Ba-Ce-Zr 系プロトン伝導体は、高い化学的安定性とプロトン伝導性から注目されているが、焼結性の低さが課題であり、通常、緻密化のために遷移金属酸化物等の焼結助剤が添加される [2]。しかし、焼結助剤が焼結メカニズムやプロトン伝導性に与える影響の包括的な理解は得られていない。特に、添加された金属元素の状態や固溶する際の占有位置は議論の対象である [3]。そこで本研究では、焼結助剤として CuO が添加されたプロトン伝導体 $BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$(BCZYY441)中の Cu の存在状態を分光学的手法で検討し、CuO が焼結性、プロトン伝導性に与える影響を解明することを目的とした。

２．実験

BCZYY441 と CuO の拡散対を作製し、900、1000、1200 ºC で熱処理をして、焼結効果と Cu の固溶状態を解析した。Raman 分光法と ESR 分光法により固溶した Cu の局所構造を検討した。化学組成は、ICP-MS により測定した。また、p_{H_2O}=0.0061 atm の加湿雰囲気下で TGA によりプロトン固溶量、水蒸気分圧勾配化における起電力法により、N_2 をキャリアガスとした 700 ºC でのプロトン輸率を測定した。

３．結果および考察

拡散対実験において、900 ºC 熱処理試料では表面近傍で Cu の固溶のみが確認され、空隙が多く残存した組織であった。一方、1000 ºC 以上で熱処理した試料では液相の形成と緻密化が確認され、液相の生成が焼結を促進すると示唆された。900 ºC で熱処理した拡散対試料の Raman 分光測定において、Cu が固溶した領域では、565 cm^{-1} 近傍に酸素八面体が Jahn-Teller 的に振動する特異的なピークが確認され、Cu の固溶が局所構造にも影響を及ぼすと示唆された。さらに、900 ºC 熱処理試料の ESR 分光では、異方性が観察され、それぞれの g 値は $g_{//}$=2.317, $g_{\perp}$=2.020 であった。g 値の関係が $g_{//}>g_{\perp}$ となっていることから、Cu は x^2-y^2 軌道を基底とした電子配置をとっており、固溶した Cu は軸方向に伸びた八面体位置もしくは、格子間の平面四配位位置に存在することが示唆された。また、Cu^{2+}の核スピンによる超微細相互作用が確認され、A=583.6 MHz であった。A 値と g 値は近傍の O^{2-}への不対電子のしみ出し度合いに依存して線形関係を示すことが報告されており、これにより Cu 周りの酸素の配位数を見積もることができる [4]。BCZYY441 中に固溶した Cu は、Fig. 1 に示すように、酸素 4 配位であった。このことから、固溶した Cu は A サイトに隣接した格子間位置に固溶していると示唆された。ICP-MS 分析においても、CuO 無添加試料と比べて、CuO 添加試料で Ba 欠損が増加しており、格子間位置への固溶を支持した。これらより、Cu が格子間に固溶することで Ba が粒界に排出され、液相形成が促進されると考えられる。一方、CuO の添加によりプロトン固溶量は減少し、CuO 無添加試料でプロトン輸率が約 1 であったのに対し、CuO 添加試料では、Cu 固溶により生じるホール欠陥によりプロトン輸率が 0.4 に減少した。

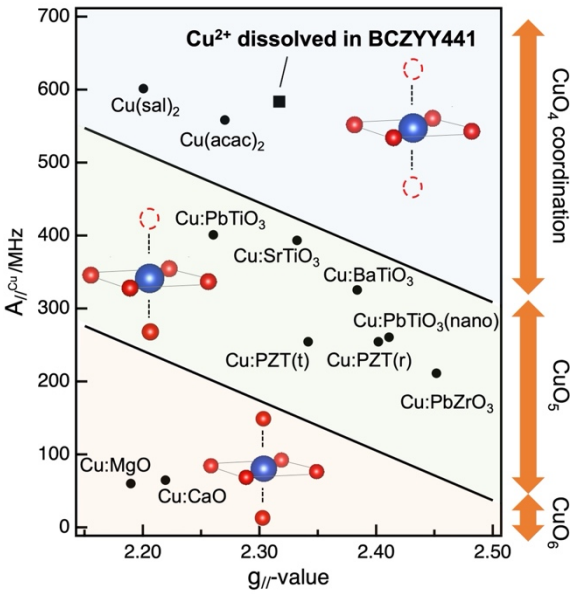


Fig. 1. Linear dependencies of $g_{//}$ vs. $A_{//}$ for varying the oxygen coordination of Cu^{2+} centers with indicated defect structure, in which the ESR data of diffusion couple heat-treated at 900 ºC , along with those of Cu in various oxides cited from Eichel *et al.*, are plotted[4].

1 H. Kawamori, I. Oikawa and H. Takamura, *Chem. Mater.*, 2021, **33**, 5935–5942.
2 S. Nikodemski, J. Tong and R. O'Hayre, *Solid State Ionics*, 2013, **253**, 201–210.
3 D. Han, K. Shinoda, S. Tsukimoto, H. Takeuchi, C. Hiraiwa, M. Majima and T. Uda, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 12552.
4 R.-A. Eichel, M. D. Drahus, P. Jakes, E. Erünal, E. Erdem, S. K. S. Parashar, H. Kungl and M. J. Hoffmann, *Molecular Physics*, 2009, **107**, 1981–1986.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Integrated Ammonia Cracking and Hydrogen Purification via Protonic Ceramic Electrochemical Reactor

Chien-I Li,[1] Julián A. Ortiz-Corrales,[1] Shiho Otomo,[1] Konosuke Watanabe,[1] Atsushi Ishikawa,[1] Hiroyuki Shimada,[2] Shun Kobayashi,[3] Masashi Mori,[3] and Junichiro Otomo[1] (Institute of Science Tokyo,[1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,[2] Central Research Institute of Electric Power Industry[3])

１．Introduction

Ammonia plays a significant role in achieving carbon neutrality due to its higher volumetric energy density compared to hydrogen gas and its low energy requirements for liquefaction. In Japan, hydrogen derived from ammonia has been introduced as an alternative fuel for fossil-fuel power generators to reduce carbon emissions[1]. As a result, ammonia is regarded as a promising green energy carrier. Currently, state-of-the-art hydrogen production from ammonia involves a series of processes, including ammonia cracking [2-3], hydrogen purification, and hydrogen compression.

In this study, a novel approach was proposed to integrate these processes into a protonic ceramic electrochemical reactor. Hydrogen generated from ammonia decomposition at the anode was electrochemically split into protons, transported through the electrolyte, and subsequently recombined into hydrogen gas at the cathode under an applied voltage. Finally, compressed high-purity hydrogen was extracted from the cathode outlet. This integrated system can reduce both infrastructure costs and overall energy consumption.

２．Experimental methods

Electrolyte pellets with a diameter of 20 mm were prepared by uniaxial pressing 1.3 g of $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb) (DOWA Electronics Materials Co.) powder at 98.1 MPa, followed by cold isostatic pressing at 160 MPa. The resulting pellets were sintered at 1600°C for 5 h in air using a crucible with sacrificial powder of BZCYYb to prevent intermixing and Ba loss. Then, NiO-based (thickness: 20-30 μm) or Fe_2O_3-based (thickness: 50-60 μm) catalysts were mixed with TMS solvent (Tanaka Kikinzoku) and applied to one side of electrolyte with the doctor blade method as the anode (10 mm in diameter). Platinum (Tanaka Kikinzoku) was similarly applied to the opposite side as the cathode. All cells were reduced in 20%H_2-80%Ar at 800°C for 1 h before testing.

３．Results and discussion

The performance of ammonia decomposition was evaluated at 600°C by introducing 1% NH_3-99%Ar into the anode and pure Ar into the cathode at a flow rate of 20 mL/min. Figure 1(a) showed that the Fe catalyst achieved an ammonia decomposition rate of 69-82%, while the Ni-BZCYYb catalyst exhibited a lower rate of 46-65%. The higher ammonia decomposition rate of Fe catalyst may be attributed to its thicker electrode. Furthermore, both catalysts achieved their highest ammonia decomposition rate at a flow rate of 10 mL/min. As the anode flow rate increased, the ammonia decomposition rate decreased for both catalysts due to the increased space velocity. Besides, the ammonia decomposition rate was not affected when a positive voltage was applied at a fixed flow rate of 10 mL/min, suggesting a weak coupling between ammonia cracking and electrochemical process, as shown in figure 1(b). However, high operating voltages were observed due to the low hydrogen concentration and high ohmic resistance. To address these issues, electrode-supported cells and higher ammonia concentrations will be employed in future studies.

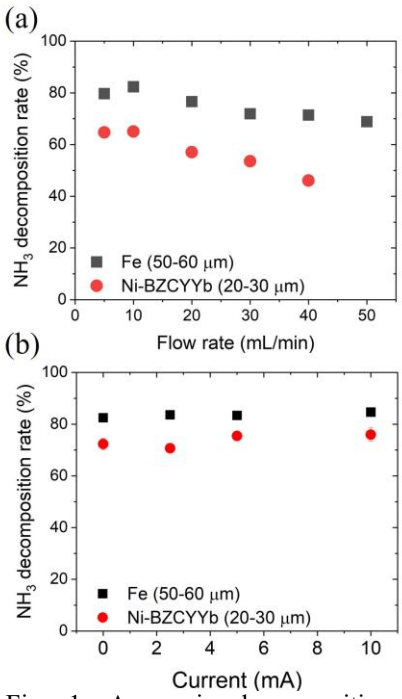


Fig. 1. Ammonia decomposition rates at (a) different flow rates and (b) different applied currents.

４．Conclusion

In this study, the effects of flow rate and applied voltage on the ammonia decomposition rate were examined. Increasing the flow rate resulted in a decrease in the decomposition rate, whereas applying a voltage had minimal influence. The highest ammonia decomposition rate of 82% using the Fe catalyst was achieved at a flow rate of 10 mL/min. To reduce energy consumption, further optimization strategies such as employing higher ammonia concentrations and electrode-supported cells are necessary. This approach offers a promising pathway for efficient ammonia-to-hydrogen conversion, with energy performance comparable to current state-of-the-art methods.

Acknowledgments

This work was supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) under the grant number JPNP14004.

Reference

(1) M. Nose, H. Araki, N. Senba, H. Furuichi, and S. Tanimura, *J. Combust. Soc. Jpn.* **61**, 293-298 (2019).
(2) S. Sun, Q. Jiang, D. Zhao et al., *Renew. Sustain. Energy Rev.* **169**, 112918 (2022).
(3) P. Shafie, M. Mottoul, A. DeChamplain, and J. Lepine, *Sustain. Energy Fuels*, **9**, 3820 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション4　一般講演・学生講演

座長:福長 博(信州大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

14:00 ~ 14:15

[S5_1_13]

LSM/CeO_2のナノ分散性がSOFC電極に及ぼす影響

〇川南 航太[1]、須田 聖一[1] (1. 静岡大学)

14:15 ~ 14:30

[S5_1_14]

鉄粉の焼結性を抑制したSOFC型鉄空気電池の動作特性

〇酒井 孝明[1]、大石 昌嗣[2] (1. 産業技術総合研究所 、2. 徳島大学)

14:30 ~ 14:45

[S5_1_15]

SOFC燃料極の細孔構造による電極特性の制御

〇大元 翔太郎[1]、須田 聖一[1] (1. 静岡大学)

14:45 ~ 15:00

[S5_1_16]

$LaMnO_3$へのAgドープ効果とSOFC空気極特性評価

〇満塩 晃之将[1]、宮本 晃輔[1]、菅野 智士[1]、酒井 孝明[2]、大石 昌嗣[1] (1. 徳島大学、2. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

LSM/CeO_2のナノ分散性がSOFC電極に及ぼす影響

○川南航太[1]，須田聖一[1]（静岡大工[1]）

Effects of LSM/CeO_2 nano-dispersion on SOFC electrode properties

Kota Kawaminami,[1] Seiichi Suda[1] (Shizuoka Univ.[1])

１．目的

固体酸化物形燃料電池（SOFC）のモビリティに向けた実用化には，セルおよびスタックの小型化と出力密度の向上が求められており，構成部材の一体焼結が必要である．SOFC で用いる空気極材料は，一般に適切な温度以上で焼成することで，結晶相の変化や電解質界面における不純物相の生成を引き起こすことがある．SOFC 用の空気極材料の一つである(La, Sr)MnO_3（LSM）は高温安定性に優れているため共焼結に適した空気極材料であるが，酸素の拡散性に乏しいため出力密度の大幅な改善が見込めない．そこで，高い酸化物イオン伝導性を有する CeO_2 と LSM との複合化を検討している．本研究では，空気極として最適な複合構造の構築を目指して，熱処理条件等の検討を行った．また，CeO_2 では LSM に含まれる La 及び Sr が固溶するとともに，LSM としては a サイトの欠損が生じる．そこで，CeO_2 の分散性だけでなく，La 等のカチオンの挙動についても検討した．電極特性は，電気導電緩和法（ECR）による酸素拡散挙動の計測及び電解質支持型セルを用いた発電特性により評価を行った．

２．実験

湿式合成法のひとつであるグリシン硝酸塩法で合成した LSM/CeO_2 前駆体粉末を，焼結性の違いに着目した様々な焼成プロファイルで熱処理を行うことで，LSM への CeO_2 の分散状態の制御を試みた．得られた試料は SEM で観察した後，画像解析ソフトから作成した粒度分布を用いて分散性を評価した．試料の酸素拡散特性は ECR 法で得られる緩和時間を比較することで評価した．ECR 測定に用いる試料は緻密体である必要があるため，LSM/CeO_2 の割合は，LSM/CeO_2=9/1（mol 比）とし,焼結温度は 1300℃とした．また、発電特性評価では電解質にイットリア安定化ジルコニア(8YSZ)，燃料極に Ni/8YSZ サーメットを用いた．多孔質構築のために，両電極は，造孔材(架橋 PMMA)を添加したペーストをスクリーン印刷した．燃料極と空気極の熱処理温度はいずれも大気中，1250℃とした．

３．結果および考察

LSM と CeO_2 の焼結性の観点から熱処理プロセスを最適化することによって，LSM の粒界に CeO_2 ナノ粒子を分散させたナノコンポジットを構築できた．この LSM/CeO_2 ナノコンポジットと，比較的大きな CeO_2 粒子を含む LSM/CeO_2 コンポジットの空気極材料について，ECR 測定における緩和時間を比較したところ，コンポジットの方が若干高い酸素拡散性を示した．これまでに，熱処理の際に LSM 中の La 及び Sr の一部が拡散して CeO_2 に固溶し，少なくとも La が固溶した CeO_2（LDC）が生成していることが明らかになっている．LDC の生成は酸化物イオン導電性を向上させるため，LSM の a サイト欠損が本コンポジットの酸素拡散性を阻害している可能性が示唆された．そこで，La 欠損量を補うために予め過剰に La を添加した前駆体粉末を合成した．LSM/CeO_2 中における CeO_2 の La 固溶量を Ce に対して ***x*** %とした試料（LC***x***）を合成し，同様に ECR 測定を行った．その結果，酸素拡散性の大幅な改善が見られた．本コンポジットにおいて LSM の a サイト欠損が酸素拡散特性を阻害する原因については現在検討中であるが，La 添加の効果は LDC 生成による効果と比較して顕著であることから，LDC/CeO_2 界面における拡散挙動に起因していることが示唆された．

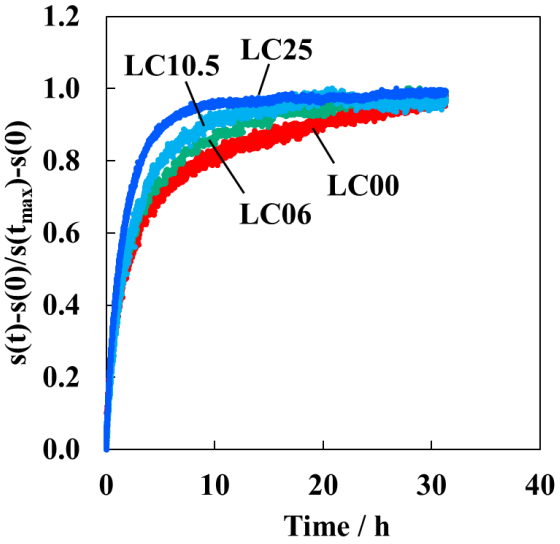


Fig. 1. ECR profiles of LSM/CeO_2 nanocomposites (LC***x***: *x*=0, 6, 10.5, and 25) at 700°C.

４．まとめ

酸素拡散性の向上を目的として LSM/CeO_2 ナノコンポジットについて検討した．その結果，酸素拡散特性は，分散状態のみならず，La 等カチオンの拡散の影響が比較的大きく，無視できないことが分かった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

鉄粉の焼結性を抑制した SOFC 型鉄空気電池の動作特性

○酒井孝明 [1]，大石昌嗣 [2]，（産総研 [1]，徳島大 [2]）

Characteristics of SOFC-type iron-air battery by suppressing the sintering of iron powder

Takaaki Sakai,[1] Masatsugu Oishi[2] (AIST[1], Tokushima University[2])

１．目的

近年，太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギー普及が進んでいる．しかしながら，これらの自然エネルギー由来の発電システムは出力の変動があるため，その電力の平準用電源として高エネルギー密度の二次電池の開発が望まれている．大きなエネルギー密度を持つ二次電池としては金属-空気電池が注目されているが，従来のものは安定性に課題のある液系の電解質が用いられるため，十分なサイクル特性を有するものがほぼ無い．この課題を解決する方法の一つとして，O^{2-}イオン導電性固体電解質と鉄粉を組み合わせた方式が複数のグループによって提案されている[1,2]．新型鉄空気電池の概略図を Fig. 1 に示す．酸化物イオン伝導体を電解質として用い，燃料極には燃料である鉄粉を充填し，さらにレドックス中間体として水素・水蒸気を封入する．放電動作時には空気極で酸素分子が O^{2-}イオンとなり電解質を拡散、そして燃料極にて水素と反応して水となる．生成した水が鉄を酸化し水素に再生されることで連続的に発電できる．充電時には，燃料極にて水電解を行い，水素と O^{2-}イオンに分離し，生成した水素が酸化鉄を還元し鉄に戻すことで充電動作となる．

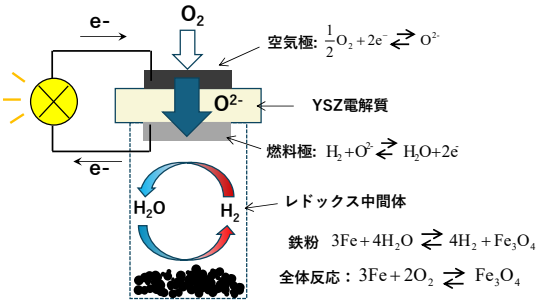


Fig. 1 新型鉄空気電池の概要

本新型鉄空気電池の課題の一つとして，充放電を重ねることで鉄粉の焼結が進みサイクル劣化する点が挙げられる．そこで本研究では，鉄粉焼結防止剤を鉄粉に添加することで焼結を防ぎ，サイクル特性を向上させることを検討した．

２．実験

電解質には市販の円筒形先閉じ YSZ チューブ(ZR-8Y チューブ，ニッカトー製、φ13 mm)を用いた．各燃料極、空気極をチューブの先端内側および外側にそれぞれ塗布後，1000°C×1h にて焼き付けを行った．燃料活物質である鉄粉は市販の酸化鉄試薬を使用した．酸化鉄に対して室温加湿した水素を 600°C で 100 ccm×1 時間流して還元してから放電スタートで充放電を開始した．レドックスメディエータとして室温加湿した 10%H_2-Ar を封入した．焼結阻害剤としてはシリカ系の材料を添加した．

３．結果および考察

Fig. 2 に焼結阻害剤を鉄粉に添加した電池の充放電特性を示す． この場合 100 サイクルまで充放電を行った．サイクル数の増加に伴い充電電圧の増加と放電電圧の減少が観察されたが，充放電サイクルが円滑に進んだ．また，クーロン効率もほぼ 100%であった．Fig. 3 に充放電後の鉄粉の SEM 像を示す．焼結阻害剤なしの場合は，金属鉄の形で鉄粉の焼結が進み粒子の粗大化が確認されるが，シリカ添加品では粒子の粗大化は見られなかった．したがって，前述の良好なサイクル特性は，シリカ添加によって鉄粉の焼結性を抑えられた結果であることが示された．

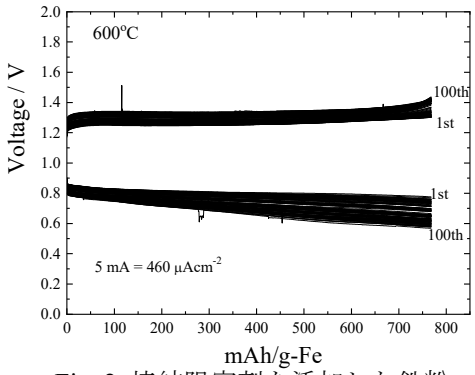


Fig. 2 焼結阻害剤を添加した鉄粉を用いたセルの充放電特性

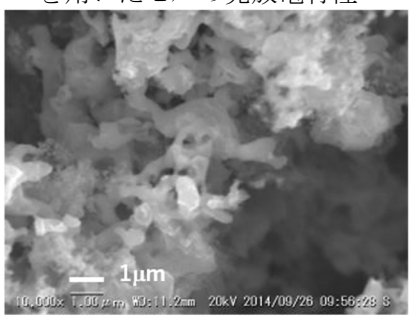


Fig. 3 焼結阻害剤を添加した鉄粉の充放電後の SEM 像

４．謝辞

本研究は先端低炭素化技術開発 特別重点技術領域次世代蓄電池(ALCA-SPRING) で行われた成果である。

[1] A. Inoishi et al., *J. Power Source* 229, 2013, 12
[2] N. Xu, et al., *En. Environ. Sci.*, 4 (12), 2011, 494

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SOFC 燃料極の細孔構造による電極特性の制御

〇大元翔太郎 [1]，須田聖一 [1]（静岡大工 [1]）

SOEC electrode properties by optimizing anode pore structure

Shotaro Omoto,[1] Seiichi Suda[1] (Shizuoka Univ. [1])

１．目的

高い発電効率や多様な燃料多様性など導入のメリットが大きい固体酸化物形燃料電池（SOFC）を近い将来も移動体への搭載を実現するためには，省スペース化が強く求められる．すなわち単位体積あたりの出力密度の改善は解決すべき大きな課題となる．本研究では，体積出力密度の改善に向けて,燃料極の構造制御に関する基礎的検討を行った．セル構造としては燃料極の構造に大きく影響する燃料極支持型セルを用いた．燃料極の構造制御については，燃料極の焼成プロファイル及び造孔材の添加量等によって検討した．

２．実験

電解質としては，イットリア安定化ジルコニア（8YSZ），燃料極は Ni-8YSZ サーメット電極，空気極は CeO_2 と(La, Sr)(Co, Fe) O_3（LSCF）との複合材料（LSCF/CeO_2）を用いた．燃料極については，PMMA ビーズを添加し，テープ成形用スラリーを作製した．電解質，燃料極前駆体のグリーンシートをそれぞれドクターブレード法により作製し，それらを積層、熱圧着することで積層シートを作製した．この積層シートを空気中，1350℃で焼成することで，緻密な薄膜電解質を有するハーフセルを作製した． 得られたハーフセルに，空気極材料，バインダー，溶媒を十分混合することで作製した，空気極ペーストをハールセル上にスクリーン印刷，さらに 1000℃で熱処理することで燃料極支持型単セルを得た．得られた単セルについては，SEM で微細構造を観察するとともに，燃料ガスを無加湿水素としたときの発電試験を行い，電極特性を評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に造孔材として，直径 12μm の PMMA ビーズを、Ni-8YSZ に対して異なる添加割合（10 vol%～40 vol%）で添加したときの燃料極の微細構造を SEM で観察した結果を示す．燃料極に添加する造孔材の添加量により，燃料極多孔質構造を構築することが可能であった．しかし，用いた PMMA ビーズの大きさと細孔構造の間には隔たりがあり，PMMA ビーズにより多孔質構造を設計するにあたっては，熱処理プロファイルの詳細な検討が不可欠であることが分かった．現段階では，微細構造の制御までには至っていないが，PMMA ビーズによる多孔度の観点から，これらの燃料極セルを用いて発電試験を行った．その結果，添加量を 10 vol%から 20 vol%に増加させることで出力密度が顕著に向上することがわかった．これは、造孔材添加によるガス拡散性の改善に起因すると考えられた．しかし，造孔材の添加量を 30 vol%以上とすると，発電特性は低下する傾向が見られた． これは粗大な細孔形成により，主として酸化物イオンの伝導経路が阻害された,ことが考えられる．この結果より，適当な造孔構造が保持するために，PMMA ビーズの燃焼後から 1350℃にいたる熱処理プロファイルの制御が重要であることが分かった．

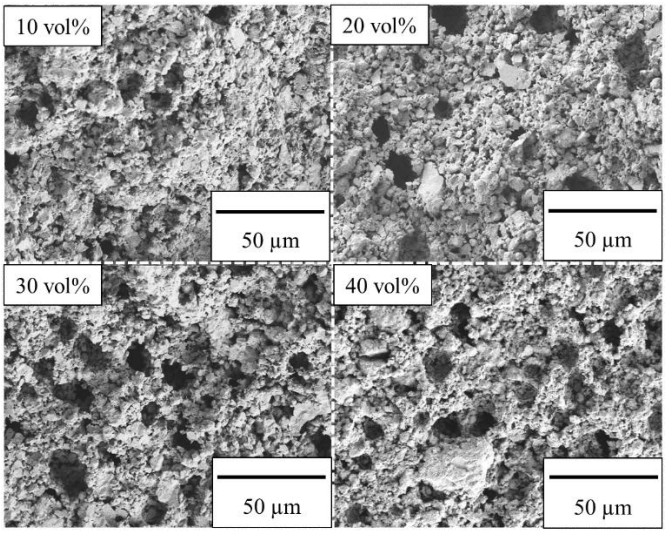


Fig. 1. SEM images of the anode microstructure prepared by adding 10-40 vol% PMMA pore former.

４．まとめ

燃料極支持セルにおける燃料極多孔質構造と発電特性の関係について，PMMA ビーズの添加割合から検討した．その結果，燃料極の多孔質化によって，発電特性が向上した一方で，本系ではその効果は限定的であった．この結果より，適当な造孔構造を構築するためには，焼成温度までに至る熱処理プロファイルの制御が重要であることが分かった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LaMnO_3$への Ag ドープ効果と SOFC 空気極特性評価

○満塩晃之将[1]、宮本晃輔[1]、菅野智士[1]、 大石昌嗣[1]、酒井孝明[2]（徳島大[1]、産総研[2]）

Effect of Ag Doping and Characterization of $LaMnO_3$ as a Solid Oxide Fuel Cell Cathode

Kounosuke Mitsushio,[1] Kousuke Miyamoto,[1] Satoshi Sugano、[1] Masatsugu Oosishi,[1] and Takaaki Sakai[2]
(Tokushima Univ.,[1] National Institute of Advanced Industrial Science and Technology[2])

１．目的

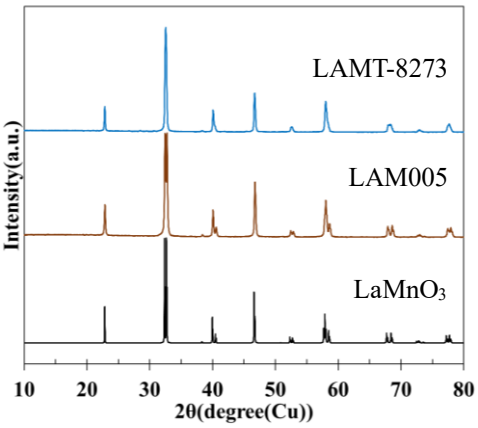
固体酸化物形燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)の空気極材料には、高い酸素還元反応(ORR)活性、酸化物イオンおよび電子の混合伝導性、さらに電解質との化学的安定性が求められる。従来の空気極材料である$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$(LSCF)は高性能を示すものの、電解質である安定化ジルコニア(YSZ)と反応して高抵抗の$SrZrO_3$層を形成することが課題とされている。[1] これに対し、$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$(LSM)は YSZ との適合性に優れるが、低酸素分圧下では Sr が YSZ と反応して抵抗層を形成する可能性がある。[2] そこで、Sr の代替としてアクセプター元素である Ag を導入した$La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_{3-\delta}$(LAM01)を作製し、SOFC の空気極として評価した結果、従来の $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-\delta}$(LSM02)と比較して、特に 750 °C 以下の中低温領域で優れた空気極性能を示し、YSZ との高い両立性も確認された。しかし、$LaMnO_3$にドープ可能な Ag の量は 10%程度に限られることが明らかとなった。[3] 本研究では、$LaMnO_3$ への Ag ドープ量の最適化を図り、B サイトに Ti を導入することで Ag のドープ量を 20%に増加させた $La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.75}Ti_{0.25}O_{3-\delta}$(LAMT-8273)及び Ag ドープ量を 5%に減らした$La_{0.95}Ag_{0.05}MnO_{3-\delta}$(LAM005)を新たに合成し、その SOFC 空気極としての特性を評価した結果について報告する。

２．実験

$La_{0.8}Ag_{0.2}Mn_{0.75}Ti_{0.25}O_{3-\delta}$(LAMT-8273)と $La_{0.95}Ag_{0.05}MnO_{3-\delta}$(LAM005)は液相法により合成し、X 線回析(XRD)測定(Miniflex600, Rigaku)により試料の同定し、また走査電子顕微鏡(JSM-6510A, JEOL)にて元素分析を行った。電気導電率は空気中にて 4 端子交流インピーダンス測定(IM 3590, Hioki)より求めた。ゼーベック係数は電気炉の温度を一定に保った状態で試験片の一端を空冷することでサンプル端に温度差をつけ、その際の熱起電力をナノボルトメーター(2128A, Keithley)で計測して算出した。電解質に 8YSZ(TZ-8YS, Tosoh)、燃料極には NiO と YSZ を重量比 7:3 で混合したサーメット電極を用いて電解質支持型セルを作製した。800ºC、750ºC、700ºC にて発電特性評価及び交流インピーダンス(EIS)測定、緩和時間分布(DRT)解析(BioLogic SP-50e, TOYO)を行った。

３。結果および考察

Fig.1 に LAMT-8273 及び LAM005 の X 線回折(XRD)測定結果を示す。両試料ともに、三方晶系空間群 R-3c に属する構造を有することが確認された。また、不純物ピークは認められず、単相であることが明らかとなった。さらに、LAMT-8273 の回折ピークは $LaMnO_3$ と比較して低角度側へシフトしていることが確認できた。このことから $LaMnO_3$ に Ag 及び Ti を導入することで格子定数が大きくなることが明らかになった。また、本研究では LAMT-8273 および LAM005 を用いた SOFC の発電特性ならびに Ag ドーピング量が空気極性能に与える影響についても検討している。詳細な評価結果については、発表当日に報告する。



(1) L. Kindermann, D. Das, H. Nickel and K. Hilpert, *Solid State Ionics*, 89, 215–220 (1996).
(2) Y. L. Liu, A. Hagen, R. Barfod, M. Chen, H. H. Wang, F. W. Poulsen, P. V. Hendriksen, *Solid State Ionics*, 180, 1298 (2009).
(3) A. Takamatsu, M. Oishi, S. Goda, H. Takemura, K. Mitsushio, S. Sugano, T. Yamamoto, T. Ina, H. Kishimoto, T. Sakai, Materials Advances, 5, 8455 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション5　学生講演

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

15:00 ~ 15:15

[S5_1_17]

SOFCのカソード流路形状が電気化学特性に及ぼす影響

〇鈴木 瑠那[1]、稲垣 直恭[1]、嶋田 五百里[2]、長田 光正[2]、高橋 伸英[2]、福長 博[2] (1. 信州大学大学院、2. 信州大学)

15:15 ~ 15:30

[S5_1_18]

Cathode degradation behavior during H2O electrolysis under different voltages with patterned model cells

〇邵 暁琳[1]、Budiman Riyan Achmad [3,1]、山口 実奈[1]、八代 圭司[2,1]、川田 達也[1] (1. 東北大学 、2. 島根大学、3. National Research and Innovation Agency)

15:30 ~ 15:45

[S5_1_19]

共電解用燃料極の高耐久化に向けたモデルNi合金電極による評価

〇内藤 大士[1]、藤﨑 貴也[1]、廣井 慧[1]、尾原 幸治[1]、八代 圭司[1,2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

[S5_1_20]

SOECを用いたCO_2-H_2O共電解による合成ガス生成に向けたカソードの研究

〇尾形 俊亮[1]、多田 昌平[1]、菊地 隆司[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

SOFC のカソード流路形状が電気化学的特性に及ぼす影響

〇鈴木瑠那 [1], 稲垣直恭 [1], 嶋田五百里 [2], 長田光正 [2], 高橋伸英 [2], 福長博 [2]（信州大学大学院 [1], 信州大学 [2]）

Effect of SOFC cathode flow path shape on electrochemical characteristics

Runa Suzuki,[1] Naoyasu Inagaki,[1] Iori Shimada,[2] Mitsumasa Osada,[2] Nobuhide Takahashi[2] and Hiroshi Fukunaga[2]
(Graduate School of Science and Technology, Shinshu Univ.,[1] Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ.[2])

１．目的

燃料電池は小型でも発電効率が高く分散型発電に適しており、電気と熱を利用するコージェネレーションシステムとして実用化されている。さらに、電気と熱に加えて排ガスも活用するトリジェネレーションシステム(TGS)が注目されている。本研究では、固体酸化物形燃料電池(SOFC)のカソード排ガスを貧酸素ガスとして利用する TGS に着目した。このシステムでは排ガス中の残存酸素を減らすため、高い酸素利用率での運転が求められる。しかし、高酸素利用率と出力はトレードオフの関係にある。このトレードオフを改善するには、出力低下の要因である濃度分極を抑制しなければならない。SOFC における濃度分極の主な原因の一つが、ガス流路のリブ下における物質移動の制限であることが知られている。そのため、多くのガス流路設計が提案・検討されており、リブ下への物質移動を改善し出力を向上させる可能性を示した 1)。本研究では、新規なリブ無し構造の気孔流路に着目した。これは多孔質集電体をガス流路として利用するもので、電極全体の有効利用が期待される。運転中のセルにおいて、酸素濃度の分布を直接計測することは困難であるため、電気化学インピーダンス分光法(EIS)が〜に用いられている。EIS を用いて、異なる流路設計や運転条件での濃度分極の変化などを円弧の変化から予測することが報告されている 2)。そのため本研究では、新規な気孔流路と従来の並行流路を比較評価し、SOFC のカソード流路形状が電気化学的特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。

２．実験

作動面積 16cm^2 の SOFC 単セルのカソード側拡散板として、Fig.1 に示すように溝あり(並行流路)と溝なし(気孔流路)をそれぞれ用いた。アノードには水素を 1.0 L/min、カソードには酸素濃度を 21%、9.5%、3.2%に調整した空気もしくは窒素と酸素の混合ガスを 2.0 L/min で供給し、730℃において、I-V 特性および EIS を測定した。

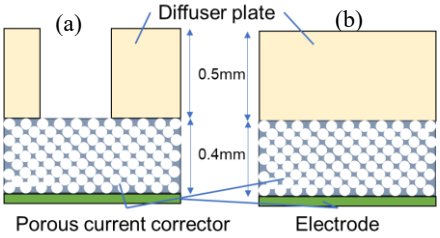


Fig.1 Schematic diagram of gas flow in (a) parallel and (b) pore channels

３．結果および考察

カソードに溝ありと溝なしを用い、流路形状が発電性能に与える影響を評価した。それぞれの流路の異なる酸素濃度における I-V 特性を Fig.2 に示す。酸素濃度が高い条件では高電流密度域で気孔流路の発電性能が高いが、低酸素濃度では性能が低かった。0.624 Acm-2 における両流路の EIS の結果を Fig.3 に示す。バルク抵抗を示す EIS の高周波切片は気孔流路の方が小さかった。これは気孔流路において多孔質集電体と拡散板の接触面積が広く接触抵抗が低いためであると考えられる 3)。中周波数域の円弧は、並行流路では濃度の依存性が小さかったのに対し、気孔流路の円弧は低酸素濃度ほど歪みが大きくなった。このことは、並行流路は時定数の分布が小さいのに対し、気孔流路は時定数の分布が大きいことを示唆している。並行流路では並行するチャネルが複数の抵抗の小さい流路となっているのに対し、気孔流路では多孔体全体が抵抗の大きい流路となっていることから、時定数の分布の違いは、流れの違いによる濃度分布の違いに起因すると考えられる。EIS において最も低周波側の円弧は、どちらの流路形状でも酸素濃度が低いほど大きくなり、物質移動抵抗に起因すると考えられる。気孔流路の方が並行流路よりも円弧が大きいことから、高電流密度域における物質移動抵抗が大きいと考えられる。

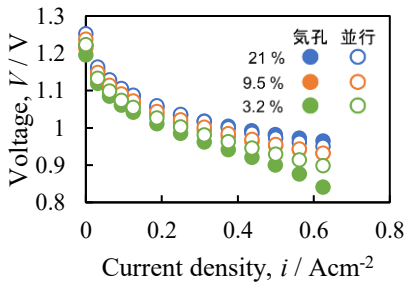


Fig.2 Effect of air flow rate on power generation performance using parallel and pore channel.

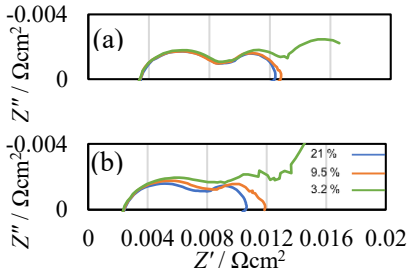


Fig.3 EIS of (a) parallel and (b) pore channel at each oxygen concentration at 0.624 Acm^{-2}

謝辞

本研究は、株式会社エフ・シー・シーの支援を受けて実施した。ここに謝意を示す。

参考文献

(1) Z. Dang *et al., Front. Chem.,* **22**, 2020 (2021)
(2) G. DiGiuseppe *et al., Int. J. Hydrog E.,* **36** 5076 (2011)
(3) K. Numata, *et al. Environment and Energy*, **96**, 110 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cathode degradation behavior during H_2O electrolysis under different voltages with patterned model cells

○Xiaolin Shao[1], Riyan Achmad Budiman[1,3], Mina Yamaguchi[1], Keiji Yashiro[1,2] and Tatsuya Kawada[1] (Tohoku Univ.[1] , Shimane Univ.[2], National Research and Innovation Agency[3])

1 . Purpose

Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) are considered a highly promising system for energy conversion, particularly for hydrogen production. Despite their high efficiency as a high-temperature electrochemical device, degradation issues remain a major obstacle to their commercialization. The degradation mechanism in the cermet cathode has attracted considerable attention. However, due to the complex structure of the cathode, it is difficult to directly observe the behavior of Ni during operation. To address this, we developed a two-dimensional patterned cell to simplify the complex porous microstructure. In addition, recent studies have highlighted a strong correlation between Ni behavior and overpotential [1,2]. Therefore, a Ni-GDC patterned cell is employed to investigate the changes in Ni behavior under different applied voltages.

2 . Experiment

A 150 μm thick YSZ pellet was used as the substrate for the patterned cell. A GDC thin film was deposited on the mirror-polished surface of the substrate by pulsed laser deposition. To eliminate the effect of electronic conduction, an ion beam milling process was employed to create a gap in the middle of the GDC layer. Finally, a Ni working electrode and a Pt counter electrode were fabricated on either side of the gap using photolithography and metal sputtering, while a Ni reference electrode was deposited at the center of the gap. The diagram is shown in Fig. 1. Electrochemical measurement was mainly conducted using impedance spectroscopy, while morphological changes were analyzed through laser microscopy and SEM-EDX.

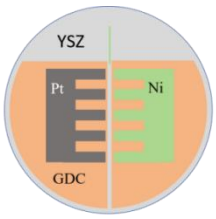


Fig.1. Schematic diagram of patterned Ni-GDC cell

3 . Result and discussion

3.1 Electrochemical measurements of long-term operation

First, impedance spectra under different applied voltage was fitted. At-0.2 V, the ohmic resistance gradually increased, while the polarization resistance initially decreased and then remained stable. At -0.472 V, the ohmic resistance was initially high due to Pt delamination. The polarization resistance first decreased and then increased slightly. The electrochemical capacitance generated at the reactive interface was also calculated. Higher voltage resulted in a larger electrochemical capacitance, because a more negative applied voltage leads to greater reduction of Ce at the GDC interface, resulting in a higher concentration of oxygen vacancies and, consequently, a larger electrochemical capacitance. Therefore, more intense interfacial reactions may contribute to more pronounced morphological behavior.

3.2 Post-mortem analysis of Ni pattern electrode

Laser microscopy was used to observe morphological behavior and height distribution before and after operation. It revealed that under -0.472 V, the Ni stripes appeared more severe volume change. However, at -0.2 V, even though only the front edge of the Ni stripe appeared higher, noticeable delamination occurred. In contrast, under -0.472 V, delamination was not as significant as expected. SEM-EDX analysis showed that at -0.2 V, the head of the Ni stripe was completely detached from substrate. At -0.472 V, unknown material appeared around the Ni stripe. EDX results confirmed that the material was composed of Ni. The cross section of the cell was also observed. It can be found that even in areas with large-scale delamination, some parts of Ni remained in contact with GDC. This may explain why the stripe was not fully detached. The EDX results indicate that a certain amount of Ce has dissolved into the Ni.

4 . Conclusion

Electrolysis operations under different voltages were conducted using the Ni-GDC patterned cell. The results showed that higher voltages led to longer Ni delamination distances, while Ce exhibited partial dissolution into Ni, indicating better affinity between GDC and Ni.

Acknowlegement

This study was supported by NEDO, Grant Number JPNP16002 and JSPS KAKENHI, Grant Number JP12KJ3456.

(1) Z. Jiao, E. P. Busso, N. Shikazono, *J. Electrochem. Soc*, **167**, 024516 (2020) .
(2) Z. Jiao, N. Shikazono, *Acta Mater.*, **135**, 124-131 (2017) .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

共電解用燃料極の高耐久化に向けたモデル Ni 合金電極による評価

○内藤 大士 [1]、藤﨑 貴也 [1]、廣井 慧 [1]、尾原 幸治 [1]、八代 圭司 [1,2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

Evaluation of a Model Ni Alloy Electrode for High Durability of Fuel Electrodes for Co-Electrolysis

Taishi Naito,[1] Takaya Fujisaki,[1] Satoshi Hiroi,[1] Koji Ohara,[1] and Keiji Yashito[1,2] (Shimane Univ.,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

固体酸化物型電解セル(SOEC)の燃料極として広く用いられる Ni/YSZ は、Ni 粗大化等による性能劣化が課題である [1]。Ni 粗大化の主な要因は、電解時の還元雰囲気下で Ni が YSZ に濡れにくくなり、Ni が YSZ から移動して Ni 同士が凝集されるためとの報告がある [2]。二酸化炭素を還元する共電解では炭素析出によっても劣化することがある。本研究では、電極触媒を合金化することで燃料極におけるこれらの劣化を抑制できるかモデル Ni 合金電極を作製して評価した。

２．実験

可動マスク付き PLD(MC-LMBE, Pascal)装置とスリット入りマスクを用いることで、8YSZ 基板上にターゲットの Ni と Fe の比率を変えながら堆積させた(Fig.1)。これを還元雰囲気でアニールすることで Ni:Fe 組成比が異なるモデル Ni 合金電極(0.4mm×8mm, 厚さ 200nm)を同一の 8YSZ 基板上に作製した。

モデル Ni 合金電極の形状測定は、レーザー顕微鏡(VK-X3050, KEYENCE)で行った。合金組成は、Ag 線源 XRD(SmartLab, Rigaku)と SEM-EDS(JSM-IT800, JEOL)を併用して確認した。

炭素析出の評価は、顕微ラマン分光装置(NRS-7500, Jasco)を用いた。

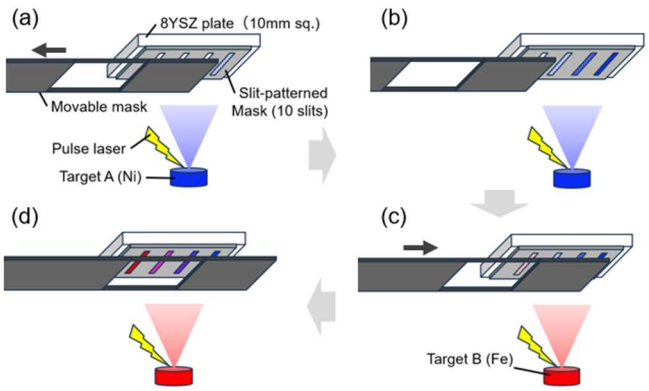


Fig.1. Schematic of Ni-Fe alloy electrode fabrication using PLD: (a) initial period of Ni deposition, (b) final period of Ni deposition, (c) initial period of Fe deposition, (d) final period of Fe deposition.

３．結果および考察

PLD 法で作製したモデル Ni 合金電極の Ni:Fe 組成比は、目的組成である Ni:Fe = 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 0:100 となっていることを EDS で確認した。

炭素源を含む雰囲気下でアニールをしたモデル Ni 合金電極をレーザー顕微鏡で観察すると、Ni:Fe = 100:0, 90:10, 80:20 で黒色化と合金位置での厚み増加が確認された(Fig.2)。またラマン分光測定の結果、炭素由来のピーク強度が Ni:Fe = 100:0～80:20 では 8YSZ 基板の 2～5 倍程度であった一方で、Ni:Fe = 70:30～0:100 では基板の 8YSZ と同程度であった。よって、合金箇所での黒色化は析出炭素によるものであり、純 Ni に比べ Fe 添加により抑制されていると考えられる。

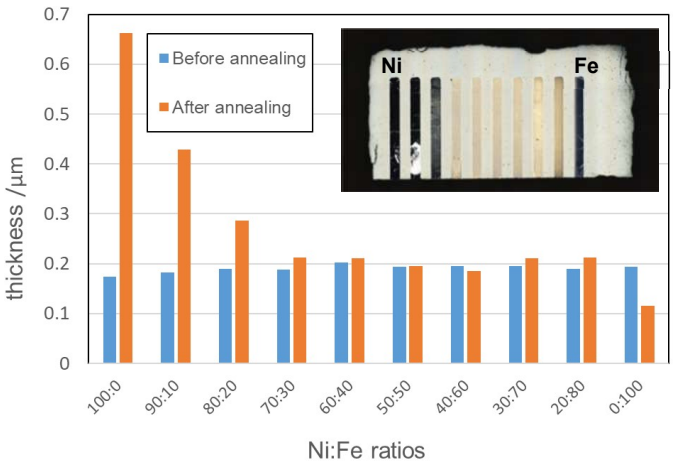


Fig.2. Thickness of Ni alloy electrodes before and after annealing in C-containing atmosphere with different Ni:Fe ratios. The image in the upper shows the actual sample.

謝辞　本研究の一部は NEDO 受託研究として行われた。

(1) X. Shao, *et al., J. Power Sources,* **609**, 234651 (2024).
(2) Z. Ouyang, *et al., J. Power Sources,* **529**, 231228 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SOEC を用いた CO_2-H_2O 共電解による合成ガス生成に向けたカソードの研究

○尾形俊亮 [1]，多田昌平 [1]，菊地隆司 [1]（北海道大 [1]）

Study of cathode for syngas production by CO_2-H_2O co-electrolysis using SOEC

Shunsuke Ogata,[1] Tada Shohei,[1] and Ryuji Kikuchi[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

持続可能な開発、特にカーボンニュートラル達成のために再生可能エネルギーを利用した CO_2 を炭素源とする物質合成が有効である。CO と H_2 の混合ガスである合成ガスは、CO_2 と水素の反応で生成するガスで、炭化水素やアルコール類の合成の原料である。SOEC を用いた CO_2-H_2O 共電解は、再生可能エネルギーを活用した合成ガス製造法の 1 つとして着目されている。現状では、CO_2-H_2O 共電解用カソードについて耐久性と電気化学的性能の両立に課題があり、セリア系電極触媒の研究が進められている。[1)]本研究では Ni-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (Ni-SDC)をカソードに用いた SOEC における CO_2-H_2O 共電解を対象に、分極条件や CO_2/H_2O 比といった反応条件が合成ガス製造に与える影響について検討する。

２．実験

Ni-$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$ (Ni-SDC) | YSZ | $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_{3-\delta}$ (LSM)の電解質支持型セルを以下の手法により作製した。SDC は共沈法により合成した。まず、金属硝酸塩水溶液をアンモニアで pH を 7 に調整したシュウ酸水溶液に滴下した。次に生じた沈殿を一晩乾燥（100℃）し、続いて空気焼成（500℃、2 時間→1000℃、2 時間→1500℃、5 時間）することで SDC を得た。その後 SDC と NiO をボールミルで 24 時間混合したものを 1300℃で 5 時間焼成することで NiO-SDC を得た。YSZ 電解質は(8mol%YSZ、厚さ 500 μm、直径 20 mm、東ソー)を使用した。LSM は熱分解法で合成した。$(CH_3COO)_3La\cdot1.5H_2O$、$(CH_3COO)_2Mn\cdot4H_2O$、$Sr(NO_3)_2$ の水溶液を 100℃で加熱・撹拌し水分を蒸発させ、一晩乾燥（100℃）させた。その後得られた粉末を 24 時間ボールミルで粉砕したのち 900℃で 5 時間焼成し、LSM を得た。電極は、電極粉末とポリエチレングリコールを混ぜペースト状にしたものをスクリーン印刷することで作製した。その後カソードの NiO-SDC は 1400℃で 5 時間、アノードの LSM は 1150℃で 5 時間焼成し電極を作製した。反応装置は CHINO 製のオールセラミック SOFC 評価用ホルダ（図 1）、電気化学測定では Biologic 社製の SP-200 を用いた。反応前に NiO-SDC の還元のため 10%H_2 ガスを 50 mL min^{-1} で 800℃にした反応装置に流通させた。反応試験時にはカソードに反応ガス 30% CO_2, 0-30% H_2O, 20% N_2, Ar balance を総流量 50 ml (STP) min-1、アノードに圧縮空気を 35 mL min^{-1} を流通させた。合成ガス生成試験時には 0.5 A cm^{-2} を印加した。氷冷トラップを用いて乾燥したカソード出口ガスに対し、microGC（Agilent、490）による組成分析（CO_2、CO、CH_4、N_2、H_2）を行った。

３．結果および考察

加湿条件を変化させ CO および H_2 の生成試験を行った。その際の電流効率を下の図 2 に示す。
加湿しない場合には CO のみが生成した。加湿割合増加に伴い、CO の電流効率が増加した。CO と H_2 の電流効率の合計は加湿割合によらずおおよそ 70%と一定であった。そのため、H_2/CO 比は加湿割合増加に伴い低下した。各加湿条件における平衡定数(0.93)と比較すると、加湿割合増加に伴い H_2/CO 比が 1 以下から 1 に近づいた。今回得られた結果はこれに反しており、これは電気化学的に合成された影響によるものだと考えている。

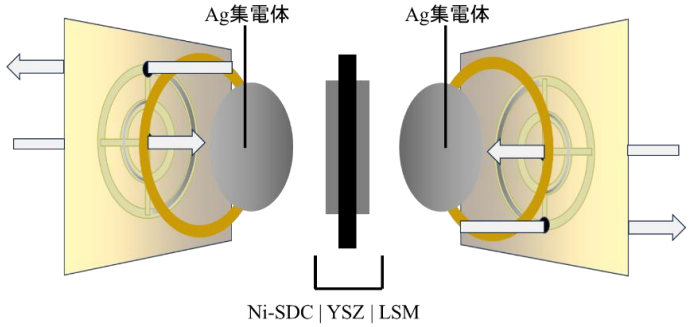


図 1　反応装置図

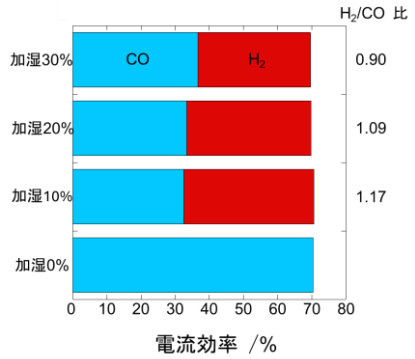


図 1　CO および H_2 生成試験における電流効率

1)　Xiangjun Hou et al.,Chem. Rev., 2024, 124, 5119−5166

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション6　一般講演

座長:菊地 隆司(北海道大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

16:00 ~ 16:15

[S5_1_21]

デュアルセル電解を用いたCO_2からの選択的CH_4合成

〇雨澤 浩史[1]、佐藤 郁奈[1]、関屋 良健[1]、木村 勇太[1]、中村 崇司[2] (1. 東北大学、2. 名古屋大学)

16:15 ~ 16:30

[S5_1_22]

燃料極内のガス拡散性が共電解SOECの耐久性に及ぼす影響

〇鷲見 裕史[1]、百相 瑞貴[1]、田中 洋平[1] (1. 産業技術総合研究所)

16:30 ~ 16:45

[S5_1_23]

SOECセルスタックにおけるセル面内の電流密度分布の数値解析

〇佐藤 陽介[1]、長田 憲和[1] (1. 東芝エネルギーシステムズ（株）)

©公益社団法人電気化学会

デュアルセル電解を用いた CO_2 からの選択的 CH_4 合成

○佐藤郁奈 [1]，関屋良健 [1]，　木村勇太 [1]，中村崇司 [2]，雨澤浩史 [1]（東北大 [1]，名古屋大 [2]）

Selective CH_4 synthesis from CO_2 using dual-cell electrolysis

Ikuna Sato,[1] Ryoken Sekiya,[1] Yuta Kimura,[1] Takashi Nakamura,[2] and Koji Amezawa[1] (Tohoku Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

電解プロセスは、元素の化学ポテンシャル状態を①任意に制御可能である点、②通常では達成困難な状態に達成できる点において非常に有用である。しかし、多元系化合物の場合、任意の化合物を選択的に合成するためには複数元素の化学ポテンシャルを同時に制御する必要がある。例えば、任意の C-H-O 三元系化合物を合成したい場合、3 つの化学ポテンシャルのうち、少なくとも 2 つを同時に制御する必要がある。単一セルの電解では複数の化学ポテンシャルを同時に制御することは難しく、所望の化学ポテンシャル状態を実現するのは困難である。本研究では、2 元素の化学ポテンシャルを同時・独立に制御する手法として、酸化物イオン伝導体セルとプロトン伝導体セルの 2 種類の固体電解質セルを併用した「デュアルセル」電解システムを提案する。C-H-O 三元系において、反応場の酸素および水素の化学ポテンシャル（μ(O), μ(H)）を制御し、CO_2 から CH_4 を選択的に電解合成することで、本原理の有効性を示すことを目的とした。

２．実験

Fig. 1 に、本研究で用いたデュアルセルの概略図を示す。本実験では、BZYb 電解質と Ni/BZYb コンポジット電極からなる H^+伝導体セル、および YSZ 電解質と Ni/YSZ コンポジット電極からなる O^{2-}伝導体セルを用いた。この 2 種類のセルの間のチャンバーを反応場とし、He とバランスさせた 5%CO_2 のガスを 12 ccm で導入した。500°C において、各セルに独立に電圧を印加することで反応場内の分圧、すなわち化学ポテンシャル状態を制御した。反応後ガスの種類・量および水素・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（TYK, NOTORP-GP）、酸素センサを用いて評価した。

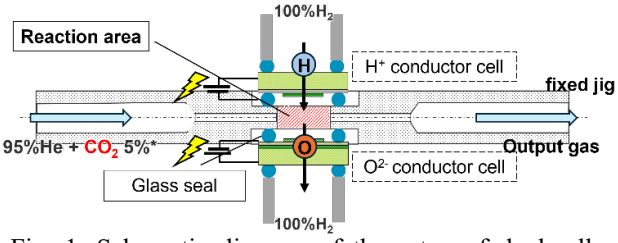


Fig. 1. Schematic diagram of the setup of dual-cell electrolysis system.

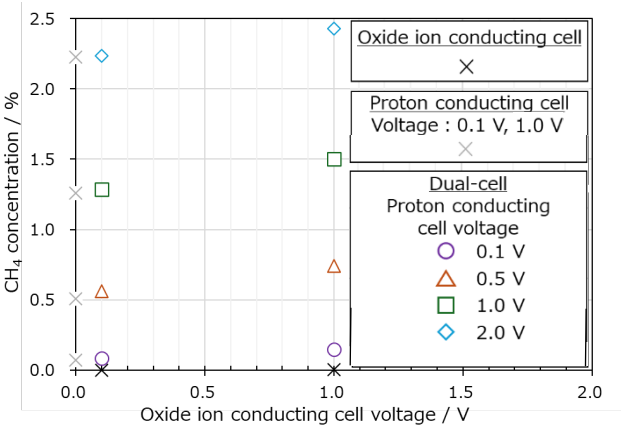


Fig. 2. Relation between CH_4 concentration and operating conditions of the H^+ and O^{2-} conductor cells.

３．結果および考察

H^+伝導体セルに一定の電圧を印加した状態で O^{2-}伝導体セルに電圧を印加して 2 種類のセルを同時に作動させた。各セルの作動条件に対し、生成した CH_4 濃度を Fig. 2 に示す。横軸に O^{2-}伝導体セルへの印加電圧、縦軸にガスクロマトグラフで測定した反応後ガス中の CH_4 濃度を示した。H^+伝導体セルに 0.1 V の電圧を印加した状態では、O^{2-}伝導体セルへの印加電圧の増加に伴って CH_4 濃度も増加した。H^+伝導体セルに印加する電圧を 0.5, 1.0, 2.0 V と変化させた際も同様の傾向が見られた。また、H^+伝導体セルおよび O^{2-}伝導体セルをそれぞれ単独で作動させた際の結果と比較すると、両セルを同時に作動させた場合の方が CH_4 濃度が高かった。これは、両セルへの電圧印加によって、CH_4 がより優先的に合成される状態へと反応場内の化学ポテンシャル状態を制御できたからだと考えられる。以上の結果より、2 つの化学ポテンシャルを同時・独立に制御することで、多元系化合物の選択性を向上させるというデュアルセル電解の有効性を検証できたと考える。発表では、分圧変化に関する議論も取り入れ、デュアルセルの有効性についてより詳細に議論する。

謝辞　本研究の一部は、科学研究費補助金の助成を受けて実施された。また、試料のご提供をいただいた日本ファインセラミックス株式会社に厚く御礼申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

燃料極内のガス拡散性が共電解 SOEC の耐久性に及ぼす影響

○鷲見 裕史[1]，百相 瑞貴[1]，田中 洋平[1]（産総研[1]）

Effect of Gas Diffusivity in Negatrode on Durability of Co-electrolysis SOECs

Hirofumi Sumi,[1] Mizuki Momai,[1] and Yohei Tanaka[1] (AIST[1])

1. 目的

固体酸化物電解セル(SOEC)では，高電流密度において燃料極内におけるガス拡散抵抗が増加し，電流－電圧曲線の傾きが増加することがある．これまでに，ガス拡散性が共電解 SOEC の初期性能に影響を及ぼすことを報告した[1]．一方，水蒸気／CO_2 共電解中の SOEC の耐久性は，水蒸気のみ電解中の SOEC より低く，また発電中の固体酸化物燃料電池(SOFC)より低い傾向がある．本研究では，H_2O/CO_2 = 2，700°C の条件下で，異なる形状（外径および基板厚さ）および異なる燃料極材料を用いた燃料極支持マイクロチューブ SOEC において，燃料極内のガス拡散性が耐久性に及ぼす影響について調べた．

2. 実験方法

Ni-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$(GDC) or $(Y_2O_3)_{0.08}(ZrO_2)_{0.92}$(YSZ)燃料極(Negatrode)｜YSZ 電解質｜GDC 中間層｜$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$(LSCF)-GDC 空気極(Positrode)から成る燃料極支持マイクロチューブセルを用いた．チューブ外径，基板厚さ，燃料極材料は Table 1 に示す通りである．燃料極の気孔率を上げるため，平均粒径 5 μm のアクリル樹脂を造孔材として添加し，焼成した．燃料極と空気極にそれぞれ 3 %H_2-13.3 %H_2O-6.7 %CO_2-77 %N_2 と空気供給し，700 °C, 1.28 V で 100 h 定電圧耐久試験を行った．

Table 1 Cell configurations.

	Outer diameter	Substrate thickness	Negatrode material
Cell #1	2.8 mm	0.5-0.6 mm	Ni-GDC
Cell #2	1.8 mm	0.2-0.3 mm	Ni-GDC
Cell #3	1.8 mm	0.2-0.3 mm	Ni-YSZ

3. 結果および考察

Fig. 1 は，700 °C, 1.28 V における電流密度, Fig. 2 はインピーダンススペクトルの経時変化である．初期電流密度は Cell #1 < #2 < #3 の順に大きくなったが，これは 10 Hz 以下のガス拡散抵抗が小さくなったためである．一方, Cell #1, #2 では経時的に電流密度が減少し，ガス拡散抵抗が増加した．チューブ内径減少に伴う圧損の増加と，基板厚さの減少によって，電解質／燃料極界面までガスが拡散しやすくなり，初期電流密度の向上に寄与したが，耐久性の向上には至らなかった．燃料極材料を Ni-GDC から Ni-YSZ に変更することでガス拡散抵抗の増加を抑制し，100 h にわたって電流密度の減少は見られなかった．一般的に，Ni-GDC の方が Ni-YSZ よりも耐久性に優れると報告されているが[2], 今回の場合では燃料極材料の変更によって空孔径や分布が変化することを収束イオンビーム－走査型電子顕微鏡(FIB-SEM)観察で確認しており[3]，共電解 SOEC 耐久性向上のためには，燃料極微構造の最適化によるガス拡散性の制御が重要であることを明らかにした．

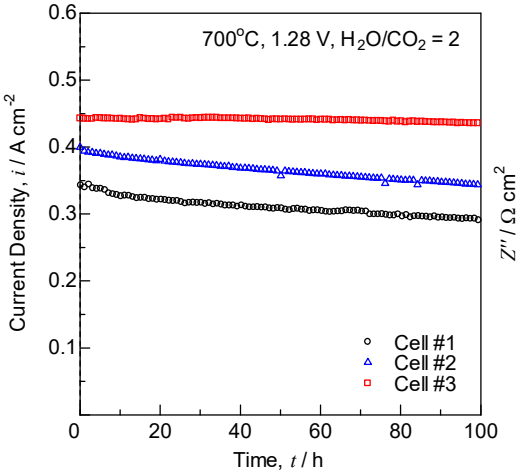


Fig. 1 Time courses of current density during co-electrolysis at 1.28 V and 700 °C.

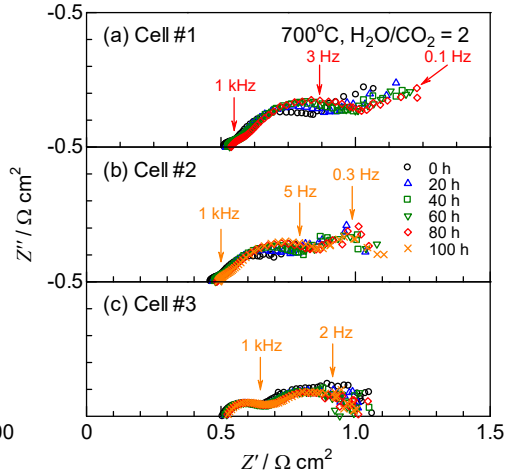


Fig. 2 Impedance spectra during co-electrolysis at 1.28 V and 700 °C.

[1] H. Sumi, *RSC Sustain.*, **2**, 1568-1579 (2024).
[2] H. Uchida et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **129**, 111-117 (2021).
[3] H. Sumi et al., *Solid State Ionics*, **285**, 227-233 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SOEC セルスタックにおけるセル面内の電流密度分布の数値解析

○佐藤陽介，長田憲和（東芝エネルギーシステムズ（株））

Numerical Analysis of Current Density Distribution on the SOEC Surface in a Stack

Yosuke Sato and Norikazu Osada (Toshiba Energy Systems & Solutions Corporation)

１．目的

東芝エネルギーシステムズ（株）では，SOEC（Solid Oxide Electrolysis Cells：固体酸化物形電解セル）を用いた高温水蒸気電解による水素製造システムの研究開発を行っている．そのコア技術であるセルスタックの電解性能を向上するにあたり，セル面内の電流密度の空間分布を詳細に把握することが重要である．今回，セルスタック形状を考慮したモデルを構築し，電気化学反応を含む熱流体解析を実施した結果について報告する．

２．数値シミュレーション

電気化学反応を含む三次元熱流体解析モデルを汎用熱流体解析ソフトウェア ″STAR-CCM+ 2210″ (v17.06) を使用して構築した．支配方程式は，一般的な流体解析で考慮する質量・運動量・エネルギー保存の式に加えて，質量保存は化学種の成分ごとに考慮し，電場に関するポアソン方程式を考慮した．電気化学反応はバトラーボルマー式によりモデル化した．集電体として用いる多孔体は，要素試験から推測した抵抗係数を設定してモデル化した．

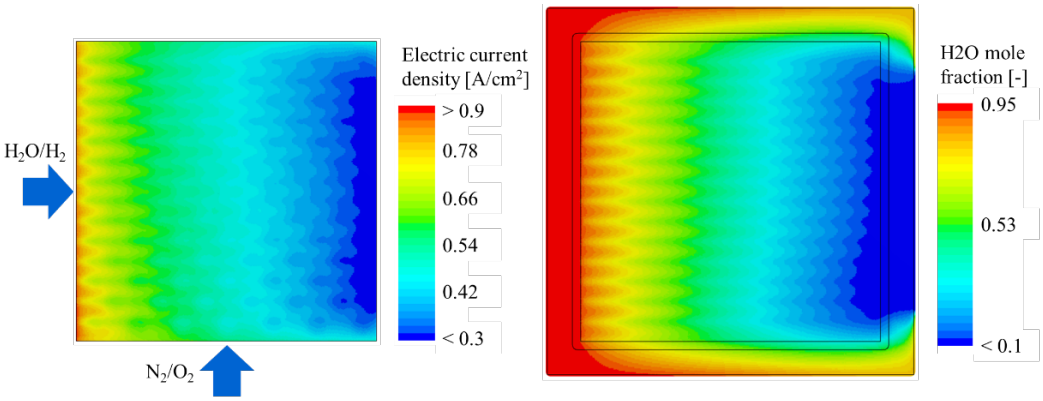
３．結果および考察

今回，1 枚の電解セルを実装した単セルスタックを解析対象とした．構成部材として，セル（水素極／電解質／酸素極），集電体（水素極／酸素極），金属製の枠体，シール材，上下のエンドプレートを考慮した．ガス流れはクロスフロー方式を採用し，水素極ガスは，入口ガス組成 H_2O/H_2=0.95/0.05 で，電解電流密度を 0.5 A/cm^2 とした時に水蒸気利用率 80%となる流量とした．酸素極側入口のガス組成は空気を想定し，N_2/O_2=0.79/0.21 とした．また，流入ガスおよび外壁の温度は 700℃に設定した．

電解セル面内における電流密度および H_2O モル分率の分布を図 1 に示す．電流密度は，水素極上流で最大値 0.9 A/cm^2，下流で最小値 0.3 A/cm^2 となった．H_2O モル分率は，水素極の流れに沿って電解反応により低下していき，下流側では 10%以下となる領域が発生した．また，面内における電位の差は約 0.1 V であった．

水素極側において，電解反応により H_2O モル分率が低下することで，下流側にいくにつれ平衡電位が高くなる．セル面内の電位がほぼ一定であることから，下流側で過電圧が低下し，結果として上流と下流で約 3 倍の電流密度の差がつくことが分かった．

下流における水蒸気枯れリスクを低減し，安定した高利用率運転を実現するため，水素極に沿った方向の分布の均一性向上，および有効電解領域を通過せず電解に寄与しない流れのさらなる低減が重要である．本講演では，H_2 モル分率，流れ場の分布，流量の影響等の結果について発表する．



(a) Electric current density.　　(b) H_2O mole fraction.

Fig.1. Distribution of electric current density and H_2O mole fraction on the cell.

本論文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

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:30 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:猪石 篤(九州大学)

主催：電池技術委員会

9:30 ~ 9:45

[S6-1_1_01]

シリコンを負極とした全固体電池の低拘束圧充放電挙動とインピーダンス測定

〇松田 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)

9:45 ~ 10:00

[S6-1_1_02]

放射光X線CTを用いた全固体電池Si負極中の反応分布解析

〇高世 健太郎[1]、金澤 愛子[1]、長岡 信之[1]、越谷 直樹[1]、森野 裕介[1] (1. 株式会社村田製作所)

10:00 ~ 10:15

[S6-1_1_03]

Anisotropic Electrochemical Lithiation of Single-crystal Silicon Electrodes Assembled in an All-solid-state Battery Configuration

〇Putra Ridwan Pratama[1,2]、Ito Daisuke[3]、Qin Si[3]、Morino Yusuke[3]、Takase Kentaro[3]、Masuda Takuya[2,1] (1. Hokkaido University、2. National Institute for Materials Science (NIMS)、3. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

10:15 ~ 10:30

[S6-1_1_04]

炭素系被覆を行ったハードカーボンの硫化物系全固体電池負極特性(2)

〇丁 婕琳[1]、宮原 雄人[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、宮崎 晃平[2]、安部 武志[1]、西村 修志[3]、黒葛原 実[3] (1. 京都大学、2. 神戸大学、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（LIBTEC）)

©公益社団法人電気化学会

シリコンを負極とした全固体電池の低拘束圧充放電挙動とインピーダンス測定

○松田麗子、引間和浩、武藤浩行、松田厚範（豊橋技科大）

Charge-Discharge Performance of All-Solid-State Batteries with Silicon Anode at Low Confining Pressure and the Electrochemical Impedance Spectroscopy

Reiko Matsuda, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda (Toyohashi University of Technology)

１．目的

リチウムイオン電池は近年様々な機器に使用され、モバイルバッテリーなどの蓄電池を含め生活になくてはならないものになっているが、発火事故も数多く報告されている。可燃性有機溶媒の電解質の代わりに固体電解質(SE)を使用した全固体リチウム電池は、広い温度領域で使用できることや発火や液漏れがないことから安全な電池として期待され、EV などの普及から軽量化、大容量化が求められている。シリコンは可逆的にリチウムと反応し、4200mAhg^{-1} の大きな容量を持つことから、次世代電池負極材料として盛んに研究されている。一方で、充放電に伴う体積変化が大きいという問題点がある。そのため充放電によるシリコンの膨張収縮の挙動を把握することは重要である。本研究ではシリコンを負極とした全固体電池を作製し、ロードセルを用いて充放電中の圧力変化を調べ、シリコン負極の体積変化を見積もった。同時に充電末のインピーダンスを測定し、負極層の劣化状態を評価した。また、充放電時の拘束圧力が低い場合の圧力変化を調べ、拘束圧の違いによる状態の変化を比較した。

２．実験

シリコンを負極とした全固体リチウム電池を構築した。負極には粒径約 1 μm のシリコン粒子を銅箔上に塗布した塗布膜を用い、これを 9 mmΦ に打ち抜いて使用した。セパレータ用 SE には、室温導電率が約 2.3 mS cm^{-1} のアルジロダイトを用いた。対極には 1% $LiNbO_3$ をコートした $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)を、混合比率 NMC: SE:アセチレンブラック(AB)=70:30:3 の複合体にして用いた。10 mmΦ のジルコニアセルに Si 塗布膜、SE、正極複合体を投入し 500 MPa で成形した。拘束圧の測定は、セルロッドと締め付け治具の間に小型ロードセル（共和；LMC-A-10KN）を挟みトルクレンチでボルトを 3 か所締め付け、充放電しながら拘束圧の変化を記録した。セルの締め付け圧力は約 100 MPa (7Nm×3), 約 30 MPa (3Nm×3)で測定した。セルのインピーダンス測定(EIS)は交流インピーダンス測定装置（Solartron；SI 1287/1255B）を用い、1 回目、6 回目、10 回目の充電末に 1 時間以上休止の後に行った。セルの電池特性の測定には充放電測定装置（ナガノ；BST-2004H）を、拘束圧力の収集には（キーエンス；NR-X100/NR-ST04）を用いた。

３．結果および考察

シリコン塗布膜を用い、対極が NMC 複合体の全固体電池を作製した。Fig.1 に充放電カーブ（上側）とそれに伴う拘束圧変化（下側）を示す。初回は実効容量の 170 mAhg^{-1} まで充電し、その後は 60%の時間制限を設けて放電－充電を繰り返したところ拘束圧が 100MPa の場合、容量が変化することなく良好に作動した。これに伴って拘束圧は充電では増大し放電では減少して繰り返し、10 回目まではやや緩和したがそれ以降は一定となり、一定の割合で膨張収縮を繰り返していると推察された。30MPa では容量が徐々に低下し拘束圧が徐々に高くなり、放電後も Li が層中に残存して層が膨張していることが示唆された。Fig.2 に 1 回、6 回 10 回目の充電後のインピーダンスを示す。左の拘束圧が 100MPa の場合はほとんど変化が見られないのに対して、右の 30MPa の場合はプロットの形状が大きく変化し、充放電による構造の変化が示唆された。

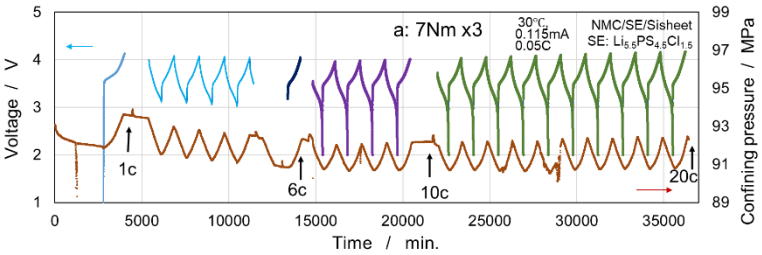


Fig.1 Charge-discharge curves of an NMC/SE/Si full-cell with the configuration pressure.

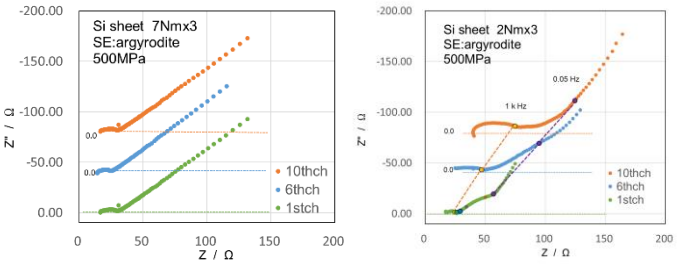


Fig.2 Nyquist plots of EIS of NMC/SE/Si full-cells configured at 100 MPa and 30 MPa after charged 1st, 6th,10th.

謝辞：本研究の一部は科研費(23K26378)によって行われた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

放射光 X 線 CT を用いた全固体電池 Si 負極中の反応分布解析

〇高世 健太郎，金澤 愛子，長岡 信之，越谷 直樹，森野 裕介（株式会社村田製作所）

Unveiling Reaction Distributions in Silicon Composite Anode of Solid-State Batteries via In-Situ X-ray CT Imaging

Kentaro Takase, Aiko Kanazawa, Nobuyuki Nagaoka, Naoki Koshitani, Yusuke Morino
(Murata Manufacturing Co., Ltd.)

１．目的

シリコン(Si)は豊富な資源量と高い理論容量密度(~4200 mAh g^{-1})から次世代負極材料として期待される一方で，充放電時の大きな膨張・収縮に伴う Si 粒子・電極層の割れや界面剥離等による電池性能劣化が懸念されており，全固体電池においてより顕著な影響が推定される．また，一定の拘束が必要な Si 負極を用いた全固体電池は，電池動作下での分析や観察に制約を受けるが，X 線コンピュータートモグラフィー法(CT 法)を用いることで，拘束状態の電池動作下での Si 負極の直接的な内部観察が可能となる [1,2]．本研究では，高い時間分解能を有する放射光 X 線 CT 法の Micro-CT モードを用い，全固体電池動作下における Si 負極層の構造変化および反応分布を可視化し，その時間的および空間的挙動を調査した．

２．実験

$LiNbO_3$ を被覆した $LiCoO_2$，Argyrodite 型硫化物固体電解質 Li_6PS_5Cl，導電助剤，バインダを質量比 70 : 27 : 2 : 1 で混合した正極合材および，Si，Li_6PS_5Cl，導電助剤，バインダを質量比 50 : 46 : 3 : 1 で混合した負極合材を用い，正極層，固体電解質層，負極層の順に積層して一軸加圧し，2.5 mmφ の電池素子を作製した．正・負極の比率は Si 利用容量が約 2100 mAh g^{-1} となるように設計した．本検討では Si への Lithiation 過程を充電，Delithiation 過程を放電とした．本素子を PEEK 製円筒治具 [1]に導入して上下から 40 MPa で拘束し，X 線 CT 測定を実施した．X 線 CT 測定は SPring-8 BL20XU にて，充放電を断続的におこないながら，30 keV の入射光を用いて実施した．得られた CT 像から，Si 負極層の構造変化等を解析した．

３．結果および考察

Fig. 1 に初回充放電 (0.2 C) および, 2nd 充電 (1 C) 時の充電状態 (State of Charge, SOC) に対する Si 負極層厚みを示す．なお，Si の利用容量 2100 mAh g^{-1} を SOC = 100%とした．初回充放電では，充電過程にて Si 負極層厚みが約 50%増加，その後の放電過程で減少が確認された．Si の Lithiation/Delithiation による体積変化に起因すると考えられる．その際，充電・放電過程の Si 負極層厚みは SOC に対しほぼ一定の値を示し, 可逆的な挙動が確認された．

一方，1 C 充電過程では，0.2 C 充放電過程の同一 SOC 領域と比較してより大きな Si 負極層厚み変化が観測された．これは高レート充電により固体電解質層側の Si 粒子が優先的に Lithiation し, 局所的に大きな体積膨張が生じたことが要因と予想される．当日は，より詳細な電極構造解析も踏まえ，Si 負極層厚み方向に対する反応分布について詳細に報告する．

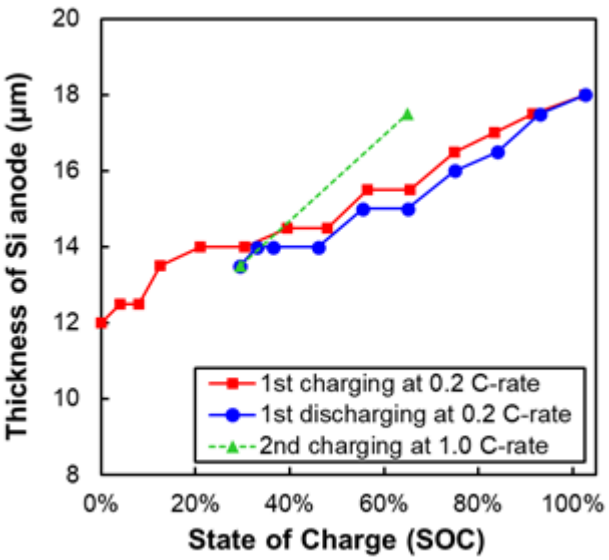


Fig. 1 Thickness change of the Si anode layer during charge-discharge cycles. The red and blue solid lines represent the first charging and discharging processes at 0.2 C-rate, respectively, while the green dashed line represent the 2nd charging process at 1 C-rate.

(1) Y. Morino *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **17**, (2025) 23786–23794.
(2) 高世 他，第 65 回電池討論会, (2024) 1F25.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Anisotropic Electrochemical Lithiation of Single-crystal Silicon Electrodes Assembled in an All-solid-state Battery Configuration

Ridwan Pratama Putra [1,2], Daisuke Ito [3], Si Qin [3], Yusuke Morino [3], Kentaro Takase [3], and Takuya Masuda [2,1]
(Hokkaido Univ. [1], NIMS [2], Murata Manufacturing Co. Ltd. [3])

1. Objectives

Silicon has garnered widespread attention as a promising anode material for all-solid-state batteries (ASSBs) due to its very high theoretical capacity density and low electrochemical lithiation/delithiation potential. Unfortunately, Si experiences severe volume expansion/contraction, accompanied with phase transitions during the lithiation/delithiation, which can adversely affect the battery performance [1-3]. To clarify the anisotropic behavior and surface orientation-dependent lithiation/delithiation reactions in Si, single-crystal Si (*sc*-Si) is an interesting research subject to foster the development of high-performance Si anodes.

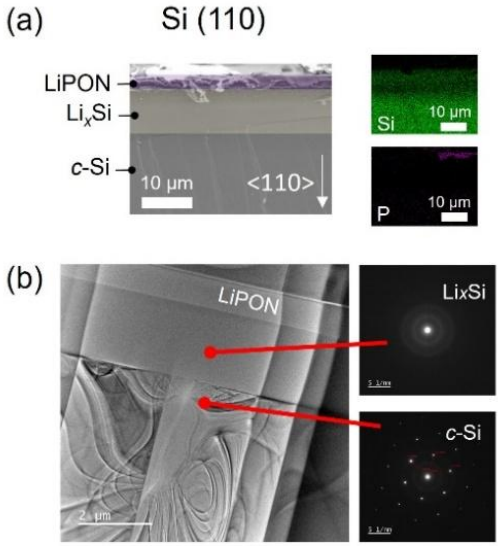


Fig. 1. (a) SEM image and EDS maps of lithiated *sc*-Si(110) electrode **(b)** TEM images and electron diffraction patterns of the LiPON/Li_xSi/*sc*-Si(110).

2. Experimental Section

In this study, ASSB cells with a configuration of *sc*-Si/lithium phosphorous oxynitride (LiPON)/Li were constructed from commercially available *sc*-Si wafers with different surface orientations of (110), (100), and (111), sputter-deposited with a LiPON solid electrolyte layer, where the *sc*-Si and Li layers acted as the working and counter electrodes, respectively. The electrochemically lithiated *sc*-Si electrodes were cleaved to expose their cross-sections, and characterized by various techniques, such as scanning electron microscopy (SEM) with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), transmission electron microscopy (TEM) with selected area electron diffraction (SAED), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

3. Results and Discussion

Microscopic examination of the lithiated *sc*-Si electrodes showed the formation of a lithium silicide (Li_xSi) layer, as indicated in the SEM-EDS mapping results of the lithiated *sc*-Si(110) depicted in **Figure 1a**. TEM-SAED analysis carried out at the ion-polished LiPON/Li_xSi/*sc*-Si cross-section (**Figure 1b**) suggested that the Li_xSi layer was amorphous, while the unreacted *sc*-Si electrode remained as single crystal. Characterization using XPS carried out on the cross-sections of lithiated Si(110) and Si(100) electrodes indicated the formation of Li_xSi with an apparent Li content x of ~1, as evidenced from the binding energy of the photoelectron spectra in the Si 2p region corresponding to Li_xSi peak at ~97.2 eV [1-2]. Meanwhile, the lithiated Si(111) electrode generated two distinct Li_xSi species with x of ~0 and ~3.4, verified from the binding energies associated with Li_xSi peaks at ~98.5 eV and ~95.6 eV, respectively [1-2]. Surface-dependent electrochemical lithiation in *sc*-Si electrodes and the proposed reaction mechanisms leading to the generation of various Li_xSi phases will be discussed.

References

(1) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, and T. Masuda, *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 31. 7363 (2022).
(2) R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, and T. Masuda, *J. Phys. Chem. Lett*. **11**, 16. 6649 (2020).
(3) R. P. Putra, K. Matsushita, T. Ohnishi, T. Masuda, *J. Phys. Chem. Lett*. **15**, 2. 490 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭素系被覆を行ったハードカーボンの硫化物系全固体電池負極特性（2）

○丁婕琳[1]，宮原雄人[1]，近野義人[1]，石澤喜代美[1]，宮崎晃平[2]，安部武志[1]，西村修志[3]，黒葛原実[3]
（京大院工[1]，神大院工[2]，技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）[3]）

Negative Electrode Performance of Carbon-Coated Hard Carbon for Sulfide-Based All-Solid-State Batteries (2)

Jielin Ding,[1] Yuto Miyahara,[1] Yoshito Chikano,[1] Kiyomi Ishizawa,[1] Kohei Miyazaki,[2] Takeshi Abe,[1] Shuushi nishimura,[3] and Minoru Kuzuhara[3] (Kyoto Univ.,[1] Kobe Univ.,[2] Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center (LIBTEC)[3])

１．目的

近年，次世代の電気自動車（EV）用電源として硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池（ASSLIB）に関する研究が盛んに行われている．当研究室では負極材料としてハードカーボン（HC）に着目しており，これまでに，ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物（PTCDA）由来の炭素系被覆を行ったHCについて，電気化学特性が向上することを明らかにしている[1]．

一方，本コート処理が電気化学特性の向上に寄与する具体的な要因についてさらなる解析を行うことで炭素系被覆が果たす役割について明らかにし，表面改質指針を得ることが重要である．そこで本研究では，PTCDAによる炭素系被覆を施したHCについて，硫化物系ASSLIB負極特性の評価を熱力学的および速度論的観点から解析し，炭素系被覆の果たす役割を明確にすることを目的とした．

２．実験

HC原料にはフェノール樹脂を使用し，Arフロー下，900 °Cで6時間焼成することでHCを作製した．PTCDAコートには蒸気蒸着法を用いた．得られたHCおよびPTCDAを管状炉に静置し，Ar雰囲気の密閉状態において530 °Cで5時間熱処理することでコート処理を行った．以下，コート試料は『PTCDA@HC 530』で表す．比較のため，HCのみを管状炉に静置し，同様の熱処理を行うことで，熱履歴を揃えた未コート試料を作製した．以下，本試料は『HC 530』で表す．

全固体特性評価には2極式の圧粉型ハーフセルを用い，作用極にはHC材料とアルジロダイト系固体電解質（三井金属鉱業製）からなる混合材，対極にはLi–In合金，電解質にはアルジロダイト系固体電解質を使用した．定電流間欠滴定法（GITT）測定では印加電流（0.05C）を20分間印加し，その後4時間休止するというサイクルを70回繰り返した．また，GITT測定結果から開回路電圧（OCV）曲線を得た．

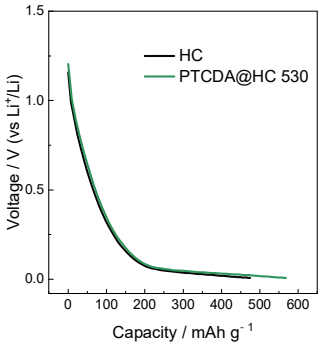


Fig. 1. OCV curve of (black) HC and (green) PTCDA@HC 530.

３．結果および考察

N_2吸脱着測定及び小角X線散乱測定の結果，コート層がHC表面に存在する一方，HC自身が有する細孔構造には影響を与えていないことが示唆された．初回クーロン効率（ICE）はPTCDA@HC 530 > HC > HC 530の順であり，コート処理によるICEの改善が確認された．HCおよびPTCDA@HC 530のOCV曲線（Fig. 1）から，コートによる容量増加が熱力学的な要因であることが示唆された．また，HCおよびHC 530は同程度の可逆容量を示したことから，コート処理時の熱処理（530 °C）が可逆容量に与える影響は無視できることが示唆された．以上の検討より，PTCDAによる炭素系被覆はHC材料の可逆容量を熱力学的に向上させることが示唆された．当日は，PTCDAコートが果たす役割について，キャラクタリゼーション結果と電気化学特性との相関性を踏まえて議論する予定である．

４．謝辞

本研究の一部はNEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発（SOLiD-Next, JPNP23005）」の委託を受けて実施された．また，フェノール樹脂はエア・ウォーター・パフォーマンスケミカル株式会社，アルジロダイト系固体電解質は三井金属鉱業株式会社より供試いただいた．ここに関係各位へ深く謝意を表する．

(1) J. Ding *et al.*, *電気化学会第92回大会*, S8-1_1_23 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:15 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション2（一般講演・学生講演）

座長:渡邊 健太(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

10:30 ~ 10:45

[S6-1_1_05]

溶液合成した$Li_{10}GeP_2S_{12}$系固体電解質の電気化学特性と表面解析

〇岸 遼太[1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-1_1_06]

$Li_{10}SnP_2S_{12}$固体電解質の溶液合成プロセスの構築と全固体電池特性

〇松葉 大志[1]、引間 和浩[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

11:00 ~ 11:15

[S6-1_1_07]

有機溶媒を用いたLi_4SnS_4固体電解質の溶液合成

〇蒲生 浩忠[1]、乙山 美紗恵[1]、加藤 南[1]、竹市 信彦[1]、森野 裕介[2]、伊藤 大輔[2]、佐野 光[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 株式会社村田製作所)

©公益社団法人電気化学会

溶液合成した $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 系固体電解質の電気化学特性と表面解析

○岸　遼太，引間和浩，松田厚範（豊橋技科大）

Electrochemical properties and surface analysis of $Li_{10}GeP_2S_{12}$-type solid electrolytes by solution synthesis method

Ryota Kishi, Kazuhiro Hikima, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. of Tech.)

１．目的

難燃性の固体電解質を用いる全固体電池は、従来のリチウムイオン二次電池と比較してその高い安全性や出力特性から注目されている。高性能な全固体電池を構築するためには、イオン伝導性の高い固体電解質が求められる。$Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)は、高いイオン伝導性から全固体電池用固体電解質として期待されている[1]。LGPS は、一般的に遊星型ボールミルを用いた固相法により合成される。一方で量産可能性などから溶液法が注目されており、特に、混合溶媒を用いて前駆体を短時間合成する硫黄過剰添加法で LGPS の短時間合成が可能である。また、この LGPS は粒径が均一かつ微細であり、電極複合体層に適する特徴を有することが明らかになっている[2]。一方で、微細粒子は粒界濃度が高く、成形時に粒界を形成する粒子表面状態の理解が重要となる。本研究では、LGPS を固相法と溶液法で合成し、粒界濃度や粒子表面状態がイオン伝導性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

溶液法 LGPS の最適組成である $Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S_{12}$ の量論比で Li_2S、GeS_2、P_2S_5、S を秤量し、乳鉢混合した。その後、アセトニトリル, テトラヒドロフランを体積比 1:1 で混合した溶媒を加えて 10 分間攪拌した。さらに、エタノールを加えてから再度 10 分間攪拌して前駆体溶液を作製し、減圧乾燥および乳鉢粉砕を行って前駆体を得た。前駆体を Ar フロー管状炉を使用して 675 °C で 1 時間保持し、8 時間かけて徐冷することで熱処理を行った。作製した試料は、X 線回折(XRD)測定により結晶構造評価を行った。室温と 190 K でのインピーダンス測定を行い、イオン伝導性を評価した。また、190 K で測定したナイキストプロットを用いてバルク抵抗と粒界抵抗を分離した[4]。また、同様に固相合成した $Li_{10}GeP_2S_{12}$ を測定して比較した。合成および測定はすべて Ar、He 雰囲気もしくは真空下で実施した。

３．結果および考察

XRD 測定結果より、溶液合成した $Li_{10.35}Ge_{1.35}P_{1.65}S_{12}$ は固相合成 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ と同程度の結晶性を示した。固相合成品、溶液合成品はそれぞれ 7.9 mS cm^{-1}、4.7 mS cm^{-1} の室温導電率を示した。また、SEM 観察より粒径はそれぞれ、0.7 µm, 0.2 µm 程度であった。Fig.1 に溶液合成品と固相合成品の 190 K で測定されたナイキストプロットを示す。等価回路を用いてフィッティングした結果、R_{GB}/R_{Bulk} 比を比較すると固相合成品は 68、溶液合成品は 41 であり、溶液合成品は相対的に粒界抵抗が低減されたことが示唆された。溶液合成 LGPS は微細粒子から構成されていて粒界濃度が高いにもかかわらず、低い粒界抵抗を示した要因として、溶液合成 LGPS の粒子表面に有機溶媒由来の成分が残存し、これらが粒界抵抗の低減に寄与していることが示唆される。発表当日は、粒子表面の成分を X 線光電子分光(XPS)によって解析した結果も含めて議論する。

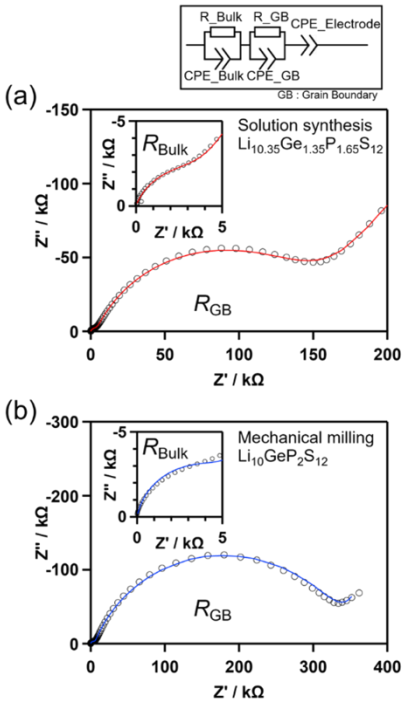


Fig.1 Nyquist plot of LGPS solid electrolyte synthesized via (a) solution synthesis method and (b) mechanical milling process, measured at 190K.

参考文献

(1) N. Kamaya, *et al., Nature Mater*, **10**, 9 (2011).
(2) K. Hikima, *et al., Chem. Commun.* **59**, 43 (2023).
(3) K. Hikima, R. Kishi, *et al., ACS Appl. Energy Mater*, **7**, 8788-8796 (2024).
(4) T. Ito, *et al., J. Mater. Chem. A*, **10**, 27 (2022).

謝辞：本研究の一部は、JST-GteX program (JPMJGX23S5)の助成により実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$Li_{10}SnP_2S_{12}$ 固体電解質の溶液合成プロセスの構築と全固体電池特性

○松葉大志，引間和浩，松田厚範（豊橋技科大）

Solution Synthesis and All-Solid-State Battery Performances of $Li_{10}SnP_2S_{12}$ Solid Electrolytes

Taishi Matsuba, Kazuhiro Hikima, and Atsunori Matsuda (Toyohashi Univ. of Tech.)

１．目的

全固体電池用固体電解質の候補材料のうち、硫化物系固体電解質は有機電解液に匹敵する高いリチウムイオン伝導性、優れた機械的特性を有するため広く研究されている。硫化物系固体電解質の中で、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ はその高いイオン伝導性により注目されている [1]。これまでに、$Li_{10}GeP_2S_{12}$ 固体電解質は量産化に有利な溶液合成が可能であり、5.5 mS cm^{-1} の高い室温導電率を示すことを明らかにした [2]。一方で、原料となる Ge が高価である点や大気安定性が低いという課題がある。Ge の代替材料として Sn を用いた $Li_{10}SnP_2S_{12}$ 固体電解質は原料コストを削減できるだけでなく、弾性変形領域が広く充放電時の体積膨張収縮に対応可能であるため、全固体電池のサイクル特性が向上することを見出した [3]。本研究では、$Li_{10}SnP_2S_{12}$ 固体電解質の溶液合成プロセスの確立を目的とし、大気安定性および全固体電池特性を評価した。

２．実験

$Li_{10}SnP_2S_{12}$ 固体電解質の合成には、液相合成した SnS_2 を出発原料として使用した。Na_2S(1.383 g)、$SnCl_4 \cdot 5H_2O$(3.105 g)をそれぞれ秤量し、イオン交換水 10 mL に溶解させた。その後、これらの溶液を混合して SnS_2 スラリーを調製した。SnS_2 スラリーは水とメタノールで洗浄し、真空乾燥により SnS_2(Liquid phase(LP))粉末を得た。その後、溶液法により $Li_{10}SnP_2S_{12}$ を合成した。Li_2S、SnS_2(99.9%, 高純度化学)、または SnS_2(LP)、P_2S_5、および S をモル比 5：1：1：10 で混合し、ACN：THF=1:1(体積比)の混合溶媒(20 ml)に溶解させた。その後に EtOH(50 μl)を加え、攪拌することで前駆体溶液を得た。得られた前駆体溶液は 130℃で 2 時間真空乾燥し、管状炉で 600℃, 8 時間の熱処理を行い、$Li_{10}SnP_2S_{12}$(Solution synthesis(SS))を合成した。得られた試料に対して、X 線回折(XRD)による構造解析と交流インピーダンス法を用いたイオン伝導性を測定した。

３．結果および考察

SEM によって液相法で自作した SnS_2 の粒径を調べたところ、SnS_2(LP)の粒径は SnS_2(Commercial)の 10 分の 1 以下であった。Fig.1 に溶液法(SS 法, SnS_2(Commercial) or SnS_2(LP))およびメカニカルミリング(MM)によって得られた $Li_{10}SnP_2S_{12}$ の XRD パターンを示す。すべての合成法において LGPS 型の結晶構造が得られ、溶液法においても $Li_{10}SnP_2S_{12}$ が合成できることを見出した。また、出発原料に SnS_2(LP)を使用したことで SnS_2(Commercial)を使用した場合と比較すると、不純物相(Li_2SnS_3)が低減するとともに結晶性が向上した。これは液相法で合成した微細な SnS_2 を使用したことで、反応性が向上したためだと考えられる。室温でイオン伝導性を測定した結果、$Li_{10}SnP_2S_{12}$(SS 法, SnS_2(Commercial))では 0.3 mS cm^{-1} であったのに対し、原料を SnS_2(LP)に変更すると 1.1 mS cm^{-1} に向上し、$Li_{10}SnP_2S_{12}$(MM)の導電率(1.1 mS cm^{-1})と同等の高いイオン伝導性を示した。当日は、$Li_{10}SnP_2S_{12}$ の大気安定性評価や全固体電池特性の結果についても報告する。

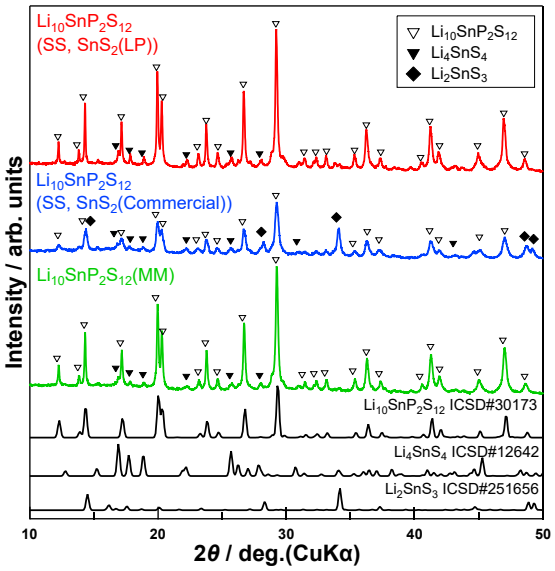


Fig.1 XRD patterns of $Li_{10}SnP_2S_{12}$ synthesized by solution synthesis method (SS, SnS_2(Commercial) or SnS_2(LP)) and mechanical milling (MM).

（参考文献）

(1) N. Kamaya, *et al., Nat. Mater.*, **10**, 682-686 (2011).
(2) K. Hikima, *et al., ACS Appl. Energy Mater.*, **7**, 8788-8796 (2024).
(3) K. Watanabe, *et al., J. Electrochem. Soc.*, **93**, 063019 (2025).

（謝辞）

本研究の一部は、JST-GteX program (JPMJGX23S5)、科研費(JP23K26378)の助成により実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有機溶媒を用いた Li_4SnS_4 固体電解質の溶液合成

〇蒲生浩忠 [1]，乙山美紗恵 [1]，加藤南 [1]，竹市信彦 [1]，森野裕介 [2]，伊藤大輔 [2]，佐野光 [1]
（産総研 [1]，村田製作所 [2]）

Solution Synthesis of Li_4SnS_4 Solid Electrolytes Using Organic Solvents

Hirotada Gamo,[1] Misae Otoyama,[1] Minami Kato,[1] Nobuhiko Takeichi,[1] Yusuke Morino,[2] Daisuke Ito,[2] and Hikaru Sano,[1] (AIST,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

無機固体電解質を用いた全固体電池は、高い出力特性および安全性を示す次世代電池として期待されている。硫化物固体電解質は、室温で高いイオン導電率を示すため、全固体電池用固体電解質として有望な候補である。しかし、硫化物固体電解質の多くは、大気中の水分と反応し、硫化水素を発生する。硫化物固体電解質の中でも、Li_4SnS_4 は高い大気安定性を有するため、全固体電池のための実用的な固体電解質である。Li_4SnS_4 の大量生産には、Li_4SnS_4 の汎用的な溶液合成法の確立が要求される。SnS_2 は有機溶媒中において低い反応性を示すが、エチレンジアミンとチオール系混合溶媒において、チオール溶媒が SnS_2 中の Sn-S 結合を解離することで、Li_2S との反応が進行する。[1] 一方、単純なメタセシス反応から得られた SnS_2 は水溶液中で Na_2S と反応し、Na_4SnS_4 を形成する。[2] 本研究では、メタセシス反応から得られた活性な SnS_2 と Li_2S のエチレンジアミン単一溶媒を介した反応から Li_4SnS_4 を合成する溶液合成法を報告する。

２．実験

SnS_2 は、モル比 2:1 の Na_2S と $SnCl_4 \cdot 4H_2O$ をイオン交換水中で反応させ、沈殿物を回収することで得られた。得られた SnS_2 と Li_2S(モル比 1:2)をエチレンジアミン中で一晩 50℃で攪拌することで、Li_4SnS_4 前駆体溶液を調製した。その前駆体溶液を減圧下 200ºC で 1 時間乾燥させることで、Li_4SnS_4 前駆体粉末が得られ、その後 1 時間熱処理することで Li_4SnS_4 固体電解質を調製した。得られた Li_4SnS_4 の構造特性は、X 線回折（XRD）測定および走査型電子顕微鏡観察によって評価された。また、Li_4SnS_4 のイオン導電率は、交流インピーダンス分光法を用いることで、評価された。

３．結果および考察

CdI_2 型の層構造を持つ SnS_2 は均一で対称的な電子密度分布を有する無極性分子であるため、表面活性が低い。その結果、エチレンジアミン中での SnS_2 と Li_2S の反応速度は非常に遅い。一方、メタセシス反応から合成した SnS_2 は、エチレンジアミン中で Li_2S と反応し、Li_4SnS_4 前駆体溶液を形成した。合成した SnS_2 の高い活性は、形成された非晶質構造に由来すると考えられる。Figure 1 に合成した Li_4SnS_4 固体電解質の XRD パターンを示す。260ºC で熱処理した Li_4SnS_4 は Hexagonal 相を形成した。さらに高い温度で熱処理すると、Orthorhombic 相に変換されることが分かった。260ºC で熱処理した Li_4SnS_4 は、25ºC で 3×10^{-5} S cm^{-1} のイオン導電率を示した。このイオン導電率は、メカノケミカル法によって合成された Hexagonal Li_4SnS_4 の室温イオン導電率と同程度の値だった。[3] これらの結果から、メタセシス反応から合成した SnS_2 を用いることで、エチレンジアミン単一溶媒を介して Li_4SnS_4 を合成できることが実証された。

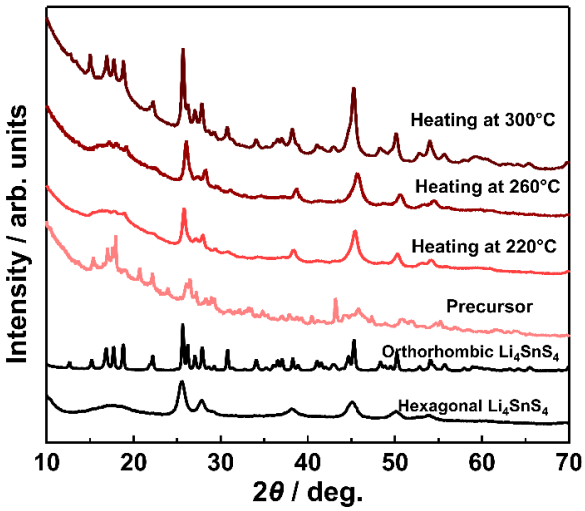


Figure 1. XRD patterns of Li_4SnS_4 solid electrolytes synthesized by the liquid-phase synthesis using ethylenediamine.

(1) Jehoon Woo et al., *Adv. Energy Mater*. **13**, 2203292 (2022).
(2) Hirotada Gamo et al., *Solid State Ionics* **344**, 115133 (2020).
(3) Misae Otoyama et al., *Ceramics International* **47**, 28377 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 11:15 ~ 11:30 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション3（一般講演）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

主催：電池技術委員会

11:15 ~ 11:30

[S6-1_1_08]

アルジロダイト型固体電解質のイオン伝導度測定における成型圧力および拘束圧力の影響

〇鳩谷 和希[1] (1. 株式会社クリアライズ)

©公益社団法人電気化学会

アルジロダイト型固体電解質のイオン伝導度測定における成型圧力および拘束圧力の影響

〇鳩谷 和希 [1]（株式会社クリアライズ [1]）

Effect of pelletizing pressure and operating pressure on ionic conductivity measurement of argyrodite type solid electrolyte

Kazuki Hatoya[1] (CLEARIZE Co., LTd.[1])

１．目的

硫化物系固体電解質は高いイオン伝導度を有し，全固体電池材料として非常に注目されている [1]．先行研究において，圧粉成型によって作製されたペレット状の固体電解質のイオン伝導度は，ペレットに加えられる拘束圧力に依存することが報告されている [2]．また，全固体電池の安定動作には一定以上の拘束圧力が重要であることは広く知られている [3]．本研究においては，電気化学インピーダンス分光法 (EIS) を用いて，アルジロダイト型固体電解質である Li_6PS_5Cl (LPSC) のイオン伝導度測定を行い，LPSC のペレット成型時の圧力および測定時の拘束圧力，さらにイオンブロッキング電極がイオン伝導度に与える影響を調査した．

２．実験

市販されている粉末状の LPSC 試薬から一軸プレスによりイオン伝導度評価用のペレット (10 mm ϕ) を作製した．ペレット成型時の圧力は 130, 260, 380 および 510MPa の 4 条件とした．イオンブロッキング電極として Au 箔 (20 μm t，10 mm ϕ) をペレットに圧着し，その両側を SKD 製の電極押さえで挟む構造とした．そしてペレットをイオン電度評価用の治具に収め，押さえ込みねじによる拘束圧力を加えた状態で固定し，イオン伝導度を測定した．拘束圧力は 20, 40, 60 および 80 MPa の 4 条件とした．

イオン伝導度は EIS により得られる Nyquist プロットより算出し，測定装置としてはポテンショガルバノスタット (Bio-Logic, VMP-300) を使用した．測定周波数範囲は 7 MHz–100 mHz とした．

次に, イオンブロッキング電極の影響を確認するため, 金属箔を用いず電極押さえで直接ペレットを挟む, 5 mm ϕ Au 箔を用いる，10 mm ϕ SUS304 箔 (20 μm t) を用いる，3 条件におけるイオン伝導度測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に，25°C のイオン伝導度に対する成型圧力と拘束圧力条件の影響を示す. イオン伝導度は 1.0–2.4 mS/cm の範囲となり，成型圧力だけでなく拘束圧力もイオン伝導度に影響を与えることを確認した．今回の実験条件においては，成型圧力: 510 MPa，拘束圧力: 60 MPa の条件でイオン伝導度は 2.4 mS/cm の最大値をとった．当日の講演において，各圧力条件におけるペレットの各種分析結果とイオン伝導度の関係性について議論する．

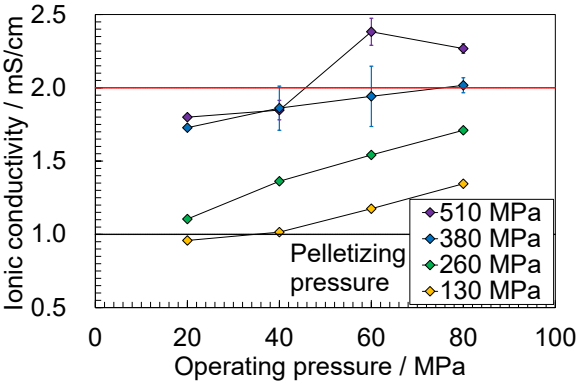


Fig. 1. Ionic conductivity of Li_6PS_5Cl at 25°C

イオンブロッキング電極の影響に関しては, 成型圧力: 510 MPa，拘束圧力: 60 MPa の条件における 25°C のイオン伝導度の値で比較を行った．10 mm ϕ Au 箔を用いた場合は 2.4 mS/cm となったのに対して，それ以外の条件においては 1.8–1.9 mS/cm の範囲となり，2 割程度小さい値となった．

このことから，比較的軟らかい金属である Au をペレットの表面全体に圧着させた場合以外ではペレットと電極の接触面積が十分に確保できず，界面抵抗が大きくなりイオン伝導度を過小評価していることが示唆された．よって，固体電解質のイオン伝導度測定においては固体電解質/電極の界面抵抗を低減することが重要であることが分かった．

(1) A. Hayashi, A. Sakuda, and M. Tatsumisago, *Front. Energy. Res.* **4** (2016).
(2) J. Dunham, J. Carfang, C.-Y. Yu, R. Ghahremani, R. Farahati, and S. Farhad, *Energies* **16** (2023).
(3) Y. Sakka, H. Yamashige, A. Watanabe, A. Takeuchi, M. Uesugi, K. Uesugi, and Y. Orikasa, *J. Mater. Chem. A* **10**, 16602 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 11:30 ~ 12:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション4（特別講演）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

主催：電池技術委員会

11:30 ~ 12:00

[S6-1_1_09]

先端計算から見た蓄電池材料およびその界面におけるイオン輸送

〇館山 佳尚[1,2] (1. 東京科学大学、2. 物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

先端計算から見た蓄電池材料およびその界面におけるイオン輸送

〇館山佳尚 [1,2]（科学大 [1]，物材機構 [2]）

Ion Transport in Battery Materials and at Their Interfaces Revealed by Advanced Calculations

Yoshitaka Tateyama,[1,2] (Science Tokyo,[1] NIMS[2])

１．目的

蓄電池材料（正極・負極活物質、電解液・電解質）内部およびそれらの界面におけるイオン輸送は電子伝導性・電子分極とも関連し、単なる物質輸送だけでなく広義の電荷移動が関わる、電気化学の重要課題の一つと言えるでしょう。しかし、それらの電子・イオンスケールでの振舞いの直接（オペランド）観測はいまだに難しいのが現状です。その点、適切な仮説と精度が担保された先端計算による予言は、高機能材料提案およびイオン輸送の制御に対する重要な知見を与えてくれます。私たちは、実験研究者・開発者とより深く議論することを目的に、スーパーコンピュータ（「富岳」など）を用いた先端計算によるイオン輸送に関する微視的現象の可視化を進めてきました。本講演では、その最近の成果について紹介します [1-4]。

２．実験

(1)講演で紹介する計算はほぼ全て密度汎関数理論(DFT)を用いて全エネルギー、原子間力を計算しています。DFT では古典力場（あるいは機械学習力場）に比べて、電子状態・電子分極をパラメータ調整なしに自然な形で取り込むことができ、より高精度な予言性の高い計算が可能となっています。(2)さらに輸送物性(拡散係数など）を求める際には分子動力学(MD)を多用しています。これはイオン輸送物性がイオンの集団的運動から決まることから、それを取り込むためには MD が必須となるからです。これらの方向性を軸に私たちは様々な計算技術の開発も行なっています。

３．結果および考察

(1)まず高イオン伝導度をもつ固体電解質材料の高速探索法として、DFT-MD のハイスループット化による高精度スクリーニング手法を開発し、有望な Na 系硫化物固体電解質の提案を行いました [2]。本手法からは EwaldSolidSolution なるイオン化合物の安定性を簡便に評価できる DFT サロゲートモデル開発や、プロトン伝導体への拡張も進んでいます。また多目的パレート解析や active learning 機械学習ポテンシャルの利用による固体電解質探索の研究も現在進めています。一方、機能性と合成可能性の両者を満たすためのアプローチにはまだ様々な課題が残っていることも見えてきました。

(2)電極材料においては電子状態の考慮が必須です。私たちは $LiCoO_2$,$LiNiO_2$ をモデル材料として電子伝導度とイオン伝導度の定量的比較を試み、何が $LiCoO_2$ の優れた特性につながっているかを実証しました。また最近では、プルシアンブルー化合物における Li^+,Na^+,K+のイオン伝導性の違いの起源について議論しました。

(3)イオン伝導度に関するもう一つの話題として、蓄電池評価で用いられるイオン伝導度がイオン相関を含んだものであり、多くの計算で求めている自己拡散係数から求められるイオン伝導度と異なるという問題が提起されています。これに対しても私たちは様々な非平衡 MD 手法を開発し、イオン相関の入った協奏的イオン伝導度の予測について高度化を図っています。

(4)上記は全て材料バルク内のイオン輸送に対するアプローチでしたが、最も重要なのは粒界や電極ー電解質界面におけるイオン伝導です。これについてまず安定な界面モデルを構築することが重要であり、私たちは固液界面については MD を活用し、また固固界面に関してはヘテロ界面 CALYPSO 法を開発し、妥当な界面モデルを効率的に構築できるようにしました [3]。その上で電極ーコート層ー電解質界面における様々な電子・イオン移動性の解析を行なっています。中には化学ポテンシャルをベースにした DFT に基づく電気化学理論の提唱も行なっています。また固体電解質では粒界のイオン伝導についても DFT-MD にて解析を行い、電子伝導性とデンドライト成長の関連、ドーパント効果についても解析も進めています。

講演では、以上に関する概略をできるだけわかりやすく説明したいと考えています。

(1) 参考文献多数のため研究室ホームページ参照 https://www.cd-mach.cls.iir.titech.ac.jp/tateyama/
(2) 館山佳尚、張 成燻、JALEM Randy ″第一原理計算を基軸とした 高イオン伝導度固体電解質のハイスループット探索と記述子抽出″、電気化学、Vol. 90、No. 2、150-154 (2023).
(3) 館山佳尚 ”理論計算で探る電極-電解質界面のミクロな過程”、科学、Vol. 93, No.2, 132-136 (2023).
(4) 館山佳尚、JALEM Randy、高博 ″第一原理計算で見たガーネット型固体電解質の粒界イオン伝導とドーパント効果″、セラミックス、Vol. 59, No. 10, 679-682 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション5（一般講演・学生講演）

座長:森 大輔(三重大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S6-1_1_10]

硫化物系固体電解質が駆動するLi過剰系正極材の活性化と電気化学特性向上機構の解明

〇黄 嵩凱[1]、石田 直哉[2]、北林 翔子[1]、島田 真樹[1]、川本 浩二[1]、幸 琢寛[1]、黒葛原 実[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. 産業技術総合研究所)

13:15 ~ 13:30

[S6-1_1_11]

Designing Microstructures of Thick Composite Cathodes with Low Tortuosity and Enhanced Interfacial Contacts for All-Solid-State Batteries with High Rate-Performance

〇カン ビョンヨン[1]、渡邊 健太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] (1. 東京科学大学)

13:30 ~ 13:45

[S6-1_1_12]

インピーダンス分布計測AFMの開発と全固体電池正極の解析

〇山岸 裕史[1]、蒲生 浩忠[1]、前田 泰[1]、城間 純[1]、清林 哲[1]、竹市 信彦[1]、佐野 光[1] (1. 産業技術総合研究所)

13:45 ~ 14:00

[S6-1_1_13]

多元素置換ガーネット型固体電解質のリチウムイオン伝導経路に及ぼす支配因子の探索

〇柳 仙妹[1,2]、寺岡 努[2]、福本 浩[2]、豊田 直之[2]、西村 悠斗[1]、山田 康太郎[1]、成實 俊介[1]、向田 志保[1]、是津 信行[1] (1. 信州大学、2. セイコーエプソン株式会社)

©公益社団法人電気化学会

硫化物系固体電解質が駆動する Li 過剰系正極材の活性化と電気化学特性向上機構の解明

〇黄　嵩凱，石田　直哉，北林 翔子，島田　真樹，川本　浩二，幸　琢寛，黒葛原　実
（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）

Elucidation of Activation and Electrochemical Performance Enhancement Mechanism of Lithium-Rich Mn-Based Oxides Cathode Materials Driven by Sulfide-Based Solid Electrolytes

Willy Shun Kai Bong, Naoya Ishida, Shoko Kitabayashi, Masaki Shimada, Koji Kawamoto, Takuhiro Miyuki and Minoru Kuzuhara (LIBTEC)

１．目的

リチウム過剰マンガン系層状酸化物（Li-rich Mn-based oxides）は、280～300 mAh g^{-1}級の高容量が期待される硫化物系全固体電池（ASSB）において有望な正極材料である [1]。しかし、25℃での容量発現が不十分であることが課題である [2,3]。高温時の容量増加はセル抵抗の低下に起因し、正極活物質や固体電解質（SE）のイオン伝導性向上、ならびに LRMO の活性化が関与すると考えられるが、それぞれの寄与は十分に解明されていない。特に、LRMO と SE を混合するか否かでリチウム脱挿入反応の進行性が異なる可能性があり、両者の比較は材料物性と相活性化の影響を切り分けるうえで有効である。そこで本研究では、SE 混合の有無を比較する 2 種類のセルを用い、サイクリックボルタンメトリー（CV）および Wagner 分極法 [4]（WPM）により、SE が駆動する Li 過剰系正極材料の活性化メカニズムと電気化学特性の向上要因を解明することを目的とした。

２．実験

アルジロダイト型硫化物系 SE（三井金属鉱業製）と $0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ （以下 LRMO-B）を体積比 50:50 で混合し、正極合材を作製した。LRMO-B と SE（有無）の混合粉末（質量比 7:3、100 mg）を直径 1 cm²、588 MPa でペレット成形し、In–Li 合金を 98 MPa で片面に圧着して 2 極式セルを構成した。CV 測定は 2.0–4.8 V（vs. Li/Li^+）、掃引速度 1.0 mV s^{-1} で 10 サイクル実施した。CV 前後で交流インピーダンス（EIS: 10^{-2}–10^6 Hz、10 mV、25/60℃）および WPM 測定を行い、SE 混合の有無による活性化前後の電子伝導度の変化を評価した。

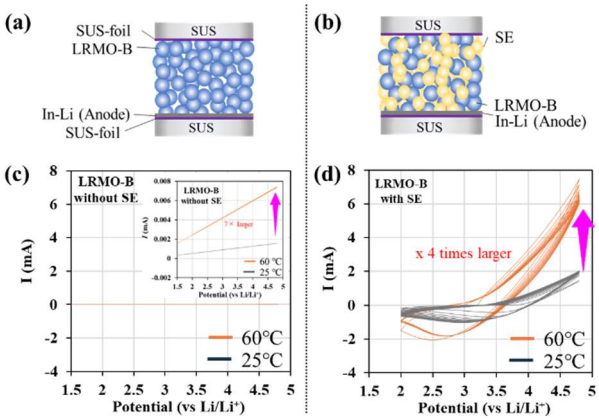


Fig.1 Schematic image of LRMO-B without (a) and with SE (b), CV curves of LRMO-B without (c) and with SE (d) for 10 cycles.

３．結果および考察

LRMO-B の SE 混合有無による 2 極式セルの構造および CV 結果を Fig.1 に示す。SE 無添加セルにおける CV の結果、電流は微小で電圧に比例して増加するものの、明確な酸化・還元ピークは見られず、リチウム脱挿入反応が進行しないことが示唆された。一方、SE 添加セルでは明瞭な電流応答が確認され、リチウム脱挿入反応に伴って活物質の電子伝導性が変化したことが示唆された。25℃で約 3.5/4.0 V、60℃で約 3.0/3.5 V に酸化・還元反応が始まり、特に 60℃では 4.8 V における電流が 25℃の約 4 倍に達し、電気化学活性が顕著に向上することが確認された。これにより、SE の混合がリチウム輸送と相活性化を促進し、室温でも反応が促進されることが示された。さらに、CV 前後における電子伝導度およびインピーダンスの比較から、SE の添加によりリチウムイオンの脱離・挿入が促進され、それに伴って電子移動が生じることで電子伝導性が向上し、Warburg インピーダンスが電荷移動抵抗へと変化することが明らかとなった。

謝辞
本研究は NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発（SOLiD-Next, JPNP23005)」の委託を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(1) K. Nomoto, *et al.*, 2021 電気化学秋季大会, **1G08**, (2021).
(2) W.S.K. Bong, *et al.*, 電気化学会第 91 回大会, **S8-1_1_14**, (2024).
(3) W.S.K. Bong, *et al.*, *Batteries & Supercaps*, **00**, 2500059 (2025).
(4) B. J. Neudecker and W. Weppner, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2198 (1996).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Designing Microstructures of Thick Composite Cathodes with Low Tortuosity and Enhanced Interfacial Contacts for All-Solid-State Batteries with High Rate-Performance

〇カン ビョンヨン [1]，渡邊 健太 [1]，菅野 了次 [1]，平山 雅章 [1]（科学大 [1]）

Byungyeon Kang[1], Kenta Watanabe[1], Ryoji Kanno[1], Masaaki Hirayama[1] (Inst. Sci. Tokyo[1])

1. Introduction

Reducing particle sizes of solid electrolytes (SE) is an effective strategy for controlling microstructures of composite cathodes for all-solid-state batteries (ASSBs).[1,2] However, a composite cathode composed solely of small particles can form numerous grain boundaries, increasing interfacial resistance and causing high tortuosity. Especially in thick electrodes over 100 µm, transport pathways for lithium ions becomes longer, leading to exponential increase in the number of grain boundaries and tortuosity. Thus, utilization of only small particles is disadvantageous in the thick electrodes. In this study, microstructures of 400 µm-thick composite cathodes were controlled by adjusting the solid electrolyte's particle size distribution and the positioning of its fine particles. Then, we investigated the effect of the controlled microstructures on the rate performances of the thick cathodes.

2. Experimental

In this study, we employed a strategy of combining a wet-milled (WM) $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) solid electrolyte, which has a particle size of less than 1 µm and a narrow particle size distribution (small-LGPS), with a hand-milled (HM) LGPS that exhibits high ionic conductivity (large-LGPS). In the conventional mixing method, cathode active material ($LiCoO_2$: LCO) powder and solid electrolyte powder were mixed at a weight ratio of 70:30. In contrast, the pre-mixing method involved a two-step process where small-LGPS was first mixed with the LCO. Subsequently, small- or large-LGPS was added and mixed again. For this method, the final weight ratio of LCO to LGPS was also maintained at 70:30, and the total mixing time was kept identical to that of the conventional method.

Electrodes were fabricated with thicknesses of approximately 400 µm and 120 µm. For the 400 µm-thick electrodes, charge-discharge tests were carried out at C-rates of 0.05 C, 0.1 C, and 0.2 C. For the 120 µm-thick electrodes, the tests were performed at 0.1 C, 0.2 C, 1 C, 2 C, and then again at 0.1 C.

3. Results and discussion

Charge-discharge tests of the obtained 120 µm-thick composite cathodes were carried out. The thick cathode fabricated with both small- and large-LGPS exhibited 98.89% of their initial capacit y after 5 cycles at a 2 C-rate. In contrast, the cathode solely with small-LGPS demonstrated a lower retention of 91.96% under identical testing conditions than that with both small- and large-LGPS. The observed superior performance is explained by the uneven microstructure in which components perform distinct roles, as shown in Fig. 1. Specifically, a continuous network of large-LGPS particles establishes low-tortuosity pathways for efficient, long-range ion transport. Concurrently, small-LGPS particles maximize interfacial contact with LCO to achieve high electrochemical utilization. These results clearly demonstrate that strategic control over SE particle size distribution is vital for enabling fast and stable ion transport in thick electrodes. These findings present a scientific counterargument to the conventional notion that a microstructurally uniform composite is optimal for ion transport.

a) Only small-LGPS

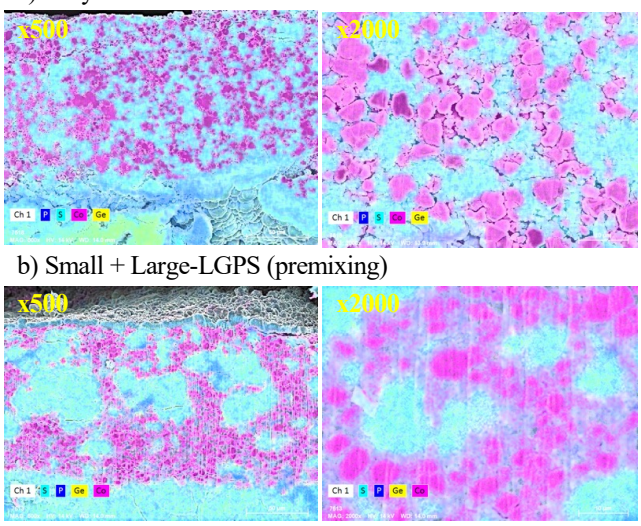


Fig. 1. Cross-sectional SEM-EDX images of 120 µm-thick composite cathodes after cycling. (a) Only small-LGPS sample and (b) Small + Large-LGPS (premixing) sample.

(1) Y. Yamada, *et al.*, *Batteries Supercaps.* 6, e202300261 (**2023**).
(2) W. G. Zeier, *et al.*, *Adv. Energy Mater. 13*, 2302309 (**2023**).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

インピーダンス分布計測 AFM の開発と全固体電池正極の解析

○山岸 裕史，蒲生 浩忠，前田 泰，城間 純，清林 哲，竹市 信彦，佐野 光（産総研）

Development of Impedance Distribution Measuring AFM and Analysis of All-Solid-State Battery Cathode
Yuji Yamagishi, Hirotada Gamo, Yasushi Maeda, Zyun Siroma, Tetsu Kiyobayashi, Nobuhiko Takeichi, Hikaru Sano
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, AIST)

１．目的

電気化学インピーダンス測定は、全固体電池の性能評価や劣化解析などに広く用いられている。一般的な測定方法では、試料内部のインピーダンス成分を解析できるが、それが電池内部のどの部位に起因しているのかを直接特定することは難しい。しかし、電池に印加した交流電圧が内部でどのように分布しているかを測定できれば、インピーダンス成分と電池内部の構造の対応付けが可能になる。こうした考えのもと、我々は走査型インピーダンス顕微鏡（SIM）による全固体電池内部のインピーダンス分布の解析技術を開発した。SIM は、探針-試料間に作用する静電気力の検出に基づいて交流電圧分布を計測する AFM 技術であり、これまでは主に半導体材料の解析に用いられてきた [1]。従来の SIM には、電池性能評価において重要な 10kHz-1MHz の周波数帯での測定が困難という課題があり、この点が SIM の電池材料への適用を制限していた。本研究では、新しい信号検出方式を導入することで、この周波数帯での測定を可能とし、さらに開発した手法を全固体セルに適用して、合剤正極におけるインピーダンス分布の解析を行った。

２．実験

$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM)に $LiNbO_3$ を 2–10 nm 程度均一に被覆した活物質を、アルジロダイト型硫化物固体電解質(SE)およびアセチレンブラック(AB)とともに 10 分間乳鉢で混合することで、70NCM-30SE-3AB(重量比)の正極合材を作製した。この合材を用いて、Li-In | SE | 70NCM-30SE-3AB 全固体セルを作製した。作製した電池は割断後、FIB により断面加工を行い、SIM 測定に適した平坦な断面を得た。その後、電池を 4.25 V (vs. Li^+/Li)まで一度充電し、続いて 3.42 V (vs. Li^+/Li)まで放電し、その電圧に保持した状態で測定を実施した（Fig.1 (a)）。また、ケルビンプローブフォース顕微鏡（KPFM）による表面電位分布測定を SIM 測定と同時に行った。

３．結果および考察

Fig.1 (b)は、集電体近傍における NCM 正極断面の二次電子像である。KPFM で取得した表面電位像（Fig. 1(c)）では、電位が高い方から順に集電体、活物質、SE となっており、それぞれの領域の境界が明瞭に可視化されている。Fig. 1(d)に、電池に印加する交流電圧の周波数を変化させた時の SIM 像（交流電圧の振幅の分布像）の変化を示す。交流電圧の周波数が高い場合（300 kHz）には、電極上で一様な信号が検出された。これは、高周波領域では電池全体のインピーダンスに対する正極合剤内の相対的なインピーダンス成分の大きさが小さく、電圧降下が小さいことを示している。一方、周波数を 500 Hz、20 Hz と低下させるにつれて、活物質/固体電解質界面における信号変化が顕著になることが分かった。これは、活物質/固体電解質界面のインピーダンス成分の寄与が、低周波領域で相対的に増加することを可視化していると考えられる。

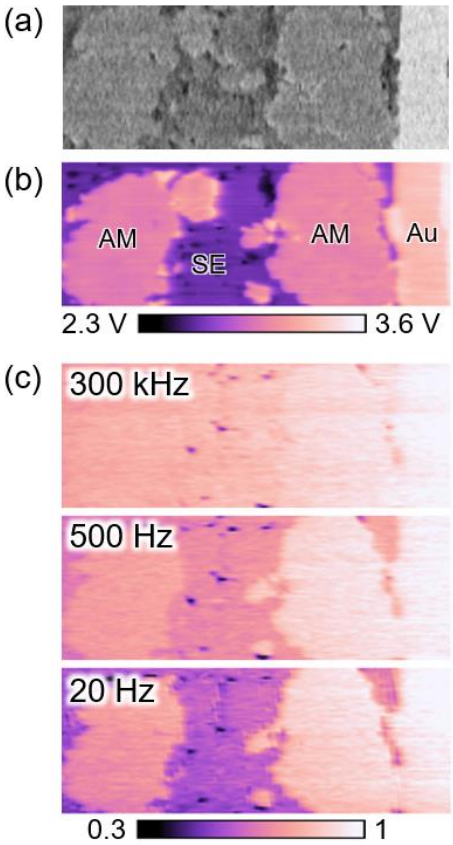


Fig. 1 (a) SEM image of the positive electrode cross-section. (b) Surface potential image obtained by KPFM. (c) Normalized amplitude images of SIM when the frequency of the AC voltage is varied.

参考文献

(1) S.V. Kalinin and D. A. Bonnell, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1306 (2001) 1306

謝辞

本研究は NEDO 委託事業「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発(SOLiD-Next, JPNP23005)」により実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多元素置換ガーネット型固体電解質のリチウムイオン伝導経路に及ぼす支配因子の探索

〇柳仙妹 [1,2], 寺岡努 [2], 福本浩 [2], 豊田直之 [2], 西村悠斗 [1], 山田康太郎 [1], 成實俊介 [1], 向田志保 [1], 是津信行 [1]
（信州大学 [1]，セイコーエプソン株式会社 [2]）

Exploring the Governing Factors of Lithium-Ion Conduction Pathways in Multi-Element Substituted Garnet-Type Solid Electrolytes Using Machine Learning

Xianmei Liu,[1] Tsutomu Teraoka,[2] Hiroshi Fukumoto, [2] Naoyuki Toyoda, [2] Yuto Nishimura, [1] Kotaro Yamada, [1] Shunsuke Narumi, [1] Shiho Mukaida[1] and Nobuyuki Zettsu[1] (Shinshu Univ.,[1] Seiko Epson Corp.[2])

１．目的

ガーネット型固体電解質 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$（LLZO）は室温で 10^{-4} S・cm^{-1} 級の高いリチウムイオン伝導度を示す。リチウムイオン伝導度は，結晶構造や組成，原子配列によって最適化されるため，粒界や異相界面では原子配列の乱れにより顕著に低下する。近年，当研究室では，粒界抵抗の低減やバルク伝導度の向上には，多元素置換による原子配列の散漫化が有効に作用することを明らかにした。(1)-(3) しかし，Li/La/Zr の各カチオンサイトを置換可能な元素やその組み合わせは膨大であり，全ての組み合わせを合成・評価するのは現実的ではない。本研究では，リチウムイオン伝導度やイオン伝導経路の支配因子を明らかにすることを目的として，機械学習を活用した，高リチウムイオン伝導性を示すガーネット型固体電解質組成を探索した。さらに，学習により提案された新規組成ガーネット型固体電解質の合成，構造評価，電気化学評価を行い，リチウムイオン伝導度やイオン伝導経路の支配因子を記述するモデルを検証した。

２．実験

これまでに蓄積してきた Li/La/Zr の各カチオンサイト置換体 LLZO の評価データを教師データとして，目的変数として全伝導度を説明変数として各元素組成をそれぞれ設定し，ベイズ最適化によって Li/La/Zr サイトに任意の元素を多置換した 26 種類の LLZO の候補組成を抽出し，合成した。出発原料を化学量論比で混合後，900 ℃・12 h で仮焼成し，仮焼粉末を得た。得られた仮焼粉末をペレット状に成形し，1000 ℃・10 h で本焼成することで目的組成のペレット焼結体を合成した。X 線回折法による構造解析に加え，イオンミリング加工したペレット断面の FE-SEM 観察とエネルギー分散型 X 線分析により，焼結体断面の微細構造を解析した。さらにペレット両面を乾式研磨した後，活性化電極に Li 金属箔を用いた対称セルを作製し，温度可変交流インピーダンス測定によりリチウムイオン伝導度および活性化エネルギーを求めた。

３．結果および考察

Li/La/Zr サイトを共置換した一連の LLZO の粉末 XRD 測定では，全試料が立方晶 LLZO を主体とし，一部に正方晶相由来の弱い回折線が観測された。断面 EDS マッピングの結果からは，導入した置換元素が粒子内部に均一に分散していることが確認された。緩和時間分布解析法による交流インピーダンススペクトルの解析の結果，ナイキストプロットはバルク，粒界，LLZO/Li 界面の三成分に抵抗分離できることが分かった。今回の探索範囲の中で抽出した組成では，最大で全伝導度 2.66×10^{-3} S·cm^{-1} を達成した。世界最高レベルの伝導度と言える。さらに，全組成について伝導度に対する多変量回帰により，バルクの活性化エネルギーを支配する因子を明らかにした。

謝辞

本研究は，JST-CREST（JPMJCR21B3），科研費基盤研究（A）（25H00798）の支援のもとに遂行されました。

(1) S. Imai, N. Zettsu., The 62nd Battery Symposium in Japan, 1E21 (2021).
(2) Y. Nishimura, S. Imai, N. Zettsu., The Ceramic Society of Japan, The 35th Fall Meeting, 3E01 (2022).
(3) S. Imai, Y. Nishimura, N. Zettsu., The 63rd Battery Symposium in Japan, 3B06 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:蒲生 浩忠(産業技術総合研究所)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S6-1_1_14]

$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{0.5}(PO_4)_3$ベースNASICONガラスセラミックスの焼結温度の低温化

〇猪石 篤[1]、栄部 比夏里[1] (1. 国立大学法人 九州大学)

14:15 ~ 14:30

[S6-1_1_15]

LATP-YPO_4コンポジット系リチウムイオン伝導体における焼成条件と粒子成長の関係

〇茶納 大輝[1]、薮塚 武史[1]、高井 茂臣[1] (1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

14:30 ~ 14:45

[S6-1_1_16]

Na–Fe–S系正極活物質の全固体ナトリウム電池における特性評価

〇土居 勇太[1]、音野 智哉[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

14:45 ~ 15:00

[S6-1_1_17]

ガラス-セラミック法によるナシコン型$Na_3V_2(PO_4)_3$-$Na_3Zr_2(PO_4)_2(SiO_4)$系の酸化物全固体セルの形成と特性

〇林 克郎[1]、荀 勃偉[1]、赤松 寛文[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{0.5}(PO_4)_3$ ベース NASICON ガラスセラミックスの焼結温度の低温化

○猪石篤 [1]，栄部比夏里 [1]（九大 [1]）

Reduction of the sintering temperature for $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{0.5}(PO_4)_3$-based NASICON glass ceramics

Atsushi Inoishi,[1] Hikari Sakaebe[1] (Kyushu Univ.[1])

１．目的

酸化物系全固体電池は安全性の高さから注目されているが、緻密化のための焼結温度の低温化が課題である。NASICON（Na Super Ionic Conductor）型の高速リチウムイオン伝導体である $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$（LAGP）はガラスからの焼結によってガラスセラミックスとすることで比較的低い温度で焼結が可能であるが、依然として 550℃以上でなければ結晶化が起こらない。[1] 本研究では、異なる金属酸化物を添加することで LAGP のガラス転移温度及び結晶化温度を低減することに成功したため報告する。

２．実験

前駆体となるガラスの合成は、Ar 雰囲気下のボールミル混合により行った。出発原料として Li_2O、Al_2O_3、Ga_2O_3、P_2O_5 に加え、種々の金属酸化物を添加した。ボールミル後のサンプルは全て大気中で取り扱い、焼成も大気中にて行った。結晶化挙動については DSC、TG-DTA 及び XRD を用いて行った。焼結体は粉体を一軸加圧で圧粉後、大気炉で焼結させることで作製した。得られた焼結体に集電体として白金スパッタを施し、交流インピーダンス法によりイオン伝導度を測定した。

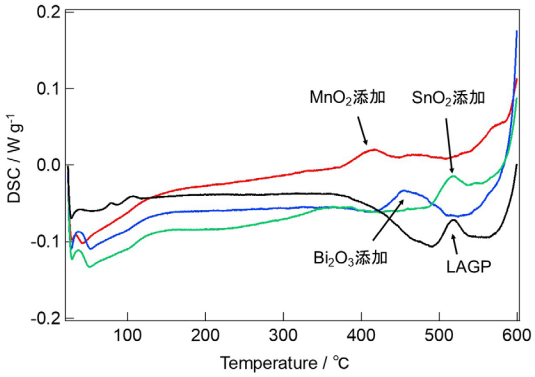


Fig.1 DSC curves for LAGP-based glass.

３．結果および考察

図 1 に従来組成の $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ と、MnO_2 添加試料（$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.45}Mn_{0.05}(PO_4)_3$）、$SnO_2$ 添加試料（$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.45}Sn_{0.05}(PO_4)_3$）、$Bi_2O_3$ 添加試料（$Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.45}Bi_{0.05}(PO_4)_3$））の DSC カーブを示す。$SnO_2$ を添加した試料は、無添加の $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ とほとんど同じガラス転移温度を示した。一方で MnO_2 や Bi_2O_3 のような低融点酸化物を添加するとガラス転移温度の明らかな低温化が観測された。図に示した添加物以外でも、Sb_2O_3（融点 656℃）や V_2O_5（融点 690℃）のような低融点の酸化物を添加しても明確にガラス転移温度は従来組成の LAGP に比べて低温化した。図 2 に、400℃及び 500℃で 5 時間焼結した試料の XRD 測定から見積もった、NASICON 構造の(113)面の結晶子径を示す。500℃で焼結した試料の結晶子径に相関は認められなかったが、400℃で焼成した試料では添加する金属酸化物の融点が低いほど NASICON 構造の結晶性が向上した。このことから、低融点の金属酸化物を添加することでガラス転移温度及び結晶化温度を低温化できることが分かった。低温で結晶化する試料は相対密度も高まっており、緻密化が起こることが確認された。500℃で 20 時間焼結した LAGP の室温のイオン伝導度は 10^{-10} S cm^{-1} 以下であったが、低融点の Bi_2O_3 を添加した試料では 1×10^{-6} S cm^{-1} の室温イオン伝導度を示したことから、低温での結晶化がダイレクトにイオン伝導度に影響していることが明らかとなった。同様に、MnO_2 を添加して 500℃で焼結させた試料でも室温で 8×10^{-7} Scm^{-1} のイオン伝導度を示した。

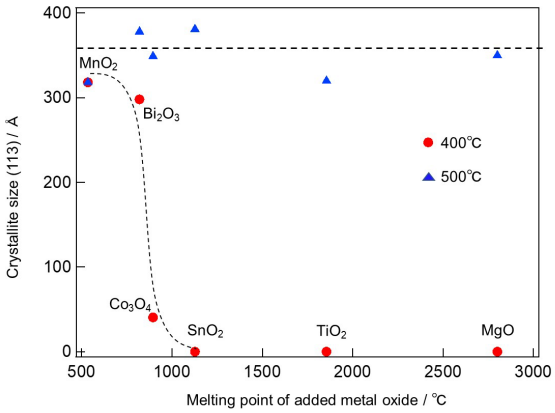


Fig.2 Relationship between the melting point of the added metal oxide and the crystallite size of the sample after calcination.

(1) R. Kurihara, N. Shinada, H. Morimoto, *Electrochemistry*, **91**, 037010 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LATP-YPO_4コンポジット系リチウムイオン伝導体における焼成条件と粒子成長の関係

○茶納 大輝，薮塚 武史，高井 茂臣（京大院エネ科）

Relationship between sintering conditions and particle growth in LATP-YPO_4 composite lithium-ion conductors

Daiki Chano, Takeshi Yabutsuka, Shigeomi Takai (Graduate School of Energy Science, Kyoto University)

１．目的

酸化物系リチウムイオン伝導体 LATP($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ は比較的高いリチウムイオン伝導率を示すが，固体電解質として利用するにはさらなるイオン伝導率の向上が望まれる．我々はこれまで LATP に LLTO 粒子を反応させ，$LaPO_4$ を絶縁体として分散させたコンポジットを合成し，絶縁体分散効果によって母体の LATP に比べて 3 倍程度のリチウムイオン伝導性の向上を見出してきた．また，YTO ($Y_2Ti_2O_7$)粒子と反応させても YPO_4 が絶縁体として分散してイオン伝導率が向上することも報告してきた．LATP-YTO コンポジットでは YPO_4 の粒子成長が遅く 10wt%YTO で最大のイオン伝導率を示すため，YPO_4 の高分散を保ちながら高濃度まで導入できる可能性がある．そこで本研究では，LATP-10wt%YTO コンポジットにおいて焼成時間に対する YPO_4 の粒子成長とその電気伝導性について調べた．

２．実験

分散粒子の出発原料として用いる $Y_2Ti_2O_7$(YTO)は，Y_2O_3 と TiO_2 を混合．1000℃で 10 時間か焼し，粉砕後 200 MPa の静水圧で成型して，1350℃で 10 時間焼成して得た．これを遊星型ボールミルを用いて 400 rpm で 3 時間粉砕して YTO 微粒子を得た．

LATP 前駆体は Li_2CO_3，γ-Al_2O_3 ，TiO_2 および $NH_4H_2PO_4$ を乳鉢で混合し，700℃で 2 時間仮焼して得た．これを 10wt%の YTO 微粒子と共に遊星型ボールミルを用いて 400 rpm で 4 時間混合し，300 MPa の静水圧で成型後，900 ~ 1100℃で 2 ~ 15 時間焼成を行った．

生成物について，粉末 X 線回折測定 (Ultima IV，リガク)により相の同定を行い，SEM (SU6600，日立ハイテク)によってキャラクタライズした．電気伝導率は 25℃で交流インピーダンス法(3531Z ハイテスタ，日置電機)によって測定した．

３．結果および考察

Fig.1 に様々な温度で焼成した LATP コンポジットの XRD パターンを示す．コンポジット試料はいずれも LATP に加えて YPO_4 によるピークが観測された．Fig.2 は LATP-10wt%YTO コンポジットの 25℃で測定した電気伝導率の焼成温度と時間依存性を示す．焼成温度が 1000℃までは導電率は増加し 1000℃を超えると低下した．また焼成温度を 1000℃に固定したところ，焼成時間が 10 時間までは導電率は連続的に増加していき 10 時間を超えると低下した．短時間，低温度側では焼結性の低さから、また長時間，高温度側では粒子成長によって伝導率が低下すると考えられる．

Fig.3 に 10 時間及び 15 時間焼成した LATP-10wt%YTO コンポジット試料表面の SEM 画像(反射電子像)とその粒子分布を示す．10 時間焼成した試料では YPO_4 粒子は 0.5 μm 以下の細かい粒子として均一に分散していたが 15 時間焼成すると YPO_4 粒子は 1 ~ 4μm 程度へと粒子成長した．

これらの結果から細かく分散した YPO_4 粒子によるリチウムイオン電導性が向上することが分かった．

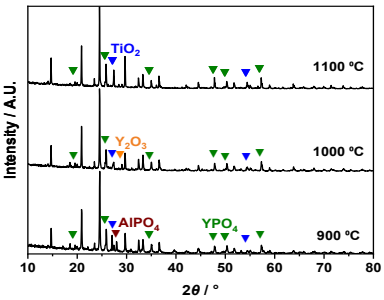


Fig. 1 Power X-ray diffraction patterns of LATP-10wt%YTO composites.

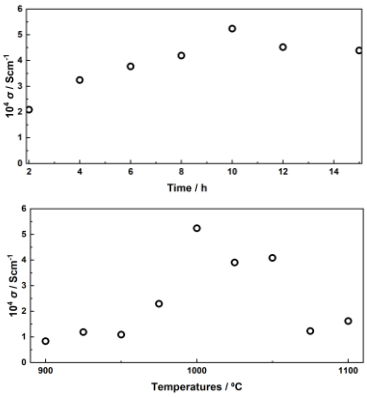


Fig. 2 Conductivity of LATP-10wt%YTO composites plotted against the sintering time and temperatures.

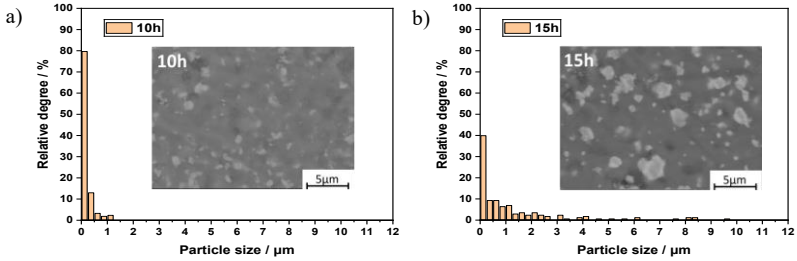


Fig. 3 Particle size dispersion and SEM images (BSE) of the LATP-10wt%YTO sintered for a) 10 h and b) 15 h.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na-Fe-S 系正極活物質の全固体ナトリウム電池における特性評価

○土居 勇太[1], 音野 智哉[1], 本橋 宏大[1], 作田 敦[1], 林 晃敏[1]（大阪公立大学[1]）

Characterization of Na-Fe-S based Positive Electrode Active Materials in All-Solid-State Sodium Batteries

Yuta Doi,[1] Tomoya Otono,[1] Kota Motohashi,[1] Atsushi Sakuda,[1] and Akitoshi Hayashi[1] (Osaka Metropolitan University[1])

１．目的

全固体ナトリウム二次電池は、高い安全性と低コストを兼ね備えた次世代電池として注目されている。ナトリウム含有鉄硫化物正極は、安価で低毒性な鉄の使用や放電状態でのセル作製が可能であるため正極活物質として有望である。我々はこれまでに、Na_2FeS_2[1] または Na_5FeS_4[2] を正極活物質として用いて作製した全固体ナトリウム電池がそれぞれ約 300 mAh g^{-1}, 480 mAh g^{-1} の容量で可逆的に作動することを報告した。

本研究では、ナトリウム含有量の多い結晶相に着目し、400 mAh g^{-1} 以上の高い理論容量を有する Na_6FeS_4 (499 mAh g^{-1})と $Na_7Fe_2S_6$ (404 mAh g^{-1})を合成した。これらを正極活物質として用いた全固体ナトリウム電池を作製し、既報の Na_2FeS_2 や Na_5FeS_4 を加えて 4 種類の正極活物質の電極特性を比較し、評価した。

２．実験

Na_6FeS_4, Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$, Na_2FeS_2 の化学量論比になるように原料の Na_2S, Fe, S を混合し、カーボンるつぼを用いて常圧の Ar 雰囲気で熱処理して試料を作製した。Na_6FeS_4 は、Ar ガス雰囲気のグローブボックス内に設置した電気炉で 800 ℃, 11–13 h の熱処理を行い、電気炉から取り出して空冷した後に粉砕する操作を 2 回繰り返すことで作製した。Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$, Na_2FeS_2 は 750 ℃, 10–18 h の熱処理後、融液をアイロンプレスにより急冷することで作製した。得られた試料に対して、X 線回折(XRD)測定、Raman 分光測定、X 線光電子分光(XPS)測定、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行い、構造評価とモルフォロジー観察を行った。Na_6FeS_4, Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$, Na_2FeS_2 正極活物質、Na_3PS_4 固体電解質、アセチレンブラックを 40:60:6 の重量比で混合し、正極複合体を作製した。これらの正極複合体、固体電解質、Na-Sn 負極を積層して全固体セルを構築し、定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

Na_5FeS_4 と $Na_7Fe_2S_6$ において目的の相が得られ、Na_2FeS_2 の合成では目的の相が主相として得られた。Na_6FeS_4 の合成においても 800 ℃の熱処理を 2 回行うことで Na_6FeS_4 が主相として得られることを確認した。Raman 分光分析では、全ての試料で 340 cm^{-1} 付近に FeS_4 四面体に帰属できるバンドを観測した。Fig. 1 に Na_6FeS_4, Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$, Na_2FeS_2 を正極活物質として用いて作製した全固体セルを、0.13 mA cm^{-2} の電流密度で作動させた 1 サイクル目の充放電曲線を示す。Na_6FeS_4, Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$, Na_2FeS_2 を用いたセルはそれぞれ 506, 433, 403, 302 mAh g^{-1} の初期充電容量を示し、全てのセルで理論容量に近い容量が得られた。Na_2FeS_2 では 3 つのプラトーが観測され、主に 2.4 V までは Fe^{2+}、2.4–3.2 V は S^{2-} の酸化に由来する。[1] Na_6FeS_4, Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$ では 2.5 V 付近にプラトーが観測され、主に硫黄の酸化が容量に寄与していると考えられる。初期放電時には Na_5FeS_4 を用いたセルが最も低い抵抗を示して約 480 mAh g^{-1} の容量が得られた。全てのセルで 2 サイクル目以降も可逆的な充放電が可能であった。0.51 mA cm^{-2} の電流密度においても、Na_5FeS_4 を用いたセルが最も高い約 230 mAh g^{-1} の容量で可逆的に作動した。

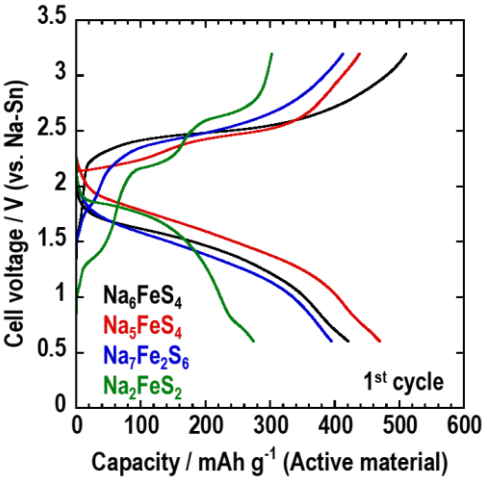


Fig. 1 Initial charge-discharge curves of all-solid-state cells (Na-Sn / Na_3PS_4 / composite positive electrode) using Na_6FeS_4, Na_5FeS_4, $Na_7Fe_2S_6$, and Na_2FeS_2 as positive electrode active materials under the current density of 0.13 mA cm^{-2} at room temperature (~25 ℃).

(1) A. Nasu *et al.*, *Small*, **18** (2022) 2203383.
(2) Y. Doi *et al.*, Submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ガラス-セラミック法によるナシコン型 $Na_3V_2(PO_4)_3$-$Na_3Zr_2(PO_4)_2(SiO_4)$系の酸化物全固体セルの形成と特性

○林 克郎[1]、荀 勃偉[1]、赤松 寛文[1] (九州大学[1])

Fabrication and Characterization of Oxide-Based All-Solid-State Cells in the NASICON-Type $Na_3V_2(PO_4)_3$–$Na_3Zr_2(PO_4)_2(SiO_4)$ System via the Glass-Ceramic Method

Katsuro Hayashi,[1] Bowei Xun,[1] and Hirofumi Akamatsu[1] (Kyushu University)

1. 目的

NASICON 型 $Na_3Zr_2(SiO_4)_2(PO_4)$ (NZSP)系における高い Na^+イオン伝導性から、酸化物 Na 系電池では優れた充放電特性等が期待される。$Na_3V_2(PO_4)_3$ (NVP)は、$E(V^{4+}/V^{3+})$ = ~3.4 V vs. Na にて理論容量 117 mAh g^{-1}および $E(V^{3+}/V^{2+})$ = ~1.7 V にて 59 mAh g^{-1}を有する NASICON 系の代表的な電極材料である。酸化物系の課題である電解質と電極材料の接合のためには、低温で緻密化が期待できるガラス-セラミック法が有望であり、著者らはこれまでに NASICON 型 NZSP と $Na_3Ti_2(PO_4)_3$ (NTP)および NVP について検討を行い、本会でも報告を行った[1-4]。さらに、著者らはハードカーボンと低温焼結性の NZSP 電解質からなる共焼成電極が、酸化物 Na 系の負極として有望であることを報告している[5]。本発表では、ガラス-セラミック焼結の NVP 電極について、その電気化学特性向上と詳細な特性の調査を行った結果について述べる。

2. 実験

結晶性 NVP と同等の Na,V, P の比率を有する $37.5Na_2O$-$25V_2O_5$-$37.5P_2O_5$(mol%) (NVP323)ガラスを融解急冷で得た。NVP323 ガラスを粉砕して前駆体とした。電解質基板として、室温で 6.0×10^{-3} S cm^{-1} の全伝導度を報告した $Na_{3.45}Zr_{1.95}Al_{0.05}Si_{2.4}P_{0.6}O_{12}$ 組成を含む NZSP 系セラミック板[6]を用いた。電解質上への NVP ガラス・スラリーのスピン・コーティングと焼結によって電極を形成した。電子導電助剤の添加の効果も検討した。対極として圧着した金属 Na 電極を用いたハーフセルを用いて電気化学特性を評価した。また、電解質両面に NVP 電極を形成した対称セルについても評価を行った。

3. 結果および考察

750 °C で 0.5 時間、5% H_2/Ar 雰囲気下で熱処理を行うことで NASICON 型 NVP からなる多結晶膜(典型的な厚み~3 μm)が得られた。1.0–4.0 V 間の CV 測定では、1.6 V と 3.4 V での V^{3+}/V^{2+}と V^{4+}/V^{3+}に対応する($Na_xV_2(PO_4)_3$ 組成において、それぞれ x = 4–3 および 3–1) 酸化還元ピークが観測され、それらの特性から最適な電子導電助剤の添加量が決定された。V^{3+}/V^{2+}のみに対応する 1.0–2.6 V での充放電と、V^{4+}/V^{3+}に対応する 2.6–4.0 V の充放電では、それぞれ約 55 および 80 mAh g^{-1} の容量を伴った比較的良好なサイクル特性が得られた。しかし両者の酸化還元を跨ぐ 1.2–4.0 V 間のサイクルでは、容量の減少が著しかった。各充電状態の試料をサンプリングして、詳細な XRD 評価を行ったところ、x が 1 から 4 に増加するにつれて、R-3c, $R2_1/c$, $C2/c$, R-3c と結晶対称性が変化して、総体積変化率は約 11%であった。この結果は、NVP に関する詳細な結晶化学を報告した既報[7]と概ね一致した。今回の試料は比較的緻密な焼結体から成るため、体積ひずみによるクラック発生等による導電経路遮断が、広い Na 組成(x)変化のサイクルにおいて顕在化したものと解釈される。他方、V^{3+}/V^{2+}と V^{4+}/V^{3+}の酸化還元を負極と正極に分担した対称セルでは、正極容量 80 mAh g^{-1} にて安定な 100 サイクルの充放電を観測した。この結果も体積ひずみの影響を支持していて、この緩和のための方策が今後の課題となる。

参考文献

[1] S. Jia, H. Akamatsu, G. Hasegawa, S. Ohno, K. Hayashi, *Ceram. Int.* 8, 24758 (2022).
[2] S. Jia, S. Ohno, J. Wang, G. Hasegawa, H. Akamatsu, K. Hayashi, *ACS Appl. Energy Mater.* 6, 317 (2022).
[3] S. Jia, S. Ohno, J. Wang, G. Hasegawa, H. Akamatsu, K. Hayashi, 2022 年電気化学会秋季大会, 1N16.
[4] 李 越荣，荀 勃伟，赤松 寛文，林 克郎, 2023 年電気化学会秋季大会, S6-1-1-16
[5] B. Xun, J. Wang, Y. Sato, G. Hasegawa, H. Akamatsu, K. Hayashi, *J. Mater. Chem. A* 13, 1766 (2025).
[6] B. Xun, J. Wang, Y. Sato, S. Jia, S. Ohno, H. Akamatsu, K. Hayashi, *Adv. Energy Mater.* 15, 2402891 (2025).
[7] S. Park, Z. Wang, Z. Deng, I. Moog, P Canep, F, Fauth, D. Carlier, *et al.*, *Chem. Mater.* 34, 451 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション7（一般講演）

座長:林 克郎(九州大学)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S6-1_1_18]

全固体ナトリウムイオン電池向けポリエーテル電解質の技術開発

〇岩間 詠志[1]、松尾 孝[1]、近田 安史[1] (1. 株式会社　大阪ソーダ)

15:15 ~ 15:30

[S6-1_1_19]

ケイ酸塩系ナトリウムイオン導電体の低温焼結と全固体電池への応用

〇高瀬 聡子[1]、川原 大星[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学)

15:30 ~ 15:45

[S6-1_1_20]

硫化物系全固体電池における電極材料評価用対極の開発

岡島 武義[1]、池澤 篤憲[1]、伊藤 宏[2]、石田 直哉[2]、城間 純[2]、川本 浩二[2]、〇荒井 創[1] (1. 東京科学大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:45 ~ 16:00

[S6-1_1_21]

Battery voltage analysis of All-Solid-State Sulfide Batteries

〇バナージ ディープ[1]、別役 潔[1]、市川 智之[2]、佐々木 勇治[2]、黒葛原 実[2]、小林 剛[1] (1. 一般財団法人電力中央研究所、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

©公益社団法人電気化学会

全固体ナトリウムイオン電池向けポリエーテル電解質の技術開発

○岩間詠志 [1]，松尾孝 [1]，近田安史 [1]（株式会社大阪ソーダ [1]）

Development of polyether electrolyte for all-solid-state sodium-ion batteries

Eiji Iwama,[1] Takashi Matsuo,[1] and Yasushi Konda[1]
(OSAKA SODA CO., LTD.[1])

１．緒言

ナトリウムイオン二次電池（NIB）はリチウムイオン二次電池（LIB）に比べて資源が豊富かつコスト面で優位性があり，定置用電源への適用が期待されている．しかしながら，一般的に LIB と同様に NIB も可燃性，揮発性の電解液が使用されており，電池の発火や漏洩といった安全性の面で問題を抱えているため，電解質を液体から固体に変えた全固体電池の開発が進められている．固体高分子電解質（SPE）は，電解液の液漏れがないことに加えて，柔軟性，加工性，界面接合性の面で優れており，実用化に向けた多くの利点を有している [1]．しかしながら，SPE の代表とされるポリエチレンオキシド（PEO）を用いた SPE は室温以下になるとポリマー鎖の結晶化によりイオン伝導率が急激に低下してしまうため実用的なレベルに至っていない．そこで本研究では，結晶化を抑制したポリエーテル OS-A，および結晶化の抑制に加えて側鎖にイオン伝導性官能基を有するポリエーテル OS-B を電解質層に用いて全固体 NIB を作製し，電気化学的特性評価を実施した．

２．実験

ポリマーとして OS-A，OS-B および市販品 PEO を，支持塩としてナトリウムビス（フルオロスルホニル）イミド（NaFSI）を任意の割合にてアセトニトリルに溶解させた後，光開始剤を添加した．次いで，PET フィルムにキャストし，60ºC で 1 時間の加熱乾燥および室温にて 24 時間真空乾燥させた．その後，光照射により架橋させて電解質層シートを作製した．電極シートは，活物質として正極に $NaFe_{0.4}Ni_{0.3}Mn_{0.3}O_2$，負極にハードカーボン（HC），導電助剤としてアセチレンブラックおよびカーボンナノチューブ，バインダーとして OS-B を用いて 87 / 3 / 10（wt. %）となるように *N*-methyl-2-pyrrolidone（NMP）を溶媒としてスラリーを作製しアルミ箔に塗布し，真空加熱乾燥により溶媒を除去して作製した．充放電試験はラミネートセルにて，電圧範囲 1.0－4.0 V，測定レート 0.1*C*，温度 60ºC の条件で行った．

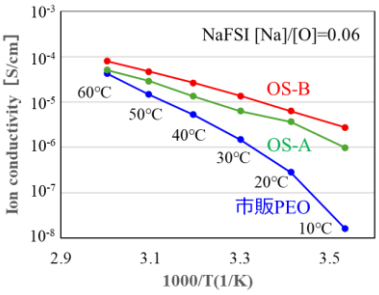


Fig. 1 Ionic conductivity of Polymer electrolyte.

３．結果および考察

Fig. 1 は OS-A，OS-B，市販 PEO からなる電解質層シートにおけるイオン伝導率の温度依存性を示す．市販 PEO は 30ºC 以下において急激にイオン伝導率が低下した．これは，ポリマー鎖が結晶化し，主鎖運動性が損なわれたためと考えられる．これに対し，OS-A，OS-B は室温付近の低下が抑制され，OS-B が最も高い値を示した．これは，OS-B が側鎖にイオン伝導性官能基を有することで Na 塩の乖離が促進されキャリアイオン濃度が増加したためと考えられる．Fig. 2 はこれらのポリマー電解質層シートを用いて作製したフルセルの充放電サイクルにともなう放電容量の推移を示す．市販 PEO は膜の強度不足により短絡してしまい充放電できなかった．一方，OS-A ，OS-B は可逆的な充放電特性を確認し，全固体 NIB として使用可能であることがわかった．特に，OS-B は 20 サイクルにわたって安定したサイクル特性を示した．これは，OS-B が優れたイオン伝導性を有しており，電極/電解質界面における Na^+の移動がスムーズに行われたためと考えられる．当日は各電解質層シートの機械的特性や熱的特性についても報告する．

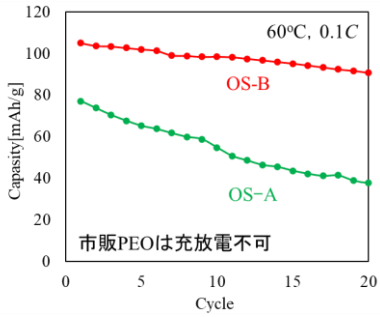


Fig. 2 Cycle performance of $NaFe_{0.4}Ni_{0.3}Mn_{0.3}O_2$ | Polymer electrolyte | HC.

(1) Y. Kobayashi, K. Shono, T. Kobayashi, Y. Ohno, M. Tabuchi, Y. Oka, T. Nakamura and H. Miyashiro, *J. Power Sources* **341**, 257-263 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ケイ酸塩系ナトリウムイオン導電体の低温焼結と全固体電池への応用

○高瀬 聡子[1]、川原 大星[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学)

Low-temperature sintering of sodium-ion conductors based on silicate and their application to all-solid-state batteries

Satoko Takase,[1] Taisei Kawahara,[1] Toshiyuki Takizawa[1] , and Youichi Shimizu[1] (Kyushu Inst. Tech.,[1])

１．目的

二次電池の安全性向上のために進められている全固体化には化学的に安定な高導電性固体電解質が必要であり、頑丈な珪酸塩骨格を持つナトリウムイオン導電性固体電解質 $Na_5RESi_4O_{12}$ (RE = 希土類元素) に着目して単相化と高密度化による導電性の改善を検討してきた。その結果、原料水溶液をマイクロ波で加熱するマイクロ波アシスト湿式合成法により単相で高密度の試料が得られることを見いだしている。[1)] この固体電解質を用いて全固体電池を構成する場合に界面抵抗低減のために電極材料との焼結接合が効果的と考えられるが、この固体電解質を高密度化するためには多くの組成で 1000℃以上の焼結条件が必要なために電極材料に高温耐性が要求される。そのため使用可能な電極材料を増やすために低温焼結を可能とする組成の検討を行った。

２．実験

実験方法 $Na_5RESi_4O_{12}$ の合成は湿式合成法で行った。化学量論組成の$(C_2H_5)_4SiO_4$、Na_2SiO_3・$9H_2O$ と金属硝酸塩の水溶液に対しマイクロ波加熱処理を施して均一な一次粒子を析出させた後に蒸発乾固し 700℃で仮焼を行った。仮焼体を遊星ボールミルで粉砕後、ディスク成型し各温度で焼成した。仮焼前後の粉末に対して熱分析、粉末と焼結ディスクの XRD 分析を行った。イオン導電性測定は交流インピーダンス法により行った。さらに酸化物系電極活物質と固体電解質の仮焼粉末を重量比１：１で混合した後に固体電解質の仮焼粉末と積層したディスクを形成し種々の温度で焼結した。

３．結果および考察

$Na_5RESi_4O_{12}$ の導電性はナトリウムイオン移動経路を構成する希土類の大きさに影響されることが報告されているが [2)]、本研究の合成方法では、RE = Dy の時に高導電性を示した。また希土類元素を鉄で置換した $Na_5FeSi_4O_{12}$ が導電性は低いが、低融点を示したので焼結が進行することを期待して $Na_5Dy_{1-x}Fe_xSi_4O_{12}$ の x = 0, 0.05, 0.10 , 0.20 を種々の焼結条件で合成することを試みた。x = 0 の無置換系は、1000℃以上の焼結でのみ高密度試料が得られたが Fe 置換系 x = 0.05, 0.10 , 0.20 は 1000℃以上の焼結では融解した。一方、Fe 置換系は 850~900℃ほぼ単相のディスクが得られ高密度のものもあった。表 1 に 850℃で焼結したディスクの Fe 置換量(x)と密度、導電性をまとめた。x= 0.05, 0.10 で密度の向上が見られたが、x = 0.2 系では低下した。高密度の x = 0.05, 0.10 系のディスクは高い導電性を示した。導電性は密度に大きく影響することがわかった。x = 0.10 系の仮焼粉末と高表面積 Bi 系パイロクロア型酸化物粉末を活物質として混合し、850℃で焼成し正極接合体を作製した。また電池性能についても検討を加えた。

Table 1 Characteristics of $Na_5Dy_{1-x}Fe_xSi_4O_{12}$ discs sintered at 850℃.

x = in $Na_5Dy_{1-x}Fe_xSi_4O_{12}$	Density (%)	Conductivity ($\times 10^{-4}$ S/cm at 30℃)	Ea (eV)
0.20	75	3.1	0.26
0.10	84	5.0	0.21
0.05	82	3.7	0.26
0.00	73	1.7	0.38

(1) S. Takase, K. Nakashima, M. Arima K. Terada, and Y. Shimizu, *Solid State Ionics*. **364**, 115617 (2021).
(2)R. D. Shannon, B. E. Tayler, T. E. Gier, H-Y, Chen, T. Berzins, *Inorganic Chemistry,* **17**(4),958(1978)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化物系全固体電池における電極材料評価用対極の開発

岡島武義[1]，池澤篤憲[1]，伊藤宏[2]，石田直哉[2]，城間純[2]，川本浩二[2]，◯荒井創[1]
（東京科学大[1]，技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）[2]）

Development of counter electrodes to evaluate electrode materials for sulfide-based all-solid-state batteries

Takeyoshi Okajima[1], Atsunori Ikezawa[1], Hiroshi Ito[2], Naoya Ishida[2], Zyun Siroma[2], Koji Kawamoto[2], and Hajime Arai[1]
(Institute of Science Tokyo[1], Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center[2])

１．目的

硫化物系固体電解質を用いる全固体電池が注目を集めており、様々な電極材料の安定性が評価されている。電極の単極評価には、固体電解質に対して安定な対極材料が必要であるが、硫化物系固体電解質の熱力学的に安定な電位範囲は比較的狭く[1-3]、対極に広く用いられるインジウムーリチウム合金（0.62 V vs. Li/Li$^+$）では固体電解質の還元が徐々に進行する。そこで著者らは安定性の高い対極材料の探索を進め、全固体電池用の参照極としても用いられるチタン酸リチウム（LTO）[4]が、電位が 1.55 V vs. Li/Li$^+$とやや低いものの、充放電の格子体積変化が微少で安定性が高く、有望な対極材料であることを見出している[5,6]。 本報告では LTO よりも高い電位を有する対極材料候補の検討結果を報告する。

２．実験

活物質に固体電解質 $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ および導電剤を混合した合剤電極を用い、圧粉体セルにて特性を評価した。

３．結果および考察

硫化物電極は、正極材料としては比較的電位が低く、表面反応抑制の点でも有望と考えられる。TiS_2[7] は平均 2.1 V の作動電位を示し、良好な可逆性を示した。また Li 挿入も脱離もできる電極材料として知られる $LiVS_2$[8, 9] を試みたところ、図 1 に示すように、リチウム挿入側(a)では電位が低くヒステリシスも大きかったが、リチウム脱離側(b)では 2.0-2.5 V と理想的な電位を示し、またヒステリシスも小さいことが分かった。また活物質の電子伝導性が高く、炭素材料なしでも機能することを確かめている。これらの対極材料を、リチウム含有層状正極の対極に適用する際にはリチウム受入型、黒鉛負極の対極に適用するにはリチウム放出型とする必要があり、それぞれヨウ素処理[8]、リチウムナフタレニド処理[4]の適用が有望と考えられる。

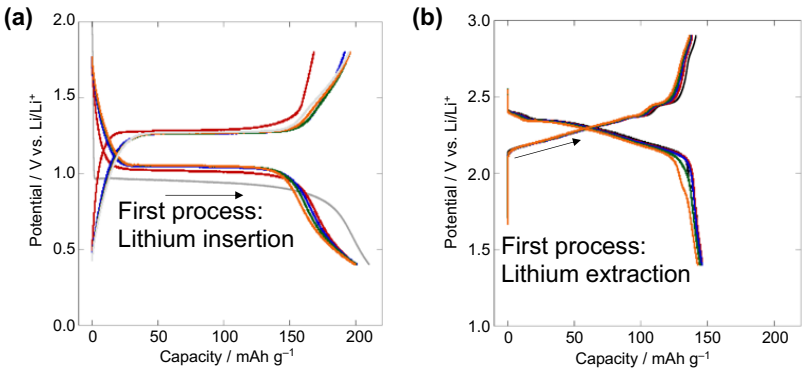


Fig. 1 Voltage profiles of $LiVS_2$ electrodes where (a) lithium insertion and (b) lithium extraction were employed in the first processes.

参考文献

(1) Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 23685 (2015).
(2) W. D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, and G. Ceder, *Chem. Mater*., **28**. 266 (2016).
(3) T. K. Schwietert, A. Vasileiadis, and M. Wagemaker, *JACS Au*, **1**, 1488 (2021).
(4) A. Ikezawa, G. Fukunishi, T. Okajima, F. Kitamura, K. Suzuki, M. Hirayama, R. Kanno, and H. Arai, *Electrochem. Commun*. **116**, 1067743 (2020).
(5) 伊藤，宮下，石田，川本，第 65 回電池討論会, 1G08 (2024).
(6) 宮下，伊藤，石田，川本，第 65 回電池討論会, 1G09 (2024).
(7) M. S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.*, **123**, 315 (1976).
(8) D.W. Murphy, C. Cros, F.J. Di Salvo, and J.V. Waszczak, *Inorg. Chem.,* **16**, 3027 (1977).
(9) K. Takada, T. Inada, A. Kajiyama, M. Kouguchi, S. Kondo, and M. Watanabe, *J. Power Sources,* **97-98**, 762 (2001).

謝辞 本研究は NEDO 次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発（SOLiD-Next, JPNP23005）の委託を受けて実施されたものであり、関係各位に深く感謝する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化物型全固体電池の電池電圧解析

○バナージ ディープ[1], 別役 潔[1], 市川 智之[2], 佐々木 勇治[2], 黒葛原 実[2], 小林 剛[1]
（一般財団法人 電力中央研究所[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]）

Battery voltage analysis of All-Solid-State Sulfide Batteries

Deep Banerjee,[1] Kiyoshi Betsuyaku,[1] Tomoyuki Ichikawa,[2] Yuji Sasaki,[2] Minoru Kuzuhara,[2] and Takeshi Kobayashi[1]
(CRIEPI[1], LIBTEC[2])

１．Introduction

High energy density of All-solid-state batteries (ASSB) makes them a promising candidate for future commercialization. However, their behavior in high temperature environments has not been clarified and has been extensively studied. Herein, in this research along with the given characterization techniques we introduce the battery voltage analysis and optimization fitting tool[1], developed within our research framework, and correlate the two methods to bring a substantial understanding in the capacity change as a function of temperature.

２．Experiment

Cells were fabricated by pressing $LiPS_6Cl$ solid electrolyte (SE) in between $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM 523) cathode and graphite anode powders in the die. The dies were tightened in a SUS case. The fabrication was carried out in an Ar-filled glove box with a dew point < -90℃, and an oxygen concentration <1 ppm. A thermostatic chamber was used to charge the cells to 4.2 V at a constant current (CC) of 0.05 C-rate and were discharged to 3.0 V at 0.05 C-rate over three cycles. The process was carried out at 25℃ and higher to study the change in the capacity as a function of the elevated temperature.

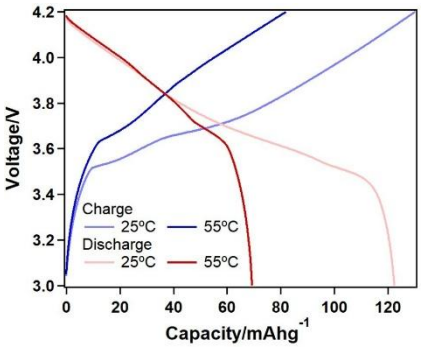


Fig. 1 Charge−Discharge Curve

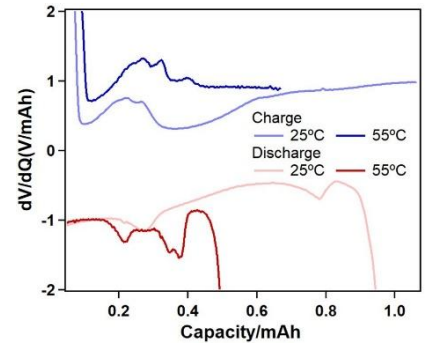


Fig. 2 Voltage derivative plot

３．Results and Discussion

The impact of temperature on charge-discharge at 25℃ and 55℃ was evaluated as illustrated in Fig.1. Each cell was soaked in the respective temperature for 3h before the start of the cycling process. An overall 37% decrease in charge and 43% decrease in discharge at 55℃ is observed for the 3rd cycling process as relative to 25℃. Further differences in the electrochemical performance were observed in the voltage derivative plots shown in Fig. 2. A positive peak shift at 55℃ might indicate the increase in Li ion mobilities causing excessive intercalation flux of Li ions to graphite anode initially but finally degrading the capacity due to anode surface strain arising from continuous high rate of Li ion diffusion. As such, density of Li ions de-intercalating from graphite anode per unit surface might result in a degraded capacity resulting in lower peak shifts at the discharge process compared to 25℃. To validate the findings, an optimized voltage analysis will be carried out further to estimate the change in the active mass and SEI layer growth from the fitted parameters[1]. Additionally material characterization using XRD and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) will be performed to correlate the given theoretical findings for a better understanding and explanation at the time of the presentation.

Acknowledgment

This work is based on the results obtained from a project, SOLiD-Next (JPNP23005), subsidized by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Reference

(1) K. Betsuyaku, and T. Kobayashi, *J. Power Sources*, **565**, 232893 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

主催：電池技術委員会

16:00 ~ 16:15

[S6-1_1_22]

ガーネット型固体電解質/Li_3YCl_6複合電解質のイオン導電性および短絡抑制効果

〇和田 拓也[1]、森 大輔[1]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[S6-1_1_23]

Li^+/Na^+混合固体電解質を用いたLi/TiF_3電池における充放電特性の解明

〇佐野 海成[1]、宮崎 怜雄奈[1]、日原 岳彦[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

16:30 ~ 16:45

[S6-1_1_24]

全固体電池用ハロゲン化物固体電解質の液相合成

〇蒲生 浩忠[1]、橘田 晃宜[1]、竹市 信彦[1] (1. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

ガーネット型固体電解質/Li_3YCl_6複合電解質のイオン導電性および短絡抑制効果

〇和田 拓也，森 大輔，田港 聡，今西 誠之（三重大）

Ionic conductivity and short-circuit suppression of garnet-type solid electrolyte/Li_3YCl_6 composite electrolytes

Takuya Wada, Daisuke Mori, Sou Taminato and Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

１．目的

全固体リチウム電池は、高エネルギー密度、高出力という観点から次世代電池として期待されている。酸化物系固体電解質である $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ は高いリチウムイオン導電性と金属 Li に対する化学的安定性を持つ一方で、金属 Li を負極に用いた場合、充電時にデンドライト状に析出した金属 Li が粒界を通じて正極に達し、内部短絡を引き起こすことが課題として挙げられる。これまでにガーネット型固体電解質に金属塩化物を複合化することで Li デンドライトの成長を抑制できることが明らかとなった [1]。しかし、リチウムイオン導電性の低下や、試料作製に SPS 焼成などの特殊な手法が必要となることが課題となっている。そこで、本研究では $Li_{6.25}Ga_{0.25}La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO-Ga)と、室温でのプレスで緻密化が可能で、比較的高いリチウムイオン導電性を有する Li_3YCl_6 (LYC)との複合化を行い、成形体内の粒子分布やイオン導電性、短絡抑制効果について検討した。

２．実験

LLZO-Ga の合成は固相法で行った。所定のモル比の Li_2CO_3, Ga_2O_3, $La(OH)_3$, ZrO_2 を秤量し、ヘキサン溶媒中でボールミル混合を行った。乾燥後、得られた試料粉末を 800 ℃で 12 h 仮焼した。仮焼後の試料粉末をボールミルで粉砕後、ペレット成型し、1050 ℃ 12 h 本焼することにより LLZO-Ga を得た [2]。LYC の合成はメカノケミカル合成法を用いて行った。所定のモル比の LiCl と YCl_3 を秤量し、乳鉢混合後、150 rpm, 2 h でボールミル混合を行った。その後、550 rpm, 3 h ボールミル混合を行うことで LYC を得た。LLZO-Ga と LYC 複合化は所定の重量比でボールミル混合することで行った。得られた複合電解質を 2 ton, 5 min でプレス成形、150 MPa, 10 min で静水加圧後、焼成せずにインピーダンス測定、リチウムの溶解析出試験に供した。これらの測定には Li 対称セルを用いた。

３．結果および考察

Fig. 1 に LYC 添加量の異なる LLZO-Ga/LYC 複合電解質の破断面の SEM 像を示す。0 wt.%では LLZO-Ga 粒子の剛性の高さにより良好な粒界形成が困難であり、空隙が顕著に見られた。50 wt.%では約 5 μm の LLZO-Ga 粒子の周囲に約 1 μm の LYC 粒子が分布していた。LYC 添加量の増加に伴い、LLZO-Ga 粒子が LYC 粒子により全体的に被覆されていく様子が見られた。100 wt.%では空隙が少なかった。これは LYC の加工成形性の高さを示している。Fig. 2 に LLZO-Ga/LYC の 25 ℃でのナイキストプロットを示す。Li/複合電解質の界面抵抗は 10 wt.%未満で著しく大きく、30 wt.%以上から顕著に減少した。50 wt.%で最も低くなり、70 wt.%以上では再び増加した。10 wt.%未満では、LLZO-Ga の剛性の高さと緻密性の低さにより界面の接触性が悪くなったと考えられる。70 wt.%以上では LYC の金属 Li に対する安定性の低さが影響していると考えられる。リチウム溶解析出試験の結果、臨界電流密度は 50 wt.%が一番大きくなった。

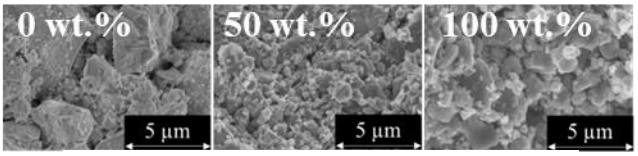


Fig. 1 LLZO-Ga/LYC の破断面の SEM 像.

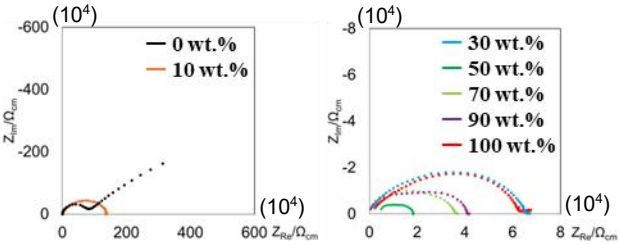


Fig. 2 LLZO-Ga/LYC の 25 ℃での
ナイキストプロット.

参考文献
(1) 勝 涼太，森 大輔，赤谷 輝幸，田港 聡，今西 誠之，第 62 回電池討論会 講演要旨集，1E22 (2021).
(2) D. Mori, et al, *J. Ceram. Soc. Jpn.,* 131 (2023) 690-695.

謝辞 ： 本研究は JSPS 科研費 JP23H02060 の助成を受けて行われました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li^+/Na^+混合固体電解質を用いた Li/TiF_3 電池の充放電特性

○佐野海成[1]、宮崎怜雄奈[1]、日原岳彦[1]（名古屋工業大[1]）

Charge and discharge characteristics of Li/titanium fluoride batteries with Li^+/Na^+ mixed solid electrolytes

Kaisei Sano[1], Reona Miyazaki[1], Takehiko Hihara[1] (Graduate School of Engineering, Nagoya institute of Technology[1])

１．目的

近年、高いリチウムイオン伝導性と電気化学的安定性を両立させるため、さまざまな固体電解質が研究されてきた。これまで当研究室では Li^+/Na^+固体電解質である $9(15NaI\cdot NaBH_4)\cdot LiI$ を開発した。これは NaI の母格子の Li^+と BH_4^-が置換固溶した固溶体であり、10 mol%程度存在する Li^+が優先的に NaI 中を伝導し、室温で 10^{-5} S/cm 程度の Li^+伝導度を示す[1]。これまでにこの電解質を用いて Li/S や Li/TiS_2 電池を作製し、動作を実証した[2,3]。しかし、これら電池の容量は理論値を超えず、その電池性能は Na^+を含まない LiI ベースの電解質を使用したセルとほぼ同等であった。本研究ではより動作電圧が高い TiF_3 を用いて[4]全固体電池を構築し、その充放電特性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

$9(15NaI\cdot NaBH_4)\cdot LiI$ 固体電解質（以下、SE）は、Ar 雰囲気下で遊星ボールミルを用いて合成した[1]。正極材料は、TiF_3（または TiF_4）（Aldrich 社製）、SE、アセチレンブラック（STREM CHEMICALS 社製）を重量比 3:3:4 で混合し、ZrO_2製容器（12 mL）内で Ar 雰囲気下、200～600 rpm で遊星ボールミルを行い作製した。セルの組立ては、まず約 200 mg の SE をポリエーテルエーテルケトン（PEEK）シリンダー内において約 90 MPa で一軸圧縮してペレットを形成し、その一面に 2.5～3.5 mg の正極材料を配置して約 450 MPa でプレス成型した。反対側にはリチウム金属箔（本城金属）をセットした。作製した電池に対し、60 °C において定電流法で充放電測定を行った。また、各充放電状態の正極材料に対して X 線光電子分光法（XPS）、X 線吸収微細構造解析（XAFS）および収束イオンビーム（FIB）-SEM-EDS 観察を実施し、充放電に伴う Ti の酸化状態の変化および構造的変化を解析した。

３．結果および考察

TiF_3 は 1.5～3.5 V の電圧範囲においてリチウムと Insertion 反応（$TiF_3 + Li^+ + e^- \Leftrightarrow LiTiF_3$）を起こし、その理論容量は 255 mAh/g に相当する[4]。本研究では 1.5-3.6 V の範囲で充放電測定を行った。図 1 に $9(15NaI\cdot NaBH_4)\cdot LiI$ を用いて作製した Li/TiF_3 電池の充放電曲線を示す。1 サイクル目の放電容量は理論容量の 2 倍以上にあたる 566 mAh/g であり、非常に高い値を示した。これに対して充電容量は 153 mAh/g と低く、2 サイクル目以降の放電容量は 213 mAh/g まで減少した。初回に観測された理論容量を超える放電容量の要因として、金属 Ti と LiF の界面における Li^+蓄積を伴う界面貯蔵メカニズムが考えられる。このような反応は主に 1.0 V 未満で進行することが報告されているが[5]、本研究で作製した他の電池においては、1.0 V までの放電で 1000 mAh/g を超える容量が観測された。TiF_3 は 0.5～4.0 V の電圧範囲において Conversion 反応($LiTiF_3 + 2Li^+ + 2e^- \Leftrightarrow Ti + LiF$）を起こすことが知られているが[4]、その理論容量は 766 mAh/g であり、今回得られた 1000 mAh/g を超える容量は説明できない。このことから、酸化還元反応および変換反応に加えて、コンデンサ的な電荷蓄積機構が並行して進行している可能性が示唆された。

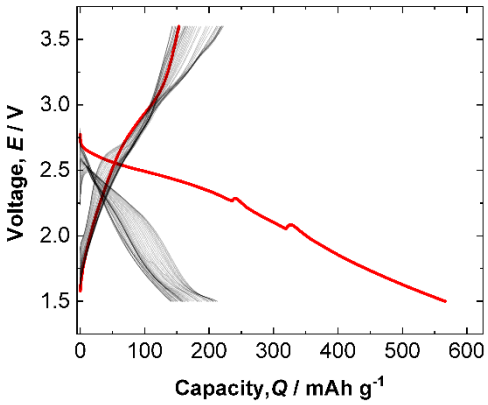


図 1 ：Li/TiF_3 電池の充放電曲線。赤線は 1 サイクル目の充放電を示す。測定は 20μA で行った。

(1)R. Miyazaki, I. Sakaguchi, T. Hihara *J. Solid State Electrochem.* (2021) **25**:1927–1936. (2)R. Miyazaki *et al., J. Solid State Electrochem.* (2023) **27**:1195–1201. (3) R.Miyazaki *et al., Materials Letters* **312** (2022) 131646. (4) A. Kitajou *et al., Electrochemistry,* **85(8)**, 472–477 (2017). (5) P. Balaya *et al., Advanced Functional Materials*, (2003) **13(8)** 621.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

全固体電池用ハロゲン化物固体電解質の液相合成

〇蒲生浩忠 [1]，橘田晃宜 [1]，竹市信彦 [1]，（産総研 [1]）

Liquid-Phase Synthesis of Halide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries

Hirotada Gamo,[1] Mitsunori Kitta,[1] and Nobuhiko Takeichi,[1] (AIST[1])

１．目的

ハロゲン化物固体電解質は、高いイオン導電率および高い酸化耐性を示し、長寿命な全固体電池の実現を可能にする。ハロゲン化物固体電解質の液相合成法は、大量生産のための合成技術として期待されているが、代表的なハロゲン化物固体電解質である Li_3YCl_6 はエタノール、テトラヒドロフラン、とアセトニトリルの有機溶媒を用いた溶液処理とその後の乾燥処理によって、分解することが報告されている。[1] 2021 年には、アンモニア錯体を介した湿式化学合成法によって Li_3YCl_6 が合成できることが報告された。[1] 現行リチウムイオン電池を模倣したシート型全固体電池の製造への適用性を考慮すると、ハロゲン化物固体電解質のより現実的な製造方法として、有機溶媒を用いた液相合成法が要求される。しかし、ハロゲン化物固体電解質の形成に対する溶媒効果について理解が不十分であるため、ハロゲン化物固体電解質の有力な液相合成法は開発されていない。本研究では、窒素含有溶媒を用いたハロゲン化物固体電解質の新規液相合成法を報告する。提案された液相合成法は、窒素含有溶媒の使用により副反応を抑制し、高純度な $Li_{3-x}YCl_{6-x}$ 固体電解質を形成する。

２．実験

LiCl と YCl_3 を化学量論比で混合し、得られた混合粉末をピリジン中に添加し、1 時間攪拌した。得られた溶液(濃度 0.125 g / ml)を 300ºC で 1 時間乾燥させ、その後 500ºC で 2 時間熱処理することで、$Li_{3-x}YCl_{6-x}$ 固体電解質(x = 0 – 1.5)を合成した。得られた固体電解質について、X 線回折（XRD）測定および走査型電子顕微鏡観察、X 線光電子分光法(XPS)を実施し、構造特性を評価した。また、$Li_{3-x}YCl_{6-x}$ 固体電解質(x = 0 – 1.5)のイオン導電率は、交流インピーダンス分光法を用いることで、評価された。

３．結果および考察

Figure 1 にピリジンを介して合成した $Li_{3-x}YCl_{6-x}$ 固体電解質(x = 0 – 1.5)の XRD パターンを示す。合成した Li_3YCl_6 は、三方晶構造を有する Li_3YCl_6 と出発原料の LiCl を形成した。組成 x の増加に伴い、安定相である三方晶相が減少し、準安定である直方晶相が増加した。この構造変化は、固相法によって合成された $Li_{3-x}YCl_{6-x}$ 固体電解質の構造変化と一致した。[2] 本研究で合成した Li_2YCl_5 では、LiCl を含まない高純度な直方晶相が生成され、合成した試料の中で室温で最も高い 1.3×10^{-4} S cm^{-1} のイオン導電率を示した。XPS の結果から、合成した Li_2YCl_5 における Y イオンは、反応過程で電子供与リガンドであるピリジンによって還元されたことが示唆された。さらに、本研究で提案したピリジンを用いた液相合成法は、$Li_2YCl_{5-y}Br_y$ (y = 2, 5)固体電解質の合成にも適用可能であることが分かった (Fig.2)。当日は、その他の有機溶媒を用いたハロゲン化物固体電解質の合成を含めてより詳細に報告する。

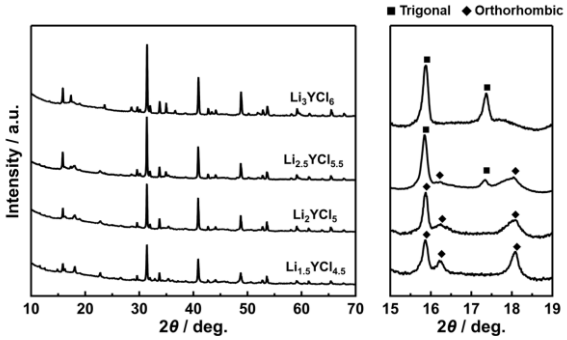


Figure 1. XRD patterns of $Li_{3-x}YCl_{6-x}$ solid electrolytes synthesized by the liquid-phase synthesis using pyridine.

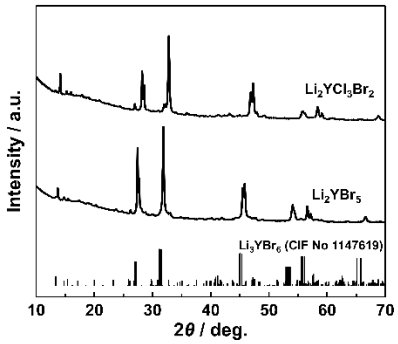


Figure 2. XRD patterns of $Li_2YCl_{5-y}Br_y$ (y = 2 and 5) solid electrolytes synthesized by the liquid-phase synthesis using pyridine.

(1) X. Sun et al., *Sci. Adv.* **7**, eabh1896 (2021).
(2) S. Yang, S. Y. Kim, G. Chen, *ACS Energy Lett.* **9**, 2212 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:朝日 将史(産業技術総合研究所)

主催：電池技術委員会

9:30 ~ 9:45

[S6-2_1_01]

Optimized Activation of Thin-Membrane MEAs via Cathode Starvation: Effect of Cycle Time and Nitrogen Flow Substitution

〇メンドサペニャ カシムホセ[1]、辻 流輝[2]、伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学　大学院、2. 筑波大学)

9:45 ~ 10:00

[S6-2_1_02]

IR炉による燃料電池用金属セパレータの適切な窒素熱処理条件の検討

〇尾崎 飛斗[1]、佐藤 遼馬[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-2_1_03]

イオンプレーティング法による燃料電池用金属セパレータのCr-Nコーティング

〇中塚 健太[1]、北室 皓平[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学)

10:15 ~ 10:30

[S6-2_1_04]

Li-空気電池の空気極における高酸素選択性透過膜の被覆効果

〇小沢 文智[1]、平井 美澪[1]、東 翔太[2]、野村 晃敬[3]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専、3. NIMS)

©公益社団法人電気化学会

カソード飢餓による薄膜 MEA の最適化活性化：サイクル時間と窒素流量置換の影響

〇メンドサペニャ カシムホセ [1] (D3, kassim.mendoza@gmail.com) 、辻 流輝 [2]、伊藤 省吾 [1] (兵庫県立大学大学院 [1]、筑波大学 [2])

Optimized Activation of Thin-Membrane MEAs via Cathode Starvation: Effect of Cycle Time and Nitrogen Flow Substitution

Kassim Jose Mendoza Peña,[1] Ryuki Tsuji,[2] and Seigo Ito[1] (University of Hyogo[1], University of Tsukuba[2])

1. INTRODUCTION

The hydrogen proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) has recently emerged as a promising technology to mitigate CO_2, SO_x, and NO_x emissions. Its efficient power generation via electrochemical conversion of hydrogen and oxygen—producing only water and heat—makes it especially suitable for transport applications such as cars, buses, and ships.[1] Regardless of the application, PEMFCs require an activation process after fabrication to achieve full performance. This procedure hydrates the membrane and improves catalyst activity—enhancing proton conductivity and catalytic performance (Figure 1).[2] However, standard activation methods require considerable time (up to 20 h) and fuel consumption. To address this, the cathode starvation (CS) method has been developed, involving cycles of oxygen flow interruption during operation.[3] This leads to hydrogen accumulation at the cathode and promotes rapid activation. The reported CS protocols require complicated systems switching between potentiostatic and galvanostatic modes. Furthermore, our preliminary results indicate that excessive CS can degrade the catalyst layer. In this study, we investigated a CS protocol using a single potentiostat for membrane electrode assemblies (MEAs), by reducing the starvation time and replacing the typical air shutdown with nitrogen flow. The proposed modifications aim to reduce activation time and cost while achieving full cell performance.

2. EXPERIMENTAL

The PEMFCs with thin membranes were fabricated by screen-printing, following our previous work.[4] Initially, a base CS protocol was first applied, consisting of potential sweeps under H_2/air and H_2/starvation conditions with the original cycle duration. To evaluate the effect of starvation, the second sweep was performed either by stopping the air flow or by substituting it with nitrogen. Additionally, the effect of starvation time was assessed by two approaches: gradually reducing the starvation duration in each cycle, and applying cycles with overall halved duration compared to the original protocol. Activation progress was monitored by normalizing the power output at 0.6 V after each cycle. The protocol’s effectiveness was evaluated through cyclic voltammetry (CV), polarization (I-V) curves, and electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

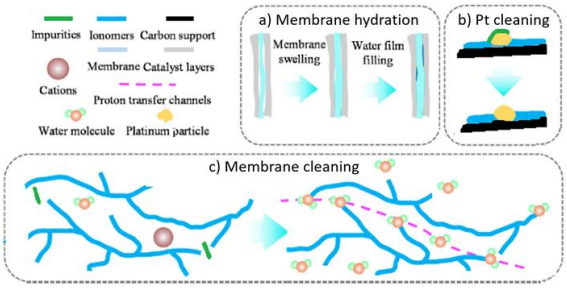


Figure 1. Main activation mechanisms in PEM fuel cells.

3. RESULTS AND DISCUSSION

All activation protocols successfully achieved full PEMFC performance in less than 15 minutes (Figure 2). In this presentation, we discuss not only the impact of the optimized protocols on activation time reduction but also their influence on PEMFC electrochemical characteristics. Additionally, the effectiveness of the base protocol (with original cycle duration and air flow interruption) was assessed in MEAs with varying catalyst layer thicknesses and with the incorporation of novel nanostructured additives.

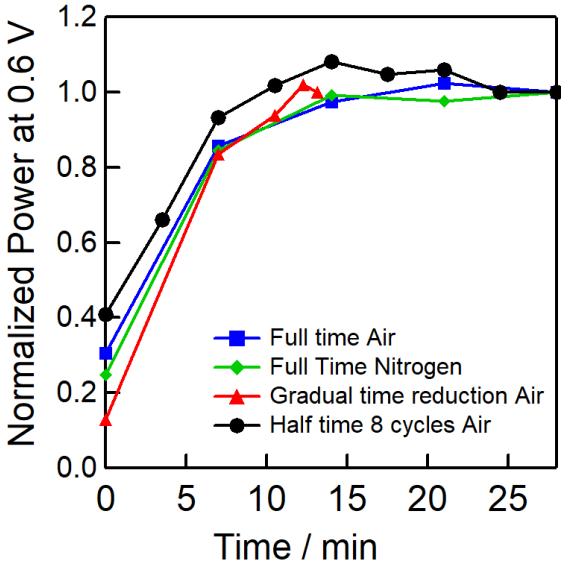


Fig. 2. Normalized power evolution across the cathode starvation activation cycles for each protocol.

(1) D.A. Cullen *et al.*, Nat. Energy **6**, 462-474 (2021)
(2) K. Christmann *et al.*, Prog. Ener. Comb. Sci. **85**, 100924 (2021)
(3) E. Balogun *et al.*, Jour. Pow. Sour. Adv. **3**, 100012 (2020).
(4) K.J. Mendoza Peña *et al.*, ACS Appl. Eng. Mater. **3**, 1522-1532 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

IR 炉による燃料電池用金属セパレータの適切な窒素熱処理条件の検討

○尾崎飛斗，佐藤遼馬，白仁田沙代子，梅田実，（長岡技科大）

Investigation of Optimal Nitriding Conditions for Metallic Fuel Cell Bipolar Plates Using an Infrared Furnace

Asuto Ozaki, Ryoma Sato, Sayoko Shironita, Minoru Umeda (Nagaoka Univ. Technol.)

１．目的

PEFC 用金属セパレータは炭素系に比べて軽量化，低コスト化が可能である．本研究室ではフェライト系ステンレス鋼に対して窒素熱処理を施すことで耐食性を向上させることを可能としている [1]．しかし，表面に酸化物等の不働態膜が形成されてしまい，導電性が低下してしまう．そこで本研究では赤外線ランプ加熱装置(Infrared furnace 以下「IR 炉」と呼ぶ.)を用いた窒素熱処理により，「温度」，「窒素流量」,「窒素圧力」の 3 つをパラメータとして高耐食性および高導電性を持つ窒素熱処理ステンレス鋼の作製条件を検討した．

２．実験

本実験ではステンレス鋼 SUS445 を使用した．脱脂処理後 IR 炉(QHC-P610，株式会社アドバンス理工)で 2 時間の窒素熱処理を行った．処理条件は温度 900, 1000, 1100℃，窒素流量 0.15, 0.5, 1.0 dm^3/min，窒素圧力 1×10^2, 1×10^3, 1×10^4 Pa の各パラメータを組み合わせて行った．耐食性評価を Linear sweep voltammetry(LSV)，導電性評価を Interfacial contact resistance(ICR)測定により行った. LSV には三電極式電気化学セルを用いて，作用極に試料，対極に Pt コイル，参照極に Ag/Ag_2SO_4 電極を使用した．室温下でポテンショスタット(HZ-7000，北斗電工)を用い，電解液 0.5 mol/dm^3 硫酸水溶液，窒素ガスで 60 分間バブリングを行い，電位-0.47 V vs. SHE で 1 分間のカソード処理を行った．自然電位で 5 分間放置した後 OCV から+1.3 V vs. SHE まで掃引した. ICR 測定では，エレクトロメーター(HE-104A，北斗電工)を試料とカーボンペーパーに接続し，ポテンショスタット(HAB-151，北斗電工)を 20×20×3.0 mm の銅板に接続して 1A の電流を印加し, 10×10×3.0 mm の銅板で挟み，電気計測スタンド(MX2-2500N，イマダ)を使用して電流の印加される面積を 1cm^2 として求めた．

３．結果および考察

窒素熱処理試料の LSV 測定結果を Fig. 1 に示す. 900℃で処理した試料は未処理 SUS445 よりも電流密度が高く耐食性の向上はみられていない. 1000℃で処理した試料は窒素流量が低いと電流密度が低下し，耐食性が向上した. 1100℃で処理した試料は窒素圧力 10^3 Pa のみ電流密度が低下し，耐食性が向上した．また, ICR 測定結果において処理温度が上がるにつれて ICR 値の低下がみられた．今回行った水準では温度 1100℃，窒素流量 0.5, 1.0 dm^3/min，窒素圧力 10^3 Pa で窒素熱処理することで耐食性，導電性ともに向上する傾向が得られた．よって IR 炉を用いた SUS445 の窒素熱処理では処理条件を温度 1100℃，窒素流量 1.0 dm^3/min，窒素圧力 10^3 Pa で制御することが高耐食性および高導電性を持つ窒素熱処理ステンレス鋼の作製条件に適している可能性が示唆された．

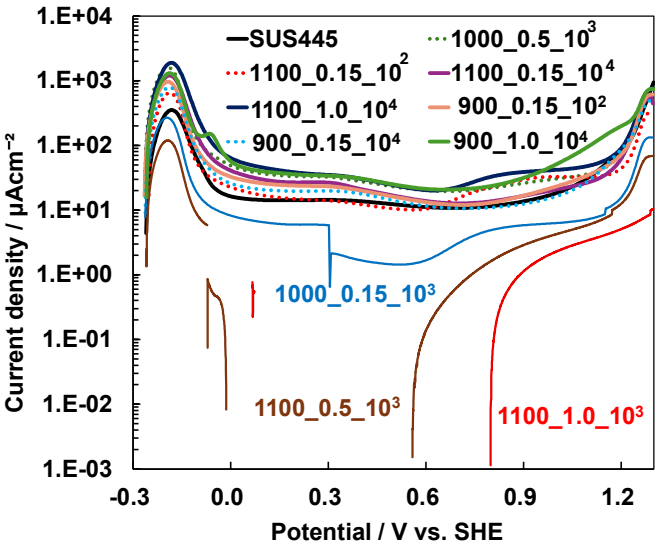


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of SUS445 and nitriding samples in 0.5 mol/dm^3 H_2SO_4. Samples name: Heat treat temperature(℃)_N_2 flow rate(dm^3/min)_ N_2 pressure(Pa).

謝辞

本研究成果の一部は, JST 革新的 GX 技術創出事業(GteX), JPMJGX23H0 の支援を受けたものです．関係各位に深く感謝申し上げます．

参考文献

(1) Y. Yu, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **42** (2017) 6303-6309.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオンプレーティング法による燃料電池用金属セパレータの Cr-N コーティング

○中塚健太，北室皓平，白仁田沙代子，梅田実（長岡技科大）

Cr-N Coating on Metallic Bipolar Plates for Fuel Cells by Ion Plating Method

Kenta Nakatsuka, Kohei Kitamuro, Sayoko Shironita, and Minoru Umeda (Nagaoka Univ. Technol.)

１．目的

次世代エネルギーとして期待される固体高分子形燃料電池（PEFC）は，コストの高さが本格的な普及への課題となっている．その主要部品であるセパレータを安価なステンレス鋼で代替できないか検討している．しかし，ステンレス鋼はそのままでは燃料電池の動作環境下で腐食してしまう課題がある．そこで本研究では，表面処理の一種であるイオンプレーティング（IP）法による Cr-N コーティングに着目し，ステンレス鋼の耐食性を向上させるための最適な成膜条件を見出すことを目的とした．

２．実験

供試材には 30 mm×40 mm，厚さ 0.5 mm のフェライト系ステンレス鋼 SUS430 を使用した. IP 処理は N_2 雰囲気下で Cr を成膜した. N_2ガス流量 100 mL min^{-1}，印加電流 120 A を標準条件とし, N_2ガス流量 80, 150, 200 mL min^{-1}，および印加電流 100, 130 A に変更した試料を作製した．共通条件として，バイアス電圧−100 V，処理時間 17.5 分．基板加熱温度 180 °C，加熱時間 20 分とした．耐食性評価は Linear sweep voltammetry (LSV)測定により行った．作用極に試料，対極に Pt コイル，参照極に Ag/Ag_2SO_4電極を使用し，電解液は 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液，温度は室温とした．測定前に N_2 ガスバブリング 1 時間を行い, −0.47 V vs. SHE で 1 分間カソード処理後，自然電位保持 5 分を経て，開回路電圧から 1.3 V vs. SHE まで 5 mV s^{-1} で掃引した.導電性評価は Interfacial contact resistance (ICR)測定により実施した．電流印加面積 1 cm^2，荷重 60～140 N cm^{-2} で 20 N 刻みとし，エレクトロメーターおよびポテンショスタットにて測定し，荷重 100 N cm^{-2} のときの値で評価した．

３．結果および考察

成膜試料表面を元素分析したところ Cr と N が検出され, IP により Cr-N 被膜が形成されていることを確認した．まず，印加電流を 120 A に固定し N_2 ガス流量を 80, 100, 150, 200 mL min^{-1} に変更した試料の LSV 結果を Fig. 1 に示す．未処理 SUS430 と比較し, Cr-N 試料では全体的に良好な耐食性が確認された。流量 80 mL min^{-1} の条件を除き，他の条件では類似した電流密度を示した．その中でも流量 100 mL min^{-1} では 0.8 V vs. SHE での電流密度が 0.97 μA cm^{-2}であり，最も優れた耐食性を示している．ICR 測定では,未処理 SUS430 は 275 mΩ cm^2であるのに対し, Cr-N 試料はすべて 10 mΩ cm^2以下となり，良好な導電性を示した．

次に, N_2 ガス流量を 100 mL min^{-1} に固定し印加電流を 100, 120, 130 A に変更した試料の LSV 結果を Fig. 2 に示す．印加電流を変化させると LSV 測定の電流密度が不安定になっている．そのため広い電位範囲で安定な電流密度を示している. 120 A の条件が最適であるといえる．

以上より，本実験で IP により SUS430 基板上に成膜した Cr-N 被膜は，良好な耐食性，導電性を示した．中でも，流量 100 mL min^{-1}，電流 120 A の試料が特に優れた耐食性を持っていることが確認できた．

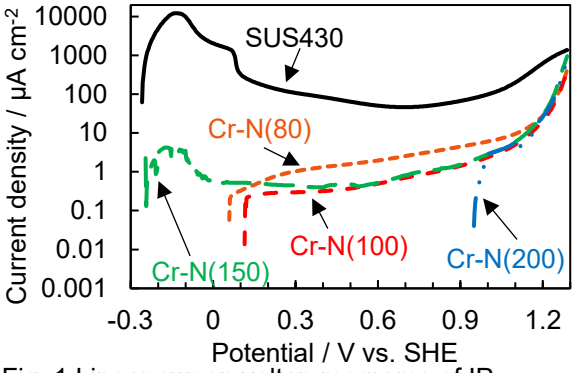


Fig. 1 Linear sweep voltammograms of IP samples prepared at a fixed current of 120 A and by changing N_2-flow rates of 80, 100, 150, 200 mL per minute. Samples name: Cr-N (N_2-flow rates).

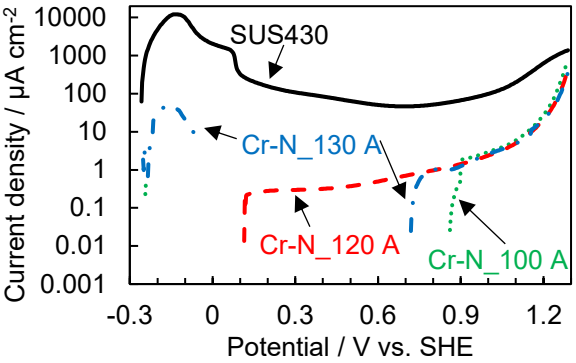


Fig. 2 Linear sweep voltammograms of IP samples prepared at a fixed N_2-flow rates of 100 mL per minute and by changing current of 100, 120, 130 A. Samples name: Cr-N_current.

謝辞

本研究成果の一部は，JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX)，JPMJGX23H0 の支援を受けたものです．関係各位に深く感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li-空気電池の空気極における高酸素選択性透過膜の被覆効果

○小沢 文智 [1]，平井 美澪 [1]，東 翔太 [2]，野村 晃敬 [3]，齋藤 守弘 [1]（成蹊大理工 [1]，東京高専 [2]，NIMS[3]）

Effect of Coating with Highly Oxygen-Selective Permeable Membrane on the Cathode of Li-Air Battery

Fumisato Ozawa,[1] Mirei Hirai,[1] Shota Azuma,[2] Akihiro Nomura,[3] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ. [1], NITTC [2], NIMS [3])

１．目的

高性能二次電池への期待が高まるなか, Li イオン電池の 5 倍以上の理論エネルギー密度 (3500 Wh kg^{-1}) を有し, 電池の圧倒的な軽量化・大容量化が可能な Li 空気電池(LAB)が注目されている.しかし, 実際に大気下で放充電を行うと大気中の不純物ガスや湿度による水分がセル内に混入し, 水酸化リチウムや炭酸リチウムなどの副生成物の生成や, Li 金属の腐食を引き起こす可能性がある. その課題を解決するためには, 空気中の水分や窒素といった不純物を除去し酸素のみを透過する高酸素選択性透過膜(OPM)を組み込むことが有効である.[1] 本研究では, 疎水性イオン液体と Co 錯体から構成される OPM を LAB の空気極に複合し, LAB の放充電特性の評価や酸素透過性を評価し, 空気極における OPM の複合の効果を調査した.

２．実験

疎水性イオン液体である Triethyloctylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide と Co 錯体の一種である Salcomine を用い酸素選択性イオン液体 [2] を合成し, これを CNT 空気極に滴下し, OPM 複合空気極を得た. 次に, Ar 雰囲気のグローブボックス内にて, 作製した OPM 複合空気極, 1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液および Li 負極を用い LAB 試験セルを作製した. また, 通常の空気極も同じよう LAB 試験セルを作製し, 放充電特性を比較した. 放充電試験は, 純酸素または空気を 2.0 ml min^{-1} で導入し, 2.0～4.5 V の電圧範囲にて電流密度 0.20 mA cm^{-2}, 制限容量 0.50 mAh cm^{-2} の定電流モードとした. さらに, OPM の性能を評価するために, UV-Vis, QMS 分析, SEM 観察を行った.

３．結果および考察

Fig. 1 に純酸素を導入した LAB 試験セルの放充電曲線を示す. OPM なしの OPM なし空気極のセルでは, 25 サイクル付近で過電圧が大幅に増加した. 一方, OPM 複合空気極のセルでは, 30 サイクルまで過電圧の増加が抑制された. これらの結果から, OPM が空気極近傍の酸素選択性を向上させ、電解液の揮発を抑制したことが示唆される. さらに, 空気を導入した LAB 試験セルの放充電曲線は, OPM なし空気極のセルでは 1 サイクル目から過電圧が大きく, 放電容量と充電容量の両方とも最大に達していない. 一方, OPM 複合空気極のセルでは, 初期サイクルでは空気中の酸素分圧が低いためセル内への酸素拡散が遅くなり放充電が正常にできていないが, 15 サイクル以降で過電圧が抑制されており, 25 サイクルを超えても最大容量を達成している. これにより, 作製した OPM は空気中に含まれる N_2 や H_2O といった不純物の LAB への混入を抑制できていることが示唆された.

当日は, UV-Vis などにより OPM の酸素選択透過能などを調査したより詳細な結果を報告する.

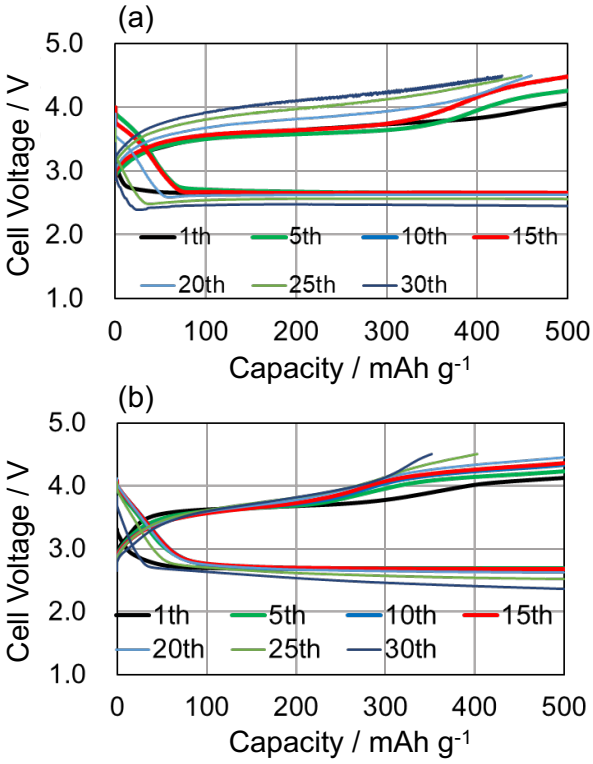


Fig. 1. Discharge/charge curves for LAB cells using (a) CNT cathode or (b) CNT cathode combined with OPM at 30°C.

[1] M. Xie *et al.*, *Energy Storage Materials*, **20**, 307 (2019).
[2] A. Matsuoka *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 23304 (2019).

謝辞: 本研究は, JSPS 科研費 基盤研究 C (25K08810)の助成を受けて実施されました.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション2（学生講演）

座長:片山 祐(大阪大学)

主催：電池技術委員会

10:30 ~ 10:45

[S6-2_1_05]

ナノスケールの制限反応場を用いたリチウム酸素電池の正極反応の解析

〇酒井田 圭佑[1]、西岡 季穂[1]、深見 一弘[1]、邑瀬 邦明[1] (1. 京都大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-2_1_06]

CNT/Li3AlF6-Li2SO4複合体正極を用いた全固体Li空気電池の充放電特性

〇林 壮真[1]、宮崎 怜雄奈[1]、日原 岳彦[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

11:00 ~ 11:15

[S6-2_1_07]

窒素ドープ炭素の合成と亜鉛空気電池の正極特性

〇花谷 凜子[1]、Song Jun Tae[2,3]、渡邊 源規[2,3]、稲田 幹[2,3]、石原 達己[2,3] (1. 九州大学工学府、2. 九州大学工学研究院、3. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

11:15 ~ 11:30

[S6-2_1_08]

Co系化合物を担持した窒化炭素の亜鉛空気電池の空気極特性

〇楠家 瑞己[1]、Song Jun Tae[1,2]、渡邊 源規[1,2]、稲田 幹[1,2]、石原 達己[1,2] (1. 九州大学大学院工学研究院、2. 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所)

©公益社団法人電気化学会

ナノスケールの制限反応場を用いたリチウム酸素電池の正極反応の解析

〇酒井田圭佑，西岡季穂，深見一弘，邑瀬邦明（京都大）

Analysis of Positive electrode Reactions in Lithium−Oxygen Batteries Using Nanoscale Confined Reaction Fields

Keisuke Sakaida, Kiho Nishioka, Kazuhiro Fukami, and Kuniaki Murase (Kyoto Univ.)

１．目的

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，大きな充電過電圧に起因して，期待されるほどの電池性能が得られない．充電電圧を低く保つためには，正極での放電生成物である固体の Li_2O_2 の形成・分解反応機構を理解することが重要である．過去の研究では，反応中間体である LiO_2 が溶存種 LiO_2^S と表面吸着種 LiO_2*の間で平衡状態にあることに起因し，Li_2O_2 の形成反応として (*a*) 不均化を介した溶液経路と (*b*) 電子移動を介した表面経路の２種類の経路があること [1]，さらには，電解液溶媒のドナーナンバーが定性的に反応経路決定因子の一つになり得ることが報告されている [2]．しかし，溶液経路が進行しにくいとされるドナーナンバーの低い溶媒において不均化を介した Li_2O_2 の形成が確認されるなど，それだけでは説明できない現象も確認されており，反応の全体像は十分に理解されていない．本研究では，物質の供給や電子移動反応の起こり得る場所を空間的に制限できる形状をもつ陽極酸化アルミナ(AAO)正極を用いることで，反応の進行過程をより詳細に捉えることを目指した．

２．実験

電解液には塩として 1 M $LiNO_3$ あるいは 1 M LiTFSI，溶媒としてテトラグライム（G4），*N,N*-ジメチルアセトアミド（DMA），ジメチルスルホキシド（DMSO）を用いた．正極には片面に金蒸着を行った AAO（孔径 200 nm，厚み 50 µm，直径 13 mm）を，負極には金属リチウムを用いて充放電試験を行った．全ての電気化学試験は，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った．

３．結果および考察

電解液として 1 M $LiNO_3$ / DMA を用い，電流密度 0.01 mA cm^{-2} で放電容量を変化させた際の AAO 正極の断面 SEM 像を Fig. 1 に示す．0.1 mAh cm^{-2} の場合（Fig. 1a）には絶縁体であるアルミナ孔壁への Li_2O_2 析出は認められなかったが，より容量の大きな 0.25 mAh cm^{-2}（Fig. 1c）と 0.35 mAh cm^{-2}（Fig. 1e）ではその析出が認められた．これらの Li_2O_2 は上述の不均化を介した溶液経路により析出したものであり，放電の後半で特に溶液経路を介した Li_2O_2 形成が優位に進行していると考えられる．1 M LiTFSI / DMSO を電解液に用いた場合でも同様の結果が得られた（Figure 1b, d, f）．また，電解液として 1 M $LiNO_3$ / DMA を用い，より高い電流密度 0.05 mA cm^{-2} で放電した場合，Fig. 1a より低容量である 0.05 mAh cm^{-2} においてもアルミナ孔壁への Li_2O_2 の析出が確認された．このことから，電流密度の増加も溶液経路を介した Li_2O_2 形成を促進すると考えられる．

これらの挙動は以下のように説明できる．放電反応の進行，あるいは電流密度（すなわち電子移動反応速度）の上昇によって，LiO_2*（表面吸着種）の表面濃度は増加する．LiO_2*が飽和量に近づくと，それと溶解平衡にある LiO_2^S（溶存種）の平衡濃度も増えることになる．このようにして生じた LiO_2^S が孔壁で不均化反応を起こすことで溶液経路を介した Li_2O_2 の析出が進行する．

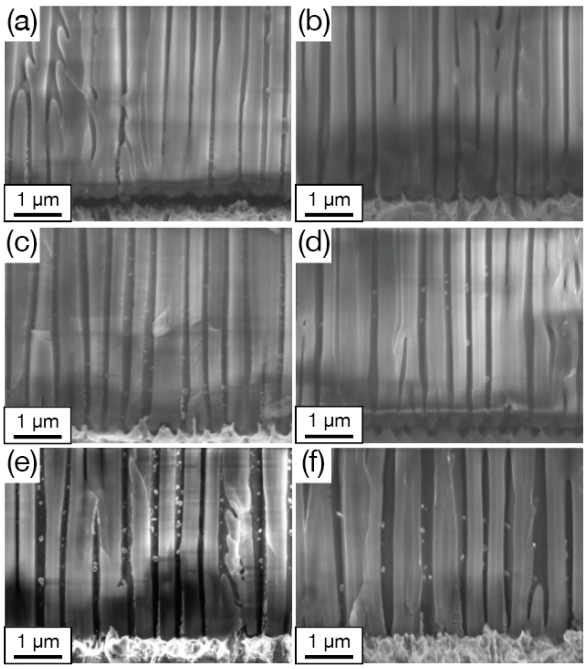


Figure 1　電解液として (a,c,e) 1 M $LiNO_3$ / DMA, (b,d,f) 1 M LiTFSI / DMSO をそれぞれ用い，電流密度 0.01 mA cm^{-2} で容量 (a,b) 0.1，(c) 0.25，(d) 0.2，(e) 0.35，(f) 0.4 mAh cm^{-2} 放電後の AAO 正極の断面 SEM 像

(1) Y. Wang, *et al., ACS Energy Lett.,* **5**, 1355 (2020).; (2) L. Johnson, *et al., Nat. Chem.,* **6**, 1091 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CNT/ Li_3AlF_6-Li_2SO_4複合体正極を用いた 全固体Li 空気電池の充放電特性

○林 壮真[1]，宮崎 怜雄奈[1]　日原 岳彦[1]（名古屋工業大学[1]）

Charge/Discharge Characteristics of All-Solid-State Li-Air Batteries Using CNT/Li_3AlF_6-Li_2SO_4 Composite Cathodes

Soma Hayashi[1], Reona Miyazaki[1], Takehiko Hihara[1] (Nagoya Institute of Technology[1])

１．目的

現在、リチウム空気電池は2電子反応（$O_2 + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2O_2$）に基づいて動作しており、この反応機構がエネルギー密度の向上における課題の一つとなっている。Li_3AlF_6-Li_2SO_4固体電解質（以下、LAF-LSO）はLi^+伝導度が約3 × 10^{-5} S/cmで全固体電池が動作している[1]。そこでLAF-LSOの電気化学的安定性を調べるため、Li/Moセルを0.5Vで(vs. Li+/Li）で分極させることによって還元安定性を評価した。その結果、Mo（作用電極）との界面で酸化リチウム（Li_2O）層の形成が確認された[2]。この結果は、$O_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Li_2O$の反応によって、大気中の$O_2$と反応することで$Li_2O$が形成されたことを示唆している。したがって、LAF-LSO固体電解質を用いた全固体Li空気電池が4電子反応で構築できることが推測される。本研究では、LAF-LSOを用いたLi/O_2セルを構築し、その充放電特性を調査する。

２．実験

LiFとAlF_3を3:1のモル比でカーボンるつぼを用いてグローブボックス内で900℃で溶融し、Li_3AlF_6を作製した。その後、ZrO_2容器（45 ml）と10個のボールを用いて、Li_3AlF_6をLi_2SO_4とともにボールミル処理した。ミリング容器は密閉し、400 rpmで50時間ボールミル処理し、LAF－LSOを作製した。多層カーボンナノチューブ（NANOCYL® NC7000）は、LAF-LSOと様々な組成比でボールミル処理し、これを正極として用いた。セルは、リチウム金属箔を負極、作製したLAF-LSOを固体電解質、CNT/LAF-LSO複合体を正極として、グローブボックス内で一軸プレス成形により作製した。乾燥空気をセルへ流量500sccmで供給しながら、0.1 mAの電流で120℃にて充放電測定を行った。X線光電子分光法（XPS）により放電生成物を同定した。放電中の過電圧の原因を調べるため、放電の各段階で交流インピーダンス測定や、各状態の正極断面のSEM観察およびEDS分析を行った。

３．結果および考察

図1に120℃における充放電曲線を示す。放電初期段階では、約2.4Vで電位プラトーが観測された。加えて、放電の進行とともにセル電圧の低下が観測された。一方、充電時にはサイクルが進むにつれて過電圧が減少した。図2に2時間および5時間放電後のセルのナイキストプロットを示す。データは、Warburgインピーダンスと直列に接続された1つのRC成分を含む等価回路を用いてフィッティングすることができた。フィッティング結果とSEM観察およびEDS分析から、正極における物質移動が律速段階であることが示唆された。Li1sおよびO1s XPSスペクトルより、主要な放電生成物がLi_2O_2であることが考えられた。

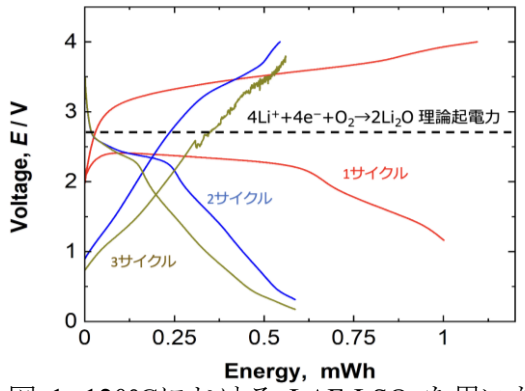


図 1: 120℃における LAF-LSO を用いた Li-O_2セルの充放電曲線。電流は 0.1 mA であった。

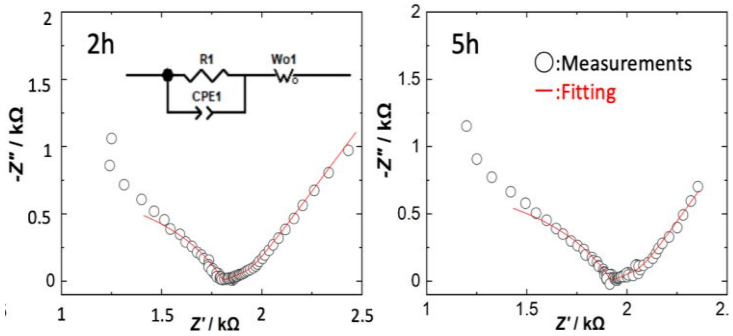


図 2: 2時間および5時間放電後のセルのナイキストプロット。フィッティングは、物質移動プロセスを表すWarburgインピーダンスを含む等価回路を用いて行った。

[1] R. Miyazaki, S. Ozaki, E. Yagi, Y. Sato, Y. Kobayashi, T. Yoshida, Y. Katsuda, ACS Appl. Energy Mater., 2022, 5, 15365-15372.
[2] R. Miyazaki et al., Solid State Ionics, 410 (2024) 116549.

謝辞 ：本研究は、JSPS科研費（Grant number 25K01873）の助成を受けたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

窒素ドープ炭素の合成と亜鉛空気電池の正極特性

○花谷凜子[1]，ソン・ジュンテ[1 2]，渡邊源規[1 2]，稲田幹[1 2]，石原達己[1 2]（九大[1]，カーボンニュートラルエネルギー国際研究所[2]）

Synthesis of nitrogen-doped carbon and cathode properties of zinc-air batteries

Riko Hanatani,[1] Song Jun Tae,[1 2] Motonori Watanabe,[1 2] Miki Inada,[1 2] and Tatsumi Ishihara[1 2] (Kyushu Univ.,[1] I[2]CNER[2])

１．目的

亜鉛空気電池は、高いエネルギー密度と優れた安全性を有する一次電池であり、二次電池化できると新たな蓄電デバイスとして応用が期待できる。二次電池化のためには空気極として酸素還元反応（ORR）と酸素放出反応(OER)の両方に高い可逆性と安定性を有する電極触媒が求められている。現在、空気極の触媒として白金が広く用いられているが、コストが高く、より低コストな電極触媒の開発が求められる。炭素材料は導電性が高く、高い比表面積を持つことから、亜鉛空気電池の空気極における電極触媒として有用である。炭素材料にヘテロ原子をドープすることにより、活性の向上が期待できる。本研究では、窒素をドープした炭素材料を合成し、その構造を解析するとともに、ORR、OER 活性を評価した。

２．実験

1 M グルコース溶液 40 mL を 200℃で 24 h 加熱し、前駆体を得た。前駆体 2.0 g あるいは前駆体 1.0 g とメラミン 1.0 g、5.0 g、10.0 g を混合したものを 800℃で 1 h 熱処理して試料を得た。得られた試料は XRD、SEM、CHN 元素分析、XPS、N_2 吸脱着測定、RRDE 測定により評価した。試料名は熱処理温度 C とメラミン添加量 M を用いて C8M1：メラミン 1.0 g 添加 800℃熱処理試料、のように命名した。

Table1 N/C (in mol) and specific surface area of carbon samples.

Sample	N/C (in mol)	Specific surface area (m^2g^{-1})
C8M0	0.00	800
C8M1	0.14	1120
C8M5	0.16	650
C8M10	0.18	410

３．結果および考察

XRD より、メラミン添加にかかわらず全ての試料でハローピークが検出され、生成物は非晶質炭素であるとわかった。メラミン添加試料では高角側へのわずかなピークシフトがみられ、窒素が炭素にドープされたことが示唆された。SEM 観察を行ったところ、全ての試料が球状粒子であり、粒度分布に大きな違いはなかった。Table1 に N/C 比と比表面積を示す。メラミン添加量が多いほど N/C 比が高くなった。比表面積は C8M1、C8M0、C8M5、C8M10 の順に大きくなった。XPS より、メラミン添加により C1s スペクトルが高エネルギー側にシフトし、メラミン添加量の増加にともないシフトが大きくなった。これは、炭素骨格に窒素がドープされたことを示唆している。

Fig.1、2 に ORR および OER の測定結果を示す。ORR 測定において、Pt/C は高いオンセット電位を示し、炭素試料は全て、Pt/C よりオンセット電位は低かった。RRDE 測定により得られた捕捉率から反応電子数を算出したところ、Pt/C は 4 であり高い ORR 活性を示した。C8M1 は 3.7 を示し、他の 3 試料に比較して高活性であることがわかった。これらのことから、ORR 活性向上には窒素ドープと高比表面積化が有効であることがわかった。一方、OER 活性は C8M0 が最も高く、メラミン添加による窒素ドープと高比表面積は OER 活性向上に寄与しないことがわかった。しかし、合成した全ての炭素試料は 1.4V 程度から、OER 電流を示し、Pt/C より活性が高いことがわかった。

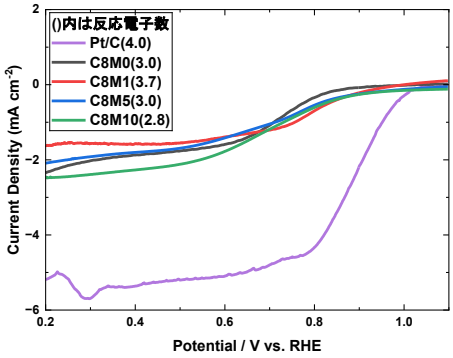


Fig.1 ORR polarization curve of carbon samples at 1600 rpm.

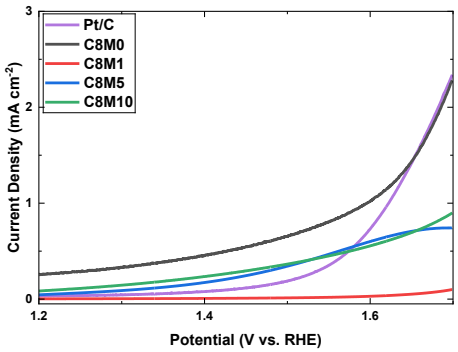


Fig.2 OER polarization curve of carbon samples.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Co 系化合物を担持した窒化炭素の亜鉛空気電池の空気極特性

○楠家 瑞己[1]、Song Jun Tae[1,2]、渡邊源規[1,2]、稲田幹[1,2]、石原達己[1,2]([1] 九大院工、[2] 九大 I²CNER)

Cathode properties of carbon nitride supported Co compounds for zinc-air battery

Mizuki Nanke[1], Jun Tae Song [1,2], Motonori Watanabe[1,2], Miki Inada[1,2], and Tatsumi Ishihara[1,2]
(Kyushu Univ.[1], I²CNER[2])

１．目的

現在、電気自動車に用いられているリチウムイオン電池はエネルギー密度やコスト、安定性に課題があり、より高容量で安全な電池が求められている。そこで、大気中の酸素を正極活物質として用いることで高いエネルギー密度を実現できる空気電池が期待されている。特に亜鉛の空気電池は高いエネルギー密度と安全性から二次電池化が期待されているが、空気極触媒の可逆性が低く、その安定性と活性の向上が求められている。本研究では、窒素添加炭素マトリックスに担持された鉄-コバルト合金ナノ粒子（Fe-Co-NC）の亜鉛空気電池の空気極特性について検討している。近年、NC に担持された金属が優れた ORR 活性を有することが報告されていたが、本研究では Fe-Co を担持すると優れた活性と安定性を示すことを見出した。

２．実験

Fe-Co-NC 触媒は、多段階のプロセスを経て合成した。まず、噴霧熱分解法で Fe-Co 酸化物前駆体を得て、これを 2-メチルイミダゾールとの固相反応で鉄添加 ZIF-67 へと変換した。最後に、この ZIF-67 を 700-900℃で熱分解し、塩酸処理を行うことで目的物を得た。

作製した触媒の電気化学特性を評価するため、初期活性を 0.1 M KOH 中、回転リングディスク電極（RRDE）を用いたリニアスウィープボルタンメトリー（LSV）で測定し、酸素還元・発生反応（ORR/OER）の活性を測定した。さらに、実用に近い過酷な条件下での繰り返し安定性を評価するため、高濃度の 8 M KOH 中、20 mA/cm²の電流密度でハーフセルを用いた充放電サイクル試験を実施し、性能の経時変化を検討した。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した Fe-Co-NC 触媒の酸素発生反応（OER）活性を、LSV により評価した結果を示す。700℃から 900℃の各温度で熱分解した全ての Fe-Co-NC 触媒は、OER で高い活性を有する IrO_2よりも高い OER 活性を示すことが分かる。

Fig. 2 には Fe-Co-NC の ORR/OER 電位の繰り返し安定性を示す。図に示すように、700℃で熱分解した Fe-Co-NC-700 は 150 サイクルを超える非常に安定した活性を示し、優れた耐久性を持つことが明らかとなった。800℃、900℃のサンプルは初期活性は高いが、安定性は低い。これは、高温で処理したサンプルにおいて、測定前後で窒素含有量の減少や金属分散性の低下が確認されたことから、その構造の安定性の低さに起因すると考えられる。以上の結果より、700℃で焼成した Fe-Co-NC が ORR 及び OER 活性が高く、繰り返し安定性も高いことが明らかになった。

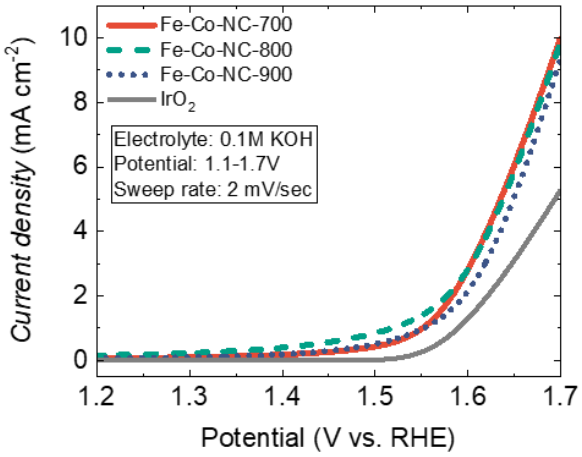


Fig. 1　Linear sweep voltammetry results for Fe-Co-NC catalysts.

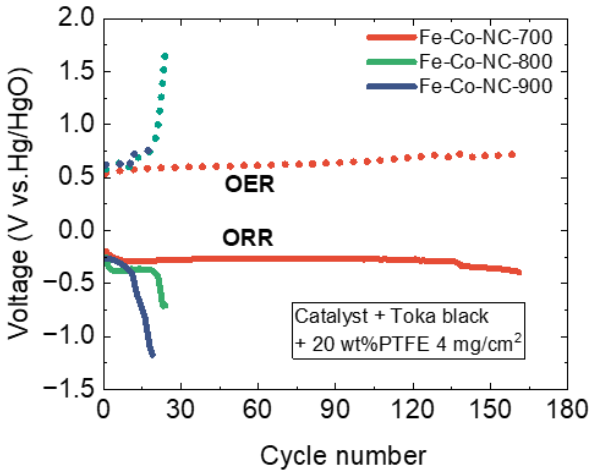


Fig. 2　Cycle performance of ORR/OER of Fe-Co-NC catalysts.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション3（一般講演・学生講演）

座長:山田 裕貴(大阪大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S6-2_1_09]

高濃度LiFSI電解液によるグラファイト負極の高温耐久化機構の解析

〇濵田 丈翔[1]、後藤 佑太朗[1]、柴田 大輔[1]、入澤 明典[1]、鍾 承超[1]、下田 景士[1]、岡崎 健一[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

13:15 ~ 13:30

[S6-2_1_10]

電解質塩のルイス塩基性が界面電荷移動反応速度に及ぼす影響

〇竹下 幸佑[1]、多々良 涼一[1,2]、獨古 薫[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国大IAS)

13:30 ~ 13:45

[S6-2_1_11]

超濃厚電解液に特有なLiイオン秩序構造と電極反応熱力学

〇澤山 沙希[1]、山下 実紗[1]、藤井 健太[1] (1. 山口大学)

13:45 ~ 14:00

[S6-2_1_12]

超濃厚電解質水溶液の粘度に対する微視的ダイナミクスとアニオンの影響

〇清家 佑太[1]、安田 啓司[1]、山口 毅[1]、吉田 亨次[2]、永井 哲郎[2]、山田 武[3] (1. 名大院工、2. 福岡大理、3. CROSS)

©公益社団法人電気化学会

高濃度 LiFSI 電解液によるグラファイト負極の高温耐久化機構の解析

〇濵田丈翔，後藤佑太朗，柴田大輔，入澤明典，鍾承超，下田景士，岡崎健一，折笠有基（立命館大学）

Analysis of High Temperature Durability Mechanism of Graphite Anode with High Concentration LiFSI Electrolyte

Takeru Hamada, Yutaro Goto, Daisuke Shibata, Akinori Irizawa, Chengchao Zhong, Keiji Shimoda, Kenichi Okazaki, and Yuki Orikasa (Ritsumeikan Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池は電気自動車用途として高温耐久化が求められているが、一般に 80℃程度の高温下ではリチウムイオン電池の劣化が激しく進行する。原因の一つとして、通常使用される電解液のリチウム塩である $LiPF_6$ もしくは溶媒が分解し、電極表面被膜に与える影響が挙げられる。[1] 電極表面被膜は安定したサイクル特性を実現する上で重要な要因であるとされているが、高温下での安定性や分解機構は詳しく報告されていない。そこで本研究では、高温環境下において高濃度 LiFSI 電解液と $LiPF_6$ 電解液を用いて、グラファイト負極の充放電測定を行い、サイクル特性と電極表面被膜との相関性を解析した。

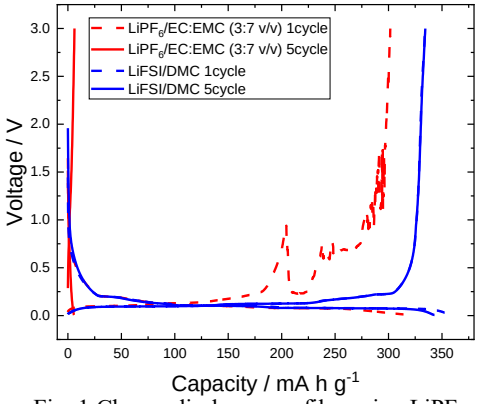


Fig. 1 Charge-discharge profiles using $LiPF_6$ electrolyte and LiFSI electrolyte at 80°C.

２．実験

負極活物質:人造黒鉛(MCMB)、結着剤:ポリフッ化ビニリデン(PVDF) を質量比 9:1 で混合し、銅箔に塗布した合剤電極を作製した。電解液は 1 M $LiPF_6$ /エチレンカーボネート(EC)+エチルメチルカーボネート(EMC)(3:7 v/v)、調製した 5.5 M LiFSI/ジメチルカーボネート(DMC)の二種類を使用し、対極にはリチウム金属箔を用いて、二極式セルを作製した。充放電測定は 25℃で 2 サイクルのプレサイクル後、25℃または 80℃にて、上限電圧 3 V、下限電圧 0.005 V にて、C レートを 0.1C として 5 サイクル実施した。充放電測定後の二極式セルを Ar 雰囲気下グローブボックスで解体し、電極を DMC で洗浄後、電極表面状態を X 線吸収分光(XAS 立命館大学 SR センター BL-2)、硬 X 線光電子分光(HAXPES Spring-8 BL46XU)で測定し分析を行った。

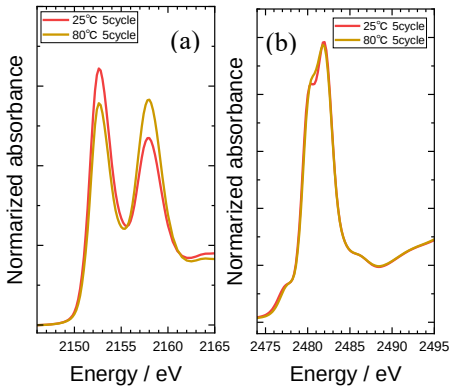


Fig. 2 XAS spectra of electrode surface state at (a)P K-edge (b)S K-edge.

３．結果および考察

$LiPF_6$ 電解液もしくは高濃度 LiFSI 電解液を用いた 80℃での充放電測定の結果を Fig. 1 に示す。$LiPF_6$ 電解液を用いたセルの充放電曲線は 1 サイクル目から脱リチウム化で不安定な挙動が観測され、5 サイクル目では容量が大幅に低下した。しかし、高濃度 LiFSI 電解液を用いた場合では良好な充放電容量およびサイクル特性が確認された。Fig. 2(a)および(b)に室温、80℃で充放電測定後のグラファイト電極表面について、それぞれ全電子収量法による P K-edge と S K-edge XAS スペクトルの測定結果を示す。Fig. 2(a)の 2153 eV 付近に観測されるのは Li_3PO_4 のピークで、2158 eV 付近に観測できるのが PF_5 による分解生成物に帰属されるピークである。この二つのピークについて 25℃と 80℃において強度比が反対であることが確認された。これにより 80℃では $LiPF_6$ の熱安定性の低さから分解が促進され 2158 eV のピーク強度が増加、Li_3PO_4 のピーク強度の減少から被膜の再形成が進行することが示唆された。また、(b)では二つのスペクトルは大きく変化していないことが確認され、高温環境下でも安定した被膜が形成されていることが示唆された。

(1) J. Kim, J. G. Lee, H. Kim, T. J. Lee, H. Park, J. H. Ryu and S. M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, A2418 (2017).

謝辞
本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）、JPMJGX23S3 の支援を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解質塩のルイス塩基性が界面電荷移動反応速度に及ぼす影響

○竹下　幸佑 [1]，多々良　涼一 [1,2]，獨古　薫 [1,2]（横浜国立大学 [1]，横浜国大 IAS[2]）

Influence of Anion Lewis Basicity in Electrolytes on Interfacial Charge-Transfer Kinetics

Kousuke Takeshita,[1] Ryoichi Tatara,[1,2] and Kaoru Dokko[1,2] (Yokohama Natl. Univ.,[1] Inst. of Advanced Science, Yokohama Natl. Univ. [2])

１．目的

リチウムイオン電池の出力特性を低下させる一因に、電極/電解液界面におけるリチウムイオン移動過程で生じる電荷移動抵抗(R_{ct})が挙げられる。R_{ct} を支配する因子について我々はこれまでに、電解液中の Li^+の活量と流動性(粘度の逆数)のトレードオフにより、1.5~2.0 mol dm^{-3} 付近で極小値をとることを報告した [1-2]。加えて、Li^+の化学ポテンシャルが高くなるほど速度定数に含まれる反応の活性化ギブズエネルギーは小さくなることを見出した。しかし、Li^+の化学ポテンシャルは塩濃度のみではなく、アニオンの Li^+に対する配位性によっても変化するが、反応速度に及ぼす影響については詳細が明らかになっていない。本研究では様々な電解質塩を使用し、一般にイオン対が形成される 3.0 mol dm^{-3} の濃厚電解液において R_{ct} を調査したので報告する。

２．実験

電解液として塩濃度 3.0 mol dm^{-3} の Li 塩($LiN(SO_2CF_3)_2$) (LiTFSA), $LiClO_4$, $LiBF_4$, $Li(CF_3SO_3)$ (LiOTf))を propylene carbonate (PC)に溶解させた。$LiMn_2O_4$ 薄膜電極は PVP ゾルゲル法によって作製した [3]。R_{ct} は交流インピーダンス測定により、$LiMn_2O_4$ 薄膜電極を作用極、Li 金属を対極及び参照極に用いた三極式セルにて決定した。各電解液中での Li 金属の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 に 3.0 mol dm^{-3} LiX/PC (X = TFSA, ClO_4, BF_4, OTf)電解液中の 30 °C における Li 金属の電位及び粘度を示す。Li^+に対するアニオンの会合度は経験的に $TFSA^- < ClO_4^- < BF_4^- < OTf^-$の順に上昇することが知られており [4]、アニオンの配位性が強まることで Li^+の化学ポテンシャルが下がるため、おおよそこの順に Li 金属電極電位も低下した。一方で、比較的小さなイオンである ClO_4^-や BF_4^-を用いた場合、イオン対のストークス半径が小さくなるため、この二つのアニオンを用いた電解液の粘度は LiTFSA、LiOTf 系よりも低い値を示した。続いて、アニオン種が電荷移動反応速度に与える影響を調査するため、$LiMn_2O_4$ 薄膜電極界面における R_{ct} を 30 °C にて測定した(**Fig. 2**)。その結果、3.0 mol dm^{-3} $LiClO_4$/PC と 3.0 mol dm^{-3} $LiBF_4$/PC 電解液中での R_{ct} は LiTFSA 及び LiOTf を用いた場合よりも低い値を示した。交換電流密度 i_0 ($\propto 1/R_{ct}$)は Li^+活量の平方根と流動性に比例すると考えられるため [2,5]、$LiClO_4$ や $LiBF_4$ を用いた電解液の高い流動性が界面反応速度を促進していると考えられる。一方で、Li^+化学ポテンシャルの観点では 3.0 mol dm^{-3} LiTFSA/PC が速度論的に有利とも予想されるが、その高い粘度が実際の R_{ct} を増加させていると考えられる。発表当日は、R_{ct} や流動性の温度依存性から算出される活性化エネルギーについても報告し、エネルギー障壁の観点からも電荷移動反応速度を支配する因子について考察する。

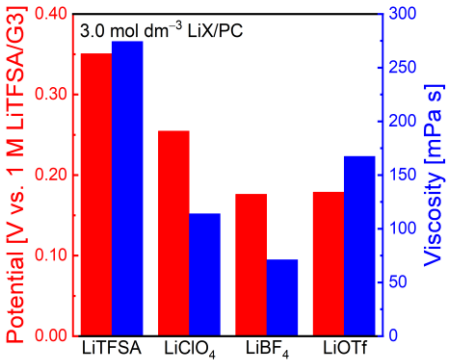


Fig. 1. Li metal electrode potential measured against 1.0 mol dm^{-3} LiTFSA/triglyme (G3), and viscosity of 3.0 mol dm^{-3} LiX/PC electrolytes (X = TFSA, ClO_4, BF_4, OTf) at 30 °C.

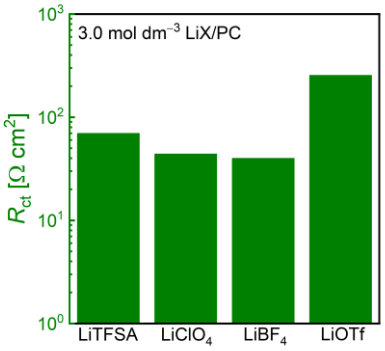


Fig. 2. Charge transfer resistance at the $LiMn_2O_4$ thin-film electrode measured in 3.0 mol dm^{-3} LiX/PC electrolytes at 3.9 V vs. Li/Li^+ and 30 °C.

(1) Z. Zhou *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **172**, 020501 (2025).
(2) Z. Zhou *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **172**, 020524 (2025).
(3) Y. H. Rho *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A107–A111 (2003).
(4) Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **127**, 3977–3987 (2023).
(5) H. Sumi and R.A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **84**, 4894–4914 (1986).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超濃厚電解液に特有な Li イオン秩序構造と電極反応熱力学

〇澤山沙希 [1]，山下 実紗 [1]，藤井健太 [1]（山口大院創成 [1]）

Thermodynamic Free Energy Profiles for Electrode Reaction of Ordered Li-ions in Concentrated Electrolytes

Saki Sawayama,[1] Misa Yamashita,[1] and Kenta Fujii,[1] (Yamaguchi Univ.,[1])

１．目的

Li 塩濃度を大量に溶解した超濃厚電解液では、対アニオンを介して複数の Li^+が連結した多核錯体が形成され、従来の希薄電解液とは異なる特異な電極反応特性を示す [1]。その一方で、超濃厚電解液の Li イオン挿入における電極反応メカニズムに関して、熱力学的観点からの定量的理解は不十分であり、特に、電荷移動過程における活性化エネルギー[2] と Li イオン溶媒和構造の相関については未だ明らかではない。本研究では、溶媒種の異なる超濃厚電解液を対象として、グラファイト負極に対する Li イオン挿入反応の活性化熱力学量を実測評価し、自由エネルギープロファイルを決定した。さらに、溶媒の電子供与性とイオン溶媒和との相関が、電解液中の Li イオンの熱力学的安定性および電極反応性に与える影響を分子レベルで議論した。

２．実験

異なる Gutmann's ドナー数（D_N）を有する 3 種非水溶媒[Acetnitrile (AN, D_N = 14.1[3]), Ethylene sulfite (ES, 16.3), *N*, *N*-dimethylformamide (DMF, 26.6[3])]を用いた超濃厚 LiFSA 電解液（[Li bis(fluorosulfonyl)amide], Li:solvent = 1:2 by mol に固定）に対して、交流インピーダンススペクトルの温度依存性を測定した（@0.1 V vs. Li/Li^+, 試験極：グラファイト, 対極・参照極：Li）。得られた電荷移動抵抗（R_{ct}）を遷移状態理論に基づいて解析し、Li^+挿入反応の活性化熱力学量（$\Delta G^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$および $T\Delta S^{\ddagger}$）を決定した。各電解液中にフェロセン（Fc）を 1 mM 添加し、サイクリックボルタンメトリーを行ない（試験極：白金板, 対極・参照極：Li）、記法に従って Fc/Fc^+の酸化還元電位の変位から Li 電極電位（E_{Li}）を評価した [4]。電解液中の Fc は溶媒効果を受けないという近似の下、実測した E_{Li} から Li^+の溶媒和自由エネルギー（ΔG_{Li}）を換算した。

３．結果および考察

4.0 M LiFSA/AN, 4.9 M LiFSA/ES, 5.8 M LiFSA/DMF 電解液に対して、Li イオンの溶媒和自由エネルギー（ΔG_{Li}）を評価したところ、全ての系で負の値（ΔG_{Li} = –238, –241, –261 kJ mol^{-1}）を示した。これは、一般的に希薄系で見られる溶媒和錯体, $[Li(solvent)_4]^+$の ΔG_{Li} 値 [5]（ex. ΔG_{Li} = –452 kJ mol^{-1} in AN, –487 kJ mol^{-1} in DMF）よりも大きく、Li イオンが不安定化していることを示唆している。この不安定化は、濃厚系に特有の近距離 Li^+–Li^+相関（~3.2 Å[6,7]）に由来しており、溶媒の D_N 値に依存することが分かった。遷移状態理論（Eyring 式）に基づき電荷移動反応の活性化熱力学量（$\Delta G^{\ddagger}$, $\Delta H^{\ddagger}$および $T\Delta S^{\ddagger}$）を決定したところ、全ての系で、$\Delta H^{\ddagger} > 0$ および $T\Delta S^{\ddagger} < 0$ を示し、これらが補償し合うことで、$\Delta G^{\ddagger}$は溶媒種に依存せず同等の値（101 ~ 106 kJ mol^{-1}）を示した。正の $\Delta H^{\ddagger}$値は既存の解析法（Arrhenius 式）より得られる活性化エネルギー（E_a）値と良く一致し、これは脱溶媒和に伴う内部エネルギー変化に対応している。一方で、負の $T\Delta S^{\ddagger}$値は、分極により配向性の高い二重層構造を電極界面に形成することで、バルクに比べてイオン・溶媒分子の自由度が著しく低下していることを示唆している。得られた ΔG_{Li} および $\Delta G^{\ddagger}$に基づき、グラファイト負極反応の自由エネルギープロファイルを作成したところ、基底状態における ΔG_{Li} の差分がそのまま遷移状態のエネルギー差に反映されていることが分かった（**Fig. 1**）。この結果は、Li^+挿入反応を速度論的に支配する脱溶媒和の自由エネルギーは、Li イオンの溶媒和自由エネルギー（バルク）と等価であり、バルク中の不安定化 Li^+が電極反応の鍵を握っていることが示唆された。

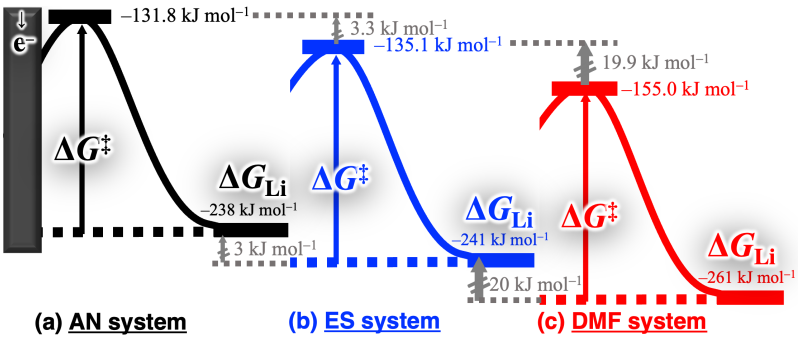


Fig 1. Free energy profiles for Li^+ insertion reaction at a graphite electrode in concentrated (a) LiFSA/AN, (b) LiFSA/ES and (c) LiFSA/DMF electrolytes.

(1) Yamada et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 5039 (2014). (2) Abe et al., *J. Electrochem. Soc.,* A1120 (2004).
(3) Marcus, New York (1998). (4) Ko et al., *Nature Energy,* **7**, 1217 (2022). (5) Marcus, *Pure & Appl. Chem.,* **57**, 1103 (1985).
(6) Sogawa et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 8699 (2019). (7) Fujii et al., *J. Phys. Chem. C*, **121**, 22720 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超濃厚電解質水溶液の粘度に対する微視的ダイナミクスとアニオンの影響

○清家佑太[1]，安田啓司[1]，山口毅[1]，吉田亨次[2]，永井哲郎[2]，山田武[3]（名大院工[1]，福岡大理[2]，CROSS[3]）

Effect of Microscopic Dynamics and Anions on Viscosity of Super-concentrated Aqueous Electrolyte Solutions

Yuta Seike,[1] Keiji Yasuda,[1] Tsuyoshi Yamaguchi,[1] Koji Yoshida,[2] Tetsuro Nagai,[2] and Takeshi Yamada[3]
(Nagoya Univ.,[1] Fukuoka Univ.,[2] CROSS[3])

１．目的

リチウムイオン電池は自動車やスマートフォンなど様々な分野で使われている．LiTFSA [Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)Amide]を用いて濃厚電解液にすることで電気化学的安定性が低い水を電池の溶媒として使用可能であることが近年報告されており[1]，実用への期待が高まっている．

しかし，濃厚電解質水溶液は粘度が高い問題を抱えている．また，濃厚電解質水溶液は水に対しイオンが圧倒的に多いため，希薄な水溶液とはイオンの溶媒和構造やダイナミクスが異なり，粘度と微視的ダイナミクスの関係も明らかになっていない．さらに, Fig.1 に示すように同じ Li 塩でもアニオンの種類によって粘度の上昇の仕方が異なる．そこで本研究では濃厚 Li 塩水溶液に対し，粘弾性緩和測定[2]や中性子準弾性散乱(QENS)，MD シミュレーションにより微視的ダイナミクスと粘性の関係を明らかにした．

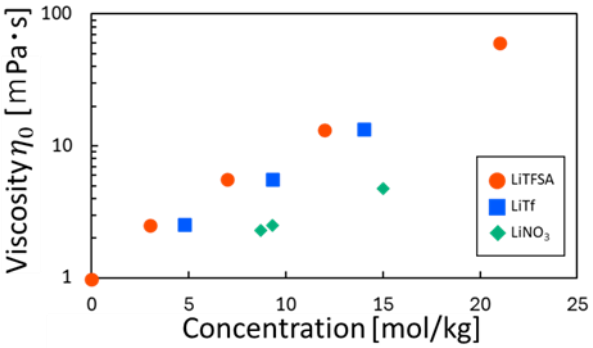


Fig. 1. Anion dependence of viscosity

２．実験

298 K において LiTFSA, Lithium Trifluoromethanesulfonate (LiTf), $LiNO_3$ の 3 つの Li 塩に対して QCM-D 法を用いた粘弾性緩和測定を行った．LiTFSA 水溶液の濃度を 3, 7, 12, 21 m (mol/kg)として，各濃度の粘度と等しくなるように LiTf, $LiNO_3$ 水溶液の濃度を決定した．ただし，溶解度の都合上 LiTf 水溶液については 12 m LiTFSA 水溶液の粘度に対応する濃度，$LiNO_3$ 水溶液については 3 m の粘度に対応する濃度までで測定を行った．

LiTFSA 水溶液については，J-PARC MLF BL02 DNA で QENS 測定を行い，粘弾性緩和との比較を行った．

３．結果および考察

Fig.2 に粘度が 2.5 mPa･s 程度になるように濃度を調製した LiTFSA (3 m), LiTf (4.8 m), $LiNO_3$ (9.3 m)水溶液の粘弾性緩和の結果を示す．TFSA 系では、低濃度・低粘度であっても低周波域に粘弾性緩和が現れた．一方，親水性の高い LiTf や $LiNO_3$ では，同程度の粘度でも緩和時間が短くなる傾向が見られた．この結果から，アニオン種の親水性が水系電解質の粘弾性や輸送特性に大きく関与していると考えられる．TFSA 系は疎水性が高いため, 他のアニオンよりもアニオンの凝集によるドメイン構造を形成しやすいため[3]，この構造が高粘度の要因の一つと考えられる．TFSA 系での粘弾性緩和と QENS の比較や, MD シミュレーションによる解析を行うことによって，不均一構造の微視的ダイナミクスが実際に粘性に影響していることが明らかとなった．

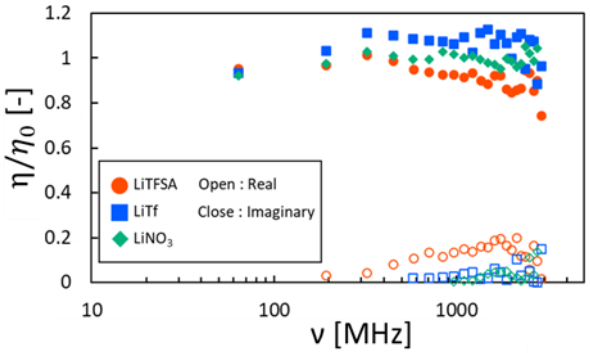


Fig. 2. Anion dependence of shear relaxation

(1) L. Suo, O. Borodin, T. Gao, M. Olguin, J. Ho, X. Fan, C. Luo, C. Wang, K. Xu, *Science*, **350**, 938 (2015)
(2) T. Yamaguchi and T. Matsuoka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **61**, SG1021 (2022)
(3) T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B,* **129**, 1026, (2025)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション4（一般講演・学生講演）

座長:上野 和英(横浜国立大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S6-2_1_13]

疎水性有機溶媒と水系電解液を混和した新規水・非水ハイブリッド電解液の開発

〇寺戸 直弘[1]、近藤 靖幸[1]、片山 祐[1]、金子 智昭[2]、袖山 慶太郎[3]、山田 裕貴[1] (1. 大阪大学、2. 高度情報科学技術研究機構（RIST）、3. 物質・材料研究機構（NIMS）)

14:15 ~ 14:30

[S6-2_1_14]

正極活物質粒径制御と新規添加剤モルホリンアミドの添加がリチウム硫黄電池性能に与える影響

〇木村 蒼太[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-2_1_15]

C-S複合正極を用いたLi2Sx不溶型LiS電池のサイクル特性

〇内田 悟史[1]、小島 敏勝[1] (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

14:45 ~ 15:00

[S6-2_1_16]

CNTを用いたLi_2Sのマイクロ波合成とリチウム硫黄二次電池への適用

〇遠藤 大翔[1]、花上 翔[1]、松前 義治[1]、樋口 昌史[1] (1. 東海大学)

©公益社団法人電気化学会

疎水性有機溶媒と水系電解液を混和した新規水・非水ハイブリッド電解液の開発

○寺戸 直弘[1]，近藤 靖幸[1]，片山 祐[1]，金子 智昭[2]，袖山 慶太郎[3]，山田 裕貴[1]
(大阪大学[1]、高度情報科学技術研究機構（RIST）[2]，物質・材料研究機構（NIMS）[3])

Design of novel hybrid electrolytes combining hydrophobic organic solvents and aqueous electrolytes

Naohiro Terado[1], Yasuyuki Kondo[1], Yu Katayama[1], Tomoaki Kaneko[2], Keitaro Sodeyama[3], Yuki Yamada[1]
(Univ. Osaka[1], RIST[2], NIMS[3])

１．目的

水系二次電池は低コストなどの利点を有する一方，水の電位窓により作動電圧が低いという欠点がある．近年，水系電解液を高濃度化することで，水分解を抑制し高電圧化が可能なことが見出された[1]．しかし，高濃度電解液には高粘度という大きな問題がある．その改善には，カチオン周りの配位構造を維持した上で，低粘度な有機溶媒で希釈することが有効である．有機溶媒の候補としては弱配位性ハロゲン化溶媒が有望であるが，疎水性のものが多く水と相分離しやすいため，水系電解液への適用が難しい．

そこで本研究では，溶解させる Li 塩アニオンの親水性・疎水性に着目し，高濃度水系電解液成分と疎水性・弱配位性ハロゲン化溶媒との親和性および混和性を制御した．その結果，高疎水性アニオンを有する Li 塩を水に高濃度溶解させることで，弱配位性ハロゲン化溶媒と混和した低粘性新規ハイブリッド電解液の調製に成功した．

２．実験

超純水に $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSI)塩，$LiCF_3SO_3$ (LiOTf)塩，LiCl 塩を溶解し，3 種類の高濃度水系電解液（21 mol kg^{-1} (m) LiTFSI/H_2O，21 m LiOTf/H_2O，12.5 m LiCl/H_2O）を調製した．またハイブリッド電解液として，21 m LiTFSI/H_2O に bis(2-chloroethyl) ether (CEE)を 1:1 の体積比で混合し LiTFSI/H_2O+CEE（5.1 : 13.5 : 8.5 by mol）を，21 m LiTFSI/H_2O に CEE と methyl 1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether (MTE)を 2:1:1 の体積比で混合することで LiTFSI/H_2O+CEE+MTE（5.1 : 13.5 : 4.3 : 4.9 by mol.）を調製した（Fig. 1）．各電解液と比較対象の 5 m LiTFSI/ H_2O の溶液構造はフーリエ変換赤外分光法（FT-IR）を用いて解析した．スペクトル強度は，水の変角振動のピーク面積を用いて規格化した．各電解液の分解電位窓はリニアスイープボルタンメトリー（LSV）により評価した．その際，作用極には Al 箔あるいは Pt 板，対極には Pt メッシュ，参照極には Ag/AgCl を用いた．各電解液の粘度は粘度計を用いて測定した．

３．結果および考察

水系電解液に含まれる Li 塩アニオンの疎水性が弱配位性有機溶媒(CEE, MTE)との混和性に与える影響を評価した．Li^+に対して比較的弱配位性の CEE は純水や 21 m LiOTf/H_2O, 12.5 m LiCl/H_2O と相分離した一方，21 m LiTFSI/H_2O とは混和した．高疎水性の TFSI アニオンを水に高濃度溶解させることで，弱配位性の CEE との親和性が高まったと考えられる．次に，超弱配位性の MTE では純水, 21 m LiOTf/H_2O, 12.5 m LiCl/H_2O および 21 m LiTFSI/H_2O の全てと相分離を起こした．一方，LiTFSI/H_2O+CEE は MTE と混和可能であった．この結果は，疎水性の TFSI アニオンに加えて弱配位性の CEE 溶媒の存在により，超弱配位性の MTE 有機溶媒との親和性も高められることを示唆している．

両ハイブリッド電解液の IR スペクトルでは，CEE，MTE の低 Li^+配位能により，高濃度水系に特徴的な OH 伸縮ピークを維持していたため，高濃度水系と同様の Li^+配位構造を維持していることが示唆された（Fig. 2）．

さらに，両ハイブリッド電解液は 21 m LiTFSI/H_2O と同程度以上の電位窓を示した（Fig. 3）．また，21 m LiTFSI/H_2O の粘度が 60.98 mPa･s であったのに対し，LiTFSI/H_2O+CEE+MTE の粘度は 9.63 mPa･s となり，電解液粘度が大きく低減された．当日は新規電解液中でのリチウムイオン電池用電極の充放電特性とその反応機構について議論する．

1) Y. Yamada et al. , *Nat Energy. Vol.1, No.16129* (2016).

謝辞　本研究の一部は，科研費若手研究（24K17773）の支援を受け実施されました．

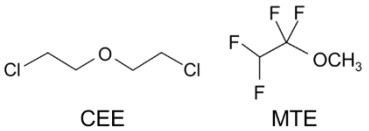


Fig. 1. Structure of each solvent.

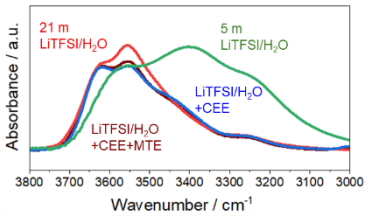


Fig. 2. FT-IR spectra of each electrolyte.

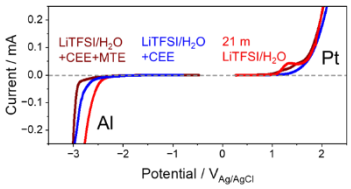


Fig. 3. Linear sweep voltammograms of Pt or Al electrode in each electrolyte.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

正極活物質粒径制御と新規添加剤モルホリンアミドの添加がリチウム硫黄電池性能に与える影響

〇木村 蒼太[1]，渡辺　日香里[1]，四反田　功[1]，板垣　昌幸[1]（東理大[1]）

Effect of Cathode Active Material Particle Size Control and Addition of Novel Additive Morpholine Amide on the Performance of Lithium–Sulfur Batteries

Sota Kimura,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao shitanda,[1] Masayuki Itagaki[1] (Tokyo University of Science[1])

１．目的

正極活物質に，安価で理論容量が高い硫黄を用いたリチウム硫黄電池（LiSB）は次世代蓄電池として注目されている．しかし，放電過程における硫黄の体積膨張や，反応中間体である多硫化リチウムが電解液中に溶出することで引き起こされる容量低下が課題となっている[1]．そのため現在でも理論容量に近く，サイクルに伴う容量低下を抑制できるものは開発されていない．これらの課題に対し当研究室では，活物質である硫黄の粒径を小さくすることで容量維持率の向上に成功したが[2]，その要因は明らかになっておらず，理論容量に達していない．そこで，本研究ではその要因解明を目的の一つとする．また，理論容量に近づけるため，新たな添加剤としてモルホリンアミド（$C_{16}H_{20}N_2O_4$）の検討を行った．モルホリンアミドを添加することで，多硫化リチウムのさらなる溶出抑制の効果が期待できる．以上より，本研究の目的は，活物質粒径の制御及びモルホリンアミドの添加が充放電挙動に及ぼす影響を明らかにすることである．

２．実験

正極は硫黄とケッチェンブラックを重量比 2:1 で混合し水性バインダーで決着したものをアプリケーターを用いて Al 箔上に塗布することで得た．硫黄は粒径制御していないもの（粒径制御なし電極）と粒径を 53 μm 以下にしたもの（53 μm 電極）を作製した．負極，セパレーターにはそれぞれ金属リチウムとガラスセパレータ GA-55 を用いた．電解液には LiTFSA（$Li(CF_3SO_2)_2N$），スルホラン（SL）およびハイドロフルオロエーテル（$C_5H_4F_8O$）をモル比 1:2:2 で混合した，SL 系超濃厚電解液を用いた．また，モルホリンアミドは，硫黄とケッチェンブラックを合わせた重量に対して 5 wt%，10 wt%になるように添加した．これらを電気化学セルに組み込み，充放電測定を行った．測定は 0.1C-rate で 5 サイクル行った．

３．結果および考察

粒径制御なし LiSB，粒径制御 53 μmLiSB およびモルホリンアミド 5 wt%添加 LiSB の充放電試験では，5 サイクル後の容量維持率がそれぞれ 46.4%，87.2%，および 92.3%であった．粒径を小さくすることで容量維持率が向上し，これは先行研究と一致した[2]．図 1，2 にそれぞれ充放電測定前後の粒径制御なし電極表面，53 μm 電極表面の SEM 像を示す．図 1 より，粒径制御なし電極では，53 μm 電極と比較して大きな亀裂が確認された．また図 2 から，充放電測定後において，53 μm 電極では亀裂の拡大が見られなかったのに対し，粒径制御なし電極では亀裂がさらに拡大していることが分かる．これらの結果から，制御なし電極では硫黄粒子の粒径が大きいことにより，電極作製時に亀裂が発生し，電極の表面積が増大することで，充放電時により多くの硫黄が反応に関与し，その体積変化により電極が劣化したと考えられる．さらに，モルホリンアミドの添加によって容量維持率が向上したことから，モルホリンアミドの添加により，電極の劣化およびポリスルフィドの溶出が抑制されたことが容量維持率の改善に寄与したと考えられる．

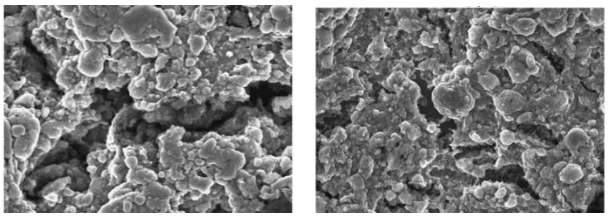


図 1. 充放電測定前の電極表面 SEM 像
粒径制御なし電極（左），53 μm 電極（右）

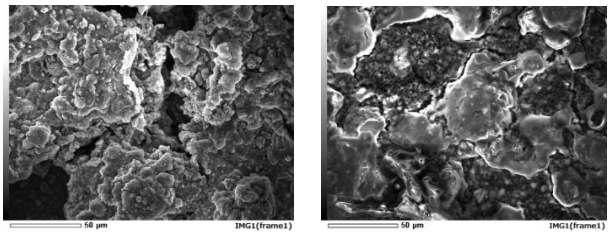


図 2. 充放電測定後の電極表面 SEM 像
粒径制御なし電極（左），53 μm 電極（右）

(1) A. Manthiram et al, Chem. Rev., **114**, 11751-11787, (2014).
(2)恒川俊介ら, 2022 年電気化学秋季大会, (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

C-S 複合正極を用いた Li_2S_x 不溶型 LiS 電池のサイクル特性

○内田悟史，小島敏勝（産業技術総合研究所）

Cycle stability of Li_2S_x insoluble LiS battery based on C-S composite electrode

Satoshi UCHIDA and Toshikatsu KOJIMA (AIST)

１．目的

液系 LiS 電池において、S 正極の反応中間体である長鎖ポリスルフィド Li_2S_x（$x = 6 – 8$）の溶出が最も大きな劣化要因である。我々は活性炭細孔への S 充填[1]とフッ素置換電解液の還元分解による皮膜形成[2]を併用して Li_2S_x の溶出を抑制し、LiS 電池のサイクル寿命を向上させているが、依然として 100 cycle に達する前に容量が急低下し始める。本研究では Li_2S_x 溶出以外の LiS 電池劣化要因を明らかにするとともに、サイクル安定性を大幅に向上させる条件の探索を目的とした。

２．実験

アルカリ賦活炭 MSC30-SS（関西熱化学）をホストとし、S 充填量が 70, 75, 80 wt.%の C-S composite C-SX (X = 70, 75, 80)を調製した。C-SX : PAA : AB = 92 : 4 : 4 by wt.の水系スラリーをアルミ箔に塗工し、乾燥・プレス後に 2×2 cm の旗型に打ち抜いたものを正極とした。S 目付量はすべて約 3.0 mg cm^{-2} に調整した。1 mol dm^{-3} LiTFSA in FEC : D2 = 1:1 by vol.に 4-Chloromethyl-5-methyl-1,3-dioxol-2-one を添加したものを電解液とし、Li 負極と旗型正極を用いたラミネートセルを構築し、200 mA $g_{(S)}^{-1}$ の定電流放充電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 は C-S75 電極を用いた LiS 電池のサイクルに伴う放電容量（S ベース）推移を示している。本研究で開発している LiS 正極は初期に理論容量 1672 mAh $g_{(S)}^{-1}$ の約 50%の放電容量を示し、10 – 30 cycle 程度かけて硫黄の利用率が低下した後に、硫黄の利用率が徐々に向上していく特徴を持つ。C-S75 電極の例では 60 cycle を過ぎたところから急激に容量が低下し始め、そのままサイクルを続けると内部短絡に至る。しかし、短絡前に測定を中断し、ラミネートセルを一度開封して電解液を再注液すると、放電容量が低下し始める前の推移の延長上に急激に回復することがわかった。Fig. 2 は放電容量低下中のサイクル（61st – 80th）、および再注液後のサイクルの放充電曲線である。再注液直後のサイクルで既に放電容量低下前とほぼ同じ放充電曲線を示しており、さらにサイクルを重ねるごとに硫黄の利用率が向上し続けていることがわかる。したがって、60 cycle 付近からの急激な劣化は C-S 正極や Li 負極の劣化ではなく、液枯れが主な原因であることが明らかとなった。発表当日は、液枯れを抑制し、サイクル寿命を大幅に向上させた結果も報告する。

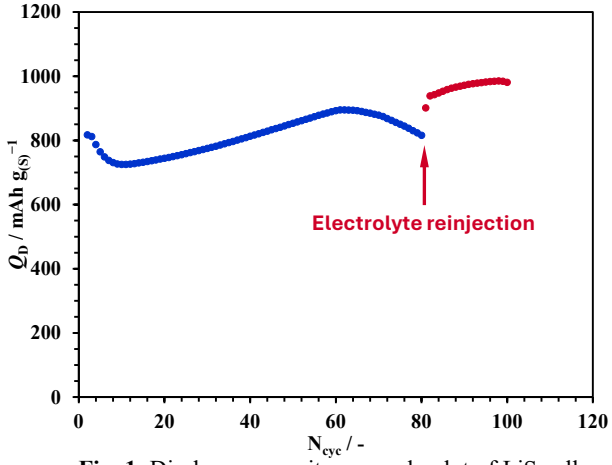


Fig. 1. Discharge capacity vs. cycle plot of LiS cell assembled with C-S75 cathode.

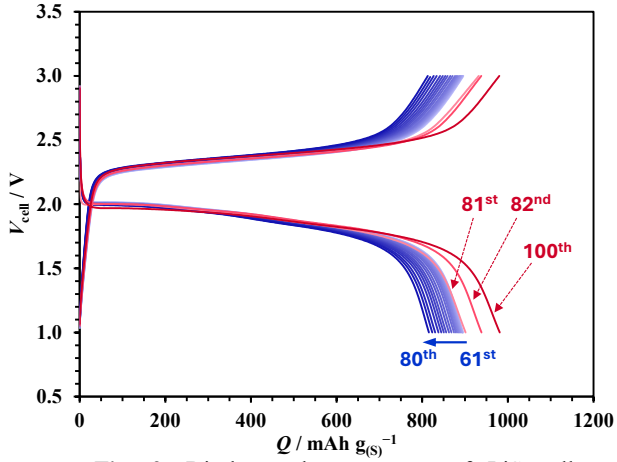


Fig. 2. Discharge-charge curves of LiS cell assembled with C-S75 cathode during capacity decrease and after electrolyte reinjection.

1) L. Yoshida et al., *ACS Appl. Mater. Int.*, 15 (2023) 37467.
2) Y. Torii et al., *J. Phys. Chem. C*, 127 (2023) 15069.

謝辞
本研究の一部は革新的 GX 技術創出事業（GteX）の支援を受けて実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CNT を用いた Li_2S のマイクロ波合成とリチウム硫黄二次電池への適用

○遠藤大翔[1], 花上翔[1], 松前義治[1], 樋口昌史[1]（東海大学[1]）

Microwave synthesis of Li_2S using CNT and its application to lithium sulfur rechargeable batteries

Hiroto Endo,[1] Kakeru Hanaue,[1] Yoshiharu Matsumae,[1] and Masashi Higuchi[1] (Tokai Univ.[1])

【目的】

電子機器の高性能化や電気自動車の普及に伴い、電池の大容量化と低コスト化が望まれており、安価な次世代型大容量蓄電池としてリチウム硫黄電池が注目されている。しかし、リチウムデンドライトの生成に伴う電池構造破壊と、硫黄（S）正極の体積膨張に伴う容量劣化が、実用化に向けた課題である。Li_2S 正極を利用することでこれらの課題を回避できるが、Li_2S は合成が難しくコストが高いのが問題である[1]。当研究室では、マイクロ波によって短時間で昇温する性質を持つ安価な導電性炭素ケッチェンブラック（KB）と、安価な Li 塩（Li_2CO_3）および S を原料とした、安全・簡便・低コストな Li_2S 合成法について報告してきたが、電池性能についてはまだ不十分であった。そこで本研究では、繊維状炭素であるカーボンナノチューブ（CNT）を原料に添加することで電池性能の向上を目指した。

【実験方法】

KB、CNT を任意の比率で混合し炭素原料として利用した。原料である Li_2CO_3、C、S をモル比 2 : 9 : 6 になるように秤量し、エタノールを加えて超音波で 1 時間分散・混合し、乾燥した。混合した試料に 500 W、5 分の条件でマイクロ波を照射した。得られた試料を Ar 雰囲気下のグローブボックス内で電解液と混合し、泥状にした後、カーボンペーパーに塗布して正極とした。セパレーターに GA-55 ガラス濾紙、電解液に[Li(G4)][TFSA]、負極に Li 金属を用いてコインセルを作製し、定電流充放電測定を行った。Li_2S のマイクロ波合成では下記の反応を想定した。

$$2Li_2CO_3 + C + 2S \rightarrow 2Li_2S + 3CO_2 \quad \cdots \quad (式 1)$$

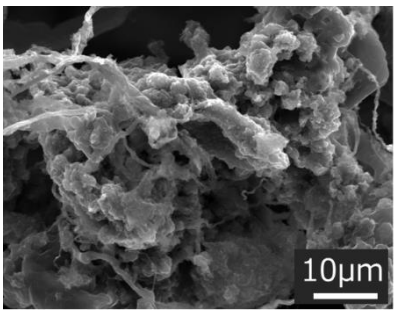


Fig. 1　合成した Li_2S-KBCNT（KB : CNT = 50 : 50）の SEM 画像

【結果および考察】

合成した Li_2S-KBCNT（KB : CNT = 50 : 50）の SEM 画像を Fig. 1 に示した。繊維状の CNT が合成物と絡み合っていることが確認できた。合成した Li_2S を用いた定電流充放電測定では、KB のみを用いた場合（KB : CNT=100 : 0、790 mAh/g）と比較して、KB : CNT = 50 : 50 では 1014 mAh/g の初期放電容量が得られた（Fig. 2）。CNT を加えることで初期放電容量が向上し、30 サイクル後の容量維持率は 80%以上となった。これらの結果から、CNT を添加してマイクロ波合成した Li_2S は、リチウム硫黄電池の正極材料として良好な電池性能を有していると考えられる。

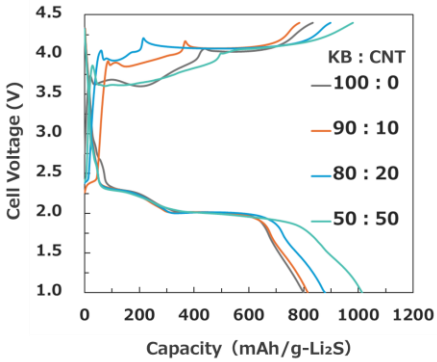


Fig. 2　異なる KB/CNT 比で合成した Li_2S の初期充放電挙動

【参考文献】

［1］Shiqi Li *et al.*, *Energy Storage Materials*, **27** (2020), 279-296.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:00 ~ 16:00 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション5（一般講演・学生講演）

座長:内田 悟史(産業技術総合研究所)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S6-2_1_17]

プラズマ処理法を用いたLi-S電池の電解液ユーティリティの向上

〇松井 由紀子[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

15:15 ~ 15:30

[S6-2_1_18]

スルホラン系電解液およびフルオロエチレンカーボネート系電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電特性

〇芝 泰貴[1]、和田 楽士[1]、多々良 涼一[1,2]、松井 由紀子[3]、石川 正司[3]、獨古 薫[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学IAS、3. 関西大学)

15:30 ~ 15:45

[S6-2_1_19]

Liquid electrolytes with bio-derived solvents: ion transport properties and Li-S battery applications

〇陳 沼樾[1]、李 尚霖[1]、沈 国宏[1]、石川 遼[1]、上野 和英[1] (1. 横浜国立大学)

15:45 ~ 16:00

[S6-2_1_20]

EV用電池のリユースに向けた劣化挙動解析

〇嶋田 皓太[1]、服部 雅典[1]、岩崎 真也[1]、粥川 俊介[1]、立石 利勝[1]、紀平 庸男[2]、山崎 温子[2]、三田 裕一[2] (1. 中部電力株式会社、2. 電力中央研究所)

©公益社団法人電気化学会

プラズマ処理法を用いた Li-S 電池の電解液ユーティリティの向上

○松井由紀子，出口三奈子，石川正司（関西大）

Enhancing electrolyte utilization in Li–S batteries via plasma treatment

Yukiko Matsui, Minako Deguchi, Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウム硫黄 (Li-S) 電池は,理論容量 1672 mAh g^{-1} と理論エネルギー密度 2600 Wh kg^{-1} を有し,次世代高エネルギー蓄電デバイスとして有望されている．しかしながら，実用セルにおいては,硫黄の還元種であるポリスルフィドの溶出や，硫黄および放電生成物の絶縁性といった課題に加え，高エネルギー密度を実現するためには,電解液の最適化，特に電解液量の減量が不可欠である．特に高エネルギー密度化のために正極硫黄目付量を 6 mg cm^{-2} 以上まで高めると，電解液の不均一浸透や液枯れといった問題が顕在化する．この結果 E/S (electrolyte-to-sulfur ratio: 電解液/硫黄比) ≤3 (μL mg^{-1}) のような低電解液条件下での性能低下が顕著となる[1]．そこで本研究は，セパレータと高硫黄正極の濡れ性を改善する簡便プロセスとして低圧プラズマ表面改質を導入する．これにより，低 E/S 条件下の高硫黄正極を用いた Li-S 電池におけるサイクル特性の向上を実証することを目的とする．

２．実験

本研究では Diener 社製プラズマ装置を用い，ポリオレフィン系セパレータに表面処理を施した．セパレータ設置後，真空脱気，微量大気再導入による低圧雰囲気形成を経て，30 秒間のプラズマ照射を実施した．電解液は，chloroethylene carbonate (ClEC)と hydrofluoroether (HFE)の混合溶媒に, 1 mol dm^{-3} の lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide（LiTFSI）を溶解し，クロロ置換電解液として調製した．この電解液をプラズマ照射前後のセパレータに滴下し，濡れ性の変化を目視で評価した．作製した電極とプラズマ照射有無のセパレータを用い, Li-S 電池セルを構築した．硫黄正極は，硫黄を担持したミクロ・メソポーラス炭素複合活物質（S-69 wt.%）にアセチレンブラック，ポリペプチドバインダーを 90:5:5 で混合後, 3 次元多孔質アルミニウム集電体に塗布・乾燥して作製した．負極にはリチウム金属を使用し，電解液は前述のクロロ置換電解液（E/S 比 2.5 および 4.0）を用いた．ラミネート型セルをドライルーム内で組み立て， 25 °C, 1.0–3.0 V, 0.1 / 0.1 C（1 C = 1672 mAh g^{-1}）で定電流充放電試験を実施した．

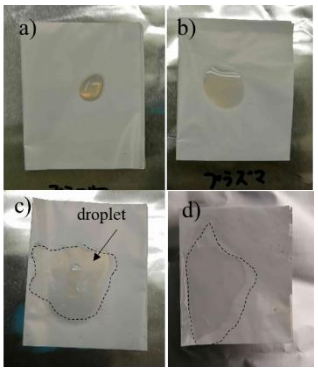


Fig. 1 Electrolyte wetting on separator: (a) untreated at 0 min, (b) plasma-treated at 0 min, (c) untreated at 15 min, (d) plasma-treated at 15 min

３．結果および考察

Fig.1 に示すように 1 mol dm^{-3} LiTFSI–ClEC/HFE 電解液を滴下直後（上段 a, b）および 15 分後（下段 c, d）に観察した結果，未処理のセパレータ（左列 a, c）では液滴が表面に留まるのに対し,プラズマ処理を施したセパレータ（右列 b, d）では液滴が迅速に広がり全面に浸透した．このことから，プラズマ処理によりセパレータの濡れ性が大幅に向上していることが分かる. Fig. 2 に高硫黄目付正極（S≒9.8 mg cm^{-2}）を用いたセルにおけるプラズマ処理の有無によるサイクル特性の比較を示す．比較として, E/S = 4.0 のセル（オレンジ）は電解液過多により初期容量は高く安定したサイクル特性を示した．一方，未処理セパレータを用いた E/S = 2.5 のセル（黒）は，初回放電後より液枯れによる性能低下が確認され 5 サイクル以内に短絡に至った．これに対し，プラズマ処理セパレータを用いた E/S = 2.5 のセル（青）は 30 サイクルまで安定して推移し，放電容量は 700 mAh g^{-1} 以上，クーロン効率も平均 99.6%を保った．これはセパレータの濡れ性向上により，電解液が均一に供給され、活物質の利用率低下や不均一な反応が抑制されたためと考えられる．以上よりプラズマ処理は，低 E/S 条件下におけるサイクル寿命の向上に寄与することが示された．本研究発は, JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）, JPMJGX23S0 の支援を受けたものである．

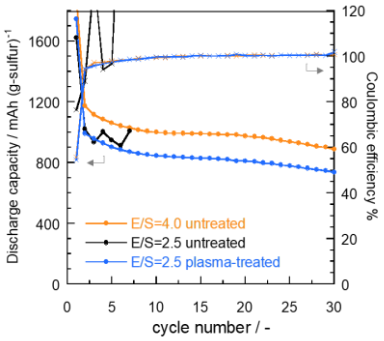


Fig. 2 Cycle performance of Li-S cells with different separator treatments and E/S ratios.

(1) 松井由紀子，殿納屋剛，石川正司，第 62 回電池討論会要旨，2F14(2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

スルホラン系電解液およびフルオロエチレンカーボネート系電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電特性

○芝泰貴 [1]，和田楽士 [1]，多々良涼一 [1,2]，松井由紀子 [3]，石川正司 [3]，獨古薫 [1,2]
（横浜国大院理工 [1]，横浜国大 IAS[2]，関西大学 [3]）

Electrochemical Performance of Lithium–Sulfur Batteries Using Sulfolane- and Fluoroethylene Carbonate-based Electrolytes

Taiki Shiba,[1] Gakuto Wada,[1] Ryoichi Tatara[1,2], Yukiko Matsui[3], Masashi Ishikawa[3] and Kaoru Dokko[1,2]
(Department of Chemistry and Life Science[1] and Inst. of Advanced Science[2], Yokohama National Univ., Department of Chemistry and Materials Engineering, Kansai 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次世代二次電池である。正極活物質である硫黄は理論容量が 1672 mAh g^{-1} と高い値を示す。また、負極に用いるリチウム金属は最も卑な酸化還元電位と高い理論容量（3860 mAh g^{-1}）を有す。これらを組み合わせることで、現行のリチウムイオン電池をはるかに凌ぐエネルギー密度が見込める。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こと、電池全体の重量に対する電解液の占める重量の割合が大きいことなどが挙げられる [1]。先行研究により高濃度スルホラン電解液とフルオロエチレンカーボネートを用いた電解液がリチウムポリスルフィド難溶出型の電解液であると報告されている [2,3]。そこで本研究では、これら二つの電解液を用いたリチウム硫黄電池の充放電特性とエネルギー密度を比較した結果を報告する。

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 lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSA)を計量したのち、Sulfolane（SL）と 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tertrafluoropropyl ether（HFE）を Li 塩に対してモル比で 1/2/2 となるように溶解させた。また、体積分率で 1:1 となるように Fluoroethylene Carbonate（FEC）と HFE を混合し、1M 電解液になるように LiTFSA を溶解させた。これらの電解液を用いて Cu||Li セルを組み Li 金属析出溶解試験を行った。リチウム硫黄電池を組むにあたり、正極活物質には炭素材料と複合化させメソ孔内に閉じ込める処理をした硫黄活物質を、導電助剤として Acetylene black (AB)を、バインダーとして Carboxy Methyl Cellulose (CMC)と Styrene-Butadiene Rubber (SBR)を 90:5:2:3 の重量分率になるように作製した。

３．結果および考察

リチウム硫黄電池は負極にリチウム金属を用いており大容量の溶解析出を充放電時に行うため、その可逆性は非常に重要である。先行研究 [4] の手法を参考に Cu||Li セルを用いて Li 金属の析出溶解試験を行ったところ、[LiTFSA]/[SL]/[HFE] = 1/2/2 電解液は約 76%、1M LiTFSA in FEC/HFE 電解液ではクーロン効率は約 99%であった。

リチウム硫黄電池に適用した場合、SL 系電解液を用いた方が FEC 電解液の場合よりも大きな放電容量を示した。どちらの電解液においても電解液過剰の系と E/S（硫黄担持量に対する電解液量の比） = 4 mL/g の系では充放電性能に大きな違いはないが、電解液量を削減していくと放電容量の減少が顕著に表れた。当日は各電解液のリチウム硫黄電池における充放電特性と電解液量が及ぼすエネルギー密度についても報告する。

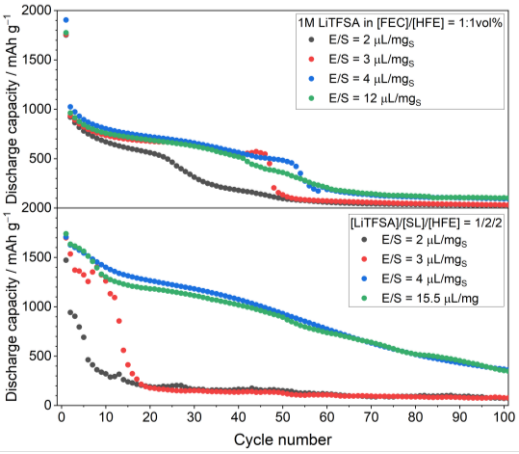


Fig. Discharge capacity of Li-S battery using [LiTFSA]/[SL]/[HFE] = 1/2/2 and 1M LiTFSA in FEC/HFE (1:1vol%) electrolyte with E/S = *n* μL/mg at 30 °C. The current density is about 0.50 mA cm^{-2} (0.1 C)

(1) J. Singaraj *et al.*, *Chem. Eng. Technol.*, **2024**, 47, 3, 408–429.
(2) A. Nakanishi *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2019**, 123, 23,14229–14238.
(3) Y. Torii *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **2023**, 127, 31, 15069–15077.
(4) B. D. Adams, *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2018**, *8*, 7. 1702097

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオ由来溶媒用いた電解液：イオン伝導特性とリチウム硫黄電池への応用

○陳　沼樾[1]，李　尚霖[1]，沈　国宏[1]，石川　遼[1]，上野　和英[1]，（横浜国大[1]）

Liquid electrolytes with bio-derived solvents: ion transport properties and Li-S battery applications

Zhaoyue Chen,[1] Shanglin Li,[1] Guohong Shen,[1] Toru Ishikawa,[1] and Kazuhide Ueno[1] (Yokohama National Univ. [1])

１．目的

Highly concentrated electrolytes (HCEs) have been employed in Lithium-sulfur (Li-S) batteries, a promising next-generation power storage system beyond commercial Li-ion batteries (LIBs), offering a cost-effective and high energy density alternative. Owing to scarcity of solvent molecules and the common ion effect, the HCEs suppress the dissolution of reaction intermediates (lithium polysulfides, LiPSs), which is one of the major issues causing undesired side reactions and a loss of the active materials from the cathode for practical Li-S batteries[1]. Most of the reported solvents of HCEs are petrochemicals. Here some bio-derived solvents are used for HCEs to align with goals of sustainable development and carbon neutrality. We focus on their solvating structures and electrochemical performance of HCEs using the bio-derived solvents when attempting to apply on Li-S battery electrolytes.

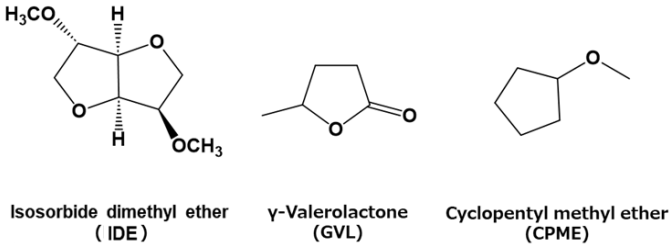


Figure 1. Bio-derived solvents used in this research.

２．実験

Liquid electrolytes were prepared using bio-derived solvents with different numbers of coordinating sites, Isosorbide Dimethyl Ether (IDE), γ-Valerolactone (GVL), Cyclopentyl Methyl Ether (CPME), and Li salts (LiTFSA and LiFSA). We investigated physicochemical properties (viscosities, densities and conductivities, self-diffusion coefficients, transference numbers in anion-blocking condition) and coordination structures (Raman spectra, donor number estimated by ^{23}Na NMR). Electrochemical performance in Li-S batteries was evaluated in terms of rate performance tests and long-term charge and discharge tests.

３．結果および考察

Solvating structure of liquid electrolytes containing bio-derived solvents were studied in relation to fundamental properties such as viscosity. A comparison of the viscosities for different solvents with LiTFSA salt revealed that relative viscosity of IDE-based electrolytes is significantly higher and increases more rapidly with salt concentration than those of other solvents, suggesting a special coordination structure. Further insights were obtained through complementary techniques such as diffusivity measurements and Raman spectroscopy.

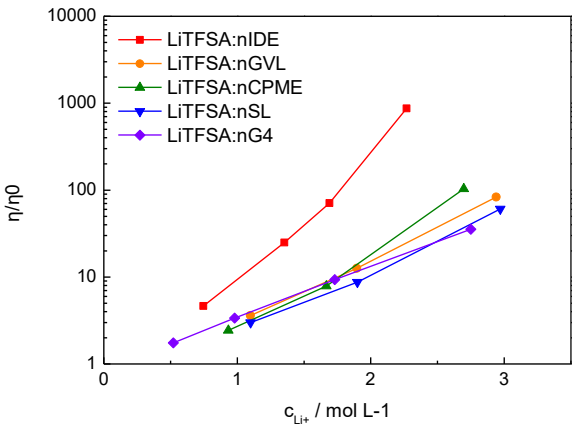


Figure 2. Relative viscosity of LiTFSA-based electrolytes as a function of salt concentration.

(1) A. Nakanishi et al, *Journal of Physical Chemistry C* **2019,** *123* (23), 14229-14238.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

EV 用電池のリユースに向けた劣化挙動解析

〇嶋田皓太 [1]，服部雅典 [1]，岩崎真也 [1]，粥川俊介 [1]，立石利勝 [1]，紀平庸男 [2]，山崎温子 [2]，三田裕一 [2]
（中部電力 [1]，電力中央研究所 [2]）

Analysis of EV Battery Deterioration for Reuse

Kota Shimada[1], Masanori Hattori[1], Shinya Iwasaki[1], Shunsuke Kayukawa[1], Toshikatsu Tateishi[1], Nobuo Kihira[2], Atsuko Yamazaki[2], Yuichi Mita[2]
(Chubu Electric Power Co., Inc.[1], Central Research Institute of Electric Power Industry[2])

１．目的

リチウムイオン電池は電力需給の安定供給に重要な役割を持つことが期待されている．しかし，新品の電池は高価であるため，普及が進む EV 用電池のリユースが注目されている [1]．一方で，EV 用電池をリユースするには，EV から用途が変わった電池の劣化についての知見が不足している．そこで，EV での使用に適さなくなった電池を定置用にリユースすることを想定し，中古の EV 用電池に対して劣化試験を行い，電池の劣化を調査した．

２．実験

本研究では SOH60%以下の初代リーフ（日産自動車株式会社）のバッテリーモジュールを使用して，充放電レートを調整した 4 パターンのサイクル劣化試験（約 2000 サイクル）と保存 SOC を調整した 3 パターンのカレンダー劣化試験（約 300 日）を行った．このとき，充放電レートおよび保存 SOC はリユースを想定して試験開始時の電池容量をもとに設定した．これらの電池について，劣化試験前後の容量の変化および交流インピーダンス測定による電池の観察を実施した．

３．結果および考察

Fig.1 に充放電レートを変化させたサイクル劣化試験結果を示す．一部を除いて初期の 500 サイクルは容量の増加が確認された．これは，電極の不均一なリチウム分散がサイクル試験により改善されたためと考えられる [2]．各条件での容量推移は，0.33C-1C(充電レート:0.33C，放電レート:1C)の電池が最も容量の低下割合が高く，電池の劣化が進行した．今回の結果では，低レートでの充電，および高レートでの放電が中古電池を早く劣化させることが示唆された．一方で，約 1800 サイクルほど充放電を行っても，容量は約 85%維持されており，中古電池でも長期間の利用が可能だと確認できた．

次に，Fig.2 に保存 SOC 別のカレンダー劣化試験結果を示す．こちらは一般的な新品電池と違い，SOC100%で長期間保存しても SOC70%，SOC85%で保存した電池と容量低下の差はほとんど見られなかった．このことから，中古電池の保存 SOC はカレンダー劣化の度合いに大きな影響を及ぼさないことが確認できた．

以上のことから，中古 EV 用電池を定置用へリユースした場合，劣化後の電池状態に合わせて充放電を制御することで長期間運用できることが示唆された．当日の発表では，交流インピーダンス試験の結果も踏まえて中古電池の容量および内部抵抗の変化について説明する．

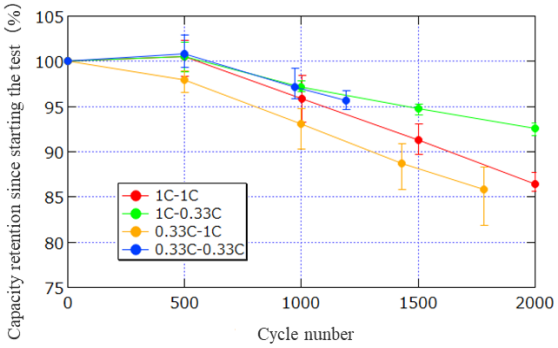


Fig.1. Capacity retention during cycle test.

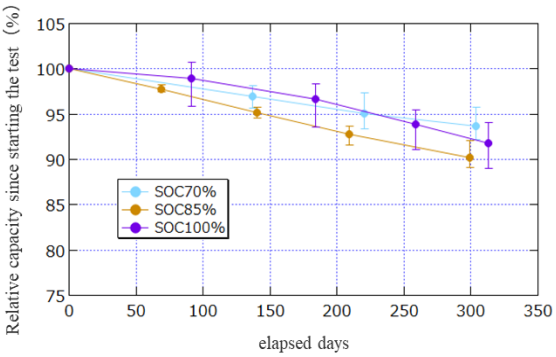


Fig.2. Capacity retention during calendar test.

(1) Majid Gharebaghi, Omid Rezaei, Changyao Li, Zhanle Wang, and Yili Tang, *Energies* 2025, 18, 42.
(2) Yo Kobayashi, Hajime Miyashiro, and Yuichi Mita, *Journal of Power Sources* 451 (2020) 227782

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:西岡 季穂(京都大学)

主催：電池技術委員会

16:00 ~ 16:15

[S6-2_1_21]

使用済みリチウムイオン電池からのレアメタル分離を目的としたキレートイオン交換樹脂によるNiとCoの分離

〇青野 宏通[1]、近藤 治郎[2] (1. 愛媛大学、2. 株式会社イージーエス)

16:15 ~ 16:30

[S6-2_1_22]

リチウムイオン伝導体$La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$を用いる電気透析リチウム抽出速度への硫酸イオン濃度の影響

〇北田 歩[1]、新村 潔人[1]、佐々木 一哉[1] (1. 弘前大学)

16:30 ~ 16:45

[S6-2_1_23]

イオン交換膜によるリチウムイオン電池焙焼・溶解液の塩基性化とアニオン除去

〇勢上 裕圭梨[1]、新村 潔人[1]、佐々木 一哉[1] (1. 弘前大学)

©公益社団法人電気化学会

使用済みリチウムイオン電池からのレアメタル分離を目的とした キレートイオン交換樹脂による Ni と Co の分離

○青野宏通 [1]，近藤治郎 [2]（愛媛大 [1]，株式会社イージーエス [2]）

Separation of nickel and cobalt using a chelating resin for resource recovery from used lithium batteries

Hiromichi Aono[1] and Jiro Kondo[2] (Ehime Univ.,[1] EGS,Co.,Ltd [2])

１．目的

電気自動車の著しい普及に伴いリチウムイオン電池(LIB)の需要が急速に伸びている。LIB には Li,Ni,Co,Mn のレアメタルが多量に使用されており、資源不足や価格高騰が懸念されているため資源確保が重要な課題となる。発表者らが見出した、クエン酸および塩化アンモニウムの錯化剤を混合した溶液を pH10 以上に調整してキレートイオン交換樹脂に通液するだけで、これまで困難であった Ni と Co を簡便に分離できる画期的な新規分離方法により、きわめて効率的なレアメタルリサイクルが可能であることを報告している。[1]

本発表では、分光光度計により錯イオン形成を明らかにし分離機構の解明を行ない、その結果を基に錯化剤の最適濃度を明らかにし分離性能の精密化を果たした。

２．実験

溶液の組成は各金属イオン濃度(Ni,Co)100 ppm、NaCl 濃度約 3wt%、クエン酸及び塩化アンモニウム濃度約 0.14 mol/L(Ni 濃度の約 80 倍)を基準とした。各試薬を秤量し純水で溶解させた後、NaOH を用いて pH 調整を行った。調製した溶液(100 mL)とキレート樹脂(1.6 g)を遠沈管に混合、6 時間振とうを実施し、その後原子吸光光度計を用いて Ni,Co の濃度を測定することにより未吸着率を算出し、分離についての検討を行った。キレート樹脂はイミノジ酢酸系の MC-700（住化ケムテックス株式会社）を用いた。また、分光光度計での測定については、より鮮明な吸光を得るため、各濃度を振とう実験の５倍に調製した。

３．結果および考察

Fig.1 に pH を変化させた振とう実験による Ni と Co の未吸着率を示す。pH9.5 以上では Ni イオンは樹脂に吸着し、Co イオンは吸着しないことから分離が可能である。分光光度計の結果より、Co は安定なクエン酸錯体を形成し、Ni については pH９以上ではクエン酸だけでなくアンモニアも配位したニッケルクエン酸アンミン混合配位錯体を形成し、クエン酸錯体との安定度の差によって Ni がキレート樹脂に優先的に吸着されたことが示唆された。また、同様の振とう試験により Ni と Co 分離の最適条件を求めたところ、錯化剤と金属のモル比（L/M：Ligand/Metal）として塩化アンモニウムでは NH_4Cl/Ni＝80、クエン酸では Cit/Ni＝8 が最も分離に適していることが得られた。Fig.2 に最適条件におけるカラム実験の結果を示す。破過点の 23L まで Co は 94.7 %カラムを透過し、Ni は 2.3%となりクエン酸量を減らすことにより分離能力が向上した。

吸着した金属イオンは５％（0.6 M）希塩酸で容易に溶出し、何度も使用できることから、安価な Ni と Co の分離方法として期待できる。

発表者は実際の使用済みリチウムイオン電池からレアメタルを分離リサイクルするプロセスを確立することを目標に研究を行っている。

[1] J. Kondo and H. Aono, *Inorganic Chemistry Communication*, **158**, 111472(2023).

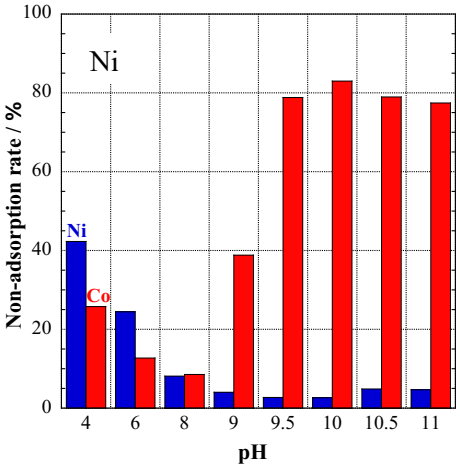


Fig.1 Effect of the pH on the non-adsorption rate of Ni and Co using the shaking method for the solution mixed with citric acid (0.14 mol/L, L/Ni=80) and ammonium chloride (0.14 mol/L, L/Ni=80) .

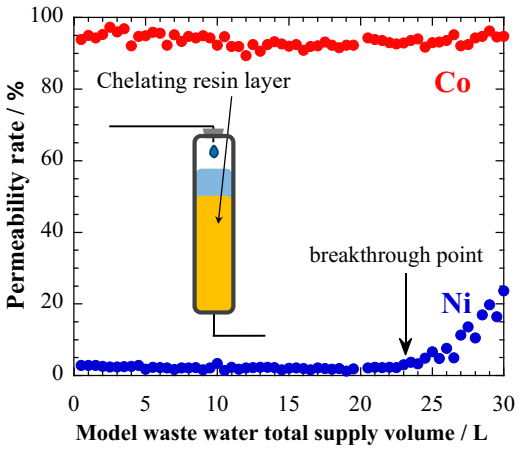


Fig.2 Relationship between the column permeability of Ni, Co and liquid volume for the solution of 100mg/L Ni and Co with citric acid (0.014 mol/L, L/Ni=8) and ammonium chloride (0.14 mol/L, L/Ni=80) at pH=10.0.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウムイオン伝導体 $La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$ を用いる電気透析リチウム抽出速度への硫酸イオン濃度の影響

〇北田歩，新村潔人，佐々木一哉（弘前大学）

Effect of sulfate ion concentration on lithium extraction rate by electrodialysis using lithium ion conductor $La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$

Ayumi Kitada, Kiyoto Shin-mura, and Kazuya Sasaki (Hirosaki University)

１．目的

電気自動車の普及に伴うリチウム資源需要の高まりに対し,工期短縮や回収率向上が期待される DLE によるリチウム採取や，使用済み電池からのリチウム回収の商業化が期待される.電気透析法は,これらを可能にする技術の一つであり，高純度リチウムを得ることができる.本研究室は,独自のセル構造により,従来の電気透析法より３桁以上の高速化を実現した．[1] しかし,この方法では,回収源である塩湖や廃電池に含まれるイオンによるリチウム抽出速度低下が懸念される.これまで Na^+と K^+, Cl^-の影響を明らかにした.[2,3,4] 本研究では,典型的な他のアニオンである SO_4^{2-}が存在する場合のリチウム抽出速度への影響を明らかにする.

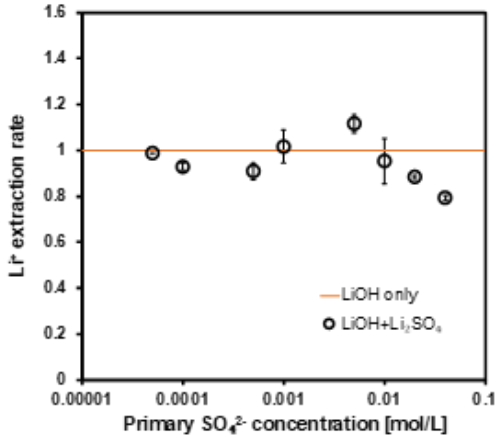


Fig. 1 Dependance of Li^+ extraction rate on SO_4^{2-} concentrations

２．実験

実験には，リチウムイオン伝導体 $La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$（LLTO）を隔膜とし，その両面に格子状（ライン／スペース=0.5 mm/0.5 mm）の Pt 電極を形成したセルを用いた。ケミカルポテンシャル差による Li^+移動を無視できるように，一次側と二次側の溶液の Li^+濃度は同一（0.10 mol/L）とした．Li^+移動による溶液中の Li^+濃度変化を無視する為，外部タンクに十分な量の液を入れてポンプ循環させた。SO_4^{2-}は Li_2SO_4 溶解により添加した．pH は NaOH 添加により全ての溶液で同一（pH=12.3－12.4）とした．添加した NaOH 濃度範囲では Na^+の濃度が Li^+抽出速度に影響を与えないことは，これまでの研究で確認済である．印加電圧を 2.0 V の一定とし，約 20 h にわたる電流値測定を行った．この間，5，10，15，20 h 経過時に，通電しながらの三極式交流インピーダンス測定を実施した． Li^+抽出速度は，ファラデーの法則（Li^+輸率=1）から算出した.

３．結果および考察

2.0 V の一定電圧印加時の電流値を計算して求めた Li^+抽出速度比の硫酸イオン濃度依存性を **Fig. 1** に示す.硫酸イオン濃度が 0.01mol/L 以下では、Li^+抽出速度は SO_4^{2-}濃度によらず一定であった。一方，より高濃度な場合は．SO_4^{2-}濃度の増大と共に Li^+抽出速度は低下した。SO_4^{2-}濃度が mol/L の場合は約 20%低下した.抽出速度の低下は,アノード電極表面に SO_4^{2-}が吸着して O_2 発生反応（$4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$）が阻害された結果と推定される.

(1) K. Sasaki, K. Shin-mura, S. Honda, H. Tazoe and E. Niwa, *communications engineering*, 3, Article number: 29 (2024).
(2) A. Kitada, Effect of typical ions present in salt lakes on electrodialysis lithium collection rate(3B02), *The Ceramic Society of Japan*, 2023/3/14-16.
(3) A. Kitada, Effect of chloride ions present in brines on lithium recovery by electrodialysis(Z01-4680), *PRiME2024*, 2024/10/6-11.
(4) A. Kitada, Effect of chloride ion concentration on electrodialysis using lithium ion conducting solid electrolyte $La_{0.57}Li_{0.29}TiO_3$(1B11), *44th Electronics Division Meeting of the Ceramic Society of Japan*, 2024/11/21-22.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン交換膜によるリチウムイオン電池焙焼・溶解液の塩基性化とアニオン除去

○勢上裕圭梨 [1]，新村潔人 [1]，佐々木一哉 [1]（弘前大 [1]）

Ion Exchange Membranes for Basifying and Removing Anions from the Roasted and Dissolved Solution of Lithium-ion batteries

Yukari Segami,[1] Kiyoto Shin-mura,[1] and Kazuya Sasaki[1] (Hirosaki Univ.[1])

１．目的

電気自動車の普及に伴い．使用済みリチウムイオン電池の増大による環境負荷が懸念されている．欧州では電池材料のリサイクル率を規定する欧州電池規則が施行され，この目標値を達成するためのリサイクル技術の早期確立は重要である．電池のリサイクル技術におけるリチウム回収技術のなかで，リチウムイオン伝導性固体電解質膜を用いた電気透析法は，リチウムを高純度かつ高速で回収できる点で有望である [1]．特に本研究室が新たに開発した二電源三電極式の電気透析は，従来の方法と比較して数百倍の速度で回収できる技術である [2]．電池の焙焼溶解液からのリチウム回収に電気透析法を採用する場合，溶液が酸性であることや高濃度に存在するアニオンによってリチウムの回収速度が低下する課題がある．そこで本研究では，イオン交換膜電気透析により電池の焙焼溶解液を塩基性化しながらアニオン除去する方法を検討した．

２．実験

リチウム供給槽，リチウム回収槽を電解質膜で隔てた電気化学セルを用いてクロノアンペロメトリー（CA）を行った．Fig. 1 にセルの模式図を示す．Li 供給槽には、電池の焙焼と硫酸への溶解を模擬した液、この溶解液をイオン交換膜電気透析により pH=12 へ塩基性化と SO_4^{2-}を除去した溶液，あるいはこの溶解液に NaOH を添加して pH =12 へ塩基性化した溶液の 3 種類を入れた．Li 回収槽には 0.1 mol/L の水酸化リチウム水溶液を入れた．CA は主電源電圧と副電源電圧を，それぞれ，2.0 V と 5.0 V とし，3 時間実施した．試験前後の溶液を ICP 発光分光分析とイオンクロマトグラフ分析を行い，リチウムの移動量とアニオン除去率を算出した．

３．結果および考察

CA 測定の電流値の結果を Fig. 2 に示す．硫酸への溶解を模擬したたままで pH 調整を行わない溶液ではほとんど電流が流れず，リチウム移動は限定的であった．pH=12 へ塩基性化することで電流は大きくなったが、NaOH で pH 調整をした溶液よりも，イオン交換膜電気透析を行った溶液のほうが電流値は高かった．当日は、電気透析中の pH 変化なども報告する．

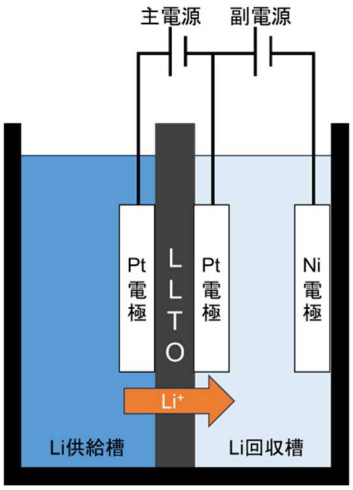


Fig. 1 Schematic diagram of three-electrode dual-power-supply electrodialysis

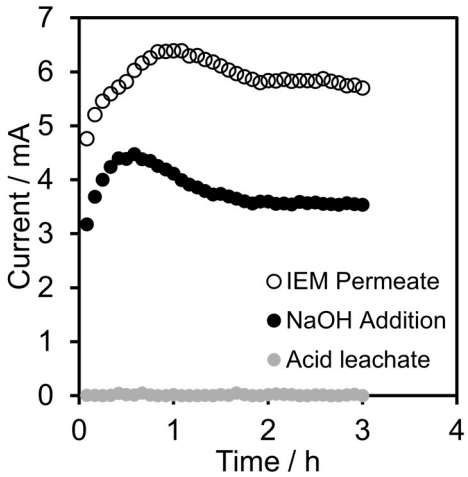


Fig. 2 Changes in current values during CA measurements for different Lithium feed solutions.

(1) K. Shin-mura, et al. , *Sustain. Mater. Techno.* **39** 779 (2024).
(2) K. Sasaki, K. Shin-mura, S. Honda, H. Tazoe, E. Niwa, *Commun. Eng.* **3** 29 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

主催：電池技術委員会

9:30 ~ 9:45

[S6-3_1_01]

カーボンナノチューブの抵抗非直線性と導電助剤の抵抗低減効果

〇秋葉 章太[1]、岡村 陸矢[1]、髙橋 俊亮[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

9:45 ~ 10:00

[S6-3_1_02]

炭素導電助剤含有率によるLIB正極合材層の見かけの抵抗率の変化

立花 和宏[1]、〇石川 翔一[1]、早坂 夏希[1]、岡村 陸矢[1]、伊藤 智博[1] (1. 山形大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-3_1_03]

電解液の含浸によるLIB正極合材層の電子抵抗の増加

〇岡村 陸矢[1]、髙橋 俊亮[1]、秋葉 章太[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

10:15 ~ 10:30

[S6-3_1_04]

ハイドロフラックス法による正極活物質の結晶成長

石戸 和[1]、Kerdosiri Sompong[1]、奈須 滉[1]、小林 弘明[1]、〇松井 雅樹[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

カーボンナノチューブの抵抗非直線性と導電助剤の抵抗低減効果

○秋葉章太 [1], 髙橋俊亮 [1], 岡村陸矢 [1], 伊藤智博 [1], 立花和宏 [1]（山形大 [1]）

The nonlinear resistance of carbon nanotubes and the effect of conductive additives on resistance reduction.

Shota Akiba,[1] Shunsuke Takahashi,[1] Rikuya Okamura,[1] Tomohiro Ito,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

電池の内部抵抗低減のため導電助剤としてカーボンナノチューブ（以下 CNT と略す）の添加が検討されている [1)]。しかし CNT 添加による電子抵抗低減の機構について十分に検討されているとは言えない。そこで本研究では、CNT とアセチレンブラック（以下 AB と略す）の非直線特性や、電解液の存在が及ぼす影響について調べることを目的とする。

２．実験

炭素材料として CNT 粉体と AB 粉体、電解液として 4 M 硝酸アンモニウム水溶液（以下硝安と略す）を準備した。この 2 つの乾燥粉体、水を混合したスラリー、硝安を混合したスラリーを作製した。炭素材料と水および電解液を混合する際は、泡とり練太郎（ARE-310）を用いた。それらの粉体およびスラリーをアクリルパイプに充填した。

そのセルにファンクションジェネレーター（北斗電工:HB-111A）をつないだポテンショスタット（北斗電工:HA-151B）を接続して、サイクリックボルタンメトリーをおこなった。測定条件は, 掃引速度 20 mV/s、100 mA レンジで測定した。記録には XY レコーダー（理化電機:RW-21T）を使った。

３．結果および考察

図 1 に CNT 粉体の電流電圧曲線を示す。AB 粉体の電流電圧曲線はほぼ直線性を示したのに対して、CNT 粉体では非直線性を示した。CNT 粉体の電流 0 mA におけるコンダクタンス G は、0.09 S であり、電流 100 mA における G は、0.17 S であった。コンダクタンス G は、電流とともに大きくなった。それに対して、AB 粉体では、電流の値にかかわらずコンダクタンス G は、0.4 S とほぼ一定であった。これらのことより、CNT では、AB よりも、接触抵抗が支配的であると考えられる。

図 2 に CNT スラリーと AB スラリーのコンダクタンスを示す。CNT スラリーでは、水でぬらすとコンダクタンスが増加したのに対して、AB スラリーでは、水でぬらすとコンダクタンスが減少した。また、CNT スラリーは、水で濡らすと非直線性が失われ、直線性を示した。このことから、水の存在により接触抵抗が減少し、CNT バルクの特性が支配的になったと考えられる。

図 1 および図 2 の結果より、電池合材の導電助剤に CNT を添加すると、水や電解液で濡れたときに CNT バルクの特性が支配的になることで、電池の内部抵抗が低減されると考えられる。

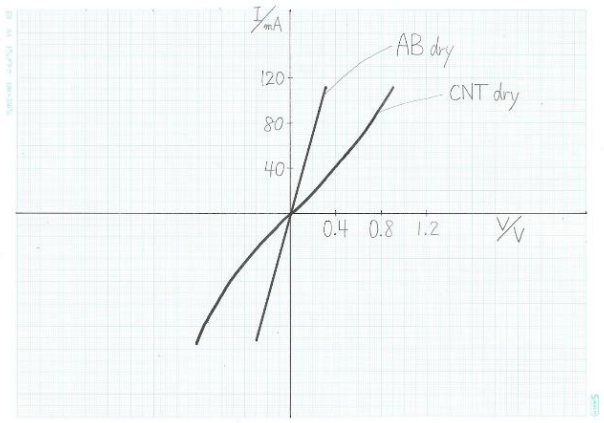


図 1　CNT 粉体の電流電圧曲線

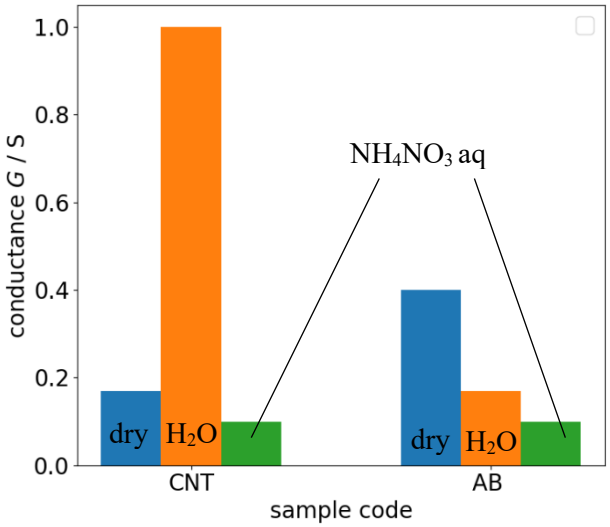


図 2　各スラリーのコンダクタンス

(1) Sara Hamed, Filipp Obrezkov, Simo Huotari, Mattia Colalongo,Seyedabolfazl Mousavihashemi, Tanja Kallio, Journal of Power Sources 608 (2024) 234549

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭素導電助剤含有率による LIB 正極合材層の見かけの抵抗率の変化

立花和宏 [1]，〇石川翔一 [1]，早坂夏希 [1]，岡村陸矢 [1],伊藤智博 [1]（山形大学 [1]）

Change in apparent resistivity of LIB positive electrode composite layer due to carbon conductive additive content

Kazuhiro Tachibana[1], Shoichi Ishikawa[1], Natsuki Hayasaka[1], Rikuya Okamura[1], and Tomohiro Ito[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン電池に使われる正極活物質は、金属酸化物であり導電性に乏しい。したがって合材には導電助剤を添加して導電性を持たせる必要がある。しかしながら、導電助剤の添加量に関する基礎的な知見は十分とは言えない。そこで本研究では正極合材中の炭素導電助剤の含有率を変えて、みかけの抵抗率がどのように変化するかを調べることを目的とする。

２．実験

直径 6mm のアルミ棒を長さ 100mm に切断し、長さ 4cm のビニールテープを先端に巻いたものを 2 本用意して集電体とし、これと長さ 100mm に切断したアクリルパイプを合わせて粉体抵抗セルとした。

導電助剤としてアセチレンブラック(以下、AB と略す)を使った。また正極活物質としては NCA、LMO、LCO を使った。炭素導電助剤含有率の 0V%から 100V%まで変化させて、活物質と混合し合材とした。セルの中に合材を充填した。合材層厚みはノギスで測定した。集電棒で圧力をかけ、デジタルマルチメーター(Linkman LDM-81B 精度 0.1Ω)でセルの直流抵抗を測定し、合材層厚みとセルの断面積からみかけの導電率を計算した。また乾燥状態の粉体(以下乾燥粉体)だけでなく、電解液(NH_4NO_3)で濡らした粉体(以下含侵粉体)についても同様に測定した。

３．結果および考察

図 1 に炭素導電助剤含有率を変えたときの合材層厚みの導電率を示す。三角は乾燥粉体の丸は含浸粉体を示す。両粉体とも活物質 100%では、導電率はほぼ 0 だった。AB の含有率が 80%のあたりで乾燥粉体と含侵粉体の導電率が逆転した。AB の含有率が 100%になると含侵粉体の導電率は 20S/m 程度で、乾燥粉体の 60S/m 程度を下回った。乾燥粉体の導電率は AB の含有率が増えるほど増加した。しかし含侵粉体の導電率は、AB の含有率が 80%を極大にして 25S/m 程度を超えなくなった。これらのことは、活物質の種類を変えても大きな違いはなかった。

炭素導電助剤含有率が小さい場合、乾燥粉体に対して、含浸粉体の導電率は、低下した。

図 2 に AB 粉体と活物質粉体を混ぜたときの様子を示す。グレーの丸が AB、黒丸が活物質を表している。AB により電子伝導経路が形成されている経路に電気が流れていると考えらえる。活物質による電子伝導経路が遮断されるとその電子伝導経路が寸断されるため、見かけの導電率が減少したと考えられる。

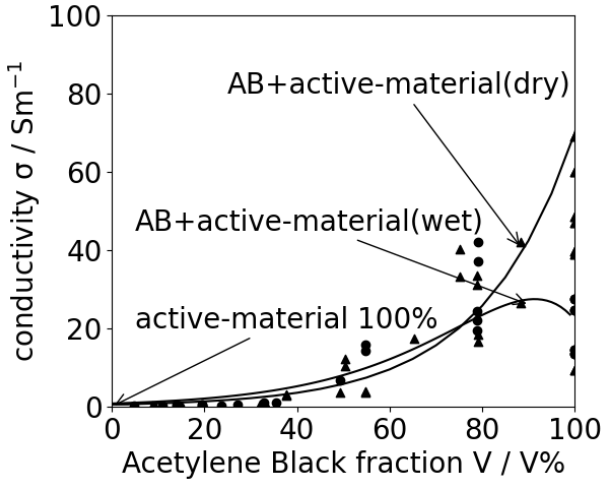


図 1 炭素導電助剤含有率を変えたときの合材粉末の導電率

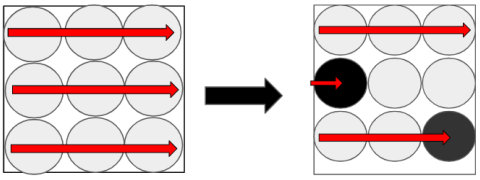


図 2 に AB 単体に活物質を混ぜたときの様子

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解液の含浸による LIB 正極合材層の電子抵抗の増加

〇岡村陸矢 [1]，髙橋俊亮 [1]，秋葉章太 [1]，伊藤智博 [1]，立花和宏 [1]（山形大学 [1]）

Increase in electronic resistance of LIB cathode composite layer due to electrolyte impregnation

Rikuya Okamura,[1] Shunsuke Takahashi,[1] Shota Akiba,[1] Tomohiro Ito,[1]and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

電池として使用する時は合材層が電解液に含浸した状態であり、その状態の電子抵抗 R_e を評価した研究は少ない。そこで本研究では、アセチレンブラック（以下 AB と略す）・AB を使用した合材電極・合材電極を使用した電池の 3 つの電子抵抗 R_e について研究した。

２．実験

AB の電子抵抗 R_e は粉体抵抗セルで測定した。アクリルパイプの中に AB 粉体を押し固めて厚み d＝10 mm になるように 0.1 g 詰めた。そしてアルミニウム棒で挟んだ状態でテスターと LCR メーターで測定した。

AB を使用した合材電極は短絡セルで測定した。スライドガラスに合材電極を貼り、合材電極の間にアルミニウムを挟み、短絡した状態にして LCR メーターで電子抵抗 R_e をみた。

合材電極を使用した電池の電子抵抗 R_e は微小電極セルで測定した。厚み 1 mm のアクリル板を 60 mm×20 mm に切り、アクリル板の中心に直径 D＝0.6 mm の穴を開けた。その合材電極付きアクリル板を直径 D＝50 mm のステンレスのビーカーにつけて、4 M の硝酸リチウム水溶液を入れ、ガルバノスタットで電流を印加した。

３．結果および考察

図 1 に、AB と含浸させた AB を比較したコールコールプロットを示す。(a) が AB 粉体、(b) が水と AB 粉体の混合物、(c) が硝酸アンモニウム水溶液と AB 粉体の混合物である。すべての試料で、高周波側のインピーダンスは、絶対値 $|Z|$ = 2.5 Ω, 位相角 φ = 0° に収束した。周波数 f = 100 kHz において、(c) では、周波数 f = 100 kHz において、位相角 φ= -25° の最大値を示した。硝酸イオンとアンモニウムイオンの存在下では、位相角 φ が極大となる周波数が低下し、位相角 φ は大きくなった。低周波側の周波数 f = 100 Hz では、(a)、(b)、(c) の順番でインピーダンスの実部 Z'が増加した。直流抵抗計で測定した直流抵抗は、LCR メーターで得られた低周波側のインピーダンスの、絶対値 $|Z|$と対応した。

短絡セルの活物質ごとの含浸前と水・硝酸アンモニウム水溶液に含浸後の電子抵抗 R_e は、抵抗率 ρ に換算すると、含浸前の抵抗率 ρ は、10 Ωm、水に含浸後は 40 Ωm、硝酸アンモニウム水溶液に含浸後は 130 Ωm であった。溶液の存在によって抵抗率 ρ が増加した。

微小電極セルは電流を増加させると、電位は電流に対して直線的に増加した。アノードの電子抵抗 R_e は 6000 Ω、カソードの電子抵抗 R_e は 12000 Ω であった。

図 2 に電解液含浸による炭素―炭素粒子間の接触モデルを示す。図 1 から AB 間の接触抵抗に並列して存在する静電容量はイオンではなく電子的な静電容量であり、AB 間の接触部分に空乏層が存在していると考えられる。グラフェン端面では伝導帯と価電子帯のバンドギャップは、0 より大きい。よって LUMO は、フェルミ準位置 E_f より高くなり、そこにはキャリアが存在しない空乏層ができていると考えられる。

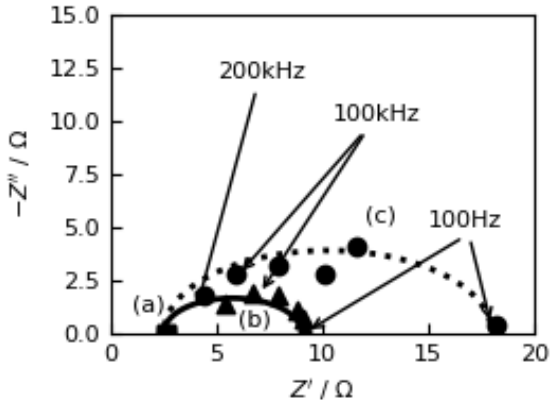


図 1. AB と含浸させた AB のコールコールプロット

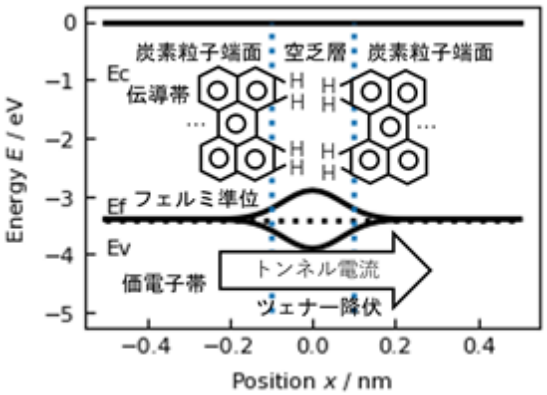


図 2. 電解液含浸による炭素―炭素粒子間の接触モデル

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハイドロフラックス法による正極活物質の結晶成長

石戸和 [1]，Kerdsiri Somphong[1]，奈須滉 [1]，小林弘明 [1]，〇松井雅樹 [1]（北海道大学 [1]）

Crystal Growth Process of Cathode Active Materials via Hydroflux Process

Madoka Ishido,[1] Kerdsiri Somphong,[1] Akira Nasu,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] and Masaki Matsui[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

我々のグループでは、結晶性の高い $LiCoO_2$ を 300 °C という低温かつ短時間の焼成で得る手法として、ハイドロフラックス法を提案している[1]。ハイドロフラックス法による $LiCoO_2$ の合成においては、水を含むアルカリ水酸化物中で、Co^{2+}由来の溶存化学種の生成により、低温かつ短時間での結晶成長を実現している。これは、$LiCoO_2$ に限らず、溶存化学種が存在する元素を含むさまざまな酸化物の合成に適用可能である。本研究では、ハイドロフラックス法による低温での正極活物質合成について、Ni 形正極活物質および Mn 系正極活物質について系統的に検討を行った結果を報告する。

２．実験

正極活物質の合成には、フラックスとして、$LiOH{\cdot}H_2O$、NaOH、遷移金属源には、$Ni(OH)_2$、NiOOH、MnO、Mn_2O_3 などを使用し、所定量を乳鉢混合した後にペレットもしくは水を加えたスラリーを形成し、200～300 °C で 12 時間の焼成を行った。焼成後の試料は水を含むエタノールで洗浄して除去し、目的物を得た。また、継続的に水を添加する方法として、加湿雰囲気下での焼成も同様に検討を行った。得られた試料は、粉末 X 線回折測定による相同定と、SEM-EDS による表面形態の観察および元素分析を実施した。また、Li 金属箔を対極に用いたハーフセルを作製し電気化学特性の評価を実施した。

３．結果および考察

$Ni(OH)_2$ を出発原料に用いて $LiNiO_2$ の合成を試みたところ、300 , 400 °C では層状 $LiNiO_2$ は得られず、Li の固溶した岩塩型 NiO が主生成物として得られた。500 °C では一部 $LiNiO_2$ の形成が確認されたことから、Ni^{2+}から Ni^{3+}への酸化には 500 °C 以上の高温での焼成が必要であることが示唆された。そこで、あらかじめ $Ni(OH)_2$ を化学的に酸化して得た NiOOH を出発原料として合成を行ったところ、300 °C で層状 $LiNiO_2$ の生成が確認された。得られた $LiNiO_2$ を用いた定電流充放電測定の結果を Fig. 1(a)に示す。固相法で得た $LiNiO_2$ に特徴的な段階的な電位平坦部は確認されなかったものの、170 mAh g^{-1} 程度の可逆容量が得られた。一方、この $LiNiO_2$ を 500 °C で焼成し、結晶性を向上させた試料の電気化学特性評価を行ったところ、初回充電時に段階的な電位平坦部が確認された。一方で、可逆容量は 100 mAh g^{-1} 程度に低下した。(Fig. 1(b)) 粉末 X 線回折測定の結果から、104 反射に帰属されるピークの相対強度が上昇したことから、500 °C での焼成によってカチオンミキシングした $LiNiO_2$ の増加が確認された。これは、ハイドロフラックス法で得られた $LiNiO_2$ は部分的に不規則岩塩構造のドメインを含有していた可能性が示唆された。

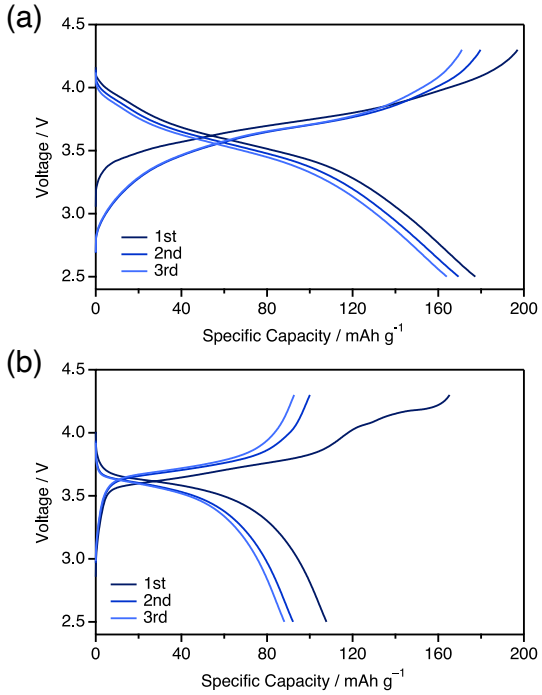


Fig. 1 Charge-discharge profiles of the $LiNiO_2$ synthesized via the hydroflux process (a), and the $LiNiO_2$ post-annealed at 500 °C for 12 hours (b)

[1] R. Maeda, R. Nakanishi, M. Mizuhata, and M. Matsui, *Inorg. Chem.* **62**, 18830 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション2（一般講演・学生講演）

座長:松井 雅樹(北海道大学)

主催：電池技術委員会

10:30 ~ 10:45

[S6-3_1_05]

Li欠損を導入したCo置換$LiNiO_2$の電気化学特性

〇金田 治輝[1]、小山 祐樹[1]、榎本 悟[1]、古市 佑樹[1] (1. 住友金属鉱山株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S6-3_1_06]

$LiNiO_2$正極における充放電サイクルによる劣化メカニズム解析

〇久保田 紫雄[1]、山本 健太郎[2]、折笠 有基[3]、前吉 雄太[4]、橘田 晃宜[4]、薮内 直明[5]、増田 卓也[6]、髙橋 伊久磨[1] (1. 千葉工業大学、2. 奈良女子大学、3. 立命館大学、4. 産業技術総合研究所、5. 横浜国立大学、6. 物質・材料研究機構)

11:00 ~ 11:15

[S6-3_1_07]

正極活物質としてのLiMnO$_2$の合成における各種因子に関する検討

〇瀬川 さくら[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

11:15 ~ 11:30

[S6-3_1_08]

3d遷移金属混合リチウム過剰系層状酸化物正極の結晶PDF解析

〇中塚 海斗[1]、廣井 慧[2]、尾原 幸治[2]、大石 昌嗣[1] (1. 徳島大学、2. 島根大学)

©公益社団法人電気化学会

Li 欠損を導入した Co 置換 $LiNiO_2$ の電気化学特性

〇金田 治輝，小山 祐樹，榎本 悟，古市 佑樹（住友金属鉱山（株））

Electrochemical Performances of Co-substituted $LiNiO_2$ with Li deficiency

Haruki Kaneda, Yuki Koyama, Satoru Enomoto and Yuki Furuichi
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.)

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、Ni 含有量の高い Ni-rich 系層状正極活物質が注目されている。Ni-rich 層状正極活物質は合成時に生成するカチオンミキシング（Li 欠損）や充放電時の構造変化により電気化学特性が低下するという課題がある。コバルト（Co）を Ni-rich 系層状正極活物質に置換することで Li 欠損の生成が抑制され、電気化学特性を改善する効果があることが知られているが[1]、Li 欠損の抑制と Co 自体のいずれの効果であるか切り分けができていなかった。最近の我々の研究で、Li 欠損を意図的に導入した Co 置換 $LiNiO_2$（LNO）は Li 欠損を導入していないものと同等の初期容量を示し、Co 自体の効果で電気化学特性が改善することを確認した[2]。この結果から、Li 欠損を導入した Co 置換 LNO はユニークな特性をもつ可能性があると考えられる。本研究では、Li 欠損を導入した Co 置換 LNO の種々特性の評価や Li 欠損導入有無の LNO との特性比較を行ったので、その結果について報告する。

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 $Ni_{0.95}Co_{0.05}(OH)_2$ 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、酸素雰囲気で 680～700°C で焼成することで化学量論組成に近い（Li 欠損の少ない）活物質を作製した。得られたニッケル酸リチウム、Co 置換量 5at%の Co 置換 LNO をそれぞれ LNO, NC95 と表記する。これら材料に加え、意図的に Li 欠損を導入した LNO（LNO’：$Li_{0.98}Ni_{1.02}O_2$）および NC95 活物質（NC95’：$Li_{0.98}Ni_{0.97}Co_{0.05}O_2$）も既報の手法[2]によって合成した。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.%)を使用したコインセルを用い、25°C、充放電レート 0.05C、充放電電圧範囲 2.5-4.3 V (Li/Li^+)の条件で充放電評価を行った。その他、負極にグラファイトを用いた高電位サイクル試験や抵抗解析についても行った。

３．結果および考察

作製した活物質の 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、粒径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、NC95 は LNO に比べ Li 席占有率が高かった。また、Li 欠損を導入した LNO’や NC95’の Li 席占有率は、LNO や NC95 に比べて低くなっていることを確認したが、同じ Li 欠損量の導入を狙っても LNO の方が NC95 に比べて Li 席占有率が低くなる傾向がみられた。図 1 に作製した活物質の 0.05C における充放電カーブを示す。LNO’は LNO に比べて大幅に容量が低下しているのに対し、NC95’は NC95 と比較しても容量の減少はほとんどみられなかった。このことから、意図的に Li 欠損を導入しても Co を含有させることで初期電気化学特性が低下しないことが示唆された。負極にグラファイトを使用したフルセルを用いて、2.5～4.4 V の高電位サイクル試験の結果、Li 欠損有無によらず Co 置換によりサイクル特性が改善し、Li 欠損と Co 置換を組み合わせた試料で最も優れたサイクル特性を示すことを確認した。発表では、Li 欠損量を変えた試料の評価結果、計算科学を用いたサイクル特性差の考察についても述べる予定である。

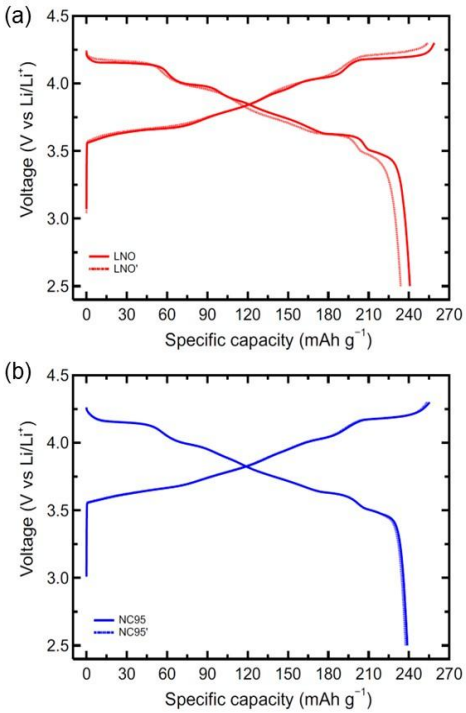


Fig. 1 Charge-discharge curves of (a) LNO and LNO’, (b) NC95 and NC95’ measured in half-cell.

参考文献
[1] M. Bianchini et al., *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2019**, *58*, 10434.
[2] H. Kaneda et al., *Inorganic Chem.*, **2024**, 63, 36, 16750-16767

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiNiO_2$ 正極における充放電サイクルによる劣化メカニズム解析

○久保田紫雄 [1]，山本健太郎 [2]，折笠有基 [3]，前吉雄太 [4]，橘田晃宜 [4]，藪内直明 [5]，増田卓也 [6]，髙橋伊久磨 [1]
（千葉工業大学 [1]，奈良女子大学 [2]，立命館大学 [3]，産総研 [4]，横浜国立大学 [5]，物質・材料研究機構 [6]）

Degradation Mechanism Analysis of $LiNiO_2$ Cathodes during Charge–Discharge Cycling

Shion Kubota,[1] Kentaro Yamamoto,[2] Yuki Orikasa,[3] Yuta Maeyoshi,[4] Mitsunori Kitta,[4] Naoaki Yabuuchi,[5] Takuya Masuda,[6] Ikuma Takahashi[1]
(Chiba Institute of Technology,[1] Nara Women's Univ.,[2] Ritsumeikan Univ.,[3] AIST,[4] Yokohama National Univ.,[5] NIMS[6])

1．目的

リチウムイオン電池 (LIB) は主要なエネルギー貯蔵デバイスとして使用されている。さらなるエネルギー密度の向上、低コスト化に向けて、LIB の正極材としてリチウムニッケル酸化物 ($LiNiO_2$) に着目した。$LiNiO_2$ はエネルギー密度の向上や安価であるが、高容量充放電サイクルにより、不可逆な結晶構造が変化することや、電解質中の溶解物が正極表面に被膜 (CEI) を形成し、劣化が進行する [1,2]。近年、Li 塩濃度を高めた濃厚電解液により、サイクル寿命が向上することが報告されている [3]。そこで本研究では、$LiNiO_2$に対し、従来電解液と濃厚電解液を用いて充放電サイクルを行い、各電解液における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

正極に $LiNiO_2$、負極には Li 金属を用い、従来電解液 1 M $LiPF_6$ EC/DMC (1:1 v/v) と濃厚電解液 LiFSI /DMC (1:1.1 n/n) のセルを作製し、25℃で充放電サイクル試験を実施した。その際、低電流充放電を行うことで抵抗変化について評価した。また、充放電サイクル試験前後の従来電解液と濃厚電解液を用いた活物質表面の状態に関し、硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により比較を行った。

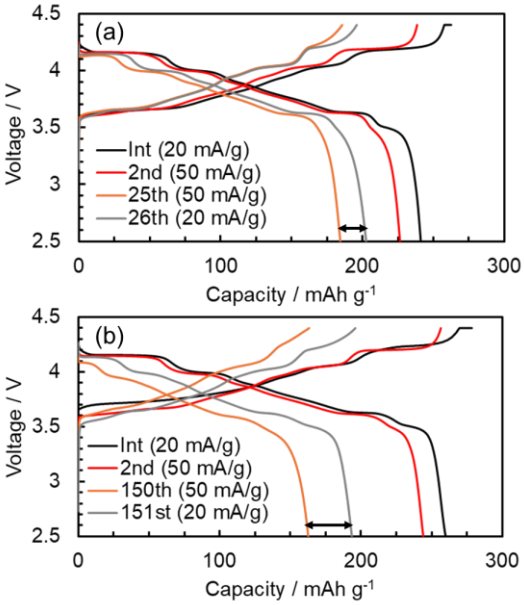


Fig. 1 Charge-discharge cycle properties of (a) 1 M $LiPF_6$ EC/DMC (1:1 v/v) and (b) LiFSI /DMC (1:1.1 n/n).

3．結果および考察

Fig. 1 に従来電解液と、濃厚電解液を用いた充放電サイクル特性を示す。両電解液ともに、サイクルを重ねるにつれて充放電容量は低下し、充放電曲線の形状もサイクルによって変化しており、活物質の構造変化が生じていることが予想される。また、濃厚電解液を使用した場合、劣化後に低電流で充放電を行った際の放電容量の回復が大きいことから、従来電解液よりも抵抗が大きいと考えられる。Fig. 2 に、HAXPES によって得られた O 1s スペクトルを示す。528.5 eV 付近の格子酸素由来のピークを基準とすると、従来電解液と比較して、濃厚電解液ではサイクル後に生成物に由来するピーク強度が増加していることが分かった。これらの結果から、濃厚電解液の方がより厚い CEI が形成されていると考えられる。

本発表では、これらの結果にバルク構造に関する解析結果と合わせて各電解液における劣化メカニズムについて議論する。

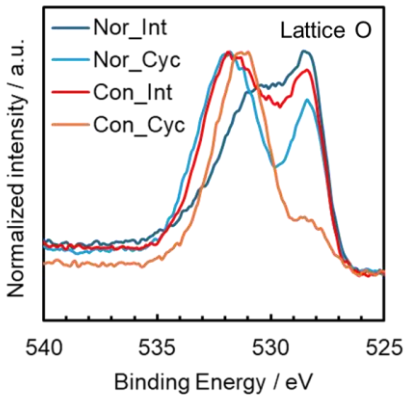


Fig. 2 HAXPES spectra of O 1s peaks for initial and cycled $LiNiO_2$.

謝辞：本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX) 、JPMJG23S3 の支援を受けたものです。

(1)Lea de Biasi, et al., *ChemSusChem*, 2019, 12(10),2240-2250. (2) Jijian Xu, *Nano-Micro Lett*, 2022, 14, 166.
(3) Yuki Yamada at al., *Nat. Energy*, 2019, 4, 269-280.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

正極活物質としての $LiMnO_2$ の合成における各種因子に関する検討

○瀬川 さくら，宇賀田 洋介，藪内 直明 (横浜国立大学)

Factors affecting the synthesis of $LiMnO_2$ as a positive electrode material

Sakura Segawa, Yosuke Ugata, and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National University)

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の開発が求められている。本研究では、資源が豊富な Mn から構成された $LiMnO_2$ に注目した。$LiMnO_2$ は熱力学安定相ではジグザグ層状構造をとるが、充放電に伴うスピネル相への相転移が遅く、最大容量を得るまでに充放電反応を繰り返す必要がある。一方、当研究室ではジグザグ層状構造中に α-$NaFeO_2$ 型層状ドメインを有する $LiMnO_2$ を固相法で直接合成し、充放電に伴う相転移を迅速に進行させることに成功した。[1] また、水熱法を用いることで、ジグザグ層状構造と α-$NaFeO_2$ 型層状構造の複層構造の割合を制御可能であることが報告されている。[2] そこで、本研究では水熱法を用いて様々な条件下で $LiMnO_2$ を合成し、異なる構造ドメインが電気化学特性にどのような影響を及ぼすかについて検討を行った。

2．実験

LiOH 水溶液に Mn_2O_3 を加え、水熱処理を行うことで $LiMnO_2$ を得た。ろ過後に洗浄・乾燥した試料を用いて、対極に Li 金属を使用した二極式セルを作製し、定電流充放電試験を行った。固相法を用いて合成した試料は $LiOH{\cdot}H_2O$ と Mn_2O_3 を化学両論比で混合し、ペレットに成形したのち、Ar 雰囲気で 200 ºC の温度で 24 時間乾燥後、続けて 700 ºC で短時間焼成することで得た。[1] 得られた試料の電気化学特性を評価するため、水熱法で合成した試料と同様の条件で、定電流充放電試験を行った。

3．結果および考察

Figure 1 に示す X 線回折図形から、固相法および水熱法で合成したいずれの試料においても、ジグザグ層状型 $LiMnO_2$ に由来する回折線が確認された。また、$2\theta = 19^{o}$ 付近には α-$NaFeO_2$ 型層状構造に由来する 001 回折線も観測され、両試料ともジグザグ層状構造と α-$NaFeO_2$ 型層状構造の、双方のドメインを有していると考えられる。[1] 特に水熱法で合成した試料では、固相法で合成した試料に比べて 110 回折線に対する 001 回折線の強度比が大きく、α-$NaFeO_2$ 型層状構造の割合が高いことがわかった。Figure 2 の SEM 像より、固相法で合成した試料は粒子サイズが不均一であるのに対して、水熱法で得られた試料は粒子が比較的均一であることがわかった。これは、水熱法では反応場が溶液中であるため、$LiMnO_2$ の核生成と結晶成長が均一に進行するためと考えられる。Figure 3 に両試料における充放電曲線の比較を示す。水熱法で合成した試料では、初回放電時において 4 V 付近に明瞭なプラトーを示し、固相法で合成した試料と比較してより早い相変化と大きな放電容量が得られることが確認された。当日は、試料の乾燥条件が、構造ドメインおよび電気化学特性に及ぼす影響について詳細に議論する。

(1) Y. Miyaoka, M. Nakayama, *et al*., and N. Yabuuchi, *ACS Central Science*, **9**, 1718 (2024).
(2) X. Li, Z. Su, *et al*., and Y. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*,**738**, 2182 (2018).

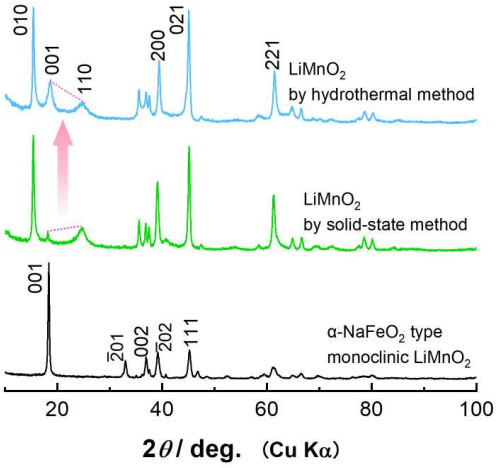


Fig. 1. XRD patterns of $LiMnO_2$ synthesized by hydrothermal and solid-state method.

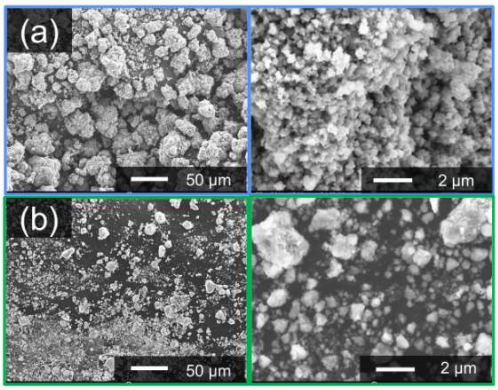


Fig. 2. SEM images of $LiMnO_2$ synthesized by hydrothermal (a) and solid-state method (b).

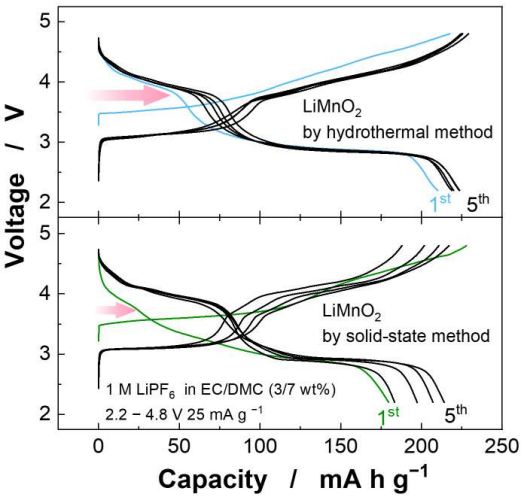


Fig. 3. Charge and discharge curves of $LiMnO_2$ synthesized by hydrothermal and solid-state method.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

3d 遷移金属混合リチウム過剰系層状酸化物正極の結晶 PDF 解析

○中塚 海斗[1]、廣井 慧[2]、尾原 幸治[2]、大石 昌嗣[1]（徳島大学[1]、島根大学[2]）

Pair Distribution Function Analysis of Lithium-Rich Layered Oxide Cathodes Containing Mixed 3d Transition Metals

Kaito Nakatsuka,[1] Satoshi Hiroi[2], Koji Ohara[2], Masatsugu Oishi[1] (Tokushima Univ.[1] , Shimane Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池(Lithium-ion battery, LIB)は高エネルギー密度の二次電池であることからスマートフォンなどのポータブルデバイスや電気自動車(Electric vehicle, EV)に使用されており，現代の生活において必要不可欠である．しかし EV はガソリン車に比べ航続距離が短いという問題があり，充放電容量の向上が求められている．従来の正極材料である $LiCoO_2$ は層状構造を有する六方晶系材料(空間群$R\bar{3}m$)であり結晶構造を保ったまま充放電，すなわち Li^+の脱離挿入を繰り返す[1]．一方 Li_2MnO_3 などの Li 過剰系層状酸化物正極材料(Lithium-rich layered oxide, LLO)は初期充放電により結晶構造が乱れるが，その低結晶構造にて従来の正極材料よりも高い容量を発現する．しかしサイクル特性が悪く，充放電サイクルに伴い乱れた立方晶スピネル相と未反応の Li_2MnO_3 相が生成されることが報告されているが[2]，いまだ不明な点が多い．そこで本研究では Li_2MnO_3 と $LiMeO_2$ (Me = Ni, Co, Mn)を 3:7 mol%で混合した LLO 電極(3-7 系 LLO)において，Co を多量に含んだ $Li_{1.12}Ni_{0.06}Co_{0.50}Mn_{0.32}O_2$ (Co-rich LLO)と Mn を多量に含んだ $Li_{1.11}Ni_{0.20}Co_{0.20}Mn_{0.49}O_2$ (Mn-rich LLO)を作製し，充放電サイクル特性評価を行った。また，二体分布関数(Pair distribution function, PDF)解析を用いて充放電サイクルによる構造変化について考察したので報告する．

２．実験

3-7 系 LLO は Ni 源として $Ni(NO_3)$-$6H_2O$（和光純薬工業，98.0%）， Co 源として $Co(NO_3)$-$6H_2O$（和光純薬工業，99.5%），Mn 源として $Mn(NO_3)$-$6H_2O$（和光純薬工業，99.9%），$NaHCO_3$（キシダ化学，99.5%）を共沈法により前駆体を作製し，得られた前駆体と Li 源である LiOH-H_2O（和光純薬工業，100%）を固相法により合成した．得られた正極活物質粉末を用いて合材電極を作製し，セルを作製した．充放電装置（SD8，明電北斗）を用い，電流値 20 mA/g，カットオフ電位を 2-4.8 V で充放電評価を行った．充放電後のセルを Ar 雰囲気で解体し正極粉末をキャピラリーに封入した．これらの試料を X 線全散乱測定（SmartLab 9 kW，リガク）し，散乱データ $I(Q)$を取得し，原子散乱因子規格化することで構造因子 $S(Q)$を得た．構造因子 $S(Q)$をフーリエ変換し，相関距離での原子の存在確率を示す $G(r)$を算出した．得られた $S(Q)$と $G(r)$を用いて結晶 PDF 解析ソフトにて構造情報の精密化を行った．

３．結果および考察

Co-rich LLO の充放電結果は初期放電容量 211 mAh/g，20 サイクル放電容量は 151 mAh/g であり，初期容量は高いがサイクル劣化が大きかった．一方，Mn-rich LLO の充放電結果は初期放電容量 250 mAh/g，20 サイクル放電容量は 227 mAh/g であり，Co-rich LLO よりも初期容量は高くサイクル劣化が小さかった．全散乱測定にて Co-rich LLO と Mn-rich LLO の充電前材料(pristine)，1 サイクル半充電(1c-half)，1 サイクル充電後(1c)，1 サイクル放電後(1d)，20 サイクル充電後(20c)，20 サイクル放電後(20d)の散乱データを得た．図 1 に Co-rich LLO の pristine，1c-half，1c，1d の $G(r)$プロファイルを示す．Pristine から 1c で G(r)プロファイルの強度が弱まり、1d で強まった．結晶 PDF 解析により，リチウム層の八面体サイトと四面体サイトにおける遷移金属の占有率を求めた．充電後に遷移金属が遷移金属層からリチウム層に移動し，放電時に元の遷移金属層に戻った．しかし，Co リッチ LLO においてはサイクル後に一部の遷移金属がリチウム層四面体サイトに残っていた．この不可逆的な遷移金属の移動が容量劣化の一因だと考えられる．

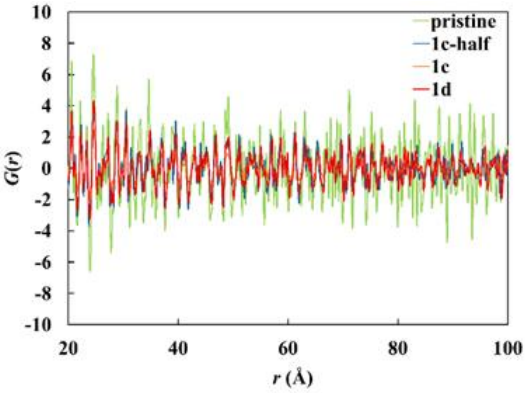


Fig. 1 $G(r)$ profiles of the Co-rich LLO electrode

(1) J. B. Goodenough, Y. Kim Chem. Mater. 22 (3) (2010) 587-603.
(2) M. Oishi, K. Ohara, et al. J. Phys. Chem. C, 124, (2020) 24081-24089.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション3（一般講演・学生講演）

座長:辻本 尚大(京都大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S6-3_1_09]

非破壊対称セルEIS法を用いたLIB用正極界面の解析

〇吉田 瑠那[1]、内田 悟史[1] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

13:15 ~ 13:30

[S6-3_1_10]

有機正極材料フェナジンテトロンの溶出挙動と有機系固体電解質による寿命特性の改善

〇近藤 竜也[1]、白石 晏義[1]、石本 修一[1]、宮川 絢太郎[2]、坂田 大成[2]、齊藤 貴也[2]、八尾 勝[3] (1. 日本ケミコン　株式会社、2. ソフトバンク　株式会社、3. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

13:30 ~ 13:45

[S6-3_1_11]

炭素材料のSEIを利用した電荷貯蔵に対する元素・化学状態分析を用いた反応機構解明

〇喜田 大地[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

©公益社団法人電気化学会

非破壊対称セル EIS 法を用いた LIB 用正極界面の解析

〇吉田瑠那，内田悟史（産総研）

Electrochemical impedance analysis of LIB's cathode interface using *in-situ* symmetric cell

Luna Yoshida, Satoshi Uchida (AIST)

１．目的

電気化学インピーダンス分光法 (EIS) は，電気化学反応における様々な抵抗成分を分離し，定量的に評価できる解析手法である．EIS 法を用いて単極の分析を実施する場合，セル構成や SOC 等の条件が全く同じセルを 2 つ用意し，それらを解体して取り出した電極を対称セルに組み替える手法が挙げられる．しかし，この手法ではセル解体時に電極に直接触れる必要があるため，電極そのものや電極表面に形成された被膜にダメージが入ることを避けられない．そのため，上述の手法では正確かつ再現性の高い単極のインピーダンスを得ることが困難となる．この課題に対し，電極へ一切のダメージを与えることなく，3 極式セルから対称セルへと組み換え可能な非破壊対称セルが開発された (Fig. 1)[1]．本研究ではこの非破壊対称セルを用いた高精度な EIS による分析を提案することを目的とし，LIB 正極の充電過程における界面の解析を試みた．

２．実験

1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC (= 3:7, v/v) を電解液として使用した．作用極は $LiNi_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$，AB，PVdF (= 96: 2: 2 by wt.) から成るスラリーを Al 集電箔に塗布し，φ12 mm の円盤状に打ち抜くことで作製した (NCM 電極，活物質目付量: ~ 10 mg cm^{-2})．作製した作用極 2 枚，Li 箔を用いて 3 極式セルを構築し (Fig. 2a), EIS 測定点となる目標電圧 (1st Cha. 3.8 V) に至るまで充電を行った．目標電圧に到達後，Li 対極をセルから抜き取ることで対称セルに組み替え (Fig. 2b)，EIS 測定を実施した．交流振幅電圧は 5 mV，周波数範囲は 10^6 – 10^{-2} Hz に設定した．続いて，Li 対極をセルに再挿入し，充電を再開した．次の目標電圧 (1st Cha. 4.3 V) に達したところで，先ほどと同様にセルから Li 対極を取り外し，EIS を測定した．

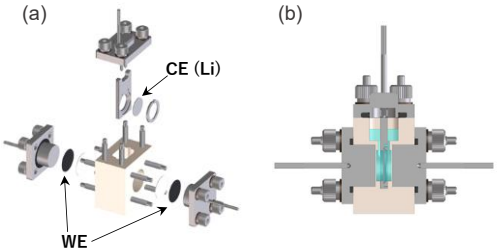


Fig. 1 (a) Disassembled view and (b) cross-sectional view of the *in-situ* symmetric cell.

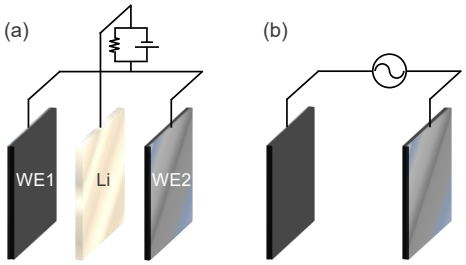


Fig. 2 Schematic diagrams of *in-situ* symmetric cell during (a) SOC adjustment and (b) EIS.

３．結果および考察

Fig. 3 に 278K 下で測定した 1st Cha. 3.8 および 4.3 V における NCM 対称セルのナイキストプロットを示す．高周波数領域に見られる半円成分は電位依存性を示さないことから，この半円成分は電極上の被膜や接触抵抗に由来すると考えられる．一方，低周波数領域における半円成分は充電電圧が上がるに伴って 28.5 から 103.3 Ω へと抵抗が増加し，これは電荷移動抵抗に帰属されると考えられる．本測定において重要なことは、これらのデータが同一のセルから得られている点であり，この非破壊対称セルを用いることで充放電過程におけるセルのインピーダンス変化を真に追うことが可能である．

発表では初回充電過程における LIB 正極上での界面形成について，等価回路を用いた解析結果も併せて報告する．

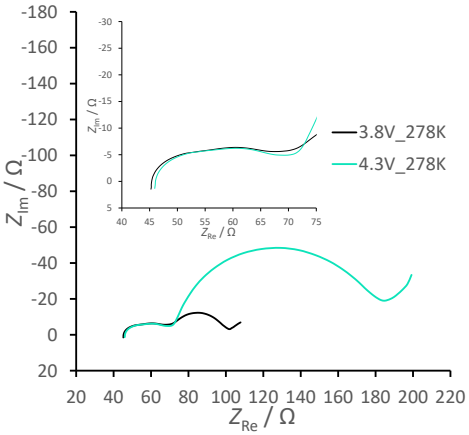


Fig. 3 Nyquist plots of the NCM electrode symmetric cell at 1st Cha. 3.8 and 4.3 V. These data were obtained under 278K.

謝辞

Fig. 1 に示す非破壊対称セルの模式図は，同セルを共同開発した株式会社イーシーフロンティアより提供されました．

(1) S. Fukuma et al., *J. Electroanal. Chem.* **971**, 118586 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有機正極材料フェナジンテトロンの溶出挙動と有機系固体電解質による寿命特性の改善

○近藤竜也 [1]，白石晏義 [1]，石本修一 [1]，宮川絢太郎 [2]，坂田大成 [2]，齊藤貴也 [2]，
八尾勝 [3]（日本ケミコン株式会社 [1]，ソフトバンク株式会社 [2]，産業技術総合研究所 [3]）

Dissolution Behavior of Organic Cathode Material Phenazinetetrone
and Improvement in its Cycle Performance by using Organic Solid Electrolyte

Tatsuya Kondo,[1] Yasuyoshi Shiraishi,[1] Shuichi Ishimoto,[1] Shuntaro Miyakawa,[2] Taisei Sakata,[2]
Takaya Saito,[2] and Masaru Yao[3] (Nippon Chemi-Con Corp.,[1] SoftBank Corp.,[2] AIST[3])

１．目的

ドローンや HAPS などの電動飛行体の高性能化には、重量エネルギー密度の高い蓄電池の開発が必要である。近年、軽元素で構成された酸化還元活性部位を有する有機正極材料フェナジン-1,4,6,9-テトロン（以下、PTO）(Fig. 1a) が 600 mAh/g を超える高容量を示し、高エネルギー密度化の実現可能性を示した [1]。一方で、PTO の寿命特性は十分ではなく、試験後のセルからは呈色した電解液が確認されている事からも、PTO の電解液への溶解が示唆される。本研究では、ビーカーセルを用いた充放電中の PTO 電極の観察を通して、PTO の電解液への溶出挙動を明らかにした。また、電解液への溶出を抑制する対策として、柔粘性結晶を用いた有機系固体電解質の適用を検討した。

２．実験

充放電過程での PTO の溶出挙動を直接観察するため、正極活物質 PTO と導電助剤、バインダーを混合した正極と、金属リチウム負極をビーカー内に設置し、電解液を満たすことでビーカーセルを作製した。電流密度を 0.05 C-rate、電圧範囲を 2.0–3.5 V に設定し、27 ℃で充放電を行った。溶出電位の特定には、2.0 V で放電した電極を 0.1 V ごとに変位させ充電した。溶出物は紫外可視分光分析、試験後の電極は SEM、XRD の分析を実施した。PTO 粉末に電解液または有機系固体電解質を含浸し、27 ℃ で 12 時間の静置により PTO の溶解性を評価した。有機系固体電解質を有機溶媒で希釈し、電極とセパレーターに注液し、60 ℃ の真空加熱乾燥を行うことで固体電解質セルを作製した。作製した固体電解質セルは 45 ℃ で充放電を行い、電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

PTO 電極の 2.0 V までの放電（Li^+挿入）では、電極からの溶出挙動は見られなかった。一方、充電（Li^+脱離）過程では 3.1 V を超えた電位で、電極から茶褐色物質の著しい溶出が確認された。(Fig. 1b)。溶出物の吸収スペクトルや、試験後の電極の SEM 観察結果から、この茶褐色の物質は PTO 由来のものであり、PTO の溶解は充電過程において起こっていることが示唆された。電解液と有機系固体電解質における PTO の溶解性を比較すると、電解液では着色が見られる一方で、有機系固体電解質では無色透明の状態が維持されており、有機系固体電解質の方が低溶解性であると考えられる (Fig. 1c)。2.0–3.1 V でのセルの電気化学特性評価でも、電解液と比べて溶解抑制が出来ていることを確認した。通常の金属リチウムを用いた場合は、有機系固体電解質の分解によるサイクル劣化がみられたが、表面処理した金属リチウムを負極に用いたところ、大幅な寿命特性の改善が見られ、柔粘性結晶の利用が、有機正極のサイクル特性の改善に有効であることが示された。

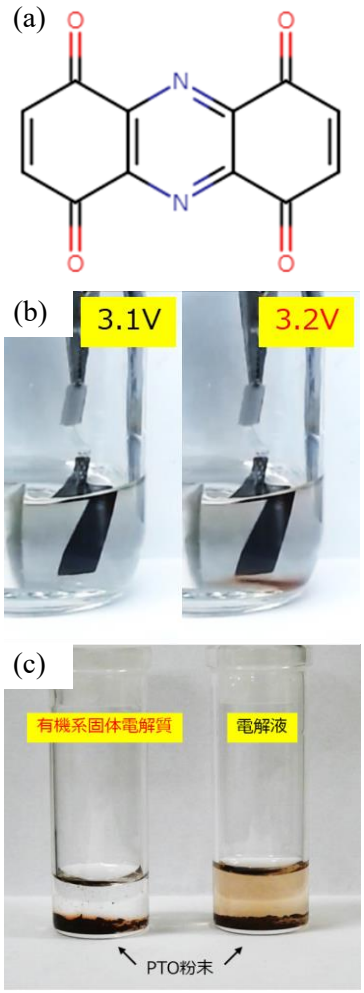


Fig. 1. (a) Structure of PTO (b) Identification of dissolution voltage and (c) PTO's solubility for organic type solid electrolyte

(1) M. Yao, et al., The 88th ECSJ Spring Meeting, Abstract #: 1J23 (2021).

謝辞　本研究は、防衛装備庁が実施する安全保障技術研究推進制度 JPJ004596 の支援を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭素材料の SEI を利用した電荷貯蔵に対する元素・化学状態分析を用いた反応機構解明

○喜田大地 [1]，出口三奈子 [1]，石川正司 [1](関西大 [1])

Reaction mechanism elucidation using elemental and chemical state analyses for charge storage using SEI on carbon materials

Taichi Kida,[1] Minako Deguchi,[1] and Masashi Ishikawa[1] (Kansai Univ.[1])

1．目的

近年、再生可能エネルギー利用のための蓄電デバイスとして、電気二重層キャパシタ (EDLC) が注目されている。EDLC は電気二重層の形成に伴う静電的電荷貯蔵を利用するため、長サイクル寿命、高出力密度を特徴としているが、エネルギー密度不足が課題となる。しかしながら、EDLC の研究はすでに数十年にわたり行われており、電極材料あるいは電解液の最適化による性能の向上には限界が見えつつある。つまり、エネルギー密度向上のための次なるブレークスルーが期待される状況にある。そこで、本研究では Solid-Solid Electric Double Layer (SS-EDL)[1] の適用を提案する。SS-EDL では、Fig.1 のように電極表面に不働態被膜 (SEI) を形成させることで電解液本来の電位窓を超えた高電圧作動が可能となり、作動電圧の拡大が期待される。また、SS-EDL では溶媒和の影響を受けることなく電気二重層の形成が行われるため、EDLC に一般的には不適切なリチウムイオンの適用が可能である。これにより、極めて小さいイオン半径を持つリチウムイオンが高密度な電気二重層の形成を行うため、静電容量の大幅な増加が期待される。我々は、活性炭電極を作用極、リチウム金属を対極として用いたセルにて SS-EDL の構築を試みている [2]。本発表では、このような系で想定された SS-EDL の形成が行われていることを検証するため、各種化学状態分析を実施した。

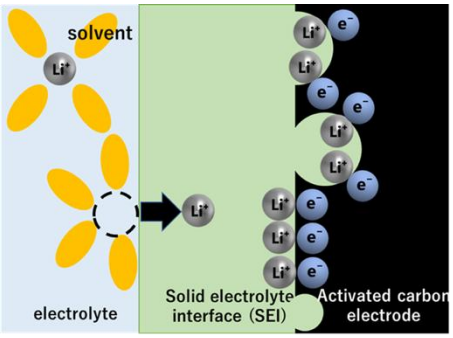


Fig. 1. The expected structure of the SS-EDL.

2．実験

活性炭 (activated carbon)、導電助剤 (acetylene black)、分散剤 (carboxymethyl cellulose)、バインダー (styrene butadiene rubber) を 78 : 11 : 6 : 5 の重量比で混合し、エッチドアルミニウム箔に塗工することで合材電極を作製した。また、電解液は、溶媒として vinylene carbonate (VC)、電解質として lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) を用い、1 mol dm^{-3} (M) になるように調製した。この電解液を用いて、作用極を作製した合材電極、対極をリチウム金属、セパレーターをポリプロピレン微多孔膜とした負極ハーフセルを構築した。このセルを用いて、電流密度 300 mA g^{-1}、作動電圧 0.5-3 V にて定電流充放電試験を行った。また、初回充電後および初回放電後の電極を試料とし、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を実施した。測定は、バルク情報を得ることを目的として、蛍光収量 (partial fluorescence yield, PFY) 法により行った。

3．結果および考察

Fig.1(a) に定電流充放電試験の結果を示す。初回充電時に 1500 mAh g^{-1} 以上の不可逆容量が確認され、これは SEI の初期形成に起因すると考えられる。それ以降のサイクルでは、可逆的な充放電挙動が得られた。この結果から、このように活性炭を電極とし SS-EDL を想定した系で初回放電比容量 465 mAh g^{-1}(=670 F g^{-1}) と高い値を示すことが確認された。また、この充放電試験は 3-0.5 V という広い電位範囲で実施されたにもかかわらず、Fig.1(b) に示すように初期以降の平均クーロン効率は 99% 以上と高く、2.5 V という単極では従来にない高作動電位範囲を達成した。また、この電荷貯蔵機構が二次電池のような酸化還元反応での容量発現でないことを確認するため、充電後および放電後の電極に対して XAFS 測定を実施した。炭素の K エッジにおける NEXAFS スペクトルを Fig.2 に示す。この結果より、充放電前後で電極中の化学結合状態に顕著な変化は認められず、この系における電荷貯蔵機構は静電的であることが示唆される。

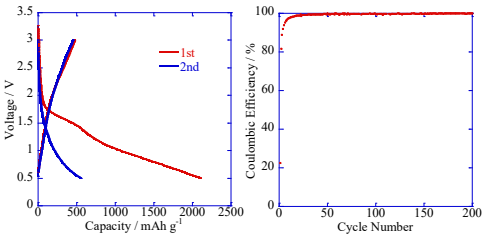


Fig.1(a) Galvanostatic charge-discharge profile.
(b) Relationship between cycle number and coulombic efficiency.

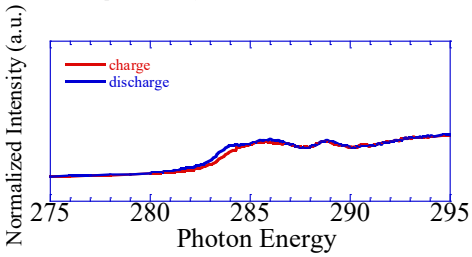


Fig.2 Carbon K-edge NEXAFS spectra of the electrodes after the first charge and the first discharge (PFY mode).

(1) Y. Z. Wang et al., *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1803715 (2019)
(2) 喜田大地 他, 第 65 回電池討論会, 1C05 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:45 ~ 14:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション4（学生講演）

座長:石川 正司(関西大学)

主催：電池技術委員会

13:45 ~ 14:00

[S6-3_1_12]

マグネシウム塩を添加した難燃性電解液中における黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動

〇杉本 耀太[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[3]、安部 武志[1] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部、3. 神戸大学大学院工学研究科)

14:00 ~ 14:15

[S6-3_1_13]

原子層堆積法を用いてLiおよびF成分を被覆した黒鉛負極の電気化学特性

〇LIU SHUANGYI[1]、辻本 尚大[1]、宮原 雄人[1]、坂本 遼[2]、宮崎 晃平[3]、安部 武志[1,2] (1. 京大院工、2. 京大成長戦略本部、3. 神大院工)

14:15 ~ 14:30

[S6-3_1_14]

C_6-Liハーフセルの充放電特性に及ぼすイオン液体重合膜の効果

〇平井 大智[1]、柿部 剛史[1]、松田 聡[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] (1. 兵庫県立大学大学院)

14:30 ~ 14:45

[S6-3_1_15]

電解液に濡らした時の炭素材料粉末のインピーダンスと圧力の関係

〇髙橋 俊亮[1]、岡村 陸矢[1]、秋葉 章太[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

マグネシウム塩を添加した難燃性電解液中における黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離挙動

○杉本耀太 [1]，辻本尚大 [1]，坂本遼 [2]，宮原雄人 [1]，宮崎晃平 [3]，安部武志 [1,2]
（京大院工 [1]，京大成長戦略本部 [2]，神大院工 [3]）

Lithium-ion intercalation/deintercalation properties of graphite in flame-retardant electrolytes with magnesium salts

Yohta Sugimoto,[1] Shota Tsujimoto,[1] Ryo Sakamoto,[2] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[3] and Takeshi Abe[1]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] IAC, Kyoto Univ.,[2] Graduate School of Engineering, Kobe Univ.[3])

１．目的

リチウムイオン電池は電気自動車用電源や定置用蓄電システムといった中・大型用途へ拡大しており，安全性向上を目的として有機電解液に難燃性を付与する研究が盛んに行われている．リン酸トリメチル（TMP）をはじめとしたリン酸エステル化合物は代表的な難燃化剤の一つであり，TMP を有機電解液に添加することで難燃性が付与される一方，TMP が Li^+と配位し，黒鉛負極に共挿入することで容量劣化が進行することが課題として挙げられる [1]．当研究室ではこれまでに，TMP 混合電解液に対して強いルイス酸であるカルシウム塩を添加することで TMP を Ca^{2+}と優先的に配位させ，共挿入反応の抑制およびリチウムイオンの単独挿入に帰属される可逆容量の向上に成功している [2]．

カルシウムイオンと比較して、マグネシウムイオンは高いルイス酸性および解離度を示すことから少量の添加で共挿入抑制の効果が期待できる [3]．そこで本研究では，マグネシウム塩の添加による共挿入の抑制を目的として，マグネシウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（$Mg(TFSA)_2$）を TMP 含有電解液へ添加し，黒鉛負極へのリチウムイオン挿入脱離挙動に関する解析を行うことを目的とした．

２．実験

電解質塩には $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)および $Mg(TFSA)_2$，溶媒には炭酸エチレン（EC）および炭酸ジエチル（DEC），TMP からなる混合溶媒（体積比 3:3:4）を使用し，0.9 mol kg^{-1} LiTFSA/EC+DEC+TMP および 0.9 mol kg^{-1} LiTFSA + 0.9 mol kg^{-1} $Mg(TFSA)_2$/EC+DEC+TMP を調製し，電解液として使用した．天然黒鉛（SEC カーボン）とポリフッ化ビニリデンを重量比 9:1 で混合した合剤電極を作用極，リチウム金属を対極に用いたコインセルを構築し，電気化学測定として充放電測定を行った．電流密度は 37.2 mA g^{-1}，電圧範囲は 0.005–3.0 V とし，Li^+挿入反応では CV 条件（電流密度：0.372 mA g^{-1}）を付与した．

３．結果および考察

初回充放電曲線に関して，Mg 塩未添加電解液の結果を Fig.1(a)に，Mg 塩添加電解液の結果を Fig.1(b)に示す．$Mg(TFSA)_2$ 未添加電解液において，Li^+と TMP の共挿入と考えられる 0.7 V 付近の電位平坦部が観察された一方 [2]，$Mg(TFSA)_2$ を添加すると共挿入に対応する電位平坦部はほとんど観察されなかった．また，Fig.1(b)ではリチウムイオンの脱離に対応する電位平坦部が観察され，理論容量と同程度（366 mAh g^{-1}）の可逆容量が得られた．挿入反応完了後における黒鉛電極のキャラクタリゼーションの結果，リチウムイオンの単独挿入が確認されたことから，$Mg(TFSA)_2$ を添加することで TMP と Li^+の共挿入が抑制され，リチウムイオンの単独挿入／脱離反応が進行することを明確にした．$Mg(TFSA)_2$ 添加量がリチウムイオン挿入脱離挙動に与える影響および黒鉛電極のキャラクタリゼーションの詳細は当日報告する予定である．

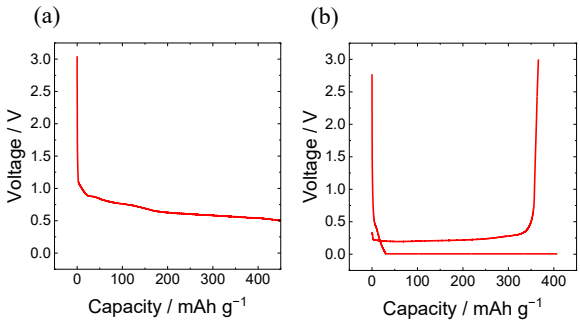


Fig. 1. 1st charge-discharge curves in 0.9 mol kg^{-1} LiTFSA/EC+DEC+TMP (3:3:4 by vol.) with (a) 0 mol kg^{-1} and (b) 0.9 mol kg^{-1} $Mg(TFSA)_2$.

(1) H. Nakagawa, Y. Domi, T. Doi, M. Ochida, S. Tsubouchi, T. Yamanaka, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* **161**(4), A480 (2014).
(2) S. Takeuchi, S. Yano, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **159**(12), A2089 (2012).
(3) S. Takeuchi, R. Kokumai, S. Nagata, T. Fukutsuka, K. Miyazaki, and T. Abe, *J. Electrochem. Soc.* **163**(8), A1693 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

原子層堆積法を用いて Li および F 成分を被覆した黒鉛負極の電気化学特性

○LIU SHUANGYI[1]，辻本尚大 [1]，宮原雄人 [1]，坂本遼 [2]，宮崎晃平 [3]，安部武志 [1,2]
（京大院工 [1]，京大成長戦略本部 [2]，神大院工 [3]）

Electrochemical Properties of Graphite Anodes Coated with Li and F Elements by Atomic Layer Deposition
Shuangyi Liu,[1] Shota Tsujimoto,[1] Yuto Miyahara,[1] Ryo Sakamoto,[2] Kohei Miyazaki,[3] and Takeshi Abe,[1,2] (Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] IAC, Kyoto Univ.[2] Graduate School of Engineering, Kobe Univ.,[3])

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）の初回充電段階において、黒鉛負極／電解液界面では SEI と呼ばれる不働態被膜が形成され、その性質が電池性能に大きく影響することが知られている。なかでも、電解液添加剤の分解反応などにより形成された LiF を豊富に含む SEI は、不可逆容量の低減やリチウムイオン輸送の促進といった利点をもたらすことが多く報告されている [1]。近年、SEI 構成成分を負極活物質へあらかじめ被覆させる検討、すなわち artificial SEI が盛んに検討されているが、LiF は電子伝導性が特に低いため [2]、その被覆厚を精緻に制御する必要がある。そこで本研究では、原子層堆積法（ALD）を用いて黒鉛負極表面に種々の膜厚を有する Li および F 成分を導入し、人工 SEI としての LiF が電気化学特性に与える影響を検討した。

２．実験

ALD に関して、Li 源には $LiN[Si(CH_3)_3]_2$、F 源には WF_6 を用いた。成膜温度を 300 ℃に設定し、天然黒鉛（SNO15, SEC カーボン製）と高配向性熱分解黒鉛（HOPG）に対し 10 サイクルの被覆を行った。被覆した試料の組成分析には X 線光電子分光法（XPS）と飛行時間型二次イオン質量分析法（TOF-SIMS）を用いた。定電流充放電試験として、天然黒鉛とアセチレンブラック（AB）、ポリフッ化ビニリデン（重量比 8:1:1）からなる黒鉛合剤電極を作用極、1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/炭酸エチレン（EC）+炭酸ジエチル（DEC）（体積比 1:1）を電解液、リチウム金属を対極とするコインセルを構築し、充放電共に同一の電流密度で 0.1C～5C（1C = 372 mA g^{-1}）および 0.005 – 3 V の条件で実施した。電気化学インピーダンス（EIS）測定として、作用極には HOPG、対極と参照極にはリチウム金属、電解液には 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC+DEC を用いた三極式セルを構築した。保持電圧を 0.2 V とし、EIS の温度依存性から電極／電解液界面における Li イオン移動抵抗の活性化エネルギーを算出した。

３．結果および考察

XPS および TOF-SIMS 測定の結果、黒鉛表面への Li および F 成分の堆積が確認された。Fig. 1(a)に充放電試験によって得られた放電容量を示す。低レート領域（0.1C～1C）において ALD 被覆黒鉛が高い容量を示した一方、高レート領域（2C～5C）では被覆の有無による容量の差がほとんど見られなかった。AB 未添加合剤電極および ALD 被覆サイクル数を増やした合剤電極では 0.5C 以上の電流密度で Li 挿入容量が低下したことから、ALD 被覆によって電子伝導性が低下し、高レート領域における容量改善が見られなかった可能性が示唆された。続いて、Fig. 1(b)に Li イオン移動抵抗の温度依存性を示す。未処理および被覆電極のいずれの場合も約 55 kJ mol^{-1} であり、ALD 被覆が脱溶媒和過程におけるイオン―溶媒間の相互作用にほとんど影響を与えないことが示唆された。ALD 被覆に関するキャラクタリゼーション結果および充放電挙動に与える影響の詳細については当日発表する予定である。

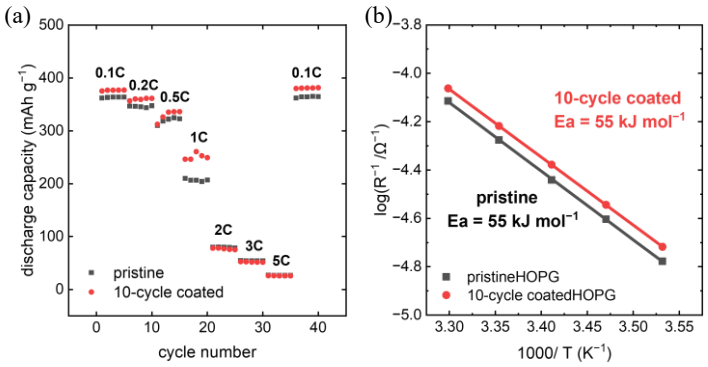


Fig1. (a) Rate capabilities of the pristine and 10-cycle coated graphite composite electrodes; (b) Arrhenius plots of pristine and 10-cycle coated HOPG electrodes.

(1) A. Profatilova, S.-S. Kim, and N.-S. Choi, *Electrochim. Acta* **54**, 4445 (2009).
(2) H. Yildirim, A. Kinaci, M. K. Y. Chan, and J. Greeley, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 18985 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

C_6-Li ハーフセルの充放電特性に及ぼすイオン液体重合膜の効果

○平井大智 [1]，柿部剛史 [1]，松田聡 [1]，中村龍哉 [1]，岸肇 [1]（兵庫県立大 [1]）

Effect of Ionic Liquid-based Polymer Membrane on Charge–Discharge Characteristics of C_6–Li Half cells

Daichi Hirai,[1] Takeshi Kakibe,[1] Satoshi Matsuda,[1] Tatsuya Nakamura,[1] and Kishi Hajime[1] (University of Hyogo.[1])

１．目的

近年，リチウムイオン電池(LIB)の電解液として用いられている有機溶媒は可燃性であり，安全性に課題がある．そこで，有機溶媒の代替として難燃性・難揮発性であるイオン液体(IL)が注目されている．我々はこれまでに低粘度で高いイオン伝導性を有する一方で，還元安定性の低いイミダゾリウム系 IL に分岐鎖官能基を修飾することで高い還元安定性を付与した構造設計を行ってきた [1]．本研究では，初回充電時における安定な固体電解質界面(SEI)の形成を目的として，新規に重合性官能基を修飾した IL を合成し，これらを含む電解液を用いて，黒鉛負極表面で形成する SEI の特性と，電池セルのサイクル特性を評価した．

２．実験

1-ethyl-3-isopropylimidazolium ([$EP_{iso}Im$]), 1-allyl-3-isopropyl-imidazolium ([$AP_{iso}Im$]), 1-vinyl-3-isopropylimidazolium ([$VP_{iso}Im$])をカチオンとし，アニオンが bis(fluoromethanesulfonyl)amide (FSA)からなる IL を合成した. IL に対して Li 塩として LiFSA を約 1.5 mol/kg となるように添加して電解液を調製した．正極に人造黒鉛，負極に Li 金属を用いたハーフセルを作成し，30℃において CV 測定，定電流充放電試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に各 IL 電解液を用いたセルの CV 測定の結果を示す．掃引速度は 0.1 mV/s で行った．初回の掃引において，全ての系で 1.3V 付近に電解液の分解に由来する不可逆な還元ピークが確認された．一方で，重合性官能基を持つ[$AP_{iso}Im$][FSA]系，および[$VP_{iso}Im$][FSA]系で，それぞれ 0.5V, および 1V 付近で 2 つ目の還元ピークがみられた．これは，[$AP_{iso}Im$], [$VP_{iso}Im$]カチオンが黒鉛電極表面でラジカル化し，電気化学的に重合したことに由来すると考えられる [2]．このピーク電流値を比較すると[$VP_{iso}Im$][FSA]系が小さい値を示した．このことから[$VP_{iso}Im$][FSA]は[$AP_{iso}Im$][FSA]に比べ，ラジカル発生量が少なく，高分子量化していることが示唆された．

Fig. 2 に各セルの 0.5C での充放電におけるクーロン効率のサイクル依存性を示す．[$EP_{iso}Im$][FSA]系は充放電挙動が安定せず，SEI の再形成や Li デンドライトの形成が示唆された．一方で，電解液に重合性 IL を用いるとサイクル特性，およびクーロン効率は向上した．これは高分子量化した IL が SEI の主成分である分解物を結着・固定することで SEI の安定性を向上させたと考えられる．また，より高分子量化したと考えられる[$VP_{iso}Im$][FSA]系は SEI 中の分解生成物をより強固に結着できたことにより高いサイクル安定性を示した．

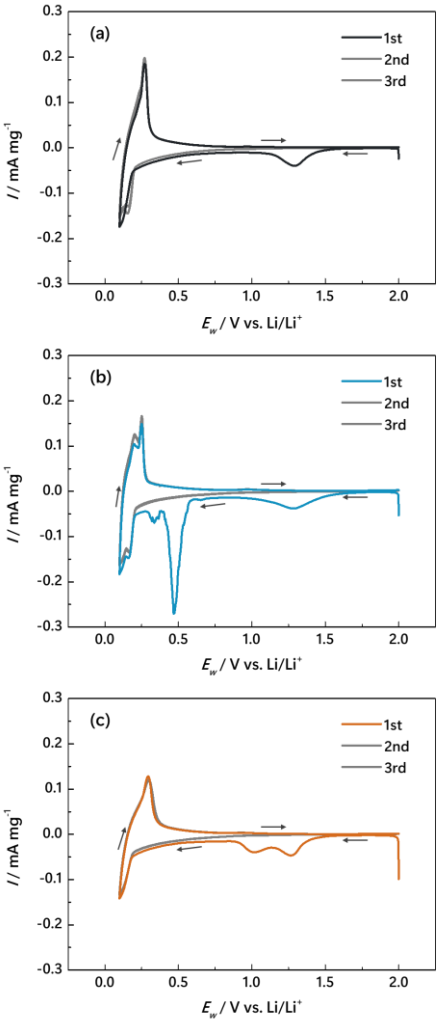


Fig. 1. Cyclic voltammograms of C_6|Li cells with electrolytes based on (a) [$EP_{iso}Im$][FSA], (b) [$AP_{iso}Im$][FSA], and (c) [$VP_{iso}Im$][FSA] .

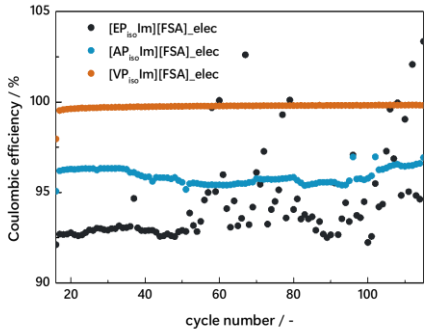


Fig. 2. Cyclic coulombic efficiency performances of C_6|Li cells with electrolytes based on (●) [$EP_{iso}Im$][FSA], (●) [$AP_{iso}Im$][FSA] and, (●) [$VP_{iso}Im$][FSA] at 0.5 C rate.

(1) T. Kakibe, et al., *Electrochem.*, **90(3)**, 037006 (2022).
(2) J. Reiter, et al., *Electrochimica Acta*, **71**, 22-26 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解液に濡らした時の炭素材料粉末のインピーダンスと圧力の関係

〇髙橋俊亮[1]，岡村陸矢[1]，秋葉章太[1]，伊藤智博[1]，立花和宏[1]（山形大[1]）
Relationship between impedance and pressure of carbon powder when wetted by electrolyte
Shunsuke Takahashi,[1] Rikuya Okamura,[1] Shota Akiba,[1] Tomohiro Ito,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン電池の電極合材には、正極材料間に導電経路を形成し、導電性を持たせるためにアセチレンブラック（以降 AB と略す）などの導電助剤が添加される[1]。炭素材料粉末の抵抗率が圧力によって変化することは知られている。しかし電解液に濡らした時にどのような変化になるかについて十分に検討されているとは言えない。本研究では、炭素材料粉末の粒子同士の接触抵抗について、電解液の存在の違いをインピーダンスから検討した。

２．実験

アクリルパイプと金属棒を合わせて、粉末抵抗測定セルを作成した。直径 6 mm の金属棒を長さ 100 mm に切断し、長さ 4 cm のビニールテープを先端に巻いて、それを 2 本用意して集電体とした。長さ 100 mm に切断した内径 7 mm のアクリルパイプと合わせて粉末抵抗測定セルとした。

炭素材料粉末と電解液を混合させた後、圧力をかけて余分な水分を絞った。この状態を、粉末が濡れている状とした。粉末は AB（デンカ HS-100）を用いた。電解液には、4 mol/L 硝酸アンモニウム水溶液（以降 4M NH_4NO_3 aq.と略す）を用いた。AB と 4M NH_4NO_3 aq.と、分散剤代わりに市販の洗濯洗剤を混合させ、塊のような粘度の高いスラリーにした。

乾いている AB 又は濡らした AB 粉末を粉末抵抗測定セルの中に入れた状態で、圧力 p が大きい場合と小さい場合それぞれでインピーダンス Z を測定した。インピーダンス測定には LCR メーター（HIOKI IM3590）を用いた。圧力 p は、7 t/m^2 と、35 t/m^2 をかけた。AB 部分の厚みは、ノギスを用いて目視で測定した。

３．結果および考察

図 1 に、AB の圧力 p によるインピーダンスの変化を示す。高周波側及び低周波側のどちらにおいても、圧力 p が大きい時に、インピーダンス Z が減少した。低周波側の周波数 f = 100 Hz では、インピーダンス Z は、圧力 p =7 t/m^2 では Z = 13 Ω、圧力 p = 35 t/m^2 では Z = 48 Ω であった。高周波側の周波数 f = 200 kHz では、インピーダンス Z は、圧力 p = 7 t/m^2 では Z = 6.1 Ω、圧力 p = 35 t/m^2 では Z = 4.6 Ω であった。圧力 p によって、界面抵抗だけでなく、バルクの抵抗も変化した。

図 2 に、AB の圧力 p を変えた場合のコールコールプロットを示す。AB 粉末が濡れている状態では、圧力 p が大きい時、ピーク時の位相角が小さくなっていた。圧力 p = 7 t/m^2 では、周波数 f = 50 kHz において、位相角 ϕ = -45° の最大値を示した。 圧力 p = 35 t/m^2 では、周波数 f = 100 kHz において位相角 ϕ = -25° の最大値を示した。AB 粉末状態では、圧力 p = 7 t /m^2 では Z' = 5 Ω、圧力 p = 35 t /m^2 では Z' =2.5 Ω に収束した。圧力 p が変化すると、ピーク時の位相角の大きさも変化した。

これらのことから、圧力 p によって界面抵抗が減少したことで、粉末粒子へのキャリア注入量が多くなり、バルクの抵抗も減少したと考えられる。

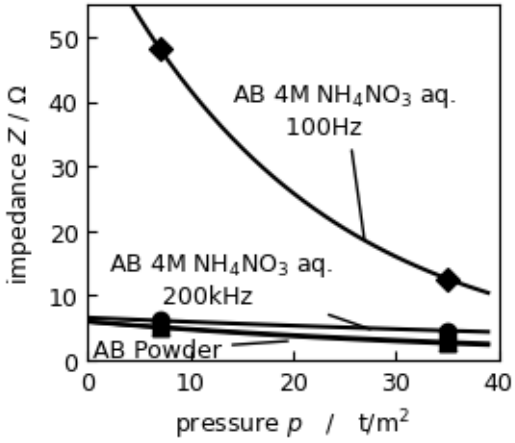


図 1　AB の圧力 p によるインピーダンス変化

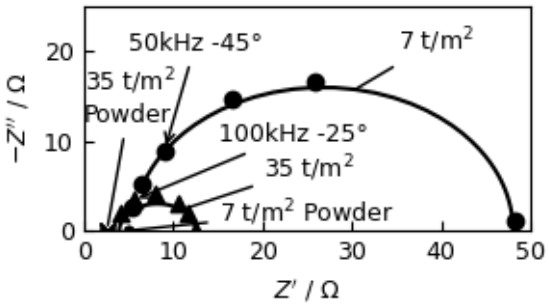


図 2　AB の圧力を変えた場合の
コールコールプロット

(1) 和田徹也；二次電池導電材としてのカーボン材料設計；粉砕，第 55 巻，p.58-62（2012）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション5（一般講演・学生講演）

座長:前吉 雄太(産業技術総合研究所)

主催：電池技術委員会

14:45 ~ 15:00

[S6-3_1_16]

リチウムイオン電池用各種酸化物負極材料に関する研究

〇織田 多聞[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

15:00 ~ 15:15

[S6-3_1_17]

Wドープアナターゼ型TiO_2の合成と電気化学特性

〇田港 聡[1]、山田 優里[1]、森 大輔[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学)

15:15 ~ 15:30

[S6-3_1_18]

Ruddlesden-Popper型酸硫化物$Ln_2Ti_2O_5S_2$のアルカリ金属イオン挿入・脱離挙動の解明

〇高田 奈緒人[1]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、松井 雅樹[1,2] (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)

15:30 ~ 15:45

[S6-3_1_19]

X線光電子分光法によるシリコン酸化物系薄膜負極のオペランド反応解析

〇岩間 司[1,2]、杉本 稜介[3]、大西 剛[2]、春田 正和[4]、土井 貴之[3]、増田 卓也[1,2] (1. 北海道大学、2. 物質・材料研究機構、3. 同志社大学、4. 近畿大学)

©公益社団法人電気化学会

リチウムイオン電池用各種酸化物負極材料の電気化学特性に関する研究

〇織田 多聞，宇賀田 洋介，藪内 直明（横浜国立大）

Electrochemical properties of oxide-based negative electrode materials for lithium-ion batteries

Tamon Oda, Yosuke Ugata, and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

1．目的

近年、リチウムイオン電池は様々な用途で利用されており、更なる長寿命化と高い安全性が求められている。負極材料として広く用いられている黒鉛は、作動電位が低いため、特に高温環境下では電解液との副反応が進行しやすく、電池劣化の要因となる。また、急速充電時や低温環境下においてはリチウム金属の析出が懸念され、安全面での課題もある。そこで、黒鉛と比較して作動電位が高い酸化物系材料として、歪んだルチル型構造の NbO_2,[1] MoO_2,[2] WO_2[3] に着目して研究を行った。これらの材料を対象に、電気化学特性に与える因子や、充放電に伴う結晶構造変化について再検討を行った。

2．実験

NbO_2 および MoO_2 は電子伝導性の向上を目的として、ボールミルを用いて炭素複合化処理を行った。WO_2 は、WO_3 とカーボンを 1：1 のモル比で混合し、ペレット状に成形した後、アルゴン雰囲気下で焼成することで得た。試料の結晶構造は粉末 X 線回折測定により解析し、粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。試料の電気化学特性の評価は、電解液に 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate/dimethyl carbonate (EC/DMC)を使用し、Li 金属を対極とする二極式電気化学セルを作製し、電流レートを 10 mA g^{-1} として定電流充放電試験を行った。

3．結果および考察

Figure 1 に各試料の X 線回折図形を示す。各試料はいずれも歪んだルチル型構造を有し、NbO_2 は正方晶系、MoO_2 および WO_2 は単斜晶系に分類されることが確認された。これらの結晶系の違いは、Nb^{4+}が d 電子を 1 つ、Mo^{4+}および W^{4+}が d 電子を 2 つ有するが、後者では遷移金属間の d 軌道の重なりの影響が大きくなり対称性が低下すると考えられる。Fig. 2 に各試料の定電流充放電試験の結果を示す。NbO_2, MoO_2, WO_2 はそれぞれ 150, 175, 115 mA h g^{-1} の初回放電容量が得られ、WO_2 ではサイクルの進行とともに分極の増大と容量の減少が確認された。また、NbO_2 は単相反応に特徴的なスロープ状の電圧変化を示すのに対して、MoO_2 および WO_2 では複数の相転移に由来するステップ状の電圧変化を示した。Fig. 3 に MoO_2 および WO_2 において下限電圧を 1.5 V および 0.7 V に変更して実施した充放電試験の結果を示す。いずれの試料においても、下限電圧を上げることで放電容量は減少するものの、容量維持率が大幅に改善されることが明らかとなった。当日はこれらの結果を踏まえて、各試料の詳細な電気化学特性および充放電に伴う結晶構造変化について議論を行う。

(1) D. W. Murphy *et al.*, *Materials Research Bulletin*, **13**, 1395 (1978).
(2) J. R. Dahn *et al.*, *Solid State Ionics*, **23**, 1 (1987).
(3) A. K. Sleigh *et al.*, *Solid State Ionics*, **45**, 67 (1991).

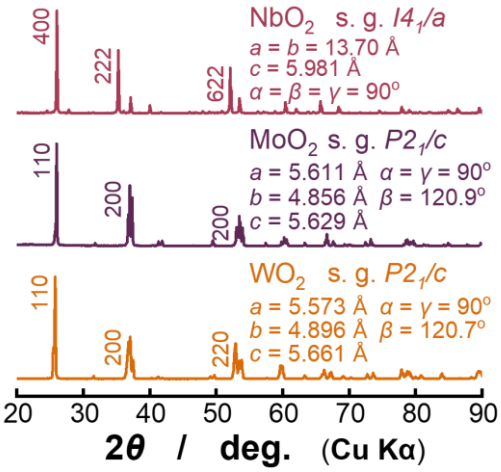


Fig. 1. XRD patterns of as-prepared NbO_2, MoO_2, and WO_2.

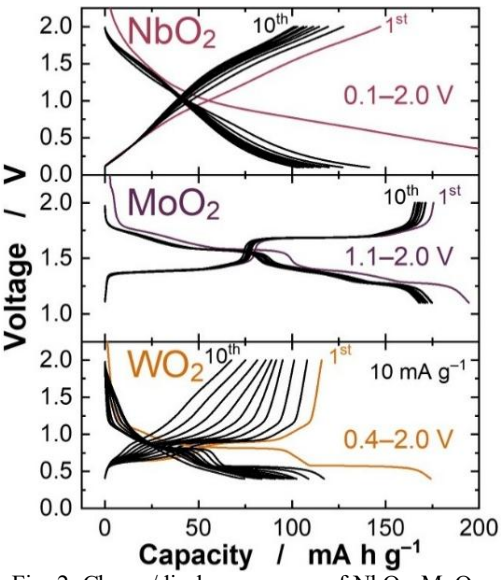


Fig. 2. Charge/discharge curves of NbO_2, MoO_2, and WO_2 at a rate of 10 mA g^{-1}.

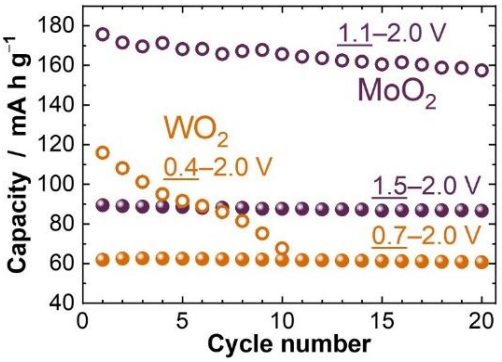


Fig. 3. Capacity retention of MoO_2 and WO_2 in the different voltage ranges.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

W ドープアナターゼ型 TiO_2 の合成と電気化学特性

○田港　聡，山田優里，森　大輔，今西誠之（三重大院工）

Synthesis and Electrochemical Properties of W-doped anatase TiO_2 nanoparticle

Sou Taminato, Yuri Yamada, Daisuke Mori, Nobuyuki Imanishi (Mie Univ.)

１．目的

TiO_2 は、低コストで充放電サイクル安定性に優れ、理論容量が 335 mA h g^{-1} と Ti 系負極の $Li_4Ti_5O_{12}$（175 mA h g^{-1}）と比べて高い値を有するため、リチウムイオン電池の負極材料として広く研究されている[1, 2]。特にアナターゼ型は、他の多形よりも高い電気化学特性を示すことが報告されている[3]。しかし、電子伝導性が低いため、高出力条件下での使用には限界がある。この問題に対して、金属イオンのドーピングで電子または正孔のキャリア濃度を増加させ、電子伝導性を向上させることが解決策の１つとして挙げられる。特にタングステン（W）のドーピングは、他の金属イオンのドーピングよりも優れたサイクル特性を持つことが示されている[4]。しかし先行研究において、Ti に対する W 置換の有無やレート特性への影響は明らかではなかった。また W 量の検討は限定的であり、最適なドーピング量を調べる必要がある。本研究では、アナターゼ型 $Ti_{1-x}W_xO_2$ を合成し、組成・構造と電気化学特性の関係を明らかにすることを目指した。

２．実験

水熱合成法により $Ti_{1-x}W_xO_2$ を合成した。$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 粉末を W のモル比がそれぞれ 0、5、10、15、20% となるように秤量した後、蒸留水に溶かし、30% $Ti(SO_4)_2$ 溶液に注いだ。pH は粒子径と収率に影響するため、1.5 M の NaOH 水溶液をビュレットで混合物に滴下した。溶液をオートクレーブを用いて 120 °C で加熱した後、得られた粒子を蒸留水で洗浄し、N_2 ガスまたは Ar/H_2 混合ガス中で 600 °C、1 時間アニールした。結晶相同定には X 線回折（XRD）、形態観察には透過型電子顕微鏡を用いた。充放電特性の評価にはコイン型セルを用いた。電極は、合成した試料とカーボンブラック、PVDF を混合して Cu 箔に塗布した。ポリエチレン製のセパレータを用い、電解液は $LiPF_6$ を 1 M の濃度で EC/DMC (1:1,体積比)に溶解して作製した。

３．結果および考察

合成した $Ti_{1-x}W_xO_2$ の XRD 図形から、全ての試料でアナターゼ型のピークが観測された。Ar/H_2 混合ガス中でアニールした試料は、W のドーピング量に伴って格子体積が単調に増加した。また、目視からもドーピングによる白から濃紺色、黒への変化が確認され、イオン半径の大きな W がドープされ、その結果 Ti が一部還元したたことが示唆される。合成時の最適な pH と、水素を含む還元雰囲気中での焼成によって、ナノサイズ $Ti_{1-x}W_xO_2$ の合成に成功した。W ドープ量が 0、10 mol%試料について、電流密度を変えた際の充放電曲線を Fig. 1 に示す。0.1 C における容量は、ドープの有無にかかわらず約 200 mA h g^{-1} であった。ドープした試料において優れたレート特性を示し、5 C の条件においても 60%以上の容量維持率を示した。W のドーピングは、低レートでは容量に影響しないが、高レート時の容量を大きく向上させることが明らかになった。

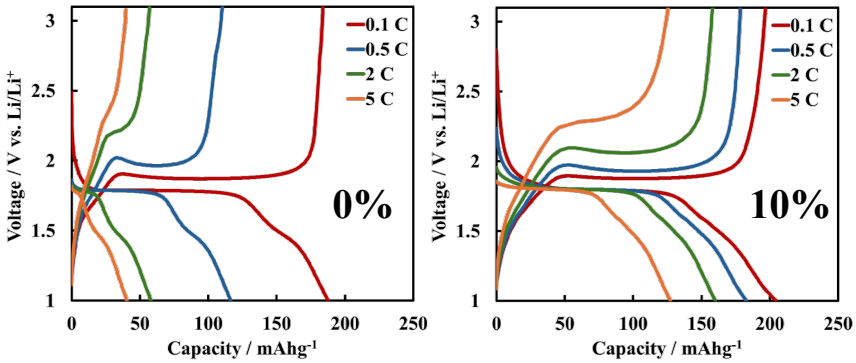


Fig. 1　Charge-discharge curves of TiO_2 (0%) and $Ti_{0.9}W_{0.1}O_2$ (10%) electrodes under the various C-rate operations.

【参考文献】
[1] W. Zhang, Y. Tian, H. He, L. Xu, W. Li, D. Zhao, *Natl. Sci. Rev.*, **7**, 1702−1725, (2020).
[2] G. Wang, et al., Appl. Surf. Sci., **598**, 153869 (2022).
[3] A. G. Dylla, G. Henkelman, K. J. Stevenson, *Acc. Chem. Res.*, **46**, 1104−1112, (2013).
[4] Y. Wang, T. Chen and Q. Mu, *J. Mater. Chem.*, **21**, 6006, (2011).
【謝辞】本研究は、JSPS 科研費 24K01582 の助成を受けて行われました。関係者各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ruddlesden-Popper 型酸硫化物 $Ln_2Ti_2O_5S_2$ のアルカリ金属イオン挿入・脱離挙動の解明

○高田 奈緒人 [1]，奈須 滉 [1,2]，小林 弘明 [1,2]，松井 雅樹 [1,2]
（北海道大学大学院総合化学院 [1]，北海道大学大学院理学研究院 [2]）

Investigation of behavior in Ruddlesden-Popper type oxysulfide $Ln_2Ti_2O_5S_2$ by alkali metal ion intercalation and deintercalation

Naoto Takada[1], Akira Nasu[1, 2], Hiroaki Kobayashi[1, 2], Masaki Matsui[1, 2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University [1]
Faculty of Science, Hokkaido University [2])

1．目的

リチウムイオン電池の活物質には、充放電時に大きな構造変化を伴わず、可逆性の高い反応を示すことが求められる。図 1 に示す Perovskite 類縁体の一種である Ruddlesden-Popper 型構造を有する酸硫化物の $Ln_2Ti_2O_5S_2$（Ln = Lanthanoids）は、Li などのアルカリ金属イオンの可逆な吸蔵・放出が可能なホスト構造として着目している。これまでに Ln = Y となる $Y_2Ti_2O_5S_2$（YTOS）に対する化学的な Li^+挿入では、TiO_5S ユニット中に形成される欠陥 A サイトの近傍に Li^+が占有することが報告されている [1]。我々はこれまでに、$Y_2Ti_2O_5S_2$ が電気化学的に Li^+を可逆に挿入・脱離可能であり、化学的挿入の際と同様の相転移挙動を示すことを明らかにしている [2]。また、Li^+吸蔵に際して、TiO_5S ユニットは異方的に歪み、直方晶に相転移する。本研究では、相転移と Li^+挿入反応の構造的相関について明らかにするために、Y サイトに Nd を置換した $Nd_2Ti_2O_5S_2$ を作製し、その電極特性と構造変化について評価した。

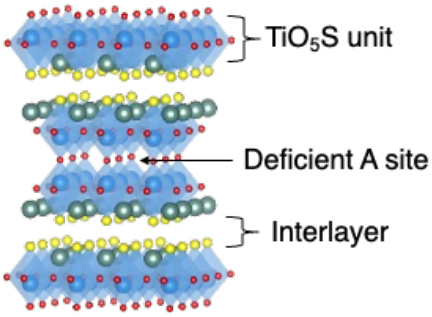


Fig. 1. The crystal structure of $Ln_2Ti_2O_5S_2$(Ln = Lanthanoids).

2．実験

$Nd_2Ti_2O_5S_2$ 粉末は固相法により合成した。出発原料として Nd_2O_3、TiO_2 および TiS_2 を用いて、1:0.9:1.1(モル比)となるように秤量し、乳鉢混合した。この粉末を真空封緘し、1100°C で 96 時間焼成した。得られた $Nd_2Ti_2O_5S_2$ にアセチレンブラックおよび PVdF を 85:10:5（重量比）で混合し、Cu 箔に塗布して電極を作製した。作製した電極を作用極に、Li 金属を対極に、電解液に 1 M $LiPF_6$ in EC: DEC (1:1 体積比)を用いて二極式セルを構築し充放電試験を行った。セルは充電および放電の各段階で解体し、XRD 測定により構造を評価した。

3．結果および考察

作製した $Nd_2Ti_2O_5S_2$ について Rietveld 解析を行った結果、$Y_2Ti_2O_5S_2$ と比較して格子定数が増大していることを確認した。Fig. 2 は、$Nd_2Ti_2O_5S_2$ および比較として YTOS の 2 サイクル目の充放電曲線を示す。$Nd_2Ti_2O_5S_2$ では、1.6 V–1.1 V、1.1 V–0.7 V および 0.7–0.3 V に段階的なスロープが確認され、YTOS と同様に段階的に Li^+挿入・脱離反応が進行することが示唆された。特に YTOS で 0.35 V 付近に確認される電位平坦部が消失し、$Nd_2Ti_2O_5S_2$ では 0.5 V 付近からスロープ状のプロファイルに変化しており、反応機構の変化が示唆された。また、YTOS の可逆容量が 1.5 電子反応に相当するのに対し、$Nd_2Ti_2O_5S_2$ では 2 電子反応が起こることが確認された。XRD 測定の結果、$Nd_2Ti_2O_5S_2$ では 2 電子反応後も結晶形が正方晶を維持しており、相転移の抑制が示唆された。

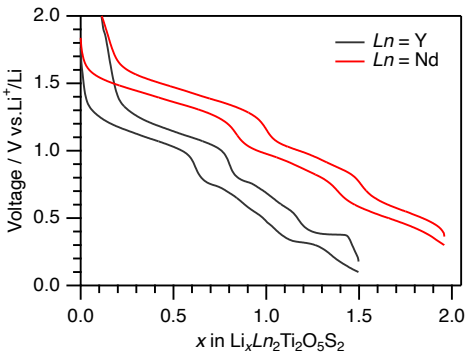


Fig. 2. Charge-discharge curves of $Ln_2Ti_2O_5S_2$(Ln = Lanthanoids).

(1) G. Hyett et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 1980.
(2) N. Takada *et al.*, *Electrochemistry*,**93** (2025) 063018.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

X 線光電子分光法によるシリコン酸化物系薄膜負極のオペランド反応解析

○岩間司 [1,2]，杉本稜介 [3]，大西剛 [2]，春田正和 [4]，土井貴之 [3]，増田卓也 [1,2]
（北大 [1]，NIMS[2]，同志社大 [3]，近畿大 [4]）

Electrochemical Lithiation/Delithiation of a SiO_x Thin-Film Electrode using *Operando* X-ray Photoelectron Spectroscopy

Tsukasa Iwama,[1,2] Ryosuke Sugimoto,[3] Tsuyoshi Ohnishi,[2] Masakazu Haruta,[4] Takayuki Doi,[3] and Takuya Masuda[1,2]
(Hokkaido Univ.,[1] NIMS.,[2] Doshisha Univ.,[3] Kindai Univ.[4])

１．目的

シリコン酸化物系負極材料（SiO_x）は、液系リチウムイオン電池に広く用いられるカーボン負極（372 mAh/g）より優れた理論容量密度を持つことに加えて、シリコン負極の課題とされるサイクル寿命が著しく改善されていることから大きな注目を集めている [1,2]。しかし、サイクル寿命が改善される要因はいまだ十分には明らかにされておらず、リチウムイオン電池においてサイクル寿命と容量をさらに高い水準で両立させるための指針は得られていない。そこで本研究では、Li 脱挿入反応時における SiO_x 負極を対象としてオペランド X 線光電子分光（XPS）測定を行い、多様な充放電過程における生成物の分析から反応機構の解明を試みた。

２．実験

RF マグネトロンスパッタ法により、$Li_{6.6}La_3Zr_{1.6}Ta_{0.4}O_{12}$（LLZT）固体電解質ペレットの表面に SiO_x 薄膜電極層を堆積させた [2]。XPS 測定の対象とする電極中央の領域をマスクで覆った状態で、SiO_x 電極層の一部に DC スパッタ法により集電体銅薄膜を製膜した。さらに、熱蒸着法により LLZT の裏面に Li 薄膜電極を形成することで、Cu／SiO_x／LLZT／Li 構造の全固体型の半電池を構築した。この半電池を大気非暴露で真空チャンバーに輸送し、2.45 μA/cm^2 の定電流を電圧が 0.02 V *vs.* Li^+/Li に達するまで印加した後、さらに 0.02 V の定電圧を印加することで SiO_x 薄膜に Li を挿入した [2]。また、電圧が 1.5 V *vs.* Li^+/Li に達するまで 2.45 μA/cm^2 の定電流を印加することで Li 脱離を行った [2]。この間、マスクにより銅薄膜の析出を妨げることにより露出させた SiO_x 領域について連続的な XPS 測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に初回 Li 挿入および脱離過程における Si 2p 光電子スペクトルを示す。初期状態では、98.7 および 102.7 eV に、それぞれ Si および酸化物に対応するピークが観察された。Li 挿入開始後、容量密度が 1420 mAh/g_{Si}（SiO_x 中の Si 1 g 当たりの容量密度）に至るまでは、スペクトルの形状に変化は見られなかった。しかし、容量密度が 1420 mAh/g_{Si} を超えると、Si および酸化物のピーク強度が減少し、96.4 および 101 eV にリチウムシリサイド（Li_ySi）およびリチウムシリケート（Li_4SiO_4）に対応するピークが出現した。一方、過去に行ったアモルファス Si を対象とした同様の実験においては、Si 2p 由来のピークが Li 挿入量の増加に対応して徐々に低結合エネルギー側にシフトした。両者の違いは、アモルファス Si では、初期状態から Si により電子・イオン伝導経路が確保されているため薄膜全体で均一に Li 挿入反応が進行するのに対し、電子・イオン伝導性が低い SiO_x 電極層では、Li 挿入に伴い、LLZT／SiO_x 界面から測定表面に向けて Li_ySi による伝導経路を形成しながら徐々に反応が伝搬するためではないかと考えられる [3]。以後の Li 脱離過程では、過去のアモルファス Si を対象とした実験と同様、Li_ySi 由来のピークが一様に高結合エネルギー側へとシフトしたことから、電子・イオン伝導経路の構築により SiO_x 電極層においても均一に反応が進行するということが明らかになった。

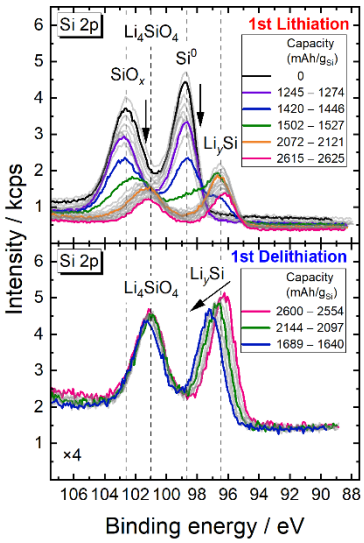


Fig. 1 初期 Li 脱挿入における SiO_x 電極の Si 2p 光電子スペクトル

(1) Yazami, R.; et al. *J. Power Sources* **1983**, *9* (3), 365-371.
(2) Sugimoto, R.; et al. *ChemElectroChem* **2022**, *9* (17), e202200491.
(3) Endo, R.; et al. *J. Phys. Chem. Lett* **2022**, *13* (31), 7363-7370.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:45 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション6（一般講演・学生講演）

座長:宇賀田 洋介(横浜国立大学)

主催：電池技術委員会

15:45 ~ 16:00

[S6-3_1_20]

Lithium bis(fluorosulfonyl)amide高濃度電解液中でのリチウム析出機構の解析

〇前吉 雄太[1]、佐野 光[1]、折笠 有基[2]、橘田 晃宜[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 立命館大学)

16:00 ~ 16:15

[S6-3_1_21]

$LiBH_4$/tetrahydrofuran電解液中における金属リチウム電析過程の電気化学測定とオペランド光学顕微鏡観察

〇藤原 優衣[1]、前吉 雄太[2]、橘田 晃宜[2]、松井 雅樹[3]、佐野 光[2] (1. 一般財団法人　電力中央研究所、2. 産業技術総合研究所、3. 北海道大学)

16:15 ~ 16:30

[S6-3_1_22]

リチウム金属負極の3次元構造解析

Peng Yueying[1]、〇西川 慶[1]、金村 聖志[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

16:30 ~ 16:45

[S6-3_1_23]

低濃度電解液を用いたLi電析における析出層の成長挙動とカソード近傍濃度の関係性の解明

〇高橋 英寿[1]、西川 慶[3]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2] (1. 北海道大学大学院　工学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

Lithium bis(fluorosulfonyl)amide 高濃度電解液中でのリチウム析出機構の解析

○前吉 雄太 [1]，佐野 光 [1]，折笠 有基 [2]，橘田 晃宜 [1]（産総研 [1]，立命館大学 [2]）

Analyzing Lithium Deposition Mechanism in Lithium Bis(fluorosulfonyl)amide-Concentrated Electrolytes

Yuta Maeyoshi,[1] Hikaru Sano,[1] Yuki Orikasa,[2] and Mitsunori Kitta[1] (AIST,[1] Ritsumeikan Univ.[2])

１．目的

Li 金属は、高い容量（3860 mAh g^{-1}）と低い酸化還元電位（−3.04 V vs. 標準水素電極）を有するため、次世代の高エネルギー密度 Li 蓄電池に欠かせない負極材料である。しかし、充放電反応に対応する Li 析出溶解反応のクーロン効率が低いため実用化には至っていない。これまでに、lithium bis(fluorosulfonyl)amide（LiFSA）高濃度電解液が開発され、緻密な Li 析出形態と高いクーロン効率が実現されてきた [1–3]。しかし、なぜ LiFSA 高濃度電解液中で Li が密に析出するのかについては明らかとなっていない。本研究では、LiFSA 高濃度電解液中での Li 析出機構の解明を目指し、Cu 箔上への Li の核形成から結晶成長の過程を調査した。

２．実験

Dimethyl carbonate（DMC）に LiFSA を溶解して低濃度（1.1 M）および高濃度（5.5 M）LiFSA/DMC 電解液を調製した。調製した電解液を用いて Li/Cu セルを作製し、約 0.1 MPa の面圧で Li 析出溶解試験を行った。Cu 箔に析出した Li の形態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。

３．結果および考察

Li/Cu セルを用いた Li 析出溶解試験より、1.1 M LiFSA/DMC ではクーロン効率が約 10%であったのに対し、5.5 M LiFSA/DMC は約 97%の高いクーロン効率を示した。また、Cu 箔に析出させた Li（4.0 mAh cm^{-2}）の断面観察より、1.1 M LiFSA/DMC では Li が多孔質な形態であったのに対し、5.5 M LiFSA/DMC では緻密な Li 析出形態が確認された。このメカニズムを解明するために、Cu 箔に Li 析出させる容量を段階的に増加させてサンプルを作製し、Cu 箔上への Li の核形成から結晶成長の過程を SEM 観察した（Fig. 1）。Fig. 1a より、1.1 M LiFSA/DMC では、Li の核が形成した後、それらが独立して成長し、多孔質な形態となっていく様子が見られた。一方、5.5 M LiFSA/DMC では、Li の核形成後、Li 粒子同士が結合し、大きな Li 粒子に成長していく様子が観察された（Fig. 1b）。発表では、Li 表面に形成した solid electrolyte interphase（SEI）の分析結果等も併せて、Li 粒子同士の結合が緻密な Li 析出形態をもたらすという Li 析出モデルについて議論する。

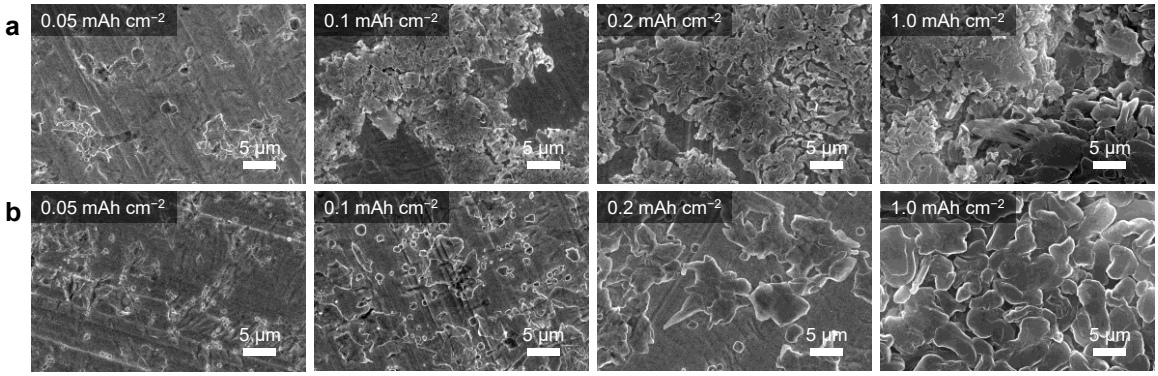


Fig. 1. SEM images of Li deposits on Cu foils using (a) 1.1 M and (b) 5.5 M LiFSA/DMC electrolytes at a current density of 0.5 mA cm^{-2} and deposition capacities of 0.05, 0.1, 0.2, and 1.0 mAh cm^{-2} at 25 °C.

謝辞 本研究の一部は JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）（JPMJGX23S3）と日本学術振興会・科学研究費助成事業（JP23K13833）の助成を受けたものです。

(1) J. Qian *et al*., *Nat. Commun.* **6**, 6362 (2015).
(2) Y. Maeyoshi *et al*., *Electrochemistry* **90**, 047001 (2022).
(3) Y. Maeyoshi *et al*., *ACS Appl. Polym. Mater.* **7**, 1629–1638 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LiBH4/tetrahydrofuran 電解液中における金属リチウム電析過程の電気化学測定とオペランド光学顕微鏡観察

○藤原 優衣[1]，前吉 雄太[2]，橘田 晃宜[2]，松井 雅樹[3]，佐野 光[2]
（電力中央研究所[1]，産業技術総合研究所[2]，北海道大学[3]）

Electrochemical Measurements and Operando Optical Microscopy Observation of Lithium Metal Electrodeposition in $LiBH_4$/Tetrahydrofuran Electrolyte

Yui Fujihara,[1] Yuta Maeyoshi,[2] Mitsunori Kitta,[2] Masaki Matsui,[3] and Hikaru Sano[2]
(Central Research Institute of Electric Power Industry,[1] AIST,[2] Hokkaido Univ.[3])

１．目的

リチウム(Li)の電析形態の理論構築は、Li 金属電池の開発はもちろん、現行のリチウムイオン電池における Li plating 挙動を研究する上などでも重要である。Li の電析形態は電解液の分解物からなる被膜の性状に大きく依存すると考えられており、被膜の工夫による Li 電析形態の制御については数多くの研究がなされている。[1] しかし、被膜がほとんど存在しない状態での Li 電析形態に関する基礎的な知見は、電析形態を制御する上で非常に重要である一方で、その研究例は少ない。[2] 本研究では、還元安定性が非常に高く、被膜の形成が抑えられる[3]と考えられる $LiBH_4$/tetrahydrofuran (THF)電解液を用いて、Li 電析過程の電気化学測定とオペランド光学顕微鏡観察を実施し、Li の電析形態における基礎的な考察を行った。

２．実験

Figure 1 に示すような、作用極と対極が対向した状態の電極平面に対して真横からの観察が可能な３極式の電気化学測定セルを作製し、光学顕微鏡観察を実施しながら Li 電極上への Li 電析中の電気化学測定を行った。電解液には 2 M $LiBH_4$/THF 溶液を用い、作用極/対極間距離を 1 mm とし、セパレータなしの状態における電析挙動を観察した。Li 電極上への Li 電析中の光学顕微鏡観察と電気化学測定を異なる電解液濃度、電流密度にて実施し、結果を比較した。

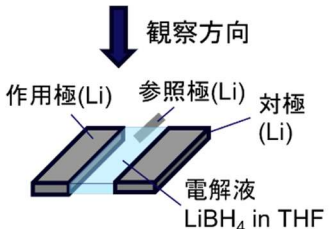


Fig. 1. Electrode configuration used for the experiment.

３．結果および考察

2 M $LiBH_4$/THF 電解液を用い、1 mA/cm^2 にて Li 電析させた際の作用極電位、光学顕微鏡像、および SEM 像を Figure 2 に示す。ほぼ一定の電位にて Li 電析が進行し、$LiBH_4$/THF 電解液にて報告されている立方体状の Li 粒子が SEM 像にて観察された。さらに、既報では報告されていなかった柱状の粒子の成長が光学顕微鏡によるオペランド光学顕微鏡観察で観測され、SEM 像でも立方体状の Li 粒子に加えて柱状の Li 粒子が一部観察された。これらの柱状の Li 粒子は、オペランド光学顕微鏡観察によって対極方向に成長することが明らかになった。当日は、これらのオペランド光学顕微鏡観察と合わせた Li 電極上への Li 電析中の電気化学測定について、異なる電解液濃度および電流密度にて実施した結果を合わせて考察し、被膜の形成が抑えられた際の Li 電析の挙動について議論する。

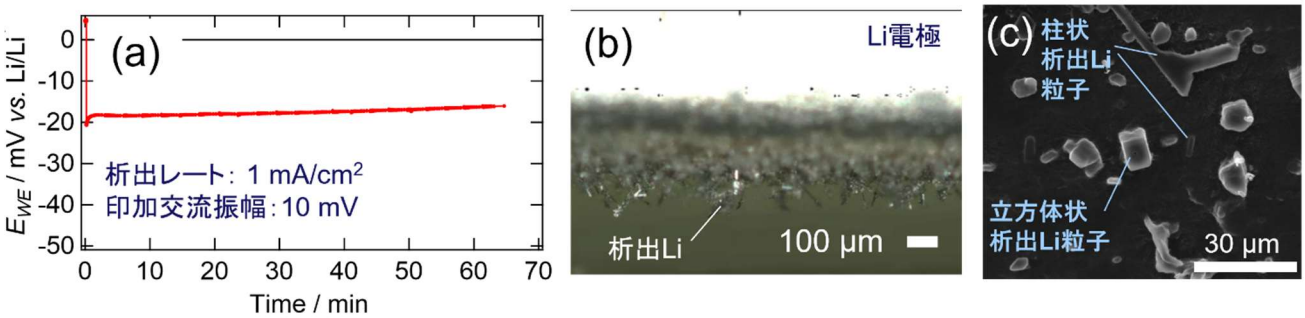


Fig. 2. (a) Working electrode potential, (b) optical microscopy image during Li deposition, and (c) SEM image of the deposited Li at 1 mA/cm² in a 2 M $LiBH_4$/THF electrolyte.

(1) K. Yoshii et *al.*, *ChemElectroChem*, **7**, 4336 (2020).
(2) 桑田ら，第 55 回電池討論会, 1E28 (2014).
(3) H. Sonoki *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A593 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム金属負極の 3 次元構造解析

Peng Yueying，〇西川 慶，金村 聖志（物質・材料研究機構）

3D Structural Analysis of Li Metal Anode

Yueying Peng, Kei Nishikawa, and Kiyoshi Kanamura (National Institute for Materials Science)

１．目的

リチウム金属はその理論容量の大きさから、次世代二次電池の負極材料として期待を寄せられているが、充放電に伴う副反応や形状由来の不可逆性が大きいため、実用化に至っていない。近年、特に高濃度電解液を利用することでリチウム金属負極のサイクル特性の向上が多く報告されており、電極表面上の副反応の抑制が非常に効果的であることが示唆されている。しかしながら、リチウム金属の電析時の形状との因果関係については明確になっていない。電析もしくはサイクル後のリチウム金属負極の形状に関しては、電子顕微鏡による電極表面観察及び断面観察からの検討がほとんどであり、3 次元構造の理解は十分とは言えない。本研究では、FIB を利用した電析リチウム金属の 3 次元構造解析を通して、リチウム金属の電析現象の理解を目的とした。

２．実験

作用極には銅箔、対極にリチウム金属箔を用いた 2 極式、もしくはリチウムワイヤーを疑似参照極とした 3 極式電気化学セルを採用した。電解液には、4M LiFSI-DME 溶液を用いた。電気量を 5 mAh/cm^2 と固定し、印加電流密度を 0.2 mA/cm^2 から 2.0mA/cm^2 まで変化させ、電析リチウム金属の形態への電流密度依存性について検討を行った。電析後に、グローブボックス内でセルを解体し、作用極を DME により洗浄後、大気非曝露ホルダーを用いて、プラズマ FIB(Helios 5, ThermoFisher Scientific)に搬送し、電極の断面観察を行った。−100℃に試料を冷却品しながら Xe プラズマイオンビームを用いて、50 nm 毎に撮影し（voxel サイズは 50 nm x 50nm x 50 nm）、600～1000 枚程度の断面像取得を行った。その後、画像解析ソフトウェア（AVIZO, ThermoFisher Scientific）を用いて、3 次元構造の再構築を行い、その再構築像の解析を行った。

３．結果および考察

Figure 1(a) にプラズマ FIB による断面観察を模式的に示した。リチウム金属は特に、電子線やイオンビームにより変形、変質しやすい材料であり、本研究では、液体窒素を用いた試料冷却ステージを活用し、-100℃の状態で加工、観察を行った。50 nm 毎にスライスした断面画像を取得し、それらを連結させることで電析リチウム金属の３次元構造を取得した（Fig. 1(b)）。この構造体に関して、析出粒サイズ、表面積、空隙率、粒形状などが、印加電流密度にどのような影響を受けるかについて、解析、検討を行った。当日の発表ではその詳細について報告する。

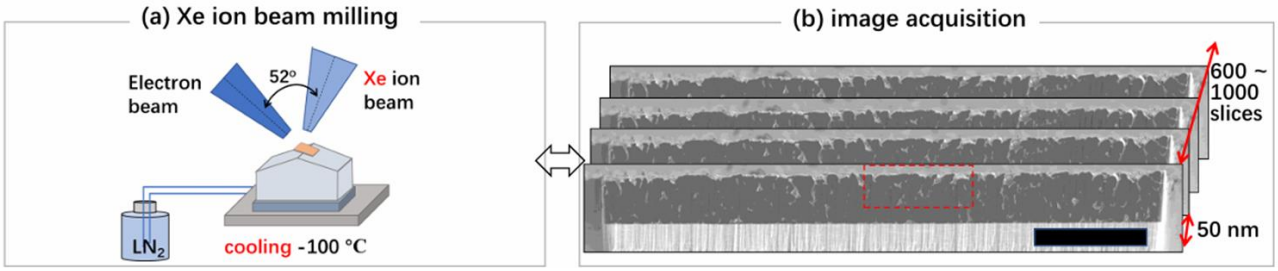


Figure 1. Schematic images of 3D images analysis by Plasma-FIB system. The setup of Plasma-FIB with cryogenic sample holder (a). The image accumulation for 3D structural analysis. Each sliced image was recorded by every 50 nm thickness (b).

Reference

(1) Y.Peng, K. Nishikawa. *Cell Reports Phys. Sci.,* **6** 102439, (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低濃度電解液を用いたLi電析における析出層の成長挙動とカソード近傍濃度の関係性の解明

○高橋　英寿[1]，西川　慶[2]，上田 幹人,[1] 松島 永佳[1](北大院工[1]，物質・材料研究機構[2])

Elucidation of the relationship between the growth behavior of the deposited layer in Li electrolysis and the concentration near the cathode using low-concentration electrolyte

Hidetoshi Takahashi[1], Kei Nishikawa[2], Mikito Ueda[1], Hisayoshi Matsushima[1](Grad. School of Hokkaido Univ.[1], National Institute for Materials Science[2])

１．目的

近年、リチウム(Li)イオン電池に代わる次世代の二次電池として、Li金属二次電池が注目を集めている。その電池におけるLi電析挙動は、電極表面におけるLi^+濃度と深く関連する。そこで本研究では、Li^+の枯渇が析出挙動に与える影響を調べるために低濃度電解液を用いて、Li^+濃度のその場観察を行った。そこでは、屈折率変化をレーザー干渉顕微鏡で可視化し、電解中のカソード近傍でのLi^+濃度とLi析出層の成長との関係を調査した。

２．実験

電解液には、溶媒にPC（プロピレンカーボネート）を、溶質にLiTFSA（リチウムビストリフルオロメタンスルホニルアミド）を用いた。LiTSFA濃度は0.2, 0.4, 0.8 mol/Lとした。作用極にCu板、対極にLi板を使用した。ポテンショスタットを用いて定電流 (15, 20 mA/cm^2) で電析を行なった。測定条件は、0.2, 0.4 mol/Lで15 mA/cm^2、0.4, 0.8 mol/Lで20 mA/cm^{2}とした。電析に伴うカソード近傍のLi^+濃度変化をレーザー干渉顕微鏡で測定し、析出物の成長過程を光学顕微鏡で観察した。

３．結果および考察

Fig. 1は、電析時間の経過に伴うカソード表面のLi^+濃度変化を示す。何れの電流密度でも、電析を開始すると表面濃度が低下した。15 mA/cm^{2}で電析開始100秒後に表面濃度は0.2 mol/Lに、20 mA/cm^{2}で25秒後に表面濃度が約0 mol/Lになった。Fig. 2は電解液濃度0.4 mol/Lの時、20 mA/cm^{2}で電析中のカソード表面濃度と析出物厚さの時間変化を示す。Li^+濃度が0 mol/Lに達すると、Li析出物層の成長速度が急激に増加した。当日は、電極近傍での濃度変化の動画と併せて考察を行う。

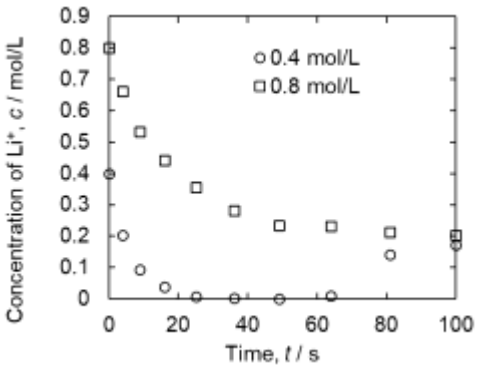


Fig. 1 Li^+ concentration on the cathode during electrodeposition at 15 and 20 mA/cm^2.

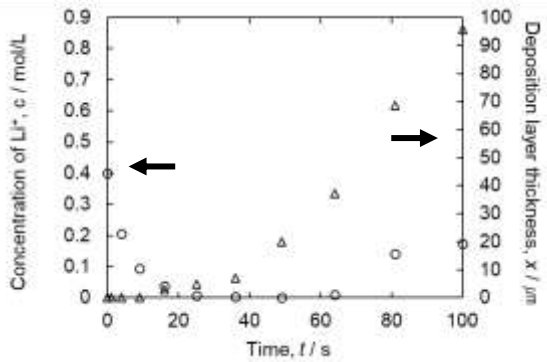


Fig. 2 Li^+ concentration on the cathode surface (○) and the thickness of the deposited layer (△) during electrodeposition at 20 mA/cm^2 with 0.4 mol/L.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 10:30 ~ 11:00 S7(工学部棟1階 工28)

セッション1（一般講演）

座長:滝本 大裕(琉球大学)

主催：キャパシタ技術委員会

10:30 ~ 10:45

[S7_1_01]

水系電解液におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性（II）

〇白石 壮志[1]、近藤 奨平[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)

10:45 ~ 11:00

[S7_1_02]

ハライド系固体電解質を用いた全固体キャパシタの高容量設計

〇海老野 哲朗[1]、長尾 賢治[1]、松村 忠朗[1]、横山 智康[1]、森本 航太[1]、竹内 宏樹[1]、菊地 諒介[1]、宮崎 晃暢[1] (1. パナソニック ホールディングス株式会社)

©公益社団法人電気化学会

水系電解液におけるシームレス活性炭電極のキャパシタ特性（II）

○近藤奨平[1]，畠山義清[1]，白石壮志[1]，塚田豪彦[2]（群馬大[1]，アイオン（株）[2]）

Performance of Electric Double Layer Capacitors Using Seamless Activated Carbon Electrodes with Aqueous Electrolyte (II)

Shohei Kondo,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] Soshi Shiraishi,[1] and Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION Co., Ltd[2])

1．目的

当研究室とアイオン（株）の共同研究により開発された「シームレス活性炭電極」は、導電補助剤、バインダーを用いた従来の成型電極とは違い粒子界面が存在しない多孔質のカーボンモノリス電極の一種である。シームレス活性炭電極を用いた有機電解液系電気二重層キャパシタ（EDLC）は、優れた高電圧充電耐性を示す[1]。一方、シームレス活性炭電極の水系電解液中でのキャパシタ特性については詳細が明らかにされていないため、昨年度はシームレス活性炭電極を用いた EDLC について細孔構造・水系電解液の種類と容量特性の相関を報告した[2]。本発表では、シームレス活性炭電極を高密度化し、体積比容量・体積エネルギー密度を改善した結果について報告する。

2．実験

2.1 高密度シームレス活性炭電極の作製

マクロ孔性フェノール樹脂ミクロライト（ML、平均マクロ孔径（公称値）5μm、厚さ 1 mm、アイオン製）をホットプレスによって高密度化した（厚さの変化：1 mm→ 約 0.4 mm）。高密度化ミクロライトシートを直径 22 mm のディスク状に打ち抜き、N_2 雰囲気下で炭素化（800℃・1h）することで高密度化ミクロライト炭素化物（pMLC）を得た。pMLC を蒸留水・メタノールで洗浄後に所定時間 CO_2 賦活（900℃）し、高密度化シームレス活性炭電極（pMLAC, BET 比表面積:約 1600 m^2 g^{-1}）（**Fig.1**）を作製した。

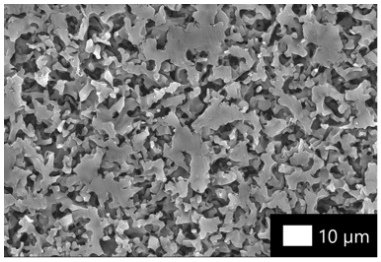


Fig.1 SEM image of densified seamless activated carbon (pMLAC)

2.2 容量特性評価

熱真空乾燥（200℃、2h）した電極とガラス繊維ろ紙セパレーターを 1 M H_2SO_4 aq に 1h 含浸させた後、水系二極式セル（**Fig.2**）に組み込み、定電流充放電試験（電流密度 80 mA g^{-1}、0–1.2 V、40℃、10 サイクル）を行った。容量は 10 サイクル目を用いて算出した。ラゴンプロット測定は、定電流・定電圧充電（1.2 V）後に定電力放電（1.2→0.6V）することで行った。

比較試料として、通常の非高密度化シームレス活性炭（MLAC）、EDLC 用ヤシ殻活性炭（YP50F, クラレ製, BET 比表面積:約 1600 m^2 g^{-1}）の成型コンポジット電極（YP50F:アセチレンブラック:フッ素系バインダー=87:10:3wt%）、MLAC を粉砕して同様に成型したコンポジット電極（gMLAC）も用いて同条件で評価した。

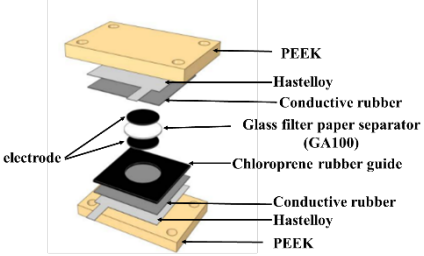


Fig.2 Two-electrode cell for EDLC

3．結果および考察

Fig.3 に 1 M H_2SO_4 aq を電解液に用いた場合のラゴンプロットを示す。シームレス活性炭は同程度の比表面積の他の活性炭に比べ希硫酸中では重量比容量が高い傾向にあることが既に明らかにされている[2]。高密度化シームレス活性炭（pMLAC）を用いることで EDLC の体積エネルギー密度が改善されるだけでなく、出力密度も優れていた。pMLAC では電解液の拡散に関わる連通マクロ孔がプレスによって圧縮されているが、イオン伝導性には問題はなく、むしろ、疎水性バインダー成分が含まれていない効果が顕著に現れると思われる。

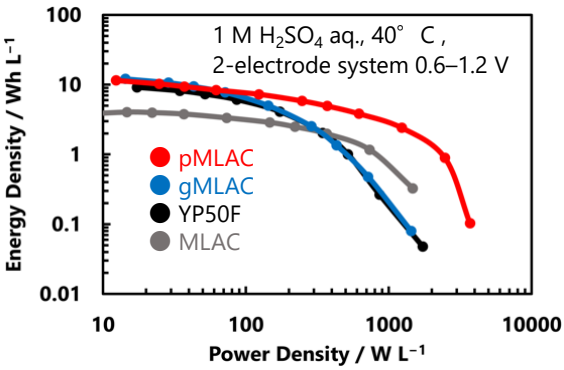


Fig.3 Ragone plots of EDLC with various electrodes in 1 M H_2SO_4 aq (40℃).

(1) T. Tagaya *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 060523 (2020).
(2) 近藤，畠山，白石，塚田，電気化学会第 91 回大会, S10_1_01 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハライド系固体電解質を用いた全固体キャパシタの高容量設計

○海老野哲朗，長尾賢治，松村忠朗，横山智康，森本航太，竹内宏樹，菊地諒介，宮崎晃暢
（パナソニック ホールディングス株式会社）

High-Capacity Design of All-Solid-State Capacitors Using Halide Solid Electrolytes

Tetsuro Ebino, Kenji Nagao, Tadaaki Matsumura, Tomoyasu Yokoyama, Kota Morimoto, Hiroki Takeuchi, Ryosuke Kikuchi and Akinobu Miyazaki (Panasonic Holdings Corporation)

１．目的

近年，容量・出力に優れた電気二重層キャパシタ（EDLC）の高耐熱化が求められているが，既存の EDLC では液系の電解質が用いられており，100℃以上の高温での使用は困難であるため，固体電解質を用いた全固体キャパシタの実現が期待されている．しかしながら，既報の全固体キャパシタは一般的な EDLC と比較して室温における容量密度が低い [1,2]．そこで，本研究では，イオン伝導度，成型性，電気化学安定性を兼ね備えたハライド系固体電解質を用いて全固体キャパシタの高容量化に取り組んだ．

２．実験

固体電解質としてハライド系の Li_3YCl_6（LYC）や $Li_{2.5}Y_{0.5}Zr_{0.5}Cl_6$（LYZC）を用いた．室温におけるイオン伝導度の報告値はそれぞれ 0.51mS/cm，1.4mS/cm である [3,4]．蓄電に寄与する表面積を広げるため，比表面積が大きな炭素材料であるケッチェンブラック（比表面積 : 830m^2/g）と固体電解質を 2 : 10 の質量比で秤量し，遊星ボールミルにて複合化することで電極合材を作製した．電極合材/固体電解質/電極合材の順に積層し，720MPa で室温プレス成型することにより全固体キャパシタを作製した．得られたサンプルに対し，様々な温度でインピーダンス測定，充放電測定などの電気化学測定を実施した．

３．結果および考察

Fig.1 に，既報の全固体キャパシタと本研究の全固体キャパシタの重量比容量と放電電流密度の関係を示す．現在，全固体キャパシタとしては，固体電解質に $33Li_3BO_3$・$33Li_2SO_4$・$33Li_2CO_3$（LBSC）を用いた場合に最も高い容量密度が報告されているが [1]，LYZC を用いた全固体キャパシタはそれを上回る 340F/g の容量密度を達成した．

固体電解質として LYC と LYZC を用いた結果の比較，および温度依存性の結果から，固体電解質材料のイオン伝導度が高いほど，容量も高くなる傾向が観察された．これは，放電レートに対してイオン拡散が追随できていないためだと考えられる．現状のイオン伝導度の範囲では，イオン伝導度の向上に伴う容量増加が飽和する領域が確認されなかったことから，LYZC よりもイオン伝導度が高い固体電解質を用いることで，さらなる高容量化が期待される．

以上より，本研究ではハライド系固体電解質を用いることで，固体電解質のイオン伝導性と全固体キャパシタの容量の関係を明らかにし，固体電解質のイオン伝導性の制御による高容量設計の可能性を示した．

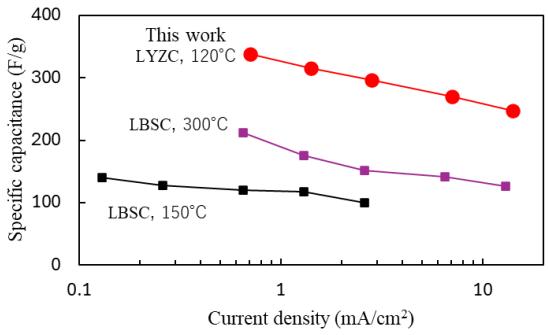


Fig.1 固体電解質材料の違いによる重量比容量と放電電流密度の関係

(1) T. Hakari, *et al.*, *J. Power Sources* **543**, 231821 (2022).
(2) K. Kierzek *et al.*, *Electrochim. Acta* **49**, 515-523 (2004).
(3) T. Asano *et al.*, *Adv. Mater.* **30**, 1803075 (2018).
(4) K.-H. Park, *et al.*, *ACS Energy Lett.* **5**, 533-539 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:45 S7(工学部棟1階 工28)

セッション2（特別講演）

座長:石川 正司(関西大学)

主催：キャパシタ技術委員会

11:00 ~ 11:45

[S7_1_03]

コンクリート構造物に蓄電機能を付加させるコンクリートキャパシタ

〇江口 卓弥[1]、藤倉 祐介[2]、荒木 慶一[3]、Pareek Sanjay[1] (1. 日本大学、2. 株式会社フジタ、3. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

コンクリート構造物に蓄電機能を付加させるコンクリートキャパシタ

○江口卓弥[1]，藤倉裕介[2]，荒木慶一[3]，パリーク サンジェイ[1]
（日本大学[1]，株式会社フジタ[2]，京都大学[3]）

Concrete Capacitors to Add Energy Storage Function to Concrete Structures

Takuya Eguchi,[1] Yusuke Fujikura,[2] Yoshikazu Araki,[3] and Sanjay Pareek[1] (Nihon Univ.,[1] Fujita Corp.[2], Kyoto Univ.[3])

概要

持続可能な社会の実現のため、太陽光や風力などの再生可能エネルギーの導入が進んでいる。例えば、太陽光発電システムは、住宅、ビル、道路、その他の空間に設置されている。しかし、電力の需要と供給のミスマッチにより、再生可能エネルギーの供給過剰が生じており、問題となっている。再生可能エネルギー供給の余剰は、蓄電池や揚水ダムなどの既存のエネルギー貯蔵システムの貯蔵容量を超えることがあり、そのため、安価で安全で設置が容易な新しいエネルギー貯蔵システムが強く求められている。コンクリートは、安価で耐久性があることから、建物、橋、道路などの構造物の建設材料として広く使用されている。コンクリートにエネルギー貯蔵機能を付加することで、高速道路、トンネル、道路などの様々な土木インフラの既存構造物をエネルギー貯蔵システムに変換することができる。さらに、自然災害時にも使用可能な電気エネルギー源を提供することが可能になる。建築材料を使用したエネルギー貯蔵デバイスの開発に関する報告は限られているが、着実に進歩している。他の研究グループにおいて、ジオポリマーコンクリートで充放電が可能であることが報告された（1）。ジオポリマーコンクリートは建築材料の一種であり、通常のコンクリート構造体と同様に使用されている。その充放電挙動はキャパシタと類似しており、サイクル寿命が長いことが期待できる。しかしながら、サイクル寿命やその蓄電機構については完全に解明されていない。我々の研究グループではジオポリマーコンクリートを主材料としたエネルギー貯蔵コンクリートデバイス（ESC）の開発を進めている。作製した ESC は 10 万回充放電ができることを確認し（2）、ESC の電極設計が ESC の蓄電性能に与える影響について調査し、ESC の蓄電機構について追及した。ESC の電極間距離や使用する電極メッシュの開口部が蓄電性能に影響を与えることを明らかにした(3)。

講演では、建築材料を用いた蓄電デバイスの研究動向を紹介し、ESC の電極間距離と蓄電性能の関係および ESC に使用される電極メッシュの異なる開口部が ESC のエネルギー貯蔵およびサイクル性能に及ぼす影響について報告する（Fig. 1）。

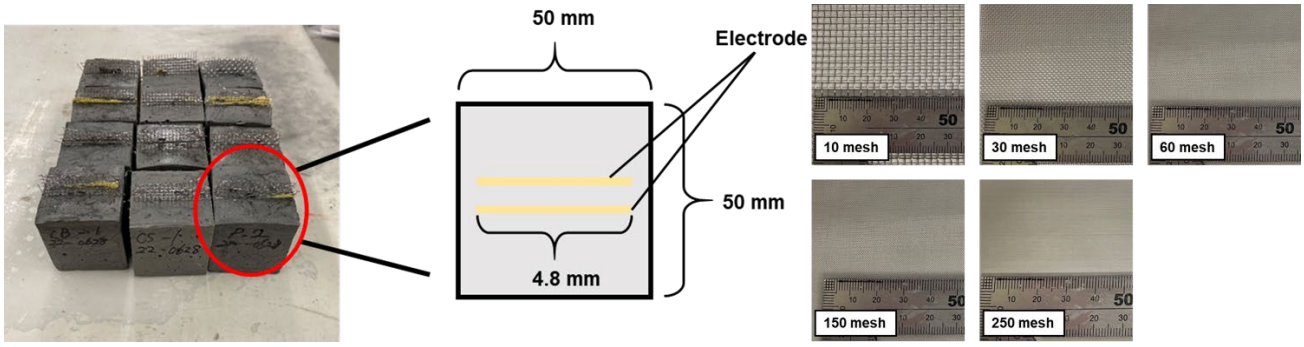


Fig.1 Dimensions of the ESC and metal mesh with different mesh fineness used for electrodes.

謝辞

本研究は JSPS 科研費（22K18301）の助成を受けて実施された。

参考文献

(1) M. Saafi, A. Gullane, B. Huang, H. Sadeghi, J. Ye, F. Sadeghi, Inherently multifunctional geopolymeric cementitious composite as electrical energy storage and self-sensing structural material, Compos. Struct. 201 (2018)
(2) 田中悠斗，PAREEK Sanjay，荒木慶一，江口卓弥,「コンクリート蓄電デバイスのサイクル特性」令和 6 年東北地区若手研究者研究発表会 音・光・電波・エネルギー・システム・材料とその応用 YS-22-G03 2024 年
(3) Takuya Eguchi, Yusuke Fujikura, Yoshikazu Araki, Sanjay Pareek,"Electrode design of energy storage concrete devices for improving energy storage and cyclic performance", Next Energy 7 100273 (2025)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:45 S7(工学部棟1階 工28)

セッション3（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)

主催：キャパシタ技術委員会

13:00 ~ 13:45

[S7_1_04]

キャパシタ技術を応用したハイブリッド自動車用ニッケル水素電池モジュールの劣化判定と再生・リビルド事業への展開

〇田島 大輔[1] (1. 福岡工業大学)

©公益社団法人電気化学会

キャパシタ技術を応用したハイブリッド自動車用ニッケル水素電池モジュールの劣化判定と再生・リビルド事業への展開

〇田島大輔（福岡工業大学）

Deterioration Assessment of Nickel-metal Hydride Battery Modules for Hybrid Vehicles using Capacitor Technology and Expansion into the Regeneration and Rebuilding Business

Daisuke Tashima (Fukuoka Institute of Technology)

１．目的

ハイブリッド自動車は，電池容量を小さくできるため，電気自動車よりも安価であるという利点がある。2015 年頃まではガソリンエンジンとのハイブリッド用蓄電池としてニッケル水素電池が使用されていたが，最近はリチウムイオン電池を搭載した車も登場している。市販されているハイブリッド自動車の多くはニッケル水素電池を搭載しているが，経年劣化したニッケル水素電池の一部が原因となってシステムエラーが起こるなどの問題が発生している。ニッケル水素電池の中にはまだ十分に使用可能なものもあり，それらを選別し劣化したものを再生することで，車両用として再利用することができる。そこで本研究では，著者がこれまで取り組んできたキャパシタの劣化評価に関する研究で培った技術を，使用済みニッケル水素電池の劣化評価へ応用した。充放電試験による電池容量評価や交流インピーダンス法による内部抵抗評価により，劣化したセルを取り外して再生，同等性能のセルを組み合わせてモジュール化(リビルト)し，再度車両に使用できるかを検討した[1]。また，リビルト品を実際のハイブリッド自動車に搭載し，正常に走行できるかを検証するため，安全性を確認した上で，一般道，高速道路，山岳路での実走行試験を実施したので紹介する。

２．実験

ハイブリッド自動車用の受け入れ後，車両から取り外されたニッケル水素電池モジュールをセルごとに分け，充放電試験により全 28 セルの電池容量，交流インピーダンス法による内部抵抗を測定した。図 1 に交流インピーダンス試験で得られたニッケル水素電池のナイキスト線図の一例を示す。劣化セルが 1 個含まれている場合を示しているが，低周波領域において電荷移動抵抗が大きく，45° の角度で長く伸びるワールブルグインピーダンスを持つ 1 個のセルが確認でき，他とは異なる挙動を示していることが分かる。このように，ナイキスト線図の概形と電池容量を指標とすることで，正常セルと劣化セルを選別した。また，正常セルを使ってモジュールを組み，ハイブリッド自動車へ取り付けた。

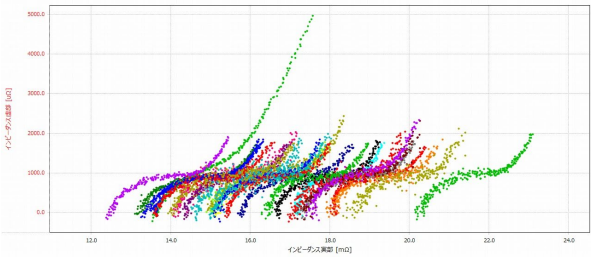


図 1　劣化セルが 1 個含まれている場合のナイキスト線図

３．結果および考察

本研究では，使用済みのニッケル水素電池を用いて，充放電試験による電池容量と交流インピーダンス法による内部抵抗を測定し，同等性能のセルと組み合わせてリビルドを実施した。また，リビルド品を実際のハイブリッド車に搭載し，一般道，高速道路，山岳路で走行し，正常に走行できるか検証した。その結果，リビルド品の性能は新品に近いレベルまで回復し，実走行試験のいずれにおいても SOC の極端な低下は見られなかった。また，電池電圧は定格電圧付近で安定しており，走行中にエラーが発生することもなく，リビルド品を使っても問題なく走行できることが確認できた。

謝辞

本研究は株式会社日新インターナショナル(福岡県行橋市)と福岡工業大学との共同研究により実施された．実験車の提供，計測データの分析等をしていただいた株式会社日新インターナショナルの桜井誠様，因幡宣亨様，矢野眸様，福岡工業大学大学院工学研究科修了生の苅北知弦君に深く感謝いたします．

(1) 田島大輔:「使用済みニッケル水素電池の再生リビルドと蓄電デバイスとしての再利用」, 電気計算, Vol.92, No.11，pp.38-44，2024 年 11 月

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 13:45 ~ 14:45 S7(工学部棟1階 工28)

セッション4（学生講演）

座長:大久保 將史(早稲田大学)

主催：キャパシタ技術委員会

13:45 ~ 14:00

[S7_1_05]

アニオン導電性高分子電解質膜を用いた亜鉛イオンハイブリッドキャパシタの充放電特性

〇中村 悠[1]、横田 尚樹[2]、犬飼 潤治[3]、宮武 健治[3]、野原 愼士[4] (1. 山梨大学大学院医工農学総合教育部、2. タカハタプレシジョン、3. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター、4. 山梨大学工学部基礎教育センター)

14:00 ~ 14:15

[S7_1_06]

電気化学インピーダンス法を用いたナノ空間反応場における酸化還元応答機構の解明

〇仲宗根 魁哉[1]、滝本 大裕[1] (1. 琉球大学)

14:15 ~ 14:30

[S7_1_07]

３成分系深共晶電解液の電気二重層キャパシタ特性と溶液構造解析

〇佐野 由昂[1]、義原 千花歩[2]、澤山 沙希[1]、藤井 健太[1] (1. 山口大院創成、2. 日本ケミコン)

14:30 ~ 14:45

[S7_1_08]

還元溶解により欠陥を導入したバーネサイト型酸化マンガンの疑似容量性

〇口元 翔太[1]、村松 佳祐[1]、都倉 勇貴[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

アニオン導電性高分子電解質膜を用いた亜鉛イオンハイブリッドキャパシタの充放電特性

○中村　悠[1]，横田尚樹[2]，犬飼潤治[1]，宮武健治[1]，野原愼士[1]
（山梨大[1]，タカハタプレシジョン[2]）

Charge and Discharge Characteristics of Zinc Ion Hybrid Capacitors with Anion-Conducting Polymer Electrolyte Membranes

Yu Nakamura,[1] Naoki Yokota,[2] Junji Inukai,[1] Kenji Miyatake[1] and Shinji Nohara[1]
(Univ. of Yamanashi,[1] Takahata Precision Co., Ltd.,[2])

１．目的

電気化学キャパシタのさらなる高エネルギー･高出力密度化に向けて、近年、電気二重層キャパシタ（EDLC）用の活性炭電極等と理論容量が非常に高い亜鉛負極とを組み合わせた亜鉛イオンハイブリッドキャパシタ（ZIC）が注目され、盛んに研究開発が行われている[1,2]。しかし、この ZIC の主な課題として亜鉛負極のデンドライト形成や腐食によるサイクル特性の低下が挙げられ、これを克服するには従来の電解質の最適化、あるいは新規な電解質の開発、応用が必要不可欠である。そこで演者らは、燃料電池・水電解用に開発されたアニオン導電性高分子電解質（QPAF-4）膜[3]に着目した。この膜は高い電気伝導率（86.2 mS cm^{-1}、80℃水中）を有するとともに、機械的・化学的安定性にも優れ、自立膜としても利用可能である。

本研究ではこの QPAF-4 膜に中性水溶液を含侵させ、新規な ZIC セルを構築し、その電気化学特性についてセパレータを用いた従来型セルと比較検討した。

２．実験

銅板上（1 cm^2）への電析により亜鉛電極を作製した[1]。電極の物性評価は X 線回折、SEM 観察により行い、電気化学特性評価は対極に白金メッシュ、参照極に銀/塩化銀を使用し、室温、3 M LiCl/1 M $ZnCl_2$ 水溶液中でのサイクリックボルタンメトリー（CV）により行った。上記の水溶液を含侵した QPAF-4 膜（膜厚 32 μm，イオン交換容量 1.5 meq. g^{-1}）を電解質に用いて、亜鉛電極を負極、EDLC 用の活性炭電極（1 cm^2）を正極とした ZIC セルを構築し、その特性を定電流充放電試験（セル電圧 0.1~1.6 V）により評価した。比較として、同様に電解液を含侵したセパレータ（ポリオレフィン不織布、膜厚 130 μm）を用いた従来型 ZIC セルについても評価した。

３．結果および考察

X 線回折、SEM 観察から、銅板上に粒径数 μm 程度の亜鉛の結晶が比較的均質に析出していることがわかった。また、CV から電極上で亜鉛が電気化学的に可逆的に溶解析出することが示唆された。

Fig. 1 に構築した ZIC セルの充放電曲線を示す。いずれの場合もキャパシタ特有の直線的な挙動を示した。ただし、ここではセパレータの場合、1 枚のみの使用では数回のサイクルで充放電不能となったため、3 枚を重ねて使用している。一方、QPAF-4 膜を用いたセルでは低電流（1mA）において少し比容量は劣るが、1 枚のみの使用でも可逆的な充放電が可能である。このことから、QPAF-4 膜は薄膜でも亜鉛のデンドライト成長、さらには電極間の短絡を抑制する効果を有することが強く示唆される。

また、Fig. 2 のように QPAF-4 膜を用いた ZIC セルの方が良好なレート特性を示した。さらに、IR ドロップの評価からも QPAF-4 膜の使用によりセル抵抗が低減されることもわかった。

以上の結果から、QPAF-4 膜は薄膜で使用できるため、高レートでも有利に働き、さらに亜鉛のデンドライト成長を抑制し、サイクル特性を改善することも期待できる。この電解質膜が本キャパシタに十分に適用可能であることが明らかとなった。

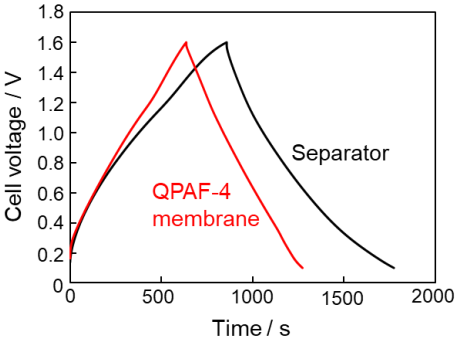


Fig. 1　Charge-discharge curves at 1 mA of ZIC cells with separator and QPAF-4 membrane.

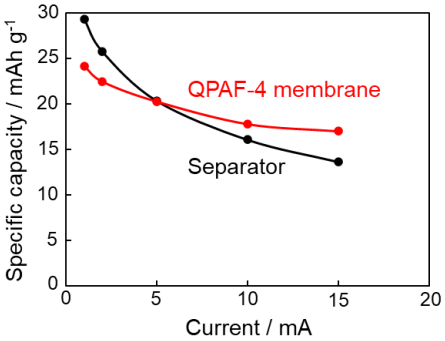


Fig. 2　Rate characteristics of ZIC cells with separator and QPAF-4 membrane.

(1) H. Inoue, T. Morimoto, and S. Nohara, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A261 (2007).
(2) J. Yin, W. Zhang, N. A. Alhebshi, N. Salah, and H. N. Alshareef, *Adv. Energy Mater.*, **11**, 2100201 (2021).
(3) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asazawa, J. Miyake, J. Inukai, and K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 24804 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学インピーダンス法を用いたナノ空間反応場における酸化還元応答機構の解明

〇仲宗根 魁哉、滝本 大裕 (琉球大学)

Investigation of redox mechanism in micropore using electrochemical impedance spectroscopy

Kaiya Nakasone and Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

我々は，活性炭(AC)の 1 nm 未満のミクロ孔にキノン誘導体を吸着させることで，物質拡散律速の反応系が電荷移動律速の反応系に変化することを明らかにした [1]．これは，AC の 1 nm 未満のミクロ孔へキノン誘導体が強く吸着した時に発現する特有の現象であり，1 nm 以上のミクロ孔や AC の外表面では得られない現象である．さらに，電解液に対して不溶なキノン誘導体を酸化還元活性種として使用することで，溶出を抑制し，キノン誘導体の利用率を高めるに成功した．これにより，蓄電容量と反応可逆性を両立した電極材料の開発を実現した [2]．一方で、AC の 1 nm 未満のミクロ孔内部におけるプロトンや電子移動過程には未解明な点が多く，酸化還元応答の詳細な機構は未だ明らかになっていない．そこで本研究では，電気化学インピーダンス法を用いて，キノン誘導体の担持量と電解液中のプロトン濃度の変化が電荷移動抵抗に与える影響を調査し，1 nm 未満のミクロ孔における酸化還元応答機構の解明を目的とした．

２．実験

Anthraquinone (AQ)を 0.1, 0.5, 1.0, 10 mM となるように，N,N–Dimethylformamide に溶解した．その後，AC (MSP-20; KOH 賦活活性炭)を 2 g L^{-1} となる分散させ，　混合・吸引ろ過することで電極材料を調製した (AQ/AC)．AQ/AC で分散液 (2 g L^{-1})を作製し，グラッシーカーボン電極に 20 μg となるようにキャストし電極を作製した．電気化学測定は，対極に Pt メッシュ，参照極に Ag/AgCl (KCl sat.)を使用し，0.5 M H_2SO_4 中 (298 K)で行った．電気化学インピーダンス測定は，測定電位を 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 V vs. RHE に指定し，走査周波数を 100 kHz ~ 10 mHz，振幅を 5 mV として測定を行った．

３．結果および考察

吸着等温線より，AQ/AC中のAQの担持量はそれぞれ，1, 5, 10, 20wt%であることがわかった．窒素吸脱着測定より，担持量の増加に伴ってミクロ孔容積が大幅に減少し，AQの吸着サイトはミクロ孔が支配的であることを明らかにした．サイクリックボルタモグラムより，AQ由来の可逆的なRedoxピークを0.1 V vs. RHEに確認した．AQ/ACのRedoxピーク電位差 (ΔE_p)はそれぞれ6~12 mVであり，担持量が増加とともに増加した．すべての担持量において吸着系で酸化還元応答が進行し，AQ利用効率は100%であった(理論容量 = 926 C/$g_{\text{-AQ}}$)．電気化学インピーダンス法から電解液のプロトン濃度が増加するに伴って，電荷移動抵抗(R_{ct})が減少し，キャパシタ応答周波数($f_{\phi=45°}$)は低周波数側にシフトした(Fig. 1a)．これは，電解液のプロトン濃度の増加が電極内の2電子2プロトン反応を促進したことに起因する．さらに，AQ担持量の増加に伴いキャパシタ応答周波数は低周波数側にシフトした．これは，電極内のAQ由来の擬似容量が増加したことでキャパシタ的な応答からバッテリー的な応答に遷移したと考えられる．一方で，R_{ct}は5wt%, 10wt%, 20wt%の順で増加した(Fig. 1b)．今後、モデル系によってAQ単分子膜のインピーダンス測定を行い，等価回路モデルの構築に取り組む・さらに，等価回路モデルフィッティング解析を行い，ナノ空間中のAQ分子の電荷移動過程メカニズムの解明に取り組む。

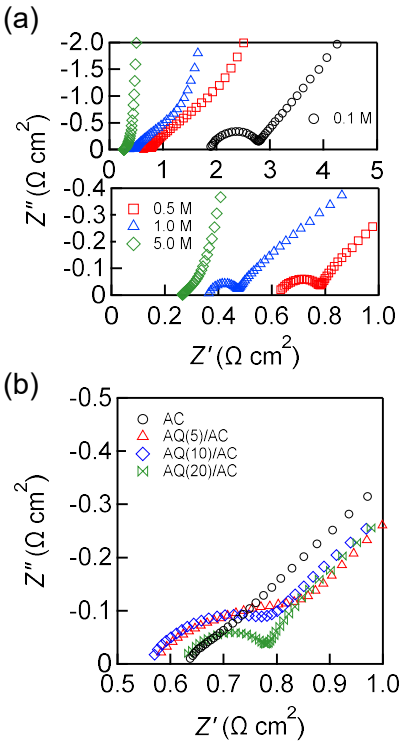


Figure 1. (a) Nyquist plots of AQ(20)/AC in different concentration of H_2SO_4.
(b) Nyquist plots of AQ/AC by loading of AQ

References

1. D. Takimoto, K. Suzuki, R. Futamura, T. Iiyama, S. Hideshima and W. Sugimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 31131 (2022).
2. K. Nakasone, S. Kitajima, H. Kasai, K. Oka and D. Takimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *Accepted* (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

３成分系深共晶電解液の電気二重層キャパシタ特性と溶液構造解析

〇佐野由昂 [1]，義原千花歩 [2]，澤山沙希 [1]，藤井健太 [1]（山口大院創成 [1]，日本ケミコン [2]）

Electrochemical and Structural Characterization of Ternary Deep Eutectic Solvent-based Electrolytes for Electric Double Layer Capacitors

Yutaka Sano[1], Chikaho Yoshihara[2], Saki Sawayama[1], Kenta Fujii[1]
(Yamaguchi Univ.,[1] Nippon Chemi-Con Corporation [2])

１．目的

深共晶溶媒（Deep Eutectic Solvent, DES）は、常温で固体の化合物を混合することで融点が低下した液体群であり、低い蒸気圧、高い熱的・電気化学的安定性等、イオン液体に類似した特徴を有する。近年、DES を用いた新規電解質の開発が進められており、特に低温環境下で動作可能な電気化学デバイスの構築が期待されている。本研究では、スルホラン（SL）とジメチルスルホン（DMS）からなる混合溶媒に Spiro-(1,1)-bipyrrolidinium tetrafluoroborate（$SBPBF_4$）を溶解させた 3 成分系 DES 型電解液に着目した。混合組成が熱物性および電気化学特性に及ぼす影響を系統的に検討するとともに、分子動力学（MD）シミュレーションを用いて電極/電解液界面におけるイオン構造を分子レベルで解析した。

２．実験

SL および DMS からなる混合溶媒に $SBPBF_4$ を種々の比率で溶解し、3 成分系 DES 電解液を調製した。これらの電解液について DSC 測定を実施し、融点（T_m）の混合組成依存性を評価した。電気化学測定では、活性炭電極を用いた二極式コインセルを作製し、25℃～–40℃における定電流充放電試験（電流密度 : 465 mA g^{-1}）を行った。さらに、グラフェンをモデル電極として全原子 MD シミュレーション（固定電荷法[1]にて電極電荷 q を制御）を実施し、電極近傍の電解液構造に及ぼす q 依存性を調べた。

３．結果および考察

SL : DMS = 9 : 1（重量比）に固定し、$SBPBF_4$ 濃度を変化させたところ、添加量の増加に伴い融点が大きく低下した。さらに、SL+DMS : $SBPBF_4$ = 1 : 1 に固定して SL : DMS 比を変化させると、DMS の増加に応じて融点が低下し、SL : DMS = 7 : 3 において融解ピークが最も低温（T_m = –37℃）で観測された。これらの電解液に対して、イオン伝導度の温度依存性測定を行ったところ、SL : DMS : $SBPBF_4$ = 9 : 1 : 5（T_m = –20℃）では –20℃まで VFT 式に従い、イオン液体と類似の挙動を示したが、–30℃以下では伝導度の大幅な低下が見られた。これに対し、SL : DMS : $SBPBF_4$ = 7 : 3 : 10（T_m = –37℃）では、–40℃まで VFT 式に従い、液体状態を維持していることがわかった。これらの DES 電解液に対して各温度における定電流充放電試験を実施したところ（Fig. 1）、SL : DMS : $SBPBF_4$ = 9 : 1 : 5（T_m = –20℃）では–30℃で放電容量が大きく低下し、–40℃では容量が 0 になった。この容量低下は、前述した電解液の固体化に起因している。これに対し、低温環境でも液体状態を維持する SL : DMS : $SBPBF_4$ = 7 : 3 : 10（T_m = –37℃）では、–30℃でも高い容量維持率（25℃と比較して 80 %程度）を示し、–40℃においても 40 %程度の容量を保持した。各温度における放電容量と溶液粘度の関係を調べたところ、電解液組成に依存せずに両者は直線関係を示し、溶液粘度の増加とともに容量は単調に減少した。これは、複雑な分子間相互作用を有する DES 型電解液においても、従来までの希薄電解液と同様に、イオンの輸送特性が静電容量を支配していることを示唆している。

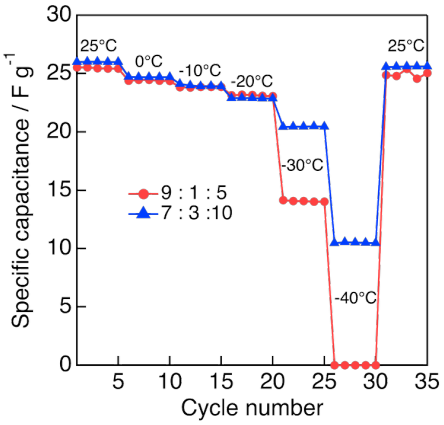


Fig.1. Temperature dependence of discharge capacitance for DES electrolytes with weight ratios of SL : DMS : $SBPBF_4$ = 9 : 1 : 5 (red) and 7 : 3 : 10 (blue).

DES 電解液（9 : 1 : 5）系に対して界面 MD シミュレーションを行なった結果、電極電荷 q の増加とともに、SBP^+が電極最近傍に配列し、それ以降に中性分子（SL および DMS）、BF_4^-の順で配置した二重層構造を形成した。詳細は、当日に議論する。

(1) Wang et al., *J. Chem. Phys.*, **141**, 184102 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

還元溶解により欠陥を導入したバーネサイト型酸化マンガンの疑似容量性

○口元翔太 [1]，村松佳祐 [1]，都倉勇貴 [1]，杉本　渉 [1]（信州大 [1]）

Pseudocapacitive properties of birnessite-type manganese oxide with defects introduced by reductive dissolution

Shota Kuchimoto,[1] Keisuke Muramatsu,[1] Yuki Tokura,[1] and Wataru Sugimoto [1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

中性電解液中で可逆的な表面ファラデー反応を示すバーネサイト型層状酸化マンガンは，高容量なレドックスキャパシタ材料として注目されている．層状結晶の外表面だけでなく層内部も電荷蓄積に関与するとされ [1]，層内部の有効活用が高容量化に向けた重要な指針となる．例えば，層状構造を維持しながら結晶中に欠陥を導入することで細孔が形成されれば，層内への物質拡散性が向上し，電気化学的に活性な表面積の増大できると考えられる．本研究では，バーネサイト型層状酸化マンガンを還元剤と反応させ，部分的に溶解反応を進めることで，層状構造を保ちつつ結晶内に欠陥や細孔を導入し，中性電解液中での電荷蓄積特性を評価した．

２．実験

既報 [2] に従いバーネサイト型層状酸化マンガン(K-MnO_2)を合成した．還元溶解により K-MnO_2 に欠陥を導入するため，1 M の N-メチル-D-グルカミン（メグルミン）水溶液を用い、25 °C で 12 h 反応させた後、遠心分離で沈降した試料を回収し、再度 1 M メグルミン溶液中で同様の条件で反応させた．一連の操作を計 5 回繰り返した後，洗浄、乾燥により粉末試料(K-MnO_2(red))を得た．K-MnO_2 と K-MnO_2(red)をそれぞれアセチレンブラック(AB)と質量比 7:3 で混合し，グラッシーカーボン電極に滴下後乾燥して作用極とした(200 μg cm^{-2})．電解液は 1.0 M Li_2SO_4 水溶液を使用し，Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルを用いて電気化学特性を評価した（2–500 mV s^{-1}, 0.6–1.6 V vs. RHE）．

３．結果および考察

K-MnO_2(red)の SEM 像から，板状結晶内に約 0.2–1.0 μm 程度の多数のマクロ細孔の形成が観察された（Fig. 1(a)）．K-MnO_2には細孔は確認されなかった．Mn(IV)や Mn(III)はアンモニウムイオンを酸化し Mn(II)に還元されることが知られ [3]，第二級アンモニウムであるメグルミンイオンとの間で酸化還元反応が進行し，結晶内の Mn が溶解した結果，細孔が形成したと考えられる．K-MnO_2(red)の XRD パターンは K-MnO_2 から全く変化せず，層間隔や面内構造は保持されていた．

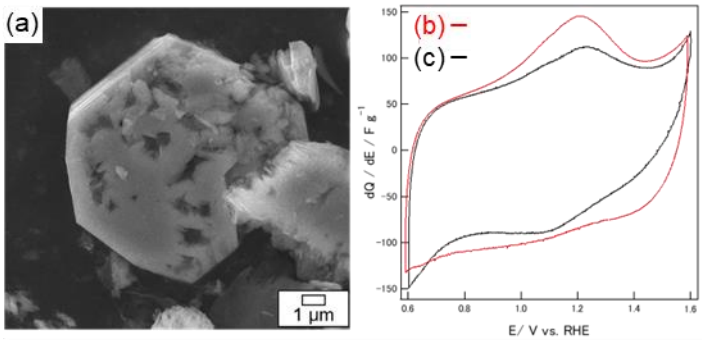


Figure 1. (a) SEM image of Meg-K-MnO_2. Cyclic voltammograms of (b) Meg-K-MnO_2(red) and (c) K-MnO_2 at 2 mV s^{-1}.

K-MnO_2(red)は，K-MnO_2 よりも大きな比静電容量を示し，それぞれ 87 F g^{-1} と 72 F g^{-1} であった(v = 2 mV s^{-1})．低走査速度では二重層領域の電流値は同等であり，酸化ピークの電流値の増大が顕著であった(Fig. 1(b))．結晶内外の溶解に伴い MnO_6 八面体周辺の環境が多様化し，レドックス活性な Mn 種の量が増加したためであると考えられる．

(1) S. Boyd, K. Ganeshan, W.-Y. Tsai, T. Wu, S. Saeed, D. Jiang, N. Balke, A. C. T. van Duin and V. Augustyn, *Nat. Mater.*, **20**, 1689 (2021).
(2) Y. Omomo, T. Sasaki, Wang and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 3568 (2003).
(3) H. Tang, S. Wang, W. Li, Y. Gao, X. He, T. Huang and B. Xing, *ACS ES&T Water*, **5**, 2637 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:30 S7(工学部棟1階 工28)

セッション5（学生講演・一般講演）

座長:野原 慎士(山梨大学)

主催：キャパシタ技術委員会

14:45 ~ 15:00

[S7_1_09]

急速充放電可能な酸化ルテニウムナノシート多孔質電極

〇岩倉 由磨[1]、都倉 勇貴[1]、村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

15:00 ~ 15:15

[S7_1_10]

層状ルテニウム酸の水和および無水和層間における電荷蓄積機構の解明

〇江田 朋矢[1]、村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

15:15 ~ 15:30

[S7_1_11]

コバルト固溶層状ルテニウム酸結晶の水和安定性と活性表面積

〇村松 佳祐[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

急速充放電可能な酸化ルテニウムナノシート多孔質電極

○岩倉由磨，都倉勇貴，村松佳祐，杉本　渉（信州大学）

Porous ruthenium oxide nanosheet capable of rapid charge and discharge

Yuuma Iwakura, Yuki Tokura, Keisuke Muramatsu, and Wataru Sugimoto (Shinshu Univ.)

１．目的

すべての原子表面が露出している単層ナノシートは高い比表面積を持つことから，大容量電気化学キャパシタの電極材料として有望である．我々は単層の酸化ルテニウムナノシート($RuO_{2.1}$(ns))コロイドをキャストして成膜した薄膜電極が 658 F g^{-1} の高い比静電容量を示すことを明らかにした[1]．しかしながら，厚膜にすると電極作製時の乾燥過程でナノシート同士が再積層し，イオン拡散抵抗や電子輸送抵抗が増加するため，比静電容量は極端に低下する．したがって，ナノシートの再積層を抑制しつつ，物質輸送に適した多孔質なナノシート構造体を合成することで, 性能向上が期待できる. そこで, 本研究では噴霧乾燥法を用いて $RuO_{2.1}$(ns)の多孔質電極の創製を試み，電位掃引下での容量と掃引速度依存性を評価した．

２．実験

$RuO_{2.1}$(ns)コロイドは既報[2]に従い合成した．剥離剤として用いた過剰なテトラブチルアンモニウムイオン(TBA^+)を除去するため, 遠心分離により $RuO_{2.1}$(ns)を沈殿させ, 1.5 g L^{-1} になるように超純水に再分散させた．調整した分散液を用いて噴霧乾燥を行い，多孔質 $RuO_{2.1}$(ns)構造体を合成した．電気化学評価用の電極は，多孔質 $RuO_{2.1}$(ns)構造体を超純水に分散させた分散液を各目付量 18.3，129 μg cm^{-2} になるようにグラッシーカーボンに滴下・乾燥することで得た．比較として，$RuO_{2.1}$(ns)コロイドを同様の目付量でグラッシーカーボンに滴下した電極を用いた．電解液が 0.5M H_2SO_4 水溶液の Ag/AgCl 電極を参照極とした三極式セルを用いて電気化学特性を評価した（2–500 mV s^{-1}, 0.2–1.2 V vs. RHE）．

３．結果および考察

SEM による形態観察から, $RuO_{2.1}$(ns)コロイドの噴霧乾燥で得た構造体は粒子径が約 1~3 μm であり, 多孔質構造を形成していた（Fig.1 (A)）．細孔壁はナノシート数層からなり，数 nm の厚みを有していた. 噴霧乾燥で得た構造体の XRD パターンは，$RuO_{2.1}$(ns)の再積層に起因する(001)およびその高次回折ピークを示した．この(001)面由来のピーク強度は，$RuO_{2.1}$(ns)コロイドをキャストして得た膜と比べて小さかった．以上から噴霧乾燥で得た構造体は，$RuO_{2.1}$(ns)キャスト膜に比べて積層構造のドメインが小さいことが考えられる．

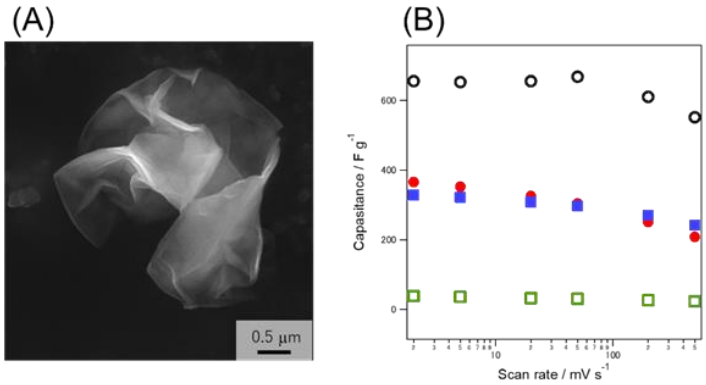


Figure 1 (A) SEM image of spray-dried $RuO_{2.1}$(ns). (B) The specific capacitance as a function of the scan rate for $RuO_{2.1}$(ns) with a mass of (○) 18.3 μg cm^{-2} and (□) 129 μg cm^{-2}, and spray dried $RuO_{2.1}$(ns) with a mass of (●) 18.3 μg cm^{-2} and (■) 129 μg cm^{-2}.

Figure.1 (B)に示すように, 低目付量（18.3 μg cm^{-2}）で作製した $RuO_{2.1}$(ns)キャスト膜の 2 mV s^{-1} における比静電容量は 650 F g^{-1} と高い容量を示すものの，高目付量（129 μg cm^{-2}）では 40 F g^{-1} と極端に低下した．これはナノシートが再積層し，ナノシート間のスリット細孔に電解液がアクセスできず，活用できる表面が減少したためであると考えられる．一方，噴霧乾燥により合成した多孔質 $RuO_{2.1}$(ns)構造体の場合，低目付量および高目付量でも比静電容量はそれぞれ 356 F g^{-1} と 328 F g^{-1} となり，目付量を増加させても同程度となった．これは噴霧乾燥で得た構造体の積層ドメインが $RuO_{2.1}$(ns)キャスト膜と比べて小さいため, 高目付量であってもイオンの拡散が損なわれないことが要因の一つと考えられる．

1. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).
2. K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto and Y. Takasu, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2997 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

層状ルテニウム酸の水和および無水和層間における電荷蓄積機構の解明

○江田朋矢 [1]，村松佳祐 [1]，杉本渉 [1]（信州大学 [1]）

Evaluation of pseudocapacitance in hydrous and anhydrous interlayer of layered ruthenic acid

Tomoya Eda,[1] Keisuke Muramatsu,[1] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

レドックスキャパシタの電極材料には電気二重層形成と表面での高速なファラデー反応が求められる．そのため，活物質表面での高速なイオン・電子輸送が欠かせない．これらの要件を満たすには，電子伝導性が高い物質からなる層状化合物における水和した層間空間の活用が有望である．我々は，層状ルテニウム酸では，膨潤可能な水和層間へ電解液が浸入し，活物質の内部表面（水和層間）で電気二重層が形成され，大きな比静電容量が得られることを報告した [1]．近年は MXene[2] や酸化タングステン [3] においても水和した層間における疑似容量性の発現が確認され，新しい高速電荷蓄積機構として注目が集まっている．

層状ルテニウム酸の水和層間に着目すると，水和状態が異なる層間をもつ複数の相が存在する [4]．すべての層間が水和した層状ルテニウム酸 (stage 1_{hyd}) (Fig. 1a)を種々の条件で乾燥すると，水和層間と脱水した層間が交互に存在する部分水和相 (stage $2_{hyd/anhyd}$) (Fig. 1b)，層間水がない完全脱水相 (stage 1_{anhyd}) (Fig. 1c)が形成される．本研究では，層間水和状態と層間電荷蓄積機構の関係性を明らかにするために，層間水和状態の異なる層状ルテニウム酸の比静電容量を評価した．

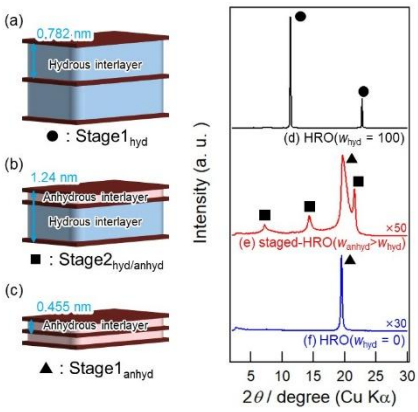


Fig. 1 Schematic illustration of (a) stage 1_{hyd}, (b) stage $2_{hyd/anhyd}$, and (c) stage 1_{anhyd}. XRD pattern of (d) HRO (w_{hyd} = 100), (e) staged-HRO ($w_{anhyd} > w_{hyd}$), and (f) HRO (w_{hyd} = 0).

２．実験

すべての層間のうち水和した層間の占める割合を w_{hyd}，無水和層間の割合を w_{anhyd} とすると，単相のステージ 2 構造体は $w_{anhyd}/w_{hyd} = 1$ と表せる．既報 [4] に従い，すべての層間が水和した層状ルテニウム酸 HRO (w_{hyd} = 100)を合成した．乾燥時の温湿度条件を変化させ，層間水和状態が異なる層状ルテニウム酸を合成した．3 種類の層状ルテニウム酸を超純水に分散した懸濁液をそれぞれグラッシーカーボン電極上にキャスト後乾燥し，これを作用極とした (200 μg cm^{-2})．Ag/AgCl 電極を参照極とした三電極式セルを用い，サイクリックボルタンメトリーにて比静電容量を評価した (2-500 mV s^{-1}, 0.2-1.2 V vs. RHE, 0.5 M H_2SO_4 (25°C))．

３．結果および考察

HRO(w_{hyd} = 100)は d = 0.785 nm の底面間隔を示し，単相の stage 1_{hyd} である (Fig. 1d)．層間水を完全に脱離した層状ルテニウム酸 (HRO(w_{hyd} = 0))は d = 0.455 nm の底面間隔を示し，単相の stage 1_{anhyd} として存在する (Fig. 1f)．HRO(w_{hyd} = 100)を部分脱水した層状ルテニウム酸(staged-HRO($w_{anhyd} > w_{hyd}$))は d = 1.24 nm の底面間隔を示し，XRD パターンはステージ構造体に特有な超格子反射を示した(Fig. 1e)．なおステージ構造体の単相合成が難しく，staged-HRO($w_{anhyd} > w_{hyd}$)には stage $2_{hyd/anhyd}$ と stage 1_{anhyd} が混在した．

水和状態の異なる 3 つの層状ルテニウム酸のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す．0.6 V vs. RHE 付近にレドックスピークが確認でき，比静電容量は HRO(w_{hyd} = 100): 135 F g^{-1}，staged-HRO($w_{anhyd} > w_{hyd}$): 75 F g^{-1}，HRO(w_{hyd} = 0): 18 F g^{-1} であった(v = 500 mV s^{-1})．v = 2 mV s^{-1} に対する v = 500 mV s^{-1} における容量保持率はそれぞれ 57%，33%，22%となった．これは層間水和水が存在しない場合には層内部への高速なイオン伝導が進行せず，層間電荷蓄積に関与する活物質表面が減少したことを示唆する．

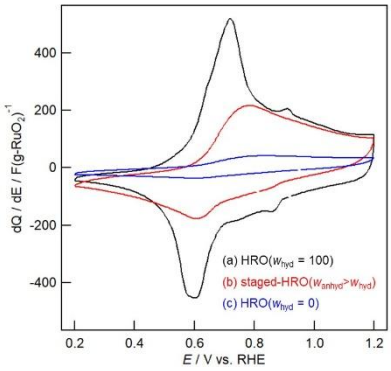


Fig. 2 cyclic voltammograms of (a) HRO (w_{hyd} = 100), (b) staged-HRO ($w_{anhyd} > w_{hyd}$), and (c) HRO (w_{hyd} = 0) at v = 500 mV s^{-1}.

(1)W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).
(2)M. R. Lukatskaya, S. Kota, Z. Lin, M.-Q. Zhao, N. Shpigel, M. D. Levi, J. Halim, P.-L. Taberna, M. W. Barsoum, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Nat. Energy*, **2**, 17105 (2017).
(3)J. B. Mitchell, W. C. Lo, A. Genc, J. LeBeau, and V. Augustyn, *Chem. Mater.*, **29**, 3928 (2017).
(4)K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto, and Y. Takasu, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2997 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

コバルト固溶層状ルテニウム酸結晶の水和安定性と活性表面積

〇村松佳祐[1]，杉本　渉[1]（信州大[1]）

Stability of interlayer water and electrochemically active surface in cobalt-doped layered ruthenate

Keisuke Muramatsu[1] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

固体内部へのイオンのインターカレーションを伴う電荷蓄積は，電位変化に対して遅い反応と認識されていたが，一部の水和した層状物質では疑似キャパシタ的な速い反応として進むことが注目されている[1]．この高速な層間電荷蓄積反応では固液界面が層間全体に広がるため、ナノ粒子化を必要とせず静電容量の飛躍的な向上が見込まれる．層状結晶の水和した層間における疑似キャパシタ的な電荷蓄積は，層状ルテニウム酸[2]で初めて見出され，近年ではレドックスキャパシタ材料の大容量化に向けた重要な指針の一つとされている。しかし，性能支配因子となるはずの層間水和状態は独立制御が難しく，層間をより活性な電気化学反応場とするための物質設計指針は不明瞭である．本研究では、ルテニウムサイトにコバルトを固溶させた層状ルテニウム酸[3]の水和状態と電荷蓄積能を評価したところ，コバルト固溶のない層状ルテニウム酸と比べて層間水の脱離が抑制され，大きな静電容量を発現することを見出した．

２．実験

既報を参考に，層間イオンとしてカリウムを有する層状ルテニウム酸[2]およびルテニウム比でコバルトを約 10 at%含有したコバルト固溶層状ルテニウム酸[3]を合成した. 塩酸中で層間イオンを H^+に置換し, 洗浄後, 常温常圧下で風乾して付着水を取り除いた試料を材料評価に用いた．所定の濃度で試料を溶媒に分散させ，グラッシーカーボン電極上にキャスト後乾燥し，これを作用極とした(200 μg cm^{-2})．Ag/AgCl 電極を参照極とした三電極式のサイクリックボルタンメトリー(CV)により，静電容量を評価した（2–500 mV s^{-1}, 0.2–1.2 V vs. RHE, 0.5 M H_2SO_4 (25°C)）.

３．結果および考察

X 線回折(XRD)パターンから，コバルト固溶のない層状ルテニウム酸では，水和 H^+を層間に有する積層構造に由来する回折ピーク(◆)に加え，部分脱水により形成したステージ構造[4]に対応する回折ピーク(△)が出現した（Fig. 1(a)）. 一方で，コバルト固溶体では，水和構造体以外の脱水構造に帰属される回折ピークは出現せず，層間水が保持されていた（Fig. 1(b)）．熱重量分析の結果，コバルト固溶体では層間水の脱離がより高温にわたり緩やかに進行した．層間水の量は層状ルテニウム酸の約 1.5 倍となる約 12 wt%であり，層間水が安定に保たれていることが示唆された．

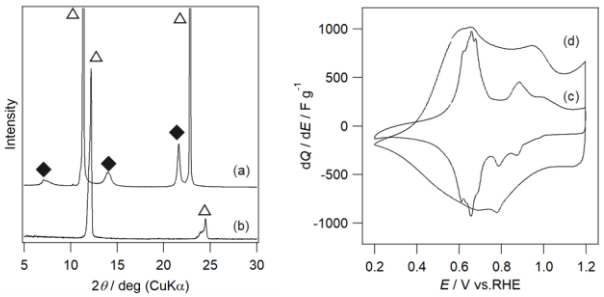


Figure 1. XRD patterns of (a) non-doped and (b) Co-doped protonated layered ruthenate. Cyclic voltammograms of the (c) non-doped and (d) Co-doped protonated layered ruthenate film at v = 2 mV s^{-1}. The amount of Co is 10 at% with respect to Ru.

CV から得た硫酸水溶液中での比静電容量(v = 2 mV s^{-1})は，層状ルテニウム酸では 252 F g^{-1}，コバルト固溶体では 549 F g^{-1} であった（Fig. 1(c), (d)）。試料はマクロな層状結晶であるため，結晶外表面だけでなく，層内表面も電気二重層形成やレドックス反応に対して活性な表面として機能している．コバルト固溶体における比静電容量の増大は，層間水の安定化に伴いイオンのインターカレーションの可能な開いた層間が結晶内に多く存在し，より多くの層内表面が活性表面となったことに対応すると考えられる．

(1) S. Fleischmann, J. B. Mitchell, R. Wang, C. Zhan, D. Jiang, V. Presser, and V. Augustyn, *Chem. Rev.*, **120**, 6738 (2020).
(2) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami, and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).
(3) L. Nurdiwijayanto, K. Hayashi, N. Sakai, Y. Ebina, D.-M. Tang, S. Ueda, M. Osada, K. Tsukagoshi, T. Sasaki, and T. Taniguchi, *ACS Nano*, **17**, 12305 (2023).
(4) K. Fukuda, H. Kato, J. Sato, W. Sugimoto and Y. Takasu, *J. Solid State Chem.*, **182**, 2997 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(工学部棟1階 工28) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年9月4日(木) 15:45 ~ 16:30 S7(工学部棟1階 工28)

セッション6（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)

主催：キャパシタ技術委員会

15:45 ~ 16:30

[S7_1_12]

キャパシタを用いた太陽光発電微弱電力回収システム

〇玉光 賢次[1] (1. 元日本ケミコン)

©公益社団法人電気化学会

キャパシタを用いた太陽光発電微弱電力回収システム

〇玉光賢次

Weak Power Recovery System for Solar Power Generation with Supercapacitors
Kenji Tamamitsu (Formerly affiliated with Nippon Chemi-Con Corporation)

１．概要

近年、太陽光発電システムの普及が進んでいる。しかし、現状のシステムでは雨天・曇天時の微弱光あるいは朝夕の斜光は PV パネルの発電出力が微弱であるため、効率よく有効な電力に変換出来ていない。
地理的に日本はアジアモンスーン気候の影響を受け、年間を通じて日照時間が少ない上、晴天日でも時間帯によって雲の量が多く、発電出力は微弱になりがちである。そのため、この微弱光の変換効率が低いことは大きな問題である。

我々はスーパーキャパシタを用いることで、この微弱電力の変換効率を大幅に上げるシステムを考案し、同 PV パネル面積当たりで年間１０～２０％有効な電力を回収できることを実証したので報告する。

２．実証試験

東京都小金井市にある東京農工大学小金井キャンパスに既設の 20kW の PV パネルをお借りして、環境省の補助により Fig.1 に示すブロック図のようなシステムを構築して実証実験を実施した。

従来の PV システムでは、PV パネルで発電した発電電力を通常回路を通じて PCS で直流から交流に変換した後、電力系統に直接供給する。本 2-way システムでは、これに加え、微弱発電電力時には別回路を通じてキャパシタに蓄電する。キャパシタが満充電に達するとキャパシタ PCS の変換効率が最大になるような電力でキャパシタ PCS に供給する。このことで、これまで低変換効率であった微弱電力を高変換効率で電力系統に出力できる。

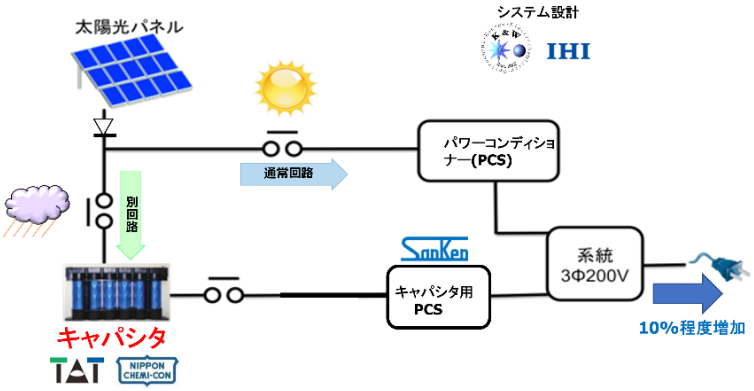


Fig.1 Block diagram of 2-way system

３．結果

2-way システムを用いることで、従来システムの約 10～15％の効率向上を確認した。このような大きな効果は雨天・曇点日だけでなく、晴天日でもある程度の効率向上効果が得られるためである。Fig.2 は従来システムと 2-Way システムについて、システム効率を約２か月間に渡って調査した結果である。日ごとにシステム効率をプロットしている。

図のように、2-way システムの効果は日中常に雨天、曇点の日(<約 5kW）だけではなく、様々な天候に対応して効果を発揮していることがわかった。

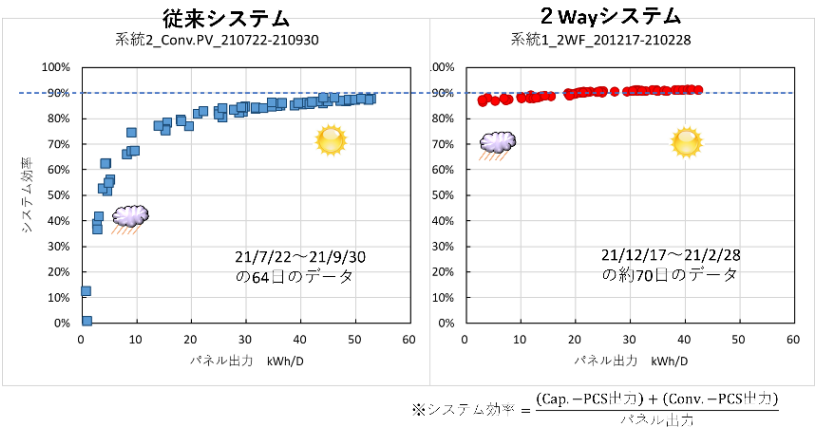


Fig.2 System efficiency by day for conventional or 2-way system

謝辞：この成果の一部は、環境省「CO2 排出削減対策強化誘導型技術開発・実証事業 2018」の委託業務の結果得られたものです。深く感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 9:30 ~ 10:45 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術１

座長:土谷 博昭(大阪大学)

主催：腐食専門委員会

9:30 ~ 9:45

[S8_1_01]

MnO_2薄膜を用いた高強度鋼への侵入水素の可視化と腐食過程における水素侵入挙動の解析

〇髙田 りん[1]、菅原 優[1]、面田 真孝[2]、大塚 真司[2] (1. 島根大学、2. JFEスチール)

9:45 ~ 10:00

[S8_1_02]

回転リングディスク電極法を用いた純鉄不働態被膜の構造解析

〇于 棋棋[1]、岡崎 慎司[1]、笠井 尚哉[1] (1. 横浜国立大学大学院)

10:00 ~ 10:15

[S8_1_03]

Fe-Cu合金の腐食挙動に与える添加Cuの影響の精密解析

〇福地 慶太[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、幅崎 浩樹[1]、高畠 勇[2]、伏見 公志[1] (1. 北海道大学、2. 日本製鉄)

10:15 ~ 10:30

[S8_1_04]

ベントナイト中の炭素鋼のインピーダンススペクトルに観察される容量性半円の解析
Analysis of capacitive loops observed in impedance spectrum of carbon steel in bentonite

〇新美 捷天[1]、星 芳直[1]、長田 柊平[2] (1. 名古屋工業大学、2. 原子力発電環境整備機構)

10:30 ~ 10:45

[S8_1_05]

銅電極のインピーダンスに現れる容量性挙動と酸化皮膜の関係

〇柏 拓光[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、川原 章裕[2]、伊藤 真一[2]、細木 哲郎[2] (1. 東京理科大学、2. 株式会社 KMCT)

©公益社団法人電気化学会

MnO_2 薄膜を用いた高強度鋼への侵入水素の可視化と腐食過程における水素侵入挙動の解析

○髙田りん[1]，菅原優[1]，面田 真孝[2]，大塚 真司[2]（島根大学[1]，JFE スチール[2]）

Visualization of hydrogen entry into high strength steel during its corrosion process using MnO_2 thin film

Rin Takada,[1] Yu Sugawara,[1] Masataka Omoda[2], Shinji Ootsuka[2] (Shimane Univ.,[1] JFE steel.[2])

１．目的

現在，高強度鋼は幅広い分野で用いられており，さらなる高強度化が期待されている．しかし，強度の増加に伴い水素脆化の感受性が高くなるため，水素脆化が起こることが懸念される．そのため，水素が侵入することが予想される環境への普及には至っていないのが現状であり，耐水素脆性を高めた高強度鋼を開発し，その適用範囲を広げることが望まれている．鋼材への水素侵入は腐食により起こるため，耐水素脆性を高めるには、大気腐食環境中における水素の侵入分布を計測し，腐食と水素侵入の関係を明らかにすることが重要である．このような観点から，本研究グループでは，水素検出物質である MnO_2 薄膜等を高強度鋼に成膜することで，微量の侵入水素を可視化する手法の開発を行っている[1]．本研究では，MnO_2 薄膜を用い乾湿繰り返し環境下における高強度鋼への水素侵入を可視化し，水素侵入挙動を解析することを目的とした．

２．実験

試料には，25 mm × 25 mm に切り出した，厚さ 0.5 mm の高強度鋼（Fe - 0.307 C – 3.00 Mo）を用いた．この両面を 1 μm のダイヤモンドペーストを用いて鏡面まで研磨した．その後，マグネトロンスパッタリング装置を用いて，厚さ 4 nm 程度の Pd 薄膜と，厚さ 20 nm 程度の MnO_2 薄膜を成膜し，この面を水素検出面とした．もう一方の面を水素侵入面とし，ここに NaCl 水溶液を噴霧した．その後，試料を Fig. 1 に示したような乾湿繰り返し試験に供し，所定のサイクル経過後に試料を取り出し，両面をデジタルカメラで撮影した．

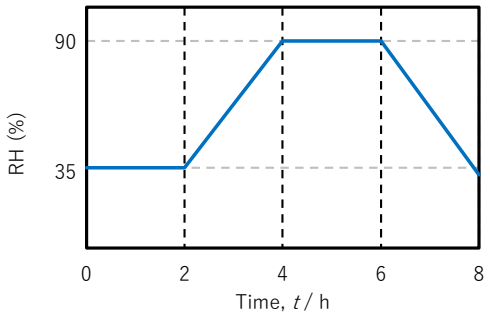


Fig. 1 乾湿繰り返し試験（1 サイクル）

３．結果および考察

乾湿繰り返し試験を 1 サイクル行った試料の水素侵入面では，赤褐色のさびが全体に観察され，その被覆率は 5 割程度だった．さびの被覆率は時間の経過とともに増加し，2 サイクル目には試料の 6 割，3 サイクル目には試料の 7 割がさびで覆われた．一方，乾湿繰り返し試験を 1 サイクル行った試料の水素検出面では，乾湿繰り返し試験を行う前と比較し，全体的に MnO_2 薄膜の色が明るくなっていること，明度の変化には分布が生じていることが分かった．この明度の変化はサイクル数の増加とともに大きくなることも確認された．このような MnO_2 薄膜の明度の変化は，腐食過程で高強度鋼へ侵入した水素によって引き起こされたと考えられる．さらに，明度の変化に分布が生じていることから，水素の侵入には分布があることが確認された．腐食箇所と水素の侵入分布の関係を明らかにするため，水素侵入面におけるさびのある箇所と，水素検出面の MnO_2 薄膜の明度の分布を対応させると，さびのある箇所と MnO_2 薄膜の明るくなっている箇所が対応していることが分かった．特に，さびのある箇所と対応している MnO_2 薄膜は，さびが見られなかった箇所のものと比較して，腐食試験前後における輝度（$Y = 0.229R + 0.587G + 0.114B$）の変化量が大きくなっていることが分かった．このことから，水素侵入はさびの生成とリンクしており，さびの下で水素侵入が促進していると考えられる．

４．参考文献

(1) Y. Sugawara and T. Sato, *Int. J. Hydrogen Energy* **72**, 237 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

回転リングディスク電極法を用いた純鉄不働態被膜の構造解析

○于棋棋，岡崎慎司，笠井尚哉（横浜国立大学）

Analysis of chemical structure of iron passive film using RRDE technique

Qiqi Yu, Shinji Okazaki, and Naoya Kasai (Yokohama National Univ.)

１．目的

ホウ酸塩緩衝液中で形成した不働態皮膜構造は外層が γ- Fe_2O_3、内層が Fe_3O_4 とする二層モデル[1]であるとの見解が多いが、不働態皮膜の構造、層数は皮膜の形成環境など様々な因子に影響されるものと考えられる。これまで様々な解析により純鉄不働態皮膜の構造が調べられ、多くの知見が得られているが、未だ解明されていない部分も多い。そこで本研究では、回転リングディスク電極(RRDE)を用いて純鉄ディスク電極に酸化形成させた被膜をカソード還元し、同時に金リング電極で検出される 2 価の鉄イオンの溶出挙動を調べることで純鉄不動態被膜の構造を調べた。特に、本発表では、被膜の還元を定電位で行うことで、電位に依存した詳細な挙動から被膜構造を解析した。

２．実験

試験溶液としてホウ酸 0.15 M-ホウ砂 0.15 M 溶液(pH 8.46，25±1℃，350 mL)を調整し、鉄電極に局部腐食が生じないよう塩橋には硝酸カリウム（KNO_3）を寒天で固定化したものを使用した。電極をセルに浸漬してから溶存酸素の除去のため 30 分間 N_2 脱気した。脱気終了後、空気中で形成した酸化膜除去のため-900 mV vs SSCE で純鉄ディスク電極を 10 分間カソード処理した。カソード処理を終えた後、所定の電位・時間で純鉄ディスク電極に酸化処理を施し、純鉄ディスク電極表面上に不働態皮膜を形成させた。皮膜の形成終了後、皮膜を安定化させるため自然浸漬状態で 30 分間保持した。自然電位保持後、電極を所定の回転数で回転させ、純鉄ディスク電極に所定の電位を印加することにより不働態皮膜を還元した。同時に純鉄ディスク電流および金リング電流の経時変化を測定した。金リング電極は純鉄ディスク電極の不働態皮膜を還元した際に溶出する Fe^{2+}イオンを定量的に評価するために、電位を 800 mV に固定し、溶出した Fe^{2+}イオンを $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$の反応により酸化した。

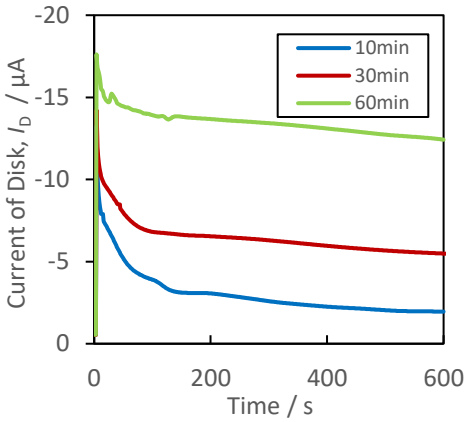


Fig.1 Current of disk electrode for -500mV vs.SSCE constant potential reduction of pure iron passive film prepared by anodization for different time.

３．結果および考察

800mv vs SSCE で作製時間が 10 分、30 分、60 分で作製した純鉄の不働態被膜をそれぞれ 10 分間 -500mv vs SSCE で定電位還元した。Fig.1 では還元時のディスク電極電流の経時変化、Fig.2 では同時に測定した還元時のリング電極電流の経時変化を示した。ディスク電流とリング電流を比較すると、作製時間が長くなるにつれてディスク電流値は増加する傾向にあるが、リング電流値は逆に減少する傾向がある。また、Fig.1 より、10 分で作製した膜のディスク電流には 0~60s，60~135s、135s~の 3 つの減少段階、30 分で作製した膜は 0~60s、60s~の 2 つの減少段階、60 分で作製した膜には 1 つの減少段階に分けることができる。第 1 段階を比較すると、10 分より 30 分で作製した膜のディスク電流の減少がよりブロードになった。これは作製時間を長くすると、最外層の膜がより厚くなる、または膜全体がより強固になることが考えられる。

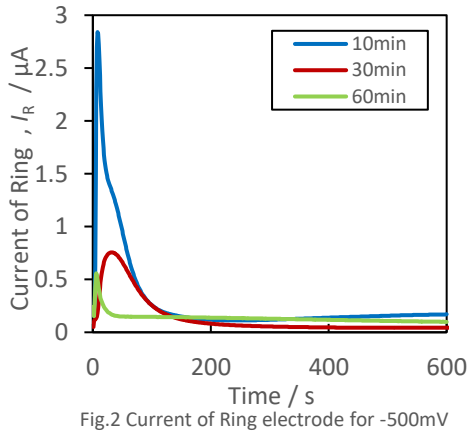


Fig.2 Current of Ring electrode for -500mV vs.SSCE constant potential reduction of pure iron passive film prepared by anodization for different time.

(1) M. Nagayama, M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109(1962)781-790; 110(1963)670-680

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Fe-Cu 合金の腐食挙動に与える添加 Cu の影響の精密解析

○福地慶太[1]，岩井愛[1]，北野翔[1]，幅﨑浩樹[1]，高畠勇[2]，伏見公志[1]（北海道大[1]，日本製鉄[2]）

Precise analysis of the effect of added Cu on the corrosion behavior of the Fe-Cu alloys

Keita Fukuchi[1], Mana Iwai,[1] Sho Kitano[1], Hiroki Habazaki[1], Yu Takabatake[2], Koji Fushimi[1]
(Hokkaido Univ[1]., Nippon Steel[2])

１．目的

耐候性鋼をはじめとした耐食鋼に添加される Cu は，活性域においては Cu に富んだ表面あるいは Cu 酸化物を含むさび層を形成し [1]，鋼材の耐食性を向上する役割を果たす．しかし，添加量が微量の場合従来の電気化学測定では定量的な評価が困難であった．online ICP-OES[2,3] は，電気化学測定中の反応に伴う溶解種をその場定量し，高精度な電極反応の解析が可能となる．そこで本研究では，添加 Cu が Fe-Cu 合金の腐食挙動に与える影響を online ICP-OES により定量解析した結果を報告する．

２．実験

試料には質量比で 0%，0.2%，0.5%，1.0%の Cu を含む Fe-Cu 合金を使用し，アクリル樹脂への包埋，#4000 まで湿式研磨を行い，面積 10 mm^2 の電極とした．電解質溶液には，Ar バブリングした 0.1 mol dm^{-3} Na_2SO_4 水溶液(H_2SO_4 にて pH4 に調整)を使用し，Ag/AgCl/sat. KCl を参照電極，Pt を対極とする 3 電極式電気化学セルに流量 1.7×10^{-2} cm^3 s^{-1} にてフローした．溶液フロー開始 600 s 後の開回路電位を腐食電位 E_{corr} とし，その後 E_{corr} からアノード方向に掃引速度 1 mV s^{-1} にて動電位分極した．さらにこれらの電気化学測定と並行し，セルから排出される溶液を ICP-OES に導入し，検出された Fe および Cu の濃度をそれぞれの溶解速度 v_{Fe},および v_{Cu} に換算した．

３．結果および考察

試料 Fe-Cu 合金の E_{cor} は Cu 含有率の増加とともに貴化する傾向を示した．一方，E_{cor} における Fe の溶解速度 $v_{Fe,\,cor}$ すなわち腐食速度は Cu 含有率によらず一定値を示した．

Fig.1 に E_{cor} からアノード方向に動電位分極した際の電流密度 i，および Fe，Cu の溶解速度 v_{Fe}，v_{Cu} の電位 E 依存性を示す．活性溶解の E 範囲において，i および Fe は E の上昇とともに増加するが，Cu の有意な溶解は見られず試料表面に濃縮することがわかる．さらに E が高くなると不働態化が見られ，その開始 E は Cu 含有率の増加により卑化する．また不働態化の前後で検出下限を上回る Cu の溶解が確認され，v_{Cu} のピークが現れる．この不働態化と関連した v_{Cu} のピークは試料表面近傍の液性あるいは試料表面の構造の変化によるものと考えている．

Fe の溶解速度を 2 価での溶解電流として換算し，アノード内部電流からアノード Tafel 勾配を解析したところ，その値は Cu 含有率によらず約 40 mV dec^{-1} であった．このことから，微量添加された Cu は Fe-Cu 合金の腐食挙動に影響を及ぼさないと結論づけられた．

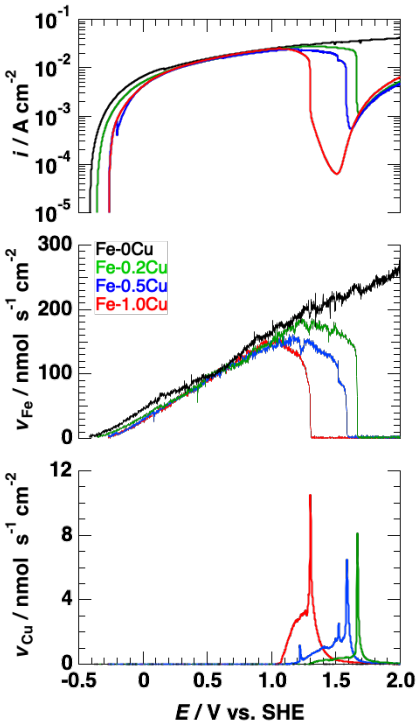


Fig.1 Potential dependence of current density and dissolution rates of Fe and Cu during the potentiodynamic polarization of Fe-Cu alloys.

1. Y. Sun, W. Liu, L. Chen, T. Zhang, H. Li, B. Zhang, W. Yang, J. Cui, B. Hou, F. Wang, B. Dong, *Corros. Sci.*, **224**, 111486 (2023).
2. K. Ogle, *Corrosion*, **75**, 1398 (2019).
3. A. Fujimura, S. Shoji, Y. Kitawgawa, Y. Hasegawa, T. Doi, K. Fushimi, *Electrochim. Acta*, **433**, 141246 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ベントナイト中の炭素鋼のインピーダンススペクトルに観察される容量性半円の解析

〇新美捷天[1]，星芳直[1]，長田柊平[2]（名工大[1]，原子力発電環境整備機構[2]）

Analysis of capacitive loops observed in impedance spectrum of carbon steel measured in bentonite

Hayate Niimi,[1] Yoshinao Hoshi,[1] and Shuhei Nagata[2] (NITech,[1] NUMO[2])

１．目的

高レベル放射性廃棄物における地層処分では，その閉じ込め期間が非常に長期にわたるため，高レベル放射性廃棄物を炭素鋼製などの金属製オーバーパックに封入したのちに，その外側をモンモリロナイトという粘土鉱物を主成分とするベントナイトで覆う方法が検討されている[1]．ベントナイトには，地下水を介した核種移行を抑制するための低透水性および施工時にできる隙間を膨潤により閉塞する自己シール性などの多くの機能が期待されている[1]．しかしながら，炭素鋼がベントナイトに覆われた環境での腐食挙動は，水溶液環境とは異なることが確認されている[2]．ベントナイトの物性を考慮したこれらの詳細解明は，オーバーパックの長期的な健全性を評価するうえで極めて重要となる．そこで，本研究ではベントナイトの物性評価法確立を目的とし，含水率の異なるベントナイト中における炭素鋼のインピーダンススペクトルの解析をおこなった．インピーダンススペクトルに観察される容量性半円を調査し，容量性半円から得られるパラメータとベントナイトの含水率の関係から，ベントナイトの物性を考慮した腐食評価法を検討した．

２．実験

本研究では，任意の含水率のベントナイトを 2 つの電極で挟み，二電極法により電気化学インピーダンスの測定をおこなった．各々の電極には，炭素鋼（SM490，10 mm×25 mm）を使用し，ベントナイトと炭素鋼のインピーダンス特性を評価した．インピーダンス測定は，周波数範囲を 1 MHz ～ 100 mHz，対数掃引 1 桁 5 点とし，直流 0 A において入力電流振幅は応答電位振幅が 10 mV 以下となるように制御した．また，同様の電気化学セルを用いて三電極法によるアノード分極曲線の測定および電気化学インピーダンスの測定をおこなった．作用極に炭素鋼，対極に白金板（φ 10 mm），参照極に飽和 KCl 銀/塩化銀電極を用いた．参照極は電極間の電流線分布を乱さない位置に設置した．

３．結果および考察

任意の含水率のベントナイトを用いて二電極法により測定したインピーダンススペクトルでは，高周波数領域と低周波数領域にそれぞれ容量性半円およびその一部が観察された．このとき，異なる含水率のベントナイトを用いたインピーダンス解析において，高周波数領域の容量性半円の挙動が変化した．したがって，任意の含水率のベントナイトを用いて二電極法により測定されるインピーダンススペクトルでは，低周波数領域における容量性半円の一部は炭素鋼の電極/溶液界面，高周波数領域における容量性半円は，ベントナイトの物性に起因するものと考えられる．異なる含水率のベントナイトを用いて測定したインピーダンススペクトルの高周波数領域の容量性半円から，ベントナイトの抵抗値（容量性半円の直径）を見積もった．ベントナイトの抵抗値は含水率の増加にともない変化することが確認できた．これは，ベントナイト中の含水率の変化にともないベントナイトの物性[3,4]が変化していることを示唆している．以上の結果を踏まえ，本研究ではアノード分極曲線の測定により電極反応面積を調査し，測定されるインピーダンスと含水率に起因したベントナイト物性の関係について検討した．

参考文献

(1) 原子力発電環境整備機構，“わが国における安全な地層処分の実現－適切なサイトの選定に向けたセーフティケースの構築－”，NUMO-TR-21-01，2021.
(2) 谷口直樹，表面技術，Vol. 54，No. 12，121‐126，2003.
(3) 鈴木 覚，藤島 敦，上野健一，市川康明，河村雄行，藤井直樹，柴田雅博，佐藤治夫，北山一美，粘土科学，第 41 巻，第 2 号，43‐57，2001.
(4) 竹内真司，原 啓二，中野政詩，地盤工学会論文報告集，Vol. 35，No. 3，129‐137，1995.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅電極のインピーダンスに現れる容量性挙動と酸化皮膜の関係

○柏　拓光[1]，渡辺　日香里[1]，四反田　功[1]，板垣　昌幸[1]，川原　章裕[2]，伊藤　真一[2]，細木 哲郎[2]
（東理大[1]，KMCT[2]）

Influence of Oxide Film on the Capacitive Impedance of a Copper Electrode

Takumi Kashiwa,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda[1], Masayuki Itagaki[1], Akihiro Kawahara[2], Shinichi Ito[2], Tetsuro Hosogi[2] (TUS[1], KMCT Corp.[2])

１．目的

近年，空調機器の熱交換器に使用される銅配管において，蟻の巣状腐食に起因した冷媒の漏洩[1)]が問題視されている．この銅配管には，リンを含まない無酸素銅(リン含有量 0%)や，脱酸素のために微量のリンを含有しているリン脱酸銅(今回の使用サンプルは 0.004 wt%P)などの種類がある．この二つの材料を比較すると，無酸素銅の方が蟻の巣状腐食に対する耐食性が高いとの報告[2)-4)]がある．リン脱酸銅では，含有されるリンが銅の腐食進行とともに酸化され，リン酸イオンとして溶出し，食孔内の pH を下げる効果[5)]を持つと報告されている．そこで，本研究では，蟻の巣状腐食発生に対するリン酸イオンの効果を調べることで，銅に含有するリンの影響を検討した．さらに，銅表面に生成する酸化皮膜に対するリンの影響を電気化学インピーダンス法で検討した．

２．実験

作用極には無酸素銅およびリン脱酸銅の銅管を用いた．対極に白金線，参照極には銅線を用いて，三電極で電気化学測定をおこなった．測定溶液には 600ppm のギ酸を含む水溶液と，600ppm のギ酸と 1.5ppm のリン酸を含む水溶液を用いた．溶液の pH は NaOH により pH5.5 に調製した．測定時間は 72 h で，0.3 mA/cm^2 の DC 電流を印加し，G-EIS の測定をおこなった．

３．結果および考察

Fig. 1. に定電流分極試験後の銅管の断面観察結果を示す．(a)はリン脱酸銅管を「ギ酸水溶液」で定電流分極後，(b)は無酸素銅管を「ギ酸水溶液」で定電流分極後，(c)は無酸素銅管を「ギ酸とリン酸が共存する水溶液」で定電流分極後の断面画像である．(a)に着目すると，腐食孔が細く枝分かれした蟻の巣状腐食が観察された．一方で(b)では，腐食底部は細く枝分かれしているものの，食孔入口では横に広く全面的に腐食が進行していた．(c)に着目すると，(b)に比べて腐食孔が細くなっていることが観察され，(a)と同様の腐食形態がみられた．(a)と(c)で腐食形態が類似したことから銅管から溶出したリン酸イオンが，腐食形態に影響することが示唆された．

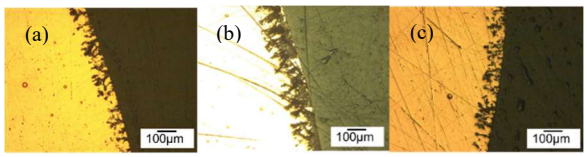


Fig. 1. Cross-sectional observation of the copper tubes after constant current polarization.
(a) 0.004 wt%P in HCOOH (aq), (b) 0%P in HCOOH (aq) , (c) 0%P in HCOOH (aq) + H_3PO_4 (aq)

定電流分極とともにインピーダンススペクトルを測定したところ，いずれの電極でも時定数が 2 つ現れ，高周波数側では皮膜に起因した容量性半円，低周波数側では多孔質電極特有のスペクトル[6)]がみられた．リン脱酸銅管を用いてギ酸水溶液で定電流分極測定をした際の高周波数側の容量性半円の時定数は 2.21×10^{-5} s となった．無酸素銅管では，ギ酸水溶液で定電流分極した際の時定数は 9.89×10^{-6} s であるが，ギ酸とリン酸が共存する水溶液のときは，2.04×10^{-5} s となり，リン脱酸銅管をギ酸水溶液で定電流分極測定した時定数と近くなった．容量性半円の直径に対応する皮膜抵抗はいずれも近い値であったため，リン酸イオンの存在により時定数が変化した理由として，「皮膜の性質が変わり誘電率が変化した」，「皮膜の厚さが薄くなった」の 2 つが可能性として挙げられる．

1) 山内重徳，永田公二，佐藤史郎，下野三樹雄，住友軽金属技報，**52**, 1 (1984).
2) K. Nagata, Journal of the JCBRA, **31**, 135 (1992).
3) M. Miyafuji, R. Ozaki, A. Tsuchiya, T. Kuroda and K. Minamoto, Journal of the JCBRA, **34**, 159 (1995).
4) K. Miya, Zairyo-to-Kankyo, **61**, 438 (2012).
5) 世利修美，一宮洋風，境昌宏，材料と環境，**65**, 31-38 (2016).
6) M. Itagaki, A. Makita, H. Watanabe, I. Shitanda, T. Hosogi, S. Ito, *Electrochim. Acta,* **479**, 143873 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 10:45 ~ 12:00 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術２

座長:多田 英司(東京科学大学)

主催：腐食専門委員会

10:45 ~ 11:00

[S8_1_06]

電気化学インピーダンス法におけるCPEパラメータを用いた酸化被膜の状態解析

〇澁木 輝[1]、徳武 皓也[2]、岡崎 慎司[3] (1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 消防研究センター　技術研究部、3. 横浜国立大学大学院　工学研究院)

11:00 ~ 11:15

[S8_1_07]

フレキシブル三電極型ステッカーデバイスを用いたカソード還元法による腐食生成物評価法の検討

〇岡本 侑也[1]、レーブ ノヤ[1]、長峯 邦明[2]、渡辺 日香里[1]、松久 直司[3]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. 山形大学、3. 東京大学)

11:15 ~ 11:30

[S8_1_08]

PEFC用アルミニウムセパレーターに対するMo-P複合インヒビターを含む耐食性コーティング

〇矢部 萌佳[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、谷野 仁[2] (1. 東京理科大学、2. トヨタ自動車株式会社)

11:30 ~ 11:45

[S8_1_09]

ゲル電解質を用いた部分めっき法による穴埋め効果の検討

〇日山 裕太[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、伊藤 将宏[2]、川村 利則[2]、馬淵 勝美[2]、宮城 雅徳[2] (1. 東京理科大学、2. 日立製作所)

11:45 ~ 12:00

[S8_1_10]

リン酸緩衝液中における水電解アノード材料としてのステンレス鋼の陽極酸化挙動

〇廣 咲貴野[1]、西岡 季穂[1]、深見 一弘[1]、邑瀬 邦明[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

電気化学インピーダンス法における CPE パラメータを用いた酸化被膜の状態解析

〇澁木輝 [1]，徳武 皓也 [2]，岡崎慎司 [1]（横浜国大 [1]，消防研 [2]）

Analysis of the physicochemical state of oxide films using CPE parameters in electrochemical impedance spectroscopy

Hikaru Shibuki,[1] Shinji Okazaki, [1] and Koya Tokutake[2] (Yokohama National Univ.,[1] National Research Institute of Fire and Disaster[2])

１．緒言

被膜存在下の金属電極について、電気化学インピーダンス法(EIS)を行うと、電気絶縁性と環境遮断性が極めて高い被膜の場合、理想的誘電体(コンデンサ)の挙動が現れるが、一般的にインピーダンススペクトルは理想とは異なる挙動を示すことが多い。これは表面の凹凸に加え、被膜内部の組成変化、塗膜であれば、電解質成分のイオン透過性の違いによって、局所的な抵抗率、誘電率が変化するためである [1]。そこで、コンデンサの代用として、柔軟なフィッティングパラメータである CPE が用いられる。しかし、その物理的意味は複雑で未解明の点も残されている。そこで、CPE が被膜の状態に対応した物理化学的パラメータであることを明らかにするために、ステンレス電極など酸化被膜を形成する金属に対して、EIS 測定を行い、CPE 乗数 p および、CPE 定数 T を用いて被膜の性質を考察できるか検討を行った。

２．実験

SUS430 電極を作用極、Ag/AgCl 電極(3.33 M KCl)を参照極、Pt 電極を対極としたセルで実験を行った。SUS430 を#1200 サンドペーパーで研磨し、pH9.18 標準液中で、-1.1 V vs.Ag/AgCl(以下電位は Ag/AgCl 基準とする)に 5 min 分極後、これを初期電位として 1 mV/s で分極曲線上不働態域となる-0.2 V まで掃引させた。その後、20 min 電位保持し、その電位を基準に振幅 10 mV、周波数範囲 10 kHz～0.01 Hz で測定を行った。さらに掃引、保持する不働態域の電位を変えることで SUS430 酸化被膜の状態を変化させ、それぞれのインピーダンスデータの比較を行った。

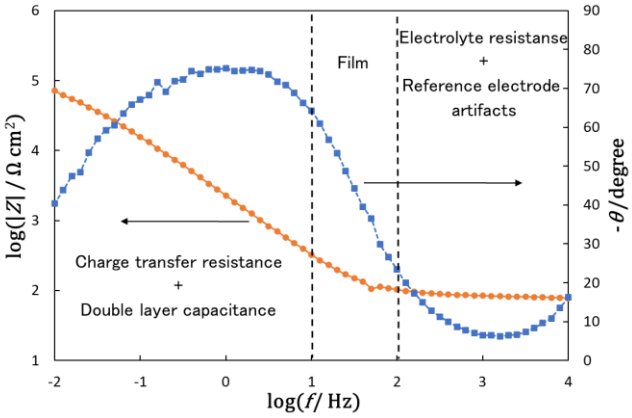


Fig. 1　Impedance data of SUS430 under the controlled potential at -0.2 V vs. Ag/AgCl

３．結果および考察

Fig.1 に-0.2 V まで掃引させたときのインピーダンススペクトル(Bode 図)を示す。インピーダンススペクトルは主に高周波域から低周波域にかけて、溶液抵抗+参照極誤差 [2]、被膜、電荷移動抵抗+二重層容量支配の 3 つの領域に分けることができる。被膜の影響が支配的な 100 Hz～10 Hz に注目してフィッティング(溶液抵抗、CPE の直列回路)を行った。Fig.2 にフィッティングした CPE パラメータ p, T と保持電位との関係を示す。電位が高いほど、p 値が 1 に近づき、T 値が減少していることがわかる。p 値の上昇は被膜が理想的誘電体に近づくこと、T 値の減少は導電性の減少に対応すると考えられる。よって、不働態域上の電位が高くなることで被膜の緻密性が向上したため、このような挙動を示したと考えられる。したがって、CPE は被膜の状態に対応した物理化学的パラメータであるものと推測できる。

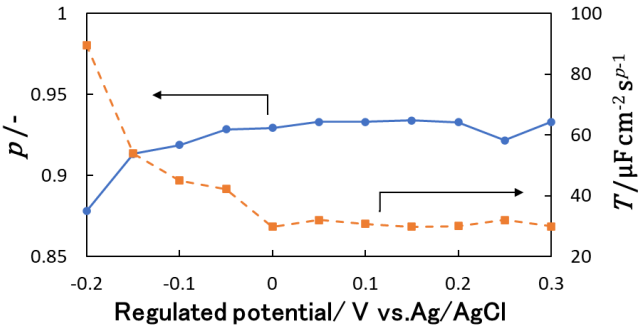


Fig. 2　Relationship between regulated potential and CPE parameters

(1) 岡崎慎司, 澁木輝「塗膜劣化評価に用いられる電気化学的方法の現状と交流インピーダンス法への期待」『防錆管理』67 巻, 3 号(2023)
(2) A.-T. Tran, F. Huet, K. Ngo, and P. Rousseau, *Electrochimica Acta* **56**, 8034 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フレキシブル三電極型ステッカーデバイスを用いた カソード還元法による腐食生成物評価法の検討

○岡本 侑也[1]，レーブ ノヤ[1]，長峯 邦明[2]，渡辺 日香里[1]，松久 直司[3]，
四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]（東京理科大学[1]，山形大学[2]，東京大学[3]）

Corrosion Product Evaluation Method Using Cathodic Reduction Method with Flexible Three-electrode Sticker Device

Yuri Okamoto,[1] Noya Loew,[1] Kuniaki Nagamine,[2] Hikari Watanabe,[1] Naoji Matsuhisa,[3]
Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki[1](Tokyo University of Science,[1] Yamagata University,[2] University of Tokyo[3])

１．目的

我々は，これまでに 3 電極測定系を集約した，その場で貼り付けて電気化学測定ができるステッカーデバイスをスクリーン印刷法により開発してきた．一般的な印刷型 3 電極デバイスは，作用極や対極の選択や測定対象物への対応に制約があった．そこで我々は，貼り付けられて，かつ対極と参照極は印刷によって形成されている新しい概念のステッカーデバイスを開発した[1]．このデバイスは，対極と参照極がステッカー上に形成されている．また，ステッカー上に孔が空いており，対象物に張り付けることで作用極として機能する．（図 1 参照）．さらに我々は，柔軟な材料を用いてフレキシブルなステッカーデバイスを作製し，電解液の保持方法としてゲル電解質を提案した．そして，このステッカーデバイスとゲル電解質を用いて，曲面や垂直面に貼り付けた銅板の分極測定を行い、様々な表面において一般的な電気化学セルを用いた場合と同様の分極曲線が得られることを確認した[2]．本研究では，フレキシブルなステッカーデバイスとゲル電解質を用いて，クロノポテンショメトリーを実施することで，銅および銀の腐食生成物の定性・定量評価を行った．本要旨では銅の腐食生成物の測定結果について述べる．

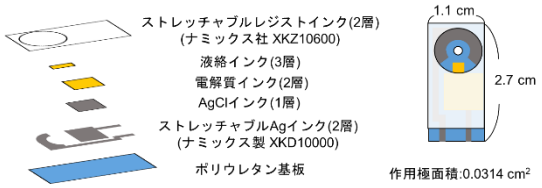


図 1 三電極型ステッカーデバイスの構造

２．実験

ステッカーデバイスはスクリーン印刷を用いてポリウレタン基板上に，対極として Ag を配置し，Ag/AgCl 層上に KCl を積層して飽和 KCl/Ag/AgCl 参照電極を形成した．ゲル電解質は，PVA を用いて作製した．KCl 水溶液に 5 wt%の PVA を加え，120 ℃，1000 rpm で 1 時間加熱攪拌した後，冷凍庫で冷却し，室温に戻してゲル化させた．厚みが 2, 3, 4, 5, 6 mm のゲル電解質を作製し，測定における適性を評価した．そして，ステッカーデバイスとゲル電解質を用いて，銅の腐食生成物を定性・定量した．銅板を NaCl 水溶液に浸漬し，Cu_2O 皮膜をデバイス作用極面積と同様の面積 0.0314cm^2 で形成させることで測定サンプルを作製した．作製した測定サンプルにステッカーデバイスを貼り付け，電流密度-1 mA/cm^2 でクロノポテンショメトリーを行い，水素発生が目視で確認されるまで測定を行った．

３．結果および考察

厚みが 4 mm のゲル電解質は、透明度が高く，デバイスへの密着性が優れていたため，この条件で作製したゲル電解質を測定に使用した．図 2 に 1000 ppm の NaCl 水溶液に 20 日間浸漬させた銅板のカソード還元曲線を示す．一般的な電気化学セルを用いた場合と同様に，ステッカーデバイスを用いた場合でも-0.8 V 付近に Cu_2O の還元によるプラトーが観測された[3]．また，カソード還元曲線から膜厚を算出すると，電気化学セルでは 2.13 μm，ステッカーデバイスでは 2.19 μm と求められた．被膜厚さ及びプラトー電位が同程度の値を示したことより，ステッカーデバイスを用いることで，一般的な電気化学セルを用いた場合と同様に、カソード還元法による被膜厚さの評価が可能であることが示唆された．

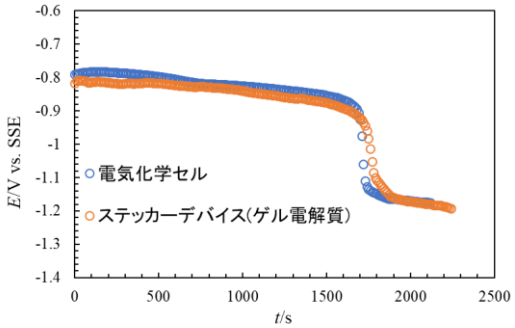


図 2 Cu_2O のカソード還元曲線(20 日間浸漬)

(1) Isao Shitanda et al., *Chemical Communication,* **57**, 2875-2878 (2021).
(2) Yuri Okamoto et al, *PRiME 2024 Abstr.* , **MA2024-02**, 4580 (2024).
(3) Masahiro Sakai, *Zairyo-to-Kankyo*, **67**, 17-21 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC 用アルミニウムセパレーターに対する Mo-P 複合インヒビターを含む耐食性コーティング

〇矢部萌佳 [1]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]，谷野仁 [2]（東理大 [1]，トヨタ自動車 [2]）

Corrosion-resistant coating containing Mo-P composite inhibitor for PEFC aluminum separators

Moeka Yabe,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitannda[1], Masayuki Itagaki[1], and Hitoshi Tanino[2]
(Tokyo University of Science,[1] Toyota [2])

１．目的

固体高分子型燃料電池(PEFC)の次世代セパレータ材料として,加工性に優れ低コストのアルミニウム(Al)が注目されている．Al は表面に形成される緻密な不働態被膜により優れた耐食性を有しているが，PEFC の作動温度が 80℃と比較的高温であり，セル内部が弱酸性環境下であることから，不働態皮膜が不安定となる可能性がある．さらに，セル内には電解質膜由来のフッ化物イオンが存在しており，Al の表面に形成されている不働態被膜の保護性の低下につながる [1]．これらの影響により Al イオンが溶解するが，Al イオンが PEFC の発電効率を低下させるという報告もある [2]．そこで本研究では，PEFC 模擬溶液における Al のアノード溶解を抑制するために，高耐食性かつインヒビター効果があるコーティングの開発を目的とした．

２．実験

有効なインヒビターを選定するため，三電極法による定電位保持試験（0.83 V vs. W、80 ℃、3h）を行った．作用極には鏡面研磨を施した A5052 アルミニウム合金，対極には白金線，参照極にはタングステン電極を用いた.pH 3 に調整した希硫酸に 3 ppm の NaF および 10 ppm の NaCl を加えた PEFC 模擬溶液を基本的な電解液とした.インヒビター効果が期待される化合物（Mo、P、W、Mo/P 比 0.66 の混合物）をそれぞれ 1 mM 添加した PEFC 模擬溶液を試験に使用した.

最適なインヒビターとして選定した Mo-P 混合系（Mo/P 比 0.66）の皮膜形成挙動を詳しく調べるため、走査型電子顕微鏡（SEM）およびエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）により表面観察・分析を行った。定電位保持試験中の電流値の変化を監視し、皮膜形成により電流値が降下し始めたタイミングで測定を止め，作用極表面の電解液をキムワイプで除去後，表面観察・分析を行った.

３．結果および考察

Fig.1 に PEFC 模擬溶液に各種インヒビターを添加した溶液における定電位保持試験結果を示す。インヒビターを添加していない場合、初期に電流密度が急激に上昇し、その後は約 0.7 mA/cm^2 でほぼ一定となった。一方、Mo、P、W を単独で添加した場合はいずれも電流密度の抑制効果は乏しく、添加なしと同等あるいはやや高い値を示した。これに対し、Mo/P 比 0.66 の複合添加では初期の電流密度上昇が抑制され、3 h 経過時点でも他条件と比較して顕著に低い電流密度を示し、優れた腐食抑制効果が確認された。

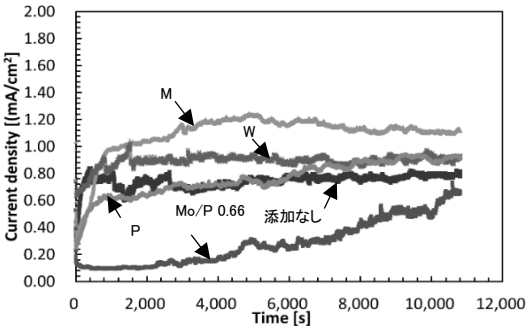


Fig.1 PEFC 模擬溶液に各種インヒビターを添加したときの定電位保持試験結果

Mo/P 複合添加によって形成された皮膜の SEM 像を Fig.2 に示す.SEM 像からアルミ表面に析出物が観察された.また，割れた痕跡が見られたことから、ゲル状の皮膜が形成され、SEM 測定時の真空状態により収縮・破断したと考えられる.
EDS 分析を行うと，析出物の部分から Mo と P が検出された.このことから皮膜の生成に Mo と P が関与していることが明らかになった.

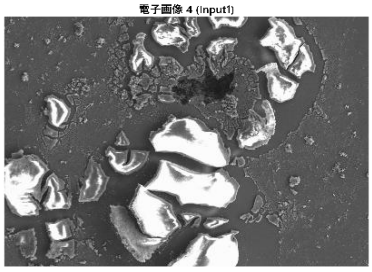


Fig.2 Mo/P 複合添加によって形成された皮膜の SEM 像

(1) T. Valand，G. Nilsson，Corrosion，17，449~459（1977）.
(2)網谷智恵子ほか，電学論 A，131，42-50（2011）.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ゲル電解質を用いた部分めっき法による穴埋め効果の検討

○日山裕太[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]，伊藤将宏[2]，川村 利則[2]，馬淵 勝美[2]，宮城 雅徳[2]
(東理大[1]，日立製作所[2])

Investigation of hole filling effect by selective electroplating method using gel electrolyte

Yuta Hiyama,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki,[1] Masahiro Ito,[2] Toshinori Kawamura,[2] Katsumi Mabuchi,[2] and Masanori Miyagi[2] (Tokyo University of Science,[1] Hitachi Ltd.[2])

１．目的

ロールやベアリング等の製造機器等の部品に付いた摩耗痕や傷跡を修繕する方法の一つとして電鋳法が行われている．電鋳法とは電気めっき法による金属製品の製造・補修または複製法である．これらの方法で修繕を行う場合には，一度機械を分解し再度組み立てる工程や修繕を行う工場間を輸送する工程に時間や費用がかかるという問題点がある．また，修繕をその場で行う方法として筆めっきや肉盛溶接などが行われているが，これらの方法は膜厚制御の難しさや熱による悪影響などの問題が存在する．これらの問題を解決する方法としてゲル電解質を用いた部分めっき法を提案する．本研究ではワット浴をベースとしてゲル化剤を用いてゲル電解質を作製し，銅板に対し部分ニッケルめっきを行った．第一に，ゲル電解質を用いた際に最適となるめっき条件を様々な条件でめっきを行うことにより求めた．さらに，ビアフィリング銅めっきでの添加剤の使用[1]を参考にして，一次光沢剤である 2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムや二次光沢剤である 2-ブチン-1,4-ジオールを添加剤として加えためっき浴を作製した．これらのめっき浴で LSV 測定を行い，ゲル化する場合とゲル化しない場合の結果について比較検討を行った．

２．実験

銅板上にゲル電解質を用いたニッケルめっきを行った．めっき液として，1 mol/L 硫酸ニッケル六水和物，0.2 mol/L 塩化ニッケル六水和物，20 g/L ほう酸，pH 5.0 を基本のワット浴とした．添加剤に 2-ナフタレンスルホン酸ナトリウムと 2-ブチン-1,4-ジオールを 200 ～ 1000 ppm の濃度で加えて実験を行った．ゲル化剤にはローカストビーンガムとキサンタンガムを使用した．各 2.0 g/L ずつ加えて 95℃で加熱混合したのち完全に溶解させた．めっきを行う場合は厚さ 5 mm の型に流し込み冷却した後，めっきの形状に合わせて型抜きをした．LSV 測定を行う場合はプレート電極評価セルに流し込み冷却した．図 1 に，ゲル電解質を用いためっきの様子を示す．幅 1 mm，および深さ 1, 2, 3, 4 mm の溝を加工した銅板を作用極とし，測定前にはダイヤモンドペーストで研磨した．LSV 測定ではセルに対極として白金線，参照極として銀塩化銀電極(SSE)を接続した．10 分間 OCV 測定した後，0.0 V vs. E_{oc} から-1.2 V vs. SSE，走査速度 5 mV/s で測定した．めっきではゲル電解質を銅板とニッケル板で挟み込む様にして，ゲル電解質の側面に参照電極を接続したものを電気化学セルとして電流密度 15 mA/cm^2 で 4 時間分極した．

３．結果および考察

ゲル電解質を用いた際の最適なめっき条件は pH 5.0 で電流密度 15 mA/cm^2 であった．これは通常のワット浴で使用される条件よりも pH は大きく電流密度は小さい．これは水素ガス発生を極力抑えるためであり，水素ガスの作用極/ゲル電解質界面への滞留による電位の急激な降下を防止するためである．この条件でめっきを行った銅表面には金属光沢が確認できた．添加剤の有無に関わらず水素ガスの滞留が原因と考えられる溝内部のめっき不良が確認されたものの，添加剤を加えたもののほうがその割合は少なかった．これは添加剤である 2-ブチン-1,4-ジオールが還元される時にプロトンが消費されるため，水素ガスの発生自体が抑制されたためと考えられる．

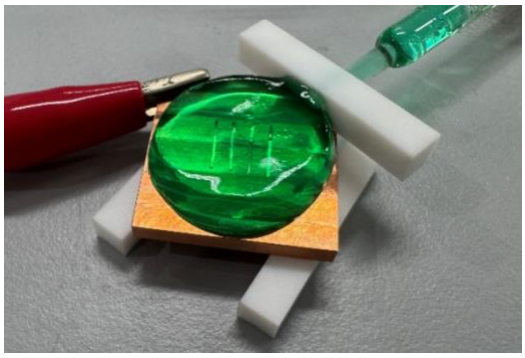


図 1 ゲル電解質を用いためっきの様子

(1) 君塚 亮一，荻原 秀樹，Electrochemistry． **79**，3，183-187，(2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リン酸緩衝液中における水電解アノード材料としてのステンレス鋼の陽極酸化挙動

○廣咲貴野[1]，西岡季穂[1]，深見一弘[1]，邑瀬邦明[1]（京大[1]）

Anodic Oxidation of Stainless Steel as an Anode Material for Water Electrolysis in Phosphate Buffer Solution

Sakino Hiro,[1] Kiho Nishioka,[1] Kazuhiro Fukami,[1] and Kuniaki Murase[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

水電解は再生可能エネルギーを利用して水素を製造できる有望な技術である．しかし，酸素発生反応（OER）の過電圧が大きく，これが全体のエネルギー効率を下げている．そのため，高い活性をもつ OER 電極触媒の開発が求められている．ステンレス鋼（SUS）は，強アルカリ環境下での陽極酸化によってその表面が高い OER 活性を示すようになると報告されており [1]，電極触媒として注目されている．また，強酸や強アルカリ性の電解液には高い腐食性かつ高コストという課題がある．そのため，電解液の液性を中性 pH 領域へとシフトさせることが検討されている．しかし，酸性から中性の OH^-の活量が低い pH 領域では一般に，水 H_2O 分子が OER の反応物となる．水分子は O–H 結合が安定であるため一般に過電圧が大きくなる傾向がある．これに対し，リン酸などの緩衝剤を導入することで局所的に OH^-を供給し続け，OER の進行を助けるアプローチが注目されている [2]．本研究は，以上の背景のもと，リン酸緩衝液を電解液に用いて SUS の陽極酸化を行い，印加電位条件に応じた反応やそれに伴う SUS 表面の変化，およびそれが OER 活性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．

２．実験

電解液には 1 M, 3 M K_2HPO_4（KOH で pH を 11.5 に調整），あるいは比較対象として 1 M KOH を使用した．作用極には SUS304，対極には Pt メッシュ，参照極には Ag/AgCl（飽和 KCl 溶液）電極をそれぞれ用いた．陽極酸化は，RHE 基準で，電位 1.581 V で 10 分間，0.981 V で 5 分間の定電位電解を 2 回繰り返した後，掃引速度 5 mV s^{-1} で 1.061～1.581 V の範囲においてサイクリックボルタンメトリーを 2 回実施する，という一連の操作を 12 回繰り返すことで行った [3]．各試料の表面の化学状態は XPS 測定により解析した．OER 活性の評価は，電流密度 5 mA cm^{-2}，10 mA cm^{-2} における電位（RHE 基準）の比較と，Ni^{2+}/Ni^{3+}の電荷容量から単位活性サイト当りの触媒性能を算出することにより行った．

３．結果および考察

それぞれの電解液中で陽極酸化を行った SUS304 電極表面の XPS 測定結果を図 1 に示す．過去の報告 [1] の通り，KOH 中では，電極表面から Cr が溶解し明瞭な Ni 酸化物ピークが観測された．それに対して，K_2HPO_4 中では，Cr 酸化物が残存し Ni 由来のピークは不明瞭であった．これは K_2HPO_4 中で Cr や P を含む緻密な不働態被膜が形成され，それが表面での Ni 酸化物の形成を阻害するためであると考えられる．また，K_2HPO_4 の濃度の違いによる表面の化学状態の差はほとんど見られなかった．電流密度 5 mA cm^{-2} における電位（RHE 基準）を比較したところ，KOH 中で陽極酸化した SUS が 1.54 V vs. RHE という最も小さい過電圧を示した．以上のことから，$Ni(OH)_2$/NiOOH の形成が OER 過電圧の低減に寄与していると考えられる．発表では陽極酸化と OER 活性評価時に異なる電解液を用いた場合の結果も紹介する．

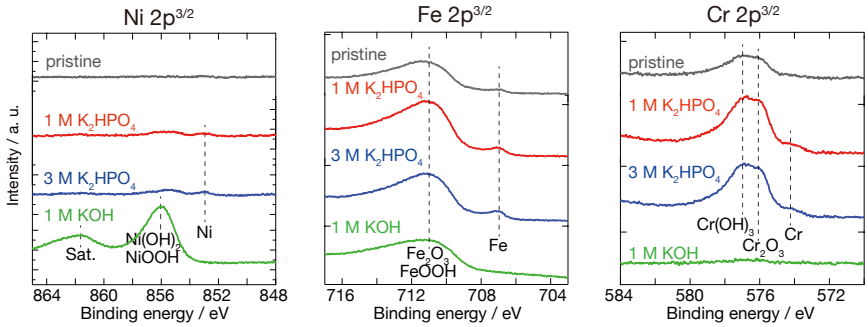


図 1　電解液 1 M K_2HPO_4, 3 M K_2HPO_4, 1 M KOH 中で陽極酸化を行った SUS304 電極表面の XPS スペクトル．

(1) L. Magnier, G. Cossard, V. Martin, C. Pascal, V. Roche, E. Sibert, I. Shchedrina, R. Bousquet, V. Parry, M. Chatenet, *Nat. Mater*, **23**, 252–261 (2024). ; (2) T. Nishimoto, T. Shinagawa, T. Naito, K. Takanabe, *ChemSusChem*, **14**, 1554–1564 (2021). ; (3) F. Moureaux, P. Stevens, G. Toussaint, M. Chatenet, *Appl. Catal. B Environ*, **258**, 117963 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:45 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術３

座長:伏見 公志(北海道大学)

主催：腐食専門委員会

13:00 ~ 13:45

[S8_1_11]

自己修復性防食コーティング

〇矢吹 彰広[1] (1. 広島大学)

©公益社団法人電気化学会

自己修復性防食コーティング

〇矢吹彰広（広島大学）

Self-healing Corrosion Protective Coatings

Akihiro Yabuki (Hiroshima Univ.)

１．目的

コーティングの目的の一つは金属の腐食を防止することである。防食コーティングでは，通常は顔料を混合させて，水分や酸素の遮断性を高めたり，ハードコーティングにより機械的作用による傷の防止を図る。ところが，このような処理を行っていても，設計値以上の機械的あるいは化学的な外力が働き，金属素地に達する傷が生じると，金属が環境にさらされ，腐食が生じてしまう。この腐食反応が自然に止まる機能を持ったコーティングが自己修復性防食コーティングである。修復プロセスについては Fig. 1 に示すように，コーティングに傷が生じた場合，コーティング内部から修復成分が溶出する。それが傷部に達し，2 次皮膜を形成し，露出された金属と環境とを遮断する。この皮膜が緻密であれば，腐食の進行を止めることができる。

本講演では，自己修復性防食コーティングの開発思想を述べた後に，これまでに行ってきた自己修復性防食コーティングの開発について紹介する。

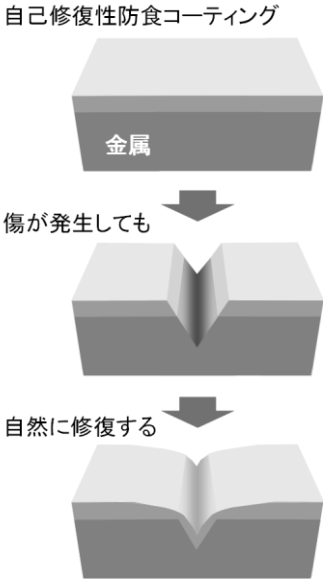


Fig. 1. Self-healing corrosion protective coatings.

２．開発思想

自己修復性防食コーティングについては，人体における修復を考えると理解しやすい。皮膚に切り傷が生じ，その傷が血管まで達すると，血液が出る。血液に含まれる血小板，フィブリンにより傷口にかさぶたができ，出血が止まる。このかさぶたができるまでがコーティングによる金属表面の自己修復に相当する。かさぶたができる過程で，重要な項目は「血液中に血小板，フィブリンがあること」，「血管の構造」，「血液が出ること」である。これら 3 つを自己修復性防食コーティングに適用すると，以下になる。

①「血液中に血小板，フィブリンがあること」→　修復剤に何を使うか
②「血管の構造」→　修復剤をどのようにコーティング中に入れるか
③「血液が出ること」→　傷が入ったときにどうやって修復剤を溶出させるか

３．評価方法

自己修復性防食コーティングの評価方法として電気化学測定を用いた。基板上に作製したコーティングにスクラッチ試験機で金属素地に到達するような欠陥を付与する。その試験片を，腐食試験液に浸漬させ，電気化学測定を行った。試験中は欠陥部の金属表面の状態をできるだけ変化させない方法として，電位を数 mV 程度で交流変動させて試験を行う電気化学インピーダンスの測定を行った。試験片に±10 mV の交流を 0.1～20000 Hz の範囲で変化させて，インピーダンスおよび位相差を測定し，低周波数域および高周波数域で測定されたインピーダンスの差を分極抵抗（腐食に対する抵抗）として評価した。欠陥を付与した試験片を試験液に浸漬させた直後は金属素地が出ているため，分極抵抗は低い。欠陥部に防食皮膜が形成されると，分極抵抗が上昇する。自己修復性はこの分極抵抗の経時変化から評価した。

４．自己修復性防食コーティングの開発例

自己修復性防食コーティングの開発例として，フッ素樹脂塗膜[1]，ナノ粒子と有機補修剤[2]，高吸水性高分子[3]，セルロースナノファイバー[4]を用いた自己修復性防食コーティングについて紹介する。これらの研究を進めていくうちに，生物の血管を模倣したネットワーク構造が自己修復性向上に有効であることが分かった。

(1) A. Yabuki, H. Yamagami, and K. Noishiki, *Materials and Corrosion*, **58**, 497 (2007).
(2) A. Yabuki, and M. Sakai, *Corrosion Science*, **53**, 829 (2011).
(3) A. Yabuki, and K. Okumura, *Corrosion Science*, **59**, 258 (2012).
(4) A. Yabuki, T. Shiraiwa, and I.W. Fathona, *Corrosion Science*, **103**, 117 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 13:45 ~ 14:30 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術４

座長:坂入 正敏(北海道大学)

主催：腐食専門委員会

13:45 ~ 14:30

[S8_1_12]

人工さび粒子を用いた鋼材の大気腐食機構の解明および高耐食性鋼材の開発

〇田中 秀和[1] (1. 島根大学 材料エネルギー学部)

©公益社団法人電気化学会

人工さび粒子を用いた鋼材の大気腐食機構の解明および高耐食性鋼材の開発

〇田中秀和（島根大）

Elucidation of Atmospheric Corrosion Mechanism of Steels and
Development of High-Corrosion Resistance Steels using Artificial Rust Particles

Hidekazu Tanaka (Shimane Univ.)

１．目的

鋼材を長期間，種々の環境で使用するためには，防食が必要となる。そこで，Cu，Cr，Ni の低合金鋼である耐候性鋼が開発され，工業地帯や都市部を中心に橋梁や建築物外壁として用いられている。耐候性鋼は，大気腐食により緻密な保護性α-FeOOH さび微粒子層が形成することで腐食寄与物質の侵入を抑制し，「さびでさびを防ぐ」効果により耐食性を発揮する。一方，鋼材の大気腐食機構や耐候性鋼の耐食性発現機構は十分に解明されていない。長寿命かつあらゆる環境で使用可能な耐食鋼材を開発するためには，耐候性鋼の合金金属の働きの解明が必要不可欠である。そこで，暴露実験や加速腐食試験を中心に多くの研究が行われ，腐食現象は電気化学的観点から説明されてきた。一方，演者は人工さび実験により，鋼材の腐食機構やさび粒子の生成に及ぼす合金金属の役割について検討してきた。本講演では，得られた研究成果の一部を述べる。

２．実験

人工鉄さび粒子の生成に及ぼすアニオンの影響は，$FeCl_3$-$Fe_2(SO_4)_3$-$Fe(NO_3)_3$ 混合溶液から得られた生成物の構造や組成，粒子形態を調べることで検討した。人工鉄さび粒子の生成に及ぼす耐候性鋼の合金金属の影響は，たとえば，α-FeOOH さびについては，$FeSO_4$ 溶液に metal/Fe = 0 - 0.1 になるように，Cu^{2+}，Ni^{2+}，Cr^{3+} の硫酸塩を加え，NaOH 水溶液でモル比 $OH^-/Fe^{2+} = 0.1$ に調整した後，空気流通下で熟成することで得られた生成物の構造や組成，粒子形態を調べることで検討した。同様に，人工β-FeOOH さびやγ-FeOOH さび，Fe_3O_4 さびの生成に及ぼす金属イオンや元素の影響も検討している。

３．結果および考察

人工鉄さび粒子の生成に及ぼすアニオンの影響 [1)]

図 1 に $FeCl_3$-$Fe_2(SO_4)_3$-$Fe(NO_3)_3$ 混合溶液から得られた生成物の収量と主生成物を示す。$FeCl_3$-$Fe(NO_3)_3$ 溶液では，$FeCl_3$ 量が増加すると生成物はα-FeOOH からβ-FeOOH に急激に変化した。$Fe_2(SO_4)_3$-$Fe(NO_3)_3$ 溶液および $FeCl_3$-$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液では，$Fe_2(SO_4)_3$ 量が増加すると，生成物はα-FeOOH あるいはβ-FeOOH → $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$→ 沈殿なし，に変化した。さらに，$FeCl_3$-$Fe_2(SO_4)_3$-$Fe(NO_3)_3$ 溶液では，主に $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$が形成した。これらのことから，アニオンは人工鉄さび粒子の生成および構造に影響し，とくに，SO_4^{2-}添加量が低いときは $Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$を形成するが，多くなると鉄さび粒子の生成を抑制することがわかる。また，NO_3^-，Cl^-はそれぞれα-FeOOH，β-FeOOH を生成し，その影響は $Cl^- > NO_3^-$となる。よって，鋼材の大気腐食における腐食寄与物質の効果は，SO_X >> 飛来塩分 > NO_X と明らかになった。

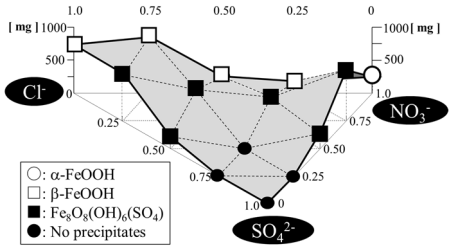


Fig. 1 Yield of the products from aqueous $FeCl_3$-$Fe_2(SO_4)_3$-$Fe(NO_3)_3$ solutions.

人工α-FeOOH さび粒子の生成に及ぼす Cu^{2+}，Ni^{2+}，Cr^{3+}の影響 [2)]

Cu^{2+}および Ni^{2+}添加ではいずれの metal/Fe 比でも生成物はα-FeOOH のみであったが，Cr^{3+}添加では metal/Fe = 0.04 以上ではα-FeOOH は消失し，$Fe_8O_8(OH)_6(SO_4)$が形成した。α-FeOOH の結晶子サイズは，Ni^{2+}添加ではいずれの Ni/Fe 比でも約 25 nm で一定であった。一方，Cu^{2+}添加では Cu/Fe 比の増加により結晶子サイズは急激に低下し，Cu/Fe = 0.02 以上になると約 5 nm になった。また，Cr^{3+}添加でも同様の傾向が認められた。図 2 に metal/Fe = 0.02 で生成したα-FeOOH 粒子の TEM 写真を示す。metal/Fe = 0 で形成したα-FeOOH 粒子は，長軸長約 270 nm，短軸量約 40 nm の棒状粒子であった。Ni^{2+}添加では，α-FeOOH の粒子形態はほとんど変化しなかった。Cu^{2+}および Cr^{3+}添加では，約 20 nm の不定形α-FeOOH 微粒子が生成した。これらのことから，耐候性鋼の合金金属はα-FeOOH さびの結晶化および粒子成長を強く抑制し，その効果は Cr > Cu >> Ni とわかった。講演では，他の合金金属や添加元素の働きについても述べる。

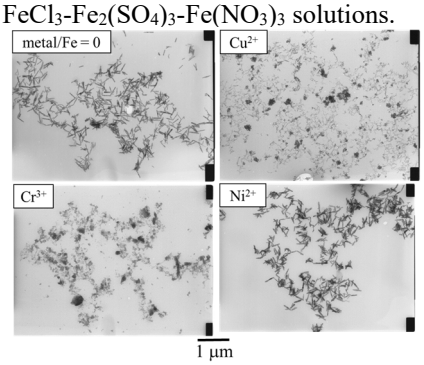


Fig. 2 TEM pictures of the α-FeOOH particles at metal/Fe = 0.02.

(1) H. Tanaka et al., *Corrosion Sci.*, **66**, 136 (2014). (2) H. Tanaka et al., *Adv. Powder Technol.*, **29**, 9 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8(工学部棟2階 工22) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年9月4日(木) 14:30 ~ 15:30 S8(工学部棟2階 工22)

社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術５

座長:菅原 優(島根大学)

主催：腐食専門委員会

14:30 ~ 14:45

[S8_1_13]

積雪寒冷地に曝露した鋼の腐食速度と腐食生成物の分析

〇坂入 正敏[1]、野村 耕作[1]、伏見 公志[1]、龍岡 照久[2]、片山 英樹[3]、大津 直史[4] (1. 北海道大学、2. 東京電力ホールディングス（株）、3. 物質・材料研究機構、4. 北見工業大学)

14:45 ~ 15:00

[S8_1_14]

炭素鋼さび層の酸化還元挙動に及ぼす液膜厚さ、温度および金属カチオンの影響

〇土谷 博昭[1]、Miqdad Al Muflih[1]、黒岡 隼人[1]、花木 宏修[1,2]、山下 正人[1,2] (1. 大阪大学、2. 京都マテリアルズ)

15:00 ~ 15:15

[S8_1_15]

塩基性水溶液を用いたマグネシウムのアノード酸化による耐食性の向上

〇菊地 竜也[1]、富田 駿介[1]、宮本 真之[1] (1. 北海道大学)

15:15 ~ 15:30

[S8_1_16]

塩水噴霧環境下におけるZn/Al対のガルバニック腐食挙動の電気化学インピーダンス法による検討

〇多田 英司[1]、小鯖 匠[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

積雪寒冷地に曝露した鋼の腐食速度と腐食生成物の分析

〇坂入正敏[1]，野村耕作[1]，伏見公志[1]，龍岡照久[2]，片山英樹[3]，大津直史[4]
（北海道大学[1]，東京電力ホールディングス（株）[2]，物質・材料研究機構[3]，北見工業大学[4]）

Inspection of corrosion rate and corrosion products formed on steels exposed in snow and cold region

Masatoshi Sakairi,[1] Kosaku Nomura,[1] Koji Fushimi, Teruhisa Tatsuoka[2], Hideki Katayama[3] and Naofumi Ohtsu[4]
(Hokkaido Univ.,[1] Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.[2], National Institute for Materials Science[3], Kitami Inst. Tech.[4])

１．目的

冬季における北海道のような積雪・寒冷地の腐食の要因は，融雪剤（塩）とされてきた．実際に，融雪剤により北海道内を走行する貨物車輌の腐食は厳しく，走行後に温水で洗浄するなどの防食対策がとられている．道路橋のみならずその附帯設備も融雪剤により激しく腐食するため，腐食インヒビタ−と融雪剤の併用などの対策が急務となっている．このように，融雪剤の影響を除くと，積雪・寒冷地は鋼が殆ど腐食しない環境と考えられてきた．

しかし，北海道の日本海側において融雪剤の影響がないにも関わらず，構造物の腐食が問題になっていた．そこで衣笠らは[1]，札幌市内において冬季に曝露試験を実施し，積雪の状態による鋼の腐食への影響を調査した．その結果，冬季の雪の下で腐食が進行し，その速度は沖縄と近いことを報告した．その理由を，積雪寒雪の下においても外部からの熱で温められた金属板上で，融雪により形成した水膜を通じて酸素が供給されるためである報告した．ここで，札幌の冬季における気温は氷点下であるため，太陽光のみでは水膜は形成しないと予想される．しかし，安住ら[2]は，耐候性構造物の温度を連続的に計測し，外気温が氷点下でも太陽光により鋼直下の温度は数十度になることを報告している．

一般的に曝露試験は，試験片を目的の環境に時間を変えて曝露することで実施されている．この方法は，実使用に近い腐食速度を得られるが，温度や湿度の変化による腐食速度を連続的に測定でない．そこで，面田らは[3]，電気抵抗式の腐食センサーを曝露することで積雪寒冷地の腐食速度を調査し，衣笠らと同様に冬季の速度は沖縄と近いと報告した．本研究においては，電気抵抗式腐食センサーを北海道内の異なる環境に曝露し，季節による腐食速度変化を連続的に計測するとともに，試験後の腐食生成物の分析を行った．

２．実験

腐食センサー：Fig. 1 に使用した電気抵抗式腐食センサーの写真を示す．センサーは，厚さ 250 μm の鉄でできており，大気中に露出した部分と黒い樹脂で被覆されている部分で構成されている．被覆部分は腐食しないため，この部分と未被覆部分との電気抵抗差から腐食厚さを求める．このセンサーを札幌市内と北見市内の屋上，石狩市内日本海沿岸の 3 カ所に設置した．設置に際しては，被覆部分に雨滴がたまらないように配慮した．

試験後の観察と分析：曝露試験後のセンサーは，外観観察後に形成した腐食生成物をラマン分光法で分析した．

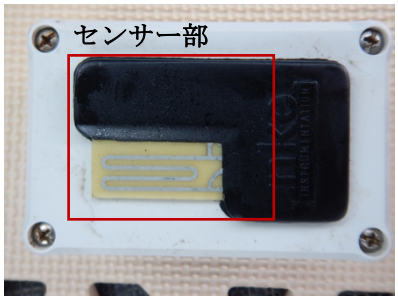


Fig. 1 Image of used corrosion sensor.

３．結果および考察

曝露地に関係なく夏季の腐食量は小さく，秋から冬にかけて腐食量が増加する傾向であった．石狩市内に曝露したセンサーは，設置して 1 ヶ月以内に厚い腐食生成物に覆われていたが，札幌市内に設置したセンサーは石狩市内と比較するとその量は少なかった．曝露期間における石狩市内の腐食厚さは，札幌市内の 5 倍以上であった．北見市内のセンサーは途中で停止したため正確ではないが，札幌市内より腐食量は少なかった．ラマン分光分析により，腐食生成物は基本的に γ-FeOOH であり，海に近い石狩市内では β-FeOOH も測定された．石狩市内で積もった雪を溶かして得られた水溶液中の塩化物イオン濃度は，最大で札幌市内の 60 倍であったため，腐食生成物の組成に飛来海塩を核とした雪の寄与が示唆される．

(1) 衣笠潤一郎，坂入正敏，*材料と環境*，**72**, 1 (2023).
(2) 安住和久，*鉄と鋼*，**110**, 1203 (2024).
(3) 面田真孝，水野大輔，石川信行，藤田栄，*第 65 回材料と環境討論会講演要旨*，A307 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭素鋼さび層の酸化還元挙動に及ぼす液膜厚さ、温度および金属カチオンの影響

〇土谷博昭 [1]，Miqdad Al Muflih[1]，黒岡隼人 [1]，花木宏修 [1,2]，山下正人 [1,2]（阪大 [1]，京都マテリアルズ [2]）

Effects of Aqueous Solution Film Thickness, Temperature and Metallic Cations on the Redox Behavior of Rust Layers grown on Carbon Steel

Hiroaki Tsuchia,[1] Miqdad Al Muflih,[1] Hayato Kurooka,[1] Koushu Hanaki,[1,2] and Masato Yamashita, [1,2]
(Osaka Univ.,[1] Kyoto Materials[2])

１．目的

鉄鋼材料は低コストで、かつ強度、靭性および加工性に優れるため橋梁や鉄道、パイプラインなど社会インフラの構造用材料として幅広く利用されているが、大気環境下での乾湿繰り返しによって腐食し、さび層を形成する。湿潤過程においてさび層が厚い水膜に覆われると、さび層内の FeOOH が Fe_3O_4 に還元される。一方、乾燥過程において水膜が薄くなるとさび層内の Fe_3O_4 が FeOOH に再酸化される。このように大気環境下ではさび層が還元・酸化を繰り返しながら鋼材の腐食は進行するため、さび層の酸化還元挙動を理解することは大気腐食にとって非常に重要である。さび層の酸化還元挙動はさび層の組成および液膜厚さに依存すると考えられる。また我々のグループは、炭素鋼に生成したさび層に金属塩を作用させるとさびの構造が変化し、さび層の還元反応が抑制されることを見出している。そこで本研究では組成の異なる 2 種類のさび層を用いて、金属塩を含んだ液膜下における炭素鋼さび層の酸化還元挙動を検討した。

２．実験

試験片には 3 ヶ月間の大気暴露により表面にさび層を形成した SS400 ブラスト鋼板を用いた。鋼板に形成したさび層には FeOOH と Fe_3O_4 が同程度含まれ、これを FeOOH_Fe_3O_4 試験片と呼称する。FeOOH_Fe_3O_4 試験片を 0.1M Na_2SO_4 水溶液に 24 時間浸漬して、さび層の約 95％を Fe_3O_4 に還元した試験片(Fe_3O_4 試験片)も用意した。これら 2 種類の試験片表面に様々な厚さの液膜を形成し、25℃もしくは 50℃の密閉容器内で 24 時間保持した(液膜試験)。液膜には pH を 5 に調整した Na_2SO_4 水溶液および $ZnSO_4$ 水溶液を用いた。24 時間経過後に液膜を除去し、その後のさび層の酸化を防止するため、50%R.H.、60℃の乾燥庫内にて 6 時間保持し、試験片表面を乾燥させた。液膜試験後、試験片の外観観察、粉末 XRD 測定、EDX 測定およびラマン分光測定を実施した。

３．結果および考察

液膜試験後に、さび層の XRD 測定において得られた各さび成分のピーク強度から、さび層内に含まれる FeOOH および Fe_3O_4 の質量割合を算出し、さび層中の Fe^{2+}/Fe^{3+}比を求めた。FeOOH_Fe_3O_4 試験片に対して Na_2SO_4 水溶液および $ZnSO_4$ 水溶液を用いて 50℃で行った液膜試験では、いずれの溶液でも液膜厚さの増加にともない Fe^{2+}/Fe^{3+}比が液膜試験前と比較して増加した。すなわち FeOOH の還元反応が進行したことが分かる。しかしながら液膜厚さが 200 μm 以上になると、液膜厚さによらず Fe^{2+}/Fe^{3+}比は同程度になった。また Na_2SO_4 水溶液では 0.1M および 1M いずれの濃度においても Fe^{2+}/Fe^{3+}比は同程度であった。一方 $ZnSO_4$ 水溶液ではいずれの液膜厚さにおいても Na_2SO_4 水溶液と比較して、Fe^{2+}/Fe^{3+}比は低下し、さらに 0.1M よりも 1M において Fe^{2+}/Fe^{3+}比は小さくなった。また Fe^{2+}/Fe^{3+}比は試験温度にも影響を受けた。

Fe_3O_4 試験片に対して 25℃で行った液膜試験において、液膜厚さが 200 μm 以上ではさび層中の Fe^{2+}/Fe^{3+}比は液膜厚さに依存せず液膜試験前と同程度であったが、液膜厚さが 200 μm 以下の場合には、試験前と比較して Fe^{2+}/Fe^{3+}比が低下したことから、Fe_3O_4 の酸化が進行したことが分かる。また Fe_3O_4 試験片においてはさび層中の Fe^{2+}/Fe^{3+}比は Na_2SO_4 水溶液と $ZnSO_4$ 水溶液とで大きな違いは見られなかった。

以上の結果より、液膜厚さによってさび層の酸化還元挙動が変化し、Zn^{2+}が含まれる液膜下では FeOOH の還元反応が抑制されることが明らかとなった。液膜下のさび層では酸化反応と還元反応のいずれも生じ、その反応速度の差で各試験片の酸化還元挙動が決定されると考えられる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

塩基性水溶液を用いたマグネシウムのアノード酸化による耐食性の向上

〇菊地竜也、富田駿介、宮本真之（北海道大）

Improvement of Corrosion Resistance by Anodizing Magnesium in Alkaline Solutions

Tatsuya Kikuchi, Shunsuke Tomita, and Masayuki Miyamoto (Hokkaido Univ.)

１．目的

マグネシウムは軽量で比強度が高く、リサイクル性に優れた金属材料であるが、環境中で極めて腐食しやすい問題点を抱えている。マグネシウム材料の耐食性を向上させるためには、適切な表面処理を施すことが重要である。マグネシウムを酸性および中性水溶液中に浸漬してアノード酸化すると、マグネシウム素地が電気化学的に溶解するのに対し、塩基性水溶液中においては不動態皮膜が生成する。この皮膜はアルミニウムを用いた場合に生成する皮膜と類似しているようにも見受けられるが、そのナノ構造は不明確な点が多い。本研究においては、マグネシウムを水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してアノード酸化した際に生成する不動態皮膜のナノ構造を詳細に検討した。また、アノード酸化とシリケート処理を融合することにより、マグネシウムの耐食性の向上を試みた。

２．実験

試料として純度 99.95%のマグネシウム押出材を用いた。マグネシウム試料を電解研磨したのち、0.3 M 水酸化ナトリウム水溶液（293 K）に浸漬して 1-10 V の定電圧アノード酸化を種々の時間行った。アノード酸化においては、カソードとして白金板を用い、マグネチックスターラーを用いて水溶液を撹拌した。その後、一部の試料を 0.4 M メタケイ酸ナトリウム水溶液（373 K）に浸漬してシリケート処理を行った。これらの表面処理マグネシウム試料を用いて塩水噴霧試験（308 K、0.86 M 塩化ナトリウム水溶液）を行い、耐食性を評価した。それぞれの過程における試料の表面および断面を光学顕微鏡（OM）、走査型電子顕微鏡（SEM）および走査透過型電子顕微鏡（STEM）により観察するとともに、組成分析をエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）、電子エネルギー損失分光法（EELS）および X 線光電子分光法（XPS）により評価した。

３．結果および考察

マグネシウム試料を水酸化ナトリウム水溶液に浸漬してアノード酸化すると、電圧が 3 V より低い場合には電流密度がかなり低く、厚さ数 100 nm 以下の比較的緻密な皮膜が生成した。一方、電圧が 4 V 以上になると電流密度は急激に増大し、ガス発生を伴いながら厚い皮膜が成長した。図 1 は、5 V のアノード酸化を 5 min 行った際に生成した皮膜の縦断面を STEM により観察したものである。皮膜は幅数 100 nm のセルから構成されるが、アルミニウムのアノード酸化により生成するポーラス皮膜に特有の垂直なナノ細孔は観察されない。この皮膜中には、多数のセルを横切る太いクラックが観察される。また、各セルの内部には、極めて微細な横方向のクラックが無数に存在する。すなわち、アノード酸化により生成した皮膜は緻密な構造をもたない。これらの皮膜を XPS により分析すると、主な成分は水酸化マグネシウムであることがわかった。図 1 に示したアノード酸化マグネシウム試料を用いて塩水噴霧試験を行うと、部分的に腐食は抑制されたが、大きな腐食領域が依然として生成した。このアノード酸化試料をメタケイ酸ナトリウム水溶液に 20 min 浸漬すると、皮膜中の大小さまざまなクラック中に二酸化ケイ素が析出し、皮膜が緻密化した（図 2、図中の矢印）。シリケート処理を施したマグネシウム試料は、塩水噴霧試験において高い耐食性を示すことがわかった。

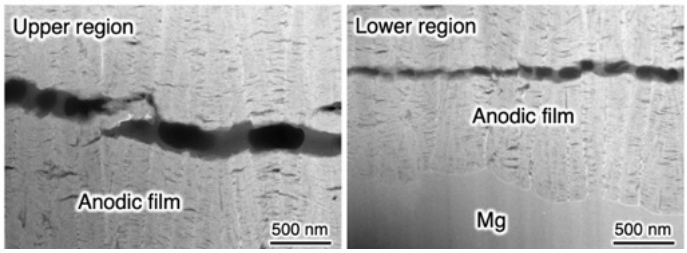


Fig. 1 HAADF–STEM images of the magnesium specimen anodized at 5 V for 5 min.

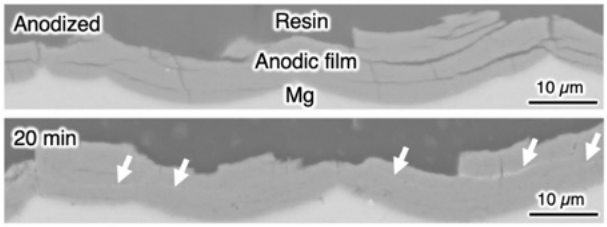


Fig. 2 SEM images of the magnesium specimens after anodizing with subsequent silicate treatment.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

塩水噴霧環境下における Zn/Al 対のガルバニック腐食挙動の電気化学インピーダンス法による検討

〇多田英司，小鯖　匠（東京科学大）

Investigation of galvanic corrosion behavior of Zn/Al couples in a salt spray environment using electrochemical impedance spectroscopy

Eiji Tada and Takumi Kosaba (Science Tokyo)

１．目的

自動車をはじめとした輸送機械では，燃費の向上や車体の軽量化のために，車体の主な構成材料の鉄鋼材料から，その一部をアルミニウムなどの軽量金属材料に置き換えるなど，マルチマテリアル化が進められている．しかし，鋼材とアルミニウムの接合部では異種金属接触腐食（ガルバニック腐食）が生じることが予想され，車体の耐久性が問題となる．また，自動車用鋼材は防錆のために亜鉛めっきが施されることが多く，アルミニウム合金などの軽量材料との接合部では，亜鉛めっきとアルミニウムとのガルバニック腐食が懸念される．アルミニウムは，亜鉛に比べ標準電極電位は卑ではあるが，大気環境において両者の腐食電位は比較的近いため，そのガルバニック腐食挙動は環境条件によって複雑になると予測される．さらに，車体は走行時における被水や昼夜の気温変化にともなう結露によって，表面に薄い水膜が生じるため，接合部のガルバニック腐食も水膜下で起こる．本研究では，塩水噴霧により薄い水膜を形成し，その環境における亜鉛とアルミニウムのガルバニック腐食挙動を電気化学インピーダンス（EIS）により調査することを目的とした．

２．実験

実験に用いた材料は，工業用純 Al の A1050 板と純 Zn 板（純度 99.5%）である．これらを 1 mm × 15 mm（厚さ 1 mm）の小片に切断した．その後，JIS#2000 グリットの耐水 SiC 研磨紙で表面を研磨した．さらに，カチオン電着塗装によって，厚さ約 20 μm のコーティングを実施した．これらの材料を，エポキシ樹脂に約 0.1 mm 離して埋め込み，ガルバニック腐食試験対（以下 Zn/Al 対）を作製した．再度，Zn/Al 対の表面を SiC 耐水研磨紙で#2000 番グリットまで湿式研磨し，その後エタノール中で超音波洗浄した．これを乾燥後，下記の塩水噴霧試験に使用した．塩水噴霧試験では，超純水（Milli-Q, 18 MΩ•cm @ 25ºC）と特級試薬で調製した 5mass% NaCl 水溶液を使用した．試験槽温度は 35ºC とし，Zn/Al 対は暴露表面が天を向くように水平面から約 45º 傾けて設置した．塩水噴霧試験では，ガルバニック電流測定（Zn がアノードとなる場合を正の電流で示す），EIS 測定（交流振幅：7.071 mV_{rms}，周波数範囲：100 kHz～10 mHz）を行った．

３．結果および考察

塩水噴霧を開始すると、短絡前の材料間の電位差は，約 0.3 V で，Zn の方が低い電位なった．その後，両材料を短絡すると，ガルバニック電流が正の値を示し，試験中増加する傾向を示すものの，おおよそ 10 μA/cm^2 であった．すなわち，試験環境で Zn 側がアノード，Al 側がカソードとなることが確認できた．

両材料を短絡後，3 h にわたり連続的に EIS 測定を実施した．その結果を Fig. 1 に示す．塩水噴霧試験において，初期から 3 h にわたり同様の EIS 挙動となった．すなわち，高周波数側の円弧が一つと，低周波数側の大きな円弧の一部からなる挙動であった．特に高周波数側の円弧は Zn のアノード溶解反応に伴うインピーダンスであると示唆された．なお，電極を 10 mm × 15 mm とした場合は，EIS データの位相差が−45 度を越えず，塩水噴霧環境では EIS 計測中に電流が均一に分布せず，ガルバニック腐食挙動の評価を適切に実施することが困難となるが [1]，1 mm × 15 mm では，塩水噴霧環境でも位相差が−45 度を越え，ガルバニック腐食挙動の評価が可能であることが示された．

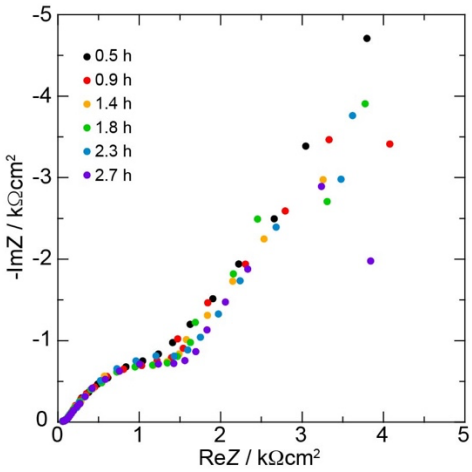


Fig. 1 EIS behavior of Zn/Al couples in salt spray tests.

(1) 西方　篤，熊谷草平，水流　徹, *Zairyo-to-Kankyo,* **43**, 82 (1994).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生01

座長:田村 真治(大阪大学)

主催：化学センサ研究会

10:00 ~ 10:15

[S9_1_01]

金属酸化物を用いた半導体型N2Oセンサの開発

〇久保 翔太郎[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学外学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

10:15 ~ 10:30

[S9_1_02]

(Sm,Ce)(Fe,Co)系ペロブスカイト型酸化物のVOCガス応答

〇寺岡 哉翔[1]、森 雅美[1]、城塚 達也[1]、板垣 吉晃[1] (1. 愛媛大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[S9_1_03]

P添加SnO2ナノ結晶を用いた有機リン系ガスの検知

〇柴田 栞那[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

10:45 ~ 11:00

[S9_1_04]

SnO_2ナノ粒子から成るマクロ構造がガスセンサ特性に及ぼす影響

〇マシバ フェリペ　ヒロシ[1]、末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

金属酸化物を用いた半導体型 N_2O センサの開発

○久保　翔太郎[1]，猪股　雄介[2]，木田　徹也[3]（熊大院自然[1]，熊大院先端[2]，熊大産ナノ[3]）

Development of Semiconductor-type N_2O Sensors Using Metal Oxides

Shotaro Kubo,[1] Yusuke Inomata[2], and Tetsuya Kida[3] (Kumamoto Univ. Graduate School.[1] Kumamoto Univ. Advanced Science and Technology. [2] Kumamoto Univ. Institute of Industrial Nanomaterials.[3])

１．目的

亜酸化窒素 (N_2O) は二酸化炭素の 300 倍の温室効果を持ち、オゾン層破壊に関与する有害なガスである。そのため、ガスセンサによってその排出を管理、抑制することに大きな意義がある。しかし、既存の N_2O 検知技術は高コスト、大型であるなどの課題がある。そこで、金属酸化物半導体 (MOS) センサは低コスト、長寿命、小型化が容易などの多くの長所があるため、新たな N_2O 検知技術として期待されている。したがって本研究では、ホットソープ法で合成した SnO_2 および In_2O_3 ナノ粒子を用い、触媒に N_2O 分解活性を持つ貴金属 Rh や、N_2O に対する感度向上が報告されている SrO を担持することで増感効果および低温動作化を狙い、金属酸化物材料を用いた高感度の N_2O センサを開発することを目指した。[1)]

２．実験

ホットソープ法により、0-5 wt% Rh-SnO_2 および Rh-In_2O_3、0.5, 1 wt% SrO-SnO_2 ナノ粒子を合成し、材料の組成、結晶構造を評価するために XRD, XRF, TEM で特性評価を行った。得られた材料を粉砕、α-テルピネオールと混合し、櫛型金電極付きアルミナ基板にスクリーン印刷で薄膜を形成した。その後焼成し白金を取り付け、センサデバイスを作製した。ガス検知特性は空気中で前処理（450℃, 1h）後、4V 直流電圧下 150-400℃において N_2O に対する電気抵抗値変化を測定し評価した。測定条件は、合計のガス流量を 100 ml/min として、Air と N_2O の混合割合を変化させ 100-500 ppm の範囲で行った。また、センサ感度は空気中と標的ガス中の電気抵抗値の比（R_a/R_g）を用いて算出した。

３．結果および考察

Rh-SnO_2（0-5 wt%), SrO-SnO_2（0.5-1 wt%）の N_2O ガス（500 ppm）に対するセンサ応答の温度依存性を Fig.1 に、Rh-In_2O_3（0-5 wt%）の結果を Fig.2 にそれぞれ示す。測定したすべての結果から、N_2O に対して最も高い感度を示したのは 200℃における 0.01 wt% Rh-In_2O_3 であった。全体的な傾向として、特に低温での応答が大きく、N_2O に対する最適動作温度は 200℃-150℃となった。SnO_2 と In_2O_3 単体の感度を比較すると、200℃以下では In_2O_3 が良好な感度を示した。SnO_2 および In_2O_3 へ 0.1 wt%以下の微量の Rh を担持すると、特に 200℃でのセンサ応答を大きく向上させた。しかし、1 wt%, 5 wt%の Rh 担持は、単体 SnO_2 および In_2O_3 よりも N_2O 検知感度を低下させた。以上から、Rh の金属酸化物への最適な担持量は 0.1 wt%未満の少量であることが分かった。また、0.5, 1 wt%の SrO 添加でも SnO_2 の感度を向上させられることが分かった。1 wt%以上の Rh の担持がセンサ感度を低下させた原因としては、Rh の N_2O 分解活性が高いため、N_2O ガスがセンサ内部で拡散する前に、表面上で分解されてしまうことが考えられる。一方で少量の Rh 担持（<0.1 wt%）や SrO の担持は、N_2O の反応速度を最適化しているために感度が向上した可能性がある。しかし、金属酸化物による N_2O センシングメカニズムは完全には明らかになっていないため、今後は DRIFTS 測定などを利用し、更なる解明を目指す必要がある。

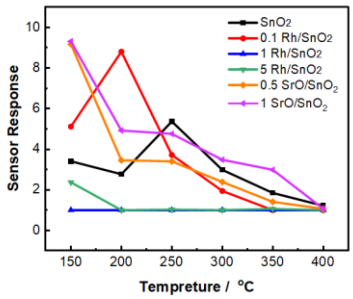


Fig.1 SnO_2-based sensor sensitivity to N_2O at 150–400 °C, 500 ppm

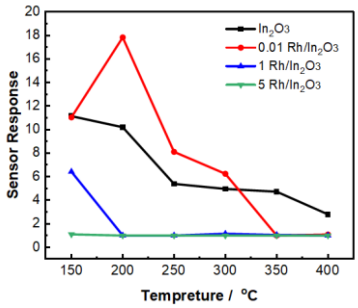


Fig.2 In_2O_3-based sensor sensitivity to N_2O at 150-400°C, 500 ppm

(1) Eiichi Kanazawa, Go Sakai, Kengo Shimanoe et al. *Sensors and Actuators B: Chemical* **77**, 72-77 (2001)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

（Sm,Ce）（Fe,Co）系ペロブスカイト型酸化物の VOC 検知特性

○寺岡哉翔[1]，森雅美[1]，城塚達也[1]，板垣吉晃[1]（愛大院理工[1]）

１．目的

近年、建材などから発生する揮発性有機化合物（VOC）によるシックハウス症候群の問題が懸念されている。シックハウス症候群の原因となる VOC は多種多様であり、かつ ppm オーダーの低濃度で影響を及ぼしうる。したがって VOC を高感度で検知できるセンサ開発は急務である。当研究グループでは、$SmFeO_3$ 系酸化物を用いた 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わかっている。一般に p 型センサは n 型センサに比べ検出感度が劣るといわれている。しかし、検知材料の微粒子化及び各サイトへの置換により高い触媒活性を付与することで n 型の検知特性を超える場合がある。$SmFeO_3$ の空気中における高い電気抵抗を有するため、高コストとなる。我々のグループでは $SmFeO_3$ の B サイトである Fe を一部 Co 置換することでセンサ抵抗値の低下及び触媒活性が向上し，かつ $SmFe_{0.90}Co_{0.10}O_3$ では 250ºC でエタノール/トルエン選択性を示すことを報告した[1]。しかし、Co 置換量の増加に伴って触媒活性は向上しているが、センサ抵抗の過剰な低下により、センサ応答値の減少を示す結果となった。そこで本研究では、$SmFeO_3$ の Sm サイトを一部 Ce で置換し、そのキャラクタリゼーション及び導電率測定を行うことで、Ce による A サイト置換の可否と、それがセンサ応答特性に及ぼす影響を調査した。

２．実験

試料はシアノ錯体 $Sm_{1-x}Ce_x[Fe(CN)_6]$の熱分解により合成した．各硝酸サマリウム及び硝酸セリウム，および$(NH_4)_4[Fe(CN)_6]$のエタノール溶液を化学量論比で混合、攪拌しろ過後、乾燥させ前駆体を得た。前駆体を空気中 900℃で焼成し、$Sm_{1-x}Ce_xFeO_3$（x = 0，0.1，0.2）粉末を得た。粉末は XRD 及び FE-SEM、SEM-EDS、XPS により評価した。

試料の導電率測定には，粉末を 1 軸加圧成型（10MPa）し、Pt ペースト電極を塗布及び Pt 線を取り付けた素子を用いて行った。

３．結果および考察

図 1 は Ce を添加した $SmFeO_3$ の XRD である。すべての試料から斜方晶ペロブスカイト型に見られるピークを確認した。またそれらのピークは Ce 添加量増加に従って CeO_2 に帰属できる 28.5°のピークが増加しており、一部 Ce は置換されず不純物として存在していることがわかった。

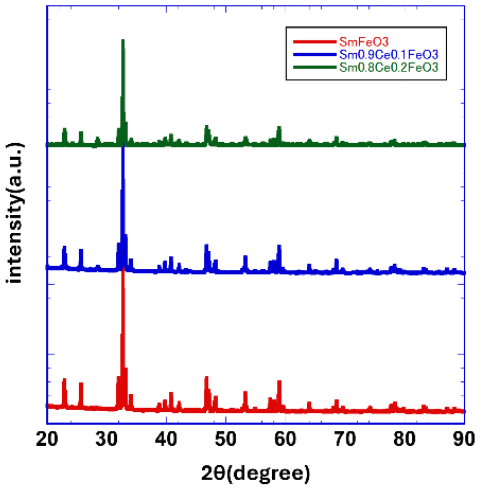


図 1　$Sm_{1-x}Ce_xFeO_3$（x＝0，0.1，0.2）試料の XRD パターン

図 2 に $SmFeO_3$ 及び $Sm_{0.8}Ce_{0.2}FeO_3$ の FE-SEM 画像を示す。SEM 画像から分かるように、Ce 置換量が増加するにつれて $SmFeO_3$ 微粒子上にさらに微小な粒子が付着していることがうかがえる。これは XRD の結果から固溶限界により析出した CeO_2 であると考察している。XPS の結果からは $Sm_{0.9}Ce_{0.1}FeO_3$ の Ce^{3+}と Ce^{4+}の存在比が 55.1%:44.9%であることから一部 Ce^{4+}は CeO_2 として析出していることがわかる。当日は Ce 置換による $SmFeO_3$ センサ特性への影響について発表する。

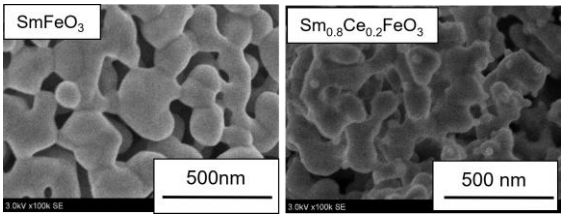


図 2　$Sm_{1-x}Ce_xFeO_3$ の x = 0(左) と x = 0.2（右）試料の FE-SEM

[1] Y. Itagaki, M. Muraki, M. Mori, Y. Sadaoka, *Proc. The 15th Asian Conference on Chemical Sensors*, 2B11 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

P 添加 SnO_2 ナノ結晶を用いた有機リン系ガスの検知

○柴田栞那 [1], 猪股雄介 [2], 木田徹也 [3]（熊大院自然 [1]、熊大院先端 [2]、熊大産ナノ [3]）

Detection Of Volatile Organophosphorus Compounds Using Phosphorus-Doped SnO_2 Nanocrystals

Kanna Shibata[1], Yusuke Inomata[2], and Tetsuya Kida[3]

[1]*Graduate School of Sciences and Technology, Kumamoto University, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555*

[2] *Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555*

[3] *Kumamoto University Industrial Nanomaterials Research Institute, Kumamoto University, Kumamoto-shi, Kumamoto 860-8555*

１．目的

サリンなどの有機リン系ガスは、極めて高い毒性を有する一方で、人間の五感でその存在を感知することは困難である。そのため、これらのガスを用いたテロや事故を未然に防ぐことは極めて難しいのが現状である。半導体金属酸化物は、目的ガス成分が ppm レベルでも電気抵抗が敏感に変化するため、ガスセンサ材料として広く用いられている。特に SnO_2 は、安価で高感度、安定性、再現性に優れているため、ガスセンサ材料として様々な用途に広く用いられている。本研究では、P を添加させた SnO_2 センサを合成し、それを用いて有機リン系ガスであるサリンの模擬ガスとして一般的に使用されるジメチルメチルホスホナート(DMMP)ガスに対する電気抵抗測定を行い、有機リン系ガスの検知可能性を検討した。

２．実験

P 前駆体としてヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPT) を用い、ホットソープ法により P 添加 SnO_2 ナノ結晶を合成した。得られたナノ結晶の構造および形状を、XRD/TEM 測定により評価した。スクリーン印刷を用いてアルミナ基板上にナノ結晶膜を塗布し、450 °C で 6 時間加熱してセンサ素子を作製した。電気抵抗測定は、4V の直流電圧を素子と基準抵抗に印加し、乾燥条件下でセンサ感度を算出した。センサ素子を空気中(流量: 100 mL min^{-1}) で前処理 (450°C, 1 時間) 後、4 V の直流電圧を印加し空気(流量: 100 mL min^{-1})を 30 分流通後、パーミエーターでガス化させた有機リン化合物を 15 分間流通させ、再び空気(流量: 100 mL min^{-1})を 30 分流通させて、400 °C におけるセンサ素子の電気抵抗変化を測定した。有機リン系化合物として液体状のジメチルメチルホスホナート (DMMP) を用いてサンプルガスを調製した。DMMP 濃度は重量減少量と希釈ガス量から、ガスの放出速度を計算し、そこから濃度を算出した。

３．結果および考察

XRD 測定および TEM 観察により、粒子サイズは約 5 nm であり、HAADF-STEM による元素マッピング分析により、P は分散して存在していることが確認された。SnO_2 及び P 添加 SnO_2 (1, 5, 10, 15 mol%)について、400℃において DMMP に対するセンサ測定を 5 cycle 行った。その結果、一部のセンサにおいて可逆的な応答が確認できた。 P 添加 SnO_2 は無添加 SnO_2 よりも高い感度を示した。最大感度は 10 mol%ドープ試料で S = 20.1 を示した。しかし、SnO_2 および 1 mol% P-SnO_2 は 3 cycle 以降ほとんど応答を示さなくなった。DMMP ガス通気後の SnO_2 センサ表面の蛍光X線分析を行ったところ、過剰量の P が存在していた。これは、センサ材料表面で DMMP との不可逆的な反応が生じ、中間生成物が表面に強く吸着・残留しているためと考えられる。一方で、P を過剰に添加したセンサにおいては、可逆的な応答が得られたため、P ドープサイトにおいて定常的な DMMP の表面反応が生じている可能性がある。

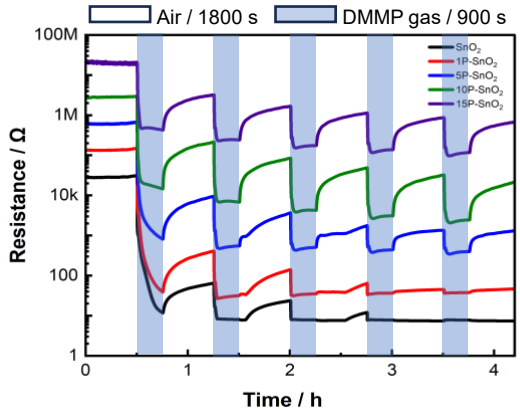


Fig. 1. Transient electrical resistance curves of SnO_2 and P-doped SnO_2 in response to DMMP (4 ppm) in air at 400℃.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SnO_2ナノ粒子から成るマクロ構造がガスセンサ特性に及ぼす影響

〇マシバ　フェリペ　ヒロシ，末松 昂一，渡邉 賢，島ノ江 憲剛（九州大学）

Effect of Macrostructure Assembled from SnO_2 Nanoparticles on Gas-Sensing Properties

Felipe Hiroshi Mashiba, Koichi Suematsu, Ken Watanabe, and Kengo Shimanoe (Kyushu Univ.)

1. Introduction

Semiconductor gas sensors utilizing metal oxides, such as SnO_2, are widely employed due to their high sensitivity and low cost. Their sensing mechanism relies on resistance changes resulting from interactions between adsorbed oxygen species and target gases. While nanoscale properties—such as particle size and the presence of catalytic additives—have been extensively studied, the influence of macrostructural features, including aggregate size and electrode configuration, remains relatively underexplored[1]. In this study, we focus on micrometer-sized SnO_2 aggregates and increased electrode spacing within the sensing film. By systematically varying these parameters, we examine their impact on sensor response, aiming to provide insights into the rational design of sensing films.

2. Experimental

SnO_2 nanoparticles were synthesized via a hydrolysis-based method. Tin(IV) chloride was added dropwise to ammonium hydrogen carbonate under vigorous stirring for 2 hours. The resulting gel was washed by repeated centrifugation to remove Cl^- ions and then dried at 60°C for 24 hours. The dried powder was ground and calcined at 600°C for 3 hours under an O_2 flow. To produce coarse- and medium-sized aggregates, the calcined powder was classified via low-speed centrifugation, where the supernatant yielded finer aggregates and the precipitate yielded coarser ones. A finer aggregate sample (fine-SnO_2) was prepared by applying a solvent substitution step before drying, in which water was replaced with ethanol to suppress aggregation. The materials were characterized by X-ray diffraction (XRD) for crystal structure, scanning electron microscopy (SEM) for morphology, nitrogen adsorption–desorption isotherms (BJH method) for surface area and pore structure, and laser diffraction for aggregate size distribution. Sensing films were fabricated by screen printing SnO_2 paste onto alumina substrates with gold interdigitated electrodes. While the electrode gap varied, the number of gaps was fixed at four. Gas-sensing measurements were conducted over the temperature range of 250–350°C using H_2 as the target gas.

3. Results and Discussion

XRD analysis confirmed that all three SnO_2 samples exhibited a tetragonal rutile structure (ICSD: 92552), with a crystallite size of approximately 17 nm. SEM and particle size distribution analyses revealed distinct differences in aggregate sizes among the samples, corresponding to approximately 0.1, 1, and 10 µm, respectively. BJH pore size distribution analysis further showed that the pores between aggregates varied noticeably and were greater than 100 nm, measurable only for fine-SnO_2 via nitrogen adsorption–desorption. These results suggest that, although differences in nanostructure were relatively minor, the macrostructure differed significantly. The sensor response to H_2 gas at 300°C was evaluated for fine-SnO_2 with various electrode gap sizes (Fig. 1). The sensor with a 500 µm gap exhibited a significantly higher response than that with a narrower gap, likely due to more effective utilization of the sensing layer; increased electrode spacing may result in a greater effective sensing thickness. As shown in Fig. 2, at a fixed electrode gap of 90 µm, the fine-SnO_2 sensor exhibited the highest response among the three aggregate sizes, indicating that smaller aggregates promote more efficient gas diffusion. In films composed of fine aggregates, gas molecules can more readily penetrate the structure, allowing interaction with a larger volume of sensing material, as the aggregate size is compatible with the gas diffusion length. In contrast, coarse aggregates restrict reactions primarily to the surface, as the diffusion length is much shorter than the aggregate size, thereby limiting the effective sensing volume. Overall, these findings demonstrate that macrostructural factors—particularly aggregate size and electrode gap—have a significant impact on gas-sensing performance, likely by influencing gas diffusion and the efficient utilization of the sensing film.

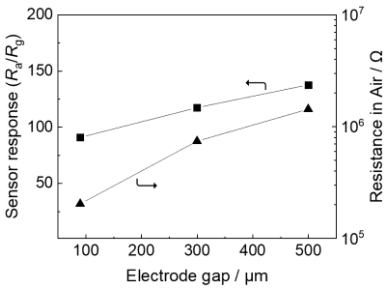


Fig. 1 Sensor response and electrical resistance in air as a function of electrode gap at 300°C under 50 ppm H_2.

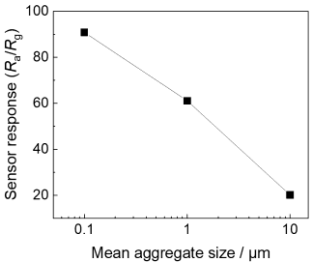


Fig. 2 Sensor response as a function of aggregate size at 300°C under 50 ppm H_2.

(1) J. Tamaki, A. Miyaji, J. Makinodan, S. Ogura, S. Konishi, *Sens. Actuators B*, **108**, 202–206 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:45 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生02

座長:上田 太郎(長崎大学)

主催：化学センサ研究会

11:00 ~ 11:15

[S9_1_05]

Pt担持ZnOナノ結晶のエタノール検知メカニズムの解明

〇大畠 有登[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

11:15 ~ 11:30

[S9_1_06]

Operando分光法を用いたPt担持WO_3のエタノール検出メカニズムの解析

〇米田 颯城[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

11:30 ~ 11:45

[S9_1_07]

SnO_2ナノロッド粒子による薄膜ガスセンサの作製とその応答特性

〇富岡 登[1]、末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

Pt 担持 ZnO ナノ結晶を用いたエタノール検知メカニズムの解明

〇大畠有登 [1], 猪股雄介 [2], 木田徹也 [3]

Mechanistic Investigation of the Ethanol Detection using Pt-ZnO Nanocrystals

Yuto Ohata,[1] Yusuke Inomata,[2] and Tetsuya Kida[3]
(GSST[1], FAST[2], IINa[3])

１．目的

ZnO は優れたガス応答特性と広いバンドギャップを兼ね備えた n 型半導体であり、ガスセンサ材料として広く用いられている。一方、貴金属である Pt を ZnO に担持することで、触媒活性が向上し、ガス応答特性や選択性の向上が期待される。本研究では、Pt 担持 ZnO ナノ結晶に注目し、特に窒素雰囲気下におけるエタノール検知メカニズムの解明を目的とした。従来の表面酸素中心のモデルでは説明できない応答現象である。特に N_2雰囲気下における高感度応答を調査することで、より本質的なガス検知機構の解明を目指す。また、Operando DRIFTS 測定および Operando ラマン分光測定を用いることで、中間体種や格子酸素の役割を明らかにし、Pt/ZnO における新たな検知メカニズムの構築を目指す。

２．実験

Pt/ZnO ナノ結晶は、ホットソープ法により合成し、白金前駆体の加える量を調整することで ZnO、0.1 wt% Pt/ZnO、5 wt% Pt/ZnO ナノ結晶を得た。センサデバイスは、ZnO、0.1 wt% Pt/ZnO、5 wt% Pt/ZnO のペーストを金電極が櫛形状に形成されたアルミナ基板上に、スクリーン印刷し、白金線をつなげて作製した。Pt/ZnO ナノ結晶におけるエタノール検知メカニズムを明らかにするため、オペランド DRIFTS（拡散反射赤外フーリエ変換分光法）およびオペランドラマン分光を行った。DRIFTS 測定は、Air 雰囲気下および N_2雰囲気下の 2 つの異なるガス環境下で行った。Air 雰囲気下での測定は、従来の吸着酸素種を介した検知メカニズムに基づく中間体の生成や挙動を確認することを目的とした。一方、N_2雰囲気下での測定は、大気中酸素の影響を排除し、エタノールと酸素空孔や格子酸素といった内在的な構造との相互作用を調査した。DRIFTS 測定に続き、同様のガスサイクル条件下でオペランドラマン分光を行った。このラマン測定により、エタノール検知における酸素欠陥や格子酸素の関与を明らかにできる。

３．結果および考察

Air 雰囲気下における DRIFTS 測定では、エタノール導入後、1346 cm^{-1}、1443 cm^{-1}付近および 1558 cm^{-1}付近に吸収帯が現れ、これらはカーボネート種やアセテート種などの中間体の生成に対応するものである。これらのピークは、表面酸素へのエタノールの解離吸着やその後の酸化反応を反映しており、従来報告されている表面酸素を介した検知メカニズムと一致する。一方で、N_2雰囲気下での測定では酸素供給が遮断された状態であるにもかかわらず、特に 5Pt-ZnO において Air 中よりも顕著な感度変化が電気抵抗測定により確認された。これは、従来の酸素吸着種との表面反応を前提とした検知メカニズムでは説明困難である。このような特異な応答挙動の背景を明らかにするために、同様の条件下で Operando ラマン分光測定を行った。Fig.1 に示すように、エタノール導入により、ZnO の E_2(high)モードに赤方偏移および強度の減少が確認できた。これらの変化は、ZnO 格子への構造的な歪みや酸素欠陥との相互作用を反映しており、格子酸素が直接反応に関与していることを強く示唆している。以上の結果より、Air 中では表面酸素を介した従来型の反応が支配的である一方、N_2中では格子酸素とエタノールとの反応により格子酸素欠陥が生じている可能性がある。

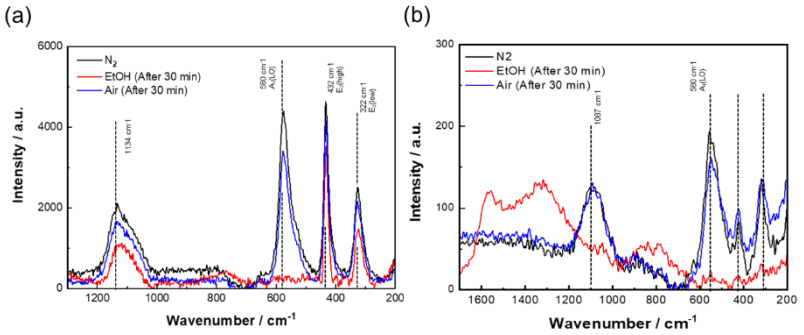


Fig.1 Operando Raman spectra of (a)ZnO and (b)5Pt/ZnO sensor under N_2-EtOH at 350℃.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Operando 分光法を用いた Pt 担持 WO_3 のエタノール検出メカニズムの解析

○米田　颯城 [1]，猪股　雄介 [1]，木田　徹也 [1]（熊本大学 [1]）

Analysis of the EtOH Sensing Mechanism of Pt-loaded WO_3 Using *Operando* Spectroscopy

Soki Yoneda,[1] Yusuke Inomata,[1] and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的

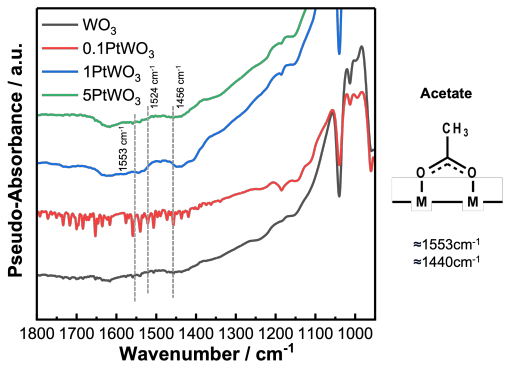
半導体金属酸化物を用いたガスセンサは、呼気による健康診断や工場でのガス漏れ検知など、その高い応用可能性から、様々な分野での利用が期待されている。中でも WO_3 は、広範な動作温度域、優れたガス感度、迅速な応答および回復特性を有することがこれまでに報告されている。しかし、代表的な揮発性有機化合物（VOC）であるエタノールに対する WO_3 の感応特性については、VOC 検知時の動作条件下における詳細な表面状態およびセンサ応答の理解に未解明の部分が残されている。そのため、WO_3 におけるエタノール検知特性を明らかにすることは、より高性能な VOC 検知システムの設計に資する重要な知見となる。本研究では、白金を担持した WO_3 ナノ結晶を作製し、そのガス応答特性を評価するとともに、Operando 分光法を用いてエタノール検知における応答メカニズムの解明を試みた。

２．実験

私たちは、高沸点溶媒であるオレイン酸やオレイルアミンを用いて有機錯体の融解を行うホットソープ法により WO_3 ナノ結晶及び Pt 担持 WO_3 ナノ結晶を合成した。ガス応答特性を評価するため、合成したナノ結晶性粉末を用いて金製の櫛型電極を備えたアルミナ基板上にスクリーン印刷法で材料を塗布し、焼成処理によってセンサデバイスを作製した。特性評価としては、XRD,XRF,SEM,TEM,STEM を用いて構造と組成の両面から合成したナノ粒子の形態、結晶性、元素分布を総合的に評価した。電気抵抗値測定は、200 ℃ から 450 ℃の温度範囲の合成空気雰囲気下でエタノールに対して行い、センサ感度を算出し（センサ感度 S＝空気または窒素中の抵抗 Rg／被検ガス中の抵抗 Ra）、応答特性を評価した。さらに、ガス応答時における表面吸着種や反応中間体、酸素種の移動、さらには構造変化を同時にリアルタイムで観察するために、350 ℃において合成雰囲気および窒素雰囲気下でエタノールを対象とした Operando DRIFTS および Operando Raman 測定を実施した。

３．結果および考察

乾燥条件下での電気抵抗測定の結果、Pt を担持した WO_3 デバイスは、全ての動作温度において WO_3 よりもエタノールに対するセンサ応答が高く、特に 1 wt% Pt-WO_3 で最も顕著な増感効果が確認された。Fig. 1 に示すように、Operando DRIFT 測定での合成雰囲気下で得られた DRIFT スペクトルでは、1 wt% Pt–WO_3 が最も強い中間体であるアセテート種の吸着ピークを示し、反応中間体の形成と反応活性の高さが示唆された。また、同時に実施された排気ガス分析では、1 wt% Pt–WO_3 が他の組成と比較して最も多くの CO_2 を生成しており、エタノールの完全酸化反応が促進されていることが確認された。よって 1 wt% Pt-WO_3 は最適な反応効率で進み、感度の向上が示唆された。また、Operando DRIFTS 測定での窒素雰囲気下での結果では Pt により脱水素化反応が促進され、WO_3 由来の酸素が反応に寄与することが示唆された。Operando Raman 測定で得られた結果では、驚くことに、窒素雰囲気下でのエタノール曝露により WO_3 由来の酸素結合が減少し、合成空気曝露で回復したことから、エタノールが WO_3 由来の酸素と直接反応することが確認された。これらの結果より、中間体の吸着がセンサの感度に強く影響し、エタノール検出メカニズムには触媒効果、表面反応、および WO_3 由来酸素との相互作用が関与していることが示唆された。



Fig,1 Adsorbed species on the surface of sensor after EtOH flow at 350℃.[1,2]

(1) Fontes, E. H.; Piasentin, R. M.; Ayoub, J. M. S.; da Silva, J. C. M.; Assumpção, M. H. M. T.; Spinacé, E. V.; Neto, A. O.; de Souza, R. F. B. Mater. Renew. Sustain. Energy **2015**, 4, 3.
(2) Song, H.; Bao, X.; Hadad, C. M.; Ozkan, U. S. Catalysts. Catal. Lett. **2011**, 141 (1), 43-54.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SnO_2ナノロッド粒子による薄膜ガスセンサの作製とその応答特性

○富岡　登、末松　昂一、渡邉　賢、島ノ江　憲剛（九大）

Fabrication and gas response of thin-film gas sensor using SnO_2 nanorods

Noboru TOMIOKA, Koichi SUEMATSU, Ken WATANABE, Kengo SHIMANOE (Kyushu Univ.)

１．目的

酸化スズ（SnO_2）を主材料とする半導体ガスセンサは、優れた微量ガス検出能と長期安定性から広く研究されている。ガス検出はSnO_2表面の酸素と可燃性ガスの反応に起因し、酸素量減少がセンサの電気抵抗低下をもたらす。このため、材料表面での化学反応促進が高感度化に有効である。粒子表面の化学反応活性は、SnO_2の露出結晶面に影響されるため、材料表面の露出結晶面を精密設計することは、高性能ガスセンサ材料の設計に有効である。これまで我々は、水熱合成により異方成長したSnO_2ナノロッドを合成、その電気抵抗値やセンサ感度を評価した。しかしながら、酸化物粉末を堆積した厚さ数μm 以上の感応膜を利用しているため、膜内でのガス拡散の影響が大きく、粒子表面の結晶面の特性が反映されにくい。センサ膜内のガス拡散性が及ぼすセンサ応答への影響を軽減するためには、SnO_2の分散液を利用した感応膜の薄膜化が有効である。そこで本研究では、SnO_2の形状および露出結晶面がセンサの電気特性、ガス応答特性に与える影響を解明することを目的とし、異方性SnO_2ナノロッドを用いた薄膜センサを作成、その電気抵抗及びガスに対するセンサ応答をナノ粒子薄膜・厚膜センサと比較・検証した。

２．実験

SnO_2ナノロッド、ナノ粒子分散液は水熱合成法により得た。スズ酸ゲルを 10% テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液に溶解させ、260°C、40 h、水熱処理することで SnO_2 ナノロッドゾルを得た。また同ゲルをアンモニア水により pH 調整後、200°C、10 h、水熱処理することで SnO_2ナノ粒子分散液を得た。得られた各分散液を、金電極を印刷したアルミナ基板上にスピンコートすることで、SnO_2薄膜を作成し、600°C、3 h、酸素流通下で焼成することでセンサ素子を得た。得られたセンサを用いて合成空気（Air）中の電気抵抗およびガスセンサ応答特性を評価した。なおセンサ感度は Air 中とガス共存 Air 中の電気抵抗値比と定義した。

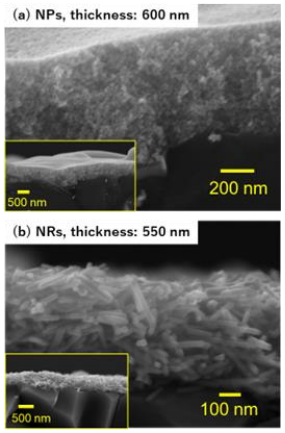


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of SnO_2 (a) nanoparticles and (b) nanorods thin films.

３．結果および考察

SnO_2 ナノロッドおよびナノ粒子分散液を用いて得られたセンサ感応膜の 600°C 焼成後の断面 SEM 像を Fig. 1 示す。これより、ナノ粒子では粒子の凝集が見られず、微細なナノ粒子が高分散化しており、感応膜内にナノ粒子間の細孔が形成されていることが明らかである。またナノロッド薄膜においても、分散した膜が形成されており、粗大なナノロッドが細孔を形成していることが確認された。なおナノ粒子、ナノロッド薄膜の膜厚は約 600、550 nm であった。

得られた薄膜センサと SnO_2ナノ粒子の焼成粉末をスクリーン印刷した厚膜センサの 350°C、水素に対するセンサ感度の水素濃度依存性を Fig. 2 に示す。これより、SnO_2ナノ粒子によるセンサ感度を比較すると、薄膜化によりセンサ感度が 1 桁以上増大した。これは、薄膜化により水素のセンサ膜内への拡散効率が向上したためと考えられる。次に薄膜センサでは、ナノ粒子は感応膜内の粒子充填密度が高く、ガス拡散性が低いにも関わらず、ナノロッドより大きな感度を示す結果となった。SnO_2ナノロッドを用いた場合、反応性の低い{110}の露出率が高く、感応膜全体における反応性がナノ粒子に比べて低いことがその要因として考えられる。また、ナノロッドはナノ粒子に比べてセンサ感応膜内の粒子間界面が少なく、さらに反応性の低い面が粒子間界面を形成しやすいため、これがセンサ応答に影響する因子となることが考えられる。

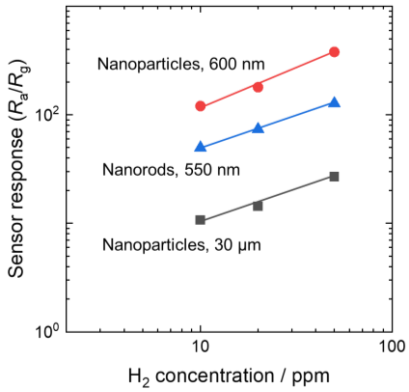


Fig. 2 H_2 concentration dependence of the sensor response at 350°C.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 13:15 ~ 14:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生03

座長:末松 昂一(九州大学)

主催：化学センサ研究会

13:15 ~ 13:30

[S9_1_08]

四元系アモルファス酸化物ナノ粒子を用いたアセトンの選択的検知と酸化反応機構との相関

〇城野 由羽[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

13:30 ~ 13:45

[S9_1_09]

単斜晶酸化タングステン/多層カーボンナノチューブのガス検知特性

〇許 子文[1]、臧 [1]、羅 源深[1]、橋新 剛[2] (1. 熊本大学大学院自然科学教育部（Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University）、2. 熊本大学大学院先端科学研究部（Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University））

13:45 ~ 14:00

[S9_1_10]

白金担持酸化タングステン膜を用いた抵抗変化型水素センサデバイスの最適化

〇箱嶋 紗希[1]、岡崎 慎司[1]、笠井 尚哉[1] (1. 横浜国立大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

四元系アモルファス酸化物ナノ粒子を用いた アセトンの選択的検知と酸化反応機構との相関

○城野由羽 [1]，猪股雄介 [2]，木田徹也 [3]
（熊本大院 [1]，熊本大院先端科学研究部 [2]，熊本大産業ナノマテリアル研究所 [3]）

Selective acetone detection with quaternary amorphous oxide nanoparticles: Correlation with oxidation mechanism

Yu Jono,[1] Yusuke Inomata,[2] and Tetsuya Kida[3] (Kumamoto Univ. Graduate School.,[1] Kumamoto Univ. Graduate School. Faculty of Advanced Science and Technology.,[2] Kumamoto Univ. Institute of Industrial Nanomaterials.[3])

１．目的

半導体ガスセンサによるアセトン検出では、高温動作や低選択性、メカニズムの未解明が課題である。アセトンはルイス酸点に吸着するため、[1)] p-ブロック金属酸化物上のルイス酸点を増やすことで、アセトン検知性能の向上が期待される。これまで単一金属酸化物と比較して、アモルファス In-Sn-Zn 酸化物（ITZO）ナノ粒子やアモルファス Ga-In-Sn-Zn 酸化物（GITZO）ナノ粒子のアセトン吸着サイト量が増加し、アセトン検知性能の向上に寄与することを明らかにした。[2, 3)]そこで本研究では、合成したアモルファス GITZO ナノ粒子のアセトンガス選択性の要因について明らかにするため、アセトンガスと干渉成分として知られるエタノールを用いた種々の分光測定による反応機構解析を行った。アモルファス GITZO ナノ粒子とアモルファス ITZO ナノ粒子の比較も行った。

２．実験

アモルファス GITZO ナノ粒子は、ホットソープ法で合成した。この材料粉末を、キャラクタリゼーション後に櫛型 Au 電極付きのアルミナ基板にスクリーン印刷によって塗布・焼成し、センサデバイスを作製した。ガス検知特性は、4 V の直流電圧を印加し、アセトンガスに対する基準抵抗の電気抵抗変化を 150～350°C の温度範囲で測定することによって評価した。センサ応答は、空気中と標的ガス中の電気抵抗値の比から算出した。ガス応答機構は、ガス吸着測定、昇温脱離法（TPD）、ガス流通下での *operando* 拡散反射フーリエ変換赤外分光（DRIFTS）測定、および UV-Vis 測定によって解析した。

３．結果および考察

GITZO センサは、従来の単一金属酸化物（SnO_2 や ZnO 等）のセンサよりも低温の 250°C で、最も高い応答（R_{air} / R_{gas} = 79）を示し、アセトンガスを選択的に検出した。TPD 測定より、GITZO 材料表面にはアセトンガスの吸着サイトがエタノールガスの場合よりも多く存在し、吸着サイト量がアセトン選択性に寄与すると示唆された（Fig. 1a）。また、*operando* DRIFTS 測定より、ルイス酸点の存在や、アセトンガス流通下で OH 基の減少および酸化中間体であるカルボン酸塩の形成が観測された（Fig. 1b）。さらに、*operando* UV-Vis 測定より、アセトンガス流通下で GITZO 材料表面の電子状態の変化が確認された。これらの反応機構解析から、センサ応答は材料表面のルイス酸点に吸着したアセトンの部分酸化分解反応と関連することが分かった。GITZO が ITZO と比較しセンサ感度やガス選択性が向上したのは、四元化によるルイス酸点の増加や触媒活性の高さによるものと示唆された。

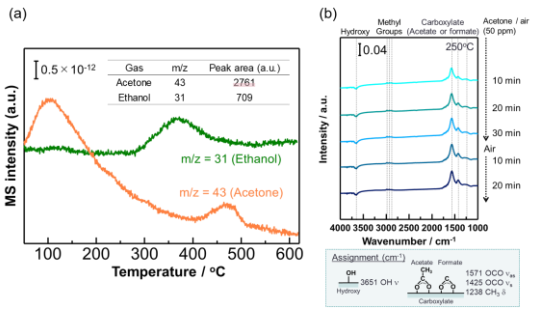


Fig. 1 (a) Acetone/Ethanol-TPD peaks of GITZO nanoparticles and (b) *Operando* DRIFTS spectra of ad-species on GITZO nanoparticles during acetone/air exposures at 250°C. Conditions: acetone/air, 50 ppm; flow rate, 100 ml/min.

参考文献

(1) M. I. Zaki et al., *Langmuir*, **17**, 768-77410 (2001).
(2) Yusuke Inomata et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **7**, 20003−20011 (2024)
(3) 城野 由羽, "四元系 Ga-In-Sn-Zn アモルファス酸化物ナノ粒子のアセトンガス検知特性", 電気化学会第 92 回大会, 東京農工大学小金井キャンパス, 2025 年 3 月 18 日(火).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

単斜酸化タングステン/多層カーボンナノチューブのガス検知特性

〇許 子文[1]，臧 凱[1]，羅 源深[1]，橋新 剛[2]（熊本大院自然[1]，熊本大院先端[2]）

Gas Sensing Properties of Monoclinic Tungsten Oxide/Multi-Walled Carbon Nanotube Composites

Ziwen Xu,[1] Kai Zang,[1] Yuanshen Luo,[1] and Takeshi Hashishin[2] (GSST, Kumamoto Univ.,[1] FAST, Kumamoto Univ.[2])

１．目的

NO_2は光化学スモッグや酸性雨の原因となる有害物質であり[1]，その高感度な検知が求められている。金属酸化物半導体（WO_3）のガスセンサは低コスト,高感度,優れた応答・回復特性[2]を有することから広く研究されている。一方,CNT は低抵抗かつ高比表面積でセンサ性能の向上が期待される。本研究では,多層カーボンナノチューブ（MWCNT）と単斜晶酸化タングステン（m-WO_3）を複合化し,中低温領域（50～250°C）でのNO_2 検知特性を調べた。

２．実験

8 mMの$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$・$5H_2O$ 水溶液を調製し，80°Cに加熱した。また，6 M の HNO_3を 75°Cに保ちながら,8 mM の$(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}$・$5H_2O$ 水溶液を加え，黄色の沈殿を得た。得られた沈殿を暗所で 24 時間攪拌後，遠心分離し，3 回洗浄し，80°C で 24 時間乾燥して H_2WO_4粉末を得た。この粉末を純水に入れ，pH1.5 に調整した水懸濁液をテフロン内筒付オートクレーブに入れ，180°C にて 24 時間の水熱合成を行った。放冷した生成物をろ過，乾燥し，単斜晶 WO_3を得た。WO_3と MWCNT をそれぞれ純水に加えた懸濁液を調製した。WO_3/MWCNT 複合化膜の成膜は，金電極付きアルミナ基板に MWCNT を塗布，乾燥後，MWCNT に対して WO_3 が体積比で 5～100%となるように滴下，乾燥（70°C, 1 h）後，250～400°C で段階的に焼成し，センサ素子とした。

３．結果および考察

合成された WO_3粉末の X 線回折（XRD）パターンは，ICDD（No. 01-083-0950）に対応する単斜晶系 WO_3（monoclinic WO_3）と一致し，単相の m-WO_3であることを確認した。特に，(002)，(020)，(200) に対応する明瞭かつ高強度のピークが観察された（D_{002}＝71 nm, D_{020}＝71 nm, D_{200}＝85 nm）。(022) と(202)の結晶子径（D_{022}＝57 nm D_{202}＝53 nm）と比較し，(002)，(020)，(200) の結晶子径が大きいことから，m-WO_3結晶がこれらの方向に優先成長していることを示唆している。NO_2（5 ppm）曝露時における操作温度 50, 150, 250 °C における各センサの応答を WO_3/CNT の体積比の違いによって比較したものである（Fig. 2a）。全温度において，体積比 0.5 付近でセンサ応答が最小となり，体積比が 0.5 のとき電子と正孔が互いに打ち消し合い，再結合が起こるためと考えられる。体積比 0.8 で最大の応答が観測された。特に 50°C では，最も高い応答が得られたことから，低温での高感度検出が可能であることが示された。これは，適切な WO_3と CNT の体積比により形成された p-n 接合構造が，電子移動と NO_2吸着の両面で最適化された結果であると考えられる。操作温度を 50°C に固定し，NO_2濃度（0.5 ppm および 5 ppm）に対する応答の違いを比較した結果（Fig. 2b）から，体積比の増加に伴いセンサ応答が増加する傾向が確認された。

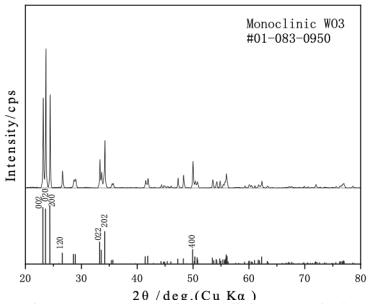


Fig. 1 XRD pattern of monoclinic WO_3. The bar graphs are based on the PDF database of monoclinic WO_3(#01-083-0950).

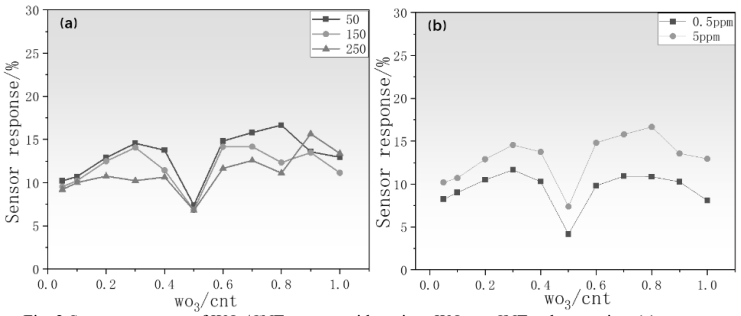


Fig. 2 Sensor responses of WO_3/CNT sensors with various WO_3-to-CNT volume ratios: (a) responses to 5 ppm NO_2 at operating temperatures of 50°C, 150°C, and 250°C; (b) responses to 0.5 ppm and 5 ppm NO_2 at 50°C.

(1) A. Afzal, N. Cioffi, L. Sabbatini, L. Torsi, NOx sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives. *Sens. Actuator B* **171**, 25–42 (2012).
(2) Li, Z., et al, A review on WO_3 based gas sensors: Morphology control and enhanced sensing properties. *J. Alloy. Compd.*, **820**, 153194 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

白金担持酸化タングステン膜を用いた抵抗変化型水素センサデバイスの最適化

○箱嶋紗希，岡崎慎司，笠井尚哉（横浜国立大学）

Optimization of chemiresistive hydrogen sensor device using a film of platinum-supported tungsten oxide

Saki Hakoshima, Shinji Okazaki, and Naoya Kasai (Yokohama National Univ.)

１．目的

現在，水素エネルギーシステムの普及に大きな期待が集まっている．しかし，水素は空気中の爆発範囲が4.0～75.0 vol.%と非常に広いため，爆発・火災の危険性が高いことが懸念されている．よって，一定の空間あたりにスポット型センサを 1 カ所設置するなどの一般的な水素センサシステムではなく，よりきめ細かくセンサデバイスを設置して多点センサシステムを構築することが望ましい．白金を担持した酸化タングステンは，定常状態において，数百 MΩ もの抵抗値を有するが，水素の存在により電気抵抗が大きく減少し，その変化の大きさは数桁に及ぶ [1]．本研究では，白金触媒を担持した酸化タングステン膜を用いた抵抗変化型水素センサデバイスの開発を目指し，センサ性能を大きく左右する薄膜の作製条件の最適化を行った．

２．実験

水素感応膜の作製方法　白金触媒を担持した酸化タングステン（Pt/WO_3）はゾルゲル法によって作製した．まず，0.5 M タングステン酸ナトリウム溶液を陽イオン交換樹脂に流通することによりプロトン交換した．得られた溶液に所定濃度の塩化白金酸水溶液及びエタノールを添加して前駆体溶液とした．これを石英ガラス板上に櫛形電極を形成させたセンサ基板に塗布し，室温で 1 時間乾燥させた後，空気中 500℃，1 時間の焼成を行い，Pt/WO_3 膜を基板に固定化した．なお，櫛形電極の櫛部分は 5 × 7 mm，櫛数は 132 本で電極間距離は 5 μm とした．また，両端にはパッド部を設け，導電性ペーストを用いて導線を取り付けた．

センサデバイスの評価　デバイスに 1 V の直流電圧をかけ，乾き空気・湿り空気雰囲気下で，実験を行った．湿り空気の場合には，ボンベから加湿装置を通して，混合器に繋いだ．合計流量を常に 1.0 L/min とし，5 分間空気を流通した後，5 分間空気中 4 vol.%の水素を曝露させた．その後，再び空気に置換し，デバイスの抵抗値の経時変化を測定した．測定はすべて室温下（22±3℃）で行った．

３．結果及び考察

図 1 に電極材料について検討した結果を示す．この結果より，Pt 電極と ITO 電極は，Au 電極と比較して，より優れた水素応答性を示すことが分かる．しかし，ITO 電極は復帰速度が小さいため，Pt 電極を用いたセンサデバイスが最適と考えられた．また，この結果より Pt/WO_3 と各電極の界面状態に違いが生じることが分かり，この原因として，界面の接触抵抗や電極の触媒活性の違いが考えられた．さらに，Pt 電極自体が触媒となって反応を促進していることも考えられた．図 2 に膜厚の影響を検討した結果を示す．膜厚の制御は，センサ基板に前駆体溶液をスピンコートする際のスピンコーターの回転数を変化させることで行った．この結果より，膜厚が小さくなるにつれて，より大きな水素応答幅が確認できる．しかし，2000 rpm の場合には，応答時間が大幅に長いため，1000 rpm で作製したセンサデバイスが最適と考えられた．また，この結果より，膜厚の違いにより反応プロセスが変化したことや，膜厚が小さくなったことで Pt 電極の触媒活性が増したことが考えられた．その他，焼成温度の最適化を行った後，最適な作製条件のセンサについて感度，応答再現性，個体差，耐湿性の評価を行った．今後は，Pt/WO_3 と電極の界面状態や膜厚が電気特性に与える影響を定量化し，センサの更なる高性能化を目指す．

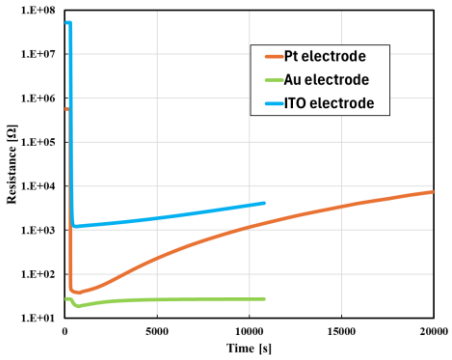


Fig. 1. Effect of electrode material on sensor response.

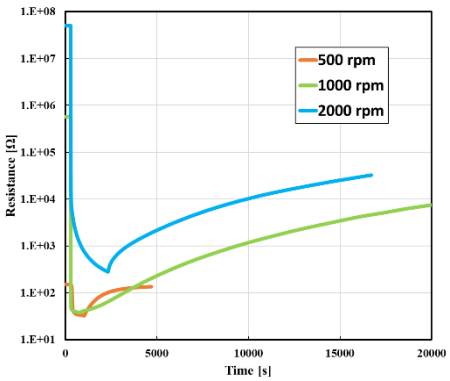


Fig. 2. Effect of film thickness on sensor response.

(1) 岡崎慎司，山作直貴：「RFID 技術の化学センサ応用－ガスセンサを中心とした近年の動向」，次世代センサ，Vol.26，No.2，pp.6-8（2017）．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス学生04

座長:橋新 剛(熊本大学)

主催：化学センサ研究会

14:00 ~ 14:15

[S9_1_11]

s-ADH修飾多孔質炭素電極を用いた印刷型アセトンガスバイオセンサの作製と評価

〇早瀬 楓[1]、Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

14:15 ~ 14:30

[S9_1_12]

金属酸化物系検知極を用いたジルコニアセンサのCO検知特性—電流検出方式による特性改善—

〇志田 開[1]、上田 太郎[1]、川嶌 謙太郎[1]、山本 吉弘[2]、井澤 邦之[2]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学、2. フィガロ技研株式会社)

14:30 ~ 14:45

[S9_1_13]

線状光源を利用した分布型光ファイバ水素センサの可能性

〇石井 絵理香[1]、岡崎 慎司[1]、西島 喜明[1]、荒川 太郎[1] (1. 横浜国立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S9_1_14]

Pt/TiO_2ダイオードデバイスによるオイル劣化評価モニタリング —陽極酸化条件がセンサ特性に及ぼす影響—

〇小野田 伊吹[1]、川嶌 謙太郎[1]、上田 太郎[1]、葛西 社継[2]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学、2. 出光興産株式会社)

©公益社団法人電気化学会

s-ADH 修飾多孔質炭素電極を用いた印刷型アセトンガスバイオセンサの作製と評価

○早瀬　楓 [1]，レーブ　ノヤ [1]，渡辺　日香里 [1]，四反田　功 [1]，板垣　昌幸 [1]（東京理科大学 [1]）

Fabrication and evaluation of a printed acetone gas biosensor using s-ADH-modified porous carbon electrodes

Kaede Hayase,[1] Noya Loew,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1] (Tokyo University of Science[1])

１．目的

人の呼気や皮膚ガスは身体的・精神的苦痛を伴わない非侵襲的な採取が容易なサンプルとして注目を集めている．中でも，皮膚から放出されるアセトンガスは脂質代謝時に生成され，この濃度を測ることで糖尿病やダイエットの度合いを評価することが可能となる [1]．そのため，現在ではこのアセトンガス濃度をリアルタイムでモニタリングする方法が求められている．しかし，現在報告されているガスセンサは，測定可能濃度域が広く，感度が良好であるものの，リアルタイムでのモニタリングが難しいことや測定機器が大型であることが課題である．Shitanda らはこれまでに，酵素を用いることで選択性が高く，また，スクリーン印刷によって小型で軽量化することで，装着時の違和感がなく，リアルタイムでモニタリング可能な印刷型アセトアルデヒドガスバイオセンサを開発してきた [2]．そこで本研究では，この技術を応用し，皮膚から放出されるアセトンガスをリアルタイムでモニタリングが可能な印刷型アセトンガスバイオセンサの作製と評価を行った．

２．実験

MgO 鋳型炭素（MgOC）の表面に電子線を照射してラジカルを発生させ，その後エポキシ基を有するメタクリル酸グリシジル（GMA）をグラフト重合させ，これをグラフト重合した MgOC（GMgOC）とした．この GMgOC と PVdF を NMP と混合することで GMgOC インクを調製した．基板には，溶液は通さず，ガスのみを透過する多孔質ポリイミドフィルムを用いた．このフィルム上に作用極として GMgOC インク，対極としてカーボンインク，参照極として Ag/AgCl インクをスクリーン印刷することで電極を作製した．作製した電極の作用極上に第二級アルコールデヒドロゲナーゼ（s-ADH）を修飾することでアセトンガスセンサを作製した．測定溶液には，10 mM 1-Methoxy PMS，1 mM NADH を含む 0.1 M リン酸緩衝液（pH 7.0）を用いて，PDMS 製のチャンバー内に封入した．本センサの測定原理としては，まず作用極上で 1-Methoxy PMS が還元される．これが NAD^+を還元して NADH を生成し，NADH と s-ADH の間でアセトンが還元され，2-プロパノールが生成される．これら一連の反応に伴い，電極には還元電流が流れ，アセトン濃度の変化を検出することができる（図 1）．上記のセンサを用いて，皮膚アセトンガス濃度を含む 50 ~ 1000 ppb の濃度範囲でクロノアンペロメトリーを行い，基質の濃度依存性と皮膚ガス濃度域で応答が見られるかを評価した．

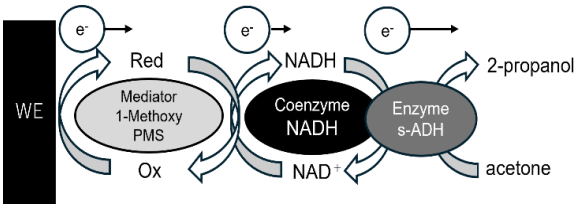


図 1 アセトンガスセンサの測定原理

３．結果および考察

クロノアンペログラムから得られたアセトンガスセンサの検量線を図 2 に示す．図 2 より，50 ~ 1000 ppb の濃度範囲でアセトンガス濃度の増加に伴い電流密度の増加が確認された．また，検出下限は 73 ppb であった．人の皮膚から放出されるアセトンガス濃度は 77 ppb ~ 205 ppb [3] であるため，本アセトンガスセンサを用いて皮膚ガス中のアセトンガスをモニタリングできる可能性が示唆された．

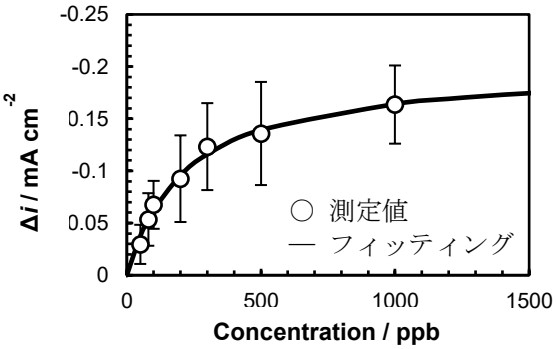


図 2 アセトンガスセンサの検量線

(1) M. Ye et al., *Biosens. Bioelectron.*, 73, 208(2015).
(2) I. Shitanda et al., *Biosens. Bioelectron.*, 238, 115555(2023).
(3) N. Yamane et al., *Clin. Chim. Acta.*, 365, 325(2006).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金属酸化物系検知極を用いたジルコニアセンサの CO 検知特性
—電流検出方式による特性改善—

〇志田開[1]，上田太郎[1]，川嶌謙太郎[1]，山本吉弘[2]，井澤邦之[2]，兵頭健生[1]（長崎大学[1]，フィガロ技研[2]）

CO Sensing Properties of Zirconia-Based Sensors Using Metal Oxide-Based Sensing Electrodes
—Improvement in Sensing Properties Using Short-Circuit Current—

Kai Shida,[1] Taro Ueda,[1] Kentaro Kawashima,[1] Yoshihiro Yamamoto,[2] Kuniyuki Izawa,[2] and Takeo Hyodo[1]
(Nagasaki Univ.,[1] Figaro Engineering Inc.[2])

１．目的

一酸化炭素 (CO) は人体に悪影響を及ぼすが，無色・無臭の気体であり，人間がその発生に気づくことは困難である．そのため，高性能な CO センサの開発が求められている．種々の方式の CO センサが研究・開発されているなかで，安定化ジルコニア (YSZ) に Au を添加した $ZnCr_2O_4$ を検知極 (SE) として取り付けた固体電解質ガスセンサが CO に良好な起電力応答を示すことが報告されている[1]．我々も，$ZnCr_2O_4$ 系 SE を用いたセンサの CO 応答特性を評価したところ，Au を添加することで起電力が負の方向に増加すること，応答値は CO 濃度の対数とほぼ直線関係を示すこと，この応答は三相界面（検知極/YSZ/ガス）で発生する混成電位が影響していることを明らかにした[2]．そこで，この起電力を駆動力として電極間を短絡させた際の電流値を応答信号とすることで，センサの応答値が CO 濃度に対して直線的に増加するようになり，CO の定量検知特性が向上すると考えた．本研究では，検知極の Au 添加量を変化させたセンサを作製し，これらの CO に対する起電力応答および短絡電流応答を評価することで，応答値が CO 濃度と直線関係を示すセンサを開発することを目的とした．

２．実験

$ZnCr_2O_4$ 粉末（高純度化学研究所製）にナノ Au コロイド溶液（粒子径：5-10 nm，田中貴金属製）を添加し，メノウ乳鉢で混合・乾燥することで，*m* wt%の Au を添加した粉末を得た（*m*Au-$ZnCr_2O_4$ (*m*: 1, 5, 10) と表記）．作製した粉末はα-テルピネオールを加えて混練し，YSZ 基板上に SE としてスクリーン印刷した．その後，基板裏面に対極 (CE) として Pt ペーストを印刷したのち，大気中で熱処理 (1050°C, 2 h) することでセンサ素子を得た．これらの CO 応答特性は，550–610°C で，乾燥空気（流量：100 cm^3 min^{-1}）に CO (10–1000 ppm) を導入した際の起電力 (E) および短絡電流 (I) を測定することで評価した．応答値 (ΔE, ΔI) は，空気中での出力値 (E_{air}, I_{air}) と CO 雰囲気中での出力値 (E_{CO}, I_{CO}) の差と定義した．

３．結果および考察

550°C における全センサの CO に対する起電力 (E) 応答特性を評価したところ，すべてのセンサの起電力 (E) はほぼゼロであった．そのなかで，$ZnCr_2O_4$ センサは高濃度の CO に対してわずかに正に応答したが，Au を微量 (1 wt%) 添加すると逆にわずかに負に応答するようになり，さらに Au 添加量を増やした *m*Au-$ZnCr_2O_4$ センサ (*m*: 5, 10) は大きな CO 応答を示した．なお，これらのセンサの ΔE は CO 濃度の対数に対してほぼ直線的に増加することを確認した．

また，550°C における全センサの CO に対する短絡電流 (I) 応答特性を評価したところ，これらのセンサの合成空気中での短絡電流 (I) も，ほとんどゼロであった．そのなかで，$ZnCr_2O_4$ センサは，短絡電流応答においても高濃度の CO に対して小さな正の応答を示したが，Au を微量 (1 wt%) 添加すると逆に小さな負の応答を示すようになり，Au 添加量を増やした *m*Au-$ZnCr_2O_4$ センサ (*m*: 5, 10) は特に大きな応答を示した．ΔE と ΔI との応答挙動の Au 添加量依存性がほぼ等しかったことから，短絡電流は電極間の起電力を駆動力として発生したと考えられる．

これらのセンサの ΔI の濃度依存性は，いずれのセンサも，ΔI は 100 ppm 以下の CO 濃度に対して比較的線形に近い関係を示したが，それ以上の濃度では CO 濃度が高くなっても ΔI はあまり増加しなかった．そのなかで，*5*Au-$ZnCr_2O_4$ センサは，*10*Au-$ZnCr_2O_4$ センサよりも高濃度の CO に対して大きな ΔI を示した．詳細は当日報告する．

1） Fujio et al., *Langmuir*, **28**, 1638–1645 (2011).
2） T. Ueda et al., *Chem. Sens.*, **41**(B), 52–54 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

線状光源を利用した分布型光ファイバ水素センサの可能性

〇石井絵理香 [1]，岡崎慎司 [1]，西島喜明 [1]，荒川太郎 [1]（横浜国立大学 [1]）

Possibility of Distributed Fiber-optic Hydrogen Sensors Using String-like Light Sources

Erika Ishii,[1] Shinji Okazaki,[1] Yoshiaki Nishiima,[1]and Arakawa Taro[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

様々な再生可能エネルギーにより水を二次エネルギーである水素に変換することで、局地的に偏在する自然エネルギーを遠隔輸送できる。そのため近年、水素はクリーンなエネルギーキャリアとして注目されている。その反面、水素は最小着火エネルギーが小さく、燃焼範囲が広いという危険な性質を有する上、無色透明・無臭である。そのため水素を安全に取り扱うためには、漏洩検知システムが必要不可欠である。しかしながら既存のスポット型水素センサでは、水素の分布を 3 次元的かつ簡便に実時間計測することは依然として極めて難度が高く、新しい技術によるブレークスルーが求められている。

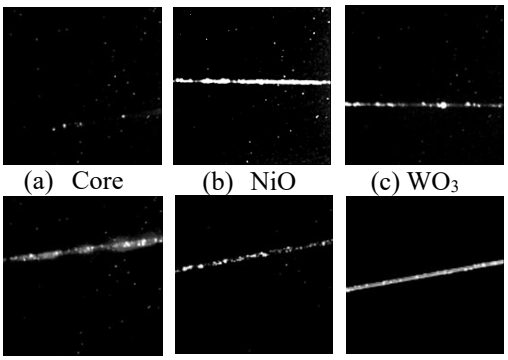
本研究では、長尺の線状光源を用いることで、分布型光ファイバ水素センサの新規なデバイス構造とセンサシステムを構築することを目的としている。具体的には、線状光源と伝送用光ファイバを、水素感応物質である白金触媒担持酸化タングステンで光学接合する独自技術を構想している。この技術を確立できれば、センサデバイス自体の光損失特性に影響を受けにくい、長尺のライン型センサを容易に実現できるため、分布センシングの可能性を大きく拓くことができる。本発表では、その要素技術である線状光源の導入に向け、線状光源に適用可能な高屈折酸化物薄膜の選定等を検討した結果を報告する。

２．実験

種々の高屈折酸化物薄膜をゾルゲル法で固定化した光ファイバを作製した。光ファイバはコア径 200 μm、クラッド径 230 μm のプラスチッククラッド石英コアファイバを使用し、有機溶剤を用いてクラッド層を 50 cm 程度除去した。この部分に、NiO、WO_3、Al_2O_3、TiO_2 及び ZnO の 5 種のゾルゲル溶液をそれぞれ塗布し、空気雰囲気下で 1 時間乾燥させたのち 500℃で 1 時間焼成することで、光ファイバ上に薄膜を固定化した。この試料を波長 1310 nm の LED 光源と光量計に接続し、薄膜からの放射光を赤外カメラ（BK-51IGA, BITRAN）で観察し、その強度や均一性等の光学特性の観点から線状光源としての適用性を評価した。

３．結果および考察

赤外カメラでの撮影画像を Fig.1 に示す。(a) のようにコアが露出されたファイバでは放射光はほぼ見られなかったが、酸化物薄膜を固定化した全てのファイバで線状の放射光が確認された。これらの放射光の強度や均一性等の特性は酸化物種によって異なり、NiO と ZnO で比較的明瞭かつ均一な放射光が見られた。この画像を数値化したデータより算出した規格化輝度値(光入射時と非入射時での輝度値の比)を用いて、より詳細に比較した（Table 1）。なお、放射光と認める規格化輝度値の下限閾値を 1.1 と設定し、放射光平均輝度値を強度、放射光の輝度値の合計を積分光量、放射光の輝度値の標準偏差と伝搬光量の積を不均一度と定義した。線状光源に適した特性は、放射光の強度及び積分光量が大きく、且つ均一性が良好（不均一度が小さい）であることとした。Table 1 より、放射光の強度は WO_3 と NiO、積分光量は Al_2O_3 と ZnO、均一性は NiO と ZnO で優れていた。よって総合的には、NiO 及び ZnO の特性が適しているものといえる。また伝搬光量と放射光強度の間に有意な相関は見られなかったため、屈折率だけでなく透過率の差も放射光の特性に大きく影響していることが示唆された。



(a) Core (b) NiO (c) WO_3 (d) Al_2O_3 (e) TiO_2 (f) ZnO

Fig. 1. Image of emitted light.

Table 1. Comparison of characteristics of each thin film.

	伝搬光量 [nW]	放射光強度[-]	放射光積分光量[-]	放射光不均一度[nW]
Core	306	1.30	22.0	69.1
NiO	12.7	1.39	423	4.93
WO_3	93.0	1.43	295	28.4
Al_2O_3	85.2	1.17	906	5.79
TiO_2	107	1.29	544	32.3
ZnO	3.80	1.29	678	0.490

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt/TiO_2 ダイオードデバイスによるオイル劣化評価モニタリング
—陽極酸化条件がセンサ特性に及ぼす影響—

○小野田伊吹 [1]，川嶌謙太郎 [1]，上田太郎 [1]，葛西社継 [2]，兵頭健生 [1]（長崎大学 [1]，出光興産 [2]）

Monitoring of Oil Deterioration by Using Pt/TiO_2-Based Diode Device
—Influence of Anodizing Condition on the Sensing Properties—

Ibuki Onoda,[1] Kentaro Kawashima,[1] Taro Ueda,[1] Moritsugu Kasai,[2] and Takeo Hyodo[1]
(Nagasaki Univ.,[1] Idemitsu Kosan Co., Ltd.[2])

１．目的

工業用潤滑油やエンジンオイルなど多種多様なオイルが種々の装置に用いられているが，それらが劣化（主に酸化）すると様々な不純物が生成して物性が大きく変わるため，装置の性能低下や故障の原因となる．オイルの劣化を診断するため，その粘度や誘電率，コンダクタンスなどを測定するデバイスが研究・開発されている．しかし，これらデバイスは，オイルが劣化する際に変化する物性を評価していることから，オイルの劣化状態（酸性度）を化学的に迅速・高精度に評価できるデバイスが切望されている．その指標として「全酸価（total acid number (TAN)，オイル中の全酸性成分を中和するのに要する水酸化カリウムの量 [mg-KOH g^{-1}]）」が利用されている．ただし，この値は指示薬滴定法や電位差滴定法など煩雑で時間がかかるバッチ測定が主流である．現在，TAN をオンライン計測するための様々なデバイスが研究されているが，未だに実用化するのに十分な性能を有していない．当研究室では，陽極酸化 TiO_2 膜に貴金属電極 (M: Pt, Au, Pd) を組み合わせた高感度ダイオード型 H_2 センサ (M/TiO_2) を開発しており [1]，このセンサを，酸化処理を施した工業用潤滑油に浸漬して順バイアス印加時の電流過渡応答を評価すると，酸価に依存した応答値を示すこと，なかでも Pt を電極に用いた Pt/TiO_2 が最大の応答値を示すことを明らかにした [2]．そこで本研究では，陽極酸化条件を変化させて素子を作製して，劣化処理を施したオイルに浸漬した際の応答を評価し，TiO_2 膜の陽極酸化条件とセンサ応答の関係について考察した結果を報告する．

２．実験

Ti 板を 10×5×0.5 mm^3 の大きさに切断し研磨したのち，空気中で熱処理 (600°C, 1 h) した．その後，Ti 板の先端を 0.5 mol dm^{-3} 硫酸水溶液に浸し，電解液温度 20°C で 30 min 陽極酸化することにより Ti 表面に TiO_2 膜を製膜した．その際，印加電圧の上限値 (limited voltage, *L*) を 130, 140, 150, 160 V に設定し，この電圧に到達するまで 60 mA の定電流，到達後は定電圧で陽極酸化した．再び熱処理 (600°C, 1 h) したのち，高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて，Ti および陽極酸化膜の両表面 (3×3 mm^2) に Pt を 100 W で 6 min 蒸着した．両電極の表面に Au ペーストを用いて Au 線を取り付けたのち，熱処理 (400°C, 1 h) することで Pt/TiO_2(*L*) センサを得た．酸化処理時間を変化させて酸化（劣化度）の異なる 5 種類のオイル（Oil(*a*), *a*: オイルの全酸価 (mg-KOH g^{-1}, 0.02（未酸化）, 0.14（48 h 酸化）, 0.26（72 h 酸化）, 0.42（108 h 酸化）, 0.43（132 h 酸化））を作製した．各サンプルオイルにセンサ素子を浸し，30°C の恒温槽中で順バイアス (0.5 V) 印加時の電流過渡応答を評価した．

３．結果および考察

TiO_2 膜作製時の電圧の上限値 (*L*) を 130 V および 160 V で作製した TiO_2 膜の SEM 観察を行ったところ，陽極酸化を行うことで Ti 上に TiO_2 膜が形成したこと，陽極酸化時の印加電圧の上限値 (*L*) が高いと TiO_2 膜が厚膜化することを確認した．ダイオード特性を確認するために，Pt/TiO_2(*L*) センサの大気中での電流 (*I*) – 電圧 (*V*) 特性 (30°C) を評価した．すべての Pt/TiO_2(*L*) センサにおいて，順バイアス時に指数関数的に電流値が増加し，逆バイアス時はほとんど電流が流れない非直線的な *I–V* 特性が得られたことから，TiO_2 が n 型半導体として働き，Pt/TiO_2 界面においてショットキー障壁が形成されていることを確認した．また，順バイアス時の電流値は，*L* 値が小さいほど大きくなることもわかった．

オイル酸価に対する応答を評価するために，酸化処理を施したオイル中での Pt/TiO_2(*L*) センサの電流応答値（印加電圧：0.5 V, 30°C）を測定した．すべてのセンサにおいて，オイル浸漬時の電流値はオイルの酸価 (TAN) にほぼ依存した．また，その値は *L* 値が小さいほど大きくなることもわかった．さらに，対数プロットにおける傾きはすべての Pt/TiO_2(*L*) センサにおいて似た値を示した．詳細は当日報告する．

(1) T. Hyodo et al., *ECS Sens. Plus*., **1**, 013602 (2022), *ACS Sens*., **8**, 51-60 (2023) など
(2) S. Yamanaka et al., *Sens. Actuators B, Chem*., **419**, 136447 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 15:15 ~ 16:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

ガス一般

座長:猪股 雄介(熊本大学)

主催：化学センサ研究会

15:15 ~ 15:30

[S9_1_15]

SmFeO$_3$系材料におけるVOCセンサ特性の向上と電子状態計算による解析

〇城塚 達也[1]、石黒 新典[1]、久龍 昂生[1]、森 雅美[1]、青野 宏通[1]、板垣 吉晃[1] (1. 愛媛大学)

15:30 ~ 15:45

[S9_1_16]

量産可能なCuBr厚膜による超高選択的アンモニア検知

〇上田 剛[1]、中尾 祥一郎[1]、宮崎 洋[1]、谷口 卓史[1] (1. 新コスモス電機株式会社)

15:45 ~ 16:00

[S9_1_17]

High performance zirconia-based H_2 sensor with operability in dual electrochemical mode

〇アンガライニ スリアユ[1]、藤尾 侑輝[1] (1. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

$SmFeO_3$ 系材料における VOC センサ特性の向上と電子状態計算による解析

〇城塚達也 [1]，石黒新典 [1]，久龍昂生 [2]，森雅美 [1]，青野宏通 [1]，板垣吉晃 [1]（愛大院理工 [1]，愛大工 [2]）

Enhancement of VOC Sensing Properties in $SmFeO_3$-Based Materials and Analysis by Electronic Structure Calculations

Tatsuya Joutsuka[1], Shinsuke Ishiguro[1], Kosei Kuryu[1], Masami Mori[1], Hiromichi Aono[1], and Yoshiteru Itagaki[1] (Ehime Univ.[1])

１．目的

揮発性有機化合物（VOCs）は大気汚染や健康被害の原因として問題視されており，高感度かつ高選択的に検出可能なガスセンサの開発が求められている．本研究では，ペロブスカイト型酸化物 $SmFeO_3$ に金（Au）ナノ粒子を担持する触媒効果と，B サイトのコバルト（Co）置換による電気伝導性の改善を組み合わせ，VOC（特にエタノール）検出特性の向上を図るとともに，第一原理計算（DFT）により反応機構を解析した [1].

２．実験

$SmFeO_3$ 粉末はシアノ錯体の熱分解によって合成し，その表面に塩化金酸水溶液を含浸させて乾燥・焼成することで Au を 0，0.5 および 3 wt%担持させた．$SmFe_{1-x}Co_xO_3$（$x = 0.0–0.5$）はグリコサーマル法により合成し，硝酸塩をエタノールに溶解後，エチレングリコールを加えて加熱乾燥し，最終的に 900°C で焼成して得た．作製した試料については X 線回折（XRD），X 線光電子分光（XPS），走査型電子顕微鏡（SEM），比表面積測定（BET）により構造と表面特性を評価した．ガスセンサ素子はアルミナ基板上の金電極に電気泳動法またはスクリーン印刷法で成膜し，250～350°C においてエタノールおよびトルエンに対する感応特性を測定した．さらに，DFT 計算により吸着エネルギー，酸素拡散障壁，酸素空孔形成エネルギーを算出し，表面反応機構を解析した．

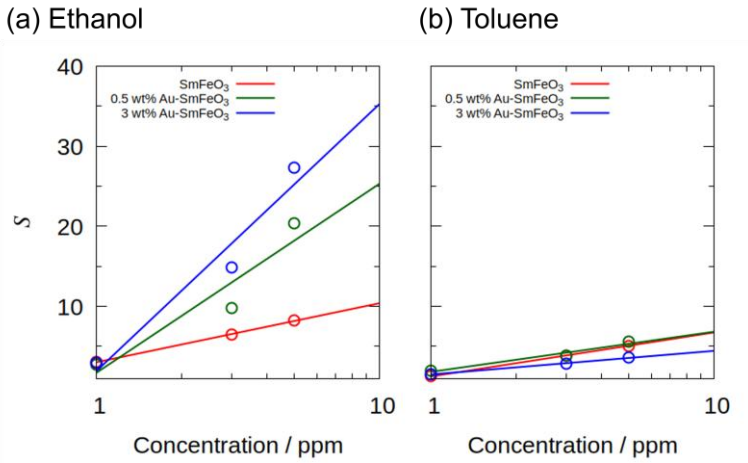


Fig. 1 Concentration dependence of the sensor response for (a) ethanol and (b) toluene at 250 °C using Au-$SmFeO_3$. Here, the sensor response is defined by $S = R_{gas}/R_{air}$, where R_{gas} and R_{air} are the resistance in the presence of VOC gas and air, respectively.

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように，Au を担持した $SmFeO_3$ では，特に 3 wt%担持した場合にエタノールに対する応答が最大となり，ガスに対する抵抗比は 14.8，エタノールとトルエンの選択比は 5.1 を示した．XPS の結果からは Au の添加によって吸着酸素種が増加していることが確認され，SEM および EDS により Au ナノ粒子が表面に均一に分散していることが分かった．DFT 計算では，エタノール分子が Sm サイトおよび Au–$SmFeO_3$ 界面に強く吸着し，Au 表面では酸素の拡散障壁が $SmFeO_3$ 単体に比べて著しく低くなることが明らかとなり，触媒的な三相界面反応が活性化されることが示唆された．一方で，$SmFe_{1-x}Co_xO_3$ については，Co 置換によって電気抵抗が低下し，最適な動作温度も高温域から 250°C へと低減した．特に $x = 0.1$ の組成では，最も高いエタノール応答と良好な選択性が得られ，XRD の結果からはペロブスカイト型構造が保持されつつ格子の収縮が確認された．XPS の解析では Fe/Sm 比が低下し，表面における酸素空孔の増加が示唆された．さらに酸化活性試験では，エタノールに対する分解温度が大幅に低下し，より選択的な酸化反応が可能であることがわかった．DFT 解析の結果，Co 置換により生成される Co サイトと酸素空孔がエタノールの吸着を促進し，選択的応答特性の向上に寄与していることが明確になった．以上の結果から，Au 担持と Co 置換はそれぞれ異なる機構で感応特性を向上させることが示され，両者を組み合わせることで高性能かつ省エネルギー型の VOC センサ開発に向けた新たな知見が得られた．

(1) T. Joutsuka, S. Ishiguro, K. Kuryu, M. Mori, H. Aono, H. Yamaura, and Y. Itagaki, *Sens. Actuators B: Chem.* **442**, 138142 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

量産可能な CuBr 厚膜による超高選択的アンモニア検知

〇上田剛 [1]，中尾祥一郎 [1]，宮崎洋 [1]，谷口卓史 [1]（新コスモス電機 [1]）

Highly Selective Ammonia Detection by Mass Producible Thick Films of CuBr

Tsuyoshi Ueda,[1] Shoichiro Nakao,[1] Hiroshi Miyazaki[1] and Takafumi Taniguchi[1] (New Cosmos Electric Co., Ltd.,[1])

１．目的

アンモニア(NH_3)は人間の活動に密接に関わっている．近年では，ヒトの呼気に含まれる 100ppb レベルの NH_3 を測定することで，慢性肝疾患等の非侵襲的診断が行なえる可能性が報告されている [1]．臭化銅(I)(CuBr)は，NH_3 に対し，室温で非常に高い選択性と大きい応答を示す事から，呼気の測定に適した新センシング材料として注目されている [2]．このセンサは，Cu^+イオンと NH_3 間の選択的な錯体形成に伴って発生する抵抗変化を利用する事から，NH_3 に対して非常に高い選択性が発現する．商用化に当たっては，他方式センサとの差別化の観点から，安価な製造方法を開発する事が望まれる．そこで本報告では，厚膜技術の確立により低コスト量産を実現した酸化物半導体(MOS)センサに倣い，厚膜型 CuBr センサの量産方法確立を目指した．

２．実験方法

既報では，CuBr をペースト化する際にアセトニトリルがよく用いられるが，高揮発性，毒性および CuBr を解離させ Cu の酸化を促進する等の問題から，実際の製造工程には適用し難い．そこで我々は，ハンセン溶解度パラメータ(HSP)[3] を用いて適した溶媒の探索を行なった．HSP では，有機化合物の諸特性が分散項，極性項，水素結合項の 3 つの項のみで定量化される．アセトニトリルと近い HSP を持つ化合物は CuBr に対して好溶媒となると考え，溶媒のリストアップを行なった．その結果，我々は安価，低毒性，適度な沸点(約 200℃)といった特徴を有する炭酸プロピレンを見出した．MOS センサの製造工程と同様に，CuBr ペーストを調製後，Pt 電極付き基板へ塗布，乾燥，加熱することで，ポーラスな内部構造を有する CuBr 厚膜を得た．

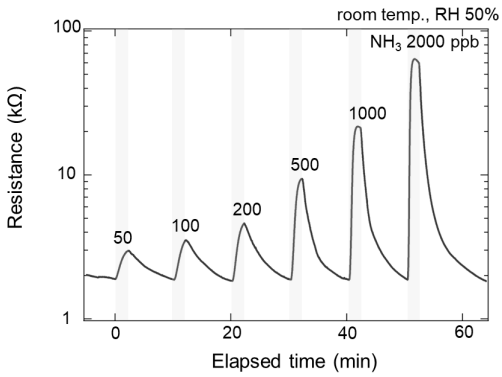


Fig. 1. Sensor resistance upon exposure to NH_3 of 50–2000 ppb.

３．実験結果

図 1 に CuBr センサを NH_3 へ曝露した際の抵抗変化を示す．センサは 50ppb もの低濃度の NH_3 に対して応答を示した．これは，真空プロセスを用いて作製された既報の高品質な薄膜型 CuBr センサ [4] に匹敵する．図 2 に NH_3 に対するセンサ応答値とさまざまな夾雑ガスに対する応答値の比較を示す．応答値は，被検ガス導入 120s 後の抵抗値(R_s)を，導入前の室内空気中の抵抗値(R_0)で除した値で定義した．明らかなように，センサは呼気中アンモニアを測定する際に妨害ガスとなる高濃度のエタノールやアセトン等に対してほぼ応答を示さず，試作センサは既報センサと同様に極めて高いアンモニア選択性を有する事を確認できた．本報告で見出した CuBr ペーストは，スクリーン印刷や MEMS 転写技術による低コスト量産へそのまま使用できると見込まれる．したがって，本研究によって CuBr センサの初の商用化が近づいたと考える．

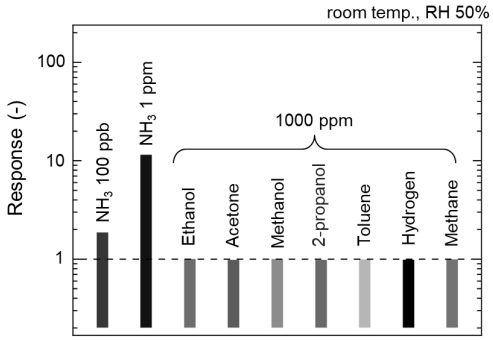


Fig. 2. Comparison of the response values to NH_3 with those to various gas species. The dashed line represents no sensor response.

(1) Das, S. & Pal, M., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 037562 (2020).
(2) Bendahan, M., Lauque, P., Lambert-Mauriat, C., Carchano, H. & Seguin, *J., Sens. Actuators B* **84**, 6–11 (2002).
(3) Hansen, C. M. Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook (CRC Press, 2007).
(4) Güntner, A. T., Wied, M., Pineau, N. J. & Pratsinis, S. E., *Adv. Sci.* **7**, 1903390 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Dual electrochemical mode 対応の高性能電気化学水素センサ

〇アンガライニ　スリアユ [1]，藤尾侑輝 [1]（産総研 [1]）

High Performance zirconia-based H_2 sensor with operability in dual electrochemical mode

Sri Ayu Anggraini,[1], and Yuki Fujio[1] (AIST[1])

１．目的

− Hydrogen (H_2) holds a great promise as renewable energy carrier, but its explosive nature raises serious safety concern for the realization of H_2 economy. Hence, the presence of a sensing device that can detect H_2 below the explosive limit (4 % in air) in a very short time is expected to provide sufficient mitigation. As a sensing device, electrochemical gas sensor has great sensing capability[1]. Among the reported sensing material for electrochemical sensor, the utilization gold (Au) is known to be an effective strategy to tune the sensing performance of the sensor[2]. In this study, H_2 sensing characteristic of electrochemical gas sensor using Au as the base sensing material were investigated under two different modes, i.e. potentiometric and pulse-amperometric.

２．実験

− An open-end CSZ tube (5.5 mol.% CaO-doped ZrO_2, Nikkato, Japan) was used as the solid electrolyte. Firstly, an intermediate YSZ (*i*-YSZ) was fabricated by applying YSZ paste on the surface of the YSZ tube, as suggested in[3]. After drying at 100ºC, AuYSZ-SE was fabricated by mixing Au (Sigma Aldrich) and YSZ powder (Kojundo, Japan) and then deposited on the surface of the *i*-YSZ layer. The Au counter electrode (CE) layer was fabricated with the same manner. The fabricated sensor (Fig. 1(a)) was dried overnight and sintered at 900ºC in air for 2 h and later set inside a sensor-testing system for measurements. The sensing characteristic under potentiometric mode was conducted by measuring potential changes in open-circuit condition, while that under pulse-amperometric mode was carried out by measuring current changes when potential was applied in a short time.

３．結果および考察

− As can be seen in Fig. 1(b), under potentiometric mode, the AuYSZ/CSZ/Au sensor exhibited higher responses to H_2 and significantly lower response to other examined gases such as CO, CO_2 and NH_3, suggesting highly sensitive and selective H_2 sensing with response time of approximately 8 s (Fig. 1(c)). However, the response time under potentiometric mode remains above the threshold for a standard H_2 sensor (< 1 s) which is set by the US department of energy[4]. When the sensing characteristic was examined under pulse-amperometric mode, the sensor was found to capable of generating moderately sensitive and relatively selective response to H_2. Under pulse-amperometric mode, the sensor could produce H_2 response in significantly shorter response time (less than 0.002 s), which is align with the criteria for a standard H_2 sensor. This shows that the developed sensor exhibited excellent H_2 sensing performance which operable under two different electrochemical modes, allowing users to have the flexibility to modify its function under various scenarios or practical conditions. −

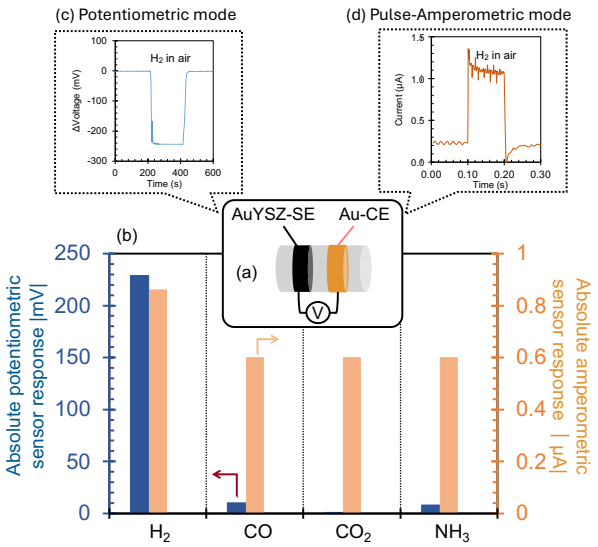


Figure 1 (a) Illustration of the sensor and (b) its cross-sensitivities to different gases as well as its H_2 response transient under (c) potentiometric or (d) pulse-amperometric mode, examined at operating temperature of 550ºC and gas concentration of 200 ppm in air (for pulse-amperometric mode, the applied potential was +0.7 V)).

(1) N. Miura, T. Sato, S. A. Anggraini, H. Ikeda, S. Zhuiykov, *Ionics*, **20**, 901 (2014).
(2) X. Zhang, H. Kohler, M. Schwotzer, Y.H. Wu, U. Guth, *Sensor & Actuators B*, **252**, 554 (2017).
(3) Y. Fujio, V. V. Plashnitsa, P. Elumalai, N. Miura, *Talanta*, **85**, 575 (2011).
(4) I. Darmadi, A. Nugroho, C. Langhammer, *ACS Sensors,* **5** (11), 3306 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S9(共通教育棟3階 共A31)

特別講演

座長:板垣 吉晃(愛媛大学)

主催：化学センサ研究会

16:00 ~ 16:45

[S9_1_18]

混合伝導体を酸素拡散層とする限界電流型センサの選択性向上

〇石原 達己[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

混合伝導体を酸素拡散層とする限界電流型センサの選択性向上

〇石原達己（九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所 I²CNER）

Increased selectivity of limiting current type sensor using mixed ion conductor for gas diffusion layer

Tatsumi Ishihara, (Kyushu University, I²CNER)

１．目的

限界電流型センサは固体電解質を用いる酸素ポンプの直上にガスの拡散層を設けた構造を有するセンサで、細孔内のガス拡散が酸素濃度差に依存することを利用して、酸素の検知を行う。現在、限界電流型酸素センサは検知できる酸素濃度範囲が広いことから、燃焼制御用や室内環境のモニターなどに広く用いられている。本研究では細孔を有さない限界電流型センサを開発できると、優れた感度とともに、ガス選択性も達成できると期待されることから、酸素イオンと電子の混合伝導体を拡散層に用いる限界電流型センサについて検知特性の検討を行った結果を紹介する。

２．実験

LSGM 前駆体粉末をペレット成型し、空気中で 1500℃、6 時間焼結させ、厚さ 0.5mm になるように研磨してディスクを作成した。電極は $Pr_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ をアノード、カソードに塗布し、集電体として白金網を取り付け、1100℃で焼き付けた。限界電流を発生させるため、広い酸素分圧下で安定性が高いと報告されている $La_{0.7}Sr_{0.3}Ga_{0.6}Fe_{0.4}O_3$（LSGF）のディスク(厚さ 0.5mm)を使用し、表面に酸素の解離と再接合を目的に $PrBaCo_2O_5$ を Φ5mm になるように塗布した。得られた混合伝導体は LSGM ディスク上に 1mm のスペーサーを用いて、ガラスペースト(AREMCO-SEAL 617)を用いて接着した。センサ特性はガス流通下で測定し、所定の電圧を印加し、流れる電流を測定した。

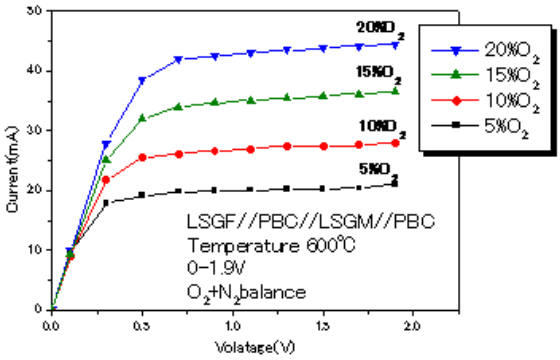


Fig.1 I-V characteristic of prepared LSGM limiting current type O_2 sensor at 600℃.

３．結果および考察

LSGM を電解質とすることで、400℃でも十分な酸素ポンピング電流を得ることが可能であり、ピンホールを有する拡散層を用いると 400℃でも酸素の検知が可能であった。一方、LSGF は優れた伝導度を有する混合伝導体であり、LSGF の緻密板を拡層としたセンサ素子では Fig.1 に示す様に 600℃で、ピンホールの無い混合伝導体を拡散層に用いても安定な限界電流を観測することが可能であった。拡散層に酸素の透過を示さない Al_2O_3 を用いると、限界電流は観測されなかったので、シール部の漏れによる拡散電流ではないことを確認している。そこで、本センサではポンピング室の酸素濃度と気相の酸素分圧差を駆動力にして、混合伝導体層を酸素が移動し、混合伝導体内の酸素移動が律速になった際に限界電流を発生すると考えた。LSGF は広い酸素分圧下でも割れることなく酸素を透過可能であることから本センサのように非多孔質の混合伝導体を用いても、限界電流型センサになることが分かる。

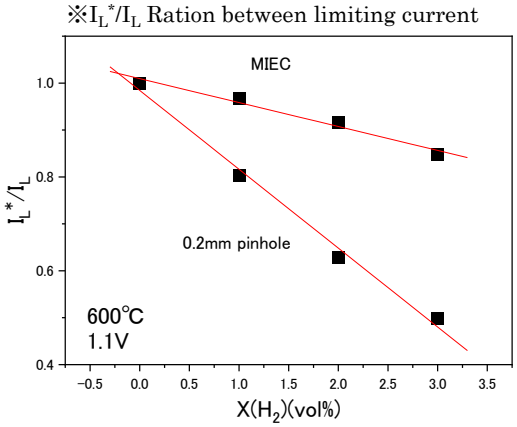


Fig.2 Effects of H_2 coexistence on limiting current type O_2 sensor.

本センサの共存ガスの影響を検討したところ、Fig.2 に示す様に H_2 では限界電流は水素濃度とともに変化したが、細孔を有する従来型のセンサに比べると影響ははるかに少ないことがわかる。一方、CO, CH_4 などでは共存ガスの影響をほとんど受けないことが分かった。そこで、混合伝導体を拡散層に用いることで、非多孔質でありながら、限界電流から酸素の検知が可能なことが分かった。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 9:15 ~ 10:15 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション1(一般講演，学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

9:15 ~ 9:30

[S11_1_01]

Cu触媒界面でのAgナノ構造成長過程とCO_2還元性能

〇中園 智喜[1]、久保 和幸[1]、水田 勉[1]、久米 晶子[1] (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科)

9:30 ~ 9:45

[S11_1_02]

銅触媒表面へのプロトン輸送分子骨格の導入とCO_2還元性能への影響

〇久米 晶子[1]、坂本 歩夢[1]、磯部 淳貴[1]、松本 のべり[1]、鈴木 晃洋[2]、葛目 陽義[2] (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科、2. 山梨大学大学院総合研究部)

9:45 ~ 10:00

[S11_1_03]

電極表面の高機能化を目指した天然アミノ酸による表面修飾

〇伊藤 未希雄[1,2]、丸山 七輝[1]、野口 秀典[2]、鳥海 百花[1]、渡邉 知樹[1]、庄司 良[1] (1. 東京工業高等専門学校、2. 物質・材料研究機構)

10:00 ~ 10:15

[S11_1_04]

酢酸系イオン液体を用いたCO2電解還元反応

〇本林 健太[1]、川瀬 智也[1]、渡辺 雄貴 [1]、池田 勝佳[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

Cu 触媒界面での Ag ナノ構造成長過程の構造制御と CO_2 還元性能

○中園 智喜，久保 和幸，水田 勉，久米 晶子(広島大院先進理工)

Growth Mechanism of Ag Nanostructures on Cu catalysts for CO_2 electrolysis

Tomoki Nakazono[1], Kazuyuki Kubo[1], Tsutomu Mizuta[1] and Shoko Kume[1](Hiroshima Univ.[1])

1．目的

Cu 触媒を用いた CO_2 電解還元は有用な多電子還元体を生成できるため非常に注目されている．CO_2 を選択的に CO に還元する Ag と Cu の界面ではエチレンやエタノールなどの C_{2+}化合物の選択的生成[1]が報告されている一方，メタンや CO の生成量が増大する報告[2]もあり，その影響は単純ではない．また Cu と Ag は互いに 10%弱しか相溶しないため，Cu/Ag 界面の形成方法が効率的な C_{2+}化合物の生成に重要な要因と考えられる．本研究では Cu ナノワイヤー(NW)上での Ag イオンのガルバニック置換反応の条件を検討し，形成する Cu/Ag ナノ構造とその CO_2 還元特性の評価を行った．また，表面に均一な疎水性の有機膜を修飾した銅触媒上での Ag ナノ構造の成長の制御により高活性な Cu/Ag ナノ構造を目指した．

2．実験

既報[3]に従い，$CuCl_2$ を化学還元して銅 0 価の Cu ナノワイヤー(CuNW)を合成した．これらの銅触媒のガルバニック置換反応を，$AgNO_3$ の水および CH_3CN 溶液に 30 分浸漬することで行った．これらの触媒に Nafion を加えグラッシーカーボン電極にキャストしたものを触媒電極とした．CO_2 還元は H 型セル構成で 0.1M $KHCO_3$ 水溶液中，気体の CO_2 を 5sccm で通じて行った．

3．結果および考察

CH_3CN 中で Ag^+ と反応させた **CuNWAg-A** では塊上の Ag 結晶の成長と NW のバンドル化が見られた．(Fig.1a) 一方水中で Ag^+ と反応させた **CuNWAg-W** では微細な Ag 粒子と NW が再構成した Cu 酸化物と考えられる板状構造が形成していた．(Fig.1a) これらの構造の違いは，CH_3CN の配位によって安定化された Ag^+は還元による Ag 成長が遅く，また酸化された Cu^+も速やかに溶媒和して溶解する一方，水中では Ag^+還元が速やかであり，Cu の酸化は不溶性の Cu_2O や $Cu(OH)_2$ を生じ，還元された Ag の周囲に銅酸化物の構造が成長したためと考えらえる．(Fig.1b)

CO_2 還元(Fig.1c)では，どちらも少量の Ag 添加ではエチレン生成が促進した．さらに添加量を増やすと，エチレンおよび水素の発生量が減少し，**CuNWAg-A** でメタン，**CuNWAg-W** ではメタンおよび CO が増加した．いずれの溶媒でも，少量の Ag^+ 添加では生じた Cu-Ag 界面がエチレン生成に寄与するが，0.125 当量を超えると新たな Ag 原子は Ag 上に成長し，Cu-Ag 界面の増加に寄与しないといえる．また，CuNW 表面の酸化が進むとエチレンよりもメタン生成を優勢にするが，**CuNWAg-W** では微小な Ag 粒子からの CO 発生量が増えたと考えている．以上の考察を元に，より効率的な Cu-Ag 界面を形成できる Cu 触媒構造についての検討を行っている．

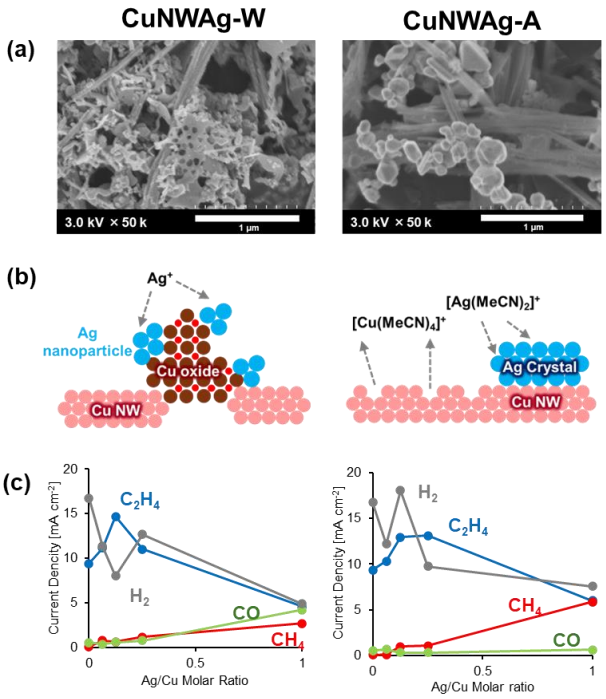


Fig. 1. 水中および CH_3CN 中での (a) Ag^+(1 当量)添加後の CuNW の SEM 像および (b)構造成長の模式図，(c)CO_2 電解還元生成物の Ag^+添加量依存性．

(1) Yeo *et al., ACS Catal.*, **10**, 4059−4069(2020). (2) Chen *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 12119−12132 (2020). (3) Xia *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 10560-10564 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅触媒表面へのプロトン輸送分子骨格の導入と CO_2 還元性能への影響

○久米 晶子 [1]、坂本 歩夢 [1]、磯部 淳貴 [1]、松本 のべり [1]、鈴木 晃洋 [2]、葛目 陽義 [2]
(広島大院先進理工 [1] 山梨院総研 [2])

Introduction of Molecular Proton Mediator onto CO_2 Reduction Active Copper Surface

Shoko Kume,[1] Ayumu Sakamoto,[1] and Atsuki Isobe, [1] Noberi Matsumoto[1] Akihiro Suzuki, [2] Akiyoshi Kuzume[2]
(Hiroshima Univ.,[1] Yamanashi Univ.[2])

1．目的

銅触媒を用いた CO_2 還元は，2 電子以上の還元が可能である一方，C-C 結合形成を伴った極めて多様な生成物を生じうる．活性銅金属表面上に分子反応場を構築して選択性を制御する戦略は魅力的であるが，一方界面での CO_2 電解には輸送や銅原子の配列など，局所反応場以外にも多くの制御因子があることに留意する必要がある．我々はこれまで， 代表的なクリック反応である CuAAC 反応を銅触媒表面に適用し，触媒のナノ形状に応じた均一な有機膜を成長させ，その CO_2 還元について調べてきた．[1] 形状の異なる Cu_2O 触媒上にプロトン輸送中心を導入した同じモノマーを用いて有機膜形成したところ，CO_2 還元生成物は大きく異なった．今回その違いを生む要因について報告する．

2．実験

既報に従い 2 種の Cu_2O 電極を調製した．Cu(II)塩溶液の定電流電解 [2] により銅板に密に Cu_2O を析出させた(**E_Cu₂O**)．また，Cu(II)塩溶液の化学還元 [3] により分散性のキューブ状 Cu_2O を得た(**NC_Cu₂O**)．これらのサンプルをモノマー混合溶液（**EAm** および **A**，Fig.1）に浸漬または分散することで 1,2,3-トリアゾール形成によって連結し,有機膜を成長させた(**E_Cu₂OAm** および **NC_Cu₂OAm**)．分散性の Cu_2O は，Nafion を加えグラッシーカーボン電極にキャストしたものを触媒電極とした．CO_2 還元は H 型セル構成で 0.1M $KHCO_3$ 水溶液中, 気体の CO_2 を 5sccm で通じて行った．

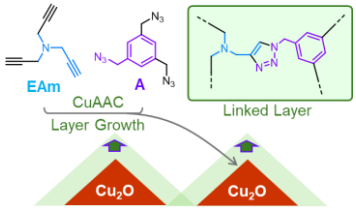


***Figure* 1**. Cu_2O 表面での有機膜成長

3．結果および考察

電子顕微鏡像では **NC_Cu₂OAm** の表面に約 3 nm の均一な有機膜が形成し，CO_2 還元を行うと有機膜の内部で Cu_2O から Cu への還元によって当初のナノ結晶がより微細な構造に分割されることが分かった．(Fig.2a) **E_Cu₂OAm** でも均一な有機膜が成長がしており，還元時には吸着構造を維持した体積収縮が見られた．(Fig.2b) -1.4 V vs. RHE での CO_2 還元ではいずれの銅触媒も有機膜修飾によって水素発生の割合が低下した．(Fig.2c) **E_Cu₂OAm** では-1.0 V vs. RHE より正側の電位領域で水素発生はむしろ活性化されており，(Fig.2d) 有機膜中に含まれる窒素中心がプロトンメディエーターとして Cu 表面の水素還元過程を促進しているといえる．メタンやエチレン発生の開始電位である-1.0 V を境に水素発生の減少が見られ，有機膜の輸送したプロトンは吸着 CO との反応に有効に消費されているといえる．

E_Cu₂OAm では有機膜修飾によって C_{2+}生成物の増加が見られたが，**NC_Cu₂OAm** ではメタンが主な生成物となった．LSV および *in situ* Raman 分光から，**NC_Cu₂OAm** ではより負電位領域での吸着 CO の残存が見られ，有機膜内部で微細化された Cu ナノ構造中で CO 二量化が阻害されていることが示唆された．

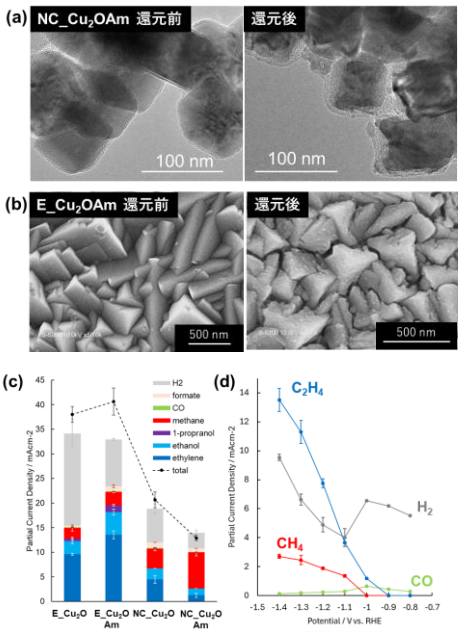


***Figure* 2**. **NC_Cu₂OAm**(a)および **E_Cu₂OAm**(b)の還元前後の構造 (c)-1.4 V vs. RHE での CO_2 還元生成物 (d) **E_Cu₂OAm** の CO_2 還元電位依存性

(1) Umeda *et al.*, *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 8053-8056. (2) Ren *et al.*, *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 2814-2821. (3)Chang *et al.*, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 2363-2366.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極表面の高機能化を目指した天然アミノ酸による表面修飾

○伊藤 未希雄 [1,2], 丸山 七輝 [1], 野口 秀典 [2], 鳥海 百花 [1], 渡邉 知樹 [1], 庄司 良 [1], (東京高専 [1], 物材機構 [2])

Electrode Surface Modification with Natural Amino Acids for Enhanced Functionality

Mikio Ito,[1,2] Nanaki Maruyama,[1] Hidenori Noguchi[2], Momoka Toriumi[1], Tomoki Watanabe[1] and Ryo Shoji[1]
(NITTC; Tokyo College,[1] NIMS[2])

１．目的

機能性表面を作製する手法として、固体表面を様々な機能を有する分子で修飾する方法は, 10^{-10} mol cm^{-2} の極めて少量の分子で効率的にテーラーメイドできる手法である．固体表面を自己組織化単分子層 (SAM) で被覆して機能性分子のリンカーとして用いると, 表面密度や固体表面との距離を分子レベルでの制御, 固体表面での副反応の抑制, 固体表面と分子の強固な結合, 等の利点が得られる．

天然の α アミノ酸は入手が極めて容易かつ取り扱いが容易な分子群でありながら, アルドール反応を触媒する proline や CO_2 回収への利用が期待される lysine 等優れた機能を有する分子が見出されている。これらを表面修飾に利用することで、低コストで安全な機能性表面が得られる可能性がある。そこで、本研究ではアミノ酸を SAM を介して表面固定する手法の実証, および作製された表面の機能の評価を行うこととした．本発表では特に CO_2 回収の機能が注目される lysine を修飾した電極の作製し, その CO_2 回収の機能および溶液/電極界面での電解還元反応について報告する．

２．実験

Au 薄膜基板上に lysine と結合するアミノ基 (-NH_2) をもつ 11-アミノ-1-ウンデカンチオール (AUDT) と lysine 同士のスペーサーとなる 1-オクタンチオールからなる混合 SAM を作製した．混合 SAM が適切に作製されていることを SAM の電気化学的還元脱離および X 線光電子分光法 (XPS) で確認した．ペプチド固相合成法を応用して, -NH_2 を保護した lysine のカルボキシ基と AUDT の-NH_2 をアミド結合させ, 次いで保護基を除去して Lysine/混合 SAM 修飾 Au 電極 (Au / Mix SAM / Lys) を作製した. Lysine 修飾のプロセスが定量的に進行していることを XPS および全反射表面増強赤外吸収分光法 (ATR-SEIRAS) で確認した. Au / Mix SAM / Lys の機能を明らかにするために, 電極を飽和 CO_2 溶液に自然電位で浸漬し, 電極/溶液界面の反応生成物を ATR-SEIRAS で観察した．また, 0.1 M Na_2SO_4 を含む飽和 CO_2 溶液中で電極電位を+200 – −400 mV vs. Ag/AgCl の範囲に保持し, 電極界面を ATR-SEIRAS で *in situ* 測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に飽和 CO_2 水溶液と Au / Mix SAM / Lys 界面の ATR-SEIRAS スペクトルの時間変化を示す．反応開始直後より 1690 cm^{-1} と 1720 cm^{-1} の二つの吸収が融合した 1700 cm^{-1} を中心とするブロードな吸収帯の強度が増大し, 遅れて 1647 cm^{-1} に中心をもつ吸収が出現した．既報の水溶液中のアミンと CO_2 の反応追跡にて [1], カルバメート (-NH-COO$^-$) の生成に次いで HCO_3^-の生成が確認されていることを踏まえると, 1700 cm^{-1} の吸収はカルバメートに, 1647 cm^{-1} の吸収は HCO_3^-に帰属される．この結果から, 電極表面を天然アミノ酸の lysine で修飾し, lysine がもつ CO_2 吸着の機能を有した電極を作製できた．さらに, この電極がもつ機能を明らかにするため, 飽和 CO_2 水溶液でのカソード反応を *in situ* ATR-SEIRAS の結果から考察する．

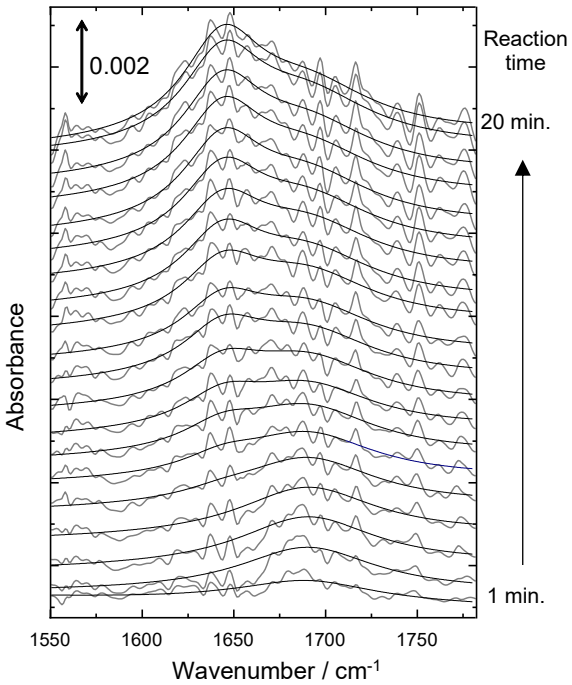


Fig. 1 飽和 CO_2 溶液 / Au / Mix SAM / Lys 界面の ATR-SEIRAS スペクトル．太線は実測のスペクトル, 細線は 3 個のローレンツ関数の重ね合わせでカーブフィットした結果．参照スペクトルは反応開始直後のスペクトル．

(1) P. V. Kortunov *et al.*, *Energy Fuels*, **2015**, *29*, 5919–5939.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酢酸系イオン液体を用いた CO_2 電解還元反応

〇本林 健太、川瀬 智也、渡辺 雄貴、池田 勝佳（名工大院工）

CO_2 Electrochemical Reduction in an acetate based ionic liquid

Kenta Motobayashi, Tomoya Kawase, Yuki Watanabe, 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、イオン液体を電解液に用いると反応過電圧が低減することが報告された [1]。我々の最近の研究で、イオン液体カチオンが、過電圧の原因となる不安定な 1 電子還元体 $CO_2^{\bullet-}$ を、電極界面で安定化させることがわかってきた [2]。これは逆に、イオン液体カチオンが電極第 1 層に存在することが反応に必要であることを意味する。一方、イオン液体は界面で交互積層構造をとって安定化しており、負電位側でカチオン層が第 1 層となるためにある種の過電圧が必要である。従って、このイオン層交代の過電圧が、そのまま CO_2 還元の反応過電圧として残るので、イオン層交代の促進が反応過電圧低減につながる可能性がある。過去の研究では、イオンの層交代の際の立体障害を下げれば交代が起こりやすくなる傾向も得られている [3]。以上の考察に基づき、本研究では、酢酸イオンをアニオンとするイオン液体が、CO_2 電解還元の過電圧を下げることを予想し、その検証を行った。

２．実験

イオン液体[C4mim][Ac]中において、まず電極界面のイオン層交代を表面増強赤外吸収分光法 (Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy : SEIRAS) を用いた直接観測により検証した。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。次に、イオン液体中の CO_2 電解還元について、電気化学測定およびガスクロマトグラフを用いた生成物分析を用いて評価を行った。作用極に金、対極に白金網、参照極に Ag/Ag^+ を用いた。

３．結果および考察

[C4mim][Ac]中の金電極に対して SEIRA 測定を行った結果、$[C4mim]^+$, $[Ac]^-$ に加えて酢酸分子 AcH に対応する振動ピークが観測された(Fig.)。概ね、負電位側で $[C4mim]^+$ のピーク強度が上がり、AcH のピーク強度が下がる挙動が観測され、イオン層が交代する様子が見てとれた。ただし一部の振動では反対の挙動が見られ、イオンの吸着配向変化に対応すると考えられる。各振動モードの強度を電位に対してプロットしたところ、$[C4mim]^+$ と $[Ac]^-$ が同じ電位を境に増加・減少しており、イオン層交代の進行が示された。このイオン層交代が始まる電位が、過去の研究で示された[C4mim][TFSA]に比べて 1 V ほど正電位側となった。つまり、[C4mim][Ac]のほうが第 1 層がカチオン層になりやすいことがわかった。

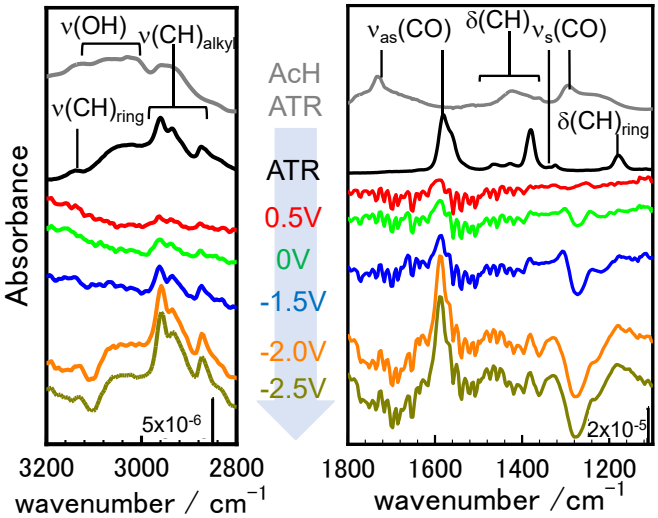


Fig. Potential-dependent SEIRA spectra of [C4mim] [Ac] on Au electrode. The reference spectrum was collected at 0.5 V vs Ag/Ag^+.

この[C4mim][Ac]中で、金電極を用いた CO_2 電解還元を試みた。その結果、CO_2 還元の立ち上がり電位は[C4mim][TFSA]に比べて正電位側に観測され、過電圧が非常に小さいことが分かった。また、ガスクロマトグラフを用いた生成物分析の結果、確かに CO が発生することがわかった。メタンも併せて観測されたが、この原因については現在調査中である。サイズの小さいアニオンを用いたイオン液体を採用することで、CO_2 電解過電圧の低減が実現できた。この方針の元、粘度が小さいなど還元電流を大きくするイオン液体の探索が、今後求められる。

(1) B. A. Rosen, et al., *Science* **334**, 643 (2011).
(2) K. Motobayashi et al., *J. Phys. Chem. C* **126**, 11981 (2022).
(3) K. Motobayashi et al., *J. Electroanal. Chem.* **800**, 126 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 10:15 ~ 11:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション2(学生講演)

座長:本林 健太(名古屋工業大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

10:15 ~ 10:30

[S11_1_05]

酸化物担体/貴金属ナノ粒子界面の電子構造制御を指針としたORR触媒設計の基礎的研究

〇田中 智之[1]、永井 崇昭[2]、松澤 幸一[3]、門田 隆二[2]、石原 顕光[2] (1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS、3. 横浜国大院工)

10:30 ~ 10:45

[S11_1_06]

銅・鉄・窒素ドープメソポーラスカーボン電極触媒の合成と酸素還元活性

〇柴田 紘[1]、加藤 優[2]、八木 一三[2] (1. 北海道大学大学院環境科学院、2. 北海道大学大学院地球環境科学研究院)

10:45 ~ 11:00

[S11_1_07]

100%[dema][TfO]中のPt_3Co合金およびPt単結晶におけるORR活性の比較

〇谷水 光一郎[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] (1. 千葉大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

酸化物担体/貴金属ナノ粒子界面の電子構造制御を指針とした ORR 触媒設計の基礎的研究

○田中智之 [1]，永井崇昭 [2]，松澤幸一 [3]，門田隆二 [2]，石原顕光 [2]
（横浜国大院理工 [1]，横浜国大 IAS[2]，横浜国大院工 [3]）

ORR Catalyst Design via Electronic Structure Control at Oxide/Noble Metal Interfaces

Tomoyuki Tanaka, Takaaki Nagai, Koichi Matsuzawa, Ryuji Monden, and Akimitsu Ishihara
（Yokohama National Univ.）

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）の本格的な普及には高活性・高耐久性を両立したカソード触媒の創出が求められている。近年、酸化物の持つ優れた化学的安定性と貴金属触媒の界面において生じる相互作用を活用し、触媒性能の飛躍的な向上が試みられている [1]。しかし、この相互作用による電子構造の変調やその発現メカニズムに関して、酸化物の持つ半導体特性に基づく理解は十分ではない。当グループでは、ナノスケールの TiO_2 薄膜へ金および白金を蒸着した薄膜モデル電極を作製し、酸化物/貴金属ナノ粒子界面において生じる半導体的な電子特性の変調効果について調査してきた [2]。一方、TiO_2 薄膜を不活性雰囲気下で熱処理することで、そのバンド構造が変化することが報告されている [3]。しかし、酸化物/貴金属ナノ粒子界面に生じる相互作用に対して熱処理による影響は十分に解明されていない。

本研究では、白金ナノ粒子蒸着前に下地となる TiO_2 薄膜のみを熱処理し、その熱処理の有無が白金蒸着によって誘起される半導体特性の変調に与える影響について検討した。

２．実験

基板には、Glassy Carbon（GC）板を用いた。TiO_2 の成膜には原子層堆積（ALD）を用いて、前駆体に Tetrakis（dimethylamido）titanium（IV）を用いて、成膜温度 180 ºC にて、TiO_2 を 10 nm 成膜した。次に、放射電気炉を用いて TiO_2 薄膜を Ar 雰囲気下にて 200 ºC、1 h の熱処理をした。以後、熱処理を施した電極を HT と記す。さらに、アークプラズマ蒸着（APD）を用いて、TiO_2 上に白金を蒸着した。蒸着条件は、放電電圧 100 V、放電容量 1800 μF とし、1～10 ショットの蒸着により、蒸着量の異なる薄膜モデル電極を作製した。電気化学測定には三電極式セルを用いて、参照極に可逆水素電極（RHE）を、電解液に 0.5 M H_2SO_4 を使用した。フラットバンド電位（E_{FB}）およびキャリア密度（N_d）は、N_2 雰囲気下におけるインピーダンス測定から得た Mott-Schottky プロットより算出した。Cyclic voltammetry は、N_2 雰囲気下、0.05～1.2 V、50 mV s^{-1} にて実施した。また、AFM による表面観察と XPS による電子構造解析も実施した。

Table 1. Carrier densities of TiO_2 thin film and annealed TiO_2 electrodes.

Electrodes	Carrier density / ×10^{19} cm^{-3}	Flat-band potential vs. RHE / V
TiO_2 ALD/GC	1.1	-0.012
TiO_2 ALD/GC (HT)	0.75	0.22

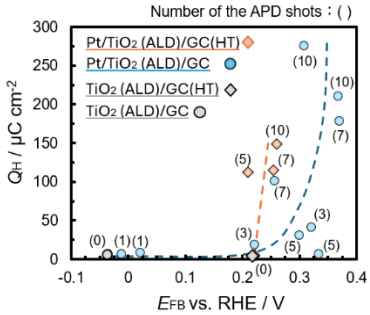


Fig. 2 Flat band potentials of Pt/TiO_2/GC and Pt/TiO_2/GC (HT) as a function of hydrogen adsorption charge.

３．結果および考察

Table 1 に、熱処理前後における TiO_2 薄膜の E_{FB} および N_d を示した。熱処理を施した TiO_2/GC（HT）では、N_d の低下および E_{FB} の貴な電位へのシフトが確認された。これは、TiO_2 の結晶内部の欠陥および粒界の減少に伴うドナー準位の深部化を示唆している。従って、TiO_2 と溶液間の電子の電気化学ポテンシャルの差が小さくなるため、TiO_2/GC（HT）/溶液に生じるエネルギー障壁は、熱処理により低減されていると考えられた。

Fig.1 に、白金を 0～10 ショット蒸着した TiO_2/GC および TiO_2/GC（HT）における、E_{FB} に対する水素吸着電荷量（Q_H）の推移を示した。E_{FB} が 0.2 V 付近より、Pt/TiO_2/GC（HT）では、直線的に Q_H が増大した。一方で、TiO_2/GC では指数関数的に増大した。これは、熱処理に伴う TiO_2 のバンド構造変化により、電子伝導性や表面状態が変化した結果であると考えられた。

(1) K. Kakinuma et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **11**, 34957 (2019).
(2) 田中智之, *第 92 回電気化学大会要旨集*, S9-1_2_11 (2025).
(3) M. Hannula et al., *Chem. Mater.*, **30**, 1199 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅・鉄・窒素ドープメソポーラスカーボン電極触媒の合成と酸素還元活性

〇柴田紘 [1]，加藤優 [1]，八木一三 [1]（北海道大学 [1]）
Synthesis and activity measurements of Cu, Fe, N-doped mesoporous carbon electrocatalysts for oxygen reduction
Koh Shibata,[1] Masaru Kato,[1] and Ichizo Yagi[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．緒言

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，アノードで水素酸化反応，カソードで酸素還元反応（ORR）が起こる．これらの反応を触媒するために Pt やその合金が電極触媒として用いられているが, Pt はコストが高いため, Pt を使わずに ORR を触媒する，非白金 ORR 電極触媒の研究が進められている．

鉄・窒素ドープカーボン（Fe-N-C）触媒は PEFC の駆動条件である酸性条件下においても比較的安定で高活性を示すことが知られている．Fe-N-C 触媒は金属錯体などの金属源とカーボンの混合物を焼成（600～1000℃）することにより調製されるため，単原子状の FeN_4 サイトと呼ばれる活性サイトの他に，Fe ナノ粒子などが共存することが知られている．この Fe ナノ粒子は, ORR で副生する過酸化水素（H_2O_2）をほとんど除去しないだけでなく [1]，膜劣化の原因となる Fe^{2+}の発生源となるとの報告もあるため [2]， 選択的な活性サイト構築法の検討が進められている．

本研究では，1，10-phenanthroline およびその誘導体配位鉄錯体と，多核銅錯体(Cutrz)[4] をメソポーラスカーボンと共に焼成することで，新規銅・鉄・窒素ドープメソポーラスカーボン((Cu, Fe）-N-mesoC)ORR 電極触媒を合成した（Fig. 1）．これら鉄錯体は, FeN_4 活性サイトを選択的に形成可能な Br 基を持つ 1,12-diazatriphenylene 配位子 [3] の部分骨格を持つ配位子を有し，また，比較的合成が容易であるため, Fe ナノ粒子の副生を抑制しつつ，簡便な(Cu, Fe)-N-mesoC の合成を期待した．

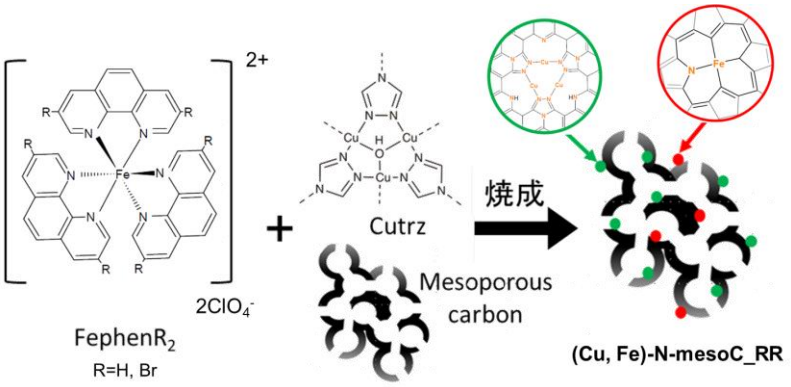


Fig.1 本研究で用いた触媒の合成スキーム

２．実験

1, 10-phenanthroline (phen), 3-bromo- phen, 3,8-dibromo-phen をそれぞれ配位子とし鉄錯体を合成した [3]. Cutrz と共にメソポーラスカーボンと混合し，加熱焼成することでメソポーラスカーボンドープ非白金 ORR 電極触媒を合成した．0.05 M H_2SO_4 水溶液中，O_2 雰囲気下，回転ディスク電極を用いて得られたリニアスイープボルタモグラム（LSV）における 0.8V vs. RHE での電流密度をベースに ORR 活性を評価した．また，X 線回折（XRD）による金属ナノ粒子の有無，Fe-*K* および Cu-*K* 吸収端における *In situ* X 線吸収分光（XAS）測定（BL12C PF-KEK）で活性サイトの酸化数変化，高周波誘導結合プラズマ発光分光分析で金属量を決定した．

３．結果および考察

配位子として phen, 3-bromo-phen, 3,8-dibrom-phen を有する鉄錯体と Cutrz を金属源として用い，(Cu, Fe)-N-mesoC を合成した（それぞれ_HH, _HBr, _BrBr と末尾に表記）. LSV より, 0.8V vs. RHE における電流密度を比較すると，(Cu, Fe)-N-mesoC_BrBr が最も大きな電流密度を示したことから，phen の置換基の違いが ORR 活性に寄与することがわかった．また, XRD および XAS 測定より，金属ナノ粒子の存在は確認できなかった．(Cu, Fe)-N-mesoC_BrBr について，0.8V vs. RHE における電流密度と金属量からターンオーバー頻度（TOF）を算出したところ, 0.47 e $site^{-1}$ s^{-1} であった. *In situ* XAS 測定より，負電位側では Fe^{III}から Fe^{II}へ, Cu^{II}から Cu^{I}へ還元されたことを確認した. FeN_4 活性サイトは FeN_4C_{12} であると考えられる.[5]

４．参考文献

(1) C. H. Choi *et al.*, *Angew. Chem Int Ed*, **56**, 8809-8812 (2017).
(2) C. H. Choi *et al.*, *ACS Catal.*, **6**, 3136-3146 (2016)
(3) K. Matsumoto *et al., Chem. Eur. J.*, **28**, e202103545 (2022).
(4) M. Kato *et al., ChemCatChem*, **16**, e202400017(2024).
(5) J. Li *et al.*, *Nat. Catal.*, **4**, 10-19 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

100%[dema][TfO]中の Pt_3Co 合金および Pt 単結晶における ORR 活性の比較

○谷水光一郎，中村将志，星 永宏（千葉大院工）

Comparison of the Oxygen Reduction Reaction between Pt_3Co and Pt Single Crystal Electrodes in 100 % [dema][TfO]

Koichiro Tanimizu, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池は内部で起こる酸素還元反応（ORR）の過電圧が高くエネルギー損失が大きいため，希少かつ高価な Pt の使用量が多いことが問題となっている．したがって，ORR 活性が高く Pt 使用量の少ない電極触媒の開発が喫緊の課題である．ORR 活性を高める効果的な手段として，触媒表面の構造規整や合金化[1]があげられる．Pt_3Co 単結晶を(111)面に規整した Pt_3Co(111)電極の ORR 活性は Pt(111)電極の 25 倍以上である[2]．燃料電池車にも PtCo ナノ微粒子触媒が使われており，Pt と Co の合金触媒の触媒特性を解析することは極めて重要である[3]．また，次世代の燃料電池車の運転温度は 100℃以上を目標としている．[dema][TfO]は 100℃以上でも蒸発せず，酸素溶解度が高く，高い熱安定性と電気伝導性を持つイオン液体である[4]．また，疎水性であるため Pt と水の反応によって生成する ORR 阻害種 PtOH の生成を抑制できるという利点もある．本研究では，Pt_3Co および Pt 単結晶電極を作製して[dema][TfO] 中で ORR 活性の評価を行い，ORR 活性化要因と合金化による影響を検討した．

２．実験

Pt 単結晶と Pt_3Co 合金単結晶は自作した．O_2 飽和した[dema][TfO]を電解液とし，回転ディスク電極を用いて 40～120℃の間で約 20℃刻みで ORR 測定を行い，0.90 V での電流密度 j で ORR 活性を評価した．電極回転数は 1600 rpm，電位走査は 0 V から正方向に行った．参照極には RHE を用いた．0.90 V の j をファラデー定数 F と酸素飽和濃度 c で割った $j / 4Fc$ を反応速度定数 k としてアレニウスプロットを行った．

３．結果および考察

Pt_3Co および Pt の ORR 活性序列は [dema][TfO] 中で (111) < (110) < (100)であり，$HClO_4$ 中とは大きく異なる．Pt(111) および Pt_3Co(111) の ORR が低活性化した要因は、硫酸イオンと類似構造である [dema][TfO] 中の TfO の吸着による阻害効果であると考えられる[5,6]．

[dema][TfO] 中の Pt_3Co は全ての基本指数面において [dema][TfO] 中の Pt よりも ORR 活性が高かった．また，アレニウスプロットから得られた頻度因子は結晶面によって大きく異なり，その序列は Pt_3Co および Pt のどちらにおいても (111) < (110) < (100)となる(Fig. 1)．Pt_3Co の頻度因子は Pt よりも高い．また，活性化エネルギーと ORR 活性との相関は乏しく，各結晶面の頻度因子の大小関係が ORR 活性と同じであることから，[dema][TfO] 中の ORR 活性は頻度因子で決まっていると考えられる．(100)面上の頻度因子の高さは，[dema][TfO]中の ORR 活性サイトの密度が多いことを示唆する．

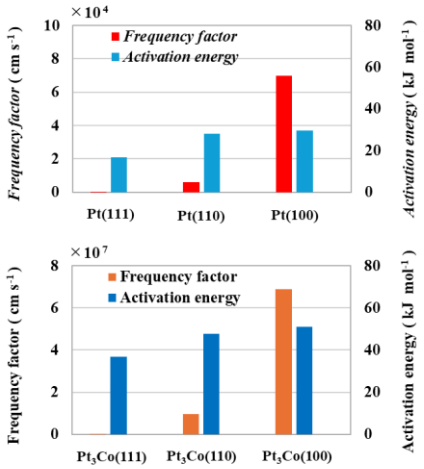


Fig.1 Frequency factor and activation energy of ORR activity at 0.9 V on Pt and Pt_3Co

４．謝辞

本研究の一部は NEDO の委託を受けて実施された．

(1) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 3750 (1999).
(2) M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D.A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochem. Commun.* **67**, 47 (2016).
(3) T. Yoshida, K. Kojima, *Electrochem. Soc. Interface*, **24**, 45 (2015).
(4) T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Ion Exchange*, **22**, 58 (2011).
(5) F. W. Faguy, N. Markovic´, R. R. Azic, C. A. Fierro, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.*, **289**, 245 (1990).
(6) H. Bühlmeyer, T. Talwar, R. Eschenbacher, J. Barreto, J. Hauner, L. Knörr, H-P. Steinrück, F. Maier, J. Libuda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 24063 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:30 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション3(一般講演，学生講演)

座長:八木 一三(北海道大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

11:00 ~ 11:15

[S11_1_08]

Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni合金薄膜の電気化学脱合金とナノポーラス表面構造の生成

〇和田山 智正[1]、加藤 悠悟[1]、梅原 新[1]、千田 祥大[2]、轟 直人[1]、菅原 優[3] (1. 東北大学、2. 産総研、3. 島根大学)

11:15 ~ 11:30

[S11_1_09]

Pt単結晶電極上でのメラミン及び水の吸着構造のメラミン濃度依存性

〇片桐 侑哉[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] (1. 千葉大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni 合金薄膜の電気化学脱合金とナノポーラス表面構造の生成

加藤 悠悟[1]、梅原　新[1]、千田 祥大[2]、轟 直人[1]、○和田山 智正[1]、菅原　優[3]
(1. 東北大学、2. 産総研、3. 島根大学)

Electrochemical Dealloying for Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni Thin Film: Nano-porous Surface Structure Generation

Yugo Kato,[1] Arata Umehara,[1] Yoshihiro Chida,[1] Naoto Todoroki,[1] ○Toshimasa Wadayama[1], Yu Sugawara[2]
(1.Tohoku Univ. 2.AIST, 3.Shimane Univ.)

1．目的

我々は、Cr-Mn-Fe-Co-Ni ハイエントロピー合金層上に形成した表面 Pt 層（Pt／Cr-Mn-Fe-Co-Ni 積層構造）が、同一条件で作製した Pt／Co 積層構造に比べて高い ORR 特性（初期活性・耐久性）を示すことを見いだし、合金仕込み組成や電極表面近傍の構成元素分布との関係について検討を重ねてきた[1]。Pt とハイエントロピー合金で構成されるナノ粒子触媒開発に向けては、原子径の大きな Pt を含む Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni 合金の熱力学的安定性を考慮した上で、ORR 反応を直接担う Pt を触媒表面に濃縮させるために最適な触媒調製条件を明らかにする必要がある。本研究では、Pt 表面濃縮層を合金層上に生成させるための基礎検討として、Pt／Cr-Mn-Fe-Co-Ni 積層構造に対して上・下限電位を変えた矩形波電位サイクルによる脱合金を試み、Pt 表面濃縮形成に及ぼす上・下限電位の影響を調査した。

2．実験

Pt(111)基板を超高真空中(UHV:～10^{-7} Pa)で Ar^+スパッタとアニールを繰り返して表面清浄化し 700 °C まで昇温後、約 30nm 厚の Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni 層をアークプラズマ堆積(APD)し、その温度で 30 分間保持して Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni/Pt(111)合金薄膜を作製した。サイクリックボルタモグラム(CV)を窒素脱気 0.1 M $HClO_4$ 電解液中(25 °C)で取得後、同電解液中で 0.6 (3s)－1.0 (3s) V、0.0 (3s)－1.0 (3s) V, 0.6 (3s)－1.2 (3s) V (いずれも vs. RHE)の各上・下限電位で 500 サイクル脱合金した。脱合金前後の構成元素種の表面化学結合状態や組成、薄膜法線方向の原子配列と分布はそれぞれ XPS および STEM-EDS を用いて評価した。ORR 活性は酸素飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液中で取得した LSV に基づいて評価した。

3．結果および考察

上記三種類の上・下限電位で脱合金後、XPS で評価した薄膜表面近傍の合金組成を Fig.1 にまとめた。いずれの上・下限電位でも、Pt に加えて Cr が他の元素に比較して薄膜表面に濃縮していることがわかる。Fig.2 には、脱合金後に取得した CV、上・下限電位 0.6－1.2 V および 0.6－1.0V で脱合金して取得した薄膜断面の EDS 強度マップをまとめた。CV 曲線における水素の吸・脱着電荷量から、Pt の比表面積は 0.6－1.2V (青) > 0.0－1.0 V(赤) > 0.6－1.0 V(緑)の順に拡大しており、特に前 2 者ではその増加が著しい。EDS 強度マップを見ると、水素吸・脱着波の増加が著しい上・下限電位 0.6－1.2 V では、表面に数 nm サイズの多孔質 Pt 層が生成していることがわかる。これに対して、0.6－1.0 V の場合は極めて薄い表面 Pt 濃縮層が生成し、比較的平坦な Pt 表面を形成している。講演では、薄膜電極の分極曲線に基づいて、電解液中へ溶出した合金化元素濃度や生成する表面ミクロ構造と脱合金時の上・下限電位の関係性について述べる。

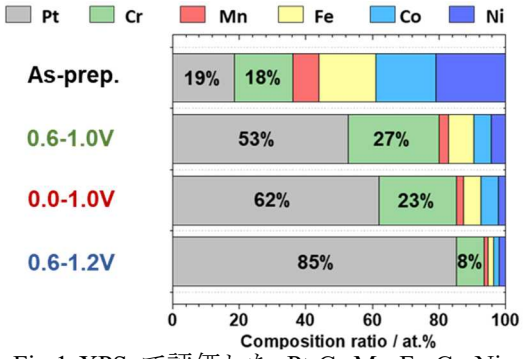


Fig.1 XPS で評価した Pt-Cr-Mn-Fe-Co-Ni 薄膜の表面組成

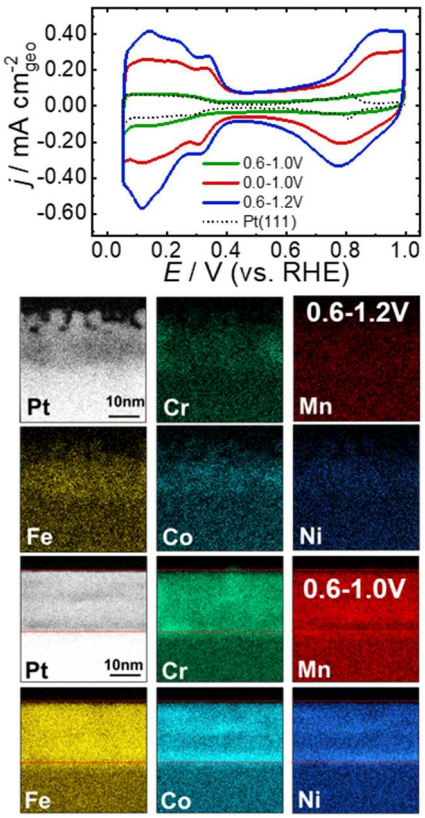


Fig.2 脱合金化処理後の CV 曲線と断面 STEM-EDS 像

参考文献

[1] Y.Chida *et al.*, *Nat. Commun.*, **14**, 4492 (2023).

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

Pt 単結晶電極上でのメラミン及び水の吸着構造のメラミン濃度依存性

○片桐侑哉，中村将志，星 永宏（千葉大院工）

Concentration Dependence of Adsorption Geometry of Melamine and Water on Pt Single Crystal Electrodes

Yukiya Katagiri, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の空気極で起こる酸素還元反応(ORR)での過電圧が大きく，触媒として用いられる Pt の使用量が多くなる問題がある．燃料電池の普及のためには，ORR 高活性な触媒を開発し，Pt 使用量を低減する必要がある．その手法の一つに，Pt 電極の表面構造の規整がある [1-4]．例えば，0.1 M $HClO_4$ 中での Pt 基本指数面の活性序列は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) となる [1]．Pt 単結晶電極上の ORR 活性は PtOH の赤外バンド強度と逆相関があることから，PtOH が ORR 活性の阻害種であることが証明されている [5]．DFT 計算では，(111)テラスエッジが吸着水の水素結合ネットワークを破壊し，PtOH が不安定化することが示されている [6]．二つ目の手法は疎水性物質による修飾である [7-10]．中でもメラミンは Pt ナノ微粒子だけでなく [8]，ほぼすべての Pt 単結晶面上で ORR を活性化する特長があり，基本指数面の活性増加率の序列は Pt(100) < Pt(110) < Pt(111)となる [9]．一方で，メラミン修飾が過剰だと ORR が失活する．本研究では，Pt 単結晶基本指数面上でのメラミンの吸着形態と水の構造を電気化学環境下で赤外反射分光法(IRAS)を用いて測定し，ORR 活性化機構のメラミン濃度依存性を議論する．

２．実験

電解液には 0.1 M $HClO_4$ / D_2O に ORR が活性化・失活化する濃度の 1×10^{-6}，1×10^{-4} M のメラミンを添加したものを使用した．IRAS 測定は，参照電位 0.10 V，試料電位 0.2～1.0 V，積算回数 128×10 回，分解能 4 cm^{-1} で行った．参照電極には RHE を用いた．メラミンの振動モードと双極子モーメントは DFT 計算で求めた．

３．結果および考察

DFT 計算結果に基づき，IRAS スペクトルで観測された 4 つの代表的なバンドを $\nu_{C=N\,(Ring)}$ (1463 cm^{-1})，δ_{C-N} (1573 cm^{-1})，δ_{N-H} (1604 cm^{-1})，ν_{C-N} (1706 cm^{-1})と帰属した．双極子モーメントはすべて分子面内にあり，$\nu_{C=N\,(Ring)}$ (1463 cm^{-1})・δ_{N-H} (1604 cm^{-1})と δ_{C-N} (1573 cm^{-1})・ν_{C-N} (1706 cm^{-1})の双極子モーメント間の角度は 90° である．これらのバンド強度の変化と IRAS の表面選択則からメラミンの吸着配向を予測した．

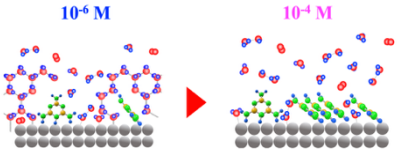


Fig.1 Models of the solid–liquid interfaces of Pt(100) surface with 10^{-6} and 10^{-4} M melamine

メラミン濃度を変化させた時の Pt(100)表面のモデル図を Fig.1 に示す。ORR が活性化する 1×10^{-6} M では，Pt(111)と Pt(110)上でメラミンは Pt 表面に 1 つのアミノ基で吸着するのに対し，Pt(100)では 2 つのアミノ基で吸着する [11]．Pt(111)，Pt(110)上ではメラミン修飾後に氷状の水のバンド (~2300 cm^{-1}) が消失したが，Pt(100)では修飾後も変化しなかった．一方，CV の吸着水素波から算出したメラミン被覆率は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)となった．以上より活性濃度では，メラミンによる水構造の変化で PtOH の被覆率が異なることと，メラミン被覆率の違いによって ORR 活性増大率の序列が Pt(100) < Pt(110) < Pt(111)になると考えられる．

ORR が失活する濃度では，全ての結晶面上でメラミン被覆率が増加した．メラミンと水の IRAS スペクトルは各結晶面で異なり，PtOH バンド強度の減少率は活性濃度よりも高かった．このことから，ORR が失活するメラミン濃度では，メラミンや水の吸着構造の活性への寄与は小さく，メラミンの過剰吸着により Pt 表面の活性サイトが防がれて失活すると考えられる．

謝辞

本研究の一部は NEDO の委託を受けて実施された．

(1) N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem*. **377**, 249 (1994).
(2) M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **564**, 141 (2004).
(3) A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem*. **599**, 333 (2007).
(4) N. Hoshi, M.Nakamura, A.Hitotsuyanagi, *Electrochem. Acta* **112**, 899 (2013).
(5) T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura, *J. Electroanal. Chem*. **800**, 162 (2017).
(6) R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem*. **716**, 31 (2014).
(7) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir.* **30**, 2936 (2014).
(8) M.Asahi, S.Ymazaki, N.Taguchi, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc*. **166**, F498 (2019).
(9) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis*. **11**, 275 (2020).
(10) N. Hoshi, M. Nakamura, R. Kubo, R. Suzuki, *Commun. Chem*. **7**, 23 (2024).
(11) Y. Katagiri, M. Nakamura, N. Hoshi, *J. Phys. Chem. C.* in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 13:30 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション4(特別講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

13:00 ~ 13:30

[S11_1_10]

硬X線・テンダーX線・軟X線を用いたオペランドXASによる水電解触媒中の全元素観測

〇吉田 真明[1] (1. 山口大学)

©公益社団法人電気化学会

硬 X 線・テンダーX 線・軟 X 線を用いたオペランド XAS による水電解触媒中の全元素観測

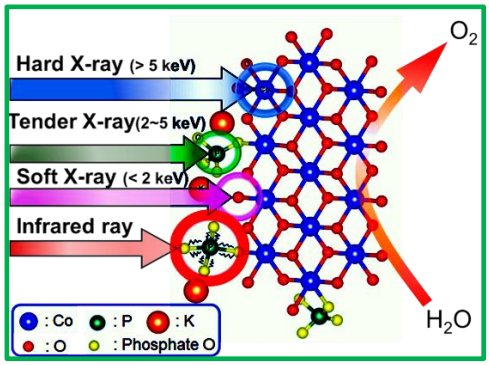
○吉田真明（山口大）

Comprehensive Elemental Analysis of Water Electrolysis Catalysts
by Operando XAS with Hard, Tender, and Soft X-rays

Masaaki Yoshida (Yamaguchi Univ.)

１．目的

再生可能エネルギーの有効活用は、エネルギー・環境問題の解決に向けた世界的な課題である。特に、水の電気分解による水素製造は、カーボンニュートラル社会を実現するための有力なクリーンエネルギー技術として注目されている。水電解では、陰極側の水素発生反応(HER)に比べて、陽極側の酸素発生反応(OER)が大きな過電圧を要するため、OER を効率的に進行させるための高活性かつ低コストな触媒開発が不可欠である。従来、貴金属酸化物が高い活性を示すことが知られているが、コストや資源の制約が課題となっている。そのため、ニッケル、コバルト、鉄などの遷移金属を基盤とした高活性触媒が数多く開発され、近年では炭酸緩衝溶液やリン酸緩衝溶液中で電析する「炭酸ニッケル」や「リン酸コバルト」など、中性条件でも機能する触媒が注目されている[1,2]。一方で、電解質中に含まれるアニオンやカチオンが触媒の電子構造や表面状態にどのような影響を与え、活性発現に寄与しているのかは未解明な点が多い。そこで本研究では、オペランド X 線吸収分光(XAS)を駆使し、硬 X 線・テンダーX 線・軟 X 線を組み合わせて触媒内の全元素を観測することで(右図)、電解質イオンと水電解触媒の相互作用を包括的に解析することを目的とした[3]。



２．実験

硬 X 線 XAS(>5 keV)は SPring-8 の BL01B1、テンダーX 線 XAS(2～5 keV)は KEK-PF の BL9A、軟 X 線 XAS(<2 keV)は KEK-PF の BL7A・16A および UVSOR の BL3U で実施した。触媒は電析法により作製し、異なるアニオンやカチオンを含む電解質溶液中で活性評価およびオペランド測定を行った。

３．結果および考察

まず、コバルト系およびニッケル系電極触媒を炭酸、リン酸、硫酸、硝酸などの異なる電解質中で比較したところ、コバルト触媒では炭酸およびリン酸溶液中で、ニッケル触媒では炭酸溶液中でより低い過電圧かつ高い OER 電流密度が得られた。さらに、電解質カチオンを Li^+、Na^+、K^+、Cs^+と変化させると、イオン半径が大きい K^+や Cs^+で活性が著しく向上することが明らかとなった。

続いて、硬 X 線 XAS の結果から、反応電位印加時に Co や Ni が高酸化数の金属酸化物（$Co^{3.2+}$、$Ni^{3.6+}$）に変化する様子が捉えられた。一方、テンダーおよび軟 X 線 XAS では、電解質アニオンが触媒表面に吸着し、金属活性中心周囲で局所的な電荷環境を変化させることが示された。一方で、電解質カチオンは触媒内において電導度を向上させていることが示唆された。これらの結果は、電解質成分が単なるイオン伝導媒体としてだけでなく、活性点の電子状態制御や触媒相転移の安定化に直接関与する可能性を示している。

本発表では、こうしたオペランド XAS 測定の実例と得られた知見を紹介するとともに、触媒設計において電解質イオンの化学的役割を考慮する必要性について議論する予定である。

謝辞

本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX、JPMJGX23H2）の助成を受けて実施した。

[1] K. S. Joya, K. Takanabe, and H. J. M. de Groot, *Adv. Energy Mater.* **4**, 1400252 (2014).
[2] M. W. Kanan and D. G. Nocera, *Science* **321**, 1072 (2008).
[3] K. Harada, A. Sakai, S. Tsunekawa, Y. Takaki, M. Nagasaka, H. Yuzawa, K. Wang, T. Ina, H. Kondoh, and M. Yoshida, ChemSusChem (in press).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 13:30 ~ 14:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション5(一般講演，学生講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

13:30 ~ 13:45

[S11_1_11]

in-situ測定による非貴金属OER触媒の活性メカニズムの洞察

〇長尾 知哉[1]、北野 翔[1]、杉山 武晴[2]、石岡 寿雄[2]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅﨑 浩樹[1] (1. 北海道大学、2. 九州大学)

13:45 ~ 14:00

[S11_1_12]

スピネル酸化物へのフッ素ドーピングとその酸素発生活性への影響

〇岩瀬 和至[1]、加藤 涼雅[1]、大高 正幹[1]、本間 格[1]、笘居 高明[1] (1. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

in-situ 測定による非貴金属 OER 触媒の活性メカニズムの洞察

○長尾知哉 [1]，北野翔 [1]，杉山武晴 [2]，石岡寿雄 [2]，岩井愛 [1]，伏見公志 [1]，幅﨑浩樹 [1]
（北海道大学 [1],九州大学 [2]）

Insights into the Activation Mechanism of Non-precious Metal OER Catalysts via In-situ Characterization

Tomoya Nagao[1], Sho Kitano[1], Takeharu Sugiyama[2], Toshio Ishioka[2], Mana Iwai[1], Koji Fushimi[1], Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido University[1], Kyushu University[2])

１．目的

近年，水素エネルギー社会の実現に向けて低コストかつ簡便な水素製造技術としてアルカリ水電解が注目されている．しかし，この技術はカソードでの水素発生反応（HER）に比べてアノードでの酸素発生反応（OER）の過電圧が大きく，水素製造効率を制限する要因となっている．そのため，高活性な OER 電極触媒の開発が不可欠である．従来, Ir や Ru などの貴金属酸化物を用いた高活性 OER 触媒が検討されてきたが，より低コストな遷移金属を活用した触媒の実用化が期待されている．発表者らはこれまでに，フッ化物含有有機電解液中で市販 Fe-Co-Ni 合金の一種（Kovar）基板をアノード酸化し, KOH 水溶液中で電気化学的にアクティベーションを行うことで，高い OER 活性を示す皮膜からなる電極触媒（ECPA）を作製できることを報告した[1][2]. 本研究では Kovar に加えて Fe-Ni 合金および Ni を用いて ECPA を作製し，得られた各 ECPA について in-situ Raman 分光法を用いて結晶構造の電位依存性と OER 活性との関係を調査することで，高活性化に寄与する構造的要因を明らかにすることを目的とした.

２．実験

電極基板として Fe-Co-Ni 合金（Kovar），2 種の Fe-Ni 合金（45 Permalloy および 78 Permalloy）および Ni を使用した（Table 1）．各基板に対して，NH_4F および H_2O を含むエチレングリコール溶液を電解液とし，293 K に保持した状態で定電圧 10 V を 1 時間印加してアノード酸化を行い, 前駆体を作製した．電解液の組成は, Fe-rich 基板（Kovar および 45 Permalloy）に対しては, 0.54 mol·dm^{-3} NH_4F および 2.5 mol·dm^{-3} H_2O, Ni-rich 基板（78 Permalloy および Ni）に対しては, 0.08 mol·dm^{-3} NH_4F および 0.02 mol·dm^{-3} H_2O とした．作製した前駆体は，1.0 mol·dm^{-3} の KOH 水溶液中でサイクリックボルタメトリー（CV）を行い，電気化学的アクティベーションと同時に OER 活性を評価した．CV では作用極として各 ECPA，対極として Pt，参照極として Hg/HgO 電極を使用した．さらに，電位印加中の構造変化をその場で観察するため, in-situ Raman 分光法により各 ECPA の結晶構造の電位依存性と OER 活性との関係を解析した.

Table 1. Composition of substrates for ECPA fabrication.

Substrate name	Composition (wt%)		
	Fe	Co	Ni
Kovar	54.0	16.3	29.7
45 Permalloy	54.4	-	45.6
78 Permalloy	22.2	-	77.8
Ni	-	-	>99

３．結果および考察

Ex-situ Raman 分光法より, Fe-rich 基板由来の ECPA は低結晶性スピネル酸化物, Ni-rich 基板由来の ECPA は低結晶性の金属水酸化物であることがわかった．これらの ECPA に対する in-situ Raman 分光法から卑から貴な電位方向へのステップ分極により，全ての ECPA が金属酸水酸化物へ構造変化し，電位に依存して可逆的に構造が転換した．したがって, ECPA の OER 活性相は基板組成によらず金属酸水酸化物であることが明らかとなった．さらに，構造転換電位（Raman 分光スペクトルにより評価される構造変化が完了する電位）は CV における金属種の酸化ピーク電位と一致しており，構造転換が金属種の価数変化と相関することが示された. Fig. 1 に構造転換電位と OER 電位（電流密度 10 mA cm^{-2} における電位）の関係を示す．両者には逆相関が見られ，構造転換電位が貴な ECPA ほど高い OER 活性を示した．この傾向は，電位印加時の OER 活性相である金属酸水酸化物の熱力学的安定性が低い，すなわちより貴な電位で構造転換する ECPA ほど M-O 結合が切断されやすく，反応性の高い活性点を有している可能性が考えられる.

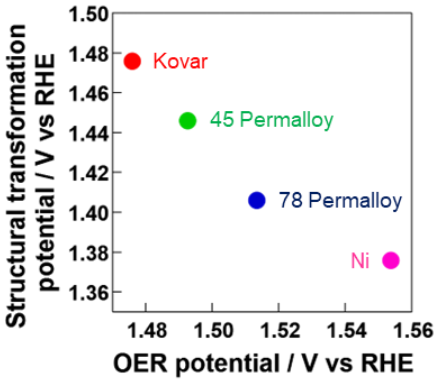


Fig. 1. Correlation between structural transformation potential and OER potential for various ECPAs.

[1] M. Nishimoto et al., *Electrochim. Acta*. **427,** 140875 (2022).
[2] X. Zetao et al., *Electrochim. Acta*. **491,** 144352 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

スピネル酸化物へのフッ素ドーピングとその酸素発生活性への影響

○岩瀬和至 [1]，加藤涼雅 [1]，大高正幹 [1]，本間 格 [1]，笘居 高明 [1]（東北大 [1]）

Tuning Oxygen Evolution Reaction Activity via Fluorine Doping of Spinel Oxides

Kazuyuki Iwase,[1] Ryoga Kato,[1] Masaki Ohtaka,[1] Itaru Honma,[1] and Takaaki Tomai[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

再生可能エネルギーを用いた水の電気分解は、グリーン水素を製造する有望な手法である。そのアノード反応である酸素発生反応(OER)は、反応速度が遅く大きな過電圧を必要とするため、反応全体のボトルネックとなっており、高活性な触媒の開発が求められている。種々のスピネル酸化物は、塩基性水溶液中で高い OER 活性を示すことから注目されており、金属カチオンの適切な選択及び電子状態の制御により OER 活性が向上することが知られている。本研究では、スピネル酸化物中の金属カチオンの電子状態を制御する手法として、フッ素(F)ドーピングに着目した。この手法により、金属カチオンの価数制御を通じて OER 活性の向上が期待される。[1] 具体的に本研究では、コバルト(Co)および鉄(Fe)を含むスピネル酸化物を対象とし、F ドーピングが構造・電子状態・触媒活性へ与える影響を検討した。

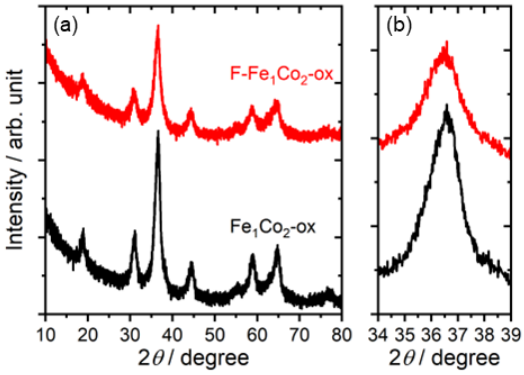


Fig. 1 (a) Fe_1Co_2-ox のフッ素ドープ有無のサンプルの XRD パターン。(b) (a)のメインピークの拡大図。

２．実験

本研究では、Fe および Co を含む水酸化物前駆体を共沈法により合成し、その後加熱処理することでスピネル酸化物触媒(Fe_xCo_{3-x}-ox, x=0~3)を合成した。F ドープしたサンプルは、フッ素含有高分子であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)と前駆体を混合し、400 °C で加熱処理することで実施した(Fe_xCo_{3-x}-ox)。特に本要旨では、Fe 及び Co と当モル量の F を仕込み比として合成したものについて説明する。F ドープしないサンプルは、PVDF を混合せずに同様に熱処理を行うことで合成した。OER 活性は、回転ディスク電極(RDE)を用い、酸素飽和 1 M KOH 溶液中で評価した。

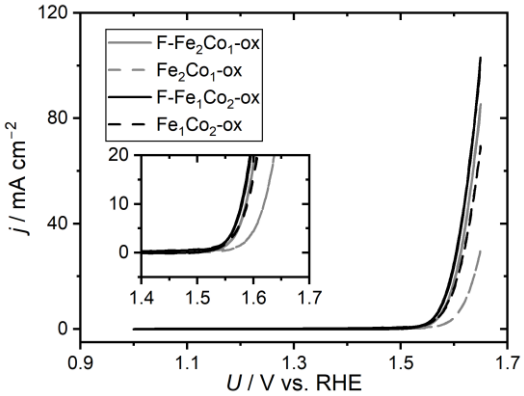


Fig. 2 Fe_1Co_2-ox 及び Fe_2Co_1-ox のフッ素ドープ有無のサンプルの CV。

３．結果および考察

粉末 X 線回折により(Fig. 1)、x=0~2 の範囲で立方晶スピネル構造を有する触媒が F ドープ有無に限らず合成され、F ドープが構造に大きな影響を与えないことが示唆された。また、Fe_1Co_2-ox では F ドープによりメインピークがやや低角度側にシフトした。走査型電子顕微鏡(SEM)像から、F ドープにより粒子サイズの大きな変化は見られなかった。X 線光電子分光法より、F 1s スペクトルにおいて、表面吸着種(F_{ads})と格子内ドープ種(F_{doped})の 2 成分が確認され、一部の F がスピネル構造にドープされていることが示唆された。また、X 線吸収微細構造(XANES)スペクトルから、F ドーピングにより Fe の価数はほぼ変化しなかった一方、特に Fe_2Co_1-ox においては Co の K 吸収端が低エネルギー側へとわずかにシフトし、Co の価数が低下したことが示唆された。このことから、F^-が O^{2-}の一部を置換する還元的 F ドーピングが起こったことが示唆された。OER 活性の評価を行ったところ、F ドーピングは Fe および Co を共に含む触媒において OER 電流密度の増加と過電圧の低下をもたらし(Fig. 2)、Fe_2Co_1-ox および Fe_1Co_2-ox ではそれぞれ OER 過電圧(@10mA cm^{-2})が 30 mV 及び 10mV 低下した。これらの結果から、F ドーピングによって引き起こされる Co の価数低下が、OER 活性向上の主因であることが示唆される。[2] 当日は構造解析や電気化学測定の詳細についても説明する。

(1) K. Iwase *et al*., *Chem. Mater.,* 35, 7, 2773–2781 (2023).
(2) K. Iwase *et al*., in revision.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 15:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション6(一般講演，学生講演)

座長:吉田 真明(山口大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

14:00 ~ 14:15

[S11_1_13]

中性水電解用酸化物アノード触媒表面への酸化物ナノ薄膜の形成による長寿命化

〇岡田 拓之[1]、品川 雄紀[1]、辻 悦司[1]、北野 翔[2]、幅崎 浩樹[2]、津野地 直[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター、2. 北海道大学大学院工学研究院)

14:15 ~ 14:30

[S11_1_14]

NiMoOx水電解触媒の電着法作製における緩衝溶液添加の効果

〇李 天麒[1]、内藤 剛大[1]、山田 博史[1]、佐藤 勝俊[1]、永岡 勝俊[1] (1. 名古屋大学)

14:30 ~ 14:45

[S11_1_15]

水素発生電位印加後のPt単結晶電極の表面構造

〇田中 崇裕[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S11_1_16]

表面解析と速度論解析を通じた高活性水素発生触媒における表面過程解明

〇南本 大穂[1]、太田 大智[1]、大岡 英史[2]、水畑 穣[1] (1. 神戸大学、2. 理化学研究所)

©公益社団法人電気化学会

中性水電解用酸化物アノード触媒表面への酸化物ナノ薄膜の形成による長寿命化

○岡田拓之[1]，品川雄紀[1]，辻悦司[1]，北野翔[2]，幅崎浩樹[2]，津野地直[1]，片田直伸[1]（鳥取大[1]，北海道大[2]）

Durability Enhancement by Formation of Oxide Nanolayers on Surface of Oxide Anodic Catalyst for Water Electrolysis at Neutral pH

Hiroyuki Okada,[1] Yuki Shinagawa,[1] Etsushi Tsuji,[1] Sho Kitano,[2] Hiroki Habazaki,[2] Nao Tsunoji,[1] and Naonobu Katada[1]
(Tottori Univ.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

中性での酸素発生反応（OER）に活性なブラウンミラーライト型 Ca_2FeCoO_5（CFCO）は 5.0 mA cm^{-2} の定電流条件下で表面が溶解し約 20 時間で失活する[1]．一方，スピネル型 $FeCo_2O_4$（FCO）は CFCO より低活性だが，同条件で表面が溶解せず 60 時間活性を維持した[2]．したがって FCO で CFCO 表面を覆うと寿命が伸びると期待される．我々は逆ミセル（RM）内で負に帯電した複合酸化物の前駆体を合成し，正に帯電した酸化物担体上に溶液中で担持してから焼成すると担体上を複合酸化物が覆うことを見出している[3]．本研究では本手法を応用し CFCO 上に FCO を形成した．担持時の溶液の pH を変えた際の CFCO と FCO 前駆体の表面電位の変化と，得られる FCO の形態，ならびに得られた FCO/CFCO の中性 OER に対する寿命を調査した．

２．実験

液相ゲル化法[1]で CFCO を得た．Polyoxyethylene(6) nonylphenylether と cyclohexane から成る溶液に Fe を 0.1，Co を 0.2 mol dm^{-3} 含む硝酸塩水溶液，もしくは 10 wt% tetramethylammonium hydroxide（TMAH）水溶液を添加した RM 溶液を 2 種調製した．これらを 10 °C で混合し RM 内に FCO 前駆体を得た．硝酸塩との反応に使用されず RM 内に残存した TMAH に対し，*x* 等量の硝酸を含む別の RM 溶液を調製し，FCO 前駆体を含む RM 溶液と混合し TMAH を中和した．ここに FCO の担持量が 10 wt%となるような濃度の CFCO/cyclohexane 分散液を入れ，ethanol を加えて RM を開裂し CFCO 表面に前駆体を担持した後，450 °C で焼成し FCO/CFCO-*x* を得た．担持中と同じ組成の溶液下で CFCO と FCO 前駆体の表面電位を測定した．HR-TEM により形態，結晶構造を評価した．これらを塗布したカーボンシート電極を作用極（触媒量 0.2 mg cm^{-2}），Pt を対極，Ag/AgCl/KCl (satd.)を参照電極として用いた三電極式セルでの 5.0 mA cm^{-2} の定電流測定で耐久性を評価した．NaOH で pH を 7 に調整した 0.6 M Na_2SO_4 aq.と 0.4 M NaH_2PO_4 aq.を含む水溶液を電解液とした．

３．結果および考察

表面電位測定では TMAH に対し硝酸を 1.0 等量加えると CFCO の表面電位の符号が負から正に変化し，FCO 前駆体は負を維持した．1.0 等量以外（x = 0～0.9，1.1～1.8）では CFCO と FCO 前駆体は共に正もしくは負の同じ符号を示した．HR-TEM 観察より，FCO/CFCO-1.0（Fig. 1a）では，緑で示した CFCO 上に赤で示した FCO の格子縞が重なるように観察された．一方，FCO/CFCO-0.7（Fig. 1b）では CFCO 上に約 5 nm の FCO 超微粒子が形成された．以上より硝酸添加量が 1.0 等量のとき CFCO と FCO 前駆体間に強い静電引力が働き CFCO 上を FCO 前駆体が覆ったと考えられる．

耐久性測定の結果（Fig. 2），FCO が表面を覆った FCO/CFCO-1.0 は FCO よりも電圧の上昇が遅く，CFCO と同等の高い活性を 230 時間維持した．一方，FCO/CFCO-0.7 では FCO よりも電圧の上昇は緩やかなものの，100 時間後に電圧が急激に上昇した．以上の結果より FCO 超微粒子が CFCO 上に形成すると FCO よりも寿命が伸び，FCO が CFCO 上を覆うと，FCO と比べ寿命が大幅に向上することがわかった．

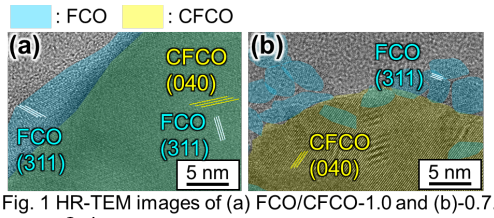


Fig. 1 HR-TEM images of (a) FCO/CFCO-1.0 and (b)-0.7.

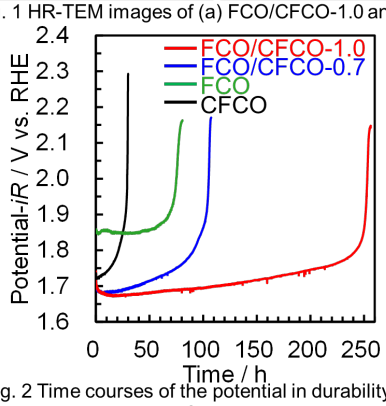


Fig. 2 Time courses of the potential in durability tests operated at 5.0 mA cm^{-2} in neutral conditions.

(1) H. Okada et al., *Sustainable Energy Fuels*, **6**, 2709 (2022). (2) 品川雄紀ら，*電気化学秋季大会要旨*, **G1G2_2_06** (2023). (3) H. Okada et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **8**, 223 (2025).

謝辞：本研究の一部は，科研費（23K23437, 24KJ1706），JKA 補助事業（2023M-416），触媒科学計測共同研究拠点共同利用・共同研究（24DS0622）および鳥取大学国際乾燥地研究教育機構プロジェクトの助成を受けた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NiMoO$_x$ 水電解触媒の電着法作製における緩衝溶液添加の効果

〇李天麒(D1)[1]、内藤剛大[1]、山田博史[1]、佐藤勝俊[1]、永岡勝俊[1]（名古屋大[1]）

Role of buffer species in electrodeposition for NiMoO$_x$ electrocatalysts for hydrogen evolution

Tianqi Li,[1] Takahiro Naito,[1] Hiroshi Yamada,[1] Katsutoshi Sato,[1] and Katsutoshi Nagaoka[1](Nagoya Univ.[1])

１．目的

持続可能な社会の実現には再生可能エネルギーの積極導入が不可欠であり、水素はそのエネルギーの偏在性を解消する有望なキャリアとされている[1]。再生可能エネルギー由来電力を用いた水素製造法として水電解があり、水電解槽のコスト低減のために電極触媒の低価格化・高効率化が求められている[2]。

水電解の水素発生反応（HER）においては、貴金属の Pt が優れた触媒性能を示すが[3]、非貴金属系では NiMo 系触媒が高い活性を持つことが知られている[4]。本研究では、電着法による NiMo 系触媒の調製法を検討した。従来、電着に用いる水溶液には電着時の pH 維持のために緩衝溶液が用いられる。本研究では、無機系の緩衝溶液として代表的な炭酸（Ci）、リン酸（Pi）、ホウ酸（Bi）を対象とし、電着時の緩衝種が触媒性能に与える影響を評価することを目的とする。

２．実験

電着法により NiMoO$_x$ 電極触媒を調製した。電着溶液は、硝酸ニッケル、モリブデン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムの混合水溶液として、緩衝種を添加した。Ci、Bi と Pi はそれぞれ 0.6 mol L^{-1} の炭酸ナトリウム、ホウ酸、リン酸を添加したのち、Bi と Pi は NaOH で pH を 10 に調整した。電着の基板には、ニッケルフォームを用いた。電着は−500 mA cm^{-2} の定電流を 6 時間印加することで実施した。この手法で調製した触媒を NiMoO$_x$(電流密度,電着時間)-緩衝種のように記す。電極触媒の活性評価は、電解質として H_2 ガスをバブリングした 1 mol L^{-1} KOH 水溶液を用い、25 °C にて三電極法によって行った。

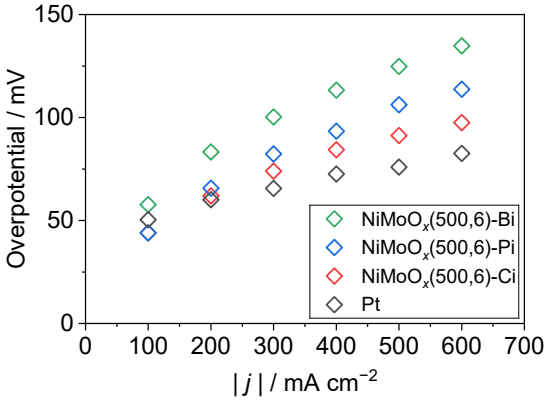


Fig. 1. Catalytic performance of NiMoO$_x$ catalysts using different buffer solutions. Pt is reproduced according to previous report[6] and displayed as a benchmark catalyst. The overpotential displayed in the figure has been *iR*-corrected with measured impedance value.

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように、調製した触媒の活性を評価した。結果として、Ci を用いた NiMoO$_x$(500,6)-Ci が最も高い活性を示し、高活性な貴金属触媒である Pt[6] と同等の性能であった。開発した触媒の高い性能の原因を検討するために、今回調製した各触媒について Cyclic voltammetry （CV）を用いた電気化学的活性表面積（ECSA）と、X-ray Photoelectron Spectroscopy（XPS）を用いた触媒中の Mo 含有量を測定した（Fig. 2）。検討した緩衝種のうち Ci を用いた触媒が最も高い ECSA、及び最も多い Mo 含有量を示した。Mo は NiMo の活性点だと考えられており、多くの Mo 活性点を表面に有することが開発触媒の高い活性の原因だと考えられる。

本報告では、上記の電極触媒調製条件の最適化に関する詳細と、電子顕微鏡などのキャラクタリゼーションの結果について報告する。

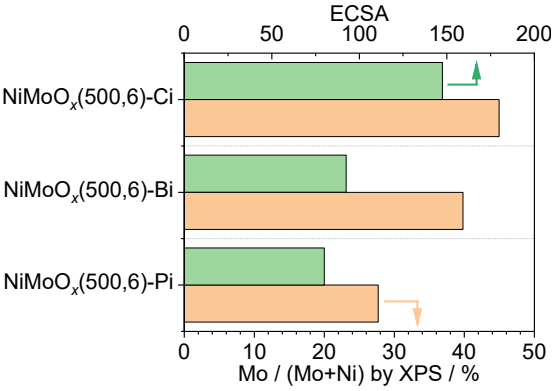


Fig. 2. Characterization of developed NiMoO$_x$ catalysts. ECSA values obtained by CV and Mo amount measured via XPS.

(1) A. Boretti, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **51**, 20 (2024)
(2) L. Jia, et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **6**, 1050 (2023)
(3) C. C. L. McCrory, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 4349 (2015)
(4) M. Wang, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 5771 (2021)
(5) J. A. Bau, et al., *ACS Catal.*, **10**, 12858 (2020)
(6) I. Lee, et al., *Appl. Surf. Sci.*, **136**, 321 (1998)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水素発生電位印加後の Pt 単結晶電極の表面構造

○田中崇裕，星永宏，中村将志(千葉大院工)

Surface Structures of Pt Single Crystal Electrodes after Application of Hydrogen Evolution Potential

Takahiro Tanaka, Nagahiro Hoshi and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

1. 目的

近年，水素の含有量や水素密度の高いアンモニアが新たなエネルギーキャリアとして注目されており，直接アンモニア燃料電池(DAFC)の燃料として利用できる[1,2]．しかし，アンモニアは反応性が低く，中間体の被毒による活性低下などの課題があるため，DAFC のアノード触媒において，アンモニア酸化反応(AOR)を促進させる高活性かつ高耐久な触媒開発が必要となっている．Pt は AOR に高い活性を有し，AOR 活性は Pt 表面構造にも依存する．Pt の基本指数面では Pt(100)面が高い活性を示すことが明らかとなっている[3,4]．近年，Pt 電極を電気化学的に酸化還元すると新たな欠陥サイトが形成し酸素発生反応を活性化することが報告された[5]．また，Pt 電極を Na^+存在下で水素発生電位に保持することで，欠陥サイトが形成し粗面化することも知られている[6]．このような欠陥サイトは AOR の活性化にも有効であると考えられる．本研究では Pt 単結晶電極を用い，水素発生電位で形成される欠陥サイトに対するアルカリ金属カチオンの影響について調査した．また，粗面化した Pt 電極の AOR も調べた．

2．実験

Pt 基本指数面を用い 1.0 M AMOH (AM= Li, Na, K, Cs)中において，電極を 1600 rpm で回転させながら−4.0 V(RHE)で 10 分間電位保持して電極表面を粗面化した．粗面化した Pt 単結晶電極のサイクリックボルタモグラム(CV)を 0.5 M H_2SO_4 で測定した．AOR 活性は 0.1 M NH_3 ＋ 0.1 M LiOH 中の CV を用いて評価した．CV は Ar 雰囲気下，0.05 V(RHE)から 0.95 V(RHE)の範囲を 50 mV s^{-1} で電位走査して測定した．

3．結果および考察

粗面化後の Pt(111)および Pt(110)の 0.5 M H_2SO_4 中 CV を Fig. 1 に示す．どちらの表面においてもアルカリ溶液中で−4.0 V に電位保持後に CV が大きく変化した．特に LiOH 中での粗面化により 0.28 V の水素吸脱着ピークが大きくなった．このピークは(100)ステップに特有のピークであることから，Pt(111)および Pt(110)面の粗面化によって(100)ステップ構造が形成されている．また，0.38 V 付近には(100)テラス由来の小さなピークも観測されている。粗面化は界面に存在するアルカリ金属カチオンの影響を大きく受けている．Cs^+を含む溶液中では，(100)ステップに起因するピークは現れていない．原子間力顕微鏡および走査型トンネル顕微鏡で表面実構造を観測した．また，LiOH 中で粗面化した電極は，粗面化前と比較し AOR 活性が向上した．このように特定のカチオン存在下で Pt(111)および Pt(110)電極を水素発生電位に保持することにより，AOR を高活性化させる(100)サイトを構築できることが分かった．

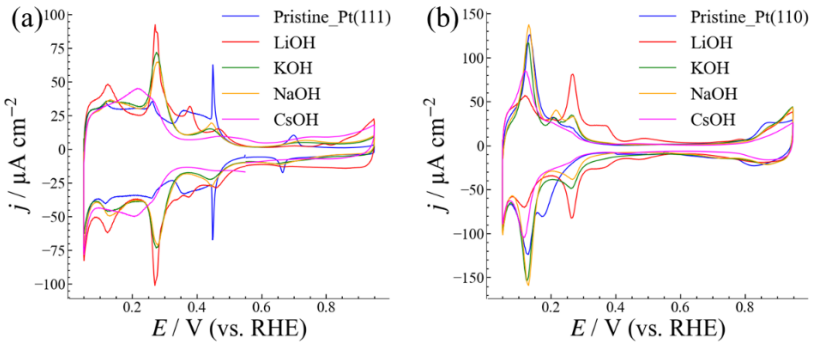


Fig. 1 CVs of (a) Pt (111) and (b) Pt (100) in 0.5 M H_2SO_4 after applying potential at -4.0 V(RHE) for 10 min in AMOH (AM = Li, Na, K, and Cs)

(1) Y. Huang, J. H. Feng, Y. Yi, F. Duan, X. Liu, G. Tian, J. Gu, H. Bian, J. Li, *Rare Metals.* **44**, 3686 (2025).
(2) A. Klerke, C. H. Christensen, J. Nørskov, K. Vegge, *J. Mater. Chem*. **18**, 2304 (2008).
(3) F. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullo's, V. Montiel, J. Feliu, A. Aldaz, *J. Phys. Chem. B*. **109**, 12914 (2005).
(4) H. Kim, W. Yang, W. Lee, M. Han, J. Moon, C. Jeon, D. Kim, S. Ji, K. Chae, K. Lee, J. Seo, H. Oh, H. Kim, C. Choi, *ACS Catalysis*. **10**, 11674 (2020).
(5) K. Iizuka, T. Kumeda, K. Suzuki, H. Tajiri, O. Sakata, N. Hoshi, M. Nakamura, *Commun. Chem.*, **5,** 125 (2022).
(6) X. Chen, M. Koper, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 4997 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面解析と速度論解析を通じた高活性水素発生触媒における表面過程解明

〇南本大穂 [1]，太田大智 [1]，大岡英史 [2]，水畑　穣 [1]（神戸大院工 [1]，理化学研究所 [2]）

Elucidating Surface Processes on Highly Active Hydrogen Evolution Catalysts through Surface and Kinetic Analyses

Hiro Minamimoto,[1] Daichi Ohta,[1] Hideshi Ooka,[2] and Minoru Mizuhata[1] (Kobe Univ.,[1] RIKEN[2])

１．目的

水電解におけるカソード反応である水素発生反応(HER) を低過電圧で進行可能な電極触媒系の創出は、持続可能な社会の実現に向けて重要である。HER 用の電極触媒としては貴金属である Pt がもっとも高い触媒活性を示すことが知られているが、近年では Pt の代替触媒として、非貴金属である Ni の合金材料の開発が積極的に行われている。[1] 中でも Ni-Mo 電極は最も優れた活性と安定性を示すために期待されている。しかしながら Ni-Mo 電極においては、最適な組成や構造、HER の活性点等に関しては未だ多くの点が明らかになっておらず、HER に伴う構造変化やその組成に依存した反応素過程の議論が望まれている。[2]　このような背景から本研究では、電気化学手法により異なる組成を有する様々な Ni-Mo 電極を作製し、その組成に依存した HER 活性や電子状態構造について調査した。さらに本研究では、表面解析と機械学習に基づく速度論的解析手法を組み合わせ、[3] その組成に依存して変化する反応律速過程に関して定量的な議論を試みた。

２．実験

硫酸ニッケル(II)六水和物、ピロリン酸ナトリウム十水和物、塩化アンモニウム、モリブデン(VI)酸二ナトリウム二水和物をそれぞれ所定濃度で混合した。この電解質水溶液中にて、作用極に銅板、対極に白金箔を用いた電気化学セルを用いて定電流印加により種々の組成を有する Ni-Mo 合金電極を作製した。次に作製した Ni-Mo 電極を作用極とし、対極に白金箔、参照極に Hg/HgO 電極を用いた三極式電気化学セルを用いて 1 M NaOH aq.中でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。また電極構造については、CV 測定前後で走査型電子顕微鏡、および X 線光電子分光測定により評価した。得られた電気化学データは機械学習手法に基づく速度論解析手法により評価した。

３．結果および考察

電析法により作製した Ni-Mo 合金(Mo 含有量:30wt%)と、比較として Pt を含む種々の金属電極を用いて取得した CV 測定結果を図に示す。図より、作製した Ni-Mo 合金電極は、Pt を超える高い HER 活性を示すことが確認された。さらに、電気化学測定前後で Ni-Mo 電極表面を X 線光電子分光測定により評価したところ、Mo^{4+}由来のピーク消失と、Ni^{3+}と Ni^{2+}に由来するピーク面積の増減が観測された。この結果は、CV 測定中の Mo 溶出に起因しており、HER の活性点が Mo^{4+}という事実を示唆している。本結果を基に機械学習による速度論解析を行った結果、Ni-Mo 電極の組成に応じてプロトンの吸着、脱着過程における律速過程が変化することが確認された。さらには、中間体の吸着エネルギーが組成に依存して変化することも確認され、組成に依存した反応活性点に関する情報が得られた。以上の取り組みを通じて、Ni-Mo の組成に依存した活性点や反応速度の相関に対する定量的な情報が明らかになった。

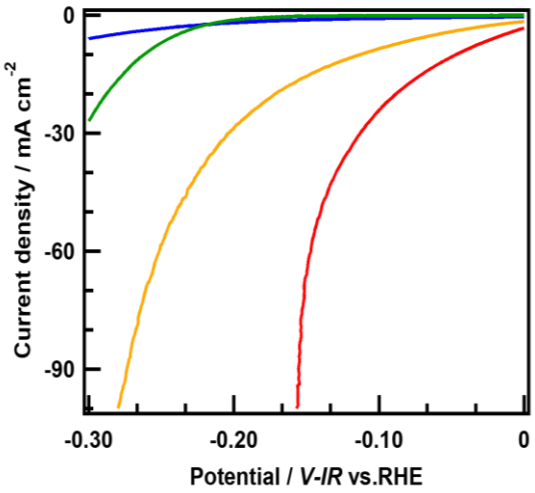


Fig. Cyclic voltammogram for HER using Ni-Mo sample and various metals in 1.0 M NaOH aq. Red, orange, green, and blue lines are corresponding to Ni-Mo, Pt, Ni, and Cu electrodes, respectively.

(1) T. F. Jaramillo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc* **137(13)**, 4347 (2015).
(2) K. Takanabe *et al.*, *ACS Catal.* **10(21)**, 12856 (2020).
(3) H. Ooka *et al.*, *ACS Catal.* **11(10)**, 6298 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 15:15 ~ 16:00 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション7(一般講演，学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

15:15 ~ 15:30

[S11_1_17]

Agナノ構造における水素発生反応特異性

佐藤 大樹[1]、林 峻大[1]、板谷 昌輝[2]、〇福島 知宏[2,3]、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. JST-さきがけ)

15:30 ~ 15:45

[S11_1_18]

回転電極法を用いたナノ構造電極の水素発生反応活性評価

〇鳥井 亘之佑[1]、佐藤 大樹[2]、福島 知宏[2,3]、板谷 昌輝[2]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JST-さきがけ)

15:45 ~ 16:00

[S11_1_19]

水電解中におけるナノバブルの核発生・溶解挙動の高速AFM観察

〇大橋 龍人[1]、手嶋 秀彰[2]、永沼 龍海[1]、Cheng Yen-Chieh[1]、上田 幹人[3]、松島 永佳[3] (1. 北海道大学大学院 工学院、2. 九州大学大学院 工学研究院、3. 北海道大学大学院 工学研究院)

©公益社団法人電気化学会

Ag ナノ構造における水素発生反応特異性

佐藤大樹 [1]，林　峻大 [1]，板谷昌輝 [2]，〇福島知宏 [2,3]，村越　敬 [2]
（北大院総化 [1]，北大院理 [1]，JST-さきがけ [3]）

Anomaly of Hydrogen Evolution Reaction of Ag Nanostructured Electrode
Daiki Sato,[1] Takahiro Hayashi,[1] Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[1,2] and Kei Murakoshi[1]
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,[1] JST-PRESTO[2])

1.　目的

水素発生反応 (HER) はプロトン共役電子移動を伴う多電子移動反応であり、水素吸着中間体の自由エネルギー関係によりその反応機構や電子移動速度が制御される。我々はこれまでに理論的検討により、ナノ構造電極において発現する光場―物質の強結合現象を利用することで、電子移動反応の特異的な加速が誘起されることを見出している。[1] これを多電子移動反応へと拡張し、多電子移動反応における反応特異性に関して議論することが可能となる。本研究では Ag ナノ構造電極を用いて HER を進行させ、気泡形成動画観測により、HER 活性を定量化し、反応速度の変調機構の詳細を検討した。

2.　実験

グラッシーカーボン (GC) を基板として電子線リソグラフィー、電子線蒸着を用いて、Ag ナノディスク構造群を 60 μm × 60 μm の範囲に作成した。Ag ナノディスク構造はディスク高さ 100 nm、ディスク直径は 400 nm から 800 nm の複数種類のナノ構造群を作製した。Ag ナノディスク構造の光学特性は FDTD 法により、計算を行った。Au を擬似参照極および対極、電解質溶液は 0.25 M Na_2SO_4 として三極式電気化学セルを構築した。電極電位は可逆水素電極(RHE)へと換算を行った。電気化学セルを高圧チャンバー内に導入し、測定雰囲気を 75 MPa とした。この高圧チャンバー上方に 1 秒間に 60 フレームの記録を行う動画撮像カメラを正立配置とした。ポテンショスタット及びカメラを同期制御して HER による気泡形成-成長を計測した。電気化学計測は Liner Sweep Voltammetry を利用して掃引速度を 5 mV s^{-1} で行った。また、画像処理により気泡の形成や成長挙動の解析を行った。

3.　結果および考察

−1 V 程度の高過電圧領域においては、吸着過程である Volmer 過程よりも脱離過程である Tafel 過程および Heyrovsky 過程が律速段階となる。このような高過電圧領域における電気化学挙動は、高静水圧条件とすることによって観測できる。Ag ナノ構造を配列させた電極において、HER 挙動を観測した (Figure 1)。同一条件において GC 上からの気泡発生が観測されないことから、HER は Ag ナノ構造群上で優位に進行していることが示唆された。気泡は数十 μm 程度の直径を有する気泡が複数同一構造配列上から観測され、Ag ナノ構造の電極に応じた活性の違いが示唆された。また各気泡形成-成長挙動を画像処理より時間と電極電位の関数として連続的に定量化することにより HER 活性を評価した。[2] 気泡成長挙動を解析したところ、電位に対して急峻な電位応答を示し、Tafel 勾配の変調が示唆された。このことは Marcus–Gericher 理論による反応経路に加えて、量子光学効果による速度論的加速が寄与することによって定性的に評価可能とされる。すなわち交換電流密度の変化のみならず、反応速度の選択的変調が律速過程の変調として観測され、強結合状態においては中間体とナノ構造電極の分極相互作用に起因する量子光学効果により新たな反応経路が生成したことを示唆された。[1] 以上の検証によりナノ構造電極を用いた HER 活性制御の指針が得られた。

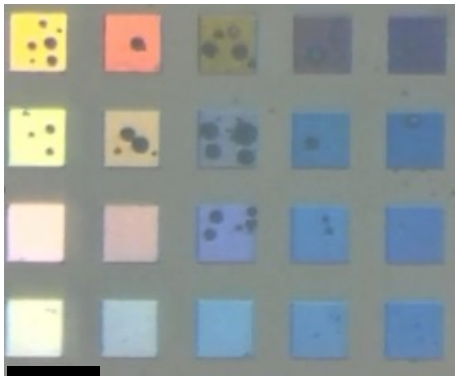


Figure 1. Snapshot of the bubble evolution from Ag nanostructure on GC electrodes. The potential was −1 V versus RHE. Scale bar = 100 μm

参考文献
(1) T. Hayashi, T. Fukushima, and K. Murakoshi, *J. Chem. Phys.*, **2024**, *161*, 181101.
(2) D. Sato, N. Oyamada, T. Fukushima, and K. Murakoshi, *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, *973*, 118667.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

回転電極法を用いたナノ構造電極の水素発生反応活性評価

〇鳥井亘之佑 [1]，佐藤大樹 [2]，福島知宏 [2, 3]，板谷昌輝 [2]，村越　敬 [1]
（北大院総化 [1]，北大院理 [2]，JST-さきがけ [3]）

Evaluation of Hydrogen Evolution Reaction Activity of Nanostructured Electrodes by Rotating Electrode Method

Sennosuke Torii,[1] Daiki Sato,[1] Tomohiro Fukushima,[1, 2] Masaki Itatani,[1] and Kei Murakoshi[1]
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

水電解は次世代エネルギー社会の基幹技術である。水素発生反応 (HER) は、吸着反応および脱離反応を含む 3 つの素過程を経て進行し、各過程の電子移動速度は Gerischer 理論で理解される。一般的に、HER 活性は金属と水素原子間の結合エネルギーにより決定され、火山型の依存性を示す。従って、従来の高活性 HER 触媒の探索空間は触媒材料や組成を制御軸とした研究に限られていた。他方で、反応中間体の励起子のモードと反応場の光学モードが一致した場合、光子と物質の強い量子相互作用が生じる [1]。これにより、仮想光子を介した新たな反応経路による反応速度の増大が生じ、既存の電極触媒の探索空間を拡張した新規の電子移動速度制御原理として期待される [2]。このような光 - 物質相互作用の発現においては、反応場における光学モードの制御が可能な共振器構造が利用される。金属ナノ構造体の周期配列構造は、真空場ゆらぎに起因する各金属ナノ構造体の局在表面プラズモン共鳴に、周期構造により規定される回折光を介して時空間的な共鳴を生じさせる。ナノ構造体電極は精密に制御された量子プラズモンモードを電極反応に応用することが可能となる。従って、ナノ構造電極上においては上記の光 - 物質相互作用での電子移動速度変調の機構に基づき、光学モードと吸着分子の相互作用による反応性の変調が期待される。本研究ではナノ構造電極を作製し、その HER 活性を回転電極法により評価することで、反応活性のナノ構造依存性を検討することを目標とする。

２．実験

本研究では、ガラス状炭素回転円盤電極上に電子線リソグラフィー法を用いて Ag ナノ構造を作製した。Ag ナノ構造は直径 400 – 1000 nm、高さ 100 nm の円盤を 10 – 500 nm 間隔の格子状に配置した構造とした。この Ag ナノ構造付き回転電極を作用極、Ag/AgCl 電極を参照極、Pt black 電極を対極とした電気化学セルを構築した (Fig. 1)。このセルを用いて中性あるいは酸性条件下における HER の電気化学測定を実施した。

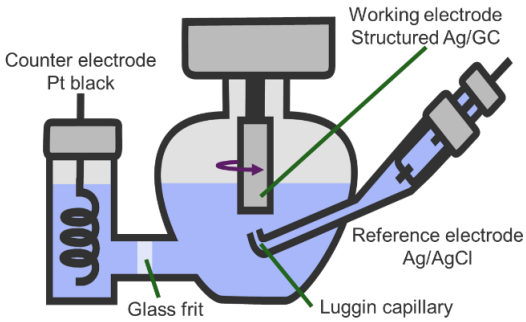


Fig. 1. Schematic diagram of three-electrode cell.

３．結果および考察

回転電極法の予備的検討として、作用極に Pt 円盤電極を用いてセルの脱気性能を検証した。回転電極を 1000 rpm で回転させながら、Ar で 30 min バブリングすることで脱気を行った。脱気の前後で電気化学測定を行った。0.5 M H_2SO_4 を電解質としてサイクリックボルタンメトリーを実施したところ、バブリング前は Pt 電極の酸化ピークより負の電位において、溶存酸素に由来する還元電流が確認され、回転速度に依存したシフトを示した。脱気後に同様の測定を行ったところ、溶存酸素に由来する還元電流のシフトは確認されず、酸素の除去が達成されたことが示された。

また、pH 4 に調製した 0.5 M Na_2SO_4 を電解質として、0.2 V vs. RHE より −0.4 V vs. RHE まで 50 mV s^{-1} で掃引するリニアスイープボルタンメトリーを実施したところ、脱気前には掃引範囲全体で、電極回転速度に依存した還元電流シフトが確認されたのに対し、脱気後は、作用極表面へのプロトンの拡散に律速される電位範囲の限界電流のみ回転速度に対する依存性を示す結果となり、注目する反応種以外の化学種の影響を最小化可能な実験系が構築されたことが示された。

ナノ構造の有無による過電圧の変化や Tafel 傾き、交換電流密度、拡散限界電流の変調を解析し、ナノ構造に由来する中性付近での HER の活性変調を議論する。また、異なる直径あるいは格子間隔のナノ構造の活性を比較検討することで、反応変調のメカニズムに関して検討を行う。

(1) T. Fukushima, M. Itatani, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **16**, 5745 (2025).
(2) T. Hayashi, T. Fukushima, and K. Murakoshi, *J. Chem. Phys.* **161**, 181101 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解中におけるナノバブルの核発生・溶解挙動の高速 AFM 観察

〇大橋龍人 [1]，手嶋秀彰 [2]，永沼龍海 [1]，Cheng Yen-Chieh[1]，上田幹人 [1]，松島永佳 [1]
(北大院工 [1]、九大院工 [2])

High-Speed AFM Observation of Nucleation and Dissolution Behavior of Nanobubbles during Water Electrolysis

Ryuto Ohashi,[1] Hideaki Teshima,[2] Tatsumi Naganuma,[1] Cheng Yen-Chieh,[1] Mikito Ueda, [1] and Hisayoshi Matsushima[1]
(Grad. School of Hokkaido Univ.,[1] Grad. School of Kyushu Univ.[2])

１．目的

原子間力顕微鏡（AFM）の進展により、電極表面にナノサイズの気泡（ナノバブル）が形成することが分かってきた。ナノバブルは扁平な形状を有し、小体積で広範囲の電極表面を被覆するため、水電解では大きなエネルギー損失を招く。しかし AFM の走査速度の遅さから、電解ナノバブルの生成初期過程の観察は困難であった。我々は、その場観察が可能な高速 AFM を使い、これまで中性および酸性溶液中でのナノバブルの成長や会合といった動的挙動を報告した [1,2]。一方、ナノバブル表面に OH^- が吸着することが報告されており、溶液によって異なる気泡挙動を示すことが予想される。そこで本研究では、アルカリ溶液中における電解ナノバブルの核発生から溶解に至るまでの動的挙動を調査し、酸性溶液との差異を比較検討した。

２．実験

実験は電気化学 AFM セルを用い、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、実験前にテープで劈開し清潔かつ平滑な面を用いた。対極に Pt 線、参照極に水素吸蔵 Pd 線を用い、それぞれ実験前に酸洗浄した。電解液は、KOH 水溶液（5 mmol L^{-1}）とした。ポテンショスタットを用いて定電位電解を行い、その際発生したナノバブルを高速 AFM でその場観察した。高速 AFM 測定はダイナミックモードで行い、走査速度は 0.5 frames s^{-1}、走査範囲は 1.0 μm^2 以下とした。

３．結果および考察

Fig. 1a に電解前の HOPG 表面を示す。画像中央に、高さ約 30 nm の縦向きに伸びるステップが観察された。−1500 mV の電位を印加すると、電極表面に水素ナノバブルが発生した（Fig. 1b）。最初に核生成したナノバブルは、高さ約 21 nm、直径約 71 nm であり、水側接触角は 147°であった。酸性溶液中で観察されたナノバブル（高さ約 5 nm、直径約 20 nm）と比較してサイズは大きかったが、接触角はほぼ同等であった。酸性溶液中ではナノバブルが電極表面を移動したのに対し、アルカリ条件下ではナノバブルはその場に固定されていた。この移動性の違いは、気液界面の OH^- 吸着によるバブルの安定性が関係すると思われる。

さらに、Fig. 1b 中の矢印で示したように、ステップに沿って生成したナノバブルも観察された。このバブルは、高さ約 54 nm、横幅約 350 nm の異方的な形状を示し、ステップに沿って細長く成長した。HOPG はグラファイト層が積層した構造を持ち、層間にはガス分子が吸蔵されやすいことが知られている。本実験で観察されたナノバブルは、HOPG 層間に取り込まれた水素ガスの一部が吸蔵しきれず、ステップから溢れだした結果、形成された可能性がある。

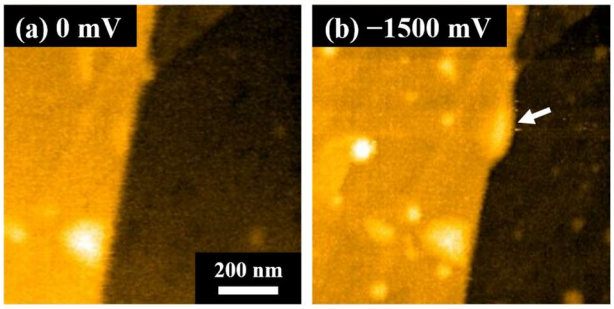


Fig.1 Typical high-speed AFM images of the HOPG surface at (a) 0 mV and (b) −1500 mV.

参考文献

(1) M. Mita, H. Matsushima, M. Ueda, H. Ito, *J. Colloid Interface Sci.*, **614**, 389 (2022).
(2) R. Ohashi, M. Ueda and H. Matsushima, *Electrochem. Sci. Adv.*, **5**, 1, e202400008 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月4日(木) 16:00 ~ 16:45 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション8(一般講演，学生講演)

座長:福島 知宏(北海道大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

16:00 ~ 16:15

[S11_1_20]

トリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体と過塩素酸イオンが形成する単分子膜の安定性と電気化学挙動

〇吉本 惣一郎[1]、豊島 啓太[1]、岡 大輝[2]、平田 海斗[3]、福間 剛士[2] (1. 熊本大学、2. 金沢大学、3. 名古屋工業大学)

16:15 ~ 16:30

[S11_1_21]

ターピリジンが導入されたポルフィリンの金基板上での錯形成とその構造評価

〇吉本 惣一郎[1]、馬場 美久梨[1]、讃井 大揮[1]、アシカン モクタール[1]、深港 豪[1] (1. 熊本大学)

16:30 ~ 16:45

[S11_1_22]

化学機械研磨に伴うガラス表面特性の電気化学評価

〇角田 安至[1]、須田 聖一[1] (1. 静岡大学)

©公益社団法人電気化学会

トリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体と過塩素酸イオンが形成する単分子膜の安定性と電気化学挙動

○吉本 惣一郎[1]，豊島 啓太[1]，岡 大輝[2]，平田 海斗[3]，福間 剛士[2]
（熊本大[1]，金沢大[2]，名古屋工業大[3]）

Stability and Electrochemical behavior of 2D Adlayers consisting of Porphyrin Derivatives with Trimethylammonium Functional Groups and Perchlorates

Soichiro Yoshimoto,[1] Keita Toyoshima,[1] Daiki Oka,[2] Kaito Hirata,[3] and Takeshi Fukuma[2]
(Kumamoto Univ.,[1] Kanazawa Univ.,[2] Nagoya Institute of Technology[3])

１．目的　トリメチルアンモニウムイオンを末端官能基に有するカチオン性有機分子は，硫酸水素イオンや塩化物イオン共存下では溶液中で溶解したまま安定であるが，過塩素酸イオン共存下では沈殿生成する．これはトリメチルアンモニウムイオンと ClO_4^-の強い静電相互作用によるイオン結晶生成であることが示唆される[1]が，結晶構造や形成メカニズムは十分には理解されていない．本研究では，Fig. 1 に示すトリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体 **1**（*meso*-Tetra(4-*N*,*N*,*N*-trimethylanilinium)porphine tetrachloride）及び中心に鉄イオンが配位した **2**（Fe(III) *meso*-Tetra(4-*N*,*N*,*N*-trimethylanilinium)porphine pentachloride）に着目し，過塩素酸や過塩素酸ナトリウム水溶液中にて高配向パイロリティックグラファイト（HOPG）上に薄膜を形成し，周波数変調型原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて構造解析をおこなった．

２．実験　実験毎に劈開した清浄な HOPG 基板上の 0.05 M $NaClO_4$ の液滴に 2.5 μM の **1** や **2** の水溶液を所定量投入して沈殿生成させた．1 時間後，0.1 M $NaClO_4$ で数回洗浄し，同溶液中で FM-AFM 観察をおこなった．

３．結果および考察　**1** の溶液中における紫外可視（UV-vis）吸収スペクトル測定により，**1** の水溶液では 410 nm 付近にポルフィリン骨格の Soret 帯に起因する吸収ピークが観測された．一方，0.1 M $NaClO_4$ 中へ **1** を投入すると直ちに懸濁，そして沈殿生成し，Soret 帯由来の吸収が減少した．**2** についても同様に沈殿が生成した．$HClO_4$ 中同様，$NaClO_4$ 溶液中でもトリメチルアンモニウムイオンと ClO_4^-の強い静電相互作用によってイオン結晶が生成したと考えられる．サイクリックボルタンメトリーによる調査では，清浄な HOPG 電極とは異なり，**1** や **2** に由来する還元電流や酸化ピークが観測され，単分子レベルでもその特徴を示す挙動が観測された．この構造を解析するため，AFM 観察によりサイズや形状を評価した．Fig. 2a, b に示す広範囲の AFM 像（300 x 300 nm^2 以下）では，**1** と **2** ともにドメイン境界が識別できない程の単一のドメインが形成された．ドメイン部分を拡大観察した高解像 AFM 像では，分子像が観察された（Fig. 2c, d）．中心金属の有無に関わらず規則正しくタイル状に配列したスポットが観察された．中心には **1** や **2** のポルフィリン環が明るく観察された．また一辺が約 1.72 ± 0.08 nm の単位格子であり，この構造はすでに報告されているヨウ素修飾 Au(100)上に形成された **1** の吸着構造と一致した[1]．**2** については二層目と考えられる積層構造が観察され，一層目の分子列に対して 45°の方向に二層目形成している様子が観察された．さらに現在，ボルタモグラムに対応させて単分子層の EC-AFM 観察を進めている．

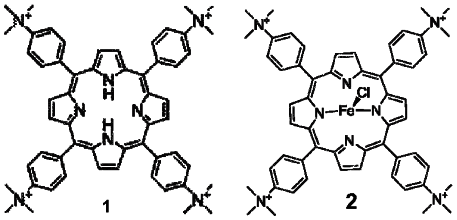


Fig. 1. Chemical structures of porphyrin derivative **1** and **2**.

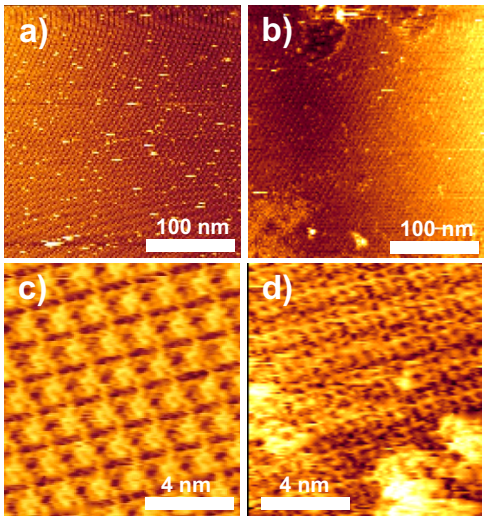


Fig. 2. Typical FM-AFM images of the precipitate adlayers of **1** (a and c) **2** (b and d) formed on HOPG in 0.1 M $NaClO_4$.

(1) K. Tomasz *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 1773.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ターピリジンが導入されたポルフィリンの金基板上での錯形成とその構造評価

○吉本 惣一郎[1]，馬場 美久梨[1]，讃井 大輝[1]，モクタール アシカン[1], 深港　豪[1]（熊本大学[1]）

Coordination and Structural Characterization of Porphyrin derivative with Terpyridine Moiety at an Au substrate

Soichiro Yoshimoto,[1] Mikuri Baba,[1] Hiroki Sanui,[1] Mokhtar Ashkan,[1] Tsuyoshi Fukaminato (Kumamoto Univ.[1])

１．目的　近年，表面科学分野において分子をビルディングブロックとして組み立てるナノ構造の精密制御が注目されており，触媒活性や導電性など新規な物性発現を目指して基板表面上での金属配位結合や C-C カップリング反応によるナノ構造体や２次元シートの作製が試みられている[1)]．金属表面上での金属イオンと有機配位子の直接配位結合形成は，バルク反応とは異なる構造と機能を付与したナノ材料の創製に繋がる．そこで本研究では，分子構造の対称性が分子集合体形成に及ぼす影響をナノレベルで理解するために，ターピリジン（*ter*Py）部位を有するポルフィリン誘導体（**1**: *ter*PyPhTPP）に着目しその有機合成を行い，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定による金属イオンを介した錯体形成条件を検討した．さらに，電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）による吸着構造のナノレベル解析についても検討した．

２．実験　*ter*Py 部位を持つポルフィリン **1** は *ter*PyPhBr をボロン酸化して 5-bromo-triphenylporphine との鈴木カップリングにより合成した．Au(111)電極を水素炎中でアニールした後，**1** の 100 μM ベンゼン溶液に所定時間浸漬させ，**1** が吸着した Au(111)電極を作製した．金属イオンとの錯体形成のため，10 mM $Co(ClO_4)_2$ あるいは $Fe(ClO_4)_2$ エタノール溶液に所定時間浸漬させた．この電極を用いて 0.1 M 過塩素酸中で CV 測定による電気化学的評価と電気化学走査型トンネル顕微鏡（EC-STM）測定による表面観察を行った．

３．結果および考察　合成により得られた各生成物は質量分析，^{1}H-NMR 測定により目的物である **1** であると同定された．Au (111)電極を **1** 溶液に浸漬させた後，10 mM $Fe(ClO_4)_2$ 溶液に浸漬させて得られたボルタモグラムを Fig. 1 (b) に示した．$Fe(ClO_4)_2$ 溶液に浸漬した場合は 0.3 V 付近に，$Co(ClO_4)_2$ に浸漬した場合は 0.4 V 付近にレドックスが観測された．これらのレドックス電位はターピリジン系配位によって作製された既報とよく一致した[1)]．配位する金属イオンの種類によって異なるレドックス電位とピークセパレーションを示した．EC-STM による表面状態の観察では，Au(111)上に吸着した **1** の単分子膜は特に配向した様子は観察されず，ランダムに吸着していた．これは分子の非対称性に起因すると考えられる．電位をネガティブ側に保持すると若干配列が整う様子も観察されたが，吸着膜のダイナミックな相転移は見られなかった．一方，$Fe(ClO_4)_2$ 溶液に浸漬させた後に得られた広範囲 STM 像には，**1** 吸着膜のみでは観察されなかった１次元的に成長した太いワイヤー状の構造と細いワイヤー状の構造形成が観察された（Fig. 1(c)）．その後，電位を還元体側に保持するとテラス上に存在していた島状構造が増え，そのサイズもやや大きくなった（Fig. 1d)）．再び酸化体に戻る電位に戻すと，テラス上に形成されていた１次元構造体が細切れになり，分裂した状態が観察された e)．これら一連の STM 像は電位による構造制御の可能性を示した．Co イオンとの配位についても同様に検討しており，特に Co イオンが溶液中に溶存した場合，酸化体と還元体で１次元構造体のダイナミックな変化が観察された．現在，その詳細を理解するために EC-STM によるナノレベルでの解析を進めている．

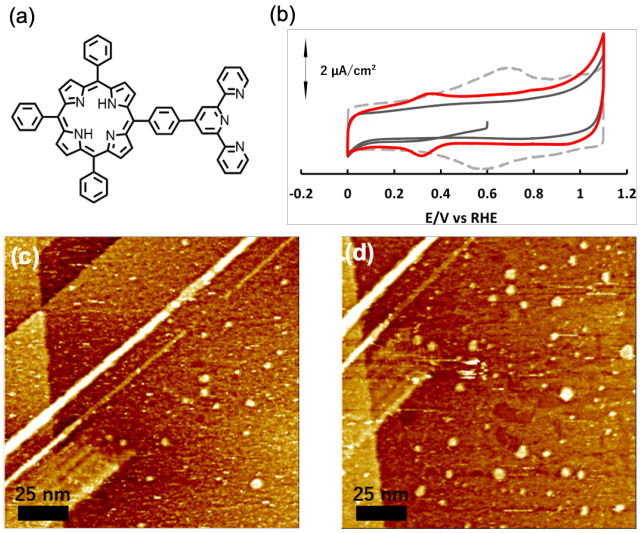


Fig. 1 (a) Chemical Structure of **1**, (b) CVs profiles of **1** adlayer without (black line) and with Fe (red line) on a Au(111) electrode in 0.1 M $HClO_4$. Scan rate was 50 mV/s. Potential-dependent STM images (150 × 150 nm^2) of the adlayer **1** with Fe on Au(111) obtained at (c) 0.80 V, and (d) 0.05 V vs. RHE in 0.1 M $HClO_4$.

(1) S. Yoshimoto, K. Nishiyama, *J. Inorg. Organometal. Polymers Mater.* **2013**, *23*, 233.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

化学機械研磨に伴うガラス表面特性の電気化学評価

○角田　安至[1]，須田　聖一[1]（静岡大工[1]）

Electrochemical evaluation of glass surface during chemical mechanical polishing

Anji Tsunoda,[1] Seiichi Suda[1] (Shizuoka Univ.[1])

１．目的

化学機械研磨（Chemical Mechanical Polishing, CMP）は，研磨対象材と研磨砥粒との間で生じる機械的及び化学的作用により材料表面を原子レベルで平滑化する技術である．この研磨効率は化学反応に起因する化学研磨性に大きく依存する．そのため，CMP 過程における表面状態の把握は不可欠である．例えば，ガラスを研磨対象材とした CMP では，酸化セリウムやコロイダルシリカを研磨材として用いる．CMP における化学研磨性は研磨材の電荷移動により生じるため，電位計測によって定量的に計測することが可能となる．そこで化学研磨によるガラス表面を定量的に計測することを検討した．具体的には，短時間の研磨によってせん断応力印加中の電位変化挙動及び終了後の電位緩和を計測し，CMP にともなうガラス表面の評価を試みた．

２．実験

研磨対象材としてソーダライムガラス及び石英ガラスを用いた．作用極には化学研磨性が小さい SUS316 プレートを用い，対極には Pt を，参照極には Ag/AgCl 電極を用いた．水溶液としては，化学研磨性を有するコロイダルシリカ分散水溶液および比較のために化学研磨性に乏しい 0.05 M 硝酸アンモニウム水溶液，および pH=10.5 の炭酸塩緩衝液を用いた．研磨は，研磨材等を分散させた水溶液中で，作用極をガラス表面に 10 gf cm^{-2} の一定加重で押し当て，一定速度で回転させることにより行った．研磨過程における開回路電圧(OCV)はポテンショガルバノスタットを用いて計測した．

３．結果および考察

研磨前の電位に関わらず，自作の計測装置の改良等により研磨中の電位を再現性良く得られた．各溶液において 5 min 研磨を行った際の電位変化を Fig.1 に示す．コロイダルシリカ分散液における研磨中の電位が 0 V 付近であるのに対して，硝酸アンモニウム溶液，および pH=10.5 の炭酸塩緩衝液ではそれぞれ+0.1 V 付近であった．特にコロイダルシリカ溶液においては，同一 pH 条件である炭酸塩緩衝液と比較して 0.1 V 程度小さいことから，この差はシリカ粒子に起因する電荷移動を反映していると考えられる．いずれの条件においても発生する電位変化は，研磨による SUS の活性面露出によるものであり，研磨前の電位に依存しないことから，SUS の表面酸化膜の影響を排除した電位を捉えていると考えられる．また，研磨終了後の緩和挙動は，pH による変化がみられる一方で，石英ガラスとソーダライムガラス，化学研磨性の有無による差はほとんど見られなかった．これは，化学反応に起因する表面電荷は十分に速いため，緩和による電位変化は，SUS 表面の酸化被膜の再生挙動を表していると考えられる．化学研磨性を有する場合でも，また，コロイダルシリカ溶液では電位が最も負であり，自由エネルギー変化は正であるため，せん断応力の印加による化学研磨反応の寄与が示された．

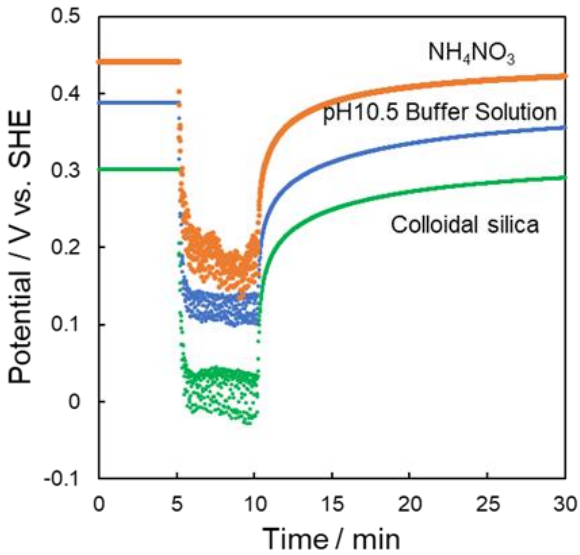


Fig. 1. Change in electric potential by applying shear stress using various water solutions with or without colloidal silica.

４．まとめ

CMP 過程における化学研磨性について電気化学的計測を試みた．研磨時間など計測手順や装置の改良によって，電位計測の再現性を改善することができた．また，研磨後の緩和挙動から，化学研磨性は SUS 表面酸化皮膜の再生挙動等と比較して十分速いことが示唆された．

謝辞

本研究は，JSPS 科研費 24K08097 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 10:00 ~ 11:00 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウムI

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

10:00 ~ 10:15

[S12_1_01]

SDGsに関連付けたカーボンニュートラル普及・啓発のための教材開発

〇田村 健治[1] (1. 東京都公立大学法人　東京都立産業技術高等専門学校)

10:15 ~ 10:30

[S12_1_02]

粉末冶金法を用いた高性能酸素発生電極の開発

〇山本 あかね[1]、渡邉 右貴[1]、和田 光平[1]、八木 俊介[2] (1. 冨士ダイス株式会社、2. 東京大学生産技術研究所)

10:30 ~ 10:45

[S12_1_03]

アルカリ硫酸塩含有硫酸水溶液中に浸漬したPb板電極表面の電気化学的解析

〇平井 信充[1]、井上 健斗[1]、川北 将平[1]、吉田 庵[1]、尾崎 稜太[1]、田中 拓哉[1]、上野 悠一[2]、木村 宗弘[2] (1. 鈴鹿工業高等専門学校、2. 長岡技術科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S12_1_04]

Quantum Espressoの物質工学系高専教育への導入(1)

〇城石 英伸[1]、井手 智仁[1] (1. 東京工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

SDGs に関連付けたカーボンニュートラル普及・啓発のための教材開発

〇田村健治[1]（都立産業技術高専・品川[1]）

Development of Educational Materials for Public Awareness of Carbon Neutral related to the SDGs

Kenji TAMURA[1] (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1])

１．はじめに

東京都公立大学法人では、「エネルギーの使用の合理化及び非化石エネルギーへの転換等に関する法律（省エネ法）」ならびに「都民の健康と安全を確保する環境に関する条例（環境確保条例）」に基づき、課せられた省エネ目標に対する様々な取組を推進させている。弊法人エコ活動推進委員会では、「カーボンニュートラル推進プラン」を策定し、その成果を「環境報告書 2025」に取りまとめ、報告する計画となっている。

これらの取組の一環として、SDGs に紐付けたカーボンニュートラルに係る教育指導あるいは普及・啓発を併せて推進させることが求められている。本報では、小・中学生を対象とする導入教育、地域・親子を対象とする社会教育、一般・社会人を対象とする生涯教育、教員・技術者・企業を対象とする実務教育などを網羅する多様な教育対象者を想定した包括的教育系催事を指向した教材開発について報告する。

２．東京都公立大学法人エコ推進委員会の取組概要

大都市の持続的な発展のために環境負荷の低減に努め、地球環境の未来や科学・技術の進歩等へ積極的に貢献するため、弊法人エコ推進委員会は、教育研究活動を通してエコキャンパス・グリーンキャンパスの推進を図っている。すなわち、⑴環境負荷低減・⑵環境教育・⑶環境研究・⑷環境マネジメント・⑸地域社会貢献の 5 つを基本方針とし、①法人全体［トピック］・②東京都立大学（都立大）［研究・教育］・③東京都立産業技術大学院大学（産技大）［研究］・④東京都立産業技術高等専門学校（産技高専）［教育］それぞれに対して環境目標を設定し、弊法人の学生・教職員が行うべき取組を示して実践を促し、その達成状況について検証を継続することでエコキャンパス・グリーンキャンパスの実現を目指している。

３．SDGs に紐付けたカーボンニュートラルに係る普及・啓発のための包括的教育系催事の企画と教材開発

在学生に対する教科教育においても、エネルギー問題・環境負荷低減に関する正しい知識の教授を求められている。SDGs やカーボンニュートラルといったトピックスに至る以前の前提知識が不足し、あるいは誤認している学生が散見されており、弊法人内の知識・情報共有の体制について見直しを図っている。

地域連携・社会貢献事業の一環として、基本方針の１つである近接地に特化した地域社会貢献を推進させるべく、導入教育・社会教育・生涯教育・実務教育を網羅する包括的教育系催事の企画・運営と関連する教材開発を継続的に推進してきた[1-4]。本事業の企画・運営に係る概要と教材開発の詳細について報告する。

小・中学生に対する導入教育においては、教科教育支援・キャリア教育支援・課外活動支援を中心に展開している。正課の一環である総合学習の授業時間を活用し、理科・技術家庭科に関わる環境領域の教育支援や進路選択の一助となる技術教育を通したキャリア形成支援を展開してきた。また、併せて課外活動支援としてクラブ活動において、実験系演題を中心に理科離れの抑制に寄与する催事展開を継続している。

自治体の公共施設等において展開してきた地域・親子を対象とする社会教育に係る教育系催事は、新型コロナウイルス感染症の影響後、休止状態が継続しているが、アフターコロナ・ポストコロナに即した催事企画を提案している。感染爆発以降、催事の中止・延期から催事の見直し・廃止へと移行する公共施設が大半を占めている。これらの受講対象者である地域社会や家庭（親子）のニーズは大きく様変わりしている。感染爆発の影響を受け、再開に至らない状況の継続は、社会教育に係る教育系催事が最も顕著である。

一般・社会人に対する生涯教育ならびに教員・技術者に対する実務教育においても、社会教育と同様に受講対象者のニーズは多様化されており、催事の定員充足率は感染爆発以前と比較するとかなり低下している。

(1) K. Tamura, Research aid by “*Tokyo Ohka Foundation for the Promotion of Science and Technology*” adopted continuously from 8th (2013) to 20th (2025).
(2) K. Tamura, *Chemical Communication Award 2018 Jury Special Award* (Japan Union of Chemical Science and Technology).
(3) K. Tamura, *86th Electrochem. Soc. Jpn., Ann. Mtg.* 1M08, Kyoto (2019).
(4) K. Tamura, *91st Electrochem. Soc. Jpn.*, *Ann. Mtg.*, S17_1_12, Nagoya (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

粉末冶金法を用いた高性能酸素発生電極の開発

○山本あかね [1]，渡邉右貴 [1]，和田光平 [1]，八木俊介 [2]（冨士ダイス株式会社 [1]，東京大学 [2]）

Development of high-performance oxygen evolution electrode using powder metallurgy
Akane Yamamoto,[1] Yuuki Watanabe,[1] Kouhei Wada,[1]and Shunsuke Yagi[2] (FUJI DIE CO., LTD,[1] Tokyo Univ.[2])

１．目的

酸素発生反応（Oxygen evolution reaction：OER）は、再生可能エネルギーを使用した水の電気分解によるグリーン水素の製造や金属空気二次電池、CO_2 の電気化学還元などにおける対極の反応であり、過電圧の高さが課題となっている。一般的に、酸素発生電極は金属基板表面に IrO_2 や RuO_2 などの貴金属酸化物触媒をコーティングしたものが用いられる。八木ら(1)が開発した四重ペロブスカイト酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$ は、塩基性溶液において貴金属よりも高い触媒活性を示すが、350 ℃程度で活性が低下してしまうことや、コーティング用溶液への分散が難しいことから、既存の方法による電極化が困難であった。このような背景の中、八木ら(2)は含侵法を用いて Ni 多孔体に触媒を塗布し、高性能を得ることに成功したが、高電流域での触媒剥離が課題となった。本研究では、Ni 粉末と $CaCu_3Fe_4O_{12}$ 粉末の混合粉末をプレス成形することで、温度を 250 ℃までに抑え、触媒活性を保ったまま剥離もしにくい高性能電極が製造できることを明らかにした。講演では、Ni 粉末と $CaCu_3Fe_4O_{12}$ 粉末の最適な割合を調査した結果とその原因について議論を行う。

２．実験

$CaCu_3Fe_4O_{12}$ 粉末、カーボンブラック粉末、PTFE 粉末を 30:3:1（重量比）となるよう秤量し、φ4 mm のアルミナボールを用いて、ボール、粉末比 1:5（重量比）にて、2 時間ボールミル混合を行うことにより、触媒インク粉末を得た。次に、本触媒インク粉末と平均粒子径 2.5 μm の Ni 粉末を、Ni 粉末に対する触媒インクの混合割合が 0～2 mass%となるよう調製し、ボール、粉末比 2:1（重量比）にて、2 時間ボールミル混合を行った。その後、金型プレスにて 490 MPa で圧粉成形することで電極を得た。電極の作製は八木らの方法(2)を参考にし、電極サイズは 10 × 10 × 1 mm とした。電極の性能評価は、作用極に Ni 電極、Ni+$CaCu_3Fe_4O_{12}$ 電極、Ni 多孔体、対極に Pt を用いて 6 mol L^{-1} KOH 水溶液中で電流-電位曲線の測定を行い、最適な触媒添加量を調査した。

３．結果および考察

触媒を添加していない電極を評価した結果、微粒粉末を使用しているため電極の表面積が大きく、市販の Ni 多孔体よりも高性能であった。また、触媒として $CaCu_3Fe_4O_{12}$ を 0.1～1.0 mass%添加した電極は、添加量と過電圧との間に相関性がみられ、触媒添加量は 1.0 mass%が最適であった。更に、電流密度 i = 1000 mA cm^{-2} まで電流値を上げたが、触媒の剥離は見られなかった。添加量 0.025 及び 2.0 mass%においては、触媒効果による過電圧の低下は見られず、触媒を添加していない電極よりも性能が低下した。講演では、これらの原因に関しても議論する。

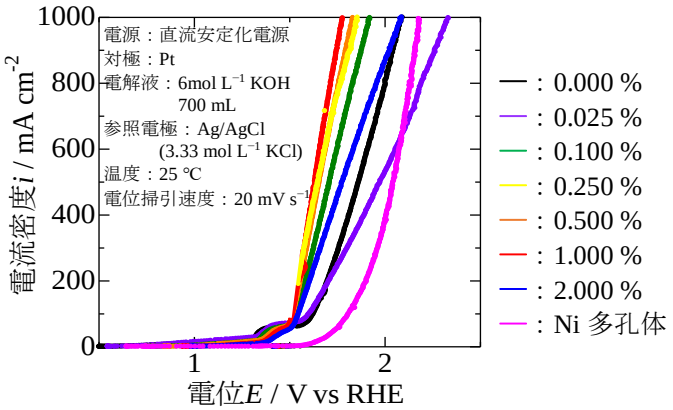


図１　電流-電位曲線

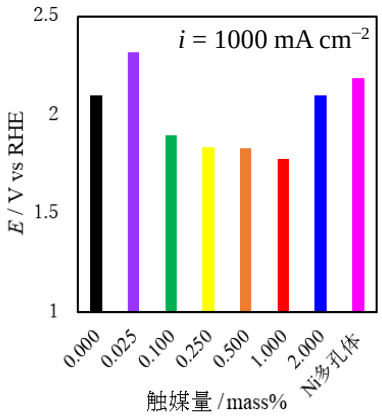


図２　i = 1000 mA cm^{-2} における電位比較結果

(1) S. Yagi et al, Nat. Commun, 2015, 6, 8249.
(2) S. Yagi et al, Mater Trans., 2020, 61, 8, 1698-1702.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ硫酸塩含有硫酸水溶液中に浸漬した Pb 板電極表面の電気化学的解析

○平井信充[1]，井上健斗[1]，川北将平[1]，吉田 庵[1]，尾崎稜太[1]，田中拓哉[1]，上野悠一[2]，木村宗弘[2]
（鈴鹿高専[1]，長岡技科大[2]）

Electrochemical analysis of Pb electrode immersed in sulfuric acid aqueous solutions containing alkali sulfates

Nobumitsu Hirai,[1] Kento Inoue,[1] Shohei Kawakita,[1] Iori Yoshida,[1] Ryota Ozaki,[1] Takuya Tanaka,[1] Yuichi Ueno,[2] and Munehiro Kimura[2] (NIT(KOSEN), Suzuka College,[1] Nagaoka Univ. of Tech.[2])

１．背景と目的

鉛(蓄)電池は 150 年以上の歴史を有するが，使用可能な温度領域が広く比較的低コストである，電池材料にレアメタルが用いられていない，日本ではリサイクルシステムが確立しているなどの理由により，自動車・二輪車の始動用電源，無停電システムなどに広く用いられている．また近年の環境志向の高まりに応じて，太陽光，風力，地熱等の再生可能エネルギーの蓄電システムや，夜間の余剰電力等を貯蔵する電力貯蔵システム用等，新しい用途への本格的な展開が期待されている．

一般的な鉛蓄電池には，放電時，特に過放電時におけるデンドライトショート防止のために電解液にアルカリ金属硫酸塩が加えられている[1]．一方，以前の当研究室の研究により，アルカリ金属硫酸塩を含む硫酸水溶液中に，鉛板を１～4 週間浸漬すると，無添加時と比べて電極表面に形成される硫酸鉛の膜厚が極端に増加し，同じ溶液で鉛電極のサイクリックボルタモグラム(CV)測定を行うと，アルカリ金属硫酸塩を添加すると一旦アノード走査後のカソード走査時に，平衡電位より若干貴な電位においてアノードピーク，いわゆる「特異酸化ピーク」が見られ，そのピークサイズは特に K_2SO_4 や Na_2SO_4 添加時において，顕著であることがわかった[2]．一方，２種類以上の硫酸塩を共添加した際について，詳細は明らかになっていない．

そこで本研究では，K_2SO_4 を添加した硫酸水溶液，およびこの水溶液にを添加した水溶液の２種類について，鉛電極の CV 測定，鉛板を一定時間（1～4 週間）浸漬した後の電極の電気化学インピーダンス測定および溶液から取り出しての XPS 解析等を行った結果について報告する．

２．実験

電解液は 4.35 M H_2SO_4，4.35 M H_2SO_4＋0.30 M K_2SO_4 および 4.35 M H_2SO_4＋0.30 M K_2SO_4＋0.010 M $Al_2(SO_4)_3$ 水溶液の 3 種類を主に用いた．CV 測定は，作用極に Pb 板，対極に Pb，参照極に Ag/AgCl 電極を用いて行った．以下，電位は全て Ag/AgCl 電極基準で示してある．作用極の Pb 板は，Pb 多結晶板(大阪鉛錫精錬所製，厚さ 1 mm，純度 99.999 %)を用いた．電気化学セル下部の O リング(直径 14 mm)により，見た目の反応面積を 1.54 cm^2 と一定になるようにした．CV 測定手順は以下の通りである．まず 10 秒間の自然電位測定を行った後，ポテンシオスタットにより－0.7 V の電位を 30 分間印加し，Pb 板上の自然酸化膜や硫酸電解液導入直後に形成した $PbSO_4$ を Pb に還元した．その後，走査範囲－0.8 V から－0.3 V，走査速度 1 mV s^{-1} で CV 測定を行った．XPS 解析は 4.35 M H_2SO_4，4.35 M H_2SO_4＋0.30 M K_2SO_4，4.35 M H_2SO_4＋0.30 M K_2SO_4＋0.010 M $Al_2(SO_4)_3$，4.35 M H_2SO_4＋0.30 M K_2SO_4＋0.020 M $MgSO_4$ の計 4 種の硫酸水溶液に一定期間 Pb 板を浸漬させた後，電解液から取り出して Pb 板表面の XPS 解析を行った．電気化学インピーダンス測定は 3 電極方式で行い，セル構成は CV 測定時と同じであり，自然浸漬電位における電気化学インピーダンスを測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に電位を－0.8 V から－0.3 V までアノード走査した後，－0.3 V からカソード走査した時の CV 曲線（カソード走査時のみ）を示す．図より，平衡電位はおおよそ－0.59V であるが，カソード走査時にも関わらずアノード酸化ピーク，すなわち特異酸化ピークが見られることがわかる．具体的には，K_2SO_4 無添加時は特異酸化ピークは全く見られないが，K_2SO_4 添加時には特異酸化ピークが見られ，K_2SO_4 と $Al_2(SO_4)_3$ の同時添加時には，K_2SO_4 のみを添加したものよりも特異酸化ピークが小さいことがわかる．その他の実験結果および考察は当日報告する．

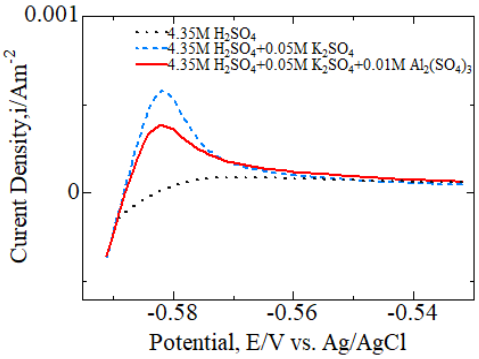


Fig. 1 Cathodic scans of CVs of Pb plates in various solutions with scan rate of 1 mV s^{-1}.

(1) 塩田，亀田，松井，平井，田中，原，*Electrochemistry* **71**，873 (2003).
(2) N. Hirai, Y. Yamamoto, *J. Power Sources* **293**, 1073 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Quantum Espresso の物質工学系高専教育への導入 (1)

○城石英伸，井手智仁（東京高専）

Introduction of Quantum Espresso into the education of chemical engineering and science

Hidenobu Shiroshi and Tomohito Ide (NIT, Tokyo College)

１．目的

近年，計算化学の理論的発展やコンピュータの計算速度の向上により，学術的のみならず化学産業においてもマテリアルインフォマティクス(MI)の重要性がますます高まっている．化学系の高等専門学校においても，MI の教育へ導入が急務であるが，GUI が整った量子化学計算ソフトは高額であり，導入や継続的なバージョンアップには多額の予算がかかることや，十分な計算資源がないといった問題がある．

無料で使用できる固体の量子化学計算ソフトは，Abinit や Quantum Espresso といったものがあるが，固体表面への物質の吸着をシミュレーションする場合，無料で使用できる GUI が BURAI しかなく，分子を吸着させる場合や，スラブ構造同士を組み合わせる場合などは煩雑な手作業が必要になる．また，分子系に比べて多くのメモリと計算時間がかかるといった問題がある．

本研究では，Quantum Espresso を高専教育に導入する際問題となる PC スペックと計算時間の問題およびその解決法を検討するとともに，開発したスラブ構造を可視化/比較/結合する GUI ソフトウェアについて報告する．

２．Quantum Espresso 計算時間の短縮法の検討

Quantum Espresso は，Windows WSL2 および Ubuntu，openSUSE を用いて実行した．また，Ubuntu 24.04 LTS デフォルトのライブラリ(open MPI 4)を使用した場合と，gcc/g++/gfortran 14+OpenBLAS 0.30.1+Open MPI 5.0.8，AMD Optimizing C/C++ and Fortran Compilers (AOCC)+AMD Optimizing CPU Libraries (AOCL) +Open MPI 5.0.8 を使用した場合の実行速度を比較した．

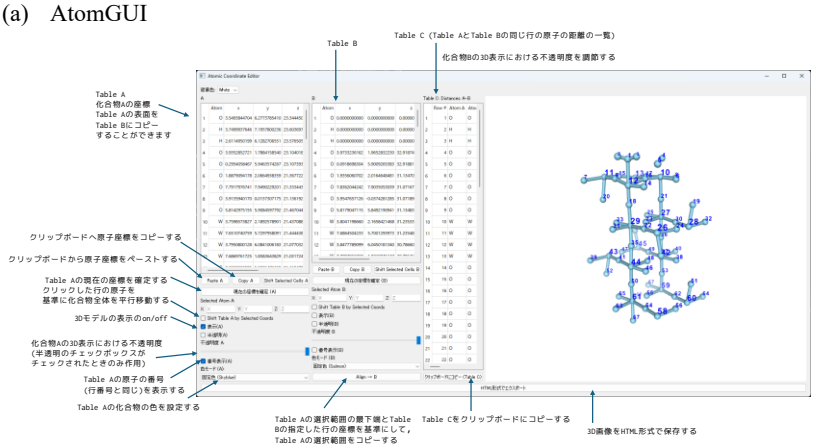
その結果，gcc/g++/gfortran 14+OpenBLAS 0.30.1+Open MPI 5 を用いた場合，Ubuntu のデフォルトライブラリを用いた場合と比較して 14 倍以上高速化できることが明らかとなった．また AOCC+AOCL を用いた場合は，CPU による影響が大きく，Zen 2 コアおよび Zen 4 コアでは AOCC+AOCL を用いた場合が最も速くなり，Ubuntu デフォルトライブラリと比較して最大 20 倍以上高速に実行できることが明らかとなったが，Zen 3 コアを用いた場合は，gcc/g++/gfortran 14+OpenBLAS 0.30.1+Open MPI 5 が最も速かった．

また，GPU を使用して計算した場合(Geforce RTX 4090 24Gb，RTX 4060 16Gb) についても検討を行った．GPU 内メモリで計算できる規模の場合，RTX4090 を用いた場合は，Zen 3-64 コア(EPYC 7713/7C13)相当，RTX4060 を用いた場合，概ね Zen 3-8 コア(Ryzen 5700X)相当の計算速度であったため，GPU の価格を考えると，現在のところ Quantum Espresso で GPU を使用する利点はないと考えられる．

３．スラブ構造を可視化/比較/結合する GUI ソフトウェアの開発

ChatGPT および Gemini Pro を用いて 1) スラブ構造を有する化合物同士を 3D で比較したり，距離を算出したり，表面を置換したりすることができるプログラム AtomGUI ならびに 2) 同じ格子パラメータで違うスラブ構造をもつもの同士を結合し，スーパーセルを作成することができる Supercellbuilder を作成した(Fig. 1)．詳細は当日報告する．

(a) AtomGUI



(b) Supercellbuilder

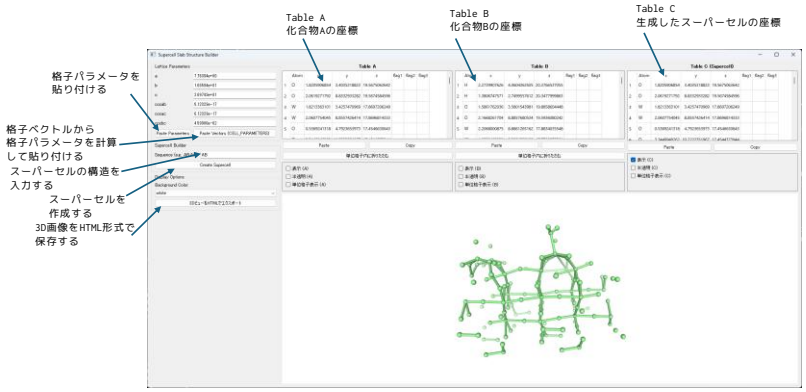


Fig. 1 開発したスラブ構造を可視化/比較/結合する GUI ソフトウェア

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 11:00 ~ 11:30 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウムII

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

11:00 ~ 11:15

[S12_1_05]

ターコイズ水素に副生した固定化炭素の応用 (2)

〇小林 琢弥[1]、大原 颯太[1]、宮越 昭彦[1]、桑原 敬司[2]、安川 智之[3]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 長岡技術大学、3. 兵庫県立大学)

11:15 ~ 11:30

[S12_1_06]

回転リングディスク電極法による水素-一酸化炭素のディープニューラルネットワークを用いた同時定量法の開発（2）

〇奥﨑 翔[1]、比留間 湧介[2]、城石 英伸[1] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

ターコイズ水素に副生した固定化炭素の応用 (2)

○小林 琢弥[1]，大原 颯太[1]，宮越 昭彦[1]，桑原 敬司[2]，安川 智之[3]，小寺 史浩[1]
（国立高専機構 旭川高専[1]，長岡技大[2]，兵庫県立大[3]）

Application of Fixed Carbon Produced MW-Assisted Catalytic Methane Decomposition (2)

Takuya Kobayashi,[1] Sota Ohara,[1] Akihiko Miyakoshi,[1] Takashi Kuwahara,[2] Tomoyuki Yasukawa,[3] Fumihiro Kodera[1]
(Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,[1] Nagaoka Univ. of Tech.[2] Univ. of Hyogo[3])

１．目的

ターコイズ水素の製造において副次的に生成される固定化炭素の有価物化は，重要な課題であり，その応用先の一つとして各種電極材料への利用が挙げられる．なかでも，太陽光に含まれる紫外・可視光を利用する光応答性電極は，半世紀以上にわたり国内外で活発に研究されており，応用先として期待がもたれる．我々はこれまでに，マルチモード式マイクロ波を用いたメタン触媒分解によって，ターコイズ水素と共に得られる固定化炭素（主成分が金属と炭素のハイブリッド材料である金属内包炭素微粒子 Ni@OLC）に，光応答性があることを見出している．本研究では，固定化炭素の水電解における光応答性を評価する．加えて，その主な機能発現が固定化炭素の表面に起因すると考えられることから，表面改質処理による応答性への影響についても検討した．

２．実験

評価に用いる固定化炭素は，既報の方法により作製した [1)]．表面改質処理として，化学エッチングを実施した [2)]．電気化学測定は三電極式セルを用いて行い，対極には螺旋状白金線を，参照極には Ag/AgCl（3M-NaCl, BAS 製）を使用した．作用極は，固定化炭素，カーボンブラック（CB），およびポリテトラフルオロエチレン（PTFE）をそれぞれ質量比 85：10：5 で混合し，電極として加工した．電気化学測定には，電気化学アナライザー（ALS 611B, ALS 製）を使用した．測定溶液には，高純度窒素をバブリングして脱気した 0.5 M H_2SO_4 水溶液を用いた．

３．結果および考察

固定化炭素を 1 時間化学エッチング処理した後，電極に加工し，0.5M-H_2SO_4中において，紫外および可視光を照射しながらサイクリックボルタンメトリーを実施した．光照射の有無におけるサイクリックボルタグラムを Fig.1 に示した．Fig.1 から，紫外光および可視光を照射することで，電極応答に著しい変化が確認された．

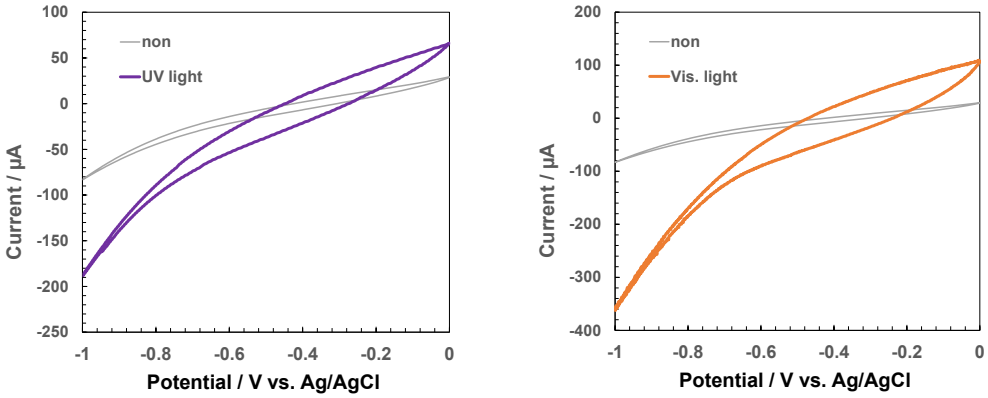


Fig.1 Cyclic voltammograms of immobilized carbon-filled electrodes exposed to visible and UV light in 0.5 M H_2SO_4 after 1 hour of chemical etching.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
(2) 大原颯太，，高橋朋矢，小田蓮花，佐藤慮和，宮越昭彦，桑原敬司，小寺史浩，電気化学会第 92 回大会，S17_3_11 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

回転リングディスク電極法による水素-一酸化炭素のディープニューラルネットワークを用いた同時定量法の開発（2）

○奥﨑　翔[1]，比留間　湧介[2]，城石　英伸[1]（東京工業高等専門学校[1]，東京科学大学[2]）

Development of simultaneous determination of hydrogen and carbon monoxide using deep neutral networks by the rotating ring-disk electrode method (2)

Sho Okuzaki,[1] Yusuke Hiruma,[2] and Hidenobu Shiroishi[1] (NIT., Tokyo College,[1] Science Tokyo[2])

１．目的

近年，カーボンリサイクルの手法の一つとして電気化学的二酸化炭素還元反応（CO_2RR）が注目されている．実用化に向けて触媒開発の大幅な進展が不可欠である．その一方で CO_2RR の安価な生成物リアルタイム分析手法がないのが現状であった．我々は，回転リングディスク電極（RRDE）の白金リング電極の CV データを，ディープニューラルネットワーク（DNN）を用いて解析することによって，水素-一酸化炭素の同時定量が可能であることを報告した(1)．しかし，実用化するにはより精度を向上させる必要がある．そのため，本研究では CV 測定における電位走査範囲が定量精度に与える影響を明らかにすることを目的とした．

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，RHE を参照極，GC-Au 電極を対極に接続し，0.1 M リン酸緩衝液（pH2）中で RRDE 測定を行った. 以降電位は RHE 電極に換算した値を示す. 8 分間任意の分圧の 100 mL/min. H_2-Ar ガスおよび 100 mL/min. CO-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 CV 測定（0.4~1.5~0 V，600 rpm，500 mV/s）を行った．なお各測定の前に 150 秒間 0.4 V で一酸化炭素を電極表面に吸着させた(2)．その後電解液中の一酸化炭素分圧および水素分圧を変化させ測定を行った．

得られた CV データはデータ点数を揃えるために線形補間を行い，その後スムージング（Savitzky-Golay 法）および全 CV の平均電流を用いた正規化処理を施し学習データとした．Pytorch ライブラリの DNN を用いて予測モデルを作成し濃度の予測の精度を求めた．活性化関数として ReLU を用いた．ハイパーパラメータの最適化は optuna ライブラリの遺伝的アルゴリズムの一つである NSGA-II(3)を用いた．

３．結果および考察

以下 Fig. 1 に水素および一酸化炭素雰囲気下での CV 測定によって得られたデータを示す．電位走査範囲を 0 V から 1.5 V までとしたことで一酸化炭素の酸化ピークだけでなく水素の吸着および脱離ピークも同時に測定することができた．一方で水素と一酸化炭素の CV への寄与が複雑なかたちで現れる形となった．このことからも DNN での予測に影響を与えると考えられる．なお，DNN を用いての予測結果については当日報告する．

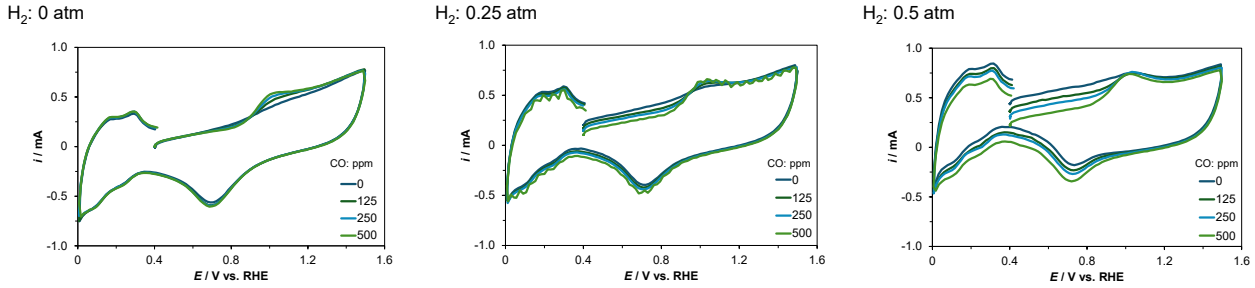


Fig. 1 CVs of the Pt-ring electrode recorded under various CO and H_2 partial pressures. Scan rate is 500 mV/s. Rotation speed is 600 rpm.

(1) 奥﨑翔ら，電気化学会第 92 回大会，講演番号 S17_3_23.
(2) 高須芳雄ら，燃料電池の解析手法，化学同人（2005），p.120.
(3) K. Deb, et al., *IEEE Trans. Evol. Comput.*, **6** (2), 182-197 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 13:00 ~ 14:00 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウム III

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

13:00 ~ 13:15

[S12_1_07]

含エーテル酸素型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性におよぼす環状構造の影響

〇川畑 慶悟[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[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)

13:15 ~ 13:30

[S12_1_08]

フェニル基を有するホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

〇堀 甲希[1]、菖蒲奥 夏輝[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[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)

13:30 ~ 13:45

[S12_1_09]

イミダゾリウム・ピリジニウムカチオンを用いた Au(III) の溶媒抽出と疎水性の効果

〇後本 真羽呂[1]、篠田 和希[1]、土田 裕介[1]、綱島 克彦[2] (1. 米子工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校)

13:45 ~ 14:00

[S12_1_10]

Ni@OLC含有リポソームにおける粒子表面の影響評価

〇大原 颯太[1]、小林 琢弥[1]、宮越 昭彦[1]、安川 智之[2]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

含エーテル酸素型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性におよぼす環状構造の影響

○川畑慶悟 [1]，土田裕介 [2]，綱島克彦 [1]，山田裕久 [3]
（和歌山工業高等専門学校 [1]，米子工業高等専門学校 [2]，奈良工業高等専門学校 [3]）

Influence of a Ring Structure on Physicochemical Properties of Ether Oxygen-Containing Phosphonium Ionic Liquids

Keigo Kawabata,[1] Yusuke Tsuchida,[2] Katsuhiko Tsunashima,[1] and Hirohisa Yamada[3]
(NIT, Wakayama College,[1] NIT, Yonago College,[2] NIT, Nara College[3])

１．背景

イオン液体は 100 ℃以下に融点を有する塩であり，難燃性，難揮発性，高い熱安定性，高いイオン伝導性などの特徴を有することから，リチウム二次電池の電解質としてエチレンカーボネートなどを含む引火性有機電解液に代わる新たな電解質として注目されている．しかしながら，イオン液体は比較的に高粘度であることが，電解質への応用を制限していることが知られている．その解決策としてイオン液体のカチオンの側鎖にエーテル酸素を導入することで低粘度化する方法が知られている．我々は低粘度化する要因として，エーテル酸素の自由回転性による van der Waals 力の低下であると推察してきたが，十分な検討がされていなかった [1,2]．そこで，含酸素脂環型イオン液体をデザインし，低粘度化の有無を確かめた．本発表ではさらに，含酸素脂環基を開環した構造を有するホスホニウム型イオン液体を合成し (Fig. 1)，物理化学特性を比較しながら，エーテル酸素の自由回転性を制限することによる物理化学特性への影響について調査した結果を報告する．

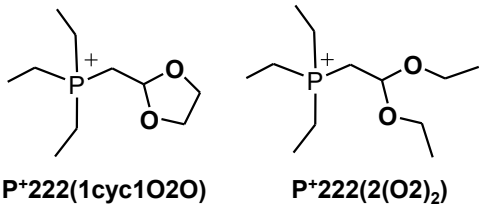


Fig. 1 The structures of phosphonium cations.

２．実験

トリエチルホスフィンと，対応する臭化物を窒素雰囲気下で反応させ，中間体である Triethyl(R)-phosphonium bromide P222R-Br, R=(1,3-Dioxolan-2-yl)methyl (1cyc1O2O), 2,2-Diethoxyethyl ($2(O2)_2$)を得た．P222R-Br とアニオン原料である Potassium bis(fluorosulfonyl)amide (K-FSA)を 12 時間以上アニオン交換反応させることで含エーテル酸素型イオン液体である Triethyl(R)phosphonium bis(fluorosulfonyl)amide (P222R-FSA)を得た．同様の反応手順で, Triethyl(R)phosphonium bis(trifluoro methanesulfonyl)amide (P222R-TFSA)を合成し，これらの含エーテル酸素型イオン液体について，加熱真空乾燥を十分に行った後，25-100 ℃の温度範囲で 5 ℃ずつ昇温し，粘度: η[mPa･s]，導電率: σ[mS･cm^{-1}]，密度: ρ[g･cm^{-3}]，について測定した．熱重量分析装置を用いて室温から 550 ℃の温度範囲で熱分解温度 $T_{dec.}$の測定を行った．

３．結果および考察

得られたイオン液体及び比較物質の物性値の比較について, Table 1 に示す．含酸素エーテル型は，脂環型，開環型，直鎖型のいずれの場合においても高密度のイオン液体であることが分かった．また，P222(1cyc1O2O)系の粘度及び導電率は P2227 系と同程度であった．これは，エーテル酸素の回転性が制限されたことに加えて，同程度の式量を有することに起因すると考えられる．また，P222($2(O2)_2$) 系は P222(1cyc1O2O) 系及び P2227 系より低粘度であり, P222(2O2O1)系より高粘度であった．P222($2(O2)_2$)系はエーテル酸素の柔軟な自由回転性により，エーテル酸素の低粘度化の影響が見られた．しかしながら，酸素原子同士の静電反発やカチオンの対称性の増加の影響を受けて P222(2O2O1)系より高粘度となったと考えられる．これらの結果から，イオンの回転性が輸送特性に大きく影響を与える要因の一つであることが明らかとなった．

Table 1 Physicochemical Properties of phosphonium ionic liquids.

Ionic Liquids	F. W. [-]	η [mPa･s]	σ [mS･cm^{-1}]	ρ [g･cm^{-3}]	T_{dec} [℃]
P222(1cyc1O2O)-TFSA	485	133	1.48	1.42	337
P222(1cyc1O2O)-FSA	385	99	2.72	1.35	276
P222($2(O2)_2$)-TFSA	—	—	—	—	—
P222($2(O2)_2$)-FSA	415	69	2.99	1.24	219
P222(2O2O1)-TFSA	501	46	2.74	1.35	386
P222(2O2O1)-FSA	401	45	4.27	1.27	229
P2227-TFSA	497	111	1.42	1.26	357
P2227-FSA	397	87	2.63	1.18	—

F.W.: Formula weight, η: Viscosity at 25 °C, σ: Conductivity at 25°C, ρ: Density at 25 °C. T_{dec}: Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.

(1) K. Tsunashima, et al., *Electrochem.Commun.*, **9**, 2353 (2007).
(2) K. Tsunashima, et al., *Electrochem.Commun.*, **13**, 178 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フェニル基を有するホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

○堀 甲希[1]，菖蒲奥 夏輝[1]，土田 裕介[2]， 綱島 克彦[1]，山田 裕久[3]
（和歌山工業高等専門学校[1]，米子工業高等専門学校[2]，奈良工業高等専門学校[3]）

Preparation and Physicochemical Properties of Phosphonium Ionic Liquids Containing Phenyl Group

Katsuki Hori,[1] Natsuki Shobuoku,[1] Yusuke Tsuchida,[2] Katsuhiko Tsunashima,[1] and Hirohisa Yamada[2]
(National Institute of Technology, Wakayama College,[1] National Institute of Technology, Yonago College,[2] National Institute of Technology, Nara College[3])

１．目的

イオン液体は，高いイオン伝導性，不揮発性，広い電位窓，等の特性を持つ．特にカチオンの中心元素としてリンを持つホスホニウムイオン液体は，現在主流である窒素系イオン液体と比較して低い融点や低い粘度を示し，リチウム二次電池の電解質などに応用が検討されている．[1, 2] これまでに本研究グループでは，ホスホニウムカチオンにベンジル基を導入することでホスホニウムイオン液体の融点が低下する傾向があることを報告している．[3] そこで本研究では，アルキル鎖長の異なるフェニル基置換型ホスホニウムイオン液体(Fig. 1)を合成し，物理化学特性を比較することで，アルキル鎖長がホスホニウムイオン液体に与える影響を調査した結果を報告する．

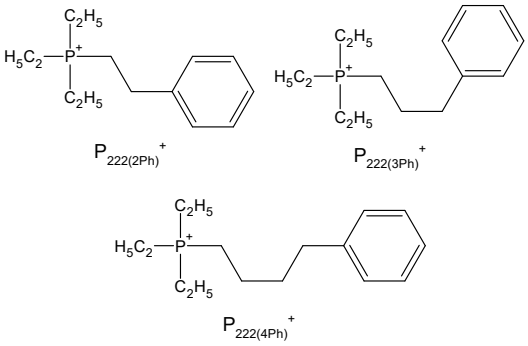


Fig. 1 Phenyl-substituted phosphonium cations designed in this study.

２．実験

Triethylphosphine (P222)と(2-Bromoethyl)benzene (2Ph-Br)を窒素雰囲気下で反応させ，中間体の臭素化塩(P222(2Ph)-Br)を得た．この臭化物とアニオン原料であるPotassium bis(fluorosulfonyl)amide (K-FSA)をアニオン交換反応により目的のイオン液体である Triethylphenylethylphosphonium bis(fluorosulfonyl)amide (P222(2Ph)-FSA)を得た．同様の方法で P222(3Ph)-FSA 及び P222(4Ph)-FSA を合成した．得られたイオン液体について，融点，密度，粘度，導電率，熱分解温度の測定を行った．

３．結果および考察

種々のフェニル基置換型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性を Table 1 に示す．これらの結果からアルキル鎖長が長くなるほど，密度が低下する傾向が見られた．これは式量の増加による影響と考えられる．一方，アルキル鎖長が長くなるほど，粘度は上昇する傾向が見られた．これはファンデルワールス相互作用の増加によるものと考えられる．加えて熱分解温度に関しては，P222(1Ph)-FSA が最も大きな値を示した．これはアルキル鎖長が長くなることで、リン原子の d 軌道とフェニル基のπ電子系との相互作用が弱まったことに起因すると考えられる．

Table 1 Physicochemical properties of various phosphonium ionic liquids.

Compound	FW^a	$T_m{}^b$ /°C	ρ^c /g cm^{-3}	η^d /mPa s	σ^e /mS cm-1	Λ^f /mS cm^{-2} mol^{-1}	$T_{dec}{}^g$ /°C	Reference
P222(1Ph)-FSA	389.42	<-50	1.30	191	1.3	389	323	3)
P222(2Ph)-FSA	403.44	-6.6	1.28	299	1.8	558	313	This work
P222(3Ph)-FSA	417.47	<-80	1.26	328	1.5	504	297	This work
P222(4Ph)-FSA	431.49	6.96	1.24	339	-	-	315	This work

a: Formula weight, b: Melting point, c: Density at 25 °C, d: Viscosity at 25 °C, e: Conductivity at 25 °C, f: Molar conductivity at 25 °C, g: Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.

1) K. Tsunashima and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9** 2353 (2007).
2) K. Tsunashima, et. al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178 (2011).
3) K. Tsunashima et. al., *J. Phys. Chem.* B, **113**, 15870 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イミダゾリウム・ピリジニウムカチオンを用いたAu(III)の溶媒抽出と疎水性の効果

○後本　真羽呂[1]，篠田　和希[1]，土田　裕介[1]，綱島　克彦[2]（米子高専[1]，和歌山高専[2]）

The Solvent Extraction of Au(III) Using Imidazolium and Pyridinium Cations and the Effect of Hydrophobicity.

Mahalo Gomoto,[1] Kazuki Shinoda,[1] Yusuke Tsuchida,[1] and Katsuhiko Tsunashima[2]
(National Institute of Technology, Yonago College,[1] National Institute of Technology, Wakayama College[2])

１．目的

貴金属資源の多くは産出地が偏在しており、本邦では輸入に依存せざるを得ない状況が続いている。一方で、我が国の都市鉱山には、金属基板などの産業廃棄物由来の貴金属が潤沢に含まれ、湿式精錬プロセスによる回収が行われている。これまでに我々は、抽出剤の性能をあらかじめスクリーニングするため、COSMO-RS 法に基づく各オニウム塩の分配係数(log K_d)と、見かけの抽出平衡定数(log K'_{ex})との関係を考察してきた。その結果、近似的な相互作用項を導入することで相関係数を改善できることが明らかとなった。

本研究では、従来のオニウム塩に加えて相互作用が大きく変化すると予想される、イミダゾリウムカチオン、及びピリジニウムカチオンを抽出剤として Au(III)の溶媒抽出に適用し、オニウムカチオンとの傾向の比較を行った。

２．実験

Au(III)の抽出剤として、含窒素複素環式カチオンを用いた。また、対アニオンには、有機溶媒への可溶性の担保のため、Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(TFSA)を用いた。1000 ppm(5.07×10^-3 mol L^-1)の Au(III)標準液を、精製処理を施さず、1 M HCl で 10 倍希釈し、100 ppm の抽出前水相とした。ジクロロエタン(DCE)に溶解させた 0.5-5 mM に調製したオニウム塩溶液を有機相とし、A/O = 1.0 の条件下で溶媒抽出を行った(289 K, 2000 rpm, 5 min)。10 分間の静置を行い、水相濃度($[Au(III)]_{aq}$)を原子吸光分析で決定した。また、物質収支から、抽出前の水相濃度と抽出後の水相濃度の差分を有機相濃度($[Au(III)]_{org}$)とし、分配比($D = [Au(III)]_{org} / [Au(III)]_{aq}$)を求めた。

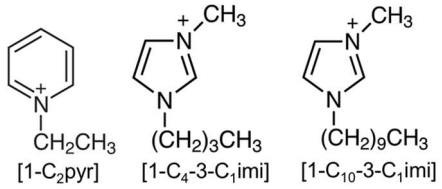


図 1 本研究で検討した抽出剤のカチオン構造

３．結果および考察

イミダゾリウムカチオン及びピリジニウムカチオンについて分配係数(log K_d)と log K'_{ex} を比較した結果、良好な相関係数を示した（図 2, $R^2 > 0.99$）。また、オニウムカチオンから得た log K_d と log K'_{ex} の依存性と、本研究の結果を比較すると、傾きはおおよそ一致していることが確認された。すなわち、疎水性が log K'_{ex} に対して反映されており、疎水性主導で進行する抽出機構が共通して支配的であると考えられる。一方で、切片はオニウムカチオンより、含窒素複素環式カチオンの方が 0.4 程度大きい傾向が見られた。すなわち、含窒素複素環式カチオンはオニウムカチオンと比較して、同様の疎水性を示したときに、おおよそ 0.4 程度 log K'_{ex} が大きいことになる。既報から、ジクロロメタン溶液中において、イミダゾリウムカチオンはオニウムカチオンと比較して 1 オーダー程度高いイオン会合定数を示すことが知られている。[(1)-(2)]このことから、複素環式カチオンは金との静電的な相互作用がオニウムカチオンよりも高いため、log K'_{ex} が相対的に大きくなったと予想される。

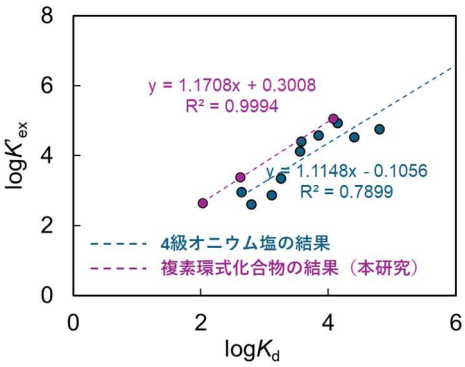


図 2 log K_d と log K'_{ex} の比較

参考文献
(1) Katsuta, S.; Nakamura, K.; Kudo, Y.; Takeda, Y. *The Journal of Physical Chemistry B* **2012**, *116*, 852–859.
(2) Katsuta, S.; Watanabe, Y.; Araki, Y.; Kudo, Y. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4* (2), 56–571.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni@OLC 含有リポソームにおける粒子表面の影響評価

○大原 颯太 [1]，小林 琢弥 [1]，宮越 昭彦 [1]，安川 智之 [2]，小寺 史浩 [1]
（国立高専機構 旭川高専 [1]，兵庫県立大学 [2]）

Evaluation of the effect of particle surface on Ni@OLC-containing liposomes

Sota Ohara,[1] Takuya Kobayashi,[1] Hasuka Oda,[1] Nobukazu Sato,[1] Akihiko Miyakoshi,[1]
Tomoyuki Yasukawa,[2] Fumihiro Kodera[1]
(Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,[1] Univ. of Hyogo[2])

１．目的

ターコイズ水素の製造過程において副生成される固定化炭素（主成分 Ni@OLC）の有効活用は，持続可能な水素生産技術の確立に向けた重要な課題である．そこで我々は，固定化炭素の応用先として，多重層リン脂質膜から構成される人工脂質球（リポソーム）に着目した．リポソームは，生体成分であるリン脂質が自己組織化して形成する微小な二重膜構造を持ち，ドラッグデリバリーシステムなど幅広い分野で応用が進んでいる．しかし，微粒子サイズの動作制御や外部刺激への応答性には依然として課題が残る．また，リポソームは，疎水性溶媒中でリン脂質分子が自己組織化し，疎水部を内側に向けて二重膜を形成することにより生成されるが，このプロセスにおいて Ni@OLC が膜内部あるいは膜表面へ取り込まれることで構造形成に影響を与える可能性がある．本研究では，脂質膜中に磁性を有する微細なコアシェル構造粒子である Ni@OLC を組み込んだ Lipo-Ni@OLC [1] を作製し，その光応答性の評価およびリポソーム生成時における Ni@OLC の取り込み挙動に関する検討を行った．

２．実験

評価用の固定化炭素は，既報の方法 [2] に基づいて作製した．固定化炭素の泳動分離等を実施した後，Lipo-Ni@OLC を合成した．リポソームは，卵黄レシチンをクロロホルム中に溶解し，そこに固定化炭素を添加し，加熱により溶媒を除去し，NaCl 水溶液を加えて十分に攪拌することで合成した．光応答特性の評価は，JIS R1703-2（光触媒材料の試験方法）を参考に行った．石英製セルにメチレンブルー水溶液を秤取し，Ni@OLC を含有したリポソームを添加後，紫外光および可視光を照射した．一定時間ごとに吸収スペクトルを測定し，光応答性を評価した．

３．結果および考察

石英製セル中のメチレンブルー水溶液に Lipo-Ni@OLC を添加し，紫外光および可視光を最大 48 時間照射した．照射時間に伴って吸収スペクトルにおける吸光度の減少が確認された．また，約 665 nm に観察されるメチレンブルー由来の吸収ピークは，照射時間に応じて顕著に減少した（Fig.1）．この結果は，Lipo-Ni@OLC がメチレンブルーの分解を促進していることを示唆する．また，この応答性は Ni@OLC がリポソーム脂質膜に完全に内包されていない事を意味し，一部が膜表面に付着または外部に露出している可能性を示唆する．これらの知見は，Ni@OLC の物理化学的特性とリポソーム構造との相互作用，ならびに生成機構の理解に資するものである．

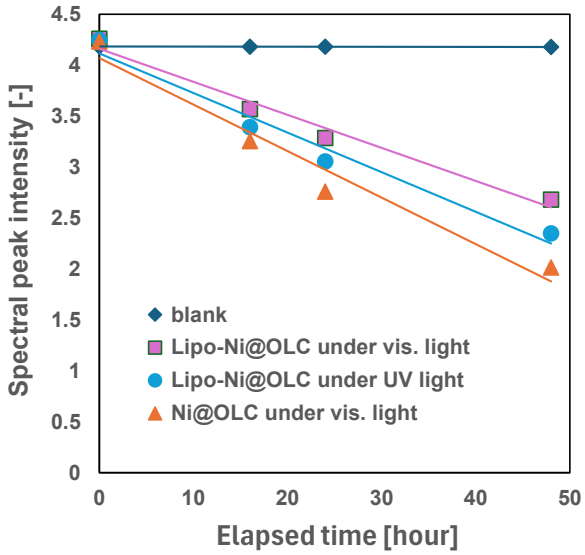


Fig.1 Plots of peak intensity versus time in the absorption spectrum of an aqueous methylene blue solution containing Ni@OLC-containing liposomes irradiated with visible and ultraviolet light.

参考文献

(1) 大原颯太，宮越昭彦，安川智之，小寺史浩，CHEMINAS 第 51 回研究会, 3P34 (2025).
(2) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 14:00 ~ 14:45 S12(工学部棟4階 工41)

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)

主催：技術教育研究懇談会

14:00 ~ 14:45

[S12_1_11]

1000℃以下で焼成した炭素材のナトリウムイオン電池負極としての特性とその改良

〇鈴木 純二[1] (1. 松江工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

1000℃以下で焼成した炭素材のナトリウムイオン電池負極としての特性とその改良

〇鈴木純二（松江高専）

Characteristics of Carbonaceous Materials Fired at Temperatures below 1000 °C
as Negative Electrodes for SIB and Their Improvement

Junji Suzuki, (NIT Matsue College)

１．目的

Li-ion 電池（LIB）に代わる安価で高性能な次世代二次電池として Na-ion 電池（SIB）の研究・開発が活発に行われている. SIB は LIB と異なり, 負極材に黒鉛を用いることがでない. 負極材として難黒鉛化炭素（Hard Carbon : HC）が有力視されている．一方，LIB 負極開発において，低温焼成易黒鉛化炭素（Low Temperature Fired Soft Carbon : LFSC）は約 900 mAh/g の Li 吸蔵・放出容量が報告され注目を集めたが，黒鉛に比べ Li 吸蔵・放出反応速度が遅い，初期不可逆容量が大きい，電位平坦性が低い等の点から実用化には至らなかった．これらの欠点は黒鉛と比較した場合であり，SIB において，LFSC が HC と比べ，明らかに劣るものかは定かではない．そこで LFSC の Na 吸蔵・放出反応について詳細に検討を行った [1,2].

２．実験

LFSC 試料として，600°C～950°C 焼成のフェルト状メソフェーズピッチ系繊維（Petoca Materials Ltd.）を用いた．前処理として 300°C - 1 時間の減圧加熱を施した．この試料を Pristine とした．必要に応じて，試料に小型真空蒸着装置で Ag を 90 nm 蒸着した後, 350°C - 1 時間の減圧加熱を施した. この試料を CSMs（Combined Surface Modification）とした．各試料を 10 mm×10 mm，約 2.5 mg に切出し，Ni エキスパンデッドシートで挟み込み，周りをスポット溶接し，Ni ワイヤーを接続して試験極とした．対極と参照極には金属 Na 箔を用いた．電解液には 1 mol/L の $NaClO_4$ を含むプロピレンカーボネイト（PC）を用いた．以上の条件で三電極式電解セルを組立てた．電気化学測定は主に電位走査法（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

結果の一例として, 700℃焼成 LFSC の CV 測定の結果を Fig.1 に示す．Pristine の Li 吸蔵・放出反応を調べると, 約 1.2 V（vs. Li/Li^+）から Li 吸蔵に由来する電流が得られ，0.5 V（vs. Li/Li^+）以下で電流が増大した（Fig.1 - a）．CV から見積もられる放電容量は 256 mAh/g であった．これに対し，Pristine に Na を吸蔵・放出させると，約 1.0 V（vs. Na/Na^+）から Na の吸蔵に由来する電流が得られ，0.20 V（vs. Na/Na^+）以下で電流が増大した（Fig.1 - b）．放電容量は 176 mAh/g であり，Li の時と比べ小さかった．Na の標準電極電位 -2.71 V（vs. SHE）は Li の標準電極電位 -3.04 V（vs. SHE）より約 0.3 V 高い． Li も Na も SHE に換算するとほぼ同じ電位で吸蔵されていることは興味深い．Pristine に対し CSM を施すと，Na 吸蔵・放出に由来する電流値も著しく増大した（Fig.1 - c）．CSM を施すことで，炭素表面で Na 吸蔵・放出反応を阻害する因子が減少し，反応速度が増大することが示唆された．発表ではこの点について詳細に述べる．

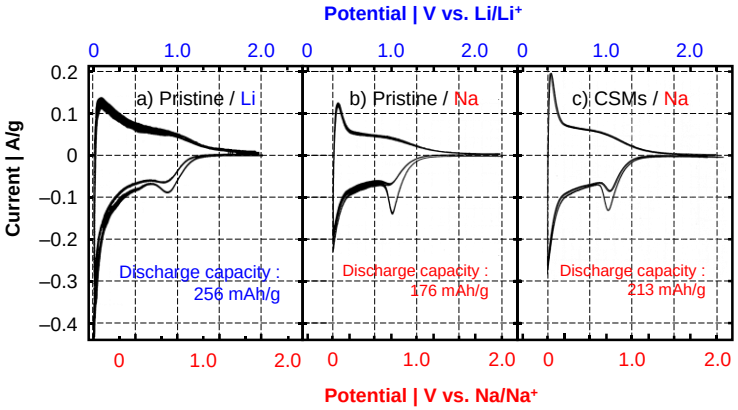


Fig.1 Cyclic voltammograms of 700 °C fired LFSC, sweep rate is 0.1 mV/sec, a) Pristine / Li insertion/extraction, b) Pristine / Na insertion/extraction, c) CSMs Na insertion/extraction.

(1) J. Suzuki, N. Kubota, Y. Omura, K. Sugata, K. Kisa, H. Sofuji, M. Hattori, *Electrochemistry*, **86(3)**, 116-121 (2018).
(2) Y. Fujii, K. Sugata, Y. Omura, N. Kubota, K. Kisa, H. Sofuji, J. Suzuki, *Electrochemistry*, **91(7)**, 007008 (2023).

Acknowledgement: I 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

S12(工学部棟4階 工41) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年9月4日(木) 14:45 ~ 15:00 S12(工学部棟4階 工41)

明日をひらく技術・教育シンポジウムV

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

14:45 ~ 15:00

[S12_1_12]

環状スルホニルアミドアニオンを有する四級ホスホニウムイオン液体の輸送特性

〇綱島 克彦[1]、佐原 由布子[1]、上中 佑伊登[1]、土田 裕介[2]、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)

©公益社団法人電気化学会

環状スルホニルアミドアニオンを有する四級ホスホニウムイオン液体の輸送特性

○綱島克彦 [1]，佐原由布子 [1]，上中佑伊登 [1]，土田裕介 [2]，山田裕久 [3]（和歌山高専 [1]，米子高専 [2]，奈良高専 [3]）

Transport Property of Quaternary Phosphonium Ionic Liquids Based on a Cyclic Sulfonylamide Anion

Katsuhiko Tsunashima,[1] Yuko Sahara,[1] Yuito Uenaka,[1] Yusuke Tsuchida,[2] and Hirohisa Yamada[3]
(NIT Wakayama College,[1] NIT Yonago College,[2] NIT Nara College[3])

１．目的

カチオンとアニオンのみからなる融点が 100 ℃以下の塩はイオン液体と呼ばれており,難燃性，難揮発性，高いイオン伝導性および熱安定性などの特徴から，種々の電気化学系に用いられる新たな電解質として期待されている．イオン液体に用いられる典型的なアニオンとして bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（$TFSA^-$）のようなスルホニルアミドアニオンが知られているが，近年，環状アニオンである 1,1,2,2,3,3-hexafluoropropane-1,3-disulfonamide（$N(SO_2CF_3)_2(CF_2)^-$, $CPFSA^-$）も報告されている [1,2]．しかしながら, CPFSA アニオンは対称性が高く，これを用いたオニウム塩は高い融点を示す傾向にある．当研究グループでの予備的検討では，一部の脂肪族非対称ホスホニウムカチオンとの組み合わせにより CPFSA 塩の液体化が可能であることを確認しているが, 粘性や導電性については改良の余地が残されていた．本発表では，エーテル酸素を有する四級ホスホニウムカチオン（Fig. 1）を用いて CPFSA 型イオン液体の更なる特性改良を図り, その輸送特性を調査した結果を報告する．

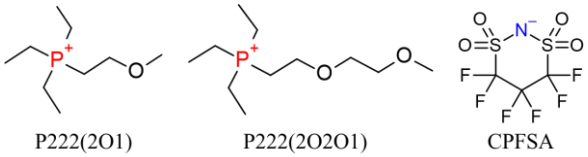


Fig. 1. Chemical structures of ion species in this work.

２．実験

原料である triethylphosphine と 2-bromoethyl methyl ether または 1-bromo-2-(2-methoxyethoxy)ethane を窒素雰囲気下で反応させ，中間体ホスホニウムブロミドを得た．これと Li-CPFSA を純水中でアニオン交換反応させ，生成物をジクロロメタンで抽出したのち，純水洗浄により精製して目的の CPFSA 型イオン液体を合成した．十分に真空加熱乾燥させたサンプルについて，融点，密度，粘度，導電率および熱分解温度を測定した．

３．結果および考察

P222(2O1)-CPFSA および P222(2O2O1)-CPFSA はいずれも室温において粘性のある液体となった. 予備的に合成した P2225-CPFSA および P2228-CPFSA は室温で固体となったが, エーテル酸素を導入することによって低融点化できることがわかった. これらの導電率の温度依存性を Fig. 2 に示す．導電率は温度上昇とともに増加し，そのアレニウスプロットはやや上に凸の典型的なイオン伝導挙動であった. いずれのイオン液体も無置換型イオン液体（P2228-CPFSA，P4448-CPFSA）よりも著しく高い導電率を示した．興味深いことに，P222(2O2O1)-CPFSA はより大きなカチオンサイズを有するため輸送特性的にはやや不利であるにも拘わらず，P222(2O1)-CPFSA とほぼ同等の導電率を示した．これは, エーテル酸素の自由回転性の増加による低粘度化の効果が, 酸素原子の導入個数に応じて発現したものと考えられる．

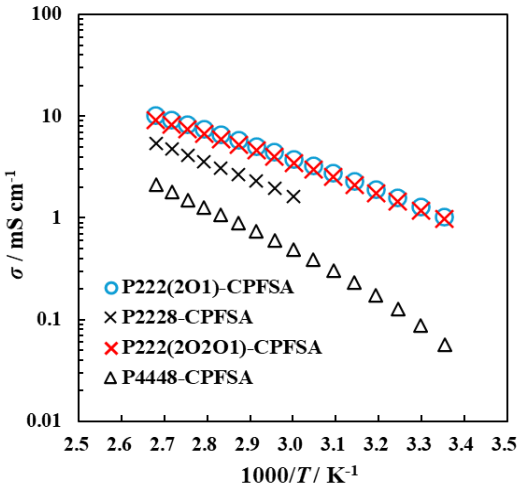


Fig. 2. Temperature dependence of conductivities of CPFSA-based phosphonium ionic liquids.

(1) Moriya, et al, *RSC Adv.*, **2**, 8502 (2012).
(2) Fujita, et al, *Batteries & Supercaps*, **3**, 884 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 03

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

主催：大会学術企画委員会

9:15 ~ 9:30

[G1_2_01]

中性塩を用いた直接空気電解の定電圧作動と電解性能の湿度依存性

〇藤田 悠希[1]、松村 一登[1]、渡部 未悠[1]、岡田 拓之[1]、辻 悦司[1]、片田 直伸[1] (1. 鳥取大学工学部附属グリーン・サスティナブル・ケミストリー研究センター Center for Research on Green Sustainable Chemistry, Tottori University)

9:30 ~ 9:45

[G1_2_02]

固体電解質膜型水素ポンピングを用いた水‐水素化学交換反応による重水素回収

〇矢野 雅大[1]、久保 真治[1]、五十嵐 健太[2]、一ノ関 諒[2]、保田 諭[1] (1. 日本原子力研究開発機構、2. 大陽日酸株式会社)

9:45 ~ 10:00

[G1_2_03]

Zr薄膜電極上でのアルカリ溶液中の酸素発生反応の検討

〇西野 翔[1]、石原 顕光[1]、松澤 幸一[1] (1. 横浜国立大学)

10:00 ~ 10:15

[G1_2_04]

無添加海水電解におけるRu系触媒の酸素欠陥構造とOER/COR選択性

〇田辺 和也[1]、土屋 拓士[1]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1]、岩本 智行[2] (1. 山口大学、2. 株式会社トクヤマ)

©公益社団法人電気化学会

中性塩を用いた直接空気電解の定電圧作動と電解性能の湿度依存性

○藤田悠希 [1]，松村一登 [1]，渡部未悠 [1]，岡田拓之 [1]，辻悦司 [1]，片田直伸 [1]（鳥取大 [1]）

Constant-potential operation of direct air electrolysis using neutral salts and humidity dependence of electrolysis performance

Yuki Fujita,[1] Kazuto Matsumura,[1] Miyu Watanabe,[1] Hiroyuki Okada,[1] Etsushi Tsuji,[1] and Naonobu Katada[1]
(Tottori Univ.[1])

１．目的

太陽光発電を利用した水電解により水素を製造すると，水素をエネルギーキャリアとして利用できる．効率良く発電するために日照時間が長い乾燥地域で行うことが好ましいが，多くの乾燥地では生活に必要な淡水の確保も難しい．我々は，空気中の水蒸気から水素を生成する直接空気電解（DAE）を開発し[1]，安価・豊富な遷移金属を含む触媒の利用を目指し，吸水性中性塩である $NaClO_4$ を電解質に利用した DAE セル（Fig. 1）を作製した．吸収した水を保持する保水層には Al_2O_3 を利用し，電解質を担持した後に相対湿度 85%雰囲気に静置すると，6 時間で吸水により保水層内の空隙に水が溜まり，水電解が開始することを報告した．本研究では，より低湿度での連続作動時の挙動を明らかにするため，定電圧条件下での湿度依存性を調査した．また，実際に生成した水素の定量も試みた．

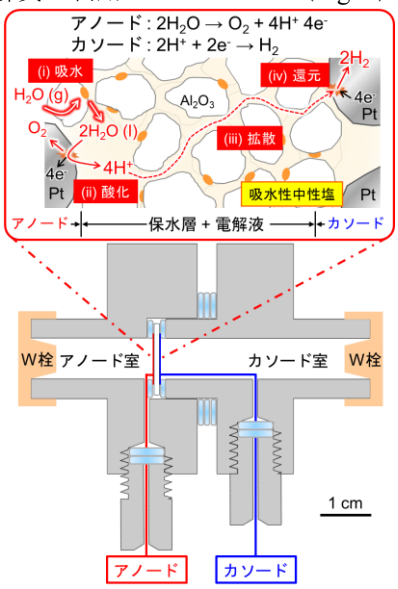


Fig. 1 DAE セルの模式図

２．実験

Al_2O_3 粉末（触媒学会参照触媒 JRC-ALO-9）を圧縮成型後，873 K で 3 時間焼成し厚さ 0.75，1.0，1.25 mm の保水層を得た．この保水層を 7.6 mol dm^{-3} $NaClO_4$ 水溶液にそれぞれ 90 秒間浸漬し，2 枚の Pt メッシュ電極で挟み，DAE セルとした（Fig. 1）．303 K の恒温槽内にセルを設置後，恒温槽内の相対湿度を 80%から 40%まで段階的に変化させ，3.5 V での電流密度を測定した．また，相対湿度 90%の空間に 11 時間静置した後，W 栓でカソード室とアノード室を密閉し 3.5 V の定電圧をそれぞれ 60, 120, 180 秒印加した．カソード室，アノード室から 0.1 mL ずつガスタイトシリンジで気体を捕集し，熱伝導度検出器付きガスクロマトグラフ（GC）（キャリアガス : 純度 99.9% Ar，カラム : Molecular Sieve 5A）で生成物を定量した．

３．結果および考察

厚さ 0.75 mm の保水層を用いた DAE セルにおいて，相対湿度 80%で 3.5 V を印加すると電流が減少し，3 時間程度で約 5 mA cm^{-2} で一定となった（Fig. 2）．湿度を 70%に低下させると電流密度が低下後安定し，さらに湿度を 60%まで低下させると 5 時間程度で電流密度が大幅に低下した．一方，保水層を厚くしても 0.75 mm の場合と類似の電流密度変化を示した．相対湿度の低下に伴い電流密度が低下し，保水層厚さへの依存性が見られなかったことから，保水層内の電解液に含まれる水ではなく空気中から吸収した水が主に反応していることがわかった．湿度 60%を保持中に大幅に電流が減少したことは，電解速度に対して吸水による導電パスの形成速度が遅くなったため推定される．

3.5 V を印加した時にアノードとカソードで生成した気体をそれぞれ GC で分析すると，水素が検出された．180 秒間にカソードで検出された水素量は，流れた電子量から見積もった水素量の約 65%に相当した．また，アノードで約 10%の水素が検出されたことから，水素のクロスオーバーが示唆された．

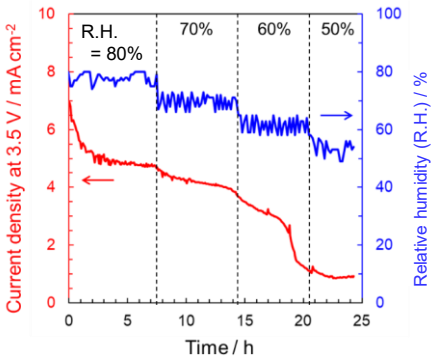


Fig. 2 段階的に湿度を制御した空気流下で電解質として $NaClO_4$ を使用した DAE での 3.5 V の定電圧を印加した時の電流密度の時間経過

(1) E. Tsuji, M. Watanabe, W. Ikuta, Y. Fujita, H. Okada, S. Suganuma, and N. Katada, *ACS Appl. Energy Mater.*, **8** 2537 (2025).

謝辞：本研究は，鳥取大学国際乾燥地研究教育機構プロジェクトの一環としておこなった．一部は，科研費（23K23437），（公財）JKA 補助事業（2023M-416），の助成を受けておこなった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質膜型水素ポンピングを用いた水-水素化学交換反応による重水素回収

○矢野 雅大[1], 久保 真治[1], 五十嵐 健大[2], 一ノ関 諒[2], 保田 諭[1]（[1]原子力機構, [2]大陽日酸）

Selective Deuterium Extraction via Water–Hydrogen Chemical Exchange
Using a Solid Polymer Electrolyte Hydrogen Pump

Masahiro Yano,[1] Shinji Kubo,[1] Kenta Igarashi,[2] Ryo Ichinoseki,[2] and Satoshi Yasuda[1] (JAEA[1], TNSC[2])

１．目的

近年、医療･産業における重水(D_2O)の需要が増加しており、効率的な重水の濃縮技術の開発が求められている。水素ガスから重水素を液相の水に回収する Liquid Phase Catalytic Exchange (LPCE)法は、重水濃縮の有力な技術の一つとして、古くから原子力分野で活用されてきた[1]。LPCE 法は、触媒存在下において液相の水と水素同位体ガス間で起こる水－水素化学交換反応($HD + H_2O \rightleftarrows H_2 + HDO$, $K = 3.6$ (25°C))を利用し、気相中の D を液相水に高効率に移行させる。しかし、反応面の濡れ防止のために疎水性触媒の使用と装置全体を高温(約 70°C)に保持する必要がある。このため、装置の大型化･高コスト化が避けられず、商業利用の障壁となっている。

本研究では、これに代わる新規技術として、固体高分子電解質膜(PEM)型水素ポンピングを応用した PEM-LPCE 法を提案する。本法では、陽極に供給した D を含む水素同位体ガスを水素酸化反応によりイオン化し、陰極で水素発生反応(HER)によりガスとして再放出する。このとき、陰極側に水を供給すると、HER で発生した水素ガスと水が Pt 触媒上で共存し、理想的な三相界面が形成される。これにより気液交換反応が効率的に進行し、気体中の D が液相水に移行･回収される(Fig.1)。したがって、従来法とは異なり、疎水性触媒や加熱を必要とせず、常温かつ小型構成での運転が可能となる。本研究では、PEM-LPCE の動作実証とともに、陰極への水の供給条件が重水回収効率に与える影響についても評価した。

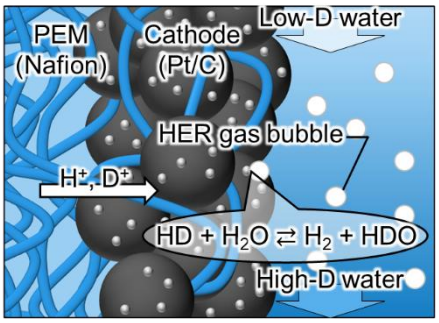


Fig.1 Schematic image of isotope chemical exchange reaction at cathode catalyst in PEM device.

２．実験

2.5cm サイズの電極 (陽極･陰極共に Pt/C : $0.5 mg_{Pt}/cm^2$)および Nafion 膜(NRE212)からなる CCM を作製した。陽極には 5%の重水素ガス($H_2 : D_2 = 19 : 1$)、陰極には Milli-Q 水(D 濃度 ~0%)を供給し、室温状態において電流密度 0.6 A/cm^2 で反応させた。分離係数αは、陰極から排出される水素同位体ガスの分圧を四重極質量分析計で計測し、$\alpha = ([H]/[D])_{gas}/([H]/[D])_{Anode}$ の式から算出した。

３．結果および考察

Fig.2 に陰極への給水速度と分離係数の関係を示す。陰極へ給水行わない場合(0 ml/min)、すなわち水素ポンピングのみの条件では、陰極での LPCE 反応の進行は確認されず、分離係数は 1.1 と小さな値を示した。一方、陰極に水を供給すると LPCE 反応が進行し、分離係数は顕著に向上した。分離係数は給水速度の増加に伴って向上し、0.07 ml/min の給水時に 4.4 に到達した。この傾向は、陰極側の H_2O 比率が増大することで、LPCE 反応の平衡が HDO の生成側へシフトし、HER で発生する気相中の D を液相へ効率的に移行したためと考えられる。

以上の結果は、PEM-LPCE が従来の LPCE 法と比較して常温･小型での動作が実現可能であることを示唆した。さらに、給水量が D 回収効率に大きく影響することも明らかにした。

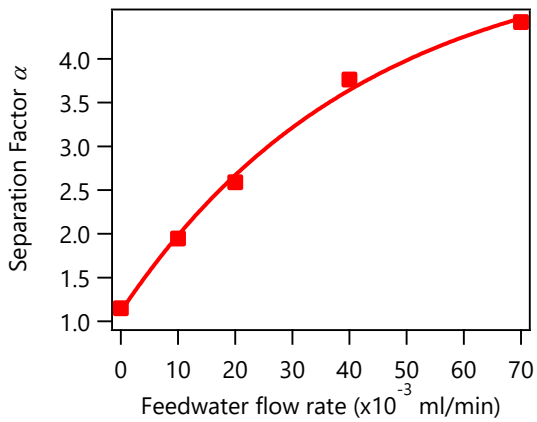


Fig.2 Separation factor as a function of the cathode feedwater flow rate.

[1] H. K. Rae, Selecting Heavy Water Processes. Separation of Hydrogen Isotopes (1978)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zr 薄膜電極上でのアルカリ溶液中の酸素発生反応の検討

○西野　翔[1]，石原顕光[1]，松澤幸一[1]（横浜国大[1]）

Oxygen Evolution Reaction on Zr-based Thin Film Electrodes in Alkaline Solution

Sho Nishino,[1] Akimitsu Ishihara,[1] and Koichi Matsuzawa[1] (Yokohama Natl. Univ.[1])

１．目的

グリーン水素 [1)]製造の中核を担うことが期待されるアルカリ水電解(AWE)において電解質に濃厚アルカリを使用するため、隔膜にはアルカリ中で極めて安定 [2)]な酸化ジルコニウムを主成分とする Zirfon 膜が使用されている。我々はこの高い化学的安定性に着目し、薄膜モデル電極として電解酸化で得られた Zr 酸化物が酸素発生反応(OER)の触媒活性を示す [3)]ことや AWE の現行アノード材料の Ni 薄膜上に Zr 酸化物系をスパッタして熱処理することで加速劣化試験の耐久性の向上及び初期の OER 活性が向上 [4)]することを見出した。そこで本研究ではアルカリ溶液中で OER 能を示す Mn 酸化物上に Zr 酸化物をコーティングして熱処理を行い、OER に及ぼす影響の検討を行った。

２．実験

基板には Ti ロッド(ϕ= 5 mm, l = 9 mm)を使用し、RF マグネトロンスパッタリング法で成膜を行った。まず基板上に Mn 金属をターゲットとして、雰囲気を調整して Mn 酸化物を成膜した後、窒素中で 300 ℃、1 時間熱処理を施した電極を用意した(Mn HT)。次に Zr 酸化物薄膜のコーティングの影響を調べるために、Mn 酸化物を成膜した後、Zr 金属をターゲットとして、雰囲気を調整して Zr 酸化物を 30 秒、1 分、2 分と時間を変えて成膜を行い Mn HT と同条件で熱処理した(Mn Zr (0.5) HT, Mn Zr (1) HT, Mn Zr (2) HT)。電気化学測定は三電極式セルを使用し、作製した電極を作用極として対極にグラッシーカーボン、参照極に可逆水素電極(RHE)を用いて、7 M KOH 中、30 ℃、N_2 雰囲気で実施した。OER 活性を評価するため 1.2~2.0 V vs. RHE の範囲で 5 mV s^{-1} で Slow Scan Voltammetory(SSV)を行った。解析手法として EDX による元素分析（加速電圧 ：5 kV）を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に OER 分極曲線を示す。1.8 V における幾何電流密度(i_{geo}(@1.8 V))を比較すると Mn Zr (0.5) HT ＞ Mn Zr (1) HT ≒Mn HT ＞ Mn Zr (2) HT の順となった。また Table 1 に電気化学測定前後の EDX 元素分析で得られた Mn(at%)の結果をそれぞれ示す。Zr 酸化物を積層させていない Mn HT では電気化学測定後に Mn 種が大幅に消失したが、Zr 酸化物をコーティングして熱処理を行った試料は消失が抑制されることがわかった。特に、Mn Zr (2) HT は他の Mn Zr HT と比較して、電気化学測定後に最も Mn 種が残存していた。しかしながら、Fig. 1 では最も i_{geo}(@1.8 V)が小さい。このことより Mn Zr (2) HT では熱処理で相互拡散させても Zr 酸化物の影響が大きく、Mn HT よりも活性が低くなったと考えられる。また、それ以外の Mn Zr HT が Mn HT より活性が高くなった要因は Zr 酸化物の影響で Mn 種の消失が抑制されたためであると考えられる。

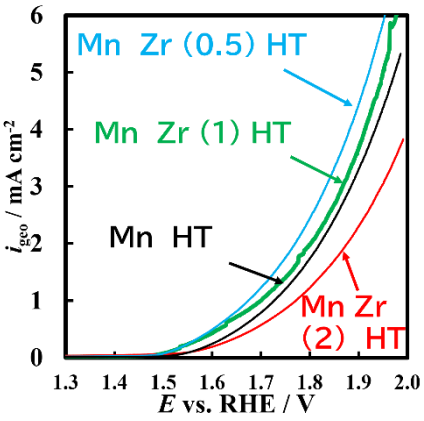


Fig. 1. OER polarization curves of samples.

Table 1. Elemental analysis from EDX spectra of samples before and after electrochemical measurements.

	測定前 Mn(at%)	測定後 Mn(at%)
Mn HT	17.9	0.6
Mn Zr (0.5) HT	17.1	8.1
Mn Zr (1) HT	18.0	9.0
Mn Zr (2) HT	18.1	11.6

4. 謝辞

本研究の一部は科学研究費助成事業、公益財団法人フジクラ財団の助成を受けて行われた。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) T. Kobayashi *et al.*, *J. Nuc. Sci. Tech.*, **44**, 90 (2007).
(3) 西野翔　他，*第 48 回電解技術討論会要旨集*, p 64 (2024).
(4) 廣瀬和也　他，*第 48 回電解技術討論会要旨集*, p 68 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無添加海水電解における Ru 系触媒の酸素欠陥構造と OER/COR 選択性

〇田辺和也 [1]，土屋拓士 [1]，吉田　航 [1]，中山雅晴 [1]，岩本智行 [2]（山口大学 [1]，トクヤマ [2]）

Oxygen vacancy structures and OER/COR selectivity of Ru-based catalysts in additive-free seawater electrolysis

Kazuya Tanabe[1], Hiroto Tsutiya[1], Wataru Yoshida[1], Masaharu Nakayama[1], and Tomoyuki Iwamoto[2]
(Yamaguchi Univ.,[1] Tokuyama Co.[2])

１．目的

世界のエネルギー需要の増大と気候変動は，エネルギー消費の増加と化石燃料による汚染が引き起こす深刻な問題であり，持続可能な未来のためには再生可能エネルギーの活用が不可欠である。中でも水素は高いエネルギー密度を有し，エネルギー問題と環境問題の双方に対応可能なカーボンフリー燃料として注目されている。近年では，洋上風力発電からの電力を直接海水電解によってオンフィールドで水素に変換する(OffshoreWind-to-H_2(OWH))プロジェクトが注目されている [1)]。海水電解のカソードでは水素のみが発生するが，アノードでは高濃度の塩化物イオンの存在により，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(Cl_2, HOCl, OCl^-)は酸素(O_2)よりも商業価値が高いものの，強い腐食性を示すため，大規模な水素製造を目的とした場合には無添加海水からの選択的 OER が望まれる [2)]。本研究ではルテニウム酸化物に酸素欠陥を導入し，無添加海水電解における OER/COR 選択性を調べた。

２．実験

低温での水熱合成法により，酸素欠陥を豊富にもつルテニウム酸化物(S-RuO_x)を合成した。さらに，この S-RuO_x を空気中で 200-600℃で熱処理し，酸素欠陥量を調整した。S-RuO_x および熱処理した触媒(H***-RuO_x，***は熱処理温度)，市販 RuO_2 を導電性カーボン，水，エタノール，ナフィオンと混合し，触媒インクを作製した。このインクを RRDE の GC ディスク上に塗布した(触媒担持量 0.32 mg cm^{-2})。0.5 M NaCl 電解における COR 効率を RRDE 法および比色法により見積もった [3)]。

３．結果および考察

Fig. 1 は市販の RuO_2，S-RuO_x，H***-RuO_x の O1s の XPS スペクトルである。O1s 領域のスペクトルは 3 つのフラクションに分けられ，青が格子酸素，赤が水酸基，黄が吸着水分子に対応する。市販 RuO_2 に比べて S-RuO_x では格子酸素のピークが減少し，水酸基ピークが増大した。水酸基に由来するピーク(530.5−531.5 eV)は酸素欠陥と関連付けられる [4)]。熱処理温度が上がるにつれ，欠損した酸素サイトが修復された結果，-OH ピークが減少したと考えられる。Fig. 2 は各触媒の 10 mA cm^{-2} 到達時の過電圧と，そのときの COR 効率のプロットである。H400-RuO_x から活性が低下し，H600-RuO_x の η@10 mA cm^{-2} および COR 効率は市販 RuO_2 と同程度になった。H200-RuO_x，H400-RuO_x の COR 効率は 5%以下であり，選択的 OER を達成したと言える。以上より，Ru 酸化物ネットワークから酸素が欠損すると隣り合う金属サイトが発生し，Ru–O 中間体からの Ru–OCl や Ru–OOH 形成(シングルサイト機構)よりも Ru–O の二量化(デュアルサイト機構)が優先し，O_2 発生に至ったと推察される [2,3)]。

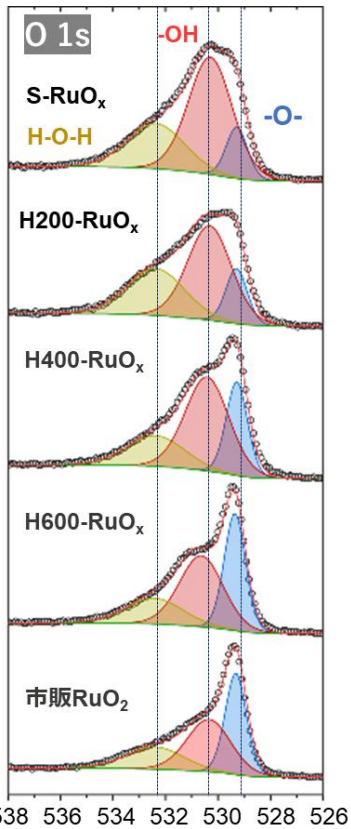


Fig.1 O1s XPS spectra of RuO_2, S-RuO_x, and H***-RuO_x.

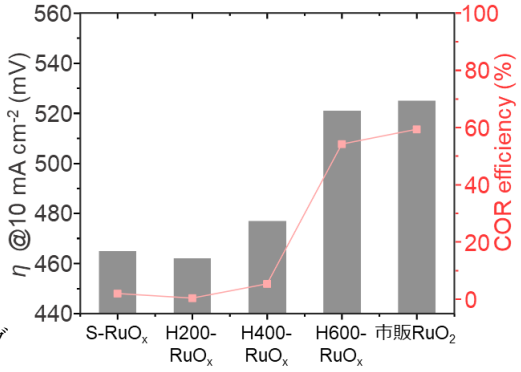


Fig. 2 Overpotential and COR efficiency at 10 mA cm^{-2} in a 0.5 M NaCl solution using various Ru oxide catalysts.

1) S. Ramakrishnan *et al.*, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **195**, 114320 (2024).
2) M. Nakayama *et al.*, *ACS Catal.*, **11**, 6390 (2021).
3) M. Nakayama *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **170**, 036507 (2023) **171**, 106504 (2024).
4) H. Idriss, *Surf. Sci.* **712**, 121894 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月5日(金) 10:15 ~ 11:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 04

座長:中山 雅晴(山口大学)

主催：大会学術企画委員会

10:15 ~ 10:30

[G1_2_05]

アニオン交換膜水電解用伝導体に向けたLDHナノ粒子の構造とアニオン伝導性の検討

〇大郷 寛文[1]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[1,2] (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、2. 横浜国立大学 先進化学エネルギー研究センター)

10:30 ~ 10:45

[G1_2_06]

ステンレス鋼材料のAEM水電解セパレータへの適応

〇名取 大樹[1]、箕浦 歩夢[1]、熊谷 昌信[1]、八代 仁[2]、村瀬 正次[1] (1. ＪＦＥテクノリサーチ株式会社、2. 岩手大学)

10:45 ~ 11:00

[G1_2_07]

炭化水素系電解質膜Pemion^{TM}を備えるPEM形水電解セルの開発と評価

〇落合 貴也[1]、宇根本 篤[1]、Belleti Andrew[2]、Britton Ben[2] (1. 東京ガス株式会社、2. Ionomr Innovations Inc.)

11:00 ~ 11:15

[G1_2_08]

層状および粒子状$K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$の酸素発生反応活性と耐久性

〇平良 優佳[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学大学院、2. 琉球大学)

©公益社団法人電気化学会

アニオン交換膜水電解用伝導体に向けた LDH ナノ粒子の構造とアニオン伝導性の検討

○大郷　寛文[1]、光島　重徳[1,2]、黒田　義之[1,2]
（横浜国立大学理工学府[1]，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[2]）

Relationship between anion conductivities and structures of layered double hydroxide nanoparticles for anion exchange membrane water electrolysis

Hirofumi Osato,[1] Shigenori Mitsushima[1,2] and Yoshiyuki Kuroda[1,2]
(Graduate school of Engineering Science, Yokohama Natl. Univ.,[1] Advanced Chemical Energy Research Center, Institute of Advanced Sciences, Yokohama Natl. Univ.[2])

１．目的

アニオン交換膜（AEM）水電解は、高性能で貴金属を必要としない電解方式だが、アニオン伝導ポリマーの耐久性に課題がある[1]。本研究では、高耐久性が期待される無機アニオン伝導材料の利用を意図し、微粒子化可能、層間イオンとの相互作用が弱いといった特徴を持つ三脚型配位子（Tris-NH_2 と表記）修飾層状複水酸化物（LDH）の液水存在下でのイオン伝導率を測定し、構造との関係を調べた。

２．実験

Tris-NH_2 修飾 MgAl LDH ナノ粒子[2]及び従来法による未修飾 LDH[3,4] は既報に従い合成した。合成時の Tris-NH_2 濃度を変えることで異なる粒子径を持つ LDH ナノ粒子を合成した。得られたサンプルを一軸プレスでペレット化し、試料部の加圧締結機構を持つ小型電解セル（YNU cell）[5]を利用し、液水存在下でのイオン伝導率を EIS により測定した。電極はカーボンペーパーを用いた。

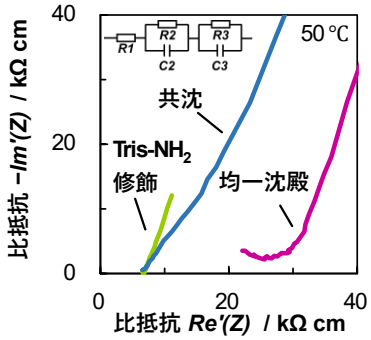


Fig.1　Nyquist 線図の例

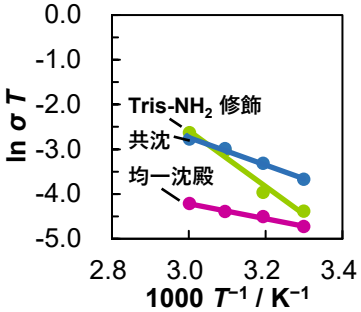


Fig.2 各種 LDH のイオン伝導率温度依存性

３．結果および考察

本研究で合成した LDH の平均粒子径は、Tris-NH_2 修飾 LDH が 21 nm、共沈 LDH が 69 nm、均一沈殿 LDH が 2.8 μm である。組成分析から求めた各試料のイオン交換容量は 4.00 ± 0.20 meq g^{-1} とほぼ一定だったことから、イオン伝導率の違いは主に LDH の構造や粒子径に依存すると考えられる。EIS により得られた Nyquist 線図の例を Fig. 1 に示す。これを図中の等価回路[6]によりフィッティングし、*R1*+*R2* の逆数よりイオン伝導率（σ）を求めた。30～60 °C の各温度（T）における各試料のイオン伝導率よりアレニウスプロットを作成したところ、Tris-NH_2 修飾 LDH ナノ粒子は他の試料に比べて活性化エネルギーが高く、50, 60 °Cではより高いイオン伝導率を示すことがわかった。LDH ナノ粒子において活性化エネルギーが高いのは、粒界抵抗の影響と考えられるが、高温でイオン伝導率が高いのは層間イオンとの相互作用低減により粒子内伝導率が他の試料より高いためと考えられる。

以上より、Tris-NH_2 修飾 LDH はイオン伝導率の活性化エネルギーが比較的増大するものの、高温時に従来法による LDH と比較して高いイオン伝導率を示し、特異なイオン伝導挙動を示すことがわかった。

(1) A. Oliveira *et al., Curr. Opin. Chem. Eng.*, **33**, 100701(2021)
(2) Y. Kuroda *et al., Chem. Mater.*, **25**, 2291(2013)
(3) T. Hibino *et al., Chem. Mater.*, **10**, 4055(1998)
(4) K. Okamoto *et al., Appl. Clay Sci.*, **37**, 23(2007)
(5) K. Nagasawa *et al., Int. J. Hydrogen Energy*, **46,** 36619(2021)
(6) 生田 博将，電気化学，**5**, 356(2000)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ステンレス鋼材料の AEM 水電解セパレータへの適応

〇名取大樹 [1]，箕浦歩夢 [1]，熊谷昌信 [1]，八代仁 [2]，村瀬正次 [1]（JFE-TEC[1]，岩手大 [2]）

Evaluation of Adaptability of Stainless Steel to AEMWE Separator
Daiki Natori,[1] Ayumu Minoura,[1] Masanobu Kumagai,[1] Hitoshi Yashiro[1] and Masatsugu Murase[1]
(JFE-TEC,[1] Iwate Univ.[2])

１．目的

アニオン交換膜水電解 (AEMWE) は触媒，金属部材に用いる貴金属を低減できる可能性 [1)]がある．現在，AEMWE 構成部材にはアルカリ溶液に耐食性のある Ni 系や Fe 系材料が広く利用されており，セパレータ候補材料としては純 Ni が一般的である．AEMWE の水電解コストのうち，セルスタックの占める割合は 3 割にも達する報告 [2)]がある．そのため，純 Ni をより安価なオーステナイト系ステンレス鋼に置き換えることは AEMWE にかかるコスト低減の観点からメリットが大きい．AEMWE 環境中においてオーステナイト系ステンレス鋼の腐食挙動を調査した先行研究として，Nakagawa らは，AEMWE セル周辺の環境を想定して 60℃に加熱した NaOH (pH 13) 中で SUS304L を 1.0 V vs. Hg/HgO (0.1 V vs. SSE) で最大 20 h 定電位分極した．この時に溶液中の Fe，Cr，Ni 濃度を ICP-AES で分析した結果，Fe と Cr がわずかに溶出したのみで Ni はほとんど溶出していなかったことから，SUS304L の使用可能性を示した [3)]．このように AEMWE 用材料としてのオーステナイト系ステンレス鋼の使用は現実的に可能性がある一方で，AEMWE 用セパレータに要求される耐食性および接触抵抗については，まだ十分に調査されていない．本研究では，代表的な 2 種類のオーステナイト系ステンレス鋼 (SUS304，SUS310S) について，AEMWE を模擬した高濃度アルカリ環境下における分極試験を実施し，誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) による金属溶出量の極微量分析，接触抵抗値，表面皮膜状況の観点から AEMWE 用セパレータ材料としての性能評価を実施した．

２．実験

AEMWE アノード極セパレータを模擬した環境 (1 mol L^{-1} KOH, pH 14, 353 K) でステンレス鋼 (SUS304, SUS310S) および純 Ni (Alloy201) の定電位分極 (+1.7 V vs. RHE，24 h) を行った．試験セルにはフッ素樹脂製の三電極式セル [4)]を，対極に Pt メッシュ，参照電極には Ag/AgCl/KCl (sat.) 電極を使用した．この時溶液中に溶出した Cr, Fe, Ni を ICP-MS (Agilent Technologies Agilent 8800)によって定量分析 (定量下限 10 μg L^{-1}) した．また，分極前後の PTL (Ni 繊維体，ベカルト東網メタルファイバー 2Ni18-025) との接触抵抗値を測定した．さらに，分極前後の最表層ならびに深さ方向の皮膜状況について X 線光電子分光法 (XPS, ULVAC-PHI CIM5600) を用いて分析した．

３．結果および考察

定電位分極によってステンレス鋼表面では酸素ガス発生を伴う顕著なアノード反応が起きた一方で，目視では外観に変化はなかった．分極によって溶出した金属は Cr，Fe であり，Ni は定量下限以下であった．Cr，Fe の溶出量はステンレス鋼の材料組成を反映している傾向を示した．また，PTL との接触抵抗は分極により増加した．増加量は材料中の Ni 量が多いほど小さい傾向であった．

XPS による表面分析から，分極によってステンレス鋼の最表層に Ni 酸化物/水酸化物層が，この直下に Cr-Fe 系酸化物/水酸化物層の形成されていた．純 Ni も同様に最表層に Ni 酸化物/水酸化物層が形成されていた一方で，分極による接触抵抗の増加量は小さかった．このことから Ni 酸化物/水酸化物層の接触抵抗増加への寄与は小さく，Cr-Fe 系酸化物/水酸化物層の寄与が大きいと推察される．

AEMWE へのステンレス鋼の利用には溶出金属の低減、接触抵抗の低減が課題となる可能性が高く，Ni 系の表面処理を施したオーステナイト系ステンレス鋼の AEMWE 用セパレータとしての有効性を示唆している。

(1) H. A. Miller, K. Bouzek, J. Hnat, S. Loos, C. I. Bernäcker, T. Weißgärber, L. Röntzsch and J. Meier-Haack., *Sustainable Energy Fuels*, **4** (2020) 2114-2133.
(2) Hydrogen Production Cost and Performance Analysis <https://www.hydrogen.energy.gov/docs/hydrogenprogramlibraries/pdfs/review23/p204_james_2023_o-pdf.pdf>
(3) T. Nakagawa, H. Matsushima, M. Ueda, and H. Ito, *Electrochemistry*, **88** (2020) 468-474.
(4) *JFE 技報*, **47** (2021) 75.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭化水素系電解質膜 Pemion®を備える PEM 形水電解セルの開発と評価

〇落合貴也 [1]，宇根本篤 [1]，Andrew Belleti[2]，Benjamin Britton[2]（東京ガス [1], Ionomr Innovations Inc. [2]）

Development and evaluation of a PEM-type water electrolysis cell with a hydrocarbon-based electrolyte membrane, Pemion®

Takaya Ochiai,[1] Atsushi Unemoto,[1] Andrew Belleti,[2] Benjamin Britton[2]
（Tokyo Gas Co., Ltd.[1], Ionomr Innovations Inc.[2]）

１．目的

プロトン交換膜(PEM: Proton-exchange membrane)形水電解は，グリーン水素を製造する技術のひとつであり，将来のカーボンニュートラル実現に向け，大規模普及が望まれている．一方，電解質膜に使用されている有機フッ素化合物(PFAS: Per- and Polyfluoroalkyl Substances)は，安全性への懸念から将来的に規制対象となる可能性があるため，PFAS フリーの炭化水素系電解質膜の開発が求められている．近年，PEM 形燃料電池向けの炭化水素系電解質膜 Pemion®が高いプロトン伝導性を有すると報告されている [1]．本研究では，Pemion®の PEM 形水電解セルへの適用可能性を検討するため，触媒層付き電解質膜(CCM: Catalyst-coated membrane)を試作し，セルに組み込んで評価した．異なる温度条件で性能評価を実施し，IR 過電圧から電解質膜抵抗の温度依存性を評価した．また，水電解環境での耐久性評価のため，3 A/cm^2 において連続耐久試験を実施した．

２．実験

アノード触媒(Ir 含有触媒)とカソード触媒(Pt/C)を，それぞれアイオノマー含有溶液とともに溶媒に分散させてアノード及びカソードスラリーを得た．それぞれのスラリーを電解質膜上に塗布，乾燥させ，電極面積 25 cm^2 の CCM を作製した．試作した CCM を，Pt めっきしたアノードセパレータ，Pt めっきした Ti 繊維焼結体のアノードガス拡散層，カーボンペーパーのカソードガス拡散層及びカーボン製カソードセパレータとともに積層して水電解セルを作製した．水電解セルの電流密度-電圧特性(IV 特性)及び連続耐久性評価は，水の供給量を 100 cc min.$^{-1}$ とし，試験温度は 60℃または 80℃で実施した．コンディショニングを実施後，直流電源(PWR1201L, 菊水電子工業)を用い，定電流密度を 5 分ずつ印加することにより IV 特性を評価した．測定中は，低抵抗計(Model 3566, 鶴賀電機)により 1 kHz の交流抵抗を測定し，交流抵抗と電流値の積を IR 過電圧とみなした．耐久試験における電流密度は 3 A cm^{-2} とし，25 時間ごとに IV 特性評価を実施した．初期の電圧に対する，3 A cm^{-2} での初期からのセル電圧の上昇分を劣化率と定義し，その時間変化を評価した．

３．結果および考察

Figure に，作製した Pemion® CCM を備える水電解セルの電流密度-電圧特性を示す. 試験温度 60℃の条件では，3.0 A cm^{-2} におけるセル電圧は 1.89 V となった．また，試験温度 80℃では，セル電圧は 1.72 V となり，86%の高い電解効率が確認された．3.0 A cm^{-2} における IR 過電圧は，試験温度 60℃，80℃でそれぞれ 260 mV，195 mV となり，IR 過電圧が 65 mV 減少することが確認された．Pemion®は 80℃条件であっても，親水チャネルの構造を維持したまま高分子鎖の動きを活発化できたため，膜のプロトン伝導度が大きく向上したと考えられる．また，試験温度 60℃，電流密度 3.0 A cm^{-2} の連続耐久試験において 1500 時間経過時点での劣化率は 1.5%となり，顕著な劣化なく動作することが確認された．これらの結果から，Pemion®は水電解向けにおいても高い水電解効率と耐久性を両立できることが分かった．

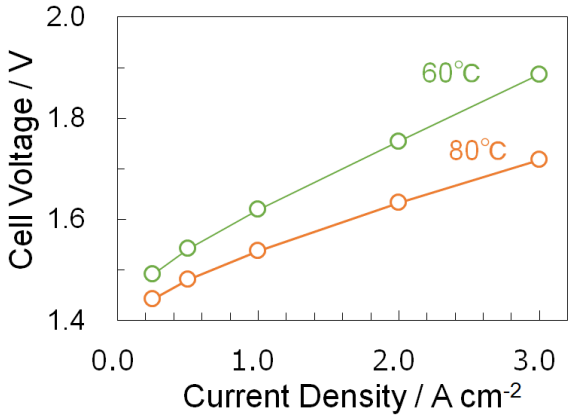


Figure. IV characteristics of Pemion® CCMs at 60ºC and 80ºC .

(1) H. Nguyen *et al., Sustainable Energy & Fuels* **5**, 3687-3699 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

層状および粒子状 $K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ の酸素発生反応活性と耐久性

○平良優佳，滝本大裕（琉球大）

Morphological Effects on the Oxygen Evolution Reaction of $K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$

Yuka Taira and Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

水電解用電極触媒の高活性化と高耐久化が求められている．広く検討されている IrO_2 系触媒は，ナノ粒子形態のため利用率が低い問題がある．近年，Ir を層状 MnO_2 にドープした層状 $MnIrO_2$ の合成が報告されており，Ir ドープ量によってレドックス応答の可逆性が変化すると報告されているが，酸素発生反応（OER）活性と耐久性について検討されていなかった [1]．そこで本研究では，層状 $MnIrO_2$ 触媒の酸素発生反応活性と耐久性について検討し，粒子状触媒の性能と比較することで層状化合物の優位性を明らかにすることを目的とした．

２．実験

既報 [2] に従い，0.12 M $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ と 0.03 M $IrCl_4$ をかく拌混合し，0.08 M $KMnO_4$ を加えて KOH で pH 7−8 となるように調整した．これらを 10 時間混合し，沈殿物を吸引ろ過で回収して 60 °C で乾燥して粉末を得た．この粉末を熱処理（350 °C, 10 時間）することで，粒子状 $(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ を合成した．層状 $K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ は，粒子状 $(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ と K_2CO_3 を用いて固相反応法で合成した．作用電極を作製するために、活物質とアセチレンブラック（AB）を重量比 7:3 となるように乳鉢で混合した．得られた複合粉末の濃度が 2 g L^{-1} となるように超純水を加えて分散液を作製した．グラッシーカーボン電極に 40 μg となるようにキャストし作用電極を作製した．対極と参照極にそれぞれ Pt メッシュと可逆水素電極（RHE）を使用し，N_2 脱気した 1.0 M Li_2SO_4（25 °C）を用いて電気化学測定を行った．1.55 V vs. RHE における酸化電流値から OER 活性を算出した．サイクリックボルタモグラム（0.6–1.55 V vs. RHE，2000 サイクル，50 mV s^{-1}, 1600 rpm）で耐久試験を行った．

３．結果および考察

層状 $K_y(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ のX線回折パターンより，層状化合物に特有の高次反射に起因する回折パターンが得られた．走査型電子顕微鏡-エネルギー分散型X線分析（SEM-EDX）の結果から，層状構造を有していることを確認し，MnとIrが均一に分布していることを明らかにした．誘導結合プラズマ質量分析法より，合成した層状化合物の組成は $K_{0.214}Mn_{0.753}Ir_{0.033}O_2$ であることがわかった．

粒子状 $(Mn_{1-x}Ir_x)O_2$ のサイクリックボルタモグラムでは，0.9 V vs. RHEに Mn^{4+}/Mn^{3+} の酸化還元反応に起因するレドックスピークが見られたが，層状化合物では顕著なピークを確認できなかった．電気二重層容量（EDLC）から見積もった層状化合物の電気化学的活性表面積（ECSA）は，粒子形態よりも1.5倍大きいことがわかった．層状化合物のOER活性は，粒子状より1.3倍高いことを明らかにした．耐久試験後のECSA維持率は，粒子状が75 %で，層状が87 %であった．OER活性維持率は，粒子状が54 %で層状が67 %であり，層状構造により耐久性が向上したと考えられる．どちらの形態も耐久試験によるECSA（$m^2\ g^{-1}$）の低下がわずかであったことから，OER活性の耐久性は比活性（A m^{-2}）の低下による影響が大きいと考えられる．SEM-EDXから耐久試験によりMnが溶出したことがわかっており，これによりバンド構造や結晶構造が変化して比活性が低下したと考えられる．

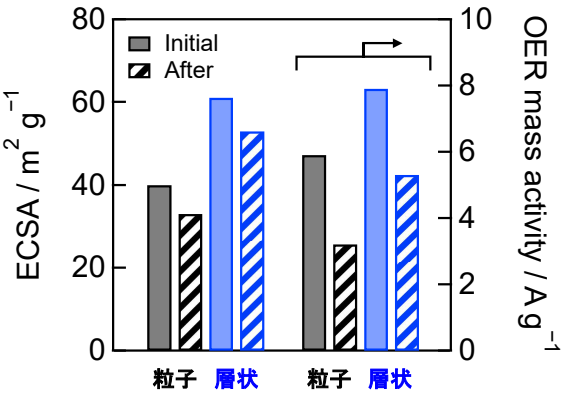


Fig.1. ECSA and OER activity of particle (black) and layered material (blue).

References

1 R. Saito, H. Tanaka, K. Teshima, D. Takimoto, S. Hideshima, W. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 4566.

2 A. J. Jeevagan, G. Saravanan, T. Onobuchi, Y. Suzuki, E. Murakoshi, S. Kaneko, G. Kobayashi, F. Matsumoto, *ECS Trans.* **2014**, *58*, 9.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　2. 電気化学応用

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 13:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-2 05

座長:山本 雅博(甲南大学)

主催：大会学術企画委員会

13:00 ~ 13:15

[G1_2_12]

アルカリ水電解用隔膜のイオン抵抗の精密測定

〇石川 七彩[1]、亀井 裕次[1] (1. 川崎重工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

アルカリ水電解用隔膜のイオン抵抗の精密測定

〇石川七彩 [1]，亀井裕次 [1]（川崎重工業株式会社 [1]）

Precise measurement of ohmic resistance of diaphragms for alkaline water electrolysis

Nanase Ishikawa,[1] Yuji Kamei[1] (Kawasaki Heavy Industries, Ltd.[1])

１．目的

アルカリ水電解用隔膜の開発において、電解性能（電解効率）に直結する膜抵抗の値を正確に評価することが求められる。しかし、電解試験データから算定される膜抵抗の値は、電極の状態・形状および気泡の影響を受けるため、隔膜の性能指標としては正確さを欠く。平板電極のサンドイッチ型セルを用いて無電解状態で隔膜のイオン抵抗の測定を試みた例[1]が存在するが、測定精度が不明である。

本研究では Fig.1 に示す測定セルを新たに設計し、平板電極を用いて無電解条件下でアルカリ溶液（電解液）単体の電気化学インピーダンス（EIS）測定を実施した。等価回路モデルを用いた回帰分析により測定系由来の誘導性挙動を考慮してイオン抵抗の値を算定し、等量電導度から計算される参照値と比較することで、本手法の測定精度を検証した。この検証の後、同様に平板電極によって無電解下で隔膜のイオン抵抗を測定した。

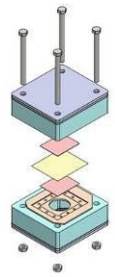


Fig. 1. Schematic of the cell designed for ohmic resistance measurement.

２．実験

電解液単体（30 wt% KOH 水溶液（30 °C））の EIS 測定には、平板電極の面外変形を防止する田形状のスペーサー（PTFE 製、厚さ 0.527 mm、測定面積 12.1 cm^2）を用いた。隔膜（AGFA 社製 ZIRFON PERL UTP 500+）の測定時は、セルへの設置前に 30 wt% KOH 水溶液（常温）に 1 時間浸漬した。試料、平板電極（Pt 製、厚さ 0.20 mm、電極面積：20 cm^2）およびガスケットをセルの所定位置に設置し、両端のエンドプレート（SUS304 製）をトルク 1.5 N･m で固定し、電極間距離が試料（電解液または隔膜）の厚さと等しいゼロギャップ測定セルを構成した。

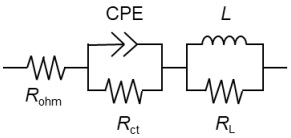


Fig. 2. Equivalent circuit for the analysis of impedance data. R_{ohm}: ohmic resistance, CPE: Constant phase element, R_{ct}: charge transfer resistance, L; inductance, R_L: inductor resistance.

組み上げた測定セル内に 30 wt% KOH 水溶液（30 °C）を 3 時間循環させた後、液循環を継続しながら交流電位振幅を 10 mV、周波数範囲を 0.05 mHz～1 MHz の測定条件で EIS 測定を開始した。Fig.2 に示す等価回路モデルを用いた回帰分析により試料のイオン抵抗 R_{ohm} の値を算出した。

３．結果および考察

Fig.3 に電解液単体（溶液厚さ 0.527 mm、面積 12.1 cm^2）のナイキスト線図を示す。形状の特徴として、電荷移動抵抗 R_{ct} の大きい容量性半円と、測定系のインダクタンス L やコイル抵抗 R_L の影響で高周波数域に表れる誘導性挙動が挙げられる。等価回路フィッティングによりイオン抵抗の値 R_{ohm} = 0.103 Ω･cm^2 を算出した。

一方、電気化学便覧など[2,3]から 30 wt% KOH 水溶液（25°C）の当量電導度は 75.9 S･cm^2/ mol と推定され、従って電解液試料のイオン抵抗の値は $R_{ohm, ref}$ = 0.100 Ω･cm^2 と計算される。測定値 R_{ohm} と参照値 $R_{ohm, ref}$ は 3% 以内で一致しており、本手法の精密さが示された。なお、通例行われるように、ナイキスト線図の容量性半円と実軸との交点の読み取り値をイオン抵抗と解釈する場合は R_{ohm} = 0.184 Ω･cm^2 となり参照値 $R_{ohm, ref}$ と乖離している。従って、無電解条件下での EIS 測定結果からイオン抵抗値を正確に求めるには、等価回路モデルを用いた回帰分析が必須である。

AGFA 社製の隔膜 UTP 500+については、本測定により R_{ohm} = 0.18 Ω･cm^2 と求められた。この値は UTP 500+の膜厚と同じ厚さ 0.48 mm の電解液単体のイオン抵抗の値 $R_{ohm, ref}$ = 0.091 Ω･cm^2 の 2.0 倍に相当する。

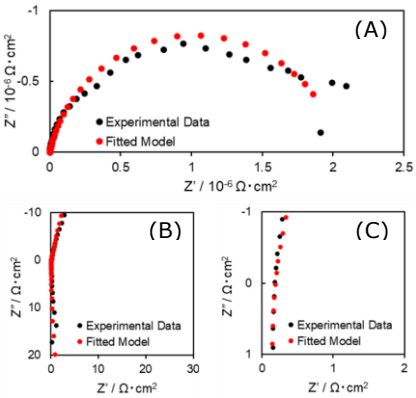


Fig. 3. Nyquist plots of 30 wt% KOH aqueous solution at 30 °C before and after equivalent circuit fitting. A: Full Nyquist plot. B: Magnified view of the high-frequency region. C: Further magnified view near the origin.

(1) Jesús Rodríguez *et al.*, *membranes* **9**, 129 (2019).
(2) 吉沢四郎編，電気化学実験法-改訂版-, 334(1964).
(3) 電気化学会編，電気化学便覧-第 6 版-, 123(2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-2(工学部棟4階 工41) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:45 G1234-2(工学部棟4階 工41)

G-1 01

座長:津田 哲哉(千葉大学)

主催：大会学術企画委員会

9:30 ~ 9:45

[G2_2_01]

黒鉛MHD電極を用いたイオン空孔対消滅による過剰熱測定

〇三浦 誠[1]、押切 剛伸[2]、杉山 敦史[3]、森本 良一[4]、高橋 弘紀[5]、浅沼 美紀[6]、山内 悠輔[7,8,9]、青柿 良一[10] (1. 秋田職業能力開発短期大学校、2. 山形県立産業技術短期大学校、3. 吉野電化工業、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 東北大学金属材料研究所、6. 港湾職業能力開発短期大学校横浜校、7. JST-ERATO、8. クィーンズランド大学、9. 名古屋大学大学院、10. 職業能力開発総合大学校)

9:45 ~ 10:00

[G2_2_02]

水素化パラジウムMHD電極を用いた空孔対消滅による過剰熱測定

〇杉山 敦史[1]、三浦 誠[2]、押切 剛伸[3]、森本 良一[4]、浅沼 美紀[5]、逢坂 哲彌[6]、高橋 弘紀[7]、山内 悠輔[8,9,10]、青柿 良一[11] (1. 吉野電化工業株式会社、2. 秋田職業能力開発短期大学校、3. 山形県立産業技術短期大学校、4. 埼玉県産業技術総合センター、5. 港湾職業能力開発短期大学校横浜校、6. 早稲田大学、7. 東北大学金属材料研究所、8. JST-ERATO、9. クィーンズランド大学、10. 名古屋大学大学院、11. 職業能力開発総合大学校)

10:00 ~ 10:15

[G2_2_03]

光学的観察による磁気ドリル効果の検討

〇押切 剛伸[1]、三浦 誠[2]、森本 良一[3]、杉山 敦史[4]、浅沼 美紀[5]、高橋 弘紀[6]、山内 悠輔[7,8,9]、青柿 良一[10] (1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 秋田職業能力短期大学校、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. 港湾職業能力開発短期大学校横浜校、6. 東北大学金属材料研究所、7. クィーンズランド大学、8. 名古屋大学大学院、9. JST ERATO、10. 職業能力開発総合大学校)

10:15 ~ 10:30

[G2_2_04]

鉄の腐食電位における自発的振動現象のメカニズム洞察

〇佐藤 凌[1]、久下 晃雅[1]、向山 義治[1] (1. 東京電機大学)

10:30 ~ 10:45

[G2_2_05]

自然電位安定性に及ぼすステンレス鋼の表面状態の影響評価

〇澤田 京佑[1]、岡崎 慎司[1]、井奈波 達樹[2]、佐久間 基弘[2]、吾妻 耕一[2] (1. 横浜国立大学、2. 愛知時計電機)

©公益社団法人電気化学会

黒鉛 MHD 電極を用いたイオン空孔対消滅による過剰熱測定

〇三浦 誠[1]，押切剛伸[2]，杉山敦史[3]，森本良一[4]，高橋弘紀[5]，三浦美紀[6]，山内悠輔[7,8,9]，青柿良一[10]
（秋田職能短大[1]，山形産技短大[2]，吉野電化工業[3]，埼玉県産業技術総合センター[4]，東北大金研[5]，
横浜港湾短大[6]，JST ERATO[7]，Univ. of Queensland[8]，名古屋大学[9]，職業大[10]）

Measurement of Excess Heat Production from Pair Annihilation of Ionic Vacancies Using a Graphite-MHD Electrode

Makoto Miura,[1] Yoshinobu Oshikiri,[2] Atsushi Sugiyama,[3] Ryoichi Morimoto,[4] Kohki Takahashi,[5] Miki Miura,[6] Yusuke Yamauchi,[7,8,9] Ryoichi Aogaki[10]
(Akita Polytechnic College,[1] Yamagata College of Industry and Technology,[2] Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[3] Saitama Industrial Technology Center,[4] IMR, Tohoku Univ.,[5] Harbor Polytechnic College Yokohama,[6] JST ERATO,[7] The Univ. of Queensland,[8] Nagoya Univ.,[9] Polytechnic Univ.[10])

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胚空孔として生成する[1]．同じ符号の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[2-4]．ここではフェリシアン・フェロシアンイオンの酸化還元反応での一価空孔衝突における過剰熱測定により，黒鉛電極が示す空孔反応への触媒活性について検討する．

２．理論と実験結果　生成した胚空孔は，溶液中で溶媒和エネルギーを取り込み，図 1 に示すように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を形成する．Pt 電極上のフェリシアン，フェロシアンイオンの酸化還元反応ではマイナス一価とプラス一価のイオン空孔V_-とV_+が作られる．

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + V_- \quad \text{（Pt カソード反応）} \quad (1)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + V_+ \quad \text{（Pt アノード反応）} \quad (2)$$

生成したイオン空孔は，両端が解放された通路の内壁に向かい合って埋め込まれた Pt 電極（カソードとアノード）からなる Pt-Pt MHD 電極を用いて，高磁場下での電極反応に伴って生じる Lorentz 力により衝突させることができる．その結果，空孔が貯蔵する溶媒和エネルギーは次式のように過剰熱として放出される．

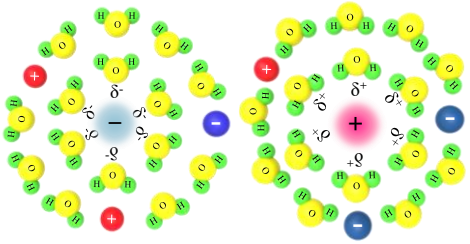
$$V_- + V_+ \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \quad (3)$$

ここで$\gamma_{col} Q_{ann}$は測定される過剰熱で，γ_{col}は衝突効率である．Q_{ann}は一対の空孔が保有する溶媒和エネルギーであり，理論値として 112 kJ mol^{-1} が求まる．γ_{col}は最大値として 0.143 をとるので，最大測定過剰熱 16.0 kJ mol^{-1} が理論的に求まる．実際には，10T の磁場中で平均値 22.4 kJ mol^{-1}，15T で 25.7 kJ mol^{-1} が得られている．したがって一価空孔の対消滅では測定される過剰熱は平均で 22.4 ~25.7 kJ mol^{-1} を超えることはできない．

しかし同じ溶液中で黒鉛カソードと Pt アノードからなる Gr-Pt MHD 電極により測定を行い，上述の白金 MHD 電極の場合と比較したところ，図２に示すように，前者は後者の数倍の過剰熱を生成することがわかった．図３は実験前後の黒鉛電極表面の SEM 画像であるが，実験により焼結黒鉛粒子が剥落して新たに層状剥離面が現れている．したがって，この剥離面で一価胚空孔の衝突・融合から二価胚空孔が生じ，より高いエネルギーを含む二価溶媒和空孔が形成されることで，より大きな過剰熱が生成されたと考えられる．

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（202412-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). doi/org/10.1038/srep28927
(2) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017). doi.org/10.1038/srep45511
(3) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **9**, 13695 (2019). doi.org/10.1038/s41598-019-49310-x
(4) M. Miura et al, *Sci. Rep.*,14, 1424 (2024). doi.org/10.1038/s41598-024-51834-w



(a)　(b)

Fig. 1. Ionic vacancy.
(a) negative vacancy,
(b) positive vacancy.

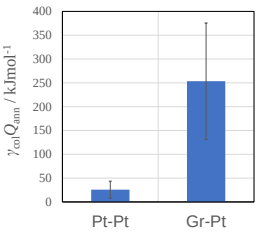
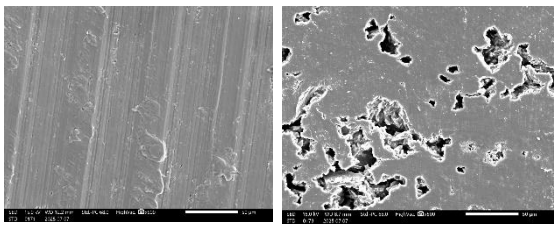


Fig.2. Excess heat $\gamma_{col} Q_{ann}$ measured by Gr-Pt MHDE and Pt-Pt MHDE at 10 and 15 T. Gr-Pt MHDE is made of a graphite cathode and a Pt anode.



(a)　(b)

Fig. 3.SEM image of a sintered graphite-electrode surface.
(a) before experiment,
(b) after experiment.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水素化パラジウム MHD 電極を用いた空孔対消滅による過剰熱測定

○杉山敦史[1]，三浦 誠[2]，押切剛伸[3]，森本良一[4]，三浦美紀[5]，逢坂哲彌[6]，高橋弘紀[7]，山内悠輔[8, 9, 10]，青柿良一[11]
（吉野電化工業㈱[1]，東北能開大[2]，山形県産技短大[3]，埼玉県産業技術総合センター[4]，港湾職能短大横浜校[5]，
早大[6]，東北大金研[7]，クイーンズランド大[8]，JST-ERATO[9]，名大[10]，職業大[11]）

Measurement of Excess Heat Production from Pair Annihilation of Ionic Vacancies
Using a Hydrogenated Pd-MHD electrode

Atsushi Sugiyama,[1] Makoto Miura,[2] Yoshinobu Oshikiri,[3] Ryoichi Morimoto,[4] Miki Miura,[5] Tetsuya Osaka,[6] Kohki Takahashi,[7] Yusuke Yamauchi,[8, 9, 10], and Ryoichi Aogaki[11]
(Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[1] Tohoku Polytechnic College,[2] Yamagata College of Industry and Technology,[3] Saitama Industrial Technology Center,[4] Harbor Polytechnic College Yokohama,[5] IMR, Tohoku Univ.,[7] The Univ. of Queensland,[8] JST-ERATO,[9] Nagoya Univ., [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生まれ，溶媒和して空孔核内に溶媒和エネルギーをため込む．このエネルギーは，高磁場下で生み出される MHD 電極内を高速で流動する電解溶液の流れ（MHD 流れ）を利用して，カソードとアノードで生じた異符号イオン空孔を対消滅させることで，ため込んだ溶媒和エネルギーを過剰熱として取り出せる．ここでは，水素化と非水素化パラジウムを用いた 2 種類の MHD 電極でのフェリシアン・フェロシアンイオン酸化還元反応における一価空孔による過剰熱を測定することで，水素化パラジウムの役割を明らかにする．

2. 理論 電子移動に伴う運動量と電荷保存則から初めに生成する胚空孔は，溶液中で分極した溶媒分子に囲まれるとともに生じた溶媒和エネルギーを自ら取り込んで溶媒和空孔となる．Pt 電極上のフェリシアン-フェロシアンイオンの酸化還元反応では次のようにマイナス一価とプラス一価のイオン空孔V_-とV_+が作られる．

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + V_- \quad \text{(Pt カソード反応)} \quad (1)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + V_+ \quad \text{(Pt アノード反応)} \quad (2)$$

生成したイオン空孔は，Lorentz 力による電解溶液の流動（MHD 流れ）を利用して衝突させることで，次式に従って対消滅するとともに過剰熱を生成する．

$$V_- + V_+ \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \quad (3)$$

ここで$\gamma_{col} Q_{ann}$は測定される熱量で，γ_{col}は衝突効率，Q_{ann}は空孔核の理論溶媒和エネルギーである．Pt 電極によるイオン空孔対消滅における測定過剰熱の理論最大値は 16.0 kJ mol^{-1} となる．

一方，パラジウムはその結晶構造から容易に水素を取り込み水素化することが知られている．このことは水素化 Pd 極中で分極した水素により胚空孔が形成される可能性を示唆しており，Pt 極とは全く異なる過剰熱応答が予想される．

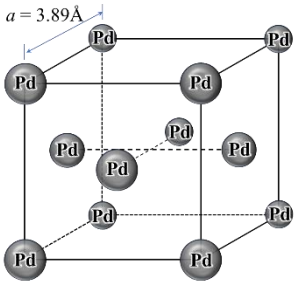


Fig.1 Crystal structure of palladium.

2. 実験 高磁場中で生じる MHD 流れによりイオン空孔を衝突させる循環型 MHD 電極（アノードに Pt 板，カソードに非水素化 Pd 板を使用した Pd(non-H)-Pt MHDE あるいは水素化 Pd 板を使用した Pd(H)-Pt MHDE を用いた．電流掃引時の温度上昇とセル電圧変化をモニタリングし，過剰熱とジュール熱を分離可能なジュール熱容量法を用いて，過剰熱を計測した[1]．

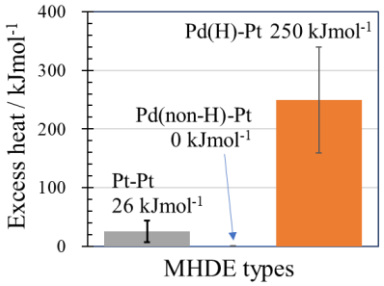


Fig.2 Excess heat ($\gamma_{col} Q_{ann}$) measured at 10 and 15 T using several MHDEs

3. 結果 図 1 に面心立方体格子を持つ Pd の結晶構造を示す．Pd は水素を吸蔵することでエネルギー的に安定化し，水素原子は金属格子の配列を乱すことなく，格子中の間隙サイトを占めるが，侵入した水素原子は規則配列せずに固溶体を形成する．したがって，Pd 内では分極した水素原子に囲まれた胚空孔の生成が可能となる．一方，水素原子が存在しない場合には，取り込まれた胚空孔は直ちに分解消滅すると予想される．図 2 に実験結果を示す．非水素化 Pd 電極を用いた場合では Pt 電極で測定される 26 kJ mol^{-1} 程度の過剰熱すらも測定されないが，水素化 Pd 電極による反応からは平均で 250 kJ mol^{-1} 程度の大きな過剰熱が求まった．Pt 電極による過剰熱の上限を超える大きな過剰熱は，一価胚空孔同士の融合により多価胚空孔が生成するためと考えられる．

(1) A. Sugiyama, et al, *Sci. Rep.*, **10**, 20072 (2020). doi.org/10.1038/s41598-020-76611-3

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（202412-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．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光学的観察による磁気ドリル効果の検討

○押切剛伸 [1]，三浦 誠 [2]，森本良一 [3]，杉山敦史 [4]，三浦美紀 [5]，高橋弘紀 [6]，山内悠輔 [7,8,9]，青柿良一 [10]
(山形産技短大 [1]，秋田職能短大 [2]，埼玉県総合技術研究センター[3]，吉野電化工業 [4]，港湾職能短大横浜校 [5]，東北大金研 [6]，JST-ERATO [7]，クィーンズランド大学 [8]，名古屋大学大学院工学研究科 [9]，職業大 [10])

Optical Observation of the Magneto-Drill Effect under a High Magnetic Field

Y. Oshikiri,[1] M. Miura,[2] R. Morimoto,[3] A. Sugiyama,[4] M. Miura, [5] K. Takahashi,[6] Y. Yamauchi,[7,8,9] R. Aogaki[10]
(Yamagata College of Industry & Technology,[1] Akita Polytechnic College,[2] Saitama Industrial Technology Center,[3] Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[4] Harbir Polytechnic College Yokohama,[5] IMR, Tohoku Univ.,[6] JST-ERATO,[7] The Univ. of Queensland,[8] Nagoya Univ. Graduate School of Engineering,[9] Polytechnic Univ.[10])

１．目的　高磁場中で銅のアノード溶解を行うとアスペクト比の非常に大きな微視的細孔（磁気ピット）が生成する．これはローレンツ力ゆらぎにより生成する微視的渦流が銅の局部溶解を促進させる結果と考えられる．この渦流による掘削過程（磁気ドリル効果）について，光学的観察を含めた各種測定により検討する．

２．背景　垂直磁場中の電極上にはイオン空孔が作り出す微視的な渦流（マイクロおよびナノ MHD 流れ）を伴う竜巻状の溶液回転運動（垂直 MHD 流れ）が現れる．イオン空孔は 0.1 nm 程度の分極した真空部分をイオンの雲で覆った構造をとり，運動量と電荷の保存則に従って生成する．銅電析では微視的渦流が作り出すらせん転移によりキラルな光学活性触媒が作られている．また，微視的渦流はイオン空孔からマイクロバブルを作り出す働きがあるが [1,2]，他の電極反応同様に，銅のアノード溶解においてもマイクロバブルの発生が観測されている [3]．したがってこの場合にも，キラル触媒生成と同様に電極微細加工に対する微視的渦流の働きが期待できる．すでに垂直磁場中の銅溶解において，微視的渦流によると考えられる直径数 μm 程度の高アスペクト比を持つ細孔の形成が明らかになっている．

垂直 MHD 流れの下の電極表面ではイオン空孔層が形成されるが，このイオン空孔層では微視的渦流が作り出すナノバブルが電極活性点へ特異吸着することで反応抑制が起こることが知られている．図 1 に電位掃引に対する 10 T 磁場とゼロ磁場でのアノード応答電流の差を示す．10 T 磁場では垂直 MHD 流れにより物質移動が促進されるにも関わらず，過電圧 0 mV と 160 mV の間ではゼロ磁場よりも電流値が減少する．これは微視的渦流中で生成したナノバブルが活性点に吸着して反応を抑制した結果である．

同時に微視的渦流はあたかもドリルのように局所的な溶解を進行させる．東北大金研の 10T 超伝導マグネットを用いて，500 molm^{-3} 硫酸を支持塩とする 100 molm^{-3} 硫酸銅溶液中で幅 2 mm のフリンジ付き直径 2 mm の銅電極で行ったアノード溶解実験では，図 2 に示すように，たくさんの磁気ピットが観察された．比較のために，図 3 に同じ大きさの銅回転円盤電極（RDE）でアノード溶解を行った結果を示す．

３．今後の実験　溶液と同じ比重の液滴トレーサーを用いて渦流の観察を行う．さらに人工的に作ったピットを持つ銅電極を高磁場中でアノード溶解することで，磁気ピットの特徴である孔底のみでアノード溶解が進行する仕組みについて明らかにする．

謝辞　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（202412-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) S. Takagi, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **914**, 116291 (2022).
(2) S. Takagi, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **916**, 116375. (2022).
(3) Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015).

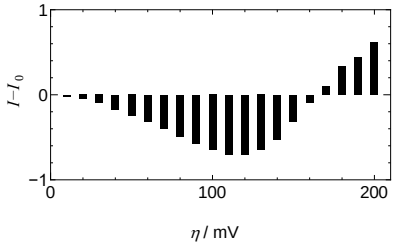


Fig. 1 Current response against overpotential at 10 T. *I*, current at 10T; I_0, current at 0T.

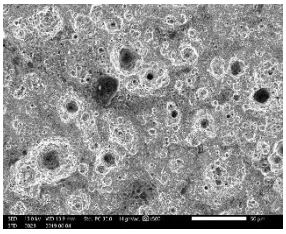


Fig. 2 Magneto-pits on copper electrode formed at 10T.

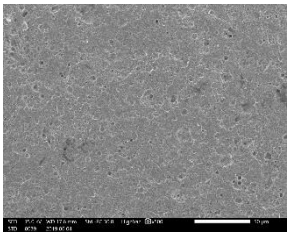


Fig. 3 Copper RDE surface after anodic dissolution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

鉄の腐食電位における自発的振動現象のメカニズム洞察

○佐藤凌[1]，久下晃雅[1]，向山義治[1]（東京電機大学[1]）

The insights of mechanism of corrosion potential oscillation of iron

Ryo Sato,[1] Terumasa Kuge,[1] Yoshiharu Mukouyama[1] (Tokyo Denki University[1])

１．目的

鉄は希硝酸中では激しく気体を発生しながら溶解する。一方，濃硝酸中では表面が不働態被膜で覆われ溶解が起こらない。ここで，濃硝酸に少量の水を添加すると，不働態被膜の形成とその破壊が交互に繰り返されながら鉄の溶解が進行することが知られている[1]。この現象は，鉄の腐食電位の自発的な振動として，また，気泡の発生量の周期的な変動として観測される。この鉄－硝酸系の振動は，簡単な操作により発現させることができるだけでなく，振動の様子を容易に観察できるため，代表的な化学振動反応である Belousov-Zhabotinsky 反応のように，様々な方面から注目されることが期待される。さらに、電解液が過酸化水素を含むリン酸水溶液としても、同様な振動現象が発現する[2]。振動の発現は正と負のフィードバック機構が鉄－硝酸系に自ずと備わっていることを意味しており，この系は非線形ダイナミクスの観点から興味深い。本研究では，振動の発現メカニズムを明らかにすることを目的とした。

２．実験

三電極方式を用いて鉄－酸性溶液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。溶液はそれぞれ濃度の異なる硝酸溶液とリン酸と過酸化水素の混合溶液とした。

３．結果および考察

鉄-リン酸-過酸化水素系の電気化学測定の結果を Fig. 1 に示す。電位が 0.4 V より高い場合，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 より低い場合，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。

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (1)$$

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）が交互に進行しているためと考えられる。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (2)$$

電流規制下では，0 ~ -5 mA において電位振動が発現する（Fig. 1b）。この振動も反応 1 と 2 が交互に進行するために発現する。

Fig. 1c に腐食電位の経時変化を示す。電位は 0.6 V 付近から徐々に低下し，0.45 V 付近に到達すると-0.1 V 付近まで急激に低下する。この電位の変化には NDR による正のフィードバック機構が働いていると考えられ，酸化性溶液中における鉄の腐食電位振動は HN-NDR 型の振動であることを明らかにした。学会当日では，実験結果と数値シミュレーションより酸化性溶液中における鉄の腐食電位振動のメカニズムを洞察する。

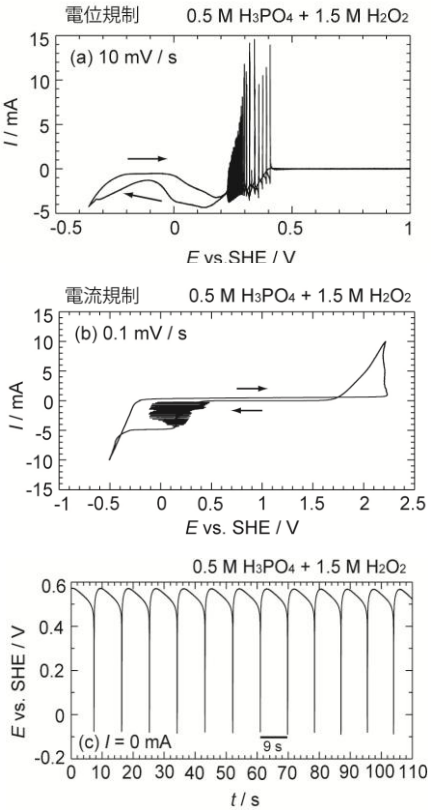


Fig. 1 Current (I)-potential (E) curves for a Fe-wire electrode in 0.5 M H_3PO_4 + 1.5 M H_2O_2 solution , measured under (a) potential-controlled conditions and (b) current-controlled conditions. (c) Time course of corrosion potential of the Fe electrode.

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**，564-568 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

自然電位安定性に及ぼすステンレス鋼の表面状態の影響評価

〇澤田 京佑[1], 岡崎 慎司[1], 井奈波 達樹[2]、佐久間 基弘[2]、吾妻 耕一[2]
（横浜国立大学[1], 愛知時計電機[2]）

１．目的

電気化学センサーは製造が容易かつ低コストであり、応答時間が短いなどの利点があるため、現在も発展を遂げている[1]。中でも電位測定は最も簡便な手法の一つであり、産業プロセスなどで広く利用されている。こうした測定に不可欠な参照電極（RE）には定期的なメンテナンスが必要であり、とりわけ in-situ 測定には不向きである[2]。維持管理不要で定常電位を示す固体電極が実現すれば、従来 RE の弱点を解消した擬似参照電極となり、電気化学センサーの利用範囲は大きく拡大されるものと期待される。

ステンレス鋼は水中で安定な酸化皮膜を形成することが知られ、表面に生ずる皮膜の形成メカニズムや組成に関する数多くの研究が行われている[3]。しかし、電位の安定性を評価する研究は未だ少ない。我々は、水、酸素と反応し、安定した皮膜を長期間保持できるステンレス鋼であれば、一定環境下においてその自然電位も高い安定性を示すと期待した。

本研究では、酸性溶液への浸漬による前処理や、高温焼成処理によって表面状態を変化させた SUS316L 鋼に対して、自然電位(OCP)、電気化学インピーダンス分光法(EIS)測定を実施し、電位安定性と酸化皮膜状態の関係性を検討した。これらの結果をもとに、化学的な酸化皮膜状態が電位安定性に及ぼす影響を定量化するとともに、ステンレス鋼を希薄溶液中でも用いることが可能な擬似参照電極となることを提案することを目的とした。

２．実験

電極材料として SUS316L を使用し、エメリー紙の#1200 まで順に湿式研磨した後、純水、エタノールで表面を洗浄後、ブロワーで乾燥をさせた。この試料に対し、硫酸への浸漬や空気雰囲気中での加熱等の処理を実施した。これら試料を WE とし、水道水を模した 0.9 mM $NaHCO_3$・0.5 mM $CaCl_2$混合溶液中で、銀塩化銀電極を RE、金を CE として電気化学測定を行った。OCP, EIS 測定には HZ-7000 ポテンショスタットを用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に、凡例に記した溶液に事前に浸漬させたのちに、試験溶液中で電位を測定した結果を示す。研磨のみ、不動態化処理、硫酸浸漬を施した三種の試料の電位勾配はそれぞれ 9.6 mV/day, 6.7 mV/day, 2.9 mV/day と計算され、希薄溶液中へ浸漬する前に硫酸中へ浸漬させることにより、電位安定性が改善されることが明らかとなった。これに対して、希薄溶液中への浸漬前に、強固な不動態皮膜を形成させることは、電位安定性の観点からは極めて不利な処理であるとわかった。

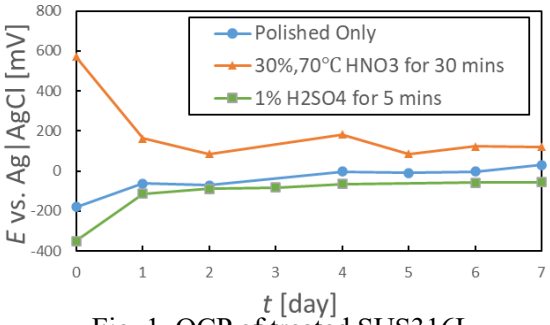


Fig. 1. OCP of treated SUS316L

Fig.2 に、空気雰囲気下で一時間焼成した後、炉内で徐冷した試料に対する自然電位測定結果を記載する。この結果から、焼成温度によって、その後の希薄溶液中における電位安定性が大きく異なることがわかった。EDS 測定の結果、この電位安定性は表面皮膜のクロム濃度に影響されるものであると考えられた。また、SEM の結果と EIS 測定結果から、表面の物理状態によっても電位安定性が変化することがわかった。

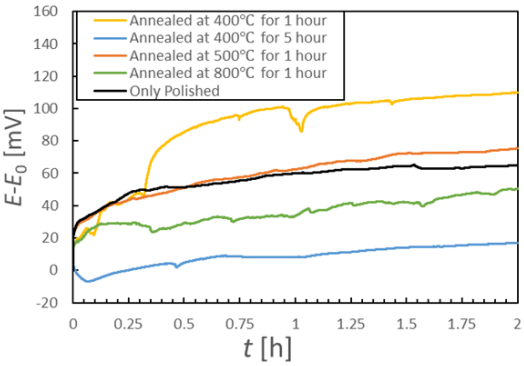


Fig. 2. OCP of annealed SUS316L

(1) Emanuel Bilbao, Octavio Garate, Theo Rodríguez Campos, Mariano Roberti, Mijal Mass, Alex Lozano, Gloria Longinotti, Leandro Monsalve, Gabriel Ybarra, *Chemosensors*, **11**(4), 244, (2023).
(2) Jalal Ghilane, Philippe Hapiot, Allen J. Bard, *Anal. Chem.*, **78**, 6868-6872, (2006).
(3) O.E. Narivskyi, S. A. Subbotin, T. V. Pulina, M. S. Khoma, *Materials Science*, **58**, 41-46, (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-2(工学部棟4階 工41) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 11:45 G1234-2(工学部棟4階 工41)

G-1 02

座長:向山 義治(東京電機大学)

主催：大会学術企画委員会

10:45 ~ 11:00

[G2_2_06]

界面活性剤溶液中におけるアルマイトの電気化学的挙動解析

〇籔田 子竜[1]、岡崎 慎司[2]、澁木 輝[3]、澤田 京佑[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、3. 横浜国立大学大学院 理工学府)

11:00 ~ 11:15

[G2_2_07]

プラズマ｜水溶液界面を含む電気化学系の電流電圧曲線：電荷移動の律速過程の考察

木下 陽介[1]、佐々木 浩一[2]、横山 悠子[1]、西 直哉[1]、〇作花 哲夫[1] (1. 京都大学、2. 北海道大学)

11:15 ~ 11:30

[G2_2_08]

アルコールと特異的水素結合を形成するキノン類の探索と電気化学熱電変換への応用

〇米田 稀[1,2]、周 泓遥[1]、野原 翔[1]、若山 悠有佑[1]、井上 博王[1]、安東 秀峰[3]、山田 鉄兵[1] (1. 東大院理、2. 京大院エネ科、3. 山形大理)

11:30 ~ 11:45

[G2_2_09]

Pt/WO_3膜の水素によるガスクロミック特性解析

〇岩淵 晃[1]、石井 絵理香[2]、岡崎 慎司[2]、西島 喜明[2]、荒川 太郎[2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

界面活性剤溶液中におけるアルマイトの電気化学的挙動解析

〇籔田 子竜[1]，岡崎 慎司[1]，澁木 輝[1]，澤田 京佑[1]（横浜国立大学[1]）

１．目的

イオン性界面活性剤は多くの性質を有し、洗浄をはじめとしたさまざまな用途に用いられてきた。電気化学分野における代表的な使用例として、金属表面上への吸着膜の形成や反応場の変化を利用して腐食抑制剤として使用されることがよく知られている。平滑表面における吸着膜の形成については膜が生成する最低の濃度であるSATC濃度や臨界ミセル濃度cmcのような界面活性剤濃度に大きく依存している[1]。しかしながら、特に多孔質構造を有した電極表面上に及ぼす界面活性剤の影響はあまり知られていない。

金属の表面状態の解析手法の代表例として電気化学インピーダンス分光法測定(EIS)があげられ、表面粗さの解析や拡散の影響の寄与の評価を含め、様々な解析に幅広く用いられている。EIS 測定によって得られたインピーダンススペクトルの電気的等価回路解析によって、静電容量や系の時定数などの反応機構に特有のパラメータを得ることができる。この一例として未密封の多孔質酸化膜では上層の多孔質膜の状態によらず、下地のバリア層と同様の電気化学的挙動を解析できることが知られている。これは孔内に溶液が浸透することによって多孔質酸化物が短絡し、上層の多孔質膜の情報が無視できることに起因する。また、等価回路解析ではバリア層のみの状態よりも単純な等価回路モデルで解析が行えることも知られている[2]。我々はこのEIS 測定を用いることで多孔質酸化物界面上における界面活性剤の挙動や孔への侵入過程を解析できると考えた。

本研究では多孔質電極としてアルマイトを使用し、アルマイト作製条件や浸漬させた界面活性剤の溶液濃度などを変化させて EIS 測定を実施し、界面活性剤溶液中での電気化学挙動を詳細に解析することで、界面活性剤溶液が多孔質材料に及ぼす影響を定量化することを目的とした。

２．実験

電極材料として純アルミニウム(純度 99.5 %)を使用し、エメリー紙を用いて#1200 まで順に湿式研磨した後、純水で表面を洗浄後、ブロワーで乾燥をさせた。この試料を硫酸やシュウ酸に浸漬させ陽極酸化を行った。その後、後処理としてリン酸やシュウ酸を用いたポアーワイドニング処理(PWT)や焼成などを行い、アルマイトを作製した。これら試料を作用極(WE)とし、純水や各濃度の界面活性剤溶液(SDBS:ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム)に浸漬させ、銀塩化銀電極を参照極(RE)、金または白金を対極(CE)として電気化学測定を行った。EIS 測定にはポテンショスタット（SI1287, Solartron 社製）と周波数応答解析装置（SI1260, Solartron 社製）を用いた。

３．結果および考察

Fig.1 に硫酸を用いて PWT 処理を行った直後のアルマイトを様々な溶液に浸漬させ、EIS 測定を行った結果を示す。Fig.1 から、浸漬直後に関しては浸漬させた溶液による差異はほとんど認められなかったことに対して、1 日目以降は曲線の形状やインピーダンスの大きさに差異が生じた。また、純水、SDBS 溶液どちらの溶液に浸漬させた場合も、経時的にナイキストプロットの形状が垂直方向に直線となる傾向が強く現れた。このことから、アルマイトを溶液に浸漬させることによって孔中に溶液が浸透し、インピーダンス挙動が理想的なキャパシタンス特性を示すバリア層の挙動に近くなったのではないかと考えた。また、SDBS 溶液の方がより直線挙動が強くなっているのは界面活性剤の濡れ性向上性能によって孔中に溶液が浸透しやすくなったためであると考えられる。以上より、多孔質材料への界面活性剤の影響は EIS 測定によって解析が可能であることが明らかになった。アルマイトの孔への溶液の侵入に伴ったインピーダンス挙動の変化に注目することで、界面活性剤の孔への拡散や吸着過程などを詳細に評価できる可能性がある。

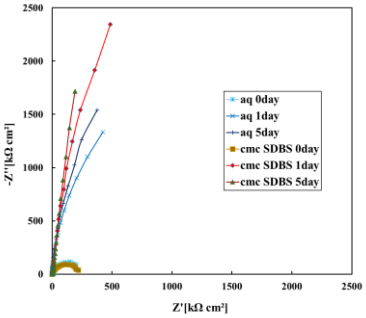


Fig.1 Nyquist diagram of anodized aluminium in surfactant solution

(1) Xiaoyong Yang, Yonggang Meng, *Tribology Letters.* **53**, 17-26 (2014).
(2) G. D. Sulka, V. Moshchalkov, G. Borghs & J.-P. Celis, *Journal of Applied Electrochemistry*. **37**, 789-797(2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プラズマ｜水溶液界面を含む電気化学系の電流電圧曲線：電荷移動の律速過程の考察

木下陽介 [1]，佐々木浩一 [2]，横山悠子 [1]，西　直哉 [1]，〇作花哲夫 [1]（京大 [1]，北大 [2]）

Current-voltage curves of electrochemical system involving plasma | aqueous solution interface: Consideration of the current limiting process

Yosuke Kinoshita,[1] Koichi Sasaki,[2] Yuko Yokoyama,[1] Naoya Nishi,[1] Tetsuo Sakka[1] (Kyoto Univ.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

He を用いると比較的低温な大気圧放電プラズマが得られ、比較的安定なプラズマ｜水溶液（P|W）界面を形成することができる。P|W 界面を通してプラズマ中に存在している電子や各種イオン、あるいは酸化還元活性のある原子や分子を水溶液に導入することで、水溶液中でさまざまな酸化還元反応を行わせることが可能 [1] である。しかし、プラズマを水溶液と接触させるだけでは酸化反応と還元反応の進行を制御することはできない。プラズマ中の荷電種による酸化還元反応を制御するためには、P|W 界面を含む電気化学回路を形成させ、その回路に流れる電流を制御する必要がある。

一方、大気圧直流放電プラズマを維持するためにはプラズマを生成させるための電極間に電流を流し続ける必要がある。水溶液をプラズマ生成のための電極として使うことは可能であるが [2]、その場合プラズマ｜水溶液（P | W）界面を電気化学的に制御することが困難である。本研究ではプラズマ生成回路とは別に P | W 界面を形成させ、M | P | W | M'（M、M'は金属電極）のセル図式で記述される電気化学回路を構築し、その電流電圧曲線を得た。M | P | M で記述されるダブルプローブ法における電流電圧曲線と比較することにより、M | P | W | M'系における界面電荷移動の律速過程を考察することを目的とした。

２．実験

Fig. 1 に電気化学回路のセル図式を、プラズマ生成回路との関係がわかるように示した。大気中に He を吹き出させた電極を陰極、接地させた電極を陽極として、2 kV の直流電圧を印加し放電させることでプラズマを生成させた。このプラズマにガラス管または Pt 管を使って吊り下げた KCl 水溶液を接触させ、P | W 界面を形成させた。水溶液中の金属電極 M'（ステンレス製注射針または Pt 管）とプラズマ中に差し込んだ Pt または Au 電極の間に複数個の 9 V 乾電池を使って電圧を印加し、電流を測定した。

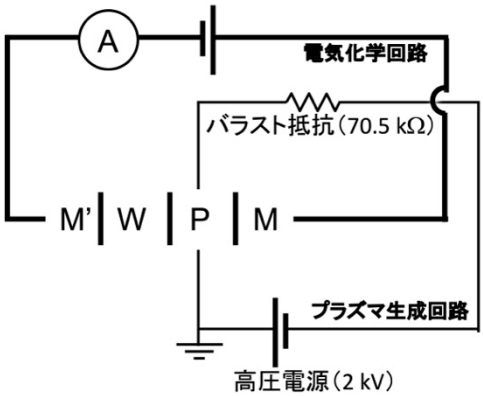


Fig. 1. Schematic illustration of the circuits for plasma generation and electrochemical measurements. M', W, P, M are metal electrode (stainless steel, or Pt), 50 mM KCl aq, discharge plasma, metal electrode (Pt or Au), respectively.

３．結果および考察

一般に対称な二電極で構成されるダブルプローブ法の電流電圧曲線は、印加電圧の方向によらずその絶対値の増加にともなって電流が飽和するシグモイド型の形状となることが知られている [3]。プラズマ中では電子の運動がイオンと比較して速いため、電圧の印加方向によらずイオンがどちらかの電極に移動する過程が律速になるためと説明されている。一方、本研究における M | P | W | M' 系の電流電圧曲線は、ほぼ直線状であった。また、M の面積を増大させても印加電圧の方向にかかわらず電流の大きさが変わらず、W の大きさを増大させると面積分だけ大きな電流が流れた。このことは、W | P | M 系では、電流の向きに関係なく P | W 界面での電荷移動が律速となっていることを示唆している。直線の傾きはイオン(P)→イオン(W)の時に比べて電子(P)→電子(W)の時に大きかったが、これは P→W の電子移動がイオンよりも速いことを意味している。

(1) T. Ito, T. Sakka, and K. Sasaki, *Plasma Sources Sci. Technol.* **31**, 06LT02 (2022).
(2) N. Shirai, S. Uchida, and F. Tochikubo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 046202 (2014).
(3) E. O. Johnson and L. Malter, *Phys. Rev.* **80**, 58 (1950).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルコールと特異的水素結合を形成するキノン類の探索と電気化学熱電変換への応用

○米田 稀 (D2)[1,2]，周 泓遥 [1]，野原 翔 [1]，若山 悠有佑 [1]，井上 博王 [1]，安東 秀峰 [3]，山田 鉄兵 [1]
（東大院理 [1]，京大院エネ科 [2]，山形大理 [3]）

Rational design of thermocells with hydrogen bonding between quinones and alcohol

Nozomi Yoneda,[1,2] Hongyao Zhou,[1] Kakeru Nohara,[1] Yusuke Wakayama,[1] Hirotaka Inoue,[1] Hideo Ando,[3] and Teppei Yamada[1] (Grad. Sch. Sci., Univ. Tokyo,[1] Grad. Sch. Ene. Sci, Kyoto Univ.,[2] Sch. Sci, Yamagata Univ.[3])

1．目的

排熱を電力に変換する手法として、熱化学電池が期待されている。熱化学電池では電極間に生じさせた温度差による酸化還元平衡の偏りを起電力として利用する。温度係数 (α) は電極間の温度差 1 K 当たりの還元電位の変化であり、還元反応に伴うエントロピー変化 (ΔS_r) に比例して増大する ($\alpha = \Delta E/\Delta T = \Delta S_r/nF$)。本研究ではアセトニトリル電解液にアルコール溶媒を添加剤として混合することで、キノン類熱化学電池の ΔS_r を増大させることを目指した。キノンはラジカルとジアニオンという 2 段階の還元体を持ち、アルコールはジアニオンに選択的に配位し、大きなエントロピー変化をもたらす (Fig 1)。我々はこれまでの研究でエタノールの添加により、クロラニルを用いた熱化学電池の α を向上させた。[1] 本研究では、さらに α が大きなキノン類を計算化学によってスクリーニングし、実験によって計算結果を検証する。エントロピーの計算は、エンタルピーの計算と比較して複雑であり信頼性が低い。そこでエンタルピー/エントロピー補償というアイデアに基づき、まずエンタルピーによるスクリーニングを可能にすることを目的に、様々なキノンのラジカル/ジアニオン還元反応による溶媒和環境の変化に伴うエンタルピー変化とエントロピー変化の相関について考察した。

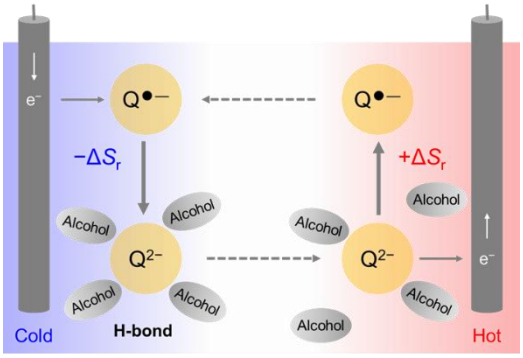


Fig 1. Schematic drawing of solvent-mixed organic quinone thermocells.

2．実験

キノン類として、ジクロロジシアノベンゾキノン ($QCl_2(CN)_2$)、クロラニル (QCl_4)、ブロマニル (QBr_4)、ジクロロナフトキノン ($NQCl_2$)、デュロキノン ($Q(CH_3)_4$) を用いた。キノン 1 分子とメタノール (MeOH) 1 分子の水素結合によるエンタルピー変化を aug-cc-pVDZ を基底関数に計算した。矩形型ボルタンメトリー (SWV) を用いて平衡電位の温度変化を測定し、α および水素結合によるエントロピー変化を得た。

3．結果および考察

計算により、キノンのジアニオンはラジカルより MeOH との水素結合によるエンタルピー変化が大きく、水素結合距離が短いことが分かった。また SWV により測定した α は、メタノールを添加することで負に大きくなった。これらの結果より、ジアニオンはラジカルと比較して MeOH と強く水素結合とすることが確認された。また、$Q(CH_3)_4$ は 100 mM の MeOH 添加時に最も負に大きい $\alpha = -3.10$ mV K^{-1} を示した。５種類のキノン類に対して、MeOH 添加前後での α の差から得たエントロピー変化 (ΔS_{HB}) は、エンタルピー変化 (ΔH_{HB}) と良い線形関係を示した(Fig 2)。この結果は酸化還元反応における溶媒和構造の変化がエンタルピー/エントロピー補償により説明できることを示している。また、SWV 測定より求めたエンタルピー変化と計算値を比較することで、MeOH の $Q(CH_3)_4^{2-}$ジアニオンへの配位数は平均 4.5 と算出された。本研究は、MeOH 添加がもたらすエンタルピー変化の計算値から実際の溶媒和エントロピー変化が見積もられることを示した。

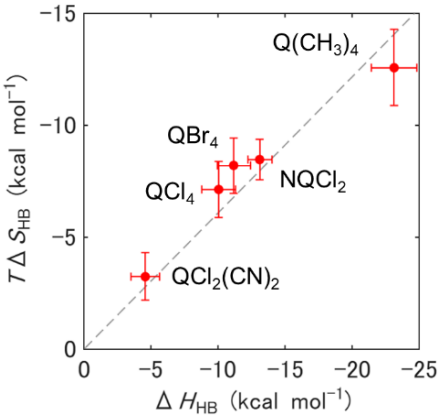


Fig 2. Correlation of ΔS_{HB} and ΔH_{HB}.

(1) H. Inoue, H. Zhou, H. Ando, S. Nakagawa, T. Yamada, *Chem. Sci.* **15**, 146 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt/WO_3膜の水素によるガスクロミック特性解析

○岩淵 晃[1]、石井 絵理香[1]、岡崎 慎司[1]、西島 喜明[1]、荒川 太郎[1](横浜国立大[1])

Characterization of hydrogen gasochromic of Pt/WO_3 films

Atsushi Iwabuchi,[1] Erika Ishii,[1] Shinji Okazaki,[1] Yoshiaki Nishijima,[1] Taro Arakawa,[1] (Yokohama National Univ.,[1])

１．目的

近年、水素はクリーンなエネルギーキャリアとして注目を集めており、その利活用に向けた研究が精力的に進められている。一方で、水素は最小着火エネルギーが極めて小さく、燃焼範囲が広いことに加え、無色透明であるため、安全に取り扱うためには水素の検知システムの導入が不可欠である。なかでも、酸化タングステンは貴金属触媒を担持させることで、水素との反応により吸光特性が変化するガスクロミック特性を示す。この特性を利用し、ゾルゲル法により作製される光学式水素センサは、着火源を持たず、かつ安価に製造可能であることから、優れた安全性と経済性を兼ね備えている。しかしながら、酸化タングステンと水素との反応性は、時間の経過に伴って低下し、それが焼成温度によって変化することも報告されている[1]。本研究では、様々な焼成条件下で形成されたセンサ膜における性能劣化特性およびその要因を明らかにするとともに、劣化を抑制するための対策について検討した結果を報告する。

２．実験

２．１　センサデバイス作製

白金触媒を担持した酸化タングステン膜を水素感応膜として用い、その作製はゾルゲル法により行った。感応膜の塗布溶液は、以降の手順で調製した。まず、99.5 %エタノールと純水を体積比 8:1 で混合した溶液 2 mL に、0.8 M の塩化白金酸（H_2PtCl_6）0.2 mL を加えた白金前駆体溶液を調製する。次に、0.5 M のタングステン酸ナトリウム（Na_2WO_4）水溶液をプロトン交換型イオン交換樹脂で処理することで得られたタングステン酸溶液 1.3 mL を加え、全体の塗布溶液を調製した。この方法で調製した溶液をピペットによりガラス基板上に塗布し、1 時間乾燥させたのちに空気雰囲気下で 300 ℃または、500 ℃でそれぞれ 1 時間焼成した。300 ℃で焼成した膜に対しては、成膜後に純水素に約 10 分間曝露した後に空気による復帰操作を行ってから実験に供した。本稿では、以降この一連の操作を「活性化操作」と呼称する。

２．２　水素曝露試験

２．１で作製した試料基板の透過率変化を、紫外可視近赤外分光光度計（V-770, Jasco）を用い、波長 1300 nm において室温(25±3 ℃)で測定した。水素への曝露は、流量を 1 L/min に固定し、濃度 4 vol% H_2/空気の混合ガスを用いて行った。続く復帰過程では、空気を 0.96 L/min の流量で導入した。また、測定後の基板を大気中あるいは特定のガスを封入したガスチャンバー内に 1 週間保存し、同様の透過率測定を実施した。

３．結果および考察

300 ℃で作製した直後の薄膜（Pristine film）、作製後に空気または窒素を封入したチャンバー内で 1 週間保存した薄膜、ならびに大気中で 1 週間保存後に活性化処理を施した薄膜（1w activation）に対して、それぞれ水素曝露試験を行い、その結果を Fig. 1 に示した。

この Fig.1 を見てわかるように、１週間大気中で放置した膜は、その応答幅が大きく低下していることが確認できる。それに加え、劣化した膜に対して再び活性化処理を施した膜においても、応答幅・反応速度ともに低下していることが確認できる。それに対し、１週間窒素中にて保存していた膜は、応答幅に若干の低下はみられるものの、大気中に保存をしていた膜よりも大幅に劣化を抑えることができた。このことから、白金を担持した膜は空気中の酸素や水分によって応答性が低下する可能性があり、活性化処理のみでは応答性を完全に回復させることは困難であると考えられる。本発表では、他の雰囲気において保存した膜に対しても同様の実験を行い、より正確な水素感応膜の劣化特性の評価結果を報告する。

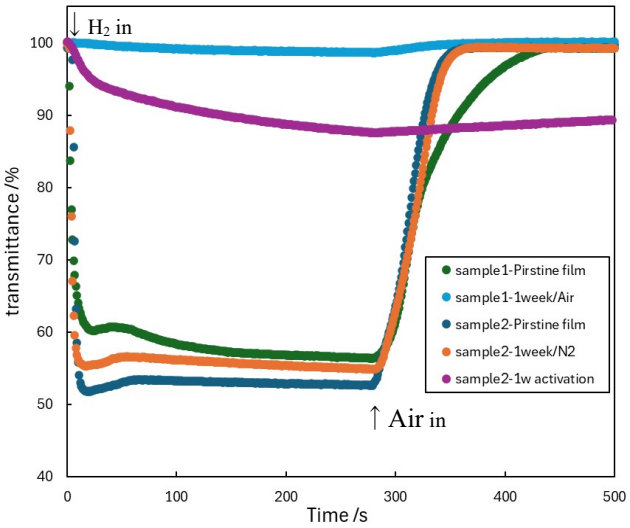


Fig.1 Hydrogen response degradation at 300 ℃

(1) C.Tajima, K.Sawada, S.Okazaki, and N.Kasai, *J Sol-Gel Sci Technol*. **113**, 683-695(2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 13:15 ~ 14:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-1 03

座長:山本 雅博(甲南大学)

主催：大会学術企画委員会

13:15 ~ 13:30

[G1_2_13]

AEM形水電解を用いた重水素分離に対する膜内含水量の影響

〇佐藤 衣吹[1]、佐藤 遥[1]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2]、伊藤 博[3] (1. 北海道大学大学院工学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 産業技術総合研究所)

13:30 ~ 13:45

[G1_2_14]

液体電解質を用いた電気化学的水素ポンピングによる重水素同位体分離

〇名合 虎之介[1]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2] (1. 北海道大学 大学院 工学院、2. 北海道大学 大学院 工学研究院)

13:45 ~ 14:00

[G1_2_15]

気泡観測に基づく構造電極上の酸素発生反応活性の評価

〇丁 曾竜[1]、芦澤 大輝[1]、板谷 昌輝[2]、福島 知宏[2,3]、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. JST-さきがけ)

14:00 ~ 14:15

[G1_2_16]

In-situ Raman Spectroscopic Observation of Oxygen Evolution Reaction on Ni-based Electrodes

〇くりしゅな はるだー[1]、土本 兼康[1]、板谷 昌輝[1]、福島 知宏[1,2]、村越 敬[1] (1. Hokkaido University、2. JST-PRESTO)

©公益社団法人電気化学会

AEM 形水電解を用いた重水素分離に対する膜内含水量の影響

〇佐藤衣吹 [1]，佐藤遥 [1]，上田幹人 [1]，松島永佳 [1]，伊藤博 [2]
(北大院工 [1]、産総研 [2])

Effect of Water Content in the Membrane on Deuterium Separation Using AEM Water Electrolysis

Ibuki Sato,[1] Haruka Sato,[1] Mikito Ueda, [1] Hisayoshi Matsushima, [1] and Hiroshi Ito[2]
(Grad. School of Hokkaido Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

水電解は、水素エネルギーを生み出すために最も有効な方法の一つである。中でも AEM 形水電解は、非貴金属触媒が使用可能なため、近年注目が集まっている。また本手法は、PEM 形水電解と違い、電解液の供給方向を調整することで乾燥工程無しに乾いた水素を得ることもできる。これは膜内の水輸送方向の違いに起因する。膜内の水輸送方法として、電気浸透流や拡散が考えられる [1]。これらは水管理の重要な要素であり、膜の性能や耐久性に大きな影響を及ぼす。本研究では、電解液を Cathode へ供給し、水の拡散方向と電気浸透力方向を同じにした場合の物質輸送について調査した。このとき、セル内の水の挙動を追うために重水素(D)を含む電解液を用いており、膜内の水移動が D 分離に及ぼす影響についても調査した。

２．実験

電極触媒には Cathode に Pt/C、Anode に CuCoOx を用いた。電解液の初期 D 濃度は 10 at.%とし、室温下でセルの Cathode に供給した。このとき、水の利用率 U の値を変化させることで AEM 内の含水量を調整した。なお、U の値はセルへの水の供給量と消費量の比であり、ファラデーの法則から算出した。水電解によって生成した水素ガスは四重極質量分析計(QMS)で分析し、ガス中の H_2、HD、D_2 の存在比率を測定した。セルから排出された水は、pH メーターとフーリエ変換赤外分光光度計（FT-IR）を用いて分析し、電解前後の pH および H_2O、HDO、D_2O の存在比を調べた。

３．結果および考察

電解前は Cathode からのみ排出液が観測されたが、電解中は Cathode だけでなく Anode からも水が排出された。このとき、それぞれの電極で以下の反応が起きている。

$$\text{Cathode} \mid 4H_2O + 4e^- \rightarrow 2H_2 + 4OH^- \quad (1)$$

$$\text{Anode} \mid 4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \quad (2)$$

Fig. 1 に、Anode における水の挙動を示す。なお、(2)式の反応により生成される理論生成水量(●)を、その時の電流値から算出しプロットした。$3<U<9$ の間では、理論生成水量よりも多い Anode 排出液量(〇)が観測された。この領域で、U が小さくなるにつれて Anode からの水の排出量は増加した。これは、拡散や電気浸透流の影響であろう。一方、$U\leq3$ にて排出液量は減少した。これはセル内の水の枯渇によるものだと考えられる。カソードで水の活量が低下することで、Anode から Cathode への逆拡散が $U\approx3$ で始まったと考えられる。

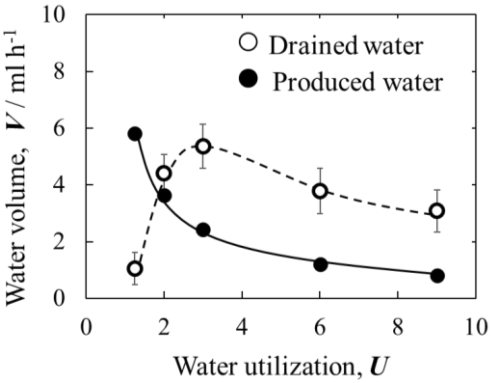


Fig.1 Water balance at anode *vs.* water utilization adjusted with a constant water feed rate of 0.12 mL min^{-1}. (〇; Drained water, ●; produced water)

参考文献
(1) H. Sato, H. Matsushima, M. Ueda, and H. Ito, *Int. J. Hydrog. Energy*, **46**, 33689-33695 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液体電解質を用いた電気化学的水素ポンピングによる重水素同位体分離

○名合虎之介，上田幹人，松島永佳，（北大院工）

Deuterium isotopes separation by electrochemical hydrogen pumping using liquid electrolytes

Toranosuke Nago, Mikito Ueda and Hisayoshi Matsushima (Hokkaido Univ.)

１．目的

水素には質量数 1 の軽水素(H)、質量数 2 の重水素(D)、質量数 3 のトリチウム(T)の同位体がある。D や T は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まっている。またフランスで建設されている実証核融合炉 ITER では、PEM 形水電解を用いた水素同位体分離工場の併設も計画されている。水素同位体分離において、既存手法では低い分離性能や膨大なエネルギーを要することから、新たな技術が必要とされている。我々は、過電圧の小さい水素ガスの酸化・還元反応を利用した電気化学的水素ポンピング(EHP)を、水素同位体分離に応用した。本発表では、電解質の状態が重水素分離に与える影響を検討した。

２．実験

本実験には、アノード電極とカソード電極の間に硫酸溶液を供給した。各電極と溶液はプロトン交換膜(PEM)で隔離し、触媒に Pt/C(担持量:0.5 mg/cm^2)を両電極に使った。アノードに H_2 と D_2 の水素混合ガスを H/D = 10 となるように供給した。カソードに N_2 ガスを供給した。電解質は硫酸水溶液とし、H_2O で調整された。測定は室温で行い、定電流(0.19 A/cm^2)で運転した。水素ガス中の H 濃度を四重極型質量分析計で分析し、液体中の H 濃度を ATR-FTIR で分析した。

３．結果および考察

Fig.1 に、アノードから排出された水素ガスの QMS による分析結果を示す。縦軸はイオン化電流で各ガス種の分圧に相当する。赤、青、緑のプロットはそれぞれ H_2, HD, D_2 に対応する。EHP 開始後、H_2 の割合は上昇し、HD の割合は減少した。D_2 の割合も減少し、検出限界を下回った。本実験での分離係数 α は以下によって算出した。

$$\alpha = ([H]/[D])_{outlet} / ([H]/[D])_{supply\ gas}$$

式中の outlet はセル出口、supply gas はアノードへの供給ガスを意味し、[L]は各種の原子濃度を示す。セル出口における各成分の α の結果を Fig.2 にまとめる。アノードガス、カソードガスの α はそれぞれ 290, 100 であり、ガス中に H が濃縮された。アノードガスの α は、固体高分子膜(PEM)のみで行われた EHP よりも高い値を示した。これは液体電解質から PEM を介してアノードに供給された水蒸気との同位体交換反応によると考える。そこでは、水素ガス分子中の D と水蒸気分子中の H が、白金表面で入れ替わる。一方で電解液の H/D 比は 130 であり、D の濃縮が確認された。

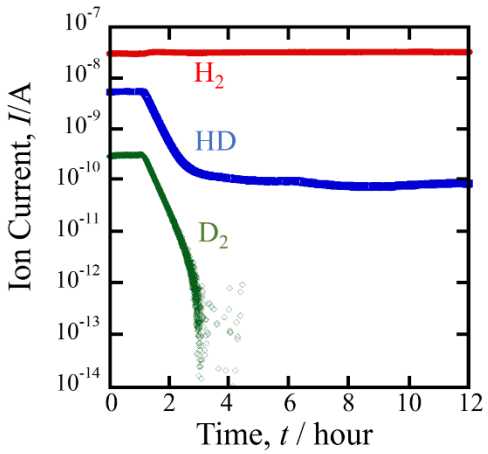


Fig.1 Time variation of ion currents of hydrogen gas emitted from the anode by QMS.

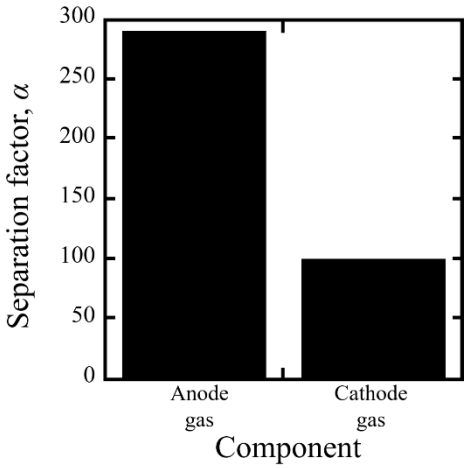


Fig.2 Separation factors for each component (anode gas, and cathode gas).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

気泡観測に基づく構造電極上の酸素発生反応活性の評価

○丁 曾竜[1]，芦澤 大輝[1]，板谷 昌輝[2]，福島 知宏[2,3]，村越 敬[2]
（北大院総化[1]，北大院理[2], JST-さきがけ[3]）

Evaluation of Oxygen Evolution Reaction Activity on Structured Electrodes based on Bubble Observations

Zenglong Ding,[1] Daiki Ashizawa,[1] Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[1,2] and Kei Murakoshi[2]
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University.,[1] JST-PRESTO[2])

1. 目的

酸素発生反応 (OER) は、水からの水素製造において水素発生と対を成す重要な反応である。OER は 4 電子移動を伴うプロトン共役電子移動反応であり、OER 多段階中間体の複雑性に由来して一般に過電圧が高いことが問題となっている。これまでに電極触媒組成制御および電解質に依存した水和構造変調を利用して触媒特性制御がなされてきた。一方で我々は共振器を利用した水和特性変調を利用して、物性制御を目指している。[1] 本研究では構造電極を利用した、気泡観測に基づく OER 特性の評価に関して報告する。

2. 実験

フォトリソグラフィー手法およびドライエッチングを利用してガラス基板を加工し、Ti 4 nm と Ni 200 nm を蒸着した構造電極を作成した (Figure 1)。構造の評価は走査型電子線顕微鏡 (SEM) により評価を行った。作用極を Ni 構造電極、参照極を Ag/AgCl、対極を Pt 黒、電解質を 0.003 M NaOH + 1 M $NaClO_4$ として OER 計測を行った。OER 評価は掃引速度を 5 mV s^{-1} とした Linear sweep voltammetry により行い、電気化学計測と同期させて上方からの動画観測を行った (60 frame s^{-1})。画像解析により気泡生成量から電気化学特性を評価した。[2]

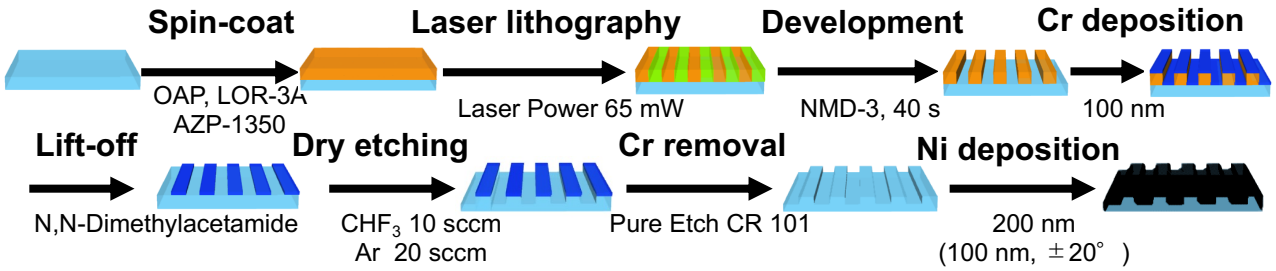


Figure 1. Fabrication process of structured electrodes.

3. 結果および考察

構造電極作成条件において保護層としての金属の蒸着量およびドライエッチングのときの気体圧力を最適化することにより、構造の最適化がなされた。Figure 2 には、構造電極の SEM 像を示す。矩形構造を有する構造体の作製が確認された。

Ni 平滑電極を配置させ、電位掃引に伴う OER 気泡観察を行った。電位掃引に対して、気泡の生成、成長、脱離が観測された。画像認識の手法を利用することにより気泡生成、成長の過程を数値化し、成長過程においては体積変化が電位に対して指数関数的な振る舞いを示したことから、電気化学特性との関連が示唆された。Ni 構造電極を用いたときにも、構造によって異なる気泡生成挙動が確認された。以上の検討から、構造電極を用いることで OER 活性の特性が示唆された。

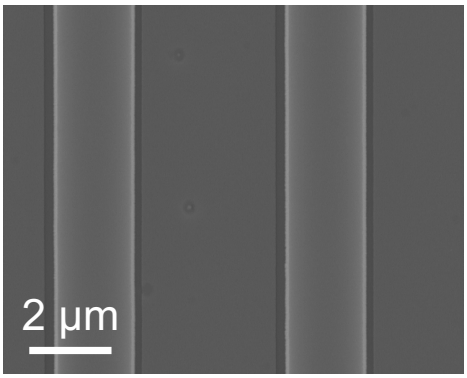


Figure 2. SEM image of structured Ni electrode.

参考文献

(1) T. Fukushima, M. Itatani, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2025**, *16*, 5745.
(2) D. Sato, N. Oyamada, T. Fukushima, K. Murakoshi, *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, *973*, 118667.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In-situ Raman Spectroscopic Observation of Oxygen Evolution Reaction on Ni-based Electrodes

Krishna Halder,[1] Kenko Tsuchimoto,[1] Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[1,2] and Kei Murakoshi[1]
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,[1] JST-PRESTO[2])

1. Introduction

The oxygen evolution reaction (OER) is the essential counterpart in the production of hydrogen via water electrolysis. Addressing the high energy demands linked to OER processes continues to be a considerable challenge that requires attention. Understanding the intermediate species generated during OER is essential for progressing efficient green hydrogen production technologies. Electrolytes have demonstrated the ability to improve catalytic performance in the OER by altering the hydration network and active oxygen species at the electrode-electrolyte interface. Although most studies focus on alkaline conditions, the selection of the electrolyte plays a crucial role in enhancing catalytic activity, both in terms of performance and stability. The local pH and the activity of water can exhibit variability concerning the presence of electrolytes. Thus, comprehending how the electrolyte influences the OER catalytic activity can provide valuable insights for the principle-driven development of next-generation catalysts. Here, we utilized Ni as model-electrode system for the experimental investigation of the oxygen evolution reaction intermediates.[1-3]

2. Experimental

Ni-based electrodes served as the working electrode, Ag/AgCl electrode served as the reference electrode, and the Pt black electrode served as the counter electrode (Figure 1). The electrode potential was referenced to the reversible hydrogen electrode (RHE). Fe-doping was conducted by nitrate reduction by using 0.1 M $Fe(NO_3)_3$ solution. Raman spectra were taken using 633 nm laser (1 mW, 10 s). Raman mapping measurements were conducted by using 10 µm interval. The OER was performed, and the electrochemical behavior was assessed under the specified electrolyte conditions. 0.003 M NaOH + 1 M $NaClO_4$ (pH 11 unbuffered electrolyte), 2.8 M NaOH + 1 M H_3PO_4 (pH 11 buffered electrolyte), 0.3 M NaOH + 0.7 M $NaClO_4$ (pH 13 electrolyte), and 1 M NaOH (pH 14 electrolyte). The analysis of OER kinetics was conducted through the application of machine-learning techniques utilizing genetic algorithms by assuming sequential proton-coupled electron transfer reactions in the microkinetic modeling.

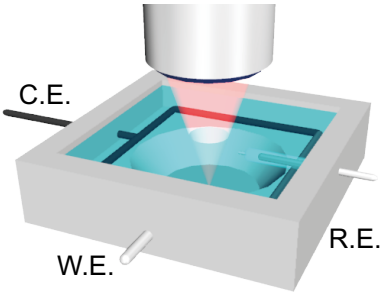


Figure 1. Schematic experimental setup of the Raman spectroscopic measurements.

3. Results and discussion

The pre-peak observed at 1.5 V in the linear sweep voltammogram, which can be attributed to the oxidation of the surface hydroxyl species ($Ni(OH)_2 + OH^- \rightarrow NiOOH + H_2O + e^-$). The spectroscopic analysis demonstrated pronounced Raman signals at 480 cm^{-1}, 550 cm^{-1} and 1000-1100 cm^{-1}, associated with crucial intermediates in the oxygen evolution reaction, such as Ni–OH, Ni-OOH, and NiO-O^- as the "active oxygen" modes, respectively. Figure 2 showed the representative Raman spectra of NiFe electrode. Due to the heterogeneity of the NiFe electrode, Raman intensities of 480 cm^{-1} and 560 cm^{-1} can be variable. The machine-learning-based simulations provide OER intermediate free energy correlations, which revealed the hidden reaction pathway of the OER. The investigation revealed that OER mechanisms can be classified according to the reactants involved, particularly hydroxide ions (OH^-) and water molecules (H_2O). The results underscore the essential importance of electrolyte compositions and hidden reaction pathway in electrode surface in the advancement of effective OER catalysts for upcoming sustainable energy applications.

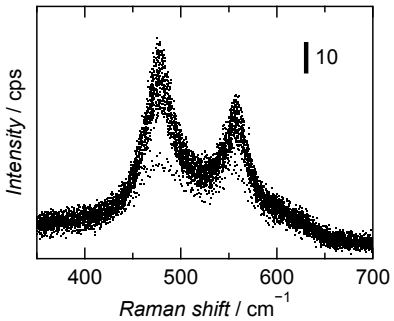


Figure 2. Representative Raman spectra of NiFe electrode at 1.5 V versus RHE in pH13 electrolyte.

References
(1) T. Fukushima, K. Tsuchimoto, N. Oyamada, D. Sato, H. Minamimoto and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. C*, **2024**, *128*, 20156.
(2) T. Fukushima, K. Tsuchimoto, M. Itatani, and K. Murakoshi *Electrochemistry*, **2025**, *in press*.
(3) T. Fukushima, M. Fukasawa, and K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*, 6808.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　1.電気化学基礎

2025年9月5日(金) 14:15 ~ 15:15 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-1 04

座長:横山 悠子(京都大学)

主催：大会学術企画委員会

14:15 ~ 14:30

[G1_2_17]

LiCl系イオン液体の物理化学特性

〇谷川 和哉[1]、津田 哲哉[2] (1. 千葉大学大学院、2. 千葉大学大学院工学研究院)

14:30 ~ 14:45

[G1_2_18]

$AlCl_3$系イオン液体を構成成分とする擬固体電解質の物性評価

〇坂本 耕一朗[1]、津田 哲哉[2]、富 奕辰[1] (1. 千葉大学大学院、2. 千葉大学大学院工学研究院)

14:45 ~ 15:00

[G1_2_19]

イオン液体塩橋を用いたポテンショメトリーにおける低イオン強度領域のDebye-Hückel極限則からの系統的な乖離について

〇池田 一輝[1]、片桐 幸輔[2]、垣内 隆[2,3]、山本 雅博[2] (1. 甲南大院自然、2. 甲南大理工、3. pH計測科学ラボ)

15:00 ~ 15:15

[G1_2_20]

酸化リチウムコバルト粉体との界面における非水系リチウム電解液中のLiイオン輸率

〇水畑 穣[1]、小山 凌平[1]、牧 秀志[1]、南本 大穂[1] (1. 神戸大学)

©公益社団法人電気化学会

LiCl 系イオン液体の物理化学特性

〇谷川和哉，津田哲哉（千葉大学）

Physicochemical characteristics of LiCl-based ionic liquids

Kazuya Tanikawa and Tetsuya Tsuda (Chiba Univ)

１．目的

イオン液体はアニオンとカチオンのみで構成され，373 K（100 ℃）以下に液相を持つ液体塩である．一般的に，イオン液体は様々な優れた物理化学的性質を併せ持っており，その性質はイオン液体を構成するアニオンとカチオンの組み合わせによって，ある程度制御することができる．このような特異な特徴のため，イオン液体は電気化学を始めとする多岐に渡る分野で注目を集めている．なかでも，塩化アルミニウム（$AlCl_3$）などの金属ハライド塩と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（$[C_2mim]Cl$）などの有機ハライド塩を混合することで得られるルイス酸・塩基型のイオン液体は古くから研究の対象となっており，最近では，アルミニウム金属負極二次電池やアルミニウム精錬用の電解質として注目されている [1]．本研究では，ルイス酸・塩基型イオン液体中において，$[AlCl_4]^-$や$[Al_2Cl_7]^-$などの金属ハライド錯アニオン種が安定であることに着目し，同様のアプローチによる LiCl–$[C_2mim]Cl$ イオン液体の合成ならびに構成イオン種の同定，物理化学特性の解明に取り組んだ．

２．実験

アルゴン雰囲気のグローブボックス内で，所定の方法により精製した塩化リチウム（LiCl）と$[C_2mim]Cl$ を任意のモル比で混合することで，LiCl–$[C_2mim]Cl$ イオン液体を合成した．得られたイオン液体はグローブボックス内で保管し，大気非暴露条件下での Raman 分光分析，示差走査熱量測定（DSC），粘度測定，イオン伝導率測定などにより，構成アニオン種の同定や物理化学的性質の評価を行った．

３．結果および考察

LiCl と$[C_2mim]Cl$ を LiCl : $[C_2mim]Cl$ ＝ x : (100−x)（x = 20, 25, 30, 40, 50, 60 (mol%)）のモル比となるように混合し，加熱撹拌すると LiCl が 20 ~ 40 mol%のときに，373 K 以下の温度において溶け残りの無い均一な液相が得られ，イオン液体となることがわかった．更に，20 ~ 30 mol%の組成域では，298 K においても液体状態が維持された．

得られたイオン液体の構成イオン種を同定するため，Raman 分光分析を行ったところ，$[C_2mim]^+$ に帰属されるピークに加えて，250 ~ 650 cm^{-1} の低波数域に複数のスペクトルが現れた．それらは $[LiCl_2]^-$ に帰属できたことから [2,3]，LiCl と$[C_2mim]Cl$ が共存する状況では次の反応が進行することで，イオン液体が得られたと考えられる．

$$LiCl + [C_2mim]Cl \rightleftharpoons [C_2mim]^+ + [LiCl_2]^- \quad (1)$$

合成した x-(100−x) mol% LiCl–$[C_2mim]Cl$ イオン液体（x = 20, 25, 30, 40）の熱挙動を DSC により調査すると，243 ~ 273 K の範囲においてガラス転移点が現れ，LiCl の含有率が高くなるに従って，その温度は高くなることがわかった．また，昇温時にガラス転移点が現れた後，複数のブロードな発熱・吸熱ピークが観察され，柔粘性結晶相の存在を示唆する結果などが得られた．上述したイオン液体の粘度は組成比に大きく依存し，例えば 303 K のとき，20-80 mol% LiCl–$[C_2mim]Cl$ で 1.93×10^4 cP（= mPa s），30-70 mol%では 16.3×10^4 cP であった．その値は既報のルイス酸・塩基型イオン液体を大きく上回っており，強いイオン間相互作用の存在を示している．イオン伝導率は他のイオン液体系と同様，温度の上昇に伴って大きく変化し，20-80 mol% LiCl–$[C_2mim]Cl$ については，373 K において 22 mS cm^{-1} 程度の値を示した．本研究では，温度と粘度およびイオン伝導率の関係を VFT（Vogel-Fulcher-Tammann）式によりフィッティングすることで，理想ガラス転移点や活性化エネルギーを算出したので，当日はその結果についても併せて報告する．

(1) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017), and references therein.
(2) K. Kim, L. Tang, P. Mirabedini, A. Yokoi, J. M. Muratli, Q. Guo, M. M. Lerner, K. Gotoh, P. A. Greaney, C. Fang, and X. Ji, *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2112709 (2022).
(3) W. F. Howard and L. Andrews, *Inorg. Chem.*, **14**, 767 (1975).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AlCl_3$ 系イオン液体を構成成分とする擬固体電解質の物性評価

〇坂本耕一朗，富 奕辰，津田哲哉（千葉大学）

Physical property evaluation of pseudo solid electrolytes composed of $AlCl_3$-based ionic liquids

Koichiro Sakamoto, Yichen Fu, Tetsuya Tsuda, (Chiba Univ.)

１．目的

塩化アルミニウム（$AlCl_3$）系イオン液体は，$AlCl_3$ と 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド（[C_2mim]Cl）などの有機ハライド塩を混合することで得られる [1]．なかでも，$AlCl_3$ の組成比が 50 mol%を超える領域（ルイス酸性領域）のイオン液体は，アルミニウム（Al）の電気化学的析出・溶解を容易に行うことができるため，Al 電解プロセスや Al 金属負極二次電池用の電解質として注目されている．しかし，このイオン液体系は腐食性が高く，その応用に際して，液漏れによるリスクを十分に考慮する必要がある．このような背景から，我々は Al 電解プロセスや Al 金属負極二次電池への応用に適した比較的高いイオン伝導度を持った擬固体電解質（pseudo solid electrolyte (PSE)）の探索に取り組んでおり [2]，興味深い結果が得られたので報告する．

２．実験

所定の方法により，60.0-40.0 mol% $AlCl_3$–[C_2mim]Cl イオン液体（IL）を調製したのち，IL と SiO_2（平均粒径 5 μm）を 1：1 の質量比となるようにスクリュー管へ入れ，マグネティックスターラーで撹拌を行うことで，粘度の高い液状の電解質を調製した．この電解質に更に前述の SiO_2 を添加し，擬固体電解質の調製条件を検討した．本研究では，イオン液体の質量に対し，SiO_2 の質量が 2.88 倍および 2.75 倍である PSE（$PSE_{SiO2(2.88)}$, $PSE_{SiO2(2.75)}$）のイオン伝導度を電気化学交流インピーダンス分光分析法（EIS）によって温度を変えながら測定し（303～353 K），得られたデータから活性化エネルギーを算出した．電気化学挙動については二電極式の電気化学セルを用いて調査した．

３．結果および考察

無色透明の IL と白色の SiO_2 を混合して調製した $PSE_{SiO2(2.88)}$および $PSE_{SiO2(2.75)}$は僅かに赤色を呈していた．これは SiO_2 粒子が IL 存在下において，微細な秩序構造を有するコロイド結晶を形成し，構造色が現れたためと考えられる．Figure 1 は温度の変化に対する IL および $PSE_{SiO2(2.88)}$, $PSE_{SiO2(2.75)}$のイオン伝導度を示している．擬固体化前の IL のイオン伝導度は，303K において 19.3 mS cm^{-1} であったのに対し [3]，$PSE_{SiO2(2.88)}$は 2.64 mS cm^{-1}, $PSE_{SiO2(2.75)}$では 3.58 mS cm^{-1} であった．一方，アクリルアミドを利用した $AlCl_3$ 系イオン液体ポリマー電解質では，イオン液体の質量が 50 wt%のとき，イオン伝導度は 0.05 mS cm^{-1}（293 K）であった [2]．本研究で作製した擬固体電解質に含まれるイオン液体の質量は 25 wt%程度であるにもかかわらず，その値を凌駕する結果が得られた．この原因について議論を深めるため，Figure 1 で示されたアレニウスプロットから，それぞれの電解質の活性化エネルギーを求めたところ，$PSE_{SiO2(2.88)}$については 16.3 kJ mol^{-1}，$PSE_{SiO2(2.75)}$では 14.1 kJ mol^{-1}，IL では 14.2 kJ mol^{-1} であり，擬固体化前後において活性化エネルギーに大きな差異はなかった．このことから，IL と SiO_2 粒子の界面には，イオン伝導を阻害しない特異なイオン伝導機構が存在するようである．また，合成した擬固体電解質の酸化側での電気化学挙動は IL と同様であったが，還元側では明らかに異なる挙動を示した．これについては現在調査中であり，その結果も併せて当日報告する．

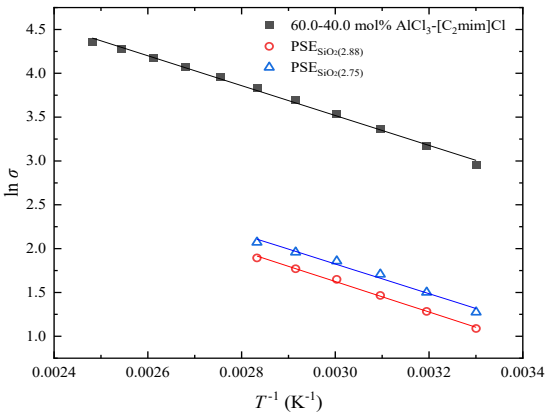


Figure 1. Ionic conductivities of (■) 60.0-40.0 mol% $AlCl_3$–[C_2mim]Cl, (○) $PSE_{SiO2(2.88)}$, and (△) $PSE_{SiO2(2.75)}$ as a function of reciprocal of temperature.

(1) T. Tsuda, G. R. Stafford, and C. L. Hussey, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, H5007 (2017), and references therein.
(2) X. Sun, Y. Fang, X. Jiang, K. Yoshii, T. Tsuda, and S. Dai, *Chem. Commun.*, **52**, 292 (2016).
(3) A. A. Fannin, Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Wilkes, J. L. Williams, et al., *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体塩橋を用いたポテンショメトリーにおける低イオン強度領域の Debye-Hückel 極限則からの系統的な乖離について

○池田 一輝 [1]，片桐 幸輔 [2]，垣内 隆 [2,3]，山本 雅博 [2]（甲南大院自然 [1]，甲南大理工 [2], pH 計測科学ラボ [3]）

Systematic deviation from the Debye-Hückel limiting law in the low ionic strength region in potentiometry using ionic liquid salt bridge

Itsuki Ikeda,[1] Kosuke Katagiri,[2] Takashi Kakiuchi,[2,3] and Masahiro Yamamoto[2] (Graduate School of Natural Science, Konan Univ.,[1] Konan Univ.,[2] pH Sci. Tech. Lab.[3])

1．目的

本研究室では，水への溶解度が 0.2 mmol dm^{-3}（298 K）[1,2] である tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide（[TBMOEP][C_2C_2N]）をイオン液体塩橋（ILSB）として，Cl^-の単独イオン活量係数の決定を行ってきた．しかし水溶液のイオン強度（I_c）が 1 mmol dm^{-3} 程度以下で，測定電位が Debye-Hückel 極限則（DHLL）の予想から下側にずれることが報告されている [3]．本研究では，水への溶解度が 0.047 mmol dm^{-3}（298 K）[3] である(nonafluorobutanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide （[C_1C_4N]$^-$）をアニオンとする新規 IL, [TBMOEP][C_1C_4N]を合成し，DHLL 領域における Cl^-と Br^-の単独イオン活量係数を求めた．また[TBMOEP][C_2C_2N]を ILSB に用いた場合との比較を行い，低イオン強度領域でみられる DHLL からの系統的な乖離について詳細に調べた．

2．実験

[TBMOEP]Cl と Li[C_1C_4N]を用いて合成した IL，[TBMOEP][C_1C_4N]は常温で液体状態であった．電池：

I	II	III	IV	V	VI	VII
Ag	AgX	1.01 mM NaX	ILSB (gel)	c mM NaX	AgX	Ag

の 298 K における端子間電位差（E_{cell}）は，NaX の濃度を変化させデジタルエレクトロメーターで 10 秒ごとに読み取り，ラップトップコンピューターを介して LabVIEW®インターフェースおよび自作のソフトウェアで測定した． またIV相としては， [TBMOEP][C_1C_4N]または[TBMOEP][C_2C_2N]を PVDF-HFP 共重合体でゲル化した厚さ約 0.5 mm のディスク状のものを使用した．

3．結果および考察

Fig.1 に実験値$-\left[E_{cell}+(RT/F)\ln\left(c^{\mathrm{V}}/\gamma^{\mathrm{III}}c^{\mathrm{III}}\right)\right]$のV相の$I_c^{1/2}$依存性を示す． 塩橋として機能していれば，$I\to 0$に従って漸近的に傾きが$-0.5108\times\ln 10\times(RT/F)$，$I=0$の切片が 0 の直線 DHLL に近づく．[TBMOEP][C_1C_4N]を ILSB として用いた場合，X = Cl は 2 mmol dm^{-3} 以下で，X = Br は 0.2 mmol dm^{-3} 以下で明瞭で系統的な乖離を確認した．これに対し[TBMOEP][C_2C_2N]を ILSB として用いると，X = Cl は 0.2 mmol dm^{-3} 近傍，X = Br は 0.1 mmol dm^{-3} 近傍まで実験値を DHLL で表現できた．水相の中性条件と溶解平衡条件をモデルとした濃度計算を行ったが， 低イオン強度領域で AgCl の試料溶液側への溶出が無視できないことが明らかとなった．Ag^+と[C_1C_4N]$^-$については錯形成反応による影響も検討している．

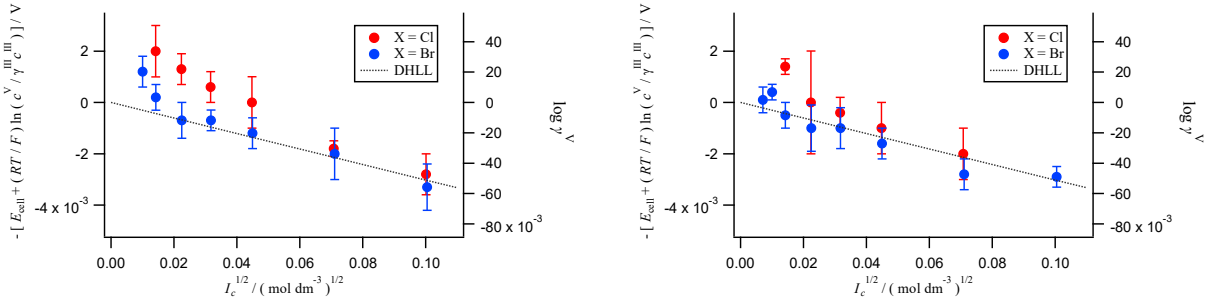


Fig.1 Dependence of $E_{cell}+(RT/F)\ln\left(c^{\mathrm{V}}/\gamma^{\mathrm{III}}c^{\mathrm{III}}\right)$ on $I_c^{1/2}$ [TBMOEP][C_1C_4N] (left) or [TBMOEP][C_2C_2N] (right)

4．参考文献

(1) H. Sakaida, et al., *Talanta*, **83**(2), 663-666 (2010). (2) T. Kakiuchi, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **909**, 116036 (2022). (3) I. Ikeda, et al.，第 85 回分析化学討論会，講演番号 F2104 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化リチウムコバルト粉体との界面における非水系リチウム電解液中の Li イオン輸率

○水畑　穣，小山 凌平，牧 秀志，南本 大穂 (神戸大学)

Li^+ ion transport number in non-aqueous lithium electrolytes at the interface with lithium cobalt oxide powder

Minoru Mizuhata, Ryohei Koyama, Hideshi Maki, and Minaminoto Hiro (Kobe Univ.)

1．目的

リチウムイオンを含有する非水系電解質溶液に関する正極活物質近傍の挙動については、ずり粘性測定やζ電位測定により、固相との相互作用とイオン・溶媒分子の吸着挙動を反映した物性を示すことを見いだしてきた。活物質との界面近傍でのイオン輸率については活物質と反応するイオンの物質の泳動挙動と関係するため、その値は反応を解析する上で重要な指標となる。われわれは、これまで、金属酸化物と炭酸プロピレン(PC)等を溶媒とする電解質溶液中の輸率の測定をヒットルフ法により行ってきた [1)]。本研究は酸化リチウムコバルト($LiCoO_2$)と $LiClO_4$-PC 溶液共存系における Li^+イオン輸率について、AC-DC インピーダンス法による測定 [2)]を試み、測定条件および輸率の値の検証を行い、固相体積分率との相関について検討を行った。

2．実験

固相に $LiCoO_2$ 粉体(平均粒径 5.1 μm, 比表面積 0.91 m^2g^{-1}, 密度 5.26 g cm^{-3}、以下 LCO 粉体)、液相に $LiClO_4$-PC 溶液(濃度 1.0 mol L^{-1}, 1.5 mol L^{-1})を用いた。LCO 粉体と電解液を所定の体積分率となるように混合し、アルミナ治具により 52MPa, 30 分間加圧成形をしタブレット状試料を作製した。この試料に関する電気伝導率を AC インピーダンス法により測定した。輸率は定電圧による分極を 15 分行った。電流値が一定になったことを確認し、直ちに AC インピーダンスを測定した。クロノアンペロメトリー測定での電圧印加初期の電流値と定常状態の電流値 I_0, I_s, およびインピーダンス測定値から算出した抵抗値 R_0, R_s の値からカチオン輸率 t_+を算出した [2)]。

3．結果および考察

粉体試料の場合、固相粉体間の空隙によるイオン伝導経路がランダムに配置され、電極と粉体間の拡散層の形成のために十分な分極が起こる電圧を検出する必要がある。Fig.1 に LCO 粉体/1 mol $L^{-1}$$LiClO_4$-PC 溶液共存系(液相体積分率 40vol%)における電圧を 100mV 毎に変化させて定電圧測定を行ったときの電流値の経時変化を示した。この結果から 15 分電圧を印加することによって十分に分極されることが確認された。このことから、分極後のインピーダンス測定を行い、Li^+輸率を算出したところ、Fig.2 のような分極電圧依存性がえられた。これにより、0.6V の分極を印加すれば良いことが分かる。1 mol L^{-1}, 1.5 mol L^{-1} の t_+はそれぞれ 0.53, 0.42 となった。バルク電解質の Li^+輸率はそれぞれ 0.34, 0.38 であったことから、1mol L^{-1} 溶液の固相との共存による t^+の増加が顕著であったことがわかる。このことは本系での 1.0 mol L^{-1} のζ電位が Li^+イオンの吸着に起因し、正の値となる結果 [3)]と整合しており、イオン移動が固相との相互作用から影響をうけていることを示唆する結果が得られた。

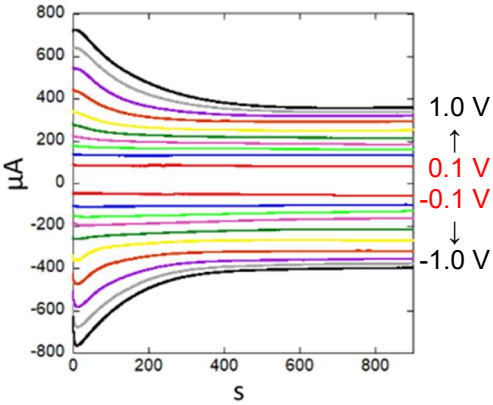


Fig. 1. Time-dependent current response during potentiostatic measurements with 0.1 V voltage steps in the $LiCoO_2$ powder / 1 mol L^{-1} $LiClO_4$–PC solution system. Liquid phase volume fraction: 40 vol%.

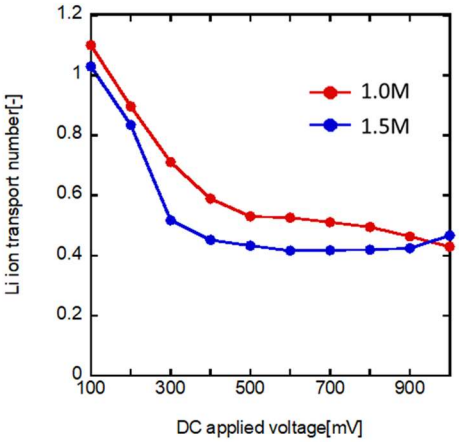


Fig. 2. DC bias dependence of measured Li^+ ion transference number in 1.0 mol L^{-1} and 1.5 mol L^{-1} $LiClO_4$–PC solutions coexisting with LCO powder Liquid phase volume fraction: 40 vol%.

参考文献

1) M. Mizuhata, et al., *J. Power Sources*, **146**, 365(2005).
2) V. Mauro, et al., *J. Power Sources*, **141**, 167(2005).
3) Y. Suzuki, et al., *Electrochemistry*, **90**, 103001 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234-1(工学部棟4階 工42) | 一般学術講演分類　4.その他

2025年9月5日(金) 11:15 ~ 12:00 G1234-1(工学部棟4階 工42)

G-4

座長:福島 知宏(北海道大学)

主催：大会学術企画委員会

11:15 ~ 11:30

[G1_2_09]

アルカリ水電解用電極触媒の構造制御による活性向上の検討

〇矢後 陸也[1]、大浦 仁人[1]、佐藤 昌希[1]、東 翔太[2]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専)

11:30 ~ 11:45

[G1_2_10]

アルカリ水電解に向けた発泡体状電極触媒の開発

〇佐藤 昌希[1]、東 翔太[2]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専)

11:45 ~ 12:00

[G1_2_11]

X線光化学反応における金ナノ粒子生成のX線エネルギー依存性

〇山口 明啓[1]、花田 賢志[2]、関口 博史[3]、福岡 隆夫[4]、安永 峻也[5]、岡田 育夫[6]、櫻井 郁也[6] (1. 東洋大学、2. あいちシンクロトロン光センター、3. 高輝度光科学研究センター、4. 京都大学、5. 愛知学院大学、6. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

アルカリ水電解用電極触媒の構造制御による活性向上の検討

○矢後陸也 [1]，大浦仁人 [1]，佐藤昌希 [1]，東 翔太 [2]，小沢文智 [1]，齋藤守弘 [1]（成蹊大学 [1]，東京高専 [2]）

Investigation of Activity Enhancement by Structural Control of Electrode Catalysts for Alkaline Water Electrolysis

Rikuya Yago,[1] Masato Ohura,[1] Masaki Sato,[1] Shota Azuma,[2] Fumisato Ozawa,[1] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] NITTC[2])

１．目的

太陽光や風力発電など再生可能エネルギーの導入拡大に伴い，水の電気分解による水素製造への関心が益々高まっている．中でも、アルカリ水電解(AWE)は必ずしも Pt などの高価な電極触媒を必要とせず、触媒種の選択肢も拡がることから期待が大きい。反応過電圧の観点からは，特に陽極における酸素発生反応(OER)を促進し、且つ耐久性の優れた電極触媒の開発が課題である．本研究では，従来から OER に対して高活性とされる RuO_2/C 触媒と，我々がアルカリ燃料電池や Li 空気二次電池(LAB)用空気極触媒として有用であると報告してきた MnO_2 ナノシート(Mn-NS)触媒 [1] を複合した MnO_2 ナノシート/RuO_2/C 複合触媒を創製し，その AWE 用陽極触媒としての性能を評価した．

２．実験

$RuCl_3$とケッチェンブラック(KB)をエタノールに添加して 30 min 超音波分散した後，75℃, 600 rpm で撹拌しながら 1 M NaOH 水溶液を 30 mL 滴下した．更に，同条件下で 3 h 還流反応を行い，生成物を吸引ろ過し，超純水及びエタノールで洗浄した. 得られた粉末を空気中, 175℃で 1 h 加熱処理することで, 15 wt% RuO_2/KB 触媒を得た．次に，RuO_2/KB をエタノールに添加し，30 min 超音波分散と撹拌を行い分散液とした．別途，0.3 M $MnCl_3$水溶液，30 wt% H_2O_2，1.0 M TMAOH 水溶液，超純水を混合し，一晩撹拌して Mn-NS 前駆体溶液を調製し，これを RuO_2/KB 分散液に添加し，600 rpm で 60 min 撹拌後, 0.1 M LiCl 水溶液を加え，沈殿生成物を吸引ろ過・洗浄後, 80℃で 12 h 真空乾燥し，最終生成物である Mn-NS/RuO_2/KB 複合触媒を得た．OER 活性の評価は，回転リング電極の作用極に触媒インクを修飾したグラッシーカーボン電極(ϕ = 6 mm)を，電解液に 1 M KOH 水溶液，対極に白金線，参照極に可逆水素電極(RHE)をそれぞれ用いた三電極式セルを作製し，1.0～1.8 V の電位範囲にて掃引速度 5 mV s^{-1}, 25℃でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)にて行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に，Mn-NS/RuO_2/KB 触媒のほか，比較のために RuO_2触媒と Mn-NS 触媒，KB の LSV 曲線を示す．図より，Mn-NS/RuO_2/KB 触媒は KB や複合前の各触媒に対して比較的大きな OER 電流を示した. すなわち，RuO_2/KB と Mn-NS 触媒を複合することで，触媒活性が向上することが確認された． 実際，**Fig. 2** の Tafel プロットより，Mn-NS/RuO_2/KB では Tafel 勾配が 114.7 mV/dec と他のサンプルと比較して最も低く，反応速度が速いことが明らかとなった．すなわち，Tafel 勾配の低減は OER の反応過程における電子移動の高効率な進行を示唆しており，触媒表面での OER 反応の促進を示している．触媒活性の向上の要因としては，RuO_2/KB と Mn-NS 触媒の複合化による相乗効果が考えられるが，Mn-NS の高い比表面積やナノシート表面に介在する H_2O や OH^-の影響により，RuO_2/KB の OER 活性が影響を受けたものと推測される．また、Mn-NS が RuO_2の電子構造に影響することで，全体として電子移動の高効率化に寄与していることも示唆される．すなわち，単一成分の触媒系では得られない高い触媒活性を得るための重要な設計指針となる可能性を秘めている．当日は，このような相乗効果がどのような起源により生じているかを明らかにするため，電気化学的活性表面積や電子顕微鏡観察，X 線光電子分光法等による触媒のキャラクタリゼーションを含めて議論する予定である．

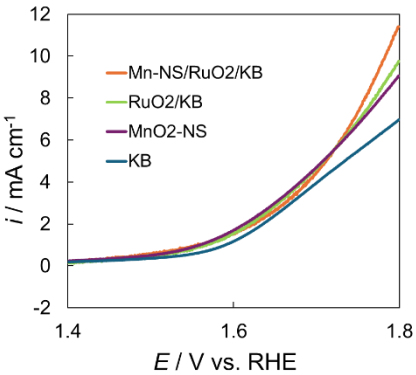


Fig. 1. LSV curves of Mn-NS/RuO_2/KB, RuO_2/KB, Mn-NS, and KB catalysts at 25°C.

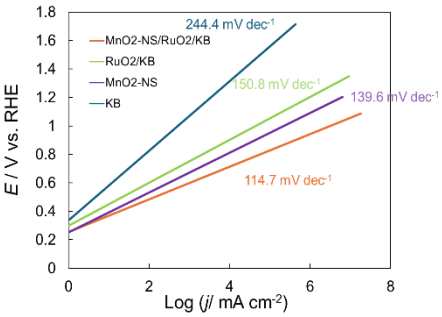


Fig. 2. Tafel plots of the synthesized catalysts.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ水電解に向けた発泡体状電極触媒の開発

○佐藤昌希 [1]，東 翔太 [2]，小沢文智 [1]，齋藤守弘 [1]（成蹊大 [1]，東京高専 [2]）

Development of a Foam-Type Electrode Catalyst for Alkaline Water Electrolysis

Sato Masaki,[1] Shota Azuma,[2] Fumisato Ozawa, [1] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.,[1] NITTC[2])

１．目的

アルカリ水電解による高効率なクリーン水素の製造に向け，酸素発生反応（OER）を促進するカーボンフリーな電極触媒の開発が進められている．現在，主に用いられている Ir 触媒は OER 触媒として高活性を有するが，その希少性によりコストが大幅に上昇するという課題がある．一方，Ru 触媒は Ir と同程度の活性を示すにも関わらず，コストが約 1/10 倍と安価であるため，代替材料として注目されている．近年，高い比表面積と優れた物質輸送特性の双方を満たす電極触媒の合成法が広く研究されている．中でも，ブローイング法 [1,2] はグルコースやスクロースといった糖類を前駆体として使用し，尿素などの発泡剤を加えて加熱することで，生成物が多孔質状の発泡体構造となるユニークな特徴を有している．本研究では，RuO_2に Mn 部分置換して Ru サイトの電子状態を最適化した電極触媒に対し本手法を応用し，発泡体状で活性サイトの露出も増加し，且つカーボンフリーで高耐久性を有する高性能 OER 触媒を創製することを検討した．

２．実験

グルコース 2.25 g，スクロース 2.25 g，ポリビニルピロリドン(PVP K90) 0.5 g，尿素 1 g を超純水 5mL に添加し，均一な溶液になるまで攪拌した．その後，塩化ルテニウム(III)・*n* 水和物 34.0 mg，硫酸マンガン(II)・五水和物 9.23 mg を添加し，更に 60 分間攪拌した．得られた溶液をマッフル炉にて 140℃で 8 時間加熱して前駆体とし，これを 500℃で 12 時間空気下で加熱することで $gl_{45}sc_{45}PVP_{10}$/Mn-RuO_2 (GSP/Mn-RuO_2)触媒を合成した．なお，前駆体や発泡体を添加せずに合成した None/Mn-RuO_2，前駆体にグルコースのみを使用した gl/Mn-RuO_2，及び Mn を含まない RuO_2 も同様の手順で合成した．得られた試料の結晶構造は XRD 分析にて評価した．OER 活性は，回転リング電極の作用極に各触媒インクを修飾したグラッシーカーボン電極(φ = 6 mm)を，電解液に 1.0 M KOH 水溶液，対極に白金線，参照極に可逆水素電極(RHE)をそれぞれ用いた三電極式セルを作製し，1.0～1.8 V の電位範囲にて掃引速度 5 mV s^{-1}, 25℃でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)にて測定した．電気化学的表面積(ECSA)の評価は，1.05～1.15 V の電位範囲，掃引速度 20～100 mV s^{-1} でサイクリックボルタンメトリー(CV)にて行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に，各電極触媒の LSV 曲線を示す．図より，RuO_2 に対して Mn をドープすると，10 mV cm^{-2} における過電圧が約 60 mV 低下した．すなわち，Mn の部分置換にて電子導電性が向上したことが示唆される．また，None/Mn-RuO_2 と比較して発泡体 Mn-RuO_2 の過電圧が約 15 mV 低下したことから，触媒の発泡体構造によって比表面積が増加し，活性サイトが増加したことが示唆される．実際に，各触媒の電気二重層容量(C_{dl})を評価すると(**Fig. 2**)，RuO_2 (5.15 mF cm^{-2} < gl/Mn-RuO_2 (7.74 mF cm^{-2}) < None/Mn-RuO_2 (9.89 mF cm^{-2}) < GSP /Mn-RuO_2 (17.72 mF cm^{-2})となり，GSP/Mn-RuO_2 が最大値を示した．すなわち，前駆体比率を調整することで発泡体構造を制御し，RuO_2 に対しより多くの活性サイトを露出させ，OER 反応を促進していることが明らかになった．

本電極触媒の耐久性を含めて，実験結果の詳細な解析や合成した触媒に対するキャラクタリゼーション等は，当日報告する．

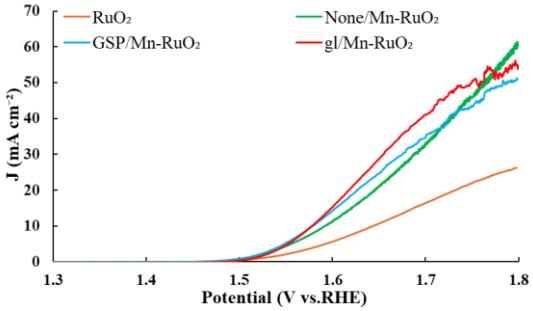


Fig. 1. LSV curves of the synthesized catalysts at 25°C.

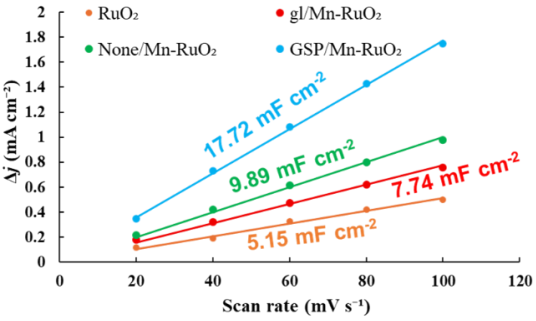


Fig. 2. C_{dl} evaluation of the synthesized catalysts.

(1) Zimo Pang *et al.*, *ACS Nano*, **18**, 21747 (2024).
(2) Xue-Bin Wang *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 245 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

X 線光化学反応による金ナノ粒子生成の X 線エネルギー依存性

○山口明啓 [1]，花田賢志 [2]，関口博史 [3]，福岡隆夫 [4]，安永峻也 [5]，岡田育夫 [6]，櫻井郁也 [6]
（東洋大 [1]，あいちシンクロトロン [2]，高輝度光科学研究センター[3]，京都大 [4]，愛知学院大 [5]，名古屋大 [6]）

X-ray energy dependence of gold nanoparticle generation by X-ray photochemical reactions
Akinobu Yamaguchi,[1] Kenji Hanada,[1] Hiroshi Sekiguchi,[3] Takao Fukuoka,[4]
Toshiya Yasunaga,[5] Ikuo Okada,[6] and Ikuya Sakurai[6]
(Toyo Univ.,[1] Aichi SRC.,[2] JASRI,[3] Kyoto Univ.,[4] Aichi Gakuin Univ.,[5] Nagoya Univ.[6])

１．目的

ナノ粒子は、特徴的な物理・化学的特性を有し、科学的にも工業的にも非常に重要である。化学的な還元方法や気相成長など様々な方法によって、ナノ粒子が合成されている。ナノ粒子の合成方法として、最近、注目されているのが光励起化学反応である。UV 光や X 線ならびにγ線照射によって、液相からナノ粒子が生成する研究報告が様々な研究グループから報告されている。[1 - 4]光励起化学反応を用いることで、容易にコアシェル構造などが形成できることも、研究開発が注目されている理由の一つである。光励起化学反応における粒子生成機構において、核生成のきっかけになるのが液相内でのラジカルの生成と還元である。本研究では、X 線光励起化学反応における金ナノ粒子生成の X 線エネルギー依存性を調べることで、粒子生成と粒子成長過程について、その機構解明を行うことを目的とした。

２．実験

本研究では、液相閉じ込め用セルを用いて、シンクロトロン放射光 X 線をチオ硫酸金ナトリウム溶液に室温で照射しながら、その光励起化学反応による金ナノ粒子の生成過程を X 線小角散乱及び X 線透過イメージングを用いて測定を実施した。実験は、SPring-8 BL40B2 及びあいちシンクロトロン光センター放射光施設 BL8S2 ビームラインで行った。本研究では、公表された MSDS に従い、2～3%の $Na_3Au(SO_3)_2$と 1.4～1.9%の $NH_2CH_2CH_2NH_2$を含む水溶液を用いて実験を行った。SPring-8BL40B2 では、溶液単体の X 線照射中小角散乱を実施し、あいちシンクロトロン BL8S2 では、液相セルにシリコン（Si）基板を浸漬させて、6 keV から 16 keV まで 1 keV 刻みで X 線エネルギーを調整し、照射中の X 線透過画像を取得した。ここで、露光量を一定に保つため、光子フラックスがエネルギーに依存するため、露光時間を調整して照射観察実験を実施した。X 線照射後、浸漬したシリコン基板を取り出して、走査電子顕微鏡（SEM）とエネルギー分散型 X 線分光法（EDS）を用いて、シリコン基板上に合成・固定化された粒子の観察を行った。また、照射後の液体をすぐに取り出して、液中に分散している粒子サイズを光動的散乱法によって計測した。加えて、X 線照射中の X 線透過画像を解析することで、粒子生成とその成長過程における X 線エネルギー依存性を調べた。

３．結果および考察

小角散乱、SEM 観察、光動的散乱における粒子サイズの照射 X 線エネルギー依存性が確かに存在することがわかった。金、シリコン、水などの X 線透過率を考慮しつつ、液中に含まれる元素の X 線散乱断面積を考慮すると、金による散乱断面積の寄与が大きく、液相にて X 線照射による電離効果で生成した電子が金イオンを還元して金粒子の核生成を起こしていると考えられる。生成した金ナノ粒子は、La Mer 過程を経て成長する 1 次過程と凝集など寄与が含まれる 2 次過程を経て液中に分散及びシリコンに固着したものと考えられる。[3, 4] 照射する X 線のエネルギーを変えることで、粒子サイズを操作することができ、白色の X 線を照射した場合と比較して、単分散性が向上するので、ナノ粒子のサイズや作成する粒子の組成などを制御してナノ粒子が合成できるようになることが期待できる。この手法は、非平衡系での粒子合成機構の一つになることが期待されるので、基礎研究だけではなく機能性材料の創生などへの応用研究にも有用となることが考えられる。

(1) C. F. Goodeve, *Nature* **143**, 1007 (1939).
(2) D. Vione, V. Maurino, C. Minero, E. Pelizzetti, M. A. J. Harrison, R.-I. Olariu, and C. Arsene, *Chem. Soc. Rev.* **35**, 441 (2006).
(3) A. Yamaguchi, T. Fukuoka, I. Okada, M. Ishihara, I. Sakurai, and Y. Utsumi, *J. Synchrotron Rad.* **24**, 653 (2017).
(4) S. Saegusa, I, Sakurai, I. Okada, T. Utsumi, K. Yamada, M. Shima, A. Yamaguchi, M. Ishihara, and A. Yamaguchi, *Mater. Sci. Eng.* B **287**, 116093 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:30 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション8　学生講演/一般講演

座長:松島 永佳(北海道大学)

主催：分子機能電極研究会

9:15 ~ 9:30

[S1_2_01]

電極/溶液界面における白金系電極触媒の電子状態と触媒活性の検討

〇松村 碧輝[1]、福西 美香[1]、松本 太[1] (1. 神奈川大学)

9:30 ~ 9:45

[S1_2_02]

Mn系触媒における合成条件とOER活性の関係

〇吉水 大志[1]、郡司 貴雄[1]、立野 一真[1] (1. 北九州市立大学)

9:45 ~ 10:00

[S1_2_03]

硫黄オキソ酸によるHER高効率化と活性要因の解明

〇和田 梨韻[1]、北野 翔[1]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

10:00 ~ 10:15

[S1_2_04]

重炭酸塩電解によるギ酸塩生成における多孔質中間層の役割

〇野本 晃汰[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S1_2_05]

Bi-Zr化合物を用いる電極触媒によるCO_2からギ酸への変換

〇髙岡 祐太[1]、Song JunTae[1]、渡邊 源規[1]、稲田 幹[1]、石原 達己[1] (1. 九州大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

酸性溶液中における白金系電極触媒の電子状態とアルコール酸化触媒活性の検討

〇松村碧輝[1]，福西美香[1]，松本　太[1]（神奈川大[1]）

Investigation of the Electronic States and Alcohol Oxidation Catalytic Activity on Platinum-Based Electrocatalysts in Acidic Solution

Tamaki Matsumura,[1] Mika Fukunishi,[1] and Futoshi Matsumoto[1] (Kanagawa Univ.[1])

１．目的

電極触媒は効率的な電気化学反応を起こすために用いられている。この電極触媒反応を促進するための電極触媒が持つべきキーファクターを明らかにする必要がある。我々は、触媒表面の電子状態が電極触媒活性を決める主たる要因であることについて研究を行ってきた。電子状態を示す指標として電極触媒中の白金(Pt)の *d*-バンドセンターを測定し、その値と触媒活性が火山型の関係を示すことを示してきた[1]。本研究では、対象とする反応をメタノールの電解酸化とし、電子状態を評価する測定を X 線吸収測定(XAS)[2]とすることで、電気化学反応が起こっている状態での電子状態の測定(*In-situ* 測定)によって検討を進めた。

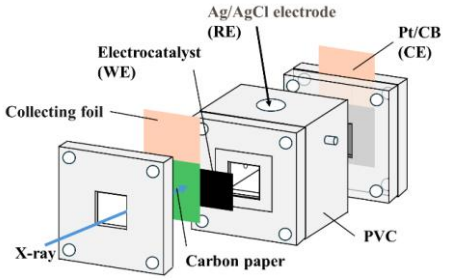


Fig. 1 XAS 測定用自作電気化学セルの模式図

２．実験

測定に用いた Pt 系合金電極触媒は、市販の 30 wt.% Pt/CB をエチレングリコール溶液中に分散させ、第二元素の前駆体を溶解した後、マイクロ波ポリオール法を適用して調製した。電極触媒の電気化学的活性は、0.1 M $HClO_4$ および 0.5 M MeOH を含む水溶液中で評価した。また、触媒中の Pt の電子状態を *in-situ* で測定するために、Fig. 1 に示す自作セルを用いて SPring-8 BL01B1 において蛍光収量法 X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)による Pt L_3 吸収端の測定を電位印加状態で実施した。

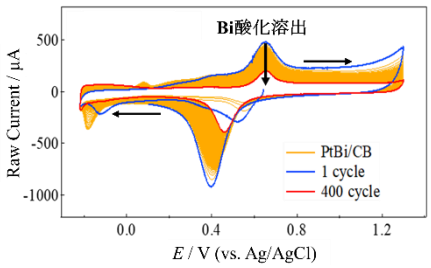


Fig. 2 PtBi/CB からの Bi 溶出過程に関するサイクリックボルタモグラム．電位掃引速度:0.1 Vs^{-1}.

３．結果および考察

Fig. 2 に合成した PtBi/CB から電気化学的に Bi を溶出させるときに得られたサイクリックボルタモグラムを示す。電位サイクルを繰り返すごとに Bi の溶出ピークが減少していくことが確認できる。溶出を行った PtBi/CB 触媒において MeOH 酸化反応を検討した結果を Fig. 3 に示す。Bi の溶出サイクル数が大きくなると酸化電流が大きくなるが、400 サイクルで最大の活性を示し、その後、サイクルが増えると酸化電流が減少した。次に溶液中において電子状態の変化が観察されるかを確認するために蛍光収量法を用いて XAS 測定を行った、Pt の L_3 吸収端のスペクトルを測定した。L_3 吸収端のピークの強度は Pt の *5d* 軌道の電子状態を示すことから、Fig. 4 に各サンプルでの 0.6 V における酸化電流値と L_3 吸収端のピークの積分強度の関係をプロットした。この場合、触媒活性を最大にする電子状態があることを示す火山型の傾向を示すことが分かり、溶液中かつ電圧を印加した触媒においても電子状態と触媒活性との関係性を示唆する結果となった。

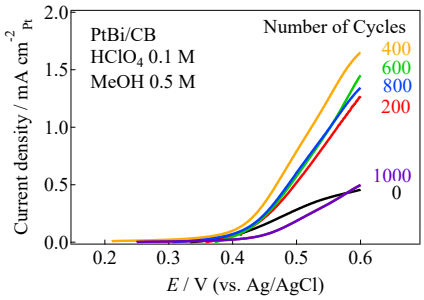


Fig. 4　Bi 溶出処理した PtBi ナノ粒子におけるメタノール酸化反応に関するサイクリックボルタモグラム．電位掃引速度: 0.1 Vs^{-1}.

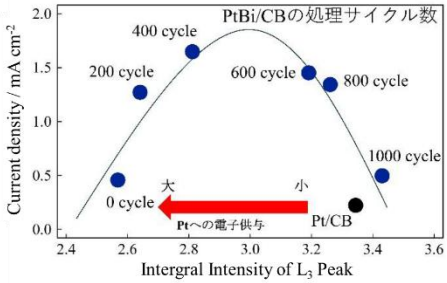


Fig. 3　0.5 M MeOH/ 0.1 M $HClO_4$ 水溶液におけるサイクル処理された PtBi/C へ 0.6 V の電極電位を印加した時に得られた *in-situ* XAS スペクトルの L_3 ピーク積分強度とメタノールの酸化電流密度の関係

[参考文献]

(1) F. Ando *et al.*, *ACS Catal.*, 11, 15, 9317 (2021). (2) A. N. Mansour *et al.*, *J. Phys. Chem.*, 88, 2230 (1984).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Mn 系触媒における合成条件と OER 活性の関係

○吉水 大志 [1], 立野 一真 [1], 郡司 貴雄 [1]（北九州大 [1]）

Relationship between the electrocatalytic activity for the OER and synthesis procedure in Mn-based materials

Taishi Yoshimizu,[1] Kazuma Tachino, [1] and Takao Gunji [1] (The University of Kitakyushu.[1])

１．目的

酸素発生反応（OER）は水電解の全体的な効率を決定する重要な反応であり、反応速度が遅く、高い過電圧を必要とすることが課題となっている。従来、OER 触媒として IrO_2 や RuO_2 などの貴金属酸化物が広く用いられてきたが、これらの高コストが普及の妨げとなっている。そのため、低コストで高性能な代替触媒の開発が進められており、特に第一周期遷移金属を基盤とした触媒が注目されている[1]。Mn 酸化物は、資源が豊富で低コストであり、高い活性および安定性の性能により注目されている。しかし、Mn 酸化物は一般的に伝導性が低いという課題がある。この問題は、Mn 酸化物を導電性基板（炭素材料）に固定することで、低い電子伝導性の課題を解決しようとする試みが報告されている。特に、N ドープ炭素材料を用いることで、OER および酸素還元反応（ORR）の両方において比較的高い活性を示すことが報告されている[2]。また、Mn と酸化鉄を合金化することで、触媒活性および耐久面の向上が期待できることが報告されている。しかしながら、これまでに報告された Mn 酸化物ベースの触媒は、依然として RuO_2 比較すると OER 活性が低く、その性能向上が求められている[3]。

本研究では、優れた OER 活性を示す N をドープしたカーボン担持 Mn 系触媒の合成および触媒の物性評価と OER 測定を行うとともに、触媒性能が向上した因子についても調査した。

２．実験

MnOx 触媒の合成方法は、0.3 mmol の$(CH_3COO)_2Mn \cdot 4H_2O$ を超純水 0.6 mL に溶解し、カーボンを加えて、乳鉢で撹拌を行った。得られた試料を 60 ℃の乾燥機内で一晩乾燥させ、前駆体粉末を調製した。前駆体粉末を 5 % NH_3 ガスと Ar ガス雰囲気下でそれぞれ 600 ℃3 h 焼成を行い、目的の試料を得た。

$MnFe_2O_4$ 触媒の合成方法は、$FeCl_3 \cdot 6H_2O$ と $MnCl_3 \cdot 4H_2O$ をモル比が Fe/Mn=0.67 になるようにイオン交換水に溶解し、0.5 M の NaCl 水溶液を用いて pH が 13 になるように滴定を行った。得られた溶液を 80 ℃で 1.5 時間熱攪拌し、カーボンを加えて再び攪拌を行った。遠心分離機で沈殿を分離、回収し、1 晩乾燥させ、前駆体粉末を得た。前駆体粉末を MnOx 触媒と同様に焼成を行い、目的の試料を得た。

合成した試料の物性評価をするために XRD、TEM 測定を行った。また、触媒活性を調査するために電気化学測定による OER 測定を行った。電気化学測定は電解溶液に 0.1 M の KOH 水溶液を使用し、作用電極にはヘキサノール 990 μL, ナフィオン 10 μL の溶媒に合成試料 2 mg を分散させた触媒インクを 10 μL 使用した。

３．結果および考察

Figure 1 には、合成した触媒の XRD 測定の結果を示している。合成した触媒 MnOx 触媒では MnO(II)および Mn_3O_4 の両方に由来するピークが観測された。$MnFe_2O_4$ 触媒においては、マンガン酸化物と酸化鉄からなる合金酸化物と鉄との金属窒化物の両方のピークが確認された。OER 活性を調べるために、NH_3 および Ar 雰囲気下で調製した MnOx および $MnFe_2O_4$ 触媒の電気化学測定を行った。MnOx 触媒と $MnFe_2O_4$ 触媒を比較すると、$MnFe_2O_4$ 触媒は OER の理論電位が 1.23 V に対してより低い過電圧で反応を示し、優れた OER 活性を持っていることが分かった。また、両触媒ともに NH_3 雰囲気下で焼成した試料の方が、より高い OER 活性を示した。

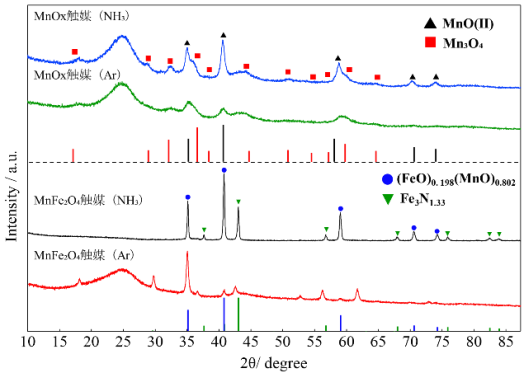


Figure 1. NH_3 および Ar 雰囲気下での MnOx 触媒と $MnFe_2O_4$ 触媒の XRD 測定結果

References
(1) Dušan Mladenović et al. J. Electroanal. Chem. 2023, 946, 117709.
(2) Anqi Zhao et al. Mol. Catal. 2024, 565, 114382.
(3) Zaka, A et al. *Fuel*. 2025, 395, 135179.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫黄オキソ酸によるアルカリ HER 高効率化と活性要因の解明

○和田 梨韻[1]，北野 翔[1]，岩井 愛[1]，伏見 公志[1]，幅崎 浩樹[1]（1. 北海道大学）

Enhancement of alkaline HER performance by sulfur oxoacids and elucidation of active factors

Rioto Wada[1], Sho Kitano[1], Mana Iwai[1], Koji Fushimi[1], Hiroki Habazaki[1] (1, Hokkaido University)

１．目的

アルカリ水電解はカーボンニュートラルの実現に向けたグリーン水素の生産方法として注目を集めているが，陰極反応である水素発生反応(HER)では水分子の解離に伴う高い過電圧が課題である．当研究室では，WS_2 と Ir クラスターの複合触媒が高い HER 活性を示し，硫黄原子の一部が変化して生じたチオ硫酸イオンが高活性の要因であることを明らかにした[1]．これまでにチオ硫酸などの硫黄オキソ酸が HER の高活性化に寄与した報告はなく，高効率 HER の新たなストラテジーとして利用することが期待される．本研究では，2 種類の異なる構造を持つ硫黄オキソ酸ナトリウム（$Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3）を電解液中に溶存，または作用極表面に修飾することで HER 活性の変化を検討するとともに，in-situ Raman 分光法により活性要因を解明することを目的とした．

２．実験

HER 活性評価は 3 電極式電気化学セルを用いたリニアスイープボルタンメトリー（LSV）により行い，作用極に白金黒（PtB），Ni，グラッシーカーボン（GC），参照極に Hg/HgO，対極に Pt コイルを用いた．電解液には 1 mol dm^{-3}（以下，M と表記）KOH 水溶液を使用し，硫黄オキソ酸（$Na_2S_2O_3$, Na_2SO_3）を 0, 0.001, 0.01, 0.1, 1 mM になるよう添加した．また，PtB 電極を 10 mM Na_2SO_3水溶液に 24 時間浸漬して表面に亜硫酸種を修飾した電極（SM-PtB）を作製し，1 M KOH 中で HER 活性を評価した．さらに，電位印加時の電極表面の結合状態変化を観察するため，研究室で独自に開発したセルを用いて in-situ Raman 分光測定を行い，硫黄オキソ酸による HER 中の表面結合状態の変化を解析した．

３．結果および考察

PtB 電極を作用極として，無添加の 1 M KOH 電解液と 0.01 mM $Na_2S_2O_3$または Na_2SO_3を添加した電解液で LSV 測定を行った結果を Fig. 1 に示す．硫黄オキソ酸種を含む電解液中では 10 mV vs. RHE における過電圧が減少し，溶存硫黄オキソ酸種により HER 活性が向上することがわかった．HER 活性は硫黄オキソ酸種の濃度に依存し，$Na_2S_2O_3$は 0.01 mM，Na_2SO_3は 0.1 mM までは濃度が高いほど活性が向上し，それ以上では低下した．また，Ni，GC を作用極に用いた場合も HER 活性の向上が見られた．PtB 電極に亜硫酸種を表面修飾させた電極（SM-PtB）は未修飾 PtB より HER 活性が高く，電極表面に吸着した硫黄オキソ酸種が HER 活性に寄与することが示唆された．これらの結果から，溶存する低濃度のオキソ酸種が電極に吸着し HER 活性を向上させるが，高濃度では表面を被覆し HER を阻害することが示唆された．さらに，PtB および SM-PtB の in situ Raman 分光測定を行ったところ，いずれも電位印加条件下で HER 中間体に対応する Pt-H 結合に由来するピークが 2050 cm^{-1}付近に観測された．PtB では，より卑な電位への掃引に伴い Pt-H ピークが低波数側にシフトしたが，SM-PtB では高波数側にシフトした．これは亜硫酸種の存在により Pt-H 結合が強化されたことを示す．アルカリ HER の活性記述子は水素吸着自由エネルギーΔG_{H^*}であり，ΔG_{H^*}が 0 eV のとき最も活性が高くなるとされる[2]．したがって，硫黄オキソ酸による Pt-H 結合の強化によりΔG_{H^*}が最適化され，HER 活性が向上したことが示唆された．

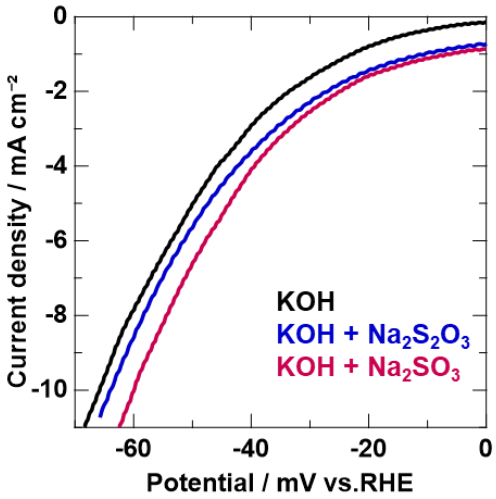


Fig. 1 LSV curves of the PtB electrode in 1 M KOH solution with and without 0.01 mM $Na_2S_2O_3$ or Na_2SO_3.

(1) S. Kitano et al., *Chem. Commun.*, **61**, 5114-5117, 2025. (2) R. Parsons, *Trans. Faraday Soc.*, **54** , 1053-1063,1958.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

重炭酸塩電解によるギ酸塩生成における多孔質中間層の役割

○野本 晃汰，天野 史章（東京都立大）

Effect of Intermediate Porous Layers on Formate Production by Bicarbonate-Fed Electrolysis

Kohta Nomoto and Fumiaki Amano (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

カーボンニュートラルの実現に向けて，電気化学的な CO_2 還元反応が注目されている．生成物の中でもギ酸やギ酸塩は，水素キャリアや燃料電池の燃料として期待されている．重炭酸塩水溶液を原料とする CO_2 変換は，ガス状 CO_2の回収や圧縮によるエネルギー損失を回避できるため，CO_2のアルカリ回収液をそのまま利用できる反応性回収法として有望である．この系では，電解セル内で重炭酸イオン（HCO_3^-）が水素イオン（H^+）と中和反応を起こし，その場で生成される CO_2（i-CO_2）を還元反応に直接供給できる．我々はこれまでに，プロトン交換膜（PEM）とカソード電極の間に混合セルロースエステル（MCE）膜を中間層として導入することで，ギ酸イオン生成のファラデー効率（$FE_{formate}$）が向上することを報告してきた[1]．本研究では，MCE 膜の導入による性能向上の要因を明らかにすることを目的とし，pH 依存性の評価，及び他のセルロース系膜との比較を通じて，中間層が果たす役割を検討した．

２．実験

親水性の炭素繊維に金属 Bi を電解析出させたものをカソード，Pt/CB を担持した炭素繊維をアノードとした．PEM には Nafion NR212（厚さ 51 μm）を用いた．中間層には物性値が同程度の MCE，α-セルロース，アセチルセルロースを用いた．カソードには $KHCO_3$ や K_2CO_3 水溶液を，アノードには加湿水素ガスを流通させて電解を行った．生成物はイオンクロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーで定量した．

３．結果および考察

3.0 M $KHCO_3$ に CO_2 をバブリングしながら電解した場合（pH 8.0），中間層がなくても $FE_{formate}$ と i-CO_2 量は高かった（Fig. 1）．一方，pH 9–10 の弱塩基条件においては，MCE を中間層として導入すると，導入しない場合と比べて $FE_{formate}$ および i-CO_2 量が著しく高くなった．i-CO_2 の生成速度が増加すると $FE_{formate}$ が向上する傾向が見られた．MCE が i-CO_2 の生成が促進することがわかった．

CO_2 飽和 3.0 M $KHCO_3$ において中間層の材質が電解性能に与える影響を調査したところ，α-セルロースおよびアセチルセルロースを用いた場合，$FE_{formate}$ が低下した（Fig. 2）．EIS 測定の結果，これらの膜では反応中にセル抵抗が上昇していた．一方，MCE では抵抗は変化しなかった．抵抗増加の要因として，i-CO_2 が気泡として蓄積し，イオン伝導が阻害された可能性が考えられる．実際に，気泡発生の様子が内部可視化セルで確認された．また，細孔径を小さくすると，MCE 膜であっても高電流密度において抵抗増加が観察された．MCE の主成分は，FTIR 及びラマン分光測定からニトロセルロースであった．極性官能基である硝酸基（-ONO_2）が i-CO_2 の生成を促進するとともに，その粗大化や蓄積が生じにくかったため，重炭酸塩電解におけるギ酸塩生成能が向上したと考えられる．

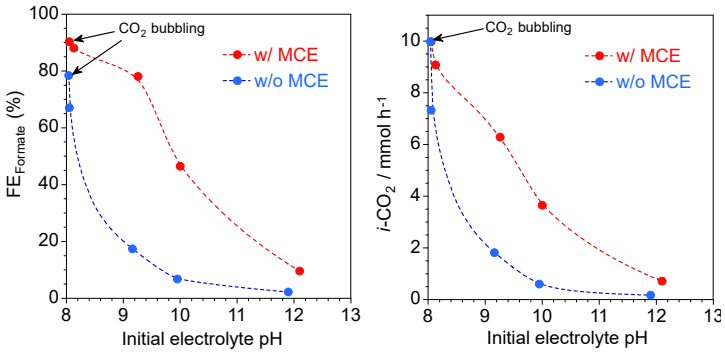


Fig. 1. pH dependence of $FE_{formate}$ and i-CO_2 at 100 mA cm^{-2}

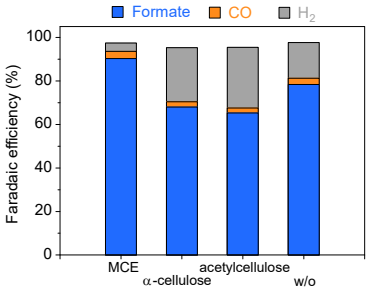


Fig. 2. Effect of intermediate layers on FEs at 100 mA cm^{-2}

(1) K. Nomoto, F. Amano et al., *EES.Catal.*, **2**, 1277–1284 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Bi-Zr 化合物を用いる電極触媒による CO_2 からギ酸への変換

○髙岡 祐太(D3)[1], Euiyoung Choi [2], Hyo-Young Kim [1], Song Jun Tae[1,2] Han Seul Kim[3], 渡邊 源規 [1,2], 稲田 幹 [1,2], 石原 達己 [1,2]（九大工院 [1], Chungbuk Nat. Univ. [2], I²CNER[3]）

Improvement of CO_2 conversion rate by electrocatalysts using Bi-Zr compounds

Yuta Takaoka [1], Euiyoung Choi [2], Hyo-Young Kim [1], Jun Tae Song [*1,3], Han Seul Kim [*2], Motonori Watanabe [1,3], Miki Inada [1,3] and Tatsumi Ishihara [*1,3]
(Kyushu Univ.[1], Chungbuk Nat. Univ. [2], I²CNER [2])

１．目的

脱炭素社会の実現に向け、再生可能エネルギーを利用した CO_2 電解還元（CO_2RR）技術が注目されている。CO_2RR の中でも、水素シャリアとして有用なギ酸を生成する触媒として、Bi などが注目されているが、電解電流の向上が課題である [1)]。近年の研究では、触媒活性サイトそのものの改良に加え、触媒近傍の局所的な環境、特に局所 pH や反応物濃度を制御することで電解特性が向上することが示唆されている [2)]。実際に、Zr は CO_2RR の中間体である重炭酸イオン（HCO_3^-）と強く相互作用することが報告されており、Zr を支持体として用いることで CO_2 吸着が促進されることが示されている。本研究では、ギ酸生成能を持つ Bi と Zr を複合化した触媒（Bi-Zr-KB）を合成し、Zr の導入による電解速度向上の機構を明らかにした。

２．実験

Bi-Zr-KB は、$BiCl_3$ と $ZrCl_4$ を王水に溶解し、カーボン担体であるケッチェンブラック（KB）と混合後、蒸発乾固、KOH 溶液による処理を行い、その後 5% H_2/Ar 雰囲気下で焼成して合成した。Bi と Zr の比が異なる Bi/Zr = 1, 2, 4 と、Zr を含まない Bi-KB を調製した。電極触媒と Nafion 分散溶液からなる触媒インクを、カーボンペーパー上にスプレー塗布し、ガス拡散電極（GDE）とした。活性評価は、フローセルを用い、1.0 M KOH 水溶液の電解液中で、Chronoamperometry 法により行った。生成した気体成分は GC、液体生成物は HPLC で定量した。触媒の特性評価には、XRD、SEM、XPS および電気化学インピーダンス分光法（EIS）、in-situ ラマン分光法、および密度汎関数理論（DFT）計算を用いた。

３．結果および考察

Bi-Zr-KB は、Bi-KB と比較して電解電流が向上した。特に Bi-Zr-KB (Bi/Zr=2)は、-0.6 V vs. RHE の印加電圧において、-176 mA/cm² という高い電流密度と 88%のギ酸生成のファラデー効率(FE)を示した。これは Bi-KB の約 1.4 倍の電流密度に相当する(Fig.1)。

電解特性が向上した機構を検討するため、反応中の電極界面を *in situ* Raman 分光法により分析した。Fig.2 は電極界面における pH を示している。Bi-Zr-KB は Bi-KB と比較して、電極表面の局所的な pH 上昇を抑制していることがわかる。僅かな pH の低下が、電解液中の平衡（$CO_2 + OH^- \rightleftarrows HCO_3^-$）を CO_2 側にシフトさせ、触媒活性サイト近傍の CO_2 濃度を高く維持することに寄与していると考えられる。実際に、この pH 変化から見積もられる CO_2 濃度の増加率は 1.8 倍と見積もられ、電流密度の増加率の 1.5 倍とよく一致した。さらに、EIS 測定の DRT 解析から、Zr の導入は CO_2 の物質輸送および電解液中の平衡に起因する抵抗を低減させることが示された。一方で、DFT 計算によって、Bi 表面に自然形成する Bi_2O_3 は CO_2 の吸着を阻害するが、Zr の導入により形成される Bi-Zr 界面相は、適度なエネルギーで CO_2 を吸着し、効率的な電荷移動を伴うことが示された。以上の結果から、Bi への Zr の導入により、電極触媒上の局所的な pH が低下でき、CO_2 濃度を最適化できることにより、電解特性が向上したと考えられる。

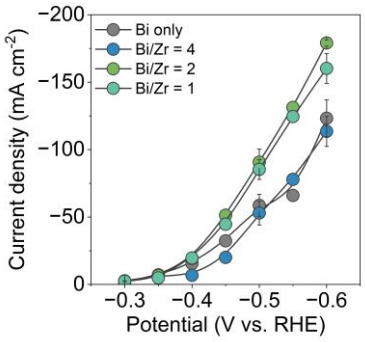


Fig.1 electrolysis performance of Bi-KB and Bi-Zr-KB composite catalysts at various Bi/Zr ratio.

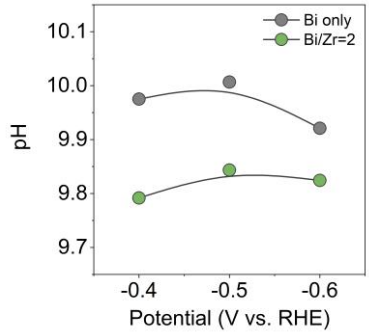


Fig.2 Local pH values estimated from CO_3^{2-}-to-HCO_3^- peak ratio with Raman spectra at – 0.5 V vs. RHE.

(1) G. Wang et al., *Chem. Soc. Rev.*, **50**, 4993 (2021).
(2) Z. Xing et al., *Nat. Commun.*, ***12***, 136 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 10:30 ~ 12:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション9　特別講演

座長:神谷 和秀(大阪大学)

主催：分子機能電極研究会

10:30 ~ 11:15

[S1_2_06]

CO_2電解還元の高性能化に向けたカソード触媒開発

〇井口 翔之[1] (1. 京都大学)

11:15 ~ 12:00

[S1_2_07]

電気化学CO_2還元生成物の多様化に向けた金属クラスター触媒の創製

〇川脇 徳久[1]、根岸 雄一[1] (1. 東北大学　多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

CO_2 電解還元の高性能化に向けたカソード触媒開発

○井口翔之 [1]（京都大 [1]）

Development of Advanced Cathode Catalysts for Efficient CO_2 Electrolysis

Shoji Iguchi[1] (Kyoto Univ.,[1])

１．目的

カーボンニュートラル社会の実現に向けて CO_2 の再資源化技術の開発が進められており，常温常圧で CO_2 を合成ガスや燃料に変換できる手法として CO_2 電解還元が注目されている．CO_2 還元を進行させる活性点として，非貴金属原子 (M) に 4 つの窒素原子 (N) が配位した MN_4 サイト (M = Fe, Co, Ni 等) が注目されており，数多くのカソード触媒が報告されている．著者らは，含窒素ポリマーである poly-4-vinylpyridine（以下，P4VPy）を窒素源とした Co-P4VPy/KB 触媒 [1,2,3] や，14 員環型大環状配位子を用いたヘキサアザ Co 錯体（以下，Co-14MR）[4,5] が，CO_2 電解還元に優れた性能を示すことを報告してきた．本講演では，Co-N_4 構造を有する点で共通している Co-P4VPy/KB 触媒と Co-14MR 触媒の CO_2 電解還元活性について紹介する．

２．実験

Co-P4VPy/KB 触媒は含浸法により調製した．エタノールに P4VPy を懸濁させ，$Co(NO_3)_2$ を加えて十分に攪拌して配位させた後，KetjenBlack ECP（KB）を加えて蒸発乾固した．この前駆体を Ar 流通下 673 K で熱処理活性化し，Co-P4VPy/KB 触媒とした．一方，14MR 配位子は，2,9-dichloro-1,10-phenanthroline を NH_3 流通下 573 K で熱処理して合成した．得られた 14MR 配位子と $Co(OTf)_2$ を DMF 中 403 K で 24 h 攪拌し，Co-14MR を得た．Co-P4VPy/KB カソードの CO_2 電解活性は，2 室型 SPE 型セルを用いて酸性条件下において評価した．また，Co-14MR/KB カソードの CO_2 電解活性は，3 室型電解液型セルを用いてアルカリ性条件下において評価した．いずれの場合も，カソードには CO_2 ガスを供給し，出口ガスを TCD-GC および FID-GC で定量分析した．

３．結果および考察

酸性条件下では無秩序な H_2 生成が進行してしまうため，CO_2 還元の選択率が低下してしまう場合が多い．Fig.1(A) に示すように，Co-P4VPy/KB 調製時に残存する Co 凝集種を酸処理により除去すると，Nafion 酸性条件下−0.6 V (SHE) においてファラデー効率 90 % 以上で CO 生成が進行する．一方，Co-14MR/KB はアルカリ性条件下において，H_2 生成の過電圧よりも CO_2 還元の過電圧が小さいことが分かっている．Fig.1(B) に示すように，濃度 10 % の CO_2 ガスをカソードに供給した場合にも，90 % 以上のファラデー効率で CO_2 還元を進行させることができる優れたカソード触媒である．講演では，電気化学的および分光学的なキャラクタリゼーション結果をもとに，Co-P4VPy/KB と Co-14MR/KB の触媒作用について議論する．

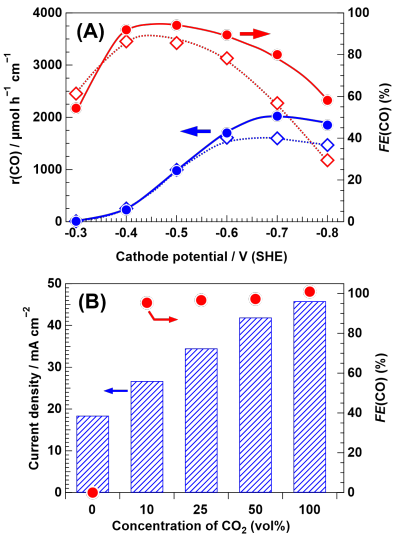


Fig.1 (A) Electrocatalytic activities of Co-P4VPy/KB before (outlined) and after (filled) HNO_3 aq. treatment in the potentiostatic electrolysis of CO_2, (B) those of Co-14MR/KB cathode in the potentiostatic electrolysis of CO_2 under varied CO_2 concentration.

謝辞 Co-P4VPy/KB 触媒に関する結果は東京工業大学山中研究室在籍時に得られた成果である．また，Co-14MR/KB 触媒に関する結果は，京都大学寺村研究室にて実施中の成果である．両研究室の先生方および一緒に研究に取り組んだ学生の皆様に，深く感謝を申し上げる．

(1) H. Ogihara, T. Maezuru, Y. Ogishima, Y. Inami, M. Saito, S. Iguchi, and I. Yamanaka, *ACS Omega*, **5**, 19453 (2020).
(2) S. Iguchi, S. Jia, Y. Ogishima, Y. Senba, H. Ogihara, and I. Yamanaka, *Energy & Fuels*, **36**, 2300 (2022).
(3) S. Jia, S. Iguchi, and I. Yamanaka, *Electrocatalysis*, **16**, 601 (2025).
(4) T. Inada, S. Iguchi, M. Yamamoto, Y. Hasegawa, M. Moriya, J. Ohyama, Y. Nabae, S. Naniwa, T. Tanaka, and K. Teramura, *Catalysis Science & Technology*, **13**, 6712 (2023).
(5) M. Ogawa, S. Usami, R. Takahama, K. Iwamoto, T. Nabeta, S. Kawashima, R. Kojima, J. Ohyama, T. Hayakawa, Y. Nabae, and M. Moriya, *Dalton Trans.*, **53**, 4426 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学 CO_2 還元生成物の多様化に向けた金属クラスター触媒の創製

○川脇徳久，根岸雄一（東北大院）

Creation of Metal Nanocluster Catalysts for Diversifying Products from Electrochemical CO_2 Reduction

Tokuhisa Kawawaki and Yuichi Negishi (Tohoku Univ.)

１．目的

再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO_2 を有用な炭化水素化合物へと常温常圧かつ一段階にて変換することができる電気化学的 CO_2 還元反応（eCO_2RR）は，次世代の循環型エネルギー社会の確立に向けて不可欠な技術であり，近年注目を集めている．eCO2RR では，理論的には多種多様な生成物が得られるが，それらの選択の幅を広げることや選択性を高めることは，CO_2 を原料とした基礎化学品を合成する上でも極めて重要である．一方で，粒径が 1 nm 程度の金属ナノクラスター（NC）は量子サイズ効果や高い表面エネルギーに基づいて，比較的サイズの大きな金属ナノ粒子（NP）とは異なる特殊な幾何/電子構造を有することが知られている．本発表では，構造制御によって eCO2RR にて様々な炭化水素化合物が得られる Cu NC 触媒を開発したため，それらを紹介する [1-4].

２．実験

様々なチオラート（SR）およびホスフィン（PR)を配位子として用いた液相還元/結晶化法によって，Cu_x NC（x = 11, 14, 18, 23, 58）を合成した．得られた Cu NCs をカーボンブラック（CB）担体上に担持することで, Cu NCs 担持触媒（Cu_x/CB）を調製した．調製した触媒を用いて，CO_2 流通下の 0.1 M $KHCO_3$ 水溶液中にて定電位電解を行った. 得られた eCO_2RR 生成物のうち, 気相成分をガスクロマトグラフ, 液相成分を ^{1}H NMR を用いて定量し，活性の指標となるファラデー効率（FE）を算出した.

３．結果および考察

既報の Cu_{58} NC（$[Cu_{58}H_{20}(SPr)_{36}(PPh_3)_8]^{2+}$: SPr = 1-propanethiolate, PPh_3 = triphenylphosphine）に対して，合成法を工夫することで，従来の Cu_{58} NC と比べて配位子が一つ少ない，PPh_3 配位不飽和部位を有する Cu_{58}-I NC（$[Cu_{58}H_{20}(SPr)_{36}(PPh_3)_7]^{2+}$）の合成に成功した（Fig. 1 左）．単結晶 X 線構造解析から， Cu_{58}-I NC においては，単純に配位子が欠落しているだけでなく，配位子シェルおよびコア構造にゆがみが生じていることが明らかとなった（Fig. 1 左）．こうした欠陥部位の存在は触媒活性に影響を与えると期待される．そこで，それぞれの Cu NC をカーボンブラック（CB）上に担持させ，CO_2 流通下にて定電位電解を行い，生成物のファラデー効率を求めた（Fig. 1 右）．その結果，Cu_{58}-I/CB は Cu_{58}/CB では生成しないメタノール（CH_3OH）を約 44%の選択率にて生成することが明らかとなった．このとき，Cu_{58}/CB にて高い選択率で生成した一酸化炭素（CO）の選択率が、Cu_{58}-I/CB では大きく減少していた．さらに，主たる生成物に差が生じる理由について，密度汎関数理論（DFT）計算により検討したところ，Cu_{58}-I NC の方が*COOH と*CO の生成に優位であることが明らかとなった．さらに，続く反応において，Cu_{58} NC では*CHO の生成よりも CO の脱離が容易に生じるのに対して，Cu_{58}-I NC では*CHO の生成がより生じやすくなることがわかった．さらにこのような違いは，Cu_{58}-I NC の構造ゆがみに起因していた [4]．発表では，その他の Cu_x NC を用いた際の eCO_2RR 生成物の変化（CO およびギ酸生成）や，Cu_x NC の表面配位子や電子構造が eCO_2RR 生成物へ与える影響, Cu_x NC を連結した多次元構造体による eCO_2RR についても述べる [1-3].

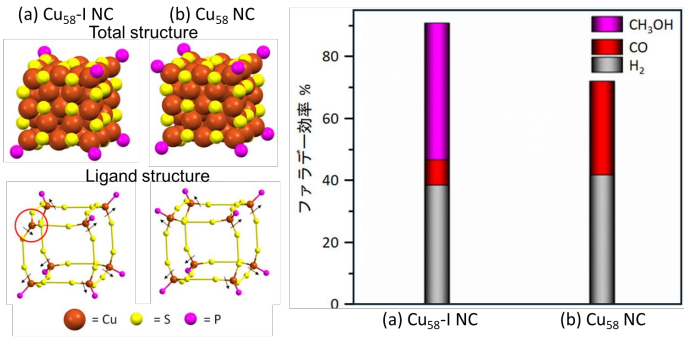


Fig. 1. (a) Cu_{58}-I NC および(b) Cu_{58} NC の構造（左図）と担持電極触媒の–0.9 V vs. RHE におけるファラデー効率

(1) S. Biswas, **T. Kawawaki***, Y. Negishi* *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **147**, 23733-23742 (2025).
(2) Y. Shingyouchi, **T. Kawawaki***, Y. Negishi* *et al.*, *Small* **21**, 2409910 (2025).
(3) S. Biswas, **T. Kawawaki***, Y. Negishi* *et al.*, *Small* **21**, 2500302 (2025).
(4) S. Biswas, **T. Kawawaki***, Y. Negishi* *et al.*, *Small Sci.* **5**, 2400465 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション10　学生講演/一般講演

座長:松田 翔風(弘前大学)

主催：分子機能電極研究会

13:00 ~ 13:15

[S1_2_08]

非プロトン性イオン液体中での大気中CO_2電解還元

〇飯島 剛[1]、杉浦 恭輔[1]、世登 裕明[1] (1. 株式会社デンソー)

13:15 ~ 13:30

[S1_2_09]

CO_2電解還元におけるC-C結合形成段階としてのCO二量化反応の第一原理解析

〇入江 葉月[1]、名木田 海都[1]、大橋 圭太郎[1]、栗原 諒[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学)

13:30 ~ 13:45

[S1_2_10]

銅析出カーボン三次元電極においてカーボンの撥水性と電解液の緩衝能がCO2電解性能へ与える影響評価

伊村 希[1]、岩井 千暖[1]、〇田巻 孝敬[1] (1. 鹿児島大学)

13:45 ~ 14:00

[S1_2_11]

固体高分子形CO_2電解槽におけるC_{2+}生成へのカチオン種の影響

〇神谷 和秀[1]、加藤 慎太郎[1]、栗原 諒[1]、伊藤 翔太朗[1]、中畑 祥子[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

非プロトン性イオン液体中での大気中 CO_2 電解還元

○飯島剛[1]，杉浦恭輔[1]，世登裕明[1]（(株）デンソー[1]）

Mechanistic Study of the Electrochemical Reduction of CO_2 in Aprotic Ionic Liquid in Air

Go Iijima[1], Kyosuke Sugiura[1] and Hiroaki Yoto[1] (DENSO CORPORATION [1])

1．目的

地球温暖化の主要因の一つである CO_2 を電気化学反応により回収または変換する研究が盛んとなっている。これまで、発電所等で排出される高濃度 CO_2 や濃縮後の CO_2 を想定し濃度 100%の CO_2 を用いた研究が主であったが、近年では大気中の希薄 CO_2（400 ppm）の回収や変換を狙った研究も進められている[1]。しかし、それら研究においても、CO_2 の反応挙動の解析を重視しているため不活性な N_2 との混合ガス（400 ppm CO_2 および 99.96% N_2）を用いることが多く、反応性の高い O_2 を含む大気（400 ppm CO_2、21% O_2、および 79% N_2）を用いた研究はほとんど報告されていない。本研究では、大気を模擬した合成大気ガスを用いて金属電極に対する CO_2 電解挙動を明確にすることを目的とし、CO_2 濃度変化、電流変化および分光（FT-IR、Raman）を同時に *in situ* 測定できるシステムを構築し考察を深めた。尚、電解システムの実用化を想定し、プロトン由来の副反応を抑制でき揮発の懸念がない非プロトン性イオン液体を溶媒として用いた。

2．実験

電極、電解液および反応雰囲気

作用極（W.E.）には Ag、Cu または SUS 316L からなる金属発泡メッシュを、参照電極を兼ねた対極（C.E.）にはカーボンブラック基板上に塗布されたポリビニルフェロセンを用いた。また、非プロトン性イオン液体は分光測定時に反応中間体の吸収波長と被りが少ないトリメチルプロピルアンモニウム=ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（$[TMPA^+][TFSI^-]$）を使用した。反応雰囲気は O_2 を含まない混合ガス（400 ppm CO_2 および 99.96% N_2）または合成大気（400 ppm CO_2、21% O_2、および 79% N_2）を用いて測定を行った。

In situ 電気化学測定

電位ステップクロノアンペロメトリー（−1.5 V vs. C.E., 1500 秒／0.0 V vs. C.E., 500 秒／1.0 V vs. C.E., 1000 秒）を実行しながら、CO_2 濃度変化、電流変化および分光（FT-IR、Raman）の測定を行った。

3．結果および考察

上記 *in situ* 測定が可能な装置を設計・作製し（**Fig. 1**）[2]、各金属電極の混合ガス（O_2 を含まない）に対する反応性を評価した。CO_2 濃度変化測定において、いずれの電極で負電位（−1.5 V）印加時に CO_2 濃度が減少する一方、正電位（1.0 V）では CO_2 濃度が上昇することが確認された。また CO_2 濃度変化と同時測定された FT-IR スペクトルの結果から、Ag、Cu 電極では負電位印加時に CO_2 還元による不均化反応が進み CO および CO_3^{2-} が生成していること、SUS 316L 電極においては CO_2 が還元・二量化し $C_2O_4^{2-}$ が生成していることが明らかとなった。つづいて、合成大気下で同様の測定を実施したとこと、O_2 を含まない混合ガス雰囲気下よりも反応電流が増大するとともに、CO_2 濃度も大きく増減することが確認された。さらに得られた FT-IR スペクトルは電極種で異なり、負電位において Ag 電極では CO および CO_3^{2-} が、Cu 電極では CO_3^{2-} が、SUS 316L 電極では $C_2O_6^{2-}$ が生成していると推察された（**Fig. 2**）。当日は、その他の解析結果とあわせて推定した反応機構について報告する。

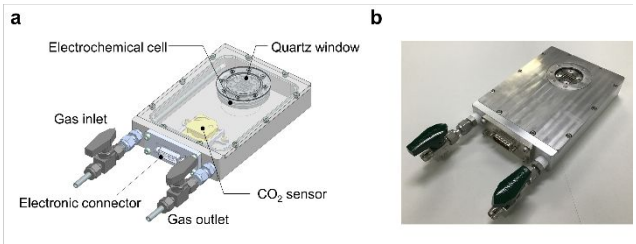


Fig. 1. Schematic illustration(a) and photograph(b) of the atmosphere controlled electrochemical measuring system.

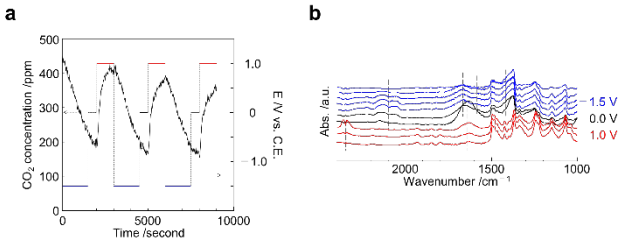


Fig. 2. Changes in the CO_2 concentration(a) and FT-IR spectrum(b) using Cu electrode under an atmosphere of synthetic air.

(1) H. Seo et al., *Nature Commun.* **14**, 313 (2023).
(2) G. Iijima et al., *ChemSusChem* e202401832 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2 電解還元における C-C 結合形成段階としての CO 二量化反応の第一原理解析

○入江葉月 [1]，名木田海都 [1]，大橋圭太郎 [1]，栗原諒 [1]，中西周次 [1]，神谷和秀（大阪大 [1]）

Comprehensive First-Principles Study on CO Dimerization in CO_2 Electroreduction

Hazuki Irie,[1] Kaito Nagita,[1] Keitaro Ohashi,[1] Ryo Kurihara,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhide Kamiya[1] (UOsaka[1])

1．目的

CO_2 電解は，次世代のクリーンな燃料・化学原料の製造法として大きな注目を集めている．金属銅は，C_2 以上の有機化合物（C_{2+}化合物）を高い効率で再現よく生成する唯一の金属触媒として広く研究されてきた [1]．金属銅触媒表面における C_{2+}化合物生成では，二つの吸着 CO 分子の二量化による C-C 結合形成が鍵となる反応である．この反応に関しては，高効率な電極触媒の設計指針を確立することを目的とした理論的研究がこれまでに数多く報告されている．しかしながら，その多くは，二つの吸着 CO 分子が分子骨格を組み替えて C-C 結合を形成する素過程のみに焦点を当てたものであった．しかし実際には，CO_2 が還元されて生成した CO 分子の近傍に，常に他の CO 分子が存在しているとは限らないため，生成した CO 分子は Figure 1 に示すように，①触媒表面を拡散し，②他の CO 分子と接近して，初めて③C-C 結合形成が進行すると考えられる．このような背景のもと，本研究では，金属銅触媒表面における C-C 結合形成のメカニズムを，CO の分子移動まで考慮して第一原理計算により網羅的に計算した．さらに，各素過程間の活性化エネルギーの相関を解析することで，C_{2+}化合物生成に好適な触媒表面の特性を明らかにすることを目指した．

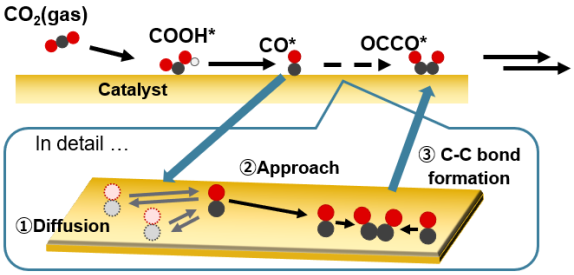


Figure 1. Possible reaction pathways for the CO_2 electrolysis to form C-C bond.

2．実験

第一原理計算には Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)を用いた．交換相関汎関数には GGA-RPBE を，電子構造計算には PAW 法をそれぞれ採用し，分散力の補正には DFT-D3 を適用した．波動関数のエネルギーカットオフは 600 Ry に設定し，k 点メッシュは 4×4×1 の逆格子空間をサンプリングした．活性化エネルギーの算出には Climbing image-nudged elastic band (CI-NEB)法，溶媒の安定構造の探索には Minima-hopping 法を用いた．

3．結果および考察

本研究では，C-C 結合形成反応の素過程を網羅的に解析した．要旨においては，二つの吸着 CO 分子が Cu(100)表面上で二量化して OCCO 中間体を形成する素過程に限定して紹介する．Figure 2(a)に，活性化エネルギーを示す．遷移状態における C-C 距離は 1.94 Å，活性化エネルギーは 0.460 eV であった．この値は，溶媒の影響を考慮しない場合と比べて著しく低く，水分子（溶媒）が本素過程の進行に大きく寄与していることが明らかとなった．また，Figure 2(b)には，初期状態，遷移状態，終状態における構造と，Bader 電荷の変化を示す．構造座標上では二つの CO 分子が等しく動き二量化する様子が観察された一方で，二つの酸素原子や水の水素原子の Bader 電荷には 0.03～0.05 程度の差が認められた．これにより，C-C 結合形成に関与する二つの CO 分子は，溶媒や触媒表面との相互作用の程度に差があり，化学的に非等価であることが示唆された．

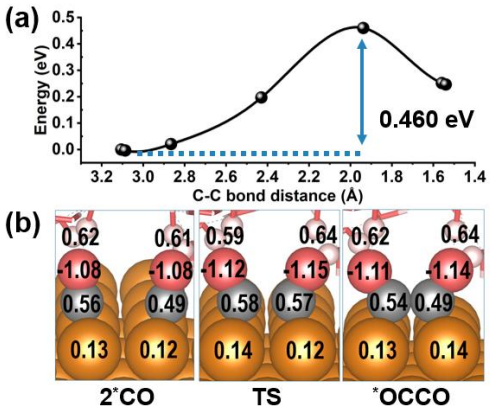


Figure 2. (a) Calculated energy profile for the CO dimerization pathway. (b) Adsorption geometries and Bader charges of each intermediate. C gray, O red, H white, and Cu brown.

(1) Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki, *Chemistry Letters*. **15**, 897-898(1986).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅析出カーボン三次元電極においてカーボンの撥水性と電解液の緩衝能が CO_2 電解性能へ与える影響評価

伊村 希[1]，岩井 千暖[1]，○田巻 孝敬[1]（鹿大[1]）

Effect of Water Repellency and Buffering Capability of Electrolyte Solutions on Electrochemical CO_2 Reduction using Three-Dimensional Copper Electrodes Deposited on Carbon Paper

Nozomi Imura,[1] Chiharu Iwai,[1] and Takanori Tamaki[1] (Kagoshima Univ.[1])

1．目的

持続可能な社会の構築へ向けて、化石資源から製造されている化学製品を非化石資源から製造する技術が求められる。近年の海外における再生可能エネルギー由来の電力価格の急激な低下を受け、電気エネルギーを利用してCO_2を直接化学製品の原料へ変換するCO_2の電気化学還元(CO_2電解)に着目する。CO_2電解に関する既往の研究では銅を触媒に用いることで2電子を超える還元が起こり、化学製品の原料として重要なエチレンも生成することが報告されている[1]。高エチレン選択性を得るためには、銅のナノ構造制御に加えて、触媒近傍の反応場も重要となる。

当研究室ではこれまでに、カーボンペーパーへ銅を電析した電極において、電極厚さ方向の銅の析出厚さを制御し、銅を電極全体に渡り均一に析出した電極では水素生成が支配的となる一方で、銅を表面のみに析出した電極でエチレンが生成すること[2]や、カーボンペーパーへ銅を電析した電極へアニオン伝導性ポリマーを被覆したうえで固/液/気界面が形成されるガス拡散電極セルや固/気界面が形成される膜電極接合体セルを用いて評価を行い、CO_2 還元電極における液相の減少により、エチレン生成が促進されることを示した[3]。これらの結果は反応場が CO_2 電解に重要であることを示している一方で、依然として水素生成量が多いことから、さらなる反応場制御が必要である。本研究では、図1 に示すように、カーボンペーパーへ銅を電析した三次元電極において、カーボンの撥水性および電解液の緩衝能が CO_2 電解性能へ与える影響を評価した。電解液の緩衝能はカチオン種により異なり、サイズが大きく緩衝能が高いカチオンを用いた Cu 平板での CO_2 電解では、触媒近傍での pH 上昇が抑制され、エチレン生成に有利な環境が形成されることが報告されている[4]。

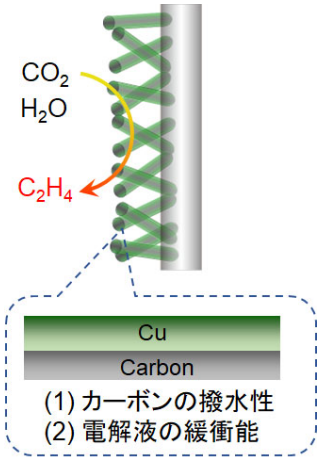


図1．銅析出カーボン三次元電極における CO_2電解でカーボンの撥水性と電解液の緩衝能が与える影響評価

2．実験

撥水性の影響評価では、従来用いてきた東レ株式会社のカーボンペーパーTGP-H-060 へ、株式会社ケミックスが撥水処理加工を行った TGP-H-060H を用いた。銅電析は既報[2]に従い行った。緩衝能が与える影響評価では、カチオン種として従来の K^+に加えて Li^+、Na^+、Cs^+を用い、従来の TGP-H-060 へ銅を電極全体に渡り均一に析出した電極で評価を行った。CO_2 電解性能評価は電極を液体へ浸漬する H 型セルを用いて行った。

3．結果および考察

撥水性が高いカーボンペーパーTGP-H-060H では、銅の電析時に溶液を電極の厚さ方向全体に浸潤させることが困難であったことから、銅を表面のみに析出した電極と、3 層目程度まで析出した電極を作製して評価を行った。いずれの電極でも、撥水性が高い TGP-H-060H を用いた CO_2 電解では、水素生成が減少し、エチレン選択性が向上した。これはカーボンの撥水性により触媒表面の液水量が減少したためと考えられる。

カチオン種の影響評価では、K^+よりサイズが小さい Li^+や Na^+を用いた場合にはエチレンがほぼ生成せず水素生成が支配的となった一方で、Cs^+を用いた場合は K^+より高いエチレン選択性が得られ、三次元電極へ電析した銅電極においても緩衝能により触媒近傍の pH 上昇が抑制され、CO_2 電解が促進することが示された。

謝辞：本研究の一部は、JST 創発的研究支援事業、JPMJFR2278の支援を受けたものである。関係各位に感謝申し上げます。

(1) Y. Hori et al., *Chem. Lett.*, **15**, 897 (1986)
(2) T. Tamaki, N. Matsuyama et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 18861 (2024)
(3) 半田 幸太郎，田巻 孝敬，電気化学会第92回大会 S11_3_12 (2025)
(4) M.R. Singh et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 13006 (2016)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子型 CO_2 電解槽における C_{2+}生成へのカチオン種の影響

〇神谷 和秀 [1]，加藤 慎太郎 [1]，栗原 諒 [1]，伊藤 翔太朗 [1]，中畑 祥子 [1]，原田 隆史 [1]，中西 周次 [1]
（大阪大 [1]）

Effect of Cation Species on C_{2+} Product Formation in CO_2 Reduction Reactions Using Membrane Electrode Assembly Electrolyzers

Kazuhide Kamiya,[1] Shintaro Kato, [1] Ryo Kurihara, [1] Shotaro Ito, [1] Shoko Nakahata, [1] Takashi Harada, [1] and Shuji Nakanishi[1] (UOsaka[1])

１．目的

カーボンニュートラルの実現に向けて，高効率な CO_2 電解還元システムの開発が求められている．特に，作動電圧は CO_2 電解のエネルギー効率に直結する重要なパラメーターである．従来の液体電解質を用いた電解槽では，電解質溶液中の電気抵抗が大きく，高電流密度を印加した際に IR ドロップが顕著となり，作動電圧が大幅に上昇するという課題があった．この問題を解決するためには，燃料電池や水電解などの先行技術と同様に，電解質層を極限まで薄膜化した固体高分子型電解槽（MEA：Membrane Electrode Assembly）を CO_2 電解系に導入することが有効である．現在の MEA 型 CO_2 電解では，アノード側に KOH や $KHCO_3$ などのアルカリ性溶液が用いられているが，これに含まれるアルカリ金属カチオンが膜を透過し，カソード側で炭酸塩として析出するため，長時間の安定運転が困難となるという問題がある．本研究では，アルカリカチオンの膜透過速度を定量的に解析し，MEA 型 CO_2 電解におけるその役割について検討する[1]．さらに，四級アンモニウムカチオンを用いた CO_2 電解を実施し，安定かつ高効率な電解システムを構築するために，望ましいカチオンの要件を明らかにする[2].

２．実験

Figure 1 に示す電解槽およびシステムを用いて，MEA 型 CO_2 電解を行った. カソードはガス拡散電極に銅ナノ粒子をスプレーにより塗布することで作成し, 電解質として市販のアニオン交換膜を用いた. アノード溶液には $KHCO_3$ もしくは純水を用いた．また，アルキル鎖の長さが異なる各種四級アンモニウムカチオン水溶液を電解質に用いて，ガス状 CO_2 の電解還元能を評価した.

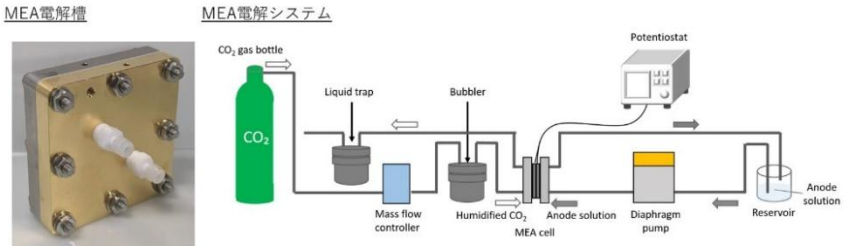


Figure 1 MEA 電解槽と電解システム

３．結果および考察

MEA 電解槽に $KHCO_3$ 水溶液を供給して CO_2 電解を行った場合，セル電圧 3.5 V において，エチレンやエタノールなどの C_{2+}化合物に対するファラデーは最大 75%に達した．しかし，長時間の運転では，アノード側から透過した K^+がカソード流路において炭酸塩を形成し，これが堆積して電解反応が停止してしまった．K+はカソード表面で電気二重層を構成し，高い C_{2+}選択性を発現させるために不可欠な要素であるが，K^+の透過量を定量した結果，一度十分量を供給すれば，その後の供給量を低減しても高い C_{2+}選択性を維持できることが明らかとなった[1].

続いて，アルカリ金属カチオン種がカソード反応に与える影響を明らかにするため，アルカリカチオンを含まない四級アンモニウムカチオン水溶液を用いた CO_2 電解活性の評価を行った. tetramethylammonium を電解質に用いた場合には高い C_{2+}選択性が得られたが，tetraethylammonium や tetrapropylammonium といったより大きなカチオン種を用いた場合には, C_{2+}選択性が著しく低下した[2]. 数値シミュレーションの結果からは，カチオンのサイズが大きくなることで触媒表面のカチオン密度が低下し，それに伴い表面電場が変化することが示唆された．これらの知見に基づく詳細な反応メカニズムについては，当日報告する予定である.

(1) S. Kato, S. Ito, S. Nakahata, R. Kurihara, T. Harada, S. Nakanishi, K. Kamiya *ChemSusChem*,**17**, e202401013 (2024).
(2) R. Kurihara, S. Ito, S. Kato, T. Harada, S. Nakanishi, K. Kamiya *EES Catal. in press* doi: 10.1039/D5EY00141B

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(共通教育棟2階 共D21) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 14:45 S1(共通教育棟2階 共D21)

セッション11　学生講演/一般講演

座長:田巻 孝敬(鹿児島大学)

主催：分子機能電極研究会

14:00 ~ 14:15

[S1_2_12]

酸性水溶液中でのPtめっき電極触媒におけるCO_2還元特性評価

〇中田 笙午[1]、高橋 知希[1]、阿部 敏之[1]、松田 翔風[1] (1. 弘前大学)

14:15 ~ 14:30

[S1_2_13]

CO_2回収のための電気透析セルにおける電位プロファイルの測定

〇阿部 悠弥[1]、上田 幹人[2]、松島 永佳[2]、水野 将希[3]、西山 博通[3]、水谷 俊介[3]、児玉 充浩[3] (1. 北海道大学大学院 工学院、2. 北海道大学大学院 工学研究院、3. 株式会社 GSユアサ)

14:30 ~ 14:45

[S1_2_14]

電気透析を応用したCO_2回収技術開発

〇水野 将希[1]、西山 博通[1]、水谷 俊介[1]、児玉 充浩[1]、阿部 悠弥[2]、松島 永佳[2] (1. 株式会社 GSユアサ、2. 北海道大学 大学院)

©公益社団法人電気化学会

酸性水溶液中での Pt めっき電極触媒における CO_2 還元特性評価

○中田笙午 [1], 高橋知希 [1], 阿部敏之 [1], 松田翔風 [1] (弘前大学 [1])

CO_2 Electroreduction Characteristics of Electroplated Pt Catalyst in Acidic Solution

Shoma Nakata,[1] Tomoki Takahashi,[1] Toshiyuki Abe,[1] Shofu Matsuda[1] (Hirosaki Univ.[1])

1．目的

水溶液中での CO_2 の電気化学的還元において、Cu 系触媒を用いると有用生成物が得られると知られている。しかし、Cu 系触媒は CO_2 還元において非常に高い過電圧を必要とする。一方、Pt 系触媒は過電圧無しで CO_2 から吸着 CO（CO_{ads}）を形成できるが [1]、その CO_{ads} の吸着エネルギーが高すぎるため、CO_{ads} をさらに還元して有用な化合物を得ることはできず、触媒活性の低下（CO 被毒）につながる。めっき電極は CO_2 還元が高効率で起こる [2] ことが報告されている。そのため、本研究では電解めっき法により作製した Pt めっき電極触媒 [3] に着目し、その酸性水溶液中での CO_2 還元特性の評価を目的とした。特に、Cu 触媒での CO_2 電解還元にて超音波照射で CO_{ads} 脱離が促された先行研究 [4] をヒントに、Pt めっき電極触媒における超音波照射を組み合わせた CO_2 還元特性について評価し、CO_{ads} の脱離や更なる還元を進行させることを試みた。

2．実験

作用極には、電解めっき法 [3] により作製した 1.0×1.0 cm^2 の Pt めっき電極を用い、対極には Pt 板、参照極には $Hg|Hg_2SO_4$、電解液には 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 水溶液を用いて 2 室型セルを構築した。CO_2 を飽和させた後、0.10 V vs. SHE で 10 分間の電位保持を行い電極上に CO_{ads} を形成させた後、電位保持は維持したまま N_2 バブリングを行った。その後、周波数 28 kHz の超音波を照射し、0.10 V から 1.0 V vs. SHE まで貴方向に掃引速度 50 mV s^{-1} でリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を行った。また、CO_2 飽和下で 28 kHz の超音波を照射しながら 0.10 V vs. SHE で 30 min 電位保持を行い、その際のセル内の気体をガスクロマトグラフ（GC）分析した。GC カラムは Gaskuropack 54、検出器は水素炎イオン化検出器を用いた。

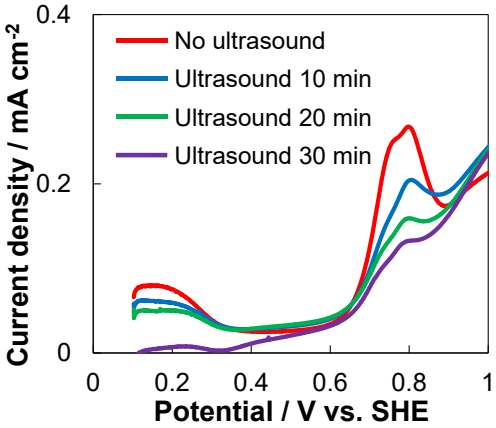


Fig. 1 LSV results after 28 kHz-ultrasonic treatment to the CO-adsorbed Pt catalyst for various exposure periods.

3．結果および考察

Fig. 1 に LSV の結果を示す。約 0.8 V vs. SHE に観察される CO_{ads} の再酸化由来の電流ピーク [1] が超音波照射によって減少した。これは、超音波処理によって CO_{ads} が脱離したことを示している。この現象は Pt めっき電極触媒のみに見られる特異的な現象であり、Pt めっき電極の ECSA が 20.4 cm^2（幾何学的表面積の約 10 倍）であったことから、Pt めっき電極の特異的な表面形態に起因するものと考えられる。ここで、CO_{ads} 再酸化クーロン量を Fig. 1 から算出し CO_{ads} 脱離率を見積もったところ、超音波の照射時間が 10 min で 50.8%、20 min で 69.6%、30 min で 82.4% であり、高い CO_{ads} 脱離率を示すことがわかった。

Fig. 2 に超音波照射を組み合わせた CO_2 還元後のセル内の気体サンプルを GC 分析した結果を標準サンプルとともに示す。重要なことに、CO_2 還元サンプルにおいて CH_4 のピークが観察された。よって、Pt めっき電極触媒を用いる低過電圧 CO_2 還元において、超音波照射を組み合わせることで CO_{ads} の還元脱離が進行し水相中でも CH_4 に変換されることが初めて見出された。

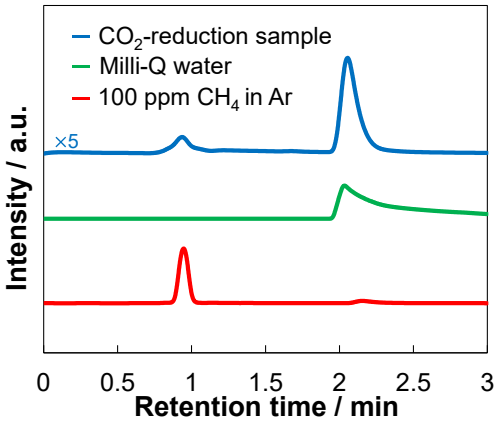


Fig. 2 Gas chromatogram of the gas sample collected during the 30-min CO_2 reduction at 0.10 V vs. SHE with 28-kHz ultrasound treatment using the electroplated Pt catalyst along with those of standard gas (100 ppm CH_4 in Ar) and liquid (Milli-Q water).

(1) S. Matsuda et al., *Appl. Surf. Sci.*, 2018, **434**, 681−686.
(2) H. Wang et al., *Catal. Sci. Technol.*, 2025, **15**, 81−91.
(3) T. Abe et al., *J. Phys. Chem. C,* 2011, **115**, 7701−7705.
(4) L. Zhang et al., *Ultrason. Sonochem.*, 2021, **76**, 105623.

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP25K08539 およびイオン工学振興財団の助成を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2 回収のための電気透析セルにおける電位プロファイルの測定

○阿部悠弥 [1]，上田幹人 [1]，松島永佳 [1]，水野将希 [2]，西山博通 [2]，水谷俊介 [2]，児玉充浩 [2]
(北大院工 [1]、GS ユアサ [2])

Measurement of Potential Profile in an Electrodialysis Cell for CO_2 Capture

Yuya Abe,[1] Mikito Ueda, [1] Hisayoshi Matsushima, [1]
Masaki Mizuno, [2] Hiromichi Nishiyama, [2] Shunsuke Mizutani, [2] Mitsuhiro Kodama, [2]
(Grad. School of Hokkaido Univ.,[1] GS Yuasa International Ltd. [2])

1．目的

脱炭素社会の実現に向けて、CO_2 の分離・回収技術は不可欠である。中でも、水素ポンピングを用いた電気透析法による CO_2 回収が注目を集めている。この手法は、従来の水電解反応に比べて電極反応にかかる電圧が低く抑えられ、ガス拡散電極(GDE)を使用することで、電解液中に気泡が発生しないという利点を有する。一方で、GDE 上の電極反応や電解液の電気抵抗がエネルギー消費の主要因と考えられるが、セル内の各構成要素のエネルギー消費に占める寄与率は明らかになっていない。そこで本研究では、部位間の電位差を測定し、各構成要素のエネルギー損失を評価した。

2．実験

実験は電気透析セルで行い、電極は白金触媒を用いて、片面に Nafion 膜を圧着させた。電解セルは陽イオン交換膜によりアノード室とカソード室に区分し、それぞれ以下の電解液を、ポンプを用いて循環させた。アノード室には $KHCO_3$ および KCl の混合水溶液（各 1 mol L^{-1}）、カソード室には KCl 水溶液（1 mol L^{-1}）とした。電解時には、直流電源装置を用いて電流を 0 mA から 300 mA まで段階的に上昇させた後、再び 0 mA まで下降させる操作を 3 サイクル繰り返した。各ステップにおいて、セル内各部の電位分布を測定した。またアノード・カソード電極近傍に参照極を設置し、各電極反応の過電圧も評価した。

3．結果および考察

電解は定電流電解で行ない、各電流値での電解時間はセル電圧が一定となる 30 秒とした。一連のプロトコルに従い行なった、各電流値における電位の時間変化を Fig.1 に示す。

電流の増加に伴って、アノード電位はアノード方向に、カソード電位はカソード方向に大きく変化した。一方、電解液やイオン交換膜間に形成される電位勾配は小さかった。このことから、外部電源から印加した電圧は、GDE 上での電極反応の過電圧に分配されていたと考えられる。興味深いことに、その過電圧の寄与は、200 mA 以上ではアノードのものが大きかった。この要因としては、気泡や電極中の三相界面構造の影響が挙げられる。

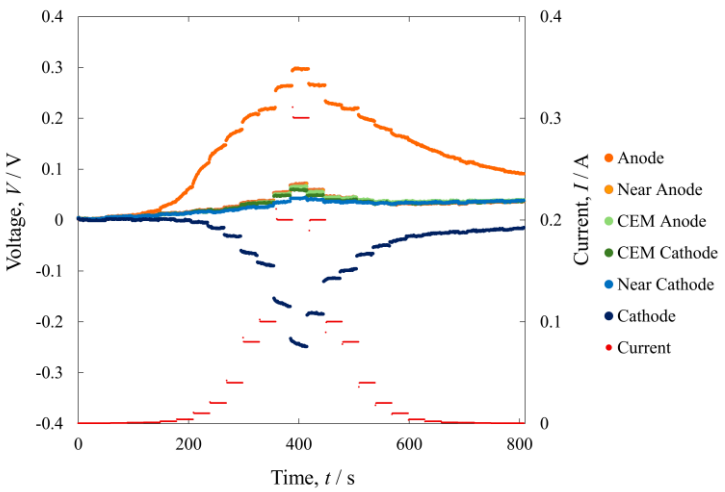


Fig.1 Temporal Profiles of Local Potentials and Current under Galvanostatic Operation (Cathode Potential Referenced to Cathode RE; Others to Anode RE)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気透析を応用した CO_2 回収技術開発

○水野将希 [1]，西山博通 [1]，水谷俊介 [1]，児玉充浩 [1]，阿部悠弥 [2]，松島永佳 [2]（GS ユアサ [1]，北大院工 [2]）

CO_2 Capture Using Electrodialysis

Masaki Mizuno,[1] Hiromichi Nishiyama,[1] Shunsuke Mizutani,[1] Mitsuhiro Kodama,[1] Yuya Abe,[2] and Hisayoshi Matsushima[2] (GS Yuasa International Ltd.,[1] Grad. School of Hokkaido Univ.[2])

１．目的

温室効果ガス排出量削減のために，近年 CO_2 の回収技術が注目されている．一般的に，CO_2 の回収技術には環境適合性が高く，エネルギー効率が高いことが求められる．その中で，電気化学的な手法による CO_2 回収は，CO_2 濃度にかかわらず，常温・常圧で実施可能であることから注目されている．本研究では，水素の酸化還元反応と電気透析を応用した電気化学的 CO_2 回収について報告する．

２．実験

市販の電気透析セルを改良したものを使用して実験をおこなった．アノードとカソードをカチオン交換膜で区切り，アノードと膜の間にはアルカリ溶液に CO_2 を吸収させた吸収液を模擬した $KHCO_3$ 水溶液を，カソードと膜の間には KCl 水溶液を送液ポンプで循環させながら試験を実施した．アノードに水素を供給しながら定電流電解することで，電流電圧特性を測定した．アノードで発生したガスの流量は石鹸液膜式流量計を用いて測定した．カチオン交換膜のカリウムイオン輸率を調べるために電解前後の $KHCO_3$ 水溶液中のカリウムイオン濃度をイオンクロマトグラフィーで測定した．

３．結果および考察

セルの概略図を，Fig. 1 に示す．アノードに水素を供給しながら電解することで水素酸化反応を引き起こし，循環させている $KHCO_3$ 水溶液の pH を変化させ，CO_2 を取り出している．水素を供給することで水の理論電解電圧である 1.23 V 以下で電流が流れた．これはアノードで酸素発生反応ではなく水素酸化反応が起きていることを示唆している．また，発生した CO_2 の量は理論値と近いことを確認した．これらの結果は，アノード側では水素の酸化反応によって生じたプロトンによる pH スイングで期待通りに CO_2 を取り出せることを示している．Fig. 2 に一定電流で電解した際の時間に対する $KHCO_3$ 水溶液中のカリウムイオン濃度の変化を示す．$KHCO_3$ 水溶液中のカリウムイオン濃度は時間に比例して変化し，電解によって発生したプロトンと同じ量のカリウムイオンが移動すると想定した計算結果とほぼ一致した．この結果より，カチオン交換膜におけるカリウムイオンの輸率が 100%に近く，プロトンは CO_2 の脱離に使用され，膜中をほとんど移動しないことが示唆される．なお当日は，エネルギー効率の改善に取り組んだ結果も含めて発表する予定である．

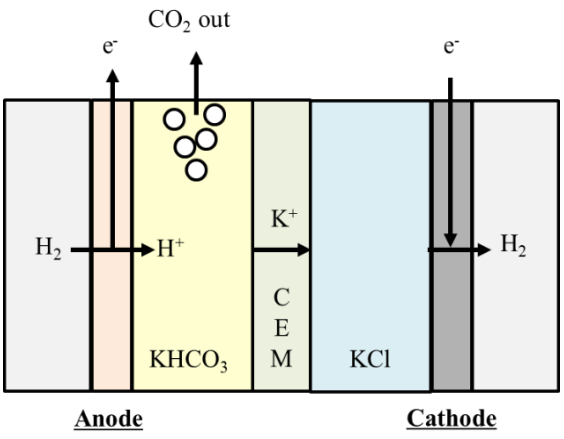


Fig. 1. Schematic illustration of a cell.

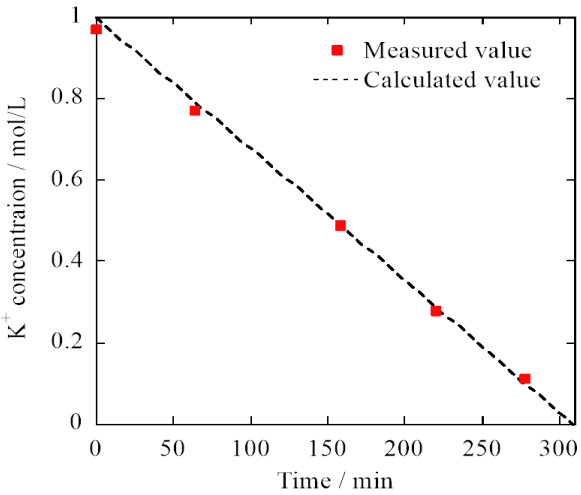


Fig. 2. Potassium ion concentration in a $KHCO_3$ solution during electrolysis.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:福島 知宏(北海道大学)

主催：光電気化学研究懇談会

9:15 ~ 9:30

[S2_2_01]

近赤外発光分子であるいくつかのBODIPY類縁体の電気化学発光特性

〇石松 亮一[1]、Chen Ziwei [2]、Wang Sisi [2]、Hu Lua[2] (1. 福井大学、2. 杭州師範大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_2_02]

キナクリドン誘導体を有する緑色蛍光電気化学発光素子の高効率化検討

〇榑松 一樹[1]、山口 紗羅[1]、笠原 崇史[1] (1. 法政大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_2_03]

$AgIn_xGa_{1-x}S_2$コア/シェル量子ドットの耐久性向上とLiドープによる青色発光

〇有田 周平[1]、佐伯 結衣[1]、市川 聡[1]、鳥本 司[2]、上松 太郎[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

10:00 ~ 10:15

[S2_2_04]

$AgGaSe_2$量子ドットの液相合成と組成制御による発光特性の向上

〇浅井 晴香[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 大阪大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S2_2_05]

円偏光誘起電気化学反応によるプラズモニックなキラルAu@Agナノ構造体の作製

〇髙橋 輝[1]、石田 拓也[1,2]、イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学、2. JSTさきがけ)

©公益社団法人電気化学会

近赤外発光分子であるいくつかの BODIPY 類縁体の電気化学発光特性

○石松亮一 [1]，Chen Ziwei[2]，Chen Ziwei [2]，Hua Lu[2]，（福井大 [1]，杭州師範大 [2]）

Electrochemiluminescence properties of some near-infrared emitting BODIPY analogues

Ryoichi Ishimatsu,[1] Chen Ziwei,[2] Chen Ziwei,[2] and Hua Lu[2] (Univ. of Fukui,[1] Hangzhou Normal Univ.[2])

１．目的

電極反応で生成したラジカルイオン種間で電子移動が起こり，発光種の励起状態が形成された後に観測される発光は電気化学発光（ECL）と呼ばれる．可視光を発する様々な分子が ECL に応用されてきたが，近赤外領域の ECL に関する報告は限られている．そこで，最近報告された近赤外発光分子である BODIPY 類縁体[(1)]（**1a**, **2a**, **1b** および **2b**, 分子構造を Fig. 1 に示す）について，その ECL 特性を明らかにすることを目的とし，実験を行った．

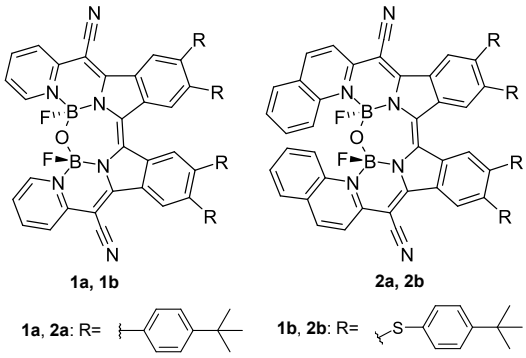


Fig. 1. Molecular structure of BODIPY analogues used in this study.

２．実験

BODIPY 類縁体（R）の ECL は，R のラジカルカチオン（$R^{\bullet+}$）と電子アクセプター分子（A）のラジカルアニオン（$A^{\bullet-}$）の間の電子移動によって R の励起状態（R）を形成することによって発生させた．今回，A には 9-フルオレノンを用いた．10 μM の R と 5 mM の 9-フルオレノンおよび支持電解質として 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate を含むジクロロメタン溶液を調製した．作用極にグラッシーカーボンディスク(d = 3 mm)，対極に白金コイル線，参照極に銀線を用いた．$R^{\bullet+}$ と $A^{\bullet-}$が発生するような矩形波電圧を作用極に印加し，ECL を発生させた．電気化学セルの下部に設置した光ファイバーを通して分光器を備えた EMCCD カメラに導入することによって ECL スペクトルを記録した．

３．結果および考察

Fig. 2 に，得られた ECL スペクトルを示す．740 ~ 850 nm 付近に極大をもつ ECL スペクトルが得られた．これらの ECL スペクトルはその蛍光スペクトルとよく一致しており，ECL でも R の S_1 状態が発光種であることが確認できた．**1a**, **2a**, **1b** および **2b** の蛍光量子収率はそれぞれ 0.15, 0.07, 0.04, および 0.09 であった．一方，ECL 強度は **1a** > **2b** > **2a**, **1b** の順であった．蛍光量子収率が比較的高い **2a** で，ECL 強度が相対的に低くなった理由は，**2a** のラジカルカチオンと 9-フルオレノンのラジカルアニオンとの電子移動によって **2a** の T_2 状態が形成していることが原因であると考えられる．今後，A を変え，A の還元電位が ECL 強度に及ぼす影響を明らかにすることによって T_2 などの励起状態形成が ECL 特性に与える影響について明らかにする予定である．

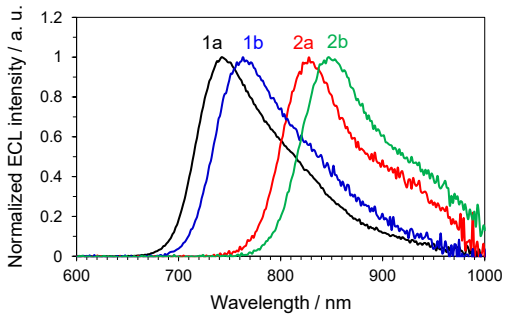


Fig. 2. Normalized ECL spectra of BODIPY analogues.

(1) Z. Chen et al., *Aggregate,* **5**, e498 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

キナクリドン誘導体を有する緑色蛍光電気化学発光素子の高効率化検討

○樗松一樹，山口紗羅，笠原崇史（法政大学）

Efficiency Improvement of Green Fluorescent Electrogenerated Chemiluminescence Cells Using a Quinacridone Derivative

Itsuki Kurematsu, Sara Yamaguchi, and Takashi Kasahara (Hosei University)

１．目的

キナクリドン誘導体は有機太陽電池，色素レーザーなど幅広い分野で用いられる蛍光分子であり，有機 EL では緑色ゲスト材料としても用いられている [1]．また近年，次世代ディスプレイへの応用を目的として，電気化学発光（ECL）素子の研究が進められている．従来の ECL 溶液では，単一の発光性分子を有機溶媒に溶解して調製する Single ECL Systems が広く用いられてきた．2023 年に我々は，酸化還元メディエータを用いた Mixed ECL Systems を提案し，黄色蛍光材料である Rubrene からなる ECL の高効率化を実証している [2]．そこで本研究では，キナクリドン誘導体を発光性分子とし，3 種類のスチルベン誘導体(DPAVB，BCzVB，DPAS)を酸化還元メディエータとして用いた新たな緑色蛍光 ECL 溶液を検討した．

２．実験

Fig.1 (a)に本実験で使用した分子の化学構造を示す．ECL 溶液は，キナクリドン誘導体(TMDBQA)を 1.5 mM 含む溶液に対し，メディエータとして，Solution 1 には DPAVB を，Solution 2 には BCzVB を，Solution 3 には DPAS を，それぞれ 5 mM 添加した．また参照用として，メディエータ未添加の Solution 4 も調製した．溶媒は 1,2-dichlorobenzene と acetonitrile(2:1(v/v))の混合溶媒を使用し，イオン伝導補助ドーパントとして 1,2-diphenoxyethane を 180 mM 添加した [3]．調製した溶液はマイクロ流体 ECL 素子を用いて評価した [2]．

３．結果および考察

サイクリックボルタンメトリー(CV)測定より TMDBQA は明確な酸化波と還元波を示し，それらの中間電位は，0.51 V，−2.09 V vs Fc/Fc$^+$であった．一方，DPAVB，BCzVB，DPAS の酸化波の中間電位は 0.28 V，0.32 V，0.38 V vs Fc/Fc$^+$であり，−2.4 V vs Fc/Fc$^+$まで有意な還元波は観測されなかった．Fig.1 (b)に Solution 3 の 4.0 V 印加時の素子の様子(挿図)と Solution 1-4 の ECL スペクトルおよび TMDBQA の PL スペクトルを示す．Solution 4 (Single ECL System)では発光を得られなかったが，Solution 1-3 (Mixed ECL Systems)からは，TMDBQA の PL と一致する ECL が観測された．これは先行研究の Rubrene-DPAVB 系と同様に [2]，TMDBQA のラジカルアニオンとメディエータのラジカルカチオン間の電子移動反応により，TMDBQA の励起状態が効率的に生成されたと考えられる．Fig. 1(c)に電流密度–電圧–輝度(J–V–L)特性を示す．Solution 3 は 4.0 V 印加時に 58.8 cd/m^2 の最大輝度，2.92 cd/A の最大電流効率を観測した．これは同電圧における Solution 1 の輝度(19.3 cd/m^2)，電流効率(1.22 cd/A)，Solution 2 の輝度(32.9 cd/m^2)，電流効率(2.03 cd/A)より高い値であり，CV において酸化電位が高いメディエータほど ECL 性能が高いことが分かる．今後はより詳細に発光過程の解析を進めていく．

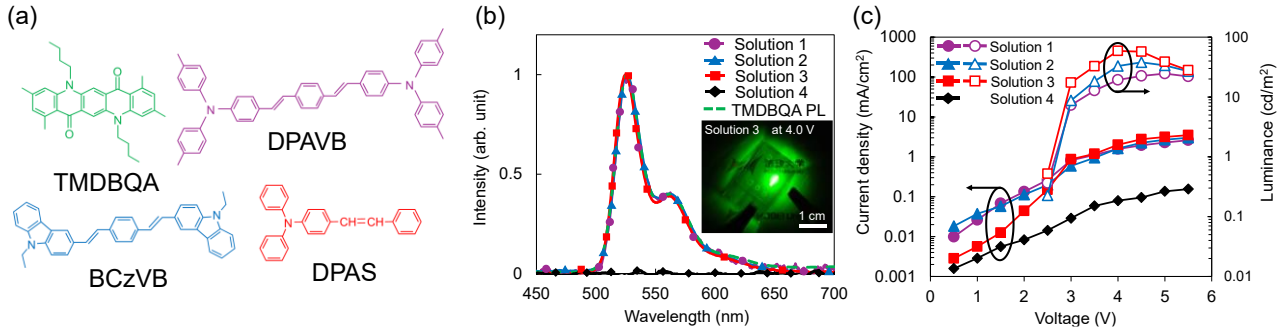


Fig.1 (a) Chemical structures of employed materials. (b) Photograph, ECL spectra, and PL spectra of TMDBQA. (c) J-V-L characteristics.

謝辞：本研究は JSPS 科研費番号 JP24K07595 の助成を受けて行いました．

(1) S.E. Shaheen et al.: J. Appl. Phys, 85.7939 (1999)
(2) E. Kato et al.: Electrochemistry, 91. 047002 (2023)
(3) K. Nishimura et al.: Jpn. J. Appl. Phys, 40. 1323 (2001)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア/シェル量子ドットの耐久性向上と Li ドープによる青色発光

○有田　周平[1]，佐伯　結衣[1]，市川　聡[1]，鳥本　司[2]，上松　太郎[1]（大阪大[1]，名古屋大[2]）

Durability Enhancement and blue emission of $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ Quantum Dots by Li doping

Shuhei Arita,[1] Yui Saeki,[1] Satoshi Ichikawa,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Taro Uematsu[1] (Osaka Univ.,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

量子ドットは、直径数ナノメートルの半導体であり、コアにバンドギャップの大きな異種半導体を被覆してコア/シェル構造を形成することで、単色性の高い蛍光を示すため、ディスプレイへの応用が期待される。しかし、従来の高性能量子ドットの多くはカドミウムを含有しており、その毒性から新たなカドミウムフリー材料の開発が求められている。当研究グループでは、硫化銀インジウムガリウム ($AgIn_xGa_{1-x}S_2$)/硫化ガリウム (GaS_y) コア/シェル量子ドットを開発してきた。本量子ドットは、緑色領域において単色性の高いバンド端発光を示す。さらに最近、多成分組成の $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コアを安定的に合成可能なプロセスの確立に成功した。一方、得られた $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェル量子ドットは、空気下で紫外光を照射すると数日で消光するなど、耐久性に課題を抱えている。解析の結果、量子ドット表面が硫化銀ガリウムに近いことがわかってきた。Ag は価電子帯を構成するため、正孔が粒子表面まで到達し、表面の硫黄を酸化している可能性があると推察される。本研究では、耐久性向上を目的として、GaS_y シェルの外側にさらにワイドバンドギャップ半導体被覆するという多重シェル構造を試みた。また、発光波長の制御のため、Li ドープによる青色発光の誘起についても検討を行った。

２．実験

$AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェルナノ粒子は、既報[1]の手法に従って合成した。得られたナノ粒子に対し、ジエチルジチオカルバミン酸ガリウム ($Ga(DDTC)_3$) とともに、オレイルアミンを溶媒として 15 分かけて 190 °C まで昇温し、20 分間維持した。その後、脱気し室温まで降温させて精製することで、目的のコア/シェルナノ粒子を得た。同様の手順において、$Ga(DDTC)_3$ に加え、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛 ($Zn(DDTC)_2$) または酢酸リチウム (LiOAc) を加えた条件についても検討した。

３．結果および考察

合成したナノ粒子の耐久性評価にあたって、1 mW/cm^2 の LED 光を照射し、時間経過による蛍光量子収率 (PL QY) の変化を指標とした。Figure 1 に、以下 3 条件で得られたナノ粒子の PL QY 変化を示す：(i) $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_y$ コア/シェル量子ドット（基準試料）、(ii) $Ga(DDTC)_3$ を添加して加熱処理を行った場合、(iii) $Ga(DDTC)_3$ および $Zn(DDTC)_2$ を同時添加して加熱処理を行った場合。基準試料 (条件 i) は PL QY が急速に低下し、24 時間以内に完全に蛍光を失った。これに対し、$Ga(DDTC)_3$ を加えた試料 (条件 ii) では、3 日間にわたって PL QY 30%以上を維持し、耐久性の大幅な向上が確認された。また、$Zn(DDTC)_2$ を併用した場合 (条件 iii) では、初期の PL QY は半減したものの、1 週間にわたって PL QY 10%以上を維持する結果が得られ、さらなる耐久性能が示唆された。

次に、Figure 2 に示すように $Ga(DDTC)_3$ および酢酸リチウムを添加して加熱処理した試料の蛍光スペクトルを比較した。耐久性に顕著な改善は見られなかったが、リチウムの添加量に応じてピーク位置がブルーシフトする傾向が観察された。このスペクトル変化は、Li イオンが粒子内部に拡散し、局所構造や電子状態に影響を与えた結果と考えられる。

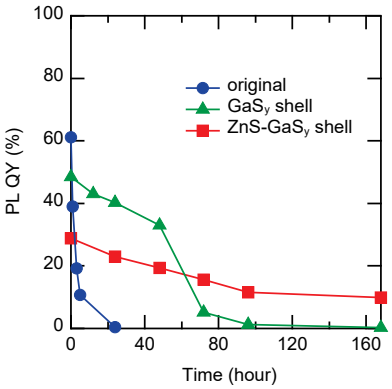


Fig. 1. Time-dependent PL QY of $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_\gamma$ core/shell QDs: uncoated (original), GaS_γ-coated, and ZnS/GaS_γ-coated samples.

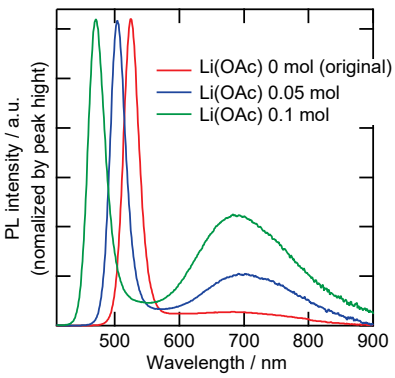


Fig. 2. PL spectra of $AgIn_xGa_{1-x}S_2/GaS_\gamma$ QDs synthesized with 0, 0.5, and 1.0 mmol of Li(OAc).

(1) Uematsu, T.; Hirano, T.; Kuwabata, S. et al., *Chem. Mater*. **2023**, *35*, 1094–1106.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AgGaSe_2$ 量子ドットの液相合成と組成制御による発光特性の向上

○浅井晴香 [1]，秋吉一孝 [1]，亀山達矢 [1]，上松太郎 [2]，鳥本司 [1]（名大院工 [1]，阪大院工 [2]）

Solution-Phase Synthesis and Compositional Tuning of $AgGaSe_2$ Quantum Dots for Enhanced Photoluminescence

Haruka Asai,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Taro Uematsu,[2] and Tsukasa Torimoto[1] (Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

粒子サイズが 10 nm 以下の半導体ナノ粒子は量子ドットと呼ばれ、粒径の変化に伴ってエネルギーギャップが変化する。量子ドットがシャープな発光ピークを示し発光波長が自在に制御可能であることを利用して、ディスプレイ材料への応用が活発に研究されている。しかし、現在市販されている CdSe や PbS などの QD は、高毒性元素を含むことから利用が厳しく制限されている。一方で当研究室ではこれまでに、可視光領域の約 450 nm にシャープな青色発光ピークを示す $AgGaS_2$ 量子ドットを作製することに成功した(1)。本研究では、赤色～近赤外光領域で発光特性を制御するために $AgGaSe_2$(AGSe)半導体（Eg: 1.8 eV）に着目し、その液相合成法を開発した。さらに、AGSe 量子ドット表面に In^{3+}をドープすることで量子ドット/量子井戸構造を作製し、その発光波長の制御を試みた。

２．実験

AGSe 量子ドットは、AgOAc、$Ga(acac)_3$、セレノウレアを前駆体として用い、これらをオレイルアミン（OLA）と 1-ドデカンチオールの混合溶媒中 250～350℃で反応させて合成した。さらに $Ga(S_2CNEt_2)_3$、$GaCl_3$ とともに OLA 中で加熱することで、量子ドット表面を GaS_x シェルで被覆し、コアシェル構造 AGSe@GaS_x 量子ドットを得た。また粒子表面に In^{3+}ドープを行う際には、AGSe 量子ドットを $In(acac)_3$ とともに OLA 中で 250 ℃で加熱した（In:AGSe）。さらにこの粒子を GaS_x シェルにより被覆し、In:AGSe@GaS_x 量子ドットを得た。

３．結果および考察

いずれの温度で合成した AGSe 量子ドットも、それ自体では発光を示さなかったが、これをコアとして GaS_x シェルで被覆した AGSe@GaS_x 量子ドット（粒径：約 9 nm）は 638 nm にバンドギャップ発光を示した。また、AGSe コア粒子組成（Ag/Ga 比）によって発光特性が変化し、Ag 不足の組成（Ag/Ga<<1）から化学量論組成（Ag/Ga=1）に近づくにつれて発光量子収率が増大した。これらのことから、AGSe コア内部およびその表面に多くの無輻射欠陥サイトが存在することが示唆される。

AGSe 表面にあらかじめ In^{3+}をドープした In:AGSe をコアとして GaS_x シェル被覆を行うと、得られる In:AGSe@GaS_x のバンド端発光ピーク波長が、In^{3+}ドープ量の増加とともに 638 nm から 675 nm へと長波長シフトした。一方、コア内部に均一に In^{3+}をドープした $Ag(In,Ga)Se_2$ 量子ドットは、同様の In^{3+}ドープ量では GaS_x シェル被覆を行っても、より幅広い発光ピークしか示さなかった。このことから本研究で得た In:AGSe@GaS_x では、AGSe コア表面と GaS_x シェル層の間にエネルギーギャップのより小さい $Ag(In,Ga)Se_2$ 量子井戸層が生じ、Type-I ヘテロ構造の量子ドット/量子井戸構造が形成されたことが示唆される。

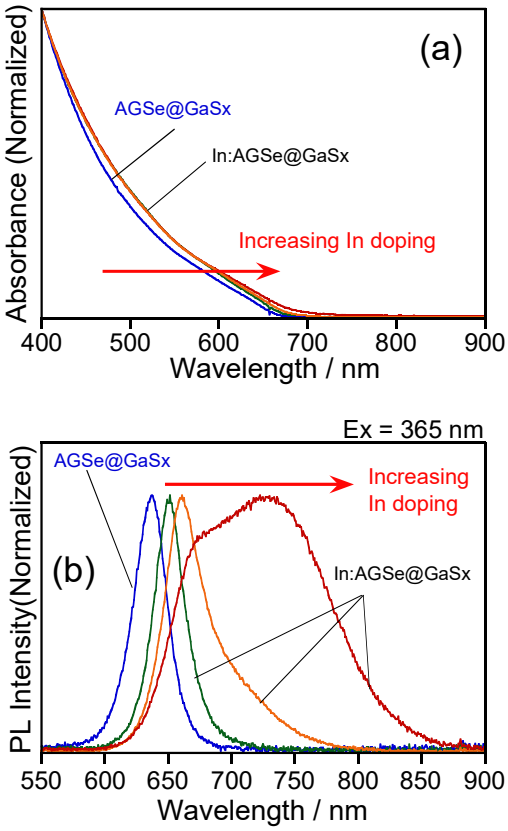


Fig. 1 (a) Absorption and PL spectra of AGSe@GaS_x (blue line) and In:AGS@GaS_x (green, yellow, and red lines). The In doping increased in the order of green, yellow, and red.

(1) T. Tozawa *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 68169.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

円偏光誘起電気化学反応によるプラズモニックなキラル Au@Ag ナノ構造体の作製

○髙橋 輝 [1], 石田拓也 [1,2], イ スンヒョク [1], 立間 徹 [1]（東大生研 [1], JST さきがけ [2]）

Plasmonic Chiral Au@Ag Nanostructures Fabricated by Circulary Polarized Light Induced Electrochemical Reactions

Hikaru Takahashi,[1] Takuya Ishida,[1,2] Seung Hyuk Lee,[1] and Tetsu Tatsuma[1] (IIS, The Univ. of Tokyo,[1] PRESTO, JST[2])

1．目的

プラズモニックなキラルナノ構造体は、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）に起因した強いキラル光学応答を介して、可視光の磁場成分との相互作用を可能とし、負の屈折率を実現するメタマテリアルとしての応用などが期待される。これまでに我々は、円偏光をキラル源とした簡便なキラルナノ構造作製手法を開発してきた [1-3]。特に、熱電子を用いた還元析出法（Fig. 1）[2,3] では、全てプラズモニックな金属からなる構造の作製が可能である。しかし、円偏光による形状誘導と、安定な結晶面の成長が競合するため、明瞭なキラル形状を得ることが難しく、精密な形状制御が課題である。本研究では、円偏光によりアキラルな Au ナノ粒子に Ag を還元析出させ、そのキラル形状化機構と光学応答について調べた。

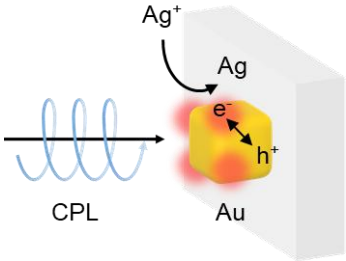


Fig. 1. Chiral shaping through reductive Ag deposition by hot electrons.

2．実験

ITO 基板上にサイズ約 80 nm の Au ナノキューブ（NC）を担持し、$AgNO_3$ とクエン酸ナトリウムを含む水溶液中で円偏光を照射することで、AuNC 上に Ag を還元析出させた。

3．結果および考察

円偏光照射前の AuNC は、円偏光二色性（CD）を示さなかったが、左円偏光を 1.5 時間照射し、Ag を還元析出した後には 350–500 nm で正の、600 nm 以上では負の CD シグナル（非対称因子 $|g| = 2 \times 10^{-3}$）が観察された（Fig. 2a）。さらに、照射時間を長くすることで、最大で $|g| = 5.6 \times 10^{-3}$ になった。一方で、右円偏光を照射した場合は、シグナルの正負が逆転したことから、円偏光をキラル源としてキラル Au@Ag ナノ構造体が形成されたと考えられる。これは、左右の円偏光に依存したキラルな電場分布 [4] が AuNC 周辺に生じ、その電場分布に従って熱電子による Ag の還元析出が進行したためと考えられる。得られたキラルナノ構造体を SEM 観察すると、Au の結晶構造の影響を受けた Ag がエピタキシャルに結晶成長しており（Fig. 2b）、これが明瞭な形状が得られない要因と推察される。一方、Ag 析出前に熱処理を行った AuNC を使用すると、円偏光下で Ag は Au 表面に比較的ランダムに析出した（Fig. 2c）。これは、加熱処理に伴って AuNC 表面に何らかの変化が生じ、エピタキシャルな結晶成長が進みにくくなったことが原因と考えられる。この Au@Ag ナノ構造体の最大 g 値は 1.8×10^{-2}（3 h）であり、これは析出形態の変化のため、より非対称性な構造が形成された影響と考えられる。

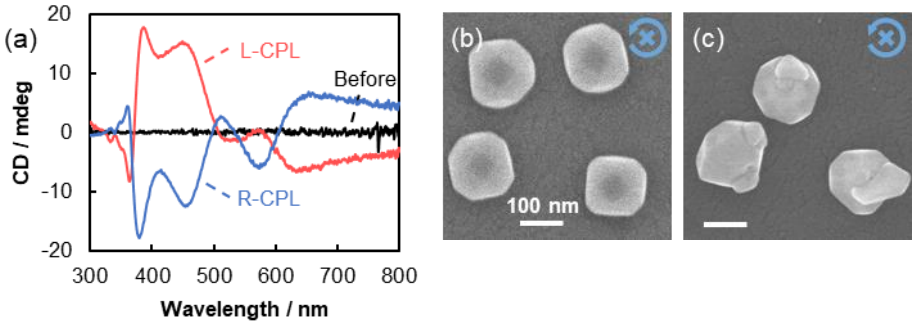


Fig. 2. (a) CD spectra before and after CPL irradiation. SEM images of chiral nanostructures fabricated under R-CPL (b) without annealing, (c) with annealing.

(1) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.*, **18**, 3209 (2018). (2) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 061111 (2023). (3) Y. Kameoka, T. Ishida, T. Tatsuma, *Electrochemistry*, in press. (4) N. Ichiji, T. Ishida, I. Morichika, T. Tatsuma, and S. Ashihara, *Phys. Rev. B*, **109**, 035428 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 12:00 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:上松 太郎(大阪大学)

主催：光電気化学研究懇談会

10:45 ~ 11:00

[S2_2_06]

円偏光下での近接場光触媒反応によるキラルTiO_2－Agナノ複合体の作製

〇小針 拓己[1]、イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

11:00 ~ 11:15

[S2_2_07]

Auナノ構造電極界面分子の*in-situ*表面増強赤外吸収分光および電極構造依存性

〇徳田 陽香[1]、板谷 昌輝[2]、福島 知宏[2,3]、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. JST-さきがけ)

11:15 ~ 11:30

[S2_2_08]

Auナノ粒子とポリオキソメタレートの複合系におけるプラズモン誘起電荷分離

〇奥村 有紗[1]、黒岩 善徳[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

11:30 ~ 11:45

[S2_2_09]

TiO_2/Bi_2Se_3ヘテロ界面を介した金ナノ粒子のLSPR誘起電荷およびエネルギー移動機構の考察

〇井上 和喜[1]、Abouelela Marwa[2]、Tan Wai Kian[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1]、河村 剛[1] (1. 豊橋技術科学大学、2. エジプト石油研究所)

11:45 ~ 12:00

[S2_2_10]

銀ナノ粒子を用いたp型プラズモン誘起電荷分離システムにおけるp型半導体の検討

〇髙橋 幸奈[1]、山鳥 勇人[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

円偏光下での近接場光触媒反応によるキラル TiO_2–Ag ナノ複合体の作製

○小針拓己，イ　スンヒョク，立間　徹（東大）

Chiral TiO_2-Ag Nanocomposites Fabricated by Near-Field Photocatalysis under Circularly Polarized Light

Hiroki Kobari, Seung Hyuk Lee, and Tetsu Tatsuma (The Univ. of Tokyo)

１．目的

近接場光を利用した光ナノ加工は、回折限界を超える微細加工が可能である。特に、異方性を持つ金属ナノ粒子に円偏光（CPL）を照射すると、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）によって金属ナノ粒子の周囲にねじれた近接場光が生じる。その近接場光が強い箇所で優先的にプラズモン誘起電荷分離（PICS）に基づいた酸化還元反応を起こすことで、キラルナノ構造の作製が可能である [1]。近接場光は、半導体ナノ粒子の Mie 共鳴によっても生じる。我々は最近、半導体ナノ粒子の近接場光触媒反応による光ナノ加工が可能であることを示し、直線偏光による部位選択的な Ag ナノ粒子の還元析出や [2]、円偏光によるキラル p-n ヘテロ接合体の作製 [3] などについて報告した。一方、TiO_2 上の Ag ナノ粒子は、PICS による Ag^+への酸化溶解と、半導体励起に基づく Ag^+の光触媒還元反応による再析出が可能である [4]。

そこで本研究では、PICS と近接場光触媒反応を組み合わせることで、キラルナノ構造体の新たな作製手法（Figure 1 ）を開発した。ガラス基板上に十面体アナターゼ TiO_2 ナノ粒子を担持し、その上に Ag をスパッタリングした後、湿潤空気中で円偏光を照射することでキラル TiO_2-Ag ナノ複合体の作製を試みた。

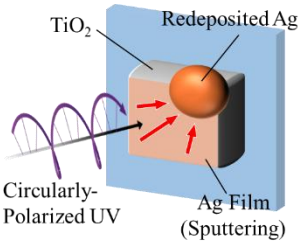


Figure 1. Fabrication of chiral TiO_2-Ag nanocomposites by CPL irradiation.

２．実験

十面体 TiO_2 ナノ粒子は、市販のアナターゼ TiO_2 ナノ粒子（前駆体）と、LiCl と KCl（モル比 4:6）の混合物を 600 ℃で 40 時間処理して合成した（flux 法）[5]。合成した TiO_2 ナノ粒子を精製して溶媒に分散させ、ガラス基板上にスピンコーティング後、500 ℃で有機物を除去した。この基板上に Ag（厚さ~2 nm）をスパッタリングした後、湿度 56–82%の空気中で UV 円偏光（17.8 mW cm^{-2}、365 nm、FWHM = 20 nm）を照射した。分光光度計や円偏光二色性分散計を用いて光学応答を調べた。

３．結果および考察

合成した TiO_2 は SEM 観察などから十面体アナターゼ粒子であり、サイズは 35–75（小）、110–230（中）、600–1000（大）nm の 3 種類が得られた。TiO_2 のバンド間励起由来の吸収とスパッタリングした Ag の LSPR 由来の吸収が重なる、波長 365 nm の右円偏光下での近接場光分布を FDTD 法でシミュレーションすると、角からややねじれた位置に局在化することがわかった（Figure 2a）。これは、Mie 共鳴によるものだと考えられる。小型・中型粒子に円偏光を照射した後には、照射前にはなかった 300–600 nm での CD シグナルがみられた（Figure 2b）。さらに、左円偏光を照射した場合には CD の符号が反転し、無偏光（N-PL）照射では CD がみられなかった。また、未修飾ガラス基板や平滑 TiO_2 膜上に Ag をスパッタリングした場合には、円偏光を照射しても CD がみられなかったことから、CD シグナルの出現には、円偏光照射により異方性 TiO_2 粒子周囲に生じるねじれた近接場光が寄与していることが示唆された。また、円偏光照射を湿潤空気中ではなく、乾燥空気中または真空中で行うと、いずれも CD シグナルが得られなかった。この挙動は、TiO_2-Ag 系の多色フォトクロミズム [4] と類似していることから、PICS によって電子が Ag から TiO_2 へと注入され、Ag は残った正孔により Ag^+へと酸化されて吸着水に溶解し、一方で、TiO_2 は Mie 共鳴による近接場光が強い部位で励起され、Ag^+が Ag へ還元されてと再析出することより、キラル形状化したと考えられる。

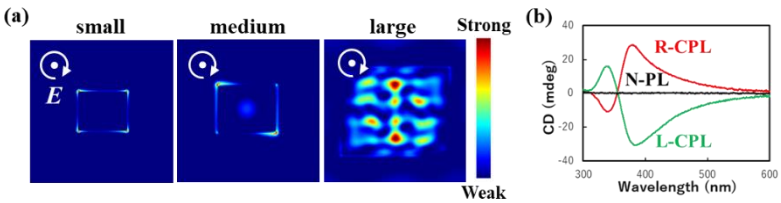


Figure 2. (a) Distributions of optical near field around TiO_2 NPs under R-CPL irradiation. (b) CD spectra of small TiO_2-Ag nanocomposites fabricated by CPL or N-PL irradiation.

(1) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.*, **18**, 3209 (2018).
(2) Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 827 (2024).
(3) S. H. Lee, G. Horiuchi, and T. Tatsuma, in preparation.
(4) K. Matsubara and T. Tatsuma, *Adv. Mater.*, **19**, 3807 (2007).
(5) T. Akiyama, H. Nagakawa, S. H. Lee, and T. Tatsuma, in preparation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Au ナノ構造電極界面分子の *in-situ* 表面増強赤外吸収分光および電極構造依存性

〇徳田陽香 [1]，板谷昌輝 [2]，福島知宏 [2,3]，村越　敬 [2]（北大院総化 [1]，北大院理 [2]，JST-さきがけ [3]）

In-situ surface-enhanced infrared absorption spectroscopy of interfacial molecules at Au nanostructured electrodes depending on electrode structure

Haruka Tokuda,[1] Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[1,2] and Kei Murakoshi[1]
(Department of Chemistry, Faculty of Science, Hokkaido University,[1] JST-PRESTO[2])

1.　目的

表面増強赤外吸収分光法 (SEIRAS) は、金属ナノ粒子間に生じる強い電場が吸着分子の振動吸収を増幅することを利用した界面分子分光の手法である。主に Au ナノ構造が電場増強機構を有する電極として用いられるが、その表面構造と光学特性および電気化学特性との相関はいまだ理解が及んでいない。本研究では, Au 薄膜電極の光学特性に対する表面分子の電気化学電位応答に基づく SEIRA 活性の依存性に関して検証を行った。

2.　実験

無電解メッキ法および電子線 (EB) 蒸着により Si プリズム上に Au 薄膜を作製し、Ag ミラーをバックグラウンドとした反射赤外スペクトルから光学特性を評価した。原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を行い、膜の表面構造を評価した。設計した光学系および電気化学セルを用いて、Au 薄膜を作用極、Ag/AgCl を参照極、Pt を対極、100 mM 過塩素酸 + 10 mM 酢酸ナトリウム水溶液を電解質水溶液として、電位を 50 mV s^{-1} で正方向に掃引した。また、測定範囲 650 – 4000 cm^{-1}、分解能 4 cm^{-1}、シングルスキャン、測定間隔 0.5 s として、開放電位時をバックグラウンドスペクトルとした SEIRAS 計測を同期して行った。

３．結果および考察

Figure 1a に Au 薄膜の反射スペクトルを示す。薄膜の光学特性から、薄膜をタイプ I, II, IIIの 3 種類に分類した。反射率が 90%以上を示す反射率の高い薄膜をタイプ I、中程度の反射率を有し、低波数になるに従って緩やかな反射率の上昇を示す薄膜をタイプ II、比較的低い反射率を有する薄膜をタイプ III とした。タイプ I には無電解メッキ膜及び蒸着膜の両方が分類された。タイプ II には蒸着膜のみ、タイプ III には無電解メッキ膜のみが分類でき、薄膜形成手法に応じた光学特性の違いが明らかとなった。Au 薄膜の AFM 観察により、無電解メッキでは粒径が 150 nm 程度であったのに対して、蒸着膜では粒径が 50 nm 程度と異なることが確認できた。

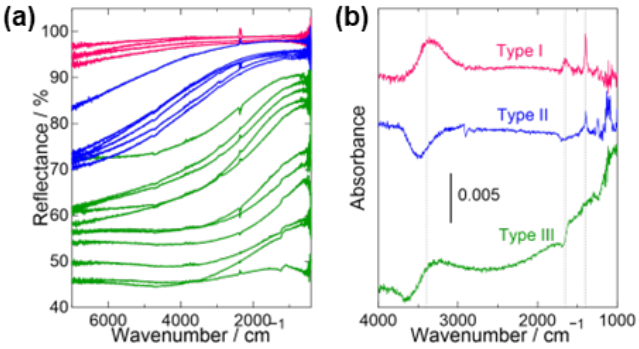


Figure 1. (a) Reflection infrared spectrum of Au thin films using Ag mirror as background. Each spectrum classified Type I (red), II (blue) and III (green). (b) SEIRA spectra of Au film in 0.1 M $HClO_4$ + 0.01 M CH_3COONa at 1.2 V vs. RHE.

電気化学計測に同期した SEIRA スペクトル計測を行った。典型的な計測例として、電極電位が 1.2 V vs. RHE のときのスペクトルを示す (Figure 1b)。3 種類の薄膜にはベースライン、酢酸イオンの吸着および水の吸着挙動において違いが生じた。ベースラインは Au 薄膜の電子状態の違いを反映して、タイプ III において顕著な低波数側の吸光度の増大が観測された。続いて 1400 cm^{-1} の酢酸イオンの OCO 対称伸縮振動のシグナルに注目すると、タイプ I、II では鋭いピークとして観測されているのに対し、タイプ III では観測されなかった。これは、I、II では電極電位の上昇による酢酸イオンの金薄膜への吸着が観測できたことと考えられる。さらに、3400 cm^{-1} 付近の水の OH 伸縮振動はタイプ I、II、III すべてで観測された。タイプ I、III ではブロードなピークとして観測され、これは溶液中の水分子や電極に吸着したイオンに水和した水分子の OH 伸縮振動によるものであると考えられる。タイプ II では、3500 cm^{-1} 付近に負のシグナルとして観測され、1.4 V 以上では 3200 cm^{-1} 付近の吸光度が大きくなった。これは、電位上昇により電極界面で水素結合を介した ice-like な構造に変化した水分子の OH 伸縮振動が観測されたためだと考えられる。

以上の検討より Au 電極構造に依存した特徴的な SEIRA 特性を見出した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Au ナノ粒子とポリオキソメタレートの複合系におけるプラズモン誘起電荷分離

○奥村有紗，黒岩善徳，立間　徹（東大）

Plasmon-Induced Charge Separation at the Interface between Au Nanoparticles and Polyoxometalates

Arisa Okumura, Yoshinori Kuroiwa, and Tetsu Tatsuma (The Univ. of Tokyo)

１．目的

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金属ナノ粒子 (NP) が酸化チタン等の半導体に接触した状態において、LSPR 波長の光を照射すると、金属 NP から半導体の伝導帯へと電子が移動し、プラズモン誘起電荷分離 (PICS) が生じる [1]。PICS において酸化チタンを使用するのは、化学的に安定であり、またバンドギャップが広く、NP の LSPR に基づく可視－近赤外吸収を阻害しないためである。PICS においては一般に、酸化チタンは膜またはサイズ数十 nm の粒子として用いられ、その上にサイズ 10－20 nm ほどの金属 NP が担持される。金属 NP を酸化チタン粒子に担持し、粉末系光触媒として用いる場合には、液体に分散させる必要がある。しかしそのサイズが大きくなるため、必ずしも分散性が高いとは限らない。

そこで本研究では、ポリオキソメタレート (POM) を酸化チタンの代わりに用いることを検討した。POM は大きさ 1－2 nm の分子型金属酸化物アニオンである。離散した準位を有し、HOMO-LUMO ギャップが広い。また多電子移動の際にも、分子構造が安定に保たれやすい。さらに、POM は Au ナノ粒子 (AuNP) の保護剤としても使用できるため [2]、AuNP-POM 複合体は溶液中に容易に分散できる。そこで本研究では、Keggin 型の POM である $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ を用いて POM 保護 Au ナノ粒子 (AuNP-POM) を合成し、透明電極に担持して光電気化学測定を行い、PICS が生じるかについて検討した。

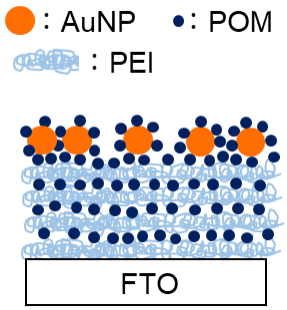


Figure 1. Schematic diagram of a AuNP-POM/PEI/(POM/PEI)$_3$/FTO electrode.

２．実験

FTO 透明電極上にスピンコート法でカチオン性ポリマーのポリエチレンイミン (PEI) と POM を交互に積層し、さらに別途合成した AuNP-POM を浸漬法により吸着させた (Figure 1)。この電極試料を AuNP-POM/PEI/(POM/PEI)$_n$/FTO とした (n＝0－3)。そして、0.1 M KNO_3 電解液 (pH 3.5) 中でサイクリックボルタンメトリー (CV) を測定した。また、溶液にエタノールを加えて、可視光照射下での光電気化学測定を行った。

３．結果および考察

最初に、AuNP-POM/PEI/(POM/PEI)$_n$/FTO 電極の CV 応答について調べた。CV 応答は、n 値を増やすに伴い、また電極作製に用いる PEI 濃度 (0.01－1 g/L) が増すに従い、大きくなった。膜中の POM は FTO 電極との電子授受が可能であり、またおそらくは、POM どうしの自己電子交換反応も可能だと考えられる。

次に、エタノールを含む電解液中で可視光を照射して、光電気化学測定を行った。n＝3 の場合の、AuNP に吸収された光子の電流への変換効率 (APCE) のアクションスペクトルを Figure 2 に示す。AuNP の LSPR 波長付近で、APCE のピークが観測された。このことから、AuNP から POM の LUMO への電子移動に基づく PICS が、光電流に寄与している可能性がある。

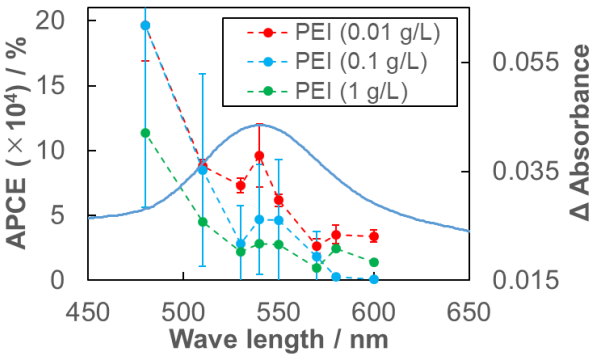


Figure 2. APCE action spectra of AuNP-POM/PEI/(POM/PEI)$_3$/FTO electrodes.

(1) Y. Tian and T. Tatsuma, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7632 (2005).
(2) L. Suo, W. Gao, Y. Du, R. Wang, L. Wu and L. Bi, *New J. Chem.* **40**, 985 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

TiO_2/Bi_2Se_3 ヘテロ界面を介した金ナノ粒子の LSPR 誘起電荷および エネルギー移動機構の考察

〇井上和喜 [1]，Marwa Abouelela[2]，Wai Kian Tan[1]，武藤浩行 [1]，松田厚範 [1]，河村剛 [1]
（豊橋技科大 [1]，エジプト石油研究所 [2]）

Exploratory Study of LSPR-Induced Charge and Energy Transfer Mediated by Au Nanoparticles at TiO_2/Bi_2Se_3 Heterostructures

Kazuki Inoue,[1] Marwa Abouelela,[2] Wai Kian Tan,[1] Hiroyuki Muto,[1] Atsunori Matsuda[1] and Go Kawamura[1]
(Toyohashi University of Technology,[1] EPRI[2])

１．目的

プラズモニック金属ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）を介して光子と強く相互作用することから、光触媒や光電極材料において光増感剤としての応用が期待されている。中でも金ナノ粒子（Au NPs）は、可視光域に共鳴波長を有し、熱電子移動や局所電場によるキャリア励起を通じて、半導体への電子およびエネルギー移動を促す [1]。さらに、照射波長に応じて半導体内で励起された電子またはエネルギーの金ナノ粒子への移動も生じる [2,3]。一方、光電極の高性能化には、光励起キャリアの移動方向を精密に制御することが極めて重要である。そこで本研究では、半導体ヘテロ界面におけるプラズモン誘起電荷移動の制御可能性を検討した。具体的には、ナローバンドギャップを有するビスマスセレナイド量子ドット(Bi_2Se_3 NPs)をチタニアナノチューブアレイ（TNTA）に修飾することでヘテロ構造を構築し、Bi_2Se_3 量子ドットの粒径変化に伴うバンドアライメントの変化が、Au/Bi_2Se_3 共担持 TNTA の光電流特性に与える影響を調査した。

２．実験

TNTA は、Ti 基板に対して陽極酸化処理を施すことで基板表面に形成し、さらに熱処理を行うことで結晶化させた。その後、光電着法を用いて Au ナノ粒子を修飾し、TNTA/Au 構造を得た。Bi_2Se_3 量子ドットの修飾には SILAR（交互イオン堆積）法を用い、サイクル数を x = 2~4 の範囲で変化させることにより粒径制御を試みた（TNTA/Au/Bi_2Se_3(x)）。

３．結果および考察

Fig. 1(a)に示す光電流測定結果に基づき、各 SILAR サイクル数（x）において、Au ナノ粒子修飾の有無による光電流応答を比較した。その結果、x = 2 の段階において最も顕著な光電流増強効果が確認され、以降のサイクル数の増加に伴い、増強効果は徐々に減少する傾向が見られた。さらに、各サイクルに対応する IPCE 測定結果から、2 サイクル時には紫外～可視領域全体にわたって IPCE の向上が観察されたのに対し、3 および 4 サイクルでは IPCE の低下が確認された。これらの結果は、SILAR サイクル数の増加によって Bi_2Se_3 QDs の粒径が成長し、量子サイズ効果を通じてバンド構造が変化し、TiO_2 との界面バンドアライメントに影響を及ぼした可能性を示唆している。特に 2 サイクル時に形成された TiO_2/Bi_2Se_3 界面では、粒径とバンドアライメントが適切に調整されていたことで、局在表面プラズモン共鳴（LSPR）による熱電子移動、および増強電場によって励起された Bi_2Se_3 内の電子が、TiO_2 へと効率的に注入されたと考えられる（Fig. 1(b)）。

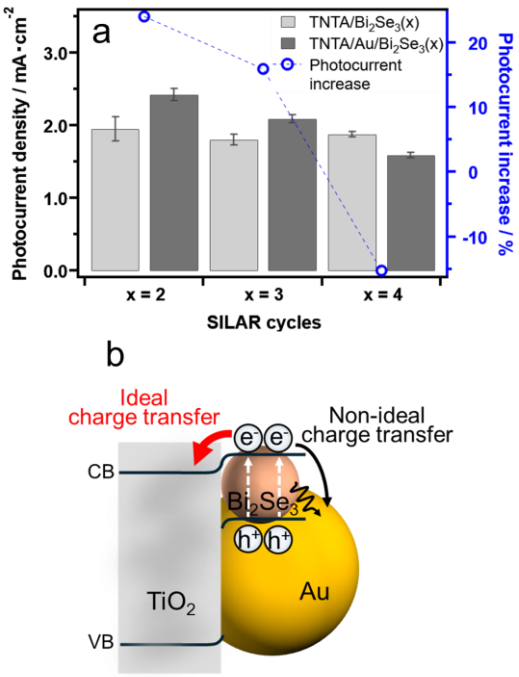


Fig. 1(a) Photocurrent density of TNTA/Bi_2Se_3 photoelectrodes with and without Au NPs, plotted against the number of SILAR cycles. (b) Charge transfer mechanism in the TNTA/Au/Bi_2Se_3.

(1) L. Mascaretti *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1805513 (2019).
(2) Y. Ito *et al.*, *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).
(3) M. Jakob *et al.*, *Nano Lett.* **3**(3), 353-358 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銀ナノ粒子を用いた p 型プラズモン誘起電荷分離システムにおける p 型半導体の検討

○髙橋幸奈，山鳥勇人（九大）

Investigation of p-Type Semiconductor in p-Type Plasmon-induced Charge Separation System with Silver Nanoparticles

Yukina Takahashi and Yuto Yamadori (Kyushu Univ.)

1．目的

局在表面プラズモン共鳴（LSPR）により紫外～近赤外光を吸収する金属ナノ粒子は，半導体を組み合わせることで，共鳴波長の光照射下で光エネルギーを電気化学エネルギーに変換するプラズモン誘起電荷分離（PICS）が進行するため，光エネルギーを有効活用するための材料として注目されている．従来，この機構は主に n 型半導体との組み合わせで利用されてきたが，p 型半導体と組み合わせることで，従来系よりも高い安定性や高い変換効率の実現が期待できる．これまでに，銀ナノ粒子と p 型半導体である酸化ニッケルを組み合わせ，電解液やホール輸送層，電子輸送層等を用いないシンプルな構造の全固体光電変換セル(Fig. 1)において，高い長期安定性を報告しているが [1]，変換効率は n 型半導体を用いた同様の構造の系 [2] よりも一桁低く，p 型半導体の選択に検討の余地があることが示唆されている．そこで本研究では，銀ナノ粒子と組み合わせる p 型半導体として酸化ルテニウムおよび酸化イリジウムを採用して全固体型光電変換セルを構築し，その光応答に p 型半導体の特性が及ぼす影響について検討した．

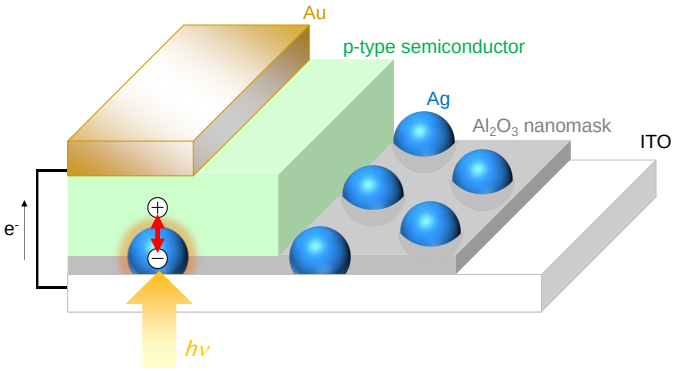


Fig. 1. Schematic illustration of the all-solid-state photocurrent generation system based on p-type plasmon-induced charge separation.

2．実験

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に，既報 [3] に従い多孔性薄層アルミナナノマスクを製膜し，銀を真空蒸着後に真空焼成することで孔に銀ナノ粒子を担持した．その上に，スパッタリング法で酸化ルテニウムまたは酸化イリジウムを製膜し，対極としてスパッタリング法で金を成膜することで全固体光電変換セル(ITO/Ag nanoparticle/p-type semiconductor/Au)を得た．光電気化学測定は，UV(<400 nm)カットフィルタを装着した疑似太陽光または，バンドパスフィルタを装着したキセノンランプを光源として用いた．

3．結果および考察

酸化ニッケルを p 型半導体として用いた既報 [1] の ITO/Ag nanoparticle/NiO/Au セルにおける，最大光電流変換効率(IPCE)は ~0.056%@600 nm であった．一方，p 型半導体に酸化ルテニウムを用いた場合は~0.12%@520 nm，酸化イリジウムを用いた場合では~0.15%@480 nm であることが IPCE アクションスペクトル測定により観察され，光電流発生効率の向上が見られた(Fig. 2)[4]．現状では従来系(ITO/Au nanoparticle/TiO_2/In: ~0.39%@580 nm, ITO/Ag nanoparticle/TiO_2/In: ~0.66%@540 nm)[2] にはまだ及ばないものの，今後さらに p 型半導体の種類や製膜法を検討することによって従来系を上回ることが期待される．

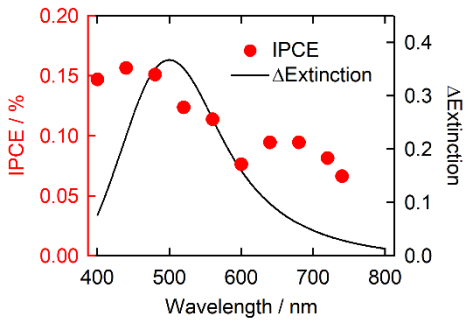


Fig. 2. IPCE action spectrum of the ITO/Ag nanoparticle/IrO_2/Au cell under monochromatic light (3.5×10^{16} photons cm^{-2} s^{-1}). ΔExtinction spectra of AgNP (= ITO/Ag nanoparticle/IrO_2 – ITO/IrO_2) is also shown.

(1) Y. Takahashi, Y. Yamadori, T. Murayama, S. Shingo, and S. Yamada, *ACS Appl. Electron. Mater.* **7**, 5412 (2025).
(2) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Appl Phys. Lett.* **99**, 182110 (2011).
(3) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Nanoscale* **2**, 1494 (2010).
(4) Y. Takahashi, Y. Yamadori, and T. Murayama, *Electrochemistry*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:15 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション10（一般講演・学生講演）

座長:秋吉 一孝(名古屋大学)

主催：光電気化学研究懇談会

13:00 ~ 13:15

[S2_2_11]

近接場光による半導体ナノ粒子の構造制御と新規な光応答素子への応用

〇イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

13:15 ~ 13:30

[S2_2_12]

直線偏光によって誘起される硫化鉛の光電気化学的異方成長

〇塚田 尚吾[1]、西 弘泰[1] (1. 富山大学)

13:30 ~ 13:45

[S2_2_13]

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のヒステリシス特性

〇塩木 貴也[1]、泉本 直也[1]、伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学)

13:45 ~ 14:00

[S2_2_14]

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のZrO_2最適化

〇泉本 直也[1]、塩木 貴也[1]、伊藤 省吾[1]、岩倉 章貴[2] (1. 兵庫県立大学、2. 第一稀元素化学工業株式会社)

14:00 ~ 14:15

[S2_2_15]

過渡吸収分光によるペロブスカイト太陽電池内のホットキャリア挙動解析

〇池田 康太[1]、Madalina Furis[2]、Hadi Afshari[2]、柳田 真利[3]、吉田 司[1] (1. 山形大学、2. オクラホマ大学、3. 物材研)

©公益社団法人電気化学会

近接場光による半導体ナノ粒子の構造制御と新規な光応答素子への応用

〇イ スンヒョク、立間　徹（東大）

Structural Control of Semiconductor Nanoparticles using Optical Near Field and Applications to Optical Devices

Seung Hyuk Lee and Tetsu Tatsuma (The Univ. of Tokyo)

1. 目的

光ナノ加工は、近接場光を利用することで光の回折限界より小さいナノスケールでの構造制御が可能である。金属ナノ粒子の光ナノ加工では、局在表面プラズモン共鳴に基づくプラズモン誘起電荷分離などを利用し、近接場光が強い部位における化学反応により、析出や溶解を引き起こすことができる。特に、異方性ナノ粒子に円偏光を照射すると、ねじれた近接場光が生じ、キラルナノ構造を作製できる[1]。しかし、金属ナノ粒子は吸収が強いため光が減衰しやすい。近年我々は、半導体ナノ粒子の Mie 共鳴によって生じる近接場光を利用することで、ナノ粒子を局所的に励起して酸化・還元反応を誘起できる、つまり部位選択的な光触媒反応が可能であることを報告した[2,3]。これにより、半導体ナノ粒子の光ナノ加工も可能となった。例えば、UV 直線偏光を照射することで、六角形 ZnO ナノプレート上での部位選択的な Ag ナノ粒子の担持[2]や異方性 ZnO ナノリングの形成[3]が可能である。さらに、UV 円偏光照射によるねじれた近接場光を利用すると、キラル p-n ヘテロ接合ナノ構造やスパイラルナノ ZnO などのキラルナノ構造[4]も形成できる。

そこで本研究では、光ナノ加工によって作製した半導体ナノ構造をさらに発展させることを目的とした。まず、UV 直線偏光下で異方性 p-n ヘテロ接合ナノ構造（ZnO-Co_3O_4）を作製し、直線偏光向きに依存したエタノール酸化電流応答を観測した（Fig. 1a）。さらに、UV 円偏光下で磁気キラルナノ構造（ZnO-FeO_x）を作製し、室温、磁場中においての可視光非対称透過（Fig. 1b）について調べた。

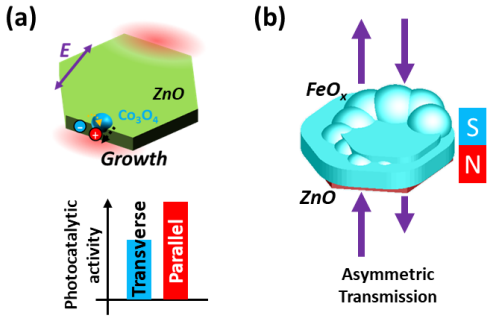


Fig. 1. Illustration of (a) photocatalytic activity of an anisotropic p-n heterojunction nanostructure under linearly polarized light and (b) asymmetric visible light transmission through a magento-chiral nanostructure.

2. 実験

六角形 ZnO ナノプレートを溶液中で合成した。これを ITO 被覆ガラス基板に担持し、硝酸コバルト(II)水溶液中で UV 垂直偏光（365 nm）を照射することで、異方性 p-n ヘテロ接合ナノ構造（ZnO-Co_3O_4）を作製した。また、ZnO ナノプレートをガラス基板上に担持し、硫酸鉄(II)水溶液中で UV 円偏光（365 nm）を照射した後、空気中で加熱することで、磁気キラルナノ構造（ZnO-FeO_x）を作製した。析出物の分析のため、XPS、XRD、UV-Vis 測定などを行った。また、素子としての評価のため、直線偏光二色性（LD）、円偏光二色性（CD）、磁気円偏光二色性（MCD）、直線偏光下での光電流測定などを行った。

3. 結果および考察

まず、ITO ガラス基板上の ZnO ナノプレートを硝酸コバルト(II)水溶液中で UV 直線偏光照射することで、部位選択的に Co_3O_4 を析出させ、異方性 p-n ヘテロ接合ナノ構造を作製した。析出物は、XPS、XRD、UV-Vis 測定などから、Co_3O_4 だと考えられる。この基板を、エタノールを含む電解液に浸漬し、直線偏光に対する光電流応答を測定した。その結果、測定に用いた照射光の偏光角 ϕ が、作製に使用した直線偏光の偏光角と同じ 0°である場合に、$\varphi = 90°$の場合より数十%高い光電流を示した。また、ガラス基板上の ZnO ナノプレートを硫酸鉄(II)水溶液中で UV 円偏光照射した後に加熱することで磁気キラルナノ構造を作製した。得られた ZnO-FeO_x 担持基板は、紫外・可視域において CD と MCD を示した。さらに、室温、磁場下において可視光に対する非対称透過（方向二色性 DD、磁気キラル二色性 MChD）が観測された。外部磁場を除いた後も、残留磁化によるとみられる非対称透過が観測された。

(1) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).
(2) Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **128**, 827 (2024).
(3) Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **27**, 11512 (2025).
(4) S. H. Lee, G. Horiuchi, and T. Tatsuma, *in preparation.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

直線偏光によって誘起される硫化鉛の光電気化学的異方成長

〇塚田尚吾 [1]，西 弘泰 [1](富山大 [1])

Photoelectrochemical Anisotropic Growth of Lead Sulfide Induced by Linearly Polarized Light

Shougo Tsukada[1] and Hiroyasu Nishi[1] (Univ. of Toyama[1])

１．目的

材料表面にナノ構造を作製する技術は、材料の機能化の観点から広い分野で注目されている。制御されたナノ構造を作製する代表的な方法として電子線リソグラフィーが挙げられるが、大型の装置が必要で加工面積が狭いことから、低コストかつ大面積にナノ構造を作製できる手法が望まれている。一方、当研究室では、電位を制御した透明電極に直線偏光や円偏光を照射することで光電気化学反応を駆動し、ボトムアップ的に酸化鉛のナノ周期構造 [1] やキラルナノ構造 [2] を作製する手法を確立している。このような光電気化学的手法は、簡便かつ大面積の加工が可能という利点があるが、現状では適用できる材料が酸化鉛 [1,2] や、セレンを含む化合物 [3] にほぼ限られている。そこで本研究では、直線偏光を用いた光電気化学的手法によって、金属硫化物の一種である硫化鉛のナノ周期構造を作製することを目指した。

２．実験

洗浄した酸化インジウムスズ電極（ITO 電極）を硝酸鉛のメタノール溶液（1 mM）と硫化ナトリウムのメタノール溶液（1 mM）に交互に浸し、電極上に硫化鉛の微粒子を担持した。この電極を作用極、対極を ITO 電極、参照極を銀塩化銀電極とした三電極式セルを用いて、1 mM の硝酸鉛とチオ硫酸ナトリウムを含む電解液中で、作用極に−0.40 V の電位を印加しながら直線偏光（400–700 nm）を照射した。得られた析出物は走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した。

３．結果および考察

硝酸鉛とチオ硫酸ナトリウムを含む電解液中で、電極に ITO 側から直線偏光を照射するとカソード光電流が生じ、照射を続けると徐々にカソード電流値が増加した。光照射を止めるとカソード電流値が減少し、光照射部でのみ黒色の析出物が生じた。X 線光電子分光（XPS）測定より、析出物の主成分が硫化鉛(II)であることが確認されたため、光を吸収した硫化鉛によってチオ硫酸イオンが光電気化学的に還元され、生じた硫化物イオンまたは硫化水素イオンと鉛(II)イオンが反応することで硫化鉛が成長したと考えられる。

偏光方向を電解液の液面に対して水平または垂直とし、直線偏光を 15 分照射して得られた析出物の SEM 像を Fig. 1 に示す。偏光方向に沿って異方的に硫化鉛が成長し、ナノ周期構造のようなものが形成されていることがわかった。しかしながら、SEM 像中で白く見える異方的に成長した析出物以外に、偏光方向に依存せず等方的に成長した黒く見える析出物も観察された。XPS スペクトルなどから、この析出物はチオ硫酸イオンの還元で副生する亜硫酸イオン [4] と鉛イオンが反応して生じた亜硫酸鉛と考えられる。発表では、副生成物の析出を抑えるために、異なる硫黄源を用いて行った実験などについても発表する予定である。

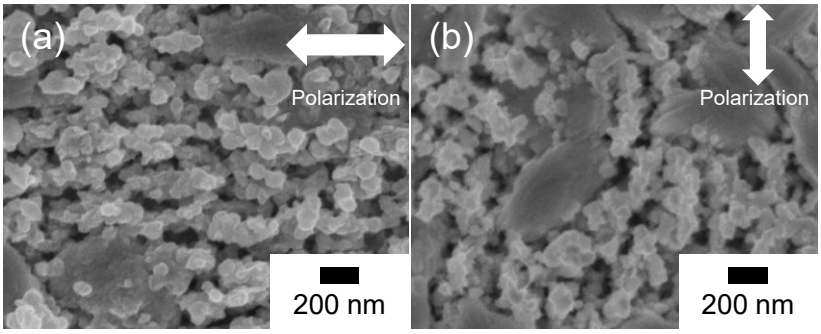


Fig. 1 SEM images of PbS photoelectrochemically deposited on ITO under linearly polarized light (a) parallel and (b) perpendicular to the air-electrolyte interface.

(1) H. Nishi, H. Tojo, A. Kawai, and T. Tatsuma, *ACS Appl. Nano Mater.* **7**, 5426 (2024).
(2) 早川 亜美、西 弘泰、立間 徹、電気化学会第 92 回大会講演要旨集、S3_1_10 (2025).
(3) A. I. Carim, K. R. Hamann, N. A. Batara, J. R. Thompson, H. A. Atwater, and N. S. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 6536 (2018).
(4) N. A. Shvab, V. D. Litovchenko, and L. M. Rudkovshaya, *Russ. J. Appl. Chem.* **80**, 1852 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池のヒステリシス特性

○塩木　貴也[1]，泉本　直也[1]，伊藤　省吾[1]（兵県大[1]）

Hysteresis Characteristics of Carbon-Based Multiporous Layered Electrode Perovskite Solar Cells

Takaya Shioki,[1] Naonari Izumoto,[1] and Seigo Ito[1] (Univ. of Hyogo.[1])

１．目的

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池（MPLE-PSCs）はその開発当初より光吸収材料として $CH_3NH_3PbI_3$（$MAPbI_3$）に 5-アミノ吉草酸ヨウ化物（5-AVAI）を添加した 5-AVAMAPbI$_3$ を使用しており，熱と湿度に対する高い耐久性が報告されている[1,2]．しかし，最近の研究によってこの系の発電挙動は電圧の掃引速度によって激しく変動し，測定条件によっては IV 曲線の変形による大きなヒステリシスをもたらすことが判明した[3]．これを受けて他の光吸収材料が検討されている中で，$Cs_{0.1}FA_{0.9}PbI_3$（FA :$CH(NH_2)_2$）を代替の光吸収材料として用いることでペロブスカイト材料由来のイオン移動が抑制され，デバイスの動作安定性が向上することが分かった[4]．本研究では MPLE-PSCs の実用時の為の動作確認をするために，MA ベースおよび FA ベースのペロブスカイト光吸収材料を作製し，その発電挙動およびヒステリシス特性の解析を行った．

２．実験

MPLE-PSCs の作製方法としては，まずフッ素ドープ SnO_2 ガラス基板にスプレー熱分解法によってチタンイソプロポキシドビス（アセチルアセトナート）を含む前駆体溶液を基板に噴霧し，焼成することで TiO_2 緻密層を成膜した．その後，スクリーン印刷法で多孔質 TiO_2 電子輸送層，多孔質 ZrO_2 スペーサー層および多孔質カーボン背面電極の順番でそれぞれのペースト状の材料を印刷・焼成することで成膜した．ペロブスカイト光吸収材料は参照用として 5-AVA$_{0.05}$MA$_{0.95}$PbI$_3$ と FA 系として $Rb_{0.05}Cs_{0.1}FA_{0.81}PbI_3$ の二種類の前駆体溶液を文献に基づいて調製した[1,5]．これらの溶液を多孔質カーボン背面電極の上から滴下・乾燥させることでペロブスカイト結晶を得た．作製した太陽電池の発電挙動およびヒステリシス特性は電流密度電圧（J-V）測定の結果より評価した．

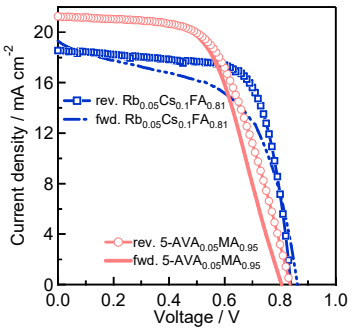


Fig. 1. *J-V* curves for MPLE-PSCs using 2 types of perovskite materials.

３．結果および考察

今回の研究により，$Rb_{0.05}Cs_{0.1}FA_{0.81}PbI_3$ の結晶性は前駆体溶液の濃度，滴下量，乾燥温度等の調整によって制御できることが確認された．その結果大気中（温度 20~30℃，湿度 50~70%）で作製された太陽電池で変換効率 11.1%を得た（Fig. 1）．また，電圧の掃引速度を変化させても J-V 曲線の変形は確認されず，ヒステリシスは掃引速度が遅くなるにつれて小さくなることが分かった．さらに，電流密度の時間応答を調査するために短絡状態・光照射下における電流の過渡応答を測定した．5-AVA$_{0.05}$MA$_{0.95}$PbI$_3$ を用いた太陽電池では，測定開始直後から 2 分以上にわたって緩やかに電流密度が減少し，最終的に初期値の半分未満となった．一方，$Rb_{0.05}Cs_{0.1}FA_{0.81}PbI_3$ を用いた太陽電池では測定から 10 秒以内に初期の 7~8 割まで減少するものの，その後は一定の電流値が維持された（Fig. 2）．このことから，$Rb_{0.05}Cs_{0.1}FA_{0.81}PbI_3$ は 5- AVA$_{0.05}$MA$_{0.95}$PbI$_3$ よりもイオン移動の影響を受けにくいことが示唆される．本発表では，これらのメカニズムについての詳細な分析および考察を報告する．

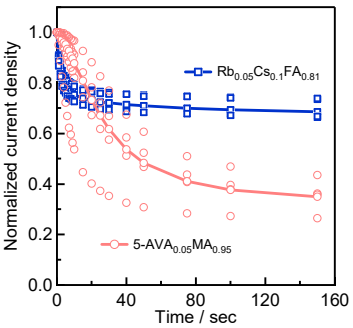


Fig. 2. Transient response of normalized current density (n=5).

(1) A. Mei, *et al.*, *Science* **345**, 295 (2014).
(2) E. Kobayashi, S. Ito, *et al.*, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2**, 100648 (2021).
(3) L. Perrin, T. Shioki, S. Ito, *et al., Solar RRL* **8,** 2400393 (2024).
(4) R. Tsuji, T. Shioki, S. Ito, *et al., ACS Energy Lett.* **10,** 1275-1283 (2025).
(5) Q. Wang *et al.*, *Adv.Energy Mater.* **10,** 1903092 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カーボン系多層多孔質型ペロブスカイト太陽電池の ZrO_2 最適化

○泉本　直也[1]，塩木　貴也[1]，岩倉　章貴[2]，伊藤　省吾[1]（兵県大[1]，第一稀元素化学工業[2]）

Optimization of ZrO_2 Spacer Layer in Carbon-Based Multiporous Layered Electrode Perovskite Solar Cells

Naonari Izumoto,[1] Takaya Shioki,[1] Fumitaka Iwakura[2] and Seigo Ito[1] (Univ. of Hyogo,[1] Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co. Ltd.[2])

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 27 %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(Multiporous-Layered-Electrode Perovskite Solar Cells: MPLE-PSC)に着目した(Fig. 1) [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 の実用化への課題として光電変換効率の更なる向上が求められており，その製造手法及び材料の最適化が進められている．本研究では，ペロブスカイト太陽電池の絶縁層として用いられている多孔質 ZrO_2 層の構造変化における光電流・電圧特性の影響について調査を行った．

２．実験

本研究では多孔質 ZrO_2 の構造がデバイスに与える影響を検証するため，5 種類の ZrO_2 層（SRP-2, EP, UEP, SPZ, 4-500 と表記）を MPLE-PSC に適用した．

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，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 $(5\text{-AVA})_{0.05}(CH_3NH_3)_{0.95}PbI_3$ 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．

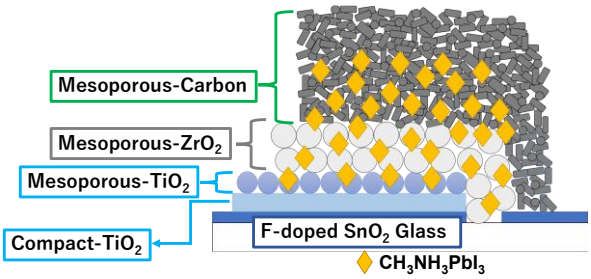


Fig. 1. Structural diagram of Carbon-based multiporous-layered-electrode perovskite solar cell.

３．結果および考察

5 種類の ZrO_2 粒子について比較すると，UEP を用いたデバイスが最も優れた発電効率を示した．ZrO_2 の比表面積の大きさと細孔径の分布等の違いにより，ペロブスカイト前駆体溶液の浸透性が影響を受け，デバイスの吸光度や絶縁性に傾向が確認された．本発表では，多孔質 ZrO_2 層の構造と太陽電池の性能の関係について発表する．

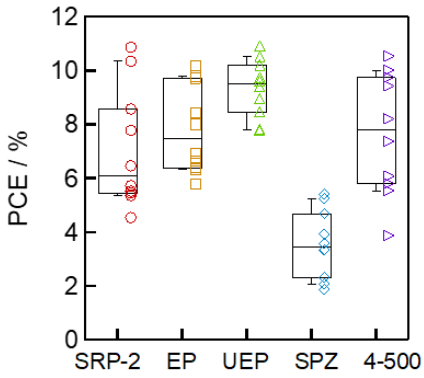


Fig. 2. Box and whisker plots of power conversion efficiency.

(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).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

過渡吸収分光によるペロブスカイト太陽電池内のホットキャリア挙動解析

○池田康太[1], Madalina Furis[2], Hadi Afshari[2], 柳田真利[3], 吉田司[1]
（山形大学[1], オクラホマ大学[2], 物質・材料研究機構[3]）

Analysis of Hot Carrier Behavior in Perovskite Solar Cells by Transient Absorption Spectroscopy

Kota Ikeda,[1] Madalina Furis,[2] Hadi Afshari,[2] Masatoshi Yanagida,[3] and Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata University,[1] The University of Oklahoma,[2] National Institute for Material Science [3])

１．目的

Shockley-Queisser 限界を超え得る太陽電池として熱失活前の高エネルギー状態のキャリアの取り出しを試みるホットキャリア抽出型太陽電池(HCSCs)が提案されている．鉛ハライドペロブスカイトは phonon bottleneck 効果により GaAs などの化合物半導体に比べ 10 倍以上長いホットキャリアの寿命を有する[1]ことから HCSCs の光吸収材料として有望視されている．時間分解分光法により fs-ps スケールで固体内でのホットキャリアの相互作用や冷却過程が探求されているが、コンプリート太陽電池デバイス内でのホットキャリア挙動は明らかでない．本研究では，$FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$ を吸収層とするペロブスカイト太陽電池(PSCs)に対し過渡吸収分光(TA)を用いてホットキャリアの挙動と取り出しの可能性を検証する．

２．実験

インジウム酸化スズ(ITO)ガラス基板上に正孔輸送材料である酸化ニッケル(NiO_x)をスパッタし，整流材料[2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]phosphonic acid (MeO-2PACz)をスピンコートした．$FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$ ペロブスカイトをスピンコート及びアニール処理により成膜した．ピペラジン二よう化水素酸塩(PZDI)を塗布し，電子輸送材料フェニル C_{61} 酪酸メチルエステル(PCBM)をスピンコートした．アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)とインジウムドープ酸化亜鉛(IZO)を積層し透明電極を形成した．分光器にて波長 405, 650 nm 及び照度 1.3-50 W cm^{-2} の範囲で任意に調整したパルスレーザー(パルス幅~350 fs)を励起光として，作製した試料の ITO 側から照射し TA 測定を行った．また-0.30, +0.02, +0.70, +1.01(=V_{OC}), 1.30 V の定電圧を印加した状態で同様の TA 測定を行った。

３．結果および考察

Figure 1 の PSC の過渡吸収スペクトルにおいてバンドギャップ(1.51 eV)以上の領域にホットキャリアに由来する明確なフォトブリーチ(PB)信号が見られたことから積層デバイス中でもホットキャリアが存在することが確認された．高照度下においてはホットキャリアのエネルギー分布を示すキャリア温度は 7500 K に達し，その寿命も Auger 効果を含めたモデルにより 800 ps 以上に達した．励起波長による挙動の変化も見られており，キャリアが取り得る準位を埋めることによるキャリア−キャリア散乱の抑制と phonon bottleneck 効果によりホットキャリアの寿命が十分に長いと考察される．

また，太陽電池デバイスにおける TA スペクトルではペロブスカイト薄膜のみの TA スペクトルに比べ，PB 信号が減少した(Figure 2) ．PB 信号は励起に関わるキャリア数に比例することから一部のホットキャリアは輸送層へ移ったことが示唆される。さらに，順バイアスを加えるほど信号は減少する傾向が見られたことから，外部バイアスにより輸送パスの準位を上げることは高エネルギーの準位を経由してホットキャリアの取り出しに有利にはたらくことを支持する．この結果からバイアス印加によるホットキャリアの抽出の可能性を見出した反面，高効率化への寄与はさらなる検討が求められる。

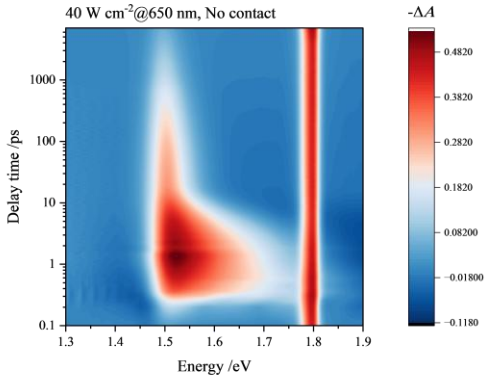


Figure 1. The TA heatmap of PSC with 50 W cm^{-2} irradiation.

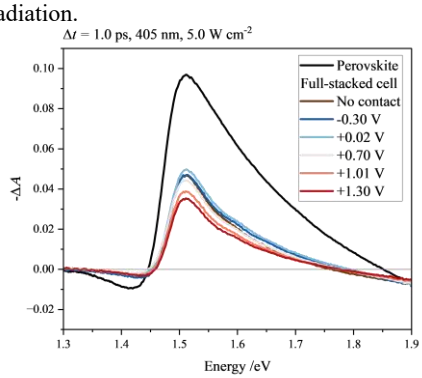


Figure 2. TA spectra of pristine perovskite and PSC with different applied bias at 1 ps delay time.

(1) Y. Yang, et.al., *Nat. Photonics,* **10**, 53-59 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(共通教育棟4階 共D42) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年9月5日(金) 14:30 ~ 15:30 S2(共通教育棟4階 共D42)

セッション11（一般講演）

座長:伊藤 省吾(兵庫県立大学)

主催：光電気化学研究懇談会

14:30 ~ 14:45

[S2_2_16]

界面分子設計によるp-i-n型ペロブスカイト太陽電池の高効率化開発

〇宮坂 力[1]、Liu Ziyan[1]、Hu Zhanhao[1]、三輪 和平[2]、松尾 豊[2]、池上 和志[1] (1. 桐蔭横浜大学、2. 名古屋大学)

14:45 ~ 15:00

[S2_2_17]

ペロブスカイト太陽電池の発電と劣化機構

〇柳田 真利[1]、カダカ ドゥラバ[1]、野口 秀典[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)

15:00 ~ 15:15

[S2_2_18]

直流充放電法によるペロブスカイト太陽電池の静電容量測定

〇内田 聡[1]、Cojocaru Ludmila[1]、Piyankarage Viraj[2]、金子 正治[2]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学、2. 株式会社ＳＰＤ研究所)

15:15 ~ 15:30

[S2_2_19]

ペロブスカイトにおける光励起初期キャリア挙動のフェムト秒中赤外過渡吸収分光解析

〇野口 秀典[1]、伊藤 未希雄[1,2]、柳田 真利[1] (1. 国立研究開発法人　物質・材料研究機構、2. 東京工業専門学校)

©公益社団法人電気化学会

界面分子設計による p-i-n 型ペロブスカイト太陽電池の高効率化開発

○宮坂 力[1]、Liu Ziyan[1]、Hu Zhanhao[1]、三輪和平[2]、松尾 豊[2]、池上和志[1]
（1. 桐蔭横浜大学、2. 名古屋大学）

Efficiency Enhancement of p-i-n Type Perovskite Photovoltaic Solar cells based on Interfacial Molecular Design

Tsutomu Miyasaka[1], Ziyan Liu[1], Zhanhao Hu[1], Kazuhira Miwa[2], Yutaka Matsuo[2], and Masashi Ikegami[1]
(Toin Univ. Yokohama,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

変換効率と耐久性の改善に向けてペロブスカイト太陽電池の構造は界面構造の改良によって進化してきた。なかでも性能とコストの点で影響の大きいものが電荷輸送材料（HTL:正孔輸送層、ETL:電子輸送層）である。HTL に不安定なドープ型 SpiroOMeTAD を用いることを避けて逆型（p-i-n 接合）構造の素子の製作が最近では主流である。さらに、逆型素子では界面に正孔選択機能を持つ自己組織化単分子膜（SAM）を用いるセル設計が進んでいる(1)。本研究では、SAM を用いる方法で HTL、ETL を用いないセル作製の可能性を報告する。

２．実験

ペロブスカイトに $MAPbI_3$、$FAPbI_3$、$Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.1}PbI_3$ の３種を用い、電極基板には ITO ガラスを用いた。$Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.1}PbI_3$ を用いるセルでは、NiOx 上に正孔選択性の p-SAM として Me-4PACz 分子を被覆し、ETL に PCBM を溶液塗布した逆型（p-i-n）セルを作製した。電子輸送材料の無い SAM のみからなる素子の作製においては、ITO 基板上に p-SAM とペロブスカイトを成膜した half-cell と ITO 基板上に電子選択性の n-SAM とペロブスカイトを成膜した half-cell を作製し、次いでこれらのペロブスカイト膜どうしを向かい合わせて機械的に圧着して 150℃で短時間ペロブスカイト結晶の融着を行った。このプロセスによってペロブスカイト層が１つの結晶層にシームレスに形成した素子を、３種のペロブスカイトについてそれぞれ作製した。

３．結果および考察

Fig. 1 は Me-4PACz の SAM を用いる逆型（p-i-n）素子の光電変換特性である。変換効率として 22%が得られ、ヒステリシスのほとんどない良い特性が得られた。Fig. 2 は HTL と ETL を用いない SAM のみからなる素子の基本構造であり、本研究では p-SAM に Me-4PACz、n-SAM には COOH 基をもつ有機分子を用いて素子を作製した。３種のペロブスカイトは HTL と ETL をもたない構造でいずれも光電変換特性を示し、変換効率は $MAPbI_3$ では 7.4%、$FAPbI_3$ では 7.3%、$Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.1}PbI_3$ では 8.2%となった。FF が低いがヒステリシスの小さい良好な特性となり、また、電荷輸送層を無くしたことで耐久性においては、未封止のセルで 250 時間の連続光照射で 80%の効率を維持する高い安定性をもつことがわかった(2)。ペロブスカイトの蛍光計測から、SAM 界面において電荷輸送が効率的に起こっていることも確認した。この研究成果がきっかけとなって電荷輸送層を除いたシンプルなセルの設計と高効率化が進むことを期待する。

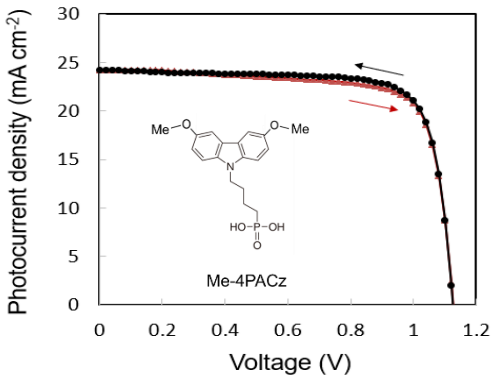


Fig. 1　ITO / NiO_x / Me-4PACz / $Cs_{0.05}FA_{0.85}MA_{0.1}PbI_3$ / PCBM / BCP / Ag から成る p-i-n 素子の発電特性

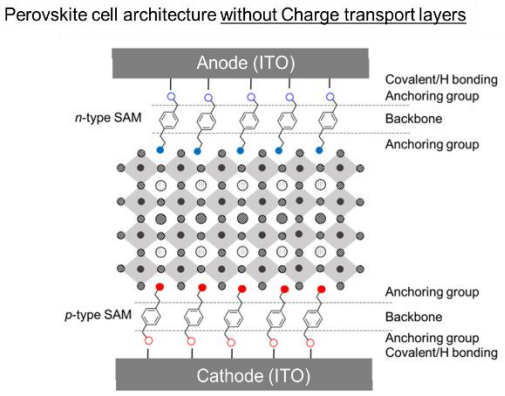


Fig. 2　電荷輸送層のない SAM から成る素子

(1) 宮坂　力、"ペロブスカイト太陽電池(化学の要点シリーズ）”，日本化学会 (編集), 2024 年
(2) Z. Hu, N. Saito, M. Ikegami, N. Shibayama, and T. Miyasaka, *submitted*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト太陽電池の発電と劣化機構

〇柳田 真利、カダカ ドゥラバ、野口 秀典、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(NIMS))

Power generation and degradation mechanisms of perovskite solar cells

Masatoshi Yanagida, Dhruba B. Khadka, Hidenori Noguchi, Yasuhiro Shirai, and Kenjiro Miyano (NIMS)

１．目的

金属ハライドペロブスカイト(PVK)太陽電池は低温プロセスで作製が可能なため，下地のダメージが少ないことから，軽量なプラスチック基板上へのデバイス作製に加え，結晶シリコンやCIGSなどとのタンデム型など多接合型太陽電池のトップセルとして研究開発が進められている．当研究グループではこれまで，光照射側から Indium tin oxide (ITO) ガラス/NiOx (x>0)/ [2-(3,6-dimethoxy-9H-carbazol-9-yl)ethyl]-phosphonic acid(MeO-2PACz)/ $FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$ PVK （FA^+は formamidinium ion）発電層/ 3′ *H*-Cyclopropa[1,9][5,6]fullerene-C60-Ih-3'-butanoic acid 3'-phenyl methyl ester（PCBM）/C_{60}/Bathocuproine(BCP)/Ag の PVK 太陽電池デバイスについて(図 1), PCBM や C_{60} のフラーレン材料の電子輸送層（ETL）と PVK の界面に, Piperazine dihydriodide(PZDI)をはじめとする種々の添加剤を導入することにより,光電変換効率(PCE)や耐久性の向上を報告してきた.[1] 今回，新たな添加剤の報告を行うとともに，実環境での耐久試験，例えば屋外に設置して，または屋内の疑似太陽光照射下での MPPT（電力最大点追尾）などを行い, PCE の低下を観測したので報告する.

２．実験

NiOx 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 ガス下で， 時間を調整してスパッタし， 膜厚が 20 nm になるように製膜した. NiOx 上に MeO-2PACz をスピンコートとアニールにより修飾した. このITO ガラス/NiOx/MeO-2PACz 上にPVK前駆溶液を塗布し， クロロベンゼンをコートした後にアニールした. PVK 層の膜厚は約 450 nm である. 添加剤溶液を PVK 表面にスピンコートで塗布し， 100 ℃でアニールした後， 添加剤， フラーレン材料, Ag 電極を積層し， デバイス基板とガラスを UV 硬化樹脂により封止を行って水による劣化因子を(ある程度)取り除いた条件下で検討を行った.

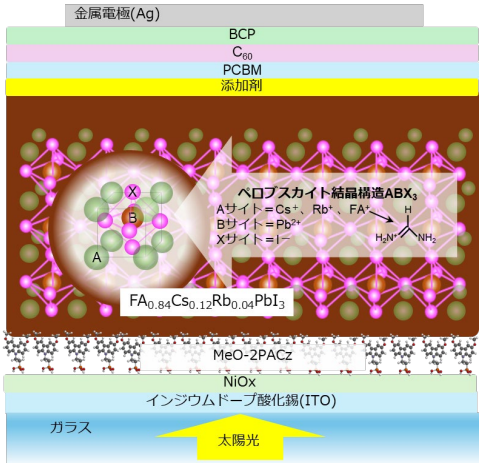


図 1 ペロブスカイト太陽電池断面模式図

３．結果および考察

PVK 太陽電池の屋内における MPPT においては，光入射側に poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine](PTTA)などの有機系の正孔輸送層(HTL)としたデバイス構造と比べて, NiOx を HTL としたデバイス構造の場合では，より長期に発電することがわかった.[2] 有機系 HTL は紫外線吸収による分解が示唆され, NiO は紫外線を吸収，ブロックすることにより, MeO-2PACz や PVK の紫外線による劣化を防止することが示唆される. 屋内の MPPT において，デバイス表面温度を 25℃から上昇させて，高温で連続発電させると PCE が低下した. 屋外試験においても， 真夏日から PCE の低下，特に形状因子(FF)の低下やヒステリシスが観測された. PVK/ETL 界面に導入されたいずれの添加剤においても，現状として PCE 低下を抑制することが難しいことがわかってきた. 高温での MPPT 後のデバイス断面観察から PVK/ETL 界面に空孔が観測され, PVK バルク内に高抵抗な結晶粒（PbI_2 と帰属）が成長していた.[3] 特に PVK/ETL 界面の乱れは界面に存在する添加剤も乱れ、PVK から ETL への界面電子移動に影響を及ぼし, FF 低下やヒステリシス増大の原因となると考えられる.

謝辞
本研究は科学研究費助成事業 (Grant number 22H02189)により行われた.

参考文献

(1) D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, H. Ota, A. Lyalin, T. Taketsugu, K. Miyano, Nature Commun.15, 882(2024).
(2) M. B. Islam, M. Yanagida, Y. Shirai, Y. Nabetani, K. Miyano, Sol. Energy. Mater. Sol. Cell., 195, 323(2019)
(3) D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, and K. Miyano, ACS Appl. Energy Mater., 4, 11121(2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

直流充放電法によるペロブスカイト太陽電池の静電容量測定

（東大先端研 [1]，SPD 研究所 [2]）〇内田聡 [1], L. Cojocaru[1], P.V.V Jayaweera[2], 金子正治 [2], 瀬川浩司 [1]

〇Satoshi Uchida[1], L. Cojocaru[1], P.V.V. Jayaweera[2], Shoji Kaneko[2], Hiroshi Segawa[1] (RCAST The Univ. of Tokyo[1], SPD Laboratory Inc. [2])

1. 目的

ペロブスカイト太陽電池デバイス内部の静電容量は I-V 曲線のヒステリシスに関係する重要な要素である[1,2]。しかしながら、従来のインピーダンス解析では評価周波数の関数として扱われ、特に光照射条件下では充放電電流（静電容量）を分離できないため、静電容量の理解は未だ十分には進んでいない。本研究では新たに直流充放電法のアルゴリズムを開発し、ペロブスカイトデバイス内部の容量測定した結果について議論する。

2. 方法

FTO ガラスをパターン形成し、脱イオン水で洗浄した後、エタノールで 30 分間洗浄した。0.2 M チタンジイソプロポキシドビス（アセチルアセトネート）をエタノール溶液に噴霧熱分解し、50 nm の TiO_2 緻密層を形成した。その後、基板を 400℃で 45 分間アニールした。ペロブスカイト層は、無水ジメチルホルムアミド (DMF) (重量比 40%) 中で、CH_3NH_3I と $PbCl_2$ のモル比 3:1 の混合ハロゲン化物前駆体を用いて作製した。緻密層 TiO_2 上にペロブスカイト溶液を 2000 rpm で 30 秒間スピンコートした後、ペロブスカイト膜を 120℃で 45 分間加熱した。 2,2',7,7'-テトラキス(N,N-ジ-p-メトキシフェニルアミン)-9,9'-スピロビフルオレン (Spiro-OMeTAD) は、Spiro-OMeTAD 56 mg、クロロベンゼン 650 μL、0.62 mg mL^{-1} リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド（LiTFSI）溶液 14 μL、および tert-ブチルピリジン（TBP）20 μL を含む溶液をスピンコートすることにより調製した。Spiro -OMeTAD 溶液をペロブスカイト層上に滴下し、30 秒間放置した後、3000 rpm で 30 秒間スピンコートした。最後に、熱蒸着法により 80 nm の金電極を堆積した。ペロブスカイトの光起電力特性は、ソーラーシミュレーターを用いて AM1.5、100 $mW \cdot cm^2$ 条件下で測定した。ペロブスカイト太陽電池の静電容量は、本目的のために特別に設計された静電容量アナライザー（VK-CA-1000、SPD Lab. Inc.）で測定した。

3. 結果および検討

図 1 に静電容量を測定するための定電流充放電試験プロトコルを示す。従来の交流インピーダンス解析とは異なり、この手法は測定周波数の影響を受けず、等価回路モデルの解釈も必要とせず、直流モードで直接静電容量を提供する。太陽光照射エージング前後の静電容量と I-V 曲線の変化は以下の通り。エージング前：Eff=10.4（順方向）、Eff=12.4（逆方向）。エージング後：Eff=13.5（順方向）、Eff=15.1（逆方向）。この時の静電容量の変化はエージング前：30.9 μF。エージング後：32.5 μF。定義上、静電容量の変化は TiO_2 層とペロブスカイト層間の物理的ギャップの変化に起因する可能性が考えられる。またこれら太陽電池の更なる化学的・物理的特性についても、結晶構造の変化に関連して考察を行う。

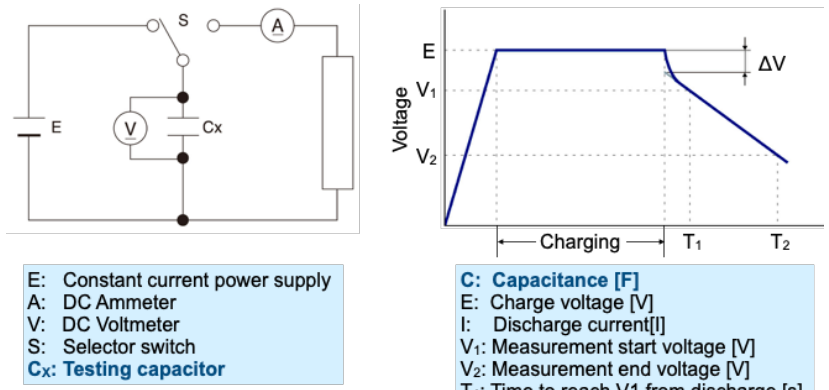


Fig. 1 Constant current charge-discharge testing protocol for the direct measurement of capacitance

[1] L. Cojocaru, S. Uchida, et al. *Chemistry Letters*, 44(12), 1750-1752 (2015).
[2] L. Cojocaru, S. Uchida, et al., *Applied Physics Express*, 10(2), 025701 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイトにおける光励起初期キャリア挙動のフェムト秒中赤外過渡吸収分光解析

○野口秀典 [1]，伊藤未希雄 [1,2]，柳田真利 [1]（物質・材料研究機構 [1]，東京工業専門学校 [2]）

Ultrafast Mid-Infrared Study of Initial Carrier Dynamics in Photoexcited Perovskites

Hidenori Noguchi,[1] Mikio Ito,[1,2] and Masatoshi Yanagida[1] (NIMS[1], NITCC; Tokyo College[2])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池は、高い光吸収係数と長いキャリア寿命を併せ持つ優れた光電変換材料として注目されており、近年では実効変換効率が 25%を超える水準に達している。しかし、さらなる高効率化や長期安定性の向上を実現するためには、光励起直後におけるキャリア生成および緩和過程の詳細な理解が不可欠である。特に、励起直後の超短時間スケールにおけるキャリアの動的挙動を明確に把握することは、電荷分離や再結合といった素過程の解明に直結する。

本研究では、フェムト秒可視光ポンプ・中赤外光プローブ分光法を用いて、光励起後に生成される自由キャリアの時間発展を追跡した。中赤外領域における自由キャリア吸収（free carrier absorption）を利用することで、バンド間遷移や励起子の寄与を排除しつつ、高い時間分解能と感度をもってキャリア密度の時間変化を定量的に捉えることを目的とした。本手法により、ペロブスカイト材料中におけるキャリアの生成、拡散、再結合といった初期過程を詳細に解析することが可能となる。また、分子振動の動的情報は、キャリア損失機構や格子構造の応答性を可視化する手段として有用であり、これらの理解と制御を通じて、ペロブスカイト太陽電池の光電変換効率を根本的に向上させることが期待される

２．実験

封止を含む測定試料の作製は、すべて窒素雰囲気のグローブボックス内で行った。中赤外光領域において高い透過率を有する CaF_2基板上に、$FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$ペロブスカイト（$FA^+$はホルムアミジニウムイオン）を膜厚 600 nm となるようスピンコートし、クロロベンゼンによる貧溶媒処理を施した後、アニール処理を行った。封止には、別の CaF_2基板の周囲に紫外光硬化樹脂を塗布し、ペロブスカイトを成膜した基板と重ね合わせて紫外光を照射することで行った。

フェムト秒可視光ポンプ–赤外光プローブ測定には、Ti:Sapphire レーザーを再生増幅して波長 790 nm、パルス幅 100 fs、繰返し周波数 1 kHz、パルスエネルギー2.5 mJ の出力を得た後、2 台の OPA/OPG システムに供給した。それぞれのシステムから得られたパルス光を、ポンプ光（波長 520 nm）およびプローブ光（中心波数 3125 cm^{-1}）として使用した。試料を透過したプローブ光は分光器を通して、64×2 素子の MCT アレイ検出器で測定した。すべての測定は室温・大気中で行った。

３．結果および考察

作製した $FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$ ペロブスカイトは、600 nm 以上の波長領域において高い透過率を示した。この特性を利用し、520 nm の可視光で励起し、中赤外領域の 2914 cm^{-1}にてプローブした結果を **Fig.1** に示す。本材料のバンドギャップは約 1.55 eV と推定されるため、本測定では励起により生成された自由キャリア（電子）を中赤外光吸収を通じて観測していると考えられる。時分解測定の結果、信号には少なくとも 2 つの成分が含まれていることが示唆された。一つは、光励起直後に急速に立ち上がり、およそ 3 ps の時間定数で減衰する成分であり、これはトラップ状態や局在化を経た自由キャリアの再結合、あるいはポーラロン緩和などの過程に対応している可能性がある。もう一つは、時間スケール内では顕著な減衰を示さない持続的な成分であり、安定に存在する自由キャリアまたは電荷分離状態の寄与と考えられる。これらの動的挙動は、ペロブスカイト太陽電池における初期のキャリア損失経路や電荷安定性に関わる重要な手がかりとなる。

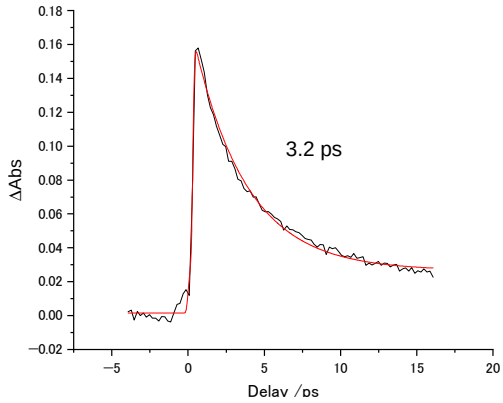


Fig.1 540 nm ポンプ 2914 cm^{-1} プローブ時の減衰曲線

参考文献

D. B. Khadka, Y. Shirai, M. Yanagida, H. Ota, A. Lyalin, T. Taketsugu, K. Miyano, *Nature Commun.***15**, 882 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション8（特別講演３）

座長:永木 愛一郎(北海道大学)

主催：有機電子移動化学研究会

9:30 ~ 10:00

[S3_2_01]

光や電気による電子操作を利用するアリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応

〇米倉 恭平[1] (1. 関西学院大学)

©公益社団法人電気化学会

光や電気による電子操作を利用する アリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応

○米倉恭平 [1]（関西学院大 [1]）

Manipulation of an electron by light and electricity
in the electron-catalyzed cross-coupling reaction of arylzinc reagents with aryl halides

Kyohei Yonekura[1] (Kwansei Gakuin Univ.[1])

１．目的

我々はこれまでに，電子が触媒として働く，アリール金属反応剤（Ar^1–m）とハロゲン化アリール（X–Ar^2）のクロスカップリング反応を報告してきた（Fig. 1）．反応は Ar^1–m から X–Ar^2 への一電子移動（SET）による電子触媒供給（step *a*）によって開始され，生じたアニオンラジカル（$[X–Ar^2]^{\bullet-}$）が Ar^1–m と反応してカップリング体のアニオンラジカル（$[Ar^1–Ar^2]^{\bullet-}$）に変換される（step *b*）．ここから X–Ar^2 への SET が起こることで（step *c*），カップリング体（$Ar^1–Ar^2$）が得られると同時に $[X–Ar^2]^{\bullet-}$ が再生される．ここで，これら二つの SET の段階が遅いため，反応の進行には 100 ºC 以上の高温が必要で，利用できるハロゲン化アリールがヨウ化アリールにほぼ限られていた．我々は，これらの問題を解決することで，電子触媒クロスカップリング反応の汎用性を高めることに取り組んできた．最近，光触媒系から電子触媒を供給（step *d*·*e*）することで反応を室温程度で進行させることに成功したが，ここでの光は，光触媒を励起するだけでなく，アニオンラジカル中間体を励起して（step *f*）ハロゲン化アリールへの SET（step *g*）も促進していることが明らかになった [1]．これにより，光触媒を用いず光を照射するだけで反応が促進され [1]，アリール求電子剤をアリールトリフラートに拡張できることも判った [2]．さらに，光と電気を併用することで，これまで利用できなかった不活性な塩化アリールの利用が可能になった．本発表では，光や電気によって促進されるアリール亜鉛反応剤とハロゲン化アリールの電子触媒クロスカップリング反応について紹介する．

２．実験，結果および考察

塩化リチウム（6 当量）存在下フェニルマグネシウムブロミド（1.4 当量）と塩化亜鉛（0.75 当量）のトランスメタル化によって調製したフェニル亜鉛反応剤と *p*-クロロトルエンを，THF/DMA（1:1）中 35 ºC で 3 時間反応させても，4-メチルビフェニルは収率 1% でしか得られないが，ここに 396 nm の光を照射すると反応がわずかに促進された（Fig. 2）．陽極室で RVC（Reticulated Vitreous Carbon: 網目ガラス状炭素）電極から通電（0.056 F/mol）することで反応が加速され，ここに光照射を組み合わせると反応が大幅に促進され収率は 95% にまで向上した．この光と電気を併用する手法を用いれば，アルコキシ基やアミノ基のような電子供与基を持つ，難還元性の塩化アリールを利用できる．ここでは，アリール亜鉛反応剤の陽極酸化（Fig. 1，step *h*）によって生じたカチオンラジカルが，アリール亜鉛反応剤と反応してビアリールのアニオンラジカルとなり（step *i*），ここから塩化アリールへの光誘起電子移動によって電子触媒が供給される（step *j*）ものと考えている．

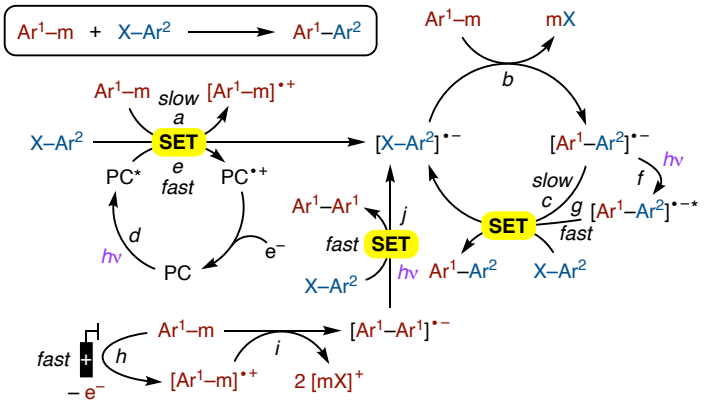


Fig. 1. Roles of light and electricity in the electron-catalyzed cross-coupling reaction.

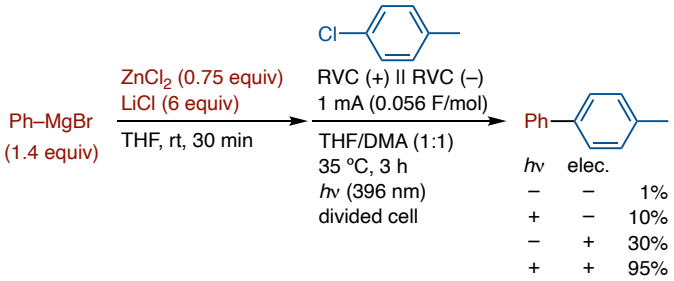


Fig. 2. Cooperative effect of photoirradiation and anodic oxidation.

(1) E. Shirakawa, Y. Ota, K. Yonekura, K. Okura, S. Mizusawa, S. K. Sarkar, and M. Abe, *Sci. Adv.* **9**, eadh3544 (2023).
(2) K. Yonekura, K. Mukai, T. Ariyada, S. Masaki, Y. Ota, and E. Shirakawa, *Org. Lett.* **27**, 7361 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 11:00 S3(工学部棟2階 工31)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:佐藤 宏亮(東京科学大学)、佐々木 紀彦(鳥取大学)

主催：有機電子移動化学研究会

10:00 ~ 10:15

[S3_2_02]

分子内電荷移動特性を有する有機色素のオルガノハロゲノクロミズム

〇大山 陽介[1]、小塚 訓平[1]、今任 景一[1] (1. 広島大学)

10:15 ~ 10:30

[S3_2_03]

特異な電気化学環境を利用した電解重合反応による革新的ポリマー膜の合成

〇横山 裕大[1]、伊藤 喜光[1] (1. 東京大学)

10:30 ~ 10:45

[S3_2_04]

テトラアザフルバレン構造を基盤とした高電位二次電池正極材料の開発

〇相 圭亮[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

10:45 ~ 11:00

[S3_2_05]

含フッ素共有結合性有機構造体薄膜の電解作製と選択的透過性を伴う電解センサ応用

〇今村 賢登[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

分子内電荷移動特性を有する有機色素のオルガノハロゲノクロミズム

〇大山陽介，小塚訓平，今任景一（広島大院先進理工）

Organohalogenochromism of Organic Dyes possessing Intramolecular Charge Transfer Characteristics

Yousuke Ooyama, Kumpei Kozuka, and Keiichi Imato (Hirosima Univ.)

1. Introduction

Some organic dyes in halogenated solvents exhibit a significant hypsochromic or bathochromic shift of photoabsorption band, compared to those in non-halogenated solvents. Such specific solvatochromism has only recently been termed organohalogenochromism (OHC),[1, 2] and thus it is recognized as a photophysical phenomenon that is totally different from a common solvatochromism depending on solvent polarity parameter ($E_T(30)$) or dielectric constant (ε_r) of solvent. Recently, we found that donor-acceptor (D-A) type pyridinium dye bearing halide ion as a counter anion as well as donor-π-acceptor (D-π-A) type pyridinium dye show bathochromic shift-type OHC (b-OHC); the intramolecular charge transfer (ICT)-based photoabsorption maxima (λ_{max}^{abs}) in halogenated solvents show the large bathochromic shift, in comparison with those in non-halogenated solvents. It was revealed that there is a good relationship between the most positive surface electrostatic potential ($V_{S,max}$) values associated with the most positive σ-hole on halogen atoms in organohalogen molecule and the λ_{max}^{abs}, indicating that the influence of halogen bond (XB) between the halogen atom of organohalogen molecule and the counter anion of dye molecule on the expression of b-OHC. Herein based on the experimental and the theoretical investigations, we offer the mechanism for expression of OHC by the influence of XB on the electronic structure of dye molecule.[3]

2. Experimental

We have performed the photoabsorption spectral measurements, the ^{1}H NMR spectroscopies, the cyclic voltammetry (CV), the single-crystal X-ray structural analyses, and the theoretical investigations using density functional theory (DFT) calculation for D-π-A type pyridinium dyes **OD2** and D-A type pyridinium dye **KK2** bearing bromide ion (Br^-) as a counter anion (Fig. 1).

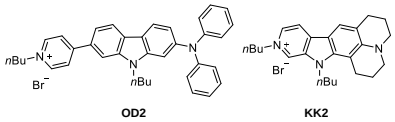


Fig. 1. Chemical structures of D-π-A type pyridinium dye **OD2** and D-A type pyridinium dye **KK2**.

3. Results and Discussion

KK2 shows the λ_{max}^{abs} at around 420–455 nm originating form ICT excitation from julolidine part as D moiety to a pyridinium ring as A moiety both in halogenated and non-halogenated solvents, and thus the ICT-based λ_{max}^{abs} of **KK2** appear in a shorter wavelength region compared to those (ca. 440–495 nm) of **OD2**. Moreover, it was found that of the λ_{max}^{abs} of **KK2** and **OD2** exhibit a significant bathochromic shift compared with the λ_{max}^{abs} in non-halogenated solvents, indicating the expression of b-OHC. In the course of exploring the influences of halogenated solvents on the ICT-based λ_{max}^{abs} (the wavenumbers: $\tilde{\nu}_{max}^{abs}$), we found that there is a good relationship between the most positive surface electrostatic potential ($V_{S,max}$) values associated with the most positive σ-hole on halogen atoms in organohalogen molecule and the $\tilde{\nu}_{max}^{abs}$ (Fig. 2), indicating that the b-OHC of the D-A and D-π-A pyridinium dyes may be associated with the formation of XB between the halogen atom of organohalogen molecule and the counter anion of the dye molecule. However, the correlation coefficient (R^2) value (0.235) and the slope (m_s) value (–22.2) of the calibration curve for **KK2** are lower than those (0.733 and –45.1, respectively) for **OD2**, indicating that the b-OHC characteristic of **KK2** is lower than that of **OD2**. The ^{1}H NMR spectra, CV and DFT calculations revealed that the formation of XB induces the decrease in the ring current of pyridinium ring that the LUMO is mainly localized, resulting in expression of b-OHC due to the stabilization of the LUMO energy level (Fig. 3). Moreover, the pronounced b-OHC of D-π-A pyridinium dye relative to that of D-A pyridinium dye is attributed to the well-separated HOMO and LUMO distributions for the D-π-A pyridinium dye, leading to the intense ICT-based photoabsorption and a great perturbation to the LUMO energy level by the formation of XB. Thus, we believe that this work contributing to a deeper insight into the mechanism for the expression and the origin of OHC leads to development of organic dye possessing hypsochromic shift-type OHC (h-OHC) as well as modulation of b-OHC by selecting kinds of counter anions.

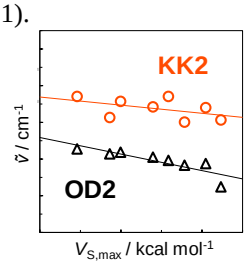


Fig. 2. Plots of the $\tilde{\nu}$ of **OD2** and **KK2** against the $V_{S,max}$ of σ-hole on halogen atoms in organohalogen solvent.

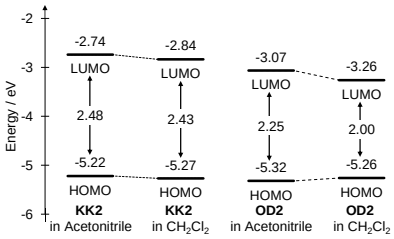


Fig. 3. Energy level diagram for HOMO and LUMO of **KK2** and **OD2** estimated from cyclic voltammetry and photoabsorption spectral measurement.

[1] K. Kozuka, K. Imato and Y. Ooyama, *Mater. Adv.* **5**, 2218 (2024).
[2] K. Kozuka, K. Imato and Y. Ooyama, *ChemPhotoChem*, **9**, e202400187 (2025).
[3] K. Kozuka, K. Imato and Y. Ooyama, *Chem. Asian J.* doi.org/10.1002/asia.202500746 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

特異な電気化学環境を利用した電解重合反応による革新的ポリマー膜の合成

○横山裕大，伊藤喜光（東京大）

Synthesis of Innovative Polymeric Membranes by Electrochemical Polymerization under Unconventional Electrochemical Environments

Yudai Yokoyama, Yoshimitsu Itoh (Univ. of Tokyo)

１．諸言

電極上での酸化還元反応を利用した重合法である電解重合は、得られたポリマーが電極上に膜として形成されるため、導電性ポリマーや表面コーティングなどの機能性ポリマー膜材料の合成に応用されてきた [1]。我々は、電気化学反応において常識と考えられていた条件を覆すような反応条件の適用によって、電解重合をベースとした革新的なポリマー膜材料の創成に取り組んでいる。本発表ではその具体例として、支持電解質非存在下での電解重合による軽量高強度ポリマーナノ薄膜の合成、また電極―分子間相互作用を駆使した単層ポリマー膜の合成についてそれぞれ紹介する。

２．支持電解質非存在下での電解重合による軽量高強度ポリマーナノ薄膜の合成

マイクロプラスチックなど、プラスチックの利用が環境に与える負荷が世界的な問題となっている。この問題を解決するためには、少量の原料から高い物性を持つ材料を得ることができる、軽量高強度プラスチックが重要である [2]。しかしながら、密度と機械的物性には正の相関があることが知られており、実際にエアロゲルやフォームといった密度が 0.7 g cm^{-3} 以下の低密度プラスチックは一般に機械的物性が低い。すなわち、軽量性と高強度性を両立した材料の合成は困難である。

一方我々は、支持電解質を使わないという特異な電気化学環境で生じる電気二重層を利用した電解重合によって得られたポリマー薄膜が、従来ポリマーの半分程度という低密度でありながら、2D、3D 形状の低密度プラスチックの中で最も高いヤング率を持つ軽量高強度材料であることを見出した（**図１**）[3]。また重合に用いるモノマーを変えることで、低密度性・多孔質性を維持しながら、乾燥状態でも自立可能な延性を付与した薄膜の合成にも成功した。

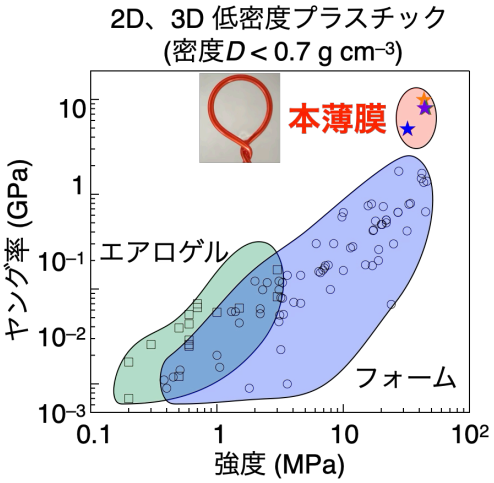


図１：低密度プラスチックの物性

３．電極―分子間相互作用を駆使した単層ポリマー膜の合成

ポリマー合成において、その形状を自在にコントロールするための重合制御法は極めて重要である。特に、2D 方向に成長する一方で 3D 方向には重合しないような選択的 2D 重合は、グラフェンのような物性から近年注目を集めている単層ポリマーの合成に欠かせないが、このような重合法は数が限られる。そこで我々は、金属の電解メッキを単層で停止させる方法として知られるアンダーポテンシャル析出（UPD）[4] に着想を得た新しい選択的 2D 重合法を開発した [5]。例えば金上における銅メッキにおいて、金電極表面でのみ金と銅イオンの相互作用が発生するため銅イオンは高い反応性を持つが、単層の銅が析出すると金との相互作用が失われ、銅イオンの反応性は元に戻る。この反応性変化を利用することで、一般の酸化還元電位よりも穏やかな電位の印加によって金属メッキを単層で停止させるのが UPD である。我々は、UPD 同様に強く相互作用するモノマーと電極表面の組み合わせを利用し、通常反応が起こらないと考えられている、モノマーの酸化還元電位よりも低い電位領域での電解重合によって、選択的なポリマーの 2D 重合を実現した。

(1) R. J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.* **64**, 76–95 (1986).
(2) T. A. Schaedler, W. B. Carter, *Annu. Rev. Mater. Res.* **46**, 187–210 (2016).
(3) Y. Itoh, T. Fu, P.-L. Champagne, Y. Yokoyama, K. Numabe, T. Aida *et al.*, *Science* **389**, 73–77 (2025).
(4) E. Herrero, L. J. Buller, H. D. Abruña, *Chem. Rev.* **101**, 1897–1930 (2001).
(5) *Submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

テトラアザフルバレン構造を基盤とした高電位二次電池正極材料の開発

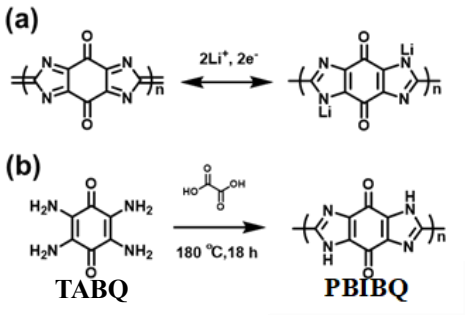
○相圭亮 [1]，佐藤宏亮 [1]，稲木信介 [1]（科学大 [1]）

Development of High-Potential Organic Cathode Materials Based on Biimidazole Structure

Keisuke Ai,[1] Kosuke Sato,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Institute of Science Tokyo[1])

１．目的

持続可能なエネルギー社会を目指すために、低コストかつリサイクル可能な電池の開発が急務となっている。リチウムイオン電池の有機正極材料はメタルフリーで軽量・安価であることから、環境調和型材料として注目されている。しかし、既存の有機正極材料は、充放電時の電解液への溶解と低い反応電位という課題がある(1)。先行研究において、テトラアザフルバレン(TAF)構造を有する低分子化合物が、比較的高い電位において可逆なレドックス反応を起こすことが報告されている(2)。本研究では、TAF 構造を有する新規高分子 PBIBQ を合成し、その正極としての特性を評価した。PBIBQ は、繰り返し単位あたり 2 電子の授受が可能であり(Scheme 1a)、高い電池容量と高反応電位とを両立可能と考えられる。また、架橋剤の導入によりネットワーク化した PBIBQ (NW-PBIBQ) の合成、ならびに、電子伝導性の向上のため NW-PBIBQ とカーボンナノチューブ(CNT)との複合化による 30%CNT in NW-PBIBQ の作製を検討し、サイクル特性やレート特性の向上を検討した。



Scheme 1. (a) Redox reaction of PBIBQ
(b) Synthesis of PBIBQ

２．実験

PBIBQ の合成は、Scheme 1b に従いテトラアミノベンゾキノンとシュウ酸を加熱撹拌する 1 工程で行った。NW-PBIBQ 及び 30%CNT in NW-PBIBQ は、meso-ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸を、シュウ酸に対応する官能基比で 10 mol%の割合の仕込み比で加えて合成した。CNT との複合化は、上記の加熱撹拌工程の後、反応溶液に CNT を重量比で 30%加え、10 分間超音波分散したのち、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で中和する操作を通じて実施した。いずれも洗浄および乾燥後、黒色粉末を得た。得られた粉末について、分光分析により同定し、各種顕微鏡観察およびリチウムイオン電池ハーフセルを用いた正極としての特性評価を行った。

３．結果および考察

0.1 A g^{-1} の定電流充放電試験(Fig.1)において、PBIBQ は 3.2 V vs. Li/Li^+超の高い電位において 40 $mAhg^{-1}$ 程度の可逆な充放電挙動を示した。この反応は、ビイミダゾール構造と TAF 構造間の変換に対応していると考えられる。NW-PBIBQ は充放電後において溶出が抑制されていることが目視で確認できたものの（Fig.2）、電池容量は低下した。これは、SEM により観察された粒子径が 20 μm 程度と大きいことにより、Li イオンの拡散が制限され過電圧が増加したためと推定される。30%CNT in NW-PBIBQ は 47 $mAhg^{-1}$ の電池容量を示し、充放電曲線から読み取れる反応過電圧も低下した。CNT を用いることで、従来の粒子状のカーボンブラックを導電助剤として加えた場合と比べて、複合体の粒子内部まで導電パスを確保できたためと考えられる(3)。さらに測定電位範囲では電解液への溶解は確認されず、10 サイクルで容量減少 10 %以下であり、二次電池の正極として機能することが分かった。本発表では、PBIBQ ならびに他の TAF 構造を有する材料について詳細に報告する。

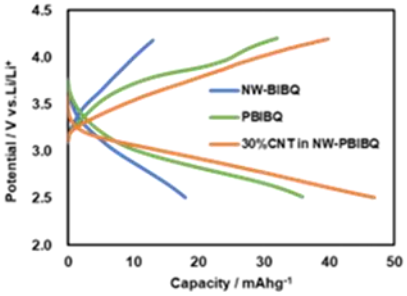


Fig.1 Charge-discharge test of PBIBQ,NW-PBIBQ and 30%CNT in NW-PBIBQ

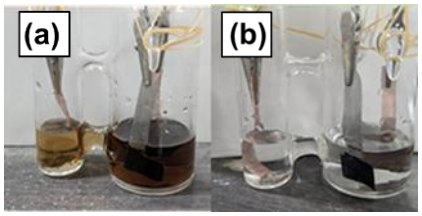


Fig.2 Images of the cell after cycling
(a) PBIBQ (b) NW-PBIBQ

［参考文献］

(1) D. Larcher, J-M. Tarascon, *Nat. Chem.*, **2014**, *7*, 19–25
(2) J-R. Ames, M-A. Houghtaling, D-L. Terrian, T-P. Mitchell, *Can. J. Chem.*, **1997**, *75*, 28–36
(3) Y. Wang, J. Wang, J. Peng, Y. Jiang, Y. Zhu, Y. Yang, *ACS Nano,* **2024**, *18*, 23958–23967

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

含フッ素共有結合性有機構造体薄膜の電解作製と選択的透過性を伴う電解センサ応用

○今村賢登 [1]，佐藤宏亮 [1]，稲木信介 [1]（東京科学大学 [1]）

Electrochemical Fabrication of Fluorine-containing Covalent Organic Framework Thin-films for Electrochemical Sensing with Selective Molecular Permeability

Kento Imamura,[1] Kosuke Sato,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Institute of Science Tokyo[1])

１．目的

共有結合性有機構造体 (COF) は、対称モノマーから成る結晶性有機多孔質材料であり、骨格内の官能基修飾による細孔壁の機能化が可能である。例えば、骨格内にフッ素原子を含む COF は、C-F 結合の特異な電子的特性に基づく選択的透過性を示し、油水分離やガス分離に応用される。このような分離応用のための薄膜化や支持体への固定化には、マトリクスや結着材を用いた複合体がしばしば用いられ、理想的な形状である COF からなる連続体薄膜の作製は容易ではない。本研究では、電解発生酸 (EGA) を利用した間接電解 [1] と結晶化からなる二段階の作製法を提案し、均一な高結晶性含フッ素 COF 薄膜を導電性基板表面に添着する手法の開発を目的とした。本法で得られた COF 薄膜修飾電極は、選択的な分子検知が可能な電解センサとして機能した。

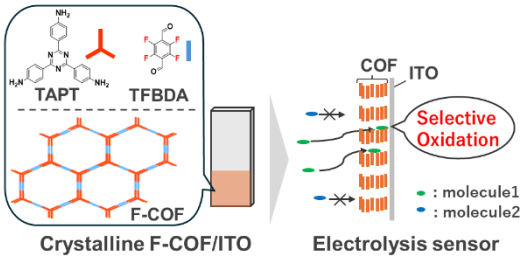


Fig. 1 Graphical abstract of this work

２．実験

モノマーの 4,4’,4”-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)trianiline (TAPT) (10 mM) と 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalaldehyde (TFBDA) (15 mM)、EGA 源の 1,2-diphenylhydrazine (20 mM)、および支持電解質の tetrabutylammonium tetrafluoroborate (100 mM)を dimethylformamide に溶解させて電解液を調製した。作用電極として ITO/ガラス基板 (10 mm×10 mm)、対極として白金板 (20 mm×20 mm)、参照電極として Ag/Ag^+を備えた 3 電極セルを用いて、0.37 V, 60 秒の定電位電解を行ったところ、TAPT-TFBDA COF (F-COF) 薄膜が基板上に得られた。さらに、薄膜作製後に *o*-dichlorobenzene/1-buthanol の混合溶媒と酢酸触媒の存在下、気相中で 145°C, 18 時間のアニーリング [2] を施すことで、結晶性の向上を図った。水系電解センサへの応用では、作用極に F-COF 修飾 ITO/ガラス電極、参照極を Ag/AgCl とし、検知対象物質 (10 mM) を塩化カリウム (100 mM) 水溶液に溶解させた電解液を用いた。F-COF/ITO 電極および ITO 電極における酸化電流値を、LSV もしくは CV 測定により評価した。なお、検知物質としては、triethylamine (TEA)、triethanolamine (TEOA)、*p*-cresol (Cre)、L(+)-ascorbic acid (AA)、D(+)-glucose (Glu)、potassium ferricyanide (PF)、copper chloride (II) ($CuCl_2$)を用いた。

３．結果および考察

二段階作製によって得られた薄膜は、IRでC=Nイミン結合由来の吸収が観測され、TAPT-TFBDAの生成を確認した。さらに、OMやSEMによる表面観察から、平均膜厚360 nm、表面粗さRa ±69 nmであり、均一表面を有することが分かった。GI-WAXSの結果からは、面内方向にCOFの大環状構造を示す(100)面や(110)面などのピーク、面外方向に一次構造の積層を示す(001)面のピークが見られたことから、高い結晶性および配向性を示すことが明らかとなった (Fig. 2a)。

電解センサの検討について、選択性を検討した。F-COF修飾電極を用いた場合は、ある電位で検出される電流量が、無機イオンではITOの1%未満である一方、有機物では環構造やOH基を持たない低極性分子であるほど、数十%程度の高い電流量を示した (Fig. 2b)。これは、COFの細孔径やフッ素による細孔壁面の極性により、COF内部の透過性が化学種により異なるために発現するものと考えられる。また、10 mMのTEAとPFが混在した場合も、1.2 Vにおける酸化電流値にはTEAのみの場合と変化しなかったことから、F-COF/ITOは分子選択透過性に基づく妨害耐性を有することが分かった (Fig. 2c)。

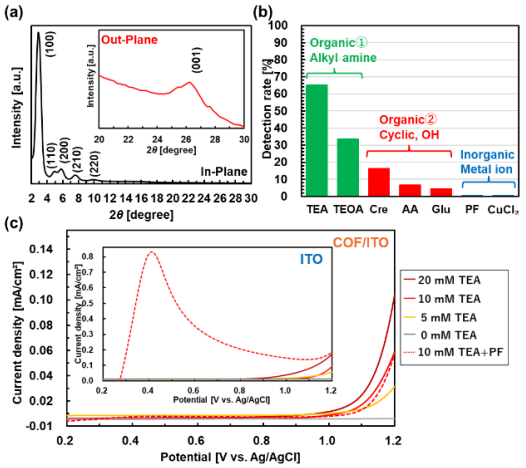


Fig. 2 (a) Line profiles from GI-WAXS of the F-COF film. (b) Detection rate of each molecule by F-COF/ITO electrode. (c) Linear sweep voltammograms for mixture sample with bare ITO and F-COF/ITO electrodes.

(1) S. Inagi, *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202307343.
(2) R. Zhang, H. Wu, Z. Jiang, *et al.*, *Nat. Commun.*, **2022**, *13*, 3169.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(工学部棟2階 工31) | 有機電子移動化学の新潮流

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 11:45 S3(工学部棟2階 工31)

セッション10（特別講演４）

座長:大山 陽介(広島大学)

主催：有機電子移動化学研究会

11:00 ~ 11:45

[S3_2_06]

レドックス活性なπ共役有機分子の多彩な近赤外クロミズム

〇清水 章弘[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

レドックス活性なπ共役有機分子の多彩な近赤外クロミズム

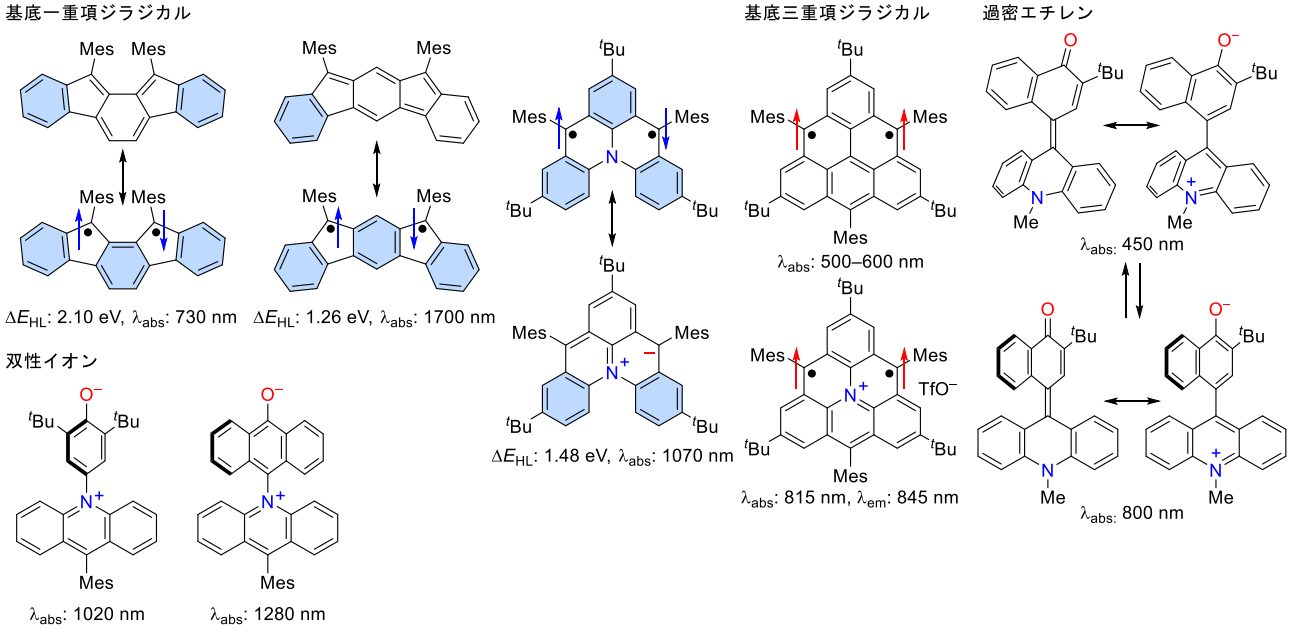
〇清水章弘（阪大院基礎工）

Multiple Near-Infrared Chromisms of Redox-Active π-Conjugated Organic Molecules

Akihiro Shimizu (UOsaka)

近赤外光は、エネルギーが低く、透過性が高いという特性を持つため、吸収・蛍光色素としての利用に加えて、赤外線通信やイメージングなど、様々な応用研究が進められている[1]。また、ある化学種が外部からの刺激によって、その光学的性質を可逆的に変化させる現象は「クロミズム」と呼ばれ、サーモクロミズム（温度）、フォトクロミズム（光）、エレクトロクロミズム（電気）、ハロクロミズム（酸・塩基）、メカノクロミズム（力）などが知られている。

近赤外領域に吸収を有し、かつ多彩なクロミズムを示す有機分子を開発できれば、高度な機能を持たせることが可能になるものの、そのような特性を持つ分子はほとんど報告されていない。我々は占有軌道と非占有軌道のエネルギー差が小さな π 共役有機分子の研究を続けてきており、多くの分子が近赤外領域に吸収を有することを明らかにしている。本講演では、我々がこれまでに研究してきた、近赤外光を吸収する有機分子の設計と合成、基礎的な電子状態や物性の解明に加えて[2–8]、それらが示す、ソルバトクロミズム、サーモクロミズム、メカノクロミズム、ベイポクロミズム、ハロクロミズム、エレクトロクロミズムなどの多彩な近赤外クロミズムを紹介する[7,8]。



(1) Fabian, J.; Nakazumi, H.; Matsuoka, M. *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1197–1226.
(2) Shimizu, A.; Tobe, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 6906–6910.
(3) Shimizu, A.; Kishi, R.; Nakano, M.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Hisaki, I.; Miyata, M.; Tobe, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 6076–6079.
(4) Arikawa, S.; Shimizu, A.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 6415–6419.
(5) Arikawa, S.; Shimizu, A.; Shiomi, D.; Sato, K.; Shintani, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 19599–19605.
(6) Arikawa, S.; Shimizu, A.; Shiomi, D.; Sato, K.; Takui, T.; Sotome, H.; Miyasaka, H.; Murai, M.; Yamaguchi, S.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, *62*, e202302714.
(7) Shimizu, A.; Ishizaki, Y.; Horiuchi, S.; Hirose, T.; Matsuda, K.; Sato, H.; Yoshida, J. *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 770–781.
(8) Shimizu, A.; Misaki, Y.; Kondo, C.; Kayama, A.; Hirose, T.; Sato, H.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, *64*, e202422448.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:45 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション７　学生講演４

座長:武田 康太(産業技術総合研究所)

主催：生物工学研究会

9:30 ~ 9:45

[S4_2_01]

オジギソウの温度刺激による活動電位の発現・伝播の機構解明

〇袁 雨聡[1]、北隅 優希[1]、宋和 慶盛[1]、白井 理[1] (1. 京都大学)

9:45 ~ 10:00

[S4_2_02]

サルコシンオキシダーゼ固定電極の構成要素の調整

〇平岡 真奈[1]、村田 賢一[1]、中村 暢文[1] (1. 東京農工大学 大学院 工学府)

10:00 ~ 10:15

[S4_2_03]

Engineering Enzyme Electrodes with Metal–Organic Frameworks for Enhanced Stability and Electron Transfer

〇レツキ ムハンマド[1]、辻村 清也[1] (1. University of Tsukuba)

10:15 ~ 10:30

[S4_2_04]

DNAオリガミナノポアによるSICMの高空間分解能化への挑戦

〇喜多村 皓太[1]、森川 泰成[1]、赤井 大夢[1]、庄司 観[1] (1. 長岡技術科学大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_2_05]

キラル分子をリンカーとした光化学系II複合体修飾電極における水の光酸化

〇関 翔[1]、加藤 優[1]、杉浦 美羽[2]、八木 一三[1] (1. 北海道大学、2. 愛媛大学)

©公益社団法人電気化学会

イオン交換膜を用いたガラスセルによる植物電位応答の電気化学的模擬

〇袁　雨聡[1]，北隅　優希[1]，宋和　慶盛[1]，白井　理[1]（京大院農[1]）

Electrochemical simulation of plant potential response using glass cells with ion exchange membranes

Yucong Yuan[1], Yuki Kitazumi[1], Keisei Sowa[1], and Osamu Shirai[1] (Kyoto Univ. Grad. Sch. Agric.[1])

1. 目的

植物は外部刺激に応答して電気信号を発生し、情報伝達や運動制御を行うことが知られている。特にオジギソウ（*Mimosa pudica*）は、接触や温度変化に応答して活動電位を発生させ、葉の閉鎖や葉柄の屈曲運動を示す。活動電位は、細胞膜を介したイオン透過に伴う膜電位の変化によって生じ、周囲に伝播する。動物では刺激応答に関与する TRP（Transient Receptor Potential）チャネルが活動電位発生に寄与するとされるが、植物における TRP チャネルは最近温度感受性チャネルの報告があったものの、一般的には認められていない。なお、動物・植物を問わず静止電位は細胞内外の K^+濃度比で決定されるため、細胞膜は平常時 K^+選択的なイオン交換膜として機能するとみなせる。本研究では、イオン交換膜を介した二水相からなるガラスセルを接続したセル系を構築し、ネルンスト式に基づいて植物細胞内外の K^+濃度比を模擬することで、オジギソウの温度刺激に対する電気的応答の再現を試みた。

2. 実験

二つのイオン交換膜を介した二水相から構成されるガラスセルを、塩橋（抵抗）および電流計を介した電極・配線で接続する電気化学セル系を構築した（図 1）。各水相内に配置した Ag｜AgCl 電極を用いて各セルの膜電位変化を測定し、二つのセル間を流れる電流を電流計で記録した。一方のセルに低温および高温刺激を印加し、もう一方のセル（対側セル）とともに膜電位および膜電流の経時変化を同時に測定した。

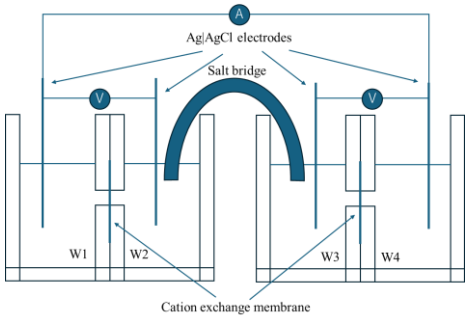


図 1. イオン交換膜を介した二水相を並列に接続した電気化学セル系.

3. 結果および考察

低温刺激時には、刺激側セルおよび対側セルの膜電位がともに増大することが確認された。一方、高温刺激時には、刺激側セルの膜電位が増大し、対側セルでは減少することが観察された。さらに、低温および高温刺激のいずれの場合にも顕著な膜電流の変化が認められた。これらの現象は、オジギソウにおける温度刺激時の活動電位の発生・伝播過程と類似した応答を示している。これらの膜電位変化はネルンスト式からも妥当に説明でき、植物の外部刺激応答機構の解明に資する知見となることが期待される。また、本手法は低温および高温刺激に限らず、圧力変化や化学刺激に対する応答機構の解明にも適用できる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

サルコシンオキシダーゼ固定電極の構成要素の再調整

○平岡真奈 [1]，村田賢一 [1]，中村暢文 [1]（農工大 [1]）

Tuning of the components of the sarcosine oxidase-immobilized electrode

Mana Hiraoka,[1] Kenichi Murata,[1] and Nobuhumi Nakamura[1] (Tokyo Univ. Agri. and Technol.[1])

１．目的

クレアチニンは筋収縮のエネルギー源であるクレアチンの代謝物であり、腎機能や筋機能の評価の他、尿中成分濃度の補正にも用いられる。クレアチニンの簡便で特異的な測定法として、酵素を用いたアンペロメトリックバイオセンサの実用化が期待されている。本研究室では、3 酵素：Creatininase（CRN）, Creatinase（CN）, Sarcosine Oxidase（SOx）を用いたバイオ電極の構築に取り組んでいる。これまでに SOx の電子伝達メディエータとして $Fe(CN)^{3-/4-}$を用いた反応系を用いて（Fig. 1）、クレアチニン濃度に依存した電極応答の観測に成功している [1]。

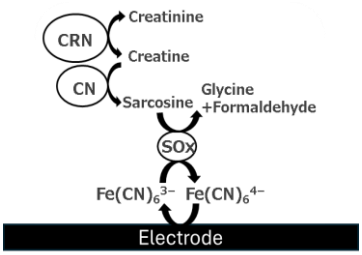


Fig.1 Reaction scheme of creatinine biosensor.

本研究では、感度の向上と夾雑物影響の低減の両立を目的として、構成要素の再調整を行った。$Fe(CN)_6^{3-/4-}$、SOx および Nafion の固定条件の調整を行うこととし、他の２酵素（CRN および CN）を含まない系に単純化して実験を行った。

２．実験

SOx および $Fe(CN)^{3-/4-}$の固定化は、既報の通り poly-L-lysine（PLL）と poly-L-glutamic acid（PGA）からなるポリイオンコンプレックス（PIC）膜を用いた。10 mg/mL SOx、PGA（25 mM as a monomer unit, average Mw 70,000-150,000）と PLL（100 mM as a monomer unit, average Mw 12,000）等量混合溶液をグラッシーカーボン電極（GCE）上にキャストし、室温で約 1 時間乾燥させ、SOx 固定電極を得た。この電極を 20 mM $K_4[Fe(CN)_6]$を含む 50 mM リン酸緩衝液中に約 30 分間浸漬し、$Fe(CN)^{3-/4-}$を PIC 内に吸着させた。その後、$Fe(CN)_6^{3-/4-}$脱離防止のために 5 % Nafion 溶液を 6 μL キャストし、Nafion による被膜を行った。以上の調整方法を基準として、$Fe(CN)_6^{3-/4-}$、SOx、および Nafion の濃度を変数として構成成分の調整を行った。電極応答の評価には、サイクリックボルタンメトリ（CV）法を用いた。

３．結果および考察

基準となる電極の CV 測定結果を Fig.2(A)に示す。SOx 固定電極を作用極として、100 mM サルコシン溶液中で CV 測定を行ったところ、サルコシンの酸化に伴う酸化触媒電流が観測された。電極応答は、少なくとも 10 サイクルの計測において電流値を維持した。カチオンリッチに調整した PLL/PGA からなる PIC 膜に、酸性タンパクである SOx と負電荷を持つ $Fe(CN)_6^{4-}$が静電的に固定化されており、さらに負電荷を持つ Nafion による被膜によって脱離が抑制されていると考えられる。

SOx 固定電極の感度を向上させるため、SOx 固定電極作製時の SOx 濃度と、$K_4[Fe(CN)_6]$吸着時の濃度を調整した。いずれの濃度も増加させることで電流値の向上が見られた。例として SOx の濃度を 2 倍（20 mg/mL）、$Fe(CN)_6^{4-}$の濃度を 2.5 倍（50 mM）とした時の CV 測定結果を Fig.2(B)に示す。触媒電流値は約 4 倍向上する結果となった。

また、最上層に皮膜している Nafion について、キャスト時の濃度を 1~10% Nafion と変化させて電極を作製した。Nafion 濃度が高いほど触媒電流値は小さくなる結果となった。これは基質の取り込みの阻害や酵素の失活などが理由として考えられる。一方で、Nafion 濃度を上げることにより、夾雑物の影響を低減できる結果が得られている。現在、詳細評価を進めており、報告する予定である。

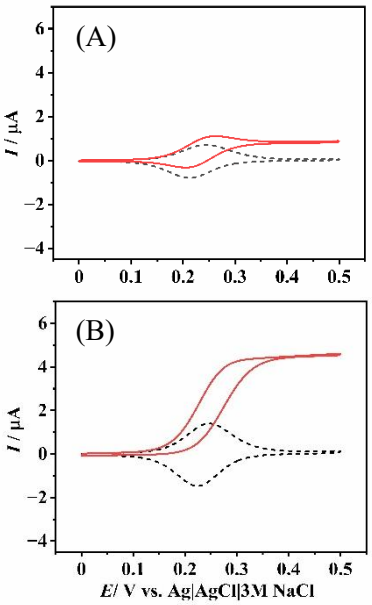


Fig.2 CVs for (A)Nafion/ 20 μM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$/PGA-**10 mg/mL** SOx -PLL/GCE (B)Nafion/ 50 μM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$/PGA-**20 mg/mL** SOx -PLL/GCE in the absence (solid line) and presence of 100 mM sarcosine (dashed line).
v = 10 mVs^{-1}

(1) M. Hiraoka, K. Murata, and N. Nakamura, *第 34 回 日本 MRS 年次大会*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Engineering Enzyme Electrodes with Metal–Organic Frameworks for Enhanced Stability and Electron Transfer

Muhammad Rezki and Seiya Tsujimura

Univeristy of Tsukuba, Japan

Enzyme electrodes play a crucial role in the advancement of bioelectronic devices for biosensing and energy conversion. However, challenges persist due to difficulties in achieving both high current output and long-term operational stability. Mediated electron transfer (MET) has emerged as a promising strategy, offering a versatile platform for facilitating electron transfer from enzymes with deeply buried active sites. Yet, the efficient immobilization of small redox mediator molecules that are also effective for MET remains a significant challenge. In this study, we pioneer the use of coordination chemistry to immobilize redox mediators while simultaneously enabling efficient enzyme integration through the use of metal-organic frameworks (MOFs). MOFs are widely studied for their unique properties including exceptional tunability, large surface area, porous structures, and the presence of abundant active sites but they are often limited by their insulating nature and poor stability. Through rational design, we developed a redox-active MOF that incorporates specially designed redox mediator molecules, achieving high mediator coverage on the electrode surface with favorable orientation for rapid electron transfer. Importantly, the mediator loading can be tuned, enabling an adjustable linear response range to the target substrate. By integrating supramolecular chemistry via non-covalent interactions with the MOF-based platform, we achieved excellent enzyme electrode stability while maintaining high current density. This work provides valuable insights for the development of next-generation bioelectrochemical devices and establishes a versatile platform for investigating various complex biomolecular electron transfer phenomena and electrical communication in immobilized systems.

Keywords : *Enzyme, electrode, Electron transfer, MOF*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

DNA オリガミナノポアによる SICM の高空間分解能化への挑戦

〇喜多村皓太，森川泰成，赤井大夢，庄司観（長岡技術科学大学）

Challenge to develop SICM with high spatial resolution using DNA origami nanopores

Kota Kitamura, Taisei Morikawa, Hiromu Akai, Kan Shoji (Nagaoka University of Technology)

１．目的

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡(SICM)は，ナノピペットを用いて液中サンプルの表面形状を非接触で測定する顕微鏡であり，生細胞観察へ応用されている[1]．SICM の空間分解能はナノピペットの先端内径を微細化することで向上可能だが，従来のガラスナノピペットを用いたプローブでは，内径 10 nm 未満のプローブ作製は困難である[2]．そこで我々は，空間分解能向上を目指し，ナノピペット先端に DNA オリガミナノポアを捕捉した DNA ナノポアプローブの SICM への応用を試みてきた[3](Fig. 1)．しかしながら，電流ノイズの増大によるフィードバックプローブ位置制御精度の低下が課題であった．そこで本研究では，電流ノイズ低減のため，DNA ナノポアの設計を改良し，イオン電流計測によって電流ノイズを評価した．

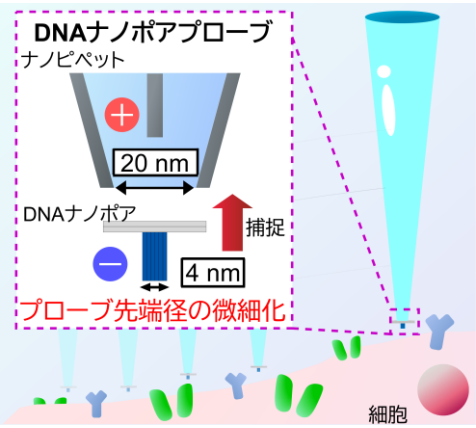


Fig. 1. コンセプト図

２．実験

従来研究において使用してきた DNA オリガミナノポアでは，DNA 同士の隙間をイオンが多く通過するため，電流ノイズが大きくなっていた．そこで本研究では，各 DNA 間の隙間が小さくなるようにクロスオーバーの設計を変更し，38×38nm のシート構造の中心に 4×4×22 nm のバレル構造を有する DNA ナノポアを新たに構築した(Fig. 2a)．次に SICM へ応用可能性を調査するため，DNA ナノポアのナノピペットへの捕捉実験を行った．具体的には，DNA ナノポアを添加した電解質溶液(2 M KCl, 1×TAE, 5 mM $MgCl_2$)にナノピペットを挿入し，+300 mV の電圧を印加し，ピペットを流れるイオン電流を計測した．

３．結果および考察

電流計測の結果，DNA ナノポアの捕捉を示唆する電流減少が確認された(Fig. 2b)．さらに電流減少率を解析した結果，従来のナノポアと比較し，本ナノポアでは阻害率が低下していることが確認された(Fig. 2c)．これは，本ナノポアはバレル構造がピペット内部に入らないためナノピペットの抵抗変化が低下したと考えられる．次に，電流ノイズを解析した．SICM ではイオン電流の減少率からプローブ-サンプル距離を算出するため，平均電流値と最小電流値の差をノイズ幅とした．その結果，本 DNA ナノポアの電流ノイ幅の中央値は，7.38 %であり，従来のナノポアよりノイズ幅が低減した(Fig. 2d)．以上の結果より，本 DNA ナノポアプロ―ブが SICM に応用可能であることが示唆された．今後はアプローチカーブ取得実験を行い，DNA ナノポアプローブを用いた SICM のイメージング性能を評価する．

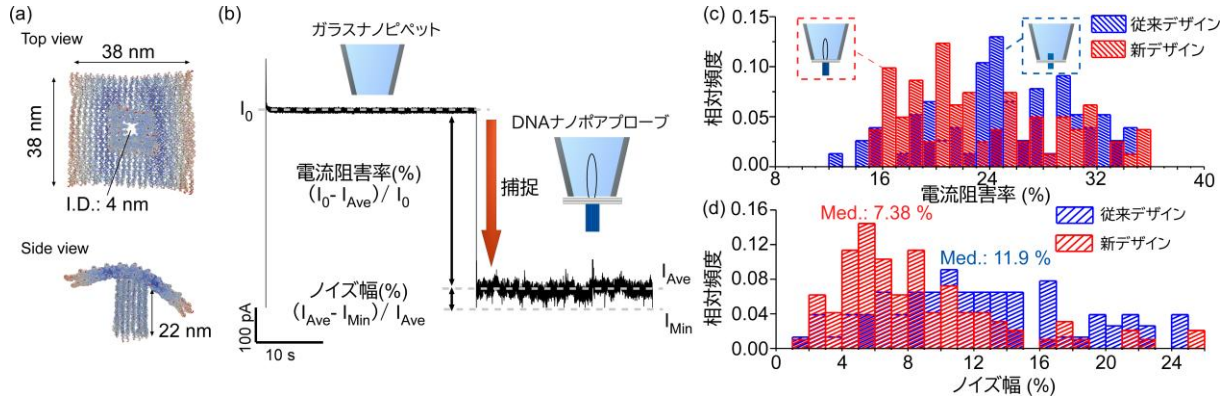


Fig. 2. (a) DNA ナノポアの MD シミュレーション結果。(b)DNA ナノポアによる典型的な阻害電流波形。(c)電流阻害率のヒストグラム。(d)ノイズ幅のヒストグラム (従来デザイン: n=77、新デザイン: n=97)

(1) C. Zhu, et. al., *Chem. Rev.*, 2020.　(2) S. Hernandez-Ainsa, et.al., *Nano Lett.*, 2014.
(3)喜多村 皓太, et. al., 第 51 回 化学とマイクロ・ナノシステム学会, 2P21, 2025.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

キラル分子をリンカーとした光化学系 II 複合体修飾電極における水の光酸化

○関 翔[1]，加藤 優[1]，杉浦 美羽[2]，八木 一三[1]（北海道大[1]，愛媛大[2]）

Photo-oxidation of water at photosystem II-modified electrodes *via* chiral molecular linkers

Sho Seki,[1] Masaru Kato,[1] Miwa Sugiura,[2] and Ichizo Yagi (Hokkaido Univ.,[1] Ehime Univ.[2])

１．目的

光化学系 II 複合体 (PSII) は光合成タンパク質の中でも、自然界で唯一、可視光照射下で水を酸化して酸素を発生する膜貫通型金属酵素である。PSII の光合成能力は人工触媒では到達困難なほど高いため人工光合成デバイスに用いることが期待されている。しかしながら、基板表面に PSII を固定化させた場合、PSII の活性が界面電子移動により著しく制限されることが知られている。このような課題を解決するためには、PSII の電極表面における固定化量の増加およびタンパク質の配向制御が有効であると考えられている(1)。

本研究では、電極界面でのキラル認識効果(2)を利用した PSII の固定化量の増加および配向制御による、可視光照射下での PSII 修飾電極における水の光酸化活性向上を目的とした。キラルおよびアキラルなホスホン酸分子をリンカーとして修飾した透明導電性基板上に PSII を固定化し(図 1)、得られた PSII 修飾電極の光電流応答に対するホスホン酸リンカー分子の影響を調べた。

２．実験

透明導電性素材であるインジウム酸化スズ (ITO) 基板上に ITO ナノ粒子の懸濁液をドクターブレード法で塗布し (3)、500℃大気雰囲気下および 300℃水素雰囲気下で加熱処理をした。次いで基板表面に、キラルなホスホン酸リンカーとして D 体、L 体もしくは DL 体 (ラセミ体) の 2-amino-5-phosphonopentanoic acid (D-, L-, DL-APPA)、アキラルなホスホン酸リンカーとして 2-aminoethylphosphonic acid (2-AEP) もしくは 3-phosphonopropionic acid (3-CEP) を、それぞれ修飾した。走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察により基板表面の ITO ナノ粒子の形状確認を、X 線光電子分光 (XPS) 測定によりホスホン酸リンカー修飾の確認を、それぞれ行った(4)。前述のリンカー修飾基板に PSII を固定化し、得られた PSII 修飾電極を作用極、 Pt ワイヤーを対極、Ag|AgCl (sat. KCl) を参照極として三極式セルを構成した。光電流応答は、40 mM 2-モルホリノエタンスルホン酸、15 mM $CaCl_2$、15 mM $MgCl_2$、100 mM NaCl を含む電解質水溶液 (pH 6.5) 中、波長 670 nm、光強度 10 mW cm^{-2} の光照射下、0.3 V vs. Ag|AgCl で取得した(1)。さらに、電解質水溶液に電子メディエーターとして 2 mM $K_3[Fe(CN)_6]$を添加した上で前述の条件で光電流応答を測定した。その後、 80vol% MeOH 水溶液によるクロロフィル *a* 抽出液の紫外可視吸収スペクトルより電極表面の PSII 固定量を算出した。

３．結果および考察

SEM 観察の結果、加熱前と比較して正八面体のナノ粒子が確認された。XP スペクトルからは P と N のピークが得られた。このことから結晶化した ITO 上にホスホン酸が固定されていると考えられる。光電流応答測定の結果、PSII/D-APPA/ITO 電極における光電流密度が最大となり、次いで L-APPA、DL-APPA リンカーの順となった。電極表面の PSII 固定量は L-APPA 上で最も多く、D-APPA、DL-APPA リンカーの順となり、PSII 固定量当たりの光電流密度を求めた結果、D-APPA リンカーで最大値を示した。以上より、電極界面でのキラル認識効果による PSII 固定量の増加やタンパク質配向の最適化による直接光電子移動の増加が考えられる。

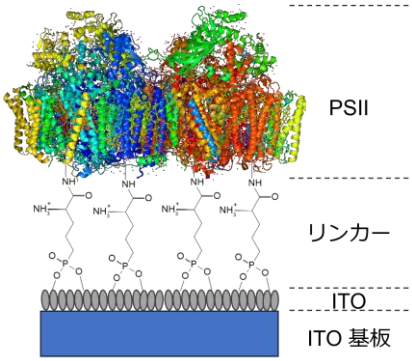


図 1 . PSII/APPA/ITO 電極の模式図

参考文献
(1) M. Kato, T. Cardona, A. W. Rutherford, E. Reisner, *J. Am., Chem. Soc.* **135**, 10610–10613 (2013).
(2) S. Oka, M. Kato, S. Yoshimoto, I. Yagi, *Chem. Lett.,* **53**, upad041 (2024).
(3) P. Hoertz, Z. Chen, C. Kent, T. Meyer, ***Inorg. Chem*., 49,** 18, 8179–8181(2010**)**
(4) A. Mahata, L. Mallick, I. Mehta, N. Kumari, S. Bhattacharya, B. Chakraborty, *J. Mater. Chem. A*, **13**, 21480-21492 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(共通教育棟3階 共A32) | 生命科学と電気化学

2025年9月5日(金) 11:40 ~ 12:00 S4(共通教育棟3階 共A32)

セッション８

座長:辻村 清也(筑波大学)

主催：生物工学研究会

11:40 ~ 11:55

[S4_2_06]

生命科学と電気化学：総合討論

〇辻村 清也[1] (1. 筑波大学)

11:55 ~ 12:00

授賞式

©公益社団法人電気化学会

生命科学と電気化学：総合討論

〇辻村清也[1]（筑波大[1]）

Comprehensive Discussion on the Special Lectures

Seiya Tsujimura,[1] (Univ. Tsukuba[1])

本セッションでは、本大会での特別講演や一般講演の内容を総括し、今後の研究の方向性や分野横断的な連携の可能性について幅広く議論を行う。講演で得られた知見を俯瞰し、共通する課題や将来の展望を、講演者と参加者との意見交換を通じて明らかにすることを目的とする。特に、若手研究者の視点も取り入れながら、今後の研究の推進や社会実装に向けて、課題の整理と提言を行う予定である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション7　一般講演・学生講演

座長:谷端 直人(名古屋工業大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

9:15 ~ 9:30

[S5_2_01]

ナトリウム層状酸化物正極材料における格子酸素安定性評価

〇多久和 俊哉[1]、吉本 将隆[2]、中村 崇司[2] (1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 名古屋大学未来材料・システム研究所)

9:30 ~ 9:45

[S5_2_02]

仮想空間を活用したフッ化物イオン伝導体の探索

〇松井 直喜[1]、志茂 祐輔[1]、石田 真彦[2]、田中 利樹[1]、Youngwha Park[1]、當寺ヶ盛 健志[3]、三木 秀教[3]、鈴木 耕太[1]、安部 武志[4]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. NEC、3. トヨタ自動車、4. 京都大学)

9:45 ~ 10:00

[S5_2_03]

$Li\{N(SO_2CF_3)_2\}$と様々な鎖長を有するジニトリルからなる分子結晶電解質の作製とイオン伝導性の評価

〇鈴木 悠馬[1]、鳥生 輝[1]、中山 亮[2]、小林 成[2]、一杉 太郎[2]、守谷 誠[1] (1. 静大院総、2. 東大理化)

©公益社団法人電気化学会

ナトリウム層状酸化物正極材料における格子酸素安定性評価

○多久和 俊哉，吉本 将隆，中村 崇司 （名古屋大学）

Evaluation of lattice oxygen stability in sodium layered oxide cathode materials

Toshiya Takuwa, Masataka Yoshimoto, and Takashi Nakamura (Nagoya Univ.)

１．目的

資源量が豊富であり資源偏在リスクが少ないナトリウムを使用している点、低温での動作特性が良好である点などから、ナトリウムイオン電池は次世代蓄電池として注目されている[1]。しかしリチウムイオン電池と同様、ナトリウムイオン電池においても正極から脱離した酸素が可燃性電解液と発熱反応することで熱暴走を起こすことが懸念される。電池の安全性向上に向けて、正極からの酸素脱離現象を深く理解し、基礎学理に基づいてそれを抑制することが望まれる。発表者のグループでは、酸化物イオン伝導体を用いたクーロン滴定法により、蓄電池正極材料の酸素脱離挙動を評価するプロトコルを開発してきた[2]。本研究では、ナトリウムイオン電池正極材料である層状酸化物 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の格子酸素の脱離挙動を評価する。

２．実験

$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ は固相法によって合成し、X 線回折測定（XRD）により結晶構造を評価した。酸化物イオン伝導体イットリア安定化ジルコニア（YSZ）の先閉じ管に合成した正極材料を詰め、Au 電極で挟み込むことで、電気化学セルを作製した。本セルに一定電気量を流すことでセル内部から任意量の酸素を抜き取った。流した電気量から酸素脱離量を求め、開回路電圧から脱離量に対応する平衡酸素分圧 $P(O_2)$を算出することで、酸素脱離挙動および格子酸素の安定性を評価した。また平衡酸素分圧から算出される酸素の部分モルエンタルピー（酸素脱離エネルギー）を算出し、リチウムイオン電池材料との酸素脱離現象の比較を行った。

３．結果および考察

X 線回折測定から、目的の材料が単相で合成できていることを確認した。Fig.1 に、クーロン滴定から求めた $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の酸素脱離挙動を示す。図中、縦軸は酸素/遷移金属比（O/M）、横軸は平衡酸素分圧を示す。O/M が 2 であることは酸素定比組成を、2 よりも小さいことは酸素欠損組成であることを示す。酸素の脱離に伴い平衡酸素分圧が下がっている領域では固溶体反応的な酸素脱離が進行していること、つまり元の結晶構造を維持したまま格子酸素が脱離していると考えられる。一方、O/M が約 1.98 以下では、酸素を引き抜いても平衡酸素分圧が変化しないことから、還元分解相と二相共存状態となっていることが示唆される。つまり $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ が許容できる酸素空孔濃度は約 1 mol%であり、それ以上格子酸素を脱離すると還元分解することが予想される。試験後サンプル（O/M=1.96 相当）の XRD では、NiO が不純物として検出された。

リチウムイオン電池正極 $Li(Ni,Co,Mn)O_2$ では、酸素脱離時に還元される遷移金属種によって酸素脱離エネルギーが大きく異なることが明らかになっている[2]。$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ では、高価数 Ni の還元による酸素脱離エネルギーが 0.5～1.4 eV 程度であるのに対し、$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ の酸素脱離エネルギーは約 1.7 eV と算出された。$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ における還元種の同定が必要であるが、ナトリウムイオン電池正極の方が酸素脱離が起こりにくい可能性が示唆された。

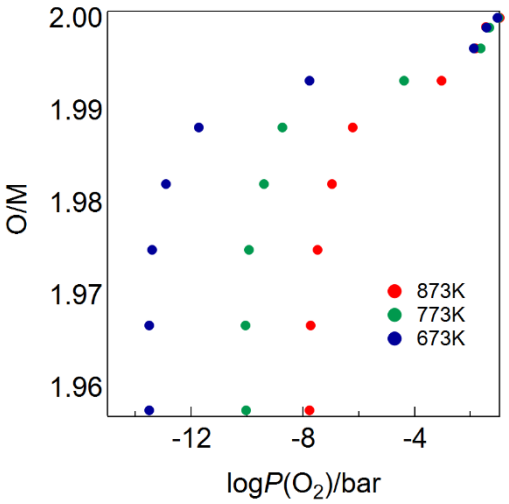


Fig.1 Oxygen/Metal ratio vs. oxygen partial pressure of $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$

(1) Man Huon Han, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **8**, 81 (2015)
(2) Xueyan Hou, *et al., Adv. Energy Mater.* **11**, 2101005 (2021)

謝辞
本研究は革新的 GX 技術創出事業（JPMJGX23S4）の支援を受けて実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

仮想空間におけるフッ化物イオン伝導体の網羅的探索

○松井 直喜[1], 志茂 祐輔[1], 石田 真彦[2], 田中 利樹[1], Youngwha Park[1], 當寺ヶ盛 健志[3], 三木秀教[3], 鈴木 耕太[1], 安部 武志[4], 菅野 了次[1]（東京科学大[1]，NEC[2]，トヨタ自動車[2]，京都大[2]）

Virtual screening of fluoride-ion conductors

Naoki Matsui,[1] Yusuke Shimo,[1] Masahiko Ishida,[2] Toshiki Tanaka,[1] Youngwha Park,[1] Takeshi Tojigamori,[1] Hidenori Miki,[1] Kota Suzuki,[1] Takeshi Abe,[1] Ryoji Kanno[1] (Science Tokyo,[1] NEC,[2] Toyota Motor Corp.,[2] Kyoto Univ.[2])

１．目的

近年、仮想空間を活用した無機材料の網羅的な探索が精力的に進められている。特に、汎用的なポテンシャルを活用した分子動力学計算などが頻繁に用いられる。一方で、汎用ポテンシャルは欠陥やイオン拡散のような非平衡状態への適用性が低い。さらに、ICSD や Materials Project などの既知構造データベースは既に検証し尽くされた感が否めず、多様な構造の生成も重要な課題である。本研究では、フッ化物イオン伝導体を対象として、仮想空間を活用した網羅的な構造生成・シミュレーションによる固体電解質物性の計算と候補物質の提案を試みた。事前に第一原理計算を実施し、フッ素欠陥構造に適合したモデル(F-MACE)を作製した。さらに、事前に多様な構造置換を行い、探索空間を拡張した形で、分子動力学計算によるイオン伝導率の網羅的なシミュレーションを行った。

２．実験

対象構造として、ICSD, MPDS (旧 Pauling File) の実験データベースに加えて, Materials Project と GNoME 計算データベースから、可動イオン Li^+, Na^+, Cu^+, Ag^+, F^-, Cl^-を含む構造を抽出した。可動陽イオン (Li^+, Na^+, …) については、逆符号のイオンで置換し F^-を含む逆構造を生成した。その他、イオン半径と酸化数を元に同価数元素の置換、異価数元素の置換による F^-欠陥 (格子間/空孔) 構造を作製した。計算高速化のために、メッセージ伝播ニューラルネットワーク(MPNN)である MACE を採用した。MPNN の事前学習として上記の元素置換系の一部で DFT 計算を行い、構造緩和過程の構造と energy, force, stress を教師データとしてモデルを訓練した。計算フローは(1)MPNN による構造最適化, (2)熱力学/電気化学的安定性のスクリーニング, (3)DFT 構造最適化, (4)熱力学/電気化学的安定性のスクリーニング, (5)DFT-MD 10ps (MD 用教師データ作製), (6)MPNN モデルファインチューイング, (7)MPNN-MD 計算(200ps), (8) イオン伝導率計算であり、材料ごとに DFT-MD を短時間で実行して得られた高温非平衡データでモデルを再学習することで、MD 予測性能の向上を図った。

３．結果および考察

MPNN の予測性能の指標である絶対値誤差は energy ,force, stress に関して 15.3 meV atom^{-1}, 22.7 meV Å^{-1}, 0.92 meV Å^{-3} であり、既報の汎用モデルと比較して高い予測性能が得られた。学習用パラメータを減少させた軽量モデルも同時に作製し、予測の絶対値誤差は 51.9 meV atom^{-1}, 56.1 meV Å^{-1}, 1.63 meV Å^{-1} と悪化をしたものの，計算速度は約 1.8 倍であった。当該モデルを用いて、72,325 構造を対象に構造最適化と熱力学的安定性と電位窓計算が完了し、6,323 構造の MD 計算が完了した。Fig.1 にイオン伝導率-還元電位-熱力学的安定性マップを示す。図中の左上の領域に高イオン伝導率かつ低電位負極に適合可能な高い耐還元性を両立した候補物質が位置する。イオン伝導率は実験値と比較して過大評価の傾向が確認されたものの、タイソナイト系や蛍石系材料が当該領域に多く含まれることから、これまでの知見とも合致しており、負極用 SE の性能指数の妥当性が確かめられた。これらの結果から合成可能性、還元電位、イオン伝導率（＋欠陥生成エネルギー）を指標に実験組成を提案することができた。

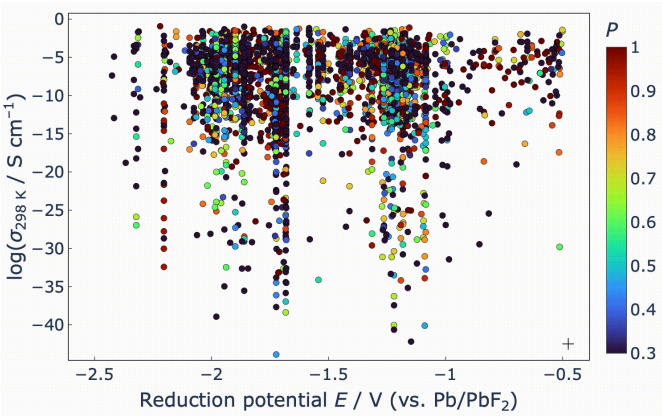


Figure 1. The predicted ionic conductivities and reduction potential of fluoride-ion conductors.

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)電気自動車用革新型蓄電池技術開発（RISING3，JPNS21006）の助成を受け得られたものです。プロジェクト関係者・共同研究者に深く感謝致します。計算は東京科学大学スーパーコンピュータ TSUBAME4.0 で実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$Li\{N(SO_2CF_3)_2\}$と様々な鎖長を有するジニトリルからなる分子結晶電解質の作製とイオン伝導性の評価

〇鈴木悠馬 [1]，鳥生輝 [1]，中山亮 [2]，小林成 [2]，一杉太郎 [2]，守谷誠 [1]（静岡大 [1]，東京大 [2]）

Fabrication of molecular crystalline electrolytes consisting of $Li\{N(SO_2CF_3)_2\}$ and dinitriles and evaluation of their ionic conductivity

Yuma Suzuki,[1] Hikaru Toriu,[1] Ryo Nakayama,[2] Shigeru Kobayashi,[2] Taro Hitosugi,[2] Makoto Moriya[1]
(Shizuoka University,[1] The University of Tokyo[2])

１．目的

全固体電池の実用化に向け、優れた特性を示す固体電解質の開発が求められている。その中でも重要な特性として、高い Li イオン伝導性、広い電位窓、良好な界面接合能が挙げられる。これらの特性を高い基準で満たす材料として、我々は分子結晶に注目してきた。例えば、$Li\{N(SO_2F)_2\}$（以下、LiFSA）とスクシノニトリル（以下、C2）からなる分子結晶 $Li(FSA)(C2)_2$ が、室温付近で 1.1×10^{-4} S cm^{-1} の優れた Li イオン伝導性を示すことを見出している [1]。また、$Li(FSA)(C2)_2$ のイオン伝導機構に関する理論計算より、格子中における C2 の局所的なスイング運動と Li 空孔の存在が重要な役割を果たしていることを示す結果も得られている [2]。最近では、$Li\{N(SO_2CF_3)_2\}$（以下、LiTFSA）と C2 からなる分子結晶 $Li_2(TFSA)_2(C2)_3$ が室温で 10^{-5} S cm^{-1} 程度の Li イオン伝導性と、Li/Li^+に対して 5 V を超える電位窓を示すことも報告している [3]。前述の理論計算の結果を参考にすると、LiTFSA を構成要素とした分子結晶についても、ジニトリルの運動性は電解質としての特性に大きく影響するものと考えられる。このような観点から、本研究では分子結晶電解質の伝導特性向上を目的とし、C2 とは異なる鎖長を有するジニトリルと LiTFSA からなる新規分子結晶の作製とイオン伝導性の評価について検討した。

２．実験

LiTFSA に 1.5 倍モル量のアジポニトリル（C4）を加え、80 ℃で加熱攪拌することにより無色透明の融液を得た。この融液を室温で静置することにより、$Li_2(TFSA)_2(C4)_3$ の単結晶を得た。LiTFSA に対し、1 倍モル量のスベロニトリル（C6）を加え、同様の手順をとることにより Li(TFSA)(C6)の結晶を得た。

３．結果および考察

単結晶 X 線構造解析を行うことにより、LiTFSA と C4 との反応では $Li_2(TFSA)_2(C4)_3$ が生じ、LiTFSA と C6 との反応では Li(TFSA)(C6)が生じていることを明らかにした。例として、Li(TFSA)(C6)の c 軸方向からのパッキング図を Fig. 1 に記す。この分子結晶の格子中の Li は四配位構造をとる。具体的には、四か所の配位座のうち二か所が TFSA アニオンの S=O 基で占められ、残り二か所は C6 の CN 基が相互作用した構造となっていた。また、Li(TFSA)(C6)の格子中には Li イオンが規則的に配列していることを確認し、伝導パスに相当する構造の形成が示唆された。さらに、示査走査型熱量測定により、Li(TFSA)(C6)の融点は 47 °C であることを確認した。以上の知見を参考に、Li(TFSA)(C6)をグローブボックス中で粉砕し室温下で加圧成形したペレットを用いて交流インピーダンス測定を行い、結晶状態におけるイオン伝導度を算出した。その結果、Li(TFSA)(C6)は 30 °C で 9.9×10^{-5} S cm^{-1} の伝導度を示した。これにより伝導度は従来の $Li_2(TFSA)_2(C2)_3$ と比較して 2.8 倍に向上し、ジニトリルの鎖長の変更が伝導度向上に有効であることが確認された。

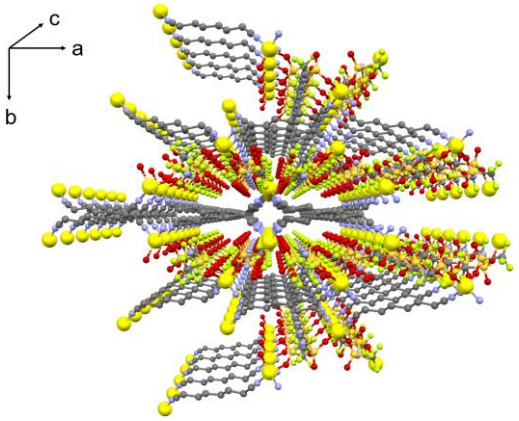


Fig. 1. Crystal structure of Li(TFSA)(C6) (Li: yellow, C: grey, N: blue, O: red, F: pale green, S: orange, Hydrogen atoms are omitted for clarity.)

(1) K. Tanaka, et al., *Nano Lett.*, **2020**, 20, 8200-8204.
(2) R. Sasaki, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 14897-14903.
(3) H. Katsuragawa, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2025**, 8, 3599-3605.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 11:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション8　一般講演・学生講演

座長:宮崎 怜雄奈(名古屋工業大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

10:00 ~ 10:15

[S5_2_04]

分子結晶固体電解質Li(FSA)$(SN)_2$の加圧処理によるイオン伝導度向上

〇中澤 奏多[1]、小林 成[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[2]、守谷 誠[3]、一杉 太郎[1] (1. 東京大学、2. 分子科学研究所、3. 静岡大学)

10:15 ~ 10:30

[S5_2_05]

NASICON型固体電解質LATPと正極材料Li$M$$PO_4$ (M = Fe, Ni)の共焼結反応分析

〇小林 周平[1,2]、久保田 圭[1,2]、市原 文彦[1]、大出 真知子[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)

10:30 ~ 10:45

[S5_2_06]

Li(FSA)(SN)2とアクリルモノマーのUV硬化による自立膜型分子結晶-ポリマー複合電解質の作製

杉山 桜[1]、鈴木 悠馬[1]、後藤 傑士[2]、平岡 秀樹[2]、〇守谷 誠[1] (1. 静岡大学、2. 東亞合成株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S5_2_07]

高電位塩化物正極の設計とアニオン置換によるレドックス準位制御

〇谷端 直人[1]、相津 新[1]、武田 はやみ[1]、中山 将伸[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

分子結晶固体電解質 Li(FSA)(SN)$_2$ の加圧処理によるイオン伝導度向上

○中澤奏多 [1]，小林成 [1]，中山亮 [1]，清水亮太 [2]，守谷誠 [3]，一杉太郎 [1]（東京大 [1]，分子研 [2]，静岡大 [3]）

Pressure-Induced Enhancement of Ionic Conductivity in Li(FSA)(SN)$_2$ Molecular Crystal Electrolyte

Sota Nakazawa,[1] Shigeru Kobayashi,[1] Ryo Nakayama,[1] Ryota Shimizu,[2] Makoto Moriya,[3] and Taro Hitosugi[1]
(The Univ. of Tokyo.,[1] Inst. Molecular Sci.,[2] Shizuoka Univ.[3])

１．目的

全固体電池の高性能化に向けて, Li イオン伝導度が高く，界面接触のよい固体電解質の開発が求められている．分子結晶固体電解質は，分子ユニット由来の柔軟性と結晶配列に基づくイオン伝導性を有するため，無機固体電解質では困難な界面接触の維持と高いイオン伝導度の両立が期待される．分子結晶 Li(FSA)(SN)$_2$ (FSA: $(FSO_2)_2N^-$, SN: $NC(CH_2)_2CN$)は，融点(59.5 ℃)以下の温度である 40℃の加熱処理を 10 日間施すと粒界抵抗が低減し, 1.1×10^{-4} Scm^{-1} (30 ℃)と分子結晶の中でも高い Li イオン伝導度を示す [1, 2]．一方, Na イオン伝導体の分子結晶 $Na(ClO_4)(DMF)_3$ (DMF: N,N-ジメチルホルムアミド）は, ~10 MPa の加圧処理のみによって粒界抵抗が低減され, ~ 10^{-4} Scm^{-1} の高いイオン伝導度を示すことが報告されている [3]．そのため, Li(FSA)(SN)$_2$ においても加圧処理による伝導度向上が期待される．しかし, Li イオン伝導度に対する圧力効果の報告は未だない．そこで本研究では, Li(FSA)(SN)$_2$ の加圧処理によるイオン伝導度変化を評価した．

２．実験

実験は全て室温下で行った．Li(FSA)(SN)$_2$ は潮解性を持つため，加圧下でイオン伝導度測定が可能な大気非曝露封止セルを使用した．Ar グローブボックス内で Li(FSA)(SN)$_2$ 粉末 20 mg を，上下を SKS3 電極で挟んでセルに封止し，大気中でサーボプレス機（JP series 5, JANOME）を用いて加圧した．設定荷重は 5.0×10^3 N (250 MPa) に設定し, 1×10^3 秒間保持した．加圧下および加圧後のセルに対し，電気化学インピーダンス測定（周波数: 200 kHz~500 mHz，振幅: 0.1 V）を行った．

３．結果および考察

250 MPa の加圧下のナイキストプロットを Figure 1 に示す．セルの抵抗値は 15 MΩ より大きく，算出されるイオン伝導度は 2×10^{-8} Scm^{-1} 以下であった．しかし，圧力開放後は時間経過に伴いセルの抵抗値が減少し，5 日後にイオン伝導度は 1×10^{-4} Scm^{-1} まで向上した(Fig. 2)．この値は，加熱処理によって得られるイオン伝導度 [1, 2] と同等であり，加圧処理のみで高いイオン伝導度を実現できる可能性を示している．これらのイオン伝導度変化は，ペレットの圧密化に伴う粒界抵抗低減や結晶構造変化に起因すると考えられる．

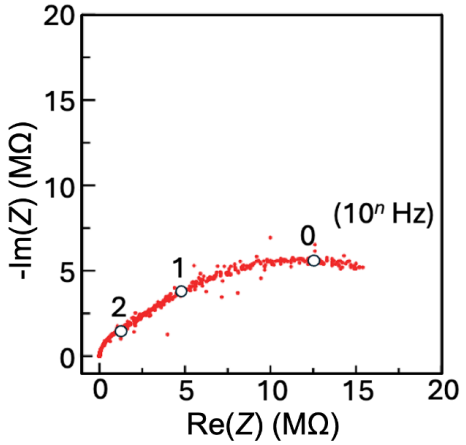


Fig. 1 Nyquist plot of the Li(FSA)(SN)$_2$ sample under a pressure of 250 MPa

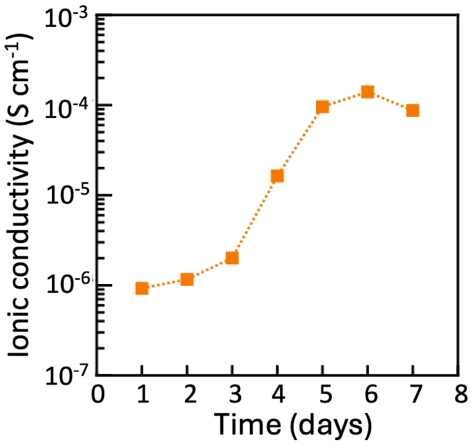


Fig. 2 Ionic conductivity change of the Li(FSA)(SN)$_2$ sample after the pressure was released

(1) M. Moriya, T. Hitosugi *et al.*, *Nano Lett.* **20**, 8200-8204 (2020).
(2) R. Zheng, T. Hitosugi *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces.* **20**, 21951-21957 (2025).
(3) B. Fall *et al., Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15254-15257 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NASICON 型固体電解質 LATP と正極材料 Li*M*PO$_4$ (*M* = Fe, Ni)の共焼結反応分析

○小林周平 [1,2]，久保田圭 [1,2]，市原文彦 [1]，大出真知子 [1]，三好正悟 [1]，増田卓也 [1,2]
（NIMS[1]，北海道大学 [2]）

Co-sintering reaction analysis of NASICON-type solid electrolyte LATP and Cathode materials Li*M*PO$_4$ (*M* = Fe, Ni)

Shuhei Kobayashi,[1,2] Kei Kubota,[1,2] Fumihiko Ichihara,[1] Machiko Ode,[1] Shogo Miyoshi,[1] Takuya Masuda[1,2]
(NIMS,[1] Hokkaido Univ.[2])

1．目的

酸化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池は、優れた安全性・長寿命・信頼性・急速充放電等の実現が期待されることから広く研究されている。普及に向けては、優れたイオン伝導性を有する固体電解質材料の開発だけでなく、固体電解質と電極材料の共焼結時にそれぞれの結晶構造と物性を維持しながら、高イオン伝導性の固体電解質/電極界面を形成する技術の創出が課題となっている [1,2]。

本研究では NASICON 型固体電解質である $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)と正極材料である Li*M*PO$_4$ (*M* = Fe, Ni)の複合体を様々な温度及び雰囲気下で共焼結し、各条件下での反応生成物を定量的に分析した。また、熱力学計算によって反応生成物の予測を行い、実験結果との比較により共焼結時の反応機構解明を試みた。

2．実験

LATP と $LiFePO_4$ (LFP) 又は $LiNiPO_4$ (LNP) の粉末を重量比 1:1 にて混合し、LFP/LATP 及び LNP/LATP 複合体の錠剤に成型した。大気中又は Ar:95%, H_2:5%雰囲気下にて 300℃から 900℃の温度で 8 時間焼結し、各条件における反応生成物の分析を行った。また、Factsage8.1 と aiMP4.0 データベースを用いて熱力学計算による反応生成物予測を行った。

3．結果および考察

LFP/LATP 複合体を大気中で共焼結すると、300℃という比較的低温でも LFP の酸化が起こり、温度上昇とともに Fe_2O_3 や $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ などの Fe^{3+}化合物を生成する。700℃を超える温度では前述の反応生成物と LATP が更に反応し、Fe をドープした LATP である $Li_x(Al,Ti,Fe)_2(PO_4)_3$ を生成する。一方、Ar/H_2 雰囲気下では、LFP と LATP は 650℃まで元の Olivine と NASICON 型構造を保持するが、700℃以上では、LFP の一部が $Fe_2P_2O_7$ に分解し、放出された Li が LATP と反応して Fe に乏しい $Li_y(Al,Ti,Fe)_2(PO_4)_3$ を生成する。

対照的に、LNP/LATP 複合体は空気中では顕著な反応を起こさないが、Ar/H_2 雰囲気下では大幅に変化する。500℃付近では $Ni_{12}P_5$、600℃付近では Ni_2P 等を生成し、その他 XRD および XAFS では同定できない多様な相を生成することが明らかになった。これらの実験結果と熱力学計算によって予測された反応生成物を比較することにより、LATP と正極材料 Li*M*PO$_4$ を共焼結した際の反応機構について考察する。

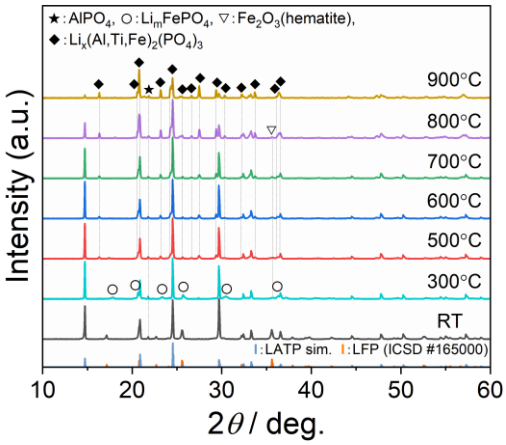


Fig.1 XRD patterns of LFP/LATP sintered in air.

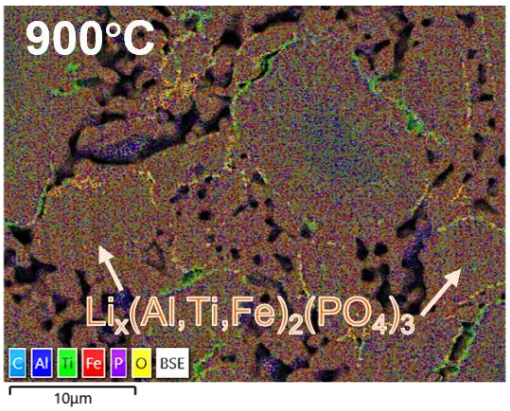


Fig.2 SEM-EDS elemental map of LFP/LATP in air at 900°C.

(1) F. Ichihara, S. Miyoshi, M. Ode, T. Masuda, *J. Phys. Chem. C,* 129, 12738-12749 (2025)
(2) CY. Yu, J. Choi, V. Anandan, JH. Kim, *J. Phys. Chem. C,* 124, 28, 14963-14971 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li(FSA)(SN)$_2$ とアクリルモノマーの UV 硬化による 自立膜型分子結晶-ポリマー複合電解質の作製

杉山桜 [1], 鈴木悠馬 [1], 後藤傑士 [2], 平岡秀樹 [2], ○守谷誠 [1]（静岡大 [1], 東亞合成 [2]）

Fabrication of Freestanding Molecular Crystal-Polymer Composite Electrolytes by UV Curing of Li(FSA)(SN)$_2$ and Acrylic Monomers

Sakura Sugiyama, Yuma Suzuki[1], Takeshi Goto[2], Hideki Hiraoka[2], Makoto Moriya[1]
(Shizuoka Univ.[1], TOAGOSEI Co., Ltd.[2])

１．目的

近年、分子結晶電解質は新たな固体電解質の候補として注目を集めている。例として、Li{N(SO$_2$F)$_2$}（以下、LiFSA）とスクシノニトリル（以下、SN）からなる分子結晶 Li(FSA)(SN)$_2$ は、室温付近で 10^{-4} S cm^{-1} 程度の優れたイオン伝導性と 0.95 という高い Li イオン輸率を示すことが報告されている [1,2]。このような特長を持つ分子結晶は結晶性の固体あるいは粉体として得られるが、その特性は維持したまま自立膜として扱うことが可能になれば、固体電解質材料としての展開に新たな方向性が切り拓かれるものと期待される。しかし、分子結晶電解質に関する報告はそれほど多くは無い。そのため、分子結晶電解質の自立膜としての応用に関する報告例は、我々が知る限りでは見当たらないのが現状である。このような観点から、本研究では分子結晶の自立膜としての利用に向けた知見を収集することを目的とし、Li(FSA)(SN)$_2$ とポリマーを複合化させた固体電解質を新たに作製することを試みた。具体的には、入手容易かつ取り扱いも比較的容易であるアクリルモノマーを Li(FSA)(SN)$_2$ と混合し、重合開始剤と架橋剤の存在下において UV 硬化を行うことにより、分子結晶-ポリマー複合電解質を作製した。また、得られた自立膜について、熱分析、X 線回折測定、電気化学測定を行うことにより、電解質としての物性を評価したので報告する。

２．実験

グローブボックス中で、アクリルモノマー（2-Methoxyethyl acrylate）と Li(FSA)(SN)$_2$ の混合液を調製し、微量の架橋剤と開始剤を添加した後に UV 照射を行うことによって、分子結晶とポリマーからなる自立膜型複合電解質を得た。得られた電解質について、示査走査型熱量測定（DSC）、粉末 X 線回折測定（XRD）、ラマンスペクトルの測定を行った。また、この自立膜を密閉型二極式セルにとり、交流インピーダンス測定を行うことにより、イオン伝導度を算出した。

３．結果および考察

アルゴン雰囲気のグローブボックス中において、Li(FSA)(SN)$_2$ と 2-Methoxyethyl acrylate を質量比 75:25 で混合した。その後、微量の開始剤と架橋剤を加え、加熱条件下で攪拌することにより、無色透明の均一な溶液を得た。この溶液をスライドガラス上にキャストし、室温下で UV 照射を行うことにより、Fig. 1 に示す半透明の柔軟性を有する自立膜を得た。この自立膜について XRD 測定を行ったところ、Li(FSA)(SN)$_2$ に特徴的な回折線が観測されたことから、得られた自立膜が分子結晶 Li(FSA)(SN)$_2$ とポリマーの複合体であることを確認した。この自立膜を用いて測定した DSC 曲線からは、60 °C 付近に吸熱ピークが観測された。DSC で観測されたピークの温度は、Li(FSA)(SN)$_2$ の融点とほぼ一致することから、得られた自立膜に Li(FSA)(SN)$_2$ が分子結晶として含まれていることが支持される。このようにして得た分子結晶-ポリマー複合膜についてイオン伝導度を算出したところ、室温で 10^{-4} S cm^{-1} 程度という、Li(FSA)(SN)$_2$ に匹敵する高いイオン伝導性を示すことを見出した。

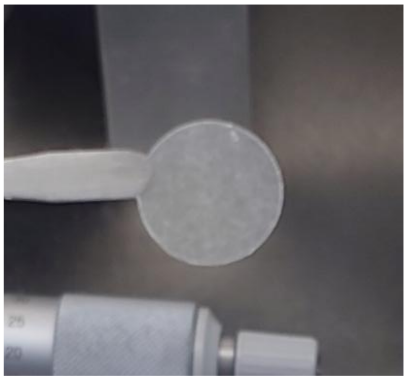


Fig. 1. Photograph of the obtained Crystal structure of Molecular Crystal-Polymer Composite Electrolytes obtained by UV Curing of Li(FSA)(SN)$_2$ and Acrylic Monomers.

(1) K. Tanaka, et al., *Nano Lett.*, **2020**, 20, 8200-8204
(2) R. Sasaki, et al., *J. Mater. Chem. A*, **2021**, 9, 14897-14903

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高電位塩化物正極の設計とアニオン置換によるレドックス準位制御

〇谷端 直人・相津 新・武田 はやみ・中山 将伸（名古屋工業大学）

Design of high-potential chloride cathode and redox-level tuning by anion substitution

Naoto Tanibata, Shin Aizu, Hayami Takeda, Masanobu Nakayama (Nagoya Institute of Technology)

1. 目的

Li イオン電池の高エネルギー密度化のために、高電位で作動する新規正極材料が求められる。塩化物正極材料の一部は、高 Li 拡散性と変形能により電解質を添加していない電極複合体でも作動し、塩素の高い電気陰性度のために酸化物よりも高電位を示す [1]。しかし、4 V (vs Li/Li^+) 付近で塩素が脱離し劣化してしまう。そのため、塩素が脱離せず高電位で作動する正極材料の発見が求められている。一方、我々は計算化学を用いた材料スクリーニングにより、従来の酸化物や硫化物電極材料よりも高い Li 拡散性を有する塩化物電極材料の開発に成功している [2]。本研究では、塩素脱離が起こらない高電位塩化物電極の設計指針を得るために、開発した 4 つの塩化物正極材料 (Li_2CrCl_4, $Li_4Mn_3Cl_{10}$, Li_2FeCl_4, Li_2CoCl_4) を用いた全固体電池を作製し電極特性を評価した。その後、得られた指針に基づきアニオン置換を試みた。

2. 手法

試料はメカノケミカル法および固相反応法により作製した。得られた試料は すべて XRD 測定により目的物質単相であることを確認した。それら粉末を電極活物質として、導電助剤 (10 wt.%) と混合し正極複合体とした。電解質層に Li_2ZrCl_6、負極に Li-In 合金を使用した全固体電池で定電流充放電測定を行い、充放電後の塩素脱離の有無は EDS 測定により確認した。また、第一原理計算ソフトウェア VASP を用いて電子状態計算を行った。

3. 結果および考察

4 つの塩化物正極材料を用いた電池における定電流充放電曲線および EDS 測定結果から、それぞれの材料のレドックス電位と塩素脱離の有無を確認した。次に、今回の化合物においてはすべて $M^{(2+)}Cl6$ 八面体が稜共有した結晶構造であり、八面体の結晶場分裂とスピン反発を有する d 軌道 ($e_g^{\uparrow}$, $t_{2g}^{\uparrow}$, $e_g^{\downarrow}$, $t_{2g}^{\downarrow}$) のエネルギー準位を考えることにより、得られたレドックス電位の実験結果と電子状態密度の結果を説明できるようなエネルギー模式図を描いた。その模式図により、3d 遷移金属 M のレドックス $M^{2+/3+}$では、$Fe^{2+/3+}$が塩素非脱離高電位のレドックス種の有力候補の 1 つであることが示唆された。しかし、電極活物質 Li_2FeCl_4 では、充電後期に過電圧により塩素脱離が生じている状況である (Fig. 1 (a))。そこで本研究では塩素脱離前に容量をさらに発現させるために、Li_2FeCl_4 の塩素の一部に対し、酸素の部分置換も試みた。酸素は塩素よりも電気陰性度 [4] が低いため遷移金属のレドックス準位が不安定化し、レドックス準位が低くチューニングされると考えられる。実際に、塩素を 5％酸素に置換した $Li_{2.2}FeCl_{3.8}O_{0.2}$ は、置換前 (Li_2FeCl_4) と比較して低電位から容量が発現し、より高い放電容量 (~100 mAh g^{-1}) を示した (Fig. 1 (a))。その低電位領域のレドックス軌道を可視化すると、酸素置換体ユニット由来であった (Fig. 1 (b))。このことから、アニオン置換でレドックス準位をチューニングすることにより、塩素脱離を抑制しつつ高容量化できていることが分かった。

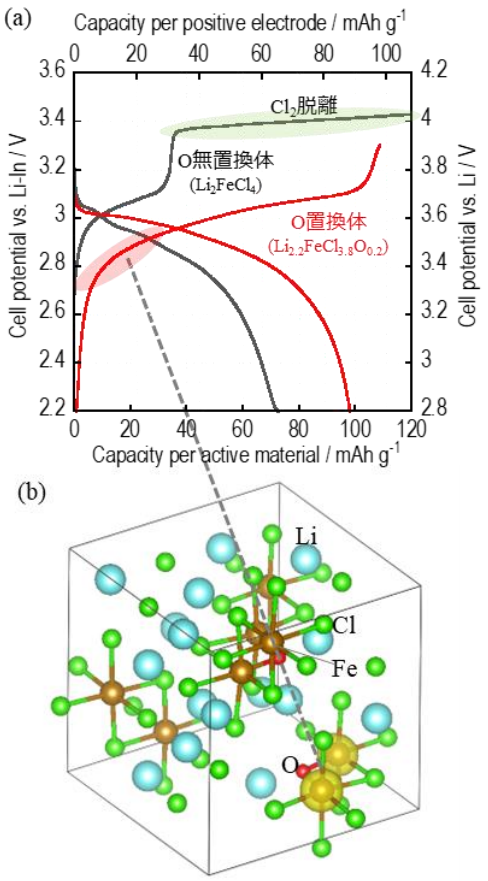


Fig. 1. Effect of oxygen substitution (5%) on chloride electrode (Li_2FeCl_4).
(a) Charge-discharge curve. (b) Redox orbitals of the low-potential working part of the oxygen-substituted ($Li_{2.2}FeCl_{3.8}O_{0.2}$) obtained by first principles calculations.

参考文献

(1) Tanibata, N. et al. *Adv. Energy Sus. Res.* 1, 200025 (2020).

(2) Tanibata, N. et al. *J. Mater. Chem. A* 12, 15601 (2024).

(3) Mulliken, S. *J. Chem. Phys.* 3, 573 (1935).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 12:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション9　一般講演・学生講演

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

11:00 ~ 11:15

[S5_2_08]

ペロブスカイト関連構造を有する酸化物系負極材料のリチウムイオン挿入脱離特性と平均・局所構造の関係

〇徳永 淳[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

[S5_2_09]

プレリチウム化アモルファスSi薄膜の合成と充放電特性評価

〇谷口 広至[1]、淺野 翔、渡邊 健太[1]、清水 啓佑[2]、鈴木 耕太[2]、菅野 了次[2]、平山 雅章[1] (1. 東京科学大学　物質理工学院、2. 東京科学大学　総合研究院)

11:30 ~ 11:45

[S5_2_10]

NaI-$NaBH_4$-LiIにおけるイオンダイナミクス

〇宮崎 怜雄奈[1]、池田 一貴[2]、Wojciech Slawinski[3]、中山 将伸[1]、日原 岳彦[1] (1. 名古屋工業大学、2. 総合科学研究機構、3. ワルシャワ大学)

11:45 ~ 12:00

[S5_2_11]

フッ素ドープB型炭酸アパタイトの酸化物イオン伝導特性

〇立花 佳和[1]、岩崎 秀[1]、田中 優実[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

ペロブスカイト関連構造を有する酸化物系負極材料のリチウムイオン挿入脱離特性と平均・局所構造の関係

〇徳永 淳，北村 尚斗，石橋 千晶，井手本 康（東理大）

Relationship among Lithium-Ion Insertion/Extraction Properties, Average and Local Structures of Perovskite-Related Oxide Anode Materials

Atsushi Tokunaga, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

車両用・定置用大型リチウムイオン電池の負極材料として、リチウム基準で約 1.5 V の高電位で作動する安全性に優れた酸化物系材料が精力的に研究されており、既にスピネル型構造のチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$, LTO）が実用化されている。しかし、LTO の理論容量はグラファイトの半分程度であり、電池の高エネルギー密度化の観点で本質的な課題がある。そこで本研究では、ペロブスカイト関連酸化物に注目した。ペロブスカイト関連酸化物として、社会実装が進められている $TiNb_2O_7$ (TNO)や [1,2]、高いレート特性と容量維持率を持つことが報告されている $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ (LLNO)が報告されている [3]。本研究では、各試料の組成を変化させたときの負極特性を評価するとともに、X 線・中性子回折測定により平均・局所構造の解析を行い、それらの構造が負極特性に与える影響について検討した。

２．実験

LLNO を固相法により合成した。まず、Li, Nb のモル比が 1:1 となるよう Li_2CO_3 と Nb_2O_5 を秤量し、空気中で 1000 ℃、5 時間焼成を行った。また、La_2O_3 を空気中で 1100℃、3 時間仮焼したのち、La, Nb のモル比が 1 : 3 となるように秤量した。その後、空気中で 1200 ℃、12 時間焼成を行った。得られた $LiNbO_3$ と $LaNb_3O_9$ のモル比を x : (1-x)/3 になるように秤量し、空気中で 1150 ℃、12 時間焼成を行い、LLNO を合成した。TNO については、Ti, Nb のモル比が 1:2 になるよう TiO_2 と Nb_2O_5 を秤量し、空気中で 1100 ℃、12 時間焼成を行い合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定により相の同定を行った。負極特性の評価は充放電装置を用いて行った。平均構造を明らかにするため、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)と中性子回折測定(NOVA, iMATERIA, J-PARC)を行い、Rietveld 解析を行った。さらに、計算科学的手法により局所構造を検討した。得られた結果に基づき、構造と負極特性の関係を詳細に検討した。

３．結果および考察

XRD パターンから、合成した LLNO, TNO はそれぞれ、A サイト欠損ペロブスカイト構造（空間群 *Cmmm*）とペロブスカイトブロックを有する Wadsley-Roth 相（空間群 *A2/m*）に帰属することができた。各組成の LLNO について充放電試験を行った結果、0.1 C でのサイクル特性はどの試料も容量維持率が 90 %を超えていたが、リチウムの仕込み組成が小さくなるにつれて容量と容量維持率が増加することが明らかとなった(Fig. 1)。さらに、負極特性が変化した要因を明らかにするため、LLNO について Rietveld 解析を行った。精密化した結晶構造から、リチウム組成が減少するにつれて NbO_6 八面体の歪み（結合角分散）が減少することが明らかになった。このことが優れた負極特性を示した一因と考えられる。さらに、Rietveld 解析により得られた結晶構造をもとに、放電時にリチウムが 4*h* サイトに挿入されていると仮定して、放電後の結晶構造について、ニューラルネットワーク力場を用いた分子動力学計算によりリチウムイオンの拡散係数を算出した。その結果、リチウムの仕込み組成が小さくなるにつれて拡散係数が増加する傾向があることが明らかとなった。さらに、電気化学的手法でも充放電過程の拡散係数を評価した。

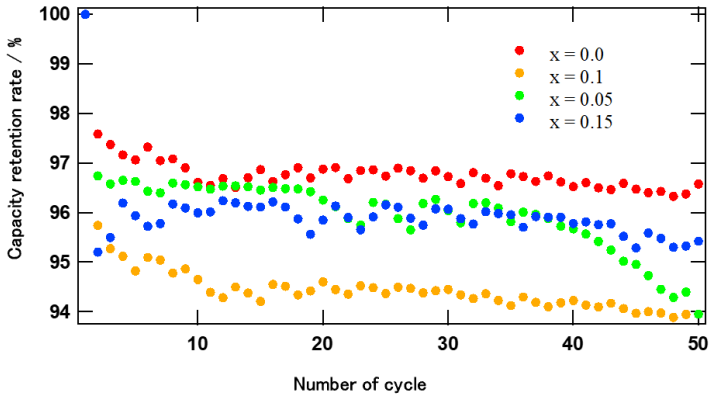


Fig.1 Discharge capacity retention of LLNO with different compositions.

参考文献

1) J.-T. Han et al., *Chem. Mater.*, **23**, 2027 (2011).
2) N. Kitamura et al., *NPG Asia Mater.*, **16**, 62 (2024).
3) X. Xiong et al., *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2106911 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プレリチウム化アモルファス Si 薄膜の合成と充放電特性評価

○谷口　広至[1]，淺野　翔，渡邊　健太[1]，清水　啓佑[2]，鈴木　耕太[2]，菅野　了次[2]，平山　雅章[1]（科学大物質理工[1]，科学大総合研究院[2]）

Synthesis and charge-discharge characteristics evaluation of pre-lithiated amorphous Si thin film
Koshi Taniguchi,[1] Sho Asano, Kenta Watanabe,[1] Keisuke Shimizu,[2] Kota Suzuki,[2] Ryoji Kanno,[2] and Masaaki Hirayama[1] (School of Chemical Science and Engineering Science Tokyo.,[1] Institute of integrated research Science Tokyo.[2])

１．目的

黒鉛負極の 10 倍以上の理論容量を有するアモルファスシリコン(a-Si)負極が次世代リチウムイオン電池の有望な負極材料として期待されている．しかし，充電時のリチウム(Li)合金化による体積膨張率が 300 %以上に達し，発生する機械的応力によって電極構造が破壊されるため，サイクル安定性が低い．また，固体電解質界面(SEI)の形成や電極内部での Li の不可逆的な捕捉によって初回不可逆容量が大きく，初回クーロン効率も低い[1]．これらの課題に対し，電池動作前に電極にあらかじめ Li を導入するプレリチウム化(Pre-Li)は，サイクル安定性と初回クーロン効率の向上に有効である．一方で，代表的な Pre-Li 手法である Li 金属との直接接触法では，Li の導入が電極表面近傍に偏在することが報告されており，このような不均一なリチウム分布は局所的な体積膨張や応力集中を引き起こし，構造破壊を助長するリスクがある[2]．Pre-Li が電極に及ぼす影響を理解することは電極設計上重要であり，そのためには電気化学特性だけでなく，内部応力，変形挙動，クラック形成などの機械的側面を含めた定量的な評価が不可欠である．しかし，これまでの研究では Pre-Li 電極の機械特性に対する系統的な研究例は乏しく，サイクル安定性向上メカニズムの一端が未解明のままである．加えて，機械的評価には空隙の少ない緻密な構造が求められるため，一般的な粉末電極では正確な測定が困難である．本研究では，均質で緻密な膜構造と体積変化を抑制した Pre-Li が実現できるアークプラズマ堆積（APD）法を用いて，a-Si および Pre-Li a-Si の薄膜電極を作製した．そして充放電特性を評価し，Pre-Li が電極の機械的安定性とサイクル寿命に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした．

２．実験

a-Si および Pre-Li a-Si 薄膜は，Li および B-doped Si をターゲットとした APD 装置(APD-1S，アドバンス理工)で，Al_2O_3(0001)単結晶基板と Cu 箔上に高真空雰囲気下(10^{-5} Pa)の室温で合成した．単一膜で見積もった蒸着レートから，Li/Si 組成比が 2.0 mol%となるように放電回数を制御した．合成した薄膜は，全自動多目的 X 線回折装置(SmartLab，Rigaku)により結晶性および膜厚を大気下で評価した．作用極に a-Si および Per-Li a-Si 薄膜，対極に Li 金属，電解液に 1M $LiPF_6$(EC:DEC=3:7 vol%)を用いた 2032 型コインセルを作製し，定電流充放電試験した．セルは Ar 雰囲気のグローブボックス内で作製した．

３．結果および考察

XRD および XRR 測定より，合成した薄膜はアモルファス構造で約 30 nm の膜厚を有した．ほぼ同一の膜厚を有する a-Si 薄膜と Pre-Li a-Si 薄膜で充放電時のサイクル特性を評価した．

Fig.1 に a-Si および Pre-Li a-Si 薄膜電極のサイクルに対する充放電容量の変化を示す．初回放電容量は，a-Si 薄膜が 6288 mAh g^{-1}，Pre-Li a-Si 薄膜が 4249 mAh g^{-1} であったのに対し，20 サイクル後の放電容量は a-Si 薄膜が 3158 mAh g^{-1}, Pre-Li a-Si 薄膜が 3785 mAh g^{-1} となった．初回と 20 サイクル後の放電容量の差は a-Si 薄膜が 3130 mAh g^{-1}, Pre-Li a-Si 薄膜が 517 mAhg^{-1} で，Pre-Li により放電容量の減少を 83 %抑えることが可能であることを明らかにした．

以上より，APD 法により合成した Pre-Li a-Si 薄膜においても既報のようなサイクル安定性向上を確認した．

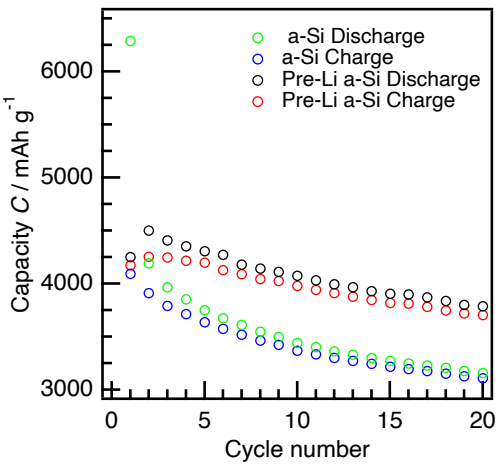


Fig.1 Variations in charge-discharge capacities with cycling of a-Si and Pre-Li a-Si film electrodes

1. Jia et al., Green Energy Environ., 2023, 8 ,1325–1340.
2. Yang et al., Nano Lett. 2023, 23, 5042−5047.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NaI-$NaBH_4$-LiI におけるイオンダイナミクス

〇宮崎 怜雄奈 [1]、池田 一貴 [2]、Wojciech Slawinski[3]、中山 将伸 [1]、日原 岳彦 [1]（名工大 [1]，総合科学研究機構 [2]，ワルシャワ大 [3]）

Ion Dynamics in NaI-$NaBH_4$-LiI
Reona Miyazaki,[1] Kazutaka Ikeda,[2] Wojciech Slawinski,[3] Masanobu Nakayama,[1] and Takehiko Hihara[1] (Nagoya Institute of Technology[1] Comprehensive Research Organization for Science and Society[2], University of Warsaw [3])

１．目的

NaI は同じ岩塩型構造の LiI や $NaBH_4$ と固溶体を形成し、10mol%程度 Li^+をドープすることで 10^{-5} S/cm(@30℃)のイオン伝導度を示す [1]。この固溶体では少数イオンである Li^+が優先的に伝導する一方、ホストの Na^+伝導の寄与は少ないことが分かっている [2]。また NaI-$NaBH_4$-LiI 系固溶体を用いて Li/TiS_2 などのセルを構築し、充放電できることを報告している [1]。一方で、構成イオンの局所構造や、イオンの運動性についてはほとんど知見がない。Li^+/Na^+混合材料では、個々のイオンのホッピング過程の理解がイオン伝導機構の解明に向けて重要となる。本研究では、中性子散乱データを用いた逆モンテカルロ法(RMC)により、局所構造をモデル化し得られた構造から、局所構造の温度変化を解析した。また NaI-$NaBH_4$-LiI における Li^+と Na^+の伝導メカニズムを調べるために、各温度におけるイオンダイナミクスを、ニューラルネットワークポテンシャル分子動力学(NNP-MD)法により調べた。NNP-MD で得られたイオンの運動性と、RMC から得た局所構造から NaI 中の Li^+伝導機構を明らかにしたので報告する。

２．実験

NaI(99.99%)は Sigma Aldrich 社、同位体置換試薬 ^{7}LiI と $Na^{11}BD_4$ は Katchem 社からそれぞれ購入した。所定のモル比で混合した後、クロム鋼容器を用いて遊星型ボールミリングにより作製した。仕込み組成は Li^+:10 mol%、BH_4^-:6mol%とした。ボールミリングした粉末を 270MPa で圧粉成型した後、グローブボックス中で 250℃で 2-3 時間ポストアニールした。中性子散乱測定は J-PARC の高強度全散乱装置 NOVA で、飛行時間(TOF)法にて行った。試料・容器からの吸収、検出器効率の補正を行うため、空の容器と V 金属を同じ条件で測定した。補正した干渉性散乱強度のデータを原子数と組成に基づく中性子散乱長で規格化し、構造因子 $S(Q)$を算出した。$S(Q)$の Fourier 変換により、簡約二体分布関数 $G(r)$を得た。RMC 解析の初期構造を Rietveld 法で決定し、$S(Q)$、$G(r)$、Bragg 反射のデータを基に、RMCProfile7 を用いて RMC 解析を行った [3]。分子動力学計算により欠陥の形成エネルギーおよび、構成イオンの平均二乗変位から拡散の活性化エネルギーを求めた。

３．結果および考察

図 1 に RMC により構築したモデル構造より求めた、カチオンとヨウ素の各温度における部分二体分布関数を示す。最近接の Na と I は格子定数から算出される平均距離に存在している一方で、Li と I の距離は平均距離よりも I に近い位置を占めていることが分かった。これは LiI6 多面体中で Li^+が off-center になっていることを意味している。この傾向は MD 計算により得られた構造にもみられた。また Li と B の部分二体分布関数からは、Li^+は BH_4^-に trap されていることが示唆された。このようなイオンの会合はイオン伝導に不利であると考えらえれ、実際にポストアニールによりイオン伝導度が低下した過去の結果と対応している [4]。また MD 計算から得られた各イオンの平均二乗変位の時間変化から、Li^+が優先的に拡散することがわかった。

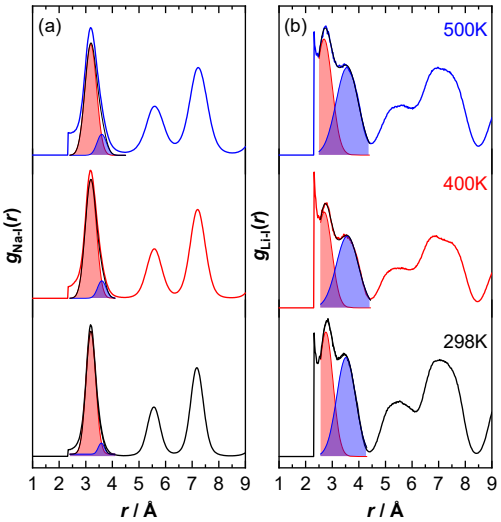


図 1:RMC により得られた構造から求めた各温度におけるカチオンとヨウ素の部分二体分布関数。

(1) Miyazaki, R.; Hihara, T. *Mater. Lett.* **2022**, *312*, 131646. (2) Miyazaki, R.; Sakaguchi, I.; Hihara, T. *J. Solid State Electrochem.* **2021**, *25*, 1927. (3) Slawinski, W. A.; Kerr, C. J.; Zhang, Y.; Playford, H. Y.; Dove, M. T.; Phillips, A. E.; Tucker, M. G. *J. Appl. Crystallogr.* **2024**, *57*, 1251.(4) Miyazaki, R. *et al*, *MRS Advances* **2017**, *2* (7), 389.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ素ドープ B 型炭酸アパタイトの酸化物イオン伝導特性

○立花 佳和，岩﨑 秀，田中 優実（東京理科大）

Oxide ion conduction characteristics of fluorine-doped B-type carbonate apatite

Yoshikazu Tachibana, Suguru Iwasaki, and Yumi Tanaka (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

骨や歯の無機主成分である水酸アパタイトのリン酸イオンの一部が炭酸イオンで部分置換された B 型炭酸アパタイト（BCA; $(Ca_{10-x}Na_{2x/3})[(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x][(H_2O)_x(OH)_{2-x/3}]$）は、炭酸組成 $x \geq 1$ において、800 ℃で 10^{-4} S cm^{-1} オーダーの導電率を示す酸化物イオン伝導体となることが報告されている(1)。また近年我々は、BCA の水酸化物イオンをフッ化物イオンで部分置換したフッ素ドープ BCA（FCA ; $(Ca_{10-x}Na_{2x/3})[(PO_4)_{6-x}(CO_3)_x][(OH)_{2-x/3-y}F_y]$）が、特定の組成において、600～800 ℃の温度域でイットリア安定化ジルコニア（YSZ; $Zr_{1-x}Y_xO_{2-x/2}$）を超える導電率を示すことを見出した。しかし、FCA の組成と導電特性、特に酸化物イオン輸率との関係については、いまだ系統的な理解には至っていない。そこで本研究では、炭酸組成の異なる FCA を合成し、交流インピーダンス測定および酸素濃淡電池測定に基づいて、その導電性および酸化物イオン輸率を評価した。

２．実験

$Ca(NO_3)_2$、Na_2HPO_4、Na_2CO_3 および NaF を出発物質とし、仕込みモル比を変えた 2 種類の FCA 粉末を湿式法にて合成した。得られた粉末は CO_2 雰囲気下、700 ℃で 3 h 焼成後、一軸加圧成形し、CO_2 雰囲気下、920 ℃で 2 h 熱処理することで焼結体とした。得られた FCA 焼結体のキャラクタリゼーションは、XRD 測定、FT-IR 測定、およびイオン電極法によるフッ化物イオン含有量測定により実施した。また、導電挙動は、室温～850 ℃、1～10^6 Hz の範囲で行った交流インピーダンス測定により評価し、酸化物イオン輸率は、白金/FCA 系多孔質サーメットを電極とする「FCA セル」を用いた酸素濃淡電池測定（815 ℃、バランスガス：窒素）に基づいて算出した。

３．結果および考察

XRD 測定の結果、合成した 2 種の粉末から得られた焼結体試料はいずれも水酸アパタイトの基本構造を有することが確認された。また、FT-IR 測定およびフッ化物イオン含有量測定より、これらの試料が炭酸イオンおよびフッ化物イオンを含む FCA であることが示され、組成はそれぞれ $x = 0.72$、$y = 0.74$（FCA1）および $x = 1.36$、$y = 0.79$（FCA2）と算出された。図 1 に、各焼結体の交流インピーダンス測定結果より得られた導電率の Arrhenius プロットを、YSZ の代表値とともに示す。FCA1 は全温度域において YSZ の導電率を下回ったのに対し、FCA2 は FCA1 と比較して Arrhenius プロットの非線形性が顕著であり、600℃以上において YSZ を上回る導電率を示した。FCA セルを用いた酸素濃淡電池評価では、いずれの試料においても起電力（EMF_{ex}）が観測され、今回作製した FCA 焼結体において酸化物イオン伝導が生じていることが示された。図 2 に、EMF_{ex} と $\ln(P_C/P_A)$（P_C/P_A：カソード/アノード間の酸素分圧比）の関係を、Nernst の式から得られた理論起電力（EMF_{th}）とともに示す。いずれの試料においても EMF_{ex} は $\ln(P_C/P_A)$ に対して線形性を示したが、その傾きは大きく異なり、算出された酸化物イオン輸率は FCA1 で 0.50、FCA2 で 0.93 であった。FCA1 および FCA2 のフッ素組成 y に大きな差がないことを踏まえると、これらの結果は、FCA において炭酸組成 x が導電率および酸化物イオン輸率に大きく影響を及ぼすことを示唆している。

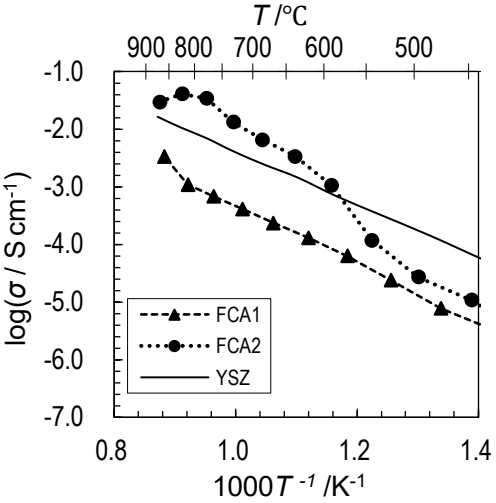


Fig. 1 Arrhenius plots for the conductivity of FCA1 and FCA2 with the typical plot of YSZ.

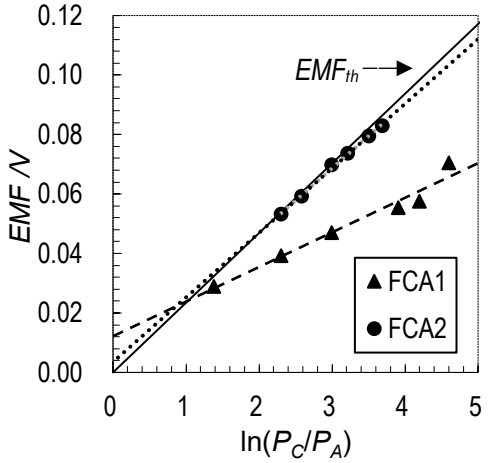


Fig. 2 Comparison of the experimental electromotive force (*EMF*) of FCA1 and FCA2 at 815°C with the theoretical *EMF* from Nernst's equation as a function of the logarithmic ratio of oxygen partial pressure at the cathode and anode ($\ln(P_C/P_A)$).

(1) Y. Tanaka, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* 93, 35773579 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション10　一般講演・学生講演

座長:中村 崇司(名古屋大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

13:00 ~ 13:15

[S5_2_12]

酸素量を制御した$SrFeO_{3-\delta}$の合成および結晶構造・相転移挙動

〇呂 昊宣[1]、小沢 勇翔[1]、吉野 太造[1]、志藤 広典[1]、橋本 拓也[1] (1. 日本大学)

13:15 ~ 13:30

[S5_2_13]

立方晶$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$及び$SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$の$Ln^{3+}$置換サイトの確定

〇永井 景奈[1]、加藤 千尋[1]、前原 龍太郎[1]、志藤 広典[1]、橋本 拓也[1]、丹羽 栄貴[2]、藤代 史[3] (1. 日本大学、2. 湘南工科大学、3. 高知大学)

13:30 ~ 13:45

[S5_2_14]

立方晶$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$及び$SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$のFeの化学状態と電気伝導挙動

〇永井 景奈[1]、吉野 太造[1]、志藤 広典[1]、杉本 隆之[1]、橋本 拓也[1]、松尾 基之[2] (1. 日本大学、2. 東京大学)

13:45 ~ 14:00

[S5_2_15]

$PbWO_4$-$LaNbO_4$混晶系におけるPb/La比の導電率に及ぼす影響

廣田 智也[1]、薮塚 武史[1]、〇高井 茂臣[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

酸素量を制御した $SrFeO_{3-\delta}$ の合成および結晶構造・相転移挙動

○呂 昊宣，小沢 勇翔，吉野 太造，志藤 広典，橋本 拓也（日大）

Synthesis, Crystal Structure, and Phase Transition Behavior of $SrFeO_{3-\delta}$ with Controlled Oxygen Content

Haoxuan Ryu, Yuto Ozawa, Taizo Yoshino, Kosuke Shido, Takuya Hashimoto (Nihon Univ.)

$SrFeO_{3-\delta}$ は 300～420 ºC 以上で酸素欠損が不規則配列した立方晶ペロブスカイト構造をとり、高い電気伝導性を示すため新たな混合導電性材料として期待される。しかしながら本温度以下で構造相転移があり、その挙動が酸素量によって異なることが、本物質の基礎科学・応用両方の面から問題となっている。空気中で合成した $SrFeO_{3-\delta}$ は、室温では酸素欠損が規則配列した $3-\delta = 2.875$ の正方晶、$3-\delta = 2.75$ の直方晶が安定と報告されている。我々は相転移温度以下ではミシビリティギャップが存在するため、$2.75<3-\delta<2.875$ では両相の混合物となることを報告した[1]。また正方晶は 300 ºC で、直方晶は 420 ºC で立方晶ペロブスカイト構造に相転移するが、混相のものはその中間の温度で立方晶単相になると報告した[2、3]。従って特性・構造・相転移挙動の再現性の良い $SrFeO_{3-\delta}$ を合成するには酸素量の精密制御が必要となっている。

本研究では $SrCO_3$、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を原料とするペチーニ法により $SrFeO_{3-\delta}$ の合成を実施した。$SrCO_3$ は希硝酸、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ は純水で溶解し、Sr:Fe のモル比が 1：1 の溶液を合成した。本溶液に助剤として全カチオンモル数の 2 倍のモル数のクエン酸水溶液、および全カチオンのモル数の 2 倍または 8 倍のエチレングリコールを添加した溶液 2 種をマントルヒーターで加熱し、前駆体を得た。前駆体を粉砕の後、空気中 750 ºC で 17 h 仮焼き、プレス成型の後 1200 ºC で 17 h 以上焼結、200 ºC/h で炉中放冷した。X 線回折測定の結果、両者ともに正方晶と直方晶の混合相であったが、エチレングリコールの添加量 8 倍で合成したものは 2 倍添加で合成したものより直方晶の分率が高いことが明らかになった。また添加量 8 倍で合成した試料の DSC 測定では 300 ºC の正方晶から立方晶への相転移に帰属できる吸熱ピークに加えて、直方晶から立方晶への相転移と同定できる 350-420 ºC に渡るブロードな吸熱ピークが明確に観測された。本ブロードピークは 2 倍添加で合成した試料では小さくなり、直方晶の分率が小さいことを示す X 線回折の結果に対応した。これは本熱処理では炭素を含むエチレングリコールが還元剤として働き、酸素量の小さい試料が作製されたものと考えられる。従って再現性良い合成のためには、焼結処理の後に酸素量制御のためのポストアニールおよび液体窒素を用いた急冷が必須であることが示された。

我々は様々な温度でのポストアニール・液体窒素を用いた急冷を実施、X 線回折の結果からアニール温度 400 ºC、600 ºC でほぼ正方晶単相の $SrFeO_{2.87}$、ほぼ直方晶単相の $SrFeO_{2.76}$ が合成できることを明らかにした。DSC 測定の結果、前者は 300 ºC のみ、後者は 420 ºC のみで立方晶への相転移と同定できる吸熱ピークが観測された。アニール温度 500 ºC では酸素量 2.84 の正方晶と直方晶の混相が得られた。本試料の DSC 測定の結果を Fig. 1(a)に示す。300 ºC の吸熱ピークは正方晶から立方晶への相転移に帰属されるが、直方晶から立方晶への相転移は 330-390 ºC とブロードとなり直方晶単相の 420 ºC から低温にシフトした。この原因を調べるために液体窒素での急冷で作製した単相の正方晶 $SrFeO_{2.87}$ 粉末および単相の直方晶 $SrFeO_{2.76}$ 粉末をモル比で 2：1～1：2 に混合して DSC 測定を実施した。結果を Fig. 1(b)～(d)に示す。混合粉はいずれも 300 ºC、420 ºC で正方晶、直方晶から立方晶への相転移に帰属される吸熱ピークを示し、直方晶の相転移のブロード化や低温へのシフトは起こらなかった。これは液体窒素急冷で作製した試料では粒子中に小さい正方晶と直方晶のドメインが存在、粒界を経由して 330 ºC から酸素が立方晶から直方晶へ移動するため、直方晶が立方晶となる温度が低温化・ブロード化するが、混合粉ではドメインが大きいため粒界面積が小さくなり、酸素移動の寄与が小さいためと考えられる。

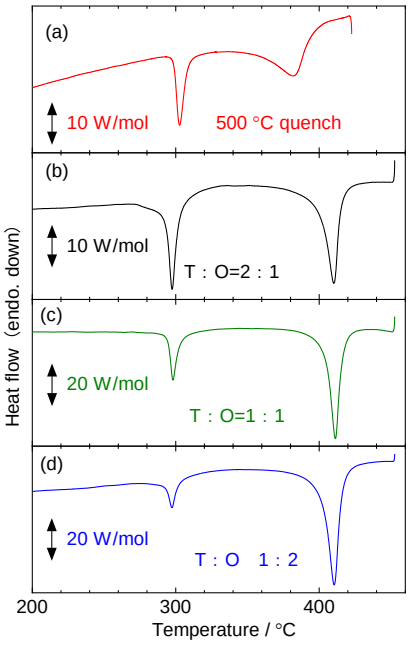


Fig. 1 DSC curves of (a) $SrFeO_{2.84}$ prepared via quenching using liquid N_2 and (b-d) mixture of tetragonal $SrFeO_{2.87}$ and orthorhombic $SrFeO_{2.76}$. Mixing ratio is described in the figure.

1) K. Shido et al., *Interactions*, 245 (2024) 255. 2) T. Yoshino et al., *Solid State Ionics*, 422 (2025) 116768. 3) T. Yoshino et al., *J. Therm. Anal. Calorim.*, submitted

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

立方晶 $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ 及び $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ の Ln^{3+}置換サイトの確定

○永井景奈 [1]，加藤千尋 [1]，前原龍太郎 [1]，志藤広典 [1]，橋本拓也 [1]，丹羽栄貴 [2]，藤代史 [3]
（日大 [1]，湘南工大 [2]，高知大 [3]）

Determination of Ln^{3+} substitution site in cubic $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ and $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$

Keina Nagai[1], Chihiro Kato[1], Ryutaro Maehara[1], Kosuke Shido[1], Takuya Hashimoto[1], Eiki Niwa[2], Fumito Fujishiro[3]
(Nihon Univ.[1], Shonan Inst. Tech.[2], Kochi Univ.[3])

１．目的 大気圧下で合成した $SrFeO_{3-\delta}$ は、規則的な酸素欠損配列を持つ正方晶($SrFeO_{2.875}$)または直方晶($SrFeO_{2.75}$)ペロブスカイト構造をとる。本物質は 300～420 °C 以上で酸素欠損配列が不規則化した立方晶ペロブスカイト構造となり、導電率が向上するため新規混合導電性材料として期待されている [1]。しかしながら、相転移に伴い急激な体積変化を生じるため、立方晶相を室温で安定化させる必要がある。その手法として、Sr や Fe の 3 価カチオン(Ln^{3+})での部分置換が挙げられる。我々は Ln^{3+}の内、Sr^{2+}、$Fe^{3.5+}$両者とのイオン半径差が近い Tm，Yb，Lu は Sr サイト、Fe サイトに両者に部分置換し室温で立方晶単相となること、Sr サイトに置換すると X 線回折ピークが高角度側へ、Fe サイトに置換すると低角度側へシフトすることから両サイトに部分置換可能と結論した [2]。しかしながら本結論はシャノンのイオン半径に基づくものであり、固溶サイトの確定には他のエビデンスが必要であった。

本研究では、X 線回折ピークの強度計算およびリートベルト解析による置換サイト決定を試みた。また、*Ln* 周辺の局所構造および配位環境を X 線吸収測定で解析し置換サイトの確定を試みた。

２．実験 $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ 及び $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ (*Ln*: Tm, Yb, Lu, x=0.1, 0.2)は、$SrCO_3$、Ln_2O_3、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を原料とするペチーニ法で作成した。$SrCO_3$ は希硝酸、Ln_2O_3 は熱濃硝酸と過酸化水素水の混合溶液、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ は純水で溶解した。これらの溶液を混合し、エチレングリコールとクエン酸水溶液を加え、熱処理して前駆体を得た。得られた前駆体を 750 °C で 17 h、空気中で仮焼成し、粉末化の後プレス成形したものを 1200 ℃で 17 h 空気中で焼成し試料を得た。得られた試料は、粉末 X 線回折測定によって立方晶単相であることを確認した。リートベルト解析は Z-Rietveld を用いて実施した。また X 線吸収測定は試料粉と BN 粉を混合、ペレット状にして高エネ研放射光実験施設 BL-9C にて実施した。

３.結果および考察 Fig. 1 に X 線回折パターンの主ピークである 110 ピークに対する 100 ピークの強度比を示す。どの Ln^{3+}においても x=0.1、0.2 両者で Sr サイトに置換を試みた試料の方が強度比が高く、Fe サイトに置換を試みた試料では強度比が 0 に近くなった。

立方晶ペロブスカイト構造では 100 ピークの構造因子$|F_{100}|^2$ は、A サイトの原子散乱因子 f_A、B サイトの原子散乱因子 f_B、酸化物イオンの原子散乱因子 f_O を用いて$|F_{100}|^2=(f_A-f_B-f_O)^2$ となる。従って f_A と f_B の差が小さくなると 100 ピーク強度は減少する。Fig. 2 に Sr^{2+}, Fe^{3+}, Yb^{3+} の原子散乱因子 [3]及び、Yb^{3+}を Sr サイト、Fe サイトに置換した際の原子散乱因子の計算値を示す。Yb^{3+}を Sr サイトに置換すると、A サイト(Sr:Yb)と B サイト(Fe^{3+})の原子散乱因子の差が大きくなり Yb^{3+}を Fe サイトに置換すると、A サイト(Sr^{2+})と B サイト(Fe:Yb)の原子散乱因子の差は小さくなることが示された。従って実測された 100 ピーク強度の増大・減少は Sr サイトに Yb が部分置換したこと、Fe サイトに Yb が部分置換したことに対応することが分かった。また、リートベルト解析でも $Sr_{1-x}Yb_xFeO_{3-\delta}$ および $SrFe_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ は各々 Sr サイトおよび Fe サイトに Yb が部分置換したモデルで収束した。X 線吸収測定では $SrFe_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ の YbL_{III} 吸収端に 6 配位であることを示すホワイトラインの分裂が観測され、$Sr_{1-x}Yb_xFeO_{3-\delta}$ では分裂が観測されず、目的のサイトに Yb が置換していることが確認できた。

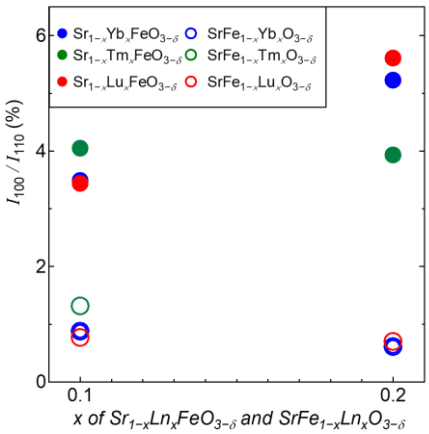


Fig. 1 Intensity ratio of the 100 peak relative to the main peak in XRD of *Ln*-substituted specimens.

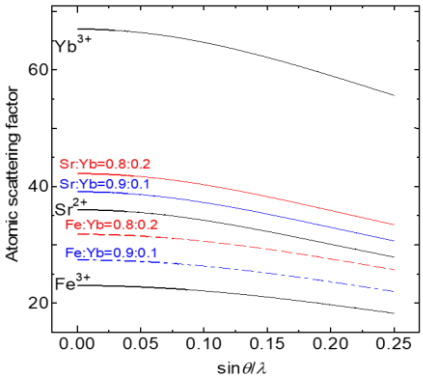


Fig. 2 The atomic scattering factor of Sr^{2+}, Fe^{3+}, and Yb^{3+}.[3] The calculated scattering factors by partial Yb substitution are also presented.

1) T. Yoshino et al., *Solid State Ionics*, 422 (2025) 116768.
2) 橋本拓也ら，*2024 電気化学会第 91 回大会*，2024 年 3 月 16 日，名古屋大学，S7-3-11.
3) International Tables for Crystallography, vol. C (1995) Kluwer Academic Publishers.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

立方晶 $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ 及び $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ の Fe の化学状態と電気伝導挙動

○永井景奈 [1]，吉野太造 [1]，志藤広典 [1]，杉本隆之 [1]，橋本拓也 [1]，松尾基之 [2] (日大 [1]，東大 [2])

Chemical state of Fe and electrical conduction properties of cubic $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ and $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$

Keina Nagai[1], Taizo Yoshino[1], Kosuke Shido[1], Takayuki Sugimoto[1], Takuya Hashimoto[1], Motoyuki Matsuo[2]
(Nihon Univ.,[1] The Univ. of Tokyo [2])

１．目的

大気圧下で合成された $SrFeO_{3-\delta}$ は、酸素欠損が規則配列した正方晶($SrFeO_{2.875}$)または直方晶($SrFeO_{2.75}$)ペロブスカイト構造をとる。これらは 300 °C および 420 °C で相転移し、酸素欠損配列が不規則化した立方晶ペロブスカイト構造となり電気導電率が向上するため、新規混合導電性材料として応用が期待されている [1)]。しかしながら本相転移以下での導電率の低下および相転移での急な体積変化の防止のため、立方晶相を室温まで安定化させる必要がある。その手法として、Sr や Fe の一部を 3 価カチオン(Ln^{3+})で部分置換する方法が挙げられる。我々は、置換サイト及び立方晶を構成できる置換量は、Sr または Fe と置換カチオンのイオン半径差によって決まり、Nd や Sm など Sr^{2+}とイオン半径が近いカチオンは Sr サイトにのみ、Sr^{2+}、$Fe^{3.5+}$両者とイオン半径が近い Tm，Yb，Lu は Sr、Fe 両サイトに部分置換可能で、室温で立方晶となることを X 線回折測定によって明らかにした [2)]。またイオン半径が Sr^{2+}あるいは $Fe^{3.5+}$と近いカチオンほど、立方晶が安定となる置換量の範囲が大きいことを明らかにした。本研究では、Sr、Fe 両サイトに置換可能な Tm, Yb, Lu を部分置換した試料について、置換サイトや置換カチオン種による Fe の化学状態の違いを明らかにするとともに、置換サイトや置換カチオンが導電特性に与える影響について調査した。

２．実験

試料合成は、$SrCO_3$、Ln_2O_3、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ を原料とするペチーニ法にて作成した。$SrCO_3$ は希硝酸、Ln_2O_3 は熱濃硝酸と過酸化水素水の混合溶液、$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ は純水で溶解した。これらの溶液を混合し、エチレングリコールとクエン酸水溶液を加え、熱処理して前駆体を得た。得られた前駆体を 750 °C で 17 h、空気中で仮焼成し、粉末化の後プレス成形したものを 1200 ℃で 17 h 空気中で焼成し試料を得た。得られた試料は、粉末 X 線回折測定によって立方晶単相であることを確認した。これらの試料について、$^{57}Co/Rh$ を線源とするメスバウアー分光測定を実施、得られたスペクトルをピーク分離することにより試料中の Fe の化学状態を解析した。また、導電率測定は、Pt 線を電極とする 4 端子法にて 25-450 ℃の範囲で空気中で実施した。なお空気中・本温度領域では酸素欠損の発生や相転移がないことは TG-DTA により確認した。

３．結果および考察

Sr サイトに Tm、Yb、Lu を部分置換した試料のメスバウアー分光スペクトルは、ヨウ素滴定により Fe が 3.5+と判明した $Sr_{0.9}Y_{0.1}FeO_{2.80}$ のスペクトルと、カチオン種に依らずほぼ同一であった。また Fe サイトに部分置換した試料のメスバウアー分光スペクトルは、Sr サイトに置換したものとは顕著な差が見られたが、カチオン種による差はみられなかった。これは、本物質の Fe の化学状態が置換するカチオン種ではなく置換サイトによって決まることを示している。ピーク分離の結果、どちらのサイトに置換しても Fe の平均価数は 3.5+であったが、Sr サイトに置換した試料の方が Fe サイトに置換したものに比べて、$Fe^{3.5+}$と同定できるピークの強度が強く、Fe^{3+}や Fe^{4+}のピーク強度が小さかった。これは、Sr サイトに置換した試料の方が非局在化したホールキャリア濃度が高いことを示唆しており、導電率がより高いことが予想された。Fig. 1 にカチオンを部分置換した試料の導電率を示す。全て半導体的な電気伝導が観測され、$SrFeO_{2.87}$ や $SrFeO_{2.75}$ で観測された相転移に伴う導電率の飛びは観測されなかった。また Fe の価数が 3.5+と同一の直方晶 $SrFeO_{2.75}$ より電気伝導が高く、立方晶化による導電率の向上が確認された。またメスバウアー分光からの予想の通り、すべてのカチオンで Sr サイトに置換した方が高い導電率を示した。

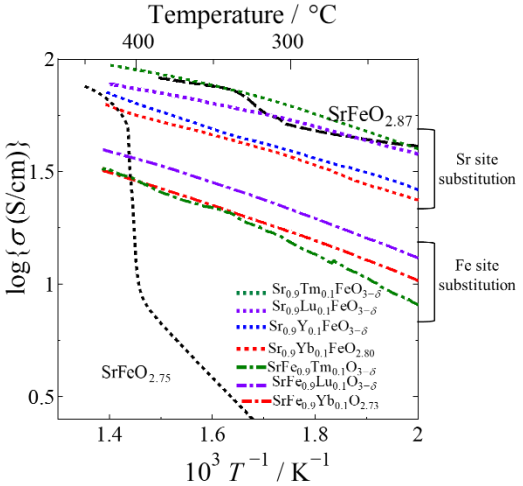


Fig. 1　The electrical conductivity of $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ and $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$

1) T. Yoshino et al., *Solid State Ionics*, 422 (2025) 116768.
2) 橋本拓也ら，*2024 電気化学会第 91 回大会*，2024 年 3 月 16 日，名古屋大学，S7-3-11.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$PbWO_4$-$LaNbO_4$ 混晶系における Pb/La 比の導電率に及ぼす影響

廣田 智也，薮塚 武史，○高井 茂臣（京大院エネ科）

Contribution of Pb/La ratio of $PbWO_4$-$LaNbO_4$ Mixed Oxide Systems to the Electrical Conductivity

Tomoya Hirota, Takeshi Yabutsuka, and Shigeomi Takai (Kyoto Univ.)

１．目的

灰重石型構造を示す $PbWO_4$ は，$Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$ のように Pb^{2+}の一部を La^{3+}で置換すると格子間酸化物イオンを形成し，高温で高い酸化物イオン伝導率を示す．また，$LaNbO_4$ でも Nb^{5+}の一部を W^{6+}で置換して格子間酸化物イオンを導入すると，高温で酸化物イオン伝導が発現する．我々は構成元素の類似性から $PbWO_4$-$LaNbO_4$ 混晶系固溶体を合成し，Pb/La 比あるいは W/Nb 比を定比組成からシフトさせて格子間酸化物イオンを導入し，電気化学的性質の変化を調べてきた．その結果，$PbWO_4$-$LaNbO_4$ 混晶系では酸素過剰領域で固溶体を形成し，$(PbWO_4)_{1-y}(LaNbO_4)_y$ の定比組成に比べて，格子間酸化物イオンをもつ組成においてイオン伝導率が向上することを見出した．一方 $PbWO_4$ では，Pb^{2+}と La^{3+}の価数を考慮して格子間酸化物イオンを形成しない $Pb_{1-x}La_{2x/3}WO_4$ 系のような置換方法も可能である．しかし，この系は陽イオン空孔を形成して広い固溶範囲をもつものの，固溶限界に比べて比較的 La の置換量の少ない組成でイオン伝導率の最大値を示し，また最大の導電率の値も $Pb_{1-x}La_xWO_{4+x/2}$ 系には及ばない．

本研究では，$(PbWO_4)_{0.5}(LaNbO_4)_{0.5}$ をベースとして，$Pb_{0.5-x}La_{0.5+(2x/3)}W_{0.5}Nb_{0.5}O_4$ のように過剰酸素を導入しない組成で Pb/La 比を変え，電気伝導率の組成依存性を調べたので報告する．

２．実験

試料は PbO，La_2O_3，H_2WO_4 および Nb_2O_5 を $Pb_{0.5-x}La_{0.5+(2x/3)}W_{0.5}Nb_{0.5}O_4$ となるように混合し，800℃で 10 時間一次焼成を行い，粉砕後 200 MPa の静水圧で成型し，1000℃で 10 時間二次焼成を行った．得られた試料は粉末 X 線回折(Ultima IV, RIGAKU)により結晶相を同定し，格子定数の変化を求めた．

円柱状試料(直径 φ7，長さ 4 mm)の両端に白金ペーストを塗布し，800℃で焼き付けて電極を形成した．電気伝導率は 400℃から 1000℃における温度領域で交流 2 端子法(3531Z, HIOKI)により測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に得られた試料の X 線回折パターンを示す．$x \leq 0.25$ では灰重石型構造の単一相を示し，$x = 0.30$ になると La_2WO_6などの La リッチの不純物の形成が観測された．Pb と La を 1:1 の割合で置換した，$Pb_{0.5-x}La_{0.5+x}W_{0.5}Nb_{0.5}O_{4+x/2}$ 系では固溶限界が $x = 0.15$ 程度であったことから，格子間酸化物イオンをもたない系では $Pb_{1-x}La_{2x/3}WO_4$ 系と同様に固溶範囲が広くなることがわかった．Fig. 2 に電気伝導率のアレニウスプロットを示す．格子間酸化物イオンをもたない $x = 0$ に比べて，最初は La 置換量の増加とともに電気伝導率は増加するが，$x = 0.10$ で最大値を示し，その後 La の置換とともに電気伝導率は低下していった．このことから，$Pb_{0.5-x}La_{0.5+(2x/3)}W_{0.5}Nb_{0.5}O_4$ 系では格子間酸化物を格子内に導入する必要が無いため固溶範囲は広くなるものの，局所的な構造が $Pb_{0.5-x}La_{0.5+x}W_{0.5}Nb_{0.5}O_{4+x/2}$ 系に類似した比較的置換量 x の少ない組成でのみ酸化物イオン伝導の向上が見られることがわかった．

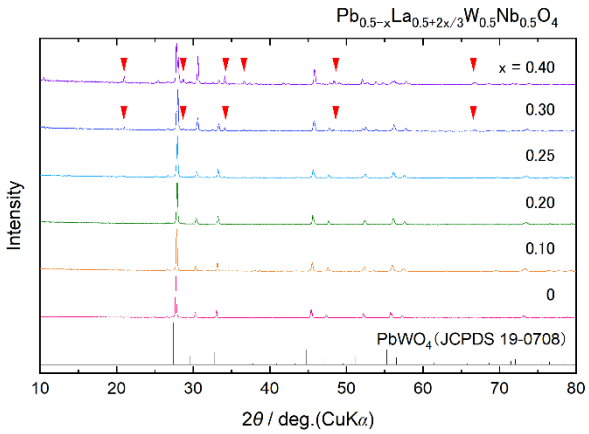


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of sintered $Pb_{0.5-x}La_{0.5+(2x/3)}W_{0.5}Nb_{0.5}O_4$.

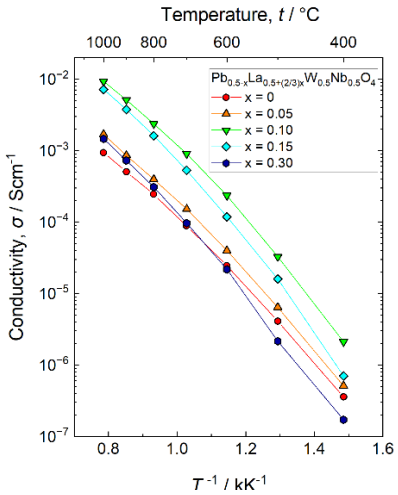


Fig. 2 Arrhenius plot of electrical conductivity for $Pb_{0.5-x}La_{0.5+(2x/3)}W_{0.5}Nb_{0.5}O_4$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(共通教育棟3階 共E31) | 固体化学の新しい指針を探る

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 15:15 S5(共通教育棟3階 共E31)

セッション11　一般講演・学生講演

座長:松井 敏明(京都大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

14:00 ~ 14:15

[S5_2_16]

PEFC電極インピーダンスのプロトン/デューテロン置換における同位体効果

〇濱田 凌佑[1]、見神 祐一[2]、黒羽 智宏[2]、奥山 勇治[1] (1. 宮崎大学、2. パナソニック（株）)

14:15 ~ 14:30

[S5_2_17]

高次に規則化したPEFC規則合金カソード触媒の合成

〇佐藤 良太[1]、田 武[1]、内山 智貴[2]、立津 慶幸[3]、内本 喜晴[4]、寺西 利治[1] (1. 京都大学化学研究所、2. 東北大学大学院工学研究科、3. 名桜大学リベラルアーツ機構、4. 京都大学大学院人間・環境学研究科)

14:30 ~ 14:45

[S5_2_18]

PGMs電極触媒を有するPEMを用いるCO_2還元のエネルギー変換効率

〇松田 翔風[1]、白仁田 沙代子[2]、梅田 実[2] (1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学)

14:45 ~ 15:00

[S5_2_19]

オキソ酸を内包させたプロトン伝導性金属有機構造体UiO-66の合成と特性評価

〇森 暖太[1]、松田 麗子[1]、高橋 真代[1]、引間 和浩[1]、加藤 亮[1]、河村 剛[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

15:00 ~ 15:15

[S5_2_20]

ピリジン基との相互作用によってリン酸を固定化したUiO-66-py-PAの作製と特性評価

〇髙橋 真代[1]、松田 麗子[1]、引間 和浩[1]、加藤 亮[1]、河村 剛[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

©公益社団法人電気化学会

PEFC 電極インピーダンスのプロトン/デューテロン置換における同位体効果

〇濱田凌佑[1]，見神祐一[2]、黒羽智宏[2]、奥山勇治[1]([1]宮崎大、[2]パナソニック(株))

Proton/deuteron isotope effect on electrode impedance of PEFC
Ryosuke Hamada[1], Yuichi Mikami[2], Tomohiro Kuroha[2], and Yuji Okuyama[1]
([1]University of Miyazaki, [2]Panasonic Corporation)

１．目的

PEFC(Polymer Electrolyte Fuel Cell)は家庭用燃料電池や車載搭載用の燃料電池として実用化されている。作動温度は 60℃～80℃と低いため起動や停止に素早く対応でき、また高い電流密度を取り出すことも出来るので小型化、高出力化が可能である。PEFC における電極反応機構に関する研究例は多くみられる。とりわけインピーダンス測定を用いた電極反応の素反応を議論した報告があるが多くは活物質となるガスの分圧を変化させた際の成分変化から素反応を推測している。しかしながら複数ある素反応をガス濃度の変化のみで分離することは非常に困難である。水素酸化反応や水蒸気生成反応は水素が関与することからこれらの素反応の抵抗においてプロトン/デューテロン同位体効果が観測されると考えられる。そこで本研究ではプロトン・デューテロン置換における同位体効果を利用することで電極反応機構を明らかにする。

２．実験

本研究ではセパレーター、インシュレーター、電極板、スペーサー、ガス拡散層、触媒層(Pt-C)付電解質膜で構成した PEFC を用いてインピーダンス測定を行った。実験は標準的な性能が得られたセルにて 65℃で同位体効果測定を行った。また、性能が低下したセルにて 80℃でも同様の測定を行った。
65℃にて 0.69V 印加した状態でアノードガス 25%H_2O(or 23%D_2O)-H_2(or D_2)、カソードガス 25%H_2O-16%O_2-N_2 を流してインピーダンスアナライザー(BioLogic VSP-300)を用いてインピーダンス測定を行った。得られたインピーダンスを DRT 解析によりスペクトルを分離し、等価回路解析を行った。また、セル温度 80℃においては 0.5V 印加した状態でアノードガス 21%H_2O(or 21%D_2O)-H_2(or D_2)、カソードガス 21%H_2O-17%O_2-N_2 を流してインピーダンス測定を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に 65℃、0.69V におけるナイキストプロットを示す。図に示すようにアノードガスを同位体に置換した際に電極インピーダンスが変化した。一方で 0.73V では同位体効果が確認されなかった。バイアスを大きくすることで電極インピーダンスに同位体効果が観察されることから観察されている電極過電圧は電解質を通過したプロトンもしくはデューテロンが関係したカソードの反応抵抗であることが推測される。DRT 解析の結果、観察された電極インピーダンスが５つに分離することができた。また最も高周波数の成分 P1 を除く４つの成分 P2~P5 で同位体効果が観察された。

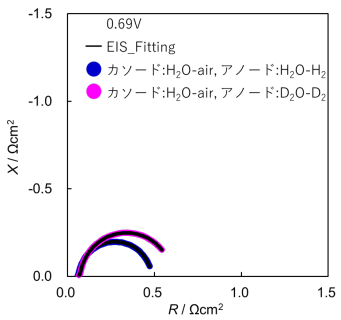


Fig. 1 Impedance spectrum of PEFC at 65℃

Fig.2 に 80℃、0.5V におけるナイキストプロットを示す。図に示すようにアノードガスを同位体に置換した際に電極インピーダンスが変化したが 65℃と違い同位体効果による抵抗変化は小さかった。DRT 解析の結果、観察された電極インピーダンスが５つに分離することができたが高周波側から１つ目と４つ目の成分 P1 と P4 には同位体効果が見られなかった。２つ目と３つ目の成分 P2 と P3 には 1.4 倍の同位体効果が観察された。さらに最も低周波数の成分 P5 で 1.09 倍のわずかな同位体効果が観察された。反応帰属については各成分のバイアス依存性と酸素・水蒸気分圧依存性も踏まえて当日に議論する。

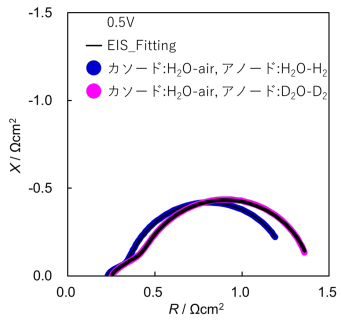


Fig. 2 Impedance spectrum of PEFC at 80℃

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高次に規則化した PEFC 規則合金カソード触媒の合成

○佐藤良太 [1]，田 武 [1]，内山智貴 [2]，立津慶幸 [3]，内本喜晴 [1]，寺西利治 [1]（京大 [1]，東北大 [2]，名桜大 [3]）

Highly Chemically Ordered Pt-Based Nanoalloys for PEFC Cathode Catalysts

Ryota Sato,[1] Wu Tian,[1] Tomoki Uchiyama,[2] Yasutomi Tatetsu,[3] Yoshiharu Uchimoto[1], and Toshiharu Teranishi[1]
(Kyoto Univ.,[1] Tohoku Univ.,[2] Meio Univ.[3])

１．目的　高い活性と耐久性を有する PEFC カソード触媒として Pt 基規則合金ナノ触媒が盛んに研究されており、$L1_0$（AuCu 型）構造の PtM（M＝Co, Ni）ナノ粒子が酸性・高電位下での酸素還元反応（ORR）に対して優れた触媒特性を示すことが知られている [1,2]。これらの規則合金触媒では、熱力学的な原因によって $A1$ 相から $L1_0$ 相への規則化がとりわけ小さな粒径（<6 nm）において困難であることが課題となっている。本研究では、$L1_0$-PtZn が $L1_0$-PtFe と同様に高い $L1_0$→$A1$ 相転位温度を有する（$A1$ 相よりも $L1_0$ 相の生成エネルギーがより大きい）点に着目するとともに、原子拡散速度と金属融点の関係を示す経験則 [3,4]（融点の低下に伴って原子拡散速度が上昇する [5]）から、$L1_0$ 構造を安定化でき、かつ低融点金属である Zn を添加することで $L1_0$-PtM ナノ粒子の規則化度の向上を試みた。

２．実験　粒径および組成が均一な $A1$-Pt(M,Zn)ナノ粒子（M : Co または Ni）を、簡便な化学的湿式合成法によって合成した。本研究では、還元が困難な Zn を $A1$-PtM ナノ粒子と合金化させるために、有機亜鉛化合物を Zn 前駆体として使用した。有機配位子、還元剤および溶媒としてのオレイルアミンと、Pt、Co、Ni、Zn の各金属前駆体を所定の割合で混合し、N_2 雰囲気下で加熱攪を行うことで $A1$-Pt(M,Zn)ナノ粒子を得た（図 1a）。$A1$-Pt(M,Zn)ナノ粒子をカーボン担体（VULCAN XC-72）に担持し、還元雰囲気下で所定の熱処理を行うことでカーボン担持 $L1_0$-Pt(M,Zn)触媒（$L1_0$-Pt(M,Zn)/C）を調製した（図 1b）。最後に酸処理を行うことで $L1_0$-Pt(M,Zn)ナノ粒子の最表面に Pt シェルが形成されたコアシェル触媒（$L1_0$-Pt(M,Zn)@Pt/C）を得た（図 1d）。

３．結果および考察　各金属前駆体の共還元法で合成された $A1$-Pt(M,Zn)ナノ粒子の組成は、金属前駆体の仕込み比を変化させることで任意制御が可能であり、おおよそ Pt_5M_5、$Pt_5M_4Zn_1$、$Pt_5M_{2.5}Zn_{2.5}$、$Pt_5M_1Zn_4$、Pt_5Zn_5 組成を有する $A1$-Pt(M,Zn)ナノ粒子が得られた。組成の異なる $A1$-Pt(M,Zn)ナノ粒子の平均粒径はいずれも 4～7 nm の範囲に収まっており、Zn の組成比の増加に伴って粒径が減少する傾向が見られた。同一条件の熱処理で調製された $L1_0$-Pt_5Co_5/C および $L1_0$-Pt_5Ni_5/C の長距離秩序パラメータ（LRO）がそれぞれ 65%および 47%であったのに対し、Zn を添加した $A1$-Pt(M,Zn)/C では、より小粒径にもかかわらず、いずれの組成の試料においても 70%以上（最高で 88%）の LRO が得られた（図 1c）。また、酸処理後には 2～3 層程度の Pt リッチ原子層から成る Pt シェルの形成と Pt シェルにおける Pt–Pt 原子間距離の収縮（圧縮歪み）が明瞭に観測された（図 1d）。粉末 XRD 測定によって求められた $L1_0$-Pt(M,Zn)の格子定数と純 Pt の格子定数（文献値）から算出された（111）面の格子ミスマッチ（圧縮歪み量に相当）に対して ORR 比活性をプロットした結果、明確な相関関係が観測され、格子ミスマッチの増加（Zn 組成比の減少）に伴って比活性が向上した。Zn の金属原子半径は Co や Ni よりも大きいため、Zn 組成比の極端な増加は比活性の低下を招く一方で、Zn 組成比の低い $L1_0$-$Pt_5Co_4Zn_1$@Pt/C では $L1_0$-Pt_5Co_5@Pt/C に匹敵する比活性を確認しており、粒子径や Zn 組成比の最適化を通して、高質量活性と高耐久性の両立が可能となる。

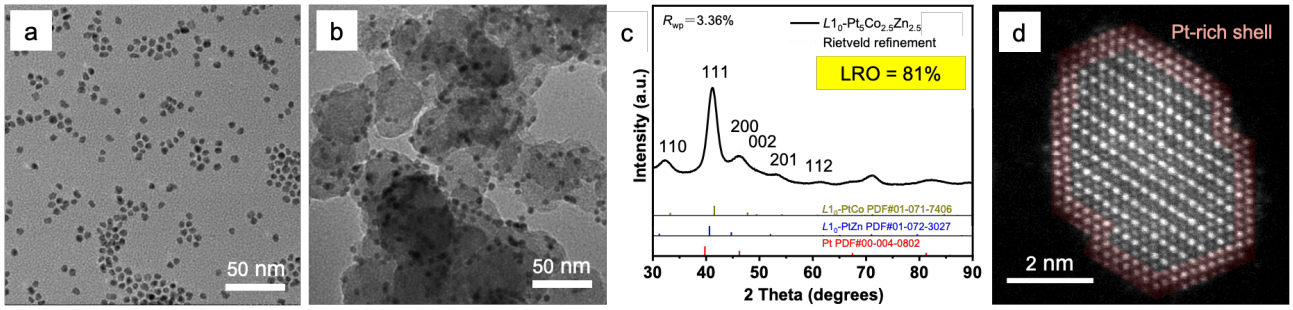


Fig. 1. a) TEM image of as-synthesized $A1$-$Pt_5Co_{2.5}Zn_{2.5}$ NPs with the size of 4.8 ± 0.7 nm. b) TEM image and c) powder XRD pattern of $L1_0$-$Pt_5Co_{2.5}Zn_{2.5}$/C. d) HAADF-STEM image of $L1_0$-$Pt_5Co_{2.5}Zn_{2.5}$@Pt NP on carbon support.

(1) J. Liang, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 15471. (2) J. Li, *et al.*, *JACS* **2020**, *142*, 19209. (3) 深井有，*日本金属学会会報* **1977**, *16*, 341. (4) 押山淳，*応用物理* **1999**, *68*, 1167. (5) R.-Y. Shao, *et al.*, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 5896.
本成果の一部は、NEDO 委託事業（JPNP20003）および JSPS 科研費補助事業（JP24H00053, JP23K26627）の結果得られたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PGMs 電極触媒を有する PEM を用いる CO_2 還元のエネルギー変換効率

〇松田翔風 [1]，白仁田沙代子 [2]，梅田実 [2]（弘前大学 [1]，長岡技術科学大学 [2]）

Energy Conversion Efficiency of CO_2 Reduction Using PEM Containing PGMs Electrocatalysts

Shofu Matsuda[1], Sayoko Shironita[2], and Minoru Umeda[2] (Hirosaki Univ.,[1] Nagaoka Univ. Technol.[2])

１．目的

我々は Pt/C 電極触媒を有する固体高分子形電解セル（PEMEC）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]。ここで、CO_2 電解還元の実用化を考慮すると、より少ないエネルギーで CO_2 を有用化合物に変換する触媒を電解還元に用いることが理想である。そこで本研究では、アノード反応に依存しないエネルギー変換効率（投入したエネルギーが物質変換にどれだけ寄与するかの効率）という指標を導出し、エネルギー的な観点で CO_2 還元効率を比較することを目的とした。文献調査を行い、Platinum Group Metals（PGMs）電極触媒を用いる CO_2 還元でのエネルギー変換効率を算出した。

２．実験

アノード反応を H_2O 酸化反応（$\eta_A = 0$）と仮定した場合、エネルギー変換効率ε_{ec}は以下の(1)式で定義される。η_Aはアノード過電圧である。

$$\varepsilon_{ec} = \varepsilon_F V_0/(V_0 + \eta_C) \qquad (1)$$

V_0はアノード反応（H_2O 酸化）の標準電極電位とカソード反応（CO_2 還元）の標準電極電位の電位差、η_Cはカソード過電圧、ε_Fはファラデー効率である。したがって、CO_2 電解還元における実測値である過電圧とファラデー効率がわかれば、エネルギー変換効率を算出することができる。本検討では、データベースとして Web of Science を使用し PGMs を用いた CO_2 還元に関する文献調査を行い、23 の条件におけるエネルギー変換効率を算出した。

３．結果および考察

文献調査の結果、CO_2 電解還元により有用化合物が得られる PGMs は Pt, Pd, Ru であった。それらの結果からエネルギー変換効率を算出し、ファラデー効率との関係をプロットした図を Fig. 1(a)に、ファラデー効率と過電圧の関係をプロットした図を Fig. 1(b)に示す。Fig. 1(a)より、Pt 電極触媒の CH_4 生成のエネルギー変換効率が最大で約 60%、ならびに Pd 電極触媒の HCOOH 生成のエネルギー変換効率が約 80%と高い値を示した。これは Fig. 1(b)より、該当の Pt および Pd 電極触媒が特異的に小さな過電圧で CO_2 還元できることに起因すると考察される。また、Fig. 1(a)の破線はファラデー効率とエネルギー変換効率が等しいことを示す線であるが、Pt のみがこの破線上に位置していることが確認できる。これは Fig. 1(b)より、Pt が極めて小さい過電圧で CH_4 生成することが可能であるためである。さらに、Pt は CO_2 還元により吸着 CO（CO_{ads}）を約 100%のエネルギー変換効率で形成することが可能であることもわかる。

総じて、エネルギー変換効率は過電圧の大小に大きく依存することが分かり、Pt 電極触媒が特にエネルギー的に有利な電極触媒であることが見出された。

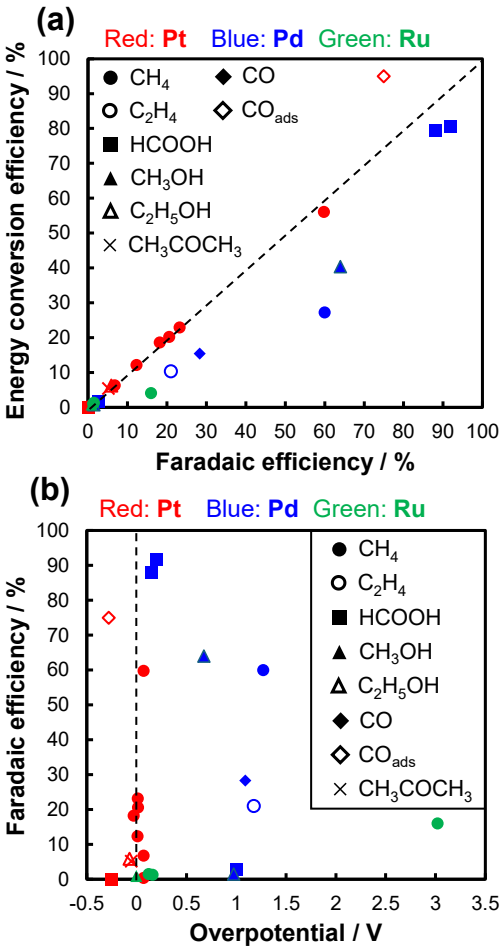


Fig. 1. Relationships between (a) energy conversion efficiency and Faradaic efficiency and (b) Faradaic efficiency and cathodic overpotential when using PGMs electrocatalysts for CO_2 reduction.

(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 の助成を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オキソ酸を内包させたプロトン伝導性金属有機構造体 UiO-66 の合成と特性評価

○森暖太，松田麗子，高橋真代，引間和浩，加藤亮，河村剛，松田厚範（豊橋技科大）

Synthesis and characterization of proton-conducting metal-organic structures UiO-66 encapsulating oxoacids

Haruta Mori, Reiko Matsuda, Masayo Takahashi, Kazuhiro Hikima, Ryo Kato, Go Kawamura and Atsunori Matsuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

近年、燃料電池システムの簡素化と低コスト化に向けて、固体高分子形燃料電池（PEFC）の研究が盛んに行われている。PEFC の電解質膜の一つにリン酸ドープ型ポリベンゾイミダゾール(PA-PBI)膜がある。PA-PBI 膜ではリン酸中をプロトンが伝導するため、高い伝導性を示すには多量のリン酸ドープが必要であるが、多量のリン酸は時間経過とともに浸出し、触媒の被毒、伝導性の低下といった課題がある。先行研究より、PBI 膜に金属有機構造体(MOF)を添加することによって伝導性が向上することが分かっている[1]。そこで本研究では MOF の一つである UiO-66 に着目し、より高い導電性を実現するために加湿条件下で高い導電率を示すスルホ基を導入した UiO-66-SO_3H の合成を行い、比表面積およびプロトン伝導性の違いについて評価を行った。その後、PA-PBI 膜に添加し、PBI_UiO-66-SO_3H を電解質膜として特性評価を行った。

２．実験

塩化酸化ジルコニウム八水和物、2,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸塩をジメチルアセトアミド（DMAc）に溶解させ、ギ酸を加え 100 ºC で 24h 反応させた。DMAc およびメタノールで洗浄後、真空乾燥することで UiO-66-SO_3H 粉末を得た(2)。複合膜の作製は、DMAc に UiO-66-SO_3H 粉末を分散させ、10 wt%PBI の DMAc 溶液を滴下した後、超音波処理および攪拌を行った。その後、シャーレにキャストし、120 ºC で一晩熱処理を行い、80 ºC の脱イオン水で 5h 温水処理した。その後、50%リン酸に一日ドープし、PBI_UiO-66-SO_3H（10 wt%）膜を得た。得られた試料は XRD による構造解析や電気化学特性評価を行った。

３．結果および考察

XRD の測定結果より、UiO-66-SO_3H は報告されている UiO-66 の構造と同様の回折パターンを示した。また、FT-IR の測定結果からも UiO-66 と同様の 1401 cm^{-1} に UiO-66 の骨格構造に起因するピークと 1585 cm^{-1} に C=C 結合に起因するピーク(1)が確認され、これにより、UiO-66-SO_3H は、UiO-66 型構造を有することが分かった。さらに、1227 cm^{-1}、1079 cm^{-1} に O=S=O に起因するピーク、1026 cm^{-1} に S-O に起因するピークを観測し、UiO-66 にスルホ基が導入されていることが示唆された(2)。また、TG-DTA の測定結果から、300 ºC 付近において-SO_3H の分解反応と考えられる重量減少、吸熱ピークを確認し、UiO-66-SO_3H が作製できたと考えられる。UiO-66-SO_3H の加湿導電率測定結果より、UiO-66-SO_3H は 80℃で 60 %以上の加湿下において 10^{-2} S/cm 以上の高いプロトン伝導性を確認した。これはスルホ基がプロトン伝導経路として機能したこと、水との親和性が向上したことでプロトンの解離が促進されたためだと考えられる[2]。UiO-66-SO_3H を添加した複合膜（PBI_UiO-66-SO_3H）の加湿導電率測定結果を Fig.1 に示す。リン酸ドープは膜中に保持できる PADL=3 程度、膜厚はおよそ 70 μm とした。UiO-66-SO_3H の持つ保水性や高いプロトン伝導性に起因し、PBI_UiO-66-SO_3H 膜は 1.2 mS/cm の導電率を示し、Pure PBI 膜より高いプロトン伝導性を示すことが確認された。以上の結果から、UiO-66-SO_3H は、低リン酸ドープレベルの PBI 膜の導電率を向上できる有用な添加物であると言える。

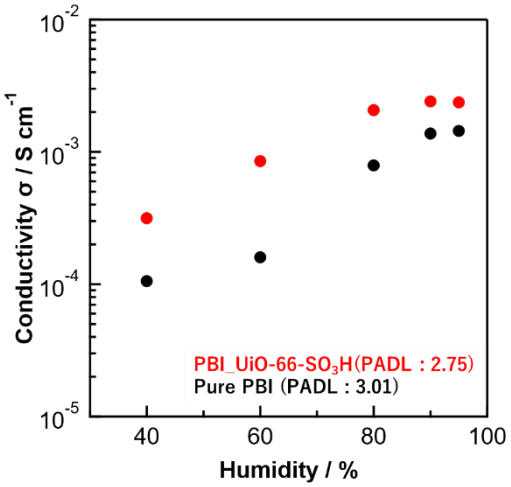


Fig.1. Relative humidity dependence of proton conductivity at 80ºC for PBI_UiO-66-SO_3H and Pure PBI membranes.

４．参考文献

(1) Eren *et al.*, *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 45 (2022).
(2) Rao *et al.*, *ACS Applied Material and Interfaces*, **9**, 22597 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ピリジン基の相互作用によってリン酸を固定化した UiO-66-Py-PA の作製と特性評価

〇髙橋真代，松田麗子，引間和浩， 加藤亮， 河村剛， 松田厚範（豊橋技科大）

Preparation and characterization of UiO66-Py-PA with phosphoric acid fixed by interaction with pyridine groups

Masayo Takahashi, Reiko Matsuda, Kazuhiro Hikima, Ryo Kato, Go Kawamura,and Atsunori Mastuda
(Toyohashi University of Technology)

１．目的

近年、地球温暖化が問題となっており、温室効果ガス（CO2）や大気汚染物質の排出を減らす取り組みが重要視されている。その解決策の一つとして燃料電池が注目されている。燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池（PEFC）は、エネルギー密度が高く、軽量で低温でも動作可能であることが知られている。PEFC の電解質膜の一つにリン酸ドープ型ポリベンゾイミダゾール(PA-PBI)膜がある。リン酸をドープすることで高い導電性を示すが、高湿度下ではリン酸の浸出により白金の被毒や効率低下に課題がある。この課題を解決するために金属イオンと有機配位子からなる結晶性の多孔質材料の金属有機構造体 Metal-Organic Framework（MOF）に着目した。化学耐久性に優れた MOF として Zr をコアにしてリンカーに塩基サイトの窒素をもったピリジンジカルボン酸を（PyDC）を用いて UiO-66-Py を作製した。これにピリジン基への固定化を考えてリン酸ドープを行いプロトン伝導性の高い UiO66-Py-PA を作製した。UiO66-Py-PA のプロトン導電率を測定し、また、これを電解質膜（PBI 膜）へ添加した場合の導電率やリン酸の浸出について調べた。

２．実験

塩化ジルコニウム($ZnCl_4$)と 2,5-ピリジンジカルボン酸（PyDC）を 50ml スクリュー瓶にはかり取り、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を加え 5 分間の超音波処理を行い、塩酸を加え、さらに 5 分超音波処理することで溶解させた。このスクリュー瓶を 100℃の乾燥炉内で 24 時間熱処理した。24 時間の熱処理後、室温まで温度が十分に下がるまで冷却を行い、遠心分離で UiO-66-Py の粉末を回収し、DMF で 3 回洗浄し、最後にアセトンで洗浄を行った。試料を 200ml のアセトン中に 24 時間浸漬し、残存溶媒と未反応の出発原料の除去した。最後に遠心分離で粉末を回収し 120℃の真空乾燥で UiO-66-Py を得た[(1)(2)]。

得られた UiO-66-Py に THF を加えた溶液に UiO-66-Py 中の N の数に対してリン酸が 1：1、1：2、1：3 の割合になるようにリン酸を添加した。30 分攪拌、遠心分離にて粉末を回収し、50℃で一晩減圧乾燥を行うことで UiO-66-Py-PA 粉末を得た。

リン酸浸出の定量には、リン酸塩(PO_4^{3-}）とモリブデン酸塩(MoO_4^{2-})との反応でモリブドリン酸($PMo_{12}O_{40}^{3-}$)を生成し、モリブデン酸過剰下でモリブデン原子を 5 価に還元して青色に呈色させるモリブデンブルー法を用いた。リン酸の濃度に比例して生成する錯体の吸光度からリン酸の量を求めた[(3)]。

３．結果および考察

Fig.1 にリン酸を添加した UiO-66-Py-PA の XRD を示す。N:PA が 1:1、1:2、1:3 となるようにリン酸を導入したが、導入の前後で結晶性は同じ構造を保っていることを確認した。また FT-IR の結果からも 1060cm^{-1} に新たに P-O の結合に起因するバンドがみられたことから、リン酸が導入されていることが確認できた。これらの粉末の導電率測定を行ったところ、N:PA が 1:2 のものが 3.6 mS/cm（80℃-95%RH）と 3 種類の UiO-66-Py-PA の中で高い導電率を示した。UiO-66-Py に導入されたリン酸量を定量すると N:PA が 1:2 の割合で挿入した MOF が一番多くリン酸を含有しており、導電率が高かったことを裏付ける結果となった。当日は UiO-66-Py-PA を 20%添加した PBI 膜の評価結果についても報告を行う。PBI 膜にリン酸をドープするとリン酸の浸出が懸念されるが、UiO-66-Py-PA を添加した膜のリン酸浸出試験を試みたところ、リン酸の浸出はほとんどないことを確認した。UiO-66-Py のピリジン基にリン酸を固定化してから電解質膜に添加することでリン酸の浸出を抑制できることが示された。

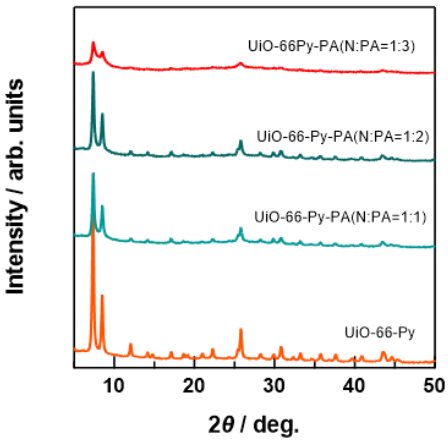


Fig.1 XRD patterns of UiO-66-Py and UiO-66-Py-PA with N:PA=1:1, 1:2 and 1:3.

【謝辞】本研究は NEDO の「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）の助成を受けて行われました。

【参考文献】

(1) Katz et al., *Chem. Commun.,* 49, 9449-9451 (2013). (2) Barkhordarian et al., *J. Mater. Chem. A,* 5, 5612-5618 (2017).
(3)原田雅章・藏源一郎、「リン酸の分離と定量」、福岡教育大学 体験'身近な化学' 公開講座資料 49-55 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:15 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:山本 貴之(京都大学)

主催：電池技術委員会

9:30 ~ 9:45

[S6-1_2_01]

単カチオンイオン液体を使用した擬固体電解質

〇伊藤 優汰[1]、窪田 啓吾[1]、前吉 雄太[1]、奥村 豊旗[1]、吉井 一記[1] (1. 国立研究開発法人　産業技術総合研究所)

9:45 ~ 10:00

[S6-1_2_02]

酸化物固体電解質ー液体電解質界面抵抗のメカニズム解析

〇宮浦 優希[1]、下田 景士[1]、鍾 承超[1]、岡崎 健一[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-1_2_03]

フッ素含有電解液を用いた$Sr_2F_2Fe_2OS_2$酸硫化物へのフッ化物イオンインターカレーション反応

〇岡崎 健一[1]、張 詩聡[1]、陳 志浩[1]、鐘 承超[1]、下田 景士[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

©公益社団法人電気化学会

単カチオンイオン液体を使用した擬固体電解質

○伊藤 優汰，窪田 啓吾，前吉 雄太，奥村 豊旗，吉井 一記
（産総研）

Quasi-solid electrolytes using single cation ionic liquids

Yuta Ito, Keigo Kubota, Yuta Maeyoshi, Toyoki Okumura, Kazuki Yoshii
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

１．目的

全固体リチウムイオン電池用の酸化物系固体電解質は，高い大気安定性を示す一方で，界面抵抗を低減するために高温焼結が必要という課題がある．ポリマーや液体電解質と混ぜて”擬固体化”することにより界面抵抗を低減する手法が検討されている．最近では，電池作動時の濃度分極の抑制を目的にアニオン固定型ポリマーなど Li^+輸率(t_{Li+})の高い化合物との複合化が報告されている [1,2]．そこで本研究では，76 °C の融点を示すリチウム単カチオンイオン液体（Li-SCILs）[3] と酸化物系固体電解質との複合化を試みた．イオン伝導度やアニオンブロッキング条件下における Li^+輸送挙動について調べた結果について報告する．

２．実験

Li-SCIL は lithium bis(fluorosulfonyl)amide [LiFSA, Li $(FSO_2)N(SO_2F)$] と lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide [LiFTA, Li $(FSO_2)N(SO_2CF_3)$]を mol 比 35:65 でボールミルにより混合して調製した．酸化物系固体電解質リン酸アルミニウムチタンリチウム（LATP, LiCGC PW-01, 1 μm, オハラ社製）と調製した $Li[FSA]_{0.35}[FTA]_{0.65}$ を重量割合 0–50 wt%にて乳鉢で混合した．得られた複合粉末をペレット成型器に入れ 90 °C, 405 MPa にて熱プレスすることで擬固体電解質ペレットを作製した. Au/擬固体電解質/Au の対称セルを作製し、交流インピーダンス測定によりイオン伝導率を測定した．さらに，$Li[FSA]_{0.35}[FTA]_{0.65}$ を含浸させたセパレータを用意し，Li/セパレータ/擬固体電解質/セパレータ/Li の対称セルを作製し，定電圧保持試験を行うことで初期電流値と定常電流値の比較を行った．

３．結果および考察

Fig.1 に擬固体電解質（Li-SCIL が 0–100wt%含有）の交流インピーダンス測定から算出したイオン伝導率の温度依存性を示す. 17 wt% (24 vol%)で最もイオン伝導率が高く, 1.2×10^{-4} S cm^{-1}（90 ºC）を示した．これは Li-SCIL 単体の 4.0×10^{-5} S cm^{-1}（90 ºC）よりも高い．また, SiO_2 に対して Li-SCIL を 18 wt% (24 vol%)混合したペレットのイオン伝導率は 1.2×10^{-6} S cm^{-1}（90 ºC）と LATP との擬固体電解質と比較して低い値を示した.これらの実験結果から, LATP との複合化により, Li-SCIL の Li^+伝導が加速される可能性が示された.

Fig.2 に Li/セパレータ/擬固体電解質/セパレータ/Li の対称セルの定電圧保持試験の結果を示す．電圧を 10–3000 mV の範囲で連続的に印加し, 600 秒後の電流値を定常電流として検出してプロットした.赤のプロットは Li-SCIL の Li^+を *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium$^+$($Pyr_{1,3}^+$)に 78 mol%置換したイオン液体を複合した擬固体電解質を使用した結果である.系中に Li^+以外のカチオンが存在するため，濃度分極が発生し, 500–3000 mV 以降の定常電流は増加せず, Li^+拡散限界になったと考えられる．青のプロットは Li-SCIL の含有割合が 17wt%の擬固体電解質を使用した結果であり,カチオンが Li^+のみのため，全ての印加した電圧と定常電流には比例関係が成立し，アニオンブロッキング条件下では濃度分極が発生ないことが示された.

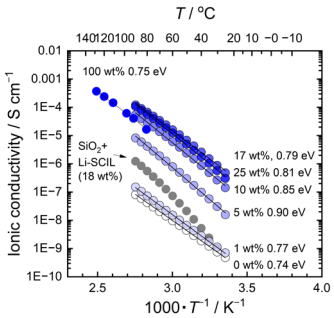


Fig.1 Arrhenius plots of quasi-solid electrolytes composed of LATP or SiO_2 + Li-SCIL (0–100wt%)

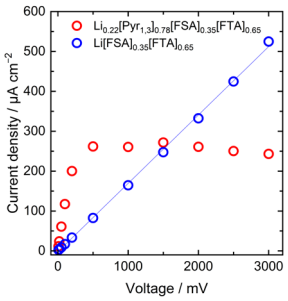


Fig.2 Plots of current densities vs. applied voltages measured in Li symmetric cells using quasi-solid electrolytes with $Li[FSA]_{0.35}[FTA]_{0.65}$ or $Li_{0.22}[Pyr_{1,3}]_{0.78}[FSA]_{0.35}[FTA]_{0.65}$ at 80 ºC.

(1) M. Lechartier et al., *Mater. Adv.*, **3**, 1139(2022).
(2) R. Mochida, et al, 電気化学会第 92 回大会 S8-1_1_02 (2025).
(3) Y. Ito, K. Kubota, Y. Maeyoshi, T. Okumura and K. Yoshii, *J. Phys. Chem. C*, **129**, 9656(2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化物固体電解質—液体電解質界面抵抗のメカニズム解析

〇宮浦優希，下田景士，鍾承超，岡崎健一，折笠有基（立命館大）

Analysis of Interface Resistance between Solid Oxide Electrolyte and Liquid Electrolyte.

Yuki Miyaura, Keiji Shimoda, Chengchao Zhong, Ken-ichi Okazaki, and Yuki Orikasa (Ritsumeikan Univ.)

１．目的

固体電解質に液系電解質を加えて動作させる半固体電池は、特に酸化物固体電解質における固固界面の欠点を補うことが期待されている。しかしながら、固液電解質が共存するため、電解質内部のイオン伝導経路が不透明であり、特に固体がイオンの伝導に寄与していない場合、イオン伝導性が低くなる。[1] この要因として、液体と固体間をイオンが移動する際に生じる抵抗($R_{SE/LE}$)と移動に必要なエネルギー($E_{a,\ SE/LE}$)が大きいことが挙げられる。[2] そこで本研究では、複数の液体電解質を用いて、固液界面のイオン移動抵抗を解析した。液体電解質が酸化物固体電解質で仕切られたモデル系を構築し、交流インピーダンス測定から得られた抵抗成分を解析した。

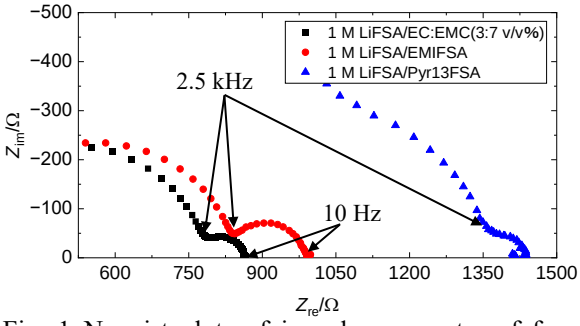


Fig. 1 Nyquist plots of impedance spectra of four-electrode cells at 268 K; frequency range: 1 MHz–10 mHz, amplitude voltage: ±10 mV.

２．実験

液体電解質が固体電解質によって仕切られ、それぞれの液体電解質中にリチウム金属電極を 2 本ずつ配置した 4 電極セルを作製した。固体電解質には $Li_{1+x+y}Al_x(Ti,Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ を用いた。溶媒には、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide (EMIFSA)、1-methyl-1-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Pyr13FSA)、および比較として ethylene carbonate (EC) : ethyl methyl carbonate (EMC) (3:7 v/v%)を用い、lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA)を 1 M 溶解させ液体電解質とした。作製したセルを用いて、交流インピーダンス測定(電位振幅:10 mV、周波数範囲:1 MHz–10 mHz)を行った。また、X 線光電子分光法(XPS) により、インピーダンス測定後の固体電解質表面の解析を行った。

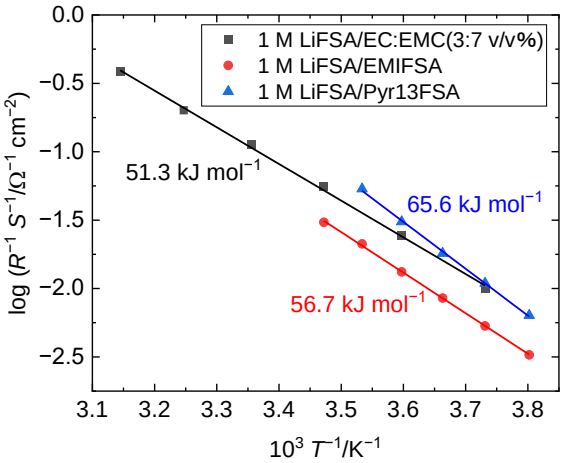


Fig. 2 Arrhenius plots of the interfacial resistance for solid electrolyte/liquid electrolyte.

３．結果および考察

Fig. 1 に 268 K での各液体電解質を用いたときのナイキストプロットを示す。全ての液体電解質で 2 つの円弧が確認され、高周波数側(>2.5 kHz)の円弧を固体電解質の粒界抵抗、低周波数側(0.01–2.5 kHz)の円弧を $R_{SE/LE}$ と帰属した。固体電解質の抵抗は同じであるが、溶液抵抗が液体電解質によって異なるため、横軸がシフトしている。それぞれの各液体電解質における $R_{SE/LE}$ の温度依存性を Fig. 2 に示す。頻度因子は、Pyr13FSA、EC:EMC、EMIFSA の順で小さかった。これはカチオンの安定性に起因していると考えられ、XPS により計測された固体電解質表面に形成された抵抗層の厚さと一致する。一方でプロットの傾きから算出された $E_{a,\ SE/LE}$ は、EC:EMC、EMIFSA、Pyr13FSA の順で小さかった。イオン液体では、カチオンとアニオン間の結合力に依存するものと考えられる。

(1) M. Liu, S. Zhang, E. R. H. van Eck, C. Wang, S. Ganapathy, and M. Wagemaker, *Nat. Nanotechnol.*, **17**, 959–967 (2022).
(2) M. R. Busche, T. Drossel, T. Leichtweiss, D. A. Weber, M. Falk, M. Schneider, M. L. Reich, H. Sommer, P. Adelhelm, and J. Janek, *Nat. Chem.*, **8**, 426–434 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ素含有電解液を用いた $Sr_2F_2Fe_2OS_2$ 酸硫化物への フッ化物イオンインターカレーション反応

○岡崎 健一，張 詩聡，陳 志浩，鐘 承超，下田 景士，折笠 有基 (立命館大学)

Electrochemical Intercalation of Fluoride-ions into $Sr_2F_2Fe_2OS_2$ in an Ionic Liquid-based Electrolyte Solution for Fluoride Shuttle Battery

Ken-ichi Okazaki, Shicong Zhang, Zhihao Chen, Chengchao Zhong, Keiji Shimoda, Yuki Orikasa (Ritsumeikan Univ.)

1．目的

フッ化物シャトル型二次電池(FSB)は，一価のフッ化物イオンを電荷キャリアとして，電極活物質のフッ化/脱フッ化反応にともなう多電子移動により高エネルギー密度化の可能性を有している．しかし，これまでに報告されている金属/金属フッ化物のコンバージョン反応に基づく電解液系 FSB は，良好な可逆性が得られているとは言いがたい．一方，おもに全固体電池の開発において，フッ化物イオンのインターカレーション反応を電極反応とする研究がなされ [1]，近年では，$Sr_2F_2Fe_2OS_2$(以下 SFFOS と略す)を正極活物質とした全固体フッ化物イオン電池が 413 K において高容量かつ良好な可逆性で動作することが報告された [2]．本研究では，より低温で動作可能な FSB の開発に向けて，フッ化物イオンを含むイオン液体系電解液を用いて SFFOS へのフッ化物イオンのインターカレーション反応を検討した．

2．実験

SFFOS は既報 [2,3] を参考にして以下の手順で合成した。アルゴン雰囲気下のグローブボックス中で原料粉末を SrF_2:SrO:Fe:S = 1:1:2:2 の化学量論比で混合後ペレット化し，これを石英管に真空封入して 1073 K で 36 時間焼成することにより SFFOS を得た．フッ素含有電解液は，無水フッ化テトラメチルアンモニウム(TMAF)をイオン液体 *N*,*N*,*N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TMPA-TFSA)に，濃度 0.075 mol/dm^3(モル比 1:50)となるように溶解して調製した．作用極および対極は，SFFOS または PbF_2 を，それぞれアセチレンブラックおよび PVDF/NMP 溶液とともに混練・塗工して作製した．SFFOS へのフッ化物イオンの定電流インターカレーション反応は，Pb|PbF_2 を参照極とした 3 電極セルを用いて 373 K，343 K および 298 K(室温)で測定した．

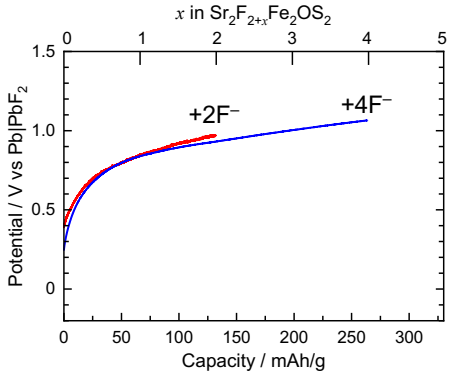


Fig. 1. Galvanostatic charge profiles of SFFOS intercalated with $2F^-$ and $4F^-$ at a rate of 0.02C and at 343 K.

3．結果および考察

焼成により合成した SFFOS の XRD パターンは既報とよく一致したことから，Fe_2OS_2 層と Sr_2F_2 層が交互に積層した結晶構造をとり，F 原子は Sr 層間に位置すると推定される [2,3]。SFFOS/C 合材電極に対して 343 K で $2F^-$および $4F^-$に相当するフッ素を挿入した時の定電流充電曲線を Fig. 1 に示す。いずれの場合も挿入した F^-量の理論容量に相当する 132 mAh/g，265 mAh/g が得られた。このようにして $2F^-$および $4F^-$相当の容量を充電した SFFOS の XRD パターンを Fig. 2 に示す。(103)，(105)の回折ピークは変化していないのに対して，(006)に帰属されるピークは低角シフトしていることがわかった。このことから SFFOS は，343 K において，FSB 用電解液を用いてフッ素挿入可能であることが示唆された。

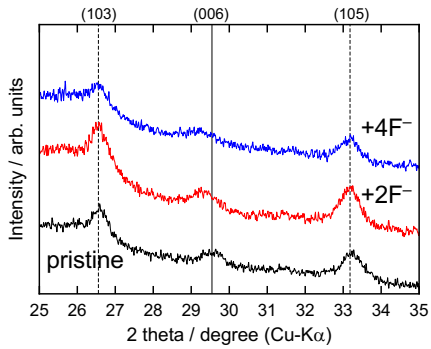


Fig. 2. XRD patterns of intercalated SFFOS with $2F^-$ and $4F^-$ at a rate of 0.02C and at 343 K.

References

(1) M. Nowroozi *et al.*, *Chem. Mater.*, **2017**, *29*, 3441-3453.
(2) Z. Cao *et al.*, *Chem. Mater.*, **2024**, *36*, 1928-1940.
(3) H. Kabbour *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 8261-8270.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 10:15 ~ 11:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション10（一般講演・学生講演）

座長:折笠 有基(立命館大学)

主催：電池技術委員会

10:15 ~ 10:30

[S6-1_2_04]

Sr^{2+}およびBi^{3+}イオンを添加したCeF_3のフッ化物イオン伝導特性

〇高野 英司[1]、田村 真治[1] (1. 大阪大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[S6-1_2_05]

$Zr_xM_yF_z$ を活物質としたフッ化物イオンシャトル二次電池

〇渋谷 聡[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-1_2_06]

$CuO@Fe_2O_3$ナノチューブを正孔-電子分離層に用いたGe増感型熱利用発電電池

〇孫 暁艶[1]、齋藤 仁志[2]、松下 祥子[1,2] (1. Science Tokyo、2. （株）elleThermo)

©公益社団法人電気化学会

Sr^{2+}および Bi^{3+}イオンを添加した CeF_3 のフッ化物イオン伝導特性

〇髙野英司，田村真治（大阪大）

Fluoride Ion Conducting Behavior in the Sr^{2+} and Bi^{3+} Codoped CeF_3

Eiji Takano, Shinji Tamura (Osaka Univ.)

１．目的

イオン半径の小さい F^-イオンは，固体中において高いイオン伝導性が期待できることから，全固体電池などへの応用に向けた F^-イオン伝導体の研究が盛んに行われている．F^-イオン伝導性固体電解質の一つに Tysonite 型構造を有する CeF_3 がある．CeF_3 は，F^-イオン欠陥を生成させることでイオン伝導性が向上することが知られており，Ce^{3+}イオンサイトを Sr^{2+}イオンで部分置換した $Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ 系において高い導電率が報告されている[1]．ところで，イオン伝導に影響を与える要因の一つにイオン伝導経路の大きさ（結晶格子サイズに依存）があり，大きなイオン半径を有するイオンの添加によりイオン伝導経路が拡大し，イオン伝導の際の活性化エネルギーが低下することでイオン伝導性が向上する報告がある[2]．

そこで本研究では，高い F^-イオン伝導性を示す新規な固体電解質の創成を目的とし，CeF_3 の Ce^{3+}イオン（0.127 nm［8 配位］[3]）サイトを低価数の Sr^{2+}イオンおよびイオン半径の大きい Bi^{3+}イオン（0.131 nm［8 配位］[3]）で部分置換した $(Ce_{1-x}Bi_x)_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ を合成し，それらのイオン伝導性を調査した．

２．実験

$(Ce_{1-x}Bi_x)_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ $(0 \le x \le 0.20, 0 \le y \le 0.05)$ は固相法により合成した．化学量論量の CeF_3，BiF_3 および SrF_2 を目的の組成となるように秤量し，600 rpm で 12 時間ボールミル混合した後，フッ素の仕込み量が化学量論量に対して 200%となるように NH_4F を添加した．その後，Ar ガス流通下 500℃～700℃で 6 時間焼成した．得られた試料粉末をペレット状に加圧成型し，Ar ガス流通下 700℃で 6 時間焼結した．試料の同定は粉末 X 線回折（XRD）測定により行い，試料の導電率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

$Ce_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ $(0 \le y \le 0.05)$ の Sr^{2+}イオンの添加量（y）を検討した結果，$Ce_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ ($y = 0.02$) で最大の導電率が得られたことから，$y = 0.02$ に固定して Bi^{3+}イオン添加量（x）を最適化した．ボールミル混合後の $(Ce_{1-x}Bi_x)_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ を XRD 測定した結果，$x \le 0.13$ の試料では CeF_3 相の単相試料が得られたが，$x = 0.15$ の試料では BiF_3 相の生成も確認された．500℃で焼成後，700℃で焼結した各試料の XRD 測定の結果，$x \le 0.13$ の試料は結晶相に大きな変化は確認されなかったが，$x = 0.15$ の試料では焼成後に金属 Bi 相が，焼結後に Bi_2O_3 相が確認された．Fig. 1(a) に焼成後の XRD パターンから算出した格子体積の組成依存性を示す．$x \le 0.13$ の試料では，x の増加にともない格子体積が増加する傾向が確認された．これは，$Ce_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ の Ce^{3+}イオンサイトに，よりイオン半径の大きい Bi^{3+}イオンが部分置換したためと考えられる．また，$x = 0.15$ の試料の格子体積が $x = 0.13$ の試料と同程度であったことから，$Ce_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ への Bi^{3+}イオンの固溶限界は $x = 0.13$ であると考えられる．Fig. 1(b) に $(Ce_{1-x}Bi_x)_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ の 25℃における導電率の組成依存性を示す．$x \le 0.13$ の試料では x の増加にともない導電率が増大する傾向が確認され，$x = 0.13$ の試料が最大の導電率（1.45×10^{-4} S･cm^{-1}）を示した．これは，格子体積の増加にともないイオン伝導経路が拡大し，F^-イオン伝導性が向上したためと考えられる．一方，$x = 0.15$ の試料では導電率が大きく減少した．これは，焼結時に生じた Bi_2O_3 により F^-イオン伝導が阻害されたためと考えられる．

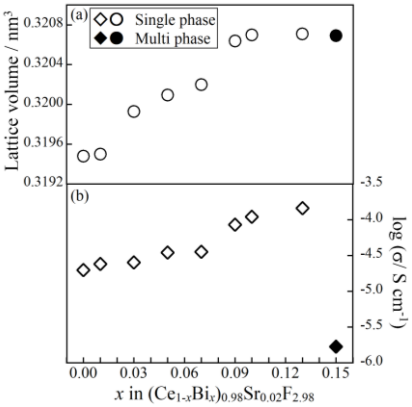


Fig. 1. Compositional dependencies of (a) the lattice volume and (b) the AC conductivity at 25°C for the $(Ce_{1-x}Bi_x)_{0.98}Sr_{0.02}F_{2.98}$ solids.

４．謝辞

本研究の成果は，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）により得られたものである．

(1) N. I. Sorokin and D. N. Karimov, *Crystallography Reports*., **69**, 924 (2024).
(2) Pengfei Du, *et al*., *Nanoscale*, **17**, 15856 (2025).
(3) R.D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **32**, 751 (1976).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$Zr_xM_yF_z$ を活物質としたフッ化物イオンシャトル二次電池

〇渋谷聡 [1]，安部武志 [2]（京大成長戦略 [1]，京大院工 [2]）

Fluoride shuttle battery using $Zr_xM_yF_z$ as active material

Satoshi Shibutani[1], Takeshi Abe[2] (Kyoto Univ.[1, 2])

1．目的

フッ化物イオンを電荷担体とし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 [1,2] や酸化フッ化化合物 [3] 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，低温動作の実現性が挙げられる．

$ZrF_4 + 4\,e^- \rightarrow Zr + 4\,F^-$ の活物質当たり理論容量は 641 mAh g^{-1}, 2840 mAh cm^{-3} である．低温動作の実現へ向け検討を重ねる中で本研究では，ZrF_4 と MF_x を複合化することにより高容量が得られることを見出した．複合化させる MF_x の種類および電気化学反応の詳細について報告する．

活物質	理論容量 /mAh g^{-1}	脱フッ化・フッ化電位 /V ver. Pb/PbF_2
ZrF_4	641	−1.49
Zr	1175	↑

2．実験

ZrF_4 粉末と MF_x 粉末とを出発材料とし所定の重量比で混合し，❶Ar 雰囲気で熱処理し乳鉢粉砕することで得た粉末，❷遊星型ボールミル (Fritsch, PL-7) により所定回転数でメカニカルミリングすることにより得た粉末，❸❶で得た粉末をボールミルでミリングすることにより得た粉末の 3 種を活物質とした．作用極には活物質，固体電解質粉末および導電助剤を所定割合で混合した合剤を用い，電解質には BaF_2, CaF_2 をメカニカルミリングにより得た固体電解質粉末を，対極には Pb, PbF_2, SnF_2，導電助剤の混合物粉末を用い，φ 10 mm で積層することで圧粉セルとして 2 極セルを構築した．セルは 60 ℃，真空に保持し電気化学試験は所定の定電流で行った．活物質の結晶構造測定は X 線回折 (Rigaku, SmartLab) により行った．

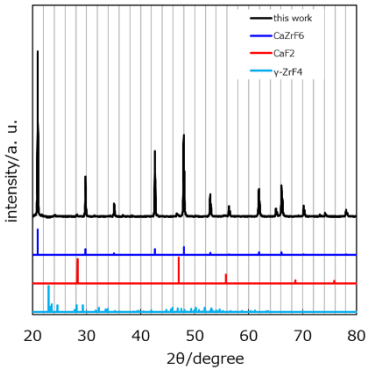


Fig. 1. XRD pattern of active material.

3．結果および考察

Figure 1 に MF_x として CaF_2 を用いモル比 1:1 で❶の手法で Ar 雰囲気 500 ℃ x 5 hours 条件で作製した粉末の XRD patten を示す．ほぼ単相の $CaZrF_6$ を得た．Figure 2 に ZrF_4 単体，$CaZrF_6$ を活物質としたセルの定電流試験プロファイルを示す．ZrF_4 単体よりも $CaZrF_6$ の方が 60 ℃という低温であっても高容量を得られることが示された．活物質粒子のイオン伝導率向上が容量アップに寄与したと考察．当日は複合化した MF_x の種類および複合化プロセスの違いについての結果についても述べ議論する．

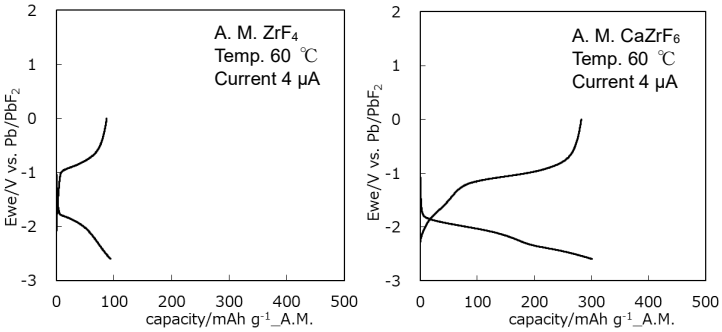


Fig. 2. Potential-capacity profiles of electrode cell.

謝辞：本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業（JPNP21006(RISING3)）の結果得られたものです．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) 渋谷聡，安部武志，電気化学会第 91 回大会, S8-1_3_20 (2024).
(3) Y. Wang et al., Chem Mater. **34**, 2, 609 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CuO@Fe_2O_3ナノチューブを正孔-電子分離層に用いた Ge 増感型熱利用発電電池

○孫 暁艶（D1）[1]，齋藤 仁志[2]，松下 祥子[1,2]（Science Tokyo[1]，（株）elleThermo[2]）

CuO@Fe_2O_3 Nanotubes as Electron-Hole Separation Layers in Ge–Sensitized Thermal Cells

Xiaoyan Sun,[1] Hitoshi Saito,[2] and Sachiko Matsushita[1,2] (Science Tokyo.,[1] elleThermo, Ltd.[2])

１．目的

工場や発電所などから排出される低温排熱は、その多くが未利用のまま大気中に放出されており、膨大なエネルギーロスと環境負荷の原因となっている。そこで本研究では、低温熱を直接電気に変換する新規技術である半導体増感型熱利用発電（Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC）に着目している[1]。半導体電極にヘテロ結合を導入することで正孔電子分離の促進を狙い、発電効率を向上させることを目的とした。CuO を *p* 型、Fe_2O_3を *n* 型半導体としてヘテロ結合を形成し、正孔と電子の分離・輸送の促進を意図した。また CuO はナノチューブ化することで中空構造により電解質との接触面積を増大させ、熱励起電流密度向上を期待した。

２．実験

水熱合成法を用い、Cu 基板上に正孔電荷分離層となる CuO@Fe_2O_3ナノチューブを成長させた。続いてナノチューブ表面に Ge をスパッタリングして電極を作製した。CuCl/$CuCl_2$@PEG600 電解液中で Tafel 測定やキャリア濃度評価などの電気化学測定を行った。作製した電極と電解質を、FTO 対電極とアセンブリした後、セルの特性評価を行った。また、XPS、Raman、HRTEM の測定を通じて、接合と電子移動経路を確認した。さらに、ケルビンプローブによる材料のフェルミ準位測定と Mott-Schottky 解析を組み合わせて、バンド構造を詳細に明らかにした。

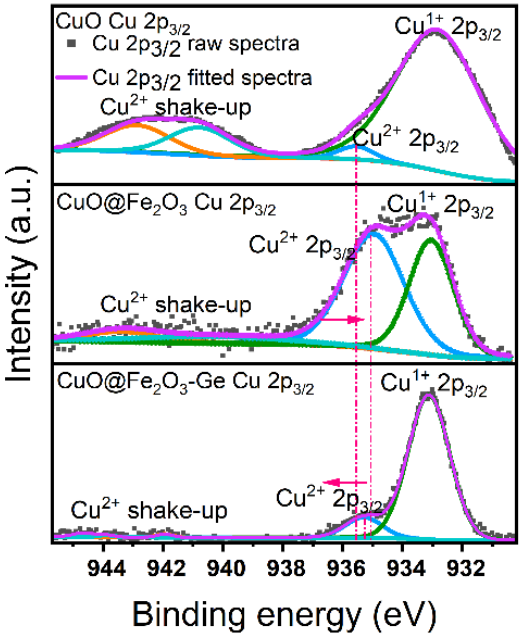


Fig. 1 XPS analysis of Cu $2p_{3/2}$ of CuO, CuO@Fe_2O_3, and CuO@Fe_2O_3–Ge.

３．結果および考察

TEM 観察により、5～15 nm 径のナノ粒子が集合して形成されたナノチューブ構造を確認し、α-Fe_2O_3(110)面と CuO(111)面のヘテロ接合が確認できた。XPS 分析の結果、CuO@Fe_2O_3試料では Cu^{2+}のピークが CuO より低結合エネルギー側へシフトし、CuO@Fe_2O_3–Ge 試料では CuO@Fe_2O より高結合エネルギー側へシフトしていることが確認された（Fig. 1）。これらのシフトから、まず CuO@Fe_2O_3試料では電子が Fe_2O_3から CuO へ輸送される経路が形成され、Ge 蒸着後（CuO@Fe_2O_3–Ge）では、CuO を経由した電子が Ge 層へさらに輸送されていることが示唆される。この電子輸送経路の形成が、熱エネルギー変換プロセスの促進に寄与していると考えられる。

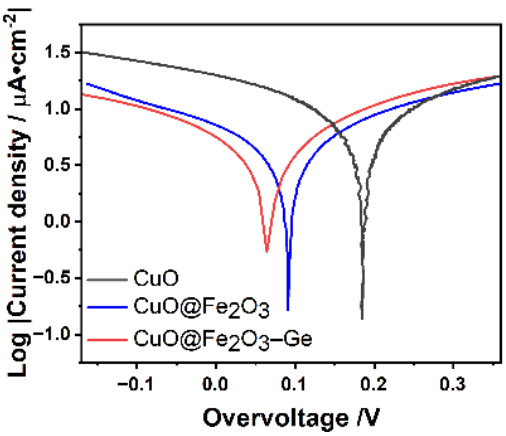


Fig. 2 Tafel plots for CuO, CuO@Fe_2O_3, and CuO@Fe_2O_3–Ge.

ケルビンプローブ測定（FAC-2、理研計器）、Mott-Schottky 解析により各組成のバンド配置を確認するとともに、電解質の酸化還元電位が電極バンド位置と良好に整合することを示し、効率的な電荷移動の可能性を示唆した。サイクリックボルタンメトリーの結果、電極面積 0.126 cm^2において、40℃で、開放電圧 0.35 V および短絡電流 12 μA の発電特性が確認された。さらに、20 nA 定電流放電—4 h 開放電圧繰り返し測定により、3 回以上のサイクルにおいて回復特性が維持されることを確認した。Tafel 測定の結果、CuO@Fe_2O_3構造を有する電極では、過電圧が CuO のみよりも低く、電荷移動の障壁が小さいことが明らかになった（Fig. 2）。詳細の電気化学特性並び考察については当日報告予定である。

(1) H. Kohata, B. Mei, Y. Wang, K. Mizukoshi, T. Isobe, A. Nakajima, and S. Matsushita, *Energy Fuels* 36, 11619 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 11:30 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション11（一般講演・学生講演）

座長:安部 武志(京都大学)

主催：電池技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S6-1_2_07]

銅とエチレンジアミンを用いた二酸化炭素濃淡電池

〇柿澤 彩花[1]、若山 悠有佑[1]、周 泓遥[1]、山田 鉄兵[1] (1. 東京大学　理学系研究科化学専攻)

11:15 ~ 11:30

[S6-1_2_08]

イオン液体中における黒鉛正極への電気化学的アミドアニオン挿入挙動

〇山本 貴之[1]、大江 理久[1]、植原 啓伍[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

銅とエチレンジアミンを用いた二酸化炭素濃淡電池

〇柿澤 彩花[1]，若山 悠有佑[1]，周 泓遥[1]，山田 鉄兵[1]（東大[1]）

A CO_2 battery with copper and ethylenediamine

Ayaka Kakizawa[1], Yusuke Wakayama[1], Hongyao Zhou[1], and Teppei Yamada[1] (Univ Tokyo[1])

1．目的

エネルギー問題の解決には未利用エネルギーの有効利用が必要不可欠である。本研究では、工場からの排気ガスと大気中に含まれる CO_2 の濃度差に由来するギブズエネルギーを電力に変換する二酸化炭素濃淡電池を開発した。過去に CO_2 吸収装置と複合した発電技術[1]の報告はあるが、濃淡電池単独の研究例はない。

本研究で報告する二酸化炭素濃淡電池は、2 本の銅電極および膜で隔てた電解質溶液から成る(Fig. 1)。電解液には銅とエチレンジアミン(EDA)のキレート錯体($[Cu(EDA)_2]^{2+}$)を含む水溶液を用いた。CO_2 の導入によって EDA が CO_2 と反応し、カーバメートが生成する。これにより、脱錯化し、液中の銅イオン(Cu^{2+})濃度が増加することで銅の酸化還元平衡が移動し、N_2 を導入した電解溶液との間で電位差が生じ起電力が得られると期待した。

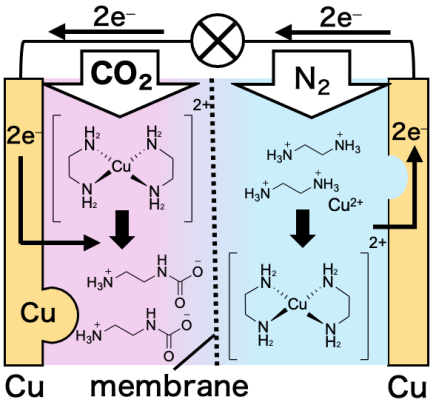


Fig. 1 二酸化炭素濃淡電池概略図

2．実験

市販の燃料電池用 JARI 標準セルを用い、GDL に代えて多孔質銅電極(厚さ 2 mm)を用いて電極とした。2 枚のガラスフィルター濾紙(0.3 mm)に 0.1 M の $Cu(NO_3)_2$ および 0.2 M の EDA 水溶液を浸し、濾紙の間にポリプロピレン膜を挟んで MEA の代わりに組み込んだ。両側に純 CO_2 ガスおよび N_2 ガスを流して電圧の経時変化を調べ、安定した電圧を開回路電圧 (OCV)とした。その後、電流-電圧測定を行い、最大電力密度を求めた。また、導入ガスの交換によるサイクル性も同様の実験から検証した。異なる CO_2 濃度における OCV を測定し、CO_2 濃度と電圧の関係を評価した。

CO_2 の導入による分子の変化を赤外分光法(FT-IR)および紫外可視分光法(UV-vis)により分析した。さらに、反応機構の解析をするために CO_2 存在下で$[Cu(EDA)_2]^{2+}$溶液のプールベ図を作製した。

3．結果および考察

純 CO_2 および純 N_2 ガスを両極に導入した際には、71.2 mV の OCV が得られ、電流-電圧測定から最大電力密度 10.6 mW m^{-2} が得られた (Fig. 2a)。分光測定により、CO_2 の導入によるカーバメートの生成が見出された。溶液中の化学平衡状態を調べるために、EDA および CO_2 の有無に応じたプールベ図を作成した(Fig. 2b)。図より、弱アルカリ条件において、Cu^{2+}の平衡電位が EDA の添加によって卑にシフトした。これらは、電極表面に生じる酸化銅や水酸化銅が EDA との錯形成により$[Cu(EDA)_2]^{2+}$として溶解するためだと考えられる。さらに、CO_2 を導入すると、この平衡電位が僅かに貴にシフトした。これは EDA がカーバメートを形成することで、脱錯化が促進されたことと矛盾しない。pH 差を考慮した CO_2 側(約 pH 6)と N_2 側(約 pH 11)との電位差は、約 340 mV となり、OCV 測定の結果はこれより小さい。これは、N_2 流通における CO_2 の脱離が遅く、特に N_2 導入側で平衡に達していないためだと推測される。

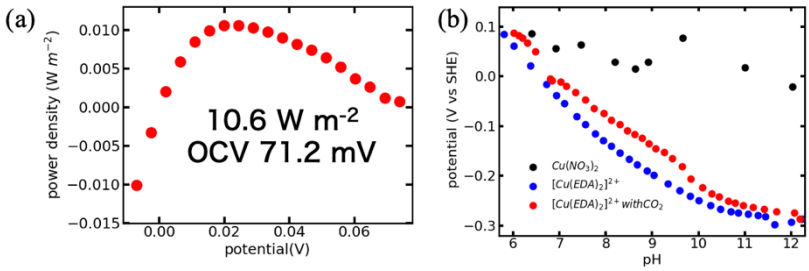


Fig. 2 (a) $[Cu(EDA)_2]^{2+}$水溶液の電力-電圧測定 (b) プールベ図

(1) Li. K, Jiang. K, et al., *Appl Energy,* 247, 417-425 **(2019).**

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体中における黒鉛正極への電気化学的アミドアニオン挿入挙動

○山本貴之，大江理久，植原啓伍，野平俊之（京大）

Electrochemical Intercalation Behavior of Amide Anions into Graphite Positive Electrodes in Ionic Liquids

Takayuki Yamamoto, Riku Oe, Keigo Uehara and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

正負極の両方に炭素材料を使用するデュアルカーボン電池は，大量普及が可能なレアメタルフリー蓄電池として有望である．その一方で，この電池はリザーブ型に分類されるため，電池構築時点で電解液中に電荷担体が豊富に存在している必要がある．一般的に用いられる有機溶媒系電解液の場合，電池容量に直接寄与できない中性溶媒が存在し，その分だけエネルギー密度が低下するという課題がある．そこで，我々はデュアルカーボン電池用電解液として，イオンのみで構成され，中性溶媒が存在しないイオン液体に注目した[1,2]．これまでに種々のアミド系イオン液体中における黒鉛正極の充放電挙動を調べたところ，FSA 系イオン液体(FSA = bis(fluorosulfonyl)amide)の場合，含まれるアルカリ金属イオン種の違いが黒鉛正極のアニオン挿入挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった[1]．本研究では，アニオン挿入挙動の可逆性について詳細に検討した．

２．実験

充放電試験は，作用極に黒鉛合剤電極，対極にアルカリ金属を使用した二極式コインセル（ハーフセル）を構築して実施した．黒鉛合剤電極は，天然黒鉛粉末とバインダーである CMC (Sodium Carboxymethyl Cellulose)の水溶液を所定の割合で混合し，スラリーを Al 箔上に塗布することで作製した．電解液は M[X]–[$C_nC_1$pyrr][X]イオン液体(M = alkali metal; X = amide anion; $C_nC_1$pyrr = *N*-alkyl-*N*-methylpyrrolidinium)を用いた．また，各充放電状態で生成する黒鉛層間化合物(GIC)を調べるため，黒鉛電極の *ex-situ* XRD 測定を大気非暴露下で行った．

３．結果および考察

電解液に Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] および Na[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA]イオン液体（Na 塩のモル分率 $x_{\mathrm{Na\ salt}}$ = 0.20; FTA = (fluorosulfonyl)(trifluoromethylsulfonyl)amide）を用いて，電流密度 20 mA (g-C)$^{-1}$ で黒鉛正極の充放電試験を行った．Fig. 1a にそれぞれの電解液について初回充放電曲線を示す．放電曲線の形状に違いは確認されたものの，どちらのイオン液体でも 90 mAh (g-C)$^{-1}$ 程度の放電容量が得られた．

試験前および初回サイクル後の黒鉛正極の *ex-situ* XRD 測定結果を Fig. 1b に示す．Na[FSA]系イオン液体では，試験前の黒鉛電極に比べて回折強度は低下したものの，グラファイト構造を回復することが分かった．一方，Na[FTA]系イオン液体では，放電後も FTA-GIC が残存していることが示唆された．先行研究[1]では，Na[FSA]系イオン液体において，単独の FSA^-アニオンではなく，錯アニオンの挿入が示唆される結果を得ており，挿入イオン種の違いが黒鉛正極の可逆性に影響している可能性がある．その他の詳細な結果は当日発表する予定である．

謝辞　本研究の一部は，JSPS 科研費(JP24K01602)および JST さきがけ(JPMJPR2479)の支援を受けて行われた．

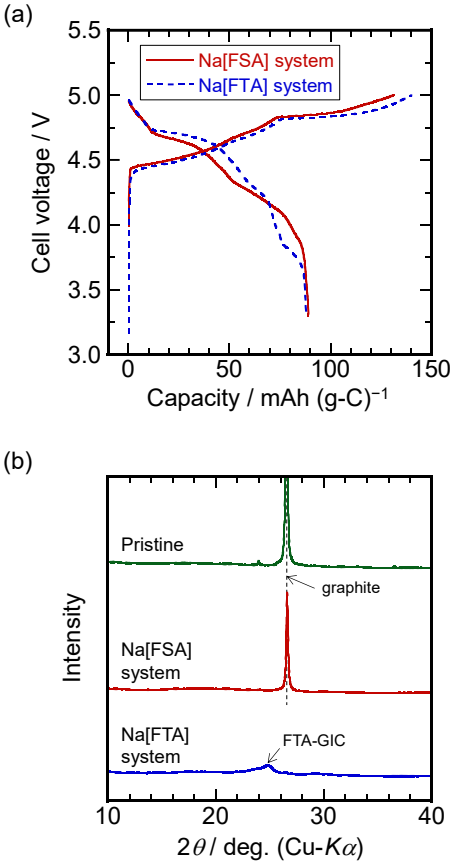


Fig. 1. (a) Initial charge–discharge curves of graphite positive electrodes, and (b) *ex-situ* XRD patterns of graphite electrodes before and after 1st cycle. Electrolytes: Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] and Na[FTA]–[C_4C_1pyrr][FTA]. Charge–discharge rate: 20 mA (g-C)$^{-1}$.

参考文献

(1) T. Nikaido, A. Yadav, T. Yamamoto, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 020526 (2023).
(2) A. Yadav, H. Kobayashi, T. Nikaido, T. Yamamoto, T. Nohira, *J. Power Sources*, **585**, 233628 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 11:30 ~ 12:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション12（特別講演）

座長:安部 武志(京都大学)

主催：電池技術委員会

11:30 ~ 12:00

[S6-1_2_09]

高濃度電解液を用いるデュアルイオン電池

〇石原 達己[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

高濃度電解液を用いるデュアルイオン電池

〇石原達己（九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所(I²CNER)）

Dual Ion Battery using high concentration electrolyte

Tatsumi Ishihara, (Kyushu Univ., I²CNER)

１．目的

デュアルイオン電池(DIB)はアニオン及びカチオンのインターカレーションで充放電を行う電池であり、優れた安全性と繰り返し充放電が可能である。種々のタイプのイオンを用いるデュアルイオン電池が報告されているが、その課題はエネルギー密度であり、電極活物質が電解液中の支持塩であることから、一般的な 1 mol/kg 程度の電解液を用いる DIB では、エネルギー密度が現状の LIB に比べると低い値しか到達できない。そこで、高濃度電解液を用いることで、ある程度のエネルギー密度の達成が期待できる。本講演では 37mol/kg 程度までに高濃度に溶解した LiTFSI-LiFSI(1:9)の水系電解液を用いたデュアルイオン電池についての検討結果を紹介する。[1)]

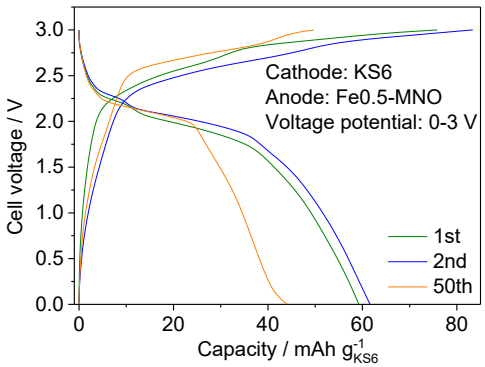


図 1 KS6/Fe 添加 $MoNb_{12}O_{33}$ を用いる DIB の充放電特性

２．実験

デュアルイオン電池として、正極に KS6 という高結晶性グラファイトを用い、負極に自作した Mo_6S_8 または $MoNb_{12}O_{33}$ に Fe を添加した酸化物を用いた。電解系には主に 37mol/kg の 9LiFSI-1LiTFSI を溶解した水—テトラグライム 8:2 vol 比(W8G2)の水系高濃度電解液を用いた。充放電特性は定電流充放電モードで行った。

３．結果および考察

図 1 に KS6/Fe 添加 $MoNb_{12}O_{33}$ を用いる DIB の充放電特性を示す。図に示す様に 37mol/kg の 9LiFSI-1LiTFSI/W_8G_2 を用いる DIB は 2V 程度の放電電位を有しており、KS-6 の初期放電容量は 60mAh/g 程度であった。この電解液は、高濃度であるにもかかわらず、比較的、高い Li^+と FSI^-, $TFSI^-$のイオン伝導度を有しており、1000 サイクルにわたり、40mAh/g 以上の放電容量で、充放電が可能であった。この電解液を用いる DIB では正極、負極の容量と電解液量から考えて、エネルギー密度が 250Wh/kg 程度と見積もることができる。一方、DIB の課題の一つに自己放電特性がある。そこで、自己放電を生じる機構を種々、検討したところ、自己放電は水素発生(HER)に伴う電解液の分解と KS-6 の水との反応による CO の生成であることが分かった。そこで、KS-6 の表面を Al_2O_3 でコートしたところ、図 2 に示す様に自己放電をかなり抑制できることが分かった。とくに表面処理していない KS-6 では 50h 後にはほぼ自己放電して電位を示さなくなるのに対して、KS-6 表面を種々の酸化物でコートすると 50 時間後も電位を観測でき、とくに Al_2O_3 でコートした KS-6 では、50h 後の電位は、1.2V 程度を維持できることがわかる。Al_2O_3 のコートは初期充放電のクーロン効率の向上にも有効であり、電極上の副反応の抑制に有効であった。以上より、LiFSI-LiTFSI を高濃度に溶解した水系ハイブリッド電解液を用いることで、高エネルギー密度な DIB を構築でき、課題の電極上の副反応は KS-6 の表面 Al_2O_3 のコートが有効であることがわかった。

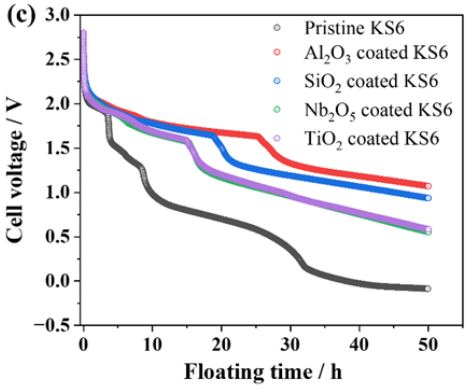


図 2 種々の酸化物をコートした KS-6 を正極とする DIB の自己放電

高濃度の水系電解液ではカチオンとアニオンがお互いに溶媒の水とともに配位したイオンペアが生成することが報告されているが、NMR やラマンを用いた分析からテトラグライムを添加したハイブリッド水系電解液では、テトラグライムが溶媒和クラスターのサイズを小さくするので、比較的、高い伝導度が維持され、良好な電池特性が得られたと考えられる。

(1) D. Yang, M. Watanabe, M. Inada, T. Ishihara, Energy Storage Mater. (2025) 104382.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション13（一般講演・学生講演）

座長:中山 雅晴(山口大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S6-1_2_10]

走査型イオンコンダクタンス顕微鏡によるZn二次電池に向けた負極実材料のオペランド解析

〇平田 海斗[1,2]、青木 創汰[2]、池澤 篤憲[3,4]、荒井 創[4]、高橋 康史[2,5] (1. 名古屋工業大学、2. 名古屋大学、3. 東京都立大学、4. 東京科学大学、5. ナノ生命科学研究所)

13:15 ~ 13:30

[S6-1_2_11]

酸化グラフェン膜を用いた亜鉛負極のデンドライト抑制

〇上園 隆弥[1]、木田 徹也[2]、稲葉 稔[1]、土井 貴之[1] (1. 同志社大学、2. 熊本大学)

13:30 ~ 13:45

[S6-1_2_12]

表面増強ラマン散乱分光法による亜鉛イオンとデンドライト抑制添加剤の反応解析

〇荻原 由佳[1]、髙橋 貴美子[1]、伊藤 隆[1] (1. 東北大学　学際科学フロンティア研究所)

13:45 ~ 14:00

[S6-1_2_13]

亜鉛負極電池用無機ヒドロゲル電解質の開発

〇眞鍋 烈[1]、Dedetemo Kimilita Patrick[1]、知久 昌信[1]、樋口 栄次[1]、井上 博史[1] (1. 大阪公立大学大学院工学研究科)

©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による Zn 二次電池に向けた負極実材料のオペランド解析

○平田　海斗[1、2]，青木　壮太[2]，池澤　篤憲[3、4]，荒井　創[4]，高橋　康史[2、5]
（名工大[1]，名大[2]，都立大[3]，東京科学大[4]，NanoLSI[5]）

Operand Analysis of Practical Anode Materials for Zn Secondary Battery by Scanning Ion Conductance Microscopy

Kaito Hirata,[1, 2] Sota Aoki,[2] Atsunori Ikezawa,[3] Hajime Arai,[4] and Yasufumi Takahashi[2, 5]
(NITech,[1] Nagoya Univ.,[2] Tokyo Metropolitan Univ.,[3] Science Tokyo,[4] NanoLSI[5])

１．目的

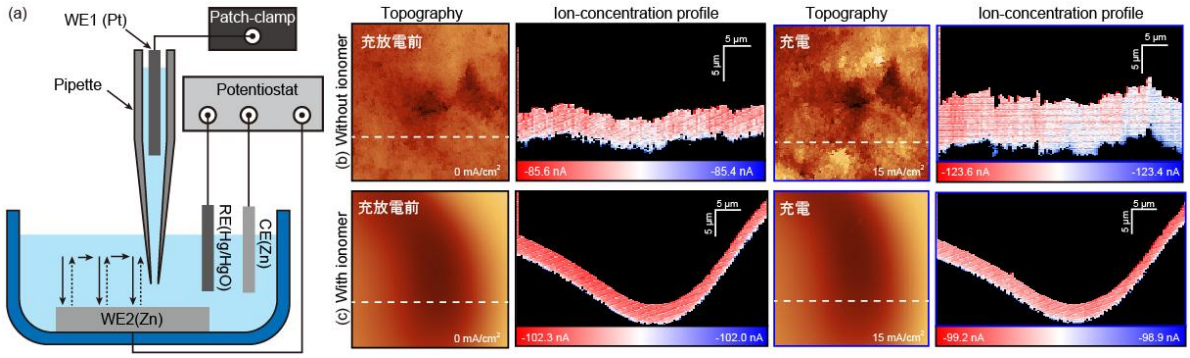
蓄電池の充放電駆動時における析出物の形成は、セパレータの破壊や不活性領域の形成など二次電池の短寿命化に繋がる。よって、析出物の形成メカニズムを詳細に把握することは、それらを意図的に制御し、二次電池を高性能化する上で重要な知見となる。その要求に答えるため、我々は蓄電池材料を充放電させながら試料表面の局所的な形状変化と固液界面のイオン濃度分布を計測できるオペランド走査型イオンコンダクタンス顕微鏡（SICM）を開発してきた。本研究では、開発した技術を Zn イオン二次電池の負極として開発された ZnO 複合材電極に応用し、析出物形成に対するアイオノマーコートの寄与について理解することを目的とした。

２．実験

オペランド SICM の概要図を図 a に示す[1]。RE に Hg/HgO を、CE に Zn 線として、電極（作用極：WE2）を充放電（15.0 mA/cm^2）させた。同時に Pt（作用極：WE1）と 4 M KOH（ZnO sat.）を入れたガラスピペットをプローブとして、WE1-RE 間に-0.5 V vs. Hg/HgO の電圧を印可することで SICM 計測を行い、充放電時の表面形状およびイオン濃度プロファイルを取得した。

３．結果および考察

アイオノマーのコート有無での ZnO 電極を、充電時に SICM で計測した結果を図 b、c に示す。アイオノマーがコートされていない ZnO 電極では、充電によって表面に均一に析出物が形成されていく様子が観察された。ただし、それらの析出物は、放電を同じ時間行ったとしても全てが溶解することはなかった。また、充電により界面近傍のイオン濃度プロファイルは、不均一な分布を示した。このようなイオン濃度の不均一性は、析出物形成の局在化などを引き起こす可能性がある。一方、アイオノマーがコートされている ZnO 電極では、充放電の繰り返しでもほとんど表面形状に変化が無く、電極の最表面では、ほとんど反応が進行していないことを示した。ただし、充放電を行うには析出・溶解反応が必要であり、先行研究のようにアイオノマー膜/ZnO 界面での反応進行を示唆する[2]。また、イオン濃度プロファイルは極めて均一で、反応の局在化などの抑制にも寄与している可能性がある。このようにオペランド SICM は、蓄電池の実材料表面の局所的な解析に極めて有効であり、析出物形成の反応機構を詳細に理解し、新奇な材料の設計指針を示すために大きく貢献する。



図：(a)オペランド SICM の概要と、オペランド SICM で充電中に取得した(b)アイオノマー無と(c) アイオノマー有の ZnO 電極の表面形状像とイオン濃度プロファイル（15.0 mA/cm^2、4 M KOH +sat. ZnO）

[1] Y. Takahashi *et al.*, *JACS Au* **2023** *3* (4), 1089-1089
[2] Stock *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 8640−8648

【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）の委託事業（JPNP21006）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化グラフェン膜を用いた亜鉛負極のデンドライト抑制

○上園隆弥 [1], 木田徹也 [2], 稲葉稔 [1], 土井貴之 [1]（同志社大学 [1], 熊本大学 [2]）

Suppression of dendritic growth of zinc negative-electrodes using graphene oxide membrane

Takaya Uezono,[1] Tetsuya Kida,[2] Minoru Inaba,[1] Takayuki Doi[1] (Doshisha Univ.,[1] Kumamoto Univ.[2])

１．目的

亜鉛(Zn)は、資源量が豊富で安価であり、標準電極電位が低く、水素過電圧および理論容量(820 mAh g^{-1})が大きいため、Zn 負極を用いる水溶液系二次電池が次世代蓄電デバイスとして注目されている。しかし、Zn 負極は充電時に Zn が樹枝状に析出し、これが正極側に到達することで内部短絡(デンドライト)を引き起こすことが問題である。本研究では酸化グラフェン(GO)を電解質膜として用いてデンドライト成長を抑制することで Zn 二次電池の寿命向上を目指している。GO は引張強度を代表する機械的強度が高く、酸素含有官能基を多数持つことから官能基設計の自由度が高い。しかし、GO はアルカリ水溶液中で Zn と共存すると還元され、還元型酸化グラフェン(rGO)となり、電解質膜としての機能が低下する。そこで、今回は GO 電解質膜の還元を避けるために、Zn 負極を酸化亜鉛(ZnO)で被覆した Zn/ZnO 電極を作製した。この電極 2 枚と GO 電解質膜を用いた Zn 対称セルの充放電試験を行うことで ZnO 被覆効果を調べたので報告する。

２．実験

GO 分散液(4.8 g l^{-1})500 µl を減圧濾過することにより厚さ 22 µm の GO 膜(17 mmϕ)を作製した。GO 分散液は Tour's 法(1)により作製した。Zn/ZnO 電極は、ロッキングミルで混錬した ZnO スラリー(重量比 ZnO : ポリテトラフルオロエチレン(PTFE) = 9 : 1)を厚さ 100 µm の Zn 板(15 mmϕ)にスピンコートすることで作製した。スピンコートは、ZnO スラリーを 50 µl 滴下後、2000 rpm で 10 秒間行った。

Zn/ZnO 電極、GO 膜、Zn/ZnO 電極の順に積層してポリエチレン(PE)製の袋に入れ、ZnO を飽和させた 6M KOH 水溶液を 100 µl 注液してラミネート対称セルを作製した。充放電試験温度は 30℃とし、定電流モードで充電と放電を各 1 h 繰り返し行った。最初の 10 サイクルは 0.1 mA cm^{-2} で行い、その後 300 サイクルを 0.3 mA cm^{-2} で繰り返し行った。比較のために、厚さ約 50 µm のセルロース不織布をセパレーター、ZnO 未被覆の Zn 板を電極として用いた対称セルをそれぞれ作製し、同様に充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に各対称セルの充放電曲線を示す。セルロース不織布セパレーター使用時は ZnO 層の有無で充放電サイクル寿命に大きな差は無く、約 53 h 後に短絡した。一方、ZnO 層を用いず GO 電解質膜を用いた場合は、108 h まで充放電を繰り返すことができた。さらに ZnO 層の導入によってサイクル寿命が 312 h まで飛躍的に向上した。これらの結果より、ZnO 層の導入により GO 電解質膜の性能を効果的に維持しつつ、デンドライト成長を抑制できたと考えられる。今回用いた Zn/ZnO 電極の ZnO 中間層の厚さは約 8 µm であり、Zn 板表面の一部が露出していた。今後、被覆条件の最適化により充放電サイクル性能の向上が見込まれる。ZnO 層の導入により分極が増加したが、これは電解液中のイオンの移動パスが増大したためと考えられる。ZnO の粒子径や層厚の最適化を行うことで分極の低さとサイクル寿命を両立できると考えられる。

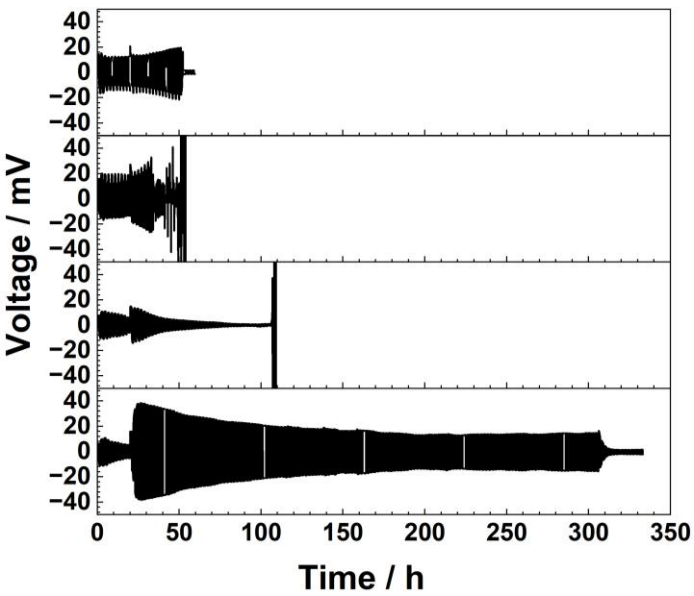


Fig. 1. Charge/discharge curves of Zn/ZnO (Zn) | GO membrane (cellulose fiber) | Zn/ZnO (Zn) pouch symmetric cells.

(1) D. C. Marcano *et al.*, *ACS Nano,* **4**, 4806 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面増強ラマン分光法による亜鉛イオンとデンドライト抑制添加剤の反応解析

〇荻原由佳[1]，髙橋貴美子[1]，伊藤　隆[1]（東北大学　学際科学フロンティア研究所[1]）

Analysis of the reaction between zinc ions and dendrite suppression additives by surface-enhanced Raman spectroscopy

Yuka Ogihara[1], Kimiko Takahashi[1] and Takashi Itoh[1]
(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University)

１．目的

亜鉛負極電池は高容量であるため将来有望であるが、充放電を繰り返すと負極にデンドライト状の亜鉛を形成するため長寿命化に向けた大きな課題を有している。この課題の解決方法の 1 つとしてアミン系有機物を電解液に微量添加することにより、デンドライトの抑制が可能であることを見出してきた。電極界面におけるデンドライト抑制添加剤とデンドライト抑制添加剤に亜鉛イオンを加えた電解液における表面増強ラマン散乱（SERS）スペクトルによる添加剤の反応解析が可能となると、更なるデンドライト抑制添加剤の探索に大きく貢献することができる。本講演では、亜鉛イオンを加えたデンドライト抑制添加剤を含むアルカリ電解液を用い、SERS 分光法を用いた電極電位印加時のその場 SERS スペクトルを測定し、電極界面における詳細な反応解析を行った。

２．実験

アミノ基を有する有機物質：3,3-ジアミノプロピルアミン（Bis3）と酸化亜鉛（ZnO）を微量添加した水酸化カリウム水溶液を電解液として用いた。また、アミノ基を有する有機物質のみを水酸化カリウム水溶液に加えた電解液も比較対象として用いた。これらの電解液を用いて SERS 効果を有する銀電極表面からの電位印加時のその場表面増強ラマンスペクトルの測定を行った。得られたラマンスペクトルのスペクトル解析を行い、Bis3 分子の電子構造変化と添加剤と亜鉛イオンの相互作用の解明を試みた。これらの結果から、電極界面における添加剤、亜鉛イオンの動的挙動モデルを導き出した。

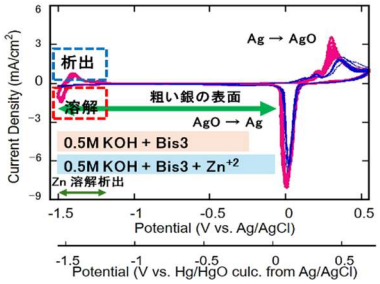


図１ Bis3、Bis3+Zn 電解液のボルタモグラム

３．結果および考察

図 1 に Bis3、Bis3+ZnO を含む水酸化カリウム電解液中における銀電極表面からのサイクリックボルタモグラムを示す。亜鉛を含む電解液では-1.3V～-1.5V 近傍に電流応答反応が観測され、これらは亜鉛の溶解析出反応に起因する。酸化銀が還元された直後から-1.5V 付近までは、粗な銀が露出しており大きな表面増強効果を期待することができる。この電位領域におけるラマンスペクトルの測定を集中的に行った。

Bis3、Bis3+ZnO を含む水酸化カリウム電解液中における銀電極表面から SERS スペクトルを図 2 に示す。亜鉛の有無に関わらず添加剤に起因するラマン線が 0.0～-1.2V において 2000～2500cm^{-1} 近傍（CN 伸縮振動）に出現した。これらはケテンイミン構造に由来しており、Bis3 分子が電極から電子を受け取り、分子が局所的に陰性となる構造を示している。また、亜鉛イオンを加えた電解液を用いると、2000～2300cm^{-1} のラマン線は小さな散乱強度を示し、新たなラマン線が 2050cm^{-1} 付近に出現した。この結果はケテンイミン構造中の CN 基の部分に亜鉛イオンが引き寄せられていることを示している。散乱強度の減少は、亜鉛イオンとの相互作用により、添加剤分子の電子構造変化することにより説明することができる。本講演では添加剤分子と亜鉛イオンの挙動を SERS スペクトル解析の側面から切り込み、その動的挙動モデルを報告する。

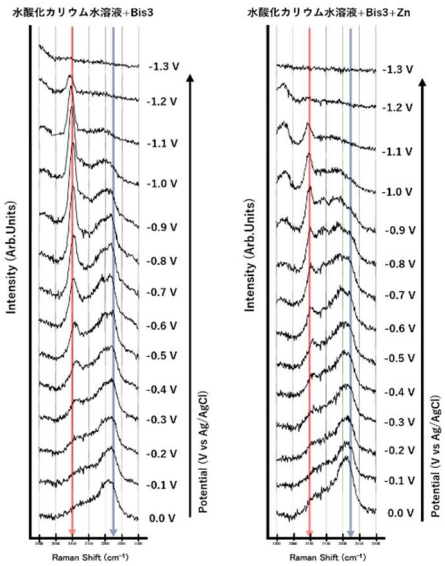


図2 Bis3、Bis3+Zn　SERSスペクトル

参考文献

Tatsumi Ishihara, Yuiko Inoishi, Sun Kim, Aleksander Staykov, Motonori Watanabe, Nao Naohara, Kimiko Takahashi and Takashi Itoh, Journal of Physical Chemistry C, 127 (14) (2023) 6619-6628

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。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

亜鉛負極電池用無機ヒドロゲル電解質の開発

○眞鍋 烈, Dedetemo Kimilita Patrick, 知久昌信, 樋口栄次, 井上博史（阪公大）

Development of Inorganic Hydrogel Electrolyte for Use in Rechargeable Zinc Anode Battery

Retsu Manabe, Dedetemo Kimilita Patrick, Masanobu Chiku, Eiji Higuchi, and Hiroshi Inoue (Osaka Metropolitan Univ.)

１．目的

亜鉛負極電池は，高い理論体積容量（5854 mAh cm^{-3}），低コスト，低環境負荷，高い安全性の点から，次世代の二次電池として期待されている．しかし，充放電を繰り返すことによって起こる亜鉛負極表面の形状変化やデンドライト成長による短絡などのために充放電サイクル寿命が短いという課題がある．これらの課題解決に向けて当研究室ではヒドロゲル電解質の使用を検討しており，これまでにキサンタンガム，デンプン，カードランなどの多糖類をホストポリマーとして作製したヒドロゲル電解質を新たに開発し，亜鉛負極電池に適用可能であることを明らかにしている [1-3]．また，層状複水酸化物のハイドロタルサイト(HT)を用いた無機ヒドロゲル電解質（IHE）の作製にも成功している [4]．本研究では，亜鉛負極電池への応用を念頭に置き，IHE の物性および電気化学特性を評価した．

２．実験

4 M KOH 水溶液あるいは（4 M KOH + 0.3 M ZnO）水溶液に HT 粉末を加え撹拌することにより HT 含量が 0.2～0.5 g mL^{-1} の IHE を作製した．各 IHE の電気伝導率測定には交流インピーダンス法を用いた．また，粘弾性測定にはレオメーターを用い，一定の周波数でせん断ひずみ振幅掃引を行い，0.001%のせん断ひずみでの貯蔵弾性率 G' と損失弾性率 G'' を用いて複素粘度 η^* を算出した．

３．結果および考察

HT 含量の異なる IHE の 30℃での電気伝導率（σ_{30}）を Fig. 1 に示す．IHE の σ_{30} 値は同組成の水溶液の σ_{30} 値より低くなった．また，HT 含量にかかわらず ZnO を溶解させると σ_{30} 値は減少した．さらに，ZnO の溶解の有無にかかわらず HT 含量が増加すると電気伝導率は低下した．各 IHE の電気伝導率のアレニウスプロットから計算したイオン伝導の活性化エネルギーは HT 含量や ZnO の溶解の有無にかかわらず約 11 kJ mol^{-1} となり，水溶液の活性化エネルギーに近い値を示した．

HT 含量の異なる IHE の複素粘度の対数値の KOH 濃度依存性を Fig. 2 に示す．水溶液の複素粘度は KOH 濃度の増加とともに増加する傾向を示したが，IHE の複素粘度は HT 含量にかかわらず KOH 濃度の増加とともに複素粘度は単調に減少した．また，水を用いて作製したヒドロゲルの複素粘度は KOH 水溶液を用いて作製した IHE のそれより大きかった．これは，負に帯電した HT 粒子表面に K^+ がイオン間相互作用で吸着することにより，IHE 粒子間の水素結合ネットワークが部分的に切断されたためと考えられる．

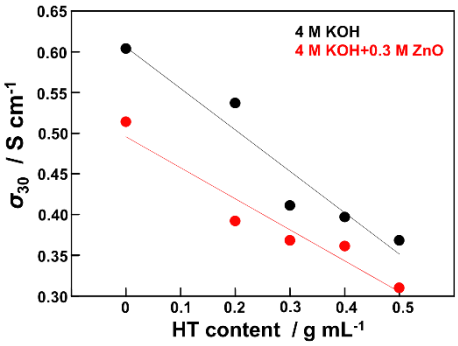


Fig. 1. Electric conductivity at 30 ºC of each IHE.

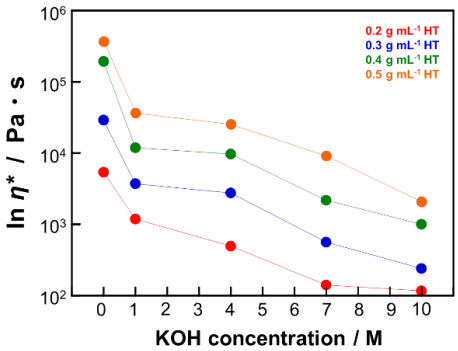


Fig. 2. Logarithm of complex viscosity of IHE as a function of KOH concentration.

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ある．関係各位に感謝申し上げる．

(1) C. Zhen, P. K. Dedetemo, M. Chiku, E. Higuchi, T. H. Inoue, *Electrochemistry* **93**, 027010 (2025)
(2) P. K. Dedetemo, H. Inoue, PRiME2024, Abstract #A09-1439 (2024).
(3) 吉田，知久，樋口，井上，第 65 回電池討論会講演要旨集, 1H24 (2024).
(4) H. Inoue, Y. Inaba , S. Okuda , E. Higuchi, S. Nohara, *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, A58 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-1(工学部棟1階 講堂) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 14:45 S6-1(工学部棟1階 講堂)

セッション14（一般講演・学生講演）

座長:伊藤 隆(東北大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S6-1_2_14]

γ-$VOPO_4$の亜鉛負極電池の正極特性と$MnSO_4$の添加効果

〇上土井 彬[1]、Fang siman[1]、Song JunTea[1]、渡邉 源規[1]、稲田 幹[1]、石原 達己[1] (1. 九州大学)

14:15 ~ 14:30

[S6-1_2_15]

Zn負極電池用MnO_2正極の充放電特性に及ぼす電解液pHの影響

〇石原 達己[1]、Fang Siman[1]、稲田 幹[1] (1. 九州大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-1_2_16]

ベンゾキノン添加によるMnO_2析出/完全溶解型正極の高容量化

〇加茂 昂大[1]、塩路 泰広[1]、片山 祐[2]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1] (1. 山口大学、2. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

γ-$VOPO_4$の亜鉛負極電池の正極特性と $MnSO_4$の添加効果

○上土井彬[1], 石原達己[1,2]（九州大学[1], カーボンニュートラルエネルギー国際研究所[2]）

Cathode performance of γ-$VOPO_4$ for Zinc Ion Batteries and effects of $MnSO_4$ additives

Akira Jodoi,[1] Tatsumi Ishihara,[1,2] (Kyushu Univ.,[1] I[2]CNER[2])

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)は高エネルギー密度であり、繰り返し特性も優れるので、移動用電源として広く用いられている。しかし、LIB は高コスト、安全性の観点から、さらに優れた電池の開発が求められている。一方、亜鉛マンガン電池は一次電池として広く用いられており、その二次電池化ができると、安価で高容量な電池になると期待される。しかし、現状の亜鉛マンガン電池では MnO_2 と Zn の化合物が放電時に生成し、その可逆的な分解が進行しないので、長く検討されていながら二次電池化ができていない。

本研究では容量は大きいものの、溶出や放電電位が低いことが課題のバナジウム系酸化物に着目し、とくに $VOPO_4$ が比較的、充放電電位が高いことから $VOPO_4$ の亜鉛負極電池の正極特性を検討しており [1]、γ-$VOPO_4$ の繰り返し安定性が高いことからγ-$VOPO_4$ に着目している。本研究では電解液に $MnSO_4$ を添加し、その析出反応を用いることで容量と繰り返し特性の向上を検討した。

２．実験

γ-$VOPO_4$ は $VOHPO_4$・0.5H_2O を電気炉で 650℃、6h 焼成して作製した。得られたγ-$VOPO_4$ は XRD 測定によって単相であることを確認した。亜鉛負極電池特性はγ-$VOPO_4$ をアセチレンブラック、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)と 7:2:1 で混合して得た正極、負極には亜鉛箔を用いてセルを作製し、定電流充放電測定を 2.0mA/cm^2 で、0.8V-2.0V の電位窓で行って得た。

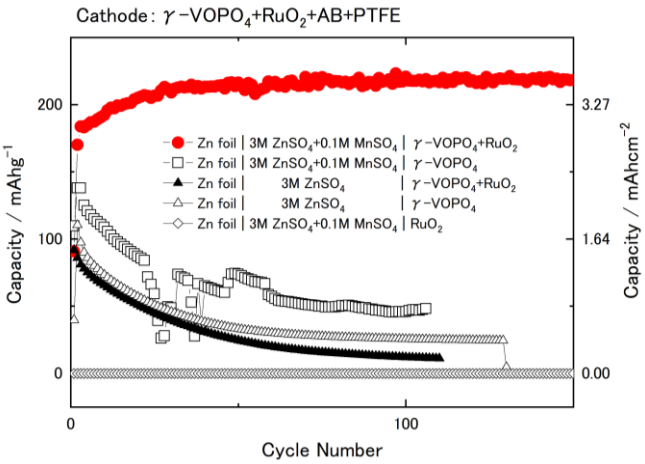


Fig.1 正極への RuO_2 添加及び電解液への $MnSO_4$ 添加がサイクル充放電特性に及ぼす影響

３．結果および考察

RuO_2 がマンガンの溶解析出を促進させることが報告されている。そこで 3M $ZnSO_4$ 電解液に 0.1M $MnSO_4$ を添加した。Fig.1 に正極への RuO_2 添加や電解液への $MnSO_4$ 添加の有無によるサイクル特性の比較を示す。正極がγ-$VOPO_4$+RuO_2、電解液が 3M $ZnSO_4$+0.1M $MnSO_4$ を除くと、容量は低下し、繰り返し充放電を行うことができなかった。また、RuO_2 のみの正極では充放電が行えなかった。これらの結果から、γ-$VOPO_4$ 上では RuO_2 と $MnSO_4$ が共存すると、Mn の溶解析出により高い放電容量が得られることが推定された。

次に高容量化のメカニズム解明するために、20 サイクル後の ex-situ XRD 測定を行った。Fig.2 に 20 サイクル後の ex-situ XRD 測定結果を示す。充放電後の正極には MnO_2 のピークを確認することができる。そのため、酸化マンガンが溶解析出することで高容量化、長寿命化の要因であることが分かる。RuO_2 を添加しないとこのような現象は生じないことから RuO_2 が Mn の溶解析出を触媒することで優れた充放電特性が得られることが分かった。

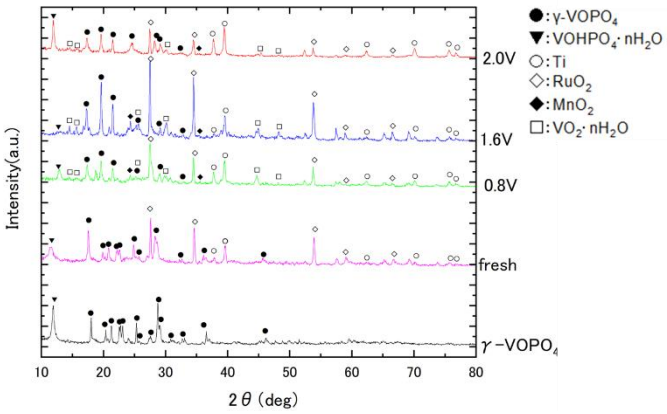


Fig.2 20 サイクル後の Ex-situ XRD 測定結果

(1) A. Jodoi et al., 65th The Battery Symposium, A00480 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zn 負極電池用 MnO_2 正極の充放電特性に及ぼす電解液 pH の影響

○石原達己、Fang Siman、稲田幹（九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 I²CNER）

Effects of pH in electrolyte on cathodic performance of MnO_2 for Zn anode battery

Tatsumi Ishihara, Fang Siman, Miki Inada (Kyushu Univ., International Institute for Carbon Neutral Energy Research)

１．目的

Zn 負極電池は、１次電池として広く利用されているが、２次電池化できると安価で、安全な電池になる可能性があり、現在、精力的な検討が行われている。従来、電解液としてはアルカリ水溶液が用いられるが、初期の放電容量は大きいものの、$ZnMn_2O_4$ の生成により、繰り返し充放電を行うことができない。そこで、酸性電解液中では MnO_2 系正極はある程度の繰り返し充放電が可能なものの、充電時に水素の発生や Mn^{2+}の溶出などの課題がある。電解液の pH は充放電特性に大きな影響があると考えられるが、現在までに pH の影響に関しては詳細な検討が行われていない。そこで、本研究では MnO_2 に関して pH が初期、放電特性と繰り返し特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験

電解液として $2MZnSO_4$＋$0.1MMnSO_4$ 系水溶液を用い、pH は H_2SO_4 または KOH を用いて、調整した。正極には電解 RuO_2 を担持した MnO_2(EMD)を用い、アセチレンブラック(AB)を導電助剤とし、PTFE を結着剤に用いた。MnO_2+AB+PTFE(7:2:1)の組成として、シート成型して正極とした。負極として Zn 箔を用いた。充放電特性は 0.2mA/cm² で、定電流充放電で測定した。MnO_2 の酸化還元特性はサイクリックボルタモメトリー(CV)により評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に異なる pH の電解液を用いて測定した RuO_2 修飾 MnO_2 の初回の放電容量を示す。図に示す様に、アルカリ電解液では初回から比較的、大きな放電容量を示し、130mAh/g 程度の容量を示した。pH の低下とともに、放電の電位が高くなり、pH=2 では 1.2V 以上での放電が観測できた。しかし、pH が低くなると放電容量が低下し、pH=2 の電解液では初回の放電容量は、10mAh/g 以下であった。一方、弱酸性の pH=4.3 では比較的、高い電位での放電と放電容量 100mAh/g 程度を示した。そこで、電解液の pH は MnO_2 の正極特性に大きな影響を及ぼすことがわかる。

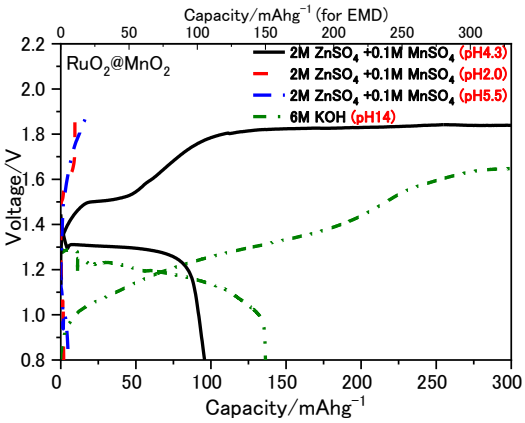


Fig.1　MnO_2 の初回放電特性に及ぼす電解液 pH の影響（0.2mA/cm²）

Fig.2 には繰り返し特性を示す。いずれの pH でも繰り返し特性を測定すると放電容量はサイクル数とともに増加し、10 サイクル程度で比較的、大きな放電容量を示すことがわかる。初回から比較的、良好な放電容量の得られた pH=4.3 の電解液では、図に示す様に繰り返し特性も比較的良好で、40 サイクル程度まで 270mAh/g 程度の容量を安定に示した。その後、放電容量はサイクル数とともにやや低下したが、これは Zn 負極の繰り返し特性の影響も大きく、セルを組みなおすとさらに充放電が可能であった。一方、pH=2 と 5.5 のセルでは初回容量は低いものの、繰り返し充放電を行うと容量はやや向上し、12 サイクル後には 60mAh/g 程度の容量を示すことが分かった。pH が過度に低くなると充電時に水素の生成を生じ、十分、充電できないことが容量の低下を生じていると推定している。

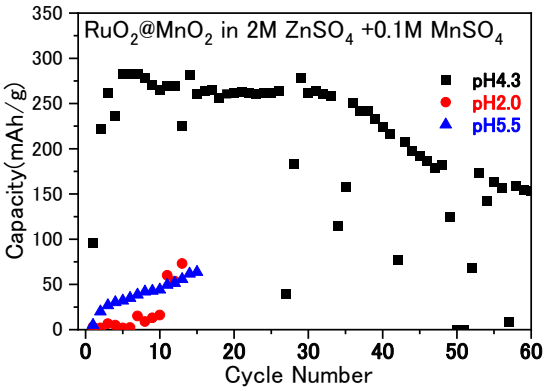


Fig.2　MnO_2 の繰り返し特性に及ぼす電解液 pH の影響

以上より、MnO_2 の Zn 負極電池の正極特性は電解液の pH に大きく影響され、セルとしては弱酸性の pH=4 程度が、MnO_2 正極の繰り返し特性と放電容量から適することが分かった。

謝辞: この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業（JPNP21006）の結果得られたものです。関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ベンゾキノン添加による MnO_2 析出/完全溶解型正極の高容量化

○加茂 昂大[1]，塩路 泰広[1]，片山 祐[2]，吉田 航[1]，中山 雅晴[1]（山口大学[1]，大阪大学[2]）

Redox-Mediated Enhancement of MnO_2-Based Dissolution/Deposition Cathodes Using Benzoquinone Additives

Kota Kamo,[1] Yasuhiro Siozi,[1] Yu Katayama,[2] Wataru Yosida,[1] and Masaharu Nakayama[1]
(Yamaguchi Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

強酸性水溶液中での MnO_2 完全溶解過程の問題は、担持量を増やしたときの“dead MnO_2(溶け残り)”による可逆性の低下だが、十分なポテンシャルをもつレドックスメディエーター(RM)を共存させれば完全溶解が可能になる[1]。我々は弱酸性緩衝電解液に Fe^{3+}を添加すると、充電中(MnO_2 電析中)に Fe^{3+}が電荷補償のために負に帯電した MnO_2 マトリックス内に取り込まれ[2]、放電中、Fe^{2+}に還元されると同時に不動態化した Mn^{III} 酸化物の溶解を促進することを見出した。今回、$E°$が Fe^{3+}/Fe^{2+}(+0.77 V. SHE)とほぼ同じ(+0.72 V)で非イオン性 RM であるベンゾキノン(BQ)を共存させ、Fe^{3+}カチオンとの違い、ならびに充電電気量(=MnO_2 担持量)と可逆性との関係に着目した。Fe^{3+}は MnO_2 内に取り込まれるため、第 1 プラトーの挙動に影響を与えるが、BQ は液相にしか存在しないため、ほとんど影響しない。

２．実験

作用極として酸化還元処理を施したグラファイトフェルトを用いた(GF)。対極にグラファイト棒、参照極に Ag/AgCl(sat. KCl)を用いた。電解液として、$MnCl_2$、$ZnCl_2$、酢酸バッファーに 1 mM BQ を添加した水溶液を使用した。

３．結果および考察

Fig. 1a は BQ 未添加(破線)および添加(実線)時の充放電曲線である。充電電気量は 20, 10, 5 mAh cm^{-2} とした。第 1 プラトーは MnO_2 のカソード還元による Mn^{2+}への溶解に帰属される。第 1 プラトーの挙動は BQ 有無に関わらずほぼ同一であり、BQ が MnO_2 析出に影響を与えないこと、ならびに液相で作用していることを表している。BQ 未添加の場合のクーロン効率(CE)は 90%から充電電気量とともに減少した(Fig. 1b)。非可逆分はプロトン供給不足による MnO_2 の Mn^{III} 酸化物への不動態化によると推察している。他方、BQ を添加した場合は+0.35 V から第 2 プラトーが現れた。これは BQ のハイドロキノン(HQ)へのカソード還元、続く HQ による Mn^{III} 酸化物の化学還元と BQ への再酸化によると考えられる。このメディエーションサイクルは Mn^{III} 酸化物が完全に溶解するまで続く。その結果、CE は 20 mAh cm^{-1}(MnO_2 32.4 mg cm^{-1} に相当)までほぼ 100%を維持し、未添加の場合よりもはるかに高いエネルギー効率(EE)を示した。したがって、大きな MnO_2 担持量で可逆な 2 電子充放電を達成したと言える。なお、+0.35 V より貴側では HQ が存在しないため、不必要な MnO_2 の溶解(自己放電)は起こらない。逆に、BQ は対極(Zn)を酸化し得るが、低濃度であれば Zn の保護膜により腐食が進行しないことを確認した。

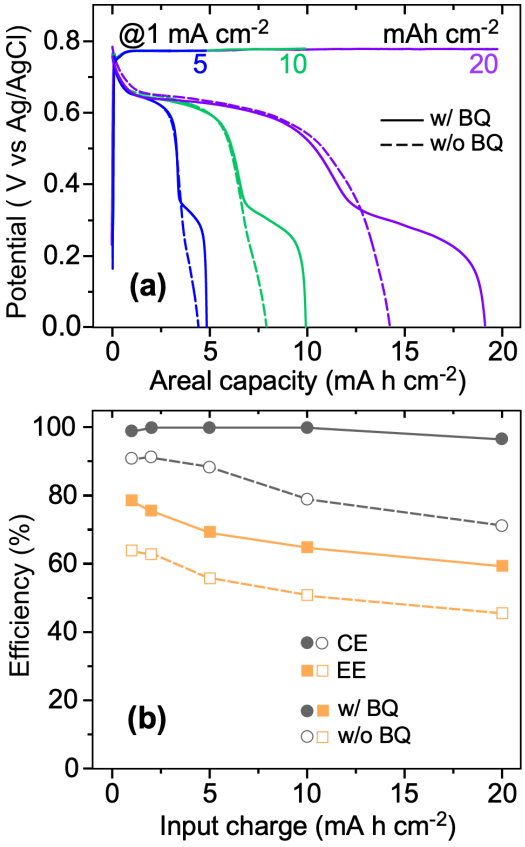


Fig. 1. (a) Discharge behavior under varying charge input with and without 1 mM BQ. (b) Coulombic and energy efficiencies of the charge–discharge cycles in Fig. 1a.

1) Y.–C. Liu *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **14**, 4418 (2021).
2) M. Nakayama, W. Yoshida, *ChemSusChem* **18**, e202401907 (2025).

【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

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション7（一般講演・学生講演）

座長:白仁田 沙代子(長岡技術科学大学)

主催：電池技術委員会

9:30 ~ 9:45

[S6-2_2_01]

NCM811/Gr–SiOおよびNCM811/Liセルの加熱時熱反応挙動比較

〇千葉 一毅[1]、大田 正広[1] (1. 株式会社 本田技術研究所)

9:45 ~ 10:00

[S6-2_2_02]

熱回路網法を用いたリチウムイオン二次電池内部の吸発熱量の算出

〇角屋 伸治[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)

10:00 ~ 10:15

[S6-2_2_03]

15Ah級Mn含有リン酸鉄リチウムイオン電池のサイクル特性と安全性

〇小林 陽[1]、庄野 久実[1]、山中 淳平[1] (1. 東京電力ホールディングス)

10:15 ~ 10:30

[S6-2_2_04]

LFP系LIBの特異的なLi析出予測におけるdV/dQピーク先鋭化要因の検証

〇庄野 久実[1]、小林 陽[1]、山中 淳平[1] (1. 東京電力ホールディングス株式会社)

©公益社団法人電気化学会

NCM811/Gr–SiO および NCM811/Li セルの加熱時熱反応挙動比較

○千葉一毅，大田正弘（株式会社　本田技術研究所）

Comparative Study of Thermal Reactions during Heating in NCM811/Gr–SiO and NCM811/Li Cells

Kazuki Chiba, Masahiro Ota (Honda R&D Co., Ltd.)

１．目的

リチウムイオン二次電池の熱安定性を評価するには、正極、負極、電解液における発熱・吸熱反応の把握が重要である。従来は、各構成部材を個別に DSC 測定し、その結果からセル全体の熱挙動を推定する手法が一般的に用いられてきた[1]。しかしこの方法では、個々の熱挙動を統合してセルの挙動を推測する必要がある。本研究では、構成部材を分解せず、40 mAh 級ラミネートセルの外装体のみを除去し、素子をそのままの状態で DSC 測定を行った[2–4]。本報告では、NCM811/Gr–SiO セルおよび NCM811/Li セルを対象に、DSC、OCV、ARC 測定結果を比較し、負極構成の違いが熱反応挙動およびセルの熱安定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

DSC 測定には、正極 30×40 mm、負極 33×44 mm、セパレーター42×55 mm を 1 枚ずつ用いた 40 mAh 級ラミネートセルを使用した[2–4]。正極は NCM811、負極は Gr–SiO（95:5 wt%）または厚さ 20 μm の Li 金属とした。なお、測定には 40 MPa 耐圧容器を用いた。OCV 測定には、正極径 14 mm、負極径 16 mm、セパレーター径 18 mm の 5 mAh 級コインセルを用いた[2–4]。電解液には、カーボネート系溶媒に 1.2 mol dm^{-3}の $LiPF_6$を溶解したものを使用した。すべてのセルは、2.5～4.2 V、0.1C、25 °C の条件で充電し、SOC100%の状態で、加熱速度 0.3～0.9 °C min^{-1}にて DSC および OCV 測定を実施した。熱暴走温度は、4.19 V に充電したコインセルを用い、ARC により評価した。加熱条件は 40～200 °C の範囲を 5 °C 刻みとし、各段階で 10 分間の待機および探索を行った。自己発熱速度が 0.02 °C min^{-1}を超えた時点を熱暴走開始と定義した。

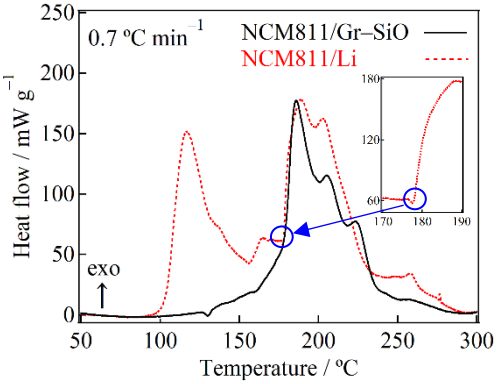


Fig. 1 DSC curves of 40 mAh-class NCM811 cells with Gr–SiO and Li metal anodes during heating at 0.7 °C min^{-1}.

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように、NCM811/Li では 117 °C 付近に発熱ピークが観察され、これは充電された Li とカーボネート系電解液の反応に起因すると考えられる。また、180 °C 付近には、未反応と推測される Li 金属の融点に起因する吸熱反応も確認された[4]。一方、NCM811/Gr–SiO では 130 °C 付近に、PE セパレーターに由来する吸熱反応が観察された[2–4]。さらに、両セルにおいて 190 °C 付近に主たる発熱ピークが認められ、これは NCM811 の熱分解反応によると推定される[2–4]。ピーク温度に顕著な差が確認されないことから、両セルの正極に含まれる Li 量はおおむね同等であると考えられる。Fig. 2 に示す OCV 変化では、150 °C 付近で両セルとも急激な電圧低下が生じており、これは PP 製ガスケットの融解によるセル開封と、それに伴う電解液の蒸発に起因すると推測される。加えて、NCM811/Gr–SiO では 50～130 °C の範囲で OCV が緩やかに低下しており、これは負極の OCP 上昇によるものと考えられる。なお、加熱速度を 0.3 °C min^{-1}に低下させた場合でも、0.7 °C min^{-1}との間に OCV 挙動の有意な差は見られなかった。当日は、ARC 測定結果についても併せて報告する。

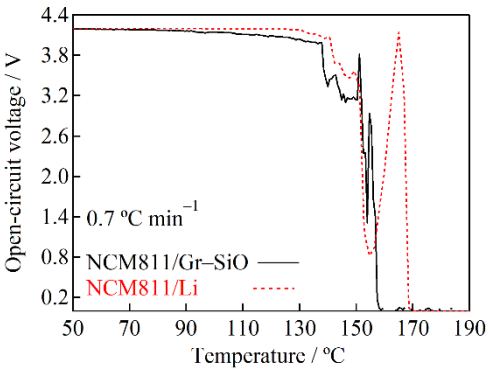


Fig. 2 OCV profiles of 5 mAh-class NCM811 cells with Gr–SiO and Li metal anodes during heating at 0.7 °C min^{-1}.

４．参考文献

(1) D. Ren *et al*, *Appl. Energy* **228**, 633–644 (2018).
(2) K. Chiba *et al*, *J. Energy Storage* **32**, 101775 (2020).
(3) K. Chiba *et al*, *J. Energy Storage* **48**, 104010 (2022).
(4) K. Chiba *et al*, *J. Energy Storage* **129**, 117196 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

熱回路網法を用いたリチウムイオン二次電池内部の吸発熱量の算出

○角屋　伸治 [1]，志村　重輔 [1,2]，渡辺　日香里 [1]，四反田　功 [1]，板垣　昌幸 [1]
（東京理科大学 [1]，村田製作所 [2]）

Estimation of Heat Generation and Absorption Inside a Lithium-Ion Battery Using the Thermal Network Method

Shinji Kakuya[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

熱回路網法は電気と熱の類似性を利用し、伝熱や蓄熱などの熱現象を単純な電気回路に置き換えて解析を行う手法である [1]。リチウムイオン二次電池は充放電に伴い、ジュール熱由来及び、エントロピー変化由来の吸発熱が生じる。本研究では、熱回路網法により電池の表面温度などから電池内部の吸発熱量を算出できるかどうか検討を行った。

２．実験

①熱回路の設計　断熱材で包んだ電池を Fig. 1 に示したモデルで模擬した。また、この熱回路を Fig. 2 に示した。この回路の i_{int} は電池内部の吸発熱の熱流を、R_{ItoS}, R_{StoT}, R_{ItoT}, R_{TtoA} はそれぞれ、電池内部から電池表面まで、電池表面からタブまで、電池内部からタブまで、タブから外気までの熱抵抗である。V_{int}, V_{sur}, V_{tab}, V_{amb} は、それぞれ電池内部、電池表面、タブ、外気の温度である。この回路方程式を i_{int} について解き、式(1)を導出した。

②充電実験　電池は村田製作所製 US18650VTC4(正極 NMC，負極 Graphite，容量 2.1 Ah)を使用した。この電池を断熱材で包み FRA 内蔵型　Potentio-galvanostat SP-240 (Bio-logic 製)を用いて、充電電流 2.1 A(1C-rate)、上限電圧 4.2 V の条件で CC 充電を行った。この充電中に、高速データロガーDL950 (横河計測製)を用いて電池表面温度、タブ温度、環境温度を測定した。温度は、ローパスフィルタの一種であるバターワースフィルタを用いて平滑化し、平滑された温度データを式(1)に代入し i_{int} を算出した。

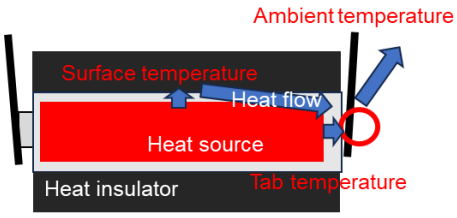


Fig. 1. Schematic diagram of heat flow

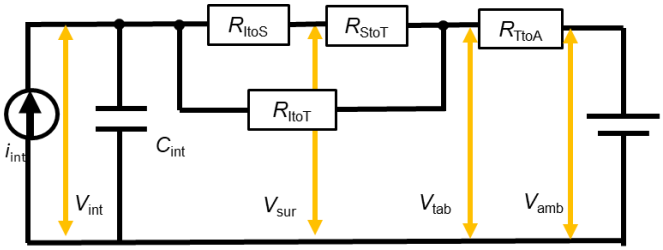
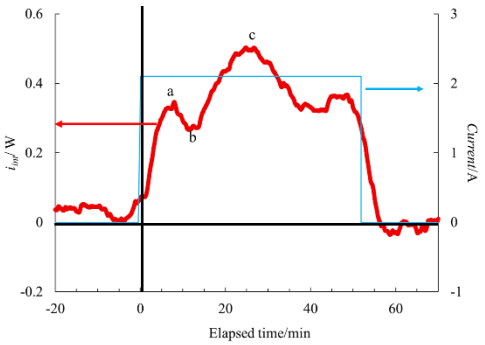


Fig. 2. Thermal circuit

$$i_{\mathrm{int}} = \frac{V_{\mathrm{tab}} - V_{\mathrm{amb}}}{R_{\mathrm{TtoA}}} + C_{\mathrm{int}}\left\{\frac{\Delta V_{\mathrm{sur}}}{\Delta t} + \frac{R_{\mathrm{ItoS}}}{R_{\mathrm{StoT}}}\left(\frac{\Delta V_{\mathrm{sur}}}{\Delta t} - \frac{\Delta V_{\mathrm{tab}}}{\Delta t}\right)\right\} \tag{1}$$

３．結果および考察

フィルタの次数を 2、カットオフ周波数を 1 mHz として i_{int} を算出した結果を Fig. 3 に示す。充電を開始すると、i_{int} は充電をはじめて 7 分で極大値(a)、12 分で極小値(b)をとり、25 分で最大値(c)をとった。a~c の挙動は Liang らによって報告された、コインセル(正極 NMC，負極 Graphite，容量 2.03 mAh)の吸発熱の時間変化と定性的に一致していた [2]。Liang らはこの挙動を負極へのリチウムのインターカレーションに伴うエントロピー変化由来の吸発熱であると帰属している。例えば a から b の変化は負極のステージ構造変化による吸熱を示している。



○:Heat generation　○:Current

Fig. 3.　Heat generation during charging

(1) 国峰尚樹「エレクトロニクスのための熱設計完全制覇」，日刊工業新聞社 83-85 (2018).
(2) C. Liang, *et al*, *Journal of Energy Chemistry* **54**, 332-341 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

15Ah 級 Mn 含有リン酸鉄リチウムイオン電池のサイクル特性と安全性

〇小林 陽 [1]，庄野久実 [1]，山中淳平 [1]（東京電力 HD 株式会社 [1]）

Cycle performance and safety assessment of 15 Ah class $Li(Mn,Fe)PO_4$ battery

Yo Kobayashi,[1] Kumi Shono,[1] and Junpei Yamanaka[1] (Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.[1])

１．目的

電力貯蔵用の大型蓄電システムは，長寿命・高い安全性に加え，今後増加が期待される再エネ発電の平滑化用途として，高 SOC/低 SOC にバッファ容量を有する運転が求められる．$LiFePO_4$ (LFP)を正極に用いたリチウムイオン電池(LIB)は，中間 SOC 域で運転すると LFP 固有の平坦電位を有する二相共存反応を起因とする反応不均一化が進行し，条件によっては特異的な Li 析出に至る場合があることを報告してきた [1]．一方, Fe の一部を Mn に置換した $Li(Mn, Fe)PO_4$ (LMFP)は，中間 SOC 域にオリビン構造内で $Fe^{2+/3+}$と $Mn^{2+/3+}$の電位ギャップに起因する電圧傾斜を有することから，LFP とは異なり中間 SOC 域運転でも反応不均一化が生じにくいことが期待される [2]．また，LMFP は LFP と同じ安定なリン酸ネットワーク構造を有することから，LFP 系と同等の熱安定性が期待できる．そこで本発表では，LMFP 系 LIB の中間域運転時のサイクル特性, 及びレーザー照射による安全性評価を行い，LMFP 系電池の特徴と課題を報告する．

２．実験

LMFP 系 LIB は，15Ah 級円筒型(直径 33 mm, 長さ 140 mm)を，比較用の LFP 系 LIB は，同様の容量を有する 15 Ah 級円筒型(直径 40 mm, 長さ 138 mm)を用いた. 新品電池は Ar 置換 Glove Box 内で解体し，正負極の単極挙動を対極 Li のコイン電池として把握した．充放電サイクルは SOC0-100%，および SOC30-70%範囲を 45℃-1C にて実施し，400 サイクル毎に 25℃にて容量試験を実施した. 安全性試験は, SOC100%にてパルスレーザーを用いて微小内部短絡を模擬し，温度変化および外観変化を比較した [3].

３．結果および考察

LMFP 系 LIB から取り出した正極の充放電挙動を Fig.1 に示す. LMFP は 3.4 V と 4.1 V に電位平坦部を有し，Fe/Mn の割合に応じてその平坦領域が変化するが [4]，本正極では低電位域が平坦部ではなく傾斜を有すること, SEM/EDX での分析により Ni を含む球状二次粒子を含むことから，LMFP に層状正極が混在している正極と判断した．また， LFP 系 LIB を SOC30-70%範囲で運転したものでは Li 析出による新たな電位平坦部が見られたが(Fig.2), LMFP 系 LIB を同条件で運転したものでは確認されなかった(Fig. 3)．従って，LMFP 系 LIB は中間 SOC 域運転を行っても LFP 系 LIB で懸念される反応不均一化のリスクは低い傾向が確認された．一方，LMFP 系 LIB の内部短絡時には電池表面温度が 500℃を超えるとともに, 電池缶の破壊が確認され、LFP 系の挙動(電池表面最高温度約 300℃, 安全弁作動により電池缶破壊無)と比べ安全性に課題がある傾向となった.

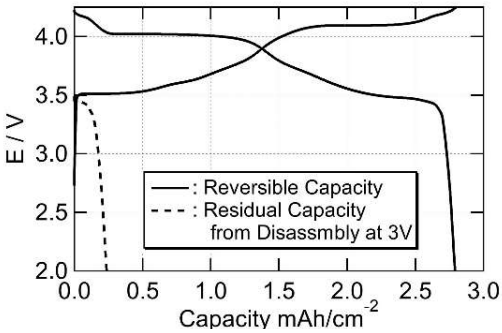


Fig.1 Charge / discharge voltage of LMFP/Li coin-type cell.

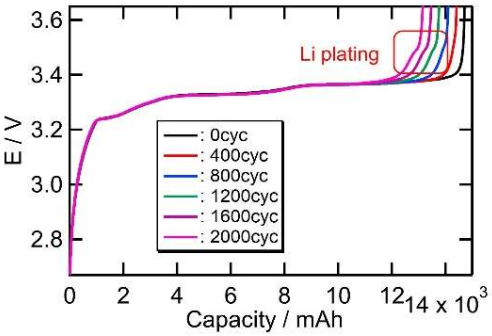


Fig.2 Charge voltage of LFP LIB at C/20 capacity check. Cycle operation: 1C SOC30-70% at 45ºC.

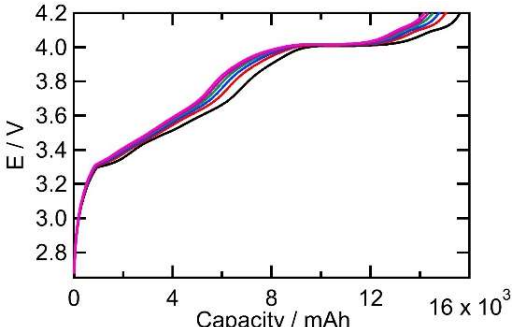


Fig.3 Charge voltage of LMFP LIB at C/20 capacity check. Cycle operation: 1C SOC30-70% at 45ºC.

(1) K. Shono et al., ECS Meeting Abstract, PRiME 2024, 456 (2024).
(2) T. Nakamura et al., *J. Power Sources,* **174,** 435 (2007).
(3) S. Shironita et al., *J. Energy Storage,* **40,** 102715 (2021).
(4) G. Kobayashi et al., *J, Power Sources,* **189,** 397 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LFP 系 LIB の特異的な Li 析出予測における dV/dQ ピーク先鋭化要因の検証

○庄野久実 [1]，小林陽 [1]，山中淳平 [1]（東京電力 HD 株式会社 [1]）

Verification of dV/dQ peak sharpening in the specific Li plating forecast of LFP/Gr battery

Kumi Shono[1], Yo Kobayashi[1], Junpei Yamanaka[1] (Tokyo Electric Power Company Holdings, Inc.[1])

１．目的

定置用蓄電池は，高い安全性・耐用年数・低コストが求められることから，リン酸鉄リチウムイオン電池(LFP 系 LIB)が期待されている．我々はこれまでに，LFP 系 LIB において，LFP 正極の二相共存反応に由来する電極内の不均一化により特異的な容量低下がみられ，この場合の Li 析出が概ね「可逆な析出」であること[1]，また，このような特異的な Li 析出を事前予測する方法として，Graphite(Gr)負極における 2nd stage 単相域の電位ステップに着目して dV/dQ 解析し，得られたピーク形状がサイクル進行に伴い，ブロード化から先鋭化する変化点が指標となることを報告してきた[2]．一般的に Gr 負極を用いた多くの LIB では，dV/dQ ピークはブロード化することが知られており[3]，ピーク先鋭化は異例の現象であった．本発表では，LFP 系 LIB の電極内の不均一反応の模擬を試み，dV/dQ ピーク先鋭化要因の検証を行った．

２．実験

一般的に Gr 負極は，電極内の Li^+濃度に応じて色が変化することが知られている．これを利用して，電池を充電末解体して取り出した Gr 負極の表面観察を行った結果，特異的な Li 析出が起こった代表例では，電極両端(Edge)では Li^+濃度が高く Li 析出が起こり，電極中央(Center)は Li^+濃度が低かった(Fig.1)．電極の Edge 部と Center 部の Li^+濃度差が起こる原因として「反応性の差」が生じたものと仮定し，これを模擬する実験を行った．

新品の大型 LFP 系 LIB (100Ah 級)を放電末(2.5V)で Ar 置換グローブボックス内にて解体して取り出した Gr 負極を用い，片面を丁寧に剥離した後，対極に金属 Li を用いたコイン電池を 2 個(Cell A・B)作製した．Cell A・B を並列に接続した後，Cell A には Center 部を模擬するため，0・10・22・47・100・150・200Ω の抵抗を Cell A と直列に付加し，Cell B(Edge 部模擬)との抵抗差(Cell A＞Cell B)を生じさせた状態で充放電試験(C/20)を行った(Fig.2)．得られた Cell A・B の合成電圧(Total V)の Intercalation 曲線より，2nd stage 単相域の電位ステップを dV/dQ 解析し，そのピーク形状変化を得た．

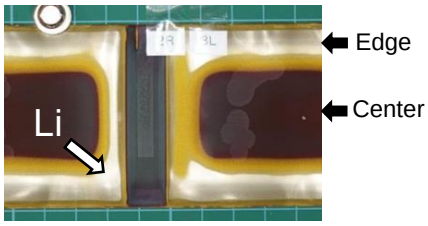


Fig.1. Gr surface profile disassembled at the end of charge. (SOH 72%, SOC30-70%, 45℃)

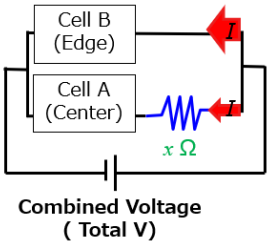


Fig.2. Parallel connected of coin cells and series connected resistor with Cell A.

３．結果および考察

得られた Intercalation 曲線と dV/dQ ピークの形状変化の推移を Fig.3 に示す．Intercalation 曲線(a)では，付加抵抗の増加に伴い，2nd stage 単相域の電位ステップが徐々に低 SOC 側にシフトする様子とともに，ステップ勾配がなだらかになった後に再び急峻になる様子がみられた．また，これに対応する dV/dQ ピーク(b)では，接続した抵抗が 22Ω までブロード化した後，47Ω でブロード化に加えて低 SOC 側へのシフトが見られ，100Ω 以降で先鋭化する傾向が見られた．以上の結果より，本試験の場合では，付加抵抗を増加させて反応性の差を模擬することにより，ブロード化を経て先鋭化する傾向が再現できた．

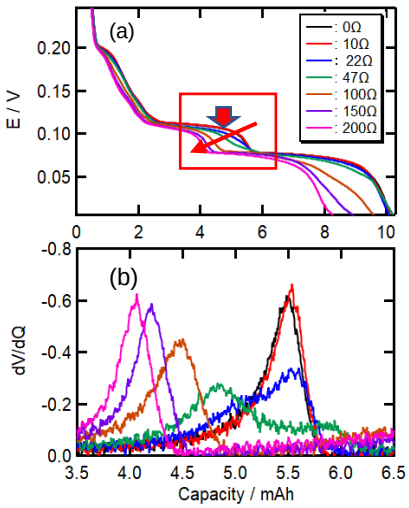


Fig.3. Intercalation voltage curves and dV/dQ profiles with resistor connection at Cell A.

(1) 庄野 他，第 64 回電池討論会 1C20 (2023).
(2) 庄野 他，第 65 回電池討論会 1MH19 (2024).
(3) M. Furhmann et al., *J. Power Sources*, **621**, 235210 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 10:30 ~ 11:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:小林 陽(東電ホールディングス)

主催：電池技術委員会

10:30 ~ 10:45

[S6-2_2_05]

dV/dQ曲線法によるリチウムイオン電池の非破壊劣化解析

〇加藤 尚[1] (1. 東北電力株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S6-2_2_06]

200Wh/kg級LIBラミネートセルの作製

〇米沢 晋[1]、木下 裕貴[1] (1. 福井大学)

11:00 ~ 11:15

[S6-2_2_07]

微分容量測定によるLISB負極の複合反応解析：急速充電解析へのアプローチ

池谷 奏人[1]、〇白仁田 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)

11:15 ~ 11:30

[S6-2_2_08]

異なるSOC範囲で低温充放電サイクルしたリチウムイオン二次電池の容量低下

〇高井 優樹[1]、白仁田 沙代子[1]、細野 英司[1,2]、朝倉 大輔[1,2]、曽根 理嗣[3]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学、2. 産業技術総合研究所、3. 国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

dV/dQ 曲線法によるリチウムイオン電池の非破壊劣化解析

○加藤　尚[1]（東北電力株式会社）

Non-destructive degradation analysis of lithium-ion batteries using the dV/dQ curve analysis.
Hisashi Kato (Tohoku Electric Power ,Co.,Inc.)

１．目的

再エネの導入拡大に伴う調整力や電力市場取引のリソースとして，蓄電池の導入が今後さらに拡大すると想定される。運用に伴う利益確保やメンテナンス計画策定などの観点から，蓄電池運用時の容量劣化に関する知見の獲得と応用が今後ますます重要になる。

以上の状況から当社では，定置用蓄電システムとして導入が進むリチウムイオン電池に着目し，充放電や保存時の容量低下傾向の把握と寿命予測手法の確立を目指して研究を進めている[1,2]。本研究では，市販三元系リチウムイオン電池を対象とした電圧容量微分(*dV/dQ*)解析による非破壊劣化解析について検討した結果を報告する。

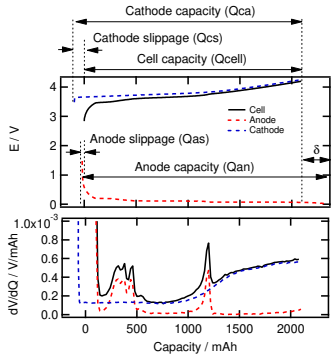


Fig.1 Schematic view of the differential voltage curve analysis: the relationship among parameters and charge curves.

２．実験

対象とした電池は円筒 18650 型リチウムイオン電池（容量 2.1Ah，正極：$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)，負極：Graphite(Gr)）である。試験温度 25℃，35℃，45℃の 3 条件とし，充放電は C/3，C/2、1C（CC，SOC 範囲 10-90%）の 3 条件，保存は 10%，50%，90%の 3 条件とした。容量確認試験は一定期間毎に，温度条件を 25℃に設定， C/20 で電圧範囲 4.2-2.5V の CC 充放電により実施した。

リチウムイオン電池の非破壊劣化解析には *dV/dQ* 曲線解析法を用いた。図 1 に示すように電池電圧は正極電位と負極電位の差で表される。正極および負極の充放電曲線は，新品電池の解体により取り出した正極および負極を対極 Li のコイン電池に再作製して，測定した。図 1 下段に示す *dV/dQ* 電圧曲線は以下のように与えられる。：

$$\frac{dV}{dQ_{cell}} = \frac{dV_c}{d(Q_{ca}-Q_{cs})} - \frac{dV_a}{d(Q_{an}-Q_{as}-\delta)} \qquad (1)$$

$$\delta = Q_{an} - Q_{as} - Q_{cell} \qquad (2)$$

ここで，Q_{ca} は正極容量，Q_{an} は負極容量，Q_{cs} は正極シフト容量，Q_{as} は負極シフト容量，V_c は正極電位，Va は負極電位，V はセル電圧，Q_{cell} はセル容量を表す。電池の容量低下に伴い，(1)の曲線が変化する。その際の実測値から求めた dV/dQ_{cell} 曲線と(1)式の，Q_{ca} ，Q_{an}，Q_{cs}，　Q_{as} を変数として計算した dV_{calc}/dQ_{cell} 曲線の平均平方二乗誤差(RMSE)が最小となる Q_{ca}，Q_{an}，Q_{cs}，Q_{as} を求める。

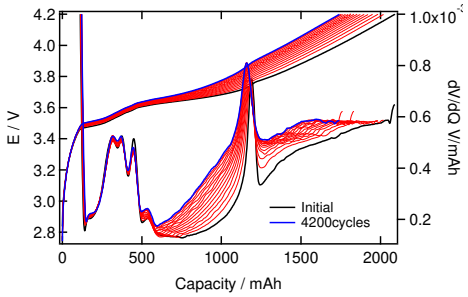


Fig.2 *dV/dQ* curve profiles at C/2 cycle condition@25degC

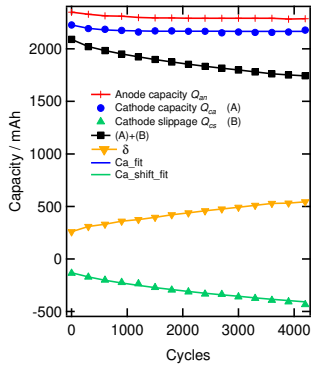


Fig.3 Results of dV/dQ analysis at 25 °C, 0.5C cycle conditions.

３．結果および考察

図 2 に 25℃，C/2 での 300 サイクル毎の 4200 サイクルまでの充電曲線を，図 3 に *dV/dQ* 解析結果を示す。図 3 に示すとおり Q_{cs} の変化が最も大きく，劣化時の容量低下の主因は，Q_{cs} 低下で表される電池運用窓シフトであることがわかる。他の条件においても Q_{cs} 低下が主因であるものの，高 SOC での保存においては Q_{ca} 低下の割合も大きくなることが判明した。高 SOC ほど正極の結晶構造が不安定化しやすいためと考えられる。また，高温ほど Q_{cs} 低下速度は大きくなり，アレニウス則に従った劣化の可能性が示唆された。これら Q_{ca} と Q_{cs} のサイクル数増加に伴う低下をそれぞれ指数関数，サイクル数の平方根の関数（ルート則）で数式化し，セル容量のルート則との比較を実施，Q_{ca} の経時的変化が寿命予測に影響を及ぼすことを確認した。

(1) 加藤，第 65 回電池討論会講演要旨集，2A05 (2024)
(2) 加藤，電気学会全国大会講演要旨集，7-033 (2025)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

200Wh/kg 級 LIB ラミネートセルの作製

○米沢 晋[1]、木下 裕貴[1]（福井大学[1]）

Design and Fabrication of 200 Wh/kg Class LIB Laminate Type Cell

Susumu Yonezawa[1] and Hirotaka Kinoshita[1] (Univ. of Fukui[1])

１．目的

リチウムイオン電池材料の研究開発においては、材料個々の物性や反応機構、作用機序についての基礎研究に加え、それらの組合せにより、実用上の問題が生じる場合には、それらを明らかにするとともに解決に必要となる正確な情報を蓄積する必要がある。特に、容量やサイクル安定性、高温耐性、安全性、保存特性といった項目については、実セルを作製して情報を蓄積し、適宜、材料開発にフィードバックする必要がある。本研究では、高容量の正極材料および高温で安定かつ気孔率の大きいセパレーター、スルホニルイミド系電解液の組み合わせによる 200Whkg^{-1} クラスセルの作製実証を行い、そのプロセスの最適化と材料の性質が及ぼす影響について検討する。

２．実験

$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ を正極活物質とし、アセチレンブラック（AB)、PVDF（#1100)、NMP を 96 ： 2 ： 2 ： 50 の質量比で混錬してスラリーを作製、アルミ箔（15 μm 厚）上にダイコーターを用いて塗工、50 x 100 mm の電極面積を持つよう整形し正極とした。塗工厚は 19 ～ 22 mg cm^{-2} とした。セパレーターは IOP、電解液は 1.3 mol dm^{-3} LiFSI/EC+PC(1:1 in vol.)、5.5 mol dm^{-3} LiFSI/DMC、1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC+DMC(3:7 in vol.）を用いた。負極は黒鉛を活物質とする 3.2mAhcm-2 品を用いた。N/P は 1.1～1.2 で設計した。電池は、積層ラミネート型およびコイン型（トムセル）を作製、0.1C または 1C で、室温及び 60℃での特性を評価した。電圧は 2.5 ～ 4.3 V の範囲で適宜カットオフ値を設定し、制御した。

３．結果および考察

自転・公転ミキサーを用いた正極スラリー作製工程の最適化に際しては、材料の投入量や順序、回転数や時間といった混錬条件等について、工程中のスラリー温度が 80℃を超えないこと、かつ工程中にスラリーが分離しないこと等を基準として検討し、仕上り時の粘度が 100 Pa･s 程度になるよう決定した。調整直後のスラリーは、せん断速度が 1,000s^{-1} の時、1 Pa･s 以下になることを確認し、塗工することで、均一かつ電極作製工程中に活物質の劣化がない電極を得た。Fig.1 は、 1.3 mol dm^{-3} LiFSI/EC+PC(1:1 in vol.)を電解液として作製した 2 積層ラミネートセルの 60℃における充放電曲線（0.1C 時）である。活物質の特性を十分に反映した充放電挙動を示している。また、このセルの容量変化を測定した結果を Fig.2 に示した。電解液の含浸も十分行われ、設計値に近い充放電容量を維持できている。この時、セル総重量を測定し、重量エネルギー密度を算出すると、94.6 Wh kg^{-1} であった。外装部材等の重量を差し引いた、電池スタックのみのエネルギー密度は 213 Wh kg^{-1} であった 4 積層ラミネートセルについて同様の測定を行ったところ、139 Wh kg^{-1} であったこととあわせ、本構成で 200 Wh kg^{-1} セルを作製するためには、8 積層を必要とすることがわかった。

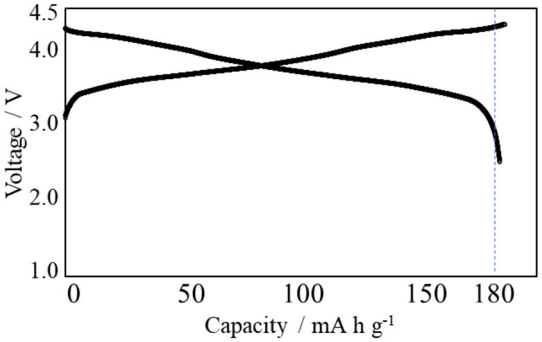


Figure 1 Charge/discharge curves at 3rd cycle (0.1 C, 60 ℃) of the two-layered laminate cell prepared with IOP separator, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, graphite and 1.3 mol dm^{-3} LiFSI/EC+PC(1:1 in vol.).

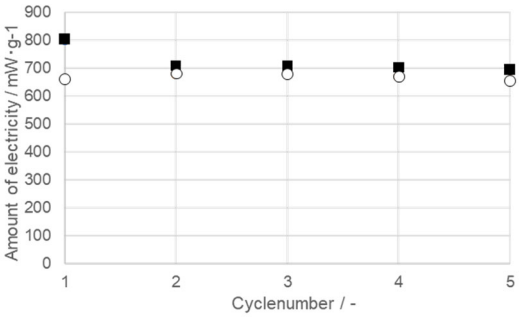


Figure 2 Charge/discharge capacities of the two-layered laminate cell prepared with IOP separator, $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$, graphite and 1.3 mol dm^{-3} LiFSI/EC+PC(1:1 in vol.) at 0.1 C, 60 ℃. (■:Charge and ○:discharge)

※ 本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX)、JPMJGX23S3 の支援を受けたものです.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

微分容量測定による LISB 負極の複合反応解析:急速充電解析へのアプローチ

池谷奏人 [1]，白仁田沙代子 [1]，○曽根理嗣 [2]，細野英司 [1,3]，朝倉大輔 [1,3]，梅田実 [1]
（長岡技科大 [1]，JAXA[2]，産総研 [3]）

Analysis of composite reaction at the LISB negative electrode by differential capacity measurement: approach to fast charging analysis

Kanato Iketani,[1] Sayoko Shironita,[1] Yoshitsugu Sone,[2] Eiji Hosono,[1,3] Daisuke Asakura,[1,3] and Minoru Umeda[1]
(Nagaoka Univ. Technol.,[1] JAXA,[2] AIST[3])

１．目的

微分容量測定は二次電池における充放電特性を解析する手法として極めて有用な手段である．正極と負極共に複数の反応を有するリチウムイオン二次電池の電極反応の測定のために，既に微分容量－電圧曲線のピーク帰属の方法は提案され，かつ実践に供されている [1,2]．しかしながら，充放電を高速で行った際にも同様に微分容量解析を行うことができるかは不明である．そこで，本研究では急速充電を念頭に置き，充放電速度を変えて微分容量曲線を測定することによって，どこまでの充放電速度で微分容量解析を行うことができるか，グラファイト負極のステージ構造変化に注目し検討した．

２．実験

本実験は，正極材料に $LiNi_xCo_yAl_zO_2$，負極材料にグラファイトを用いた公称容量 3250 mAh の市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した．試験前の電池を 25℃の恒温槽内で，コンディショニングを行った [2]．まず，コンディショニング後の電池を 30℃の恒温槽内で，上限電圧 4.2 V まで充電レート 0.05 C，1 C，2 C で CC 充電を行い，下限電圧 2.5 V まで充電レートと同じ 0.05 C，1 C，2 C でそれぞれ CC 放電を行った．次に，任意の電圧まで充電レート 0.05 C，1 C，2 C で CC 充電を行い，下限電圧 2.5 V まで充電レートと同じ 0.05 C，1 C，2 C でそれぞれ CC 放電を行った．さらに，任意の電圧まで充電レート 0.05 C，1 C，2 C で CC 充電を行い，下限電圧 2.5 V まですべて 0.05 C で CC 放電を行った．

３．結果および考察

充電および放電レートを 0.05 C，1 C，2 C として任意の電圧まで充電し，それぞれの C レートで放電した際の微分容量曲線を Fig. 1 a)に示す．先行研究より，0.05 C の 3.4 V 付近にみられる充電側のピーク A は dilute stage-1 から stage-4，放電側のピーク A'は stage-4 から dilute stage-1 へのステージ構造変化である [2]．C レートを大きくすると，この充電側のピークは高電圧側にシフトし，放電側のピークは低電圧側にシフトしている．このことから可逆反応性が低下していることがわかる．また，観測されたそれぞれのピークの充電容量と放電容量の比から充放電効率を算出すると，C レートを大きくした際に充放電効率が低下していることもわかった．

次に，Fig. 1 a)と同じレートで充電し，0.05 C で放電した際の微分容量曲線を Fig. 1 b)に示す．充電レートにかかわらず，放電時のピークはすべて 3.4 V 付近にみられた．そして，充放電効率はすべての充電レートにおいてほぼ 100%であった．しかし，充電レートが大きくなるにつれて，充電側のピーク電位が高電圧側へシフトしている．このことから充電レートを大きくすることで過電圧が大きくなり，エネルギー変換効率が低くなっていることが考えられる．

さらに，1 C で CC 充電を行い，dilute stage-1 から stage-4 までのピークが観測されたのち，CV 充電に切り替えて 0.05 C 放電を行ったところ，CV 時間が長いほど放電側に複数のピークが観測された．これにより，CC 充電と CV 充電では各々クーロン量と 3.8 V における充電の態様が異なることが明らかとなった．

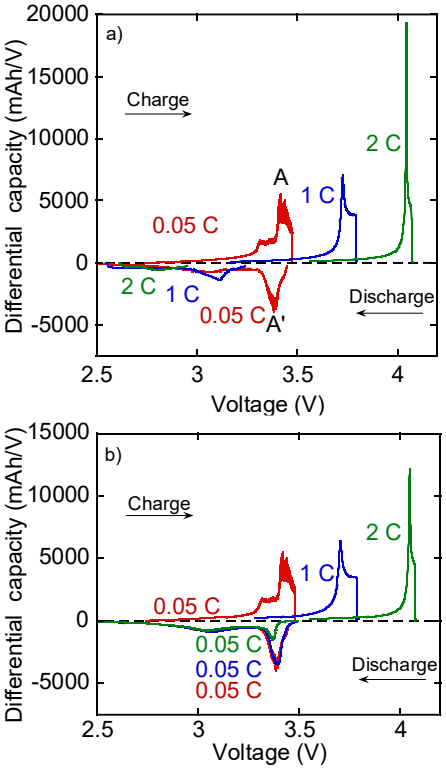


Fig. 1 Differential capacity profiles of lithium-ion secondary batteries a) at 0.05 C, 1 C, 2 C of charge/discharge rates, b) at 0.05 C, 1 C, 2 C of charge and 0.05 C of discharge rates.

(1) K. Honkura, et al. *J. Power Sources* **264** (2014) 140-146.
(2) Y. Du, et al., *J. Power Sources*. **556** (2023) 232513.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異なる SOC 範囲で低温充放電サイクルしたリチウムイオン二次電池の容量低下

〇高井優樹 [1]，白仁田沙代子 [1]，細野英司 [1,2]，朝倉大輔 [1,2]，曽根理嗣 [3]，梅田実 [1]
（長岡技科大 [1]，産総研 [2]，JAXA[3]）

Capacity fade of Li-ion secondary cells after low-temperature charge-discharge cycling in different SOC ranges

Yuki Takai,[1] Sayoko Shironita,[1] Eiji Hosono,[1,2] Daisuke Asakura,[1,2] Yoshitsugu Sone,[3] and Minoru Umeda[1]
(Nagaoka Univ. Technol.,[1] AIST,[2] JAXA[3])

１．目的　低温環境下において，リチウムイオン二次電池を使用すると容量低下することがわかっている [1]。これまで我々は，低温環境下で異なる SOC 範囲で充放電を行うと，室温に戻した際の電池容量の回復に差があることを見出している [2]。しかし，この容量回復に関する詳細なメカニズムや熱安定性に関してはわかっていない。そこで本研究では，低温環境下で充放電サイクルしたリチウムイオン二次電池において，充放電時の SOC 範囲およびサイクル数が容量低下と熱安定性に与える影響について調査することを目的とした。

２．実験　本実験は，正極材料に $LiNi_xCo_yAl_zO_2$，負極材料にグラファイトの公称容量 3250 mAh の市販品 18650 型リチウムイオン二次電池を使用した。すべての充放電試験は上限電圧 4.2 V，制限電流 65 mA の CC-CV 充電，下限電圧 2.5 V の CC 放電で行った。試験前に，電池を 25℃の恒温槽内に設置し，先行研究の条件に従いコンディショニングを行った [2]。コンディショニング後の 4 本の電池を 1℃の恒温槽内に設置し，充電を 0.7 C，放電を 1.0 C で，SOC=0-100%, 0-50%, 0-33%, 0-25%となるよう充電時間を制限し，かつ総充放電サイクル時間が等しくなるように，充放電サイクルを行った。その後，再び電池を 25℃の恒温槽内に設置し，1 サイクル充放電を行うことで容量を確認した。容量確認後の電池を満充電にし，走査型断熱式熱量計 (ARC, ES-ARC, Thermal Hazard Technology) 内に設置し，Heat wait seek モードで，Heat step 5℃, Wait time 30 min, Seek time 4 min，開始温度 30℃の熱暴走試験を実施した。このとき，発熱速度が 0.05 ℃/min 未満は非発熱，0.05 ℃/min 以上 1 ℃/min 未満は自己発熱，1 ℃/min 以上は熱暴走と定義した。

３．結果および考察
異なる SOC 範囲で，1℃で充放電サイクルを行った際の放電容量の推移を Fig. 1 に示す。先行研究 [1] と同様に，放電容量が減り始める黒丸で示す変曲点があるが，SOC 範囲が大きい (SOC=0-100%) ほど少ないサイクル数で変曲点を迎えている。このことから，SOC 範囲が大きいほど 1℃での容量低下が進行しやすいと考えられる。次に，熱暴走試験で得られた非発熱，自己発熱，熱暴走の温度範囲を体系的にまとめたものをサーマルマッピングとし，Fig. 2 に示す。これより，充放電サイクル時の SOC 範囲が大きいと，非発熱領域から自己発熱領域に切り替わる温度で定義される自己発熱開始温度が高く，熱安定性が高くなっている。これは，総充放電サイクル時間が等しくなるように 1℃で充放電サイクルを行ったため，SOC 範囲が大きいと 1℃でのサイクル数が小さくなり，劣化が抑えられたと考えられる。

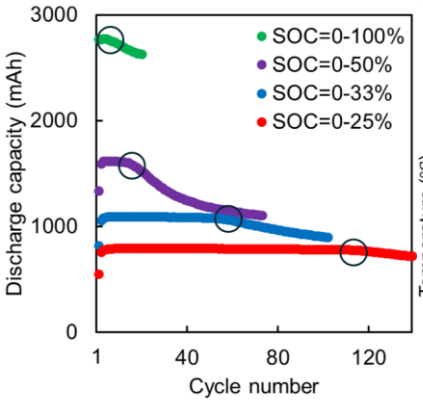


Fig. 1 Discharge capacity during the cycling test performed at 1℃ with different SOC ranges.

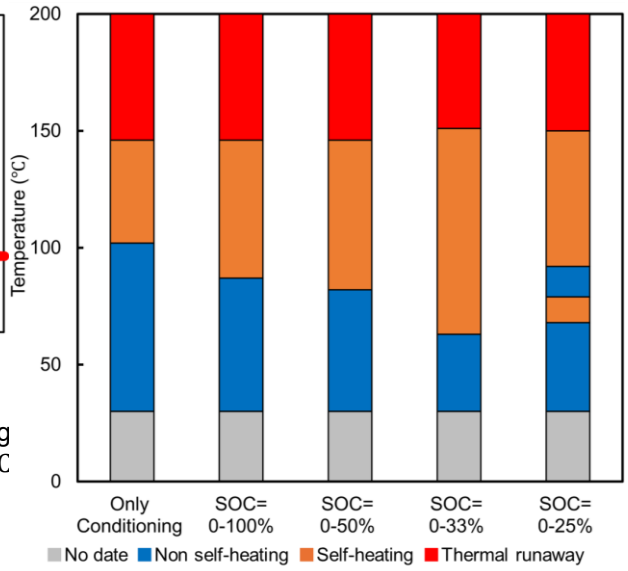


Fig. 2 Thermal mapping obtained by thermal runaway test.

(1) B. P. Matadi, S. Geniès, A. Delaille, C. Chabrol, E. de Vito, M. Bardet, J.-F. Martin, L. Daniel, Y. Bultel, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (2017) A2374.
(2) S. Li, S. Shironita, E. Hosono, D. Asakura, Y. Sone, M. Umeda, *Electrochemistry*, **92** (2024) 097007.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 13:45 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション9（学生講演）

座長:城間 純(産業技術総合研究所)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S6-2_2_09]

k近傍法を用いたLIBの異常検知におけるユークリッド距離とマハラノビス距離の比較

〇神田 悠汰[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)

13:15 ~ 13:30

[S6-2_2_10]

高周波数帯域における電気化学インピーダンス法に適した配線延長方法の検討

〇藤井 雅人[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)

13:30 ~ 13:45

[S6-2_2_11]

三電極式セル内の電極サイズの違いがインピーダンススペクトルに与える影響

〇狩谷 圭人[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

k 近傍法を用いた LIB の異常検知におけるユークリッド距離とマハラノビス距離の比較

○神田悠汰 [1]，志村重輔 [1,2]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]（東京理科大学 [1]，村田製作所 [2]）

Comparison of Euclidean Distance and Mahalanobis Distance in Anomaly Detection for Lithium-Ion Batteries Using *k*-Nearest Neighbors

Yuta Kanda[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

近年，電池材料の資源有効活用の観点から，中古電池の再利用に対する関心が高まっている．中古電池を広く再利用する社会を実現する上で，中古電池の健全性を迅速な診断する技術が不可欠である．電気化学インピーダンス法は，短時間かつ非破壊で電池の健全性を評価できる手法として有望であるが，中古電池を評価する場合，測定時点の充電状態（SoC）が不明である場合が想定され，さらに，インピーダンススペクトルは SoC に依存するため，SoC の影響を吸収しつつ健全性を正確に判断する必要がある．

これまでに我々は，*k* 近傍距離に基づいて SoC 不明の中古電池の健全性を診断する技術について報告してきた [1,2]．この技術は，あらかじめ正常な SoC 10%から 100%まで電池のインピーダンススペクトルを取得し，これらを多次元空間（例えば，電荷移動抵抗 R_{CT}，定位相素子の係数 T，同指数 p，ワールブルグ係数 σ からなる 4 次元空間や [1]，100 mHz～100 kHz の 31 周波数における複素インピーダンスの実部および虚部からなる 62 次元空間など [2]）にプロットして正常領域を定義し，被検電池のプロットとその正常領域までの距離が短い場合に健全であると判定する方法である．本研究では，距離の指標としてユークリッド距離とマハラノビス距離を比較し，SoC 不明の中古電池健全性診断への適用性を検討した．

２．実験

①データの準備　電池は村田製作所製リチウムイオン二次電池 US18650FTC1（正極：LFP，負極：Gr）を用いた．新品電池を 22 本用意し，うち 4 本はそれぞれ 60 ℃，70 ℃，80 ℃，90 ℃の恒温槽内で 25 日間保存して劣化させた．各電池について，SoC 10%から 100%までの 10 水準に調整し，ポテンショ／ガルバノスタット BioLogic SP-240 を用いて EIS 測定を行った．測定データは，すべて新品電池由来のトレーニングデータと，新品電池由来および劣化電池由来のデータが混合したテストデータとに分割した．

②マハラノビス距離算出の準備　トレーニングデータから分散共分散行列を計算した．これは，新品電池の各成分の分散と成分間の相関の情報を含む行列である．次に，分散共分散行列の平方根行列の逆行列を求め，平均値を差し引いたすべての測定データにこれを乗じる線形変換を行った．この線形変換を施した後のプロット間のユークリッド距離は，線形変換を施す前のプロット間のマハラノビス距離に等しい．

③*k* 近傍距離の計算　R 言語（バージョン 4.5.1）に FNN パッケージ（同 1.1.4.1）をインストールし，トレーニングデータからなる正常領域と各テストデータとの *k* 近傍距離を計算した．前述の線形変換を行う前の測定データを用いた場合（*k* 近傍ユークリッド距離の場合）と、線形変換後の測定データを用いた場合（*k* 近傍マハラノビス距離の場合）の 2 通りについて計算し、両者を比較した．

３．結果および考察

トレーニングデータの 99%が正常だと判定される距離をしきい値として，各テストデータを正常と異常とに二項分類した．そして新品のテストデータが正常に分類できているか，また劣化品のテストデータが異常と分類できているか，再現率と適合率の調和平均（F1 スコア）を用いて評価した．その結果，ユークリッド距離を用いた場合は多くの偽陰性（新品電池のデータであるが距離が長く異常だと判定されたもの）が多く，F1 スコアは 0.45 であった．一方マハラノビス距離を用いた場合は，偽陰性数が大幅に減少し F1 スコアは 0.87 に改善した．マハラノビス距離は各成分の平均，分散，成分間の相関を打ち消した距離であるため，これらを打ち消して等方的にしたことが高精度化に寄与したと考えられる．

マハラノビス距離を用いることで SoC 不明の電池の診断精度を改善できることが分かったが，そもそも各成分の値は SoC に対して非線形に変化するため，非線形構造に対応できる手法であれば更なる改善が期待できる．今後は，非線形性を取り扱うことができる手法を用いて精度の向上を目指す．

(1) 高田大輔 他，第 64 回電池討論会要旨集，2023，1C15.
(2) 神田悠汰 他，電気化学大会第 92 回大会要旨集，2025，S8-1_2_10.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高周波数帯域における電気化学インピーダンス法に適した配線延長方法の検討

〇藤井雅人 [1]，志村重輔 [1,2]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]（東京理科大 [1]，村田製作所 [2]）

Evaluation of Wiring Extension Methods Suitable for EIS in High-Frequency bands

Masato Fujii,[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

近年，1 MHz 以上の高周波数帯域における電気化学インピーダンス法（High-Frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy：HF-EIS）が注目を集めている．一方で，この周波数帯域では，配線や治具に由来する寄生成分の影響が大きく，正確な測定が困難となる．我々はこれまで，配線による寄生成分を抑えるべく，測定機に直接取り付けて用いる測定治具を開発した [1]．しかし，治具を直接取り付ける場合は測定の自由度が制限されてしまう．そこで本研究では，測定の自由度を下げることなく，高周波数帯域においてより正確な HF-EIS 測定をできるよう，配線時に生じる寄生インダクタンスの影響を最小限に抑える配線手法の検討を目的とした．

２．実験

①測定系の構築　同軸ケーブル，ツイストペアケーブルで接続できる治具をそれぞれ設計製作し，長さ 0.5 m のケーブルを用いて測定系を構築した（Fig.1）．治具はインダクタンスを極力抑えるべく，信号経路を短く，太くし，また往路配線と復路配線との距離を近くすることを設計指針とした．

②HF-EIS 測定　各測定系において，1 Ω から 1 MΩ まで 1 桁ごとに用意した固定抵抗の HF-EIS 測定を行った．測定装置は，Keysight 社製のインピーダンスアナライザ E4990A を使用し，測定条件は，周波数掃引範囲 20 Hz-120 MHz，電圧振幅 10 mV とし，OPEN，SHORT，LOAD（51 Ω）補正を適用して測定を行った．

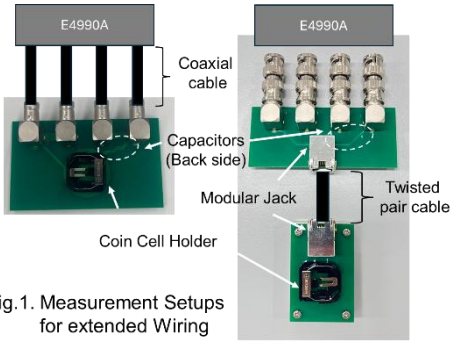


Fig.1. Measurement Setups for extended Wiring

３．結果および考察

Fig.2 に同軸ケーブルの測定系（a），ツイストペアケーブルの系（b）の HF-EIS 測定の結果をボードプロットで示した．どちらの系でも 40 MHz 以上の周波数帯域においてプロットのジャンプが生じたが，それ以下の周波数帯域においてなだらかなスペクトルを得ることができた．同軸ケーブルの系でも，ツイストペアケーブルの系でも，10 kΩ 以上の固定抵抗の測定時は，高周波数帯域でインピーダンスの単調減少が見られたが，1 kΩ 以下の固定抵抗測定時には，40 MHz まで測定することができた．0.5 m のケーブルを用いた際には，同軸ケーブルでもツイストペアケーブルでも大きな差異なくスペクトルを得ることができた．当日の発表では，ケーブルの長さが異なる場合の測定結果も併せて取り扱う．

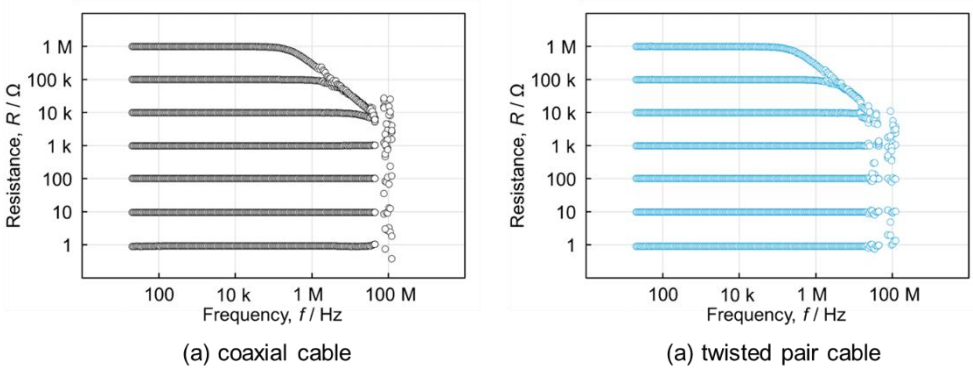


Fig.2. Bode plots of HF-EIS measurement for fixed resistors with various extension setups (black: coaxial cable, blue: twisted pair cable)

(1) 藤井雅人，渡辺日香里，板垣昌幸，志村重輔 第 92 回電池討論会要旨集, 2025, S8-1_2_08

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

三電極式セル内の電極サイズの違いがインピーダンススペクトルに与える影響

〇狩谷圭人 [1]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]（東京理科大学 [1]）

Effects of Electrode Size on Impedance Spectra in Three-Electrode Cells

Keito Kariya,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki (Tokyo University of Science[1])

1．目的

電気化学セルの電気化学インピーダンス測定では、参照極を導入した三電極式セルを用いることで、正極と負極のインピーダンススペクトルを分離評価できる。しかしながら，電池セルの最適な参照極の挿入位置は未だ確立されておらず，信頼性のあるインピーダンススペクトルを得るためには様々なセル構造における最適な参照極位置を検討することが重要である．[1)] 一般的にリチウムイオン二次電池は，過充電による負極上でのリチウム析出を避けるために，負極を正極より大きく設計することが知られている．本研究では，有限要素法で 2 枚の異なる電極面積の平板電極が重なっている場合を仮定し，参照極の配置位置によって各電極のインピーダンスがどのように変化するのかを評価した．

2．実験

有限要素法は，解析対象を簡単な等価モデルに置き換え，そのモデルを有限のメッシュに分割し，各メッシュの節点で物理現象を表す支配方程式の解を求めることで複雑な物理現象を解析する方法である．ここでは，計算例の一部を紹介する．COMSOL Multiphysics Ver.6.2 を用いて，2D モデルで電極面積の異なる平板電極が重なっているセルモデルを作製した（Fig. 1）．参照極は体積を持つと仮定し，電極外に配置したときを仮定した．負極幅は正極幅より x [mm]長いとした．長さ x [mm]と，セパレータの厚さ d [mm]との比は $\frac{x}{d}$ = 0，1，10 倍とした．ここで，電極幅が等しいときを 0 倍とし，1 倍での x は 20×10^{-3} mm，10 倍では 20×10^{-2} mm に相当する．負極を接地させ，正極には交流電位信号を流すよう設定した．正極および負極と電解液界面には電荷移動抵抗と電気二重層容量を設定した．計算方法は MATLABR2019b（Math Works 社）を用いて 1 MHz ～ 0.1 Hz の周波数範囲で正極に流れた応答電流と各電極で計算された電位をフーリエ変換し，その電位を応答電流で割ることでインピーダンスを計算した．

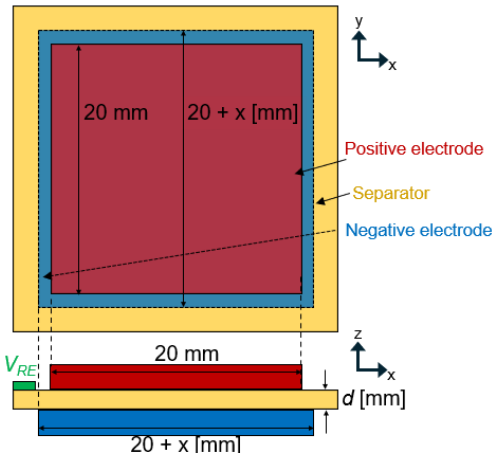
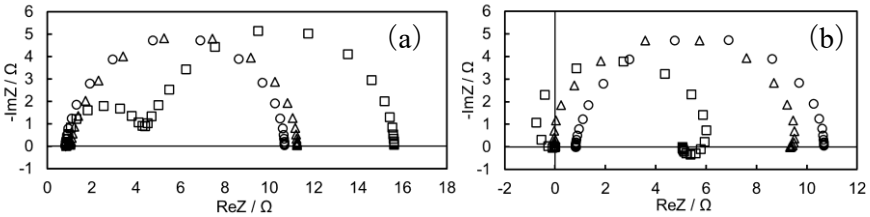


Fig. 1. 2D シミュレーションモデル，
セル上部から見た図（上）
セル真横から見た図（下）
（ $\frac{x}{d}$ = 0, 1, 10 倍，$d = 20\times10^{-3}$ mm）

3．結果

Fig. 2 に各電極のインピーダンス計算結果を示す．電極幅の長さの差である x [mm]が大きくなるにつれて，（a）正極のインピーダンスは大きく，（b）負極のインピーダンスは小さくなった．また，負極の電極面積を 102 %に増加した場合（ $\frac{x}{d}$ = 10 倍），負極のインピーダンスは電極面積に反比例するため 9.8 Ω と予想されたが，シミュレーションでは 6.0 Ω とより小さいインピーダンスとなった．これは，負極の電極面積が大きくなるほど，参照極電位が電極中央の電位とずれるためであると考えられる（Fig. 3）．従って，電極面積が異なる場合，参照極を電極外に配置すると，正確なインピーダンスを求められない可能性がある．より詳しい考察や，他の条件での結果の詳細などは当日報告する．



〇： 0 倍　△ : 1 倍　□ : 10 倍

Fig. 2. インピーダンス計算結果，（a）正極（b）負極

Fig. 3. 電位分布図

4．参考文献

1）J. Costard et al. *J, Electrochem. Soc*, ***164*** (2017) A80-A87.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:45 ~ 14:30 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション10（学生講演）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

主催：電池技術委員会

13:45 ~ 14:00

[S6-2_2_12]

環状リン酸エステル系電解液を用いたリチウムイオン二次電池正極のIn-situインピーダンス解析

〇武田 響[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

14:00 ~ 14:15

[S6-2_2_13]

環状リン酸エステル系溶媒を用いたリチウムイオン二次電池負極/電解液界面反応挙動の*in-situ*インピーダンス評価

〇福富 弓人[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

[S6-2_2_14]

金属Mg電析に及ぼす多孔体酸化皮膜の影響

〇浅川 空[1]、岩井 愛[2]、松井 雅樹[3]、北野 翔[2]、伏見 公志[2]、幅﨑 浩樹[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、3. 北海道大学大学院理学研究院)

©公益社団法人電気化学会

環状リン酸エステル系電解液を用いたリチウムイオン二次電池 NMC 正極の *In-situ* インピーダンス解析

〇武田響[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]（東京理科大[1]）

In-situ impedance analysis of NMC cathodes in lithium-ion batteries using cyclic phosphate-based electrolytes
Hibiki Takeda,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1] (Tokyo University of Science[1])

１．目的

低炭素社会の実現に向けてリチウムイオン二次電池(LIB)を駆動力とする電動車の普及が拡大しつつある．さらなる普及のためには LIB の安全性を損なうことなく電池容量を向上させる必要がある．現行の LIB の電解液には高い揮発性や可燃性を持つエチレンカーボネート(EC)が使用されており，安全性に問題がある．安全性の向上及び高電圧条件下で安定作動する電池開発のためには， EC の代替となる難燃性で安定な正極界面を形成できる多機能溶媒が必要である．竹内らは EC の代替として環状リン酸エステル溶媒である FDPO($C_3H_6O_3FP$)を用いることで NMC 電極において高電圧条件下で安定したサイクル性能を示すことを報告している [1)].そこで本研究では正極界面でどのような反応が起こっているか明らかにするために，FDPO 電解液を用いた LIB の *in-situ* EIS 解析を行った．

２．実験

正極に NMC532(10 mm φ，153 mAh/g)，負極に Li 箔(10 mm φ，本城金属)，セパレーターに PP を使用してハーフセルを作製した．電解液は塩に $LiPF_6$，溶媒に FDPO，共溶媒に DMC を用いてモル比で 1:3:5 となるように調製した．また，比較のために現行電解液 1 M $LiPF_6$/EC:DMC(3:7v/v)を使用した．電気化学測定システム SP-150(Bio-Logic)を用いて *In-situ* インピーダンス測定を行った． 0.2C レート，上限電圧 4.6 V，下限電圧 3.0 V，周波数範囲 500kHz-100mHz，充放電電流に応答電位振幅が 5mV となるように自動調整した電流振幅を重畳させて測定した．測定後の NMC 電極の表面状態は XPS により評価した．

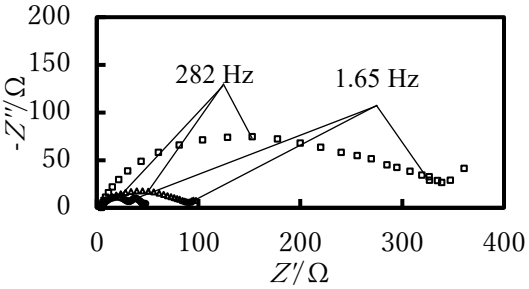


Fig. 1 Nyquist plots of NMC532/Li cell during the discharge at different cycles (DOD 50%) in 1 M $LiPF_6$/EC:DMC(3:7v/v). ((○)1st cycle (△)5th cycle, (□)10th cycle)

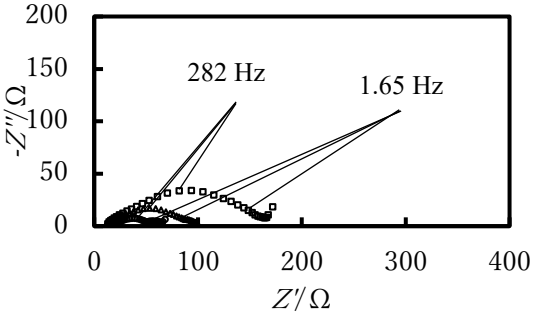


Fig. 2 Nyquist plots of NMC532/Li cell during the discharge at different cycles (DOD 50%) in $LiPF_6$:FDPO:DMC(1:3:5 by mol). ((○)1st cycle (△)5th cycle, (□)10th cycle)

３．結果および考察

現行電解液を使用した NMC ハーフセルの充放電測定では 1 サイクル目の放電容量が 174 mAh/g，10 サイクル目の放電容量が 51.6 mAh/g であり，容量維持率は 29.6 %となった．一方で FDPO 電解液を使用して行った充放電測定では 1 サイクル目の放電容量は 160 mAh/g, 10 サイクル目の放電容量は 73.0 mAh/g であり，容量維持率は 45.6 %となった．Figs. 1，2 に各電解液を用いて測定した NMC ハーフセルの 1，5，10 サイクル目の放電の瞬間のインピーダンススペクトルを示す. いずれの電解液でも 3 つの容量性半円が観測され，サイクルを重ねるとインピーダンスが増大し，3 つの半円が重なったような軌跡が観測された．1.65 Hz 付近の半円を NMC の電荷移動抵抗($R_{P,ct}$)，282 Hz 付近の半円をリチウム金属の電荷移動抵抗と正極の被膜抵抗の合成抵抗($R_{N,ct}$+$R_{P,f}$)とそれぞれ帰属した．実際，測定後の NMC 表面を XPS により調べた結果，CEI が形成されていることが確認された．$R_{N,ct}$+$R_{P,f}$ はサイクルに伴って増加したが，電解液による違いはなかった．一方で，$R_{P,ct}$ は現行電解液を用いたセルではサイクルに伴って増加したが，FDPO 電解液を用いたセルではほとんど一定の値を示した．

(1) 竹内一輝ら,「環構造に着目した新規リン酸エステル溶媒の設計と LIB の高温・高電圧安定性向上」第 65 回電池討論会，2025 年

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

環状リン酸エステル系溶媒を用いたリチウムイオン二次電池負極/電解液界面反応挙動の *in-situ* インピーダンス評価

○福富弓人 [1]，渡辺日香里 [1]，四反田功 [1]，板垣昌幸 [1]（東理大 [1]）

In-situ Impedance Evaluation of Negative Electrode/Electrolyte interfacial Reactions in Lithium-ion Batteries Using Cyclic Phosphate Ester-based Solvents

Yumito Fukutomi,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki[1] (Tokyo Univ. Sci.[1])

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)を駆動力とする電気自動車の普及が拡大しつつあるが，さらなる普及のためにはエネルギー密度および安全性の向上が必要である．現行の LIB の電解液には高い揮発性や可燃性をもつ有機カーボネートであるエチレンカーボネート(EC)が使用されており，電池温度が上昇すると発火の危険性があるため [1]，これに替わる溶媒が必要である．竹内らは，EC の代替として SEI 被膜を形成する EC と，難燃性・消化性をもつリン酸トリエチル，正極の被膜を形成するジフルオロリン酸リチウムを模した構造をもつ FDPO(2-fluolo-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide)を開発した．FDPO を用いた LIB は高温・高電圧環境下で優れた性能を示すことが報告されているが [2]，電極界面における電極反応の詳細な理解がさらなる性能向上に向けて重要である。そこで本研究では，充放電中の電池内部状態をモニタリングできる *in-situ* インピーダンス(EIS)測定を FDPO を溶媒とする新規電解液を用いた Gr ハーフセルに適用し，負極/電解液界面の反応挙動を評価した．

２．実験

作用極に Gr 電極(MTI Japan，理論容量 330 mAh/g)，対極に Li 箔(本城金属)，参照極に Li リング(本城金属)を使用して三極セルを作製した．電解液は塩に LiFSI，溶媒に FDPO，共溶媒に FEMC を用いてモル比で 1:3:5 になるように調製した．以下，新規電解液とする．また，比較のために 1 mol dm^{-3} の $LiPF_6$ を EC-DMC 混合溶媒(体積比 3:7)に溶かした現行電解液を使用した．電気化学測定システム SP-150 を用いて *in-situ* EIS 測定を行った．直流電流 0.299 mA に応答電位振幅が 5 mV 以下になるように交流電流を重畳した．充放電速度 0.2C-rate，電位範囲は 0.05 V-1.5 V vs. Li/Li$^+$，周波数範囲は 100 kHz-10 mHz に設定した．測定は恒温槽内で 25 ℃で行った．

３．結果および考察

いずれの電解液を用いた場合でも，20 サイクル目までの放電容量維持率は同程度で一定であるが，それ以降減少し，35 サイクル目では，現行電解液が 35%，新規電解液が 74.3%であった．図 1 および図 2 に，SOC 50%における Gr ハーフセルの瞬間のインピーダンススペクトルのサイクル依存性を示す．現行電解液，新規電解液ともに，高周波数側に複数の半円が重なったような歪んだ半円と低周波数側(712 mHz 付近)に小さな半円がそれぞれ観察された．新規電解液では，拡散の軌跡も確認された．インピーダンスの変化に注目すると，現行電解液ではサイクル数に伴いインピーダンスが増加したのに対し，新規電解液ではサイクルを重ねてもインピーダンスの増加はほとんど認められなかった．この結果より，新規電解液は電極/電解液界面劣化が抑制され，容量維持率が向上したと考えられる．

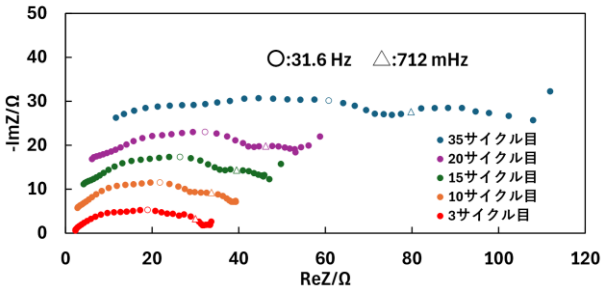


図 1. 現行電解液を用いた Gr ハーフセルの SOC50%における瞬間のインピーダンススペクトル

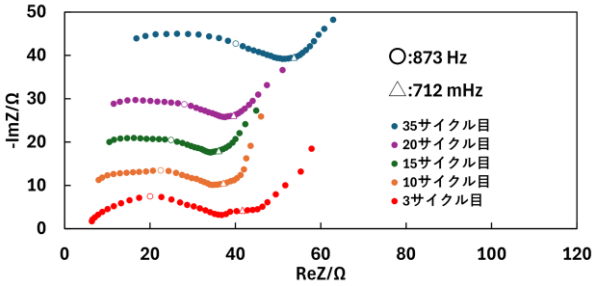


図 2. 新規電解液を用いた Gr ハーフセルの SOC50%における瞬間のインピーダンススペクトル

(1) 向井孝志，境哲男，柳田昌弘，表面技術，70，302(2019)
(2) 竹内一輝ら，「環構造に着目した新規リン酸エステル溶媒の設計と LIB の高温・高電圧安定性向上」第 65 回電池討論会，2024 年

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金属 Mg 電析に及ぼす多孔体酸化皮膜の影響

○浅川 空[1]，岩井 愛[2]，松井 雅樹[3]，北野 翔[2]，伏見 公志[2]，幅﨑 浩樹[2] (北大院総化[1]，北大院工[2]，北大院理[3])

Effect of porous oxide film structure on Mg electrodeposition

Sora Asakawa,[1] Mana Iwai,[2] Matsui Masaki,[3] Kitano Sho,[2] Fushimi Koji,[2] and Habazaki Hiroki[2] (Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ,[1] Fac. Eng., Hokkaido Univ.[2], Fac. Sci., Hokkaido Univ.[3])

１．目的

近年普及しているリチウムイオン電池に用いられるリチウム(Li)は，資源が乏しく高価であるため，持続可能な電池材料の開発が求められている．マグネシウム(Mg)は，理論上 Li より高い体積比エネルギー密度を有し，地球上に豊富に存在するため，新たな蓄電池材料として期待されている．一方，Mg 二次電池は充放電時，電極表面へデンドライト状の不均一な Mg 析出を生じ，セパレーターを突き破り短絡することが課題である．アルミニウム(Al)を酸性水溶液中でアノード酸化すると，多孔体酸化皮膜が形成され，その細孔間距離や膜厚は印加電圧や電気量により制御可能であることが知られている．この多孔体構造を Mg 電析の「型」として用いることにより，Mg の均一析出を誘起できると考えた。一方，酸化皮膜底部には絶縁体であるバリヤー層が形成されるため，Mg 電析を阻害することが課題である．本研究においては，Al のアノード酸化によってポーラス型酸化皮膜を形成したのち，アノード分極および酸性水溶液浸漬によって皮膜底部の構造制御を行い，Mg 電析のためのパスを形成した酸化皮膜試料を電極として用いることにより，Mg の析出開始点を制御し電極表面への Mg の均一な析出を試みた．

２．実験

試料として超音波洗浄および電解研磨を行った Al 板(純度 99.99 wt%)を用いた．電解研磨後の Al 試料を 0.3 M リン酸水溶液(283 K)中，100 V の定電圧アノード酸化を 60 min 行うことにより，多孔体酸化皮膜を形成した．酸化皮膜形成試料を 1 M NaCl/エチレングリコール溶液(283 K)にて 90 V の定電圧アノード分極を 5 min 行ったのち，5 wt%リン酸水溶液(303 K)に最大 50 min 浸漬することにより，皮膜の一部を溶解した．Ar 雰囲気のグローブボックス内において，正極を Mg 箔，負極を酸化皮膜形成 Al 試料，電解液をグリニャール試薬(エチルマグネシウムクロリド：塩化ジエチルアルミニウム：THF = 2：1：7)とする電気化学セルを組み立てた．i = 1 mA cm^{-2} の定電流電解を最大 5 C 行うことによって Al 表面に析出した Mg の構造を，走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，多孔体酸化皮膜形成後，アノード分極および酸性水溶液浸漬を行った後の試料断面の SEM 像を示す．アノード酸化直後のバリヤー層は，比較的緻密な構造をもつ(Fig. 1a)．この試料を NaCl/エチレングリコール溶液にてアノード分極すると，バリヤー層の一部に微小な欠陥部が形成され(Fig. 1b)，その後の酸性水溶液浸漬によってバリヤー層の厚さは数十 nm まで減少し，そのほとんどは貫通している様子が観察される(Fig. 1c)．本プロセスにより，Al 表面上に貫通細孔をもつ酸化物多孔体層が形成できた．

Fig. 2a に，電解研磨のみを行った Al 試料を電解液に浸漬して定電流電解した表面の SEM 像を示す．球状の Mg が局所的に析出しており，Al 素地が大きく露出している様子が観察される．一方，Fig. 1c の構造制御 Al 試料を用いて同様に定電流電解を行うと(Fig. 2b)，より小さな球状およびブロック状の Mg が試料表面全体に析出することが確認された．したがって，本研究において作製した酸化物多孔体層を有する Al 試料を Mg 電析用基板として用いることにより，Mg の均一な析出を誘起できることが示唆された．

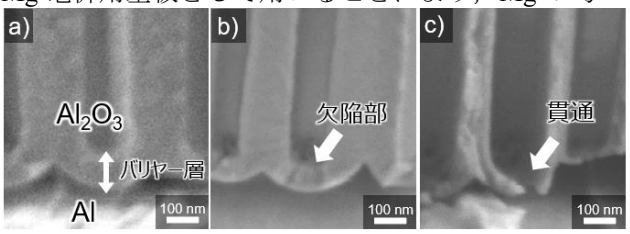


Fig. 1. 多孔体酸化皮膜底部に及ぼすアノード分極および酸性水溶液浸漬の影響, (a)アノード酸化後, (b)アノード分極後, (c)酸性水溶液浸漬後.

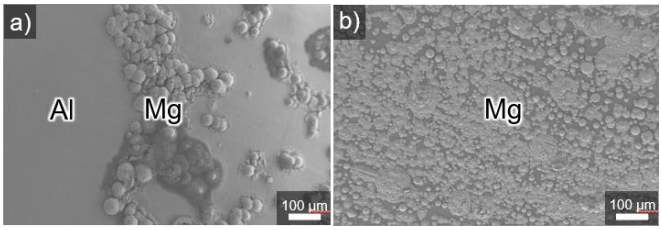


Fig. 2. Mg の析出形態に及ぼす電極表面構造の影響, (a)電解研磨 Al, (b)構造制御 Al/Al_2O_3.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-2(工学部棟1階 工27) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 14:30 ~ 15:15 S6-2(工学部棟1階 工27)

セッション11（一般講演・学生講演）

座長:松井 雅樹(北海道大学)

主催：電池技術委員会

14:30 ~ 14:45

[S6-2_2_15]

マグネシウム蓄電池正極材料MgV_2O_4の局所構造と正極特性

〇石田 直哉[1]、窪田 啓吾[1]、小島 敏勝[1]、清原 慎[2]、熊谷 悠[2] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所、2. 東北大学)

14:45 ~ 15:00

[S6-2_2_16]

Mg_{1+2} Fe_{2} $_{3}$ V O_4ナノ粒子の正極特性と平均・局所・電子構造の合成・組成依存性評価

〇小泉 一馬[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)

15:00 ~ 15:15

[S6-2_2_17]

Mg二次電池正極材料$0.4MgCo_{1.4}Mn_{0.6}O_4$—$0.6Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の電池特性および結晶・電子構造

井手本 康[1]、〇濱田 叡思[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

マグネシウム蓄電池正極材料 MgV_2O_4 の局所構造と正極特性

〇石田直哉 [1]，窪田啓吾 [1]，小島敏勝 [1]，清原慎 [2]，熊谷悠 [2]（産総研 [1]，東北大 [2]）

Local structure and cathode properties of magnesium battery cathode material MgV_2O_4

Naoya Ishida,[1] Keigo Kubota,[1] Toshikatsu Kojima,[1] Shin Kiyohara,[2] and Yu Kumagai[2] (AIST,[1] Tohoku Univ.[2])

１．目的

マグネシウム蓄電池は資源制約フリーかつ高温でも安全な金属マグネシム負極を用いることを特徴とした次世代蓄電池の一つである。しかし、エネルギー効率と可逆性に優れた正極材料は Mo_6S_8 系 (1 V 級, 約 80 mAh/g)に限られており、高エネルギー密度の正極材料を探す必要がある。スピネル型 MgV_2O_4 は、室温 2C レートにおいて 100 mAh/g を 300 サイクル維持できる有望材料であるが、その容量は $V^{3+/2+}$の還元・酸化による理論容量の 1/3 程度 [1] であり高容量化の検討余地がある。我々は既に、イオン液体系電解液を用いて $V^{3+/4+}$の酸化・還元すなわち Mg^{2+}脱離を利用した高容量化を検討したが、固相法に基づく MgV_2O_4 では微粒化しても既報の容量を超えられないことが分かった。この原因は、形態由来と局所的な岩塩化に由来すると考えられる [2]。本研究は、これまで検討してきた固相法に加えてソルボサーマル法 [1] による MgV_2O_4 の合成を試み、正極特性および結晶・局所構造におけるソルボサーマル法の利点を明らかにすることを目的とした。

２．実験

固相合成された MgV_2O_4 を遊星型ボールミルにより粉砕して MgV_2O_4 微粒子(BM-MVO)を得た。比較としてソルボサーマル法 [1] を経由した MgV_2O_4(ST-MVO)を合成した。ソルボサーマル法については、反応時間を 12 時間から 36 時間の範囲で検討した。各試料について XRD と SEM-EDX により相同定と形態観察および化学分析を行った。さらにリートベルト法により結晶構造解析を行った。局所構造について、Mo Kα 線源 XRD 装置 (Rigaku SmartLab)により 3 ～ 150°までの 2θ 範囲を測定した全散乱データを取得して解析した。第一原理計算により Mg^{2+}の脱離時における安定性を評価した。正極特性は、0.3 M [Mg(G4)][$TFSA_2$]/[Pyr13][TFSA] 電解液、Mg 対極、および Ag 参照極を利用した三極式ラミネートセルにおいて、90℃の充放電試験によって評価した。電位範囲は 1.0 V ～ -1.6 V vs. Ag/Ag^+ (3.6 V ～ 2.0 V vs. Mg/Mg^{2+}相当)で実施した。

３．結果および考察

リートベルト解析の結果、ST-MVO は BM-MVO と同様に局所的に岩塩化したスピネル構造を示したが、16c の占有率は約 4 割低減され、より正スピネルに近い結晶構造を持つ微結晶子を得ることに成功した (Fig. 1)。既報 [1] 同様に cactus like 粒子を示しており、Mg/V 組成は主に 1/2 の定比であるが 1+x/2-x 組成の粒子も含まれることが分かった。充放電試験の結果、BM-MVO は充電過程で顕著に副反応が生じており、90 mAh/g 程度の容量を示した。副反応は粉砕による特に微細な粒子が分解したと考えられる。一方、ST-MVO は副反応が抑制されただけではなく、分極も顕著に低減でき 150 mAh/g 以上の容量を示した。既報 [1] の 2 V までの充電に対して、より高い電位まで充電したことで Mg^{2+}の脱離が可能となり、$V^{3+/4+}$の酸化還元反応によって高容量化したと考えられる。ソルボサーマル法は、試料の局所岩塩構造を抑制し、かつ cactus like 構造により Mg^{2+} の脱離挿入を促進すると結論付けられる。

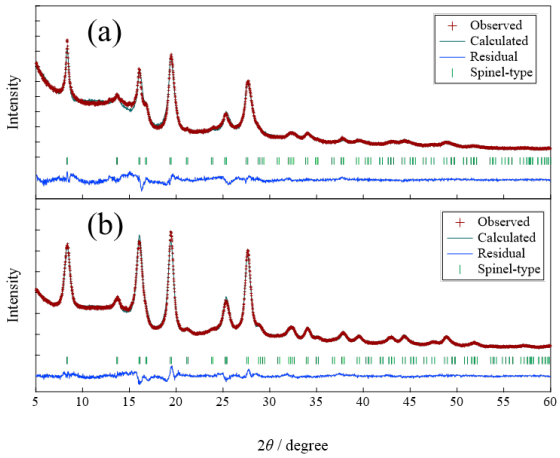


Fig. 1 Rietveld refinements of XRD patterns of (a) BM-MVO and (b) ST-MVO.

(1) Q. Ding, T. Han, T. Zhou, X. Lin, J. Liu, *Chem. Dur. J.* **30**, e202302978 (2024).
(2) 石田直哉, 窪田啓吾, マセセタイタス, 坂尾光正, 日本セラミックス協会 2025 年年会, 2H10 (2025).

[謝辞]
本研究の一部は、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）、JPMJGX23S1「資源制約フリーを目指したマグネシウム蓄電池の研究開発」の支援を受けたものです。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$Mg_{1+2x}Fe_{2-3x}V_xO_4$ ナノ粒子の正極特性と平均・局所・電子構造の合成・組成依存性評価

○小泉 一馬，北村 尚斗，石橋 千晶，井手本 康（東理大）

Evaluation of synthesis condition and composition dependences of cathode properties, average, local, and electronic structures of $Mg_{1+2x}Fe_{2-3x}V_xO_4$ nanoparticles

Kazuma Koizumi, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. Science)

１．目的

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度と長寿命により幅広く利用されているが、近年の大型用途への展開により、安全性や資源制約の課題が顕在化している。特にリチウム金属のデンドライト形成による短絡リスクや資源の偏在性が問題視されている。このような背景から、負極に Mg 金属を用いたマグネシウム二次電池が注目されている [1]。Mg の資源は豊富であり、Li に比べて高い理論容量と安全性を持つが、正極材料内でのイオンの拡散が遅く実用化には課題が残る。そこで本研究では、$MgFe_2O_4$ 正極にバナジウムを部分置換し、容量や拡散特性の改善を試みた。さらに焼成温度の影響を評価し、平均・局所構造や電気化学特性との関係を Rietveld 解析や全散乱測定を通じて明らかにし、マグネシウム二次電池の材料設計に資する知見を得ることを目的とした。

２．実験

本研究ではバナジウムを 5 価で置換するため、$Mg_{1+2x}Fe_{2-3x}V_xO_4$ (MFVO)に着目した。原料に硝酸マグネシウム水溶液と硝酸鉄水溶液、酸化硫酸バナジウムの水溶液を用い逆共沈法により合成した。このとき焼成温度の影響を検討するため、300℃, 350℃, 400℃, 500℃で焼成を行った。各々の試料の相の同定と格子定数の算出には粉末 X 線回折測定を用い、金属成分の組成分析には ICP 発光分光分析（ICP-AES）を用いた。また、正極特性は三極式セルを用いて 90℃における放充電試験（電解液: 1.0 M Mg $[TFSA]_2$ / G3、負極: AZ31、参照極: Ag）により評価した。さらに、放射光 X 線回折測定（BL19B2, SPring-8）により得られた回折パターンを用いて Rietveld 法（Rietan-FP）により平均構造を解析した。また、X 線全散乱測定（BL04B2，SPring-8）を行い、逆モンテカルロ法（RMCProfile）により局所構造を検討した。電子構造については X 線吸収微細構造測定により評価した。

３．結果および考察

種々の組成の MFVO について粉末 X 線回折測定を行った結果、MFVO の主要なピークは立方晶のスピネル型構造に帰属された。一方、ピーク強度が低く、ブロードであったため、極めて小さい試料が得られたと考えられる。組成と焼成温度が異なる MFVO について放充電試験を行った。その結果、バナジウム置換後の試料（x = 0.06）が無置換体 MFO よりも優れた正極特性を示すことが明らかになった。また、焼成温度については 350℃、400℃の場合のほうが他の焼成温度よりも正極特性が高い傾向が見られた。このように正極特性が変化した要因を明らかにするため、放射光 X 線回折データを用いて Rietveld 解析を行い（Fig. 1）、各金属サイトの占有率や多面体の歪みを検討した。その結果、結晶構造の歪みはバナジウム置換によって改善されていないが、マグネシウムの拡散経路を形成する 8*a* サイトの Mg の占有率が大幅に増加していることがわかった。これにより、拡散可能な経路が増えたことが容量向上の要因だと考えられる。また、X 線全散乱の結果から求めた MFVO の全相関関数から、置換によってマグネシウムと鉄のカチオンミキシングが減少したことが確認でき、Rietveld 解析の結果と一致していた。さらに各元素周辺の局所構造に関する詳細な知見を得るため、逆モンテカルロ法により局所構造を検討した。

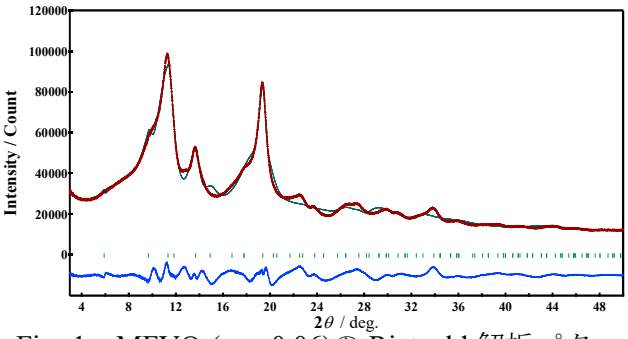


Fig. 1　MFVO (x = 0.06)の Rietveld 解析パターン

謝辞

本研究は JST 革新的 GX 技術創出事業(GteX) (JPMJGX23S1)の支援を得て実施した。関係各位に深く感謝する。

参考文献

(1) S. Okamoto et al., *Adv. Sci.*, **2**, 1500072 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Mg 二次電池正極材料 $0.4MgCo_{1.4}Mn_{0.6}O_4$—$0.6Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の電池特性および結晶・電子構造

井手本　康[1],○濱田　叡思[1]，石橋　千晶[1],北村　尚斗[1]（東理大[1]）

Battery properties, average and electronic Structures of $0.4MgCo_{1.4}Mn_{0.6}O_4$—$0.6Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ as a cathode material for Mg secondary battery

Yasushi Idemoto,[1]Satoshi Hamada,[1] Thiaki Ishibashi,[1] Naoto Kitamura[1] (Tokyo University of Science)

１．目的

現在広く用いられる Li イオン電池の代替として、2 価のイオンで高いエネルギー密度が期待でき、電池性能に悪影響を及ぼすデンドライトを形成しない Mg 二次電池が注目されている。しかし Mg イオンの正極内での拡散の遅さにより未だ実用化には至っていない。当研究室ではこれまでに、高い放電容量を示したスピネル型正極材料 $MgCo_{2-x}Mn_xO_4$ [1)]および良好なサイクル特性を示す $Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ [2)]を端成分に持つ $\alpha MgCo_{2-x}Mn_xO_4$—$(1-\alpha)Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$ の合成が行われ、α=0.3、x=0.6、y=0.15 の時に初回放電容量約 280mAh/g、19 サイクル後で約 260mAh/g と高い電池性能が確認された [3)]。本研究では更なるサイクル性能と放充電容量の向上のために、α=0.3 と近い固溶比である $0.4MgCo_{1.4}Mn_{0.6}O_4$—$0.6Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$(y=0.1、0.15、0.2)を合成し、充放電試験により電池特性の評価を行った。また、放射光Ｘ線回折測定による結晶構造の解析を行い、電池特性との関係を検討することを目的とした。

２．実験

試料合成には逆共沈法を用いた。各金属硝酸塩水溶液を所定比で混合した後、Na_2CO_3aq に滴下し生じた沈殿物を乾燥し、ボールミル後 500℃で本焼することで $0.4MgCo_{1.4}Mn_{0.6}O_4$—$0.6Mg(Mg_{0.33}V_{1.67-y}Ni_y)O_4$(y=0.1、0.15、0.2)を得た。さらに得られた試料に対し電気特性を向上させるためにカーボンコートを行った。この試料について X 線回折による相の同定、ICP による金属組成の決定を行った。また、三極式セルを用いて 90 ℃における充放電試験（電解液：0.5M[Mg(G4)][TFSA]$_2$/PYR13TFSA（以下、G4 電解液）、セパレーター：glass fiber filter、正極；活物質：SuperC65:PTFE=5:5:1(wt%)負極；AZ31(Mg:Al:Zn=96:3:1 wt%)、参照極；Ag）を行い電池特性について評価した。さらに放射光 X 線回折測定（BL19B2,SPring-8）により得られた回折パターンを用いて Rietveld 法（Rietan-FP）により平均構造、電子構造の検討を行った。

３．結果および考察

得られた試料に対して粉末 X 線回折を行った結果 y=0.1、0.15、0.2 のどの試料も副相は確認されず、単一相の *Fd*-3*m* のスピネル構造に帰属された。これらの試料に対し G4 電解液を用いた 90℃における充放電試験を行った。y=0.1,0.15 についての充放電試験の結果を Fig1,2 に示す。y=0.1 では初回放電容量は約 116mAh/g であり先行研究と比較すると小さな値となったが、サイクルを重ねるごとに容量が増加し、17 サイクル目で約 270mAh/g、27 サイクル目で約 280mAh/g と理論容量に近い放電容量を示し、30 サイクル以上の安定したサイクル性能も確認できた。y=0.15 では、初回放電容量約 104mAh/g、7 サイクル目において約 208mAh/g という結果が得られ、y=0.1 の時と同様にサイクルを重ねるごとに放電容量は増加傾向であった。y=0.2 では分極の増大が見られ、優れた電池特性を得られなかった。以上の結果より y=0.1 が最も優れた電池性能を示すことが明らかになった。このような正極材料の特性変化の要因を明らかにするため、放射光 X 線回折を用いた Rietveld 解析及び MEM 解析を行い各サイトの金属占有率及び拡散経路の電子密度を検討した。その結果、y=0.1 において 8a サイトの平均結合長が最も長く電子密度も低かったことで Mg の拡散が起こりやすくなったことが電池特性向上の一因であると考えられる。

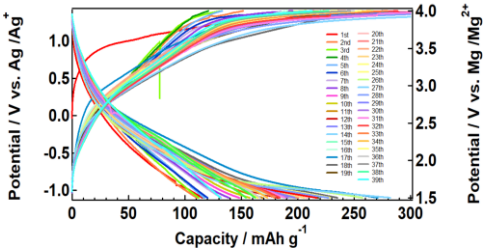


Fig1.　充放電曲線(y=0.1)

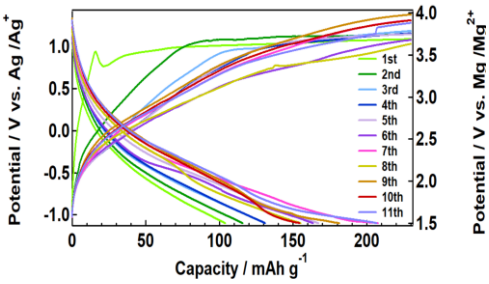


Fig2.　充放電曲線(y=0.15)

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 , *PRIME2024,* **A09-1422**, Honolulu, HI(2024)

謝辞　本研究の一部は JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）、JPMJGX23S1 の支援を受けたものであり、関係各位に深く感謝します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 9:30 ~ 10:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション7（学生講演）

座長:西川 慶(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

主催：電池技術委員会

9:30 ~ 9:45

[S6-3_2_01]

導電材添加量がSD-SiC/C負極活物質としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動に与える影響

〇武田 知也[1]、中西 健人[1]、清水 吉大[1]、白井 健士郎[1]、今井 崇人[1]、大柳 満之[1] (1. 龍谷大学)

9:45 ~ 10:00

[S6-3_2_02]

SD-SiC/Si/Cを負極活物質とするリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇中西 健人[1]、武田 知也[1]、清水 吉大[1]、白井 健士郎[1]、今井 崇人[1]、大柳 満之[1] (1. 龍谷大学)

10:00 ~ 10:15

[S6-3_2_03]

Si負極への高速Liプレドープを指向した芳香族系還元媒体に関する研究

〇佐久間 鈴花[1]、小原 三慶[1]、戸田 玲音[1]、東 翔太[2]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 東京高専)

10:15 ~ 10:30

[S6-3_2_04]

ポーラスシリコンナノワイヤーを用いたリチウムイオン電池の負極材料の開発

〇白井 颯馬[1]、石井 陽祐[1]、加藤 慎也[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

導電材が SD-SiC/C を負極活物質としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動に与える影響

〇武田知也 [1]，中西健人 [1]，永易 佑都 [2]，清水吉大 [1]，白井健士郎 [1]，今井崇人 [1]，大柳満之 [1]
（龍谷大 [1]，日本ルツボ [2]）

Influence of conductive additive on the electrochemical performance of SD-SiC/C anodes in Lithium-ion half-cells.

Tomoya Tekeda,[1] Kento Nakanishi,[1] Yuto Nagayasu,[2] Yoshihiro Shimizu,[1] Kenshiro Shirai,[1] Takahito Imai,[1] and Manshi Ohyanagi[1] (Ryukoku Univ.[1], Nippon Crucible Co., Ltd.[2])

１．目的

リチウムイオン電池の負極材料には黒鉛が用いられているが、放電比容量が 372 mAh/g と限られるため、より比容量の大きい活物質の開発が求められている。Si はその候補として期待されており、Li のホストとして作用した場合、負極において $Li_{15}Si_4$ のような化合物を形成する。この場合、放電比容量は 3579 mAh/g と報告されているが [1]、Si は 4 倍にも及ぶ体積膨張を起こし、サイクル特性に課題がある。一方、閃亜鉛鉱構造を有する InSb では、Li のホストとして作用したとき、5.6%という低い膨張率を示したことが報告されている [2]。閃亜鉛鉱構造における四面体サイトや八面体サイトのすべてが Li のホストとして作用した場合、同じ構造の β-SiC の理論比容量は 1336 mAh/g と計算できる。我々のグループでは、高エネルギーボールミルにより積層不規則構造(stacking-sequence disordered : SD)を示す SiC を導電材の C に包埋される形で SD-SiC/C を作製することにより、SD-SiC が LIB の負極材として作動することを報告してきた。本研究では導電添加材としての Fe やアセチレンブラック(AB)が SD-SiC の充放電挙動に与える影響を調べた。

２．実験

Si と G(天然黒鉛)を窒化ケイ素製或いは硬質ステンレス製のボールと容器を用いて、高エネルギーボールミルを通したメカノケミカル反応により SD-SiC:C=40:60, 80:20 in wt% (SD-SiC/C)粉末を作製し活物質として用いた。活物質、導電材、バインダー、増粘剤を所定の重量比で調整し、蒸留水を溶媒として負電極用スラリーを Cu 製集電体に塗布し、真空乾燥(80 ℃, 12 hrs)を行い電極の作製を行った。導電材として、硬質ステンレスボールや容器を使用した場合には Fe が 4.0 wt%混入し、AB は、0-7.5 wt%とした。作製した電極を作用電極に、対極に市販の Li 箔を用いリチウムイオンハーフセルを作製し充放電試験を行った。

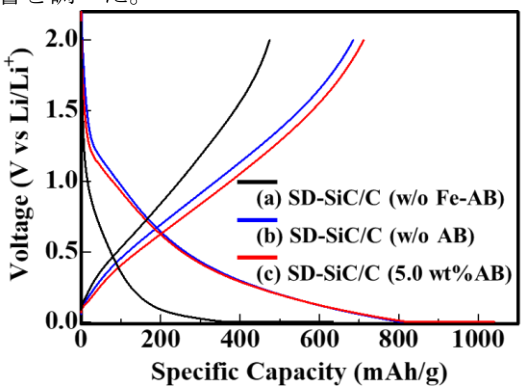


Fig.1 Initial charge-discharge curves of (a) SD-SiC/C (w/o Fe-AB), (b) SD-SiC/C (w/o AB), (c) SD-SiC/C (5.0 wt%AB), (b,c) containing 4.0 wt% of Fe.

３．結果および考察

Fig.1 は、(a) SD-SiC/C (w/o Fe-AB)、(b) SD-SiC/C (w/o AB)、(c)SD-SiC/C (5 wt%AB)の充放電曲線である。(b)と(c)には、4.0 wt%の Fe が含まれる。Li と反応しないことが知られている Fe 成分は、導電材として作用し、放電比容量を著しく向上させた。AB の添加は、僅かに放電比容量を増加させた。一方、SD-SiC:C=80:20 in wt%の組成における SD-SiC/C 粉末の XRD、XPS、放電容量の測定から、過剰 C は、SD-SiC に取り込まれ、SD-SiC_{exess} を形成し、また凝集した SD-SiC に取り込まれる不活性な C として、Li イオンのホストとして作用しないことが示唆された。今回の SD-SiC:C＝40:60 in wt%の粉体にも一定量、SD-SiC に取り込まれた C や不活性な C があると考えられる。Fig.2 は、導電材 Fe や AB の量が異なる負極(不活性 C 成分を含む)を用いた初期放電比容量を示している。導電材として添加した AB の効果より、混入した Fe 成分の導電材としての効果が高いことが分かった。

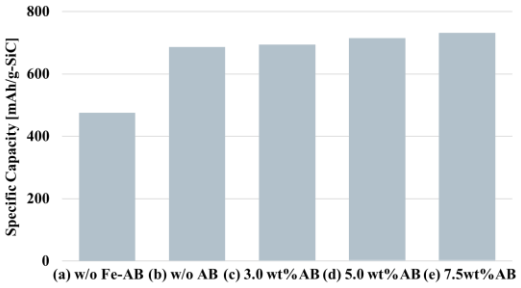


Fig.2 Initial discharge specific capacity calculated for active materials; (a) SD-SiC/C (w/o Fe-AB), (b) SD-SiC/C (w/o AB), (c) SD-SiC/C (3.0 wt%AB), (d) SD-SiC/C (5.0 wt%AB), (e) SD-SiC/C (7.5 wt%AB), (b)-(e) containing 4.0 wt% of Fe.

(1) G. Chuanhai et al. *J. of Energy Storage,* 41, 102930 (2021)
(2) J.T. Vaughey, J. O'Hara, M.M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3 (2000) 13–16

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SD-SiC/Si/C を負極活物質とするリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇中西健人 [1]，武田知也 [1]，清水吉大 [1]，白井健士郎 [1]，今井崇人 [1]，大柳満之 [1]（龍谷大 [1]）

Charge-discharge behavior of lithium-ion half-cell with SD-SiC/Si/C as anode material.

Kento Nakanishi,[1] Tomoya Takeda,[1] Yoshihiro Shimizu,[1] Kenshiro Shirai,[1] Takahito Imai,[1] and Manshi Ohyanagi[1](Ryukoku Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン二次電池の活物質として、理論比容量が 372mAh/g である黒鉛材に替わる高比容量の負極材の開発が盛んに行われている [1]。Si は、その代表例として期待されており、リチウム化前後での膨張・収縮を吸収するための検討が精力的になされている。一方、閃亜鉛鉱構造を有する InSb では 5.6%という低い膨張率が報告されており、同じ構造の β-SiC についても、理論比容量は 1336 mAh/g と従来の負極材よりも高く、多くの研究が報告されている [2-3]。しかし、β-SiC は、半導体特性を持つが導電体ではないので、ナノ粒子の周辺に導電性の炭素材が必要と考えられる。β-SiC と同様に四面体、八面体サイトがあるので Li のホストとして期待できる積層不規則構造(Stacking-sequence disordered: SD)を持つ SiC を高エネルギーボールミルにより合成し、SD-SiC ナノ粒子を導電材の C に包埋される形で作製することで、LIB の負極材として作動することを既に報告している。本研究では、SD-SiC 粉末の合成時間を短く設定することにより SD-SiC/Si/C 負極活物質を合成した。Si 粒子の表面で C と反応して SD-SiC が生成し、未反応部として粒径が小さくなった Si 粒子を含む SD-SiC/Si/C 負極活物質を用いてリチウムイオンハーフセルを作製し、充放電挙動を調べた。その結果、SD-SiC と Si が Li のホストとして作用したことが分かったので報告する。

２．実験

天然黒鉛とシリコンを 1:1(in mol%)になるように調整し、未反応の C と Si が残るように、反応時間を調整して SD-SiC/Si/C を合成した。合成した SD-SiC/Si/C 粉末は、導電材と結着剤と増粘剤を重量比 70:15:7.5:7.5 になるように混合し、銅集電体に塗工を行い、電極の作製を行った。電池試験用ハーフセルの作製は負極に SD-SiC/Si/C、対極に Li 箔、電解液に 1 M $LiFP_6$/(EC:DEC)=(50:50 vol%)を用いた。電気化学的評価として、ポテンショガルバノスタットを用いて充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 は SD-SiC の合成時間 12 時間と 9 時間の XRD である。それぞれの Si 含有量を調べるために、高エネルギーボールによりそれぞれ SD-SiC と MG-Si を作製し、SD-SiC に MG-Si を加えていき、その強度比から Si 含有量を推定した。そこから、合成時間 12 時間の粉末は約 3 wt%、合成時間 9 時間の粉末は約 20 wt%程度の遊離 Si が含まれていると推定できた。

Fig.2 は SD-SiC の合成時間 12 時間と 9 時間の初期充放電曲線である(a: 50mA/g, b: 100mA/g)。合成時間 12 時間の初期放電比容量は 339 mAh/g-(SD-SiC/Si/C)であり、5 サイクル目には 3.5％上昇した。合成時間 9 時間の初期放電比容量は 1131 mAh/g-(SD-SiC/Si/C)であり、5 サイクル後に 4.7％減少した。また両電極ともに dQ/dV から 0.5V 付近に見られる Si に帰属できる鋭いピークと同じく 0.5V 付近を中心とした SD-SiC に帰属できる幅広いピークが確認された。以上の結果から、SD-SiC は Li のホストとして作用すると同時に、Si の体積膨張と収縮を緩和する役割も果たすことで、放電比容量の急激な低下を抑制できたと考えられる。

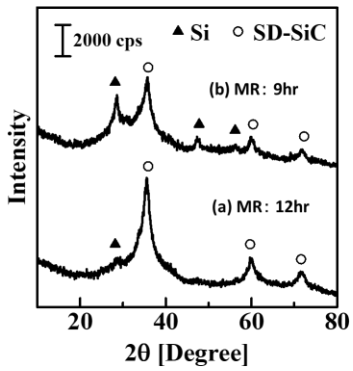


Fig.1 XRDPs of SD-SiC with unreacted Si and C synthesized by mechanochemical reaction for varying durations: (a) 12hr and (b) 9hr.

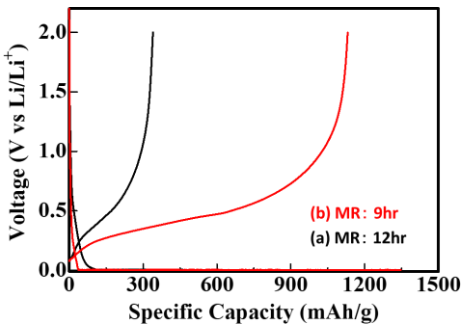


Fig.2 Initial charge-discharge curves of SD-SiC with unreacted Si and C synthesized by mechanochemical reaction for varying durations: (a) 12hr and (b) 9hr.

(1)A. Ramar, K. Sanjana, et al, *Chemical. Eng. J* **491** (2024)151921
(2)J.T. Vaughey, et al, *Electrochem. Solid-State Lett*. **3** (2000) 13–16.
(3)R. Nandan et al.. *ACS Appl Energy Mater* **7** (2024)2088-2100.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Si 負極への高速 Li プレドープを指向した芳香族系還元媒体に関する研究

○佐久間鈴花 [1], 小原三慶 [1], 戸田玲音 [1], 東 翔太 [2], 小沢文智 [1], 齋藤守弘 [1] (成蹊大 [1], 東京高専 [2])

Study on Aromatic Compound-based Reducing Agents for High-rate Li Pre-doping of Si Negative Electrodes

Suzuka Sakuma,[1] Minori Obara,[1] Reo Toda,[1] Shota Azuma,[2] Fumisato Ozawa,[1] Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.,[1] NITTC[2])

1．目的

近年, 脱炭素社会の実現に向けて電気自動車(EV) へのシフト加速のため, 高エネルギー密度かつ低コストな先進 Li イオン電池の開発が急務となっている. Si は Li 金属と同等程度の理論容量(3580 mAh g^{-1})を有しており, かつ不均一な Li 析出による内部短絡が起きにくいため負極材料として注目されている. しかし, Si を負極として用いると, 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いため予め Li 合金化(Li プレドープ)しておく必要がある [1]. 我々は, これまでに 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 合金化深度に大きな影響を与えることを報告してきた [2]. 本研究では,還元媒体として種々の芳香族化合物を用いた場合の Li プレドープ溶液の溶媒和構造と平衡電位の相関性を明らかにすると共に, 高速 Li プレドープを可能とする芳香族化合物の探索を検討した.

2．実験

2-Methyltetrahydrofuran (MeTHF)にナフタレン(NTL), またはビフェニル(BP)をそれぞれ添加し, 0.1 M 濃度の溶液を調製した. そこに過剰量の Li 金属を反応させ, Li プレドープ溶液が生成していく際の平衡電位測定を行った. Si 電極は, Si 粉末, ケッチェンブラック, ポリイミドを重量比 80 : 5 : 15 で混錬したスラリーを Cu 箔に塗布・乾燥させて作製した. Li プレドープは, ステンレス鋼製の密閉セル内に Si 電極, セパレータ, Li 箔を順に積層し, NTL または BP の MeTHF 溶液を 0.2 mL 添加して 1～3 h 静置することで施した. 処理後の Si 電極は Dimethyl carbonate (DMC)で洗浄した. また, 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, 電圧範囲 0.02～1.5 V にて定電流充放電試験を行った. 各溶液中の溶媒和構造は, HF 法にて構造最適化後, 更により精度の高い DFT 法にて最適化し決定した.

3．結果および考察

Fig. 1 に, NTL 及び BP 溶液を用いた Li プレドープ溶液生成時の電位変化を示す. Li が完全に反応し終わり電位が安定する電位を平衡電位とすると, Li-NTL 及び Li-BP 溶液の平衡電位はそれぞれ 0.11 V と 0.07 V となり, いずれの平衡電位も Li_2Si 合金化電位である 0.3 V vs. Li/Li^+を下回り, Si へ Li プレドープが進行することを示唆している. 特に, BP 溶液では常温常圧下で最も高深度な $Li_{3.75}Si$ 合金化を可能とする 0.1 V vs. Li/Li^+ 以下を示すことから, より速やかな Li プレドープが期待できる.

Fig. 2 に, DFT 計算により最適化された NTL 及び BP 溶液における溶媒和構造を示す. 各構造の HOMO エネルギーは Li-NTL で –3.52 eV, Li-BP で–2.31 eV であった。これより, Li-NTL に比べて Li-BP は高い HOMO エネルギーを有することから, より強い還元力を持つと考えられる. 一方で, LUMO エネルギーは Li-NTL が 0.219 eV であるのに対し, Li-BP が–0.345 eV と低い値を示すことからより還元力の強いジアニオンを形成しやすいことが示唆された. すなわち, 2 つのベンゼン環距離の延伸が平衡電位をより卑な電位に制御するための因子の一つであることを明らかにした。

実際の Li 合金化度を評価するための初回放電容量や生成したジアニオンの安定性など詳細な解析については当日議論する.

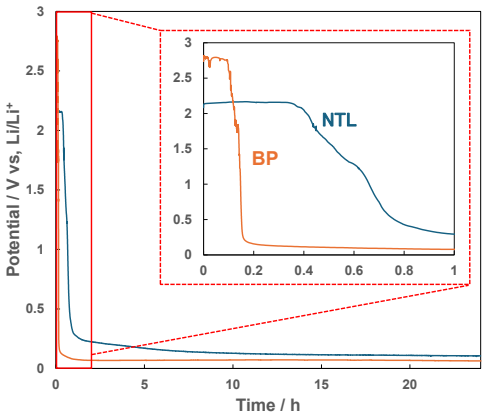


Fig. 1. Li-NTL 及び Li-BP 溶液生成時の電位測定(30°C).

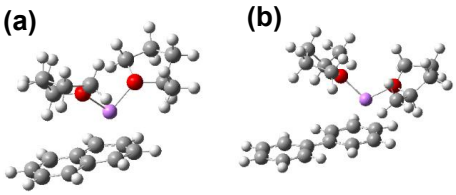


Fig. 2. DFT 計算にて構造最適化された (a) Li-NTL 及び (b) Li-BP 溶液の溶媒構造.

(1) M. Yus, R. P. Herrera, A. Guijarro, *Chem. - A Eur. J.*, **8**, 2574 (2002).
(2) M. Fukunishi, M. Saito, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 060534 (2022).

謝辞：本研究は, JKA 機械振興補助事業(2025M-346)及び NIMS 連携拠点推進制度の助成を受けて実施されました.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポーラスシリコンナノワイヤーを用いたリチウムイオン電池の負極材料の開発

○白井颯馬，石井陽祐，加藤慎也（名工大）

Development of Anode Materials for Lithium-Ion Batteries Using Porous Silicon Nanowires

Soma Shirai, Yosuke Ishii, and Shinya Kato (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

リチウムイオン電池は電気自動車や携帯機器の電源として広く普及しているが、さらなる高エネルギー密度化が求められている。その中で、シリコンは資源が豊富であり、理論容量が既存のグラファイトの約 10 倍と高いため、次世代負極材料として期待されている。しかし、充放電時におけるリチウムイオンの充填と放出による体積変化が大きいため、サイクルによる負極構造の崩壊と SEI の破壊と再形成を引き起こし、容量低下やサイクル特性の悪化を引き起こしてしまう。そこで本研究ではシリコン負極の体積膨張緩和とキャリアパス確保を両立させるため、ポーラス構造とワイヤー構造を併せ持つポーラスシリコンナノワイヤー（PSiNW）に着目し、その作製とリチウムイオン電池負極への応用を試みた。

２．実験

PSiNW は Metal Assisted Chemical Etching(MACE)法を用いて作製した。シリコンを硝酸銀とフッ酸の混合溶液中で銀めっきした後、フッ酸と過酸化水素の混合溶液中でエッチングすることにより PSiNW を得た。得られたナノワイヤーの構造は、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて詳細に評価した。さらに作製した PSiNW と CNT、PVDF を混合し、スラリーを作製した後、集電体上に塗布して負極を作製した。スラリーの作製においては、超音波洗浄機と自公転式攪拌機を用いた分散方法と、ボールミルを用いた分散方法の 2 種類を検討した。超音波洗浄機を用いた分散では、まず PSiNW を NMP 中に 60 分間分散させ、その後 CNT と PVDF を加えて自公転式攪拌機で 30 分間混合を行った。一方、ボールミルを用いた分散では、PSiNW、CNT、PVDF をボールミル容器に入れ、直径 2mm のボールを用いて 60 分間混合を行った。作製した負極はハーフセルで組み立て、充放電測定を行った。

３．結果および考察

TEM 観察によって作製したシリコンナノワイヤー内部に微細なポーラス構造が均一に形成されていることを確認した(Fig. 1 参照)。この構造的特徴は、体積膨張緩和にも寄与することで、高容量かつ高サイクル安定な負極材料としての可能性を示唆する。Fig.2 に超音波洗浄機および自公転式攪拌機で作製したものと、ボールミルを用いて作製した負極のサイクル特性を示す。この結果より、ボールミルを用いた混合方法の方が、放電容量の維持率が高いことが確認できる。これは混合方法の違いにより、各材料の分散状態が異なるためであると考えられる。また、両負極において放電容量が 2000mAh/g 以下と低い理由は、長時間大気中で混合を行ったことによる PSiNW の酸化が考えられる。本発表では、これらの作製条件の違いが負極性能に与える影響について報告する。

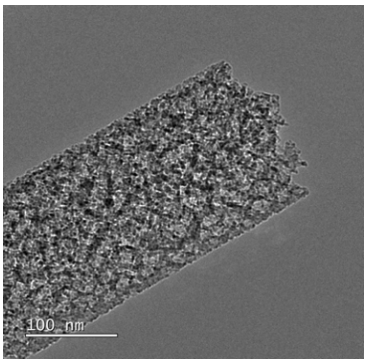


Fig.1 TEM image of PSiNW

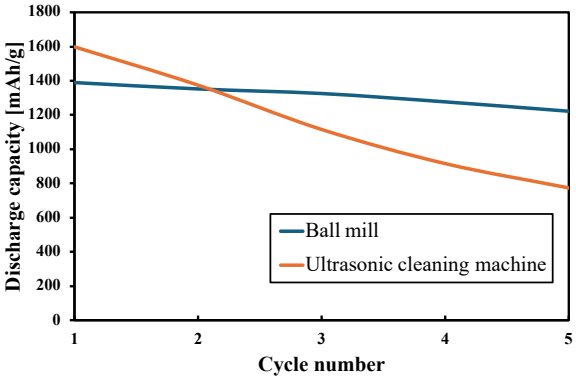


Fig.2 Cycle performance of two mixing methods

謝辞：本研究は競輪の補助および第一工業製薬株式会社からの CNT 分散液「エレクセル®PCC シリーズ」のご提供により実施しました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 10:30 ~ 11:30 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:小沢 文智(成蹊大学)

主催：電池技術委員会

10:30 ~ 10:45

[S6-3_2_05]

Li-Si合金の種々の組成に対する第一原理計算を用いた化学ポテンシャルと体積弾性率および体積膨張率の評価

〇太田 英明[1]、山本 雅博[1]、町田 信也[1] (1. 甲南大学)

10:45 ~ 11:00

[S6-3_2_06]

毬藻形状を有するルチル型$TiNbO_4$からなる電極のナトリウムイオン電池負極性能

〇池本 奈月[1,3]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、竹本 匡孝[1,3]、田中 俊行[4]、坂口 裕樹[2,3] (1. 鳥取大院持続性科学、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 鳥取県産業技術センター)

11:00 ~ 11:15

[S6-3_2_07]

ゲータイト粒子の性状制御とナトリウムイオン電池負極特性

〇黒川 晴己[1]、渡邊 浩康[1,2]、薄井 洋行[2,3]、道見 康弘[2,3]、花田 隆佑[2,3]、坂口 裕樹[2,3] (1. 戸田工業株式会社 創造本部、2. 鳥取大院工、3. 鳥取大GSC研究センター)

11:15 ~ 11:30

[S6-3_2_08]

一次炭化後に酸で洗浄した炭化脱脂綿のNa-ion二次電池負極性能の調査

〇安立 晴貴[1]、日野 瑠星[1]、藤井 勇生[1]、鈴木 純二[1] (1. 松江工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

Li-Si 合金の種々の組成に対する第一原理計算を用いた化学ポテンシャルと体積弾性率および体積膨張率の評価

〇太田英明 [1]，山本雅博 [1]，町田信也 [1]（甲南大 [1]）

Evaluation of Chemical Potentials, Bulk Modulus and Volume Expansion Ratio of Li-Si Alloys with Variety of Li Concentrations Using First-Principles Calculations

Hideaki Ohta,[1] Masahiro Yamamoto,[1] and Nobuya Machida[1] (Konan Univ.[1])

1．目的

リチウムイオン電池の負極として期待されるシリコンには、リチウムの挿入・脱離時に膨張・収縮による構造崩壊が生じて充放電サイクル特性の劣化が早まる問題がある。これに対処する知見を得るため Li-Si 合金に関して、従来は未検討の化学ポテンシャルと、未調査の組成や同素体も対象とした体積弾性率、およびリチウム挿入時の体積膨張率を、第一原理計算を中心としたシミュレーションにより求めた。

2．シミュレーション

対象とする結晶構造データは、Materials Project から入手し [1]、必要に応じて材料シミュレーションソフト NanoLabo を用いて変更した。それらに対して第一原理計算ソフト Quantum ESPRESSO を用いて凝集エネルギーや体積を計算した上で、化学ポテンシャルはリチウム組成比（図 1 の x）が隣接する構造間でギブズエネルギーの差を求めて算出し、体積弾性率は Rose のモデルを適用して算出した [2]。

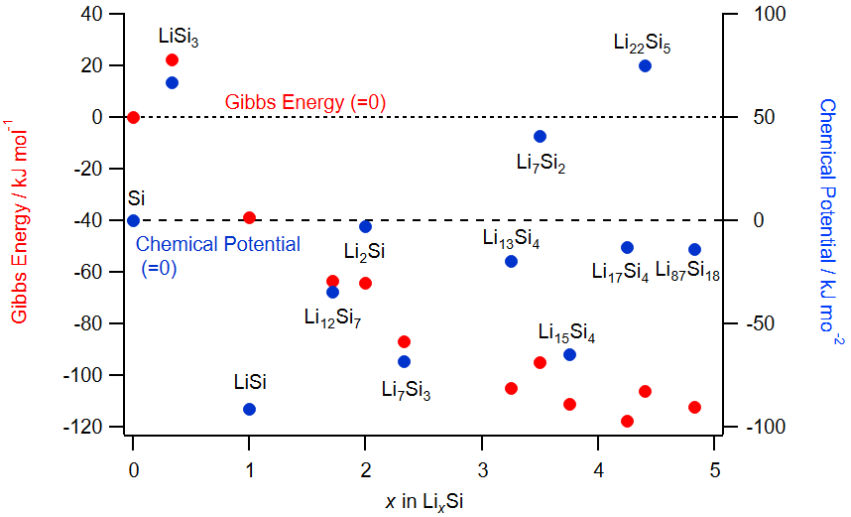


Fig. 1. Gibbs energy and chemical potential of Li–Si alloys calculated by first-principles methods

3．結果および考察

シミュレーションの結果、化学ポテンシャルについては Li の最大組成比 4.4 に至ると非常に大きな正値となった。そこに至る過程においても Li 挿入反応が容易でない組成のあることが示唆される結果が得られた。また体積弾性率に関しては、従来の研究結果とほぼ同じくリチウム組成比の増大につれて低下する傾向がみられた。また、未調査の同素体ではかなり低い値となることを見出した。さらに体積膨張率に関して、従来は未調査の組成を含めて計算を行い、リチウムの組成比にほぼ比例して体積が膨張する結果が得られた。

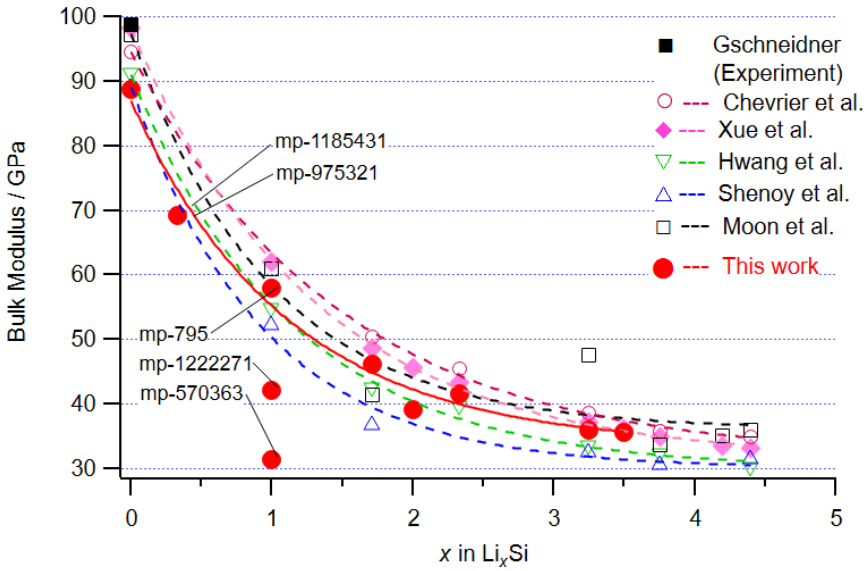


Fig. 2. Comparison of bulk modulus calculated by the first-principles calculations in this work and previous results of experiment and calculations

(1) A. Jain et al., APL Mater. 1, 011002 (2013).
(2) J. H. Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, Phys. Rev. Lett., **47**, 675 (1981).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

毬藻形状を有するルチル型 $TiNbO_4$ からなる電極のナトリウムイオン電池負極性能

〇池本奈月 [1,3]，薄井洋行 [2,3]，道見康弘 [2,3]，竹本匡孝 [1,3]，田中俊行 [4]，坂口裕樹 [2,3]
（鳥取大院持続性科学 [1]，鳥取大院工 [2]，鳥取大 GSC センター[3]，鳥取県産業技術センター[4]）

Anode Performance of Electrode Using Spherical Mesoporous Rutile $TiNbO_4$ for Sodium-Ion Batteries

Natsuki Ikemoto,[1,3] Hiroyuki Usui,[2,3] Yasuhiro Domi,[2,3] Masataka Takemoto,[1,3] Toshiyuki Tanaka,[4] Hiroki Sakaguchi[2,3]
(Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] Tottori Institute of Industrial Technology[4])

１．目的

資源が豊富で安価なナトリウムを電荷担体に用いたナトリウムイオン電池（NIB）が，電気自動車の駆動用電源として最近実用化されてきている．その普及を拡大させるためには充電時間の短縮が必要であり，高速充放電が可能な電極材料の探索が求められている．この課題に対し，われわれが新規 NIB 負極材料として見出してきたルチル型 $TiNbO_4$ 複合酸化物は Na^+拡散経路のサイズに対応する格子の *a* 軸長が大きいことから高速拡散に有利であり，特に有望な材料である [1]．$TiNbO_4$ は合成時の焼成温度が高くなると，*a* 軸長が拡大する一方で，結晶子サイズも増大することが知られている [2]．また，われわれは毬藻形状の TiO_2 が電解液との広い接触面積を有するため優れた NIB 負極性能を示すことも明らかにしてきた [3]．そこで本研究では，ルチル型 $TiNbO_4$ について合成条件の検討により Na^+拡散経路と結晶子のサイズを変え，さらに，その粒子形態を毬藻形状とすることで負極性能の向上を試みた．

２．実験

$TiNbO_4$ はゾルーゲル法により調製した [1,2]．エチレングリコール溶媒に，Ti 源（Titanium tetrabutoxide）と Nb 源（Niobium ethoxide）を加えて攪拌し，遠心分離により得られたゲル状沈殿物を洗浄・乾燥して前駆体粉末を得た．これを真空中において 600−1000 ºC で 2 時間焼成することによりルチル型 $TiNbO_4$ 粉末を調製した．導電助剤や結着剤を必要としないガスデポジション法により，$TiNbO_4$ を Cu 箔基板上に製膜した．これを試験極に用いて，対極には Na 金属を，電解液には濃度 1 mol dm^{-3} の $NaPF_6$/EC:DMC（$NaPF_6$: Sodium hexafluorophosphate, EC: Ethylene carbonate, DMC: Dimethyl carbonate）に添加剤として FEC（Fluoroethylene carbonate）を 10 wt.%溶解させたものを使用し，二極式コインセルを構築した．定電流充放電試験は，電位範囲を 0.005−3.000 V vs. Na^+/Na，充放電電流密度を 0.19−100*C*（1*C* = 262 mA g^{-1}），温度を 30 ºC として実施した．

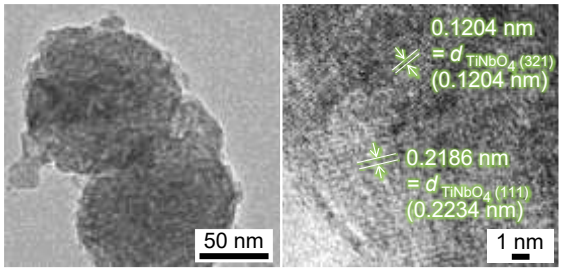


Fig. 1 TEM images of $TiNbO_4$ particles calcinated at 700 ºC.

３．結果および考察

透過型電子顕微鏡（TEM）観察の結果，700 ºC で焼成した $TiNbO_4$ は単結晶の一次粒子が凝集した毬藻形状を有することがわかった（Fig. 1）．また，既報の通り [2]，焼成温度の上昇にともない $TiNbO_4$ の Na^+拡散経路のサイズおよび結晶子サイズが増大することを確認した．Fig. 2 は，充放電の速度を変えた試験における $TiNbO_4$ 負極の放電（Na^+放出）容量を示す．低速充放電（0.19*C*）においては，焼成温度の低下にともない，放電容量が増加することが確かめられた．これは，多孔質構造内に電解液が浸透するため，結晶子サイズが減少すると電解液との接触面積が増大し，$TiNbO_4$ の利用率が向上したためと考えられる．一方，高速充放電（5*C*）の場合でも同様に放電容量が増加したものの 600 ºC 付近では減少し，700 ºC で焼成した $TiNbO_4$ が最も高い放電容量を示した．これは，700 ºC では 600 ºC の場合に比べて高速で Na^+を吸蔵できる広いサイズの拡散経路を有し，かつ，結晶子サイズがある程度小さいことで活物質の利用率が向上したためと考えられる．

本研究の一部は JSPS 研究費の助成を受けて実施したものであり，関係各位に感謝する．

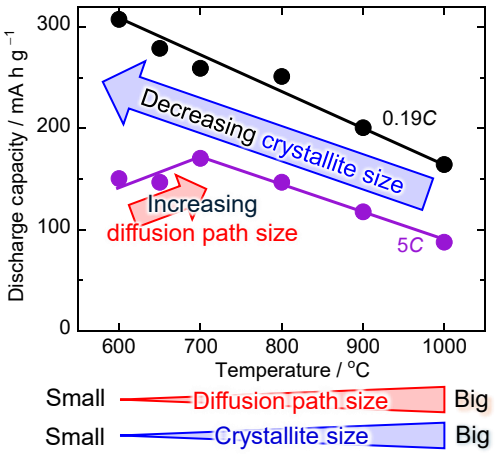


Fig. 2 Dependence of discharge capacity on calcination temperature of $TiNbO_4$ electrodes evaluated at 0.19*C* and 5*C*.

(1) H. Usui, Y. Domi, T. Tanaka, M. Takemoto, N. Oishi, N. Nitta, H. Sakaguchi, *Electrochem. Commun.*, **155**, 107579 (2023).
(2) S. Bak, W. Chung, M. A. Abbas, J. H. Bang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 34874 (2023).
(3) Y. Tanaka, H. Usui, Y. Domi, M. Ohtani, K. Kobiro, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 636 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ゲータイト粒子の性状制御とナトリウムイオン電池負極特性

○黒川 晴己[1]，渡邊 浩康[1,2]，薄井 洋行[2,3]，道見 康弘[2,3]，花田 隆佑[2,3]，坂口 裕樹[2,3]
（戸田工業株式会社 創造本部[1]，鳥取大院工[2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]）

The Morphology Control of the Goethite Particles and the Properties of Sodium-Ion Battery Anode

Haruki Kurokawa[1], Hiroyasu Watanabe[1,2], Hiroyuki Usui[2,3], Yasuhiro Domi[2,3], Ryusuke Hanada[2,3], Hiroki Sakaguchi[2,3]
(TODA KOGYO CORP., Research & Development Division[1], Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.[3])

１．目的

酸化鉄は古来より着色顔料として我々の生活を彩ってきた．近年ではビデオテープやオーディオテープ，複写機トナーの磁性粉として情報化社会の発展に寄与してきた．酸化鉄は豊富な埋蔵量を誇るため希少性が少なく，価格もこなれ易い．更に無害であり環境貢献度の高い素材である．我々のグループでは，こうした酸化鉄を資源・エネルギー分野に活用する試みとして，高い理論容量を生かした Na イオン電池負極への適用を試みている[1]．これまでに液系電解質を用いた評価では，Fe_2O_3 の粒子サイズの減少にともない初期放電容量が増加することを確認してきた．このように粒子性状と負極特性の間には相関性があるため，磁気記録の分野で進展させた酸化鉄の形状制御技術をゲータイト（*α*-FeOOH）からなる負極に生かす検討を行った．

２．実験

α-FeOOH の合成実験は測温センサーと撹拌機，温度調節機能付きパイプヒーターの設置された，全容 5 dm^3 の反応器で行った．アルカリ溶液を反応塔に投入し，加熱用スチームジャケットに蒸気を導入して所定の温度まで昇温し，硫酸第一鉄を投入して空気を通気することで酸化反応を行った．得られたゲータイト粒子は濾過・水洗し，大気中 90 ℃で 12.0 h 乾燥し，比表面積を BET 法，形状観察を透過型電子顕微鏡で行った．塗布電極は遊星ボールミルを用いて，活物質，AB，CMC および SBR を重量比 70 : 15 : 10 : 5（合計 : 1 g）になるように混合したものに溶剤として約 100 ℃に加熱した純水 3.5−4.5 mL を加えたものをジルコニア製のボールミル粉砕容器に粉砕ボールとともに封入し，混錬処理をすることでスラリーを作製した．作製したスラリーを Cu 箔上に塗布し，乾燥させることで合剤電極を作製した．このゲータイト電極を試験極とし，Na 金属対極とガラス繊維セパレータを用いた 2032 型二極式コインハーフセルを構築した．電解液組成は 1 M $NaPF_6$/EC:DMC + FEC 10 wt.%であり，定電流充放電試験は電位範囲 0.005−3.000 V vs. Na^+/Na，電流密度 50 mA g^{-1}（0.07*C*），温度 303 K の条件で実施した．

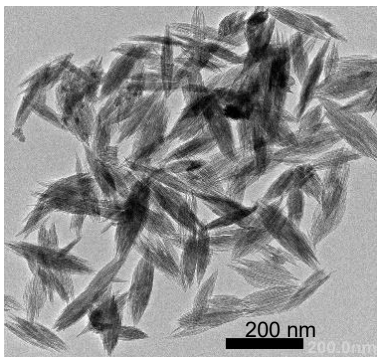


Fig. 1 TEM image of FeOOH(tactoid) particles

３．結果および考察

ゲータイト粒子は本来の晶癖では針状の粒子形状を呈する．しかしながら，針状粒子は比表面積が小さく，Na イオンとの反応性が悪くなる．反応性改善のために粒子を微細化すると，比表面積は大きくなるものの充放電サイクルを繰り返すことで粒子が凝集し，サイクル特性が悪化しやすい．そこで，Fig. 1 に示すように，微細化することなく大きい比表面積を有するタクトイド形状（細い針状粒子が束なったような形状）を形成させ，サイクル特性にどのような影響を与えるか検討した．

Fig. 2 は種々の形状の FeOOH 粒子からなる負極のサイクル特性を示す．針状比の比較的大きな粒子を等方的に微細化したものは，凝集により低容量を示したが，粒子をタクトイド形状にすることで高い容量が得られた．これは，凝集しにくい大きなサイズを有し，Na イオンとの接触面積が大きいこの形状特有の特徴であると考えられる．

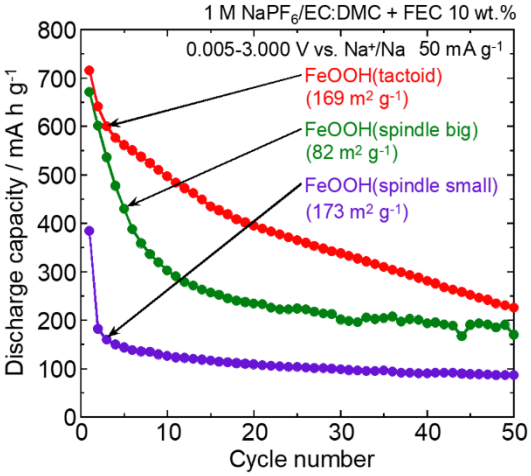


Fig. 2 Cycling performances of FeOOH electrodes. Values in parenthesis are the specific surface areas.

(1) H. Usui, Y. Domi, E. Iwama, H. Kurokawa, H. Sakaguchi, *Mater. Chem. Phys.*, **272**, 125023 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

一次炭化後に酸で洗浄した脱脂綿炭の SIB 負極性能の調査

〇安立晴貴 [1]，日野瑠星 [1]，藤井勇生 [1]，鈴木純二 [1]（松江高専 [1]）

Sodium Ion Battery Negative Electrode Performance of Absorbent Cotton Carbon Rinsed in acid after Primary Carbonization

Haruki Adachi,[1] Ryusei Hino,[1] Yuki Fujii[1] and Junji Suzuki[1] (NIT Matsue College[1])

１．目的

現在，SIB では難黒鉛化炭素材（Hard Carbon : HC）が負極材として有力視されている．株式会社佐藤工務所が繊維加工会社から大量に廃棄される木綿タオルを原料とした炭化廃タオル（CT : Carbonized Towel）は HC でありこれを SIB の負極として用いたところ高性能を示した．CT が高性能を示した要因として，木綿を炭化している点に着目し，前駆体として脱脂綿を用いて CT が高性能を示す要因を検討した．脱脂綿炭では，450 ℃で 1 時間加熱する一次炭化過程において生成されるタールおよび灰分が，負極性能に悪影響を及ぼした可能性があると考えられる．そこで，一次炭化後に蒸留水，80 ℃蒸留水で洗浄を行った [1]．しかし，酸性試薬での詳細な洗浄は未検討であるため調査する必要がある．

２．実験

脱脂綿を一次炭化後，1 mol/L のクエン酸およびリン酸（各 100 mL）を用いて，40 kHz の超音波下で 15 分間洗浄を行った．続いて，試料に付着したクエン酸およびリン酸を除去するため，蒸留水（100 mL）を用いて，40 kHz の超音波下で 15 分間の洗浄を 2 回行った．その後，Ar 気流中で 850 ℃-1 時間加熱（二次炭化）した．作製した試料を 0.9 cm×0.9 cm，約 5.0 mg の大きさに切り出し，Ni 線を取り付けた 1.5 cm×1.5 cm の Ni エキスパンデッドシートに挟み，周りをスポットウェルドして試験極とした．対極，参照極は金属 Na とし，電解液に 1 mol/L の $NaClO_4$ を含むプロピレンカーボネイトを用いて三極式セルを作製した．セルの組み立ておよび電気化学的測定は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で室温にて行った．電気化学的測定として電位走査法（CV : Cyclic Voltammetry）を行った．電位範囲は 5 mV~2000 mV（vs. Na/Na^+）とし，走査速度は 0.1 mV/sec とした．また，電気二重層容量測定を行った．走査範囲は Rest Potential から 500 mV 低い電位までとし，走査速度を 5 mV/sec，10 mV/sec，20 mV/sec とした．

３．結果および考察

Fig. 1 に未洗浄の試料，一次炭化後にそれぞれクエン酸，リン酸で洗浄した試料の CV 図を示す．ピーク電流は未洗浄が 0.336 A/g，クエン酸洗浄が 0.328 A/g，リン酸洗浄が 0.320 A/g であった．また，初期不可逆容量は未洗浄が 42.5 mAh/g，クエン酸洗浄が 34.6 mAh/g，リン酸洗浄が 46.4 mAh/g であった．未洗浄の試料と比較して，クエン酸で洗浄した試料は初期不可逆容量が減少したが，ピーク電流には大きな変化は見られなかった．一方，リン酸で洗浄した試料では，初期不可逆容量がわずかに増加し，ピーク電流はやや低下した． ピーク電位は未洗浄が 130 mV，クエン酸洗浄が 150 mV，リン酸洗浄が 140 mV と，いずれも洗浄した試料は未洗浄の試料と比較して放電ピーク電位がプラス側にシフトした．また，電気二重層容量は，未洗浄試料が 0.55 F/g，クエン酸洗浄試料が 0.33 F/g，リン酸洗浄試料が 0.22 F/g と，いずれの洗浄した試料も未洗浄の試料に比べて容量が低下した．クエン酸洗浄およびリン酸洗浄においては明らかな有効性は見いだせなかった．

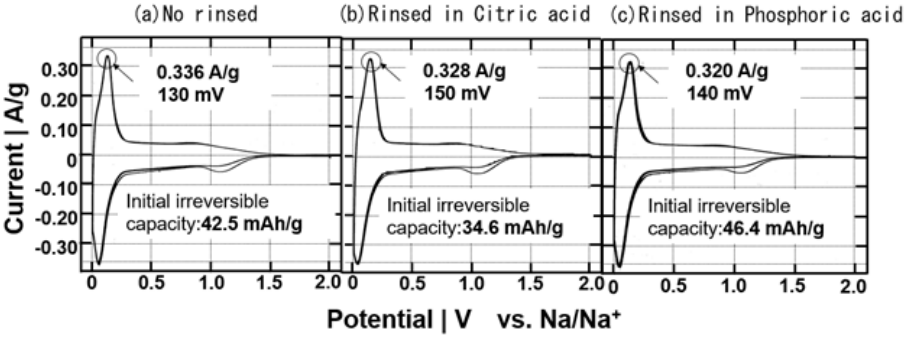


Fig.1 Cyclic voltammograms of Carbonized absorbent cotton , a)No rinsed, b)Rinsed in Citric acid, c)Rinsed in Phosphoric acid.

(1) 鈴木純二，日野 瑠星，周藤千佳，錦織敏志，Thao Mouakong，高根愁平，藤井勇生，電気化学会第 91 回大会，S8-2_1_07(2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:00 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:清水 雅裕(信州大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S6-3_2_09]

レピドクロサイト型構造を有する層状酸化チタンのNaイオン電池用正極材料への応用

〇平出 有吾[1]、高畑 遥名[2]、長瀧 篤子[1]、江口 美陽[1,2] (1. 早稲田大学 スマート社会技術融合研究機構、2. 早稲田大学　先進理工学部)

13:15 ~ 13:30

[S6-3_2_10]

ジアミンとグライム混合した共挿入電解液と黒鉛負極を用いたナトリウムイオン電池

〇Gossage Zachary　Tyson[1]、Pirabul Kritin[1]、 藤井 勇生 [1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

13:30 ~ 13:45

[S6-3_2_11]

フルオロオキサラート塩のナトリウムイオン電池用添加剤としての性能

〇鎌田 健太郎[1]、張 劭寧[1]、韓 断非[1]、西本 昂平[1]、木村 駿介[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

13:45 ~ 14:00

[S6-3_2_12]

^{23}Na-NMRを利用したNa電極電位の予測モデル構築

〇瀧田 大[1,2]、小畠 貴之[2]、山下 毅[2]、近藤 靖幸[1]、片山 祐[1]、山田 裕貴[1] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 株式会社日本触媒)

©公益社団法人電気化学会

レピドクロサイト型構造を有する層状酸化チタンの Na イオン電池用正極材料への応用

○平出有吾，高畑遥名，長瀧篤子，江口美陽（早大）

Application of Layered Titanium Oxide with Lepidocrocite-Type Structure as a Cathode Material for Na-Ion Batteries

Yugo Hirade,[1] Haruna Takahata,[1] Atsuko Nagataki[2], and Miharu Eguchi (Waseda Univ.)

１．目的

ナトリウムイオン二次電池は、資源面での優位性を背景に次世代蓄電池として注目されており [1)]、とくに正極材料においては、充放電特性と大気安定性の両立が重要な課題である。従来の O3 型構造を有する正極材料はレドックス活性に優れる一方で、大気中での構造劣化が生じやすく、取り扱いに課題が残る。

本研究では、大気中で高い安定性を示すレピドクロサイト型層状酸化チタン（TNS）に着目した。TNS はこれまで光触媒や誘電体材料として広く研究されてきたが [2)]、二次電池材料としての応用例は報告されていない。そこで本研究では、TNS の層間カチオンを Na^+ に置換し、Na イオン電池の正極材料としての基礎特性評価を行った。

２．実験

炭酸カリウム、炭酸リチウム、酸化チタン（ルチル型）、酸化マンガン(III)を化学量論比で混合・磨砕し、空気中 1273 K で 24 時間焼成することで、前駆体（$K_{0.80}Ti_{1.47}Li_{0.13}Mn_{0.4}O_4$、$K^+$型）を合成した [3)]。得られた K^+型を 1 M HNO_3水溶液中に分散し、室温で 4 日間撹拌することで層間カチオンを H^+ に交換し、H^+型（$H_{0.93}Ti_{1.47}Mn_{0.4}O_4$）とした。

この H^+型を再度 1 M HNO_3水溶液に分散し、333 K で 1 日間撹拌した後、炭酸カリウムで中和処理を行うことで、目的化合物である Na^+型（$Na_{0.93-x}H_xTi_{1.47}Mn_{0.4}O_4$）を得た。得られた Na^+型を活物質とし、導電助剤（AB）およびバインダー（PVDF）と 8:1:1 の重量比で混合して Al 箔上に塗布し、合材電極とした。これを作用極、金属 Na 箔を対極としてコインセルを作製し、サイクリックボルタンメトリー（CV）および充放電試験により電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

CV 測定の結果、初回サイクル（OCV → 4.5 V → 1.5 V）においては、4.0 V および 4.3 V 付近に酸化ピーク電流が確認された。一方、2 回目のサイクル（1.5 V → 4.5 V → 1.5 V）では、4.3 V の酸化ピークが消失し、4.0 V 付近のピークのみが観測された。このとき、いずれのサイクルにおいても 1.9 V 付近に還元ピークが観測された。これらの結果から、$H_{0.93}Ti_{1.47}Mn_{0.4}O_4$ において 1.9 V の還元ピークは 4.0 V の酸化ピークと対をなす可逆的なレドックス反応に対応し、4.3 V の酸化ピークは電解液との副反応、特に SEI 層の形成に起因する不可逆反応である可能性が示唆された。また，カットオフ電圧を 4.5-1.5 V（vs. Na/Na^+）に設定して C/30 で充放電試験を行ったところ、初回放電において理論容量 141 mAh g^{-1}に対し、68 mAh g^{-1}の放電容量が得られた。

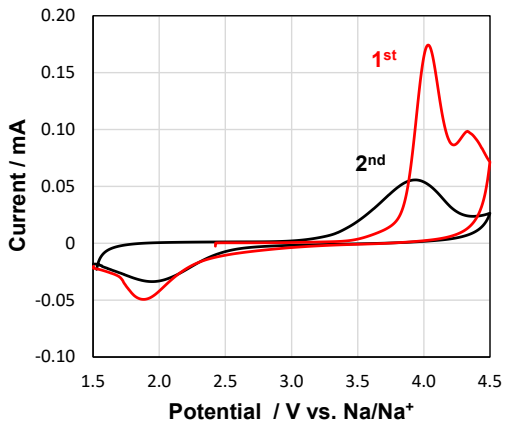


Fig. 1. Cyclic voltammo gram of Na//$Na_{0.93-x}H_xTi_{1.47}Mn_{0.4}O$ coin cell with 1 M $NaPF_6$ in EC:DEC (1:1 v/v) as the electrolyte. (scan rate of 0.1 mV s^{-1}, 298 K)

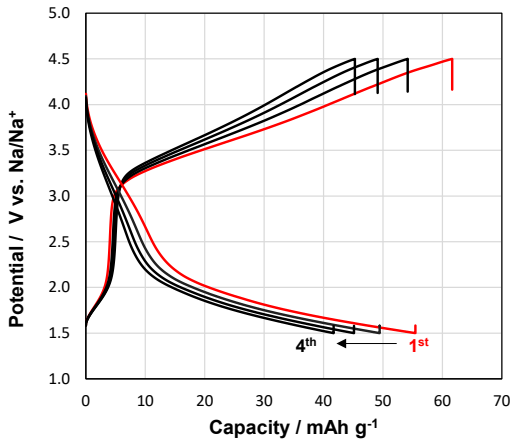


Fig. 2. Charge–discharge curves of the Na// $Na_{0.93-x}H_xTi_{1.47}Mn_{0.4}O_4$ coin cell with 1 M $NaPF_6$ in EC:DEC (1:1 v/v), measured at a C-rate of C/30 at 298 K.

謝辞

Na コインセルの作製にあたり、工学院大学 関志朗先生およびご研究室の皆様に多大なるご協力を賜りました。ここに深く感謝の意を表します。

(1) S. Komaba *et al*., *Chem. Rev.*, **114**, 11639 (2014)
(2) T. Sasaki *et al., Chem. Rev*. **114**, 9455 (2014)
(3) T. Sasaki *et al., Chem. Mater*. **21**, 4367 (2009)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ジアミンとグライム混合した共挿入電解液と黒鉛負極を用いたナトリウムイオン電池

○Zachary T. Gossage (zgossage@rs.tus.jp.ac)[1]，Kritin Pirabul[1]，藤井勇生 [1]，駒場慎一 [1]
（東京理科大学 [1]）

Using Mixed Diamine-Glyme Cointercalation Solvents and Graphite Anodes for Sodium Ion Batteries

Zachary T. Gossage,[1] Kritin Pirabul[1], Yuki Fujii[1], and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science[1])

１．目的

ナトリウムイオン電池負極として黒鉛へナトリウムイオンを単独で挿入させたときの挿入量はごく少量に留まるが、ジグライム（DG）などを用いた溶媒共挿入機構により挿入量は改善でき、2000 サイクル以上も安定してサイクル可能であると報告されている。ただしその可逆容量は 約 110 mAh/g と依然として低く、黒鉛の膨張も激しい。この課題の解決に向け、本研究室は 1,3-ジアミノペンタン(13DAP)などの分岐ジアミンを溶媒に用いることを検討し、可逆容量増加、酸化還元電位の低下、および層間膨張率の減少を報告した(1)。しかしサイクル寿命や酸化耐性には改善の余地が残されたため、本研究ではさらなる充放電特性向上と共挿入機構解明を目的とし、二種の共挿入溶媒から成る電解液を用いた実験に着手した。

２．実験

13DAP および DG の混合溶媒に 1 mol/kg のヘキサフルオロリン酸ナトリウムを溶解して電解液を調製した。黒鉛電極は、Ti または Al 箔に天然黒鉛粉末とカルボキシメチルセルロースを 90：10 wt%で混合したスラリーを塗布して作製した。作用極に黒鉛電極、セパレータにガラス繊維製またはポリオレフィン製フィルター、対極に Na 金属を用いてハーフセルを組立てた。オペランド X 線回折測定は、0.1 C の充放電レートに対して実施した。また溶媒和構造を MD 法シミュレーションにより評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に黒鉛電極の充放電曲線を示す。DG と 13DAP を体積比 1:9 で混合した電解液 (1:9)では、電圧変化および容量が 13DAP のみを溶媒とした電解液(1)と同様であった。さらに混合比を 7:3、3:7、5:5 と変化させたところ、充放電挙動に著しい変化がみられた。また、13DAP の単溶媒電解液と比べて、これらの混合電解液はクーロン効率およびサイクル寿命にも差がみられた。特に両者の割合が近い混合比の電解液ではサイクル特性が劣化する傾向があり，黒鉛上での複雑な反応が示唆された。

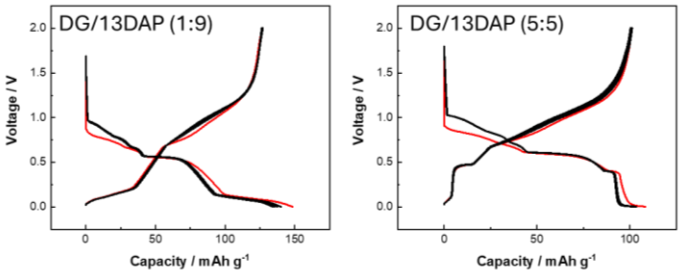


Fig.1. Charge/discharge of graphite in 1 M $NaPF_6$ in mixtures of DG and 13DAP.

DG/13DAP 電解液について、その共挿入機構に電解液の構造が影響を与えると予想して MD シミュレーションを行ったところ、DG 分子は 13DAP よりもナトリウムイオンとの結合距離が短くなる傾向が見られた(Fig. 2)。さらに(1:9)電解液中での溶媒共挿入に伴う黒鉛の構造変化をオペランド XRD により調査したところ、興味深いことに、混合した電解液中で充放電した時とユニークな挙動が見られた。以上の結果より、DG が優先的に共挿入することや、共挿入した溶媒が他の溶媒と交換されることが示唆された。

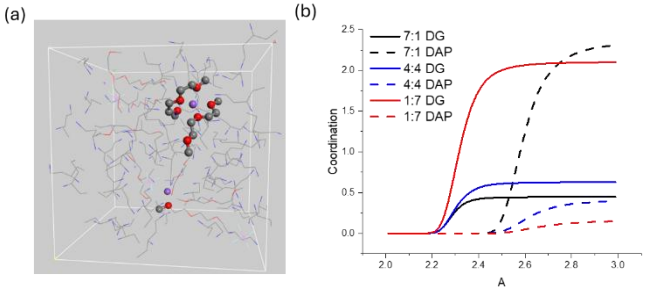


Fig.2. (a) Solvation structure and (b) plot of solvent-ion coordination.

謝辞　本研究は電気化学会 若手・中堅研究費用助成を受けて実施された．関係者各位に深甚の謝意を表す．

(1) Gossage, Z.T.; Komaba, S. et al. *ACS Appl. Energy Mater.* **2024**, 7(3), 845.
(2) Escher, I.; et al. *Batteries Supercaps*, **2023**, 6, e202200421.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

種々の含フッ素オキサラート構造を有したナトリウムイオン電池用添加剤の評価

〇鎌田健太郎，張劭寧，韓断非，西本昂平，黄珍光，松本一彦
（京都大）

Evaluation of Fluorine-Containing Oxalate Structures as Additives for Sodium-Ion Batteries

Kentaro Kamada, Shaoning Zhang, Duanfei Han, Kohei Nishimoto, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto
(Kyoto Univ.)

１．目的

ナトリウム資源は地殻や海水中に広く存在し、リチウム資源に比べ偏在性が小さいことから、ナトリウムイオン電池はより安定した資源供給が可能である。一方で、エネルギー密度は依然としてリチウムイオン電池に劣り、同等の容量を得るためには大型化が避けられない傾向にある。この背景から、高電位での動作安定性を確保するアプローチの一つとして、電解液構造の最適化が注目されている。特に、添加剤の導入によって電池の安定性が向上する例がリチウムイオン電池では多数報告されている。[1] しかし、ナトリウムイオン電池用の添加剤に関する先行研究が少なく、系統的な検討はほとんど行われていない。そこで本研究では、オキサラート構造を有するナトリウムイオン電池用添加剤に着目し、その電気化学的特性を評価した。またナトリウム金属電極が電池評価に与える影響について新たな知見が得られたので、これを発表する。

２．実験

添加剤のアニオン構造について、密度汎関数法（PBE1PBE/aug-cc-pVTZ）により算出したエネルギーに基づいて酸化還元安定性を評価した。電気化学特性は、ハーフセルおよびフルセルで評価した。負極評価では Na/HC および HC/NVP（$Na_3V_2(PO_4)_3$）セルを用い、電解液には 1.0 M $NaPF_6$–EC/DMC（体積比 1:1、以下 base と略記）に各添加剤を 0.5 wt%添加したものを使用した。正極評価では同様の電解液を用い、HC/NFM（$NaNi_{0.3}Fe_{0.4}Mn_{0.3}O_2$）のセルで充放電試験およびサイクル試験を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に示す各添加剤を用い、Na/HC のハーフセルを用いて、添加剤が HC に与える影響について base 電解液との比較をした。しかし、添加剤による性能向上はわずかであった。Na/Na 対称セルによる析出・溶解試験では、サイクルが進行するにつれて分極が大きくなる傾向が見られ、20〜30 サイクルで短絡が発生した。したがって、Na 金属を用いた Na/HC セルでは、金属の反応性や分極の影響が大きく、電解液の正確な評価が困難であることが明らかとなった。次に対極に NVP 電極を用いた系で充放電試験を行うと、安定したサイクル特性が得られ、Na 金属を使用しない評価系によって、より信頼性の高い評価が可能であることを確認した。

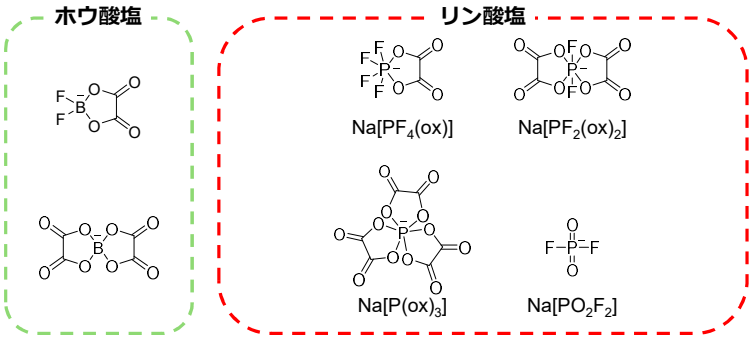


Figure 1. Molecular structures of phosphate and boric acid salt contain fluorinated oxalate group.

HC 負極における添加剤の影響を見ると、含フッ素オキサラート構造を有する添加剤はいずれも放電容量およびサイクル特性に対して顕著な改善効果を示さなかった。一方、正極評価では NFM/HC のフルセルで試験を行った結果、$Na[PF_2(ox)_2]$を添加した場合には、優れたサイクル特性も確認された。

本発表では、NVP 対極を用いた添加剤の評価手法を紹介し、添加剤がレート特性およびサイクル性能にどのような効果をもたらすかについて報告する。

(1) S. Lin, Z. Yang, J. Chen, Y. Qiao, L. Li, S. Chou, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2400731 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

^{23}Na-NMR を利用した Na 電極電位の予測モデル構築

○瀧田大 [1,2]，小畠貴之 [2]，山下毅 [2]，近藤靖幸 [1]，片山祐 [1]，山田裕貴 [1]（大阪大学 [1]，株式会社日本触媒 [2]）

Development of predictive model of sodium electrode potentials based on ^{23}Na-NMR chemical shifts
Hiroshi Takida,[1,2] Takayuki Kobatake,[2] Tsuyoshi Yamashita,[2] Yasuyuki Kondo,[1] Yu Katayama[1] and Yuki Yamada[1]
(Univ. Osaka,[1] NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.[2])

１．目的

近年 Na 二次電池の実用化が加速化しており，さらなる電池性能や安全性の向上が望まれている．Na 電極電位（E_{Na}）は，その電池反応を決定する重要な因子であるため，電解液設計の指針としての応用が期待されるが [1]，金属 Na に対して安定な電解液中でしか電気化学的な評価を実施することができない [2]．そこで本研究では，金属 Na 表面に安定な被膜を形成できる Sodium Bis(fluorosulfonyl)imide（NaFSI）を電解質として用いることで，溶媒種や塩濃度が異なる様々な電解液中における E_{Na} を測定した．さらに E_{Na} を支配する因子を調べることを目的として，各電解液に対してラマン分光測定と ^{23}Na-NMR 測定を行った．

２．実験

電解液の金属 Na に対する電解液の安定性を調べるため，NaFSI と $NaPF_6$ をそれぞれ同じ溶媒に溶解させて調製した電解液に金属 Na を浸漬させたときの様子を観察した．次に E_{Na} 測定のため，所定の濃度の NaFSI と～1 mM フェロセンを各種溶媒に溶解させた電解液を調製した．これらを用いて三極式セル（作用極：白金，対極，参照極：金属 Na）を構築し，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定を行い，フェロセンの酸化還元電位を基準として E_{Na} を評価した．各種電解液の溶液構造を調べるためラマン分光測定を行い，さらに電解液を内管に，1 M NaCl/D_2O を外管に入れた二重管チューブを用いて ^{23}Na-NMR 測定を実施した．最後に，得られた化学シフトと塩濃度を説明変数，E_{Na} を目的変数として重回帰分析を行った．

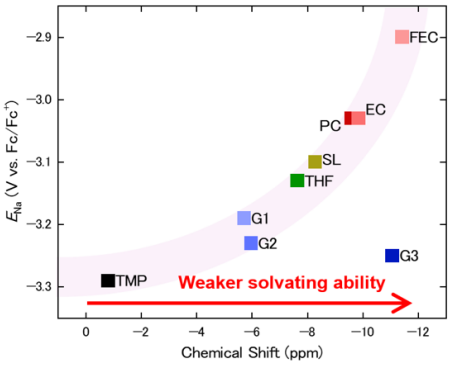


Fig. 1. E_{Na} plotted against the ^{23}Na chemical shifts of 1.0 M NaFSI-based electrolytes.

３．結果および考察

$NaPF_6$ 系電解液に金属 Na を浸漬させると，金属 Na や電解液の変色が確認された一方で，NaFSI 系電解液では同様の変色は確認されなかった．金属 Na 表面に生成した FSI 由来の被膜により反応が抑制されたと考えられる．E_{Na} 測定の結果からは，溶媒和能が高い溶媒系で E_{Na} のダウンシフトが観測され，今回測定した溶媒種だけでも最大で 0.4 V 程度の電位差があることが確認された．ラマン分光測定では，溶媒種や塩濃度によって FSI^- の S-N-S 伸縮振動に由来する 720 cm^{-1} 付近のピーク位置がシフトする様子が確認された．溶媒和能が低い溶媒や高濃度電解液など Na^+- FSI^- 会合が促進される電解液ほど高波数側へピーク位置がシフトし，E_{Na} のアップシフトとの相関が確認された．この結果は Na^+- FSI^- 会合度が E_{Na} と高い相関があることを示しており，Li 系電解液に関する先行研究と一致した [3]．さらに ^{23}Na-NMR 測定で得られた化学シフトと E_{Na} の間にも一部の多座配位溶媒（G3）を除いて明確な相関が見られた（Fig. 1）．^{23}Na-NMR では Na^+ と溶媒の軌道の重なりが化学シフトに大きく反映されるため [4]，電解液中における溶媒分子の電子供与能が E_{Na} に影響を及ぼしていることが示唆された．重回帰分析を行った結果，化学シフトと電解液の塩濃度から E_{Na} を非常に高い精度で予測できるモデルを構築することができた（Fig. 2）．

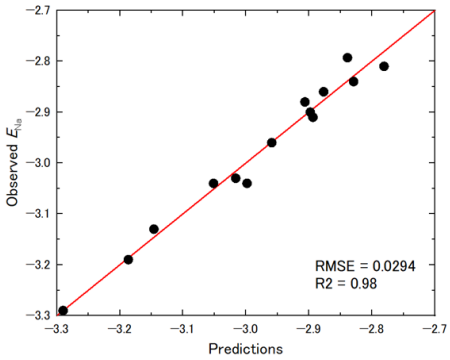


Fig. 2. The correlation between the predicted and observed values of E_{Na}.

(1) S. Ko, X. Han, T. Shimada, N. Takenaka, Y. Yamada and A. Yamada, *Nat. Sustain.* **6**, 1705 (2023).
(2) K.Pfeifer, S. Arnold, J. Becherer, C. Das, J. Maibach, H. Ehrenberg and S. Dsoke, *ChemSusChem* **12**, 3312 (2019).
(3) S. Ko, T. Obukata, T. Shimada, N. Takenaka, M. Nakayama, A. Yamada and Y. Yamada, *Nat. Energy* **7**, 1217 (2022).
(4) E.G. Bloor and R. G. Kidd, *Can. J. Chem.* **46**, 3425 (1968).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6-3(工学部棟2階 工21) | 電池の新しい展開

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 15:00 S6-3(工学部棟2階 工21)

セッション10（学生講演）

座長:荒井 創(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S6-3_2_13]

酸化還元反応と吸脱着反応を制御するアルミニウムイオン電池

〇福元 就[1]、陳 逸楓[1]、梅澤 成之[2]、中野 知佑[3]、鈴木 弘朗[1]、西川 亘[1]、林 靖彦[1] (1. 岡山大学大学院環境生命自然、2. 星和電機(株)、3. 岡大総合技術部)

14:15 ~ 14:30

[S6-3_2_14]

アルキルアミン塩酸塩を用いたクロロアルミネートイオン液体の輸送特性におけるカチオン構造の影響

〇木山 航平[1]、田中 暉大[1]、久保 高志[1]、三宅 正男[1] (1. 京都大学)

14:30 ~ 14:45

[S6-3_2_15]

水系プロトン電池用マンガン系正極材料の合成と電気化学特性評価

〇中橋 彩華[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

14:45 ~ 15:00

[S6-3_2_16]

プロトン二次電池電解液としての共晶溶媒の検討

〇市川 朋法[1]、清水 雅裕[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

酸化還元反応と吸脱着反応を制御するアルミニウムイオン電池

○福元 就[1]，陳 逸楓[1]，梅澤 成之[2]，中野 知佑[3]，鈴木 弘朗[1]，西川 亘[1]，林 靖彦[1]（岡山大学大学院環境生命自然[1]，星和電機(株)[2]，岡山大学総合技術部[3]）

Aluminum-ion battery that controls redox and adsorption/desorption reactions

Shu Fukumoto,[1] Yifeng Chen,[1] Shigeyuki Umezawa,[2] Chiyu Nakano,[3] Hiroo Suzuki,[1] Takashi Nishikawa,[1] and Yasuhiko Hayashi [1] (Okayama Univ.,[1,3] Seiwa Electric MFG. CO., Ltd.[2])

１．目的

アルミニウムはリチウムに対して 4 倍の理論体積容量，豊富な埋蔵量と低コストなどの点から優位性を有する．先行研究では正極活物質に多孔質炭素を用いることで，高比表面積という特徴からアニオンの物理吸脱着反応が促進されキャパシタのような挙動を示すことを明らかにした[1]．本研究では電気化学的性質の異なる 2 種の炭素材料，電気二重層型の多孔質炭素と，層間挿入型の酸化還元反応を示す黒鉛，を様々な混合比で組み合わせ，正極活物質として用いた．本材料は混合比の変更により両者の電気化学特性の割合調整が容易に行えるため，運用条件に応じて出力と容量のバランスを最適化が必要となるマイクログリッドや回生ブレーキへの応用価値が高いと考えられる．

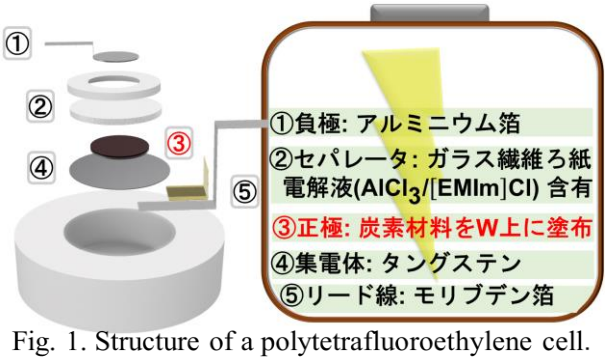


Fig. 1. Structure of a polytetrafluoroethylene cell.

２．実験

3 mL の N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を 75 mg のポリフッ化ビニリデン（PVDF）に加え，30 分間超音波処理を行い，完全に溶解させた．次に 2 ml の NMP に 75 mg のアセチレンブラック（AB）と黒鉛・多孔質炭素合計 600 mg（混合比を変化）を 30 分間の超音波処理で分散させた．その後，これらの溶液を混合し 25℃で 12 時間攪拌し，電極スラリーを作製した．得られたスラリーを円形に切り出したタングステン基板に塗布し，室温大気，室温真空，真空加熱状態（120°C）でそれぞれ 12 時間乾燥を行い，混合正極を作製した．この正極と Al 箔を負極として用い，グローブボックス内で図 1 の自作セルに組み込み，定電流充放電（GCD）・サイクリックボルタンメトリー（CV）で電気化学特性の評価を行った．

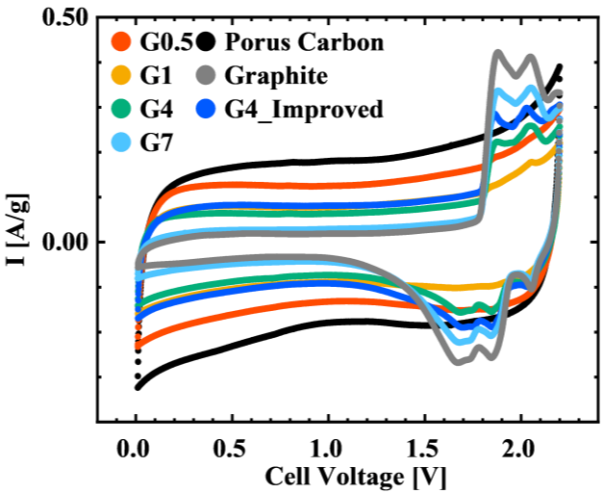


Fig. 2. CV curves at various mixing ratios.

３．結果および考察

図 2 の CV からファラデー電流は黒鉛含有量に比例しており，制御可能であることが明らかになった．しかし，多孔質炭素由来の非ファラデー電流については，含有量から導かれる理想的な値と比べいずれの混合比でも低下し，低下幅は混合比により異なった．理想値との乖離の原因として静電容量の公式（$C = \varepsilon S/d$）より，誘電率や電気二重層の距離の変化は小さいと仮定し，多孔質炭素比表面積の阻害を考えた．続いて，G1（黒鉛：多孔質炭素=1：7）で最も理想値とのギャップが生まれた原因を考察するため，微量の黒鉛と混合した G0.5（0.5：7.5）を測定した結果，理想値と近づき多孔質表面阻害が緩和された．

また，走査型電子顕微鏡像から割合によらず混合正極の多孔質炭素表面にはシート状の黒鉛が付着している様子が確認された．そして，黒鉛の割合が増加した場合には多孔質炭素への付着面積が広がるのではなく，黒鉛同士の凝集が傾向として現れた．この黒鉛の分布状態が与える多孔質炭素の比表面積阻害への影響を検証するため，黒鉛と多孔質炭素をそれぞれスラリー状態まで作製した後に，混合するプロセスで正極を作製し，意図的に凝集を起こした結果，従来の作製法と比較して非ファラデー電流は 20 %程度向上した．

(1) Y. Chen et al., *J. Mater. Chem. A* **13**, 8052-8058 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルキルアミン塩酸塩を用いたクロロアルミネートイオン液体の輸送特性におけるカチオン構造の影響

○木山 航平 [1]，田中 暉大[1]，久保 高志 [1]，三宅 正男 [1]（京都大 [1]）

Effect of cation structure on transport properties of chloroaluminate ionic liquids with alkylamine hydrochlorides

Kouhei Kiyama,[1] Masahiro Tanaka,[1] Takashi Kubo, and Masao Miyake[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

アルミニウム電池用の安価な電解液として、$EtNH_3Cl$ や Me_2NH_2Cl 等の低級アルキルアミン塩酸塩をカチオン源とするクロロアルミネート系イオン液体が研究されている。これまでに、$EtNH_3Cl$-Me_2NH_2Cl-$AlCl_3$ 電解液を用いた電池が、代表的な Al 電解液である EMIC-$AlCl_3$ 電解液を用いた電池に匹敵する性能を示すことが実証されている [1]。一方、アルミニウム電池の実用化には、充放電速度のさらなる向上が求められており、そのためには高イオン伝導度と低粘度を兼ね備えた電解液の開発が不可欠である。本研究では、カチオンのアルキル鎖長や級数の違いが電解液の輸送特性に及ぼす影響を、DFT 計算による理論解析と実験結果との比較により、体系的に明らかにすることを目的とする。

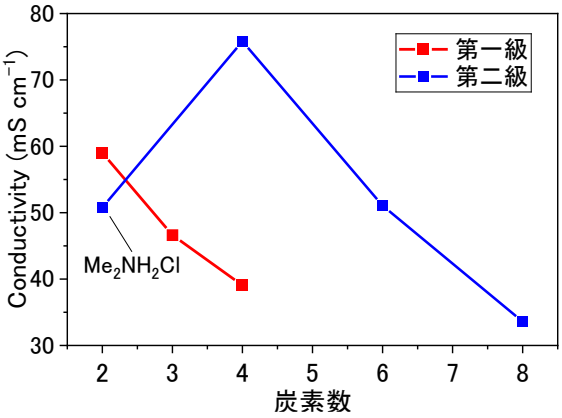


図 1: アルキルアミン塩酸塩-$AlCl_3$ の炭素数とイオン伝導度の関係

２．実験

アルキルアミン塩酸塩-$AlCl_3$ の 80℃でのイオン伝導度と粘度を理論計算の結果と比較した。計算には B3LYP/6-31G++(d, p) 基底関数を用いた DFT 法を適用し、カチオン・アニオン単体およびイオン対について構造最適化を行った。得られた最安定構造における全エネルギーを算出し、イオン対の全エネルギーから各単体イオンのエネルギーの和を差し引くことで、カチオン-アニオン間相互作用エネルギー (E_{int}) を求めた。

３．結果および考察

80℃ における各電解液のイオン伝導度を、カチオンの炭素数に対してプロットしたグラフを図 1 に示す。Me_2NH_2Cl を除き、同一級数では炭素数の増加に伴いイオン伝導度は低下した。これは、カチオンサイズの増大によりイオンの移動度が低下するためと考えられる。一方、第 1 級と第 2 級のカチオンを比較すると、炭素数が同じでカチオンサイズもほぼ等しい場合でも、第 1 級の方が伝導度は低かった。この理由として、第 1 級カチオンの方がアニオンとの相互作用が強く、イオン対の形成が促進され、電荷移動に寄与する自由イオン数が減少することが考えられる。この仮説を検証するために、カチオン-アニオン間相互作用エネルギー (E_{int}) を DFT 計算により求めた（図 2）。第 1 級カチオンは第 2 級に比べて E_{int} が大きく、アニオンとの相互作用が強い傾向を示した。これは上述の仮説と一致している。一方、同一級数内では炭素数の増加に伴い E_{int} は減少した。これは伝導度が炭素数増加に伴い低下する実験結果と逆の傾向であるが、このことは、炭素数の増大による移動度の低下が、イオン会合の影響よりも支配的であることを示唆している。また、Me_2NH_2Cl は第 2 級の中でも特に相互作用が大きく、そのためイオン伝導度が特異的に低いと考えられる。

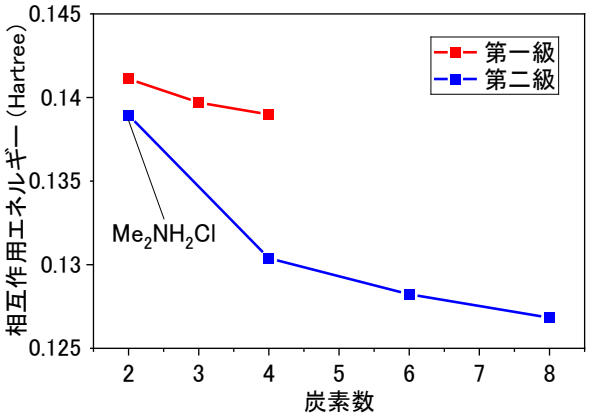


図 2:アルキルアンモニウムカチオン-$AlCl_4^-$ 間の相互作用エネルギー (E_{int})

(1) T. Kubo, T. Yamamoto, T. Ikenoue, M. Miyake, and T. Hirato, Journal of Energy Storage, vol. 99, p. 113332, (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水系プロトン電池用マンガン系正極材料の合成と電気化学特性評価

〇中橋 彩華，宇賀田 洋介，藪内 直明（横浜国立大学）

Synthesis and electrochemical characterization of manganese-based positive electrode materials for proton batteries

Ayaka Nakahashi, Yosuke Ugata, and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池は優れた性能を有する一方で、リチウムの資源価格の変動と供給の安定性に課題を抱えており、リチウムフリーな二次電池の開発が急がれている。その有力な候補の一つとして、プロトンをキャリアとする水系プロトン電池が挙げられる。ニッケル水素電池は代表的な水系プロトン電池であるが、ニッケルをより資源が豊富で安価な元素に置き換えることで、さらなる低コスト化が期待できる。本研究では、地殻埋蔵量が多く安価なマンガンを用いた水系プロトン電池用正極材料の電気化学特性について検討を行った。

２．実験

アルカリ性水溶液にマンガンイオンを含む水溶液を滴下することによって $Mn(OH)_2$ を得た。得られた $Mn(OH)_2$ をアセチレンブラックと重量比 9:1 になるようにボールミル混合して炭素複合化した後、湿度 100%、20 ºC の条件下で大気曝露させて酸化させることにより層状構造を有する MnOOH を得た。電極活物質として MnOOH、導電助剤としてアセチレンブラックを用い、バインダーとしてメタアラミド樹脂 [1] を用いて調製したスラリーをニッケル箔上に塗布することで合剤電極を作製した。合剤電極を正極、水素吸蔵合金 ($La_{0.5}Nd_{0.5}Ni_5$) を負極として、電解液には 3 M KOH 水溶液を用いた二極式電気化学セルを作製し、定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に示す X 線回折図形より、合成した MnOOH は層状構造を有することが確認され、SEM 像からは粒径 0.3～2 μm 程度の球形粒子であることが観察された。MnOOH を正極、$La_{0.5}Nd_{0.5}Ni_5$ を負極としたセルの定電流充放電試験の結果より、初回から 20 サイクル目までは充電と放電ともに電圧が徐々に上昇することがわかった。20 サイクル目以降は電圧の変化が見られず、安定した充放電挙動を示した(Fig. 2a)。また、Fig. 2b より、可逆容量は少ないものの、安定したサイクル特性を示すことが確認された。当日は、炭素複合化の有無や Bi_2O_3 の添加 [2, 3] が MnOOH の電気化学特性に与える影響について詳細に議論する。

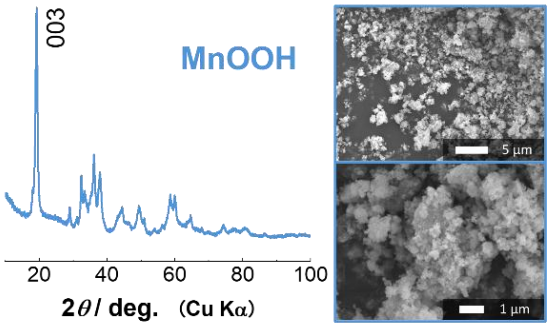


Fig. 1. XRD pattern and SEM images of MnOOH.

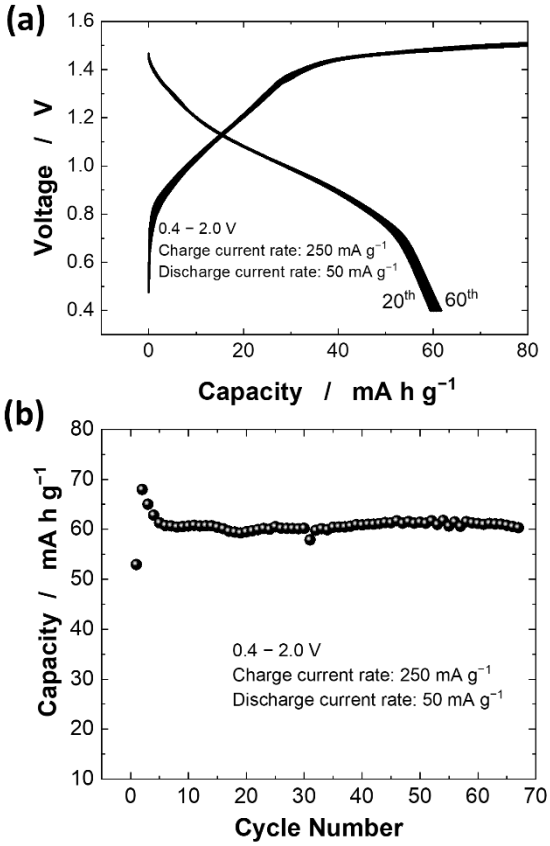


Fig. 2. (a) Charge/discharge curves and (b) capacity retention of MnOOH at a charge current rate of 250 mA g^{-1} and a discharge rate of 50 mA g^{-1}. The charge capacity is limited to 150 mA h g^{-1}.

(1) S. Zafar, S. Furuhata, Y. Ugata, T. Komagata, and N. Yabuuchi, *Mater. Today Energy*, **52**, 101962 (2025).
(2) D. Im and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* **150**, A68 (2003).
(3) G. Yadav *et al.*, *Nat. Commun.*, **8**, 14424 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プロトン二次電池電解液としての共晶溶媒の検討

○市川朋法，清水雅裕（信州大院総合理工）

Eutectic Solvents as Electrolytes for Rechargeable Proton Batteries
Tomonori Ichikawa, Masahiro Shimizu (Shinshu Univ.)

１．目的

資源制約を受けない蓄電池の構築に向け，キャリアイオンの多様性が重視されるなか，Na, K, Mg, Ca などの s ブロック元素を活かす取り組みが盛んに行われているものの，プロトンやヒドロニウムイオンに着目した研究は金属カチオン程多くない．H^+ / $[(H_3O)(H_2O)_n]^+$をキャリアとする典型的な酸性水溶液では，その電気化学的安定性が乏しく，不可逆的な H_2 または O_2 発生が誘発され，1.23 V 以上の電池電圧の向上が困難である．また，プロトン伝導体として汎用的に用いられている酸性水溶液中への活物質の溶出が懸念され，これらがホスト材料の開発を複雑にしている．本研究では，水素結合ドナー･アクセプターからなる共晶溶媒[1]を電解液として検討した．これまでに水系電解液において，H^+吸蔵－放出が実証されている α-MoO_3，および a-TiO_x[2] をモデルとし，共晶溶媒中における電気化学的プロトネーション挙動を調査した．

２．実験

1,1,1-trifluoro-*N*-[(trifluoromethyl)sulfonyl]methanesulfonamide (HTFSA) を水素結合ドナーとして選択し，*N*-methyl-2,2,2-trifluoroacetamide (MTFAA) を水素結合アクセプターとして使用した（Fig. 1a）．これらを任意のモル比で混合した．電極活物質として α-MoO_3 および a-TiO_x を活物質として選択し， acetylene black, polyvinylidene difluoride を混錬したスラリーを Ti 箔上に塗布･乾燥することで合剤電極を作製し，これを試験極とした三極式電気化学セルを構築し，H^+挿入－脱離挙動を調査した．

３．結果および考察

$[HTFSA]_x[MTFAA]_{1-x}$, (x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7) における任意のモル比による組み合わせはいずれも室温で液相を示した. それらのラマン分光スペクトルを Fig. 1b に示す．744 cm^{-1} のバンドは $TFSA^-$ の S−N−S 伸縮振動に由来する．また, このバンドは水素結合ドナーである HTFSA のみの系ではより高波数側の 765 cm^{-1} に出現する．任意のモル比で混合した系において，HTFSA の量にともない, 高波数側のバンド強度比が増大した．HTFSA の割合が大きい程，共晶溶媒における H^+の解離性が低下していることが推察される．

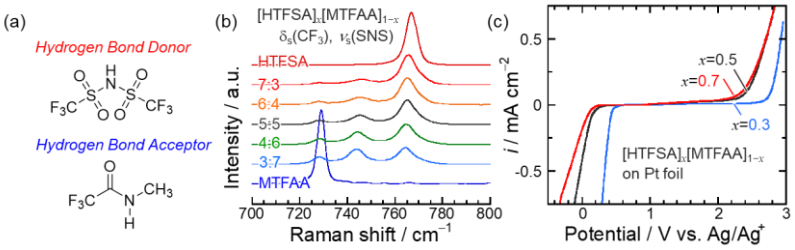


Fig. 1 (a) Chemical structures of hydrogen bond donor/acceptor used in this study. (b) Raman spectra of $[HTFSA]_x[MTFAA]_{1-x}$ electrolytes (x=0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 1) in the range from 700 to 800 cm^{-1}. (c) Linear sweep voltammograms of Pt electrodes in the electrolytes (x=0.3, 0.5, 0.7).

x=0.3, 0.5, 0.7 の電解液における Pt 電極のリニアスイープボルタモグラムにおいて (Fig. 1c), いずれの組成比についても 2 V 以上の電位窓を有することが明らかとなった．

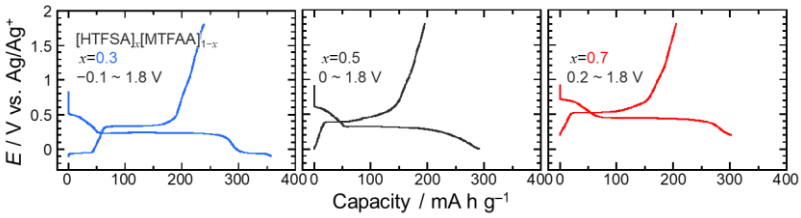


Fig. 2 Galvanostatic charge/discharge profiles of α-MoO_3 electrodes at a current density of 100 mA g^{-1} in the different cut-off potentials.

α-MoO_3 をモデルとし，これらの共晶溶媒を適用し定電流充放電試験を行った（Fig. 2）．HTFSA のモル分率に関わらず，H^+挿入－脱離反応が進行することを確認し，共晶溶媒がプロトン二次電池電解液として機能することが分かった．x=0.3 (HTFSA) が 0.7 に増大することで，H^+挿入の反応電位は貴側に 200 mV もシフトすることを確認した．当日は溶液の物理化学的特性に加え，電気化学挙動の詳細についても発表する．

(1) B. B. Hansen *et al.*, *Chem. Rev.*, **121**, 1232 (2021).
(2) M. Shimizu, D. Nishida, T. Ichikawa, K. Ayaka, and S. Arai, *J. Phys. Chem. C,* **127**, 17677 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ学生01

座長:四反田 功(東京理科大学)

主催：化学センサ研究会

9:15 ~ 9:30

[S9_2_01]

細胞間乳酸動態イメージングを目的としたバイポーラ電気化学顕微鏡における酵素修飾電極の検討とバイポーラ電極電位の計測

〇武井 千紘[1]、久保田 恒喜[1]、長谷部 靖[2]、井上 久美[1] (1. 山梨大学大学院、2. 埼玉工業大学)

9:30 ~ 9:45

[S9_2_02]

ポテンショメトリック型pHセンサデバイスとしての金属電極の性能評価

〇稲生 陽奈子[1]、岡崎 慎司[1] (1. 横浜国立大学大学院)

9:45 ~ 10:00

[S9_2_03]

ポテンショメトリック型残留塩素センサに適用可能な電極材料の探索

〇北澤 啓[1]、岡崎 慎司[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

細胞間乳酸動態イメージングを目的としたバイポーラ電気化学顕微鏡における酵素修飾電極の検討とバイポーラ電極電位の計測

〇武井千紘 [1]，久保田恒喜 [1]，長谷部靖 [2]，井上（安田）久美[1]（山梨大学大学院 [1]，埼玉工業大学 [2]）

Investigation of enzyme-modified electrodes and measurement of bipolar electrode potentials in bipolar electrochemical microscopy for intercellular lactate dynamic imaging

Chihiro Takei[1], Koki Kubota[1], Yasushi Hasebe[2], Kumi Y. Inoue[1] (University of Yamanashi Graduate School.,[1] Saitama Institute of Technology.[2])

１．目的

乳酸は従来、グルコースの代謝副産物とされていたが、近年では細胞間でやりとりされ再利用されるエネルギー物質として注目されている[1)]。また、乳酸の蓄積は細胞周期や免疫機能に影響し、がん細胞の増殖を促進する可能性もある[2,3)]。このような背景から、我々は細胞間の乳酸動態を可視化する手法として、酵素固定化電極を用いたバイポーラ電気化学顕微鏡の開発を進めている。本研究では、LOx 固定化電極とハイドロキノンによるアノーディック検出系（A 系）、および LOx と HRP の 2 酵素によるカソーディック検出系（C 系）を三電極系で評価し、さらに C 系をバイポーラ電極（BPE）に組み込み、LSV および ECL を用いた乳酸検出と BPE 電位の測定を行った。

２．実験

グラファイト粉末と流動パラフィンを重量比 1：0.28 で混合し、カーボンペースト電極（CPE）フォルダ（1.6 mmø）に充填後、電極表面処理を施した。A 系では、電極上に 1 mg/mL LOx を 40 µL 滴下して 35°C で 30 分インキュベート後、Britton-Robinson 広域緩衝液（BRB, pH 7.5）で洗浄し、0.25 mM ハイドロキノン水溶液（pH 7.5, BRB）に L-乳酸 Na 水溶液を添加しながら、Ag/AgCl 電極を参照電極として、10 mV/s で CV を行った。C 系では、同様に 0.33 mg/mL HRP 40 µL と 1 mg/mL LOx 40 µL を順に 35° C で 30 分ずつ固定化し、BRB で洗浄後、リン酸緩衝生理食塩水（PBS, pH 7.4）に L-乳酸 Na 水溶液を添加しながらサイクリックボルタモグラムを取得した。BPE 系では、サンプルセルに 0.1 M PBS、ECL セルに 10 mM [Ru(bpy)3]2+/1 mM N,N-ジエチルエタノールアミン（DEEA）混合液（0.1 M KCl を含む）を入れ、サンプルセルに C 系と同じ CPE、ECL セルにグラッシーカーボン電極（GCE）（1.6 mmø）を入れて接続して BPE とした。参照電極はサンプルセル側に配置し、駆動電極として白金板を使用した。駆動電圧を 80 mV/s で掃引し、電流および ECL 強度の変化を記録した。ECL は CMOS カメラで露光時間 100 ms で取得した。また、BPE 電位測定はデジタルエレクトロメータ（5350, ADC）で行った。バイポーラ系駆動用電極とは別に Ag/AgCl 電極を挿入して、バイポーラ電極と Ag/AgCl 電極との電位差を測定した。

３．結果および考察

三電極系では、A 系で 0-6.0 mM、C 系で 0-1.0 mM の乳酸に対し濃度依存的な電流応答が得られた。一方、バイポーラ系では Fig.1a, b に示すように、乳酸濃度 0-2 mM において電流値および ECL 強度に大きな変化はなく、C 系の反応が系全体の律速になっていないことが示唆された。また、乳酸濃度の増加に伴い、駆動電圧が正方向にシフトし、生成物が BPE 電位に影響を与えていると考えられた。

BPE 電位測定では、乳酸の有無により初期電位が大きく異なり、酵素反応の生成物による影響が示唆された（Fig. 1c, d）。駆動電圧を負に掃引すると、乳酸濃度にかかわらず BPE 電位は一定値に収束した。カソード電位は乳酸濃度が高いほど反応電位に到達しにくくなる一方、ECL はアノード電位が閾値を超えた時点で発光し、サンプルセル側の反応とは独立に発生していると考えられた。

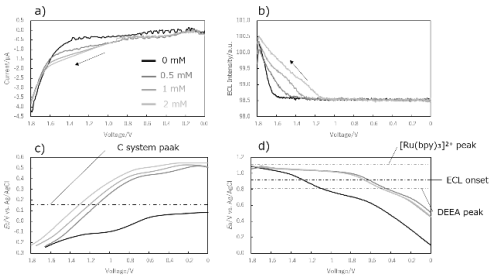


Fig. 1 Graphs showing (a) LSV and (b) ECL, (c) potential measurement on the sample cell side of BPE (cathode), and (d) potential measurement on the ECL cell side of BPE (anode) in the BPE system, respectively.

(1) P. J. Magistretti *et al*. *Nat. Rev. Neurosci*., **19**, 235-249 (2018).
(2) W. Liu *et al. Nature*, **616**, 790-797 (2023).
(3) M. Wagner *et al. Cell Reports*, **30**, 2743-2757 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポテンショメトリック型 pH センサデバイスとしての金属電極の性能評価

○稲生 陽奈子[1]、岡崎 慎司[1]（1. 横浜国立大学大学院）

１．目的

現在、pH の測定は化学産業における品質管理や材料プロセス、農業、食品加工、医薬品、環境関連の数多くの分野で重要な測定管理指標となっている。最も一般的に使用されているのはガラス電極を用いた pH センサであるが、小型化の難しさ、メンテナンスの必要性など課題も多く存在するため、ガラス電極に代わる pH 電極の必要性が高まっている[1]。その需要に応えるための技術として、金属・金属酸化物系の電気化学的特性を利用した pH センサが提案され、これまで様々な検討が行われている。しかし Ir 等の貴金属系を用いた電極は産業分野で汎用的に利用するには高価なため、安価かつ耐久性が期待できる金属電極を用いた pH センサの可能性について検討した。本研究の目的は以下の 2 つである。

①Ni 電極の pH 応答特性を評価し、高感度を示す表面処理条件を検討する。

②Ni 以外に高感度で安定性に優れた検知電極候補および低感度で安定性に優れた参照電極候補を探索し、それらの組み合わせについても検討する。

２．実験

2-1. 実験に使用した金属・溶液

実験では、Ni, Ag, Mo, Nb, Zr, AgW, V, 45 パーマロイ，ジュラルミン, Mg, Sn, SUS303，黄銅，マンガニン, C, Cu, Fe, Ta, TZM，インコネル 600，ニクロム，ハステロイ, Co, Ti, W, Pt, Ir, SUS316, Au の 29 種類の金属を使用した。溶液に関しては、室温で 4. 01（フタル酸水素カリウム），6. 86（混合リン酸塩），9. 18（ホウ酸塩），10. 02（炭酸塩）の pH 緩衝液を使用した。参照電極には、銀・塩化銀電極（KCl ：3. 33M）を使用した。

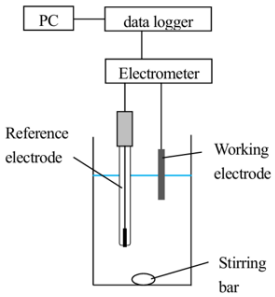


Fig.1 Experimental setup for electrode potential measurement

2-2. pH 緩衝液浸漬実験

Fig. 1 に実験装置概略を示す。図のように電極をエレクトロメータと接続し、攪拌させながら pH 4. 01，6. 86，9. 18，10. 02 の緩衝液に浸漬させた際の電位を測定した。結果に基づき、pH 依存性を求め理論値との比較を行った。なお、1. 未処理 2. アルカリ溶液に浸漬させ自然酸化 3. ポテンショスタットを用いた電位制御処理の 3 つの条件に分けて実験を行った。

３．結果および考察

本要旨には Ni, 電極について得られた結果を示す。表面酸化処理をしていない Ni 電極は pH 感度が低かったが、Ni はアルカリ領域で酸化被膜を形成するため、アルカリ溶液への浸漬による表面酸化処理を行った。3 週間浸漬させた電極の pH 応答は良好な結果となり、pH 感度の値も−46. 7mV/pH と理論値−59. 16mV/pH に近く、未処理の電極の約 1. 6 倍の感度を得ることができた。しかし、3 週間という長期間の前処理は実用化に不適であることから、より短時間で酸化被膜を形成する方法の一つとして電位制御処理を行った。また、Ni の酸化物は数種類存在すると考えられているため、制御する電位を様々に変化させ、電極上に形成する酸化物の種類が変化することで pH 感度に影響が出るかを検証した。結果としては、短時間での作業では十分に強固な被膜が形成せず、pH 感度に関しても良好な結果を得ることはできなかった。よって、Ni 電極の高 pH 感度を示す条件はアルカリ溶液への長時間の浸漬であった。このように、短時間の電位制御では感度向上が見られなかったが、電極表面に形成される酸化被膜の性質が pH 応答性に大きく寄与することが示唆された。

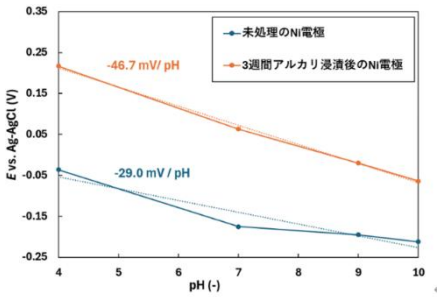


Fig. 2 pH response of untreated Ni electrodes and Ni electrodes immersed in alkaline solution for 3 weeks

４．参考文献

[1] T. Hashimoto, M. Miwa, H. Nasu, A. Ishihara, Y. Nishio: pH sensors Using 3d-Block Metal Oxide-Coated Stainless-Steel Electrodes, Electrochimica Acta 220, 2016, p.699-704.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポテンショメトリック型残留塩素センサに適用可能な電極材料の探索

○北澤　啓 [1]，岡崎慎司 [1]（横浜国立大学 [1]）

Screening of Electrode Materials Applicable to Potentiometric Residual Chlorine Sensors

Kei Kitazawa[1] and Shinji Okazaki[1] (Yokohama National University[1])

１．目的

残留塩素は，水道水の塩素処理後に水中に残留している有効塩素であり，その主要な化学種は次亜塩素酸(HClO)，次亜塩素酸イオン(ClO^-)である．これらの水中における総量を遊離残留塩素濃度と呼び，通念的にはこれが残留塩素の指標として用いられる [1]. 一方, 残留塩素をモニタリングするための既存のセンサは大型，高価，高消費電力であり，残留塩素を常時計測可能な低コストかつメンテナンスフリーのセンサの開発が望まれている．そこで，高耐久な材料として金属に注目した．具体的には，長時間連続測定可能な方法として，金属が溶液に浸漬された状態で示す自然電位により残留塩素濃度を測定するポテンショメトリック型センサに着目した．本研究では金属電極を用いたポテンショメトリック型残留塩素測定センサに適用可能な最適な検知極及び補償極材料を探索した.

２．実験

溶液として蒸留水に $NaHCO_3$ 0.9 mmol/L，$CaCl_2$ 0.5 mmol/L となるように加えた溶液（模擬水道水）を調製して用いた．また，所定の残留塩素濃度溶液を調製するため，次亜塩素酸ナトリウム溶液を用いた．電極には SUS316，SUS303，Ti，W，Ta，TZM，Co，インコネル 600，ニクロム，ハステロイ C-276，Mo，Ag，Al，45 パーマロイ，V，AgW，Zr，Nb，Sn，Mg，黄銅，Fe，Cu，マンガニン，C，Ni を使用した．SUS316 は電解研磨処理と熱処理を施して実験を行った．SUS316 の残留塩素応答実験は，電極を模擬水道水に 24 時間浸漬後，初期電位を測定し，次亜塩素酸ナトリウムを添加してから電位を 30 分間，5 分毎に測定，測定終了後に DPD 吸光光度法により溶液の残留塩素濃度を確認した．この実験で良い結果を示した電極を用いて，残留塩素の検量線測定を行った．検量線測定は電極を模擬水道水に 24 時間浸漬後，初期電位を測定，検知極と補償極の電位差を 30 分間，5 分毎に次亜塩素酸ナトリウムを添加しながら測定した．その他の電極の残留塩素応答実験は，初めに模擬水道水中での電位を測定し，次亜塩素酸ナトリウムを添加した後，10 分間浸漬させて電位を測定，残留塩素濃度を確認し，さらに 10 分間浸漬させて，電位の測定及び残留塩素濃度の確認を行った．この後に模擬水道水を入れ替え，同様の操作を 1 日後，5 日後にも行った.

３．結果および考察

SUS316 電極の残留塩素応答評価を行ったところ，電解研磨電極は，主に約-50 – 100 mV 間で緩やかで安定した電位応答を示した．熱処理電極は，500，800，900 ℃においては複数回の測定における電位のばらつきが大きく，不安定な結果であった．1080 ℃においては，複数回の測定における電位のばらつきに加え，初期応答がなくほぼ横ばいに電位変化していた．600，700 ℃においては，どちらも浸漬 2 日目以降は安定した残留塩素応答を示し，安定性・再現性ともに高かった．感度である応答幅は，600 ℃で約 150 mV，700 ℃で約 70 mV と 600 ℃の方が倍近く大きかった．SUS316 電極の残留塩素応答評価の結果から，検知極は 600 ℃熱処理電極，補償極は電解研磨電極がセンサの最有力候補と考えられ，この組み合わせを用いて検量線の測定を行った．先行研究 Pt-SUS316L の検量線測定結果と比較すると，本研究の方が感度は低いが，Fig. 1 に示すように比例に近い直線的応答となっており，ダイナミックレンジが広範囲の残留塩素濃度測定が可能と考えられる．SUS316 以外の電極で残留塩素応答を調べたところ，電極材料によって様々な応答が見られた．全 25 種の電極について残留塩素応答を調べた結果から，補償極としては Mo，ジュラルミン，TZM などが，検知極としてはインコネル 600，ニクロム，ハステロイ C-276 などが候補として考えられた.

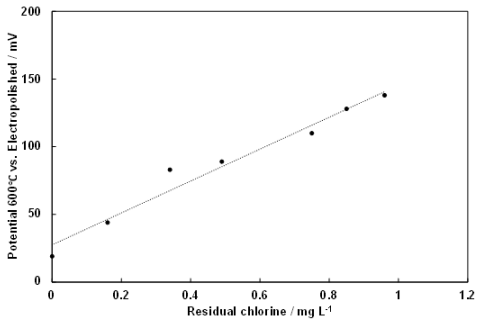


Fig. 1　Calibration Curve for Residual Chlorine Measurement in Simulated Tap Water Using a SUS316 Electrode Heat-Treated at 600 °C as the Sensing Electrode and an Electropolished SUS316 Electrode as the Compensating one.

(1) N. Kato, N. Hirano, S. Okazaki, S. Matsushita, T. Gomei, *Sensors and Actuators B*, **248**, 1037 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 11:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ学生02

座長:井上 久美(山梨大学)

主催：化学センサ研究会

10:00 ~ 10:15

[S9_2_04]

液絡付き参照極を用いたコンディショニングフリーな転写型イオンセンサの開発

〇藤澤 拓真[1]、岡本 侑也[1]、今出 雄太[1]、柳田 信也[1]、Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学)

10:15 ~ 10:30

[S9_2_05]

フェロセン/ピロガロール修飾シクロデキストリン包接複合体を用いた電気化学的ホウ素検出

〇佐藤 海[1]、橋本 剛[2] (1. 上智大学大学院、2. 上智大学)

10:30 ~ 10:45

[S9_2_06]

核酸増幅鎖の捕捉を介したRNA検出FETにおける受容体としてのチオフラビンTとセンサ表面間のスペーサー長の影響

〇佐藤 勇一[1]、林 宏樹[1]、片岡 由佳[2]、桒原 正靖[2]、門間 聰之[1] (1. 早稲田大学、2. 日本大学)

10:45 ~ 11:00

[S9_2_07]

電気回転現象を利用した細胞免疫応答の360°経時観察

〇江口 瑠[1]、磯﨑 勇志[1,2]、鈴木 雅登[1,2]、安川 智之[1,2] (1. 兵庫県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)

©公益社団法人電気化学会

液絡付き参照極を用いたコンディショニングフリーな転写型イオンセンサの開発

〇藤澤 拓真[1]，岡本 侑也[1]，今出 雄太[1]，柳田 信也[1]，Loew Noya[1]，渡辺 日香里[1]，
四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]，（東京理科大学[1]）

Development of Conditioning-Free Transfer-Type Ion Sensors with Liquid Junction Reference Electrodes

Takuma Fujisawa,[1] Yuri Okamoto,[1] Yuta Imade,[1] Shinya Yanagita,[1] Loew Noya,[1] Hikari Watanabe,[1]
Isao Shitanda[1] and Masayuki Itagaki (University of science.[1])

１．目的

熱中症や脱水症状の予防の観点からウェアラブルイオンセンサの開発が進められている．これまでに我々のグループでは，転写印刷を用いたイオンセンサの開発を行い，人汗中の塩化物イオン濃度の測定に成功している [1)]．一方で多くのイオンセンサでは，参照極の安定性や，測定前にコンディショニングが必要などの問題がある．そこで本研究では，印刷型液絡付き参照極 [2)]を組み込んだ新たな熱転写型ナトリウムイオンセンサを開発した．

２．実験

電極はスクリーン印刷で作製した．イオノフォアを含む混合物をカーボン電極上に滴下して，イオン選択性電極とした．参照極は Ag/AgCl 層の上に KCl 層，液絡層を積層させて，飽和 Ag/AgCl 電極とした．熱転写印刷後の参照極と，市販のガラス型の参照電極の間の開回路電位を測定することで，自作の参照極の特性を評価した．測定溶液には，0.001 M から 1 M の NaCl 水溶液を用いた．次に，0.001 M から 1 M の NaCl 水溶液で，イオンセンサの開回路電位測定を行い，検量線を作成した．高吸水性繊維(SAF)を流路として使用したイオンセンサを作製し．300 s ごとに濃度を変化させながら，開回路電位の連続測定を行った．

３．結果および考察

図 1 に新たに作成したイオンセンサを示す．左の電極がイオン選択性電極，右の電極が液絡付き参照極となっている．熱転写後の参照極の電位はコンディショニングなしでも即座に安定し，塩化物イオン濃度ごとの電位変化はほぼ見られなかった．この結果から熱転写によって参照極の構造の変化はなく，前準備なしで測定できることが分かった．図 2 に 0.001 M から 1 M の NaCl 水溶液にセンサを浸漬したときの電位をプロットした図を示す．エラーバーは $n = 3$ (信頼区間 90%)で作成した．電位は濃度依存性を示し，線形性が得られた．検量線の傾きは 51.7 mV/decade となった．これらのことから，作製したデバイスはイオンセンサとして利用可能であることが示唆された．また SAF を組み込んだイオンセンサの測定ではシリンジポンプで流量を一定にしながら測定を行った．検量線の傾きは，濃度を濃くしていった時と薄くしていった時でほとんど変化はなかった．これにより SAF が古い汗を素早く回収し，前の溶液の影響をほとんど受けず測定することが可能であることが示唆された．

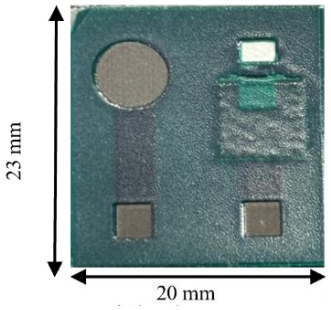


図 １液絡付きイオンセンサ

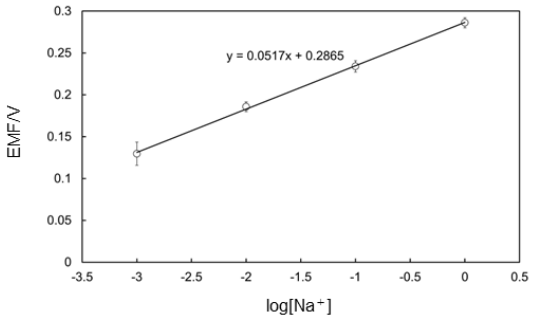


図 ２ナトリウムイオンセンサの濃度と起電力の関係

1) I. Shitanda et al., *ACS SENSORS*, 2023, **8**, 2889.
2) M. Komoda et al., *ELECTROCHEMISTRY*, 2019, **87**, 65.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フェロセン/ピロガロール修飾シクロデキストリン包接複合体を用いた電気化学的ホウ素検出

○佐藤 海（D2, k-sato-8u9@eagle.sophia.ac.jp）[1], 橋本 剛[2]（上智大院理工[1], 上智大理工[2]）

Electrochemical Boron Detection with Ferrocene and Pyrogallol-Functionalized Cyclodextrin Inclusion Complex
Kai Sato (D2, k-sato-8u9@eagle.sophia.ac.jp)[1] and Takeshi Hashimoto[2]
(Graduate School of Science and Technology, Sophia Univ.,[1] Faculty of Science and Technology, Sophia Univ.[2])

１．目的

ホウ素の過剰摂取は人体に悪影響を及ぼす可能性があり、飲料水中などのホウ素を簡易に濃度監視できる方法が必要である。ホウ素検出の公定法は、分析操作の煩雑性、試薬の危険性、ホウ素との低反応性、分析装置のコストなど課題を抱えている。これら課題を解決できる方法の提案を目的として研究を行ってきた[1-4]。最近、我々はフェロセンとカテコール修飾シクロデキストリンの包接複合体（Fc/Cat-CyD）を用いた電気化学的ホウ素検出を報告した[1]。この報告では、Fc が近接した Cat の酸化を促進することにより Cat 酸化電流が増幅されるが、ホウ素は Cat 酸化を阻害し電流増幅を遮断するため、ホウ素に対して応答が得られた。Cat はベンゼン環の 1,2-位に 2 つの OH 基を有する化合物であるが, これを 1,2,3-位に 3 つの OH 基を有するピロガロール（Pyro）に代替した場合でも同程度の検出下限でホウ素検出が可能であったのでこれを報告する。

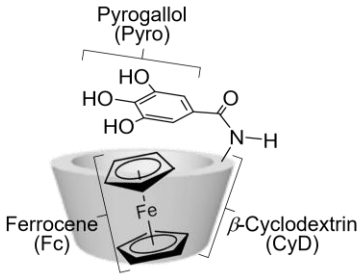


Fig. 1. Fc/Pyro-CyD.

２．実験

3-NH_2-β-CyD と 3,4,5-trihydroxybenzoic acid を原料とするアミド縮合反応により Pyro-CyD を合成した。収率は 96.9 %であった。Pyro-CyD 水溶液と Fc の MeOH 溶液を混合することにより Fc/Pyro-CyD を調製した。Pyro-CyD 存在下において、^{1}H NMR スペクトルにおける Fc の化学ピークがシフトし、Fc の水溶性が著しく向上したことから、包接複合体の形成が示唆された。決定した最適 pH 条件下、様々なホウ素濃度に調整した Fc/Pyro-CyD 水溶液の CV 測定を行い、Fc/Pyro-CyD のホウ素に対する電気化学的応答評価を行った。

３．結果および考察

水中において、ホウ酸と 1,2-diol はボロネートエステルを形成するが、この反応は両物質の酸解離定数をそれぞれ $pK_{a,B}$、$pK_{a,diol}$ とすると、pH=($pK_{a,B}$+$pK_{a,diol}$)/2 で反応が最も進行することが報告されている[5]。$pK_{a,B}$ は報告値 8.98[6] を用い、Fc/Pyro-CyD の酸解離定数 $pK_{a,complex}$ は吸収スペクトル測定により 7.67 と推定した。これより Fc/Pyro-CyD とホウ酸との反応最適 pH を($pK_{a,B}$+$pK_{a,complex}$)/2 = 8.3 と決定した。pH 8.3 に調整した 10% MeOH 水溶液中において Fc/Pyro-CyD の CV を行った結果、0.20 V 付近に Fc と Pyro の協奏的酸化に由来すると考えられる酸化波が観測された。一方、ホウ素濃度の増加は、0.20 V 付近の酸化ピーク電流値（I_{pa1}）を減少させた。これは、Pyro 部分の diol にホウ素が結合し、協奏的酸化を阻害するためだと考えている。検出下限は 3σ法により、0.04 mg B L^{-1} と計算された。選択性や実試料中での応答性、検出メカニズムについては今後詳細に検討を進める。

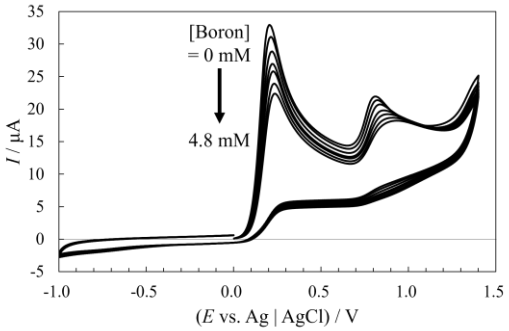


Fig. 2. CV of Fc/Pyro-CyD at [boron] = 0 to 4.8 mM, pH 8.3. [phosphate] = 50 mM, [NaCl] = 0.1 M, and scan rate = 0.1 V s^{-1}.

1) K. Sato, *et. al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, 26, 4432 (2025). **2)** K. Sato, *et. al.*, *J. Electroanal. Chem.*, 980, 118994 (2025). **3)** K. Sato, *et. al.*, *Anal. Sci.*, 39, 1073 (2023). **4)** K. Sato, *et. al.*, *J. Ion Exch.*, 33, 100 (2022). **5)** Y. Furikado, *et. al.*, *Chem. Eur. J.*, 20, 13194 (2014). **6)** N. Ingri, *Acta Chem. Scand.,* 16, 439 (1962).

本研究は、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2169 の支援を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

核酸増幅鎖の捕捉を介した RNA 検出 FET における受容体としてのチオフラビン T とセンサ表面間のスペーサー長の影響

○佐藤勇一 [1]、林宏樹 [1]、片岡由佳 [2]、桒原正靖 [2]、門間 聰之 [1]（早稲田大 [1]，日本大 [2]）

Effect of spacer length between FET surface and immobilized Thioflavin T as a receptor on RNA detection via capture of amplified nucleic acid strands

Yuichi Sato,[1] Hiroki Hayashi,[1] Yuka Kataoka,[2] Masayuki Kuwahara,[2] and Toshiyuki Momma[1]
(Waseda Univ.,[1] Nihon Univ.[2])

１．目的

近年、ウイルス感染症の診断等への需要から，簡便な RNA 検出手法が求められている．この手法のひとつとして，電界効果トランジスタ（FET）バイオセンサが注目されている．FET バイオセンサによる RNA 検出では，高感度化のための手法のひとつとして核酸増幅法の適用が期待される．これまでに，SATIC 法 [1)]を適用したチオフラビン T（ThT）固定化 FET による RNA 検出法を検討してきた [2)]．この手法ではグアニン四重鎖（G4）構造と ThT の間の相互作用に着目し，SATIC 法により生成された G4 構造含有核酸増幅鎖を FET ゲート表面に固定化した ThT により捕捉する．その結果，捕捉した核酸増幅鎖によるゲート表面の電位変化を介し，Target RNA の検出が可能となる．ここで，FET バイオセンサでは検出可能範囲であるデバイ長内の電荷のみを検出するため，核酸鎖はセンサ表面付近で捕捉される必要がある．一方で，核酸鎖の捕捉効率は，固定化する ThT 誘導体の長さに応じた自由度や界面との立体障害の影響を受ける可能性がある．そこで，ThT 固定化 FET における ThT 誘導体のスペーサー長と核酸鎖の捕捉能との関係及びデバイ長の影響を調査した．

２．実験

Aminopropylsilane 修飾 FET 上に ThT 誘導体を固定化し，ThT 固定化 FET を作製した．ThT 誘導体としては，スペーサー長が約 0.4 nm の ThT-AE，約 2 nm の ThT-OE2，約 5 nm の ThT-OE11 を用意した．次に，環状 DNA，DNA primer，dNTPs，DNA polymerase を含む溶液に Target RNA を添加し，37℃で SATIC 反応を進行させ，G4 構造を含有する核酸増幅鎖を生成した．その後，反応溶液を ThT 固定化 FET 上に滴下および 30 分静置した．最後に，SATIC 反応溶液滴下前後における V_g-I_d 特性を取得し，その変化を ΔV_g として算出した．

３．結果および考察

はじめに，各 ThT 固定化 FET に対して，Target RNA，1 base-mismatched RNA，α-amylase の測定を行った．その結果，Target RNA 添加時のみ応答が得られたことから，ThT 固定化 FET の特異性が確認された．次に，ThT 誘導体のスペーサー長と応答との関係の調査のため，各 ThT 固定化 FET の Target RNA に対する応答を比較した．その結果，ThT-OE11，ThT-OE2，ThT-AE の順で応答が増加した（Fig. 1）．そこで，表面での G4 構造含有核酸鎖の捕捉量を確認するため，各 ThT 誘導体を固定化した水晶振動子を用いて QCM 測定を行った．その結果，吸着量の増加量がセンサ応答と同様の順で大きくなった．このことから，スペーサー長が大きくなるにつれて核酸鎖の捕捉能が高くなることが示唆された．これは，スペーサー長の増加により ThT の自由度が上昇し，核酸鎖と結合しやすくなった可能性が考えられる．また，短いスペーサー長では ThT とセンサ表面との距離が近いため，核酸鎖と ThT 間の相互作用に対して立体障害が起きた可能性が考えられる．以上の原因から，スペーサー長の増加に伴い核酸鎖の捕捉能が高くなったと考えられる．一方，スペーサー長がデバイ長よりも長い場合，捕捉した核酸鎖の電荷を検出できなくなる可能性がある．約 5 nm の ThT-OE11 および G4 構造の厚み約 4 nm を考慮して，デバイ長を約 7.4 nm と約 10.4 nm の測定環境で測定を行ったところ，いずれの場合でも同等の応答となった．したがって，ThT-OE11 を使用した場合でも，捕捉した核酸増幅鎖がデバイ長内に収まっていることが示唆された．以上より，デバイ長を考慮して界面近傍で核酸増幅鎖を捕捉する短いスペーサーを使用するよりも，自由度や界面との距離を確保する長いスペーサーの方が，FET バイオセンサを高感度化させることが示唆された．

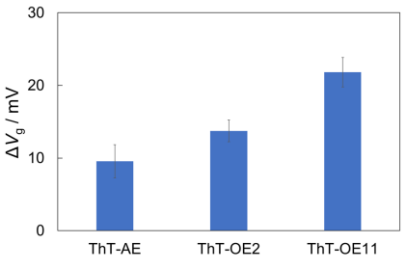


Fig. 1 Relationship between spacer length of ThT derivatives and sensor response to 100 nM target RNA via G4-containing nucleic acid strands of SATIC system.

(1) H. Fujita *et al*., *Anal. Chem*., 2016, **88**, 7137−7144
(2) Y. Sato *et al*., *ECS Meeting Abstracts,* MA2024-02 4371, 2024

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気回転現象を利用した細胞免疫応答の 360° 経時観察

○江口瑠[1]，磯﨑勇志[1, 2]，鈴木雅登[1, 2]，安川智之[1, 2]（兵庫県大院理[1]，兵庫県大先端医工研[2]）

Real-Time 360° Observation of Cellular Immune Response Using Electrorotation

Ryu Eguchi,[1] Yushi Isozaki,[1, 2] Masato Suzuki,[1, 2] and Tomoyuki Yasukawa[1, 2] (Univ. of Hyogo,[1] AMERI Inst.[2])

１．目的

CAR-T 細胞はがん抗原を認識する人工受容体 (Chimeric Antigen Receptor, CAR) を強制発現させた T 細胞であり，新たな免疫療法として注目されている．近年，がん細胞との接触面に T 細胞が形成する種々の細胞内因子の集積構造である免疫シナプス (Immunological Synapse, IS) とがん細胞殺傷活性の相関が報告された[1]．これは細胞の観察のみで，迅速・簡便な CAR-T 細胞の有効性評価が可能であることを示している．本研究では，3 電極式のマイクロウェルデバイスを利用した T 細胞 - がん抗原提示ビーズペアの電気回転により，接触界面を 360° から経時観察し，IS を構成するタンパク質の細胞内分布を評価した．

２．実験

長方形マイクロウェル (長辺 40 μm, 短辺 25 μm, 高さ 10 μm) を形成したくし型電極基板と平面電極基板をスペーサー (厚さ 30 μm) を介して対向させ，3 電極式デバイスとした (Fig. 1)．IS 構成要素の一種であるアクチン-GFP を発現させた Jurkat T 細胞とがん抗原 (CD3 / CD28) 提示ビーズを電気回転用溶液 (270 mM マンニトール 93% [v/v], RPMI 1640 7% [v/v], 導電率 100 mS m^{-1}) に置換した．マイクロチューブ内で細胞とビーズを 37℃ で 5 分間反応させ，デバイスに導入した．交流電圧 (1 MHz, 2 Vpp) を印加し，正の誘電泳動によりマイクロウェルに細胞 - ビーズペアを捕捉した．続いて，交流電圧 (100 kHz, 1.5 Vpp) を印加し，負の誘電泳動によりペアを回転中心へ移動させた．その後，電気回転のため 3 電極に対して 120° ずつ位相をずらした交流電圧 (500 kHz, 1.5 Vpp) と，回転中心での保持のため上下電極に対して 180° 位相をずらした交流電圧 (50 kHz, 1.5 Vpp) の合成波を印加した．

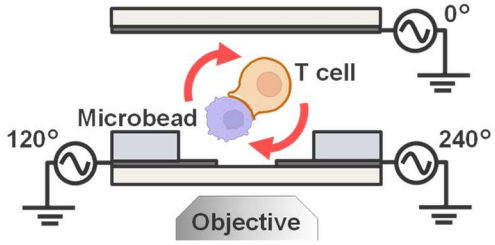


Fig. 1 Schematic of 3D imaging using electrorotation with a three-electrode microwell array device.

３．結果および考察

2 種類の交流電圧 (1 MHz, 100 kHz) を順に印加すると，デバイス内に細胞-ビーズペアアレイが形成された．合成波を印加し回転電場を誘起すると，ペアはウェルの中心で約 0.5 rounds sec^{-1} の速度で縦回転した (Fig. 2)．ペアを回転させながら，アクチンの細胞内分布を側面と正面から観察した (Fig. 3)．側面画像より，時間と共にビーズとの接触面の蛍光強度が増加した．これは，接触界面へのアクチン集積を示し，ビーズ上のがん抗原によって Jurkat 細胞が刺激されたためである．また，細胞回転により得られた正面画像より，細胞-ビーズ接触面の外周の蛍光強度が増加し，アクチンはリング状に集積していることがわかった．反応 60 分後にはリング状構造が散逸した．アクチン重合阻害剤であるラトランクリン A を添加すると，細胞内アクチン分布は一様となり，IS 形成が確認できなかった．これらのアクチン動態の傾向は先行研究と一致した[2-4]．電気回転による細胞内成分の 360° 観察を実証し，活性評価の可能性を示唆した．

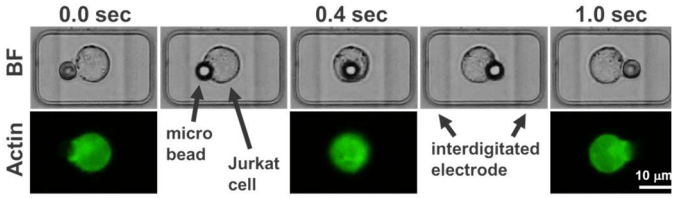


Fig. 2 Electrorotation of the Jurkat-microbead pair.

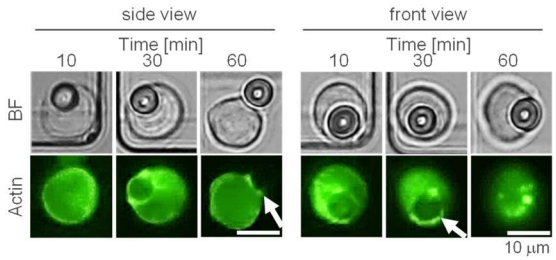


Fig. 3 Time-lapse imaging of the Jurkat–microbead pair from side and front views.

(1) Xiong, W. et al. *Molecular Therapy* **26**, 963–975 (2018). (2) Lee, H. N. et al. *Small Methods* **9**, 2401016 (2025). (3) Ritter, A. T. et al. *Immunity* **42**, 864–876 (2015). (4) Ritter, A. T. et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **114**, E6585–E6594 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 11:00 ~ 12:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

清山賞受賞講演

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

主催：化学センサ研究会

11:00 ~ 11:30

[S9_2_08]

印刷技術を用いた電気化学計測デバイスの開発

〇四反田 功[1] (1. 東京理科大学)

11:30 ~ 12:00

[S9_2_09]

実試料分析を可能とする有機電界効果トランジスタ型化学センサの開発

〇南 豪[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

印刷技術を用いた電気化学計測デバイスの開発

〇四反田　功（東京理科大学）

Development of electrochemical measurement devices using printing technology

Isao Shitanda (Tokyo University of Science)

１．目的

印刷技術を用いた電気化学計測デバイスは，低コスト・柔軟性・使い捨て性に優れた次世代のセンシングプラットフォームとして注目されている．とりわけバイオ燃料電池（Biofuel Cell: BFC）構造と組み合わせることで，補助電源を必要としない自己発電型のセンサが実現可能となり，医療・ヘルスケア・環境モニタリングなど多様な分野での応用が期待される．本講演では，紙基材と印刷法を用いた BFC 型電気化学センサの構造設計，高出力化技術，および応用展開について報告する．

２．実験

スクリーン印刷法により紙基材上に導電性インクをパターニングし，MgO 鋳型炭素材料やポリグリシジルメタクリレート（PGMA）修飾による酵素電極を構築した．これらの電極は，尿中グルコース，汗中乳酸・イオン，さらには揮発性アセトアルデヒドガスの選択的検出を目的として設計され，必要に応じてマイクロ流体チャンネルや無線通信回路と統合した．また，印刷スラリーの分散性や電極界面の反応特性評価に向け，レオインピーダンス法および電気化学インピーダンス法を用いた．

３．結果および考察

印刷型 BFC デバイスは，酵素固定化と多孔質炭素電極の最適化により，自己発電による安定動作と高い感度を両立した．紙おむつ型のグルコースセンサでは，尿中の糖濃度に応じて無線信号を送信可能であり，高齢者介護用途への展開が期待される．また，発汗センシングでは，泡感受性の低い流路設計や薄膜イオンセンサによって，高温環境下でも安定なモニタリングが可能となった．これらの成果は，印刷材料，構造設計，評価技術を統合した開発アプローチの有効性を示しており，今後の社会実装や多成分センシングへの発展が期待される．

４．参考文献

1) Shitanda I, Kato S, Tsujimura S, Hoshi Y, Itagaki M, Screen-printed, Paper-based, Array-type, Origami Biofuel Cell. Chem Lett, 46:726.
2) Shitanda I, Fujimura Y, Nohara S, Hoshi Y, Itagaki M, Tsujimura S, Paper-Based Disk-Type Self-Powered Glucose Biosensor. J Electrochem Soc, 166:B1063.
3) Shitanda I, Takamatsu K, Niiyama A, Mikawa T, Hoshi Y, Itagaki M, Tsujimura S, High-power lactate/O2 enzymatic biofuel cell. J Power Sources, 436:226844.
4) Shitanda I, Kato S, Hoshi Y, Itagaki M, Tsujimura S, Flexible and high-performance paper-based biofuel cells. Chem Commun, 49:11110.
5) Shitanda I, Fujimura Y, Takarada T, Suzuki R, Aikawa T, Itagaki M, Tsujimura S, Self-Powered Diaper Sensor with Wireless Transmitter. ACS Sens, 6:3409.
6) Shitanda I, Kato T, Suzuki R, Aikawa T, Hoshi Y, Itagaki M, Tsujimura S, Stable Immobilization of Enzyme on Pendant Glycidyl Group. Bull Chem Soc Jpn, 93:32.
7) Suzuki R, Shitanda I, Aikawa T, Tojo T, Kondo T, Tsujimura S, Itagaki M, Yuasa M, Wearable glucose/oxygen biofuel cell. J Power Sources, 479:228807.
8) Shitanda I, Mitsumoto M, Loew N, Yoshihara Y, Watanabe H, Mikawa T, Tsujimura S, Itagaki M, Motosuke M, Continuous sweat lactate monitoring system. Electrochim Acta, 368:137620.
9) Shitanda I, Ozone Y, Morishita Y, et al, Air-bubble insensitive microfluidic lactate biosensor. ACS Sensors, 8(6):2368-2374.
10) Shitanda I, Muramatsu N, Kimura R, et al, Wearable Ion Sensors for Sweat Ions Detection. ACS Sensors, 8(7):2889-2895.
11) Shitanda I, Oshimoto T, Loew N, et al, Biosensor development for acetaldehyde gas detection. Biosens Bioelectron, 238:115555.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

実試料分析を可能とする有機電界効果トランジスタ型化学センサの開発

○南豪（東大生研）

Development of Organic Field-Effect Transistor-Based Chemical Sensors for Real-Sample Analysis

Tsuyoshi Minami (IIS, The Univ. of Tokyo)

非線形制御素子である電界効果トランジスタ (Field Effect Transistor, FET) は，化学センサにおいて必須項目となる「増幅機能」を有するため，本デバイスに適切な分子認識能を賦与することで，標的種の認識情報を電流あるいは閾値電圧の変化として読み出すことができる [1),2)]．すなわち，数多くの夾雑物質が共存する条件下で高感度検出が望まれる実試料分析において有力となる．可溶性有機材料を半導体に活用した有機電界効果トランジスタ (Organic FET, OFET) は，機械的柔軟性をそなえるのみならず，塗布法を用いた作製が可能であるため，簡便かつ温和な条件でのセンサ開発が期待できる．一方，水や大気に対する有機半導体層の脆弱性は，水中でのセンシングが必須となる化学センサにおいては課題となるため，適切なセンサ設計が求められる．そこで講演者は，実試料 (例：ヒト体液) に含まれる標的種を検出するために，駆動部と検出部が分離した延長ゲート型 OFET センサの開発に注力している．

実試料には，多種多様な分子構造，サイズ，電荷を有する標的種が数多く存在するため，目的の標的種に応じたレセプタを選定する必要がある．酵素や抗体は鍵と鍵穴の関係に従って特異的に標的種に結合するのに対して，哺乳類の嗅覚系は，交差応答性を有する受容体が多数のにおい分子を捕捉し，その捕捉情報をパターン認識することでにおいを判別している [3)]．すなわち天然では，目的に応じて適切な分子認識機構によって標的種を認識しているように，化学センサの設計においても選択的または交差応答的に認識するレセプタの作り分けが求められる (Fig. 1)．延長ゲート型 OFET センサの場合，金電極で作製される延長ゲート表面に分子認識材料を修飾することで，電極と水溶液との界面で生じる標的種の認識情報を OFET のデバイス特性の変化として定性かつ定量的に可視化することができる [1),2)]．本講演では，選択性または交差応答性を有するそれぞれの人工分子認識材料を膜として電極上に修飾した化学センサデバイスによる固液界面での化学センシングについて述べる．

Fig. 1. Schematic illustration of the research concept for organic FET-based chemical sensors.

(1) T. Minami et al., *ACS Sens.* **4**, 2571 (2019) (Invited Perspective, Cover).
(2) T. Minami et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17**, 31165 (2025) (Invited Perspective, Cover).
(3) T. Minami et al., *Coord. Chem. Rev.* **429**, 213607 (2021) (Invited Review).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 13:15 ~ 14:00 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ一般01

座長:南 豪(東京大学)

主催：化学センサ研究会

13:15 ~ 13:30

[S9_2_10]

FAODセンサを用いたグリコアルブミン測定装置の開発

〇宮澤 雄弥[1]、片山 憲和[1]、萱嶋 政智[1]、篠原 赳[1]、服部 裕子[1]、伊藤 成史[1] (1. （株）PROVIGATE)

13:30 ~ 13:45

[S9_2_11]

バイオセンサに最適化した新規FAOD酵素の開発

〇篠原 赳[1]、服部 裕子[1]、宮澤 雄弥[1]、萱島 政智[1]、片山 憲和[1]、伊藤 成史[1] (1. 株式会社PROVIGATE)

13:45 ~ 14:00

[S9_2_12]

SPR-SPEF技術を利用した近接場蛍光イメージングによる
溶存酸素を指標とした酵素センサに関する基礎研究

〇入部 康敬[1]、山形 桜太[1]、鈴木 正康[1] (1. 富山大学)

©公益社団法人電気化学会

FAOD センサを用いたグリコアルブミン測定装置の開発

〇宮澤　雄弥[1]、片山　憲和[1]、萱嶋　政智[1]、篠原　赳[1]、服部　裕子[1]、伊藤　成史[1]（株式会社 PROVIGATE[1]）

Development of Glycated-Albumin measuring device using micro planer FAOD sensor
Yuya Miyazawa[1], Norikazu Katayama[1], Masatoshi Kayashima[1], Takeshi Shinohara[1], Yuko Hattori[1], and Narushi Ito[1] (Provigate Inc.[1])

１．目的

グリコアルブミン（GA）は１～２週間の平均血糖値を反映する指標として知られているが、その値の測定には大掛かりで高額な装置が必要のため、測定者が気軽に用いることができない問題がある。本研究では GA 測定の家庭向けを目指し開発を行った結果、従来のアルブミン（ALB）光学測定法と GA の電気化学測定とを組み合わせたより小型の GA 測定装置を開発したので報告する。

２．実験

本 GA 測定装置に搭載した電気化学センサには、市販の無アルカリガラスウェーハ（φ5 inch、OA-11）にフォトリソグラフィーで 3 極の金属パターン（Pt/Ti、Ag・AgCl/Pt/Ti）を着膜し、チップ化（9×9 mm）したものをアンペロメトリック電極として使用した[1]。このチップ表面に市販のフルクトシルアミノ酸オキシダーゼ（FAOD-E）を BSA とグルタルアルデヒドとを用いて固定化し、専用の測定ハウジングに収納して FAOD センサとした。

センサ性能の評価には、FAOD-E の基質であるフルクトシルリジン（FK, Lys(1-Deoxyfructosyl)）溶液及び GA 濃度が異なるヒト血清をプロテアーゼ（オリエンターゼ 22BF）で消化処理したサンプル溶液を使い、450 mV の酸化電流と各濃度との関係を評価した。

同時再現性については、10 μL のヒト血清を使い、開発した測定装置で算出される GA 値（GA%）のバラつきを評価した。吸光度測定が可能な専用カートリッジに当該センサを搭載し、開発した測定装置を用いて、総 ALB 濃度をブロモクレゾールパープル（Bromocresol Purple, BCP）による吸光度測定（at 610 nm）で、GA 濃度を当該センサによる電気化学測定でそれぞれ求め、そこから GA 値（GA%）を算出した。

３．結果および考察

FK 溶液を使い FAOD センサの性能を評価した結果、要求される測定範囲（FK 濃度：2.5～45 μM）において非常に高い直線性（R^2＝0.999）を示した。またヒト血清消化サンプル溶液を使った結果でも、当該センサの出力は GA 濃度依存性を示し、高い直線性（R^2＝0.998）を持つことが確認された（図 1）。この結果は GA の消化で生じる FK を、固定化した FAOD-E が基質として認識して過酸化水素を発生させ、それを当該センサが酸化電流として正確に測定していることを示している。

同時再現性においては、開発したセンサ及び測定装置を用いて算出された GA 値（GA%）の同時再現性が CV<3%（N=11）となった。以上より、開発した測定装置は吸光度測定及び電気化学測定を想定通り精度よく動作していることを示した。

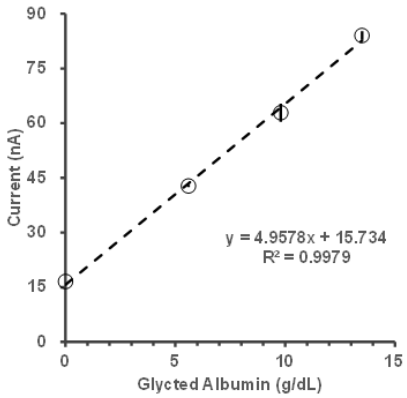


Fig 1. Correlation between Glycated Albumin concentration and FAOD sensor current.

(1) M. Miyashita, et al., *Biosensors and Bioelectronics*, **24**, 1336–1340(2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バイオセンサに最適化した新規 FAOD 酵素の開発

○篠原 赳[1]、服部 裕子[1]、宮澤 雄弥[1]、萱島 政智[1]、片山 憲和[1]、伊藤 成史[1]（株式会社 PROVIGATE[1]）

Development of Novel FAOD Enzymes Optimized for Biosensor

Takeshi Shinohara[1], Yuko Hattori[1], Yuuya Miyazawa[1] Masatoshi Kayashima[1], Norikazu Katayama[1], and Narushi Ito[1]

１．目的

グリコアルブミン（GA）は 1～2 週間の平均血糖値を反映すると言われ、週次 GA 測定は 2 型糖尿病患者の行動変容促進や血糖値悪化を抑制し得ることが示された 1)。しかし、家庭用 GA 測定器の普及と広域的な流通には、フルクトシルアミノ酸オキシダーゼ（FAOD）の熱的不安定性が障壁となり、既存の固定化 FAOD センサは輸送・保管の温度ストレスに耐えられない。そこで本研究では、長期安定化を目標に熱耐性を大幅に向上させた FAOD 変異体を作出し、in vitro および電気化学測定で GA センサとしての有用性を検証したので報告する。

２．実験

【新規 FAOD 酵素の探索】

既知 FAOD 酵素のアミノ酸配列情報を基に BLAST 検索で新規 FAOD 酵素を探索した。新規 FAOD 酵素をコードする遺伝子を人工合成し、発現プラスミドを構築した。

【耐熱性変異体の作出】

新規 FAOD 遺伝子を鋳型に Error-Prone PCR でランダム変異を導入した。また、既知 FAOD 酵素の立体構造情報を PDBj より取得し、アミノ酸配列と立体構造を比較し、変異導入サイトを決定した。BL21(DE3)株を用いて各 FAOD 酵素の発現を行った。発現後に大腸菌を破砕し、破砕液を加熱処理してから FAOD 活性を測定し耐熱化 FAOD 酵素をスクリーニングした。

【FAOD センサによる加速劣化試験】

白金電極に耐熱化 FAOD 酵素を固定化して FAOD センサを作製し、加速劣化試験およびアレニウス解析を行った。

３．結果および考察

【新規 FAOD 酵素の探索】

In Vitro 評価においては、市販品 FAOD 酵素の熱耐性が高く、我々が同定した酵素（P1, P2, P3）の熱安定性が相対的に低いことが明らかになった。一方で、電気化学測定においては P1 酵素センサは市販品 FAOD センサと同程度かそれ以上の耐熱性を持っていることが確認された。つまり、P1 酵素は電極に「固定化」した時に耐熱性が上昇するということが示唆された。

【耐熱性変異体の作出】

ランダム変異導入および立体構造情報を基にした新規 FAOD 酵素改変の結果、いくつかの耐熱性変異体を獲得できた。

【FAOD センサによる加速劣化試験】

耐熱性FAOD酵素センサの加速劣化試験の結果、野生型と同程度の耐熱性を示す変異体と比べて、大幅な熱安定性を示す酵素センサがいくつか同定された。これらの酵素センサの中から、理論半減期が 25℃環境下では 10 年以上、37℃環境下でも 3 年以上あるものも確認された。

【考察】

我々の FAOD 酵素センサは長距離輸送が可能となり、実用性能を備えたバイオセンサ用酵素が開発できたことが示された。

(1) M. Aihara, *et al.*, *Diabetes Therapy*, **14**, 1711-1721 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SPR-SPEF 技術を利用した近接場蛍光イメージングによる溶存酸素を指標とした酵素センサに関する基礎研究

○入部康敬、山形桜太、鈴木正康（富山大院理工）

Fundamental study on enzyme sensors using dissolved oxygen as an indicator based on near-field fluorescence imaging utilizing SPR-SPEF technology

Yasunori Iribe, Ohta Yamagata, and Masayasu Suzuki (University of Toyama)

１．目的

表面プラズモン増強蛍光（Surface Plasmon Enhanced Fluorescence、SPEF）法は、表面プラズモン共鳴（Surface Plasmon Resonance、SPR）現象の原理を応用した金属薄膜表面近傍のみを局所励起可能な蛍光観察法である。これまでに FITC のような短波長励起が可能な蛍光プローブや生細胞蛍光染色プローブ Calcein-AM 染色 RBL-2H3 生細胞の SPEF イメージングが可能であることを報告した [1]。今回は SPR-SPEF 技術の応用として長距離伝搬（Long-range、LR）SPR センサチップ表面にルテニウム錯体含有ナフィオン($Ru(phen)_3$-Nafion)膜、さらに酵素固定化膜を形成して、酵素反応に伴う溶存酸素濃度変化を指標とした SPR-SPEF イメージングによる酵素センサの応答特性について調べた。

２．実験

LRSPR センサチップには、高屈折率 SF6 基板表面に MgF_2 薄膜(膜厚 150nm)、Ti 層(2nm)の順に抵抗加熱蒸着し、さらに Ag(20nm)、Au(6nm)の順にスパッタして成膜した。その表面に直径 100μm、ピッチ 200μm の開口部をもつポジ型レジスト膜をフォトリソグラフィ技術により成膜した。そして 2.5%Nafion 溶液調製 2.5g/l Dichlorotris (1,10-phenanthroline) - ruthenium (II)溶液をセンサチップ表面にスピンコーティングして $Ru(phen)_3$-Nafion)膜を形成した。さらに酵素/BSA 混合溶液(グルコースオキシダーゼ(GOD) 2000U/ml もしくはカタラーゼ(CAT) 4000U/ml、BSA 1.1mg/ml)をセンサチップ表面にスピンコーティングしてグルタルアルデヒド雰囲気下で架橋反応により酵素固定化膜を形成した [2]。SPR-SPEF 測定には、光源に LED(λ=490nm)、LD(λ=488nm)を装着した 2 次元 SPR 装置(2D-SPR 04A, NTT-AT)を使用した。測定ではセンサチップ表面を pH 6.8, 0.01M リン酸ナトリウム緩衝液を満たして、倍率 10 倍の対物レンズ装着 EMCCD カメラで SPEF 画像撮影を行った。

３．結果および考察

まず $Ru(phen)_3$-Nafion 膜の SPEF 強度変化に対するレジスト膜の膜厚の影響を調べた。その結果、レジスト膜を 2500rpm、30sec でスピンコーティングした膜厚が薄い場合よりも、1000rpm、30sec で 2 回コーティングした膜厚が厚い方が、レジスト膜表面からの SPEF 強度が低いことがわかった。レジスト膜の膜厚が厚くなることにより、レジスト膜表面の Ru 錯体の励起が抑制されたことが原因と考えられた。

さらに SPR-SPEF 技術の酵素センサへの応用として、グルコースまたは過酸化水素に対する SPEF 強度の経時変化測定を行った。その結果、各基質溶液での酵素反応に伴い溶液中の溶存酸素濃度が低下または増加して Ru 錯体の SPEF 強度の低下または増加を確認できたが、バックグラウンドのレジスト膜表面でも SPEF 強度変化が生じており、その抑制が課題であることが分かった。

(1) Y. Iribe et al., Proc. ECSJ Fall Meeting 2023, S12_2_13 (2023).
(2) V. Huntosova et al., Journal of Biomedical Optics, 19 077004 (2014).

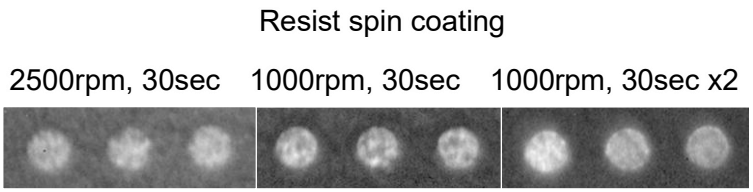


Fig.1 SPEF images of micro well pattern of $Ru(phen)_3$ containing Nafion film coated with GOD/BSA membrane.

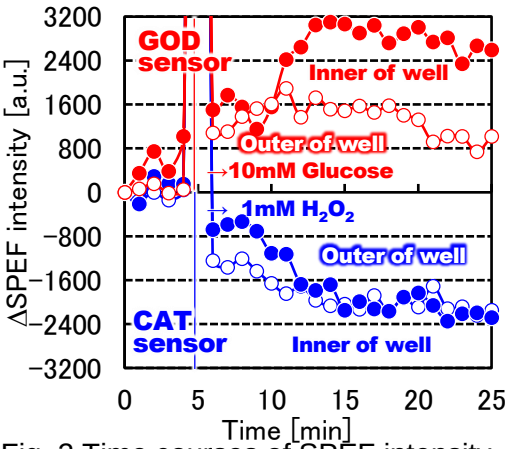


Fig. 2 Time courses of SPEF intensity change of the GOD or CAT immobilized LRSPR sensor chip.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9(共通教育棟3階 共A31) | 化学センサの新展開

2025年9月5日(金) 14:00 ~ 14:45 S9(共通教育棟3階 共A31)

化学バイオ一般02

座長:岡崎 慎司(横浜国立大学)

主催：化学センサ研究会

14:00 ~ 14:15

[S9_2_13]

分子インプリントカーボンペースト固定ワイヤセンサによる魚肉中イノシンの実測

〇吉見 靖男[1]、岩崎 拓海[1]、外山 滋[1] (1. 芝浦工業大学)

14:15 ~ 14:30

[S9_2_14]

魚肉中のヒポキサンチン濃度の直接測定用の分子インプリントカーボンペースト固定ワイヤセンサの開発

〇吉見 靖男[1]、佐藤 由衣[1]、外山 滋[1] (1. 芝浦工業大学)

14:30 ~ 14:45

[S9_2_15]

二級アルコール脱水素酵素を用いたアセトンガスのバイオ蛍光イメージングと呼気計測への応用

〇飯谷 健太[1]、水越 直樹[1]、市川 健太[1]、當麻 浩司[2]、荒川 貴博[3]、三林 浩二[1] (1. 東京科学大学、2. 芝浦工業大学、3. 東京工科大学)

©公益社団法人電気化学会

分子インプリントカーボンペースト固定ワイヤセンサによる魚肉中イノシンの実測

○吉見 靖男、岩崎 拓海、外山 滋（芝浦工業大学）（

Measurement of inosine in fish meat using molecularly imprinted carbon paste fixed wire sensors

Yasuo YOSHIMI, Takumi IWASAKI, and Shigeru TOYAMA (Shibaura Inst. Technol.)

１．目的

イノシンは魚肉中に含まれるアデノシン三リン酸の誘導体の一つであり、イノシンの濃度が魚肉の鮮度の客観的な指標になるとされている。従来の測定方法である高速液体クロマトグラフでは、流通現場での使用が困難である。本研究では、イノシンを鋳型とした分子インプリントポリマー(MIP)に電子伝達物質を導入しシリコンオイルと混錬することで得られる、MIP カーボンペースト(MIP-CP)を固定したワイヤ電極を作製し、実試料（魚肉ミンチ、魚肉のサク）の中のイノシンを検出するセンサとなり得るか検討した。

２．実験

イノシン、メタクリル酸、メタアミドフェニルボロン酸、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、ビニルフェロセンを蒸留水と N-N'-ジメチルホルムアミドの混合溶媒に溶解し、重合開始剤固定グラファイト表面にてラジカルグラフト重合を生じさせ、MIP 固定グラファイトを得た。これとフェロセンを含んだシリコンオイルを混錬し、MIP-CP を得た。直径0.5 mm のチタン線の先端 1cm に導電カーボンインキ、MIP-CP の順に塗布し、その上部 2cm に絶縁インクを塗布し、ワイヤ型 MIP-CP 固定電極を作製した。この電極を①イノシンを含むリン酸緩衝液（pH 7.4）、②イノシンをスパイクしたブリのミンチ、または③ブリのサクに参照電極、対極とともに挿入して微分パルスボルタンメトリーを行い、酸化電流とイノシン濃度（②と③については高速液体クロマトグラフィーで測定）の関係を比較した。

３．結果および考察

Fig.1 に各種試料中での応答電流密度とイノシン濃度の関係を示す。緩衝液中およびブリのミンチ中ではそれぞれ 0.6 mM および 1.0mM までの濃度上昇に伴って電流も上昇したが、それ以上の濃度で著しく減少し。両者ともほぼ等しい値に達した。またブリのサクの中での応答電流は、同濃度のミンチ中に応答電流と等しい値を示した。しかし、サクを 3 日放置すると、その中での応答電流は、高濃度緩衝液中、ミンチ中の応答電流と等しい値を示した。イノシンを鋳型としたワイヤ型の MIP-CP 固定電極は魚肉中でも、緩衝液と同じくイノシンに対する応答を示すが、ダイナミックレンジの拡大が課題である。

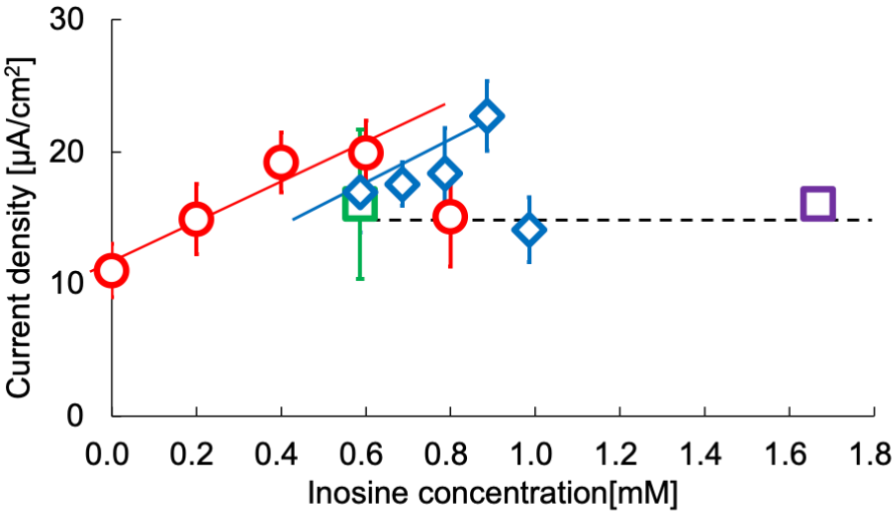


Fig. 1: Relation of the output current inosine-templated wire sensor and inosine concentration in buffer saline (circles), in minced yellow-tail fish (diamonds) or the block of the fish (squares).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

魚肉中のヒポキサンチン濃度の直接測定用の分子インプリントカーボンペースト固定ワイヤセンサの開発測

○吉見 靖男、佐藤 由衣、外山 滋（芝浦工業大学）（

Development of a molecularly imprinted carbon paste fixed wire sensor for direct measurement of hypoxanthine concentration in fish meat

Yasuo YOSHIMI, Yui SATO, and Shigeru TOYAMA (Shibaura Inst. Technol.)

１．目的

ヒポキサンチンは魚肉中に含まれるアデノシン三リン酸の最終的な誘導体であり、その濃度は魚肉の鮮度の客観的な指標になるとされている。従来の測定方法である高速液体クロマトグラフでは、流通現場での使用が困難である。本研究では、ヒポキサンチンを鋳型とした分子インプリントポリマー(MIP)に電子伝達物質を導入しシリコンオイルと混錬することで得られる、MIP カーボンペースト(MIP-CP)を固定したワイヤ電極を作製し、実試料（魚肉ミンチ、魚肉のサク）の中のヒポキサンチンを検出するセンサとしての性能を評価した。

２．実験

ヒポキサンチン、イタコン酸、エチレングリコールジメタクリレート、ビニルフェロセンを *N*-*N*-ジメチルホルムアミドの混合溶媒に溶解し、重合開始剤固定グラファイト表面にてラジカルグラフト重合を生じさせ、MIP 固定グラファイトを得た。これとシリコンオイルを混錬し、MIP-CP を得た。直径0.5 mm のチタン線の先端 1 cm に導電カーボンインキ、MIP-CP の順に塗布し、その上部 2cm に絶縁インクを塗布し、ワイヤ型 MIP-CP 固定電極を作製した。この電極を①ヒポキサンチンをスパイクしたブリのミンチ、または②ブリのサクに参照電極、対極とともに挿入してサイクリックボルタンメトリーを行い、還元電流密度とヒポキサン濃度（高速液体クロマトグラフィーで測定）の関係を比較した。

３．結果および考察

Fig.1 に各種試料中での応答電流密度とヒポキサンチン濃度の関係を示す。検出されたミンチ中の還元電流でもヒポキサンチン濃度に高い直線性が観られた。またサク中の還元電流はミンチ中のそれと近い値を示した。この結果から、MIP-CP を固定したセンサは、魚肉中のヒポキサンチン濃度を測定できるセンサとして期待できる。

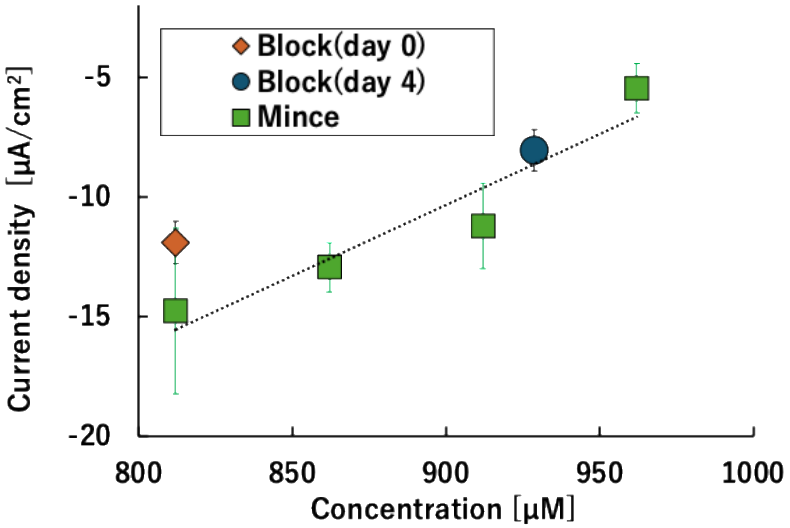


Fig. 1: Relationship between the output current of the hypoxanthine-templated wire sensor and hypoxanthine concentration in minced yellowtail fish (squares), and in fish blocks (diamonds: fresh; circles: 4 days after purchase).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二級アルコール脱水素酵素を用いた アセトンガスのバイオ蛍光イメージングと呼気計測への応用

〇飯谷 健太[1]，水越 直樹[2]，市川 健太[1]，當麻 浩司[3]，荒川 貴博[4]，三林 浩二[1,2]
（東京科学大 IIR 生材研[1]，東京科学大院[2]，芝浦工大[3]，東京工科大[4]）

Biofluorescent imaging of acetone vapor by using secondary alcohol dehydrogenase and its application to breath acetone measurement

Kenta Iitani,[1] Naoki Mizukoshi,[2] Kenta Ichikawa,[1] Koji Toma,[3] Takahiro Arakawa,[4] and Kohji Mitsubayashi[1,2]
(IIR-LBB, Inst. Science Tokyo,[1] Grad. School, Inst. Science Tokyo,[2] Shibaura Inst. Tech.[3], Tokyo Univ. Tech.[4])

１．目的

血中のアセトンは脂質代謝に応じて生成され，肺胞でのガス交換や皮膚組織の透過により体外に放出されることから，呼気や経皮ガス中のアセトン濃度モニタリングが脂質代謝評価や糖尿病の超早期スクリーニングに有用と期待される．日常生活における生体ガス濃度の連続計測では，被験者負担の観点から呼気に比して経皮ガスが適切な測定対象と考えられる．経皮ガスの放出源となる皮膚は，身体部位により角質層数や汗腺分布，毛細血管密度が異なり放出動態に影響を与える．これら皮膚特性とアセトンガス放出の関連を評価するためには，アセトンガス放出分布のリアルタイム測定が可能と考えられる．演者らはこれまでに，酵素の基質特異性に基づきアセトンガス濃度値を蛍光強度値に変換するガス測定原理「バイオ蛍光法」を開発し，モデル成分として経皮エタノールガスの時空間イメージングを実施した[1]．本研究では，アセトンに対して触媒活性を示す二級アルコール脱水素酵素（S-ADH）を用いて，アセトンガスのバイオイメージングシステムを開発し，経皮ガス計測の前段階として呼気中アセトンの動画像化および定量を試みた．

２．実験

S-ADH は pH 6.5 程度の弱酸性環境においてアセトンを選択的に触媒し，その際に還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NADH）は電子供与体として酸化される（Fig. 1a）．消費される NADH は自家蛍光（励起 340 nm，蛍光 490 nm）を有し，蛍光強度の減少量よりアセトン濃度の定量が可能となる．アセトンガスの動画像化では，Fig. 1b に示すように UV-LED アレイと高感度カメラを対向配置し，その間に S-ADH 固定化膜を設置した．S-ADH 固定化膜の基材には CO_2 レーザーにてハニカム状に切り抜き通気性を高めた親水性の多孔性ポリテトラフルオロエチレン（H-PTFE）膜を用いた．S-ADH は先行研究を参考に，生体適合性を有する PMEH にて包括固定化した[2]．固定化では，ハニカム加工した H-PTFE 膜に，S-ADH 2 mg を含む酵素液 20 μL と PMEH 溶液 20 μL を混合して均一塗布し，4℃冷暗所で 3 h 乾燥した．定量特性の評価では，標準ガス発生装置より各濃度のアセトンガスを 500 μM の NADH 溶液を含ませた S-ADH 固定化膜に負荷し，その際に生じる蛍光強度分布の変化をカメラにて撮像した．呼気計測では，東京科学大学 医学部 倫理審査委員会の承認（承認 NO. M2018-160）に基づき，安静状態（空腹 4 hr）の被験者において食後 0 と 2 hr の呼気を流量制御して，S-ADH 膜に直接負荷した．なお，ガスクロマトグラフィー質量分析計（GC-MS）を用いて定量値を比較した．

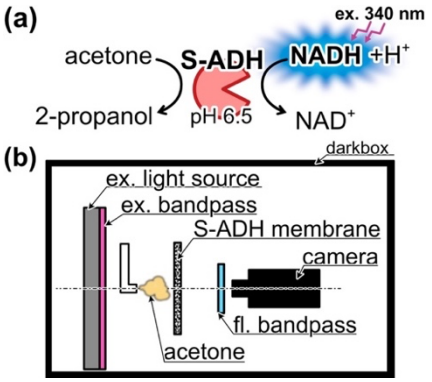


Fig. 1 (a) Imaging principle of acetone baser based on biofluorometry using S-ADH. (b) Experimental setup of acetone

３．結果および考察

本システムにて各濃度のアセトンガス負荷に伴い，負荷点を中心とする濃度に応じた蛍光強度分布の変化が観察された．蛍光強度の変化速度のピーク値より検量線を作成した結果，呼気中濃度を含む 50 ppb～2 ppm にて定量範囲が得られた．また，健常被験者において食後 0 と 2 hr の呼気中アセトン濃度を本システムに負荷した結果，標準ガス同様に蛍光分布変化および定量値が得られ，GC-MS による定量値と概ね一致した（開発系: 食後 0 hr = 400 ppb，2 hr = 270 ppb，GC-MS: 0 hr = 330 ppb，2 hr = 270 ppb）．以上，S-ADH の触媒反応に基づき開発したシステムにより，生体ガス中アセトンのイメージングおよび定量が可能と考察される．

(1) K. Iitani, K. Toma, T. Arakawa, and K. Mitsubayashi, *ACS Sens.,* **5**, 338 (2020).
(2) Y. Ming, PJ. Chien, K. Toma, T. Arakawa, and K. Mitsubayashi, *Biosens. Bioelectron.*, **73**, 208 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 9:15 ~ 10:45 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション１（一般講演，学生講演）

座長:柳下 崇(東京都立大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

9:15 ~ 9:30

[S10_2_01]

銅ナノクラスターの構造制御による二酸化炭素還元触媒性能の向上に向けて

〇神山 真帆[1]、Biswas Sourav[2]、川脇 徳久[2]、根岸 雄一[2] (1. 東北大学大学院 理学研究科化学専攻 、2. 東北大学 多元物質科学研究所)

9:30 ~ 9:45

[S10_2_02]

混合導電性酸化グラフェン膜を用いたアルコール酸化による水素製造

〇清澤 飛羽馬[1]、Ahmad Sohail[3]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学大学産業ナノマテリアル研究所)

9:45 ~ 10:00

[S10_2_03]

Zn負極上ZnO膜形成過程に対するアルカリ金属カチオン添加剤の作用機構の解析

〇武居 絢香[1]、小宮 歩睦[1]、原 竜星[1]、國本 雅宏[1]、三須 義竜[2]、錦谷 禎範[1,3]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大、2. ENEOS、3. F-REI)

10:00 ~ 10:15

[S10_2_04]

層状酢酸水酸化銅から得た酸化銅ナノ構造体電極におけるグルコース酸化反応の形態依存性

〇中川 広俊[1]、山田 雅[1]、野村 裕希[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、秀島 翔[1] (1. 東京都市大学)

10:15 ~ 10:30

[S10_2_05]

金ナノ構造の表面酸化/還元反応に基づくプラズモン共鳴特性の能動的制御

〇西 弘泰[1]、朝田 樹[1]、齋藤 真佳[1]、東 優希[1] (1. 富山大学)

10:30 ~ 10:45

[S10_2_06]

粒径サイズの異なるミセルを利用して作製したメソポーラス白金電極が水素生成とグリセロール酸化にもたらす影響

〇土志田 宙星[1]、松永 真理子[1] (1. 中央大学)

©公益社団法人電気化学会

銅ナノクラスターの構造制御による二酸化炭素還元触媒性能の向上に向けて

○神山真帆，Biswas Sourav，川脇徳久，根岸雄一（東北大院）

Enhancing CO_2 Reduction Catalysis by Structurally Controlled Copper Nanoclusters

Maho Kamiyama, Sourav Biswas, Tokuhisa Kawawaki and Yuichi Negishi (Tohoku Univ.)

１．目的

再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO_2 を有用な炭化水素化合物へと常温常圧かつ一段階にて変換することができる電気化学的 CO_2 還元反応（eCO_2RR）は，次世代の循環型エネルギー社会の確立に向けて不可欠な技術であり，近年注目を集めている [1]．しかし，この高活性化及び選択性制御には，電極触媒の更なる改良が必要不可欠である．ここで，銅ナノクラスター（Cu NC）を触媒として利用すると，その特殊な幾何/電子構造により，様々な生成物を高選択および高効率にて得られる [2]．一方で，配位子構造や電子構造の違いが，eCO_2RR 活性に与える影響については明らかとなっていない．そこで本研究では，配位子構造または電子構造のどちらか一方のみが異なる 3 種類の新規 Cu NCs を合成し，eCO_2RR 活性を比較することで，それらが eCO_2RR に与える影響の解明を試みた．

２．実験

トリフェニルホスフィン（PPh_3）及び異なるチオラート（*p*-トルエンチオラート（PTT），3-アミノベンゼンチオラート（ABT））によって共保護された Cu11 量体 NCs（$Cu_{11}(PTT)_9(PPh_3)_6$, $Cu_{11}(ABT)_9(PPh_3)_6$）及び Cu18 量体 NC（$Cu_{18}(PTT)_{15}(PPh_3)_6$）を液相還元法にて合成した．得られた Cu NCs をカーボンブラック（CB）担体上に担持することで，Cu NCs 担持触媒（Cu_{11}–PTT/CB, Cu_{18}–PTT/CB, Cu_{11}–ABT/CB）を調製した．調製した触媒を用いて，CO_2 流通下の 0.1 M $KHCO_3$ 水溶液中にて定電位電解を行った．最後に，得られた eCO_2RR 生成物のうち，気相成分をガスクロマトグラフ，液相成分を ^1H NMR を用いて定量し，活性の指標となるファラデー効率（FE）を算出した．

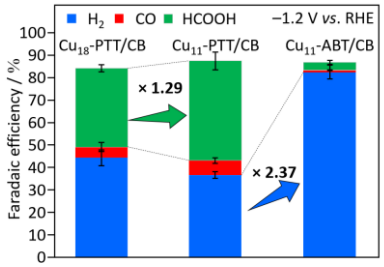


Fig.1. Faradaic efficiency of each Cu NC-supported catalyst

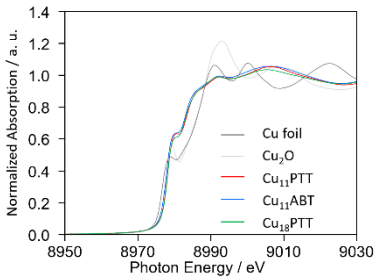


Fig. 2 The XANES spectra of each Cu NC and reference samples (Cu foil and Cu_2O).

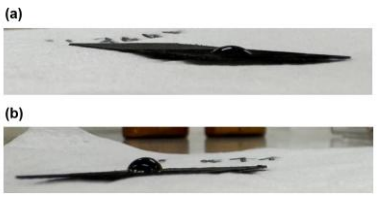


Fig. 3 Photograph of Cu_{11}–PTT/CB and Cu_{11}–ABT/CB coated electrodes.

３．結果および考察

Fig. 1 に，–1.2 V *vs.* RHE の定電位電解における各 Cu NCs 担持触媒の FE を示す．Cu_{11}–PTT/CB 及び Cu_{18}–PTT/CB では，ギ酸（HCOOH）の FE がそれぞれ～45％及び～35％であり，Cu_{11}–PTT/CB はより高い HCOOH 選択性を示した．一方で，Cu_{11}–ABT/CB では，HCOOH 及び水素（H_2）の FE がそれぞれ～4％及び～83％であり，高い H_2 選択性を示した．この異なる選択性の起源の調査のため，Cu–K 端 X 線吸収端近傍構造（XANES）解析を用いて，各 Cu NCs の電子状態を比較した（Fig. 2）．その結果，Cu_{11}–PTT に比べて Cu_{18}–PTT はわずかに金属的な電子状態であった．このことから，Cu_{11}–PTT/CB の比較的高い HCOOH 選択性は，電子構造のわずかな違いに基づく eCO_2RR 中間体の安定化エネルギーの差に起因すると推察される．また，Cu_{11}–PTT/CB 及び Cu_{11}–ABT/CB をカーボンペーパー上に塗布することで作製した電極表面に水滴を滴下すると，Cu_{11}–ABT/CB の方が高い親水性を有していることが確認できた（Fig. 3）．Cu_{11}–PTT 及び Cu_{11}–ABT の電子/幾何構造はほぼ同様であることを踏まえると，Cu_{11}–ABT/CB の高い H_2 選択性は ABT に由来する高い親水性相互作用によって，プロトンが NC 表面へ接近しやすくなったことに起因すると考えられる [3]．

(1) S. Biswas, **M. Kamiyama**, Y. Negishi *et al.*, *EcoEnergy.*, **2024**, 2, 400–418.
(2) Y. Shingyouchi, **M. Kamiyama**, Y. Negishi *et al.*, *Small*, **2025**, 21, 2409910.
(3) S. Biswas, **M. Kamiyama**, Y. Negishi *et al.*, *Small*, **2025**, 21, 2500302.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

混合導電性酸化グラフェン膜を用いたアルコール酸化による水素製造

○清澤飛羽馬 [1]，Ahmad Sohail [1]，猪股 雄介 [1]，木田 徹也 [1]（熊本大学 [1]）

Hydrogen Production via Alcohol Oxidation Using Mixed-Conductive GO Membranes

Toma Kiyozawa,[1] Ahmad Sohail,[1] Yusuke Inomata,[1] and Tetsuya Kida[1] (Kumamoto Univ.[1])

１．目的

近年、世界は化石燃料の枯渇や地球温暖化といった環境問題に直面しており、クリーンなエネルギーが求められている。その中で、水素ガスは燃料電池への利用を視野に次世代のエネルギー源として期待されている。水素ガスの需要は継続的に拡大すると予測され、各産業の用途に応じた水素ガス安定供給が要求される。しかし、水素ガスは天然には低濃度しか存在していない。現在は石炭や天然ガスなどの化石燃料を改質することによって製造されている。しかしこの方法は、副生成物として二酸化炭素を排出することから、二酸化炭素を発生させないクリーンな水素製造方法が求められている。そこで、本研究では酸化グラフェン (GO: Graphene Oxide) の特性に着目した。GO は安価で大量合成が可能な炭素系ナノシート材料であり、部分的に還元した GO (prGO: partially reduced GO) は室温下でプロトンと電子の混合導電性を発現する。GO 膜のプロトン伝導は、グロッタス機構に基づき達成される。そのため、prGO 膜を純水により加湿し、片側からアルコール水溶液でバブリングしたアルゴンを流通させることで、膜表面触媒上でアルコールからプロトンと電子が脱離し、プロトンが膜内の純水に作用し水素イオンと置換、透過側で水素イオンと prGO の sp^2 炭素ネットワーク上を移動してきた電子が結合することで水素ガス製造が達成できると予想される[1]。そこで本研究では、prGO に Ce^{4+}を添加しプロトン導電性を向上させた Ce-prGO 膜を用いて水素製造を試みた。

２．実験

Tour's 法により合成した GO 分散液に硫酸セリウム四水和物 $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ を混合した後、減圧濾過することにより Ce^{4+}を含む GO 自立膜（Ce-GO 膜）を作製した。この Ce-GO 膜を恒温槽内に入れ、大気下・125 ℃で 25 分間の加熱することで、還元度を制御した Ce-prGO 膜を作製した。この Ce-prGO 膜および、Ce-GO 膜、GO 膜の両面に Pt/C をドロップキャスト法により塗布し、インピーダンス分光法および直流電圧法により、プロトン導電率と電子導電率を測定した。次に膜のガスバリア性能、水素ガス精製メカニズムを調べるために水素ガス透過試験を行った。純水で加湿した Ce-prGO 膜を用いて片側から水素、ヘリウム、アルゴンを流通させ透過ガスを GC-TCD により分析した。加えて、対照実験として触媒を塗布しなかった場合、バブリングを行わず乾燥条件で行った場合、部分還元を行っていない Ce-GO 膜を用いた場合で水素の選択的透過実験を行った。最後に、水素ガス生成試験を行った。純水で加湿した Ce-prGO 膜を用いて片側にアルコール水溶液でバブリングしたアルゴンガスを流通させ透過ガスを GC-TCD により分析した。

３．結果および考察

インピーダンス分光法および直流電圧法の結果から Ce-prGO 膜がプロトンと電子の混合導電性持つことを確認した。水素ガス透過試験から、透過したガスを分析したところ、分子サイズが水素分子より小さいヘリウムの透過を抑えて、水素が選択的に透過することが分かった。また、コントロール実験の結果はいずれも水素もヘリウムも透過することはなかった。よって、Ce-prGO 膜を介した選択的 H_2 透過は、「①触媒上での水素分子の解離、②混合導電性によるプロトン/電子の膜内拡散、③透過側でのプロトンと電子の結合」に基づく電気化学的な機構で進行していると結論づけた。アルコール酸化による水素ガス製造実験では、イソプロパノール及び、エタノールからは水素の生成が確認できた。酸化開始電位の低いイソプロパノールが最も多くの水素を生成し、酸化開始電位の高いメタノールからは水素は生成しなかった (Fig. 1)。

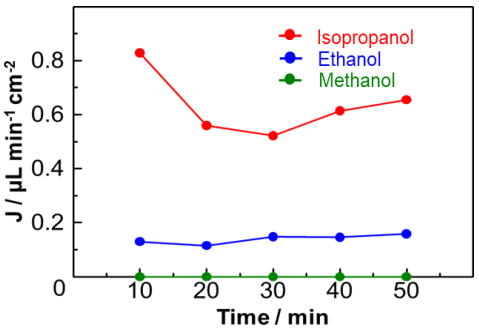


Fig. 1 Hydrogen production by oxidation of isopropanol, ethanol, and methanol in a mixed conducting GO membrane.

参考文献 (1) S. Kitamura, T. Kida et al., *Nano Lett.*, 24, 15226-15233 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zn 負極上 ZnO 膜形成過程に対するアルカリ金属カチオン添加剤の作用機構の解析

○武居絢香[1]，小宮歩睦[1]，原　竜星[1]，國本雅宏[1]，三須義竜[2]，錦谷禎範[1, 3]，本間敬之[1]
（早稲田大[1]，ENEOS[2]，F-REI[3]）

Analysis of Alkali Metal Cation Effects on Formation Process of ZnO Passivation Layer on Zn Anodes

Ayaka Takei,[1] Ayumu Komiya,[1] Ryusei Hara,[1] Masahiro Kunimoto,[1] Yoshitatsu.Misu,[2] Yoshinori Nishikitani,[1,3] and Takayuki Homma[1] (Waseda Univ.,[1] ENEOS Corp.[2], F-REI[3])

1. 目的

高いエネルギー密度や安全性から次世代大規模蓄電デバイスとして注目される Zn 負極二次電池の実用化に向け，充放電時に負極表面で生じるデンドライトの抑制が課題となっている．我々は，Zn のデンドライト析出に対し放電時に形成される ZnO 層の特性が重要な役割を果たすことを見出し，特に Li^+を電解液に添加し析出 ZnO 層の欠陥構造を制御することがデンドライト抑制に有効であるとの知見を得た[1]．本検討では，この ZnO 形成に対する Li^+添加剤の作用機構を明らかにすることを目的に，Na^+，Cs^+ 等，他のアルカリ金属カチオン種を添加して系統的に比較し，それらの効果を解析した．

2. 実験

4 mol L^{-1} KOH，0.5 mol L^{-1} ZnO を含む水溶液に対し 2 mol L^{-1} の LiOH，NaOH，CsOH のいずれかを添加し，電解液を調製した．この他に 6 mol L^{-1} KOH と 0.5 mol L^{-1} ZnO を含む電解液も K^+の効果を表す電解液として比較対象の一つとした．参照電極に Hg/HgO，作用極に 0.30 mm 厚の Zn 基板，対極に Zn ワイヤーを用いて，電解液ごとに+40 mA cm^{-2} の定電流条件で ZnO をそれぞれ作用極表面に形成し，その結晶性を評価すると共に，ZnO 形成時の界面構造の解析のため電気二重層容量を計測した．ZnO の結晶性評価にはラマン分光法と X 線回折法(XRD)を用いた．

3. 結果および考察

まず各々の電解液条件下で形成させた ZnO の結晶性を評価した．得られたラマンスペクトルから O 原子の空孔(V_O)および格子間隙 Zn 原子(Zn_i)に由来する E_1(LO) mode (583 cm^{-1})の強度を特定し，結晶性を示す E_2^{high} mode (437 cm^{-1})のピーク強度に対するその比率を相対強度としてそれぞれ算出し比較した（図 1）．図 1 より，相対強度が大きい順に Li > Na ≒ Cs > K となり，Li 添加時が最も欠陥が多く，K 添加時が最も少ないことが示唆された．さらに XRD 測定によって得られた半値幅も Li > Na ≒ Cs > K となり，ラマンスペクトルと同様の傾向が確認された．

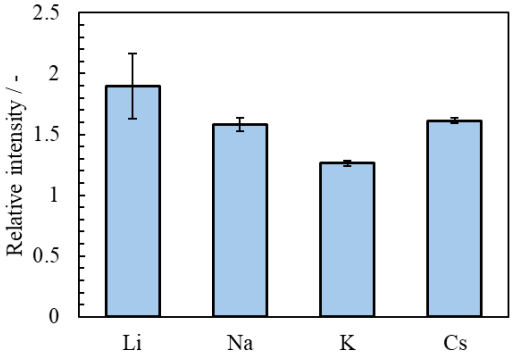


図 1　各アルカリ金属カチオン種添加時の E_2^{high} mode ピークに対する E_1(LO) mode ピークの相対強度値

次に，各電解液における電気二重層容量を測定したところ，Li < Na ≒ Cs < K という傾向が確認された（図 2）．結晶性評価の結果と合わせると，アルカリ金属カチオンによる電気二重層容量の大きさと ZnO 欠陥量との相関が示唆された．Li^+はその電荷密度から体積の大きい水和構造を取ることが知られており，電気二重層容量の結果はこれに起因すると考えられる．また前述の相関関係から，その水和構造に起因して Zn 負極放電時の吸着中間体が安定化することで，析出する ZnO の欠陥量が増加すると考えられる[2]．

以上の結果から，Li^+が ZnO 形成時の界面構造および ZnO の欠陥形成を制御していることが示唆され，このことが，充電時におけるデンドライト析出抑制に寄与していると考えられる．

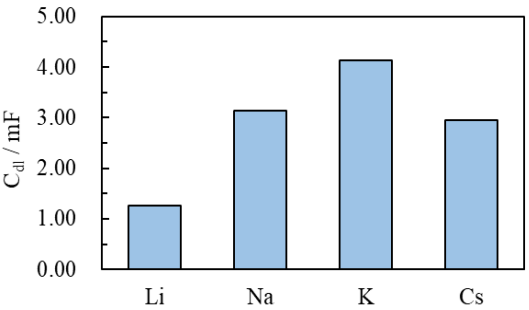


図 2　各電解液における電気二重層容量

(1) A. Komiya, T. Wang, M. Kunimoto, T. Asano, Y. Nishikitani, T. Homma, *J. Power Sources*, **626**, 235714 (2025).
(2) C. Cachet, B. Saidani, R. Wiart, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 678 (1991).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

層状酢酸水酸化銅から得た酸化銅ナノ構造体電極における グルコース酸化反応の形態依存性

○中川 広俊[1]，山田 雅[1]，野村 裕希[1]，戸ヶ崎 徳大[1]，秀島 翔[1]（東京都市大[1]）

Nanostructured Cu_2O by Dissolution-Redeposition of Layered Copper Hydroxide for Glucose Oxidation Reaction

Hirotoshi Nakagawa,[1] Miyabi Yamada,[1] Yuki Nomura[1], Norihiro Togasaki[1] and Sho Hideshima[1] (Tokyo City Univ.[1])

１．目的

血糖値を正確に測定することは、糖尿病の症状管理において不可欠である。現在、グルコースオキシダーゼ等の酵素が広く用いられているが、酵素は高コスト、低い再利用性、低い化学安定性等の課題がある。これらの課題を克服するため、酵素の代わりに、金属酸化物を用いたグルコースの検出手法が注目されている。酸化銅は安価で化学的安定性があり、構造を微細化した際に優れた電気化学的特性やグルコース酸化特性を示す。[1-4] 当研究室では、層状銅水酸化酢酸（$Cu_2(OH)_3Ac^-$）に対して異なる電位を印加することで溶解再析出過程を変化させ、結果として得られる様々な形状を有する酸化銅（Cu_2O）ナノ構造体がグルコース酸化特性に与える影響を報告した。[5] 本研究では、溶解再析出の際の印加電位や電位印加時間等を変化させることで得られる酸化銅ナノ構造体について、表面形態や電気化学特性を評価した。

２．実験

カーボンペーパーに担持した層状水酸化銅電極に電位を印加することで酸化銅ナノ構造体電極を得た。具体的には、作用極に層状酢酸水酸化銅電極、参照極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 電極、電解液に 0.1 M $KHCO_3$ を使用して、クロノアンペロメトリ（CA）を用いて様々な条件で電位を印加し、酸化銅ナノ構造体電極を作製した。作製した酸化銅ナノ構造体電極について、表面形態を走査電子顕微鏡（SEM）で観察し、電気化学的特性をサイクリックボルタンメトリー法（CV）と電気化学インピーダンス測定（EIS）を用いて評価した。

３．結果および考察

層状酢酸水酸化銅電極に－1.6 V、－1.2 V、および－0.8 V vs. Ag/AgCl の電位印加（印加時間 3600 秒）で得られる、クラスター状、ウィスカー状、および粒子状それぞれの形態を有する酸化銅ナノ構造体電極の電気化学特性を CV および EIS で評価した。10 mM フェリシアンイオン・フェロシアンイオンを含む KCl 溶液中で得られたサイクリックボルタモグラムから、ウィスカー状の酸化銅ナノ構造体電極はクラスター状や粒子状に比べて、高い電流応答を示すことが確認された（図 1）。また、電気化学インピーダンス解析からは、クラスター、ウィスカー、粒子状の酸化銅ナノ構造体電極の電荷移動抵抗はそれぞれ、3.12、3.05、3.68 Ωであり、ウィスカー形状の酸化銅ナノ構造体は他の形状に比べて低い電荷移動抵抗を示すことが確認された。これらの結果は、ウィスカー形状の酸化銅ナノ構造体電極がグルコース検出においても高い電気化学特性を示すことを示唆するものである。本講演では、層状酢酸水酸化銅の溶解再析出の際の電位印加時間を変えた時に得られる酸化銅ナノ構造体電極の形態変化と電気化学特性等を報告する。

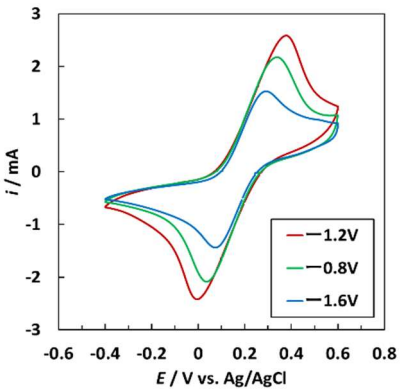


図 1　酸化銅ナノ構造体電極のサイクリックボルタモグラム（電解液 10 mM $Fe(CN)_6^{3-/4-}$を含む KCl 溶液、走査速度 20 mV s^{-1}）。

(1) K. Dhara, D. R. Mahapatra, *Microchim. Acta* **185**, 49 (2018).
(2) W. Liu, G. Chai, X. Zhao, Y. Dai, Y. Qi, *Sens. Actuators, B* **321**, 128485 (2020).
(3) W. Gao, X. Zhou, N. F. Heinig, J. P. Thomas, L. Zhang, K. T. Leung, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 4790−4799 (2021).
(4) B. Fan, B. D. Spindler, W. Zhao, H. Chan, Z. Wang, M. Kim, Y. Chipangura, P. Bühlmann, A. Stein, *ACS Appl. Nano Mater.* **6**, 1475−1486 (2023).
(5) S. Hideshima, Y. Nomura, H. Nakagawa, N. Togasaki, and D. Takimoto, *ACS Appl. Nano Mater.* **8**, 14289−14296 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金ナノ構造の表面酸化/還元反応に基づくプラズモン共鳴特性の能動的制御

○西 弘泰 [1]，朝田 樹 [1]，斎藤真佳 [1]，東 優希 [1]（富山大 [1]）

Active Control of Plasmon Resonance Properties Based on Surface Oxidation/Reduction Reactions on Gold Nanostructures

Hiroyasu Nishi,[1] Itsuki Asada,[1] Manaka Saito,[1] and Yuki Higashi[1] (Univ. of Toyama[1])

１．目的

金のナノ構造は、局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）によって可視から近赤外領域の光を吸収する。LSPR 波長はナノ構造のサイズや形状、自由電子密度、粒子間距離、周囲の屈折率などに大きく依存するため、それらの因子を可逆的に制御することで、LSPR 特性を能動的に制御することができる。このように LSPR を能動的に制御する研究分野はアクティブ・プラズモニクスとよばれ、オンデマンドで利用可能なプラズモニックチップなどへの応用を目指した研究が行われている [1]。しかしながら、ナノ構造以外の材料が別途必要であったり、系によっては応答が遅い場合があるなど課題も多い。そこで本研究では、水以外を必要としない金の表面酸化/還元反応を利用することで、単純な系で高速かつ可逆的に LSPR 特性を制御することを目指した。

２．実験

平均粒径約 13 nm の金ナノ粒子をクエン酸還元法により合成し、酸化インジウムスズ（ITO）電極に担持した。既報 [2] を参照し、3,6-ジオキサ-1,8-オクタンジチオールを用いて数個の金ナノ粒子から構成される集合体構造を電極上に作製した。金のナノポーラス構造は、金-銀合金を ITO 電極上にスパッタし、500 度で加熱することで作製した金-銀合金ナノ粒子を、システインを含む希硝酸中で脱合金化 [3] することで作製した。分光電気化学測定は、銀塩化銀電極を参照極とし、0.01 M の硝酸カリウムを含む水溶液中で行った。

３．結果および考察

作製した金ナノ粒子集合体の走査型電子顕微鏡（SEM）像と各電位における Extinction（＝吸収＋散乱）スペクトルを Fig. 1a に示す。集合体のうち約 50%はダイマー構造であり、プラズモンカップリングに起因する LSPR ピークが 600～700 nm 付近に観測された。電位を印加すると、個々の金ナノ粒子の LSPR に帰属される 520 nm 付近のピークには大きな変化は見られなかったが、プラズモンカップリング由来のピークは、金の表面が酸化され始める約+0.5 V よりも正側で大きく変化した。電磁場シミュレーションなどから、金ナノ粒子表面にわずか 0.3 nm 程度の金酸化物層が形成されただけで、Fig. 1a のような大きな LSPR 特性の変化が起きていることが明らかになった。また、スペクトル変化の可逆性を評価したところ、少なくとも 10 回以上の繰り返しが可能で、電位を印加してから 1 秒以内にスペクトル変化が完結していることも明らかになった。続いて、金のナノポーラス構造を用いて同様の実験を行ったところ、金の表面酸化反応によってナノポーラス構造の LSPR に帰属されるブロードなピークがほぼ消失した（Fig. 1b）。これは、金のナノポーラス構造を構成する帯（リガメント）同士が互いに近接しているため、それらの相互作用が金の表層でしか起こらない酸化反応でも大きく変調されていることを示唆している。以上の結果から、金ナノ構造間の相互作用が強く表れる系を構築することで、金の表層でしか起こらない酸化反応でも大きく LSPR 特性を変調できることが明らかになった。

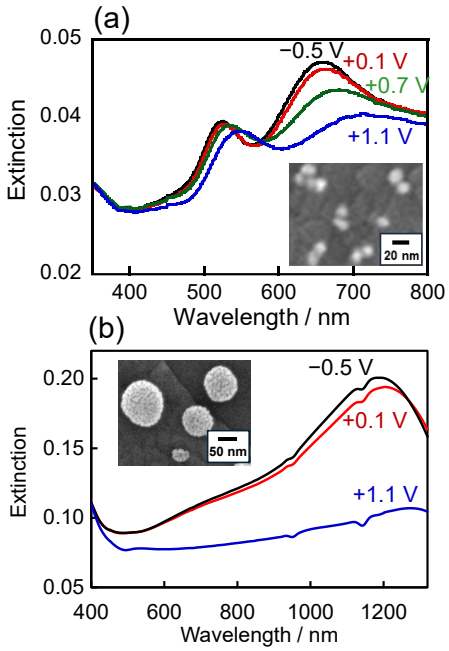


Fig. 1 Extinction spectra of (a) Au nanoparticle agglomerates and (b) nanoporous Au particles at different potentials.

(1) N. Jiang, X. Zhuo, and J. Wang, *Chem. Rev.* **118**, 3054 (2018).
(2) H. Cha, J. H. Yoon, and S. Yoon, *ACS Nano* **8**, 8554 (2014).
(3) X. Xiao, W. Ou, P. Du, F. Lyu, Y. Diao, J. Lu, and Y. Y. Li, *J. Phys. Chem. C* **124**, 10026 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

粒径サイズの異なるミセルを利用して作製した メソポーラス白金電極が水素生成とグリセロール酸化にもたらす影響

〇土志田宙星[1]，松永真理子[1,2]（中央大学大学院[1]，中央大学[2]）

Effects of mesoporous platinum electrodes fabricated using micelles of different particle sizes on hydrogen evolution and glycerol oxidation

Sorato Doshida,[1] Mariko Matsunaga,[1,2] (Graduate School of Chuo Univ.,[1] Chuo Univ.[2])

１．目的

近年，持続可能なエネルギー源の活用が重要視されている中で水分解を用いた水素生成は生成時に二酸化炭素を排出せず注目を集めている．白金（Pt）は水素生成の優れた触媒として知られているが希少でかつ高価であるため，使用量の削減が課題である．過去の検討においてミセルを鋳型として作製したメソポーラス Pt 電極は平滑な Pt 電極と比較し水素生成やグリセロール酸化反応に対する活性が向上することが明らかとなっている[1,2]．一方で膜厚を増大した際に水素生成反応は活性が伸び悩むことから，本検討では水素の気泡の抜けにくさに着目し，異なる粒径サイズのミセルを混合した溶液を用いて，細孔サイズが大きくまばら（7nm～10nm）なメソポーラス白金電極を作製して活性に及ぼす影響を検討した．

２．実験

二種類の界面活性剤（F127: $(C_3H_6O\cdot C_2H_4O)$x および Brij58: $HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$）を用いて 1wt% 界面活性剤を含む 20 mM のテトラクロリド白金(Ⅱ)酸カリウム（K_2PtCl_4）溶液を二種類作成し，これらを任意の比率で混合し 10 mL の白金イオン溶液とした．参照電極に Ag/AgCl（飽和 KCl）電極，対極には白金線，作用電極には Pt/Ti 電極を使用して三電極式セルで，－0.1 V で Pt を還元析出した．最後に，エタノール中に 18 時間浸漬させて，界面活性剤を取り除くことでメソポーラス Pt 電極を作製した．メソポーラス Pt 電極を作用電極として，白金の電気化学活性表面積（Electrochemically active surface area: ECSA）は 1 M のH_2SO_4溶液でサイクリックボルタモグラムの水素吸着波から算出し，触媒活性は分極曲線を用いて 0.1 M のグリセロールを含む 0.1 M の NaOH 溶液中で評価した．混合白金イオン溶液のうち F127 を含む溶液の容量比率（X）を（X=20，30，50，70，80%）まで変化させた 5 サンプルを測定した．

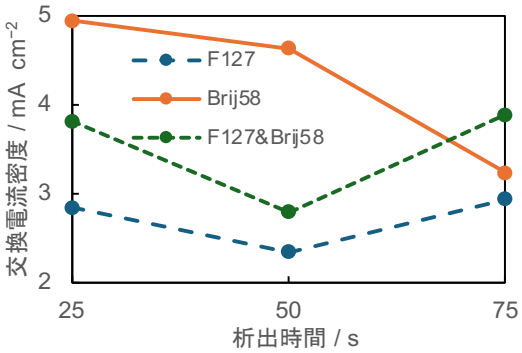


図 1：界面活性剤の条件及び析出時間が水素生成反応の交換電流密度に及ぼす影響．走査速度: 1 mV/s，走査範囲: Eoc～－1.2 V

３．結果および考察

図 1 に分極曲線を用いて算出した水素生成反応の交換電流密度と析出時間の関係を示す．Brij58 では析出時間を延ばすことで膜厚が増加し，交換電流密度が減少したが，Brij58 と F127 を混合することで交換電流密度を減少させずに水素生成の触媒活性を向上させることに成功した．なお，図 2 より一番良い触媒活性を示したのは Brij58 と F127 を 1:1 の割合で混合した条件であった．F127 を用いて作製したメソポーラス白金電極は，細孔サイズが約 7 nm の Brij58 のみを用いた場合と比べて，Pt の ECSA は減少し触媒活性が減少したが，細孔サイズが大きくまばら（7～10 nm）であるため水素の気泡が抜けやすくなったことが考えられる．また，F127 と Brij58 を適切な比率 1:1 で混ぜ合わせることで，大きな ECSA と水素の気泡が抜けやすさを適度に併せ持った構造となったと考えた．

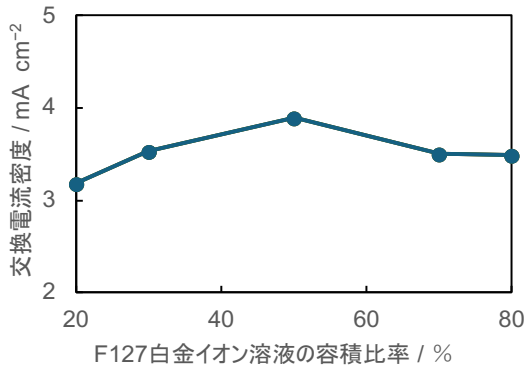


図 2：界面活性剤の比率を変更した時の水素生成反応の交換電流密度（析出時間：75 s）

(1)大石 耀大，松永 真理子，2022 電気化学秋季大会，1j16，2022 年 9 月，神奈川大学.
(2) N. Sugiyama，M. Matsunaga，PRiME2024，Z01-4741, Oct. 2024, Hawaii, USA.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 12:00 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション２（一般講演，学生講演）

座長:秀島 翔(東京都市大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

10:45 ~ 11:00

[S10_2_07]

ＡＬＤを用いたTiO_2コーティングによる陽極酸化ポーラスアルミナの封孔位置制御

〇小橋 響一[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

11:00 ~ 11:15

[S10_2_08]

燃料電池用白金クラスター担持触媒のメラミン添加による酸素還元能の向上

〇池田 薫[1,2]、佐藤 虎太郎[1,2]、飯田 健二[3]、川脇 徳久[1]、根岸 雄一[1] (1. 東北大学多元物質科学研究所、2. 東京理科大学大学院理学研究科化学専攻、3. 北海道大学触媒科学研究所)

11:15 ~ 11:30

[S10_2_09]

コロイド電解堆積法による電極ナノ構造制御と水電解への応用

〇黒田 義之[1]、李 相旭[1]、和合 拓紀[1]、光島 重徳[1] (1. 横浜国立大学)

11:30 ~ 11:45

[S10_2_10]

Zn負極上ZnO膜形成過程に対する添加剤Li^+の作用機構の電気化学インピーダンス解析

〇小宮 歩睦[1]、國本 雅宏[1]、三須 義竜[2]、錦谷 禎範[1,3]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大、2. ENEOS、3. F-REI)

11:45 ~ 12:00

[S10_2_11]

陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノ・マイクロ階層構造の作製と濡れ性制御

〇内村 美咲[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

©公益社団法人電気化学会

ALD を用いた TiO_2 コーティングによる陽極酸化ポーラスアルミナの封孔位置制御

〇小橋響一，池澤 篤憲，柳下 崇（都立大院都市環境）

Control of sealing position of anodic porous alumina by TiO_2 coating using ALD

Kyoichi Kohashi, Ikezawa Atsunori, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

Al 製品の表面には耐食性を向上させるために，陽極酸化と封孔処理を組み合わせた耐食膜の形成が行われている．陽極酸化ポーラスアルミナに封孔処理を施すと，底部から上部にかけて細孔内部に水和酸化物が均一に析出するため，耐食性に優れた表面保護膜を Al 表面に形成することができる．しかし，封孔処理を行うと，試料表面にまで水和酸化物が析出してしまうため，陽極酸化ポーラスアルミナが有する規則的な表面ナノ構造を保持することはできない．我々はこれまでに，ALD による TiO_2 薄膜形成と再陽極酸化によって試料表面のみに TiO_2 コーティングを行った試料を作製し，これに封孔処理を行うと表面構造の保持と試料内部の封孔処理が両立できることを報告した[1]．本発表では，本プロセスの優位性を示すために，得られた試料の耐食性，機械的耐久性について検討を行った結果を示す．

２．実験

Al 板にシュウ酸水溶液中で陽極酸化を行い，ポーラスアルミナを形成した．得られた試料をリン酸水溶液に浸漬し細孔径を拡大したのち，ALD により TiO_2 薄膜を製膜した．得られた試料に再度陽極酸化を行うことにより，試料の上部のみ TiO_2 薄膜が形成されたポーラスアルミナを得た．その後，試料に封孔処理を施すことによって，表面構造が保持されたポーラスアルミナの封孔膜を形成した．得られた試料を用いて，荷重 200 gf でマイクロビッカース硬さ試験を行い皮膜の機械的耐久性を評価した．

３．結果および考察

図 1 にマイクロビッカース硬さ試験を行った試料の模式図を示す．それぞれ，未処理のポーラスアアルミナ，TiO_2 薄膜を形成したポーラスアルミナ，本手法によって二層構造を形成したポーラスアルミナを用いて検討を行った． 3 種類の試料に対してマイクロビッカース硬さ試験を行った結果の SEM 像より，未処理と TiO_2 薄膜を形成したポーラスアルミナでは圧痕を形成する際に試料表面に亀裂が複数入っているのに対し，二層構造を有するアルミナでは亀裂が入らず圧痕が形成できている様子が観察された．また，硬さ測定の結果から，二層構造を有するアルミナは 400 HV の硬さを有することが示された．本プロセスは，表面ナノ構造による機能性と機械的耐久性, 耐食性を両立した Al 表面の処理方法としての利用が期待できる．

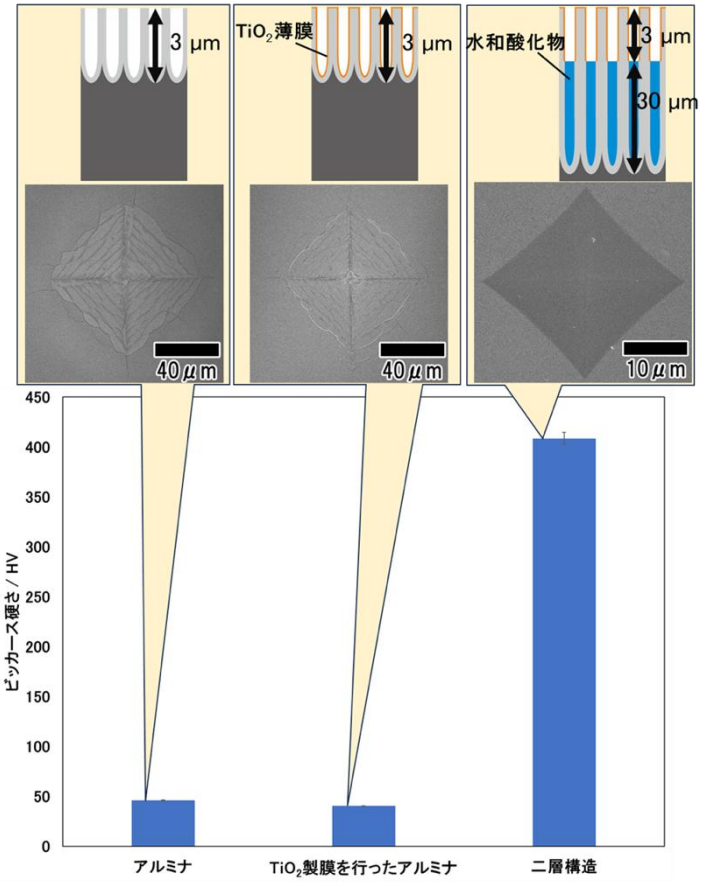


図 1　ビッカース硬さ測定の結果

[1] 小橋，柳下，表面技術協会第 150 回大会，13D-8 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

燃料電池用白金クラスター担持触媒のメラミン添加による酸素還元能の向上

○池田薫[1,2]，佐藤虎太郎[1,2]，飯田健二[3]，川脇徳久[1]，根岸雄一[1]（東北大[1]，東理大[2]，北大[3]）

Enhancement of Oxygen Reduction Reaction Activity by Melamine modified Pt Nanocluster Catalysts for Fuel Cells

Kaoru Ikeda[1,2], Kotaro Sato[1,2], Kenji Iida[3], Tokuhisa Kawawaki[1] and Yuichi Negishi[1]
(Tohoku Univ.[1], Tokyo Univ. of Sci.[2], Hokkaido Univ.[3])

1．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は二酸化炭素を排出せずに発電が可能なため次世代の車両・家庭用電源として注目を集めている。この PEFC について、カソードにおける酸素還元反応（ORR）はその高い過電圧のため律速段階となっており、多くの白金（Pt）触媒が使用されている。しかし Pt は極めて高価な貴金属であるため、PEFC の広範な普及に向けて更なる Pt 触媒の高活性化に基づく Pt 使用量の低減が必要不可欠である。我々の研究室ではこれまでに、粒径 1 nm 程度の微細な白金 51 量体ナノクラスター（$Pt_{\sim 51}$ NC）をカーボンブラック（CB）に担持させた触媒（$Pt_{\sim 51}$/CB）が、粒径 2-3 nm の白金ナノ粒子（Pt NP）を用いた市販触媒よりも高い ORR 活性を示すことを明らかにした[1]。また最近では、先行研究においてメラミンを Pt NP 触媒に添加することにより ORR 活性が向上することが報告されている[2]。そこで本研究では、$Pt_{\sim 51}$/CB のさらなる活性向上を目指し、今まで調査されてなかった窒素含有化合物の添加が Pt NC 触媒の ORR 活性にも有意な影響を与えるかを調査し、活性向上メカニズムの解明に取り組んだ。

2．実験

過去に我々が確立させた方法で $Pt_{\sim 51}$ NC（$Pt_{\sim 51}(CO)_{\sim 12}(PET)_{\sim 33}$）を合成した。このとき、その収率のさらなる向上を目指し、合成方法の最適化を行った。得られた $Pt_{\sim 51}$ NC を含浸法により CB 担体に吸着させ、さらに減圧下にて焼成することで配位子を除去し、$Pt_{\sim 51}$/CB 触媒を調製した。この触媒を回転ディスク電極上に塗布し、三電極系を構成して電気化学測定から電気化学有効表面積（ECSA）と ORR 質量活性（MA）を算出した。この際、触媒担持後の電極をメラミンなどの窒素含有化合物水溶液に浸漬し、ECSA 及び MA を比較した。得られた Pt_{17}/CB を用いて、回転電極を用いた電気化学測定からその ORR 触媒活性を評価した。そして、電気化学測定結果や DFT 計算の結果を用いて、窒素含有化合物が ORR 活性に与える影響を考察した。さらに、電圧印加後の ECSA を調査することにより $Pt_{\sim 51}$/CB の耐久性を調査した。

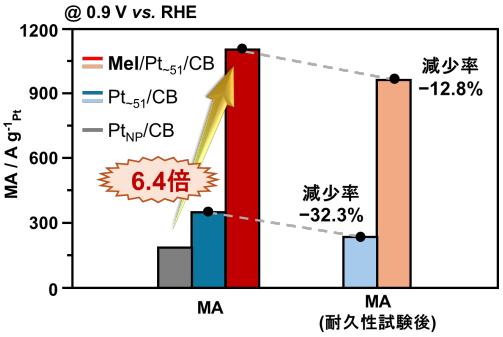


Fig. 1 メラミン添加 $Pt_{\sim 51}$/CB の MA の比較および耐久性試験後の MA の変化（0.9 V *vs.* RHE）

3．結果および考察

28 種類の化合物を $Pt_{\sim 51}$/CB に添加した結果、メラミンを添加した触媒（$Pt_{\sim 51}$/CB_Mel）は、市販触媒と比較して 6.4 倍の ORR 質量活性、および高い耐久性を示した（Fig. 1）。Pt の微細化は強すぎる酸素吸着によって Pt 表面の被毒を誘起するが、メラミンが表面 Pt 原子と結合することで酸素被毒が抑制されたと推察する。次に 28 種類の化合物を $Pt_{\sim 51}$/CB に添加したときの効果を比較することで、メラミン添加後の $Pt_{\sim 51}$/CB が高活性を示す要因を考察した。その結果、添加物の窒素含有化合物について、1）末端に電子供与性の官能基を持つこと、2）トリアジン環を含むことが活性向上効果のある化合物の共通点として挙げられた。以上を基にメラミンによる Pt の電荷変化に着目した。DFT 計算で Pt の局所的電荷密度を計算した結果、一部の Pt 原子がメラミン添加により ORR の進行しやすい正電荷に変化していることが分かった（Fig. 2）。

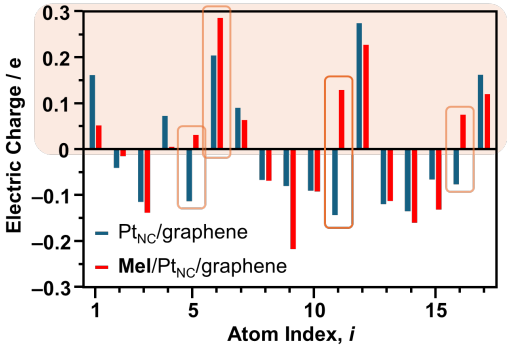


Fig. 2 DFT 計算により求めた、Pt NC/graphene のメラミン添加による電子状態の変化

(1) T. Kawawaki, Y. Negishi *et al.*, *Nanoscale*, **13**, 14679. (2021)
(2) H. Daimon, M. Inaba *et al.*, *ACS Catal.*, **12**, 8976. (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

コロイド電解堆積法による電極ナノ構造制御と水電解への応用

〇黒田義之 [1]，李相旭 [1]，和合拓紀 [1]，光島重徳 [1]（横浜国立大学 [1]）

Colloidal Electrochemical Deposition for Control of Electrode Nanostructures and Application for Water Electrolysis

Yoshiyuki Kuroda,[1] Sanguk Rhee,[1] Hiroki Wago,[1] and Shigenori Mitsushima[2] (Yokohama Natl. Univ. [1])

１．目的

再生可能エネルギーを用いた水電解による水素製造に注目が集まっている。アルカリ水電解は低コストで大量の水素製造に適しており、課題となる起動停止条件下での耐久性向上や気泡による過電圧の低減が検討されている。我々は表面が有機官能基により修飾された水酸化コバルトナノシート（Co-ns）を電解液に分散させると、電解時に Co-ns がアノードに堆積し、酸素発生反応（OER）触媒となることを見出した [1–3]。触媒堆積を利用することで、Co-ns は劣化時に修復が可能な自己修復触媒となる。また、ナノシートが集合して形成されるゲル状構造（メソポーラスハイドロゲル電極）は厚み方向深くまで活性点が有効に機能する、物質輸送能に優れた多孔質電極である [4]。コロイド粒子である Co-ns がアノード反応により電極に堆積する本現象は、電解めっきの様な電極ナノ構造形成の観点からも興味深い。本講演では、この電極設計の概念をナノ構造形成の観点から整理し、その応用について議論する。

２．実験

Co-ns は tris(hydroxymethyl)aminomethane 水溶液と $CoCl_2$ 水溶液の反応により合成した [5]。電解堆積実験は 1 M KOH に Co-ns を分散させ、Ni 作用極、Ni 対極、RHE を用い、30 °C で PFA 製三電極セルにて行った [1–4]。800 mA cm^{-2} での定電流電解 30 min を 1 セットとし、これを繰り返すことで Co-ns を電極表面に堆積させた。この間にサイクリックボルタンメトリー（Cv）及び電気化学インピーダンス分光法（EIS）により Co 堆積量と OER 能を分析した。

３．結果および考察

電解液中の Co-ns は定電流電解によりアノード上に堆積し、触媒層を形成した。このとき Co-ns の表面有機基が酸化分解して CoOOH ナノシートとなり、ゲル状のメソ多孔構造に集合した。Co-ns の堆積量は CV における Co 種のレドックス電気量と相関し、これを利用して Co 基準での堆積速度 $v = k' c_{Co}$（v: 堆積速度、k: 速度定数、C_{Co}: Co 濃度）を仮定し、速度定数の平均電位（E_{ave}）依存性を調べた。k' と E_{ave} には高い相関性が見られ、Co-ns の堆積挙動は電気化学的であることが示された。

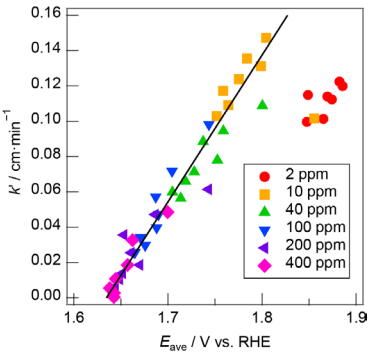


Fig. 1. Relationship between the rate constant of deposition k' and average electrode potential E_{ave}.

ナノシートの堆積は構成元素の酸化反応（Co^{2+}→Co^{3+}や Ni^{2+}→Ni^{3+}）に由来し、Co^{3+}、Fe^{3+}、Mg^{2+}等の元素では堆積速度が低かった。Co^{2+}は電解液中の溶存酸素により酸化されるが、有機修飾により酸化が抑制され、堆積能を少なくとも 1 週間維持できた。SUS304 の様な Fe 含有基材を用いると k'が増加した。これは Co-ns が Fe^{3+}を取り込んだ影響と考えられた。

正のζ電位を示す Co-ns がアノード（陽極）に堆積し、またセル電圧も一般的な水電解の範囲（2–3 V）であるため、この現象は電気泳動堆積法（EPD）とは区別すべきである。強制対流によりアノード表面に到達した Co-ns が酸化により表面有機基を失い、次いで Co^{2+}が酸化されながら基材及び他の粒子との結合を形成して堆積が進行すると考えられる。電解液中で正に帯電した Co-ns と負に帯電した β-FeOOH ナノロッド（Fe-nr）を共存させると、Co-ns と Fe-nr が静電的に凝集した複合コロイドを形成するため、Fe-nr を伴いながら Co-ns を電解堆積させることができる。Co-ns のサイズを変化させることで CoOOH ナノシートの集合構造を変化させることができ、細孔径の制御も可能である。

以上より、コロイド電解堆積法は機能性コロイド粒子を電極上に堆積させ、ナノ構造を制御できる新しい手法であり、水電解電極として興味深い性質を示している。本手法を種々のコロイド粒子に拡張することができれば、電極ナノ構造の制御手段として一段の広がりが期待できる。

(1) Y. Kuroda *et al.*, *Electrochim. Acta* **323**, 134812 (2019). (2) R. Nakajima *et al.*, *ChemSusChem* **16**, e202300384 (2023). (3) Y. Kuroda *et al.*, *Adv. Energy Sust. Res.* **5**, 2400196 (2024). (4) R. Nakajima *et al.*, *Chem. Commun.* **60**, 2536 (2024). (5) Y. Kuroda *et al.*, *Chem. Eur. J.* **23**, 5023 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zn 負極上 ZnO 膜形成過程に対する添加剤 Li^+の作用機構の電気化学インピーダンス解析

〇小宮歩睦 [1], 國本雅宏 [1], 三須義竜 [2], 錦谷禎範 [1,3], 本間敬之 [1]（早稲田大 [1], ENEOS [2], F-REI [3]）

Electrochemical Impedance Spectroscopy of Li^+ Effects on Formation Process of ZnO Passivation Layer on Zn Anodes

Ayumu Komiya,[1] Masahiro Kunimoto,[1] Yoshitatsu.Misu,[2] Yoshinori Nishikitani,[1,3] and Takayuki Homma[1]
(Waseda Univ.[1], ENEOS Corp.[2], F-REI [3])

1. 目的

次世代大容量エネルギー貯蔵デバイスとして期待される亜鉛（Zn）負極二次電池では、充電後の Zn 負極表面に生じるデンドライトの抑制が課題である。デンドライトの発生要因は多岐にわたるが、Zn 負極の場合、特に放電過程で形成される ZnO 膜の電気的特性が深く関係していることが、我々の既往研究により示唆された [1]。また我々はその中で、電解液に Li^+などの添加剤を加えた際に形成する導電性の高い ZnO がデンドライトの抑制に有効であることを見出した。本研究では、ZnO 膜の特性に対するこのような Li^+の作用機構の理解を目的に、電気化学インピーダンス分光法（EIS）を用いて Zn 負極のアノード反応の素過程を解析した。

2. 実験

Zn 負極の印加電圧を変化させながらナイキストプロットを取得した。スペクトルの解析にあたっては、Li^+が Zn のアノード反応における中間体を安定化することにより ZnO の形成過程や電気的特性を変化させる機構を想定し、Fig. 1 に示す 4 つの素過程から構成される反応モデルを仮定した。この反応モデルに基づいて立式したファラデーインピーダンスをフィッティング解析に適用することで、各素過程の反応速度を算出した。使用した電解液の組成は、無添加浴が 6 M KOH + 0.5 M ZnO、Li^+添加浴が 4 M KOH + 2 M LiOH + 0.5 M ZnO である。

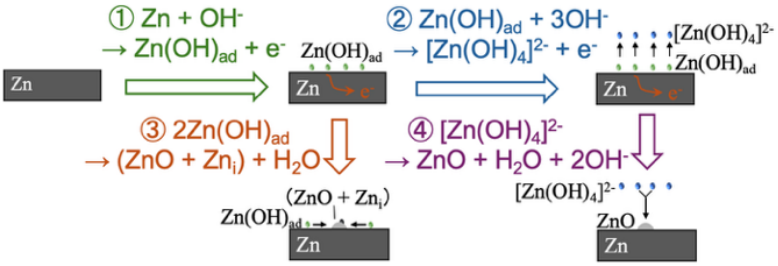


Fig. 1. Elementary processes of Zn anode reaction

3. 結果および考察

Fig. 2 は Zn 負極のアノード反応時におけるナイキストプロットである。図中には、平衡電位と印加電圧の差分から IR ドロップを差し引いて算出した印加過電圧を示してある。Li^+添加時における主なスペクトル形状の変化として、低周波領域に現れる容量性半円が、誘導性半円へと変化している点が挙げられる。この領域に現れる半円は、吸着中間体 $Zn(OH)_{ad}$ の被覆率変化の時定数に対応する。したがって、上記のスペクトル形状変化は、$Zn(OH)_{ad}$ の被覆率及び生成・消費速度が Li^+添加により変化したことを示唆している。我々の従来検討 [1] より、$Zn(OH)_{ad}$ を経由して生じるドナー性欠陥である格子間亜鉛（Zn_i）が、Li^+添加時における ZnO の導電性向上の要因であることが示唆されている。そこで、フィッティング解析により Zn_i 形成反応（Fig. 1 中③）の速度を算出した。その結果、Li^+添加時には $Zn(OH)_{ad}$ の被覆率及び Zn_i 形成速度が上昇していることが確認された。これらの結果は、Li^+が吸着中間体 $Zn(OH)_{ad}$ のエネルギー的安定性を高めることで ZnO の形成過程及び電気的特性を変化させるという、我々の従来仮説を支持するものである。本研究により、デンドライト抑制に寄与する高導電性 ZnO の形成には、$Zn(OH)_{ad}$ を安定化させる添加剤種が有効であることが示唆される。

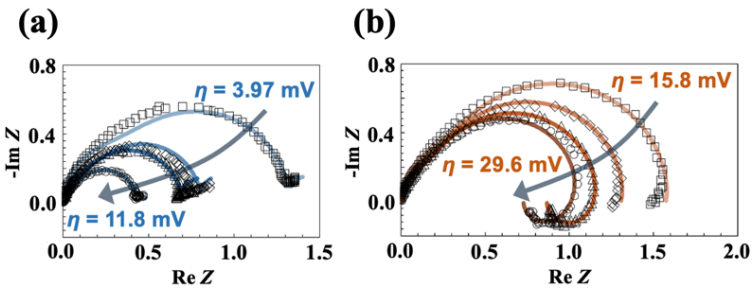


Fig. 2. Overpotential dependence of Nyquist plot of Zn anode reaction (a) w/o Li^+ (b) w/ Li^+
(marker: measured value, solid line: fitting curve)

(1) A. Komiya, T. Wang, M. Kunimoto, T. Asano, Y. Nishikitani, T. Homma, *J. Power Souces* **626**, 235714 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

陽極酸化ポーラスアルミナを用いたナノ・マイクロ階層構造の作製と濡れ性制御

○内村美咲，池澤篤憲，柳下　崇（都立大院都市環境）

Fabrication and wettability control of nano-micro hierarchical structures using anodized porous alumina

Misaki Uchimura, Atsunori Ikezawa, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

濡れ性が連続的に変化する基板上では，濡れ性の低い部分から高い部分に向けて，水滴が自発的に移動する挙動が見られる．このような濡れ性傾斜を持つ表面は，マイクロ流体デバイスや水滴捕集など，幅広い用途が期待されている．我々は，これまでに，陽極酸化によって作製されるポーラスアルミナや，その鋳型を利用した反転構造のポリマーナノピラーアレイにおいて，傾斜構造を形成することで水滴が自発的に動く表面の実現が可能であることを報告してきた [1,2]．また，ナノホールアレイ表面とナノピラーアレイ表面が示す水滴移動距離を比較した結果，後者の方が移動距離が長くなることを明らかにした．これは，ナノピラーアレイ表面は，ナノホールアレイ表面に比べ，接触角ヒステリシスがより小さく，水滴が表面に付着する力が弱いためと考えられる．本研究では，液滴輸送性能のさらなる向上を目指し，接触角ヒステリシスの低減が可能なナノ・マイクロ階層構造に着目した [3]．ここでは，陽極酸化により作製したナノホールアレイにフォトリソグラフィーを用いたマイクロ構造を導入することによりナノ・マイクロ階層構造を構築し，その濡れ性および水滴の移動挙動について検討を行った結果を示す．

２．実験

Al の陽極酸化により，細孔周期 1 μm の陽極酸化ポーラスアルミナを作製した．得られた基板上にフォトレジストによるマイクロパターンの形成を行い，レジストマスク部分以外のアルミナを溶解除去することで，ナノホールアレイ構造とマイクロホールアレイ構造の階層構造を得た．得られた試料に表面疎水化処理を施し，濡れ性評価を行った．

３．結果および考察

図 1 に作製したナノ･マイクロ階層構造の表面の SEM 像とそれぞれの構造上で接触角ヒステリシスの測定を行った結果を示す．ナノ細孔が 1 μm 周期で配列したナノホールアレイ構造に 10 μm 四方のマイクロキャビティーを有するナノ･マイクロ階層構造が作製可能であった．また，接触角ヒステリシスの測定結果より，ナノホールアレイ構造表面の接触角ヒステリシスは 16°であったのに対し，ナノ・マイクロ階層構造では 10° 以下に低下する様子が観察され，さらにマイクロパターンギャップ幅が 3 μm の場合には接触角ヒステリシスが 4°まで低下する様子が観察された．これは，階層構造表面では，水滴と基板表面の間により多くの空気がトラップされるためであると考えている．発表では，階層構造に傾斜構造を導入することによって濡れ性傾斜表面を作製し，液滴輸送挙動の評価を行った結果もあわせて報告する．

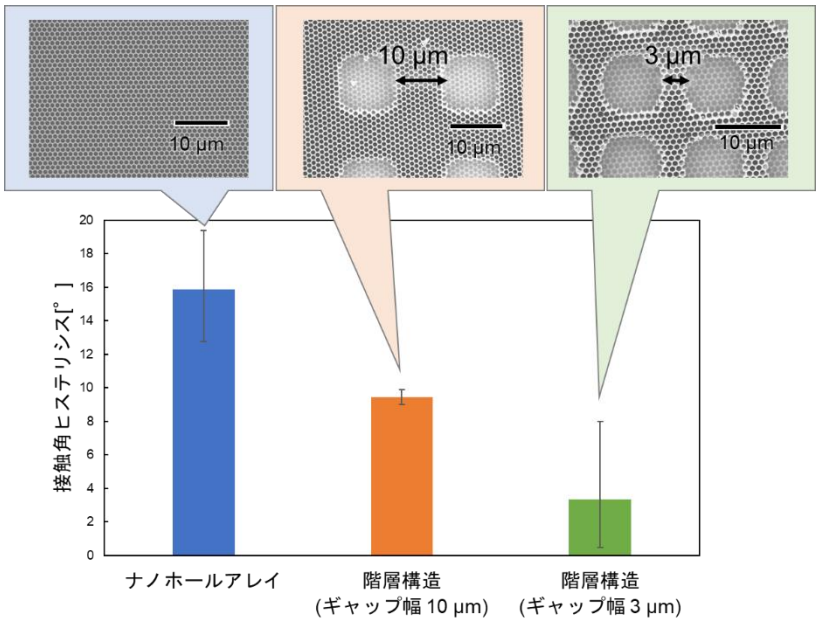


図 1 作製したナノ・マイクロ階層構造の表面 SEM 像および接触角ヒステリシス

(1) Y. Boushi, T. Yanaigshita, *Langmuir*, **40**, 5455 (2024).
(2) M. Uchimura, T. Yanaigshita, *Langmuir*, **41**, 25, 16391–16401 (2025).
(3) T. Yanagishita, T. Murakoshi, T. Kondo, H. Masuda, *RSC Adv.*, **8**, 2041 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 13:00 ~ 14:30 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション３（一般講演，学生講演）

座長:松永 真理子(中央大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

13:00 ~ 13:15

[S10_2_12]

光電気反応を利用したAlGaN/GaN構造のウェットエッチングとナノスケール制御

〇塩澤 直生[1]、勝又 十勝[1]、岡野 陽樹[1]、佐藤 威友[1] (1. 北海道大学量子集積センター)

13:15 ~ 13:30

[S10_2_13]

フォトリソグラフィーを用いたフレームワークを有するアルミナメンブレンの作製

〇濱田 愛夏[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

13:30 ~ 13:45

[S10_2_14]

酸化グラフェンの電気化学還元のpH依存性

〇鯉沼 陸央[1]、橋本 和樹[1]、畠山 一翔[1]、伊田 進太郎[1] (1. 熊本大学)

13:45 ~ 14:00

[S10_2_15]

薄膜パターンを用いたp型シリコンの金属援用エッチング
—Pt, Ag, Pt/Ag二層膜によるエッチング挙動の違い—

〇仲山 拓真[1]、松本 歩[1]、八重 真治[1] (1. 兵庫県立大学)

14:00 ~ 14:15

[S10_2_16]

リチウム金属の析出溶解特性の改善に向けた多孔層ポリイミド被覆Cu集電体の設計

〇石川 琢翔[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1]、棟方 裕一[2] (1. 都立大院都市環境、2. 大阪公立大全固体電池研)

14:15 ~ 14:30

[S10_2_17]

混合導電性GOを用いたプロトン共役電子移動(PCET)プロセス開発

〇古屋 幸太郎[1]、Ahmad Sohail[3]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[3] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学大学院先端科学研究部、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所)

©公益社団法人電気化学会

光電気化学反応を利用した AlGaN/GaN 構造のウェットエッチングとナノスケール制御

○塩澤 直生 [1]，勝又 十勝 [1]，岡野 陽樹 [1]，佐藤 威友 [1]（北大 [1]）

Wet Etching and Control in Nanometer-sized Range for AlGaN/GaN Structures Using Photoelectrochemical Reactions

Naoki Shiozawa,[1] Tokachi Katsumata,[1] Haruki Okano,[1]and Taketomo Sato[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

AlGaN/GaN 構造では，分極効果によりヘテロ界面に二次元電子ガス（2DEG）が自発的に形成され，高い電子密度と電子移動度を有する伝導チャネルが得られる．さらに，広いバンドギャップと高い絶縁破壊耐性を備えていることから，高温・高耐圧動作が可能であり，高周波・パワーデバイス分野への応用が広く期待されている．一方で，2DEG チャネルの電子密度は上層の AlGaN 層の厚さに依存するため，AlGaN/GaN ヘテロ構造トランジスタのしきい値電圧（V_{th}）をデバイス作製で調整するには，AlGaN 層の膜厚をナノメートルスケールで制御可能なエッチング技術が不可欠である．これまでに我々のグループでは，AlGaN 上層に形成した陰極電極とエッチング面（陽極）を 2DEG チャネルを介して電気接続し，内部光起電力を駆動力とする電気化学エッチング法を構築した [1,2]．本研究では，エッチング反応における陰極電極の役割を明らかにして精密なエッチング制御を達成するため，陰極電極種とエッチング速度の関係を調査した．

２．実験

初期膜厚 40 nm の AlGaN 層を持つ AlGaN/GaN 構造を用いた．陰極として表面にオーミック電極のみ形成した Sample A（Fig.1. (a)）と，オーミック電極に加えてショットキー電極を形成した Sample B（Fig.1. (b)）を用意し，$K_2S_2O_8$ 水溶液中にて中心波長 260 nm の UV 光を照射しながらエッチングを行った．Sample B については，10 分間エッチングを行ったのちオーミック電極をワックスで覆い，ショットキー電極のみを利用して再度エッチングを行った．

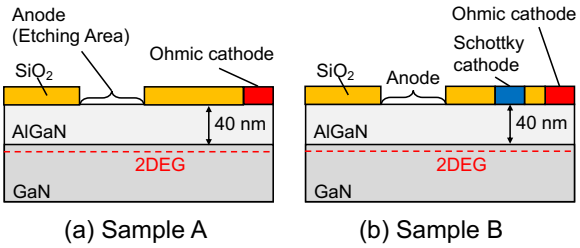


Fig. 1. Sample structures.

３．結果および考察

エッチング時間と得られたエッチング深さの関係を Fig. 2 に示す．Sample A および Sample B の初期（オーミック電極+ショットキー電極）では，同程度のレート（2.3 nm/min）だったのに対し，Sample B の後期（ショットキー電極）では，1.1 nm/min まで低下した．また，Sample A では，下層の GaN までエッチングが進行したのに対し，Sample B の後期（ショットキー電極）では，AlGaN/GaN 界面近傍でエッチング深さが飽和し自己停止する現象が見られた．これらの結果は，陰極と AlGaN 界面に形成される電位障壁の有無（あるいは大きさ）がエッチングレートに影響を与えることを示している．光照射により生成した電子-正孔対は内部電界により分離され，正孔はエッチング面へ，電子は陰極へ収集される．ショットキー電極を陰極とした場合，AlGaN 界面に形成される電位障壁が，溶液への電子輸送を妨げ，電気化学反応を律速したと考えられる．

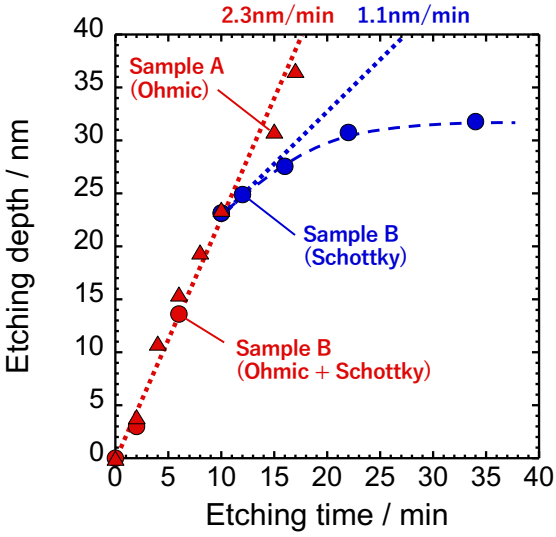


Fig. 2. Etching time and depth.

謝辞

本研究は、JSPS 科研費 JP23K26131, JP24K00934 および文部科学省マテリアル先端リサーチ事業課題(課題番号 JPMXP1225HK0027)として北海道大学の支援を受けて実施されました。

(1) K. Miwa, Y. Komatsu, M. Toguchi, F. Horikiri, N. Fukuhara, Y. Narita, O. Ichikawa, R. Isono, T. Tanaka and T. Sato, *Appl. Phys. Express.* **13**, 026508 (2020).
(2) M. Toguchi, K. Miwa, F. Horikiri, N. Fukuhara, Y. Narita, O. Ichikawa, R. Isono, T. Tanaka and T. Sato, J. *Appl. Phys. Express.* **13**, 026508 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フォトリソグラフィーを用いたフレームワークを有するアルミナメンブレンの作製

〇濱田愛夏，池澤篤憲，柳下 崇(都立大院都市環境)

Fabrication of alumina membranes with framework by photolithography

Aika Hamada, Atunori Ikezawa, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

Al の陽極酸化で得られる陽極酸化ポーラスアルミナは，サイズの均一な円柱状の細孔が高密度で配列したナノホールアレイ構造を有することから，精密ろ過を行うためのメンブレンフィルターとして有望な材料である．メンブレンフィルターを用いたろ過において，液体や気体の透過性能はメンブレンフィルターの膜厚に依存するため，高い透過性能を実現するためには薄膜化が必要となる．一方で，自立膜としてハンドリングを行うための機械的耐久性を担保するためには厚膜化が必須であるため，両者の性能を両立できないといった課題があった．この課題を解決するために，私たちは，これまでに，厚い支持層となるフレームワーク構造が，薄いフィルターを支える二層構造からなるアルミナメンブレンの作製について検討してきた．得られたメンブレンは，高い機械的耐久性と優れた透過性能を示すことが確かめられている[1]．従来法では，フレームワークの作製にスタンピングプロセスを用いていたが，最近の検討では，大面積のメンブレン作製を目指し，フォトリソグラフィーを用いたフレームワークの作製について検討を進めている．本発表では，大面積のフレームワークを有するアルミナメンブレン形成に向けた，ポーラスアルミナ表面でのフォトリソグラフィーによるレジストマスク形成条件の探索について検討を行った結果について報告する．

２．実験

電解研磨を施した Al 板の表面に陽極酸化を行いポーラスアルミナの形成を行った．その後，ポーラスアルミナ表面に，フォトレジストとの親和性を高めるために疎水化処理を施し，スピンコートによってネガ型フォトレジストを塗布した．クロムマスクを介して UV 光を照射した後，試料を現像液に浸漬することにより，UV 光が未照射の部位を選択的に溶解除去することによってフレームワーク構造作製のためのレジストパターンを得た．得られた試料にウェットエッチングを施し，レジスト開口部のアルミナ層を溶解除去し，フレームワーク構造を形成した．試料表面に残存したレジストパターンをリムーバーによって除去したのち，陽極酸化を行い試料底部に薄いフィルター層を形成した．最後に，Al 基板上のアルミナ層を，高濃度硫酸浴を用いた二層陽極酸化によって剥離を行うことでフレームワークを有するアルミナメンブレンを得た．

３．結果および考察

図１にフォトリソグラフィーによってポーラスアルミナ表面にレジストパターンを形成した結果を示す．あらかじめ，ポーラスアルミナに疎水化処理を施すことによって，大面積のレジストパターンが形成できることが確認された．図２には，剥離処理後のフレームワークを有するアルミナメンブレンの SEM 像を示す．レジストパターンの構造に対応したフレームワーク構造を有するアルミナメンブレンが形成されている様子が観察された．本手法に基づけば，大面積で欠陥のないフレームワークを有するアルミナメンブレンの作製が可能となると期待できる．

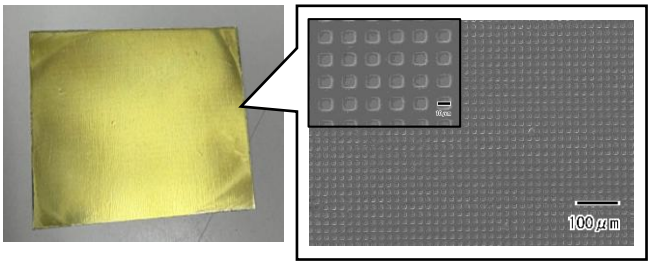


図１ フォトリソグラフィーによってレジストパターンを形成したポーラスアルミナ

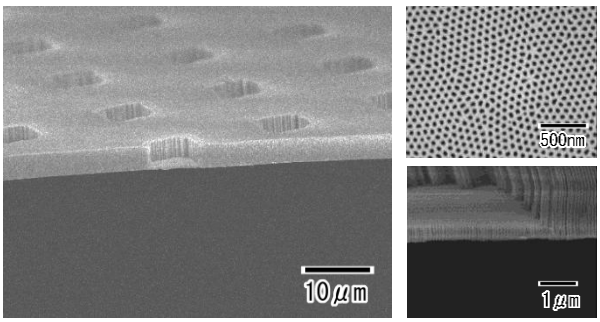


図２ 剥離処理後のフレームワークを有するアルミナメンブレン

[1] Y. Boushi and T. Yanagishita, Langmuir, 40, 5278 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化グラフェンの電気化学還元の pH 依存性

○鯉沼陸央，橋本和樹，畠山一翔，伊田進太郎（熊本大）

pH Dependence of Electrochemical Reduction of Graphene Oxide

Michio Koinuma, Masaki Hashimoto, Kazuto Hatakeyama, Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン(GO)は、電気絶縁性や高いプロトン伝導性などの様々な性質を持ち、その性質は酸化度や酸素官能基の種類や量に大きく影響を受ける。また、熱還元、光還元、還元剤を用いた化学的還元では、酸化度を減少させることはできるが、特定の酸素官能基だけを選択的に還元することは困難である。一方、電気化学的還元は印加する電位によって、還元させる酸素官能基の制御が可能であると考えられる。また、本研究室では表面に欠陥がほとんどなく、エポキシ基のみが酸素官能基として存在する酸化グラフェン(epoxy group-controlled graphene oxide : epGO)の作製に成功しており [1]、その epGO からグラフェンを還元によって作製することを試みている。本研究では、溶液の pH を変えて酸化グラフェンの電気化学還元を実施し、還元による GO の酸素官能基の変化について考察を行った。

２．実験

Hummers 法と Brodie 法によって作製したグラフェン(HGO および epGO)をスピンコート法により、グラッシーカーボン上に製膜し、電極部以外を絶縁性テープで保護することにより、電極面積 10 mm×10 mm の電極を作成した。KNO_3 などを用いて、イオン強度を合わせて pH 1~3 に調製した HNO_3、pH 6~8 に調整した 0.1 M リン酸緩衝液(PBS)、pH 11~13 に調整した KOH 中で CV 測定を行い、GO の酸素官能基の還元ピーク電位を確認した。さらに、CV から見積もった酸素官能基が還元する還元電位に電位を保持し、GO を還元し、還元後の GO の酸素官能基の組成をを XPS、Raman、FT-IR を用いて分析した。

３．結果および考察

Fig.1 は、酸性溶液中（pH 2）で測定した RHE 基準での HGO と epGO の CV を示している。また、Fig.2 は CV から得られた還元ピーク電位について、pH に対してプロットしたものである。酸性溶液中では、HGO は、様々な酸素官能基をもつため、還元ピークは epGO の還元ピークに比べて、ブロードになった。一方、epGO の酸素官能基は、エポキシ基のみであるため、還元に由来するピークは半値幅の狭い単一なピークであった。Fig.2 から epGO の還元ピーク電位は、酸性溶液から塩基性溶液のすべての pH 範囲において、pH が大きくなるにつれ、約 30 mV/pH ずつ、正電位側にシフトしていたが、HGO の酸性溶液中では 約 60 mV/pH 正電位側にシフトし、、HGO の中性、塩基性溶液中では、 epGO と同じように約 30 mV/pH 正電位側にシフトした。この結果から、epGO の全 pH 範囲と HGO の中性、塩基性溶液では、2 電子 1 プロトン反応で還元が起こっているが、HGO の酸性溶液中では、1 電子 1 プロトン反応で進行していると考えられる。還元後の GO について、XPS, FT-IR などの特性評価の結果から、エポキシ基が減少し、HGO の酸性、中性溶液中では C-H と C-OH、HGO の塩基性溶液中と epGO では、C=C と C-OH が生成していた。反応メカニズムについては、当日紹介する予定である。

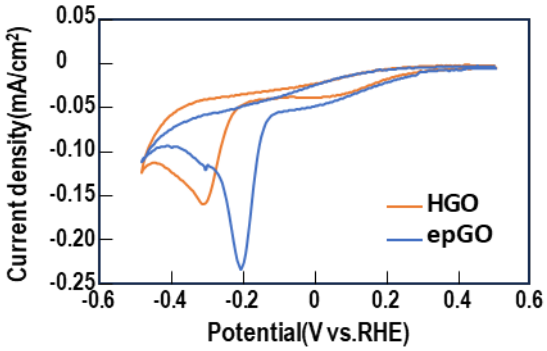


Fig. 1 CV of HGO and epGO in acid solution (pH 2)

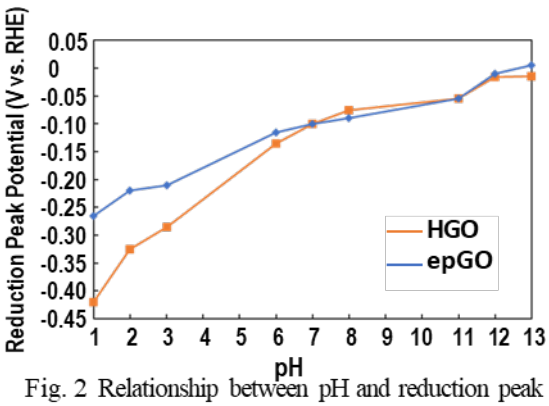


Fig. 2 Relationship between pH and reduction peak potential in the electrochemical reduction of GO

1) K. Hatakeyama et al. Bull. Chem. Soc. Jpn (2019), 92(3), 511-520.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

薄膜パターンを用いた p 型シリコンの金属援用エッチング
—Pt, Ag, Pt/Ag 二層膜によるエッチング挙動の違い—

〇仲山拓真 [1]，松本　歩 [1]，八重真治 [1]（兵庫県立大学 [1]）

Metal-Assisted Etching of p-Type Silicon Using Thin Film Patterns
—Differences in Etching Behavior by Pt, Ag, and Pt/Ag Bilayer Films—

Takuma Nakayama,[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便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多孔質 Si の新たな作製手法として注目されている．エッチングの挙動は金属触媒の種類などの処理条件によって大きく変化することが知られているが，その全容は明らかになっていない．これまでに白金(Pt)微粒子を触媒として用いると，基板表面全体に厚いメソポーラス層が形成される [2] 一方で，銀(Ag)の場合は，粒子直下の Si のみが選択的に溶解すること [3] を報告した．本研究では，薄膜パターンを用いて p-Si の金属援用エッチングを行い，Pt，Ag，Pt/Ag 二層膜によるエッチング挙動の違いを調べた．

２．実験

前処理を施した p-Si (100)ウェハー(0.5～10 Ω cm)に直径 5 μm の孔が間隔 50 μm で配列されたメタルマスクを装着し，電子ビーム真空蒸着によって金属薄膜を修飾した．Pt および Ag の単層膜では厚さ 50 nm，Pt/Ag の二層膜では Ag (25 nm)を先に，Pt (25 nm)をその上に成膜して金属薄膜パターンを形成した．マスクを取り外した後，0.1 M (M: mol dm^{-3})の H_2O_2 を含む 6.6 M HF 水溶液に暗状態で 10 分間または 1 時間浸漬した．

３．結果

Figs. 1a-c に 1 時間エッチングした後の断面 SEM 像を示す．金属薄膜が先導してマクロ孔が形成された．マクロ孔の深さは Ag，Pt，Pt/Ag の順に大きくなった．Pt の場合は，孔開口部近傍の溶解によるポアワイドニングが顕著であった．Figs. 1d-f に隣り合うマクロ孔の中間点における断面 SEM 像を示す．Pt の場合は，Pt 膜から離れた Si 表面に厚いメソポーラス層が形成されていた．一方で Ag および Pt/Ag の場合は，Pt で見られたようなメソポーラス層は確認できなかった．Pt/Ag を触媒としたエッチングでは，メソポーラス層の形成が抑制され，深いマクロ孔が形成されることが分かった．Pt 単層の場合と H_2O_2 還元による正孔の注入速度が同じと仮定すると，Si 界面に Ag があることで，触媒直下で消費される正孔の割合が高くなったと考えられる．

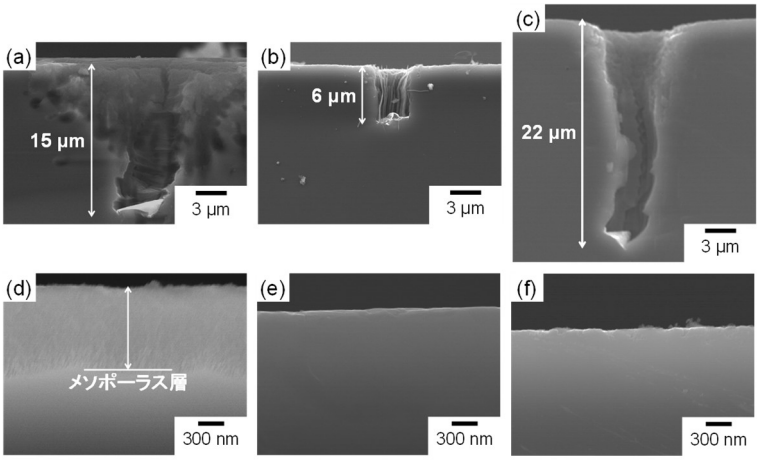


Fig. 1 Cross-sectional SEM images of Si after etching (a-c) at the position of macropore and (d-f) at the intermediate position between macropores. Metal: (a, d) Pt, (b, e) Ag, (c, f) Pt/Ag.

謝辞
本研究は JSPS 科研費 JP22K04779, JP23K04791 の助成を受けたものです．

(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).
(3) A. Matsumoto, T. Hashiguchi, and S. Yae, *Electrochemistry*, **93(2)**, 027012 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム金属の析出溶解特性の改善に向けた多孔層ポリイミド被覆 Cu 集電体の設計

〇石川 琢翔[1]，池澤 篤憲[1]，柳下 崇[1]，棟方 裕一[2]（都立大院都市環境[1]，大阪公立大全固体電池研[2]）

Design of Porous Polyimide-coated Cu Current Collectors for Improvement of Deposition / Dissolution Reversibility of Lithium Metal

Takuto Ishikawa,[1] Atsunori Ikezawa,[1] Takashi Yanagishita,[1] and Hirokazu Munakata[2]
(Tokyo Metropolitan Univ.,[1] Osaka Metropolitan Univ.[2])

１．目的

電気自動車やドローンなどのモビリティティ用途の動力源に用いられる電池には航続可能距離に直結することから高いエネルギー密度が求められる。リチウム金属二次電池はこの要望を満たす電池として近年注目を集めている。中でも、負極側を銅箔とし、正極に含有されるリチウムの析出溶解で充放電を行うアノードフリーと呼ばれる電池構成は、特に優れたエネルギー密度を実現可能である。しかし、リチウムの析出溶解反応は可逆性に乏しく、その主な要因として不均一な反応の進行が挙げられる。また、この不均一性はデンドライトと呼ばれる針状形態での析出を促し、電池の短絡を引き起こす問題がある。[1] 本研究ではこれらの問題を解決するため、リチウム金属の析出溶解反応を均一化することを目的に、負極集電箔上へナノ・マイクロ構造が制御された規則多孔構造を付与した。

２．実験

粒径 500 nm の単分散球状シリカ粒子を N,N-dimethylacetamide (DMAc) に分散し、ここにポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の DMAc 溶液をシリカ ： ポリイミド = 74 : 26 の体積比となるように添加した。この混合液を 6 μm 厚の銅箔上に塗工・乾燥したものを 320 °C の Ar 雰囲気中で 1 時間処理した。その後 10 wt%フッ酸水溶液に浸漬してシリカ粒子を除去し、多孔質ポリイミド層被覆銅箔を得た。この銅箔を作用極あるいは負極とし、ハーフセルおよびフルセルでリチウム金属の析出溶解試験を行った。ハーフセル試験では対極に 600 μm 厚のリチウム金属を用いた。一方、フルセル試験では正極に $LiFePO_4$ 塗工電極を用いて、リチウム金属の析出溶解（充放電）反応に及ぼす多孔質ポリイミド層の効果を検証した。また、比較のため、未修飾銅箔を用いて同様の試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に作製した多孔質ポリイミド被覆銅箔の外観および走査型電子顕微鏡(SEM)観察像を示す。表面及び断面の観察から銅箔上に均一な厚みで多孔質ポリイミド層が形成されていることが確認された。また、鋳型に用いたシリカ粒子の大きさを良く反映した多孔構造であることも確認された。

Fig. 2 に各銅箔を用いたアノードフリー型 $LiFePO_4$ フルセルの充放電曲線を示す。未修飾銅箔を用いたセルに比べ、多孔質ポリイミド層被覆銅箔を用いたセルは、充放電の可逆性が高く、サイクル数の増加に伴う容量劣化も大幅に抑えられることが明らかとなった。

当日はリチウム金属を析出させた状態の SEM 観察に加えて、孔径を変化させたときの結果も踏まえて詳細に多孔質ポリイミド層の効果を議論する。

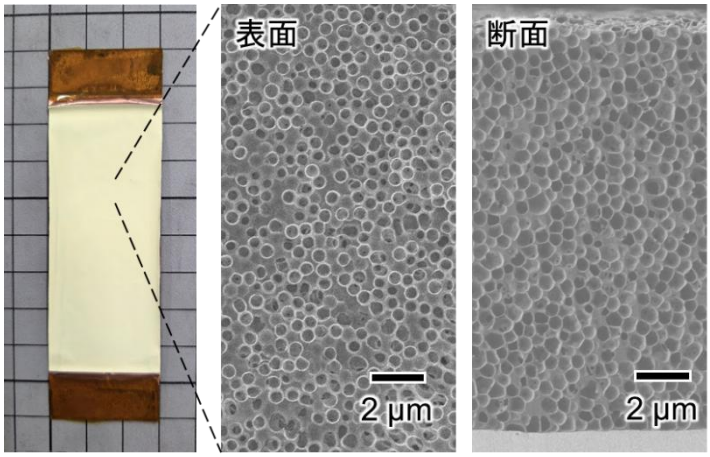


Fig. 1 Surface and cross-sectional SEM images of the porous polyimide layer formed on Cu current collector.

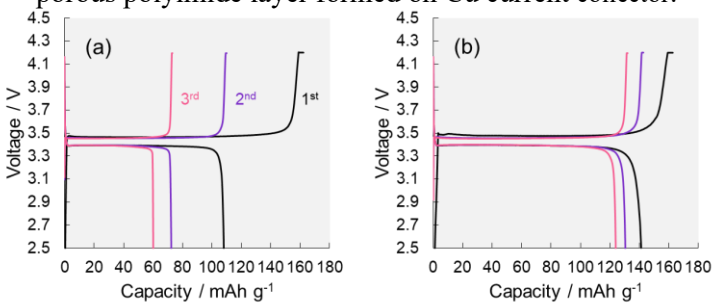


Fig. 2 Charge-discharge curves of anode-free $LiFePO_4$ full cells using (a) bare Cu and (b) porous polyimide-coated Cu as anode current collectors, obtained at the current density of 1 mA cm^{-2}.

考文献

1) K. Qin et al., adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2009694.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

混合導電性 GO を用いたプロトン共役電子移動 (PCET) プロセス開発

○古屋幸太郎 [1]，ソハイル・アハマド [2]，猪股雄介 [3]，木田徹也 [2]（熊大院自然 [1]，熊大産ナノ [2]，熊大院先端 [3]）
Development of proton-coupled electron transfer (PCET) process using mixed conductive GO
Kotaro Furuya[1], Ahamad Sohail[2], Yusuke Inomata[3], and Tetsuya Kida[2] (GSST,[1] IINa,[2] FAST[3])

１．目的

化石燃料の枯渇や地球温暖化への懸念から、クリーンエネルギーへの関心が高まっており、水素は次世代エネルギー源として注目されている。しかし、既存の水素製造法は環境負荷が高いことや製造における高コストといった課題がある。本研究では、酸化グラフェン (GO: Graphene Oxide) とヒドロキノンの特性に着目し、新たな水素製造法を検討した。GO は原料が安価で大量合成が可能な炭素系ナノシート材料であり、プロトン伝導性を示す一方で、GO を還元した還元型 GO (rGO : reduced GO) は電子導電性を示す。一方で、部分的に還元された酸化グラフェン (prGO: partially reduced GO) はプロトン・電子の 2 つの導電性を示す。この性質を利用し、ヒドロキノンの酸化で生じたプロトンと電子が prGO 内を透過・拡散し、透過側の水素生成触媒 (Pt/C) 上でプロトンと電子が再結合すれば水素が生成される。さらに、セリウムイオン (Ce^{4+}) を添加し水への安定性およびプロトン導電性を高めた [1]Ce-prGO 膜を作製し、水素製造の可能性を検討した。

２．実験

本研究では、Tour's 法により GO を合成し、水中で分散させた GO 分散液に硫酸セリウム四水和物を 0.005 mmol 混合し、減圧ろ過によって Ce-GO 膜を作製した。これを 125 ℃の加熱環境下で 25 分間処理することで還元度を制御した Ce-prGO 膜を得た。XRD および FT-IR により各膜 (GO 膜、Ce-GO 膜、Ce-prGO 膜) の特性評価を行った。また、交流インピーダンス分光法および直流電圧法により各膜のプロトンおよび電子導電率を測定した。膜の選択的透過挙動を評価するために、ヘリウム・水素の混合ガスを Ce-prGO 膜の一方の面に導入し、透過側におけるガス組成をガスクロマトグラフィーにより分析した。Ce-prGO 膜の片面をヒドロキノン水溶液と接触させ、反対側から放出されるガス成分を同様に測定した。

３．結果および考察

XRD 測定結果より、セリウムイオンを混合した Ce-GO 膜の方が GO 膜よりも層間距離が拡大していることが確認された。続いてインピーダンス分光法により各膜のプロトン導電率を測定したところ、GO 膜において 2.25×10^{-4} S cm^{-1}、Ce-GO 膜において 5.86×10^{-4} S cm^{-1} となり、プロトン導電性の向上が確認された。また、Ce-prGO 膜のみ電子導電性を有し、Ce-prGO 膜のプロトン・電子混合導電性が確認された。水素およびヘリウム透過試験では、Pt/C 触媒を塗布した Ce-prGO 膜において、水素の透過速度はヘリウムの透過速度と比較して約 6 倍であり、水素の選択的透過性能を有することを確認した。一方で、部分還元を行っていない場合、乾燥条件の場合、Pt/C 触媒無しの場合には、水素の選択的透過は確認されなかった。このことから、水素の選択的透過は、水素が膜表面でプロトンと電子に解離し、膜内を拡散した後、透過側で再結合することにより達成されたと考えられる。ヒドロキノンを原料とし水素ガス生成試験を行った結果、水素の生成が確認された (Fig. 1) 。このことから、ヒドロキノンの酸化に伴い、プロトンと電子が協奏的に移動する PCET 反応が起こり、それらが膜内を拡散した後、再結合して水素が生成されたと考えられる。

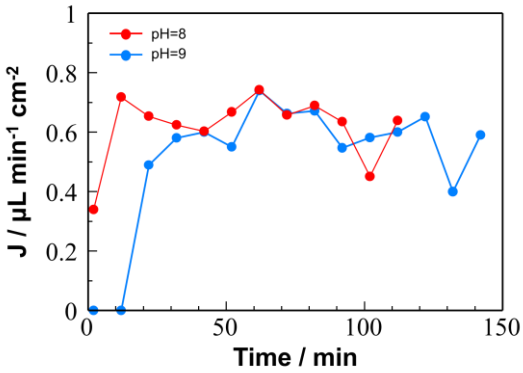


Fig. 1. Hydrogen gas generation rate results.

参考文献
(1) N. L. Hamidah, M. Shintani, A. S. Ahmad Fauzi, G. K. Putri, S. Kitamura, K. Hatakeyama, M. Sasaki, A. T. Quitain and T. Kida, *ACS Appl. Nano Mater*. **3**, 4292–4304 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 14:45 ~ 16:15 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション４（学生講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

14:45 ~ 15:00

[S10_2_18]

Auナノ粒子の界面挿入によるSi薄膜負極の特性向上

〇江藤 葉[1]、野沢 公暉[1]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] (1. 筑波大学)

15:00 ~ 15:15

[S10_2_19]

異種金属からなるコンポジット表面の陽極酸化による高規則性ナノホールアレイの作製

〇梅木 皓太[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

15:15 ~ 15:30

[S10_2_20]

高温高圧水環境下でのCO_2還元におけるナノ多孔質構造の効果

〇高柳 龍生[1]、岩瀬 和至[1]、和田 武[1]、笘居 高明[1] (1. 東北大学)

15:30 ~ 15:45

[S10_2_21]

異なる形態のメソポーラス白金を堆積したカーボンナノチューブ薄膜電極の水素生成、グリセロール酸化に対する電気化学活性

〇杉山 直輝[1]、松永 真理子[1] (1. 中央大学)

15:45 ~ 16:00

[S10_2_22]

大面積アルミナマスク形成のためのマルチステップ陽極酸化法の条件探索

〇黒岩 万祐乃[1]、池澤 篤憲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

16:00 ~ 16:15

[S10_2_23]

白金を担持した酸化ルテニウム球形構造体の合成手法の最適化

〇八巻 遼[1]、丸山 隆浩[1]、才田 隆広[1] (1. 名城大学)

©公益社団法人電気化学会

Au ナノ粒子の界面挿入による Si 薄膜負極の特性向上

○江藤葉 [1]，野沢公暉 [1]，末益崇 [1]，都甲薫 [1]（[1] 筑波大）

Improvement of Si thin film anode properties by interfacial insertion of Au nanoparticles

Yo Eto[1], Koki Nozawa[1], Takashi Suemasu[1], and Kaoru Toko[1] ([1]Univ. of Tsukuba)

1. 目的

次世代の薄膜電池に向けて、安価で安全性が高く、優れた比容量を持つ Si 負極が注目されている [1]。しかし、充放電に伴う Si 薄膜の膨張・収縮に起因する亀裂や剥離による負極特性の劣化が課題となっている。これまで、体積膨張を緩和するため、ナノ構造化や複合材料化などの手法が提案されてきた [2,3]。本研究では、新たな手法として Si/基板界面に着眼し、界面に Au ナノ粒子を挿入することで、膨張・収縮を制御し、負極特性劣化の抑制を試みた。

2. 実験

Ta 箔上に Au（2–10 nm 厚）と Si（250 nm 厚）をスパッタ堆積した（Figs. 1(a), (b)）。二次電池負極特性評価のため、Ta 箔上 Si 膜を金属 Li と対向させ、電解液に 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC（1:1 v/v）を用いた二極式セルを作製し（Fig. 1(c)）、充放電試験を行った。更に試料様態評価のため、充放電後のセルを分解し、SEM、EDX により試料の表面様態を観察した。

3. 結果および考察

初めに Au 堆積後の試料表面の SEM 像を取得した（Fig. 2）。膜厚により様態が異なり、x = 2 nm は Au が凝集し、直径数 10 nm 程度のナノ粒子が一様に分布していた。x = 5 nm は膜表面に多数の凹凸構造が確認され、x = 10 nm は Au が基板全体を均一に覆っていた。次に各試料の充放電特性を測定した（Figs. 3(a), (b)）。いずれの試料もプラトー電位に大きな差はなく、Si と Li の充放電反応に Au 層の有無は影響を及ぼさないと考えられる。サイクル特性を Fig. 3(c)に示す。Au を有しない試料では、30 サイクル付近から容量が急減し、100 サイクル後には初期容量の約 20%まで減少した。一方、x = 2 nm では、容量低下が緩やかであり、100 サイクル後も初期容量の 70%に相当する 2360 mAh g^{-1} を維持していた。

Si 負極特性向上の要因を明らかにすべく、充放電後の Si 負極の SEM 像を取得した（Fig. 4）。Si 膜には体積変化に起因する亀裂が確認され、x = 0 nm では 50 サイクル時点で顕著な剥離が観察された。一方で、x = 2 nm では Si 薄膜が細かい構造で残存し、100 サイクル後も剥離は抑制されていた。これらの結果から、Au ナノ粒子は基板と Si との密着性を高め、サイクル中の機械的破壊や剥離を抑制する効果を有すると推察される。

以上、Au ナノ粒子の界面挿入により Si 負極特性を向上させるとともに、その要因が剥離抑制にあることを実証した。

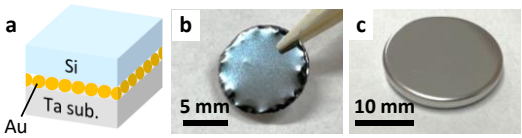


Fig. 1 (a) Schematic of samples. Photograph of (b) the sample and (c) the coin cell battery.

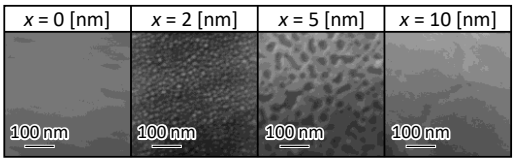


Fig. 2 SEM images of the sample surface after Au deposition at x = 0 to 10 nm.

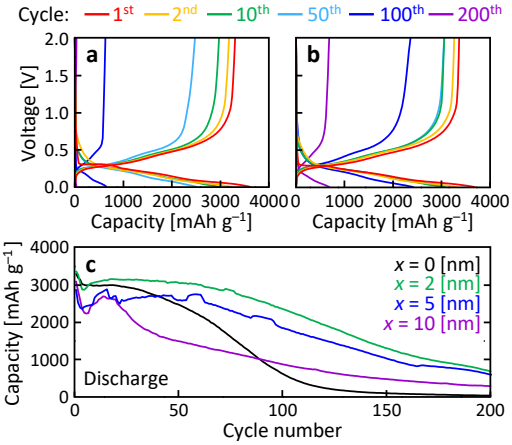


Fig. 3 Electrochemical characteristics of the Si anode with modulated measured Au film thickness in a coin-type cell. Galvanostatic charge-discharge cycles of the sample at a current density of 1 C for x = (a) 0, (b) 2 nm. (c) Cycle number dependence of the discharge capacities determined by the charge-discharge measurement.

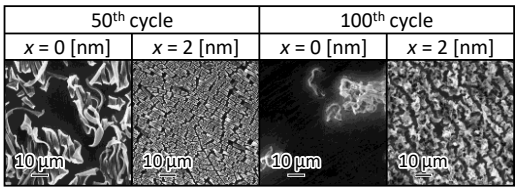


Fig. 4 SEM images of the sample surface at x = 0 and 2 nm after 50 and 100 cycles of charge-discharge at a current density of 1C.

[1] X. Su *et al.*, Adv. Ener. Mater., **4**, 1300882 (2014). [2] K. Nozawa *et al.*, ACS Appl. Nano Mater., **5**, 17264 (2022).
[3] J. R. Szczech *et al.*, Energy Environ. Sci., **4**, 56 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異種金属からなるコンポジット表面の陽極酸化による高規則性ナノホールアレイの作製

○梅木皓太，池澤篤憲，柳下 崇（都立大院都市環境）

Preparation of ordered nanohole arrays by anodization of composite metal surfaces

Kota Umeki, Atsunori Ikezawa, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

二種類以上の金属酸化物からなるヘテロ界面は，異なる磁気特性や電気特性など，新しい機能性や物性の発現の場として注目されている．我々は，これまでに，金属の陽極酸化プロセスにより，各種金属酸化物からなるナノホールホールアレイの形成について検討を進めてきた．その中で，あらかじめ金属基板表面に，窪みパターンの形成を行うと，陽極酸化の初期において，各窪みが細孔発生の開始点として機能するためサイズの均一な細孔が規則配列したナノホールアレイ構造を形成できることを報告した[1]．もし，二種類以上の金属からなる複合表面に窪みパターンの形成をおこない，これに陽極酸化を施せば，異なる金属酸化物からなるヘテロ界面を有するナノホールアレイの形成が可能となると期待できる．本発表では，鋳型プロセスによる規則的な窪みパターンを有する異種金属からなるコンポジット表面の作製と陽極酸化による金属酸化物からなるヘテロ界面を有する高規則性ナノホールアレイの形成についての検討を行った結果を示す．

２．実験

異種金属からなるコンポジット表面を作製するための鋳型材料には，陽極酸化により自己組織化的に細孔が規則配列した高規則性ポーラスアルミナを用いた．電解研磨した Al に対して適切な条件で陽極酸化を行い，高規則性ポーラスアルミナを形成した後，地金を選択的に溶解除去することで鋳型となるポーラスアルミナメンブレンを得た．メンブレンの裏面部分に対しマスクを用いて DC スパッタを行い一種類目の金属薄膜を形成した後に，マスクを除去して再度 DC スパッタを行い二種類目の金属薄膜を形成した．鋳型表面に形成した金属薄膜を鋳型から剥離することで，異種金属からなるコンポジット表面を得た．得られた試料に対し陽極酸化を行い，高規則性ナノホールアレイの形成を行った．

３．結果および考察

図 1 に，陽極酸化前の W と Nb からなるコンポジット表面の観察結果を示す．外観像より色の異なる二種類の金属からなるコンポジット表面が作製されている様子が観察できる．また，各部分の SEM 観察結果より，いずれの表面においても鋳型の構造に対応した規則的な窪みパターンが形成されている様子が観察された．図 2 に陽極酸化後の試料の観察結果を示す．試料の陽極酸化は，同一条件下で行っているが，陽極酸化に伴い試料の色が変化した様子が観察された．また，各面の SEM 像より，WO_3，NbO いずれの面においても窪み部分が細孔発生の開始点として機能し，規則的なナノホールアレイ構造が形成されている様子が観察された．本プロセスによれば，様々な金属酸化物からなるヘテロ界面を有する高規則性ナノホールアレイの形成が可能となると期待できる．

[1] K. Umeki, and T. Yanagishita, *J. Electrochem. Soc.*, **171**, 113508 (2024).

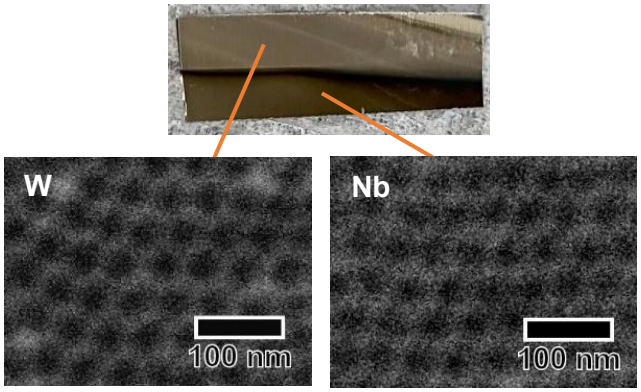


図 1　陽極酸化前のコンポジット表面

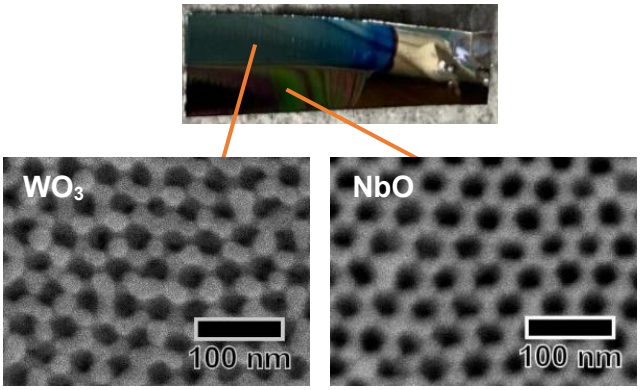


図 2　陽極酸化後のコンポジット表面

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高温高圧水環境下での CO_2 還元におけるナノ多孔質構造の効果

○高柳龍生 [1]，岩瀬和至 [1]，和田武 [1]，笘居高明 [1]（東北大学 [1]）

Impact of nanoporous structures on CO_2 reduction under high-temperature and high-pressure aqueous conditions

Ryusei Takayanagi,[1] Kazuyuki Iwase,[1] Takeshi Wada,[1] and Takaaki Tomai[1] (Tohoku Univ.[1])

１．目的

電気化学的 CO_2 還元反応(CO_2RR)は再生可能エネルギー由来の電力を用いて CO_2 を再資源化できることから、注目を集めている。しかしながら、遅い CO_2 電解の速度や低いエネルギー効率が CO_2RR プロセスの運用や資本コスト増大の要因となっており、CO_2 電解の実用化に向けた障壁となっている。

単位セルあたりの CO_2 の電解速度を向上させるための有望な戦略として、電極をナノ多孔質構造にすることが挙げられる。1 ~ 数百 nm の細孔を持つ 3 次元的なナノ多孔質構造を有する電極を用いることで、電極の高い比表面積、及び高い触媒活性を有する低配位数サイトの多さから CO_2RR を高効率で進行させることが期待できる [1]。しかしながら、ナノ多孔質構造中の細孔径が小さくなるに従い、バルク溶液から細孔内部へのイオンの移動が阻害される。このため、細孔内に電気化学的に不活性な領域が形成されてしまい [2]、ナノ多孔質構造のポテンシャルを引き出すことは困難とされてきた。

そこで本研究では、多孔質構造を有する電極と当グループが着目する高温高圧水環境 [3] を用いることで CO_2RR の反応速度の向上を試みた。温度上昇によるイオン移動度の向上、圧力上昇による溶液中の CO_2 濃度の向上により、細孔内を反応場として利用できると期待できる。そこで本発表は金をモデル触媒として、高温高圧水環境下での電気化学的 CO_2 還元反応に、ナノ多孔質構造が与える効果を調べた。

２．実験

Au-Ag の合金電極(5 mm × 5 mm 箔)を濃硝酸(69 wt%)に 3 時間浸漬することにより、Ag を選択的に溶解させ、数十 nm オーダーの細孔を持つナノ多孔質構造を有する金電極(NpAu)を作製した。電解実験はサファイアガラス製の電気化学セルに CO_2 を飽和させた 0.1 M $KHCO_3$ 溶液を 4 mL 入れ、当グループの開発した耐圧反応装置で実施した。作用電極に NpAu と対照試料として多孔質処理をしていない金電極(以下単に Au)、対極には白金(Pt)箔、疑似参照電極(QRE)には Pt 線を用いた。CO_2RR の気相及び液相の生成物分析は、ガスクロマトグラフィー及び核磁気共鳴分析で行った。

３．結果と考察

10 MPa と CO_2 の圧力を一定にした条件における NpAu と Au のクロノアンペロメトリーでの温度依存性を Fig. 1 に示す。多孔質構造と高温高圧水環境の組み合わせによって、平均電流密度は-2.21 mA/cm^2 (Au, 50 ℃)から-79.6 mA/cm^2 (NpAu, 100 ℃)となり、約 35 倍に増加した。また、多孔質構造が電流密度に与える影響は、高温域でより顕著であった。この結果は、温度上昇によるイオン移動度の向上により、ナノ多孔質構造の内部が電極反応に寄与したことが要因の一つであると考えられる。

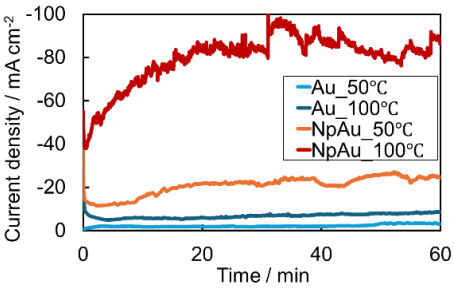


Fig. 1. 10 MPa 下における NpAu と Au のクロノアンペロメトリーの温度依存性(電位: -1.3 V vs. QRE)

次に、NpAu の CO_2RR 生成物の部分電流密度の温度依存性を Fig. 2 に示す。CO 生成に対する電流密度は 100 ℃ で減少し、H_2 と $HCOO^-$ 生成の電流密度は増加した。ナノ構造を持たない Au では温度上昇に伴い、CO や $HCOO^-$ 生成に対する電流密度はほぼ変化しなかったことから、温度上昇によるイオン移動度の向上によって、ナノ多孔質構造内部に多く存在する低配位部位が電極反応に寄与した結果、生成物選択性が変化したことが示唆される。

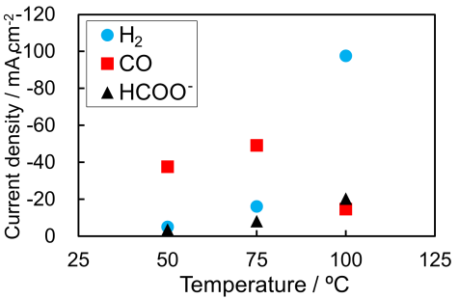


Fig. 2. 10 MPa 下における NpAu の部分電流密度の温度依存性
(電位：-2 V vs. QRE)

当日は、ナノ多孔質電極の細孔径を変化させた際の各生成物の電流密度変化についても議論する。

(1) Welch, A. *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2, 164-170 (2019).
(2) Goyal, A. *et al.*, *Chem. Sci.*, 13, 3288-3298 (2022).
(3) Tomai, T. *et al.*, *Adv. Sustain. Syst.*, 9, 2400489 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異なる形態のメソポーラス白金を堆積したカーボンナノチューブ薄膜電極の水素生成，グリセロール酸化に対する電気化学活性

〇杉山直輝 [1]，松永真理子 [1,2]（中央大学大学院 [1]，中央大学 [2]）

Electrochemical Activity for Hydrogen Evolution and Glycerol Oxidation of Carbon Nanotube Thin Film Electrodes Deposited with Mesoporous Platinum of Different Morphologies

Naoki Sugiyama,[1] Mariko Matsunaga,[1,2] (Graduate School of Chuo Univ.[1], Chuo Univ.[2])

１．目的

水素は高い質量エネルギー密度を有し、水電解による生成時の温室効果ガスの排出が少ないことから次世代エネルギーとして注目されている．水電解のカソードでの水素生成に対して，アノードでは通常の酸素生成ではなくグリセロールの酸化を行い，反応過電圧を低下しつつファインケミカルを生成する研究が進められている．白金（Pt）は水素生成とグリセロール酸化の両方に対して高い活性を示す触媒であるが，その希少性から大規模運用に課題がある．これまでの我々の研究で多層カーボンナノチューブ（multiwalled carbon nanotube: MWCNT）薄膜にメソポーラス Pt を堆積し複合した電極がアルカリ溶液中で水素生成，グリセロール酸化に対して複合前の電極より優れた電気化学的活性を示した．また，白金析出時の条件を変更することで析出する白金の形態に変化が生じ，これらの反応に対して異なる電気化学活性を示すことを明らかにした．[1] 本研究では，電気化学的インピーダンス（Electrochemical impedance spectra: EIS）法を用いて Pt の析出条件や形態が電極の電気化学活性に与える影響を評価した．

２．実験

MWCNT 薄膜電極は，MWCNT をアセトン中でドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムと共に分散させた中にインジウムスズ酸化物（Indium tin oxide: ITO）基板を浸漬させ，基板間に 25 V/mm の電圧を印加することで電気泳動電着法により作製した．続いてテトラクロロ白金(Ⅱ)酸カリウムと界面活性剤（Brij58: $HO(CH_2CH_2O)_{20}C_{16}H_{33}$）を含む溶液中で Pt を異なる電位や電気量を用いて電気析出することで，異なる形態を持つ Pt を堆積させた．最後にエタノール中で 18 時間界面活性剤を取り除くことで白金薄膜に約 7 nm の細孔を形成した．電極の水素生成，グリセロール酸化に対する性能は三電極式セルを用いて，Pt/MWCNT/ITO 電極を作用極に，参照極には Ag/AgCl（飽和 KCl）を，対極には白金線を用いて 0.1 M glycerol を含む 0.1 M NaOH 溶液中で EIS をはじめとする種々の電気化学測定により評価した．

３．結果および考察

過去の我々の研究により作製した薄膜電極は析出電位 -0.1 V で白金析出時の電気量を 100 mC から 800 mC で大きくすることで MWCNT の白金被覆率と白金粒子径の増加が確認され，また，Pt 析出電位を−0.1 V からか−0.7 V まで大きくすると析出形態が変化し，粒子表面の荒さが増加し−0.7 V では花びら状に堆積した．Fig.1 と 2 に白金析出時の電気量と析出電位を変えて作製した薄膜電極のグリセロールを含むアルカリ溶液中で測定したナイキスト線図から Pt 上における反応と思われる半円から算出した電荷移動抵抗（R_{ct}/Ω cm^2）を示す．二円以上確認された場合は時定数の小さいものを対象とした．なお，算出には 1 M の硫酸溶液中における水素吸着波の電気量から算出した電気化学活性表面積を使用した．その結果，水素生成の R_{ct} は析出電気量が 300 から 500 mC 付近で若干小さくなり，析出電位−0.7 V 付近で最小となった．水素生成反応に対する活性の詳細やグリセロール酸化反応に対する活性については他の電気化学測定と併せて当日議論するが，特に水素生成に関しては反応抵抗の小ささから花びら状の形態で Pt が堆積した Pt/MWCNT/ITO 電極において水素生成の反応活性が向上していることがわかり，水素気泡の抜けやすさが一つの要因ではないかと考えている．

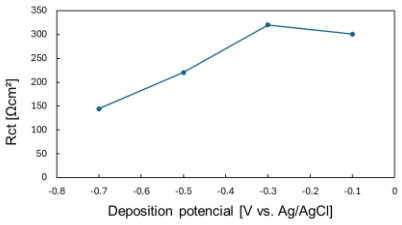


Fig1.The relationship between Pt deposition potential and charge transfer resistance (Rct)

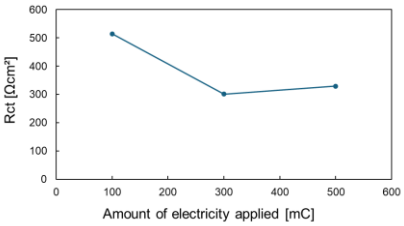


Fig2.The relationship between amount of electricity applied for Pt deposition and charge transfer resistance (Rct)

（1）N. Sugiyama，M. Matsunaga，PRiME2024，Z01-4741, Oct. 2024, Hawaii, USA.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

大面積アルミナマスク形成のためのマルチステップ陽極酸化法の条件探索

〇黒岩万祐乃，池澤篤憲，柳下 崇（都立大院都市環境）

Investigation of anodization conditions for preparation of large-area alumina mask by multi-step anodization

Mayuno Kuroiwa, Atsunori Ikezawa, and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

金属微粒子が規則的に配列した構造をもつ金属ナノドットアレイは，表面増強ラマン散乱(SERS)の基板をはじめ，様々な応用が期待できる機能性材料である．私たちは，これまでに，アルミニウムの陽極酸化によって形成されるポーラスアルミナ薄膜をマスクとして基板上に金属薄膜の成膜を行うことで，金属ナノドットを作製する手法について検討を重ねてきた．本手法によれば，ポーラスアルミナの構造に対応した，サイズおよび周期が制御された金属ナノドットアレイを形成することができる．しかし，ポーラスアルミナの細孔を介して基板上に金属の蒸着を行うためには，細孔のアスペクト比を低くする必要がありマスクの膜厚は500 nm 以下まで薄膜化することが必須である．極薄膜のアルミナマスクは機械的耐久性が乏しく，自立膜としてハンドリングを行うことが難しいため，大面積の試料形成が難しいといった課題があった．我々は，最近の検討において，高濃度硫酸浴を用いたマルチステップ陽極酸化プロセスによって大面積のアルミナマスクが形成できることを明らかにした[1]．この手法では，薄いアルミナマスクが厚い支持層で保持されたメンブレンを作製し，基板上にメンブレンを固定した後で支持層を除去することで，大面積のアルミナマスクの形成を行うことができる．本報告では，得られるアルミナマスクの更なる大面積化を目指し，支持層の形成条件の探察について検討を行った結果を示す．

２．実験

電解研磨した Al 板に，任意の濃度のシュウ酸浴，高濃度硫酸浴を用いて複数回陽極酸化を行った後，Al 地金よりポーラスアルミナメンブレンの剥離を行った. 支持層を有するアルミナマスクを基板上に設置して, マスク層と支持層を分離し, 基板上にアルミナマスクを形成した. 得られた試料に Ag 蒸着を行うことにより，Ag ナノドットアレイを作製した.

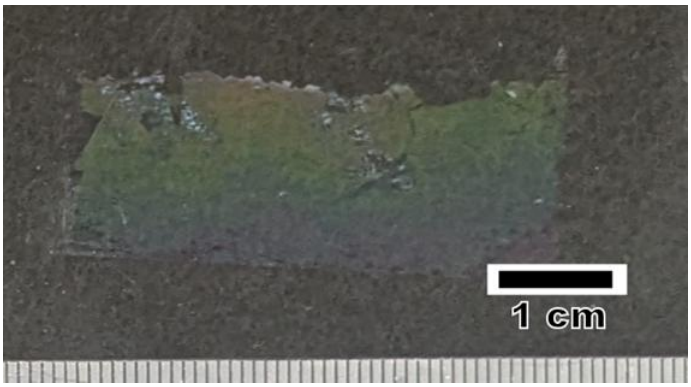


図 1 基板上に形成されたアルミナマスク

３．結果および考察

図 1 に, 本検討で得られたアルミナマスクの外観像を示す. 支持層の膜厚を 30 μm と厚膜化して機械的耐久性を高めることにより，サイズが 1.5×5 cm のマスクを基板上に形成することができた．また，図 2 に基板上に形成されたアルミナマスクの表面及び断面 SEM 像を示す. サイズの均一な貫通細孔が 100 nm 周期で，規則的に配列したアルミナマスクが得られている様子が観察された. 得られたマスクの膜厚は 300 nm であった.

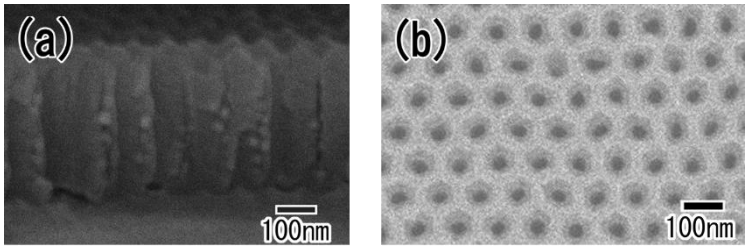


図 2 アルミナマスク SEM 像．(a) 表面，(b)断面

[1] 黒岩，山田，柳下，第 150 回表面技術協会, 13D-04 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

白金を担持した酸化ルテニウム球形構造体の合成手法の最適化

〇八巻遼[1]，丸山隆浩[1]，才田隆広[1]（名城大[1]）

Optimizing the Synthesis method of Platinum-supported Ruthenium oxide spherical structure

Haruka Yamaki,[1] Takahiro Maruyama,[1] and Takahiro Saida[1] (Meijo Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池を改質燃料にて作動する場合，耐CO被毒性を有するPtRu合金担持カーボン（PtRu/C）が，アノード触媒の候補として期待されている．しかし，この PtRu/C には，触媒層における触媒ナノ粒子の利用率や，触媒耐久性に課題が残っている．また，触媒耐久性の向上を目的として Pt 担持カーボン触媒 (Pt/C) と酸化ルテニウムナノシート (RuO_2ns) を単純に複合化させた複合体触媒は，優れた耐久性やCO被毒耐性を示す[1]。一方で，複合体触媒では，RuO_2ns が Pt/C を覆ってしまい，触媒層内の Pt 利用率が低下する懸念がある．そこで我々は，触媒利用率の向上を目的とし，RuO_2ns を構造体壁とする球形構造体を構築し，その表面に Pt ナノ粒子を担持した新規触媒の合成を検討している[2]．本研究では，触媒性能の向上を目指して Pt ナノ粒子の還元手法を比較検討した．

２．実験

酸化黒鉛ナノシートを構造体壁とする球形構造体触媒の合成手法[3]を基に，酸化ルテニウム球形構造体 (RuO_2-Sphere) を合成した．Pt ナノ粒子の RuO_2-Sphere への担持法を以下に簡単に示す．pH=7 に調整したジニトロジアンミン白金錯体エタノール分散液と RuO_2-Sphere エタノール分散液を作製し，これらを十分に混合した後に蒸発乾固した．得られた粉末に含まれる Pt 錯体を還元するために，200℃での水素還元，またはエタノールによるプレ還元とヒドラジンによる還元を行った．合成した触媒の物性は，FE-SEM， XRD, XPS により評価した．また，電気化学的特性は，三電極式セルを用いて実施した．

３．結果および考察

FE-SEM による形態観察から，鋳型である球形の SiO_2 ビーズ表面を RuO_2ns が比較的に均一に被覆していることが確認された．また，Fig. 1 に示すように Pt 粒子が高密度かつ均一に担持されていることも確認された．

水素還元を行った場合は，CV 形状から触媒抵抗が非常に大きいことが示唆された．吸着 CO ストリッピングボルタモグラムでは 0.4 V 付近に鋭い CO 酸化ピークが観測された．また，メタノール酸化反応に対して 0.4V における質量活性は 6.2 A $g^{-1}_{\text{-Pt}}$ を示し，PtRu/C の 3.4 A $g^{-1}_{\text{-PtRu}}$ の約 1.8 倍であった．

エタノールによるプレ還元とヒドラジン還元を組み合わせた場合のボルタモグラムを Fig. 2 に示す．0.6～0.8 V 付近に RuO_2ns 由来の redox 電流，0.05～0.3 V 付近に Pt 上での水素吸脱着に起因する電流，0.8 V~1.2V 付近に Pt の redox 電流が観察された．また，水素還元した試料と比べ，触媒抵抗は大幅に減少した．吸着 CO ストリッピングボルタモグラムの CO 酸化ピークは，水素還元を行った触媒に比べてブロードな形状となった．メタノール酸化反応に対して 0.4V における質量活性は 12.2 A $g^{-1}_{\text{-Pt}}$ を示し，水素還元した触媒に比べて高い値となった．また，電気化学測定後の触媒の FE-SEM 像から，ヒドラジン還元を行った場合は水素還元の場合に比べて触媒形態を保持していることが確認された．したがって，Pt/RuO_2-Sphere の触媒性能向上に必要な条件は，ヒドラジン還元法の前処理としてエタノール還元法を行い，Pt 錯体の還元に十分なヒドラジンを添加することであると考えられる．

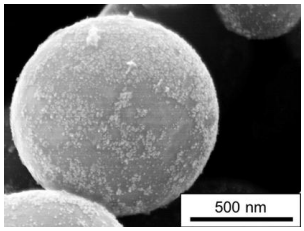


Fig 1. SEM image of Hydrazine reduced Pt/RuO_2-Sphere.

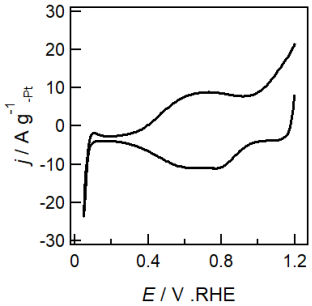


Fig 2. Cyclic voltammogram of Pt/RuO_2-Sphere by combining ethanol reduction and hydrazine reduction.

(1) T. Saida, et al., *Electrochimica Acta*, **55**, 857–864 (2010).
(2) T. Saida, et al., *244th ECS Meeting*, I01D-1963, Gothenburg, Sweden, October (2023).
(3) T. Saida, et al., *Energy & Fuels.* **36** (2), 1027-1033 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(共通教育棟4階 共E41) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年9月5日(金) 16:15 ~ 16:45 S10(共通教育棟4階 共E41)

セッション５（特別講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

16:15 ~ 16:45

[S10_2_24]

生体適合性ハイドロゲル・酵素ハイブリッド材料を用いたin-vivo用マイクロニードルセンサの開発

〇高井 まどか[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

生体適合性ハイドロゲル・酵素ハイブリッド材料を用いた in-vivo 用マイクロニードルセンサの開発

〇高井まどか（東大院工）

Development of microneedle sensors used in vivo with biocompatible hydrogel-enzyme hybrid materials

Madoka Takai (The University of Tokyo)

１．目的

血液中の生化学物質を連続で計測するセンサが次世代のヘルスケア用途として期待されている。最近の研究において、皮下の間質液の成分が血液成分と類似していることが報告され(1)、皮下間質液を検体として用いる連続測定センサの開発が相次いでいる。この用途のセンサでは皮下に穿刺する目的のマイクロニードル（MN）と電気化学センサを組み合わせた構造が一般的である(2)。ML は皮膚の痛覚受容体を避けて穿刺できれば痛みが低減するため、細い先端形状が求められる。また、センシングには生体内のタンパク質等の成分付着によるセンサ機能の劣化を防ぐための生体適合性材料が必要とされる。我々は、皮下の間質液から低侵襲に連続モニタリングする MN 型の電気化学センサの開発をしている。特徴は生体適合性を有する材料を選定していることにある。MN は、生分解性のポリ乳酸(PLA)を用い、電極には Au を用いた。グルコースセンサを ML 先端部に構築したが、ここでは酵素であるグルコースオキシダーゼ（GOD）を、生体適合性を有する双性イオンポリマーハイドロゲルにより被覆した。開発した ML センサの概念を図１に示す(3)。

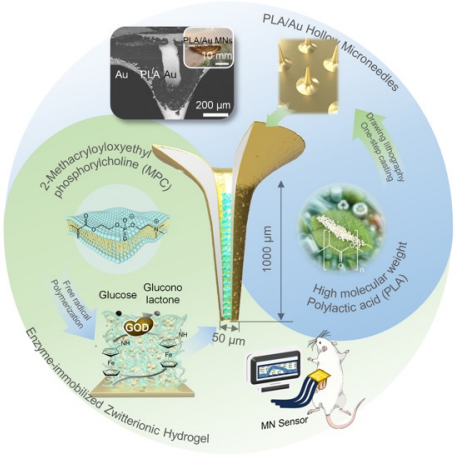


図１中空構造を有するマイクロニードルセンサの研究概念 文献(3)より改変

２．実験

中空構造を有する PLA 製の ML は、まずドローイングリソグラフィーを用いて SU-8 の鋳型を作成し、PLA を被覆することで作製した。PLA 製中空 ML に無電解金めっきを施し、電気化学センサの電極とした。双性イオンポリマーのうち、2-メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（MPC）ポリマーと、活性エステル基を有する N-メタクリルオキシスクシンイミド（MNHS）の共重合体ポリマー(PMS)を合成し、このハイドロゲルに NHS を用いて電子メディエター、アミノフェロセン（AFc）を固定化した(PMFc)(図 2)。その後、架橋剤を用いて GOD を化学的に結合させた。In vitro での電気化学反応は、Ag/AgCl を参照電極、Pt を対極として、サイクリックボルタンメトリー（CV）とクロノアンペロメトリー（CA）で評価し、in vivo 計測では、中空部に、Ag/AgCl ペーストを充填した参照電極と、Au を対極として測定した。

３．結果および考察

まず、板状 PLA/Au/PMFc-GOD のグルコースセンサ機能を評価した。図２に CA の結果を示している。感度よくグルコースがモニタリングできることがわかった。次に、MN 型のグルコースセンサ（図１）を作製し、ラットに MN を穿刺し、2 時間、穿刺した状態で間質液中のグルコースを連続モニタリングしたところ、血液中のグルコース濃度と良い相関をもって検出できた。今後、グルコース以外の成分分析を行い、総合的な健康管理デバイスとしての可能性を探る。

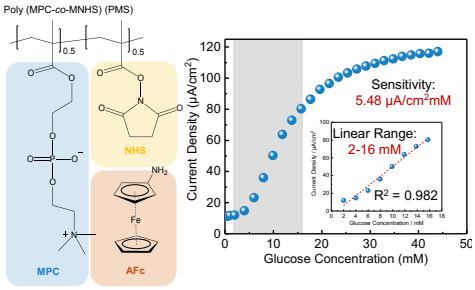


図 2 GOD 固定化に用いた PMS と AFc, GOD 固定化後のグルコース濃度測定 文献(3)より改変

参考文献

(1) M. Friedel, J. Heikenfeld, et.al., *Nat. Biomed. Eng*. 2023, **7**, 1541-1555
(2) Z. Wang, S. Singamaneni, et.al., *Nat. Biomed. Eng.* 2021, **5**, 64-76
(3) S. Zhou, M. Takai, et.al., *ACS Nano,* 2024, **18**, 26541-26559
(4) Y. Huang, T. Masuda, M. Takai, *ACS Appl. Polym. Mater.* 2021, **3**, 2, 631–639

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月5日(金) 10:00 ~ 10:45 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション1(学生講演，一般講演)

座長:岩橋 崇(東京科学大)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

10:00 ~ 10:15

[S11_2_01]

メチルセルロースのゲル化挙動に対するレオ・インピーダンス測定と評価

〇小坪 稜[1]、駒月 恵一[2]、レーブ ノヤ[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. 信越化学工業株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S11_2_02]

絵画用保護膜の非破壊評価に向けた電気化学インピーダンス法の適用

〇斉藤 弓子[1]、レーブ ノヤ[1]、小倉 卓[1,2]、関根 英朝[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. 株式会社資生堂、3. 日光ケミカルズ株式会社)

10:30 ~ 10:45

[S11_2_03]

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における泳動の影響

〇横山 悠子[1]、加納 健司[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

メチルセルロースのゲル化挙動に対するレオ・インピーダンス測定と評価

○小坪稜[1]，駒月恵一[2]，レーブノヤ[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]
（東京理科大学[1]，信越化学工業株式会社[2]）

Rheo-impedance measurements and evaluation of the gelation behavior of methylcellulose

Ryo Kotsubo,[1] Keiichi Komatsuki,[2] Noya Loew,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.[2])

１．目的

メチルセルロース(MC)およびヒドロキシプロピルメチルセルロース(HPMC)は，食品への応用に加え，化粧品，医薬品，建築材料など多岐にわたる分野で利用されている．これらの物質は熱ゲル化特性を有しているものの，その詳しいゲル化メカニズムは未解明である[1]．さらに，比較的やわらかい種類のゲルにおいては，従来のレオロジーや光学的測定を用いた評価手法では，ゲル化点を明確に定義することが難しい．そこで，本研究では，当研究室が開発したレオ・インピーダンス測定法[2]を用い，レオロジーに頼らないゲル化点の特定を目的とした．

２．実験

MC(MCE-15, MCE-4000, MCE-100TS)および HPMC(SFE-4000, NE-4000)は信越化学工業株式会社製のものを用いた．すべてのサンプルにおいて，任意の濃度になるようスターラーを用いて熱水(70 ℃)に分散させて(700 rpm, 10 min)，その後氷浴しながら撹拌溶解させた(150 rpm, 50 min)．その後，3 日間の透析を行ったものを測定に用いた．レオメーターの測定条件は振動モードでギャップ 1 mm，周波数 1 Hz，ひずみ 1 %とした．20 ℃から 80 ℃まで昇温し，80 ℃で 5 分間保持，その後 20 ℃まで降温させた．この時の温度変化は 1 ℃/min で，溶媒の揮発を抑えるために治具(チタン製，直径 25 mm)の周りをシリコンオイル(信越化学工業株式会社)でシールした．インピーダンスの測定条件は電位 0 V，電位振幅 10 mV，周波数範囲 7 MHz～1 kHz とした．

３．結果および考察

インピーダンスのナイキストプロットから，溶液の抵抗と溶液の容量の並列回路だと決定した．フィッティングで得られた 0.5 wt% MCE-15 aq.の抵抗値曲線を Fig. 1 に示す．このグラフから，昇温時と降温時のプロットが重ならないため，温度変化だけでなくゲル自体の変化が抵抗値にも表れていることが確認できた．この抵抗値曲線の二点間の傾きをプロットしたところ，丸で囲った部分が直線からずれており（Fig. 2），この点を弾性率曲線と照らし合わせると，ゲルの生成と消失のタイミングとほぼ同じであった．したがって，この挙動はゲルのネットワークの生成及び消失によるものの可能性が高い．昇温時にはイオンの移動が活発になり，抵抗値が下がるが，ゲルのネットワーク生成により，イオンの移動が妨げられ，抵抗値が上がると考えられる．一方で降温時には，昇温時と反対の現象が起こると考えられる．以上より， この測定法を用いることでゲル化点を明確に定義することができた．

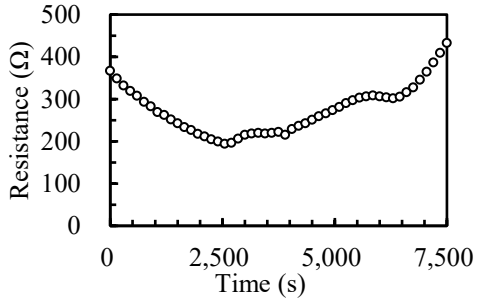


Fig. 1 Resistance curve of 0.5 wt% MCE-15 aq.

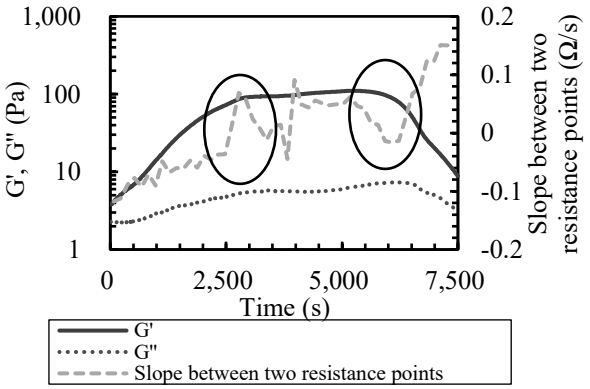


Fig. 2 Relationship between modulus and slope between two resistance point

(1) McKenzie L. Coughlin, et al. *Progress in Polymer Science* **112**, 101324 (2021).
(2) I. Shitanda, et al. *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 4394 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

絵画用保護膜の非破壊評価に向けた電気化学インピーダンス法の適用

○斉藤 弓子 [1], レーブ ノヤ [1], 小倉 卓 [1,2], 関根 英朝 [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. 株式会社資生堂, 3. 日光ケミカルズ株式会社）

Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Non-Destructive Evaluation of Protective Coatings on Paintings

Yumiko Saito [1], Noya Low[1], Taku Ogura[1,2], Hidetomo Sekine[3], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1], Masayuki Itagaki[1]
([1]Tokyo University of Science, [2]Shiseido Co. Ltd. ,
[3]Nikko chemicals Co. Ltd.)

１．目的

文化財の保存処理に広く用いられているアクリル樹脂系コーティング材（Paraloid B-72など）は，経年や保存環境によって膨潤・劣化が進行する可能性がある.[1)]保存修復の現場では，これらの樹脂が適切なタイミングで除去される必要があるが，現在その判断は主観的な観察や経験に依存しており, 非破壊的な評価手法の導入が望まれている.

近年，Paraloidの除去においては, 従来の強い有機溶媒の代替材料として、水・界面活性剤・有機溶媒からなるナノ構造流体(NSF)が注目されている．NSFはParaloidを穏やかに膨潤・溶解させ、対象物への影響を抑えながら処理を行うことができるため，美術品への適用が期待されている.

これまでに，NSFを用いたParaloidの吸水挙動や膨潤状態について，銅板上にParaloid膜を形成した系において電気化学インピーダンス法（EIS）を用いて測定を行い，得られた容量の変化をBrasherの式に適用することで塗膜の吸水率を推定するなど、その定量的な評価手法を検討してきた．本研究では，NSF によってParaloid が徐々に膨潤・溶解していく挙動を針状電極を用いた局所的な交流インピーダンス測定によって追跡・評価する手法の確立を目指す.

２．実験 I

76 mm × 26 mmのスライドガラス上に10 wt% Paraloid B-72溶液を滴下し，室温・暗所にて24時間以上放置し，溶媒残存の影響を抑えながら膜を作製した．膜厚は、乾燥前と乾燥後の重量差から見積もった.

インピーダンス測定には，先端の細い針状電極2本を使用した局所二電極構成を採用した．両電極は膜表面に軽く接触させるだけで測定可能であり，膜の局所的な領域に限定した非破壊的な測定を実現している. 測定にはポテンショガルバノスタット（SP-150, BioLogic社製）を用い、10^{-1}〜10^{6} Hzの範囲で交流インピーダンススペクトルを取得した．図1に測定図を示す.

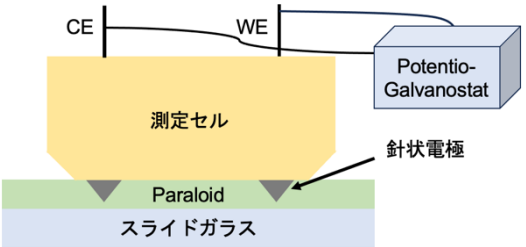


図1．測定図

３．結果および考察

針状電極による局所インピーダンス測定を通じて，NSF の塗布によって進行する Paraloid の膨潤・溶解の過程を非破壊的に追跡する手法の可能性を見出した．取得されたスペクトルには明確な変化が見られ，膜内部で起こる構造変化が電気化学的に反映されていることが示唆される．さらに，針状電極を用いることにより、膜表面の局所的な変化を直接的に捉えることができるだけでなく，測定によるダメージを最小限に抑えつつ，同一箇所での繰り返し測定も可能となった．これにより，時間的な変化に対応した精密な評価が期待される．局所的な非破壊測定が可能であることから、処理過程における時間依存的な変化を同一点で連続的に追跡できる利点がある．また，インピーダンススペクトルから得られる容量値に Brasher の式を適用することで、塗膜の吸水率の定量的評価も試みている.[2)] 今後は, 等価回路モデルによる解析を通じて，膜厚変化や膨潤状態とインピーダンス応答の関係性をさらに検討していく予定である．特に，膨潤過程の初期段階における局所的な変化をとらえることで, Paraloid 除去処理における介入の適切なタイミングを検討するための手がかりを得ることが可能になると考えられる．本手法は、Paraloid の除去時期を見極めるための情報を与える方法として、保存修復の現場での活用が期待される.

(1) Piero Baglioni et a., *Journal of Colloid and Interface Science,* **606** (2022) 124-134
(2) M. Dornbusch et a.,*Progress in Organic Coatings,***89**, (2015) 323.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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における泳動の影響

○横山 悠子，加納 健司（京都大学）

Effect of migration on cyclic voltammetry of redox active ionic liquids

Yuko Yokoyama, Kenji Kano (Kyoto Univ.)

１．目的

レドックスイオン液体（RAIL）は構成カチオン/アニオンに酸化還元活性部位が存在するイオン液体である。イオン液体の不揮発性、難燃性といった特徴に加え、RAIL では酸化還元種が高濃度に存在するため、酸化還元活性イオン間の電子ホッピングが起こり、高粘度にも関わらず高伝導性が達成されるとされている[1]。これらの特徴から、RAIL は太陽電池などに応用が期待されている。一方、イオン液体中での物質移動を考える際には、支持電解質が存在しない/少量であることから拡散に加えて泳動を加味する必要がある。我々はこれまで、電池系などにみられる支持電解質が存在しない/少量である電解液系について、電流電位曲線への泳動の影響の重要性についてサイクリックボルタンメトリー（CV）シミュレーションと実験値を比較することで議論してきた[2, 3]。本発表では、Murray グループの RAIL の CV 結果を例として[1]、泳動を加味した CV シミュレーションと比較することで、電子ホッピングの可能性や泳動を考慮することの重要性について議論する。

２．実験

CV シミュレーションは自作のプログラムを用いて行った。Compton グループと同様[4]、流束には拡散および泳動を考慮した Nernst–Planck 式を用いた。また電荷密度と電位の関係は Poisson 式で記述した。この手法は以前に溶存種である Fc/Fc^+ の酸化還元 CV について、支持電解質が存在しない条件で泳動の影響を考慮したときにも用いており、実験値と良い一致を示している[2]。今回は Murray グループの条件[1]に合わせて 1 価カチオンから 2 価カチオンへの酸化反応の CV シミュレーションを行った。ただし、拡散係数および標準反応速度定数をフィッティングパラメータとした。温度は 318, 328, 338, 348 K それぞれについて行い、拡散係数および標準反応速度定数の温度依存性には Arrhenius 式を適用した。

３．結果および考察

Figure 1(a)に Murray グループの CV 測定結果、Fig. 1(b)に泳動を加味した CV シミュレーション結果を示す。双方とも 2 サイクル目の挙動である。シミュレーションは実験結果をよく再現できた。フィッティングにより得られた拡散係数は 1.2×10^{-12} $m^2\ s^{-1}$ (25 °C)と、Murray グループが Cottrell 法により求めた値[1]よりも 1000 倍程度大きな値を示した。これは、拡散係数を算出する際のクロノアンペロメトリーにも泳動が影響しており、Cottrell 法では正しく拡散係数が算出できていないことが原因として考えられる。以上の結果を踏まえ、RAIL における物質輸送は電子ホッピングではなく、泳動が大きく影響していることと結論した。

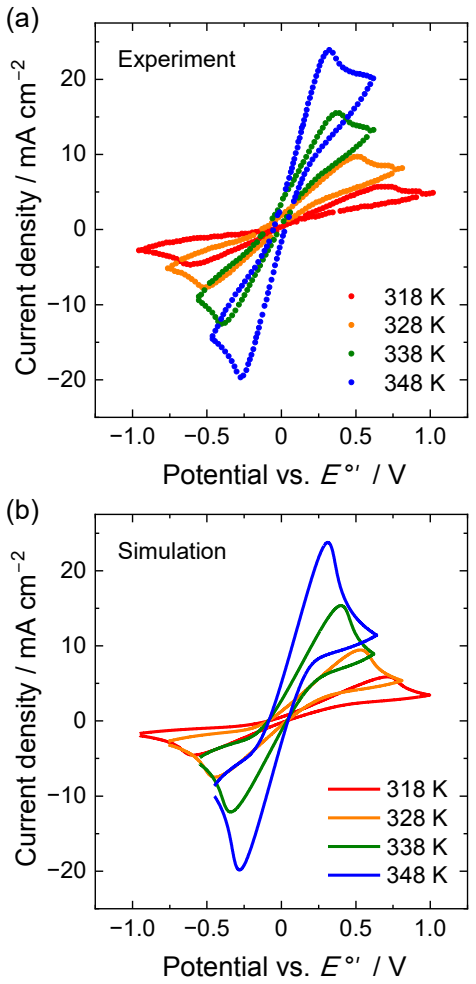


Figure 1 (a) Experimental and (b) simulated CVs of RAIL. Experimental data was extracted from ref. 1 using WebPlotDigitizer.

参考文献

1. R. Balasubramanian, W. Wang, and R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 9994–9995 (2006).
2. Y. Yokoyama, M. Yamamoto, and K. Kano, *Electrochemistry*, **92**, 127002 (2024).
3. 横山 悠子，加納 健司 電気化学会第 92 回大会（S8-2_1_25）
4. E. J. F. Dickinson, J. G. Limon-Petersen, N. V. Rees, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 11157–11171 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(共通教育棟3階 共D31) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年9月5日(金) 10:45 ~ 11:30 S11(共通教育棟3階 共D31)

セッション2(一般講演，学生講演)

座長:横山 悠子(京都大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

10:45 ~ 11:00

[S11_2_04]

Operando ATR-FUV分光法による正極/電解液界面の化学反応解析

〇太田 周志[1]、山岸 裕史[1]、鈴木 拡哲[2]、樋口 敏弘[1]、井垣 恵美子[1]、田邉 一郎[3] (1. パナソニック ホールディングス株式会社、2. パナソニック エナジー株式会社、3. 立教大学 理学部)

11:00 ~ 11:15

[S11_2_05]

高濃度Li塩電解液/Pt電極界面におけるイオン吸着脱離挙動の研究

〇岩橋 崇[1]、周 尉[2]、Kim Doseok[3]、大内 幸雄[1] (1. 東京科学大学、2. 上海大学、3. Sogang大学)

11:15 ~ 11:30

[S11_2_06]

電気化学表面増強ラマン散乱プラットホーム

〇アルムレーキ シェイカ[1]、原田 栞大朗[1]、田畑 幸太[1]、山口 明啓[1] (1. 東洋大学)

©公益社団法人電気化学会

Operando ATR-FUV 分光法による正極/電解液界面の化学反応解析

○太田 周志 [1], 山岸 裕史 [1], 鈴木 拡哲 [2], 樋口 敏弘 [1], 井垣 恵美子 [1], 田邉 一郎 [3]
(1: パナソニック ホールディングス株式会社, 2: パナソニック エナジー株式会社, 3: 立教大学 理学部)

Operando ATR-FUV Spectroscopic Analysis of Chemical Reactions at the Cathode / Electrolyte interface

Chikashi Ota,[1] Yuji Yamagishi,[1] Hirotetsu Suzuki[2], Toshihiro Higuchi[1], Emiko Igaki[1] and Ichiro Tanabe[3]
(1. Panasonic Holdings Corporation, 2. Panasonic Energy Co., Ltd., 3. Rikkyo University)

１．目的

リチウムイオン電池の性能向上には電極／電解液界面の反応を理解することが重要である．Operando 条件下で電子状態や分子構造に関する知見が得られる分光学的手法は有効であるが，多くの場合，界面から nm オーダーの領域を選択的に測定できないことが課題である．Attenuated total reflection far-ultraviolet (ATR-FUV)法は遠紫外領域でプリズム/試料界面の全反射測定により光の侵入長を極めて微小（数 10 nm）に留めることが可能であり，電極／電解液界面に敏感な知見を得ることが期待される．[1,2]今回，ATR-FUV を用いて Operando 条件下でリチウムイオン電池の電極界面の充放電過程の化学反応解析を試みた．

２．実験

充放電対応可能な電気化学セルを今回新たに構築した．正極には LCO 粒子，対極には Li 箔を用い，電解液は 1.0 M $LiPF_6$/3:7 Ethylene carbonate(EC):Dimethyl Carbonate(DMC)を用いた．遠紫外分光装置（分光計器製）を用いて 0.1 C での充放電 2 サイクルにわたり， ATR-FUV スペクトルを取得した．

３．結果および考察

充放電開始とともに ATR-FUV スペクトルは単調な変化を示し，<150 nm の領域のバンドが減少するのに対し，>230 nm の領域のバンドは増大を示した．このスペクトルを主成分分析(PCA)で解析した結果，この単調に変化するスペクトルには主に 2 成分が存在することが分かった．充放電開始とともに連続的に増加する第 1 主成分(Fig. 1a)と，電位に依存して増減する第 2 主成分に分離することができた．第 2 主成分の PCA loading(Fig. 1b)では電解液成分のバンド位置とは異なる 190 nm 付近にピーク極大を示した．このスペクトルを再現するために，量子化学計算(B3LYP/aug-cc-pVTZ basis set)を行った結果，EC からプロトンが脱離した化学種や Vinylene carbonate(VC)が近い位置に極大を持つことが分かった．よってこの電位に依存して増減する化学種は溶媒分子から LCO 表面へのプロトン移動により電解液溶媒分子が脱プロトン化した化学種と帰属し，高電位によってその化学種が生じることがわかった．

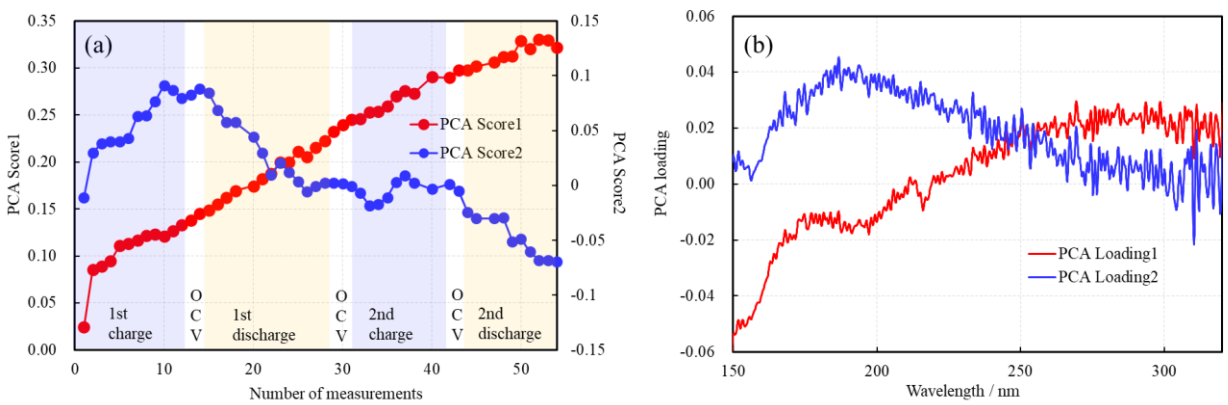


Figure 1. (a) PCA scores and (b) loadings of ATR-FUV spectra of the charge/discharge cycles.

Reference
(1) Y. Ozaki, Y. Morisawa, and I. Tanabe, *Chem. Soc. Rev.*, 53, 1730 (2024)
(2) H. Sato, N. Ueno and I. Tanabe, *Chem. Commun.*, 60, 6375 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高濃度 Li 塩電解液/Pt 電極界面におけるイオン吸着脱離挙動の研究

○岩橋崇 [1]，周尉 [2]，Kim Doseok[3]，大内幸雄 [1]（東京科学大 [1]，上海大 [3]，Sogang 大 [2]）

Ion Adsorption/desorption at Concentrated Li-Salt Electrolyte/Pt Electrode Interface

Takashi Iwahashi,[1] Wei Zhou,[2] Doseok Kim,[3] and Yukio Ouchi[1] (Science Tokyo,[1] Shanghai Univ.,[2] Sogang Univ.[3])

1．目的

電解質塩を溶媒に高濃度（>3M）溶解した高濃度電解液が，新たな高機能電解液材料として近年注目を集めている [1]． Li 塩を高濃度溶解した電解液は，難燃性・難揮発性を呈し，同時に高い酸化・還元耐性や高速充放電など二次電池性能の飛躍的改善を可能とする [1]．これは超高濃度 Li^+・超低濃度自由溶媒に起因する，特徴的な電気化学界面現象（Fig. 1）に起因すると予見されている．例えば，当該界面の電気二重層（EDL）において，電気化学安定性の低い溶媒分子と反応イオンとの配位構造・静電相互作用が電子構造を変調し，酸化・還元耐性が向上するとされる．また，電子構造の変調が当該界面の特異な固液界面相（SEI）形成に繋がり，高速イオン反応を実現するとされる．ゆえに，高濃度電解液の高い機能性を追究する上で，高濃度電解液の電気化学界面挙動の理解が求められる．本研究では，界面敏感な振動分光である赤外-可視和周波発生振動分光（IR-visible sum-frequency generation vibrational spectroscopy; IV-SFG）にて，高濃度 Li 塩電解液/Pt 電極界面におけるイオン吸着脱離挙動の電位応答を追跡した．特に，高濃度 Li 塩電解液と同程度のイオン濃度を有するイオン液体の電気化学界面の電位応答と比較することで，電気化学界面におけるイオン吸着脱離挙動における高濃度 Li^+の寄与を検討した．

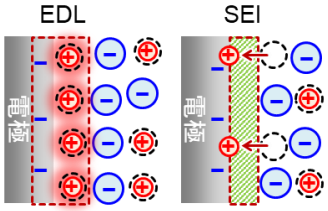


Fig. 1. Schematics of electrochemical interface behavior of concentrated-salt electrolyte.

2．実験

高濃度 Li 塩電解液は，溶媒 acetonitrile（AN）に lithium bis(fluorosulfonyl)amide（Li[FSA]）を 4.5 M 溶解して調製（Li[FSA]-AN）した．イオン液体は 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide（$[C_2mim][FSA]$; イオン濃度 4.3 M）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[TFSA]を用いた [2]．SFG 測定では$[FSA]^-$由来の SF シグナルを観測対象とし，系の電位窓内にて電位を正から負に 0.25～0.30 V ずつ変更して$[FSA]^-$脱離過程の SFG スペクトルを測定した．

3．結果および考察

Fig. 2 にイオン液体$[C_2mim][FSA]$/Pt 界面と高濃度 Li 塩電解液 Li[FSA]-AN /Pt 界面における SFG スペクトルの電位応答を示す．+0.80 V 印加時では，$[C_2mim][FSA]$・Li[FSA]-AN 双方にて，$[FSA]^-$吸着種の SO_2 同位相対称伸縮振動モード（SO_2-ssip）由来のピークが~1225 cm^{-1} に観測された（Figs. 2a-i, 2b-i）．これは，正電位印加時は$[C_2mim][FSA]$・Li[FSA]-AN 双方とも電極表面に$[FSA]^-$が吸着することに対応する．続いて，−0.75 V 印加時も$[C_2mim][FSA]$・Li[FSA]-AN 双方で SO_2-ssip ピークが観測された（Figs. 2a-ii, 2b-ii）．これは，ゼロ電荷電位（PZC）では Pt 表面から$[FSA]^-$が脱離しないことを反映し，$[FSA]^-$脱離に過電圧を要することに対応する [2]．さらに印加電位を−1.25 V に変更すると，$[C_2mim][FSA]$では$[FSA]^-$脱離に伴い SO_2-ssip ピークが消失したが（Fig. 2a-iii），Li[FSA]-AN では$[FSA]^-$吸着種由来の SO_2-ssip ピークが観測された（Fig. 2b-iii）．これは，イオン液体/Pt 界面と比較して高濃度 Li 塩電解液の Li[FSA]-AN/Pt 界面において，$[FSA]^-$脱離の過電圧が大きくなることを示唆する．当日は，希薄電解液界面との比較や，より負電位印加時における高濃度 Li 塩電解液の電気化学界面挙動についても議論する．

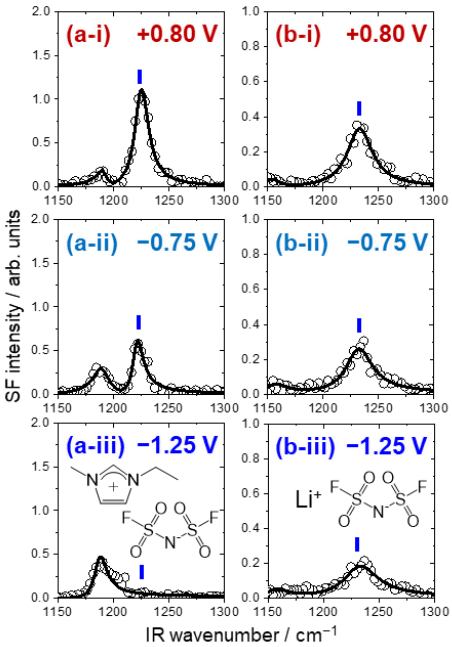


Fig. 2. Applied potential dependence of SFG spectrum at Pt interfaces of (a) $[C_2mim][FSA]$ and (b) Li[FSA]-AN.

(1) Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe and A. Yamada, *Nature Energy.* **4**, 269 (2019).
(2) T. Iwashashi, H. Kishida, W. Zhou, D. Kim and Y. Ouchi, *J. Phys. Chem. B.* **128**, 5018 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学表面増強ラマン散乱プラットフォーム

〇シェイカ　アルムレーキ [1]，原田 栞大朗 [1]，田畑 幸太 [1]，山口 明啓 [1]（東洋大学 [1]）

Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering Platform

Shaikha AlMuraikhi,[1] Kantaro Harada,[1] Kota Tabata[1] and Akinobu Yamaguchi[1] (Toyo Univ.[1])

１．目的

ラマン分光法は、分子の構造や化学状態を分析でき、有機物や無機物など様々な物質に関する物性測定が可能である。流体でもラマン分光測定が可能である。しかし、ラマン信号の検出感度が低いため、表面増強ラマン散乱（Surface enhanced Raman scattering: SERS）活性構 [1] を電極や溶液に取り入れることにより電気化学反応中の表面増強ラマン散乱（EC-SERS）分光を可能するマイクロ流体システムの開発を目的とする.

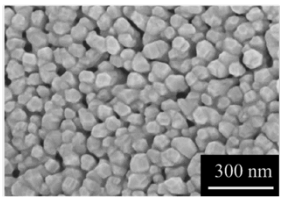


Fig. 1. SEM image of working electrode after the fabrication of GNC structure.

２．実験

金薄膜から構成される電極とポリジメチルシロキサン（PDMS）のマイクロウェルにより構成したデバイス作製を実施した。電極にナノ構造を付与するため、アルミニウムの水酸化物であるベーマイトの形成を実施した後、金薄膜のスパッタリング成膜を行った。この二段階スパッタリング成膜プロセスを用いることで、高い SERS 活性を示す金ナノ珊瑚（GNC）構造 [2] を作用電極に形成した。加えて、電気化学反応を行うため、参照電極は一定電位の非分極性電極を使用する必要があるので、塩化銀ペーストを塗布して作製した。

今回作製した電気化学 SERS 計測システムを評価するために、いくつかの方法で評価を行った。まず、デバイス自体の表面トポグラフィーすなわちナノ構造の配列と分布、そして長時間保管における表面電極への化学吸着を評価するため、走査型電子顕微鏡(SEM)と X 線光電子分光法(XPS)を用いた。

様々な電気化学反応の分析について、適切な電極形状を調べるため、大きさが一定の電極で、電極幅が異なるデバイスを複数準備した。濃度 10 mM の硫酸銅（$CuSO_4$）水溶液を PDMS で作製したマイクロウェルに滴下し、電極をポテンショスタットに配線しサイクリックボルタメトリー（CV）を測定しつつ、電気化学反応による SERS 活性電極上の酸化還元反応を繰り返した。CV と同時にラマン顕微鏡を用いて、時間変動ラマンスペクトルを測定した。

SERS 構造の活性効果を評価するため、GNC-SERS 活性構造が付与されていない電極を有するデバイスに対しても同じ実験を行い、比較を行った。

３．結果および考察

図 1 に GNC-SERS 活性電極の SEM 観察像を示す。ラマン信号励起ホットスポットは GNC-SERS 構造にある 5 -10 nm 程度のナノギャップに発現することが予想できる。デバイスを作製した後、室温・大気中にて長期保管した場合、図 2 に示すように、電極表面に炭素と酸素が吸着していることが XPS 測定から確認された。これは、大気中で一般的に金電極を放置していると観測される程度の量であるが、そのままの状態で SERS 計測を行う場合には、SERS 活性を妨害する可能性があると予測できる。したがって、SERS 信号の検出感度を最大化させるため、デバイス製作後、真空での保管が推奨される。

溶液を取り入れて実験を行った結果、CV および SERS スペクトルを確認できた。電気化学反応によって、電極が再生したものと考えられる。GNC-SERS 活性構造を有するデバイスと GNC-SERS 構造が無い平坦な金電極デバイスによる電気化学中 in situ ラマン分光測定を実施した結果、前者のデバイスの方が、CV ならびにラマン信号が大きくなる傾向にあった。この結果は、GNC-SERS 構造によって表面積が大きくなることと電場増強が起きるためと考えられる。

このようにナノ構造を有する作用電極に様々な分子皮膜を形成することで、固液界面での電気化学反応に関する分子挙動や酸化還元反応をモニターするシステムへと展開し、触媒活性や機能性材料の創出、新しい反応機構の発見への応用が期待される。[3]

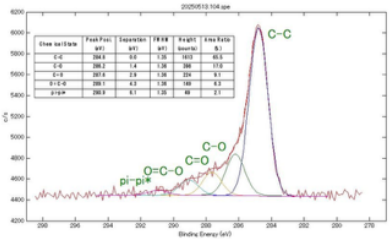


Fig. 2. XPS measurement result of the surface of GNC after the device fabrication.

(1) De-Yin Wu, Jian-Feng Li, Bin Ren, and Zhong-Qun Tian, *Electrochemical surface Raman spectroscopy of nanostructures*, Chemical Society Review 37 1025 (2008).
(2) S. Yamazoe, M. Naya, M. Shiota, T. Morikawa, A. Kubo, T. Tani, T. Hishiki, T. Horiuchi, M. Suematsu, and M. Kajimura, *ACS Nano*, 8, 5622 (2014).
(3) Saegusa, S., Naya, M., Fukuoka, T., Tabata, M., Sumitomo, K., Yamaguchi, A.*Scientific Reports* 15, 18574 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan