2025年3月18日(火)

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:30 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:高田 主岳(名古屋工業大学)

9:00 ~ 9:15

[S2_1_01(一般講演)]

積層二酸化マンガンに挿入したCuイオンによる電気化学的硝酸還元と選択的アンモニア合成

○吉田 航[1,2]、福原 広祥[1]、中山 雅晴[1,2] (1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター)

9:15 ~ 9:30

[S2_1_02(学生講演)]

金ナノ粒子と温度応答性相転移ポリマーを修飾したカーボンナノファイバー電極の設計検討

○芦谷 結佳[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_1_03(一般講演)]

電析オルガノ二酸化マンガンによるヨウ素の分離回収とスケールアップに向けた検討

○吉田 航[1,3]、田中 沙樹[1]、網田 花隠[2]、中山 雅晴[1,3] (1. 山口大院創成科学、2. 山口大工、3. ブルーエナジーセンター)

9:45 ~ 10:00

[S2_1_04(学生講演)]

ニュートラルレッドの電解重合機構とそのメカニズム解明

○中島 創一[1]、原田 裕弥[1]、河野 大樹、中村 天彰[1]、Lauren Aheran[2]、吉田 司[1] (1. 山形大学、2. バーモント大学)

10:00 ~ 10:15

[S2_1_05(学生講演)]

デュアル刺激応答性高分子薄膜カーボンナノファイバー電極の機能拡張検討

○劉 明昊[1]、廣本 啓佑[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

10:15 ~ 10:30

[1S201-05-6add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 10:30 ~ 12:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(1)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

10:30 ~ 11:15

[S2_1_06(特別講演)]

導電性ダイヤモンド材料の電解応用

○近藤 剛史[1] (1. 東京理科大学)

11:15 ~ 12:00

[S2_1_07(特別講演)]

二酸化炭素の電気化学的資源化のための高性能触媒の設計

○清水 陽一[1] (1. 九州工業大学)

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(2)

座長:松本 太(神奈川大学)

13:00 ~ 14:00

[S2_1_08(特別講演)]

電極上の分子集合系のキャラクタリゼーションと動的挙動: 単分子膜から巨視的組織体まで

○相樂 隆正[1] (1. 長崎大学総合生産科学域)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:山田 弘(防衛大学校)

14:00 ~ 14:15

[S2_1_09(学生講演)]

酸素透過性フレキシブルナノカーボン薄膜電極の電気化学特性評価

○後藤 颯太[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

14:15 ~ 14:30

[S2_1_10(学生講演)]

BDD電極を利用したD-グルコースの電気化学的酸化による希少糖の生成

○川勝 葵央[1]、臼杵 翔[1]、栄長 泰明[2]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学大学院、2. 慶應義塾大学)

14:30 ~ 14:45

[S2_1_11(学生講演)]

ZnO/2,5-ジヒドロキシテレフタル酸複合膜の電解析出と酸化還元特性評価

○中鉢 智士[1]、原田 祐弥[1]、中村 天彰[1]、吉田 司[1] (1. 山形大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S2_1_12(学生講演)]

人工抗体修飾ダイヤモンド電極を用いたグルタチオンの計測

○佐小 堅太[1]、葛 子義[1]、孫 術益[1]、中尾 彰宏[1]、緒方 元気[2]、栄長 泰明[2]、日比野 浩[3]、椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学、2. 慶應義塾大学、3. 大阪大学)

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:30 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(3)

座長:中山 雅晴(山口大学)

15:00 ~ 15:45

[S2_1_13(特別講演)]

環境変化や外部信号入力によって電気化学反応を合律制御可能な電極設計検討

○小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

15:45 ~ 16:30

[S2_1_14(特別講演)]

酸化還元による高分子の構造変化を利用した機能性デバイス

○高田 主岳[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 16:30 ~ 17:15 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

16:30 ~ 16:45

[S2_1_15(一般講演)]

AC-SICMで距離制御する走査電気化学顕微鏡用のプローブの作製と表面観察

○山田 弘[1]、山中 信敬[1]、安永 健治[1] (1. 防衛大学校)

16:45 ~ 17:00

[S2_1_16(一般講演)]

銅触媒上での自己制御された有機膜成長とCO2還元への展開

○久米 晶子[1]、磯部 敦貴[2]、松本 のべり[2]、坂本 歩夢[1] (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科、2. 広島大学理学部)

17:00 ~ 17:15

[S2_1_17(一般講演)]

濃厚溶液中における電気化学反応(4) 電極反応物質の電子移動と拡散挙動

○松本 太[1]、松村 碧輝[1]、福西 美香[1] (1. 神奈川大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 9:30 ~ 10:45 S3(講義棟0035)

セッション１（一般講演）

座長:川脇 徳久(東京理科大学)

9:30 ~ 9:45

[S3_1_01(一般講演)]

高効率オゾン生成が可能なPt/Ti電極の表面・断面構造の変化と性能への影響

〇西野 実沙[1]、落合 剛[1]、濱田 健吾[1]、大堀 鉄平[2]、藤野 竜介[2]、米山 香澄[2] (1. 地方独立行政法人　神奈川県立産業技術総合研究所、2. 株式会社　いすゞ中央研究所)

9:45 ~ 10:00

[S3_1_02(一般講演)]

光触媒・触媒・オゾン処理等を組み合わせた効率的な反応系のデザインと環境浄化への応用

〇落合 剛[1]、濱田 健吾[1]、奥井 岐文[2] (1. (地独)神奈川県立産業技術総合研究所、2. 富士工業株式会社)

10:00 ~ 10:15

[S3_1_03(一般講演)]

レザズリンを用いた光触媒性能評価方法の改良

〇濱田 健吾[1]、西野 実沙[1]、南 大地[1]、落合 剛[1] (1. （地独）神奈川県立産業技術総合研究所)

10:15 ~ 10:30

[S3_1_04(一般講演)]

速度論による電極触媒の寿命予測

〇大岡 英史[1]、Wintzer Marie[1]、小松 弘和[2]、須田 智晴[1]、足立 精宏[3]、李 愛龍[1]、孔 爽[1]、橋爪 大輔[3]、望月 敦史[4]、中村 龍平[1,5] (1. 理研CSRS、2. 豊田高専、3. 理研CEMS、4. 京大ウィルス研、5. 東京科学大 ELSI)

10:30 ~ 10:45

[S3_1_05(一般講演)]

Agナノ構造電極における水素発生反応速度変調

佐藤 大樹[1]、林 峻大[1]、板谷 昌輝[2]、〇福島 知宏[2,3]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JSTさきがけ)

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 11:30 S3(講義棟0035)

セッション２（一般講演）

座長:村越 敬(北海道大学)

11:00 ~ 11:15

[S3_1_06(一般講演)]

光触媒シートと電解を組み合わせた流通型セルによる水分解反応

〇三石 雄悟[1]、佐山 和弘[1] (1. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[S3_1_07(一般講演)]

超微細Rh助触媒の結晶面選択的担持による光触媒水分解の高活性化

〇川脇 徳久[1]、小口 颯太[1]、根岸 雄一[2,1] (1. 東京理科大学、2. 東北大学多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 11:30 ~ 12:00 S3(講義棟0035)

セッション３（特別講演）

座長:村越 敬(北海道大学)

11:30 ~ 12:00

[S3_1_08(特別講演)]

高度な光電気化学活性を引き出す三次元構造薄膜の開発と展望

〇松永 真理子[1] (1. 中央大学)

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:30 S3(講義棟0035)

セッション４（一般講演・学生講演）

座長:南本 大穂(神戸大学)

13:00 ~ 13:15

[S3_1_09(学生講演)]

プラズモン誘起表面酸化反応を利用した金ナノロッドの光ナノ加工

〇髙木 慧子[1]、吉田 愛悠[1]、青木 佑奈[2]、立間 徹[2]、西 弘泰[1] (1. 富山大学、2. 東京大学)

13:15 ~ 13:30

[S3_1_10(学生講演)]

酸化鉛ナノ構造の形状異方性と円偏光照射下で導入されるキラリティーの関係

〇早川 亜美[1]、立間 徹[2]、西 弘泰[1] (1. 富山大学、2. 東京大学)

13:30 ~ 13:45

[S3_1_11(学生講演)]

可視無偏光に対し非対称透過挙動を示す磁気キラルFe_3O_4-Agナノ複合体の光電気化学的作製

〇伊藤 拓哉[1]、石田 拓也[1,2]、立間 徹[1] (1. 東京大学　、2. JST さきがけ)

13:45 ~ 14:00

[S3_1_12(学生講演)]

円偏光下での近接場光触媒反応によるキラル半導体ナノ構造の作製

〇堀内 元稀[1]、イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

14:00 ~ 14:15

[S3_1_13(学生講演)]

Bi_2Se_3とAuの共担持によるTiO_2ナノチューブアレイの可視光応答性の増強

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

14:15 ~ 14:30

[S3_1_14(一般講演)]

銀ナノ粒子／酸化ニッケル界面でのプラズモン誘起電荷分離を利用した酸化エネルギー貯蔵型光触媒の検討

〇髙橋 幸奈[1]、吉嗣 大輝[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 14:45 ~ 15:15 S3(講義棟0035)

セッション５（特別講演）

座長:立間 徹(東京大学)

14:45 ~ 15:15

[S3_1_15(特別講演)]

光化学物質変換のための可視光応答型無機および有機カソードの開発

〇八木 政行[1]、Zahran Zaki[1]、坪ノ内 優太[1]、Chandra Debraj[1] (1. 新潟大学)

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:15 S3(講義棟0035)

セッション６（学生講演）

座長:八木 政行(新潟大学)

15:15 ~ 15:30

[S3_1_16(学生講演)]

ZnドープしたNa-Bi-S量子ドットの液相合成とその光電気化学特性

〇張 文韜[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学)

15:30 ~ 15:45

[S3_1_17(学生講演)]

組成によって制御可能なAg(Sb,Bi)S_2 固溶体量子ドットの光電気化学特性

〇榊原 拓実[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] (1. 名大院工)

15:45 ~ 16:00

[S3_1_18(学生講演)]

アイオノマーで表面修飾した多孔質半導体電極による純水の光電解

〇津代 啓佑[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

16:00 ~ 16:15

[S3_1_19(学生講演)]

粒子転写法を用いて作製したBiVO_4光電極におけるコンタクト層金属の影響

〇宮村 純司[1]、Veiga Lionel Sebastian[1]、関 良朝[1]、浅見 明太[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 16:30 ~ 18:00 S3(講義棟0035)

セッション７（一般講演・学生講演）

座長:嶺岸 耕(東京大学)

16:30 ~ 16:45

[S3_1_20(一般講演)]

電解液の緩衝性が光電気化学反応駆動中の半導体光電極のバンド端電位に及ぼす影響

○影島 洋介[1]、熊谷 啓[2]、手嶋 勝弥[1]、堂免 一成[1,2]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学、2. 東京大学)

16:45 ~ 17:00

[S3_1_21(一般講演)]

ペロブスカイト光電変換素子の高電圧化とフィルム型太陽電池モジュールの開発

○宮坂 力[1] (1. 桐蔭横浜大学)

17:00 ~ 17:15

[S3_1_22(学生講演)]

電解析出法でのチオシアン酸銅のエネルギー準位制御とペロブスカイト太陽電池正孔輸送層への応用

○池田 康太[1]、中村 天彰[1]、吉田 麗娜[2]、硯里 善幸[1]、柳田 真利[3]、吉田 司[1] (1. 山形大学、2. 東京工業高等専門学校、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

17:15 ~ 17:30

[S3_1_23(学生講演)]

分光システムを活用した2接合ペロブスカイト太陽電池の高効率化

○伊藤 蛍[1]、野々村 一輝[1]、菅 亮太[1]、多田 圭志[1]、林 京璋[1]、木下 卓巳[1]、別所 毅隆[1]、内田 聡[1]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学)

17:30 ~ 17:45

[S3_1_24(学生講演)]

Enhancing Perovskite Solar Cell Efficiency via Ammonium Persulfate Modification of Hole Transport Layers

○丁 浩宇[1]、Elbohy Hytham[2]、鈴木 弘朗[1]、西川 亘[1]、林 靖彦[1] (1. 岡山大学大学院環境生命自然科学、2. University of Technology and Applied Sciences （Oman）)

17:45 ~ 18:00

[S3_1_25(一般講演)]

5-AVA-MAPbI$_3$とCsFAPbI$_3$を用いた炭素系ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスの影響

○辻 流輝[1,2]、塩木 貴也[2]、泉本 なおなり[2]、大下 しゅんすけ[2]、近藤 剛弘[1]、伊藤 省吾[2] (1. 筑波大学、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:30 S4(11号館1111)

セッション１（学生・一般講演１）

座長:佐藤 宏亮(東京科学大学)、今任 景一(広島大学)

10:00 ~ 10:15

[S4_1_01(学生講演)]

ハロアントラセンのハロゲン結合性相互作用の発現を利用した電気化学的C-N結合形成反応とその速度論的解析

〇平間 暁月[1]、吉永 昌平[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学)

10:15 ~ 10:30

[S4_1_02(学生講演)]

AEM型リアクターを用いたピリジンの電解水素化反応における触媒探索と条件検討

〇米澤 明純[1]、清水 勇吾[1]、原田 珠里[1]、井口 翔之[2]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. 京都大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_1_03(一般講演)]

ビニルフェノール誘導体の電解カルボキシル化反応の開発

〇河津 貴大[1]、敷中 一洋[1]、牧野 貴至[1] (1. 産業技術総合研究所)

10:45 ~ 11:00

[S4_1_04(一般講演)]

液化アンモニア中での両極電解合成による安息香酸からベンゾニトリルへの直接変換

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

11:00 ~ 11:15

[S4_1_05(一般講演)]

超臨界二酸化炭素エマルジョン電解液中におけるフェロセンのレドックス挙動

〇栗岡 智行[1]、Vinaisuratern Punvinai[1]、Chang Tso-Fu Mark[1]、曽根 正人[1] (1. 東京科学大学総合研究院)

11:15 ~ 11:30

[S4_1_06(一般講演)]

電解ジカルボキシル化反応の水溶性生成物・アスパラギン酸誘導体の酸無水物への変換と単離

〇仙北 久典[1]、中本 高太郎[1]、松野 秀俊[1]、高桑 茉由[1] (1. 北海道大学)

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 11:30 ~ 12:00 S4(11号館1111)

セッション２（特別講演１）

座長:野上 敏材(鳥取大学)

11:30 ~ 12:00

[S4_1_07(特別講演)]

アニオン交換膜を利用した固体高分子電解質電解による有機電解合成

〇信田 尚毅[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

©公益社団法人電気化学会

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 13:30 ~ 14:00 S4(11号館1111)

セッション３（受賞講演）

座長:仙北 久典(北海道大学)

13:30 ~ 14:00

[S4_1_08(受賞講演)]

バイポーラ電気化学に基づく有機電解反応制御

〇稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S4(11号館1111)

セッション４（学生・一般講演２）

座長:栗岡 智行(東京科学大学)

14:00 ~ 14:15

[S4_1_09(一般講演)]

電解酸化を起点とする環化反応を標的とした機械学習による反応性予測と効率的な電解条件探索

〇佐藤 宏亮[1]、楊 柳依依[1]、大野 雄史[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

14:15 ~ 14:30

[S4_1_10(学生講演)]

アレーンジアゾニウム塩を用いるポリチオフェン類の電解 C–H アリール化

〇小磯 聡士[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

14:30 ~ 14:45

[S4_1_11(学生講演)]

ピラゾール修飾ダイヤモンド電極を用いたCO_2還元

〇王 亦誠[1]、山本 崇史[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

14:45 ~ 15:00

[S4_1_12(一般講演)]

アミン存在下光照射によるグリコシルブロミドの変換反応

〇野上 敏材[1]、于 子怡[1]、井上 大智[1]、佐々木 紀彦[1]、安倍 学[2]、小池 隆司[3]、谷口 剛史[4] (1. 鳥取大学、2. 広島大学、3. 日本工業大学、4. 産総研触媒RC)

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:00 S4(11号館1111)

セッション５（特別講演２）

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

15:15 ~ 16:00

[S4_1_13(特別講演)]

光触媒反応と電気化学触媒反応の相違：Mn錯体触媒によるCO_2還元を例にして

〇石谷 治[1] (1. 広島大学)

©公益社団法人電気化学会

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:15 S4(11号館1111)

セッション６（学生・一般講演３）

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

16:15 ~ 16:30

[S4_1_14(一般講演)]

熱安定な光応答性分子スイッチによる固体–液体の光転移

〇今任 景一[1]、兼田 直輝[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

16:30 ~ 16:45

[S4_1_15(一般講演)]

ナフトキシドとアクリジニウムからなる過密エチレンの近赤外クロミズム

〇清水 章弘[1]、美崎 祐輝[1]、近藤 千尋[2]、香山 綾音[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学、2. 奈良県産業振興総合センター)

16:45 ~ 17:00

[S4_1_16(学生講演)]

送液により駆動する無給電電気化学発光システムの開発とアミン類の検出応用

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

17:00 ~ 17:15

[S4_1_17(学生講演)]

ビイミダゾール構造を基盤とする高電位有機正極材料の開発

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

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 17:15 ~ 17:45 S4(11号館1111)

セッション７（特別講演３）

座長:大山 陽介(広島大学)

17:15 ~ 17:45

[S4_1_18(特別講演)]

多核典型元素錯体で拓く光電子機能材料の創製

〇小野 利和[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 13:15 ~ 14:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学１

座長:白井 理(京都大学)

13:15 ~ 13:30

[S5_1_01(学生講演)]

酵母による有価金属の回収と電気化学定量に関する研究

〇山下 凌芽[1]、藤村 颯人[1]、板垣 賢広[1]、飯島 遥[2]、鈴木 峻平[2,3]、小西 康裕[1]、山本 陽二郎[1]、椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学、2. 三菱マテリアル株式会社、3. 茨城大学)

13:30 ~ 13:45

[S5_1_02(学生講演)]

有機色素を用いた非電気化学活性細菌の代謝測定法の研究

〇原田 翔生[1]、奥井 楓人[1]、青柳 まりか[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

13:45 ~ 14:00

[S5_1_03(学生講演)]

イソプレノイドキノンの電気化学に基づいた細菌のプロファイリング

〇藤村 颯人[1]、板垣 賢広[1]、池田 光[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学大学院)

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学２

座長:大河内 美奈(東京科学大学)

14:00 ~ 14:15

[S5_1_04(学生講演)]

導電性高分子修飾光触媒を用いた光電気化学顕微鏡の開発

〇小川 智之[1]、阿部 博弥[1,2]、伊野 浩介[1]、珠玖 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学学際科学フロンティア研究所)

14:15 ~ 14:30

[S5_1_05(学生講演)]

カソーディックルミノフォアを用いるクローズドバイポーラ電極によるドーパミン検出と二次元イメージング

〇遠藤 彩音[1]、久保田 恒喜[1]、井上 久美[1] (1. 山梨大学)

14:30 ~ 14:45

[S5_1_06(一般講演)]

in vivo分析に向けた光ファイバーによる電気化学発光の伝送の検討

〇久保田 恒喜[1]、鈴木 凜[1]、遠藤 彩音[1]、井上 久美[1] (1. 山梨大学)

14:45 ~ 15:00

[S5_1_07(一般講演)]

低温金属成膜で実現する金属インプリンティング電極

〇竹村 謙信[1]、本村 大成[1] (1. 国立研究開発法人産業総合技術研究所)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学３

座長:池袋 一典(東京農工大学)

15:00 ~ 15:15

[S5_1_08(学生講演)]

低ダメージ金成膜を活用した分子形状保存電極の作製による女性ホルモンの選択的検出

○祖山 福人[1,2]、竹村 謙信[1]、梅木 辰也[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 佐賀大学)

15:15 ~ 15:30

[S5_1_09(学生講演)]

連続乳酸計測を目指した乳酸酸化酵素電極の設計

○大栗 由希[1] (1. 筑波大学)

15:30 ~ 15:45

[S5_1_10(学生講演)]

[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化微小電極を電気化学プローブとしたシトクロムc_3の分子内電子移動の指向性測定

○山本 大地[1]、池田 琉人[1]、下古立 晋[1]、朝倉 則行[1] (1. 東京科学大学)

15:45 ~ 16:00

[S5_1_11(学生講演)]

The facilitated ion transport of potassium ion across the bilayer lipid membrane in the presence of triiodide ion

○荘 葦白[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] (1. 京都大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学４

座長:津川 若子(東京農工大学)

16:00 ~ 16:15

[S5_1_12(学生講演)]

ペプチド修飾グラフェンFETセンサによるエクソソームの検出

○鳥海 航生[1]、齊藤 彰吾[1]、大河内 美奈[1] (1. 東京科学大学)

16:15 ~ 16:30

[S5_1_13(一般講演)]

Multifunctional Magnetic Carbon Nanotubes for Dual miRNA Detection: A Chemiluminescence Resonance Energy Transfer Approach

○劉 繼賢[1]、Pravanjan Malla[1]、Selvaganapathy Ganesan[1] (1. 長庚大學 Chang Gung University)

16:30 ~ 16:45

[S5_1_14(一般講演)]

マイクロロッドの電気回転速度に基づくマイクロRNAの非標識分析法の開発

○鈴木 雅登[1,2]、松本 誠聡[1]、磯﨑 勇志[1,2]、安川 智之[1,2] (1. 兵庫県立大学　大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学　先端医療工学研究所)

16:45 ~ 17:00

[S5_1_15(学生講演)]

iPS細胞特異的miRNAによるメラノーマ転移抑制機構の解析

○片山 乃天[1]、中野 美怜[1]、斉藤 美佳子[1] (1. 東京農工大学大学院工学府生命工学専攻)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学５

座長:井上 久美(山梨大学)

17:00 ~ 17:15

[S5_1_16(学生講演)]

アルツハイマー病の早期診断に向けたNeurofilament light chain結合アプタマーの開発

〇松元 美優[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学大学院)

17:15 ~ 17:30

[S5_1_17(学生講演)]

免疫細胞による単一がん細胞殺活性評価法の開発

〇田村 明日香[1]、片山 乃天[1]、斉藤 美佳子[1] (1. 東京農工大学大学院工学府生命工学専攻)

17:30 ~ 17:45

[S5_1_18(学生講演)]

植物保護細菌の増殖活性及び膜電位変化への電気刺激の影響評価

〇上田 陸[1]、松本 大空[1]、花村 優奈[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

17:45 ~ 18:00

[S5_1_19(一般講演)]

オジギソウにおける冷水刺激による活動電位の発生および伝播メカニズム

袁 雨聡[1]、児玉 創太郎[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、〇白井 理[1] (1. 京都大学)

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S6(講義棟0012)

（セッション１）学生講演・一般講演

座長:津田 哲哉(千葉大学)

10:00 ~ 10:15

[S6_1_01(学生講演)]

TFSA系イオン液体電解質を用いたアルミニウム二次電池

宇井 幸一[1]、〇山道 弘陽[1]、竹口 竜弥[1] (1. 岩手大学)

10:15 ~ 10:30

[S6_1_02(学生講演)]

アクリレート系ポリマーから成るイオンゲルの作製と電気化学的特性

宇井 幸一[1]、〇松村 拓海[1]、芝崎 祐二[1]、竹口 竜弥[1] (1. 岩手大学)

10:30 ~ 10:45

[S6_1_03(学生講演)]

アルキルアミン塩酸塩を用いたクロロアルミネートイオン液体の電気化学的安定性

〇木山 航平[1]、田中 暉大[1]、池之上 卓己[1]、三宅 正男[1] (1. 京都大学大学院)

10:45 ~ 11:00

[S6_1_04(一般講演)]

ウレタン樹脂を容易に溶解するイオン液体の創製

〇松本 一[1]、妹尾 博[1]、奥野 一樹[2]、沼田 昴真[2]、真嶋 正利[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 住友電工)

©公益社団法人電気化学会

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 S6(講義棟0012)

（セッション２）学生講演

座長:大石 哲雄(産業技術総合研究所)

11:00 ~ 11:15

[S6_1_05(学生講演)]

溶融LiCl–LiF中におけるTiイオンの電気化学的挙動に及ぼすF^-イオン濃度の影響

○山本 百菜子[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

11:15 ~ 11:30

[S6_1_06(学生講演)]

溶融CsF–CsCl–WCl_6–Li_2O中でのW電析に与える酸化物イオン濃度の影響

○王 昊琛[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

11:30 ~ 11:45

[S6_1_07(学生講演)]

NaCl–KCl–$BaCl_2$共晶溶融塩を用いた炭素電析

○明日 拓也[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

11:45 ~ 12:00

[S6_1_08(学生講演)]

$AlCl_3$-NaCl-KCl溶融塩における純MgおよびAl-Mg合金のアノード溶解挙動

○廣瀬 翔吾[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] (1. 北海道大学　大学院)

©公益社団法人電気化学会

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S6(講義棟0012)

（セッション３）学生講演

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

13:00 ~ 13:15

[S6_1_09(学生講演)]

反応性スパッタリングによるイオン液体中でのCu_3N量子ドットの合成とその光学特性

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

13:15 ~ 13:30

[S6_1_10(学生講演)]

イオン液体を反応媒体とした多元系合金ナノ粒子担持カーボンナノチューブのワンポット調製

○児島 雄大[1]、永井 潤[2]、今西 哲士[2]、大島 義文[3]、津田 哲哉[1] (1. 千葉大学　工学研究院、2. 大阪大学　大学院基礎工学研究科、3. 北陸先端科学技術大学院大学　先端科学技術研究科)

13:30 ~ 13:45

[S6_1_11(学生講演)]

端子間電位差測定を用いた(nonafluorobutanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amideをアニオンとする疎水性イオン液体の基礎的性質

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

13:45 ~ 14:00

[1S609-11-4add]

休憩

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 14:30 S6(講義棟0012)

（セッション４）特別講演

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

14:00 ~ 14:30

[S6_1_12(特別講演)]

イオン液体は金属電池の役に立つのか？

○松本 一彦[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 15:00 S6(講義棟0012)

（セッション５）一般講演

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

14:30 ~ 14:45

[S6_1_13(一般講演)]

ニッケル塩を含むアミド系イオン液体中における固体電解質界面相の形成とニッケル電析に対する影響

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

14:45 ~ 15:00

[S6_1_14(一般講演)]

イオン液体を使用したLi-フッ化黒鉛電池の電気化学反応解析

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

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S6(講義棟0012)

（セッション６）学生講演

座長:芹澤 信幸(慶應義塾大学)

15:00 ~ 15:15

[S6_1_15(学生講演)]

Synthesis and Characterization of Pyrrolidinium-based Electrolyte Systems with Equivalent Molecular Weights

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

15:15 ~ 15:30

[S6_1_16(学生講演)]

柔粘性イオン結晶を用いたMgイオン伝導体の開発(Ⅱ)
-電気化学特性に及ぼすFSAアニオンの効果-

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

15:30 ~ 15:45

[S6_1_17(学生講演)]

Decomposition Behavior and Side-Chain Modulation of Organic Cations in Ionic Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Batteries

○張 劭寧[1]、和田 裕貴[1]、呉 聖安[1]、吉井 一記[2]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学、2. 産業技術総合研究所)

15:45 ~ 16:00

[S6_1_18(学生講演)]

ドミノ分解設計法：イオン液体分子の選択的な化学修飾によるSolid Electrolyte Interphase(SEI)の構造制御法の評価

○櫻井 春誓[1]、中垣 洋輝[2]、上野 和英[2,3]、渡邉 正義[3]、今西 哲士[1]、福井 賢一[1]、近藤 慎司[1] (1. 大阪大学 大学院基礎工学研究科、2. 横浜国立大学 大学院工学研究院、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

©公益社団法人電気化学会

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S6(講義棟0012)

（セッション７）学生講演・一般講演

座長:藤田 正博(上智大学)

16:00 ~ 16:15

[S6_1_19(学生講演)]

新規の非対称Liイミド塩からなるリチウムイオン液体の創製

〇松山 由奈[1]、Philippi Frederik[1]、須藤 拓[1]、上野 和英[1] (1. 横浜国大院理工)

16:15 ~ 16:30

[S6_1_20(学生講演)]

高カチオン伝導性液体電解質創製に向けたポリアニオン型深過冷却Li塩の探索

〇久保 優奈[1]、須藤 拓[1]、上野 和英[1] (1. 横浜国立大学)

16:30 ~ 16:45

[S6_1_21(学生講演)]

Ternary potassium single cation ionic liquids explored by Bayesian optimization

〇劉 隆杰[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学大学院)

16:45 ~ 17:00

[S6_1_22(一般講演)]

LiFSA-LiFTA溶融塩の物性及び電気化学特性

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

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S7(講義棟0013)

セッション1

座長:井口 史匡(日本大学)

9:00 ~ 9:15

[S7_1_01(一般講演)]

鉄置換チタン酸ストロンチウムのp/n型制御と光酸素生成反応活性への影響

○兵頭 潤次[1]、江原 駿太[1]、伊田 進太郎[2,1]、山崎 仁丈[1] (1. 九州大学、2. 熊本大学)

9:15 ~ 9:30

[S7_1_02(一般講演)]

プラズモン吸収を利用したイオン伝導体の可視光吸収と高温光電気化学応答

○山口 実奈[1]、守田 結貴[1]、石井 暁大[1]、高村 仁[1]、Achmad Budiman Riyan[1,2]、八代 圭司[3,1]、川田 達也[1] (1. 東北大学、2. BRIN、3. 島根大学)

9:30 ~ 9:45

[S7_1_03(学生講演)]

M(II)-M'(III)系層状複水酸化物のイオン伝導性評価

○橋本 涼香[1]、松本 慶江子[1]、藤井 雄太[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1] (1. 北海道大学)

9:45 ~ 10:00

[S7_1_04(一般講演)]

断面モデルセルによるSOEC共電解燃料極のオペランド観察

○八代 圭司[1,2]、佐藤 駿[2]、Budiman Riyan Achmad[2]、山口 実奈[2]、川田 達也[2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S7(講義棟0013)

セッション2

座長:兵藤 潤次(九州大学)

10:00 ~ 10:15

[S7_1_05(学生講演)]

固体酸化物燃料電池のAg混合LaMnO3空気極材料特性評価

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

10:15 ~ 10:30

[S7_1_06(学生講演)]

プロトン- 酸化物イオン混合イオン導電性$CaTiO_3$系酸化物を電解質としたセルの電気化学的特性

○尾林 将尚[1]、中根 萌衣[1]、志水 亮太[1]、飯田 泰生[1]、鈴木 大介[1]、波岡 知昭[1]、橋本 真一[1] (1. 中部大学)

10:30 ~ 10:45

[S7_1_07(学生講演)]

ミシビリティギャップ内$SrFeO_{3-\delta}$の構造相転移および電気伝導特性・熱膨張特性への影響

○吉野 太造[1]、波多野 志帆[1]、志藤 広典[2]、杉本 隆之[1]、橋本 拓也[1] (1. 日本大学、2. 弘前大学)

10:45 ~ 11:00

[S7_1_08(学生講演)]

立方晶$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$(*Ln*：3+イオン)高密度焼結体の合成と電気伝導特性

○永井 景奈[1]、加藤 千尋[1]、村上 輝[1]、山口 泰星[1]、林 瑞樹[1]、前原 龍太郎[1]、杉本 隆之[1]、橋本 拓也[1]、志藤 広典[2]、松尾 基之[3]、藤代 史[4] (1. 日本大学、2. 弘前大学、3. 東京大学、4. 高知大学)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 S7(講義棟0013)

セッション3

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

11:00 ~ 11:15

[S7_1_09(一般講演)]

酸素過剰$BiVO_4$系灰重石型固溶体の中温電気伝導特性

○高井 茂臣[1]、Woods Kyle[1]、薮塚 武史[1] (1. 京都大学)

11:15 ~ 11:30

[S7_1_10(学生講演)]

Ce-Zr系酸化物の陽イオン規則化に及ぼす第三元素添加の影響

○岡崎 由芽[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

11:30 ~ 11:45

[S7_1_11(学生講演)]

Rbを含む酸化物イオン伝導体の発見

○李 嘉晨[1]、作田 祐一[1]、藤井 孝太郎[1]、八島 正知[1] (1. 東京科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S7_1_12(学生講演)]

多量の酸素欠陥を持つ$Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_{2-\delta}$薄膜の高い酸化物イオン伝導性

○森實 亮太[1]、田淵 理玖[1]、野竹 剛[1]、志賀 大亮[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] (1. 東京理科大学 、2. 東北大学　多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S7(講義棟0013)

セッション4

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

13:00 ~ 13:15

[S7_1_13(学生講演)]

Mg置換したBa-Li酸水素化物のヒドリドイオン導電特性

○町田 優[1,3]、矢口 寛[1]、齊藤 高志[2]、森 一広[2]、郡司 高雄[3]、小林 玄器[1] (1. 理化学研究所、2. 高エネルギー加速器研究機構、3. 北九州市立大学)

13:15 ~ 13:30

[S7_1_14(学生講演)]

逆AgI型ヒドリドイオン導電体の合成と電気化学特性

○廣瀬 隆[1]、松井 直喜[1]、伊藤 昂史[1]、日沼 洋陽[1,2]、池田 一貴[3]、Guangzhong Jiang[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. 産業技術総合研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構)

13:30 ~ 13:45

[S7_1_15(学生講演)]

アクセプター置換によるBa-Zr系酸水素化物のH^-量制御

○八重樫 樹[1]、石井 暁大[2]、及川 格[2]、高村 仁[2] (1. 東北大学工学部、2. 東北大学大学院工学研究科)

13:45 ~ 14:00

[S7_1_16(学生講演)]

Effect of perovskite-pyrochlore bilayer electrolyte on the performance of protonic ceramic fuel cells

○タンカセムジット サラット[1]、Ortiz-Corrales Julian Andres[1]、大友 順一郎[1] (1. Institute of Science Tokyo)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S7(講義棟0013)

セッション5

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

14:00 ~ 14:15

[S7_1_17(一般講演)]

水素を溶解した電子伝導性酸化物$MgIn_2O_4$中のプロトン伝導性

○山崎 智之[1]、工藤 咲季[1]、Rafael Costa Amaral[2]、Bae Soungmin[2]、熊谷 悠[2]、小俣 孝久[1] (1. 東北大学　多元物質科学研究所、2. 東北大学　金属材料研究所)

14:15 ~ 14:30

[S7_1_18(一般講演)]

プロトン伝導セラミック電気化学セルを用いたアンモニア分解による水素生成

○岡﨑 萌[1]、大友 順一郎[1] (1. 東京科学大学)

14:30 ~ 14:45

[S7_1_19(一般講演)]

バリウムジルコネート系プロトン導電体が示す負の活性化体積

大石 翔太[1]、大倉 一輝[1]、兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[2]、○井口 史匡[1] (1. 日本大学、2. 九州大学)

14:45 ~ 15:00

[S7_1_20(学生講演)]

スパッタ法により作製した$Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$薄膜のプロトン伝導性

○田淵 理久[1]、森實 亮太[1]、野竹 剛[1]、志賀 大亮[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] (1. 東京理科大学 先進工学研究科、2. 東北大学　多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S7(講義棟0013)

セッション6

座長:鈴木 耕太(東京科学大学)

15:00 ~ 15:15

[S7_1_21(一般講演)]

PCFCとSOFCにおけるYbとCoを同時置換したジルコン酸バリウムのカソード特性

〇奥山 勇治[1]、西屋 智皓[1]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、黒羽 智宏[2] (1. 宮崎大学、2. パナソニックホールディングス株式会社)

15:15 ~ 15:30

[S7_1_22(一般講演)]

PO4三員環をもつ複合カチオンリン酸塩の合成、結晶構造とプロトン導電特性

〇松田 泰明[1]、廣瀬 和彦[1]、黄 友香[1] (1. 千葉工業大学)

15:30 ~ 15:45

[S7_1_23(学生講演)]

ペロブスカイト関連構造を有するNb系酸化物の負極特性と平均・局所構造

〇徳永 淳[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)

15:45 ~ 16:00

[S7_1_24(学生講演)]

高容量Li_2MnO_3-$LiCoO_2$を用いた自己組織化電極全固体電池の検討

〇西田 光太朗[1]、奥村 豊旗[1,2]、竹内 友成[1,2]、荒地 良典[1] (1. 関西大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S7(講義棟0013)

セッション7

座長:谷端 直人(名古屋工業大学)

16:00 ~ 16:15

[S7_1_25(学生講演)]

$Mg(TFSA)_2$と複素環化合物からなる分子結晶電解質の作製

○鈴木 魁星[1]、桂川 大渡[1]、塚田 圭一[1]、守谷 誠[1,2] (1. 静岡大学、2. 静岡大グリーン研)

16:15 ~ 16:30

[S7_1_26(学生講演)]

^{17}O MAS NMRによるBa-Zr系酸化物中のプロトンダイナミクス解析

○佐藤 諒芽[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

16:30 ~ 16:45

[S7_1_27(学生講演)]

ダブルハニカム伝導層を持つ$LaSr_2F_3S_2$におけるフッ化物イオン伝導

○大浦 穂乃花[1]、橘 慎太郎[1]、平井 進次郎[1]、鐘 承超[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

16:45 ~ 17:00

[S7_1_28(学生講演)]

新規フッ化硫化物$LaBaF_3S$の合成とフッ化物イオン伝導性評価

○正躰 剛成[1]、岡崎 健一[1]、下田 景士[1]、折笠 有基[1]、鐘 承超[1] (1. 立命館大学)

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 17:30 S7(講義棟0013)

セッション8

座長:守谷 誠(静岡大学)

17:00 ~ 17:15

[S7_1_29(一般講演)]

コンビナトリアル合成と自動構造/物性評価によるフッ化物イオン伝導体の探索

○松井 直喜[1]、藤波 想[2]、志茂 祐輔[1]、當寺ヶ盛 健志[3]、石田 真彦[4]、仲谷 友孝[2]、鈴木 耕太[1]、安部 武志[2]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. 京都大学、3. トヨタ自動車、4. NEC)

17:15 ~ 17:30

[S7_1_30(一般講演)]

固体電解質のイオンダイナミクスの多面的な解析

○村上 美和[1,3]、嶺重 温[2]、Arunkumar Dorai[3]、小俣 孝久[3]、竹腰 清乃理[1] (1. 京都大学、2. 兵庫県立大学、3. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S8-1(13号館1341)

セッション1（学生講演・一般講演）

座長:藤井 雄太(北海道大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-1_1_01(学生講演)]

保護層としてイオン液体を用いる酸化物系固体電解質/リチウム金属電極の界面挙動

宇井 幸一[1]、〇槻木 大悟[1]、八代 仁[1]、竹口 竜弥[1] (1. 岩手大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-1_1_02(学生講演)]

酸化物系無機固体電解質と低融点混合塩からなる新規Li伝導性固体電解質Ionic Clayの物性と機能

〇持田 諒馬[1]、茂木 麟太郎[1]、増井 梨乃[1]、横山 祥希[1]、川渕 真理[2]、相原 雄一[2]、関 志朗[1] (1. 工学院大学、2. 日産自動車株式会社)

9:30 ~ 9:45

[S8-1_1_03(学生講演)]

$Na_3V_2(PO_4)_3$／β''-Al_2O_3界面へのアニオン移動を抑制したポリマー中間層の導入

〇井上 克彦[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部)

9:45 ~ 10:00

[S8-1_1_04(一般講演)]

ポリマー添加ナトリウムイオン伝導性酸化物系複合電解質のイオン伝導挙動

〇片倉 誠士[1]、宮津 恵大[1]、福塚 友和[1] (1. 名古屋大学)

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 10:45 S8-1(13号館1341)

セッション2（学生講演・一般講演）

座長:堀 智(東京科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S8-1_1_05(学生講演)]

YPO_4分散LATPコンポジットのリチウムイオン伝導性と粒子成長

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

10:15 ~ 10:30

[S8-1_1_06(一般講演)]

$LiNbO_xCl_{(6-2x)}$固体電解質の合成と評価

〇藤井 雄太[1]、掛須 雅子[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1] (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-1_1_07(学生講演)]

硫化物系/酸化物系固体電解質の熱拡散率と電解質構造の関係

〇李 河永[1]、関 勇人[1]、奥村 篤朗[1]、兒玉 学[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:45 ~ 11:30 S8-1(13号館1341)

セッション3（学生講演・一般講演）

座長:本橋 宏大(大阪公立大)

10:45 ~ 11:00

[S8-1_1_08(学生講演)]

Li-P-S-O系固体電解質の合成と評価

〇太田 陽也[1]、藤井 雄太[2]、忠永 清治[2]、寺井 恒太[3]、宇都野 太[3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 出光興産株式会社)

11:00 ~ 11:15

[S8-1_1_09(一般講演)]

液相合成アルジロダイト型LPSXのハロゲン種による電気化学特性への影響

〇島田 真樹[1]、川口 俊介[1]、草場 育代[2]、引間 和浩[2]、松田 厚範[2]、黒葛原 実[1] (1. 技術研究組合 リチウムイオン電池材料評価研究センター、2. 豊橋技術科学大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-1_1_10(一般講演)]

液相法における$Li_{10}GeP_2S_{12}$型固体電解質の熱処理条件とイオン伝導特性

〇引間 和浩[1]、岸 遼太[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S8-1(13号館1341)

セッション4（学生講演・一般講演）

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

13:00 ~ 13:15

[S8-1_1_11(学生講演)]

Li_2SiS_3の合成と電気化学評価

〇佐々木 勇樹[1,2]、堀 智[1]、松井 直喜[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、Song Inwoo[2]、Jang Yongjun[3]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. Hyundai Mobility Japan R&D Center株式会社、3. Hyundai Motor Company)

13:15 ~ 13:30

[S8-1_1_12(学生講演)]

ハロゲン含有硫化物固体電解質を含むLi_2S–LiI系正極複合体の特性評価

〇藤田 侑志[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-1_1_13(一般講演)]

高イオン伝導性と高成形性を有する硫化物系固体電解質の開発

〇川口 俊介[1]、吹谷 直美[1]、江原 慶[1]、佐々木 勇治[1]、島田 真樹[1]、黒葛原 実[1]、幸 琢寛[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

13:45 ~ 14:00

[S8-1_1_14(一般講演)]

硫化物系固体電解質の表面処理が電池特性に及ぼす影響

〇浅井 秀紀[1]、磯 瑛司[1]、荻原 航[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S8-1(13号館1341)

セッション5（受賞講演）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

14:00 ~ 14:30

[S8-1_1_15(受賞講演)]

全固体薄膜二次電池の開発とリチウムイオン電池の安全化制御技術に関する研究

〇林 沙織[1] (1. 株式会社村田製作所)

14:30 ~ 15:00

[S8-1_1_16(受賞講演)]

全固体Liイオン電池のオペランド透過電子顕微鏡法の開発

〇野村 優貴[1] (1. 一般財団法人ファインセラミックスセンター)

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S8-1(13号館1341)

セッション6（一般講演）

座長:奈須 滉(北海道大)

15:00 ~ 15:15

[S8-1_1_17(一般講演)]

活物質粒子性状が全固体電池合剤電極内の充放電反応分布に及ぼす影響の3次元・オペランド可視化解析

〇木村 勇太[1]、田中 舞[1]、石黒 志[1]、中村 崇司[2]、関澤 央輝[3]、新田 清文[3]、宇留賀 朋哉[3]、有吉 欽吾[4]、竹内 友成[5]、奥村 豊旗[5]、唯 美津木[2,6]、内本 喜晴[7]、雨澤 浩史[1] (1. 東北大学、2. 名古屋大学、3. 高輝度光科学研究センター、4. 大阪公立大学、5. 産業技術総合研究所、6. 理化学研究所放射光科学研究センター、7. 京都大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-1_1_18(一般講演)]

拘束圧力を変えた全固体LIB断面のオペランド顕微鏡観察と局所電極構造解析

〇伊藤 有[1]、藤原 良也[1]、杉浦 晃一[1]、葛西 由香[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:30 ~ 15:45

[S8-1_1_19(一般講演)]

硫化物固体電解質を用いた全固体電池のin-situ加圧充放電特性

〇佐々木 勇治[1]、吉村 まな美[1]、堀澤 侑平[1]、川口 俊介[1]、黒葛原 実[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:45 ~ 16:00

[S8-1_1_20(一般講演)]

全固体電池のモデル化と精度検証のための拘束荷重実測試験

〇松本 淳志[1]、柳田 英雄[1]、松本 浩友紀[1]、別府 伸哉[1]、井深 重夫[1]、野元 邦治[2]、菅野 了次[2] (1. 株式会社いすゞ中央研究所、2. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S8-1(13号館1341)

セッション7（学生講演・一般講演）

座長:渡邉 健太(東京科学大学)

16:00 ~ 16:15

[S8-1_1_21(一般講演)]

硫化物系全固体電池の自動車走行モードでのサイクル安定性

〇安藤 慧佑[1]、松田 智行[1]、青柳 貴子[1]、生駒 啓[2]、石田 直哉[2]、川本 浩二[2]、今村 大地[1] (1. 一般財団法人日本自動車研究所、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

16:15 ~ 16:30

[S8-1_1_22(一般講演)]

硫化物系全固体電池におけるフェノール樹脂由来ハードカーボンの充放電特性

〇宮原 雄人[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、境田 真志[2]、黒葛原 実[2] (1. 京都大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）)

16:30 ~ 16:45

[S8-1_1_23(学生講演)]

炭素系被覆を行ったハードカーボンの硫化物系全固体電池負極特性

〇丁 婕琳[1]、宮原 雄人[1]、GAO Xinli[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、辻本 尚太[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、境田 真志[2]、黒葛原 実[2] (1. 京都大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）)

16:45 ~ 17:00

[S8-1_1_24(一般講演)]

全固体LIBの負極合材設計と電池性能の関係

〇花岡 輝彦[1]、西村 修志[1]、荻原 航[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S8-1(13号館1341)

セッション8（学生講演・一般講演）

座長:木村 勇太(東北大学)

17:00 ~ 17:15

[S8-1_1_25(一般講演)]

全固体LIB用負極における固固界面接合促進に向けた複合化

〇荻原 航[1] (1. 技術研究組合　リチウムイオン電池材料評価研究センター)

17:15 ~ 17:30

[S8-1_1_26(学生講演)]

アノードフリー型硫化物系Li全固体電池のオペランドラマン分光計測による緩衝層の構造変化解析

〇池田 勇人[1]、荒木 萌依[1]、坂部 淳一[2]、浅野 哲也[2]、鈴木 直毅[2]、関 志朗[1] (1. 工学院大学、2. 日本サムスン)

17:30 ~ 17:45

[S8-1_1_27(一般講演)]

シリコンを負極とした全固体電池の充放電における膨張収縮による拘束圧変化と断面観察

〇松田 麗子[1]、引間 和浩[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

17:45 ~ 18:00

[S8-1_1_28(一般講演)]

低歪み負極活物質Na-Bi合金の全固体ナトリウム電池への展開

〇奈須 滉[1]、小林 弘明[1]、松井 雅樹[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S8-2(13号館1331)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:小沢 文智(成蹊大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-2_1_01(学生講演)]

窒素含有前駆体由来の多孔性炭素/硫黄複合正極の異なる硫黄含有量における電気化学特性

〇新家 弘盛[1]、出口 三奈子[1]、松井 由紀子[1]、日名子 英範[2]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. 旭化成株式会社)

9:15 ~ 9:30

[S8-2_1_02(一般講演)]

硫黄充填量が異なる活性炭－硫黄複合正極のフッ素置換電解液中における電気化学挙動

〇内田 悟史[1]、松井 由紀子[2]、石川 正司[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 関西大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-2_1_03(学生講演)]

硫黄二次電池用フッ素置換電解液への添加剤によるリチウム負極特性の向上

〇西川 知希[1]、松井 由紀子[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-2_1_04(学生講演)]

ミクロ多孔性ケミカルLiドープ硫黄正極と黒鉛負極による高安全Li硫黄電池の寿命向上電解液の開発

〇竹田 利輝[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 10:45 S8-2(13号館1331)

セッション2（学生講演）

座長:池澤 篤憲(東京科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S8-2_1_05(学生講演)]

高い放電容量をもつ有機空気二次電池の創製

〇北嶋 奨羽[1]、笠井 均[1]、岡 弘樹[1] (1. 東北大学多元物質科学研究所)

10:15 ~ 10:30

[S8-2_1_06(学生講演)]

耐水性とリサイクル性を兼ね備えたレドックスMOFを負極活物質とした空気二次電池の創製

〇赤井 亮太[1]、笠井 均[1]、岡 弘樹[1] (1. 東北大多元研)

10:30 ~ 10:45

[S8-2_1_07(学生講演)]

レドックス活性有機化合物を用いた全固体空気二次電池の酸素極の高耐久化
Improved durability of oxygen electrode of all solid-state rechargeable air batteries using redox active organic molecules

〇柘植 巧成[1,2]、和田 卓[2,3]、宮武 健治[2,4,5] (1. 山梨大学　工学部　応用化学科、2. 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 山梨大学　大学院　医工農学総合教育部　工学専攻、4. クリーンエネルギー研究センター、5. 早稲田大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:45 ~ 11:30 S8-2(13号館1331)

セッション3（一般講演・学生講演）

座長:田港 聡(三重大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-2_1_08(一般講演)]

フッ素基の導入によるリチウム酸素電池電解液の設計自由度の向上

〇西岡 季穂[1,2]、中西 周次[2] (1. 京都大学、2. 大阪大学)

11:00 ~ 11:15

[S8-2_1_09(学生講演)]

電解液への遷移金属イオン添加がLi-O_2二次電池の充電電圧に及ぼす影響

〇倉島 健[1]、後藤 輝海[1]、劔 隼人[2]、中西 周次[1] (1. 大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻)

11:15 ~ 11:30

[S8-2_1_10(一般講演)]

リチウム空気電池における高フッ素含有Li塩のバイファンクショナル効果

〇小沢 文智[1]、石田 聖[1]、東浦 芽以[1]、万代 俊彦[2]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 物質・材料研究機構)

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S8-2(13号館1331)

セッション4（一般講演・学生講演）

座長:西岡 季穂(京都大学)

13:00 ~ 13:15

[S8-2_1_11(学生講演)]

Cu, Ag, Niを電位指示物質に用いた二機能性空気極内局所状態の光学観察

〇野中 菜々子[1]、池澤 篤憲[1]、岡島 武義[1]、荒井 創[1] (1. 東京科学大学)

13:15 ~ 13:30

[S8-2_1_12(一般講演)]

固相―気相メカノケミカル反応による窒素ドープカーボンの合成とリンの追加ドープによる酸素還元活性の向上

〇立花 直樹[1]、並木 宏允[1]、染川 正一[1] (1. 東京都立産業技術研究センター)

13:30 ~ 13:45

[S8-2_1_13(学生講演)]

キトサンの熱分解により合成した炭素材料の酸素還元活性-水熱処理条件の検討

〇渡部 圭祐[1]、陣上 大樹、湯浅 雅賀[1] (1. 近畿大学大学院)

13:45 ~ 14:00

[S8-2_1_14(学生講演)]

リチウム空気電池 SWCNT 空気極における MnO_2 触媒担持量効果の解明

〇小田 亮志[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1] (1. 群馬大学　院理工)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S8-2(13号館1331)

セッション5（学生講演）

座長:畠山 義清(群馬大学)

14:00 ~ 14:15

[S8-2_1_15(学生講演)]

リチウム空気二次電池用MnO_2ナノシート/RuO_2/C複合空気極触媒の開発

〇大浦 仁人[1]、東 翔太[2]、城石 英伸[2]、野村 晃敬[3]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大理工、2. 東京高専、3. 物材機構)

14:15 ~ 14:30

[S8-2_1_16(学生講演)]

水系リチウム空気二次電池用触媒 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$の活性評価

〇大橋 未菜実[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、山本 治[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学)

14:30 ~ 14:45

[S8-2_1_17(学生講演)]

表面フッ素ガス処理したペロブスカイト酸化物の空気極触媒活性

〇枡谷 奏汰[1]、松本 一彦[2]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、3. 京都大学成長戦略本部)

14:45 ~ 15:00

[S8-2_1_18(学生講演)]

ペロブスカイト酸化物の活性点数が 亜鉛－空気二次電池の反応速度に及ぼす影響

〇橋場 大來[1]、竹口 竜弥[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S8-2(13号館1331)

セッション6（一般講演）

座長:横山 悠子(京都大学)

15:00 ~ 15:15

[S8-2_1_19(一般講演)]

液相熱力学に基づく亜鉛金属電池用電解液の設計

〇Ko Seongjae[1]、坂田 大成[1]、島田 頌[1]、Dorai Arunkumar[2]、西村 真一[1]、竹中 規雄[1]、山田 裕貴[1]、桑田 直明[3]、河村 純一[2]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学大学院、2. 東北大学、3. NIMS)

15:15 ~ 15:30

[S8-2_1_20(一般講演)]

表面増強ラマン散乱で解析するアミン系デンドライト抑制添加剤のダイナミクス

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

15:30 ~ 15:45

[S8-2_1_21(一般講演)]

アルカリ水溶液中における亜鉛デンドライトを抑制する無機添加剤の効果

〇伊藤 隆[1]、荻原 由佳[1]、髙橋 貴美子[1] (1. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

[S8-2_1_22(一般講演)]

粘土添加電解液による亜鉛二次電池でのデンドライト抑制効果

〇田邉 悠[1]、中嶋 道也[1]、篠木 進[1]、伊藤 智博[2]、立花 和宏[2] (1. クニミネ工業株式会社、2. 山形大学大学院理工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S8-2(13号館1331)

セッション7（一般講演・学生講演）

座長:安部 武志(京都大学)

16:00 ~ 16:15

[S8-2_1_23(学生講演)]

無機保護層導入による亜鉛金属負極のデンドライト抑制

〇伊藤 大貴[1]、森 大輔[1]、高田 令[2]、森 裕貴[3]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学、2. Evonik (Shanghai) Investment Management Co., Ltd.、3. エボニック ジャパン株式会社)

16:15 ~ 16:30

[S8-2_1_24(一般講演)]

亜鉛負極の形態変化に及ぼす電極構造の影響

〇西村 拓也[1]、田村　宜之[1]、阿部 孝裕[1]、阿部 佑太[1]、小島 千広[1] (1. エナジーウィズ株式会社)

16:30 ~ 16:45

[S8-2_1_25(一般講演)]

亜鉛金属負極の溶解析出サイクリックボルタンメトリーにおける泳動電位の影響

〇横山 悠子[1]、加納 健司[1] (1. 京都大学)

16:45 ~ 17:00

[S8-2_1_26(一般講演)]

濃厚炭酸系水溶液を用いた亜鉛を負極とする二次電池反応系の検討

〇片倉 勝己[1]、山田 裕久[1] (1. 奈良工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S8-2(13号館1331)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:伊藤 隆(東北大学)

17:00 ~ 17:15

[S8-2_1_27(一般講演)]

レドックスメディエーターによる二酸化マンガン析出／溶解カソードの高容量化

〇中山 雅晴[1]、大渕 幸輝[1]、吉田 航[1]、片山 祐[2] (1. 山口大学、2. 大阪大学)

17:15 ~ 17:30

[S8-2_1_28(学生講演)]

アルカリ電解液における二酸化マンガン正極に適する添加剤の探索

〇LIN YI MIN[1]、宮原 雄人[1]、坂本 遼[2]、辻本 尚大[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、高見 洋史[3]、三須 義竜[3] (1. 京都大学大学院、2. 京都大学成長戦略本部、3. ENEOS株式会社)

17:30 ~ 17:45

[S8-2_1_29(一般講演)]

CNT被覆したMn電極を用いたMn-Zn電池

〇竹川 寿弘[1]、草場 一[1]、森田 昌行[1]、安部 武志[1] (1. 国立大学法人　京都大学)

17:45 ~ 18:00

[S8-2_1_30(一般講演)]

弱酸性電解液中における二酸化マンガンの正極挙動

〇岡田 昌樹[1]、藤本 宏之[1]、吉川 正晃[1]、森田 昌行[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S8-3(13号館1321)

セッション1（学生講演・一般講演）

座長:松本 一彦(京都大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-3_1_01(学生講演)]

Ag-Cu複合フッ化物正極の電解液中における脱フッ化/フッ化反応

○加藤 愛理[1]、岡崎 健一[1]、鐘 承超[1]、下田 景士[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学大学院)

9:15 ~ 9:30

[S8-3_1_02(一般講演)]

アニオン駆動型全固体電池に向けたAl系負極の検討

○三木 秀教[1]、當寺ヶ盛 健志[1]、射場 英紀[1] (1. トヨタ自動車株式会社)

9:30 ~ 9:45

[S8-3_1_03(一般講演)]

フッ化物イオン電池用負極Al_4C_3の電気化学特性と反応機構

○當寺ヶ盛 健志[1]、松井 直喜[2]、菅野 了次[2] (1. トヨタ自動車株式会社、2. 東京科学大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-3_1_04(一般講演)]

ペロブスカイト類縁化合物のフッ化物電池用負極としての適用

○志茂 祐輔[1]、松井 直喜[1]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学)

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S8-3(13号館1321)

セッション2（学生講演）

座長:富永 洋一(東京農工大)

10:00 ~ 10:15

[S8-3_1_05(学生講演)]

PVDF-PEO系セパレータの半導体増感型熱利用電池への応用

○親富祖 元希[1]、松下 祥子[1] (1. 東京科学大学)

10:15 ~ 10:30

[S8-3_1_06(学生講演)]

非晶質Li塩を適用した高分子固体電解質のイオン伝導特性

○千葉 秋宜[1]、小柳津 研一[1] (1. 早稲田大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-3_1_07(学生講演)]

フレキシブル電池用ダブルネットワークイオンゲルの界面安定性とLi輸送挙動の解析

○浅尾 恭佑[1]、小沢 文智[1]、渡邊 貴一[2]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大理工、2. 岡山大工)

10:45 ~ 11:00

[S8-3_1_08(学生講演)]

高い入出力特性を有する高信頼性LIBに向けたイオン液体含有ゲルポリマー電解質の開発

○下迫 洋斗[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 S8-3(13号館1321)

セッション3（学生講演・特別講演）

座長:今西 誠之(三重大学)

11:00 ~ 11:15

[S8-3_1_09(学生講演)]

カーボネート型高分子電解質を用いた全固体Li電池の作製と特性評価

〇霍 暁東[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-3_1_10(学生講演)]

酸化物固体電解質を高含有させた非焼結型複合固体電解質のイオン伝導メカニズムの解明

〇澤田 昂明[1]、長谷川 源[2]、桑田 直明[2]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. 物質・材料研究機構)

11:30 ~ 12:00

[S8-3_1_11(特別講演)]

リチウム硫黄電池の先端技術と社会実装への展望

〇石川 正司[1] (1. 関西大学)

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S8-3(13号館1321)

セッション4（学生講演・一般講演）

座長:石川 正司(関西大学)

13:00 ~ 13:15

[S8-3_1_12(学生講演)]

高塩濃度架橋ポリマー電解質を用いた黒鉛負極ハーフセルの電池性能評価

〇武井 奈菜[1]、Soontornnon Nantapat[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学大学院)

13:15 ~ 13:30

[S8-3_1_13(一般講演)]

酸化安定性を向上させた錯体水素化物カルシウムポリマー電解質の合成と電気化学評価

〇篠原 宝来[1,2]、木須 一彰[3]、古川 翔一[2]、図子田 健司[2]、折茂 慎一[2] (1. 住友金属鉱山（株）、2. 東北大学、3. 芝浦工業大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-3_1_14(学生講演)]

ポリマー被覆した正極活物質のMg二次電池特性

〇陳 霈謙[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学)

13:45 ~ 14:00

[S8-3_1_15(学生講演)]

Mg二次電池に用いる正極バインダーポリマーの探索

〇宮澤 岳樹[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S8-3(13号館1321)

セッション5（学生講演）

座長:知久 昌信(大阪公立大学)

14:00 ~ 14:15

[S8-3_1_16(学生講演)]

非対称トンネル構造を有するマグネシウム電池正極の特性評価

〇藪 貴[1]、奈須 滉[1,2]、松井 雅樹[1,2]、小林 弘明[1,2] (1. 北海道大学総合化学院、2. 北海道大学理学研究院)

14:15 ~ 14:30

[S8-3_1_17(学生講演)]

オリビン型$FePO_4$ へのMg^{2+}イオン挿入脱離に伴う結晶構造変化

〇釜谷 拓磨[1]、奈須 滉[1]、小林 弘明[1]、松井 雅樹[1] (1. 北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[S8-3_1_18(学生講演)]

マグネシウム電解液中でのグラフェンライクグラファイトへのアニオン挿入脱離挙動

〇池田 勇樹[1]、稲生 朱音[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] (1. 兵庫県立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S8-3_1_19(学生講演)]

黒鉛/LiF混合電極を利用した黒鉛層間化合物の電気化学的合成および高電位正極としての利用

〇富岡 柊太[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S8-3(13号館1321)

セッション6（学生講演）

座長:辻本 尚大(京都大学)

15:00 ~ 15:15

[S8-3_1_20(学生講演)]

種々の炭素材料のカチオン挿入脱離反応速度に対する影響因子の解析

〇中嶋 晃跳[1]、稲本 純一[1]、稲生 朱音[1]、松尾 吉晃[1] (1. 兵庫県立大学院工)

15:15 ~ 15:30

[S8-3_1_21(学生講演)]

イオン液体中におけるグラファイト正極へのアミドアニオン挿入挙動のin-situラマン分光分析

〇植原 啓伍[1]、大江 理久[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学大学院)

15:30 ~ 15:45

[S8-3_1_22(学生講演)]

還元型窒素ドープグラフェン正極における特異なアニオンインターカレーション機構の解明

〇石川 隼平[1]、出口 三奈子[1]、Krzysztof Fic[2]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. Poznan University of Technology)

15:45 ~ 16:00

[S8-3_1_23(学生講演)]

アニオン挿入型GLG正極を用いたデュアルイオンバッテリーのFSIイオン液体による高電圧化

〇福田 董[1]、松尾 吉晃[2]、稲本 純一[2]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S8-3(13号館1321)

セッション7（学生講演・一般講演）

座長:稲本 純一(兵庫県立大学)

16:00 ~ 16:15

[S8-3_1_24(学生講演)]

MXene ($Ti_3C_2T_x$) を用いたアルミニウム二次電池の開発

○亀井 光[1]、樋口 栄次[2]、知久 昌信[2]、井上 博史[2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

16:15 ~ 16:30

[S8-3_1_25(学生講演)]

イオン交換法による$Na_2Co[Fe(CN)_6]$の合成とNa電池特性

○渡邉 晃成[1]、保坂 知宙[1]、中本 康介[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

16:30 ~ 16:45

[S8-3_1_26(一般講演)]

ナトリウムイオン電池正極への応用を目指したプルシアンブルー類似体の結晶構造制御

○市川 理乃[1]、五十嵐 優太[1]、川合 航右[1]、岡澤 厚[1]、梶山 智司[1]、大久保 將史[1] (1. 早稲田大学)

16:45 ~ 17:00

[S8-3_1_27(学生講演)]

超原子価ヨウ素化合物の酸化還元を活用した正極材料の電気化学特性

○池田 慶生[1]、坂本 遼[2]、辻本 尚大[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学、2. 京大成長戦略本部)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S8-3(13号館1321)

セッション8（学生講演・一般講演）

座長:小林 弘明(北海道大学)

17:00 ~ 17:15

[S8-3_1_28(一般講演)]

Enhanced electrochemical performance of cathode material Na4VMn(PO4)3 doped by Li and K dual cation for sodium-ion batteries

〇馬 廷麗[1]、孫 嘉澤[1] (1. 九州工業大学)

17:15 ~ 17:30

[S8-3_1_29(学生講演)]

Naイオン電池用正極材料としての複合酸化物の設計

〇野口 悠樹[1]、高瀬 聡子[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学大学院)

17:30 ~ 17:45

[S8-3_1_30(学生講演)]

高性能Naイオン電池実現のための正極作製・評価方法の検討

〇須﨑 公太郎[1]、向深澤 颯[1]、横山 祥希[1]、平原 広大[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

17:45 ~ 18:00

[S8-3_1_31(学生講演)]

P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$正極/電解液界面における劣化メカニズムの解析

〇磯貝 勇輔[1]、丹上 雄児[2]、雨宮 千夏[2]、矢島 和男[2]、獨古 薫[1]、多々良 涼一[1] (1. 横浜国立大学、2. ブルースカイテクノロジー株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:30 S9-1(講義棟0023)

セッション3(一般・学生講演)

座長:山崎 眞一(産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:15

[S9-1_1_01(一般講演)]

側鎖にアルキレンスペーサーを介してホスホン酸基を有するポリマーからなる高分子電解質膜の調製

○梶田 貴都[1]、中山 孟紀[1]、西本 実緒[1]、田中 春佳[1]、佐藤 克海[1]、Marium Mayeesha[2]、Mufundirwa Albert[2]、岩本 裕之[2]、野呂 篤史[1,3] (1. 名古屋大学 大学院工学研究科、2. 高輝度光科学研究センター、3. 名古屋大学 未来社会創造機構)

13:15 ~ 13:30

[S9-1_1_02(学生講演)]

高分子ダイナミクスからのアナロジーによるNafion®中におけるH_3O^+のダイナミクスの解明

○北川 剛健[1]、保田 侑亮[1]、永井 哲郎[2]、木村 将之[3]、藤本 和士[1] (1. 関西大学、2. 福岡大学、3. トヨタ自動車　(株))

13:30 ~ 13:45

[S9-1_1_03(学生講演)]

高ガス透過性芳香族系イオノマーの開発と燃料電池カソードバインダーへの応用

○ZOU YIYANG[1]、宮武 健治[1,2,3,4] (1. 山梨大学大学院、2. 山梨大クリエネ研、3. 山梨大水素燃電ナノ研、4. 早大理工)

13:45 ~ 14:00

[S9-1_1_04(学生講演)]

幅広い温度領域でのTa-TiO_2/Nafionコンポジット膜の物性評価

○大野 竜治[1]、首藤 和紀[1]、柿沼 克良[1] (1. 山梨大学)

14:00 ~ 14:15

[S9-1_1_05(学生講演)]

Zr-CeO_x/Nafionコンポジット膜のプロトン伝導性とスカベンジング効果

○首藤 和紀[1]、大野 竜治[1]、内田 誠[1,2]、柿沼 克良[1,2,3] (1. 山梨大学、2. 水素・燃料電池ナノ材料センター、3. クリーンエネルギー研究センター)

14:15 ~ 14:30

[S9-1_1_06(学生講演)]

親水性フィラーを添加したプロトン伝導性コンポジット膜の作製及び評価

○保田 辰紀[1]、大野 竜治[1]、首藤 和紀[1]、柿沼 克良[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 16:15 S9-1(講義棟0023)

セッション4(一般・学生講演)

座長:大門 英夫(同志社大学)

14:30 ~ 14:45

[S9-1_1_07(学生講演)]

100%[dema][TfO]中Pt_3Co合金単結晶電極のORR活性化要因

○谷水 光一郎[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] (1. 千葉大学)

14:45 ~ 15:00

[S9-1_1_08(一般講演)]

複数のメラミン誘導体修飾によるPt単結晶電極上のORR活性化

○星 永宏[1]、中村 将志[1]、大杉 拓未[1] (1. 千葉大学)

15:00 ~ 15:15

[S9-1_1_09(一般講演)]

阻害種存在下での白金触媒に対するメラミン類の効果

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

15:15 ~ 15:30

[S9-1_1_10(学生講演)]

Pt単結晶基本指数面におけるメラミンと水の吸着状態とORR活性の相関

○片桐 侑哉[1]、中村 将志[2]、星 永宏[2] (1. 千葉大学大学院融合理工学府、2. 千葉大学大学院工学研究院)

15:30 ~ 15:45

[S9-1_1_11(一般講演)]

燃料電池用金属セパレータの開発：イオンプレーティングによる高耐食化

○白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学)

15:45 ~ 16:00

[S9-1_1_12(一般講演)]

Pt/Cを有するMEAを用いるCO_2還元：CH_4生成に対するPt/C層厚の影響

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

16:00 ~ 16:15

[S9-1_1_13(一般講演)]

ニッケルフェライトの水熱合成と液相還元による銀触媒担時

○松永 直樹[1]、石田 武[1]、中本 偉行[1]、酒井 剛[1] (1. 宮崎大学)

©公益社団法人電気化学会

S9-2(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:30 S9-2(講義棟0023)

セッション1(一般・学生講演)

座長:立川 雄也(九州大学)

9:00 ~ 9:15

[S9-2_1_01(学生講演)]

OH-伝導性イオン液体中における各種金属電極の酸素還元反応の評価

〇福岡 功祐[1]、柳下 崇[1]、棟方 裕一[1] (1. 都立大院都市環境)

9:15 ~ 9:30

[S9-2_1_02(一般講演)]

雰囲気制御型硬 X 線光電子分光を活用したプロトン伝導性酸化物の水和反応オペランド計測

〇藤崎 貴也[1]、廣井 慧[1]、髙木 康多[2]、八代 圭司[1,3] (1. 島根大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI）、3. 東北大学)

9:30 ~ 9:45

[S9-2_1_03(学生講演)]

マイクロX線吸収分光法を用いた$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$多孔体電極における有効反応場の二次元オペランド評価

〇狩野 元弥[1]、木村 勇太[2]、関澤 央輝[3]、雨澤 浩史[2] (1. 東北大学院工、2. 東北大学多元研、3. JASRI)

9:45 ~ 10:00

[S9-2_1_04(学生講演)]

Exploration of novel oxide-ion conductors containing rubidium

〇姚 博文[1]、李 嘉晨[1]、作田 祐一[1]、藤井 孝太郎[1]、八島 正知[1] (1. 東京科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S9-2_1_05(一般講演)]

共電解運転時のガス組成が固体酸化物形電解セルの性能に与える影響

〇成瀬 晨司[1]、岡部 駿也[1]、小関 貴[1]、松井 敏明[1] (1. 京都大学)

10:15 ~ 10:30

[S9-2_1_06(一般講演)]

519℃で1036 mW/cm^{2}を実現する薄膜SOFC

〇上保 友人[1]、藤田 隆誠[1]、笹子 佳孝[1]、佐久間 憲之[1]、内山 博幸[1]、佐川 雅一[1]、横山 夏樹[1]、三瀬 信行[2]、杉本 有俊[2] (1. 株式会社日立製作所、2. 株式会社日立ハイテク)

©公益社団法人電気化学会

S9-2(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

2025年3月18日(火) 10:30 ~ 12:00 S9-2(講義棟0023)

セッション2(一般・学生講演)

座長:松井 敏明(京都大学)

10:30 ~ 10:45

[S9-2_1_07(学生講演)]

固体酸化物形可逆セルのペロブスカイト型酸化物を用いた燃料極材料に関する研究

〇末永 真也[1]、長友 耀平[2]、安武 昌浩[1,2,3]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学　工学部　機械工学科、2. 九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門、4. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、5. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター)

10:45 ~ 11:00

[S9-2_1_08(学生講演)]

SOEC燃料極の低水蒸気濃度雰囲気下での電極特性

〇垣本 和佑[1]、奈良 和真[2]、長友 耀平[2]、松田 潤子[3,4]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学　工学部　機械工学科、2. 九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門)

11:00 ~ 11:15

[S9-2_1_09(学生講演)]

Ni-GDC燃料極を用いた固体酸化物形水蒸気電解セルのシリカ被毒に関する研究

〇山本 義久[1]、松原 響子[2]、長友 耀平[2]、安武 昌浩[1,2,3]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学　工学部　機械工学科、2. 九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門、4. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、5. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター)

11:15 ~ 11:30

[S9-2_1_10(一般講演)]

Niナノ粒子–サマリアドープセリア水素極の可逆SOFC耐久性と微細構造の解析

〇西野 華子[1]、Bohlooli Fatemeh[1]、Rajakumaran Ramachandran[1]、山田 祐貴[2]、高橋 洋祐[2]、内田 裕之[1] (1. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター、2. ノリタケカンパニーリミテド)

11:30 ~ 11:45

[S9-2_1_11(一般講演)]

GDC中間層の微構造が空気極性能に及ぼす影響

〇白倉 優紀[1]、鳥海 創[1]、山口 十志明[1]、バガリナオ カテリン[1]、岸本 治夫[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

11:45 ~ 12:00

[S9-2_1_12(学生講演)]

LSCF/GDC酸素極内の粒子の接合状態が固体酸化物電解特性に及ぼす影響

〇曾根 友里加[1,2]、山口 十志明[2]、岸本 治夫[2]、佐藤 和好[1] (1. 群馬大学、2. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション1（学生講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

9:00 ~ 9:15

[S11_1_01(学生講演)]

Effects of electrolyte conditions on nitrate electroreduction to ammonia for boron and nitrogen co-doped carbon catalyst

○王 明遠[1]、福永 明彦[1] (1. 早稲田大学)

9:15 ~ 9:30

[S11_1_02(学生講演)]

NO_3^-還元反応の高活性化に向けたNiAl-LDHの組成検討

○前里 和香[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学 大学院 理工学研究科、2. 琉球大学 理学部)

9:30 ~ 9:45

[S11_1_03(学生講演)]

硝酸ーアンモニア変換におけるリグニン由来Fe担持グラフェン電極触媒の活性評価

○伊藤 日咲[1]、上中野 圭子[2]、洲脇 亮[3]、長尾 将汰[4]、森 みかる[5]、森 勝伸[3,4,5]、吉田 航[1,2]、中山 雅晴[1,2] (1. 山口大院創成、2. 山口大工、3. 高知大院土佐さきがけ、4. 高知大院理工、5. 高知大理工)

9:45 ~ 10:00

[S11_1_04(学生講演)]

NiとCuを骨格に組み込んだタングステン酸化物電極触媒のアンモニア酸化特性

○荒井 万由子[1]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1]、岩本 智行[2] (1. 山口大院創成科学研究科、2. トクヤマ)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション2（学生講演）

座長:吉田 航(山口大学)

10:00 ~ 10:15

[S11_1_05(学生講演)]

一酸化炭素の高電流密度電解による酢酸の選択生成とそのメカニズム解析

〇中曽根 空[1]、井上 明哲[1]、大橋 圭太郎[1]、入江 葉月[1]、諫山 和弥[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S11_1_06(学生講演)]

Nafion修飾CuO電極のCO_2電解中その場X線回折による構造評価

〇関 良朝[1]、明畠 未樹[1]、仲谷 友孝[2]、小金澤 智之[2]、杉山 正和[1]、嶺岸 耕[1] (1. 東京大学、2. 公益財団法人　高輝度光科学研究センター（JASRI）)

10:30 ~ 10:45

[S11_1_07(学生講演)]

二元素系金属フタロシアニン触媒の電気化学的二酸化炭素還元特性

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

10:45 ~ 11:00

[S11_1_08(学生講演)]

Cu/PTFE複合電析法により作製した電極のCO_2電解還元特性

〇神尾 麻貴[1]、佐久間 洋佑[1]、福永 明彦[1] (1. 早稲田大学)

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 11:45 S11(新1号館グリーンホール)

セッション3（学生講演）

座長:岩瀬 和至(東北大学)

11:00 ~ 11:15

[S11_1_09(学生講演)]

Cu電極の表面修飾およびバイメタル化がCO_2電解還元特性に与える影響

〇市村 和可奈[1]、飯盛 志温[1]、福永 明彦[1] (1. 早稲田大学　応用化学科)

11:15 ~ 11:30

[S11_1_10(学生講演)]

回転リングディスク電極を用いた二酸化炭素還元によるギ酸生成の評価

〇山本 航平[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

11:30 ~ 11:45

[S11_1_11(学生講演)]

濃厚水系電解液の設計による二酸化炭素還元反応中間体の安定化と反応選択性制御

〇吉村 洋輝[1,2]、隼瀬 俊輔[1,2]、森永 明日香[1]、崔 亮秀[1]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション4（学生講演）

座長:片山 祐(大阪大学)

13:00 ~ 13:15

[S11_1_12(学生講演)]

多孔質プロトン交換膜電解による過酸化水素合成における多孔質膜構造の最適化

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

13:15 ~ 13:30

[S11_1_13(学生講演)]

酸性溶液中におけるCe二元系酸化物触媒の酸素発生反応

○亀井 恒太朗[1]、柳 雄大[2]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3]、松澤 幸一[4] (1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学大学院理工学府、3. 横浜国立大学先端科学高等研究院、4. 横浜国立大学大学院工学研究院)

13:30 ~ 13:45

[S11_1_14(学生講演)]

in-situ測定によるアノード酸化Fe-Co-Ni系OER電極触媒の活性メカニズム解明

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

13:45 ~ 14:00

[S11_1_15(学生講演)]

Surfactant-freeロジウムナノシートの合金化による水素発生反応の促進

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

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション5（学生講演）

座長:北野　翔(北海道大額)

14:00 ~ 14:15

[S11_1_16(学生講演)]

熱分解条件最適化によるアルカリ水電解用NiCo酸化物被覆Ni電極の起動停止耐久性向上

○Gu Kyounghee[1]、三輪 琢斗[1]、Ashraf Abdel Haleem[2]、黒田 義之[1,2]、光島 重徳[1,2] (1. 横浜国立大学 理工学府、2. 横浜国立大学 Institute of Advanced Sciences)

14:15 ~ 14:30

[S11_1_17(学生講演)]

ステンレス基材におけるアルカリ水電解用自己修復触媒の堆積速度の解析

○李 相旭[1]、和合 拓紀[2]、光島 重徳[1,2,3]、黒田 義之[1,2,3]
(1. 横浜国立大学 理工学部、2. 横浜国立大学大学院 理工学府、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

14:30 ~ 14:45

[S11_1_18(学生講演)]

Comparison of Cyclic and Continuous Protocols in the Deposition of Composite Self-Repairing Catalysts.

○ヤーダブ ヴィナイ[1]、岡田 龍希[1]、和合 拓紀[1]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[1,2] (1. 横浜国立大学大学院　理工学府、2. 理工学府　先進化学エネルギー研究センター)

14:45 ~ 15:00

[S11_1_19(学生講演)]

焼成法により作製した海水電解用マンガン酸化物系酸素発生陽極の活性評価

○高橋 颯真[1]、木幡 勇紀[1]、小野 由騎[1]、Mohamed Mubark[1]、丸尾 容子[1]、加藤 善大[1] (1. 東北工業大学)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション6（学生講演）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

15:00 ~ 15:15

[S11_1_20(学生講演)]

気泡と触媒活性に基づく多孔質電極基板の開拓

○円谷 顕生[1]、小畑 圭亮[1]、長藤 圭介[1]、高鍋 和広[1] (1. 東京大学)

15:15 ~ 15:30

[S11_1_21(学生講演)]

電気化学的酸素発生反応触媒としてのハイエントロピー酸化物ナノ粒子の開発

○加藤 涼雅[1]、岩瀬 和至[1]、笘居 高明[1] (1. 東北大学)

15:30 ~ 15:45

[S11_1_22(学生講演)]

臭素イオンの電解酸化を利用したスチレンのエポキシ化反応

○宮崎 祥[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

15:45 ~ 16:00

[S11_1_23(学生講演)]

ギ酸塩燃料電池のための燃料合成を目指した重炭酸電解セルの開発

○東野 振一郎[1]、野本 晃汰[1]、岡崎 琢也[1]、辻口 拓也[2]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学、2. 金沢大学)

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 16:30 S11(新1号館グリーンホール)

セッション7（学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)

16:00 ~ 16:15

[S11_1_24(学生講演)]

超濃厚水溶液中の白金の電気化学的酸化溶解

○今井 智貴[1]、池之上 卓己[1]、三宅 正男[1] (1. 京都大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[S11_1_25(学生講演)]

電気化学的手法を利用した固体酸化物形燃料電池カソード集電体$NiMn_2O_4$スピネルの形成

○宿野 友貴[1]、田中 康将[1]、萩原 理加[1]、沼田 昴真[2]、奥野 一樹[2]、松井 敏明[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学、2. 住友電気工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 13:30 S13(講義棟0032)

受賞講演

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

13:00 ~ 13:30

[S13_1_01(受賞講演)]

マイクロ流路を駆使した迅速センサ技術と社会実装に向けた展開

○渕脇 雄介[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 13:30 ~ 14:15 S13(講義棟0032)

セッション01一般

座長:水口 仁志(徳島大学)

13:30 ~ 13:45

[S13_1_02(一般講演)]

質量分析と電気化学を組み合わせた汗分析技術

○竹村 謙信[1]、朱 彦北[1]、渡邉 雄一[1] (1. 国立研究開発法人産業総合技術研究所)

13:45 ~ 14:00

[S13_1_03(一般講演)]

分子インプリントカーボンペーストを用いたヒスタミンセンサチップによる実試料測定

○吉見 靖男[1]、櫻井 日陽[1] (1. 芝浦工業大学)

14:00 ~ 14:15

[S13_1_04(一般講演)]

ヒト血清中バンコマイシン濃度測定のために使い捨て型分子インプリントカーボンペーストセンサチップの開発

○吉見 靖男[1]、平田 碧生[1]、三本木 翔瑛[1]、大塚 璃空[1]、外山 滋[1] (1. 芝浦工業大学)

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 14:15 ~ 14:30 S13(講義棟0032)

セッション01学生

座長:水口 仁志(徳島大学)

14:15 ~ 14:30

[S13_1_05(学生講演)]

Chiral Amino Acid Sensing Based on An Organic Field-Effect Transistor Functionalized with Molecularly Imprinted Polymer

○張 亦婧[1] 俊[1]、佐々木 由比[1,2]、小川 潤一[3]、伊藤 英之助[3]、南 豪[1] (1. 東京大学、2. JSTさきがけ、3. 横河電機)

©公益社団法人電気化学会

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 15:30 S13(講義棟0032)

セッション02学生

座長:南 豪(東京大学)

14:30 ~ 14:45

[S13_1_06(学生講演)]

Novel Green Electrochemical Approach for Magnetic MOF-Based Sensors Detecting Dual miRNAs

○Faizan Muhammad[1]、Liu Chi-Hsien[1]、Javed Mohsin[2] (1. Chang Gung University, Taiwan、2. University of Management and Technology (UMT))

14:45 ~ 15:00

[S13_1_07(学生講演)]

Development of Taste Sensor with Lipid/Polymer Membranes for Detection of Beta Lactam Antibiotic Using Surface Modification

○Jiang Ziyi[1]、Zhao Zeyu[1]、Kimura Shunsuke[2]、Onodera Takeshi[1]、Uchida Takahiro[2]、Toko Kiyoshi[2] (1. Kyushu University、2. Nakamura Gakuen University)

15:00 ~ 15:15

[S13_1_08(学生講演)]

画像情報を用いた微生物検査システムの基盤構築に向けたコロニーフィンガープリント法の開発

○多胡 光[1]、染谷 拓海[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、吉野 知子[1]、松永 是[1]、田中 剛[1] (1. 東京農工大院工、2. 株式会社Malcom)

15:15 ~ 15:30

[S13_1_09(学生講演)]

電気浸透流制御によるナノピペットを用いた動物細胞への微量物質導入

○篠原 尚人[1]、赤坂 薫子[1]、田中 剛[1]、吉野 知子[1] (1. 東京農工大院工)

©公益社団法人電気化学会

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 15:30 ~ 16:30 S13(講義棟0032)

セッション03一般

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

15:30 ~ 15:45

[S13_1_10(一般講演)]

マウス脾細胞から非標識でB細胞を選択的にアレイ化する手法の開発

○磯﨑 勇志[1,2]、酒井 健登[1]、小西 香純[3]、鈴木 雅登[1,2]、安川 智之[1,2] (1. 兵庫県立大学大学院　理学研究科、2. 兵庫県立大学先端医療工学研究所、3. 兵庫県立大学理学部)

15:45 ~ 16:00

[S13_1_11(一般講演)]

トラックエッチ膜二重電極検出器を搭載した微小透析/細管HPLCによるマウス脳内ドーパミンのin vivo測定

○水口 仁志[1]、小川 起人[1]、次田 宗平[1]、鳥井 優花[1]、岩本 緋天[2]、桑原 和彦[2]、竹内 政樹[2]、飯山 真充[3]、高柳 俊夫[1]、笠原 二郎[2] (1. 徳島大院理工、2. 徳島大薬、3. 野村マイクロサイエンス)

16:00 ~ 16:15

[S13_1_12(一般講演)]

シグナリングDNAアレイによる簡易・迅速な微生物検出法の開発

○平川 祐子[1,2]、青木 秀年[1]、村上 英一[1]、前村 知佳[1,2]、田口 朋之[1]、吉野 知子[2]、田中 剛[2] (1. 横河電機株式会社、2. 東京農工大院工)

16:15 ~ 16:30

[S13_1_13(一般講演)]

OHラジカル検出シート

○細川 鉄平[1]、稲里 幸子[1]、藤内 謙光[2] (1. パナソニックホールディングス株式会社、2. 大阪大学)

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 16:30 ~ 17:15 S13(講義棟0032)

セッション04学生

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)

16:30 ~ 16:45

[S13_1_14(学生講演)]

酸化グラフェン膜およびMOF触媒を用いた電気化学式ガスセンサの開発

○山口 真奈[1]、高瀬 亜美[1]、Ahmad Sohail[2]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[2] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学)

16:45 ~ 17:00

[S13_1_15(学生講演)]

WO_3-Enhanced SnO_2 Nanoparticle Gas Sensors with Superior Sensitivity and Selectivity

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

17:00 ~ 17:15

[S13_1_16(学生講演)]

四元系Ga-In-Sn-Znアモルファス酸化物ナノ粒子のアセトンガス検知特性

○城野 由羽[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[2] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学)

©公益社団法人電気化学会

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 17:15 ~ 17:30 S13(講義棟0032)

セッション04一般

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)

17:15 ~ 17:30

[S13_1_17(一般講演)]

微量冷媒ガス検出用半導体ガスセンサに向けた触媒材料の検討

上田 尚之[1]、〇末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S16(11号館1113)

セッション1(一般講演・学生講演)

座長:葛目 陽義(山梨大学)

9:00 ~ 9:15

[S16_1_01(一般講演)]

セリウム種により修飾したPt単結晶電極における硫黄の酸化分解

〇諸岡 哲朗[1]、中西 卓也[1]、増田 卓也[1] (1. 物質・材料研究機構)

9:15 ~ 9:30

[S16_1_02(学生講演)]

電気化学-光電子分光法によるPt/C実用触媒の酸化過程における化学状態分析

〇伊藤 智範[1]、三谷 健人[1]、脇坂 暢[1] (1. 富山県立大学)

9:30 ~ 9:45

[S16_1_03(一般講演)]

低振動数領域の表面増強ラマン散乱で観た電極表面の水素結合状態におけるpH依存性

〇池田 勝佳[1] (1. 名古屋工業大学)

9:45 ~ 10:00

[S16_1_04(学生講演)]

NbドープTiO_2単結晶電極の表面吸着種と酸素還元反応の相関

〇小林 美樹[1]、中村 将志[2]、星 永宏[2] (1. 千葉大学大学院融合理工学府、2. 千葉大学大学院工学研究院)

©公益社団法人電気化学会

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S16(11号館1113)

セッション2(一般講演・学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

10:00 ~ 10:15

[S16_1_05(学生講演)]

ラマン分光法による水電解反応中のNi金属界面動態の解明

〇鈴木 晃洋[1]、葛目 陽義[1] (1. 山梨大学)

10:15 ~ 10:30

[S16_1_06(学生講演)]

アニオン交換膜型水電解におけるNi系触媒の表面酸化膜評価

〇鈴木 鮎実[1]、鈴木 晃洋[1]、葛目 陽義[1] (1. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター)

10:30 ~ 10:45

[S16_1_07(一般講演)]

アルカリ性電解液におけるRu修飾Pt単結晶基本指数面上の水素発生反応

〇久米田 友明[1]、坂牛 健[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

10:45 ~ 11:00

[S16_1_08(学生講演)]

電位サイクル負荷下におけるIrO_2単結晶薄膜モデル電極の安定性

〇岡山 雄飛[1]、吉永 智翔[2]、楢木 奈緒美[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] (1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学工学部)

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 11:45 S16(11号館1113)

セッション3(一般講演・学生講演)

座長:轟 直人(東北大学)

11:00 ~ 11:15

[S16_1_09(一般講演)]

NiFe酸素発生触媒電極における*in-situ* Raman振動分光イメージング計測

土本 兼廣[1]、米山 伸二[1]、板谷 昌輝[2]、〇福島 知宏[2,3]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JSTさきがけ)

11:15 ~ 11:30

[S16_1_10(学生講演)]

異種金属を修飾したNi単結晶電極の酸素発生反応

〇加藤 篤英[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大院工)

11:30 ~ 11:45

[S16_1_11(一般講演)]

アルカリ水電解利用に向けた液相法により調製したNi系電極の電気化学特性評価

〇南本 大穂[1]、富樫 礼[1]、石躍 咲衣[1]、水畑 穣[1] (1. 神戸大学)

©公益社団法人電気化学会

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S16(11号館1113)

セッション4(一般講演・学生講演)

座長:今西 哲士(大阪大学)

13:00 ~ 13:15

[S16_1_12(学生講演)]

COをプローブとしたin-situ SEIRASによる光電極からPt助触媒表面への励起キャリア移動観測

○義永 悠人[1]、芦村 秀[1]、小中 玲弥[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

13:15 ~ 13:30

[S16_1_13(学生講演)]

SEIRAS測定用の無電解Ptめっき電極作製条件の最適化

○神林 要太[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1]、大澤 雅俊[1,2] (1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学)

13:30 ~ 13:45

[S16_1_14(一般講演)]

微分電気化学質量分析法を用いた芳香族炭化水素の電解水素付加反応のその場解析

○脇坂 暢[1]、田中 優成[1]、井上 光浩[2]、阿部 孝之[2] (1. 富山県立大学、2. 富山大学)

13:45 ~ 14:00

[S16_1_15(学生講演)]

Pt単結晶電極上におけるToluene還元反応の活性サイト評価

○田中 駿乃介[1]、竹下 彩乃[2]、三須 義竜[2]、三好 康太[2]、高野 香織[2]、松岡 孝司[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大院工、2. ENEOS)

©公益社団法人電気化学会

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S16(11号館1113)

セッション5(一般講演・学生講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)

14:00 ~ 14:15

[S16_1_16(学生講演)]

Ru修飾したPt単結晶電極およびPt修飾したRu単結晶電極におけるToluene還元反応

○菅谷 哲司[1]、田中 駿乃介[1]、竹下 彩乃[2]、三須 義竜[2]、三好 康太[2]、高野 香織[2]、松岡 孝司[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1]
(1. 千葉大院工、2. ENEOS)

14:15 ~ 14:30

[S16_1_17(一般講演)]

イオン液体中におけるAu(111)上でのBi UPD反応のイオン液体組成依存性

○田村 和久[1] (1. 日本原子力研究開発機構)

14:30 ~ 14:45

[S16_1_18(学生講演)]

ポーラスシリカ細孔中におけるイオン液体挙動と電位応答性

○相武 旺佑[1]、藤平 佳伸、小田 奈緒子、福井 賢一[1]、今西 哲士[1] (1. 大阪大学)

14:45 ~ 15:00

[S16_1_19(学生講演)]

Au電極面上に形成したナノディンプル構造内におけるイオン液体の電位応答挙動

○吉田 龍[1]、宇野 弘樹[1]、福井 賢一[1]、今西 哲士[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:15 S16(11号館1113)

セッション6(一般講演・学生講演)

座長:加藤 優(北海道大学)

15:15 ~ 15:30

[S16_1_20(一般講演)]

ルテニウム三核クラスターと種々の架橋配位子によるナノ構造形成

井上 碧[1]、阿部 正明[2]、〇吉本 惣一郎[1] (1. 熊本大学、2. 兵庫県立大学)

15:30 ~ 15:45

[S16_1_21(学生講演)]

トリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体の２次元単分子膜の形成とその液中AFM観察

〇豊島 啓太[1]、岡 大輝[2]、平田 海斗[3]、福間 剛士[2]、吉本 惣一郎[1] (1. 熊本大学、2. 金沢大学、3. 名古屋大学)

15:45 ~ 16:00

[S16_1_22(学生講演)]

テトラアルキルアンモニウムカチオン水溶液中でのCO_2電解によるC_{2+}生成とその反応メカニズム解析

〇栗原 諒[1]、名木田 海都[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学)

16:00 ~ 16:15

[S16_1_23(学生講演)]

触媒層の粒子間空隙がガス状CO_2電解反応の電流密度に与える影響

〇井上 明哲[1]、中曽根 空[1]、吉田 遼太郎[1]、中畑 祥子[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:15 S16(11号館1113)

セッション7(一般講演・学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

16:15 ~ 16:30

[S16_1_24(学生講演)]

スパッタリングを用いたCu-Ag合金触媒担持ガス拡散電極の作製とそのCO_2還元活性

○山田 拓哉[1]、岩瀬 和至[1]、轟 直人[2]、本間 格[1] (1. 東北大多元研、2. 東北大院環境)

16:30 ~ 16:45

[S16_1_25(学生講演)]

4元合金ナノ粒子電極触媒の亜酸化窒素還元活性

○鈴木 幸四郎[1]、河村 弥季[1]、加藤 優[2]、八木 一三[2] (1. 北海道大学 大学院環境科学院、2. 北海道大学 大学院地球環境科学研究院)

16:45 ~ 17:00

[S16_1_26(学生講演)]

High Turnover Frequency in the Electrocatalytic Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen on a Binuclear Copper Complex

○馬 正威[1]、加藤 優[2]、八木 一三[2] (1. 北海道大学 大学院環境科学院、2. 北海道大学 大学院地球環境科学研究院)

17:00 ~ 17:15

[S16_1_27(一般講演)]

亜酸化銅電極を用いた硝酸イオン還元における露出結晶面の影響

○高嶋 敏宏[1]、持田 匠[1]、菅又 魁人[1]、入江 寛[1] (1. 山梨大学)

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 13:45 S18(11号館1112)

特別講演１

座長:佐藤 縁(産業技術総合研究所)

13:00 ~ 13:45

[S18_1_01(特別講演)]

長期エネルギー貯蔵システム（LDES）を取り巻く市場環境

○土谷 大[1] (1. McKinsey & Company)

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:45 ~ 14:30 S18(11号館1112)

特別講演2

座長:佐藤 縁(産業技術総合研究所)

13:45 ~ 14:30

[S18_1_02(特別講演)]

液化空気エネルギー貯蔵設備(LAES)のご紹介

○中村 駿介[1] (1. 住友重機械工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 15:15 S18(11号館1112)

特別講演3

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)

14:30 ~ 15:15

[S18_1_03(特別講演)]

LDES用途で活躍するレドックスフロー電池

〇寒野 毅[1] (1. 住友電気工業株式会社)

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:00 S18(11号館1112)

特別講演4

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)

15:15 ~ 16:00

[S18_1_04(特別講演)]

普及が急がれる我が国の蓄電システムの動向と課題

〇田中 晃司[1] (1. 東京電力エナジーパートナー(株))

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 16:15 S18(11号館1112)

休憩

16:00 ~ 16:15

[1S18-1600-1add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:15 S18(11号館1112)

一般講演

座長:石飛 宏和(明治大学)、森内 清晃(住友電気工業株式会社)

16:15 ~ 16:30

[S18_1_05(一般講演)]

アントラキノン系レドックスフロー電池における側鎖の置換基効果

〇岡澤 厚[1]、川口 桃佳[1]、川合 航右[1]、大久保 將史[1] (1. 早稲田大学)

16:30 ~ 16:45

[S18_1_06(一般講演)]

溶媒・対イオンの組み合わせが鉄系熱再生型フロー電池の起電力に及ぼす影響

〇松井 陽平[1]、前田 有輝[1]、河瀬 誠[1] (1. 一般財団法人　電力中央研究所)

16:45 ~ 17:00

[S18_1_07(一般講演)]

フロー電池負極電解液用の鉄錯体活物質の提案

〇宮川 成人[1]、石飛 宏和[2] (1. （株）村田製作所、2. 明治大学)

17:00 ~ 17:15

[S18_1_08(一般講演)]

大気圧プラズマグラフト重合により作製したイオン交換膜の物性およびレドックスフロー電池特性

〇石飛 宏和[1]、小幡 隆亮[2]、杉浦 響也[3]、大橋 秀伯[3]、中川 紳好[2] (1. 明治大学、2. 群馬大学、3. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　3. 材料・デバイス

2025年3月18日(火) 9:15 ~ 10:15 G1234(講義棟0024)

セッション１（G3学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

9:15 ~ 9:30

[G3_1_01(学生講演)]

セルロースナノファイバーを利用したフレキシブル全固体電池開発の検討

○日野 海登[1]、東 翔太[1,2]、谷 遼太郎[3]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大理工、2. 東京高専、3. 横河バイオフロンティア(株))

9:30 ~ 9:45

[G3_1_02(学生講演)]

Ga系液体金属複合化イオンゲルを用いた伸縮性$LiFePO_4$電極の調製

Preparation of stretchable $LiFePO_4$ electrodes consisting of Ga-based liquid metals and ion gels

○深尾 優真[1]、藤本 ひかる[1]、神頭 萌果[1]、宇佐美 夏香[1]、渡邉 正義[2]、太田 裕貴[1]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS)

9:45 ~ 10:00

[G3_1_03(学生講演)]

人工抗体を有する電気化学標識を用いた細菌センシング

○津田 新太郎[1]、中尾 彰宏[1]、板垣 賢広[1]、椎木 宏[1] (1. 大阪公立大学)

10:00 ~ 10:15

[G3_1_04(学生講演)]

プロトン導電性酸化グラフェン膜型反応器による一置換ベンゼンの重水素標識

○高瀬 亜美[1]、山口 真奈[1]、Ahmad Sohail[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[2] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学)

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 10:15 ~ 11:00 G1234(講義棟0024)

セッション２（G1学生講演）

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

10:15 ~ 10:30

[G1_1_01(学生講演)]

酸化性溶液中における鉄の腐食電位の自発的振動現象

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

10:30 ~ 10:45

[G1_1_02(学生講演)]

電気化学的手法を用いたアルカリ度センサの開発

○北澤 啓[1]、岡崎 慎司[1] (1. 横浜国立大学)

10:45 ~ 11:00

[G1_1_03(学生講演)]

$CaCl_2$-$ZnCl_2$二元系水和物融液中の水の挙動に関する定量的研究

○徐 竟超[1]、松浪 温人[1]、南本 大穂[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1] (1. 神戸大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 G1234(講義棟0024)

セッション３（G1学生講演）

座長:岡崎 慎司(横浜国立大学)

11:00 ~ 11:15

[G1_1_04(学生講演)]

白金サブナノ粒子のサイズ制御と担体設計による高活性酸素還元触媒の開発

〇小林 真由[1]、中村　拓篤[1]、森合 達也[1]、今岡　享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東京科学大・化生研)

11:15 ~ 11:30

[G1_1_05(学生講演)]

貴金属サブナノ粒子の酸素還元活性と合金化効果

〇中村 拓篤[1]、小林 真由[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 科学大化生研)

11:30 ~ 11:45

[G1_1_06(学生講演)]

Zr酸化物薄膜への窒素添加が酸性溶液中の酸素還元反応の電気化学特性に与える影響

〇鍵野 甲一良[1]、片平 響[2]、永井 崇昭[3]、松澤 幸一[4]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3] (1. 横浜国大 理工学部、2. 横浜国大 大学院理工学府、3. 横浜国大IAS、4. 横浜国大院工)

11:45 ~ 12:00

[G1_1_07(学生講演)]

回転電極法により得られる酸性溶液中の白金上での酸素還元電流－電位曲線の触媒過程を考慮した解析法の検討

〇吉田 駿平[1]、松澤 幸一[1]、永井 崇昭[1]、門田 隆二[1]、横山 悠子[2]、加納 健司[2]、石原 顕光[1] (1. 横浜国立大学、2. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 G1234(講義棟0024)

セッション４（G1一般講演）

座長:水畑 穣(神戸大学)

13:00 ~ 13:15

[G1_1_08(一般講演)]

新規な電気化学インピーダンス図示法の提案と特徴の検討

〇城間 純[1]、倉谷 健太郎[1] (1. 産業技術総合研究所)

13:15 ~ 13:30

[G1_1_09(一般講演)]

4電極式セルによる細孔内イオン輸送挙動評価法と合剤電極の電子伝導度との関係

〇片倉 誠士[1]、竹内 圭祐[1]、福塚 友和[1] (1. 名古屋大学)

13:30 ~ 13:45

[G1_1_10(一般講演)]

液液分配を用いた一電子還元状態におけるビオロゲン化合物の疎水性評価

〇中西 瑳与子[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] (1. 京都大学大学院農学研究科)

13:45 ~ 14:00

[G1_1_11(一般講演)]

電極触媒反応ネットワークの寿命に関する理論解析

〇小松 弘和[1]、大岡 英史[2]、中村 龍平[2]、望月 敦史[3] (1. 近畿大学 工学部、2. 理化学研究所 環境資源科学研究センター、3. 京都大学 医生物学研究所)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 G1234(講義棟0024)

セッション５（G1一般講演）

座長:片倉 誠士(名古屋大学)

14:00 ~ 14:15

[G1_1_12(一般講演)]

有限要素シミュレーションによるCO_2電解に与える影響の基礎的検討

○野稲 啓二[1]、向山 義治[2]、定塚 哲也[1]、松田 敏彦[1] (1. 株式会社KRI、2. 東京電機大学)

14:15 ~ 14:30

[G1_1_13(一般講演)]

イオン液体塩橋を具有する電池のポテンショメトリーによる酢酸の p*K*a 測定

○垣内 隆[1,2]、青山 稜[1]、安茂 千晴[1]、久保本 猛[1]、片桐 幸輔[1]、山本 雅博[1] (1. 甲南大学、2. pH計測科学ラボラトリー)

14:30 ~ 14:45

[G1_1_14(一般講演)]

近赤外および核磁気共鳴分光法における各種リチウム塩中のホフマイスター系列に沿った非検出水分子のアニオン種依存性

○水畑 穣[1]、徐 竟超[1]、高 瑛徹[1]、高寄 慎也[1]、牧 秀志[1]、南本 大穂[1] (1. 神戸大学)

14:45 ~ 15:00

[G1_1_15(一般講演)]

モンテカルロ法とニューラルネットワーク力場によるLTOの電位プロファイルシミュレーションと電気化学反応の熱力学

○清林 哲[1]、多田 幸平[2]、尾崎 弘幸[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学)

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　4. その他

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 15:45 G1234(講義棟0024)

セッション６（G4一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

15:00 ~ 15:15

[G4_1_01(一般講演)]

リチウムイオン電池における負極―電解質界面の解析

○井本 文裕[1]、GAVARTIN Jacob[2]、森里 嗣生[1] (1. シュレーディンガー株式会社、2. Schrödinger Inc.)

15:15 ~ 15:30

[G4_1_02(一般講演)]

CeO_2表面における電場誘起プロトン伝導の機械学習分子動力学シミュレーション

○久間 馨[1]、ヴァラデスウェルタ ヘラルド[1]、古山 通久[1] (1. 信州大学)

15:30 ~ 15:45

[G4_1_03(一般講演)]

アノード溶解により調整したAuイオンを用いたナノ粒子の合成と機能化

○小澤 真一郎[1]、北郷 萌[1]、松本 龍征[1]、竹﨑 陽也[1] (1. 防衛大学校)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　4. その他

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 16:15 G1234(講義棟0024)

セッション７（G4学生講演）

座長:上野 和英(横浜国立大)

16:00 ~ 16:15

[G4_1_04(学生講演)]

水素ガス循環型燃料電池による軽水素濃縮

○名合 虎之介[1]、上田 幹人[1]、松島 永佳[1] (1. 北海道大学)

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　2. 電気化学応用

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:00 G1234(講義棟0024)

セッション８（G2一般講演）

座長:上野 和英(横浜国立大)

16:15 ~ 16:30

[G2_1_01(一般講演)]

バイポテンショスタット型クーロメトリー法による遊離残留塩素と結合残留塩素の同時分析

○藤田 昌司[1]、高木 靖浩[1]、末田 將嚴[1]、有田 京夏[1]、鏡畑 衣里[1] (1. (株)イーシーフロンティア)

16:30 ~ 16:45

[G2_1_02(一般講演)]

多環芳香族炭化水素のラジカルアニオンを用いたPTFE表面の表面処理後の銅の無電解めっき

○石松 亮一[1]、長島 新[1]、河嶋 渉吾[1] (1. 福井大学)

16:45 ~ 17:00

[G2_1_03(一般講演)]

アニオン種とｐHを変えた粘土分散液の導電性

○伊藤 智博[1]、佐々木 渉太[1]、秋葉 章太[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　2. 電気化学応用

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 G1234(講義棟0024)

セッション９（G2学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

17:00 ~ 17:15

[G2_1_04(学生講演)]

粘土分散液による炭素粒子間接触抵抗のインピーダンスによる評価

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

17:15 ~ 17:30

[G2_1_05(学生講演)]

CO_2雰囲気下でのキノン類の電気化学特性における支持電解質の検討

〇阿部 有紗[1]、藤澤 拓真[1]、渡邉 正義[1,2]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

17:30 ~ 17:45

[G2_1_06(学生講演)]

原子サイズ金/ポリアニリン誘導体複合材料の作製とその電極触媒特性評価

〇岡本 奎祐[1]、栗岡 智行[1]、Tso-Fu Mark Chang[1]、曽根 正人[1] (1. 東京科学大学　総合研究院)

17:45 ~ 18:00

[G2_1_07(学生講演)]

リチウム空気電池の正極反応機構の解明に向けた正極生成物のオペランド追跡

〇前田 和乃[1]、青木 誠[1]、Dilixiati Dilinigeer[1]、寄田 明日美[1]、近藤 敏啓[1] (1. お茶大院)

©公益社団法人電気化学会

2025年3月19日(水)

各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026) | 記念講演

2025年3月19日(水) 13:30 ~ 14:15 各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026)

編集委員会企画講演

座長:水畑 穣(神戸大学)

13:30 ~ 14:15

[EC_2_01(編集委員会企画講演)]

オープンアクセス、オープンサイエンス時代の日本の学術誌と学会の展望

○林 和弘[1] (1. 文部科学省科学技術・学術政策研究所)

各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026) | 記念講演

2025年3月19日(水) 14:30 ~ 16:45 各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026)

各賞表彰・受賞講演・記念講演

座長:雨澤 浩史(東北大学)

14:30 ~ 15:15

[2AW02-03-1add]

授賞式・表彰

15:15 ~ 15:20

[2AW02-03-2add]

休憩

15:20 ~ 16:00

[AW_2_01(学会賞受賞講演)]

カーボンニュートラルを目指した人工光合成型光触媒の開発

○工藤 昭彦[1] (1. 東京理科大学)

16:00 ~ 16:05

[2AW02-03-4add]

休憩

16:05 ~ 16:45

[AW_2_02(加藤記念講演)]

蓄電池における電極設計の考え方：材料科学、電気化学、粉体工学、化学工学の融合

○金村 聖志[1] (1. 東京都立大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月19日(水) 9:15 ~ 10:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:北野　翔(北海道大額)

9:15 ~ 9:30

[S2_2_01(学生講演)]

Pt-希土類合金の合成と酸素還元反応への適用

○平山 勇哉[1]、渡邉 和貴[1]、吉水 大志[1]、郡司 孝雄[1] (1. 北九州市立大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_2_02(一般講演)]

新規白金-希土類合金ナノ粒子電極触媒の創出と酸素還元反応特性

○邨次 智[1]、森山 拓海[1]、唯 美津木[1] (1. 名古屋大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_2_03(学生講演)]

ハイブリッド薄膜電析におけるEosinYの酸素還元触媒機構

○中村 天彰[1]、池田 康太[1]、森永 遼音[1]、原田 祐弥[1]、吉田 司[1] (1. 山形大学)

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:神谷 和秀(大阪大学)

10:00 ~ 10:15

[S2_2_04(学生講演)]

金属フタロシアニン重縮合オリゴマー修飾カーボンブラックの作製とその酸素還元触媒機能

○福島 良菜[1]、角 克哉[1]、西山 勝彦[2] (1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部)

10:15 ~ 10:30

[S2_2_05(一般講演)]

フラクタル構造を有する高比表面積ニッケル薄膜の電解析出と水素発生触媒機能

○原田 祐弥[1]、Hua Qi[2]、Harris Lauren[2]、吉田 司[1]、Gewirth Andrew[2] (1. 山形大学、2. イリノイ大学アーバナシャンペーン校)

10:30 ~ 10:45

[S2_2_06(学生講演)]

ニッケル電析膜の表面形態制御と水電解触媒活性評価

○森永 遼音[1]、原田 祐弥[1]、中村 天彰[1]、吉田 司[1] (1. 山形大学)

10:45 ~ 11:00

[S2_2_07(一般講演)]

Ir/WS2触媒の複合界面に生成したチオ硫酸種による水素発生反応の促進

○北野 翔[1]、田鎖 玲子[1]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 12:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(4)

座長:松本 太(神奈川大学)

11:00 ~ 12:00

[S2_2_08(受賞講演)]

活性酸素の高濃度生成反応の発見および曝露プロセスの確立と Radical Vapor Reactorの実用化

○春山 哲也[1] (1. 九州工業大学)

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:30 S3(講義棟0035)

セッション８（一般講演・学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)、亀山 達矢(名古屋大学)

9:00 ~ 9:15

[S3_2_01(一般講演)]

新additive構造設計とadditiveによる錫系ペロブスカイト太陽電池の効率向上

○早瀬 修二[1]、Liang Wang[1] (1. 電気通信大学)

9:15 ~ 9:30

[S3_2_02(学生講演)]

Understanding The Formation of $AgBiS_2$ NCs to Boost Performance of Optoelectronic and Energy Storage Devices

○Mawaddah Fidya[1]、Suhendar Dadan[1]、Tanaka Yuta[1]、Bisri Satria [1] (1. 東京農工大学)

9:30 ~ 9:45

[S3_2_03(学生講演)]

色素増感太陽電池における酸化状態色素の還元に対する色素の側鎖構造の影響

○河上 修大[1]、小林 竜成[1]、西井 良典[1]、森 正悟[1] (1. 信州大学)

9:45 ~ 10:00

[S3_2_04(学生講演)]

電解重合法による異種ポリチオフェン階層構造膜の作製と有機薄膜太陽電池への応用

○神戸 健吾[1]、奥 健夫[2]、秋山 毅[2] (1. 滋賀県立大学大学院、2. 滋賀県立大学)

10:00 ~ 10:15

[S3_2_05(学生講演)]

二重シェル構造形成によるAg_3AuS_2@InS_x@ZnS量子ドットの近赤外発光特性の改善

○林 陽奈子[1]、長谷川 万里子[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、佐藤 弘規[2]、大嶋 優輔[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 田中貴金属工業株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S3_2_06(一般講演)]

真空蒸着による配向分極薄膜の作製と有機半導体デバイスへの応用

○田中 正樹[1]、杉本 鈴奈[1]、中村 暢文[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月19日(水) 10:45 ~ 11:30 S3(講義棟0035)

セッション９（一般講演・学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)

10:45 ~ 11:00

[S3_2_07(学生講演)]

MnドープしたAg-Ga-Zn-S量子ドットの化学合成とその発光特性の組成依存性

〇坂井 智哉[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 大阪大学大学院工学研究科)

11:00 ~ 11:15

[S3_2_08(学生講演)]

ペロブスカイト構造を有する$BaZrS_3$ナノ粒子の液相合成法の開発

〇平井 功太[1]、浅井 健一郎[1]、上松 太郎[1]、木本 祥紀[2]、加藤 拓也[2]、中村 浩昭[2]、蟹江 澄志[3]、松原 正樹[3] (1. 大阪大学、2. 出光興産株式会社、3. 東北大学)

11:15 ~ 11:30

[S3_2_09(一般講演)]

$AgIn_xGa_{1-x}S_2$量子ドットにおけるGaS_yシェル形成反応の制御と前駆錯体の検討

〇上松 太郎[1]、佐伯 優衣[1]、市川 聡[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月19日(水) 11:30 ~ 12:00 S3(講義棟0035)

セッション１０（受賞講演）

座長:鳥本 司(名古屋大学)

11:30 ~ 12:00

[S3_2_10(受賞講演)]

【Honda-Fujishima Prize受賞講演】
可視～近赤外光に応答する半導体粉末光触媒・光電極の開発

〇影島 洋介[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月19日(水) 10:15 ~ 11:15 S4(11号館1111)

セッション８（学生・一般講演４）

座長:清水 章弘(大阪大学)

10:15 ~ 10:30

[S4_2_01(学生講演)]

Electrochemical aromatic C–H iodination of polystyrene

〇王 思懿[1]、谷口 晃平[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_2_02(学生講演)]

電解発生酸を用いた含フッ素共有結合性有機構造体薄膜の作製と結晶化制御

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

10:45 ~ 11:00

[S4_2_03(学生講演)]

流動電位に基づく無給電電解反応プロセスを用いたフラン誘導体の電子触媒的分子変換の検討

〇三小田 洋之[1]、岩井 優[1]、佐藤 宏亮[1]、長谷川 丈二[2]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学、2. 名古屋大学)

11:00 ~ 11:15

[S4_2_04(学生講演)]

パークロロエチレンによる汚染地下水の浄化を志向した脱塩素化触媒ビタミンB_{12}による電解処理技術の開発

〇佐々木 海斗[1]、三原 洋一[2]、伊藤 浩[2]、善如寺 唯[2]、今井 那大[2]、嶌越 恒[1] (1. 九州大学、2. 東急建設(株))

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S4(11号館1111)

セッション９（特別講演４）

座長:嶌越 恒(九州大学)

11:15 ~ 12:00

[S4_2_05(特別講演)]

フラビン触媒のレドックス機能を活用した酸素酸化反応の開発

〇飯田 拡基[1] (1. 島根大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 11:15 S5(講義棟0031)

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」

座長:舟橋 久景(広島大学)、長峯 邦明(山形大学)

9:00 ~ 9:30

[S5_2_01(特別講演)]

微生物の電気化学的応用を目指した細胞膜透過モデルの開発

○北隅 優希[1] (1. 京都大学)

9:30 ~ 10:00

[S5_2_02(特別講演)]

生物模倣分子触媒の開発と環境発電・センシング

○阿部 博弥[1] (1. 東北大学)

10:00 ~ 10:30

[S5_2_03(特別講演)]

ナノ繊維摩擦帯電発電とそのバイオセンシングへの応用

○坂元 博昭[1]、Duo Hao[1]、Wang Haitao[2] (1. 福井大学、2. 名古屋大学)

10:30 ~ 11:00

[S5_2_04(特別講演)]

ピロロキノリンキノン依存性脱水素酵素の機能と電気化学

○武田 康太[1] (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

11:00 ~ 11:15

[S5_2_05(一般講演)]

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」総合討論

○長峯 邦明[1]、舟橋 久景[2] (1. 山形大学、2. 広島大学)

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S5(講義棟0031)

温故知新セミナー

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

11:15 ~ 11:45

[S5_2_06(特別講演)]

イオン液体と生物工学研究

○大野 弘幸[1] (1. 東京農工大学)

11:45 ~ 12:00

[S5_2_07(一般講演)]

温故知新セミナー 企画趣旨説明と質疑応答

○藤田 恭子[1] (1. 東京薬科大学)

©公益社団法人電気化学会

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S6(講義棟0012)

（セッション８）学生講演・一般講演

座長:山本 貴之(京都大学)

10:00 ~ 10:15

[S6_2_01(学生講演)]

低粘性ホスホニウムイオン液体電解質中におけるLIB負極特性の評価

〇縄手 祥希[1]、木田 澪[1]、松本 充央[1]、井上 陽太郎[2]、吉井 一記[3]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[4]、山田 裕久[1] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪産業技術研究所、3. 産業技術総合研究所、4. 和歌山工業高等専門学校)

10:15 ~ 10:30

[S6_2_02(一般講演)]

環状ウレア骨格を側鎖に持つホスホニウム型イオン液体の合成と物理化学的特性

〇菊地 聖也[1]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[2] (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校)

10:30 ~ 10:45

[S6_2_03(一般講演)]

イオン液体の液液二相系の界面構造研究

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

10:45 ~ 11:00

[S6_2_04(一般講演)]

Sn電析進行下におけるイオン液体／電極界面構造の表面増強赤外観測

〇本林 健太[1]、間瀬 智大[1]、池田 勝佳[1] (1. 名古屋工業大学)

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 11:30 S6(講義棟0012)

（セッション９）特別講演

座長:上田 幹人(北海道大学)

11:00 ~ 11:30

[S6_2_05(特別講演)]

溶融塩電解を利用した新規金属製錬とカーボンニュートラル技術

〇朱 鴻民[1] (1. 東北大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S7(講義棟0013)

セッション9

座長:八代 圭司(島根大学)

9:00 ~ 9:15

[S7_2_01(一般講演)]

水により加速される固相反応

○戸田 健司[1] (1. 新潟大学)

9:15 ~ 9:30

[S7_2_02(一般講演)]

臭化タリウム（I）の電気化学的な分極挙動に対する電圧印加条件の影響

○田代 啓悟[1]、杉浦 楓太[1]、冨田 靖正[1] (1. 静岡大)

9:30 ~ 9:45

[S7_2_03(一般講演)]

固体酸化物形燃料電池の集電層が出力密度や分極抵抗に及ぼす影響

○鷲見 裕史[1]、島田 寛之[1]、山口 祐貴[1]、藤岡 正弥[1]、百相 瑞貴[1]、佐藤 一永[2]、山口 実奈[2]、Riyan Budiman[2]、川田 達也[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 東北大学)

9:45 ~ 10:00

[S7_2_04(学生講演)]

固体電解質と半導体の固固界面における電気二重層効果の評価

○柴田 馨[1,2]、武井 俊朗[1]、並木 航[1]、西岡 大貴[1]、寺部 一弥[1]、土屋 敬志[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S7(講義棟0013)

セッション10

座長:折笠 有基(立命館大学)

10:00 ~ 10:15

[S7_2_05(学生講演)]

全固体Mgイオン電池の正極面接合性の向上に向けたOIPCの適用とメカニズム解明

〇佐藤 崇裕[1]、野口 瑞希[1]、藤田 正博[2]、直井 和子[4]、直井 勝彦[1,3]、岩間 悦郎[1,3] (1. 東京農工大学、2. 上智大学、3. 次世代キャパシタ研究センター、4. (有)ケー・アンド・ダブル)

10:15 ~ 10:30

[S7_2_06(学生講演)]

Li-Y-B-Zr-O系ガラスおよびガラスセラミックスのリチウムイオン伝導性評価

〇柴田 姫芽[1]、藤井 雄太[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2] (1. 北海道大学大学院 総合化学院、2. 北海道大学大学院 工学院)

10:30 ~ 10:45

[S7_2_07(学生講演)]

ハロゲン化物系固体電解質の元素置換と電気化学特性への影響

〇末吉 雄翼[1] (1. 静岡大学大学院)

10:45 ~ 11:00

[S7_2_08(学生講演)]

ハロゲン化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の特性評価

〇北川 樹[1] (1. 静岡大学大学院)

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 11:30 S7(講義棟0013)

セッション11

座長:山本 健太郎(奈良女子大学)

11:00 ~ 11:15

[S7_2_09(学生講演)]

コンポジット正極活物質の全固体電池への応用

〇加藤 壮太郎[1] (1. 静岡大学大学院)

11:15 ~ 11:30

[S7_2_10(一般講演)]

対称構造を持つ酸化物系全固体電池の充放電特性に対する等方圧の影響

渡邉 龍[1]、室井 愛斗[1]、渡邉 海斗[1]、〇井口 史匡[1] (1. 日本大学)

©公益社団法人電気化学会

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 11:30 ~ 12:00 S7(講義棟0013)

特別講演

座長:高村 仁(東北大学)

11:30 ~ 12:00

[S7_2_11(特別講演)]

固体電子論的設計指針に基づく蓄電デバイス材料の高性能化

○山本 健太郎[1] (1. 奈良女子大学)

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S8-1(13号館1341)

セッション9（学生講演・一般講演）

座長:忠永 清治(北海道大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-1_2_01(学生講演)]

High-Temperature All-Solid-State Metal Fluoride Cathodes for Lithium Metal Batteries

○ハチャトリアン シャント[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安倍 武志[1] (1. 京都大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-1_2_02(一般講演)]

全固体LIBにおけるハイニッケルNCM正極の結晶構造変化が電池特性におよぼす影響

○大北 一成[1]、荻原 航[1]、黄　嵩凱[1]、松村 安行[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

9:30 ~ 9:45

[S8-1_2_03(一般講演)]

オペランド透過電子顕微鏡法による$LiNiO_2$–Li_2MnO_3–Li_2SO_4系アモルファスベース正極の充放電メカニズム解析

○野村 優貴[1]、平岡 大幹[2]、本橋 宏大[2]、作田 敦[2]、林 晃敏[2]、山本 和生[1]、平山 司[1] (1. 一般財団法人ファインセラミックスセンター、2. 大阪公立大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-1_2_04(学生講演)]

放射光X線回折を用いた酸化物正極/硫化物電解質界面反応の解析

○李 炎釗[1]、渡邊 健太[1]、清水 啓祐[2]、田村 和久[3]、鈴木 耕太[2]、菅野 了次[2]、平山 雅章[1,2] (1. 東京科学大学　物質理工学院、2. 東京科学大学　科学技術創成研究院、3. 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:45 S8-1(13号館1341)

セッション10（学生講演・一般講演）

座長:野村 優貴(ファインセラミックスセンター)

10:00 ~ 10:15

[S8-1_2_05(学生講演)]

全固体リチウム二次電池用硫化リチウム正極材料の開発

〇水谷 英紀[1]、藤井 雄太[2]、忠永 清治[2]、石原 悠[3]、樋口 弘幸[3]、関口 真弘[3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 出光興産株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S8-1_2_06(一般講演)]

高速・高精度性能予測モデルとAIによる3D電池自動最適化

〇宮本 開任[1] (1. 株式会社豊田中央研究所)

10:30 ~ 10:45

[S8-1_2_07(一般講演)]

先端計測を基にした電池性能シミュレーション技術の研究開発

〇西川 慶[1]、万代 俊彦[1]、永峰 政幸[1]、金村 聖志[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 東京都立大学)

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:45 ~ 11:30 S8-1(13号館1341)

セッション11（学生講演）

座長:内田 悟史(産業技術総合研究所)

10:45 ~ 11:00

[S8-1_2_08(学生講演)]

高周波数電気化学インピーダンス測定を可能にする治具の開発

〇藤井 雅人[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、志村 重輔[1,2] (1. 東京理科大学、2. 株式会社村田製作所)

11:00 ~ 11:15

[S8-1_2_09(学生講演)]

有限要素法による三電極式セル内の電極の位置ずれがインピーダンススペクトルに与える影響の評価

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

11:15 ~ 11:30

[S8-1_2_10(学生講演)]

周波数領域の複素インピーダンス値を用いた*k*近傍法によるリチウムイオン二次電池の異常検知

〇神田 悠汰[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、志村 重輔[1,2] (1. 東京理科大学、2. 株式会社村田製作所)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S8-2(13号館1331)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:小林 陽(東電ホールディングス)

9:00 ~ 9:15

[S8-2_2_01(一般講演)]

低温作動させたリチウムイオン電池の劣化による発熱特性変化

○岡垣 淳[1]、上田 克[2]、西嶋 駿[2]、河原 洋平[2]、柴田 強[1]、岡田 賢[1]、齋藤 喜康[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 株式会社日立製作所)

9:15 ~ 9:30

[S8-2_2_02(一般講演)]

リチウムイオン電池の内部短絡に影響する金属異物特徴量の検討

○尼崎 新平[1]、加賀 祐介[1]、的場 吉毅[2] (1. 株式会社　日立製作所、2. 株式会社　日立ハイテク)

9:30 ~ 9:45

[S8-2_2_03(一般講演)]

銅集電体の表面状態がLi析出溶解反応に及ぼす影響

○津田 絵里香[1]、村岸 建吾[1]、吉井 一記[2]、栄部 比夏里[2,3]、松本 啓佑[1]、前吉 雄太[2] (1. メック株式会社、2. 産業技術総合研究所、3. 九州大学　先導物質化学研究所)

9:45 ~ 10:00

[S8-2_2_04(学生講演)]

多孔層ポリイミド被覆Cu集電体を用いたリチウム金属の析出溶解特性の改善

○石川 琢翔[1]、柳下 崇[1]、棟方 裕一[1] (1. 都立大都市環境)

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:45 S8-2(13号館1331)

セッション10（一般講演・学生講演）

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

10:00 ~ 10:15

[S8-2_2_05(一般講演)]

カーボネート系電解液を用いたアノードフリー電池のための添加剤の検討

○吉田 瑠那[1]、内田 悟史[1] (1. 産業技術総合研究所)

10:15 ~ 10:30

[S8-2_2_06(学生講演)]

Ionic Liquid Additives Enhance the Deposition and Dissolution Efficiency of Lithium Metal Negative Electrode

○Qiu Jie[1]、Wang Di[1]、Hwang Jinkwang[1]、Matsumoto Kazuhiko[1] (1. 京都大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-2_2_07(学生講演)]

Development of a facile evaluation method for the reversibility of lithium metal deposition/dissolution process

○鄭 乃夫[1]、王 帝[2]、黄 珍光[2]、松本 一彦[2] (1. 京都大学工学部物理工学科、2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:45 ~ 11:30 S8-2(13号館1331)

セッション11（一般講演・学生講演）

座長:渡邊 稔樹(京都大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-2_2_08(一般講演)]

リチウム金属の溶解析出反応における不均質性因子の検証

○鈴木 克俊[1]、川建 裕[1]、Yong Che[1] (1. Enpower Japan株式会社)

11:00 ~ 11:15

[S8-2_2_09(一般講演)]

オペランドNMR計測用高品質セルの開発とデンドライト観測

○後藤 和馬[1]、田上 修[1]、岡橋 亜希子[1]、福島 響生[1] (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-2_2_10(学生講演)]

二種類の電解液を用いたリチウム金属負極パウチセルにおける拘束圧の影響

○辨﨑 佑希[1]、奈良 洋希[1]、門間 聰之[1] (1. 早稲田大学)

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S8-3(13号館1321)

セッション9（学生講演）

座長:大久保 將史(早稲田大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-3_2_01(学生講演)]

Effects of Ca-doping on air stability and electrode performance of P2 type $Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$

○マハパトラ モナリシャ[1]、守谷 洸大[1]、Gossage Zachary T.[1]、Lee Changhee[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (1. Tokyo University Of Science)

9:15 ~ 9:30

[S8-3_2_02(学生講演)]

O3-Na$[Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}]O_2$の合成方法の違いがNa電池正極特性に及ぼす影響

○鳥海 翔[1]、守谷 洸大[1]、李 昌熹[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-3_2_03(学生講演)]

ナトリウムイオン電池用O3型層状酸化物の電気化学特性に影響する各種因子の検討

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

9:45 ~ 10:00

[S8-3_2_04(学生講演)]

Na_xCoO_2結晶多形の合成と実用判断に向けた電池特性比較

○竹村 美香[1]、守谷 洸大[1]、鳥海 翔[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S8-3(13号館1321)

セッション10（学生講演・一般講演）

座長:藪内 直明(横浜国立大学)

10:00 ~ 10:15

[S8-3_2_05(一般講演)]

Na欠損型層状酸化物正極に用いるNa_2CO_3犠牲塩と水系バインダーの複合効果

○李 昌熹[1]、清水 優好[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

10:15 ~ 10:30

[S8-3_2_06(一般講演)]

Mn系酸フッ化物混合正極の多電子大容量化

○岡田 重人[1]、藤原 誠子[1]、伊藤 正人[1] (1. 九州大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-3_2_07(学生講演)]

Operando Mn–およびBi–XAFSによる水和二酸化マンガン正極の充放電メカニズム解析

○小笹 亮平[1]、池澤 篤憲[1]、陶山 博司[2]、松永 朋也[2]、井上 俊彦[2]、岡島 武義[1]、荒井 創[1] (1. 東京科学大学、2. トヨタ自動車株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S8-3_2_08(一般講演)]

アミド結合の特性を活かした長寿命でリサイクルに適した有機二次電池材料の開発

○福間 早紀[1]、佐野 光[1]、山内 萌瑛[2]、安田 佳祐[2]、安藤 尚功[1]、八尾 勝[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 神戸高専)

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 12:00 S8-3(13号館1321)

セッション11（学生講演・一般講演・特別講演）

座長:安部 武志(京都大学)

11:00 ~ 11:15

[S8-3_2_09(学生講演)]

リチウムイオン電池用正極用フッ化物コート材料の開発と適用

○中西 健太[1]、奈須 滉[1]、松井 雅樹[1]、小林 弘明[1] (1. 北海道大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-3_2_10(一般講演)]

5V級スピネル型リチウムニッケルマンガン酸化物の化学組成と充放電挙動

○鈴木 藍[1]、岡 秀亮[1]、牧村 嘉也[1] (1. 株式会社豊田中央研究所)

11:30 ~ 12:00

[S8-3_2_11(特別講演)]

次世代リチウムイオン電池用シリコン負極の開発

○稲葉 稔[1] (1. 同志社大学)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:15 S9-1(講義棟0023)

セッション6(一般・学生講演)

座長:竹口 竜弥(岩手大学)

9:00 ~ 9:15

[S9-1_2_01(一般講演)]

メソポーラスカーボン担持触媒とイオノマーから構成されるPEFCカソード触媒に関する考察

○大門 英夫[1]、黒田　薫仁[1]、山田　康平[1]、眞鍋　準[1]、金　珉暎[1]、岡　佑樹[1]、土井　貴之[1]、井上 秀男[2]、稲葉 稔[1] (1. 同志社大学、2. 石福金属興業)

9:15 ~ 9:30

[S9-1_2_02(学生講演)]

Ni@Pt担持メソポーラスカーボン触媒の開発

○石垣 匠[1]、滝本 大裕[1] (1. 琉球大学)

9:30 ~ 9:45

[S9-1_2_03(学生講演)]

PEFCの高性能化に向けたカーボンメソ細孔構造効果の検討

○古村 洸太[1]、土井 大樹[1]、Yasir Hutapea[1]、林 灯[1] (1. 九州大学)

9:45 ~ 10:00

[S9-1_2_04(一般講演)]

Pt/MPC触媒へのホスホニウム塩含浸効果の検討

○山田 裕久[1]、音成 岬[1]、綱島　克彦[2]、森永 隆志[3]、井上 陽太郎[4] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 鶴岡工業高等専門学校、4. 大阪技術研)

10:00 ~ 10:15

[S9-1_2_05(学生講演)]

マリモカーボンを用いたMEA作製におけるホットプレスの圧力条件と発電性能

○高村 康平[1]、佐野 桃歌[1]、郡司 浩之[1]、江口 美佳[1] (1. 茨城大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月19日(水) 10:15 ~ 11:45 S9-1(講義棟0023)

セッション5(一般・学生講演)

座長:林 灯(九州大学)

10:15 ~ 10:30

[S9-1_2_06(学生講演)]

PEFC用Ti_4O_7-C担体担持カソード触媒のORR活性における熱処理条件の最適化

○住山 瑠基[1]、竹口 竜也[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

10:30 ~ 10:45

[S9-1_2_07(学生講演)]

固体高分子形燃料電池におけるTi_4O_7-C担体担持カソード触媒のPt担持量の最適化

○片桐 和音[1]、竹口 竜弥[1]、GARAVDORJ BATNYAGT[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

10:45 ~ 11:00

[S9-1_2_08(学生講演)]

PEFCカーボンフリー触媒担持体のためのSbドープSnO_2導電性ナノ粒子の電気化学測定における特異なピークの発生メカニズムの解明

○吉山 祐一[1]、福田 剛士[2]、福室 直樹[2]、伊藤 省吾[2] (1. 兵庫県立大学　工学部　機械・材料工学科、2. 兵庫県立大学大学院工学研究科)

11:00 ~ 11:15

[S9-1_2_09(学生講演)]

PEFCのカーボンフリー触媒担持体に向けた導電性SnO_2の共沈-水熱合成

○福田 剛士[1]、吉山 祐一[2]、福室 直樹[1]、伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学　大学院工学研究科、2. 兵庫県立大学　工学部機械･材料工学科)

11:15 ~ 11:30

[S9-1_2_10(一般講演)]

モデル電極法による白金ナノシートのカソード触媒活性評価

○都倉 勇貴[1,2]、滝本 大裕[3]、杉本 渉[1,2,4] (1. 信州大学 アクア・リジェネレーション機構、2. 信州大学 繊維学部、3. 琉球大学 理学部、4. 信州大学 先鋭材料研究所)

11:30 ~ 11:45

[S9-1_2_11(学生講演)]

表面に異種元素蒸着を施したTi酸化物系薄膜が持つ酸性溶液中での半導体特性の基礎検討

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

©公益社団法人電気化学会

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:15 ~ 10:00 S10(11号館1112)

セッション1（学生講演）

座長:沖田 尚久(東京農工大学)

9:15 ~ 9:30

[S10_2_01(学生講演)]

ポーラスアルミナの細孔径と多孔度が導電性高分子固体コンデンサの耐電圧に及ぼす影響

〇安部 匠[1]、Quintero David[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

9:30 ~ 9:45

[S10_2_02(学生講演)]

正極多孔質炭素材料の細孔構造の違いがアルミニウムイオン・ハイブリッドキャパシタ特性に与える影響

〇陳 逸楓[1]、鈴木 弘朗[1]、福元 就[1]、中野 知佑[2]、西川 亘[1]、梅澤 成之[3]、林 靖彦[1] (1. 岡山大学大学院環境生命自然科学、2. 岡山大学総合技術部、3. 星和電機株式会社)

9:45 ~ 10:00

[S10_2_03(学生講演)]

擬似容量の向上を狙った有機固体分子の電極開発

〇仲宗根 魁哉[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学 大学院　理工学研究科、2. 琉球大学　理学部)

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:30 S10(11号館1112)

セッション2（学生講演）

座長:岩井 愛(北海道大学)

10:00 ~ 10:15

[S10_2_04(学生講演)]

高性能スーパーキャパシタのためのハイブリッドナノチューブネットワークの生成

〇前森 大明[1]、ダダン スヘンダー[1]、ビスリ サトリア[1] (1. 東京農工大学)

10:15 ~ 10:30

[S10_2_05(学生講演)]

ナトリウムイオンキャパシタ用$Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$/MWCNT(0≤x≤1)複合体の超高速正極特性

〇鵜飼 明莉[1]、沖田 尚久[1]、原田 雄太[1]、冨田 茉依[1]、中川 正也[1]、岩崎 祐人[1]、岩間 悦郎[1,3]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] (1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル、3. 次世代キャパシタ研究センター)

©公益社団法人電気化学会

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 S10(11号館1112)

セッション3（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)

10:30 ~ 11:15

[S10_2_06(特別講演)]

Designs of Pseudocapacitive Materials for Water Desalination and Ion Recovery

○Chi-Chang Hu[1] (1. 国立清華大学（台湾）)

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S10(11号館1112)

セッション4（受賞講演）

座長:石川 正司(関西大学)

11:15 ~ 12:00

[S10_2_07(受賞講演)]

エネルギー貯蔵と変換を指向した低次元材料の創製およびナノ空間電極反応場の開拓

○滝本 大裕[1] (1. 琉球大学)

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション8（一般講演）

座長:永井 つかさ(産業技術総合研究所)

9:00 ~ 9:15

[S11_2_01(一般講演)]

Exploring the Effects of Voltage Ripples on Alkaline Water Electrolysis Performance

○Ashraf Abdelhaleem[1]、Yoshiyuki Kuroda[1,2]、Noriko Kawakami[3]、Manabu Souda[3]、shigenori Mitsushima[1,2]
(1. 横浜国立大学先端科学研究所、2. 横浜国立大学大学院 理工学府、3. 株式会社TMEIC)

9:15 ~ 9:30

[S11_2_02(一般講演)]

パイロクロア酸化物触媒の異なる基材上での酸素発生挙動

○岡崎 礼[1]、太田 寛人[1]、盛満 正嗣[1] (1. 学校法人　同志社大学)

9:30 ~ 9:45

[S11_2_03(一般講演)]

FeNi合金アノードへの電位サイクル処理によるナノ構造触媒層形成

○轟 直人[1]、藤原 義行[2] (1. 東北大学、2. (株)プロテリアル)

9:45 ~ 10:00

[S11_2_04(一般講演)]

PEM型水電解を用いた陰極の重水濃度制御による濃縮効率改善

○矢野 雅大[1]、久保 真治[1]、保田 諭[1] (1. 日本原子力研究開発機構)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション9（一般講演）

座長:轟 直人(東北大学)

10:00 ~ 10:15

[S11_2_05(一般講演)]

SUS製PTLを用いたPEM形水電解セルの電解質膜劣化挙動の解析

〇中野 陽介[1]、箕浦 歩夢[1]、長谷川 直博[1]、池本 祥[1]、多田 千代子[1]、熊谷 昌信[1] (1. JFEテクノリサーチ株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S11_2_06(一般講演)]

固体高分子形水電解のIr触媒一体型拡散電極における電解特性の微構造依存性

〇安武 昌浩[1]、野田 志云[2]、松田 潤子[2,3]、西原 正通[2,3]、佐々木 一成[1,2,3] (1. 九州大学　工学府　水素エネルギーシステム専攻、2. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、3. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター)

10:30 ~ 10:45

[S11_2_07(一般講演)]

フリースタンディングPt/SWCNT電極触媒の開発と水電解性能評価

〇濱﨑 祐樹[1]、ADAVAN KILIYANKIL VIPIN[2]、坂田 一郎[3,4]、古月 文志[4,5] (1. 九州電力（株）、2. LiH Corp.、3. 東大工、4. 東大未来ビジョン、5. 信大工)

10:45 ~ 11:00

[S11_2_08(一般講演)]

Hg-UPDによる酸化イリジウム触媒の活性評価

〇永井 つかさ[1]、五百蔵 勉[1] (1. 産業技術総合研究所)

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 11:45 S11(新1号館グリーンホール)

セッション10（受賞講演）

座長:盛満 正嗣(同志社大学)

11:15 ~ 11:45

[S11_2_09(受賞講演)]

電解法を用いた固体高分子形燃料電池からの白金族金属回収技術

〇金村 祥平[1]、柳生 基茂[1] (1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月19日(水) 9:30 ~ 10:30 S13(講義棟0032)

セッション05一般

座長:末松 昂一

9:30 ~ 9:45

[S13_2_01(一般講演)]

金属酸化物系検知極を用いるジルコニアセンサのCO検知特性

○上田 太郎[1]、Son Chaewon[1]、川嶌 謙太郎[1]、山本 吉弘[2]、井澤 邦之[2]、清水 康博[1]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学、2. フィガロ技研株式会社)

9:45 ~ 10:00

[S13_2_02(一般講演)]

多孔質SnO_2-In_2O_3複合粒子への貴金属添加がセンサ応答に及ぼす影響ー Ⅰ

○上田 太郎[1]、稲尾 元気[1]、藤田 晃貴[1]、渡来 壮一朗[1]、川嶌 謙太郎[1]、清水 康博[1]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学)

10:00 ~ 10:15

[S13_2_03(一般講演)]

半導体式センサアレイによる魚肉ニオイの分類

○伊藤 敏雄[1]、崔 弼圭[1]、増田 佳丈[1]、吉岡 武也[2]、緒方 由美[2]、菅原 智明[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 北海道立工業技術センター)

10:15 ~ 10:30

[S13_2_04(一般講演)]

小型センサ装置による食品の香りの簡易評価法研究について

○藤岡 宏樹[1]、工藤 喜福[1]、田中 福代[1] (1. 農業・食品産業技術総合研究機構)

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 S13(講義棟0032)

特別講演01

座長:清水 陽一(九州工業大学)

10:30 ~ 11:15

[S13_2_05(特別講演)]

ガス源探索ロボット研究の最前線：乱れの大きな屋外環境への対応

○石田 寛[1] (1. 東京農工大学)

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S13(講義棟0032)

特別講演02

座長:木田 徹也

11:15 ~ 12:00

[S13_2_06(特別講演)]

ウエアラブル医療のためのバイオ蛍光ガス計測及びイメージング

○三林 浩二[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:30 S16(11号館1113)

セッション1(一般講演)

座長:吉田 真明(山口大学)

10:00 ~ 10:15

[S16_2_01(一般講演)]

RuO_2ナノシートおよびTiO_2ナノシートからなるバイレイヤーモデル電極における酸素還元活性

新美 愛里紗[1]、丸山 隆浩[1]、〇才田 隆広[1] (1. 名城大学)

10:15 ~ 10:30

[S16_2_02(一般講演)]

深さ分解分光法によるCo系酸素生成触媒層の活性分布解析

小宮 大輝[1]、〇小畑 圭亮[1]、高鍋 和広[1] (1. 東京大学)

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 S16(11号館1113)

セッション2(学生講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

10:30 ~ 10:45

[S16_2_03(学生講演)]

電解質カチオンにより高活性化された炭酸ニッケル水分解触媒のオペランドX線吸収分光観測

〇揚 悠[1]、宮城 望[1]、高木 裕司[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

10:45 ~ 11:00

[S16_2_04(学生講演)]

コバルトOER触媒における吸着リン酸イオンと活性向上の相関解明に向けたオペランドXAFS測定とDFT計算

〇高木 裕司[1]、宮城 望[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

11:00 ~ 11:15

[S16_2_05(学生講演)]

中性付近の電解質溶液で機能するNi・Fe水電解触媒のオペランドXAFS測定

〇堀 健太[1]、山嵜 真瑚[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 11:45 S16(11号館1113)

セッション3(特別講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

11:15 ~ 11:45

[S16_2_06(特別講演)]

軟X線吸収分光を用いた電気化学反応中の電極表面のリアルタイム・オペランド観察

〇雨宮 健太[1] (1. 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月19日(水) 9:45 ~ 10:30 G1234(講義棟0024)

セッション１０（G1一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

9:45 ~ 10:00

[G1_2_01(一般講演)]

黒鉛MHD電極を用いた一価イオン空孔対消滅による過剰熱測定

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

10:00 ~ 10:15

[G1_2_02(一般講演)]

水素化パラジウムMHD電極を用いた一価イオン空孔対消滅による過剰熱測定

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

10:15 ~ 10:30

[G1_2_03(一般講演)]

油滴トレーサーによる高磁場下での超流動性イオン空孔層の光学的測定

〇押切 剛伸[1]、三浦 誠[2]、森本 良一[3]、杉山 敦史[4]、三浦 美紀[5]、高橋 弘紀[6]、山内 悠輔[7,8,9]、青柿 良一[10] (1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 東北職業能力開発大学校、3. 埼玉県産業技術総合センター、4. 吉野電化工業株式会社、5. ポリテクセンター君津、6. 東北大学金属材料研究所、7. クィーンズランド大学、8. 名古屋大学大学院、9. JST ERATO、10. 職業能力開発総合大学校)

©公益社団法人電気化学会

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　3. 材料・デバイス

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 G1234(講義棟0024)

セッション１１（G3一般講演）

座長:三浦 誠(東北職業能力開発大学校)

10:30 ~ 10:45

[G3_2_01(一般講演)]

ナノ構造電極を配置したオペランド電気化学反応表面増強ラマン分光マイクロチップ

〇山口 明啓[1]、三枝 峻也[2]、納谷 昌之[3]、福岡 隆夫[4]、田畑 美幸[5]、住友 弘ニ[2] (1. 東洋大学、2. 兵庫県立大学、3. 慶應義塾大学、4. 京都大学、5. 東京農工大学)

10:45 ~ 11:00

[G3_2_02(一般講演)]

NMRによるMnO_2正極における反応メカニズム解析

〇DORAI ARUNKUMAR[1]、HELLAR NITHYA[1]、岡田 昌樹[2]、武川 令治[1]、小俣 孝久[1]、河村 純一[1] (1. 東北大学、2. 京都大学)

11:00 ~ 11:15

[G3_2_03(一般講演)]

固体電解質などへの交流インピーダンス測定法の適用

〇中島 稔[1]、山本 典央[2]、高見 剛[3] (1. 株式会社クオルテック、2. 滋賀県工業技術総合センター、3. 追手門学院大学)

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　3. 材料・デバイス

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 G1234(講義棟0024)

セッション１２（G3一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

11:15 ~ 11:30

[G3_2_04(一般講演)]

亜硝酸リチウム支持塩電解質による非水系リチウム空気電池の性能向上

〇東 翔太[1]、佐野 美月[2]、佐藤 遥菜[2]、小沢 文智[2]、齋藤 守弘[2]、野村 晃敬[3] (1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大理工、3. 物質・材料研究機構)

11:30 ~ 11:45

[G3_2_05(一般講演)]

銅ナノワイヤから作製した銅不織布を電極としたグルコースの検出

〇薦田 康夫[1]、柴田 泰宏[1]、梶田 浩之[1] (1. 三井金属鉱業株式会社)

11:45 ~ 12:00

[G3_2_06(一般講演)]

脱アルミニウム処理を施したベータ型ゼオライト表面でのプロトン伝導を用いた純水の電気分解

〇田代 啓悟[1]、斉藤 大成[2]、後藤 光次郎[2]、下田 周平[3]、津野地 直[4]、鳥屋尾 隆[3]、清水 研一[3]、松本 広重[5]、里川 重夫[2] (1. 静岡大、2. 成蹊大、3. 北大、4. 広島大、5. 九大)

©公益社団法人電気化学会

2025年3月20日(木)

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 9:30 S1(講義棟0032)

特別講演1

座長:藤井 健太(山口大)

9:00 ~ 9:30

[S1_3_01(特別講演)]

溶液構造に着目した二次電池用電解液の設計

〇山田 裕貴[1] (1. 大阪大学)

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 10:15 S1(講義棟0032)

特別講演2

座長:韓 智海(新潟大学)

9:30 ~ 10:00

[S1_3_02(特別講演)]

水和イオン液体中の水分子の特性と生体分子溶媒としての可能性

〇藤田 恭子[1] (1. 東京薬科大学)

10:00 ~ 10:15

[3S102-02-2add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:15 ~ 11:15 S1(講義棟0032)

一般講演・学生講演1

座長:山田 裕貴(大阪大学)

10:15 ~ 10:30

[S1_3_03(一般講演)]

水分子の振動強結合状態における水素結合ネットワーク構造

〇板谷 昌輝[1]、福島 知宏[1,2]、村越 敬[1] (1. 北大院理、2. JST-さきがけ)

10:30 ~ 10:45

[S1_3_04(学生講演)]

金属イオン錯形成により架橋する新規TetraPEGイオンゲルの電解質特性

〇木村 功佳[1]、澤山 沙希[2]、藤井 健太[2] (1. 山口大学、2. 山口大院創成)

10:45 ~ 11:00

[S1_3_05(学生講演)]

アミド類やカルバミド類と$AlCl_3$混合物の相挙動

〇永峯 秀星[1]、大谷 恵理香[2]、韓 智海[2]、神崎 亮[3]、牧 秀志[4]、 北田 敦[5]、邑瀬 邦明[6]、梅林 泰宏[2] (1. 新潟大学、2. 新潟大院自然、3. 鹿児島大院理工、4. 神戸大院工、5. 東京大院工、6. 京都大院工)

11:00 ~ 11:15

[3S103-05-4add]

休憩

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:15 ~ 12:00 S1(講義棟0032)

一般講演・学生講演2

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

11:15 ~ 11:30

[S1_3_06(学生講演)]

積層2Dナノ層間内溶媒分子の誘電率の実験的推定

〇宇都宮 友彦[1,2]、Qing Su[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所)

11:30 ~ 11:45

[S1_3_07(学生講演)]

$Li[N(FSO_2)_2]$ -炭酸フルオロエチレンのイオン輸送特性とRaman分光法スペシエーション

〇佐藤 陽菜[1]、大谷 恵理香[2]、番田 和樹[2]、永峯 秀星[1]、韓 智海[2]、獨古 薫[3]、梅林 泰宏[2] (1. 新潟大理、2. 新潟大院自然、3. 横浜国大院工)

11:45 ~ 12:00

[S1_3_08(一般講演)]

リチウム塩-スルホランのガラス形成液体電解質におけるイオン輸送特性と双極子再配向ダイナミクス

〇韓 智海[1]、大谷 恵理香[1]、獨古 薫[2]、梅林 泰宏[1] (1. 新潟大学、2. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:30 ~ 14:00 S1(講義棟0032)

特別講演3

座長:梅林 泰宏(新潟大学)

13:30 ~ 14:00

[S1_3_09(特別講演)]

同位体置換試料を用いた中性子回折実験による複雑な溶液の構造解析

〇亀田 恭男[1] (1. 山形大学)

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:郡司 貴雄(北九州市立大学)

9:00 ~ 9:15

[S2_3_01(学生講演)]

イオン輸送制御を利用したダイヤモンド電極による半永久的CO_2還元

〇荒木 沙李[1,2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学、2. 住友重機械工業株式会社)

9:15 ~ 9:30

[S2_3_02(一般講演)]

銅-アンチモンめっき電極による二酸化炭素の電解還元

〇高辻 義行[1]、多田 優希[1]、春山 哲也[1] (1. 九州工業大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_3_03(学生講演)]

光陽極とダイヤモンド陰極によるCO_2の太陽光アシスト電解

〇岩井 豪輝[1]、Fiorani Andrea[1]、寺島 千晶[2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学 、2. 東京理科大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_3_04(学生講演)]

ビスマスめっき電極による二酸化炭素の電解還元特性

〇大石 朋幸[1]、髙辻 義行[1]、春山 哲也[1] (1. 九州工業大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:高辻 義行(九州工業大学)

10:00 ~ 10:15

[S2_3_05(学生講演)]

ダイヤモンド電極を用いたCO_2とNO_3^- の同時還元による有用物質の合成

○梨本 咲彩[1]、Fiorani Andrea[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶応義塾大学)

10:15 ~ 10:30

[S2_3_06(学生講演)]

Cu_2O/アミノ酸ハイブリッド粒子による電気化学的CO_2還元

○入澤 瑞希[1]、津田 勇希[2]、竹市 信彦[2]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学院、2. 産業技術総合研究所)

10:30 ~ 10:45

[S2_3_07(学生講演)]

ダイヤモンド電極を用いたCO_2を原料とする両極フロー電解による合成プロセスの開発

○岡村 綾也[1]、稲葉 任哉[1]、 高木 海[1]、上塚 洋[2,3]、関 蘇軍[2]、寺島 千晶[1,2] (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学研究推進機構総合研究院、3. 旭ダイヤモンド工業株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S2_3_08(学生講演)]

BDDを用いた一室型リアクターによるCOの効率的生成

○清水 優希[1]、Fiorani Andrea[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:寺島 千晶(東京理科大学)

11:00 ~ 11:15

[S2_3_09(学生講演)]

異種金属ドープ銅ナノ粒子におけるCO_2電解還元でのC-C結合生成メカニズムの第一原理解析

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

11:15 ~ 11:30

[S2_3_10(学生講演)]

直接ギ酸形燃料電池に向けた金属修飾ダイヤモンド電極の創製

○柴野 滉平[1]、村田 道生[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

11:30 ~ 11:45

[S2_3_11(一般講演)]

単層グラフェン表面に形成した支持膜の生体関連電気化学種の透過性：膜孔形成物質のグラミシジンの影響評価法への応用

片岡 直輝[1]、大嶋 梓[2]、一山 巽[1]、鹿間 祐希[1]、山口 真澄[2]、○上野 祐子[1] (1. 中大院理工、2. NTT物性基礎研・BMC)

11:45 ~ 12:00

[S2_3_12(一般講演)]

ダイヤモンド電極を用いた薄層リアクターにおける電気化学挙動

○大竹 敦[1]、淺井 夏菜[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 11:00 S3(講義棟0035)

セッション１１（一般講演・学生講演）

座長:影島 洋介(信州大学)

9:30 ~ 9:45

[S3_3_01(学生講演)]

光触媒を用いたグルコース分解によるメタン生成

〇上坂 侑正[1]、川勝 葵央[1]、臼杵 翔[1]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学)

9:45 ~ 10:00

[S3_3_02(学生講演)]

磁性酸化物を助触媒としたTiO$_2$光触媒のH$_2$O$_2$生成

〇平山 廉[1]、高山 直人[1]、入澤 瑞希[1]、鈴木 拓[1]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学)

10:00 ~ 10:15

[S3_3_03(学生講演)]

AgCo助触媒を担持したTiO$_2$光触媒によるCO$_2$光還元

〇前田 早嬉[1]、川田 稀士[1,2]、井口 翔之[1]、浪花 晋平[1]、西本 大夢[2]、寺村 謙太郎[1,3] (1. 京都大学、2. 住友金属鉱山 、3. 京都大学福井謙一記念研究センター)

10:15 ~ 10:30

[S3_3_04(学生講演)]

コアシェル型Ag@Cr助触媒を担持したZnTa$_2$O$_6$の水を電子源とするCO$_2$光還元

〇川田 稀士[1,2]、井口 翔之[1]、浪花 晋平[1]、西本 大夢[2]、寺村 謙太郎[1,3] (1. 京都大学、2. 住友金属鉱山（株）、3. 京都大学福井健一記念研究センター)

10:30 ~ 10:45

[S3_3_05(一般講演)]

高性能光触媒による水素発生のためのデンドライト型ナノシリカチタニア

スバギョ リキ[2]、アニンディカ ガルセリナ　リズキ[2]、ウタミ ディアナ　イナス[2]、サリフディン ワヒド　シディック[3]、チャン レイ[4]、ジョビタ ステラ[2]、アグスティナ カウィヤトゥル　リバ[2]、ミジャン ヌルル　アシキン[5]、ゼトラ ユルフィ[2]、バフルジ ハスリザ [3]、スヘンダー ダダン[1]、マワダ フィディア　アッザロ　ヌル[1]、プラセティヨコ ディディック [2]、〇ビスリ サトリア[1]、アラメル アラメル[6]、クスマワティ ユリ [2] (1. 東京農工大学、2. スラバヤ工科大学、3. ブルネイ・ダルサラーム大学、4. シンガポール国立大学、5. マレーシア国民大学、6. ナノセンター・インドネシア)

10:45 ~ 11:00

[S3_3_06(一般講演)]

光エッチングによるCdS-Pt光触媒形態の最適化

〇長川 遥輝[1]、立間 徹[2] (1. 茨城大学、2. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学６

座長:中村 暢文(東京農工大学)

9:00 ~ 9:15

[S5_3_01(学生講演)]

メチル化DNAが鎖置換能を持つDNAポリメラーゼのDNA伸長効率に与える影響とそれを利用した電極上でのメチル化DNA検出

○富澤 美月[1]、渡邉 貴和子[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学大学院)

9:15 ~ 9:30

[S5_3_02(学生講演)]

レオ・インピーダンス測定を用いた温度応答性高分子ゲルの挙動評価

○常木 美那[1]、山縣 義文[1,2]、宮本 圭介[2]、高田 主岳[3]、Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. アントンパール・ジャパン、3. 名古屋工業大学)

9:30 ~ 9:45

[S5_3_03(学生講演)]

水系バインダー・多孔質炭素・乳酸酸化酵素を用いた酵素インクの開発

○大守 麻尋[1]、清水 一郎[1]、花崎 充[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. レゾナック)

9:45 ~ 10:00

[S5_3_04(学生講演)]

PEDOT/PSSを用いた自己駆動型乳酸センサの開発

○金澤 菜々葉[1]、Loew Noya[1]、松久 直司[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学７

座長:四反田 功(東京理科大学)

10:00 ~ 10:15

[S5_3_05(学生講演)]

ダイヤモンドマイクロ電極を用いたドーパミンの選択的*in vivo*測定

○大河内 利奈[1]、緒方 元気[1]、藤田 雅代[2]、井手 聡一郎[2]、池田 和隆[2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学、2. 東京都医学総合研究所)

10:15 ~ 10:30

[S5_3_06(学生講演)]

機械学習を使用したグルコースバイオセンサーの時間におけるドリフトの予測

○Kiefer Pauline Marie Stéphanie[1,2]、Varoquaux Nelle[2]、Aymard Chloé[2]、Julliard Sacha[2]、Tsujimura Seiya[1]、Zebda Abdelkader[2] (1. University of Tsukuba、2. TIMC, Université Grenoble Alpes, France)

10:30 ~ 10:45

[S5_3_07(学生講演)]

メディエータ型クレアチニン検出バイオ電極における酸素影響の低減

○平岡 真奈[1]、村田 賢一[2]、中村 暢文[2] (1. 東京農工大学・工、2. 東京農工大学院・工)

10:45 ~ 11:00

[S5_3_08(一般講演)]

生体イオントロニクスデバイスの研究と開発－8

○西澤 松彦[1]、鳥取 聡一郎[1]、大崎 脩仁[1] (1. 東北大学)

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:30 S5(講義棟0031)

進歩賞（佐野賞）受賞講演

座長:舟橋 久景(広島大学)

11:00 ~ 11:30

[S5_3_09(受賞講演)]

直接電子移動型酵素電極反応に関する生物電気化学的研究とその応用

○宋和 慶盛[1] (1. 京都大学大学院農学研究科)

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 11:30 ~ 11:45 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学

座長:長峯 邦明(山形大学)

11:30 ~ 11:45

[S5_3_10(一般講演)]

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」企画趣旨説明

○舟橋 久景[1]、長峯 邦明[2] (1. 広島大学、2. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S8-1(13号館1341)

セッション12（学生講演・一般講演）

座長:関 志朗(工学院大)

9:00 ~ 9:15

[S8-1_3_01(一般講演)]

高分子溶液電解質の水系電池への適用性

〇中田 明良[1]、井上 博史[1]、森田 昌行[2]、小久見 善八[2]、安部 武志[2] (1. 大阪公立大学、2. 京都大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-1_3_02(学生講演)]

ナトリウムイオン電池用添加剤としてのホウ酸塩およびリン酸塩の評価

〇鎌田 健太郎[1]、張 劭寧[1]、韓 断非[1]、新谷 航世[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学エネルギー科学研究科)

9:30 ~ 9:45

[S8-1_3_03(学生講演)]

SECMを用いた水系ナトリウムイオン電池電極表面の*in-situ*観察

〇澁谷 圭[1]、Zachary T. Gossage[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-1_3_04(一般講演)]

グリセロールと尿素を用いたナトリウムイオン電池用共晶電解液の開発

〇Zachary　T. Gossage[1]、古市 哲平[1]、伊藤 奈南子[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S8-1(13号館1341)

セッション13（学生講演）

座長:多々良 涼一(横浜国立大)

10:00 ~ 10:15

[S8-1_3_05(学生講演)]

高電圧作動Naイオン電池に向けたエーテル系分子固定型希薄電解液の基礎物性評価

○横山 祥希[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] (1. 工学院大院工、2. 横浜国大　先端科学高等研究院)

10:15 ~ 10:30

[S8-1_3_06(学生講演)]

Na系電解液と汎用Li系電解液の物性及び輸送特性の系統比較

○角渕 圭一郎[1]、増井 梨乃[1]、横山 祥希[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-1_3_07(学生講演)]

オペランドラマン分光測定によるLiイオン電池の反応速度と電解液構造の相関評価

○田口 龍義[1]、伊藤 綺那[1]、荒木 萌依[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-1_3_08(学生講演)]

非対称および混合リチウムフルオロスルホニルアミド塩を用いた深共晶電解液の調製と電気化学的特性の調査

○古市 哲平[1]、伊藤 奈南子[1]、保坂 知宙[1]、ザッカリータイソン ガセッジ[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S8-1(13号館1341)

セッション14（学生講演）

座長:藤井 健太(山口大)

11:00 ~ 11:15

[S8-1_3_09(学生講演)]

炭酸エステル系濃厚電解液中における界面リチウムイオン移動反応速度の解析

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

11:15 ~ 11:30

[S8-1_3_10(学生講演)]

難燃性スルホン系濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池の作動温度範囲の拡張

○和田 楽士[1]、宇賀田 洋介[1]、宮﨑 柊兵[1]、多々良 涼一[1]、獨古 薫[1] (1. 横浜国立大学大学院)

11:30 ~ 11:45

[S8-1_3_11(学生講演)]

フルオロエチレンカーボネート系電解液中におけるリチウムおよび銅負極のサイクル特性
Cycle Performance of Lithium and Copper Anodes in fluoroethylene carbonate-based Electrolytes

○戸塚 祐次郎[1]、トマス モーガン[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] (1. 慶應義塾大学)

11:45 ~ 12:00

[S8-1_3_12(学生講演)]

ビス(フルオロスルホニル)アミド系イオン液体電解液中におけるリチウムおよび銅負極のサイクル特性
Cycle Performance of Lithium and Copper Anodes in Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquid Electrolytes

○張 静怡[1]、トマス モーガン・レスリー[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S8-1(13号館1341)

セッション15（学生講演・一般講演）

座長:上野 和英(横浜国立大)

13:00 ~ 13:15

[S8-1_3_13(一般講演)]

第一原理分子動力学法による電子準位を用いたLiイオン電池用高濃度電解液の電位窓の計算

〇春山 潤[1]、金子 智昭[4]、袖山 慶太郎[5]、山田 裕貴[3]、小林 玄器[1,2] (1. 理化学研究所、2. 早稲田大学、3. 大阪大学、4. 高度情報科学技術研究機構、5. 物質・材料研究機構)

13:15 ~ 13:30

[S8-1_3_14(学生講演)]

デバイ・ヒュッケル理論代替熱力学モデルに基づく電極電位計算手法の開発

〇小山田 陽[1]、竹中 規雄[1]、高 晟齊[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-1_3_15(学生講演)]

Manipulating Potential Diagram for Better Lithium-metal Batteries

〇方 忠[1]、Ko Seongjae[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学大学院)

13:45 ~ 14:00

[S8-1_3_16(学生講演)]

非極性溶媒を希釈剤とした局所高濃度電解液の開発

〇大野 哲平[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S8-1(13号館1341)

セッション16（学生講演・一般講演）

座長:韓 智海(新潟大学)

14:00 ~ 14:15

[S8-1_3_17(学生講演)]

LiFSA/鎖状サルファイト電解液に特有なLiイオン溶媒和構造と電極反応速度論

〇山下 実紗[1]、澤山 沙希[1]、藤井 健太[1] (1. 山口大院創成)

14:15 ~ 14:30

[S8-1_3_18(一般講演)]

全原子 MD シミュレーションによるLiFSA型フッ素化アセテート電解液の界面構造特性

〇澤山 沙希[1]、松上 優[2]、藤井 健太[1] (1. 山口大院創成、2. 熊本高専)

14:30 ~ 14:45

[S8-1_3_19(学生講演)]

多成分系電解液／電極界面におけるリチウムイオン移動反応の解析

〇平岡 虹[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科)

14:45 ~ 15:00

[S8-1_3_20(学生講演)]

環構造最適化による新規リン酸エステル溶媒(FDPO)の設計とLIBの高性能化

〇竹内 一輝[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、吉村 洋輝[1,2]、橘田 晃宜[3]、前吉 雄太[3]、西川 慶[4]、袖山 慶太郎[4]、岡 弘樹[5]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科、3. 産業技術総合研究所、4. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)、5. 東北大学多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 16:00 S8-1(13号館1341)

セッション17（学生講演・一般講演）

座長:山田 裕貴(大阪大学)

15:00 ~ 15:15

[S8-1_3_21(学生講演)]

LiFSA/SN電解液-$LiCoO_2$正極界面に着目した定量的な研究

○和田 朋子[1]、鄭 瑞杰[2]、西尾 和記[2]、小林 成[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1]、守谷 誠[3]、一杉 太郎[1,2] (1. 東大院理、2. 科学大物質理工、3. 静岡大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-1_3_22(一般講演)]

重合性イオン液体電解液による黒鉛負極SEI形成が充放電サイクルに及ぼす影響

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

15:30 ~ 15:45

[S8-1_3_23(学生講演)]

深過冷却化Li溶融塩を用いたLi系二次電池充放電特性

○須藤 拓[1]、後藤 高志[1]、宇賀田 洋介[1,2]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国大先端科学高等研究院)

15:45 ~ 16:00

[S8-1_3_24(学生講演)]

深過冷却化Li溶融塩の粘着特性の調査とバインダーフリー電極への適応

○庭村 兆治[1]、須藤 拓[1]、宇賀田 洋介[1,2]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S8-2(13号館1331)

セッション12（一般講演・学生講演）

座長:李 昌熹(東京理科大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-2_3_01(学生講演)]

リチウム金属のファセット選択的析出

〇藤田 瑞生[1]、丁 炯[3]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、森 茂生[3]、松井 雅樹[1,2] (1. 北海道大学大学院　総合化学院、2. 北海道大学大学院　理学研究院、3. 大阪公立大学　工学研究科)

9:15 ~ 9:30

[S8-2_3_02(学生講演)]

熱力学的なPhase-Field解析によるLi金属界面形態のデンドライト析出への影響

〇加藤 慶高[1]、伊藤 暖[1]、奈良 洋希[1]、門間 聡之[1] (1. 早稲田大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-2_3_03(一般講演)]

operando CT測定法を用いたリチウムイオン電池充放電時の黒鉛負極の反応分布、Li析出解析

〇渡邊 稔樹[1]、劉 暁宇[1]、石 現[1]、近藤 史也[2]、藤井 祐則[2]、木下 肇[2]、内本 喜晴[1] (1. 京都大学、2. 株式会社KRI)

9:45 ~ 10:00

[S8-2_3_04(学生講演)]

ペリレン骨格を有するカーボン前駆体を用いて表面改質した黒鉛材料の負極特性

〇高 新莉[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S8-2(13号館1331)

セッション13（学生講演）

座長:松井 雅樹(北海道大学)

10:00 ~ 10:15

[S8-2_3_05(学生講演)]

希薄電極法を用いた黒鉛負極の電気化学評価

〇佐々木 彩芽[1]、藤井 勇生[1]、高石 玲奈[2]、三崎 皇雄[2]、松山 貴志[2]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S8-2_3_06(学生講演)]

グルコン酸亜鉛由来ハードカーボンの合成条件の検討と電気化学的Na吸蔵特性

〇六平 尚輝[1]、藤井 勇生[1]、保坂 知宙[1]、豊田 泰弘[2]、後藤 和馬[2]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学、2. 北陸先端科学技術大学院大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-2_3_07(学生講演)]

リグニン由来ハードカーボンの合成とナトリウム電池特性

〇小泉 碧透[1]、藤井 勇生[1]、李 昌熹[1]、Zacchary T. Gossage[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-2_3_08(学生講演)]

固相-固相界面電気二重層の形成における活性炭が及ぼす影響の解明

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

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S8-2(13号館1331)

セッション14（一般講演・学生講演）

座長:道見 康弘(鳥取大学)

11:00 ~ 11:15

[S8-2_3_09(学生講演)]

水溶液中における層状鉄・チタン酸化物負極材料の電気化学特性

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

11:15 ~ 11:30

[S8-2_3_10(学生講演)]

ρ-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$電極への電気化学的リチウムイオンインターカレーション特性

○徳永 昂陽[1]、西村 真一[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学)

11:30 ~ 11:45

[S8-2_3_11(一般講演)]

オペランド透過電子顕微鏡法によるTi-Nb-O系負極内部のLiイオン拡散の可視化

○平岡 紘次[1]、野村 優貴[1]、高橋 誠治[1]、山本 和生[1] (1. 一般財団法人ファインセラミックスセンター)

11:45 ~ 12:00

[S8-2_3_12(学生講演)]

アルカリ金属イオン挿入・脱離に伴う$Y_2Ti_2O_5S_2$の構造変化の追跡

○高田 奈緒人[1]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、松井 雅樹[1,2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S8-2(13号館1331)

セッション15（一般講演・学生講演）

座長:春田 正和(近畿大学)

13:00 ~ 13:15

[S8-2_3_13(一般講演)]

高出力型Cation-Disordered Li_3VO_4負極の創製と結晶構造解析：PDF解析を用いたOrder/Disorder性の定量分析法

〇松村 圭祐[1]、Rozier Patrick[2]、岩間 悦郎[1]、尾原 幸治[3]、折笠 有基[4]、直井 和子[5]、Simon Patrice[2]、直井 勝彦[1] (1. 東京農工大学、2. Université Toulouse 3 – Paul Sabatier、3. 島根大学、4. 立命館大学、5. 有限会社ケー・アンド・ダブル)

13:15 ~ 13:30

[S8-2_3_14(学生講演)]

高出力かつ高容量なMg^{2+}電池用負極材料バナジン酸リチウムLi_3VO_4の創製

〇山口 瑛士[1]、松村 圭祐[1]、直井 和子[2]、岩間 悦郎[1]、直井 勝彦[1] (1. 東京農工大学大学院、2. 有限会社ケー・アンド・ダブル)

13:30 ~ 13:45

[S8-2_3_15(学生講演)]

Naイオン電池の電解質設計に適した評価手法の構築

〇平原 広大[1]、横山 祥希[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

13:45 ~ 14:00

[S8-2_3_16(一般講演)]

PとBi-Sb固溶体からなるコンポジット電極の電気化学的カリウム吸蔵－放出特性

〇道見 康弘[1,3]、薄井 洋行[1,3]、山嵜 夢希斗[2,3]、山本 貴之[4]、野平 俊之[4]、坂口 裕樹[1,3] (1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 京大エネ研)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S8-2(13号館1331)

セッション16（学生講演）

座長:岩間 悦郎(東京農工大学)

14:00 ~ 14:15

[S8-2_3_17(学生講演)]

リチウムイオン電池Ge負極における金属添加効果の体系的調査と負極寿命向上原因の解明

〇野沢 公暉[1]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] (1. 筑波大学)

14:15 ~ 14:30

[S8-2_3_18(学生講演)]

Si薄膜の基板密着性制御によるLiイオン電池負極特性の向上

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

14:30 ~ 14:45

[S8-2_3_19(学生講演)]

LiF人工被膜を形成したSi負極の60℃におけるサイクル特性

〇園田 真由[1]、春田 正和[1] (1. 近畿大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S8-2_3_20(学生講演)]

In situ 赤外分光測定によるシリコン系負極上におけるSEI形成プロセスの解明

〇鳥井 克将[1,2]、Pradhan Anusha[1]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 16:00 S8-2(13号館1331)

セッション17（学生講演）

座長:平山 雅章(東京科学大学)

15:00 ~ 15:15

[S8-2_3_21(学生講演)]

窒化ケイ素製容器とボールを用いて高エネルギーボールミルにより作製したSD-SiC/Cを負極材としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇中西 健人[1]、武田 知也[1]、林 優良[1]、清水 吉大[2]、白井 健士郎[2]、今井 崇人[2]、大柳 満之[2] (1. 龍谷大学大学院、2. 龍谷大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-2_3_22(学生講演)]

ステンレス製の容器とボールを用いた高エネルギーボールミルにより作製したSD-SiC/C/Feを負極活物質としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇武田 知也[1]、中西 健人[1]、林 優良[1]、清水 吉大[2]、白井 健士郎[2]、今井 崇人[2]、大柳 満之[2] (1. 龍谷大学大学院、2. 龍谷大学)

15:45 ~ 16:00

[S8-2_3_24(学生講演)]

廃棄物由来シリコン微粒子の粒度分布によるリチウム二次電池特性の変化

〇岡田 和寛[1]、齊藤 丈靖[1]、河野 伸一[1]、村岡 美紀子[1]、岡本 尚樹[1]、林 優佑[2]、金谷 弥生[2]、肥後 徹[2] (1. 大阪公立大学、2. 日新化成)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S8-3(13号館1321)

セッション12（学生講演）

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

9:00 ~ 9:15

[S8-3_3_01(学生講演)]

$LiFePO_4$の脱リチウム化手法における種々の酸化剤の影響

〇山﨑 慧太[1]、野崎 史恭[1]、井上 馨太[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-3_3_02(学生講演)]

持続可能な手法で作製したヘテロサイト型$FePO_4$の金属電池用正極への応用

〇野崎 史恭[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-3_3_03(学生講演)]

コロイド状リン酸鉄リチウムの合成とリチウムイオン電池用正極活物質としての評価

〇中村 心[1]、桑畑 進[1]、上松 太郎[1] (1. 大阪大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-3_3_04(学生講演)]

リチウム電池合材中の炭素導電助剤粉体の静電容量

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

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S8-3(13号館1321)

セッション13（学生講演・一般講演）

座長:是津 信行(信州大)

10:00 ~ 10:15

[S8-3_3_05(学生講演)]

電極の電子抵抗と電池の内部抵抗の関係に活物質の種類が及ぼす影響

○岡村 陸矢[1]、髙橋 俊亮[1]、揚妻 伊吹[1]、伊藤 智博[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

10:15 ~ 10:30

[S8-3_3_06(一般講演)]

リチウムイオン電池電極の製膜条件が粒子構造形成に及ぼす影響

○筒井 学[2,3]、由良 健翔[1]、北村 研太[1]、森 隆昌[1] (1. 法政大学、2. 法政大学大学院、3. 日産自動車株式会社)

10:30 ~ 10:45

[S8-3_3_07(一般講演)]

電極活物質材料評価のための電気化学インピーダンス解析法の開発

○藤原 優衣[1]、藤村 陽大[2]、藪内 直明[2] (1. 一般財団法人　電力中央研究所、2. 横浜国立大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-3_3_08(一般講演)]

リチウムイオン電池のレート特性向上を目的とした正極添加材料の研究

○笹岡 千夏[1]、片山 真吾[1]、平原 太陽[1]、檜垣 祐介[2]、寺西 貴志[2,3]、近藤 真矢[2]、岸本 昭[2] (1. 新日本電工株式会社、2. 岡山大学、3. 東京科学大学)

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S8-3(13号館1321)

セッション14（学生講演・受賞講演）

座長:荒井 創(東京科学大学)

11:00 ~ 11:15

[S8-3_3_09(学生講演)]

Li_2TiO_3含有による$LiCoO_2$電極の高容量発現

○小川 征輝[1]、三善 有紗[1]、荒地 良典[1]、中村 龍哉[2] (1. 関西大学、2. 兵庫県立大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-3_3_10(学生講演)]

$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$正極用SAR系バインダーの開発と電気化学特性評価

○イン ロ[1]、中本 康介[1]、李 昌熹[1]、Zachary T. Gossage[1]、高石 玲奈[2]、三崎 皇雄[2]、松山 貴志[2]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社)

11:30 ~ 12:00

[S8-3_3_11(受賞講演)]

インサーション材料の高機能化と蓄電池応用

○藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S8-3(13号館1321)

セッション15（学生講演・一般講演）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

13:00 ~ 13:15

[S8-3_3_12(学生講演)]

3d遷移金属3種混合リチウム過剰系正極材料の結晶PDF解析

○中塚 海斗[1]、濱本 楽[1]、乙倉 悠人[1]、廣井 慧[2]、尾原 幸治[2]、大石 昌嗣[1] (1. 徳島大学、2. 島根大学)

13:15 ~ 13:30

[S8-3_3_13(一般講演)]

Electrolyte adsorption on NCM cathodes via neural network potential approach

○タボロシ アティラ[1]、古山 通久[1]、是津 信行[1] (1. 信州大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-3_3_14(学生講演)]

RFマグネトロンスパッタリング法によるLi_2MnO_3薄膜の合成と電気化学特性

○山中 一輝[1]、李 炎釗[1]、渡邊 健太[1]、清水 啓佑[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] (1. 東京科学大学)

13:45 ~ 14:00

[S8-3_3_15(学生講演)]

Non-Destructive Estimation of State-of-Health in Lithium-Ion Batteries through Evaluation of Cathode Contact Resistances

○PLATHONG PEERADA[1]、辻本 尚大[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部)

©公益社団法人電気化学会

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S8-3(13号館1321)

セッション16（学生講演・一般講演）

座長:宇賀田 洋介(横浜国立大学)

14:00 ~ 14:15

[S8-3_3_16(一般講演)]

Mn系正極材の耐久性向上とNCM811混合正極の安全性向上

○鈴木 直人[1]、荒川 太地[1]、谷口 諄[1]、森下 正典[2] (1. 東ソー株式会社、2. 山形大学　次世代電池研究室)

14:15 ~ 14:30

[S8-3_3_17(一般講演)]

層状酸化物正極のサイクル劣化機構の解明における数理統計的アプローチ

○川合 航右[1]、村上 諒[2]、南田 充朝[1]、永田 賢二[2]、吉川 英樹[2]、大久保 將史[1] (1. 早稲田大学、2. 物質・材料研究機構)

14:30 ~ 14:45

[S8-3_3_18(学生講演)]

LIB正極材料0.5Li_2MnO_3-0.5Li($Mn_{10/24-x}Nb_xNi_{7/24}Co_{7/24}$)$O_2$の電極特性と平均・局所・電子構造の関係

○佐藤 聡彦[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S8-3_3_19(学生講演)]

Li過剰系正極材料Li[Li,Ni,Mn]O_2の電極特性

○四宮 心[1]、中島 駿[1]、熊倉 真一[1]、Zacchary T. Gossage[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 15:45 S8-3(13号館1321)

セッション17（学生講演）

座長:荒地 良典(関西大学)

15:00 ~ 15:15

[S8-3_3_20(学生講演)]

ニオブを含有させたコバルトフリー高耐久ニッケル系層状材料

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

15:15 ~ 15:30

[S8-3_3_21(学生講演)]

Li過剰モリブデン酸化物の電気化学特性と影響する各種因子の検討

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

15:30 ~ 15:45

[S8-3_3_22(学生講演)]

高性能リチウムイオン電池用Mn系正極材料の電気化学特性に影響する因子の検討

○元木 千波矢[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1]、繁田 徳彦[2] (1. 横浜国立大学、2. ビー・エム・ダブリュー株式会社)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:30 S9-1(講義棟0023)

セッション7(一般・学生講演)

座長:折笠 有基(立命館大学)

9:00 ~ 9:15

[S9-1_3_01(一般講演)]

Pt/Cr-Mn-Fe-Co-Ni(111)表面系の合金組成が酸素還元反応特性に及ぼす影響

○千田 祥大[1]、和田山 智正[2]、五百蔵 勉[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 東北大学大学院)

9:15 ~ 9:30

[S9-1_3_02(学生講演)]

Pt/CrMnCoNiX/Pt(111)表面系の酸素還元反応特性

○梅原 新[1]、千田 洋大[2]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] (1. 東北大学環境科学研究科、2. 産業技術総合研究所)

9:30 ~ 9:45

[S9-1_3_03(学生講演)]

PEFCカソード用PtCoNi/C触媒の組成条件における酸素還元反応特性評価

獅子内 智香[1]、○山田 雄登[1]、竹口 竜弥[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

9:45 ~ 10:00

[S9-1_3_04(学生講演)]

高比表面積炭素担体に担持させたPtNiナノワイヤー触媒の電気化学特性評価

○佐藤 応介[1]、竹口 竜弥[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

10:00 ~ 10:15

[S9-1_3_05(学生講演)]

固体高分子形燃料電用のPtCo触媒への第3成分添加効果の研究

○林 裕大[1]、佐波 呼治郎[2]、野田 志云[3]、安武 昌浩[1,2,4]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学工学部機械工学科、2. 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学大学院工学研究院機械工学部門、5. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター)

10:15 ~ 10:30

[S9-1_3_06(一般講演)]

ネットワーク構造を有する規則メソポーラスカーボン担持白金触媒の構造とORR特性

○宮尾 敏広[1]、西野 華子[1]、山崎 博子[1]、佐藤 智子[1]、田本 加代子[1]、斉藤 圭亮[3]、小泉 直人[3]、干川 康人[2]、内田 誠[1]、飯山 明裕[1] (1. 山梨大学、2. 東海カーボン（株）、3. 日揮ユニバーサル（株）)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 10:30 ~ 11:45 S9-1(講義棟0023)

セッション8(一般・学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

10:30 ~ 10:45

[S9-1_3_07(一般講演)]

燃料欠乏状態下で高酸化耐性を有する固体高分子形燃料電池アノードのためのIrO_2系酸素発生反応触媒の第一原理計算による検討

○尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1] (1. 東北大学)

10:45 ~ 11:00

[S9-1_3_08(学生講演)]

時間分解蛍光X線分光法によるCeO_2ラジカルクエンチャーの電解質膜への発電中溶解挙動の解析

○花原 瑠希也[1]、石黒 雄大[1]、森田 薫子[1]、鐘 承超[1]、下田 景士[1]、岡崎 健一[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学、2. JASRI)

11:00 ~ 11:15

[S9-1_3_09(一般講演)]

セル由来被毒物による白金触媒の被毒とMEA性能の関係

○古関 智樹[1]、片山 翔太[1]、朝岡 賢彦[1] (1. 技術研究組合 FC-Cubic)

11:15 ~ 11:30

[S9-1_3_10(学生講演)]

静電噴霧法で形成したセグメント化触媒層による固体高分子形燃料電池の発電特性

○荒井 輝[1]、吉田 英司[1]、片山 昇[1] (1. 東京理科大学)

11:30 ~ 11:45

[S9-1_3_11(学生講演)]

2D-Visualization of Oxygen Partial Pressure inside a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) during the Operation at Higher Temperatures using Back Pressure

○クリストファー シュライバー[1]、犬飼 潤治[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 13:45 S9-1(講義棟0023)

セッション9(学生講演)

座長:内田 誠(山梨大学)

13:00 ~ 13:15

[S9-1_3_12(学生講演)]

PEFCの高性能化に向けた触媒層多孔構造形成からの検討

○田嶋 健人[1]、坂口 翔哉[1]、Yasir Hutapea[1]、林 灯[1] (1. 九州大学)

13:15 ~ 13:30

[S9-1_3_13(学生講演)]

固体高分子形燃料電池への高濃度酸素供給の効果とそのシステム設計

○岡田 憲[1]、鈴木 崇史[2]、宮本 亮[2]、野田 志伝[3]、安武 昌浩[1,4]、立川 雄也[1,5]、佐々木 一成[1,5] (1. 九州大学工学部機械工学科 、2. 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学大学院工学研究院機械工学部門、5. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター)

13:30 ~ 13:45

[S9-1_3_14(学生講演)]

多様な流路形状を有するPEFCの性能比較と性能予測シミュレーションの検討

○松本 倭[1]、吉川 誠[2]、安武 昌浩[1,2,3]、西原 正通[4,5]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学工学部機械工学科、2. 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学大学院工学研究院機械工学部門、4. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、5. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター)

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 13:45 ~ 14:30 S9-1(講義棟0023)

セッション10(特別講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

13:45 ~ 14:30

[S9-1_3_15(特別講演)]

PEFC触媒層内の物質輸送抵抗要因の解明

○井上 元[1] (1. 九州大学)

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 10:15 S10(11号館1112)

セッション5（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)

9:30 ~ 10:15

[S10_3_01(特別講演)]

水素燃料電池ドローンにおけるキャパシタの有効性について

○貝應 大介[1] (1. 株式会社ロボデックス)

©公益社団法人電気化学会

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:15 ~ 11:00 S10(11号館1112)

セッション6（一般講演）

座長:滝本 大裕(琉球大学)

10:15 ~ 10:30

[S10_3_02(一般講演)]

厚膜グラフェン電極シートを用いた大容量スーパーキャパシタ

〇張 坤[1]、森川 峻志[2]、舒 敏[1]、肖 龍[1]、岡田 昇[1]、羽藤 之規[1]、尾崎 幸樹[2]、小原 英樹[2]、唐 捷[1] (1. 株式会社 マテリアルイノベーションつくば、2. 大同メタル工業株式会社)

10:30 ~ 10:45

[S10_3_03(一般講演)]

グラフェン厚膜電極シートの作製及び最適密度の検討

〇森川 峻志[1]、張 坤[2]、尾崎 幸樹[1]、小原 英樹[1]、舒 敏[2]、肖 龍[2]、岡田 昇[2]、羽藤 之規[2]、唐 捷[2] (1. 大同メタル工業株式会社、2. 株式会社マテリアルイノベーションつくば)

10:45 ~ 11:00

[S10_3_04(一般講演)]

パイロコートにより低抵抗化した活性炭を電極に用いたEDLCの低温特性

〇恩田 潔[1]、石井 陽祐[2]、川崎 晋司[2] (1. 株式会社ＴＹＫ　炭素材料研究所、2. 名工大・院工)

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:45 S10(11号館1112)

セッション7（特別講演）

座長:大久保 將史(早稲田大学)

11:00 ~ 11:45

[S10_3_05(特別講演)]

高配向カーボンナノチューブ・シートおよびZn系金属有機構造体を電極とするスーパーキャパシタの作製と電気的特性

〇林 靖彦[1] (1. 岡山大学)

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:15 ~ 14:00 S10(11号館1112)

セッション8（特別講演）

座長:幅崎 浩樹(北海道大学)

13:15 ~ 14:00

[S10_3_06(特別講演)]

原子膜材料が拓くキャパシタ技術

〇長田 実[1] (1. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S10(11号館1112)

セッション9（一般講演）

座長:荻原 信宏(豊田中央研究所)

14:00 ~ 14:15

[S10_3_07(一般講演)]

Effect of the grain orientation on the dielectric properties of aluminum solid polymer conductive capacitors

〇きんてろ だびっど[1]、安部 匠[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. Hokkaido University)

14:15 ~ 14:30

[S10_3_08(一般講演)]

シームレス活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタのセル内ガス圧力変化挙動

〇白石 壮志[1]、内海 貴仁[1]、畠山 義清[1]、塚田 豪彦[2] (1. 群馬大学、2. アイオン株式会社)

14:30 ~ 14:45

[S10_3_09(一般講演)]

イリジウム固溶酸化マンガンナノシートの示す疑似容量性

〇村松 佳祐[1]、齋藤 亮太[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

14:45 ~ 15:00

[S10_3_10(一般講演)]

粘土水分散液の水系キャパシタ用ゲル電解質としての可能性

〇田邉 悠[1]、中嶋 道也[1]、篠木 進[1]、伊藤 智博[2]、立花 和宏[2] (1. クニミネ工業株式会社、2. 山形大学大学院理工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション11（学生講演）

座長:菅原 勇貴(東京科学大学)

9:00 ~ 9:15

[S11_3_01(学生講演)]

薄膜電極による$Li_{1-x}CoO_2$のモデル化と酸素発生触媒活性評価

〇淺野 顕之[1]、宮原 雄人[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学院、2. 京都大学成長戦略本部)

9:15 ~ 9:30

[S11_3_02(学生講演)]

アニオン交換膜水電解におけるアノード過電圧への電極濡れ性の影響評価

〇大塚 翔太[1]、石田 政義[1]、舘野 拓之[2]、伊藤 博[2] (1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所)

9:30 ~ 9:45

[S11_3_03(学生講演)]

アニオン膜型水電解セルにおけるカソード白金触媒担持量低減の効果

〇八代醍 匠[1]、名取 宗一郎[2]、岩瀧 敏男[3]、柿沼 克良[3,4]、宮武 健治[3,4,5]、内田 誠[3] (1. 山梨大学 工学部 応用化学科、2. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、3. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、4. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、5. 早稲田大学 理工学術院)

9:45 ~ 10:00

[S11_3_04(学生講演)]

アニオン膜型水電解セルにおける非貴金属系アノード触媒の検討

〇名取 宗一郎[1]、岩瀧 敏男[2]、浅川 孝之[2]、史 国玉[2]、柿沼 克良[2,3]、宮武 健治[2,3,4]、内田 誠[2] (1. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、4. 早稲田大学 理工学術院)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション12（一般講演）

座長:宮崎 晃平(京都大学)

10:00 ~ 10:15

[S11_3_05(一般講演)]

非貴金属触媒及び炭化水素系電解質膜を用いたAEM水電解セルの運転条件の影響調査

〇渡来 壮一朗[1]、佐藤 圭[1]、平方 聡樹[1]、柿沼 克良[2,3]、宮武 健治[2,3,4]、内田 誠[2]、大神田 貴治[1] (1. 富士電機株式会社、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、4. 早稲田大学 理工学術院)

10:15 ~ 10:30

[S11_3_06(一般講演)]

水電解アノード反応におけるニッケル系リン酸化物触媒の安定性挙動

〇菅原 勇貴[1]、中瀬 雄登[1]、Anilkumar Gopinathan M[1,2]、鎌田 慶吾[1]、山口 猛央[1] (1. 東京科学大学、2. Noritake Co. Ltd.)

10:30 ~ 10:45

[S11_3_07(一般講演)]

アニオン交換膜型水電解の純水作動条件下での電極性能

〇藤原 直子[1]、五百蔵 勉[1]、伊藤 博[1] (1. 産業技術総合研究所)

10:45 ~ 11:00

[S11_3_08(一般講演)]

ハイスループット実験ロボットによる塩水電解用アノード開発

〇小寺 正徳[1]、籔内 真[2]、高松 大郊[2]、渡辺 康一[2]、佐山 和弘[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 日立製作所)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション13（一般講演）

座長:藤原 直子(産業技術総合研究所)

11:00 ~ 11:15

[S11_3_09(一般講演)]

ハイスループット実験と第一原理計算データを用いた機械学習によるアノード電極触媒開発

〇平井 格郎[1]、小寺 正徳[2]、中村 圭吾[1]、岡本 政邦[1]、深谷 直人[1]、高松 大郊[1]、籔内 真[1]、佐山 和弘[2]、渡辺 康一[1] (1. 株式会社日立製作所、2. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[S11_3_10(一般講演)]

水を実質的なプロトン源として利用したリチウム媒介型アンモニア電解合成の基礎検討

〇中野 拓真[1,2,3]、鈴木 光太郎[2,3]、近藤 靖幸[2,3]、片山 祐[2,3]、山田 裕貴[2,3] (1. TDK株式会社、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 大阪大学大学院工学研究科)

11:30 ~ 11:45

[S11_3_11(一般講演)]

Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO還元によるCH_4生成

〇松田 翔風[1]、田中 美沙[2]、梅田 実[2] (1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S11_3_12(一般講演)]

固/気界面形成による高エチレン選択性実現へ向けたCO_2電解還元用セルの開発

半田 幸太郎[1]、〇田巻 孝敬[1] (1. 鹿児島大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション14（一般講演）

座長:松田 翔風(弘前大学)

13:00 ~ 13:15

[S11_3_13(一般講演)]

大気CO_2吸収液のCO_2高活量化を支える電気透析プロセス開発

〇西村 友作[1]、猪飼 正道[1]、安藤 千和[1]、岡村 和政[2]、濱口 豪[1]、岩崎 正興[1] (1. 株式会社 豊田中央研究所、2. トヨタ自動車株式会社)

13:15 ~ 13:30

[S11_3_14(一般講演)]

ガス拡散電極を用いたCO_2還元反応におけるCu触媒の形態変化とナノ構造解析

〇深谷 直人[1]、高松 大郊[1]、平井 格郎[1]、高橋 宏昌[1]、籔内 真[1]、渡辺 康一[1]、神谷 和秀[2]、中西 周次[2] (1. 株式会社日立製作所、2. 大阪大学)

13:30 ~ 13:45

[S11_3_15(一般講演)]

CO_2電解還元に向けた錯体様Cu(I)触媒の開発と評価

〇熊谷 啓[1]、嶺岸 耕[1]、江部 広治[1]、杉山 正和[1] (1. 東京大学)

13:45 ~ 14:00

[S11_3_16(一般講演)]

CO2電解反応中の同視野その場XRD-XAS測定技術の開発

〇渡辺 剛[1]、吉川 聡一[2]、幸林 竜也[2]、山添 誠司[2]、本間 徹生[1] (1. (財) 高輝度光科学研究センター、2. 東京都立大学)

©公益社団法人電気化学会

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S12(講義棟0012)

学生講演

座長:土谷 博昭(大阪大学)

9:00 ~ 9:15

[S12_3_01(学生講演)]

3Dインピーダンス法による銀粒子担持シリコン電極における金属触媒エッチングの反応速度解析

〇纐纈 大幾[1]、加藤 慎也[1]、星 芳直[1] (1. 名古屋工業大学)

9:15 ~ 9:30

[S12_3_02(学生講演)]

液体金属とPEDOT/PSSを用いたストレッチャブルセンサーの作製および評価

〇藤原 菜摘[1]、Loew Noya[1]、松久 直司[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. 東京大学)

9:30 ~ 9:45

[S12_3_03(学生講演)]

硫酸浴Sn電解精錬におけるSnアノード組成が電解挙動に与える影響に関する研究　第二報

〇土屋 政人[1,2]、吉原 佐知雄[1]、中村 勝司[2] (1. 宇都宮大院、2. 千住金属工業)

9:45 ~ 10:00

[S12_3_04(学生講演)]

Fabrication of through-hole porous alumina with localized electrochemical anodizing uisng 3D prinitd SF-MDC

〇Ayalew Adane[1]、Sakairi Masatoshi[1] (1. 北海道大学)

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 10:15 ~ 11:00 S12(講義棟0012)

特別講演1

座長:星 芳直(名古屋工業大学)

10:15 ~ 11:00

[S12_3_05(特別講演)]

各種金属材料の水溶液腐食に及ぼ金属カチオンと温度の影響

〇坂入 正敏[1] (1. 北海道大学)

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:45 S12(講義棟0012)

特別講演2

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)

11:00 ~ 11:45

[S12_3_06(特別講演)]

マグネシウム合金の水酸／炭酸アパタイト被覆と腐食評価

〇廣本 祥子[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:15 S12(講義棟0012)

一般講演

座長:伏見 公志(北海道大学)、板垣 昌幸(東京理科大学)

13:00 ~ 13:15

[S12_3_07(一般講演)]

Online ICP-OESとリアルタイムpH測定によるAl-Si系合金ろう付け接合部優先腐食機構の解析

○伏見 公志[1]、高野 夏美[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、幅崎 浩樹[1]、中川 凌吾[2]、山本 大[2] (1. 北海道大学、2. UACJ)

13:15 ~ 13:30

[S12_3_08(一般講演)]

チオシアン酸イオンを含む酸性水溶液中における鋼上の水素発生反応機構の検討

○多田 英司[1]、齊藤 聖佳[1]、小鯖 匠[1]、大井 梓[1] (1. 東京科学大学)

13:30 ~ 13:45

[S12_3_09(一般講演)]

高温濃厚電解液中でのTiおよびZrのアノード酸化

○土谷 博昭[1]、馬塲 達大[1] (1. 大阪大学)

13:45 ~ 14:00

[S12_3_10(一般講演)]

交流インピーダンス法を用いた高耐食めっきの高速腐食判定評価

○谷垣 剛司[1]、中野 善和[1] (1. 三菱電機株式会社　先端技術総合研究所)

14:00 ~ 14:15

[S12_3_11(一般講演)]

再生可能な銀の大気腐食センサー

○板垣 昌幸[1]、縄本 花奈子[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

S14(11号館1111) | マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 9:15 ~ 10:30 S14(11号館1111)

セッション１

座長:柳下 崇(東京都立大学)

9:15 ~ 9:30

[S14_3_01(学生講演)]

酸化グラフェンを用いた室温での高品質グラフェン膜の合成

〇津川 樹[1]、谷口 貴章[2]、畠山 一翔[3]、川嵜 潤也[1]、鯉沼 陸央[3]、伊田 進太郎[3] (1. 熊本大学大学院、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS)、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所（IINa))

9:30 ~ 9:45

[S14_3_02(学生講演)]

PEM/Ag界面での陽極溶解を利用したマイクロ・ナノパターン形成とSERS基板への応用

〇藤井 達也[1]、辻 淳喜[1]、箱崎 太志[2]、村田 順二[1] (1. 立命館大学大学院、2. 立命館大学)

9:45 ~ 10:00

[S14_3_03(学生講演)]

水電解カソード反応におけるNiP電極の触媒作用機構と溶媒効果の理論的解析

〇山野 桃果[1]、原 哲史[1]、國本 雅宏[1]、中井 浩巳[1]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大学)

10:00 ~ 10:15

[S14_3_04(学生講演)]

層状化合物から作製した酸化銅ナノ構造体の形態制御と電気化学特性評価

〇野村 裕希[1]、中川 広俊[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、滝本 大裕[2]、秀島　翔[1] (1. 東京都市大学、2. 琉球大学)

10:15 ~ 10:30

[S14_3_05(学生講演)]

ターコイズ水素生成MWメタン直接分解により副生した固定化炭素の応用(2)

〇大原 颯太[1]、猪刈 日菜乃[1]、小田 蓮花[1]、佐藤 慮和[1]、宮越 昭彦[1]、安川 智之[2]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

S14(11号館1111) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 10:45 ~ 11:45 S14(11号館1111)

セッション２

座長:秀島 翔(東京都市大学)

10:45 ~ 11:00

[S14_3_06(学生講演)]

アルミナダブルメンブレンフィルターの作製と細孔径制御

○吉永 みのり[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

11:00 ~ 11:15

[S14_3_07(一般講演)]

酸化グラフェンの透過特性に対するナノシート内ナノ孔の効果

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

11:15 ~ 11:30

[S14_3_08(学生講演)]

水電解アノード反応に対するNiFe合金の触媒作用機構と溶媒効果の理論的解析

○原 哲史[1]、山野 桃果[1]、國本 雅宏[1]、中井 浩巳[1]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大学)

11:30 ~ 11:45

[S14_3_09(学生講演)]

Alの陽極酸化プロセスに基づく濡れ性傾斜表面の形成と構造制御

○内村 美咲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

S14(11号館1111) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 13:30 S14(11号館1111)

セッション３（特別講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

13:00 ~ 13:30

[S14_3_10(特別講演)]

サブミクロンギャップを有するガルバニアレーを用いた微量・微小な水の検知とセンサ応用

○川喜多 仁[1] (1. (国研)物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

S14(11号館1111) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 13:30 ~ 14:30 S14(11号館1111)

セッション４

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

13:30 ~ 13:45

[S14_3_11(学生講演)]

Synthesis of Cu-Ag-Ge-S Quantum Dots with Tunable Near-Infrared Optical Properties and Their Photoelectrochemical Performance

〇Mu Yuning[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達也[1]、藤平 紀一[2]、鳥本 司[1] (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University、2. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

13:45 ~ 14:00

[S14_3_12(学生講演)]

高濃度硫酸を用いた二層陽極酸化によるアルミナメンブレン剥離条件の検討

〇黒岩 万祐乃[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大都市環境)

14:00 ~ 14:15

[S14_3_13(学生講演)]

PEM/電極間イオン輸送によるCuマイクロ・ナノ構造形成とその応用

〇辻 淳喜[1]、村田 順二[2]、西郡 功祐[2]、阪 僚太[2] (1. 立命館大学大学院、2. 立命館大学)

14:15 ~ 14:30

[S14_3_14(学生講演)]

大周期理想配列ポーラスアルミナの作製条件に関する検討

〇王 博満[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大都市環境)

S15(11号館1113) | クロモジェニック材料の新展開

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 10:00 S15(11号館1113)

セッション１（特別講演）

座長:小林 範久(千葉大学)

9:30 ~ 10:00

[S15_3_01(特別講演)]

メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス

〇樋口 昌芳[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

S15(11号館1113) | クロモジェニック材料の新展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S15(11号館1113)

セッション2（学生講演）

座長:樋口 昌芳(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

10:00 ~ 10:15

[S15_3_02(学生講演)]

ビカルバゾリルの電気化学特性とエレクトロクロミズムの評価

○伊藤 司[1]、田原 弘宣[1]、村上 裕人[1] (1. 長崎大学)

10:15 ~ 10:30

[S15_3_03(学生講演)]

白金触媒を用いた調光銀ミラーデバイスにおけるクエン酸添加剤の影響

○景山 結衣[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[S15_3_04(学生講演)]

EDTA誘導体の銀ナノ粒子表面保護機能を用いた銀析出型ECの素子特性制御

○宇治 駿[1]、梅谷 虎太郎[1]、Nikhil Bhoumik[2]、中村 一希[1]、Christopher Barile[2]、小林 範久[1] (1. 千葉大学、2. University of Nevada, Reno)

10:45 ~ 11:00

[S15_3_05(学生講演)]

透明電極上へ固定化したEu錯体の電気化学的価数変化に伴う発光色制御

○藪田 龍人[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1] (1. 千葉大学院　融合理工学府)

©公益社団法人電気化学会

S15(11号館1113) | クロモジェニック材料の新展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:45 S15(11号館1113)

セッション3（学生講演）

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)

11:00 ~ 11:15

[S15_3_06(学生講演)]

Synthesis of Ru-Zn based metallosupramolecular polymer with electrochromic and electrofluorochromic properties

〇ZHANG TINGWEI[1,2]、JENA Satya R.[1]、Higuchi Masayoshi[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 大阪大学)

11:15 ~ 11:30

[S15_3_07(学生講演)]

Development of a Novel 2D Image Analysis Method for Quantitative Evaluation of Electrochromic Device Properties

〇サルカル シファ[1,2]、Yoshida Takefumi[3]、Higuchi Masayoshi[1,2] (1. Osaka University、2. National Institute for Materials Science (NIMS)、3. Wakayama University)

11:30 ~ 11:45

[S15_3_08(学生講演)]

エレクトロクロミックポリマーの開発におけるデータサイエンスの導入

〇趙 愛瑋[1,2]、Santra Dines Chandra[1]、永田 賢二[1]、櫻井 惇也[1]、出村 雅彦[1]、樋口 昌芳[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 大阪大学大学院情報科学研究科)

©公益社団法人電気化学会

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S17(講義棟0013)

明日を開く技術・教育シンポジウムI

座長:田村 健治(東京都立産業技術高等専門学校)

9:00 ~ 9:15

[S17_3_01(学生講演)]

含酸素脂環型ホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

○川畑 慶悟[1]、菊地 聖也[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[3] (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 米子工業高等専門学校、3. 奈良工業高等専門学校)

9:15 ~ 9:30

[S17_3_02(学生講演)]

含エーテル酸素型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性と酸素原子の位置依存性

○菖蒲奥 夏輝[1]、菊地 聖也[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[3] (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 米子工業高等専門学校、3. 奈良工業高等専門学校)

9:30 ~ 9:45

[S17_3_03(学生講演)]

アルコキシ型ホスホニウムカチオンからなる低粘度型カルボキシレートイオン液体の合成と物理化学特性

○赤松 兵馬[1]、菊地 聖也[2]、土田 裕介[3]、綱島 克彦[2]、堀田 英克[2]、横引 明奈[2]、舟浴 佑典[2]、奥野 祥治[2]、山田 裕久[4]、谷 篤史[1] (1. 神戸大学、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 米子工業高等専門学校、4. 奈良工業高等専門学校)

9:45 ~ 10:00

[S17_3_04(学生講演)]

COSMO-RS法に基づくAu(III)の抽出平衡定数の予測

○後本 真羽呂[1]、安田 琉那[1]、加見谷 瑠伽[1]、田原 凛[1]、西田 伊吹[1]、土田 裕介[1]、綱島 克彦[2] (1. 米子工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムII

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)

10:00 ~ 10:15

[S17_3_05(一般講演)]

ファインバブル表面の分子被覆膜の吸脱着制御

○田中 泰彦[1]、都市 悠人[1]、城野 祐生[1]、大河平 紀司[2]、相樂 隆正[3] (1. 佐世保工業高等専門学校、2. 有明工業高等専門学校、3. 長崎大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S17_3_06(一般講演)]

電気系学生を対象とした電気化学実験の開講

○野田 達夫[1]、南 喬之[1] (1. 大阪公立大学工業高等専門学校)

10:30 ~ 10:45

[S17_3_07(一般講演)]

CuおよびNi基板上イミダゾリウム系イオン液体の接触角・滑落角測定

○平井 信充[1]、今田 夢渚[1]、柏木 水晶[1] (1. 鈴鹿工業高等専門学校)

10:45 ~ 11:00

[S17_3_08(一般講演)]

正しい化学技術の普及・啓発を促す大学・短大・高専・専門学校における教科教育の現状と課題

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

©公益社団法人電気化学会

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムIII

座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)

11:00 ~ 11:15

[S17_3_09(学生講演)]

全固体電池における正極シートの構成材料の検討と電池特性の比較

〇岩本 尚平[1]、野田 達夫[1]、乙山 美紗恵[2] (1. 大阪公立大学工業高等専門学校、2. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[S17_3_10(学生講演)]

グリセリンセンサ向け電解処理パラジウム電極作製における電位掃引範囲の検討

〇新久保 帆那[1]、野田 達夫[1] (1. 大阪公立大学工業高等専門学校)

11:30 ~ 11:45

[S17_3_11(学生講演)]

ターコイズ水素に副生した固定化炭素の応用

〇大原 颯太[1]、高橋 朋矢[1]、小田 蓮花[1]、佐藤 慮和[1]、宮越 昭彦[1]、桑原 敬司[2]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 長岡技術科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S17_3_12(学生講演)]

ホスホニウムイオン液体を電解質としたNMC電極の高電圧作動特性の評価

〇木田 澪[1]、縄手 祥貴[1]、松本 充央[4]、井上 陽太郎[2]、綱島 克彦[3]、山田 裕久[1]、片倉 勝巳[1] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪産業技術研究所、3. 和歌山工業高等専門学校、4. 京都大学)

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 13:45 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウム IV

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

13:00 ~ 13:45

[S17_3_13(特別講演)]

プラズマ溶射生体適合HApコーティングの開発とその評価

〇武 成祥[1] (1. 小山工業高等専門学校)

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 13:45 ~ 14:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウム V

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

13:45 ~ 14:00

[S17_3_14(一般講演)]

電子ブックによる英語教育の専門実験への取り組み

〇武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井 圭[1]、酒井 洋[1] (1. 小山工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 14:45 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムVI

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

14:00 ~ 14:45

[S17_3_15(特別講演)]

超高速・長寿命な次世代キャパシタ・ポストリチウム電池用のポリアニオン系ナノ正極材料の創製

○沖田 尚久[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1] (1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル)

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 14:45 ~ 15:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムVII

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

14:45 ~ 15:00

[S17_3_16(学生講演)]

非プロトン性イオン液体でのH^{+}活量の検討

○石田 誠一郎[1]、松本 充央[4]、井上 陽太郎[3]、綱島 克彦[2]、片倉 勝己[1]、山田　裕久[1] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所、4. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 16:00 S17(講義棟0013)

Symposium for future technology and education VIII

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

15:00 ~ 15:15

[S17_3_17(学生講演)]

$g\text{-}C_3N_4$を炭素担体としたFe/N/C型非白金系酸素還元触媒

○岡部 継[1]、岩﨑 楓馬[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

15:15 ~ 15:30

[S17_3_18(学生講演)]

セルロース系繊維を原料とした一段階熱処理によるFe/N/C型触媒担持カーボンペーパーの開発

○関原 章史[1]、秋山 禅[1]、城石 英伸[1]、比留間 湧介[1]、齋藤 守弘[2]、岡田 達弘[3] (1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. つくば燃料電池研究所)

15:30 ~ 15:45

[S17_3_19(学生講演)]

二段階熱処理法を用いたCo/N/C型非白金系酸素還元触媒の開発

○石川 政千代[1]、岩﨑 楓馬[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

15:45 ~ 16:00

[S17_3_20(学生講演)]

マイクロウェーブ法と誘導加熱法を組み合わせたFe/N/C型非白金系酸素還元触媒の迅速省エネルギー調製法

○小原 智也[1]、中村 浩士[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

©公益社団法人電気化学会

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 16:00 ~ 16:45 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムIX

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

16:00 ~ 16:15

[S17_3_21(学生講演)]

カーボンペーパーに電析させたPrussian Blueの電気化学的特性

○尾居 結暖[1]、安田 雄俊[1]、城石 英伸[1] (1. 東京工業高等専門学校)

16:15 ~ 16:30

[S17_3_22(学生講演)]

三相界面セルを用いた低温常圧下でのアンモニア電解触媒のスクリーニング法の開発とPrussian blue類縁体への応用

○安田 雄俊[1]、尾居 結暖[1]、城石 英伸[1]、松本 遥[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

16:30 ~ 16:45

[S17_3_23(学生講演)]

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

○奥﨑 翔[1]、比留間 湧介[1]、城石 英伸[1] (1. 東京工業高等専門学校)

S19(講義棟0024) | 電子材料及びナノ機能素子

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S19(講義棟0024)

最先端電子デバイスプロセス技術(1)

座長:小林 清輝(電子科学株式会社)

13:00 ~ 13:30

[S19_3_01(特別講演)]

3D-NAND型メモリにおけるワードラインの低抵抗化技術

○寺田 博[1] (1. 東京エレクトロン株式会社)

13:30 ~ 14:00

[S19_3_02(特別講演)]

多層グラフェンプロセスと配線・高周波デバイスへの応用

○上野 和良[1] (1. 芝浦工業大学)

©公益社団法人電気化学会

S19(講義棟0024) | 電子材料及びナノ機能素子

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:15 S19(講義棟0024)

最先端電子デバイスプロセス(2)

座長:近藤 敏彰(愛知工科大学)

14:00 ~ 14:15

[S19_3_03(学生講演)]

Ti密着層を用いた固相析出法によるMLGパターンの形成と電気特性

○西村 巧[1]、柏木 悠太郎[2]、上野 和良[1,2] (1. 芝浦工業大学大学院、2. 芝浦工業大学工学部)

14:15 ~ 14:30

[S19_3_04(学生講演)]

マイクロ流路を用いた無電解銅めっきのその場観察

○佐野 浩士朗[1]、早瀬 仁則[1] (1. 東京理科大学)

14:30 ~ 14:45

[S19_3_05(学生講演)]

無電解めっきによる微細配線応用に向けたRu膜の形成と評価 (III)

○濱村 尚伸[1]、石井 優子[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1] (1. 関西大学)

14:45 ~ 15:00

[S19_3_06(学生講演)]

GaAs基板上に形成した無電解Ni-Pめっき膜のストレス解析

○西澤 弘一郎[1,2]、松本 歩[2]、日坂 隆行[1]、門岩 薫[1]、中村 勇[1]、佐久間 仁[1]、小島 善樹[1]、市川 聡[3]、福室 直樹[2]、八重 真治[2] (1. 三菱電機株式会社、2. 兵庫県立大学、3. 大阪大学超高圧電子顕微鏡センター)

15:00 ~ 15:15

[S19_3_07(学生講演)]

超臨界CO_2を用いたCuエッチングにおけるプロセス条件依存性の検討

○榊原 潤紀[1]、近藤 英一[1] (1. 山梨大学)

S19(講義棟0024) | 電子材料及びナノ機能素子

2025年3月20日(木) 15:15 ~ 15:45 S19(講義棟0024)

最先端電子デバイスプロセス(3)

座長:近藤 英一(山梨大学)

15:15 ~ 15:45

[S19_3_08(特別講演)]

電子材料分析のための表面分析法の紹介

○飯島 善時[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:30 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:高田 主岳(名古屋工業大学)

主催：分子機能電極研究会

9:00 ~ 9:15

[S2_1_01(一般講演)]

積層二酸化マンガンに挿入したCuイオンによる電気化学的硝酸還元と選択的アンモニア合成

〇吉田 航[1,2]、福原 広祥[1]、中山 雅晴[1,2] (1. 山口大院創成科学、2. ブルーエナジーセンター)

9:15 ~ 9:30

[S2_1_02(学生講演)]

金ナノ粒子と温度応答性相転移ポリマーを修飾したカーボンナノファイバー電極の設計検討

〇芦谷 結佳[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_1_03(一般講演)]

電析オルガノ二酸化マンガンによるヨウ素の分離回収とスケールアップに向けた検討

〇吉田 航[1,3]、田中 沙樹[1]、網田 花隠[2]、中山 雅晴[1,3] (1. 山口大院創成科学、2. 山口大工、3. ブルーエナジーセンター)

9:45 ~ 10:00

[S2_1_04(学生講演)]

ニュートラルレッドの電解重合機構とそのメカニズム解明

〇中島 創一[1]、原田 裕弥[1]、河野 大樹、中村 天彰[1]、Lauren Aheran[2]、吉田 司[1] (1. 山形大学、2. バーモント大学)

10:00 ~ 10:15

[S2_1_05(学生講演)]

デュアル刺激応答性高分子薄膜カーボンナノファイバー電極の機能拡張検討

〇劉 明昊[1]、廣本 啓佑[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

10:15 ~ 10:30

[1S201-05-6add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

積層二酸化マンガンに挿入した Cu イオンによる電気化学的硝酸還元と選択的アンモニア合成

○吉田航[1,2]，福原広祥[1]，中山雅晴[1,2]（山口大院創成科学[1]，ブルーエナジーセンター[2]）

Electrochemical Nitrate Reduction and Selective Ammonia Synthesis by Cu-Ion-Intercalated Layered MnO_2
Wataru Yoshida,[1,2] Hiroyasu Fukuhara,[1] and Masaharu Nakayama[1,2] (Yamaguchi Univ.,[1] Blue Energy Center[2])

1．目的

近年，アンモニア(NH_3)は肥料や医薬品の原料だけでなく，カーボンフリー燃料としても重要な役割を担っている。しかし，NH_3 は合成過程でのエネルギー消費が激しく，新たなアンモニア合成プロセスの開発が求められている。本研究では，触媒種として Cu^{2+}をインターカレートした積層二酸化マンガン(Cu^{2+}/MnO_2)薄膜をカーボンペーパー(CP)上に作製し，電気化学的な硝酸－アンモニア変換の電極触媒として応用した。

2．実験

Cu^{2+}/MnO_2 薄膜は既報[1]に従って CP 上に作製した。比較として K^+をインターカレートした K^+/MnO_2 薄膜と，Cu めっき処理を施した CP 電極[2]を作製した。Cu^{2+}/MnO_2，K^+/MnO_2 または Cu めっき CP を作用極とし，Nafion®117 膜で仕切られた 2 室セルを用いて，0.1 M $NaNO_3$ を含む 0.1 M NaOH 溶液中で各種電気化学試験を行った。対極にはグラファイト棒を，参照極には Hg/HgO (1 M NaOH)を用いた。電位は RHE 基準で示す。生成した亜硝酸イオン(NO_2^-)と NH_3 は，紫外可視分光光度計を用いた比色法により定量した。

3．結果および考察

Fig. 1 に NO_3^-を含む NaOH 水溶液中で Cu^{2+}/MnO_2 修飾 CP 電極を卑に掃引したときの *i-E* 曲線と，各電位で分極したときの NH_3 と NO_2^-のファラデー効率(FE)を示す。*i-E* 曲線の囲み図より，Cu^{2+}/MnO_2 において+0.8 V 付近でカソードピークが現れた。これは外部回路から MnO_2 シートを介して層間の Cu^{2+}に電子が注入されたことを示唆している。さらに，+0.2 V 付近から還元電流が現れ，電位と共に増大した。この電流が NO_3^-非存在下の Cu^{2+}/MnO_2 および K^+/MnO_2 で観察されないことから，MnO_2 層間で *in-situ* 生成した金属 Cu が活性サイトとして作用し，NO_3^-が還元されたことが明らかになった。この層間での金属 Cu の *in-situ* 生成は X 線光電子分光法(XPS)の結果からも裏付けられた。

Cu^{2+}/MnO_2 修飾 CP 電極を用いた場合，NH_3 のファラデー効率は–0.2 V で最大値(82%)を示し，NH_3 を高選択的に生成した。–0.2 V より貴な電位では NO_2^-を主に生成している。一方，–0.2 V より卑な電位でのファラデー効率の減少は水素発生反応(HER)との競合によると考えられる。

Fig. 2 は Cu^{2+}/MnO_2 および Cu めっき CP 電極を用いて各電位で電解したときの単位 Cu 量あたりの NH_3 収量である。Cu 量は各試料の酸浸出液の ICP-AES 測定により決定した。Cu めっきを用いた場合，NH_3 収量は最大でも 380 μmol h^{-1} $g_{\text{-Cu}}^{-1}$ 程度であった。一方，Cu^{2+}/MnO_2 を用いた場合，–0.2 V で 2494 μmol h^{-1} $g_{\text{-Cu}}^{-1}$ の NH_3 を生成し，Cu 量あたりの収量が大幅に増大した。積層 MnO_2 のナノ空間に孤立させることで，「閉じ込め効果」により触媒種である金属 Cu の固有活性が向上したと考えられる[1]。

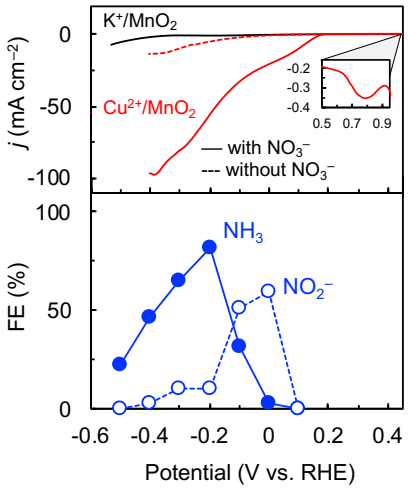


Fig. 1 LSVs and FEs of CP-supported Cu^{2+}/MnO_2 electrode in 0.1 M NaOH solutions with and without NO_3^-.

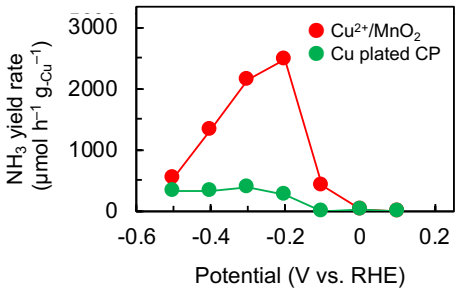


Fig. 2 NH_3 yield rates of Cu^{2+}/MnO_2- and Cu-plated CP electrodes in 0.1 M NaOH with 0.1 M $NaNO_3$ electrolyte.

(1) M. Nakayama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 28098 (2021).
(2) W. Yoshida, H. Fukuhara, M. Nakayama, *ECS Meet. Abstr.*, **MA2024-02**, 2149 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金ナノ粒子と温度応答性相転移ポリマーを修飾したカーボンナノファイバー電極の設計検討

○芦谷結佳[1]，小森喜久夫[1]（近畿大学[1]）

Investigation of carbon nanofiber electrodes modified with gold nanoparticles and temperature-responsive phase transition polymer

Yuka Ashitani,[1] and Kikuo Komori[1] (Kindai Univ.[1])

１．目的

エネルギー変換やセンサ技術の高機能化に向けて、外部環境変化に応答して構造や物性を可逆に変化する有機系スマート材料と電極を融合させ、電気化学反応の ON/OFF を切り替え可能なデバイス開発が以前より検討されている。当研究室では最近、カップ積層型カーボンナノファイバー（CSCNF）を電極材料として、下限臨界溶液温度（LCST）をもつ温度応答性相転移高分子のポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（PNIPA）を表面に修飾した電極を開発した。この電極は、温度変化によって自律的に、外部からの近赤外光照射によって電極を発熱させて他律的に、ポリマーの相転移を発動させて電気化学応答を合律的に制御できる。

一方で、カテコール構造を分子骨格にもつドーパミンなどの神経伝達物質は、内圏型電子移動反応特性を示すため、高分子が被覆された電極表面では、電子移動反応効率が低下する問題が明らかになった。金属ナノ粒子は、高い安定性や導電性、表面プラズモン共鳴特性などから電気化学センサや電極触媒など多岐にわたる分野で広く利用されている。本研究では、金属ナノ粒子の中でも多く用いられている金ナノ粒子（AuNP）を電極表面にさらに修飾することで、ドーパミンとの電子移動反応特性の向上を試みた。

２．実験

フッ素ドープ酸化スズ（FTO）ガラスに CSCNF を被覆した電極にクロノアンペロメトリー法で AuNP を電解析出させ、サイクリックボルタンメトリー法でラジカル重合させることにより PNIPA を修飾した。今回、PNIPA と AuNP の修飾順番を変更した電極と、PNIPA の伸縮時に AuNP を電解析出させた電極について、ドーパミンのサイクリックボルタモグラムを比較した。

３．結果および考察

まず、AuNP および PNIPA を修飾した電極の 67 mM リン酸緩衝液（pH 6.4）中のドーパミンに対するレドックス応答を調べた。180 秒間電解析出した AuNP と PNIPA が電極表面に存在していても、25 ℃では明確なレドックス応答が得られ、45 ℃もしくは近赤外光照射時ではレドックス応答が小さくなった。つまり、電極界面の温度変化による PNIPA の相転移によって、レドックス応答を制御することが可能であった。

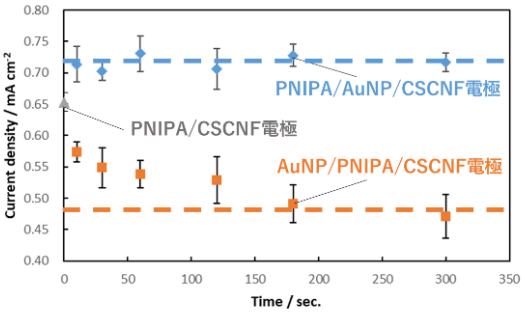


図　ピーク電位差と電解析出時間の関係

次に、AuNP を電析させた後に PNIPA を修飾した PNIPA/AuNP/CSCNF 電極と、逆の順序で作製した AuNP/PNIPA/CSCNF 電極について、pH 6.4 リン酸緩衝液中のドーパミンに対する 25 ℃時のサイクリックボルタグラムのピーク電位差を、AuNP 電解析出時間ごとに比較した（図）。PNIPA/CSCNF 電極を基準とすると PNIPA/AuNP/CSCNF 電極では少し広がり、電解析出時間の増加に関係なく一定のままであった。一方で AuNP/PNIPA/CSCNF 電極では、電解析出時間の増加に伴いピーク電位差は小さくなり、180 秒と 300 秒の析出時間でほとんど一定になった。PNIPA/AuNP/CSCNF 電極では、AuNP 表面にも PNIPA が存在しており、ドーパミンの電子移動反応をポリマーによって阻害された可能性が高い。一方で AuNP/PNIPA/CSCNF 電極では、ポリマーの影響を強く受けず、ドーパミンが AuNP と高効率で電子授受を行えることが明らかになった。

さらに、AuNP/PNIPA/CSCNF 電極の作製について、PNIPA が伸長状態（25 ℃）または収縮状態（45 ℃）のときに AuNP を電解析出し、25 ˚C でのドーパミンに対するレドックス応答を比較した。SEM で電極表面を観察したところ、電解析出させた AuNP のサイズは、形状やサイズに変化が見られた。伸長状態で析出させた場合と比較して、収縮状態で析出させた場合ではピーク電位差が大きくなることが明らかになった。

ここで得られた知見は、神経伝達物質の情報伝達をスイッチング可能な高機能電気化学デバイス設計の新たな指針になるものと期待される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電析オルガノ二酸化マンガンによるヨウ素の分離回収とスケールアップに向けた検討

○吉田航[1,3]，田中沙樹[1]，網田花穏[2]，中山雅晴[1,3]
（山口大院創成科学[1]，山口大工[2]，ブルーエナジーセンター[3]）

Separation and Recovery of Iodide Using Electrodeposited Organo-MnO_2: Considerations for Scale-up

Wataru Yoshida,[1,3] Saki Tanaka,[1] Kanon Amita,[2] and Masaharu Nakayama[1,3]
(Grad. Sch. Sci. Technol. Innov.,[1] Dept. Appl. Chem.,[2] Yamaguchi Univ.,[1,2] Blue Energy Center[3])

１．目的

ヨウ素は様々な分野で活用されており，近年注目されているペロブスカイト型太陽電池の原料でもあることから，その需要は拡大傾向にある。我々はこれまで，界面活性剤の挿入により層間を疎水化した積層二酸化マンガンをアノード電析により調製し，そのヨウ素収着メカニズムおよび選択性の起源を明らかにしてきた[1,2]。本研究では基板として 3 次元の炭素繊維を用い，実用化に向けたスケールアップの検討を行った。

２．実験

作用極として，平滑なフッ素ドープ酸化スズ(FTO)ガラスまたはカーボンフェルト(CF)片を使用した。2 mM $MnSO_4$ と 50 mM 塩化セチルトリメチルアンモニウム(CTA^+Cl^-)を含む水溶液を+1.0 V (vs. Ag/AgCl)でアノード分極することにより，CTA^+/MnO_2 交互積層薄膜を作製した。MnO_2 析出量は分極時の通過電気量を変えることで制御した。薄膜の構造解析は XRD，XPS，ICP-AES により行った。作製した CTA^+/MnO_2 薄膜を 0.1 mM NaI 水溶液(100 mL)に浸漬し，溶液の吸光度(@226 nm)を追跡することで I^-収着量を測定した。収着後の薄膜を 0.5 M Na_2SO_4 溶液に浸漬し，所定の電位で 60 分間分極した後，再度収着実験に用いた。

３．結果および考察

FTO と CF の電気二重層容量(C_{dl})は，0.5 M NaCl 溶液中で掃引速度を変化させてサイクリックボルタンメトリーを行うことで，それぞれ 9.6×10^{-3}, 2.9 μF/cm^2 と見積もられた。FTO と CF 上で Mn^{2+}水溶液を定電位電解したときの *i*-*t* 曲線を Fig. 1 に示す。Mn^{2+}非存在下での電流は CF 表面の C_{dl} であり，前者との差が Mn^{2+}酸化(MnO_2 析出)のために消費された電流に相当する。これより MnO_2 析出のファラデー効率(FE)は約 65%と見積もられ，ほぼ一定であることから，同じ析出反応が続いたことが分かる。MnO_2 の析出反応式 ($Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$)，上述の FE，通過電気量から計算した幾何面積あたりの MnO_2 質量は ICP-AES による実測値とほぼ一致した。

各基板上に作製した CTA^+/MnO_2 薄膜を用いて I^-収着特性を評価した。Langmuir プロットから，飽和収着量は FTO および CF 上の CTA^+/MnO_2 薄膜，それぞれについて 211, 216 mg/g-$_{MnO2}$ と見積もられ，同程度の収着容量を示した。一方，試験開始 1 時間後の収着量はそれぞれ 72, 110 mg/(g-$_{MnO2}$･h)であり，基板の構造を 2 次元(FTO)から 3 次元(CF)にすることで見掛けの収着速度が向上した。また，I^-収着後の CTA^+/MnO_2 薄膜を+1.15 V で 60 分間アノード分極し，再度収着実験を行った(Fig. 2)。1 回目と 2 回目で I^-収着量はほとんど変化しておらず，CTA^+/MnO_2 薄膜の高い繰り返し利用性が示された。

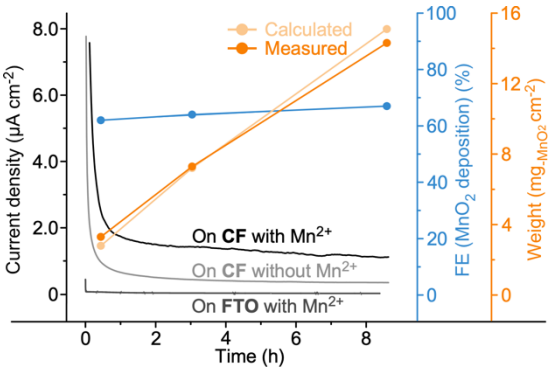


Fig. 1 *i–t* curves during electrodeposition under the noted conditions and the calculated and measured mass loadings of MnO_2.

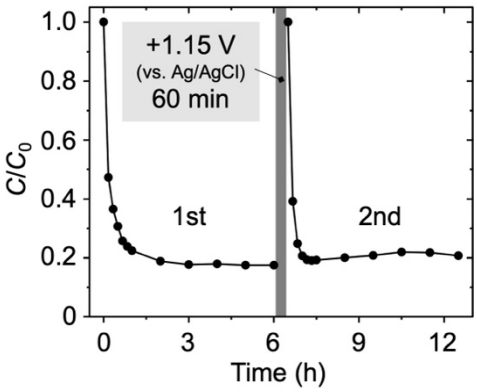


Fig. 2 Sorption/desorption cycles for I^- on CTA/MnO_2 film.

(1) M. Nakayama *et al*., *Anal. Sci.*, **29**, 1017 (2013); *Anal. Chim. Acta*, **877**, 64 (2015); *Langmuir*, **33**, 4647 (2017).
(2) W. Yoshida, S. Tanaka, M. Nakayama, *ECS Meet. Abstr.*, **MA2024-02**, 3891 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ニュートラルレッドの電解重合機構とそのメカニズム解明

○中島創一[1]，原田祐弥[1]，河野大樹[1]，中村天彰[1]，Lauren Aheran[2]，吉田司[1]
（山形大学[1]，バーモント大学[2]）

Electropolymerization Mechanism of Neutral Red
Soichi Nakashima,[1] Yuya Harada,[1] Kono Daiki,[1] Tensho Nakamura,[1] Lauren Aheran,[2] and Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata Univ.,[1] Univ. Vermont [2])

１．目的

フェナジン色素の一種であるニュートラルレッド(NR)はアニリンと同様電解酸化重合し，水素結合性官能基を有する導電性ポリマー膜(PNR)を与える．我々はPNR が水素発生反応(HER)の優れた電極触媒となることを見出した.[1] 電解重合はモノマーの酸化～還元までの範囲で電位掃引することで膜成長をモニターするのが常だが，還元は重合反応に関わらないはずである．本研究では種々の電解条件での PNR 製膜を試み，比較すると共に，電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)法によって電解重合の素過程を解明し，制御手法を確立することを目指した．

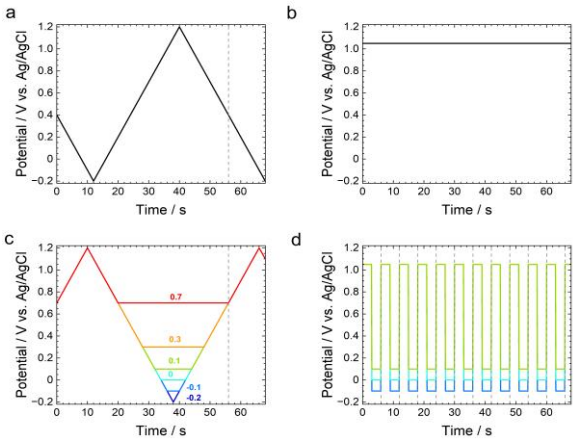


Fig. 1 Potential profiles for electropolymerization of NR; (a) potential cycling (PC), (b) potentiostatic (PS), (c) PC-PS combined, (d) pulsed electrolysis (PE).

２．実験

5 mM NR – 0.1 M H_2SO_4 を電解浴，FTO ガラスを作用極とした 3 極式セルで, Fig. 1 に示す通常の電位掃引(PC)法，定電位電解(PS)法，それらを組合わせた(PC-PS)法，酸化・還元の電位を交互に印加するパルス電解(PE)法により製膜し，膜厚さを PNR の吸収極大である 530 nm の吸光度より見積もった．EQCM 法により PC 下の重量変化を追跡した．

３．結果および考察

NR の酸化が起こる一定電位を印加する PS 法では，電流が急峻に減少し，膜成長レートは一般的な PC 法よりも大幅に低下した(Fig. 2a)．RDE を用いた測定から，NR の枯渇ではなく NR 酸化の電荷移動速度が低下することが電流低下の原因と分かった．PC 法では，NR の酸化ピークはほぼ一定して現れ，不活性化は見られない．製膜された PNR が還元する 0 V より卑な電位を印加すると NR の酸化電流が顕著に増大することが PC-PS 法より明らかとなった．EQCM 応答を詳細に調べると，①NR の疎水吸着による緩やかな重量増，②PNR の還元に伴う NR の静電吸着による急峻な重量増，③吸着された NR の還元に伴う静電反発による急峻な重量減，④NR 還元体の再酸化に伴う静電吸着による急峻な重量増とそれに続く疎水吸着による穏やかな重量増，⑤PNR 表面に吸着された NR の酸化に伴う急峻な重量減，⑥NR 酸化体ラジカルのカップリングによる PNR 析出に伴う大きな重量増，であることが推定された (Fig. 2b)．すなわち，表面吸着された NR のみが酸化重合に関与しており，水和された NR 分子の酸化が極めて遅いことが PS 法での電流低下の原因である．そこで NR の酸化と PNR の還元が起こる 0 V と 1.05 V を繰り返し印加する PE 法を試みると, PC 法よりも製膜レートが増大することが確認された(Fig. 2a)．なお，PC 法と PS 法における PNR 成長のクーロン効率は同じで，PE 法ではそれが 2 倍程度向上した．すなわち，NR 酸化体ラジカルの局所濃度を高めることが製膜効率を向上する．

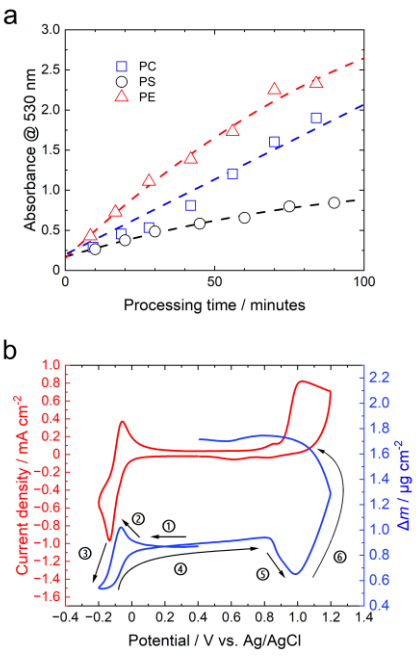


Fig. 2 (a) Growth of PNR shown as absorbance at 530 nm against time elapsed for PC, PS and PE methods. (b) Set of EQCM data; cyclic voltammogram measured at 50 mV s^{-1} and corresponding mass change.

(1) Harada, Y., et al T. *Electrochemistry* 2024, *92* (2), 027002-027002

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

デュアル刺激応答性高分子薄膜カーボンナノファイバー電極の機能拡張検討

○劉　明昊、廣本啓佑、小森喜久夫（近畿大）

Toward Feature Improvement in Dual-Stimuli-Responsive Polymer-Modified Carbon Nanofiber Electrodes

Minghao Liu, Keisuke Hiromoto, and Kikuo Komori (Kindai University)

１．目的

近年、自律駆動型デバイスは、ヒューマンエラーの回避や効率向上を目的に、医療・環境計測・エネルギー変換などの分野で広く採用されている。その実現には、環境変化に適応し動的に応答するインターフェースが不可欠であり、特に電気化学デバイスにおいては、自己適応型の電極界面の設計が求められる。我々は、外部環境を感知して自律的に応答するだけでなく、必要に応じて外部からの強制信号にも適応可能な合律制御型電極の構築に取り組んでいる。これまでに、光熱変換材料であるカーボンナノファイバー（CNF）を電極材料として用い、その表面に下限臨界溶解温度（LCST）を持つポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)（PNIPA）をグラフト重合することで、電解液の温度変化や近赤外光照射に応じて電極反応を制御できることを示した。本研究ではさらなる機能拡張を目指し、２種類の電極界面の設計を試みている。今回、（１）上限臨界溶液温度（UCST）型として、アクリルアミド（AAm）とアクリロニトリル（AN）の共重合ポリマーを CNF 電極表面に構築することで、LCST 型ポリマーとは逆の温度応答特性を持つ新規電極を開発と、（２）触媒活性を持つ白金ナノ粒子（PtNPs）を PNIPA とアリルアミン（AA）の共重合ポリマーに固定化し、温度変化による自律制御と近赤外光による他律制御を可能にする電極について報告する。

２．実験

（1）それぞれ 350 mM AAm と AN、150 mM $Na_2S_2O_8$、20%エタノールを含む水系電解液中で、サイクリックボルタンメトリー法により、CNF 電極表面に P(AAm/AN)をグラフト重合した。電極の温度応答特性は、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$を含む KCl 水溶液中で評価した。

（2） NIPA と AA（モル比 95:5、モノマー濃度 700 mM）、12.5 mM $Na_2S_2O_8$を含む水系電解液中で、サイクリックボルタンメトリー法により P(NIPA/AA)修飾 CNF 電極を作製した。AA のアミノ基に、グルタルアルデヒドと 2-アミノエタンチオールを利用して、白金ナノ粒子（PtNPs）を高分子側鎖に固定化した。電極触媒活性は、過酸化水素（H_2O_2）を含む pH 7.4 リン酸緩衝液中で評価した。

３．結果および考察

（1）CNF 電極表面に修飾した PNIPA の熱相転移は、約 30.5 ˚C を境にして急激に進行するものの、P(AAm/AN)の場合、明確な相転移温度が得られていない。そこでポリマー修飾における塩の影響を調べるため、異なる電解液中でポリマー修飾を行った。その結果、右図のように、$NaNO_3$が最も効率的な相転移挙動を示し、KCl および Na_2SO_4を用いた場合の相転移挙動は緩やかであった。この結果は、Hofmeister 系列に関係している可能性が高い。NO_3^-はカオトロープ性を持ち、水の秩序を乱すことで P(AAm/AN)の高分子鎖間の水素結合を弱め、均一な修飾層の形成を促進したと考えられる。対照的に、Cl^-や SO_4^{2-}はコスモトロープ性が強く、水分子の秩序を安定化させることで高分子間の水素結合を強め、過度な凝集を引き起こし、均一な修飾層の形成を阻害したと推察される。

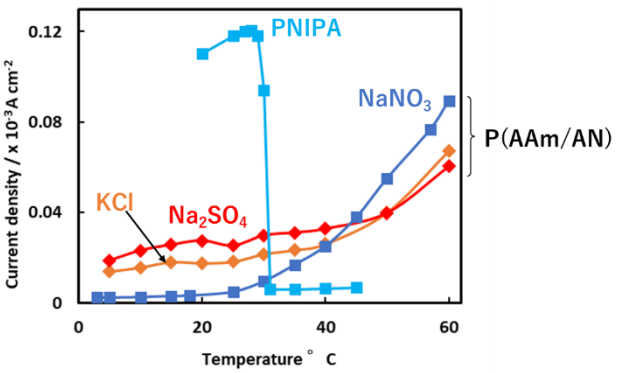


図　PNIPA 及び異なる電解質で作製した P(AAm/AN)修飾電極での$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の還元ピーク電流の温度応答特性

（2）これまで主に、ポリマーの相転移を利用して、検出物質の CNF 電極表面への拡散を制御してきた。ここではポリマーの相転移によって、電極自体の活性を制御することに着目した。PtNPs/PNIPA 修飾電極のH_2O_2に対する電気化学触媒活性をサイクリックボルタンメトリー法により評価したところ、ポリマーが収縮している 45 ˚C での還元ピーク応答は、ポリマーが伸長している 25 ˚C での場合よりも負側にシフトした。これは、ポリマーが PtNPs 表面を覆うことにより、H_2O_2との電子授受を妨げているものと推測される。

以上より、電極の機能拡張につながる可能性が明らかになりつつある。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 10:30 ~ 12:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(1)

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

主催：分子機能電極研究会

10:30 ~ 11:15

[S2_1_06(特別講演)]

導電性ダイヤモンド材料の電解応用

〇近藤 剛史[1] (1. 東京理科大学)

11:15 ~ 12:00

[S2_1_07(特別講演)]

二酸化炭素の電気化学的資源化のための高性能触媒の設計

〇清水 陽一[1] (1. 九州工業大学)

©公益社団法人電気化学会

導電性ダイヤモンド材料の電解応用

○近藤剛史（東理大）

Electrolytic Applications of Conductive Diamond Materials
Takeshi Kondo (Tokyo Univ. of Sci.)

１．目的

導電性ホウ素ドープダイヤモンド（boron-doped diamond, BDD）は、電位窓が広く、物理的・化学的に非常に安定であるため、高効率かつ高耐久性を示す電解用電極として多くの応用研究が報告されている。具体的な特徴として、電解質水溶液中での酸素発生反応の過電圧が大きいため、高電位での電解による有機物分解や OH ラジカル生成の電流効率が大きくなることが挙げられる。また、水素発生反応の過電圧も大きく、二酸化炭素電解還元といったカソードプロセスにおける電流効率も大きくすることができる。本研究では、BDD 電極に対して活性サイトの導入や粒子化といった形態多様化を行うことにより、電解プロセスへの応用を目指した BDD 電極の機能化を試みた。

２．ホウ素–窒素共ドープダイヤモンド電極における二酸化炭素電解還元

二酸化炭素電解還元反応における活性サイトとして窒素を導入することを目的として、ホウ素-窒素共ドープダイヤモンド（BNDD）薄膜電極を作製し、電解特性を評価した [1]。アセトン、トリメトキシボラン/メタノール溶液、アセトニトリルの混合溶液を原料とし、C/B/N 比を変更することで様々なホウ素-窒素ドープ量の BNDD 電極を作製した。0.5 M KCl 中での定電位電解による二酸化炭素還元を行ったところ、比較的過電圧の大きい−3.0 V および−2.4 V vs. Ag/AgCl では中濃度のホウ素ドープ量、低濃度の窒素ドープ量の条件で良好なギ酸生成のファラデー効率が得られた。これらの電位条件では、導電性を付与するホウ素ドーパントの寄与が大きいと考えられる。一方、−2.0 V vs. Ag/AgCl における電解では、ホウ素、窒素ともに高濃度ドープの電極において高いギ酸生成のファラデー効率が得られた（Fig. 1）。電極表面の窒素ドーパントは水素の吸着サイトとして機能し、ギ酸生成を促進したと考えられる。

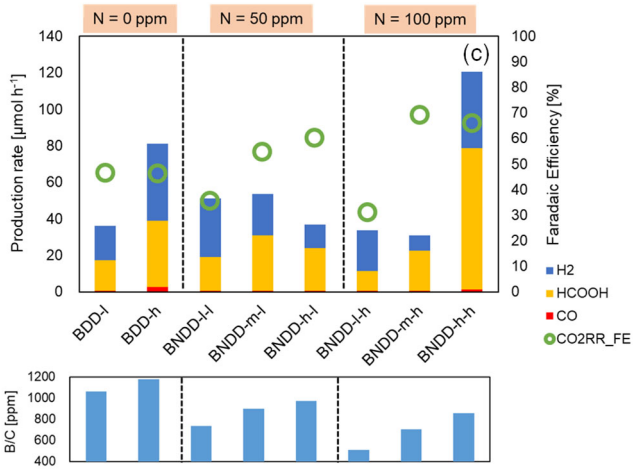


Fig. 1 Production rates and faradaic efficiencies of CO_2RR products at BDD and BNDD electrodes. Constant potential electrolysis was performed in 0.5 M KCl at −2.0 V vs. Ag/AgCl.

３．BDD パウダー充填電解フローセルの電解水処理への応用

BDD 電極をアノードとする電解水処理では、高い効率で OH ラジカルが生成するため、水溶液中の有機物を迅速に CO_2 にまで電解できることが知られている。本研究では、BDD パウダー（BDDP）充填層をアノードとするフローセルを開発し、コンパクトかつ高効率な電解システムの構築を目指した [2]。BDDP 充填層は疑似的な多孔質電極として機能し、充填層内に被処理水を流通させることにより、有機物が電極表面および OH ラジカルと効果的に接触できるようになると期待される。粒子径 40-60 μm の BDDP からなる充填層をアノードとするフローセルにてメチレンブルー（MB）の電解を行った結果、MB 濃度は電解時間に対して指数関数的に減少したことから、擬一次反応と見なせることがわかった。また、BDDP 充填量、充填層形状、電解電圧などのパラメータを変化させて検討したところ、充填層高さが MB 分解速度に大きく影響を与えることが示唆された。また、尿からの水再生への応用を検討するため尿素の電解を BDDP 充填電解フローセルにて行ったところ、231 ppm の全有機炭素（TOC）を 3.6 ppm まで減少させることができた。

(1) Y. Miyake, T. Kondo, A. Otake, Y. Einaga, T. Tojo, and M. Yuasa, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **11**, 8495 (2023).
(2) T. Kondo, S. Nakamura, T. Tojo, and M. Yuasa, *Chem. Lett.* **51**, 873 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二酸化炭素の電気化学的資源化のための高性能触媒の設計

○清水 陽一[1]（九州工業大学[1]）

Design of High-Performance Catalysts for Electrochemical Utilization of Carbon Dioxide

Youichi Shimizu[1] (Kyushu Institute of Technology[1])

１．目的

演者らは、長年セラミックス系電極触媒の研究を進めてきた．主な用途は金属-空気電池やアルカリ形燃料電池の空気極触媒である。酸化物、硫化物、窒化物、炭化物、金属錯体等の触媒の探索、高性能化と、高電流密度化を目指したガス拡散型電極（GDE）への適用が柱となっている[1]。ところで、炭酸ガスの電解を用いる資源化は電力インフラの問題から炭酸ガス量の削減にならないとタブー視されてきたが、昨今の各種再生可能エネルギーの急速な実現により余剰電力も生じる時代となり、その有効利用として炭酸ガスの電気化学的還元による資源化も基盤技術として重要になった。ここでは、電気化学的炭酸ガス還元（CO2RR）のためこれまで検討してきた電極触媒の設計法と GDE を用いた電解セルの性能を紹介する。

２．実験

CO2RR 電極触媒には、化学的安定性に優れたパイロクロア型酸化物[2]と金属フタロシアニン（MPc）[3]を取りあげ、各種単体、及び複合化系を検討した。パイロクロア型酸化物は共沈法と水熱法で合成した。共沈法では金属塩水溶液に NaOH を加え還流し、得られた混合物を蒸発乾固、乾燥後、大気中で焼成した。一方、水熱法は、金属塩と NaOH の水溶液を加圧水熱処理し、ろ過洗浄乾燥して得た。MPc は、市販粉末（MnPc, FePc, CoPc, NiPc, CuPc, ZnPc, SnPc 等）および、界面析出法[4]で構造制御したものを用いた。複合系触媒は、各酸化物と MPc、2 種の MPc を主に 1:1(モル比)で混合して調製した。得られた触媒は、XRD、BET、XPS 等により解析を行った。触媒のガス吸脱着特性は、パルス法及び昇温脱離(TPD)法により評価した。電気化学的 CO_2 還元活性評価は、各触媒を担持したガス拡散型カーボン電極(GDE)をカソードに用い、各電解質水溶液中で、GDE のガス拡散層側から N_2 または CO_2 ガスを流通させながら、Pt 板を対極に、Ag/AgCl を参照極として室温で分極測定を行った。還元生成物は、定電圧を一定時間印加後、気相生成物はガスクロマトグラフィーで、液相生成物はイオンクロマトグラフィーで分析した。

３．結果および考察

パイロクロア型酸化物単独系では、Sn 系の $Bi_2Sn_2O_7$、$Pb_2Sn_2O_7$ で CO を主な生成物とする良好な CO_2 還元活性が得られた。一方、Ru, Ir 系の酸化物では水素生成割合が大きくなった。FT-IR より、$Bi_2Sn_2O_7$ の表面に、水酸基、炭酸基が生成しており、XPS 測定より、$Bi_2Sn_2O_7$ は、$Pb_2Sn_2O_7$ や SnO_2 よりも Sn が低価数側にシフトしており、表面吸着状態や Sn の価数変化が CO_2 還元に影響したと考えられる。また、金属錯体 MPc 単独系では CoPc, NiPc 系の CO 生成活性が高く、CuPc 系ではギ酸生成が見られた。

また、複合系電極触媒についても検討を行ったところ、金属錯体－酸化物系[5]では、CoPc＋$Bi_2Ti_2O_7$, CoPc＋$Bi_2Sn_2O_7$ は、単独系に比べて H_2 生成が抑えられ CO 生成量が多くなった。さらに、金属錯体－金属錯体系では、CoPc＋CuPc 複合系にすると単独系よりも CO 生成量が高くなり、複合化が触媒性能向上に効果的なことを見出した。これら複合系では、まず酸化物や一方の金属触媒(CuPc)に CO_2 が吸着し、その後反応場の CoPc への CO_2 供給が促進されて反応速度が向上したものと考えている。

４．まとめ

複合系での CO2RR 触媒の高性能化を見出しつつある。一方、これらの生成物は、全て CO か HCOOH であり、CO_2 分子当たりの炭素数は減っていない。現在 C2 以上を生成できる触媒を設計開発中である。

（謝辞）本研究の一部は、JST-ACT-C、JSPS KAKENHI (22H01780)、JKA 補助金 (2021M-1 57)の支援による。

(1) Y. Shimizu, K. Uemura, H. Matsuda, N. Miura, and N. Yamazoe, *J. Electrochem. Soc.,* **137**, 3430 (1990).
(2) A. Mori, M. Kawamura, S. Takase, Y. Shimizu, *J. Ceram. Soc. Jpn*, **126**, 843 (2018).
(3) S. Takase, T. Aritsu, Y. Sakamoto, Y. Sakuno, Y. Shimizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **96**, 649 (2023).
(4) S. Takase, Y. Aoto, Y. Shimizu, *Chem. Lett.,* **45**, 1066 (2016).
(5) R. Maruyama, S. Takase, Y. Shimizu, *Chem. Lett.*, **53**, upae029 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(2)

座長:松本 太(神奈川大学)

主催：分子機能電極研究会

13:00 ~ 14:00

[S2_1_08(特別講演)]

電極上の分子集合系のキャラクタリゼーションと動的挙動: 単分子膜から巨視的組織体まで

〇相樂 隆正[1] (1. 長崎大学総合生産科学域)

©公益社団法人電気化学会

電極上の分子集合系のキャラクタリゼーションと動的挙動: 単分子膜から巨視的組織体まで

相樂 隆正（長崎大院 総合生産科学）

Characterization and Dynamic Behaviors of Molecular Assemblies on Electrode Surfaces Ranging from Monolayers to Macroscopic Entities
Takamasa Sagara (*Nagasaki Univ., Chemistry of Dynamic Molecules Laboratory*, E: sagara8nu@gmail.com)

1．緒言

電気化学反応制御の対象は、今や孤立単分子から巨大構造物や広大なシートに及ぶ。反応は、分子構造や電極相構造の変化と、電子、イオン、溶媒の移動を伴う。センサ、電池、キャパシタなどのデバイスや触媒、エネルギー変換の電子移動機能系においては、機能に不可欠な動き以外は堅固であって繰り返しの変化に耐える安定性と頑丈さをもつことが要求される。

構成要素個々のサイズを大きく超える集合体の動きや相の変化を積極的に拡大・強調して電気化学制御することも重要である。ナノレベルの機序からマクロレベルの動的機能を生み出すためである。生体系では、電気化学ポテンシャル差を巧みに用いた高速で力強い動きが豊富に制御されている。人工系でも、非ファラデー過程としてのエレクトロウェッティングが液体レンズを駆動して目に見える動きを与える例があるが、生体系を模倣した動きの発現は未熟な状況にある。

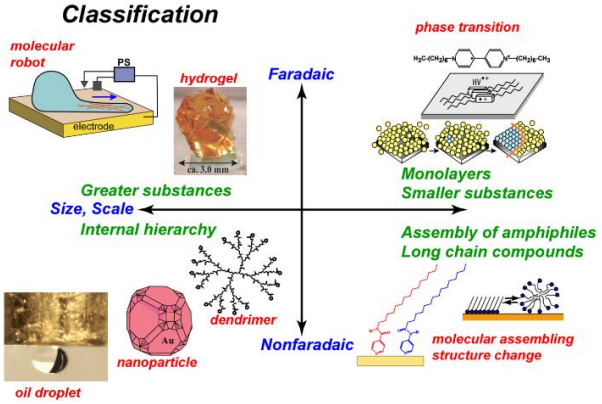


Fig. 1. Overview of electrochemically-controlled dynamic movements of molecules and their assemblies across the size of entities and nature of the processes.

Fig. 1 には、小型セル内の電極上で起こる動的過程を俯瞰したパネルの一例[1]を示した。こうした系では、光学顕微鏡観察の対象範囲の上下に広く及ぶ領域での動きを把握する必要があるため、様々な動的分光電気化学手法を駆使したアプローチが求められる[2]。

以上を背景に、単分子膜から巨視的組織体までに至る分子集合系の電極上での動的挙動に関して、講演者らの事例を主に含めつつ、分光電気化学手法の実際も示しながら、これまでの取り組みと展望を述べる。

2. 様々な動的過程とその駆動因子

ファラデー過程による挙動としては、酸化体と還元体とで異なる因子、例えば分子の形、イオン種との相互作用、溶媒和、同種間相互作用、ホストとの相互作用によって、電極表面上の二次元系では相転移的な挙動、三次元系ではヒドロゲルなどの収縮・膨張を起こせる。この際、三次元系では多くの場合、電子移動の伝搬やイオン移動経路の確保が課題となる。一方、非ファラデー過程による挙動としては、電極表面電荷の変化やそれによる電気二重層構造の変化が駆動するダイナミクスを起こせる。この際、電極表面状態が単結晶電極のレベルで均一であることが、鋭い応答を顕現化するために必要となる。バルク溶媒と混ざり合わない液体の小滴を電極表面上で動かす場合には、三相界面の利用した界面張力バランス変化の制御によって多彩な駆動ができる。同時に、摩擦などによる障害の除去が必要であり、ファラデー過程を用いる場合も含め、這動・剥離・付着の電気化学制御は今後特に重要性を増す課題であろう。

3. 可視・紫外域の電位変調法（反射＝ ER，透過吸収＝ PMTA）で観測する界面挙動

電極電位の交流変化（＝電位変調 Potential Modulation: PM）に応答して繰り返し変化する過程を、電流と同時に得た分光応答の交流応答分で記録することは有意義である。この電位変調分光法は、多数回の積算を要する電位ステップなどの緩和法に比べて諸点で有利である。赤外光吸収や増強ラマン散乱など振動スペクトルシグナルに比べ、紫外・可視域の吸収や発光のシグナルが与える分子構造情報は乏しいが、様々な動的手法を用いることができる。反射法（Electroreflectance: ER）と透過吸収法（PM transmission-absorption: PMTAS）いずれでも、反応種の分子配向の見積もり、酸化状態変化の速度などの測定が可能である。加えて、電気化学蛍光顕微測定は、発光部位の金属電極表面法線方向の動きを観測対象にでき、発展の余地が大きい。

参考文献： [1] T. Sagara, *Rev. Polarogr.*, **70**, 5-14 (2024). [2] D. Bizzotto, I. J. Burgess, T Doneux, T. Sagara, H.-Z. Yu, *ACS Sens.*, **3**, 5-12 (2018). [3] T. Sagara, H. Tahara, *Chem. Rec.*, **21**, 2375-2388 (2021). [4] T. Sagara, in *Bottom-Up Nanofabrication*, Vol. 3, Chap. 13 (pp. 347-373): *American Scientific Publishers* (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:山田 弘(防衛大学校)

主催：分子機能電極研究会

14:00 ~ 14:15

[S2_1_09(学生講演)]

酸素透過性フレキシブルナノカーボン薄膜電極の電気化学特性評価

〇後藤 颯太[1]、小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

14:15 ~ 14:30

[S2_1_10(学生講演)]

BDD電極を利用したD-グルコースの電気化学的酸化による希少糖の生成

〇川勝 葵央[1]、臼杵 翔[1]、栄長 泰明[2]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学大学院、2. 慶應義塾大学)

14:30 ~ 14:45

[S2_1_11(学生講演)]

ZnO/2,5-ジヒドロキシテレフタル酸複合膜の電解析出と酸化還元特性評価

〇中鉢 智士[1]、原田 祐弥[1]、中村 天彰[1]、吉田 司[1] (1. 山形大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S2_1_12(学生講演)]

人工抗体修飾ダイヤモンド電極を用いたグルタチオンの計測

〇佐小 堅太[1]、葛 子義[1]、孫 術益[1]、中尾 彰宏[1]、緒方 元気[2]、栄長 泰明[2]、日比野 浩[3]、椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学、2. 慶應義塾大学、3. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

酸素透過性フレキシブルナノカーボン薄膜電極の電気化学特性評価

○後藤颯太，小森喜久夫，（近畿大学）

Electrochemical properties of nanocarbon thin film-coated oxygen permeable and flexible membrane electrodes.
Sota Goto and Kikuo Komori (Kindai University)

１．目的

スポーツ医学・ヘルスケア分野では汗、唾液、涙液などから生体分子の測定が可能な電気化学ウェアラブルデバイスの研究が注目されている。人体にフィットさせて低負荷で生体情報をリアルタイム収集するためには、高い柔軟性と十分な耐久性に加えて、自家発電でき高感度でバイオセンシングを可能とするフレキシブルなシート電極構造が望まれる。そのシート電極のカソードには酸素還元反応が、バイオセンシングには電子受容体として酸素分子が広く利用されているものの、電極表面への酸素供給については十分に検討されていないのが実情である。そのため酸素透過性に優れるシート材料を用いれば、高効率な自家発電や高感度センシングデバイスにつながるものと期待される。そこで本研究では、高酸素透過性でフレキシブルな透明材料として知られるポリジメチルシロキサン（PDMS）をシート材料の代表例とし、その表面に単層カーボンナノチューブ（SWCNT）を薄層で塗布して作製したシート電極に白金ナノ粒子（PtNPs）を担持させることで、酸素応答性能を評価した。

２．実験

シルポット 184 と硬化剤を 10:1 で混合し、加熱硬化により得られた PDMS シート表面を酸素プラズマ照射で親水化させた後、SWCNTs を PDMS 表面に塗布した。銀ペーストと銅線を用いて導通をとることで SWCNT/PDMS シート電極を作製した。次に、1 mM K_2PtCl_4 を含む 0.2 M 硫酸水溶液中で電解析出法によって PtNPs/SWCNT/PDMS 電極を作製した。酸素透過性評価はサイクリックボルタンメトリーとアンペロメトリー法により評価した。さらに、酸素を電子受容体とするグルコースオキシダーゼ（GOx）を Nafion で包括固定した GOx/PtNPs/SWCNT/PDMS 電極を用いて、グルコースの触媒酸化反応の過程で酸素の還元によって生じた過酸化水素の酸化電流応答を評価した。

３．結果および考察

まず、溶存酸素存在下において酸素還元応答性を評価した（図 1）。SWCNT/PDMS 電極では、-0.1 V から酸素の還元を示す電流応答が得られた。SWCNT/PDMS 表面に PtNPs を電析させた電極についても調べたところ、+0.3 V から酸素の還元を示す電流応答が得られた。つまり、酸素還元の開始電位が 0.4 V 正側にシフトした。酸素透過性を持つ SWCNT/PDMS 電極は、非透過性のガラスを基材とする SWCNT/glass 電極と比較して酸素還元電流値が増大した。さらに、PtNPs を電析すると酸素還元電流のさらなる増大が観察された。これらの結果から、基材側からの酸素供給と PtNPs による触媒作用が相乗的に働き、酸素還元反応が促進されたことが示唆された。

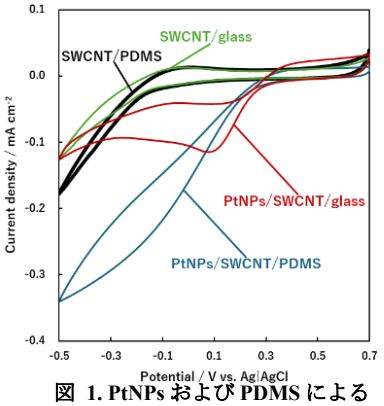


図 1. PtNPs および PDMS による酸素還元反応

次に、GOx/PtNPs/SWCNT/PDMS 電極を用いて、グルコース濃度と過酸化水素の酸化電流の関係性を調べた。図 2 に示すように、基質であるグルコース濃度が増加すると、電流応答が飽和するというミカエリス・メンテン型の関係性が得られた。基材側からの酸素供給がある場合、供給がない場合と比較して、飽和電流値（I_{max}）が約 2.7 倍増大することを確認できた。また、見かけのミカエリス・メンテン定数（K_m^{app}）は、酸素供給時および非供給時でそれぞれ 4.8 と 2.1 mM であり、基板側からの酸素供給により、グルコースのダイナミックレンジが拡大することも明らかになった。

以上の結果から、酸素透過性を持つ PDMS を基材として集電体にカーボンナノ材料を用いて PtNPs を担持させることで、酸素還元反応および酸化酵素反応の効率向上が示された。ここで得られた知見は、ウェアラブルデバイスの開発に貢献できるものと期待される。

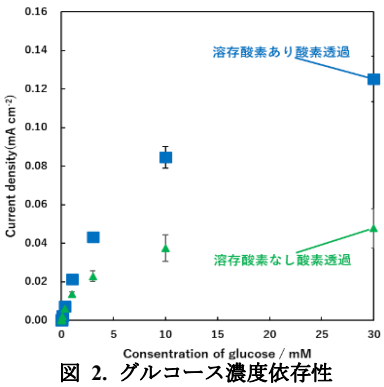


図 2. グルコース濃度依存性

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ホウ素ドープダイヤモンド電極を利用した単糖の電気化学的酸化による希少糖生成

○川勝葵央[1]，臼杵翔[1]，栄長泰明[2]，中田一弥[1]（農工大 BASE[1]，慶應大[2]）

Production of Rare Sugars by Electrochemical Oxidation of Monosaccharide Using Boron Doped Diamond electrode
Kio Kawakatsu,[1] Sho Usuki,[1] Yasuaki Einaga[2] and Kazuya Nakata[1] (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] Keio Univ.[2])

１．目的

希少糖は「自然界に存在量が少ない単糖とその誘導体」と国際希少糖学会により定義されており、医薬品や食品添加物、農薬など多様な分野での利用が期待されている。しかし、既存の希少糖の合成方法には製造コストや環境負荷の点から課題があるため、希少糖を合成する新たな方法の開発が求められている。本研究では、希少糖の合成方法として、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極を用いた電気化学的な酸化（以下、電解酸化）に着目した。電解酸化は温和な条件で行うことができ、かつ電極は繰り返し使用することができるため、製造コストや環境負荷の点から大きな利点がある。特に BDD は高い酸素過電圧を有し、有機物の分解に効果的であることが知られているが [1]、希少糖合成への応用例は限られている。そこで、本研究では BDD 電極を用いた D-グルコースの電解酸化による希少糖生成について検討し、得られた生成物の種類や生成量を明らかにすることを目的とした。

２．実験

電解酸化には、ナフィオン膜で隔離された二室型三電極フローセルを使用した。電解液として、0.2 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液に D-グルコースを 10 mmol/L となるように添加したものを用いた。作用極には BDD および白金板を使用し、結果を比較検討した。対極には白金板を使用した。反応はポテンショスタットを用いて電位を 2.5 V vs. Ag/AgCl に固定し、6 時間実施した。反応生成物の定性・定量分析には HPLC を使用した。

３．結果および考察

BDD 電極を用いた電解酸化の結果、D-グルコースの分解が確認され、6 時間後の分解率は 99.4%に達した。HPLC による分析から、希少糖として五炭糖の D-アラビノース、四炭糖の D-エリトロース、三炭糖の D 体および L 体のグリセルアルデヒドの生成が確認された（Figure 1）。これらの希少糖は電解開始 1.5 時間後に最大生成量を示し、その後減少した。最大生成量は、D-アラビノースが 0.082 mmol/L、D-エリトロースが 0.052 mmol/L、D 体および L 体のグリセルアルデヒドは合計して 0.15 mmol/L であった。

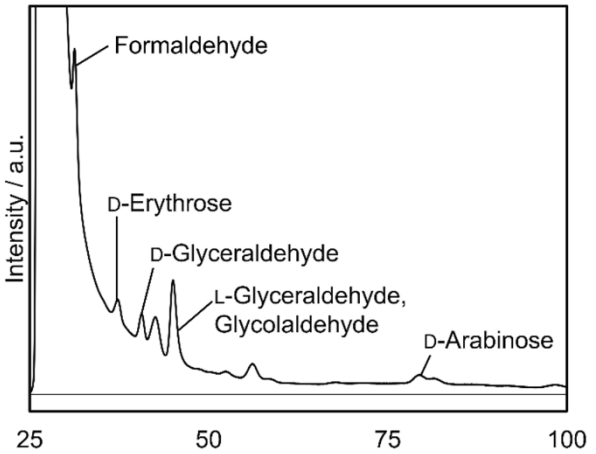


Figure 1. HPLC chromatograms of a sample after 2 h of electrolysis using a BDD electrode.

一方、白金電極を用いた場合、D-グルコースの分解率は 6 時間後で 42.7%となり BDD の 0.43 倍であった。生成物の種類は BDD と同様であったが、最大生成量は D-アラビノースが 0.13 mmol/L、D-エリトロースが 0.0014 mmol/L、D 体および L 体のグリセルアルデヒドは合計して 0.043 mmol/L と異なる分布を示した。また、両電極において希少糖以外の生成物として、アルデヒド類（グリコールアルデヒド、ホルムアルデヒド）および有機酸（グルコン酸、ギ酸）の生成が確認された。

両電極における反応性の違いは、酸素生成電位の差異に起因すると考えられる。BDD の酸素生成電位は約 2.0 V vs. Ag/AgCl であり、設定電位 2.5 V vs. Ag/AgCl 条件下において酸素生成反応がグルコース分解反応の進行を阻害しなかったため、高いグルコース分解率と希少糖生成量が得られたと考えられる。一方、白金の酸素生成電位は約 1.5 V vs. Ag/AgCl であり、同条件下で酸素生成反応がグルコース分解反応を阻害したため、分解率および希少糖生成量が低下したと考察される。

1. Karim, A. V.; Nidheesh, P. V.; Oturan, M. A. Current Opinion in Electrochemistry. **30**, 100855 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ZnO/2,5-ジヒドロキシテレフタル酸複合膜の電解析出と酸化還元特性評価

○中鉢智士，原田祐弥，中村天彰，吉田司（山形大）

Electrodeposition of ZnO/2,5-dihydroxyterephthalic Acid Hybrid Thin Films and Evaluation of their Redox Property

Satoshi Chubachi, Yuya Harada, Tensho Nakamura and Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ.)

１．目的

酸化還元活性を有する有機分子は重量当たりの容量の大きさから、新規な蓄電活物質として有望だが、電解液に溶解し易くサイクル安定性に課題を生じやすい。本研究では、混合水溶液からの一段階電析により、化学的安定性と導電性に優れる酸化亜鉛(ZnO)とレドックス活性な2,5-ジヒドロキシテレフタル酸(DHTPA)の複合体薄膜の作製を試み、その酸化還元特性から新規蓄電池活物質製膜法としての可能性を検証した。

２．実験

FTO膜付き導電ガラスをRDE (ω = 500 rpm)作用極とし、5 mM $ZnCl_2$, 0.05 M KCl, 0-500 μM DHTPA を含む酸素飽和水溶液(70°C)中で、-1.0 V vs. Ag / AgCl、600 秒カソード電解して薄膜を得た。XRD による結晶性評価、SEM による形態変化観察および膜を 1 M 塩酸に溶解し吸光度法により DHTPA 含有量を定量した。得られた膜の酸化還元特性を N_2 脱気した 1.0 M Na_2SO_4 水溶液中で調べた。

３．結果および考察

DHTPA は酸素還元反応(ORR)触媒として作用し、

$$Zn^{2+} + 0.5O_2 + 2e^- \rightarrow ZnO \qquad [1]$$

の反応による ZnO 形成を促進すると共に、パラ位のカルボキシ基がアンカーとなって酸化亜鉛表面に吸着し、黄色の ZnO/DHTPA ハイブリッド薄膜を与えることが分かった。DHTPA 導入量は電析浴中濃度の増大に連れて、最大 DHTPA/Zn = 0.08（モル比），約 1（体積比）まで増大することが分かった。ZnO の結晶配向性には変化は見られないが、徐々に結晶性が低下し、500 μM 添加時はほぼアモルファスになる(Fig. 1a)。六角柱状の ZnO 結晶粒子は 200 μM 添加時球状粒子に変わり、その内部には複合化に伴う微細なナノ構造が現れる(Fig. 1b)。安定な複合体が形成されることで溶解再析出が抑制され、物質輸送を反映した球状粒子が生成したと理解される。500 μM では均一な網目状に変化した。

ZnO/DHTPA 電析膜は-0.53 V 付近に可逆的なレドックスピークを示し(Fig. 1c)、pH < 5.00 ではおよそ-64 mV/pH のシフトを示すことから 2 電子 2 プロトンが交換するベンゾキノンジカルボン酸(BQDC)型への酸化還元、それ以上の pH では Na^+イオンが電荷を補償する可逆レドックス性を示す(Fig. 1d)。定電流充放電試験を行うと、初期的には膜中に導入された DHTPA 全量に対する容量利用率が15%程度でクーロン効率は 90% 以上であったが、40 サイクル目には 70%程度にまで低下した(Fig. 1e)。

容量利用率と厚膜化による膜面積当りの容量向上とレドックスサイクル安定性向上、さらには高レートでの充放電を許容する膜を得るための製膜条件の検討が必要であるが、有機分子の酸化還元に基づく可逆レドックス性を示すハイブリッド薄膜を電析法によって得ることに成功した。

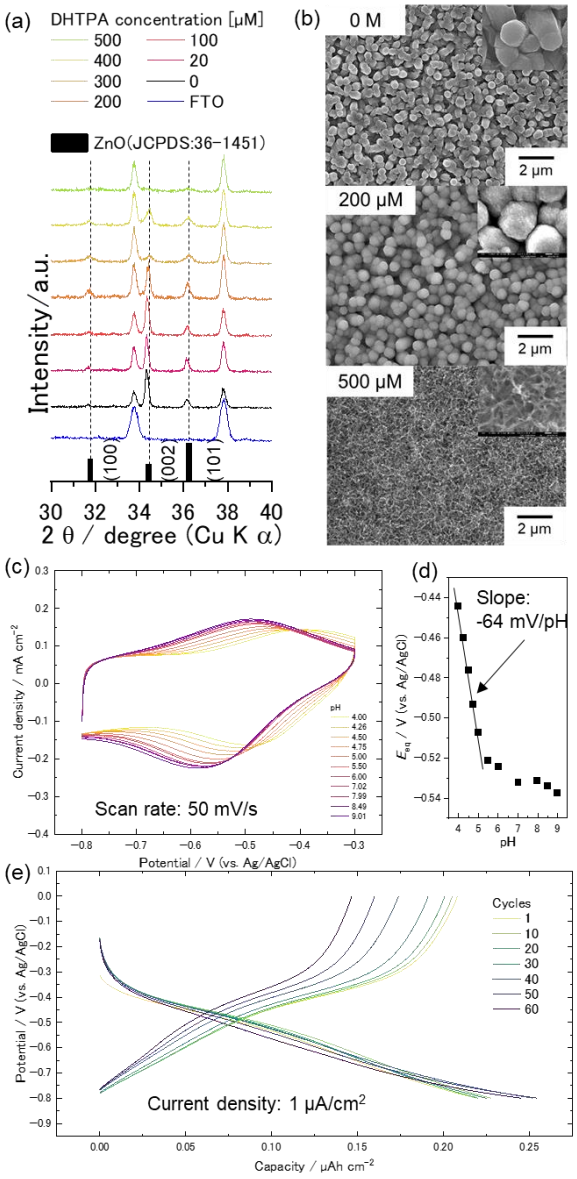


Fig. 1 (a)XRD patterns and (b)surface morphology of electrodeposited films at each concentration of DHTPA. (c) Cyclicvoltammograms and (d) Eeq of the film electrodeposited at 200 μM DHTPA. The pH of the electrolyte was adjusted as 4.00~9.01 by 1 M H_2SO_4 and 1 M NaOH. (e)Galvanostatic charging/discharging curve of hybrid film electrodeposited at 200 μM DHTPA.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

人工抗体修飾ダイヤモンド電極を用いたグルタチオンの計測

○佐小堅太[1]，葛 子義[1]，孫 術益[1]，中尾彰浩[1]，緒方元気[2]，栄長泰明[2]，日比野 浩[3]，椎木 弘[1]
（大阪公立大[1]，慶應義塾大[2]，大阪大[3]）

Measurement of Glutathione Using an Artificial Antibody-Modified Diamond Electrode
Kanta Sako,[1] Ge Ziyi,[1] and Sun Shuyi,[1] Akihiro Nakao,[1] Genki Ogata,[2] Yasuaki Einaga,[2] Hiroshi Hibino,[3] Hiroshi Shiigi[1] (Osaka Metropolitan Univ.,[1] Keio Univ.,[2] Osaka Univ.[3])

１．目的

ホウ素ドープ型ダイヤモンド（BDD）電極は，広い電位窓と優れた物理的・化学的安定性を有していることから，大きな過電圧をもつ物質の電気化学計測に有用である．そのような物質の一つであるグルタチオンは細胞内に含まれる抗酸化物質（～10 mM）として知られているが，がん細胞では高濃度（＞60 mM）で存在することから，グルタチオン濃度を指標とすることで細胞のがん化を評価することが可能である．分子インプリンティングは，水素結合や相互作用によってポリマーマトリクスに取り込まれた標的分子を除去することで，標的分子に対する相補的空間を形成する技術であり，形成された空間は優れた分子認識能を示す．この空間が人工抗体として機能することから，分子インプリントポリマーを電極表面に形成することで電極上に標的分子のみを選択的に濃縮することができる．本研究では，酸化型グルタチオン（GSSG）に対する人工抗体を搭載した BDD 電極について評価を行った．

２．実験

ホウ素ドープ型ダイヤモンド（BDD）電極を金ナノ粒子分散液（298 K）に 12 時間浸漬することで電極表面に金ナノ粒子を固定した．標的分子の酸化型グルタチオン（GSSG）と，*N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAm）をはじめとした共重合モノマー，塩化金酸を加えた混合溶液に上記で得た金ナノ粒子固定 BDD を浸漬し，開始剤を加え 298 K で 18 時間重合を行った．こうして得た BDD を 323 K の超純水中で静置して標的分子を除去することで人工抗体被覆 BDD を得た．

３．結果および考察

未修飾 BDD 電極を用いて各濃度（0～10 mM）の GSSG/PBS 中，微分パルスボルタンメトリを行った．—1.3 V（vs. Ag|AgCl）の電流応答は，GSSG 濃度の増加に伴って増大した．GSSG の単量体である還元型グルタチオン（GSH）では観察されなかったことから，この電流応答は電気化学的還元により GSSG 分子内のジスルフィド結合が切断され，2 分子の GSH が生成する反応に基づくものと考えられた．この電流応答に着目することで，GSSG の定量が可能となった．

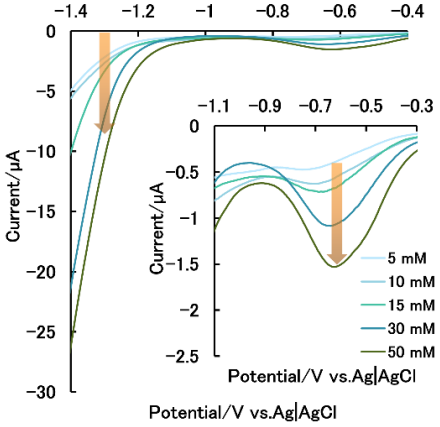


図１　人工抗体被覆 BDD 電極による GSSG 認識後の DPV（pH 7.5, 278 K）

人工抗体被覆 BDD を 278 K で GSSG/PBS に 1 時間浸漬した後，PBS 溶液（278 K）中で微分パルスボルタンメトリを行った（図 1）．−0.7 V，−1.3 V（vs. Ag|AgCl）付近に電流応答が確認でき，いずれも GSSG 濃度が増すごとに大きくなった．−1.3 V の電流応答は，未修飾 BDD でもみられたことから，GSSG の GSH への還元電流であると考えられる．−0.7 V 付近でみられたピークは，金ナノ粒子表面に結合したグルタチオン（GS-Au）が還元脱離したことによって生じるものと考えられた．つまり，人工抗体に結合した GSSG が電極表面の金ナノ粒子に自発結合し自己集合単分子膜（SAM）を形成するものと考えられる．このようなことから，抗体に結合した GSSG の還元電流，および SAM 形成した GS-Au に基づく還元脱離電流に着目することで，GSSG の濃度を計測できることが示された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:30 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(3)

座長:中山 雅晴(山口大学)

主催：分子機能電極研究会

15:00 ~ 15:45

[S2_1_13(特別講演)]

環境変化や外部信号入力によって電気化学反応を合律制御可能な電極設計検討

〇小森 喜久夫[1] (1. 近畿大学)

15:45 ~ 16:30

[S2_1_14(特別講演)]

酸化還元による高分子の構造変化を利用した機能性デバイス

〇高田 主岳[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

環境変化や外部信号入力によって電気化学反応を合律制御可能な電極設計検討

○小森喜久夫（近畿大）

Electrode Design for Autonomous and Heteronomous Control of Electrochemical Reactions in Response to Environmental Changes and External Stimuli

K. Komori (Kindai Univ.)

１．目的

昨今、各種分野におけるデバイスやシステムの自律化がより一層、注目されている。電気化学分野においてはとくに、限られた空間内で機能するバイオデバイスへの応用を目指し、外部エネルギーを受け取って機械的構造や物理的性質を可逆に変容可能な有機系スマート材料を活用することで、環境変化や必要に応じて電気化学応答を制御可能な電極開発が以前より展開されている。これまでに、スマート材料の１つとして広く知られる温度応答性ポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）（P(NIPA)）を基盤とする材料を修飾した電極の開発が盛んである。この電極は、環境の温度変化を感知して高分子が相転移し、それに伴い検出物質と電極との間の電子移動反応を自律的に制御できる。しかしながら温度変化の無い想定外の場合には、電極が希望通りに稼働しない。そこで当研究室では、環境変化だけでなく、外部からの信号入力でも強制的に電気化学反応を制御可能な電極の開発に取り組んでいるので、最近の研究内容を含めて紹介する

２．実験

近赤外光を吸収すると発熱するカーボンナノファイバー（CNF）を光熱変換材料としてだけでなく電極材料としても活用し、導電性膜付ガラス基板表面に被覆した。CNF 表面に、サイクリックボルタンメトリー法で温度応答性相転移ポリマーを電解ラジカル重合法により修飾した。得られた電極の電気化学特性評価は、温度を制御した電解液中で、必要に応じて近赤外光を照射しながら行った。

３．結果および考察

３-１．電極の基礎的な電気化学特性評価

P(NIPA)修飾 CNF 電極の場合、約 30.5 ˚C を境にしてそれよりも低温では、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の明確なレドックス応答が得られたものの、高温では小さくなった。また電極が、25 ˚C の電解液環境下に存在していても、電極表面に近赤外光を照射すると、高温時と同様のレドックス応答が得られた[1]。これらは、疎水性相互作用に基づく P(NIPA)層の収縮が起こり、その立体障害によって、$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$の CNF 電極表面への拡散が抑制されたからである。

３-２．検出物質の高分子膜透過性の理解

神経伝達物質のドーパミンやその代謝物の分子骨格中には、酸化還元活性を示すカテコール部位が存在する。そこでまず、分子サイズの異なるドーパミン（Mw = 153）とカテコール（Mw = 110）を共存させたときに、それぞれを電気化学的に分離検出できることを確認した。具体的には、P(NIPA)を相分離させても、小さい分子サイズのカテコールは、CNF 電極表面に比較的容易に拡散できるため、電気化学応答を効率よく得られることが明らかになった[2]。

３-３．電極の活性制御

側鎖に酵素ペルオキシダーゼモデルのヘムペプチド（HP）を修飾した P(NIPA/HP)を CNF 電極表面に構築し、基質となる H_2O_2（Mw = 20）の拡散を制御するのでなく、相分離に基づく電極近傍の HP 密度を制御することで、電極自体の活性制御を試みた。高分子が水和して伸長状態の 25 ˚C の場合と比べ、25 ˚C でも近赤外光照射時や 45 ˚C における高分子の収縮状態では、CNF 電極表面近傍での電気化学的に活性な HP 量が増大するため、H_2O_2 の HP による触媒還元電流応答が少なくとも 11 倍以上になった[3]。

以上のように、温度変化によっては自律的に、近赤外光照射によって強制的に、電気化学応答を制御できることが明らかになりつつある。

(1) K. Komori, R. Ihara, S. Hirao, M. Liu, Y. Toyota, M. Nakata, Y. Tani, and K. Shiraishi, *J. Electroanal. Chem.* **922**, 116704 (2022).
(2) M. Liu, Y. Tani, K. Shiraishi, and K. Komori, *Sens. Actuators B* **418**, 136187 (2024).
(3) Y. Tani, H. Tanigawa, M. Liu, and K. Komori, *Langmuir* **40**, 20249 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化還元による高分子の構造変化を利用した機能性デバイス

○高田主岳[1]（名工大[1]）

Electrochemical Devices Utilizing Changes in Polymer Structure Induced by Redox Reaction
Kazutake Takada,[1] (Nagoya Inst. Tech.)

１．はじめに

酸化還元反応によって起こる酸化還元活性種の酸化数変化や，物質移動による電極近傍での濃度変化をトリガとして，他の化学あるいは物理現象を引き起こすことが可能である．講演者はこれまでに，これらを利用した機能性デバイスの開発を行ってきた．一方，高分子ゲルは，イオン強度，pH，電場，温度，光などの環境の変化に伴い，大きな体積変化を示す．したがって，電極反応とゲルを組み合わせれば，電極反応による電極近傍におけるさまざまな変化によって，ゲルの体積変化を制御することが可能である．電極反応による物質の変化は電極の近傍にしか伝搬しないが，ゲルと組み合わせることにより飛躍的に伝搬距離を伸ばすことができるため，より大きなスケールのデバイスを構築することもできる．本講演ではこれまでに開発してきた代表的なデバイスおよび最新の研究を紹介する．

２．電気化学アクチュエータ

フィルム電極上にゲル薄膜を接合し，ゲルを膨潤収縮させれば，伸長屈曲運動を示すデバイスとなる．ポリイミドフィルムの両面に金をスパッタした電極上に，ポリアクリル酸ゲル薄膜を合成した．ポリアクリル酸ゲルは，pH が高くなるとカルボキシ基が脱プロトン化するために親水性が高くなるのとともに，カルボキシ基同士の静電的反発が起こり，膨潤する．一方，pH が低くなるとプロトン化するために親水性が低くなり，また静電的反発が起こらなくなるために収縮する．フィルム電極上において *p*-ヒドロキノン(QH_2)を *p*-ベンゾキノン(Q)に酸化すると，プロトンが発生し，pH は低下する．一方，Q を還元すると主に QH_2 となるが，プロトンを消費するために pH は上昇する．したがって電位印加により QH_2/Q を酸化還元すると，ゲルが収縮/膨潤し，アクチュエータが伸長屈曲運動する．このアクチュエータは，1.3 V という低エネルギーで動作する．またゲルで構成されているために，デリケートな物を扱うマニピュレータとして使用することができる．

３．電気化学微小ポンプ

金管内にポリアクリル酸ゲルを合成し，ゲルに内包された Cu^{2+}を電気化学的に酸化還元することにより動作する微小ポンプを開発した．このポンプは，Cu^{2+}を還元するとゲル(ピストン)が膨潤し，それに伴い排水する．一方，Cu^0 を酸化すると収縮するために吸水する．ゲルの片側は金メッシュに固定されており，その反対方向に向かって膨潤する．電位規制法では流速は約 320 pL s^{-1} であり，電流規制法では約 50 pL s^{-1} となった．これらは静電型，動電型，電磁流体型ポンプ等と同程度の流速であるが，それらに比べて 1/100～1/1000 の電圧あるいは電流密度で動作させることが可能である．

４．試薬徐放システム

アルギン酸イオンは Ca^{2+}により架橋されてゲル化することはよく知られているが，H^+によってもゲル化する．pH が低くなると H^+によって架橋および不溶化されるためにゲル化し，pH が高くなると架橋の開裂および可溶化が起こるためにゾル化する．QH_2/Q を用いて電極上に均一なゲル膜が形成された．電位印加時間により厚さを制御することが可能であり，約 1 mm の比較的均一なゲル膜が合成できた．一方，Q を還元するとゲルは溶解した．ゲルを形成する際に，アニオン性の指示薬であるエリオクロムブラック T を溶液に共存させることにより，それを内包したゲルが合成でき，さらに溶液の pH を上昇させるか，電気化学的に Q を還元することによりその試薬を放出することが可能であった．

水の酸化反応によっても電極上にアルギン酸ゲル薄膜を合成できる．この際，電位により酸素ガスの発生速度を制御することで，多孔性のゲル膜を作成することに成功した．サンドブラストにより電極に用いるポリイミドフィルムを処理することで，比較的均一な径および分布の孔を持つゲル膜ができる可能性を見出した．ゲル内の物質透過性や物質移動速度は空隙の数や孔径に依存するため，ゲルの溶解速度や試薬放出速度をより精度よく制御できるものと期待される．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月18日(火) 16:30 ~ 17:15 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:小森 喜久夫(近畿大学)

主催：分子機能電極研究会

16:30 ~ 16:45

[S2_1_15(一般講演)]

AC-SICMで距離制御する走査電気化学顕微鏡用のプローブの作製と表面観察

〇山田 弘[1]、山中 信敬[1]、安永 健治[1] (1. 防衛大学校)

16:45 ~ 17:00

[S2_1_16(一般講演)]

銅触媒上での自己制御された有機膜成長とCO2還元への展開

〇久米 晶子[1]、磯部 敦貴[2]、松本 のべり[2]、坂本 歩夢[1] (1. 広島大学大学院先進理工系科学研究科、2. 広島大学理学部)

17:00 ~ 17:15

[S2_1_17(一般講演)]

濃厚溶液中における電気化学反応(4) 電極反応物質の電子移動と拡散挙動

〇松本 太[1]、松村 碧輝[1]、福西 美香[1] (1. 神奈川大学)

©公益社団法人電気化学会

AC-SICM で距離制御する走査電気化学顕微鏡用のプローブの作製と表面観察

○山田　弘，山中　信敬，安永 健治（防衛大）

Fabrication of a scanning electrochemical microscopy probe with conductance measured by AC impedance method as a distance control signal

Hiroshi Yamada, Nobutaka Yamanaka, Kenji Yasunaga (National Defense Academy)

１．目的

走査電気化学顕微鏡(SECM)は、局所領域の電極活性物質やイオン流束分布の測定が可能で、生細胞の機能や電極溶液界面の評価に広く使われている。プローブ/基板間の距離を一定に保って走査するには、微小電極を水晶振動子に取り付けて振動させ、プローブ先端と基板表面で働くシアフォースを距離制御信号として用いる方法やガラスキャピラリ/微小電極からなるデュアルプローブを用い、距離制御信号としてガラスキャピラリ先端のイオンコンダクタンスを用いる(SICM)方法が知られている。シアフォースを用いる方法では、プローブは微小電極のみであり、水晶振動子に取り付けるだけでよいため、プローブの作製は簡便だが、水晶振動子部分を溶液中に浸漬させると振動の減衰が極めて大きいので、プローブを深く溶液に浸漬できない欠点がある。本研究では、微小電極のみのプローブで、電位を交流で印加して得られた電流出力の交流部分と直流部分を分けて増幅し、交流成分から電極表面と対極とのイオンコンダクタンスを、直流成分からはファラデー電流を取り出すことで距離制御を SICM で行う SECM システムを構築した。

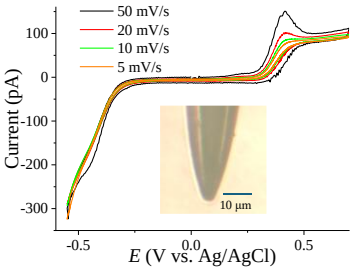


Fig. 1 Cyclic voltammograms for 1.0 mM FA^+ oxidation and O_2 reduction. Inset: Optical photograph of a Pt SECM probe.

２．実験

外径 1.2mm 石英ガラス管(Q120-40-7.5, Sutter instrument 社)をプーラー(P-2000, Sutter instrument 社)で引いて作製したキャピラリにヘキサクロロ白金(IV)酸を熱分解することで白金を先端のみに詰めた。キャピラリ内にブタンガスを熱分解させてカーボンを析出させ、サブミクロンの Pt SECM プローブを作製した(Fig. 1 挿入図)。インピーダンスの周波数特性は、140 mM NaCl 水溶液中で、ロックインアンプ(7265, Signal Recovery)により 0.63~20 kHz の範囲で測定した。SECM 測定は、1 mM フェロセニルメチルトリメチルアンモニウム(FA^+)/140 mM NaCl 溶液中、信号発生器(WF1943B, NF)により−0.6 V の DC バイアスをかけた AC 0.03V の信号を参照電極に印加し、電流計(427, Keithley)で測定した電流出力を分岐させ、一方をロックインアンプ(LI5630, NF)に入力し、交流信号の振幅を取り出し、他方を 10 Hz のローパスフィルターを通して交流成分をカットした電流信号を取得した。Pt くし形電極(012263,BAS 社)(くし幅/くし間隔=3 μm/3 μm)表面を作製したプローブで走査した。交流信号の振幅が 97%となるようプローブ/基板間距離を制御し、ファラデー電流を記録することで、SECM の形状イメージと電流イメージを取得した。

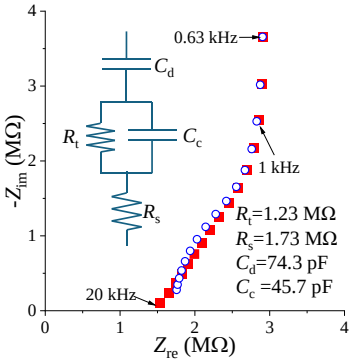


Fig. 2 Cole-Cole plot for a Pt SECM probe. ■ :experimental. ○ fitted. Inset: Equivalent circuit for a Pt SECM probe.

３．結果および考察

FA^+溶液中で測定した Pt プローブのサイクリックボルタモグラム(CV)を Fig. 1 に示す。掃引速度が速いとき、FA^+の酸化電流、O_2 の還元電流ともピークを有するが、遅いときは定常電流となった。これは、熱分解により析出させた先端部の白金が緻密ではなく、溶液がしみ込んでいるためと考えられる。この電極のＡＣインピーダンス測定の結果および等価回路に基づくフィッティングの結果から、キャピラガラス部の容量(C_c)より電極の二重層容量(C_d)は大きく、1kHz 以下の周波数におけるインピーダンス実数部(Z_{re})は電極先端部(R_t)と溶液抵抗(R_s)の和となることがわかった。R_t は基板／電極間距離に依存するため、SECM 測定において、1 kHz 以下での交流電流の振幅の減衰が一定となるよう走査すれば基板／プローブ間距離一定とした SECM イメージを測定することができると考えられる。くし形電極を走査したときの電流イメージを Fig. 3 に示す。くし幅/くし間隔 (3 μm/3 μm) を明瞭に観察することができた。

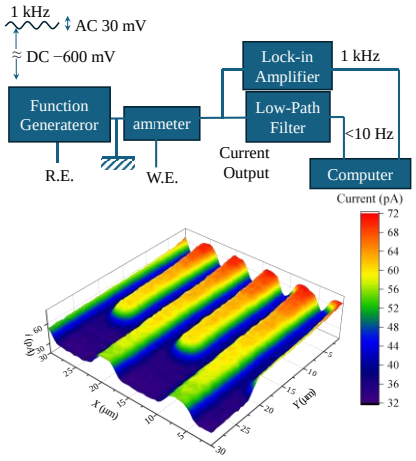


Fig. 3 Schematic diagram of the SECM system (upper) and 30×30 μm^2 SECM image of a Pt interdigited array electrode obtained with AC impedance constant distance mode(lower).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅触媒上での自己制御された有機膜成長と CO_2 還元への展開

○久米 晶子[1]，磯部 敦貴[2]，松本 のべり[2]，坂本 歩夢[1]（広島院先進理工[1]，広島大理[2]）

Self-controlled Organic Layer Growth on Cu toward CO_2 Electrocatalysis
Shoko Kume,[1] Atsuki Isobe,[1] and Noberi Matsumoto[1] and Ayumu Sakamoto (Hiroshima Univ.,[1])

１．目的

銅触媒を用いた CO_2 還元は多種多様な多電子還元生成物を与えることが魅力であるが，ローカルな表面 Cu 原子周辺の反応場だけでなく，活性表面への輸送や，CO_2 還元中の Cu 原子配列構造の動的変化に生成物が大きく依存する．我々は，銅触媒表面で代表的な Click 反応である CuAAC を用いて分子レベルで均一な有機膜を自己制御的に成長させ，CO_2 還元に与える影響を評価してきた.[1)] 化学的に同一な Cu_2O(100)表面に同じ材料で有機膜を形成しても，Cu_2O の形状によって有機膜が CO_2 還元生成物に与える影響は全く異なる．本研究では，有機膜の機能についてその Cu_2O の形状依存性から調査した．

２．実験

既報に従い 2 種の Cu_2O 電極を調製した．Cu(II)塩溶液の定電流電解により銅板に密に Cu_2O を析出させた(**E_Cu_2O**)．また，Cu(II)塩溶液の化学還元により分散性のキューブ状 Cu_2O を得た(**NC_Cu_2O**)．これらのサンプルをモノマー混合溶液（**EAm** および **A**, Fig.1）に浸漬することで表面のエチニル基およびアジド基を CuAAC により 1,2,3-トリアゾールに変換して連結し,有機膜を成長させた(**E_Cu_2OAm** および **NC_Cu_2OAm**)．分散性の Cu_2O は，Nafion を加えグラッシーカーボン電極にキャストしたものを触媒電極とした．

３．結果および考察

いずれの形状の Cu_2O も有機膜修飾によって形状にほとんど変化がなく，表面への均一な有機膜成長を示す．CO_2 還元において，**E_Cu_2O** では有機膜修飾によって H_2 発生が抑制され，エチレン，エタノール等の C_{2+}化合物の生成比率が増大した．(Fig.2a) Ar 雰囲気での LSV は 2 段階の H_2 発生過程がみられ,緩衝液中での H^+還元(< -0.5 V vs. RHE)および水分子の還元(< -1.1 V vs. RHE) に帰属される．[2)]これらの電流値の比較により，有機膜は銅表面から水分子を排除する一方, 膜を介したプロトン輸送が活性であることが示唆された．また，表面増強素子を用いたラマン分光より中間体である CO の吸着状態が有機膜の存在によって異なることが分かった．これらの要因により，C_{2+}化合物生成が促進されたと考えられる．

NC_Cu_2O では, 修飾によって同様に H_2 発生が抑制されたが，電析した電極とは対照的に C_2 生成物が減少し，ほとんどがメタンとして生成した．(Fig. 2b) LSV では，CO_2 から CO への還元と吸着が進行する領域に有機膜の有無で差が見られないが，炭化水素発生のオンセットは有機膜が存在することで大幅に負側にシフトした．したがって，有機膜の存在によって吸着 CO の二量化還元過程が抑制され，C_1 化合物であるメタンへの還元だけが進むといえる．

これらの有機膜修飾がそれぞれ異なる CO2 還元生成物を促進する理由について，CO_2 還元時の Cu_2O から Cu への還元に伴う Cu 再配列構造の違い(Fig.2 上)から議論する．

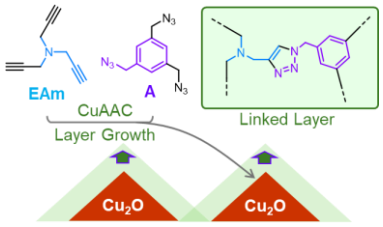


***Figure* 1**. Cu_2O 表面での有機膜成長

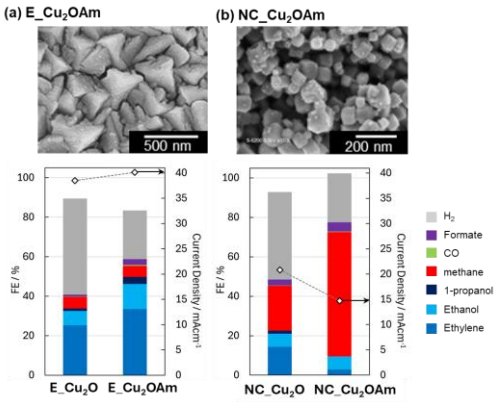


***Figure* 2**. 有機膜修飾 Cu_2O の CO_2 還元後の SEM 像(上)および修飾の有無による CO_2 還元生成物(下、-1.4 V vs RHE, CO_2 sat. 0.1 M $KHCO_3$)

(1) Umeda, T.; Kurome, T.; Sakatmoto, A.; Kubo, K.; Mizuta, T.; Son, S.; Kume, S., *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 8053-8056.
(2) Ooka, H.; Figueiredo, M.; Koper, M., *Langmuir*, **2017**, *37*, 9307-9313.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

濃厚溶液中における電気化学反応(4)
電極反応物質の電子移動と拡散挙動

○松本　太[1]，松村 碧輝[1]，福西美香[1]（神奈川大[1]）

Electrochemical Reaction in Water-in-Salt Electrolytes(4)
Electron-transfer and diffusion behavior of electrode reactants

Futoshi Matsumoto,[1] Tamaki Matsumura,[1] and Mika Fukunishi[1] (Kanagawa Univ.[1])

１．目的

リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を高濃度に溶解させた水溶液においては、水に不溶であるフェロセンが溶解し、酸素分子の還元反応において、還元生成物の酸化反応に相当する酸化電流が観察されることを報告してきている[1)]。本研究では、酸素分子の還元生成物の同定を行った結果および LiTFSI 濃厚水溶液の疎水性に関して検討した結果を報告する。

２．実験

すべての電気化学測定は、2 室 3 電極セルを使用して、温度 25±1°C で実施した。紫外可視（UV–vis）吸収スペクトルは、UV–vis 分光光度計（UV-2600、島津製作所、日本）を用いて取得した。LiTFSI 水溶液中の $O_2^{\bullet-}$の生成を確認するため、$O_2^{\bullet-}$蛍光指示薬 mtSOX Deep Red（励起 540 nm/発光 670 nm、同仁化学研究所）を使用した。$O_2^{\bullet-}$に対する蛍光色素の選択性は、スーパーオキシド（KO_2、富士フイルム和光純薬株式会社）粉末および H_2O_2 水溶液（富士フイルム和光純薬株式会社）を用いて確認した。

３．結果および考察

$O_2^{\bullet-}$の生成を確認するため、$O_2^{\bullet-}$に選択的な蛍光色素（LiTFSI 溶液中 5×10^{-5} M）を用いた検討を行った（Fig. 1）。GC ディスク電極（6 mm ϕ）を用いて、O_2 飽和 5 M LiTFSI 水溶液中で GC 電極上を-0.4 V で 24 時間 O_2 還元電気分解した後、蛍光色素を添加した LiTFSI 溶液を用いて蛍光測定を行い、蛍光色素が $O_2^{\bullet-}$を検知して発する蛍光を観察した（緑線）。赤線は、LiTFSI 水溶液に $O_2^{\bullet-}$の濃度が 5 mM になるように KO_2 を添加した後、蛍光測定を行った。添加した KO_2 の量は、O_2 還元反応において 100% の電解効率で $O_2^{\bullet-}$を生成すると考えられる量に相当する。電気分解（緑線）と KO_2（赤線）の結果の差は、電気分解時に $O_2^{\bullet-}$が不均化反応で分解され、$O_2^{\bullet-}$の濃度が低下するためと考えられる。この蛍光色素が $O_2^{\bullet-}$に対してどの程度選択的であるかを確認するため、ブランク試験を実施した。黒線は、$O_2^{\bullet-}$が存在しない場合でも蛍光色素が若干の蛍光を発していることを示す。青線は、LiTFSI 水溶液に H_2O_2 を添加し、O_2 還元の還元生成物がすべて H_2O_2 であると考えられる濃度で蛍光を測定した結果である。5 M LiTFSI 水溶液中の O_2 還元反応後の蛍光強度は、バックグラウンドの蛍光強度および H_2O_2 の蛍光強度よりも明らかに大きく、5 M LiTFSI 水溶液中の O_2 還元反応により $O_2^{\bullet-}$が生成していることが確認できた。5 M LiTFSI 水溶液が疎水性であることを確認するために、アントラキノンの電極反応を LiTFSI 水溶液中で検討を行った。アントラキノンは水溶液には溶解しないが、5 M LiTFSI の水溶液に溶解して、可逆な酸化還元反応を示すことが確認された(Fig. 2)。

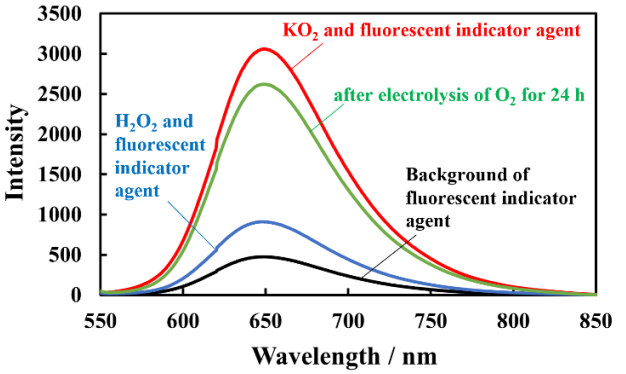


Fig. 1 Fluorescence spectra obtained with the $O_2^{\bullet-}$ fluorescent indicator in a 5 M LiTFSI aqueous solution at 25°C. Details of the solution used to measure the spectra. Green line: after electrolysis of O_2 reduction on the GC electrode at -0.4 V for 24 h in O_2-saturated 5 M LiTFSI aqueous solution with a GC disk electrode (6 mm ϕ), the fluorescent indicator agent was added to the LiTFSI aqueous solution. Black line: the fluorescent indicator agent was added to a 5 M LiTFSI aqueous solution, which was not used for O_2 reduction. Red line: KO_2 and the fluorescent indicator agent were added to a 5 M LiTFSI aqueous solution, which was not used for O_2 reduction. Blue line: H_2O_2 and the fluorescent indicator agent were added to a 5 M LiTFSI aqueous solution, which was not used for O_2 reduction.

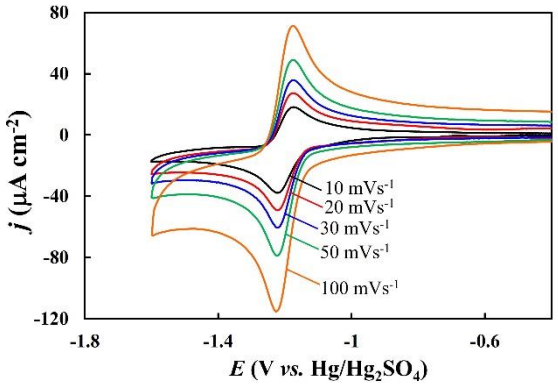


Fig. 2 Cyclic voltammograms for anthraquinone (1 mM) in N_2-saturated 5 M LiTFSI aqueous solution with a GC disk electrode (6 mm ϕ).

参考文献 1) H. Aoyagi, M. Okamura, M. Fukunishi, S. Hikichi, F. Matsumoto, Electrochim. Acta,508, 145228 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 9:30 ~ 10:45 S3(講義棟0035)

セッション１（一般講演）

座長:川脇 徳久(東京理科大学)

主催：光電気化学研究懇談会

9:30 ~ 9:45

[S3_1_01(一般講演)]

高効率オゾン生成が可能なPt/Ti電極の表面・断面構造の変化と性能への影響

〇西野 実沙[1]、落合 剛[1]、濱田 健吾[1]、大堀 鉄平[2]、藤野 竜介[2]、米山 香澄[2] (1. 地方独立行政法人　神奈川県立産業技術総合研究所、2. 株式会社　いすゞ中央研究所)

9:45 ~ 10:00

[S3_1_02(一般講演)]

光触媒・触媒・オゾン処理等を組み合わせた効率的な反応系のデザインと環境浄化への応用

〇落合 剛[1]、濱田 健吾[1]、奥井 岐文[2] (1. (地独)神奈川県立産業技術総合研究所、2. 富士工業株式会社)

10:00 ~ 10:15

[S3_1_03(一般講演)]

レザズリンを用いた光触媒性能評価方法の改良

〇濱田 健吾[1]、西野 実沙[1]、南 大地[1]、落合 剛[1] (1. （地独）神奈川県立産業技術総合研究所)

10:15 ~ 10:30

[S3_1_04(一般講演)]

速度論による電極触媒の寿命予測

〇大岡 英史[1]、Wintzer Marie[1]、小松 弘和[2]、須田 智晴[1]、足立 精宏[3]、李 愛龍[1]、孔 爽[1]、橋爪 大輔[3]、望月 敦史[4]、中村 龍平[1,5] (1. 理研CSRS、2. 豊田高専、3. 理研CEMS、4. 京大ウィルス研、5. 東京科学大 ELSI)

10:30 ~ 10:45

[S3_1_05(一般講演)]

Agナノ構造電極における水素発生反応速度変調

佐藤 大樹[1]、林 峻大[1]、板谷 昌輝[2]、〇福島 知宏[2,3]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JSTさきがけ)

©公益社団法人電気化学会

高効率オゾン生成が可能な Pt/Ti 電極の表面・断面構造の変化と性能への影響

○西野実沙[1]，落合　剛[1]，濱田健吾[1]，大堀鉄平[2]，藤野竜介[2]，米山香澄[2]
（神奈川産技総研[1]，(株)いすゞ中央研究所[2]）

Effect of surface and cross-section structural changes on the performance of Pt/Ti electrodes for high-efficiency ozone generation

Misa Nishino,[1] Tsuyoshi Ochiai,[1] Kengo Hamada,[1] Teppei Ohori,[2] Ryusuke Fujino,[2] and Kasumi Yoneyama[2]
(KISTEC,[1] ISUZU Advanced Engineering Center Ltd.[2])

１．目的

オゾンは水処理や食品現場での殺菌に利用されており，新型コロナウイルスの不活性化にも有効であることが知られている．しかし，現在のオゾン生成器は高価でエネルギー消費量も大きいことから，安価で高効率なオゾン生成器が求められている．本研究では，高効率でオゾンが生成できる電撃連打法で作製した電極[1]と，アークプラズマ成膜装置を用いて蒸着膜を形成した電極の表面構造と化学結合状態を比較することで，高効率なオゾン生成に必要な状態について考察した．

２．実験

電撃連打法では，酸化皮膜を形成した Ti 板に Pt 棒を 7.5 V の直流電圧を印加しながらこすり合わせて Pt/Ti 電極を作製した．アークプラズマ成膜装置では，Ti 板表面に Pt＋Ti 膜を 100 nm の膜厚で成膜した．その後，ピンセットを用いて蒸着膜に傷をつけて基板の Ti を一部露出させた．作製した Pt/Ti 電極を用いて電解オゾン生成試験を実施した[1]．電解液として 0.1 M の希硫酸を用い，Pt/Ti 電極をアノード，Pt 線をカソードに使用して 15 V の電圧を印加した．走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて，電解前後の電極の構造変化を調査した．また，X 線光電子分光法（XPS）を用いて，電極表面の Ti2p スペクトルと Pt4f スペクトルを取得した．

３．結果および考察

電撃連打法で作製した電極では，20 ppm 以上のオゾンが生成していたが，蒸着膜を形成した電極では，0.2 ppm 以下と低くなった（**Fig. 1**）．電極表面の SEM 観察から，電解後の蒸着膜を形成した電極には，電解前には存在しなかった Pt のナノ粒子が付着していることが確認された（**Fig. 2**）．このような Pt のナノ構造は，電撃連打法で作製した電極でも確認されたが，三次元的に重なり合っている様子は電撃連打法で作製した電極でのみ見られた．この三次元的な構造の重なりにより、反応物質の電極内部への入り込みが促進されると考えられる[2]．蒸着膜を形成した電極の場合は，基板の Ti を露出させた部分と Pt＋Ti 膜の部分の 2 点を XPS 測定した（**Fig. 3**）．Pt＋Ti 膜の部分では，Ti のピークが観測されず，Pt のピークも Pt 板からのシフトは見られなかった．一方，電撃連打法で作製した電極と，蒸着膜の Ti が露出した部分では，TiO_2 板，Pt 板と比較し，Ti のピークは高エネルギー側に，Pt のピークは低エネルギー側にシフトしており[3,4]，Ti から Pt へ電子が移動していることが示唆された．これらより，電撃連打法で作製した電極では，高効率でオゾンができる要因として，反応物質の電極内部への入り込みが促進されることと，オゾン生成反応が起きる電極最表面で，Pt と Ti 間で電子の相互作用があることが考えられる．

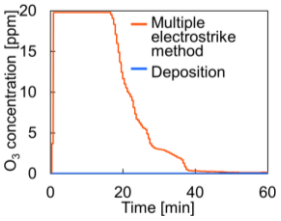


Fig. 1 O_3 concentration generated by electrolysis.

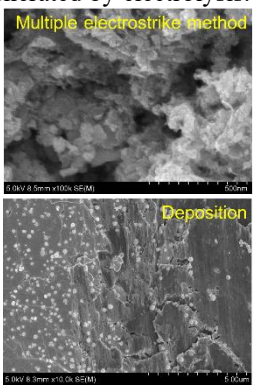
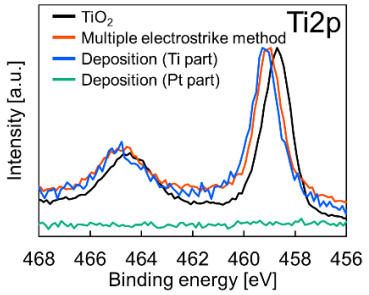


Fig.2 SEM images of electrodes.



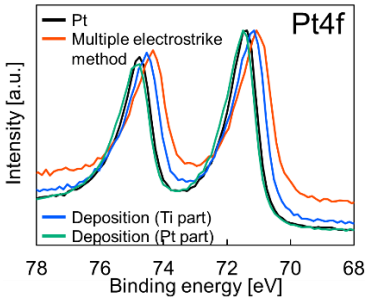


Fig. 3 Ti2p-XPS and Pt4f-XPS spectra of the electrodes.

(1) M. Hayashi, et al., *Chem. Lett.* **48**, 574 (2019).
(2) L. Huang, et al., *Nat. Commun.* **13**, 6703 (2022).
(3) A. Guha, et al., *Carbon* **45**, 1506 (2007).
(4) F. Barrère, et al., *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **14**, 419 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光触媒・触媒・オゾン処理等を組み合わせた効率的な反応系のデザインと環境浄化への応用

○落合　剛[1]，濱田健吾[1]，奥井岐文[2]（(地独）神奈川県立産業技術総合研究所[1]，富士工業株式会社[2]）

Synergistic Effects of Photocatalysis, Ozone Treatment, and Metal Catalysts on the Decomposition of Acetaldehyde

Tsuyoshi Ochiai,[1] Kengo Hamada,[1] and Michifumi Okui[2] (KISTEC,[1] Fuji Industrial, Co., Ltd.[2])

1．目的

光触媒は，空気浄化等に応用されているが，大量の物質の短時間での分解は困難である．これまで，オゾン処理と光触媒とを組み合わせることで，揮発性有機化合物（VOC）を効率的に分解できることを報告してきた[1]．本研究では，さらに金属触媒を組み合わせた相乗効果について検証した．光触媒および金属触媒をそれぞれ担持させた 2 種のフィルタを用い，処理条件のデザインと最適化を通じて，比較的高濃度の VOC の効率的な除去をめざした．

2．実験

試料を光触媒 JIS 試験用反応器に設置し，諸種の条件を設定して VOC 除去性能を評価した．試験条件の一例を Fig. 1 に示す．それぞれのフィルタを通過させる順番や，試験ガスの種類・濃度・流量などを変化させた効果について考察した．

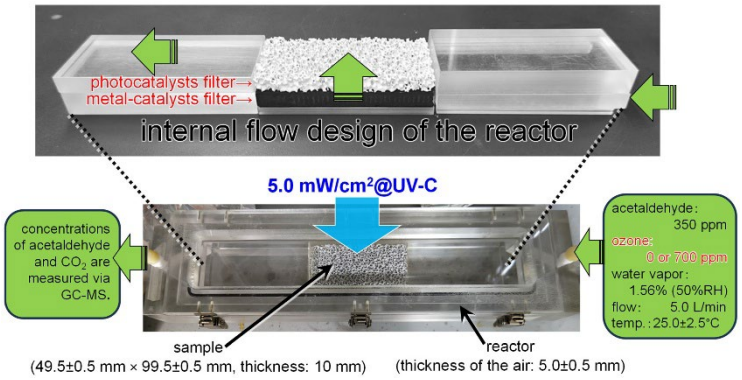


Fig. 1. An example of the test conditions. Green: gas; Blue: UV light.

3．結果および考察

現在 VOC 除去に用いられている金属触媒フィルタにアセトアルデヒドを通過させた場合（Fig. 2 左），試験開始直後はアセトアルデヒドをほぼ全量除去しているが，次第に除去できなくなった．このとき二酸化炭素はほとんど発生せず，分解反応は起きていないと考えられた．一方，光触媒フィルタと金属触媒フィルタを重ね，UV-C 照射とオゾン処理を組み合わせた場合は，数時間後もアセトアルデヒドやオゾンの濃度は上昇せず，分解生成物の二酸化炭素濃度が上昇した（Fig. 2 右）．この理由として，金属触媒表面でのアセトアルデヒドの吸着とオゾンの分解に，光触媒反応が加わって，活性酸素種の生成が促進され，効率よくアセトアルデヒドが除去されたと考えられた．光触媒，金属触媒，オゾンを適切に組み合わせたシステムのデザインと最適化が，高濃度の VOC 除去に重要であることがわかった．今後，厨房等での臭気除去システムなどに応用可能と考えられる．本研究は 2 月 3 日付で *Catalysts* 誌に論文として掲載された[2]．

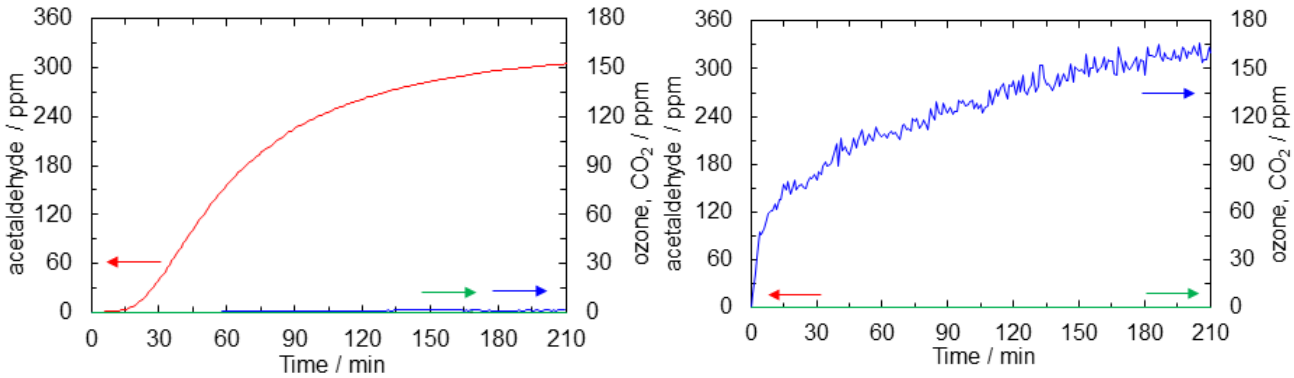


Fig. 2. (left) Concentration changes of acetaldehyde passed through the metal-catalyst filter; (right) results of combining the photocatalyst and the metal-catalyst filter with O_3 gas introduction. Red: acetaldehyde; blue: CO_2; green: O_3.

(1) K. Hamada, T. Ochiai, D. Aoki, Y. Akutsu, and Y. Hirabayashi, *Catalysts* **12**, 316 (2022).
(2) T. Ochiai, K. Hamada, and M. Okui, *Catalysts* **15**, 141 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

レザズリンを用いた光触媒性能評価方法の改良

○濱田健吾 [1]，西野実沙 [1]，南　大地 [1]，落合　剛 [1]（神奈川産技総研 [1]）

Modified Resazurin Ink Method for Photocatalytic Performance Evaluation
Kengo Hamada,[1] Misa Nishino,[1] Daichi Minami[1] and Tsuyoshi Ochiai[1] (KISTEC[1])

１．目的

光触媒性能評価において，ISO21066 として標準化されているレザズリン（Rz）インク法は，従来のメチレンブルー法と比べて測定時間が短く，酸素の影響を受けにくいという利点がある [1]．しかし，従来の Rz インク法は主に薄膜や低性能光触媒試料の評価に用いられており，高性能光触媒試料の評価には適していないという課題がある．そこで本研究では，空気浄化用途で使用される高性能光触媒試料の性能評価に適用可能な Rz インク法の改良を目的とした．また，改良した Rz インク法の有効性を確認するため，代表的な試験であるアセトアルデヒド分解試験との相関性を確認し，両試験の結果に強い相関があることを確認した．

２．実験

性能の異なる光触媒試料を作製するため，光触媒スラリー（テイカ(株), TKD-701）の濃度（原液（T1），2 倍（T2），5 倍（T5），10 倍（T10）希釈）とスピンコート回転数（1000，2000，4000 rpm）を変えて 6 種類の試料を調製した．試料の膜厚は，FIB-SEM を用いた断面観察の結果，70～1820 nm の範囲で制御されていることを確認した．また，XRD 測定によりアナターゼ型酸化チタンの単相であることを確認した．得られた試料について，アセトアルデヒド分解性能試験，Rz インク試験を実施し光触媒性能を評価した．

３．結果および考察

Rz インクを試料（1000 rpm-T1）にスピンコートしたところ，UV 照射無しにもかかわらず塗布途中で色が青から桃色，無色へと変化し，定量的な評価が困難であった．そこで，Rz インクに NaOH 水溶液を添加して pH をアルカリに調整した結果，成膜後も青色が 1 時間以上維持され，高性能試料の評価が可能となった（Fig. 1）．これは，pH の上昇により Rz の還元電位が低下し，反応速度が抑制されたためと考えられる．改良した Rz インクを用いて，作製した 6 種類の光触媒試料を評価した結果，スピンコートの回転数とスラリーの濃度に応じて，色変化の速度は変化した（Fig. 2）.色変化の速度は試料の膜厚の増加とともに上昇し，アセトアルデヒド分解性能との間に強い正の相関が確認された．なお，高性能な 1000 rpm-T1 および 2000 rpm-T1 試料では，青色から桃色（レゾルフィンの生成）を経て，最終的に無色（ジヒドロレゾルフィンの生成）への二段階の色変化が観察された．アセトアルデヒド分解性能との相関関係から，改良した Rz インク法は，空気浄化用途で使用される高性能光触媒試料の簡便な評価手法として有効であることが示された [2]．本研究で提案した改良型 Rz インク法は，従来のガス分解試験で必要とされる専門的な評価装置，測定機器を必要とせず，研究開発の初期段階におけるスクリーニングや製品の品質管理などへの応用が期待される．

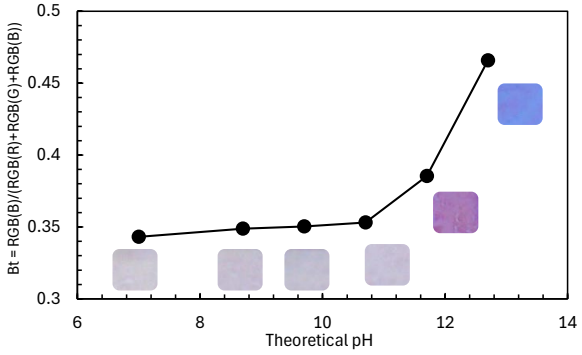


Fig. 1. Relationship between the theoretical pH of Rz ink and resazurin ink color immediately after coating on TiO_2 film without UV irradiation.

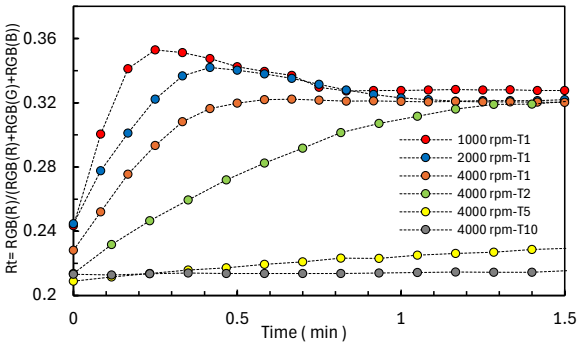


Fig. 2. Time evolution of the normalized red color component Rt of Rz ink coated onto the TiO_2 films on exposure to UV irradiation (365 nm, 1.0 mW/cm^2).

(1) A. Mills, J. Wang, S.-K. Lee, M. Simonsen, *Chem. Commun.* 2721-2723 (2005). https://doi.org/10.1039/B501131K
(2) K. Hamada, D. Minami, M. Nishino, T. Ochiai, *Catalysts*, submitted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

速度論による電極触媒の寿命予測

○大岡 英史[1]、ウィンツァー マリー[1]、小松 弘和[2]、須田 智晴[1]、足立 精宏[3]、李 愛龍[1]、孔 爽[1]、
橋爪 大輔[3]、望月 敦史[4]、中村 龍平[1,5]
([1]理研 CSRS、[2]豊田高専、[3]理研 CEMS、[4]京大ウィルス研、[5]東京科学大 ELSI)

Predicting Electrocatalytic Lifetime using Microkinetics

Hideshi Ooka[1], Marie Wintzer[1], Hirokazu Komatsu[2], Tomoharu Suda[1], Kiyohiro Adachi[3], Ailong Li[1], Shuang Kong[1], Daisuke Hashizume[3], Atsushi Mochizuki[4], Ryuhei Nakamura[1,5]
([1]RIKEN CSRS, [2]National Institute of Technology Toyota College, [3]RIKEN CEMS, [4]Kyoto Univ., [5]Science Tokyo)

１．目的

電極触媒反応は、水の電気分解によるグリーン水素製造など、次世代エネルギー変換の基盤技術である。しかし、これらのエネルギー変換の実現に向けては、電極触媒の開発・改良が必要である。特に、白金や酸化イリジウムなどの貴金属触媒は高い活性や安定性を持つことが知られているが、その希少性が社会実装の障壁となっている。このため、より豊富な元素による代替触媒の開発が急務である。

材料探索の効率化に向けて、多数の候補材料の活性や安定性の理論推定に基づき、実際に合成・評価する材料候補を選別する方法が主流となりつつある。触媒特性の理論推定は、Sabatier 則や Pourbaix 図など、熱力学情報が用いられることが多い。しかし、熱力学情報には反応速度など、時間スケールの情報が含まれていない。このため、過電圧や最安定相の推定はできても、電流密度や触媒寿命など、工学的・実験的に重要な特性を直接予測することが困難である。

本発表では、触媒寿命の定量予測に向けて構築した速度論モデルについて発表する。また、モデルから見えてきた、安定性と活性の両立に向けた課題についても発表する。

２．研究手法

n 個の中間体を持つ図１A の反応機構を対象に速度論解析を行った。X_1, X_2 などの中間体は、青い回路上の反応だけでなく、オレンジで示した反応により散逸する可能性が考慮されている。触媒回転数（TON）が十分大きい場合、回路上の触媒反応が劣化反応よりも速いと考えられる。このため、回路上の反応に対し定常状態近似を適用することで、各中間体の量の減衰速度を各素反応の速度定数の関数として記述した。そして、触媒活性が初期値の 1/e まで減衰する時間を寿命と定義し、その近似式を導出した。

３．結果および考察

図１A の回路に対して得られた寿命(τ) の一般解は

$$\tau = \frac{\Sigma\left(\frac{d_i}{k_i}\right)}{\Sigma\left(\frac{1}{k_i}\right)}$$

で与えられる。ただし、和は i = 1 から n まで全ての中間体について考慮するとし、k_i, d_i はそれぞれ i 番目の中間体の触媒反応と劣化反応の速度定数である。

この式を酸化マンガンの酸性環境中での酸素発生機構に適用した場合、触媒寿命は

$$\tau \approx \frac{k_{\mathrm{on-cycle}}}{k_d k_{\mathrm{rds}}}$$

となる。この式から、律速段階の速度定数 k_{rds} を大きくすればするほど、触媒寿命が低下してしまうことが分かる。これは活性と安定性のトレードオフ関係を示唆しているため、この限界を突破するためには非線形応答を含んだ反応機構など、図１A では表せないような触媒を開発することが重要と考えられる。

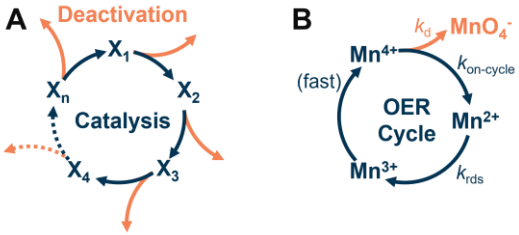


図１．一般的な反応機構（A）と酸化マンガンの酸素発生触媒としての反応機構（B）。

H. Ooka, M. E. Wintzer, H. Komatsu, T. Suda, K. Adachi, A. Li, S. Kong, D. Hashizume, A. Mochizuki, and R. Nakamura, **Microkinetic Model to Rationalize the Lifetime of Electrocatalysis: Trade-off between Activity and Stability**, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2024**, *15*, 10079 – 10085.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ag ナノ構造電極における水素発生反応速度変調

佐藤 大樹[1]、林　峻大[1]、板谷 昌輝[2]、○福島 知宏、村越　敬[2]
（北大院総化[1]、北大院理[2]、JST さきがけ[2]）

Modulation of Kinetics in Hydrogen Evolution Reaction from Ag Nanostructured Electrodes
Daiki Sato,[1] Takahiro Hayashi,[1] Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[2] and Kei Murakoshi[1]
(Hokkaido Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

水素発生反応 (HER) はプロトン共役電子移動を伴う多電子移動反応である。我々はこれまでに理論的検討により、ナノ構造電極において発現する強結合現象を利用することで、電子移動反応の特異的な加速が誘起されることを見出している。[1] ナノ構造電極の系統的な光学特性制御を行い、それぞれの構造の有する電子移動反応の絶対活性評価を行うことにより、水素発生反応素過程変調を理解し、制御することが可能となる。本研究では Ag ナノ構造電極を用いて HER を進行させ、気泡形成動画観測により HER 活性を定量化し、反応速度の変調機構の詳細を検討した。

２．実験

グラッシーカーボン (GC) を基板として電子線リソグラフィー、電子線蒸着を用いて、Ag ナノディスク構造群を 60 μm × 60 μm の範囲に作成した。Ag ナノディスク構造はディスク高さ 100 nm、ディスク直径は 400 nm から 800 nm の複数種類のナノ構造群を作製した (Figure) 。Ag ナノディスク構造の光学特性は FDTD 報により、計算を行った。Au を擬似参照極および対極、電解質溶液は 0.25 M Na_2SO_4 として三極式電気化学セルを構築した。電気化学セルを高圧チャンバー内に導入し、測定雰囲気を 75 MPa とした。この高圧チャンバー上方に 1 秒間に 60 フレームの記録を行う動画撮像カメラを正立配置とした。ポテンショスタット及びカメラを同期制御して HER による気泡形成-成長を計測した。電気化学計測は Liner Sweep Voltammetry を利用して掃引速度を 5 mV s^{-1} で行った。また、画像処理により気泡の形成や成長挙動の解析を行った。

３．結果および考察

動画観察から HER に由来する生成気泡の数やサイズ、成長速度に違いがみられた。気泡生成特性のナノ構造依存性から、HER 速度に違いがあることが示唆された。また GC 上からの気泡発生が観測されないことから、HER は Ag ナノ構造群上で優位に進行していることが示唆された。また各気泡形成-成長挙動を画像処理より時間と電極電位の関数として連続的に定量化することにより HER 活性を評価した。[2] 通常の Ag 電極においては典型的な不可逆過程における 1 電子移動律速反応に由来する 120 mV $decade^{-1}$ の Tafel 勾配を有していたのに対して、Ag ナノ構造電極においては、30-100 mV $decade^{-1}$ 程度の Tafel 勾配が観測された。このような速度論的加速は、Marcus 理論による反応経路に加えて、我々が以前提案した量子光学効果による速度論的加速が寄与することによって定量化される。

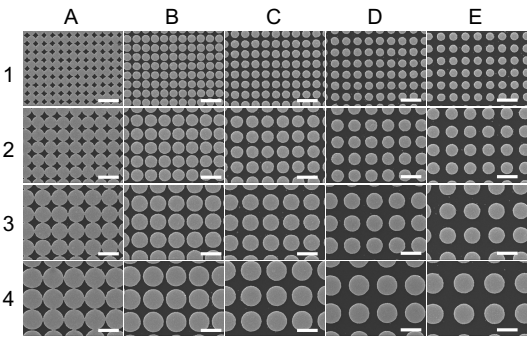


Figure. SEM images of Ag nanostructures. Scale bar = 1 μm.

$$k_{sc} \approx \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_B T}}\left\{|H|^2\exp\left[-\frac{(-\Delta G_0-\lambda)^2}{4\lambda k_B T}\right]+|E_{vac}\cdot\mu|^2\exp\left[-\frac{(-\Delta G_0-\lambda-\hbar\omega_{cav})^2}{4\lambda k_B T}\right]\right\} \quad (1)$$

通常の非触媒電極における水素発生反応では吸着水素中間体を逐次的に経る電子移動反応過程によって記述されるが、上記の結果は強結合状態においては中間体とナノ構造電極の分極相互作用に起因する量子光学効果により新たな反応経路が生成したことを示唆する。以上の検証によりナノ構造電極を用いた HER 活性制御の指針が得られた。

(1) T. Hayashi, T. Fukushima, K. Murakoshi *J. Chem. Phys.,* **2024**, *161*, 181101.
(2) D. Sato, N. Oyamada, T. Fukushima, K. Murakoshi, *J. Electroanal. Chem.*, **2024**, *973*, *15*, 118667.

物理量記号：k_{sc}：強結合下での速度定数、$\hbar$: Planck 定数、λ：再配列エネルギー、k_B：ボルツマン定数、T：絶対温度、H：電子カップリング行列要素、ΔG_0: 自由エネルギー差、E_{vac} ($=\sqrt{e\hbar\omega_{cav}/(2\varepsilon_0 V)}$ ：真空場強度、e：電気素量、ω_{cav}: 共振器周波数、ε_0: 真空の誘電率

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 11:30 S3(講義棟0035)

セッション２（一般講演）

座長:村越 敬(北海道大学)

主催：光電気化学研究懇談会

11:00 ~ 11:15

[S3_1_06(一般講演)]

光触媒シートと電解を組み合わせた流通型セルによる水分解反応

〇三石 雄悟[1]、佐山 和弘[1] (1. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[S3_1_07(一般講演)]

超微細Rh助触媒の結晶面選択的担持による光触媒水分解の高活性化

〇川脇 徳久[1]、小口 颯太[1]、根岸 雄一[2,1] (1. 東京理科大学、2. 東北大学多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

光触媒シートと電解を組み合わせた流通型セルによる水分解反応

○三石雄悟[1]，佐山和弘[1]（産総研[1]）

Overall water splitting using a flow type cell combining of a photocatalyst sheet and electrolysis

Yugo Miseki,[1] and Kazuhiro Sayama[1] (AIST[1])

1．目的

太陽光は最も膨大な再生可能エネルギーである．そのため，太陽光を活用したグリーン水素製造法の開発が望まれている．産総研では，光触媒反応を電解反応と組み合わせた光触媒―電解ハイブリッド法の開発を進めている[1-3]．この手法では，光触媒反応で，太陽エネルギーを化学エネルギーとして水溶液中に安定に貯蔵し，電解反応で，その貯蔵エネルギーを効率よく活用することで，電解電圧を削減しながら水素を製造できる．これまでに我々は，この手法に利用可能な 3 価の鉄イオンを 2 価へ還元しながら水を酸化し酸素を生成するエネルギー蓄積型の光触媒反応を，30~50%と高い量子収率で進行できる光触媒を開発してきた[3]．そのため，光触媒と電解を組み合わせた全体反応を，光触媒の反応効率から期待される速度で駆動させる小型実証機の開発が求められていた．本研究では，粉末光触媒をシート状に固定した光触媒シートと PEM 型の電解セルを流通式で組み合わせた小型実証機を開発することで，電解電圧を削減しながら期待される速度で水を分解することに成功した[4]．本発表ではその詳細について紹介する．

2．実験

H-Fe-Cs-WO_3 光触媒は，既報[4]に従い調製した．光触媒シートは，アクリル系接着剤により，アクリル板の上に粉末光触媒を固定することで作製した．PEM セルにはミニセル（筑波物質情報研究所製，n-1-1）を用い，アノード極およびカソード極にはカーボンフェルト（1 cm×5 cm，厚み：0.5 cm）を用いた．カソード極のカーボンフェルトには，予め Pt を析出（2 mg/cm^2）させたものを使用した．電流電圧特性の評価はポテンショスタット（明電北斗製，HZ-7000）を用いた．光源には，ソーラーボックス（CO.FO.ME.GRA.社製，SOLARBOX 3000e，0.8 SUN）を使用した．Fe^{2+}の生成量は紫外可視近赤外分光光度計（日本分光製，V-770）を用い，フェナントロリン法で定量した．生成する水素及び酸素ガスはガスクロもしくは水上置換法で定量した．

3．結果および考察

Fig.1(A)には光触媒シートと PEM セルを組み合わせたシステムの全体構成を示す．光触媒シートに光照射のみを行い，光触媒反応を Fe^{2+}生成速度で評価した結果，Fig.1(B)に示すように Fe^{2+}が定常的に生成し，それに対応する化学量論量の酸素が発生した．この時の光エネルギーの化学エネルギーへの変換効率は酸性条件でも 0.31%と従来の懸濁状態での評価に匹敵する効率が得られた．続いて光照射を停止し，200 mA の定電流モードで電解反応を実施した結果，0.9 V よりも低い印加電圧で電流が流れ始め（Fig.1(C)），消費された電気量に対応する化学量論量の水素が捕集された．このように，光触媒反応と電解反応を別々に駆動させた場合であっても，高い光触媒性能が保たれ，かつ電力消費量を削減して水素を製造できることを実証する小型実証装置の開発に成功した．

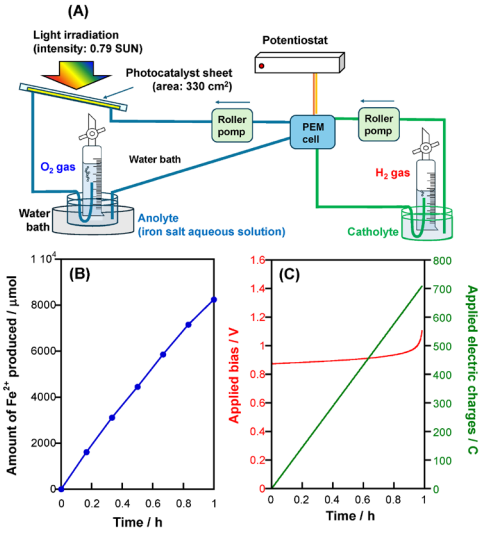


Fig.1 (A) Overall configuration of a photocatalysis -electrolysis hybrid system combining a photocatalyst sheet and PEM cell. (B) Time course of photocatalytic Fe^{2+} production without operation of electrolytic reaction. (C) The time change of applied bias and integrated electric charges for the electrolytic reaction at a 200 mA constant current.

(1) Y. Miseki, H. Kusama, H. Sugihara, and K. Sayama, *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1196 (2010).
(2) Y. Miseki, and K. Sayama, *Synthesiology* **7**, 79, (2014).
(3) Y. Miseki, and K. Sayama, *Adv. Ener. Mater.* **9**, 1801294, (2019).
(4) Y. Miseki, M. Tamano, K. Watanabe, and K. Sayama, **16**, 60219 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超微細 Rh 助触媒の結晶面選択的担持による光触媒水分解の高活性化

○川脇徳久 [1,2]，小口颯太 [2,3]，根岸雄一 [1,2]（東北大多元研 [1]・東理大総研 [2]・東理大院理 [3]）

Development of a facet-selective loading method for ultra-fine Rh cocatalysts and high activation of water splitting photocatalysts

Tokuhisa Kawawaki,[1,2] Sota Oguchi[2] and Yuichi Negishi[1,2] (Tohoku Univ.,[1] Tokyo Univ. Sci.[2])

1．目的

近年、水と太陽光からクリーンエネルギー源である水素を製造できる水分解光触媒が注目を集めている。ここで、光触媒上に担持される金属微粒子（助触媒）は実際の反応サイトとなるため、その微細化や合金化による精密な制御は、水分解光触媒の高活性化に重要である。また、一部光触媒においては、励起電子と励起正孔がそれぞれ移動しやすい結晶面が存在することが知られている。そのため、微細な助触媒を適切な結晶面に選択的に担持することができれば、さらなる水分解活性の向上が見込める。そこで、本研究では、水素生成助触媒として働く微細なロジウム（Rh）錯体を、光触媒結晶面上の励起電子が到達しやすい面（水素生成面）に選択的に担持する手法の開発を試みた。

2．実験

光触媒担体には｛100｝面と｛110｝面が露出した 18 面体 $SrTiO_3$（STO）(1)を、助触媒前駆体にはグルタチオン保護錯体（Rh-SG）を用いた。初めに STO 上に酸化クロム膜を光析出することで形成し、その後 Rh-SG を光電析した。この際、Rh-SG が｛100｝面に選択的に担持するために、1)適切なアルコール保護剤の添加、2)塩基性条件下において光照射を行った。その後、焼成処理により配位子を除去、光照射することで目的の光触媒を得た（本手法）。比較対象として、結晶面非選択的な微細助触媒担持法（NCD 法）(2)や結晶面選択的助触媒担持手法である光電析法（PD 法）(3)を用いて光触媒を調製した。

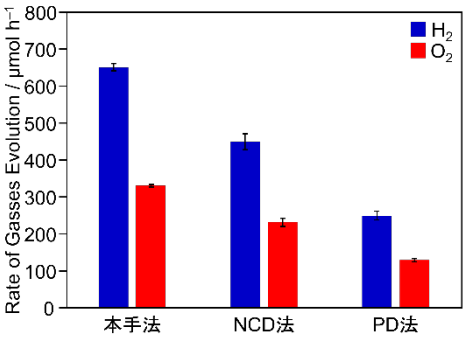


Fig. 1. 各手法にて Rh 助触媒を調製した STO 光触媒による水分解速度の比較

3．結果および考察

本手法にて調製した光触媒は、NCD 法および PD 法にて調製した光触媒と比べて、それぞれ約 1.5 倍および約 2.6 倍高い水分解活性を示した(Fig. 1)。また、透過型電子顕微鏡（TEM）による解析（Fig. 2a-c)から、本手法にて調製した光触媒は、STO の｛100｝面（水素生成面）では微細な $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 粒子が観察されたが、｛110｝面（酸素生成面）ではそれらの粒子はほぼ観察されず、約 9 割の $Rh_{2-x}Cr_xO_3$ 微粒子(粒径約 1.2 nm)が｛100｝面に選択的担持されていた。これは、NCD 法および PD 法にて調製した助触媒よりも面選択的かつ微細であった。以上より、微細な助触媒の面選択的な担持が、水分解活性向上に有用であると結論付けた(4)。

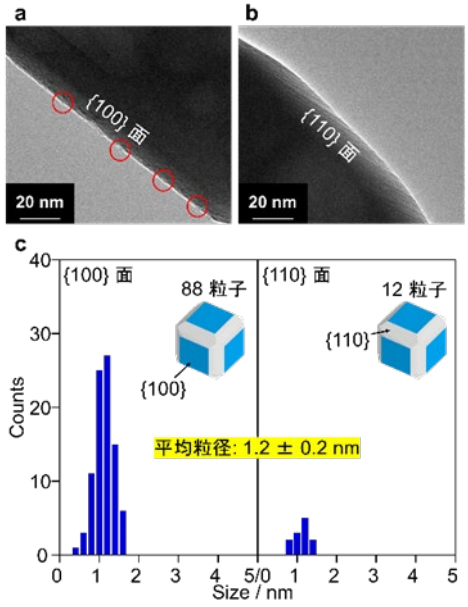


Fig. 2. 本手法で調製された光触媒の TEM 像: a) {100}面, b) {110}面. c) TEM 像から求めた各結晶面における助触媒の粒径分布

(1) L. Mu, C. Li* *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 2463–2469 (2016).
(2) D. Yazaki, T. Kawawaki*, Y. Negishi* *et al.*, *Small*, **19**, 2208287 (2023).
(3) T. Takata, K. Domen* *et al.*, *Nature*, **581**, 411–414 (2020).
(4) D. Hirayama, T. Kawawaki*, Y. Negishi* *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 146, 26808-26818 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 11:30 ~ 12:00 S3(講義棟0035)

セッション３（特別講演）

座長:村越 敬(北海道大学)

主催：光電気化学研究懇談会

11:30 ~ 12:00

[S3_1_08(特別講演)]

高度な光電気化学活性を引き出す三次元構造薄膜の開発と展望

〇松永 真理子[1] (1. 中央大学)

©公益社団法人電気化学会

高度な光電気化学活性を引き出す三次元構造薄膜の開発と展望

〇松永真理子（中央大学）

Advancing Three-Dimensional Structured Thin Films for High-Performance Photoelectrochemical Applications: Current Progress and Future Outlook

Mariko Matsunaga (Chuo Univ.)

光電気化学反応は，主に半導体電極を用いた電極反応により，光エネルギーにより電子と正孔が生成され，それらが酸化還元反応をひきおこすことで進行する．半導体のバンドギャップ次第では再生可能エネルギーである太陽光をエネルギー源とできることから，光電気化学反応は持続可能なクリーンエネルギーの生成手法として利用できる．例えば，最近盛んに研究が行われている水を電気分解し水素を生成する「水電解」や，二酸化炭素を還元して有用な化学物質を得る「CO_2 還元」も太陽光を活用した光電気化学反応により進行させることができる．しかしながら，このような用途に向けた光電極の利用はエネルギー変換効率，すなわち光電気化学活性は十分とは言えず，今後の革新が必須である．発表者は長年環境負荷の低い製造プロセスを用いて三次元構造薄膜電極を作製し，さまざまな電気化学デバイス用の電極としての電気化学性能の向上を検討してきてきた．光電極もその一つである．三次元構造を有する薄膜光電極は，光吸収率の向上，電荷分離・輸送特性の最適化，反応表面積の増大などの点で有利に働くことから，光電気化学活性の飛躍的向上が期待される．光電極材料の三次元構造化の研究は多岐に渡るが，発表者はこれまで，高アスペクト比，大きな表面積，高い電気伝導性といった特徴を有するカーボンナノチューブ（Carbon Nanotube: CNT）と光電極材料の複合化について検討を進めてきた [1-3]．CNT の大きな表面積は光電極材料を多く担持させることができ（図 1 a），高い電気伝導性は電子や正孔の移動を円滑に進め（図 1 b），再結合を抑制することができるため，有効キャリア数の増加，すなわち変換効率の向上に役立つ．また，高いアスペクト比を持った CNT は堆積の方向性の変化により様々な形態の骨格となり，多様な薄膜構造を作ることが可能であり，これが結果的に光電気化学活性に影響を与える．

本講演では，光電気化学反応の高効率化に向けた取り組みと光電極における三次元構造薄膜の役割と利点について説明した後，三次元構造薄膜の創成に関する具体的な技術とアプローチを紹介する．また，発表者が研究してきた CNT との複合化が光電気化学活性に及ぼす影響について紹介し，構造と機能の相関や今後の展開と課題について触れる予定である．

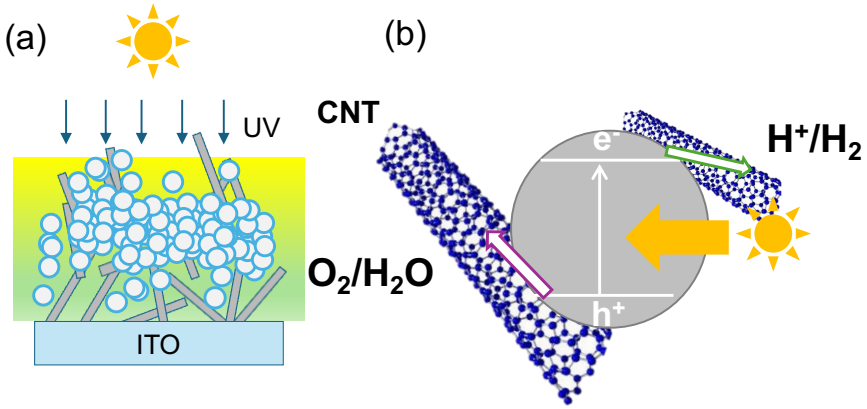


図1 (a) CNTと複合化することで多く担持された光触媒材料の三次元構造例，
(b) 光励起により生成した電子や正孔がCNTを介して水分解反応を進行する．

(1) Matsunaga, M.; Yu, Y.; Takahashi, K. Photoelectrochemical activity of TiO_2/MWCNT thin-film electrodes with different film structures prepared by combining electrophoretic deposition and sol-gel method. *Electrochemistry*, **92(4)**, 047004 (2024).
(2) Yu, Y.; Matsunaga, M. Fabrication and evaluation of TiO_2/multiwalled carbon nanotube composite thin-film photoelectrodes via sol-gel electrophoretic deposition using mixed solvents. *J. Appl. Electrochem.*, **55**, 297-309 (2025).
(3) Yu, Y.; Matsunaga, M. Sol-Gel Electrophoretically Deposited TiO_2-Multiwalled Carbon Nanotube-SiO_2 Thin-Film Electrode with High Photoelectrochemical Activity. *ACS Omega*, published online 2025 Feb. 13. DOI: 10.1021/acsomega.4c08658

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:30 S3(講義棟0035)

セッション４（一般講演・学生講演）

座長:南本 大穂(神戸大学)

主催：光電気化学研究懇談会

13:00 ~ 13:15

[S3_1_09(学生講演)]

プラズモン誘起表面酸化反応を利用した金ナノロッドの光ナノ加工

〇髙木 慧子[1]、吉田 愛悠[1]、青木 佑奈[2]、立間 徹[2]、西 弘泰[1] (1. 富山大学、2. 東京大学)

13:15 ~ 13:30

[S3_1_10(学生講演)]

酸化鉛ナノ構造の形状異方性と円偏光照射下で導入されるキラリティーの関係

〇早川 亜美[1]、立間 徹[2]、西 弘泰[1] (1. 富山大学、2. 東京大学)

13:30 ~ 13:45

[S3_1_11(学生講演)]

可視無偏光に対し非対称透過挙動を示す磁気キラルFe_3O_4-Agナノ複合体の光電気化学的作製

〇伊藤 拓哉[1]、石田 拓也[1,2]、立間 徹[1] (1. 東京大学　、2. JST さきがけ)

13:45 ~ 14:00

[S3_1_12(学生講演)]

円偏光下での近接場光触媒反応によるキラル半導体ナノ構造の作製

〇堀内 元稀[1]、イ スンヒョク[1]、立間 徹[1] (1. 東京大学)

14:00 ~ 14:15

[S3_1_13(学生講演)]

Bi_2Se_3とAuの共担持によるTiO_2ナノチューブアレイの可視光応答性の増強

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

14:15 ~ 14:30

[S3_1_14(一般講演)]

銀ナノ粒子／酸化ニッケル界面でのプラズモン誘起電荷分離を利用した酸化エネルギー貯蔵型光触媒の検討

〇髙橋 幸奈[1]、吉嗣 大輝[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

プラズモン誘起表面酸化反応を利用した金ナノロッドの光ナノ加工

○髙木慧子[1]，吉田愛悠[1]，青木佑奈[2]，立間 徹[2]，西 弘泰[1]（富山大[1]，東大[2]）

Photo-nanofabrication of Gold Nanorods through Plasmon-Induced Surface Oxidation Reaction

Satoko Takagi,[1] Ayu Yoshida,[1] Yuna Aoki,[2] Tetsu Tatsuma,[2] and Hiroyasu Nishi[1]
(Univ. of Toyama,[1] The Univ. of Tokyo[2])

１．目的

金ナノロッド（AuNR）は短軸方向と長軸方向に電子が振動する二つの局在型表面プラズモン共鳴（LSPR）モードを持つ。AuNR に適切な電位を印加しながら、これら二つのモードに対応する波長の光を照射すると、AuNR の側面および端部で部位選択的な酸化鉛の析出反応を駆動できる[1]。このような手法は、プラズモニックナノ粒子の加工技術として利用できるが、従来の方法では酸化鉛の核形成過程と成長過程が分離されておらず、酸化鉛の析出部位や析出形態を再現性よく制御することは困難であった。そこで我々は、AuNR 表面に金酸化物を部位選択的に生じさせ、その酸化力で鉛イオンを酸化して酸化鉛の核を導入し、それをさらに成長させる手法を提案して、実際に析出部位の選択性が向上することを示してきた[2]。しかしながら、さらなる選択性の向上や再現性の確保が課題となっている。本研究では、同手法における pH や照射波長、印加電位などの実験条件を最適化し、析出部位の選択性および再現性の向上を目指した。

２．実験

既報[1]に従い、AuNR を担持した酸化インジウムスズ（ITO）電極を作製し、熱メタノールで洗浄した。作製した電極を作用極とし、0.1 M KOH 水溶液で pH を 8.5 付近に調整した 0.1 M KNO_3 水溶液中に浸漬した。Ag|AgCl (sat. KCl)電極に対して+0.75 V の電位を作用極に印加しながら>630 nm の光で長軸モードを励起し、AuNR の端部を酸化した。電位の印加と光照射を続けながら、0.05 M $Pb(NO_3)_2$ 水溶液 70 μL を電解液に添加し、そのまま 600 秒間酸化鉛を成長させた。部位選択性は、すべての AuNR のうち、酸化鉛の析出が主に端部で起きていたものの割合として評価した。

３．結果および考察

既報[1]と同様に、核形成過程と成長過程を分離しない条件で長軸モードを励起し、酸化鉛を析出させたところ、部位選択性は最大でも約 23%と低く、実験ごとにその割合は大きく変動し、全く析出が見られない場合もあった。以前[2]に報告した、AuNR の部位選択的な表面酸化部位に酸化鉛の核を導入し、その後酸化鉛を成長させる方法では、部位選択性の最大値は向上したものの、0%から約 56%まで、実験ごとに大きく変動した。再現性が低い原因を調べたところ、電解液の pH が空気中の二酸化炭素などの影響で変化し、その変化量が電解液の調整日や空気にさらした時間によって異なっていることが明らかになった。Pb^{2+}/PbO_2 対の酸化還元電位は pH に依存するため、実験ごとに最適な印加電位が異なっていたことが、同一条件での再現性が低かった原因と考えられる。そのため、電解液の pH を事前に調整してから実験を行うこととした。また、短軸モードと長軸モードを 510 nm、600 nm 付近に示す AuNR の場合、酸化鉛の析出によってそれぞれが 560 nm、700 nm 付近にまで長波長シフトすること（図 1a）を考慮し、酸化鉛の析出後に短軸モードを励起してしまわないよう、これまで>590 nm としていた照射波長を>630 nm として実験を行うこととした。以上の点を踏まえ、電解液の pH を 8.5 付近に調整し、印加電位+0.75 V、照射波長>630 nm として実験を行った結果、部位選択性は 59±5%の範囲となり、優れた選択性を高い再現性で実現できた（図 1b）。

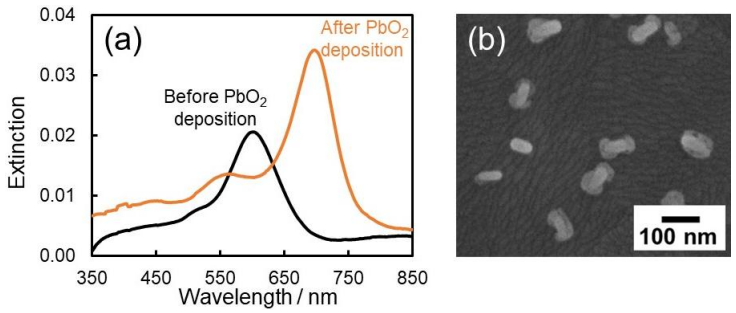


Fig. 1 (a) Extinction spectra of AuNRs on an ITO electrode before and after PbO_2 deposition. (b) Scanning electron microscope image after site-selective deposition of PbO_2 under the optimized conditions.

(1) H. Nishi and T. Tatsuma, *Nanoscale* **11**, 19455 (2019).
(2) 髙木慧子，吉田愛悠，青木佑奈，立間徹，西弘泰，電気化学会第 91 回大会, S3_3_19.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化鉛ナノ構造の形状異方性と円偏光照射下で導入されるキラリティーの関係

○早川亜美[1]，立間 徹[2]，西 弘泰[1]（富山大[1]，東大[2]）

Relationship between Shape Anisotropy of Lead Oxide Nanostructures and Chirality Introduced under Circularly Polarized Light Irradiation

Ami Hayakawa,[1] Tetsu Tatsuma,[2] and Nishi Hiroyasu[2] (Univ. of Toyama,[1] The Univ. of Tokyo[2])

１．目的

キラルナノ構造はキラル分子よりサイズが大きく円偏光と強く相互作用するため、キラルセンシングやメタマテリアルなどへの応用が期待されている。キラルナノ構造は電子線リソグラフィーをはじめとした様々な方法で作製されるが、最近では基板上の金属ナノ粒子に円偏光を照射し、生じた近接場で光電気化学的に酸化析出反応や還元析出反応を駆動する方法が確立されている[1-3]。この方法は簡便かつ大面積にキラルナノ構造を作製できるが、明瞭な渦を巻いたスパイラル状の構造を同手法で作製した例は少ない[2]。一方、我々は一定の電位を印加した酸化インジウムスズ（ITO）電極に、鉛イオンの存在下で円偏光を照射することで明瞭なスパイラル状の酸化鉛キラルナノ構造を作製することに成功している。本研究では、その成長機構を実験と電磁場シミュレーションの双方から詳細に検討し、酸化鉛ナノ構造にどのようにキラリティーが導入されているのかを明らかにする。

２．実験

作用極と対極が ITO 電極、参照極が Ag|AgCl (sat. KCl)電極、電解液が 0.5 mM $Pb(NO_3)_2$ 水溶液の 3 電極式セルを使用した。作用極に+0.75 V の電位を印加しながらキセノンランプからの光（400～700 nm）を集光レンズ、直線偏光子、1/4 波長板を通して ITO 電極のガラス面側から照射した。円偏光の左右は検出側から見たときの電場の回転方向で定義した。実験で得られた構造は電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）で観察した。

３．結果および考察

鉛イオン存在下で+0.75 V の電位を印加しながら ITO 電極に右円偏光（R-CPL）を 90 分照射すると、図 1a、b に示すように構造の上部から下部に向かって時計回りに巻き下がったスパイラル状の構造が得られた。この構造は可視領域で円二色性を示し、同様の実験を左円偏光照射下で行うと渦を巻く向きと CD スペクトルの正負が反転したことから、円偏光を不斉源として成長したキラルナノ構造といえる。渦を巻きながら成長する機構を考察するために円偏光の代わりに無偏光を 90 分照射した実験を行ったところ、表面に複数の突起がある構造が得られた（図 1c）。この構造をモデル化して右円偏光照射下での電場分布をシミュレーションすると、時計回りに巻き下がるように突起と突起の間で電場が強くなっていることが確認できた（図 1d）。この電場の強い部位で酸化鉛が優先的に析出し、突起が繋がるように構造が成長することでスパイラル状のキラルナノ構造が形成されたと考えられる。以上のことから、ベースとなるナノ構造の局所的な異方性に起因してキラリティーが導入されていることが示唆された。発表では、ベースとなるナノ構造を突起のない半楕円体としたときの結果についても述べる。

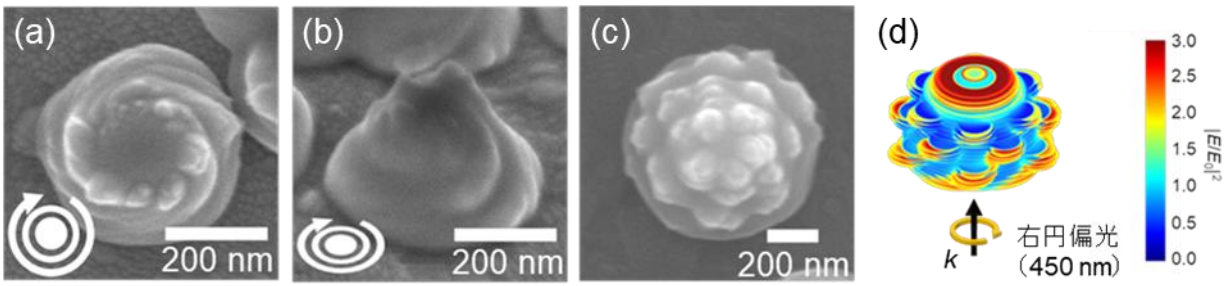


Figure 1. (a, b) Spiral PbO_2 nanostructures grown under R-CPL. (c) PbO_2 nanostructures grown under non-polarized light. (d) Electric field distribution around a bumpy nanostructure under R-CPL.

(1) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).
(2) K. Shimomura, Y. Nakane, T. Ishida, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **122**, 151109 (2023).
(3) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.* **123**, 061111 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

可視無偏光に対し非対称透過挙動を示す磁気キラル Fe_3O_4-Ag ナノ複合体の光電気化学的作製

○伊藤拓哉[1]，石田拓也[1,2]，立間徹[1]（東京大学[1]，JST さきがけ[2]）

Photoelectrochemical Fabrication of Magneto-Chiral Fe_3O_4-Ag Nanocomposites Exhibiting Asymmetric Transmission for Unpolarized Visible Light

Takuya Ito,[1] Takuya Ishida,[1,2] and Tetsu Tatsuma[1] (The Univ. of Tokyo,[1] JST PRESTO[2])

1．目的

空間と時間の反転対称性が同時に破れた磁気キラルメタマテリアルは、日常的環境下において、偏波していない電磁波に対して非対称な透過を示す。この磁気キラル光学効果を、可視無偏光に対し実現できれば、革新的な光学材料や素子の開発に繋がる。これまでに我々は、独自のキラルナノ形状作製技術[1]に基づき、超常磁性 Fe_3O_4 ナノ粒子の円偏光下における部位選択的な近接場光触媒反応[2]と、それにより析出した Ag のプラズモン誘起還元反応[3]を利用して、磁気光学効果とキラル光学効果を同時に示す磁気キラル Fe_3O_4-Ag ナノ複合体を作製した。このナノ複合体は可視無偏光を非対称に透過させることが、円偏光二色性（CD）測定装置によって示唆された。しかし、実際の無偏光を用いた観測はできていない。そこで本研究では、無偏光に対する非対称透過の観測を試みた。また、どのような形状の Fe_3O_4-Ag ナノ構造体がキラル光学効果を示すのかについて検討した。

2．実験

Fe^{2+}を原料として、ガラス基板上で Fe_3O_4 ナノ粒子を析出させた。この基板に、$AgNO_3$ とクエン酸ナトリウムを含む水溶液中で円偏光（660 nm、30 mW cm^{-2}、12 h）を照射して Fe_3O_4 の近接場光触媒反応により Ag を析出させ、Fe_3O_4-Ag ナノ複合体を作製した。

3．結果および考察

円偏光照射により作製した Fe_3O_4-Ag ナノ複合体は CD を示し、作製時に照射する円偏光の左右によって CD シグナルの正負が反転した（Fig. 1）。このことから、ナノ複合体はキラリティを持ち、円偏光がキラル源であることがわかった。また、この CD と同じ波長域で Fe_3O_4 由来の磁気円偏光二色性（MCD）が観測された。

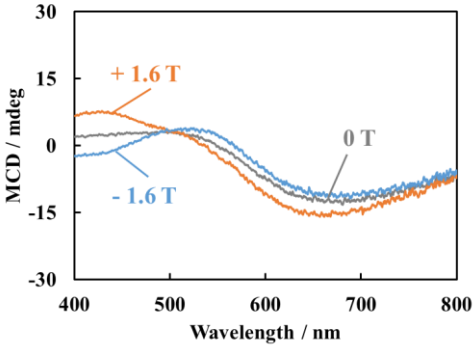


Fig. 1. CD and MCD spectra of the Fe_3O_4-Ag nanostructures.

Fe_3O_4-Ag ナノ複合体の SEM 観察を行った結果、Fe_3O_4 ナノキューブの上部角に球状の Ag が析出している場合が多かった。この複合体の形成機構を、電磁場シミュレーションを用いて考察した。Fe_3O_4 ナノキューブに波長 660 nm の円偏光を照射すると、キューブの上部角で捻じれた振動電場分布が生じる。この電場が強い部分で Ag が析出したため、キラリティが生じたと考えられる。この推測を基にモデル構造を作成し、計算を行ったところ、実験で得た Extinction と CD のスペクトルを概ね再現できた。

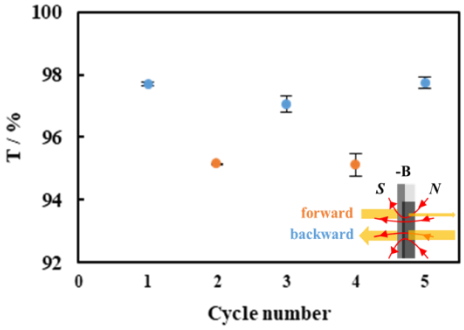


Fig. 2. Transmittance values of unpolarized light (660 nm) for forward and backward incidence.

得られた Fe_3O_4-Ag ナノ複合体は、可視域で CD と MCD を示すことから、時間と空間の反転対称性をいずれも破っており、無偏光に対する非対称な透過挙動（非相反性）が期待できる。そこで、1.6 T の磁場下における、可視無偏光（波長 660 nm）に対する透過率の方向依存性を測定した。その結果、磁場と同じ向きに光を入射した場合と、逆向きにした場合とで、透過率に 1.5 %以上の差が観測された（Fig. 2）。この差は測定誤差より十分大きく、その非対称因子の値は、可視域において既存の材料より十分高い。これらのことから、作製した磁気キラル Fe_3O_4-Ag ナノ複合体は、磁気キラルメタマテリアルだと結論できる。

(1) K. Saito, T. Tatsuma. *Nano Lett.*, **18**, 3209 (2018).
(2) Y. Oba, S. H. Lee, T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C*, **128**, 827 (2024)
(3) T. Ishida, A. Isawa, S. Kuroki, Y. Kameoka, T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.*, **123**, 061111 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

円偏光下での近接場光触媒反応によるキラル半導体ナノ構造の作製

○堀内　元稀，イ　スンヒョク，立間　徹（東京大学）

Chiral Semiconductor Nanostructures Prepared by Near-Field Photocatalysis under Circularly Polarized UV Light

Genki Horiuchi, Seung Hyuk Lee, and Tetsu Tatsuma (The Univ. of Tokyo)

１．目的

ナノ加工は、物質のサイズや形状をナノスケールで制御する技術であり、機能性材料やデバイスの開発などさまざまな分野で応用されている。ナノ加工法の中には、光照射によって誘導される近接場光を利用し、微小領域での化学反応により物質を制御する光ナノ加工法がある。この方法により、光の回折限界を超えたナノスケールでの加工を、大面積で安価に行うことができる。例えば、金属ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴（LSPR）に基づくプラズモン誘起電荷分離（PICS）を利用することで、金属ナノ粒子の異方成長[1]や、光触媒への助触媒の部位選択的導入[2]、キラルナノ構造の作製[3]などに応用できる。最近、当研究室では、半導体ナノ粒子への UV 偏光照射によって生じた近接場光を用いた、部位選択的な光触媒反応、つまり近接場光触媒反応が可能であることを報告した[4]。例えば、直線偏光照射による ZnO 上での部位選択的な Ag の還元析出や酸化コバルトの酸化析出が可能である。本研究では、UV 円偏光による近接場光触媒反応によって、n 型 ZnO ナノプレート上に p 型 Co_3O_4 を酸化析出させ、キラルな半導体ヘテロナノ構造の作製を試みた（Fig. 1）。これによりキラル分子に対するセンサなどへの応用が期待される。

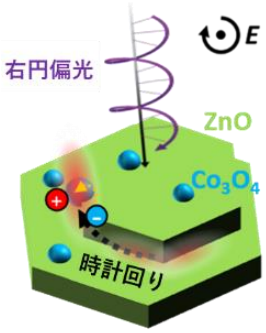


Fig. 1. Illustration of mechanisms of chiral deposition of Co_3O_4 on a ZnO nanoplate under R-CPL.

２．実験

六角形 ZnO ナノプレートを溶液中で合成し、スピンコーティングによりガラス基板上に担持後、熱処理により表面の有機物を除去した。この基板に、10 mM $Co(NO_3)_2$ 水溶液中で UV 円偏光（CPL、9.1 mW cm^{-2}、365 nm）を照射した。析出物の分析のため、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、原子間力顕微鏡（AFM）観察、円偏光二色性（CD）測定などを行った。さらに、有限差分時間領域（FDTD）法により CD スペクトルや近接場光分布をシミュレーションした。

３．結果および考察

六角形 ZnO ナノプレートに UV 円偏光を照射すると、ZnO 周りの近接場光は、照射光の電場回転によってねじれる。この近接場光によって ZnO が局所的に励起され、生じた正孔が非局在化する前に Co^{2+}の酸化反応が起これば、ZnO への酸化コバルトの析出に伴って、キラルナノ構造になると期待される。ZnO ナノプレート担持ガラス基板を $Co(NO_3)_2$ 水溶液に浸漬し、UV 右円偏光を 2 時間照射すると、SEM 画像において、ZnO 上での析出物が確認された。また、XPS と extinction スペクトルから、析出物は主に Co_3O_4 であることがわかった。CD スペクトル（Fig. 2a）では、照射前には見られなかった CD シグナルが観測された。左円偏光を照射した場合には CD シグナルの正負が反転したことから、円偏光がキラル源であることが示された。また、照射後の SEM や AFM 画像の統計解析から、析出によって得られたナノ構造のうち 7 割が 2 次元プレートであり、3 割は 3 次元スパイラル構造であった。さらに、3 次元スパイラル構造のうち 74%が電場の回転方向と同じ時計回り（Fig. 2b）、26%は反時計回りに高くなると判定された。SEM や AFM 画像に基づいて FDTD 計算モデルを作製し、CD を計算したところ、実験結果と同様の CD スペクトルが再現された。以上の結果から、円偏光照射によって ZnO 上に Co_3O_4 が析出し、その一部がスパイラルなキラルナノ構造を形成することで、CD が得られたと結論した。

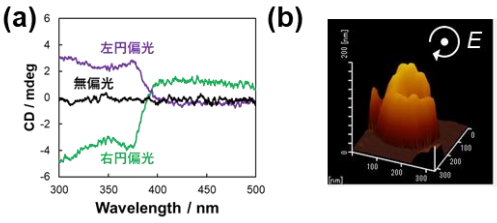


Fig. 2. (a) CD spectra of ZnO nanoplates after CPL irradiation. (b) 3D topography of a 3D spiral hetero-nanostructure.

(1) K. Saito and T. Tatsuma, *Nanoscale* **9**, 18624 (2017).
(2) K. Kim, H. Nishi, and T. Tatsuma, *J. Chem. Phys.* **157**, 111101 (2022).
(3) K. Saito and T. Tatsuma, *Nano Lett.* **18**, 3209 (2018).
(4) Y. Oba, S. H. Lee, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **128**, 827 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Bi_2Se_3 と Au の共担持による TiO_2 ナノチューブアレイの可視光応答性の増強

○井上和喜[1]，Marwa Abouelela[2]，Wai Kian Tan[1]，武藤浩行[1]，松田厚範[1]，河村剛[1]
（豊橋技科大[1]，エジプト石油研究所[2]）

Enhanced Visible Light Response of TiO_2 Nanotube Arrays Co-loaded with Bi_2Se_3 and Au

Kazuki Inoue,[1] Marwa Abouelela,[2] Wai Kian Tan,[1] Hiroyuki Muto,[1] Atsunori Matsuda[1] and Go Kawamura[1]
(Toyohashi University of Technology,[1] EPRI[2])

1．目的

TiO_2 ナノチューブアレイ(TNTA)は、ナノ構造由来の特異な性質を示すことから水分解水素生成に向けた光電極材料として研究が行われている[1]。我々は、可視光吸収に対応するバンドギャップが報告されている Bi_2Se_3 量子ドットを TNTA の表面に修飾することで、疑似太陽光照射下における光電流特性が大きく向上することを明らかにしたが、未だ可視光照射下での外部量子効率には改善の余地が大きい[2]。局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す金属ナノ粒子は、入射光を粒子近傍に空間的・時間的に閉じ込めることが可能であり、半導体量子ドットの励起状態と LSPR の相互作用により特異な光学応答が発現することも報告されている[3]。そこで本発表では、TNTA に対して Au ナノ粒子および Bi_2Se_3 量子ドットを担持し、可視光応答性の改善を試みた結果について報告する。

2．実験

（試料作製）：陽極酸化法により TNTA を表面に形成した Ti 基板に対して、熱処理を行った後、光電着法および逐次イオン層吸着反応（SILAR）法を用いて Au および Bi_2Se_3 をそれぞれ担持した。

（PEC 性能評価）：三電極式で、作用極に作製試料，対極に Pt コイル、参照極に Hg/HgO 電極を使用して、Na_2SO_3/Na_2S 水溶液中で、Xe ランプ(100 mW/cm^2、AM 1.5 フィルター)を照射した状態でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)特性等を測定した。

3．結果および考察

Fig. 1(a,b)に、光電着および SILAR 処理を行った TNTA の TEM 像を示す。粒径が約 20 nm と約 2 nm の微粒子が担持されていることが確認できる。これら 2 種類の粒径の微粒子は、それぞれ Au と Bi_2Se_3 であることが高分解能観察および X 線光電子分光分析結果から示された。Fig. 1(c)は、異なるサイクル数で SILAR 処理を行って作製した Bi_2Se_3 修飾 TNTA および Au/Bi_2Se_3 修飾 TNTA の光電流測定結果である。SILAR 処理のサイクル数によって、Au 共担持による光電流の増減効果が異なることが分かる。これは、Bi_2Se_3 の粒径や粒子数の違いによって Au ナノ粒子との間での相互作用が変化したためだと考えられる。当日は、Au 担持条件の最適化を試みた結果と、光電流への影響の変化についてもその詳細を議論したい。

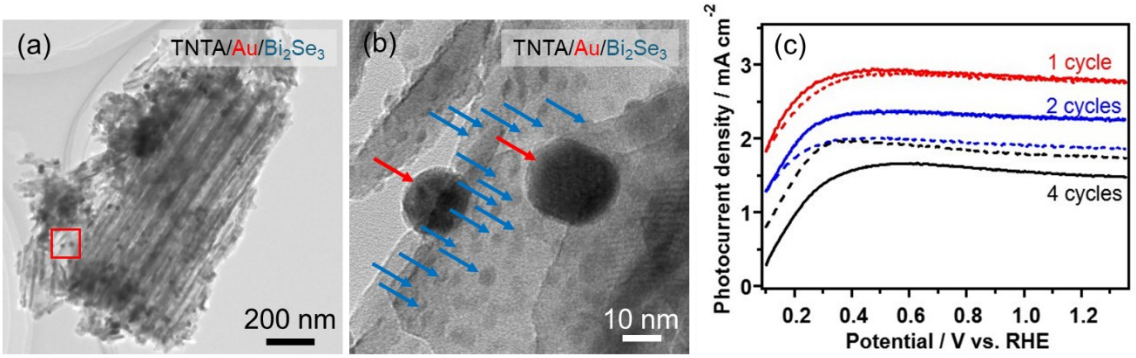


Figure 1. (a) TEM image of TNTA/Au/Bi_2Se_3. (b) Magnified image of the red squared area in (a). The red and blue arrows indicate Au and Bi_2Se_3, respectively. (c) LSV curves of TNTA loaded with Bi_2Se_3 (dashed line) and Au/Bi_2Se_3 (solid line) under different numbers of SILAR cycles.

(1) K. Inoue, G. Kawamura et. al., *Sci Rep* **13**, 103 (2023).
(2) M.M. Abouelela, K. Inoue, G. Kawamura et al., *SM&T* **38**, e00718, (2023).
(3) Y. Ito et al., *Phys. Rev. B* **75**, 033309 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銀ナノ粒子／酸化ニッケル界面でのプラズモン誘起電荷分離を利用した酸化エネルギー貯蔵型光触媒の検討

○髙橋幸奈[1]，吉嗣大輝[1]（九大[1]）

Photocatalysts with Oxidative Energy Storage Abilities via Plasmon-induced Charge Separation at the Interface between Silver Nanoparticles and Nickel Oxide

Yukina Takahashi[1] and Taiki Yoshitsugu[1] (Kyushu Univ.[1])

1．目的

酸化チタン(TiO_2)などの光触媒に、貯蔵材料として水酸化ニッケル($Ni(OH)_2$)[1]や酸化ニッケル(NiO)[2]のような p 型半導体を組み合わせることで、日中など UV 光照射下で光触媒に生じる余剰な酸化エネルギーを電気化学的に貯蔵可能な酸化エネルギー貯蔵型光触媒を開発し、これまでに報告している[1,2]。夜間など光触媒が機能しない環境下でも、貯蔵した酸化エネルギーを徐々に放出することで、ホルムアルデヒド等の揮発性有機化合物(VOC)の酸化除去など、光触媒の酸化反応に基づく効果の一部を持続することができる。一方、可視～近赤外域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す銀ナノ粒子(AgNP)と、p 型半導体である NiO を組み合わせると、共鳴波長の光照射下で、正の電荷が AgNP から NiO に移動し、プラズモン誘起電荷分離(PICS)が進行する[3]。このとき生じた正の電荷をそのまま NiO に電気化学的に貯蔵することで、可視～近赤外光の長波長の光源で機能する酸化エネルギー貯蔵型光触媒の実現を目指した(Fig. 1)。

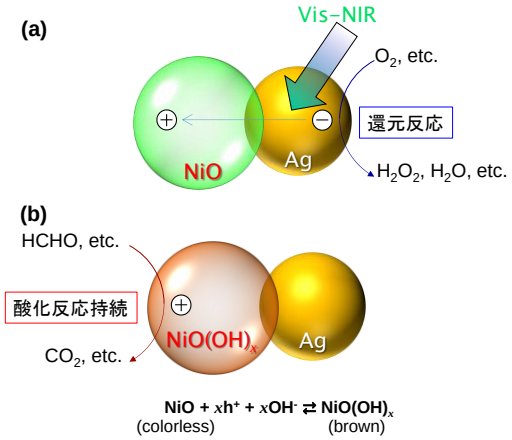


Fig. 1. Schematic illustration of Ag/p-NiO photocatalysts with oxidative energy storage abilities via plasmon-induced charge separation. (a) Charge and (b) discharge processes of the oxidative energy.

2．実験

インジウムスズ酸化物(ITO)被覆ガラス電極上に、既報[4]に従い多孔性薄層アルミナナノマスクを製膜した。その上に、銀を真空蒸着後に真空焼成することで孔に AgNP を担持した．さらに、$Ni(OH)_2$ 薄膜を既報[1]に従い製膜し、焼成することで NiO 薄膜とし、光活性電極を得た。光電気化学測定は、UV(<400 nm)カットフィルタを装着した疑似太陽光を光源として用い、参照極に Ag|AgCl、対極に Pt 線、電解液に 0.5 M Na_2SO_4aq を用いた、三電極電解液系で行った。

3．結果および考察

走査型電子顕微鏡(SEM)での観察の結果、担持した AgNP は約 66 nm であった．また約 210 nm の膜厚の NiO 被覆後も可視域に AgNP の LSPR に起因する光吸収が維持されていることを確認した。作製した光活性電極に光を照射すると、光電流測定においてアノード光電流が、光電位測定において負のシフトが得られた。これは Ag/NiO 界面での PICS の進行を示唆する結果である。また光照射後の光活性電極はわずかに着色していた。この着色した光活性電極は電気化学的に還元すると脱色し、光照射で再着色したことから、NiO の酸化に伴う色変化であると推察される。つまり、光照射下での Ag/NiO 界面で PICS が進行し、生じた正の電荷で NiO 自身が可逆に酸化されることで酸化エネルギーの貯蔵反応が進行する、酸化エネルギー貯蔵型光触媒が可能であることが示された[5]。

(1) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Langmuir* **21**, 12357 (2005).
(2) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Electrochemistry* **82**, 749 (2014).
(3) Y. Takahashi, Y. Yamadori, T. Murayama, S. Shingo, and S. Yamada, submitted.
(4) Y. Takahashi and T. Tatsuma, *Nanoscale* **2**, 1494 (2010).
(5) T. Yoshitsugu and Y. Takahashi, in preparation.

謝辞
本研究は、電気化学会 2024 年度若手・中堅研究費助成よりご支援いただき実施されたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 14:45 ~ 15:15 S3(講義棟0035)

セッション５（特別講演）

座長:立間 徹(東京大学)

主催：光電気化学研究懇談会

14:45 ~ 15:15

[S3_1_15(特別講演)]

光化学物質変換のための可視光応答型無機および有機カソードの開発

〇八木 政行[1]、Zahran Zaki[1]、坪ノ内 優太[1]、Chandra Debraj[1] (1. 新潟大学)

©公益社団法人電気化学会

光化学物質変換のための可視光応答型無機および有機カソードの開発

〇八木政行，Zaki N. Zahran，坪ノ内優太，Debraj Chandra （新潟大学）

Development of visible-light-driven inorganic and organic photocathode for photochemical conversion

Masayuki Yagi, Zaki N. Zahran, Yuta Tsubonouchi Debraj Chandra [2] (Niigata Univ.)

１．Introduction

Recent issues on energy and environment urgently demand sustainable energy-providing systems to replace fossil fuels with the huge emissions of global warming CO_2 gas in our social activity. Photoelectrochemical (PEC) water splitting is one of the promising technologies to develop a sustainable energy-providing system because clean hydrogen fuel can be directly produced from water by using abundant solar light. PEC water splitting systems require visible-light-driven photocathodes for H_2 evolution in an aqueous electrolyte solution. In the context of developing the photocathodes for H_2 evolution, a lot of researches have been focused on p-type semiconductor photocathode materials with visible-light responses (band gap energy, $E_g \leq 2.8$ eV); however, only several photocathodes have been reported for efficient H_2 evolution along the way.

２．$CuBi_2O_4$ photocathode

$CuBi_2O_4$ has attracted much interest as a prospective *p*-type semiconductor photocathode for H_2 evolution because solar-driven water splitting is thermodynamically possible solar-driven water splitting based on the band gap photoexcitation. The visible-light responses of $CuBi_2O_4$ photocathodes have been studied in terms of the photocurrent generation. However, the photocurrent generation based on photochemical (PEC) water reduction has not been confirmed with firm evidence of H_2 evolution (simply detection of H_2), so far, even if Pt cocatalysts for H_2 evolution are loaded at the $CuBi_2O_4$ surface. Incidentally, although PEC CO_2 reduction by the $CuBi_2O_4$ photocathode based on the photocurrent generation was recently reported, products of CO_2 reduction were not identified. The possibility should be excluded that the photocurrent is generated based on the photoreduction of $CuBi_2O_4$ themselves, most likely due to reduction of Cu(II) centers to Cu(I). Herein we report the first synthesis of an anisotropically crystallized $CuBi_2O_4$ film adhering rigidly on a FTO electrode, prepared by a unique technique of a mixed metal-imidazole casting (MiMIC) method using 1-methylimidazole (MeIm). MeIm acts as a binder among metal oxide nanoparticles to result in tightly-interconnected angular nanoparticles, as well as a structure-directing agent for growth of the anisotropically crystallized $CuBi_2O_4$ film. The $CuBi_2O_4$ electrode demonstrates the stable and efficient performance for a PEC oxygen reduction reaction (ORR), compared with the $CuBi_2O_4$ electrode prepared without MeIm.(1) The photoelectrochemical impedance spectroscopic (PEIS) measurement suggests fast ORR on the surface for $CuBi_2O_4$ electrode, likely resulting from the anisotropic crystallization of tetragonal $CuBi_2O_4$, which is responsible for the high performance and stability for PEC ORR at the $CuBi_2O_4$ electrode.

３．Covalent triazine framework (CTF) photocathode

A CTF photocathode was prepared using an in-situ polymerization method. A mesoporous ITO electrode was immersed in a DMSO solution containing monomers and heated for polymerization. After cooling to room temperature, the substrate was washed with DMSO and water, and then dried under air to give a CTF modified electrode. Under visible light irradiation (100 mW cm^{-2}, $\lambda > 390$), the CTF photocathode showed satisfactory ORR performance with a high onset potential of ~1.3 V vs. RHE in a wide pH range (2-12). Bulk photoelectrolysis at 1.05 V in O_2-saturated phosphate buffer solutions at pH 3 and 7 provided steady photocurrent densities of -0.14 and -0.06 mA cm^{-2} respectively, with nearly 100% Faradaic efficiency for H_2O_2 production. A bias-free solar H_2O_2 production system was constructed by connecting the CTF photocathode with a $BiVO_4$ photoanode in neutral media under parallel illumination. The system generated a stable photocurrent with stoichiometric evolution of H_2O_2 and O_2.

(1) R. Sekine, T. Sato, Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi D. Chandra, N. Hoshino, M. Yagi, *J. Mater. Chem. A*, **2024**, 12, 2129-2139.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:15 S3(講義棟0035)

セッション６（学生講演）

座長:八木 政行(新潟大学)

主催：光電気化学研究懇談会

15:15 ~ 15:30

[S3_1_16(学生講演)]

ZnドープしたNa-Bi-S量子ドットの液相合成とその光電気化学特性

〇張 文韜[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学)

15:30 ~ 15:45

[S3_1_17(学生講演)]

組成によって制御可能な$Ag(Sb,Bi)S_2$ 固溶体量子ドットの光電気化学特性

〇榊原 拓実[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、鳥本 司[1] (1. 名大院工)

15:45 ~ 16:00

[S3_1_18(学生講演)]

アイオノマーで表面修飾した多孔質半導体電極による純水の光電解

〇津代 啓佑[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

16:00 ~ 16:15

[S3_1_19(学生講演)]

粒子転写法を用いて作製した$BiVO_4$光電極におけるコンタクト層金属の影響

〇宮村 純司[1]、Veiga Lionel Sebastian[1]、関 良朝[1]、浅見 明太[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

Zn ドープした Na-Bi-S 量子ドットの液相合成とその光電気化学特性

○張　文韜，秋吉　一孝，亀山　達矢，鳥本　司（名大院工）

Colloidal Synthesis and Photoelectrochemical Properties of Zn-Doped Na-Bi-S Quantum Dots
Wentao Zhang, Kazutaka Akiyoshi, Tatsuya Kameyama, and Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

１．目的

量子ドットは、大きさが数ナノメートルの半導体粒子であり、粒径と組成に応じてバンドギャップが調整できるため、光電変換材料として注目されている。特に、PbS や CdTe 量子ドットは高い光電変換効率を示す材料として盛んに研究されているが、Pb や Cd などの高毒性元素を含むため実用化が困難である。近年、低毒性元素で構成され、可視光から近赤外光領域まで幅広く光吸収できる Na-Bi-S[(1)]量子ドットが注目を集めている。しかし、Na-Bi-S 量子ドットの合成法開発や電子エネルギー構造制御に関する報告は限られている。そこで本研究では、液相化学合成法により Na-Bi-S 量子ドットを作製し、粒径と組成の制御による電子エネルギー構造の制御を目指した。さらに、Na-Bi-S 量子ドットに Zn ドープすることで電子エネルギー構造を変調し、光電気化学特性に及ぼす影響を調べた。

２．実験

Na-Bi-S 量子ドットの合成：酢酸ビスマス、オレイン酸ナトリウムと硫黄粉末を前駆体とし、オレイルアミンと 1-ドデカンチオール（DDT）を溶媒として、150～300 °C で 30 分間加熱することで Na-Bi-S 量子ドットを合成した。得られた Na-Bi-S 量子ドットの分散安定性向上のため、3-メルカプトプロピオン酸（MPA）とともにエタノールに分散させ、70°C で 3 時間加熱することで、水溶性 Na-Bi-S 量子ドットを得た。

Zn ドープした Na-Bi-S 量子ドットの合成：250 °C で 30 分間加熱して得られた DDT 修飾 Na-Bi-S 量子ドットを、オレイン酸亜鉛とチオアセトアミドとともに 100 °C で 10 分間加熱することで、Zn のドーピングを行った。

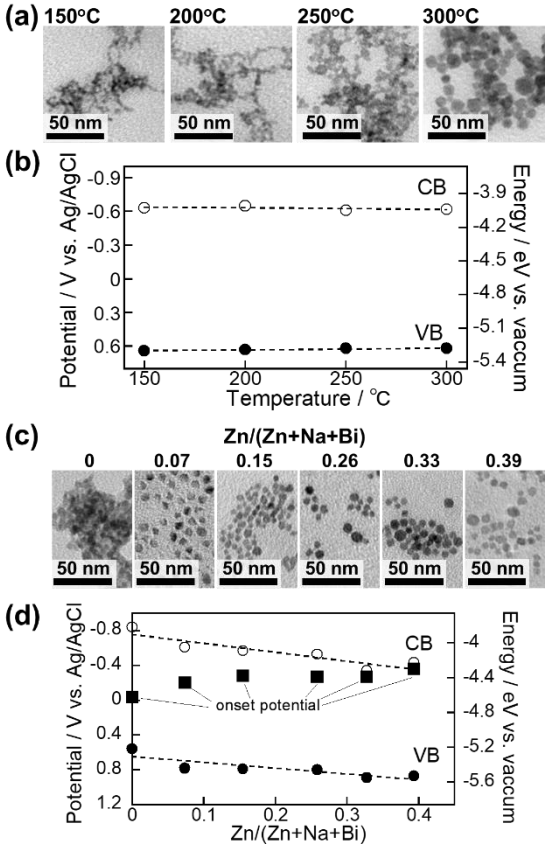


Fig. 1 (a,b) TEM images (a) and energy structure (b) of MPA-modified Na-Bi-S quantum dots (QDs) synthesized at 150–300 °C. (c,d) TEM images (c) and energy structure (d) of Zn-Na-Bi-S QDs with Zn/(Zn+Na+Bi) = 0–0.39.

３．結果および考察

反応温度を 100 °C から 300 °C へ上昇させると、MPA 修飾した水溶性 Na-Bi-S 量子ドットの粒径は 3.3 nm から 11 nm に増大した（Fig. 1a）。粒子組成は、反応温度の上昇に伴って Na 割合が増大し、300 °C で合成した量子ドットは $NaBiS_2$ の化学量論組成に近い組成を有していた。しかし粒子のエネルギーギャップ（Eg）は 1.4 eV となり、粒子合成温度によらず一定であった。電子エネルギー構造は、粒径や組成による変化は見られなかった（Fig. 1b）。これは、Na-Bi-S 量子ドットの表面に存在する S 3p 軌道に由来する高密度な局在準位の影響を受けたためと考えられる[(2)]。

次に、反応温度 250 °C で得られた Na-Bi-S 量子ドットに、Zn のドーピングを行った。得られた Zn-Na-Bi-S 量子ドット中の Zn 含有率は、添加する Zn の前駆体量の増加とともに増大し、粒子組成を Zn/(Zn+Na+Bi) = 0.07–0.39 の間で制御できた。Fig. 1c の TEM 像より、Zn-Na-Bi-S 量子ドットの粒径は Zn の含有率に依存せず、約 7.0 nm で一定であった。Zn 含有率の増加とともに、Zn-Na-Bi-S 量子ドットの Eg は 1.4 eV から 1.3 eV にわずかに減少し、さらに価電子帯準位（VB）が-5.22 から-5.53 eV へ、伝導帯準位（CB）は-3.82 から-4.23 eV へとそれぞれより低エネルギー側にシフトした（Fig. 1d）。

光電気化学測定では、Na-Bi-S 量子ドットと Zn-Na-Bi-S 量子ドットのどちらも n 型半導体に類似した光応答を示した。Zn の含有率の増加につれて、光電流の立ち上がり電位（onset potential）はバンドギャップ内から CB に近づき、再結合中心となる欠陥サイトが除去されることが示唆された。

(1) A. M. Vela *et al*., *Chem. Mater.*, **32**, 6085 (2020).　(2) Y. Huang *et al*., *Nat. Commun.*, **13**, 4960 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

組成によって制御可能な Ag(Sb,Bi)S_2 固溶体量子ドットの光電気化学特性

○榊原拓実，秋吉一孝，亀山達矢，鳥本司（名大院工）

Composition-Dependent Photoelectrochemical Properties of Ag(Sb,Bi)S_2 Solid Solution Quantum Dots

Takumi Sakakibara, Kazutaka Akiyoshi, Tatsuya Kameyama, and Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ.)

1．目的

半導体量子ドット（QD）は、その粒径や組成を変化させることで光学特性を自在に制御できることから、太陽電池やディスプレイなどへの応用が期待される光機能材料である。特に、II-VI 族や IV-VI 族半導体からなる CdSe や PbS QD は粒子サイズの揃った高品質な粒子を簡単に作製でき、可視から近赤外領域の吸収特性を粒子サイズに応じて制御できることから、光エネルギー変換材料として注目を集めている。しかし、高毒性元素である Cd や Pb を含むため、広範囲な用途への利用が制限されている。現在、それらの代替材料の 1 つとして、低毒性元素から構成される I–V–VI 族 QD が注目を集めている。その中でも、粒径・組成を変化させることで可視から近赤外領域までの光を広く吸収可能な $AgSbS_2$ QD[(1)]や $AgBiS_2$ QD[(2)]が、新規光エネルギー変換材料として盛んに研究されている。本研究では、現在報告例のない $AgSbS_2$ と $AgBiS_2$ の固溶体である Ag(Sb,Bi)S_2 量子ドットの合成と、粒子組成によって変化する光電気化学特性について報告する。

2．実験

酢酸銀、酢酸アンチモン、酢酸ビスマスを金属前駆体とし、硫黄粉末とともに、オレイルアミンと 1-ドデカンチオールの混合溶液中で、150℃で 10 分間加熱し、Ag(Sb,Bi)S_2 QD を合成した。Ag(Sb,Bi)S_2 QD の組成は、前駆体の仕込み量の割合を変化させて制御した。得られた QD を ITO 電極に担持し、硝酸ユウロピウムを含む脱水アセトニトリル溶液中で光電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

Sb 前駆体の仕込み量を固定し、Bi 前駆体の仕込み量を変化させることで、Bi/Sb 仕込み比を 0.025 ~ 0.6 の間で変化させて量子ドットを合成した。得られた Ag(Sb,Bi)S_2 QD の TEM 像より、粒子サイズが 5 nm 程度の球状粒子が観察された（Fig. 1a, 挿入図）。それらの吸収端波長は、QD 中の Bi/(Bi＋Sb) 実組成比が大きくなるにつれて 850 nm から 1150 nm へと長波長シフトした（Fig. 1a）。大気中光電子収量分光（PYSA）測定により QD の価電子帯上端の準位（VB）を測定し、吸収スペクトルの吸収端波長からバンドギャップを算出することで、QD の伝導帯下端の準位（CB）を見積もった。Fig. 1b に示すように、VB は組成によって変化せず、–5.3 eV 付近で一定であった。一方、CB は、QD 中の Bi/(Bi＋Sb)比の増加とともに、低エネルギー側にシフトした。$AgSbS_2$ と $AgBiS_2$ の理論計算による報告から、Ag(Sb,Bi)S_2 QD の CB は Bi の 6p 軌道[(2)]と Sb の 5p 軌道[(3)]から主に構成されることが予想される。従って QD 中の Sb と Bi の割合の変化、特に重元素である Bi の割合が多いほど CB がより深い準位になると考えられる。また、Ag(Sb,Bi)S_2 QD を担持した ITO 電極基板に対して光照射を行ったところ、VB よりも負電位側の電位を印加した際にカソード光電流が確認された。このことから、Ag(Sb,Bi)S_2 QD は、p 型半導体類似の特性を示すことが分かった。

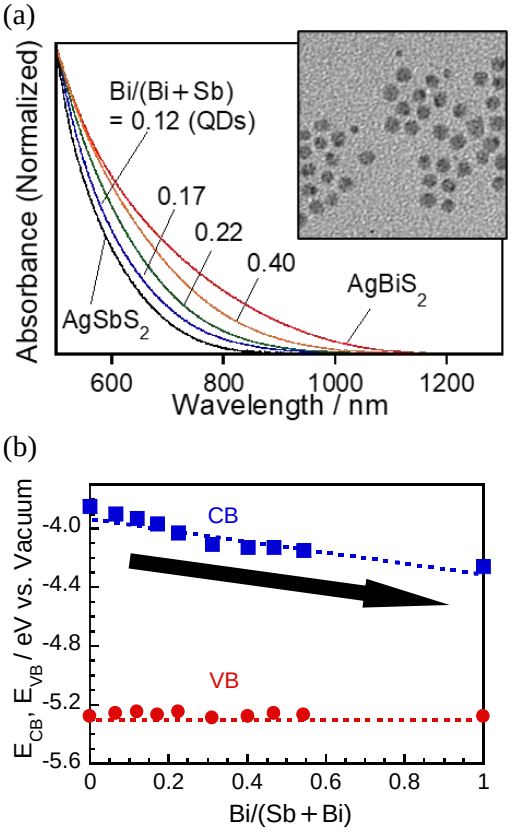


Fig. 1. (a) Absorption spectra of Ag(Sb,Bi)S_2 QDs. (inset) A representative TEM image. (b) Electronic energy structure of Ag(Sb,Bi)S_2 QDs.

(1) H. choi, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, *23*, **2017**, 17707.
(2) Y. Wang, *et al.*, *Nat. Photon.*, *16*, **2022**, 235.
(3) S. Berri, *et al.*, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, *16*, **2013**, 1439.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アイオノマーで表面修飾した多孔質半導体電極による純水の光電解

○津代啓佑 [1]，天野史章 [1]，（東京都大 [1]）

Photoelectrochemical Pure Water Splitting by Porous Semiconductor Electrodes Surface-Modified with an Ionomer

Keisuke Tsushiro,[1] and Fumiaki Amano,[1] (Tokyo metropolitan Univ.[1])

１．目的

半導体電極を用いた光電気化学的な水分解プロセスは，太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するための有望な水素製造技術の一つである．プロトン交換膜（PEM）を固体電解質に用いることで，気体や電解質を含まない純粋な液体水を反応物に利用することが可能となる．

PEM 型光電解における光アノードには，酸化チタンナノチューブや三酸化タングステン（WO_3）電極が主に用いられている [1,2]．その中でも WO_3 光アノードは可視光を吸収する特性を有するため，太陽光を利用した水素生成において特に有益である．また，WO_3 光アノードを用いた PEM 型気相光電解では，光アノード表面におけるプロトン輸送がボトルネックであったが，固体電解質で表面を修飾することにより表面プロトン輸送の律速が解消され，高い光電流密度を達成している [2,3]．一方で，電解質を含まない純水は電気抵抗が高いことから，純水の光電解においても同様に光アノードの表面プロトン輸送が律速になると予想される．そこで本研究では，液体水に溶解しない表面固体電解質としてイオン性高分子（アイオノマー）を用い，表面修飾光アノードで純水の光電解を実証した．

２．実験

WO_3 光アノードは，多孔質で導電性をもつチタン繊維焼結体にディップコート法で前駆体溶液を塗布して，650°C で焼成して調製した．WO_3 光アノードにアイオノマー分散液を滴下して，表面をアイオノマーで被覆した．PEM 型光電解は二極式で行い，対極にはカーボンブラック担持 Pt 電極触媒を使用した．PEM として Nafion 膜（N117）を用い，各電極を 140 °C で 4 分間圧着して膜電極接合体（MEA）を作製した．光電解セルの光アノード側に純水（抵抗率 18.2 Ω·cm）を循環させ，純水が入ったボトル内の気相に Ar を流通させた．また，カソード側には加湿 Ar を流通させた．電圧 1.2 V を印加して，波長 365 nm で光量 40 mW cm^{-2} の紫外光を照射して純水の光電解を行った．

３．結果および考察

未修飾およびアイオノマーで修飾した光アノードで MEA を作成し，純水中でサイクリックボルタンメトリーを行った．電圧 1.2 V における光電流密度から算出した光電変換効率（IPCE）を Fig. 1 に示す．未修飾の光アノードでは IPCE 値は 5.4%だったが，アイオノマーを 0.23 mg cm^{-2} 担持することで 26.3%に大幅に向上した．さらにアイオノマー担持量を増加させても IPCE 値は横這いであった．アイオノマーで修飾しない場合，光アノード表面から PEM までのプロトン輸送経路がなく，プロトン輸送律速であったと推測される．これに対して，アイオノマーの修飾により多孔質な光アノードの表面プロトン伝導性が向上したと推測される．

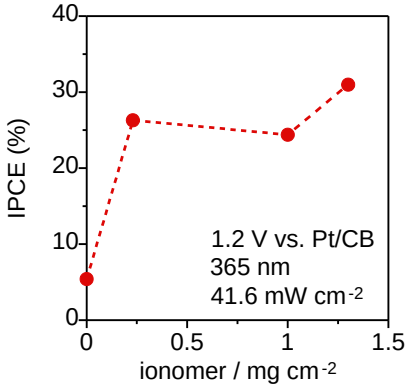


Fig. 1. Effect of ionomer loading on IPCE for pure water splitting in a PEM-type photoelectrochemical cell using ionomer-functionalized WO_3 photoanodes.

電圧 1.2 V を 2 時間印加し，そのうち 1 時間は紫外光を照射して光電解反応を行い，生成物を分析した．気相成分をガスクロマトグラフで分析したところ，光アノード側から O_2 の生成が確認され，カソード側から H_2 が検出された．また，光アノード側から排出された水に KI を添加して紫外可視吸光度測定すると，I_3^- 特有の吸収ピークが観測された．水からの酸化生成物として微量の H_2O_2 が生成したと推測できる．各生成物のファラデー効率を計算すると，H_2 は 98.1%，O_2 は 101.4%，H_2O_2 は 0.2%であった．

(1) F. Amano, H. Mukohara, H. Sato, T. Ohno, *Sustain. Energy Fuels*, **3**, 2048 (2019).
(2) F. Amano, A. Shintani, K. Tsurui, H. Mukohara, T. Ohno, S. Takenaka, *ACS Energy Lett.*, **4**, 502 (2019).
(3) F. Amano, K. Tsushiro, C. Akamoto, *Energy Adv.*, **3**, 558 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

粒子転写法を用いて作製した $BiVO_4$ 光電極におけるコンタクト層金属の影響

○宮村 純司[1]、Veiga Lionel Sebastian[1]、関 良朝[1]、浅見 明太[1]、嶺岸 耕[1]、杉山 正和[1]（東大[1]）

Effect of contact layer metal on $BiVO_4$ photoelectrodes fabricated using particle transfer method

Junji Miyamura,[1] Veiga Lionel Sebastian, [1] Yoshitomo Seki, [1] Meita Asami, [1] Tsutomu Minegishi, [1] and Masakazu Sugiyama[1] (Univ. of Tokyo[1])

１．目的

地球温暖化などの環境問題は深刻化し、二酸化炭素を発生させない再生可能エネルギーの利用拡大が必要とされている。その中で水素は貯蔵・輸送に適し、燃焼しても水しか排出しないクリーンな燃料として注目されている。光電気化学・光触媒反応による水分解は、水素を太陽光と水のみから直接得る方法として期待されている。$BiVO_4$ (BVO)は吸収端波長が比較的長い光アノード材料として注目されている。本研究では粒子転写法によって BVO に対して好ましい電気的接触を得る手法の確立を目指している。今回複数のコンタクト層材料を検討したところ、電流電位特性や電極構造への影響が明らかとなったので報告する。

２．実験

モリブデン添加 BVO(BVO:Mo)微粒子を図 1 に示す様に粒子転写法によって電極化した。一次基板であるガラス板に BVO:Mo 微粒子を滴下法で堆積し、その上に高周波マグネトロンスパッタリング法によってコンタクト層、導電層を堆積した。金属層と粒子層の複合体をカプトンテープを用いて剥がしとり、別のガラス板上に接着し、超音波洗浄によって余分な粒子を除去、In を用いて導線を接続したうえで不要部をエポキシ樹脂で被覆することで光電極を得た。電解液は 1 M の KPi (pH 6.5)を使用し、ポテンショスタットに作用極として試料、Ag/AgCl/$KCl_{sat.}$を参照極、Pt 電極を対極として接続した 3 電極系を用い、Ar ガス雰囲気下で疑似太陽光(AM 1.5G)を光源として光電気化学測定を行った。

３．結果および考察

異なるコンタクト層材料を用いた試料に対して電流電位測定を行った。1.23 V vs RHE における光電流値を図 2 に示す。コンタクト層は BVO とオーム性接触を形成することが好ましいが、一般に仕事関数が n 型半導体より小さいコンタクト層材料が電極として好ましいオーム性接触を形成し、一方で、仕事関数が大きい材料が整流作用のあるショットキー接合を形成すると言われている。BVO の仕事関数は 5.27 eV [1] であるが、それより仕事関数が小さい材料群で C、Mo、Ti が、仕事関数が 5.35 eV と大きな Ni [2] より大きな光電流値を示した。特に C をコンタクト層として用いた場合に光電流値が大きかったが、C の仕事関数は 5.0 eV [3] であり、BVO より小さい。さらに C は BVO との界面での高抵抗な酸化物の形成が無いため、障壁なく電子の注入が可能であったと考えられる。Mo と Ti の光電流も比較的大きい。Mo は BVO の電気抵抗低減のために添加された報告例 [4] があり、界面の低抵抗化に寄与した可能性がある。Ti は BVO との界面に形成され得る TiO_2 の伝導帯下端が比較的深いことから電子注入の障害とならないと考えられる。発表では酸素生成助触媒や犠牲試薬を用いた検討についても報告する。

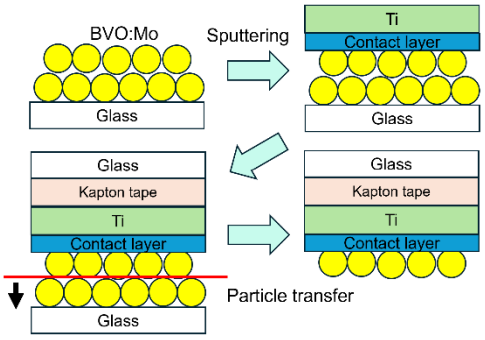


図１．BVO:Mo 電極の作製法

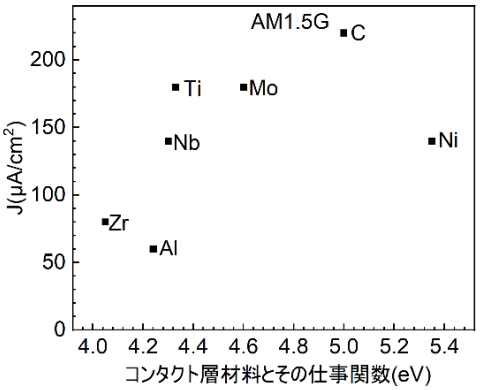


図２．各コンタクト層材料を用いた BVO:Mo 電極の 1.23 V vs RHE における光電流値

［謝辞］
BVO の合成法についてご教示いただいた東京理科大学の工藤昭彦先生、ならびに山口友一先生に感謝の意を表します。

(1) Jason K. Cooper, Sheraz Gul, Francesca M. Toma, Le Chen, Per-Anders Glans, Jinghua Guo, Joel W. Ager, Junko Yano and Ian D. Sharp, *American Chemical Society*, **26**, 5365−5373 (2014).
(2) H. L. Skriver and N. M. Rosengaard, *Physical Review B*, **46**, 7157 (1992).
(3) Masashi Shiraishi and Masafumi Ata, *Carbon*, **39**, 1913-1917 (2001).
(4) Bitao Liu, Xuelian Yan, Hengqing Yan, Yucen Yao, Yanhua Cai, Jumeng Wei, Shanyong Chen, Xuhui Xu and Lu Li, *Materials*, **10**, 976 (2017)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月18日(火) 16:30 ~ 18:00 S3(講義棟0035)

セッション7（一般講演・学生講演）

座長:嶺岸 耕(東京大学)

主催：光電気化学研究懇談会

16:30 ~ 16:45

[S3_1_20(一般講演)]

電解液の緩衝性が光電気化学反応駆動中の半導体光電極のバンド端電位に及ぼす影響

〇影島 洋介[1]、熊谷 啓[2]、手嶋 勝弥[1]、堂免 一成[1,2]、錦織 広昌[1] (1. 信州大学、2. 東京大学)

16:45 ~ 17:00

[S3_1_21(一般講演)]

ペロブスカイト光電変換素子の高電圧化とフィルム型太陽電池モジュールの開発

〇宮坂 力[1] (1. 桐蔭横浜大学)

17:00 ~ 17:15

[S3_1_22(学生講演)]

電解析出法でのチオシアン酸銅のエネルギー準位制御とペロブスカイト太陽電池正孔輸送層への応用

〇池田 康太[1]、中村 天彰[1]、吉田 麗娜[2]、硯里 善幸[1]、柳田 真利[3]、吉田 司[1] (1. 山形大学、2. 東京工業高等専門学校、3. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

17:15 ~ 17:30

[S3_1_23(学生講演)]

分光システムを活用した2接合ペロブスカイト太陽電池の高効率化

〇伊藤 蛍[1]、野々村 一輝[1]、菅 亮太[1]、多田 圭志[1]、林 京璋[1]、木下 卓巳[1]、別所 毅隆[1]、内田 聡[1]、瀬川 浩司[1] (1. 東京大学)

17:30 ~ 17:45

[S3_1_24(学生講演)]

Enhancing Perovskite Solar Cell Efficiency via Ammonium Persulfate Modification of Hole Transport Layers

〇丁 浩宇[1]、Elbohy Hytham[2]、鈴木 弘朗[1]、西川 亘[1]、林 靖彦[1] (1. 岡山大学大学院環境生命自然科学、2. University of Technology and Applied Sciences （Oman）)

17:45 ~ 18:00

[S3_1_25(一般講演)]

5-AVA-MAPbI$_3$とCsFAPbI$_3$を用いた炭素系ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスの影響

〇辻 流輝[1,2]、塩木 貴也[2]、泉本 なおなり[2]、大下 しゅんすけ[2]、近藤 剛弘[1]、伊藤 省吾[2] (1. 筑波大学、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

電解液の緩衝性が光電気化学反応駆動中の半導体光電極のバンド端電位に及ぼす影響

○影島洋介[1]，熊谷　啓[2]，手嶋勝弥[1]，堂免一成[1,2]，錦織広昌[1]（信州大[1]，東大[2]）

Effects of Buffering Capability of Electrolytes on Band-Edge Potentials of Semiconductor Photoelectrodes during Photoelectrochemical Reaction

Yosuke Kageshima,[1] Hiromu Kumagai,[2] Katsuya Teshima,[1] Kazunari Domen,[1,2] and Hiromasa Nishikiori[1] (Shinshu Univ.,[1] Univ. Tokyo[2])

１．目的

光触媒や光電極材料の活性の良し悪しは，金属／半導体や半導体／半導体界面の物理に基づいて議論されてきた[1]．例えば，n 型半導体電極／電解液界面では，バンド端が一定の電位に固定されたまま上向きのバンドベンディングが生じており，この内蔵電界が光照射下での電荷分離に寄与している．この時，固液界面に何らかの欠陥準位が存在すると光励起キャリアが再結合してしまう，といった具合である．他方，水電解の分野では，緩衝溶液を電解液として用いることで，中性付近の pH でも高効率に水電解を駆動可能であることが知られている．これは，緩衝性アニオンが，水素・酸素生成反応駆動時のプロトンの関与する物質移動を促進するためと理解されている[2]．これらの議論において，（光）電極または電解液の関与する現象は，それぞれ独立のものと見なされてきた．つまり，半導体の電子構造に関係する現象は，使用される電解液の個性には影響されない．同様に，電解液内での物理化学現象（物質拡散）のキネティクスは，使用される（光）電極材料の種類には無関係である．果たして本当にそうであろうか？少なくとも電極触媒と半導体光電極，金属と電解液は異なるものであるのに，半導体物理のみに基づいて半導体／電解液界面で起こる現象のすべてを記述できるであろうか？

本研究では，上記の「問い」への回答を目的とし，電解液の緩衝性が光電気化学的な水分解活性に及ぼす影響について議論する．具体的には，中性の緩衝性及び非緩衝性電解液中における Nb ドープ $SrTiO_3$ (Nb:STO) 単結晶光アノードの光電気化学特性を，インピーダンス分析や対流ボルタンメトリーに基づいて評価した．

２．実験

市販の Nb:STO 単結晶基板を光アノードとして用いた．BAS 社製ディスク交換式電極のディスク部に，Φ4 mm の Nb:STO 単結晶基板を装着することで回転電極とした．強塩基性の電解液として 0.1 M NaOH 水溶液を，中性の電解液として pH=7 に調整した 0.1 M Na_2SO_4 または 1 M りん酸緩衝液 (KPi) を用いた．光源として 365 nm LED を用いた．

３．結果および考察

各電解液中における Nb:STO 光アノードのサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す．電解液として NaOH 水溶液または KPi を用いた場合，電位走査の方向に寄らず，オンセット電位は約－0.2 V vs. 可逆水素電極 (RHE) であった．一方，Na_2SO_4 水溶液中では，特にオンセット電位付近の卑な電位において，特異的なヒステリシスが見られた．貴方向への電位走査では，約－0.2 V_{RHE} から光電流が立ち上がるものの，すぐに光電流が飽和し，約 0 V_{RHE} よりも貴な電位を印加すると再び光電流が増大する．卑方向への電位走査では，見掛け上のオンセット電位は約 0 V_{RHE} であった．暗条件及び光照射下の各電解液中でのモット・ショットキープロットを評価したところ，Na_2SO_4 を用い光照射下で卑方向へ電位走査した場合にのみ，フラットバンド電位がポジティブシフトすることが分かった．非緩衝性の Na_2SO_4 中では反応駆動中の電極近傍での pH 勾配が固液界面でのバンド端位置のポジティブシフトをもたらしたのに対し，KPi 中では局所的な pH 勾配が抑制されるためにバンド端のピニングが保証されたものと考えられる．発表では，回転 Pt リング－Nb:STO 単結晶ディスク電極を用いた対流ボルタンメトリーや，電解液のりん酸濃度依存性，pH 依存性等についても詳しく議論する．

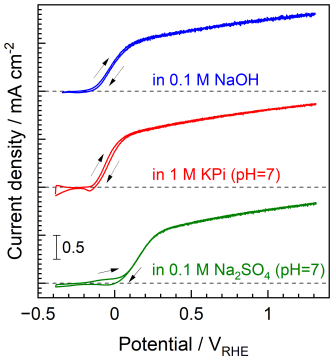


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Nb:STO photoanodes in various electrolytes under illumination of 365 nm LED. Scan: 10 mV s^{-1}.

(1) J. Wang, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202217026 (2023).
(2) T. Shinagawa, *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **119**, 20453 (2015); T. Shinagawa, *et al.*, *ChemSusChem* **10**, 4155 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト光電変換素子の高電圧化とフィルム型太陽電池モジュールの開発

○宮坂　力[1]，斎藤直[1]，池上和志[1]，郭　章林[2]（桐蔭横浜大[1]，九大 I²CNER[2]）

High Voltage Development of Perovskite Photovoltaic cells and Fabrication of Solar Cell Film Modules

Tsutomu Miyasaka,[1] Nao Saito,[1] and Masashi Ikegami[1], Zhanglin Guo[2] (Toin Univ. Yokohama,[1] Kyushu Univ.[2])

１．目的

ペロブスカイト太陽電池のエネルギー変換効率は出力の開回路電圧（Voc）の高さに支えられている。Voc を高める技術を構築することはさらなる効率向上につながるとともに、Voc 損失の大きなセル構成については界面の接合構造を改善する方法で Voc を高める必要がある。本研究ではこの目的で界面の欠陥の化学的 passivation を実施した結果を報告するとともに、この技術をもとに低温成膜で作製するフレキシブルなプラスチックフィルム型太陽電池のモジュールの作製を紹介する。

２．実験

ペロブスカイトに①有機無機混合カチオン系の(Cs-FA-MA)PbX_3、②全無機組成の $CsPbX_3$(X＝I,Br)を用い、電子輸送材料に SnO_2、正孔輸送材料には有機材料を用いる薄膜素子において、ペロブスカイト層／正孔輸送層の接合界面やペロブスカイト結晶内部に生じる欠陥がもたらす電荷再結合によるエネルギー損失を抑制するために、①自己組織単分子膜（SAM）を形成する有機化合物、②ヨウ素欠陥を埋める有機化合物を添加する方法などによって欠陥の passivation を行った。これによって素子の Voc、変換効率、耐久性を高めた。

３．結果および考察

混合カチオン系 $Cs_{0.05}(FA_{0.83}MA_{0.17})Pb(I_{0.95}Br_{0.05})_3$ では、低分子の有機化合物を正孔輸送材料に用い、ペロブスカイト層／正孔輸送層の界面に phenylethylamine(PEA)の単分子層を導入し PEA の dipole が作る局部電場の効果を使うことで素子の Voc は 1.2V 近くまで高まった（変換効率 22%）。この Voc はペロブスカイトのバンドギャップ 1.51eV に対して SQ 理論限界に近い値である。また、$(FA_{0.85}Cs_{0.15})Pb(I_{0.95}Br_{0.05})_3$ では、正孔輸送層にアルカリ金属を含むカルバゾール誘導体(ドープ無し)を用いると、ペロブスカイト層／正孔輸送層の界面にこの誘導体が作る dipole 電場が導入される。特に Cs を含む誘導体（AOC-Cs）を使うセル（Fig.1）では効率 19%を得るとともにセルの連続光照射下の耐久性が改善される効果を見出された[(1)]。このように界面の改善が Voc の向上のみでなく耐久性の改善にもつながるいくつかの例が見出されている。全無機組成の $CsPbX_3$ は可視光吸収型であり、SnO_2 とペロブスカイトの界面に非結晶の SnO_x 膜(厚さ数 nm)を形成することで、$CsPbI_2Br$ のセルでは Voc が 1.4V まで高まるとともに。変換効率は太陽光で 17%、屋内 LED 照明のもとでは 34%まで高まった。臭素含量を増やした $CsPbI_{1.5}Br_{1.5}$（2.0eV）では結晶中のヨウ素欠陥を 2,5-thiophenedicarboxylic acid (TDCA)を用いて passivation する方法で、1.5V を超える Voc が得られている[(2)]。界面の構造の改善は、低温成膜で作製するプラスチックフィルム素子についても重要な課題であり、各種の有機化合物を添加する方法で光電変換特性の改善を進めている。ITO-PET フィルム基板上で 10 セル直列の構造のモジュールをレーザーパターニングによって作製した（Fig.2）。軽量で曲げられるフィルム素子は実用に向けた用途範囲が広く産業化に最も期待できる。

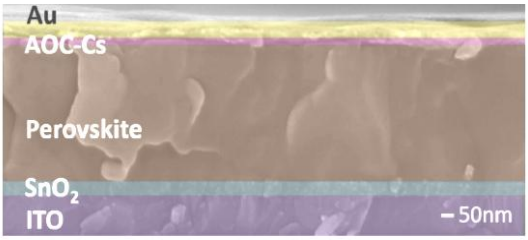


Fig. 1　Cs 含有正孔輸送材料を用いるペロブスカイト素子

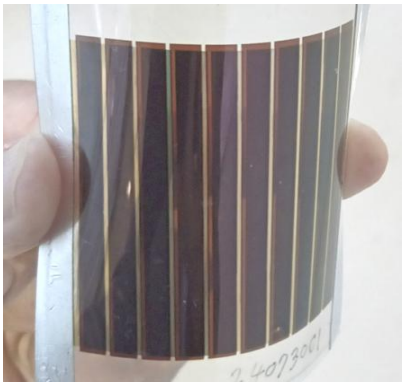


Fig. 2 フィルムペロブスカイトモジュール

(1) H. Kim, T. Miyasaka, G. M. Kim, et.al. *Chem. Engineering J*. **2025**, 505, 159571.
(2) Z. Guo, S. Zhao, N. Shibayama, A. K. Jena, I. Takei, and T. Miyasaka, *Adv. Funct. Mater*. **2022**, 32, 2207554.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解析出法でのチオシアン酸銅のエネルギー準位制御とペロブスカイト太陽電池正孔輸送層への応用

○池田 康太[1]，中村 天彰[1]，吉田 麗娜[2]，硯里 善幸[1]，柳田 真利[3]，吉田 司[1]
（山形大学[1]，東京工業高等専門学校[2]，国立研究開発法人物質・材料研究機構[3]）

Energy Selectivity of Electrodeposited Copper Thiocyanate (I) and Application to Perovskite Solar Cells as a Hole Transport Material

Kota Ikeda,[1] Tensho Nakamura,[1] Sun Lina,[2] Yoshiyuki Suzuri,[1] Masatoshi Yanagida,[3] and Tsukasa Yoshida[1]
(Yamagata University,[1] National Institute of Technology, Tokyo College,[2] National Institute for Materials Science[3])

１．目的

チオシアン酸銅(I)(CuSCN)は発光ダイオードや太陽電池の正孔輸送層に用いられるワイドバンドギャップ p 型半導体であり，Cu^{2+}と SCN^-を含む溶液からのカソード電解析出で薄膜を得られる。Cu^{2+}/SCN^-比によって結晶配向や表面形態のみならず価電子帯/導電帯準位を制御できる [1]．本研究ではエネルギー構造を制御した CuSCN 電析膜の電子物性を明らかにするとともにペロブスカイト太陽電池のホール輸送層に用い，デバイス特性の変化を調べた．

２．実験

回転電極を用い，拡散律速条件において浴中の Cu^{2+}と SCN^-の一方を 2.5 mM に固定し，Cu^{2+}過剰(1.5-2 倍等量)，量論比(REF)，SCN^-過剰(1.5-2 倍等量)と濃度比を変化させて ITO ガラス上に CuSCN 薄膜を電析した．得られた薄膜を X 線光電子分光にて結合状態解析した上，さらに薄膜上に $FA_{0.84}Cs_{0.12}Rb_{0.04}PbI_3$ をスピンコートした太陽電池(PSCs)を作製し，評価した．

３．結果および考察

紫外可視光吸収スペクトルより求めたバンドギャップは 3.65 eV で一定であったが，SCN^-を過剰にすると 5.31-5.40 eV の範囲で価電子帯端が深くなることが光電子収量分光(PYS)より明らかとなった(Figure 1)．X 線光電子分光による測定から SCN^-を過剰条件で電析された薄膜中では Cu^+の結合エネルギーとピーク面積の増大が見られた。これはドーパントである Cu 空孔 [2] が不足していると解釈でき，ドーパント濃度の違いがイオン化ポテンシャルの差異に寄与している。さらにこれら CuSCN 薄膜を用いた PSCs の *I-V* 曲線を Figure 2 に示した．短絡電流はほぼ同じで，開回路電圧と変換効率は価電子帯端が中間的な REF 条件で最大(V_{OC}= 1.03 V, PCE=14.89%)となった．形状因子(*FF*)が 0.6 程度と劣っている。CuSCN 表面の欠陥に由来するキャリア再結合がペロブスカイト層との界面で起こり，価電子帯端の深化に呼応した電圧の増加が確認できなかったと思われる．熱偏光分光法(PDS)によるバンド間の欠陥準位評価において，REF 条件での薄膜が最も欠陥が少なかったこととも一貫している。電析法による自在なエネルギー構造制御をデバイスの機能制御に活かすためには，結晶成長の制御による欠陥の抑制に加え SAM 膜やエージング処理によって CuSCN/ペロブスカイト界面の整流性を改善することが有効であろう。

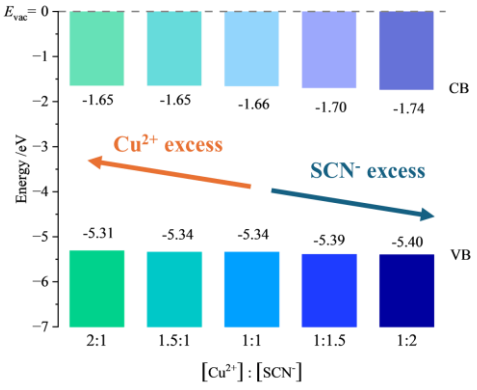


Figure 1. The energy diagram of electrodeposited CuSCN with changing Cu^{2+}/SCN^- ratio.

Material	J_{sc}(mA cm^{-2})	V_{oc} (V)	*FF*	PCE(%)
Cu 2:1	22.11	0.92	0.5	10.13
REF	22.04	1.03	0.65	14.89
1:2 SCN	22.02	1.00	0.63	13.82

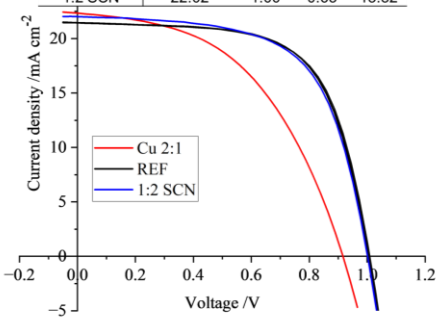


Figure 2. *I-V* curves and performances for PSCs applied to each electrodeposited CuSCN.

(1) Kyota Uda, et al., *Applied Research* (2020): e202200097
(2) John E. Jaffe et al. *J. Phys. Chem. C* (2010), 114, 9111-9117

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

分光システムを活用した 2 接合ペロブスカイト太陽電池の高効率化

○伊藤蛍[1]，野々村一輝[1]，菅亮太[1]，多田圭志[1]，林京璋[1]，木下卓巳[1]，別所毅隆[1]，内田聡[1]，瀬川浩司[1]
（東大[1]）

Enhancing the efficiency of double-junction perovskite solar cells through the utilization of a spectral split system

○Kei Ito[1], Kazuteru Nonomura[1], Ryota Kan[1], Keishi Tada[1], Ching Chang Lin[1], Takumi Kinoshita[1], Takeru Bessho[1], Satoshi Uchida[1], Hiroshi Segawa[1] (Tokyo Univ.[1])

1．目的

有機金属ハライドペロブスカイト太陽電池（PSC）は、軽量でフレキシブルな特性を持ち、組成の変更により容易にバンドギャップの調整ができる。この特性を活かし、異なる光吸収領域を持つ 2 種類の PSC を組み合わせた「2 接合太陽電池」の開発が進められている。[1] 特に、ナローバンドギャップの PSC とワイドバンドギャップの PSC を組み合わせることで、単接合太陽電池よりも高効率でフレキシブルな太陽電池の実現が期待されている。ナローバンドギャップの PSC には、SnPb 系ペロブスカイト（PVK）を用いた「逆構造型」PSC が高効率な太陽電池として報告されており、ワイドバンドギャップの PSC には Pb 系 PVK を用いた「平面ヘテロ接合型」PSC があり、酸化スズ（SnO_2）を電子輸送層に用いて高効率が報告されている。しかし、これら異なる構造の PSC を組み合わせることは、成膜工程上の課題があり、困難であった。本研究では、特定の波長で入射光を長波長と短波長に分光するダイクロイックミラーを用いて、構造の異なる高効率な PSC を組み合わせて 2 接合 4 端子 PSC の高効率化に取り組んだ。[2]

2．実験

2 接合 4 端子太陽電池のトップセルとして作製した、ワイドギャップ順構造型 PSC は、透明電極（FTO）上に電子輸送層として SnO_2 を形成し、その上に高効率で知られる $FAPbI_3$ 組成の PVK を 2 ステップ法でスピンコートにて製膜したのち、正孔輸送層として、Spiro-OMeTAD をスピンコート塗布し、Au を真空蒸着して作製した。続いて、ボトムセルとしてナローギャップ逆構造型 PSC を、PEDOT:PSS をスピンコート塗布した FTO/ガラス基板に、$Cs_{0.025}FA_{0.475}MA_{0.5}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ 組成の PVK をアンチソルベント法でスピンコートにて製膜し、C_{60}、BCP、Ag を真空蒸着することで作製した。最終的にこれら 2 種類の PSC を、705、775、785、800、 830 nm の 5 種類のダイクロイックミラーを使用し、それぞれの波長で分光する 2 接合 4 端子分光太陽電池（Fig.1）を作成し、その光電変換特性を電流電圧（*J-V*）測定などで評価した。

3．結果および考察

作製した各 PVK のバンドギャップを紫外可視分光光度測定により導出したところ、トップセルに使用した $FAPbI_3$ は 1.56 eV、ボトムセルに使用した $Cs_{0.025}FA_{0.475}MA_{0.5}Sn_{0.5}Pb_{0.5}I_3$ は 1.27 eV を有していることが分かった。続いて、作製したトップセルとボトムセルの外部量子効率（EQE）を測定したところ、トップセルは 850 nm、ボトムセルは 1050 nm 付近まで光吸収領域を有していることが分かった（Fig. 2）。トップセルの開放電圧（V_{oc}）がボトムセルに比べて高い値であることから、トップセルの光吸収端での分光が、高効率な 4 端子分光太陽電池の作製に有効であることが示唆された。そこで、705~830 nm の波長領域で 5 種類のダイクロイックミラーを用いて分光太陽電池を作製したところ、785 nm で分光するダイクロイックミラーを使った際に、トップセルで 21.5%、ボトムセルで 5.1%、4 端子太陽電池として最大で 26.6% が得られた。これにより、順構造型ワイドバンドギャップ PSC と逆構造型ナローバンドギャップ PSC を組み合わせた 2 接合太陽電池の作製が高効率化に向けて有効であることが示唆された。

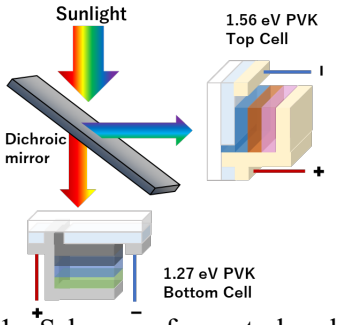


Fig. 1. Scheme of spectral splitting four terminal solar cells..

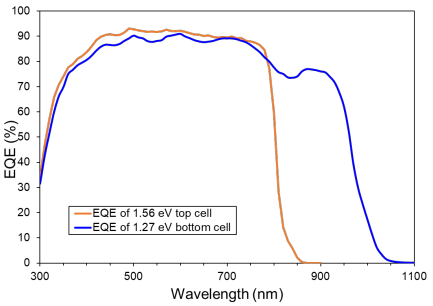


Fig. 2. EQE spectrum of PSCs.

(1) G. E. Eperon, et al., *Science* **354**, 861-865, (2016).
(2) K. Ito, et al, *ACS Omega*, **9**, 3028-3034. (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ammonium Persulfate as an Additive in PEDOT:PSS for Enhanced Performance and Stability of Inverted Perovskite Solar Cells

○Haoyu Ding (M1, p46t14jh@s.okayama-u.ac.jp)[1], Hytham Elbohy[3], Hiroo Suzuki[1], Chiyu Nakano[2], Takeshi Nishikawa[1], and Yasuhiko Hayashi[1] (Okayama Univ.,[1,2] University of Technology and Applied Sciences (Oman)[3])

1. Introduction

This study explores the impact of incorporating ammonium persulfate (APS) into PEDOT:PSS on the performance of inverted perovskite solar cells (PSCs). PEDOT:PSS, a widely used hole transport layer (HTL), faces challenges such as low conductivity, firm acidity, and poor energy level alignment, which limit PSC efficiency and stability. APS may improve PEDOT:PSS as a strong oxidizer through doping or chemical modification. This research aims to enhance conductivity for better hole transport, optimize energy level alignment, improve power conversion efficiency (PCE), and reduce acidity and hygroscopicity to boost stability. By modifying PEDOT:PSS with APS, this study seeks to enhance PSCs' overall performance and commercial viability.

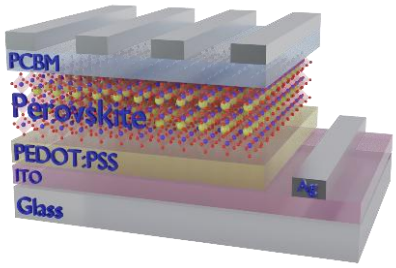


Fig.1: Structure of p–i–n perovskite solar cell device.

2. Experimentals

Indium tin oxide (ITO)-coated glass was etched using Zn powder and 6 M hydrochloric acid, then sequentially cleaned with deionized water, acetone, and isopropanol. The ITO substrates were dried with N_2 and treated with UV-ozone. PEDOT:PSS solutions containing 0, 1, 2, and 4 mg/mL of ammonium persulfate (APS) were prepared and spin-coated onto the cleaned ITO substrates at 4000 rpm for 30 s, followed by annealing at 115 °C for 5 min. A $MAPbI_3$ perovskite solution was then spin-coated in two steps: first at 700 rpm for 10 s, then at 4000 rpm for 30 s, with 400 µL of ethyl acetate as an antisolvent added 13 s before the end. The films were annealed at 100 °C. After cooling, a 20 mg/mL PC60BM solution in chlorobenzene was spin-coated at 4000 rpm for 15 s, followed by annealing at 100 °C for 5 min. Finally, a 70 nm Au electrode was thermally evaporated. Devices were fabricated under ambient conditions with an ITO/PEDOT:PSS (APS-modified)/$MAPbI_3$/PCBM/Au structure, as shown in Fig. 1.

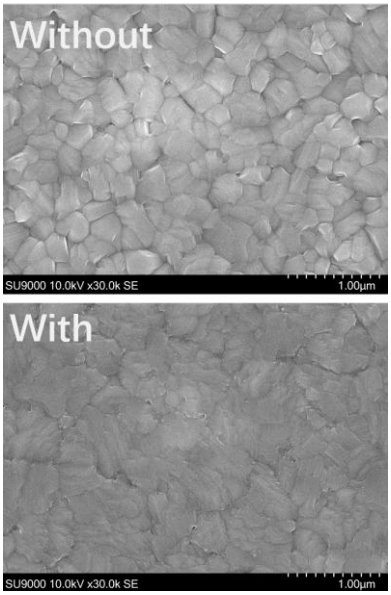


Fig.2: SEM Images of Perovskite Films on APS-Modified and Pristine PEDOT:PSS.

3. Results and Discussion

These findings indicate that APS-modified PEDOT:PSS layers enhance hole transport properties and improve surface wettability, resulting in a denser perovskite layer with larger grain sizes and fewer defects (Fig. 2). In comparative experiments, the 4 mg/mL APS group exhibited the lowest trap density (Nt), which decreased from **9.63×10^{15} cm^{-3} to 3.45×10^{15} cm^{-3}** in space-charge-limited current (SCLC) measurements. Further optimization of APS concentration could maximize the power conversion efficiency (PCE) of inverted perovskite solar cells. Future studies should investigate the long-term stability of APS-modified PEDOT:PSS and its impact on device degradation under real-world conditions. Additionally, exploring alternative additives or post-treatments may further enhance interfacial properties and charge transport, contributing to the development of more efficient and stable perovskite solar cells.

(1) H. Elbohy, Y. Zheng, J. Kong, D. Huang, W. Shi, L. McMillon-Brown, H. E. Katz, and A. D. Taylor, *Adv. Funct. Mater.* **29**, 1806740 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

5-AVA-MAPbI$_3$ と CsFAPbI$_3$ を用いた炭素系ペロブスカイト太陽電池におけるヒステリシスの影響

○辻 流輝[1,2]，塩木 貴也[1]，泉本 直也[1]，大下 舜介[1]，近藤 剛弘[2]，伊藤 省吾[1]

The Effect of Hysteresis in Carbon-based Perovskite Solar Cells Using 5-AVA-MAPbI$_3$ and CsFAPbI$_3$
Ryuki Tsuji,[1,2] Takaya Shioki,[1] Naonari Izumoto,[1] Shunsuke Oshita,[1] Takahiro Kondo,[2] and Seigo Ito[1]
(Univ. Hyogo,[1] Univ. Tsukuba[2])

１．目的

有機金属ハライドペロブスカイト結晶を光吸収材料とするペロブスカイト太陽電池（Perovskite Solar Cells, PSCs）は，次世代の高効率太陽電池として注目されている．本研究では，5-AVA$_{0.05}$(methylammonium (MA))$_{0.95}$PbI$_3$ および Cs$_{0.1}$(formamidinium (FA))$_{0.9}$PbI$_3$ を光吸収層とする炭素電極型-多層多孔質構造（Multiporous Layered Electrode, MPLE）を採用した PSC を作製し[1]，異なるスキャンレート下での *I-V* 特性のヒステリシス挙動を詳細に解析することを目的とした．

２．実験

文献に基づき[2,3], 5-AVA$_{0.05}$MA$_{0.95}$PbI$_3$ と Cs$_{0.1}$FA$_{0.9}$PbI$_3$ の 2 種類のペロブスカイト組成を導入した MPLE-PSCs を作製した．作製した PSC に対して，AM1.5G 擬似太陽光を照射しながら， 0.4～794.8 mV s^{-1} の異なるスキャンレート下で *I-V* 測定を実施した．また，定電圧印加中のデバイス安定性評価，およびインピーダンス分光法を用いた静電容量測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように，高速（586.4 mV s^{-1}）・中速（11.8 mV s^{-1}）・低速（1.0 mV s^{-1}）スキャンレートにおける *I-V* 曲線を比較すると，5-AVA$_{0.05}$MA$_{0.95}$PbI$_3$ では，スキャンレートの減少に伴い *I-V* 特性が大きく変化したのに対し，Cs$_{0.1}$FA$_{0.9}$PbI$_3$ では変化が限定的であった．これは，MPLE-PSCs のペロブスカイト組成がイオン移動やデバイスの動作安定性に大きく影響することを示している[4]．

特に，5-AVA$_{0.05}$MA$_{0.95}$PbI$_3$ デバイスでは，MA$^+$の分解に伴うプロトン移動が顕著であり，*I-V* ヒステリシスの原因となる可能性がある．これにより，電荷蓄積や過度的な電荷輸送の影響を受け，長期安定性が低下することが示唆された．一方，Cs$_{0.1}$FA$_{0.9}$PbI$_3$ デバイスでは，イオン移動が抑制され，*I-V* 特性の安定性が向上した．これらの結果から，MPLE-PSCs の安定化には，適切なペロブスカイト組成の選択が重要であり，特に MA フリー材料の採用や電荷輸送層の改良が有効な戦略となる可能性がある．

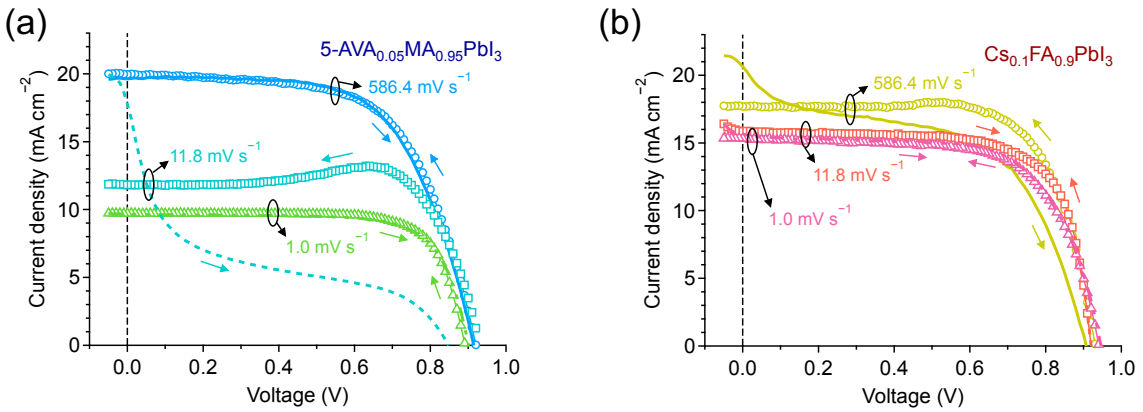


Fig. 1. (a) 5-AVA-MAPbI$_3$ と(b) CsFAPbI$_3$ を用いた MPLE-PSCs の異なるスキャンレートにおける *I-V* 曲線．

(1) A. Mei, H. Han, *et al.*, *Science*, **345**, 295 (2014).
(2) R. Tsuji, S. Ito, *et al.*, *Chem. Mater.*, **35**, 8574 (2023).
(3) R. Tsuji, S. Ito, *et al.*, *Materials* **17**, 3002 (2024).
(4) R. Tsuji, S. Ito, *et al.*, *ACS Energy Lett.* (2025), *in press*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:30 S4(11号館1111)

セッション１（学生・一般講演１）

座長:佐藤 宏亮(東京科学大学)、今任 景一(広島大学)

主催：有機電子移動化学研究会

10:00 ~ 10:15

[S4_1_01(学生講演)]

ハロアントラセンのハロゲン結合性相互作用の発現を利用した電気化学的C-N結合形成反応とその速度論的解析

〇平間 暁月[1]、吉永 昌平[1]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学)

10:15 ~ 10:30

[S4_1_02(学生講演)]

AEM型リアクターを用いたピリジンの電解水素化反応における触媒探索と条件検討

〇米澤 明純[1]、清水 勇吾[1]、原田 珠里[1]、井口 翔之[2]、信田 尚毅[1]、跡部 真人[1] (1. 横浜国立大学、2. 京都大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_1_03(一般講演)]

ビニルフェノール誘導体の電解カルボキシル化反応の開発

〇河津 貴大[1]、敷中 一洋[1]、牧野 貴至[1] (1. 産業技術総合研究所)

10:45 ~ 11:00

[S4_1_04(一般講演)]

液化アンモニア中での両極電解合成による安息香酸からベンゾニトリルへの直接変換

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

11:00 ~ 11:15

[S4_1_05(一般講演)]

超臨界二酸化炭素エマルジョン電解液中におけるフェロセンのレドックス挙動

〇栗岡 智行[1]、Vinaisuratern Punvinai[1]、Chang Tso-Fu Mark[1]、曽根 正人[1] (1. 東京科学大学総合研究院)

11:15 ~ 11:30

[S4_1_06(一般講演)]

電解ジカルボキシル化反応の水溶性生成物・アスパラギン酸誘導体の酸無水物への変換と単離

〇仙北 久典[1]、中本 高太郎[1]、松野 秀俊[1]、高桑 茉由[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

ハロアントラセンのハロゲン結合性相互作用の発現を利用した電気化学的 C-N 結合形成反応とその速度論的解析

○平間暁月[1]，吉永昌平[1]，信田尚毅[1]，跡部真人[1]（横浜国大院理工[1]）

Electrochemical C-N Bond Formation Reaction
Using the Halogen Bonding Interaction of Haloanthracene and Its Kinetic Analysis

Atsuki Hirama,[1] Shohei Yoshinaga,[1] Naoki Shida[1], and Mahito Atobe[1] (Yokohama National Univ.,[1])

１．目的

ハロゲン結合性相互作用は、ハロゲン原子の電荷が異方的に分極することによって生じた電子不足領域(σ-hole)とルイス塩基の間の非共有結合性相互作用であり、結晶工学や材料科学、超分子化学の分野で利用されている一方で、有機触媒反応への応用が求められている[1]。このようなハロゲン結合性相互作用の強さは通常フッ素やカルボニルといった電子求引性置換基を導入することで調整されるが、電解酸化はハロゲンの分極状態を簡便にスイッチングできる非常に有用な方法であると考えられる。Oliveira らは 2016 年に Tetrathiafulvalene のハロゲン結合ドナー性の電気化学的活性化を報告しているが、このように電気化学的に活性化されたハロゲン結合ドナーを触媒的に有機反応に用いた例は未だ報告されていない[2]。

本研究では 9 位にハロゲンが置換されたハロアントラセンメディエータを設計し、これを電解酸化に供することでハロゲン結合性相互作用が活性化される新たな電極メディエータの開発に取り組んだ。

２．実験

DFT 計算を用いた構造最適化には Gaussian16 を使用した。計算手法として CAM-(U)B3LYP を用い、 ヨウ素には LANL2DZ を、その他の原子には 6-311G+(d,p)を基底関数として適用した。種々のハロアントラセンを溶解させた電解液[0.1 M LiTfO/MeCN+CH_2Cl_2 (6/4 vol.)]に白金ディスク電極と白金板電極をそれぞれ作用極と対極、Ag/$AgNO_3$ 電極を参照電極として用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。また、それぞれのハロアントラセンについて様々な保護基を有するアミノビフェニル類を基質としてバルクスケール電解を行い、ハロアントラセンメディエータの反応性について検討した。

３．結果および考察

9 位に種々のハロゲンが置換した 9-X-10-mesitylanthracene [X=I(**1a**), Br(**1b**), Cl(**1c**)]の一電子酸化状態について構造最適化を行い、電荷密度分布を描画することでハロゲン原子の分極によって生じる σ-hole を観測した(Fig. 1)。CV 測定によりこれらのハロアントラセン (**1a-1c**)は 1.0 V 付近に式量電位を有する可逆な酸化還元応答を示し、π 拡張構造によりラジカルカチオンが安定化されていることが示唆された。

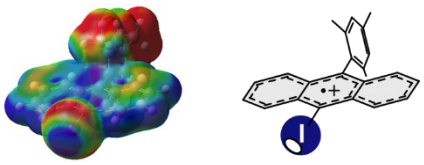
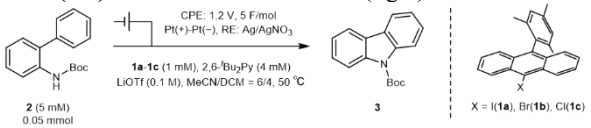


Fig. 1. Electrostatic potential mapping of radical cation state of **1a** (left) and its chemical structure (right).



Mediator	X	Yield of **3**
1a	I	82%
1b	Br	64%
1c	Cl	51%

Fig. 2. Electrochemical intramolecular C-N bond formation reaction using **1a-1c**.

1a-1c を電極メディエータに、*N*-Boc-aminobiphenyl (**2**) を基質として塩基の存在下で電解を行ったところ、いずれも良好な収率で生成物の *N*-Boc-carbazole (**3**)を得ることに成功した。また Ac 基や Moc 基、Ts 基などその他の保護基を有するアミノビフェニル類においても反応は進行し、対応するカルバゾール体が得られた。

加えて本研究では CV 測定で得られる触媒電流に Foot-of-the-wave analysis (FOWA)を適用することで、それぞれのハロアントラセンメディエータの本反応系における反応速度定数(k_{obs})を求めることにも成功した。発表においては条件検討や他の保護基の電解結果、反応機構についての詳細を併せて報告する。

(1) C. Fave, B. Schöllhorn, “Halogen Bonding in Electrochemistry” in *Halogen Bonding Solution*, Ed. S. Huber, *Wiley*, **2020.**
(2) R. Oliveira, et.al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*, 15867-15873.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

AEM 型リアクターを用いたピリジンの電解水素化反応における触媒探索と条件検討

○米澤明純 [1]，清水勇吾 [1]，原田珠里 [1]，井口翔之 [2]，信田尚毅 [1]，跡部真人 [1]，（横国大 [1]，京大院工 [2]）

Investigation on the Metals and Experimental Conditions for the Electrocatalytic Hydrogenation of Pyridine in an Anion-Exchange Membrane (AEM) reactor

Akizumi Yonezawa,[1] Yugo Shimizu,[1] Juri Harada,[1] Shoji Iguchi,[2] Naoki Shida,[1] and Mahito Atobe[1]
(Department of Chemistry and Life Science, Yokohama National Univ.,[1] Graduate School of Engineering, Kyoto Univ..[2])

1．目的

米国医薬品局（FDA）が承認する低分子医薬品の中で，環状アミン類は特に広く利用されている分子骨格の一つである [1]．これまでに均一系・不均一系触媒を用いて，対応する含窒素芳香族化合物を直接的に水素化することで環状アミン類を得る手法が多く報告されている [2,3]．しかし，そのほとんどが高温・高圧条件下で水素ガスを利用した反応であるため，エネルギー消費や安全性の観点から課題を抱えている．また，反応を促進させるために窒素原子上に保護基を導入する場合もあるなど，反応工程の煩雑化による廃棄物量の増加は避けられない．これらの課題を解決するべく，化学産業では温和な条件で反応を駆動できる電化プロセスへの移行が強く期待されている．それを実現しうる技術の 1 つに，燃料電池技術を転用した固体高分子電解質（SPE）電解技術が挙げられる [4]．本技術では，固体高分子膜と電極が一体化したゼロギャップ方式を採用しているため，省エネルギーかつ支持電解質が不要な環境に優しい電解反応の開発が可能である．

そこで本研究では，アニオン交換膜（AEM）を挟み込んだリアクターによる，ピリジンと水の電気分解由来の水素活性種 H_{ads} を利用したピペリジンのクリーンかつ化学選択的な合成技術の開発に取り組んだ．既にロジウム触媒を用いた際に良好に反応が進行することは確認されているが [5]，反応コストの低減や塩基性反応場の活用といった観点から，卑金属を中心に触媒および条件検討を実施した．

2．実験

AEM 型リアクターの構造を Fig. 1 に示した．カソードは，炭素担持金属触媒をカーボンペーパーに塗工することで得た．電極間に AEM を挟み込み，膜電極接合体（MEA）としてリアクターへ組み込んだ．その後，ピリジンを水に溶解させた電解液をシリンジポンプもしくはスムーズフローポンプでリアクターへ供給することで，電解反応を実施した．

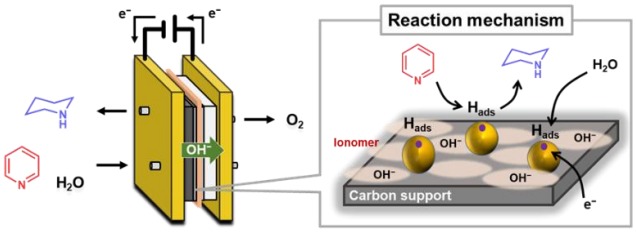
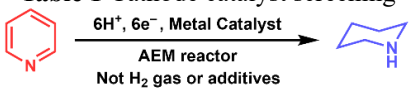


Fig. 1 Schematic image of an AEM reactor.

3．結果および考察

まず，カソード触媒のスクリーニングを実施した（Table 1）．多くの炭素担持金属触媒で反応が進行しない中，コバルトの硝酸塩を 850℃で焼成した Co/C にて特異的に反応の進行が確認され，理論的な通電量である 6 F mol^{-1} の条件において収率 30%でピペリジンを与えた．さらなる反応性向上を目指し，Co/C 触媒合成時の前駆体および焼成温度に着目して検討を実施したところ，コバルトの硫酸塩を 750℃で焼成することでピペリジンを 58%と約 2 倍の収率で得ることに成功した．X 線回折法による分析にて，硫酸塩を原料とすることで Co の 0 価に由来するピークに加えて Co_9S_8 に相当するピークが確認された．本発表では，条件検討の詳細に加えて大型放射光施設での *In-situ* XAFS 測定についても併せて報告する．

Table 1 Cathode catalyst screening



Entry	Cathode catalyst	Yield[a] / %
1	Ni/C	N.D.
2	Co/C	30
3	Fe/C	Trace
4	Cu/C	3
5	Zn/C	2
6	Ag/C	2

Electrolyte : 100 mM Pyridine, Current density : 25 mA cm^{-2}, Solvent : Water, Charge passed : **6 F mol^{-1}**, [a]Determined by GC.

(1) C. Marshall, *et al., J. Med. Chem.* **2024**, *67*, 14, 11622-11655.
(2) Wei, X *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15473-15481.
(3) Cai, W *et al., Org. Process Res. Dev.* **2005**, *9*, 51-56.
(4) M. Atobe, N. Shida, *Current Opinion in Electrochemistry.* **2024**, *44*, 101440.
(5) N. Shida, M. Atobe *et al., J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 44, 30212-30221.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ビニルフェノール誘導体の電解カルボキシル化反応の開発

○河津貴大，敷中一洋，牧野貴至（産総研）

Development of Electrochemical Carboxylation Reaction of Vinylphenol Derivatives

Takahiro Kawatsu, Kazuhiro Shikinaka, and Takashi Makino (AIST)

１．目的

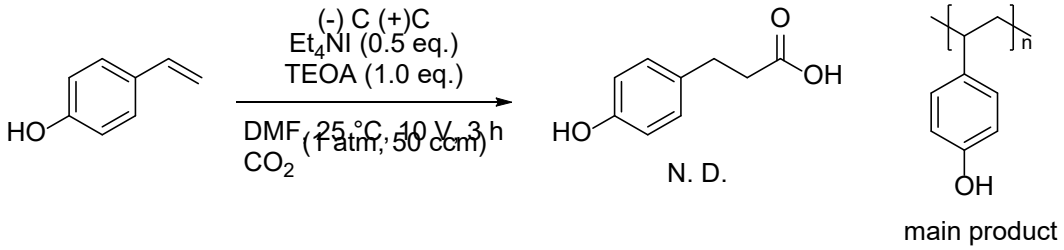
CO_2 を用いたアルケンのカルボキシル化は安価で入手容易なアルケン類と CO_2 から有用な化学品であるカルボン酸類を合成することができるため、アルケンと CO、アルコールを原料に用いるアルコキシカルボニル化の代替法として注目を集めている。近年、金属触媒を用いるアルケンのカルボキシル化 [1] が多数開発されているが、還元剤として金属粉末を化学量論量以上投入する必要であるといった課題がある。一方、電気化学的手法を用いたアルケンのカルボキシル化反応も開発されており、多置換アルケンにも適用可能な広範な基質適用範囲を有する電解条件も報告されている [2]。しかし、ビニルフェノール誘導体のようなフェノール性 OH 基を有する基質に適用が困難であるといった制約があった [2]。ビニルフェノール誘導体をカルボキシル化して得られるカルボン酸類は生理活性を示すなど有用な化合物が多いため [3]、このビニルフェノール誘導体にも適用可能な電解カルボキシル化を開発することは重要である。本研究では、ビニルフェノール誘導体の電解カルボキシル化反応について検討を行い、カルボン酸生成に適した電解条件を見出したので報告する。

２．実験

文献 [2] に従い、陰極、陽極ともにグラファイト板を備えた非分割型セルに 4-ビニルフェノール (1.0 mmol)、Et_4NI (0.5 mmol)、トリエタノールアミン (TEOA, 1.0 mmol)を加え、脱水 DMF (10 mL)に溶解した。その後、25 °C で CO_2 をバブリング (1 atm, 50 sccm)しながら撹拌を行い、1 時間後、CO_2 をバブリングしながら定電位電解 (10 V)を 3 時間行った。反応終了後、1M 塩酸 (10 mL)を加え、酢酸エチルを用いて抽出を行った。最後に濃縮して得られた混合物を ^{1}H NMR およびガスクロマトグラフィを用いて分析した。

３．結果および考察

得られた混合物を ^{1}H NMR を用いて分析したところ、目的のカルボン酸は全く得られず、4-ビニルフェノールが重合したポリ（ビニルフェノール）が主生成物として得られることがわかった (Scheme 1)。この結果は、4-ビニルフェノールが陰極で還元されて生じたラジカルアニオンが、カルボキシル化よりも重合反応を起こしやすいことを示唆している。種々の電解条件を検討する中で、ビニルフェノール類の電解カルボキシル化において電解質と電流密度、反応温度、添加剤を適切に選択することで、目的のカルボン酸を主生成物として得られることを見出した。詳細については本発表にて報告する。



Scheme 1. 4-ビニルフェノールの電解カルボキシル化の検討

(1) S. Saini, P. K. Prajapati, S. L. Jain, *Catal. Rev.* **64**, 631-667 (2020).
(2) A. A. V. Tabas, S. Montanaro, J. A. Wright, A. V. Malkov, B. R. Buckley, *J. Am. Chem. Soc.* 142, 1780-1785 (2020).
(3) S. Mansoor, A. Ali, N. Kour, J. Bornhorst, K. Alharbi, J. Rinklebe, D. A. E. Moneim, P. Ahmad, Y. S. Chung, *Plants*, 12, 3003 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液化アンモニア中での両極電解合成による安息香酸からベンゾニトリルへの直接変換

○前田有輝[1]，櫻木　潔[1]，河瀬　誠[1]（電中研[1]）

Direct conversion of benzoic acid to benzonitrile by paired electrosynthesis in liquid ammonia

Yuki Maeda,[1] Kiyoshi Sakuragi,[1] and Makoto Kawase[1] (Central Research Institute of Electric Power Industry[1])

１．目的

ニトリル化合物は様々な官能基への変換が容易なことから，溶媒，化成品および医薬品原料として幅広く利用されている[1]．特に自然界に多く存在するカルボン酸からニトリルを合成する反応は，バイオマス成分の高付加価値化において重要な反応である[2,3]．しかしカルボン酸のシアノ化反応は高温・高圧環境，有毒な薬品を必要とする多段階の反応であるため，より環境負荷の小さい反応が求められている．一方で，アンモニアは加圧（常温で 0.85 MPa）および冷却（常圧で-33 °C）することで容易に液化し，有機物および無機物の溶解性が高いといった溶媒として優れた特徴を有する．そこで我々は液化アンモニアの特徴を活かし，液化アンモニアを電気化学反応の溶媒およびシアノ化の窒素源として利用できるのではないかと発案した．本研究では，カルボン酸のモデル物質として安息香酸を液化アンモニア中で電解し，生成物の分析結果からベンゾニトリルへの反応経路の検討を行った．

２．実験

液化アンモニア中で電解を行うために耐圧電気化学セルを作製し，常温下，0.85 MPa で電解試験を行った．電解液として液化アンモニア中に 0.1 M (mol dm^{-3}) の安息香酸を加えた．また支持電解質としてヨウ化カリウム(KI)を 0.2 M 加えた．アノードおよびカソード電極には白金メッシュ(2 cm × 1 cm)電極を用い，50 mA の定電流電解を行った．電解後は電気化学セルを大気開放することで液化アンモニアを気化分離した後，残った生成物の分析をガスクロマトフラフ質量分析計（GC–MS）にて行った．

３．結果および考察

図 1 (a)に液化アンモニア中で安息香酸を電解した際の生成物の分析結果を示す．安息香酸を液化アンモニア中で電解することでベンジルアルコールおよびベンゾニトリルが合成されることがわかった．対照実験としてアンモニア水中での電解，および液化アンモニア中で電解を行わず，撹拌のみを行った場合の結果を図 1(a)に示す．アンモニア水中での電解および液化アンモニア中での撹拌のみではベンジルアルコールやベンゾニトリルが合成されておらず，本反応には液化アンモニア中での電解が必須条件であることがわかった．またカソード電極に鉛(Pb)を用い，支持電解質を KI の他に，臭化カリウム(KBr)，ヨウ化アンモニウム(NH_4I)，臭化アンモニウム(NH_4Br)に変えた場合の生成物の比較を図 1 (b)に示す．ベンジルアルコールへの変換はすべての支持電解質で起こっているものの，ベンゾニトリルは KI および NH_4I でのみ検出された．すなわちベンゾニトリルへの変換にはヨウ化物イオンが必要であることが示唆された．本講演では液化アンモニア中での安息香酸からベンゾニトリルへの変換反応の反応経路について議論する．

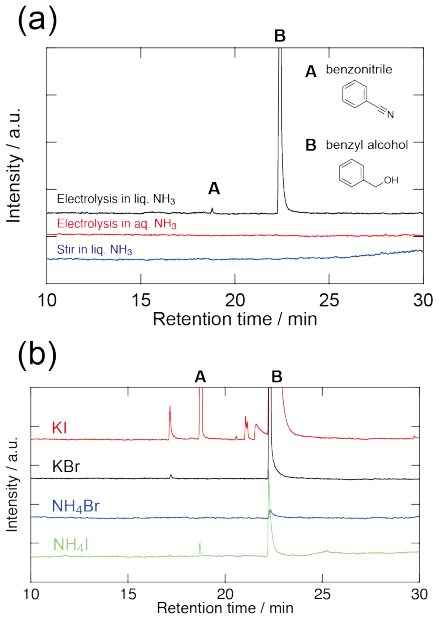


図 1　(a)液化アンモニアおよびアンモニア水中での電解生成物および液化アンモニア中での撹拌後の生成物の分析結果. (b)各種支持電解質における電解生成物の比較.

(1) G. Yan, et al., *Adv. Synth. Catal.*, **359**, 4068 (2017).
(2) A. Mekki-Berrada et al., *ChemSusChem,* **6**, 1478, (2013).
(3) M. Li et al., *Chem. Eur. J.*, **29**. 31, (2023).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP24K17717 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超臨界二酸化炭素エマルジョン電解液中におけるフェロセンのレドックス挙動

○栗岡智行、Vinaisuratern Punvinai、Tso-Fu Mark Chang、曽根正人（東京科学大学）

1．目的

環境調和型の溶媒である水 (H_2O) と超臨界二酸化炭素 ($scCO_2$)、界面活性剤からなる $scCO_2$ エマルジョン電解液は、グリーンな電気化学反応メディアである[1]。本電解液系の物性は、界面活性剤種や溶媒比、圧力等のパラメータにより制御可能である。そのため、電解めっきにより得られる電析金属膜への機能付与を目的として、本電解液系はよく用いられてきた[2]。近年我々は、$scCO_2$ エマルジョン電解液のこのユニークな性質に着目し、界面活性剤濃度や $scCO_2/H_2O$ 体積比調節することにより、導電性高分子ポリピロール電析膜のモルフォロジー制御に成功した[3]。モルフォロジー制御のメカニズム解明には基質の電位応答や過電圧の議論が重要なものの、高圧条件を必要とする本電解液系では汎用的な参照電極の利用は困難である。

そこで本研究では、内部参照電極として良く用いられるフェロセン/フェロセニウム (Fc/Fc^+) のレドックスカップルに着目した。Fc/Fc^+ のレドックス挙動に与える $scCO_2$ エマルジョン電解液の電解液組成や実験条件の影響を明らかにし、$scCO_2$ エマルジョン電解液中における、内部参照電極としての Fc/Fc^+ のレドックスカップルの適用可能性解明を本研究の目的とする。

2．実験

$ScCO_2$ エマルジョン電解液中における、フェロセンの CV 測定の実験セットアップ模式図を Fig. 1 に示す。CO_2 を十分に超臨界状態とするため、圧力は 15 MPa、測定温度は 40 ℃ とした。作用極 (WE) と対極 (CE) に白金板 (Pt)、疑似参照電極 (RE) に銀 (Ag) 線を用いた。フェロセンの CV 測定は、2 mM フェロセン、0.1 M *p*-トルエンスルホン酸 (TsOH)、界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム (SDS) 10 mM を含む $scCO_2$ エマルジョン電解液中で行った。$scCO_2/H_2O$ の体積比 (vol%/vol%) は、20/80, 40/60, 60/40, 80/20 とした。各 CV 測定は撹拌速度 800 rpm 下、もしくは無撹拌条件で行い、掃引速度は 0.1 V/s とした。

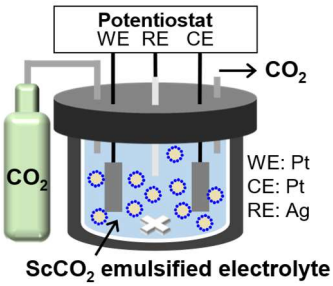


Fig. 1 Setup of the CV measurements in $scCO_2$ emulsified electrolyte.

3．結果および考察

異なる $ScCO_2/H_2O$ 体積比の $scCO_2$ エマルジョン電解液中における、撹拌条件および無撹拌条件でのフェロセンの CV 測定の結果を Fig. 2 に示す。Fig. 2(a) より、撹拌条件下では $scCO_2$ の体積比が 80 vol% の時のみ、Fc/Fc^+ のレドックスに由来するピークが 0.2 V から 0.4 V 付近に観測された。一方で、他の体積比の $scCO_2$ エマルジョン電解液中では、同様の酸化還元挙動が確認されなかった。また、各電解液において、0 V 付近で急激な還元電流の発現が観測されており、これはプロトンの還元に由来すると考えられる。Fig. 2(b) には、無撹拌条件の CV 測定より得られたボルタモグラムを示す。体積比に関わらず、Fc/Fc^+ のレドックスに由来するピークを 0.2 V から 0.4 V で同様に確認した。$scCO_2$ の体積比が 80% 時に得られたボルタモグラムでは、他の物よりも観測した電流変化にノイズが多く見られた。これは、$scCO_2$ 内部には支持電解質がほとんど溶解せず、電気化学反応が進行するのに十分な導電性がない事に由来する。すなわち、$scCO_2$ がより吸着した電極表面では、電気化学反応が進行せず、その結果不安定な電流-電位応答を示したと考えられる[2]。以上より、$scCO_2$ エマルジョン電解液中での Fc/Fc^+ のレドックス挙動が、電解液組成や攪拌条件の影響を受けることを見出した。

SDS 濃度や電解液組成、圧力依存性の影響は発表において詳細を述べる。

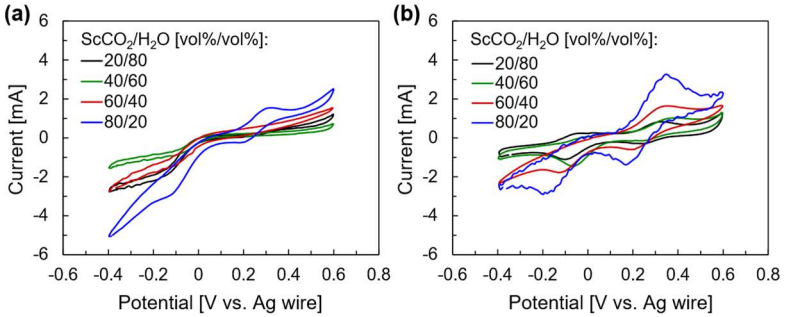


Fig. 2 CV measurements performed in $scCO_2$-emulsified electrolyte containing 2 mM ferrocene, 0.1 M TsOH, and 10 mM SDS (a) with stirring at 800 rpm, and (b) without stirring. The volume ratio between $scCO_2$ and H_2O in the $scCO_2$-emulsified electrolytes was 20/80 (black line), 40/60 (green line), 60/40 (red line), or 80/20 (blue line).

参考文献:

(1) K. E. Toghill et al., *Electrochem. Commun.* **2014**, *44*, 27–30; (2) M. Sone et al., *Surf. Coat. Technol*. **2011**, *205*, 3890–3899; (3) T. Kurioka et al., *J. Electrochem. Soc.* **2024**, *171*, 092504.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解ジカルボキシル化反応の水溶性生成物・アスパラギン酸誘導体の酸無水物への変換と単離

○仙北久典[1]，中本高太郎[2]，松野秀俊[3]，高桑茉由[3]（北大院工[1]，北大工[2]，北大院総合化学[3]）

Water-soluble Products of Electrochemical Dicarboxylation of Enamides:
Transformation of Aspartic Acid Derivatives to Their Acid Anhydrides and Their Isolation.
Hisanori Senboku,[1] Kotaro Nakamoto,[2] Hidetoshi Matsuno,[3] and Mayu Takakuwa[3] (Faculty of Eng., Hokkaido Univ.,[1] School of Eng., Hokkaido Univ., [2] Grad. School of Chem. Sci, and Eng., Hokkaido Univ..[3])

１．目的

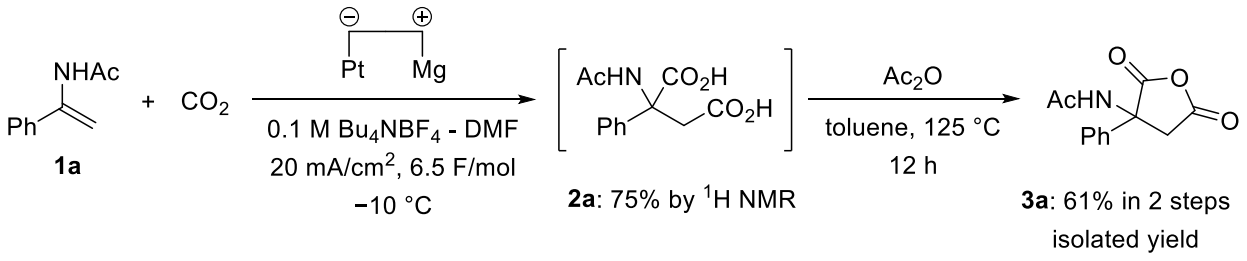
芳香族置換エナミド類の電解ジカルボキシル化反応によりアスパラギン酸誘導体が得られることは既に報告したが、生成物が水溶性であったため単離には至らず、^{1}H NMR の収率のみであった。今回、電解終了後の粗生成物をトルエン中、無水酢酸で処理することによりアスパラギン酸無水物へと変換することで生成物の単離に成功した。

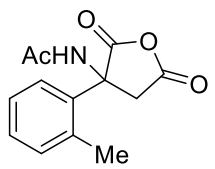
２．実験

陰極として白金板(2×2 cm^2)、陽極としてマグネシウム棒(6 mmϕ)を備えた一室型セルにエナミド(1 mmol)、0.1 M Bu_4NBF_4 を含む DMF（10 ml）を加えて−10 ℃で二酸化炭素をバブリングしながら定電流電解を行った。反応終了後、減圧下に DMF を留去し、残渣に 1 M 塩酸（10 ml）を加え酢酸エチル（40 ml）で抽出した。その後、水層を氷水で 5 ℃以下に冷やした状態を保ちながら酢酸エチル（20 ml）で 5 回抽出した。有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥後、溶媒を留去し粗生成物を得た。得られた粗生成物をトルエン（5 ml)、無水酢酸（3 mmol）とともに 125 ℃で 12 時間還流した。反応終了後、反応混合物を真空乾燥したのちシリカゲルクロマトグラフィーにて単離精製し、アスパラギン酸無水物を得た。

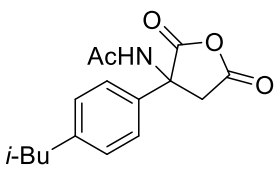
３．結果および考察

結果の一部を以下に示す。**1a** の電解ジカルボキシル化においてアスパラギン酸誘導体 **2a** は DMF および Bu_4NBF_4 との混合物として得られ、その ^{1}H NMR 収率は 75%であった。今回、**2a** を含む混合物と無水酢酸をトルエン中加熱還流することによりアスパラギン酸無水物 **3a** へと変換し、二段階 61%の収率で **3a** を単離することに成功した。芳香環上に様々な置換基を有するエナミド **1b-e** についても本手法を適応することにより、下記に示した二段階の収率で相当するアスパラギン酸無水物 **3b-e** を単離することができた。なお、カッコ内には **1b-e** の電解ジカルボキシル化により生成したアスパラギン酸 **2b-e** の ^{1}H NMR 収率を記載してある。いずれの基質においても良好な二段階収率で相当するアスパラギン酸無水物 **3** の単離に成功しており、エナミド **1** の電解ジカルボキシル化と続く酸無水物 **3** への変換がいずれも効率よく進行していることを示唆している。

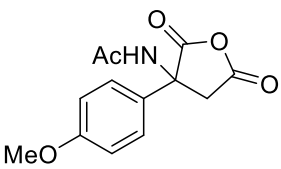




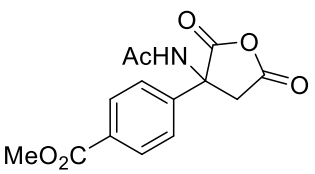
3b: 58% (**2b**: 66%)



3c: 60% (**2c**: 84%)



3d: 58% (**2d**: 71%)



3e*: 57% (**2e**: 72%)

*reflux for 10.5 h

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 11:30 ~ 12:00 S4(11号館1111)

セッション２（特別講演１）

座長:野上 敏材(鳥取大学)

主催：有機電子移動化学研究会

11:30 ~ 12:00

[S4_1_07(特別講演)]

アニオン交換膜を利用した固体高分子電解質電解による有機電解合成

〇信田 尚毅[1,2] (1. 横浜国立大学、2. JSTさきがけ)

©公益社団法人電気化学会

アニオン交換膜を利用した固体高分子電解質電解による有機電解合成

○信田尚毅[1,2]（横国大院工[1]，JST さきがけ[2]）

Electrosynthesis using Solid-polymer Electrolyte Electrolyzer Equipped with Anion Exchange Membrane

Naoki Shida,[1,2] (Yokohama National Univ.,[1] JST PRESTO.[2])

１．はじめに

現在、地球温暖化対策として温室効果ガスの削減が全世界的に急務となっている。特に、化学品製造における高温高圧プロセスは、エネルギー多消費型であり、持続可能なプロセス開発が重要な課題となっている。このような背景から、近年有機電解合成法が注目されている。有機電解合成は、電気エネルギーを用いて有機分子を変換する手法であり、エネルギー効率が高く、環境に優しい合成プロセスを提供する可能性がある[1]。しかしながら、従来の有機電解合成法にはいくつかの課題が存在している。例えば、電極表面でのみ反応が進行するため、スケールアップ時に生産効率が低下する点や、多量の支持電解質の添加を避けられないことが挙げられる。この制約を克服するためには、新たな技術革新が求められている。

有機電解合成の上記課題の解決策として注目されているのが、固体高分子電解質（solid-polymer electrolyte, SPE）電解技術である[2]。SPE 電解技術は、燃料電池技術を応用したもので、プロトン交換膜（proton-exchange membrane, PEM）のようなイオン交換膜を隔膜として使用し、カソードおよびアノードそれぞれで反応を進行させる。電極に多孔質炭素電極を用いることで、従来の二次元的な電極表面での反応に対して、三次元的な反応場を提供することができ、スケールアップ時の生産性を大幅に向上させることができる。さらに固体高分子膜がイオン輸送を担うため、溶液中に電解質を添加する必要がない。

このような SPE 電解技術の中でも、発表者らのグループは近年アニオン交換膜（anion-exchange membrane, AEM）を用いる反応開発に注力している。AEM の膜開発や AEM 水電解が PEM 型に比べて発展途上にあることを背景に、AEM を用いた有機電解合成はこれまで積極的に行われてこなかった。しかし、AEM が形成する塩基性反応場は、酸化反応をより温和な電位で進行させることや、卑金属からなる電極触媒および部材の利用を許容すること、酸に対して敏感な基質の利用を可能とすることなど、様々な利点をもたらす。

このような背景のもの、発表者等は AEM 型電解装置を用いた含窒素芳香族化合物の電解水素化反応 (Figures 1,2)[3]、アルコールからアルデヒドへの選択的酸化反応[4,5]、アリル位酸化反応[6]をそれぞれ開発してきた。いずれの反応も、PEM 型を用いた場合では所望の反応が進行しない、あるいは反応生成物の選択性が変化するなど、AEM 型電解装置の特異性や利点を見出すに至っている。

本講演においては、発表者らがこれまでに開発してきた AEM 型電解装置を利用する還元反応、酸化反応についての概略に加え、反応機構に関する知見を得るために行なってきた in situ X 線吸収分光分析や理論計算についても併せて解説する。

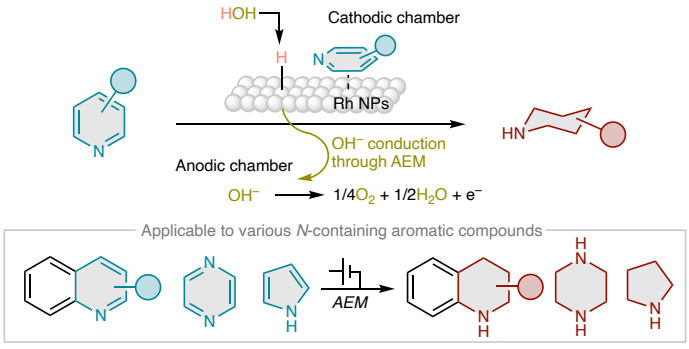


Figure 1. ピリジン類の電解水素化

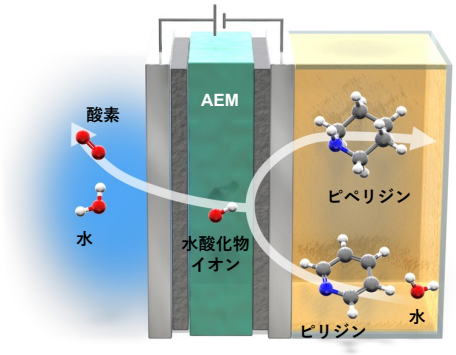


Figure 2. AEM 型リアクターの構成

(1) T. Fuchigami, M. Atobe, S. Inagi (Eds.), Fundamentals and Applications of Organic Electrochemistry Wiley-VCH (2015); (2) M. Atobe, N. Shida, *Curr. Opin. Electrochem.* **2024**, *44*, 101440; (3) N. Shida, Y. Shimizu, A. Yonezawa, J. Harada, Y. Furutani, Y. Muto, R. Kurihara, J. N. Kondo, E. Sato, K. Mitsudo, S. Suga, S. Iguchi, K. Kamiya, M. Atobe, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146,* 30212 (4) Y. Ido, Y. Shimizu, N. Shida, M. Atobe, *Synthesis*, **2023**, *55*, 2979; (5) Y. Furutani, Y. Shimizu, J. Harada, Y. Muto, A. Yonezawa, S. Iguchi, N. Shida, M. Atobe, *ACS Catalysis*, **2024**, *14*, 8922; (6) Y. Ido, A. Fukazawa, Y. Furutani, Y. Sato, N. Shida, M. Atobe, *ChemSusChem*, **2021**, *14*, 5405.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 13:30 ~ 14:00 S4(11号館1111)

セッション３（受賞講演）

座長:仙北 久典(北海道大学)

主催：有機電子移動化学研究会

13:30 ~ 14:00

[S4_1_08(受賞講演)]

バイポーラ電気化学に基づく有機電解反応制御

〇稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

バイポーラ電気化学に基づく有機電解反応制御

〇稲木信介（東京科学大）

Control of Organic Electrochemical Reactions Based on Bipolar Electrochemistry
Shinsuke Inagi (Science Tokyo)

１．緒言

近年、グリーンで持続可能な合成手法として、化学合成を電解合成に置き換える、”Electrifying Synthesis”をスローガンに、世界中で新しい電解合成手法が開発されている[1]。なかでも、複数の導電体を積層し、陽極・陰極が同時に発現するバイポーラ電極を利用する電解合成法は、20 世紀末に BASF 社が工業化し、高付加価値化成品を製造している[2]。一方で、今世紀に入り、バイポーラ電極の新しい利用法として、表面修飾やワイヤレスセンサーなどが報告され、様々な電気化学的応用がなされてきた[3]。図１に示すように、低電解質濃度条件下、回路に非接触な状態で設置された導体は、電場の影響により両端に界面電位差（ΔV_{BPE}）を生じ、それが系中に存在する酸化還元種の電位差よりも大きい場合、バイポーラ電極上において酸化・還元反応が駆動する[4]。

２．実験・結果および考察

我々は、図１に示すバイポーラ電気化学の特徴であるワイヤレス性、傾斜電位分布、電気泳動とのシナジー効果などを利用した新しい電解反応制御を実現し[5]、機能性有機材料の創製に応用している。均質な高分子材料に空間的変化の概念を付与することにより、傾斜エレクトロクロミズム[6]、傾斜発光材料[7]、傾斜ポリマーブラシ[8]などの傾斜構造を付与することに成功した。また、本電解プロセスは、ワイヤレス基板の任意の位置に電位印加することができるため、導電性高分子膜へのパターニング[9]や水中での有機薄膜パターニング形成技術へと発展させている[10]。さらに、電解反応と電気泳動とのシナジー効果を付与できる電解反応系を構築し、導電性高分子の自発成長という興味深い現象を発見した[11]。ごく最近、外部電極の代わりに送液により生じる流動電位をバイポーラ電極の駆動力とする無給電電解反応系の確立にも成功した[12]。

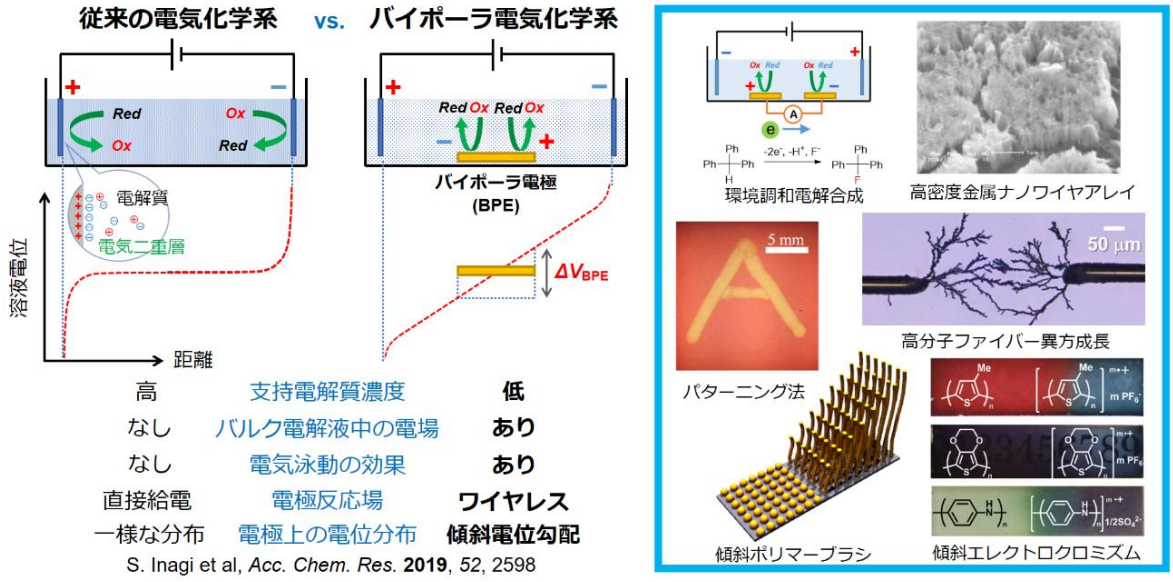


図１．バイポーラ電気化学の特徴と機能材料創製応用

(1) S. D. Minteer, P. Baran, *Acc. Chem. Res.* **53**, 545 (2020). (2) E. Villani, S. Inagi, Science of Synthesis: Electrochemistry in Organic Synthesis, Thieme, 153 (2021). (3) G. Loget, et al., *Acc. Chem. Res.* **46**, 2513 (2013). (4) S. E. Fosdick, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 10438 (2013). (5) N. Shida, et al., *Acc. Chem. Res.* **52**, 2598 (2019). (6) S. Inagi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 10136 (2010). (7) S. Inagi, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 6616 (2013). (8) N. Shida, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 3922 (2015). (9) Y. Ishiguro, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 4034 (2012). (10) Y. Zhou, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 14620 (2021). (11) Y. Koizumi, et al., *Nat. Commun.* **7**, 10404 (2016). (12) S. Iwai, et al., *Commun. Chem.* **5**, 66 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S4(11号館1111)

セッション４（学生・一般講演２）

座長:栗岡 智行(東京科学大学)

主催：有機電子移動化学研究会

14:00 ~ 14:15

[S4_1_09(一般講演)]

電解酸化を起点とする環化反応を標的とした機械学習による反応性予測と効率的な電解条件探索

〇佐藤 宏亮[1]、楊 柳依依[1]、大野 雄史[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

14:15 ~ 14:30

[S4_1_10(学生講演)]

アレーンジアゾニウム塩を用いるポリチオフェン類の電解 C–H アリール化

〇小磯 聡士[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

14:30 ~ 14:45

[S4_1_11(学生講演)]

ピラゾール修飾ダイヤモンド電極を用いたCO_2還元

〇王 亦誠[1]、山本 崇史[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

14:45 ~ 15:00

[S4_1_12(一般講演)]

アミン存在下光照射によるグリコシルブロミドの変換反応

〇野上 敏材[1]、于 子怡[1]、井上 大智[1]、佐々木 紀彦[1]、安倍 学[2]、小池 隆司[3]、谷口 剛史[4] (1. 鳥取大学、2. 広島大学、3. 日本工業大学、4. 産総研触媒RC)

©公益社団法人電気化学会

電解酸化を起点とする環化反応を標的とした機械学習による反応性予測と効率的な電解条件探索

○佐藤宏亮，Yang Liuyiyi，大野雄史，稲木信介（東京科学大）

Machine learning-based reactivity prediction and effective condition exploration focused on electrooxidation-triggered cyclization reactions

Kosuke Sato, Liuyiyi Yang, Yushi Ohno, Shinsuke Inagi (Science Tokyo)

１．背景

電解合成は、電流量、電解液、電解質などの多次元パラメータで制御される分子変換プロセスであり、低環境負荷な手法として注目されている。しかし、電解反応の開発には、実験者の経験や多くの試行錯誤に依存した従来型の条件最適化が用いられており、開発効率化が課題となっている。他方で、基質の電解酸化を起点とする環化反応は、多環式芳香族化合物などの機能性材料の合成に有用であり注目されている[1]。本反応群は、反応過程に触媒が介在しない比較的単純な経路を有するため、起点となる電解の条件が分子変換の成否を直接左右することが期待される。本研究では、反応物の酸化によるカチオン形成と脱プロトン化過程からなる電解酸化的環化反応にフォーカスし、目的物の分子構造および電解の条件を説明変数とする機械学習モデルを構築することで、収率の予測および効率的な条件探索の手法開発を試みた。

２．手法

先行研究の文献と研究グループの過去報告から、標的の反応群のデータベース(N=326)を構築した。記述子の算出には RDkit を、機械学習には sckit-learn を用いた。反応の特徴量として、電流量や時間といった電解条件に加えて、Mordred による反応物のグラフベース記述子、および DFT 計算(B3LYP/6-31G(d)条件)における最適化構造や電子構造由来の記述子を算出し予測に用いた(Figure 1a)。全データは 7:3 で訓練・テストに分割し、収率を予測する機械学習モデルを訓練した。スクリーニング段階で精度が高かったアルゴリズムを選び、SHAP 法と化学的知見による特徴量選択を行った後、ハイパーパラメータを最適化した(Figure 1b)。作成したモデルを未知の電解酸化的環化反応に適用し、高収率が期待される条件を机上で特定する手法を構築した。

３．結果および考察

最適化後に得られた xGBoost モデルにおいて、収率予測の平均絶対誤差は±10.6%、中央値絶対誤差は±7.4% という精度を得た(Figure 1c)。この値は、一般的な有機合成実験における収率の再現性と大きな差はなく、データセットから期待できる上限の水準に達したと判断した。訓練・テストの分割を変えても予測精度は維持されたことから、モデルの汎化性能を確認した。また、Mordred 記述子のみを使用した場合と、DFT 計算由来の記述子を追加した場合を比較した結果、DFT 計算による記述子が予測精度向上に寄与することが示された (Figure 1d)。訓練データに含まれる反応物/目的物、または未知のものについて、数千件の反応条件に対する収率予測を行い、期待値が大きい条件を抽出したのち最適化した。机上予測した有望な条件で実際に反応を行い、得られた収率と予測結果とを比較することで、本手法の有効性を実証した(Figure 1e)。

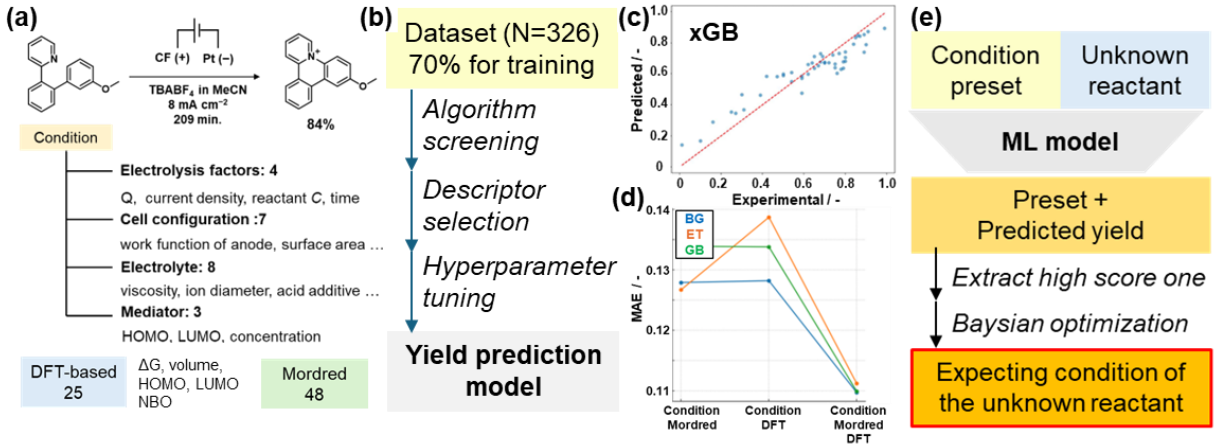


Figure 1. (a) Example of electrochemical cyclization for the prepared dataset (b) Workflow to construct the prediction model (c) Prediction-experimental plot for the resultant xGB model. (d) Relationship of the used feature set and MAE of the prediction model. (e) Proposed workflow to estimate the expecting condition for unknown reactants.

(1) Y. Ohno, and S. Inagi, *et al. Org. Lett.*, 25, 3951–3955 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アレーンジアゾニウム塩を用いるポリチオフェン類の電解 C–H アリール化

○小磯聡士[1]，佐藤宏亮[1]，稲木信介[1]（東京科学大[1]）

Electrochemical C–H Arylation of Polythiophenes by Using Arenediazonium Salts
Satoshi Koiso,[1] Kosuke Sato,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Science Tokyo[1])

１．目的

共役系高分子の中でも特にアリール基を有するポリチオフェン類はセンサーや有機薄膜太陽電池のドナー材料としての応用が期待されている[1,2]。ポリ(3-ヘキシルチオフェン) (P3HT) にアリール基を導入する手法として、ブロモ基を有する P3HT に対する遷移金属触媒クロスカップリング反応を用いる方法が知られているが[3]、残留する触媒が電気化学的特性等に影響を与えてしまうため、遷移金属触媒を用いない手法の開発が求められている。本研究では、アレーンジアゾニウム塩の電解還元によって生じるアリールラジカルを用いた P3HT の C–H アリール化反応を検討した。

２．実験

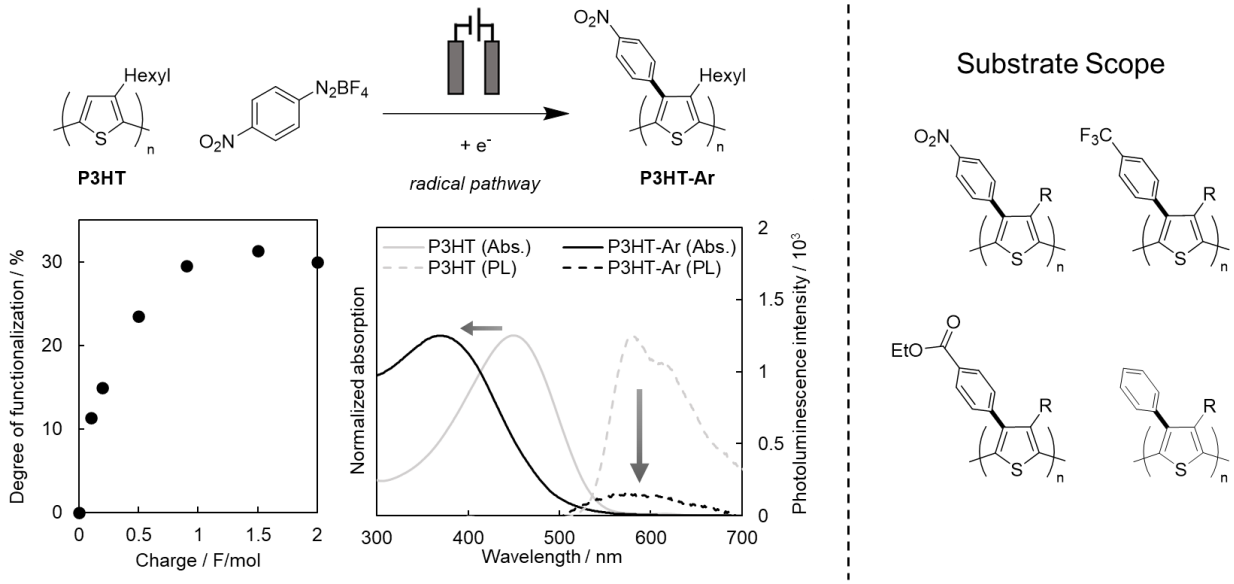
低分子を用いた先行研究[4]を参考にして、P3HT を高分子基質として 4-ニトロベンゼンジアゾニウム塩との反応条件検討を行い、副生成物を抑制しながら導入率を向上させる条件を探索した。加えて、アレーンジアゾニウム塩の基質検討を行うことで、本手法が適用可能なアリール基を精査し、本手法の汎用性を示した。最後に、本手法で合成された高分子の電気化学特性と光物性を評価して前駆体高分子と比較した。

３．結果および考察

P3HT を基質として反応条件検討を行ったところ、$CHCl_3$ と CH_2Cl_2 の混合溶媒を用いて、4-ニトロアニリンと ^{t}BuONO からアレーンジアゾニウム塩を系中で生成させる手法を取ることでチオフェン環 4 位に 30% 程度の導入率でアリール化を達成した。また、通電量を変えることによって、アリール基の導入率の制御に成功した。

4-ニトロフェニル基に加えて、トリフルオロメチル基 (-CF_3) やカルボン酸エステルを有する電子不足なアリール基を導入することにも成功した。電子求引性基によってアレーンジアゾニウム塩が還元されやすくなったことに加えて、アリールラジカルの求電子性が向上したことが原因であると考えられる。また、低分子量体の P3HT を用いた場合には無置換フェニル基の導入にも成功した。

本手法で得られたアリール基を有する P3HT は前駆体高分子とは異なる電気化学特性および光物性を示した。



1) T. V. Shishkanova, T. Tobrman, J. Otta, G. Broncova, P. Fitl, M. Vrnata, *J. Mater. Sci.* **2022**, *57*, 17870.
2) C. H. Woo, T. W. Holcombe, D. A. Unruh, A. Sellinger, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1673.
3) Y. Li, G. Vamvounis, J. Yu, S. Holdcroft, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3130.
4) D. Hata, M. Tobisu, T. Amaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 1749.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ピラゾール修飾ダイヤモンド電極を用いた CO_2 還元

○王亦誠[1]，山本崇史[1]，栄長泰明[1]（慶大[1]）

CO_2 Reduction on Pyrazole-Modified Diamond Electrodes

Ekitomo Oh,[1] Takashi Yamamoto,[1] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

CO_2 の電解還元は電気エネルギーを用いることで CO_2 を化学変換する技術であり、電極や支持電解質を変えることによって多様な化合物が生成する。ホウ素ドープダイヤモンド (BDD) 電極は広い電位窓をもつため、競合反応である水素発生を抑制でき、かつ高い物理的・化学的安定性をもつことから CO_2 還元に有効な電極材料として期待されている。さらに、BDD 表面は比較的容易に分子修飾することができ、例えば BDD に第一級アミンであるアニリンを修飾して CO_2 還元を行うと、窒素が CO_2 を捕捉することで CO 生成選択性が向上したことが報告されている[1]。そこで本研究では、隣接する 2 つの窒素をもつピラゾールを BDD 電極上に修飾し、CO_2 の電解還元を行うことで CO 生成選択性のさらなる向上や C2 化合物の生成を目的とした。

２．実験

ピラゾール修飾は一室型セル（陰極: 0.1%BDD、陽極: Pt、参照極: Ag/AgCl）でのサイクリックボルタンメトリー（CV; 40 サイクル）による電解グラフト反応を用いた。このとき、4–ヨードピラゾールの CH_3CN 溶液を反応溶液とし、あらかじめ水素プラズマ処理 (2.0 kW, 10 min) を行った BDD 電極を用いた。ピラゾール修飾後の電極は、X 線光電子分光 (XPS) 測定、および $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液中での CV 測定によって評価した。CO_2 の電解実験は、ナフィオン膜によって仕切られた二室型フローセル（陰極: 0.1%BDD、陽極: Pt、参照極: Ag/AgCl）を用い、CO_2 を飽和させた 0.5 M KCl 水溶液を陰極液、1.0 M KOH 水溶液を陽極液とした。はじめに、CO_2 の還元電位 (E_{red}) を見積もるためにリニアスイープボルタンメトリー (LSV) を行った。その後、印加電位を E_{red} として CO_2 の定電位電解を行い、生成物を各種クロマトグラフィーによって同定・定量した。

３．結果および考察

CV による分子修飾の過程では、4–ヨードピラゾールの還元電流がサイクル毎に減少していく様子が確認された (***Figure 1a***)。XPS 測定ではピラゾール修飾 BDD (Pz-BDD) にのみ N(1s)ピークが観測された (***Figure 1b***)。また、修飾前後の CV 測定では、$K_4[Fe(CN)_6]$の酸化還元ピークについて電流密度の減少およびピーク間電位差の増加を確認した。以上より、BDD 電極上へピラゾールが修飾されていることを確認した。CO_2 の定電位電解では、Pz-BDD を用いた方が HCOOH 生成に対する CO 生成のファラデー効率の比 (FE_{CO} / FE_{HCOOH}) の値が、先行研究であるアニリン修飾 BDD (NH_2-BDD) での値[1]と比べて増加した (***Figure 1c***)。さらに、CO_2 の定電流電解を行ったところ、未修飾 BDD (Bare-BDD) と比べて生成物の FE の総和が 15%程度減少したことから、未知の生成物の存在が示唆された。現在、クロマトグラフィーでの分析条件を精査し、未知の生成物の同定を試みているところである。

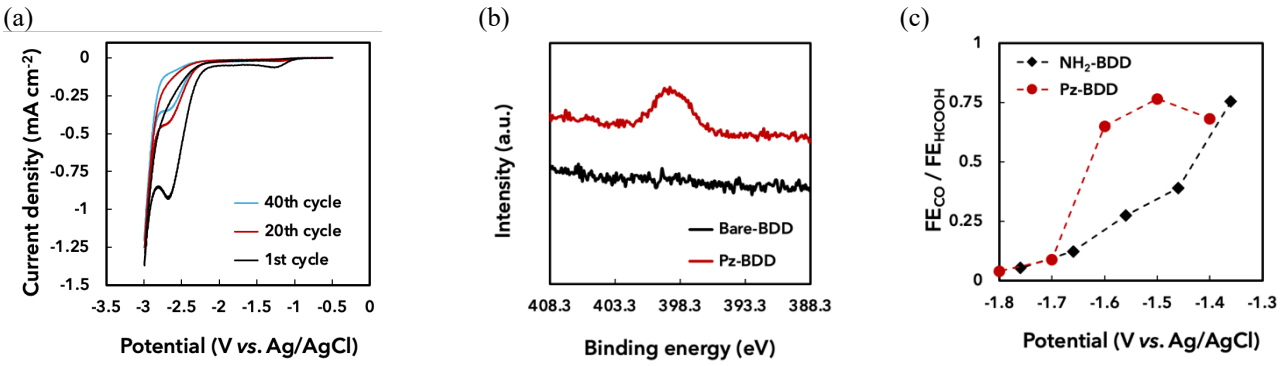


Figure 1. (a) Cyclic voltammograms during pyrazole modification. (b) XPS spectra for BDD electrodes. (c) Potential dependence of the value of FE_{CO} / FE_{HCOOH} for BDD electrodes.

(1) T. Mikami, T. Yamamoto, M. Tomisaki, Y. Einaga, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **10**, 14685 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミン存在下光照射によるグリコシルブロミドの変換反応

○野上 敏材[1]、于 子怡[1]、井上 大智[1]、佐々木 紀彦[1]、安倍 学[2]、小池 隆司[3]、谷口 剛史[4]（鳥取大学[1]，広島大学[2]，日本工業大学[3]，産総研触媒 RC[4]）

Photochemical Conversion of Glycosyl Bromides in the presence of Amines
Toshiki Nokami,[1] Ziyi Yu,[1] Daichi Inoue,[1] Norihiko Sasaki,[1] Manabu Abe,[2] Takashi Koike,[3] and Tsuyoshi Taniguchi[4]
(Tottori Univ.,[1] Hiroshima Univ.,[2] Nippon Inst. Tech.,[3] AIST.[4])

１．目的

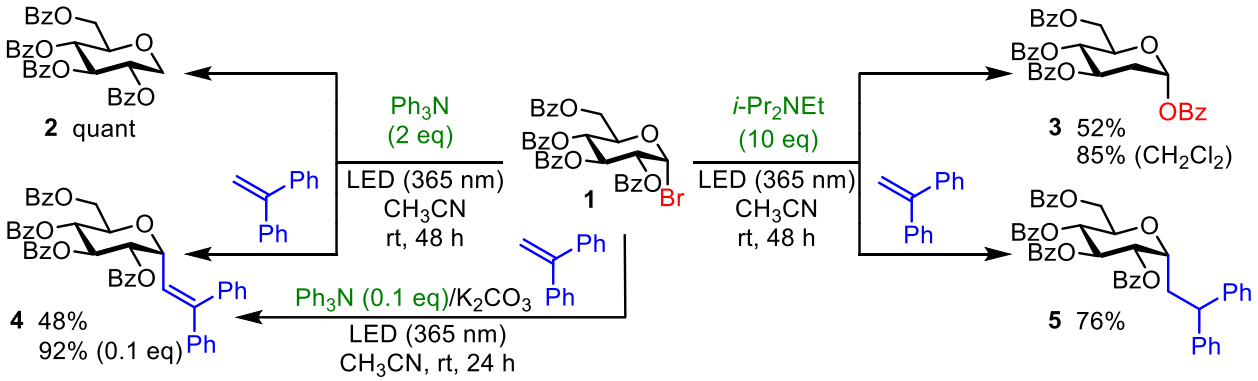
グリコシルラジカルは *C*-グリコシド合成の有用な中間体であり，Giese らによってグリコシルブロミドに対する光照射あるいはラジカル開始剤を作用させる発生法が最初に報告された[1]．以来，様々なグリコシルラジカルの発生方法や *C*-グリコシド合成が開発されている[2]．我々はアリールアミンが有機光触媒としてラジカルー極性交差（RPC）型の反応に有効である点に着目し，多成分連結型の *C*-グリコシド合成を報告している[3]．そこで，より安価なトリアルキルアミンやトリフェニルアミンがグリコシルブロミドの光活性化に及ぼす影響を精査し，グリコシルブロミドの実用的な変換反応の開発を目指した[4]．

２．実験

ベンゾイル保護されたグリコシルブロミド **1**，アミン，溶媒をシュレンク管に入れ，凍結脱気を行った上でアルゴン置換をして室温にて所定の反応時間撹拌した．反応後は溶媒を減圧留去して ^{1}H NMR にて生成物の収率を求めた．1,1-ジフェニルアミンとの反応を行う場合は，凍結脱気前に添加した．

３．結果および考察

アミン存在下グリコシルブロミド **1** に対して光照射を行ったところ，トリフェニルアミンの存在下では 1-デオキシ糖 **2** が得られ，ジイソプロピルエチルアミンの存在下では 2-デオキシ糖 **3** が主生成物として得られた．いずれの場合もグリコシルラジカルを経由して生成すると考えられるが，水素原子移動反応速度が生成物の選択性を決定していると考えられる．それぞれのアミンの存在下に 1,1-ジフェニルエチレンを加えて反応を行ったところ，得られた *C*-グリコシドはトリフェニルアミンの場合はアルケニル化体 **4**，ジイソプロピルエチルアミンの場合はアルキル化体 **5** となった．この選択性もアミンのラジカルカチオンの反応性の違いによって発現すると考えており，トリフェニルアミンの場合には RPC 型の反応が進行して β 水素脱離によってアルケニル化体 **4** が得られる．この反応は炭酸カリウムの存在下，触媒量のトリフェニルアミンでも進行し，当量反応よりも大幅に **4** の収率が向上した．



(1) B. Giese, and J. Dupuis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **22**, 622 (1983).
(2) T. Ghosh, and T. Nokami, *Carbohydr. Res.* **522**, 108677 (2022).
(3) N. Sawada, Z. Yu, H. Takinami, D. Inoue, T. Ghosh, N. Sasaki, T. Nokami, T. Taniguchi, M. Abe, and T. Koike, *Chem. Commun.* **60**, 8684 (2024).
(4) Z. Yu, D. Inoue, N. Sawada, H. Takinami, T. Ghosh, N. Sasaki, M. Abe, T. Taniguchi, T. Koike, and T. Nokami, *submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:00 S4(11号館1111)

セッション５（特別講演２）

座長:跡部 真人(横浜国立大学)

主催：有機電子移動化学研究会

15:15 ~ 16:00

[S4_1_13(特別講演)]

光触媒反応と電気化学触媒反応の相違：Mn錯体触媒によるCO_2還元を例にして

〇石谷 治[1] (1. 広島大学)

©公益社団法人電気化学会

光触媒反応と電気化学触媒反応の相違：Mn 錯体触媒による CO_2 還元を例にして

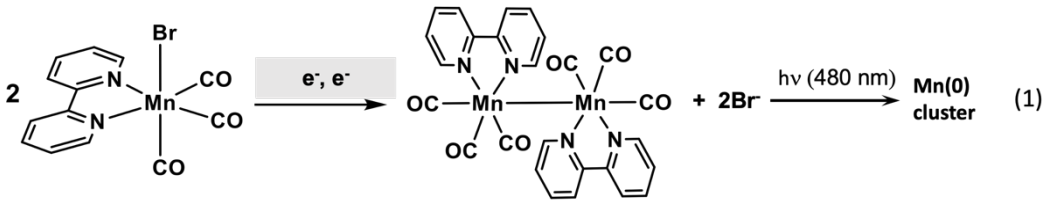
○石谷　治（広島大）

Difference between photocatalytic and electrocatalytic reactions:
Case studies of Mn-complex catalysts for CO_2 reduction

Osamu Ishitani (Hiroshima Univ.)

多電子酸化還元反応を駆動する光触媒反応と電気化学触媒反応の生成物や反応機構は大きく異なることがある。CO_2 還元は、その典型である。例えば、*fac*-[Mn(bpy)(CO)$_3$Br] (**MnbpyBr**)を電気化学触媒として用いた CO_2 還元では効率よく CO が生成するが [1]、光触媒反応ではギ酸イオンが主生成物になり、しかも触媒活性は低かった [2]。このような違いが生じる主な原因は、電気化学還元では、1 分子に 1 度に（もしくは連続的に）多電子を注入する事が出来るが、光反応における電子移動は 1 電子ずつしか注入できないことにある。Mn(I)錯体を触媒とした CO_2 光触媒還元反応においては、1 電子還元された Mn 錯体の二量化が高速で進行し、生成した Mn(0)ダイマーの光分解により触媒特性が失活してしまう。本発表では、この問題を克服するために我々が開発した 3 つのシステムに関して報告する。

光触媒反応でよく用いられる光増感剤（**PS**）Ru(II)トリスジイミン錯体とトリエタノールアミンを **MnbpyBr** と共存させて 480 nm の光を CO_2 雰囲気下照射すると、反応初期には CO が生成するが、すぐにギ酸イオンが主生成物に取って代わる [2]。この光触媒反応においては、光照射直後から溶液の色が青色に変化し、その後黒色の固体が析出する。青色への変化は、Mn(0)ダイマー(**Mn-Mn**)の生成であり、その光分解により Mn のクラスターが生成した(eq. 1)。大きくなったクラスターが固体として沈殿することで、光触媒特性は失活した。これが原因で、この光触媒反応におけるギ酸イオン及び CO の生成ターンオーバー数(TON)は 200 以下と低かった。

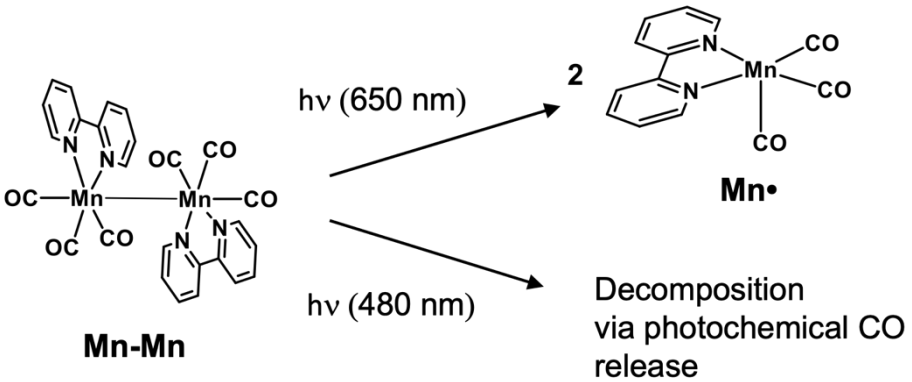


この Mn 錯体触媒の光分解過程をコントロールする方法として以下の 3 つの方法を開発した。

（1）**PS** の 1 電子還元種の還元力を上げることで、**Mn-Mn** を還元し CO_2 還元を進行させる。新規に開発した Cu 複核錯体が、このような光増感剤として有効に機能することを見出した [3]。

（2）**Mn-Mn** の光反応性が照射波長により異なることを見出した。620 nm より長波長の光を照射すると Mn-Mn 結合が選択的に解裂し、CO_2 還元の前駆体(**Mn**･)を生成する(Scheme 1 上段)。一方、より短波長の光(480 nm)を照射すると CO 配位子の脱離を経由する分解反応が進行する(Scheme 1 下段)。そのため 620 nm より長波長の光でも駆動する Os(II)錯体光増感剤を使った。

（3）bpy 配位子に立体障害の大きい置換基を導入することで **Mn-Mn** の生成を抑制することができた。



Scheme 1. Photochemical reactions of **Mn-Mn**.

これら 3 つの方法を用いて CO_2 還元を行ったところ、TON は何れの系でも 1000 を越えた。

(1) H. Takeda, C. Cometto, O. Ishitani, M. Robert, *ACS Catal.*, **7**, 70-88 (2017).
(2) H. Takeda, H. Koizumi, K. Okamoto, O. Ishitani, *Chem. Commun.*, **50**, 1491-1493 (2014).
(3) H. Takeda, H. Kamiyama, K. Okamoto, M. Irimajiri, T. Mizutani, K. Koike, A. Sekine, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 17241-17254 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:15 S4(11号館1111)

セッション６（学生・一般講演３）

座長:山本 崇史(慶應義塾大学)

主催：有機電子移動化学研究会

16:15 ~ 16:30

[S4_1_14(一般講演)]

熱安定な光応答性分子スイッチによる固体−液体の光転移

〇今任 景一[1]、兼田 直輝[1]、大山 陽介[1] (1. 広島大学)

16:30 ~ 16:45

[S4_1_15(一般講演)]

ナフトキシドとアクリジニウムからなる過密エチレンの近赤外クロミズム

〇清水 章弘[1]、美崎 祐輝[1]、近藤 千尋[2]、香山 綾音[1]、新谷 亮[1] (1. 大阪大学、2. 奈良県産業振興総合センター)

16:45 ~ 17:00

[S4_1_16(学生講演)]

送液により駆動する無給電電気化学発光システムの開発とアミン類の検出応用

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

17:00 ~ 17:15

[S4_1_17(学生講演)]

ビイミダゾール構造を基盤とする高電位有機正極材料の開発

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

©公益社団法人電気化学会

熱安定な光応答性分子スイッチによる固体–液体の光転移

○今任景一，兼田直輝，大山陽介（広島大）

Photoinduced Transitions between the Solid and Liquid States of Thermally Bistable Molecular Photoswitches

Keiichi Imato, Naoki Kaneda, and Yousuke Ooyama (Hiroshima Univ.)

1．目的

結晶性の固体およびガラスと液体間の転移は通常、温度を変えて制御する。一方で近年、室温での光照射による転移（光転移）が光刺激のメリットから注目されている。光は時空間分解能が高く、波長や照度を簡単かつ精密に制御できるため、非接触で望みのときだけ狙った材料・部分・分子のみを選んで刺激できる。光転移は、波長選択的に 2 つの異性体間を行き来する光応答性の分子スイッチ（光スイッチ）により低分子や高分子で達成され、光解体性接着剤やフォトリソグラフィ、光修復、光駆動アクチュエータ、太陽光エネルギー貯蔵などの魅力的な応用が検討されてきた。その大部分はアゾベンゼン（AB）による（Fig. 1a）。しかし、AB の *Z* 体は非常に不安定で室温でも迅速に熱異性化して *E* 体に戻ってしまい（半減期 $t_{1/2}$ < 1 日）、光転移を詳細に解析できなかった。他の光スイッチによる光転移の報告例は極めて少なく、ジアリールエテンとヒドラゾン、1,2-ジケトンの低分子で計 4 報のみ [1–4]、高分子では全く例がない。以上の理由から、現状、光転移の機構や分子設計指針はほとんどわかっていない。このままでは実用はおろか分野のさらなる発展も望めない。

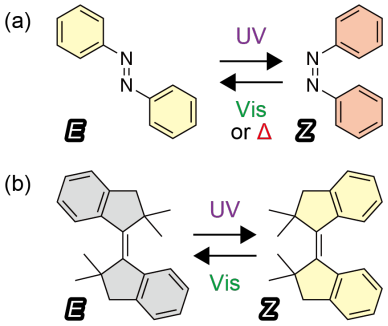
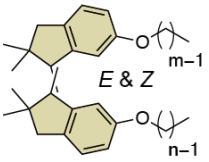


Fig. 1. Isomerization of (a) AB and (b) HSS.

そこで本研究では、熱安定な光スイッチであるヒンダードスティッフスチルベン（HSS、準安定な *Z* 体の室温 $t_{1/2}$ = 約 1000 年、Fig. 1b）[5–7] に着目し、低分子の固体↔液体の光転移を詳細に調査した。

2．実験

両末端に長さの異なるアルキル鎖を対称および非対称に修飾した HSS を合成し、各異性体を単離した（Fig. 2）。DSC 測定から融点とガラス転移温度を調べ、単結晶 X 線構造解析も行った。さらに、光学・偏光顕微鏡観察で光転移を調べ、このときの光異性化を ^{1}H NMR および UV–Vis 吸収測定から定量評価した。



Symmetric
m = n = 0–16
Asymmetric
m = 16, n = 0–16

Sym. (m, n)	6	8
$\Delta_m G$ (kJ/mol)	3	4
E_a (kJ/mol)	70	120

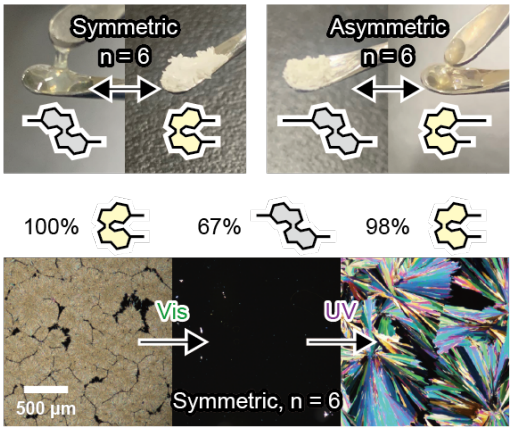


Fig. 2. Photoinduced solid–liquid transitions of small HSSs symmetrically or asymmetrically modified with different lengths of alkyl chains.

3．結果および考察

アルキル鎖を対称に修飾した場合、*E* 体は液体で *Z* 体は固体だったが、非対称修飾では逆転した。これは、HSS の *E* 体より *Z* 体の結晶性が高い一方、非対称修飾では各アルキル鎖の結晶化を互いに邪魔したためと考えられる。室温における光転移は対称の n = 6 のみで見られ、ほとんど完全な液化と結晶化を可逆的に示した。対称の n = 6 の結晶は安定性（$\Delta_m G$）が低く、また結晶状態の光異性化の活性化エネルギー（E_a）も低いことがわかった。

(1) K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, and M. Irie, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **45**, 6470 (2006).
(2) B. Shao, M. Baroncini, H. Qian, L. Bussotti, M. D. Donato, A. Credi, and I. Aprahamian, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 12323 (2018).
(3) Q. Qiu, S. Yang, M. A. Gerkman, H. Fu, I. Aprahamian, and G. G. D. Han, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 12627 (2022).
(4) M. Komura, H. Sotome, H. Miyasaka, T. Ogawa, and Y. Tani, *Chem. Sci.*, **14**, 5302 (2023).
(5) K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, and Y. Ooyama, *J. Org. Chem.*, **87**, 15762 (2022).
(6) K. Imato, A. Ishii, N. Kaneda, T. Hidaka, A. Sasaki, I. Imae, and Y. Ooyama, *JACS Au*, **3**, 2458 (2023).
(7) N. Kaneda, K. Imato, A. Sasaki, R. Tanaka, I. Imae, T. Hirata, T. Matsumoto, and Y. Ooyama, *Chem. Sci.*, **15**, 20545 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナフトキシドとアクリジニウムからなる過密エチレンの近赤外クロミズム

○清水 章弘[1]，美崎 祐輝[1]，近藤 千尋[2]，香山 綾音[1]，新谷 亮[1]
（阪大院基礎工[1]，奈良県産業振興総合センター[2]）

Near-infrared Chromisms of an Overcrowded Ethylene Composed of Naphthoxide and Acridinium

Akihiro Shimizu,[1] Yuki Misaki,[1] Chihiro Kondo,[2] Ayane Kayama,[1] and Ryo Shintani[1]
(Osaka Univ.,[1] Nara Prefecture Institute of Industrial Development[2])

１．目的

近赤外光を吸収する有機分子は、材料化学や生命科学における幅広い応用のために注目されており、外部刺激に応じて近赤外吸収を切り替えることのできる有機分子は、高機能性有機材料を開発するために重要である。有機分子の中には、ソルバトクロミズム、サーモクロミズム、メカノクロミズム、ベイポクロミズム、ハロクロミズム、エレクトロクロミズムなどの近赤外クロミズムを示すものもあるが、複数の近赤外クロミズムを示す分子は少ない。一方、過密エチレンは folded (**F**) 構造と twisted (**T**) 構造のエネルギー差が近く、外部刺激に応答して二つの構造間での変換が可能である。本研究では、電子ドナーであるナフトキシドと電子アクセプターであるアクリジニウムを連結した過密エチレン **1** を設計し、複数の近赤外クロミズムの実現を目指した (Figure 1)[1]。

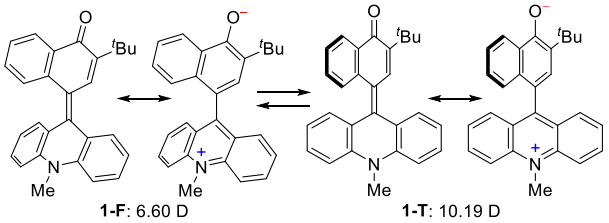


Figure 1. Conformations and equilibrium of **1**.

２．実験

1 を合成し、単結晶 X 線結晶構造解析により構造を決定した。また、紫外可視近赤外吸収スペクトルやサイクリックボルタモグラム、電解 ESR・UV 測定により電子状態や基礎的な物性を明らかにした。さらに、DFT 計算を行い、実験結果をサポートした。

３．結果および考察

1 は溶液中で **1-F** (黄色) および **1-T** (緑色) の平衡として存在し、ソルバトクロミズムを示した。これは低極性溶媒中では可視領域 (約 450 nm) に吸収を示す **1-F** の割合が増加し、高極性溶媒中では近赤外領域 (約 800 nm) に吸収を示す **1-T** の割合が増加したためである。また、ジクロロメタン中ではサーモクロミズムを示した。DFT 計算から、気相中では **1-F** が **1-T** よりも安定であるものの、極性溶媒中では永久双極子モーメントの大きな **1-T** が **1-F** よりも安定であることが示唆された。

1-F (赤色) および **1-T** (緑色) の結晶はそれぞれジクロロメタン–ヘキサンおよびアセトニトリルから再結晶することにより得られ (Figure 2)、**1-F** の結晶はメカノクロミズム、ベイポクロミズム、サーモクロミズムを示した。具体的には、**1-F** の結晶は、すりつぶし、アセトニトリル蒸気の暴露、200 °C での加熱により、**1-T** へと変化した。これは、結晶中では近接する分子によって、永久双極子モーメントの大きな **1-T** が安定化されるためと考えられる。

さらに **1** は溶液中でハロクロミズムを示し、酸の添加により **1-T** に由来する近赤外領域の吸収が消失し、塩基の添加により吸収が回復した。また、**1** は可逆な両性の酸化還元特性を示し、酸化によるラジカルカチオンの生成、および、還元によるラジカルアニオンの生成によって近赤外領域の吸収が消失するエレクトロクロミズムを示した。

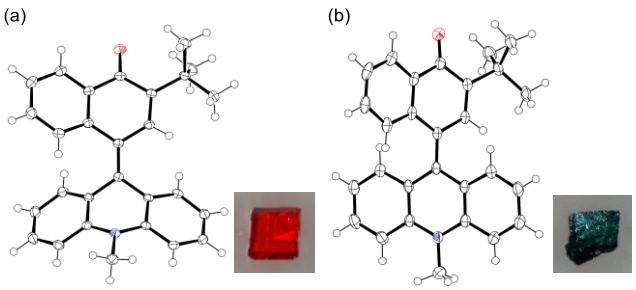


Figure 2. ORTEP drawings and photos of crystals of (a) **1-F** and (b) **1-T**.

(1) Shimizu, A.; Misaki, Y.; Kondo, C.; Kayama, A.; Hirose, T.; Sato, H.; Shintani, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* e202422448. accepted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

送液により駆動する無給電電気化学発光システムの開発とアミン類の検出応用

○桐野 凌汰[1]，岩井 優[1]，鈴木 倫太郎[1]，Elena Villani[1]，佐藤 宏亮[1]，長谷川 丈二[2]，稲木 信介[1]（東京科学大学[1]，名古屋大学[2]）

Development of an electricity-free electrochemiluminescence system driven by feeding solution and use in the detection of amines.

R. Kirino,[1] S. Iwai,[1] R. Suzuki,[1] E. Villani,[1] K. Sato,[1] G. Hasegawa,[2] and S. Inagi [2] (Science Tokyo,[1] Nagoya Univ.[2])

1．目的

共反応物型電気化学発光 (ECL) は、水中の溶存物質の分析技術として知られるが、電解のための煩雑な装置構成が必須であり、簡便なシステムの開発が望まれている。溶液の送液によって流路の上下流間で生じる電位差 (流動電位) をバイポーラ電極の駆動力とする無給電バイポーラ電極系は、外部電源装置や支持電解質が不要であることから、簡便かつ環境水への適性の高い電気化学系として注目を集めている[1]。そこで本研究では、該電解系を ECL に応用し、送液により駆動する無給電電気化学発光システムの開発とアミン類の検出への応用を目的とした (Figure 1.)。

2．実験

多孔質材を充填した流路 (PEEK tube ϕ =1 mm) に、H_2O または MeCN/H_2O 混合溶媒を加圧条件下 (< 5 MPa) 送液することで流動電位を発生させた。流動電位の開放電圧と短絡電流は流路の上流と下流に設置した電極にデジタルマルチメーターを接続して測定した。発光体には、凝集誘起発光特性をもつベンゾチアジアゾール–トリフェニルアミン (BTD-TPA) を用い、アノードとして機能する上流側の電極に塗布して利用した[2]。共反応物であるトリプロピルアミン (TPrA) が存在するときのみ ECL が進行し、光電子増倍管によって発光を検出した。発光体・電極材・共反応物種の検討により、流動電位発生・ECL 条件を最適化した。

3．結果および考察

共反応物である TPrA 濃度を変えて送液した際の流動電位の開放電圧および ECL 強度を示す (Figure 2.)。アミン濃度の上昇に伴い流動電位は減少し、ECL 強度は 0.5 mM で最大値を取る火山型の序列を示した。従来のバッチ型 ECL 系においても同様のアミン濃度と ECL 強度の相関が観測されることから[2]、ECL 進行に十分な電位差がアミン濃度に関わらず発生していると推測される。また、本電解系により 0.025–5 mM の TPrA を ECL の有無で検出可能である。

さらに、検出可能アミン種の適用範囲を検討した。Table 1 に示す種々のアミンで ECL は検出され、特に 3 級のアルキルアミンを高感度で検出することに成功した。また、反応時の電流値には有意差が見られず、アミン種が流動電位発生に与える影響は小さいと考えられる。これらアミン種の発光はデジタルカメラによっても検出可能であった。

(1) S. Inagi, *et. al.*, *Commun. Chem.*, **2022**, *5*, 6.
(2) G. Liang, *et. al.*, *Nanoscale* **2020**, *12*, 8828–8835.

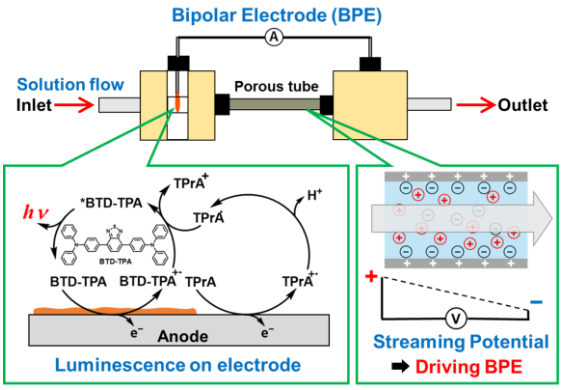


Figure 1. Schematic illustration of coreactant ECL using streaming potential (E_{str}).

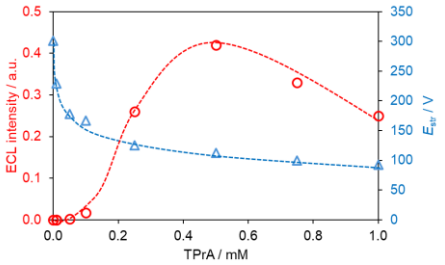
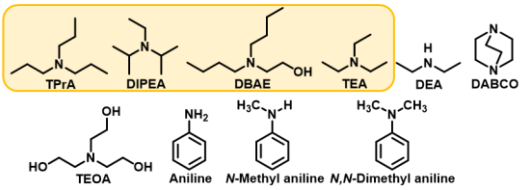


Figure 2. Streaming potential (E_{str}) and ECL measurement. (MeCN/H_2O=3/1 containing TPrA was pumped by 0.30 mL min^{-1}.

Table 1. Scope of coreactant amines

Entry	Coreactant [a]	ΔP / MPa	Current / μA	ECL intensity / a.u.
1	TPrA	3.8	0.89	0.31
2	DIPEA	3.2	0.93	0.36
3	DBAE	3.8	0.90	0.32
4	TEA	4.3	0.91	0.30
5	DEA	3.2	0.89	0.015
6	DABCO	3.5	0.83	0.002
7	TEOA	3.8	0.91	0.001
8	Aniline	4.9	0.89	n.d.
9	*N*-Methyl aniline	4.9	0.59	n.d.
10	*N*,*N*-Dimethylaniline	5.0	1.08	n.d.

[a] 0.50 mM, [b] 0.01 mM, [c] 0.001mM, MeCN/H_2O=3/1, 0.20 mL min^{-1}.



Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ビイミダゾール構造を基盤とする高電位有機正極材料の開発

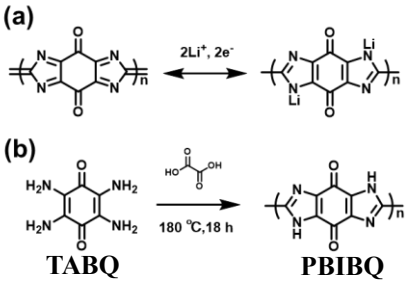
○相圭亮[1]，佐藤宏亮[1]，稲木信介[1]（東京科学大[1]）

Development of High-Potential Organic Cathode Materials Based on Biimidazole Structure

Keisuke Ai,[1] Kosuke Sato,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Institute of Science Tokyo[1])

1．目的

持続可能なエネルギー社会の実現を目指すために、低コストかつリサイクル可能な電池の開発が急務となっている。リチウムイオン電池の有機正極材料はメタルフリーで軽量・安価であることから、環境調和型材料として注目されている。しかし、既存の有機正極材料は、充放電時の電解液への溶解と低い反応電位という課題がある(1)。先行研究において、テトラアザフルバレン(TAF)構造を有する低分子化合物が、比較的高い電位において可逆なレドックス反応を起こすことが報告されている(2)。本研究では、TAF 構造を有する高分子正極材料を提案する。設計した含 TAF 構造の高分子 PBIBQ は、繰り返し単位あたり 2 電子の授受が可能であり(Scheme 1a)、高い電池容量と高反応電位とを両立可能と考えられる。さらに、クロスリンカーの導入によるネットワーク化 PBIBQ(NW-PBIBQ)の合成とカーボンナノチューブ(CNT)との複合化を検討した。前者は溶解の抑制によるサイクル特性の向上、後者は導電性の改善によるレート特性向上が期待できる。



Scheme 1. (a) Redox reaction of PBIBQ
(b) Synthesis of PBIBQ

2．実験

PBIBQ の合成は、Scheme 1b に従いテトラアミノベンゾキノンとシュウ酸を加熱撹拌する 1 工程で行った。NW-PBIBQ 及び 30%CNT in NW-PBIBQ は、*meso*-ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸を、シュウ酸に対応する官能基比で 10 mol%置換して合成した。CNT との複合化は、反応溶液に CNT を重量比で 30%加え、10 分間超音波分散したのち、同様の加熱撹拌工程を実施することで行った。いずれも洗浄および乾燥後、黒色固体を得た。得られた粉末について、各種分析とリチウムオン電池正極としての特性評価を行った。

3．結果および考察

各 PBIBQ の形成は、IR や XPS で確認した。PBIBQ 粒子は nm スケールで空隙を持つ共連続な構造をしていた(Fig. 1a)。NW-PBIBQ は径約 6.7 μm の粗大な粒子であった(Fig. 1b)。30%CNT in NW-PBIBQ では、0.90 μm 程度の NW-PBIBQ 粒子中に CNT が均一に分散していた(Fig. 1c)。0.1 A g^{-1} の定電流充放電試験(Fig.2)において、PBIBQ は 3.2 V vs. Li/Li^+超の高い電位において 50 $mAhg^{-1}$ 程度の可逆な充放電を示した。この反応は、ビイミダゾール構造と TAF 構造間の変換に対応していると考えられる。NW-PBIBQ は電池容量が低下した。これは、粒子径が大きいことにより、Li イオンの拡散が制限され過電圧が増加したためと推定される。30%CNT in NW-PBIBQ は 47 $mAhg^{-1}$ の PBIBQ を超える電池容量を示し、反応過電圧も低下した。CNT の複合により導電性が改善したためであると思われる。さらに測定電位範囲では電解液への溶解は確認されず、10 サイクルで容量減少 10%の有機正極材料としては高い耐久性を示した。

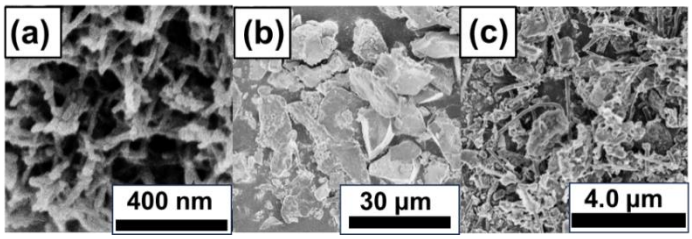


Fig.1 SEM images of (a) PBIBQ (b) NW-PBIBQ
(c) 30%CNT in NW-PBIBQ

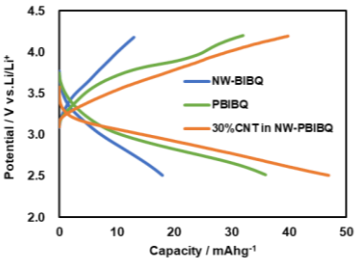


Fig.2 Charge-discharge test of PBIBQ,
NW-PBIBQ and 30%CNT in NW-PBIBQ

(1) J.-M. Tarascon, *et al.*, *Nat. Chem.*, **7**, 19 (2015)
(2) D. Paul, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **29**, 2 (1990)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月18日(火) 17:15 ~ 17:45 S4(11号館1111)

セッション７（特別講演３）

座長:大山 陽介(広島大学)

主催：有機電子移動化学研究会

17:15 ~ 17:45

[S4_1_18(特別講演)]

多核典型元素錯体で拓く光電子機能材料の創製

〇小野 利和[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

多核典型元素錯体で拓く光電子機能材料の創製

○小野利和[1]（九州大学[1]）
Creation of Photofunctional Materials based on Multinuclear Complexes of Main Group Elements
Toshikazu Ono,[1] (Kyushu Univ.)

典型元素錯体は、その独自の光物理的特性に基づき、発光センサー、発光デバイス、光触媒など、さまざまな分野での応用が期待されている。これらの材料は、特に光学的および電気化学的な特性に優れ、将来有望な機能性色素としての可能性を秘めている。近年、これらの錯体を用いた機能性色素が次々と開発され、その進展は目覚ましいものがある。特に、複数の元素を配位子に組み込んだ多核典型元素錯体は、従来の有機小分子とは一線を画す特性を有しており、その独自の構造が重要な役割を果たす。

本発表では、近年我々が開発を進めている、アルミニウムを含む二核三重らせん錯体や四核ホウ素錯体を中心に、らせん不斉や軸不斉を有する機能性色素を紹介する。[1] これらの錯体は、単純なシッフ塩基配位子と典型元素（B、Al、Ga、In など）で構成され、剛直性と柔軟性を兼ね備えた設計が特徴である。この設計により、構造的な安定性を保ちながらも、多様な機能を発揮することができる。ねじれ角や屈曲角の調整に基づく多色発光の実現に加え、キラリティに起因する円二色性や円偏光発光特性[2-6, 8,9,11]、電気化学発光(ECL)[10]、レーザー発振(ASE)[10]、メカノクロミズム（結晶およびポリマー）[7,12,13]、など、幅広い特性についての研究を紹介する。

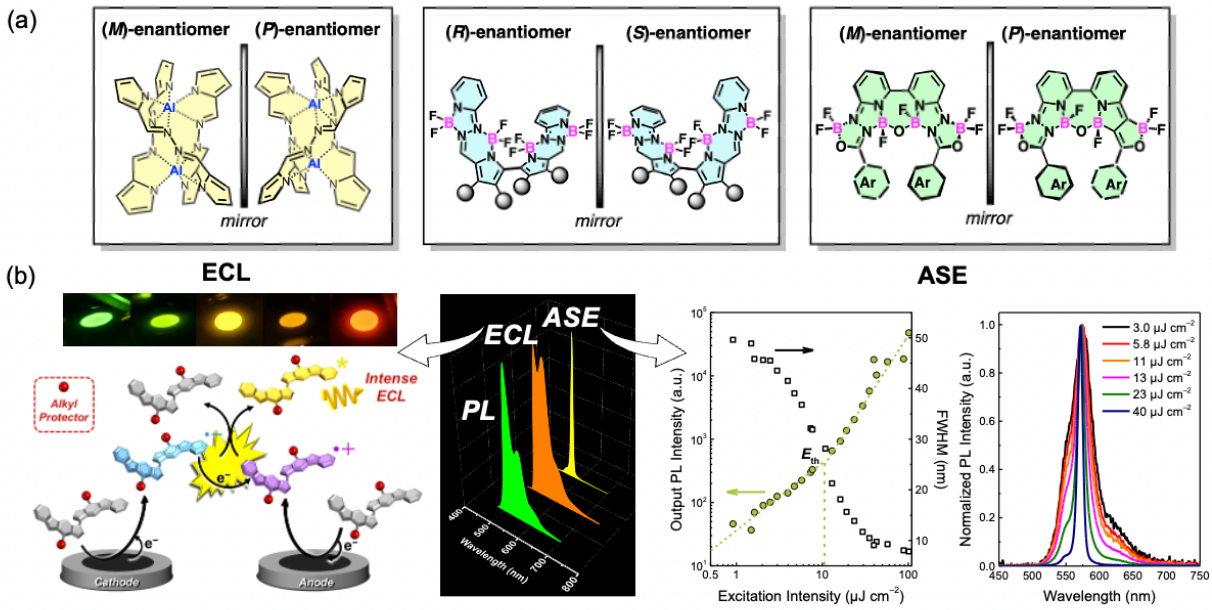


Fig 1. (a) Chiral multinuclear complexes based on typical elements used in this study, and representative examples of (b) ECL and ASE properties.

(1) T. Ono, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* in press (2024). https://doi.org/10.1007/s10847-024-01243-3
(2) T. Ono, K. Ishihama et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **60**, 2614 (2021).
(3) K. Ishihama, T. Ono et at., *Bull. Chem. Soc. Jpn. 94*, 573-578. (2021).
(4) K. Ueno, T. Ono et al., *Inorg. Chem.* **63**, 6296 (2024).
(5) Y. Konishi, T. Ono et al., *Inorg. Chem.* **63**, 11716−11725 (2024).
(6) Y. Konishi, T. Ono et al., *in preparation.*
(7) T. Umeki, T. Ono et al., *in preparation.*
(8) L. Cui, H. Shinjo, and T. Ono et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **61**, e202204358 (2022).
(9) L. Cui, T. Ono et al., *J. Mater. Chem. C.* **11**, 2574-2581 (2023).
(10) L. Cui, T. Ono et al., *Adv. Opt. Mater.* **12**, 2302803 (2024).
(11) L. Cui, T. Ono et al., *Dalton. Trans.* **53**, 9183 (2024).
(12) A. Tani, T. Ono et al., *submitted.*
(13) M. Maeda, L. Cui, T. Ono et al., *in preparation.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 13:15 ~ 14:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学１

座長:白井 理(京都大学)

主催：生物工学研究会

13:15 ~ 13:30

[S5_1_01(学生講演)]

酵母による有価金属の回収と電気化学定量に関する研究

〇山下 凌芽[1]、藤村 颯人[1]、板垣 賢広[1]、飯島 遥[2]、鈴木 峻平[2,3]、小西 康裕[1]、山本 陽二郎[1]、椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学、2. 三菱マテリアル株式会社、3. 茨城大学)

13:30 ~ 13:45

[S5_1_02(学生講演)]

有機色素を用いた非電気化学活性細菌の代謝測定法の研究

〇原田 翔生[1]、奥井 楓人[1]、青柳 まりか[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

13:45 ~ 14:00

[S5_1_03(学生講演)]

イソプレノイドキノンの電気化学に基づいた細菌のプロファイリング

〇藤村 颯人[1]、板垣 賢広[1]、池田 光[1]、定永 靖宗[1]、椎木 弘[1] (1. 大阪公立大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

酵母による有価金属の回収と電気化学定量に関する研究

○山下 凌芽[1]・藤村 颯人[1]・板垣 賢広[1]・飯島 遥[2]・鈴木 峻平[2,3]・小西 康裕[1]・
山本 陽二郎[1]・椎木 弘[1]（大阪公立大学[1]・三菱マテリアル[2]・茨城大学[3]）

Research on the Recovery of Precious Metals by Yeast and Its Electrochemical Quantification
Ryoga Yamashita,[1] Hayato Fujimura,[1] Satohiro Itagaki[1], Haruka Iijima[2], Shunpei Suzuki[2,3], Yasuhiro Konishi[1],
Yojiro Yamamoto[1], and Hiroshi Shiigi[1] (Osaka Metropolitan Univ.,[1] Mitsubishi Materials,[2] Ibaraki Univ.[3])

１．目的

大量廃棄される電子製品や基板には有価金属が含まれており，金の総量は 6,800 トンに達すると予測されている。廃基板を酸処理することで得た各種金属を含む溶液から金を選択的に回収する技術の開発が望まれている。最近の研究では，貴金属イオンを還元するシュワネラ菌や，パン酵母を使って貴金属イオンを回収するバイオソープションなど，微生物を利用して環境から貴金属を回収する技術に関する報告が多くある[1,2]。本研究では，酵母が酸性条件下で正電荷を生じ，負電荷をもつ金錯体が酵母に選択的に吸着することを利用して，酵母細胞に吸着した金の電気化学的定量について検討した。

２．実験

塩化金酸を含む 0.10 M 塩酸中, 作用極にグラッシーカーボン（GC）電極, 対極に Pt コイル, 参照極に Ag|AgCl を用いてサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った。1 wt%の塩化金酸水溶液に 5 wt%パン酵母分散液を加え 30 分攪拌した（298 K）。その後，遠心分離（1500 G，5 min）を行った後，上澄みを除去した。得られた沈殿を超純水で再分散して作製した酵母分散液（回収酵母）を GC 電極に滴下し，真空乾燥した。これを作用極として，上記の条件でリニアスイープボルタンメトリ（LSV）を行った。

３．結果および考察

塩化金酸水溶液中で得られた CV を Fig.1 に示す。0.8 V（vs. Ag|AgCl）からアノード掃引した際，電流応答は観察されなかった。続くカソード掃引では，0.4 V 付近に大きな電流応答が観察された。2 周目では，1.1 V 付近に大きな電流応答が観察された。このことから，0.4 V で金錯体が Au^0 に還元され, 1.1 V で Au^0 が酸化されるものと考えられる。

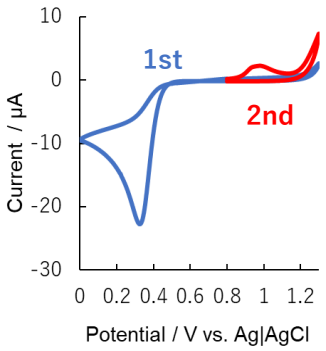


Fig.1 塩化金酸水溶液の CV

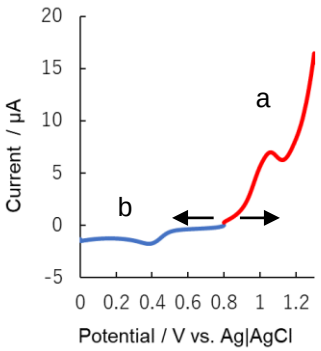


Fig.2 回収酵母の CV

次に，塩化金酸水溶液に分散させた後に回収した酵母を電極に固定して電気化学測定（LSV）を行った。0.8 V からカソード掃引した場合，0.4 V 付近に還元電流が見られたことから，酵母への金錯体の吸着が確認された（Fig.2a）。この電流応答に着目して酵母に吸着した金錯体の定量を試みた。一方，0.8 V からアノード掃引した場合，一周目から 1.1 V 付近に電流応答が見られ，Au^0 の生成が認められた（Fig.2b）。このことから，吸着した金錯体が酵母によって還元されていることが示唆された。そこで，回収した酵母を室温で数日間静置した。回収直後は黄白色の懸濁液として得られたが，3 日後には赤紫色に変化した。この色変化は，金ナノ粒子の生成を示すものと考えられた。そこで，回収酵母の電子顕微鏡観察や散乱光スペクトル測定などによって，酵母における金錯体の還元形成機構の解明を試みた。

[1] K. Ishiki, H. Shiigi, *Anal. Chem.*, **91**, 14401-14406 (2019).
[2] S. Suzuki, H. Iijima, Y. Kobayashi, Y. Yamamoto, H. Shiigi, N. Saitoh, Y. Konishi, *Hydrometallurgy*, **224**, 106323 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有機色素を用いた非電気化学活性細菌の代謝測定法の研究

○原田　翔生[1]，奥井　楓人[1]，青柳　まりか[1]，長峯　邦明[1]（山形大[1]）

Electrochemical measurement of metabolic activity in non-electrochemically active bacteria using organic dyes.
Shoi Harada,[1] Futo Okui,[1] Marika Aoyagi,[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

一部の細菌は電気化学活性細菌とよばれており、細胞外電極との電子授受能力を持つ。そのため電気化学活性細菌は電子デバイスの素子の一部として利用され、微生物センサや微生物燃料電池等に応用されてきた。しかし、多くの細菌は細胞外電子授受能力を持たず、細菌−電極間で電子授受を仲介するメディエータ分子との複合化が求められる。本研究では、有機色素を固定化した電極と非電気化学活性細菌の電子授受を調べることを目的とした。

２．実験

細菌-電極間電子授受の測定原理を説明する（Fig.1）。細菌は栄養源の代謝に伴い、細胞内膜に存在する酵素からメディエータに電子が供与される。この電子の流れを実現するには、メディエータの酸化還元電位はそれら酵素の酸化還元電位より正である必要がある。本研究では、酸化還元電位の異なる 3 種類の有機色素を固定化した電極を作製し、その表面に細菌を物理吸着させることで非電気化学活性細菌から電極への電子供与が可能かを調べた。本実験に使用した有機色素はニュートラルレッド(NR)、トルイジンブルー　(TB)、*o*-トルイジン（OT）であり、実測した式量電位はそれぞれ約-0.7 V、約-0.2 V、及び約 0.1V vs.Ag.AgCl であった。また、非電気化学活性細菌として、代表的グラム陽性菌である枯草菌を用いた。電気化学測定にはカーボンフェルト(CF)製の作用極と対極(直径 8mm、厚さ 3mm の円柱)、Ag/AgCl 参照電極を用いた。作用極表面には電解重合法により有機色素を固定化した（重合体の名称はモノマの名称と同じとした）。その後、枯草菌を作用極に滴下し、物理吸着させた。測定溶液であるリン酸緩衝液(pH 7.4)に 3 電極を設置し、有機色素が十分酸化される電位を印可しながら 20 mM グルコース添加に伴う電流の変化を測定した。

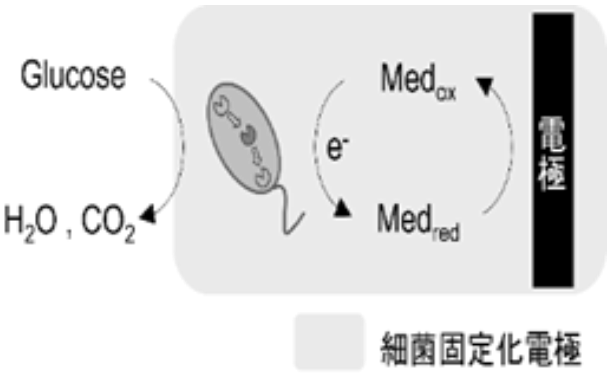


Fig. 1 細菌の電子授受測定原理。

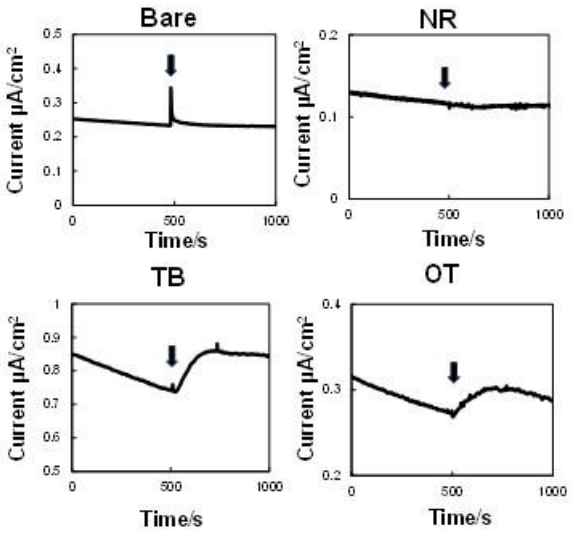


Fig .2 各種有機色素を用いた時の枯草菌の電流応答。矢印の時間にグルコースを添加。

３．結果および考察

Fig.2 に電流応答を示す。有機色素無し、NR 固定化電極においてグルコース添加時に電流はほとんど変化しなかったのに対し、TB および OT 固定化電極では電流が増加した。以上より、固定化 TB および OT を介した枯草菌-電極間電子授受が可能であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イソプレノイドキノンの電気化学に基づいた細菌のプロファイリング

○藤村颯人，池田 光，板垣賢広，定永靖宗，椎木 弘（阪公大院工）

Bacterial Profiling Based on the Electrochemistry of Isoprenoid Quinones

Hayato Fujimura, Hikaru Ikeda, Satohiro Itagaki, Yasuhiro Sadanaga, Hiroshi Shiigi
(Osaka Metropolitan Univ.)

１．目的

細胞膜に存在するイソプレノイドキノンは細胞内での電子伝達に関与し，生物の生命活動に不可欠な物質である。細菌では，好気呼吸や嫌気呼吸などの呼吸系によって細胞内におけるユビキノンやメナキノンなどのイソプレノイドキノンの含有量が異なることから，これらのキノンに着目することで細菌のプロファイリングが可能になる。しかし，同定や特性評価に必要なイソプレノイドキノンを十分量得るためには，大量のバイオマスを取得して抽出・精製する必要がある。本研究では，電極に滴下した細菌懸濁液を乾燥させるだけで簡単にイソプレノイドキノンの電気化学特性を評価できる手法を開発し，迅速なプロファイリングを実現した。[1]本発表では，イソプレノイドキノンに着目した細菌のプロファイリングの可能性について議論する。

２．実験

ITO 電極（面積：0.13 cm^2）に細菌懸濁液を滴下し，25℃で真空乾燥した。この電極を作用極とし，参照極に Ag|AgCl（3.0 M KCl），対極に Pt コイルを用い，リン酸緩衝液（pH 7.0）中，窒素ガス（18 mL min^{-1}）を流通しながらサイクリックボルタンメトリー（CV）を行った。

３．結果と考察

単離したユビキノンとメナキノンを電極に乾燥固定して得た CV には，それぞれ明確な 1 対の酸化還元ピーク（ユビキノン：－0.35 V/0.35 V，メナキノン：－0.50 V/0.10 V）がみられた（Fig.1）。細菌を乾燥固定して得た CV において，大腸菌では 2 対の酸化還元ピーク（還元：－0.32 V，－0.50 V，酸化： 0.32 V，0.10 V），緑膿菌には 1 対の酸化還元ピーク（還元：－0.32 V，酸化：0.32 V）が観察され（Fig.2），それぞれ単離したユビキノンとメナキノンの電流応答によく一致した。ユビキノンは好気呼吸における電子伝達体，メナキノンは嫌気呼吸における電子伝達体であることが知られている。大腸菌にはユビキノンとメナキノンに基づく 2 対のピークが確認され，好気，および嫌気呼吸の両方を行う通性嫌気性菌に分類される事実によく一致した。一方，緑膿菌は好気性菌として知られており，ユビキノンの電気化学応答のみが観察された。

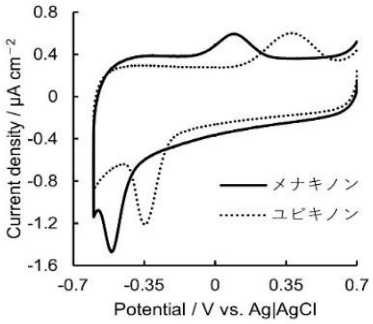


Fig.1 イソプレノイドキノンの CV

Frumkin の吸着等温モデルに基づいた CV のシミュレーションにより，ユビキノンとメナキノンの標準電位（E_s^o）を決定した。[2]大腸菌の E_s^o は－0.055 V と－0.263 V と算出され，これらはユビキノンとメナキノン標準電位の文献値（－0.086 V，－0.273 V）[2]とよく一致した。このことからも細菌の CV で得られた 2 対の酸化還元ピークはユビキノンとメナキノンに由来するものであることが明確となった。このように，細菌を電極に直接固定する簡単な手法により，イソプレノイドキノンの電流応答に基づいたプロファイリングを実現した。

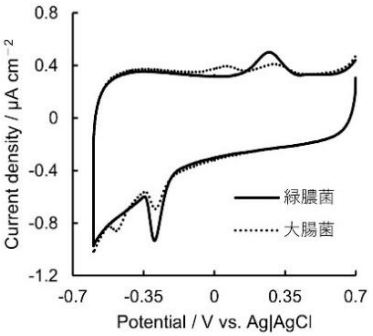


Fig.2 細菌の CV

1) D. Q. Le et al. *Anal. Chem.*, **87**, 8416-8423 (2015).
2) Thauer, R. K. et al.*Bacteriol. Rev.*, 41, 100-180 (1977).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学２

座長:大河内 美奈(東京科学大学)

主催：生物工学研究会

14:00 ~ 14:15

[S5_1_04(学生講演)]

導電性高分子修飾光触媒を用いた光電気化学顕微鏡の開発

〇小川 智之[1]、阿部 博弥[1,2]、伊野 浩介[1]、珠玖 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科、2. 東北大学学際科学フロンティア研究所)

14:15 ~ 14:30

[S5_1_05(学生講演)]

カソーディックルミノフォアを用いるクローズドバイポーラ電極によるドーパミン検出と二次元イメージング

〇遠藤 彩音[1]、久保田 恒喜[1]、井上 久美[1] (1. 山梨大学)

14:30 ~ 14:45

[S5_1_06(一般講演)]

in vivo分析に向けた光ファイバーによる電気化学発光の伝送の検討

〇久保田 恒喜[1]、鈴木 凜 [1]、遠藤 彩音[1]、井上 久美[1] (1. 山梨大学)

14:45 ~ 15:00

[S5_1_07(一般講演)]

低温金属成膜で実現する金属インプリンティング電極

〇竹村 謙信[1]、本村 大成[1] (1. 国立研究開発法人産業総合技術研究所)

©公益社団法人電気化学会

導電性高分子修飾光触媒を用いた光電気化学顕微鏡の開発

○小川智之[1]，阿部博弥[1,2]，伊野浩介[1]，珠玖仁[1]
（東北大学大学院工学研究科[1]，東北大学学際科学フロンティア研究所[2]）

Development of Photoelectrochemical Microscopy Using Conductive Polymer-Modified Photocatalyst
Tomoyuki Ogawa,[1] Hiroya Abe,[1,2] Kosuke Ino,[1] and Hitoshi Shiku[1]
(Grad. Sch. Eng., Tohoku Univ.,[1] FRIS., Tohoku Univ.,[2])

１．目的

バイオイメージングは細胞・生体組織の構造や分子、タンパク質の分布を可視化することで、疾患メカニズムの解明・治療法の開発や薬剤応答の評価など生命現象に関する知見を提供し生命科学に貢献してきた。本研究では、電気化学的手法を用いた新たなバイオイメージング技術として、光電気化学顕微鏡の開発に取り組んだ。光電気化学顕微鏡とは、光活性触媒を塗布した電極に局所励起光を照射し、局所的に発生する電気化学シグナルを利用する技術である(Figure 1)。この手法は、装置の簡便な構築や制御が可能であり、さらに電気化学顕微鏡の特徴である定量性、非侵襲性、リアルタイムイメージングといった利点を兼ね備えている。

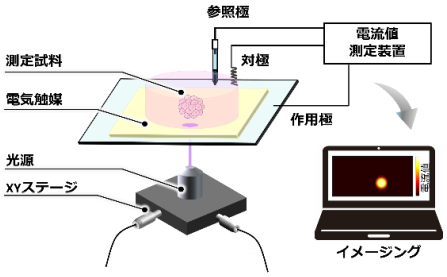


Fig. 1　光電気化学顕微鏡の概略図

２．実験

水熱合成法によりフッ素ドープ酸化スズ(FTO)電極上に酸化チタン(TiO_2)を成長させた。スピンコート法により、導電性高分子であるポリスチレンスルホン酸ポリスチレン(PEDOT:PSS)の薄膜を堆積させホットプレートで加熱することで PEDOT:PSS 修飾 TiO_2 電極を作製した。光源を XY ステージ、電極を Z ステージに配置し、光電気化学顕微鏡を構築した。参照極には飽和 KCl-Ag/AgCl 電極、対極には Pt 線を使用した。光源は波長 405 nm の LED を用い、対物レンズで集光することで局所照射を達成した。測定溶液はリン酸緩衝液を使用し、電極に 0 V vs. Ag/AgCl を印加した。励起光を電極に局所照射することで局所的な水の電気分解による電流値が得られる。このとき、電極上に試料が存在する箇所では電極表面の溶液が制限され電流値が減少する。照射スポットを XY 平面で走査することで、電極表面の電流値の分布を取得し、その情報を基に電気化学イメージを取得する。本報告では測定試料のモデルとして電極上に直径 3 mm のビニールテープを貼り、電気化学イメージングを行った。

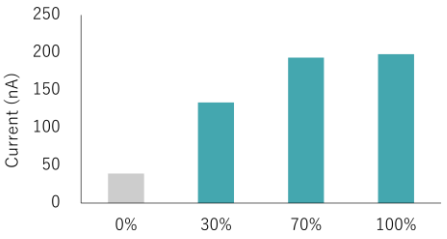


Fig. 2　PEDOT:PSS 分散液濃度と光電流応答

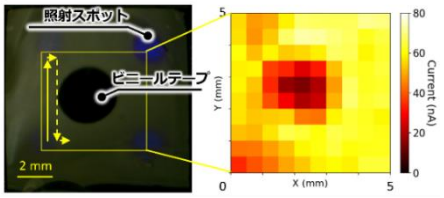


Fig. 3　電気化学イメージ

３．結果および考察

異なる濃度の PEDOT:PSS 分散液 (0.8% in H_2O) を用いてスピンコートを行い、PEDOT:PSS の修飾量を変化させたときの電流値の変化を示す(Figure 2)。PEDOT:PSS 修飾量の増加に伴い、電流値も増加した。これは、PEDOT:PSS が TiO_2 との界面で電子の移動を助け、電子と正孔の分離を促進したためである。さらに、PEDOT:PSS の高い導電性により電子の輸送がスムーズになり、光電流の増強にも寄与した。また、電気化学イメージの結果を示す(Figure 3)。ビニールテープが存在する領域では、対照領域と比較して電流値が平均 50% 程度減少した（60 nA 程度→30 nA 程度）。この結果は、ビニールテープによって電極表面の溶液が制限され、水の電気分解反応が抑制されたためと考えられる。以上の結果から光電気化学顕微鏡をもちいた電気化学イメージの取得に成功した。また、本手法により、試料による電流値の変化を視覚的に捉えることが確認できた。今後は電気化学顕微鏡の分解能向上を目標とする。イメージングの分解能は局所照射光のスポット径に依存するが、現在スポット径の直径 1 mm 程度である。目標とする生体組織のイメージングには 20 μm 程度の分解能が必要であり、現時点で分解能が足りていない。高分解能を達成することで細胞構造や生理現象のイメージングが期待される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

カソーディックルミノフォアを用いるクローズドバイポーラ電極による ドーパミン検出と二次元イメージング

○遠藤彩音，久保田恒喜，井上（安田）久美（山梨大）

Closed Bipolar Electrode with Cathodic Luminophore for Dopamine Detection and Two-Dimensional Imaging
Ayane Endo, Koki Kubota, and Kumi Y. Inoue (Univ. Yamanashi)

１．目的

クローズドバイポーラ電極（cBPE）と電気化学発光（ECL）を組み合わせたバイポーラ電気化学顕微鏡（BEM）は、各電極点へのリード配線が不要のため、高時間空間分解電気化学イメージングが可能である。また、サンプルとルミノフォア溶液が隔離されているため、低侵襲でラベルフリーである特長を持つ。本研究では、カソーディックルミノフォアである *N,N'*-dimethyl-3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdiimide（PDI-CH_3）を用いてBEM による脳内神経伝達物質であるドーパミン（DA）検出および二次元イメージングを行った。PDI-CH_3 は非水溶性で ECL 強度が低いという課題がある。そこで、PDI-CH_3 を練り込む導電性ペーストとして従来のカーボンペースト（CP）から金ペースト（AuP）に変更することで ECL 強度を増大させ、高感度なイメージングを目指した。

２．実験

PDI-CH_3 をカーボンペースト（CP; アセチレンカーボンブラックと流動パラフィンを重量比 1:1 で混合）および AuP（AuRoFUSE, 田中貴金属工業）に練り込み、それぞれ PDI-CP、PDI-AuP とした。これらを直径 1.6 mm のフォルダに詰め、0.2 M $Na_2S_2O_8$ 溶液（PBS を含む）中での ECL 強度を三電極法で比較した。0→−1.0 V の範囲で 50 mV/s で電位を掃引し、リニアスイープボルタモグラムを取得した。また、電極表面で生じる ECL を CMOS カメラで露光時間 500 ms で撮影した。DA 検出のため、カソードを PDI-CP あるいは PDI-AuP として、単一 cBPE 系で ECL をシグナルとする DA 検量線を作成した。二つの溶液槽をそれぞれサンプルセル、ECL セルとし、サンプルセルには 0–500 μM DA 溶液（PBS を含む）を、ECL セルには 0.2 M $Na_2S_2O_8$ 溶液（PBS を含む）を満たした。サンプルセルにはグラッシーカーボン電極を、ECL セルには PDI-CP あるいは PDI-AuP を挿入し、接続することでバイポーラ電極とした。参照電極として Ag/AgCl 電極、駆動電極はいずれも Pt 板とし、ポテンショスタットで駆動電圧を 0.0→1.5 V の範囲で 50 mV/s で掃引し、サイクリックボルタモグラムを取得した。また、電極表面で生じる ECL を CCD カメラで露光時間 100 ms で撮影した。

DA イメージングに向けて、片面に PDI-AuP を充填した cBPE アレイを作製し、ECL 強度の DA 濃度依存性を cBPE アレイ系で確認した。PDI-AuP 充填 cBPE アレイの基板にはガラスキャピラリプレート（孔径 10 μm, 浜松ホトニクス）を用いた。DA イメージングのデモンストレーションとして、PDI-AuP 充填 cBPE アレイを用いて DA 流入イメージングを行った。サンプルセルに PBS 溶液、ECL セルに 0.2 M $Na_2S_2O_8$ 溶液（PBS を含む）を満たした。参照電極として Ag/AgCl 電極、駆動電極はいずれも Pt 板とし、ポテンショスタットで駆動電圧 0.7 V 印加中にサンプルセルに 1 mM DA を 500 μL 流入させて ECL 画像の変化を CCD カメラ（露光時間: 100 ms）により観察した。

３．結果および考察

三電極系の測定では、PDI-AuP は PDI-CP より ECL 強度が高くなった。AuP を用いることで表面プラズモン共鳴効果により ECL 強度が増大したと考えられ、DA の高感度検出の可能性が示された。単一 cBPE 系では、PDI-CP を用いることで 20–500 μM の DA を、PDI-AuP を用いることで 10–500 μM の DA を定量できることが分かった。cBPE アレイ系では PDI-AuP 充填 cBPE アレイを用いて 20–500 μM の DA を定量できることが分かった。この PDI-AuP 充填 cBPE アレイを用いて、Fig. に示すように、DA 溶液流入による濃度変化を高時間空間分解でイメージングすることができた。

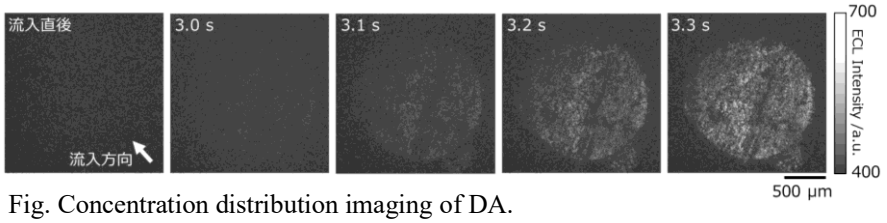


Fig. Concentration distribution imaging of DA.

(1) A. Endo et al., *Electrochemistry,* **92**, 022013 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

in vivo 分析に向けた光ファイバーによる電気化学発光の伝送の検討

○久保田恒喜，鈴木　凜，遠藤彩音，井上（安田）久美（山梨大）

Investigation of optical transmission of electrochemiluminescence by optical fiber for in vivo analysis

Koki Kubota, Rin Suzuki, Ayane Endo, and Kumi Y. Inoue (Univ. Yamanashi)

１．目的

脳内で分泌物質等がどのように放出されるかを可視化することができれば、生命現象の解明や病気の早期発見等に役立つ。これまでに生命現象解明に向けて、自由行動をしている生体の脳内にファイバー状電極を差し込み、pH 変化をイメージングする研究[1]が行われている。脳内の神経伝達物質を in vivo で低侵襲かつ高解像度に可視化するためにファイバー状バイポーラ電極（f-BPE）アレイを脳内に挿入し、電極表面で起こった酸化還元反応を他端で電気化学発光（ECL）として検出できると考えた。これまでに、Iwama らによって f-BPE アレイを用いて、$[Fe(CN)_6]^{3-}$濃度の定量が行えている。一方で、生体の行動が制限されない程度に f-BPE アレイを長く伸ばす必要があるが断線して絶縁する懸念がある。

本研究では課題解決に向け、短い f-BPE アレイであっても電極表面の ECL を光ファイバー（OF）で、伝送できれば断線させることなく BPE 表面を観察できるのではないかと考え基礎検討として ECL を OF でどの程度伝送でき、イメージングにつなげる可能性があるかを調査した。

２．実験

ECL 伝送デバイスの作製：光学グレード OF（Edmond optics 社製, ø750 µm）を 10–50 cm に熱カッターで切断したファイバーおよび OF（Edmond optics 社製, ø250 µm）を 50 cm に切断し 10 本束ねた OF アレイを、回転研磨機で鏡面研磨し、高透レジンを用いてディッシュ（IWAKI 製, ポリスチレン）裏面に固定した。3D プリンターで作製した電極固定用ジグをディッシュに表面に固定し ECL 伝送デバイスを作製した。

3 電極系での ECL 伝送評価：それぞれの長さの OF を固定した伝送デバイスに、ルミノフォア溶液を満たし対極に白金板（2.6 cm×0.7 cm）、作用極にグラッシーカーボン電極（ø3.0 mm）、参照電極に Ag/AgCl（sta. KCl）電極を用いて 0 ~ 1.5 V の範囲で電位を印加し ECL 強度を測定した。

単一 BPE 系での ECL 伝送および$[Fe(CN)_6]^{3-}$の定量：30 cm の OF を固定した伝送デバイスにルミノフォア溶液、サンプルセルに 0–5 mM $K_3[Fe(CN)_6]$を満たし、0 ~ −2.5 V の範囲で電位を印加し ECL 強度を測定した。

BPE アレイ系での ECL 伝送およびイメージング評価：OF アレイで作製した伝送デバイスで、トラックエッチ膜にカーボンペーストを充填した BPE アレイ上の ECL を観察した。次に BPE 表面を絶縁テープで半分被覆し、ECL イメージングを行った。

すべての実験で ECL 強度は、CCD カメラと解析ソフトを用いて求めた。ルミノフォア溶液は、0.1 M KCl を含む 10 mM $[Ru(bpy)_3]Cl_2$/10 mM *N*, *N*-Dimethylethanolamine 水溶液を用いた。

３．結果および考察

3 電極系で電極表面からの ECL を OF で伝送できることが分かった。伝送デバイスの OF 長を変えて ECL を伝送した結果、ECL 強度は多少のばらつきがあったが OF 長との相関はなかった。このことからデバイスの個体差によるばらつきはあるが、長さによる伝送損失の影響がないと考えられる。単一 BPE 系での伝送実験では、ECL 強度の$[Fe(CN)_6]^{3-}$に対する濃度依存性が確認された。このことから、OF を用いる伝送系であっても$[Fe(CN)_6]^{3-}$の定量評価が可能であると考えられる。最後に OF をアレイ状に束ねて、BPE アレイ表面からの ECL 伝送を行う実験では、BPE アレイ表面を半分隠しその表面の ECL を OF アレイで観察した明視野像と ECL 伝送像（図１）から BPE アレイ表面を被覆したことで隠れた面は ECL を示さず、被覆していない面は ECL を示す半陰像を得ることができた。このことから、OF を用いた伝送法により、電極表面の ECL を離れた場所に投影できる可能性があることがわかった。今後、f-BPE アレイを備えたデバイスを作製し、in vivo 分析につなげていきたい。

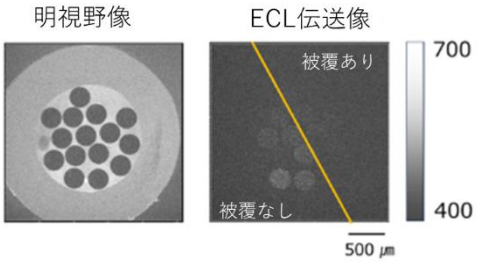


図 1 左) OF アレイの明視野像、
右)アレイ表面の ECL 伝送像

参考文献

[1] Y. Guo et. al., *Biosens. Bioelectron.*, **174** (2021) 112870.
[2] T. Iwama et. al., *Adv. Mater. Technol.*, **7** (2022) 2101066.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低温金属成膜で実現する金属インプリンティング電極

〇竹村　謙信、本村　大成（国立研究開発法人産業総合技術研究所）

Metal imprinting electrodes realized by low-temperature metal deposition.

Kenshin Takemura and Taisei Motomura (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

１．目的

現在のウイルス検査に関わる技術開発は PCR を原理とする遺伝子検査手法を礎とする応用開発に注力されている.具体的には検査プロセスの自動化と信号材料の強化である.これは社会的に PCR がウイルス検査のスタンダードとして認知されたことを表しており,今後未知ウイルスのパンデミックが生じた際に検査体制は遺伝子型の同定から検査薬の構築まで迅速に実施されていく.一方で、ウイルス検査薬の技術成熟はウイルスパンデミックの封じ込めの完全な解法でないことがコロナウイルスのパンデミックで明らかとなった.これは不顕性患者による検査すり抜けが原因である.ウイルスが変異を繰り返すことで不顕性患者も増加し,ウイルスは静かに社会へ広まってしまう.これにより,免疫力の低下した状態の人への感染が生じ,コロナパンデミックのような種々の社会課題を誘発する.これを防ぐためには,不顕性患者の発生が想定されることを環境中のウイルスを検出することで,地域的な感染予防対策を水際で強化することが重要となる.

本研究では電気化学的な測定が可能で,抗体やアプタマーといった捕捉物質を必要としない長期安定性を有するウイルス検出基板の実現を目的とした.

２．実験

ウイルス検査対象として,ノロウイルス様粒子（NoV-LP）を用いた.NoV-LP を吸着させたガラス基板に対して,磁性ミラー型マグネトロンカソード（M3C）を用いて低温でのプラチナ成膜を実施した.このカソードは,プラズマ効果をターゲッ ト材料の上方に効果的に閉じ込めることにより,約 40 ° C での低温スパッタリング成膜を可能にする(1)(2).カソード上の磁石は、ターゲットから放出される加速電子を捕捉し,成膜による加熱を防ぐように設計された.成膜プロセスでは,13.56 MHz で 30 W の高周波電力を印加した.プロセスチャンバーはターボ分子ポンプで排気され,サンプル導入前のベース圧力は 2×10-4 Pa 未満に維持された.アルゴンガスの圧力は 0.13Pa,流量は 10.0sccm に維持した.成膜した Pt 薄膜に対し、ニッケル浴を利用した電鋳を施すことで、ウイルス検出に対応可能な金属厚膜とした. ウイルス検出は NoV-LP を用いて実施した.ウイルス含有溶液を前項で作製した基板上に滴下し,10 分間溶液中で 0.5 V の電圧を印加した.その後 PBS を用いて薄膜を 3 回洗浄し,電気化学インピーダンス測定による電気抵抗値の測定に供した.

３．結果および考察

ウイルス構造を保存した電極とウイルス塗布に使用した平滑ガラスと同様のサンプルに直接低温成膜を実施したサンプルの表面を走査型電子顕微鏡により観察している.結果として,ウイルスを塗布した検体にはおよそ 30-40 nm 程度のポケット状の凹凸が数多く確認できた.平滑膜との構造比較からも,ウイルスから生じていると考えられる.低温成膜は微小なウイルス構造を金属薄膜上に保存することが可能であることが示唆された.実際に作製した検出基板を用いてノロウイルス様粒子の検査を実施すると,ウイルスの電極表面への結合による電気抵抗値の変化が測定された.また,その変化は電極自体を洗浄することで本来の値に戻ったことから,本検出基板がウイルスを補足していることが示唆された.低温成膜とバイオ試料を組み合わせることで一定度の選択性を有するウイルス検出用電極の作製が可能となる。

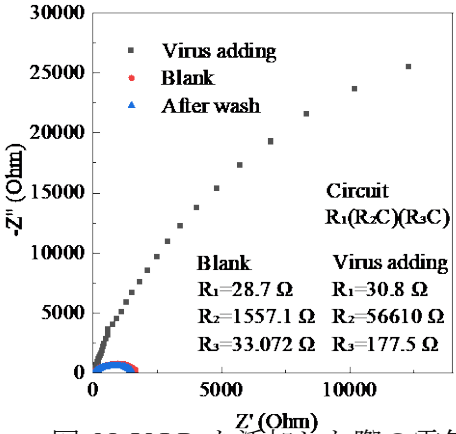


図 NoV-LP を添加した際の電気抵抗値の変化と洗浄による電気抵抗値の回復。

(1)Motomura, T., Tabaru, T., Magnetron sputtering cathode for low power density operation. AIP Adv. 2017, 7, 12

(2)Motomura, T., Tabaru, T., Uehara, M., Fujio, Y., Okuyama, T., Low-temperature AlN film deposition using magnetic mirror-type magnetron cathode for low gas pressure operation. J. Vac. Sci. Technol. B 2020, 38, 032205.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学３

座長:池袋 一典(東京農工大学)

主催：生物工学研究会

15:00 ~ 15:15

[S5_1_08(学生講演)]

低ダメージ金成膜を活用した分子形状保存電極の作製による女性ホルモンの選択的検出

〇祖山 福人[1,2]、竹村 謙信[1]、梅木 辰也[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 佐賀大学)

15:15 ~ 15:30

[S5_1_09(学生講演)]

連続乳酸計測を目指した乳酸酸化酵素電極の設計

〇大栗 由希[1] (1. 筑波大学)

15:30 ~ 15:45

[S5_1_10(学生講演)]

[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化微小電極を電気化学プローブとしたシトクロムc_3の分子内電子移動の指向性測定

〇山本 大地[1]、池田 琉人[1]、下古立 晋[1]、朝倉 則行[1] (1. 東京科学大学)

15:45 ~ 16:00

[S5_1_11(学生講演)]

The facilitated ion transport of potassium ion across the bilayer lipid membrane in the presence of triiodide ion

〇荘 葦白[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] (1. 京都大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

低ダメージ金成膜を活用した分子形状保存電極の作製による女性ホルモンの選択的検出

○祖山福人[1,2]，竹村謙信[1]，梅木辰也[2]（産総研[1]，佐賀大[2]）

Selective detection of female hormones by fabrication of molecular shape-preserving electrodes using low-damage gold deposition

Fukuto Soyama,[1,2] Kenshin Takemura,[1] and Tatsuya Umecky[2] (AIST,[1] SAGA Univ.[2])

１．目的

プロゲステロンは卵巣の黄体で産生される女性ホルモンであり、月経周期や妊娠の成立に重要な役割を果たす。その欠乏は黄体機能不全や多能法制卵巣症候群など不妊症の原因となり、過剰分泌は月経前症候群による精神的不安定を引き起こす可能性がある[1]。したがって、プロゲステロン濃度の定量化は妊娠や健康状態の指標として重要であり、さらに家畜繁殖のモニタリングや環境汚染物質としてのレベル管理にも必要とされる。従来のプロゲステロン検出には、クロマトグラフィーが広く用いられている。クロマトグラフィーは高い分離脳と感度を持ち定性・定量分析が可能だが、試料調製が煩雑である。代替となる方法として、電気化学バイオセンサーが注目されており、迅速性、携帯性、コストパフォーマンスの面で優れているが、一般に抗体や酵素を利用するため、コストが高いことや保存状態に依存し、普及性に問題がある。分子インプリント・ポリマー(MIP)技術を利用した電極は、標的物質を模倣する空間を形成する技術であり、抗体を使用せずに高感度な物質検出が可能である[2]。しかし、MIP の合成過程や洗浄工程が複雑であり、再利用性には限界がある。そこで本研究では、金属蒸着法による電極作製に着目した。従来の蒸着法では、高温・高圧が必要で、生体材料への成膜には不向きであったが、低温成膜が可能なマグネトロンスパッタリングを採用することで、プロゲステロンの分子構造を模倣した電極作製を目指した。

２．実験

プロゲステロン溶液(100%エタノール)をガラス基板上に滴下乾燥させ、マグネトロンスパッタリングで金を蒸着した。その後、Au 薄膜上に Ni を電着して分子形状を保持した電極を作製した。電気化学測定は、0.1% エタノール含有 PBS でプロゲステロンを段階希釈した溶液で行った。SWV, CV の測定後に、インピーダンスを測定し、回路モデルで解析した。そのほかのホルモンも同様に測定した。

３．結果および考察

Au 薄膜に Ni 層を厚膜化する前後の SEM では、Au 薄膜がナノ粒子構造を形成し、Ni 電着により耐久性のある電極構造が構築されていた。AFM では、Ni 厚膜化後の Au 表面の凹凸が±5 nm と滑らかで、SEM 結果とも一致していた。AFM データを用いた 3D・2D 画像解析では、表面の凹凸が原子間距離程度の 0.1−0.3 nm と確認され、分子吸着が可能な部位の存在が明らかになった。これにより、Au 表面の特性を利用したプロゲステロンの定量・選択的検出の可能性が示唆された。PBS 中で 100 サイクルの CV 測定を行い、サイクル間の変化がないことから、P4AuEL の高い安定性と耐久性が確認された。Fig. 1 に示した 0 M から 10 μM の濃度範囲での EIS 測定の結果、濃度依存的に抵抗の上昇が見られた。また、CV 測定ではプロゲステロン濃度の増加に伴い Au 電極の特性ピーク電流が減少した。この減少はプロゲステロン吸着による電荷移動の阻害と関連し、電極表面が抗体のような役割を果たすことが示唆された。AuEL の EIS 測定は抵抗変化がほぼ見られなかったが、P4AuEL ではプロゲステロン濃度に比例した抵抗増加が観察され（相関係数 0.997）、電極表面へのプロゲステロン吸着を示唆した。類似構造のホルモンでは抵抗変化が最小限であり、P4AuEL 表面がプロゲステロンに選択的かつ強い相互作用を持つことが確認された。

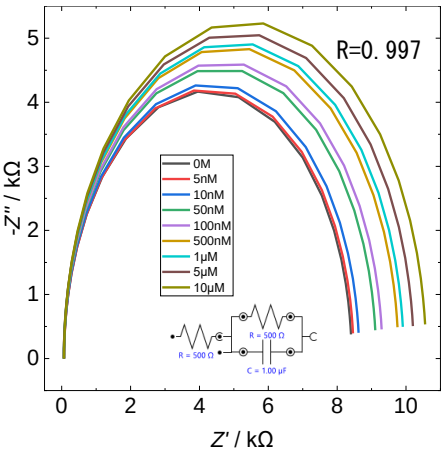


Fig.1 Impedance measurements between 0–10 μM progesterone in P4AuEL.

参考文献

[1] Taraborrelli, S. *Acta Obstet Gynecol Scand* **2015**, *94*, 8-16. [2] Qasim, S et al. *Mikrochim Acta* **2022**, *189*, 174.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

連続乳酸計測を目指した乳酸酸化酵素電極の設計

○大栗　由希[1,2]，Chloe Aymard[2]，辻村　清也[1]，Abdelkader Zebda[2]（筑波大学[1]，グルノーブルアルプ大学 TIMC 研究所[2]）

Design of lactate biosensor for long terms continuous measurement

Yuki Oguri[1,2], Chloe Aymard[2], S. Tsujimura[1], Abdelkader Zebda[2] (University of Tsukuba[1], Université Grenoble Alpes TIMC laboratory[2])

1. Purpose

Enzymatic electrochemical biosensors are widely used due to their high sensitivity, rapid response, cost-effectiveness, and ease of use. Lactate biosensors play a crucial role in health monitoring by detecting exercise-induced lactate levels, aiding athletes in optimizing training and recovery by measuring lactate concentrations in blood or sweat.

Lactate oxidase (LOx) catalyzes the oxidation of lactate in the presence of oxygen, generating hydrogen peroxide (H_2O_2) as a product. [1] In first-generation biosensors, H_2O_2 is detected via oxidation; however, this requires a high working potential, leading to interference from other electroactive molecules such as ascorbic acid and uric acid. To reduce the working potential, electrochemical mediators such as Prussian Blue (PB) have been employed. In this approach, PB facilitates the electrochemical reduction of H_2O_2 at a low potential, effectively minimizing interference. [2]

2. Experiment

PB-modified electrodes were fabricated by electrodepositing ferricyanide onto gold, carbon, platinum, and graphene carbon screen printed electrodes. The electrodeposition conditions were optimized, and the performance of the electrodes for H_2O_2 detection was characterized using chronoamperometry (CA) at 0V vs. Ag/AgCl. Subsequently, a lactate biosensor was developed by entrapping LOx into a chitosan membrane and immobilizing it on the surface of these PB-modified electrodes. The H_2O_2 produced by LOx in the presence of lactate was detected via electrochemical reduction at -0.1V vs. Ag/AgCl. The stability of the lactate biosensor was evaluated by storing the sensors under dry conditions and performing CA measurements weekly for 12 weeks.

Metal-organic frameworks (MOFs) were incorporated into the lactate biosensor design by forming a biomaterial coating. Due to their framework structure, MOFs provide an exceptionally high surface area and numerous active sites, allowing for a more extensive linear response range. The performance of the biosensors was evaluated using CA at -0.1V vs. Ag/AgCl, and their stability was assessed over four weeks under dry storage conditions.

3. Result and discussion

Optimization of PB electrodeposition revealed that using 1 mM ferricyanide at pH 4.0 resulted in the highest sensitivity for H_2O_2 detection. Among the tested electrodes, PB-modified gold electrodes exhibited the highest sensitivity. However, PB-modified carbon electrodes demonstrated greater stability over four weeks, with a 34% signal loss compared to a 48% loss observed in PB-modified gold electrodes.

Lactate biosensors fabricated using PB-modified electrodes exhibited enzymatic activity and remained functional after three months of storage (Fig. 1). However, these biosensors could detect lactate only within a concentration range of 0.25–1 mM, which is unsuitable for measuring physiological lactate levels (10–50 mM).

To overcome this limitation, MOFs were integrated into biosensor fabrication, successfully extending the lactate detection range. The modified biosensors enabled electrochemical detection of lactate at -0.1V vs. Ag/AgCl, with an improved linear response range extending beyond 16 mM (Fig. 2). Furthermore, lactate biosensors incorporating MOFs retained activity and remained stable after four weeks of storage.

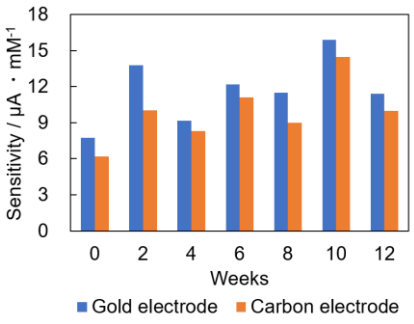


Fig.1 Stability of lactate biosensor fabricated onto PB electrode

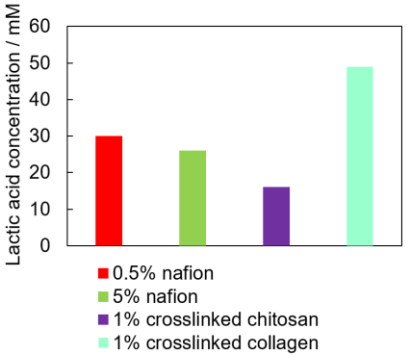


Fig.2 Saturated concentration (mM) of lactate biosensors fabricated with MOF covered by 0.5 % nafion, 5% nafion, 1% crosslinked chitosan, 1% crosslinked collagen

(1) Jia. W, et al., Anal. Chem. 2013, 85, 14, 6553–6560
(2) Vuslat B. Juska, et al., Sensors, 2020, 20, 6013

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化微小電極を電気化学プローブとした シトクロム c_3 の分子内電子移動の指向性測定

○山本大地 [1]，池田琉人 [1]，下古立晋 [1]，朝倉則行 [1]（東京科学大学 [1]）

Directional electron transfer of Cytochrome c_3 monitored by [NiFe] Hydrogenase immobilized tip electrode
Taichi Yamamoto,[1] Ruto Ikeda,[1] Shin Shimofurutachi,[1] and Noriyuki Asakura[1] (Institute of Science Tokyo [1])

1．目的

シトクロム c_3 は分子内に 4 つのヘムを有し，各ヘムの酸化還元電位に応じた分子内電子移動が進行することにより，電子移動の調節機能を有している．特に，電子伝達のパートナーとの分子間電子移動において，電子を受容するヘムと電子を供与するヘムが異なり，分子全体として電子の入口から出口への決まった電子の流れ方，すなわち電子移動の指向性があると考えられる．

本研究の目的は，シトクロム c_3 の電子受容ヘムと電子供与ヘムを特定し，分子全体の電子移動の流れを明らかにすることである．これを調べる手法として，シトクロム c_3 の電子伝達パートナーである[NiFe]ヒドロゲナーゼを電子移動検出用のデバイスとして利用した．Fig.1 に示すようにシトクロム c_3 を均一配向で固定化し，そこへ[NiFe]ヒドロゲナーゼ固定化電極を接近させた．シトクロム c_3 と[NiFe]ヒドロゲナーゼの 1 分子同士を直接接触させた状態での分子間電子移動反応の方向を測定できれば，シトクロム c_3 の電子の出入り口となるヘムが特定され，指向性が明らかにできると考えた．

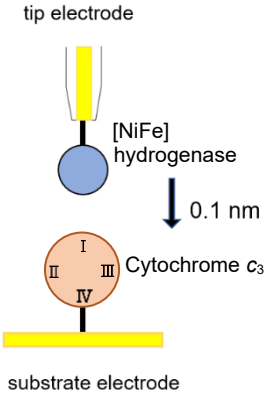


Fig.1 Schematic representation of tip electrode and substrate electrode (Heme IV-oriented).

2．実験

シトクロム c_3 を固定化した基盤金電極に，[NiFe]ヒドロゲナーゼを固定化した微小金電極を 0.1 nm 刻みで接近させ，[NiFe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の 1 分子同士を接触させた．シトクロム c_3 は，Heme IV配向基盤金電極および Heme I配向基盤金電極をそれぞれ調製した．Heme IV配向基盤金電極では，Fig.1 に示すように Heme IVが電極側，Heme Iが溶液側である．Heme Iと Heme IVは向かい合っているので，Heme I配向基盤金電極は逆の配向となる．[NiFe]ヒドロゲナーゼは活性点を電極に直接固定化したので，電子の出入り口である遠位[4Fe-4S]クラスターが溶液側に露出され，シトクロム c_3 と接触する部位になる．したがって，Heme I配向基盤金電極では，Heme IVと遠位[4Fe-4S]クラスターが接触し，一方，Heme IV配向基盤金電極では，Heme Iと遠位[4Fe-4S]クラスターが接触する．それぞれの接触状態で微小金電極のサイクリックボルタンメトリーを行い，[NiFe]ヒドロゲナーゼとシトクロム c_3 の分子間電子移動を測定した．

3．結果および考察

Fig.2(a)は，シトクロムc_3のHeme Iとヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラスターが接触している場合のボルタモグラムである．基盤金電極には0.14 Vの電位を印加し，シトクロムc_3が酸化型に保持されている．−0.16 V付近からカソード電流値の増加が見られた．−0.16 Vはヒドロゲナーゼの活性点である[Ni-Fe]クラスターの酸化還元電位であることから，[Ni-Fe]クラスター，遠位[4Fe-4S]クラスター，Heme I，Heme IVの順に電子移動が進行したことがわかった．このことからHeme Iが電子受容していることが明らかとなった．

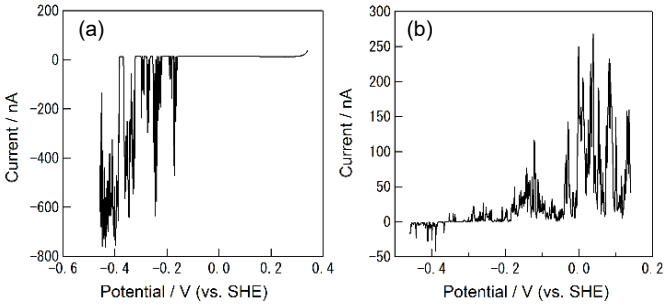


Fig.2 Cyclic voltammograms of tip gold electrode (a) at 0.14 V of Heme IV-oriented substrate electrode and (b) at −0.36 V of Heme I-oriented substrate electrode.

Fig.2(b)は，シトクロムc_3のHeme IVとヒドロゲナーゼの遠位[4Fe-4S]クラスターが接触している場合のボルタモグラムである．基盤金電極には−0.36 Vの電位を印加し，シトクロムc_3が還元型に保持されている．−0.16 V付近でアノード電流値の増加が見られた．このことから，Fig.2(a)での測定とは逆に，Heme I，Heme IV，遠位[4Fe-4S]クラスター，[Ni-Fe]クラスターの順に電子移動が進行したことがわかり，Heme IVが電子供与することが明らかとなった．

以上のことから，シトクロム c_3 の電子の指向性は，Heme Iから Heme IVであることが明らかとなった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

The facilitated transport of potassium ion across the bilayer lipid membrane in the presence of triiodide ion

○荘 葦白 [1]、宋和 慶盛 [1]、北隅 優希 [1]、白井 理 [1]（京大院 [1]）
Weipai Chuang, [1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi, [1] and Osamu Shirai [1] (Kyoto Univ. [1])

1. Introduction

Bilayer lipid membranes (BLMs) are popular materials for evaluating the physicochemical properties of a specific compound such as transporters and membrane-bound enzymes.[1,2] In particular, electrochemical measurements on the ion transport across BLMs containing a target transporter have been frequently conducted until now. The use of BLMs can inhibit the unpredictable influence of other coexisting biological substances and can focus on the specific ion transport.

I^- and I_3^- usually exist in the natural environment, and it is well known that I_3^- is much more hydrophobic than I^-. Both of I^- and I_3^- play a crucial role in human physiological activities and can be applied to various medical treatments such as synthesis of medicine, antibiotic, etc. The research of iodine can benefit various diseases, especially thyroid-related disease. In this study, the mechanism of how I_3^- influences the ion transport across BLMs is elucidated.

2. Experimental

Two chambers were filled with the electrolyte solution (0.1 M KI) and separated by a track-etched membrane (TM). The BLM forming solution was prepared by dissolving 100 mg lecithin and 25 mg cholesterol with 5 ml of *n*-decane. Apertures of the TM were impregnated with the BLM forming solution, and BLMs were spontaneously formed within the apertures. The standard aqueous solution containing I_3^- was prepared by dissolving 0.1 M I_2 in the 1 M KI aqueous solution, because I_2 was completely converted to I_3^- in the presence of sufficient I^-.

3. Results and Discussion

Figure 1 shows normal pulse voltammograms (NPVs) across BLMs between W1 and W2 containing 0.1 M KI. When 200 mV was applied as the membrane potential, the ion-transport current was measured at 0.2 ± 0.1 nA in the absence of I_3^-. In the presence of not only KI but also I_3^-, the ion-transport current drastically increased. When 200 mV was applied as the membrane potential in the presence of 5 μM I_3^- in W1 and W2, the ion-transport current was measured at 35 ± 2 nA. In the presence of 50 μM I_3^- in W1 and W2, the ion-transport current at 200 mV was measured to be 70 ± 20 nA. Even though the concentration of I_3^- in W1 and W2 was very low, the increase of ion-transport current was obviously huge.

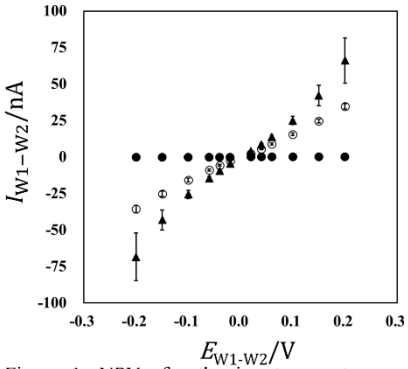


Figure 1. NPVs for the ion transport across BLMs in the TM between W1 and W2 containing 0.1 M KI aqueous solution in the absence of I_3^- (●) and in the presence of 5 (○) and 50 (▲) μM I_3^-.

The facilitation of ion transport was elucidated by evaluating the change of permeabilities of K^+ and I^- (P_{K+}, P_{I-}) in the absence and presence of I_3^-. The ratio of permeability of K^+ to I^- (α) across BLMs can be measured based on the shift of the zero-current potential ($E_{W1-W2,i=0}$) when the concentration of KI in W1 is different from that in W2.[3] Figure 2 shows the change in the α value when the concentration of I_3^- increased. The α value quickly increased after adding I_3^- to W1 and W2. However, the value reaches a plateau above 25 μM of I_3^- concentration. In the absence of I_3^-, the α value was estimated at 0.12 ± 0.08. P_{I-} is almost 8 times higher than P_{K+}. In the presence of I_3^- of 50 μM, the α value was estimated at 8 ± 3. It means that P_{K+} became about 8 times higher than P_{I-}. We can roughly conclude that, owing to the facilitated transport of K^+ by I_3^-, the ion transport of K^+ become about 64 times higher than the original K^+ transport. Figure 3 shows the scheme of how I_3^- facilitate the ion transport of K^+ across BLM. I_3^- forms a complex with K^+ inside the BLMs, and I_3^- serves as a carrier of K^+ within the BLMs.

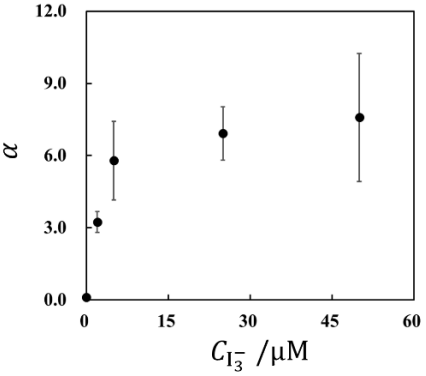


Figure 2. Relationship between the estimated α value and the concentration of I_3^- in W1 and W2.

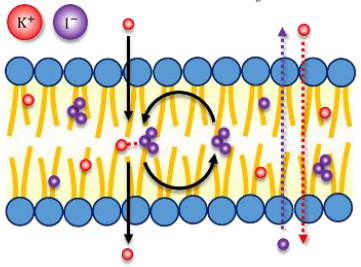


Figure 3. Overview of how I_3^- facilitates K^+ transport across the BLM.

(1) K. Kimura, O. Shirai, Y. Kitazumi, and K. Kano, *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 131-136 (2016).
(2) O. Shirai, T. Ohnuki, Y. Kitazumi, and K. Kano, *Electroanalysis*, **25** 1823-1826 (2013).
(3) W. Chuang, K. Sowa, Y. Kitazumi, and O. Shirai, *Electrochim. Acta*, **497**, 144488 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学４

座長:津川 若子(東京農工大学)

主催：生物工学研究会

16:00 ~ 16:15

[S5_1_12(学生講演)]

ペプチド修飾グラフェンFETセンサによるエクソソームの検出

〇鳥海 航生[1]、齊藤 彰吾[1]、大河内 美奈[1] (1. 東京科学大学)

16:15 ~ 16:30

[S5_1_13(一般講演)]

Multifunctional Magnetic Carbon Nanotubes for Dual miRNA Detection: A Chemiluminescence Resonance Energy Transfer Approach

〇劉 繼賢[1]、Pravanjan Malla[1]、Selvaganapathy Ganesan[1] (1. 長庚大學 Chang Gung University)

16:30 ~ 16:45

[S5_1_14(一般講演)]

マイクロロッドの電気回転速度に基づくマイクロRNAの非標識分析法の開発

〇鈴木 雅登[1,2]、松本 誠聡[1]、磯﨑 勇志[1,2]、安川 智之[1,2] (1. 兵庫県立大学　大学院理学研究科、2. 兵庫県立大学　先端医療工学研究所)

16:45 ~ 17:00

[S5_1_15(学生講演)]

iPS細胞特異的miRNAによるメラノーマ転移抑制機構の解析

〇片山 乃天[1]、中野 美怜[1]、斉藤 美佳子[1] (1. 東京農工大学大学院工学府生命工学専攻)

©公益社団法人電気化学会

ペプチド修飾グラフェン FET センサによるエクソソームの検出

○鳥海航生[1]，齊藤彰吾[1]，大河内美奈[1]（東京科学大学[1]）

Detection of Exosomes by Peptide-Modified Graphene FET Sensor
Koki Toriumi,[1] Shogo Saito,[1] and Mina Okochi[1] (Science Tokyo.[1])

１．目的

エクソソームは，細胞が後期エンドソームから血中等の細胞外に分泌する，サイズ 30~150 nm 程度の細胞外小胞の一種である[1]．エクソソーム内には RNA やタンパク質が含まれており，分泌する細胞ごとに構造や内容物が異なることが明らかになっている[2]．そのため，がん細胞由来のエクソソームを検出し，その構造を解析することによりがんの発見につながる可能性がある．現在使われているエクソソーム解析法としてウェスタンプロット法やナノフローサイトメトリーなどがあるが，大部分はラベルフリーではなく，結果が出るまでに時間がかかり，複雑な処理手順が必要である．そこで本研究では，ラベルフリーで高感度かつ迅速なシグナル応答を得ることができるグラフェン電界効果トランジスタ（GFET）センサに着目し，エクソソーム検出を行う．GFET センサはグラフェン膜の表面電荷の変化を検出するため，分子を超高感度でセンシング可能であるが，電荷をもつ分子であれば非特異に応答してしまうため，非特異的な応答を防ぐ標的分子に結合するセンサプローブが必須である．ここでは，エクソソーム表在性タンパク質と相互作用するタンパクから探索された，エクソソーム結合性ペプチド[3]をプローブとして選択し，これを GFET センサに修飾することで，がん細胞由来エクソソームをセンシングすることを目的とした．

２．実験

エクソソームの回収方法は，MDA-MB-231 細胞を，エクソソーム除去血清を含有する培養液中で 72 h 培養したのちに，培養上清から一般的な遠心分離法を用いて回収した．具体的には，上清を 2000×g, 10 min で遠心分離後，200 nm フィルターを通すことで細胞片を取り除いた．さらに，110,000×g, 80 min で超遠心を行うことでエクソソーム画分を得た．最後に，溶液を PBS に置き換え 110,000×g, 80 min で超遠心することでエクソソームを洗浄した．回収したエクソソームは BCA アッセイにより濃度を測定した．センサへのペプチド修飾は，エクソソーム結合性ペプチドとグラフェン結合性ペプチド[4]を連結した二機能性ペプチドを使用した．グラフェン膜が張られたセンサチップ上に二機能性ペプチド水溶液 500 nM を 60 µL，水滴が表面を覆うように滴下し，1 時間静置することで FET 上にペプチドを修飾した．修飾後，センサ上の液滴を PB で置換し，そこにエクソソーム懸濁液を濃度調整し滴下した．

３．結果および考察

遠心分離によって得られたエクソソームは，動的光散乱法により粒径 50~150nm の画分であることを確認した GFET センサへのペプチド修飾は AFM 画像とグラフェン表面の伝達特性より評価した．GFET センサでのエクソソーム検出は，MDA-MB-231 細胞由来エクソソームに加え市販の健常細胞由来エクソソームを用いて行った(Fig. 1)．また，それぞれ 10 ng/mL～10 µg/mL での濃度別検出も実施した．その結果，MDA-MB-231 由来エクソソームは健常細胞エクソソームと比べ濃度換算で 10 倍程度の応答を示した．MDA-MB-231 由来のエクソソームと，健常細胞由来エクソソームの差は表面プラズモン共鳴を用いたペプチドの結合試験との結果と一致している．これらの結果は，GFET を用いたセンシングによって，異なる細胞由来のエクソソームを高感度に検出できる可能性を示しており，乳がん細胞である MDA-MB-231 由来のエクソソームを選択的に検出できる可能性を示している．

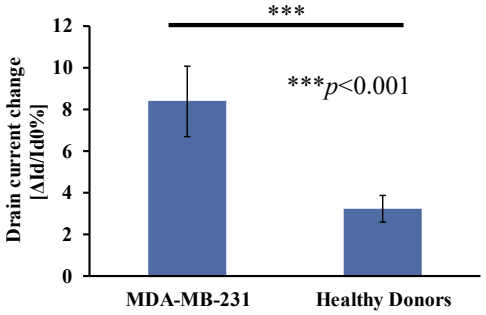


Fig.1. Exosome binding peptide-modified GFET sensor responses.
Drain current change of exosome from MDA-MB-231 and healthy donors at 10 µg/mL protein concentration. n = 6 (Mean ± SD).

(1) Théry, C. *et al. Nat. Rev. Immunol.* 9, 581 (2009) (2014).
(2) Sun, D. *et al. Adv. Drug. Deliver. Rev, 65*, 342 (2013)
(3) Suwatthanarak, T. *et al. Lab Chip,* 21, 597(2021)
(4) Li, P. *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces* 11(23), 20670 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Multifunctional Magnetic Carbon Nanotubes for Dual miRNA Detection: A Chemiluminescence Resonance Energy Transfer Approach

Chi-Hsien Liu[1], Pravanjan Malla[1], Selvaganapathy Ganesan[2] (Depart Chemical Materials Engineering, Chang Gung Univ., Taiwan[1], Department Chemistry, Vellore Institute of Technology, Vellore, India[2])

Purpose

Electrochemiluminescence (ECL) generates luminescence on the electrode surface through electrochemical reactions using co-reactants like luminol. The process allows precise control of reaction timing via applied voltage, improving luminescence efficiency and detection selectivity. MicroRNA-21 and miRNA-183 have been identified as cancer-promoting oncomiRs, highlighting the research and application potential of developing rapid methods for simultaneous detection of these two miRNA targets. We have designed and synthesized multifunctional magnetic carbon nanotubes (MCNTs) for simultaneous ECL detection of two miRNAs.

Methods

ECL assay was conducted using the labeled MCNTs and the commercial ECL device (SpectroECL). The silicon photodiode collects the ECL signal in the range of (340–1100 nm). The ECL solution contained 10 µL of luminol (10 mM), 2.5 µL of HRP (100x), and 2.5 µL of H_2O_2. The amount of 5 µL of MCNT/Cp/miR/Dp-AF/PB was mixed with the ECL solution on the SPCE for ECL measurement. The external magnet was utilized to concentrate the MCNT on the electrode surface for the ECL analysis.

Results and Discussion

The luminol oxidation, triggered by differential pulse voltammetry, serves as the luminescent source, emitting chemiluminescence at 425 nm. Pacific Blue (PB) functions as the energy acceptor, with excitation/emission wavelengths at 410/455 nm, absorbing energy at 410 nm and emitting at 460 nm. Similarly, Alexa Fluor (ALF) serves as another energy acceptor, absorbing energy at 434 nm and emitting at 530 nm (**Fig. 1**). The efficiency of chemiluminescence resonance energy transfer (CRET) depends on the overlap between the emission spectrum of the donor and the absorption spectrum of the acceptor. The MCNT surface is modified with two Cp sequences, Cp-21-ALF and Cp-183-PB, for capturing the two miRNA targets. Fluorescently labeled probes specifically bind to complementary target miRNA sequences on the MCNT, emitting specific fluorescence signals through the CRET process initiated by luminol oxidation. PB and ALF are labeled on two detection probes, emitting fluorescence at 460 nm and 530 nm, respectively, enabling simultaneous detection of miRNA-183 and miRNA-21 within one minute. When tested with human serum samples, the ECL biosensor demonstrates exceptional analytical performance, particularly in terms of selectivity and stability. The detection limits in human serum were found to be 0.49 fM for miRNA-183 and 0.38 fM for miRNA-21. Notably, the assay is rapid, requiring only 30 min for detection, and it needs only 0.1 mL of serum sample for one quantitative measurement. The developed ECL sensor also exhibited good storage stability and reproducibility over up to 10 weeks. This highly sensitive ECL biosensor provides a promising approach for rapid dual-target analysis in on-site diagnostics and point-of-care testing [1].

Reference (1) C. H. Liu, P. Malla, W. C. Wu, S. Ganesan, *Sensors Actuators B*, **424**, 136876 (2025), https://doi.org/10.1016/j.snb.2024.136876

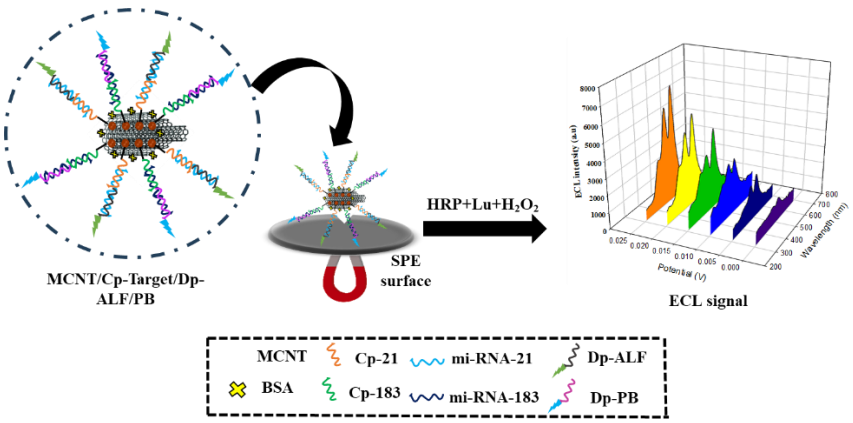


Fig. 1 Schematic illustration of ECL biosensor fabrication for simultaneous sensing of miRNA-21 and miRNA-183 using chemiluminescence resonance energy transfer (CRET)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロロッドの電気回転速度に基づくマイクロ RNA の非標識分析法の開発

○鈴木 雅登[1,2]，松本 誠聡[1]，磯﨑 勇志[1,2]，安川 智之[1,2]（兵庫県大院理[1]，兵庫県大先端医工研[2]）

Non-Labeled Biosensor for MicroRNA Based on Electrorotation of Peptide Nucleic Acid-Modified Micro-Rods
Masato Suzuki,[1,2] Misato Matsumoto,[1] Yushi Isozaki,[1,2] and Tomoyuki Yasukawa[1,2]
(Grad. Sch. Sci., Univ. of Hyogo,[1] Adv. Med. Eng. Res. Inst., Univ. of Hyogo.[2])

１．目的

回転電場に曝された粒子は分極し，回転電場との静電相互作用の結果，その場で回転する（電気回転現象）．回転力の大きさは対象粒子表面の電気特性に依存する．電気回転計測は回転速度の計測だけで粒子表面の電気特性を評価できる簡便な方法である．そこで本研究では粒子の電気回転現象を利用した標識不要なバイオセンサを開発した．ペプチド核酸(PNA)をガラス製棒状粒子(Rod)表面に固定化し，標的マイクロ RNA(miRNA)の捕捉に由来した表面導電率の増加を電気回転速度の増加として検出した．

２．実験

電気回転に 3 次元グリッド電極デバイスを用いた．本デバイスは 2 枚のくし型電極(くし幅：35 μm，くし間：70 μm，本数：40 本)を 60 μm のスペーサーを介してくしが直交するように貼り合わせた構造である．1 つのグリッドを構成する 4 本の電極にそれぞれ位相を 90°ずつずらした交流電圧を印加し，デバイスの有する 1,521 グリッドのそれぞれに回転電場を誘起させた（Fig. 1）．Rod 表面に架橋剤を介して，チオール化 1 本鎖 PNA を修飾した．PNA 修飾 Rod に標的 miRNA*を 60 分間反応させたのち電気回転速度を測定した(印加電圧：10 Vpp、印加周波数：100 kHz).
*5’-UACCCUGUAGAACCGAAUUUGUG-3’

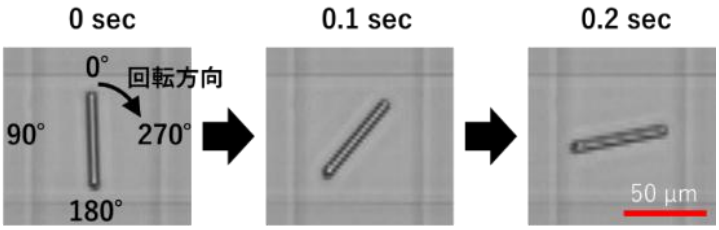


Figure 1. Microscopic images of the rotating micro-rod in the micro-grid electrode device.

３．結果および考察

電極デバイスへの電圧印加によって Rod は各グリッドの中心で回転電場と同じ方向に回転した(Fig. 1)．標的 miRNA を反応させた Rod の電気回転速度を Fig. 2A に示した．PNA 修飾 Rod への標的 miRNA の反応によって電気回転速度が増加した．miRNA 濃度が上昇するにつれて電気回転速度が増加した．これは標的 miRNA の結合により Rod の表面導電率が増加したためと考えられ、標的 miRNA を定量的に検出可能であることを示している．また、標的 miRNA と 1 塩基分配列が異なる miRNA を反応させた Rod では回転速度はほぼ増加しなかった (Fig. 2B)．これは標的 miRNA の選択的検出を示す．以上より，粒子の電気回転速度をアウトプットとして対象物質を非標識に検出するシステムの構築に成功した．

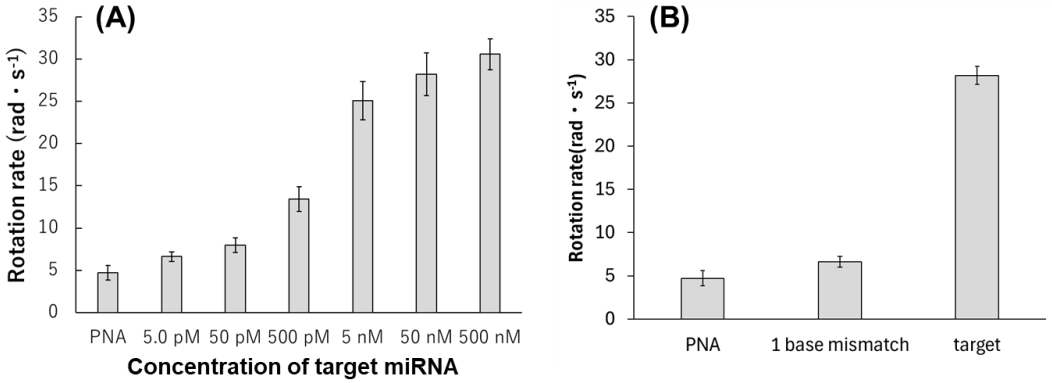


Figure 2. Detection of target microRNA based on the electrorotation rate. The rods were rotated by applying an AC voltage of 10 Vpp and 100 kHz. (A) The average rotation rate of the micro-rods reacted with target microRNA at various concentrations. (B) The comparison of the rod’s rotation rate reacted with target and off-target miRNA.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

iPS 細胞特異的 miRNA によるメラノーマ転移抑制機構の解析

○片山乃天，中野美怜，斉藤美佳子（東農工大・工・生命工学）

Analysis of the suppression mechanism of melanoma metastasis by iPS cell-specific miRNAs
Noa Katayama, Misato Nakano, and Mikako Saito (Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

１．目的

低分化性がん細胞由来の細胞外小胞（EVs）が、通説を覆してがん転移抑制効果を示すことが報告されたことから、さらに低分化性の人工多能性幹細胞（iPS 細胞）に注目し、その結果 iPS-EVs がさらに大きな転移効果を示すことが示されている (1)。すなわち、免疫細胞の関与を示唆する結果であり、その作用メカニズム解析が課題となっている。既に、インビトロ実験によって、マクロファージが主たる役割を果たしていると推定している。本研究は、マクロファージ培養細胞 J774.1 を用いたインビトロ実験系により、iPS-EVs が J774.1 の貪食機能に及ぼす効果を解析するとともに、抗腫瘍性能に関わる分子機構解明の観点から、iPS-EVs 内で顕著に変動した miRNAs の予測、その下流の標的遺伝子の予測、さらにマクロファージマーカーの発現動態解析を行うことを目的している。

２．実験

J774.1 の貪食活性の評価

iPS-EVs を PKH26 で蛍光標識し、マウスマクロファージ J774.1 細胞に添加した。その後、蛍光ラテックスビーズを添加し FACS によりビーズを取り込んだ細胞の割合を解析した。

EVs 内 miRNAs シーケンシング

転移促進効果を示したマウスメラノーマ細胞株由来の EVs と iPS-EVs 間で miRNAs ディファレンシャル発現解析を行い、iPS-EVs で有意に発現変動した miRNAs を分析し、それらが J774.1 細胞の表現型の分極に与える影響を調査した。

miRNAs の標的遺伝子の発現解析

発現が変動した miRNA について標的遺伝子の調査を行い、マクロファージ内で応答するシグナリングの予測を行った。

３．結果および考察

iPS-EVs を取り込んだことによって J774.1 細胞の貪食活性が促進された。これより、転移抑制メカニズムにはマクロファージの貪食活性促進が関与していることが示唆された (Fig. 1)。 また、miRNA シークエンス解析によって、iPS-EVs 内で miR-323-3p および miR-466f-3p の発現が上昇することが示された。特に miR-466f-3p は J774.1 細胞の M1 分極化の促進および M2 分極化の抑制に関与することが示唆された。さらに、Targetscan により、免疫系の調節に関与するシグナリング中に存在する標的遺伝子が複数予測された。

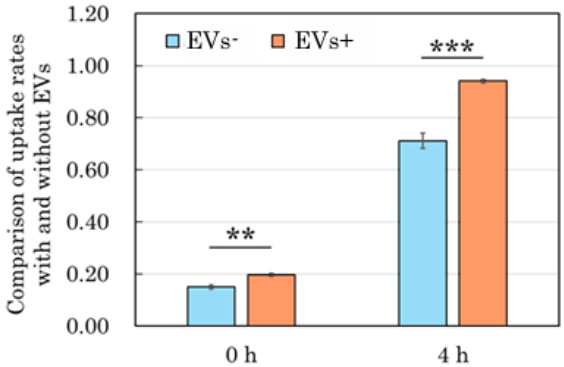


Fig. 1 EVs による貪食活性への影響
(mean±SD, 0 h EVs- (n=2), 0 h EVs+, 4h EVs-, 4 h EVs+ (n=3), **p<0.01, ***p<0.001)

(1) Celine Swee May Khoo, Takuya Henmi, Mikako Saito, *Int J Mol Sci*, **24**(24):17206 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学５

座長:井上 久美(山梨大学)

主催：生物工学研究会

17:00 ~ 17:15

[S5_1_16(学生講演)]

アルツハイマー病の早期診断に向けたNeurofilament light chain結合アプタマーの開発

〇松元 美優[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学大学院)

17:15 ~ 17:30

[S5_1_17(学生講演)]

免疫細胞による単一がん細胞殺活性評価法の開発

〇田村 明日香[1]、片山 乃天[1]、斉藤 美佳子[1] (1. 東京農工大学大学院工学府生命工学専攻)

17:30 ~ 17:45

[S5_1_18(学生講演)]

植物保護細菌の増殖活性及び膜電位変化への電気刺激の影響評価

〇上田 陸[1]、松本 大空[1]、花村 優奈[1]、長峯 邦明[1] (1. 山形大学)

17:45 ~ 18:00

[S5_1_19(一般講演)]

オジギソウにおける冷水刺激による活動電位の発生および伝播メカニズム

袁 雨聡[1]、児玉 創太郎[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、〇白井 理[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

アルツハイマー病の早期診断に向けた Neurofilament light chain 結合アプタマーの開発

○松元美優[1]，塚越かおり[1]，池袋一典[1]（東農工大院[1]）

Development of DNA aptamers for neurofilament light chain toward early diagnosis of Alzheimer's disease
Miyu Matsumoto,[1] Kaori Tsukakoshi,[1] and Kazunori Ikebukuro[1] (Tokyo Univ. of Agriculture and Technology[1])

１．目的

アルツハイマー病 (Alzheimer's disease; AD) は、進行性の神経変性疾患であり、認知症の原因疾患の中で最も患者数が多い。AD の新規疾患修飾薬の承認に伴い、AD の発症を早期に捉え、進行を正確に評価する必要性が高まる中、有用なバイオマーカーが複数同定されている。複数の AD バイオマーカーの同時センシングにより AD の鑑別精度の向上やより正確な進行度の評価が可能になると期待されていることから[1]、我々はバイオマーカーである Amyloid β (Aβ) やリン酸化 Tau (phosphorylated Tau; p-Tau) 、そして神経変性状態を反映する Neurofilament light chain (NfL) の同時センシングを目指している。

本発表では、NfL に対し高い結合能と特異性を有する DNA アプタマーの探索とその結果について報告する。NfL は神経細胞の細胞骨格を構成するタンパク質であり、これまでに AD の進行に伴う大脳皮質の萎縮と血漿 NfL の増加に相関があることが報告されている[2]。そのため、血漿 NfL は AD 患者の脳内の神経変性状態を反映していると考えられ、早期診断に有用なバイオマーカーとして注目されている。しかし、現在 NfL の測定に用いられている機器は大型であり、ベッドサイドやクリニックでの NfL 測定の普及は実現していない。そこで本研究では、小型化が容易で高感度な検出が可能な NfL の電気化学式センサーの開発を目指し、センサーの検出素子としての応用を志向した NfL 結合 DNA アプタマーの開発を行った。DNA アプタマーは、特定の分子に結合できる一本鎖 DNA であり、抗体と比較してスクリーニングや化学合成が容易であるという利点を持つ。さらに、リガンドを電極表面に固定する際に用いるチオール基などの化学修飾を導入しやすいため、電気化学式センサーの検出素子として優れていると考えた。

２．実験

7 ラウンドの Systematic Evolution of Ligands by Exponential enrichment (SELEX) により、組換え NfL を標的として、NfL 結合 DNA アプタマーをスクリーニングした。組換え NfL には、組換え生産や精製に利用したタグが複数連結されているため、5-7 ラウンドではこれらのタグのみで構成されたペプチドを使用し、タグ結合 DNA を除去した。獲得したアプタマーと HRP 標識抗 myc タグ抗体を用いたサンドイッチ Enzyme-Linked Oligonucleotide Assay (ELONA) により、結合解離定数 (K_D) を評価した。また、ビオチン標識アプタマーと HRP 標識アビジンを用いたドットブロットにより、同時センシングを目指す $Aβ_{40}$、$Aβ_{42}$、p-Tau181 に対する結合を評価し、アプタマーの特異性を確認した。さらに、10 倍希釈したヘパリン処理のヒト血漿に NfL をスパイクし、サンドイッチ ELONA を行うことで、アプタマーが血漿中の夾雑物の存在下でも NfL を検出できるか評価した。

３．結果および考察

SELEX の結果、30 種類の NfL 結合 DNA アプタマーを獲得した。そのうち、DNA ライブラリ中で濃縮した 2 種類のアプタマー (MN711 と MN734) の K_D 値はそれぞれ 11 nM と 8.1 nM であった。さらに、PBS バッファー中で、プレートに固定したアプタマーが 0.25 nM の NfL を検出できることが示唆された。また、ドットブロットの結果、両アプタマーは $Aβ_{40}$、$Aβ_{42}$、p-Tau181 に対してほとんど結合を示さず、同時センシングへの応用に有用な DNA アプタマーであることが示唆された。さらに、MN711 の血漿中での NfL 検出評価では、血漿中にスパイクした NfL の濃度依存的な化学発光強度の増加が確認でき、MN711 が血漿中においても NfL を検出できる可能性が示唆された。今後、この NfL アプタマーを検出素子とし、金電極を用いてバイオセンサーを構築する予定である。

(1) O. Hansson, R. M. Edelmayer, A. L. Boxer, M. C. Carrillo, M. M. Mielke, G. D. Rabinovici, S. Salloway, R. Sperling, H. Zetterberg, and C. E. Teunissen, *Alzheimers Dement.* **18**, 22 (2022).
(2) J. B. Pereira, E. Westman, and O. Hansson, *Neurobiol. Aging* **58**, (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

免疫細胞による単一がん細胞殺活性評価法の開発

○田村 明日香，片山 乃天，斉藤 美佳子（東農工大院・工・生命工学）

Development of a method for evaluating single cancer cell killing activity by immune cells

Asuka Tamura, Noa Katayama, and Mikako Saito (Tokyo Univ. Agricul. Technol.)

１．目的

当研究室では、マウスメラノーマ B16F10 (F10) 細胞に、細胞の未分化維持因子である Nanog を過剰発現させた *Nanog*$^{+}$F10 細胞由来の細胞外小胞 (*Nanog*$^{+}$F10-EVs) が *Nanog*$^{+}$F10 細胞の転移を抑制することを明らかにし、この転移抑制効果と免疫細胞の関係に注目して、そのメカニズムの解明を進めている。一般的に、がん細胞の細胞表面には“Eat-me”リガンドが発現しており、それをマクロファージが認識することで貪食が行われることが知られている。*Nanog*$^{+}$F10-EVs を取り込んだマクロファージのがん細胞に対する貪食活性を評価したところ、EVs の導入によるマクロファージの貪食活性は上昇傾向にあることがわかっている。この時、EVs を導入することで活性化されたマクロファージの貪食の動態を解析することは、EVs の有無による活性の変化を評価することに重要であるため、単一細胞レベルでの観察によるがん細胞殺活性評価法の開発を行おうと考えた。本研究は、免疫細胞のモデルとしてマウスマクロファージ株 (J774.1 細胞) を用い、これに *Nanog*$^{+}$F10-EVs を導入させた後、*Nanog*$^{+}$F10 細胞と共培養することで起こると予想される貪食活性の顕微蛍光解析を目的としている。

２．実験

マクロファージ貪食活性の観察には SIEVEWELL (東京応化工業株式会社) を使用した。SIEVEWELL とは単一レベルの細胞を格納できるよう底面が加工されているウェルである。初めに *Nanog*$^{+}$F10 細胞を播種し、ウェルに格納した。死細胞染色色素である PI を添加し、インキュベートした後、J774.1 細胞を播種して共培養を開始した。共焦点顕微鏡 LSM510 を用いて観察を行い、*Nanog*$^{+}$F10 細胞と J774.1 細胞の貪食の様子を観察した。

３．結果および考察

SIEVEWELL を用いて共培養した結果、*Nanog*$^{+}$F10 細胞と J774.1 細胞をそれぞれ格納することができるため、単一細胞レベルでの貪食活性評価における効率的な観察が可能となった。*Nanog*$^{+}$F10 細胞と J774.1 細胞を共培養した結果、3 時間で J774.1 細胞が *Nanog*$^{+}$F10 細胞を貪食しはじめたと思われる状態が観察された (Fig.1)。すなわち、J774.1 細胞がメラノーマと接触し、取り込むまでの動的過程を定量解析し、それに基づき貪食活性を定量的に評価できる見通しが得られた。

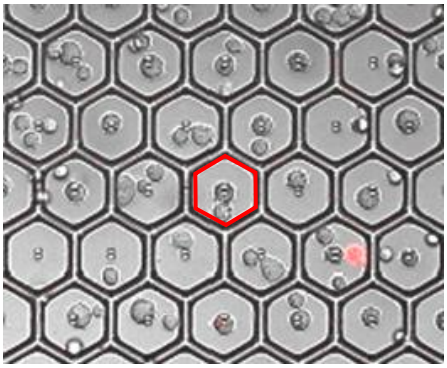
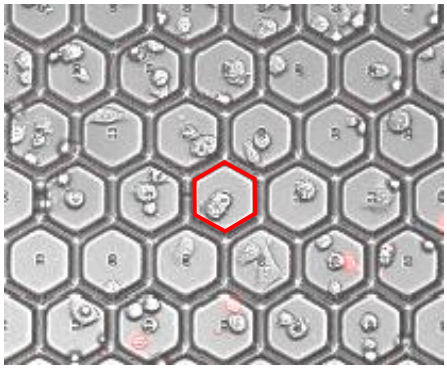
(a)  (b) 

Fig.1 *Nanog*$^{+}$F10 細胞と J774.1 細胞の共培養の顕微蛍光観察
(a) 共培養開始時 (b) 共培養開始から 3 時間後

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

植物保護細菌の増殖活性及び膜電位変化への電気刺激の影響評価

○上田陸[1]，松本大空[1]，花村優奈[1]，長峯邦明[1]（山形大[1]）

Evaluation of the Effect of Electric Stimulation on the Growth Activity and Membrane Potential of Plant Protecting Bacteria.

Riku Ueda,[1] Hirotaka Matumoto,[1] Yuna Hanamura[1] and Kuniaki Nagamine[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

化学農薬の価格が高騰している現在、植物保護細菌を利用した微生物農薬が注目されている。植物保護細菌とは、植物の根の表面や土壌中に生息する細菌で、多様な抗菌性二次代謝産物や菌体外酵素を産生し、周辺の病害微生物の生育を抑制する特徴を持つ。しかし、生物を扱うが故に、その代謝活性、ひいては増殖活性と関連した効果の不安定さが課題とされている。当研究室では、微生物農薬の一種である枯草菌の増殖が膜電位依存的に制御されているという過去の報告に着目し[1]、電気刺激による枯草菌の膜電位制御法を開発してきた[2]。本研究では、電気刺激が枯草菌の増殖活性に与える影響とそのメカニズム解明に向け膜電位変化を調べた。

２．実験

初めに、枯草菌の増殖活性に対する電気刺激の影響を調べた。Fig.1 に電気刺激培養系の概略図を示す。枯草菌懸濁液を含浸したろ紙を寒天培地上に配置し、その両端に Poly(3,4-ethylene dioxythiophene)（PEDOT）修飾カーボンファイバを 1 対配置した。PEDOT は大きな電気二重層容量を持つため、電極近傍の pH を変化させ得る水の電気分解を回避しながら電気刺激を印加できる[2]。電気刺激装置で双極性矩形電流パルスを培養開始 1 時間だけ、あるいは 48 時間連続印加しながら 30℃で培養した時のコロニーの面積を調べた。

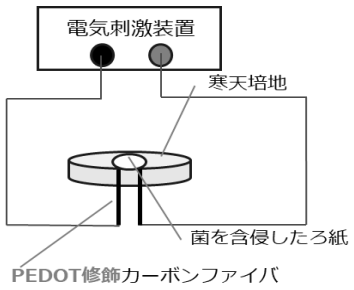


Fig. 1.　電気刺激培養系の概略図。

次に、電気刺激による膜電位変化を観測した。Fig.2 に、実験系の概略図を示す。枯草菌を培養した寒天培地の表裏を PEDOT 修飾カーボンファイバ 1 対で挟み込み、双極性矩形電流パルスを印加した。枯草菌懸濁液と寒天培地にはカチオン性の膜電位測定用蛍光物質 Thioflavin T を事前に添加することで細菌を染色した。蛍光顕微鏡を用いて細菌を観察し、電気刺激時の蛍光輝度の増減から膜電位変化を評価した。

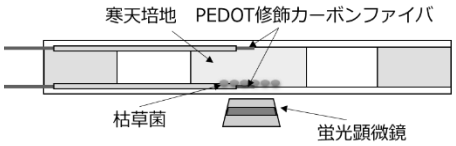


Fig. 2.　膜電位観測系の概略図。

３．結果および考察

Fig. 3 は、培養開始 1 時間のみ電気刺激、48 時間連続電気刺激、及び電気刺激なしの条件で 48 時間培養した枯草菌の増殖範囲である。電気刺激非印加と比較し、電気刺激を印加した枯草菌では増殖範囲が増加した。これより、電気刺激で枯草菌の増殖が活性化される可能性が示唆された。

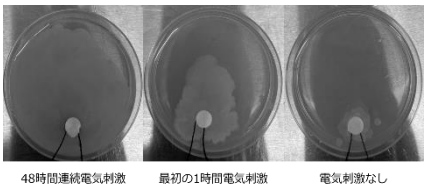


Fig. 3.　培養 48 時間後の増殖範囲。

Fig. 4 は、4 分毎に電気刺激を印加した場合、電気刺激を印加しなかった場合の蛍光輝度の変化を示す。電気刺激印加直後に蛍光輝度が減少したことから脱分極が誘導されたことが示された。この膜電位変化が、細胞外 K^+濃度を増加させた時の膜電位変化と似た挙動[3]であることから、定電流印加による細菌表面へのイオン輸送により細胞外 K^+が増加した可能性が示唆された。

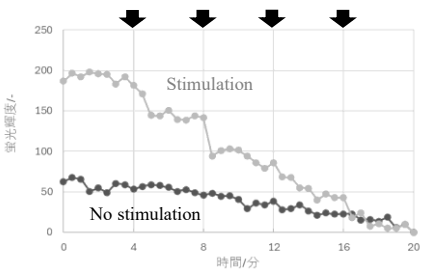


Fig. 4.　電気刺激時の蛍光輝度変化。矢印は刺激印加のタイミングを示す。

(1) J. P. Stratford et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 116, 9552 (2019).
(2) D. Makino et al., Bioelectrochemistry, 149, 108290 (2023).
(3) A. Prindle et al., Nature, 527, 59 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オジギソウにおける冷水刺激による活動電位の発生および伝播メカニズム

袁 雨聡[1]，児玉創太郎[1]、宋和慶盛[1]，北隅優希[1]，○白井 理[1]（京大院・農[1]）

Generation and Propagation of Action Potential in *Mimosa Pudica L.* by Cold Stimulation
Yuan Yucong,[1] Sotaro Kodama,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi[1] and Osamu Shirai[1] (Kyoto Univ.[1])

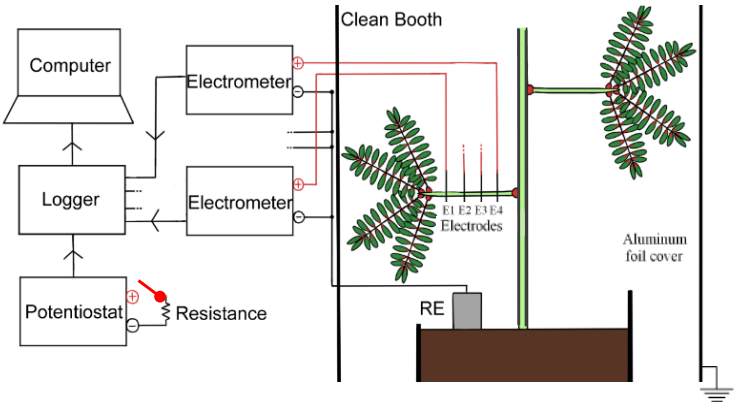
１．目的

オジギソウ（学名: *Mimosa Pudica L.*）は外部刺激を受けると刺激部位に近い葉枕が屈曲し，その運動が遠方へ伝播する．オジギソウの信号伝達については，電気生理学実験により，伝達速度が異なる三種類の信号（活動電位，変動電位，未知の高速信号）が存在することが知られている．活動電位は動物の神経細胞と同様に観察される信号であり，傷害刺激と非傷害刺激（温度，圧力変化（接触），電気，薬物）で発生し，最近接の葉枕に伝達される．静止電位および活動電位の発生・伝播は，K^+，Ca^{2+} や Cl^- の細胞膜を介した移動と細胞内外での濃度変化が関わることが知られている．変動電位は主に傷害刺激で生じ，導管内の物質移動を介して伝達され，主葉枕・茎を通して他の葉柄にも到達する．未知の高速信号は非電気的信号と考えられているが，詳細は明らかにされていない．なお，各電気信号の発生および伝播機構の詳細は解明されていない．

本研究ではオジギソウの一つの葉柄に注目し，葉柄上の一点へ冷刺激を与え，葉柄内の電位変化を記録・解析することでそれぞれの電気信号の発生および伝播機構を明らかにした．

２．実験

オジギソウの葉柄内において等間隔で四ヶ所に電極（ニクロム線電極，E1～E4）を挿入し，土壌中に挿入した基準電極（Ag 板電極，RE）との間の電位差をそれぞれ同時に測定した（右図参照）．葉柄内の一点（主葉枕に近い部分，葉に近い部分，それらの中央）に氷水の滴下による冷刺激を与えて四ヶ所の電位差の時間変化を解析し，それぞれの電気信号の発生および伝播挙動を解明した．



図．オジギソウ葉柄の電気信号測定システム

３．結果および考察

冷刺激を与えると，刺激部位に最も近い電極の電位差が急激に負側へ変動するが，これは電極近傍の細胞の膜電位が静止電位から活動電位へ変化したために現れたものと判明した．この活動電位への変化は，葉柄に沿って両側（主葉枕側および葉側）に伝播することを明らかにした．この活動電位の伝達速度は葉柄中ではほぼ一定であり，葉枕の近傍から葉の先端に向かう信号は $10 \pm 3\ \mathrm{mm\ s^{-1}}$ であり，葉の近傍から主葉枕へ向かう信号は $9 \pm 4\ \mathrm{mm\ s^{-1}}$ であった．また，活動電位が主葉枕に到達したときに発生する高速電気信号（四ヶ所で同時に正電位側へ変化）を確認した．主葉枕に活動電位が到達し，主葉枕が屈曲する際に細胞液を放出することが知られている．そこで，茎や葉柄など主葉枕を介した部分の細胞外抵抗を測定したところ，急激に小さくなることを確認した．土壌中の基準電極と葉柄の電極間の電位差は負電位を示していたため，液抵抗の急激な減少が電位差の正側シフトを引き起こしたものと考えられる．各電極の電位差は徐々に元の電位差に戻った．なお，植物では温度変化を感知する受容体は報告されておらず，温度刺激への応答メカニズムは明らかにされていない．そこで，静止電位を示す状況では，細胞膜では主に K^+が透過していることを念頭におき，カチオン交換膜を介した二水相間の膜電位の温度変化依存特性と比較してみた．その結果，高温にすると過分極側へ，低温にすると脱分極側へ膜電位が変化することが分かった．オジギソウの細胞膜には，電位依存性 Na^+チャネルが存在するので，冷刺激の場合に生じる局所的な膜電位変化（脱分極方向）が電位依存性 Na^+チャネルの開孔を導き，活動電位の発生が予想される．さらに，冷刺激部位近傍で活動電位が発生すると，細胞膜で局所的な環電流が生じるため，刺激部位からより遠方の部位で脱分極方向の膜電位変化を引き起こすと予想される．このように，冷刺激に対して活動電位の発生が両方向（主葉枕側および葉側）へ拡がること（活動電位の伝播）が説明可能となった．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S6(講義棟0012)

（セッション１）学生講演・一般講演

座長:津田 哲哉(千葉大学)

主催：溶融塩委員会

10:00 ~ 10:15

[S6_1_01(学生講演)]

TFSA系イオン液体電解質を用いたアルミニウム二次電池

宇井 幸一[1]、〇山道 弘陽[1]、竹口 竜弥[1] (1. 岩手大学)

10:15 ~ 10:30

[S6_1_02(学生講演)]

アクリレート系ポリマーから成るイオンゲルの作製と電気化学的特性

宇井 幸一[1]、〇松村 拓海[1]、芝崎 祐二[1]、竹口 竜弥[1] (1. 岩手大学)

10:30 ~ 10:45

[S6_1_03(学生講演)]

アルキルアミン塩酸塩を用いたクロロアルミネートイオン液体の電気化学的安定性

〇木山 航平[1]、田中 暉大[1]、池之上 卓己[1]、三宅 正男[1] (1. 京都大学大学院)

10:45 ~ 11:00

[S6_1_04(一般講演)]

ウレタン樹脂を容易に溶解するイオン液体の創製

〇松本 一[1]、妹尾 博[1]、奥野 一樹[2]、沼田 昴真[2]、真嶋 正利[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 住友電工)

©公益社団法人電気化学会

TFSA 系イオン液体電解質を用いたアルミニウム二次電池

宇井幸一[1]，○山道弘陽[1]，竹口竜弥[1]（岩大院理工[1]）

Aluminum Rechargeable Batteries with TFSA-based Ionic Liquids Electrolyte
Koichi Ui,[1] Kodai Yamamichi,[1] and Tatsuya Takeguchi[1] (Iwate Univ.[1])

１．目的

アルミニウム（Al）二次電池は、Al の埋蔵量が豊富なため低コストであること、体積容量が高いことから、リチウムイオン電池に置き代る存在として研究されてきた。Al 二次電池の電解質に求められる条件は、Al の可逆的な析出・溶解が可能であることから、1-ethyl-3-methylimidazolium chloride（EMIC）と無水塩化アルミニウム（$AlCl_3$）からなるイオン液体などが報告されている。[1)]この浴では、Al 電析が可能であるが、吸湿性を有するため、大気中での取扱いが困難であるため、疎水性のイオン液体を用いる電析が検討されてきた。疎水性を示すアニオン種として、bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（$TFSA^-$）アニオンを用いるイオン液体が候補として挙げられる。EMI-TFSA と $AlCl_3$ の電析浴から、室温域での Al 電析が可能であること、$AlCl_3$ を加えるにつれ、二相分離が起こり、上層が Al 電析能を示すことが報告された。[2)]そこで本研究では、EMI-TFSA と $AlCl_3$ を混合した電池用電解質と、正極材料に天然黒鉛（NG）を用いた Al 二次電池を作製し、電気化学的特性を検討した。

２．実験

EMI-TFSA を 70 ℃で一昼夜減圧乾燥をした後、無水 $AlCl_3$ と EMI-TFSA を物質量比 2:1 で混合した。室温で 10 時間攪拌した後、70 ℃で 30 分間加熱しながら攪拌し、固体を完全に溶解させ、その後、室温で 10 時間攪拌した。その後 Al 線を浸漬し、2 週間精製を行った。得られた液体は二相分離していたため、Al 析出能を持つ上層を回収し、EMI-TFSA / $AlCl_3$ 浴とした。正極材料には、天然黒鉛（WF-5C）を用いた。分散媒の *N*-methyl-2-pyrrolidone（NMP）または蒸留水に溶解した polyvinyl alcohol（PVA）または polyacrylic acid（PAA）を用い、4 種類のバインダー溶液を調製した。WF-5C とバインダーを混合し、スラリーを調製し、集電体のモリブデン板に塗布し、NG 電極を得た。電気化学的測定には三極式ビーカーセルを用いた。作用極に、NG 電極、グラッシーカーボンディスク（GC）電極、対極として Al 板、参照極として EMIC/$AlCl_3$ 浴（2:1）に浸漬したガラスフリット中 Al 線をそれぞれ用いた。電気化学的測定には、クロノポテンショメトリー（CP）、サイクリックボルタンメトリー（CV）、定電流充放電試験を用い、25 ℃で実施した。

３．結果および考察

Figure 1 に EMI-TFSA / $AlCl_3$ 浴中における室温での Al の析出・溶解に関するクロノポテンショグラムを示す。Al の析出・溶解による平坦電位が約±0.3 V *vs.* Al/Al(III) に観測された。クーロン効率は 94.9%であり、上記浴の Al 析出・溶解能が示された。上記浴中での NG 電極の CV より、Al イオン種の黒鉛層間への挿入・脱離由来と示唆される還元・酸化波が観測された。NG 電極のバインダーの種類にかかわらず、還元・酸化波が観測されたが、分散媒に PAA を用いた NG 電極では、電極層が剥離した。一方、PVA を用いた NG 電極では、電極層の剥離はしなかったことから、バインダーには PVA が適していることが示唆された。PVA と NMP を用いた NG 電極の充電容量と放電容量はそれぞれ 66.7 mAh（g-graphite）$^{-1}$ 、59.6 mAh（g-graphite）$^{-1}$ で、充放電効率は 89.4%であった。5 サイクル目の充電容量と放電容量はそれぞれ 61.9（g-graphite）$^{-1}$、61.0 mAh（g-graphite）$^{-1}$ で、充放電効率は 98.5%を維持した。得られた放電容量は、これまで報告されている EMIC/$AlCl_3$ 浴を電解質に用いた黒鉛系正極と比較し、ほぼ同値であった。[1, 3)]

以上より、EMI-TFSA / $AlCl_3$ 浴は室温域で作動する Al 二次電池用電解質としての可能性があることが明らかとなった。

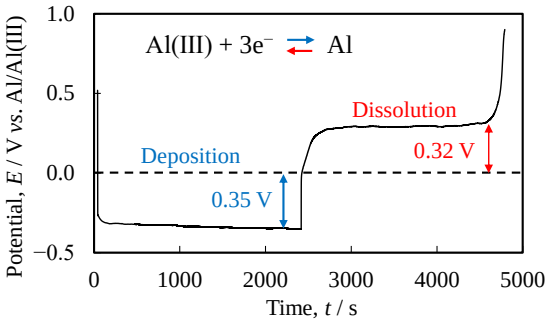


Fig. 1. Chronopotentiogram for Al depositing and dissolving of Al in EMI-TFSA/$AlCl_3$ melt at 25 ℃; 10 C cm^{-2}, ±4.2 mA cm^{-2}.

(1) M. C. Lin, et. al., *Nature*. **520**, 5203 (2015).
(2) F. Endres, et. al., *ChemPhysChem*, **7**, 1535 (2006).
(3) 津田哲哉，桑畑 進，電気化学会, **86(winter)**, 305 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アクリレート系ポリマーから成るイオンゲルの作製と電気化学的特性

宇井幸一[1]，○松村拓海[1]，芝崎祐二[1]，竹口竜弥[1]（岩大院理工[1]）

Preparation and Electrochemical Characteristics of Ionogel Composed of Acrylate-based Polymer.
Koichi Ui,[1] Takumi Matsumura,[1] Yuji Shibasaki,[1] and Tatsuya Takeguchi[1] (Iwate Univ.[1])

１．緒言

Polyethylene oxide（PEO）からなる電解質が報告されて以来、様々な種類の固体高分子電解質（SPE）が研究されてきた。[1,2] 最近では、イオン伝導率や界面相溶の問題を低減するための代替方法として、固体マトリックスに可塑剤を添加したゲル高分子電解質（GPE）が研究されている。その中でも、イオン液体（ILs）を固体マトリックス中に閉じ込めたイオンゲルは、固体電解質として必要な機械的剛性と液体状態での導電性を備えているため、擬固体電解質としての可能性が検討されている。[3] しかし、PEO からなるイオンゲルは約 3.8 V で酸化分解するため、4 V 級リチウムイオン電池（LIBs）の電解質には使用困難である。[4] そこで、PEO に代わるポリマーとして、PEO よりも電位窓が広く、熱安定性、機械的強度が高い poly(ethylene glycol) diacrylate（PEGDA）が報告されている。[5] しかし、PEGDA からなるイオンゲルでは、カチオン種の構造が電気化学的特性に及ぼす影響はほとんど検討されていない。そこで本研究では、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA)$^-$アニオンと環式脂肪族カチオンから成る ILs とアクリレート系ポリマーを混合したイオンゲルを調製し、ILs のカチオン種のアルキル鎖長が電気化学的特性に及ぼす影響を検討した。

２．実験方法

Ar 雰囲気下で、ポリマーマトリックスとして butyl methacrylate（BMA）、poly(ethylene glycol) diacrylate（PEGDA）を 80 : 20 wt.%の比で混合したモノマー混合物に、lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（Li-TFSA）、*N*-methyl-*N*-alkylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide（Py_{1n}-TFSA, n = 2 ~ 5）を 20 : 60 : 20 wt.%になるように混合した。これらの混合溶液に熱重合開始剤 benzoyl peroxide（BPO）を 1 wt.%加え、65 ℃で 20 分攪拌後、PTFE シャーレ上にキャストし、55 ℃で 20 時間静置した後、30 分室温で徐冷し、イオンゲルを得た。得られたイオンゲルを 80/20 Py_{1n}（n = 2 ~ 5）と表記した。

３．結果と考察

80/20 Py_{13} イオンゲルは透明な膜であった。n = 4、5 でも同様に透明な膜が得られたが、n = 2 では白色な膜であった。SEM 像より、得られたイオンゲル（n = 3 ~ 5）の表面は、平滑であることが観察された。この結果は ILs がポリマーマトリックスと良好な適合性を持ち、均質な電解質界面であると考えられる。[6] 得られたイオンゲルは、いずれも 4.5 V 以上で酸化電流の立ち上がりが観測された。SUS 対称セルによる EIS より、得られたイオンゲルのうち、80/20 Py_{13} のイオン伝導率は 2.031×10^{-1} mS cm^{-1}（25 ℃）であった。CV より、0 V 付近で反応式（Li ⇄ Li(I) + e$^-$）に相当する Li の溶解析出に伴う酸化還元電流が観測された。CP より、放電に相当する溶解電圧がカチオン種のアルキル鎖長が短いものほど低かった。図 1 に Li 対称セルにおけるインピーダンススペクトルのナイキストプロットを示す。ナイキストプロットのフィッティングは、溶液抵抗 R_b、被膜抵抗 R_f、被膜容量 C_f、電荷移動抵抗 R_{ct}、電気二重層容量 C_{dl}、および拡散抵抗 Z_w からなる等価回路を用いた。界面抵抗はカチオン種のアルキル鎖長の短い順に、中−低周波数領域で低くなり、CP の過電圧と相関性がみられた。これらの結果はカチオン種のアルキル鎖長が短いイオンゲルが、Li 電極/イオンゲルにおいて良好な界面挙動を示すと考えられる。

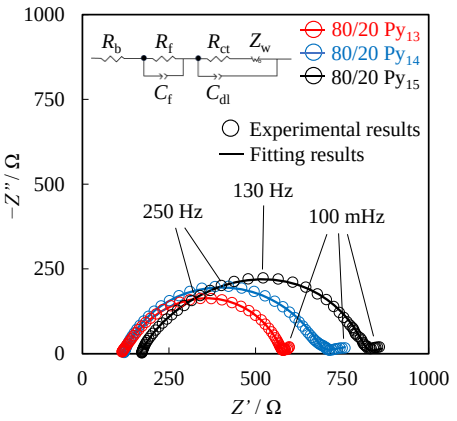


Fig. 1. Nyquist plots of impedance spectra of Li symmetric cells with ionogels of different alkyl chain length at 25 ℃; frequency range: 100 kHz−100 mHz, AC amplitude: ±10 mV.

以上より、カチオン種のアルキル鎖長が短いものほど、Li の析出溶解に関する電気化学的特性が良好であると示唆された。

(1) L. Yang, et al., *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1701437 (2017).
(2) E. M. Masoud, et al., *J. Mol. Liq.*, **260**, 237 (2018).
(3) B. J. Le, et al., *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 907 (2011).
(4) Y. Xia, et al., *J. Power Sources*, **92**, 234 (2001).
(5) H. Chen, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 5170 (2022).
(6) L. Wan, et al., *Energy Technol.*, **10**, 2100749 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルキルアミン塩酸塩を用いたクロロアルミネートイオン液体の電気化学的安定性

○木山 航平[1]，田中 暉大[1]，池之上 卓己[1]，三宅 正男[1]（京都大[1]）

Electrochemical stability of chloroaluminate ionic liquid containing alkylamine hydrochloride
Kouhei Kiyama,[1] Akihiro Tanaka,[1] Takumi Ikenoue,[1] and Masao Miyake[1] (Kyoto Univ.[1])

1．目的

Al 電析や Al イオン電池用の電解液として、1–エチル–3–メチルイミダゾリウムクロリド (EMIC)-$AlCl_3$ イオン液体が広く研究に用いられている。しかし、EMIC は高価であるため、代替となる安価なカチオン源の探索が行われている。トリメチルアミン塩酸塩などの第三級アルキルアミン塩酸塩がその候補として報告されているが、第三級アルキルアミン塩酸塩は悪臭を伴う。そこで、当研究室では、第一級および第二級アルキルアミン塩酸塩に着目している。これまでの研究により、第一級および第二級アルキルアミン塩酸塩ベースのクロロアルミネートイオン液体から、Al の電析が可能であることが示された。

しかし、これらの電解液では、Al の電析と同時に、アルキルアミン塩酸塩由来のプロトンの還元反応が進行する懸念がある。この反応の進行は、Al 電析の電流効率の低下を意味するだけでなく、電解液の寿命に影響を与えると考えられる。そこで本研究では、様々なアルキルアミン塩酸塩-EMIC-$AlCl_3$ 電解液の還元電位を LSV により測定し比較した。

2．実験

各種アルキルアミン塩酸塩 ($R_nNH_{4-n}Cl$; n = 1~3, R = アルキル基 ($–C_mH_{2m+1}$; m = 1~4)) を含む電解液に対して、Ar 雰囲気のグローブボックス内で LSV 測定を行った。作用極および対極はそれぞれ Pt および Al とした。参照極には、 EMIC:$AlCl_3$=1:1.5 の電解液に浸漬した Al 線を用いた。

3．結果および考察

各アルキルアミン塩酸塩、 EMIC 、および $AlCl_3$ を 0.3:0.7:0.95 のモル比で混合し、30°C で液相単相となったものを電解液として用い、 LSV 測定を行った(Fig. 1)。どの電解液においても、-0.25 V から -0.5 V までの間で還元電流が立ち上がったが、還元開始電位はカチオン種によって異なった。

これらの電解液では、$AlCl_3$ のモル分率が 0.5 未満であるため、Al の電析は生じない。また、 -1.6 V 以上の電位では、 EMI^+ は分解しないことが知られている[1]。したがって、観測された還元電流は、アルキルアミン塩酸塩の反応によるものと考えられる。この反応はアルキルアンモニウムイオンのプロトンの還元反応 ($2R_nNH_{4-n}^+ + 2e^- \rightarrow 2R_nNH_{3-n} + H_2$) であると推定される。還元電位は、カチオンのアルキル鎖長が長い程、また級が大きい程、卑になる傾向が見られた。

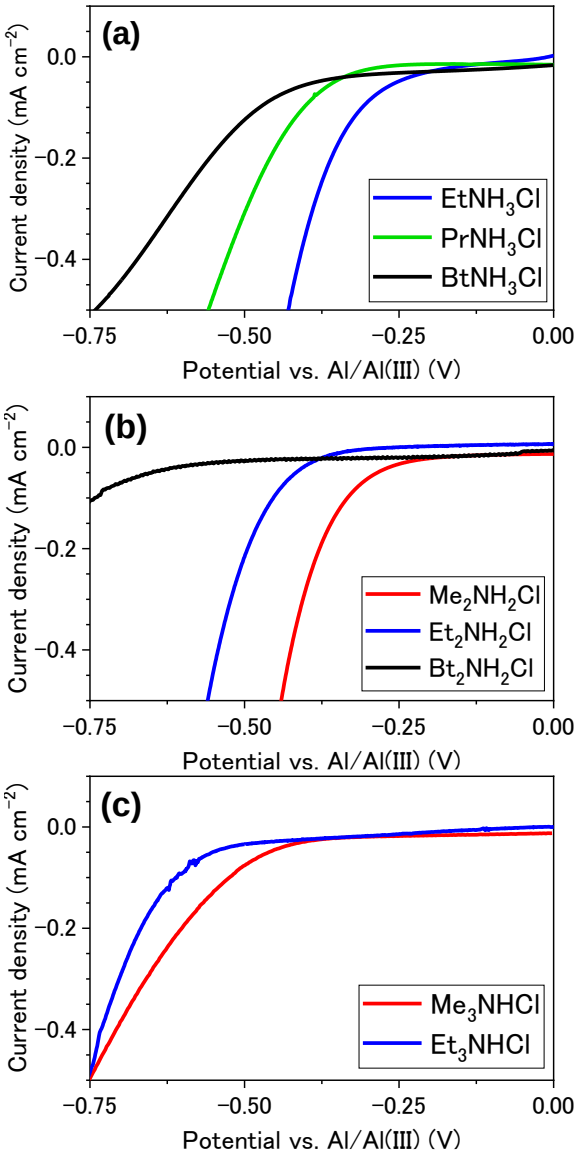


Fig. 1. LSV curves for electrolytes composed of (a) primary, (b) secondary, and (c) tertiary alkylamine hydrochlorides, EMIC and $AlCl_3$ at a molar ratio of 0.3:0.7:0.95

(1) T. J. Melton, J. Joyce, J. T. Maloy, J. A. Boon, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.* **12**, 137 (1990).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ウレタン樹脂を容易に溶解するイオン液体の創製

○松本 一[1]，妹尾 博[1]，奥野 一樹[2]，沼田 昴真[2]，真嶋 正利[2]（産総研[1]，住友電工[2]）

Development of Ionic Liquids for Dissolving Polyurethane Resins
Hajime Matsumoto,[1] Hiroshi Senoh,[1] Kazuki Okuno,[2] Kouma Numata,[2] and Masatoshi Majima,[2] (AIST,[1] SEI [2])

１．目的

発泡ウレタンを鋳型として製造される金属多孔体は電池や燃料電池の電極として重要であるが，用いたウレタンは電気炉による燃焼によって除去しているため，ウレタン分解時にCO_2が発生するだけでなく，現状でも 7 割を占める火力発電による間接的なCO_2発生の問題があった。一方，ウレタンの有機溶剤(ジエタノールアミン[DEA])による除去も検討されているが，[1] 一般的な有機溶剤の利用時の問題点である引火性や揮発性による安全や環境対策が必要である．本報告ではこれらの問題を解決しうるウレタン溶解性イオン液体を見出したので以下報告する．

２．実験

本研究における溶解度は所定の量のイオン液体にウレタン樹脂を少しずつ加え，ウレタンの熱分解による脱炭酸反応が起こる 250℃以下で所定の温度に加熱後（80～200℃）に目視にて透明であることを確認後さらに室温まで放冷後も透明性を維持した最大のウレタンの質量（wt%）とした．イオン液体は 0.1wt%以下に脱水したものを用い混合および溶解試験はドライチャンバー内で行った.溶解試験に用いたウレタンは金属多孔体製造時に用いている物を使用した.

３．結果および考察

これまで報告されているウレタン溶媒である DEA についてまず検討した.その結果, 用いたウレタンは 80℃で形が崩れ,100℃, 22 時間を経て溶解し,更にウレタンを追加しても溶解しなかったことから溶解度は 0.35wt%となった.ウレタンはセルロースと同様にポリマー鎖間に水素結合が働くことで強度が保たれ溶媒の侵入が困難であることが難溶性の原因であるがセルロースはハロゲン系イオン液体に溶解することが知られている.[2] そこで DEA と塩酸の 1:1 中和塩を検討したもののウレタンが不溶であったこと,さらに室温で溶融しているC_3mimBr も不溶であったことから，アニオン種が溶解性に及ぼす影響について検討するため，入手が容易な C2mim$^+$ (EMI$^+$)からなるイオン液体を用いた溶解性の検討を行った.その結果を Table 1 に示す.

大気雰囲気で安定かつ耐熱性に優れるパーフルオロアニオンでは低ドナー性の BF_4^-, $TFSA^-$では 200℃までの加熱で全く溶解せず,同じパーフルオロアニオンでも TfO^-, TA^- とドナー性が高くなるにつれてより低温で溶解することから,アニオンのドナー性がウレタン溶解に重要である事が分かった.一方,フッ素を含まないアニオン種では DCA^-が TfO^-と同程度の溶解性を示したが, AcO^-は検討したイオン液体の中では最も低温（80℃）かつ短時間（1 時間以内）でウレタンを溶解するだけでなく, DEA よりもマイルドな温度にもかかわらず他のイオン液体も大きく上回る 6 倍もの高い溶解性を発揮することを見出した.

AcO^-からなるイオン液体はセルロースも溶解することから，ポリウレタンにおいても同様のメカニズム，すなわちポリマー間の水素結合を切断する能力が高いことによるものと考えられる.しかしながらセルロース溶解には有効なハロゲン系イオン液体中にウレタンは不溶な点は興味深く，高分子構造に含まれる相違点と関連があるものと考えられる.当日は本イオン液体による金属多孔体に残存するウレタンの除去についても報告する。.

Table 1 Results of the urethane dissolution test for various ionic liquids.

Solvent	anion	Heating temperature / ℃			
		80	100	150	200
DEA		△	○ (0.35)		
DEA+HCl(1:1)	Cl^-	×	×	×	×
C_3mimBr	Br^-	×	×	×	△
C_2mim[DCA]	$[N(CN)_2]^-$	×	△	○ (0.57)	
C_2mim[AcO]	$[CH_3COO]^-$	○ (2.1)			
C_2mim[TA]	$[CF_3COO]^-$	△	○ (0.50)		
C_2mim[TfO]	$[CF_3SO_3]^-$	×	△	○ (0.44)	
C_2mim[BF_4]	BF_4^-	×	×	×	×
C_2mim[TFSA]	$[CF_3SO_2)_2N]^-$	×	×	×	×
DEME[TFSA]	$[CF_3SO_2)_2N]$-	×	×	×	×

DEA:diethanolamine; DEME:N,N-diethyl-N-methyl-(2-methoxymethyl)ammonium
Parentheses indicates the solubility [wt%]. ×: insoluble; △: partialy soluble;○: soluble.

(1) T. Fukaya, H. Watando, S. Fujieda, S. Saya, C. M. Thai, and M. Yamamoto, *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 2549 (2006).
(2) R.P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, and R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc*., **124**, 4974 (2002).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 S6(講義棟0012)

（セッション２）学生講演

座長:大石 哲雄(産業技術総合研究所)

主催：溶融塩委員会

11:00 ~ 11:15

[S6_1_05(学生講演)]

溶融LiCl–LiF中におけるTiイオンの電気化学的挙動に及ぼすF^-イオン濃度の影響

〇山本 百菜子[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

11:15 ~ 11:30

[S6_1_06(学生講演)]

溶融CsF–CsCl–WCl_6–Li_2O中でのW電析に与える酸化物イオン濃度の影響

〇王 昊琛[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

11:30 ~ 11:45

[S6_1_07(学生講演)]

NaCl–KCl–$BaCl_2$共晶溶融塩を用いた炭素電析

〇明日 拓也[1]、法川 勇太郎[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学)

11:45 ~ 12:00

[S6_1_08(学生講演)]

$AlCl_3$-NaCl-KCl溶融塩における純MgおよびAl-Mg合金のアノード溶解挙動

〇廣瀬 翔吾[1]、松島 永佳[1]、上田 幹人[1] (1. 北海道大学　大学院)

©公益社団法人電気化学会

溶融 LiCl–LiF 中における Ti イオンの電気化学的挙動に及ぼす F^-イオン濃度の影響

○山本百菜子，法川 勇太郎，野平 俊之（京都大）

Effect of F^- ion concentration on the electrochemical behavior of Ti ions in molten LiCl–LiF

Hinako Yamamoto, Yutaro Norikawa, Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

１．目的

溶融塩を構成するアニオンやカチオンの種類によって，溶融塩中での Ti イオンの電気化学的挙動が異なることが報告されている.[1,2] 特に，F^-イオンの影響について多く報告されているが，そのほとんどがカチオン混合系での検討である.[1,2] そこで，本研究では，F^-イオンの影響のみを調べるために，単一カチオンからなるアニオン混合溶融塩である LiCl–LiF に着目し，F^-イオン濃度が Ti イオンの電気化学的挙動に与える影響について検討した.

２．実験

Ar グローブボックス内において，923 K の溶融 LiCl に $TiCl_2$ (0.5 mol%) とチタン粉末 (0.5 mol%) を添加し，電気化学測定を行った．作用極として W 電極，対極および参照極として Ti 棒を用い，電位は Li^+/Li 電位で較正した．次に，LiF を溶融塩の組成が LiCl–LiF (70:30 mol%) になるように添加し，同様に電気化学測定を行った.

３．結果および考察

W 電極を用いて測定したサイクリックボルタモグラムを Fig. 1 に示す．LiCl–LiF (100:0 mol%)では，電位を卑に走査すると 1.3V 付近に Ti(II)イオンから金属チタンへの還元反応に起因する還元電流が観察された．折り返し後には，金属チタンから Ti(II)イオンへの溶解に起因する酸化電流が観測された．さらに電位を貴に走査すると，Ti(II)イオンが Ti(III)イオンに酸化される電流が 1.8 V 付近に観測された.

LiF 添加後の LiCl–LiF(70:30 mol%)では，金属チタンへの還元に起因する電流のピーク電位が，LiF 添加前より卑となった．過去には，F^-イオン濃度が増加すると Ti(III)イオンの安定性が高まることが報告されているため,[1,2] LiF 添加後には，以下の式に従って Ti(III)が生成されると予想される.

$$3Ti(II) \rightarrow 2Ti(III) + Ti(0) \qquad (1)$$

これに伴い，金属チタンへの還元反応が Ti(III)イオンからの還元に変化したことが電位変化の理由として考えられる．また，LiF 添加後は，Ti(II)イオンが Ti(III)イオンになる酸化電流は見られなかった.

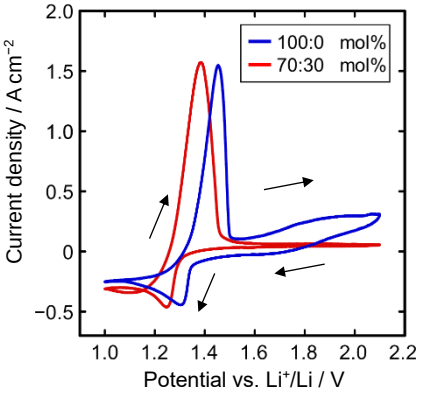


Fig. 1 Cyclic voltammograms at a W electrode in molten LiF–LiCl after the addition of $TiCl_2$ (0.50 mol%) and powder Ti (0.50 mol%) at 0.2 V s^{-1} at 923 K. Scan: 1.5 V → 1.0 V → 2.1 V → 1.5 V.

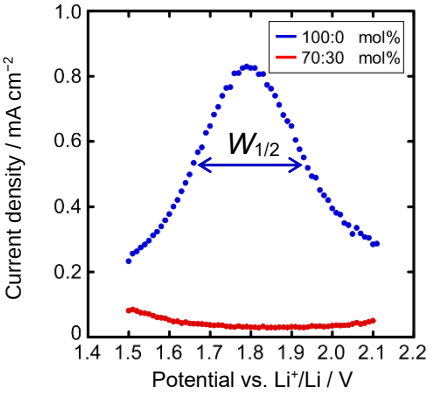


Fig. 2 Square wave voltammograms at a W electrode in molten LiF–LiCl after the addition of $TiCl_2$ (0.50 mol%) and powder Ti (0.50 mol%) at 923 K. Frequency: 10 Hz. Pulse height: 20 mV. ΔE: 2 mV.

貴な電位範囲での反応を詳細に解析するために，W 電極を用いて測定した矩形波ボルタモグラムを Fig. 2 に示す．LiF 添加前のみ一つの酸化電流ピークが見られ，ピークの半値幅 $W_{1/2}$ =0.27 V と $W_{1/2} = 3.53RT/nF$ の関係式から，反応電子数は n = 0.96 と求められた．このことから 1.8 V 付近での反応は Ti(II)イオンから Ti(III)イオンへの酸化反応であると確認された．当日は，LiF 添加量が異なる場合についても報告する予定である.

謝辞　本研究の一部は，住友電気工業株式会社との共同研究の成果である．また，本研究の一部は，JSPS 科研費 22K14507 および NEDO 助成事業 JPNP20004 の助成を受けて実施された.

参考文献

(1) F. Lantelme and A. Salmi, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3451 (1995).
(2) R. Kong, S. Liu, Z. Lv, S. Li, Y. Fan, J. He, H. Jiao and J. Song, *J. Electrochem. Soc.*, **170,** 082502 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶融 CsF–CsCl–WCl_6–Li_2O 中での W 電析に与える酸化物イオン濃度の影響

○王昊琛，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Effect of Oxide Ion Concentration on W Electrodeposition in CsF–CsCl–WCl_6–Li_2O Molten Salt

Haochen Wang, Yutaro Norikawa and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1．目的

タングステン(W)は，高耐熱性，高強度，低熱膨張率などの優れた特性を持つ金属である．特に，核融合炉への応用では，ダイバータの材料として期待されている．[1] 一方で，単体金属中で最も硬いため，複雑な形状に加工することは難しく，応用範囲が限られている．ここで，加工性の良い材料上への W めっきが可能になれば，応用範囲が大きく拡がることが期待できる．当研究グループでは，準安定相である A15 構造の β-W を電析することで，極めて平滑な W 膜のめっきに成功している．[2] また，電析 W の結晶構造と膜中の酸素含有量の関係を検討しており，電析 β-W 膜中には 1.82–6.65 at% の酸素が存在することを報告した．[3] そこで，本研究では，溶融塩中の酸化物イオン濃度を変化させることにより，W 電析に与える影響，特に電析形状および結晶構造に与える影響を調べた．

2．実験

823 K の共晶 CsF–CsCl (50:50 mol%，融点 713 K)中へ，W(VI)イオン源として WCl_6，酸化物イオン源として Li_2O を添加した．実験はすべて Ar グローブボックス中で行い，作用極には Cu 板，対極にはグラッシーカーボン棒を用いた．擬似参照極として Pt 線を用い，電位は Cs^+/Cs 電位で較正した．得られた電析物は，水洗により付着した塩を除去した後，SEM, XRD により分析した．

3．結果および考察

まず，溶融 CsF–CsCl–WCl_6 (1.0 mol%)中で，−20 mA cm^{-2} で定電流電解を行ったが，電析物は得られなかった．これは，W(IV)や W(II)などの低価数タングステンイオンの生成にのみ電流が使われたためと考えられる．そのため，定電流電解中の電位よりも卑な電位(1.2 V vs. Cs^+/CS)で定電位電解を行った．次に，溶中に Li_2O(1.0 mol%)を添加した後，−20 mA cm^{-2} で定電流電解を行った．

Fig.1 に，得られた電析物の外観写真および SEM 像を示す．Li_2O 添加前に得られた試料(Fig.1(a))は，灰色であり，表面に粒状析出物が観察された．一方，添加後に得られた試料(Fig.1(b))は，黒色の金属光沢を持ち，表面に粒状析出物が見られなかった．Fig.2 に XRD の測定結果を示す．Li_2O 添加前に得られた試料(Fig.2(a))では，α-W および Cu 基板に帰属されるピークが観測された．一方，添加後に得られた試料(Fig.2(b))では，β-W に帰属されるピークのみが観測された．以上より，酸化物イオン濃度が電析 W 膜の表面構造および結晶構造に影響を与えると考えられる．当日は，酸化物イオンが W 電析に与える影響について，より詳細に議論する予定である．

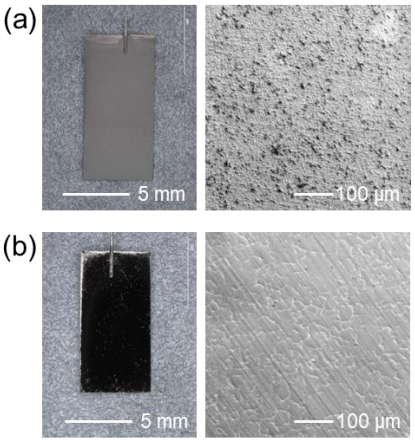


Fig. 1 Optical and SEM images of the samples obtained by (a) potentiostatic electrolysis at 1.2 V for 2 min in molten CsF–CsCl–WCl_6 (1.0 mol%) and (b) galvanostatic electrolysis at −20 mA cm^{-2} for 75 min in molten CsF–CsCl–WCl_6 (1.0 mol%)–Li_2O (1.0 mol%) at 823 K.

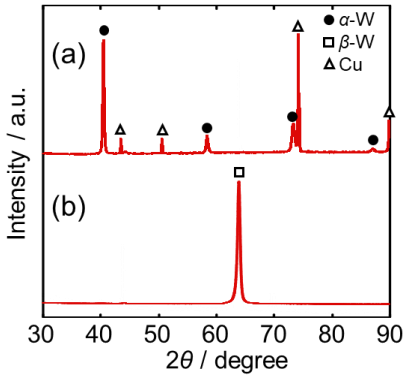


Fig. 2 XRD patterns of the samples obtained by (a) potentiostatic electrolysis at 1.2 V for 2 min in molten CsF–CsCl–WCl_6 (1.0 mol%) and (b) galvanostatic electrolysis at −20 mA cm^{-2} for 75 min in molten CsF–CsCl–WCl_6 (1.0 mol%)–Li_2O (1.0 mol%) at 823 K.

謝辞　本研究は，池谷科学技術振興財団および JSPS 科研費 JP24K00616 の助成を受けて行われた．

(1) T. Hirai *et al.*, *Nuclear Materials and Energy*, **9**, 616 (2016).
(2) X. Meng, Y. Norikawa, and T. Nohira, *Electrochem. Commun.*, **132**, 107139 (2021).
(3) H. Wang, Y. Norikawa, and T. Nohira, 2024 *ECS Trans.*, **114**, 33 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NaCl–KCl–$BaCl_2$ 共晶溶融塩を用いた炭素電析

○明日拓也，法川勇太郎，野平俊之（京都大学）

Carbon Electrodeposition in Eutectic NaCl–KCl–$BaCl_2$ Molten Salt

Takuya Nukui, Yutaro Norikawa, and Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1．緒言

2050 年までのカーボンニュートラルの実現のためには，CO_2 を回収・有効利用(CCU)していくことが必要である．特に溶融塩中での CO_2 電解還元は，固体の炭素を得ることができ，CCU 技術の一つとして注目されている.[1] 炭素同素体の中でもグラファイトは，リチウムイオンバッテリーの負極材料として利用され，今後も需要の増加が期待される．本研究では，NaCl–KCl–$BaCl_2$ 共晶溶融塩に $BaCO_3$ を添加した系において，電解条件 (温度，電位) が，炭素電析に与える影響を検討した．

本研究の目的物質であるグラファイトを得るには，高温の方が有利と予想されるため,[2] 高温でも炭素析出が可能な塩の組み合わせを選択する必要がある．Fig . 1 に HSC Chemistry [3] を用いて計算した Li_2CO_3, $CaCO_3$, $BaCO_3$ の C 及び CO への理論分解電圧を示す．$CaCO_3$ は，1073 K より高温では CO 発生が優先され，Li_2CO_3 及び $BaCO_3$ は，1173 K を超えても C 析出が優先される．しかし，Li_2CO_3 は，融点である 996 K を超えると徐々に熱分解が始まる．そこで，本研究では，CO_3^{2-}供給源として $BaCO_3$ を，主構成塩として $BaCl_2$ を選定した．また，融点を下げるために NaCl 及び KCl を添加した．ここで，Na_2CO_3 及び K_2CO_3 は，C 及び CO への分解電圧が $BaCO_3$ よりも大きいため，混合による炭素電析への影響は小さいと予想される．

2．実験

炭素電析は，溶融 NaCl–KCl–$BaCl_2$–$BaCO_3$ (2.0 mol%)中，Ar 雰囲気下で実施した．作用極に Ni 板，対極に炭素棒，参照極に Ag^+/Ag 電極を用いた．電位は Na 析出電位で較正した．電解電位を 0.4, 0.6, 0.8 V (vs. Na^+/Na)，温度を 873, 973, 1073 K と変化させて，それぞれ 30 分間の定電位電解を実施した．得られた炭素は，1 M の塩酸と純水で洗浄後，乾燥させ，SEM/EDX，顕微ラマン分析を実施した．

3．結果および考察

Fig. 2 に，一例として，873 K, 0.4 V で得られた試料の洗浄前後の外観を示す．黒色の析出物が得られ，洗浄時に電極から剥がれ落ちる部分と落ちない部分に分かれた．Fig. 3 に，各温度で得られた試料について，電極表面に残っていた炭素を顕微ラマンで分析した結果を示す．873 K 及び 973 K では，アモルファスカーボンに特有なスペクトルが見られたが，1073 K において，G-band (1580 cm^{-1} 付近)及び 2D-band (2700 cm^{-1} 付近)にグラファイトに特徴的なピークが観察された．この結果から，グラファイト形成には，より高温が有利であると考えられる．当日は，より詳細な分析結果についての報告を予定している．

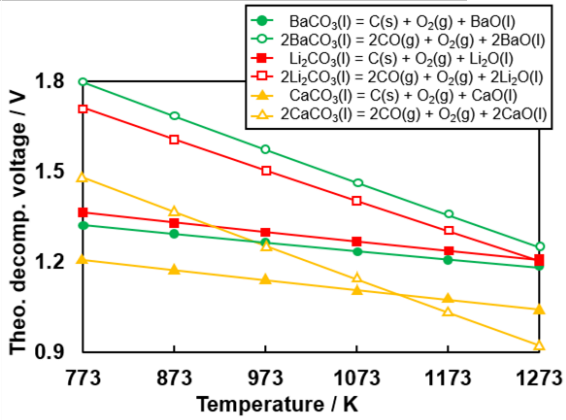


Fig. 1 Temperature dependency of theoretical decomposition voltages of Li_2CO_3, $CaCO_3$, and $BaCO_3$.

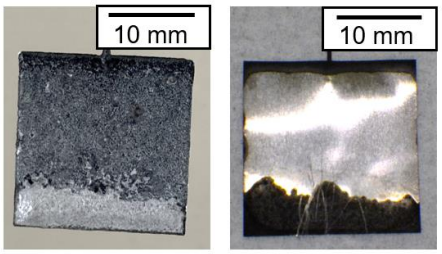


Fig. 2 Optical images of (a) before and (b) after washing the sample prepared by potentiostatic electrolysis at 0.4 V for 30 min in molten NaCl–KCl–$BaCl_2$–$BaCO_3$ (2.0 mol%) at 873 K.

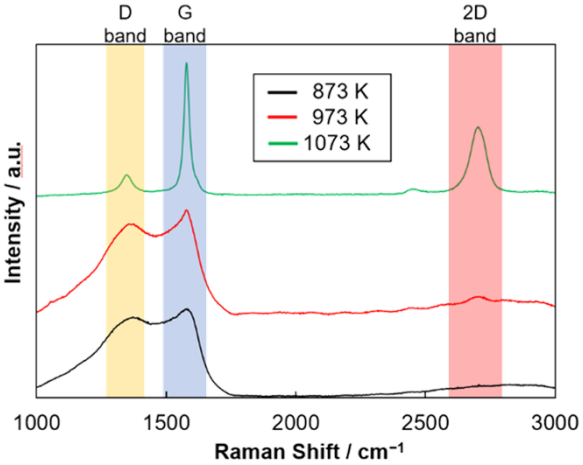


Fig. 3 Raman spectra of the samples prepared by potentiostatic electrolysis at 0.4 V for 30 min in molten NaCl–KCl–$BaCl_2$–$BaCO_3$ (2.0 mol%) at various temperatures.

謝辞　本研究の一部は，コスモ石油株式会社との共同研究として実施されました．

参考文献

(1) J. H. Park, J. Yang, D. Kim, H. Gim, W. Y. Choi, J. W. Lee, *J. Chem. Eng.*, **427**, 130980 (2022).
(2) F. Zhu, J. Ge, Y. Gao, S. Li, Y. Chen, J. Tu, M. Wang, S. Jiao, *Exploration,* **3**, 20210186 (2023).
(3) HSC Chemistry Ver.10, Metso, Finland.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩における純 Mg および Al-Mg 合金のアノード溶解挙動

○廣瀬翔吾[1]，松島永佳[1]，上田幹人[1]（北大院工[1]）

Anodic dissolution behavior of pure Mg and Al-Mg alloys in $AlCl_3$-NaCl-KCl molten salt

Shogo Hirose[1], Hisayoshi Matsushima[1], and Mikito Ueda[1] (Faculty of Engineering, Hokkaido Univ.[1])

１．目的

アルミニウム(Al)はリサイクル性がよく、日本では再溶融プロセスによるリサイクルが行われている。しかし、この方法ではスクラップ Al 中に含まれる他金属元素を根本的に除去することが困難である。そこで著者らは低グレードの Al 合金を電解精製法によってアップグレードリサイクルすることを提案している[1]。スクラップ Al 中に含まれる金属として Mg があるが、Mg は Al よりも卑な金属であるため、電解中にアノードから Mg が Al よりも優先的に溶解することが予想される。電解液への Mg イオンの溶解については不明な点が多い。そこで本研究では、$AlCl_3$-NaCl-KCl 溶融塩を電解液として用いて Mg イオンをアノード溶解したさいのアノードおよびカソードの電位変化やカソード上の Al の電析形態について調べた。また Mg 濃度が異なる 2 種類のアノードを用いて、アノードにおける Mg 濃度が前述した Al の電解精製反応に与える影響について調べた。

２．実験

電解液は $AlCl_3$、NaCl、KCl を 61:26:13(モル比)の割合で混合して、423 K で溶融させたものである。電極にはアノードに Mg 板と 5182-O 合金(93.2~95.8 wt% Al - 4.0~5.0 % Mg - 0.2~0.5 % Mn)、カソードに Cu 板、参照極に Al 線を用いた。アノードとカソードはそれぞれ#220~#600 の耐水研磨紙で研磨を行った後、アセトン中で超音波洗浄を行った。電解実験は 10 $mAcm^{-2}$ で行い、100 時間通電して 25 時間ごとに電極の交換を行った。交換のさいに電解液の一部を採取し、ICP 発光分光分析により、電解液中における Mg 成分濃度を測定した。カソード上における電析物表面の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察し、組成はエネルギー分散型 X 線分析装置(EDS)で分析した。

３．結果および考察

定電流電解においてアノードが Mg の場合、電解開始から約 50 時間までは、アノード電位は約 50 mV で安定していたが、その後急激に増大した。カソード電位は電解時間の経過に伴う大きな変化は見られなかったが、アノード電位と同様に約 50 時間経過すると電位が少しずつ大きく変化した。アノードが 5182-O 合金の場合は、電解が終了するまでの間、アノードおよびカソード電位は安定していた。また ICP 発光分析ではアノードが Mg の場合、電解時間が 50 時間までは Mg 濃度が増大し約 2500 ppm に達したが、その後は一定の値となった。この結果から、本研究で用いた電解液に対して Mg は溶解可能であり、飽和濃度に達すると Mg イオンは $MgCl_2$ として沈殿することが考えられる。アノード電位の上昇は、表面に $MgCl_2$ 皮膜が形成したためと考えられる。アノードが 5182-O 合金の場合は、Mg 濃度は電解時間の経過に伴い増大し、その値は電解終了時点で約 55 ppm と Mg 電極の際と比較して低かった。各電解時間後のカソード上の電析物の外観を比較すると、純 Mg アノードの場合、電解時間の経過とともに、均一に電析する部分が少なくなり、凹凸のある部分が多くなった。また 50 時間の電解時間以降では、均一な部分が見られなくなり、凹凸の大きな電析物で表面が覆われていた。5182-O 合金アノードの場合は、電解時間が経過しても凹凸が大きくなることはなかった。Mg アノードの場合、電解精製中においてカソードでは Al が電析し、アノードからは Mg が溶解するため、電解時間の経過に伴い、電解液における Al イオン濃度が減少する組成変化が生じたことが、電析形態の変化の要因として考えられる。また、得られた各電解時間における電析物に対して EDS 分析を行ったところ、金属成分については Al のみが検出された。このことから本実験の電解条件において、電解液中に Mg イオンが溶解した場合においても、Al の電析反応に影響を与えないものと考えられる。

謝辞

本研究の一部は新エネルギー産業技術総合開発機構の支援により行われたものである。

(1) Junji Nunomura, Hisayoshi Matsushima, Yoshihiko Kyo, Yoichi Kojima, and Mikito Ueda, *Journal of The Electrochemical Society*, **170**, 122501 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S6(講義棟0012)

（セッション３）学生講演

座長:片山 靖(慶應義塾大学)

主催：溶融塩委員会

13:00 ~ 13:15

[S6_1_09(学生講演)]

反応性スパッタリングによるイオン液体中でのCu_3N量子ドットの合成とその光学特性

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

13:15 ~ 13:30

[S6_1_10(学生講演)]

イオン液体を反応媒体とした多元系合金ナノ粒子担持カーボンナノチューブのワンポット調製

〇児島 雄大[1]、永井 潤[2]、今西 哲士[2]、大島 義文[3]、津田 哲哉[1] (1. 千葉大学　工学研究院、2. 大阪大学大学院基礎工学研究科、3. 北陸先端科学技術大学院大学　先端科学技術研究科)

13:30 ~ 13:45

[S6_1_11(学生講演)]

端子間電位差測定を用いた(nonafluorobutanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amideをアニオンとする疎水性イオン液体の基礎的性質

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

13:45 ~ 14:00

[1S609-11-4add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

反応性スパッタリングによるイオン液体中での Cu_3N 量子ドットの合成とその光学特性

○古橋奈子，秋吉一孝，亀山達矢，鳥本 司（名古屋大学大学院）

Preparation of Cu_3N Quantum Dots in an Ionic Liquid Using a Reactive Sputtering Technique

Nako Furuhashi, Kazutaka Akiyoshi, Tatsuya Kameyama, Tsukasa Torimoto (Nagoya Univ)

１．目的

新規光エネルギー変換システムの開発を目指して、金属窒化物半導体が活発に研究されている。中でも窒化銅 (Cu_3N) は、希少元素を含まず高い光吸収係数をもち、さらにバルク材料のバンドギャップ（E_g）が 1.0 eV であるために幅広い波長の太陽光を吸収できることから、薄膜太陽電池材料として注目されている。これまでに、反応性スパッタリングによる Cu_3N 薄膜[1]や、液相化学合成による Cu_3N 量子ドット[2]の作製が報告されている。一方、私たちの研究グループでは、イオン液体に対して金属を Ar スパッタ蒸着することで（イオン液体／金属スパッタリング法）、Cu, Ag, Au などの金属ナノ粒子や、AuCu, AuPd, AuRh, AuIr などの合金ナノ粒子をイオン液体中に簡便に作製することに成功した[3]。そこで本研究では、N_2 ガスによる反応性スパッタリングとこの手法を組み合わせ、Cu を N_2 スパッタすることによって、イオン液体中に分散した Cu_3N ナノ粒子を合成した。

２．実験

イオン液体として N,N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate (DEME-BF_4) 及び 1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate (HyEMI-BF_4) を用いた。イオン液体をシャーレに入れて真空チャンバーに導入し、3.0 Pa の Ar-N_2 混合ガス中でイオン液体に対して Cu をスパッタリングし、Cu_3N 量子ドットを含むイオン液体を得た。スパッタ後のイオン液体にアセトニトリルを非溶媒として添加し、遠心分離することによって生成したナノ粒子を回収した。

３．結果および考察

イオン液体を用いた場合においても、Cu スパッタ後のイオン液体は茶褐色に変色した。Fig. 1a に示すように、得られたナノ粒子の XRD パターンは Cu_3N のものとよく一致した。TEM 観察から、イオン液体中には球状 Cu_3N ナノ粒子が生成したことがわかった（Fig. 1b 挿入図）。その平均粒径は、DEME-BF_4 を用いた場合に 5.1 nm、HyEMI-BF_4 では 8.7 nm となり、用いるイオン液体によって変化した。得られた Cu_3N ナノ粒子を暗時下大気中で 1 週間保管しても、その XRD パターンは変化せず、比較的よい化学安定性を示した。

Fig. 1b に、DEME-BF_4 中に生成した Cu_3N ナノ粒子の吸収スペクトルを示す。吸収端波長は約 650 nm であり、Tauc プロットから算出した E_g は 1.8 eV であった。一方、HyEMI-BF_4 中に生成した Cu_3N ナノ粒子の吸収端波長は 550 nm であり、E_g は 2.3 eV と見積もられた。バルク Cu_3N の E_g が 1.0 eV であるので、イオン液体中に生成した Cu_3N ナノ粒子はいずれも大きな量子サイズ効果を示す。しかし粒径減少によって単調に E_g が増加しないことを考えると、Cu_3N ナノ粒子のバンドギャップ内に欠陥準位が形成された可能性が示唆される。

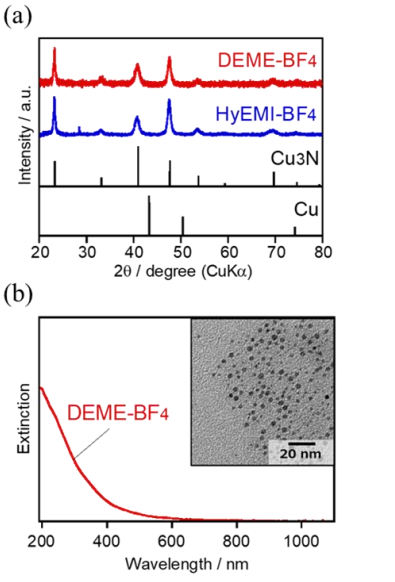


Fig. 1. (a) XRD patterns of Cu_3N quantum dots (QDs) deposited in DEME-BF_4 and HyEMI-BF_4. (b) Absorption spectrum of Cu_3N QDs in DEME-BF_4. (inset) A TEM image of corresponding QDs.

大気中光電子収量分光法（PYSA）を用い、HyEMI-BF_4 を用いて作製した Cu_3N ナノ粒子の電子エネルギー構造を求めた。価電子帯上端のエネルギー準位（VBM）は–5.45 eV、伝導帯下端の準位（CBM）は–3.15 eV と求まった。水からの水素発生準位（–4.44 eV）よりも十分に高い CBM を持っており、水素発生反応の光触媒となる可能性が示唆される。

以上より、用いるイオン液体の分子構造が Cu_3N 量子ドットの作製に大きく影響し、イオン液体の種類によって生成する粒子の粒径およびバンドギャップが異なることがわかった。

(1) Y. Cen et al., Nanomaterials 2022, 12, 2814. (2) R. Kadzutu Sithole et al., RSC Adv, 2020, 10, 34231-34246. (3) T. Torimoto, et al., Appl. Phys. Lett. 2006, 89, 243117.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体を反応媒体とした多元系合金ナノ粒子担持カーボンナノチューブのワンポット調製

○児島　雄大[1]，永井　潤[2]，今西　哲士[2]，大島　義文[3]，津田　哲哉[1]
（千葉大学[1]，大阪大学[2]，北陸先端科学技術大学院大学[3]）

One-Pot Preparation of Multi-Component Alloy Nanoparticle-Supported Carbon Nanotube Using Ionic Liquid
Yudai Kojima,[1] Jun Nagai,[2] Akihito Imanishi,[2] Yoshifumi Oshima,[3] Tetsuya Tsuda[1]

１．目的

イオン液体（IL）はカチオンとアニオンのみで構成される常温で液体の塩であり、種々の特異な物性を併せ持つことから、機能性溶媒・液体材料として注目されている。その応用例の 1 つとして、IL を反応媒体に用いたナノ粒子の調製がある。IL 中で調製されたナノ粒子はイオン液体によって安定化されるため、ナノ粒子の調製時に必要な表面修飾剤を使用する必要がない [1]。このようにして得られたナノ粒子が単分散した IL と炭素材料を混合し、加熱撹拌するだけでナノ粒子が担持された炭素材料が得られる。このとき、IL は接着剤のような役割を担い、様々な炭素材料に金属ナノ粒子をそのまま担持することができる。我々はこれまでに報告されている知見を利用することで、イオン液体、金属前駆体、炭素担体を反応管に入れ、加熱攪拌するだけのワンポットプロセスによって、金属ナノ粒子担持炭素材料の作製が可能であることを見い出した（イオン液体－熱分解法）[2]。本研究では、酸素還元電極触媒への応用を志向した多元系合金ナノ粒子担持カーボンナノチューブの調製に取り組んだので報告する。

２．実験

金属前駆体には、Pt、Pd、Ru、Rh、Ni、Ag のアセチルアセトナート錯体を用いた。試料の調製は、金属前駆体（5 mmol L^{-1}）と多層カーボンナノチューブ（MWCNT，1.25 g L^{-1}）をコック付き反応管に入れ、2 mL の精製したイオン液体（*N*,*N*,*N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウム ビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（$[N_{1,1,1,3}][Tf_2N]$））を加えて真空下で終夜攪拌したのち、窒素雰囲気下、373 K と 473 K でそれぞれ 1 時間、573 K で 4 時間、合計 6 時間の加熱攪拌をすることで行った。なお、多元系合金ナノ粒子を担持した試料を調製する際には、前駆体の総和が 5 mmol L^{-1} かつそれぞれの前駆体が等モルとなるように反応管に入れた。試料調製後、反応管にイソプロパノールを加え、試料を洗浄する過程を 3 回繰り返した。最後に超純水で洗浄し、自然乾燥後、TEM や XRD、HAADF-STEM、STEM-EDS マッピング、XPS などによる評価を行った。

３．結果および考察

試料の調製時に添加する前駆体が 1 種類の場合、MWCNT に担持される粒子の平均粒径は、Ag 前駆体を用いた場合を除いて、3～10 nm 程度であった。一方、Ag 前駆体を用いた場合には、200 nm を超える値となった。この原因を明らかとするため、様々な条件下で試料の調製を行ったが、原因の解明には至っていない。EDS 分析や XRD 測定により、MWCNT に担持された粒子は、金属前駆体が熱分解して得られた金属ナノ粒子であることがわかった。上記の実験を通じて得られた知見から、Pt、Pd、Ru、Rh の組み合わせであれば、粒径が数 nm のミディアムエントロピー合金ナノ粒子が得られる可能性が高いと判断し、試料の調製を行ったところ、MWCNT にナノ粒子が担持され、その平均粒径は 3.6 nm（標準偏差: 1.6 nm）であった。このナノ粒子がミディアムエントロピー合金であるか否かを判断するために XRD 測定に加えて、 STEM-EDS マッピング、XPS 分析を行ったところ、ミディアムエントロピー合金であることを強く示唆する結果が得られた。本研究では、さらに、多くの金属種から成る合金ナノ粒子担持 MWCNT の調製にも取り組んだので、その結果についても併せて報告する。本研究の成果の一部は、日本板硝子材料工学助成会の助成により得られた研究成果である。

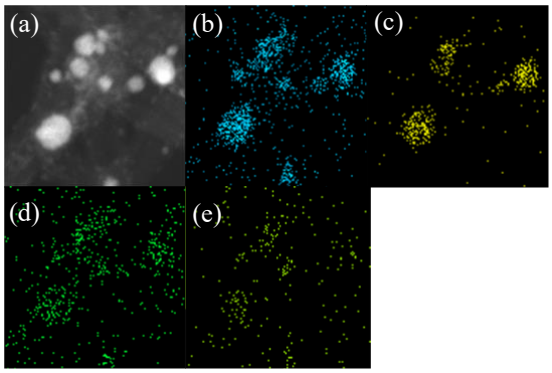


Fig. 1 (a) HAADF-STEM image and (b-e) EDS mapping of the PtPdRuRh/MWCNTs prepared with IL-pyrolysis method. Elements are (b) Pt, (c) Pd, (d) Ru, and (e) Rh.

(1) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, and S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, **22**, 1196 (2010).
(2) Y. Yao, R. Izumi, T. Tsuda, Y. Oshima, A. Imanishi, N. Oda, and S. Kuwabata, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 4865 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

端子間電位差測定を用いた(nonafluorobutanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl) amide をアニオンとする疎水性イオン液体の基礎的性質

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

Basic properties of hydrophobic ionic liquids based on (nonafluorobutanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide, studied by potentiometry

Itsuki Ikeda,[1] Kosuke Katagiri,[2] Takashi Kakiuchi,[2,3] and Masahiro Yamamoto[2] (Graduate School of Natural Science, Konan Univ.,[1] Konan Univ.,[2] pH Sci. Tech. Lab.[3])

１．目的

イオン液体塩橋（ILSB）[1]は，水にある程度溶ける疎水性イオン液体からなる。塩橋にイオン液体（IL）を用いることにより，既存の濃厚 KCl 型塩橋では解析不可能であった Debye-Hückel 極限則（DHLL）が適用できる低イオン強度領域におけるポテンショメトリーが可能である。本研究室では，水への溶解度が 0.2 mmol dm^{-3}（25.0℃）[2,3]である Tributyl(2-methoxyethyl)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide（[TBMOEP][C_2C_2N]）を ILSB として，弱酸の酸解離定数の決定や水のイオン積の測定などを行ってきた。本研究では，水への溶解度が 0.1 mmol dm^{-3}（25.0℃）以下となる新規 IL *N*-ethyl-*N*-decylpyrrolidinium (nonafluorobutanesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide（[C_2C_{10}pyrl][C_1C_4N]）を合成した。

２．実験

以下に示す構成の電池を 25.0℃の恒温槽に浸して，端子間電位差測定を行った。

Ag | AgCl | 1 mmol dm^{-3} NaCl | [TBMOEP][C_2C_2N](gel) | *x* mmol dm^{-3} [TBMOEP]Cl | AgCl | Ag (1)

Ag | AgCl | 1 mmol dm^{-3} NaCl | [C_2C_{10}pyrl][C_1C_4N](gel) | *x* mmol dm^{-3} [C_2C_{10}pyrl]Br | AgBr | Ag (2)

３．結果および考察

Fig.1 に cell(1)における実験値 $E_{cell}+(2RT/F)\ln(c_{[TBMOEP]Cl})$の[TBMOEP]Cl 相の $I_c^{1/2}$ 依存性を示す。○は実験値，破線はそれぞれ IL の溶解度積，p$K_{[TBMOEP][C2C2N]}$ = 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.4, 7.5, 7.6 を用いて計算した理論曲線である。[TBMOEP][C_2C_2N]の溶解度を切片の値-0.3955 V を用いて求め，0.214±0.003 mmol dm^{-3} を得た[3]。

Fig.2 に cell(2)における実験値 $E_{cell}+(2RT/F)\ln(c_{[C2C10pyrl]Br})$の[$C_2C_{10}$pyrl]Br 相の $I_c^{1/2}$ 依存性を示す。○は実験値，破線はそれぞれ IL の溶解度積，p$K_{[C2C10pyrl][C1C4N]}$ = 8.8, 8.9, 9.0, 9.1, 9.2, 9.3, 9.4 を用いて計算した理論曲線である。[C_2C_{10}pyrl][C_1C_4N]の溶解度を，[TBMOEP][C_2C_2N]の場合と同様に，切片の値-0.6007 V から求め，0.0262±0.0003 mmol dm^{-3} を得た[3]。[C_2C_{10}pyrl][C_1C_4N]の水への溶解度は[TBMOEP][C_2C_2N]より一桁小さく，より広い DHLL 領域において塩橋として機能すると期待される。また滴定では決定が困難な 0.1 mmol dm^{-3} 以下の IL の溶解度を，上記の電位差測定から求められることを示した。

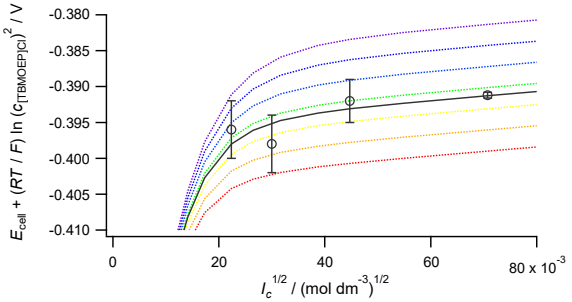


Fig.1 The DHLL value at different of p$K_{[TBMOEP][C2C2N]}$, 7.0, 7.1, 7.2, 7.3, 7.338, 7.4, 7.5, and 7.6 from top to bottom

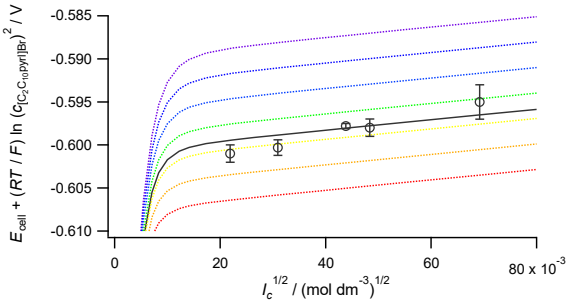


Fig.2 The DHLL value at different of p$K_{[C2C10pyrl][C1C4N]}$, 8.8, 8.9, 9.0, 9.1, 9.16, 9.2, 9.3, and 9.4 from top to bottom

４．参考文献

(1) T. Kakiuchi, et al., *Electrochem. Commun.* , **5**(2), 159-164 (2003).
(2) H.Sakaida, et al., *Talanta*, **83**(2), 663-666 (2010).
(3) T. Kakiuchi, et al., *J. Electroanal. Chem.* , **909**, 116036 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 14:30 S6(講義棟0012)

（セッション４）特別講演

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

主催：溶融塩委員会

14:00 ~ 14:30

[S6_1_12(特別講演)]

イオン液体は金属電池の役に立つのか？

〇松本 一彦[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

イオン液体は金属電池の役に立つのか？

〇松本一彦（京都大）

Can Ionic Liquids Be Helpful for Metal Batteries?

Kazuhiko Matsumoto (Kyoto Univ.)

負極に金属の析出溶解反応を用いる金属電池は、高いエネルギー密度を持つことから長年実用化が期待されている．過去にはリチウム金属電池の事故があったことなどから、実用化の難しさが指摘されて来たが、近年様々な方向性から電解液の開発が進んだことにより、再び実用化への期待が高まっている．リチウム金属電池については、リチウム金属のデンドライト析出や電解液との反応に始まり、問題は山積みであるが、性能改善は着実に進んでいる．[1]また、ナトリウムイオン電池の開発に合わせて、ナトリウム金属電池に関する注目も高まっており、研究報告も増えている．[2] 難燃性、難揮発性といった特徴をもつイオン液体(IL)は、安全性が課題であるリチウム金属電池と食い合わせがよいと思われるが、イオン電池でも金属電池でもイオン液体自体がもつ高粘性や高価格といった問題は同様である。本講演ではリチウム金属電池とナトリウム金属電池の開発動向について、過去のイオン液体に関する研究を含めて、温度や濃度に注目しながら発表者らの研究成果について紹介する．

イオン液体中におけるリチウム金属の析出溶解挙動は多く報告されているが、すべてが金属電池を強く意識しているというわけではない．いくつかの報告ではイオン液体中で形成される表面被膜は抵抗が低く、デンドライト成長が起こりにくいため、析出溶解反応がスムーズに進むとされる．また、温度を上げることで界面抵抗は低くなるが、析出溶解効率は上がらない。これはデンドライト成長が高温では抑制されないからである．[3]

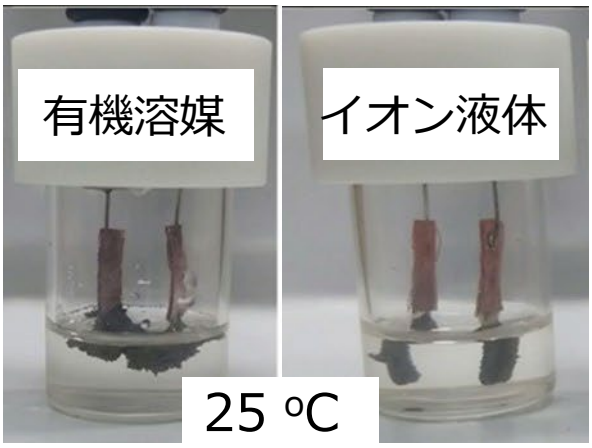


図 1　有機溶媒とイオン液体中 25 ºC における
リチウム金属の析出形態

イオン液体を用いたナトリウム金属電池では温度による析出形態に顕著な違いがみられる．ビーカーセルを用いて 25 ºC と 90 ºC における析出形態を目視で比較したところ、25 ºC で観察されたデンドライト成長は 90 ºC でほとんど観察されなかった．実際に表面処理をしたアルミ基板を用いてアノードフリーフルセルを構築したところ、高いサイクル特性を示した．[4] 液体ナトリウム金属の利用は安全上難しいのは間違いないが、適切な対策を取ることにより魅力的な負極となる. 実際に 300℃以上で作動する Na-S 電池は電力貯蔵用二次電池として実用化されている。我々は 150℃以下での利用を目指し、β-アルミナ(BASE)とイオン液体の二層電解質を用いた Na/BASE/IL/S 電池に取り組んだ．多硫化物イオンと有機イオン液体が高温では反応するため、無機イオン液体を正極室に導入することで安定した作動を確認した．[5] またこの温度域においても、液体ナトリウム金属がβ-アルミナ上で高レートでも析出溶解可能であり、固体ナトリウム金属と異なりデンドライトによるβ-アルミナへのダメージがないことを確認した．[6]

謝辞：本研究は黄珍光先生をはじめとする京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー化学分野のメンバー、卒業生との研究成果であり、関係各位に感謝する。

参考文献

(1) X.B. Cheng, R.Zhang, C.Z. Zhao, Q. Zhang, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10403.
(2) S. Wang, B. Peng, J. Lu, Y. Jie, X. Li, Y. Pan, Y. Han, R. Cao, D. Xu, S. Jiao, *Chem. Eur. J.* 29 (2023) e202202380.
(3) J. Hwang, H. Okada, R. Haraguchi, S. Tawa, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Power Sources* 453 (2020) 227911.
(4) S. Wu, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Energy Mater.* 13 (2023) 2302468.
(5) D. Wang, J. Hwang, C.Y. Chen, K. Kubota, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *Adv. Funct. Mater.* 31 (2021) 2105524.
(6) J. Qiu, D. Wang, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Power Sources* 612 (2024) 234777.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 15:00 S6(講義棟0012)

（セッション５）一般講演

座長:松本 一(産業技術総合研究所)

主催：溶融塩委員会

14:30 ~ 14:45

[S6_1_13(一般講演)]

ニッケル塩を含むアミド系イオン液体中における固体電解質界面相の形成とニッケル電析に対する影響

〇芹澤 信幸[1]、荻野 遼也[1]、片山 靖[1] (1. 慶應義塾大学)

14:45 ~ 15:00

[S6_1_14(一般講演)]

イオン液体を使用したLi-フッ化黒鉛電池の電気化学反応解析

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

©公益社団法人電気化学会

ニッケル塩を含むアミド系イオン液体中における固体電解質界面相の形成とニッケル電析に対する影響

○芹澤信幸[1]，荻野遼也[1]，片山　靖[1]（慶大[1]）

Formation of the Solid Electrolyte Interphase and its Influence on the Electrodeposition of Ni in an Amide-type Ionic Liquid Containing a Ni Salt

Nobuyuki Serizawa,[1] Ryoya Ogino,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

アミド系イオン液体は疎水性などの特徴から様々な金属電析の非水電解液として検討されてきた．一方，1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（BMPTFSA）中における Ni や Co 電析では大きな過電圧が生じることがわかっている[1,2]．最近の ferrocene（Fc）をレドックスプローブに用いたリチウム二次電池の固体電解質界面相（SEI）の検討から，金属イオンを含む BMPTFSA 中では金属イオンに配位することで最低空軌道が低下した $TFSA^-$の還元分解に起因する SEI 形成が Ni の析出電位よりも高い–0.9 V vs. Ag|Ag(I)付近の電位から起こることを明らかにしてきた[3]．また，$Ni(TFSA)_2$ を含む BMPTFSA 中においてあらかじめ–1.0 V で SEI を形成したグラッシーカーボン（GC）電極上では Ni 電析の過電圧が増大することを報告してきた[4]．本研究では，$Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA 中で形成する SEI の性状を調べるとともに，Ni 電析に対する影響を調べた．

２．実験

電解液には 0.1 M $Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA および 10 mM の Fc を溶解した 0.1 M $Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA を用いた．電気化学測定は三電極セルを用い Ar 雰囲気のグローブボックス中において 25 °C で行った．作用極には Ni および GC，対極には Pt，参照極には 0.1 M $AgCF_3SO_3$/BMPTFSA に浸漬した Ag 線（Ag|Ag(I)）を用いた．析出物は 1,2-dimethoxyethane で洗浄後に大気非暴露で X 線光電子分光分析装置（XPS）を用いてキャラクタリゼーションした．

３．結果および考察

0.1 M $Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA 中で GC 電極を–1.0 V vs. Ag|Ag(I)の電位で 4 時間定電位保持すると，レドックスプローブである Fc の酸化ピーク電位が保持時間に伴い変化したことから SEI の形成が示唆された．一方で，その後開回路に 6 時間放置しても酸化ピークが元の形状に戻らなかったことから（図 1），$Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA 中で形成する SEI は電解液に不溶であると考えられる．

あらかじめ SEI を形成していない GC 電極上で–2.0 V で得られた析出物の N 1s XPS スペクトルには，最表面ではイオン液体構成イオンの吸着に起因すると考えられる BMP^+および $TFSA^-$に帰属されるピークが観測されたが，Ar^+でエッチングした析出物内部では主に $TFSA^-$に帰属されるピークが観測された（図 2）．Ni 電析の際に $TFSA^-$の還元分解が競争して起こり，析出した Ni 中に $TFSA^-$の分解生成物が取り込まれたと考えられる．

また，電流密度 0.05 mA cm^{-2} の定電流で GC 電極上に Ni を電析した際には，あらかじめ–1.0 V で電極上に SEI を形成することで析出初期だけではなく定常的に過電圧が増大することがわかった．当日は SEI が存在する電極上での Ni 電析機構についても報告する．

本研究の一部は JSPS 科研費 23H03826 および公益財団法人 加藤科学振興会による研究奨励金（KS-3609）の助成を受けて行われた．

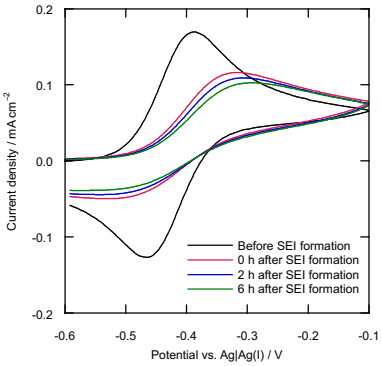


Fig. 1. Cyclic voltammograms of a GC electrode in 0.1 M $Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA containing 10 mM Fc before and after the SEI formation at –1.0 V for 4 h. Temperature: 25 °C. Scan rate: 20 mV s^{-1}.

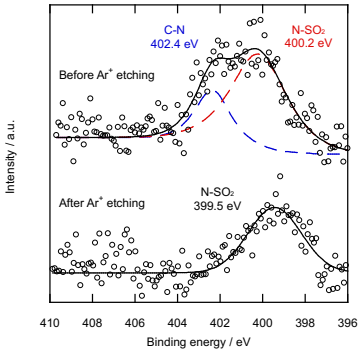


Fig. 2. N 1s XPS spectra of the deposits obtained by potentiostatic electrolysis in 0.1 M $Ni(TFSA)_2$/BMPTFSA at –2.0 V before and after Ar^+ etching.

参考文献

(1) Y.-L. Zhu, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **54**, 7502 (2009).
(2) Y. Katayama, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
(3) S. Kato, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 056504 (2023).
(4) 荻野遼也，他，第 13 回イオン液体討論会，P60，(2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体を使用した Li-フッ化黒鉛電池の電気化学反応解析

○伊藤優汰，前吉雄太，吉井一記，竹内友成，奥村豊旗
（産総研）

Analysis on Electrochemical Reactions of Li-Graphite Fluoride Batteries Using Ionic Liquids

Yuta Ito, Yuta Maeyoshi, Kazuki Yoshii, Tomonari Takeuchi, and Toyoki Okumura
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

１．目的

Li-フッ化黒鉛（CF_x）電池は高い理論容量（x=1 で 865 mAh g^{-1}），優れた長期保存特性などを示す一方で，電解質に有機溶媒が使用されるため安全性が課題とされている．安全性の高い電解質の中でも水系電解液の使用は Li 金属負極の電位が低いため困難である．そこで我々は高い電気化学的安定性を示すイオン液体に着目した．本研究では，Li- CF_x 電池へのイオン液体の適用，および，電池特性の電解液依存性について詳細に調べることを目的とした．

２．実験

フッ化黒鉛（CF_x，Daikin Industries）を湿式ボールミルにより微細化し（CF_x2 g，ヘプタン 8.5 g，Ar 雰囲気，40 時間，150 rpm，ZrO_2 ボール直径 1 mm，ボール総重量 40 g，P-7，Fritcsh），合剤電極を作製した（CF_x : アセチレンブラック（HS-100，Denka）: ポリ塩化ビニリデン（PVdC，Goodfellow Cambridge）= 80:10:10 (wt%)，活物質重量目付 1.5–3 mg cm^{-2}）．電解質は *N*,*N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium （DEME）系イオン液体に Li 塩を溶解して作製した（1 mol dm^{-3} LiX / DEMEX （X=PF_6^-, $TFSA^-$; $N[CF_3SO_2]_2^-$, BF_4^-, TfO^-; $CF_3SO_3^-$））．電池特性は Li 金属負極と CF_x 合剤電極からなる 2 極式パウチセル，および Li 金属負極と CF_x 合剤電極に Ag 参照電極（Ag wire in 0.1 mol dm^{-3} AgTfO/ *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide; $Pyr_{13}FSA$）を加えた 3 極式セルにより評価した．

３．結果および考察

有機系電解質の Li-CF_x 電池の放電反応式は下記として報告されている．

Li 負極：　$Li + nS \rightarrow Li^+ \cdot S_n + e^-$

CF_x 正極（$x = 1$）：$CF + Li^+ \cdot S_n + e^- \rightarrow C(F^- \cdot Li^+ \cdot S_z) + (n - z)S$

電解質中で Li^+は n 個の溶媒 S に溶媒和されている．CF_x との反応では一部脱溶媒和した $Li^+ \cdot S_z$ が中間体 C（$F^- \cdot Li^+ \cdot S_z$）を形成する．電圧は Nernst 式によって $E = E^\circ_{CF} - E^\circ_{Li} + 2.303\frac{RT}{F} log_{10} C_S^z$ と記述され，溶媒の選択によって中間体の溶媒濃度 C_S^z が変化し，それに伴い電圧も変化する．[1]

Fig. 1 に Li-CF_x 2 極式セルの放電曲線を示す．イオン液体中のアニオンのドナー数（DN_x kcal mol^{-3}）の序列 PF_6^- (2.5) ＜$TFSA^-$ (5.4) ＜BF_4^- (6.03) ＜TfO^- (16.9) [2] に従って電圧と容量が増大する傾向が認められた．アニオンのドナー数は周囲のカチオンへの配位能を反映していると考えられ，Li^+との相互作用が大きいアニオンほど高電圧かつ高容量を示すという知見を得た．

Fig. 2. に 3 極式セルによって測定した放電中の Li 負極と CF_x 正極の平均放電電位（vs. Ag 参照極）の DN_x に対するプロットを示す．DN_x が大きいほど Li 負極の平均放電電位が低くなった．一方，CF_x 正極は最小 DN_x の PF_6^- (2.5) で最も低く，それ以上のアニオンではわずかに高くなるかほとんど変化しないことが分かった．本研究により，中性溶媒分子が存在しないイオン液体系においてはアニオンの選択が重要であり，高 DN_x のアニオンを選択することで Li 負極の電位のみを下げ，高エネルギー密度の Li-CF_x 電池を設計できることが明らかになった．[3]

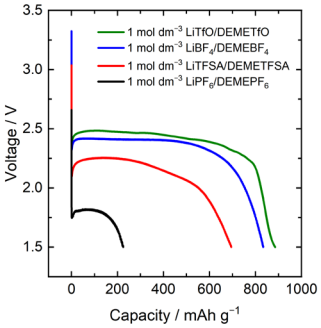


Fig. 1. Discharge curves of Li-CF_x in 1 mol dm^{-3} LiX / DEMEX (X=PF_6^-, $TFSA^-$, BF_4^-, TfO^-).

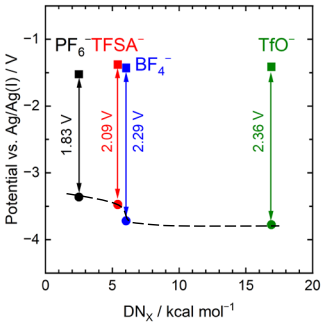


Fig. 2. Average discharge potential of Li (circle) and CF_x (square) in 1 mol dm^{-3} LiX / DEMEX (X=PF_6^-, $TFSA^-$, BF_4^-, TfO^-) against donor numbers of anions (DN_X).

(1) J. Jiang *et al.*, *J. Power Sources* **527**, 231193 (2022).
(2) W. Linert *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **226**, 137–141 (2002).
(3) Y. Ito, *et al.*, in preparation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S6(講義棟0012)

（セッション６）学生講演

座長:芹澤 信幸(慶應義塾大学)

主催：溶融塩委員会

15:00 ~ 15:15

[S6_1_15(学生講演)]

Synthesis and Characterization of Pyrrolidinium-based Electrolyte Systems with Equivalent Molecular Weights

〇富松 秀典[1]、廣津 義史[1]、竹岡 裕子[1]、陸川 政弘[1]、藤田 正博[1] (1. 上智大学)

15:15 ~ 15:30

[S6_1_16(学生講演)]

柔粘性イオン結晶を用いたMgイオン伝導体の開発(Ⅱ)
-電気化学特性に及ぼすFSAアニオンの効果-

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

15:30 ~ 15:45

[S6_1_17(学生講演)]

Decomposition Behavior and Side-Chain Modulation of Organic Cations in Ionic Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Batteries

〇張 劭寧[1]、和田 裕貴[1]、呉 聖安[1]、吉井 一記[2]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学、2. 産業技術総合研究所)

15:45 ~ 16:00

[S6_1_18(学生講演)]

ドミノ分解設計法：イオン液体分子の選択的な化学修飾によるSolid Electrolyte Interphase(SEI)の構造制御法の評価

〇櫻井 春誓[1]、中垣 洋輝[2]、上野 和英[2,3]、渡邉 正義[3]、今西 哲士[1]、福井 賢一[1]、近藤 慎司[1] (1. 大阪大学 大学院基礎工学研究科、2. 横浜国立大学 大学院工学研究院、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

©公益社団法人電気化学会

同分子量のピロリジニウム系電解質システムの合成と特性評価

○富松秀典，廣津義史，竹岡裕子，陸川政弘，藤田正博（上智大理工）

Synthesis and Characterization of Pyrrolidinium-based Electrolyte Systems with Equivalent Molecular Weights

Hidenori Tomimatsu, Yoshifumi Hirotsu, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa,
and Masahiro Yoshizawa-Fujita (Sophia Univ.)

1. Introduction

Present-day lithium-ion batteries consist of organic electrolytes, which may be sources of accidents, particularly ignition and explosion. Considering this, there is a need to focus on safer electrolyte alternatives. Ionic liquids (IL)[1] and ionic plastic crystals (IPC)[2] have proven to provide decent to excellent ionic conductivity, at the same being safe to use. In this study, Li salts were added to IL and IPC that have similar structures and equal molecular weight. The thermal and electrochemical properties of these materials were investigated.

2. Experimental

(1) Synthesis of [P22][FSA] and [P13][FSA] A quarternization reaction consisting of *N*-ethylpyrrolidine and iodoethane was performed, followed by anion exchange using lithium bis(fluorosulfonyl)amide to produce [P22][FSA] (Fig. 1). In the same manner, *N*-methylpyrrolidine and iodopropane were reacted, the anion exchange was performed to produce [P13][FSA] (Fig. 1). (2) Preparation of Li-salt complexes In an Argon-filled glove box, a specific amount of LiFSA was added to [P22][FSA] and [P13][FSA], dissolved in acetonitrile and dried under reduced pressure to produce [P22]*x* and [P13]*x* (*x* represents the mol% of LiFSA). (3) Characterization Thermal properties were evaluated using a differential scanning calorimeter and thermogravimetric analyzer. AC impedance analysis was performed to obtain the ionic conductivity while DC polarization measurement was done to obtain the lithium transference number.

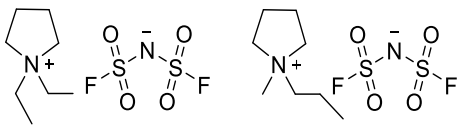


Fig. 1. Chemical structures of [P22][FSA] and [P13][FSA].

3. Results and Discussion

Fig. 2 shows the relationship between the ionic conductivities and concentration of Li-salt for [P22][FSA] and [P13][FSA] complexes. Comparing [P22][FSA] and [P13][FSA], the ionic conductivity of the IPC was magnitudes lower than that of IL, due to ease of mobility of ions in the liquid phase than the solid phase. For [P22][FSA], an increase in the ionic conductivity upon addition of various amounts of LiFSA was observed. Upon addition of LiFSA to the IPC, the sample turned into liquid, which explains the increase in the ionic conductivity. However, at 90 mol% LiFSA, the sample was solid, and the lowest ionic conductivity among the [P22]*x* with Li salts was observed. For [P13][FSA], there was an observed decrease in the ionic conductivity as the LiFSA concentration was increased. The reason for this is because ionic conductivity has an inverse relationship with viscosity. Notably, [P22]*x* and [P13]*x* showed almost similar ionic conductivities in their liquid phase. For [P13]90, the sample was in solid form, and a higher conductivity was observed compared to [P13]80. [P22]90 and [P13]90 showed different trends. It was found that high ionic conductivity can be achieved even in the solid state due to the structure of the pyrrolidinium cation.

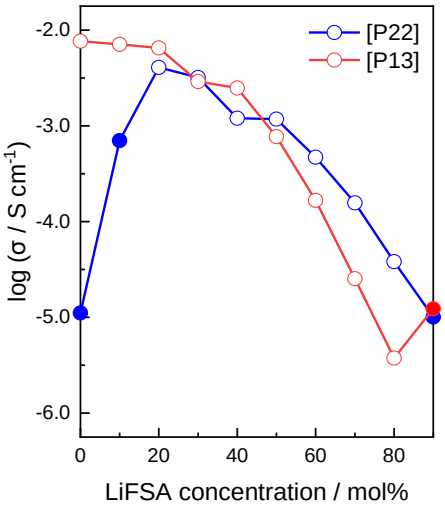


Fig. 2. Relationship between ionic conductivities at 25 °C and Li-salt concentration for [P22]*x* and [P13]*x*. Open plots: liquid, closed plots: solid.

References

1. H. Ohno et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 852 (2019).
2. M. L. Thomas et al., *Energy Adv.*, **2**, 748 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

柔粘性イオン結晶を用いた Mg イオン伝導体の開発(Ⅱ)
–電気化学特性に及ぼす FSA アニオンの効果–

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

Development of Mg-ion Conductors Using Ionic Plastic Crystals (II)
–Effect of FSA Anion on Electrochemical Properties–

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

1．目的

Mg 電池は次世代型二次電池として注目されており、安全性の観点から Mg 電池用固体電解質の開発が望まれる。柔粘性イオン結晶(IPC)は可塑性を有する柔らかい結晶であり、熱・電気化学的安定性に優れ、イオン伝導性を示すことから新規固体電解質として期待される。先行研究において、ピロリジニウムカチオンから構成される 2 種類の IPC（[P22][FSA]、[P22][TFSA]）（図 1）と $Mg(TFSA)_2$ を添加した IPC/Mg 塩複合体のイオン伝導性に及ぼす対アニオン種の影響を調査した。その結果、[P22][FSA]に $Mg(TFSA)_2$ を添加系では、高いイオン伝導性と Mg の可逆的な酸化還元挙動が観測された [1]。本研究では、[P22][FSA]に $Mg(FSA)_2$ を添加し、異なる塩濃度の IPC/Mg 塩複合体を作製し、それら複合体の電気化学的特性に及ぼす FSA アニオンの効果を調査した。

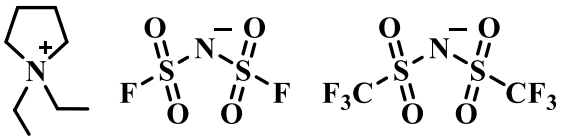


Fig. 1. Chemical structures of [P22], [FSA], and [TFSA].

2．実験

(1) IPC/Mg 塩複合体の作製　Iodoethane を用いた、*N*-Ethylpyrrolidine の四級化反応により、前駆体である有機塩を合成し、Li 塩を用いたアニオン交換反応を行うことで、目的化合物である *N*,*N*-diethylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide　([P22][FSA])を合成した。各 IPC に所定量の $Mg(FSA)_2$ を添加し、dichloromethane 中で撹拌後、減圧乾燥することで各複合体 P22Mg-*x* を作製した。*x* は Mg 塩のモル百分率を表し、2.5 ~ 40 mol%となるように添加した。

(2) 評価　各 IPC/Mg 塩複合体の Raman 分光測定を行い、複合体中の Mg イオンの溶存状態を調査した。交流インピーダンス測定、直流分極測定より、サンプルの Mg イオン伝導性を評価した。

3．結果および考察

P22Mg-*x* は x = 2.5 ~ 7.5 のとき固体であり、x = 10 以上のとき液体となった。図 2 に 25ºC における各サンプルのイオン伝導度と Mg イオン輸率の関係を示す。Mg イオン輸率は、定常電流と初期電流の比率より算出した。固体状態の P22Mg-*x* の Mg イオン輸率は液体状態と比較して高い値であった。$Mg(FSA)_2$ 添加量が 10 mol%のとき、イオン伝導度は 1.78×10^{-3} S cm^{-1} であり、複合体の中で最も高い値であった。[P22][FSA]に $Mg(FSA)_2$ を添加することにより、複合体が液体化し、それがイオン伝導度の向上に寄与したと考えられる。10 mol%以上では、$Mg(FSA)_2$ 濃度の増加とともに、イオン伝導度は単調に低下した。これは、Mg 塩の増加により複合体の粘度が増加したためと推察される。

イオン伝導度と Mg イオン輸率は trade-off の関係であることが知られている [2]。本研究により、IPC を用いた低濃度固体領域では液体領域と比較して高い Mg イオン輸率を示した。イオン伝導体の新たな分子設計指針となることが示唆された。

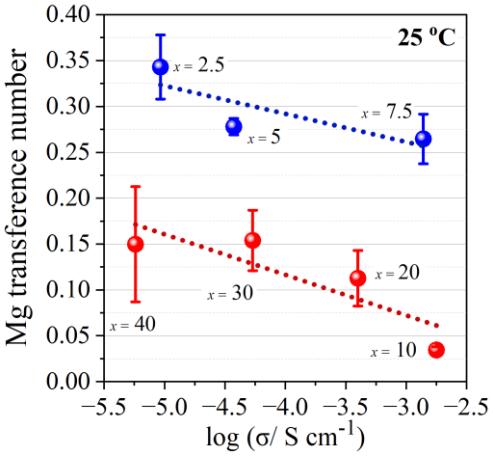


Fig. 2. Relationship between ionic conductivity and Mg ion transference number of P22Mg-*x* (blue: solid, red: liquid).

(1) Y. Hirotsu, R. Sekiguchi, Y. Takeoka, M. Rikukawa, and M. Yoshizawa-Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **2024**, 97, 10. uoae101.
(2) L. Porcarelli, A. S. Shaplov, F. Bella, J.R. Nair, D. Mecerreyes, and C. Gerbaldi, *ACS Energy Lett.* **2016**, 1, 678.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Decomposition Behavior and Side-Chain Modulation of Organic Cations in Ionic Liquid Electrolytes for Sodium-Ion Batteries

○Shaoning Zhang[1], Hiroki Wada[1] Shengan Wu[1], Kazuki Yoshii[2], Jinkwang Hwang[1], Kazuhiko Matsumoto[1]
([1]Kyoto Univ. [2]AIST)

1. Introduction

Sodium-ion batteries have attracted much attention as an alternative to lithium-ion batteries due to their abundant resources and high energy density. Ionic liquid electrolytes (ILs), composed of only cations and anions, are expected to be a safe electrolyte for secondary batteries due to their high thermal and electrochemical stability.[1-3] However, the huge irreversible capacity during the initial charging of negative electrodes in IL poses a challenge for further utilization of ILs.[4] Our recent research revealed that the addition of Li^+, which exhibits high Lewis acidity, alters the coordination environment among the ions in ionic liquids (ILs). This leads to the formation of unprotected cations — organic cations that interact less with anions and are more likely to be reduced than those that interact more strongly with anions.[4] In this study, the reductive decomposition behavior of ILs is investigated on hard carbon negative electrodes using a series $[C_3C_1pyrr][FSA]$-based ILs ($[C_3C_1pyrr]^+$= *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium and $[FSA]^-$ = bis(fluorosulfonyl)amide). Furthermore, we introduce an ether group into the side chain of the pyrrolidinium organic cation and investigate the effect of the change in the ion coordination environment on the reductive decomposition behavior in [Cation][FSA] ($[Cation]^+$ = $[C_3C_1pyrr]^+$; $[C_{1O2}C_1pyrr]^+$ (*N*-ethoxymethyl-*N*-methylpyrrolidinium), and $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$ (*N*-methoxyethyl-*N*-methylpyrrolidinium) as shown in **Fig. 1**.

2. Experimental

Na[FSA] and [Cation][FSA] ($[Cation]^+$ = $[C_3C_1pyrr]^+$, $[C_{1O2}C_1pyrr]^+$, and $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$, **Fig. 1**), were mixed at a mole ratio of 20 : 80 or 50 : 50 to prepare $Na_x[Cation]_{1-x}[FSA]$ IL (x = 0, 0.2 and 0.5). The coordination environment of the ions in these ILs was investigated by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and Raman spectroscopy. The reductive decomposition behavior of those electrolytes was investigated by linear sweep voltammetry measurements (LSV) in a three-electrode cell using Pt as the working and counter electrodes and Na as the reference electrode.

3. Result and Discussion

As shown in **Fig. 2**, ^{13}C NMR spectroscopy investigated the changes in the coordination environment of ILs with different organic cationic species and Na^+ fraction. In $[C_3C_1pyrr]^+$-based IL, increasing the Na concentration results in a downfield shift of the NMR peaks corresponding to C3 (see the numbering scheme in **Fig. 1**). In contrast, a distinct upfield shift is observed in $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$-based IL as the Na^+ concentration increases. This suggests that $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$ interacts with Na^+ via the ether oxygen atom while $[C_{1O2}C_1pyrr]^+$-based IL shows the least changes.[5] Moreover, the coordination environment of Na^+ in $Na_{0.2}[Cation]_{0.8}[FSA]$ IL with three different organic cations were examined by Raman spectroscopy. It is observed that the higher ratio of $[FSA]^-$ interacts with organic cations in $[C_{1O2}C_1pyrr]^+$-based IL. In the result, the $[C_{2O1}C_1pyrr]^+$-based IL shows less current of decomposition compared to the $[C_3C_1pyrr]^+$-based ILs in LSV measurements, whereas the $[C_{1O2}C_1pyrr]$-based IL shows the largest current. This research concludes that the introduction of an ether group could change the coordination environment and decomposition behavior in ILs.

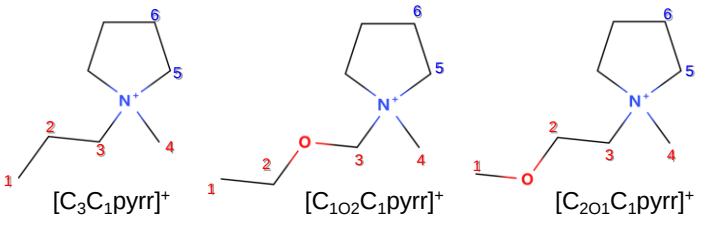


Fig. 1. Chemical structures of the organic cations used in the present study with the atom numbering scheme.

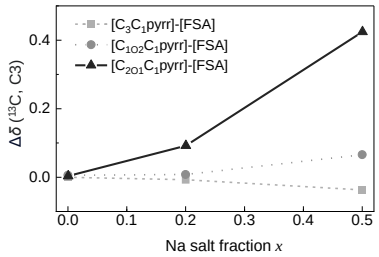


Fig. 2. The change of the C3 signal in ^{13}C NMR spectra with increasing Na[FSA] fraction for the three difference ILs.

References

[1] M. Watanabe, M.L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, Chem. Rev., 117 (2017) 7190-7239.
[2] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, Phys. Chem. Chem. Phys., 12 (2010) 1649-1658.
[3] Y. Zheng, D. Wang, S. Kaushik, S. Zhang, T. Wada, J. Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, EnergyChem, 4 (2022) 100075.
[4] S. Zhang, S, Wu, J, Hwang, K. Matsumoto, R. Hagiwara, J. Am. Chem. Soc. 146 (2024) 8352-8361.
[5] M. Kunze, E. Paillard, S. Jeong, G. B. Appetecchi, M. Schönhoff, M. Winter, S. Passerini, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 19431

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ドミノ分解設計法：イオン液体分子の選択的な化学修飾による Solid Electrolyte Interphase (SEI)の構造制御法の評価

○櫻井 春誓[1]、中垣 洋輝[2]、上野 和英[2,3]、渡邉 正義[3]、今西 哲士[1]、福井 賢一[1]、近藤 慎司[1]
（1. 阪大院基礎工、2. 横浜国大院理工、3. 横浜国大 IAS）

“Domino-Decomposition Design” Strategy: Tailoring the Solid Electrolyte Interphase (SEI) through Chemical Modification of Ionic Liquids

Haruchi Sakurai[1], Hiroki Nakagaki[2], Kazuhide Ueno[2], Masayoshi Watanabe[2], Akihito Imanishi[1], Ken-ichi Fukui[1], Shinji Kondou[1]
(The University of Osaka.,[1] Yokohama National University.[2,3])

１．目的

次世代リチウム(Li)イオン二次電池の安定作動には、初期充電時に電解質の還元分解によって負極表面に形成される不動態被膜(SEI: Solid Electrolyte Interphase)が重要であるが、多成分の分解生成物が無秩序に混在して構造が複雑となり、その構造と物性の本質的理解は大きく遅れている。本研究では、イミダゾリウムカチオン(Im^+)のアルキル鎖長と末端修飾基の違いを利用した還元分解電位と分解生成物の制御を試みた。更に、複数種の Im^+を含む電解液中で、狙った分解電位で高選択的に特定の分解物を形成する能動的な SEI 構造設計手法として「ドミノ分解設計法」の実現可能性を評価した。

２．実験

アルキル鎖長および末端修飾種(fluoro-, cyano-, vinyl-groups)が異なる Im^+系イオン液体を合成し、基準系となる 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium [BDMIm][TFSI]とモル比 1:1 で混合した後、LiTFSI を 20 mol%溶解させた電解液を調製した。作用極に Au plate, 対極・参照極に Li metal を用いた三極式セルを用いて、Linear sweep voltammetry (LSV, 0.2 mV s^{-1})から還元分解電位を評価した。更に、カチオンのみが還元分解する電位で保持(1.9 V vs. Li/Li^+, 10 h)後、電極表面を洗浄・乾燥し、XPS, TOF-SIMS 測定から、SEI 組成と構造を評価した。

３．結果および考察

基準となる BDMIm 系電解液を用いた LSV 測定では、高電位側に 2 つの還元ピークが確認され、表面分析の結果から、Im^+がより高い電位で優先的に分解することが明らかとなった。続いて、合成した化学修飾イオン液体を含む電解液を用いた LSV 測定より、アルキル鎖長や末端修飾種に応じて還元分解電位がシフトする事を確認した(Fig. 1a)。この結果は、DFT 計算による LUMO 準位のエネルギーと比較的高い相関を示し、LUMO 準位が局在する Im^+環の電子密度が化学修飾により変化した事に起因する。特に注目すべき点として、同一の末端修飾基を有する場合でも、アルキル鎖長の調整によって還元電位を制御可能である事が示された。

次に、各化学修飾 Im^+の分解によって形成された SEI を表面分析により評価した。末端修飾種のみ異なる Im^+に由来する SEI の組成は類似していたが、修飾基に応じて特定の分解生成物の比率が変化する事が確認された。また、SEI の厚さや界面抵抗に顕著な差異が見られたことから、特定の分解生成物の存在比が SEI の物性に大きな影響を及ぼす事が示唆された。

以上の結果は、還元分解電位と分解生成物の制御によるドミノ分解設計法の実現可能性を示すものである。発表当日は、修飾種に応じた SEI 組成と構造を詳細に議論すると共に、アルキル鎖長の異なる末端修飾種を組み合わせ、意図的に制御した SEI の層構造の物性の差異についても議論する(Fig. 1b)。

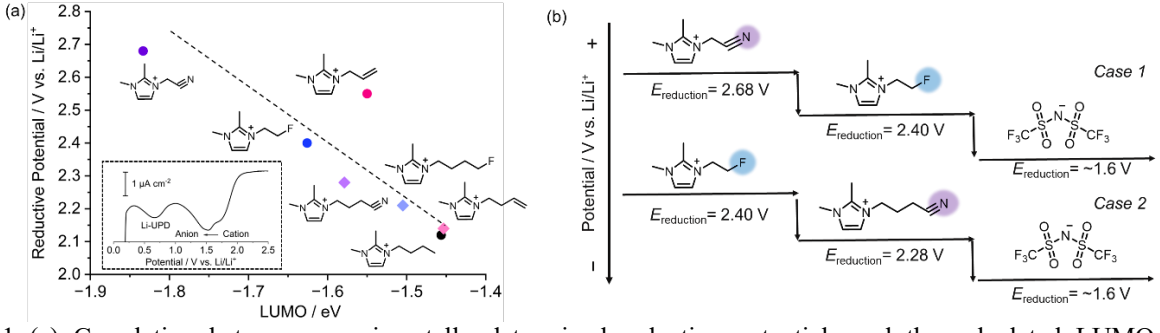


Fig. 1 (a) Correlation between experimentally determined reductive potentials and the calculated LUMO levels (B3LYP/6-311+G**, IEFPCM: THF (ε = 7.6)) of modified Im cations. Inset: LSV profile on an Au electrode in 20 mol% LiTFSI/BDMImTFSI. (b) Schematic representation of the domino-decomposition design strategy.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S6(講義棟0012)

（セッション7）学生講演・一般講演

座長:藤田 正博(上智大学)

主催：溶融塩委員会

16:00 ~ 16:15

[S6_1_19(学生講演)]

新規の非対称Liイミド塩からなるリチウムイオン液体の創製

〇松山 由奈[1]、Philippi Frederik[1]、須藤 拓[1]、上野 和英[1] (1. 横浜国大院理工)

16:15 ~ 16:30

[S6_1_20(学生講演)]

高カチオン伝導性液体電解質創製に向けたポリアニオン型深過冷却Li塩の探索

〇久保 優奈[1]、須藤 拓[1]、上野 和英[1] (1. 横浜国立大学)

16:30 ~ 16:45

[S6_1_21(学生講演)]

Ternary potassium single cation ionic liquids explored by Bayesian optimization

〇劉 隆杰[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学大学院)

16:45 ~ 17:00

[S6_1_22(一般講演)]

LiFSA-LiFTA溶融塩の物性及び電気化学特性

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

©公益社団法人電気化学会

新規の非対称 Li イミド塩からなるリチウムイオン液体の創製

○松山由奈[1]，Frederik Philippi[1]，須藤拓[1],上野和英[1]（横浜国大院理工[1]）

Li Ionic Liquids Consisting of Novel Asymmetric Li Imide Salts

Yuna Matsuyama[1], Frederik Philippi[1], Taku Sudoh[1], Kazuhide Ueno[1] (Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University[1])

１．目的

車載用 Li 系二次電池の充放電の高速化に向け、電解質のイオン伝導率に加えて Li イオン輸率の向上も重要視されている[1]。液体電解質で高い Li イオン輸率を達成する手法として、溶融 Li 塩[2](融点≧100 ℃)やリチウムイオン液体(融点＜100 ℃)を用いる方法がある。これらは系が Li イオンとアニオンのみから成り立っており、濃度分極の原因となる溶媒分子を含まないため、アニオンブロッキング条件で Li イオンのみが輸送されて高い Li イオン輸率となることが報告されている[3]。しかし、既存の Li 塩を用いた電解質では高温で測定を行う必要があり、また高粘度に起因してイオン伝導率が低いことが課題として挙げられる。そのため、既存の Li 塩よりも低融点かつ低粘度のリチウムイオン液体を創出することができれば画期的である。

そこで本研究では、Li 塩のさらなる低融点化に向け、柔軟性側鎖であるエーテル鎖を導入した新しい非対称 Li イミド塩を合成し、高いイオン伝導率と高い Li イオン輸率を両立するようなリチウムイオン液体の創出を目的とした。Li 塩の構造が塩自体の物性に与える影響や、電解質として利用した際にイオン輸送特性に与える影響について調査した。

２．実験

エーテル鎖の鎖長が異なる 2 種類の新規非対称 Li イミド塩を合成した。まず、トリフルオロメタンスルホン酸無水物(OTf_2: $O(CF_3SO_2)_2$)と 1-(3-aminopropoxy)-2-methoxyethane または 2-(2-Methoxyethoxy)ethanamine から、前駆体である (3-(2-methoxyethoxy)propyl)((trifluoromethyl)sulfonyl)amide 通称 H[PMEA] と (2-(2-methoxyethoxy)ethyl)((trifluoromethyl)sulfonyl)amide 通称 H[TfN2O2O1]を合成した[4]。水素化リチウムによってリチウム化を行ったのち、新規の非対称 Li イミド塩 Li(3-(2-methoxyethoxy)propyl)((trifluoromethyl)sulfonyl)amide 通称 Li[PMEA] と Li(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)((trifluoromethyl)sulfonyl) amide 通称 Li[TfN2O2O1]を得た。これらの Li 塩に対し、熱物性評価(DSC, TGA)及びイオン伝導率や Li イオン輸率によるイオン輸送特性の評価、ならびに電気化学安定性の評価を行った。

３．結果および考察

Fig.に今回合成した Li[PMEA]と Li[TfN2O2O1]の DSC 曲線, 塩構造と融点(T_m)を示した。Li[PMEA]、 Li[TfN2O2O1]ともに融点が 100 ℃付近となり、特に Li[TfN2O2O1]はリチウムイオン液体であることが確認された。Li[TfN2O2O1]の融解エントロピー(ΔS_f)を融解ピークから算出すると、47 [J $mol^{-1}K^{-1}$]となり、比較的高い値を得た。融点は $T_m = \Delta H_f / \Delta S_f$ で表されることより、今回合成した Li 塩は ΔS_f が上昇し、融点低下が起こったことが示唆された。当日はこのエーテル鎖の柔軟性について計算化学を用いてより詳細な議論を行う。また、これらの結果に加えて合成した Li[PMEA]及び Li[TfN2O2O1]の基礎物性や結晶構造及び自己拡散係数測定やイオン伝導率測定による溶融状態でのイオンの運動性についての報告を行う。

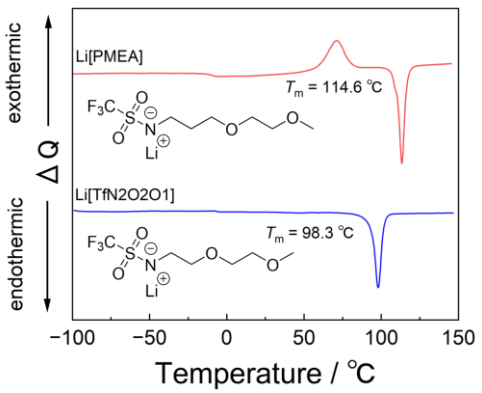


Fig. The structures of Li[PMEA] and Li[TfN2O2O1] and T_m obtained from DSC thermograms.

(1) K. M. Diederichsen, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **2**, 2563 (2017).
(2) K. Kubota, *et al.*, *J. Phys. Chem. C.*, **117**, 37, 18829 (2013).
(3) K. Shigenobu, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **25**, 6970 (2023).
(4) L. A. Schkeryantz., *et al.*, *Chem. Mater.*, **32**, 10423 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高カチオン伝導性液体電解質創製に向けたポリアニオン型深過冷却 Li 塩の探索

○久保優奈[1]，須藤拓[1]，上野和英[1]（横浜国立大[1]）

Exploration of Polyanionic Deeply Supercooled Li Salts for the Creation of Highly Cationic Conducting Liquid Electrolytes

Yuna Kubo,[1] Taku Sudoh,[1] and Kazuhide Ueno[1] (Yokohama National Univ.[1])

１．目的

リチウム系二次電池の急速充放電性能を向上させるためには、高いイオン伝導性だけでなく、高い Li イオン輸率(t_{Li}~1)を示す電解質の開発が必要である[1]。このような背景から、高イオン伝導度と高 Li イオン輸率(t_{Li}~1)を両立する無機固体電解質を用いた全固体電池[2]の研究開発が進められているが、電解質-電極間の界面構築の問題や製造プロセスに課題が残る。他方、界面設計に優位性を持つ液系電解質は、従来、イオン伝導率を最重要因子として設計されてきたため、高イオン伝導度を維持したまま高 Li イオン輸率を達成する手法は確立されていない。

液系電解質で、t_{Li}~1を達成する簡便な手法として、溶媒を含まず、Li 塩の濃度勾配を形成し得ない溶融 Li 塩の使用が挙げられる[3]。しかし、通常 Li 塩は融点と結晶性が高いため、室温付近で電解質として利用することは困難とされてきた。

その課題に対し、最近当研究室は、Li イオンに対して配位性を有する高分子を微量に Li 塩に添加することで、ガラス転移温度 T_g の低下と著しい Li 塩の結晶化抑制が起こり、室温で長期に安定な過冷却液体として存在する深過冷却 Li 塩(Deeply supercooled Li-salt, Li-DSS)が得られること、並びに Li-DSS が溶融 Li 塩類似の高い Li イオン輸率を示すことを報告してきた。

これまでの研究において、より高いT_gを有する高分子をLi塩に添加すると、バルク内の動的不均一性が高まり、過冷却状態でいられる期間が延長されることが示唆されている。従って、本研究では、従来用いてきた非イオン性高分子の代わりに**Fig. 1**に示すような高いガラス転移温度をもつポリアニオン型Li塩によって置換することで、高いLiイオン輸率を保ったまま、より長く過冷却状態を保てるような深過冷却Li塩の創製を目指した。

–

２．実験

アルゴン雰囲気下のグローブボックス内で 2 種の Li 塩と高分子(**Fig.1**)を任意の割合で混合し、アセトニトリルを共溶媒として添加して 45 ℃で攪拌した。その後、真空乾燥により共溶媒のアセトニトリルを取り除くことで、深過冷却 Li 塩を作製した。

以上のような工程で得られた深過冷却Li塩について、示差走査熱量計（DSC）を用いて熱物性を調査したのち、室温でグローブボックス内にてサンプルを静置し、結晶化までの期間を測定することで過冷却液体状態の安定性の評価を行った。

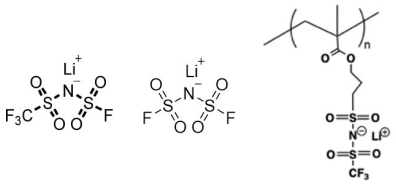


Fig. 1 Chemical structure of Li salts and polymer.

３．結果および考察

Li 塩として Li[$(FTA)_{0.5}(FSA)_{0.5}$]を用い、PolyLiMTFSA を添加した場合にも Li[FTA]塩単体での融点ピークが消失しており、深過冷却 Li 塩が得られたことが分かる(**Fig.2**)。また、Li-DSS の過冷却状態は非イオン性高分子である poly(methylmethacrylate) (PMMA)を添加した場合と比較して、より安定化できることが分かった。当日は、DSC 曲線より見積もった動的不均一性と過冷却状態安定性の関連性との議論の他、ポリアニオン型 Li-DSS のイオン輸送特性についても調査を行ったので併せて報告する。

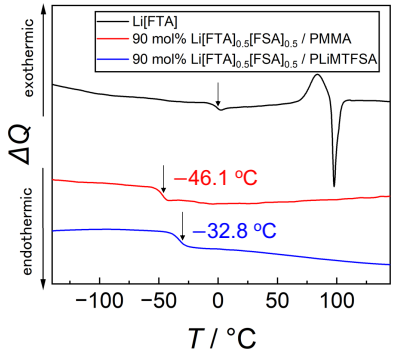


Fig.2 DSC thermograms of Li-DSS.

(1) K. M. Diederichsen *et al*., *ACS Energy Lett*., **2017**, *2*, 2563-2575.
(2) R. Kanno *et al., Nat. Energy,* **2016**, *1*, 16030.
(3) K.Shigenobu *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.,* **2023**, *25*, 6970 -6978.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ternary potassium single cation ionic liquids explored by Bayesian optimization

○劉 隆杰[1]，北田 敦[1]，山田 淳夫[1]（東京大[1]）

LONGJIE LIU,[1] Atsushi Kitada,[1] Atsuo Yamada[1] (Univ. of Tokyo[1])

１．Objective

Potassium-ion battery can be a promising competitor to lithium-ion and sodium-ion batteries due to its high earth abundance (1.5 wt%) and sufficiently low standard redox potential. However, one important issue is a serious concern about its safety, since most of the electrolytes used in potassium-ion batteries are organic electrolytes with high volatility and flammability. In this regard, a new concept named single cation ionic liquid (SCIL) has been proposed.[1] By utilizing molten potassium salt, electrolyte with great (electro)chemical stability and safety was achieved. However, SCIL development mainly focuses on binary mixing salts because finding the eutectic ratio for ternary or more multinary systems through a traditional grid-search is a labor-intensive task. Therefore, the operating temperature range of SCILs is still far from ambient temperature, limiting their electrochemical applications. In this work, we proposed combining the Bayesian optimization algorithm (BO) with experiments to rapidly identify the eutectic composition of a ternary system, thereby achieving a SCIL with a wider operating temperature range.

２．Methods

Potassium bis(fluorosulfonyl)imide (KFSI), potassium (fluorosulfonyl)(trifluorosulfonyl)imide (KFTFSI), and potassium trifluoroacetate (KTFA) were mixed at a certain molar ratio in an argon-filled glovebox. The mixture was used for differential scanning calorimetry (DSC) from 0 °C to 150 °C at a heating rate of 1 °C min^{-1} to obtain the eutectic and the liquidus temperatures. Bayesian optimization is implemented through a Python program. By registering the measured liquidus temperature, the program predicts the optimal composition. DSC measurements are then conducted for the predicted composition, and the results are registered into the program afterwards for iteration until the predicted composition matches the experimental result within 1%.

３．Results and Discussions

Bayesian optimization was applied for searching the eutectic composition of the KFSI-KFTFSI-KTFA ternary system, which was found after 43 steps of iteration, resulting in KFSI: KFTFSI: KTFA = 0.31: 0.25: 0.44. Compared to the traditional grid search, the exploration through BO is focused on the region close to the eutectic ratio, and the fact that the density of experimental data points is higher near the eutectic ratio than in the peripheral areas (Figure 1a) indicates that the exploration is more efficient and precise, highlighting the advantages of BO. Significantly low eutectic temperature was achieved for ternary SCIL (43 °C) compared to the reported binary SCIL (67 °C).[1] Additionally, after being stored at room temperature for over two months, the ternary SCIL remained a transparent liquid, whereas the binary SCIL had fully crystallized (Figure 1b), demonstrating that the ternary SCIL successfully expanded the operating temperature range of SCIL. However, compared to binary SCIL, the ternary SCIL exhibited higher viscosity and lower conductivity. Atomic charge distribution analysis using DFT calculations revealed that TFA^- has a higher charge density around oxygen compared to imide anions, indicating a stronger Coulombic interaction with K^+. This stronger interaction slows down the potassium ion migration, leading to a decrease in conductivity.

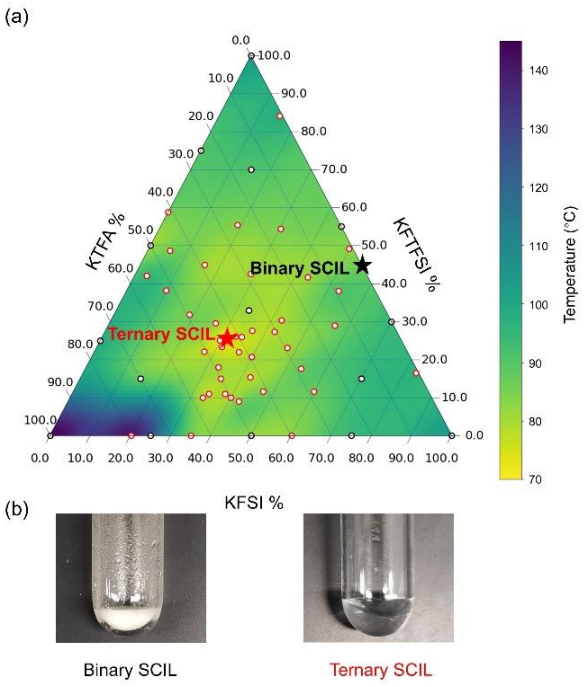


Figure 1. (a) Estimated liquidus surface of the KFSI-KTFSI-KTFA system derived through Bayesian Optimization; (b) photographs of binary and ternary SCIL after storing at room temperature for 2 months.

(1) Yamamoto, H., Chen, C. Y., Kubota, K., Matsumoto, K., & Hagiwara, R.; J. Phys. Chem. B. 124(29), 6341 6347. (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LiFSA-LiFTA 溶融塩の物性及び電気化学特性

○伊藤優汰，窪田啓吾，前吉雄太，城間 純，奥村豊旗，吉井一記（産総研）

Physical and Electrochemical Properties of LiFSA-LiFTA Molten Salt
Yuta Ito, Keigo Kubota, Yuta Maeyoshi, Zyun Siroma, Toyoki Okumura, and Kazuki Yoshii
(National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

１．目的

Li 溶融塩は，難燃性，高い電気化学的安定性などの利点を有するが，電池用電解質として利用する場合，その高い融点が電池の作動温度を制限するため，溶融塩の低融点化が求められている．Li 塩の中でもパーフルオロスルホニルアミド塩は融点が比較的低く，Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) は約 140 °C、Lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiFTA) では約 100 °C である [1]．本研究では，LiFSA と LiFTA の 2 元系塩（Li[FTA]$_x$Li[FSA]$_{1-x}$）の共晶点の探索を行い，Li[FTA]$_x$Li[FSA]$_{1-x}$ の物性及び電気化学特性を調べた．

２．実験

LiFTA は融解後に冷却しても再結晶しにくく，融解混合での複合化は困難と判断し，Li[FTA]$_x$[FSA]$_{1-x}$ はボールミルにより調製した．ボールミルは，LiFSA:LiFTA = x:1−x（x = 0–0.56）のモル比，Ar 雰囲気，10 時間，150 rpm の条件で ZrO_2 ボール（直径 3 mm, 30g）を用いて行った．融点とガラス転移点は示差走査熱量計（DSC, TA7020, Hitachi High-Tech）によって測定した．イオン伝導率は 2 電極セルと 4 電極セル（電流制御電極面積 0.785 cm^2 および距離 3.0 cm，電位測定電極間距離 1.5 cm）を使用した電気化学インピーダンス（EIS）測定により求めた．また，Li 対称セルにおける限界電流密度をクロノアンペロメトリー（CA）によって測定した．さらに，Li[FTA]$_x$Li[FSA]$_{1-x}$ における黒鉛への Li$^+$挿入/脱離挙動を黒鉛合剤電極（人造黒鉛 G1C:ポリフッ化ビニリデン PVdF = 95:5 重量比，活物質重量目付 1.3–1.6 mg cm^{-2}）と Li 金属電極からなる 2 極式コインセルにより評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に Li[FTA]$_x$[FSA]$_{1-x}$ の DSC 曲線を示す．x = 0（LiFTA 単体）では 100 °C 付近に融解とみられる単一の吸熱ピークが現れた．一方，x を増やすとピークは低温側にシフトした．x = 0.12 では共晶組成に対して LiFSA が少なく LiFTA が過剰であるため 80 °C から 100 °C の比較的広い温度範囲に吸熱ピークが現れた．x = 0.24，0.35 と増加させると吸熱ピークの温度は下降し，x = 0.35 を境に 0.46，0.56 では上昇に転じた．これらの結果から，共晶組成は Li[FSA]$_{0.35}$[FTA]$_{0.65}$，融点は 76 °C と決定された．本研究により，LiFSA と LiFTA をボールミルで混合することで Li[FTA]$_x$[FSA]$_{1-x}$ の融解挙動解析を精密に行えることが明らかになり，共晶組成を決定することができた．

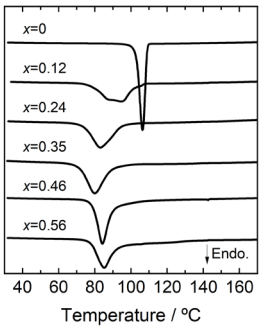


Fig. 1. DSC curves of Li[FTA] and Li[FSA]$_x$[FTA]$_{1-x}$.

Li[FSA]$_{0.35}$[FTA]$_{0.65}$ のイオン伝導率は 1.1 mS cm^{-1}（150 °C）であり，これは LiFTA と LiFSA の中間の値であった．Li 対称セルの CA 測定の結果から，定電圧印加後の電流値の減少は認められず Li イオン輸率が非常に高いことが示唆された．Fig. 2 に 0.001–1.5 V の電圧範囲で 0.05C の定電流（18.6 mA g^{-1}）を印加して得られた黒鉛/Li[FSA]$_{0.35}$[FTA]$_{0.65}$/Li ハーフセルの充放電曲線を示す．初回クーロン効率は 73.5%であったが，2 サイクル目では 97%となり，15 サイクル以降ほぼ 100%であった．さらに，2–50 サイクルの放電容量の減少は認められず，Li[FSA]$_{0.35}$[FTA]$_{0.65}$ は黒鉛への Li$^+$挿入脱離反応に対して非常に安定な電解質であることが示された [2]．

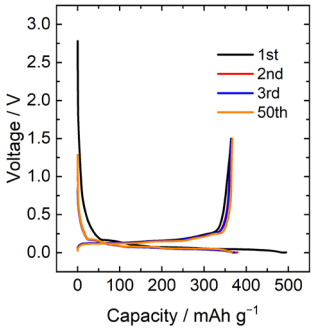


Fig. 2. Charge and discharge curves of graphite/Li[FSA]$_{0.35}$[FTA]$_{0.65}$/ Li cell at 80 °C.

(1) K. Kubota and H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C.* **117** (37), 18829 (2013).
(2) Y. Ito *et al.*, in preparation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S7(講義棟0013)

セッション1

座長:井口 史匡(日本大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

9:00 ~ 9:15

[S7_1_01(一般講演)]

鉄置換チタン酸ストロンチウムのp/n型制御と光酸素生成反応活性への影響

〇兵頭 潤次[1]、江原 駿太[1]、伊田 進太郎[2,1]、山崎 仁丈[1] (1. 九州大学、2. 熊本大学)

9:15 ~ 9:30

[S7_1_02(一般講演)]

プラズモン吸収を利用したイオン伝導体の可視光吸収と高温光電気化学応答

〇山口 実奈[1]、守田 結貴[1]、石井 暁大[1]、高村 仁[1]、Achmad Budiman Riyan[1,2]、八代 圭司[3,1]、川田 達也[1] (1. 東北大学、2. BRIN、3. 島根大学)

9:30 ~ 9:45

[S7_1_03(学生講演)]

M(II)-M'(III)系層状複水酸化物のイオン伝導性評価

〇橋本 涼香[1]、松本 慶江子[1]、藤井 雄太[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1] (1. 北海道大学)

9:45 ~ 10:00

[S7_1_04(一般講演)]

断面モデルセルによるSOEC共電解燃料極のオペランド観察

〇八代 圭司[1,2]、佐藤 駿[2]、Budiman Riyan Achmad[2]、山口 実奈[2]、川田 達也[2] (1. 島根大学、2. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

鉄置換チタン酸ストロンチウムの *p*/*n* 型制御と光酸素発生活性への影響

○兵頭 潤次[1]、江原 駿太[1]、伊田 進太郎[2] 山崎 仁丈[1]（九州大[1]，熊本大[2]）

Photocatalytic oxygen evolution reaction in p/n-controlled Fe-doped $SrTiO_3$
Junji Hyodo,[1] Shunta Ehara,[1] Shintaro Ida,[2] and Yoshihiro Yamazaki (Kyushu Univ.,[1] Kumamoto Univ.[2])

１．目的

粉末光触媒を用いた水分解反応は、クリーンな水素製造法として注目されている。光触媒における格子欠陥はフェルミ準位を制御し、溶液 - 触媒界面のバンド曲がりを決定する重要な因子である。しかし、主キャリアの極性の違いによる界面バンド構造の違いが光酸素生成反応の律速因子に与える影響は明らかでない。特に、*n* 型 $SrTiO_3$ では反応サイトへの正孔の供給が酸素生成反応を律速していることがわかってきたが[1]、*p* 型の光触媒における酸素生成反応律速因子はいまだ不明である。本研究では、熱処理時の酸素分圧を制御することでカチオン組成を変化させることなく *p*/*n* 型を制御できる 100 ppm 鉄置換チタン酸ストロンチウム ($SrTi_{0.9997}Fe_{0.0003}O_{3-\delta}$; STF)をモデル触媒材料として用い、キャリア極性の違いによる界面バンド構造の違いが光酸素生成反応の律速因子に与える影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

固相反応法により STF 試料を作製した。鉄の含有量は ICP 発光分光法により定量し、130ppm であることを確認した。純酸素および純水素気流下で 1100 ºC、12h の熱処理し、急冷することで、*p* 型、*n* 型に制御された STF 粉末を得た。100ppm 鉄置換 $SrTiO_3$ 単結晶を同一の熱処理し、ホール効果測定により 27℃における電子・ホール濃度を定量した。光酸素生成特性は 300 mg の STF 粉末を 50 mM 硝酸銀水溶液(pH=5)140 ml に浸漬し、水銀ランプを用いて波長 330 nm または 365 nm の紫外光を照射した。発生した酸素を四重極型質量分析装置にて定量した。酸素生成速度(J_{O2})と照射フォトン流束(I_{ph})から見かけの量子収率(AQY)を、$AQY = 4J_{O_2} / I_{ph}$ として算出した。

３．結果および考察

ホール効果測定により、触媒の熱処理条件において *p* 型、*n* 型に制御できることが分かった。酸化および還元雰囲気において熱処理した試料のホール係数はそれぞれ正、負の値を示し、メインキャリアがホール、電子であった。算出されるキャリア濃度は、*p* 型試料において 1.4×10^{7} cm^{-3}、*n* 型試料で 1.7×10^{19} cm^{-3} であった。また、ホール、電子移動度はそれぞれ 7.5 および 0.095 $cm^2/V{\cdot}s$ であった。

Fig. 1 に *n*/*p* 型 STF 光触媒を用いた光酸素生成反応における見かけの量子収率と照射フォトン数の関係を示す。*n* 型 STF における量子収率は約 5~15 %であるのに対し、*p* 型では約 1~2 %と著しく減少した。これは、光触媒-溶液界面におけるバンド構造が *p* 型においてショットキー障壁を形成し、酸素生成反応に不利なバンド構造となったためと考えられる。

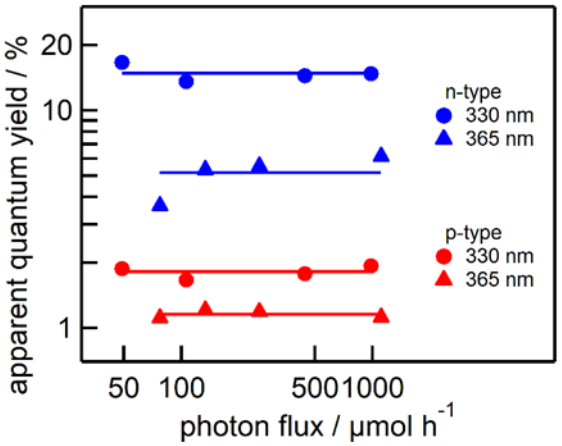


Fig.1 Apparent quantum yield (AQY) dependence on the different wavelength and photon flux for *p*- and *n*-type STF photocatalysts.

AQY は *p* 型、*n* 型ともに波長依存性が認められ、反応場へのホール供給が光酸素生成反応の律速過程となっていることが示唆された。照射光の波長が短くなるにつれて光触媒粉末へのフォトン侵入長が短くなるため、*p* および *n* 型 STF ともに反応サイトである表面近傍に供給できる正孔量が増加し、光酸素生成速度が増加したと考えられる。また *n* 型の STF においては見かけの量子収率に 3 倍の波長依存性が大きく表れたが、*p* 型では 2 倍と波長依存性が減少した。これは、*p* 型におけるキャリア濃度が *n* 型と比較して著しく低いため、バンド曲がりが *p* 型で小さくなり、界面へのホール供給量の波長依存性が小さくなったためと考えられる。

以上より、主キャリアの極性とその濃度は、光酸素生成速度を制御する重要な因子であることが分かった。

[1] S. Nishioka *et al.*, *ACS Catal.*, vol. 8, no. 8, pp. 7190−7200, 2018.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プラズモン吸収を利用したイオン伝導体の可視光吸収と高温光電気化学応答

○山口 実奈[1]、守田 結貴[1]、石井 暁大[1]、高村 仁[1]、Achmad Budiman Riyan[1,2]、八代 圭司[3,1]、川田 達也[1]
(1. 東北大学、2. BRIN、3. 島根大学)

Development of a Visible Light-Absorbable Ionic Conductor Using Plasmonic Absorption and Its High-Temperature Electrochemical Photocurrent Response

Mina Yamaguchi,[1] Yuki Morita,[1] Akihiro Ishii,[1] Hitoshi Takamura,[1] Achmad Budiman Riyan,[1,2] ,Keiji Yashiro[1,3], and Tatsuya Kawada[1] (Tohoku Univ.,[1] BRIN[2], Shimane Univ.[3])

1．目的

持続可能な社会の実現に向けて発展してきた固体イオニクスデバイスに対して、太陽光をはじめとする光エネルギーをエネルギー源として利用する『固体光イオニクス』分野に、我々は注目している。近年、$SrTiO_3$ 系や CeO_2 系で、250-400 ºC の加熱下において、紫外線 (UV) 照射による光起電力の発現や、電極反応の促進、粒界伝導の促進が報告されている[1,2]。$SrTiO_3$ 系では集電体種類の最適化により、1.1 V の光起電力が達成されており、光エネルギーを電気エネルギーに変換する新たな全固体デバイスとして提案されている。この起電力には、従来の太陽電池と同様なメカニズムの時定数の短い起電力に加えて、酸素の取り込みを伴う時定数の長い起電力の寄与があると理解されている。従来とは異なるこの時定数の長い起電力に我々のグループも注目しており、$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$ (CGO10) への UV 照射時にカソード電流の増大や非照射面の酸素濃度増加を確認している[3]。この起電力をさらに高める方策の一つとして、照射光強度を強めることが有効とこれまでの研究により示唆されている。そこで、本研究では光吸収強度の高い材料を開発すべく、プラズモン吸収に着目した。CGO10 に貴金属ナノ粒子を分散させることで、強い紫外-可視域光吸収強度を示す材料の開発を試みる。また、その高温光応答として光起電力の光源波長依存性を評価する。

2．実験・シミュレーション

実験に先立ち、MEEP コードを用いた電磁場解析で可視光応答発現に適切な材料を選定した。CGO10 を母相とし、MEEP Materials Library に登録されている 8 種の金属 (Ag, Al, Au, Cu, Pd, Pt, Ti, W) 粒子が埋め込まれた 2D モデルをそれぞれ構築し、散乱断面積の波長分散を算出した。光吸収材料は、パルスレーザー蒸着 (PLD) により 8 mol%イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) 多結晶体および石英ガラス上に成膜した。試料の光学特性、出現相、化学状態、微細構造を、分光エリプソメトリ、X 線回折、X 線光電子分光 (XPS)、走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察で評価した。光電気化学評価用試料には、光照射面 (WE) に Pt パターン電極を堆積し、非照射面 (CE) には PLD 成膜前に Pt 多孔体を焼き付けた。紫外-可視光を透過する石英ガラス製のチャンバーに試料をセットし、バネ荷重により試料上下面と集電用 Pt メッシュを接触させた。光照射窓を開けた炉にチャンバーを差し込み、ガスコントロール下において、光照射/非照射下での WE-CE 開放電圧の記録と電気化学インピーダンス測定 (EIS) を行った。光源は、LED (朝日分光株式会社製, 365 - 550 nm) を用いた。

3．結果および考察

Ag、Au、Cu を用いたシミュレーションで、プラズモンピークが確認され、電子密度と移動度が高い金属を用いることが重要と示唆された。中でも可視光域で強いピークが現れた Ag を選択し、Ag:CGO の mol 比が 15:85 の緻密体をターゲットに用いて薄膜を作製した。プラズモンピーク波長は粒径に依存するため、室温から 700 ºC まで成膜温度を変化させて粒径制御したところ、図 1 に示す通り光学特性の異なる試料が得られた。XRD、SEM、XPS から、低温で成膜した試料では Ag がイオン化した非晶質相と同定された。一方、成膜温度を上昇させると Ag がメタル化し、700 ºC 成膜試料では図 2 に示す通り数百 nm 径の Ag が CGO に分散していた。発表では、試料の高温光応答と、その光学特性との関係を考察する。

(1) G. Walch *et al., J. Mater. Chem. A*, **5**, 1637 (2017).
(2) Y. Shi *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces* **13**, 541 (2021).
(3) 岩田涼佑 他、第 49 回固体イオニクス討論会, 1B-07 (2023).

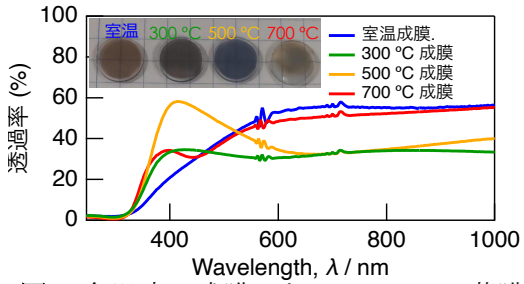


図 1 各温度で成膜した Ag-Ce-Gd-O 薄膜の透過率波長分散と外観.

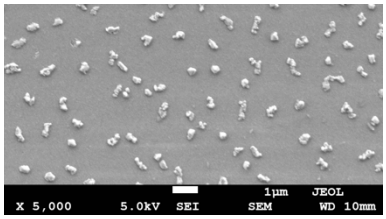


図 2 700 ºC で成膜した Ag-Ce-Gd-O の組織.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

M(II)-M'(III)系層状複水酸化物のイオン伝導性評価

○橋本涼香[1]，松本慶江子[1]，藤井雄太[1]，三浦　章[1]，忠永清治[1]（北海道大学[1]）

Evaluation of Hydroxide ion conductivity of M(II)-M'(III) Layered Double Hydroxides
Ryoka Hashimoto,[1] Keeko Matsumoto,[1] Yuta Fujii,[1] Akira Miura,[1] Kiyoharu Tadanaga[1] (Hokkaido Univ.[1])

1．目的

2050 年までのカーボンニュートラルな社会の実現に向けて、再生可能エネルギーを利用した電気分解による水の資源化が注目されている。その中でもアニオン交換膜を用いた電気化学セルは、高いエネルギー効率や純水を用いることが出来るという利点がある。しかし電気化学反応の促進が期待される高温条件下やアルカリ条件下では、有機系アニオン交換膜の加水分解による劣化が課題となっていた。そこで水酸化物イオン伝導性を示す無機材料である層状複水酸化物（LDH）の固体電解質としての利用が進められている(1)。本研究では水酸化物イオン伝導性を示すことが知られている Mg-Al 系 LDH(2)を中心に、M(II)として Mg, Ni, Co を、M'(III)として Al と Fe を用いて様々な組成の LDH を合成し、加湿空気中でのイオン伝導度におよぼす組成の影響について評価した。

2．実験

共沈法による LDH の合成

M(II)源として硝酸マグネシウム六水和物、硝酸ニッケル六水和物、硝酸コバルト六水和物を、M'(III)源として硝酸アルミニウム九水和物、硝酸鉄九水和物を蒸留水に溶解し、その水溶液を M(II)/M'(III)=3 の比となるように混合して得られた水溶液を、炭酸ナトリウムを含む塩基溶液に滴下することで沈殿生成物を得た。

イオン伝導度の測定

生成した沈殿物を洗浄・乾燥し、得られた粉末を 300 MPa でコールドプレスすることで、LDH ペレットを作製した。相対湿度 80%の加湿空気中でのイオン伝導性を評価した。

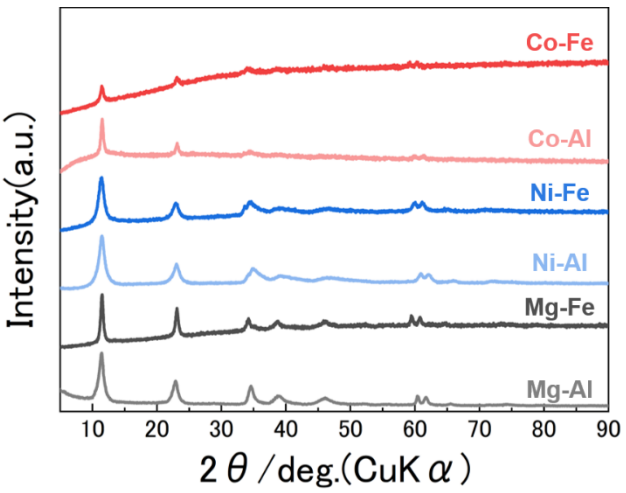


図 1　様々な組成で合成した LDH の XRD

3．結果および考察

図 1 に合成した LDH の XRD パターンを示す。すべての試料で LDH の層状構造に基づくピークが確認された。ピーク位置や試料の結晶性には組成による違いがあることがわかった。

表 1 に、相対湿度 80%の加湿空気中でのイオン伝導度の測定結果を示す。組成の違いにより水酸化物イオン伝導度には差が見られ、Ni-Al 系 LDH が最も高いイオン伝導度を示した。一方、Co や Fe を含む試料は、比較的低いイオン伝導度を示す傾向があることが分かった。

表 1　室温相対湿度 80%におけるイオン伝導度

Samples	Ionic conductivity / S cm^{-1}
Mg-Al	5.2×10^{-4}
Mg-Fe	7.6×10^{-6}
Ni-Al	5.9×10^{-4}
Ni-Fe	2.3×10^{-6}
Co-Al	2.7×10^{-5}
Co-Fe	1.1×10^{-6}

謝辞：本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）、JPMJGX23H2 および JPMJGX23H5 の支援を受けたものです。

(1) K. Tadanaga, Y. Furukawa *et al.*, *Adv. Mater.,* 22, 4401 (2010)
(2) Y. Furukawa, K. Tadanaga *et al.*, *Solid State Ionics,* **192**, 185-187 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

断面モデルセルによる SOEC 共電解燃料極のオペランド観察

○八代 圭司[1,2]，佐藤 駿[2]，Budiman Riyan Achmad[2]，山口 実奈[2]，川田 達也[2]
（1. 島根大学，2. 東北大学）

Operando Observation of Fuel Electrode under SOEC Co-electrolysis Operation Using Cross-section Model Cell
Keiji Yashiro,[1,2] Takashi Sato,[1] Riyan Achmad Budiman, [1] Mina Yamaguchi, [1] and Tatsuya Kawada[1]
(Tohoku Univ.,[1] Shimane Univ.[2])

1．目的

SAF や e-fuel など持続可能な移動体用燃料製造のためには，回収した CO_2 を利用して合成燃料を製造する技術が必要となる．固体酸化物電解セル（SOEC）による CO_2-H_2O 共電解は、その原料となる合成ガスを高い効率で製造可能であるため注目されている．一方で，SOEC 運転時には固体酸化物形燃料電池（SOFC）の運転時と異なる劣化モードが存在し，SOFC を大きく上回る劣化率であることが報告されている [1]．この電解時の劣化現象は特に燃料極で反応場から Ni が拡散して後退することが主要因であるとされるが，この劣化機構に関して様々な議論がなされている [2]．本研究では，我々が提案した Ni-YSZ サーメット電極断面を模擬した断面モデルセル（Fig. 1）[2] を用いたオペランド観察によって共電解時の燃料極における Ni の移動機構を理解することを目的とする．

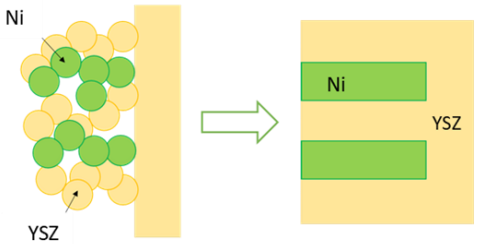


Fig. 1 Schematics of cross section model cell of Ni-YSZ cermet electrode

2．実験

断面モデルセルは、MgO 単結晶基板上に 8YSZ，GDC10 の固体電解質薄膜を PLD 装置にて製膜し，その上に SOEC 燃料極および参照極としてニッケル薄膜を，対極として白金薄膜をそれぞれスパッタ装置により製膜した．SOEC の断面を模擬するセルとするため，対極の白金および作用極のニッケルはそれぞれフォトリソグラフィーにより対向する櫛型電極となるようにパターニングした．またそれぞれの電極には集電層として白金ペーストを焼き付けた．電極形状のオペランド観察のためのチャンバーとして、雰囲気制御のためのガス導入/排出口，温度制御のための小型基板ヒーターおよび熱電対，電気化学測定のためのリード線を取り付けた石英ガラスチャンバーを自作した．この自作チャンバーの上面から長焦点の対物レンズを付けたレーザー顕微鏡により観察することで，作動中の SOEC 共電解セルの断面を模擬したセルにおける電極形状変化のオペランド測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 2 に 800℃の 10%H^2-10%H^2O-20%CO_2-Ar 流通下で，-1.7 V(vs air)にて 100h 電解運転をさせた前後の断面モデルセルの顕微鏡による観察像を示す．電解質と燃料極界面域で GDC の有無による炭素析出の様子を調べたが、GDC による炭素析出抑制の効果は明確には確認できなかった．一方で電解運転により Ni が電解質から剥離する現象は GDC があることで抑制されている傾向が確認され，電解質上での Ni の濡れ性が拡散に影響すると考えると，GDC の存在が電解質上での Ni 拡散を抑える効果に繋がる可能性がある．

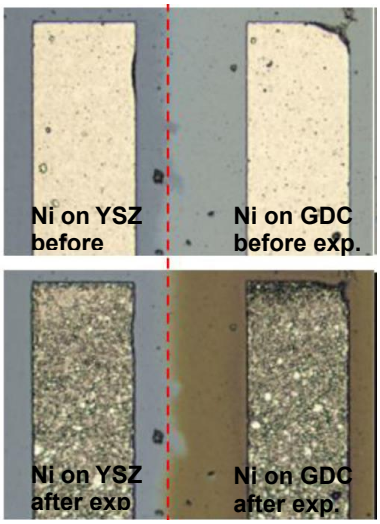


Fig. 2 Ni pattern electrodes on 8YSZ (left) and GDC10 (right) before and after co-electrolysis operation

謝辞　本研究の一部は NEDO の委託事業として行った．ここに謝意を表する

(1) M. Trini et al., *J. Power Sources,* **450**, 227599 (2020).
(2) X. Shao et al., *J. Power Sources,* **609**, 234651 (2024).
(3) N. Bisaka et al., *J. Electrochem. Soc.,* **171**, 104510 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S7(講義棟0013)

セッション2

座長:兵藤 潤次(九州大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

10:00 ~ 10:15

[S7_1_05(学生講演)]

固体酸化物燃料電池のAg混合LaMnO3空気極材料特性評価

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

10:15 ~ 10:30

[S7_1_06(学生講演)]

プロトン- 酸化物イオン混合イオン導電性$CaTiO_3$系酸化物を電解質としたセルの電気化学的特性

〇尾林 将尚[1]、中根 萌衣[1]、志水 亮太[1]、飯田 泰生[1]、鈴木 大介[1]、波岡 知昭[1]、橋本 真一[1] (1. 中部大学)

10:30 ~ 10:45

[S7_1_07(学生講演)]

ミシビリティギャップ内$SrFeO_{3-\delta}$の構造相転移および電気伝導特性・熱膨張特性への影響

〇吉野 太造[1]、波多野 志帆[1]、志藤 広典[2]、杉本 隆之[1]、橋本 拓也[1] (1. 日本大学、2. 弘前大学)

10:45 ~ 11:00

[S7_1_08(学生講演)]

立方晶$Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$($Ln$：3+イオン)高密度焼結体の合成と電気伝導特性

〇永井 景奈[1]、加藤 千尋[1]、村上 輝[1]、山口 泰星[1]、林 瑞樹[1]、前原 龍太郎[1]、杉本 隆之[1]、橋本 拓也[1]、志藤 広典[2]、松尾 基之[3]、藤代 史[4] (1. 日本大学、2. 弘前大学、3. 東京大学、4. 高知大学)

©公益社団法人電気化学会

固体酸化物燃料電池の Ag 混合 $LaMnO_3$ 空気極材料特性評価

○満塩 晃之将[1]、竹村 大器[1]、菅野 智士[1]、酒井 孝明[2]、大石 昌嗣[1]（徳島大学[1]、産総研[2]）

Characterization of Ag-doped $LaMnO_3$ Cathode Material Properties for Solid Oxide Fuel Cells
Konosuke Mitsushio,[1] Hiroki Takemura, [1] Satoshi Sugano, [1]Takaaki Sakai[2] and Masatsugu Oishi[1]
(Tokushima Univ., [1] AIST[2])

１．目的

固体酸化物燃料電池(Solid Oxide Fuel Cell, SOFC)はその高い発電効率から水素化社会への貢献が期待されている。SOFC は一般的に空気極抵抗が電解質や燃料極の抵抗に比べて大きいことが課題の一つである。SOFC の従来空気極である $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_3$ は電解質材料の安定化ジルコニア(YSZ)と反応し、高抵抗層である $SrZrO_3$ を形成することが課題の一つとして挙げられる。それに対して $La_{1-x}Sr_xMnO_3$ (LSM)は両立性の高い空気極材料であるが、低酸素雰囲気においては Sr が電解質 YSZ と反応し抵抗層を形成する[1]。そこで Sr の代わりにアクセプター元素として Ag を置換した $La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$ (LAM01)を作製し SOFC 空気極として評価したところ、$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ (LSM02)と比べて、特に 750℃以下の中低温領域で高い空気極性能を示し、また電解質 YSZ との両立性も高いことが明らかになった。[2] Ag は SOFC の触媒および集電体として使用され、ペロブスカイト型酸化物電極上に水素還元によって溶出させた Ag ナノ粒子が触媒として有用であることが報告されている。[3, 4]そこで本研究では、Ag 置換量を増やした $La_{0.9}Ag_{0.1}Mn_{0.9}Ag_{0.1}O_3$ (LAMA)を作製し、SOFC の空気極特性の評価を行ったので報告する。

２．実験

$La_{0.9}Ag_{0.1}MnO_3$ (LAM01)と $La_{0.9}Ag_{0.1}Mn_{0.9}Ag_{0.1}O_3$ (LAMA)は液相法により合成し、X 線回析（XRD）測定（Miniflex600、Rigaku）により試料の同定し、また走査電子顕微鏡(JSM-6510A、JEOL)にて元素分析を行った。電気導電率は空気中にて 4 端子交流インピーダンス測定(IM 3590、Hioki)より求めた。ゼーベック係数は電気炉の温度を一定に保った状態で試験片の一端を空冷すことでサンプル端に温度差をつけ、その際の熱起電力をナノボルトメーター（2128A、Keithley）で計測して算出した。電解質に 8YSZ(TZ-8YS、Tosoh)、燃料極には NiO と YSZ を重量比 7:3 で混合したサーメット電極を用いて電解質支持型セルを作製した。800ºC、750ºC、700ºC にて発電特性評価(HZ-Pro, Meiden Hokuto)を行った。

３．結果および考察

LAM01 と LAMA の XRD 結果を Fig.1 に示す。LAMA は Ag のメインピークである 38° 付近にピークが確認されたことから Ag が析出したことが考えられる。SEM による粒子観察からもミクロンサイズの Ag 粒子が観察された。LAM01 は XRD と SEM 像から Ag 析出は確認されなかった。ゼーベック係数測定の結果、LAMA は LAM01 と同様の電子(ホール)伝導体であった。LAM01 は温度減少に伴いゼーベック係数値が減少する傾向を示したのに対して、LAMA は異なる傾向を示したことからも Ag 析出の影響が考えられる。しかし電気導電率は両者に大きな差は観察されなかった。LAM01 及び LAMA を使用した SOFC の発電性能、そして Ag 析出が空気極の性能に与える影響についての詳細は発表当日報告する。

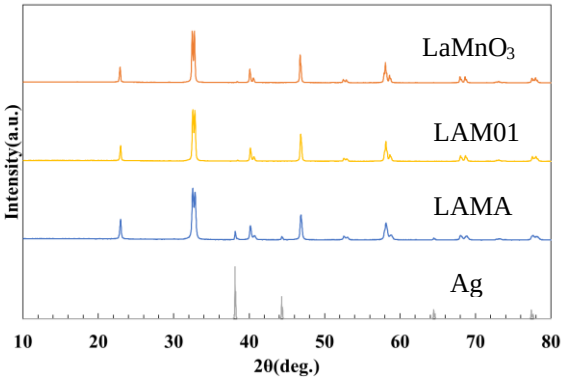


Fig.1 XRD profiles of $LaMnO_3$, LAM01, LAMA and Ag

(1) Y. L. Liu, A. Hagen, R. Barfod, M. Chen, H. H. Wang, F. W. Poulsen, P. V. Hendriksen, *Solid State Ionics*, 180, 1298 (2009).
(2) A. Takamatsu, M. Oishi, S. Goda, H. Takemura, K. Mitsushio, S. Sugano, T. Yamamoto, T. Ina, H. Kishimoto, T. Sakai, Materials Advances, 5, 8455 (2024).
(3) R. Saz˘inas, K. B. Andersen, S. B. Simonsen, P. Holtappels, K. K. Hansen, J. Electrochem. Soc., 166(2), F79 (2019).
(4) J. H. Kim, J. K. Kim, H. G. Seo, D.-K. Lim, S. J. Jeong, J. Seo, J. Kim, W. C. Jung, Adv. Funct. Mater., 30(27), 2001326 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プロトン- 酸化物イオン混合イオン導電性 $CaTiO_3$ 系酸化物を電解質としたセルの電気化学的特性

○尾林将尚，中根萌衣，志水亮太，飯田泰生，鈴木大介，波岡知昭，橋本真一（中部大）

Proton- Mixed oxide ion conductivity the electrochemical properties of cells using $CaTiO_3$-based oxide as the electrolyte

Masanao Obayashi, Nakane Mei, Shimizu Ryota, Iida Taisei, Suzuki Daisuke, Tomoaki Namioka, and Shinichi Hashimoto (Chubu Univ.)

１．目的

Sc を添加した $CaTiO_3$ は，直方晶にもかかわらず，高い酸化物イオン導電性を示すことから，その導電機構の検討したところ，研究当初以来用いてきた固相反応法による試料では，Ca が 5-6%程度欠損しており，酸素空孔の生成には Ca 欠損も影響していたことが分かった．そこで，欠損量を 2%程度に減らしたところ，プロトン- 酸化物イオン混合イオン導電性の発現が発見された [1]．本研究では，この $CaTiO_3$系酸化物を電解質として，Pt 電極を用い，酸素濃淡，水蒸気濃淡，燃料電池条件下で起電力の測定により，導電種の検討を行った．さらに，水蒸気濃淡，燃料電池条件下では発電試験を行い，その電気化学特性を評価した．

２．実験

原料には $CaCO_3$，TiO_2，Sc_2O_3 を用いて，固相反応法を用いて試料合成を行なった．この時，混合イオン導電性が観測された元素比が Ca: Ti : Sc = 1.04 : 0.93 : 0.07 となるよう秤量・混合した．試料は，1200 ℃，10 時間でか焼後，粉砕・静水圧プレス後，1530 ℃，10 時間で焼成した．得られた試料は，XRD でペロブスカイト単相を確認するとともに，波長分散型蛍光X線分析(WDX)を行い，Ca : Ti : Sc=0.974 : 0.93 : 0.07 (Ti 基準)の元素比を確認した．この $Ca_{0.974}Ti_{0.93}Sc_{0.07}O_{3-\delta}$ (CTS)の緻密焼結体 (厚さ:1mm)の電気化学特性を評価するために，Pt 電極を 800 ℃で焼き付け，ガスリークの無いことを確認の上，各種濃淡電池の測定を行った．酸素濃淡電池では 600 ℃-1000 ℃において，100%O_2 - 10%O_2 の濃淡差をつけ，両極の加湿の有無による影響についても検討した．水蒸気濃淡電池では，600℃-800℃で，5 ℃飽和水蒸気- 20 ℃飽和水蒸気の濃淡差とし，キャリアガスは Ar, 1%O_2, 10%O_2 の 3 種類を検討した．燃料電池条件では，燃料極側を 20 ℃加湿 100%H_2，空気極側を 20%O_2 とし，空気極の加湿の有無による影響についても評価した．セルのオーム抵抗は，ケミカルインピーダンスメーターで測定し，発電による IV 特性はポテンショガルバノスタットを用いた．

３．結果および考察

CTS の導電率における酸素分圧依存性では，低温になるほど僅かにイオン導電領域が拡大したが [2]，酸素濃淡電池の結果，逆に 700 ℃以下で起電力は生じず，800 ℃以上では，温度上昇とともに 起電力が発生したが，理論起電力には到達しなかった．これは，高酸素分圧下でのホール導電性に加え，電極過電圧が起電力に影響を与えていると考えられる．また，両極に 20 ℃飽和の加湿をしたところ，起電力は上昇した．一方，水蒸気濃淡電池では，1% O_2,10% O_2 雰囲気中では起電力は生じなかったが，Ar 雰囲気では 700 ℃, 800 ℃では起電力が発生し，800 ℃では，発電試験を実施したところ，安定的に電流が取り出せたことから，発電時にイオンのキャリアが継続して供給されていることが示唆された．

燃料電池条件下では，理論起電力には到達しなかったものの，開回路起電力はどの温度領域でも 0.91 V 以上に上昇し，加湿することでさらに起電力が改善した．Fig.1 に，600 ℃における発電時の I-V 特性の結果を示す．①オーム損よりも電極過電圧が大きい，②空気極側の加湿により電極過電圧が大幅に低減する,③セルのオーム抵抗が CTS の導電率よりも大きく，異なる温度依存性を示す，ことが分かった．これらのことから，Pt 電極と CTS 電解質との間に反応生成物が生じているとともに， 空気極の加湿に伴い CTS 電解質におけるプロトンキャリアの増大に加えて,水素ポテンシャル差のない酸素濃淡電池の場合と同様， Pt 電極近傍での水蒸気の存在が電極過電圧低減に影響をおよぼすことが考えられた．

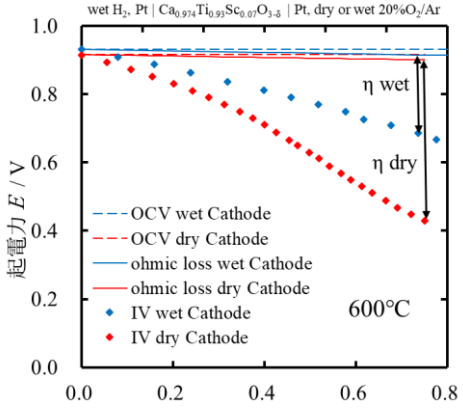


Fig. 1 $Ca_{0.974}Ti_{0.93}Sc_{0.07}O_{3-\alpha}$電解質セルの空気極への加湿が I-V 特性に及ぼす影響

(1) 中根萌衣ら，2022 年電気化学秋季大会要旨集，2E06
(2) S. Hashimoto *et al.*, *Solid State Ionics*, 413 (2024) 116570

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ミシビリティギャップ内 $SrFeO_{3-\delta}$ の構造相転移および電気伝導特性・熱膨張特性への影響

○吉野太造[1]，波多野志帆[1]，志藤広典[2]，杉本隆之[1]，橋本拓也[1]（日大[1]，弘前大[2]）

Structural phase transition of $SrFeO_{3-\delta}$ in the miscibility gap and its effect on electrical conduction and thermal expansion properties

Taizo Yoshino,[1] Hatano Shiho,[1] Kosuke Shido[2], Takayuki Sugimoto,[1] Takuya Hashimoto[1]
(Nihon Univ.[1], Hirosaki Univ.[2])

１．目的

$SrFeO_{3-\delta}$ は室温で酸素欠損が規則的に配列したペロブスカイト構造をとり，酸素量に応じて $SrFeO_{2.875}$ の正方晶[1]と $SrFeO_{2.75}$ の直方晶[2]で構成される混相をとることがわかっている．前者および後者は各々300℃および 400℃で酸素欠損が不規則配列した立方晶ペロブスカイト構造に相転移する[3]．酸素欠損が不規則配列化した結晶構造対称性が高い物質はイオン・ホール混合導電体や酸素吸収・放出材料として期待できる．我々はこれまでに酸素量を精密に制御した均質な試料の合成方法を確立し，結晶構造および立方晶への相転移挙動に対する酸素量の影響を明らかにした[4]．また，正方晶や直方晶が立方晶へ構造相転移する際に熱膨張特性や電気伝導特性に及ぼす影響について明らかにしてきた[3]．本研究では酸素量によって二相混相となった試料の立方晶への構造相転移挙動およびそれが電気伝導特性・熱膨張特性に及ぼす影響について調査した．

２．実験

試料は$SrCO_3$および$Fe(NO_3)_3$・$9H_2O$を原料としたペチーニ法により作製した．原料をそれぞれ溶解した混合溶液にクエン酸およびエチレングリコールを加え，約400℃で熱処理して得られた前駆体を空気中750 ℃で17 h仮焼成し，0.5 tで10 mmφにプレス成型した後に空気中で1200 ℃で17 h焼結した．得られた焼結体を再度粉砕し，約3×4×14 mmの角柱状にプレス成型した後，約150 MPaで静水圧プレス(CIP)を用いて成型，空気中1200 ℃で17 h焼結した．その後，酸素量を制御するため400～600 ℃で72 h以上空気中でアニールし，液体窒素で急冷し試料を得た．得られた試料について結晶構造を室温X線回折で，酸素量の評価はヨウ素滴定で実施した．相転移挙動はTG-DTA，DSCおよび高温X線回折で解析した．電気伝導測定は白金を電極とする直流四端子法で酸素量が一定になるように雰囲気を調整して室温から500 ℃まで測定した．線熱膨張率測定は窒素中で室温から600 ℃まで実施した．

３．結果および考察

Fig. 1にほぼ正方晶単相である$SrFeO_{2.87}$, 正方晶と直方晶の混相である$SrFeO_{2.80}$, 直方晶単相である$SrFeO_{2.76}$の電気伝導率σのアレニウスプロットを示す．$SrFeO_{2.87}$では約300 ℃で$\log\sigma$＝0.2程度，不連続にσが向上した．$SrFeO_{2.76}$は約420 ℃で$\log\sigma$＝0.8程度のσの不連続な向上が見られた．DTA，DSCおよび高温X線回折の結果から，これらは立方晶への構造相転移に起因すると考えられる．混相である$SrFeO_{2.80}$においては約360 ℃から始まる電気伝導率の向上が観測された．これは正方晶相の混入により直方晶の相転移温度が低下およびブロード化することを示したDTA, DSCおよび高温X線回折の結果と一致した．また，DTA, DSCでは約300 ℃で正方晶から立方晶への相転移が観測されたが，σには影響しないように見える．しかしながらFig. 1の内挿図のように250～340 ℃における電気伝導率を拡大すると，本相転移温度で矢印に示す通り，僅かな活性化エネルギーの不連続が観測された．線熱膨張測定では，$SrFeO_{2.80}$では300 ℃で正方晶から立方晶への相転移に起因される熱膨張係数の不連続，340～380 ℃で直方晶から立方晶への相転移に起因できるブロードな熱膨張係数の不連続変化が観測された．

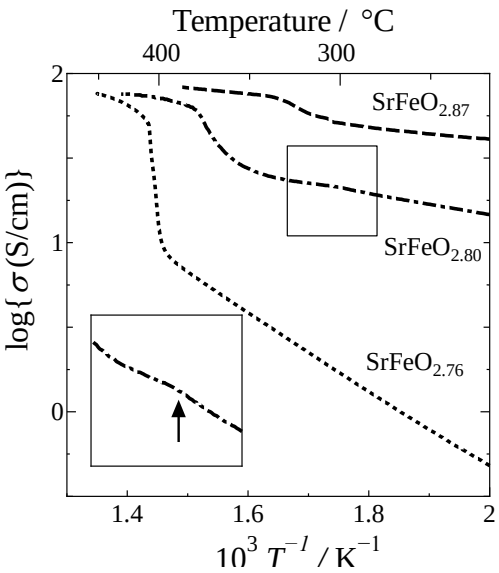


Fig. 1 Arrhenius plots of electrical conductivity of $SrFeO_{2.87}$ (dashed curve), $SrFeO_{2.80}$ (chain curve) and $SrFeO_{2.76}$ (dotted curve). Inset shows enlargement of $\log\sigma$ of $SrFeO_{2.80}$ around 300 ℃. At the temperature represented by arrow, variation of slope was observed.

(1) P. Aich et al., *J. Mag. Mater.*, **486**, 165265 (2019).
(2) E. A. Kiselev et al., *Neorganich. Mater.*, **45**, 313 (2009).
(3) T. Yoshino et al., *Solid State Ionics*, accepted for publication.
(4) K. Shido et al., *Interactions*, **245**, 299 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

立方晶 $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$，$SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$(*Ln*：3+イオン)高密度焼結体の合成と電気伝導特性

（日本大）○永井景奈、加藤千尋、村上輝、山口泰星、林瑞樹、前原龍太郎、杉本隆之、橋本拓也、
（弘前大）志藤広典、（東京大）松尾基之、（高知大）藤代史

Synthesis and electrical conduction properties of sintered cubic $Sr_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ and $SrFe_{1-x}Ln_xO_{3-\delta}$ with high density

Keina Nagai,[1] Chihiro Kato,[1] Hikaru Murakami,[1] Taisei Yamaguchi,[1] Mizuki Hayashi,[1] Ryutaro Maehara,[1] Takayuki Sugimoto,[1] Takuya Hashimoto,[1] Kosuke Shido,[2] Motoyuki Matsuo,[3] Fumito Fujishiro[4]
(Nihon Univ.,[1] Hirosaki Univ.[2], The Univ. of Tokyo[3], Kochi Univ.[4])

１．目的

大気圧下で合成可能な $SrFeO_{2.875}$ 及び $SrFeO_{2.75}$ は、酸素欠損が規則配列した正方晶及び直方晶ペロブスカイト構造をとる。これらは、300 ℃から 420 ℃で酸素欠損が不規則配列した立方晶ペロブスカイト構造へと相転移し、導電率が向上する[1]ため、新規混合導電体材料としての可能性が示唆された。しかしながら、実用化には室温で酸素欠損が不規則化した立方晶であることが望ましい。室温下で立方晶化する手法として Y やランタノイド等の 3+イオン(Ln^{3+})を Sr または Fe サイトに部分置換する方法があり、置換可能サイト及びその固溶限は Ln^{3+}と Sr^{2+}、$Fe^{3.5+}$のイオン半径差によって決まることが示唆されている。我々は、Sr^{2+}とのイオン半径差が $Fe^{3.5+}$のものより小さい Y，La，Nd，Sm，Dy，Ho は Sr サイトのみに置換可能であり、Sr^{2+}及び $Fe^{3.5+}$とのイオン半径差が同程度の Tm, Yb, Lu は Sr サイト Fe サイト両者に置換可能で、両者ともに立方晶になることを粉末 X 線回折測定(XRD)によって明らかにした。[2]また、両サイトに置換可能な Yb について X 線吸収測定を行い、目的のサイトに置換していること、メスバウアー分光測定によって置換サイトによって Fe の化学状態が異なることを明らかにした。本研究では、安定に 3+をとる Y 及びランタノイドイオンについて、部分置換により立方晶単相試料が得られる置換量とイオン半径差の関係について検討した。また、両サイトに置換可能な Yb を置換した試料について置換サイトによる焼結特性、組織及び導電率への影響を検討した。

２．実験

試料は $SrCO_3$、Ln_2O_3、$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ を原料とするペチーニ法で作製した。$SrCO_3$ は希硝酸、Ln_2O_3 は熱濃硝酸と過酸化水素水の混合溶液、$Fe(NO_3)_3{\cdot}9H_2O$ は純水で溶解した。溶液を混合した後、クエン酸水溶液、エチレングリコールを加え熱処理して前駆体を得た。前駆体を 750 ℃で 17 h 空気中で仮焼成し、粉砕の後、プレス成型したものを 1200 ℃で 17 h 空気中で焼成し試料を得た。得られた試料は XRD 測定によって結晶構造を解析し、走査型電子顕微鏡で破断面の観察を行った。

３．結果および考察

各カチオンを部分置換して立方晶単相試料が得られた組成およびイオン半径差を Fig. 1 に○で示す。(a)は Sr サイト、(b)は Fe サイトに置換した場合の結果である。La の Sr サイト置換では x=0.1 では x=0.0 の正方晶を保っていたが、x=0.2, 0.3 では立方晶となった。これは La と Sr とのイオン半径差が小さく少量の置換では構造が変化しないためと考えられる。その他の *Ln* では x=0.1 から立方晶となり、これを保つ固溶限は Sr とのイオン半径差が大きくなると減少する傾向を示した。また、Fe サイトの部分置換でもイオン半径差が増大すると、立方晶を保つ固溶限が減少する傾向が得られ、イオン半径差が 0.27 Åを越えると立方晶単相が得られなくなった。

$SrFeO_{3-\delta}$ に Yb を置換した $Sr_{0.9}Yb_{0.1}FeO_{3-\delta}$、$SrFe_{0.9}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ の焼結密度は 92.1%、90.6%と無置換の $SrFeO_{3-\delta}$ の 80%より高い値を示した。両者の SEM 画像を比較すると、Sr サイト置換の試料は 1 μm 程度の細かい粒子が隙間なく凝集しているが、Fe サイト置換の試料は 10 μm 以上の粒が観測されており、Sr サイトに置換した試料に比べて粒成長していることが明らかになった。これらの試料について導電率を測定すると、Sr サイトに置換した方がより高い値を示した。この結果は、Sr サイトに置換すると酸素欠損配列の不規則性がより高く、$Fe^{3.5+}$の割合がより高いことを示したメスバウアー分光測定の結果と一致した。

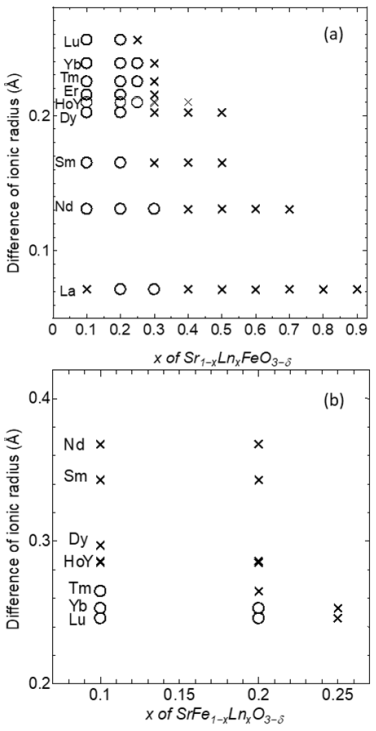


Fig. 1 ○:Composition of substituent and difference of ionic radius between Ln^{3+} and (a) Sr^{2+} and (b) $Fe^{3.5+}$ where single phase of cubic perovskite was obtained.

1) T. Yoshino et al., *Solid State Ionics*, accepted for publication.
2) 橋本拓也ら，*2024 電気化学会第 91 回大会*，2024 年 3 月 16 日，名古屋大学，S7-3-11.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 S7(講義棟0013)

セッション3

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

11:00 ~ 11:15

[S7_1_09(一般講演)]

酸素過剰$BiVO_4$系灰重石型固溶体の中温電気伝導特性

○高井 茂臣[1]、Woods Kyle[1]、薮塚 武史[1] (1. 京都大学)

11:15 ~ 11:30

[S7_1_10(学生講演)]

Ce-Zr系酸化物の陽イオン規則化に及ぼす第三元素添加の影響

○岡崎 由芽[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

11:30 ~ 11:45

[S7_1_11(学生講演)]

Rbを含む酸化物イオン伝導体の発見

○李 嘉晨[1]、作田 祐一[1]、藤井 孝太郎[1]、八島 正知[1] (1. 東京科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S7_1_12(学生講演)]

多量の酸素欠陥を持つ$Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_{2-\delta}$薄膜の高い酸化物イオン伝導性

○森實 亮太[1]、田淵 理玖[1]、野竹 剛[1]、志賀 大亮[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] (1. 東京理科大学 、2. 東北大学　多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

酸素過剰 $BiVO_4$ 系灰重石型固溶体の中温電気伝導特性

○高井茂臣，Woods Kyle，薮塚武史（京大院エネ科）

Intermediate-Temperature Conduction Properties for Oxygen-Excess $BiVO_4$-Based Scheelite-Type Solid Solution

Shigeomi Takai, Kyle Woods, Takeshi Yabutsuka (Kyoto Univ.)

１．目的

灰重石型構造を示す酸化物イオン伝導体は，酸素過剰型の他に近年は酸素欠損型も見出されるようになってきた．たとえば酸素過剰型の $PbWO_4$ 系では Pb の一部を La で置換すると格子間酸化物イオンを形成し，高温で高い酸化物イオン伝導性を示す[1]．また酸素欠損型の $BiVO_4$ では，Bi の一部を Ba や Pb で置換すると酸化物イオン空孔を形成して酸化物イオン伝導性を示すことが報告されている[2]．我々は 2 つのサイトのカチオンの性質の類似性から，$(PbWO_4)_{1-x}(BiVO_4)_x$ 固溶体を合成し，x = 0.5 の組成を中心に Pb/Bi 比を変えることにより，酸素過剰型および酸素欠損型の両方の系の固溶体を合成し，いずれの系でも母体の $(PbWO_4)_{0.5}(BiVO_4)_{0.5}$ に比べて電気伝導率が向上することを見出した[3]．これらの固溶体の電気伝導率は La 添加 $PbWO_4$ や Ba 添加 $BiVO_4$ の電気伝導率には及ばないものの，700℃で 10^{-3}～10^{-2} Scm^{-1} 程度の比較的高い電気伝導率を示した．端成分の組成を母体とした系ではさらに高い酸化物イオン伝導性を示すことから，組成の最適化によりさらなる電気伝導性の向上が予想される．とくに灰重石型構造は蛍石類似構造であり，Bi リッチ組成では高酸化物イオン伝導体の Bi_2O_3 に近い挙動を示すものと期待される．そこで本研究では，様々な組成の $PbWO_4$-$BiVO_4$ 系化合物を合成し，イオン伝導率の組成依存性について調べたので報告する．

２．実験

$PbWO_4$-$BiVO_4$ 系固溶体試料は，PbO，Bi_2O_3，H_2WO_4 および V_2O_5 を出発原料として，通常の固相反応法により合成した．1 次および 2 次焼成はそれぞれ 650～700ºC および 750～850ºC で 10 時間空気中で行った．得られた試料の結晶相は粉末 X 線回折により同定した．

電気伝導率は，焼結によって得られた円柱状試料の両端に Pt ペーストを焼き付けて電極を作製し，空気中で交流 2 端子法で測定した．

３．結果および考察

$BiVO_4$ の組成では室温で単斜晶を示したが，$(PbWO_4)_{1-x}(BiVO_4)_x$ 固溶体系では x = 0.1 以上の広い領域で正方晶灰重石型構造を示した．様々な組成領域で系統的に電気伝導率測定を行ったところ，$BiVO_4$ リッチの領域で高い電気伝導率を示したため，x = 0.1 の酸素過剰側について組成を振って固溶相の形成と電気伝導率を調べた．Fig. 1 に $Pb_{0.1-y}Bi_{0.9+y}W_{0.1}V_{0.9}O_{4+y/2}$ の X 線回折パターンを示す．y = 0.1 に至る領域まで灰重石型構造の単一相が観測され，W の添加によって正方晶灰重石型構造が安定化されたことがわかった．Fig. 2 に $Pb_{0.1-y}Bi_{0.9+y}W_{0.1}V_{0.9}O_{4+y/2}$ の電気伝導率のアレニウスプロットを示す．Bi 量を増加させて格子間酸化物イオンを導入するとともに 500℃以下の領域で電気伝導率向上し，とくに y = 0.075 では 400℃で 10^{-3} Scm^{-1} を上回った．

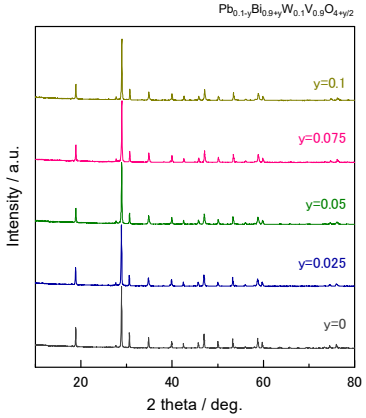


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of $Pb_{0.1-y}Bi_{0.9+y}W_{0.1}V_{0.9}O_{4+y/2}$.

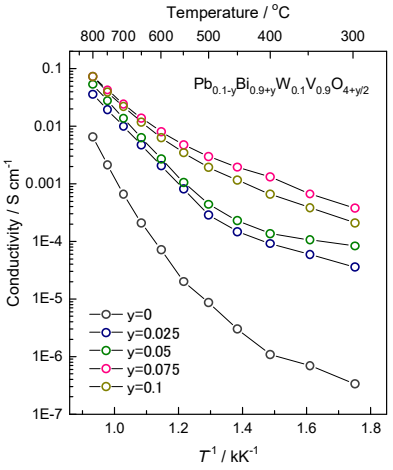


Fig. 2 Arrhenius plot of electrical conductivity for $Pb_{0.1-y}Bi_{0.9+y}W_{0.1}V_{0.9}O_{4+y/2}$.

(1) T. Esaka, T. Mina-ai, and H. Iwahara, *Solid State Ionics*, **57**, 319 (1992).
(2) X. Yang, X. Zheng, X. Ming, L.Yang, A.J. Fernández-Carrión, S. Deng, L. He and X. Kuang, *Inorg. Chem. Frontiers*, **9**, 2644 (2022).
(3) 高井茂臣，K. Woods，薮塚武史，第 50 回固体イオニクス討論会 (2024), 3B-9.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ce-Zr 系酸化物の陽イオン規則化に及ぼす第三元素添加の影響

○岡崎由芽 [1]，石井暁大 [1]，及川格 [1]，高村仁 [1]（東北大学大学院工学研究科 [1]）

The Effect of Third Element Addition on the Cation Ordering in Ce-Zr Oxides
Yume Okazaki,[1]Akihiro Ishii,[1] Itaru Oikawa,[1] and Hitoshi Takamura[1] (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.[1])

１．目的

CeO_2-ZrO_2(CZ)固溶体は，還元に伴う Ce イオンの価数変化により高い酸素吸蔵能(OSC)を示し，自動車排ガス浄化システムの酸素分圧制御に活用されている [1]．CZ 系では，陽イオン規則化した κ-$Ce_2Zr_2O_8$ が最も高い OSC を示すが，規則化には還元雰囲気下での 1200 ˚C を超える高温熱処理が必要であり [2]，粒成長や OSC の減少が課題となる．先行研究では，Zr/Ce=1 の CZ55 に少量の Fe_2O_3 を添加することで，規則化温度を 800 ˚C まで低減できることが報告されたが [3]，その起源は不明である．本研究では，耐熱性に優れ，産業的に使用される Zr リッチ組成 CZ に着目し [4]，Fe_2O_3 添加 Zr リッチ CZ 系酸化物における低温陽イオン規則化の機構を検討した．第一に，DFT 計算により Zr リッチ組成 CZ と CZ55(Zr/Ce=1)で CZ の陽イオン規則化に伴うエネルギーを比較した．また，高温 *in-situ* XRD を用い，還元雰囲気を精密に制御しながら Fe_2O_3 添加 Zr リッチ CZ の規則化挙動を観測した．さらに第三元素として Fe に加え，Sc, Al 添加の影響についても検討した．

２．実験・計算

CZ 固溶体として Zr リッチ組成の $Ce_{0.43}Zr_{0.57}O_2$ をペチニ法で作製し，ボールミルにより Fe_2O_3 を添加した．陽イオン規則化挙動は，加湿 4.5% H_2-N_2 または無加湿 10% H_2-N_2 のガス流通下で高温 *in-situ* XRD により観察した．その際 300~800 ˚C において 20 ˚C 刻みで測定し，Fe_2O_3 の相変化を観測しやすくするために Co 管球を使用した．また，Ce の f 電子の存在を考慮し，VASP コードを用いた GGA+U 計算を行うことで，CZ の Ce, Zr サイトへのカチオン Fe, Sc, Al 固溶の可能性を評価した．

３．結果および考察

DFT 計算から，Zr リッチ CZ は CZ55 よりも規則化に伴うエネルギー的利得が小さいことが明らかになった．しかし，高温 *in-situ* XRD により，還元時の酸素分圧を精密に制御しながら Fe_2O_3 添加 Zr リッチ組成 CZ の低温規則化挙動を観察したところ，FeO まで還元される加湿 4.5% H_2-N_2 の弱還元雰囲気で 800 ˚C での規則化が観測された．一方，金属 Fe まで還元される無加湿 10% H_2-N_2 の強還元雰囲気では CZ は規則化しなかった．この規則化の差異は，TEM の電子線回折からも確認された．すなわち，金属 Fe まで還元される強還元よりも，Fe が陽イオンとして存在しうる弱還元雰囲気が CZ の深い還元とそれに伴う規則化を促すことが明らかになった．そこで本研究では，規則化の要因として CZ 内への第三元素の固溶を考えた．第三元素として Fe に加え，Sc，Al を CZ の各 Ce,Zr サイトに置換したモデルにおいて固溶エネルギーを計算したところ，Fe, Sc 置換 CZ はほぼ全ての構造で負のエネルギー値をとり，容易な固溶が示唆された．しかし，Sc_2O_3，Al_2O_3 は Fe_2O_3 に比べ酸化物としての安定性が高く，キネティクスの観点から，800 ℃近傍で CZ との固溶体形成は困難と考えられる．以上から，Fe は適度な安定性と CZ への固溶度を有する第三添加元素であり，CZ 低温規則化には，Fe 陽イオンの固溶と CZ の還元を両立する酸素分圧制御が重要と示唆された．

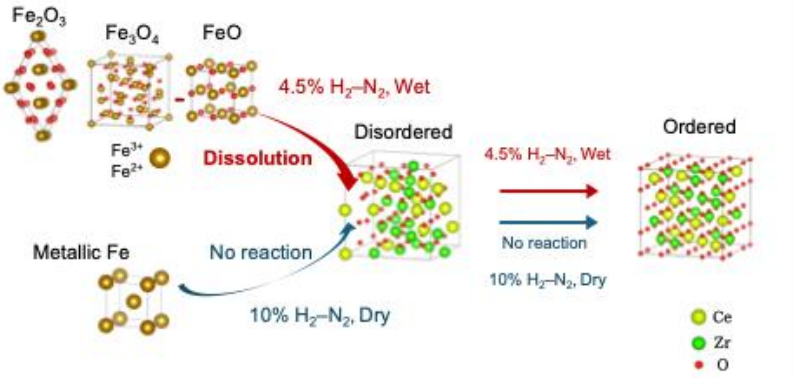


Fig.1. Reaction pathways of Fe_2O_3-added CZ reduced under wet 4.5% H_2–N_2 and dry 10% H_2–N_2 with respect to cation ordering.

[1] D. Chen *et al.*, *Chem. Mater.* **26**, 5143–5150 (2014).
[2] Y. Nagai *et al.*, *Catalysis Today* **74**, 225–234 (2002).
[3] K. Murakami *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **10**, 21291–21299 (2002).
[4] B. Marta *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society* **158**, 22-29 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Rb を含む酸化物イオン伝導体の発見

○李 嘉晨[1]，作田 祐一[1]，藤井 孝太郎[1]，八島 正知[1]，AVDEEV, Max[2]，南部雄亮[3]，池田陽一[3]
（東京科学大学[1]，ANSTO[2]，東北大学[3]）

1．目的

酸化物イオン伝導体は，固体酸化物形燃料電池(SOFC)，酸素分離膜，センサーなど，多様な応用が期待される材料である．電解質としてイットリア安定化ジルコニア(YSZ)を用いた SOFC は高温(700～1000 °C)で動作するため，高価な耐熱合金の使用が不可欠である．実用化には 10^{-2} S cm^{-1} の酸化物イオン伝導度が目安とされており，より低温でこの伝導度を示す酸化物イオン伝導体の探索が極めて重要である．イオン半径の大きいカチオンを含む化合物は，酸化物イオンが移動するためのボトルネックサイズが大きくなる可能性があるため，酸化物イオン伝導度における活性化エネルギーの低下により，低温で高い伝導度を示すと期待される．[1] そこで，イオン半径の大きい Rb を含む酸化物に着目した．本研究では 880 個の Rb を含む酸化物について，結合原子価法によるコンピュータースクリーニングを行い，$Rb_2BaMo_2O_8$ に注目した．$Rb_2BaMo_2O_8$ とキャリア濃度の増加を狙った酸素過剰組成 $Rb_2Ba_{0.9}M_{0.1}Mo_2O_{8.05}$ (M = La, Bi)，$Rb_{1.8}Ba_{1.2}Mo_2O_{8.1}$ と酸素欠損組成 $Rb_2BaNb_{0.1}Mo_2O_{7.95}$，$Rb_{2+x}Ba_{1-x}Mo_2O_{8-x/2}$ (x = 0.05, 0.1)を合成し，電気的特性と結晶構造を調べた．

2．手法

880 個の Rb を含む材料について酸化物イオンの移動障壁を結合原子価に基づいたエネルギーを計算し，有望な酸化物イオン伝導体を探索した．$Rb_2BaMo_2O_8$, $Rb_{1.8}Ba_{1.2}Mo_2O_{8.1}$ $Rb_{2+x}Ba_{1-x}Mo_2O_{8-x/2}$ (x = 0.05, 0.1)を，固相反応法で合成した．X 線粉末回折測定により生成相を同定した．合成した試料の焼結体（直径 4.6~5.0mmφ）について直流四端子法により電気伝導度を乾燥空気中 300–800 °C 温度範囲で測定した．直流伝導度が最も高かった $Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ については，交流インピーダンス法により乾燥空気中 300–800 °C の範囲で全電気伝導度を求めた．さらに，$Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ について，直流伝導度の酸素分圧 $P(O_2)$ 依存性，乾燥・湿潤雰囲気での直流伝導度，直径 19.6~20.0mmφ の焼結体を用いて 609 °C において酸素と空気の酸素濃淡による起電力測定と輸率を調べた．$Rb_{2+x}Ba_{1-x}Mo_2O_{8-x/2}$ (x = 0, 0.1)の中性子回折データを HERMES を用いて 800 °C で測定し，Rietveld 解析を行った．$Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ の室温～高温 X 粉末回折測定を行った．さらに，結合原子価に基づくテスト酸化物イオンのエネルギー計算，密度汎関数理論(DFT)計算，第一原理分子動力学(AIMD)シミュレーションにより酸化物イオンの伝導経路を調べた．

3．結果および考察

空気中における直流電気伝導度 σ_{DC} は 500°C 以上で $Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ が最も高い伝導度を示した． 587 °C 以上で $Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ の交流全電気伝導度は 10^{-2} S cm^{-1} を超えており，YSZ(750 °C)よりはるかに低い．これは 550–800 °C における $Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ の活性化エネルギー0.43(1) eV が YSZ の 0.99 eV より低いためである．$Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ は湿潤雰囲気下と乾燥雰囲気下において，500–800 °C での σ_{DC} がほぼ同じ値を示すことから，プロトン伝導度は小さい．さらに，609 °C における酸素濃淡電池の起電力測定から，酸化物イオンの輸率がほぼ 1 であり，$Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ が酸化物イオン伝導体であることが示された．また，799 °C と 609 °C において酸素分圧 1.0×10^{-15}–1 atm の範囲で，直流電気伝導度は酸素分圧に依らずほぼ一定であり，広い電解質領域を持つことが分かった．さらに，乾燥 CO_2，湿潤空気，乾燥 95% N_2 + 5% H_2 中でのアニール前後で X 線回折パターンは変化がなく，$Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ の高い化学的安定性が示された.高温における中性子および放射光 X 線回折とリートベルト解析によって，$Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ は palmierite 型構造を持つことが示された．$Rb_{26}Ba_{10}Mo_{24}O_{95}$ について，第一原理分子動力学シミュレーションを行い，酸素空孔は Mo_2O_7 ダイマーの生成により安定化され，Mo_2O_7 ダイマーの生成・消滅を伴う空孔機構により酸化物イオンが移動するメカニズムであることが示された．

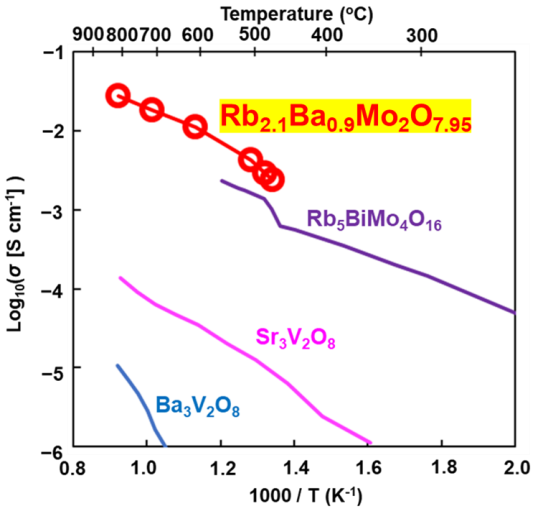


Fig. 1. Arrhenius plots of direct current electrical conductivity of oxide ionic conductor with Palmierite-type structure.

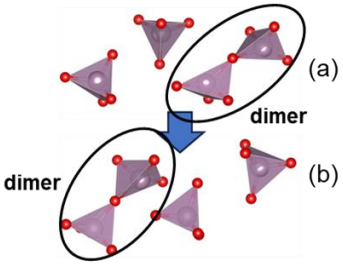


Fig. 2. Snapshots of oxide-ion diffusion process of $Rb_{2.1}Ba_{0.9}Mo_2O_{7.95}$ at 1500 °C. Elapsed time of (b) from (a) is 1804 fs.

(1) Yasui Y.; Jojima K.; Fujii K.; Mori K.; Yashima M. High Oxide-Ion Conduction in Rb-Containing Oxides. *Chem. Mater.* (2025) *37*, 3, 1231–1243

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多量の酸素欠陥を持つ $Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_{2-\delta}$ 薄膜の高い酸化物イオン伝導性

○森實亮太[1]，田淵理久[1]，野竹剛[1]，志賀大亮[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]，(東理大[1]，東北大[2])

Ultrahigh oxide ionic conductivity of $Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_{2-\delta}$ thin films with large amount of oxygen vacancy

Ryota Morizane[1], Riku Tabuchi[1], Go. Notake[1], Daisuke Shiga[2], Hiroshi Kumigashira[2], and Tohru Higuchi[1]
(Tokyo University of Science[1], Tohoku University[2])

1．目的

蛍石型酸化物である CeO_2 は、その多量に生成された酸素欠陥による高い酸化物イオン伝導性を示すことから、低温作動型固体酸化物燃料電池(LT-SOFC)や、電気二重層トランジスタ(EDLT)の固体電解質としての応用が期待される(1-2)。そのため、デバイスの性能向上のために高速かつ低温で作動するイオン伝導体の開発が求められている。近年、我々の研究チームはイットリア安定化ジルコニア(YSZ)や CeO_2 系酸化物を薄膜化させイオン伝導性を評価した研究を報告したが、いずれも大幅な作動温度低温化が実現できていない。本研究では、従来よりもさらに不純物を添加した CeO_2 酸化物($Ce_{0.75}Sm_{0.25}O_{2-\delta}$:SDC)を、RF マグネトロンスパッタ法により YSZ(100)基板に成膜を行い、結晶構造および電子構造評価、電気化学測定によるイオン伝導性の評価により、中低温で作動する酸化物イオン伝導性の固体電解質の開発を試みた。

2．実験

SDC バルクセラミックターゲットは固相反応法により作製した。薄膜は RF マグネトロンスパッタ法により、700 ˚C の YSZ(100)単結晶基板上に成膜した。成膜作製条件は、ベース圧力を 5.0×10^{-8} Torr、成膜圧力を 3.8×10^{-3} Torr、RF パワーを 30 W に設定した。成膜時間を調整することで膜厚を 20 nm に制御した。作製した薄膜は、X 線回折法により結晶構造評価を行い、交流インピーダンス法を用いてイオン伝導性の評価、直流分極測定によりイオン輸率を評価した。交流インピーダンス測定および直流分極測定では、Ar の乾燥雰囲気、温度領域を 200~600 ˚C で測定を行った。また、高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 BL-2A にて、X 線光電子分光(XPS)、X 線吸収分光(XAS)を行い、価数・電子構造の評価を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に YSZ(100)基板上に作成した SDC 薄膜のアレニウスプロットを示す。300 ˚C 以上の温度領域においてイオン伝導度 σ~10^{-2} S/cm を超える高いイオン伝導性を示した。加えて、従来報告されてきた高いイオン伝導性を示すセラミック材料を上回る酸化物イオン伝導度を示した。Fig. 2 に、YSZ(100)基板上に作製した SDC 薄膜の直流分極測定評価から算出したイオン輸率を示す。アレニウスプロットにて、高いイオン伝導性を示した 300 ˚C 以上でのイオン輸率は 0.9 を上回っており、300 ˚C においては 0.96 であった。この結果から、SDC 薄膜は電子伝導性のない高い絶縁性を保ち、化学的安定性を有する酸化物イオン伝導体であることが示唆された。このことから SDC は LT-SOFC の電解質材料に加え、電気二重層を生成する固体電解質としての応用も期待できる材料である。当日は、SDC 薄膜の結晶構造評価および電子構造評価の結果も踏まえ、高い酸化物イオン伝導性の要因について報告する。

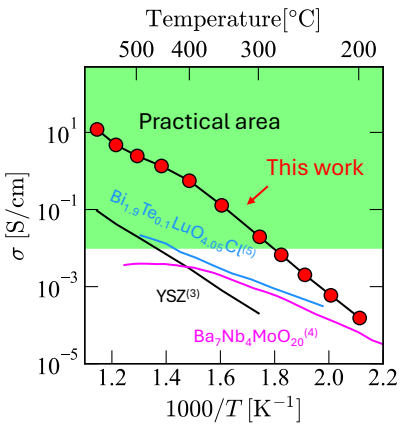


Fig. 1 SDC 薄膜のイオン伝導性

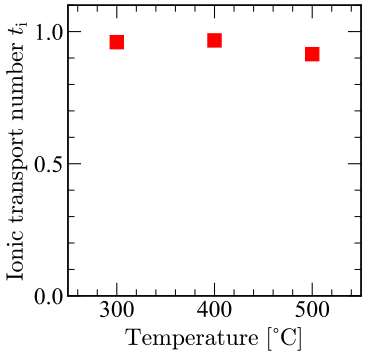


Fig. 2 SDC 薄膜のイオン輸率

(1) H. S. Noh, J. W. Son, H. Lee, H. S. Song, H. W. Lee J. Electrochem. Soc. 156, B1484 (2009)
(2) 10. T. Tsuchiya, M. Takayanagi, D. Nishioka, W. Namiki, and K. Terabe, J. Solid State Electrochem., 28, 4367-4376 (2024)
(3) J. Hoon J., G. Man C., Solid State Ionics, **177**, 1053-1057 (2006)
(4) Fop, S., McCombie, K. S., Wildman, E. J., Skakle, J. M. S., Irvine, J. T. S., Connor, P. A., Savaniu, C., Ritter, C., & Mclaughlin, A. C., *Nat. Mater.* **19**, 752–757 (2020)
(5) N. Ueno, H. Yaguchi, K. Fujii, and M. Yashima, J. Am. Chem. Soc., **146**, 11235-11244 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S7(講義棟0013)

セッション4

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

13:00 ~ 13:15

[S7_1_13(学生講演)]

Mg置換したBa-Li酸水素化物のヒドリドイオン導電特性

○町田 優[1,3]、矢口 寛[1]、齊藤 高志[2]、森 一広[2]、郡司 高雄[3]、小林 玄器[1] (1. 理化学研究所、2. 高エネルギー加速器研究機構、3. 北九州市立大学)

13:15 ~ 13:30

[S7_1_14(学生講演)]

逆AgI型ヒドリドイオン導電体の合成と電気化学特性

○廣瀬 隆[1]、松井 直喜[1]、伊藤 昂史[1]、日沼 洋陽[1,2]、池田 一貴[3]、Guangzhong Jiang[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. 産業技術総合研究所、3. 高エネルギー加速器研究機構)

13:30 ~ 13:45

[S7_1_15(学生講演)]

アクセプター置換によるBa-Zr系酸水素化物のH^-量制御

○八重樫 樹[1]、石井 暁大[2]、及川 格[2]、高村 仁[2] (1. 東北大学工学部、2. 東北大学大学院工学研究科)

13:45 ~ 14:00

[S7_1_16(学生講演)]

Effect of perovskite-pyrochlore bilayer electrolyte on the performance of protonic ceramic fuel cells

○タンカセムジット サラット[1]、Ortiz-Corrales Julian Andres[1]、大友 順一郎[1] (1. Institute of Science Tokyo)

©公益社団法人電気化学会

Mg 置換した Ba-Li 酸水素化物のヒドリドイオン導電特性

○町田　優[1,3]，矢口　寛[1]，齊藤　高志[2]，森　一広[2]，郡司　貴雄[3]，小林　玄器[1]
（理化学研究所[1]，高エネルギー加速器研究機構[2]，北九州市立大学[3]）

Hydride ion conductivity of Mg doped Ba-Li oxyhydride

Yu Machida,[1,3] Hiroshi Yaguchi,[1] Takashi Saito,[2] Kazuhiro Mori,[2] Takao Gunji,[3] and Genki Kobayashi[1]
(RIKEN,[1] KEK,[2] Kitakyushu Univ.[3])

１．目的

K_2NiF_4 型構造の H^- 導電体 $Ba_{1.75}LiH_{2.7}O_{0.9}$ (BLHO)は、常温常圧下で Ba 空孔、ペロブスカイト層内の H^- 空孔、岩塩層内の H^-/O^{2-} が規則化した空間群 $Pnm2_1$ の超格子構造をとる（β-BLHO）。この β-BLHO における 3 種類の長距離秩序は、300 °C で H^- 空孔と Ba 空孔が（β-γ 転移）、350 °C で H^-/O^{2-} が無秩序化し（γ-δ 転移）、イオン導電率は β-γ 転移を経て実用性能の基準である 10^{-2} S cm^{-1} に達する [1]。最近、我々は BLHO に元素置換を施すことで高導電性を示す γ-相と δ-相を低温側に安定化できることを見いだし、BLHO 系酸水素化物の組成最適化が H^- 導電体の主要な設計指針となることを示した [2,3]。また、BLHO の焼結体を相対密度 90%以上に緻密化することで δ-相の導電率を正確に捉えることが可能になり、δ-BLHO が 0.1 S cm^{-1} 以上の極めて高い導電率を有していることが明らかにした [4]。本研究では、BLHO の γ-, δ-相の低温安定化だけでなく、化学的・電気化学的安定性の改善を目的として、Li^+ の一部を同程度のイオン半径で価数の異なる Mg^{2+} で置換した固溶体 $Ba_{1.75}Li_{1-x}Mg_xH_{2.7+x}O_{0.9}$ (Mg-BLHO)を合成し、結晶構造、焼結性、H^- 導電特性に与える影響を調べた。

２．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックス中で原料粉末(BaH_2, BaO, LiH, MgH_2)を混合し、ペレット成形した粉末をステンレス製の容器に封入して水素雰囲気下で 650 °C、6 時間焼成して $Ba_{1.75}Li_{1-x}Mg_xH_{2.7+x}O_{0.9}$ (Mg-BLHO ($0 \le x \le 0.2$)) を合成した。室温で測定した中性子回折測定のデータをリートベルト解析することで結晶構造を調べた。イオン導電率は、Mo|Mg-BLHO|Mo 対称セルを用いて交流インピーダンス法で測定した。測定条件は温度範囲: 190 ºC ≤ T ≤ 368 ºC、周波数範囲: 20 Hz ≤ f ≤ 100 MHz、印加電圧: 10 mV とした。

３．結果および考察

粉末 X 線回折測定から、Mg-BLHO ($0 \le x \le 0.2$)は β-BLHO と同じ対称性(空間群: $Pnm2_1$)をもつことがわかった。Mg 固溶量の増加に伴い、Mg^{2+} のイオン半径(0.72 Å)と Li^+ のイオン半径(0.76 Å)の違いによる格子の収縮傾向が認められ、Li^+ の一部が Mg^{2+} に置き換わった固溶体の合成が示唆された。組成 $x > 0.15$ では MgO と BaH_2 が不純物として析出したため、Mg-BLHO の固溶範囲は $0 \le x \le 0.15$ であると結論づけた。Mg-BLHO (x = 0, 0.1, 0.15) のイオン導電率の温度依存性を Fig. 1 に示す。Mg-BLHO の導電率が BLHO と同様に二段階のジャンプを示したことから、Mg-BLHO もこの温度域で二つの相転移(低温側から β-γ 転移、γ-δ 転移)[1] が進行していると考えられる。組成 x = 0.1, 0.15 のいずれにおいても、相転移温度が β-γ 転移で 20 ~ 25 °C 程度、γ-δ 転移で 5 °C 程度低下しており、Mg 固溶が高導電相を示す γ 相と δ 相の安定化に寄与していることが示唆された。また、Mg を固溶することで化学安定性が向上し、$\sigma \ge 10^{-1}$ S cm^{-1} 以上の高導電性が得られる温度範囲が高温側に 18 °C 拡がり、368 °C での Mg-BLHO (x = 0.1)の導電率は報告されている H^- 導電体の中で最も高い 0.58 S cm^{-1} に達した。

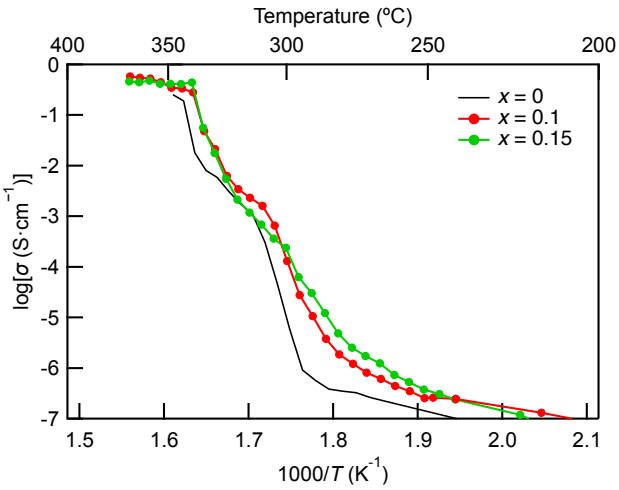


Fig. 1 Temperature dependence of H^- conductivity for Mg-BLHO (x = 0, 0.1, 0.15)

(1) F. Takeiri, G. Kobayashi *et al.*, *Nat. Mater.*, **21**, 325 (2022).
(2) K. Okamoto, G. Kobayashi *et al.*, *J. Mater. Chem. A.*, **10**, 23023 (2022).
(3) K. Okamoto, G. Kobayashi *et al.*, *Adv. Sci.*, **10**, 2203541 (2023).
(4) 岡本啓，小林玄器ら，第 47 回固体イオニクス討論会 要旨, 3C-03 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

逆 AgI 型ヒドリドイオン導電体の合成と電気化学特性

○廣瀬隆 [1]，松井直喜 [1]，伊藤昂史 [1]，日沼洋陽 [1,2]，池田一貴 [3]，Guangzhong Jiang[1]，鈴木耕太 [1]，
平山雅章 [1]，菅野了次 [1]（東京科学大学 [1]，産総研 [2]，KEK[3]）

Synthesis and Electrochemical Properties in Anti-AgI-type Hydride-Ion Conductors
Takashi Hirose,[1] Naoki Matsui,[1] Takashi Ito,[1] Yoyo Hinuma,[1,2] Kazutaka Ikeda,[3] Guangzhong Jiang,[1] Kota Suzuki,[1]
Masaaki Hirayama,[1]and Ryoji Kanno[1] (Science Tokyo,[1] AIST,[2] KEK[3])

１．目的

ヒドリドイオン(H^-)が固体内を拡散するヒドリドイオン導電体は，ヒドリド駆動型電気化学デバイスにおける固体電解質としての応用が期待される．近年，複数の La 化合物が室温で高いヒドリドイオン導電性を示すことが報告された[1-3]．一方で，La を含む固体電解質では耐還元性が低く，Ti–TiH_2 非対称セルの可逆的な充放電は達成されていないことから，デバイスへの応用に向けた課題となっている．本研究では，La と比較して耐還元性に優れる Ba と Ca を主成分とする新規な固体電解質を探索し，高い耐還元性とイオン導電性を兼ね備えた固体電解質を開発することを目的とした．また，探索により得られた固体電解質を用いた Ti–TiH_2 非対称セルの充放電特性を調べた．

２．実験

BaH_2, CaH_2, NaH を化学量論比で秤量し，メカノケミカル法により 600 rpm, 48 h の条件で合成した．放射光 X 線回折を用いて相同定を行い，重水素置換した試料を用いた粉末中性子回折により構造を精密化した．イオン導電率は交流インピーダンス法により測定した．(–)Ti+TiH_2|$Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$|Mo(+)セルを構築し，固体電解質の電気化学的安定性を評価した．(–)Ti+TiH_2|$Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$|$TiH_2$(+)非対称セルを用いて，60 ºC における充放電特性を評価した．第一原理 MD 計算により，ヒドリドイオン拡散経路を調べた．

３．結果および考察

BaH_2–CaH_2–NaH 擬似三成分系($Ba_{1-x-y}Ca_xNa_yH_{2-y}$)において，ヒドリドイオン導電体の探索を実施した．$0.25 \le x \le 0.9$, $0.05 \le y \le 0.375$ の組成範囲において，空間群 *Im*–3*m* に帰属可能なピークが確認された．Fig. 1 に，精密化された $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}D_{1.85}$ の結晶構造を示す．Ba, Ca, Na は bcc 構造をとり，ランダムに占有した．D は，DM_6 八面体サイト(6*b*)と DM_4 四面体サイト(12*d*) (M = $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}$)を占有することが確認された．得られた結晶構造は，超イオン導電体 α-AgI の逆構造であり，第一原理 MD 計算により，H が bcc カチオンフレームワークの間隙でパーコレーションする様子が確認された．Fig. 2 に，最も高いイオン導電率を示した $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ のアレニウスプロットを示す．25 ºC における全イオン導電率は 2.1×10^{-5} S cm^{-1} であり，既報のヒドリドイオン導電体の中で La 化合物に次ぐ値を示した．活性化エネルギーは 48.2(6) kJ mol^{-1} であった．Ti/TiH_2 電極に対して $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ が安定に存在する電位範囲は，–0.15 ~ 0.53 V であった．この固体電解質を用いた Ti–TiH_2 セルは可逆的な充放電が可能であり，理論容量の 84 %に相当する高い放電容量が 10 サイクル後に維持されていることを確認した．

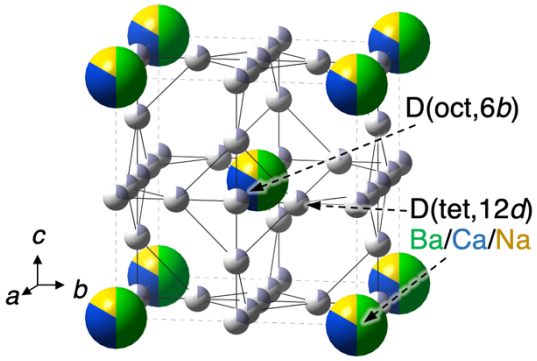


Fig. 1 Refined crystal structure of anti-AgI-type $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}D_{1.85}$.

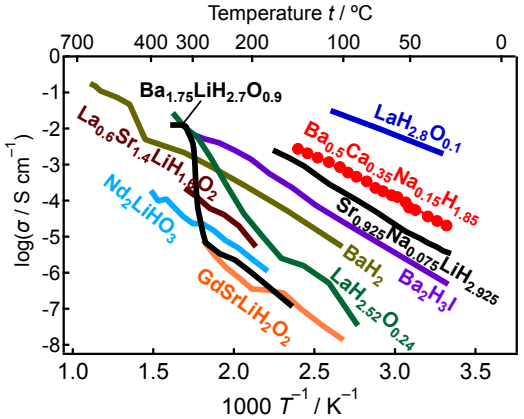


Fig. 2 Ionic conductivity of $Ba_{0.5}Ca_{0.35}Na_{0.15}H_{1.85}$ compared to conventional hydride-ion conductors.

参考文献 [1] K. Fukui *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, **144**, 1523–1527. [2] W. Zhang *et al.*, *Nature*, 2023, **616**, 73–76. [3] Y. Izumi *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 2023, **13**, 2301993.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アクセプター置換による Ba-Zr 系酸水素化物の H^-量制御

○八重樫 樹[1]，及川 格[2]，石井 暁大[2]，高村 仁[2]（東北大学工学部[1]，東北大学大学院工学研究科[2]）

Preparation of acceptor-doped Ba-Zr based oxyhydrides
Itsuki Yaegashi[1], Itaru Oikawa[2], Akihiro Ishii[2], Hitoshi Takamura[2]
(School of Engineering[1], Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.[2])

１．目的

酸水素化物はアニオン伝導体や NH_4 合成触媒への応用が期待されており、その作製には、CaH_2 による強還元雰囲気中で O^{2-}を H^-に交換するトポケミカル反応が用いられる。しかし、Ti など混合原子価をとる遷移金属の還元によって H^-が導入されるため、熱処理条件に強く依存する H^-導入量の制御性や TiH_2 の析出が課題である。そこで本研究ではアクセプター補償による H^-導入を試みた。プロトン伝導体として知られる $BaZrO_3$ は Sc 等のアクセプターの電荷補償で$V_O^{\bullet\bullet}$や OH^-が導入される。同様に、$BaZrO_3$ では CaH_2 との反応に際してアクセプターの電荷補償として H^-が導入される可能性がある。そこで本研究では、アクセプター置換 $BaZrO_3$ においてトポケミカル反応により導入される H^-量を定量し、H^-導入量の制御性について議論する。

２．実験

$BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$（$x$=0-0.5:BZS）は固相反応法により合成した。試料粉末はプロトンや吸着水を除去するため 800 ℃、10 時間で真空乾燥処理が行われた。乾燥試料は CaH_2 と 1:3 の mol 比で混合、圧粉され、石英ガラス管に真空封入後、500 ℃で 48 時間熱処理された。熱処理後の試料は NH_4Cl-メタノール溶液で洗浄され、未反応の CaH_2 を取り除いた。得られた試料（H-BZS）は X 線回折法（XRD）、熱重量分析（TGA）、NMR 分光法（^1H, ^{45}Sc）により評価された。

３．結果および考察

トポケミカル反応前後で格子定数は変化せず立方晶ペロブスカイト構造が維持された。TGA では H-BZS のみ 250-500 ℃で格子内水素種の放出による重量減少と、酸素の取り込みによる重量増加が確認された。同時測定されたと酸素分圧（P_{O2}）は H_2 放出と考えられる低下を示した。さらに、P_{O2} の低下量は Sc 置換量に伴って増大し、発生水素量の増加が示された。これらより、Sc 置換によって水素種が導入され、その量は Sc 置換量に比例すると示唆された。

^{45}Sc NMR スペクトルでは、トポケミカル反応後に$V_O^{\bullet\bullet}$を有する ScO_5 のピークが消滅し、BZS に取り込まれた OH^-による $ScO_5(OH)$や 6 配位 ScO_6 には帰属されない新たなピークが現れた。さらに、TGA 測定後のスペクトルではそれらピークは消滅していた。したがって、トポケミカル反応によって酸化物イオン位置が H^-によって占有され、周囲に H^-を有する新たな Sc 環境が生成したと考えられる。

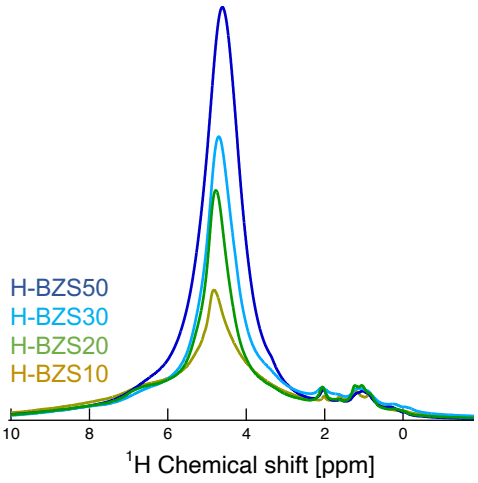


Fig. 1: トポケミカル反応後における Sc 置換 $BaZrO_3$ の ^1H NMR

^1H NMR スペクトルでは、プロトンとは異なる化学シフト（4.8 ppm）に先鋭なピークが現れた。Fig.1 に示すように、このピークは Sc 置換量に比例して強度が高まった。すべての試料においてブロードなピークが現れるが、これは洗浄による吸着水由来と確認された。したがって、先鋭なピークが H^-のピークと考えられる。ピークの面積強度を定量すると Sc 置換量と線形関係にあることが分かった。したがって、Sc 置換によって H^-が導入され、その導入量は Sc 置換量によって制御可能であると示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Effect of Perovskite-Pyrochlore Bilayer Electrolyte on the Performance of Protonic Ceramic Fuel Cells

Sarach Tangkasemjit, Julián A. Ortiz-Corrales, and Junichiro Otomo (Science Tokyo)

1. Objective

In order to achieve highly efficient protonic ceramic fuel cells (PCFCs) and protonic ceramic electrolysis cells (PCECs), leakage current problem in electrolytes must be addressed. Previous studies have reported improvement in cell performance by suppressing hole conduction when using bilayer electrolyte[1-2]. In this study, proton-conducting materials of pyrochlore structure were investigated for their application in a bilayer electrolyte as a hole blocking layer to improve efficiency and reduce leakage current.

2. Method

$La_{1.95}Sr_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$ (LZS5) and $La_2Ce_{1.5}Zr_{0.5}O_{7-\delta}$ (LCeZ50) were synthesized with the citrate-nitrate method to obtain high-density samples for electrical measurement. The electrical measurement was conducted using a 4-probe DC measurement. The performance of the bilayer electrolyte cell was predicted using a theoretical model based on the Wagner theory[1-3]. Terminal voltage V_T, ion current density i_{ion}, and external current i_{ext} of solid electrolytes are calculated from electrolyte properties. Efficiency of cells η_{LHV} is calculated as the ratio of output power and ideal power described with:

$$\eta_{LHV} = \frac{i_{ext} V_T}{i_{ion}\left(\frac{-\Delta H_{LHV}}{2F}\right)} \qquad (1)$$

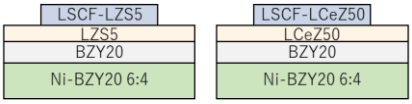


Fig. 1. Schematics of a bilayer electrolyte PCFC.

where ΔH_{LHV} is the lower heating value of hydrogen and F is Faraday's constant.

Anode-supported bilayer electrolyte cells were fabricated via pulsed-laser deposition (PLD) to perform electrochemical measurement and validate the performance prediction (Fig. 1). Ni-BZY20 with a ratio of 6:4 was prepared as anode substrate. The BZY20 electrolyte layer was prepared using spin coating and the hole-blocking layer of LZS5 and LCeZ50 were deposited with the PLD to obtain a thin electrolyte layer.

3. Results and Discussion

Total conductivity dependency on partial pressure of oxygen is measured in temperatures of 600°C, 550°C, and 500°C in wet (3% H_2O) atmosphere and dry atmosphere. Low hole conductivity was measured in both samples. LZS5 shows higher hole conductivity while LCeZ50 shows higher electronic conductivity. The performances of the bilayer electrolyte cells of BZY20 with LZS5 and LCeZ50 hole-blocking layers were predicted and compared with monolayer BZY20 electrolyte cells using a theoretical model based on the Wagner theory. For the calculation, the operating temperature is 600°C. The gas condition at each electrode is assumed to be steady state and hydrated with 3% H_2O. The current density is ranging from 0 to 1 A cm^{-2}. The total electrolyte thickness is fixed to 10 µm with a monolayer electrolyte of BZY20 and bilayer electrolyte thickness is 9 µm BZY20 and 1 µm hole-blocking layer. Both materials when used as a hole-blocking layer show improvement in cell efficiency and voltage compared to a monolayer BZY20 electrolyte cell. Especially during fuel cell operation at 600°C and 0.25 A cm^{-2}, the bilayer electrolyte cell of BZY20|LCeZ50 shows approximately ~28% increase in efficiency compared to the monolayer BZY20 electrolyte cell. Meanwhile, the bilayer electrolyte cell of BZY20|LZS5 shows approximately ~22% increase in efficiency compared to the monolayer BZY20 electrolyte cell. The performance prediction results suggested that both LZS5 and LCeZ50 were able to perform as a hole-blocking layer and improve the efficiency of the cells.

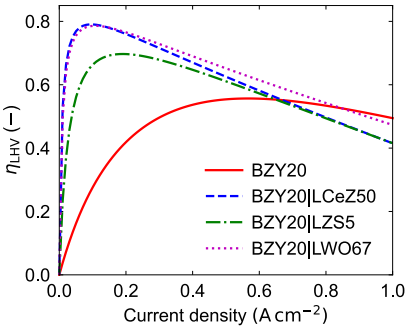


Fig. 2. Efficiency of monolayer and bilayer BZY20 cells.

Acknowledgments

This work was supported by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO) under the grant number JPNP20003 and JSPS KAKENHI under the grant number JP21H04938.

Reference

(1) Y. Matsuzaki et al., *J. Electrochem. Soc.* **167(8)**, 084515 (2020).
(2) H. Matsuo et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.* **129(3)**, 147 (2021).
(3) Julián A. Ortiz-Corrales *et al.,* J. *ECS Trans*. **103,** 1763 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S7(講義棟0013)

セッション5

座長:奥山 勇治(宮崎大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

14:00 ~ 14:15

[S7_1_17(一般講演)]

水素を溶解した電子伝導性酸化物$MgIn_2O_4$中のプロトン伝導性

〇山崎 智之[1]、工藤 咲季[1]、Rafael Costa Amaral[2]、Bae Soungmin[2]、熊谷 悠[2]、小俣 孝久[1] (1. 東北大学　多元物質科学研究所、2. 東北大学　金属材料研究所)

14:15 ~ 14:30

[S7_1_18(一般講演)]

プロトン伝導セラミック電気化学セルを用いたアンモニア分解による水素生成

〇岡﨑 萌[1]、大友 順一郎[1] (1. 東京科学大学)

14:30 ~ 14:45

[S7_1_19(一般講演)]

バリウムジルコネート系プロトン導電体が示す負の活性化体積

大石 翔太[1]、大倉 一輝[1]、兵頭 潤次[2]、山崎 仁丈[2]、〇井口 史匡[1] (1. 日本大学、2. 九州大学)

14:45 ~ 15:00

[S7_1_20(学生講演)]

スパッタ法により作製した$Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$薄膜のプロトン伝導性

〇田淵 理久[1]、森實 亮太[1]、野竹 剛[1]、志賀 大亮[2]、組頭 広志[2]、樋口 透[1] (1. 東京理科大学 先進工学研究科、2. 東北大学　多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

水素を溶解した電子伝導性酸化物 $MgIn_2O_4$ 中のプロトン伝導性

○山﨑 智之[1]，工藤 咲季[1]，Rafael Costa Amaral[2]，Bae Soungmin[2]，熊谷 悠[2]，小俣 孝久[1]
（東北大多元研[1]，東北大金研[2]）
Proton Conduction in Hydrogen-dissolved n-type Oxide Semiconductor $MgIn_2O_4$
Tomoyuki Yamasaki,[1] Saki Kudo,[1] Rafael Costa Amaral,[2] Bae Soungmin,[2] Yu Kumagai,[2] and Takahisa Omata[1]
(IMRAM Tohoku Univ.[1], IMR Tohoku Univ.[2])

１．目的

高い電子易動度を有し、かつ可視光域で透明な酸化物半導体は、液晶ディスプレイの駆動素子や透明導電膜材料として広く普及している。近年、酸化物半導体中に混入する水素が薄膜トランジスタなどのデバイスの動作不安定性につながることが指摘されており、酸化物半導体中の水素のふるまいについて盛んに研究されている。特に、n 型伝導性酸化物中の不純物水素は、そのイオン化により格子間プロトンと電子を生成し、電子ドナーとしてはたらくことが知られている。これまでの研究では、n 型伝導性酸化物中の電子はイオンに比べて圧倒的に高い伝導度を有するため、不純物水素の電子伝導性に与える影響に焦点が当てられてきたが、デバイスの長期安定性を議論する上では、格子間プロトンの電荷キャリアとしてのふるまいは見過ごせない。そこで本研究では、酸化物半導体中のプロトン伝導性評価の先駆けとして、逆スピネル型構造を有する n 型伝導性酸化物 $MgIn_2O_4$ を取り上げ、水素を溶解した時の電子伝導性とそれに隠れたプロトンの伝導性を明らかにすることを目的とした。

２．実験

$MgIn_2O_4$ は燃焼合成法により得た。硝酸マグネシウム水和物と硝酸インジウム水和物および尿素を 1:2:7 のモル比で純水に溶解した。蒸発乾固したゲルを 400℃で燃焼させ得た前駆体粉末を、700℃で仮焼後、1400℃で本焼成し、$MgIn_2O_4$ 相の生成を X 線回折により確認した。得られた粉末を遊星ボールミルで粉砕後、圧粉成型し 1400℃空気中で焼結した。その後 1200℃窒素中でのアニールにより焼結体へ電子キャリアを導入した (N_2 annealed)。この試料に水素を溶解するため、加湿水素中で 450℃、40 h アニールした (H_2 annealed)。窒素アニールおよび水素アニール後の試料の全電気伝導度を van der Pauw 法によって測定し、電子キャリア密度をホール効果測定により決定した。試料中に溶解した水素量は、昇温脱離分析法により見積った。また、水素を溶解した $MgIn_2O4$ 中の欠陥生成エネルギーを第一原理計算によって評価し、水素欠陥が電気伝導性に与える影響について検討した。$MgIn_2O_4$ 中のプロトン伝導性は、プロトン輸率 1 のリン酸塩ガラス[1]を電子ブロッキング電極として用い、水素気流下 200–300℃の温度範囲で二端子直流分極法により評価した。

３．結果および考察

Table 1 に窒素アニール試料と水素アニール試料の全電気伝導度、電子キャリア密度、および試料中の水素密度を示す。水素アニールによって伝導度は 1.6 倍増加した。これは主に電子キャリア密度の増加によるものである。さらに電子キャリア密度の増加量と試料中の水素密度の増加量がよく一致していることから、$MgIn_2O_4$ 中に溶解した水素のイオン化（$1/2H_2 \rightarrow H_i^+ + e^-$）による電子の生成が強く示唆される。第一原理計算の結果から、格子間水素が伝導帯直下に欠陥準位を形成し、電子ドナーとしてふるまうことが明らかになり、実験結果を強く支持した。$MgIn_2O_4$ 焼結体にリン酸塩ガラスを圧着した電子ブロッキングセルに直流電圧を印加した際の電流の時間変化を図 1(b)に示す。直流分極による電流緩和の後一定の電流が流れ、プロトンが $MgIn_2O_4$ 中を伝導することが明らかとなった。電子ブロッキングセル中には、リン酸塩ガラス中のプロトン輸送抵抗に加えて、種々の界面抵抗を含んでいる。講演ではこれらの抵抗要素を分離し、$MgIn_2O_4$ 中のプロトン伝導度を評価した結果についても議論する。

	σ_t (S cm^{-1})	n_e (cm^{-3})	n_H (cm^{-3})
N_2 annealed	57	3.8×10^{19}	1.3×10^{19}
H_2 annealed	91	5.3×10^{19}	3.2×10^{19}
H_2/N_2 ratio	1.6	1.4	1.3

Table 1 Total conductivity (σ_t), electron carrier density (n_e), and evolved hydrogen density (n_H) of N_2 annealed and H_2 annealed $MgIn_2O_4$.

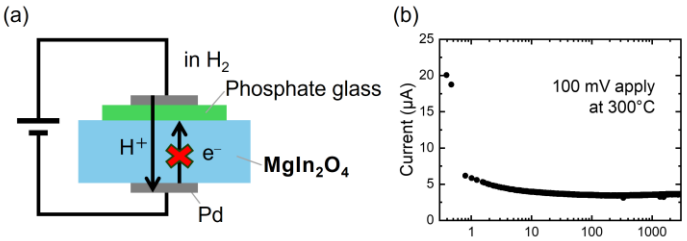


Figure 1 (a) Schematic image of electron-blocking cell. (b) DC current profile of electron-blocking cell.

(1)Yamaguchi, T.; Tsukuda, S.; Ishiyama, T.; Nishii, J.; Yamashita, T.; Kawazoe, H.; Omata, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (46), 23628–23637.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プロトン伝導セラミック電気化学セルを用いたアンモニア分解による水素生成

○岡﨑萌[1]，大友順一郎[1]（Science Tokyo[1]）

Hydrogen Production via Ammonia Cracking using Protonic Ceramic Electrochemical Cells

Moe Okazaki[1] and Junichiro Otomo[1] (Science Tokyo[1])

１．目的

エネルギーキャリアとしてのアンモニアの利用拡大に伴い，アンモニアの分解によりグリーン水素をオンサイトで製造する方針が期待されている．400-600°C 程度で作動するプロトン伝導セラミック電気化学セル (PCEC) は近年，燃料電池や水蒸気電解セルとしての利用のみならず，アンモニア電解合成[1]や直接アンモニア燃料電池による発電[2]に向けたセル開発も進んでいる．しかし，カソードとアノードの酸素分圧が大きく異なるこれらの系では，プロトン伝導性電解質中の主にホール伝導によって生じるリーク電流が，効率の低下を引き起こす[3]．そこで，アノードでのアンモニア分解（クラッキング）反応とカソードでの水素生成反応の進行により，両極を還元雰囲気にする系に着目した．アンモニア分解に適した PCEC の開発に向けては，アノードでのアンモニア分解に適した電極の設計，分解により生成した水素の電極・電解質界面への取り込み，さらにカソードでの水素生成とそのファラデー効率の評価が重要となる．本研究では，これらの反応・輸送過程の理解を目的としており，PCEC を用いたアンモニア分解におけるアンモニアから水素への転化率の向上を目指した取り組みを開始した．本発表ではその進捗について報告する．

２．実験

電解質材料にはペロブスカイト構造のプロトン伝導性固体酸化物 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb)を，また電極材料には NiO と混合させた Ni(O)-BZCYYb を用いた．電極支持型セルの作製にはまず，NiO-BZCYYb をペレットに成形し，BZCYYb 電解質のスラリーをスピンコートさせ，1400°C で共焼成を行った．さらにアノードとして多孔 NiO-BZCYYb を塗布し，1200°C で焼成した．電極面積は 0.28 cm^2 である．

電気化学実験は 600°C にて一室装置および二室装置で行った．一室装置は主にアンモニア分解量の測定に用い，出口ガスを希硫酸中に捕集し高速液体クロマトグラフィーで定量化することで評価を行った．二室装置では，アノードでのアンモニア分解反応から，電解質を経由しカソード側での生成する水素の測定を行い，印加電圧に対する電流密度の評価やガスクロマトグラフィーによる水素生成量の測定を用いた．

３．結果および考察

一室装置を利用し 0.5% NH_3/1.5% H_2/Ar を 100 sccm 供給した際，Ni-BZCYYb 電極によるアンモニア分解率 ($[NH_{3,in} - NH_{3,out}]/NH_{3,in}$)が 50%程度得られ，さらに流速を下げることで分解率が増加した．続いて両極での現象を区別するため，そしてカソードへの水素ポンピングを評価するため，二室装置を利用した．アノードに 1% NH_3/Ar を供給すると，カソードで生成する水素量が少なく，カソード支持体の抵抗が支配的となるため，その律速の影響を除外するためカソードに 3% H_2/Ar あるいは H_2 を供給した．カソードには一定で H_2 100 sccm を供給させ，アノードに供給する 1% NH_3/Ar を 100 sccm から 25 sccm に減少させると，電流密度は一定となった．図 1 には，アノードに供給する NH_3 に対して，ファラデー効率を 1 と仮定した際にカソード側で生成する H_2 の収率を示す．流速を下げるとアンモニアの転化率は上昇することから，アンモニアの分解あるいはプロトンへの変換が律速だと示唆された．発表ではさらに，カソードでの実際の水素生成量や電解質中の輸送の影響，アノード電極構造の影響についても議論する．

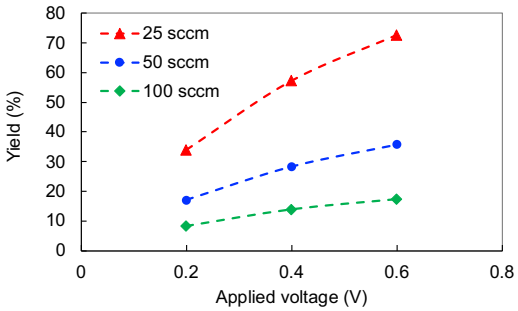


図 1 カソードでの水素収率: アノード供給ガス(1% NH_3/Ar)の流速と印加電圧依存性

謝辞 本研究は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業 (JPNP14004) の結果得られたものです．関係者各位に感謝いたします．

(1) M. Okazaki and J. Otomo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **63** (40), 17413 (2024).
(2) J. Yun, G. Xiong, S. Kim, D. Bardgett, S. Choi, S. M. Haile, *ACS Energy Lett.* **9**, 5520 (2024).
(3) J.A. Ortiz-Corrales, H. Matsuo, and J. Otomo, *Solid State Ion.* **417**, 116680 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

バリウムジルコネート系プロトン導電体が示す負の活性化体積

大石　翔太 [1]，大倉　一輝 [1]，兵頭潤次 [2]，山崎仁丈 [2]，○井口 史匡（日本大学 [1]，九州大学 [2]）

Negative activation volume in barium zirconate based proton conductor
Syota Ooishi, [1] Kazuki Ookura, [1] Junji Hyodo, [2] Yoshihiro Yamazaki, [2] and Fumitada Iguchi [1] (Nihon Univ., 1 Kyushu Univ. [2])

１．目的

一般的にイオン導電体中でキャリアは結晶格子の狭隘部を押し広げながら伝導するので，イオン伝導に要する活性化エネルギーには伝導に要する弾性ひずみエネルギーが含まれている．そのため，外部から圧力が加わると弾性ひずみエネルギーの項が圧力に依存し変化する．銀イオン，ハロゲン化物イオン導電体においてはその変化が体系的に評価され，圧力に対する変化量の尺度として活性化体積ΔV [cm^3mol^{-1}]で体系的な評価が行われている．正符号が圧縮応力下で導電率の減少を意味しており，銀イオン，ハロゲン化物イオン導電体においては数から十数 cm^3mol^{-1} の値が報告されている [1].

固体酸化物型燃料電池の電解質は破損防止のため，運転時面内方向に百 MPa 程度の圧縮応力が残留するように設計されている．しかし，ペロブスカイト型プロトン導電体は水和時に比較的大きな体積膨張を示すため，プロトン伝導性セラミックス燃料電池（PCFC）にはさらに大きく数百 MPa の圧縮応力が加わる．この大きな圧縮応力によりそのプロトン導電率は単体で測定したそれとは異なる可能性がある．しかし，イットリウム添加バリウムジルコネート系粉末に等方圧を加えた例，薄膜が圧縮性の格子ミスマッチにより圧縮応力を受けた場合の 2 例を除き報告例が無く，さらに圧力としては 1 GPa を超えており実際のセルに残留応力が与えている影響を定量的に評価するには情報が不足している [2,3]．そこで本研究では，バリウムジルコネート系プロトン導電体焼結体に対し，焼結体内部のプロトン量が変化しない室温で実際に PCFC に加わるであろう等方圧を加え活性化体積を評価した．

２．実験

試料として 20mol%イットリウム添加バリウムジルコネートを用いた（BZY20）．窒化ホウ素を固体圧力媒体とし最大 180 MPa までの等方圧を加えることが可能な粉体プレスを用い，室温でインピーダンスを計測しながら等方圧を段階的に加えた．計測したインピーダンスからバルク抵抗を算出し，等方圧印加前後のバルク抵抗の変化率から活性化体積を計算した．

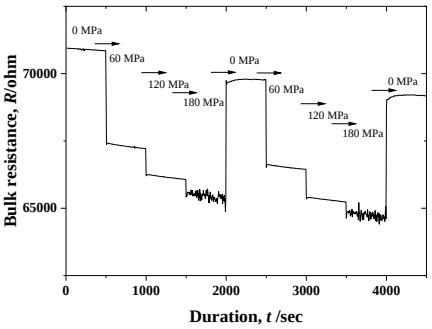


Fig.1 Bulk resistance change under isostatic pressure

３．結果および考察

Figure 1 はバルク抵抗の等方圧による変化を示しており，60, 120，180　MPa と圧力が増えると抵抗は減少した．また，減少率は段階的に変化し，-2.3%から-0.6%へと低下した．減少率と等方圧変化量から求めた活性化体積は-0.99 から -0.23 cm^3mol^{-1} と負符号を示した．我々の知る限り圧力を受けて導電率が増加し，負の活性化体積を示すイオン導電率は初めてである．しかし，既報値は圧力に対して抵抗が増加しており，読み取り値から活性化体積に換算した結果は粉末において 14.3，4.05 cm^3mol^{-1}，薄膜においては 5.8，14.0 cm^3mol^{-1} となった．既報の 2 件については中温域で且つ 1 GPa を超える高い圧力領域で測定が行われている．それに対して，本研究では室温，180MPa 以下の低応力で測定が行われた．バリウムジルコネート系プロトン導電体は温度により支配的なイオン伝導機構が変わり，室温付近では酸素近傍のサイト周囲の回転が支配的であり，中温付近ではサイト間のホッピングが支配的であるとされている．活性化体積はイオン伝導の支配機構により変化するため，この結果は，プロトン伝導の支配機構が変化したことを反映している可能性もある．

謝辞：本研究は科学研究費補助金 基盤研究 B（21H02023）において実施されました。

参考文献

(1) G. A. Samara, *Solid State Phys*, 38, (1984), 1.
(2) Q. Chen, *et al.*, *Applied Physics Letters*, 97 (2010),041902.
(3) J. Hyodo, and Y. Yamazaki, *Journal of Physics: Energy*, 4 (2022),044003.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プロトン伝導型燃料電池の新規電解質材料 Sm-doped $SrCeO_3$-$BaCeO_3$ 薄膜の高いプロトン伝導性と化学的安定性

○田淵理久[1]，森實亮太[1]，野竹剛[1]，志賀大亮[2]，組頭広志[2]，樋口透[1]（東理大[1]，東北大[2]）

PCFC electrolyte material Sm-doped $SrCeO_3$-$BaCeO_3$ thin film with high proton conductivity and chemical stability.

Riku Tabuchi,[1] Ryouta Morizane,[1] Go Notake,[1] Daisuke Shiga,[2] Hiroshi Kumigashira,[2] and Tohru Higuchi,[1] (Tokyo Univ. Sci.,[1] Tohoku Univ,[2])

１．目的

中温域(400~600℃)で動作するプロトン伝導型燃料電池 (PCFC) は、YSZ を電解質とした従来の固体酸化物燃料電池に比べ高い発電効率と短い作動時間であることから注目を集めている。そこで、$SrCeO_3$ は Sm^{3+}や Y^{3+}をドーパントに用いることで中温域においてプロトン伝導性と高い化学的安定性を示すが、電解質材料に応用するためにはさらなる伝導度向上が必要である[1]。また、$BaCeO_3$ は高いプロトン伝導性を示すが、Ba^{2+}の反応により化学的安定性に欠ける[2]。したがって、$SrCeO_3$ と $BaCeO_3$ を混晶系とすれば、中温域で高いプロトン伝導性と化学的安定性を併せ持つ新規 PCFC 電解質材料となる可能性に着目した。本講演では、Sm-doped $SrCeO_3$-$BaCeO_3$ 薄膜($Sr_{0.7}Ba_{0.3}Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$:SBCS) を作製し、プロトン伝導度と化学的安定性について測定することで PCFC 電解質として実用可能性を評価した。また、Sm-doped $SrCeO_3$ ($SrCe_{0.8}Sm_{0.2}O_{3-\delta}$: SCSO) と比較することで、ペロブスカイト構造の A サイトを一部 Sr^{2+}から Ba^{2+}に置き換えた効果も検証した。

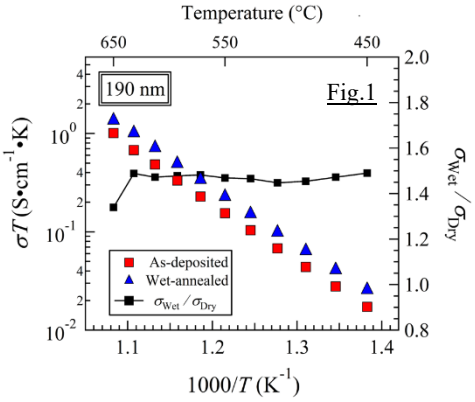
２．実験

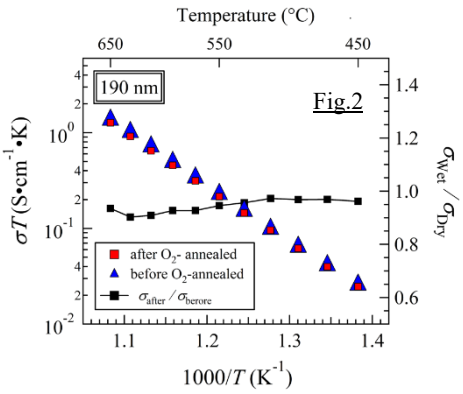
固相反応法によって SBCS セラミックスターゲットを作成し、スパッタ法により Al_2O_3(0001)基板上に SBCS 薄膜を作製した。X 線回折 (XRD) を用いて結晶構造解析、X 線光電子分光 (XPS) により薄膜表面の元素ピーク・O-H 結合量を算出し、X 線吸収分光 (XAS) により薄膜表面の価数・酸素欠陥量を算出した。また、交流インピーダンス法を用いて電気特性と化学的安定性についても評価した。

３．結果および考察

本講義では中温域で作動する PCFC 電解質材料として SBCS 薄膜の研究成果を発表する。一般に、プロトン伝導性は試料表面の酸素欠陥量や O-H 結合の多さに依存する。したがって、本研究では、多量の酸素欠陥を含む試料の作製に着目した。3 価で安定な元素 Sm^{3+}をドーパントとし、スパッタ法を用いて SBCS 薄膜を成膜することで多量の酸素欠陥を含む試料の作製に成功した。本研究では、XAS を用いて SBCS 薄膜表面の Ce^{3+}と Ce^{4+}の割合と欠陥反応式から酸素欠陥量を算出した。また、O-H 結合量を算出し SCSO 薄膜と比較することで $BaCeO_3$ と混晶系にした効果について調べた。その後、SBCS 薄膜のイオン伝導度と化学的安定性を測定し、PCFC 電解質材料として実用可能性を見出した。

Fig.1 は SBCS の Wet-annealed 処理した薄膜と As-deposited 薄膜のイオン伝導度の比較図である。どちらの試料も 450℃以上で実用化水準の $10^{-2}Scm^{-1}K$ の伝導度を達成した。比である $\sigma_{Wet}/\sigma_{Dry}$ はプロトン伝導性を裏付ける $\sqrt{2}$ (~1.41)倍以上であることがわかった[3]。Fig.2 は SBCS の O_2-annealed 後の薄膜と O_2-annealed 前の試料のイオン伝導度を比較した図である。O_2-annealed 前後のイオン伝導度の比 $\sigma_{after}/\sigma_{before}$ が 1 付近であることから SBCS 薄膜は中温域において、O_2 雰囲気下で化学的に安定した物質であることがわかる。





[1] H. Iwahara et al., Solid State Ionics, 3/4, 359-363 (1981)
[2] T. Higuchi *et al.*, Solid State Ionics, **270** (2015) 1-5
[3] T. Hibino *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **105**, 11399 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S7(講義棟0013)

セッション6

座長:鈴木 耕太(東京科学大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

15:00 ~ 15:15

[S7_1_21(一般講演)]

PCFCとSOFCにおけるYbとCoを同時置換したジルコン酸バリウムのカソード特性

〇奥山 勇治[1]、西屋 智皓[1]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、黒羽 智宏[2] (1. 宮崎大学、2. パナソニックホールディングス株式会社)

15:15 ~ 15:30

[S7_1_22(一般講演)]

PO4三員環をもつ複合カチオンリン酸塩の合成、結晶構造とプロトン導電特性

〇松田 泰明[1]、廣瀬 和彦[1]、黄 友香[1] (1. 千葉工業大学)

15:30 ~ 15:45

[S7_1_23(学生講演)]

ペロブスカイト関連構造を有するNb系酸化物の負極特性と平均・局所構造

〇徳永 淳[1]、北村 尚斗[1]、石橋 千晶[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学)

15:45 ~ 16:00

[S7_1_24(学生講演)]

高容量Li_2MnO_3-$LiCoO_2$を用いた自己組織化電極全固体電池の検討

〇西田 光太朗[1]、奥村 豊旗[1,2]、竹内 友成[1,2]、荒地 良典[1] (1. 関西大学、2. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

PCFC と SOFC における Yb と Co を同時置換したジルコン酸バリウムのカソード特性

○奥山 勇治[1]、西屋 智皓[1]、見神 祐一[2]、山内 孝祐[2]、黒羽 智宏[2]
（宮崎大学[1] 、パナソニック HD(株)[2]）

Cathode properties of barium zirconate doped with Yb and Co in PCFC and SOFC

Yuji Okuyama[1], Tomohiro Nishiya[1], Yuichi Mikami[2], Kosuke Yamauchi[2], Tomohiro Kuroha[2]
(Univ. Miyazaki[1], Panasonic HD Corp.[2])

１．目的

プロトン伝導性セラミックスは 400℃～800℃でプロトン伝導性を有し、燃料電池、水蒸気電解セルなどの電解質材料として注目されている。$BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ は化学的安定かつ 600℃にて高いプロトン伝導性を有していることからプロトン伝導性セラミック燃料電池（PCFC: protonic ceramic fuel cell）の電解質として期待されている。PCFC では燃料極に Ni と $BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ のサーメットが用いられており、アノード支持型セルにて 600-700℃で 1Wcm^{-2} 前後の出力が報告されている [1]。空気極には SOFC で用いられている $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$（LSCF）や $La_{0.8}Sr_{0.2}CoO_{3-\delta}$（LSC）などの正孔と酸化物イオンの混合伝導体が用いられている。PCFC における空気極の反応は酸素解離・吸着反応、酸化物イオンの拡散、水蒸気生成反応と複数の反応があり、これまでにインピーダンスにおける DRT とプロトン/デューテロン置換における同位体効果より水蒸気生成反応については分離、特定に成功している [2,3]。しかしながら酸素解離・吸着や酸素の拡散と推測する成分については明確に特定に至っていない。そこで本研究では同じ空気極を用いた PCFC と SOFC において空気極のインピーダンスを比較することで、PCFC と SOFC で各インピーダンス成分の違いを検討し、PCFC の電極素反応について考察を行った。

２．実験

本研究では硝酸塩を出発物質とした化学溶液法にて $BaZr_{0.3}Yb_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ 粉末およびディスクを作製し、部分電導度を評価した。プロトンおよび酸化物イオンの部分電導度は水素および酸素透過量を起電力型の水素センサと酸素センサを用いて測定した。$BaZr_{0.3}Yb_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ のカソード特性を明らかにするため、$BaZr_{0.8}Yb_{0.2}O_{3-\delta}$ を電解質とした Ni アノード支持型燃料電池と 8YSZ を電解質とした Ni アノード支持型燃料電池にてカソードに $BaZr_{0.8-x}Yb_{0.2}Co_xO_{3-\delta}$ を用いて I-V 特性およびインピーダンス特性を評価した。DRT およびプロトン/デューテロン置換における同位体効果よりインピーダンス成分を分離し、素反応を特定した。

３．結果および考察

$BaZr_{0.3}Yb_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ のインピーダンス測定を行った結果、電極成分や容量成分が観測されなかったことから正孔伝導もしくは電子伝導が優勢な電荷単体であることが明らかになった。さらに水素透過測定を行った結果、水素透過は観察されずプロトン伝導性は無視できるほど小さいことが明らかになった。さらに酸素透過測定の結果から酸化物イオン伝導性は 700℃で 1.0×10^{-3} Scm^{-1} と酸化物イオン伝導度も高い値ではなかった。一方で $BaZr_{0.3}Yb_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ を空気極に用いた PCFC では 700℃で 892 mWcm^{-2}、600℃で 497 mWcm^{-2} と高い出力が得られた。図 1 に $BaZr_{0.3}Yb_{0.2}Co_{0.5}O_{3-\delta}$ を空気極に用いた PCFC と SOFC におけるバイアス下でのインピーダンスの比較を示す。図に示すように PCFC に比べて SOFC で大きなインピーダンスが確認された。DRT と同位体効果測定の結果より SOFC の大きなインピーダンスは燃料極における水蒸気生成反応の抵抗であることが明らかになった。空気極のインピーダンスについても PCFC の方が小さいことが分かった。詳細な反応については当日報告する予定である。

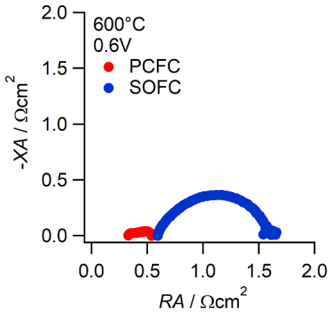


Fig.1 Comparison with Impedance of PCFC and SOFC.

1.T. Kuroha, Y. Niina, M. Shudo, G. Sakai, N.Matsunaga, T. Goto, K. Yamauchi, Y. Mikami, and Y. Okuyama, Journal of power sources, 506 (2021) 230134.
2. Y. Okuyama, K. Kasuga, M. Shimomura, Y. Mikami, K. Yamauchi, T. Kuroha, H. Sumi, Journal of Power Sources 586(2023) 233647.
3. Yuichi Mikami, Takehito Goto, Hiroshi Asano, Keita Kasuga, Kosuke Yamauchi, Tomohiro Kuroha, Yuji Okuyama, Journal of Power Source, 613(2024) 234832.

謝辞 この成果の一部は NEDO(JPNP20003)により実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PO_4 三員環をもつ複合カチオンリン酸塩の合成、結晶構造とプロトン導電特性

○松田 泰明[1]、廣瀬 和彦[1]、黄 友香[1] (1. 千葉工業大学)

Synthesis, crystal structure and proton conductivity of Mixed-cation phosphates with PO_4 tetrahedral rings

Yasuaki Matsuda,[1] Kazuhiko Hirose,[1] and Yuka Kou[2] (Chiba Institute of Technology[1])

1．目的

Benitoite 型リン酸塩 $KMg_{1-x}H_{2x}(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ は、室温から 500°C の広域温度帯で高プロトン導電率を発現することから、車載用燃料電池などのプロトン固体電解質として有望な材料である[1]。この物質は、3 つの PO_4 四面体が頂点酸素を共有した P_3O_9 環が形成する層と KO_6 八面体と MgO_6 八面体が稜共有で連結したハニカム型の層が z 軸方向に交互に連結した骨格をもつ。z 軸方向に積層した P_3O_9 環の間には、結晶水が占有できる大きさの空孔が存在し、プロトンは、これらが連結した一次元トンネル内を結晶水に付随して拡散することで高プロトン導電率が発現すると考えられている。Benitoite 型リン酸塩は、構成元素や固溶体について詳細に検討することで、プロトン導電率の更なる向上が見込まれる。本研究では、Benitoite 型リン酸塩のプロトン導電率の向上を目指し、種々の元素置換による物質開発を行った。この中でも、$KMg(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の Mg^{2+} の一部を Li^+で置換した際の電荷補償としてプロトンを導入した $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の結晶構造と熱安定性およびプロトン導電特性について発表する。

2．実験

試料合成は共沈法で行った。K_2CO_3, $(MgCO_3)_4Mg(OH)_2{\cdot}xH_2O$, Li_2CO_3, $CaCO_3$ を所定のモル比となるように秤量し, 1.0 mol L^{-1} リン酸水溶液 15 mL に溶解させた。この水溶液を 100°C 加熱して濃縮した後, 定温乾燥機を用いて大 気中, 120 - 150°C, 12 - 24 h 乾燥させて前駆体を得た。得られた前駆体は、アルミナ乳鉢で粉砕混合した後、アルミナボート上に載せたポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シート上で大気中, 400°C, 12 – 24 h 焼成して目的物質を得た。合成した試料は、粉末 X 線回折測定および FTIR 測定、TG/DTA 測定で評価し, プロトン導電率は交流インピーダンス法で測定した。

3．結果および考察

400°C で焼成した $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ の X 線回折図形では、$x = 0$ - 0.3 の組成域で空間群 P-6c2 で帰属される Benitoite リン酸塩の単一相が得られた。FTIR スペクトルでは、試料中のプロトン量の増加に対応した POH および OH の振動モードに対応する吸収ピーク強度の増大が観測された。組成に対する格子定数の変化では、x の増加に対する a 軸および c 軸の収縮が確認された。Mg^{2+}(0.72 Å)よりイオン半径の大きな Li^+(0.76 Å)を置換した試料で格子の収縮は、電荷補償としてプロトンが導入されたことによる結晶内での水素結合の形成が寄与したと考えられる。TG/DTA 測定では、いずれの組成も室温と 150°C からの 2 段階の脱水反応が観測され、試料の含水量は x の増加と共に増加した。これは、中和反応として結晶水が取り込まれるため、骨格中のプロトンの増加に伴い結晶水量が増加するのだと考えられる。図 1 に加湿窒素気流下(P_{H2O} = 3 kPa)で測定した $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ のプロトン導電率を示す。この物質の導電率は、プロトン量の増加とともに向上した。この物質の導電率は、結晶水の脱離の影響で、温度に対して非直線的な挙動を示した。この物質の導電率は、結晶水量に大きく依存し、乾燥させて結晶水量を少なくした y = 0.05 の試料は 10^{-5} Scm^{-1} の導電率を示した。これは、この物質の高い導電率は、主として結晶水に付随したプロトン拡散が寄与することを示唆する。$x = 0.1$ の導電率は、室温から 10^{-3} S cm^{-1} を超える値を示し、150 - 400°C の温度域では 10^{-2} S cm^{-1} の値を示した。

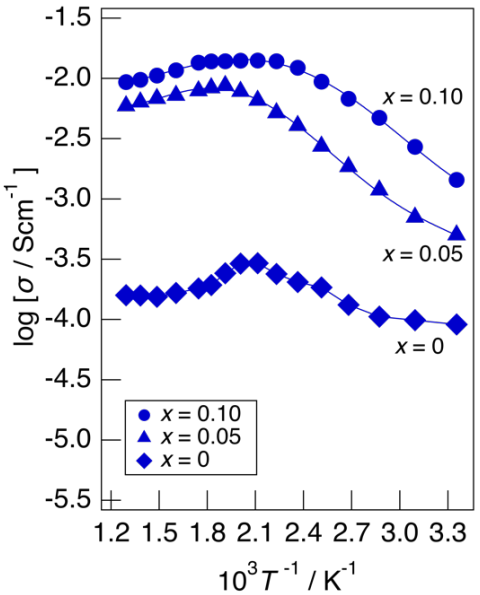


図 1. 加湿窒素気流下(P_{H2O} = 3 kPa)で測定した $KMg_{1-x}Li_xH_x(PO_3)_3{\cdot}yH_2O$ のプロトン導電率.

謝辞：本研究の一部は，電気化学会関東支部および科研費(21K05246, 24K08584)の助成を受けて実施されました。

参考文献：1) Y. Matsuda, et al, *Dalton Trans.*, **50**, 7678 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト関連構造を有する Nb 系酸化物の負極特性と平均・局所構造

〇徳永淳，北村尚斗，石橋千晶，井手本康（東理大）

Electrode Characteristics and Average/Local Structure of Nb-based Oxides with Perovskite-related Structure
Atsushi Tokunaga, Naoto Kitamura, Chiaki Ishibashi, Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. of Science)

１．目的

優れた安全性を有する大型リチウムイオン電池を開発するため、リチウム基準で約 1.5 V の高電位で作動する酸化物系負極材料が広く研究されており、実際にスピネル型構造のチタン酸リチウム（$Li_4Ti_5O_{12}$，LTO）が社会実装されている。しかし、LTO の理論容量はグラファイトの半分程度であり、電池の高エネルギー密度化の観点で本質的な課題がある。そこで本研究では、$Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ (LLNO)をはじめとするペロブスカイト関連構造の Nb 系酸化物に注目した。これまでの研究により、リチウムの仕込み組成が x＝0.1 の LLNO において、高いレート特性や容量維持率を持つことが報告されているが [1]、x = 0.1 以外の組成についての報告はなく、負極特性の組成依存性は明らかになっていない。そこで本研究では、組成を変化させたときの負極特性を評価するとともに、X 線・中性子回折測定により平均・局所構造の解析を行い、それらの構造が負極特性に与える影響について検討した。

２．実験

Li, Nb のモル比が 1:1 となるよう Li_2CO_3 と Nb_2O_5 を秤量し、空気中で 1000 ℃、5 時間焼成を行った。また、La_2O_3 を空気中で 1100℃、3 時間仮焼したのち、La, Nb のモル比が 1 : 3 となるように秤量した。その後、空気中で 1200 ℃、12 時間焼成を行った。得られた $LiNbO_3$ と $LaNb_3O_9$ のモル比を x : (1-x)/3 になるように秤量し、空気中で 1150 ℃、12 時間焼成を行い、LLNO を合成した。得られた試料について、粉末 X 線回折測定により相の同定を行った。負極特性の評価は充放電装置を用いて行った。平均・局所構造を明らかにするため、放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)を行い、Rietveld 解析を行った。また、中性子回折測定(NOVA, iMATERIA, J-PARC)を行い、同様に結晶構造解析を行い、構造と負極特性の関係を詳細に検討した。

３．結果および考察

XRD パターンから、合成した LLNO は A サイト欠損ペロブスカイト構造に帰属することができた。負極特性を評価するため放充電試験を行った(Fig. 1)。リチウムの仕込み組成が小さくなるにつれて容量が増加し、0.1 C でのサイクル特性はどの試料も容量維持率が 90 %を超えており良好なサイクル特性を持つことが明らかとなった。さらに、負極特性が変化した要因を明らかにするため、A サイト欠損ペロブスカイト構造（空間群 *Cmmm*）で Rietveld 解析を行った(Fig. 2)。Rietveld 解析により得られた結晶構造をもとに、放電時にリチウムが 4 *h* サイトに挿入されていると仮定して、放電後の結晶構造について、ニューラルネットワーク力場を用いた分子動力学計算により検討した。300K での平均二乗変位(MSD)を算出後、MSD の時間に対する変化率からリチウムイオンの拡散係数を算出した結果、リチウムの仕込み組成が小さくなるにつれて拡散係数が増加する傾向があることが明らかとなった。このことから、LLNO において負極特性は放電時のリチウムイオンの拡散係数と相関があることが示唆された。

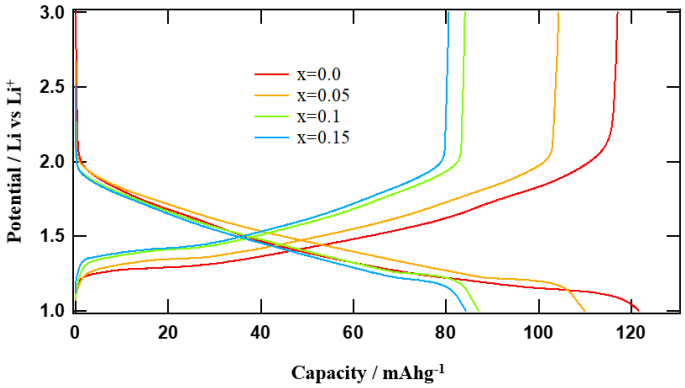


Fig.1 First charge and discharge curves of LLNO with different compositions.

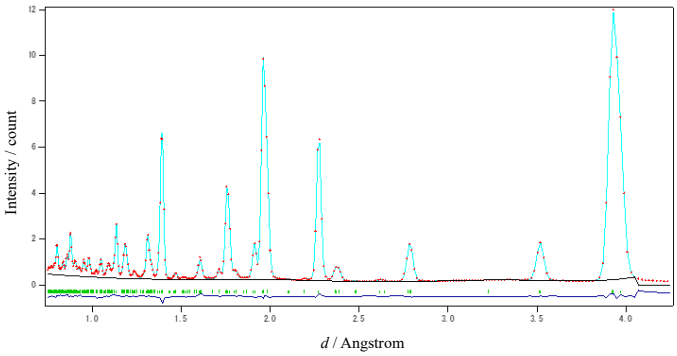


Fig. 2 Rietveld refinement pattern (neutron) for LLNO with x = 0.0.

1) X. Xiong et al., *Adv. Funct. Mater.*, **32**, 2106911 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高容量 Li_2MnO_3-$LiCoO_2$ を用いた自己組織化電極全固体電池の検討

○西田光太朗[1]，奥村豊旗[1,2]，竹内友成[1,2]，荒地良典[1]（関西大[1]，産総研[2]）

Investigation of All-Solid-State Batteries with High-Capacity Li_2MnO_3-$LiCoO_2$ Self-Organized Electrodes
Kotaro Nishida,[1] Toyoki Okumura,[1,2] Tomonari Takeuchi[1,2], Yoshinori Arachi[1]
(Kansai Univ.,[1] AIST.[2])

１．目的

近年，リチウムイオン二次電池の高容量化に向けた Li 過剰系正極材料 Li_2MnO_3-LiMO$_2$（M = Ni, Co, Mn *etc.*, 放電容量: > 250 mAh g^{-1}）が報告されているが，有機電解液系では高電圧動作に伴う劣化が課題であった.[1] そこで本研究では，広い電位窓を有する酸化物固体電解質を用いた全固体電池に着目した． ただ酸化物固体電解質は，全固体電池焼結の際に電極活物質と反応することが大きな問題であった． これまで我々は，LISICON 型固体電解質 $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ が $LiCoO_2$ のような層状岩塩型正極と共焼結する際に熱力学的に安定なこと [2]や，さらにその安定性を利用して自己組織化複合正極を作製することで全固体電池のサイクル特性が向上することを報告している.[3]　本研究では，本知見を踏まえ，Li 過剰系層状岩塩型正極材料を用いて自己組織化複合正極を作製し，酸化物系全固体電池における高容量化を目指した.

２．実験

Li_2MnO_3 (LMO), $LiCoO_2$ (LCO), $Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ (LGVO)を所定の比率で秤量し混合した後，ボールミル（350 rpm、計 45 時間）にて粉砕し，さらに電気炉にて 1000 ℃で焼成することで，自己組織化複合正極粉末を作製した．得られた粉末を用いて，通電焼結法（SPS: 675 ℃, 50 MPa）により，自己組織化複合正極｜固体電解質の焼結体を得た．試料の結晶相同定には粉末 X 線回折(XRD)測定を，組織観察には走査電子顕微鏡（SEM）を用いた． また，自己組織化複合正極と固体電解質の元素分布を評価するため，エネルギー分散型 X 線分光法（EDS）による元素マッピングを実施した． 自己組織化複合正極の全固体電池評価として，定電流充放電測定を実施し，測定温度は 60 ℃，電圧範囲は 2.0 - 5.0 V vs. Li/Li$^+$とした．正極側には集電体として Au を，負極側にはドライポリマー電解質を介して金属 Li 箔を用いた.

３．結果および考察

正極活物質(0.67LCO-0.33LMO: LCMO)：$Li_{3.5}Ge_{0.5}V_{0.5}O_4$ (LGVO)= 2：1 (mol)とした自己組織化複合正極の作製における焼成条件を検討した． Fig. 1 に焼成温度 1000 ℃にて得られた自己組織化複合正極の SEM 反射電子像を示す． LGVO 固体電解質（灰色部）内部に 1 μm 以下の LCMO 正極活物質粒子（白色部）が均一に分布した組織が確認された． さらにその EDX マッピングにおいても正極活物質が，固体電解質と反応せず二相分離して粒成長していることがわかった． 本結果は,粉末 XRD 測定において副反応生成物相が認められないこととも一致した． 次に, SPS により自己組織化複合正極｜LGVO 焼結体を作製し，固体電池評価を行った． Fig. 2 に LCMO-LGVO 自己組織化複合正極 (実線) および LCO-LGVO 自己組織化複合正極 (破線)を示す． LCMO-LGVO 自己組織化複合正極 (実線)では，初回充電時に 4.0 - 4.4 V vs Li/Li$^+$付近にカチオンレドックス, 4.5 V vs Li/Li$^+$付近に酸素レドックスにそれぞれ起因すると報告される過剰系に特徴的な充電プラトーが認められた.[1]　また，初回充電容量 313.2 mAh g^{-1}，放電容量 238.3 mAh g^{-1} を示した． LCO-LGVO と比較すると初回放電容量も約 2 倍高かった.

以上より, Li 過剰系正極が LGVO 固体電解質と熱力学的安定性が認められ，高容量酸化物系全固体電池を作製可能であることがわかった.

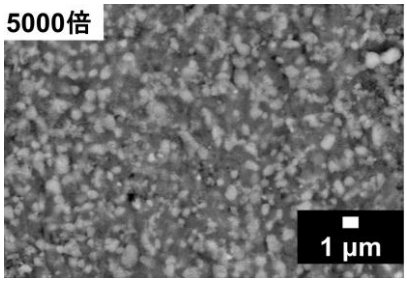


Fig. 1 LCMO-LGVO 自己組織化複合正極の SEM 反射電子像

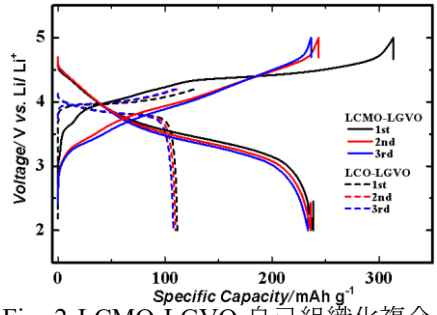


Fig. 2 LCMO-LGVO 自己組織化複合正極(実線) および LCO-LGVO 自己組織化複合正極(破線)の充放電曲線（60 ℃）

1)　G. Assat *et al.*, *Nat. Energy*, 3 (2018) 373.
2)　T. Okumura *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, 4 (2021) 30-34.
3)　奥村豊旗，竹内友成，特開 2023-180588, (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S7(講義棟0013)

セッション7

座長:谷端 直人(名古屋工業大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

16:00 ~ 16:15

[S7_1_25(学生講演)]

$Mg(TFSA)_2$と複素環化合物からなる分子結晶電解質の作製

○鈴木 魁星[1]、桂川 大渡[1]、塚田 圭一[1]、守谷 誠[1,2] (1. 静岡大学、2. 静岡大グリーン研)

16:15 ~ 16:30

[S7_1_26(学生講演)]

^{17}O MAS NMRによるBa-Zr系酸化物中のプロトンダイナミクス解析

○佐藤 諒芽[1]、石井 暁大[1]、及川 格[1]、高村 仁[1] (1. 東北大学大学院工学研究科)

16:30 ~ 16:45

[S7_1_27(学生講演)]

ダブルハニカム伝導層を持つ$LaSr_2F_3S_2$におけるフッ化物イオン伝導

○大浦 穂乃花[1]、橘 慎太郎[1]、平井 進次郎[1]、鐘 承超[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学)

16:45 ~ 17:00

[S7_1_28(学生講演)]

新規フッ化硫化物$LaBaF_3S$の合成とフッ化物イオン伝導性評価

○正躰 剛成[1]、岡崎 健一[1]、下田 景士[1]、折笠 有基[1]、鐘 承超[1] (1. 立命館大学)

©公益社団法人電気化学会

Mg(TFSA)$_2$ と複素環化合物からなる分子結晶電解質の作製

○鈴木魁星 [1]，桂川大渡 [1]，塚田圭一 [1]，守谷誠 [1,2]　(1. 静岡大学、2. 静岡大グリーン研)

Preparation of Molecular Crystal Electrolytes Composed of Mg(TFSA)$_2$ and heterocyclic compounds
Suzuki Kaisei,[1] Hiroto Katsuragawa,[1] Keiichi Tsukada,[1] and Makoto Moriya[1,2]
(Shizuoka Univ.,[1] Shizuoka Univ Research Institute of Green Science and Technology.[2])

１．目的

現在、全固体 Mg 二次電池の実現に向け、無機系固体電解質を中心に Mg 固体電解質の開発が精力的に行われている。しかし 2 価のカチオンである Mg イオンには大きな静電相互作用が働くため、固体中での高速イオン拡散は困難であるとされている。実際、室温ではイオン伝導性を示さない Mg 固体電解質の報告例も多くみられる。 このような背景から、我々は無機系固体電解質とは異なる材料の探索を検討し、分子結晶に注目してきた。その一例として我々は Mg{N(SO$_2$CF$_3$)$_2$}$_2$（以下 Mg(TFSA)$_2$）と [N(CH$_3$)$_2$(CH$_2$CH$_3$)$_2$][N(SO$_2$CF$_3$)$_2$]（以下 N_{1122}TFSA）からなる [N_{1122}][Mg(TFSA)$_3$]を報告しており、30 ℃で 5×10^{-7} S cm^{-1} のイオン伝導度を確認している [1]。また特性向上に向けた検討として Mg(TFSA)$_2$ とジニトリルからなる分子結晶の合成を行ってきた。本研究ではさらなるイオン伝導性の向上を目的として、Mg(TFSA)$_2$ とイミダゾール誘導体からなる分子結晶を合成し、そのイオン伝導性を評価した。

２．実験

アルゴン雰囲気下で Mg(TFSA)$_2$ と 1,2-dimethylimidazole（以下 Me_2Im）をモル比 1:5 で秤量し、乳鉢上で混合することで白色の粉末を得た。得られた結晶を用いて単結晶 X 線構造解析を行うことによりその結晶構造を明らかにした。相転移挙動は示差走査熱量分析（DSC）により評価した。また、イオン伝導性は交流インピーダンス測定と直流分極測定により評価した。

３．結果および考察

合成に成功した[Mg(Me_2Im)$_5$][(TFSA)$_2$]の結晶構造を Fig.1 に示す。単結晶 X 線構造解析の結果から、この分子結晶は Mg イオンに対して 5 分子の Me_2Im が配位し TFSA アニオンが解離した構造であることが明らかになった。さらに電気化学測定の結果から、30 ℃で 8.5×10^{-5} S cm^{-1} という先行研究と比較して 2 桁程度高いイオン伝導度と（Fig.2）、0.9 を超える高い Mg イオン輸率を示すことを見出した。この Mg イオン伝導性の大幅な向上については[Mg(Me_2Im)$_5$][(TFSA)$_2$]の結晶構造に起因するものではないかと考察している。先行研究やジニトリルとの分子結晶ではいずれも Mg イオンに対して 6 配位の構造であったが、この分子結晶は 5 配位の構造を有する。これにより Mg イオン周りの相互作用が低減されイオン伝導性の向上につながったのではないかと考えられる。また、以上の結果は[Mg(Me_2Im)$_5$][(TFSA)$_2$]が既報の Mg 固体電解質と比較して優れた特性を有するとともに、分子結晶が Mg 固体電解質の候補として可能性を持つ材料であることを示すものであると考えている。

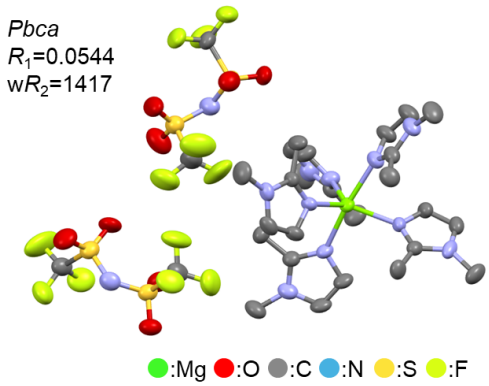


Fig. 1 [Mg(Me_2Im)$_5$][(TFSA)$_2$]の結晶構造

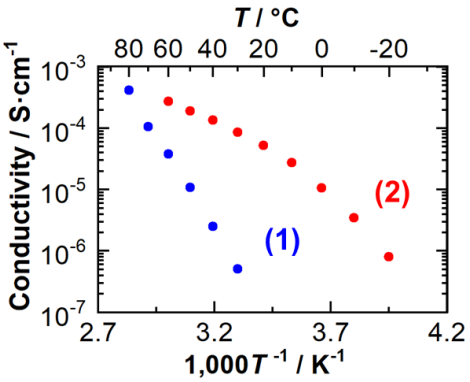


Fig. 2 イオン伝導度比較
(1) [N_{1122}][Mg(TFSA)$_3$]、(2) [Mg(Me_2Im)$_5$][(TFSA)$_2$]

(1) Sawako Mori, Takahito Obora, Mizuka Namaki, Mitsuru Kondo, and Makoto Moriya., *Inorg. Chem.*, 2022, 61, 19, 7358-7364

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

^{17}O MAS NMR による Ba-Zr 系酸化物中のプロトンダイナミクス解析

○佐藤諒芽 [1]，石井暁大 [1]，及川格 [1]，高村仁 [1]（東北大学大学院工学研究科 [1]）

The analysis of proton dynamics in Ba-Zr-based oxides by ^{17}O MAS NMR

Ryoga Sato,[1] Akihiro Ishii,[1] Itaru Oikawa,[1] and Hitoshi Takamura[1] (Graduate School of Engineering, Tohoku Univ.[1])

１．目的

プロトン導電性固体酸化物形燃料電池（PCFC）の電解質材料として、高い化学的安定性とプロトン伝導性から Ba-Zr 系ペロブスカイト型酸化物が注目されている。同材料中における局所的なプロトンダイナミクスの理解は、その伝導性の理解、さらには PCFC の性能向上に有効である。核磁気共鳴(NMR)分光法は測定核周囲の局所環境に加え，ダイナミクスに関する情報を得られるためプロトン伝導体の研究に広く用いられている。Ba-Zr 系ペロブスカイト型酸化物においてプロトンは酸素と OH 結合を形成するため、O 周囲の環境に注目する必要があり、これまでも ^{17}O MAS NMR によって酸素の化学シフトや四極子結合定数からプロトンと酸素の配置などが考察されている。一方、温度変化によるプロトンダイナミクスの変化がスペクトルに及ぼす影響は不明である。そこで、本研究の目的は、Ba-Zr 系ペロブスカイト型酸化物中のプロトンダイナミクスを、温度可変 ^{17}O NMR を用いて明らかにすることである。

２．実験

$BaZr_{1-x}Sc_xO_{3-\delta}$（BZS; x=0-0.5）は固相反応法で作製された。酸素を測定核とした NMR のため、作製した試料の圧粉体に $H_2{}^{17}O$ を滴下し、800 ℃、10 h で熱処理を施すことでプロトン導入を伴う ^{17}O 濃縮を行った。導入されたプロトン濃度は、TGA で得られた加湿雰囲気下での熱処理中における重量増加量を基に定量された。温度可変 NMR 測定は JEOL 社製 JNM-ECZL600 を用いて、-67℃から 64℃の温度域で行った。得られたスペクトルの解析のため、VASP コードを用いた DFT 計算によって遮蔽定数や電場勾配を得た。

３．結果および考察

作製された全ての BZS 試料(x = 0-0.5)は立方晶ペロブスカイト型構造をもつ単相試料であった。^{1}H NMR により ^{17}O 濃縮によってプロトンの導入も同時に起こることが確認された。プロトン濃度は、BZS20 で 16.3%、BZS50 で 39.5%となり、その他の試料でも理論値である Sc 添加量と同程度であった。Fig. 1 に、^{17}O 濃縮された BZS20 をお 64 ℃から-67 ℃まで冷却した際の ^{17}O-MAS NMR スペクトルを示す。376 ppm、390 ppm 付近のピークはそれぞれ Zr-O-Zr、Zr-O-Sc の配置をとる ^{17}O に帰属された。Zr-O-Zr では、64 ℃で見られたピーク分裂が冷却に伴い消失した。Zr-O-Sc では、冷却とともにピーク全体に対する面積強度比が増加した。いずれの変化も、冷却に伴うプロトンの運動性低下に起因すると考えられる。DFT 計算から、プロトンと OH 結合を形成する酸素は、その他の酸素（360–400 ppm）よりも顕著に低い化学シフト（124 ppm）を取ることが示唆された。またプロトンが直接結合すると周囲の電場勾配が増大し、四極子相互作用が強まることでピークが観測不能なほどに広幅化すると示唆された。よって、Zr-O-Sc ピークの冷却に伴う面積強度比増加は、Sc 周囲の酸素間を局所的に移動しているプロトンの影響範囲が、運動性の低下により減少しているためと理解される。発表では、^{45}Sc NMR、^{1}H NMR も併せてより詳細に議論する。

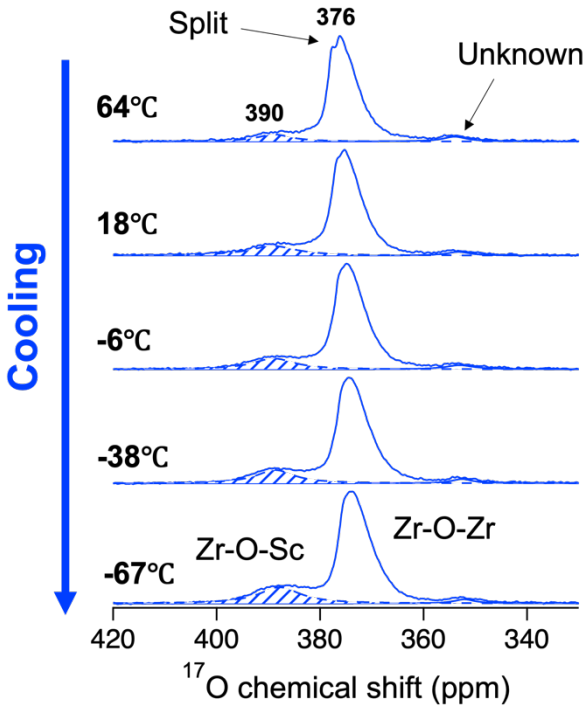


Fig.1 64 ℃から-64 ℃で測定された ^{17}O 濃縮された BZS20 の ^{17}O-MAS NMR スペクトル

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ダブルハニカム伝導層を持つ $LaSr_2F_3S_2$ におけるフッ化物イオン伝導

○大浦穂乃花[1]，橘慎太朗[1]，平井進次郎[1]，鐘承超[1]，折笠有基[1]（立命館大[1]）

Fluoride Ion Conduction in $LaSr_2F_3S_2$ with Double Honeycomb Conducting Layers
Honoka Oura,[1] Shintaro Tachibana,[1] Shinziro Hirai,[1] Chengchao Zhong,[1] and Yuki Orikasa[1] (Ritsumeikan Univ.[1])

１．目的

全固体フッ化物イオン電池の実用化には高いフッ化物イオン伝導性を示し、広い電気窓を有する固体電解質が必要不可欠であるが、これを満たすフッ化物イオン伝導体は報告されていない。フッ化硫化物はイオン半径が大きく異なる S^{2-}と F^-がアニオン秩序構造を形成し、新規結晶構造と伝導経路を構築することができる。これまでの研究で、三角相図(LaF_3-BaF_2-BaS)による物質探索によって、新規ダブルハニカムフッ化物イオン伝導層を有する $La_{2.7}Ba_{6.3}F_{8.7}S_6$ が発見された(1)。しかし、$La_{2.7}Ba_{6.3}F_{8.7}S_6$ のフッ化物イオン伝導性はこれまで報告されているフッ化物イオン伝導体と比べて低い。その原因として、F^-サイト間の伝導距離が長く、フッ化物イオンの伝導経路が途切れやすいことが中性子解析に基づいた最大エントロピー法から分かった。

本研究では $La_{2.7}Ba_{6.3}F_{8.7}S_6$ の Ba サイトをよりイオン半径の小さい Sr で置換した化合物 $LaSr_2F_3S_2$ を設計した。また、$La_{2.7}Ba_{6.3}F_{8.7}S_6$ のフッ化物イオン伝導が空孔機構であることに注目し、La と Sr の比を制御することでフッ素空孔を導入した。これらのフッ化物イオンの伝導性評価を行い、結晶構造的観点からその原因を探った。

２．実験

Ar 雰囲気下で LaF_3、SrF_2、SrS を異なるモル比で秤量し、乳鉢で混合した。ペレット化した試料を Ta 容器に入れ、石英管で真空封入した後、焼成した。得られた試料はシンクロトロン XRD 測定により構造評価を行った。交流インピーダンス法による導電性評価では、粉末試料を静水圧プレスにより成形し、再度焼成した後、両面に Au 電極を蒸着したものを測定試料とした。

３．結果および考察

$LaSr_2F_3S_2$ では $La_{2.7}Ba_{6.3}F_{8.7}S_6$ よりも小さい格子定数を持つことが XRD から明らかとなった。リートベルト解析の結果、Sr 置換体は Fig. 1 に示す結晶構造を有し、Ba 体と同様にダブルハニカム構造を有する。また、La^{3+}/Sr^{2+}の比を制限することでフッ素空孔が導入されると同時に、La^{3+}よりも大きい Sr^{2+}によってダブルハニカムフッ化物イオン伝導層が *c* 軸方向に伸びることが判明した。フッ化物イオンの伝導率および活性化エネルギーは La^{3+}/Sr^{2+}比に依存する結果が得られた。

本研究ではカチオン比制御によるフッ素空孔の導入がダブルハニカム構造におけるフッ化物イオン伝導に変化を与えることを示した。

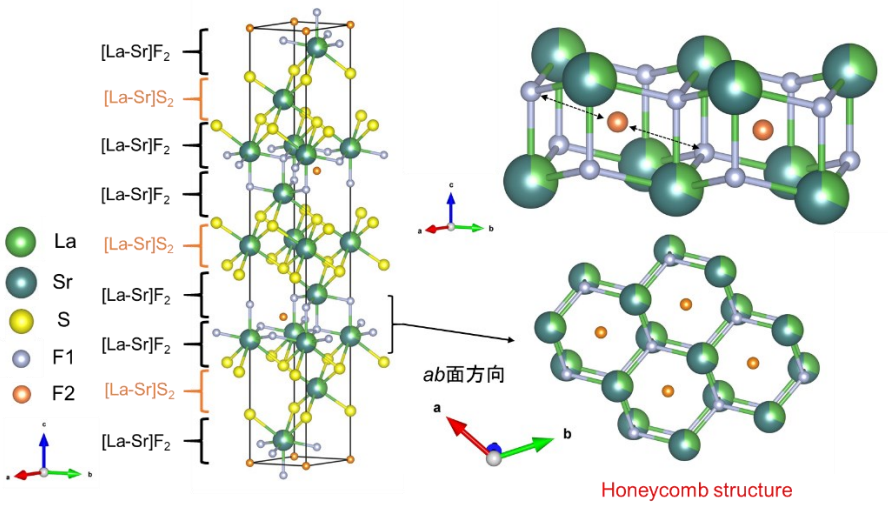


Fig. 1 $LaSr_2F_3S_2$ の結晶構造

(1) S. Tachibana, C. Zhong, T. Tojigamori, H. Miki, T. Matsunaga and Y. Orikasa, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 14419–14425(2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

新規フッ化硫化物 $LaBaF_3S$ の合成とフッ化物イオン伝導性評価

○正躰剛成[1]，岡崎健一[1]，下田景士[1]，折笠有基[1]，鐘承超[1]（立命館大学[1]）

Synthesis and Evaluation of Fluoride Ion Conductivity of New Fluorosulfide $LaBaF_3S$
Takanari Shotai,[1] Ken-ichi Okazaki,[1] Keiji Shimoda,[1] Yuki Orikasa,[1] and Chengchao Zhong[1] (Ritsumeikan Univ.[1])

1．目的

全固体フッ化物イオン(F^-)電池は、電極間の多電子移動反応により、高エネルギー密度を有した革新型電池である。しかし、実用化には室温において高い伝導性と広い電位窓を持つ固体電解質の開発が求められている。現在、報告されている F^-伝導体の多くは蛍石型、タイソナイト型、ペロブスカイト型に限られている。これらの 3 種類の結晶構造に基づいて欠損、過剰キャリアイオン導入を用いるイオン伝導性の向上には、結晶構造の不安定化による限界があるため、結晶構造のバリエーション拡大が必要である。本研究室では、アニオン秩序構造を有することが可能になるフッ化硫化物に着目し、F^-伝導性を示すことを明らかにしている[1,2]。本研究では、La_2S_3-LaF_3-BaF_2 の三元相図から Fig. 1 に示す新規フッ化硫化物 $LaBaF_3S$ を発見した。そこで、$LaBaF_3S$ の単相化に向けた合成条件の最適化、結晶構造解析、イオン伝導性の評価を行った。

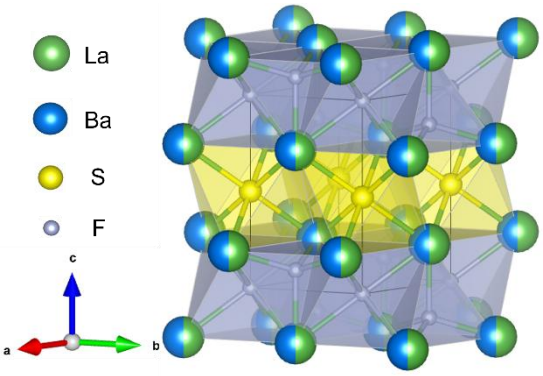


Fig. 1 Crystal structure of $LaBaF_3S$

2．実験

Ar 雰囲気下で La_2S_3、LaF_3、BaF_2 を出発原料とし、各モル比を変えて秤量し、10 分間乳鉢混合した後、φ10 ペレットに成型した。成型したペレットを Ta 管入りの石英管の中に入れ、真空封入を行った後、1000 ℃で 48 時間の焼成を行った。得られた合成試料は、粉末X線回折(XRD)を用いて結晶構造解析を行った。イオン伝導性の評価は、交流インピーダンス測定を用いてイオン伝導率の評価及び活性化エネルギーの算出を行った。

3．結果および考察

XRD 測定結果より、La_2S_3、LaF_3、BaF_2 を 29:7:64 のモル比で秤量し、乳鉢混合後、1000 ℃で 48 時間の焼成を行うことで単相の $LaBaF_3S$ の合成に成功したことが確認された。

結晶構造解析の結果、$LaBaF_3S$ は、c 軸方向に F2 サイト中心に La or Ba が 1:1 の割合で 6 配位した八面体層と S サイト中心に La or Ba が 1: 1 の割合で 6 配位した八面体層が交互に積層した構造であった。これは、F 層と S 層がアニオン秩序な構造を形成しており、F^-伝導性を示す新たな結晶構造である。また、SoftBV による伝導経路の計算結果より、F^-伝導経路は F1-F2-F1 サイトを介した F^-伝導経路を有していることが分かった。$LaBaF_3S$ は、180 ℃で 10^{-6} S cm^{-1} 程度のイオン伝導率を示した。

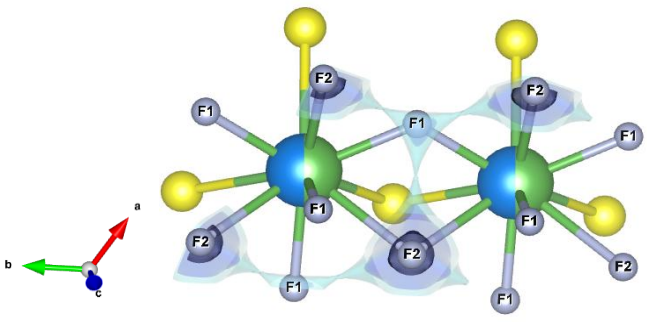


Fig. 2 Conduction path of $LaBaF_3S$

以上より、フッ化硫化物が F^-伝導性を示す結晶構造のバリエーション拡大手法の一つであることを示した。

(1) S. Tachibana, C. Zhong, K. Ide, H. Yamasaki, T. Tojigamori, H. Miki, T. Saito, K. Shimoda, and Y. Orikasa, *Chem. Mater,* **35**, 4325-4242 (2023).
(2) S. Tachibana, C. Zhong, T. Tojigamori, H. Miki, T. Matsunaga, and Y. Orikasa, *J. Mater. Chem. A,* **24,** 14419-14425 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 17:30 S7(講義棟0013)

セッション8

座長:守谷 誠(静岡大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

17:00 ~ 17:15

[S7_1_29(一般講演)]

コンビナトリアル合成と自動構造/物性評価によるフッ化物イオン伝導体の探索

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

17:15 ~ 17:30

[S7_1_30(一般講演)]

固体電解質のイオンダイナミクスの多面的な解析

〇村上 美和[1,3]、嶺重 温[2]、Arunkumar Dorai[3]、小俣 孝久[3]、竹腰 清乃理[1] (1. 京都大学、2. 兵庫県立大学、3. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

コンビナトリアル合成と自動構造/物性評価によるフッ化物イオン伝導体の探索

○松井直喜[1]、藤波想[2]、志茂祐輔[1]、當寺ヶ盛健志[3]、石田真彦[4]、仲谷友孝[2]、鈴木耕太[1]、安部武志[2]、菅野了次[1]（1.東京科学大学、2.京都大学、3.トヨタ自動車、4. NEC）

Exploration of fluoride ionic conductors by combinatorial synthesis and automated structure/property characterization
Naoki Matsui[1] , So Fujinami[2] , Yusuke Shimo[1] , Takeshi Tojigamori[3] , Masahiko Ishida[4] , Tomotaka Nakatani[2] , Kota Suzuki[1] , Takeshi Abe[2] , Ryoji Kanno[1] (1. Science Tokyo, 2. Kyoto University, 3. Toyota Motor Corporation, 4. NEC)

1．目的

高い理論エネルギー密度を有する次世代蓄電池として位置づけられる全固体フッ化物電池[1]の高出力化のために、イオン伝導性と電気化学的安定性に優れた固体電解質の開発が必要である。従来のフッ化物イオン伝導体の探索は、三成分系を主に対象としており、未開拓領域である四成分以降の多成分系への展開が望まれる一方、広範な組成空間を合成・評価する際の実験工程の高コストが課題となる。本研究では多成分系の固体電解質を効率的に探索可能な手法として、多元スパッタ法によるフッ化物のコンビナトリアル合成手法及び放射光 X 線回折測定とインピーダンス測定の自動化による迅速なキャラクタリゼーション手法を構築した。当該手法を用いた LaF_3-CeF_3-SrF_2 四成分系(擬三成分系)の生成図の作製やフッ化物イオン伝導率の最適化結果について報告する。

2．実験

RF マグネトロンコスパッタリング (ULVAC, QAM-4) により CeF_3-LaF_3-SrF_2 の組成傾斜薄膜を 4-inch Si (100) 基板上に成膜した。成膜時の圧力は P_{Ar} = 3.3Pa であり、10-20 W の出力、473 K の基板温度、100 mm の TS 距離で成膜した。ハイスループット放射光 X 線回折測定 (波長: 0.619 Å) は BL28XU（SPring-8）において実施した。測定とサンプル交換は自動で行われ、基板内の 181 点の回折データを測定点あたり 10 秒間、二次元検出器 PILATUS で計測した。組成は波長分散型蛍光 X 線測定から決定した。イオン伝導率は、X-Y 制御ステージと Z 制御プローブを用いて、Au/Sample/Pt/Ti/Si の積層セルの面直方向の交流インピーダンス法を自動測定した。解析では、多量の XRD データの非負値行列因子分解(NMF)と DBSCAN クラスタリングにより生成相と相分率を解析し、インピーダンスデータでは等価回路モデル選択にベイズ最適化を適用した自動解析を行った。

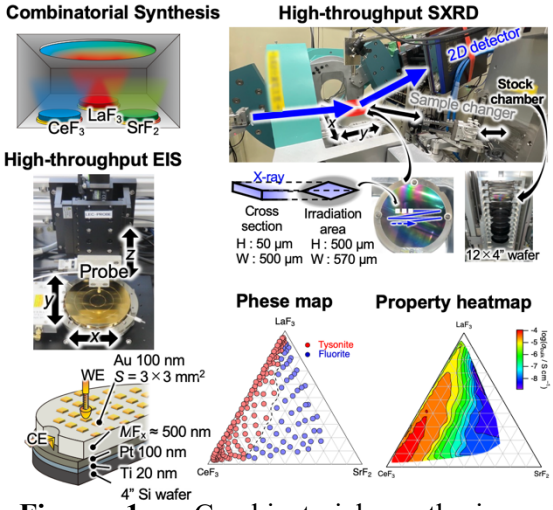


Figure 1. Combinatorial synthesis and high-throughput SXRD and EIS system.

3．結果および考察

Fig. 1 にコンビナトアル合成･HT 評価系の全体像を示す。181 点/基板 の回折測定が約 1 時間、イオン伝導率測定が約 6 時間で高速に完了した。放射光 X 線回折測定結果から、タイソナイトと蛍石相の固溶体と二相共存に対応した回折パターンが確認された。NMF と DBSCAN を組み合わせることで、固溶体の相分率を得ることができ、XRF の組成解析結果との対応から、タイソナイト相、蛍石相、二相共存領域の組成範囲が明らかとなった。イオン伝導率測定では、バルク抵抗と粒界抵抗を分離した計測と解析ができた。LaF_3-rich なタイソナイト相はバルク伝導率が約 10^{-5} S cm^{-1} であり、粒界抵抗が大きく全イオン伝導率は 10^{-6} S cm^{-1} オーダーであった。CeF_3 にわずかに LaF_3, SrF_2 が固溶した CeF3-rich なタイソナイト組成は、高いバルクイオン伝導率 (3×10^{-4} S cm^{-1}) を示し、小さい粒界抵抗に由来して比較的高い全イオン伝導率 (5×10^{-5} S cm^{-1}) を示した。試料合成から評価、解析の一連の実験操作を迅速に完了可能であり、固体電解質への適合可能性も示されたことから、今後の材料探索の加速化が期待される。

参考文献 (1) M. A. Redddy, et al., J. Mater. Chem., 21, 17059 (2011).

謝辞 本成果は、国立研究開発法人新エネルギー･産業技術総合開発機構(NEDO)電気自動車用革新型蓄電池技術開発（RISING3，JPNS21006）の助成を受け得られたものです。プロジェクト関係者･共同研究者に深く感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質のイオンダイナミクスの多面的な解析

○村上美和[1,2]，嶺重温[3]，小俣孝久[1]，Arunkumar Dorai[1]，竹腰清乃理[2]，（東北大[1]，京都大[2]，兵庫県立大[3]）

Multilateral analysis of the ion dynamics in the solid electrolyte

Miwa Murakami,[1,2] Atsushi Mineshige,[3] Takahisa Omata,[1] Arunkumar Dorai,[1] and Kiyonori Takegoshi[2]
(Tohoku Univ.,[1] Kyoto Univ.,[2] Univ. of Hyogo[3])

１．目的

イオン伝導体の研究において、イオンの運動を直接観測できる NMR は重要な役割を担ってきた。NMR 線形や緩和時間(T_1)の温度依存性からは運動の相関時間τ_cが得られ、磁場勾配 NMR 法から拡散係数 D の直接観測ができる。これらのτ_cや D はイオン伝導度σと関連付けられることから、これらを総合的に検討すれば、より詳細なダイナミクスの議論が可能になると期待される。しかし、NMR 測定の制限からτ_cと D を併せた報告例は少ない。本研究では、T_1解析からイオン伝導機構（空孔のτ_c）が報告されている $PbSnF_4$[1] を対象に、一般的なパルス磁場勾配法より強い磁場勾配を利用できる定常磁場勾配法（SFG 法）を適用してフッ化物イオンの D を測定した。さらにイオン伝導度（交流インピーダンス測定）の周波数依存性解析を行い、伝導のキャリアのτ_cを得て、NMR の結果と比較することで固体電解質のダイナミクスの多面的な評価を試みた。

２．実験

試料は原料をボールミリングにより粉砕・混合後、200 ℃で焼成して作製した。T_1 測定は 14 T の静磁場（^{19}F と ^{119}Sn の共鳴周波数は 564.6 MHz と 223.6 MHz)で行った。SFG 法には NMR 磁場の縁磁場を用いる Fringe Field 法[2] を採用し、7 T マグネットの 2.857 T の縁磁場（^{19}F の共鳴周波数は 114.5 MHz）を用いて D を測定した。

３．結果および考察

$PbSnF_4$ の ^{19}F と ^{119}Sn の T_1 の温度依存性を Fig.1 に示す。^{119}Sn の T_1 を決めているのは Sn 周囲の F 空孔の運動であり、その相関時間は、T_1 が極小となる 22.5℃で ^{119}Sn の共鳴周波数の逆数で与えられることを用いて求めることができる。得られた相関時間と空孔の hopping 距離を結晶構造中のフッ素間距離として、22.5℃での空孔の拡散係数 D_v=1.41×10^{-11} m^2/s を得た。この温度で拡散係数を測定することができれば、空孔やフッ化物イオンの伝導ダイナミクスを多面的に解析できるのではないかと考え、SFG 法を用いて測定した。

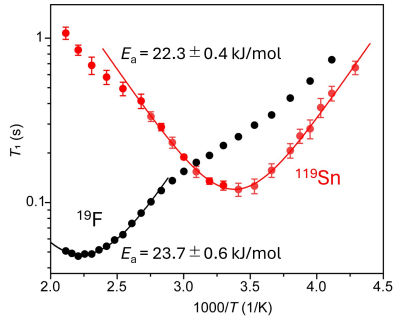


Fig.1 Temperature dependence of T_1

Fig.2 に SFG 法で測定した $PbSnF_4$ のフッ化物イオンの拡散係数 D_F の温度依存性を示す。傾きから活性化エネルギーは 22kJ/mol であり、^{119}Sn の T_1 から得られる活性化エネルギーと一致している。Fig.2 には、D_v と伝導度から Nernst-Einstein の式を用いて計算した拡散係数 D_σ も示している。キャリアの濃度としては、全部の F が寄与しているとして計算した。SFG 法で求めた 22.5℃でのフッ化物イオンの拡散係数 D_F は 9.93×10^{-13} m^2/s であり、^{119}Sn の T_1 から求めた空孔の拡散係数 D_v よりも１桁ほど遅い値になった。また、22.0 ℃でのイオン伝導度から計算した拡散係数 D_s は 2.81×10^{-12} m^2/s であった。観測している対象、つまり、空孔やフッ化物イオンなどの見ているキャリアの違いや、各測定法の観測の時定数や距離スケールの違いによって、現れる拡散係数はこのように違って見えている。D_F と D_σは Haven 比で、D_F と D_v の関係は encounter model で説明できると考えている。

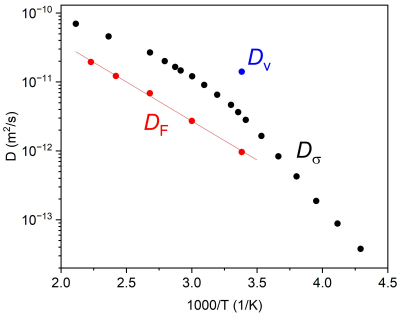


Fig.2 Temperature dependence of D

(1) M. Murakami, Y. Morita, and M. Mizuno, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 2627 (2017).
(2) R. Kimmich, W. Unrath, G. Schnur, and E. Rommel, *J. Magn Reson.*, **91**, 136 (1991).

謝辞：この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業 RISING3（JPNP21006）の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S8-1(13号館1341)

セッション1（学生講演・一般講演）

座長:藤井 雄太(北海道大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-1_1_01(学生講演)]

保護層としてイオン液体を用いる酸化物系固体電解質/リチウム金属電極の界面挙動

宇井 幸一[1]、〇槻木 大悟[1]、八代 仁[1]、竹口 竜弥[1] (1. 岩手大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-1_1_02(学生講演)]

酸化物系無機固体電解質と低融点混合塩からなる新規Li伝導性固体電解質Ionic Clayの物性と機能

〇持田 諒馬[1]、茂木 麟太郎[1]、増井 梨乃[1]、横山 祥希[1]、川渕 真理[2]、相原 雄一[2]、関 志朗[1] (1. 工学院大学、2. 日産自動車株式会社)

9:30 ~ 9:45

[S8-1_1_03(学生講演)]

$Na_3V_2(PO_4)_3$／β''-Al_2O_3界面へのアニオン移動を抑制したポリマー中間層の導入

〇井上 克彦[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部)

9:45 ~ 10:00

[S8-1_1_04(一般講演)]

ポリマー添加ナトリウムイオン伝導性酸化物系複合電解質のイオン伝導挙動

〇片倉 誠士[1]、宮津 恵大[1]、福塚 友和[1] (1. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

保護層としてイオン液体を用いる酸化物系固体電解質/リチウム金属電極の界面挙動

宇井幸一 [1]，○槻木大悟 [1]，八代　仁 [1]，竹口竜弥 [1]（岩大院理工 [1]）

Interfacial Behavior of Solid Oxide Electrolyte/Lithium Metal Electrodes with Ionic Liquid as Protective Layer

Koichi Ui, Daigo Tsukinoki, Hitoshi Yashiro, and Tatsuya Takeguchi (Iwate Univ.)

1．目的

リチウムイオン電池に替わる次世代蓄電デバイスの構成部材として固体電解質が注目されている。固体電解質には硫化物系と酸化物系があるが、化学的安定性の高さから、酸化物系は魅力的である。[1]酸化物系の中でも、リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス（LICGC™）のイオン伝導性は高いが、還元電位が 2.3 V *vs.* Li / Li^+であるため、LICGC™ の構成元素であるチタン(IV)がリチウム（Li）金属に直接さらされると還元される。[2]そこで、ポリマー電解質や有機溶媒系電解質を保護層として挿入することが報告されている。[3]本研究では、Li 金属と LICGC™ との間に液相（保護層）としてイオン液体（ILs）を挿入したラミネートセルを作製し、Li 電極と LICGC™ との間に挿入した保護層に関する基礎的知見を得るため、その界面挙動を調査した。

2．実験

Li 電極と LICGC™AG-01（株式会社オハラ製）との間に Li 電極の保護層として、電解質を染み込ませたセパレータを挿入した。電解質には、ILs の 1 mol dm^{-3} lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)amide (Li-TFSA) / *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (Py_{13}-TFSA)、1 mol dm^{-3} Li-TFSA / *N*,*N*-Diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl) ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (DEME-TFSA)、および比較として有機溶媒系の 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ / ethylene carbonate + diethyl carbonate（50 : 50 vol.%）を挿入し、両電極に Li 金属箔、固体電解質に LICGC™AG-01 を用いた Li|Li 対称の固系ラミネートセルを作製した（以下、Py_{13} 系、DEME 系、および有機溶媒系と表す）。電気化学的測定には、サイクリックボルタンメトリー（CV）、クロノポテンショメトリー（CP）、および電気化学インピーダンス分光法（EIS）を用いた。

3．結果および考察

CV では、それぞれ Li 析出と溶解に伴う還元酸化波が 0 V 付近で観測され、Py_{13} 系の電流密度が最も高かった。CP では、Py_{13} 系 の Li 析出と溶解の過電圧は最も低かった。Figure 1 に Li を析出させる前の固系ラミネートセルのインピーダンススペクトルのナイキストプロットを示す。高周波領域は電解質の抵抗を表し、中周波領域の容量性半円の大きさは界面抵抗を表す。[4]ナイキストプロットに対して、溶液抵抗 R_s、被膜抵抗 R_f、被膜容量 C_f、電荷移動抵抗 R_{ct}、および電気二重層容量 C_{dl} からなる等価回路を用いてパラメータフィッティングを実施した結果、測定値と一致した。これより、R_s は有機溶媒系が最も低くかったが、R_f および R_{ct} は Py_{13} 系が最も低かった。CV および CP より、Py_{13} 系が最も良好であったことから、R_s よりも R_f および R_{ct} が影響していることが示唆された。

以上より、Li 電極の保護層に有機溶媒系電解質ではなく ILs を挿入することで、LICGC™/Li 電極の界面抵抗を低減できる可能性を見いだした。

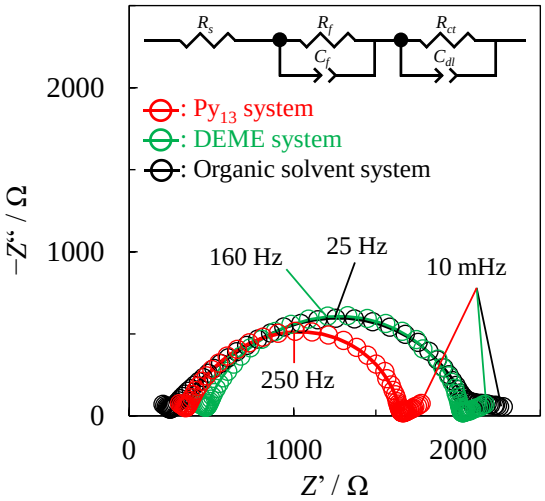


Fig. 1. Nyquist plots of impedance spectra of the solid-based laminate cells before Li deposition at 25 °C; frequency range: 100 kHz − 10 mHz, amplitude voltage: ±10 mV. Equivalent circuit of Li|ILs|LICGC™|ILs|Li symmetric cell was inserted. ○: experimental result, −: fitting result.

(1) S. Ohta, et al., *J. Power Sources*, **202**, 332 (2012).
(2) L. Xu, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **5**, 3741 (2022).
(3) J. Tang, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 2685 (2021).
(4) B. Liu, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **9**, 18809 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化物系無機固体電解質と低融点混合塩からなる新規 Li 伝導性固体電解質 Ionic Clay の物性と機能

○持田 諒馬[1], 茂木 麟太郎[1], 増井 梨乃[1], 横山 祥希[1], 中川 拓也[1]
川渕 真理[2], 安田 博文[2], 相原 雄一[2], 関 志朗[1], (工学院大先進工[1], 株式会社日産自動車[2])

Properties and Functions of a Novel Li-ion Conductive Solid Electrolyte 'Ionic Clay' Composed of Oxide-Based Inorganic Solid Electrolyte and Low-Melting Mixed Salts

Ryoma Mochida,[1] Rintaro Mogi,[1] Rino Masui,[1] Yoshiki Yokoyama,[1] Takuya Nakagawa,[1] Mari Kawabuchi,[2] Hirofumi Yasuda,[2] Yuichi Aihara,[2] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.,[1] Nissan Motor Co., Ltd.[2])

1．目的

全固体電池の実現に向けて高い大気安定性・カチオン輸率を有する酸化物系無機固体電解質が期待されている。一方で、結晶粒間に生じる粒界抵抗は実用上における課題となっている。本研究では、粉末状の無機固体電解質の表面に、単一の金属カチオン塩でありながら室温で液体状態を呈する低融点 Li 混合塩を混合→被覆することで、粒界抵抗を消去し、良好なイオン伝導経路の形成及び簡易なプレス工程によるペレット化の実現に成功した。この新規電解質を「Ionic Clay」と命名し、その作製方法及び基本特性について報告する。



Fig.1　Ionic Clay with composition x = 1.5.



Fig.2　Ionic Clay pelletized with composition x = 1.5.

2．実験

低融点 Li 混合塩及び固体電解質 Ionic Clay の調製は全て不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。最初に低融点 Li 混合塩 $Li[(FSA)_{0.5}(TFSA)_{0.5}]$ を溶融させた LiFSA に攪拌子を加え、LiTFSA が溶融するまで加熱しながら攪拌することで調製した[1]。次に溶融した $Li[(FSA)_{0.5}(TFSA)_{0.5}]$ に対して酸化物系無機固体電解質 LLZO ($Li_7La_3Zr_2O_{12}$)を重量比 $Li[(FSA)_{0.5}(TFSA)_{0.5}]$: LLZO = 1 : x ($0.5 \leqq x \leqq 3.0$)の組成となるよう其々秤量し、スパチュラを用いて混錬し Ionic Clay を調製した。これらを熱プレス機でプレス成形し、ペレットを作製した。このペレットを用いて[SUS | Ionic Clay | SUS] の対称セルを作製し、交流インピーダンス測定によりイオン伝導度(σ)を評価した。更に、[Li | Ionic Clay | Li] の対称セルを作製し、直流分極法による Li^+輸率測定を行った。

3．結果および考察

Fig.1 に、x = 1.5 における Ionic Clay の外観を示す。この組成では粉末状態を呈し、$Li[(FSA)_{0.5}(TFSA)_{0.5}]$の割合増加に伴い、$x$ = 0.7 ではクレイ状、x = 0.5 ではペースト状となった。また、x = 1.5 における Ionic Clay ペレットの外観を Fig.2 に示す。221 N cm^{-2} 以下の圧力且つ 423 K での熱プレス機による簡易な作業で、ピンセットで扱える程度の機械的強度を有する酸化物系無機固体電解質のペレット作製に成功した。

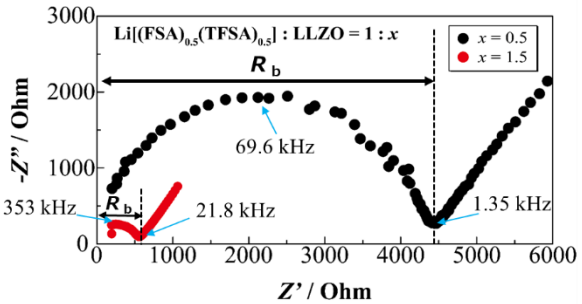


Fig.3　Nyquist plots at 333K for $Li[(FSA)_{0.5}(TFSA)_{0.5}]$: LLZO = 1 : x ($0.5 \leqq x \leqq 1.5$).

Fig.3 に 333 K での各組成における典型的なナイキストプロットを示す。全ての組成でバルク抵抗のみが確認され、粒界抵抗は観測されなかった。最も高いイオン伝導度を示した組成は x = 1.5 であり 333 K で約 0.03 mS cm^{-1} の値を示した。各組成のナイキストプロットの頂点周波数は x = 0.5、1.5 では其々69.6 kHz、353 kHz となり速い周波数応答性を示した。粉末性状を示すような低い Li 塩組成でも抵抗の著しい低減と共に、簡便なペレット成形方法により粒界抵抗をも消去できることを新たに見出した。当日は輸率測定等も含めた全固体電池化に向けた取り組み結果についても併せて報告する。

(1) 増井 梨乃 他, ECS PRiME 2024, L02-3869 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$Na_3V_2(PO_4)_3$／β"-Al_2O_3 界面へのアニオン移動を抑制したポリマー中間層の導入

○井上 克彦[1]、辻本尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]
（1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部）

Introduction the polymer interlayer with suppressed anion migration to the $Na_3V_2(PO_4)_3$ / β"-Al_2O_3

Yoshihiko Inoue,[1] Shota Tsujimoto,[1] Ryo Sakamoto,[2] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] IAC, Kyoto Univ.[2])

１．目的

元素戦略と安全性の観点から，リチウムイオン電池の代替として全固体ナトリウム電池の実用化が望まれている．Na-β”-Al_2O_3 のような酸化物系無機固体電解質は高いイオン伝導性と電気化学的安定性を有するが，その硬さゆえに電極活物質との界面が固体同士の点接触となることで生じる電荷移動抵抗の大きさが実用化への課題である[1]．そこで，無機固体電解質に比較的柔らかいポリマー電解質を適切に混合した複合電解質が提案されている[2]．しかし，ポリマー電解質のイオン伝導性は低く，カチオンのみがイオン伝導に関与する無機固体電解質とは異なり，カチオンと対アニオンの両方がイオン伝導を担っているので濃度分極が生じ，レート特性が低下することも知られている[3]．こうした中で，ポリマー電解質中のアニオンが界面での反応にどのような影響を与えているのかは明らかになっていない．本研究では，アニオンアクセプターによってアニオン移動度を制御したポリマー電解質を $Na_3V_2(PO_4)_3$/β"-Al_2O_3 界面に中間層として導入して電気化学測定を行うことで，ポリマー中のアニオンが界面反応に与える影響を解析し，界面の設計指針を得ることを目的とした．

２．実験

$Na_3V_2(PO_4)_3$（NVP）電極には，導電助剤としてアセチレンブラック，結着剤としてポリフッ化ビニリデン（PVdF）を加えて混合し作製した合剤電極を用いた． ポリマー電解質は，既報[4]を参考にポリエチレンオキシド(PEO)にナトリウムビス(フルオロスルホニル)アミド(NaFSA)，アニオンアクセプターとしてトリフェニルボロキシン（TPB）を適切な割合で加えドライポリマー膜として作製した．Na-β”-Al_2O_3 と NVP 合剤電極の間にポリマー電解質膜を導入し，対極として Na 金属を用いた二極式のコイン型セルを構築した． 定電流充放電測定（測定温度：70 ℃，電位範囲：2.7~3.7 V）後に交流インピーダンス測定（測定温度：70 ℃，印加交流電圧：10 mV，周波数：1.0 MHz~10 mHz）を行った．

３．結果および考察

PEO-NaFSA ([NaFSA]/[EO]=1/30)に TPB ([TPB]/[NaFSA]=1/2) を導入し，ポリマー内でのアニオン移動を抑制させたセルのレート特性を Fig. 1(a)に示す．TPB の導入により，NVP への Na^+の挿入脱離反応に伴う過電圧が大きく低下し，4C においても 25 mAh g^{-1} の容量が得られ，レート特性が向上することが明らかとなった．さらに，Fig. 1(b)に示す TPB 導入前後での NVP/PEO/β”-Al_2O_3/Na セルでの交流インピーダンス測定の結果から，TPB の導入により低周波数側の NVP/ポリマー界面での電荷移動抵抗が大きく減少していることが明らかとなった．ポリマー電解質中での可動アニオンは濃度過電圧だけでなく，界面反応に対しても影響を与えることでレート特性を制限している可能性が示唆され，高速充放電の実現に向けて可動アニオンの固定化という設計指針が提案された．

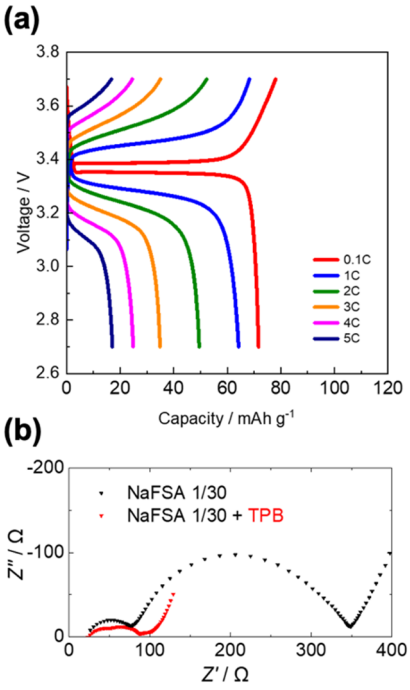


Fig. 1 (a) Charge/discharge curves of NVP/PEO-NaFSA1/30-TPB1/2/β”-Al_2O_3/Na cell at 70 °C, (b) Nyquist plots of NVP/PEO-NaFSA1/30-TPB(0,1/2)/β”-Al_2O_3/Na cell at 3.4 V, 70 °C.

(1) Y. Lu *et al.*, *Joule*, **9**, 1747-1770 (2015).
(2) J. Wu *et al.*, *Energy Storage Mater.*, **24**, 467-471 (2020).
(3) L. Stolz *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 11559-11566 (2022).
(4) X. Qi *et al.*, *ChemElectroChem*, **3,** 1741-1745 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポリマー添加ナトリウムイオン伝導性酸化物系複合電解質のイオン伝導挙動

○片倉誠士，宮津恵太，福塚友和（名大院工）

Ionic conduction of sodium-ion conducting oxide-based composite electrolytes with a polymer additive.
Seiji Katakura, Keita Miyazu, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

1．目的

全固体ナトリウム二次電池は不燃性の固体電解質を使用するため安全性が高く、資源量の多いナトリウムイオンを使用するためコストや資源リスクが低い二次電池として期待される。しかし、酸化物系ナトリウムイオン伝導性固体電解質は粒子間接合性が低く、圧粉成形体のイオン伝導度は固体電解質バルクのイオン伝導度よりも著しく低い値となる。電解質として使用するためには 1000°C を超える高温焼結体を用いることが必要であるが、エネルギー消費が問題となる。そこで、我々は焼結無しでナトリウムイオン伝導性酸化物固体電解質を用いる手法として、固体電解質にポリマー電解質をわずかに添加した複合電解質に着目している。この複合電解質において、ポリマー電解質は粒子間の空隙を埋め、固体電解質粒子同士の接合性を向上させると考えられ、固体電解質／ポリマー電解質界面を介することで屈曲が少なく、粒子間抵抗の小さいイオン伝導経路が形成されると期待される。これまで、ポリマー電解質の添加量が少ない場合に固体電解質／ポリマー電解質界面を介したイオン伝導が進行すること [1]、Na-β”-Al_2O_3 よりも NASICON の方が高いイオン伝導度を示すこと [2] を明らかにしている。そこで本研究では界面抵抗の影響や空隙の影響を明らかにするため、粒径の異なる NASICON 粉末を用いて複合電解質を作製し、イオン伝導評価を行った結果について報告する。

2．実験

NASICON 粉末とポリマー溶液（ポリエチレンオキシド+NaTFSA のアセトニトリル溶液）を固体電解質：ポリマー電解質 ＝98:2 wt%となるように混合、真空乾燥後、得られた粉末を一軸プレスして複合電解質ペレットを得た。NASICON 粉末には粒径の異なるもの（大：1～15 μm、小：≤1 μm）を用い、さらにこれらの粉末を混合したもの（大:小 ＝90.9:9.1 wt%、75:25 wt%）も用いて複合電解質を作製した。得られたペレットについて、交流インピーダンス測定で（振幅 300 mV, 周波数 500 kHz～10 mHz）イオン伝導度を得た。

3．結果および考察

Figure 1 にイオン伝導度の温度依存性を示す。大粒径のみを用いた場合で、小粒径を用いた場合よりも 2 桁以上高いイオン伝導度を示した。大粒径の場合の方が界面の通過数が少なく、界面抵抗が低く抑えられたためと考えられる。活性化エネルギーの値は大粒径の高温、小粒径の低温・高温において固体電解質／ポリマー電解質界面の値と一致し、大粒径の低温ではポリマー電解質バルクの値と一致した。ポリマー電解質バルクの値と一致したのは、大粒径の場合では界面抵抗がポリマー電解質バルクの抵抗より相対的に小さいためであり、粒径と温度に関わらず固体電解質／ポリマー電解質界面を横切るイオン伝導が進行していると考えた。

大粒径と小粒径の固体電解質粉末を混合した場合、ペレットの空隙率は大粒径のみの 28 vol%から、90.9:9.1 wt%で 25 vol%、75:25 wt%で 24 vol%と減少した一方で、イオン伝導度は大粒径のみと比較して、90.9:9.1 wt%でわずかに増加し、75:25 wt%で減少した。小粒径粒子の少量添加であれば空隙を埋めることによってイオン伝導の迂回路が形成され、イオン伝導度上昇に寄与するものの、過剰に添加すると大粒径粒子間同士の接触を妨げることでイオン伝導度低下を引き起こすと考えられる。得られた複合電解質のイオン伝導度は固体電解質焼結体を下回っており、さらなる界面抵抗の低減が重要である。

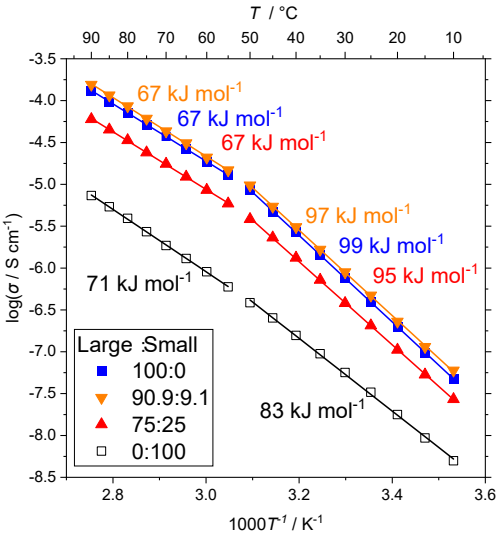


Fig. 1 Ionic conductivity of composite electrolytes.

謝辞：本研究の一部は科研費基盤（B22H02177）の助成により実施した。関係各位に感謝します。

(1) S. Katakura, K. Miyazu, Y. Fujisaki, T. Fukutsuka, ACEPS-12 abstract, P-040.
(2) 宮津, 片倉, 福塚, 第55 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会要旨集 2B09.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 10:45 S8-1(13号館1341)

セッション2（学生講演・一般講演）

座長:堀 智(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-1_1_05(学生講演)]

YPO_4分散LATPコンポジットのリチウムイオン伝導性と粒子成長

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

10:15 ~ 10:30

[S8-1_1_06(一般講演)]

$LiNbO_xCl_{(6-2x)}$固体電解質の合成と評価

〇藤井 雄太[1]、掛須 雅子[1]、三浦 章[1]、忠永 清治[1] (1. 北海道大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-1_1_07(学生講演)]

硫化物系/酸化物系固体電解質の熱拡散率と電解質構造の関係

〇李 河永[1]、関 勇人[1]、奥村 篤朗[1]、兒玉 学[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

YPO_4 分散 LATP コンポジットのリチウムイオン伝導性と粒子成長

○茶納 大輝，薮塚 武史，高井 茂臣（京大院エネ科）

Lithium-ion conductivity and particle growth in YPO_4-dispersed LATP composite
Daiki Chano, Takeshi Yabutsuka, Shigeomi Takai (Graduate School of Energy Science, Kyoto University)

１．目的

酸化物系リチウムイオン伝導体 LATP($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$)は比較的高いリチウムイオン伝導率を示すが，固体電解質として利用するにはさらなるイオン伝導率の向上が望まれる．我々はこれまで LATP に LLTO 粒子を反応させ，$LaPO_4$ を絶縁体として分散させたコンポジットを合成し，絶縁体分散効果によって母体の LATP に比べて 3 倍程度のリチウムイオン伝導性の向上を見出してきた．また，YTO (Y_2TiO_5)粒子と反応させても YPO_4 が絶縁体として分散してイオン伝導率が向上することも報告してきた．LATP-YTO コンポジットでは YPO_4 の粒子成長が遅く 10wt%YTO で最大のイオン伝導率を示すため，YPO_4 の高分散を保ちながら高濃度まで導入できる可能性がある．そこで本研究では，LATP-10wt%YTO コンポジットにおいて焼成時間に対する YPO_4 の粒子成長とその電気伝導性について調べた．

２．実験

分散粒子の出発原料として用いる Y_2TiO_5 (YTO)は，Y_2O_3 と TiO_2 を混合．1000℃で 10 時間仮焼し，粉砕後 200 MPa の静水圧で成型して，1350℃で 10 時間焼成して得た．これを遊星型ボールミルを用いて 400 rpm で 3 時間粉砕して YTO 微粒子を得た．

LATP 前駆体は Li_2CO_3，γ-Al_2O_3 ，TiO_2 および $NH_4H_2PO_4$ を乳鉢で混合し，700℃で 2 時間仮焼して得た．これを 10wt%の YTO 微粒子と共に遊星型ボールミルを用いて 400 rpm で 4 時間混合し，300 MPa の静水圧で成型後，1000℃で 2~15 時間焼成を行った．

生成物について粉末 X 線回折測定 (Ultima IV，リガク)により相の同定を行い，SEM (SU6600，日立ハイテクノロジー)によってキャラクタライズした．電気伝導率は 25℃で交流インピーダンス法(3531Z ハイテスタ，日置電機)によって測定した．

３．結果および考察

Fig.1 に様々な時間焼成した LATP コンポジットの XRD パターンを示す．コンポジット試料はいずれも LATP に加えて YPO_4 によるピークが観測された．Fig.2 は LATP-10wt%YTO コンポジットの 25℃で測定した電気伝導率の焼成時間依存性を示す．焼成時間が 10 時間までは連続的に増加していき 10 時間を超えると伝導率は低下した．

Fig.3 に 10 時間及び 15 時間焼成した LATP-10wt%YTO コンポジット試料表面の SEM 画像(反射電子像)を示す．10 時間焼成した試料では YPO_4 粒子は 1μm 程度の細かい粒子として均一に分散していたが 15 時間焼成すると YPO_4 粒子は 2~3μm 程度へと粒子成長した．

これらの結果から細かく分散した YPO_4 粒子によるリチウムイオン電導性が向上することが分かった．

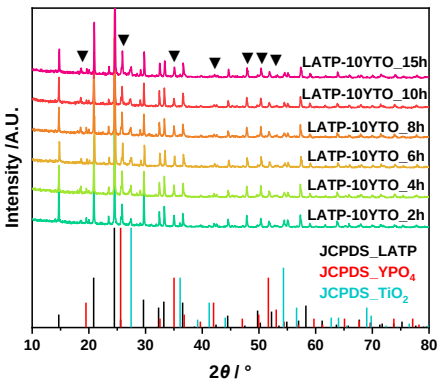


Fig.1 Power X-ray diffraction patterns of LATP-10wt%YTO composites.

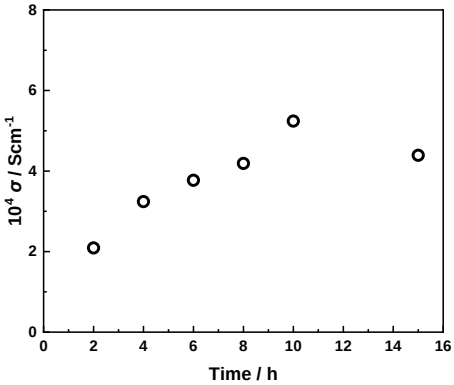


Fig.2 Conductivity of LATP-10wt%YTO composites plotted against the sintering time.

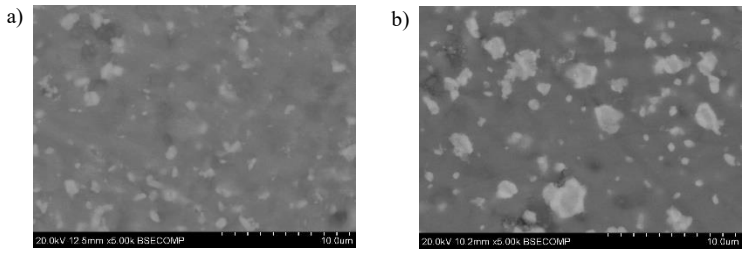


Fig.3 SEM images (BSE) of the LATP-10wt%YTO sintered for a) 10h and b) 15h.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiNbO_xCl_{(6-2x)}$固体電解質の合成と評価

○藤井雄太，掛須雅子，三浦 章，忠永清治（北海道大学）

Synthesis and characterization of $LiNbO_xCl_{(6-2x)}$ solid electrolyte

Yuta Fujii, Masako Kakesu, Akira Miura, and Kiyoharu Tadanaga (Hokkaido Univ.)

１．目的

最近、酸塩化物固体電解質の $LiNbOCl_4$ や $LiTaOCl_4$ は、電解液に匹敵する 10 mS cm^{-1} オーダーの高いイオン伝導性を示すことが報告され [1]、これらの材料を中心に酸塩化物固体電解質の研究が盛んに行われている。その中で $LiNbOCl_4$ は、その伝導機構や結晶構造などがこれまでに調べられているものの [2,3]、組成がイオン伝導度などの特性にどのような影響を与えるかについては明らかになっていない。そこで本研究では、酸素と塩素の組成比を変えた $LiNbO_xCl_{(6-2x)}$ $(0 \leq x \leq 2.5)$を合成し、その特性を評価した。

２．実験

原料には、LiCl, Nb_2O_5, $NbCl_5$ を用いた。これらの原料を乳鉢で粉砕･混合し、メカニカルミリングを行うことで、$LiNbO_xCl_{(6-2x)}$ (x=0, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 2.0, 2.5)の計 7 種類の粉末を得た。得られた粉末の XRD 測定やインピーダンス測定を行い、その結晶相やイオン伝導度を調べた。また、$LiNbO_xCl_{(6-2x)}$ (x=1.0)の組成の粉末に関しては、熱処理後の結晶相やイオン伝導度も調べた。

３．結果および考察

図 1 には、合成した $LiNbO_xCl_{(6-2x)}$粉末の XRD パターンを示す。x=0, 0.5 や x=2.0, 2.5 の組成では、原料の LiCl, Nb_2O_5, $NbCl_5$ のピークが確認された。一方で、x=0.8, 1.0, 1.2 の組成では、$LiNbOCl_4$ 相のピークが確認された。イオン伝導度の測定では、x=1.0 の組成のサンプルが、室温で最もイオン伝導度の高い 4.3 mS cm^{-1} を示した。図 2 には、$LiNbO_xCl_{(6-2x)}$ (x=1.0)の組成の熱処理後の XRD パターンを示す。100 °C の熱処理後、$LiNbOCl_4$ 相のピークの強度が低下し、室温でのイオン伝導度は 2.6 mS cm^{-1} に低下した。200, 300 °C の熱処理後は、$LiNbOCl_4$ 相のピークが消失し、LiCl のピーク強度の増加や不明相のピークが確認され、200, 300 °C の熱処理では、$LiNbOCl_4$ 相が分解することがわかった。

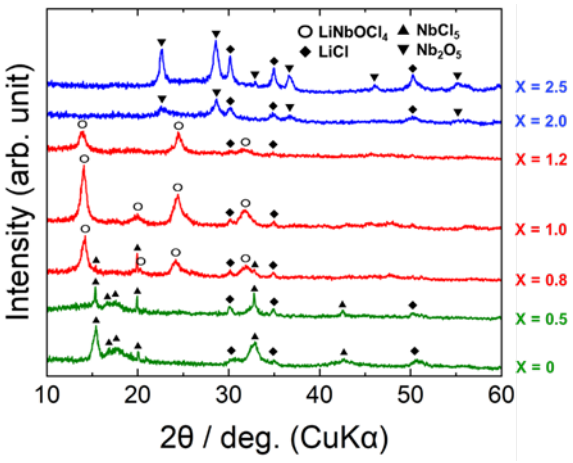


Fig. 1. XRD patterns of the powders prepared by mechanical milling process using the mixtures of LiCl, $NbCl_5$, and Nb_2O_5 with different compositions.

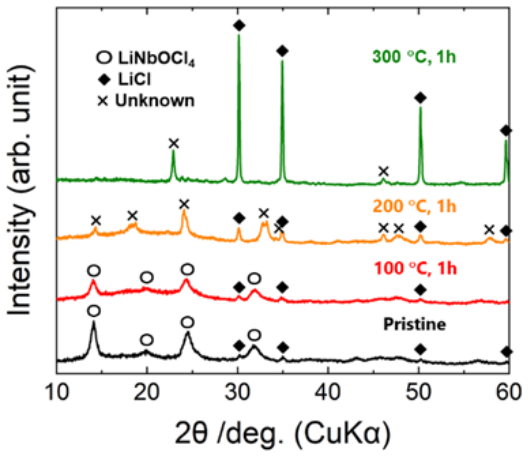


Fig. 2. XRD patterns of the powder with the composition of x=1.0 before and after heat treatment.

参考文献

(1) Y. Tanaka et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **62**, e202217581 (2023).
(2) B. Singh et al., *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 17158 (2024).
(3) S. Adams, *Energy Storage Mater.* **68**, 103359 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化物系/酸化物系固体電解質の熱拡散率と電解質構造の関係

○李　河永[1]，関　勇人[1]，奥村　篤朗[1]，兒玉　学[1]，（東京科学大学[1]）

Relationship between Thermal Diffusivity and Electrolyte Structure of Sulfide/Oxide Solid Electrolytes
Hayoung Lee,[1] Yuto Seki,[1] Atsuro Okumura,[1] and Manabu Kodama[1] (Institute of Science Tokyo[1])

１．目的

リチウムイオン電池のイオン輸送媒体を既存の有機電解液から無機固体電解質（SE）に置き換えた全固体リチウムイオン電池（ASSLiB）が次世代電気自動車（EV）用二次電池として注目されている．ASSLiB に使用される SE は，高い耐熱性と難燃性を備えており，電池冷却システムの削減ができ，同じ電池パックサイズでより多くの電池を搭載することが可能になり，実効エネルギー密度の増加が期待できる[1]．しかし，SE の耐熱性が高いとはいえ，冷却機構を削減し，熱伝導と自然対流熱伝達で電池の抜熱を行おうとすると，熱輸送速度が遅いことに起因して，熱的な課題が懸念される．一つは SE-活物質間の反応による SE ならびに活物質の劣化である．SE と活物質は高温下で反応することが知られており，発熱量が多くなる急速充放電時に SE ならびに活物質が所定の機能を果たさなくなることで，電池性能の低下が懸念される．また，冷却機構を持たないことで，電池パック内の温度が不均一になり，充放電反応が不均一化し，見かけの電池容量の低下も懸念される．以上の点から，冷却機構を削減した高性能全固体電池の実現には，電池パックの適切な熱設計が求められ，熱設計に必要な電池材料の熱物性の把握が必須である．硫化物系 SE は作製時の成形圧により，酸化物系 SE は作製時の焼成温度により，電解質のマイクロスケール構造が変化することが知られており，このマイクロスケール構造の変化に伴う熱拡散率の変化が予想される．そこで本研究では，硫化物系 SE を対象に成形圧が，酸化物系 SE を対象に焼成温度が，SE の構造特性と熱特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として実験を実施した．

２．実験

代表的な硫化物系 SE である Li_6PS_5Cl，LPS glass，LPS glass ceramics および，酸化物系 SE である LGLZO を固相反応法により作製した．それぞれの電解質の構造特性を，硫化物系 SE は X 線 CT により，酸化物系 SE は破断面の SEM により評価した．熱特性としては，熱伝導方程式で陽的に用いられるパラメータである熱拡散率を計測した．熱拡散率計測には，計測時の温度変化が微少で計測に伴う材料劣化がほとんど生じず，計測装置との接触熱抵抗の影響も排除可能な温度波法を用いた．

３．結果および考察

Fig.1 に硫化物系 SE の熱拡散率の成形圧依存性を示す．いずれの硫化物系 SE においても，成形圧の増加に伴い熱拡散率が増加したが，Li_6PS_5Cl では成形圧の増加に伴う熱拡散率の増加が比較的緩やかであるのに対し，LPS glass ceramics ではそれより多く，LPS glass では最も成形圧の増加に伴う熱拡散率の増加が顕著であった．X 線 CT 計測の結果，加圧に伴う構造変化（緻密化・空隙率と屈曲度の低下）が LPS glass で最も顕著であり，続いて LPS glass ceramics，Li_6PS_5Cl の順に構造変化が緩やかであったことから，加圧に伴う熱拡散率の増加は，構造変化の程度に影響されていると言える．Fig.2 に酸化物系 SE の熱拡散率の焼成温度依存性を示す．酸化物系 SE でも，硫化物系 SE と同様に，焼成温度の増加に伴う熱拡散率の増加が確認された．破断面 SEM 観察より，焼成温度の増加に伴い SE の緻密化が確認されたことから，酸化物系 SE でも硫化物系 SE と同様に緻密化に伴う熱拡散率の増加が生じたと考えられる．

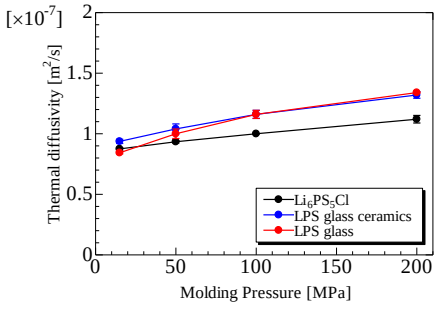


Fig.1 Thermal diffusivity of Sulfide SE

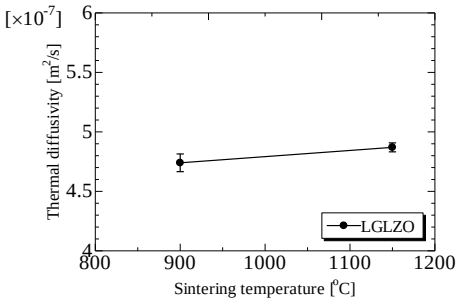


Fig.2 Thermal diffusivity of Oxide SE

(1) Scrosati, B., and Garche, J., “Lithium batteries: Status, prospects and future,” *Journal of Power Sources*, 195, 2419–2430 (2010).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:45 ~ 11:30 S8-1(13号館1341)

セッション3（学生講演・一般講演）

座長:本橋 宏大(大阪公立大)

主催：電池技術委員会

10:45 ~ 11:00

[S8-1_1_08(学生講演)]

Li-P-S-O系固体電解質の合成と評価

〇太田 陽也[1]、藤井 雄太[2]、忠永 清治[2]、寺井 恒太[3]、宇都野 太[3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 出光興産株式会社)

11:00 ~ 11:15

[S8-1_1_09(一般講演)]

液相合成アルジロダイト型LPSXのハロゲン種による電気化学特性への影響

〇島田 真樹[1]、川口 俊介[1]、草場 育代[2]、引間 和浩[2]、松田 厚範[2]、黒葛原 実[1] (1. 技術研究組合 リチウムイオン電池材料評価研究センター、2. 豊橋技術科学大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-1_1_10(一般講演)]

液相法における$Li_{10}GeP_2S_{12}$型固体電解質の熱処理条件とイオン伝導特性

〇引間 和浩[1]、岸 遼太[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

©公益社団法人電気化学会

Li-P-S-O 系固体電解質の合成と評価

○太田 陽也[1]、藤井 雄太[2]、忠永 清治[2]、寺井 恒太[3]、宇都野 太[3]
(北大院総合化学[1]，北大院工[2]，出光興産株式会社[3])

Synthesis and characterization of Li-P-S-O solid electrolytes
Harunari Ota[1], Yuta Fujii[2], Kiyoharu Tadanaga[2], Kouta Terai[3], Futoshi Utsuno[3]
(Grad. School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.[1], Fac. Eng., Hokkaido Univ.[2], Idemitsu Kosan Co., Ltd.[3])

1．目的

全固体電池の固体電解質として、硫化物系固体電解質がイオン伝導性の高さや室温加圧で容易に粒界抵抗を低減できる面から注目されている。硫化物固体電解質の合成法としては、液相法が知られており、本手法は、スケールアップに適し、固相法とは異なり溶媒からの酸素導入などの新たな反応経路を提供する可能性がある。本研究では、Li_2S と P_2S_5 を出発物質として、溶媒に 2-プロパノール(IPA)を用い、溶媒からの酸素導入により、Li-P-S-O 系固体電解質を合成し、評価した。さらに、固相法でも同様の組成の固体電解質を合成し、X 線回折やインピーダンス測定により液相合成品と比較した。

2．実験

乳鉢で混合した Li_2S と P_2S_5 に IPA を加えたのち、1 時間攪拌した。得られた懸濁液を 120 °C で真空乾燥し、得られた粉末試料を 300-500 °C の範囲の温度で熱処理することにより、試料を調製した。

固相法では、原料に Li_2S, P_2S_5, P_2O_5 を用いてボールミルによるメカニカルミリング法で合成した。原料を乳鉢で混合したのち、直径 4 mm の ZrO_2 ボールを用いて 510 rpm で 35 時間ミリング処理した。得られた混合物を 400 °C で 4 時間熱処理することにより、試料を調製した[1]。尚、原料の仕込み比は、基本骨格と考えられる Li_3PS_4 ($Li_9P_3S_{12}$)を基準にして、$Li_9P_3S_{12-x}O_x$ (x=2, 4, 6)の 3 通りを検討した。

3．結果および考察

図 1 に液相法により得られた熱処理後試料の XRD パターンを示す。図 1 から、300-500 °C の全ての熱処理温度で、硫化物固体電解質で高いイオン伝導度が報告されている $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)と同様の結晶構造を持つオキシチオリン酸リチウムの生成が確認された。リートベルト解析から、得られた化合物は硫黄の一部が選択的に酸素置換された $Li_{10}P_{2.8}S_{10}O_2$ (LPSO)の組成であることが分かった。LPSO の他に、帰属不可能な Unknown 相も確認された。さらに、450 °C 以上の高温では、Unknown 相の減少に伴って $Li_4P_2S_6$ が生成されることが確認された。得られた試料の中で、350 °C 熱処理後試料が室温で最も高いイオン伝導度 1.6×10^{-4} S cm^{-1} を示した。

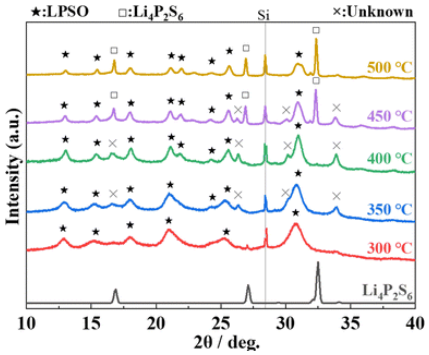


図 1 液相法による生成物の XRD パターン

図 2 に固相法により得られた試料の XRD パターンを示す。液相法と同様に $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS)の結晶構造を持つオキシチオリン酸リチウムの生成が確認された。また、酸素量の増加に伴い高角側へのピークシフトが見られた。このシフトは、硫黄の一部が酸素に置換されたことにより格子体積が減少した影響であると考えられる。
液相法で得られた試料と固相法で得られた試料のピーク位置の比較からも、液相法で得られた試料の酸素導入量は $Li_{10}P_{2.8}S_{10}O_2$ が妥当であることが確認された。また、最も結晶性の良い $Li_9P_3S_8O_4$ のイオン伝導度は、室温で 8.3×10^{-5} S cm^{-1} であり、液相合成で得られた試料と同程度の値であった。

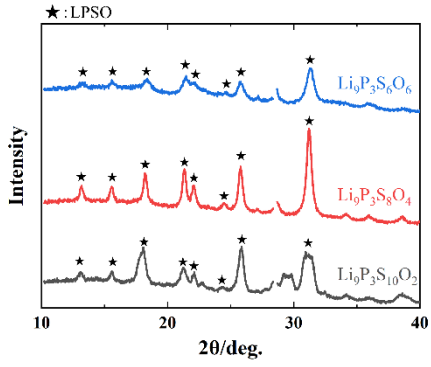


図 2 固相法による生成物の XRD パターン

(1) A.Neveu et al., *J. Power Sources* 467, 228250 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液相合成アルジロダイト型 LPSX のハロゲン種による電気化学特性への影響

○島田 真樹[1]，川口 俊介[1]，草場 育代[2]，引間 和浩[2]，松田 厚範[2]，黒葛原 実[1]
（技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター[1]，豊橋技術科学大学[2]）

The liquid-phase synthesis of argyrodite-type Li_6PS_5X and their electrochemical properties depended on halogen (X).
Masaki Shimada,[1] Shunsuke Kawaguchi,[1] Ikuyo Kusaba,[2] Kazuhiro Hikima,[2] Atsunori Matsuda,[2] and Minoru Kuzuhara[1] (LIBTEC[1], Toyohashi University of Thecnology[2])

１．目的

全固体電池の性能向上には高いイオン伝導性と耐久性を有する硫化物系固体電解質(SE)が必要である．高イオン伝導性 SE の一つにアルジロダイト型 Li_6PS_5X (LPSX, X = Cl, Br)が挙げられ，固相プロセスで合成されてきているが，生産性の観点からは液相プロセスの開発が求められる．これまで，硫黄を過剰に添加した液相プロセスにて，LPSX を簡易に合成できることを報告した[1]．また，アルジロダイトのハロゲン(X)を Cl から Br に置換することで耐酸化性が向上することが報告されている[2]．本研究では，生産性と耐久性の向上を目指し，硫黄を過剰添加した液相プロセスで LPSX を合成し，ハロゲン種が電気化学特性に及ぼす影響を比較検討した．

２．実験

Ar 雰囲気グローブボックスで Li_2S，P_2S_5，LiCl，LiBr，S を秤量し自動乳鉢で 10 分間混合したのち，ACN/THF/EtOH の混合溶液を添加した．10 分攪拌後，溶媒を留去した．得られた前駆体粉末をペレット化し，Ar 雰囲気下で 550℃, 2 h にて焼成を行い，乳鉢破砕をしてサンプルとした．得られた SE について，XRD から結晶構造，交流インピーダンス測定からイオン伝導度，圧粉セルでの CV 測定から酸化還元挙動の評価を行った．さらに，合成 SE の耐久性評価をハーフセルで試験した．酸化側は NCM：LPSX：導電助剤=75:22:3 wt%の正極合材層を作製し，正極合材層/SE 層/In-Li のハーフセルで評価した．還元側は黒鉛 : LPSX＝55:45 wt%の負極合材層を作製し，負極合材層/SE 層/In-Li にて評価をおこなった．充放電プログラムは初期 3 cycle を 0.1 CC-CV で行い，サイクル試験は 0.1 CC で実施した．

３．結果および考察

ハロゲンは既報の Cl，Br に加えて $Br_{0.5}Cl_{0.5}$ の 3 種類とし，それぞれ液相法で合成した．XRD 解析にて未反応 LiX などが観測されたものの，アルジロダイト型構造が主相であることを確認した．イオン伝導度はハロゲンを Cl から Br に置換すると減少傾向であるものの，LPSBr は LPSCl の 75%ほどのイオン伝導度を示した(Table 1)．単極セルで CV を測定した結果，還元側・酸化側ともに Br 置換の電流値は Cl 同等未満であった．正極ハーフセルでの比較をした結果，30 cycle サイクル試験では LPSCl < $LPSBr_{0.5}Cl_{0.5}$ ≈ LPSBr であり(Figure 1)，Br 含有で SE の酸化劣化が抑えられていると考えられる．他方，負極の初期 3 cycle CC-CV 容量測定したときも，LPSCl < $LPSBr_{0.5}Cl_{0.5}$ ≦ LPSBr で容量維持率が高かった．以上から，イオン伝導度は低くなるものの，Br 置換で液相合成アルジロダイトの耐酸化性や耐還元性の向上に寄与できることが明らかとなった．

Table 1: Ionic conductivities at 25℃ and capacity retention of cathode half-cell after 30 cycles

	Ionic conductivity (mS/cm)	Capacity retention (30 cycles)
LPSCl	2.7	75.7%
$LPSBr_{0.5}Cl_{0.5}$	2.3	85.3%
LPSBr	2.0	85.4%

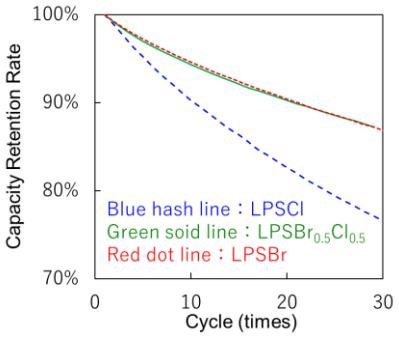


Figure 1: 0.1 CC capacity retention of cathode half-cell at 25℃

引用文献

(1) H. Gamo, I. Kusaba, K. Hikima, and A. Matsuda, *Inorg. Chem.* 62, 6076-6073 (2023).
(2) L. Wang, G. Rahamim, K. Vudutta, N. Leifer, R. Elazari, I. Behar, M. Noked, and D. Zitoun, *Energy Technol.* 11, 2201116 (2023).

謝辞

本研究は，国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の SOLiD-Next project (JPNP23005)の委託により実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液相法における $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 型固体電解質の熱処理条件とイオン伝導特性

○引間和浩、岸遼太、武藤浩行、松田厚範（豊橋技科大）

Heat Treatment Conditions and Ionic Conduction Characterization of $Li_{10}GeP_2S_{12}$-Type Solid Electrolyte Using Solution Method

Kazuhiro Hikima, Ryota Kishi, Hiroyuki Muto, Atsunori Matsuda (Toyohashi Tech.)

１．目的

全固体電池は難燃性の固体電解質を用いるため、従来のリチウムイオン二次電池と比較し安全性や出力特性が高いことから注目されている。高性能な全固体電池を構築するためには、高いイオン伝導性をもつ固体電解質が求められる。$Li_{10}GeP_2S_{12}$(LGPS)は有機電解液に匹敵する高いイオン伝導性により、全固体電池用固体電解質として注目されている[1]。LGPS の合成には一般的に遊星型ボールミルを用いて合成されるが、量産への課題などがあるため、スケールアップが容易な合成法が求められる。これまで、液相法の一種であり混合溶媒中で前駆体を短時間合成する硫黄過剰添加法によって、LGPS の合成が短時間で可能であること[2]、熱処理過程を改善することでイオン伝導性を向上できること[3]を報告した。しかし、燃焼ボートの材質によってイオン伝導性が変化するメカニズムは不明である。本研究では様々な燃焼ボートを用いて LGPS を液相合成し、イオン伝導性向上メカニズムを明らかにすることを目的とした。

２．実験

Li_2S (Mitsuwa, 99.9 %)、GeS_2 (Wako, 99.9 % or Kojundo, 99.99 %)、P_2S_5 (Aldrich, 99 %)、S (Aldrich, 99.8 %)をモル比 5:1:1:10 で秤量し乳鉢混合した。その後、アセトニトリル, テトラヒドロフランを体積比 1:1 で混合した溶媒を加えて 10 分間攪拌した。さらに、エタノールを加えてから再度 10 分間攪拌して前駆体溶液を作製し、減圧乾燥および乳鉢粉砕を行って前駆体を得た。前駆体をペレット化し、Ar フロー管状炉で 8 時間、650 °C で熱処理し、その後に乳鉢粉砕を行って LGPS 粉末を得た。熱処理時のボートの材質には、SiO_2、Al_2O_3、Pt、Hasteloy C-276、Au と Ti を用いた。作製した試料は、X 線回折(XRD)測定とイオン伝導性測定、ICP による組成分析を行った。合成と測定は Ar 雰囲気で実施した。

３．結果および考察

Fig.1 に各ボートで熱処理した LGPS の室温導電率を示す。Ti ボート熱処理試料では、高いイオン伝導性(5.5 mS cm^{-1})を示した。SiO_2 ボート熱処理試料の 1.9 mS cm^{-1} と比較し向上した。Fig.2 に XRD パターンを示す。一部の試料では、主相の LGPS 構造に加えて 30°付近に LGPS に帰属されない回折ピークが確認された。SiO_2 ボートとの反応に由来する SiS_2 など、ボート由来の元素と硫黄の反応で硫化物が生成したことが示唆される。Ti ボート熱処理試料は、SiS_2 などの不純物に由来するピークが認められず、半値幅の減少が見られた。さらに、ICP による組成分析結果より、Ti ボート熱処理試料では、SiO_2 ボート熱処理試料と比較し、Ge/P 比が約 10%高いことが明らかとなった。XRD パターンでは、低角度側へのピークシフトが確認されており、格子定数は SiO_2 ボート熱処理試料の a=8.6809(10) Å、c=12.639(4) Å から a=8.6985(4) Å、c=12.6522(15) Å に変化した。Ti ボート熱処理試料の格子の膨張を ICP の結果と合わせて考察すると、Ge/P 比が変化することで格子が膨張したことが示唆される[4]。よって、Ti ボート熱処理によるイオン伝導性向上は①不純物 SiS_2 の生成低減、②Ti の高い熱伝導率による結晶性向上、③Ge/P 比の変化によると考えられる。

謝辞 : 本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP22H04614)、JST-GteX program (JPMJGX23S5)の助成により実施した。

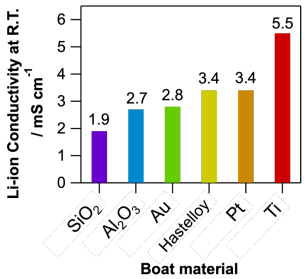


Fig. 1. Li-ion conductivity at R.T. of $Li_{10}GeP_2S_{12}$ synthesized by liquid phase synthesis method using various boats.

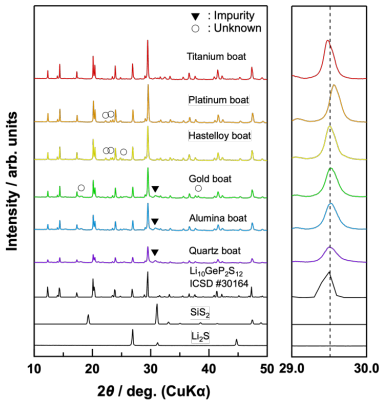


Fig. 2. XRD Patterns of $Li_{10}GeP_2S_{12}$ synthesized by liquid phase synthesis method using various boats.

参考文献

(1) N. Kamaya, *et al., Nat. Mater.,* **10**, 682-686 (2011).
(2) K. Hikima, *et al.*, *Chem. Commun.,* **59**, 6564-6567 (2023).
(3) K. Hikima, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.*, **7**, 8788–8796 (2024).
(4) O. Kwon, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 438-446 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S8-1(13号館1341)

セッション4（学生講演・一般講演）

座長:引間 和浩(豊橋技術科学大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S8-1_1_11(学生講演)]

Li_2SiS_3の合成と電気化学評価

〇佐々木 勇樹[1,2]、堀 智[1]、松井 直喜[1]、鈴木 耕太[1]、平山 雅章[1]、Song Inwoo[2]、Jang Yongjun[3]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学、2. Hyundai Mobility Japan R&D Center株式会社、3. Hyundai Motor Company)

13:15 ~ 13:30

[S8-1_1_12(学生講演)]

ハロゲン含有硫化物固体電解質を含むLi_2S–LiI系正極複合体の特性評価

〇藤田 侑志[1]、本橋 宏大[1]、作田 敦[1]、林 晃敏[1] (1. 大阪公立大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-1_1_13(一般講演)]

高イオン伝導性と高成形性を有する硫化物系固体電解質の開発

〇川口 俊介[1]、吹谷 直美[1]、江原 慶[1]、佐々木 勇治[1]、島田 真樹[1]、黒葛原 実[1]、幸 琢寛[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

13:45 ~ 14:00

[S8-1_1_14(一般講演)]

硫化物系固体電解質の表面処理が電池特性に及ぼす影響

〇浅井 秀紀[1]、磯 瑛司[1]、荻原 航[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

©公益社団法人電気化学会

Li_2SiS_3 の合成と電気化学評価

○佐々木勇樹[1,2]，堀智[1]，松井直喜[1]，鈴木耕太[1]，平山雅章[1]，Song Inwoo[2]，Jang Yongjun[3]，菅野了次[1]
（東京科学大[1]，Hyundai Mobility Japan R&D Center[2]，Hyundai Motor Company[3]）

Synthesis and electrochemical evaluation of Li_2SiS_3

Yuki Sasaki,[1,2] Satoshi Hori,[1] Naoki Matsui,[1] Kota Suzuki,[1] Masaaki Hirayama,[1] Inwoo Song,[2] Yongjun Jang,[3] and Ryoji Kanno[1] (Institute of Science Tokyo,[1] Hyundai Mobility Japan R&D Center,[2] Hyundai Motor Company[3])

１．目的

Orthorhombic-Li_2SiS_3 は 1989 年にその結晶構造と室温イオン伝導率(2×10^{-6} S cm^{-1})が報告されている[1]．この相は SiS_4 四面体が頂点共有した一次元鎖からなる骨格構造を持っている．2022 年には SiS_4 四面体が綾共有した孤立 Si_2S_6 多面体からなる構造多形(Tetragonal 相)が発見され[2]，その室温イオン伝導率は 2.4×10^{-3} S cm^{-1} と高い値が報告されている．先行研究において，上述の 2 種類の結晶系が報告されているが，それらの熱的構造変化は明らかとなっていない．そこで本研究では高温 X 線回折(XRD)測定により，Li_2SiS_3 の熱的構造変化を明らかにした上で，構造多形を合成し，それらのイオン伝導率との相関を調査した．

２．実験

Li_2SiS_3 は出発原料に Li_2S と SiS_2 を用いて，化学量論組成となるように秤量後，ボールミルにより非晶質前駆体を得た．これを所定の温度で熱処理することにより試料を得た．試料の結晶相は粉末 XRD 測定により同定した．Li_2SiS_3 の熱的構造変化は，示差熱分析(DTA)と高温 XRD 測定を組み合わせて解析した．

電気化学評価は，交流インピーダンス測定(EIS)によるイオン伝導率測定を実施した．測定試料は粉末試料を円筒状のセルに充填し，一軸プレスにより作製した成形体を用いた．

３．結果および考察

Fig. 1 には熱処理前の非晶質前駆体と 500 ºC または 600 ºC で熱処理して得た試料の XRD 図形を示す．500 ºC で熱処理した試料は既報の Tetragonal 相が得られた．600 ºC で熱処理した試料は 16 º 付近と 27 º 付近の回折線が分裂した回折図形を示した. DTA 測定と高温 XRD 測定の結果，この相は非晶質前駆体を 600 ºC で熱処理後，冷却過程の 110 ºC 付近で Tetragonal 相から相転移して生成していることが明らかとなった．さらに結晶構造解析の結果，この相転移は Tetragonal 相から Monoclinic 相への構造変化であることが確認された．一方，この Monoclinic 相の骨格構造は Tetragonal 相と同じ孤立 Si_2S_6 多面体を維持していることがわかった．

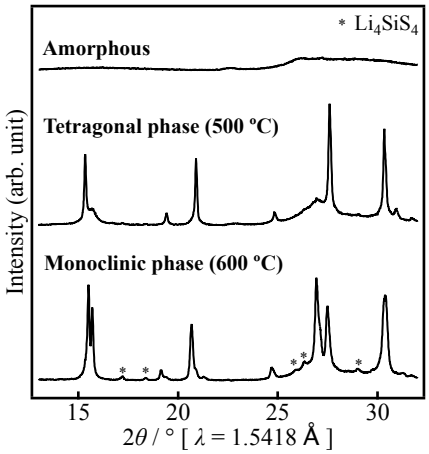


Fig. 1. XRD patterns of Li_2SiS_3.

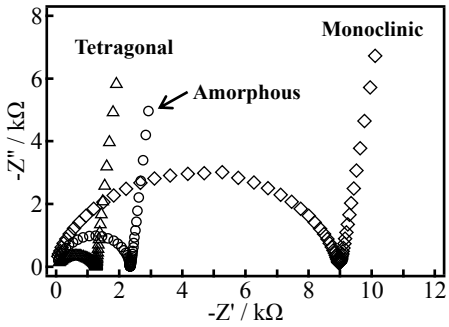


Fig. 2. Nyquist plots of Li_2SiS_3 measured at room temperature.

これら 2 つの構造多形と非晶質前駆体を対象に EIS 測定により室温イオン伝導率を測定した．Fig. 2 にそれら試料の Nyquist プロットを示す．非晶質前駆体のイオン伝導率は，9×10^{-5} S cm^{-1} であったのに対して，500 ºC で熱処理して得た Tetragonal 相は 2×10^{-4} S cm^{-1} へ向上した. しかしながら 600 ºC で熱処理して得た Monoclinic 相は 2×10^{-5} S cm^{-1} へ低下した．非晶質や結晶質およびその結晶系によりイオン伝導率に違いがあることを確認した．当日は低温 EIS 測定によって粒内抵抗と粒界抵抗を分離した結果についても発表する．

(1) B. T. Ahn, R. A. Huggins, *Mat. Res. Bull.*, **24**, 889–897 (1989).
(2) W. Huang, N. Matsui, S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, M. Yonemura, T. Saito, T. Kamiyama, Y. Sasaki, Y. Yoon, S. Kim, R. Kanno, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 4989–4994 (2022).
(3) Y. Sasaki, S. Song, S. Hori, N. Matsui, K. Nomoto, K. Suzuki, M. Hirayama, I. Song, Y. Jang, R. Kanno, *Chem. Mater.*, **36**, 7176–7185 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハロゲン含有硫化物固体電解質を含む Li_2S–LiI 系正極複合体の特性評価

○藤田侑志，本橋宏大，作田 敦，林 晃敏（大阪公立大）

Investigation of Li_2S–LiI composite positive electrodes using halogen-doped sulfide solid electrolytes

Yushi Fujita, Kota Motohashi, Atsushi Sakuda and Akitoshi Hayashi (Osaka Metropolitan Univ.)

１．目的

全固体リチウム硫黄電池はエネルギー密度と安全性が高いことから次世代電池として期待されている．硫化リチウム(Li_2S)は高い理論容量(1167 mAh g^{-1})を有するため，正極活物質として有望である．しかし，イオン伝導性と電子伝導性が低いため，硫化物固体電解質や導電性炭素材料を導電助剤として用いた正極複合体を形成する必要がある [1]．中でも，ヨウ化リチウム(LiI)を Li_2S と組み合わせた Li_2S–LiI 系活物質を用いた正極複合体は, 25 ℃, 2C レートで理論容量に匹敵する高い充放電容量と 2000 サイクル以上の優れたサイクル特性を示す [2]．この要因の一つとして，正極複合体に含まれる Li_2S–LiI 系活物質と硫化物固体電解質である Li_3PS_4 との界面で，イオン伝導性の界面反応相が形成されることが挙げられる [3]．この界面反応相は用いる硫化物固体電解質の種類によって構造，形成機構，イオン伝導性が異なると考えられる．

本研究では，正極複合体のより一層の高性能化に向け，イオン伝導性に優れたアルジロダイト型硫化物固体電解質(LPSC)と Li_3PS_4–LiI 系硫化物固体電解質(LPSI)を用いた Li_2S–LiI 系正極複合体を作製し，これらハロゲン含有硫化物電解質が界面反応相や充放電特性に与える影響を調べた．

２．実験

Li_2S と LiI を出発原料とし，乾燥アルゴン雰囲気下において，遊星型ボールミル装置を用いたメカノケミカル処理を行った．さらに気相成長炭素繊維(VGCF)とボールミル混合することで Li_2S–LiI–VGCF 複合体を作製した．Li_2S–LiI–VGCF 複合体にハロゲン含有硫化物固体電解質の LPSC や LPSI を混合することで正極複合体を作製した．得られた正極複合体を正極層に，種々の硫化物固体電解質をセパレータ層に，Li–In 合金を負極に用いた全固体セルを作製し，充放電測定を行った．また，活物質と硫化物固体電解質の界面を調べるために，Li_2S–LiI–VGCF 複合体を用いた全固体セルを作製した．充電後の全固体セルを解体し，取り出したペレット試料の破断面に対してイオンミリングにより平滑加工を施した後, SEM 観察を行った．

３．結果および考察

Figure 1 に硫化物固体電解質として LPSC もしくは LPSI を用いた全固体セル(Li–In/SE/Li_2S–LiI–VGCF–SE，SE=LPSC or LPSI)の放電容量のサイクル依存性を示す. LPSC を用いた全固体セルはサイクル劣化したが，LPSI を用いた全固体セルは100サイクルの間，高容量を維持した. 100サイクル後の全固体セルに対して交流インピーダンス測定を実施したところ，LPSC を用いた全固体セルでは中周波数帯に活物質と硫化物電解質間の界面由来と考えられる抵抗成分が観測された．

活物質と硫化物電解質の界面を調べるために，Li–In/SE/Li_2S–LiI–VGCF (SE=LPSC or LPSI)セルにおける充電後の断面 SEM 観察を行った. LPSC を用いた全固体セルでは界面反応相が不均一に形成されていたが，LPSI を用いた全固体セルでは界面反応相が均一に形成されていることがわかった．以上の結果から, LPSI が界面反応相の形成に有利であり，優れたサイクル特性を示したと考えられる．

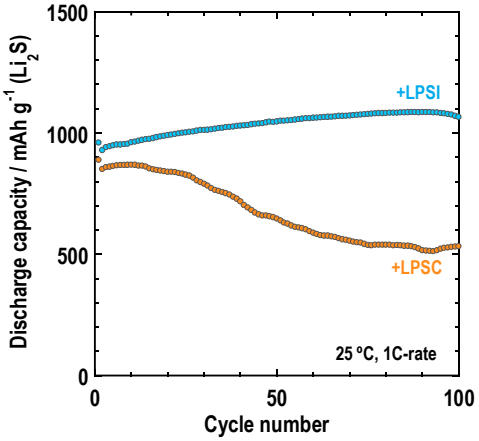


Figure 1 Cycle performance of the all-solid-state cells (Li–In/SE/Li_2S–LiI–VGCF–SE, SE=LPSC or LPSI).

参考文献

(1) M. Nagao *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **22**, 10015 (2014).
(2) T. Hakari *et al.*, *Adv. Sustain. Syst.*, **1**, 1700017 (2017).
(3) 藤田ら，第 50 回固体イオニクス討論会, 1A05 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高イオン伝導性と高成形性を有する硫化物系固体電解質の開発

○川口 俊介、吹谷 直美、江原 慶、佐々木 勇治、島田 真樹、黒葛原 実、幸 琢寛

Development of Sulfide-based Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity and High Formability.

Shunsuke Kawaguchi, Naomi Fukiya, Kei Ehara, Yuji Sasaki, Masaki Shimada, Minoru Kuzuhara, Takuhiro Miyuki
(Consortium for Lithium Ion Battery Technology & Evaluation Research Center)

１．目的

全固体 LIB と液系 LIB の大きな違いに電解質の違いが挙げられる．液系 LIB は電解質が液中で Li イオンのキャリアとなり充放電に寄与するのに対し，全固体 LIB は固―固界面の接触点を通じて Li イオンの電気化学的移動が生じる．すなわち、全固体 LIB の性能向上のためには電極内に十分な固―固界面を形成と保持が重要であり，特に固体電解質 (Solid Electrolyte : SE)に着目した多くの報告がなされてきた [1,2,3]．アルジロダイト型硫化物系 SE の一つである Li_3PS_4-x$LiBH_4$ (LPS-BH_4)は，近年注目を浴びている高イオン伝導度を有する SE であり，電極層内で活物質と良好な固―固界面を形成することで優れた電池特性を示すことを報告してきた [4]．本報告では LPS-BH_4 の高い成形性に着目し，優れた電池特性を示す要因を解析した結果を報告する．

２．実験

正極は $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523)に $LiNbO_3$ を被覆した活物質を用いた．SE はアルジロダイト型硫化物 SE (LPSCl、LPS-BH_4 : LIBTEC 内で合成)と硫化物系ガラスセラミック SE (LPSI : 出光興産製)を用いた．前記活物質と SE に導電助剤を混合して正極を作製し，負極は球形化天然黒鉛と SE をそれぞれ混合して，所定の圧力で成型し圧粉電極を作製した．同様の活物質および SE を用いて，バインダーを含む塗工電極と塗工 SE 層を作製した．圧粉電極は対極に In-Li を用いて充放電することで電気化学特性を評価した．イオン伝導度，および活物質/SE 間の固－固界面の接触状態を以前報告した手法を用いて定量評価して比較検証した [5]．

３．結果および考察

Fig.1 に LPS-BH_4、LPSCl、LPSI それぞれの SE 粉末に徐々に圧力を印加した際の相対密度の推移を示す．印加圧力が 500 MPa より低い領域の相対密度は LPSCl > LPSI となり，LPSC が高い成形性を示す．印加圧力の増加に伴い相対密度は逆転し，最終的に LPSI が高い充填性を示す．これらの LPSCl と LPSI の圧密挙動は以前の報告とよく一致している [6]．一方で LPS-BH_4 は印加圧力が低い領域においても相対密度が高く，最終的に LPSI とほぼ同等となった．このことから LPS-BH_4 は優れた成形性と充填性を示し，LPSCl と LPSI の特長を両立する SE であることがわかった．この高成形性と高充填性は，電極内の良好な活物質/SE の固―固界面の形成とイオン伝導度向上をもたらす．当日の発表ではこれらの SE を比較し LPS-BH_4 が優れた電池特性を示す要因について考察する．また検証結果を踏まえた硫化物系 SE を用いた電極の設計指針について議論する．

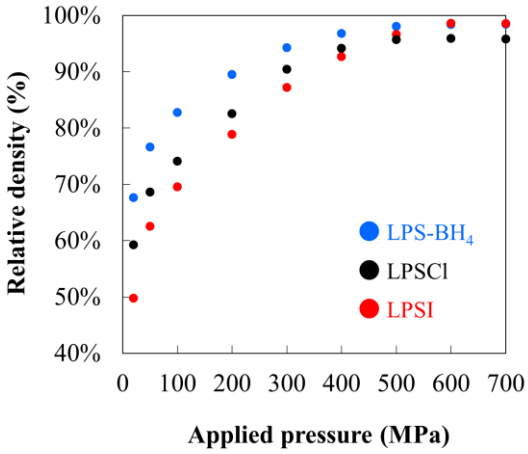


Fig.1. Relationship between applied pressure and relative density in various solid electrolytes

(1) H. Hikima, and R. Matsuda and H. Muto and A. Matsuda *et al.*, *Solid State Ionics* **354**, 115403 (2020).
(2) A. Sakuda and A. Hayashi and M. Tatsumisago, *Scientific reports* **3**, 2261 (2013).
(3) Y. Kato and S. Hori and R. Kanno, *Advanced Energy Materials* **10**, 2002153 (2020).
(4) 第 65 回電池討論会 2F22 川口 (2024).
(5) 第 64 回電池討論会 1A17 川口 (2023).
(6) 第 64 回電池討論会 1A19 作田 (2023).

謝辞
本研究は NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発 (SOLiD-Next, JPNP23005)」 の委託を受けて行われたものであり，関係各位に深甚な謝意を表するものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化物系固体電解質の表面処理が電池特性に及ぼす影響

○浅井 秀紀、磯 瑛司、荻原 航（技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

Effect of Surface Treatment for Sulfide Type Solid Electrolytes for All-Solid-State-Battery Performance

Hidenori Asai, Eishi Iso, and Wataru Ogihara
(Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center)

１．目的

次世代電池の有力な候補として，硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の研究開発が盛んに行われている．しかし，正極において固体電解質と正極活物質の界面で副反応が発生し，電池性能が低下することが知られている[1]．この課題に対し，固体電解質を炭酸ガスに暴露することで劣化を抑制できることが報告されている[2]．そこで本研究では，固体電解質の表面に安定な Li_2CO_3 を形成し，劣化を抑制することを目的として，炭酸ガスを利用した簡便な処理方法を検討した．その結果，固体電解質表面に安定な Li_2CO_3 の被覆層を形成することが可能であることを確認し，その電解質を用いた電池評価を通じて，炭酸ガス処理の有用性を検証した．

２．実験

アルジロダイト型硫化物固体電解質(三井金属鉱業製)のペレットを作製し，そのペレットを炭酸ガス雰囲気下に 6 時間，暴露した．ペレットの表面の変化を確認するために XPS 分析を行った．また，固体電解質の粉末を炭酸ガス雰囲気下で 6 時間暴露し，これを用いて正極活物質である $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ と分散溶媒を混合して塗工乾燥して得た正極シートを作製した．負極活物質である球形化天然黒鉛と，固体電解質，分散溶媒などを混合・塗工乾燥して負極シートを得た．その負極シート上にアルジロダイト型硫化物電解質層を積層して，更にその上に前記の正極シートを積層接合しラミネート電池を作製した．その電池について充放電試験を実施した．

３．結果および考察

Figure 1 に，未処理および炭酸ガスにより処理した固体電解質ペレットの表面を XPS により分析した結果を示す．未処理のものと比較して炭酸ガスに暴露した固体電解質においては C 1s のスペクトルの Li_2CO_3 に帰属される エネルギー 290 eV のピークの強度が増加していた．炭酸ガスにより固体電解質の表面に Li_2CO_3 の被覆層が形成されたものと考えられる．Figure 2 に正極中の固体電解質として未暴露のものおよび炭酸ガスで暴露したものを用いたラミネート電池の 1C サイクル試験の容量維持率を示す．未処理の固体電解質を用いた場合と比較して，炭酸ガスで処理した場合の方が高い容量維持率を示し，劣化が低減されていることが分かった．これは，固体電解質を炭酸ガスで暴露することにより表面に形成した Li_2CO_3 が正極活物質との界面で発生する副反応を抑制したものと考えられる．

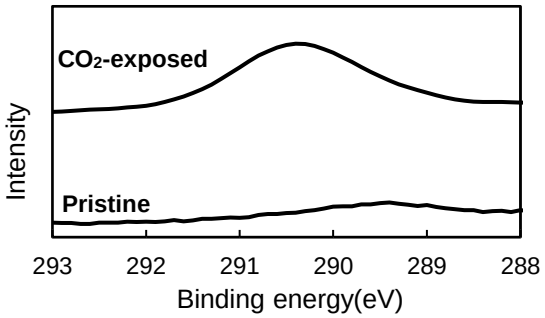


Fig. 1　C1s XPS spectra of sulfide type solid type electrolytes with or without CO_2-exposed treatment

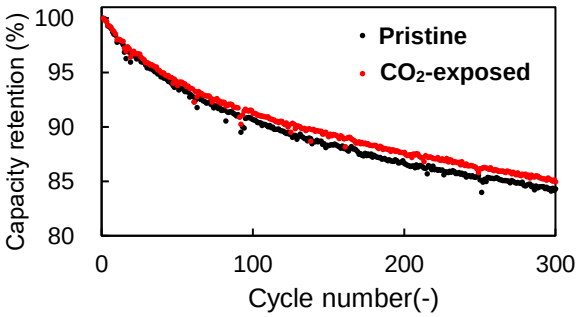


Fig.2　Charge/discharge cycle performance of solid state battery composed of solid electrolyte with or without CO_2-expose.

謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発事業 (SOLiD-Next, JPNP23005)」の委託を受けて行われたものである．関係各位に深く感謝いたします．

(1) 森野ら，第 61 回電池討論会, 1F13, (2020).
(2) Xiao Zhang, *et al.*, *Energy Environ. Sci.* **16**, 1091-1099, (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S8-1(13号館1341)

セッション5（受賞講演）

座長:入山 恭寿(名古屋大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:30

[S8-1_1_15(受賞講演)]

全固体薄膜二次電池の開発とリチウムイオン電池の安全化制御技術に関する研究

〇林 沙織[1] (1. 株式会社村田製作所)

14:30 ~ 15:00

[S8-1_1_16(受賞講演)]

全固体Liイオン電池のオペランド透過電子顕微鏡法の開発

〇野村 優貴[1] (1. 一般財団法人ファインセラミックスセンター)

©公益社団法人電気化学会

全固体薄膜二次電池の開発とリチウムイオン電池の安全化制御技術に関する研究

○林沙織（株式会社村田製作所）

Research on All-Solid-State Thin-Film Battery and Safety Control Technologies for Lithium-Ion Battery

Saori Hayashi (Murata Manufacturing Co., Ltd.)

女性躍進賞の受賞講演としてこれまでの研究成果を 3 つ紹介する。カーボンニュートラルが重視される中、キーデバイスである蓄電池の高安全化技術を軸として、全固体薄膜二次電池の設計、作製、材料探索、構造解析、充放電特性の向上に関する研究を行ってきた。近年では、リチウムイオン電池の充放電制御に研究対象を広げ、先端計測技術を用いた早期異常検知を目指した開発を行っている。

１．非晶質正極材料 $Li_xM_yPO_z$ を用いた全固体薄膜二次電池の開発

全固体電池は従来の電解質が液体の電池と比較し、発火のリスクが低く、安全性が高いため、幅広い分野で実装が期待されている。加熱処理なしで室温動作可能である正極材料を開発し、図 1 のような自由形状薄型電池の作製に成功した [1]。気相法を用いた薄膜電池は良好な活物質/電解質界面が形成できるため、サイクル特性に優れ、急速充放電にも適しているが、薄膜型は取り出せるエネルギーが小さいことが課題であった。そこで、高容量化を目的に、非晶質正極材料 $Li_xM_yPO_z$（M = Ni, Mn, Co, Cu, Ag）を開発した。遷移金属元素に Ni を用いて、5.0 V まで充電し、1C 放電したとき、最も高い放電容量となり、正極活物質として 330 mAh g^{-1} が得られた。



図 1. 全固体薄膜二次電池

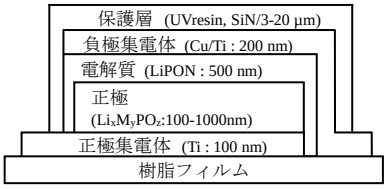


図 2. 薄膜電池の成膜構造

２．全固体薄膜二次電池の保護層によるサイクル特性の改善

作製した全固体薄膜二次電池は、耐久性が課題であった。析出したリチウムが負極となる構造であるため、充放電に伴い体積変化が起こり、サイクル特性に影響を与える。保護層を付けない構造では、満充電電位に至らず電圧降下したが、図 2 のように UV 樹脂をスピンコートで塗布する構造にしたことで充放電が可能になった。さらに、UV 樹脂の上からシリコン窒化膜をスパッタ成膜することで水蒸気バリア性が向上し、サイクル性が向上した。

３．リチウムイオン二次電池における微小内部短絡の電圧挙動

微小な内部短絡が発火の予兆であると捉え、瞬時に発生する微小内部短絡を電圧変化として捉えるシステムを構築した。微小内部短絡を意図的に発生させるため、正極電極表面に Ni 片を埋め込んだセルを作製し、50 ms 間の最大値と最小値を取得する包絡線測定を行った。サンプリングレート 1 MHz という高速測定の結果、Ni 片を埋め込んだセルのみ上下包絡線にスパイクが観察された。解体したセパレータを分析した結果、Ni による溶解析出を確認し、電圧スパイクは微小内部短絡由来であると特定した [3]。この電圧挙動を特徴量として設計し、微小内部短絡を検出するアルゴリズムを開発した [4]。近年、発火事故が増加傾向にあり、電力貯蔵システムや EV をはじめとする組セルや電池パックの充放電制御技術の重要性は一段と高まっているため、高安全化対策として展開できると考えている。

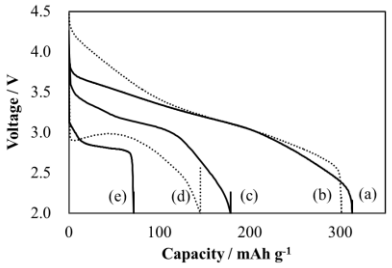


図 3. 非晶質正極 $Li_xM_yPO_z$ 放電曲線 M = (a) Ni (b) Mn (c) Co (d) Cu (e) Ag.

参考文献

1) Y. Sabi, S. Sato, S. Hayashi et al, Journal of Power Sources, 258, 54-60 (2014).
2) S. Hayashi, The 15th International. Meeting on Lithium Batteries, Montreal, Canada, #687 (2010).
3) S. Hayashi, J. Shimura, 第 63 回電池討論会 (2022).
4) 志村重輔, 林沙織, 岡安悟志, 板垣昌幸, 林賢一. k 近傍法を用いたリチウムイオン電池の微小内部短絡検出. データ分析の理論と応用. vol.12, no.1, p.1-15 (2023).

謝辞

開発に関わっていただいた皆様にこの場を借りて深く感謝申し上げます。本研究の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 2020 年度「エネルギー・環境新技術先導研究プログラム」の「高容量バッテリーの異常リスク低減・安全化技術開発」により実施されたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

全固体 Li イオン電池のオペランド透過電子顕微鏡法の開発

○野村優貴[1]（ファインセラミックスセンター[1]）

Development of operando transmission electron microscopy for solid-state Li-ion batteries

Yuki Nomura,[1] (Japan Fine Ceramics Center[1])

１．背景・目的

次世代蓄電池として全固体電池に注目が集まっているが、その性能向上には電池内部の電気化学反応分布を正確に理解することが重要である。このような背景から、電池のオペランド解析手法が精力的に開発されており、特に近年、X 線を用いた解析手法の発展が目覚ましい。X 線を用いたオペランド解析手法は、加圧状態かつ動作中の電池内部の現象を 3 次元的に分析・可視化でき、極めて有望な解析手法であるが、その空間分解能はサブマイクロメートルに制限される。活物質 1 粒子内部の反応分布など、より局所的な現象を解析するためには、ナノスケールの空間分解能を有するオペランド解析手法が不可欠である。そこで我々の研究グループではこれまで、走査透過電子顕微鏡法（STEM）と電子エネルギー損失分光法（EELS）を組み合わせ、ナノスケールの空間分解能を有するオペランド STEM-EELS 法を開発してきた。本手法は、透過電子顕微鏡内で電池を充放電させながら、Li-K 端, 遷移金属 L 端, O-K 端の電子エネルギー損失スペクトルを解析することによって、ナノスケールで Li, 遷移金属, O の分布と電子状態の変化を可視化することができる。

２．研究内容

真に意味のあるオペランド TEM 解析を行うためには、電池を「生きたまま」観察できる環境を整えることが重要である。電池材料は外部刺激によって容易に劣化し、さらに解析に必要な前処理（セル解体や FIB 加工、電極接合、グローブボックス間の搬送など）が電池特性を損なう原因となる。そのため、電池作製から TEM 観察までを大気非暴露で行うだけでなく、前処理が与える影響を最小化し、試料ホルダーの構造や電圧印加方法を最適化する必要があった。まず、これらの検討を行うことにより、ノイズや副反応なく電子顕微鏡内で電池を動作させることに成功した。次に、本手法のコンセプトを検証するため、構造がシンプルな酸化物系の薄膜 Li イオン電池の解析を行った[1,2]。固体電解質に $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$（LATP）を用い、片面に 150 nm の $LiCoO_2$（LCO）正極をパルスレーザー堆積法によって成膜した。この薄膜電池を電子顕微鏡内部で充放電し、LCO 正極膜および LCO/LATP 界面の Li 分布を動的に解析することによって、LCO/LATP 界面のイオン伝導抵抗の起源を解明した[2]。その後、研究対象を広げることを目的とし、硫化物固体電解質を用いたバルク型の全固体電池のオペランド STEM-EELS 解析に着手した。Ni-rich 層状正極（$LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$：NCA）粉末と $70Li_2S$-$30P_2S_5$ ガラスセラミックス粉末を用いて圧粉型の全固体電池を作製し、解析を行った[3,4]。同一視野で充放電深度の異なる NCA 正極粒子内の Li、Ni および O の電子状態およびその分布を可視化し、バルク型の全固体電池を解析できることを実証した。本解析により、バルク型の全固体電池内部の空隙や NCA の Li 拡散性の低さが粒子内部に反応分布を生じさせることが明らかとなった。さらに近年は、負極材料の解析にも着手し、チタン酸リチウム（LTO）内の Li 拡散挙動を可視化することに成功した[5,6]。充電と放電で空間的に非対称が Li 分布が形成されており、Li 挿入時にのみ Li が粒子表面を拡散することが明らかとなった。本手法は、最速で 1 秒の時間分解能で電池内部の Li イオン分布を動的に可視化することができる。これまでは電気化学測定結果から類推するしかなかった電池内部の電気化学反応分布をナノスケールで直接観察することによって、より精度の高い現象の理解と効率的な材料・デバイス開発を可能とする。

３．謝辞

本研究は、2013～2025 年に所属したパナソニック（株）および（一財）ファインセラミックスセンターで実施し、JSPS 科研費（若手）、防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度、花王芸術・科学財団、風戸研究奨励会、村田学術振興財団の助成を受けて実施されました。共著者をはじめ、関係各位に深く感謝申し上げます。

４．参考文献

(1) Y. Nomura, *et al.*, *Nano Lett.* **18**, 5892–5898 (2018).
(2) Y. Nomura, *et al.*, *Nat. Commun.* **11**, 2824 (2020).
(3) Y. Nomura, *et al.*, *ACS Energy Lett.* **5**, 2098–2105 (2020).
(4) Y. Nomura, *et al.*, *ACS Nano* **15**, 19806–19814 (2021).
(5) Y. Nomura, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **11**, 23243–23248 (2023).
(6) Y. Nomura, *et al.*, *submitted.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S8-1(13号館1341)

セッション6（一般講演）

座長:奈須 滉(北海道大)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S8-1_1_17(一般講演)]

活物質粒子性状が全固体電池合剤電極内の充放電反応分布に及ぼす影響の3次元・オペランド可視化解析

〇木村 勇太[1]、田中 舞[1]、石黒 志[1]、中村 崇司[2]、関澤 央輝[3]、新田 清文[3]、宇留賀 朋哉[3]、有吉 欽吾[4]、竹内 友成[5]、奥村 豊旗[5]、唯 美津木[2,6]、内本 喜晴[7]、雨澤 浩史[1] (1. 東北大学、2. 名古屋大学、3. 高輝度光科学研究センター、4. 大阪公立大学、5. 産業技術総合研究所、6. 理化学研究所放射光科学研究センター、7. 京都大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-1_1_18(一般講演)]

拘束圧力を変えた全固体LIB断面のオペランド顕微鏡観察と局所電極構造解析

〇伊藤 有[1]、藤原 良也[1]、杉浦 晃一[1]、葛西 由香[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:30 ~ 15:45

[S8-1_1_19(一般講演)]

硫化物固体電解質を用いた全固体電池のin-situ加圧充放電特性

〇佐々木 勇治[1]、吉村 まな美[1]、堀澤 侑平[1]、川口 俊介[1]、黒葛原 実[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

15:45 ~ 16:00

[S8-1_1_20(一般講演)]

全固体電池のモデル化と精度検証のための拘束荷重実測試験

〇松本 淳志[1]、栁田 英雄[1]、松本 浩友紀[1]、別府 伸哉[1]、井深 重夫[1]、野元 邦治[2]、菅野 了次[2] (1. 株式会社いすゞ中央研究所、2. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

活物質粒子性状が全固体電池合剤電極内の充放電反応分布に及ぼす影響の 3 次元・オペランド可視化解析

○木村 勇太[1]、田中 舞[1]、石黒 志[1]、中村 崇司[2]、関澤 央輝[3]、新田 清文[3]、宇留賀 朋哉[3]、有吉 欽吾[4]、竹内 友成[5]、奥村 豊旗[5]、唯 美津木[2,6]、内本 喜晴[7]、雨澤 浩史[1]
(1. 東北大学、2. 名古屋大学、3. 高輝度光科学研究センター、4. 大阪公立大学、5. 産業技術総合研究所、6. 理化学研究所放射光科学研究センター、7. 京都大学)

Operando 3D Analysis of the Influence of Active Material Particle Characteristics on Reaction Distribution within Composite Solid-State Battery Electrodes

Yuta Kimura,[1] Mai Tanaka,[1] Nozomu Ishiguro,[1] Takashi Nakamura,[2] Oki Sekizawa,[3] Kiyofumi Nitta,[3] Tomoya Uruga,[3] Kingo Ariyoshi,[4] Tomonari Takeuchi,[5] Toyoki Okumura,[5] Mizuki Tada,[2,6] Yoshiharu Uchimoto,[7] and Koji Amezawa[1]
(Tohoku Univ.,[1] Nagoya Univ.,[2] JASRI,[3] Osaka Metropolitan Univ.,[4] AIST,[5] RIKEN SPring-8 Center,[6] Kyoto Univ.[7])

１．目的

全固体電池(SSBs)の合剤電極の内部では、活物質および固体電解質の粒子と空隙が無秩序に分布し、複雑な微細構造及びイオン・電子伝導経路を形成している。そのため、特に高レートでの充放電時には、電極内で局所的にイオンや電子の輸送が滞り、各活物質粒子内、あるいは粒子間において充放電反応が不均一に進行することで、容量・出力が劣化することが指摘されている。したがって、不均一な反応分布が形成される要因を明らかにし、各活物質粒子において反応が均一に進む電極を設計することが、SSB を実用化する上で重要と考えられる。こうした各活物質粒子内および粒子間の充放電反応の不均一性は、各活物質粒子の粒径や形状などの粒子性状の影響を強く受けると推測されるものの、その関係は未だ十分に解明されていない。このような背景のもと、我々のグループでは、コンピュータ断層撮影(CT)法と X 線吸収端近傍構造(XANES)法を組み合わせた三次元化学イメージング技術である CT-XANES 法を活用して、合剤電極内に存在する 10^2~10^3 個の活物質粒子各々の充放電反応を、比較的高い空間分解能(数百 nm)で、三次元・オペランドで観察できる手法を開発してきた[1]。本研究では、CT-XANES 法を用いて、異なる粒径を有する活物質粒子の粒子内・間の反応分布を可視化することで、活物質粒子性状、特に活物質粒径が充放電反応分布に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

２．実験

正極活物質として平均粒径約 10 または 3 μm の $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)八面体形状単結晶一次粒子[2]を、固体電解質として $Li_{2.2}C_{0.8}B_{0.2}O_3$ (LCBO)を用い、これらを重量比 5:5 で混合することで合剤正極を作製した。この合剤正極と、負極に Li 箔、固体電解質に LCBO を用いてモデル SSB[3]を作製した。本モデル SSB を 0.1~0.4C で 100 mAh/g まで充電し、CT-XANES 計測を行った。入射 X 線のエネルギーは、NMC の Ni-*K* 端近傍の 8346.5~8353.0 eV の範囲において、0.2 eV 間隔で変化させた。各入射 X 線のエネルギーで X 線 CT 測定(回転角度: -90～90°、回転角度幅: 0.1°、露光時間:20 ms)を行い、吸収係数の 3 次元再構成像を得た。それらを基に、各空間領域の Ni-*K* 端の XANES スペクトルを得、そのピークトップエネルギーから各空間領域の NMC の Li 量を定量評価した。1 回の CT-XANES 計測に要した時間は約 25 分であった。

３．結果および考察

図 1 (a)に、0.2C 充電後における、モデル SSB 合剤正極の 3 次元 Li 量分布図を示す。観察領域は合剤正極内のおよそ 45 μm 立方の領域であり、ボクセルサイズは約 280 nm であった。図中の赤～青で色付けされた領域は活物質が存在する領域を示しており、赤は Li 量が 0.45 まで充電された領域、青は満放電の領域を表している。無色の領域は、固体電解質または空隙が存在する領域である。観察領域全体の平均 Li 量は約 0.65 であり、充電量 100 mAh/g に相当する Li 量(0.64)と概ね一致していた。このことから、本観察領域の反応状態が、合剤正極内の代表的な反応状態を表していると判断した。図 1(b)に、観察領域内の代表的な粒子の Li 量分布図を示す。いずれの粒子においても、その内部に、充電が比較的進んだ領域とそうでない領域が混在しており、各活物質粒子内で充電が不均一に進行していたことがわかる。また、観察領域内に、粒子の平均的な充電状態が顕著に低い粒子(同図左)、中程度の粒子(同図)、顕著に高い粒子 (図中右)が混在しており、粒子間でも反応が不均一に進行していたことがわかる。発表では、これらの粒子内/粒子間の反応不均一性が、活物質粒径にどのよう依存するか、そしてそれが充電レートによってどのように変化するかを報告し、粒径が充放電反応分布に及ぼす影響について議論する。

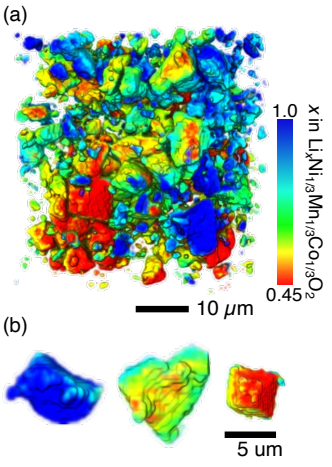


Fig. 1 3D Li content maps of (a) the composite cathode and (b) representative active material particles after 0.2C charge.

(1) M. Tanaka *et al.*, *PRiME 2024*, A04-0422, Honolulu, Hawaii, (2024).
(2) K. Ariyoshi *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **24**, 3771 (2024).
(3) T. Okumura *et al.*, *Solid State Ionics*, **288**, 248 (2016).

謝辞 本研究は、JSPS 科研費(22K052830)、JST さきがけ(JPMJPR23J3)、JST 未来社会創造事業(JPMJMI21G3)、JST GteX(JPMJGX23S2)の支援を受けて実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

拘束圧力を変えた全固体 LIB 断面のオペランド顕微鏡観察と局所電極構造解析

○伊藤 有、杉浦 晃一、葛西 由香、藤原 良也（技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

Operando Microscopic Observation and Local Electrode Structure Analysis of All-Solid-State LIB Cross-Sections under Different Stack Pressures

Yutaka Ito, Koichi Sugiura, Yuka Kasai, Yoshiya Fujiwara
(Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center: LIBTEC)

１．目的

全固体リチウムイオン電池（以下、全固体 LIB）においては、固体電解質と活物質等の界面接触を保持し性能を確保するため、外部から強い拘束圧力を加える必要がある[1)]。実用化に当たっては数 MPa 以下の拘束圧力下でも高い性能を発揮する全固体 LIB の開発が求められている。本研究では、低拘束圧力で性能を発揮する全固体 LIB の開発ツールとして、一定の拘束圧力を加えながら充放電中の電極内部構造をオペランドで観察する技術構築を目的とした。さらに取得した観察画像を用い電極内局所構造変化を解析することで、低拘束圧力下で全固体 LIB の性能が低下するメカニズムを考察した。

２．実験

全固体 LIB に一定の拘束圧力を加えながら充放電が行うことができる自作の装置と、キーエンス製共焦点レーザー顕微鏡 VK-X3000 をアルゴン雰囲気のグローブボックス内に設置し、硫化物系全固体 LIB のオペランド観察システムを構築した。観察対象の全固体 LIB は、LIBTEC にて作製した単層型電池で、正極活物質には Nb 酸化物を被覆した $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523）、固体電解質（SE）にはアルジロダイト型硫化物固体電解質（三井金属鉱業製）、負極活物質には球形化黒鉛を用いた。なお、本電池の電極厚みは正極層が約 60 μm、SE 層が約 20 μm、負極層が約 80 μm である。電極断面の局所構造解析には Digital Image Correlation(DIC)法を用い、解析ソフトは Mercury RT を使用した。

３．結果および考察

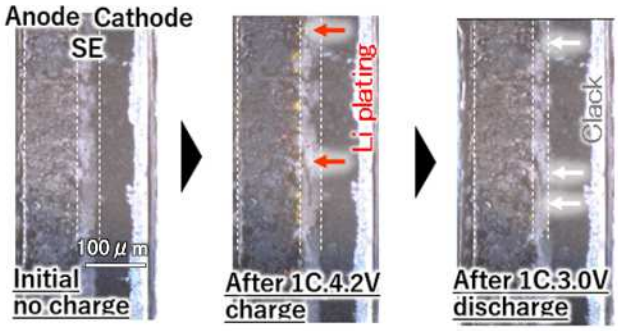


Fig. 1　Operando microscopic observation images of all-solid-state LIB cross-sections under 1MPa

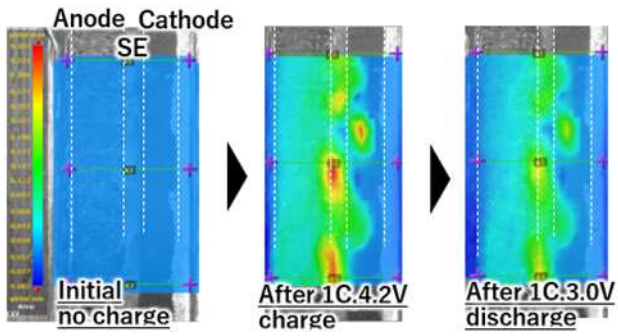


Fig. 2　X-strain distribution of all-solid-state LIB cross-sections under 1MPa from DIC analysis

1MPa、5 MPa、20MPa の拘束圧力下において、3.0-4.2 V の電圧範囲、0.1 C、0.5 C、1.0 C(1.0C=2.85 mA/cm^{2}相当)とレートを変えた充放電試験におけるオペランド観察を行った。Fig.1 に 1MPa 拘束時における光学顕微鏡画像の変化を示す。充電により負極が膨張しグラファイトの色の変化が観察された。また 1.0C の高レート充電時には負極/SE 層界面付近に Li 金属析出が観察された。この Li 金属は放電後には消失するが、消失後にはクラック(ボイド)が残存することが分かった。得られた画像の局所構造解析の結果、1MPa の低拘束圧では SE 層付近に大きなひずみが発生している(Fig.2)のに対し、20MPa の高拘束圧では同部位のひずみが少ないことが分かった。このことから低拘束圧力下では Li 析出と消失により電極内にボイドが残留するのに対し、高拘束圧力下ではボイドが低減されひずみ発生が抑制されるため電池性能が維持されうると考察した。

謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発事業（SOLiD-NEXT, JPNP23005)」の委託を受けて実施された。

(1) J.-M. Doux, wt al., *Adv. Energy Mater.* **10** (2020), 1903253

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化物系固体電解質を用いた全固体電池の *in-situ* 加圧充放電特性

○佐々木勇治，吉村 まな美，堀澤 侑平，川口 俊介，黒葛原 実
(技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

In-situ Charge-Discharge Properties of All-Solid-State Battery with Solid Sulfide Electrolyte under Pressurization

Yuji Sasaki, Manami Yoshimura, Yuhei Horisawa, Shunsuke Kawaguchi, Minoru Kuzuhara (LIBTEC)

１．目的

NEDO 委託「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発(SOLiD-Next)」では，全固体 LIB の耐久性向上，入力特性向上，および低拘束圧化を目指し，その技術的課題についてメカニズム解明とその解決に取り組んでいる[1]．硫化物系固体電解質(SE) は高成形性・高イオン伝導性を示すことから，全固体 LIB への適応が期待され，近年，機械的特性と電気化学特性の両面から，基礎物性評価が進められている．これまで，圧力を変えながら厚みとインピーダンス計測を行う *in-situ* 加圧抵抗測定により，SE 圧粉体を最大荷重 750 MPa で加圧後，減圧する過程において，イオン伝導度が上昇する現象を明らかとした[2]．本研究ではこの現象が高圧力領域における全固体 LIB の充放電特性に与える影響を調べるため, *in-situ* 加圧充放電システムを開発し，代表的な硫化物系 SE を用いた全固体 LIB の評価を行った．

２．実験

評価セルは SE 圧粉体と正極塗工シート，負極塗工シートで構成され, 正極塗工シートは $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$, アルジロダイト型硫化物系固体電解質（SE；三井金属鉱業製），VGCF®，ゴム系バインダー，負極塗工シートは球形化天然黒鉛（三菱ケミカル製），SE，ゴム系バインダーを用いて作製した．サンプルホルダーに各部材を積層し，最大圧力 750MPa まで加圧した後，仕上げ充放電を行った．充放電試験条件は，0.2 C CC-CV 充放電, cut-off 0.1 C, 3.0V-4.35 V で 2 サイクルとした．続いて 0.5 C CC 充放電を 2 サイクル実施した．その後，500 MPa，300 MPa と徐々に減圧し，各圧力で 0.5 C CC 充放電特性を評価した．加圧減圧過程，および充放電前後の電気化学インピーダンス測定を行い，インピーダンス変化を評価した．あわせてセル厚みをモニターし，セル構造変化を調べた．

３．結果および考察

室温における全固体 LIB の加圧下での充放電特性を *in-situ* 加圧充放電測定システムを用いて評価した．最大圧力 750 MPa で 0.2 C CC-CV 仕上げ充放電を行った後，0.5C レートで圧力依存性を評価した. Fig.1 に最大圧力 750 MPa から 500 MPa, 300 MPa に減圧したときの充放電カーブをそれぞれ示す．750 MPa から 300 MPa に減圧するに従い，充放電容量が高くなることが分かる．また，充放電後のインピーダンス評価より，加圧成型後，減圧するに従い低インピーダンス化する傾向が得られており，高容量化の要因と推定される．本評価システムは *in-situ* 加圧抵抗測定と共に，高圧力領域における充放電メカニズム解明の強力な評価ツールであり，当日の発表では充放電特性の詳細，セル構成を変えた実験結果についても紹介する予定である．

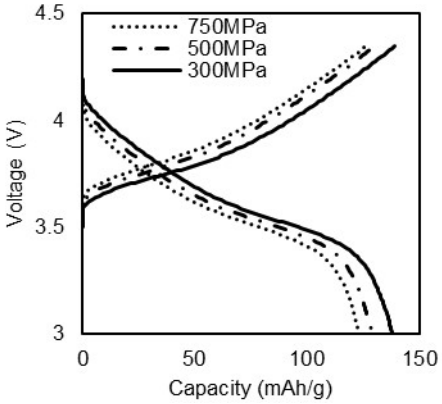


Fig. 1 Charge/discharge curves for all-solid-state battery with argyrodite-type sulfide electrolyte under high pressures.

参考文献
(1) 黒葛原，第 65 回電池討論会予稿集，2A21 (2024)
(2) 吉村，川口，黒葛原，幸，第 65 回電池討論会予稿集，2F05 (2024)

謝辞
本研究は NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発 (SOLiD-Next JPNP23005)」 の委託を受けて行われたものであり，関係各位に深甚な謝意を表するものである．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

全固体電池のモデル化と精度検証のための拘束荷重実測試験

○松本 淳志[1]，柳田 英雄[1]，松本 浩友紀[1]，別府 伸哉[1]，井深 重夫[1]，野元 邦治[2]，菅野 了次[2]
（いすゞ中央研究所[1]，東京科学大学[2]）

Modeling of All Solid-State Battery and its Validation by Means of Measurement of Compressive Force

Atsushi Matsumoto,[1] Hideo Yanagita,[1] Hiroyuki Matsumoto,[1] Shinya Beppu,[1] Shigeo Ibuka,[1] Kuniharu Nomoto,[2] and Ryoji Kanno[2] (Isuzu Advanced Engineering Center,[1] Science Tokyo[2])

１．目的

全固体電池では電極設計要素として固体電解質の粒径や活物質との混合割合などが追加される．設計パラメータの組み合わせは多岐に上るため，試作に代わってシミュレーションによる性能の机上検討が求められる．全固体電池では良好な固体間界面の形成は重要な課題であり，例えば電池拘束力違いによる充放電時の活物質―固体電解質間接触状態変化が議論されている[1]．界面の状態が電極反応および電荷移動に影響するため，接触状態を含めた電極構造の予測と電池性能の予測を連成させた取り組みが報告されている[2]．

本研究では，電極構成材の弾塑性変形を詳細に解析し，その結果構造を用いて電池性能を予測する全固体電池シミュレーション環境を構築した．また，シミュレーションの精度検証のため，全固体電池セルの試作と性能試験を実施した．電池拘束圧と電池性能の関係においてシミュレーションと実験の結果で良好な合致を得られたため，その内容を報告する．

２．実験

圧縮前の初期電極構造モデルは活物質(LCO)と固体電解質(LGPS)を球形仮定し，粒径分布と体積割合を指定して各部材を3D 空間にランダムに配置した．圧縮計算は FEM を用い，材料の変形挙動および界面の接触をモデル化した．電池性能計算は Butler-Volmer 式によって電極反応を計算し，合わせて Li イオンと電子の輸送を 3 次元で解くことで，充電曲線を出力した．この計算では対極を Li とした．

精度検証のための実験では，圧粉セル外周部のボルトにひずみゲージを埋め込み，セルの拘束荷重を実測した．充放電は 0.05C/1C の CC(CV)を 25℃の恒温槽内で行い，セル拘束圧とクーロン効率の関係を取得した．

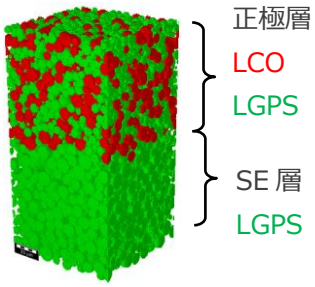


Fig.1 計算ドメイン外観

３．結果および考察

電極圧縮計算においては，500MPa まで圧縮荷重をかけた際の固体電解質内空隙率の変化が概ね実験の傾向を再現することを確認した．ただし計算負荷軽減のため粒子を球形化と大型化したため，圧縮前状態での初期空隙率が乖離している．続いて圧縮成形後の電極形状を用いた電池 CC 充電計算を行った．Butler-Volmer 速度定数と LCO のイオン拡散係数を調整し，異なる C レートにおいて実験の充電曲線に対して精度よく合わせこむことができた．

本モデルを使用し，電池性能の拘束圧依存性を計算した．補正電圧 3.6V 時の充電容量を評価すると，拘束圧が高いほど容量が大きくなる結果が得られた．容量は活物質の接触面積に比例しており，接触面積の増加が電池性能改善に有効であることが示された．実験で取得した拘束圧依存性の結果はシミュレーションで得られた傾向と一致しており，計算の信頼性の高さが確認できた．

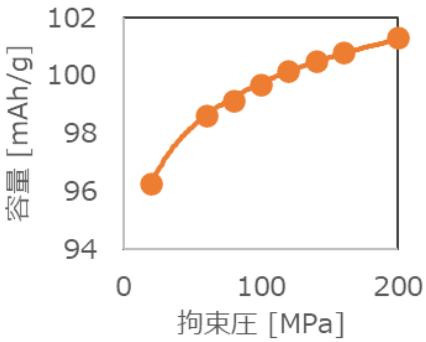


Fig.2 拘束圧依存性（計算）

(1) S. Farzanian, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* ***6***, 9615-9623 (2023). (2) 大谷他，第 65 回電池討論会, 1G17 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S8-1(13号館1341)

セッション7（学生講演・一般講演）

座長:渡邉 健太(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

16:00 ~ 16:15

[S8-1_1_21(一般講演)]

硫化物系全固体電池の自動車走行モードでのサイクル安定性

〇安藤 慧佑[1]、松田 智行[1]、青柳 貴子[1]、生駒 啓[2]、石田 直哉[2]、川本 浩二[2]、今村 大地[1] (1. 一般財団法人日本自動車研究所、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

16:15 ~ 16:30

[S8-1_1_22(一般講演)]

硫化物系全固体電池におけるフェノール樹脂由来ハードカーボンの充放電特性

〇宮原 雄人[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、境田 真志[2]、黒葛原 実[2] (1. 京都大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）)

16:30 ~ 16:45

[S8-1_1_23(学生講演)]

炭素系被覆を行ったハードカーボンの硫化物系全固体電池負極特性

〇丁 婕琳[1]、宮原 雄人[1]、GAO Xinli[1]、近野 義人[1]、石澤 喜代美 [1]、辻本 尚太[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、境田 真志[2]、黒葛原 実[2] (1. 京都大学、2. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）)

16:45 ~ 17:00

[S8-1_1_24(一般講演)]

全固体LIBの負極合材設計と電池性能の関係

〇花岡 輝彦[1]、西村 修志[1]、荻原 航[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

©公益社団法人電気化学会

硫化物系全固体電池の自動車走行モードでのサイクル安定性

○安藤慧佑[1]，松田智行[1]，青柳貴子[1]，生駒　啓[2]，石田直哉[2]，川本浩二[2]，今村大地[1]
（日本自動車研究所[1]，技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター[2]）

Cycle Stability of SOLiD-Next Standard Battery through Driving Patterns

Keisuke Ando,[1] Tomoyuki Matsuda,[1] Takako Aoyagi,[1] Kei Ikoma,[2] Naoya Ishida,[2] Koji Kawamoto,[2] and Daichi Imamura[1]
(Japan Automobile Research Institute,[1] Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center[2])

１．目的

我々は NEDO「先進・革新蓄電池材料評価技術開発(第 2 期) (SOLiD-EV)」において，SOLiD-EV 標準電池は特に高温で容量低下しやすいこと，およびその劣化メカニズムについて報告してきた[1,2]．後継プロジェクト「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発 (SOLiD-Next)」では，耐久性を高めるための要素技術および SOLiD-Next 高耐久型標準電池の開発が進められている[3]．本発表では，SOLiD-Next 高耐久型標準電池を電気自動車に搭載した際の耐久性を調査する目的で，国際標準規格 (IEC 62660-1[4]) によりサイクル試験を行った結果について報告する．

２．実験

SOLiD-Next 高耐久型標準電池 (2 cm 角，約 8 mAh) は，正極活物質は $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (住友金属鉱山製) に $LiNbO_3$ 厚膜コート処理したもの，負極活物質は球形化天然黒鉛 (三菱ケミカル製)，固体電解質は $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ (三井金属鉱業製) を用いて作製された[3]．サイクル試験は，IEC 62660-1 に基づき，充電は C/3 CCCV モード，放電は出力で制御するプログラムパターン (最大出力 (P_{max}) はセルエネルギーの 3 倍とした)，温度は 45°C で実施した．サイクル試験は 28 日間連続で実施し，28 日ごとに低電流容量測定 (C/20 充電, C/20 放電@45°C) および容量測定 (C/3 充電, C/3 放電@25°C) を行った．劣化メカニズムを解析するために，C/20 充電データを用いて dV/dQ 曲線解析[5]を行った．比較として，市販 EV から取り外した液系リチウムイオン電池 (液 LIB) についても同様のサイクル試験を実施した．

３．結果および考察

図 1 に, SOLiD-Next 高耐久型標準電池および液 LIB の容量測定における維持率を示す. IEC 62660-1 ではクライテリアは定められていないが, 試験終了要件として 28 日間のサイクル試験を 6 回繰り返した場合，または容量測定における維持率が 80%を下回った場合などと記されている．今回，28 日間のサイクル試験を 6 回繰り返した時点での SOLiD-Next 高耐久型標準電池の容量維持率は約 87%となり，試験終了要件の 80%を上回った．さらに，EV 用液 LIB と同等以上の耐久性を示し，高い耐久性を実現していることが実証された．dV/dQ 曲線解析の結果，正極および負極の劣化はわずかであり，セル容量低下の主な原因は，これまでに報告されている液 LIB の劣化メカニズム[5]と同様に正極 SOC／負極 SOC のずれ (SOC ずれ) であると推察された. 当日は IEC 62660-1 サイクル試験の他に，よりリアルワールドを模擬した放電パターン (WLTC パターン) によるサイクル試験結果についても報告する．

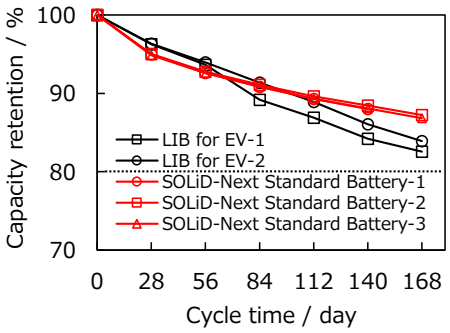


Fig. 1. Capacity retention measured at C/3 current rate at 25°C during IEC 62660-1 cycling test.

(1) K. Ando, T. Matsuda, T. Miwa, M. Kawai, and D. Imamura, *Battery Energy*, 20220052 (2023).
(2) K. Ando, T. Matsuda, T. Miwa, M. Kawai, and D. Imamura, *244th ECS Meeting Abstracts*, MA2023-02 511 (2023).
(3) 川本浩二，*第 65 回電池討論会要旨集*, 2A24 (2024).
(4) IEC 62660-1 Edition 2.0 (2018).
(5) K. Ando, T. Matsuda, and D. Imamura, *J. Power Sources*, **390**, 278 (2018).

謝辞

本研究は NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発 (SOLiD-Next, JPNP23005)」の委託を受けて行われたものであり，関係各位に深く感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫化物系全固体電池におけるフェノール樹脂由来ハードカーボンの充放電特性

○宮原雄人[1]，近野義人[1]，石澤喜代美[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]，境田真志[2]，黒葛原実[2]
（京大院工[1]，技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター（LIBTEC）[2]）

Phenolic Resin Derived Hard Carbon for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries
Yuto Miyahara,[1] Yoshito Chikano,[1] Kiyomi Ishizawa,[1] Kohei Miyazaki,[1] Takeshi Abe,[1] Masashi Sakaida,[2] and Minoru Kuzuhara[2] (Kyoto Univ.,[1] Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center (LIBTEC)[2])

１．目的

近年，次世代の電気自動車（EV）用電源として硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池（ASSLIB）に関する研究が盛んに行われており，負極活物質候補として，黒鉛やシリコン系材料に関する検討が数多く報告されている．一方で，液系 LIB において高い入力特性が実証されているハードカーボン（HC）を ASSLIB に適用した報告は非常に少なかったが，高容量化の可能性[1]や Si との複合体における優位性[2]のほか，全固体ナトリウムイオン電池での報告[3]など，全固体電池においても HC 材料の特性を活かした研究がなされつつある．本研究では，HC 材料特性と ASSLIB 負極特性との相関性に関する基礎的知見について，特に液系と全固体系の相違点に着目した検討を行った．

２．実験

フェノール樹脂にはベルパール® R800（平均粒径 20 μm）および R100（平均粒径 1.5 μm）を使用し，Ar フロー下，種々の温度（600, 900, 1200, 1400 °C）で 6 時間焼成することで HC を得た．以下，試料は『品番_焼成温度』で表す（例：R800_1200）．全固体電池特性評価には 2 極式の圧粉型ハーフセルを用い，作用極には HC とアルジロダイト系固体電解質（三井金属鉱業製）の混合材，対極には Li–In 合金，電解質にはアルジロダイト系固体電解質を使用した．充放電測定は CCCV モードで行い，電圧範囲を−0.615 V から 0.880 V，CC 電流を 30 mA g^{-1}，CV カットオフを 3 mA g^{-1} に設定した．液系 LIB 特性評価にはコインセルを用い，作用極には Cu 箔上に塗工した HC 合剤電極，対極には Li 金属，電解液には 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/EC:DEC (1:1 by vol.) を使用した．充放電測定は CCCV モードで行い，電圧範囲を 0.001 V から 1.500 V，CC 電流を 20 mA g^{-1}，CV カットオフを 2 mA g^{-1} に設定した．

３．結果および考察

N_2 吸脱着測定の結果，いずれの試料もミクロ孔が支配的であり，1200 °C 以上の試料で吸着量の減少が観察された．Fig. 1 に全固体および液系 LIB における R800_900 および R800_1200 の 3rd 充放電結果および初回充放電効率（ICE）を示す．R800_1200 では電解質による差異がほとんどない一方，R800_900 では全固体系において ICE／容量ともに明らかな優位性を示すことが明らかとなった．すなわち，R800_900 では細孔に電解液が含浸してしまい，初回還元時に電解液の過剰分解が進行する一方，固体電解質は含浸しないことで細孔部由来容量を発現することが示唆された．

当日は，焼成温度および粒径が特性に与える影響や，HC 材料の入力特性に関して議論する予定である．

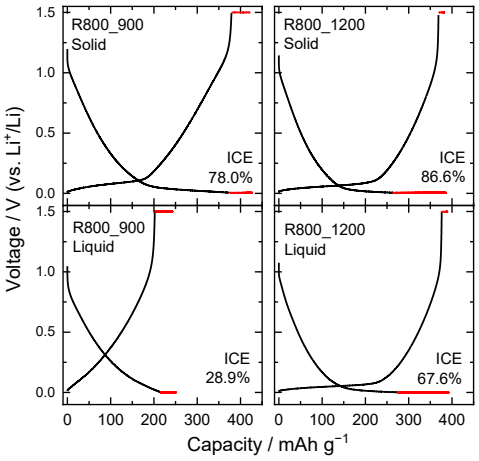


Fig. 1. The 3rd (black) CC and (red) CV charge-discharge curves of hard carbons in different electrolytes. ICE corresponds to the initial coulombic efficiency of the hard carbons.

４．謝辞

本研究は NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発（SOLiD-Next, JPNP23005）」の委託を受けて実施された．また，フェノール樹脂はエア・ウォーター・パフォーマンスケミカル株式会社，アルジロダイト系固体電解質は三井金属鉱業株式会社より供試いただいた．ここに関係各位へ深く謝意を表する．

(1) L. M. Bloi *et al.*, *Carbon* **188**, 325 (2022).
(2) W. Yan *et al.*, *Nat. Energy* **8**, 800 (2023).
(3) K. Niitani *et al.*, *ACS Energy Lett.* **7**, 145 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

炭素系被覆を行ったハードカーボンの硫化物系全固体電池負極特性

○丁婕琳[1]，宮原雄人[1]，GAO Xinli[1]，近野義人[1]，石澤喜代美[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]，境田真志[2]，黒葛原実[2]（京大院工[1]，技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター(LIBTEC)[2]）

Negative Electrode Performance of Carbon-Coated Hard Carbon for Sulfide-Based All-Solid-State Batteries

Jielin Ding,[1] Yuto Miyahara,[1] Xinli Gao,[1] Yoshito Chikano,[1] Kiyomi Ishizawa,[1] Kohei Miyazaki,[1] Takeshi Abe,[1] Masashi Sakaida,[2] and Minoru Kuzuhara[2] (Kyoto Univ.,[1] Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center (LIBTEC)[2])

1．目的

近年，次世代の電気自動車（EV）用電源として硫化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池（ASSLIB）に関する研究が盛んに行われている．当研究室では負極材料としてハードカーボン（HC）に着目しており，本大会「硫化物系全固体電池におけるフェノール樹脂由来ハードカーボンの充放電特性」[1]において，開孔構造を有する HC 材料が全固体系において優位性を有することが明らかとなっている．

一方，電極／電解質界面における電解質の分解抑制および可逆容量のさらなる向上が実用化に向けて必要となる．可逆容量を低下させずに固体電解質の分解を抑制するアプローチとして，細孔構造を残しつつ，HC の反応性および比表面積を下げることが重要であると考えられる．そこで本研究では炭素系被覆による HC の表面改質に着目し，ペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物（PTCDA）を用いた炭素系被覆 HC について硫化物系 ASSLIB 負極特性を評価し，炭素系被覆の効果を明らかにすることを目的とした．

2．実験

HC 原料にはフェノール樹脂を使用し，Ar フロー下，900 °C で 6 時間焼成することで HC を作製した．PTCDA コートには蒸気蒸着法を用いた．得られた HC および PTCDA を管状炉に静置し，Ar 雰囲気の密閉状態において 530, 700, 900 °C で 5 時間熱処理することでコート処理を行った．以下，コート試料は『PTCDA@HC XXX』で表す（XXX: 処理温度）．

全固体特性評価には 2 極式の圧粉型ハーフセルを用い，作用極には HC 材料とアルジロダイト系固体電解質（三井金属鉱業製）からなる混合材，対極には Li–In 合金，電解質にはアルジロダイト系固体電解質を使用した．充放電測定は CCCV モードで行い，電圧範囲を−0.615 V から 0.880 V（1–3 サイクル目），−0.619 V から 0.880 V（4 サイクル目），CC 電流を 30 mA g^{-1}，CV カットオフを 3 mA g^{-1} に設定した．

3．結果および考察

N_2 吸脱着測定の結果，PTCDA コートによって N_2 吸着量が大幅に減少しており，比表面積の低減が示唆された．HC および PTCDA@HC 530 の充放電試験結果を Fig. 1 に示す．いずれの試料も初回クーロン効率が 3 %程度向上していた．また，PTCDA@HC 530 では可逆容量が 100 mAh g^{-1} 程度増大しており，PTCDA コートの優位性が示唆された．PTCDA@HC 700 でも可逆容量の増大が見られた一方，PTCDA@HC 900 では見られなかった．

当日は，PTCDA コートによる容量増加の要因およびコート処理が電極／電解質界面に与える影響について，コート時の処理温度による表面状態の違いを踏まえて議論する予定である．

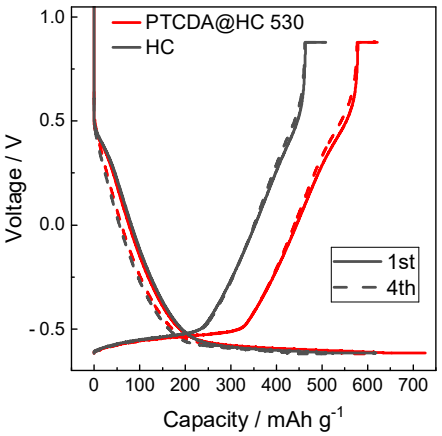


Fig. 1. Charge–discharge curves of (black) HC and (red) PTCDA@HC 530.

4．謝辞

本研究の一部は NEDO「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発（SOLiD-Next, JPNP23005）」の委託を受けて実施された．また，フェノール樹脂はエア・ウォーター・パフォーマンスケミカル株式会社，アルジロダイト系固体電解質は三井金属鉱業株式会社より供試いただいた．ここに関係各位へ深く謝意を表する．

(1) Y. Miyahara *et al.*, *電気化学会第 92 回大会*, S8-1_1_22 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

全固体 LIB の負極合材設計と電池性能の関係

○花岡 輝彦，西村 修志，荻原 航（技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

Effect of Material Design in Anode to All-Solid-State LIB Performance

Teruhiko Hanaoka, Shuushi Nishimura, Wataru Ogihara
(Consortium for Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center)

１．目的

硫化物系全固体 LIB を低拘束圧下で安定的に動作可能にすることは，自動車への搭載等の実用化を見据える上で重要な課題である．全固体 LIB の充放電性能が低拘束圧下で低下する要因として，特に負極活物質に黒鉛を用いたセルでは，充放電時に負極合材内で反応が不均一に進行して Li 析出やクラックが生じ，Li イオン伝導が阻害されることが弊所既報より明らかになっている．[1] 本要因に対して，負極活物質の一つであるハードカーボン(HC)はグラフェンがランダムに積層した非晶質材料であり，粒内や固体電解質(SE)との界面での円滑な Li イオンの移動による負極合材内の反応均一化の観点で黒鉛よりも優れた性能が期待できる．一方で HC は黒鉛に比べて不可逆容量が大きくセルエネルギー密度の観点ではデメリットも併せ持つ材料である．そこで本研究ではセルエネルギー密度の維持と，低拘束圧条件下でのセル性能改善を両立すべく，黒鉛と HC の混合負極合材を設計，試作してフルセルで電気化学特性を評価したので報告する．

２．実験

負極活物質として平均粒径 D_{50} が 16 μm の球形化天然黒鉛と D_{50} が 9 μm の HC，SE として，D_{50} が 0.7 μm のアルジロダイト型硫化物(三井金属鉱業製)の材料から構成される負極と，$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ を活物質とする正極，アルジロダイト型硫化物の SE 層を組み合わせた 2 cm 角ラミネートセルを作製した．負極材料の混合比は，設計上のセルエネルギー密度が 450 Wh/L 以上で，多成分ランダム充填粒子層の空隙率推定モデル [2] において負極合材の空隙率が最小レベルとなる条件として，黒鉛 : HC : SE が 54 : 4 : 42 vol. %の比率で塗工負極(A)を作製した．セル性能評価試験として，拘束圧 20 MPa，5 MPa の各条件下における 1 C 充放電サイクル試験を 25℃雰囲気下で実施した．また負極への HC 混合の効果を検証するために，黒鉛 : SE が 58 : 42 vol. %の比率の塗工負極(B)を作製し，2 cm 角ラミネートセルにて同様の性能評価を実施した．

３．結果および考察

作製した各フルセルにおける充放電サイクル試験結果として，サイクル中の 1 C 放電容量維持率の推移を Fig. 1 に示した．結果として拘束圧が 20 MPa，5 MPa のいずれの条件においても，HC を混合した負極 A セルは，黒鉛のみの負極 B セルよりも容量維持率が高い値で推移しており耐久性に優れることが分かった．特に 5 MPa 拘束下では両セルの容量維持率の差異が大きくなり，300 サイクル後の負極 B セルの容量維持率は 85 %で負極 A セルよりも 20 %高いという結果が得られた．また 5 MPa 拘束下におけるサイクル試験前後の直流抵抗値を比べると，サイクル前後で負極 A セルは抵抗が 1.7 倍に増加したのに対し，負極 B セルは抵抗が 2.1 倍に増加していた．これらの結果より，負極 A セルでは HC 混合によって低拘束圧下においても充放電中の負極合材中の反応が均一状態に近づき，Li 析出やクラックによる抵抗増加が抑えられたため耐久性が向上したと考察した．

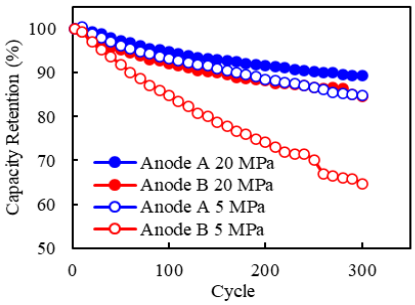


Fig. 1 Comparison of charge and discharge cycling performance for A and B anode cell.

(1) 田中，渡邊，電気化学会第 91 回大会 S8-1_1_25.
(2) M. Suzuki, *J. Soc. Powder Technol.*, **40** (2003) 348-354.

４．謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発事業（SOLiD-Next，JPNP23005)」の委託を受けて行われたものである．関係各位に深く感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S8-1(13号館1341)

セッション8（学生講演・一般講演）

座長:木村 勇太(東北大学)

主催：電池技術委員会

17:00 ~ 17:15

[S8-1_1_25(一般講演)]

全固体LIB用負極における固固界面接合促進に向けた複合化

〇荻原 航[1] (1. 技術研究組合　リチウムイオン電池材料評価研究センター)

17:15 ~ 17:30

[S8-1_1_26(学生講演)]

アノードフリー型硫化物系Li全固体電池のオペランドラマン分光計測による緩衝層の構造変化解析

〇池田 勇人[1]、荒木 萌依[1]、坂部 淳一[2]、浅野 哲也[2]、鈴木 直毅[2]、関 志朗[1] (1. 工学院大学、2. 日本サムスン)

17:30 ~ 17:45

[S8-1_1_27(一般講演)]

シリコンを負極とした全固体電池の充放電における膨張収縮による拘束圧変化と断面観察

〇松田 麗子[1]、引間 和浩[1]、武藤 浩行[1]、松田 厚範[1] (1. 豊橋技術科学大学)

17:45 ~ 18:00

[S8-1_1_28(一般講演)]

低歪み負極活物質Na-Bi合金の全固体ナトリウム電池への展開

〇奈須 滉[1]、小林 弘明[1]、松井 雅樹[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

全固体 LIB 用負極における固固界面接合促進に向けた電解質複合化

〇荻原航 (技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

Different Electrolytes Combination to Improve Interfacial Bonding in Anode of All-Solid-State-Battery

Wataru Ogihara (Consortium of Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center)

１．目的

熱的安定性や高いリチウムイオン輸率といった特徴から硫化物系固体電解質（以下 SE）から構成される全固体 LiB が期待されているが，電解液から構成されるリチウムイオン二次電池とは異なり，活物質/固体電解質間の電荷移動界面の形成が難しく，高レート充放電や低拘束圧下での充放電などに課題がある．これまでに全固体 LIB における電荷移動界面を定量評価する手法が提案されており，その手法を用いて全固体 LIB 用正負極の電荷移動界面（以下，Cdl）が評価された結果，全固体 LIB においては NCM 正極と比較して黒鉛負極の Cdl が非常に小さく，充放電反応が負極律速となっていると明らかとなった [1,2]．その原因としては黒鉛と固体電解質の間に微細な空隙が存在すると推定され，柔らかい SE の活用や，電極材の混合方法，高圧での圧密充填工法が検討，報告されている．本研究においては Cdl が低い原因の特定と電池特性改善を目的に，SE の他，有機電解質を複合化させた結果を報告する．

２．実験

負極の Cdl が小さい要因として内部の空隙にあると仮定し，全固体 LIB セルに有機電解質を導入し空隙充填することで Cdl 変化を確認した． $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ の表面に $LiNbO_3$ を被覆した正極活物質とアルジロダイト型硫化物固体電解質（三井金属鉱業製、以下 SE），バインダー等を組み合わせた正極，球形化天然黒鉛と SE，バインダー等を組み合わせた負極，SE とバインダー等を組み合わせた SE 層を電池構成部材とした．これら全固体 LIB 用正負極を SE 層と温間等方圧プレスで圧着し，同種の電極同士を組合せた対称セルとし，有機電解質導入前後での Cdl の変化を確認した．導入する電解質としては，硫化物系固体電解質に対する化学的安定性の他，充電時における黒鉛負極での還元耐性や NCM 正極における酸化耐性を考慮し，bisfluorosulfonylimide アニオンとイミダゾリウムカチオンの組み合わせから構成される室温で液体のイオン液体を用いた [3]．Cdl 測定は既報にしたがい，交流インピーダンス測定結果から静電容量 Cdl として抽出し，活物質/SE 界面の接触状態の指標とした [1,2]．

３．結果および考察

正負極それぞれの対称セルについてイオン液体導入による Cdl の温度依存性への影響を Fig.1 に示した．Cdl がもともと大きかった正極対称セルは，イオン液体を導入しても Cdl に変化がなかった一方，Cdl が小さかった負極対称セルは，イオン液体の導入で Cdl が大きく増加した．この結果から全固体電池用負極内には空隙が残っており，イオン液体の導入により空隙がイオン伝導体であるイオン液体で充填され結果，正極相当の高い Cdl となったと確認できた．負極対称セルにおけるイオン液体導入による Cdl 増加を反映して，正負極を組み合わせたフルセルにおいても，イオン液体導入により Cdl が向上することが確認できた．また，イオン液体導入後の負極について断面加工して SEM/EDX 観察した結果，負極内部の空隙やバインダー部分にイオン液体が含浸されていることが確認できた．当日は，上記 Cdl 評価結果の他，フルセルへのイオン液体導入やその場重合による複合固体電解質化することでの電池特性への影響について評価した結果も併せて報告する．

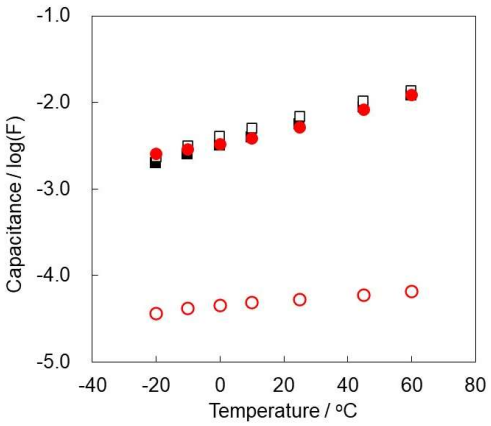


Fig. 1 Temperature dependence of Cdl for Symmetry cell based on ASSB electrode with or without ionic liquid. ○: Anode, ●: Anode with ionic liquid, □:Cathode, ■:Cathode with ionic liquid

(1) 川口他、第 64 回電池討論会 1A17 (2023)
(2) H. Iden and A. Ohma *et al.*, *J. Electroanalytical Chem.* 693 34 (2013)
(3) T. Takahashi and M. Ishikawa *et al.*, *Electrochemistry* 89 455 (2021)

謝辞:本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発事業 (JPNP23005)」の委託を受けて実施された．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アノードフリー型硫化物系 Li 全固体電池のオペランドラマン分光計測による緩衝層の構造変化解析

○池田 勇人,[1] 荒木 萌依,[1] 坂部 淳一,[2] 浅野 哲也,[2] 鈴木 直毅,[2] 関 志朗 [1]
（工学院大 [1]， 日本サムスン [2]）

Operando Raman Observation of Structural Changes of Buffer Layers in the Ag-C Nanocomposite Layer for Anode-Free Sulfide-Based All-Solid-State Li Batteries

Hayato Ikeda,[1] Moe Araki, [1] Junichi Sakabe,[2] Tetsuya Asano,[2] Naoki Suzuki,[2] and Shiro Seki[1]
(Kogakuin Univ.,[1] Samsung Japan.[2])

1．目的

緩衝層として Ag/C 複合層を導入したアノードフリー型硫化物系 Li 全固体電池(AF-ASSBs)は、高エネルギー密度かつ安定したクーロン効率から、次世代型蓄電池の一形態として注目されている。AF-ASSBs は充電時に Li が集電体上に析出することで、その場で負極層を形成するが、Li 析出・溶解反応及び緩衝層内の Ag 拡散機構は不明である。本研究では充放電しながら断面方向から目的箇所のラマン分光を計測するオペランド計測実験により、緩衝層の反応機構を検討することを目的とした。

2．実験

正極活物質には $LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ を使用し、ゾルゲル法を用いて NCM 粒子の表面に Li_2O-ZrO_2薄膜をコーティングし正極粉末とした。固体電解質(SE)として、アルジロダイト型のリチウムリン硫化塩化物(Li_6PS_5Cl)を使用した。導電助剤にはカーボンナノファイバー、バインダーにはポリテトラフルオロエチレン(PTFE) を使用した。さらに、正極粉末、SE 粉末、導電助剤、バインダーを重量比 85:15:3:1.5 で混合した。混合物をシート状に成型し、1.7 cm の正方形に切り、厚さ 18 μm の Al 箔に圧着し複合正極を形成した。Ag / C 複合層はカーボンブラック (CB)と Ag を重量比 3:1 で混合し、バインダーにはポリフッ化ビニリデン(PVdF)を使用し、溶媒には *N*-メチルピロリドン(NMP)を使用してスラリーを作製した。

電池はグローブボックス中 Ar 雰囲気下で切断し、定圧治具にて電池を加圧、分光測定可能な観察窓を有するセルに封入した。0.05 mA/cm^2(*C*/118)の定電流充放電下において、電圧範囲を 2.5 V から 4.25 V として定格容量の 1 %(1.2 時間) 間隔でラマン分光計測を行うことで、オペランドラマン分光計測を行った。測定では励起波長 532.0 nm、レーザー強度 3.7 mW、34 μm のピンホールスリット、900 および 2400 mm^{-1}のグレーティングで計 5 点測定した。加えて、露光時間は 60 s、積算回数 4 回とした。

3．結果および考察

オペランドラマン分光計測から得られた緩衝層のラマンスペクトル(Fig. 1(a))から、G バンドピーク位置および結晶の欠陥や不規則構造に由来する D バンド、炭素材料の平面構造に由来する G バンドの比(*R* 値)に変化が観察された。また、緩衝層中央に対する相対的なラマン測定位置と *R* 値、G バンドピーク位置には相関性が見られた(Fig. 1(b), (c))。そのため、緩衝層は充放電に伴い構造変化し、構造状態は位置に対する依存性があることが示唆された。

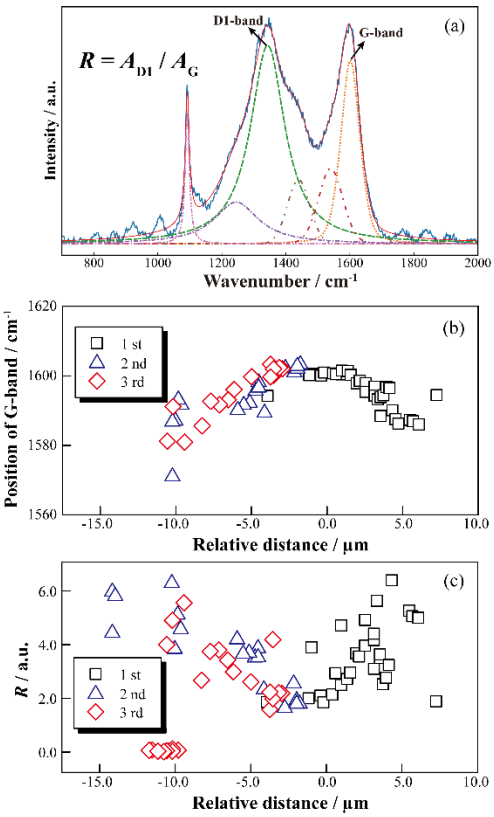


Fig. 1. *Operando* Raman spectra for the AF‐ASSB cross‐section of the buffer layer (a), relationship between relative distance of reaction interface and G band peak position (b), and *R* value (c).

以上の結果と、別個に測定した Li-Ag 合金のラマンスペクトルとの比較により、1087, 1854, 3648 cm^{-1} 付近のピークは合金由来である可能性が示唆された。このピークは充放電に伴い発生、消失しており、緩衝層における相対的な測定点の位置との相関性が認められた。そのため、緩衝層内の Li-Ag の状態にも分布が存在することが予想された。当日は、緩衝層の合金相の状態に関しても併せて報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

シリコンを負極とした全固体電池の充放電における膨張収縮による拘束圧変化と断面観察

○松田麗子、引間和浩、武藤浩行、松田厚範（豊橋技科大）

Confining Pressure Change along Expansion and Contraction during Charge-Discharge of All-Solid-State Batteries using a Silicon Anode and the Cross-Section Observation

Reiko Matsuda, Kazuhiro Hikima, Hiroyuki Muto, and Atsunori Matsuda, (Toyohashi Univ. Technol.)

１．目的

全固体リチウム電池は、広い温度領域で使用できることや発火や液漏れがないことから次世代電池として盛んに研究されており、EV などの普及から全固体電池の軽量化、大容量化が求められている。シリコンは負極活物質として大きな容量を持つことから電池のエネルギー密度を高くすることができるため注目される一方で、充放電に伴う体積変化が大きいという問題点がある。そのため充放電によるシリコンの膨張収縮の挙動を把握し、体積の変化をコントロールすることは重要である。本研究ではシリコンを負極とした全固体電池を作製し、ロードセルを用いて充放電中の体積変化に伴う圧力変化を調べた。また、充放電時の拘束圧力が低い場合の圧力変化を調べ、断面観察により拘束圧の違いによる状態の変化を比較した。

２．実験

シリコンを負極とした全固体リチウム電池を構築した。負極にはシリコン塗布膜を用いた。粒径約 1 ㎛ のシリコン粒子にポリベンゾイミダゾール（PBI）溶液（佐藤ライト工業）をシリコンと PBI の重量比が 9:1 となるように添加して混錬した。これをステンレス箔上に塗布し 120℃で 15 時間熱処理し、9 mmΦ に打ち抜いた。セパレータ用固体電解質(SE)には室温導電率が約 2.3 $mScm^{-1}$ のアルジロダイトを用いた。対極には 1% $LiNbO_3$ をコートした $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$ (NMC)を、混合比率 NMC: SE:ｱｾﾁﾚﾝﾌﾞﾗｯｸ(AB)=70:30:3 の複合体にして用いた。10 mmΦ のジルコニアセルに Si 塗布膜、SE、正極複合体を投入し 500 MPa で成形した。拘束圧の測定は、セルロッドと締め付け治具の間に小型ロードセル（共和：LMC-A-10KN）を挟み 10 Nm で 3 か所締め付け、充放電しながら拘束圧の変化を記録した。また締め付け圧力を変えて測定を行った。セルペレットの断面観察には、取り出したペレットを非暴露でクロスセクションポリッシャー（JEOL, CP）にて断面を研磨し、そのまま走査型電子顕微鏡(SEM) (JEOL, JSM-IT800)に導入して観察した。

３．結果および考察

PBI を結着材として作製した活物質量 1.73 $mgcm^{-2}$ のシリコン塗布膜を用い、対極が NMC 複合体の全固体電池を作製した。0.05 C で充電、0.1 C で 60%放電の後、0.5 C にて充放電を繰り返したところ、容量が低下することなく良好に作動した。Fig.1a,1b に活物質量 0.79 $mgcm^{-2}$ のシリコン塗布膜を用いて作製した全固体電池の充放電に伴う拘束圧の変化を示す。1a は 7 Nm、1b は 2 Nm のトルクで拘束した。a, b 共に充電に伴って圧力が上昇し、放電時には圧力が低下した。正極/負極の実効容量比 0.77 で容量制限なく充放電した結果、7 Nm 拘束圧の場合(a)、充放電を繰り返すとやや容量低下が見られ、これに伴って拘束圧変化量は減少し、拘束圧の値も緩やかに低下した。一方、2 Nm 拘束圧の場合(b)、充放電容量は顕著に減少し、拘束圧の変化量も小さくなった。また、拘束圧の値は開始時より徐々に高くなった。これは充電による体積膨張が放電で徐々に回復できなくなったことを示しており、放電後もリチウムがシリコン内に残存していると推察される。放電後のペレットを取り出し、断面を観察したところ、シリコン層に SE 界面に対して縦割れが見られた[1]。低拘束圧の場合、割れが大きくブロック状に分かれたシリコン層の周囲に酸化物の堆積が観察された。これが Li^+の挿入脱離を阻害して容量低下を招いていると考えられる。

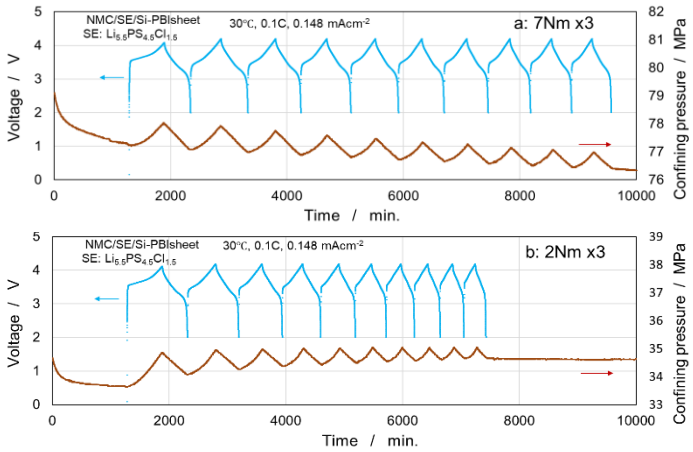


Fig.1 Charge-discharge curves and the changes in confining pressure of a full cell fabricated as follows. 70NMC･30SE･3AB hand-mix 10mg|SE 50mg| Si-PBI3/SUS 4.2-2.0 V, 0.1 C at 30℃, SE=$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$, confining pressure a: 7 Nm and b: 2 Nm.

(1) M. Yamamoto, Y. Terauchi, A. Sakuda, M. Takahashi, *J. Power Sources* **402**, 506-512 (2018).

謝辞：本研究の一部は科研費(23K26378)によって行われた。断面 SEM 観察に協力頂いた日本電子（株）関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低歪み負極活物質 Na-Bi 合金の全固体ナトリウム電池への展開

○奈須 滉、小林 弘明、松井 雅樹
(北海道大学大学院　理学研究院)

Application of Na-Bi alloy active materials with low volumetric change for all-solid-state sodium batteries

Akira Nasu, Hiroaki Kobayashi, , Masaki Matsui

1．緒言

全固体ナトリウム二次電池は、高い安全性と資源的な優位性から次世代電池として期待されている。その開発においては、硫化物系の Na_3PS_4 や Na_3SbS_4 などの組成で非常に高い伝導度を示すことで注目されており、重点的に研究が進められている。一方で、これらの電解質は電気化学的な安定性は低く、特に負極活物質との界面で、電子伝導性の界面反応相を形成することから、顕著なレート特性とサイクル特性の劣化を引き起こす[1, 2]。近年、B や Si, Al などを中心元素とする固体電解質で Na 金属や Hard carbon などの負極活物質に対し、安定な界面形成と全固体セルの可逆作動が可能となることが報告されている[2, 3]。つまり負極活物質―固体電解質間のヘテロ界面で起きる電気化学的なボトルネックは緩和されたと言える。

本研究では、当ヘテロ界面における次なる課題として、充放電による構造変化が引き起こすケモメカニカルな劣化に着目し、その抑制が可能となる構造変化の小さい負極活物質の探索を検討した。候補材料としては、Bi 合金に着目しており、本活物質は、図 1 に示すように、Na の挿入脱離によって、2 段階の二相反応で進行し、それぞれ NaBi および Na_3Bi を形成する。それぞれの相転移での体積変化は大きいものの、NaBi からの Na 脱離ではトポケミカルな変化が報告されている[4]。本検討では、NaBi を初期構造に全固体電池における Na の脱離・挿入挙動を評価した。

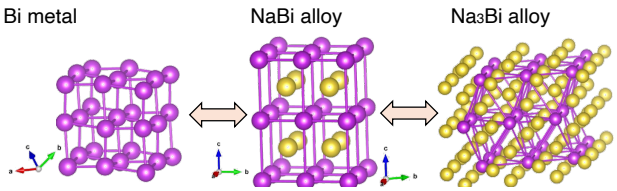


Figure 1　Bi 合金の結晶構造変化.

2．実験

化学量論比の Na 金属 (Sigma Aldrich, 99.9%) と Bi 粉末 (Strem Chemical, 99.99%) の混合体 0.9 g に対し、Acetylene black(AB)を 0.1 g 加え、ステンレススチール製のポットで 310 rpm で 10 時間、遊星型ボールミル装置にて処理することで NaBi 合金を得た。

電気化学測定は、$Na_{15}Sn_4$+AB または、Na 金属を対極として、還元耐性を示す $Na_4SiS_{3.5}O_{0.5}$ ガラスを固体電解質として、全固体セルを構築した。作用極は得られた NaBi＋AB 複合体に対し、重量比で 30 : 70 となるように固体電解質を加え作製した。構築したセルは、拘束圧を印加しない状態で、60ºC の恒温槽に設置し、0.05 C の電流密度、0.5 V- 0.9 V の電圧範囲で充電(Na 脱離方向)反応から作動させた。

3．結果および考察

メカニカルアロイイング処理によって得られた試料は、それぞれ NaBi に帰属可能なパターンが観測された。図 2 には、NaBi を作用極として利用した際の全固体セルの充放電挙動を示す。初期の充電では、20 mAh g^{-1} の不可逆容量を観測した。これは、初期の Na 含有量が十分でないことが原因と考えられる。一方で、2 サイクル目以降では、拘束圧を印加していない状態にも関わらず、90 mAh g^{-1} の可逆容量を示した。活物質あたり 0.8 電子分の反応が生じており、均一なプラトーが見られることから、NaBi からの Na_xBi 間での二相反応が生じていると考えられる。また、5 サイクル以降も曲線の形状は一致しており、高い可逆性を示すことがわかる。充電、放電電位間で生じる電位差は 0.06 V であり、対極として利用した場合も正極電位への影響は比較的抑制されると考えられる。上記から、NaBi 合金における反応では、ケモメカニカルな劣化が抑制されていることが示唆される。

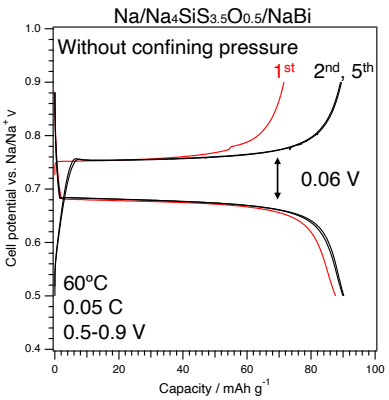


Figure 2　NaBi の充放電曲線.

[1] S. Wenzel *et. al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2016). [2] A. Nasu, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2022). [3] W. Yoshida, *et. al.*, *Electrochemistry* (2023). [4] D. Su *et al.*, *Nano Energy*, (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S8-2(13号館1331)

セッション1（一般講演・学生講演）

座長:小沢 文智(成蹊大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-2_1_01(学生講演)]

窒素含有前駆体由来の多孔性炭素/硫黄複合正極の異なる硫黄含有量における電気化学特性

〇新家 弘盛[1]、出口 三奈子[1]、松井 由紀子[1]、日名子 英範[2]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. 旭化成株式会社)

9:15 ~ 9:30

[S8-2_1_02(一般講演)]

硫黄充填量が異なる活性炭－硫黄複合正極のフッ素置換電解液中における電気化学挙動

〇内田 悟史[1]、松井 由紀子[2]、石川 正司[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 関西大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-2_1_03(学生講演)]

硫黄二次電池用フッ素置換電解液への添加剤によるリチウム負極特性の向上

〇西川 知希[1]、松井 由紀子[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-2_1_04(学生講演)]

ミクロ多孔性ケミカルLiドープ硫黄正極と黒鉛負極による高安全Li硫黄電池の寿命向上電解液の開発

〇竹田 利輝[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

©公益社団法人電気化学会

窒素含有前駆体由来の多孔性炭素/硫黄複合正極の異なる硫黄含有量における電気化学特性

○新家弘盛[1]，出口三奈子[1]，松井由紀子[1]，日名子英範[2]，石川正司[1]（関西大[1]，旭化成[2]）

Electrochemical properties of porous carbon composite cathodes derived from N-containing precursor at different sulfur contents

Kosei Shinke,[1] Minako Deguchi,[1] Yukiko Matsui,[1] Hidenori Hinago,[2] Masashi Ishikawa[1]
(Kansai Univ.,[1] Asahi Kasei Corp.[2])

１．目的

リチウム硫黄電池 (LSB) は，硫黄が 1672 mAh g^{-1} という非常に高い理論容量を有し，資源的に豊富な材料であるため，次世代二次電池として注目されている．しかしながら，硫黄は充放電時に生成する反応中間体 Li_2S_x (x = 4 – 8) が電解液中に溶出するため，LSB の容量低下を引き起こす．この問題に対し，当研究室では窒素含有前駆体としてアズルミン酸 (AZA) を用い，賦活時に窒素を選択的に脱離させることで，ミクロ–メソ多孔性炭素 (細孔径 <4 nm) を合成した．これを LSB に適用したところ，硫黄含有量 70 wt.% を達成しながらも，可逆的な充放電が可能であることを報告した[1]．しかし，AZA は市場に流通がなく入手が困難であるため，新たな窒素含有前駆体としてジアミノマレオニトリル (DAMN) に着目した．炭化・賦活処理の焼成温度を制御することにより，AZA 炭化物と同等の多孔性炭素の合成に成功した[2]．一方で，この LSB は硫黄の理論容量と比較し低い放電容量となった．そこで本研究では，多孔性炭素に担持させる最適な硫黄含有量を調査し，高い放電容量を発現しながらもサイクル安定性が得られる LSB の開発を目的とした．

２．実験

前駆体として DAMN，賦活剤として K_2CO_3 を用い，管状炉にて炭化 900°C，賦活 800°C で 1 時間焼成することにより，ミクロ–メソ多孔性炭素を合成した．その後、窒素吸脱着法により細孔径分布を測定し、理論硫黄含有量を算出した。これをもとに多孔性炭素と硫黄を混合し，大気中で熱処理により硫黄含有量 70 wt.% の複合体を得た．また，混合割合を変化させ 55，60，65 wt.% の異なる硫黄含有量の複合体を得た．これらの複合体を活物質とし，carbon nanotube (CNT)，carboxymethyl cellulose (CMC)，styrene butadiene rubber (SBR) を 93 : 0.7 : 2.8 : 3.5 の重量比でスラリーを調製し，Al 集電体に塗工することで正極を作製した．作用極に上記電極，対極に Li 金属，電解液に 1 mol dm^{-3} lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) / fluoroethylene carbonate (FEC) : 1,1,2,2–tetrafluoroethyl–2,2,3,3–tetrafluoropropyl ether (D2) = 1 : 1 (by vol.) を用い、二極式セルを構築した。電流密度 167.2 mA g^{-1}，電圧範囲 1.0 – 3.0 V，25°C の環境下で定電流充放電試験を行った．

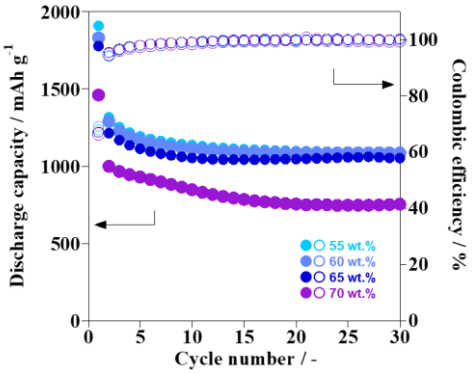


Fig. 1. Discharge capacity and coulombic efficiency of LSB cells with different sulfur contents of 55, 60, 65, and 70 wt.%.

３．結果および考察

異なる硫黄含有量における多孔性炭素/硫黄複合正極を適用した LSB の定電流充放電試験の結果を Fig. 1 に示す．硫黄含有量 70 wt.% では，2 サイクル目において 997 mAh g^{-1} と最も低い放電容量となった．一方で，55，60，65 wt.% では 2 サイクル目において 1315，1286，1212 mAh g^{-1} の放電容量となった．硫黄含有量が少ないほど放電容量の増大が確認され，これは細孔内への電解液の侵入により硫黄と電解液の接触面積が増大し，硫黄の利用率が向上したためであると考えられる．また，2 サイクル目に対する 30 サイクル後の放電容量より，硫黄含有量 65 wt.% が容量維持率 86.6 % と最も高い値となった．以上の結果より，高い放電容量を発現しながらもサイクル安定性が得られる LSB の開発には硫黄含有量の最適化が必要であると考えられる．当日は，その他の電気化学測定や電極表面生成物の分析結果についても報告する．本研究は科学技術振興機構 (JST) による革新的 GX 技術創出事業 [JPMJGX23S0] の成果であり、謝意を表する．

(1) T. Tonoya et al., *Electrochem. Commun.*, **140**, 107333 (2022).
(2) 新家他，第 65 回電池討論会要旨集，3H22 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫黄充填量が異なる活性炭－硫黄複合正極のフッ素置換電解液中における電気化学挙動

○内田悟史[1]，松井由紀子[2]，石川正司[2]（産総研[1]，関西大[2]）

Electrochemical behavior of activated carbon-sulfur composite cathode with different sulfur loading in fluorinated electrolyte

Satoshi UCHIDA,[1] Yukiko MATSUI,[2] and Masashi ISHIKAWA[2] (AIST,[1] Kansai Univ.[2])

1．目的

液系リチウム硫黄（LiS）電池の開発において、硫黄正極の反応中間体である Li_2S_x（$x = 6 – 8$）の不溶化が最も大きな課題であり、その解決策としてフッ素置換電解液の還元分解による皮膜形成[1]と活性炭細孔への硫黄の充填[2]を組み合わせることが非常に有効である。また、高エネルギー密度かつ長寿命な LiS 電池を実現するためには、硫黄の利用率を高めつつ Li_2S_x の溶出を効果的に抑制できる活性炭－硫黄複合材料（AC-S）が必要となる。本研究では、Li_2S_x 不溶型 LiS 電池用の最適な AC-S の設計指針を立てることを目的とし、硫黄充填量の異なる AC-S の物性やフッ素置換電解液中における電気化学特性を評価した。

2．実験

硫黄充填量が 70 または 53 wt.%の AC-S70 or -S53 を調製した。AC-S : PAA : AB = 92 : 4 : 4 by wt.の水系スラリーをアルミ箔に塗工し、乾燥・プレス後に 2 × 2 cm の旗型に打ち抜いたものを作用極（WE）とした。AC-S70 または AC-S53 電極の硫黄目付量は、それぞれ 3.1 または 2.7 mg cm^{-2} であった。作製した WE をカッターで切断し、その断面を SEM で観察した。1 mol dm^{-3} LiTFSA in FEC : D2 = 1:1 by vol.を電解液、Li 箔を対極（CE）とし、旗型 WE を用いたラミネートハーフセルを構築し、200 mA $g_{(S)}^{-1}$ の定電流放充電試験を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 は AC-S70（左）または AC-S53（右）電極の断面の SEM 像である。AC-S70 電極は AC-S53 電極と比較して、プレスによって粒子が変形して密に詰まっている様子が見て取れる。一方で、AC-S53 電極では粒子の変形がほとんど見られず、プレス後も合剤層は 50%以上の空隙率を有している。Fig. 2 は AC-S70 および AC-S53 電極を用いたハーフセルの初回の放充電曲線である。少量の Li_2S_x の溶解を伴う液相での SEI 形成反応と考えられる 2.2 V 付近のショルダーが、硫黄充填量の減少によって明らかに増加しており、さらに初回の全放電容量も AC-S53 電極のほうが大きい。一方で充電容量は両電極で同等であり、硫黄の利用率が硫黄充填量に依存していない可能性が示唆された。硫黄充填量を減少させると電極の高密度化が困難となる一方で、硫黄の利用率がほとんど変化しないことから、高エネルギー密度な LiS 電池の実現には（Li_2S_x を抑制できる範囲で）硫黄充填量の多い AC-S が望ましいと考えられる。発表では EIS の結果も含め、硫黄の充填形態についても議論する。

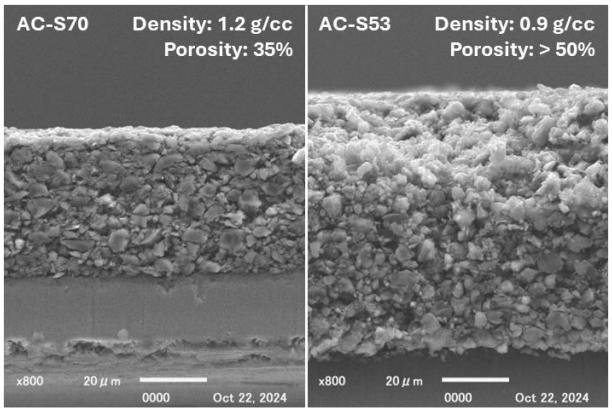


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of AC-S70 (left) and AC-S53 (right) electrode.

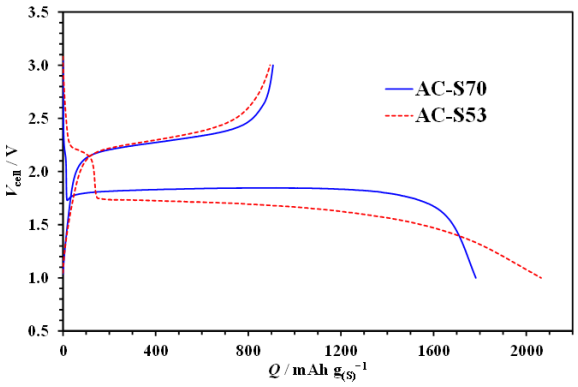


Fig. 2. First discharge-charge curves of AC-S70 and AC-S53 electrode half-cells containing fluorinated electrolyte.

1) Y. Torii et al., *J. Phys. Chem. C*, 127 (2023) 15069.
2) L. Yoshida et al., *ACS Appl. Mater. Int.*, 15 (2023) 37467.

謝辞
本研究の一部は革新的 GX 技術創出事業（GteX）の支援を受けて実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫黄二次電池用フッ素置換電解液への添加剤によるリチウム負極特性の向上

○西川知希[1]，松井由紀子[1]，出口三奈子[1]，石川正司[1]（関西大学[1]）

Improvement of Lithium Metal Anode Properties by Additives to Fluorine-Substituted Electrolyte for Lithium-Sulfur Batteries

Kazuki Nishikawa,[1] Yukiko Matsui,[1] Minako Deguchi,[1] and Masashi Ishikawa (Kansai Univ.[1])

１．目的

リチウム硫黄 (Li–S) 電池は，正負極の高い理論容量 (硫黄正極 : 1672 mAh g^{-1}，Li 金属負極 : 3860 mAh g^{-1}) と，Li 金属負極の最も低い酸化還元電位 (−3.045 V vs. SHE) により，高エネルギー密度の次世代二次電池として注目されている．しかし，Li-S 電池の問題点の一つに，反応中間体である多硫化リチウムが正極内から電解液へ溶出することが挙げられる．そこで現在，この溶出を抑制可能な電解液として，フッ素置換電解液 1 M lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) / fluoroethylene carbonate (FEC) : 1,1,2,2,–tetrafluoroethyl–2,2,3,3,–tetrafluoropropyl ether (D2) = 1 : 1 (by vol.) が報告されている[1]．その一方で，この電解液は Li 金属負極との適合性が不十分であるため，サイクルを通じた容量低下の問題がある．そこで本研究では，4–chloromethyl–5–methyl–1,3–dioxol–2–one (4CM5M, 図 1) を Li 金属負極用添加剤として適用し，Li 対称充放電試験による Li 金属負極への適合性と，SEM による充放電後の Li 金属負極上の析出形態を調査した．

２．実験

対極・作用極に直径 13 mm の Li 箔，セパレータにポリオレフィン微多孔膜，電解液にブランクとして 1 M LiTFSI / FEC : D2 = 1 : 1 (by vol.)，またはブランクと 4CM5M を 90.9 : 9.1 の重量比で調製したもの (9.1 wt.% 添加電解液) を用いて二極式セルを構築し，定電流充放電試験を実施した．電流密度は 1.0 mA cm^{-2}，規制容量は 3.0 mAh cm^{-2} とした．なお，セルのサイクル寿命は，過電圧が ±0.3 V を超えたときと定義した．また，20 サイクル充放電後の Li 箔を D2 で洗浄後，SEM にて観察した．

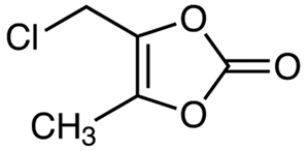


Fig. 1 Chemical structure of 4CM5M.

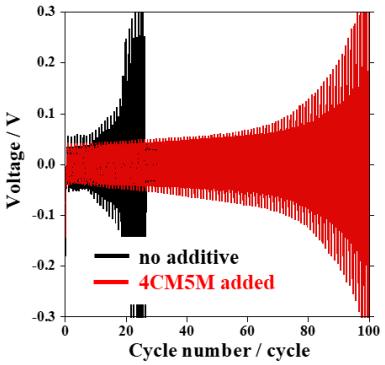


Fig. 2 Cycling stability of Li||Li symmetric cells using the electrolyte without and with 9.1 wt.% 4CM5M.

３．結果および考察

図 2 に，Li 対称セルでの定電流充放電試験の結果を示す．無添加系では過電圧が直ちに増大し，21 サイクルで寿命となった．その一方で，添加系では過電圧の増大を大幅に遅らせることができ，サイクル寿命は 95 サイクルと顕著に向上した．図 3 に，20 サイクル充放電後の Li 箔表面の SEM 像を示す．無添加系では細かい粒状で凹凸のある析出形態が見られたのに対し，添加系では明らかに平滑な析出形態を示した．このことから，添加系での大幅な寿命向上の要因の一つは，析出形態が大幅に改善されたことで継続的な電解液分解を抑制し，高抵抗な厚い被膜の形成や液枯れを防ぐことができたためと考えられる．当日は，より詳細な分析や Li–S フルセルでの充放電試験についても報告する．本研究は革新的 GX 技術創出事業（GteX）[JPMJGX23S0] の成果であり，謝意を表する．

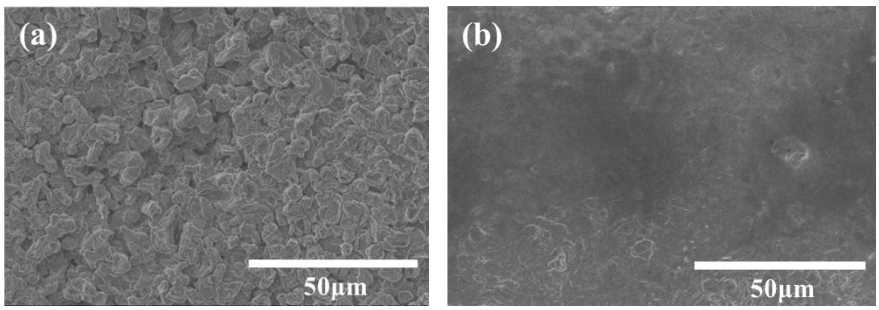


Fig. 3 Surface SEM images of lithium in Li||Li symmetric cells after 20 cycles using the electrolyte (a) without and (b) with 9.1 wt.% 4CM5M.

(1) Y. Torii et al., *J. Phys. Chem. C*, **127**, 15069 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ミクロ多孔性ケミカル Li ドープ硫黄正極と黒鉛負極による高安全 Li 硫黄電池の寿命向上電解液の開発

○竹田利輝，出口三奈子，石川正司（関西大学）

Development of Electrolyte for Improving Lifetime of High-Safety Li-Sulfur Batteries with Microporous Chemical Li-Doped Sulfur Cathode and Graphite Anode

Toshiki Takeda, Minako Deguchi, Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．目的

リチウム硫黄 (LiS) 電池は，重量エネルギー密度が高いため次世代二次電池として注目されている一方で，Li 源が存在しないため負極に金属 Li を用いる必要がある.しかし，金属 Li は充放電を繰り返すことで負極表面に Li デンドライドが生成し，正極と接触することで電池のショートや過熱を引き起こす可能性があり，有機電解液の使用による発火の危険性がある.我々は硫黄正極に対してケミカル Li ドープを行うことで金属 Li を必要としない電池構築を目指している [1].さらに電解液の溶媒にイオン溶体を使用することで発火の危険性が低い安全性の高い電池開発を進めており，本発表ではケミカル Li ドープを施した硫黄正極と黒鉛負極を適用した高安全 LiS 電池において，容量減少が少ない電解液を開発することを目的とした.

２．実験

ミクロ多孔性活性炭に対し硫黄を 29 wt. % 充填した活物質，導電助剤，分散剤，バインダーを 93 : 3 : 2 : 2 の重量比で混合し，得られたスラリーを Al 箔上に塗布したものを硫黄正極とし，ケミカル Li ドープを施した.1 mol dm^{-3} になるようにエーテル系溶媒に naphthalene を溶解させ，さらに naphthalene に対して等モル量の金属 Li を加えることで lithium naphthalenide を含む暗緑色の Li ドープ溶液を調製した [2].Ar 雰囲気中で硫黄正極に Li ドープ溶液を滴下し，25 分静置した後，電極を洗浄，減圧乾燥を行い，Li ドープ硫黄正極を作製した.この Li ドープ硫黄正極，黒鉛負極，セパレータ，電解液として 1.0 mol dm^{-3} lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) / *N*–propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (MPPyFSI)，1.0 mol dm^{-3} LiFSI / 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMImFSI)，さらに比較として 1.0 mol dm^{-3} LiFSI / EC : DMC = 1 : 1 (by vol.) を調製し用いた.上記の構成で二極式セルを構築し，25℃ 環境下で定電流充放電試験を実施した.

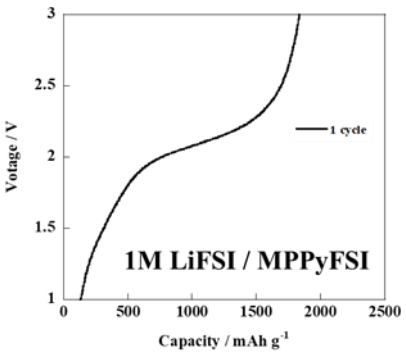


Fig.1 The first charge curve of Li-dope sulfur cathode-graphite anode batteries containing 1 mol dm^{-3} LiFSI / MPPyFSI.

３．結果および考察

硫黄は本来 Li源を含まない為，充電から開始した場合その初回充電容量は 0 mAh g^{-1} となる.その為プレドープを行った電極で作製したセルを充電から開始することで，初回充電容量を Li ドープ容量として見積もることが可能である.Fig. 1 に電解液として 1.0 mol dm^{-3} LiFSI / MPPyFSI を適用した Li ドープ硫黄正極およびグラファイト負極で構築した電池の定電流充放電試験を示す.初回充電容量 (Li ドープ容量) が 1836 mAh g^{-1} 示していたことから硫黄正極に Li ドープされていることが確認された. Fig. 2 に定電流充放電試験のサイクルプロットを示す.30th の充電容量は 886 mAh g^{-1} を示し，2nd から 30th の容量維持率は 78.5 % であり容量減少が少なかった.このことから，Li ドープ硫黄正極およびグラファイト負極で構築した電池の電解液として 1.0 mol dm^{-3} LiFSI / MPPyFSI は適合性が高いことが示唆された.

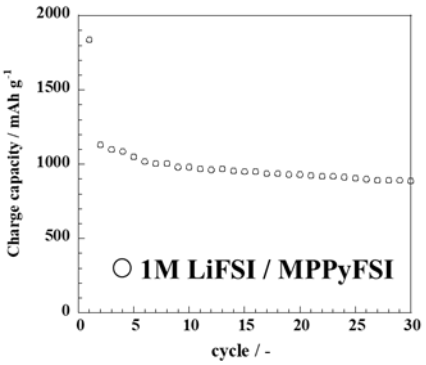


Fig.2 Cycling performance of Li-dope sulfur cathode-graphite anode batteries containing 1 mol dm^{-3} LiFSI / MPPyFSI.

参考文献

1) M. Kuroda et al., *Energy Fuels*, **38**, 21535 (2024)
2) T. Abe et al., J. *Power Sources*, **68**, 216 (1997)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 10:45 S8-2(13号館1331)

セッション2（学生講演）

座長:池澤 篤憲(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-2_1_05(学生講演)]

高い放電容量をもつ有機空気二次電池の創製

〇北嶋 奨羽[1]、笠井 均[1]、岡 弘樹[1] (1. 東北大学多元物質科学研究所)

10:15 ~ 10:30

[S8-2_1_06(学生講演)]

耐水性とリサイクル性を兼ね備えたレドックスMOFを負極活物質とした空気二次電池の創製

〇赤井 亮太[1]、笠井 均[1]、岡 弘樹[1] (1. 東北大多元研)

10:30 ~ 10:45

[S8-2_1_07(学生講演)]

レドックス活性有機化合物を用いた全固体空気二次電池の酸素極の高耐久化
Improved durability of oxygen electrode of all solid-state rechargeable air batteries using redox active organic molecules

〇柘植 巧成[1,2]、和田 卓[2,3]、宮武 健治[2,4,5] (1. 山梨大学　工学部　応用化学科、2. 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 山梨大学　大学院　医工農学総合教育部　工学専攻、4. クリーンエネルギー研究センター、5. 早稲田大学)

©公益社団法人電気化学会

高い放電容量をもつ有機空気二次電池の創製

○北嶋　奨羽[1]，笠井　均[1]，岡　弘樹[1]（東北大 IMRAM[1]）
Rechargeable Organic Air Battery with High Discharge Capacity
Showa Kitajima[1], Hitoshi Kasai[1], and Kouki Oka[1] (Tohoku Univ. IMRAM[1])

1．目的

持続可能で安定したエネルギー供給･貯蔵のために、空気二次電池のような環境負荷の小さい電池の開発が求められている(1)。その中でも、負極に亜鉛、正極に空気中の酸素、電解液に強塩基性水溶液とする水系空気亜鉛電池は、環境負荷の小さい代表的な電池の一つといえる(2)。しかし、負極におけるデンドライトの形成、空気中の CO_2 と電解液との反応による炭酸塩の析出･詰まりなどにより、低いサイクル性能となるという課題であった。

これらの課題解決のために、我々はこれまでの研究で負極活物質としてアントラキノン誘導体をもつ有機レドックスポリマー、電解液として酸性水溶液を使用した。その結果、100 サイクル測定後における初期放電容量の 99%を維持するという高いサイクル性能を示すことに成功したが(3)、官能基修飾・高分子量化に伴い、放電容量が低くなることが問題点として挙げられた。すなわち、高エネルギー密度の達成に向けて、高いサイクル性能を維持しつつ有機空気二次電池の容量を最大化することが重要である。

このような背景のもと、我々は、分子量が小さく、理論容量が大きい 1,4-ベンゾキノンに着目した。これまで 1,4-ベンゾキノンをポリマー化すると、親水性が低くなり水系電解液中においてクーロン効率が低くなる傾向にあったが、本研究では、親水性を向上させることで、水系電解液中でも高いクーロン効率で動作させることを狙いとして、2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノンを出発原料に用いた高分子であるポリ (2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノン-3,6-メチレン) を新たに合成した。また、同ポリマーとカーボンを混ぜた炭素複合電極を負極とし、硫酸酸性水溶液を電解液とした有機空気二次電池を作製した。

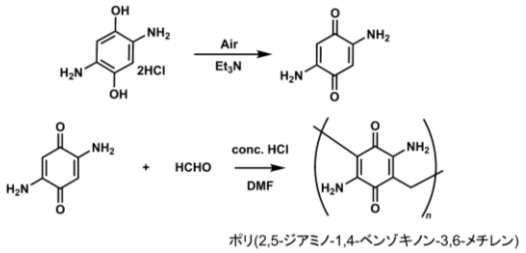


図 1 ポリ(2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノン-3,6-メチレン)の合成

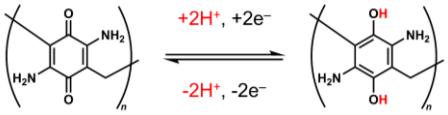


図 2 ポリ(2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノン-3,6-メチレン)の酸化還元反応

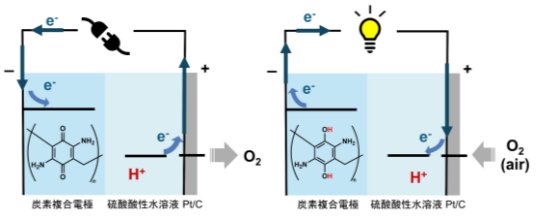


図 3 充放電時の水系空気二次電池の概略図

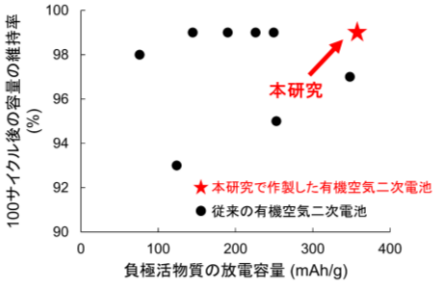


図 4 従来の有機空気二次電池と本研究の電池との性能の比較

2．結果および考察

図 1 のスキームに従って、ポリ (2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノン-3,6-メチレン) を合成した。図 2 のように同ポリマーは、硫酸酸性水溶液中において 1 段階 2 電子反応で可逆に酸化還元した。また、図 3 のような、同ポリマー、カーボンおよび結着剤を混合した炭素複合電極を負極、Pt/C シートを正極、硫酸酸性水溶液を電解液に用いた、有機空気二次電池を作製した。同電池は、起電力として 0.8 V、負極活物質の放電容量として 356 mAh/$g_{polymer}$（理論容量の 99.7%）を達成した。さらに 60 C でも、放電容量として 357 mAh/$g_{polymer}$、クーロン効率として 99%という高いレート特性を示した。同電池は、100 サイクル測定後においても、放電容量として測定開始時の 99%を維持し、高いサイクル特性を示した。

以上から、ユニット当たりの分子量が小さく、親水性が高いポリ (2,5-ジアミノ-1,4-ベンゾキノン-3,6-メチレン)を負極活物質に用いた有機空気二次電池は、図 4 のように高いサイクル特性を維持しつつ、350 mAh/$g_{polymer}$ を超える高い放電容量を達成した。

(1) R. Borah, F. R. Hughson, J. Johnston, and T. Nann, *Mater. Today Adv.* **6**, 100046 (2020).
(2) J. Zhang, Q. Zhou, Y. Tang, L. Zhang, and Y. Li, *Chem. Sci.* **10**, 8924-8929 (2019).
(3) K. Oka, S. Murao, M. Kataoka, H. Nishide, and K. Oyaizu, *Macromolecules* **54**, 4854-4859 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

耐水性とリサイクル性を兼ね備えたレドックス MOF を負極活物質とした空気二次電池の創製

○赤井 亮太[1]，笠井 均[1]，岡 弘樹[1]（東北大多元研[1]）

Water-Resistant and Recyclable Redox-Active Metal-Organic Frameworks for Rechargeable Air Batteries

Ryota Akai,[1] Hitoshi Kasai,[1] and Kouki Oka[1] (IMRAM, Tohoku Univ.,[1])

1．目的

水電解液を用いた空気二次電池は、酸素と金属を正･負極活物質に、強アルカリ水溶液を電解液に用いており、高エネルギー密度で省資源である[1]。一方で、充放電中に、① 金属表面に析出するデンドライト、および② 空気中の CO_2 とアルカリ電解液との反応で生じる炭酸塩による耐久性の低さが課題である[1]。さらに、③ 電極活物質の簡便なリサイクル法は確立されていない。本研究では、③ 特定の溶液で分解できる配位結合から成り、① 水中で構造安定な有機レドックス分子をリンカーとした金属有機構造体（レドックス MOF）を負極活物質、② 酸性水溶液を電解液、とした耐久性高く動作する MOF–空気二次電池の創製を狙った。

2．実験

マイクロウェーブ法で、$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ および 2,5-dihydroxyterephthalic acid から UiO-66-$(OH)_2$ を合成した[2]。UiO-66-$(OH)_2$, carbon, PVdF を 4 : 5 : 1 w/w/w で混錬し、炭素複合電極を作製した。同電極、Pt/C、0.05 M H_2SO_4 水溶液を負極、正極、電解液に用いた MOF–空気二次電池（**Fig. 1 左**）を作製し、充放電特性を明らかにした。

3．結果および考察

MOF は高い結晶性および比表面積により、電解液が材料内部まで浸透しやすく、レドックス部位にアクセスしやすい。しかし、配位結合から成る MOF は耐水性が低いものが多く、特に酸性水溶液中で構造安定な MOF は限られる。その中でも、強固な Zr–O および Zr クラスターに配位するリンカー数の多さにより、酸性水溶液中でも構造安定な UiO-66-$(OH)_2$ に着目した。UiO-66-$(OH)_2$ の炭素複合電極は、+0.15 V vs. Ag/AgCl で可逆に酸化還元し、クーロン効率は 99%以上であった。放電容量は 171.4 mAh g^{-1}（理論容量は 171.9 mAh g^{-1}）であり、ほとんどすべてのレドックス部位がプロトンおよび電子貯蔵に関与していた。同 MOF は、100 サイクルの充放電後でも初期放電容量の 98%以上を保っており、酸性水電解液中でも高耐久に充放電できた。酸性水溶液中で耐久性高く、理論容量に近い容量で、高クーロン効率で酸化還元する MOF を初めて実証した。MOF–空気二次電池は、起電力が+0.56 V であり、クーロン効率は 99%以上で、可逆に充放電していた。放電容量は 171.8 mAh g^{-1} であり、ほとんどすべてのレドックス部位がプロトンおよび電子貯蔵に関与していた。同電池は、100 サイクルの充放電後でも初期放電容量の 99%を保っていた（**Fig. 1 中央**）。

UiO-66-$(OH)_2$ の炭素複合電極は、NH_4HCO_3 水溶液を用いて金属ノードと有機リンカーへと分解でき、UiO-66-$(OH)_2$ の再構築[3]にも成功しており、材料合成から分解･再構築までのリサイクルを実証した（**Fig. 1 右**）。本研究は、酸性電解液を用いた水系二次電池の電極活物質としての、MOF の特徴･優位性を実証している。今後は、より卑な電位で酸化還元する分子（anthraquinone 等）を用いて、同電池の起電力の向上を目指す。

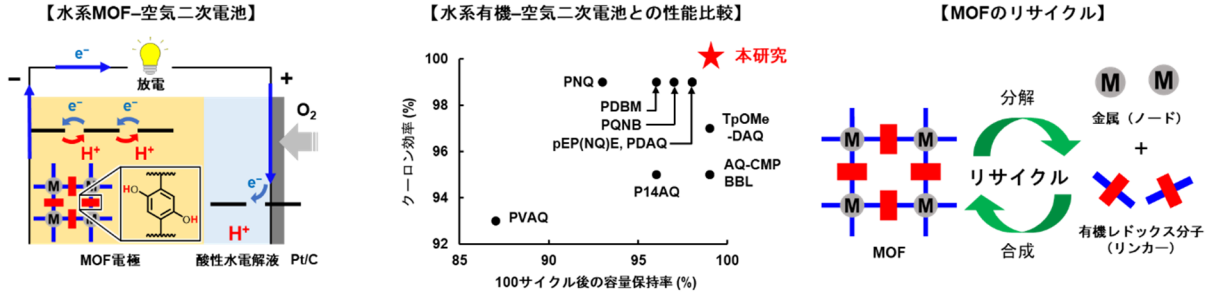


Fig. 1. Aqueous MOF–Air Rechargeable Battery and Electrode Recycle

【References】
(1) X. Lv, Z. Wang, Z. Lai, Y. Liu, Z. Yuan, *Small.* **20**, 2306396 (2024).
(2) H. Reinsch, S. Waitschat, S. M. Chavan, K. P. Lillerud, N. Stock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **27**, 4490 (2016)
(3) J. Chu, F. Ke, Y. Wang, H. Yang, Y. Gao *et al.*, *Commun. Chem.* **3**, 5 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

レドックス活性有機化合物を用いた全固体空気二次電池の酸素極の高耐久化

○柘植巧成[1,2]，和田卓[1,2]，宮武健治[2,3,4]（山梨大[1]，水素・燃料電池ナノ材料研究センター[2]，クリーンエネルギー研究センター[3]，早稲田大[4]）

Improved durability of oxygen electrode of all solid-state rechargeable air batteries using redox active organic molecules.

Kosei Tsuge,[1,2] Suguru Wada,[1,2] and Kenji Miyatake[2,3,4] (Faculty of Engineering, Univ. Yamanashi,[1] Hydrogen and Fuel Cell Nanomater. Ctr., Univ. Yamanashi [2] Clean Energy Research Ctr. Univ. Yamanashi,[3] Waseda Univ.)

1．目的

空気電池は正極活物質として空気中の酸素を用いるため、原理的に大容量化が可能である。現在の空気電池は主に金属を負極活物質として、また、液体の電解質を用いており、充放電を繰り返すことによるデンドライト成長や液体電解質の漏れの危険性があることから、一部の小型デバイスへの応用にとどまっている。最近では、レドックス活性な有機化合物やポリマーを負極活物質に用いた空気電池の開発も進められている。我々は、負極にレドックス活性な有機化合物を、電解質としてプロトン導電性の高分子薄膜を用いた全固体空気二次電池（Solid-State Rechargeable Air Battery：SSAB）を提案し、その原理実証に成功した。具体的には、レドックス活性有機化合物として 2,5-ジヒドロキシ-1, 4-ベンゾキノン(DHBQ)、固体電解質として Nafion を用いた SSAB を構築し、その充放電特性やサイクル安定性を評価した[1]。また、DHBQ に変えて 1,4-ナフトキノン(NQ, Fig. 1)を用いても同様に SSAB が機能することを実証し(Fig. 2)、高性能化を達成した[2]。しかしながら、充電の際に高電位に曝される酸素極はカーボン担体の酸化による劣化が起こるため、充放電サイクルを繰り返すと酸素極の過電圧が増大することが分かった。そこで本研究では、SSAB の酸素極の高耐久化に向けた検討を行った。

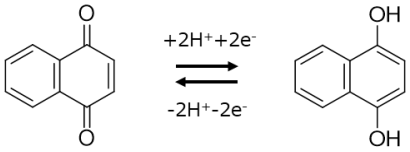


Fig. 1 Redox reaction of NQ.

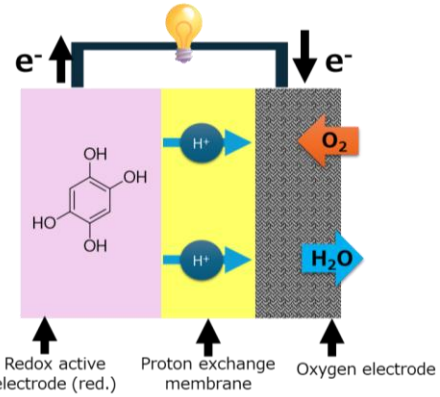


Fig. 2 Schematic of SSAB using naphthoquinone (NQ) as the negative electrode.

2．実験

負極用のレドックス活性有機化合物には NQ を、負極の電子導電材としてカーボン粉末(Ketjen black)を、固体電解質としては Nafion NRE212 膜を用いた。酸素極には PtB(TEC90300、田中貴金属)と IrO_x(TEC77100、田中貴金属)の混合触媒を用いた。両極のバインダーとしては Nafion を用いた。触媒塗布膜(CCM)はパルススワールスプレー法で作製し、電極面積は 4.41 cm^2 とした。SSAB の試験はセル温度 40℃、100%相対湿度条件で行った。CV 測定は、スキャンレート 20 mV s^{-1} で行い、充放電サイクル試験は 15C レートで行った。

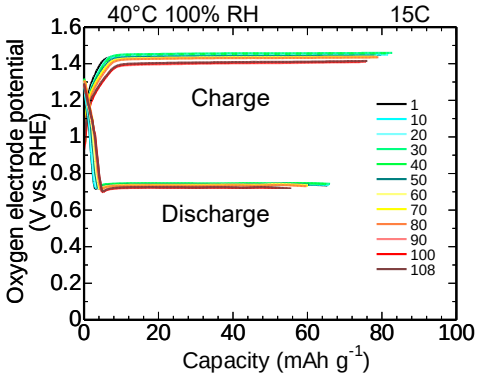


Fig. 3 Oxygen potential of SSAB-$NQ_{PtB/IrOx}$ cell during the cycle test.

3．結果および考察

CV から NQ は DHBQ と同様に固相中でもレドックス活性を示すことを確認した。Fig. 3 に酸素極触媒として PtB/IrO_x 混合触媒を用いた SSAB-$NQ_{PtB/IrOx}$ の充放電曲線を示す。充電時における酸素極電位は ca. 1.45 V であり、充放電サイクルを 100 回繰り返しても過電圧の増大はわずかであった。放電時の酸素極電位の変化も小さく、カーボン担体を含まない触媒を用いた酸素極は劣化が抑制されることが分かった。当日は Pt/GCB および IrO_x との比較、充放電試験、レート特性や、サイクル特性などについても報告する。

参考文献
(1) M. Yonenaga, Y. Kaiwa, K. Oka, K. Oyaizu and K. Miyatake, Angew. Chem. Int. Ed., 62, e202304366(2023).
(2) K. Miyatake, S. Wada et al. Energy & Environmental Materials, in press

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:45 ~ 11:30 S8-2(13号館1331)

セッション3（一般講演・学生講演）

座長:田港 聡(三重大学)

主催：電池技術委員会

10:45 ~ 11:00

[S8-2_1_08(一般講演)]

フッ素基の導入によるリチウム酸素電池電解液の設計自由度の向上

〇西岡 季穂[1,2]、中西 周次[2] (1. 京都大学、2. 大阪大学)

11:00 ~ 11:15

[S8-2_1_09(学生講演)]

電解液への遷移金属イオン添加がLi-O_2二次電池の充電電圧に及ぼす影響

〇倉島 健[1]、後藤 輝海[1]、劒 隼人[2]、中西 周次[1] (1. 大阪大学大学院基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センター、2. 大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻)

11:15 ~ 11:30

[S8-2_1_10(一般講演)]

リチウム空気電池における高フッ素含有Li塩のバイファンクショナル効果

〇小沢 文智[1]、石田 聖[1]、東浦 芽以[1]、万代 俊彦[2]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大学、2. 物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

フッ素基の導入によるリチウム酸素電池電解液の設計自由度の向上

○西岡　季穂[1,2]，中西　周次[2]（京都大[1]，大阪大[2]）

Expanding the Design Flexibility of Electrolyte Solvents for Li–O_2 Batteries by Incorporating Fluorine Groups

Kiho Nishioka,[1,2] and Shuji Nakanishi[2] (Kyoto University,[1]Osaka University[2])

１．目的

非水系リチウム酸素電池の設計において化学的に安定な電解液の開発は極めて重要である．これまでの研究で、炭素鎖の短い低分子ほど化学的安定性が高い傾向があることが経験的に知られている．この理由は分子量の低い電解液溶媒のイオン伝導度が高いことに加えて，結合切断の開始部位が少ないためだと考えられる．しかし，この傾向は結果的に電解質溶媒分子の設計自由度を大きく制限する．これは多くの場合で，電解液の特性を改善するために溶媒分子構造を変更すると，分子あたりの構成原子数が増えるためである．本研究では，アミド系の電解液溶媒にフッ素基を導入することで，このトレードオフが緩和されるとともに，長時間にわたって低い充電電圧を維持できることを実証した[1]．

２．実験

測定には標準型二極系電気化学セルを使用した．負極材料として金属リチウム箔，正極材料として多孔質炭素電極，セパレータとしてはポリプロピレンを使用した．電解液には 1 M $LiNO_3$/*N*,*N*-dimethylacetamide(DMA)+*N*,*N*-diethyl-2,2,2-trifluoroacetamide (DETFA)1:1v/v% (DETFA-50 電解液)を使用した．比較対象の電解液としては 1 M $LiNO_3$/DMA (DMA 電解液), 1 M $LiNO_3$/DMA+*N*,*N*-diethylacetamide (DEA) 1/1v/v% (DEA-50 電解液)および1 M $LiNO_3$/DMA+2,2,2-trifluoro-*N*,*N*-dimethylacetamide (DMTFA) 1/1v/v% (DMTFA-50 電解液)を採用した．全てのサイクル試験は，密閉された電気化学セル内部に一定圧力の酸素を充填した後に行われている．

３．結果および考察

図 1 はフッ素部位を含むアミド系電解質と含まないアミド系電解質を用いて，電流密度 0.4 mA cm^{-2}，容量 4 mA h cm^{-2} で得られた充放電サイクル性能を比較したものである．フッ素を含まない電解液を使用した場合，窒素原子に結合した CH_3 基が 2 個で構成原子が少ない DMA と，窒素原子に結合した C_2H_5 基が 2 個で分子量が大きい DEA-50 電解液を比較すると，DMA の方が充電電圧が低く，長寿命サイクルが得られた．これはこれまでの報告と一致する結果である．一方で，フッ素を含む電解液を使用すると，この傾向は逆転し，DETFA-50 は DMTFA-50 に比べて低い充電電圧を長時間維持し，優れたサイクル特性を示した．この結果は，フッ素を導入することで，大きな分子を使用することに伴う副作用が緩和され，より幅広い種類の電解液溶媒が使用可能になったことを示唆している．

発表では，電解液溶媒分解と揮発性の両方を抑制する目的で，ジアミド構造の有用性を検討した結果についても紹介する[1,2]．

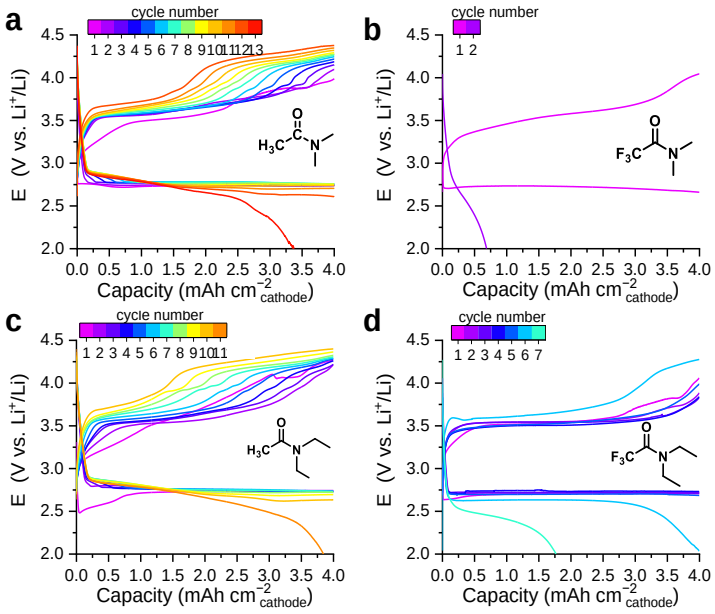


Figure 1. Discharge–charge cycles under current-controlled conditions at 0.4 mA cm^{-2} with a fixed capacity of 4.0 mA h cm^{-2} in (a) DMA, (b) DMTFA-50, (c) DEA-50 and (d) DETFA-50 electrolyte.

(1) K. Nishioka *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater. 2024*, 16, 10770-10776
(2) K. Nishioka *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces 2024*, 16, 46259–46269

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミド系電解液を用いた Li-O_2 二次電池の充電特性に対する Ce^{3+} 添加の効果

○倉島健[1]，後藤輝海[1]，劔隼人[2]，中西周次[1] (阪大院基礎工[1]，阪大院工[2])

Effect of addition of transition metal salt on charging characteristics of Li-O_2 secondary battery using amide electrolyte
Ken Kurashima,[1] Terumi Goto,[1] Hayato Tsurugi[2], Shuji Nakanishi[1]
(Osaka Univ. Graduate School of Engineering Science,[1] Osaka Univ. Graduate School of Engineering.[2])

１．目的

Li-O_2 二次電池は、種々の次世代二次電池の中で最大の理論重量エネルギー密度を有し、その実用化が期待されている。しかし、主な放電生成物である Li_2O_2 は絶縁性であり、またその酸化分解活性が低い。これらのことが原因となって充電電圧の上昇、ひいては十分な充放電サイクル特性が得られない。これまで我々は、アミド系電解液を用いることで低結晶性や Li 欠損性の放電生成物が生成し、その酸化分解活性が向上する（すなわち充電電圧が低下する）ことを見出している[1]。本研究では、放電生成物のさらなる活性向上を目的に、酸素親和性が高く強ルイス酸である遷移金属イオンとして Ce(III)をアミド系電解液へ添加することによる、充電特性に対する効果を評価した。Ce(III)の存在下で、放電過電圧と充電過電圧の両方が効果的に低減されることが明らかなった。

２．実験

負極材料として金属リチウム箔、正極材料としてカーボンペーパー(TGP-H-060,Toray)、セパレータとしてガラス繊維ろ紙(GF/A, whatman)を用いた Li-O_2 電池を構成し、各種電気化学測定を実施した。酸素の供給はセルに接続したミニボンベから行った。電解液には溶媒として N,N-Dimethylacetamide (DMA)、標準塩として 1.0 M に調整した $LiNO_3$ を使用した。添加材としては、10 mM に調整した Cerium (III) Nitrate ($Ce(NO_3)_3$)を使用した。

３．結果および考察

Fig. 1 には、0.1 mA/cm^2 の電流密度での 1st cycle の結果を示す。Ce(III)の存在下で、放電電圧の上昇および充電電圧の大幅な低下が認められた。Fig. 2 には、放電電圧領域における電流－電圧特性を示す。O_2 還元電流のオンセット電位ならびに電流値が共に増加しており、Ce(III)の存在下で O_2 還元反応が促進されることが明らかになった。一方、一定容量(0.32 mAh/cm^2) 放電後、電圧を正方向に掃引しながら実施した発生ガス分析（DEMS）の結果を Fig. 3 に示している。3.7 V 付近の電流密度の増加とよく対応して、O_2 発生速度も増加しており、Ce(III)の存在下で Li_2O_2 の酸化分解活性の向上が確認された。さらに、機構分析では、Ce(III)がルイス酸として作用し、電解液への Li_2O_2 の溶解を促進し、その後充電電圧を低下させることも示唆された。このように、電解液中の Ce(III) イオンは、放電と充電の両方のプロセスの過電圧を効果的に低減することが見出された。

(1) K. Nishioka, Mizuki Tanaka, Hayato Fujimoto, Toru Amaya, Sensuke Ogoshi, Mamoru Tobisu, and Shuji Nakanishi, *Angew. Chemie Int. Ed.* 2022, 61 (12), e202112769.

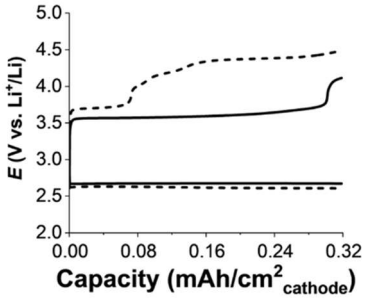


Fig. 1 1st discharge–charge cycle in the presence (solid) and absence (dashed) of Ce(III).

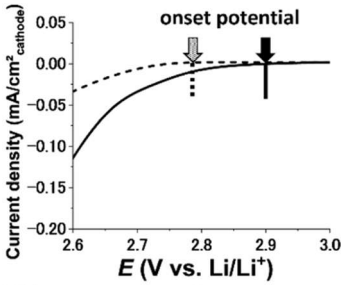


Fig. 2 Linear sweep voltammograms for O_2 reduction in the presence (solid) and absence (dashed) of Ce(III).

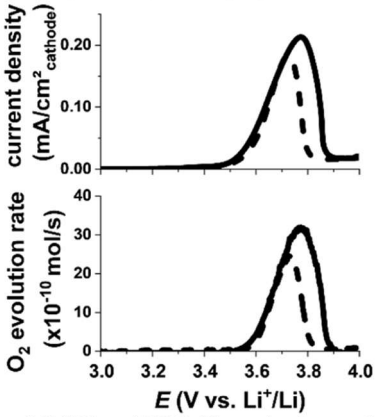


Fig. 3 LSV and DEMS analysis results in the presence (solid) and absence (dashed) of Ce(III).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム空気電池における高フッ素含有 Li 塩のバイファンクショナル効果

○小沢文智[1]，石田 聖[1]，東浦芽以[1]，万代俊彦[2]，齋藤守弘[1]（成蹊大理工[1]，NIMS[2]）

Bifunctional Effect for Li Salt-based Electrolyte Solution Containing High Fluorine for Li-Air Batteries

Fumisato Ozawa,[1] Satoshi Ishida,[1] Mei Higashiura,[1] Toshihiko Mandai,[2] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] NIMS[2])

１．目的

Li 空気電池(LAB)は, Li イオン電池の 5 倍以上のエネルギー密度を示す可能性を有し, 次世代電池の一つとして注目されている. しかし, 放電生成物 Li_2O_2 による空気極の目詰まりや Li 負極における樹枝状 Li(Li デンドライト)の生成, 電解液の活性酸素種による分解など課題も多い. これらの解決に対し, 電解液の設計は極めて重要になってくる.[1] 本研究では, 高フッ素含有 Li 塩としてアニオンに HFIP 基を有する $Li[B(HFIP)_4]$ (**Fig. 1a**)および $Li[Al(HFIP)_4]$ (**Fig. 1b**)を用いた電解液を種々調製し,電解液物性や LAB 性能を比較することで, 空気極における Li_2O_2 の生成分解挙動や Li 負極での Li デンドライド生成に与える効果を検討した.

２．実験

まず, $Li[B(HFIP)_4]$及び $Li[Al(HFIP)_4]$, 既往の lithium bis (trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI)の各 Li 塩を Tetraglyme (G4)または *N*-methylpyrrolidone (NMP)に溶解し, 1.0 M 濃度の LiTFSI/G4 or NMP 及び $Li[Al(HFIP)_4]$/G4 or NMP, $Li[B(HFIP)_4]$/G4 or NMP を調製した. 電解液物性として, イオン導電率と溶存酸素量を測定した. また, Li 負極の評価は Li | Li 対称セルによる Li 溶解析出試験を行い, 試験後の Li 負極表面の SEM-EDS 分析を行った. 更に, 多孔質カーボン空気極を用いて LAB 試験セルを作製し, 電圧範囲 2.0～4.5 V, 電流密度 0.20 mA cm^{-2}, 制限容量 0.50 mAh cm^{-2} で定電流放充電試験を行った.

３．結果および考察

Fig. 2 に, NMP 溶媒電解液を用いた LAB セルの放充電曲線を示す. 図より, 既往 Li 塩の LiTFSI では, 放電曲線がやや不安定であり, 充電過電圧も比較的大きいことがわかる. 一方, $Li[B(HFIP)_4]$では放電曲線が安定し, 充電過電圧の低減も比較的維持されており, $Li[Al(HFIP)_4]$ではそれらの効果がより大きいことが確認できる. 各電解液の電解液物性を比較すると, イオン伝導度は LITFSI > $Li[B(HFIP)_4]$ > $Li[Al(HFIP)_4]$の順に対し, 溶存酸素量は正反対の傾向を示し $Li[Al(HFIP)_4]$が最も大きな値(25.0 ppm)を示した. すなわち, 高フッ素含有アニオンとの相互作用により溶存酸素量が更に増加し, 分解しやすい低結晶性 Li_2O_2 の生成もより促進されているものと示唆される.[2] SEM-EDS 分析から, Li 負極における Li デンドライト抑制効果も更に向上することが明らかになった. 当日は, これらも含めて詳細を議論する.

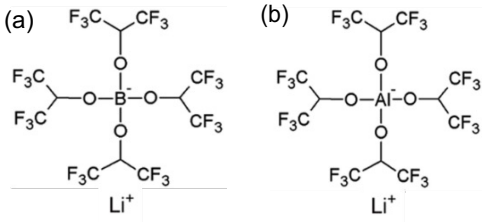


Fig. 1. Chemical structure of Li salt.
(a) $Li[B(HFIP)_4]$, (b) $Li[Al(HFIP)_4]$.

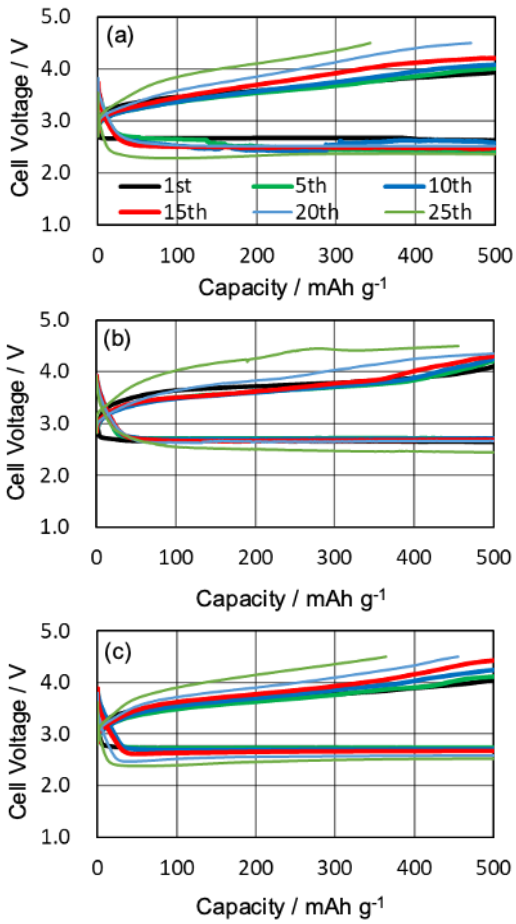


Fig. 2. Discharge/charge curves of LAB test cells using different electrolyte solutions, (a) LiTFSI/NMP, (b) $Li[B(HFIP)_4]$/NMP, (c) $Li[Al(HFIP)_4]$/NMP, at 30°C.

(1) T. Mandai *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 7987 (2023).
(2) A. Dutta, *et al.*, *Adv. Sci.*, **7**, 2001660 (2020).

謝辞: 本研究は, JKA 機械振興補助事業若手研究助成(2024M-459)の助成を受けて実施されました.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S8-2(13号館1331)

セッション4（一般講演・学生講演）

座長:西岡 季穂(京都大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S8-2_1_11(学生講演)]

Cu, Ag, Niを電位指示物質に用いた二機能性空気極内局所状態の光学観察

〇野中 菜々子[1]、池澤 篤憲[1]、岡島 武義[1]、荒井 創[1] (1. 東京科学大学)

13:15 ~ 13:30

[S8-2_1_12(一般講演)]

固相―気相メカノケミカル反応による窒素ドープカーボンの合成とリンの追加ドープによる酸素還元活性の向上

〇立花 直樹[1]、並木 宏允[1]、染川 正一[1] (1. 東京都立産業技術研究センター)

13:30 ~ 13:45

[S8-2_1_13(学生講演)]

キトサンの熱分解により合成した炭素材料の酸素還元活性-水熱処理条件の検討

〇渡部 圭祐[1]、陣上 大樹、湯浅 雅賀[1] (1. 近畿大学大学院)

13:45 ~ 14:00

[S8-2_1_14(学生講演)]

リチウム空気電池 SWCNT 空気極における MnO_2 触媒担持量効果の解明

〇小田 亮志[1]、畠山 義清[1]、白石 壮志[1] (1. 群馬大学　院理工)

©公益社団法人電気化学会

Cu, Ag, Ni を電位指示物質に用いた二機能性空気極内局所状態の光学観察

○野中菜々子，池澤篤憲，岡島武義，荒井創（東京科学大学）

Optical observation of local conditions in bifunctional air electrodes using Cu, Ag, and Ni as potential indicators

Nanako Nonaka, Atsunori Ikezawa, Takeyoshi Okajima, and Hajime Arai (Institute of Science Tokyo)

１．目的

アルカリ水溶液を用いる二機能性空気極は、高いエネルギー密度と高い安全性を有する水系空気二次電池の正極として注目されているが、過電圧が大きいため実用化に至っていない。二機能性空気極では、酸素還元反応（ORR）が触媒層のガス側、酸素発生反応（OER）が触媒層の電解液側に集中することが報告されている[1]。より適切な電極を設計するには、ORR と OER に伴う電極内の局所状態の変化を理解することが極めて重要である。当研究室では、作動状態における電池電極の局所状態を可視化する手法として、共焦点顕微鏡を用いたその場測定系を構築しており[2,3]、$LiFePO_4$ の輝度が充放電に伴って変化することを利用して、電極の局所充電状態を光学的に可視化することに成功している[2]。一方で、空気極の電極活物質である酸素は局所状態に応じた光学的変化を示さないため、その場測定系の構築には、局所状態に応じた光学的変化を示す指示物質を電極内に導入することが必要である。そこで本研究では、二機能性空気極内の局所状態を数 μm の分解能で光学的に可視化するその場測定系の構築に向けて、ORR と OER が起こる電位付近で光学的変化を示す材料として Cu、Ag、Ni を選択し、電位指示物質としての適用可能性を検証した。

２．実験

候補材料の金属箔を作用極、Ni 線を対極、Hg/HgO を参照極、8 mol dm^{-3} KOH 水溶液を電解液としたその場光学観察用の三極式セルを構築した。空気極作動電位範囲で定電位測定を行い、保持電位を変化させた際の作用極の光学的変化を共焦点顕微鏡（ECCS B320, Lasertec Co.）で観察し、電位指示物質としての光学特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 に Cu 箔の保持電位、電流、赤色領域規格化輝度の時間変化を示す。0.72 V から 0.77 V への電位ステップで輝度が減少し、0.67 V から 0.57 V への電位ステップで輝度が増大することが明らかとなり、Cu 箔を指示物質として用いることで、0.67 V 付近の局所電位変化を可視化できることが明らかとなった。この輝度変化は、$Cu_2O/Cu(OH)_2$ の酸化還元反応に対応すると考えられる。講演者らによる Ag および Ni に関する既往の結果[4]を踏まえると、Cu、Ag、Ni は ORR 電位、平衡電位、OER 電位付近を可視化する電位指示物質として、それぞれ適用可能であることが示された。当日は、領域分割型平板モデル電極に対して電位指示物質を適用した結果も報告する予定である。

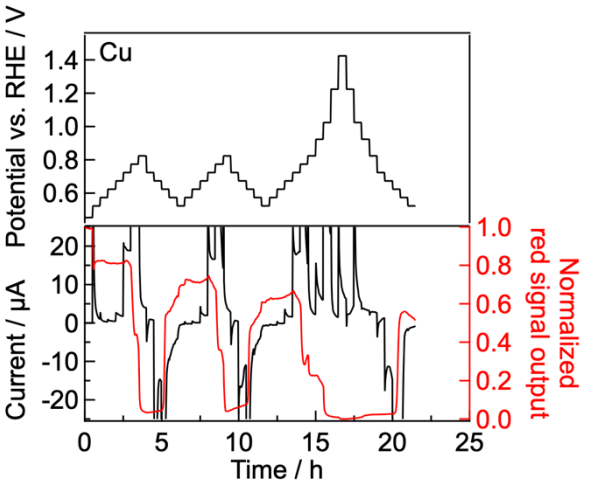


Fig. 1. Applied potential and corresponding current and normalized red signal output of Cu foil electrode.

参考文献

(1) A. Ikezawa et al, *Electrochim. Acta*, **394**, 139128 (2021).
(2) H. Arai et al, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 3776 (2021).
(3) A. Ikezawa et al., *J. Power Sources*, **507**, 230291 (2021).
(4) N. Nonaka et al., PRiME 2024, MA2024-02 472 (2024).

謝辞

本研究は、JST さきがけ特定課題調査、ドイツとの国際共同研究プログラム JPJSJRP20221602、JST 次世代研究者挑戦的研究プログラム JPMJSP2180 の支援を受けて行われた。領域分割電極の測定装置は、京都大学の宮崎晃平先生より提供いただいた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固相—気相メカノケミカル反応による窒素ドープカーボンの合成とリンの追加ドープによる酸素還元活性の向上

○立花直樹，並木宏允，染川正一（東京都立産業技術研究センター）

Synthesis of nitrogen-doped carbon by solid-gas mechanochemical method and enhancement of oxygen reduction activity by additional phosphorus doping

Naoki Tachibana, Hiromasa Namiki, and Shoichi Somekawa
(Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute)

1．目的

補聴器や非常用電源として利用されている金属空気電池は，正極内部に活物質（空気中の酸素）を貯蔵する必要がなく，理論エネルギー密度が大きいという利点があり，次世代電源の一つとして注目されている．窒素をドープしたカーボン（N-C）は，金属空気電池の正極で進行する酸素還元反応の触媒として働き，さらに窒素だけでなくリンをコドープしたカーボン（N, P-C）は，ドーパントの相乗効果によって高い活性を示すことが報告されている [1]．溶媒が不要な固相—気相メカノケミカル法は，従来法と比較して高収率かつ迅速に反応が進むという利点があり，炭素材料を窒素雰囲気下もしくは空気雰囲気下でボールミル処理することで，その表面に窒素をドープすることができる [2,3]．本研究では，まず，ボールミル処理の回転数と時間を検討して，固相—気相メカノケミカル反応によってアセチレンカーボンブラック（ACB）に窒素をドープした．次に，N-C の酸素還元活性の向上を目的として，熱処理法によって N-C にリンを追加ドープした．

2．実験

市販の ACB 1 g とジルコニアボール 100 g をミル容器に入れて，遊星型ボールミル（PL-7，Fritsch）を用いて，空気雰囲気下でボールミル処理して N-C を得た．得られた N-C を N-C(*X*, *Y*)と示す（*X* はボールミルの回転数，*Y* は時間）．次に，N-C(600, 60)をリン酸二水素アンモニウム溶液に含浸した後，蒸発乾固した．得られた混合粉末を 800℃で 12 時間，窒素流通下で熱処理を行って N, P-C を合成した．XPS，SEM およびガス吸着測定によって得られた試料を評価した．また，試料を回転ディスク電極上に塗布し，3 電極法によって酸素還元活性を評価した．

3．結果および考察

Table 1 に N-C の窒素濃度および比表面積を示す．回転数を 300 rpm としてボールミル処理した試料から窒素は検出されなかったが，600 rpm 以上ではボールミルの回転数および時間に従って窒素濃度が増加した．一方，比表面積は，ボールミルの回転数を 600 rpm，時間を 60 min としたときに最大となったが，回転数もしくは時間を増加させると比表面積は大きく減少した．この比表面積が最大となった N-C(600, 60)に熱処理法によってリンを追加ドープした N, P-C の窒素，リン濃度および比表面積はそれぞれ 1.60 at%，1.91 at%および 540 $m^2 g^{-1}$ であった．

Fig. 1 に N-C と N, P-C のリニアスイープボルタモグラムを示す．N-C(600, 60)は，N-C(300, 60)と N-C(800, 60)と比較して貴な半波電位を示した．N-C(600, 60)は比表面積が大きく，かつメソ細孔が発達しているため，その表面に窒素が成す活性サイトが多数，有効に形成することができたと考えられる．N, P-C は，N-C(600, 60)と比較して，さらに貴な半波電位を示した．したがって，N-C に対してリンを追加ドープすることによって，酸素還元活性を向上させることができることがわかった．

Table 1. Nitrogen concentration and surface area of N-Cs.

Milling		Nitrogen / at%	Surface area / $m^2 g^{-1}$
Rate / rpm	Time / min		
(non-milled)		-	65
300	60	-	90
600	30	1.45	395
600	60	2.15	428
600	120	3.00	172
600	240	4.06	153
800	60	2.66	149

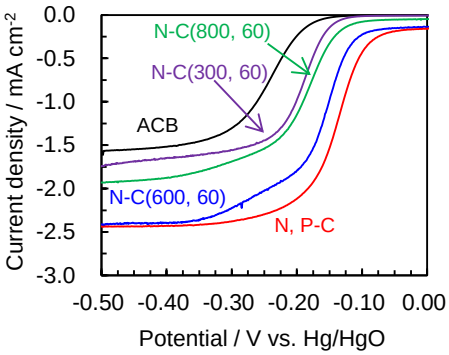


Fig. 1 Linear sweep voltammogram of N-Cs and N, P-C in O_2-saturated 1.0 M KOH.

(1) D. Liu, et al., *Adv. Mater.*, **31**, 1 (2019).
(2) Y. Kado, et al., *Electrochemistry*, **88**, 94 (2020).
(3) N. Tachibana, et al., *Electrochemistry*, **91**, 117003 (2023).

（本研究の一部は JSPS 科研費 23K13700 の助成を受けたものです。）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

キトサンの熱分解により合成した炭素材料の酸素還元活性－水熱処理条件の検討

○渡部 圭祐[1]，陣上 大樹，湯浅 雅賀[1]（近畿大大学院[1]）

Oxygen reduction activity of carbon materials synthesized by thermal pyrolysis of chitosan: Investigation of hydrothermal treatment conditions

Keisuke Watabe,[1] Taiki Zinnoue, and Masayosi Yuasa[1] (Kindai Univ.[1])

１．目的

金属空気電池の空気極（正極）で起こる酸素還元反応(ORR)/酸素発生反応(OER)は大きな過電圧を伴うため、ORR/OER に高活性な材料の開発が必要である。これまでに本研究室では、キトサンを水熱処理してから炭化処理すると高 ORR 活性な含窒素カーボンが得られることを報告している[1]。この水熱処理においては、種々の条件（温度、時間、圧力、溶媒の種類）が、生成するハイドロチャーや、ハイドロチャーの熱分解で生成する含窒素カーボンの性質に影響すると考えられる。そこで本研究では、キトサンを水熱処理する際の溶媒の種類や濃度、キトサンの濃度が含窒素カーボンの ORR 活性に与える影響について検討した。

２．実験

まず種々の酸（酢酸,リンゴ酸,クエン酸,ギ酸,シュウ酸,リン酸, 硫酸）水溶液にキトサンを溶解し、PTFE 製耐圧容器にて 220ºC で 20 時間、水熱処理を行った。そして生成物を窒素流通下で 850 ℃、3 時間熱処理を行い、含窒素カーボンを得た。その後、含窒素カーボンにポリテトラフルオロエチレンを 20wt.%加え、ガス供給層粉末（30wt.%PTFE 添加アセチレンブラック）およびニッケルメッシュと重ねてホットプレスし、空気極を作製した。そして作製した空気極をテフロン製セルに固定し、参照電極を Hg/HgO 電極、対極を Pt 金網、電解液を 8 mol/L KOH 水溶液として、空気極に 0～300mA/cm^2 の還元電流を印加したときの電位を計測して、酸素還元活性を評価した。

３．結果および考察

Fig.1 に、種々の酸水解液中でキトサンを 220ºC で水熱処理して得たカーボンの酸素還元活性と比表面積を示す（全ての試料において酸の濃度は 2%、キトサン添加量は 2 g/100 mL）。無機酸であるリン酸や硫酸の水溶液を溶媒とした場合は、有機酸である酢酸やギ酸の水溶液を溶媒とした場合よりも比表面積が大きいにもかかわらず ORR 活性は低い。これは、カーボンの表面に残るリン酸痕や硫酸痕の影響と考えられる。有機酸の水溶液を溶媒とした場合について比較すると、シュウ酸を用いた場合を除けば、低分子量の有機酸を用いるほど高 ORR 活性となる傾向にあった。これは、低分子量の有機酸を用いるほど高比表面積になり反応サイト数が増加したためと考えられる。シュウ酸を用いた場合は高比表面積にもかかわらず ORR 活性が低いが、これはシュウ酸を用いた場合は嵩高い微粒子であったため、ガス拡散性が良好でなかったためと考えられる。

次に、最も高 ORR 活性が得られた酢酸中での水熱処理について、条件を検討した。Fig.2 にキトサン濃度の検討結果を示す。キトサン濃度 0.8～2.0 g/100 mL で検討した結果、最も高濃度の 2.0 g/100 mL において最も高 ORR 活性が得られた。特に高電流密度で活性が高いことから、2.0 g/100 mL にてガス拡散性に優れた多孔性粒子が得られたと考えられる。

発表では、酢酸濃度が ORR 活性に与える影響や、X 線光電子分光法による含窒素カーボン中の窒素の存在形態や量についても報告する。

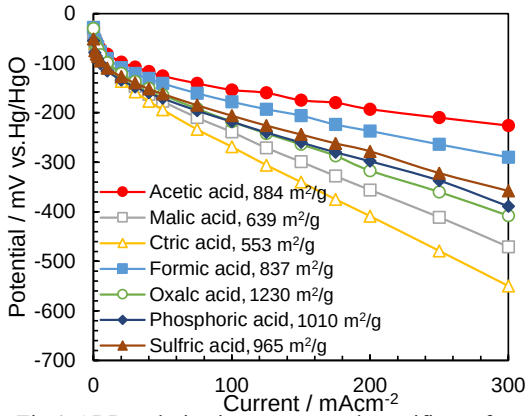


Fig.1 ORR polarization curves and specific surface areas of carbon synthesized via hydrothermal treatment in various acid aqueous solutions.

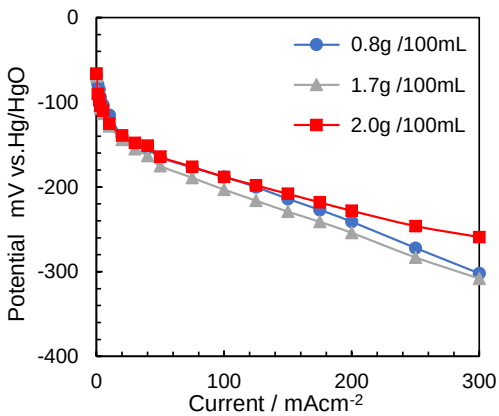


Fig.2 ORR polarization curves of carbon synthesized via hydrothermal treatment in 2% acetic acid aqueous solutions with various chitosan concentrations.

(1) M. Yuasa, Y. Koga, H. Ueda, T. Zayasu, Journal of Applied Electrochemistry, 52, 1173-1186 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム空気電池 SWCNT 空気極における MnO_2 触媒担持量効果の解明

○小田亮志，畠山義清，白石壮志（群馬大）

Effect of MnO_2 Loading Amount on SWCNT Air Electrode in Li–Air Batteries

Ryoshi Oda, Yoshikiyo Hatakeyama, and Soshi Shiraishi (Gunma Univ.)

１．目的

近年、リチウムイオン電池を遥かに凌駕する理論重量エネルギー密度と実測で約 2.7 V 程度の高い放電電圧を有するリチウム空気電池 (Lithium–Air Battery: LAB) が、次世代蓄電池として注目を集めている。LAB 正極には炭素材料が広く用いられている一方で、サイクル特性は致命的に不十分である。これを解決する手段の一つとして、正極への触媒担持がある。様々な触媒が報告されている中、MnO_2 は安価で簡便に合成可能、LAB において優れたサイクル特性を示す [1] ため、盛んに研究されている。一方で導電性が低いことに加え、電解液に対して酸化触媒として機能し分解に寄与してしまうことから、正極への担持重量については十分に検討する必要がある。本発表では、MnO_2 担持重量をパラメータとして、触媒搭載量が電池特性と副反応に与える影響を解明するとともに、最適担持量を明らかにした結果について報告する。

２．実験

水 45 mL 中に単層カーボンナノチューブ (SWCNT: SG101、日本ゼオン株式会社) 2 mg を加え、2.5 h の超音波照射により分散させた。これに $KMnO_4$ を 35 mg 加え溶解させた。得られた分散液をテフロン容器に入れ、165 °C のオートクレーブ中で、2.5 h 水熱合成を行った。生成物を吸引ろ過により回収した後、乾燥させ、MnO_2 粉末を得た。同様にして水 100 mL 中に SWCNT 6.5 mg を分散させ、得られた MnO_2 粉末を 5.00–76.5 mg 加えてよく混合し、カーボンペーパー上で吸引ろ過を行った。このようにして作製したシートを直径 15.5 mm の円盤状に打ち抜き、電極 (SWCNT 重量: 0.68 mg cm^{-2}) とした。調製した各電極を用いて、容量制限サイクル試験およびオンライン発生ガス分析を行った。サイクル試験は制限容量 500 mAh g^{-1}、電流密度 0.45 mA cm^{-2}、電圧範囲 2.0–4.0 V で行った。サイクル数は 100 を上限とし、放電電圧が 2.0 V に達したところでサイクル終了とした。発生ガス分析は電流密度 0.3 mA cm^{-2}、制限容量 2000 mAh g^{-1} で 1 サイクル行った。O_2 フロー下での放電終了後、フローガスを O_2 から Ar に切り替え、充電試験と同時に四重極式質量分析計 BELMASS (マイクロトラックベル (株) 製) を用いてオンライン発生ガス分析を行い、セルにフローさせたガスの一部を質量分析計に取り込んだ。電池容量は電極一枚当たりの SWCNT 重量を用いて規格化した。

３．結果および考察

各 MnO_2 担持重量の 100 サイクル試験結果を **Fig. 1** に示す。各電極の LAB サイクル特性は MnO_2 担持重量の増加とともに改善されるのが確認された。サイクル挙動は MnO_2 担持重量 0.39 g/cm^3 を境に大きく変化した。Pristine、MnO_2 担持重量 0.19, 0.35 g/cm^3 電極はそれぞれ 13、32、89 サイクル目で下限電圧に到達した。一方で MnO_2 担持重量 0.39, 0.43 g/cm^3 電極は下限電圧に達することなく 100 サイクルを達成し、100 サイクルを通して放電時の下限電圧は 2.8 V 付近で安定していた。0.35 g/cm^3 以下の電極はサイクル開始時、放電電圧が約 2.6 V であったことから、0.39 g/cm^3 の場合よりも低い結果となった。**Fig. 2** に、各電極における充電電圧と CO_2 発生量の関係を示す。MnO_2 担持重量の増加に比例して、発生開始電圧は低下した。これは、MnO_2 担持量が多いと副反応が促進され、充電電圧が制限されてしまうことを表す。発生した CO_2 は Li_2O_2 と速やかに反応して Li_2CO_3 を生成することが知られている [2]。Li_2CO_3 を分解するには Li_2O_2 分解時よりも高い電圧が必要になり、電解液の劣化を引き起こすため、CO_2 の発生は望ましくない。本実験結果より、サイクル特性が優れ、副反応発生が少ない点から、LAB の SWCNT 空気極における最適 MnO_2 担持量は約 0.4 g/cm^3 前後であることが示された。

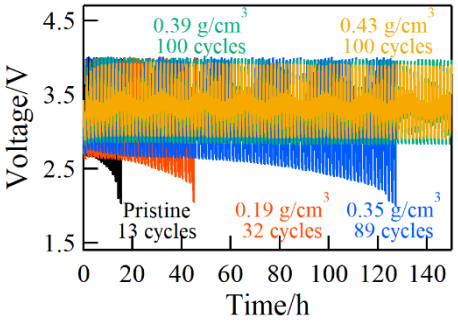


Fig. 1 MnO_2 担持重量別サイクル試験の放電–充電曲線

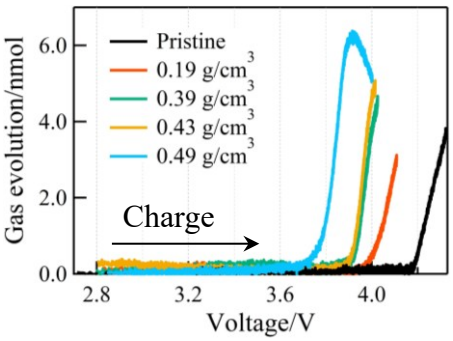


Fig. 2 充電電圧と CO_2 発生量の関係

(1) F. Wang, Z. Wen, X. Wu, *ChemistrySelect*, **1**, 6749 (2016).
(2) Z. Zhao, J. Huang, Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 3874 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S8-2(13号館1331)

セッション5（学生講演）

座長:畠山 義清(群馬大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S8-2_1_15(学生講演)]

リチウム空気二次電池用MnO_2ナノシート/RuO_2/C複合空気極触媒の開発

〇大浦 仁人[1]、東 翔太[2]、城石 英伸[2]、野村 晃敬[3]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大理工、2. 東京高専、3. 物材機構)

14:15 ~ 14:30

[S8-2_1_16(学生講演)]

水系リチウム空気二次電池用触媒 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$の活性評価

〇大橋 未菜実[1]、田港 聡[1]、森 大輔[1]、武田 保雄[1]、山本 治[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学)

14:30 ~ 14:45

[S8-2_1_17(学生講演)]

表面フッ素ガス処理したペロブスカイト酸化物の空気極触媒活性

〇枡谷 奏汰[1]、松本 一彦[2]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[3]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科、3. 京都大学成長戦略本部)

14:45 ~ 15:00

[S8-2_1_18(学生講演)]

ペロブスカイト酸化物の活性点数が 亜鉛－空気二次電池の反応速度に及ぼす影響

〇橋場 大來[1]、竹口 竜弥[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

©公益社団法人電気化学会

リチウム空気二次電池用 MnO_2 ナノシート/RuO_2/C 複合空気極触媒の開発

○大浦仁人 [1], 城石 英伸 [3], 東 翔太 [2], 野村晃敬 [3], 小沢文智 [1], 齋藤守弘 [1]
（成蹊大理工 [1], 東京高専 [2], NIMS[3]）

MnO_2 Nanosheet/RuO_2/C Composite Catalysts for Air Electrode of Li-air Secondary Batteries
Masato Oura,[1] Fumisato Ozawa,[1] Shota Azuma,[2] Akihiro Nomura,[3] Morihiro Saito,[1] (Seikei Univ.[1], NITTC[2], NIMS[3])

1．緒言

Li-空気電池(LAB)は，高エネルギー密度(理論容量：約 3500 Wh kg^{-1})を有する次世代電池の一つとして注目されている．しかし，充電時に放電生成物である Li_2O_2 の酸化分解に伴う過電圧が大きく，サイクル寿命が短いという課題がある．本研究では，酸素還元反応(ORR)に対して高活性を示すカーボンブラック複合 MnO_2 ナノシート(Mn-NS/C)触媒と，酸素発生反応 (OER)に対し高活性を示すカーボンブラック担持 RuO_2 ナノ粒子(RuO_2/C)触媒を複合した新たな空気極触媒を合成し，LAB の放充電の双方の反応を促進させることで Li_2O_2 の生成分解過程を制御し，過電圧を効果的に抑制することを試みた．

2．実験

ケッチェンブラック(KB)に 0.75 M TMAOH 水溶液を加え，その懸濁液を 30 min 超音波分散した．その後 600 rpm で 1 h 攪拌し，0.30 M $MnCl_2$ 水溶液を加えた．更に，30 wt% H_2O_2 水溶液を滴下し一晩攪拌した後，0.1 M LiCl 水溶液を加え，600 rpm で 20 min 攪拌し，ろ過・洗浄・乾燥を経て Mn-NS/C 触媒を得た．一方，0.03 M $RuCl_3$ 水溶液を 75℃で撹拌しながら Mn-NS/KB をエタノール中に分散した懸濁液と 0.2 M NaOH 水溶液を加え，その後,一晩還流した後，ろ過・洗浄・乾燥し，これを 300℃で熱処理することで Mn-NS/RuO_2/C 触媒を得た．合成した触媒を元にスラリーを調製し，これをカーボンペーパーに塗布・乾燥し，ϕ16 mm に打ち抜いて Mn-NS/RuO_2/C 複合触媒電極(空気極)を得た．Ar 雰囲気グローブボックス内にて，得られた空気極と Li 負極，1.0 M $LiNO_3$/G4 電解液を用いて LAB 試験セルを作製した．放充電試験は，30℃で電流密度 0.20 mA cm^{-2}，制限容量 0.50 mAh cm^{-2}，2.0～4.5 V の電圧範囲の定電流モードにて行った．

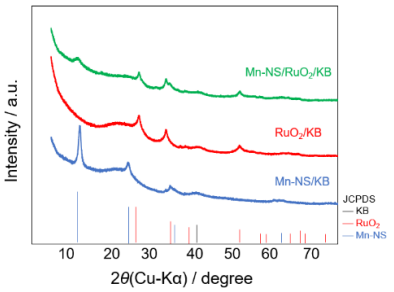


Fig. 1. XRD patterns of the composite catalysts.

3．結果および考察

Fig. 1 に，得られた触媒試料の XRD パターンを示す．複合触媒には Mn-NS/KB 由来の(001), (100)などの各ミラー指数面のピークが現れた(1)．また，RuO_2/C 由来の (110), (101)面等のピークが確認され(2)，KB への両金属触媒の担持が確認された．**Fig. 2** に，KB のみと Mn-NS/RuO_2/C 触媒を用いた LAB の中間点での電圧推移結果を示す．図より，KB のみの空気極を用いた LAB セルでは 11 サイクル目で充電過電圧が 4.0 V に達してしまうのに対し，Mn-NS/RuO_2/C 触媒を用いた場合では 15 サイクル目の充電終了時に 3.98 V を示し，充電過電圧が大幅に抑制されていることがわかる，即ち RuO_2/C 触媒が効果的に放電生成物である Li_2O_2 を酸化分解しているものと示唆される．一方，放電過電圧について特に 1 サイクル目において低減され，Mn-NS/C 触媒の効果が現れた．しかし，今回の制限容量や電流密度ではその後のサイクルではいずれも 2.5 V 程度となり大差は見られなかった．Mn-NS 触媒単独の試験では Mn-NS/C 触媒は Li_2O_2 の結晶性やサイズに影響を与え，Li_2O_2 の酸化分解のしやすさにも関係していることが判っている．当日は，生成する Li_2O_2 の形状やサイズと共に，Li_2O_2 生成・分解へ及ぼす Mn-NS/RuO_2/C 触媒の効果を詳細に分析し報告する．

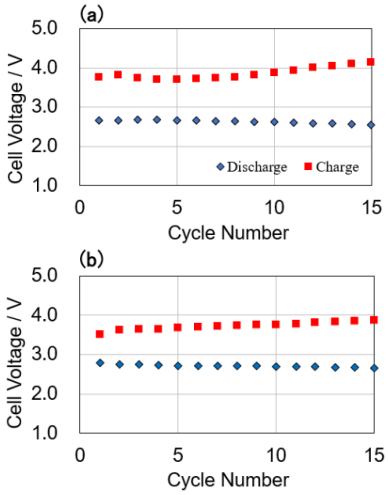


Fig. 2. Discharge and charge voltage transition at midpoint for LAB cells using (a) KB and (b) Mn-NS/RuO_2/KB catalysts at 30°C.

(1) E. L. Tae *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 7416 (1999).
(2) A. Ananth *et al.*, *Chemical Engineering Journal*, **10**, 1026 (2013).

謝辞 本研究は村田学術振興・教育財団(M24AN123)及び NIMS 連携拠点推進制度の助成を受けて実施されました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水系リチウム空気二次電池用触媒 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ の活性評価

○大橋未菜実[1]，田港聡[1]，森大輔[1]，武田保雄[1]，山本治[1]，今西誠之[1]（三重大[1]）

Activity evaluation of $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ catalyst for aqueous lithium-air batteries
Minami Ohashi,[1] Sou Taminato,[1] Daisuke Mori,[1] Yasuo Takeda,[1] Osamu Yamamoto,[1] and Nobuyuki Imanishi[1]
(Mie Univ.[1])

１．目的

リチウム空気二次電池は高いエネルギー密度を持つ電池として注目されている．電解液によって水系と非水系に大別され，水系は非水系よりも過電圧が低い等優れた点が多い．この電池では負極の金属リチウムに電解液が触れないよう，リチウム固体電解質の保護層が必要となる．そこで本研究グループでは保護層を腐食しない水溶液として弱塩基性の LiCl-LiOH 水溶液を採用している．本研究は水系リチウム空気二次電池の空気極での緩慢な反応を促進すべく，酸素発生反応（OER），酸素還元反応（ORR）の両方に優れた触媒を探索することを目的とし，ペロブスカイト型酸化物に焦点を当てた．その中でも $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$（以下 LSCO とする．）に着目し，この酸化物の x = 0, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1 を合成し，CV 測定により触媒特性評価を行った．また，リチウム空気二次電池の実用化に向けた開発のため，触媒を実際に空気極に組み込んでの充放電試験を行い，過電圧変化の評価も行った．

２．実験

LSCO は固相法により合成した．原料を所定の比率で乳鉢混合，一軸成型後 900 ℃で焼成し，粉砕後再び一軸成型したものを 1200 ℃で本焼した．x = 1 のみ本焼後急冷し，空気中 400 ℃でアニールを行った．その後，すべての試料においてボールミル粉砕を行い試料の粒径を整え，合成試料の XRD 測定，BET 比表面積測定を行った．

さらに回転ディスク電極を用いて CV 測定を行った．グラッシーカーボン回転電極上に，試料を含んだスラリーを塗布して乾燥させ作用極とし，対極に白金線，参照極に銀/塩化銀電極，電解液には 10 M LiCl + 2 M LiOH 水溶液を用い，掃引速度 1 mV s^{-1} とした．また，LSCO を空気極に組み込んで充放電試験を行った．測定は三電極系，ハーフセルで行い，導電材として KB を加えたものを作用極，対極に白金黒，参照極に銀/塩化銀電極，電解液には 10 M LiCl + 2 M LiOH 水溶液を用い，電流密度は 100 mA g_{KB}^{-1} とした．

３．結果および考察

合成した粉末試料を用いて XRD 測定により相同定を行ったところ，全ての試料で目的相が得られた．試料はボールミル粉砕により，ばらつきの少ない粒径の試料となり，いずれも比表面積は 3～6 m^2 g^{-1} 付近となった．Fig.1 に LSCO の CV 測定で得られた分極曲線を示す．いずれの組成でも酸化・還元電流が観測された．x = 1 を除いた組成では Sr 量の増加により酸化電流値の増大が見られ，特に x = 0.8 で優れた OER 活性を示した．また，還元電流は酸化電流ほど顕著には見られなかった．続いて触媒の空気極としての性能を評価するため，x = 0.3 の LSCO を空気極に組み込み，充放電試験を行った．Fig.2 の a, b にその結果を示す．触媒を含まない空気極と比較すると，充放電時の過電圧は 0.1 V 程度低くなり，LSCO 添加による過電圧低減への寄与が確認できた．

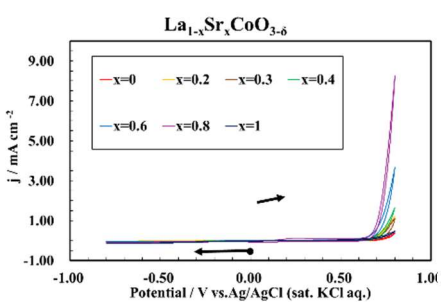


Fig.1 Cyclic voltammogram of LSCO (10th cycle)

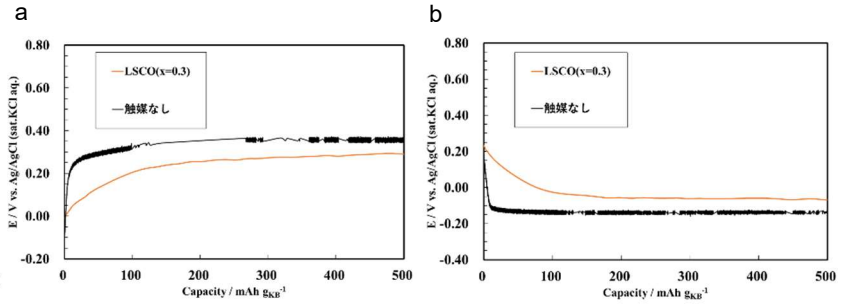


Fig.2 Charge (a) and discharge (b) curves for the second cycle with and without LSCO (x = 0.3).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面フッ素ガス処理したペロブスカイト酸化物の空気極触媒活性

○枡谷奏汰[1]，松本一彦[2]，辻本尚大[1]，坂本遼[3]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]
（京都大学大学院工学研究科[1]，京都大学大学院エネルギー科学研究科[2]，京都大学成長戦略本部[3]）

Surface Fluorination of Perovskite Oxides by F_2 gas as Efficient Oxygen Electrocatalysts
Kanata Masutani,[1] Kazuhiko Matsumoto,[2] Shota Tsujimoto,[1] Ryo Sakamoto,[3] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1, 3]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ.,[2] IAC, Kyoto Univ.[3])

１．目的

エネルギー需要の増加や環境問題の解決に向け，エネルギー変換デバイスのさらなる高性能化が求められている．金属空気二次電池は正極活物質として空気中の酸素を用いるため，高い理論エネルギー密度が期待できる一方，空気極における充放電反応，すなわち酸素発生反応（OER）および酸素還元反応（ORR）の高い過電圧が課題の一つとして挙げられ，両反応を促進できる二機能性触媒の開発が精力的に行われている．

触媒探索はペロブスカイト型構造を有する酸化物において最も精力的に行われているが，近年，その新展開として，酸ハロゲン化物などの複合アニオン化合物が注目されている[1]．なかでも酸フッ化物は特に興味深く，フッ素が有する高い電気陰性度[2]，結晶構造安定化[2,3]，遷移金属イオンの価数変化[3]などの特徴が高活性化の要因として報告されている．

本研究では酸フッ化物の合成手法としてフッ素ガスに着目し，$SrFeO_{3-\delta}$および$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$に対するフッ素導入前後における触媒活性を比較することによって，フッ素ガスによるフッ素導入が触媒活性に与える影響を明らかにすることを目的とした．

２．実験

前駆体酸化物となる$SrFeO_{3-\delta}$および$SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$はゾルゲル法によって合成した[4]．合成した前駆体粉末および種々の圧力でフッ素ガスを封入し，室温もしくは 100 °C で一晩静置することでフッ素の導入を行った．

触媒活性はサイクリックボルタンメトリー（CV）により評価した．触媒と導電助剤炭素（アセチレンブラック）およびカチオン伝導性アイオノマー（Nafion）を重量比 5 : 1 : 1 で回転ディスク電極上に担持したものを作用極，可逆水素電極（RHE）を参照極，白金線を対極とした三極式セルを構築し，電解液には酸素飽和 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液を使用した．OER 活性測定では，作用極の回転数を 1600 rpm，走査速度を 10 mV s^{-1}，走査範囲を 1.1 – 1.6 V（vs. RHE）に設定した．ORR 活性測定では，作用極の回転数を 1600, 1200, 800 もしくは 400 rpm，走査速度を 10 mV s^{-1}，走査範囲を 0.4 –1.0 V（vs. RHE）に設定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に OER 測定結果を示す．なお，電流値は 1.1 – 1.2 V（vs. RHE）の電位範囲（非ファラデー反応領域）で得られた電気化学表面積（ECSA）を用いて規格化している．フッ素の導入によって OER 活性が向上することが明らかとなった．また，ORR に関して，いずれの触媒もフッ素化によって反応電子数が増加することが確認され，触媒活性が向上していることが示唆された．

活性向上の要因として，表面における遷移金属の価数変化や酸素種の変化を検討しており，当日は各触媒のキャラクタリゼーションや ORR 結果の詳細などと併せて報告する予定である．

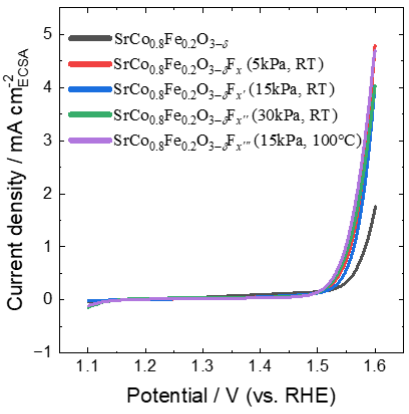


Fig. 1. OER polarization curves of obtained catalysts at the 1st cycle.

(1) Y. Miyahara, K. Miyazaki, T. Fukutsuka, and T. Abe, *Chem. Commun.*, **53**, 2713 (2017).
(2) W. Wang, Y. Yang, D. Huan, L. Wang, N. Shi, Y. Xie, C. Xia, R. Peng, and Y. Lu, *J. Mater. Chem. A*, **20**, 12538 (2019).
(3) K. Iwase, M. Ohtaka, and I. Honma, *Chem. Mater.*, **35**, 2773 (2023).
(4) K. Tamai, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura, and T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 24181 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト酸化物の活性点数が亜鉛－空気二次電池の反応速度に及ぼす影響

○橋場大來[1]，竹口竜弥[1]，脇田英信[1]，Garavdorj Batnyagt[1]，宇井幸一[1]（岩手大学[1]）

Effect of the number of active points of perovskite oxides on the reaction rate of zinc-air secondary batteries.

Daiki Hashiba,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] Hidenobu Wakita,[1] Garavdorj Batnyagt,[1] and Koichi Ui[1](Iwate Univ.,[1])

１．目的

亜鉛－空気二次電池(ZABs)の理論エネルギー密度は高く[1,2]、難燃性の電解質による安全性の高さから次世代二次電池として期待されている。しかし、放充電における酸素還元反応(ORR)および酸素発生反応(OER)のエネルギー効率が低いこと、従来の触媒(Pt/C)は高コストであることが挙げられる[3,4]。この問題に対し、貴金属フリー、低環境負荷、組成の調製が簡単であることが長所として挙げられるペロブスカイト酸化物に注目した。先行研究では、$LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$が高い触媒活性を有すると報告されている。しかし、触媒の調製時に使われるボールミルのボールサイズと粉砕時間が触媒活性へ及ぼす影響の報告は少ない。そこで本研究では、ZABs の正極材料として $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$粉末を ZABs に適用し、ボールミルによる活性点数の変化が反応速度に及ぼす影響を調べた。

２．実験

$LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$粉末を、クエン酸を用いた錯体重合法により調製した。各金属硝酸塩、クエン酸、蒸留水を一定比で混合し、125 ℃で 5 時間加熱撹拌、ゲル化したものを 200 ℃で 1 時間乾燥させ、900 ℃で 2 時間焼成し、$LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$を調製した。その後、大気中でボールミル粉砕（材料特性: ZrO_2, 雰囲気 : 空気, 温度: 室温, 回転数: 300 rpm, サンプル 1: φ = 10 mm, 15 分, サンプル 2: φ = 10 mm, 30 分, サンプル 3: φ = 5 mm, 15 分, サンプル 4: φ = 5 mm, 30 分）を行った。試料の同定には、XRD 分析、蛍光 X 線分析(XRF)、X 線光電子分光法(XPS)分析、FE-SEM/EDS 分析を用いた。電気化学測定には、ペレット状の $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$粉末電極を作製し、定電流放充電試験を行った。サイクリックボルタンメトリー（CV, 温度: 室温, 走査速度: 5 mV s^{-1}, 電解質: N_2 飽和 0.1 M KOH）、リニアスイープボルタンメトリー（LSV, 温度: 室温, 走査速度: 5 mV s^{-1}, 電解質: O_2 飽和 0.1 M KOH）を用い、電気二重層容量および酸素発生反応(OER)を評価した。

３．結果および考察

XRD パターンより、$LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{10-\delta}$に帰属するピークが観測され、ボールミル粉砕による結晶構造への影響は観測されなかった。SEM 像より、ボールサイズ 10 mm より 5 mm のサンプル、また、粉砕時間が長くなるほど、粒子径が小さくなり、反応する表面積も高くなると考えられる。XRF から、構成元素の割合が仕込み値と近い値であったため、ペロブスカイト酸化物が合成されたと考えられる。XPS より、活性酸素種の割合が最も高かった触媒はボールサイズ 10 mm で 15 分間粉砕した触媒であった。LSV より、4 種類の触媒とも低電流の間では市販の触媒である IrO_2 よりも高い反応速度を示した。Figure 1 に各触媒の電気二重層容量の比較を示す。ボールサイズ 5 mm で 30 分間粉砕した触媒が最も電気二重層容量が高く、細かく粉砕したことにより反応表面積が大きくなり、活性点も多くなったことが考えられる。最後に、定電流放充電試験(測定温度: 室温, 電流密度 0.5 mA cm^{-2})より、ボールサイズ 10 mm、粉砕時間 15 min で調製したサンプルは 4 サイクルの間安定したサイクルを示した。また、エネルギー効率が各触媒の中で最も高かった。以上より、活性酸素種の割合が重要であると考えられる。

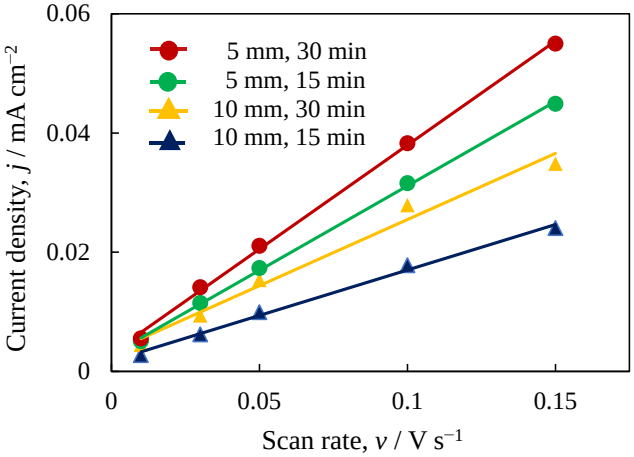


Fig. 1. Relationship between scan rate and current density in CVs of each catalyst.

(1) W. Zhang, *et al., Appl. Catal.,* **286**. 119906 (2021).
(2) G. Fang, *et al., Appl. Catal.,* **268**. 118431 (2020).
(3) F. Y. Cheng, *et al., Chem. Soc. Rev.* **41**, 2172 (2012).
(4) J. T. Zhang, *et al., Nat. Nanotechnol*. **10**, 444 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S8-2(13号館1331)

セッション6（一般講演）

座長:横山 悠子(京都大学)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S8-2_1_19(一般講演)]

液相熱力学に基づく亜鉛金属電池用電解液の設計

〇Ko Seongjae[1]、坂田 大成[1]、島田 頌[1]、Dorai Arunkumar[2]、西村 真一[1]、竹中 規雄[1]、山田 裕貴[1]、桑田 直明[3]、河村 純一[2]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学大学院、2. 東北大学、3. NIMS)

15:15 ~ 15:30

[S8-2_1_20(一般講演)]

表面増強ラマン散乱で解析するアミン系デンドライト抑制添加剤のダイナミクス

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

15:30 ~ 15:45

[S8-2_1_21(一般講演)]

アルカリ水溶液中における亜鉛デンドライトを抑制する無機添加剤の効果

〇伊藤 隆[1]、荻原 由佳[1]、髙橋 貴美子[1] (1. 東北大学)

15:45 ~ 16:00

[S8-2_1_22(一般講演)]

粘土添加電解液による亜鉛二次電池でのデンドライト抑制効果

〇田邉 悠[1]、中嶋 道也[1]、篠木 進[1]、伊藤 智博[2]、立花 和宏[2] (1. クニミネ工業株式会社、2. 山形大学大学院理工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

液相熱力学に基づく亜鉛金属電池用電解液の設計

○Ko Seongjae[1]、坂田 大成[1]、島田 頌[1]、Dorai Arunkumar[2]、西村 真一[1]、竹中 規雄[1]、
山田 裕貴[1]、桑田 直明[3]、河村 純一[2]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1]（東大院工[1]，東北大[2], NIMS[3]）

Rational design of Zn metal battery electrolytes
Seongjae Ko[1], Taisei Sakata[1], Tatau Shimada[1], Arunkumar Dorai[2], Shinichi Nishimura[1],
Norio Takenaka[1], Yuki Yamada[1], Naoaki Kuwata[3], Junichi Kawamura[2], Atsushi Kitada[1], Atsuo Yamada[1]
(UTokyo-Engineering[1], Tohoku Univ.[2], NIMS[3])

１．目的

亜鉛金属は、高い容量(5854 mAh cm^{-3})と優れた安全性を兼ね備えており、次世代二次電池の負極として注目されている。しかし、亜鉛の酸化/還元電位(−0.76 V *vs* SHE)は、水系電解液の還元限界電位より低いため、電解液の還元(水素発生反応, HER)を誘引する。これまで、表面保護被膜(Solid electrolyte interphase, SEI)の形成による HER の速度論的な抑制に着目した研究が主に行われてきたが、顕著な改善には至っていない。これは、亜鉛の析出/溶解時の体積変化による SEI の剥離や、SEI 成分が水と反応または溶解しやすいことに起因している。本研究では、液相熱力学に基づく新しい電解液設計指針を提案する(図 1)。電解液中 Zn^{2+}が感じる静電ポテンシャル(液相マーデルングポテンシャル)を意図的に不安定化させ、亜鉛の析出/溶解電位をアップシフトさせることで、99.95%を超える高いクーロン効率を実現した。

２．実験

$Zn(CF_3SO_3^-)_2$ ($Zn(OTf)_2$)塩を、水と有機溶媒(トリエチルリン酸, TEP)をモル比 1:1 で混合した溶媒に溶解することで、ハイブリッド型電解液を調製した。溶液構造の解析には、^{67}Zn 核磁気共鳴(NMR)、X 線吸収分光(XAS)、分子動力学(MD)計算を用いた。亜鉛の析出/溶解電位は、Pt|Zn|Zn の三電極セルと内部標準物質フェロセン(Fc/Fc^+)を用いて測定した。電解液の pH と、亜鉛析出/溶解時のターフェルプロット解析結果を基に、HER 電位(E_{HER}^{Pr}; 熱力学的電位+過電圧)を推定した。Cu 基板上での析出/溶解試験を実施し、反応可逆性と副反応抑制効果を評価した。

３．結果および考察

NMR、XAS、MD 計算を用いた溶液構造解析により、新規 $Zn(OTf)_2$/TEP:H_2O 電解液においては、Zn^{2+}が 1 つの水分子、1 つの TEP 分子、4 つの OTf^-アニオンに配位されていることが明らかになった。これは、従来の水系亜鉛電解液($Zn(OTf)_2/H_2O$)における配位環境(5 つの水分子と 1 つの OTf^-アニオンが配位)とは大きく異なる結果である。Zn^{2+}の配位子として、電子が分子全体に広く非局在化している OTf^-アニオンの割合が増加したことで、Zn^{2+}のマーデルングポテンシャルが不安定化され[1-3]、亜鉛の析出/溶解電位が 0.3 V 以上アップシフトした。さらに、TEP 分子と水分子が強く相互作用することで、HER の過電圧が上昇した。これらの複合効果により、亜鉛の析出/溶解が、HER 電位(E_{HER}^{Pr})より高い電位で進行し、電解液の還元分解や副反応が効果的に抑制された。その結果、Cu 基板上での 1000 サイクル以上にわたる安定的な析出/溶解(平均クーロン効率 99.95%)を達成した。

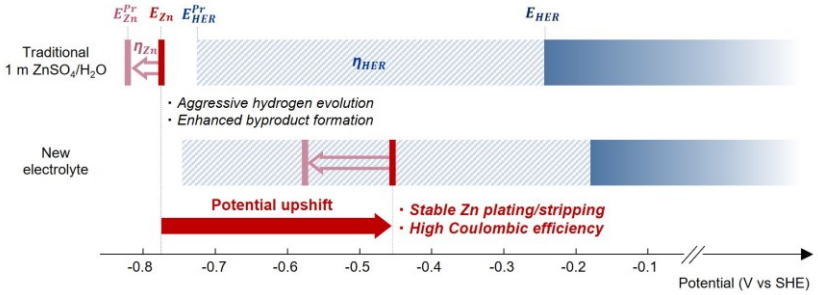


Figure 1. A largely upshifted practical Zn/Zn^{2+} potential (E_{Zn}^{Pr}) above the practical HER potential (E_{HER}^{Pr}) effectively suppresses electrolyte decomposition and side reactions, thereby achieving a high Zn plating/stripping Coulombic efficiency over 99.95%.

(1) S. Ko et al., A. Yamada, Y. Yamada, *Nature Energy* 7, 1217–1224 (2022).
(2) S. Ko et al., A. Yamada, *Nature Sustainability* 6, 1705–1714 (2023).
(3) N. Takenaka, S. Ko, A. Kitada, A. Yamada, *Nature Communication* 15, 1319 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面増強ラマン散乱で解析するアミン系デンドライト抑制添加剤のダイナミクス

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

Dynamics of amine-based dendrite suppression additives analyzed by surface-enhanced Raman scattering

Yuka Ogihara[1], Kimiko Takahashi[1] and Takashi Itoh[1]
(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University)

１．目的

亜鉛負極電池は高容量であるため将来有望であるが、負極にデンドライト状の亜鉛を形成するため長寿命化に向けた大きな課題を有している。この課題の解決方法の 1 つとしてアミン系添加剤を電解液に微量加えることにより、デンドライトの抑制が可能であることを見出してきた。電極界面における添加剤分子のダイナミクスを解明できるとし、更なるデンドライト抑制添加剤の探索に大きく貢献できる。本研究では、表面増強ラマン散乱（SERS）分光法によるアミン系デンドライト抑制添加剤分子の電極反応を解析し、電極界面におけるデンドライト抑制添加剤のダイナミクスについて詳細な解析を行った。

２．実験

アミノ基を有する有機物質：3,3-ジアミノプロピルアミン（Bis3）とカルボキシル基を有する有機物質：トリエチレンテトラミン六酢酸（TTHA）を水酸化カリウム水溶液にそれぞれ微量添加したものを電解液として用いた。表面増強ラマン効果を有する銀電極表面からのその場表面増強ラマン測定を行った。併せて亜鉛のデンドライト抑制効果が顕著であった Bis3 については、亜鉛イオンを加えた電解液についても比較検討を行った。ラマンスペクトルの詳細な解析を行い、Bis3 分子の電子構造変化と亜鉛イオンの相互作用を明らかにした。これにより、デンドライト抑制効果を解明することができ、電極界面のモデル化に至った。

３．結果および考察

図 1(a)に Bis3 を含む KOH 電解液中における銀電極表面からの SERS スペクトルを示す。0.00～-1.25V において 2000～2200cm^{-1}（赤点線）にラマン線が出現し、これはケテンイミン構造に由来している。Bis3 が銀電極から電子を受け取り、ケテンイミン構造となる。結果として Bis3 分子は局所的に陰性となり、Bis3 分子と亜鉛イオンが相互作用する。この相互作用により、亜鉛の溶解析出反応が制御され、亜鉛デンドライトの形成を抑制されると想像できる。また 0.00～-1.55V において 3000cm^{-1} 近傍に CH に起因するラマン線が出現していることより、Bis3 分子の CH 基が銀電極に接近する現象も観察されている。デンドライト抑制効果の有する添加剤は電極表面近傍に存在し、電極と電子の授受を行いながら、亜鉛イオンと相互作用することにより、亜鉛デンドライトを抑制した溶解析出反応が進行することが示唆された。

図 1(b)に TTHA を含む KOH 電解液中における銀電極表面からの SERS スペクトルを示す。2000～2200cm^{-1} 近傍に電位に依存した小さなラマン線が観測され、バルク電解液の水分子に起因する 3000～3600cm^{-1} 近傍のピークが大きく観測された。カルボキシル基を有する添加剤はラマンスペクトルに大きく出現していないので、電極表面から遠い場所に存在し、電極反応には関与していないと想定される。このことから、デンドライト抑制効果が無い添加剤は電極から遠方に存在し、溶解液出反応に関与する亜鉛イオンを制御できないため、結果的に、バルクと同様な亜鉛デンドライトが生成されると考えている。

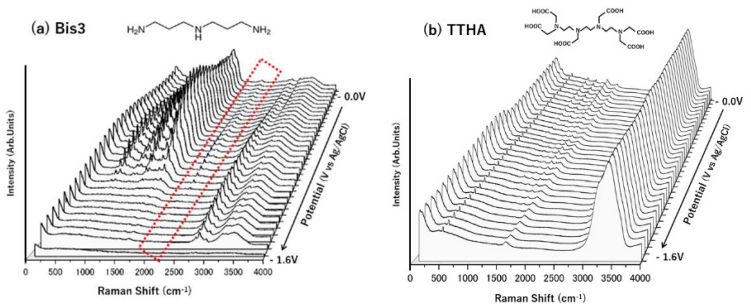


図 1　(a)Bis3、(b)TTHA を含む KOH 電解液中における銀電極表面からの SERS スペクトル

参考文献

Tatsumi Ishihara, Yuiko Inoishi, Sun Kim, Aleksander Staykov, Motonori Watanabe, Nao Naohara, Kimiko Takahashi and Takashi Itoh, Journal of Physical Chemistry C, 127 (14) (2023) 6619-6628.

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発（RISING3）」（JPNP21006）において実施したものです。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ水溶液中における亜鉛デンドライトを抑制する無機添加剤の効果

荻原由佳，髙橋貴美子，○伊藤　隆（東北大学　学際科学フロンティア研究所）

The Effect of Inorganic Additives to Suppress Zinc Dendrites in Alkaline Aqueous Solutions

Yuka Ogihara, Kimiko Takahashi and Takashi Itoh
(Frontier Research Institute for Interdisciplinary Sciences (FRIS), Tohoku University)

１．目的

亜鉛負極電池における亜鉛負極の短寿命克服には亜鉛負極におけるデンドライト形成を抑制することが極めて重要である。これまで電解液にアミン系添加剤を加えることにより、亜鉛負極におけるデンドライトの抑制が可能であることを示してきた。亜鉛負極電池の電池開発において多様な電解液の利用が想定される中で、負極における亜鉛デンドライトを抑制する多種多様な添加剤見出すことは必須の課題である。本研究課題では、種々の無機金属イオンを電解液に添加し、サイクル後の亜鉛負極における亜鉛デンドライト抑制効果について検討を行った。サイクル後の電極の状態をデンドライト生成の観点から、アミン系添加剤を用いた場合についての比較検討も併せて行った。

２．実験

本タスクで対象とする金属は、スズ（Sn^{4+}）、ビスマス（Bi^{3+}）、インジウム（In^{3+}）、鉛（Pb^{2+}）、カドミウム（Cd^{2+}）とし、ZnO を含む KOH 電解液に酸化物の形態で少量添加した。これまで行ってきたアミン系添加剤の際に用いた実験条件を本実験にも適用した。無機金属酸化物を添加した電解液を用いて、亜鉛の溶解析出反応を電気化学的な定電流計測を行った。亜鉛の溶解析出反応を繰り返した後の電極について、電子顕微鏡観察を行った。金属酸化物とアミン系有機物を添加剤とした場合のサイクル後の亜鉛電極表面の比較を行い、亜鉛デンドライト抑制添加剤としての可能性について検討を行った。

３．結果および考察

各々の電解液において、充放電過電圧は 10mV 程度、サイクル特性は概ね同様な傾向を示していたが、インジウムを添加した場合の亜鉛試験片は大きく損傷し、90 サイクルで定電流反応が停止した。次に、デジタルマイクロスコープによる外観観察および走査型電子顕微鏡による微細構造解析を行なった。スズ、インジウムおよび鉛を用いた場合は腐食が大きく進行し、インジウムを用いた場合は試験片が破断していた。一方、ビスマスおよびカドミウムを用いた場合は電極片の形状を保ちことが出来ていた。図 1 に 100 サイクル後の亜鉛極の電子顕微鏡観察を行った結果を示す。全ての試料において亜鉛の針状結晶であるデンドライトが観測された。EDX 観察において、インジウムおよびビスマスにおいて、これら金属の偏析が観測されている。これらの結果より、亜鉛のデンドライト析出においてこれら金属の添加による積極的なデンドライト抑制効果は難しいと思われる。

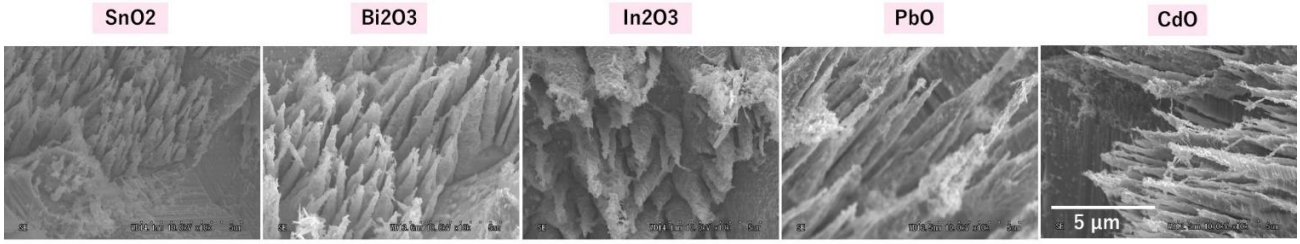


図 1　100 サイクル後の亜鉛極の電子顕微鏡観察（SnO_2、Bi_2O_3、In_2O_2、PbO、CdO）

参考文献

(1) Tatsumi Ishihara, Yuiko Inoishi, Sun Kim, Aleksander Staykov, Motonori Watanabe, Nao Naohara, Kimiko Takahashi and Takashi Itoh, Journal of Physical Chemistry C, 127 (14) (2023) 6619-6628.
(2) Mukkannan Azhagurajan, Akiyoshi Nakata, Hajime Arai, Zempachi Ogumi, Tetsuya Kajita, Takashi Itoh and Kingo Itaya, Journal of The Electrochemical Society, 164 (12) (2017) A2407-A2417.

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発（RISING3）」（JPNP21006）において実施したものです。関係各位に感謝申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

粘土添加電解液による亜鉛二次電池でのデンドライト抑制効果

○田邉 悠[1]、中嶋 道也[1]、篠木 進[1]、伊藤 智博[2]、立花 和宏[2]（クニミネ工業株式会社[1]，山形大学大学院理工学研究科[2]）

Effect of suppressing dendrites in zinc secondary batteries using clay-added electrolyte
Haruka Tanabe,[1] Michiya Nakashima,[1] Susumu Shinoki,[1] Tomohiro Ito[2]and Kazuhiro Tachibana[2] (KUNIMINE INDS.,[1] Yamagata Univ.[2])

１．目的

クニミネ工業（株）が製造販売している合成粘土スメクトン-SA（鉱物名サポナイト:理論式 $Na_{0.33}Mg_3(Al_{0.33}Si_{3.67})O_{10}(OH)_2$ 層間に Na イオンを持つ水膨潤性粘土鉱物）は水系一次電池である空気亜鉛電池用添加材として採用されている。本合成粘土の効果は負極酸化防止剤として不動態化を抑制し導電性を高め、耐用年数の延長、動作電圧を高めるとされている[1)、2)]。 一方、市場伸長が著しい二次電池の分野では、水系のため安全が高くニッケル水素電池よりも高エネルギー密度である亜鉛系二次電池の開発が行われている。しかし、充電時に生成する亜鉛デンドライトが実用化の障害の一つとされ[3)]、その抑制手法が求められている。

２．実験

文献[4)]を参考に、亜鉛二次電池を模した塩基性電解液（0.25M ZnO / 4M KOH）を調整した。また、合成粘土の一種であるサポナイト粉末（商品名スメクトン-SA、クニミネ工業（株）製）を蒸留水に 10wt%分散させた蝋状/半透明の粘性体である粘土水分散ゲルを調整した。

粘土の利用法（電解液への分散）；電解液 40g に対し粘土含有率を 1wt%となるように粘土ゲルを添加し、スターラー撹拌することによって均一分散させ、粘土含有電解液を作製した。また比較として、粘土ゲルを添加していない電解液を使用した実験も行った。ガルバノスタット(HOKUTO DENKO,HA-151)を用い電流密度 10mA/cm^2 でカソード電流を 1 時間流した。試験後は亜鉛板のデンドライトが剥離しないように蒸留水で洗浄した後、目視及び光学顕微鏡観察を行った。

３．結果および考察

図 1 に試験後電極の光学顕微鏡写真を示す。粘土ゲルを添加していない電解液での実験後の電極は 1mm 以上の厚さのデンドライトが堆積しており、光学顕微鏡の観察では 100μm 以上の析出粒子が観察された。一方、粘土ゲルを添加した電解液では、デンドライトの堆積が目視でほぼ観察できなくなり、光学顕微鏡の観察では粒子も 10～50μm に小粒径化した。

図 2 に粘土粒子によるデンドライト成長抑制の推定模式図を示す。亜鉛表面及び電解液中に分散している粘土粒子が、電界が強くなり電流が集中する電極凸部を被覆することで電流の集中が抑えられ、デンドライトの成長を抑制したと考える。

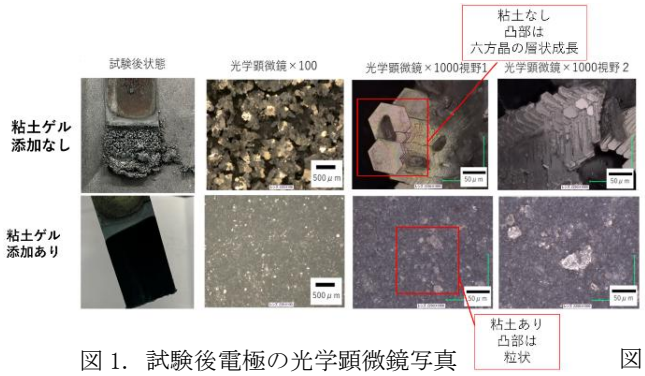


図 1. 試験後電極の光学顕微鏡写真

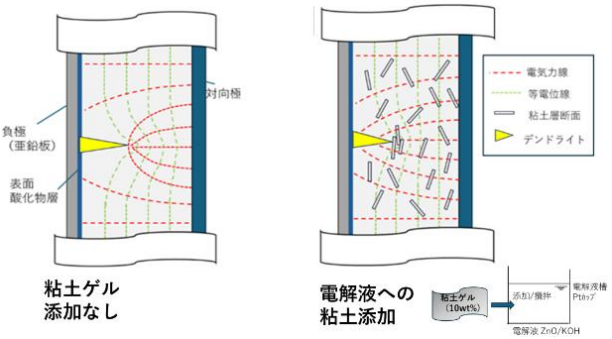


図 2. 粘土粒子によるデンドライト成長抑制の推定模式図

(1)米国 Energizer 社、米国特許 US 10270142 B2（2019）
(2)米国 Energizer 社、米国特許 US 10320041 B2（2019）
(3)日本ガイシ株式会社 HP https://www.ngk.co.jp/kaiketsu/12_resilience.html (2025/1 引用)
(4)清水雅裕、科学研究費助成事業 18K14317 報告書（2019）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S8-2(13号館1331)

セッション7（一般講演・学生講演）

座長:安部 武志(京都大学)

主催：電池技術委員会

16:00 ~ 16:15

[S8-2_1_23(学生講演)]

無機保護層導入による亜鉛金属負極のデンドライト抑制

〇伊藤 大貴[1]、森 大輔[1]、高田 令[2]、森 裕貴[3]、田港 聡[1]、今西 誠之[1] (1. 三重大学、2. Evonik (Shanghai) Investment Management Co., Ltd.、3. エボニック ジャパン株式会社)

16:15 ~ 16:30

[S8-2_1_24(一般講演)]

亜鉛負極の形態変化に及ぼす電極構造の影響

〇西村 拓也[1]、田村　宜之[1]、阿部 孝裕[1]、阿部 佑太[1]、小島 千広[1] (1. エナジーウィズ株式会社)

16:30 ~ 16:45

[S8-2_1_25(一般講演)]

亜鉛金属負極の溶解析出サイクリックボルタンメトリーにおける泳動電位の影響

〇横山 悠子[1]、加納 健司[1] (1. 京都大学)

16:45 ~ 17:00

[S8-2_1_26(一般講演)]

濃厚炭酸系水溶液を用いた亜鉛を負極とする二次電池反応系の検討

〇片倉 勝己[1]、山田 裕久[1] (1. 奈良工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

無機保護層導入による亜鉛金属負極のデンドライト抑制

○伊藤大貴[1]，森大輔[1]，高田令[2]，森裕貴[3]，田港聡[1]，今西誠之[1]（三重大[1]，Evonik (Shanghai) Investment Management Co., Ltd.[2]，エボニックジャパン株式会社[3]）

Dendrite suppression of zinc metal anode by introducing ceramics protective layer
Hiroki Ito,[1] Daisuke Mori,[1] Ryo Takata,[2] Yuki Mori,[3] Sou Taminato,[1] and Nobuyuki Imanishi[1] (Mie Univ.,[1] Evonik (Shanghai) Investment Management Co., Ltd.,[2] and Evonik Japan Co., Ltd.[3])

１．目的

亜鉛は電極材料として非常に高いエネルギー密度を有し、値段も安価であることから、金属亜鉛を負極に用いた水系亜鉛二次電池が有望な次世代二次電池の一つとして挙げられている。しかし、亜鉛金属負極は、腐食や水素発生反応による副生成物の蓄積、不動態化層の形成によって電極表面が不均一になり、電界分布や亜鉛イオン濃度に局所的な偏りが生じる。この結果、特定の部位で亜鉛の成長が促進され、デンドライトが形成され、電池性能の低下を引き起こすことが報告されている[1]。そこで本研究では、弱酸性水溶液を電解液に用いた水系亜鉛二次電池において、亜鉛金属表面を気相法で作製されたアルミナやシリカで被覆することで問題の解決を試みた。

２．実験

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に溶解させたバインダー溶液 (5 wt.% PVDF) を調製した。次に、気相法で作製されたアルミナ (Evonik 社製) やシリカ (日本アエロジル社製) をバインダー溶液と混合し、塗工液を調製した。塗工液を Zn 金属上に塗工し、60 ℃で乾燥させた。これを 2 回繰り返し行い、亜鉛金属表面に無機保護層を作製した。両極に亜鉛金属、セパレータに不織布、電解液に 2 M 硫酸亜鉛水溶液を使用し、亜鉛対称セルを作製した。作製したセルに対して、交流インピーダンス測定と亜鉛の溶解析出試験を行い、電気化学特性を評価した。また、溶解析出試験後の試料について、SEM・EDX 観察を行い、亜鉛の形態観察および状態評価を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 にアルミナ保護層で被覆した亜鉛金属電極の SEM 像を示す。保護層の厚さは約 8 μm であり、亜鉛金属上に均一に形成されていることが観察された。セル作製から 24 時間後の電極表面を観察したところ、未被覆電極では酸素および硫黄由来の強い信号が検出され、電解液との反応により電極表面全体に副生成物が生成していることが示唆された。一方、被覆電極では硫黄由来の信号が大幅に減少し、副生成物の生成が著しく抑制された。これらの結果は、アルミナ保護層が電極表面と電解液の直接的な反応を防いでいることを示している。Fig. 2 に 100 サイクル後の未被覆電極とアルミナ保護層で被覆した電極の表面 SEM 画像を示す。未被覆電極では亜鉛が不均一に析出しているのに対し、被覆電極では亜鉛が保護層の下に均一に析出し、表面の形態が安定して維持されることが確認された。以上の結果から、無機保護層が亜鉛の不均一な析出や副反応を抑制し、電極表面の安定性や電池性能の向上に寄与することが分かった。

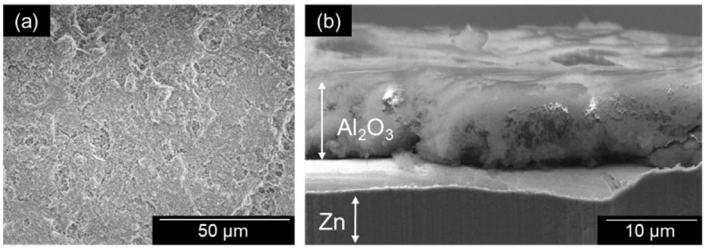


Fig. 1. SEM images of Zn metal electrode coated with Al_2O_3 layer (a) surface (b) cross section

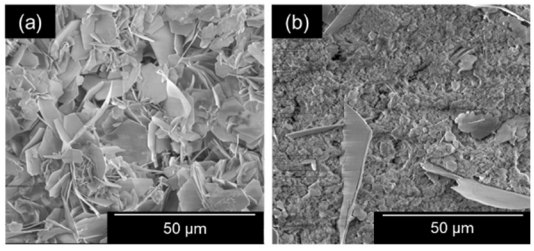


Fig. 2. Surface SEM images of (a) Bare Zn (b) Zn coated with Al_2O_3 after 100 cycles

参考文献
(1) Jingjing. Yang et al., *Adv. Funct. Mater*. **33** (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

亜鉛負極の形態変化に及ぼす電極構造の影響

〇西村 拓也，阿部 佑太，阿部 孝裕，小島 千広，田村 宜之（エナジーウィズ株式会社）

Effect of electrode structure on shape change of Zinc anode

Takuya Nishimura, Yuta Abe, Takahiro Abe, Chihiro Kojima and Noriyuki Tamura (Energywith Co., Ltd.)

１．目的

ニッケル亜鉛電池などの亜鉛(Zn)負極を用いた水系二次電池は、水系ならではの高い安全性を有し、かつ作動電圧が高いためエネルギー密度と出力密度に優れた蓄電デバイスとして注目されている。一方で更なる高エネルギー密度化が期待されているが、充放電に伴う Zn の溶解析出反応によって負極の形態変化がより顕著になり、電池が早期劣化する可能性が高まるため、その抑制が課題となっている。これまで形態変化を抑制する手法の 1 つに、電解液への界面活性剤添加等があり、Zn 負極上への吸着による効果が報告されている[(1)]。本検討では Zn 負極の電極構造に着目し、負極活物質である酸化亜鉛(ZnO)の粒径が充放電サイクルに伴う負極の形態変化や電池動作に及ぼす影響とそのメカニズムについて検討した。

２．実験

平均粒子径が 1～50 μm の異なる ZnO をそれぞれ Zn と混合し、3 仕様の Zn 負極（ZnO 平均粒子径；A1<A2<A3, 25×25 mm）を作製した。評価セルは、コバルトで表面被覆された水酸化ニッケルを含む Ni 正極(20×20 mm)の両側に、セパレータを介して Zn 負極を 1 枚ずつ配置し、電解液として ZnO を飽和した 30 wt% KOH 水溶液を用いた A/C 比が 4.0 のラミネート型セルで検討した。評価セルは所定条件で初期化した後、上限電圧 1.9 V まで定電流-定電圧充電し、定電流で放電深度（DOD）75 %まで放電を繰り返すサイクル条件で評価した。充放電レートは 0.3 CA、環境温度は 25 ℃とした。また Zn 負極の表面形態をマイクロスコープで観察し、表面粗さの指標として二乗平均平方根高さ Sq 値を算出した。

３．結果および考察

評価セルのサイクル試験における容量維持率と放電終止電圧の推移を Fig. 1 に、サイクル前後の Zn 負極表面粗さを Table. 1 に示す。100 サイクル時の容量維持率はいずれの負極を用いたセルも 100 %を維持した。一方、放電終止電圧は ZnO の粒径が中程度の負極 A2 を用いたセルの低下が大きく、負極の表面粗さ Sq は ZnO の粒径が大きいほど増加率が大きかった。よって ZnO の粒径は負極の形態変化だけでなく、セルの動作電圧にも影響を及ぼすことがわかった。当日は、ZnO の粒径が負極の電極構造とその形態変化に及ぼす影響、またそれによる充放電挙動への影響について報告する。

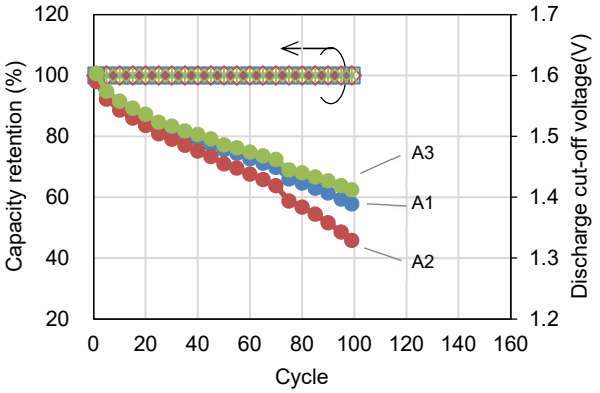


Fig.1 Cycle performance of Ni-Zn cells

Table. 1 Surface roughness of Zn anode

		A1	A2	A3
Sq [μm]	0 cycle	21.0	16.2	10.9
	100 cycle	18.8	20.3	20.8

謝辞

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発（RISING3）」（JPNP21006）において実施したものです。関係各位に謝意を表します。

(1) 大沼孟光 他，亜鉛負極への界面活性剤添加によるシェイプチェンジの抑制効果，第 64 回電池討論会，1F14 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

亜鉛金属負極の溶解析出サイクリックボルタンメトリーにおける泳動電位の影響

○横山 悠子，加納 健司（京大）

Effect of Migration Potential on Cyclic Voltammetry of Zn Anode Electrodeposition/dissolution

Yuko Yokoyama and Kenji Kano (Kyoto Univ.)

1．目的

世界的なエネルギー需要の増大の中、再生可能エネルギー発電に注目が集まっている。変動の大きな自然エネルギーを安定な電力源として用いるためには大型蓄電池の開発が必要不可欠である。Zn 金属負極は容量密度が大きく、また電解液に不燃性の水溶液を用いることから安全性が高いため、大規模蓄電池の候補として大きく期待されている。Zn 電池用の電解液としては KOH 水溶液に ZnO を溶解させたものや、近年開発が盛んな中性や弱酸性タイプの $Zn(OTf)_2$ や $ZnCl_2$, $ZnSO_4$ 電解液などがある。金属の電解析出挙動を調べる初期的手段としてサイクリックボルタンメトリー（CV）は非常に有用な手法であり、一般に物質輸送や反応速度定数に関する情報を得ることができる。しかし、これら電池電解液には泳動が無視できるほどの支持電解質（一般には 100 倍程度と言われている）は含まれていないため、物質輸送では拡散に加えて泳動が影響する可能性がある。上記電解液における CV で一般によくみられる形は溶存種の CV とも吸着種の CV とも大きく異なり、直線的な還元電流の後に三角形の酸化電流がみられるような波形となる。このような金属析出溶解 CV の解釈は複雑であることからこれまであまり議論されることがなかった。そこで、本研究では、金属の電解析出反応について泳動効果を考慮した CV シミュレーションを行い、泳動電位の CV 波形への影響を調べることを目的とした。

2．実験

泳動の影響の記述には Nernst-Planck-Poisson 式（NPP 式）を用いた [1]。この手法は以前に溶存種である Fc/Fc^+ の酸化還元 CV について泳動の影響を考慮したときにも用いており、実験値と良い一致を示している [2]。今回は、亜鉛の電解析出反応を想定して、2 価のイオンが電極表面まで物質輸送した後、表面に吸着して電子移動を行い 0 価の金属として析出するというモデルに基づいて CV の挙動を計算した。

$$A^{2+}(\text{bulk}) \xrightarrow{\text{mass transfer}} A^{2+}(\text{surface}) \underset{\text{desorption}}{\overset{\text{adsorption}}{\rightleftharpoons}} A^{2+}_{ad} \overset{\text{electron transfer}}{\rightleftharpoons} B$$

支持電解質濃度依存性、電子移動過程の標準速度定数依存性、活物質の濃度依存性について調べた。

3．結果および考察

Figure 1 に支持電解質c_{sup}と活物質$c_{A^{2+}}$の濃度比$C_{sup} \equiv c_{sup}/c_{A^{2+}}$毎の CV シミュレーション結果を示す。破線は拡散のみを考慮した場合の計算結果であり、一般に十分な量とされる反応物の 100 倍の支持電解質濃度（$C_{sup} = 100$）でも泳動の影響を打ち消すことができないことがわかった。また、$C_{sup} = 0, 1$において金属負極の CV でよく見られる波形である直線的な還元電流と三角形の酸化波が再現できており、多くの電池系において泳動が大きく影響していることが示唆された。

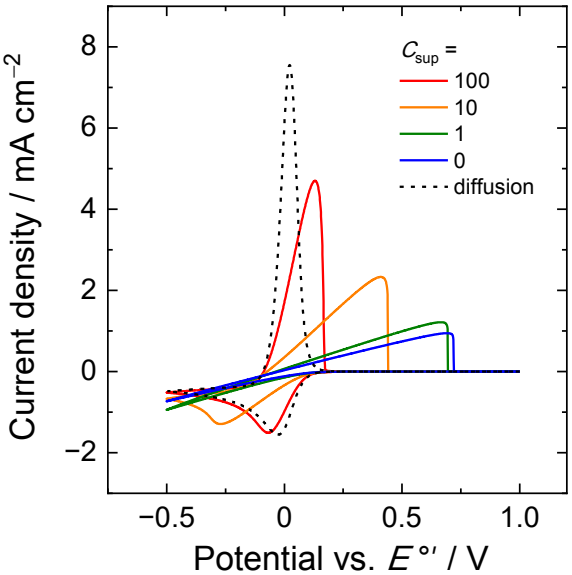


Figure 1. Simulated CVs of electrodepositon/dissolution of metal. C_{sup} is the ratio of the supporting electrolyte concentration to A^{2+}.

1. R. G. Compton, E. Laborda, and K. R. Ward, *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*, Imperial College Press, London, UK, (2014).
2. Y. Yokoyama, M. Yamamoto, and K. Kano, *Electrochemistry*, **92**, 127002 (2024).

謝辞
この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業（JPNP21006）の結果得られたものである

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

濃厚炭酸系水溶液を用いた亜鉛を負極とする二次電池反応系の検討

○片倉 勝己,山田 裕久(奈良工業高等専門学校)

Study on cathode reactions for Zn anode battery using concentrated K2CO3 aqueous solution.
Katsumi Katakura and Hirohisa Yamada (National Institute of Technology, KOSEN, Nara College)

１．目的

１．目的

亜鉛負極を用いた二次電池は,安価で高エネルギー密度を有することから,電解液に KOH,正極に NiOOH や酸素極を用いたアルカリ型の Zn-NiOOH や Zn-Air が検討されてきたが,いずれも亜鉛負極の形状変化等に起因する電池の劣化のために実用化に至っていない．近年,亜鉛の表面修飾や亜鉛溶解性の低い中性電解液を用いた反応系や電解液組成の改善等の研究が精力的になされている．我々は,亜鉛溶解性の低い濃厚炭酸カリウム水溶液およびを一定量の KOH 含むを同電解質に用いることで,充放電時における亜鉛負極のデンドライト生成が一定程度抑制できることをすでに報告してきた[1,2]．本研究では,濃厚炭酸カリウム系水溶液中における酸素還元反応および亜鉛存在化における同電解質中におけるニッケル酸化物系正極反応に着目し,その二次電池系としての可能性について検討した結果を報告する．

２．実験

電解液には主として 5M K_2CO_3 水溶液および KOH を含有する 5M K2CO3 水溶液について, Pt 電極上での酸素還元特性および Ni(OH)2 電極の酸化還元特性を電位走査法により評価した．酸素還元特性は, 作用極に Pt-RDE, 対極には十分な長さを有する白金線, 参照極には 1 M Hg/HgO を配置した三電極式の回転電極系を構成し, 回転数を変えながら 25 ℃の大気圧(0.1 MPa)下, 純酸素で飽和させた電解液中における 1 mVs^{-1} での LSV により得られた Pt-RDE の分極挙動より評価した．電解液の粘性係数は Ostwald 法, 密度は Pycnometer 法, 0.1 MPa 純酸素に対する酸素溶解度は Winkler 法を用いて化学的にそれぞれ測定した．

$Ni(OH)_2$ の評価には, 0.5M 硝酸ニッケル水溶液の電解還元により Pt 基板上に形成させた $Ni(OH)_2$/Pt を試料電極, 白金板対極と 1M Hg/HgO を参照電極とする３電極式セルを用いて, 電解液中の亜鉛酸イオンの有無による $Ni(OH)_2$/Pt の電気化学評価と XRD および ICP によるキャラクタリゼーションを行った．

３．結果および考察

酸素圧 0.1 MPa 下,Pt-RDE の回転数を 2500 RPM として 1 mV^{s-1} の LSV より得られた K_2CO_3 水溶液系電解質における擬定常分極曲線（Fig.1）では, K_2CO_3 濃度に関係なく 0.1 V 付近より卑な電位で酸素の還元電流が観察されるが, K_2CO_3 濃度が高くなるに従って還元電流の著しい低下が観察された．5M K_2CO_3 水溶液中に, KOH を 0.4M 添加しても還元電流の増大はほとんど認められなかった．Levich Plots より算出した各溶液中の酸素拡散係数は, K_2CO_3 濃度が 2M 以下では純水中と同程度の約 2×10^{-5} cm^2s^{-1} であるのに対して, 5M では 1×10^{-6} cm^2s^{-1} と小さく,酸素溶解度も 0.5 M の場合で純水のおよそ 1/2,5M では 1/40 程度であり, K_2CO_3 濃度が高くなるに従って飽和酸素濃度が低下した．K_2CO_3 濃度上昇に伴う著しい酸素還元電流の減少は主として酸素の物質輸送に起因すると推察され,KOH の添加によっても改善効果は認められなかった．

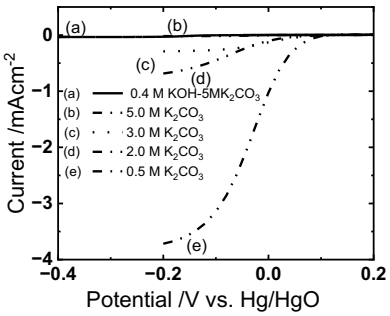


Fig.1 Liner Sweep Voltammograms for Oxygen Reduction Reaction on a Pt Disk in (a) 0．4 MKOH-5MK_2CO_3,(b)5M, (c) 3.0M, (d) 2.0 M, and (e) 0.5 M K_2CO_3 aq. under 0.1 MPa O_2 at 2500 RPM. Scan rate: 1 mVs-1

一方,ZnO 飽和あるいは ZnO フリー5MK_2CO_3 および 0.4M MKOH-5M K_2CO_3 水溶液中における $Ni(OH)_2$ の酸化還元反応では,亜鉛酸共存時に KOH 水溶液系でも観察される $Ni(OH)_2$/NiOOH 反応電位のアノードシフトが観察された．サイクル後の試料電極には亜鉛の存在が確認され,XRD 測定からも Zn ドープによるα-$Ni(OH)_2$/γ-NiOOH 反応が進行している可能性が示唆された．また,5MK_2CO_3 に KOH を添加すると添加前に比べて酸化還元ピークセパレーションが減少した．濃厚炭酸系電解質は酸素極との組み合わせでは酸素の物質輸送が律速となって十分な性能が得られないが, NiOOH 極では K_2CO_3 中の亜鉛溶解度が低いにも関わらず,亜鉛ドープによるα-Ni(OH)2/γ-NiOOH 酸化還元系が進行する可能性が示唆された．

４．引用文献

1）T.Ishida et.al, Electrochemistry, Vol.83 , No.10 , pp864-866 (2015)
2）Ai Matsuike *et al* 2020 *Meet. Abstr.* **MA2020-02** 3461

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S8-2(13号館1331)

セッション8（一般講演・学生講演）

座長:伊藤 隆(東北大学)

主催：電池技術委員会

17:00 ~ 17:15

[S8-2_1_27(一般講演)]

レドックスメディエーターによる二酸化マンガン析出／溶解カソードの高容量化

〇中山 雅晴[1]、大渕 幸輝[1]、吉田 航[1]、片山 祐[2] (1. 山口大学、2. 大阪大学)

17:15 ~ 17:30

[S8-2_1_28(学生講演)]

アルカリ電解液における二酸化マンガン正極に適する添加剤の探索

〇LIN YI MIN[1]、宮原 雄人[1]、坂本 遼[2]、辻本 尚大[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1]、高見 洋史[3]、三須 義竜[3] (1. 京都大学大学院、2. 京都大学成長戦略本部、3. ENEOS株式会社)

17:30 ~ 17:45

[S8-2_1_29(一般講演)]

CNT被覆したMn電極を用いたMn-Zn電池

〇竹川 寿弘[1]、草場 一[1]、森田 昌行[1]、安部 武志[1] (1. 国立大学法人　京都大学)

17:45 ~ 18:00

[S8-2_1_30(一般講演)]

弱酸性電解液中における二酸化マンガンの正極挙動

〇岡田 昌樹[1]、藤本 宏之[1]、吉川 正晃[1]、森田 昌行[1]、小久見 善八[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

レドックスメディエーターによる二酸化マンガン析出/溶解カソードの高容量化

○中山雅晴[1]，大渕幸輝[1]，吉田　航[1]，片山　祐[2]
（山口大学[1]，大阪大学[2]）

Increased capacity of manganese dioxide deposition/exclusive dissolution cathode using redox mediators
Masaharu Nakayama,[1] Koki Obuchi,[1] Wataru Yoshida,[1] Yu Katayama[2] (Yamaguchi Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

使い捨てのアルカリ乾電池として長年使用されてきた実績により，アルカリ Zn–MnO_2 電池のサプライチェーンと製造プロセスはすでに確立されている。Zn，Mn とも地質的に豊富である上，廃棄における大きな問題はない。過去 10 数年間，中性～酸性領域において Zn 負極と MnO_2 正極反応の高度制御による機能性 Zn–MnO_2 二次電池の研究開発が盛んに行われてきたが[1]，いずれも容量，寿命，活物質の利用率という点で十分とは言えない。本研究では，MnO_2 の析出/完全溶解反応を正極に組み込んだ Zn–MnO_2 フルセルを製作し，可逆的な 2 電子移動による高容量化を目ざした。可逆的な MnO_2 析出/完全溶解挙動は硫酸水溶液中で初めて見出されたが，腐食や MnO_2 ローディング量(=充電比容量)が小さいという問題があった[2]。

２．実験

ホームメイドのオープン 1 室セルに Zn 箔と活性処理を施したカーボンフェルト(CF, 有効面積 9 cm^2)を挿入し，それぞれ負極，正極とした。電解液として Fe^{3+} と酢酸バッファーを含む $ZnCl_2$+$MnCl_2$ 水溶液(15 mL)を用いた。このようにして製作したセルの定電流充放電特性を調べた。

３．結果および考察

Fig. 1a は充電電気量を変化させたときの定電流充放電曲線である(@9 mA)。充電電流は電解液中の Mn^{2+}の酸化反応(Mn^{2+} + $2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4H^+ + 2e^-$ 理論容量 617 mAh g^{-1})[3] によって消費されるため，ファラデー則により，充電電気量から CF 上の MnO_2 のローディング量が算出される。放電は逆反応，すなわち，充電により CF 上に析出した MnO_2 の Mn^{2+}への還元溶解による。充電時の容量およびエネルギーに対する放電時の容量およびエネルギーのパーセンテージ(それぞれ，クーロン効率(CE, %)とエネルギー効率(EE, %))を充電容量に対してプロットした。充電容量 45 mAh までは CE が 90%，EE が 70%を超えており，可逆な充放電が達成されたと言える。180 mAh では分極がかなり大きくなっており，溶け残った MnO_2 の蓄積が示唆された。Fig. 1a における 1.25 V 付近のショルダーは Fe^{3+}の還元に関係しており，還元生成した Fe^{2+}が溶け残った MnO_2 を化学還元し，自身は Fe^{3+}に再酸化されることによる。つまり，Fe^{3+}はレドックスメディエータとして機能しており，その電気量は Mn 酸化物が完全に溶解されるまで加算される。このように可逆な充放電が見られたことは 2 電子移動型 MnO_2 析出/完全溶解反応が達成されたことを意味しており，理論容量 617 mAh $g_{\text{-}MnO2}$ で 45 mAh セルを動かしたことになる。

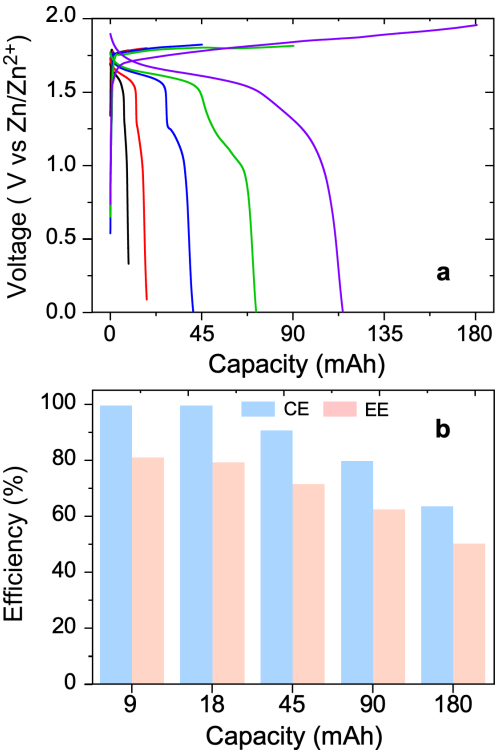


Fig. 1 (a) Galvanostatic charge/discharge curves of a Zn–MnO_2 cell measured with different loading charges of MnO_2. (b) Plots of CE and EE versus charging capacity.

【参考文献】
(1) C. Xu, B. Li, H. Du, F. Kang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 933 (2012).
(2) D. Chao *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed*., **58** 7823 (2019).
(3) M. Nakayama, W. Yoshida, *ChemSusChem*, e202401907 (2024), and refs. therein.

この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP21006)の結果得られたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ電解液における二酸化マンガン正極に適する添加剤の探索

○Lin Yi-Min[1]、宮原雄人[1]、高見洋史[3]、三須義竜[3]、坂本遼[2]、辻本尚大[1]、宮崎晃平[1]、安部武志[1]
(1. 京大院工、2. 京都大学成長戦略本部、3. ENEOS 株式会社)

Exploration of Suitable Additives for Manganese Dioxide Positive Electrode in Alkaline Media

Yi-Min Lin,[1] Yuto Miyahara,[1] Hirofumi Takami,[3] Yoshitatsu Misu,[3] Ryo Sakamoto,[2] Shota Tsujimoto,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe,[1] (Kyoto Univ.,[1] Institutional Advancement and Communications of Kyoto Univ.,[2] ENEOS Corp.[3])

1．目的

近年，定置用大型蓄電池の開発が必要とされており，水系亜鉛二次電池がその候補の一つとして挙げられる[1]．正極材料には，資源が豊富で低コスト，かつ二電子反応において 617 mAh g^{-1} という非常に高い理論容量を持つことから，電解二酸化マンガン（EMD）が期待されているものの，アルカリ条件下における課題として，放電時に電気化学的に不活性な Mn_3O_4 が生成し，二電子反応が妨げられることが知られている[2]．

本研究では，Mn_3O_4 の生成問題を解決するために，アルカリ電解液中において安定に存在し，酸化還元活性を有する有機分子をレドックスメディエーターとして利用することに着目した．種々のレドックスメディエーターを正極電解液に加え，EMD 正極の充放電挙動を比較検討することで，レドックスメディエーターが EMD 正極の充放電挙動に与える影響を評価した．

2．実験

レドックスメディエーターとして，既報[3]を参考にベンゾ[a]ヒドロキシフェナジン-7/8-カルボン酸（BHPC）を合成した．作用極は，EMD：アセチレンブラック（AB）：ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）が 80：14：6（wt%）となるように Ni エキスパンドメタルに練り込んだものを用いた．電気化学測定には Fig. 1 に示すような 2 室型セルを用い，参照極には水銀－酸化水銀電極（Hg/HgO），対極には Zn 板，セパレータには Fumasep® FAAM-75-PK を用いた．電解液について，作用極室には 6 mol dm^{-3} (M) KOH 水溶液もしくは 1 mM BHPC を含む 6 M KOH 水溶液，対極室には ZnO 飽和 6 M KOH 水溶液を使用した．定電流充放電の測定条件として，電流密度を 61.6 mA $g(MnO_2)^{-1}$，電位範囲を−1.0–0.45 V（vs. Hg/HgO）に設定した．また，充放電生成物のキャラクタリゼーションとして，X 線回折（XRD）測定を行った．

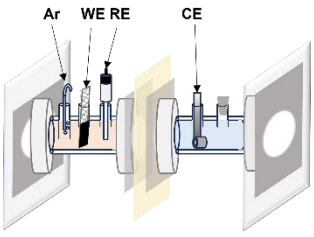


Fig. 1 A schematic illustration of the two-chamber cell.

3．結果および考察

BHPC の添加効果に関して，Fig. 2(a)に EMD の放充電測定結果を示す．BHPC 添加系では初回放電容量が大幅に上昇しており，1 電子反応の理論容量（= 308 mAh g^{-1}）を上回った．すなわち，BHPC によって EMD の 2 電子反応が促進されたと示唆された．また，種々の酸化還元電位を有するメディエータを使用した場合においても同様の結果が確認された．

Fig. 2(b)に初回放電およびその後の充電時における XRD パターンを示す．初回放電後，BHPC 未添加系ではブロードな MnOOH ピークのみが確認されたのに対し，BHPC 添加系では $Mn(OH)_2$ に由来する鋭いピークが観察された．また，その後の充電において，BHPC 添加系では δ-MnO_2 の生成が検出された．

当日は，ほかのレドックスメディエーターを使用したときの充放電結果およびサイクル特性，充放電機構について議論する予定である．

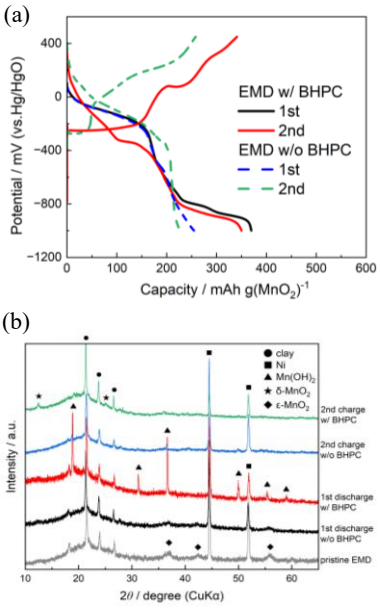


Fig. 2 (a) Discharge-charge curves of EMD w/ and w/o 1 mM BHPC. (b) XRD patterns of EMD at different charge/discharge states.

(1) Z. Zhu *et al.*, *Chem. Rev.*, **122**, 16610 (2022).
(2) D. Im and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A68 (2003).
(3) C. Wang *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **5**, 411 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CNT 被覆した Mn 電極を用いた Mn-Zn 電池

○竹川 寿弘[1]，草場 一[1]，森田 昌行[1]，安部 武志[2]
（京都大学 成長戦略[1]，京都大学 院工[2]）

Mn-Zn battery with CNT-coated Mn active materials

Toshihiro Takekawa[1], Hajime Kusaba[1], Masayuki Morita[1], and Takeshi Abe[2]
(Office of Institutional Advancement and Communications, Kyoto University[1],
Graduate School of Engineering, Kyoto University[2])

１．目的

リチウムイオン電池の適用拡大に伴い蓄電池の安全性に対する関心が高まり，難燃性である水系電解液を用いる電池が注目されている．特に電位が卑でありながら水素発生過電圧が大きく(アルカリ性水系電解液)，比容量も大きい亜鉛の負極電極適用は魅力的である．一方，この負極と組み合わせる正極材料の候補は多いが，Mn は全元素中 12 番目に地表に多く存在する元素であり，比容量が大きく，安価であるため正極材料として有力な候補である．しかし，電池用電極への適用を試みると活物質自体の電子伝導性が十分でなく，潜在する性能を引き出すには電子伝導性を確保することが重要となっている．
本研究では，Mn 活物質の電子伝導性改善を目的に活物質の CNT 被覆を試み，CNT 被覆量がアルカリ性電解液を用いた Mn-Zn 電池性能改善に及ぼす影響を報告する．

２．実験

正極活物質は高純度化学研究所製 MnO_2 (MNO02PB)を用いた．CNT 被覆は楠本化成株式会社製 CNT 分散液（Lamfil WPB-030，CNT 濃度 0.4 wt%）と CMC 分散液を用い，正極活物質重量に対して所定量の CNT 被覆量となる CNT 水溶液と CMC 溶液を添加し，混合物を自転公転式ミキサーで混練した後，乾燥固化したものを微粉化して使用した．得られた CNT 被覆 Mn 活物質重量に対して AB，Bi_2O_3，PTFE バインダーをそれぞれ 0.09，0.06，0.03 となるように添加・混練し，シート成型することで CNT 被覆 Mn 活物質を用いた自立膜正極合剤電極を作製した．インピーダンス測定は，自立膜合剤電極を用いた対称セル (電解液：8M KOH) を形成して振幅電圧 10 mV，周波数範囲 100 kHz – 100 mHz で測定した．
亜鉛負極は，亜鉛を主成分とする自立膜合剤シート電極を銅メッシュに圧着したものを用いた．参照極に Zn 極を用い、作製した合剤電極と組み合わせて 3 極式セルを作製し，ZnO 飽和 8M KOH 電解液を注液して電池性能の評価を行った．

３．結果および考察

CNT 被覆量が MnO_2 重量比 2.0 wt%，2.8 wt%，3.5 wt% となる CNT 被覆 Mn 粒子を作製し，インピーダンス測定を行った (Fig. 1)．CNT 被覆量の増加につれて Nyquist プロットが全体的に低抵抗側にシフトした．また，電荷移動抵抗と推察される円弧もわずかではあるが徐々に小さくなった．CNT 被覆量増加につれて CNT を加味した電極内の導電助剤総重量は未添加の場合に比べて 22～38 %増加するものの AB 量を 3 倍にした CNT Free 電極 (AB = 0.27) よりも抵抗が低く，AB のみを助剤とするインピーダンス挙動と異なる特性を示した．これは活物質表面に偏在する被覆 CNT が AB 増量のみでは実現できない電極の電子抵抗および電荷移動抵抗の低減効果をもたらした結果であり，被覆量に応じて抵抗低減効果が顕著となったものと考えられる．講演では，電池試験の結果も示し，CNT 被覆の効果について詳しく報告する．

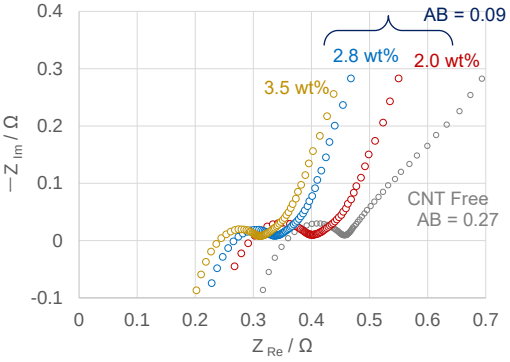


Fig. 1 Nyquist plots of CNT-coated MnO_2 electrode (Electrolyte : 8M KOH).

謝辞

本研究は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発(RISING3)」（JPNP21006）において実施したものです．関係各位に謝意を表します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

弱酸性電解液中における二酸化マンガンの正極挙動

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

Positive electrode behavior of Manganese Oxides in weakly acidic electrolyte solutions
Masaki Okada[1], Hiroyuki Fujimoto[1], Masaaki Yoshikawa[1], Masayuki Morita[1], Zempachi Ogumi[1] and Takeshi Abe[1]
([1] Kyoto Univ.)

1．目的

水系亜鉛負極蓄電池は、高いエネルギー密度と高い安全性の両立が可能で、一次電池で既に使用されている二酸化マンガン（MnO_2）をはじめとした Mn 酸化物系材料を正極活物質に適用することができれば、低コストが要求される車載用蓄電池に好適と考えられる。Mn 酸化物を正極活物質に利用する水系亜鉛負極蓄電池の研究では、予め Mn^{2+} 塩を溶解した弱酸性水溶液を電解液に使用することで、MnO_2 の酸化還元反応に加えて MnO_2 の電解析出・溶解反応を行い、電池としての高容量化を図る研究が数多く報告されているが、正極活物質に使用する MnO_2 の性状が充放電性能に及ぼす影響について調べた報告は少ない。本発表では MnO_2 の結晶構造と正極性能の関係を、予め電解液に Mn^{2+} を溶解させていない弱酸性電解液を用いて調べた結果について報告する。

2．実験

正極活物質に使用した各種 MnO_2 の性状は、XRD、SEM、粒度分布、BET 比表面積、TG-DTA 測定で評価した。正極には、MnO_2：アセチレンブラック：PTFE を重量比 67：24：9 の割合で混合した合剤を 10 mm 角のペレットに成型後、Ti メッシュに圧着したものを使用した。正極挙動の評価は、塩化亜鉛（$ZnCl_2$）を所定濃度に溶解した水溶液を用いて、負極には Zn 箔、参照電極として銀-塩化銀電極（Ag | AgCl）を用いて 3 極式セルを構成して、0.1 mA cm^{-2} の一定電流密度で所定の電位範囲を還元・酸化することで行った。また、還元・酸化を繰り返した電解液の組成変化を ICP で調べた。

3．結果および考察

図 1 に 2 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ 水溶液を電解液に使用した場合の、β-MnO_2 および γ-MnO_2 正極の 2 サイクル目までの還元・酸化挙動を示す。両者の還元・酸化挙動は類似しているが、β-MnO_2 の方が高い電気化学容量を得られることが分かった。

γ-MnO_2 は熱処理により β-MnO_2 に近い構造に変化することから、この性質を利用して β 化の割合が異なる、いわゆる γ-β MnO_2 を調製して電気化学容量を調べた。図 2 に熱処理を 300、350、400℃で行うことで得られた β 化の割合が異なる γ-β MnO_2 の、2 mol dm^{-3} $ZnCl_2$ 水溶液における初回の還元プロファイルを示す。β 化がより進む温度（350℃や 400℃）で熱処理して得られた γ-β MnO_2 の還元容量が大きく、高い容量を得るためには γ 型に比べて β 型の結晶構造が有利である可能性が高いことが分った。

発表では、還元・酸化を繰り返した場合の挙動や、MnO_2 の結晶構造以外の物性、電解液に使用する $ZnCl_2$ 水溶液の濃度の影響について調べた結果と併せて、MnO_2 の弱酸性電解液中での正極挙動について議論する。

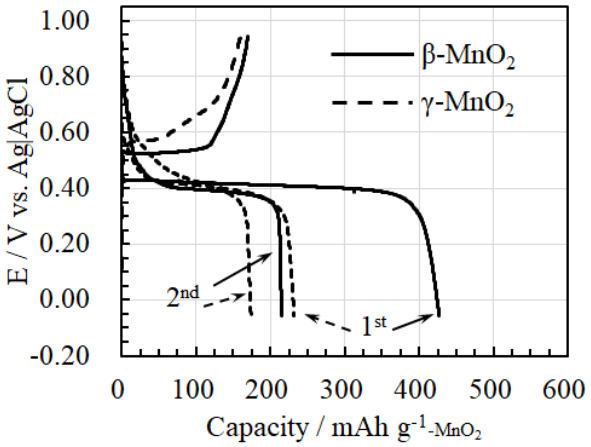


図 1　β-MnO_2 と γ-MnO_2 の還元・酸化プロファイル

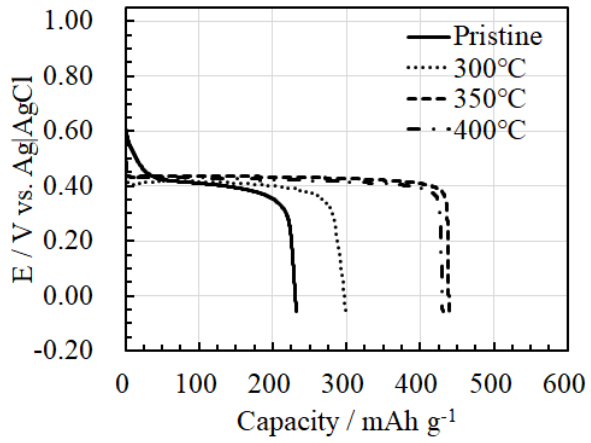


図 2　γ－β MnO_2 の初回還元プロファイル

謝辞

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「電気自動車用革新型蓄電池開発（RISING3）」（JPNP21006）の結果得られたものです。関係各位に謝意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S8-3(13号館1321)

セッション1（学生講演・一般講演）

座長:松本 一彦(京都大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-3_1_01(学生講演)]

Ag-Cu複合フッ化物正極の電解液中における脱フッ化/フッ化反応

〇加藤 愛理[1]、岡崎 健一[1]、鐘 承超[1]、下田 景士[1]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学大学院)

9:15 ~ 9:30

[S8-3_1_02(一般講演)]

アニオン駆動型全固体電池に向けたAl系負極の検討

〇三木 秀教[1]、當寺ヶ盛 健志[1]、射場 英紀[1] (1. トヨタ自動車株式会社)

9:30 ~ 9:45

[S8-3_1_03(一般講演)]

フッ化物イオン電池用負極Al_4C_3の電気化学特性と反応機構

〇當寺ヶ盛 健志[1]、松井 直喜[2]、菅野 了次[2] (1. トヨタ自動車株式会社、2. 東京科学大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-3_1_04(一般講演)]

ペロブスカイト類縁化合物のフッ化物電池用負極としての適用

〇志茂 祐輔[1]、松井 直喜[1]、菅野 了次[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

Ag-Cu 複合フッ化物正極の電解液中における脱フッ化/フッ化反応

○加藤愛理[1]，岡崎健一[1]，鐘承超[1]，下田景士[1]，折笠有基[1]，（立命館大学大学院[1]）

Defluorination/Fluoridation Reaction of Ag-Cu Composite Fluoride Cathode in Electrolyte
Airi Kato,[1] Ken-ichi Okazaki,[1] Chengchao Zhong[1], Keiji Shimoda[1], and Yuki Orikasa[2] (Ritsumei Univ.[1])

１．目的

二次電池は電気自動車や大規模蓄電池などの用途において、高エネルギー密度化が求められている。フッ化物イオン二次電池(FIB)は、正・負極活物質の選択によりエネルギー密度が大きく向上する潜在性を有しており、リチウムイオン二次電池に代わる新規電池として注目されている[1,2]。FIB の電極反応は、金属フッ化物(MF_x)と金属(M)とのコンバージョン反応(MF_x の脱フッ化/フッ化反応)であり、放電過程において正極では、$MF_x + xe^- \rightarrow M + xF^-$の反応が進行し、同時に負極では $M' + yF^- \rightarrow M'F_y + ye^-$の反応が進行する。FIB に関する研究は、高温条件での全固体セルで行われているものと、電解質として液体電解質を用いるものがある。液体電解質は室温付近での動作が期待できるとともに、充放電過程において電極-電解質界面での良好な接触を維持することが期待できる[3]。本研究では、理論容量 352 mAh g^{-1} の Ag-Cu 複合フッ化物である $AgCuF_3$ を正極活物質として、電解液を用いた FIB の充放電反応を行い、その反応機構を解析した。

２．実験

本研究における正極活物質である $AgCuF_3$ は、AgF と CuF_2 を原料として、遊星ボールミルを用いたメカノケミカル反応により合成した。電解液は、テトラメチルアンモニウムフルオリド(TMAF)を N,N,N-トリメチル-N-プロピルアンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(TMPA-TFSA)に 0.075 mol dm^{-3} (TMAF:TMPA-TFSA＝1:50 のモル比)などいくつかの濃度で溶解して調製した。$AgCuF_3$/C 複合電極は、活物質とアセチレンブラック(AB)を湿式条件でボールミル混合を行い、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)を加え、質量比が 5:3:2 となるように作製した。充放電試験は、Pb 板を対極、Pb|PbF_2 電極を参照極とした 3 極セルで実施した。X 線吸収分光(XAS)測定は、立命館大学 SR センターBL-2 において部分蛍光収量法を用いて実施した。試薬・生成物の取り扱いは、すべて Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った。

３．結果および考察

定電流充放電試験(Fig. 1)では、初回放電過程において 0.5 V vs Pb|PbF_2 付近にプラトーが見られ、0.1 V のカットオフまでに約 245 mAh g^{-1} の放電容量が得られた。これは理論容量の約 70%に相当した。放電後、電極の XRD において、脱フッ化反応生成物である金属 Ag の回折ピークが確認された。金属 Cu に帰属される明確な回折ピークは確認できなかったものの、XPS および XAS による分析から、放電前に見られた Cu^{2+}由来のピークが減少し、金属 Cu に帰属されるピークが確認された。これらの結果から室温の電解液中において、$AgCuF_3$ の脱フッ化反応の進行が示唆された。一方、1.1 V までの充電過程では、充電容量は約 90 mAh g^{-1} にとどまった。充電後の複合電極の XPS と XAS から、Cu^{2+}に帰属されるピークが確認され、Cu 再フッ化反応の進行が示唆された。また、放電途中で反応を止めた電極(約 173 mAh g^{-1})では、XRD において金属 Ag の回折ピークが確認された。したがって、プラトー電位において、Ag の脱フッ化反応が進行していることが示唆された。

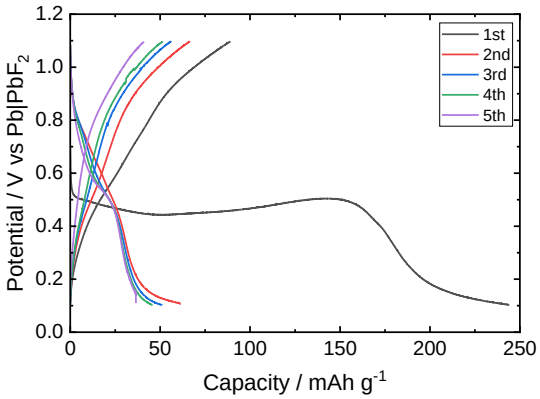


Fig. 1 Galvanostatic charge/discharge profiles of a Pb|TMAF/TMPA-TFSA|$AgCuF_3$/C at 1/100C rate and 298 K. The electrochemical potential of the $AgCuF_3$/C was controlled vs. a Pb|PbF_2 electrode.

(1) X. Hua, et al., Nat. Mater., 2021, 20, 841.
(2) K.Q. Zhang and Z. Jin, Energy Storage Mater., 2022, 45, 332.
(3) K. Okazaki, et al., Chem. Mater., 2022, 34, 8280.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン駆動型全固体電池に向けた Al 系負極の検討

〇三木 秀教，當寺ヶ盛 健志，射場 英紀（トヨタ自動車株式会社）

Study on Al-based Anodes for All-Solid-State Anion Batteries
Hidenori Miki, Takeshi Tojigamori, and Hideki Iba (Toyota Motor Corporation)

１．目的

フッ化物イオンや塩化物イオンをキャリアイオンとしたアニオン駆動型全固体電池は，高エネルギー密度を実現できる革新電池として注目を集めている[1,2]．本電池系は，Li，Co，Ni のような希少資源を使用せずに構成することもできる．中でも資源調達リスクの低い Al を負極として活用できれば，最大 3 電子反応の高容量も実現できるため，より魅力的な電池形成が期待できる．本発表では，主に塩化物イオン電池系において Al 負極適用に向けた材料改良および充放電メカニズムの解明について検討を行ったので報告する．

２．実験

本検討では(1-*x*)$AlCl_3$-*x*NaCl を負極活物質として用いた．各金属塩化物原料を所定のモル比で秤量混合し，メカノケミカル反応（遊星ボールミル，600 rpm，3 時間）により合成した．固体電解質には広い電位窓が期待できる $Sr_{0.97}K_{0.03}Cl_{1.97}$ (SKC)を採用し，$SrCl_2$，KCl を原料としてメカノケミカル反応（遊星ボールミル，600 rpm，10 時間）により合成した．負極合材は負極活物質(30wt%)，SKC (60wt%)，VGCF (10wt%)を，対極は Sn (40wt%)，CSYC (50wt%)，AB (10wt%)をボールミル混合して調製した．これらの材料を Ar 雰囲気下にて積層圧粉成型し全固体電池を作製した．電池は 140 ℃にて種々の電気化学測定を実施し，各種分析と合わせてメカニズムの考察を行った．

３．結果および考察

Fig. 1a には，$AlCl_3$ 負極の充放電曲線を示す．初回充電(脱塩化)反応で活物質当たり 110 mAh/g であり，放電(再塩化)反応では 15 mAh/g と可逆性も低い．これは，$AlCl_3$ 中の塩化物イオン拡散性が低いためと考えている．そこで，イオン拡散性向上による高容量発現を目指し複合塩化物電極の検討を行った．NaCl を固溶させた系では，複合塩化物 $NaAlCl_4$ が結晶相として生成し，イオン伝導度は 140 °C で 2.4×10^{-4} S/cm を示した．これを用いた充放電評価では，活物質当たりの充電容量（251 mAh/g），放電容量（193 mAh/g）ともに向上し，充放電効率も 76.9%に改善することが確認された (Fig. 1b)．一方でサイクル性については，3 サイクル後に放電容量が 76%に減少しており，放電時に容量減少が進行していることが確認された．Fig. 2 に示した初回充放電過程における電極の XRD 測定結果を見ると，充電後に $NaAlCl_4$ のピークが消失し Al と NaCl のピークが出現するが，放電後にはこれらのピーク強度が減衰するのみで $NaAlCl_4$ 結晶が再生成していない．つまり，活物質中のイオン拡散性向上の効果がサイクルと共に失われていると推察される．当日は，$NaAlCl_4$ が再生成しないメカニズムについても分析結果と共に報告したい．

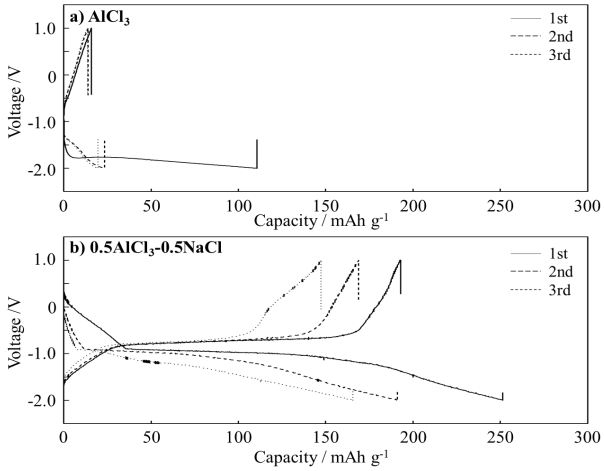


Fig. 1 Charge-discharge curves of Al-based anodes.

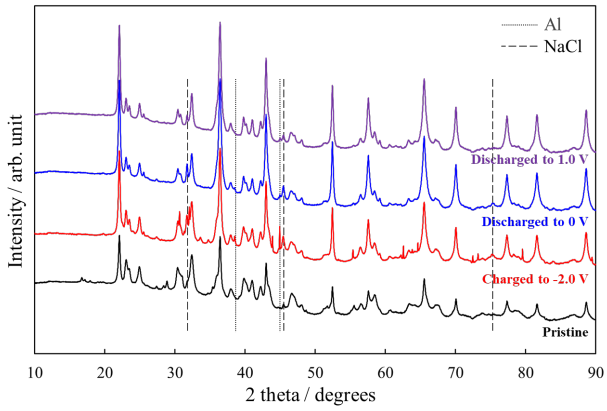


Fig. 2 *Ex-situ* XRD patterns of the 0.5$AlCl_3$-0.5NaCl anodes during the first charging and discharging.

(1) M. A. Nowroozi, O. Clemens, *et al.*, *J. Mater. Chem. A,* **9**, 5980 (2021).
(2) L. Zhao, A. Inoishi, H. Sakaebe, *et al.*, *Adv. Energy Sustainability Res.*, **5**, 2400198 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フッ化物イオン電池用負極 Al_4C_3 の電気化学特性と反応機構

○當寺ヶ盛健志[1]，松井直喜[2]，菅野了次[2]（トヨタ自動車[1]，東京科学大[2]）

Electrochemical Properties and Reaction Mechanism of Al_4C_3 Anode for Fluoride Ion Batteries
Takeshi Tojigamori,[1] Naoki Matsui,[2] and Ryoji Kanno[2] (Toyota Motor corp.,[1] Science Tokyo [2])

１．目的

フッ化物イオン電池は，その高い理論エネルギー密度からポストリチウムイオン電池として期待されている[1]．我々は，これまでにフッ化物イオン電池用の負極としてインターカレーション反応を利用した Y_2C 負極の研究を行い，2 電子反応に相当する 280 mAh g^{-1} までフッ化物イオンを可逆的に挿入脱離できることを確認した[2]．この過程で Y_2C の炭素の K 端のスペクトルが変化しており，炭素が反応に寄与した可能性が示された．本研究では Y_2C と同じ金属炭化物に着目し，軽元素で構成されており負極容量のさらなる向上が期待できる Al_4C_3 を負極活物質としての評価を行ったので報告する．

２．実験

Al_4C_3 負極は Al_4C_3（高純度化学製）と $Ba_{0.5}Ca_{0.5}F_2$ とアセチレンブラック（AB）を 47.5 : 47.5 : 5wt%の比率で秤量し，200rpm で 10 時間ボールミル混合して作製した．全固体フッ化物イオン電池は，この Al_4C_3 負極と，$Ba_{0.5}Ca_{0.5}F_2$ または $La_{0.95}Sr_{0.05}F_{2.95}$ を用いた電解質層，Pb 系対極層を積層して 392 MPa で加圧して作製した．充放電評価は 200°C, 10.5 mA g^{-1} の条件で行い，初回充電のみ 3 V 終止で，2 サイクル目以降は 0 V 終止とした．放電は全て−2.5 V 終止とした．X 線回折測定は，充放電前後の電池ペレットから集電箔を取り除き，電極表面を測定した．電池作製，充放電評価，X 線回折測定において材料は全て大気非暴露雰囲気下で取り扱った．

３．結果および考察

Al_4C_3 負極の充放電曲線を Fig. 1 に示す．初回の充電では約−0.5 V からフッ化反応による容量が得られ，初回放電反応では電位がなだらかに約−2 V まで低下した後，電位平坦部が現れた．2 サイクル目以降の充電では，電位平坦部が約−2 V に確認された．初回フッ化反応のみ反応電位が高いため，Al_4C_3 から大幅な状態変化が起きて過電圧がかかったと推察される．Fig. 2 には，初回充放電過程における *Ex-situ* X 線回折測定結果を示す．初期状態では，Al_4C_3 と $Ba_{0.5}Ca_{0.5}F_2$ の回折が観察された．3 V まで充電（フッ化）した電極およびその後−2.5 V まで放電（脱フッ化）した電極でも，初期と変わらない回折が得られ，新たな結晶性の充放電生成物は確認されなかった．層間にフッ化物イオンが挿入する Y_2C の反応機構とは異なり，Al_4C_3 は非晶質が関与する反応だと考えらえる．当日は Al_4C_3 の電気化学特性と充放電反応機構の詳細について議論する．

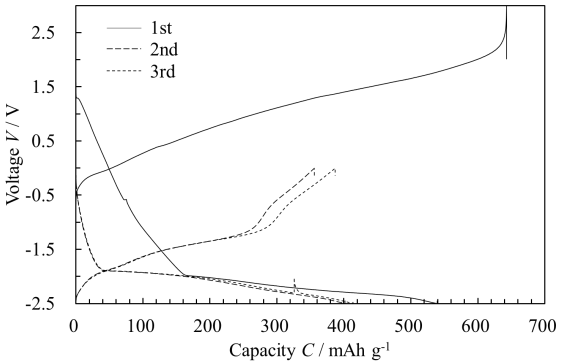


Fig. 1 Charge-discharge curves of the (Al_4C_3 + $Ba_{0.5}Ca_{0.5}F_2$ + AB) / $Ba_{0.5}Ca_{0.5}F_2$ / (PbF_2 + AB) battery.

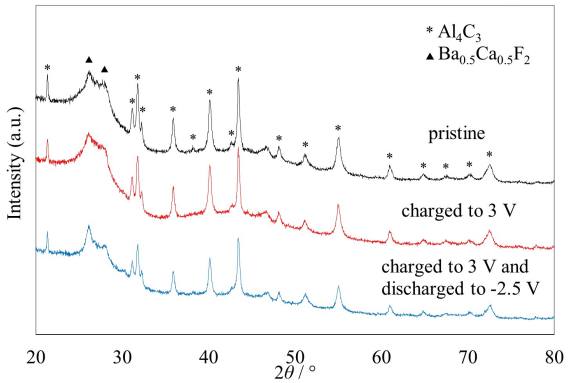


Fig. 2 *Ex-situ* XRD patterns of the Al_4C_3 electrodes during the first charging and discharging.

(1) M. A. Reddy and M. Fichtner, *J. Mater. Chem.* **21**, 17059 (2011).
(2) T. Tojigamori *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **7**, 3, 1100-1108 (2024).

【謝辞】
本研究は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業 JPNP21006 として実施された．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト類縁化合物のフッ化物電池用負極としての適用

○志茂祐輔，松井直喜，菅野了次（東京科学大学）

Application of perovskite analogues as anode for fluoride-ion batteries

Yusuke Shimo, Naoki Matsui, and Ryoji Kanno (Institute of Science Tokyo)

１．目的

金属-金属フッ化物間の多電子反応を活用できるフッ化物電池は，高い理論エネルギー密度を有するためポストリチウムイオン電池として期待されている[1]．電極活物質には，遷移金属もしくは遷移金属フッ化物が用いられることが多く，その中でペロブスカイト類縁構造を有するフッ化鉄（FeF_3）は，高容量かつ可逆的に脱フッ化･フッ化することが報告されており，全固体フッ化物電池用の正極材料として提案されている[2]．今回，我々は負極活物質の材料探索の一環として，FeF_3 と同様の結晶構造を有する遷移金属フッ化物（TiF_3 等）に着目し，フッ化物電池として適用を試みた．

２．実験

市販されている試薬の TiF_3 粉末（シグマアルドリッチ製）を活物質として用いた．電極にするため，TiF_3，$Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ 電解質（CaF_2，BaF_2 を用いてボールミルにて合成），VGCF を 30:60:10 wt%の比率で，対極は PbF_2 とアセチレンブラックを 95:5 wt%の比率でそれぞれボールミル混合して作製した．フッ化物全固体電池は上記の合剤電極，$Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ 電解質，PbF_2 対極を積層し，392 MPa で加圧して作製した．充放電試験は 200 °C，50 μA cm^{-2} の定電流条件で真空引き状態にて行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に TiF_3 電極の充放電曲線を示す．初回充電（脱フッ化）過程では，-1.6 V 付近で示したプラトーのまま緩やかに電位が下降し，-2.6 V までで 458 $mAhg^{-1}$ の容量が得られた．一方，初回の放電（フッ化）過程では-0.8 V 付近からプラトーが見られ，容量は 347 mAh g^{-1} であった．2 サイクルの充放電の結果，フッ化時の容量は初回よりも 2 回目の方が大きくなっていたことから，サイクル特性の評価も行った．Fig. 2 に 20 サイクル分の結果を示す．脱フッ化･フッ化容量は共に 20 サイクル時でも高い値を維持し，それぞれ 313 $mAhg^{-1}$（最大容量に対し 81.7 %），308$mAhg^{-1}$（最大容量に対し 85.9 %）であった．一方，クーロン効率に関してはサイクルを重ねるごとに高くなり，20 サイクル時では 98.3%であった．当日は，TiF_3 以外の組成で類似構造を有する遷移金属フッ化物についても報告する．

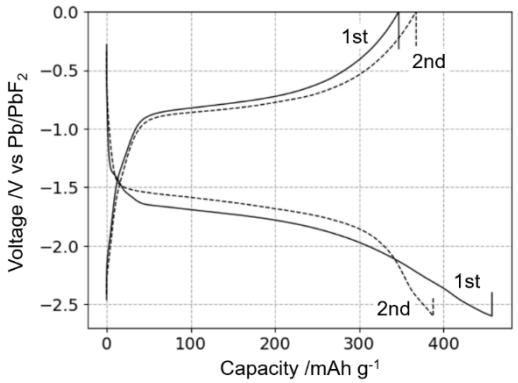


Fig. 1 Discharge-charge curves of the (TiF_3 + $Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ + VGCF) / $Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ / (PbF_2 + AB) cell.

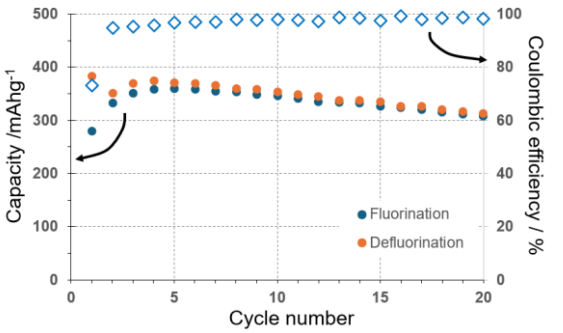


Fig. 2 Cycle performance of the (TiF_3 + $Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ + VGCF) / $Ca_{0.5}Ba_{0.5}F_2$ / (PbF_2 + AB) cell.

(1) Reddy, A. et al., *J. Mater. Chem.*, **21**, 17059 (2011).
(2) Inoishi, A. et al., *Adv. Energy Sustainability Res.* **3**, 2200131 (2022).

【謝辞】
本研究は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業 JPNP21006 として実施された．関係各位に深く感謝する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S8-3(13号館1321)

セッション2（学生講演）

座長:富永 洋一(東京農工大)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-3_1_05(学生講演)]

PVDF-PEO系セパレータの半導体増感型熱利用電池への応用

〇親富祖 元希[1]、松下 祥子[1] (1. 東京科学大学)

10:15 ~ 10:30

[S8-3_1_06(学生講演)]

非晶質Li塩を適用した高分子固体電解質のイオン伝導特性

〇千葉 秋宜[1]、小柳津 研一[1] (1. 早稲田大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-3_1_07(学生講演)]

フレキシブル電池用ダブルネットワークイオンゲルの界面安定性とLi輸送挙動の解析

〇浅尾 恭佑[1]、小沢 文智[1]、渡邊 貴一[2]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大理工、2. 岡山大工)

10:45 ~ 11:00

[S8-3_1_08(学生講演)]

高い入出力特性を有する高信頼性LIBに向けたイオン液体含有ゲルポリマー電解質の開発

〇下迫 洋斗[1]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学)

©公益社団法人電気化学会

S8-3_1_05

PVDF-PEO 系セパレータの半導体増感型熱利用電池への応用

○親富祖元希 [1]，松下祥子 [1,2]（Science Tokyo,[1] 株式会社 elleThermo[2]）

PVDF-PEO Separators for Semiconductor-Sensitized Thermal Cells

Genki Oyafuso,[1] Sachiko Matsushita,[1,2] (Science Tokyo,[1] elleThermo, Ltd.[2])

１．目的

我々は地上に豊富に存在する低温排熱を利用すべく，半導体増感型熱利用電池(Semiconductor-Sensitized Thermal Cells, STC)の研究・開発に取り組んでいる.半導体の熱励起を利用し電解質の酸化還元反応を起こす STC では，Ge 半導体/銅イオン含有ポリエチレングリコール(polyethylene glycol, PEG) ベースの液体電解質での発電が報告されている.しかし，液体電解質は電極との接触面積が変わりやすい，ペースト状にした電極に浸透し膨潤・膨張するなどの欠点を持つ.リチウムイオン電池では類似の問題を解決するため，ポリエチレンやポリプロピレンをベースにしたセパレータ用いられており，本系においても有効と考えられる.しかし，保液性の観点から，使用するセパレータはポリエチレングリコール電解質に対する高い濡れ性を有している必要がある．そこで本研究では，Xi[1] らが実証した PVDF（ポリフッ化ビニリデン）-PEO（ポリエチレンオキシド）系セパレータを作製し，STC で使用される電解液との相互作用を調査した．さらに当該セパレータを使用した STC をアセンブリし，各種電気化学測定を通してセル性能を評価したのでその結果を報告する．

２．実験

本研究では，先行研究 [2] を踏襲して作用極基板に *n*-Si/Ge 基板，対極基板に FTO ガラスを選択した．電解液は Ar 雰囲気下のグローブボックス内で作製し，PEG300 1 g に，全体に対して CuCl 0.25 mmol/g, $CuCl_2$ 0.25 mmol/g, NaCl 0.6 mmol/g の割合で 50℃ 12 h 混合したものを用いた．

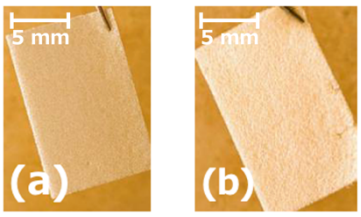


Fig. 1 作製されたセパレータ外観．a) PE040 (b) PE050.

作製したセパレータを Fig. 1 示す．本研究では Xi らと同様に，PVDF(Mw=534,000 Sigma Aldrich)に対して PEO(Mw=600,000, Sigma Aldrich)を重量比 40, 50 % (それぞれ PEO40, PEO50 と命名)の割合で混合し，DMF(ジメチルホルムアミド)/グリセリン(v/v=10:1)溶媒に 70℃で溶解させ 3-4 h 強く攪拌，溶液をペトリ皿上にキャストし，電気炉にて 120℃ 24 h で乾燥させて作製した．作製したセパレータの厚みは PEO40 で 290 μm, PEO50 で 280 μm だった．その後，作用極・対極基板でセパレータを挟み込んで 3 辺を封止し，真空注液で電解液を注入しセルを作製した．セパレータを用いないコントロールセルは，φ120 のガラスビーズで電極間距離を確保し，同様の手順で組み立てた．

３．結果および考察

セパレータを使用したセル，及び電解液のみを使用したコントロールセルを，セルアセンブリから 24 h 40℃の恒温槽内に放置した後，100 nA, 1 h 放電 + 1h 回復(開回路状態で放置)のサイクルを 20 回繰り返して測定した．その結果，放電サイクル初期の IR ドロップは，コントロールセルで 77.5 mV, PEO40 セルで 45.0 mV, PEO50 セルで 9.5 mV であった．

放電-回復サイクル測定の結果を考察するため，セパレータを対極基板で挟み込んで作製したセルを使用して，電気化学インピーダンス分光測定を行った．測定の結果，セパレータによるイオン伝導性阻害の指標であるマクマリン数は，PEO40, PEO50 でそれぞれ 0.75 と 0.93 であり，セパレータ挿入によるイオン伝導への影響は小さいことがわかった．これは，セパレータの気孔径が大きいこと，良好な電解液への濡れ性などが作用していると考えられる．一方で，界面抵抗はセパレータ挿入によって 3 倍から 5 倍程度増加した．

さらに詳しい考察や，セパレータ-電解液相互作用の調査結果については口頭発表にて報告する．

(1) Jingyu Xi, Xinping Qiu, Jian Li, Xiaozhen Tang, Wentao Zhu, Liquan Chen, J. Power Sources. 2006, 157, 501-506.
(2) Matsushita, S. Araki, T. Mei, B. Sugawara, S. Inagawa, Y. Nishiyama, J. Isobe, T, J. Mater. Chem. A 2019, 7, 18249–18256.
(3) C. F. J. Francis, I. L. Kyratzis, A. S. Best, A Review. Adv. Mater. 2020, 32, 1904205.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

非晶質 Li 塩を適用した高分子固体電解質のイオン伝導特性

○千葉秋宜，小柳津研一

Ion Transportability of Solid Polymer Electrolyte with Amorphous Lithium Salt

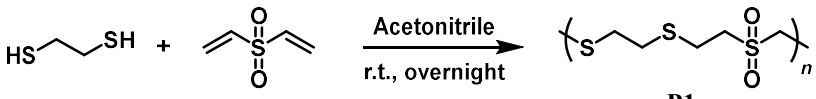
Akinari Chiba, Kenichi Oyaizu, (Waseda Univ.)

１．目的

ポリマーと Li 塩からなる高分子固体電解質 (SPE) は、他の固体電解質と比較して成形が容易である点や電極との間の界面抵抗が低い点において優れているが、一般にイオン伝導度や Li 輸率が低い点が課題となっている。従来のポリマーマトリクス中に Li 塩が溶解した salt-in-polymer 条件の SPE では、ポリマーのセグメント運動がイオン輸送を担っており、ポリマーの運動性向上によるイオン伝導度の更なる向上は困難である。一方で、ポリマーが過剰量の Li 塩と混合された polymer-in-salt 条件では、ポリアンモニウム/Li 塩系において非晶質状態の塩の熱運動によりイオンが輸送されることが最近報告され、イオン伝導度向上に向けた新たなアプローチが期待できる。

本研究では、HSAB 則に基づく Li イオンとの適度な相互作用により、イオンを束縛せずに伝導を促進すると考えられる硫黄含有ポリマーやポリアクリロニトリル (PAN) に着目して、非晶質 Li 塩を適用した SPE において伝導度向上に必要な因子を検討した。

２．実験



Scheme **P1**

PAN とリチウム (フルオロスルホニル) (トリフルオロメタンスルホニル) イミド (LiFTFSI) を混合して 110 ºC で 1 時間加熱後、-25 ºC に急冷することで PAN/LiFTFSI 複合体を得た。LiFTFSI を溶解させたアセトニトリル中で 1,2-エタンジチオールとジビニルスルホンを反応後、真空乾燥することでポリ(スルホン-チオエーテル) (**P1**) /LiFTFSI 複合体を得た (**Scheme**)。また、比較としてポリエチレンオキシド (PEO) と LiFTFSI をアセトニトリルに溶解後、真空乾燥させることで PEO/LiFTFSI 複合体を得た。各複合体はポリマー中の極性基 (-S-, >SO_2, -CN, -O-) と Li 塩のモル比が 8/1 および 1/4 となるように作製した。各複合体の熱特性を示差走査熱量測定 (DSC)、イオン伝導度を交流インピーダンス法により評価した。

３．結果および考察

P1 複合体および PAN 複合体の結晶化度を DSC によって評価した。両方とも Li 塩の融解に由来するピークが観測されなかったことから、複合体中の Li 塩が非晶質状態であることが分かった。25 ºC における polymer-in-salt 条件の **P1** 複合体および PAN 複合体のイオン伝導度はそれぞれ 1.8 × 10^{-5} S/cm, 1.9 × 10^{-4} S/cm であり、polymer-in-salt 条件および salt-in-polymer における PEO 複合体のイオン伝導度を上回った。剛直な構造を有する PAN の複合体でも高いイオン伝導性を示したことから、非晶質 Li 塩を適用した polymer-in-salt 条件の SPE では Li イオンとの適度な相互作用が伝導度の向上に重要であり、ポリマーの運動性の伝導度への影響は小さいと考えられる。

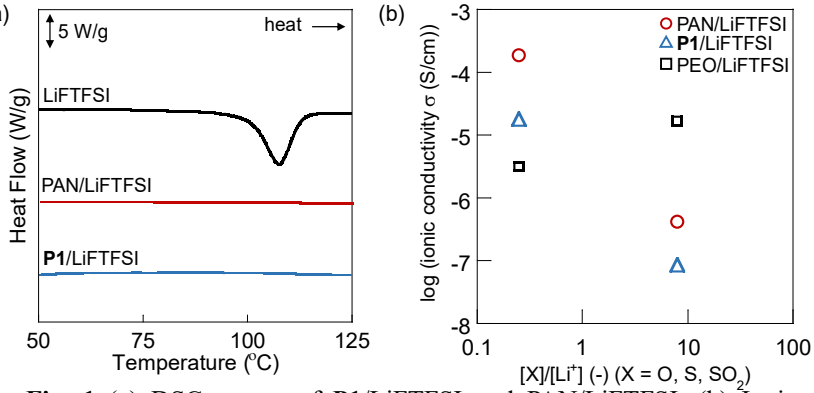


Fig. 1 (a) DSC curves of **P1**/LiFTFSI and PAN/LiFTFSI. (b) Ionic conductivities of **P1**/LiFTFSI, PAN/LiFTFSI, and PEO/LiFTFSI.

(1) S. Kondou *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 33169 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フレキシブル電池用ダブルネットワークイオンゲルの界面安定性・Li 輸送挙動の解析

○浅尾恭佑[1]，小沢文智[1]，渡邉貴一[2]，齋藤守弘[1]（成蹊大[1]，岡山大[2]）

Interface Stability and Li Transport Mechanism of Double-network Ion-gel for Flexible Batteries

Kyosuke Asao,[1] Fumisato Ozawa,[1] Takaichi Watanabe,[2] and Morihiro Saito[1] (Seikei Univ.,[1] Okayama Univ.[2])

１．目的

Li 金属を負極に用いた Li 金属電池は高いエネルギー密度から従来の Li イオン電池に代わる次世代電池として期待されている. しかし,Li 金属負極表面に樹枝状 Li(Li デンドライト)が生成することによる短絡や容量低下などが起こる可能性があり, 安全面・安定性に課題がある. ゲル電解質は, 液体電解質の高いイオン伝導性と固体電解質の安全性・安定性を両立させる材料である. 特に, ゲルにナノマテリアルを複合したダブルネットワーク(DN)ゲル電解質は, ゲル電解質の機械的強度を改善できるため近年注目されている.[1]

本研究では, ポリイオン液体(PIL)を骨格, イオン液体(IL)を溶媒として使用することで, 高イオン伝導性・熱的安定性を持つ PIL ion-gel 電解質を作製し, 複数の電気化学的試験にて評価した. 更に, 機械的特性を増強するためにシリカナノ粒子をゲル中に複合した PIL DN ion-gel 電解質[2]を同様に作製し, その性能を評価するとともに, 各電解質の界面安定性・Li 輸送挙動を解析した.

２．実験

イオン液体として 1-Buthyl-3-methylimidazoliumbis(trifluoromethanesulfonyl)imide, ゲルのポリマーとして 1-Ethyl-3-vinylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, 架橋剤として 1,4-Bis(3-vinylimidazolium-1-yl)butane bis(trifluoromethanesulfonyl)imide を用いて PIL シングルネットワーク(SN) ion-gel を合成し,1.0 M LiTFSI/G4 に一晩含浸させることによって PIL SN ion-gel 電解質膜(SN ion-gel)を作製した. さらに, 機械的強度を増強するためにシリカナノ粒子を複合した PIL DN ion-gel を合成し, 同様にして PIL DN ion-gel 電解質膜(DN ion-gel)を作製した. 1.0 M LiTFSI/G4, SN ion-gel, DN ion-gel の各電解質試料について, 交流インピーダンス測定, クロノアンペロメトリー, Li 溶解析出試験, 定電流充放電試験を行い, その性能を評価しメカニズムを考察した.

３．結果および考察

Fig. 1 に, 各電解質の交流インピーダンス測定より得られたナイキストプロットを示す. 等価回路を用いて電解液抵抗および電荷移動抵抗を算出し, これらの値と電解質の厚みからイオン導電率σを計算すると, LiTFSI/G4: 1.60, SN ion-gel: 1.36, DN ion-gel: 1.81 mS cm^{-1} となった. すなわち, DN ion-gel は高いσ値を有し, また PIL とシリカのダブルネットワーク骨格がイオン輸送を阻害しないことが示唆された. さらに, これらのσ値とクロノアンペロメトリーの結果から Li^+輸率を算出すると, LiTFSI/G4: 0.43, SN ion-gel: 0.32, DN ion-gel: 0.39 であった. 特に, DN ion-gel の輸率はゲル中に絶縁体であるシリカが含まれているにも関わらず, SN ion-gel の輸率を上回った. これは, シリカ表面のヒドロキシ基により IL のカチオンが静電的な相互作用を受け, さらにこれに付随して TFSI アニオンも一緒に捕捉されるため, Li^+輸率が相対的に上昇することに起因しているものと考えられる. **Fig. 2** に, SN または DN ion-gel 膜を用いた Li|Li 対称セルによる分極曲線の結果を示す. いずれの ion-gel も良好な平坦性を示しているが, SN ion-gel では徐々に過電圧が上昇するのに対し, DN ion-gel ではその上昇が抑制され安定化している. これは, DN ion-gel の Li^+輸率の向上による効果であると推測される. 当日は, 定電流充放電試験や Li 金属負極表面の SEM-EDS 分析の結果などを含め, より詳細にイオン輸送や界面安定化のメカニズムついて考察する.

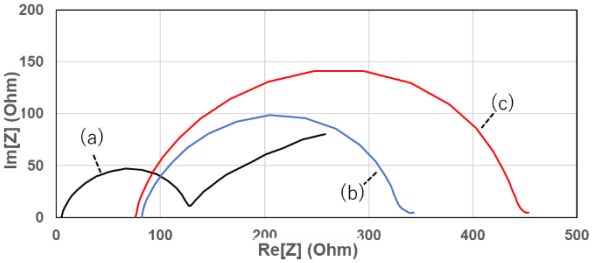


Fig. 1. Nyquist plots of the electrolytes. (a) LiTFSI/G4, (b) SN ion-gel, (c) DN ion-gel.

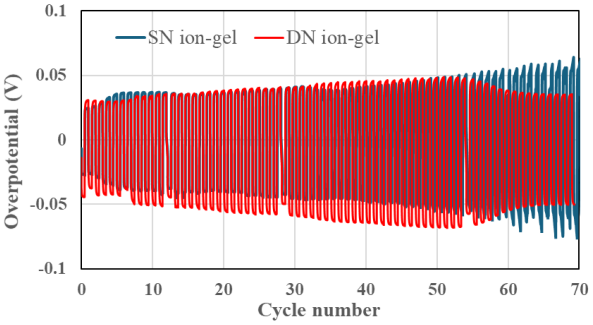


Fig. 2. Polarization curves of Li | Li symmetric cells with SN and DN PIL ion-gels.

(1) D. Lei *et al.*, *Nat. Commun.*, **10**, 4244 (2019).
(2) T. Watanabe *et al.*, *Soft Matter.*, **16**, 1572 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高い入出力特性を有する高信頼性 LIB に向けた イオン液体含有ゲルポリマー電解質の開発

○下迫洋斗[1]，出口三奈子[1]，石川正司[1]（関西大学[1]）

Development of ionic liquid containing gel polymer electrolytes for highly reliable LIB with high input/output characteristics

Hiroto Shimosako,[1] Minako Deguchi,[1] and Masashi Ishikawa[1] (Kansai Univ.[1])

1．目的

近年，リチウムイオン電池 (LIB) は，ノートパソコン等の小型機器から，電気自動車などの大型機器まで様々な用途に使用されている．しかしながら，LIB の電解質には可燃性，揮発性の有機溶媒を含むため，電池の発火や漏液といった安全性の問題が存在する．そこで，発火や漏液の抑制としてイオン液体 (IL) やゲルポリマー電解質 (GPE) の適用が注目されている [1]．これら IL と GPE を複合させた電解質 (IL-GPE) は，難燃性と耐漏液性を兼ね備えており，LIB の安全性および電気化学特性の向上が期待できる．これまでに当研究室では，GPE のポリマー材料としてエーテルポリマーを用いると，低い入出力特性を示すことを報告した．その要因として，リチウムイオンがエーテル鎖の酸素と強く相互作用し，リチウムイオンの移動度が低下したためであることが示唆された [2]．そこで本研究では，IL-GPE の入出力特性を向上させるために，リチウムイオンとの相互作用が弱い poly(vinylene carbonate) (PVCA) を GPE として適用し，その電気化学特性について検討した．さらに，IL-GPE に無機フィラーを添加することで入出力特性の向上を図った．

2．実験

初めに，PVCA を用いた IL-GPE の作製方法を示す．複合に用いるポリマー材料として PVCA，リチウム塩として lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI)，溶媒として *N,N*–dimethylformamide (DMF)，イオン液体として 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMImFSI) を使用した．まず，PVCA, LiFSI, DMF を 1:1:30 の重量比で混合し，30 wt.% となるように EMImFSI を添加することで前駆体溶液を調製した．最後に，得られた前駆体溶液を減圧乾燥させることで PVCAGPE を得た．また，同様の作製方法により，PVCA と LiFSI に対して 10, 20, 30 wt.% の Al_2O_3 (Alu C: エボニックジャパン株式会社製) を添加した PVCAGPE である，10, 20, 30% Alu C_PVCAGPE を作製した．

続いて，電気化学試験に用いるための電極を作製した．正極活物質 $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (NMC622)，導電助剤，バインダーを混合し，得られたスラリーを Al 箔上に塗布することで NMC622 正極を作製した．上記の IL-GPE を用い，NMC622 正極および Li 金属を使用した 2 極式正極ハーフセルを構築した．各セルを 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 0.1 C の異なる電流密度で充放電試験を行った．電圧範囲は 3.0–4.3 V，1 C の電流値は 180 mA g^{-1} とした．

3．結果および考察

Fig. 1 に充放電試験について，縦軸に放電容量，横軸にサイクル数を示した，サイクルプロットを示す．図より，PVCAGPE では 0.2 C において放電容量が急激に低下し，電流密度を 0.1 C に戻しても低い放電容量を示していることから，リチウムデンドライトの成長による影響が大きいことが考えられる．一方，10, 20, 30% Alu C_PVCAGPE では，いずれの添加量においても Alu C 添加により入出力特性が向上し，Alu C 添加によるリチウムイオンの移動度の向上やリチウムデンドライト成長の抑制効果が確認された．しかしながら，30% Alu C_PVCAGPE では 0.1, 0.2 C において低い放電容量を示した．これは，過剰な Alu C の存在によりポリマーの自由体積が減少し，セグメント運動を行うドメインが減少してしまったためであると考えられる．

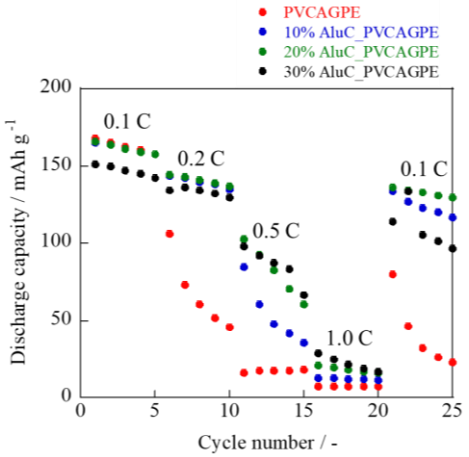


Fig. 1 Charge–discharge rate performance of lithium–NMC622 cell assembled with PVCAGPE or 10, 20, 30 wt.% Alu C PVCAGPE.

1) A. R. Polu et al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **42** (2017) 7212.
2) 本田大貴 他，第 61 回電池討論会 (2020) P06.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 S8-3(13号館1321)

セッション3（学生講演・特別講演）

座長:今西 誠之(三重大学)

主催：電池技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S8-3_1_09(学生講演)]

カーボネート型高分子電解質を用いた全固体Li電池の作製と特性評価

〇霍 暁東[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-3_1_10(学生講演)]

酸化物固体電解質を高含有させた非焼結型複合固体電解質のイオン伝導メカニズムの解明

〇澤田 昂明[1]、長谷川 源[2]、桑田 直明[2]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. 物質・材料研究機構)

11:30 ~ 12:00

[S8-3_1_11(特別講演)]

リチウム硫黄電池の先端技術と社会実装への展望

〇石川 正司[1] (1. 関西大学)

©公益社団法人電気化学会

カーボネート型高分子電解質を用いた全固体 Li 電池の作製と特性評価

○霍暁東[1]，木村謙斗[1]，富永洋一[1]（東京農工大[1]）

Preparation and Characterization of All-Solid-State Li Battery with Polycarbonate Electrolyte
Xiaodong Huo,[1] Kento Kimura,[1] and Yoichi Tominaga[1] (Tokyo Univ. Agri. Tech.[1])

1．目的

次世代リチウム電池（LIB）として全固体型リチウム電池が注目されている。高い安全性、柔軟性、軽量性などの利点が期待される。当研究室では、ポリカーボネート(PEC)型電解質を用いた全固体型電池を作製し、同電解質が 5V で酸化分解しないことを確認した[1]。この PEC 型電解質は、Li 塩濃度の増加に伴いガラス転移温度が低下し、イオン伝導度が向上する特性を持つ。特に高濃度電解質として利用可能で、リチウムイオンの移動がスムーズになることで充放電効率が向上し、エネルギー密度の増大が期待される。これにより電池の持続時間や性能が大幅に向上する。しかし、高電圧正極材料を用いた際、充放電の繰り返しにより容量低下や不安定化が発生する。これは、PEC の末端プロトンが加熱により引き抜かれ、生成したアルコキシドアニオンが求核攻撃を起こし、環状カルボナートを生成することで分子鎖が切断されるためである。この反応は電池内では低温でも進行しやすく、PEC 電解質の大きな課題である。その解決策として、反応性の高い末端 OH 基を非活性基に置換する「末端修飾」が有効と考えられる。本研究では、電場に対して容易に配向し、外部電場の印加によって分極が発生するスルホニル基（-SO_2R）[2]を利用し、高誘電率化に寄与するメタンスルホニル末端を有する PEC を合成し、その耐熱性を確認した。さらに、PEC と末端修飾した PEC は初めて高電圧正極材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ と組み合わせたセルを作製し、電池性能を評価した。

2．実験

PEC を脱水アセトニトリルに溶解し、末端修飾剤としてメタンスルホニルクロリド、反応触媒としてピリジン過量を添加し、40℃で 12 時間攪拌させることで末端修飾した。次に、この溶液をメタノール中に滴下して再沈殿させることで、3 回精製した。その後に、沈殿物を再度アセトニトリルに溶解させ、60℃の 48 時間で減圧乾燥を行い、PEC-MS と呼ぶこととする。PEC と PEC-MS をベースポリマーとし、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド(LiFSI)とともに脱水アセトニトリルで溶解させることで SPE 溶液を調製した。その後、SPE 溶液を複合正極上にキャストし、ホットプレート上に 48 時間と真空乾燥で 48 時した後、金属 Li 負極を重ねてハーフセルを作製し、電気化学測定をおこなった。今回は正極活物質に $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$（以下、NMC811）を用いた正極でコインセルを作製した。複合正極は活物質(NMC811)：導電助材(AB)：バインダー(PVdF) = 90 : 5 : 5 の重量比で混合し作製した。

3．結果および考察

Fig. 1 と Fig. 2 に示すように、SPE-LiFSI 160 mol%の条件下では、初期サイクルにおいて放電容量が 150 mAh/g とを記録した。しかし、両方がこの条件でも初期サイクルで不可逆容量の発生が確認されているものの、サイクル数が増加するにつれて、PECMS-LiFSI 160 mol%の方は、充放電挙動が比較的安定したものとなった。これはリチウムイオンの拡散が円滑に進行し、劣化が抑制されたと考えられる。今回の充放電特性は、塩の高濃度化により PEC-MS で初めて確認されたものであり、その充放電性能には十分な可能性があり、将来的には有用なポリマー電解質としての応用が期待される。

(1) K. Kimura, et al., *Electrochem Commun*., **66**, 46–48 (2016).
(2) Y. Liang, et al., *Chemical Engineering Journal*, **484**, 149458 (2024).

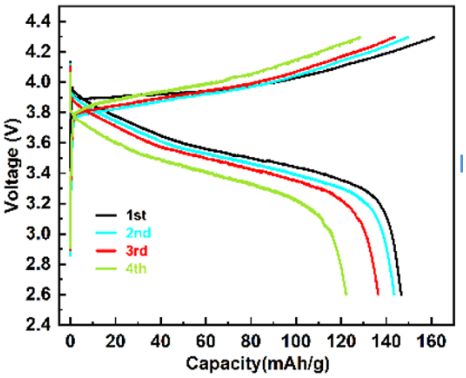


Fig.1. Charge and discharge results for NMC811 | PEC-LiFSI 160 mol% | Li

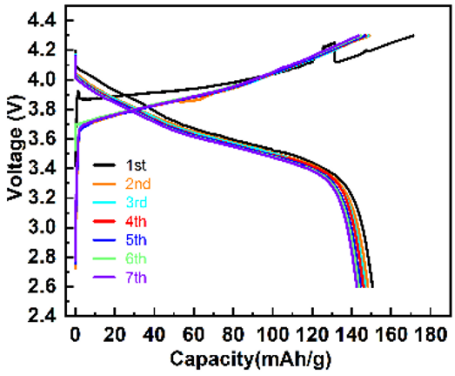


Fig.2. Charge and discharge results for NMC811 | PECMS-LiFSI 160 mol% | Li

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化物固体電解質を高含有させた非焼結型複合固体電解質のイオン伝導メカニズムの解明

○澤田昂明[1]，長谷川源[2]，桑田直明[2]，石川正司[1]（関西大[1]，物質・材料研究機構[2]）

Ion Conduction Mechanism of Non-Sintered Composite Solid Electrolytes with High Oxide Solid Electrolyte Content

Komei Sawada,[1] Gen Hasegawa,[2] Naoaki Kuwata[2] and Masashi Ishikawa[1]
(Kansai Univ.,[1] National Institute for Materials Science[2])

1．目的

全固体リチウムイオン電池 (ASSLB) は LIB の電解質を難燃性である固体電解質 (SE) に置換した蓄電デバイスである。SE 置換はすべての電池部材が固体物質で形成されているため液漏れはもちろん、難燃性物質で構成することで発火の危険を回避することが可能である。しかし ASSLB に使用される SE は酸化物の場合可塑性に乏しく、高温環境による焼結過程を必要とする。また、従来の固体電極との接触性も乏しく、特殊な手法を必要とする。そこで SE（本研究では LICGC）に無溶媒高分子を複合させた複合固体電解質 (CPE) を開発した。本 CPE には溶媒が存在せず、使用したポリカプロラクトンとリチウムビスフルオロスルホニウムイミド (LiFSI) 複合体の柔軟性と粘着性を活かし、SE の成型性と固体電極との接触性の向上を果たした。その結果、Li 金属対称セルを用いた交流インピーダンス測定では 2.4 × 10^{-4} S/cm のイオン伝導度を示し、使用したドライ系高分子電解質の約 100 倍以上の高イオン伝導性を示した [1)]。本結果はドライ系高分子電解質に SE を添加する突出した効果を示したが、その相乗効果の要因や内部伝導機構については不明確であった。また、従来の研究では計算学的な理想系での解析方法が多く、実測的な測定による伝導機構の調査が行われていなかった。そこでさらなるリチウムイオン伝導性を向上させるため、イオン伝導機構の解明を行い、CPE 内のリチウムイオン伝導機構を実測値より解析した。

2．実験

Li^+ 種の区別を行うために CPE 内の Li^+ 種の同位体交換作業を行った。まず無機フィラーとして LICGC PW-01 (Ohara Inc.) を過塩素酸 6 リチウム 20 wt.% 溶液を用いて同位体交換試料 (^{6}LiCGC) を調製した。高分子電解質内のリチウム塩として使用した LiFSI はカリウムビスフルオロスルホニルイミド (KFSI) と塩化 6 リチウムを用いて陽イオン交換反応より ^{6}Li 置換した LiFSI (^{6}LiFSI) を精製した。以上の ^{6}Li 置換試料を用いて複合固体電解質を作製した [2)]。作製後、^{7}Li 金属を用いて Li 対称セルを構築し、電流密度 0.312 mA/cm^2、電気容量 0.278mAh で定電流充放電操作を行い、電気化学的同位体交換を行った。その後、CPE をテトラヒドロフラン (THF) で洗浄し、高分子電解質と無機フィラーを分離した。さらに完全に無機フィラー以外の Li^+ 種を排除するために純水を用いて洗浄し、MAS – NMR を用いて無機フィラー内の ^{6}Li、^{7}Li 種の定量分析を行い、充放電操作の有無による無機フィラー内部における Li 同位体比率の変化を調査した。

3．結果および考察

Figure 1 には充放電操作を行った CPE 内に存在する ^{6}Li 置換 LICGC (With c.c.) 及び、充放電操作を行わない CPE 内に存在する ^{6}Li 置換 LICGC (Without c.c.)、^{6}Li 置換作業のみを行った LICGC 単体 (Blank) の MAS - NMR 測定結果を示す。本スペクトルより面積比を算出した。算出結果より Without c.c. は Blank よりも ^{6}Li 割合が増加していることが確認された。これは CPE の複合過程において CPE スラリー内で LiFSI と LICGC との間で ^{6}Li の分布平均化が発生していることが考えられる。一方、With c.c. 及び Without c.c. を比較すると、充放電操作後 ^{6}Li 割合が減少し ^{7}Li が増加したことが確認された。これは充放電過程で電気化学的な同位体交換反応が行われたためと考えられ、LICGC 内にリチウムイオン伝導パスが存在することが明らかになった。当日はさらに詳細な伝導機構を説明する。

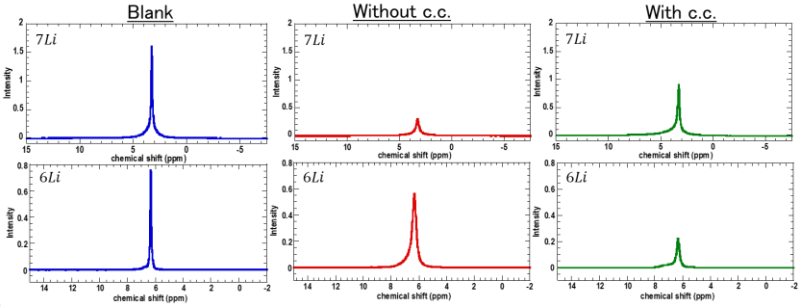


Figure 1 Change in the amount of Li species in inorganic filler during charge-discharge operation by MAS-NMR analysis

4. 謝辞

本研究で使用した PCL は東亞合成株式会社よりご提供頂いた。

5. 出典

1) 澤田昂明他, 電気化学会第 91 回大会要旨集 S8-1_3_05 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム硫黄電池の先端技術と社会実装への展望

石川正司（関西大）

Advanced Technology of Lithium–Sulfur Batteries and Prospects for Their Social Application

Masashi Ishikawa (Kansai Univ.)

１．背景

リチウム-硫黄（Li-S）電池は、密閉型二次電池の中で最も高い理論重量エネルギー密度を持つ。そのため、小型軽量電力貯蔵システム、あるいは航空機やドローンなどの飛翔体電源などへの応用が期待され、世界中で開発が進められている。我が国でも JST ALCA-SPRING プロジェクトで本格的に取り上げられ、引き続いて JST GteX プロジェクトで開発が展開されている。Li-S 電池のメリットは認識されているものの、正極かつ物質に用いる硫黄は電子伝導性が非常に低く、たとえ反応が進行してもその反応中間体であるポリスルフィド Li_2S_x (x = 4 - 8 特に 6, 8)が通常の電解液に溶出しやすい（**Fig. 1**）など、実用化に向けては解決すべき技術課題がある [1]。また、金属リチウム負極の充放電不可逆性についても改善が必要であり、この両者を改善させる鍵は電解液にあるため、電極技術とともに電解液の提案を含めた総合的な研究開発が必要である。

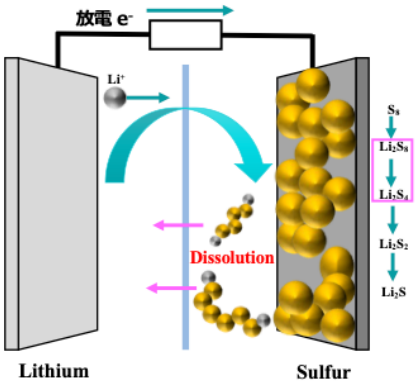


Fig. 1 Schematic of discharge process and dissolution of polysulfides in Li–S cell.

２．技術と展望

我々は、硫黄正極の可逆性向上の基本技術として、硫黄への電子伝達を可能にし、硫黄およびその反応中間体を安定に保持するために、硫黄をミクロ多孔性炭素細孔に保持した（**Fig. 2**）[2]。この設計戦略により電解質の種類を問わず硫黄の安定した充放電が可能になったが、このコンセプトの草創期の 2013-2015 年では、硫黄の正極中での割合は 50 wt.%未満と低いものであった [2]。そこで、アズルミン酸という窒素含有前駆体から合成することでミクロ多孔性炭素材料を調製し、正極活物質中に 75wt.%もの硫黄を担持させることに成功した [3,4]。また、多孔性炭素表面の改良にも取り組み、酸素官能基を付与する表面酸化処理やポリマー修飾処理が、容量とサイクル安定性の向上に有効であることを明らかにした [5]。また、このような炭素硫黄コンポジット正極に適した電解液の開発も進め、正極の細孔サイズがミクロ孔（<2nm）のみならずメソ孔（>2nm）であっても、S の反応中間体が溶出しない電解液を設計した [6,7]。なお、溶出抑制に効果があるミクロ多孔性炭素を用いることで電解液設計の自由度が高まるため、正極およびリチウム負極の両方に適合する優れた電解液の開発にも成功した [8-10]。我々の研究における硫黄の正極反応はすべて擬似固相反応として進行することが明らかになっており、これにより安定な充放電サイクル挙動と電解液の軽量化が可能になる。講演では社会実装として小型電力貯蔵、HAPS、HB 航空機、大型 BEV、深宇宙探査衛星電源などへの期待も述べる。

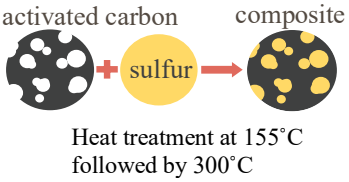


Fig. 2 Schematic of microporous activated carbon–S composite cathode preparation.

本発表の研究開発は、JST ALCA-SPRING：JPMJAL1301、JST GteX：JPMJGX23S0、および NEDO 航空機用先進システム実用化プロジェクト JPNP15005 の支援により行われたものであり謝意を表する。

(1) M. Ishikawa et al. “Realization of high energy density rechargeable batteries” Springer (2021).
(2) T. Takahashi, M. Ishikawa et al, *Prog. Nat. Sci.* 25, 612 (2015).
(3) T. Tonoya, Y. Matsui, and M. Ishikawa, *Electrochem. Commun.* **140**, 107333 (2022).
(4) T. Tonoya, Y. Matsui, M. Ishikawa et al., *J. Phys. Chem. C,* **127**, 10038 (2023).
(5) L. Yoshida, Y. Matsui, M. Ishikawa et al., *Electrochim. Acta,* **429**, 141000 (2022).
(6) Y. Torii, Y. Matsui, M. Ishikawa et al., *J. Phys. Chem. C,* **127**, 15069 (2023).
(7) T. Hakari, M. Ishikawa et al., *Carbon Energy*, **6**, e585 (2024).
(8) L. Yoshida, Y. Matsui, M. Watanabe, M. Ishikawa et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **15**, 37467 (2023).
(9) Y. Shimoda, Y. Matsui, M. Ishikawa et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **6**, 8909 (2023).
(10) T. Tonoya, Y. Matsui, and M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **92**, 77007 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S8-3(13号館1321)

セッション4（学生講演・一般講演）

座長:石川 正司(関西大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S8-3_1_12(学生講演)]

高塩濃度架橋ポリマー電解質を用いた黒鉛負極ハーフセルの電池性能評価

〇武井 奈菜[1]、Soontornnon Nantapat[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学大学院)

13:15 ~ 13:30

[S8-3_1_13(一般講演)]

酸化安定性を向上させた錯体水素化物カルシウムポリマー電解質の合成と電気化学評価

〇篠原 宝来[1,2]、木須 一彰[3]、古川 翔一[2]、図子田 健司[2]、折茂 慎一[2] (1. 住友金属鉱山（株）、2. 東北大学、3. 芝浦工業大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-3_1_14(学生講演)]

ポリマー被覆した正極活物質のMg二次電池特性

〇陳 霈謙[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学)

13:45 ~ 14:00

[S8-3_1_15(学生講演)]

Mg二次電池に用いる正極バインダーポリマーの探索

〇宮澤 岳樹[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

高塩濃度架橋ポリマー電解質を用いた黒鉛負極ハーフセルの電池性能評価

○武井奈菜[1]，Soontornnon Nantapat[1]，木村謙斗[1]，富永洋一[1]（東京農工大学大学院[1]）

Performance evaluation of graphite anode half-cell with high salt concentration cross-kinked polymer electrolyte
Nana Takei[1], Nantapat Soontornnon[1], Kento Kimura[1], and Yoichi Tominaga[1] (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.[1])

１．目的

リチウムイオン電池は，電気自動車や再生可能エネルギーの貯蔵システムなどに利用され，近年ますます需要が高まっている．しかし，電池内に可燃性の有機電解液が用いられているため，発火の危険性が生じる．そこで，電解質としてイオン伝導性ポリマーとリチウム塩から成る固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte; SPE)の研究が行われてきた．当研究室では，二酸化炭素を原料とするポリカーボネート電解質に着目しており，塩濃度増加に伴うイオン伝導度の上昇が確認された[1]．また，カーボネート/エーテル共重合体である P(EC/EO)電解質は，PEC 電解質よりも高いイオン伝導度を発現した[2]．しかし，機械強度が弱く，電池内でセパレータの役割も担う SPE としては大きな課題が残った．そこで，P(EC/EO) にアリルグリシジルエーテル(AGE)ユニットを導入し，アリル基を架橋させることで機械強度の向上を図った P(EC/EO/AGE)架橋ポリマー電解質が開発された[3]．高濃度における高いイオン伝導度が確認され，これを用いた Li 金属電池[LFP//Li]ではクーロン効率 99.5%以上を維持し，正極側においては電気化学的安定性に富むことが明らかとなった．そこで本研究では，高塩濃度架橋ポリマー電解質を用いた全固体リチウムイオン電池の実現に向けて，負極ハーフセル[黒鉛//Li]にて電池性能評価を行うことを目的とした．

２．実験

P(EC/EO/AGE)は，二酸化炭素，エチレンオキシド(EO)，AGE 及びダブルメタルシアニド(DMC)触媒をオートクレーブ内に封入し 60 ℃で 20 時間反応させることで得られた．P(EC/EO/AGE)とリチウムビス(フルオロスルホニル)イミド(LiFSI)を[Li]/[EC+EO+AGEユニット]=1.6 となるようにアセトニトリルに溶解させた後，架橋開始剤 2,2’-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)を加え，60 ℃で 48 時間静置し熱架橋させた．その後，60℃にて熱乾燥及び真空乾燥させて電解質膜を得た．黒鉛電極は，活物質の炭素被覆人造黒鉛，導電助剤のアセチレンブラック(AB)，バインダーのスチレンブタジエンゴム(SBR)とカルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC-Na)を黒鉛/AB/SBR/CMC-Na=90.5/5/3/1.5 (wt%)となるように水を溶媒としてスラリーを作製し、銅箔に塗布して乾燥させることで得られた．[黒鉛/電解質膜/Li]のコインセルを組み立て，充放電測定を行った．

３．結果および考察

Fig.1 に，CCCV 充放電測定における 1 サイクル目の結果を示した．放電容量は 360 mAh/g，充電容量は 310 mAh/g となりクーロン効率は 86%であった．放電時においてポリマー電解質は急激に還元分解し続けることなく，黒鉛層間へ Li イオン挿入の反応が起こっていることが分かる．しかし，放電容量と充電容量の差である不可逆容量 50 mAh/g より，放電時のはじめ 50 mAh/g ほどまではポリマー電解質の還元分解により黒鉛電極表面に固体電解質界面(SEI)が形成したと考えられる．この生成物が不動態膜として電極表面を保護しているかどうかに関して，1 サイクル目以降の充放電サイクルと比較を行うことで明らかにしたい．また，充放電測定での評価だけでなく，CV 測定によって副反応と黒鉛層間への Li イオン脱挿入等を分離し，高塩濃度架橋ポリマー電解質の黒鉛負極特性に向けた議論を深めていく．

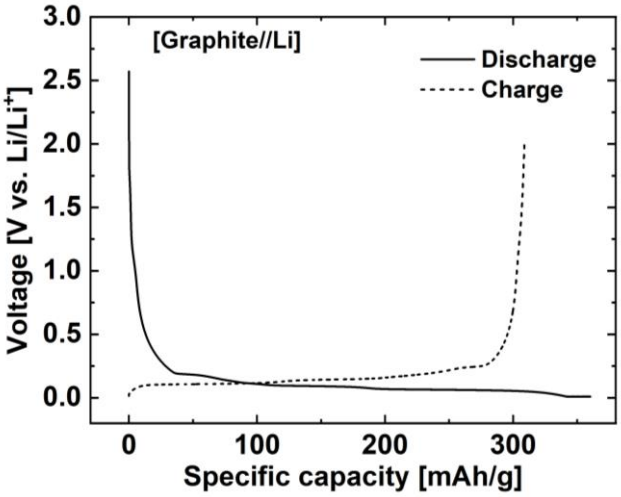


Fig. 1. The 1st CCCV discharge/charge curves of 0.01-2.0 V at 60 ℃. C-rate: C/50. Lower limit current: C/200. 1C: 372 mA/g.

(1) Y. Tominaga, *Polym. J.*, **49**, 291-299 (2016).
(2) T. Morioka, K. Nakano and Y. Tominaga, *Macromol. Rapid Commun.*, **38**, 1600652 (2017).
(3) N. Soontornnon, K. Kimura and Y. Tominaga, *J. Mater. Chem. A*, **12**, 20278-20287 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化安定性を向上させた錯体水素化物カルシウムポリマー電解質の合成と電気化学評価

○篠原宝来 [1,2]，木須一彰 [3]，古川翔一 [2]，図子田健司 [2]，折茂慎一 [2]
（住友金属鉱山(株)[1]，東北大学 [2]，芝浦工業大学 [3]）

Complex Hydride-Based Calcium Polymer Electrolytes with Tailored Oxidative Stability

Takara Shinohara,[1,2] Kazuaki Kisu,[3] Shohichi Furukawa,[2] Kenji Zushida,[2] and Shin-ichi Orimo[2]
(Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.,[1] Tohoku Univ.,[2] Shibaura Inst. Tech.[3])

１．目的

カルシウム（Ca）の豊富な資源量（41500 ppm）と低い酸化還元電位（-2.87 V vs. SHE）から、Ca 金属は次世代蓄電池用の負極材料として注目されている。しかし、Ca 金属負極は強還元性であることからポリマー電解質との併用が困難であり、その充放電挙動は報告されていなかった。我々は、還元安定性に優れた $Ca(BH_4)_2$ とポリテトラヒドロフラン（pTHF）の架橋反応を用いることで、Ca 金属負極に対して安定なゲルポリマー電解質（GPE）の合成を報告した [1]。この GPE は Ca 金属負極を用いた可逆的な充放電挙動を示した。一方で、$(BH_4)^-$の低い酸化安定性（2.2 V vs. Ca）が課題となっている [1, 2]。本研究では、GPE の酸化安定性を向上させるために、高電位で安定な $Ca(CB_{11}H_{12})_2$[3] の使用および $LiBH_4$ 濃度の調整を行った。これにより、改良された GPE の合成およびその電気化学特性の評価を実施した。

２．実験

購入した $LiBH_4$、pTHF、テトラヒドロフラン（THF）、1,2-ジメトキシエタン（DME）（Sigma-Aldrich）と合成した CMC[3] を用いて、$(BH_4)^-$濃度の異なる溶液（0.06 ~ 0.31 M）を調整し、55℃の恒温槽で 16 時間保持した。チューブ傾斜試験を用いて溶液のゲル化を評価した。ゲル化した GPE に$[BH_4]^-$および$[CB_{11}H_{12}]^-$が含まれていることを確認するために、ラマン分光分析を用いて調査を行った。異なる$[BH_4]^-$濃度の GPE の酸化安定性を評価するために、二極式（Au：作用電極、Ca：対極）を用いてリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を行った。

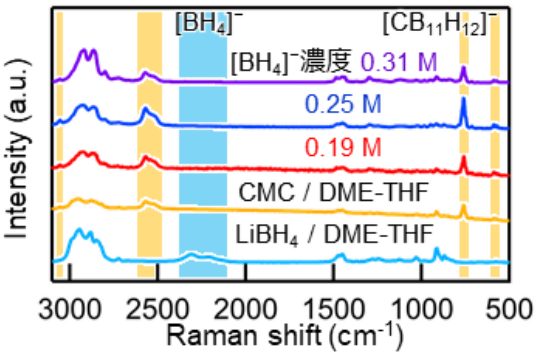


Fig. 1. Raman spectra of various $[BH_4]^-$ concentration GPE and the respective solutions.

３．結果および考察

調整溶液を 55℃、16 時間保持することで 、$[BH_4]^-$濃度が 0.19 M 以上の場合にゲル化することを確認した。合成した GPE のラマンスペクトル（Fig. 1）から$[CB_{11}H_{12}]^-$に由来するピークが検出された一方で、$[BH_4]^-$に由来するピークが確認されなかったことから低い$[BH_4]^-$濃度の GPE を合成することに成功した。LSV（Fig. 2）から、$[BH_4]^-$濃度が低いほど GPE の酸化安定性が向上することが確認された。また、$[BH_4]^-$濃度が 0.19 M の GPE の酸化安定性はおよそ 2.6 V (vs. Ca^{2+}/Ca)であった。これは、高電位で分解する$[BH_4]^-$の濃度が低いことから酸化分解に要する過電圧が大きくなったためと考えられる。以上に加え、当日は最も酸化安定性の高かった GPE（$[BH_4]^-$：0.19 M）の Ca 溶解析出特性と、金属 Ca 負極および TiS_2 正極を用いたデュアルカチオン系での充放電特性について議論を行う。

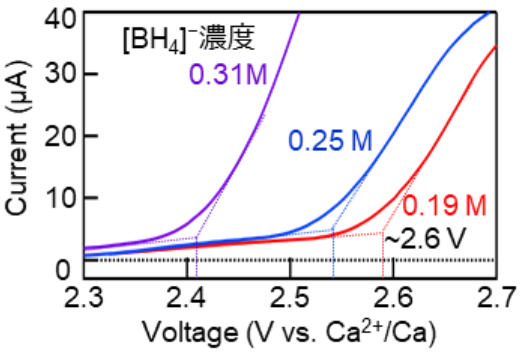


Fig. 2. Linear sweep voltammogram of varied $[BH_4]^-$ concentration GPE.

(1) T. Shinohara, K. Kisu, A. Dorai, K. Zushida, H. Yabu. S. Takagi, and S. Orimo, *Adv. Sci*. **11**, 2308318 (2024).
(2) D. Wang, X. Gao, Y. Chen, L. Jin, C. Kuss, and P. G. Bruce, Nat. Mater, **17**, 16 (2018).
(3) K. Kisu, S. Kim, T. Shinohara, K. Zhao, A. Züttel, and S. Orimo, *Sci. Rep*. **11**, 7563 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポリマー被覆した正極活物質の Mg 二次電池特性

○陳 霈謙[1]、木村 謙斗[1]、富永 洋一[1](東京農工大学[1])

Electrochemical Performance of Mg Secondary Batteries with Polymer-Coated Cathode Active Material
Peichien Chen,[1] Kento Kimura,[1] and Yoichi Tominaga[1] (Tokyo Univ. Agri. Tech.[1])

１．目的

電気自動車やモバイルデバイスの普及に伴い、大型蓄電池の利用による安定的なエネルギー源とその確保量を増やすことが急務である。現在主流であるリチウムイオン電池は高い性能を有する一方で、発火リスクやエネルギー密度向上の限界といった課題を抱えている。そのため、安価、高安全性、高エネルギー密度を有するマグネシウムが次世代電池材料として注目されている[1]。しかし、現時点ではマグネシウムを用いた適切な電池材料が発見されておらず、二次電池として実用化するためには多くの課題が残されている。特に、電解質の電気化学的安定性が低いことにより、正極表面での酸化分解が発生し、サイクル特性および電池性能の劣化が課題となった[2]。そこで本研究では、正極にポリマーコーティングを施すことにより電解質の分解を抑制することを試みている。

２．実験

本研究では、噴霧乾燥機を用いてポリマーコーティングされた正極活物質を作製した。コーティング用ポリマーとして Magnesium [poly(styrene-4-sulfonyltrifluoromethylsulfonyl)imide] (PSI-Mg) の水溶液を調製し、これに $MgCo_2O_4$ (MCO) を分散させて攪拌し、MCO/ポリマー水溶液を得た。この MCO/ポリマー水溶液を 200℃で噴霧乾燥し、PSI-Mg コーティング MCO を作製した。コーティングの有無は、SEM-EDS、TEM-EDS、および XPS 測定により確認した。得られた MCO および PSI-Mg/MCO を導電助剤（AB）とバインダー（PVDF）とともに 60:30:10 (wt%) の比率で混合し、NMP を加えて攪拌し、正極スラリーを作製した。このスラリーをアルミ箔上に塗布し、60℃ で 24 時間の真空乾燥を行った。得られた正極を用いてコインセルを作製し、MCO および Mg-poly/MCO を用いた充放電測定を実施した。

３．結果および考察

SEM-EDS 測定により、PSI-Mg/MCO から PSI-Mg の構成元素である N,F,S が検出された。さらに、XPS 測定では PSI-Mg/MCO から S と F が検出された。これらの測定結果より、噴霧乾燥により MCO 表面に PSI-Mg コーティングを存在することが確認できた。SEM-EDS では N が検出でき、XPS で検出できなかったのは PSI-Mg が噴霧乾燥により MCO 内部に染み込み、表面に存在する量が少量であることを考えられる。Fig1.に充放電測定における各サイクルの放電容量を示す。PSI-Mg/MCO の正極を用いたコインセルは 5 サイクルまでほぼ一定の放電容量を維持したことが分かった。これに対して、MCO の正極を用いたコインセルでは、サイクルを重ねるごとに放電容量の低下がみられた。Mg-poly/MCO の正極は MCO の正極よりも良いサイクル特性を示した。この測定結果より正極活物質表面へのポリマーコーティングによる正極での電解質の分解が抑制されていると示唆された。

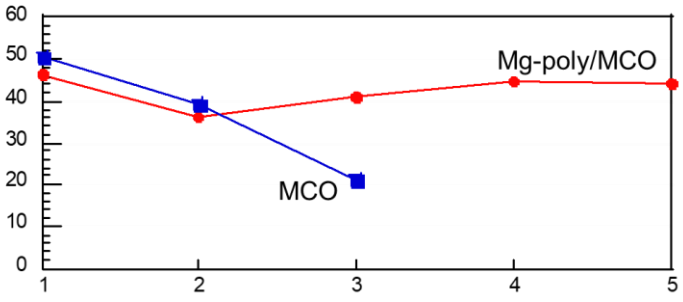


Fig.1 Cycle performance of discharge capacity

(1) M.Morita, Technical Information Institute Co. *Energy Device*, **1**, 18-23 (2018)
(2) W.Zhou *ACS Energy Lett.* **8,** 4113−4118 (2023)

謝辞 本研究は GteX(革新的 GX 技術創出事業)の助成を受けて実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Mg 二次電池に用いる正極バインダーポリマーの探索

○宮澤 岳樹[1]，木村 謙斗[1]，富永 洋一[1]（東京農工大[1]）

A Study on Polymer Binders of Cathode for Magnesium Rechargeable Batteries

Takeki Miyazawa,[1] Kento Kimura,[1] and Yoichi Tominaga[1] (Tokyo Univ. Agri. Tech.[1])

1．目的

近年スマートフォンや電気自動車など様々な分野で使用されているリチウムイオン二次電池は、リチウムがレアメタルであることによる資源の枯渇のほか、リチウムを含めた電池金属材料の将来の需要に対して供給が不足する恐れがある。このような観点からポストリチウムイオン二次電池として着目されているのが、リチウムと比較して埋蔵量が多いマグネシウムを使用したマグネシウム二次電池である。しかしこれまでの、マグネシウム二次電池の研究でマグネシウム二次電池に適するとされた正極活物質と電解質を実際に組み合わせて充放電を行っても、充放電の繰り返しによる正極や電解液での酸化や構造の変化、過電圧の上昇による電気容量の減少が避けられなかった。そこで、正極材料の一つであるバインダーに着目し、使用する正極活物質や電解質に適したバインダーの組み合わせを検討することで、バインダーの機械的強度や接着性が正極や電解液の分解、過電圧の上昇に影響をもたらすのではないかと考えた。本研究では、正極活物質に γ 型二酸化マンガン(γ-MnO_2)[1]と電解質ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドマグネシウム(II)($Mg(TFSI)_2$)[2]を用いたマグネシウム二次電池における、マグネシウム二次電池の正極や電解液の分解、過電圧にもたらす影響を調査するために、正極のバインダーポリマーを探索することを目的とする。

2．実験

正極の組成は、γ-MnO_2/アセチレンブラック(AB)/バインダー=8:1:1(重量比)とした。バインダーとして使用するポリマーにはポリフッ化ビニリデン(PVdF)、ポリアクリル酸(PAA)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリビニルアルコール(PVA)、カルボキシメチルセルロースナトリウム-スチレンブタジエンゴム(CMC-SBR)、アラビアゴムを選択した。CMC-SBR は CMC と SBR を重量比 2:8 で混合したものである。バインダーポリマーを N-メチル 2-ピロリジノン(NMP)もしくは水に溶かしたのち AB と γ-MnO_2 を分散させ、スラリーを作製した。これをアルミニウム箔に均一な厚みで塗布し、熱乾燥と真空乾燥を行って正極を作製した。電解液は $Mg(TFSI)_2$ をジエチレングリコールジメチルエーテル(G2) に 0.5 mol L^{-1} の濃度で溶解させ、モレキュラーシーブで乾燥させて作製した。これらを用いて負極をマグネシウム金属としたコインセルを作製し、100℃で充放電測定を行った。放電のカットオフ容量を 75 mAh g^{-1}、充電のカットオフ容量を 100 mAh g^{-1}、カットオフ電圧を 0.1 V から 4.0 V、電流値を 6.0 mA g^{-1} に設定した。

3．結果および考察

Fig.1 に、正極のバインダーとして CMC-SBR を使用したコインセルの充放電結果を示す。CMC-SBR バインダー正極では電解液の分解によるものと考えられる充電中の不安定な挙動が抑えられた。また、3 サイクル目以降では充電が放電の電気容量を越えると、カットオフ電圧(4.0 V)に到達することにより停止している。正極では放電でマグネシウムイオンの挿入、充電で脱離が起こり、正極の酸化は充電により起こるため放電容量以上の充電は正極の酸化によるものと考えられ、CMC-SBR バインダーでは正極の酸化も抑制される可能性があると考えられた。発表ではその他のバインダーポリマーの評価結果と考察もあわせて報告する。

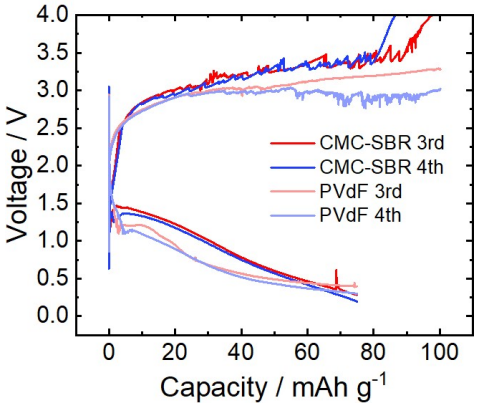


Fig.1. Charge-discharge profiles of Mg/γ-MnO2 cell using CMC-SBR and PVdF as binder cathode.

(1) T. Hatakeyama *et al., Chem. Mater.* **33**, 6983 (2021)
(2) SY. Ha *et al.*, *ACS. Appl. Mater.* **6**, 4063 (2014)

謝辞 本研究は GteX(革新的 GX 技術創出事業)の助成を受けて実施した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S8-3(13号館1321)

セッション5（学生講演）

座長:知久 昌信(大阪公立大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S8-3_1_16(学生講演)]

非対称トンネル構造を有するマグネシウム電池正極の特性評価

〇藪 貴[1]、奈須 滉[1,2]、松井 雅樹[1,2]、小林 弘明[1,2] (1. 北海道大学総合化学院、2. 北海道大学理学研究院)

14:15 ~ 14:30

[S8-3_1_17(学生講演)]

オリビン型$FePO_4$ へのMg^{2+}イオン挿入脱離に伴う結晶構造変化

〇釜谷 拓磨[1]、奈須 滉[1]、小林 弘明[1]、松井 雅樹[1] (1. 北海道大学)

14:30 ~ 14:45

[S8-3_1_18(学生講演)]

マグネシウム電解液中でのグラフェンライクグラファイトへのアニオン挿入脱離挙動

〇池田 勇樹[1]、稲生 朱音[1]、稲本 純一[1]、松尾 吉晃[1] (1. 兵庫県立大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S8-3_1_19(学生講演)]

黒鉛/LiF混合電極を利用した黒鉛層間化合物の電気化学的合成および高電位正極としての利用

〇富岡 柊太[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学成長戦略本部)

©公益社団法人電気化学会

非対称トンネル構造を有するマグネシウム電池正極の特性評価

○藪貴・奈須滉・松井雅樹・小林弘明（北大）

Feature analysis of Magnesium Battery Cathode with Asymmetric Tunnel Structure

Takashi Yabu, Akira Nasu, Masaki Matsui, Hiroaki Kobayashi (Hokkaido Univ.)

１．目的

現行のリチウムイオン電池に対する集中的な需要を解消する次世代蓄電池として、低コストかつ高い体積エネルギー密度を有する Mg 電池が期待されている。しかしキャリアイオンが二価のため、イオン拡散が遅いことや正極活物質の不可逆な構造変化を誘発する課題がある。この問題に対し、ナノ粒子化によるイオン拡散距離の短縮が有効である。またマグネシウム電池正極材料として、多形を有する二酸化マンガンの中でもトンネル構造が上述の構造変化を凌ぐような剛直なホスト骨格であると期待されている。そこで本研究では Mg の挿入脱離に適したホスト構造として非対称なトンネル形状を有する Romanechite に着目し、そのナノ粒子合成法の検討および既報 Hollandite[1] との電池特性比較を行った[2]。

２．実験

Ba^{2+}をテンプレートカチオンとしてトンネルに内包させることで非対称なトンネル構造を有する Romanechite を合成した。$MnCl_2$•$4H_2O$ を溶解させた 2-Propanol 溶液に $BaCl_2$•H_2O と $NaMnO_4$•H_2O の水溶液を滴下し、1 時間攪拌後ろ過と洗浄を行い、60°C にて一晩乾燥させた。電池特性評価はコインセルを用い、負極にはマグネシウム、電解液は $Mg[B(HFIP)_4]_2$/G2 を使用し、10 mA/g の電流密度で測定を行った。

３．結果および考察

X 線粉末回折（XRD）パターンから Hollandite および Romanechite の合成を確認した。またこれらは低結晶性を示すブロードなピークを有していることから、ナノ粒径で合成されたことが示唆される。このナノ粒子化は、反応性の高い Mn^{7+}を原料とすることで低温での合成が可能になったこと、さらに溶解度の低いアルコール溶媒を使用することで溶解・再析出を抑制したことに起因すると考えられる。TEM 測定による一次粒子観察では、従来の水熱合成による合成物はロッド状の粒子形態を示すのに対し、本研究で得られた Romanechite はトンネル伸長方向（c 軸方向）が縮小したプレート状の形態を有していた。また BET 測定により比表面積は 72 m^2 g^{-1}、粒径は約 30 nm であることが確認された。また、合成された Romanechite は微量の Ba を含有しており（Ba/Mn = 0.05）、Ba イオンがテンプレートカチオンとして機能することで選択的に非対称トンネル構造が形成されたと考えられる。

室温下でのマグネシウム電池特性評価では、Romanechite は 130 mAh g^{-1} の放電容量を示し、充放電前後の組成分析および放射光解析により Mn のレドックスを伴うマグネシウムの挿入・脱離が確認された（Figure 1）。この結果は、合成法によるナノ粒子化によりマグネシウムイオンの拡散距離が短縮され、活物質の利用率が向上したことに起因すると考えられる。また既報の Hollandite と比較して Romanechite は副反応が少なく、優れたマグネシウム挿入脱離特性を示した。放電・充電後の XRD による構造解析では、Hollandite は Mg 挿入により岩塩構造への相転移や格子歪みなどの不可逆的な構造変化が確認された。一方 Romanechite は Mg の挿入・脱離過程において顕著な構造変化を示さず、より可逆的な Mg 脱離を促進することが明らかになった。サイクル試験の結果、充電過程では電解液の分解が支配的となり 2 サイクル目で顕著な容量劣化が観察されたものの、容量維持率は Hollandite が 21.3%、Romanechite が 45.7%を示し、後者が優れたサイクル性能を有することが確認された。以上より、Romanechite は Mg の拡散に対して剛直な構造を有し、可逆的な電極反応を示すことが示唆された。

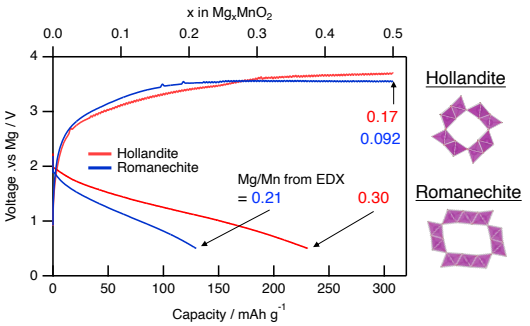


Figure 1. Charge-discharge curves of MnO_2 and detected Mg after discharge and recharge

参考文献

1. R. Iimura *et al.*, *Small* **2025,** 2411493.
2. T. Yabu *et al., submitted.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オリビン型 $FePO_4$ への Mg^{2+} イオン挿入脱離に伴う結晶構造変化

○釜谷拓磨[1]，牧野圭祐[2]，奈須滉[1]，小林弘明[1]，中山将伸[2]，松井雅樹[1]（北海道大[1]，名古屋工業大[2]）

Phase evolution of Olivine-type $FePO_4$ upon intercalation/deintercalation of Mg^{2+} ions

Takuma Kamatani,[1] Keisuke Makino,[2] Akira Nasu,[1] Hiroaki Kobayashi,[1] Masanobu Nakayama,[2] and Masaki Matsui[1]
(Hokkaido Univ.[1] Nagoya Inst. Tech.[2])

１．目的

高エネルギー密度の Mg 蓄電池を実現するためには、高電位で酸化・還元反応を示すことの期待できる正極活物質の探索が必要である。強固なポリアニオン骨格を有するオリビン型 $FePO_4$ は、高い熱的安定性から、相互作用の強い Mg^{2+} の脱挿入に対しても構造を維持したトポケミカルな反応が期待できる。[1,2] 我々の研究グループでは、これまでの研究で $LiFePO_4$(LFP)から電気化学的な操作により $FePO_4$ を合成し、これを用いて電気化学的な Mg^{2+} イオン挿入脱離が可能であることを示唆する結果を得ている。本研究ではオリビン型 $FePO_4$ への Mg^{2+} イオン挿入・脱離に伴う構造変化を XRD 測定によって追跡し、反応機構について議論する。

２．実験

ソルボサーマル法によって合成した LFP ナノ粒子に、スクロースを用いてカーボンコーティングを施した。これを正極活物質としてハーフセルを構成し、電気化学的に Li^+ イオンを脱離させ、$FePO_4$ を得た。電気化学的 Mg^{2+} イオン挿入脱離試験は作用極に $FePO_4$、対極に Mg 金属、参照極に Ag/AgCl、電解液に飽和 $Mg(TFSA)_2$ 水溶液を用いて三極セルを構築し、60℃で C/20(1C = 170 mAh g^{-1})の電流密度で充放電測定を行った。

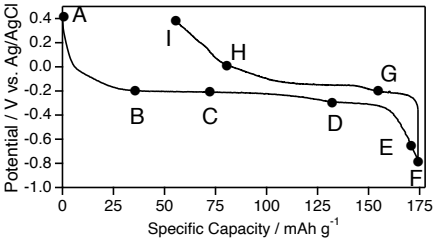


Fig. 1 Charge discharge curve of Mg_xFePO_4.

３．結果および考察

Figure 1 に Mg^{2+} イオン挿入脱離に伴う電位プロファイルを示す。Mg^{2+} イオンの挿入による放電過程では、初期のスロープおよび二段階のプラトーが観測された。この結果は、$FePO_4$ への Li^+ イオンの挿入脱離では二相反応に由来する一段階の反応が進行することと異なり、Mg^{2+} イオン挿入・脱離反応では、多段階反応が進行することが示唆された。また 28%程度の不可逆容量が観測されたものの、充電過程では放電過程と同様に、二段階のプラトーとスロープが観測されたことから、挿入・脱離反応自体が可逆であることが示唆された。

充放電過程における詳細な構造変化を調査するために、Figure 1 中の A〜I までの電位ステップごとに電極を取り出し、XRD を測定した。形状の変化が顕著であった 30° 付近の 211 反射と 020 反射に帰属されるピークを Fig. 2 に示す。放電初期のスロープ部では、ピークが低角側にシフトするとともに、ピーク強度の低下が観測された。その後、30° 付近に強度の強いピークが再度現れた後に、放電末期には 29.4° までシフトした。充電過程では、上記の変化を逆行する構造変化が観測され、$FePO_4$ がホスト構造を維持した状態で、可逆な Mg^{2+} イオンの挿入・脱離が可能であることが示された。電位プロファイルと比較すると、一段階目のプラトーでは回折ピークのシフトが観測され、固溶反応が進行したことを示唆している。一方、二段階目のプラトーでは新たな回折ピークの出現から、二相反応が進行したことが示唆された。

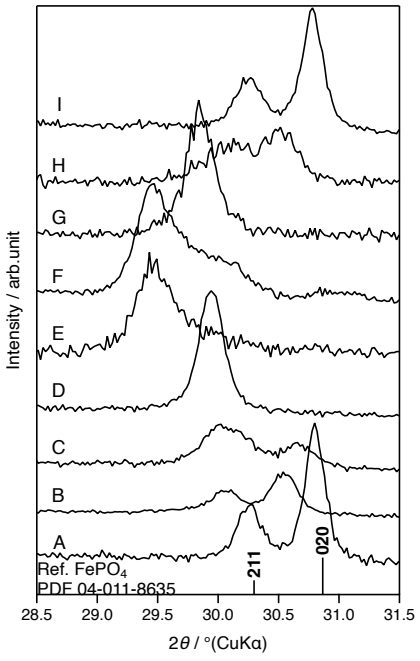


Fig. 2 XRD pattern of Mg_xFePO_4.

(1) G. Oyama, S. Nishimura, S. Chung, M. Okubo, and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **10**, 855 (2014).
(2) Watanabe, K. Yamamoto, Y. Orikasa, T. Masese, T. Mori, T. Uchiyama, T. Matsunaga, and Y. Uchimoto, *Solid State Ionics*. **349**, 115311 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マグネシウム電解液中でのグラフェンライクグラファイトへのアニオン挿入脱離挙動

○池田勇樹，稲生朱音，稲本純一，松尾吉晃（兵庫県立大学大学院）

Anion intercalation/deintercalation into graphene-like-graphite in magnesium electrolyte

Yuki Ikeda, Akane Inoo, Junichi Inamoto, and Yoshiaki Matsuo (University of Hyogo)

１．目的

近年、リチウムイオン電池よりも低コストで高容量が期待できるマグネシウム二次電池（MRB）が注目を集めている。MRB 正極にはこれまでマグネシウムイオンのインサーションやコンバージョン反応を利用するホスト材料が検討されているが、マグネシウムイオンは 2 価であるため溶媒やホスト材料とのクーロン相互作用が強く、界面イオン移動や活物質内イオン拡散に大きな過電圧を要することから速度論の点で大きな課題があった。そこで最近では、周囲との相互作用が小さく速度論的に有利と考えられるアニオンの黒鉛への挿入脱離反応が MRB の正極反応として検討されている [1]。しかし、黒鉛へのアニオン挿入電位は高く、さらに金属 Mg の析出溶解が可能な電解液は酸化耐性の低いものが多いため，電解液の酸化分解が並行して進行することが問題となる。そこで本研究では、リチウム系電解液において黒鉛に比べ低電位からのアニオン挿入が可能であることが分かっているグラフェンライクグラファイト（GLG）[2] を正極活物質として検討し、マグネシウム電解液における電気化学挙動について調べた。

２．実験

Brodie 法により合成した酸化黒鉛を真空下 300 °C で熱処理することで GLG300 を得た。作用極に GLG300 または黒鉛、アセチレンブラック、CMC、SBR を重量比 90 : 5 : 3 : 2 とし集電体に Ti 箔を用いた合剤電極、対極にマグネシウム箔、参照極にダブルジャンクション型 Ag 電極を用いた三極式セルを構築した。Ag^+/Ag 電位は Grignard 試薬中のマグネシウム析出溶解反応電位をもとに Mg^{2+}/Mg 基準に補正した。電解液の電解質にはマグネシウムビス（トリフルオロメタンスルフォニル）アミド（$Mg(TFSA)_2$）を、溶媒にはトリエチレングリコールジメチルエーテル（G3）を用いて $Mg(TFSA)_2$ と G3 をモル比 1 : 11 および 1 : 5 で混合したものを使用した。電気化学測定は定電流充放電を電流密度 10 mA g^{-1}、電位範囲−1.19 ~ 4.29 V（vs. Mg^{2+}/Mg）で行った。

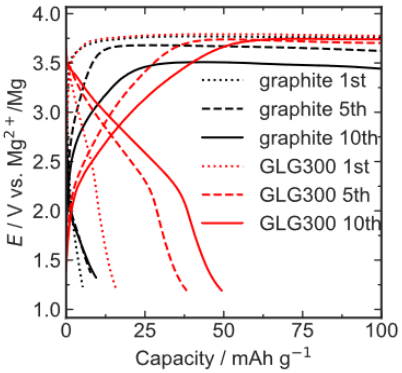


Fig.1 Charge/discharge curves of a GLG300 and graphite composite electrodes in $Mg(TFSA)_2$: G3 = 1 : 11.

３．結果および考察

Fig. 1 に $Mg(TFSA)_2$: G3 = 1 : 11 の電解液での黒鉛と GLG300 の充放電曲線を示す。初回の充電過程において GLG300 は黒鉛と同様の挙動を示した。2 サイクル目以降は黒鉛、GLG ともにアニオン挿入開始電位が低下したが、GLG の方がより大きく低下した。放電過程においては黒鉛では容量の変化はほとんど観測されなかったが、GLG300 ではサイクルを重ねるごとに容量が増加した。サイクルに伴う GLG へのアニオン挿入電位の低下と放電容量の増加はリチウム系電解液でも観測されており [2]、これは挿入した一部のアニオンが放電後も残存することにより GLG の層間距離が拡大したことが要因と考えられる。

Fig. 2 に $Mg(TFSA)_2$: G3 = 1 : 5 の電解液での充放電曲線を示す。10 サイクル目における放電容量は、1 : 11 電解液では 50 mAh g^{-1} であったのに対して、1 : 5 電解液では 67 mAh g^{-1} に増加した。充電では 1 : 11 電解液の場合と同様、電解液の酸化分解と考えられる 3.8 V 付近の反応が進行し続け上限電位まで達しなかったものの、容量の向上には一定の効果を示した。

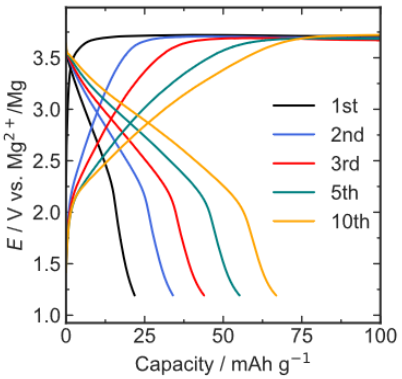


Fig.2 Charge/discharge curves of a GLG300 and graphite composite electrodes in $Mg(TFSA)_2$: G3 = 1 : 5.

４．参考文献

(1) T. Suzuki and F. Sagane, *Electrochemistry*, **89**, 12 (2001).
(2) J. Inamoto, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010528 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

黒鉛/LiF 混合電極を利用した黒鉛層間化合物の電気化学的合成および高電位正極としての利用

○富岡柊太[1]，辻本尚大[1]，坂本遼[2]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]
（京大院工[1]，京大産官学[2]）

Synthesis of Graphite Intercalation Compound Using Graphite/LiF Composite Electrode as High Potential Positive Electrode

Shuta Tomioka,[1] Shota Tsujimoto,[2] Ryo Sakamoto,[2] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1] (Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] ICA, Kyoto Univ.[2])

1．目的

黒鉛に BF_4^-や PF_6^-といったアニオン種を挿入した GIC はアクセプター型 GIC と呼ばれ、二次電池の正極に利用することができる。そのため、現在リチウムイオン電池の正極として安価かつ環境負荷の低い GIC を正極として利用することが検討されている。しかし、BF_4^-や PF_6^-といったアニオン種は大きく、黒鉛層間に挿入されるアニオンの量が制限されるため、充放電容量が 100 mAh g^{-1} 程度にとどまってしまう[1]。そこで、小さいアニオンであるハロゲンをゲスト分子とした GIC の正極利用が検討されている。現在、ハロゲン―黒鉛層間化合物では Br_2、ICl 等を挿入種とした GIC が報告されている[2]が、これらより小さい F^-の GIC の電気化学的な合成については報告例がない。本研究では F^-が挿入するアクセプター型 GIC の電気化学的合成及び合成メカニズムの検討、また正極としての応用可能性の探索を目的とした。さらに、従来の黒鉛正極では、活物質であるアニオンの量が電解液量に依存するため、エネルギー密度が低くなるという課題もある。そこで本研究では有機溶媒に対して溶解度の低いフッ化リチウムを F 源とし、フッ化リチウムと黒鉛を混合した電極に対して電気化学測定を行った。

2．実験

天然黒鉛、LiF、アセチレンブラック、ポリアクリル酸リチウムを混合しスラリーを作製した。これをアルミ箔に塗工し、乾燥させて合剤電極 (GL 電極)を作製した。電気化学測定には 2032 型コインセルを用い、電流密度 30 mA g(carbon) $^{-1}$、カットオフ電圧 1.5 - 5.5 V で定電流充放電測定を行った。対極にはリチウム箔、電解液にスルホラン(SL)に 4.6 mol kg^{-1} の $LiBF_4$ を溶解させたものを用いた。続いて充放電における GL 電極の構造変化を解析するために、充放電後の GL 電極に対して X 線光電子分光（XPS）測定を行った。

3．結果および考察

Fig. 1 に GL 電極の充放電測定結果を示す。初回充電過程では 5.2 V 付近と 5.5 V 付近に、初回放電では 3.3 V 付近に酸化還元プラトーが見られた。5.2 V 付近のプラトーは電解質である BF_4^-の黒鉛層間への挿入に由来すると考えられ、5.5 V、3.3 V の酸化還元プラトーが黒鉛への F^-の挿入脱離であると考えられる。2 サイクル目では 400 mAh g(carbon) $^{-1}$ 程度の、従来の黒鉛正極と比較してかなり大きな放電プラトーが得られた。充放電前後の GL 電極の XPS 測定結果を Fig. 2 に示す。充放電の過程で 290 eV 付近に共有結合性の CF 結合由来のピーク強度が増減したことが確認された。これらの結果から GL 電極の充電では、黒鉛層間に電気化学的に F^-アニオンが挿入されたのち、CF 共有結合を生成する反応が起こり、放電で CF 共有結合が消失する反応が起こることが明らかとなった。

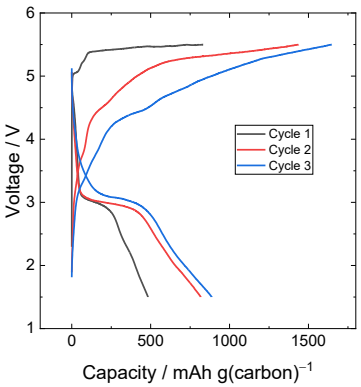


Fig. 1. Charge and discharge profiles of GL electrodes in 4.6 mol kg^{-1} $LiBF_4$ / SL .

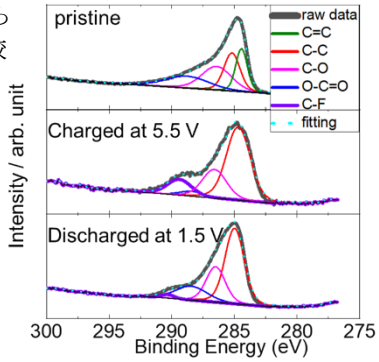


Fig. 2. C 1s XPS spectra of GL electrode that was pristine, charged at 5.5V, and discharged at 1.5 V.

謝辞

固体核磁気共鳴の分析には、京大成長戦略本部竹腰先生、村上先生に分析をご協力いただきました。

[1] T. Ishihara, M. Koga., H. Matsumoto, and M. Yoshio, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, A74 (2007).
[2] D. E. Wessbecher, W. C. Forsman, and J. R. Gaier, *Synth. Met.*, **26**, 185-194 (1988).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S8-3(13号館1321)

セッション6（学生講演）

座長:辻本 尚大(京都大学)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S8-3_1_20(学生講演)]

種々の炭素材料のカチオン挿入脱離反応速度に対する影響因子の解析

〇中嶋 晃跳[1]、稲本 純一[1]、稲生 朱音[1]、松尾 吉晃[1] (1. 兵庫県立大学院工)

15:15 ~ 15:30

[S8-3_1_21(学生講演)]

イオン液体中におけるグラファイト正極へのアミドアニオン挿入挙動のin-situラマン分光分析

〇植原 啓伍[1]、大江 理久[1]、山本 貴之[1]、野平 俊之[1] (1. 京都大学大学院)

15:30 ~ 15:45

[S8-3_1_22(学生講演)]

還元型窒素ドープグラフェン正極における特異なアニオンインターカレーション機構の解明

〇石川 隼平[1]、出口 三奈子[1]、Krzysztof Fic[2]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. Poznan University of Technology)

15:45 ~ 16:00

[S8-3_1_23(学生講演)]

アニオン挿入型GLG正極を用いたデュアルイオンバッテリーのFSIイオン液体による高電圧化

〇福田 董[1]、松尾 吉晃[2]、稲本 純一[2]、出口 三奈子[1]、石川 正司[1] (1. 関西大学、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

種々の炭素材料のカチオン挿入脱離反応速度に対する影響因子の解析

○中嶋晃跳[1]，稲本純一[1]，稲生朱音[1]，松尾吉晃[1]（兵庫県立大学院工[1]）

Analysis of Influencing Factors on Cation Intercalation/Deintercalation Reaction Rate of Various Carbon Materials

Akito Nakashima[1], Junichi Inamoto[1], Akane Inoo[1], Yoshiaki Matsuo[1] (Univ. Hyogo[1])

1．目的

炭素材料へのイオンの挿入脱離反応は種々の二次電池電極反応に利用されることから、その反応速度に影響を与える因子を明らかにすることは出入力特性向上の上で重要である。そこで我々は熱処理により層間距離や含酸素量を制御可能な層状炭素材料であるグラフェンライクグラファイト(GLG)を用いて、そのイオン挿入脱離反応速度に影響を与える炭素材料側の因子を調べている。これまでの研究で、脱溶媒和エネルギーが大きい ethylene carbonate(EC)中での Li^+挿入脱離反応では、界面イオン移動の活性化エネルギーは GLG の化学的性質によらず黒鉛と同程度であったが[1]、脱溶媒和エネルギーが小さいアニオン挿入脱離反応では GLG の層間距離や含酸素量に影響を受けて活性化エネルギーが変化することを明らかにしている[2]。そこで本研究では、脱溶媒和エネルギーの小さい低誘電率溶媒中での Li^+挿入脱離反応や脱溶媒和過程がない溶媒和 Li^+挿入脱離反応に注目し、界面イオン移動の反応速度に影響を与える炭素材料の因子を調べた。

2．実験

Brodie 法で合成した酸化黒鉛のアンモニア分散液をペトリ皿で乾燥後、得られた GO 膜を真空下 250 ~ 1000 °C で熱処理を行った。その後一軸プレスを行い再度熱処理することで GLG 薄膜を得た。以降、得られた試料を GLG250 のように熱処理温度を末尾に表記する。作用極に GLG 薄膜または高配向性熱分解黒鉛(HOPG)、参照極と対極に Li、電解液に 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/dimethyl carbonate(DMC)を用いて 3 極式セルを構築した。はじめにサイクリックボルタンメトリー(CV)測定(0.05 ~ 3.0 V, 0.1 mVs^{-1})を 1 サイクル行った後、各電位(0.05~1.5 V 間 0.1 V 毎)で定電位保持を行った後、EIS 測定(100 kHz~10 mHz、振幅：±10 mV)を行い電荷移動抵抗の電位依存性を調べた。また電荷移動抵抗の温度依存性から、アレニウスプロットを行うことで界面でのリチウムイオン移動反応の活性化エネルギーE_aを算出した。

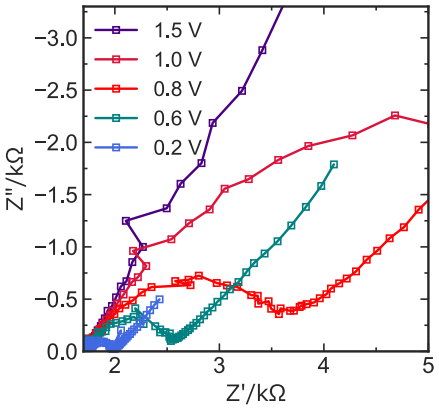


Fig. 1 Nyquist plots of the GLG500 thin film electrode held at various potentials during the second charge in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/DMC.

3．結果および考察

Fig. 1 に 2 サイクル目に各電位で行った EIS 測定のナイキストプロットを示す。GLG500 では 1.0 V 以下から円弧が出現し始め、電位依存性が認められたことから、これらの円弧は電荷移動抵抗 R_{ct} によるものと帰属し、その温度依存性を調べた。Fig. 2 にそのアレニウスプロットから算出した活性化エネルギーE_aを示す。HOPG での E_a は 34 kJ mol^{-1} となり、既報と同等の比較的低い値が得られた[3]。このことは DMC は EC などと比較してより脱溶媒和エネルギーが小さいことを示唆している。一方、GLG ではその熱処理温度により E_a が大きく異なり、より高温で得られたものほど大きな値を示した。よって、脱溶媒和エネルギーの小さい低誘電率溶媒中での Li^+挿入の E_a は GLG の性質に影響を受けて変化することが示された。この要因として、GLG の含酸素官能基や層間距離、細孔などの性質がリチウムイオン挿入脱離過程に影響を与えていることが考えられた。この要因の詳細と溶媒和 Li^+挿入脱離反応の結果については当日発表する予定である。

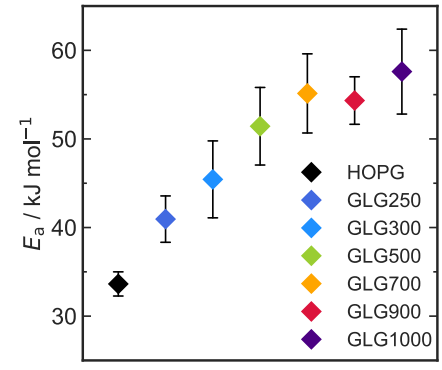


Fig. 2 E_a of HOPG and various GLGs in 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/DMC.

(1) J. Inamoto, et al., *J. Phys. Chem. C,* **126**, 16100-16108 (2022).
(2) J. Inamoto, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **7**, 10701-1079 (2024).
(3) Y. Yamada, et al., *J. Phys. Chem. C,* **113**, 14528-14532 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体中におけるグラファイト正極へのアミドアニオン挿入挙動の in-situ ラマン分光分析

○植原啓伍，大江理久，山本貴之，野平俊之（京都大学）

In-situ Raman spectroscopic analysis of amide anion intercalation behavior into graphite positive electrode in ionic liquids

Keigo Uehara, Riku Oe, Takayuki Yamamoto, Toshiyuki Nohira (Kyoto Univ.)

1．目的

近年提唱されるスマートグリッドの構築に向け，大型蓄電池が重要な役割を担う．大型蓄電池に求められる特性として，電解液の安全性や電極材料に用いられる資源の豊富さが挙げられる．そこで，当研究グループでは，電解液として難燃性かつ電気化学的に安定なアミド系イオン液体，正負極の両方に比較的豊富な資源である炭素材料を用いたデュアルカーボン電池の構築を目指している．これまでの検討では，いくつかのナトリウム系イオン液体中において，グラファイト正極が比較的良好な充放電特性を示すことが分かっている[1]．特に，Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide, C_3C_1pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium) イオン液体の場合，満充電時に形成するグラファイト層間化合物(GIC)が他の電解液系では見られない特異的なものであることも示された[1]．本研究では，この電解液系に焦点を当て，参照極に Na 金属を用いた三極式セルを構築し，グラファイト正極の in-situ ラマン分光分析を行うことで充放電挙動について考察した．

2．実験

すべての試薬はアルゴン雰囲気下で取り扱った．電解液は Na 塩のモル分率を x(Na[FSA]) = 0.20 に調製した Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] イオン液体を用いた．In-situ ラマン分光分析は，専用の三極式セルを用い，作用極にグラファイト，対極および参照極には Na 金属を用いて充放電測定を行った．その最中，逐次的に作用極表面に励起波長 532 nm のレーザーを照射することでラマンスペクトルを得た．充放電条件は，電流密度 50 mA (g-C)$^{-1}$ および温度 298 K で行った．

3．結果および考察

Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA]電解液を用いた Na/graphite ハーフセルの初回充放電曲線を Fig. 1a に示す．コインセルを用いた先行研究[1]と同様に，4.85 V (vs. Na^+/Na)付近から始まる特徴的な充電プラトー領域が確認され，充電および放電容量は，それぞれ 131 および 70 mAh (g-C)$^{-1}$ であった．Fig. 1b に，いくつかの充電状態における in-situ ラマン測定結果を示す．充電開始直後は，アニオンと接していないグラフェン層に由来し 1585 cm^{-1} 付近に出現する E_{2g}(i)バンドと，アニオンに接しているグラフェン層に由来し 1620 cm^{-1} 付近に出現する E_{2g}(b)バンドの 2 種類が検出された[2]．また，4.70 V 付近において，E_{2g}(i)バンドが消失し，E_{2g}(b)バンドのみが検出された．一般に，stage-2 GIC では全てのグラフェン層がアニオンと接することから，E_{2g}(b)バンドのみが検出された 4.70 V では stage-2 GIC が形成されたと考えられる．さらに，Fig. 1a の充電曲線において 4.85 V 付近に観測されるプラトー領域の前後のラマンバンドを確認したところ，プラトー直前の 4.84 V では 1620 cm^{-1} 付近にバンドが検出されたが，プラトー終了時の 4.90 V においては 1640 cm^{-1} 付近にシフトしていた．当日は，より詳細な充放電挙動の考察を発表する予定である．

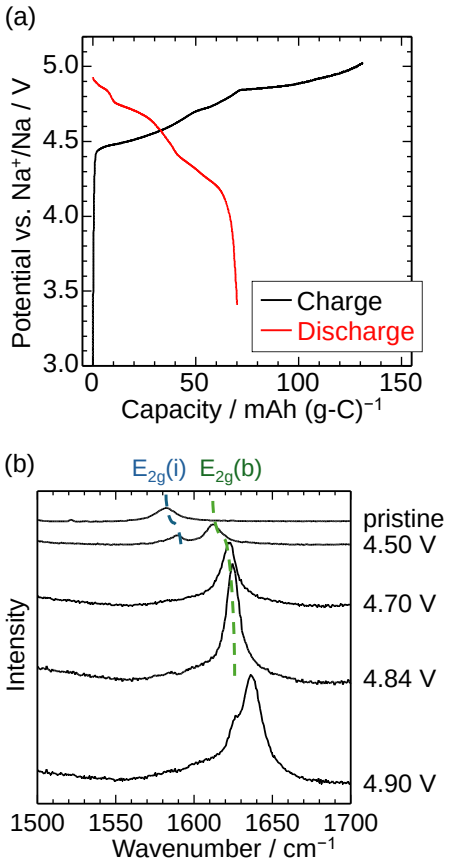


Fig. 1. (a) Initial charge–discharge curves of Na/graphite half cells at a current density of 50 mA (g-C)$^{-1}$. (b) In-situ Raman spectra of graphite positive electrodes at pristine and various charged states. Electrolyte: Na[FSA]–[C_3C_1pyrr][FSA] (x(Na[FSA]) = 0.20). Temperature: 298 K.

参考文献

(1) T. Nikaido, A. Yadav, T. Yamamoto, T. Nohira, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 020526 (2023).
(2) M. Balabajew H. Reinhardt, N. Bock, M. Duchardt, S. Kachel, N. Hampp, B. Roling, *Electrochim. Acta*, **211**, 679 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

還元型窒素ドープグラフェン正極における特異なアニオンインターカレーション機構の解明

○石川 隼平[1], 出口 三奈子[1], Krzysztof Fic[2], 石川 正司[1] (1. 関西大[1], Poznan University of Technology[2])

Anomaly Anion Intercalation Mechanism in Nitrogen-doped Reduced Graphene Cathode

Jumpei Ishikawa,[1] Minako Deguchi,[1] Krzysztof Fic,[2] and Masashi Ishikawa[2] (Kansai Univ.,[1] Poznan University of Technology[2])

1．目的

サステナブルな材料に基づくポストリチウムイオン二次電池として，正極に高電位反応であるアニオンインターカレーション機構を活用した二次電池が挙げられる．しかし，イオンサイズが大きいアニオンの挿入脱離機構は活物質へのイオン挿入量が減少し，比容量が制限される．これまでに，当研究室では新規正極活物質として Graphite よりも広い層間を有する還元型窒素ドープグラフェン (N-rGO) が高い比容量を示すことを報告した [1]．また，前回の討論会では N-rGO 正極の初回充電サイクル以降，電圧が直線的に変化するキャパシタライクなエネルギー貯蔵機構について解析し，その要因は，初回のアニオン挿入により膨張した層間がその後のサイクルで固定される (Fig. 1) ことであると報告した [2]．本発表では，この膨張した層間が固定される機構について報告する．

2．実験

前駆体として酸化グラフェン，窒素源として尿素，溶媒として脱イオン水を用い，オートクレーブを用いて 180°C, 12 h，高圧条件下で水熱反応させることで N-rGO を合成した．N-rGO 電極は N-rGO, acetylene black (AB), carboxymethyl cellulose (CMC) および styrene butadiene rubber (SBR) をそれぞれ 90:5:3:2 の重量比で混合し，そのスラリーを Al 集電体に塗工して作製した．作用極に N-rGO 電極，対極に Li 金属，電解液に 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$/EC:DMC = 1:1 (by vol.) を用いて正極ハーフセルを構築し，N-rGO 正極のエネルギー貯蔵機構解析として ex situ 条件下で X 線光電子分光法 (XPS) および X 線吸収微細構造解析 (XAFS) を行った．

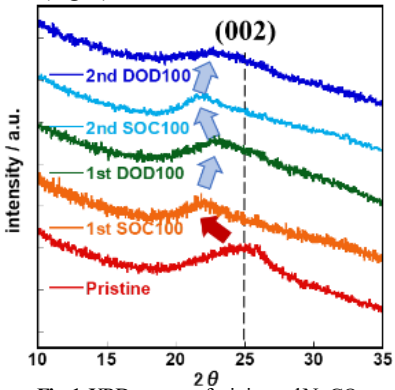


Fig. 1. XRD patterns of pristine and N-rGO electrodes with Li-metal half-cell.

3．結果および考察

膨張した層間が固定される要因について調査するために，N-rGO 正極におけるインターカラント (PF_6^-, Li^+) 成分の化学結合状態を XPS (表面) および XAFS (層間内) を用いて解析した．Fig. 2a-c に示す XPS スペクトルより，放電深度 100% 状態において，P 2p スペクトルでは，PF_6^- に由来するピークが減少するとともに，低エネルギー側で新たなピークが検出された．また，F 1s, Li 1s スペクトルでは，L-F に由来するピークが検出された．これらの対応した変化から，P 2p の新たなピークは PF_5 に由来するピークであり，放電によって正極側に近づいた Li^+ が，PF_6^- からフッ素を奪い，LiF および PF_5 が形成されたと考えられた．このことについて，Fig. 3d に示す P K-edge XAFS スペクトルより， Pristine 状態から充電率 100% 状態までの充電過程で PF_5 のピーク強度が増大した．これは挿入された PF_6^- が層間内では PF_5 の状態で存在していることを示唆している．その後，放電深度 50% 状態では，PF_5 が極小値，また PF_6^- が極大値のピーク強度を示した．これは放電過程により，PF_5 が PF_6^- に変化したのちにアニオン脱離過程が起きていることを示唆している．その後，放電深度 100% 状態では再び PF_5 のピーク強度が増大し，PF_6^- のピーク強度が減少した．これは，脱離過程の PF_6^- が N-rGO 正極にアプローチした Li^+ によりフッ素が奪われ，形成された LiF に PF_5 の状態でトラップされたと考えられた．これらの結果より，どの充放電過程においても層間内に PF_5 が存在していることが示唆され，残留した PF_5 により，層間が固定されていると結論付けた．

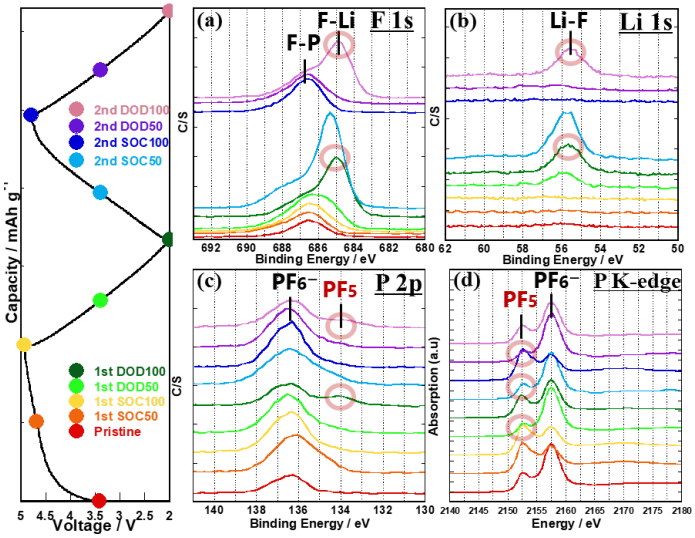


Fig. 2. XPS (a-c) and XAFS (d) spectra of pristine and N-rGO electrodes with Li-metal.

参考文献

(1) R. Taku et al., The 89th ECSJ Spring Meeting in Japan, The Committee of Battery Technology, ECSJ (2022) 3F15.
(2) J. Ishikawa et al., The 65th Battery Symposium Japan, 1H14 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン挿入型 GLG 正極を用いたデュアルイオンバッテリーの FSI イオン液体による高電圧化

○福田 董[1], 稲本 純一[2],松尾 吉晃[2], 出口 三奈子[1], 石川 正司[1]（関西大[1], 兵庫県立大[2]）

High-voltage operation of dual-ion battery containing anion-insertion GLG cathode with FSI ionic liquid

Sumire Fukuda[1], Junichi Inamoto[2], Yoshiaki Matsuo[2], Minako Deguchi[1], Masashi Ishikawa[1]
(Kansai Univ.[1], Univ. Hyogo[2])

１．目的

リチウムイオン電池の正極反応を層状炭素材料へのアニオン挿入脱離反応で置換した電池であるデュアルイオンバッテリー (DIB) は、遷移金属を含まず正極の熱暴走の危険性も低いため、環境負荷が低く安全性の高い二次電池として注目されている[1]。一般に DIB の正極材料にはグラファイトが用いられているが、グラファイトのアニオン挿入容量は小さいという課題があった。そこで我々は新しい DIB 用正極活物質としてグラフェンライクグラファイト (GLG) を適用した。GLG は 3.0 mol dm^{-3} (M) $LiPF_6$/ethyl methyl carbonate 有機溶媒電解液中において 137 mAh g^{-1} の大きなアニオン挿入脱離容量を示すことを報告している[2]。また、先行研究では高濃度系における電解液分解を抑制するため、イオン液体に着目した。より酸化耐性に優れる 3.0 M LiFSI/Pyr13FSI イオン液体電解液を用いた場合、上限電圧 4.95 V までの充電が可能となり、可逆容量は約 200 mAh g^{-1} まで増加することを報告している[3]。そこで本研究ではさらなる容量向上を目的とし、高い酸化耐性を示すイオン液体電解液を用いて 2.0 - 5.2V の電圧範囲で充放電試験を行うことで、GLG 正極の容量の向上を目指した。

２．実験

Brodie 法により合成された酸化黒鉛を真空下 700 °C で熱処理することで GLG を得た。GLG、導電助剤 (acetylene black)、分散剤 (carboxymethyl cellulose) およびバインダー (styrene butadiene rubber) を重量比 90 : 5 : 3 : 2 で混合し、Al 集電体上に塗工して合剤電極を得た。これを作用極とし、対極に Li 金属、電解液に 3.0 M および 5.0 M の LiFSI/Pyr13FSI イオン液体電解液を用いて 2 極式ハーフセルを構築した。作動電圧を 2.0 - 5.2 V、電流密度は 1C または 2C (1C = 205 mA g^{-1}) とし、定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 (a) に 3.0 M および 5.0 M LiFSI/Pyr13FSI を用いたセルの 1C における充放電曲線を示す。3.0 M 電解液を用いた系では充電曲線に乱れがあり、5 V 以上の高電圧では電解液が酸化分解していることが確認された。一方、5.0 M 電解液を用いた系では充電曲線の乱れは改善され、安定に充電反応が進行した。この要因として、高濃度電解液中のイオン構造が電解液の分解抑制に寄与していることが考えられた。また 5.0 M 電解液では初回放電容量は 190 mAh g^{-1} であり、サイクルを重ねるごとに容量が向上し、およそ 20 サイクルで最大放電容量 234 mAh g^{-1} を示した。また、クーロン効率は 96% と高容量かつ高クーロン効率が得られた。このように 5.0 M LiFSI/Pyr13FSI 電解液は高電位での FSI アニオン挿入反応を可能にする高い酸化耐性を有することが見出された。Fig. 1 (b) に 5.0 M LiFSI/Pyr13FSI を用いたセルの 1C および 2C における充放電曲線を示す。2C においても 1C と類似の結果が得られたことから、高レートでも充放電可能であることが明らかとなった。容量が向上した要因として、高レートでは電極のインターカレーションメカニズムが変化し、可逆な充放電が行われたと推測された。以上より、5.0 M LiFSI/Pyr13FSI 電解液を用いることで、高容量かつ高レートで GLG への可逆な FSI アニオン挿入脱離が可能となったことが明らかとなった。

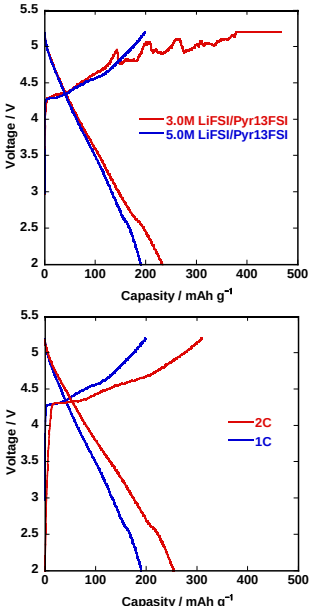


Fig. 1 1st cycle charge-discharge curves of GLG/Li cells assembled with (a) 3.0 M, 5.0 M LiFSI/Pyr13FSI electrolyte. (b) 5.0 M LiFSI/Pyr13FSI electrolyte at 1C and 2C.

(1) T. Ishihara, et al., *J. Phys. Chem. C.*, **120**, 22887 (2016).
(2) J. Inamoto, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 010528 (2021).
(3) 吉江將 他, 第 63 回電池討論会要旨集(2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 17:00 S8-3(13号館1321)

セッション7（学生講演・一般講演）

座長:稲本 純一(兵庫県立大学)

主催：電池技術委員会

16:00 ~ 16:15

[S8-3_1_24(学生講演)]

MXene ($Ti_3C_2T_x$) を用いたアルミニウム二次電池の開発

〇亀井 光[1]、樋口 栄次[2]、知久 昌信[2]、井上 博史[2] (1. 大阪府立大学、2. 大阪公立大学)

16:15 ~ 16:30

[S8-3_1_25(学生講演)]

イオン交換法による$Na_2Co[Fe(CN)_6]$の合成とNa電池特性

〇渡邉 晃成[1]、保坂 知宙[1]、中本 康介[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

16:30 ~ 16:45

[S8-3_1_26(一般講演)]

ナトリウムイオン電池正極への応用を目指したプルシアンブルー類似体の結晶構造制御

〇市川 理乃[1]、五十嵐 優太[1]、川合 航右[1]、岡澤 厚[1]、梶山 智司[1]、大久保 將史[1] (1. 早稲田大学)

16:45 ~ 17:00

[S8-3_1_27(学生講演)]

超原子価ヨウ素化合物の酸化還元を活用した正極材料の電気化学特性

〇池田 慶生[1]、坂本 遼[2]、辻本 尚大[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学、2. 京大成長戦略本部)

©公益社団法人電気化学会

MXene ($Ti_3C_2T_x$) を用いたアルミニウム二次電池の開発

○亀井 光[1]，樋口 栄次[2]，知久 昌信[2]，井上 博史[2]（大阪府立大学[1]，大阪公立大学[2]）

Development of Rechargeable Aluminum Batteries using MXene ($Ti_3C_2T_x$)
Hikaru Kamei[1], Eiji Higuchi[2], Masanobu Chiku[2], Hiroshi Inoue[2]
(Osaka Prefecture Univ.[1], Osaka Metropolitan Univ.[2])

1．目的

酸化されて多価カチオンになる金属を負極に用いた多価カチオン二次電池は、高エネルギー密度であることや豊富な埋蔵量であることにより次世代型二次電池の一つとして注目されている。3 価カチオンになるアルミニウムでは、リチウムの約 4 倍の体積あたりの理論容量 (8043 mAh cm^{-3}) を有することが知られている。アルミニウム二次電池の正極としては、電解質アニオンの $AlCl_4^-$を可逆的にインターカレートできる材料を用いる必要があり、これまでに遷移金属酸化物やグラファイトが検討されてきた。しかし、遷移金属酸化物ではインターカレートした $AlCl_4^-$の拡散が困難であり、グラファイトでは可逆容量が比較的小さいことが課題であった。このために演者らは二次元層状構造をもつナノマテリアルに注目した。MXene は、最大 2.4×10^4 S cm^{-1} の高い電子伝導性をもつ二次元層状構造の遷移金属炭化物であり、$AlCl_4^-$をインターカレートすることが可能である。本研究では、MXene（$Ti_3C_2T_x$）を用いた電極を作製し、アルミニウム二次電池用正極としての可能性を検討した。

2．実験

MXene と気相法炭素繊維（VGCF）とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を 1 : 6 : 1 の重量比で秤量してエタノールに分散させた。エタノールを蒸発させながら混合物がペースト状になるまで乳棒と乳鉢で混練した。錠剤生成器を用いて 100 kgf cm^{-2} で 3 分間圧縮し、ペレット（60 mg, φ 14 mm）を作製して正極とした。電解液は、$DMSO_2$ と $AlCl_3$ を 1 : 0.38 のモル比で混合し、100 °C に加熱して溶解した。負極には Al 板を用いて二次電池を作製した。二次電池を作製後、サイクリックボルタモグラム（CV）測定は、60 °C で 0.5 – 2.0 V（vs. Al/Al^{3+}）または 0.5 – 2.4 V の電位範囲を 0.2 mV s^{-1} の走査速度で行った。その後、20 mA g^{-1} の比電流で 0.5 – 2.0 V の間で充放電試験を行った。

3．結果および考察

二つの異なる電位範囲（0.5～2.0 V および 0.5～2.4 V）における CV を Fig. 1 に示す。どちらの場合も、1.8 V 付近に酸化ピーク、1.2 V 付近に還元ピークが見られたことから、これらの電位で MXene が酸化・還元され、$AlCl_4^-$が MXene の層間に挿入・脱離したと考えられる。さらに 2.4 V を上限電位とした場合は、2.2 V 付近に新たな酸化ピークが見られ、サイクルを重ねると 1.8 V と 1.2 V 付近の酸化還元ピークの電流値が大きくなることが分かった。

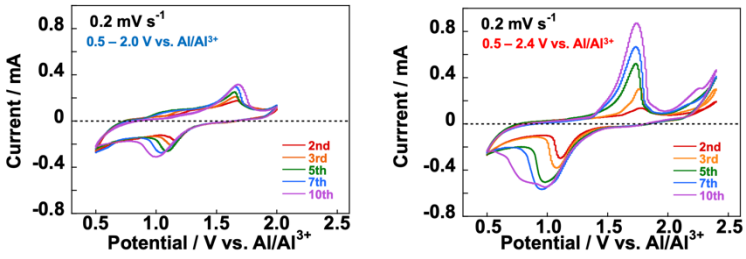


Fig. 1 Cyclic voltammograms in different potential ranges.

そこで、2 つの異なる電位範囲で 10 サイクルの CV 測定により正極を活性化した後、充放電試験を行った。その結果を Fig. 2 に示す。どちらの場合も、放電時 1.2 V 付近にプラトーが見られた。広い電位範囲の CV 測定による活性化後の充放電試験では、狭い電位範囲で活性化した場合に比べて、1.2 V の放電プラトーの容量が 3 倍程度増加していた。このような放電容量の増大は、2.2 V 付近での酸化反応により MXene 電極が活性化され、$AlCl_4^-$の挿入・脱離が促進されたためであると考えられる。

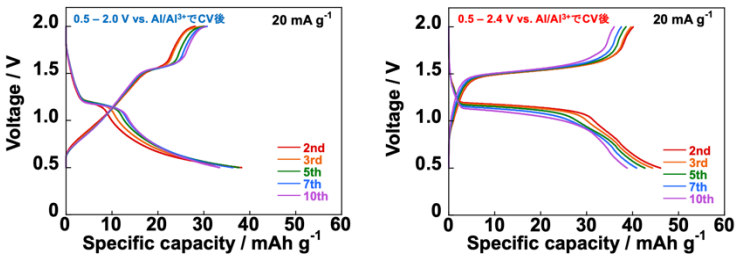


Fig. 2 Charge/discharge curves in different potential ranges.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン交換法による $Na_2Co[Fe(CN)_6]$の合成と Na 電池特性

○渡邉晃成，保坂知宙，中本康介，駒場慎一（東京理科大学）

Ion-exchange Synthesis and Electrochemical Performance of $Na_2Co[Fe(CN)_6]$ for Sodium-Ion Batteries

Kosei Watanabe, Tomooki Hosaka, Kosuke Nakamoto and Shinichi Komaba (Tokyo Univ. Sci)

１．目的

近年，次世代二次電池として Na イオン電池が注目されている[1]．その正極材料として，プルシアンブルー類似体（PBA，$A_xM_1[M_2(CN)_6]_y \cdot nH_2O$，A：アルカリ金属，$M_1$, M_2：遷移金属）が有望視されているが，PBA は合成時に生じる$[Fe(CN)_6]^{4-}$欠陥により電気化学特性が低下することが課題である．K 含有 PBA が Na 含有 PBA よりも$[Fe(CN)_6]^{4-}$欠陥が少ない傾向にある[2]ことから，K^+/Na^+イオン交換法による合成で欠陥量の抑制が期待できる．本研究では，PBA の中でも作動電圧が高く，高エネルギー密度の利点を有する $Na_2Co[Fe(CN)_6]$ (NaCoHCF)[3] を K^+/Na^+イオン交換法により合成し，電気化学特性の評価および直接合成体との比較を行った．

２．実験

$K_2Co[Fe(CN)_6]$ (KCoHCF) を既報の沈殿法[2]により合成し，それを飽和 NaCl 水溶液に入れて攪拌することで K^+/Na^+イオン交換を行った．沈殿を遠心分離・洗浄後，60 ℃で真空乾燥してイオン交換体 (IE-NaCoHCF)を得た．直接合成体 (NaCoHCF)も KCoHCF と同様，沈殿法により合成した．合成した試料は粉末 X 線回折測定，走査型電子顕微鏡 (SEM)観察および誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES)などで評価した．また合成した試料を活物質とし，導電剤（KB）およびバインダー（PVdF）を 7:2:1 の重量比で混合して Al 箔に塗布した合材電極を作用極，金属 Na 箔を対極としてコインセルを作製し，充放電試験を行った．

３．結果および考察

合成した試料の X 線回折図形を Fig.1 に示す．IE-NaCoHCF の主要な回折線は NaCoHCF と同様の単斜晶系空間群 $P2_1/n$ に帰属することができ，KCoHCF に由来する回折線は消失した． ICP-AES により推定した NaCoHCF，IE-NaMnHCF の組成はそれぞれ $Na_{1.54}Co[Fe(CN)_6]_{0.89}$，$Na_{1.85}K_{0.03}Co[Fe(CN)_6]_{0.97}$ となり，K^+から Na^+ へのイオン交換がほぼ完全に進行すること，IE-NaCoHCF は NaCoHCF よりも欠陥量の少ない試料であることが分かった．

Fig.2 には NaCoHCF と IE-NaCoHCF の充放電曲線を示す。IE-NaCoHCF の放電容量は 145 mA h g^{-1} で，NaCoHCF の 138 mA h g^{-1} よりも大きな値を示し，特に高電位側の電位平坦部の容量が増加した．この電位平坦部は Fe^{2+}/Fe^{3+}の酸化還元反応に由来する[3]ことから， $[Fe(CN)_6]^{4-}$欠陥が減少したことで IE-NaCoHCF の放電容量が増加したと考えられる．発表では，IE-NaCoHCF と NaCoHCF の出力特性についても議論する．

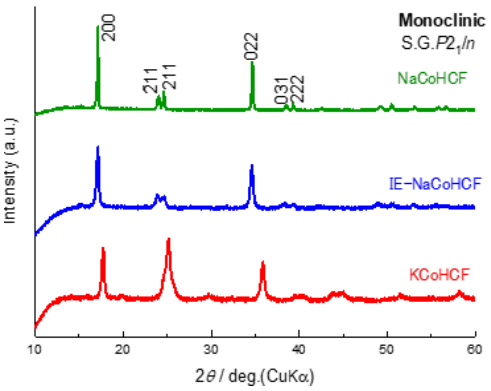


Fig.1 XRD patterns of NaCoHCF, IE-NaCoHCF and KCoHCF.

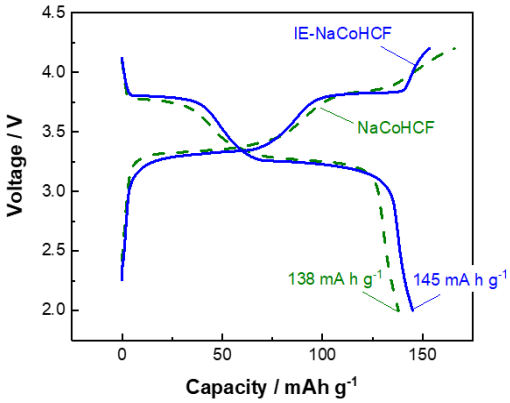


Fig.2 Charge/discharge curves of NaCoHCF and IE-NaCoHCF in Na cells.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba *et al.*, *Chem. Rev.*, **114**, 11639 (2014).
(2) T. Hosaka, S. Komaba *et al.*, ChemSusChem, **14**, 1173 (2021).
(3) X. Wu, H. Yang *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 5396 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナトリウムイオン電池正極への応用を目指したプルシアンブルー類似体の結晶構造制御

○市川理乃、五十嵐優太、川合航右、岡澤厚、梶山智司、大久保將史（早大）

Control of Crystal Structure of Prussian Blue Analogues for Sodium-Ion Battery Cathodes

Rino Ichikawa, Yuta Igarashi, Kosuke Kawai, Atsushi Okazawa, Satoshi Kajiyama, Masashi Okubo (Waseda Univ.)

１．目的

資源制約フリーなナトリウムイオン電池の正極活物質候補であるプルシアンブルー類似体（PBA）は、熱処理が不要な省エネルギー・低環境負荷な水溶液プロセスによって合成することができる。しかし、水溶液プロセスでは PBA 結晶構造内の格子内欠陥、およびナトリウム量、更に粒子形状などが合成条件により大きく変化し、それらが電極特性に影響を与える [1-2]。本研究では、金属サイトが Fe と Mn で構成される PBA の合成条件制御を、溶液の濃度調整、および Mn イオンに配位する配位子の選択により試みた。得られた PBA の構造と電極特性の相関について詳細な解析を行い、ナトリウムイオン電池正極に適した PBA の合成手法に関する知見を得ることを目指した。

２．実験

水酸化ナトリウムを含む多座配位子水溶液と、硫酸マンガン五水和物水溶液を室温で混合し、フェロシアン化ナトリウムを加えた。アスコルビン酸水溶液を滴下して添加し、滴下後さらに 1 時間撹拌を続け、その後反応溶液を静置した。析出物を水およびエタノールで洗浄した後、150℃で真空乾燥を行うことにより目的となる PBA 粉末を得た。多座配位子は 6 座配位子であるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）など、4 座から 8 座配位子まで配位能を制御して合成を行った。得られた粉末について、XRD、SEM、ICP で構造・形状・組成分析を行った。電極特性を評価するために、PBA・導電助剤炭素・バインダー高分子を重量比 7:2:1 で混合してスラリーを作製し、集電体のアルミ箔の上に塗工した。塗工後、150℃で真空乾燥させて電極を作製した。得られた電極とともに、ガラス繊維セパレーター、電解液として 1 mol/L $NaPF_6$ EC:DEC（1:1 v/v）、対極として Na 金属、もしくはハードカーボンを使用して CR2032 型コインセルを組み、定電流充放電測定を行った。

３．結果および考察

XRD 測定の結果から、仕込み時のナトリウム量および配位子の構造に依らず得られた粉末は PBA であることを確認した。得られた PBA は結晶析出条件に関わらず、Na 金属を対極としたハーフセルの定電流充放電測定においておおよそ 3.5 V (vs. Na/Na^+) に電位平坦部を示す電極反応を示した。析出条件の違いにより、粒子形状および組成が変化しており、これらは容量およびサイクル特性・レート特性に影響を与えることが分かった。得られた PBA とハードカーボンを組み合わせたコインフルセルは、初期クーロン効率 84%、平均放電反応電位 3.16 V、放電容量は PBA 重量基準で 130 mAh/g の容量が得られた (Fig. 1)。当日は、PBA 電極の特性について詳細に議論する。

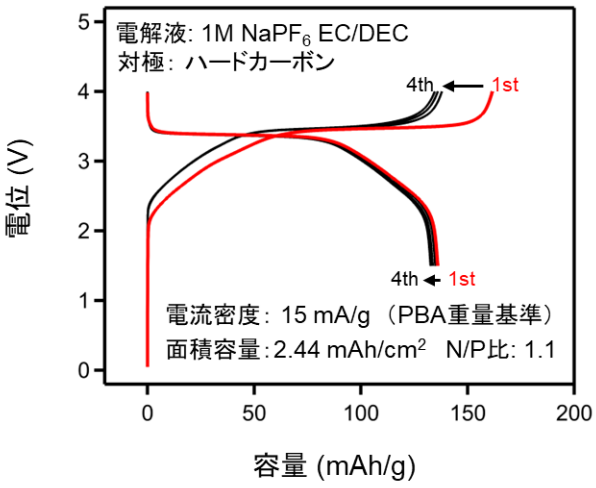


Fig. 1. PBA 正極を用いたコインフルセルの定電流充放電曲線。容量および電流密度は PBA 重量基準。

謝辞

本研究は、JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）、JPMJGX23S4 の支援を受けて行われた。

参考文献

(1) W. Wang *et al.*, *Nat. Commun.*, **11**, 980 (2020).
(2) F. Peng *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 22248 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超原子価ヨウ素化合物の酸化還元を活用した正極材料の電気化学特性

○池田慶生[1]，坂本遼[2]，辻本尚大[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，安部武志[1]
（京都大学大学院工学研究科[1]，京大成長戦略本部[2]）

Electrochemical properties of positive electrode materials using redox of hypervalent iodine compounds

Yoshitaka ikeda,[1] Ryo Sakamoto,[2] Shota Tsujimoto,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] IAC, Kyoto Univ.[2])

１．目的

電解液に水溶液を用いる水系ナトリウムイオン電池は安全性、経済性、イオン伝導性において優れた特性を持つことから大型蓄電池への応用などが期待されている。水系ナトリウムイオン電池の正極活物質として層状酸化物やプルシアンブルー類縁体などが報告されているが、これらの化合物には酸化還元反応を担う遷移金属が不可欠であり、Co や Ni などのレアメタルが含まれる場合には電極材料の高コスト化が問題となる。そこで、資源量豊富な元素で構成される有機化合物が電極活物質として注目されている。C-O⁻/C=O レドックス対を持つキノン類が有機系活物質として主に知られているが、一般的に C-O⁻/C=O の反応電位は低いため、これを正極材料として用いた場合には低電圧な電池となる傾向にある。しかし、最近ヨードベンゼンが I^{+}/I^{3+} レドックスにより約 1.1 V vs. SHE の高電位で充放電することが見出された[1]。この報告により、I^{3+} などの超原子価ヨウ素を酸化還元反応に用いる有機系活物質は高電位正極として機能することが示唆された。本研究では、超原子価ヨウ素を含む I^{+}/I^{3+} レドックスを基にする活物質として 2-ヨードイソフタル酸ナトリウム(Fig. 1)に注目し、これを水系ナトリウムイオン電池用正極に用いて、その充放電特性を明らかにすることを目的とした。

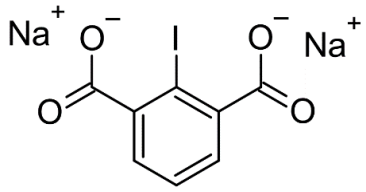


Fig. 1. Molecular structure of disodium 2-iodo-isophthalate.

２．実験

2-ヨードイソフタル酸とその二倍モル量の水酸化ナトリウムを混合、撹拌、乾燥する事によって 2-ヨードイソフタル酸ナトリウムを合成した。得られた活物質と導電助剤であるアセチレンブラックおよび結着剤であるポリフッ化ビニリデンを重量比 6:3:1 で混合し、電極とした。この電極を作用極とし、対極には白金メッシュ、参照電極には銀塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を用いて 3 極式セルを構築し、電解液に 17 mol kg^{-1} $NaClO_4$ 水溶液を用いて、サイクリックボルタンメトリー (CV) と充放電測定を行った。

３．結果および考察

合成した 2-ヨードイソフタル酸ナトリウムは核磁気共鳴分析とエネルギー分散型 X 線分光測定により、目的の化合物が得られたことを確認した。Fig. 2(a) に得られた CV 曲線を示す。1.0 V 付近で酸化ピークが、0.3 V 付近で還元ピークが 5 サイクルにわたって観測された。Fig. 2(b)には充放電曲線を示しており、約 0.8 V と約 0.4 V に充電プラトーと放電プラトーがそれぞれ観測された。1 サイクル目は 111 mAh g^{-1} の放電容量が観測されたが、2 サイクル目以降は約 140 mAh g^{-1} の放電容量が観測され、理論容量の 160 mAh g^{-1} には及ばないものの 2-ヨードイソフタル酸ナトリウムの可逆的な酸化還元反応が確認された。

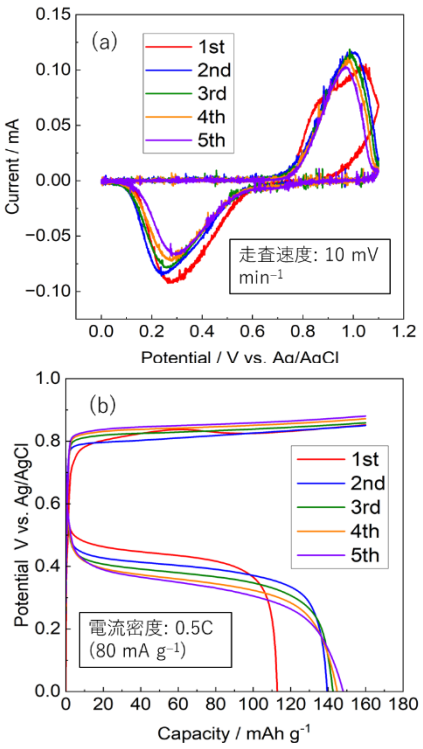


Fig. 2. (a) Cyclic voltammograms and (b) charge/discharge curves of disodium 2-iodo-isophthalate with 17 mol kg^{-1} $NaClO_4$ aqueous solution.

[1] P. Jiang, T. Liu, C. Lei, H. Wang, J. Li, M. Shi, C. Xu, X. He, and X. Liang, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 25108–25117 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 S8-3(13号館1321)

セッション8（学生講演・一般講演）

座長:小林 弘明(北海道大学)

主催：電池技術委員会

17:00 ~ 17:15

[S8-3_1_28(一般講演)]

Enhanced electrochemical performance of cathode material Na4VMn(PO4)3 doped by Li and K dual cation for sodium-ion batteries

〇馬 廷麗[1]、孫 嘉澤[1] (1. 九州工業大学)

17:15 ~ 17:30

[S8-3_1_29(学生講演)]

Naイオン電池用正極材料としての複合酸化物の設計

〇野口 悠樹[1]、高瀬 聡子[1]、瀧澤 俊幸[1]、清水 陽一[1] (1. 九州工業大学大学院)

17:30 ~ 17:45

[S8-3_1_30(学生講演)]

高性能Naイオン電池実現のための正極作製・評価方法の検討

〇須﨑 公太郎[1]、向深澤 颯[1]、横山 祥希[1]、平原 広大[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

17:45 ~ 18:00

[S8-3_1_31(学生講演)]

P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$正極/電解液界面における劣化メカニズムの解析

〇磯貝 勇輔[1]、丹上 雄児[2]、雨宮 千夏[2]、矢島 和男[2]、獨古 薫[1]、多々良 涼一[1] (1. 横浜国立大学、2. ブルースカイテクノロジー株式会社)

©公益社団法人電気化学会

ナトリウムイオン電池用 Li および K 陽イオンドーピングによる $Na_4VMn(PO_4)_3$ 正極材料の電気化学性能の向上

○馬 廷麗 [1]，孫 嘉澤 [1]（九工大馬研 [1]）

Enhanced electrochemical performance of cathode material $Na_4VMn(PO_4)_3$ doped by Li and K dual cation for sodium-ion batteries

Ma Tingli [1], Sun Jiaze [1] (Kyushu Ins. Tech.[1])

１．目的

This study aims to enhance the electrochemical performance of Mn-based NASICON-type $Na_4VMn(PO_4)_3$ (NVMP) cathode material through Li^+ and K^+ dual cation doping. By addressing the structural instability caused with the Jahn-Teller effect of Mn^{3+} and the sluggish Na^+ diffusion kinetics, this co-doping approach seeks to mitigate capacity fading and improve structural stability [1]. The combination of lattice contraction from Li^+ and expansion from K^+ creates a balanced crystal structure, facilitating improved Na^+ migration pathways and enhancing redox activity [2]. This strategy is designed to optimize both cycling stability and rate performance, offering a cost-effective and environmentally friendly solution for advancing sodium-ion battery cathodes.

２．実験

$Na_{3.9}Li_xK_{(0.1-x)}VMn(PO_4)_3$ (x = 0.02, 0.04, 0.05, 0.06, 0.08) cathode materials were synthesized via a sol-gel method. Electrochemical performance was evaluated through galvanostatic charge-discharge testing, cyclic voltammetry (CV), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and galvanostatic intermittent titration technique (GITT). Half-cells were assembled with sodium metal as the counter electrode, 1 M $NaClO_4$ in propylene carbonate (PC) with 2 % fluoroethylene carbonate (FEC) as the electrolyte. Electrodes were prepared using a 7:2:1 weight ratio of active material, Super-P, and PVDF binder with NMP as the solvent.

３．結果および考察

Figure 1 and Figure 2 show the initial charge–discharge profiles at 1 C for pristine NVMP and dual-doped $Na_{3.9}Li_xK_{(0.1-x)}VMn(PO_4)_3$ cathodes. The dual-doped samples exhibit significantly higher discharge capacities and more stable voltage plateaus compared to pristine NVMP, which suffers from Na^+ diffusion and structural instability caused by the Jahn–Teller effect.

Among the dual-doped materials, $Na_{3.9}Li_{0.05}K_{0.05}VMn(PO_4)_3$ achieves the best balance between capacity and stability. These results demonstrate that Li^+ and K^+ dual doping effectively improves the electrochemical performance of NVMP, making it a promising cathode for sodium-ion batteries.

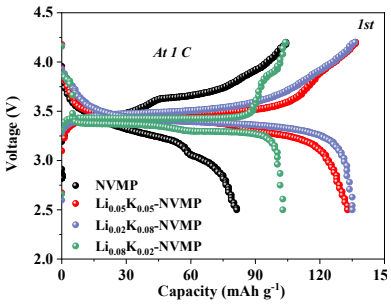


Figure 1: Initial charge–discharge profiles at 1 C fo pristine $Na_4VMn(PO_4)_3$ and $Na_{3.9}Li_xK_{(0.1-x)}VMn(PO_4)_3$ (x = 0.02, 0.05, 0.08)

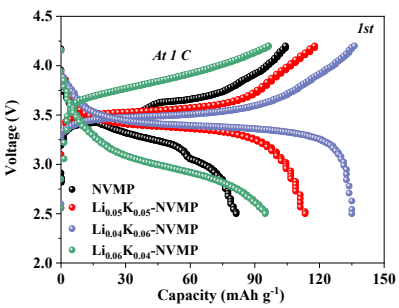


Figure 2: Initial charge–discharge profiles at 1 C for pristine $Na_4VMn(PO_4)_3$ and $Na_{3.9}Li_xK_{(0.1-x)}VMn(PO_4)_3$ (x = 0.04, 0.05, 0.06)

(1) Y. Liu, C. Sun, Y. Li, H. Jin and Y. Zhao, *J. Energy Storage Mater.* **57**, 69 (2023).
(2) J.Z. Sun, X.H. Meng, Y.T. Hui, Q. Shen, M.Q. Fan, J.Y. Zhang, X. Wang, H.M. Jiang, Q.L. Kang, L.J. Yan, C.B. Wan, and T.L. Ma, *Nano Energy.* **134**, 110587 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na イオン電池用正極材料としての複合酸化物の設計

○野口悠樹[1]，髙瀬聡子[1]，瀧澤俊幸[1]，清水陽一[1](九州工業大学[1])

Design of composite oxides as cathode materials for Na-ion batteries
Yuki Noguchi,[1] Satoko Takase,[1] Toshiyuki takizawa[1] and Youichi Shimizu[1] (Kyushu Inst. of Tech[1].)

１．目的

再生可能エネルギーの普及には、多様な低コスト蓄電システムが必要不可欠である。現在、資源が豊富なナトリウムイオン電池が注目されているが、実用化には電解質や電極の高性能化等の課題も多い。そこで本研究では、二次元異方性と高表面積を有し、多くの Na イオンのインターカレーションが期待されるマンガン酸化物ナノシート(MnNS)と酸素欠損が形成されやすく、反応性が高い酸素を含むパイロクロア型酸化物に着目し、Na イオン電池正極材料への応用を検討した。さらに、コイン型セルを作製し、電気化学特性を評価した。

２．実験

MnNS 系の湿式合成は、マンガン塩化物水溶液に、H_2O_2 と水酸化テトラメチルアンモニウムを混合させ、室温で 24h 攪拌して MnNS コロイド溶液を得た。金属複合体 $MnO_z/Y_{0.5}$ は,、MnNS コロイド溶液に、種々の金属硝酸液水溶液を滴下し、マイクロ波を用いて加熱処理を行い、遠心分離と凍結乾燥により作製した。また、$Bi_2Ru_2O_7$ の合成は、塩化ルテニウムの水溶液に H_2O_2 を加え、硝酸ビスマスを加え、NaOH 水溶液を加え共沈させ、48h 還流し、ろ過、乾燥後、酸化物粉末を得た。電池特性は、各酸化物を活物質として用い、アセチレンカーボンをテフロンで結着し作製したカーボン電極を正極として用い、負極に Na 金属、電解液に 1.0M $NaPF_6$ プロピレンカーボネート溶液を用いて電池評価用 2 極セルを作製し、定電流充放電測定より、電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

TEM 測定により、金属カチオンを複合した材料の方が、コントラストが薄くなっていることが確認され、MnNS 系材料の課題であるシート間の凝集が抑制され、金属カチオンの複合効果が示された。また、BET 比表面積を測定した結果、MnNS 系は、金属カチオンの複合により表面積が大幅に向上した。$Bi_2Ru_2O_7$ でも、同程度の比表面積を有していることが確認され、細孔分布の観測からメソ細孔の存在を確認した。電気化学的特性評価では、定電流での充放電サイクル試験を実施し、異なる材料のサイクル特性を比較した。充放電を 100 回繰り返し、それぞれの容量変化を調査した結果を図 1 に示す。電位範囲は 2-3.2V で行っている。比較対象として、①最も優れた性能を示した Y を複合した MnNS 系正極材料、②金属カチオンを複合していない材料、③活物質が含まれないカーボンのみの材料の 3 種類で行った。図 1 の結果から、Y を複合した材料が最も高い容量を示した。また、Bi-Ru 系 PRO 材料でも、①と類似した結果が得られた。以上の結果から、MnNS 系では、金属カチオンの複合が電池の容量増加に寄与していることが分かった。しかし、課題として、MnNS 系材料では充放電を繰り返した際の電池容量の劣化が特に顕著であった。これは、電解質中の有機溶媒が電気化学的分解を起こし、正極中の MnNS 系材料と反応しているためと考えられる。実際、測定前後の電池内を観測すると、セパレーターに染みこんだ電解液の色が無色から黄色に変化しており、ナトリウムアルコキシドまたはナトリウムアルキルカーボネートが充放電後に、生成されていることが懸念される。以上より、今後はサイクル特性の向上を目指して、異なる電解液や負極材料を検討し、これらの正極材料を用いた電池条件の最適化を行っていく予定である。

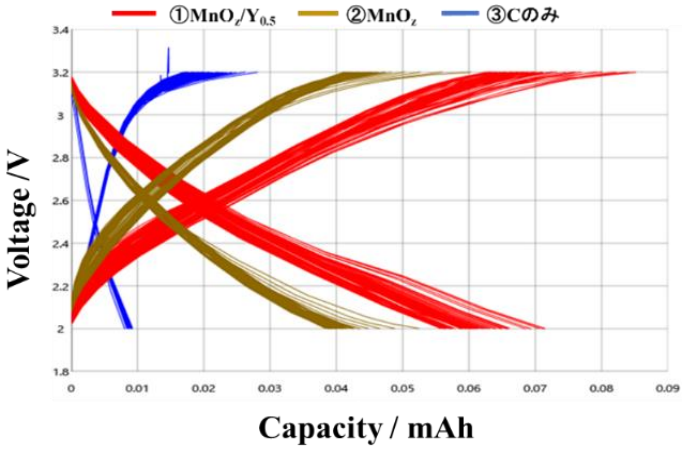


Fig. 1. Cycling performances of each samples

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高性能 Na イオン電池実現のための正極作製・評価方法の検討

○須﨑 公太郎[1]、向深澤 颯[1]、横山 祥希[1]、平原 広大[1]、関 志朗[1]（工学院大[1]）

Development and Assessment of Cathode Fabrication Processes for High-Performance Sodium-ion Batteries
Kotaro Suzaki,[1] Hayate Mukofukasawa,[1] Yoshiki Yokoyama,[1] Kota Hirahara,[1] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.[1])

1．目的

一般に広く普及しているリチウム(Li)イオン電池は、資源の偏在や枯渇等に伴う価格高騰が懸念されている。そこで、Li と比べて資源が豊富で、低コスト製造が可能なナトリウム(Na)イオン電池に注目が集まっている。(1)しかし、Li イオン電池と同様に、大気下での製造および保存が困難であることが課題として指摘されている。そこで本研究では、正極の作製条件が電極特性に及ぼす影響を比較するため、不活性アルゴン(Ar)雰囲気下および大気下の両条件において正極を作製した。作製した正極の性能評価として、[Na 金属|正極]セルを用いた定電流充放電試験を実施し、作製環境の違いが正極材料の安定性に与える影響を考察した。加えて、耐水性の向上が期待される Ca を正極に添加した正極系の検証も併せて行った。

2．実験

正極活物質には従来から Na イオン電池の正極材料として検討されている層状化合物の $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$（Ca 無）および耐水性の向上が期待される $Na_{0.98}Ca_{0.01}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$（Ca 有）の 2 種類を使用した。導電助剤にはアセチレンブラック、バインダーには PVdF、溶剤には NMP を使用し、Ar 雰囲気下で電極を作製した。また、Ca 有活物質の耐水性有無を確認するため、水系バインダーとして知られる CMC および SBR を使用した電極を作製した。電極は作製後に ϕ16mm で打ち抜きおよび圧着を行い、Na 金属を対極としたハーフセルを作製した。電極の大気下での保管可否を判断するため、Ar 保管および大気下保管に分別した。大気下保管した電極については、グローブボックス導入時に真空乾燥の有無を条件として、それぞれハーフセルを作製した。作製したハーフセルは定電流充放電試験を実施した。各条件のセル名称については次の Table. 1 に示す通りとした。

Table. 1　条件ごとのセルの名称

材料	Ar保管	真空乾燥無	真空乾燥有
Ca有	NaCaNi-1	NaCaNi-2	NaCaNi-3
Ca無	NaNi-1	NaNi-2	NaNi-3

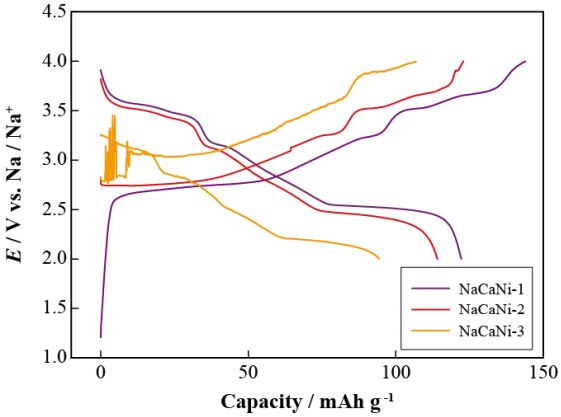


Fig. 1　Ca 有電極を用いたセルの 1 Cycle 目の充放電曲線.

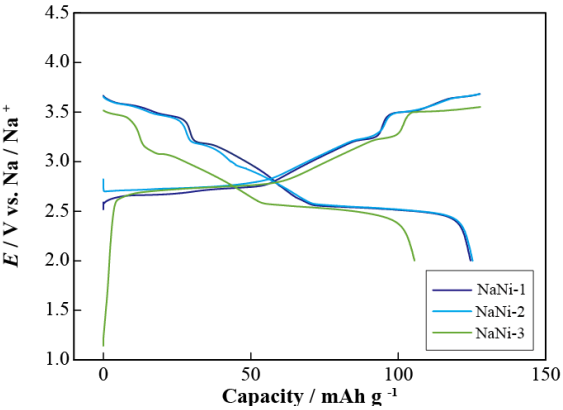


Fig. 2　Ca 無電極を用いたセルの 1 Cycle 目の充放電曲線.

3．結果および考察

各条件で作製したハーフセルの充放電曲線を Fig. 1 および Fig. 2 に示す。この充放電曲線から Ca 有の電池においても、一度大気下で保管すると容量が低下し、Ar 保管、真空乾燥無し、有りの順で容量が低下することが確認された。これは、大気中の水分が電極材料に与える影響が大きいことを示唆している。また、Ar 保管で作製した電池が最も容量が大きいことから、Na 系正極材料のセル作製においては、可能な限り大気下を避け、不活性な Ar 雰囲気下で作製することが望ましいことが確認された。次に、水系バインダーを用いて電極作製を試みたところ、塗布後約 15 分でスラリーが乾燥し、集電体から剥がれ落ちる事象が確認された。乾燥速度が極めて早く、Mn の酸化による発熱が考えられた。また、塗布前のスラリーは濃い赤茶色に変色し、塗布直後のスラリーには黒色部分と赤茶色部分が確認された。変色の原因として、Mn の水による酸化やスラリーの不均一性によるものではないかと考えられる。当日はさらに詳しく分析した結果を報告する。

(1) N. Yabuuchi, *et.al*, *Chem. Rev.*, **114**, 11636-11682, (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ 正極/電解液界面における劣化メカニズムの解析

○磯貝 勇輔[1]，丹上 雄児[2]，雨宮 千夏[2]，矢島 和男[2]，獨古 薫[1]，多々良 涼一[1]
（横浜国立大学[1]，ブルースカイテクノロジー株式会社[2]）

Analysis of the degradation mechanism at P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ positive electrode/electrolyte interfaces

Yusuke Isogai,[1] Yuji Tanjo,[2] Chika Amemiya,[2] Kazuo Yajima,[2] Kaoru Dokko,[1] and Ryoichi Tatara[1]
(Yokohama National Univ.,[1] Blue Sky Technology Co., Ltd.[2])

１．目的

ナトリウムイオン電池は資源制約が少なく安価な二次電池として注目されているが、エネルギー密度及びサイクル寿命の更なる向上が実用化に向け求められる[1]。正極活物質の候補として、平均放電電圧、充放電容量の両面に優れた P2-$Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (P2-NiMn) が挙げられ、これは空気中で安定なため合成や取扱いも容易である[2]。しかしながら P2-NiMn は 4.2 V vs Na^+/Na 付近において生じる P2-O2 相転移が急激な容量劣化を引き起こすことが知られている。これまでに元素置換による劣化抑制の検討がなされてきた一方で[3]、界面での電解液との反応や、界面劣化がサイクル寿命に与える影響については未だ明らかになっていない。本研究では電極/電解液界面に着目し、P2-NiMn の劣化メカニズムとその抑制手法について検討した。

２．実験

P2-NiMn は空気雰囲気下 900 °C で 24 時間熱処理し、その後徐冷、または急冷(クエンチ)することで合成した。P2-NiMn 塗工電極を作用極、Na 金属を対極、1 M $NaPF_6$ in ethylene carbonate / diethyl carbonate (1/1 vol)を電解液としたハーフセル試験を、2032 型コインセルを用いて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に P2-NiMn の合成過程における急冷処理の有無が初回充放電挙動へ与える影響を示す。急冷処理を施した試料では 4.2 V vs Na^+/Na 付近に見られる P2-O2 相転移に対応する充電容量が増大し、初回放電容量も向上した。これは、合成温度である 900 °C では Mn^{4+}の部分的な還元と酸素欠損が生じやすく[4]、冷却過程でこの欠損が解消されない急冷品では酸素欠損を比較的多く含むため、層内の Na^+拡散を促進する方向に影響した可能性がある。

Fig. 2 にカットオフ電圧が P2-NiMn//Na セルのサイクル特性に与える影響を示す。本試験の P2-NiMn は徐冷品を用いた。上限電圧を 4.5 V とし、P2-O2 相転移が生じる 4.2 V vs Na^+/Na のプラトーを利用したサイクル試験では急激な容量劣化が見られた。一方で上限電圧を 4.0 V とし、このプラトーを利用しない条件でサイクル試験を行ったところ、60 サイクルにわたって目立った容量劣化は観測されなかった。従って、この容量劣化は P2-O2 相転移、これに付随して発生する遷移金属の溶出などの表面劣化、また高電位での電解液の分解などの要因により引き起こされると考えられる。当日は電解液組成が与える影響や劣化後の電解液分析、フルセル試験などについて議論する。

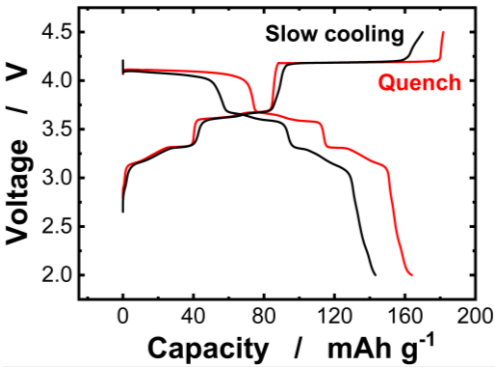


Figure 1 Charge-discharge profiles of P2-NiMn//Na half-cells during the first cycle at 0.05C and 30 °C, using P2-NiMn synthesized by slow cooling and quenching.

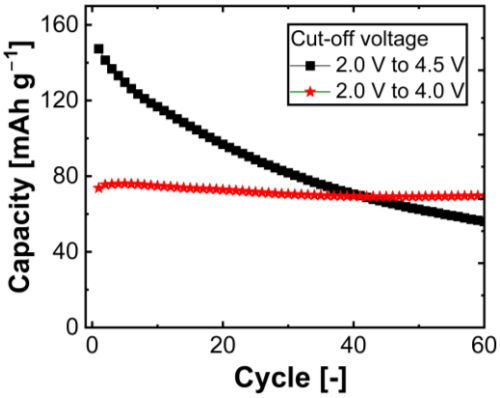


Figure 2, Discharge capacity of P2-NiMn//Na half-cells at 0.05C with different upper cut-off voltages of 4.5 V and 4.0 V at 30 °C.

(1) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, *Chem. Rev.* **114** (23), 11636-11682 (2014)
(2) R. J. Clément, P. G. Bruce, and C. P. Grey, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2589 (2015).
(3) K. Kubota, T. Asari, and S. Komaba, *Adv. Mater.* **35**, 2300714 (2023).
(4) W. Zhao, Y. Tsuchiya, and N. Yabuuchi, *Small Methods* **3**, 1800032 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:30 S9-1(講義棟0023)

セッション3(一般・学生講演)

座長:山崎 眞一(産業技術総合研究所)

主催：燃料電池研究会

13:00 ~ 13:15

[S9-1_1_01(一般講演)]

側鎖にアルキレンスペーサーを介してホスホン酸基を有するポリマーからなる高分子電解質膜の調製

〇梶田 貴都[1]、中山 孟紀[1]、西本 実緒[1]、田中 春佳[1]、佐藤 克海[1]、Marium Mayeesha[2]、Mufundirwa Albert[2]、岩本 裕之[2]、野呂 篤史[1,3] (1. 名古屋大学 大学院工学研究科、2. 高輝度光科学研究センター、3. 名古屋大学 未来社会創造機構)

13:15 ~ 13:30

[S9-1_1_02(学生講演)]

高分子ダイナミクスからのアナロジーによるNafion®中におけるH_3O^+のダイナミクスの解明

〇北川 剛健[1]、保田 侑亮[1]、永井 哲郎[2]、木村 将之[3]、藤本 和士[1] (1. 関西大学、2. 福岡大学、3. トヨタ自動車　(株))

13:30 ~ 13:45

[S9-1_1_03(学生講演)]

高ガス透過性芳香族系イオノマーの開発と燃料電池カソードバインダーへの応用

〇ZOU YIYANG[1]、宮武 健治[1,2,3,4] (1. 山梨大学大学院、2. 山梨大クリエネ研、3. 山梨大水素燃電ナノ研、4. 早大理工)

13:45 ~ 14:00

[S9-1_1_04(学生講演)]

幅広い温度領域でのTa-TiO_2/Nafionコンポジット膜の物性評価

〇大野 竜治[1]、首藤 和紀[1]、柿沼 克良[1] (1. 山梨大学)

14:00 ~ 14:15

[S9-1_1_05(学生講演)]

Zr-CeO_x/Nafionコンポジット膜のプロトン伝導性とスカベンジング効果

〇首藤 和紀[1]、大野 竜治[1]、内田 誠[1,2]、柿沼 克良[1,2,3] (1. 山梨大学、2. 水素・燃料電池ナノ材料センター、3. クリーンエネルギー研究センター)

14:15 ~ 14:30

[S9-1_1_06(学生講演)]

親水性フィラーを添加したプロトン伝導性コンポジット膜の作製及び評価

〇保田 辰紀[1]、大野 竜治[1]、首藤 和紀[1]、柿沼 克良[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

側鎖にアルキレンスペーサーを介してホスホン酸基を有するポリマーからなる高分子電解質膜の調製

○梶田貴都[1]，中山孟紀[1]，西本実緒[1]，田中春佳[1]，佐藤克海[1]，Mayeesha Marium[2]，Albert Mufundirwa[2]，岩本裕之[2]，野呂篤史[1,3]（名大院工[1]，JASRI[2]，名大未来社会[3]）

Preparation of a Polymer Electrolyte Membrane Based on a Polymer with Phosphonic Acid Groups on the Side Chains through Alkylene Spacers

Takato Kajita,[1] Takenori Nakayama,[1] Mio Nishimoto,[1] Haruka Tanaka,[1] Kasumi Sato,[1] Mayeesha Marium,[2] Albert Mufundirwa,[2] Hiroyuki Iwamoto,[2] and Atsushi Noro[1,3] (Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.,[1] Japan Synchrotron Radiation Research Institute,[2] Institutes of Innovation for Future Society, Nagoya Univ.[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池に使用されているプロトン伝導性高分子電解質膜の一つとして、スルホン化架橋ポリスチレン膜が挙げられる。このポリマーは水分子が十分に存在する 100 °C 以下の低温かつ 80 %RH 以上の高加湿条件下で、数十 mS/cm 以上の高いプロトン伝導性を発現する。しかし、水分子のほとんど存在しない 100 °C 以上の高温、低加湿（20%RH 以下）条件下では伝導性が大幅に低下し、同時に膜の劣化も生じうる。そのため、現状では固体高分子形燃料電池の運転は 100 °C 以下に制限されている。

高温でも劣化せずかつ良好な伝導性を示す電解質膜の候補として、化学的に安定、すなわち高温・低湿度でも劣化しにくいホスホン酸基を有するポリマーを用いれば良いと考えられる。そのようなポリマーとして、ポリ（*p*-スチレンホスホン酸）（sPA）が挙げられるが、ホスホン酸基がポリスチレンの主鎖骨格に直接結合されているため、ホスホン酸基の移動の自由度は低く、ホスホン酸基間でのプロトン授受も生じにくく、ゆえに低加湿においては 1 mS/cm 未満の低い伝導率を示す。高温・低加湿下においても良好な伝導性を発現させるためには、ホスホン酸基の移動の自由度を高め、官能基同士を接近しやすくすればよく、側鎖にアルキレンスペーサーを介してホスホン基を有するポリマーを用いれば良いと考えられる。

そこで本研究では、アルキレンスペーサーを介してホスホン酸基を有するモノマー・ポリマー（ポリ（4-（*p*-スチリル）-1-ブタンホスホン酸）（sbPA）、Fig. 1）を合成し、高温・低加湿下でも良好な伝導性を示す膜を調製する。

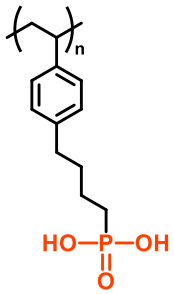


Fig. 1. Chemical structure of sbPA.

２．実験

p-ブロモスチレンから 4-（*p*-スチリル）-1-ブタンホスホン酸ジエチルを合成し、リビングラジカル重合によってポリマーとした。その後、脱保護反応を行うことで sbPA とした。比較試料として、スルホン化架橋ポリスチレン膜（AGC 製、Selemion HSFN）と sPA を用いた。120 °C、10～40%RH において交流インピーダンス測定を行い、各電解質膜の伝導率を評価した。

３．結果および考察

重合により得られたポリマーの GPC 測定を行ったところ、数平均分子量は 13 万（標準ポリスチレンで較正された値）、分子量分布は 1.82 であった。また脱保護反応前後の ^{1}H NMR 測定により、エチル基に帰属されるシグナルが消失したことから、sbPA の合成を確認した。

120 °C、10～40%RH における sbPA 膜の伝導率は 0.83～2.6 mS/cm であり（Fig. 2）、sPA 膜の値（0.0080～0.13 mS/cm）よりも 1 桁以上高かった。また、スルホン酸ポリマーからなる Selemion HSFN 膜の 120 °C、10～40%RH における伝導率は 0.065～4.6 mS/cm であり、30%RH 以下の低加湿下では sbPA 膜の方がより高い伝導性を示した。sPA や Selemion HSFN とは異なり、sbPA では酸基がアルキレンスペーサーを介して繋がれているために酸基の移動の自由度が高く、酸基間のみでのプロトン授受が生じやすく、ゆえに sbPA 膜は低加湿条件下でも良好な伝導性を示したと考えられる。[1,2]

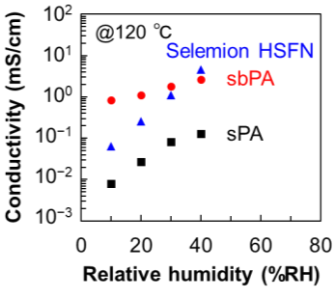


Fig. 2. Humidity dependence of conductivity for sbPA, sPA and Selemion HSFN membranes at 120 °C.

(1) T. Nakayama, T. Kajita, M. Nishimoto, H. Tanaka, K. Sato, M. Marium, A. Mufundirwa, H. Iwamoto, and A. Noro, *ACS Appl. Polym. Mater.* **6**, 15150-15161 (2024). (Featured on the cover.)
(2) 『日本経済新聞』2024/12/24 付朝刊 19 面、『日刊工業新聞』2024/12/12 付朝刊 23 面

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高分子ダイナミクスからのアナロジーによる Nafion®中における H_3O^+のダイナミクスの解明

○北川 剛健[1]，保田 侑亮[1]，永井 哲郎[2]，木村 将之[3]，藤本 和士[1]（関西大[1]，福岡大[2]，トヨタ自動車(株)[3]）

Elucidation of the dynamics of H_3O^+ in Nafion® by analogy with polymer dynamics

Taketoshi Kitagawa[1], Yusuke Yasuda[1], Tetsuro Nagai[2], Masayuki Kimura[3] and Kazushi Fujimoto[1] (Kansai Univ.[1], Fukuoka Univ.[2], Toyota Motor Corp.[3])

１．目的

燃料電池の一種である固体高分子形燃料電池(PEFC)は、電解質膜に Nafion®などの固体高分子を用いることにその特徴があり、軽量・コンパクトかつ高い発電効率を持つことから、内燃機関の代替として既に普及が進んでいる。今後はより高い発電効率と出力密度の向上が求められており、実現の鍵となるのは、触媒層中における分子レベルでのプロトン輸送機構の解明である。先行研究では、empirical valance bond モデルを用いた高精度なシミュレーション[1]や NMR 法による電解質膜中の拡散係数の測定[2]が行われ、電解質膜中におけるプロトンの拡散係数や含水率依存性が報告されている。しかしこの研究では、最大で 2 nm、10 ns オーダーの構造・ダイナミクスを対象とし、Nafion®のモルフォロジーを考慮した長時間のダイナミクスの計算は行われておらず、電気伝導に直接寄与するダイナミクスは観測できていない。本研究では、古典モデルによる全原子分子動力学(aa-MD)計算を用いて、100 ns を超える長時間シミュレーションから、プロトンの長時間ダイナミクス、特に構造に起因するマルチスケールダイナミクスの解明を試みた。

２．実験

分子動力学計算ソフト GROMACS を用いて Nafion®中のシミュレーションを行った。含水率 λ = 6, 10, 14 を対象に計算を行った。Nafion®の力場には、馬淵らが改良した DREIDING force field[3]、水分子の力場には F3C を用いた。NVT アンサンブルで 300 ns、系の温度は 350 K に設定して計算を行った。系をメッシュ幅 約 0.05 nm の 三次元のメッシュに区切り、メッシュ中の H_2O、H_3O^+の存在確率から各メッシュの自由エネルギーを各含水率別で算出した。得られた H_3O^+の自由エネルギーマップから、各含水率での H_3O^+の伝導パスを探索するパーコレーション解析を行った。また Nafion®内に存在する SO_3^-と H_3O^+の動径分布関数から平均力ポテンシャル(PMF)の計算を行い、相互作用によるエネルギー障壁の解析も行った。 さらに、 伝導パス内に存在する H_3O^+の動的性質として、平均二乗変位(MSD)および二乗変位(SD)分布について解析を行った。

３．結果および考察

高解像度の H_3O^+の自由エネルギーマップから、Nafion®と水の界面付近は、30 kJ/mol と自由エネルギーが高いことがわかった。しかし一部の界面付近には自由エネルギーが大幅に低いスポットが存在し、この現象は H_2O には確認されなかった。この効果は Nafion®の SO_3^-とのクーロン相互作用によるものと考えられたが、Fig. 1 に示す SO_3^-と H_3O^+間の距離を反応座標にした自由エネルギーの計算からバルク水中に比べ 7 kJ/mol 程度しか安定でなく、支配因子ではない。さらに H_3O^+の Nafion®中でのトラップ現象は、二乗変位分布からも確認されており、数十 ns 以上トラップされたプロトンの割合が含水率の低下に伴い増加する。しかし、Nafion®中の H_3O^+の伝導パス解析から、全含水率で H_3O^+の伝導パスは、Nafion®以外の構造で連通していることから水クラスター形成による閉じ込め効果ではない。以上より Nafion®中の H_3O^+のトラップ現象は、SO_3^-とのクーロン相互作用と Nafion®の構造効果の重なりにより生じる現象と考えられる。その他の詳細は当日報告する。

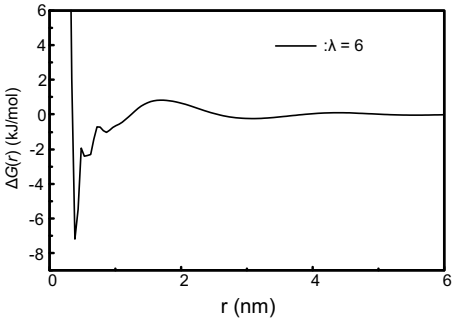


Fig. 1. Free energy profile along the radial direction of SO_3^- and H_3O^+

(1) T. Mabuchi, T. Tokumasu, *J. Phys. Chem. B* **122**, 5922-5932 (2018).
(2) S. Ochi, O. Kamishima, J. Mizusaki, J. Kawamura, *Solid State Ionics* **180**, 580-584 (2009).
(3) T. Mabuchi, T. Tokumasu, *J. Chem. Phys.* **141** (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

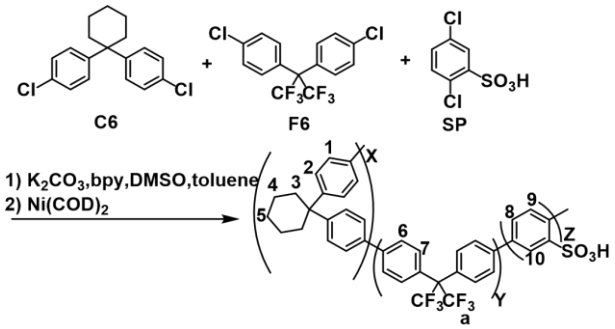
高ガス透過性芳香族系イオノマーの開発と燃料電池カソードバインダーへの応用

○ZOU YIYANG[1]、宮武 健治[1,2,3,4]（山梨大大学院[1],山梨大クリエネ研[2],山梨大水素燃電ナノ研[3],早大理工[4]）

Highly gas permeable aromatic ionomers containing cyclohexyl groups as cathode electrode binder in fuel cells
Yiyang Zou,[1] Kenji Miyatake,[1,2,3,4] (Graduate School, Univ. Yamanashi,[1] Hydrogen and Fuel Cell Nanomater. Ctr., Univ. Yamanashi,[2] Clean Energy Res. Ctr., Univ. Yamanashi,[3] Dept. Appl. Chem., Waseda Univ.[4])

1．目的

スルホン酸基が置換された高分子は、プロトン導電性の電解質膜として燃料電池などのエネルギーデバイスに用いられている。特に芳香族系プロトン導電膜はこれまで数多くの研究例があり、耐熱性や環境適合性を有していること、気体透過性が低いことが特徴である。燃料電池発電条件で高いプロトン導電率を示す芳香族系プロトン導電膜も多数報告されている。燃料電池の電極触媒層に用いるバインダーとしては気体透過性が必要であるが、高気体透過性の芳香族系プロトン導電膜の研究例はあまり多くない。我々はこれまでポリフェニレン系のプロトン導電膜の研究を行ってきており、特に最近、部分的にフッ素基を導入することで性能が向上することを見出した。例えば、ヘキサフルオロイソプロピリデン基が含まれている SBAF 膜は、低い含水特性、高い溶媒溶解性と高プロトン導電率を併せ持つ(1)。本研究ではこの SBAF 膜を基本骨格として嵩高い置換基を新たに導入することにより、プロトン伝導膜の気体透過性を制御することを目的とした(2)。具体的には、脂環式構造を含むモノマーを設計・合成し、これを共重合させた三元共重合体を検討した。



Scheme 1 Synthesis of SBAFC6

2．実験

C6 モノマーはシクロヘキサノンとアニリンの反応、続いて Sandmeyer 反応により合成を行った。F6 モノマーは以前報告した方法で合成した(1)。C6 モノマーと F6 モノマー、SP モノマーの共重合反応は $Ni(COD)_2$ を用いて行った(Scheme 1)。C6 と F6 モノマーの組成比を変えることで、疎水部比率が異なる一連の SBAFC6 を合成した。疎水部の C6 導入率を 17, 30, 50mol%に設定し、イオン交換容量(IEC)の計算値が 3.1 meq. / g になるように SP モノマーの仕込み量を決定した。

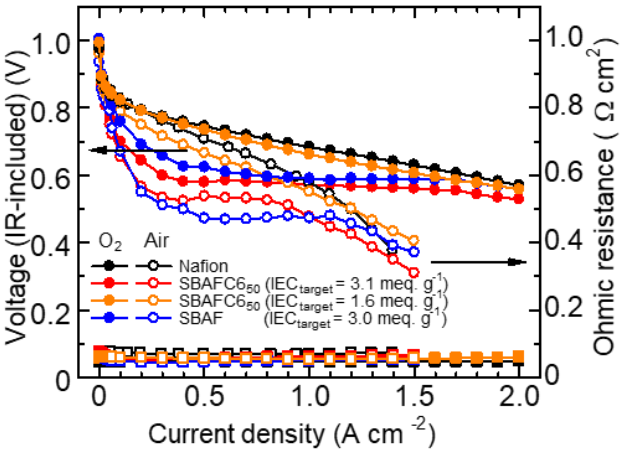


Figure 1 *IR*-included polarization curves of $SBAFC6_{50}$, SBAF, and Nafion binder cells at 80 ºC and 100% RH with O_2, air.

3．結果および考察

いずれの共重合体においても高分子量体として得られ、^1H および ^{19}F NMR スペクトルから目的構造を有することを確認した。組成に拘らずキャスト製膜して得られた薄膜は淡褐色透明で柔軟であった。SBAFC6 膜は、SBAF 膜や市販のパーフルオロイオノマー膜と同程度のプロトン導電率と優れたガス透過性を示した。最も高いガス透過性は $SBAFC6_{50}$ で得られ、80 ºC での水素透過率と酸素透過率はそれぞれ 8.58×10^{-9} cm^3 cm cm^{-2} sec^{-1} $cmHg^{-1}$ と 4.49×10^{-9} cm^3 cm cm^{-2} sec^{-1} $cmHg^{-1}$ であった。$SBAFC6_{50}$ をカソードバインダーとして用いた燃料電池は高電流密度でもセル電圧が低下しにくく、特に空気を用いた場合の高電流密度での性能は Nafion セルを上回った。$SBAFC6_{50}$ の高ガス透過性がカソード触媒層において有効であることを示すことができた。

(1) J. Ahn, R. Shimizu, K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A,* 6, 24625-24632 (2018).
(2) Y. Zou, K. Miyatake, F. Liu, L. Guo, C. Y. Wang, A. M. A. Mahmoud, V. Yadav, F. Xian, *Macromolecules,* 57, 9833-9810 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

幅広い温度領域での Ta-TiO_2/Nafion コンポジット膜の物性評価

○大野 竜治[1], 首藤 和紀[1], 柿沼 克良[1,2]
(山梨大学, 水素・燃料電池ナノ材料研究センター, [1] クリーンエネルギー研究センター[2])

Characterization of Ta-TiO_2/Nafion Composite Membranes in a Wide Temperature Range

Ryuji Ohno[1], Kazuki Shudo[1], and Katsuyoshi Kakinuma[1,2]
(Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center,[1] Clean Energy Research Center,[2] University of Yamanashi)

１．目的

現在,脱炭素化社会に向けた取り組みが活発化しており,輸送システム分野においては特にバス,トラック等の Heavy Duty Vehicles (HDV)に固体高分子形燃料電池(PEFC)を応用することが世界的に注目されている．HDV での運転では高負荷が必要であり,その際に PEFC の作動温度は従来の 80 ℃程度から最大 120 ℃程度まで上昇する．パーフルオロスルホン酸系の高分子電解質膜は,100 ℃以上では高いプロトン伝導度を維持するために高い背圧と湿度を必要とし,将来の性能目標も見通すと更なるプロトン伝導度の向上も必要とされている．この広い温度範囲にて高いプロトン伝導度を持つ高分子電解質膜を開発するため,本研究では高分子電解質膜中に親水性無機フィラーとして高い親水性とネットワーク状の微細構造を有する Ta-TiO_2 ナノ粒子に注目し,Nafion に添加したコンポジット膜を検討している．既に,市販の Nafion と比較して高いプロトン伝導率(@80 ºC)を示すことを明らかにした.[1] 今回はコンポジット膜の 120 ℃,高圧環境下における物性評価と発電性能試験をした．

２．実験

火炎法で合成した Ta-TiO_2 (ルチル相)ナノ粒子を Nafion に対して 3 wt%含有するように秤量し,Nafion 分散液(20 wt%)と混合した．作製した分散液をダイコーターに充填し,ガラス盤上に塗工すると共に,乾燥及びアニール処理を経てコンポジット膜を作製した．そのプロトン伝導率を交流四端子法,含水率を水蒸気吸着法,微細構造を小角 X 線散乱法,機械特性を引張試験機にて評価した．Pt/CB を電極,コンポジット膜を電解質とした触媒塗布膜(CCM)の単セルにて発電性能を評価(80 ℃,120 ℃)した．

３．結果および考察

120 ℃におけるコンポジット膜のプロトン伝導率を Fig. 1 に示す．コンポジット膜のプロトン伝導度は市販の Nafion (NRE211, Chemours)と比較して 120 ℃で 1.5 倍高い値を示した．コンポジット膜を用いたセルの発電性能は市販の Nafion を用いたセルと比較して低下するものの,コンポジット膜表面に 0.5 μm 程度の Nafion を塗布したコンポジット膜では市販の Nafion を上回った(Fig. 2)．つまり、コンポジット膜の性能を最大限に発揮するために,コンポジット膜/触媒層界面の新たな制御が必要と予想される．

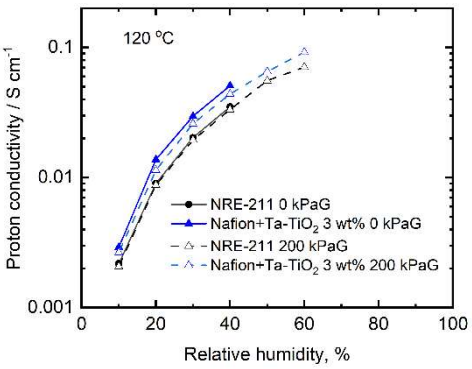


Fig. 1　Proton conductivity at 120 °C as a function of relative humidity.

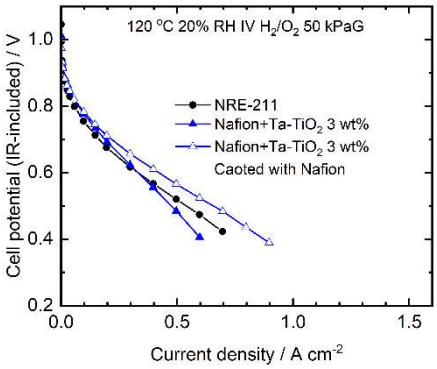


Fig. 2　Polarization curve at 120 °C.

謝辞：この成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP20003)の支援にて得られたものです．関係各位に感謝申し上げます．

(1) R.Ohno, K.Shudo, T.Tano, K.Kakinuma, *ACS Appl. Energy Mater*, 6 (2023) 10098.
(2) T. Mochizuki, M. Uchida, H. Uchida, M. Watanabe, K. Miyatake, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6, 16 (2014) 13894.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zr-CeO_x/Nafion コンポジット膜のプロトン伝導性とスカベンジング効果

○首藤和紀[1]，大野竜治[1]，内田誠[1,2]，柿沼克良[1,2,3]
（山梨大[1]，水素・燃料電池ナノ材料研究センター[2]，クリーンエネルギー研究センター[3]）

Proton Conductivity and Scavenging Effect of Zr-CeO_x/Nafion Composite Membrane

Kazuki Shudo,[1] Ryuji Ohno,[1] Makoto Uchida,[1,2] and Katsuyoshi Kakinuma,[1,2]
(Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Center,[1] Clean Energy Research Center[2], Univ. of Yamanashi)

1．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)は商用車などの大型車両への応用を期待され,それに伴い高出力化と高温作動が課題となる.PEFC の高出力化には電解質膜のプロトン伝導度の向上が,高温作動にはその化学的安定性が求められる.これらの課題に対し,広い比表面積と連珠構造を有する酸化物ナノ粒子を高分子電解質(Nafion)に混合した高分子/無機材料コンポジットによるプロトン伝導度の向上[1] 及び高分子電解質の化学的劣化の要因となるラジカルの生成を CeO_2 系酸化物にて抑制する効果（スカベンジング効果）が報告されている.[2] 本研究では,これらの効果を兼ね備える Nafion/CeO_2 系コンポジット膜を作製し,そのプロトン伝導率と微細構造について検討すると共に,電解質膜の耐久性について検討した.

2．実験

連珠構造を有する Zr-CeO_2 ナノ粒子粉末を火炎法にて作製した.各ナノ粒子を Nafion 分散液(20 wt.%, DE2020 CS, Chemours 社製)に任意の割合で混合して,ダイコーターにて塗工及び乾燥,ホットプレス(140 ℃, 3 min.)を経て製膜した.走査型電子顕微鏡(SEM),透過型電子顕微鏡(TEM)の微細構造観察,小角 X 線散乱法(SAXS)による構造解析と共に,交流四端子測定によるプロトン伝導率測定と水蒸気吸着法による含水率を測定した.作製したコンポジット膜の単セルにて 90 ºC, 30%RH での膜耐久試験（OCV 耐久試験）をした.

3．結果および考察

Nafion に 1 wt.%の Zr-CeO_2 を分散させたコンポジット膜のプロトン伝導率(80 ℃, 80% RH)は市販膜(NRE211, Chemours 社製)より 1.6 倍向上した(Fig.1).電解質内の水クラスター(3 nm 近傍/SAXS より算出)に由来するピークの強度は 1 wt.%の Zr-CeO_2 を分散させた際に極小値となりつつ(Fig.2),酸化物/高分子界面にて規則配列が TEM 及び XRD にて確認された.OCV 耐久試験にて,コンポジット膜は 2500 時間以上安定に存在し,Nafion 単膜にみられる不可逆的な劣化(急速な OCV 低下)は生じないことを確認した(Fig.3).

謝辞 : この成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP20003)の支援を得て得られたものです.また,OCV 耐久試験は FC-Cubic の協力において実施されました.

(1) R. Ohno, K. Shudo, T. Tano, and K. Kakinuma, *ACS Appl. Energy Mater*, **6**, 10098-10104 (2023)
(2) V. Prabhakaran, C. G. Arges, and V. Ramani, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **109**, 1029–1034 (2012)

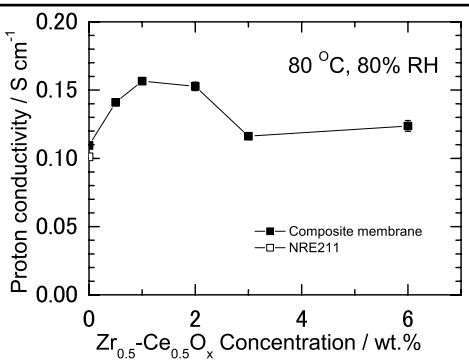


Fig. 1 Proton conductivity of Zr-CeO_2/Nafion composite membrane at 80 ºC, 80% RH.

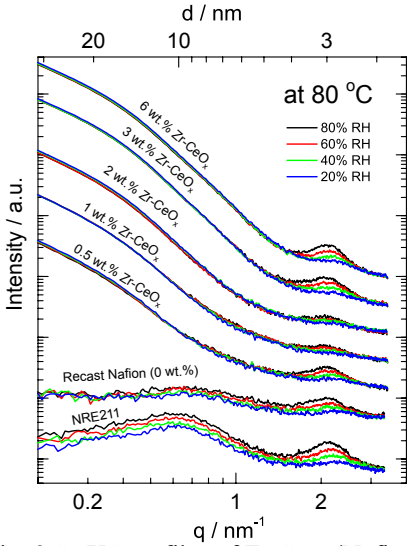


Fig. 2 SAXS profiles of Zr-CeO_2/Nafion composite membrane and Nafion.

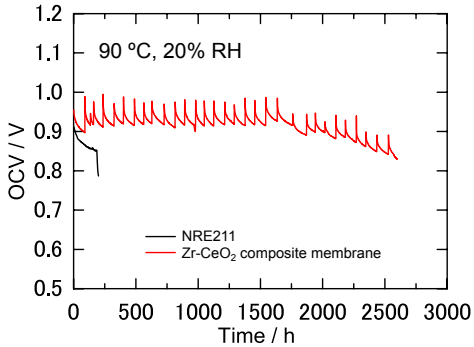


Fig. 3 OCV durability test of Zr-CeO_2/Nafion composite membrane and Nafion.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

親水性フィラーを添加したプロトン伝導性コンポジット膜の作製及び評価

○保田辰紀[1], 大野竜治[1], 首藤和紀[1], 柿沼克良[1, 2] (山梨大 水素・燃料電池ナノ材料研究センター[1], クリーンエネルギー研究センター[2])

Preparation and Evaluation of Proton Conductive Composite Membrane with Hydrophilic Filler Additives

Tatsuki Yasuda,[1] Ryuji Ohno,[1] Kazuki Shudo[1] and Katsuyoshi Kakinuma[1,2] (Hydrogen and Fuel Cell Nanomaterials Research Center[1], Clean Energy Research Center [2], Univ. of Yamanashi)

１．目的

固体高分子形燃料電池(Polymer Electrolyte Fuel Cell, PEFC)は小型, 軽量化が可能であり定置型及び移動体への実用化が進んでいる. 近年,高出力を必要とする商用車への応用も検討され, 60 ℃程度から 120 ℃程度の幅広い作動温度が求められつつある. PEFC の電解質にはフッ素系高分子が用いられているが,水の蒸発温度以上での作動にて,電解質内の保水が必要となる.現在,Nafion に保水性の高い有機または無機フィラーを組み合わせたコンポジット膜の検討が進みつつあり, 0.12 S cm^{-1}(@80 ℃, 80% RH)を越える高いプロトン伝導度も報告されている.[1,2] 本研究では親水性のフィラーとしてカルボキシメチルセルロースナノファイバー(CMCNF)に注目し, Nafion とのコンポジット膜(CMCNF/Nafion 膜)を作製し,プロトン伝導性と機械強度を検討した.

２．実験

水酸化カリウムで中和した Nafion 分散液(20 wt.%, DE2020 CS, Chemours)に CMCNF(3, 5, 10 wt.%)を混合した. 得られた混合液をダイコーターにて塗工・乾燥後,ホットプレス(200 ℃, 3 min.)して製膜した. 得られた膜を硫酸水溶液(0.1 mol L^{-1})に浸漬及びイオン交換をすることでプロトン伝導性のコンポジット膜 (CMCNF/Nafion 膜) を得た.CMCNF/Nafion 膜について小角 X 線散乱測定(SAXS), 走査型電子顕微鏡(SEM), 透過型電子顕微鏡(TEM)による微細構造解析, 水蒸気吸着法による含水率測定, 交流四端子法によるプロトン伝導率測定及び引張試験をした.

３．結果および考察

TEM 像から, CMCNF は数十 nm サイズの凝集や 1 μm 程度の凝集として膜中に分散していることを確認した(Fig. 1). すべての CMCNF/Nafion 膜のプロトン伝導度は Nafion 膜(NRE211)と比較して高い値を示した(Fig. 2). いずれのプロトン伝導度も CMCNF の添加量と共に増加し, 5 wt.%で最高値に到達後低加濃度の増加と共に増加した. CMCNF/Nafion 膜の親水性クラスターの量は Nafion のそれより多く存在し, そのクラスター間距離がより近接することを SAXS より見出した.これが CMCNF/Nafion 膜のプロトン伝導性の向上の一因と推測される.ヤング率及び引張強度は CMCNF の添加と共に増加し, CMCNF の添加と共に CMCNF/Nafion 膜は柔軟性を維持しながら高い強度を付与すると考えられる.

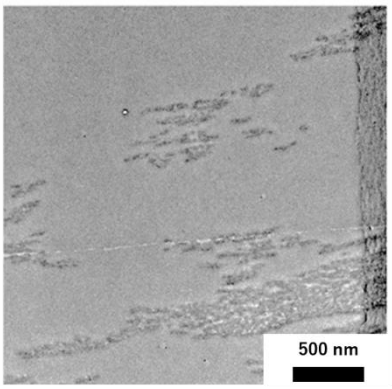


Fig. 1 TEM image of CMCNF/Nafion membrane.

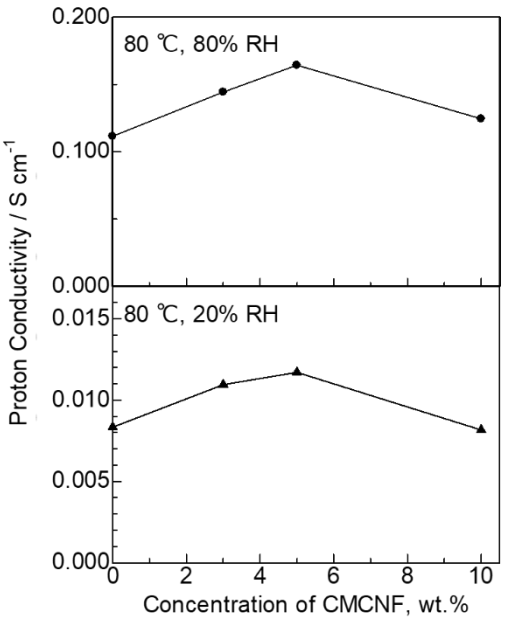


Fig. 2 Proton conductivity of 3 or 5 or 10 wt.% CMCNF/Nafion membrane.

謝辞 : この成果の一部は, 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業(JPNP20003)の支援にて得られたものです. 関係各位に感謝申し上げます.

参考文献

(1) R. Ohno, K. Shudo, T. Tano, and K. Kakinuma, *ACS Appl. Energy Mater.* **6**, 19, 10098-10104 (2023).
(2) W. Zhengbang, T. Haolin, *J. Membr.Sci.* **369**, 250-257 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 16:15 S9-1(講義棟0023)

セッション4(一般・学生講演)

座長:大門 英夫(同志社大学)

主催：燃料電池研究会

14:30 ~ 14:45

[S9-1_1_07(学生講演)]

100%[dema][TfO]中Pt_3Co合金単結晶電極のORR活性化要因

〇谷水 光一郎[1]、中村 将志[1]、星 永宏[1] (1. 千葉大学)

14:45 ~ 15:00

[S9-1_1_08(一般講演)]

複数のメラミン誘導体修飾によるPt単結晶電極上のORR活性化

〇星 永宏[1]、中村 将志[1]、大杉 拓未[1] (1. 千葉大学)

15:00 ~ 15:15

[S9-1_1_09(一般講演)]

阻害種存在下での白金触媒に対するメラミン類の効果

〇山崎 眞一[1]、朝日 将史[1]、田口 昇[1]、五百蔵 勉[1] (1. 産業技術総合研究所)

15:15 ~ 15:30

[S9-1_1_10(学生講演)]

Pt単結晶基本指数面におけるメラミンと水の吸着状態とORR活性の相関

〇片桐 侑哉[1]、中村 将志[2]、星 永宏[2] (1. 千葉大学大学院融合理工学府、2. 千葉大学大学院工学研究院)

15:30 ~ 15:45

[S9-1_1_11(一般講演)]

燃料電池用金属セパレータの開発：イオンプレーティングによる高耐食化

〇白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1] (1. 長岡技術科学大学)

15:45 ~ 16:00

[S9-1_1_12(一般講演)]

Pt/Cを有するMEAを用いるCO_2還元：CH_4生成に対するPt/C層厚の影響

〇松田 翔風[1]、迫田 泰斗[2]、梅田 実[2] (1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学)

16:00 ~ 16:15

[S9-1_1_13(一般講演)]

ニッケルフェライトの水熱合成と液相還元による銀触媒担時

〇松永 直樹[1]、石田 武[1]、中本 偉行[1]、酒井 剛[1] (1. 宮崎大学)

©公益社団法人電気化学会

100%[dema][TfO]中 Pt_3Co 合金単結晶電極の ORR 活性化要因

○谷水光一郎，中村将志，星 永宏（千葉大院工）

Activation Factor of Oxygen Reduction Reaction on Pt_3Co Single Crystal Electrode in 100 % [dema][TfO]

Koichiro Tanimizu, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の酸素還元反応（ORR）の過電圧が高く，エネルギー損失が大きいため，希少かつ高価な Pt の使用量が多いことが問題である．したがって，ORR 活性が高く Pt 使用量を削減できる電極触媒の開発が重要である．ORR を高める手段として，触媒表面の表面構造規整や合金化が知られている．$Pt_3Co(111)$ 単結晶は Pt(111) 単結晶に比べて ORR 活性が極めて高いことから [1,2]，Pt_3Co の触媒特性を解析することは重要である．また、次世代の自動車用燃料電池は、無加湿・120℃の動作温度を目標としている．[dema][TfO]は 120℃でも蒸発せず、高い熱安定性，優れた電気伝導性，高い酸素溶解度を持つイオン液体の一つである [4,5]．また，疎水性のため Pt と水の反応によって生成する ORR 阻害種の Pt 酸化物を生成しにくい利点もある．

本研究では，Pt および Pt_3Co 単結晶電極を作製し，[dema][TfO] 中での ORR の活性の評価と活性化要因の調査を行った．

２．実験

電極触媒として Pt_3Co 合金単結晶と Pt 単結晶を用いて，O_2 飽和した[dema][TfO]を電解液として，20～120℃の間で約 20℃刻みで，回転ディスク電極を用いて ORR 測定を行った．0.90 V での電流密度 j で ORR 活性を評価した．電極回転数は 1600 rpm，電位走査は 0 V から正方向に行った．参照極には RHE を用いた．ORR の反応速度定数 k は 0.90 V での電流密度 j をファラデー定数 F と酸素飽和濃度 c で割って求めた: $k = j / 4Fc$.

３．結果および考察

120℃ [dema][TfO] 中の Pt_3Co は全ての基本指数面において 120℃ [dema][TfO] 中の Pt よりも 0.9 V での ORR 活性が高くなった．水溶液中と同様に，合金化は [dema][TfO] 中の ORR 活性化において有効な手段であると考えられる．

Pt_3Co の ORR 活性序列は 120℃ [dema][TfO] 中で (111) < (110) < (100)であり，$HClO_4$ 中の (100) < (110) < (111)[6] とは大きく異なる結果となった．TfO^-はスルホン酸基を持つ．スルホン酸基の酸素は(111)面と同じ 3 回対称性を持ち，その酸素間の距離は(111)面の Pt 間距離と近い．したがって，(111)面の ORR 低活性は，硫酸溶液中の Pt(111)の低活性化と同様に [7]，TfO^- の強吸着による ORR 阻害と考えられる．

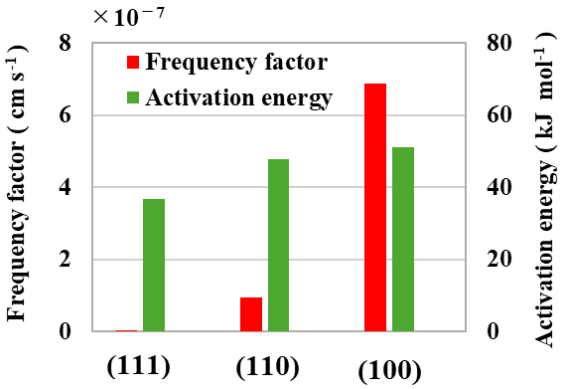


Fig.1 Frequency factor and Activation energy of ORR activity at 0.9 V

アレーニウスプロットから頻度因子と活性化エネルギーを求めた(Fig. 1)．活性化エネルギーには大きな面依存性はない．一方，頻度因子は面によって大きく異なり，その序列は (111) << (110) << (100)となった（Fig.1）．したがって， [dema][TfO]中の ORR では頻度因子が活性を決定しており，(100)面では ORR 活性サイトが最大のため，最も高活性と考えられる．

謝辞

この研究の一部は NEDO の支援を受けて実施された．

(1) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc*. **146**, 3750 (1999).
(2) M. Wakisaka, S. Kobayashi, S. Morishima, Y. Hyuga, D.A. Tryk, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Electrochem. Commun.* **67**, 47 (2016).
(4) H. Nakamoto, M. Watanabe, *Chem Commun.* **24**, 2539 (2007).
(5) T. Yasuda, M. Watanabe, *J. Ion Exchange* **22**, 58(2011).
(6) S. Kobayashi, M. Wakisaka, DA Tryk, A. Iiyama, H. Uchida, *J. Phys. Chem. C.* **121**, 11234 (2017).
(7) F. W. Faguy, N. Markovic´, R. R. Azic, C. A. Fierro, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem.* **289**, 245 (1990).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

複数のメラミン誘導体修飾による Pt 単結晶電極上の ORR 活性化

○星　永宏，中村将志，大杉拓未（千葉大）

Activation of the ORR on Pt Single Crystal Electrodes by the Modification of Several Melamine Derivatives

Nagahiro Hoshi, Masashi Nakamura, and Takumi Oosugi (Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の酸素還元反応(ORR)の活性化には電極表面構造の規整と疎水性物質による修飾が有効である [1]．疎水性物質の中でもメラミン(M)は実用触媒の Pt ナノ微粒子のみならず [2]，*n*(111)-(111)系列全ての Pt 高指数面の ORR 活性を向上させる [3]．メラミン誘導体で修飾した Pt ナノ微粒子の ORR も報告されており，ブチルメラミン(BM)，フェニルメラミン(PM)，ジエチルメラミン(DM)が M と同等の ORR 活性を示す [4]．

この研究では，M, BM, PM, DM の組み合わせと濃度を変えて，Pt(111)電極上の ORR 面積比活性 j_k を最も高活性化する組み合わせを探索した．

２．実験

Pt(111)電極は火炎溶融法で自作した．電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用いた．回転電極を用い，回転速度 1600 rpm，電位走査速度 0.010 V s^{-1} で 0.05 V から正方向に走査して LSV を測定した．ORR 活性は 0.90 V(RHE)での j_k で評価した．温度は室温である．

メラミン誘導体の組み合わせを Table 1 に示す．メラミン誘導体による Pt(111)の修飾は電解液の中にメラミン誘導体を添加することで行った．

Table 1 Combination of melamine derivatives

Operation	M/μM	BM/μM	PM/μM	DM/μM
(a)	1.0	10^{-3}~10^{2}	1.0	
(b)	1.0	10^{-3}~10^{2}		
(c)		1.0	10^{-3}~10^{2}	
(d)	1.0	1.0	10^{-3}~10^{2}	
(e)		10^{-3}~10^{2}		1.0

３．結果および考察

j_k の値をメラミン誘導体単体の濃度に対してプロットすると，M, BM, DM では 1.0 μM，PM では 10 μM で最大値を示す火山型のグラフとなった．メラミン単体で Pt(111)上の ORR を最も活性化するのは PM であり，j_k の値は未修飾の Pt(111)と比較して 2.8 倍活性化した(Fig. 1)．

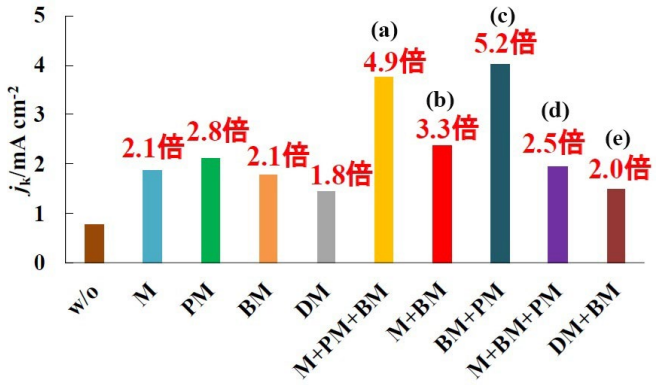


Fig. 1 Maximum specific activity of the ORR at 0.90 V(RHE) on Pt(111) modified with various melamine derivatives in 0.1 M $HClO_4$ saturated with O_2.

複数のメラミン誘導体で Pt(111)を修飾した際の j_k の最大値を Fig. 1 に示す．最も ORR を高活性化した組み合わせは，BM の濃度を 1.0 μM にした電解液に，PM を添加した Table 1 の操作(c)によるもので，BM 1.0 μM + PM 1.0 μM で最大活性(未修飾の 5.2 倍)を示している．この活性は PM 単体修飾の値を凌駕している．(a)の M 1.0 μM と PM 1.0 μM を含む電解液に BM を添加した操作では BM が 0.1 μM の時に(c)と同程度の活性増大率 4.9 倍を示す．PM を含む混合溶液は ORR の活性化に有効である．しかし，操作(d)のように 1.0 μM の M と BM を含む電解液に PM を添加しても PM の効果は低い．この結果は，最初から M と BM で覆われた Pt(111)上の ORR には PM の影響が及びにくいことを示唆する．

謝辞

この研究は NEDO によって支援された。

(1) N. Hoshi, M. Nakamura, *Chem. Lett.* **50**, 72 (2021).
(2) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.* **166**, F498 (2019).
(3) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis* **11**, 275 (2020).
(4) 大門英夫，市側靖治，西川翔真，肥後雄太，佐藤優美，岩井聡希，眞鍋臣子，岸本祐子，土井貴之，稲葉 稔，電気化学会第 89 回大会, 2H04 (2022.3.16).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

阻害種存在下での白金触媒に対するメラミン類の効果

○山崎 眞一，朝日 将史，田口 昇，五百蔵 勉(産業技術総合研究所)

Mitigation of Negative Impacts of Inhibitory Species on a Pt Catalyst by Melamine

Shin-ichi Yamazaki, Masafumi Asahi, Noboru Taguchi and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

我々はメラミンなどのある種の含窒素芳香族化合物が白金触媒の表面に吸着すると電気化学的活性表面積(ECSA)が減少しながらも、質量活性が増大する現象を報告してきた[1,2]。また、メラミンは加速耐久試験後の白金触媒の劣化も大幅に抑制することもわかってきた[3,4]。一方で、PEFC の実用化にとっては不純物耐性も重要な課題である。我々はメラミン修飾による不純物耐性向上の可能性を検討するために、阻害種存在下での白金触媒に対するメラミン類の効果を調べた。その結果を以下に報告する。

２．実験

白金触媒（Pt/C，田中貴金属社製 TEC10E50E）の ORR 活性を 0.1 M $HClO_4$ 中で測定した後、溶液中に阻害種（リン酸塩（NaH_2PO_4）または塩化ナトリウム(NaCl)）を加え ORR 活性を測定し、さらにメラミンを溶液中に加えて ORR 活性を測定した。また、これらの阻害種とメラミンが共存している条件で加速耐久試験（ADT, 0.6V(3s)-1.0V(3s), 10000 サイクル, 80 °C）を行うことで、メラミン類と阻害種の耐久性に対する効果を調べた。

３．結果および考察

図 1 に Pt/C の ORR 活性に対するリン酸塩とメラミンの影響を示すボルタモグラムを示す。Pt/C の ORR 活性は 1 mM のリン酸塩により大きく低下した。ここにメラミンを 1 μM 加えると ORR 活性は大きく回復し、高電位領域ではリン酸を加える前の状態にほぼ戻った。わずかな量のメラミンの存在によりリン酸による阻害は緩和できることが分かった。テトラアザポルフィリンなどの他の高活性化修飾剤でも同等の効果が見られた。一方、NaCl (1 mM) によっても大きく活性が低下したが、ここにメラミンを 1 μM 加えても活性は回復せず、NaCl による活性阻害を防ぐことはできなかった。

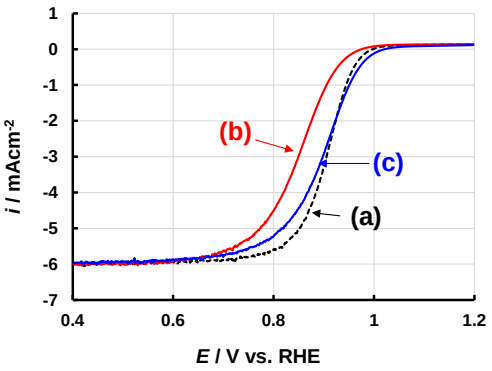


Fig. 1. Linear sweep voltammograms (LSVs) of Pt/C (a) without phosphoric acid (PA) and melamine, (b) with PA (1 mM), and (c) with PA (1 mM) and melamine (1 μM).

不純物の存在は耐久性に対しても大きな影響を及ぼす。NaCl が 1 mM 存在している条件で ADT を行うと白金触媒の面積低下は大きく加速された（図 2）。一方で、メラミンが 30 μM 存在している条件では、NaCl が存在している条件でも劣化がほぼ抑制された。メラミンが白金の耐久性を上げる効果は Cl^-が存在していても有効であり、NaCl による劣化促進作用はメラミンで防がれることが明らかになった。

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（ＮＥＤＯ）の委託業務（JPNP20003）の結果得られたものです。

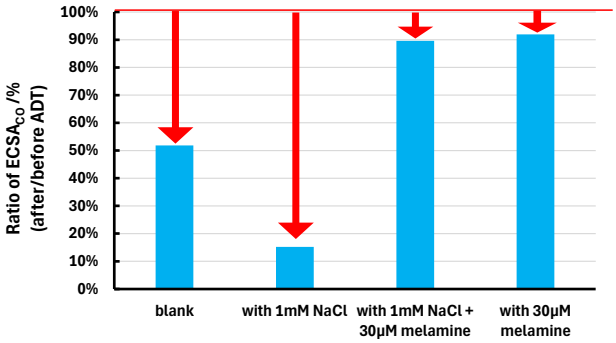


Fig. 2. Ratio of $ECSA_{CO}$ after/before the ADT.

(1) M. Asahi, S. Yamazaki, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc.* **166**, F498 (2019).
(2) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, T. Ioroi, Y. Kishimoto, H. Daimon, M. Inaba, K. Koga, Y. Kurose, and H. Inoue, *ACS Catal.* **10**, 14567 (2020).
(3) H. Daimon, S. Yamazaki, M. Asahi, T. Ioroi, and M. Inaba, *ACS Catal.* **12**, 8976 (2022).
(4) S. Yamazaki, M. Asahi, N. Taguchi, and T. Ioroi, *J. Electroanal. Chem.* **908**, 116103 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt 単結晶基本指数面におけるメラミンと水の吸着形態と ORR 活性の相関

○片桐侑哉，中村将志，星 永宏（千葉大院工）

Correlation of the Adsorption Geometry of Melamine/Water and the ORR Activity on the Low Index Planes of Pt

Yukiya Katagiri, Masashi Nakamura, and Nagahiro Hoshi
(Chiba Univ.)

１．目的

燃料電池の空気極で起こる酸素還元反応(ORR)での過電圧が大きく，触媒として用いられる Pt の使用量が多くなる問題がある．燃料電池の普及のためには，ORR 高活性な触媒を開発し，Pt 使用量を低減する必要がある．その手法の一つに，Pt 電極の表面構造の規整がある [1-4]．例えば，0.1 M $HClO_4$ 中での Pt 基本指数面の活性序列は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110) となる [1]．Pt 単結晶電極上の ORR 活性は PtOH の赤外バンド強度と逆相関があることから，PtOH が ORR 活性の阻害種であることが証明されている [5]．DFT 計算では，(111)テラスエッジが吸着水の水素結合ネットワークを破壊し，PtOH が不安定化することが示されている [6]．二つ目の手法は疎水性物質による修飾である [7-10]．中でもメラミンは Pt ナノ微粒子だけでなく [8]，ほぼすべての Pt 単結晶面上で ORR を活性化する特長があり，基本指数面の活性増加率の序列は Pt(100) < Pt(110) < Pt(111)となる [9]．メラミンによる ORR の活性化は Pt 酸化物の被覆率の減少によるが [8,9]，メラミン修飾によって Pt 酸化物被覆率が減少する機構は分かっていない．本研究では Pt 単結晶基本指数面上でのメラミンの吸着形態と水の構造を電気化学環境下で赤外反射分光法(IRAS)を用いて測定し，ORR 活性向上の機構を議論する．

２．実験

電解液には 0.1 M $HClO_4$ / D_2O に ORR 活性が最大となる 1×10^{-6} M のメラミンを添加したものを使用した．IRAS 測定は，参照電位 0.10 V，試料電位 0.2～1.0 V，積算回数 128×10 回，分解能 4 cm^{-1} で行った．参照電極には RHE を用いた．メラミンの振動モードと双極子モーメントは DFT 計算で求めた．

３．結果および考察

DFT 計算結果に基づき, IRAS スペクトルで観測された 4 つの代表的なバンドを $\nu_{C=N\,(Ring)}$ (1463 cm^{-1})，$\delta_{C\text{-}N}$ (1573 cm^{-1})，$\delta_{N\text{-}H}$ (1604 cm^{-1})，$\nu_{C\text{-}N}$ (1706 cm^{-1})と帰属した．双極子モーメントの向きは $\nu_{C=N\,(Ring)}$ (1463 cm^{-1})と $\delta_{N\text{-}H}$ (1604 cm^{-1})は Fig. 1 の紫色，$\delta_{C\text{-}N}$ (1573 cm^{-1})と $\nu_{C\text{-}N}$ (1706 cm^{-1})は赤色の矢印である．これらのバンド強度の変化と IRAS の表面選択則から予測されるメラミンの吸着配向を Fig.1 に示す. $\delta_{N\text{-}H}$ バンドの大きさの違いにより, ORR 活性評価電位の 0.90 V(RHE)では，Pt(110)，Pt(111)，Pt(100)の順で表面に垂直に近い配向をとると結論づけた．

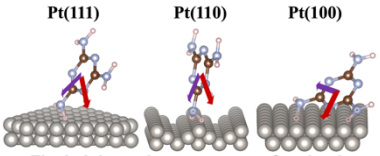


Fig.1 Adsorption geometry of melamine on the low-index planes of Pt

さらに Pt(111)，Pt(110)ではメラミン修飾後に氷状の水のバンド (2180 cm^{-1}) が消失したが，Pt(100)では修飾後も変化しなかった．一方で，CV から算出されたメラミンの被覆率の序列は Pt(100) < Pt(111) < Pt(110)となった．

Pt(111)と Pt(110)ではメラミンの吸着配向が Pt 表面に垂直であるほど，表面近くの水の水素結合ネットワークを破壊し PtOH を不安定化して ORR 活性を増大させると考えられる．Pt(110)上のメラミンの吸着配向は Pt(111)より垂直に近いが，活性増大率は Pt(111)より低い．Pt(110)上のメラミンの被覆率は Pt(111)より高く，ORR 活性サイトを塞ぐため，活性増大率が上がらないと思われる．Pt(100)上ではメラミン修飾後も氷状の水の強い水素結合ネットワークが残り，PtOH が安定化される．したがって，Pt 基本指数面の ORR 活性増大率の序列は Pt(100) < Pt(110) < Pt(111)となると考えられる．

謝辞

本研究の一部は NEDO の委託を受けて実施された．

(1) N. M. Marković, R. R. Adžić, B. D. Cahan, E. B. Yeager, *J. Electroanal. Chem*. **377**, 249 (1994).
(2) M. D. Maciá, J. M. Campiña, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem.* **564**, 141 (2004).
(3) A. Kuzume, E. Herrero, J. M. Feliu, *J. Electroanal. Chem*. **599**, 333 (2007).
(4) N. Hoshi, M.Nakamura, A.Hitotsuyanagi, *Electrochem. Acta* **112**, 899 (2013).
(5) T. Ueno, H. Tanaka, S. Sugawara, K. Shinohara, A. Ohma, N. Hoshi, M. Nakamura, *J. Electroanal. Chem*. **800**, 162 (2017).
(6) R. Jinnouchi, K. Kodama, Y. Morimoto, *J. Electroanal. Chem*. **716**, 31 (2014).
(7) K. Miyabayashi, H. Nishihara, M. Miyake, *Langmuir.* **30**, 2936 (2014).
(8) M.Asahi, S.Ymazaki, N.Taguchi, T. Ioroi, *J. Electrochem. Soc*. **166**, F498 (2019).
(9) N. Wada, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrocatalysis*. **11**, 275 (2020).
(10) N. Hoshi, M. Nakamura, R. Kubo, R. Suzuki, *Commun. Chem*. **7**, 23 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

燃料電池用金属セパレータの開発：イオンプレーティングによる高耐食化

○白仁田 沙代子，梅田 実（長岡技科大）

Development of metallic bipolar plates for polymer electrolyte fuel cells: High corrosion resistance by ion plating

Sayoko Shironita and Minoru Umeda (Nagaoka Univ. Technol.)

１．目的

当研究グループでは，高 Cr フェライト系ステンレス鋼に窒素熱処理を施すことで，高耐食性を有することを見出してきた [1-2]．この高耐食性の発現については，Cr-N が関与している可能性が強く示唆されている [3]．しかしながら，窒素熱処理では母材に含まれる各種元素とその酸窒化物の生成などにより複雑系になることもわかっている．これまでイオンプレーティング法を用いて，ステンレス鋼表面に Cr-N 層を設けた試料の耐食性を評価し，報告してきている [4]．本研究では，イオンプレーティング法にて作製した Cr-N 試料が窒素熱処理にて作製した試料よりも高耐食性を有したので報告する．

２．実験

本実験では，高 Cr 系ステンレス鋼 SUS304 を用いた．このステンレス鋼上にイオンプレーティング法によって，Cr-N 層を形成させた(以下，Cr-N/SUS304 と表記する)．電気化学測定は，Ar ガスを飽和した 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液中で行った．作用極に Cr-N/SUS304，対極に Pt コイル，参照極に Ag/Ag_2SO_4 を用いた．まず，保持電位を-0.47 V vs. SHE に設定し，1 分間の電位保持を行い，次にレストポテンシャルで 5 分間放置した [2]．その後，レストポテンシャルから+1.35 V vs. SHE まで，電位掃引速度 0.33 mV s^{-1}，室温でアノード分極曲線を測定した．電極電位は測定後にすべて SHE に換算した．比較のために，1423 K で 4 時間の窒素雰囲気で熱処理した試料(SUS445-N)も同様な方法でアノード分極曲線を測定した．

３．結果および考察

Figure 1 にイオンプレーティング法によって Cr-N 層を形成させた Cr-N/SUS304 のアノード分極曲線の結果を示す．比較のため未処理の SUS445 および窒素熱処理品 SUS445-N の結果を示す．まず，未処理のステンレス鋼 SUS445 は，-0.25 V vs. SHE 付近に不働態形成ピークを有している．また，1.1 V vs. SHE 付近まで他の二つの試料よりも常に高い電流密度を示している．次に窒素熱処理した SUS445-N は，不働態形成ピークを有さず，1.3 V vs. SHE まで未処理 SUS445 よりも低い電流密度を示しており耐食性が向上していることがわかる．今回，イオンプレーティング法にて作製した Cr-N/SUS304 は，0.2 V vs. SHE から 0.9 V vs. SHE まで SUS445-N よりも低い電流密度を示しており，窒素熱処理よりも高い耐食性を有していることがわかる．SUS445 以外の二つの試料は，不働態形成ピークを有していないことから，表面処理により耐食機能が付与されたと考えられる．

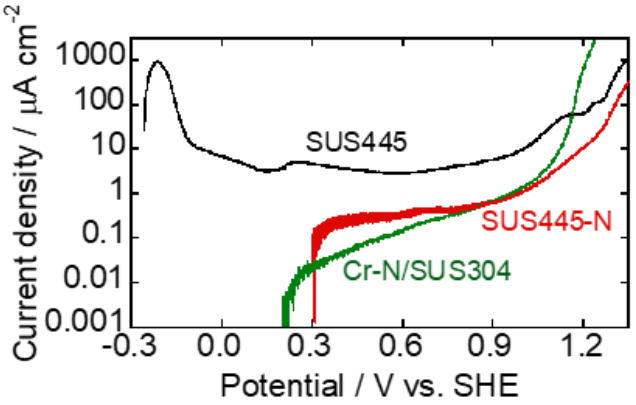


Fig. 1 Polarization curves of Cr-N/SUS304, SUS445, and SUS445-N at 0.33 mV s^{-1} in 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 at room temperature.

謝辞 本研究成果の一部は，JST 革新的 GX 技術創出事業(GteX)，JPMJGX23H0 の支援を受けたものです．関係各位に深く感謝申し上げます．

(1) 華，白仁田，梅田，三浦，中津山，相馬，2014 年電気化学会第 81 回大会(2014).
(2) 白仁田，于，華，中津山，相馬，梅田，第 22 回燃料電池シンポジウム(2015).
(3) Y. Yu, S. Shironita, T. Mizukami, K. Nakatsuyama, K. Souma, and M. Umeda, *Int. J. Hydrogen Energy* **42**, 6303 (2017).
(4) 白仁田，華，中津山，相馬，梅田，2014 年電気化学秋季大会(2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt/C を有する MEA を用いる CO_2 還元：CH_4 生成に対する Pt/C 層厚の影響

○松田翔風[1]，迫田泰斗[2]，梅田実[2]（弘前大学[1]，長岡技術科学大学[2]）

CO_2 Reduction Using an MEA Having Pt/C Electrocatalyst: Effect of the Thickness of Pt/C Layer on CH_4 Production

Shofu Matsuda[1], Taito Sakoda[2], and Minoru Umeda[2] (Hirosaki Univ.,[1] Nagaoka Univ. Technol.[2])

1．目的　CO_2 を有用な化合物へ変換する手段である電気化学的還元法について、当グループでは、Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体（MEA）を組み込んだ固体高分子形セルを使用し、供給する CO_2 濃度を 4 vol.% に制御することで、理論電極電位近傍での CO_2 還元による選択的 CH_4 生成を達成している[1]。さらに、この CO_2 還元が H_2 酸化より貴電位で起こることに着目し、H_2-CO_2 燃料電池を提案した[2]。しかし、この際の CH_4 生成ファラデー効率は 12.3%であり、全電流の 85%以上が CH_4 生成に関与していない。そのため、CH_4 生成の高効率化へ向けてはこの 85%の原因を解明しそれを取り除く必要がある。そこで本研究では触媒層に着目し、CH_4 生成に対する Pt/C 層の厚みの影響を明らかにすることを目的として、触媒層に塗布する Pt/C 量を変更した MEA を作製しそれらの CO_2 還元特性を評価した。

2．実験　カソード（作用極）とアノード（対極）に Nafion イオノマーを有する Pt/C（46.2 wt.% Pt）、電解質膜として Nafion117 膜を用い MEA を作製後、可逆水素電極（RHE）とともに固体高分子形セルに組み込んだ。見かけの電極面積は 9 cm^2、作用極に塗布する Pt 量は 1.0, 0.50, 0.26 mg cm^{-2} の 3 つを採用した。セル温度を 40℃に設定し、対極に加湿 H_2、作用極に加湿 Ar/CO_2 混合ガス（CO_2 = 4 vol.%）を流量 50 cm^3 min^{-1} でそれぞれ供給した。作用極の電極電位を 0.4 V から 0.16 V vs. RHE にステップし 5 min 保持し、その後 0.05 V vs. RHE に電位ステップした。その際、同時に質量分析（in-line MS）測定による生成物の定量を行った。なお、0.4 V と 0.16 V はそれぞれファラデー反応が起こらない電位と CH_4 生成の最適電位[2]であり、CH_4 生成の評価は CO_2 や H_2O のフラグメントイオンの影響を除去するため *m/z* 15 を採用した。

3．結果および考察　Fig. 1 に Pt 塗布量 0.26 mg cm^{-2} の MEA における CO_2 濃度 4 vol.%下での各電位保持下の電流密度および *m/z* 2 (for H_2)と 15 (for CH_4)の MS シグナルを示す。0.40 V から 0.16 V vs. RHE に電位ステップすると同時に *m/z* 15 が連続的に検出されている。また、*m/z* 2 は 0.16 V vs. RHE で保持している際は検出されず、0.05 V vs. RHE に電位ステップしたときのみ検出されている。以上より、理論電極電位（$E^o_{CO2|CH4}$ = 0.169 V vs. SHE）を考慮しても、H_2 発生より貴電位で CH_4 が生成されることがわかる。これらの傾向はすべての Pt 塗布量の MEA にて確認された。

Fig. 1 の結果から、電流のファラデー電荷量と *m/z* 15 のシグナル強度をもとに 0.16 V vs. RHE での CH_4 生成ファラデー効率を算出し、Pt 塗布量に対してプロットした。その結果を Fig. 2 に示す。Pt 塗布量が少ないほどファラデー効率は高くなり、Pt 量 0.26 mg cm^{-2} では 28.7%を示し、Pt 量 1.0 mg cm^{-2} の 12.3%に比べて 2 倍以上の大幅な高効率化が確認された。このような傾向を示す理由は触媒層内の物質輸送にあると考察される。すべての Pt 量の MEA において H^+は触媒層全体に分布されるが、CO_2 は Pt 量が多い（触媒層が厚い）場合は触媒層内に濃度分布が生じてしまい、CO_2 還元由来の吸着 CO と吸着 H による Langmuir-Hinshelwood 型の CH_4 生成反応が効率よく起こらないと考察される。

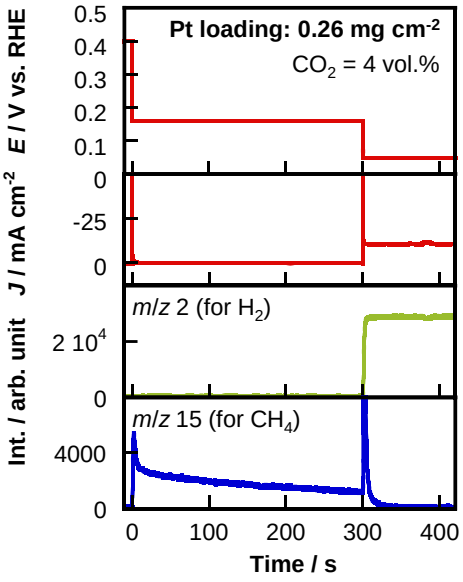


Fig. 1. Applied potential program and the responses of current density (*J*) and in-line MS signals of *m/z* 2 and 15 under 4 vol% CO_2 using an MEA containing Pt/C with the Pt loading of 0.26 mg cm^{-2}.

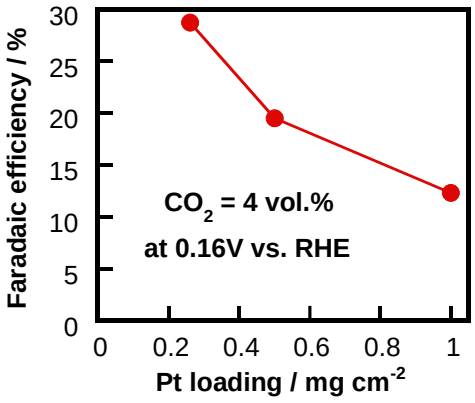


Fig. 2. Relationship between faradaic efficiency of CH_4 production and Pt loading in MEA.

(1) M. Umeda, S. Matsuda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1119 (2020).
(2) M. Umeda, S. Matsuda et al., *Electrochim. Acta* **340**, 135945 (2020).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP20H00282 の助成を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ニッケルフェライトの水熱合成と液相還元による銀触媒担時

○松永直樹，石田　武，中本偉行，酒井　剛（宮崎大）

Hydrothermal synthesis of nickel ferrite and loading of Ag particles by liquid phase reduction method

Naoki Matsunaga, Takeshi Ishida, Ikko Nakamoto and Go Sakai (Univ. Miyazaki)

１．目的

本研究グループでは、白金電極触媒の代替材料として銀(Ag)に注目している。これまで、ニッケルフェライト($NiFe_2O_4$)の合成方法として、共沈法により得られるアモルファスな前駆体を水熱処理することで比表面積 100 m^2/g 以上の結晶性 $NiFe_2O_4$ が低温合成できることを報告している[1]。一方、本研究グループでは、結晶子径 6 nm の銀微粒子の調製方法を確立しているが、親水性高分子やアミノ酸の共添加がなければ粗大化することがわかっている。担体上への銀微粒子担持と粗大化を抑制することを目的として、本研究では、水熱合成で調製した $NiFe_2O_4$ を担体とし、還元法や含浸法によるナノメーターサイズの Ag 微粒子を高分散担持する方法について検討した。

２．実験

種々の濃度の $NiCl_2$ と $FeCl_2$ の水溶液を Ni：Fe の体積比が 1：2 となるように混合した。Ni-Fe 混合溶液を 0.5 M の NaOH 水溶液に滴下し、急速加水分解を生じさせることで沈殿物を得た。24 時間静置後、吸引ろ過と洗浄を繰り返し 3 回行った。得られた沈殿物は、60 ℃で乾燥させて $NiFe_2O_4$ 前駆体とした。前駆体は、密封容器内に水とともに封入し、130 ℃で 24 時間加熱することで水熱処理を行った[1]。水熱処理した試料は、種々の濃度の $AgNO_3$ 水溶液に分散させて、水素化ホウ素ナトリウム(SBH)を含んだ 1% NaOH 水溶液を加えることで液相還元を行った。また、調製試料については XRD 測定により結晶構造を調べるとともに、Scherrer 式を用いて Ag の結晶子径を算出した。また、窒素吸脱着法により比表面積の算出を行った。

３．結果および考察

図 1 に調製試料の XRD パターンを比表面積と Ag の結晶子径とともに示す。50 mM の Ni-Fe 混合水溶液から調製した試料は、水熱処理後に $NiFe_2O_4$ を形成し、比表面積 153 m^2/g を示した(図 1a)。一方、Ag 担持試料では Ag に帰属されるピークが認められ、還元析出されていることがわかった。この時、Ag_2O などの不純物は確認されなかった(図 1b ~ g)。ただし、Ag の仕込み割合の増加に伴って比表面積が低下し、Ag の結晶子径が大きくなることがわかった。そこで、比表面積の減少を抑えつつ、Ag の結晶子径を小さくすることを目的として、10 wt% Ag 担持の調製条件を 4 回繰り返すことで 40 wt% Ag の還元析出を試みた。その結果、1 回の還元析出の場合(図 1e)とほぼ同等の比表面積と Ag の結晶子径を維持できることがわかった(図 1f)。一方、含浸法で Ag 担持を行ったところ、還元法より比表面積の低下を抑えられたが、Ag の結晶子径は 15.4 nm と大きくなった(図 1g)。以上の結果より、マイルドな条件での液相還元によってナノメーターサイズの Ag 微粒子が $NiFe_2O_4$ 担体上に担持できることがわかった。

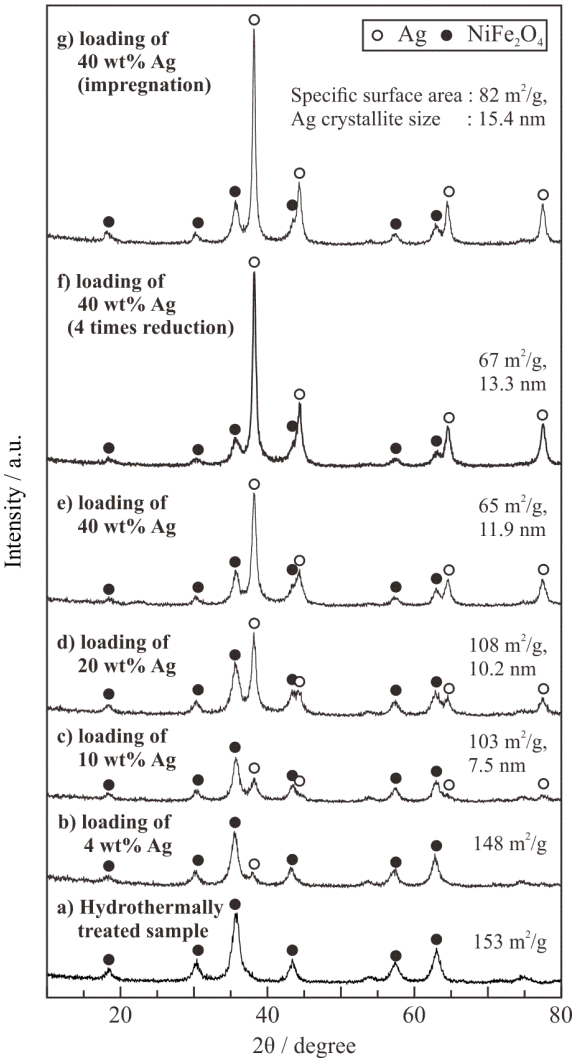


Fig. 1. XRD patterns of the products.

(1) N. Matsunaga, K. Kikuchi, K. Tokunaga, D. Kohno, G. Sakai, *Bull. Mater. Sci.*, **46**, article number 182 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-2(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:30 S9-2(講義棟0023)

セッション1(一般・学生講演)

座長:立川 雄也(九州大学)

主催：燃料電池研究会

9:00 ~ 9:15

[S9-2_1_01(学生講演)]

OH-伝導性イオン液体中における各種金属電極の酸素還元反応の評価

〇福岡 功祐[1]、柳下 崇[1]、棟方 裕一[1] (1. 都立大院都市環境)

9:15 ~ 9:30

[S9-2_1_02(一般講演)]

雰囲気制御型硬 X 線光電子分光を活用したプロトン伝導性酸化物の水和反応オペランド計測

〇藤崎 貴也[1]、廣井 慧[1]、髙木 康多[2]、八代 圭司[1,3] (1. 島根大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI）、3. 東北大学)

9:30 ~ 9:45

[S9-2_1_03(学生講演)]

マイクロX線吸収分光法を用いた$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$多孔体電極における有効反応場の二次元オペランド評価

〇狩野 元弥[1]、木村 勇太[2]、関澤 央輝[3]、雨澤 浩史[2] (1. 東北大学院工、2. 東北大学多元研、3. JASRI)

9:45 ~ 10:00

[S9-2_1_04(学生講演)]

Exploration of novel oxide-ion conductors containing rubidium

〇姚 博文[1]、李 嘉晨[1]、作田 祐一[1]、藤井 孝太郎[1]、八島 正知[1] (1. 東京科学大学)

10:00 ~ 10:15

[S9-2_1_05(一般講演)]

共電解運転時のガス組成が固体酸化物形電解セルの性能に与える影響

〇成瀬 晨司[1]、岡部 駿也[1]、小関 貴[1]、松井 敏明[1] (1. 京都大学)

10:15 ~ 10:30

[S9-2_1_06(一般講演)]

519℃で1036 mW/cm^{2}を実現する薄膜SOFC

〇上保 友人[1]、藤田 隆誠[1]、笹子 佳孝[1]、佐久間 憲之[1]、内山 博幸[1]、佐川 雅一[1]、横山 夏樹[1]、三瀬 信行[2]、杉本 有俊[2] (1. 株式会社日立製作所、2. 株式会社日立ハイテク)

©公益社団法人電気化学会

OH^-伝導性イオン液体中における各種金属電極の酸素還元反応の評価

○福岡功祐，柳下 崇，棟方裕一（都立大院都市環境）

Evaluation of Oxygen Reduction Reaction Activity of Various Metal Electrodes in OH^- conducting Ionic Liquids

Kosuke Fukuoka, Takashi Yanagishita, and Hirokazu Munakata (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

現行の固体高分子形燃料電池は、水を介在してイオンを伝導する電解質の特性によって、作動温度が 80 °C 程度に制限されており、燃料電池反応の進行の遅さ、一酸化炭素による触媒被毒の起こりやすさから、非常に多くの白金(Pt)を触媒として導入しなければならない。我々はこの課題を解決するため、100 °C 以上の中温無加湿条件での燃料電池の作動を目指し、イオン液体を用いた新たな電解質の探索を進めてきた。これまでに、Pt 電極および Pt 担持グラフェン電極を用いて 120 °C の水酸化物イオン伝導性イオン液体中で ORR が進行することを明らかにしてきた。[1] 本イオン液体は強酸性でないことから、高価な Pt 以外の金属材料を ORR 触媒に適用できる可能性がある。そこで本研究では、水酸化物イオン伝導性イオン液体中における銀、鉄、ニッケルなどの種々の金属材料の ORR 活性を評価し、Pt 代替触媒の探索を進めた。

２．実験

Tetrabutylphosphonium hydroxide (TBPOH) へ tributylmethylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P_{4441}TFSI)を等モル混合したもの(TBPOH/P_{4441}TFSI)を水酸化物イオン伝導性イオン液として用いた。各種金属のワイヤー電極またはディスク電極を作用極とし、参照極に可逆水素電極(RHE)、対極に白金メッシュを用いてサイクリックボルタンメトリーにより ORR 活性を評価した。比較のため、0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液の中でも同様の測定を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt 電極、Ag 電極、Fe 電極および Ni 電極の 120 °C TBPOH/P_{4441}TFSI 中におけるサイクリックボルタモグラム(CV)を示す。N_2 雰囲気で得られた CV と O_2 雰囲気下で得られた CV の比較から、Ag 電極と Fe 電極が ORR 活性を有することが明らかとなった。一方、Ni 電極は ORR 活性を示さず、水溶液系とは異なる挙動を示した。ORR の開始電位(E_{onset})に着目すると、Pt 電極が約 0.55 V *vs.* RHE であるのに対し、Ag 電極は約 0.3 V *vs.* RHE、 Fe 電極は約 0.25 V *vs.* RHE であり、Pt 電極と比べて ORR 過電圧が大きいことが分かった。当日はアルカリ水溶液中での測定結果も交えて各種金属材料の ORR 活性を報告する。

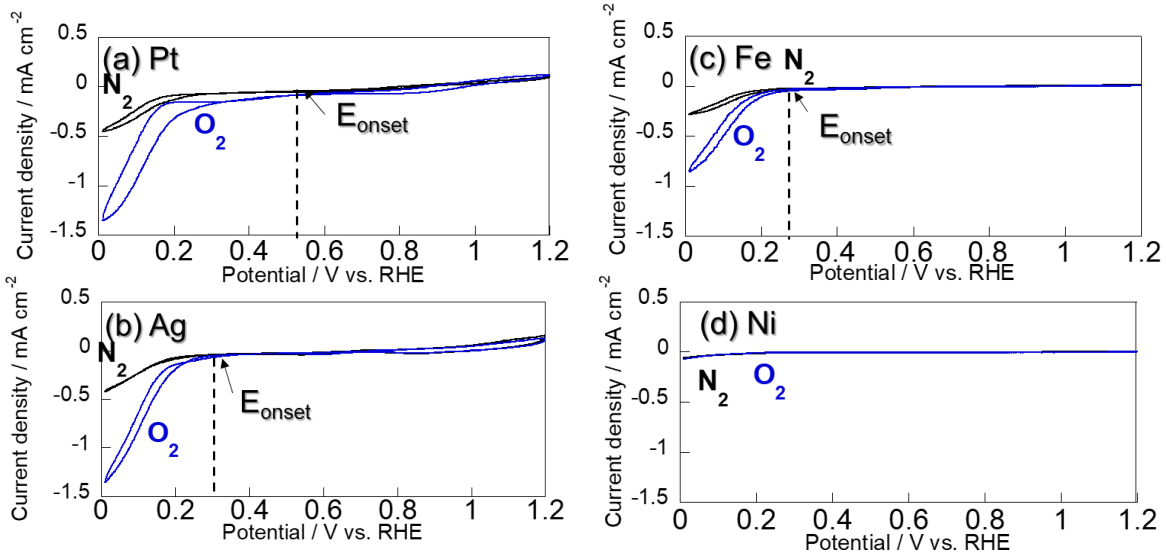


Fig. 1 CVs of (a) Pt (b) Ag (c) Fe, and (d) Ni wire electrodes in N_2- and O_2-saturated TBPOH/P_{4441}TFSI at 120 °C and 5 mV s^{-1}.

参考文献

(1) 福岡，柳下，棟方，第 64 回電池討論会，2H16(2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

雰囲気制御型硬 X 線光電子分光を活用した プロトン伝導性酸化物の水和反応オペランド計測

○藤﨑 貴也[1]、廣井 慧[1]、髙木 康多[2]、八代 圭司[1,3] (1. 島根大学、2. 高輝度光科学研究センター（JASRI）、3. 東北大学)

Hydration Reaction Operando Measurement of Proton Conducting Oxides Using Ambient Pressure Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy

Takaya Fujisaki[1], Satoshi Hiroi[1], Yasumasa Takagi[2], and Keiji Yashiro[1,3]
([1]Shimane Univ., [2]JASRI, [3]Tohoku Univ.)

１．目的

次世代の燃料電池の電解質として注目されるプロトン伝導性酸化物は、湿潤雰囲気中の 400℃から 600℃においてプロトンが優位に伝導する材料である。これまで様々な組成の材料が発見されてきているが、10 mol% Y 添加 $SrZrO_3$(以下 SZY91）はその中でも化学的安定性の高い材料であり、プロトン伝導性酸化物の基礎的物性を測定するには理想的な材料である[1]。プロトン伝導の起源は水和反応であり、水和前後の電子状態解析にはこれまで密度汎関数理論(DFT)による理論計算が主流であった。しかし、DFT はバンドギャップを過小評価しがちなうえ、現実とは異なる完全水和モデルが前提となる場合がある。本研究では、高温・湿潤環境下における SZY91 の水和前後の電子状態変化を実験的に評価するため、雰囲気制御型硬 X 線光電子分光法（AP-HAXPES）を用いてその場観察を試みた[2]。

２．実験

固相反応法で調製した SZY91 をペレット状に成形し、SPring-8 BL46X に設置された AP-HAXPES 中で試料を室温から最高 600℃まで段階的に加熱しながら測定を行った。雰囲気には 100 ppm O_2 を含む N_2 ガス（0.1 atm）を基本とし、水蒸気分圧 2.97 kPa（24℃飽和水蒸気）を付与することで水和条件を再現した。AP-HAXPES における入射 X 線エネルギーは 8 keV とし、O、Sr、Zr、Y の内殻光電子スペクトルおよび価電子帯スペクトルを取得した。

また、AP-HAXPES で観測が予想された水和によるピークについて SZY91 を模擬した結晶モデルを使い第一原理計算を行った。計算には Vienna Ab-initio Simulation Package を利用し、平面波基底を用いて電子状態の計算を実行した。交換相関項汎関数は GGA−PBE を使用した。エネルギーカットオフは 500 eV、収束条件はエネルギー変化量が 10^{-5} eV 以下とした。また、k 点メッシュは Monkhorst-Pack 法により 4×4×3 とした。

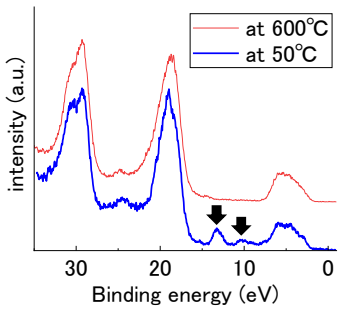


Fig. 1 O 2p HAXPES spectra of $SrZrY_{0.1}O_{3-\delta}$ using 8 keV X-rays.

３．結果および考察

図 1 に、AP-HAXPES による湿潤雰囲気中 50 ℃および 600 ℃の価電子帯スペクトルの比較を示す。600℃のスペクトルと比較して 50℃では O-2p 軌道領域に水和由来と思しきピークが確認された（図 1 の黒矢印）。これは DFT で水由来ピーク（図 2 の黒矢印）が予測される結合エネルギー領域と概ね一致しており、AP-HAXPES が 600℃と 50℃での試料中の水和量変化を捉えられている結果と示唆される。また、Zr や Y の内殻電子スペクトル（Zr 3d、Y 2p）でも、温度変化に伴うピークシフトの変化も見受けられた。本研究の結果は、実際の高温・加湿条件で起こりうる部分的水和や局所的な酸化還元プロセスなど計算だけでは十分に再現しきれない現象を実験的に捉えた点に意義がある。以上により AP-HAXPES は今後のプロトン伝導性酸化物の水和反応メカニズムを更に詳細に解明できる研究手法の一つになると期待される。

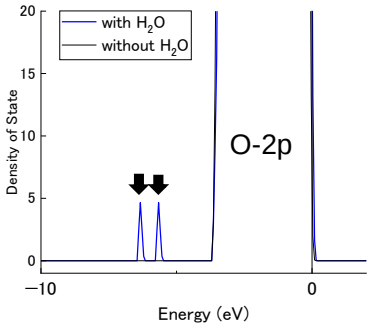


Fig. 2 Density of state of Y-doped $SrZrO_3$ fc O-2p and 1s calculated with or without H_2O

謝辞

本研究は JSPS 科研費 24K17503 の助成を受けたものです。また、高輝度光科学研究センター(JASRI)の安野聡 様、Seo Okkyun 様には本実験の推進へご協力頂きこの場をお借りして御礼申し上げます。

[1]T. Fujisaki, K. Hinata, F. Iguchi, N. Dimov, A.T. Staykov, H. Matsumoto, Materialia, **26** (2022).
[2]Y. Takagi, T. Uruga, M. Tada, Y. Iwasawa, T. Yokoyama, Acc. Chem. Res., **51**,719-727 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロ X 線吸収分光法を用いた $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ 多孔体電極における有効反応場の二次元オペランド評価

○狩野 元弥[1]，木村 勇太[2]，関澤 央輝[3]，雨澤 浩史[2]（東北大院工[1]，東北大多元研[2]，JASRI[3]）

2D Operando Evaluation of Electrochemically Active Reaction in $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ Porous Electrode by Micro X-ray Absorption Spectroscopy

Motoya Karino[1], Yuta Kimura[2], Oki Sekizawa[3] and Koji Amezawa[2]
(Grad. Sch. of Eng., Tohoku Univ.[1], IMRAM, Tohoku Univ.[2], JASRI[3])

1．目的

固体酸化物形燃料電池 (SOFC) や電解セル (SOEC) の高性能化に向け，空気極の分極抵抗低減が一つの課題とされている．このためには，電極材料の物性や多孔体電極の微細構造が，電極内において反応が進行する部位の広がり (有効反応場)，ひいては反応活性に及ぼす影響を理解し，それらを最適化することが求められる．我々はこれまで，サブミクロンオーダーに集光した X 線を用い，高温，制御雰囲気，分極下において高い位置分解能で X 線吸収分光 (XAS) 測定を行うことができる高温電気化学オペランド μ-XAS 測定技術を確立した．また，この技術を適用することで，実用多孔体電極における有効反応場の一次元オペランド評価に成功した[1]．さらに，多孔体電極における反応を模擬できるパターン緻密膜モデル電極を測定対象とすることで，SOFC 空気極における反応機構の解明および有効反応場の定量評価にも取り組んできた[2]．

しかし，実用の多孔体電極における有効反応場は三次元的に複雑に分布することが想定されるため，これまでの一次元評価やモデル電極を用いた評価では，その空間的な分布を十分に把握できているとは言えない．そこで本研究では，$Gd_{0.9}Ce_{0.1}O_{1.95-\delta}$ (10GDC) 焼結体上の $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC64) 多孔体電極をモデル SOFC/EC 空気極とし，その断面に対して μ-XAS 測定を行い，実用多孔体電極における有効反応場の二次元オペランド評価を試みた．

2．実験

本研究では，$Gd_{0.9}Ce_{0.1}O_{1.95-\delta}$ (10GDC) を電解質，$La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$ (LSC64) 多孔体電極をモデル空気極とした．10GDC (3×4×2 mm) の一面に LSC64 多孔体電極をスクリーンプリントし，900 ℃で 3 時間焼結することで作用極とした．さらに 10GDC のもう一方の面および側面に Pt 多孔体電極を焼結し，対極，参照極とした．作製された三極式電気化学セルを用いて，SPring-8，BL37XU でオペランド μ-XAS 測定を実施した．測定は，温度 600 ℃，雰囲気 10%O_2 で行った．0.25×0.42 μm に集光した Co *K* 吸収端近傍のエネルギー (7.719 keV) の高輝度 X 線を，セル断面の電極/電解質近傍 10×20 μm の領域に対して照射・走査し，分極/開回路状態における X 線吸収量の変化を観測することで，電極反応進行に伴う酸素ポテンシャル変化および有効反応場を二次元で評価した．

3．結果および考察

LSC64 多孔体電極/10GDC 電解質の断面 SEM 像を Fig. 1(a)に示す．黄線で囲まれた部位が，μ-XAS 測定を行った領域である．600 ℃，10%O_2 において，LSC64 多孔体電極を印加電圧-200 mV で直流分極させた．その際に観測された X 線吸収量の開回路時からの変化の二次元分布を Fig. 1(b)に示した．この図に示される通り，分極に伴い，電解質近傍の LSC64 において，X 線吸収量比が低下する，すなわち酸素ポテンシャルが低下する様子が観測された．酸素ポテンシャルは，電解質/電極界面から離れるにつれて徐々に増加し，界面から約 12 μm 以上離れた領域では開回路状態と同程度の状態となった．以上の通り，μ-XAS 測定を適用することで LSC64 多孔体電極の有効反応場を二次元でオペランド評価することに初めて成功し，今回用いた実験条件下では電極/電解質界面近傍の 12 μm 程度であることが明らかとなった．

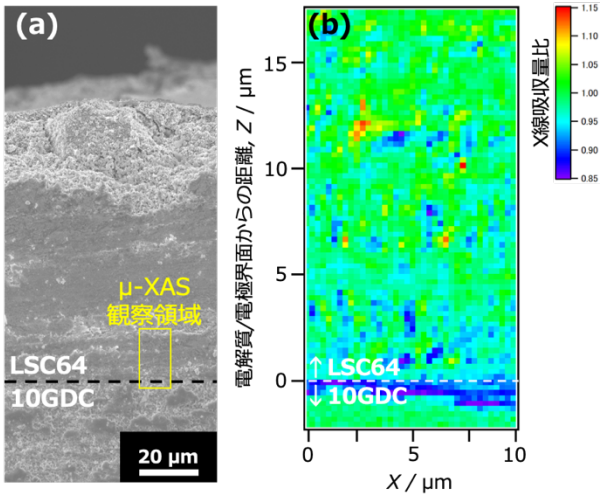


Fig. 1. (a) LSC64/10GDC セルの断面 SEM 像および μ-XAS 観察領域，(b) 600 ℃, 10%O_2, 印加電圧-200 mV 下の LSC64 多孔体電極における開回路時からの X 線吸収量変化の二次元分布

[1] Y. Fujimaki, *et al.*, *ECS Trans.*, **57**, 1925-1932 (2013).
[2] K. Nishidate, *et al.*, 燃料電池, Vol. 20, No. 4 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ルビジウムを含む新規酸化物イオン伝導体の探索

○姚 博文[1]，李 嘉晨[1]，作田 祐一[1]，藤井 孝太郎[1]，八島 正知[1]，南部 雄亮[2]，池田 陽一[2]
（東京科学大[1] 東北大[2]）

Exploration of novel oxide-ion conductors containing rubidium

Bowen Yao[1], Jiachen Li[1], Yuichi Sakuda[1], Kotaro Fujii[1], Masatomo Yashima[1], Yusuke Nambu[2], Yoichi Ikeda[2]
(Science Tokyo[1], Tohoku Univ.[2])

1. Introduction

Oxide-ion conductors are essential for clean energy applications, such as solid oxide fuel cells (SOFCs). Although many oxide-ion conducting materials have been developed, most research has focused on oxides containing lanthanum, zirconium, molybdenum found in fluorite, perovskite, melilite, and even emerging hexagonal perovskite structures. Recognizing the critical need for stable materials with higher conductivity, we have been investigating novel materials incorporating a unique element—rubidium (Rb)[1]. Since the Rb^+ ion is the second largest available cation, thus, Rb-containing oxides have larger crystallographic lattice volume and crystallographic lattice free volume compared with the conventional oxide-ion conductors, resulting in the lower activation energies for oxide-ion conductivity and higher conductivity at low temperatures[1]. In this work, we discovered a novel oxide-ion conductor $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$.

2. Methods

$Rb_2AB_2O_8$ and $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ were synthesized by a solid-state reaction method. The mixed powder of the raw materials was calcined in air at 400 °C for 6 hours and then sintered at 850 °C for 12 hours. The crystal structure of $Rb_2AB_2O_8$ was refined by Rietveld analysis using synchrotron diffraction data. The crystal structure of $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ was refined by Rietveld analysis using neutron diffraction data. The phase transition behavior of $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ has been investigated by the differential scanning calorimetry (DSC) and second-harmonic generation (SHG) measurements. The total electrical conductivity was measured by the direct current four-probe method. The oxygen transport number was calculated by the Nernst equation and Wagner's theory. In addition, the oxide-ion migration pathway was investigated by ab initio molecular dynamics (AIMD) simulation.

3. Results and discussion

The parent material $Rb_2AB_2O_8$ has been confirmed to have a palmierite-type structure of the trigonal phase. Based on DSC measurements, $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ exhibits a phase transition at 542 °C during cooling. The SHG measurements indicate that $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ belongs to a non-centrosymmetric space group at low temperature and to a centrosymmetric space group at high temperature. The electrical conductivity of $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ was 0.012 S cm^{-1} at 690 °C under dry air, which is 192 times higher than that of the parent material $Rb_2AB_2O_8$ (Fig 1.). The conductivity in wet air was nearly equal to that in dry air, which indicates that $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ has negligible proton conduction. Besides, $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ exhibits high stability under various atmospheres (e.g., N_2 + 5 % H_2, CO_2). Oxide-ion transport number $t_{O^{2-}}$ of $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ was evaluated using an oxygen-concentration cell. The obtained $t_{O^{2-}}$ is 0.91 at 653°C in (dry air)/(dry O_2), demonstrating that $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ is an excellent oxide-ion conductor. Moreover, AIMD simulations indicate that the introduction of additional oxygen vacancies in $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ significantly facilitates oxide ion migration compared with the $Rb_2AB_2O_8$. These properties demonstrate that the $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ not only exhibits high oxide-ion conductivity comparable to YSZ, but also possess high stability under various conditions, which suggests that $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$ could serve as potential new candidates for electrolytes in SOFCs.

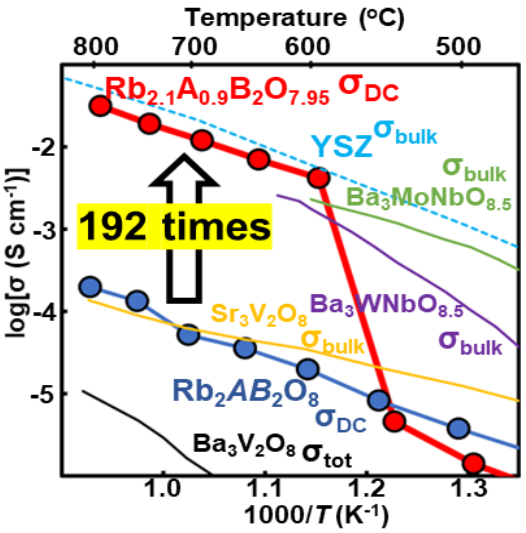


Fig 1. Arrhenius plots of the electrical conductivity of $Rb_2AB_2O_8$, $Rb_{2.1}A_{0.9}B_2O_{7.95}$, $Ba_3V_2O_8$[2], $Sr_3V_2O_8$[2], $Ba_3WNbO_{8.5}$[3], $Ba_3MoNbO_{8.5}$[3] and yttria-stabilized zirconia (YSZ)[4] in dry air.

References

1. Yasui, Y.; Jojima, K.; Fujii, K.; Mori, K.; Yashima, M. Chem. Mater. 2025, 37 (3), 1231–1243.
2. Fop, S.; Dawson, J. A.; Tawse, D. N.; Skellern, M. G.; Skakle, J. M. S.; Mclaughlin, A. C. Chem. Mater. 2022, 34 (18), 8190–8197.
3. Yasui, Y.; Tsujiguchi, T.; Sakuda, Y.; Hester, J. R.; Yashima, M. J. Phys. Chem. C 2022, 126 (5), 2383–2393.
4. Kwon, O. H.; Choi, G. M. Electrical Conductivity of Thick Film YSZ. Solid State Ionics 2006, 177, 3057–3062.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

共電解運転時のガス組成が固体酸化物形電解セルの性能に与える影響

○成瀬晨司，岡部駿也，小関貴，松井敏明 （京大院工）

Effect of gas composition on the performance of solid oxide electrolysis cells during co-electrolysis operation

Shinji Naruse, Shunya Okabe, Takashi Ozeki, and Toshiaki Matsui (Kyoto Univ.)

1. 目的

固体酸化物形電解セル(SOEC)を利用した水蒸気と二酸化炭素の共電解により，一酸化炭素と水素から成る合成ガスを効率的に製造できる．工業用電解セルの電極面積は大きく，セル面内でガス組成が変化するため部位によって劣化要因が異なることが予想される．特に電解セルのカソード出口付近においては，炭素の析出が問題視されている[1]．本研究では，10 cm×10 cm の大型セルを模擬してガス流路方向に 5 分割し，直列に並んだ 5 つのボタンセル(Cell_1–Cell_5)を用いて位置依存による電気化学特性と劣化挙動を評価した．この時，出口ガス組成をメタン生成に適した組成比(H_2:CO＝3:1)に設定したガスを，5 つのボタンセルに供給した．

2. 実験

カソードに Ni–YSZ，電解質に Y_2O_3–ZrO_3 (YSZ)，中間層に $Ce_xGd_{1-x}O_{2-x/2}$ (GDC)，アノードに $La_xSr_{1-x}CoO_3$ (LSC)を用いた市販のカソード支持型セルを使用した．作動温度を 700 ºC とし，カソードに a% H_2O–b% H_2–c% CO_2–(100 – a – b – c)% CO (**Table**)を 50 mL min^{-1}，アノードに O_2 を 50 mL min^{-1} で供給した．ガス利用率を 90%として，0.658 A cm^{-2} で定電流通電試験を 20 h 実施した．セル性能は電流–電圧(I–V)測定と開回路条件での交流インピーダンス測定により評価した．

Table Composition ratio of feed gas and steam to carbon ratio (S/C)

Cell	Composition ratio of feed gas (/ %)				S/C
	H_2	H_2O	CO_2	CO	
1	10	65	25	0	2.6
2	22	53	21	4	2.1
3	33	42	16	9	1.7
4	45	30	11	14	1.2
5	56	18	7	19	0.69

3. 結果および考察

共電解運転前の各セルの I–V 特性を比較すると，供給ガスの S/C 比が小さくなるほどセル性能は低下した．開回路条件でのインピーダンス測定結果をもとに，電極反応過程の寄与の度合いを確認するために **Fig. 1(a)**の等価回路を仮定し，緩和時間分布(DRT)解析を行い，分極抵抗を 4 つの抵抗成分 R_1～R_4 に分離した．**Fig. 1(b)**に，共電解運転中の Cell_1 の DRT スペクトルを示す．R_1 はカソードの三相界面で起こる電極反応，R_2 はカソード中の電荷移動，R_3 はカソードとアノード，両極の酸化物イオンの輸送プロセス，R_4 はガス拡散にそれぞれ由来する抵抗成分である[2]．全抵抗成分のうち，R_4 (0.1 –1 Hz 付近) が他の 3 つと比較して大きな値を示した．Cell_1 の燃料極供給ガス中には，H_2 や CO と比較してガス拡散が遅い H_2O と CO_2 が多く含まれることが原因であると考えられる．また，共電解運転の進行とともに R_2 (100 Hz 付近)と R_3 (10 Hz 付近)が経時的に増大した．カソード中の Ni の凝集や電解質近傍からカソードバルク方向への Ni の後退，不純物相の形成などが考えられる[1]．同様の傾向は Cell_2 と Cell_3，Cell_4 にも確認されたが，セルの劣化率に対する供給ガス条件の影響は小さかった．一方で，Cell_5 ではカソード/電解質界面付近で炭素が析出しており，顕著なセル性能の低下が見られた．

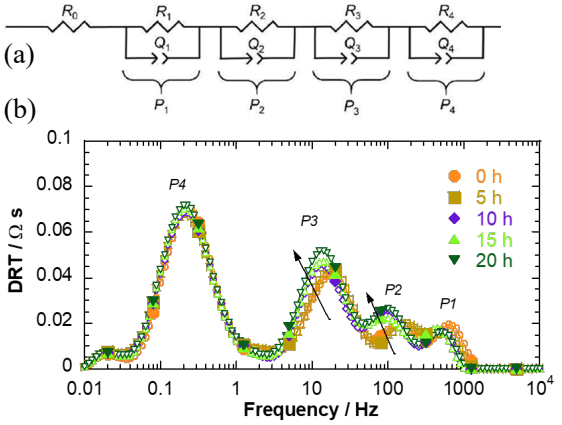


Fig. 1 (a) Equivalent circuit and (b) DRT spectra under the open circuit condition for Cell_1 during co-electrolysis operation.

(1) Y. Tao, *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **161** (2014) F337.
(2) S. E. Woif, *et al.*, *Energies*, **15** (2022) 5449.

謝辞 本研究は，トヨタ・モビリティ基金「水素社会構築に向けた革新研究助成」の支援を受けて実施した．関係各位に感謝いたします．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

519℃で 1036 mW/cm^2 を実現する薄膜 SOFC

○上保友人[1]，藤田隆誠[1]，笹子佳孝[1]，佐久間憲之[1]，内山博幸[1]，佐川雅一[1]，横山夏樹[1]，
杉本有俊[2]，三瀬信行[2]（日立[1]，日立ハイテク[2]）

Thin Film SOFC that realizes 1036 mW/cm^2 at 519℃
Yuto Uwabo,[1] Ryusei Fujita,[1] Yoshitaka Sasago,[1] Noriyuki Sakuma,[1] Hiroyuki Uchiyama,[1] Masakazu Sagawa,[1]
Natsuki Yokoyama,[1] Aritoshi Sugimoto,[2] and Nobuyuki Mise[2] (Hitachi, Ltd.,[1] Hitachi High-Tech Corporation.[2])

１．目的

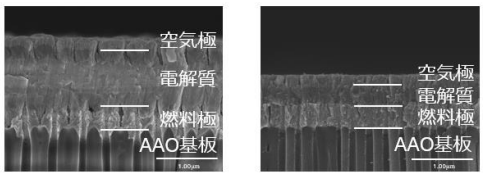
600℃以下の低温帯で動作する薄膜固体酸化物形燃料電池(Thin Film Solid Oxide Fuel Cell : TF-SOFC)が注目を集めている[1]。TF-SOFC において、固体電解質の緻密性を維持しながらナノスケールまで薄膜化し高性能化するためには、電解質の下層は平坦であることが望ましい。しかし、基板として従来より検討されている多孔質焼結体や陽極酸化アルミナ[2](Anodic Aluminium Oxide：AAO)は表面に数百 nm の凹凸が存在するため、焼結や物理蒸着法(Physical Vapor Deposition：PVD)による電解質の薄膜化には限界があった。そこで本研究では、多孔質基板表面とその上層に形成した燃料極をイオンミリング加工によって平坦化することで薄膜化限界を改善し、500℃の低温帯での高出力密度化を検討した。

２．実験

TF-SOFC セルは以下のように作製した。イオンミリング加工により AAO（10 × 10 × 0.1 mm)の表面を平坦化した。加工時間は 60 min で、加工条件は、ガス種をアルゴン、RF パワーを 125 W とし、表面凹凸を研磨するために垂直を 0 度としてイオンの入射角を 75 度とした。平坦化した AAO 上に燃料極として白金(Pt)と GDC($(CeO_2)_{0.9}(Gd_2O_3)_{0.1}$)のサーメット層を成膜した。成膜した燃料極についても平坦化のために、AAO と同条件で 5 min のイオンミリング加工を行なった。平坦化加工を施した燃料極の上に、界面層 として GDC、電解質層として YSZ($(ZrO_2)_{0.92}(Y_2O_3)_{0.08}$)層、空気極側の界面層として GDC 層、空気極として Pt と GDC のサーメット層を順に成膜してセルを完成させた。電気炉でセルを昇温し、100%水素(1%加湿)と純空気 をそれぞれ 200 sccm ずつ導入して発電特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1 にイオンミリング加工前後の TF-SOFC の SEM 観察の結果を示す。AAO と燃料極に存在した凹凸が除去され、平坦性の改善が確認できる。AFM で測定した AAO の平坦度は加工前が 30.5 nm に対し加工後は 11.0 nm であった。またこのときの電解質抵抗は、イオンミリング加工前(YSZ 膜厚 800 nm)が 0.80 Ωcm2 であるのに対し、加工後(YSZ 膜厚 200 nm)が 0.33 Ωcm2 と、薄膜化による低減が確認できた。Fig. 2 は平坦化した TF-SOFC セルの発電特性である。OCV は 519℃において 1.13 V であり、理論起電力 1.19 V に対して 5%の低下に抑えられていることから、ガスリークと電子リークが充分に抑制できていると考えられる。このときの内部抵抗の内訳は分極抵抗が 0.20 Ωcm2 に対して電解質抵抗が 0.09 Ωcm2 だった。以上の結果より、TF-SOFC セルの電解質下層に平坦化加工を施すことで電解質を薄膜化し、519℃で 1036 mW/cm2 の出力密度を実現した。



(a)イオンミリング加工前　(b)イオンミリング加工後
Fig. 1 イオンミリング加工前後におけるTF-SOFC断面構造の変化

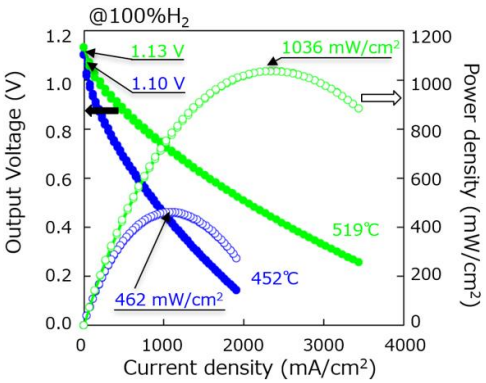


Fig. 2 YSZを200 nmに薄膜化したTF-SOFCのIV, IP曲線

(1) J. Zhang, et. al., Adv. Funct. Mater., pp 2111205, 2022.
(2) Y. H. Lee, et. al., Nano Lett., pp 2943-2949, 2020.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-2(講義棟0023) | 燃料電池の展開—材料からシステムまで（SOFC(SOEC含む)、MCFC、その他）

2025年3月18日(火) 10:30 ~ 12:00 S9-2(講義棟0023)

セッション2(一般・学生講演)

座長:松井 敏明(京都大学)

主催：燃料電池研究会

10:30 ~ 10:45

[S9-2_1_07(学生講演)]

固体酸化物形可逆セルのペロブスカイト型酸化物を用いた燃料極材料に関する研究

〇末永 真也[1]、長友 耀平[2]、安武 昌浩[1,2,3]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学　工学部　機械工学科、2. 九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門、4. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、5. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター)

10:45 ~ 11:00

[S9-2_1_08(学生講演)]

SOEC燃料極の低水蒸気濃度雰囲気下での電極特性

〇垣本 和佑[1]、奈良 和真[2]、長友 耀平[2]、松田 潤子[3,4]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学　工学部　機械工学科、2. 九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター、5. 九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門)

11:00 ~ 11:15

[S9-2_1_09(学生講演)]

Ni-GDC燃料極を用いた固体酸化物形水蒸気電解セルのシリカ被毒に関する研究

〇山本 義久[1]、松原 響子[2]、長友 耀平[2]、安武 昌浩[1,2,3]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学　工学部　機械工学科、2. 九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門、4. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、5. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター)

11:15 ~ 11:30

[S9-2_1_10(一般講演)]

Niナノ粒子−サマリアドープセリア水素極の可逆SOFC耐久性と微細構造の解析

〇西野 華子[1]、Bohlooli Fatemeh[1]、Rajakumaran Ramachandran[1]、山田 祐貴[2]、高橋 洋祐[2]、内田 裕之[1] (1. 山梨大学　クリーンエネルギー研究センター、2. ノリタケカンパニーリミテド)

11:30 ~ 11:45

[S9-2_1_11(一般講演)]

GDC中間層の微構造が空気極性能に及ぼす影響

〇白倉 優紀[1]、鳥海 創[1]、山口 十志明[1]、バガリナオ カテリン[1]、岸本 治夫[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

11:45 ~ 12:00

[S9-2_1_12(学生講演)]

LSCF/GDC酸素極内の粒子の接合状態が固体酸化物電解特性に及ぼす影響

〇曾根 友里加[1,2]、山口 十志明[2]、岸本 治夫[2]、佐藤 和好[1] (1. 群馬大学、2. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

固体酸化物形可逆セルのペロブスカイト型酸化物を用いた燃料極材料に関する研究

○末永 真也[1]，長友 耀平[2]，安武 昌浩[1-3]，立川 雄也[1-5]，松田 潤子[4,5]，佐々木 一成[1-5] (九州大学　工学部機械工学科[1]，大学院工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，大学院工学研究院　機械工学部門[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，水素エネルギー国際研究センター[5])

A Study on Fuel Electrode Materials Using Perovskite-Type Oxides for Reversible Solid Oxide Cells

Masaya Suenaga[1], Yohei Nagatomo[2], Masahiro Yasutake[1-3], Yuya Tachikawa[1-5], Junko Matsuda[4,5], Kazunari Sasaki[1-5] (Kyushu Univ., Faculty of Engneering[1], Department of Hydrogen Energy Systems[2], Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering[3], NEXT-FC[4], International Research Center for Hydrogen Energy[5])

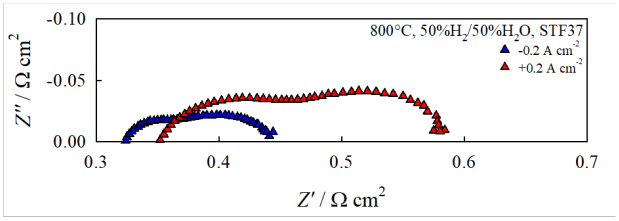
１．目的

固体酸化物形可逆セル（r-SOC）は，燃料電池（SOFC）作動と水蒸気電解（SOEC）作動を可逆的に切り替えられるエネルギーデバイスである．しかし，従来の SOFC で使用されている Ni-YSZ や Ni-GDC などの燃料極は，r-SOC 作動条件下において性能や耐久性の面で課題がある [1]．そこで，蛍石型結晶構造の YSZ，GDC の代替材料として，ペロブスカイト型結晶構造の $SrTiO_3$ に注目した．特に，$SrTiO_3$ の B サイトに Fe がドープされた $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$（STF）は混合伝導性を有しているため，電極反応場や導電パスとして機能することが期待されている [2]．本研究では，STF 系の材料を用いた燃料極を作製し，r-SOC 作動条件下における初期性能評価や微細構造観察を実施することで， r-SOC 燃料極としての可能性や課題を明らかにすることを目的とする．

２．実験

実験では，本研究で使用する $SrTi_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-\delta}$（STF37）や $Sr_{0.95}Ti_{0.3}Fe_{0.63}Ni_{0.07}O_{3-\delta}$（STFN）などの粉末を固相法によって調製した．その後，空気極を GDC/LSCF（Gd ドープ CeO_2/La-Sr-Co-Fe 酸化物），電解質を YSZ（Y ドープ ZrO_2）に統一し，燃料極を①GDC/STF37，②GDC/STFN，③GDC/Ni-STF（NiO と STF37 のサーメット），④Ni-GDC のみとした 4 種類の電解質支持型セルを作製した．I-V 特性と電気化学インピーダンスは，燃料極に 50%加湿水素を 100 ml min^{-1}, 空気極に Air を 150 ml min^{-1} で供給し，作動温度 700~900℃として，-0.5~+0.5 A cm^{-2} の範囲で測定した．

(a) STF37燃料極



(b) STFN燃料極

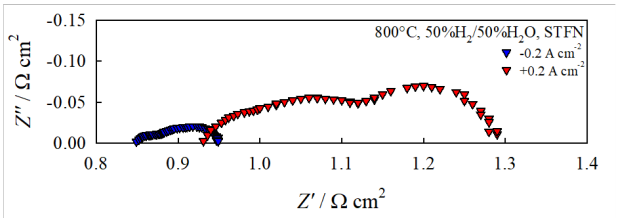


Fig. 1. Electrochemical impedance spectra: (a) STF37, and (b) STFN electorode , measured at 800°C.

３．結果および考察

Fig. 1 に STF37 燃料極，STFN 燃料極の作動温度 800℃における SOFC，SOEC 作動のインピーダンスの測定結果を示す．両燃料極に共通して，SOFC 作動時と比較した SOEC 作動時のオーミック抵抗，分極抵抗が低かった．STF は，高温，還元雰囲気下において，酸素分圧が低下するほど導電率が向上するため，オーミック抵抗が低く抑えられたと考えられる [3]．また，分極抵抗に関する結果から，STF 系の材料が SOEC 電極反応に対して活性を有する可能性が示唆された．発表では，各種 STF 系材料を用いた燃料極の測定結果や，初期性能試験後の微細構造観察の結果についても報告する．

謝辞

本研究発表の一部は JST の先端国際共同研究推進事業（ASPIRE）事業（グラント番号 JPMJAP2307）の支援を受けて行われました．関係各位に感謝します．

(1) A. Sciazko, T. Shimura, Y. Komatsu, and N. Shikazono, *J. Therm. Sci. Technol.*, **16**, 1 (2021).
(2) A. Rothschild, W. Menesklou, H. L. Tuller, and E. I. Tiffée, *Chem. Mater.*, **18**, 3651 (2006).
(3) S. Steinsvik et al., *J. Phys. Chem. Solids*, **58** (6), 969 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SOEC 燃料極の低水蒸気濃度雰囲気下での電極特性

○垣本和佑[1]，奈良和真[2]，長友耀平[2]，松田潤子[3,4]，立川雄也[1-5]，佐々木一成[1-5]
（九州大学，工学部機械工学科[1]，大学院工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，次世代燃料電池産学連携研究センター[4]，大学院工学研究院機械工学部門[5]）

Electrochemical characteristics of SOEC fuel electrodes under low steam concentration conditions.
Wasuke Kakimoto,[1] Kazuma Nara,[2] Yohei Nagatomo,[2] Junko Matsuda,[3,4] Yuya Tachikawa,[1-5] and Kazunari Sasaki.[1-5]
(Kyushu Univ., Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,[1] Department of Hydrogen Energy Systems, Graduate School of Engineering,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC),[4] Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering[5])

１．目的

固体酸化物形水蒸気電解セル（SOEC）は，800℃程度の高温条件で水蒸気電解を行うことで高効率な水素の製造が可能である．ただし，高温下での作動に起因して，高水蒸気濃度のガスを燃料極に供給するとニッケルの酸化還元・凝集・昇華などが生じて劣化することが知られている[1]．そのため，余分な水蒸気を加えずに，低水蒸気濃度で運転することで，耐久性に関する課題を軽減できると考えられる．ただ，スタックにおいては，低水蒸気濃度の運転で水蒸気濃度に分布が生じた際に，局所的に水蒸気の欠乏が発生する可能性があるため，その際に起こる現象についても調査する必要がある．本研究では，低水蒸気濃度雰囲気下での固体酸化物形水蒸気電解セルの耐久性とその特性を明らかにし，高い水蒸気利用率での運転条件下でも高耐久かつ高性能を発揮しうる作動条件範囲の指針を得ることを目的とする．

２．実験

本研究では, 燃料極に Ni-YSZ サーメットおよび Ni-GDC サーメット, 電解質支持体に YSZ, 空気極に LSCF を用いて固体酸化物形セルを作製した．標準的な試験では，水素と水蒸気の比率を変化させたガス（加湿度 0%～50%）を合計 100 ml min^{-1} で燃料極に，Dry Air 150 ml min^{-1} を空気極にそれぞれ供給して行った．一部の試験では，0%加湿窒素 200 ml min^{-1} を両極に供給して行った．作動温度は 800℃で，100 時間の連続電流印加試験を行い燃料極電位の推移を測定，試験前後には電気化学測定システム（Solartron）を用いて I-V 特性及び電気化学インピーダンスの測定を実施した．また，微細構造観察には SEM-EDS，STEM-EDS を用い，ニッケルの凝集・昇華や析出箇所の傾向を分析した．それぞれの実験で供給したガスの組成を Table 1 に示す．

３．結果および考察

初期性能試験では, 標準的な運転条件と低水蒸気濃度条件での I-V 特性とインピーダンスを比較した結果，水蒸気濃度が低下するほど非オーミック抵抗が増大し，セル性能が低下した．5%加湿 100 時間試験では，5%加湿と 50%加湿において燃料極電位の変化率を比較し，低水蒸気濃度においてセルの劣化が抑制できることが示唆された．無加湿試験では，水蒸気が欠乏した状態（以下では水蒸気枯れと呼ぶ）のセルを再現し，セルやセル性能へ 100 時間程度の水蒸気枯れが与える影響は小さいことが分かった．また，EDS 分析の結果からは，低水蒸気濃度雰囲気下での運転によって電極表面でニッケルが減少した一方，電解質付近でニッケルの増加が見られ，より低加湿の試験でニッケルの増加が顕著になることから，水蒸気枯れが起きた場合に起こる現象である可能性が示唆された．当日は，上記の詳細な分析の結果に加えて，システムプロセスも含めたエネルギー収支の検討も含めて報告する．

Table 1 各種試験の供給ガス組成

試験名	燃料極供給ガス	空気極供給ガス
初期性能試験	5%, 10%, 20%, 50%加湿水素	Dry air
5%加湿100時間試験	5%加湿水素	Dry air
水素100%条件下での無加湿試験	0%加湿水素	Dry air
窒素100%条件下での無加湿試験	0%加湿窒素	0%加湿窒素

参考文献

(1) P. Moçoteguy, and A. Brisse, *Int. J. Hydrogen Energy*, **38** (36), 15887 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni-GDC 燃料極を用いた固体酸化物形水蒸気電解セルのシリカ被毒に関する研究

○山本義久[1]，松原響子[2]，長友耀平[2]，安武昌浩[1-3]，立川雄也[1-5]，松田潤子[4,5]，佐々木一成[1-5]（九州大学　工学部　機械工学科[1]，九州大学　大学院工学府　水素エネルギーシステム専攻[2]，九州大学　大学院工学研究院　機械工学部門[3]，九州大学　水素エネルギー国際研究センター[4]，九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター[5]）

Silica Poisoning of Solid Oxide Electrolysis Cells with Ni-GDC Fuel Electrode
Yoshihisa Yamamoto,[1] Kyoko Matsubara,[2] Yohei Nagatomo[2], Masahiro Yasutake[1-3], Yuya Tachikawa[1-5], Junko[4,5] Matsuda, and Kazunari Sasaki[1-5] (Kyushu Univ., School of Engineering[1]; Department of Hydrogen Energy Systems[2]; Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering[3]; International Research Center for Hydrogen Energy[4]; and Next Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC)[5])

１．目的

水蒸気電解は最も高効率な水素製造技術であり，中でも固体酸化物形可逆セル（r-SOC）は発電（SOFC）と水蒸気電解（SOEC）を可逆的に切り替えることが可能であることから，再生可能エネルギーの調整力として期待されている．しかし r-SOC は SOEC 作動時の耐久性に課題があり，その原因の一つとして，システム構成材料に含まれるシリカ（SiO_2）が $Si(OH)_4$ として昇華し，それが電極表面に再析出することで性能が低下する可能性が明らかになってきた．本研究では r-SOC の特に SOEC 作動時のシリカ被毒について，作動条件を系統的に変えながら評価を行い，シリカ被毒のメカニズム解明を目的とする．

２．実験

本研究では，Ni-GDC cermet 燃料極を用いた電解質支持型セル（Ni-GDC/YSZ/GDC/LSCF）を用いた．作動温度 800℃，供給燃料 50%H_2O-50%H_2，電流密度-0.2 A/cm^2 を標準的な作動条件とし，この条件から各パラメータを系統的に変化させることでシリカ被毒の作動条件依存性を評価した．またシリカ析出の経時変化を評価するため，作動時間を変化させて行った．微細構造観察には SEM-EDS, STEM-EDS を用い，シリカの析出箇所，傾向を分析した．

３．結果および考察

標準的な作動条件下における 100 時間後の燃料極について，Fig. 1 に燃料極の Si 分布を，Fig. 2 に燃料極表面側の元素分布を示す．Ni-GDC 燃料極において，シリカは燃料極表面から析出し，さらに GDC と反応して複合酸化物を形成していることが確認された．本研究の結果から，シリカは経時的に電極に蓄積され，高温作動，低水蒸気濃度，高電流密度での電解によって加速される可能性があることが分かった．シリカ析出の作動条件依存性を明確化するため，今後はより多くの作動条件で検証が求められる．なお，一般的に用いられている Ni-YSZ 燃料極では，シリカは電解質側から，SiO_2 として析出することが報告されている [1]．Ni-GDC 燃料極におけるシリカ被毒は，電極反応（水蒸気電解）に伴う SiO_2 と $Si(OH)_4$ の間の平衡移動だけでなく，GDC と $Si(OH)_4$ の化学反応によって引き起こされている可能性が明らかになった．

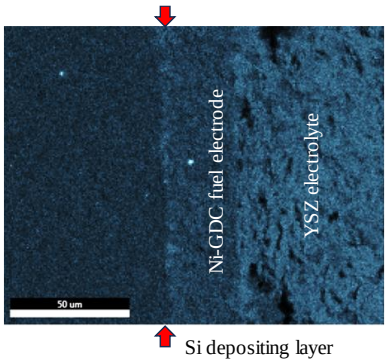


Fig. 1 SOEC 標準条件（800℃, 50%H_2O-50%H_2, -0.2 A/cm^2）100 時間後の, Ni-GDC 燃料極の Si 分布
（明るさとコントラストを調整済）

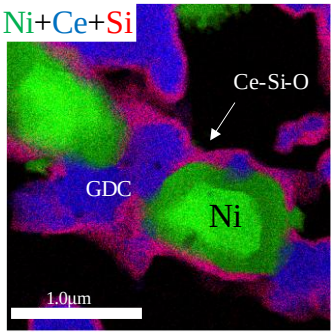


Fig. 2 SOEC 標準条件（800℃, 50%H_2O-50%H_2, -0.2 A/cm^2）100 時間後の, Ni-GDC 燃料極表面側の元素分布

謝辞

本研究の一部は，JST ASPIRE（Adopting Sustainable Partnerships for Innovative Research Ecosystem）（Grant Number JPMJAP2307）の支援を受けて行われました．関係各位に感謝します．

参考文献

(1) A. Hauch, S. H. Jensen, J. B. Bilde-Sorensen, and M. Mogensen, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A619 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni ナノ粒子ーサマリアドープセリア水素極の可逆 SOFC 耐久性と微細構造の解析

○西野華子 [1]，Fatemeh Bohlooli[1]，Ramachandran Rajakumaran[1]，山田祐貴 [2]，高橋洋祐 [2]，内田裕之 [1]
（山梨大学クリーンエネルギー研究センター[1]，ノリタケ株式会社 [2]）

Durability and Microstructure of Ni Nanoparticle – Samaria doped Ceria Hydrogen Electrodes via Reversible SOFC

Hanako Nishino[1], Fatemeh Bohlooli[1], Ramachandran Rajakumaran[1], Yuuki Yamada[2], Yosuke Takahashi[2], and Hiroyuki Uchida[1]
（Clean Energy Research Center, University of Yamanashi[1], NORITAKE CO., LIMITED[2] ）

１．目的

可逆作動 SOFC は一つのセルで高効率な発電（SOFC）と余剰電力を利用した水蒸気電解（SOEC）が可能であり、再生可能電力の平準化や高効率な電解能力を活かした Power to Gas への需要も期待されている。我々は Ni-Co 高分散サマリアドープセリア（$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$：SDC）触媒層と Ni-YSZ 集電層からなる二重層水素極を開発し、可逆交互運転により耐久性が著しく向上することを見出した [1, 2]。最近、粒径の揃った Ni ナノ粒子と SDC の混合ペーストを塗布･焼結する実用的製法による Ni-SDC 水素極が優れた可逆 SOFC 特性を示し、高い耐久性を示すことも分かった [3]。今回は種々の運転モードでのこの水素極の耐久性と微細構造の変化について検討した。

２．実験

固相法で調製して粉砕・分級した SDC 粉末、Ni ナノ粒子（ノリタケ製）と増孔材を混合したペーストを調製した。これを YSZ または ScSZ 電解質ディスクに塗布、焼結した後、セル中で還元して Ni-SDC 水素極を調製した。$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$ (LSCF)-SDC 酸素極と空気参照極（ARE）は既報 [1]と同様にして調製した。水素極に加湿水素（$p[H_2O] = 0.4$ atm）、酸素極に純酸素を供給し、作動温度 800°C、電流遮断法によりオーム損を除去した分極特性を測定した。また電流密度 $|j| = 0.5$ A cm^{-2} の条件で SOFC モード、SOEC モードのみでの連続運転または可逆交互運転試験を行った。試験前後の水素極触媒層の微細構造は、集束イオンビーム（FIB）装置でサンプリングし、走査イオン顕微鏡（SIM）もしくは走査電子顕微鏡（SEM）で観察した。

３．結果および考察

種々の運転モードで$|j|$=0.5 A/cm^2 での作動時間に対する各電極の電位（オーム損除去）とオーム抵抗 R_{ohm} の変化を Fig. 1 に示す。いずれのモードでも酸素極は既報 [2]と同等の安定性を示した。SOEC/SOFC 可逆交互運転（運転時間比率 1:1, 24 時間/サイクル）では水素極電位は緩やかな性能低下を生じたが、SOEC 連続運転モードでもほぼ同等の安定性を示した(Fig.1(a))。また、SOFC モードでの水素極電位変化はいずれの運転モードでも同等であった。水素極側の R_{ohm} はいずれのモードにおいても、初期から 13%以下の増加に留まっていた(Fig.1(b))。

可逆交互運転試験後の水素極の微細構造観察より、わずかな Ni 凝集も観察されたが、気孔率は初期とほぼ変わらないことが分かった。

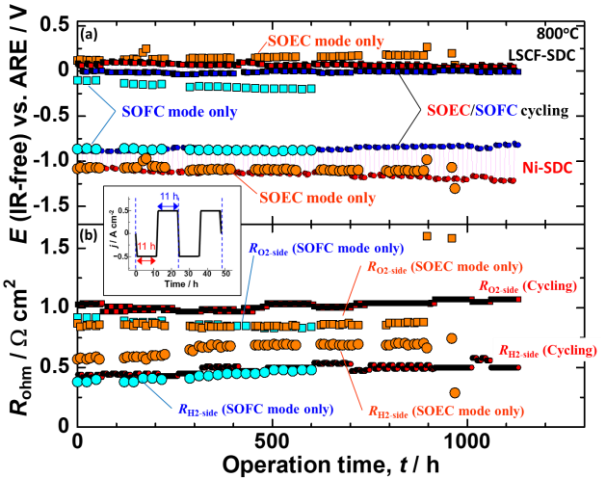


Fig. 1. Time course of (a) IR-free potential E and (b) ohmic resistance R_{ohm} of LSCF-SDC O_2 electrode (pure O_2) and Ni-SDC H_2 electrode ($p[H_2O] = 0.4$ atm, H_2 balance) at 800°C and $|j| = 0.5$ A cm^{-2}.
Operation mode; Red and blue symbols: reversible cycling, Orange symbols: SOEC single mode, Cyan symbols: SOFC single mode.

謝辞

本研究は、NEDO“高効率・高耐久・可逆作動 SOFC の研究開発”プロジェクトにより行われた。関係者各位に感謝する。

参考文献

1. P. Puengjinda, H. Nishino, K. Kakinuma, M. E. Brito, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, F889 (2017).
2. H. Uchida, H. Nishino, P. Puengjinda, K. Kakinuma, *J. Eletrochem. Soc.*, **167**, 134516 (2020): open access.
3. 西野華子, Fatemeh Bohlooli, Ramachandran Rajakumaran, 山田祐貴, 高橋洋祐, 内田裕之, 電気化学会第 91 回大会講演要旨集, S9-2_3_01 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

GDC 中間層の微構造が空気極性能に及ぼす影響

○白倉優紀[1]，鳥海創[1]，山口十志明[1]，バガリナオ・カテリン[1]，岸本治夫[1]（産総研[1]）

Effect of the GDC Intermediate Layer Microstructure on the Air Electrode Performance
Yuki Shirakura,[1] Hajime Toriumi,[1] Toshiaki Yamaguchi,[1] Katherine Develos-Bagarinao,[1] and Haruo Kishimoto[1]
(AIST[1])

１．目的

SOFC や SOEC などの電気化学セルは燃料極/電解質/中間層/空気極で構成される。このうち GDC 中間層には（1）YSZ 電解質と空気極との反応を防ぎ、（2）SOFC や SOEC の動作温度において O^{2-}を電解質から空気極へ輸送する役割がある。一般に GDC 中間層は YSZ 電解質上に 1200 ºC 以上の高温焼結により作製されるが、この過程で GDC と YSZ の界面に高抵抗な反応相が形成される。この反応相の生成を防ぐためには緻密質な GDC をより低温で作製することが好ましい。これまで PLD により成膜温度 750 ºC、圧力 35 mTorr、酸素雰囲気において緻密で安定した GDC 膜が得られることを報告してきた[1-3]。今回、GDC/YSZ 界面に高抵抗反応相を生成させない PLD にて微構造が異なる GDC 膜を形成し、その微構造が空気極性能に及ぼす影響を検討することを目的とした。緻密質や低密度など種々の GDC 膜が得られるように成膜温度を 200℃で設定し、成膜圧力を変えることで異なる微構造の GDC 膜を成膜し、電気的特性と GDC 膜微構造との相関関係を調べた。

２．実験

60 wt% NiO-40 wt% YSZ から成る燃料極支持体上に YSZ 電解質をスクリーン印刷し、1350 ºC で焼結させた。次に YSZ 電解質上に GDC 中間層を PLD により成膜温度 200 ºC、圧力 1 mTorr～30 mTorr の条件で成膜した。さらに 70 wt% LSCF -30 wt% GDC から成る空気極を GDC 中間層上にスクリーン印刷し、950 ºC で焼成することで電気化学セルを作製した。作製した電気化学セルについて、燃料極に加湿水素、空気極に乾燥空気を導入しながら IV 測定やインピーダンス測定などの電気化学測定を行った。

３．結果および考察

図 1 に微構造の異なる GDC 中間層を有する電気化学セルの 650 ºC、SOEC 条件(38mA/cm^2)で測定したインピーダンススペクトルから算出したオーミック抵抗、高周波数および低周波数領域における電極反応抵抗と GDC 中間層の断面 SEM 像を示す。GDC 中間層を温度 200 ºC、圧力 5 mTorr（*セル B*）および 30 mTorr（*セル C*）とベンチマークとして温度 750 ºC、圧力 35 mTorr（*セル A*）で PLD 成膜した電気化学セルについて比較した。*セル A* および *B* の GDC 中間層は緻密質であり、膜厚は*セル A* は 2 μm、*セル B* は 1 μm であった。*セル C* は低密度な柱状構造となった。オーミック抵抗は*セル A*、*B* がそれぞれ 0.09Ωcm^2、0.10 Ωcm^2、*セル C* は 0.18 Ωcm^2 であった。*セル A*、*B* の GDC は粒界による欠陥が少ないことからオーミック抵抗が小さくなったが、*セル C* は粒径が小さいことに加えて GDC の膜密度が低いなどのためオーミック抵抗が増加した。低周波数領域における電極反応抵抗はほとんど変わらず GDC の微構造による影響は見られなかったが、高周波数領域における電極反応抵抗は変化しており GDC の微構造による影響が見られた。詳細については、DRT 解析の結果と合わせて考察を行った結果として、当日報告する。

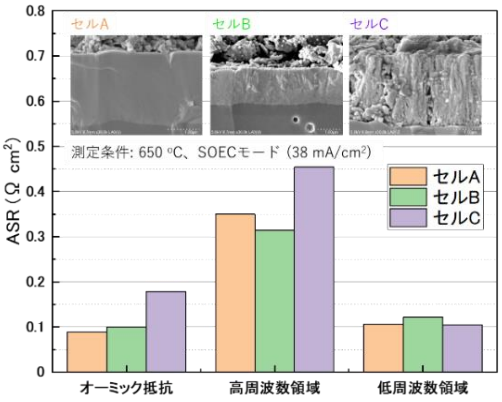


図1. セル A、B、C のオーミック抵抗と高周波数、低周波数領域における電極反応抵抗および断面 SEM 像

謝辞

この研究の一部は NEDO プロジェクト（JPNP21022）の支援のもと行いました。

(1) J. C. De Vero et al., Solid State Ionics 314 (2018) 165
(2) K. Develos-Bagarinao et al., Journal of Power Sources 453 (2020) 227894
(3) R.A. Budiman et al., Materials Letters 309 (2022) 131419

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LSCF/GDC 酸素極内の粒子の接合状態が固体酸化物電解特性に及ぼす影響

○曾根友里加[1,2]，山口十志明[2]，岸本治夫[2]，佐藤和好[1]（群馬大学[1]，産業技術総合研究所[2]）

Effect of the Connectivity of Particles in the LSCF/GDC Oxygen Electrode on Solid Oxide Electrolysis Performance

Yurika Sone,[1,2] Toshiro Yamaguchi,[2] Haruo Kishimoto[2] and Kazuyoshi Sato[1] (Gunma Univ.,[1] AIST[2])

１．目的

固体酸化物形電解セル(Solid Oxide Electrolysis Cells ; SOECs)は高温水蒸気電解デバイスに分類され，低温の水電解よりも高い効率が期待できる．SOEC の酸素極として，$(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O_{3-\delta}/Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ (LSCF/GDC) 複合材料が広く検討されている．酸素極の主な機能としては，GDC 中間層から O^{2-}の授受と反応場で O^{2-}を O_2 に変換することである．これらはそれぞれ，オーミック抵抗と電極反応抵抗に関係しており，これらの抵抗の低減が不可欠であり，この観点から電極内部や電極/GDC 中間層界面の良好な接合が重要である．LSCF/GDC を酸素極に用いる場合，一般的に 1000℃以上の焼成温度が必要とされている [1]．しかし，近年開発が進められている金属支持型セルでは、金属支持体を保護するため従来よりも低温の焼成で酸素極を形成することが要求される [2]．そこで，本研究では様々な温度で酸素極を焼成し，焼成温度が SOEC 性能に及ぼす影響について電極内の粒子の接合状態に着目して調べた．

２．実験

SOEC 性能の測定には NiO/YSZ 支持体，YSZ 電解質，GDC 中間層，LSCF/GDC 酸素極から構成される水素極支持型セルを用いた．まず，60wt% NiO 粉末と 40wt%の YSZ 粉末を混合し，厚さ 1 mm のシート状に押出成形し、これを直径約 25 mm のコイン状に打ち抜いて支持体層を得た。続いて、本成形体の片面に YSZ 電解質層をスクリーン印刷した後，約 1350℃で焼成して直径約 20 mm，厚さ約 1 mm のセルを得た．得られた焼結体の YSZ 電解質上に緻密な GDC 中間層を PLD 法で作製した [3]．最後に LSCF と GDC をそれぞれ 70wt%と 30wt%となるように調製したペーストを中間層上にスクリーン印刷し，550 あるいは 950℃で各 1 時間焼成して酸素極を作製した．以下,酸素極を 550ºC で焼成したセルを Cell A, 950ºC のセルを Cell B と記述する．SOEC の性能は疑似 4 端子法で評価した．長期試験は，1.3V, 750℃の定電圧下で行い，水素極には 30vol%H_2O-70vol%H_2，酸素極には乾燥空気をそれぞれ供給した．電流密度と内部抵抗の時間依存性を電気化学インピーダンス分光法(EIS)で評価した．

３．結果および考察

電流密度は、Cell A, Cell B ともに運転時間に伴って徐々に低下した(Fig.1)．劣化要因を調べるため，抵抗をオーミック抵抗(R_{ohm})と電極反応抵抗(R_{ele})に分離し、これらの時間依存性を調査した(Fig.2)．R_{ohm} は運転初期において Cell B に比べて Cell A の方が大きかったが約 20 時間で同程度になり，その後はほぼ一定となった．一方，R_{ele} は，両セルともに初期には同程度であったが，Cell A のみ約 20 時間まで急激に増加し，その後は両セルともに緩やかに増加した．

Fig.2 より R_{ohm} に比べて R_{ele} の寄与が大きく、また、運転時間に伴う後者の増加が著しいことから，電流密度の低下は主に電極反応抵抗の増加に起因することが示された．

当日は，上記のほかに 750℃の焼成で酸素極を形成したセルの測定結果を提示し，酸素極内粒子の接合状態が電解特性に及ぼす影響について考察する．

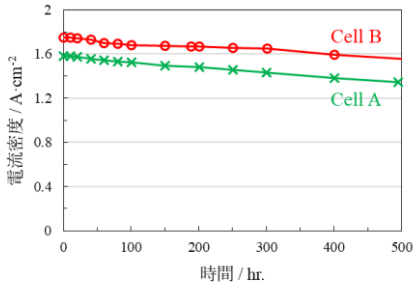


Fig. 1 電流密度の経時変化の酸素極焼成温度依存性

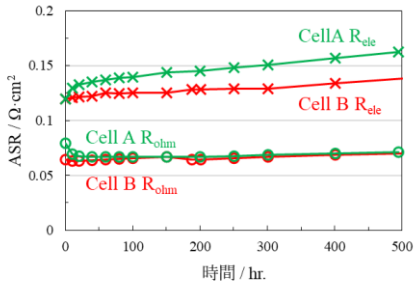


Fig. 2 R_{ohm} と R_{ele} の経時変化の酸素極焼成温度依存性

謝辞

本成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成事業(JPNP21022)の結果得られたものである．

(1) H. J. Hwang, et al., *J. Power Sou.*, 145 (2005) 243-248
(2) N. P. Brandon, et al., *J. Mater. Eng. Perform.*, 13 (2004) 253-256
(3) R. A. Budiman, et al., *Mater. Lett.*, 309 (2022) 131419

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション1（学生講演）

座長:高瀬 聡子(九州工業大学)

主催：電解科学技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S11_1_01(学生講演)]

Effects of electrolyte conditions on nitrate electroreduction to ammonia for boron and nitrogen co-doped carbon catalyst

〇王 明遠[1]、福永 明彦[1] (1. 早稲田大学)

9:15 ~ 9:30

[S11_1_02(学生講演)]

NO_3^-還元反応の高活性化に向けたNiAl-LDHの組成検討

〇前里 和香[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学 大学院 理工学研究科、2. 琉球大学 理学部)

9:30 ~ 9:45

[S11_1_03(学生講演)]

硝酸ーアンモニア変換におけるリグニン由来Fe担持グラフェン電極触媒の活性評価

〇伊藤 日咲[1]、上中野 圭子[2]、洲脇 亮[3]、長尾 将汰[4]、森 みかる[5]、森 勝伸[3,4,5]、吉田 航[1,2]、中山 雅晴[1,2] (1. 山口大院創成、2. 山口大工、3. 高知大院土佐さきがけ、4. 高知大院理工、5. 高知大理工)

9:45 ~ 10:00

[S11_1_04(学生講演)]

NiとCuを骨格に組み込んだタングステン酸化物電極触媒のアンモニア酸化特性

〇荒井 万由子[1]、吉田 航[1]、中山 雅晴[1]、岩本 智行[2] (1. 山口大院創成科学研究科、2. トクヤマ)

©公益社団法人電気化学会

Effects of electrolyte conditions on nitrate electroreduction to ammonia for boron and nitrogen co-doped carbon catalyst

○Mingyuan Wang[1], Akihiko Fukunaga[1]（Waseda Univ.[1]）

1．目的

Electrochemical nitrate reduction to ammonia (NO_3RR) is currently receiving increasing attention as an alternative to the Haber Bosch process. NO_3RR is a complex process involving 8 electrons and 9 protons (Equation 1) and hydrogen evolution reaction (HER) (Equation 2) is the main competitive side reaction, which can significantly affect the selectivity of NH_3.

$$NO_3^- + 9H^+ + 8e^- \rightarrow NH_3 + 3H_2O \quad (1)$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (2)$$

Currently, non-metallic materials receive special attention due to their low cost and good durability.(1) However, the low ammonia yield and selectivity of non-metallic catalysts limit their application. Heteroatom doping is a strategy to improve the performance of carbon-based materials. Boron and nitrogen co-doped carbon (BNC) catalysts are widely used in the catalytic field. However, there are few applications of non-metallic BNC catalysts in NO_3RR at present. Electrolyte conditions, including pH and cation concentration, play a crucial role in NO_3RR. pH affects both the competitive HER and the NO_3RR. Cations are also believed to enhance NO_3RR. Therefore, understanding the effect of the electrolyte on the performance of BNC catalyst is critical to achieving high NO_3RR performance without triggering HER. In this study, we hope to explore the potential of BNC catalyst as NO_3RR, and investigated the effect of electrolyte conditions on the performance of BNC catalyst NO_3RR.

2．実験

0.34 g $C_{22}H_{15}N_3O_2$ (without purification), 1.0 g H_3BO_3, and 1.0 g $(C_3H_6O{\cdot}C_2H_4O)_x$ were dissolved into 20 ml pure water and 20 ml ethanol with water bath (80°C). The solution was then dried at 80°C to obtain the solid. BNC precursor was obtained by pyrolysis of the solid under N_2 condition at 800°C for 2 hours. The precursor was reflow at 80°C for 12h in 1.0 M H_2SO_4. After centrifugation, washing, drying, BNC catalyst was obtained (Fig. 1). BNC catalyst was characterized by SEM, TEM and XPS. Electrode was prepared using drop-casting method with the catalyst loading of 0.2 mg cm^{-2}. BNC catalytic performance was assessed using a 30 mL three-electrode H-type cell separated by an AEM membrane. NO_3RR measured in different pH (0.1 M HNO_3 pH=1.0; 0.1 M KNO_3 pH=6.2) to explore the pH effect. The NH_4^+ were measured by ion chromatograph.

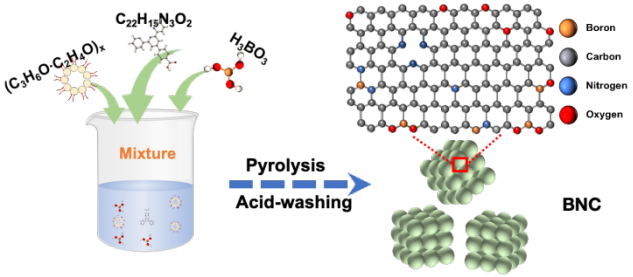


Fig. 1 BNC catalyst synthesis process.

3．結果および考察

From SEM and TEM, BNC catalyst shows a spherical morphology. XPS proves that B and N are successfully doped into carbon. As shown in Fig. 2, a maximum NH_3 Faradaic efficiency (FE) of 61.3% is achieved at -0.95 V vs. RHE in 0.1 M KNO_3. In 0.1 M HNO_3 solution, NH_3 FE is only 25.8% at the same potential. BNC catalyst has higher performance in neutral electrolyte than in acidic electrolyte. The possible reason is that acidic electrolyte suffers with serious HER under higher potentials. But the adsorbed hydrogen (H_{ad}) which used for NO_3RR in neutral electrolyte are obtained through the Volmer step ($H_2O + e^- \rightarrow H_{ad} + OH^-$) produced by the dissociation of water on catalyst. Therefore, we demonstrate that BNC catalyst is a highly efficient NO_3RR catalyst and could achieve high performance in neutral electrolyte.

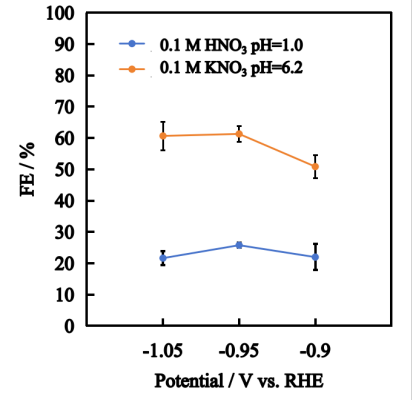


Fig. 2 NH_3 FE in 0.1 M HNO_3 and 0.1 M KNO_3.

(1) Du, S., Fang, J., Guo, M., Yang, G., Zhang, Q., Liu, Z., and Peng, F., *ACS Sustainable Chem. Eng*. **12**, 16320 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NO_3^-還元反応の高活性化に向けた NiAl-LDH の組成検討

○前里 和香、滝本 大裕 (琉球大)

Composition effects of NiAl-LDH for NO_3^- reduction reaction

Waka Maesato and Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

硝酸塩還元反応（NO_3RR）で用いられる Cu 電極触媒は，NH_3 生成に対して高い活性を示す．一方で，HER 活性が低いため，反応中間体の還元反応が律速段階となる．近年，元素間の相乗効果を狙った多元系触媒が注目されているが，HER と NO_3RR が競合するため，組成比および構成元素に着目した触媒開発が探求されている．本研究では，これらの選択自由度が広い層状複水酸化物（LDH）に注目した．これまで，LDH の構成元素が触媒活性に大きく影響を与えることが明らかになっている [1]．しかしながら，組成比が与える影響は明らかになっていない．本研究では，Ni_xAl-LDH/Cu ディスク電極（$x = 2, 3, 4$）を用いて，NH_3 に対するファラデー効率および生成速度を比較し，組成比が活性に与える影響を評価した．

２．実験

Ni_xAl-LDH（$x = 2, 3, 4$）を，$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ と $Al(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$，尿素を用いて水熱合成で調製した [2]．各試薬を目的の組成比になるように調整し，乾燥オーブン内で 3 日間加温した．その後，吸引ろ過によって回収した LDH 粉末を，Nafion®を含む超純水へ 10 g L^{-1} となるように加え，触媒分散液とした．分散液は、Cu ディスク電極に 1 mg cm^{-2} となるようにキャストした．電気化学測定は，1.0 M KOH と 300 ppm KNO_3 + 1.0 M KOH を電解液とし，イオン交換膜（Nafion® Membrane-212）を用いた H 型セルで行った．クロノアンペロメトリー（CA）は，30 分間，150 rpm の条件で行った．CA 後，作用極側の溶液を回収し，indophenol blue method で NH_3 を定量した [3].

３．結果および考察

X 線回析パターンより，Ni_2Al-LDH と Ni_3Al-LDH，Ni_4Al-LDH の (003) 面の d 値は，それぞれ 0.379 nm と 0.382 nm，0.391 nm であった．SEM-EDS より，調製した NiAl-LDH は，Ni と Al が均一に分布していることがわかった．このことから，組成比の異なる NiAl-LDH が合成できたことを確認した．

LDH/Cu ディスク電極の NO_3RR 活性に関して，組成比と NH_3 生成速度関係を検討した（Fig. 1）．0.1 V vs. RHE における Ni_2Al-LDH の NH_3 生成速度は 62 μg h^{-1} cm^{-2} で，Ni_3Al-LDH の約 6.5 倍，Ni_4Al-LDH の約 3.3 倍の値を示した（Ni_3Al-LDH : 9.6 μg h^{-1} cm^{-2}, Ni_4Al-LDH : 19 μg h^{-1} cm^{-2}）．0 V vs. RHE より卑な電位範囲においては，Ni_3Al-LDH が優位な活性を示した．以上の結果から，Ni_2Al-LDH は，小さな過電圧および HER 競合ではない電位範囲で優れた活性を示す組成であることがわかった．

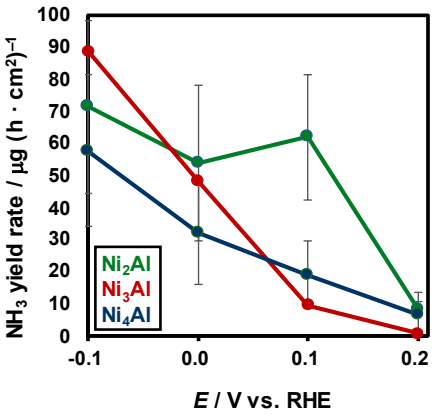


Figure 1. NH_3 yield rate at each given potential of Ni_2Al-LDH/Cu (green), Ni_3Al-LDH/Cu (red) and Ni_4Al-LDH/Cu (blue) in 300 ppm KNO_3 + 1.0 M KOH.

1 K. H. Kim, H. Lee, X. Huang, J. H. Choi, C. Chen, J. K. Kang, D. O'Hare, *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 663.
2 I. Shinsuke, D. Kenzo, S. Hiroaki, N. Masatoshi, Takegawa Eisaku, O. Shinobu, H. Kenjiro, T. Masataka, S. Tadashi, A. Katsuhiko, L. Jan, S. Pathik, P. H. Yusuke, Yamauchi Jonathan, N. Iyi, R. Sasai, *RSC Adv.* **2013**, *3*, 19857.
3 K. H. Kim, H. Lee, X. Huang, J. H. Choi, C. Chen, J. K. Kang, D. O'Hare, *Energy Environ. Sci.* **2023**, *16*, 663.
4 H. Liu, X. Lang, C. Zhu, J. Timoshenko, M. Rüscher, L. Bai, N. Guijarro, H. Yin, Y. Peng, J. Li, Z. Liu, W. Wang, B. R. Cuenya, J. Luo, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2022**, *61*, e202202556.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硝酸—アンモニア変換におけるリグニン由来 Fe 担持グラフェン電極触媒の活性評価

○伊藤日咲[1]，上中野圭子[1]，洲脇亮[2]，長尾将汰[2]，森みかる[2]，森勝伸[2]，吉田航[1]，中山雅晴[1]
（山口大学[1]，高知大学[2]）

Activity evaluation of lignin-derived graphene-supported Fe electrocatalysts for nitrate–ammonia conversion
Hisaki Ito,[1] Keiko Kaminakano,[1] Ryo Suwaki,[2] Shota Nagao,[2] Mikaru Mori,[2] Masanobu Mori,[2] Wataru Yoshida,[1] and Masaharu Nakayama[1] (Yamaguchi Univ.,[1] Kochi Univ.[2])

１．目的

硝酸イオン(NO_3^-)は主要な環境汚染物質であり，健康被害を深刻化させている。一方，アンモニア(NH_3)は産業において必要不可欠な原料であり，近年ではその水素貯蔵能力から水素キャリアとして期待されている。このような背景から，電気化学的に NO_3^- を直接 NH_3 に変換する硝酸還元反応(NO_3RR)が注目されている。本研究では，近年開発されたリグニン由来の Fe 担持グラフェン[1]を NO_3RR のための電極触媒として用い，その NO_3^- 還元特性および NH_3 選択性を評価した。

２．実験

触媒は既報[1]に従って調製した。アルカリリグニン(AL)1.0 g に対して 0.25 mmol の $FeCl_2$ を含侵させ，凍結乾燥後に Ar 雰囲気下で 1 時間熱処理(1280°C)を行うことで Fe 担持グラフェン(AL-Fe0.25)を得た。触媒の構造解析には X 線回折(XRD)と X 線光電子分光法(XPS)を用いた。AL-Fe0.25 または対照試料を担持させたグラッシーカーボン回転電極(RDE)を作用極とし，ナフィオン 117 膜で仕切られた 2 室セルを用いて，0.5 M KNO_3 を含む 0.1 M K_2SO_4 溶液中で各種電気化学試験を行った。対極にはグラファイト棒または IrO_2/Ti 板を，参照極には Ag/AgCl (sat. KCl)を用いた。電位は RHE 基準で示す。生成した亜硝酸イオン(NO_2^-)と NH_3 は，紫外可視分光光度計を用いた比色法により定量した。

３．結果および考察

触媒の構造解析の結果，AL-Fe0.25 中の Fe は金属 Fe と Fe_3O_4 の形態で存在することが分かった。AL-Fe0.25 を用いて NO_3^- 存在下と非存在下でリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行った。比較のため，金属 Fe および Fe_3O_4 を用いて NO_3^- 存在下で同様の試験を行った。各触媒における担持 Fe 量当たりの電流値と電位の関係を **Fig. 1** に示す。NO_3^- 非存在下の場合，AL-Fe0.25 の電流は−0.6 V 付近から現れた。この電流は水素発生反応(HER)に対応する。一方，NO_3^- 存在下では，より貴側の−0.45 V 付近で電流が増加した。これより，AL-Fe0.25 が NO_3RR 触媒として働くことが明らかになった。また，Fe，Fe_3O_4 粉末よりも大きな電流が観察されたことから，グラフェン上に Fe を担持させることで電子伝達が促進され NO_3RR 活性が向上したと推察される。

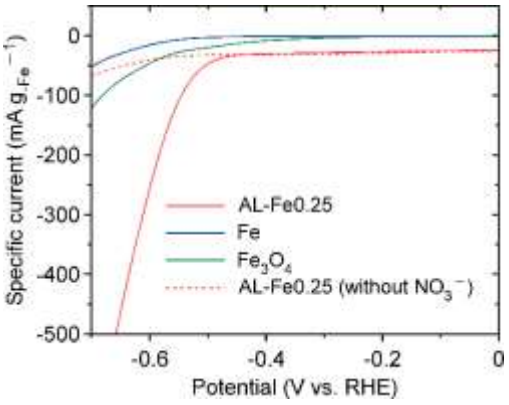


Fig. 1 LSVs of AL-Fe0.25, Fe, and Fe_3O_4 in K_2SO_4 solutions with and without NO_3^-.

Fig. 2 に各触媒を用いて 1 時間定電位電解を行った後の NO_2^- と NH_3 の生成ファラデー効率(FE)とそれぞれの収量を示す。AL-Fe0.25 は−0.75 V において $FE(NH_3)$の最大値(76.1 %)を示し，その際 $FE(NO_2^-)$は 15.7 %に留まった。−0.78V での FE の低下は HER との競合によると考えられる。また，NH_3 収量は電位が卑になるとともに増大し，−0.78 V において 12.2 $mg_{\text{-}NH3}\ h^{-1}\ mg_{\text{-cat.}}$に達した。一方，金属 Fe および Fe_3O_4 を用いた場合，AL-Fe0.25 に比べ $FE(NH_3)$が低下した。よって，AL-Fe0.25 は高い NH_3 選択性を有することが明らかであった。

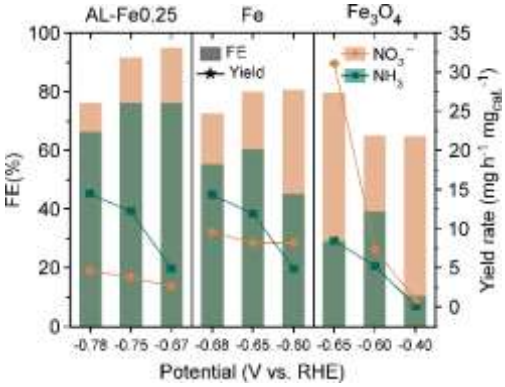


Fig. 2 FEs and yield rates of AL-Fe0.25, Fe, and Fe_3O_4 at noted potentials.

【参考文献】
(1) T. Ishii, M. Mori *et al.*, *RSC Adv.*, **11**, 18702–18707 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni と Cu を骨格に組み込んだタングステン酸化物電極触媒のアンモニア酸化特性

○荒井万由子[1]，吉田　航[1]，中山雅晴[1]，岩本智行[2]（山口大学[1]，トクヤマ[2]）

Ammonia oxidation using tungsten oxide electrocatalysts incorporated with Ni and Cu in the framework
Mayuko Arai,[1] Wataru Yoshida,[1] Masaharu Nakayama[1], and Tomoyuki Iwamoto[2] (Yamaguchi Univ.,[1] Tokuyama.[2])

１．目的

水素はカーボンフリーかつ再生可能な優れたエネルギーキャリアだが，体積エネルギー密度が小さく(8,539 GJ m^{-3})，高圧や低温での貯蔵や輸送はエネルギー消費を著しく増大させる上，安全性に問題を抱える。このため，実現可能なアプローチとして，水素をアンモニア(NH_3)に貯蔵し，必要に応じて水素を取り出す技術が望まれる。NH_3からH_2を取り出す方法として，再生可能エネルギーを電力源とした電気分解が理想的だが，陽極でのNH_3酸化反応(AOR)の過電圧の大きさと窒素酸化物の生成が問題となる。AOR 活性が高い触媒として，Pt がよく知られているが，被毒による失活とその希少性が実用化の障壁となる。一方，我々はMnO_2層間に挿入した Ni と Cu の組み合わせが高い AOR 活性とN_2選択性を示すことを報告した[1]。本研究では，タングステン酸化物のウォルフラマイト骨格に Ni と Cu を組み込んだ触媒をポリオール法によって合成し，その AOR 活性を調べた。

２．実験

ポリオール法により各触媒を合成した。pH 5.5 に調整したジエチレングリコールに総モル 5 mmol の Ni$(CH_3COO)_2$ + Cu$(NO_3)_2$と 5 mmol のNa_2WO_4を溶解した。この混合溶液を撹拌しながら 150℃で 1 時間還流した。室温まで放冷した後，生成物をエタノール＋酢酸および蒸留水で 3 回ずつ洗浄した。洗浄後，真空乾燥し，触媒粉末(以後$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$と略記)を得た。触媒の構造解析には粉末 X 線回折(XRD)を用いた。$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$と導電性カーボン，ナフィオンを混練することで触媒インクを調製し，回転ディスク電極上に担持させた。電気化学測定では作製した$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$電極を 50 mM NH_4Cl + 0.5 M NaOH 水溶液に浸漬し，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)を行うことで AOR による電流をモニターした。また，0.5 M NaOH のみの水溶液で同様の測定を行うことで酸素発生反応(OER)による電流を調べた。$NiWO_4$および$CuWO_4$についても同様の実験を行った。

３．結果および考察

XRD パターンより，目的物が得られていることを確認した。Fig. 1 は$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$および比較のために調製した$NiWO_4$，$CuWO_4$の LSV である。図中，点線は OER による電流であり，その活性は$Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$>$NiWO_4$>>$CuWO_4$の順である。1.45 V 付近のピークは触媒中のNi^{2+}からNi^{3+}への酸化による。NH_3存在下で$NiWO_4$と$CuWO_4$の電流が増大しなかったことから，どちらも AOR 活性がないことが分かる。これに対して，$NiCuWO_4$はNi^{2+}/Ni^{3+}波付近から大きな電流を示した。OER 電流との比較より，この電流は AOR による。

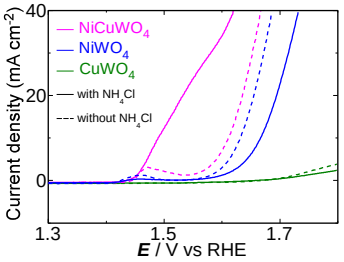


Fig. 1 LSV curves for $Ni_{0.5}Cu_{0.5}WO_4$, $NiWO_4$, and $CuWO_4$ electrodes in 0.5 M NaOH solutions with and without 50 mM NH_4Cl at a scan rate of 10 mV s^{-1}.

次に，触媒中の Ni/Cu 比の影響を調べた。ここでは合成時の[Ni^{2+}]/[Cu^{2+}]比を 0〜1 まで変化させた。ICP-AES より，合成時の濃度比と触媒中の原子比は同じであった。Fig. 2 に作製した$Ni_xCu_{1-x}WO_4$ (x = 0–1.0) の 10 mA cm^{-2}到達時の電位と電気化学活性表面積(ECSA)をプロットした。10 mA cm^{-2}到達時の電位は x=0.5 で極小になり，Cu および Ni の割合が大きくなるにつれ，単独の$CuWO_4$および$NiWO_4$の性質に近づく。ECSA とは明確な相関が見られないことから，反応サイト数ではなく，Ni と Cu の複合化によって反応サイトの電子構造が AOR 活性をもたらしたと考えられる。NH_3やその中間体に対して Ni は吸着力が強く，Cu はほとんど吸着しないことが一般に知られており，Cu によって Ni–NH_x間の吸着力が弱められた結果と推察される[2]。

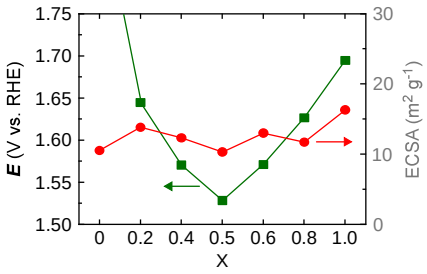


Fig. 2 Plots of $E_{10\ mA\ cm-2}$ and ECSA versus x in $Ni_xCu_{1-x}WO_4$, measured in a 0.5 M NaOH + 50 mM NH_4Cl solution.

(1) K. Nagita, M. Nakayama *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 28098–28107 (2021).
(2) H. K. Vu, J. S. Chung *et al.*, *ACS Appl. Nano Mater.*, **6**, 20688–20699 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション2（学生講演）

座長:吉田 航(山口大学)

主催：電解科学技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S11_1_05(学生講演)]

一酸化炭素の高電流密度電解による酢酸の選択生成とそのメカニズム解析

〇中曽根 空[1]、井上 明哲[1]、大橋 圭太郎[1]、入江 葉月[1]、諫山 和弥[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S11_1_06(学生講演)]

Nafion修飾CuO電極のCO_2電解中その場X線回折による構造評価

〇関 良朝[1]、明畠 未樹[1]、仲谷 友孝[2]、小金澤 智之[2]、杉山 正和[1]、嶺岸 耕[1] (1. 東京大学、2. 公益財団法人　高輝度光科学研究センター（JASRI）)

10:30 ~ 10:45

[S11_1_07(学生講演)]

二元素系金属フタロシアニン触媒の電気化学的二酸化炭素還元特性

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

10:45 ~ 11:00

[S11_1_08(学生講演)]

Cu/PTFE複合電析法により作製した電極のCO_2電解還元特性

〇神尾 麻貴[1]、佐久間 洋佑[1]、福永 明彦[1] (1. 早稲田大学)

©公益社団法人電気化学会

一酸化炭素の高電流密度電解による酢酸の選択生成とそのメカニズム解析

○中曽根 空[1]，井上 明哲[1]，大橋 圭太郎[1]，入江 葉月[1]，諫山 和弥[1] 原田 隆史[1]，中西 周次[1]，
神谷 和秀[1]（阪大[1]）

Electrochemical Reduction of Carbon Monoxide to Acetic Acid under High Current Density

Sora Nakasone,[1] Asato Inoue,[1] Keitaro Ohashi[1], Hazuki Irie[1], Kazuya Isayama[1], Takashi Harada[1], Shuji Nakanishi[1] and Kazuhide Kamiya[1] (Osaka Univ. [1])

１．目的

電気化学的な手法を用いた CO_2 の還元資源化は、常温常圧条件下で C_{2+}化合物を生成できるため、注目を集めている。CO_2 を原料に C_{2+}化合物を生成するのは、(1) CO_2 の直接電解プロセスと、(2) CO_2 電解により CO を生成し、その後、CO 電解によって C_{2+}化合物を生成するタンデムプロセスがある。特に、(2)のタンデムプロセスを指向する場合、CO の電気化学的還元反応による C_{2+}化合物の生成において、さらなる高選択性および高電流密度化が求められる。我々の研究室では、化学工業やバイオプロセスにおける重要な基幹化合物である酢酸が、CO の一電子還元体である CHO 中間体に遊離の CO が挿入する反応を経て生成することを計算化学的に明らかにした[1]。この知見に基づき、CO を基質として用いた場合、遊離 CO の分圧が高くなり、CO_2 電解と比較して酢酸の選択性が向上するのではないかと仮説を立てた。本研究では、高電流密度での CO_2 電解が可能であることが報告されている電極[2]を用いて CO 電解を実施し、高電流密度かつ高選択的な酢酸生成を目指した。

２．実験

既報[2]に基づき酸化銅ナノ粒子を担持したガス拡散電極を作製し、一定の電流密度で CO 電解を行った。電解生成物の定性・定量には、ガスクロマトグラフィーおよび ^{1}H-NMR を用いた。

３．結果および考察

全電流密度 J_{Total} = 0.2 ~ 3.0 A/cm^2 で CO 電解を行った。図 1(a)に、CO 電解における生成物選択性の全電流密度依存性の結果を示す。J_{Total} = 0.2 ~ 2.0 A/cm^2 の広い電流密度領域で、C_{2+}化合物のファラデー効率(FE)は75%以上の高い値を維持した。J_{Total} = 2.0 A/cm^2 における酢酸、エチレン、エタノールに対する FE はそれぞれ、26.0、32.2、15.5%であった。また、C_{2+}化合物および酢酸の生成電流密度は、それぞれ、1.54、0.52 A/cm^2 に達した。本電極は、触媒層の粒子間空隙を精密設計することで、電極内への過剰な電解質の侵入が抑えられることで、CO_2 電解の競合反応である水素発生反応が抑制され、2.0 A/cm^2 を超える高電流密度での CO_2 電解が可能になることが報告されている[2]。本研究においても CO 電解で高電流密度が得られたことから、本電極が、多様なガス状基質電解の高電流密度化に有効であることが示された。次に、CO 電解と CO_2 電解の生成物選択性を比較した。図 1(b)に示すように、CO_2 電解と比較して CO 電解では、酢酸の生成選択性が全電流密度範囲において、2.9 倍以上高いことが示された。本発表では、CO 電解における酢酸生成のメカニズムについて議論する。

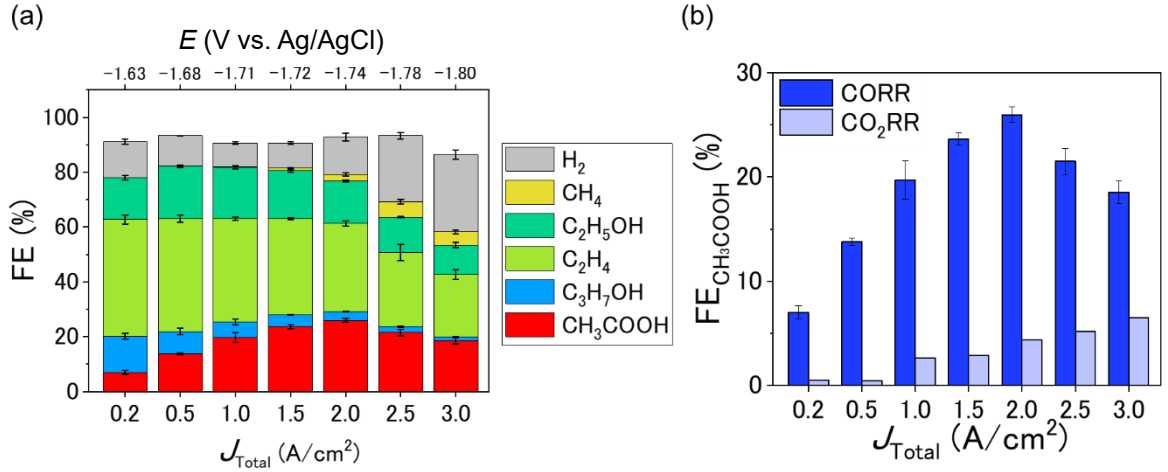


図 1 (a) CO 電解の電流密度依存性、(b) CO 電解及び CO_2 電解の酢酸生成の選択性の比較

[1] K. Ohashi, *et al., ChemElectroChem.*, **11**, e20230069. (2024)
[2] A. Inoue[+], S. Nakasone[+], *et al.*, *in revision* ([+]: equally first authors)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Nafion 修飾 CuO 電極の CO_2 電解中その場 X 線回折による構造評価

○関 良朝[1]，明畠 未樹[1]，仲谷 友孝[2]，小金澤 智之[2]，杉山 正和[1]，嶺岸 耕[1]
（東京大学[1]，公益財団法人高輝度光科学研究センター[2]）

In-situ XRD analysis for electrochemical CO_2 reduction over Nafion modified CuO electrodes
Yoshitomo Seki,[1] Miki Akehata,[1] Tomotaka Nakatani,[2] Tomoyuki Koganezawa,[2] Masakazu Sugiyama,[1] and Tsutomu Minegishi[1] (The University of Tokyo,[1] Japan Synchrotron Radiation Research Institute[2])

1．目的

二酸化炭素(CO_2)電解によるエチレン(C_2H_4)生成は地球温暖化による CO_2 の大気排出を抑制しながら主要な化学工学品原料である C_2H_4 を得られることから近年盛んに研究されている[1]。我々はこれまで Al 添加 CuO 電極に Nafion 修飾を行うことで 60%を超えるファラデー効率(FE)で C_2H_4 が得られることを報告してきた[2]。Al 添加が反応中の電極構造に与える影響を明らかにするため、今回、ガス拡散電極(GDE)を対象としてその場 X 線回折を行った。Nafion 修飾 CuO 電極への Al 添加の影響及び CO_2 電解中の触媒の構造が明らかとなったので報告する。

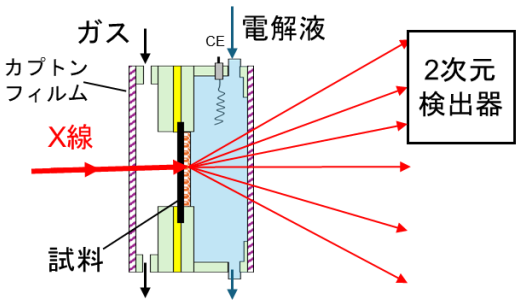


Fig.1 Schematic of in-situ XRD analysis.

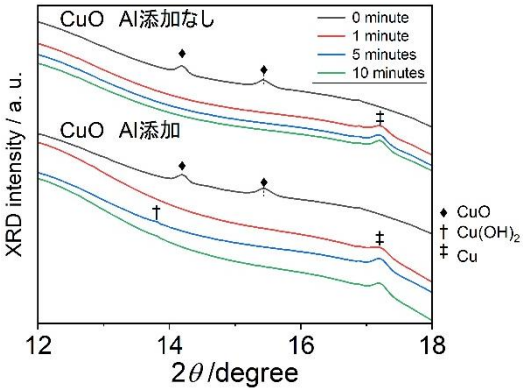


Fig.2 In-situ XRD patterns of Nafion modified CuO GDE during CO_2 reduction.

2．実験

基材はカーボンブラックが塗布されたカーボンペーパーを用いた。カーボンペーパーに DC マグネトロンスパッタ法によって銅(Cu)層あるいは Al 添加 Cu 層を担持してから 0.2 M 硫酸銅水溶液に浸けた。その後 150 ℃のホットプレート上で、Nafion 分散液と KOH の混合溶液をスプレーし 30 分間静置することで Nafion 修飾 CuO 電極を得た。作製した電極に対して、図 1 に示すようなガス拡散電極セルを用いてその場 X 線回折測定を行った。ポテンショスタット(北斗電工 HZ-7000)に試料、Pt メッシュ（対極、参照極）を接続して電流を印可しながらシンクロトロン(SPring-8 BL-16XU)で発生させた 20 keV の X 線をガス層側から入射させ、電極及び電解液を通過させたのち 2 次元検出器によって回折パターンを得ることで反応時間に対する電極構造の変化を観察した。

3．結果および考察

図 2 に Nafion 修飾 CuO 電極のその場 X 線回折の結果を示す。反応開始後 1 分以内に CuO のピークが消失し Cu のピークが出現しており、反応中は金属状態をとっていることが明らかになった。Al 添加した Nafion 修飾 CuO 電極についても反応開始後 1 分以内に触媒の還元が起こっているが、反応開始後 4 分で $Cu(OH)_2$ のピークが一時的に検出され、約 30 分で消失した。このことから Al 添加によって Cu が酸化状態を保ちやすくなっていることが示唆されたが、やはり反応中は金属状態であることが確認された。以上より C_2H_4 生成には金属 Cu の酸素含有量の制御が重要であると結論できる。これまでは反応前後の構造解析から反応サイトは Cu_2O/Cu であると考えられていたが実際には金属 Cu であることが明らかになった。今後セル構造の改善等により GC を用いた FE 測定とその場 X 線回折同時に行うことで電極構造変化と生成物分布変化の関係を明らかにし、電極改善につなげることを目指す。

謝辞
この成果は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務 JPNP18016 の結果得られたものです

(1) S. Nitopi *et al., Chem. Rev.* **2019,** *119,* 7610-7672.　(2) 嶺岸耕、小森大輝、山口信義、江部広治、熊谷啓、杉山正和、電気化学会第 90 回大会、2024 年 3 月 27 日、名古屋大学 1R23

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二元素系金属フタロシアニン触媒の電気化学的二酸化炭素還元特性

○黒松瑚子[1]，高瀬聡子[1]，瀧澤俊幸[1]，清水陽一[1]（九州工業大学[1]）

Electrochemical CO_2 Reduction Properties of Binary Metal-phthalocyanine Catalysts
Koko Kuromatsu,[1] Satoko Takase,[1] Toshiyuki Takizawa,[1] Yoichi Shimizu[1] (Kyushu Institute of Tech.[1])

１．目的

CO_2 の再資源化の手段として電気化学的 CO_2 還元(CO_2RR)が注目されている。現在、CO_2RR の高電流密度化及び生成物選択性向上のための触媒の開発やセル構造の最適化が行われている。本研究では高い化学的安定性を示す金属フタロシアニン(MPc M = Fe, Co, Ni, Cu)に着目した。MPc は中心金属に依存した CO_2 還元触媒特性を示す。そこで、異なる中心金属をもつ MPc を分子結晶内で近接配置させることでの触媒活性の向上を目指した。また、高電流密度化と水素生成抑制のために塩基性電解液条件を検討した。さらに、これらの電気化学的 CO_2 還元触媒特性について、DFT 計算を用いて考察した。

２．実験

各 MPc 触媒の調製は、CF_3COOH 含有 CH_2Cl_2 溶液に MPc(M = Co, Fe, Ni, Cu)を溶解させ、これを滴下し撹拌後、析出物のろ過・乾燥を行い、MPc 系触媒粉末を得た。得られた各触媒粉末のキャラクタリゼーションは XRD 分析及び UV-vis 吸光度測定等により行った。CO_2 還元特性評価は、触媒を担持したガス拡散カーボン電極(GDE)を作用極として 1.0 M KOH を電解液とする電解セルに設置し、GDE の背面から CO_2 または N_2 を流通させながら室温にて分極測定を行った。なお、対極としては Pt 板、作用極としては Ag/AgCl 電極を用いて、陰極-陽極間にはアニオン交換膜を設置した。反応生成物はガスクロマトグラフィー及びイオンクロマトグラフィーで定量した。DFT 計算については、理論モデルを作成し、Vienna Ab-initio Simulation Package（VASP）を用いて構造緩和を行うことにより、吸着エネルギーの計算を行った。

３．結果および考察

得られた触媒粉末の XRD パターンより、各単体 MPc と異種金属系と複合化した CuPc + M'Pc の結晶相はいずれも α 相であることを確認した。定電位(-1300 mV vs. Ag/AgCl)における種々の触媒の電気化学的還元特性を Table 1 にまとめて示す。CO_2 還元生成物として HCOOH 及び CO、H_2O 還元生成物として H_2 が観測され、他の還元生成物は検出されなかった。中心金属種によって CO_2 還元生成物が異なることから反応機構が異なることが示唆される。また、CuPc との複合化を検討した結果、NiPc との複合化は CO 生成速度が低下したが、CuPc－CoPc、また CuPc－FePc では CO 生成速度が大きく増加することを見出した。これらの系は MPc 単独系よりも CO 生成速度と選択性が高く、複合化による相乗効果があることが分かった。特に、FePc または CoPc 上の CO_2 と CuPc 上の OH 間の相互作用によるものと考えている。さらに、塩基性溶液でのこれらの結果は、従来の中性電解質溶液を用いた場合と比較して CO 生成速度の増加と選択性の向上を確認した。

Table 1. Production rate from GDEs loaded with various catalysts at -1300mV vs. Ag/AgCl.

Production rate: μmol / min　(Ratio of products: %)			
Catalyst	CO	H_2	HCOOH
α-CuPc	2.85 (54.5%)	1.46 (2.7%)	0.92 (34.3%)
α-FePc	8.78 (38.5%)	14.04 (36.5%)	Not detected
α-CoPc	8.69 (67.0%)	4.17 (6.2%)	0.11 (1.8%)
α-NiPc	6.77 (96.6%)	0.24 (0.2%)	Not detected
α-(CuPc+FePc)	19.76 (77.8%)	5.61 (7.2%)	0.02 (0.3%)
α-(CuPc+CoPc)	14.77 (83.1%)	2.78 (3.3%)	0.23 (6.9%)
α-(CuPc+NiPc)	5.49 (89.9%)	0.47 (0.5%)	0.15 (28.7%)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cu/PTFE 複合電析法により作製した電極の CO_2 電解還元特性

○神尾麻貴[1]、佐久間洋佑[1]、福永明彦[1]（早稲田大[1]）

CO_2 electrochemical reduction characteristics of the electrode fabricated by Cu/PTFE composite electrodeposition
Asaki Kamio[1], Yosuke Sakuma[1], Akihiko Fukunaga[1] (Waseda Univ.[1])

1. 目的

二酸化炭素電解還元反応（CO_2RR）は温和な条件で進行し、CO_2 を付加価値の高い化学物質に直接変換できる技術であり、エネルギー貯蔵の観点から注目されている。CO_2RR 用電極触媒として様々な遷移金属が用いられているが、Cu は中間体との中程度な吸着エネルギーを有することから多様な種類の炭素化合物を生成できるという特異性を有する。その中でも C_2H_4、C_2H_6、C_2H_5OH といった C_{2+}化合物はエネルギー密度が高く有用である。しかし、単一の Cu 電極では水分子が電極近傍に接近することによる水素発生反応（HER）により炭素化合物、特に C_{2+}化合物の選択性が低いという課題がある。この課題に対し、ガス拡散層を用いることによって C_{2+}化合物の選択性が向上したことが確認されている[1]。さらに電極表面を疎水化することにより表面への水分子の接近を抑制し、C-C カップリングを促進することにより C_{2+}化合物の選択性を向上させることが報告されている[2]。本検討では疎水性高分子である PTFE を用いた Cu/PTFE 複合電析法により PTFE を含んだ電極触媒を作製し、性能の評価を行った。また、触媒層への PTFE の有無と懸濁に用いた界面活性剤の有無による性能の比較を行った。

2. 実験

本検討では 0.25 M $CuSO_4$ に PTFE（粒径 300 nm）を 1 wt.%と PTFE を分散させるための界面活性剤を添加して複合電析浴とし、Cu/PTFE 複合電析によって電極触媒を作製した。複合電析は前処理（アセトン脱脂、酸洗浄）を施した銅板に電流密度 16 mA cm^{-2} で 45 分間行った。作製した触媒の物性を SEM/EDS、XRD、XPS、接触角測定を用いて評価した。CO_2RR は作用極に作製した触媒、対極に Pt Mesh、参照極に Ag/AgCl、電解液に 0.5 M $KHCO_3$ を用い、H 型セルで 30 分間行った。CO_2 流量は 10 cc min^{-1} で、定電位（-1.4, -1.6, -1.8 V vs. Ag/AgCl のいずれか）電解を行った。開始 25 分後に気体生成物をサンプリングし、GC（FID、TCD）で定量した。また、液体生成物は HSS-GC-MS、IC で定量した。

3. 結果

Fig.1 に PTFE 無添加で電析した触媒と、PTFE を添加して電析した触媒の SEM 像をそれぞれ示す。無添加な触媒においては銅のナノ粒子が見られたのに対して、PTFE を添加して電析した触媒は表面に 200-300 nm の微粒子が分散しており、用いた PTFE の粒径や EDS の定量、マッピングの結果も併せて PTFE の分散が確認された。さらに XRD、XPS の結果から触媒層への PTFE の導入による銅の配向性や酸化状態への大きな変化はないことが分かった。また、接触角測定の結果から触媒表面は、PTFE の導入により疎水化したことが確認された。

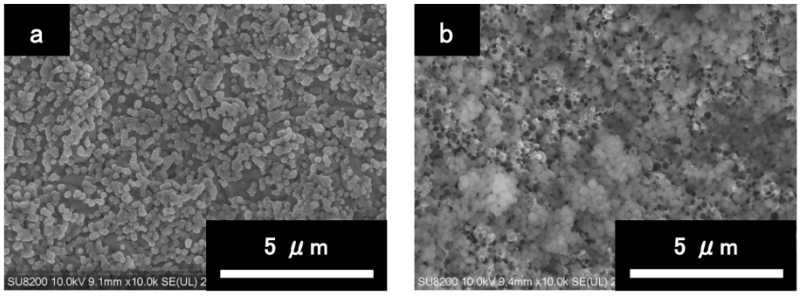


Fig.1 触媒の SEM 像（a : PTFE 無添加、b : PTFE 添加）

CO_2RR の結果については、-1.6 V vs. Ag/AgCl において PTFE 無添加の触媒が C_2H_4 の選択性が 6.5 %、C_2H_6 の選択性が 4.4 %であったのに対し、PTFE 添加の触媒が C_2H_4 の選択性が 8.2 %、C_2H_6 の選択性が 12 %となり、PTFE の添加により C_{2+}化合物の選択性の向上が見られた。向上の理由として、PTFE が表面に分散することによって表面が疎水化し CO 中間体の濃度が上昇することにより、C-C カップリングが促進されて C_{2+}化合物の選択性が向上したと考えられる。

[1] 佐久間洋佑、飯盛志温，福永明彦 電気化学会第 91 回大会要旨集, S11_1_07(2024).
[2] Thi Ha My Pham et al., *Enhanced Electrocatalytic CO_2 Reduction to C_{2+} Products by Adjusting the Local Reaction Environment with Polymer Binders*, *Advanced Energy Materials*, **12** 9 2103663. (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 11:45 S11(新1号館グリーンホール)

セッション3（学生講演）

座長:岩瀬 和至(東北大学)

主催：電解科学技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S11_1_09(学生講演)]

Cu電極の表面修飾およびバイメタル化がCO_2電解還元特性に与える影響

〇市村 和可奈[1]、飯盛 志温[1]、福永 明彦[1] (1. 早稲田大学　応用化学科)

11:15 ~ 11:30

[S11_1_10(学生講演)]

回転リングディスク電極を用いた二酸化炭素還元によるギ酸生成の評価

〇山本 航平[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

11:30 ~ 11:45

[S11_1_11(学生講演)]

濃厚水系電解液の設計による二酸化炭素還元反応中間体の安定化と反応選択性制御

〇吉村 洋輝[1,2]、隼瀬 俊輔[1,2]、森永 明日香[1]、崔 亮秀[1]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

Cu 電極への表面修飾およびバイメタル化が CO_2 電解還元特性に与える影響

○市村和可奈[1]，飯盛志温[1]，福永明彦[1]（早稲田大[1]）

Influence of surface modification and bimetallization to Cu electrode on CO_2 electrochemical reduction performance.

Wakana Ichimura[1], Shion Iimori[1] and Akihiko Fukunaga[1] (Waseda Univ.[1])

1．目的

CO_2 電解還元は、再生可能エネルギーの余剰電力を活用して、CO_2 を再資源化することができる技術である。とくに Cu 触媒は CO_2 を様々な生成物に還元するが、その選択機構は未解明な点がある。この機構の解明が性能の向上を図るうえで不可欠である。本検討では、Cu 電極に対しプラズマ処理による表面修飾の効果を調査する。また、Cu 電極上に CO 選択性の高い Au をアイランド状に蒸着してバイメタル化することを試みる。さらに、このバイメタル触媒にもプラズマ処理を行い、性能の変化を調べる。

2．実験

図 1 に各電極の作製過程を示す。Si 基板に Cu を 200 nm スパッタリングし sputtered Cu とした。また、sputtered Cu に対して Au を 0.3 nm の厚さで蒸着し、バイメタル触媒の Cu+Au0.3 nm を作製した。Sputtered Cu には soft(2.3 W)・hard(5.5 W)の 2 通りの出力で、Cu+Au0.3 nm には hard の出力でプラズマ処理を 2 min 行った。作製した電極について、CO_2 電解還元を行った。電解還元は H 型セルを用いて、5 cc min^{-1} CO_2 バブリング下の 0.5 M $KHCO_3$ 電解液で、-1.6 V vs. Ag/AgCl で CA(15 min)を行った。生成した気体をガスクロマトグラフ、液体をイオンクロマトグラフ・HSS-GC-MS で分析した。さらに SEM、XPS、XRD、AFM、FT-IR による測定を行った。

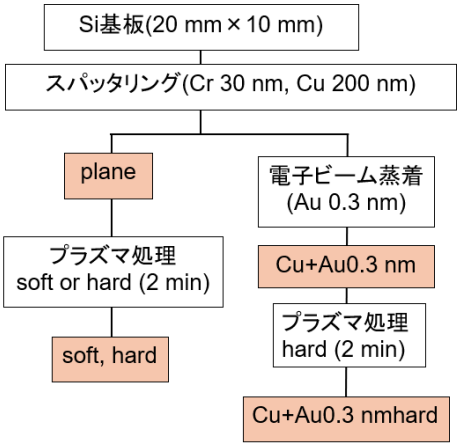


図 1. 作製工程

3．結果および考察

XPS、AFM の結果より、プラズマ処理を soft、hard と強くするにしたがって、Cu がより酸化され、またより表面粗さが増大したことが分かった。XPS による O 1s ピークからは、処理による Cu-OH の存在が認められたが、FT-IR 測定からは、確認できなかった。図 2 に各電極の炭素系生成物ファラデー効率を示す。アルコール類、C_{2+}化合物は定量できるほど生成しなかった。HCOOH 選択性は soft において最も高くなった。プラズマ処理により親水性の官能基である-OH 基が導入され、*OCOH 中間体と相互作用して安定化することで、*OCOH 中間体から生成する HCOOH への選択性が高まったと推測される。一方、hard においては、-OH 基の密度が高すぎることにより HCOOH の選択性が減少したと推測される。

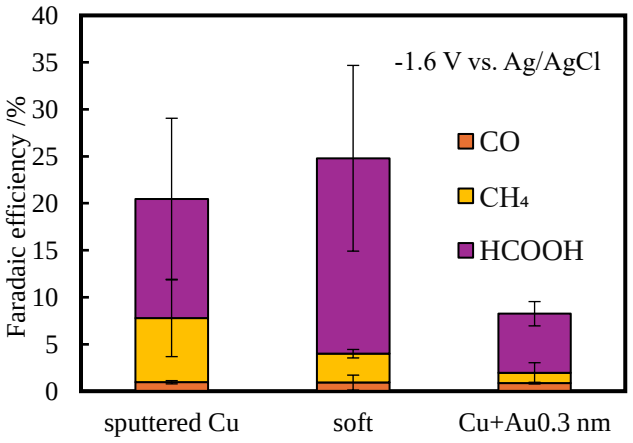


図 2. 各電極のファラデー効率

またバイメタル触媒において CH_4 や HCOOH への選択性が低くなった。当研究室において、Cu・Au バイメタルスリット型複合電極で Au から Cu 上へ CO 中間体が移動し、CH_4 のファラデー効率が向上することを報告したが[1]、本検討において-1.6 V vs. Ag/AgCl における Cu+Au0.3 nm の電解ではほとんど認められなかった。

[1] 飯盛志温，佐久間洋佑，船岡聖矢，福永明彦 電気化学会第 91 回大会要旨集, S11_1_08(2024).

謝辞：本研究の一部は科研費基盤(C)一般 21K05262 の助成を受けたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

回転リングディスク電極を用いた二酸化炭素還元によるギ酸生成の評価

○山本 航平[1]，岡崎 琢也[1]，天野 史章[1]（東京都立大[1]）

Evaluation of Formate Formation in CO_2RR using the Rotating Ring Disk Electrode

Kohei Yamamoto,[1] Takuya Okazaki[1], and Fumiaki Amano[1] (Tokyo Metropolitan Univ.[1])

1．目的

地球温暖化の抑制や CO_2 の再資源化を目指すため，CO_2 を電気化学的に有用な物質に変換する CO_2 還元反応（CO_2RR）が注目されている．競合する水素発生反応（HER）や様々な生成物の選択性が重要であり，触媒特性評価の指標となる．回転リングディスク電極（RRDE）は，ディスク電極での生成物を回転で発生する強制対流によりリング電極まで輸送して定量する手法である．燃料電池用触媒や過酸化水素生成触媒の評価など酸素還元反応（ORR）においてしばしば用いられるが，CO_2RR においては利用が限定的であった．本研究では，リング電極にギ酸酸化活性の高い触媒を電析することで，RRDE を用いた CO_2RR によるギ酸生成の評価法を新規に開発することを目的とした．さらに，ギ酸の定量に加え，リングでの酸化電位を変えることにより，HER による水素の定量についても検討した．

2．実験

ギ酸生成のモデル触媒として Bi を採用し，グラッシーカーボン製ディスク電極に電析した．Pb-Pd リング電極は，Pt 製リング電極に Pb-Pd 触媒を電析した後，酸化処理を行うことで活性化させた．リング電極のギ酸イオンの酸化活性は，CO_2 飽和 0.10 M $KHCO_3$ + 10 mM HCOONa 水溶液（ギ酸溶液，pH 6.8）中で評価した。RRDE では，CO_2 飽和 0.10 M $KHCO_3$ 水溶液（pH 6.8）中で CO_2RR を行い，リング電極の電位を 0.90 V vs. RHE に保持することでギ酸の定量を試みた．

3．結果および考察

ギ酸溶液中での測定により，Pt 触媒もギ酸を酸化できるが，Pb-Pd 触媒のほうが遥かに高いギ酸酸化活性があることを確認した（Fig. 1a）．Bi ディスクを用いた RRDE では，Pt リングでは CO_2RR により生成されたギ酸イオンをその場検出することが難しかったが，Pb-Pd 触媒をリングに適用することによって，検出することに成功した（Fig. 1b）．ヘキサシアニド鉄の酸化還元反応で捕捉率を求め，ギ酸のファラデー効率を算出したところ，50%程度と実際の値（約 90%）より低い値であった．ギ酸の酸化触媒活性によってファラデー効率が変化したことから，今後，リング電極の触媒活性をさらに高くすることで，RRDE を用いた CO_2RR 用触媒の評価法を確立できる可能性が示唆された．

また，低電位側（0.03 V vs. RHE）において，CO_2 飽和ギ酸溶液では酸化電流が流れず，H_2 飽和ギ酸溶液では酸化電流が流れることを確認した．そこで，Pb-Pd リングを 0.03 V vs. RHE に保持して RRDE を行い，CO_2RR と競合する HER のみに由来する酸化電流の測定を試みた（Fig. 1c）．リング電流が大きく低減したことから，リング電位の設定によって，ギ酸と水素の定量を分別して行えることが示唆された．

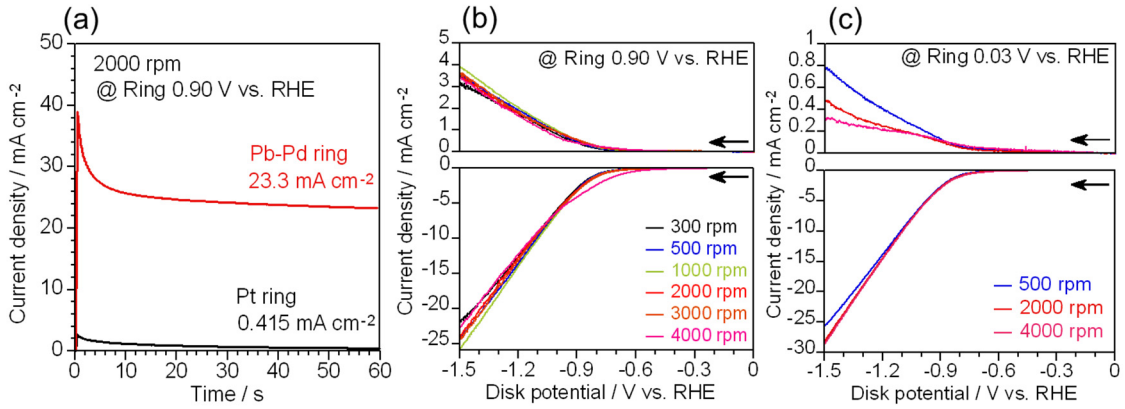


Fig. 1. (a) Formate oxidation current density of Pt and Pb-Pd ring electrodes in 10 mM HCOONa + 0.10 M $KHCO_3$ at 0.90 V vs. RHE. Hydrodynamic voltammograms in CO_2-saturated 0.10 M $KHCO_3$ in a RRDE setup with Bi disk and Pb-Pd ring at (b) 0.90 and (c) 0.03 V vs. RHE.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

濃厚水系電解液の設計による二酸化炭素還元反応中間体の安定化と反応経路制御

○吉村 洋輝[1,2], 隼瀬 俊輔[1,2], 森永 明日香[1], 崔 亮秀[1], 近藤 靖幸[1,2], 片山 祐[1,2], 山田 裕貴[1,2]
(1. 阪大産研, 2. 阪大院工)

Controlling Carbon Dioxide Reduction Reaction Pathway via Concentrated Electrolyte Design

Hiroki Yoshimura[1,2], Shunsuke Hayase[1,2], Asuka Morinaga[1], Ryansu Sai[1], Yasuyuki Kondo[1,2], Yu Katayama[1,2], Yuki Yamada[1,2]
(1. SANKEN, Osaka University,2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

1．目的

地球温暖化の観点から,電気化学的二酸化炭素還元反応(CO2RR)が注目されている.しかし,CO2RR には複数の反応経路が存在するため,目的生成物の選択性が低い.この反応経路を制御するために,反応中間体の安定性に着目した研究がなされている.特に,電極−中間体間の共有結合に着目した電極材料開発が進められ,反応選択性を飛躍的に向上させた [1]ものの,未だ実用には至っていない.そこで近年,電解液開発への関心が高まっており,中でも電解液中のカチオンの効果が注目されている [2].本研究では, カチオンの高濃度化によりその効果を顕在化が期待できる濃厚水系電解液系に着目し, ,*in situ* 表面増強赤外分光法(SEIRAS)により反応中間体を直接観察し,カチオンの寄与メカニズムの明確化を目指した.

2．実験

カリウムトリフラート(KOTf)を水に溶解させ,CO_2 飽和状態にしたものを電解液とした.さらに, ,濃度依存性を確認するため, 電解質塩濃度を変化させた.電気化学測定はガス拡散型セルで行い,作用極に Cu 被覆カーボンペーパー,参照極に Ag/AgCl,対極に炭素棒を用いた.測定中は,5 mL min^{-1} で CO_2 を供給した.ガスクロマトグラフ(GC)により,–1.4 V_{RHE} での CO2RR のガス生成物を定量した.また,LSV 測定中(開回路電圧から–1.4 V_{RHE})の反応中間体を *in situ* SEIRAS により直接観察した.その際,作用極には無電解めっき Cu 薄膜を用いた.

3．結果および考察

Fig. 1 に, 各電解液系における各 CO2RR 生成物のファラデー効率を示す.塩濃度と C_2H_4 生成選択性に相関がみられ,13 mol kg^{-1} で極大値をとった.また,塩濃度の増加に伴い,CO 生成選択性の著しい低下が見られた.

この選択性向上へのカチオンの寄与を明確化するため,*in situ* SEIRAS により反応中間体の直接観察を行った(Fig. 2).低塩濃度系(0.2 mol kg^{-1})と比較して高塩濃度(8.0 mol kg^{-1})系において 1485 cm^{-1} にみられる CO_2 吸着種($CO_{2,ad}$)由来のピークが明確に現れた.これは $CO_{2,ad}^{\delta-}$の電極表面被覆率の向上を意味しており,カチオンの濃厚化による $CO_{2,ad}^{\delta-}$の安定性向上を示唆している.この $CO_{2,ad}^{\delta-}$の安定性向上が,C_2H_4 生成に重要だと報告されている CO_{ad} の二量化過程の促進 [3]に寄与したことで,C_2H_4 生成選択性が向上したと推察される.

以上の結果より,カチオン濃度を増大させることで CO2RR 中間体($CO_{2,ad}^{\delta-}$)の安定化効果がより顕著となり,C_2H_4 生成経路がより選択的となることが示唆された.

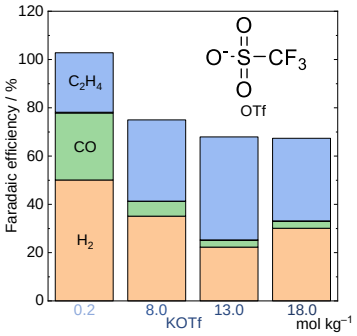


Fig. 1 Faradaic efficiencies of CO2RR products in 0.2, 8.0, 13.0 and 18.0 mol kg^{-1} KOTf/H_2O.

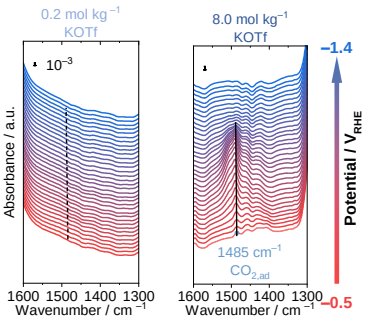


Fig. 2 *In situ* SEIRA spectra of Cu electrodes during CO2RR in 0.2 mol kg^{-1} and 8.0 mol kg^{-1} KOTf/H_2O.

参考文献

(1) Ming, M., *et al. Energy Environ. Sci.,* **2020**, 13, 2275−2309. (2) Ming, M., *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, 63, e202401185. (3) Todorova, T. K., *et al., ACS Catal.* **2020**, 10, 1754−1768.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション4（学生講演）

座長:片山 祐(大阪大学)

主催：電解科学技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S11_1_12(学生講演)]

多孔質プロトン交換膜電解による過酸化水素合成における多孔質膜構造の最適化

〇榎本 和眞[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

13:15 ~ 13:30

[S11_1_13(学生講演)]

酸性溶液中におけるCe二元系酸化物触媒の酸素発生反応

〇亀井 恒太朗[1]、柳 雄大[2]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3]、松澤 幸一[4] (1. 横浜国立大学理工学部、2. 横浜国立大学大学院理工学府、3. 横浜国立大学先端科学高等研究院、4. 横浜国立大学大学院工学研究院)

13:30 ~ 13:45

[S11_1_14(学生講演)]

in-situ測定によるアノード酸化Fe-Co-Ni系OER電極触媒の活性メカニズム解明

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

13:45 ~ 14:00

[S11_1_15(学生講演)]

Surfactant-freeロジウムナノシートの合金化による水素発生反応の促進

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

©公益社団法人電気化学会

多孔質プロトン交換膜電解による過酸化水素合成における多孔質膜構造の最適化

○榎本和眞，岡崎琢也，天野史章（東京都立大）

Optimization of Porous Membrane Structure for Hydrogen Peroxide Synthesis by Porous Proton Exchange Membrane Electrolyzer

Kazuma Enomoto, Takuya Okazaki, and Fumiaki Amano (Tokyo Metropolitan Univ.)

1．目的

酸素の二電子還元反応を利用した電解質フリーの過酸化水素（H_2O_2）の合成が注目されている．我々は多孔質構造を持つ電解質膜を開発し，ガス拡散性を利用してアノードから酸素を供給するゼロギャップ型の電解セルを開発した（Fig. 1）[1]．電極触媒上で酸素と水がそれぞれ高濃度で近接することによって，H_2O_2 の高効率合成に必須である三相界面の形成を可能にした．5 mA cm^{-2} での定電流電解ではファラデー効率 79%での電解質フリーの H_2O_2 合成を達成したが，40 mA cm^{-2} では 49%となり，電流密度の増加によるファラデー効率の低下が課題だった．本研究では，多孔質プロトン交換膜への電解質アイオノマーと電極触媒の担持量が H_2O_2 生成のファラデー効率に与える影響を調査した．

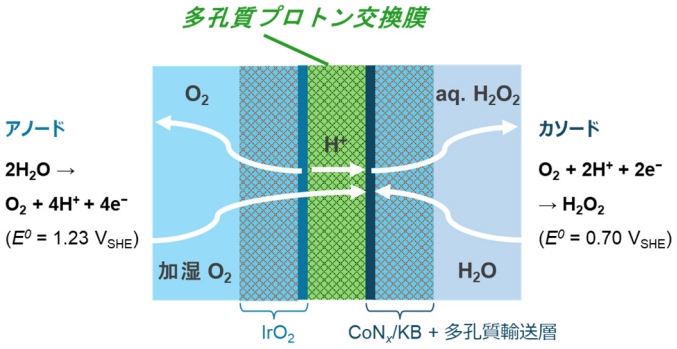


Fig. 1. Schematic illustration of porous proton exchange membrane electrolyzer for H_2O_2 production.

2．実験

コバルト錯体を導電性炭素粉末に担持し，不活性ガス下で加熱処理することで CoN_x/KB 触媒を調製した．多孔質プロトン交換膜は，Nafion アイオノマー分散液をドロップキャスト法でガラス濾紙に担持し，80℃で乾燥して作製した．この多孔質プロトン交換膜に CoN_x/KB 触媒の分散液をスプレーコートして触媒を担持し，オゾン処理で親水化した炭素繊維紙と合わせてカソードとした．アノードには，マイクロポーラス層に IrO_2 微粉末が担持されたガス拡散電極を用いた．カソード側から純水，アノード側から加湿酸素をそれぞれ供給した．生成した H_2O_2 は，過マンガン酸カリウム溶液を用いた酸化還元滴定により定量した．

3．結果および考察

ガラス濾紙への Nafion 担持量を変化させてそれぞれ 10 mA cm^{-2} で定電流電解したところ，生成物のファラデー効率に大きな差異が見られた（Fig. 2）．Nafion アイオノマーの担持量が 0.2 および 0.3 g cm^{-3} のとき，H_2O_2 生成のファラデー効率は約 78%と高く，三相界面の形成が示唆された．一方，担持量 0.1 g cm^{-3} では H_2O_2 はほとんど得られなかった．セル電圧が比較的低かったことから，多孔質プロトン交換膜のフラッディングによって，H_2O_2 がアノードにクロスオーバーして酸化反応が進行したと思われる．アイオノマー担持量が 0.5 g cm^{-3} 以上では水素発生反応が促進された．電子顕微鏡による観察の結果，多孔質膜が閉塞されていたため，膜を介した酸素供給の阻害が示された．

アイオノマー担持量を 0.3 g cm^{-3} で固定し，CoN_x/KB 触媒の影響を調査したところ，触媒担持量 0.2 mg cm^{-2} において 40 mA cm^{-2} でのファラデー効率は 78%と改善した．100 mA cm^{-2} のファラデー効率は 58%であり，H_2O_2 生成速度 90 mmol min^{-1} g_{cat}^{-1} を達成した．

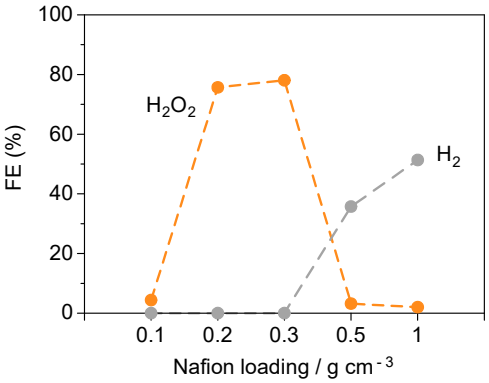


Fig. 2. Faradaic efficiencies (FE) for H_2O_2 and H_2 in porous PEM electrolyzer with varying loading amounts of Nafion ionomer on glass fiber filter paper.

(1) K. Enomoto, T. Okazaki, K. Beppu, and F. Amano, *Materials Today Catalysis*, in press (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸性溶液中における Ce 二元系酸化物触媒の酸素発生反応

○亀井恒太朗[1]，柳雄大[1]，門田隆二[1]，石原顕光[1]，松澤幸一[1]
（横浜国立大学[1]）

Oxygen Evolution Reaction of Ce Binary Oxide-based Catalysts in Acidic Solution

Kotaro Kamei,[1] Yudai Yanagi,[1] Ryuji Monden,[1] Akimitsu Ishihara,[1] Koichi Matsuzawa[1]
(Yokohama Natl. Univ.[1])

1．目的

グリーン水素[1]製造デバイスとして期待される固体高分子形水電解(PEMWE)にはメンテナンスが容易，水素ガス純度が高いといった利点がある．PEMWE では酸素発生反応(OER)が起こる IrO_2 アノードが高コストといった課題がある．今後の PEMWE の大型化を考えると，省 Ir あるいは脱 Ir 系アノードが求められる．そこで我々は，非 Ir 系材料として Ce 酸化物系に注目した．Ce 酸化物は，酸素貯蔵能，高いイオン伝導性，Ce^{3+}と Ce^{4+}の酸化状態間の変化などの特性を有しているため[2-3]，酸素発生反応(OER)用の触媒の一部に使用されている．そこで本研究では省 Ir アノードのために Ce-Ir 二元系酸化物粉末触媒を，脱 Ir アノードのために OER 能を有する Mn 酸化物系[4-5]とで Ce-Mn 二元系酸化物粉末触媒を合成し，それぞれ硫酸中における OER について検討を行った．

2．実験

Ce 二元系酸化物は水熱合成法により粉末として準備した．前駆体として塩化セリウム・7 水和物と第二元素(Ir もしくは Mn)の塩化物を用いた．作製した粉末に白金黒，1-Hexanol，Nafion®分散液を混合して触媒インクとし，それを基板の Pt ロッドに滴下，乾燥した電極を作用極とした．電気化学測定は 30℃の硫酸水溶液を三電極式セル内に満たし，窒素雰囲気下で，対極にグラッシーカーボン板，参照極に可逆水素電極(RHE)を用いて実験を行った．Cyclic Voltammetry や Slow scan voltammetry を行い，OER について評価した．

3．結果および考察

Ce-Ir 二元系酸化物の粉末触媒の XRD を行った結果，すべての触媒において CeO_2 のピークが検出され，バルクはセリアであった．また，Ir 量が多いほど CeO_2 のピークが低角度側にシフトし，Ce-Ir 二元系酸化物では Ir が CeO_2 にドープしていると考えられる．また，SEM 観察より，本研究でのセリアは針状構造を有する数十 nm 程度の粒子であることが確認された．

Fig. 1 に Ce-Ir 二元系酸化物の触媒に導電パスとして白金黒を加えた触媒と加えていない触媒の OER 分極曲線の結果を示す．なお，縦軸は幾何面積基準の電流密度(i_{geo})を示す．また比較のために白金黒のみの結果も併記した．ターフェル勾配は，白金黒のみで 123 $mVdec^{-1}$，5:1(白金黒あり)で 68 $mVdec^{-1}$，10:1(白金黒あり)で 96 $mVdec^{-1}$ となり，Ir 量が多い 5:1 の方が活性が良かった．また，Ir の単位質量あたりの活性で評価した場合，Ce-Ir 二元系酸化物触媒が IrO_2 のみを超えるような結果は得られず，触媒活性を促進する相互作用は確認できなかった．当日は Ce-Mn 二元系酸化物触媒の結果も紹介する．

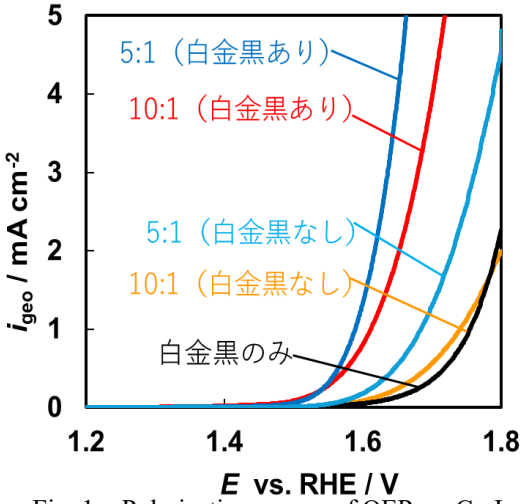


Fig. 1　Polarization cyrves of OER on Ce-Ir binary oxide powder with and without Pt black

4．参考文献

(1) K. Ota, A. Ishihara, K. Matsuzawa, and S. Mitsushima, *Electrochemistry*, **78**, 970 (2010).
(2) J. Paier, C. Penschke , and J. Sauer , *Chem. Rev.*, **113**, 3949 (2013).
(3) Y. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, X. E, L. Pan, X. Zhang, F. Aleem, D. Zou, S. Liu, J. Zou, *Appl. Surf. Sci.*, **452**, 423 (2018).
(4) A. Li, H. Ooka, N. Bonnet, T. Hayashi, Y. Sun, Q. Jiang, C. Li, H. Han, and R. Nakamura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 5054 (2019).
(5) A. Li, S. Kong, K. Adachi, H. Ooka, K. Fushimi, Q. Jiang, H. Ofuchi, S. Hamamoto, M. Oura, K. Higashi, T. Kaneko, T. Uruga, N. Kawamura, D. Hashizume, and R. Nakamura, Science, **384**, 666 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

in-situ 測定によるアノード酸化 Fe-Co-Ni 系 OER 電極触媒の活性メカニズム解明

○長尾知哉[1]，北野翔[1]，杉山武晴[2]，岩井愛[1]，伏見公志[1]，幅﨑浩樹[1]（北海道大学[1],九州大学[2]）

Elucidation of the Reaction Mechanism of Anodizing Fe-Co-Ni-Based OER Electrocatalysts by In-Situ Measurements
Tomoya Nagao[1], Sho Kitano[1], Takeharu Sugiyama[2], Mana Iwai[1], Koji Fushimi[1], Hiroki Habazaki[1]
(Hokkaido University[1], Kyushu University[2])

１．目的

近年，水素エネルギー社会の実現に向けて低コストかつ簡便な水素製造技術としてアルカリ水電解が注目されている．しかし，この手法はカソードでの水素発生反応（HER）に比べてアノードでの酸素発生反応（OER）の過電圧が大きく，水素製造の効率を制限する要因となっている．そのため，高活性な OER 電極触媒の開発が不可欠である．従来, Ir や Ru などの貴金属酸化物を用いた高活性 OER 触媒が開発されてきたが，より低コストな遷移金属を活用した触媒の実用化が期待されている．発表者らはこれまでに，フッ化物含有有機電解液中で Fe-Co-Ni 合金（Kovar）基板をアノード酸化することで，高い OER 活性を示す電極触媒（ECPA：ElectroCatalyst Prepared by Anodizing）を作製できることを報告した [1] [2]. ECPA は基板表面に OER 活性な皮膜を形成する構造を持ち，簡便な製造プロセスと強固な基板密着性を特長とするが，その高い OER 活性の要因は未解明であった．本研究では Kovar を用いて ECPA を作製し, OER 活性評価に加え in-situ Raman 分光法, in-situ XAFS, in-situ XRD 測定を通じて, ECPA の活性メカニズムを解明することを試みた．

２．実験

電極基板として Kovar（Fe-17 mass%Co-29 mass%Ni）を使用した．アノード酸化の電解液には, 0.54 mol dm^{-3} NH_4F と 2.5 mol dm^{-3} H_2O を含むエチレングリコール溶液を用いた．電解液を 293 K に保持し，定電圧 10 V を 1 時間印加してアノード酸化を行い, ECPA を作製した．作製した ECPA の OER 活性はサイクリックボルタメトリー（CV）で評価し，結晶構造と電子状態の変化は, in-situ Raman 分光法, in-situ XAFS, in-situ XRD 測定を用いて解析した．電気化学測定は，作用極に ECPA，対極に白金板，参照極に Hg/HgO 電極，電解液に 1 mol dm^{-3} の KOH 水溶液を使用した．

３．結果および考察

Fig.1 に分極時の ECPA の in-situ Raman スペクトルを示す. OCP 条件では，皮膜は層状複水酸化物（LDH）とスピネル酸化物の混合相で構成されていることがわかった．アノード分極に伴い, LDH とスピネル酸化物の混合相から金属酸水酸化物の単相へ構造転換し，その後カソード分極すると混合相に戻る可逆的な構造変化を示した．この結果から, ECPA の OER 活性相は金属酸水酸化物であると結論付けられた．

ECPA の in-situ XAFS において，アノード分極に伴い Fe の XANES スペクトルに顕著な変化は見られなかった．一方, Co および Ni のスペクトルは高エネルギー側へシフトし, OER 開始電位（1.48 V vs RHE）を超えるとホワイトライン形状が変化した．これにより, Co および Ni が OER 活性点として寄与している可能性が示唆された．

ECPA の in-situ XRD 測定において, OCP 条件ではスピネル酸化物のピークが観測されたが，アノード分極により消失し，代わりに金属酸水酸化物の面内構造に由来する弱いピークが出現した．一方で，一般的な金属酸水酸化物の最強線である層状構造由来のピークがみられなかったことから, ECPA の金属酸水酸化物は層間の周期性が乏しく，単層に近い構造を有することが示唆された．

以上の結果から, ECPA の皮膜は OER 条件下で金属酸水酸化物が活性相となるが，一般的な層状構造を持たず，単層に近い構造を有していると考えられる．この構造が活性点の密度を増加させ, ECPA の高い OER 活性を実現していると考えられる．

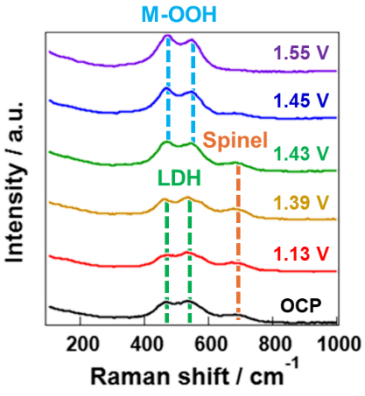


Fig. 1. In-situ Raman spectra of ECPA at applied potentials vs. RHE.

[1] M. Nishimoto et al., *Electrochim Acta*. **427,** 140875 (2022)
[2] X. Zetao et al., *Electrochim Acta*. **491,** 144352 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Surfactant-free ロジウムナノシートの合金化による水素発生反応の促進

○若林直人[1], 北野翔[1], 岩井愛[1], 伏見公志[1], 幅崎浩樹[1], (北海道大[1])

Promotion of Hydrogen Evolution Reaction by Alloying Surfactant-free Rhodium Nanosheets
Naoto Wakabayashi,[1]Sho Kitano,[1] Mana Iwai, [1] Koji Fushimi, [1]and Hiroki Habazaki[1] (Hokkiado Univ.,[1])

１．目的

クリーン水素を製造する方法として水電解が注目されており、特にロジウム (Rh) は反応中間体である原子状 H との吸着エネルギーが最適な値を示すことから、高活性な水素発生反応 (HER) の触媒として期待されている．しかし、酸性 HER とは異なり、アルカリ HER においては水分子の O-H 結合解離の障壁が大きいため、過電圧が高いということが課題である．そこで、酸素親和性の高い 3d 金属を Rh と合金化すれば、O-H 結合の解離吸着を促進することで HER 活性が向上することが期待される．[1] 他方、金属ナノシートは比表面積が大きく、触媒反応に有利な形態である．一般的に、金属ナノシートのボトムアップ合成では形状制御のために界面活性剤が用いられるが、合成後の除去が困難であるため触媒活性を低下させる懸念がある．したがって、界面活性剤を使用しない Surfactant-free な方法で合金ナノシートを合成できれば、高活性な HER 触媒として機能すると考えた．本研究では、Rh に異なる 3 種の 3d 金属 (Fe、Ni、Cu) をそれぞれ加えた 2 元 Rh 合金ナノシートを Surfactant-free な方法で新たに合成することを試みた．添加した合金種による物性の変化を調べ、HER 活性に与える影響を検討した．

２．実験

既報を参考にナノシートが花弁上に構造化された 2 元合金電極触媒 RhM-Alloy NanoFlower (RhM-ANF) を水熱法で合成した．[2] トリス (2,4-ペンタジオナト) ロジウム (III) 40 mg、水 30 mL、ホルムアルデヒド 6.0 mL をテフロン容器に入れ、トリス (2,4-ペンタジオナト) 鉄 (III) 、ビス(2,4-ペンタジオナト) 銅 (II) 、ビス (2,4-ペンタジオナト) ニッケル (II) 水和物を、Rh に対する金属率がそれぞれ 5, 3, 2 at% となるように加えた．それらを密閉した後オートクレーブ内に設置し、180˚C で 9 時間加熱することで試料を得た．比較として合金種を添加しない Rh-NanoFlower (Rh-NF) を合成した．合成した試料を SEM、TEM、STEM、XRD、XPS、XAFS により解析した。試料の HER 活性は、Ar 飽和の 1.0 M KOH 水溶液中において回転ディスク電極を用いたリニアスイープボルタンメトリー (LSV) により評価した．合成した試料の分散液をグラッシーカーボン電極上に塗布、乾燥させて作用極とした．参照電極として Hg/HgO 電極、対極として Pt を用いた．

３．結果および考察

RhFe-ANF の SEM 像を Fig. 1. に示す．合成した全ての試料は幅数百 nm、厚さ数 nm のナノシートが花弁の様に組み合わさった形態であることが確認された．STEM 観察の結果から Rh-NF と比較して RhFe-ANF、RhNi-ANF はシート厚が減少し、RhCu-ANF はシート厚が増大することがわかった。XRD 測定の結果から、RhM-ANF の fcc 構造の (111) 回折線のピークが RhNF と比較してわずかに高角側にシフトしており、全ての試料で合金化に成功したことが示唆された．XPS、XAFS 測定から、RhFe-ANF は Rh-NF と比較して Rh の電子状態がわずかに酸化的に変化することが確認された．また、Fe,Cu は 0 価の金属状態、Ni は酸化的な状態で存在することがわかった． HER 活性評価の結果を Fig. 2. に示す．全ての RhM-ANF は Rh-NF よりも大きなカソード電流を示したことから、合金化によって HER 活性を向上させることに成功した．RhFe-ANF は最も高い活性を示し、Rh-NF と比べて 10 mA cm^{-2} の電流密度における過電圧が 24 mV 低下した．以上のことから、 Rh と 3d 金属の合金化により水の解離が促進されることで、 HER 活性が向上したことが示唆された．特に、RhFe-ANF においてナノシートのシート厚が減少すること、 Fe が 0 価の金属状態で合金化されたこと、Rh が酸化的状態に変化して水素吸着特性が最適化されたことにより、他の元素と比較して高い活性を得ることができたと考えられる．

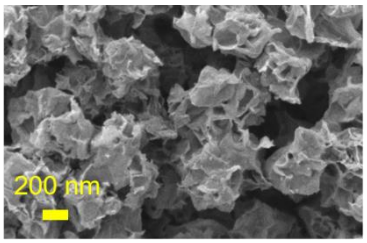


Fig. 1. SEM image of RhFe-ANF.

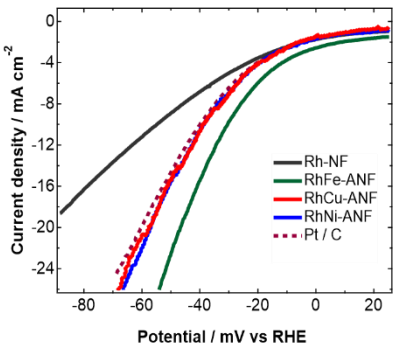


Fig. 2. IR-corrected polarization curves of Rh-NF, RhM-ANF and Pt/C in 1.0 M KOH aqueous solution.

(1) Xiaowen Yu, et.al., *ACS Energy Lett.* **3**, 237-244 (2018).
(2)Yaqi Jiang, et.al., *Nano Research* **9,** 849-856 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション5（学生講演）

座長:北野　翔(北海道大額)

主催：電解科学技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S11_1_16(学生講演)]

熱分解条件最適化によるアルカリ水電解用NiCo酸化物被覆Ni電極の起動停止耐久性向上

〇Gu Kyounghee[1]、三輪 琢斗[1]、Ashraf Abdel Haleem[2]、黒田 義之[1,2]、光島 重徳[1,2] (1. 横浜国立大学 理工学府、2. 横浜国立大学 Institute of Advanced Sciences)

14:15 ~ 14:30

[S11_1_17(学生講演)]

ステンレス基材におけるアルカリ水電解用自己修復触媒の堆積速度の解析

〇李 相旭[1]、和合 拓紀[2]、光島 重徳[1,2,3]、黒田 義之[1,2,3]
(1. 横浜国立大学 理工学部、2. 横浜国立大学大学院 理工学府、3. 横浜国立大学 先端科学高等研究院)

14:30 ~ 14:45

[S11_1_18(学生講演)]

Comparison of Cyclic and Continuous Protocols in the Deposition of Composite Self-Repairing Catalysts.

〇ヤーダブ ヴィナイ[1]、岡田 龍希[1]、和合 拓紀[1]、光島 重徳[1,2]、黒田 義之[1,2] (1. 横浜国立大学大学院 理工学府、2. 理工学府　先進化学エネルギー研究センター)

14:45 ~ 15:00

[S11_1_19(学生講演)]

焼成法により作製した海水電解用マンガン酸化物系酸素発生陽極の活性評価

〇高橋 颯真[1]、木幡 勇紀[1]、小野 由騎[1]、Mohamed Mubark[1]、丸尾 容子[1]、加藤 善大[1] (1. 東北工業大学)

©公益社団法人電気化学会

熱分解条件最適化によるアルカリ水電解用 NiCo 酸化物被覆 Ni 電極の起動停止耐久性向上

○クギョンヒ[1]，三輪琢斗[1]，アブドル ハリム アシュラフ[2]，黒田義之[1,2]，光島重徳[1,2]
（横浜国立大学　理工学府[1]，横浜国立大学　先進化学エネルギー研究センター[2]）

Improvement of the Start-Stop Durability of NiCo Oxide-coated Ni Electrodes for Alkaline Water Electrolysis by Optimizing Thermal Decomposition Conditions

Kyounghee Gu,[1] Takuto Miwa,[1] Ashraf Abdel Haleem,[2] Yoshiyuki Kuroda,[1,2] and Shigenori Mitsushima[1,2]
(Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Advanced Chemical Energy Research Center, Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ.[2])

1．目的

アルカリ水電解のアノードの代表的なものとして、寸法安定電極と同様に Ni 基材の上に NiCo 酸化物電極触媒を熱分解被覆したものがある。電解槽の電源に再生可能エネルギーを使用すると、起動停止時に逆電流が発生し、アノードが還元と酸化を繰り返し、最終的に剥離して劣化が激しくなるためアノードの起動停止耐久性を向上することが重要である。本研究では、逆電流を模擬した加速劣化試験を適用し、NiCo 酸化物と Ni の界面に電気抵抗の高い NiO が生成することを抑制しながら界面の密着性を向上することを目的として、NiCo 酸化物被覆 Ni 電極の熱処理条件を最適化した結果を報告する。

2．実験

NiCo 酸化物被覆 Ni 電極は硝酸塩を前駆体とし、$NiCo_2O_4$ の熱分解被覆及び最終アニーリング温度は 350～450℃の一定温度が一般的である。今回は、Ni メッシュを基板とし、低温(T_1：250 ℃または 300℃)で熱分解を 8 回行ったのち高温(T_2：450℃または 500℃)でアニーリングした。アニーリングは、予熱した炉で 15 分間処理する方法(表記: T_1-T_2)と、室温から昇温～冷却(表記: T_1-T_2G)の 2 種類行った。耐久性の評価の加速劣化試験(ADT)は、600 mA・cm^{-2} で 1 分間定電流電解後、E_{min} = 0.5 V vs. RHE まで-500 mV・s^{-1} で電位走査し、E_{min} で定電位に 1 分間保持するサイクルを繰り返した [1]。活性評価は 200 サイクルごとサイクリックボルタンメトリー(CV, 【電位範囲と走査速度】)と電気化学インピーダンス測定(EIS)で評価した。

3．結果および考察

Figure 1 に試作した電極の ADT 中の定電流電解時の iR-free アノード電位のサイクル依存性を示す。450-450 は初期から 300 サイクル程度まで約 1.7V vs. RHE を維持した後、徐々に電位が上がり約 1.9V vs. RHE で一定になった。この電位及び CV の形状は劣化した Ni メッシュと同じであることから、この段階までに触媒層が剥離したと考えられる。予熱した炉で実施した試験片の劣化挙動は 450-450 と同様で、特に 300-500 で初期性能を長く維持する結果を示した。室温から徐々に加熱しアニーリングする方法は異なる劣化挙動を示した。250-500G 及び 300-500G は初期に 1.8V vs. RHE 以上の高い電位であったが、約 500 cycle 程度まで電位が低くなり、そのあと比較的長時間電位を維持してから緩やかに電位が上昇した。初期の EIS には電気化学反応より時定数が短い円弧が現れ、FIB-SEM では触媒層と基板の間の NiO 層が認められたことから、この部分の抵抗が原因であると考えられる。この NiO 層は 450-450 では確認されなかったが、低電位を維持できた 300-500 では比較的薄い NiO 層が見られ、基板と触媒層間の密着性が優れていて剥離を抑制できたと示唆される [2]。したがって、適切なアニーリングで形成された酸化層は耐久性と性能を同時に維持できると考えられる。

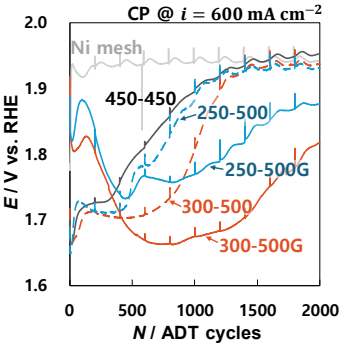


Fig. 1 Anode potential as a function of ADT cycles at 600 mA cm^{-2}

4．謝辞

本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業」の委託業務(JPNP 20003)により実施した。

(1) A. Abdel Haleem, K. Nagasawa, Y. Kuroda, Y. Nishiki, A. Zaenal, and S. Mitsushima, *Electrochemistry* **89**, 186 (2021).
(2) Naoto Todoroki, Kensaku Nagasawa, Hayato Enjoji, and Shigenori Mitsushima, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 24399 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ステンレス基材におけるアルカリ水電解用自己修復触媒の堆積速度の解析

○李相旭[1], 和合拓紀[2], 光島重徳[1, 2, 3], 黒田義之[1, 2, 3]
（横浜国立大学 理工学部[1], 横浜国立大学大学院 理工学府[2], 横浜国立大学 先端科学高等研究院[3]）

Sanguk Rhee[1], Hiroki Wago[2], Shigenori Mitsushima[1, 2, 3], and Yoshiyuki Kuroda[1, 2, 3]
(Dept. of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[1], Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Natl. Univ.[2], Adv. Chem. Energy Res. Center, Inst. of Adv. Sci., Yokohama Natl. Univ.[3])

１．目的

アルカリ水電解は低コストな水電解方式だが、 出力変動による電極の劣化や高い過電圧が課題である。(1) 従って高耐久、高活性な電極材料が求められるがこの二つの特性は相反することが多い。そのため、我々はこれらの両立が期待される自己修復触媒に着目した。自己修復触媒を電解液中に分散させると、電解により触媒層が形成される。(2) ハイブリッド水酸化コバルトナノシート（以下 Co-ns）は電位に依存して堆積速度が変化し、過電圧増加に伴い堆積速度が増加することで修復する。(3) しかし、この堆積速度を支配する要因はまだ明らかではなく、材料設計に課題が残る。そのため、本研究では Ni 及び SUS304 基材を用いて Co-ns の堆積速度を測定し、基材と触媒の相互作用の観点から堆積速度の支配因子を検討した。

２．実験

電気化学測定は PFA 製の三電極セルを用いて行った。作用極には Ni 板または SUS304 板を用い、それぞれ沸騰または 50℃の塩酸でエッチングした。参照極には可逆水素電極 (RHE)、対極には Ni コイル 、電解液には 1 M KOH を用いて以下の実験を行った。まず、電解液中に Co-ns を様々な濃度で分散させ、800 mA cm^{-2} で定電流電解（30 min × 8 回）を行うことで触媒層を形成した。触媒性能はサイクリックボルタンメトリー(CV)、交流インピーダンス測定(EIS)より評価した。

３．結果および考察

CV における 0.8–1.5 V vs. RHE の還元電気量 Q_C は、Co-ns 堆積量と線形関係のため、(3)Q_C より Co-ns 堆積量（以下 m_{Co}）を算出した。電解時間に対する m_{Co} の変化を基材と Co-ns 分散濃度毎に Fig. 1 に示す。電気化学的堆積速度が、電極における Co-ns の衝突頻度に比例する擬一次反応と仮定し、電解時間を t 、Co 濃度を C_{Co} とすると(1)式のように m_{Co} の変化率 Δm_{Co} と時間間隔 Δt を用いて堆積速度定数 k'を求めることができる。(3)

$$k' = \Delta m_{Co} / (\Delta t \times C_{Co}) \quad (1)$$

(1)式から求めた速度定数を電解中の平均電位に対してプロットしたところ、ステンレス上と Ni 上で傾きの異なる相関関係が見られた(Fig.2)。但し、ステンレス上での電解 30 分までの k'の電位との相関は Ni 上での k'の相関と同等だった。ステンレス上では 30 分までは基材上に触媒が堆積（基材－触媒反応）、30 分以降は触媒層上に触媒が堆積（触媒－触媒反応）と、電位と k'との相関が異なると考えられる。Ni 上での反応は大部分が基材－触媒反応に相当し、長時間の堆積後でのみ触媒－触媒反応を観測していたと考えられる。Co-ns 40 ppm の条件にて SEM–EDX で基材の触媒被覆率を調べた所、SUS304 は電解 60 分で Ni の電解 240 分とほぼ同じ被覆率を示しており、SUS304 では基材―触媒反応が大幅に早く、基材触媒との相互作用が異なると考えられる。

以上より、自己修復触媒の修復プロセスである Co-ns の電気化学的堆積は基材－触媒反応、触媒－触媒反応と考えられる 2 段階で進行し、後者は基材に依存しないが、前者は基材の種類により加速できることがわかった。

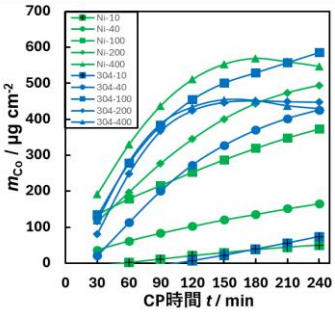


Fig.1 Relationship between t and m_{Co}.

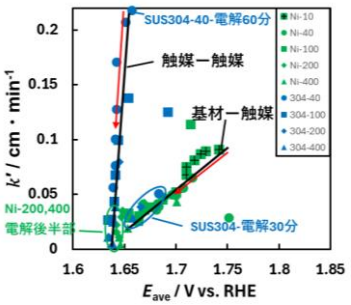


Fig.2 Relationship between k' and E_{ave}.

(1) R. D. L. Smith *et al.*, *Science*, **340 ,** 6128 (2013).
(2) Y. Kuroda *et al.*, *Electrochim. Acta*, **323**, 134812 (2019).
(3) R. Nakajima *et al.*, *ChemSusChem*, **16**, e202300384 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Comparison of Cyclic and Continuous Protocols in the Deposition of Composite Self-Repairing Catalysts

○Vinay Yadav，岡田龍希，和合拓紀，光島重徳，黒田義之（横浜国大）

Comparison of Cyclic and Continuous Protocols in the Deposition of Composite Self-Repairing Catalysts

Vinay Yadav, Ryuki Okada, Hiroki Wago, Shigenori Mitsushima, Yoshiyuki Kuroda (Yokohama Natl. Univ.)

1. Introduction

Demand of renewable energy is increasing, yet fluctuating power supply is one of the problems. Therefore, technology for energy storage such as alkaline water electrolysis is required. When an alkaline water electrolyzers is powered by renewable energy, electrodes degrade due to reverse current generated on shutdown. Self-repairing catalysts based on hybrid cobalt hydroxide nanosheets (Co-ns) and β-FeOOH nanorods (Fe-nr) are expected to improve durability of electrodes. Co-ns forms thick catalyst layer with highly conductive framework, whereas Fe-nr forms a thin layer with much higher oxygen evolution reaction (OER) activity than that of Co-ns. Combining these catalysts in an electrolyte, self-repairing composite catalysts[1] have recently been developed. In this study, the deposition kinetics of composite catalyst on the electrodes by intermittent and continuous deposition protocols were studied.

2. Experimental

Co-ns [2] and Fe-nr[3] were synthesized according to the literature. Electrochemical tests were performed in a 1.0 M KOH, using a PFA three-electrode cell. A nickel plate, a nickel coil, and a reversible hydrogen electrode were used as the working, counter, and reference electrodes, respectively. Catalysts were deposited by the following protocols using a PFA three-electrode cell: Cyclic Protocol i) chronopotentiometry at 800 mA cm^{-2} for 30 min, ii) cyclic voltammetry (CV) between 0.5 and 1.8 V vs. RHE at 5 mV s^{-1}, iii) CV between 0.5 and 1.6 V vs. RHE at 50 mV s^{-1}, and iv) electrochemical impedance spectroscopy at 1.6 V vs. RHE. i)–iv) were repeated 20 times. New protocol i.e. Continuous Protocol i) chronopotentiometry at 1600 mA cm^{-2} for 18 hrs. The measurements ii)–iv) were performed after that.

3. Results and discussion

The OER overpotential at 100 mA cm^{-2} (η_{100}) of the composite catalyst (Co-ns 40 ppm + Fe-nr 5 ppm) was 266 mV after 18 hrs of electrolysis as shown in Fig 1. Deposition amount of Co (m_{Co}) as a function of the concentration of Fe-nr is shown in Fig. 2. It shows that the m_{Co} value of the same sample via the continuous protocol is 302 μg cm^{-2} and that via the cyclic protocol is 42 μg cm^{-2}. The CV curves at 50 mV/s during the electrolysis showing the shift of peaks due to $Co^{2+/3+}$ to higher potential in the cyclic protocol. The deposition amount is much higher in the continuous protocol than in the cyclic protocol, possibly because of partial structural change of CoOOH[4] into Co_3O_4 by repeated redox processes lowers the reactivity of CoOOH nanosheets to connect with Co-ns in the subsequent cycles.

In conclusion, the continuous protocol shows higher deposition amount of composite catalyst than the cyclic protocol. During ADT protocol, it also shows higher activity than the Fe-nr only, Co-ns only and composite catalyst deposited via the cyclic protocol. Therefore, the redox reaction of catalysts should be minimized during the initial catalyst deposition process to form thicker and durable catalyst layer.

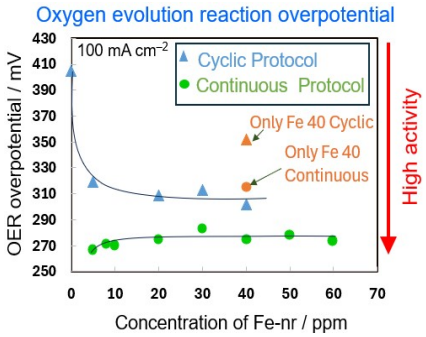


Fig.1 OER overvoltage of the catalyst deposited electrodes as a function of Fe-nr composition.

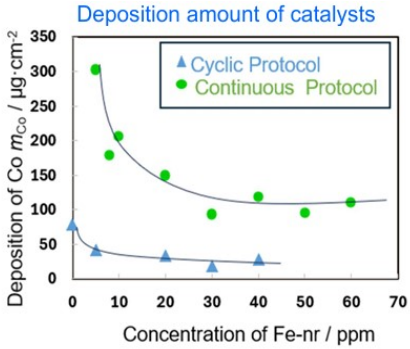


Fig. 2 Deposited amount of Co (m_{Co}) as a function of the composition of Fe-nr.

References

[1] Y. Kuroda *et al., Adv. Energy Sust. Res.* 2400196 (2024).
[2] Y. Kuroda *et al*., *Electrochem. Acta.* **323**, 1348122 (2019).
[3] Y. Kuroda *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **104**, 647 (2022).
[4] M. Hamdani *et al J. Appl. Electrochem.* **18**, 568 (1988).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

焼成法により作製した海水電解用マンガン酸化物系酸素発生陽極の創製

○高橋　颯真，木幡　勇紀，小野　由騎，Mohamed Mubark，丸尾　容子，
加藤　善大（東北工業大学）

Manganese oxide-based Oxygen evolution anode for Seawater electrolysis by Calcination method

Soma Takahashi, Yuki Kowata, Yuki Ono, Mohamed Mubark, Yoko Maruo,
Zenta Kato (Tohoku Institute of Technology)

1．目的

将来の安定した水素供給のためには、海水の直接電解が理想である。そのため酸素のみを生成する海水電解用酸素発生陽極の創製が不可欠である。私たちの研究室では、アノード電着法を用いない海水電解用酸素発生電極の創製を行っている。これまでの研究から、酸素発生の活性の高いγ-MnO_2 型 $Mn_{1-x-y}Mo_xSn_yO_{2+x}$ 複酸化物電極は、0.5M NaCl 中において 1000 Am^{-2} で 4000 時間以上酸素発生効率 99 %以上維持できることがわかっている[1),2)]。しかし、工程および多くの薬品を使うため簡便な方法が求められる。これまでに、焼成による作製を試みており、300 ℃で作製したマンガン酸化物は Ramsdelite-MnO_2 となり、その電極の酸素発生効率は 50 %を超えることが明らかとなっている。Ramsdelite-MnO_2 はγ-MnO_2 の微結晶であるといわれている。本研究では、さらなる酸素発生効率の向上を目指し、マンガン酸化物にモリブデンを添加した Mn-Mo Oxide 電極を作製し、その酸素発生効率、結晶構造および表面形状を調べた。

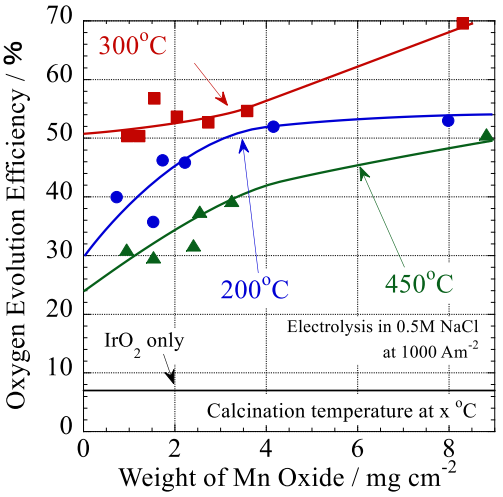


図 1 マンガン酸化物重量と酸素発生効率の関係

2．実験方法

90℃、11.5M H_2SO_4でエッチングを施したチタン基板を用いた。0.26M $H_2IrCl_6・6H_2O$ 酸ブタノール溶液を塗布し、90 ℃で乾燥、450 ℃で焼成を行って、IrO_2層を形成した。電極活物質は、1.82M $Mn(NO_3)_2・6H_2O$ および 0-0.18 M $MoCl_5・6H_2O$ を上記 IrO_2層上に均一に塗布し、90 ℃で乾燥、200 – 450 ℃で焼成を行い形成した。酸素発生活性は、対極に白金板、参照電極に銀塩化銀電極を用いてアノード分極曲線を作成することにより調べた。液抵抗はインピーダンス法で補正した。結晶構造解析は Rigaku MiniFlex600C 用い、表面形状は JEOL JSM-5600LV を用いて調べた。

3．結果および考察

図 2 は、300 ℃で焼成した Mn-Mo Oxide 重量と酸素発生効率の関係を示している。なお、比較のためにマンガン酸化物の場合を重ね示している。モリブデンを添加することで明らかに酸素発生効率の増大が見られる。3.5 mg/cm^2 では 75 %を超える酸素効率となる。300℃で形成した Mn-Mo Oxide の結晶構造解析から Ramsdelite-MnO_2 のピークが見られた。1.82 M の Mn^{2+}および 0.09 M Mo^{5+}を用い、重量を 32 mg/cm^2 とした場合酸素発生効率 92 %となり焼成法により作製した電極の最も高い効率を示した。

酸素発生効率の上昇にはモリブデンの添加が不可欠であることがわかった。

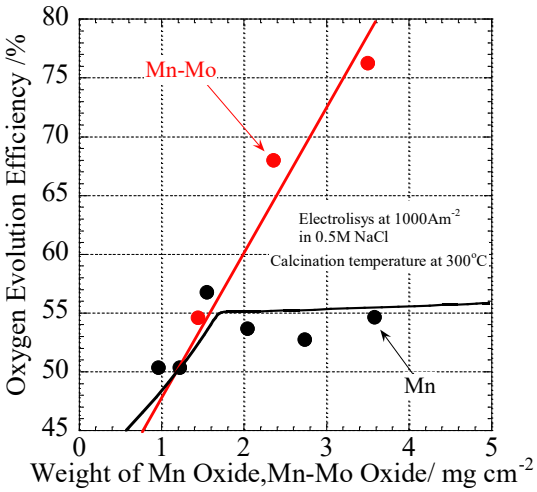


図 2 マンガン酸化物とマンガンモリブデン酸化物の酸素発生効率の比較

(1) Z. Kato, J. Bhattarai , N. Kumagai, K. Izumiya, and K. Hashimoto, Applied. Surface. Science. 257 (2011) 8230.
(2) A. A. El-Moneim, N. Kumagai, K. Asami, and K. Hashimoto, Materials Transactions, Vol. 46, No. 2 (2005) pp. 309

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 16:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション6（学生講演）

座長:黒田 義之(横浜国立大学)

主催：電解科学技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S11_1_20(学生講演)]

気泡と触媒活性に基づく多孔質電極基板の開拓

〇円谷 顕生[1]、小畑 圭亮[1]、長藤 圭介[1]、高鍋 和広[1] (1. 東京大学)

15:15 ~ 15:30

[S11_1_21(学生講演)]

電気化学的酸素発生反応触媒としてのハイエントロピー酸化物ナノ粒子の開発

〇加藤 涼雅[1]、岩瀬 和至[1]、笘居 高明[1] (1. 東北大学)

15:30 ~ 15:45

[S11_1_22(学生講演)]

臭素イオンの電解酸化を利用したスチレンのエポキシ化反応

〇宮崎 祥[1]、岡崎 琢也[1]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学)

15:45 ~ 16:00

[S11_1_23(学生講演)]

ギ酸塩燃料電池のための燃料合成を目指した重炭酸電解セルの開発

〇東野 振一郎[1]、野本 晃汰[1]、岡崎 琢也[1]、辻口 拓也[2]、天野 史章[1] (1. 東京都立大学、2. 金沢大学)

©公益社団法人電気化学会

気泡と触媒活性に基づく多孔質電極基板の開拓

○円谷顕生 [1]，小畑圭亮 [1]，長藤圭介 [1]，高鍋和広 [1]（東京大 [1]）

Development of porous electrode substrate based on bubble and electrochemical catalytic activity

Kensei Tsuburaya,[1] Keisuke Obata,[1] Keisuke Nagato,[1] and Kazuhiro Takanabe[1] (Univ. of Tokyo[1])

1．目的

再生可能エネルギー由来の電力から作られるグリーン水素は，次世代のエネルギーキャリアとして注目を集めている．一方で，製造コストが普及の壁であり，工業的な水素製造では大電流密度での運転によるコスト削減が望まれる．しかし，高電流条件では電極から大量に泡が発生し，効率の低下を招く [1]．電極開発では担体として，フォームなどの高比表面積の構造を用いることで単位投影面積当たりの触媒担持量を増やしてきたが，微細で複雑な三次元構造ほど泡の滞留による過電圧の影響が顕著である．従って，電極内から泡を迅速に取り除くために 3D プリンタなどを活用した規則的な三次元構造が提案されてきた [2]．三次元構造の最適化指針を得るために，本研究では Ni 網をモデル構造として活用し，目開きや積層数などのパラメータが電極活性に与える影響について考察した [3]．

2．実験

電極基板として 20 mesh と 200 mesh の Ni 網を用いてアルカリ条件での酸素生成反応(OER)において高活性な $NiFeO_x$ を電極触媒として Ni 網の上に 1 枚ずつ還元的に電着した．網目が並ぶように Ni 網を積層し，厚さの異なる 3 次元の電極構造を作成した．この電極を作用極とした三電極セルにおいて，80 °C の 1 mol kg^{-1} KOH の電解液で OER の電極活性を評価した．10-800 mA cm^{-2} の範囲で定常状態の OER 電位を測定し，Tafel プロットを得た．各電流密度における泡の挙動をハイスピードカメラにより撮影し，画像解析ソフトの Image J を用いて泡の分布を得た．多孔質の電極を仮定して厚み方向での溶液抵抗を考慮した一次元のシミュレーションを行い，実験結果と比較した．

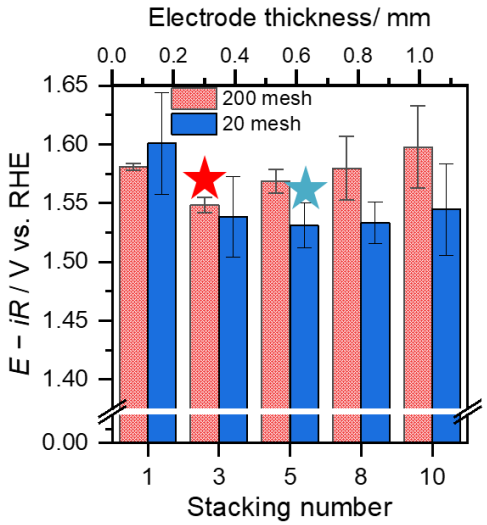


図 1. Ni 200, 20 mesh を積層した電極に対する 800 mA cm^{-2}_{geo} での OER 電位の関係. (1 mol kg^{-1} KOH, 80 °C)

3．結果および考察

低電流密度領域(<100 mA cm^{-2}_{geo})においては，厚みによらず Tafel slope の値はほぼ同じであり，積層数の増加に従い電位が低下し，シミュレーションによる予測と同一の傾向が得られた．一方，高電流密度領域(>500 mA cm^{-2}_{geo})では Ni 網の積層数が増えるにつれて Tafel slope が大きくなり，過電圧が大きくなった．これらの結果のうち，各積層数に対する 800 mA cm^{-2}_{geo} の電位を 20 mesh と 200 mesh について図 1 に示した．800 mA cm^{-2}_{geo} の高電流では最小の電位となる最適な厚みが存在し，この最適厚みは 20 mesh の方が 200 mesh よりも大きくなった．この V 字型の傾向は，泡を考慮していないシミュレーションでの傾向と大きく異なり，実験では電極構造内部に発生する泡が損失に大きな影響を及ぼしていると考えられる．ハイスピードカメラを用いた泡の観察により，Ni 網の積層数が 1 枚と 10 枚の場合での脱離した泡径の比較を行った．画像解析の結果，Ni 網(200 mesh)が 1 枚の時に発生した泡の平均径(100 μm)は，目開き(77 μm)よりも大きかった．この 200 mesh を 10 枚積層した電極から生じる泡(150 μm)は 1 枚の電極から生じる泡より大きかった．従って，網目を泡が通り抜けられず，積層により泡が堆積し，生じたガス層が電極表面を被覆し，過電圧を増加させたと考えられる．一方で，目開き 1020 μm の 20 mesh では，積層数が 10 枚の時の方が 1 枚の時よりも泡の平均径が小さかった．従って，20 mesh の方が積層に伴う泡由来の過電圧を抑制し，最適厚みが大きくなったと考えられる．これらの結果から，泡による過電圧を制御するために，基板の孔径よりも泡の大きさを小さくする必要があることが示唆された．泡の平均径は電極触媒の有無や，電解液の種類や濃度，温度によっても異なり，それぞれの条件に応じた電極構造の最適化が求められる．

(1) H. Qiu, K. Obata, K. Tsuburaya, T. Nishimoto, K. Nagato, and K. Takanabe, *J. Power Sources*, **611**, 234765 (2024).
(2) F. Rocha, R. Delmelle, C. Georgiadis, and J Proost, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2203087 (2023).
(3) K. Tsuburaya, K. Obata, K. Nagato, and K. Takanabe, *ACS. Sustain. Chem. Eng.*, **12**(44), 16308 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学的酸素発生反応触媒としてのハイエントロピー酸化物ナノ粒子の開発

○加藤 涼雅[1]、岩瀬 和至[1]、笞居 高明[1]（東北大学[1]）

Development of high-entropy oxide nanoparticles as electrochemical oxygen evolution reaction electrocatalysts

Ryoga Kato,[1] Kazuyuki Iwase,[1] and Takaaki Tomai[1] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

エネルギーキャリアとして期待される水素の製造法として，再生可能エネルギーを電力源とした電気化学的水分解が注目されている．電気化学的水分解のアノード反応である酸素発生反応(OER)は，反応速度が低く過電圧も高い反応である．そのため，安価で豊富な金属からなる高活性触媒の開発が望まれる．

近年，5 種類以上の金属元素からなるハイエントロピー酸化物(HEO)が触媒材料として注目されている．HEO は，元素間の電子的相互作用から特異な触媒活性を示すことが提唱されている．我々はこれまでに，HEO ナノ粒子(HEO NPs)の単相合成に成功し，HEO NPs が OER の電極触媒として機能することを見出している[1]．本研究では，開発した HEO NPs の粒子径の精密制御による OER 活性の向上を目指した．具体的に，ナノ粒子を形成する超臨界・亜臨界水の反応場中に有機小分子を導入し，触媒粒子表面への有機修飾の手法を用いて，HEO NPs の粒子径の制御とさらなる活性向上を試みた．

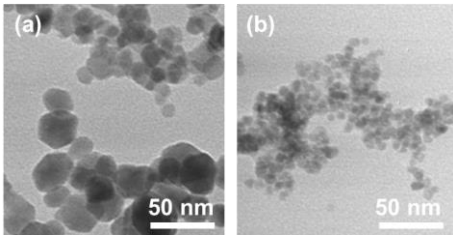


Fig. 1. TEM Images of synthesized HEO NPs. The concentration of catechol: (a) 0 M, (b) 0.5 M

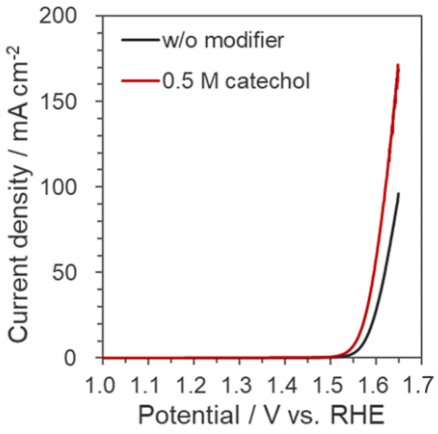


Fig. 2. Cyclic voltammograms of synthesized HEO NPs.

2．実験

HEO NPs は，マンガン(Mn)，鉄(Fe)，コバルト(Co)，ニッケル(Ni)，亜鉛(Zn)の酢酸塩を溶解した水溶液に有機修飾剤としてカテコールを加えた前駆体溶液をハステロイ製の耐圧セルに封入し，300 ºC で60分間熱処理することで合成した．対照試料として，カテコールを加えない試料も合成した．合成した粒子の構造は，X 線回折法(XRD)，透過型電子顕微鏡(TEM)，走査透過電子顕微鏡(STEM)，熱重量分析(TG)，X 線光電子分光法(XPS)により解析した．OER 活性は，酸素で飽和した1 M 水酸化カリウム水溶液中で回転電極を用いた3極系によって評価した．

3．結果および考察

合成した粒子の XRD パターンの解析から，これらの粒子はカテコールの有無にかかわらず単相のスピネル型の結晶構造を有するナノ粒子が合成できたことを確認した．カテコールを加えた粒子では，TG で重量減少が見られ，XPS スペクトルで C-O 結合に由来するピークが観察された．このことは，この粒子の表面にはカテコールが結合していることを示唆する．Fig. 1. に合成した粒子の TEM 観察の結果を示す．TEM による直接観察の結果から，カテコールの添加によって粒子径が19.3 nm から6.8 nm に減少したことを確認した．XRD パターンを Halder-Wagner 法で解析して求めた結晶子径は，カテコール濃度0 M で13.3 nm，0.5 M で5.7 nm であり，この傾向は TEM による直接観察の結果と一致していた．また，STEM による元素マッピングから，5元素が粒子中に均一に固溶していることが示唆された．以上の結果より，HEO NPs の粒子径の低減に成功したことが示唆された．Fig. 2. に，合成した粒子の電流－電位曲線を示す．赤色で示すカテコールを0.5 M 添加した粒子は，1.65 V vs. RHE における電流密度が190 mA cm^{-2}，10 mA cm^{-2}における過電圧が327 mV であり，黒色で示すカテコールを添加しなかった粒子に比べて高い OER 活性を示した．以上より，HEO NPs の有機修飾によって，粒子径の低減およびそれに伴う OER 活性の向上に成功したことが明らかになった．当日は，粒子径と OER 活性の関係について議論する予定である．

(1) K. Iwase *et al*., *ACS Appl. Energy Mater*. 5, 8, 9292–9296 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

臭素イオンの電解酸化を利用したスチレンのエポキシ化反応

○宮崎祥[1]，岡崎琢也[1]，天野史章[1]（東京都立大学[1]）

Epoxidation of Styrene Using Electrocatalytic Oxidation of Bromide Ions

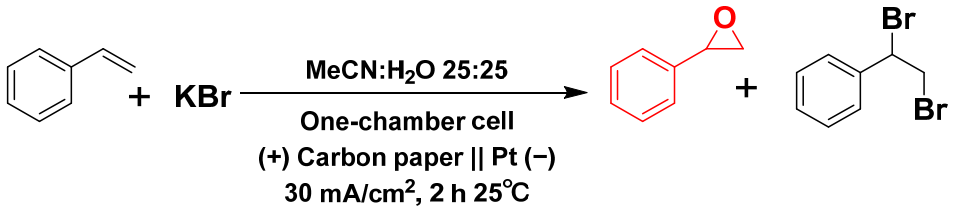
Sho Miyazaki,[1] Takuya Okazaki,[1] and Fumiaki Amano[1] (Tokyo Metropolitan Univ.[1])

1．目的

エポキシドは，ポリマー，食品添加物，医薬品など様々な用途がある汎用性の高い重要な化学物質の一つである．アルケンからのエポキシド合成には，有機過酸化物や塩素などの酸化試薬が化学量論的に使われている．廃棄物を発生しない環境に優しい合成法として，再生可能エネルギーを用いた電気化学的なアルケンのエポキシ化反応が注目されているが，高い過電圧や低い選択性が課題であった．近年，ハロゲンを酸化還元媒体とした電気化学的なエポキシ化反応が見出されたが，その反応経路や反応に適した触媒は明らかとなっていない．本研究ではスチレンの選択酸化反応における電解条件や電極触媒の影響を調べた．

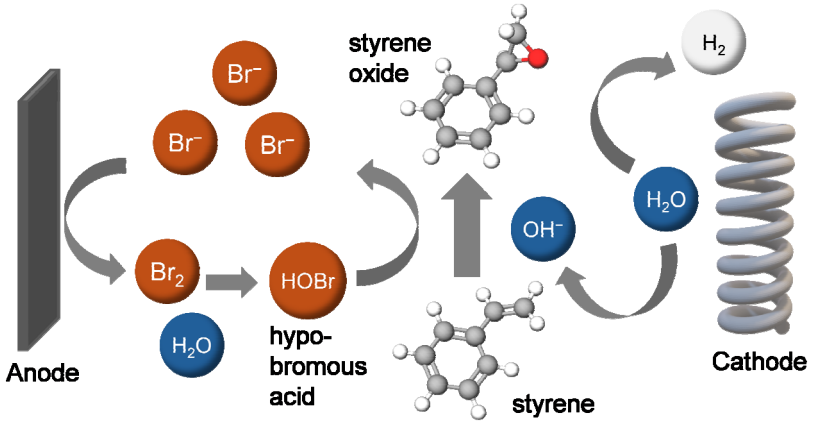
2．実験

アノードには，チタン繊維上に RuO_2，IrO_2–Ta_2O_5，$NiCo_2O_4$，Pt，Pd などを担持させた電極触媒，あるいはカーボンペーパーを用いた．カソードには白金線を用いた．反応は一室型ガラスセル，電流密度 30 mA cm^{-2}，反応時間 2 時間で行った．生成物は HPLC で定量した．また，次亜塩素酸ナトリウム（NaOCl）等を酸化剤に用いた均一系反応，及び H 型セルを用いた電解実験を行い，反応条件や反応経路について調べた．



3．結果および考察

カーボンペーパーを電極として用いた場合，高い選択率（79.6%）で酸化スチレンが得られ，電流密度 30 mA cm^{-2} におけるファラデー効率は 91.9%であった．アノードの種類によって過電圧は異なったが，ファラデー効率に大きな違いは見られなかった．また，酸化還元媒体として検討したハロゲン種のなかで，臭素が最もこの反応に適していた．H 型セルを用いたところ，カチオン交換膜を使ったときはブロモヒドリンが生成するだけでエポキシ化は進行しなかった．一方，アニオン交換膜を使ったときはエポキシドが得られた．このことから，カソードでの水素発生反応によって生成した水酸化物イオンがエポキシドの形成に関与することがわかった．また，NaOCl 水溶液に臭化物イオンを加えることで，電気をかけずとも撹拌のみでエポキシ化が進んだ．次亜臭素酸ナトリウム（NaOBr）では反応が進行しなかったことから，解離した次亜臭素酸イオン（BrO^-）ではなく，次亜臭素酸（HOBr）が選択酸化反応の活性種であることが示唆された．



Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ギ酸塩燃料電池のための燃料合成を目指した重炭酸電解セルの開発

○東野振一郎[1]，野本晃汰[1]，岡崎琢也[1]，辻口拓也[2]，天野史章[1]（東京都立大学[1]，金沢大学[2]）

Development of Bicarbonate Electrolyzers for Direct Formate Fuel Cell

Shinichiro Higashino,[1] Kohta Nomoto,[1] Takuya Okazaki,[1] Takuya Tsujiguchi,[2] and Fumiaki Amano[1]
(Tokyo Metropolitan Univ.,[1] Kanazawa Univ.[2])

１．目的

電気化学的な二酸化炭素還元反応（CO_2RR）はカーボンリサイクル技術として注目されている．また，アルカリ吸収液中の重炭酸イオンを原料とする重炭酸電解セルは，高純度な CO_2 ガスの精製や圧縮に必要なエネルギーを削減できることから有望視されている．生成物の一つであるギ酸は，水素キャリアや燃料電池の燃料として有用である．以前の研究で，重炭酸塩水溶液を供給する重炭酸電解セルを開発し，高電流密度で高選択的にギ酸イオンの生成を可能にした[1]．しかし，電極面積は 2×2 cm^2 で，高濃度のギ酸塩水溶液を作成するには多くの時間が必要であった．また，二極式セルであったため，アノードとカソードの電位を評価できていなかった．本研究では，直接ギ酸塩形燃料電池のための燃料合成を目指し，電極面積 5×5 cm^2 で三極式の重炭酸電解セルを開発した．

２．実験

カソード側に参照極付きカーボン製のフロープレート，アノード側にはチタン製またはカーボン製のフロープレートを使用した．カソードに Bi 触媒を電析させたカーボンペーパー（電極面積 5×5 cm^2）を使用し，3.0 M $KHCO_3$ を 64 mL min^{-1} で流通させた．アノード側には IrO_2，Pt/C または Pt-Ru/C 触媒をスプレーコートした MPL 付きカーボンペーパー（電極面積 5×5 cm^2）を使用し，超純水または加湿水素を流通させた．参照極には直径 5 mm の Pt/C 電極を使用し，可逆水素電極（RHE）とした．生成物はイオンクロおよびガスクロで評価した．

３．結果および考察

IrO_2 電極を用いた時, 100 mA cm^{-2} におけるセル電圧は 3.05 V と小面積セルと同等であり，カソード電位は−1.42 V vs RHE，アノード電位は 1.63 V vs RHE であった（Fig. 1a）．$HCOO^-$のファラデー効率は 81.4%であり，生成速度は小面積セルの約 6 倍高い値を示した（Fig. 1b）．200 mA cm^{-2} における電解の結果，ギ酸塩の濃度は，反応開始から 3 時間で 2.02 M を示した後，1.75 M まで減少した．また，アノードで電解液が減少し，カソードで電解液の増加が確認された．このことから，アノードからカソードへの水のクロスオーバーによってギ酸塩濃度が減少したと考えられる．そこで，アノードに水素を供給したところ，Pt/C 電極では CO 被毒の影響が見られた．CO 被毒に耐性がある Pt-Ru/C 電極にしたところ，電位が安定した．200 mA cm^{-2} では，Pt-Ru/C 電極の電位にも増減を繰り返す不安定な挙動が確認されたが，3.0 M $KHCO_3$ から 2.98 M のギ酸イオンの合成に成功した．電解液の pH はギ酸カリウムの生成によって 9.68 まで上昇した後，最終的に 5.28 まで減少した．この pH 変化は電解液内のカリウムイオンが PEM などに吸着したことで減少し，部分的にギ酸が生成したためと考えられる．この水溶液を直接ギ酸塩形燃料電池に供給したところ，市販のギ酸カリウムと同様に発電できるだけでなく，より高い出力密度が確認された．

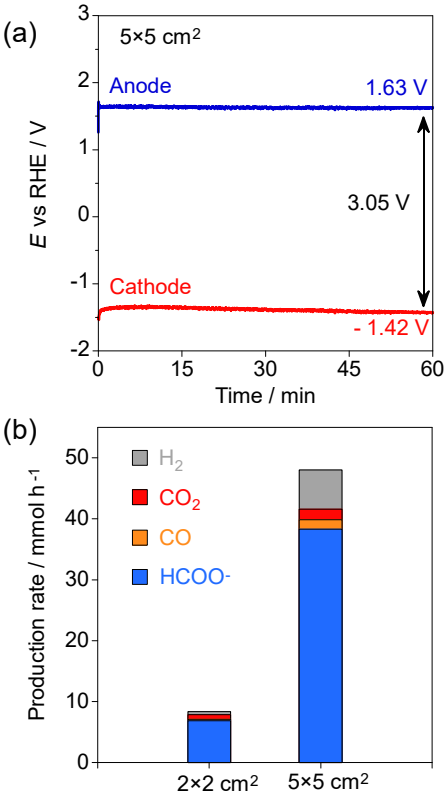


Fig. 1. Bicarbonate conversion at 100 mA cm^{-2}: (a) Anode and cathode potentials at 5×5 cm^2. (b) Production rate at different electrode areas.

(1) K. Nomoto, T. Okazaki, K. Beppu, T. Shishido, F. Amano, *EES Catalysis*, **2(6)**, 1277–1284 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 16:30 S11(新1号館グリーンホール)

セッション7（学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)

主催：電解科学技術委員会

16:00 ~ 16:15

[S11_1_24(学生講演)]

超濃厚水溶液中の白金の電気化学的酸化溶解

〇今井 智貴[1]、池之上 卓己[1]、三宅 正男[1] (1. 京都大学大学院)

16:15 ~ 16:30

[S11_1_25(学生講演)]

電気化学的手法を利用した固体酸化物形燃料電池カソード集電体$NiMn_2O_4$スピネルの形成

〇宿野 友貴[1]、田中 康将[1]、萩原 理加[1]、沼田 昴真[2]、奥野 一樹[2]、松井 敏明[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学、2. 住友電気工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

超濃厚水溶液中の白金の電気化学的酸化溶解

○今井智貴[1]，池之上卓己[1]，三宅正男[1]（京都大[1]）

Anodic Dissolution of Pt in Highly Concentrated Aqueous Solutions

Tomoki Imai,[1] Takumi Ikenoue,[1] and Masao Miyake[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

リチウム塩などの金属塩を 10 M 以上溶解させた超濃厚水溶液が電池やめっきの分野で注目されている。超濃厚水溶液は、大部分の水分子がカチオンに配位することにより水の活量が低下することが知られており、電池の高電圧化や水素発生電位よりも卑な電析電位を持つ金属のめっきへの応用が期待されている。

一方、超濃厚水溶液の腐食性については、あまり知られていない。当研究室では、超濃厚塩化物水溶液を用いた電析実験の際に、対極の Pt 電極が溶解することを確認した。しかし、超濃厚水溶液中の Pt の溶解電位や溶解速度などの詳細は不明である。本研究では、電気化学水晶振動子マイクロバランス(EQCM)を用いた電気化学測定により、超濃厚水溶液中の Pt の溶解挙動を明らかにする。

２．実験

実験は、10 MHz の共振周波数を持つ水晶振動子上に Pt 層がスパッタされたものを作用極として行った。HCl 水溶液と濃厚 LiCl 水溶液を電解液とし、リニアスイープボルタンメトリー（LSV）測定および定電位電解を行った。対極および参照極にはそれぞれ Pt 電極および Ag/AgCl 電極を用いた。

３．結果および考察

濃厚 LiCl 水溶液（モル比 H_2O:LiCl:HCl=5:1:0.1）中での Pt の溶解電位を調べるため、0.3 V から貴な方向へ 1 mV s^{-1} の掃引速度で LSV 測定を行った。測定された電流を対数軸で Fig 1 に示す。電位 1.0 V 以下では電位の上昇とともに酸化電流が緩やかに上昇しただけであったが、酸化電流の顕著な立ち上がりが 1.0 V 付近で確認された。観測された酸化電流は Pt の溶解によるものである可能性がある。しかし、塩素発生および酸素発生の標準電極電位がそれぞれ 1.1 V および 1.0 V 程度であることから、これらの反応により電流が立ち上がった可能性もある。LSV 測定の際の水晶振動子の周波数変化を Fig 1 に示す。0.9 V 付近から水晶振動子の周波数が単調に増加することが確認された。水晶振動子の周波数の増加は、Pt 電極の質量の減少を意味する。このことから濃厚 LiCl 水溶液中において約 0.9 V 以上の電位で Pt が溶解すると考えられる。

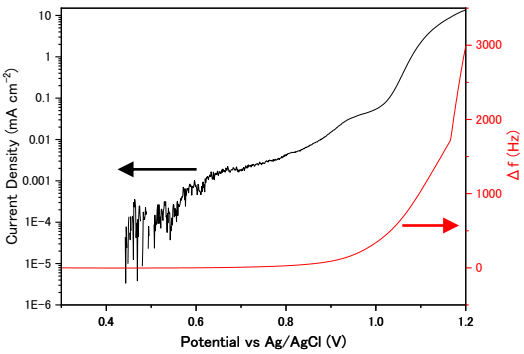


Fig 1 Current density and frequency changes of Pt-coated electrodes during LSV in a highly concentrated LiCl solution.

濃厚 LiCl 水溶液中における Pt の溶解速度をより詳細に調べるため、0.9 V~1.2 V の電解電位で 100 秒間定電位電解を行った。また、比較のため、溶液中の Cl^- の濃度が濃厚 LiCl 水溶液と等しい濃厚 HCl 水溶液（モル比 H_2O:HCl=5:1.1）中においても同様の実験を行った。電解による水晶振動子の周波数変化の対数を電位に対してプロットしたグラフを Fig 2 に示す。いずれの溶液でも、周波数が増加しており、その変化量は 1.1 V 以下では電位の上昇とともに増加し、1.1 V 以上では横ばいになった。また、同じ電位で比較すると、周波数増加量は、濃厚 HCl 水溶液よりも濃厚 LiCl 水溶液中の方が大きかった。濃厚 LiCl 水溶液中の方が、Pt の溶解速度が速いと考えられる。

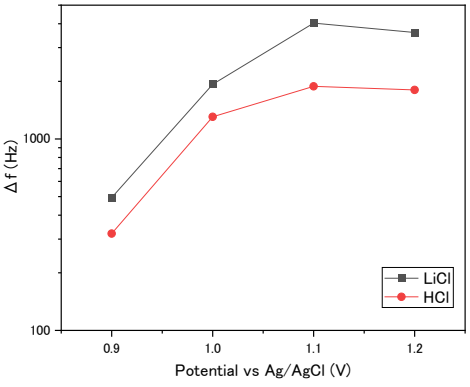


Fig 2 Frequency changes of Pt-coated EQCM electrodes in highly concentrated LiCl and HCl solutions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学的手法を利用した固体酸化物形燃料電池 カソード集電体 $NiMn_2O_4$ スピネルの形成

○宿野友貴[1]，田中康将[1]，萩原理加[1]，沼田昂真[2]，奥野一樹[2]，松井敏明[3]，松本一彦[1]
（京大院エネ科[1]，住友電工[2]，京大院工[3]）

Formation mechanism of spinel $NiMn_2O_4$ cathode current collector for solid oxide fuel cells through an electrochemical method

Yuki Shukuno[1], Kosuke Tanaka[1], Rika Hagiwara[1], Koma Numata[2], Kazuki Okuno[2], Toshiaki Matsui[1], and Kazuhiko Matsumoto[1] (Kyoto Univ.[1], Sumitomo Electric Industries, Ltd.[2])

１．目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)は高温で動作するため他の燃料電池と比べ発電効率が高く、排熱を利用したコジェネレーションシステムを活用することで更なる改善が期待される[1,2]。加えて、白金等の高価な触媒を利用しないことから家庭用電源等への利用が期待されている。我々は、空気極集電体に多孔質 Ni を用いることで SOFC の低コスト化、高性能化に取り組んでいる。しかし、Ni は SOFC の動作温度では酸化し不導体化してしまう。そこで、Ni 多孔質上に導電性の高い酸化物を形成することで、導電性と多孔質な構造が維持できると考えた。本研究では、硫酸マンガン電解液中で電気分解を行うことにより、多孔質 Ni 上に Mn 種を析出し、水素還元の後焼成することで導電性スピネル $NiMn_2O_4$ の形成に取り組んだ。

２．実験

電解液には蒸留水に $MnSO_4 \cdot 5H_2O$(富士フィルム和光、99%)を溶かし 200 g dm^{-3} の硫酸マンガン水溶液を調製し使用した。定電流電解には 3 室セルを使用し、作用極には多孔質 Ni(3 cm × 3 cm)を中央室に、対極には黒鉛シート(36 cm^2)を左室と右室に一枚ずつ、参照極には AgCl/Ag(3 M KCl)を中央室に使用した。定電流電解後、電極は蒸留水で洗浄し大気中で乾燥した。水素ガス雰囲気下 1000 °C、1 時間で還元処理を行った。還元処理後 800 °C で加熱酸化処理を行い電気抵抗測定を行った。また、定電流電解後、水素還元処理後、加熱酸化処理後に XRD 測定を行った。還元処理後と加熱酸化処理後のサンプルについて SEM-EDX 分析を行った。

３．結果および考察

本研究での $NiMn_2O_4$ の形成手順を Fig. 1 に示す。定電流電解の結果、電流値または電解時間と析出物の重量が比例することが分かった。XRD 測定の結果、電極表面に Mn_3O_4、$Mn(OH)_2$、$7Mn(OH)_2 \cdot 2MnSO_4 \cdot H_2O$ が析出していることが判明した。還元処理後サンプルの XRD 測定の結果から $MnNi_3$ と MnO のピークを確認した。また、SEM-EDX 分析の結果から、Ni と Mn が同じ場所に分布しその比率が 3:1 であることが分かった。加熱酸化処理後のサンプルの XRD 分析の結果から、$NiMn_2O_4$ のピークを確認した。SEM-EDX 分析の結果から、多孔質骨格表面の Ni と Mn が 1:2 で分布していることが分かった。以上の結果から今回提案した手法にて $NiMn_2O_4$ が形成されたと考えられる。

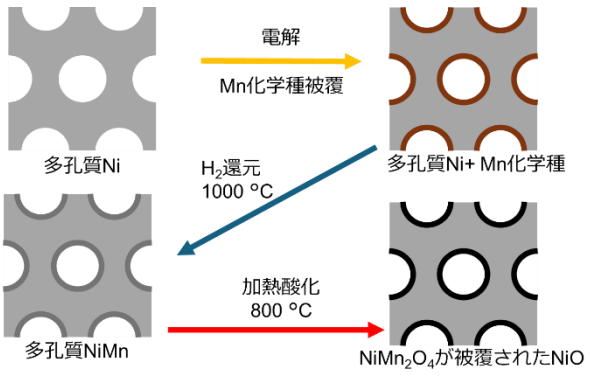


Fig. 1 Schematic drawing of $NiMn_2O_4$ formation on the Ni foam.

(1) S. Z. Golkhatmi, M. I. Asghar, P. D. Lund, *Renew. Sustain. Energy Rev.* **161** (2022) 112339.
(2) A. Kumar Yadav, S. Sinha, A. Kumar, *Thermal Sci. Eng. Prog.* **46** (2023) 102226.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 13:30 S13(講義棟0032)

受賞講演

座長:安川 智之(兵庫県立大学)

主催：化学センサ研究会

13:00 ~ 13:30

[S13_1_01(受賞講演)]

マイクロ流路を駆使した迅速センサ技術と社会実装に向けた展開

〇渕脇 雄介[1] (1. 国立研究開発法人産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

マイクロ流路を駆使した迅速センサ技術と社会実装に向けた展開

○渕脇雄介[1]（産総研[1]）

Development of Rapid Sensor Technology Using Microfluidics and Its Potential for Societal Implementation

Yusuke Fuchiwaki[1] (AIST[1])

１．はじめに

マイクロ流路技術を活用した迅速センシングは、バイオメディカルや環境モニタリング分野で注目されている。従来のセンシング技術は、大型装置を必要とし、結果を得るまでに時間がかかるため、即時性が求められる現場検査には適さなかった。これに対し、マイクロ流路技術は拡散律速を活用し、迅速な反応と省サンプルでの高感度測定を可能にする。本研究では、これらの特長を活かし、PCR 法や抗原検査の課題を克服する迅速センシング技術の開発を進めている。特に、新型コロナウイルスのパンデミックを契機として、より短時間で高精度な検査や診断技術の社会実装が求められており、本技術の重要性が高まっている。

２．超高速 PCR

PCR 法の課題である検査時間の長さと装置の大型化を解決するため、マイクロ流路内での高速温度サイクルを活用した超高速 PCR 技術を開発した[1,2]。これにより、炭疽菌を 10 分以内で検出可能なプロトタイプ装置を実現した。本技術は特許取得後、産総研発ベンチャーを通じて杏林製薬が製品化し、新型コロナウイルスの迅速検査技術として実用化された[3]。

３．スマート ELISA

COVID-19 パンデミックを契機に、迅速かつ高感度な検査技術の需要が高まる中、本研究では、ELISA（Enzyme-Linked Immunosorbent Assay）の高感度性と、イムノクロマト（IC）法の簡便性を組み合わせた「スマート ELISA」を開発した。特殊設計のマイクロ流路型検査チップを用いることで、試薬の滴下のみで液の計量・交換・反応・洗浄を自動化し、測定時間を 5〜20 分に短縮した[4, 5]。また、ストップ＆フロー方式の高効率反応と最適化された洗浄機構により、IC 法と比べて 10 倍以上の高感度化や定量性を達成した。本技術の有用性を検証するため、以下の実証試験を行った。

3-1. COVID-19 中和抗体の迅速定量：発症 2〜3 日後の血清試料から 15 分以内に 3 種類の抗体価を高感度に測定し、従来の IC 法より早期検出が可能であることを確認した。

3-2. 皮膚角層タンパク質の迅速定量：スマート ELISA を用いて皮膚角層中のタンパク質を測定し、従来のマイクロプレート ELISA と同等の感度を 15 分で達成した。さらに、企業との共同研究により、100 名のユーザーを対象としたリアルタイム検査イベントを実施した。

3-3. 食品アレルゲンの迅速定量：卵アレルゲンを対象に検査を行い、消費者庁のガイドライン（傾き 0.75-1.25、相関係数 0.9 以上）を満たす高い相関性を確認した。測定時間を 30 分以内に短縮し、公定法レベルの定量精度を実現した。

さらに、スマートフォンアプリや専用測定装置を開発し、手振れ補正機能や多様な迅速定量解析を可能にすることで、実用化に向けた取り組みを進めている。

４．まとめ

本講演ではこれらマイクロ流路技術を活用した迅速センシングの開発について紹介する。超高速 PCR の迅速検出に加えて、スマート ELISA による抗体・タンパク質・アレルゲンの高感度定量を実現し、実用化に向けた検討を進めている。これらの技術の特長と応用について紹介する。

(1) Y. Fuchiwaki, M. Saito, S. Wakida, E. Tamiya, H. Nagai, *Anal. Sci.*, **27**(3), 225-230 (2011).
(2) Y. Fuchiwaki, H. Nagai, M. Saito, E. Tamiya, *Biosens. Bioelectron.*, **27**(1), 88-94 (2011).
(3) 永井秀典、古谷俊介、萩原義久、渕脇雄介、特 6226284, 2017/10
(4) 渕脇雄介、大家利彦、片岡正俊、特 6037184, 2016/11
(5) 渕脇雄介、特 7011865, 2022/01

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 13:30 ~ 14:15 S13(講義棟0032)

セッション01一般

座長:水口 仁志(徳島大学)

主催：化学センサ研究会

13:30 ~ 13:45

[S13_1_02(一般講演)]

質量分析と電気化学を組み合わせた汗分析技術

〇竹村 謙信[1]、朱 彦北[1]、渡邉 雄一[1] (1. 国立研究開発法人産業総合技術研究所)

13:45 ~ 14:00

[S13_1_03(一般講演)]

分子インプリントカーボンペーストを用いたヒスタミンセンサチップによる実試料測定

〇吉見 靖男[1]、櫻井 日陽[1] (1. 芝浦工業大学)

14:00 ~ 14:15

[S13_1_04(一般講演)]

ヒト血清中バンコマイシン濃度測定のために使い捨て型分子インプリントカーボンペーストセンサチップの開発

〇吉見 靖男[1]、平田 碧生[1]、三本木 翔瑛[1]、大塚 璃空[1]、外山 滋[1] (1. 芝浦工業大学)

©公益社団法人電気化学会

質量分析と電気化学を組み合わせた汗分析技術

○竹村謙信、朱彦北、渡邉雄一（産総研）

Sweat analysis technique combining mass spectrometry and electrochemistry
Takemura Kenshin, Yanbei Zhu, Yuichi Watanabe (AIST)

１．目的

汗中には生物の代謝にかかわる様々な有機物が含まれている。代表的な指標としては乳酸が挙げられる。高強度の運動を継続した際に、汗中に分泌されるためリアルタイムにモニタリングを実施すると、身体的な疲労度を認識し、オーバーワークの予防をすることが可能となる(1)。汗中には電解質が存在しているため、電気化学的な測定の対象としては有効である。更に、電極自体をマイクロニードルとして人体にインジェクションする必要がないため、非侵襲な測定法として使用者の負担が少ない。一方で、ヒトの皮膚に存在する汗腺から生じる汗中には皺の間に常在菌や空気中の微粒子など、測定において夾雑物となり得る材料が多く付着している。そのため汗のみを検液とした場合、正確な測定を再現性高く実施することは難しい。電気化学的な反応において、乳酸等の指標となる化合物と類似な酸化還元電位を有する汚れの影響によって、得られたピーク自体が正確な情報にはならない恐れがある。本研究では汗分析の電気化学的な測定と元素分析を組み合わせ、汗の電気化学計測をより深く理解するための検討を実施した。元素分析装置と汗分析用のフロー系電極を接続した汗採取用マイクロ流路を用いて汗の２手法による分析をリアルタイムで実施した。

２．実験

実験は Inductive Coupled Plasma tandem mass spectrometer (ICP-MS, Agilent 8800s, Agilent Technologies, CA, USA)と汗採取用マイクロ流路を接続した構成を基礎としている。純水をマイクロ流路中に流し、汗と純水をマイクロ流路内で混合しながら継続的に採取する。採取された混合溶液を測定対象として ICP-MS 装置へ流している。電気化学フローセルは ICP-MS と接続されたチューブからコネクターを用いて一定量を分注することで測定可能状態にした。電気化学測定は矩形波ボルタンメトリーを用いて実施した。被験者が継続した有酸素運動をしている試験条件において１０分間ごと-0.6 V から 0.6 V までを測定した。なお測定には作用極として測定条件下で安定した測定が可能なホウ素ドープダイヤモンド電極（BDD）を使用している(3)。フローセルは市販のクロスフローセルを使用した。ICP-MS による元素分析については O_3を反応ガスとして使用している。電気化学測定結果と元素分析結果を発汗量から詳細に議論するために、温湿度センサーを用いて同時に計測した.

３．結果および考察

BDD 電極は汗中乳酸を検出可能であることを事前に人工汗液を用いて確認している。BDD 電極による汗中乳酸の測定は安定した電位窓の範囲内で可能であることが示唆された。実際に BDD 電極を用いて運動時の汗分析に供した。右図は被験者の運動時に測定された汗量である。２５分から運動が終了する９０分時点まで汗量が増加していることが分かる。電気化学測定は１０分間隔毎に実施していた。その中で 70 分時点で測定した電流値と比較として超純水を用いて測定した結果を図３B に示す。-0.2 V 付近と 0.2 V において有意な電流値の増加が見られた。0.2 V は乳酸の酸化時に見られるピーク位置と類似している。また、-0.2 V 付近に見られるピークについて、今回は ICP-MS の結果から汗中において７０分経過時に Pb が検出されたことが分かっている。Pb の存在下で発生するピーク電位位置と類似していることから、今回の電気化学計測で汗中鉛についても計測が可能であることが示唆された。

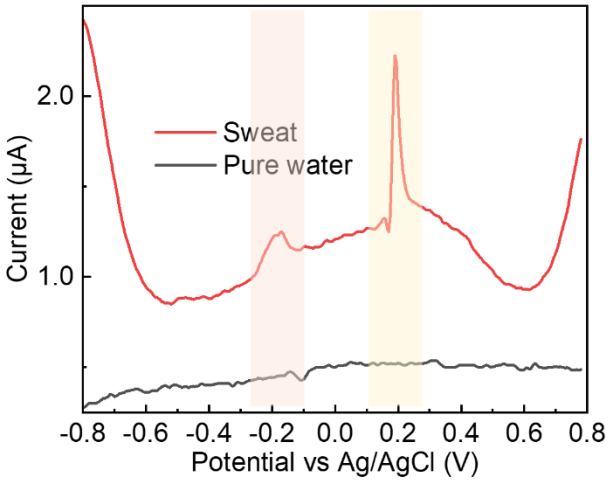


Fig. Direct electrochemical measurement of sweat took from human skin.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

分子インプリントカーボンペーストを用いた食品実試料中ヒスタミンの検出

(芝浦工大) ○(正)吉見 靖男・ (学)櫻井日陽・ (正)Aaryashree

1. 緒言

ヒスタミンは、赤身の魚に多く含まれるヒスチジンが酵素で脱炭酸することで発生するモノアミンで、中毒因子となる。魚の冷蔵が不十分だと発生しやすく、寄生虫や細菌とは異なり、加熱しても無害化しない。米国や欧州では、魚肉中ヒスタミン濃度は50 ppm 以下を許容上限と規定されて、大手小売店は仲買人や加工業者に魚肉中ヒスタミン分析を要求している。しかし、加工作業と並行して、イムノアッセイや酵素分析を行うのは難しい。魚肉中のヒスタミン濃度を迅速かつ簡便に分析できる使い捨てセンサを開発するのが、本研究の目的である。

本研究では、分子インプリントカーボンペースト（MIP-CP）を用いたヒスタミンのセンサチップを開発し、実試料中のヒスタミン濃度の測定を行った。

2. 方法

2-1: ヒスタミンを鋳型とした MIP-CP の作製

既報[2]の手順で、ラジカル重合開始剤をグラファイト粒子表面に固定した。この粒子を、ヒスタミン塩酸塩、メタクリル酸、エチレングリコールジメタクリレート、ビニルフェロセンをジメチルスルホキシドに溶解した液の中に、窒素吹送で流動させながら光照射し、粒子表面にグラフト重合させた。この粒子を酢酸で洗浄してヒスタミンの鋳型を抽出除去し、分子インプリント高分子で被覆されたグラファイトを得た。これをシリコーンオイルと混練して、MIP-CP を得た。

2-2: センサの作製

Fig. 1に示すような使い捨てセンサを作製した。PET フィルム上に導電性カーボンインクをスクリーン印刷して基板に配線を施し、銀・塩化銀ペーストを塗布し参照電極を形成した。絶縁インクを塗布した後、作用極に MIP-CP を塗って VCM センサを作った。

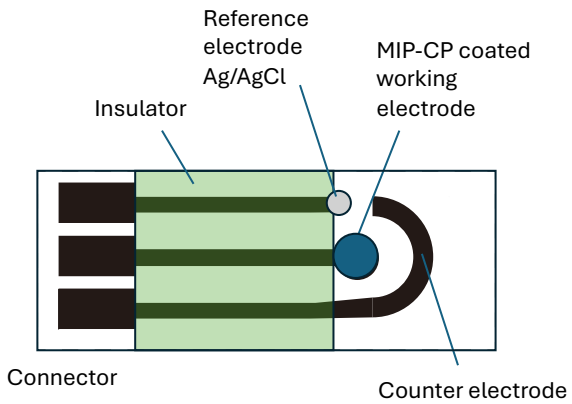


Fig. 1： Structure of the sensor chip using MIP-CP

2–3：センサによる実試料の測定

メバチマグロのミンチに既知量のヒスタミンをスパイクし、標準試料を作製した。センサの上に標準試料を置き、サイクリックボルタメトリーを行い、陰極型ピーク電流と濃度の関係から検量線を作成した。

またメバチマグロの切り身を放置し、ミンチ化した後、センサに置いて CV を行った。検量線からヒスタミン濃度に換算した。得られた値を、市販の酵素反応法測定キット（チェックカラーヒスタミン、キッコーマン、野田）から得られた値と比較した。

3. 結果および考察

センサと酵素反応法で得られたマグロ切り身中ヒスタミン濃度を比較したものを Fig. 2 に示す。両測定値は近い値を示した。市販キットでは測定に30 min ほど要したのに対し、センサでの測定に要した時間は60 s 以下であった。

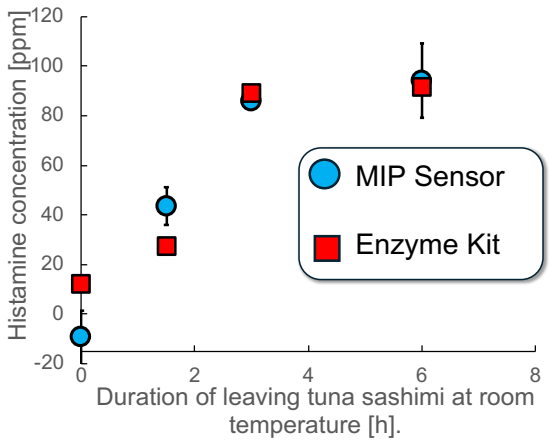


Fig. 2： Time course of histamine concentration in tuna sashimi detected by the commercialized assay kit and by a MIP-CP sensor.

4. 結論

ヒスタミンを鋳型とした MIP-CP を塗布したセンサチップは、魚肉中のヒスタミン濃度を迅速に測定できる。

※本研究は東京都スタートアップ支援事業の助成を受けた。

参考文献

1) Food and Drug Administration: Compliance Policy Guide Sec. 540.525, FDA-2021-D-0367, 2021
2) Y. Yoshimi, *Sens. Actuators. B* **259**, 455-462, 2018

*yosimi@shibaura-it.ac.jp

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ヒト血清中バンコマイシン濃度測定のための使い捨て型分子インプリント カーボンペーストセンサチップの開発

○吉見 靖男、平田 碧生、三本木 翔瑛、大塚 璃空、外山 滋（芝浦工大）

Development of a Disposable Molecularly Imprinted Carbon Paste Sensor Chip for Measuring Vancomycin Concentration in Human Serum

Yasuo YOSHIMI,[1] Aoi HIRATA,[1] Shoei SAMBONGI, Riku OTSUKA and Shigeru TOYAMA
(Shibaura Inst. Technol.)

1．目的

薬剤耐性菌の増加は主に発展途上国で著しく、2050 年には世界において年間 1000 万人の死者が予測されている。耐性菌の発生を防ぐには、適正な抗菌薬投与が不可欠であり、過剰投与による腎障害を防ぐためにも、血中濃度データに基づく投与設計（Therapeutic Drug Monitoring: TDM）が求められる。分析インフラのない発展途上国でも tdm が実施できるように、低価格で簡便な分析ツールの開発が急務である。我々は、この課題を解決するため、分子インプリントカーボンペースト（MIP-CP）を用いた TDM 用使い捨てセンサを開発している。目的物質の構造を記憶した高分子をカーボン粒子表面に形成し、これをペースト化して基板上に塗布することでアンペロメトリックセンサとして機能する。本研究では、メシチリン耐性ブドウ球菌（MRSA）感染症治療の第一選択薬であるバンコマイシン（VCM）を標的としたセンサを作製し、長期保管が可能な方法を検討した。

2．実験

直径 8 μm のグラファイト粒子表面に VCM 塩酸塩を鋳型とした MIP の層をグラフト重合法で形成した。得られた MIP をシリコーンオイルと混練し、MIP-CP を作製した。

PET フィルム上に導電性カーボンインクをスクリーン印刷し、作用極、参照極に繋がる配線および対極を形成した。銀・塩化銀ペーストを用いて参照電極を形成した。絶縁インクを塗布し、最終的に作用極に MIP-CP を塗布して VCM センサを作製した（Fig. 1）。

作用極に、ヒト血清（検査用検体残余血清）に既知量の VCM を添加した標準血清試料を滴下し、微分パルスボルタメトリーを実施した。測定電位 0.8V における電流を記録し、1 ヵ月ごとに検量線を作製した。

3．結果および考察

電流と血清中 VCM 濃度の間に相関は見られたものの、1 ヵ月ごとに採った検量線は、それぞれ全く違うものとなった。次に作用極とコネクタを繋ぐ配線の一部をアセトンで欠損させた後、銀・塩化銀ペーストを充填し再配線を行った基板を作製し（Fig. 2）て、おなじく 1 ヵ月ごとに検量線を作成した。1-4 ヵ月においてほぼ同じ検量線が得られた。これはシリコーンオイルの浸透を、銀・塩化銀による置換部位が阻止したためと考えられる。

4．結論

VCM を鋳型とした MIP-CP を塗布したセンサチップを用いることで、血清中の VCM 濃度を測定できる。作用極につながる配線を一部、カーボンから金属製のものに変えることで、検量線を安定化させられる。

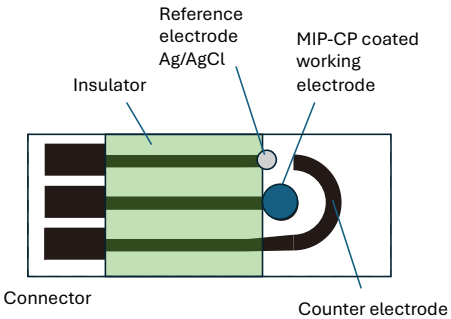


Fig. 1： Structure of the sensor chip using MIP-CP

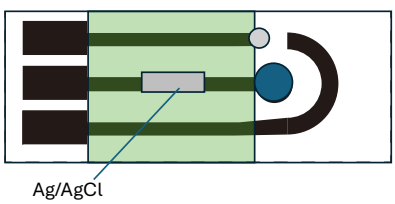


Fig. 2： Modified sensor replacing part of wiring

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 14:15 ~ 14:30 S13(講義棟0032)

セッション01学生

座長:水口 仁志(徳島大学)

主催：化学センサ研究会

14:15 ~ 14:30

[S13_1_05(学生講演)]

Chiral Amino Acid Sensing Based on An Organic Field-Effect Transistor Functionalized with Molecularly Imprinted Polymer

〇張 亦婧[1]　　俊[1]、佐々木 由比[1,2]、小川 潤一[3]、伊藤 英之助[3]、南 豪[1] (1. 東京大学、2. JSTさきがけ、3. 横河電機)

©公益社団法人電気化学会

分子鋳型ポリマーを修飾した有機トランジスタによるアミノ酸のキラルセンシング

○張 亦婧[1]，呂 暁俊[1]，佐々木 由比[1,2,3]，小川 潤一[4]，伊藤 英之助[4]，南 豪[1]
（東大生研[1]，東大先端研[2]，JST さきがけ[3]，横河電機[4]）

Chiral Amino Acid Sensing Based on An Organic Field-Effect Transistor Functionalized with Molecularly Imprinted Polymer

Yijing Zhang[1], Xiaojun Lyu[1], Yui Sasaki[1,2,3], Jun-ichi Ogawa[4], Hidenosuke Itoh[4], Tsuyoshi Minami[1]
(IIS, The Univ. of Tokyo[1], RCAST, The Univ. of Tokyo[2], JST PRESTO[3], Yokogawa Electric Corp[4].)

1. Background

Chiral analysis techniques are widely needed in pharmaceutical development and metabolic research[1]. To date, various chiral recognition materials have been developed considering complementarity with analytes. However, the development of chiral sensors has faced challenges because of the synthetic burden. Meanwhile, molecular imprinting techniques are promising approaches to easily obtain three-dimensional structures for selective detection of specific analytes.[2,3] Importantly, the use of electrochemical methods allows for the fabrication of molecularly imprinted polymers (MIPs) on solid substrates, enabling the formation of chiral cavities with high reproducibility. Herein, we employed a solution-processable organic field-effect transistor (OFET) as a chiral sensor platform owing to its switching characteristics. In this study, a MIP electrode-attached OFET (MIP-OFET) was applied to the chiral detection of L-histidine (Fig. 1 (a)).

2. Experimental

An extended-gate-type OFET sensor was fabricated through multiple steps as follows. A double dielectric layer consisting of aluminum oxide and tetradecylphosphonic acid was formed to perform a low-voltage operation (< |3| V) for chemical sensing in aqueous media. A semiconductive layer made of poly{2,5-bis(3-tetradecylthiophen-2-yl)thieno[3,2-*b*]thiophene} was fabricated between source and drain electrodes by a drop-casting method. A gold extended-gate electrode as a chiral sensing unit was fabricated on a polyethylene naphthalate (PEN) film, which was connected to the gate portion of the OFET device to detect chiral recognition information through shifts in transistor characteristics. The key experimental approach involved electrochemical polymerization of a monomer 1,2-diaminobenzene on the extended-gate electrode in the presence of L-histidine as a template. The molar ratio of the monomer and template was optimized based on density functional theory calculations.

3. Results and Discussion

The MIP-OFET showed changes in threshold voltages (V_{TH}s) upon the addition of target L-histidine. In this regard, the selectivity test results showcased that the MIP-OFET sensor successfully discriminated L-histidine from its amino acid analogs (Fig. 1 (b)). Furthermore, the OFET-based chiral sensor exhibited quantitative responses correlated with changes in enantiomeric excess (%*ee*) of L-histidine (Fig. 1 (c)), indicating the capability of the MIP-OFET sensor for both qualitative and quantitative chiral analyses. The details of device fabrication and chiral recognition abilities will be explained in the presentation.

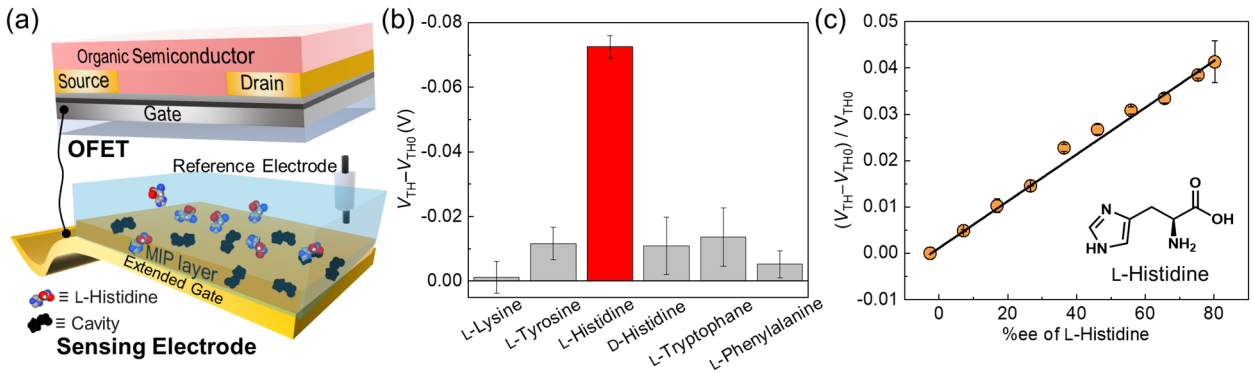


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the extended-gate-type OFET functionalized with MIP for L-histidine. (b) Selectivity test results against six amino acids (1 mM). The terms V_{TH0} and V_{TH} indicate threshold voltages before and after adding analytes. (c) V_{TH} Changes corresponding to %*ee* values of L-histidine. The total concentration of D- and L-histidine was 300 μM.

(1) T. Minami et al., *Chem. Sci.* **11**, 3790 (2020).
(2) **Y. Zhang** and T. Minami et al., *Sens. Actuators B Chem.* **382**, 133458 (2023).
(3) T. Minami et al., *J. Mater. Chem. B.* **10**, 6808 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 15:30 S13(講義棟0032)

セッション02学生

座長:南 豪(東京大学)

主催：化学センサ研究会

14:30 ~ 14:45

[S13_1_06(学生講演)]

Novel Green Electrochemical Approach for Magnetic MOF-Based Sensors Detecting Dual miRNAs

○Faizan Muhammad[1]、Liu Chi-Hsien[1]、Javed Mohsin[2] (1. Chang Gung University, Taiwan、2. University of Management and Technology (UMT))

14:45 ~ 15:00

[S13_1_07(学生講演)]

Development of Taste Sensor with Lipid/Polymer Membranes for Detection of Beta Lactam Antibiotic Using Surface Modification

○Jiang Ziyi[1]、Zhao Zeyu[1]、Kimura Shunsuke[2]、Onodera Takeshi[1]、Uchida Takahiro[2]、Toko Kiyoshi[2] (1. Kyushu University、2. Nakamura Gakuen University)

15:00 ~ 15:15

[S13_1_08(学生講演)]

画像情報を用いた微生物検査システムの基盤構築に向けたコロニーフィンガープリント法の開発

○多胡 光[1]、染谷 拓海[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、吉野 知子[1]、松永 是[1]、田中 剛[1] (1. 東京農工大院工、2. 株式会社Malcom)

15:15 ~ 15:30

[S13_1_09(学生講演)]

電気浸透流制御によるナノピペットを用いた動物細胞への微量物質導入

○篠原 尚人[1]、赤坂 薫子[1]、田中 剛[1]、吉野 知子[1] (1. 東京農工大院工)

©公益社団法人電気化学会

Novel Green Electrochemical Approach for Magnetic MOF-Based Sensors Detecting Dual miRNAs

Muhammad Faizan[1], Chi-Hsien Liu[1] and Mohsin Javed[2]

[1]Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung University, 259, Wen-Hwa First Road, Tao-Yuan, Taiwan

[2]Department of Chemistry, School of Science, University of Management and Technology (UMT), Lahore 54770, Pakistan

Purpose

This study presents a novel genosensor based on magnetic bimetallic-organic frameworks (MBOF) for detecting oncogenic miRNAs, specifically miRNA-21 and miRNA-3960. The synthesis approach emphasizes environmental sustainability via a simple electrochemical method by using recyclable zinc electrodes, non-toxic materials, and mild reaction conditions. The presence of zinc and copper ions in the framework was verified using Anodic Stripping Voltammetry (ASV) and ICP-AES, while structural properties were characterized using TEM, FESEM, EDS, and XRD. The sensor was modified with toluidine blue to improve conductivity and eliminate the need for enzyme-labeled probes, simplifying the design. The MBOF-based sensor achieves high sensitivity and selectivity for miRNA detection in complex biological samples with a dual-mode detection via square wave voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy, providing a robust platform for point-of-care diagnostics and environmental RNA/DNA monitoring.

Methods

MBOF were synthesized electrochemically using recyclable zinc electrodes in a reaction mixture containing benzene tricarboxylic acid, tetrabutylammonium tetrafluoroborate, copper chloride, and citric acid-modified magnetic nanoparticles (CA-MNP). A current of 20 mA was applied for 30 minutes, followed by ultrasonication for 3 minutes to ensure uniformity. For biosensor preparation, MBOF was activated with EDC/NHS, and Toluidine Blue O (TBO) was introduced as a redox mediator. Capture probes were immobilized, and nonspecific sites were blocked using BSA. miRNA detection was evaluated using electrochemical impedance spectroscopy and square wave voltammetry (SWV) in PBS and human serum.

Results and Discussion

The detection mechanism for miRNA-21 and miRNA-3960 is illustrated in the (Fig. 1), emphasizing the role of TBO as an intercalating redox mediator. TBO binds between the nucleic acid base pairs formed by the capture probe and target miRNA duplex, anchoring it near the electrode surface to facilitate efficient electron transfer. This intercalation amplifies redox signals, correlating with miRNA concentration. The biosensor platform exhibits increased electrochemical signal responses upon miRNA hybridization, indicating successful target detection. SWV was employed to measure current responses and generate standard calibration curves for miRNA detection in human serum and PBS. The results demonstrate a dose-dependent increase in current intensity as miRNA concentrations rise from 0.01 fM to 100 fM. In both phosphate buffer saline (PBS) and human serum, the MBOF-based biosensor exhibited exceptional sensitivity and selectivity for dual-target detection. The sensor demonstrated a low detection limit of 0.018 fM for miRNA-21 and 0.068 fM for miRNA-3960 in PBS, with similarly impressive performance in serum samples. The integration of TBO eliminates the need for enzyme-based amplification, simplifying sensor design while maintaining excellent analytical performance. The biosensor achieved rapid detection within 30 minutes, using minimal sample volumes. With its stability, reproducibility, and environmentally friendly synthesis, the MBOF-based system shows strong potential for clinical diagnostics and point-of-care applications [1].

Reference [1] Faizan, M., Liu, C. H., & Wu, W. C. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 115265 (2024).

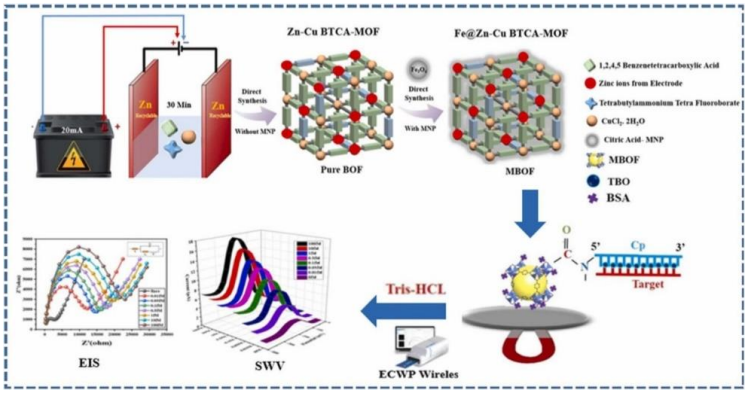


Fig. 1 Schematic illustration of MBOF synthesis and detection mechanism

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Development of a Taste Sensor with Lipid/Polymer Membranes for Detection of Beta Lactam Antibiotic Using Surface Modification

○ Ziyi Jiang[1], Zeyu Zhao[1], Shunsuke Kimura[2], Takeshi Onodera[1], Takahiro Uchida[2], Kiyoshi Toko[2]
(Kyushu University[1], Nakamura Gakuen University[2])

1. Introduction

Beta lactam antibiotics are essential bitter drugs for treating bacterial infections. The commercially available bitterness sensor BT0 detects charged compounds like quinine but has limited sensitivity to non-charged bitter substances such as caffeine. To address this limitation, Toko's group developed an taste sensor with improved sensitivity to non-charged bitter substances[1]. However, its application for detecting beta lactam antibiotics remains unexplored. This study aim to investigate the use of the taste sensor for detecting beta lactam antibiotics, including amoxicillin and cefalexin.

2. Experimental

The measurement involved the preparation of lipid/polymer membranes, surface modification with 3-bromo-2,6-dihydroxybenzoic acid (3-Br-2,6-DHBA), and detection using a TS-5000Z taste sensing system, following a method adapted from previous studies[2,3]. Lipid/polymer membranes were prepared by dissolving tetradodecylammonium bromide (TDAB), dioctyl phenyl-phosphonate (DOPP), and polyvinyl chloride (PVC) in tetrahydrofuran (THF). For surface modification, the sensor electrodes featuring TDAB membranes were soaked in a 0.03 wt% solution of 3-Br-2,6-DHBA for 72 h.

For detection of Beta lactam antibiotics, including amoxicillin and cefalexin (taste samples) were detected using the BT0 sensor and the 3-Br-2,6-DHBA-treated sensor. All samples were prepared in a reference solution containing 30 mM KCl and 0.3 mM tartaric acid. V_r is the potential difference between the reference and sensor electrodes when the detection unit is immersed in the reference solution, while V_s is the potential difference when it is immersed in the sample solution. The difference between V_s and V_r is considered as the electric response, representing the sensor's output.

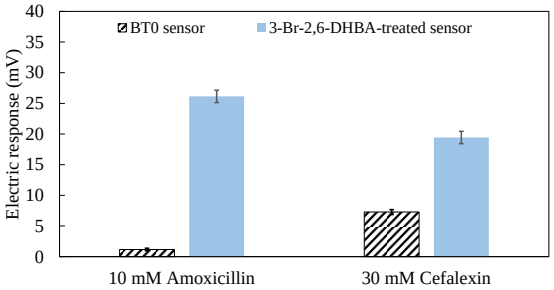


Figure 1. Responses of the BT0 sensor and the 3-Br-2,6-DHBA-treated sensor to 10 mM amoxicillin and 30 mM cefalexin

3. Results and conclusion

The 3-Br-2,6-DHBA-modified membrane exhibited a higher output for amoxicillin and cefalexin compared to the BT0 membrane (Fig.1). Furthermore, it demonstrated a significant, concentration-dependent response to both drugs (Fig. 2). These findings indicate that surface modification with 3-Br-2,6-DHBA demonstrates the membrane's detection capability for β-lactam antibiotics. Further research should aim to expand its applicability to other pharmaceutical analysis.

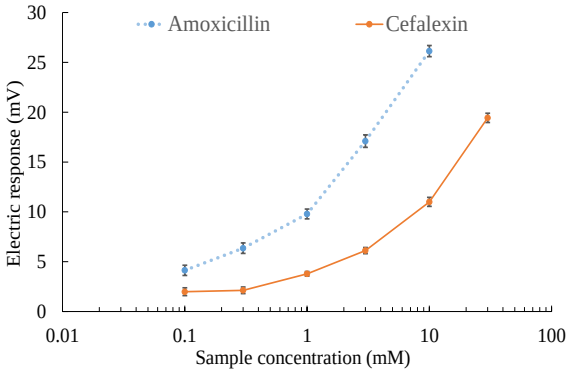


Figure2. Concentration-dependent measurements with the 3-Br-2,6-DHBA-treated sensor

(1) Yoshimatsu, J.; Toko, K.; Tahara, Y.; Ishida, M.; Habara, M.; Ikezaki, H.; Kojima, H.; Ikegami, S.; Yoshida, M.; Uchida, T. Development of taste sensor to detect non-charged bitter substances. Sensors 2020, 20, 3455.
(2) Zhao, Z.; Ishida, M.; Onodera, T.; Toko, K. Effect of hydroxybenzoic acids on caffeine detection using taste sensor with lipid/polymer membranes. Sensors 2022, 22, 1607.
(3) Zhao, Z.; Song, F.; Kimura, S.; Onodera, T.; Uchida, T.; Toko, K. Taste sensor for detecting non-charged bitter substances: Xanthine derivatives of pharmaceutical applications. Microchem. J. 2024, 200, 110248.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

画像情報を用いた微生物検査システムの基盤構築に向けたコロニーフィンガープリント法の開発

○多胡 光[1]、染谷 拓海[1]、林 泰圭[2]、原田 学[2]、吉野 知子[1]、松永 是[1]、田中 剛[1]
（東京農工大院工[1]、株式会社マルコム[2]）

Development of Colony Fingerprinting for an Image-Based Bacterial Testing System

Hikaru Tago[1], Takumi Someya[1], Tae-kyu Lim[2], Manabu Harada[2], Tomoko Yoshino[1], Tadashi Matsunaga[1] and Tsuyoshi Tanaka[1] (Tokyo Univ. of Agric. & Technol.,[1] Malcom Co., Ltd.[2])

１．目的

病原性微生物の同定は、飲食品製造現場や臨床現場において重要な技術である。現在の微生物検査法のゴールドスタンダードは培養プレートの観察となっているが、形態観察は労働集約的で属人的な評価に依存するため、検査の効率化および標準化に向けて画像解析ベースの評価法の開発が求められている。また、類似した菌種の識別には、追加の同定試験が必要であることから、判別の高精度化も必要とされている。そこで、当研究室ではコロニーのタイムラプス撮像が可能な高分解能撮像装置を開発し、機械学習に基づく画像解析技術と組み合わせた菌種同定法「コロニーフィンガープリント法（CFP 法）」の開発に取り組んできた[1,2]。先行研究において開発した、微生物培養に用いる培養シャーレを撮像可能な広視野イメージングシステムでは、グレースケール画像の撮像に限定されており、目視検査で重要視されるコロニーの色情報を取得できていなかった。そこで本研究では、カラーイメージングセンサを搭載した CFP システムを構築し、画像情報に基づく微生物検査システムの確立を目指した。

２．実験

本研究で構築した CFP 撮像システムでは、CMOS センサを搭載したラインイメージセンサを使用した。光源には白色 LED を採用し、平凸レンズによってコリメートした光でプレートを照明した。本装置では、電動モーター駆動のホルダーにプレートを設置し、撮像時に撮像ユニットへ移動できるように設計した。判別対象としてグラム陽性細菌 7 種およびグラム陰性細菌 6 種を含む計 13 菌種を使用した。各菌体は、クロモアガーオリエンタシオン培地で 25°C から 37°C の至適温度にて培養した。培養に伴い、CFP 撮像装置を用いて 5 分間隔で最大 48 時間にわたり撮像を行った。取得画像から、Fully Convolutional Network (FCN)により単一コロニー領域を抽出し、菌体コロニーの輝度値、形状、成長速度などの画像特徴量を算出した。得られた特徴量を基に、XGBoost アルゴリズムを用いて判別モデルを構築し、菌種の分類を行った。

３．結果および考察

カラーCFP システムのコロニー色情報の取得性能を評価するため、実体顕微鏡画像とカラーCFP 画像の色相ヒストグラムを比較解析した。*Enterobacter huaxiensis* と *Escherichia coli* を用いた検証の結果、両者に共通するピークが観察された。この結果より、カラーCFP システムが従来の形態情報や光学パターンに加え、コロニーの色情報を正確に取得できることが示唆された。続いて、カラーCFP システムを用いて 8 属 13 菌種のコロニーをタイムラプス撮像し、963 個のカラーCFP ライブラリを構築した。各画像から 163 種類の特徴量を抽出し、XGBoost に基づく判別モデルを学習させた。5 分割交差検証の結果、コロニーサイズが増大するにつれて平均判別精度が向上し、0.3 mm^2 時点で 69.6%、1.0 mm^2 で 92.9%、7.0 mm^2 では 98.0%に達した。クロモアガーオリエンタシオン培地上では、*Klebsiella* 属と *Enterobacter* 属は共にメタリックブルーのコロニーを形成し、通常の形態観察では識別が困難だが、本手法では 98%の精度で判別可能であった。また、本実験において、病原菌として知られる *Bacillus cereus* と非病原菌の *Bacillus thuringiensis* は目視では類似したコロニーを形成したが、これらの菌種も本モデルでは 91.3%の精度で判別することが可能であった。これらの結果から、カラーCFP 法により、形態情報・光学パターン・色情報を活用した高精度かつ自動化された菌種判別が可能であることが示唆された。

(1) Y. Maeda, H. Dobashi, Y. Sugiyama, T. Saeki, T. K. Lim, M. Harada, T. Matsunaga, T. Yoshino, T. Tanaka, *PLoS One*, **12**, e0174723 (2017).
(2) H. Tago, Y. Maeda, Y. Tanaka, H. Kohketsu, T. K. Lim, M. Harada, T. Yoshino, T. Matsunaga, T. Tanaka, *Biosens and Bioelectron*, **249**, 116006 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気浸透流制御によるナノピペットを用いた動物細胞への微量物質導入

○篠原尚人, 赤坂薫子, 田中 剛, 吉野 知子 （東京農工大院工）

Introduction of substances into single mammalian cells using a nanopipette controlled by electroosmotic flow

Naoto Shinohara, Kaoruko Akasaka, Tsuyoshi Tanaka, and Tomoko Yoshino
(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology)

１．目的

ゲノム編集技術は、遺伝子改変技術の発展において不可欠な手法であり、多様な分野への応用が期待されている。ゲノム編集では外来 DNA などを細胞内に導入する必要がある。ウイルスベクターやエレクトロポレーションによる遺伝子導入法では、導入可能な物質種の制限や安全性への懸念、さらに電圧負荷による細胞への高い侵襲性といった課題があるため、目的物質を細胞内へ直接導入可能な手法であるインジェクション技術が期待されている。しかし、従来のインジェクション技術では導入する試薬の微量な制御が難しく、効率的なゲノム編集の実現にはより精密な導入量の調製が求められている。そこで本研究では、電気浸透流制御を用いることでより精密な制御が可能なナノピペットを活用した。ヒト細胞株への多糖、タンパク質、DNA の導入を実施し、ナノピペットを用いた手法が動物細胞への適用に有効であるか検証した。

２．実験

電気浸透流制御によるナノピペットを用いた細胞への物質導入方法の原理を Fig. 1 に示す。ナノピペットの内部およびサンプル溶液中に Ag/AgCl 電極を設置し、初期電圧を印加することでイオン電流をモニタリングした。電解質溶液には PBS または DMEM 培地を用いた。ナノピペットの細胞表面検知、穿刺、抜針の操作はソフトウェア制御により自動化した。目的細胞へナノピペットが接近すると、電気抵抗の増加に伴い、電流値が低下することを指標として細胞表面の位置を検知した。細胞表面の検出後、電気浸透流により試薬を導入した (Fig. 1 (a))。上記のナノピペットを用いてまず、3 種類のヒト細胞株への FITC-dextran の導入を試み、蛍光顕微鏡観察により物質導入効率を評価した。また、HEK293T 細胞に対し FITC-dextran を異なる注入時間で導入し、単一細胞の蛍光強度測定により、試薬導入量との相関を解析した。さらに、インジェクション後の細胞分裂への影響を評価するため、FITC-dextran を導入した HEK293T 細胞を経時観察した。また、HEK293T へ GFP タンパク質を導入し、タンパク質導入の可否を検討した。HEK293T へ GFP 発現プラスミドを導入し、蛍光顕微鏡観察による遺伝子発現の確認を行った。

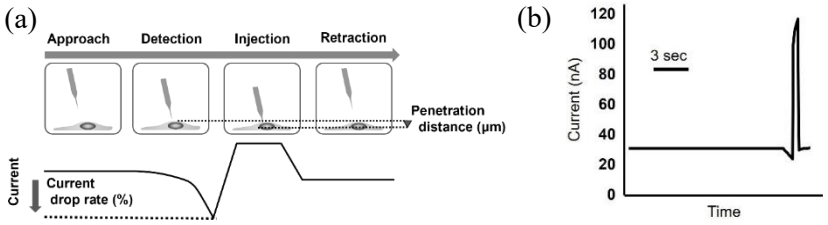


Fig. 1 (a) Current change with each operation stage of the nanopipette. (b) Current change during nanoinjection of FITC-dextran into HEK293T.

３．結果および考察

HEK293T 細胞におけるインジェクション時の電流変化を Fig. 1 (b)に示す。各細胞株における FITC-dextran の導入の結果、いずれの細胞株においても 84%以上と他の物質導入方法と比較しても高い導入効率が得られ、細胞株によらずに物質導入が可能であることが示された。さらに、試薬導入量の評価の結果、注入時間の増加に伴い、細胞の蛍光強度が上昇することが確認された (Fig. 2)。この結果から、注入時間の調節による試薬導入量の制御が可能であることが示唆された。細胞分裂への影響評価においては、FITC-dextran を導入した細胞の 80%以上が細胞分裂し 4 日目までの増殖能に影響がないことが確認された。さらに、分裂後も FITC 蛍光が各娘細胞に承継されることが示され、インジェクション後も正常な細胞機能が維持されることが示唆された。GFP タンパク質導入実験においては、タンパク質の細胞内導入が可能であることが確認された。さらに、GFP 発現プラスミドの導入後、24 時間後の HEK293T 細胞において GFP の蛍光が確認され、プラスミドによる遺伝子発現が単一細胞レベルで可能であることが示された。

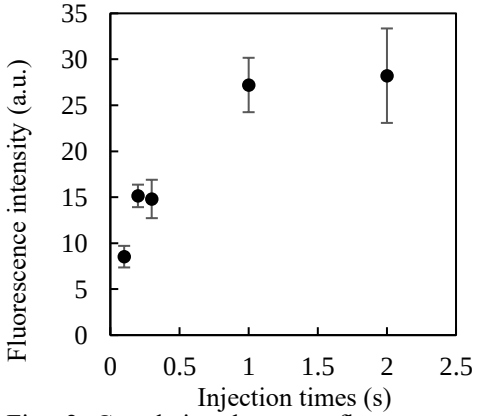


Fig. 2 Correlation between fluorescence intensities of FITC-dextran-injected HEK293T cells and injection times.

以上の実験より、ナノピペットを用いたインジェクション法が、多様な分子を単一細胞に効率的に導入できる有用な技術であることが示された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 15:30 ~ 16:30 S13(講義棟0032)

セッション03一般

座長:吉見 靖男(芝浦工業大学)

主催：化学センサ研究会

15:30 ~ 15:45

[S13_1_10(一般講演)]

マウス脾細胞から非標識でB細胞を選択的にアレイ化する手法の開発

〇磯﨑 勇志[1,2]、酒井 健登[1]、小西 香純[3]、鈴木 雅登[1,2]、安川 智之[1,2] (1. 兵庫県立大学大学院　理学研究科、2. 兵庫県立大学先端医療工学研究所、3. 兵庫県立大学理学部)

15:45 ~ 16:00

[S13_1_11(一般講演)]

トラックエッチ膜二重電極検出器を搭載した微小透析/細管HPLCによるマウス脳内ドーパミンのin vivo測定

〇水口 仁志[1]、小川 起人[1]、次田 宗平[1]、鳥井 優花[1]、岩本 緋天[2]、桑原 和彦[2]、竹内 政樹[2]、飯山 真充[3]、高柳 俊夫[1]、笠原 二郎[2] (1. 徳島大院理工、2. 徳島大薬、3. 野村マイクロサイエンス)

16:00 ~ 16:15

[S13_1_12(一般講演)]

シグナリングDNAアレイによる簡易・迅速な微生物検出法の開発

〇平川 祐子[1,2]、青木 秀年[1]、村上 英一[1]、前村 知佳[1,2]、田口 朋之[1]、吉野 知子[2]、田中 剛[2] (1. 横河電機株式会社、2. 東京農工大院工)

16:15 ~ 16:30

[S13_1_13(一般講演)]

OHラジカル検出シート

〇細川 鉄平[1]、稲里 幸子[1]、藤内 謙光[2] (1. パナソニックホールディングス株式会社、2. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

マウス脾細胞から非標識で B 細胞を選択的にアレイ化する手法の開発

○磯﨑勇志[1,2]，酒井健登[1]，小西香純[3]，鈴木雅登[1,2]，安川智之[1,2]（兵庫県大院理[1]，兵庫県大先端医工研[2]，兵庫県大理[3]）

Selective and unlabeled arraying of B cells in mouse splenocytes.
Yushi Isozaki,[1,2] Kento Sakai,[1] Kasumi Konishi,[3] Masato Suzuki[1,2] and Tomoyuki Yasukawa[1,2] (Univ. of Hyogo.,[1] AMERI,[2] Univ. of Hyogo.[3])

1．目的

誘電泳動はマイクロデバイスを用いた細胞分離に応用されている。細胞分離には、その電気特性 (サイズや膜容量など) に基づき、誘電泳動特性が異なることを利用している。しかし、同様な電気特性を有する細胞の分離は困難である。我々は、標的細胞を B 細胞とし、B 細胞以外の細胞 （T 細胞や NK 細胞など） に対して微粒子を修飾させ、その電気的特性の違いから誘電泳動を利用して、分離しアレイ化する手法の開発に取り組んだ。標的 B 細胞には微粒子を修飾することなく分離できるため、その後の利用に制限はない。細胞に対して正の誘電泳動 （p-DEP） が作用し、微粒子には負の誘電泳動 （n-DEP） が作用する周波数帯を利用する。そのため、微粒子修飾細胞に対しては、十分な p-DEP の力が作用せずに、マイクロウェル内に捕捉されない。本研究では、誘電泳動に基づきマイクロウェルデバイスを用いて B 細胞を非標識に、分離・アレイ化する手法の開発を目指す。

2．実験

マウスから取り出した脾臓から B 細胞を含む細胞懸濁液を調製した。B 細胞以外の細胞に結合する抗 CD43 抗体修飾磁気ビーズ (直径 1 μm) と細胞懸濁液を混合し、抗原抗体反応によって B 細胞以外の細胞と磁気ビーズを結合させた。細胞は 5 % PB (100 mM リン酸バッファー) を含む 250 mM スクロース溶液 (導電率：50 mS/m) に置換した。細胞は直径 16 μm のマイクロウェルデバイスに導入し、任意の周波数の交流電圧 (20 Vpp) を印加した。マイクロウェル内に細胞が移動したことを正の誘電泳動 (p-DEP) とし、マイクロウェルから離れるように移動したことを負の誘電泳動 (n-DEP) と定義した。B 細胞および磁気ビーズ修飾細胞の誘電泳動特性を各周波数において評価した。B 細胞と磁気ビーズ修飾細胞を混合し、700 kHz の周波数において誘電泳動特性に基づき、B 細胞の分離およびアレイ化を行った

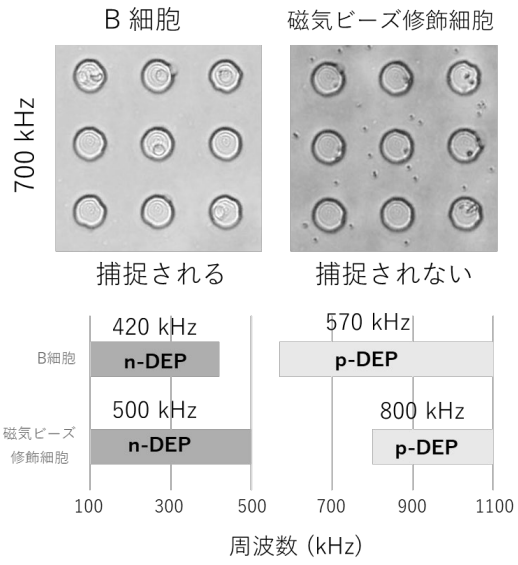


Fig.1 B細胞と磁気ビーズ修飾細胞の誘電泳動特性

3．結果および考察

B 細胞に対して、570 kHz 以上の周波数の交流電圧 (20 Vpp) を印加したところ、マイクロウェル内に捕捉され、p-DEP を示した。420 kHz 以下の周波数では、マイクロウェルから放出され、n-DEP を示した。一方、磁気ビーズ修飾細胞においては、800 kHz 以上の周波数で p-DEP を、500 kHz 以下の周波数では n-DEP を示した。(Fig.1) 。そこで、B 細胞と磁気ビーズ修飾細胞の混合液に対して、700 kHz の周波数の交流電圧を印加したところ、優位に B 細胞がマイクロウェル内に捕捉された。細胞に磁気ビーズが修飾することにより、正の誘電泳動の力が弱くなり、マイクロウェルに捕捉されなかったと考えられる。B 細胞は時間経過とともに、ウェル内に捕捉され、電圧印加約 10 分後には全ウェルに対して 70 %のウェルに B 細胞が捕捉され、アレイ化に成功した (Fig.2) 。

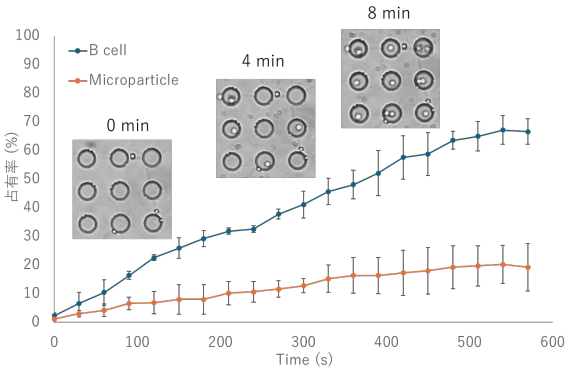


Fig.2 誘電泳動に基づくB細胞のアレイ化

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

トラックエッチ膜二重電極検出器を搭載した微小透析/細管 HPLC による マウス脳内ドーパミンの in vivo 測定

○水口仁志[1]，小川起人[1]，次田宗平[1]，鳥井優花[1]，岩本緋天[2]，桑原和彦[2]，竹内政樹[2]，飯山真充[3]，高柳俊夫[1]，笠原二郎[2]（徳島大院理工[1]，徳島大薬[2]，野村マイクロサイエンス[3]）

In vivo monitoring of dopamine in the mouse brain using microdialysis-integrated HPLC equipped with the track-etched membrane dual-electrode detector

Hitoshi Mizuguchi,[1] Yukuto Ogawa,[1] Sohei Tsugita,[1] Yuka Torii,[1] Hiten Iwamoto[2] Tomohiko Kuwabara,[1] Masaki Takeuchi,[2] Masamitsu Iiyama,[3] Toshio Takayanagi,[1] and Jiro Kasahara[2] (Graduate School of Sci. and Eng., Tokushima Univ.,[1] Faculty of Pharm., Tokushima Univ.,[2] Nomura Micro Science Co. Ltd.[3])

１．目的

ドーパミンは中枢神経系で合成される神経伝達物質のひとつであり，感情，認知，運動，睡眠，ホルモン分泌などの生理機能に関与している。ドーパミンレベルの異常はパーキンソン病，統合失調症，アルツハイマー病と関連が深く，これらの疾患や薬効機序の理解を深めるためには，ドーパミンの放出や再取り込みを in vivo で継続的にモニタリングすることが重要である。HPLC-電気化学検出（HPLC-ECD）は，電気化学的に活性な物質を選択的かつ高感度に検出できる。多くの場合，透析液はフラクションコレクタで回収したのちに，各試料についてオートサンプラを用いて HPLC 測定を行うが，空気酸化による分析対象物質の劣化が問題になることがある。また, 一般的に HPLC を用いる生体試料分析では多くの未知物質のピークが共存し，その一部が対象物質と重なっていたとしても気づくことは容易ではなく，定量分析では細心の注意が必要となる。本研究では，トラックエッチ膜フィルター電極（TEME）を利用した二重電極検出器をマイクロダイアリシスサンプリングシステムと一体化した HPLC に組み込み，ピーク識別能を向上させた新しい測定システムを構築し，フリームービング状態にあるマウス脳内のドーパミンの in vivo 測定を実施した 4)。

２．実験

本研究では，マウスの右背側線条体に透析プローブを設置した。透析プローブは測定開始の直前に設置した。測定中はリンゲル液を潅流し，一定時間ごとに HPLC に導入した。また，本研究では，高濃度カリウムの刺激によるドーパミンの放出を観測した。高濃度のカリウム溶液を含む潅流液は，予め計画されたタイミングでマウスに投与された。本研究では，孔径 0.4 μm のトラックエッチ膜フィルターに白金をスパッタリングすることで TEME を作製した。これを短冊状に裁断し，スペーサーとともに積層して二重電極検出器とした。溶離液の流れに沿って上流側から第 1 作用電極（WE1），第 2 作用電極（WE2）とし，それぞれの電位は +0.8 V および +0.2 V に設定した。HPLC 分離には，ジーエルサイエンス社製 InertSustain　C18 カラム（内径 0.3 mm × 長さ 50 mm，粒径 3 μm）を使用し，流量を 0.03 mL/min に設定した。

３．結果および考察

二重電極を用いると，WE1 および WE2 においてドーパミンのアノード酸化およびその生成物の還元反応に由来するピークが確認され，ドーパミンの電気化学反応の可逆性に基づく同定が可能であった。WE1 と WE2 のピーク面積の比で定義した捕捉率は，ドーパミン標準溶液（72%）と in vivo 試料（76±5%）でほぼ一致し，これは共存物質の妨害を受けていないことを示している。これは，添加回収法が適用できない in vivo 測定におけるピーク純度の確認に有用である。この測定条件で得られた WE1 でのドーパミンのピーク面積は, 2 電子移動を伴う電気量と一致し，クーロメトリー検出が可能であった。検出限界は 1.4 nM であり，10 nM における相対標準偏差（RSD）は 4.2%であった。また, 780 分間にわたる安定な運転も確認した（RSD = 4.6%）。In vivo 測定では，540 分間の連続測定を行った。120 mM K^+溶液による刺激では，ドーパミン濃度が急上昇して最大 450 nM に達した。これは，高濃度のカリウムによる脱分極がドーパミン放出を促したことを示している。カリウム刺激が終了した後は，ドーパミン濃度は直ちに低下して定常状態に戻ることが確認された。一方，抗うつ薬であるミルタザピンを腹腔内投与（16 mg/kg）した際には，ドーパミンレベルの上昇は観察されなかった。ミルタザピン投与後の前頭前野でのドーパミン濃度の上昇が報告されているが，その急性投与による線条体での影響は限定的であると考えられる。以上，本提案手法は，分析対象物質のピーク純度を確認しながら定量分析を行うことが可能であり，神経伝達物質の信頼性高い in vivo モニタリング法である。

1) H. Denka, I. Denka, and M. Denka, *J. Electrochem. Soc.* **11**, 111 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

シグナリング DNA アレイによる簡易・迅速な微生物検出法の開発

○平川祐子[1, 2]，青木秀年[1]，村上英一[1]，前村知佳 1，2、田口朋之 1，吉野知子[2]，田中　剛[2]
（横河電機株式会社[1]，東京農工大院工[2]）

Development of a simple and rapid method for detecting microorganisms using a signaling DNA array

Yuko Hirakawa[1, 2], Hidetoshi Aoki[1], Eiichi Murakami[1], Chika Mamura[1, 2], Tomoyuki Taguchi[1], Tomoko Yoshino[2], and Tsuyoshi Tanaka[2] (Yokogawa Electric Corporation [1], Tokyo Univ. of Agriculture and Technology [2])

１．目的

食品および医薬品の製造工程においては、製品の安全性と品質管理の観点から、各段階で微生物検査が実施されている。一般的な培養法は判定結果を得るまでに長時間を要するため、製造業者は製品の出荷遅延や在庫管理の負担、さらには機会損失のリスクを抱えることとなる。このような課題を解決するため、迅速かつ簡便な微生物検査法の開発が求められている。そこで、当研究グループでは全く新たな原理に基づく DNA マイクロアレイ（シグナリング方式 DNA マイクロアレイ）を開発してきた(1)。本方法では、サンプル導入から検出まで洗浄操作なしに実現可能であり、遺伝子レベルでの多項目の微生物検出をスキルレスかつ短時間で実施可能とする点に特徴を有する。本発表では、異物混入事例に関連する微生物種の多項目同時検出法を確立し、さらに本手法を用いた清涼飲料からの微生物検出の実証結果について報告する。

２．実験

シグナリング方式 DNA マイクロアレイの検出原理を Figure 1 に示す(1)。蛍光 DNA と消光 DNA が部分的に二本鎖を形成するように設計しており、基板上で近接した状態で固定化している。ここに標的 DNA を添加すると、蛍光 DNA と標的 DNA が優先的に二本鎖を形成し、Cy3 と BHQ2 の近接が解消することで Cy3 蛍光を検出できる。本研究では、日本薬局方収載の菌種および微生物混入の原因菌として挙げられる菌種を 7 種類に分類し(2)、DNA マイクロアレイを作製した。各菌体から抽出したゲノム DNA をテンプレートとして非対称マルチプレックス PCR、反応後のサンプルを DNA マイクロアレイに導入し、蛍光読取装置を用いてマイクロアレイスポットの蛍光強度を測定した。また、お茶製品へのスパイク試験については、*Pseudomonas aeruginosa* を 1～10 菌相当に調製した菌溶液を 500mL のお茶飲料に添加し、全量をφ0.45μm のフィルタでろ過した。回収したフィルタを培養器に入れ、24 時間、37℃で静置培養した。遠心分離後、上清を除いた菌体濃縮液に対し高温加圧処理（140°C 45 秒）により核酸を溶出させ、これを非対称 PCR のテンプレートとし、上記と同様の方法にて検出を行った。

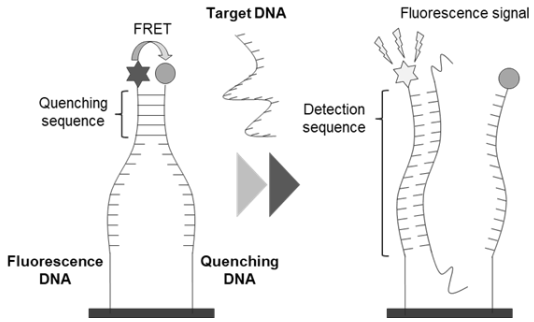


Fig. 1 Scheme of miRNA detection using signaling probe-based DNA microarray.

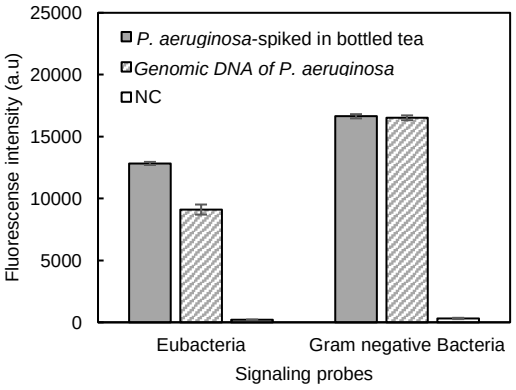


Fig. 2 Hybridization detection of *P. aeruginosa* gene using the signaling probe-based DNA microarray when *P. aeruginosa*-spiked tea products were used.

３．結果および考察

Staphylococcus aureus のゲノム DNA をテンプレートとしたサンプルにおいては、ヒト表皮常在菌プローブおよびグラム陽性菌プローブ、細菌ユニバーサルのプローブにおける蛍光が観察された。その他の微生物由来ゲノム DNA において、各分類に応じて蛍光が観察され、擬陽性・偽陰性なく多項同時に目的の菌の検出が可能であることが示された。また、お茶製品へのスパイク試験によって観察された蛍光光量を Fig. 2 に示す。本結果より、数菌レベルから培養を行うことで、ポジティブコントロールとしたゲノム DNA と同様に検出可能であることが示された。

上記より、様々な菌種に対するシグナリングプローブを設計し、基板上にアレイした検出システムを用いることで、多様な菌種の同時多項目検出できるとともに、飲料にスパイクした微生物を数菌レベルで検出できることが確認され、本システムの有用性が示された。

(1) T. Taguchi, M. Ishikawa *et al.*, *Biosens Bioelectron.*, **15**(194), 113659-113666 (2021)
(2) T. Tomoyuki, WO2019/092847 (05, May 2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

OH ラジカル検出シート

○細川鉄平[1]，稲里幸子[1]，藤内謙光[2]（パナソニック HD[1]，阪大院工[2]）

OH Radical Detection Sheet
Teppei Hosokawa,[1] Sachiko Inazato,[1] and Norimitsu Tohnai[2] (Panasonic Holdings Corp.,[1] Graduate School of Engineering, Osaka Univ.[2])

１．目的

OH ラジカル（·OH）は非常に高い酸化性能を有しており，UV ランプやプラズマ装置で固体表面を親水化処理したり，光触媒で殺菌・消臭したりするための活性種として広く利用されている．しかしながら，その反応性の高さと寿命の短さのため，·OH を計測する方法は限られる．レーザー誘起蛍光法（LIF）はレーザー光での励起によって·OH が発する蛍光を計測するが，大型装置で可搬性がないためにオンサイトでの計測には適さない．一方，テレフタレート（TA）は·OH と反応してヒドロキシテレフタレート（HTA）を生成し，HTA の約 425 nm の蛍光から·OH を簡易に計測できる．金澤らは TA を含むアガロースベースのヒドロゲルシートを作製し，大気圧プラズマによって発生した·OH の 2 次元分布計測を実現しているが [1]，このヒドロゲルシートは水を含むため乾燥の影響を受けやすくて保存性が悪い．本報告では·OH の捕捉剤としてテレフタル酸と一級アルキルアミンから成る有機塩結晶を構築し，その有機塩結晶を固定化した非含水シートを用いて·OH の 2 次元分布を可視化する方法について述べる [2, 3]．

２．実験

アルキル基の炭素数が異なる複数の *n*-アルキルアミンとテレフタル酸をメタノール中で混合し，減圧下でメタノールを除去して有機塩の結晶粉末を得た．得られた結晶の分子配列を決定するために単結晶 X 線結晶構造解析を実施した．また，低圧水銀ランプ法で生成した·OH を有機塩結晶に暴露して蛍光応答性能を評価した．

３．結果および考察

テレフタル酸とアルキル鎖長が 8 以上の *n*-アルキルアミンからなる有機塩は，アルキル鎖が互いに平行に配列し，ゼロ次元の空隙がテレフタレート（TA）に隣接して存在する結晶構造であることが単結晶 X 線構造解析により明らかになった．アルキル鎖長が 8 のビス（*n*-オクチルアンモニウム）テレフタレート（nOA-TA）の結晶粉末に低圧水銀ランプ法で生成した·OH を暴露すると，HTA に起因する蛍光発光が見られた．ゼロ次元の空隙が存在することで·OH が nOA-TA 結晶の内部まで侵入し，TA の一部が·OH と反応して蛍光性の HTA を形成したものと考察した（Fig. 1）．また，浸漬・乾燥するだけの簡便な溶液プロセスによって，nOA-TA のナノ結晶をメンブレンフィルタの孔内に析出・固定化した非含水シートの作製に成功した．酸化チタン（光触媒）を担持したハニカム形状のセラミックにこのシートを接触させた状態で 365 nm の紫外光を 24 時間照射し（Fig. 2a），その後，シートの蛍光画像を観察したところ，網目状の明瞭な蛍光発光分布を確認した（Fig. 2b）．365 nm の紫外光照射によって光触媒の酸化チタン上では·OH が発生しおり，その 2 次元分布状態を反映したものと考えられる．

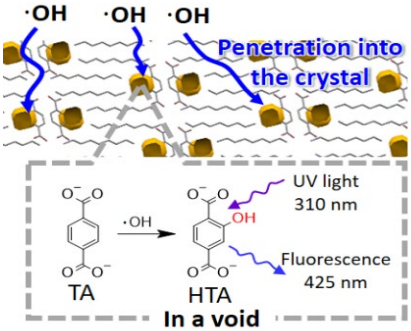


Fig. 1. Principle of ·OH detection using nOA-TA crystal.

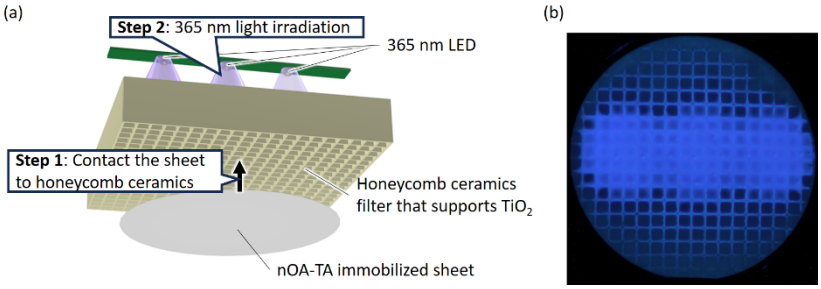


Fig. 2. (a) Schematic diagram of the experiment. (b) Fluorescence image of the nOA-TA immobilized sheet after 365 nm light irradiation for 24 hours (Ex: 313 nm).

(1) S. Kanazawa, H Motomura et al., *Int. J. Plasma Environ. Sci. Technol.* **16**, e02005 (2022)
(2) T. Hosokawa, S. Inazato, and N. Tohnai, *ChemPlusChem*. **85**, 2666 (2020)
(3) T. Hosokawa and N. Tohnai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **62**, 107001 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 16:30 ~ 17:15 S13(講義棟0032)

セッション04学生

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)

主催：化学センサ研究会

16:30 ~ 16:45

[S13_1_14(学生講演)]

酸化グラフェン膜およびMOF触媒を用いた電気化学式ガスセンサの開発

〇山口 真奈[1]、高瀬 亜美[1]、Ahmad Sohail[2]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[2] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学)

16:45 ~ 17:00

[S13_1_15(学生講演)]

WO_3-Enhanced SnO_2 Nanoparticle Gas Sensors with Superior Sensitivity and Selectivity

〇任 涛[1]、末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

17:00 ~ 17:15

[S13_1_16(学生講演)]

四元系Ga-In-Sn-Znアモルファス酸化物ナノ粒子のアセトンガス検知特性

〇城野 由羽[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[2] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学)

©公益社団法人電気化学会

酸化グラフェン膜および MOF 触媒を用いた電気化学式ガスセンサの開発

○山口真奈[1]，高瀬亜美[1]，Ahmad Sohail[2]，猪股雄介[2]，木田徹也[2]（熊本大院[1]，熊本大[2]）

Development of electrochemical gas sensor using graphene oxide membrane with MOF catalyst

Mana Yamaguchi,[1] Ami Takase,[1] Sohail Ahmad,[2] Yusuke Inomata,[2] and Tetsuya Kida[2]
(Kumamoto Univ. Graduate School,[1] Kumamoto Univ.[2])

１．目的

ガスセンサとは、有害なガスを定量検知するための重要な技術である。その中でも、固体電解質を用いた電気化学式ガスセンサは、電荷のキャリアがイオンである固体電解質を隔膜として電気化学セルをつくり、起電力あるいは電流から化学成分濃度を検知するもので、コンパクトな構造とシンプルな検出メカニズムから、次世代のガスセンサとして有望視されている。本研究で固体電解質として用いているのが、酸化グラフェン (Graphene Oxide, GO) 膜である。GO 膜は室温で優れたプロトン導電性を示す。また、このセンサにおいて、感度や選択性などのセンサ特性を決定する検知極触媒が重要となる。先行研究では、検知極触媒として金属担持酸化スズを用いたセンサの CO 検知が報告されている[1]。一方、標的ガスに対する選択性が課題となっている。そこで、検知極触媒として有機金属構造体 (Metal Organic Frameworks, MOF) を採用した。MOF は、有機架橋配位子および金属接続点を選定することで、配位子、導電性、ガス間の電荷移動反応などを自由に設計することができるためガスセンサへの応用も注目されている[2]。本研究では、固体電解質として GO 膜、検知極触媒として MOF を用いることで、室温で動作可能な高ガス選択性電気化学センサの開発を目的とした。

２．実験

GO 分散液は Tour’s 法により合成した。原料であるグラファイト粉末を過マンガン酸カリウム、硫酸、リン酸を用いて酸化させ、洗浄後、超音波処理により GO 分散液を調製した後に、$Ce(SO_4)_2$・$4H_2O$ を加えて撹拌し、減圧ろ過で自立膜を作製した。また、MOF として NiCo-TPA を水熱法により合成した。ガスセンサ特性を評価するために、センサデバイスを作製した (Fig. 1)。GO 膜の検出電極 (Sensing Electrode, SE) に NiCo-TPA をドロップキャスト法で塗布した。同様にして、参照電極 (Reference Electrode, RE) には導電性カーボンを塗布した。センサの反応は、検知電極側に対象ガスを流したときの電位差を観察した。

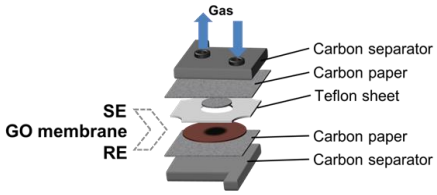


Fig. 1. Schematic image of the sensor device.

３．結果および考察

合成した NiCo-TPA を検知極触媒として用いたデバイスにおいてセンサ測定を実施した結果、一酸化炭素 (CO)、水素 (H_2)、エタノール (EtOH)、アセトン (Ace)、トルエン (Tol)、一酸化二窒素 (N_2O)の 6 種類の被検ガスのうち、N_2O ガスのみで電位差が上昇し応答を示した。また、N_2O ガス濃度を 200、400、600、800 ppm と変化させたとき、応答は階段状になり、800 ppm に対しては 96.8 mV の応答を示した (Fig. 2)。各濃度の電位差を濃度に対してプロットしたところ対数の関係になり濃度依存性が確認できた。この結果から、固体電解質として GO 膜、検知極触媒として NiCo-TPA を用いたセンサが、高選択性の N_2O センサであることが示唆された。

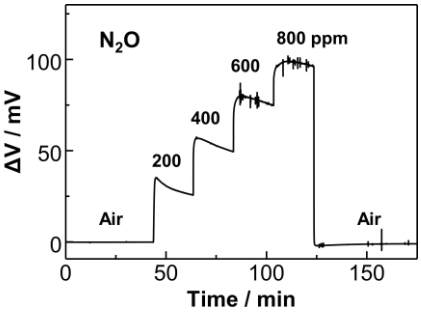


Fig. 2. Sensor response of the sensor using NiCo-TPA as a sensing catalyst.

(1) K. Sonda, T. Kodama, M. D. W. Siga, K. Masumoto, M. Iwai, M. Fadil, S. Ahmad, J. K. C. Agutaya, Y. Inomata, A. T. Quitain, A. Hardiansyah, T. Kida, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **15**, 52724 (2023).
(2) Y. Luo, J. Liu, L. Zhang, *Angew. Chem Int. Ed.*, **61**, e202209458 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

WO_3-Enhanced SnO_2 Nanoparticle Gas Sensors with Superior Sensitivity and Selectivity

○任 涛、末松 昂一、渡邉 賢、島ノ江 憲剛（九大院総理工）

WO_3-Enhanced SnO_2 Nanoparticle Gas Sensors with Superior Sensitivity and Selectivity
Tao Ren,[1] Koichi Suematsu,[1] Ken Watanabe,[1]and Kengo Shimanoe[1] (Kyushu Univ.)

1. Introduction

SnO_2-based semiconductor gas sensors are widely used for detecting gases, including volatile organic compounds (VOCs). Among the factors affecting sensing performance, the receptor function plays a crucial role in determining both selectivity and sensitivity(1). WO_3, an acidic oxide, exhibits high sensitivity to VOC gases and minimal oxygen adsorption on its surface(2), making it a promising candidate for enhancing gas selectivity. This study explores the receptor effects of WO_3 and their impact on the sensing properties of various VOC gases, aiming to improve the selectivity of SnO_2-based gas sensors for specific gases.

2. Experiments

The SnO_2 nanoparticles (NPs) were prepared through hydrothermal treatment and calcination. WO_3-loaded SnO_2 NPs were synthesized using the impregnation method followed by calcination. The catalytic combustion properties of ethanol and acetone were evaluated. The thick-film sensors were first fabricated and the sensor response to various VOC gases was evaluated. Subsequently, MEMS-type sensors with the pulse-driven mode(3) were introduced to further investigate the sensing properties.

3. Results and discussion

Figure 1 displays the gas sensitivity of thick-film sensors at 350ºC and 250ºC under isothermal condition measurement conditions. The results show that the poor selectivity of neat SnO_2 is significantly enhanced with WO_3 loading. WO_3-loaded SnO_2 exhibits a much higher response to each target gas compared to neat SnO_2. At 350°C, the sensor's response to ethanol is 15 times higher than that of neat SnO_2. Catalytic combustion results indicate that the acidic nature of WO_3 influences the ethanol oxidation reaction pathway in the high-temperature region, favoring dehydration, which produces significantly more ethylene than acetaldehyde. Additionally, WO_3-loaded SnO_2 demonstrates a response that is 23 times higher than that of neat SnO_2 for 20 ppm acetone.

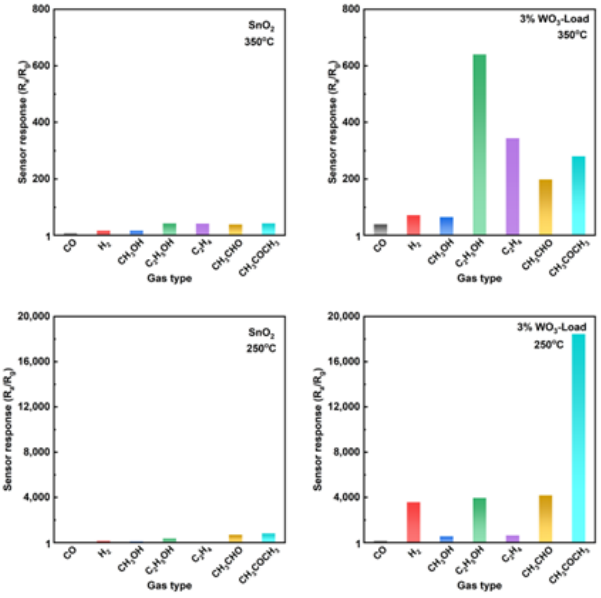


Fig. 1. Gas sensitivity of thick-film sensors at 350ºC and 250ºC.

Additionally, the MEMS sensor, operating under the DP mode, is designed to enhance selectivity by leveraging the adsorption and combustion properties of the target gas during the heating and cooling phases. It is proposed that during the low-temperature heat-off phase, VOC gases adsorb onto the surface of particles, followed by their combustion during the high-temperature heat-on phase. This gas detection model enhances both sensitivity and selectivity by utilizing gas adsorption, diffusion, and catalytic combustion properties on the particle surface. These findings provide valuable insights for the development of high-performance VOC gas sensor materials.

(1) Yamazoe, N. and Shimanoe, K. *Sens. Actuators B Chem.* 138, no. 1, 100-107. (2009).
(2) Iwamoto, M., Yoda, Y., Yamazoe, N. and Seiyama, T., *J. Phys. Chem.*, 82(24), pp.2564-2570. (1978).
(3) Suematsu, K., Harano, W., Yamasaki, S., Watanabe, K., and Shimanoe, K., *ACS Appl. Electron. Mater.*, 2(12), 4122-4126 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

四元系 Ga-In-Sn-Zn アモルファス酸化物ナノ粒子のアセトンガス検知特性反応

○城野由羽[1]，猪股雄介[2]，木田徹也[2]（熊本大学大学院[1]，熊本大学[2]）

Acetone gas sensing properties of quaternary Ga-In-Sn-Zn amorphous oxide nanoparticles.
Yu Jono,[1] Yusuke Inomata,[1] and Tetsuya Kida[2] (Kumamoto Univ. Graduate School,[1] Kumamoto Univ.[2])

1．目的

アセトンガスは、糖尿病診断のバイオマーカーとして期待されている[1]。半導体ガスセンサによるアセトン検出は非侵襲的である一方、高温動作や低選択性、メカニズムの未解明が課題である。アセトンはルイス酸点に吸着することが知られている[2]。そのため、p-ブロック金属酸化物上のルイス酸点を増やすことで、検知性能の向上が期待される。さらに、ナノ粒子化は表面積やガス拡散に関してセンサ応答に有利であると考えられる。本研究では、アモルファス Ga-In-Sn-Zn 酸化物（GITZO）ナノ粒子と、これまでに報告したアモルファス In-Sn-Zn 酸化物（ITZO）ナノ粒子[3]を比較した。

2．実験

アモルファス GITZO ナノ粒子は、ホットソープ法で合成した。材料は XRD、XRF、HAADF-STEM 測定によってキャラクタリゼーションした。これらの材料粉末を櫛型 Au 電極付きのアルミナ基板にスクリーン印刷によって塗布し、焼成することでセンサデバイスを作製した。ガス検知特性は、4 V の直流電圧を印加し、アセトンガスに対する基準抵抗の電気抵抗変化を 150～350°C の温度範囲で測定することによって評価した。センサ応答は、空気中と標的ガス中の電気抵抗値の比から計算した。また、ガス応答機構について、ガス吸着測定、昇温脱離法（TPD）、ガス流通下での *operando* 拡散反射フーリエ変換赤外分光（DRIFTS）測定によって解析した。

3．結果および考察

GITZO センサは 250°C で最も高い応答（R_{air} / R_{gas} = 79.39）を示し、アセトンガスを選択的に検出した。この温度は、従来の単一金属酸化物（SnO_2 や ZnO など）のセンサよりも低い（Fig. 1a）。また、10 ppm のアセトンに対するエタノールのセンサ応答の比は GITZO が最も大きく、アセトン選択性を示した（Fig. 1b）。さらに、*operando* DRIFTS 測定による機構解析から、材料表面にはルイス酸点が存在し、アセトンガス流通下で OH 基の減少およびカルボン酸塩（酸化中間体）の形成、CO_2 の生成が観測された。従って、アセトンはルイス酸点に吸着した後、カルボン酸塩を形成し、CO_2 や H_2O に分解されると考えられる。ルイス酸点に吸着したアセトンのこの一連の部分酸化反応がセンサの応答に影響を与えることが示唆される。この結果は既報の ITZO と同様であるが、GITZO は ITZO と比べてセンサ感度やガス選択性が優れていたことから、四元系にすることによるルイス酸点の増加がセンサ性能向上に寄与することが示唆される。

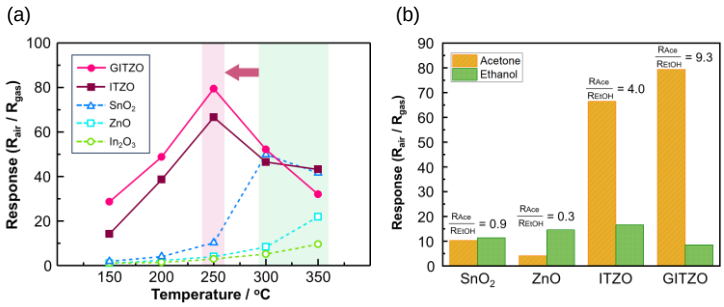


Fig. 1 (a) Temperature dependence of the sensor response to 10 ppm acetone at 150°C to 350°C and (b) Gas selectivity to 10 ppm acetone and 10 ppm ethanol at 250°C.

参考文献
(1) A. A. Baharuddin et al., *Materials Science in Semiconductor Processing*, **103**, 104616 (2019).
(2) M. I. Zaki et al., *Langmuir*, **17**, 768-77410 (2001).
(3) Yusuke Inomata et al., *ACS Appl. Nano Mater.*, **7**, 20003−20011 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月18日(火) 17:15 ~ 17:30 S13(講義棟0032)

セッション04一般

座長:伊藤 敏雄(産業技術総合研究所)

主催：化学センサ研究会

17:15 ~ 17:30

[S13_1_17(一般講演)]

微量冷媒ガス検出用半導体ガスセンサに向けた触媒材料の検討

上田 尚之[1]、〇末松 昂一[1]、渡邉 賢[1]、島ノ江 憲剛[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

微量冷媒ガス検出用半導体ガスセンサに向けた触媒材料の検討

上田 尚之、○末松 昂一、渡邉 賢、島ノ江 憲剛（九大）

Effect of the catalytic additives for highly sensitive gas sensor toward trace amount of refrigerant gas

Naoyuki UEDA, Koichi SUEMATSU, Ken WATANABE, Kengo SHIMANOE (Kyushu Univ.)

１．目的

地球温暖化への影響から、欧州を中心に代替フロンの規制が進んでおり、空調機に使用する冷媒のプロパンへの切替が進んでいる。冷媒機能を維持するためにはスローリークの早期検知が必要であり、数十 ppm 以下のプロパンを検出可能な高感度プロパンセンサが求められている。そこで本研究では可燃性ガスに対して優れた感度を示すガスセンサ材料である SnO_2 に、炭化水素燃焼触媒として有効な Pt および Pd を担持した Pt/SnO_2、Pd/SnO_2 に着目した。貴金属を担持した効果としては、ガスの解離とスピルオーバーにより、SnO_2 上での酸化反応を促進する化学的増感効果と、貴金属粒子の酸化還元（レドックス）特性により SnO_2 の電気抵抗変化をもたらす電子的増感効果が知られている。Pt は格子酸素を持たず、化学的増感効果が主となってセンサ感度を向上するとされている。一方で、Pd/SnO_2 における Pd は PdO_x として存在し、ガスの酸化反応時に生じる電子的増感効果が主としてセンサ感度を向上する。本研究では、Pt 及び Pd がセンサ感度に及ぼす効果を触媒活性とセンサ応答に及ぼす効果を検証、微量プロパン検出に向けて効果的な触媒材料を検証した。

２．実験

SnO_2 粉末は、$SnCl_4 \cdot 5H_2O$ を出発原料とし、水熱処理後、焼成することにより得た。この SnO_2 粉末をエタノール中に分散後、ジニトロジアミン Pd 硝酸溶液またはジニトロジアミン Pt 硝酸溶液を添加して撹拌しながら蒸発乾固することで Pd/SnO_2 および Pt/SnO_2 を得た。得られた粉末を用いて 100ppm プロパンに対する触媒活性試験（空間速度 *SV*: 120,000 h^{-1}）及び 20ppm プロパンに対するセンサ応答特性評価（センサ膜厚 30 μm）を実施した。

３．結果および考察

SnO_2、4.5%Pd/SnO_2 および 4.5%Pt/SnO_2 の 100ppm プロパンに対する触媒活性試験の結果を Fig. 1 に示す。貴金属担持により、いずれの温度域においてもプロパン転化率が上昇した。また、Pt/SnO_2 は Pd/SnO_2 と比較して転化率が高く、プロパンに対して優れた触媒活性を示した。

20ppm プロパンに対するセンサ感度の温度依存性（250–400C°C）を Fig. 2 に示す。SnO_2 では、作動温度上昇に伴いセンサ感度が上昇した。これは、SnO_2 表面におけるプロパン酸化反応の増加に起因すると考えられる。プロパン酸化活性の高い Pt/SnO_2 の場合、300°C 以上でセンサ応答はほとんど見られず、250°C においてのみ感度を示した。また Pd/SnO_2 では、250°C で Pt/SnO_2 に比べて約 1 桁高いセンサ感度を示し、温度上昇に伴い、センサ感度が低下した。Pd/SnO_2 と Pt/SnO_2 のいずれにおいても、高温作動時における感度減少が生じており、その要因は、センサ素子表面でプロパンの燃焼反応が進行し、センサ膜内部の電極近傍でのプロパン濃度が低下したためと考えられる。またプロパン転化率が同程度の場合の Pt/SnO_2 と Pd/SnO_2 のセンサ感度を比較すると、Pd/SnO_2 が常に高いセンサ感度を示す結果となった。Pt/SnO_2 の場合、Pt 表面の吸着酸素とプロパンの反応により、プロパン酸化が進行する。このため、Pt 粒子の電気抵抗変化が小さく、センサへの電子的増感効果の寄与が小さいと考えられる。一方で Pd/SnO_2 の場合、Pd 表面の格子酸素が消費されるため Pd 自身が PdO_x と Pd のレドックスによる大きな電気抵抗変化を示し、これに伴う電子的増感効果によりセンサの大きな電気抵抗変化（センサ感度）をもたらしたと考えられる。

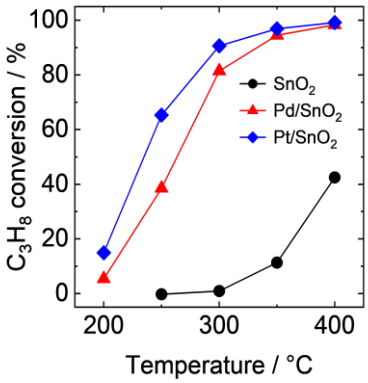


Fig. 1 Temperature dependence of the propane conversion rate using SnO_2, 4.5%Pd/SnO_2, and 4.5%Pt/SnO_2.

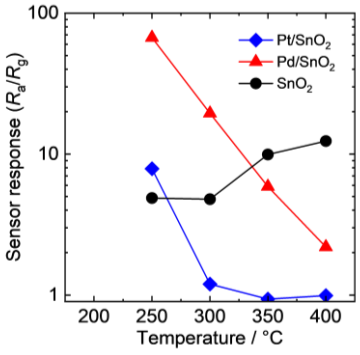


Fig. 2 Temperature dependence of the sensor response to 20ppm propane using SnO_2, 4.5%Pd/SnO_2, and 4.5%Pt/SnO_2 sensors.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 9:00 ~ 10:00 S16(11号館1113)

セッション1(一般講演・学生講演)

座長:葛目 陽義(山梨大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

9:00 ~ 9:15

[S16_1_01(一般講演)]

セリウム種により修飾したPt単結晶電極における硫黄の酸化分解

〇諸岡 哲朗[1]、中西 卓也[1]、増田 卓也[1] (1. 物質・材料研究機構)

9:15 ~ 9:30

[S16_1_02(学生講演)]

電気化学-光電子分光法によるPt/C実用触媒の酸化過程における化学状態分析

〇伊藤 智範[1]、三谷 健人[1]、脇坂 暢[1] (1. 富山県立大学)

9:30 ~ 9:45

[S16_1_03(一般講演)]

低振動数領域の表面増強ラマン散乱で観た電極表面の水素結合状態におけるpH依存性

〇池田 勝佳[1] (1. 名古屋工業大学)

9:45 ~ 10:00

[S16_1_04(学生講演)]

NbドープTiO_2単結晶電極の表面吸着種と酸素還元反応の相関

〇小林 美樹[1]、中村 将志[2]、星 永宏[2] (1. 千葉大学大学院融合理工学府、2. 千葉大学大学院工学研究院)

©公益社団法人電気化学会

セリウム種により修飾した Pt 単結晶電極における硫黄の酸化分解

○諸岡 哲朗[1]，中西 卓也[1]，増田 卓也[1]（物質・材料研究機構[1]）

Oxidative Desorption of Sulfur species on Pt single crystal electrode with Cerium Species

Tetsuro Morooka,[1] Takuya Nakanishi,[1] and Takuya Masuda[1] (National Institute for Materials Science (NIMS)[1])

１．目的

燃料電池は燃料水素と大気中の酸素を取り込み、水素極では水素の酸化反応、空気極では酸素の還元反応が起こり発電する。これらの複雑な多電子移動反応を効率的に進めるため、電極触媒として白金が用いられる。燃料水素や大気に含まれる不純物が白金触媒表面に吸着すると反応が阻害（被毒）され、出力の低下や長期的な劣化につながる。白金に吸着した硫黄は、電極電位の正電位方向へのサイクルまたは正電位保持による酸化脱離によって除去可能であり、特に Pt(111)面において有利である [1]。比較的正電位で動作する空気極(0.6 − 0.7 V vs.Ag/AgCl)においては、吸着した硫黄種の自発的な酸化脱離が起こる。一方、水素極は負電位(-0.2 V vs. Ag/AgCl)で動作するため、硫黄被毒からの効果的な予防回復技術が必要となる。そこで本研究では、白金を助触媒により修飾し、単味の白金に比べてより負電位で硫黄を酸化分解するための手法を開発し、反応機構の解明を目指した。

２．実験

裸の Pt(111)およびセリウム種により修飾された Pt(111)電極を 1 mM Na_2S 水溶液に 1 時間浸漬することによって硫黄を吸着させた後、0.1 M $HClO_4$ 水溶液中において電気化学測定を行った。さまざまな電気化学処理を行った後、X 線光電子分光測定(XPS)により吸着種を決定し、各電極における硫黄種の吸着・分解・脱離過程と、その反応機構について議論した。

３．結果および考察

Fig. 1 a-c は裸の Pt(111)電極に硫黄を吸着させたときの各処理後の Pt4f、S2p、O1s 領域の XPS スペクトル、Fig.1 d-f はセリウム種により修飾した Pt(111)電極に硫黄を吸着させたときの各処理後の Pt4f、S2p、O1s 領域の XPS スペクトルである。

セリウムフリーの裸の Pt(111)電極に硫黄が直接吸着した場合、原子状態の硫黄に帰属される S2p ピーク(Fig.1b, red line)の強度は、-0.2 V から 0.5 V までの電位サイクルでは変化せず、0.8 V まで電位掃引範囲を広げると減少したため酸化脱離が起こったと判断できる。

セリウム種により修飾した Pt(111)電極に硫黄が吸着した場合は酸化ピークが 0.3 V 付近に観察され、電位サイクルを 15 周繰り返した後の XPS 測定(Fig.1e, blue line)では、原子状態の硫黄に帰属される S2p ピークの強度がサイクル前に比べて 25%減少しており、0.5 V までの電位サイクルによって硫黄の酸化脱離が起こったと確認された。

硫黄が吸着したセリウム種修飾電極の XPS 測定前の O1s スペクトル(Fig.1f, red line)には、不純物であるカルボン酸や電解質に用いた過塩素酸の酸素に帰属されるピーク(grey line)と並んで OH に帰属されるピーク(green line)が現れた。これらの結果から、セリウムと共に OH が電極表面に吸着しており、この OH が酸素源となって硫黄の酸化脱離を促進したと考えられる。

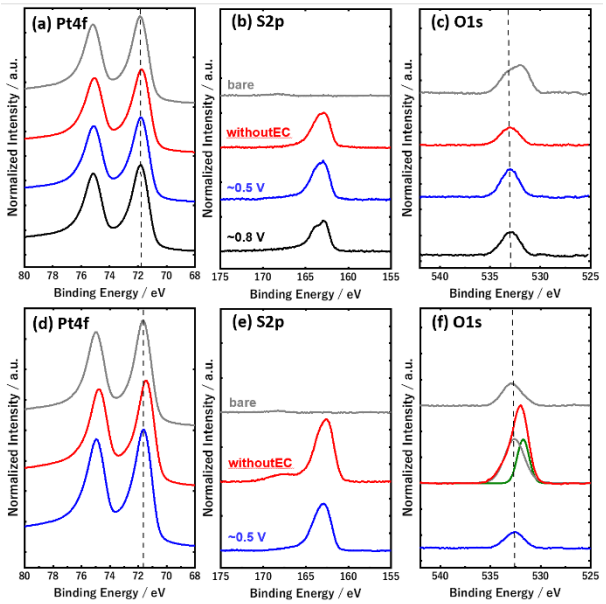


Fig. 1. Photoelectron spectra in (a, d) Pt4f, (b, e) S2p and (c, f) O1s region of bare (gray line) and S-adsorbed Pt(111) electrode or S-adsorbed Ce-modified Pt(111) electrode before (red line) and after the CV measurements accompanied by preceding potential cycling from -0.2 V to 0.5 V (blue line) and to 0.8 V (black line).

(1) T. Morooka, T. Shishido, R. Devivaraprasad, G. Elumalai, M. Aoki, T. Shirasawa, T. Nakanishi, A. Ishikawa, T. Kondo, and T. Masuda, *J. Phys. Chem. C* **2024**,*128,* 16426−16436.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学-光電子分光法による Pt/C 実用触媒の酸化過程における化学状態解析

○伊藤智範，三谷健人，脇坂　暢（富山県大）

Analysis of Chemical States of a Pt/C Practical Electrocatalyst during Oxidation Process by Photoelectron Spectroscopy Combined with Electrochemical Cell

Tomonori Ito, Kento Mitani, and Mitsuru Wakisaka (Toyama Pref. Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池・水電解の電極には白金族などの貴金属が用いられ，コスト低減のためには触媒の使用量の削減とともに高寿命化が望まれている．これまで著者らは，電気化学-光電子分光法(EC-XPS)により Pt 基合金多結晶 [1]，単結晶ディスク電極 [2] およびグラッシーカーボン上に分散された Pt ナノ粒子電極 [3] の初期表面酸化過程を明らかにしてきた．しかし実用触媒は高比表面積担体上に高分散されたナノ粒子であり，触媒層にて Nafion などの電解質バインダーとともに使用される．そこで著者らは Nafion を添加した市販 Pt/C 触媒の表面酸化過程を EC-XPS を用いて研究を開始した [4]．しかし，O1s スペクトルには Pt ナノ粒子上の酸素種以外にカーボン担体と Nafion に由来するピークが混在し，それらが複雑な挙動を示すために Pt ナノ粒子の表面酸化過程の解析が困難であった．そこで今回，Nafion バインダーを塗布せずに Pt/C 触媒を Au 基板上に固着させた試験極を作製し，Pt/C 触媒の酸化状態を EC-XPS によって解析を試みた．

２．実験

Au 基板(φ10 mm)は鏡面仕上げした後，サンドブラスト(ガラスビーズ粒度 320)にて再度粗面化した．粗面化した Au 基板に市販 Pt/C 触媒を含むエタノール分散液を所定量滴下することで試験極の調製を行った。粗面化により形成した稜線の上に Pt/C が凝集・固着している様子が走査型電子顕微鏡により観察された．電解質溶液には，N_2 飽和 0.1 M HF 水溶液を用いた．対極と参照極にはそれぞれ Pt 網電極と可逆水素電極(RHE)を用いた．所定電位で 5 分間保持した後，試験極を溶液から取り出し外気に曝すことなく XPS 測定を行った．光電子取り出し角を 75° とすることで，Au 基板由来の光電子を抑えるとともに，Pt/C の表面情報を取得した．

３．結果および考察

本研究で調製した試験極は排気時において触媒を飛散することなく真空に持ち込むことができ，再現性の高い XP スペクトルの取得が可能であった．Fig.1 と Fig.2 に各電位で引き上げた時の O1s と Pt4f のスペクトルを示す．電位の上昇に伴い，O1s スペクトルが連続的に変化する様子が見受けられた．0.4 V のスペクトルを基準に差スペクトルをとると，担体カーボン由来の酸素種がキャンセルされ，電位による Pt 上の酸素種の変化を抽出することができた．差スペクトルから，1.2 V 以上の電位において従来報告 [1-3] されてきた OH_{ad} と O_{ad} のほかに，新たな酸素種の存在が示唆された．他方，Pt4f のスペクトルにおいて，矢印で示す 73.5 と 77 eV に，酸化数の高い Pt が 1.2 V 以上で出現した。発表当日はこれらのスペクトルの特徴と”Place exchange”現象との関連について議論する．

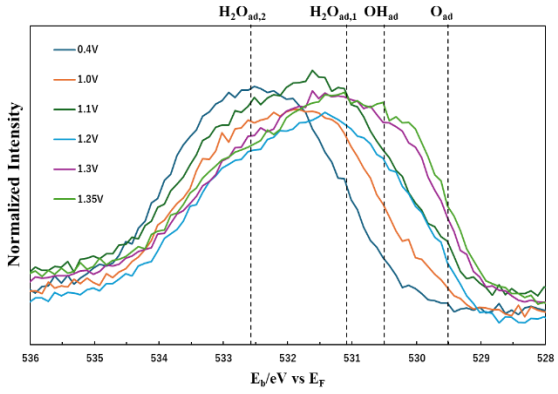


Fig.1 O1s XP spectra for a Pt/C catalyst on Au disk after the emersion form 0.1 M HF.

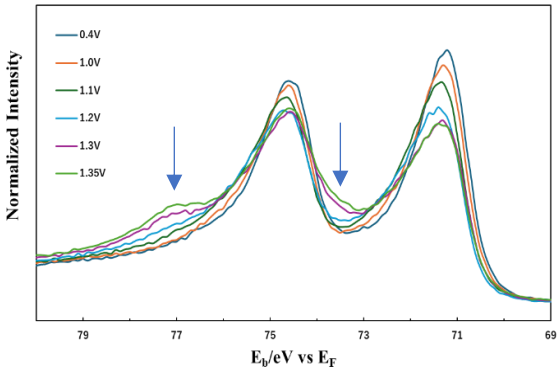


Fig.2 Pt4f XP spectra for a Pt/C catalyst on Au disk after the emersion form 0.1 M HF.

(1) M. Wakisaka, et al, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 2750 (2008).
(2) M. Wakisaka et al, *Langmuir*, **25**, 1897 (2009).
(3) S. Miyashita et al, *Langmuir*, 33, 8877-8882 (2017).
(4) 脇坂 暢, 福島晴貴, 伊藤智範, 電気化学会第 91 回大会(2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

低振動数領域の表面増強ラマン散乱で観た電極表面の水素結合状態における pH 依存性

○池田勝佳[1]（名工大[1]）

Low-frequency SERS study on pH dependence of hydrogen-bonded networks of water at electrochemical interfaces

Katsuyoshi Ikeda,[1] (Nagoya Inst. Tech.[1])

１．目的

表面増強ラマン散乱(SERS)は，電極近傍の化学種に対して高い感度を持つ表面選択的な振動分光法である．最近になってテラヘルツ帯に相当する低振動数領域も容易に測定できるようになってきた.[1] ただし、低振動数領域の SERS スペクトルをそのまま振動解析することは困難であり，状態密度スペクトルへの変換，表面増強効果によるスペクトル歪みの除去，電極基板からの電子ラマン散乱信号の除去などの操作が必要となる.[2,3] このような測定手法とデータ解析技術の発展により，電極／電解質界面のテラヘルツ振動解析が可能になってきた.[4-6] これまでに，電解質水溶液の水素結合ネットワークのテラヘルツ振動について，電極界面における SERS スペクトルを報告してきたが，得られたスペクトルの帰属については議論が続いていた.[7,8] そこで本講演では，従来から界面水の SERS スペクトルが測定されてきた高振動数領域と新たに測定できるようになった低振動数領域を同時に測定することで，スペクトルの帰属について考察したので紹介する．更に，電気二重層における溶媒水分子の構造やダイナミクスが電気化学反応に与える影響について調べるため，水素発生電位領域でのスペクトル測定を実施し，その pH 依存性を調べたので報告する．

２．実験

SERS 活性な金電極基板は，直径 100 nm の Au ナノ粒子コロイド溶液を平滑な Au 表面に滴下・乾燥して得た．この電極を表面洗浄化した後，更に 0.1M KOH 水溶液中で電気化学的に洗浄した．参照極には RHE 電極を用い，KOH 水溶液または H_2SO_4 水溶液中で水素発生電位における SERS 測定を行った．SERS 測定では波長 632.8 nm の He-Ne レーザーからの出力を狭帯域化した励起光を用い，体積ブラッググレーティングによるレイリー光除去によってラマンシフトした信号を分光した．

３．結果および考察

KOH 水溶液／Au 界面における電気二重層内の水の SERS スペクトルについて，バルク KOH 水溶液のラマンスペクトルと共に図 1 に示す．高振動数領域のνOH とδHOH は，バルクのスペクトルとはやや異なる形状と波数を示しており，これまで報告されていたスペクトルとよく一致している．一方，低振動数領域については，Au の電子ラマン信号と重畳して分かりにくかった Libration について，初めてピーク全体の形状が正しく測定されたほか，水素結合振動であるνHB とδHB もバルクの対応するモードとはやや異なる波数を持っていることが確認された．当日の発表では，これらのモードの電位依存性と pH 依存性について紹介する．

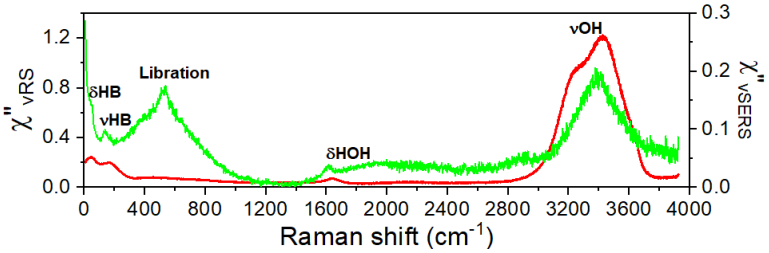


Fig. 1. (Red) Normal Raman spectrum of 0.1 M KOH aqueous solution (Green) SERS spectrum of Au/KOH interface

(1) M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda *J. Phys. Chem. Lett*. **8**, 4236 (2017).
(2) M. Inagaki, T. Isogai, K. Motobayashi, K.-Q. Lin, B. Ren, K. Ikeda *Chem. Sci*. **11**, 9807 (2020).
(3) R. Kamimura, T. Kondo, K. Motobayashi, K. Ikeda *Physica Status Solidi B* **259**, 2100589 (2022).
(4) M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, *Nanoscale* **12**, 22988 (2020).
(5) T. Kondo, M. Inagaki, K. Motobayashi, K. Ikeda, *Cat. Sci. & Technol*. **12**, 2670 (2022).
(6) T. Kondo, M. Inagaki, S. Tanaka, S. Tsukiji, K. Motobayashi, K. Ikeda, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25**, 14618 (2023).
(7) T. Isogai, M. Uranagase, K. Motobayashi, S. Ogata, K. Ikeda, *Chem. Sci*. **14**, 6531 (2023).
(8) R. Kamimura, S. Maeda, T. Hayashi, K. Motobayashi, K. Ikeda, *J. Am. Chem. Soc*. **146**, 22327 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Nb ドープ TiO_2 単結晶電極の表面吸着種と酸素還元反応の相関

○小林美樹，　中村将志，　星　永宏（千葉大院工）

Correlation between surface adsorbates on Nb-doped TiO_2 single-crystal electrodes and the activity of the ORR

Mizuki Kobayashi, Masashi Nakamura, Hoshi Nagahiro (Chiba Univ.)

１．研究目的

燃料電池の空気極で起こる酸素還元反応(ORR)は燃料極で起こる水素酸化反応(HOR)と比較して過電圧が大きい．さらに触媒として希少かつ高価な Pt を使用する．そこで Pt の代替となり得る触媒として TiO_2 が着目されている．純粋な TiO_2 と比較して Nb や Ag をドープした TiO_2 は ORR 活性が向上する [1]．また，Pd や Rh をドープした TiO_2 の ORR の過電圧はゼロであることが理論計算で予測されている [2]．

Nb をドープした TiO_2 単結晶上の ORR 活性は TiO_2(100) < TiO_2(111) < TiO_2(110)の順に増大することが報告されている [3]．しかし，電気化学環境下での TiO_2 単結晶表面の実構造は解明されておらず，ORR の活性化因子は不明である．TiO_2 単結晶表面の吸着種観測にはナノ微粒子表面増強ラマン分光(NPSERS)が有効である [4]．Pt 単結晶電極上では NPSERS の Pt-O(H)バンドの積分強度が増大すると ORR 活性が低下することが報告されている [5]．本研究では NPSERS を用いて TiO_2 単結晶の表面吸着種を電気化学環境下で調べた．

２．実験

1%Nb ドープルチル型 TiO_2(100)，TiO_2(110)，TiO_2(111)を電気炉でアニールし，30wt%HF 溶液で化学研磨した [6]．単結晶表面に 50 nm サイズの Au ナノ微粒子を担持し，電位を 0.1 V ごとに高電位側へステップさせて NPSERS スペクトルを測定した．電解液には 0.1 M $HClO_4$，参照極には RHE を用いた．

３．結果および考察

TiO_2(110)の各電位の NPSERS スペクトルから 0.1 V のスペクトルを差し引いた差スペクトルを Fig.1 に示す．破線は TiO_2 のフォノンバンドを示している．0.6 V から 360 cm^{-1} と 580 cm^{-1} にバンドが現れる．Au ナノ微粒子の Au-O 伸縮振動は 1.4 V から 590 cm^{-1} に観測されるので [5]，このバンドは Au ナノ微粒子由来ではなく TiO_2 由来である．

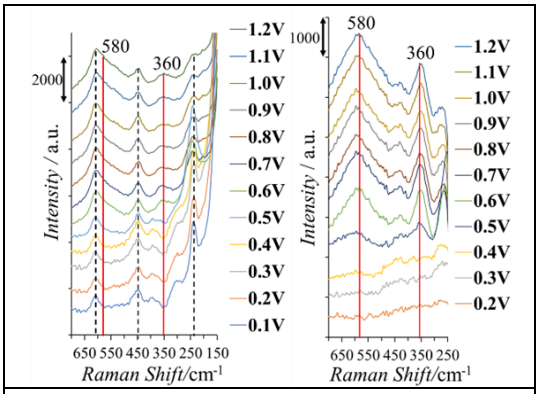


Fig.1 NPSERS spectra of TiO_2(110) in 0.1 M $HClO_4$. Left: absolute spectra. Right: Subtracted spectra (reference spectrum: 0.1 V)

バンド帰属のため TiO_2(110)の軽水中と重水中でのバンドを比較し，580 cm^{-1} のバンドが 15 cm^{-1} 低波数シフトすることを確認した．そのため 580 cm^{-1} のバンドは水素を含む吸着種である．360 cm^{-1} のバンドは低波数シフトしなかったため，Ti-O などの水素を含まない吸着種である．

DFT 計算では 559 cm^{-1} に Ti-OH-Ti(架橋 OH)対称伸縮振動があり，Ti-OD-Ti は 12 cm^{-1} ほど低波数シフトする．この結果は実験結果と一致しているため，580 cm^{-1} のバンドを Ti-OH-Ti 対称伸縮振動と帰属した．このバンドは結晶面で出現電位が異なり，TiO_2(100) < TiO_2(110) ≤ TiO_2(111)の順に出現電位が正方向にシフトしている．Ti-OH-Ti 対称伸縮振動の出現電位は ORR の活性序列(TiO_2(100) < TiO_2(111) < TiO_2(110))と相関がない．この結果から ORR 活性序列には NPSERS で観測することができない吸着水が関与していると考えられる．

謝辞

この研究の一部は NEDO により支援された．

(1) M. C. Groenenboom, R. M. Anderson, D. J. Horton, Y. Basdogan, D. F. Roeper, S. A. Policastro, J. A. Keith, *J. Phys. Chem. C* 121, 16825 (2017).
(2) Y. Yamamoto, S. Kasamatsu, O. Sugino, *J. Phys. Chem. C* 123, 19486 (2019).
(3) N. Kameda, M. Nakamura, N. Hoshi, *Electrochemistry* 89, 1 (2020).
(4) K. Ikeda, N. Fujimoto, H. Uehara, K. Uosaki, *Chem. Phys. Lett.* 460, 205 (2008).
(5) F. Sugimura, N. Sakai, T. Nakamura, M. Nakamura, K. Ikeda, T. Sakai, N. Hoshi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 27570 (2017).
(6) A. Imanishi, H. Suzuki, N. Ohashi, H. Kondo, T. Ohta, Y. Nakato, *J. Phys. Chem. C* 113, 17254 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 10:00 ~ 11:00 S16(11号館1113)

セッション2(一般講演・学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

10:00 ~ 10:15

[S16_1_05(学生講演)]

ラマン分光法による水電解反応中のNi金属界面動態の解明

〇鈴木 晃洋[1]、葛目 陽義[1] (1. 山梨大学)

10:15 ~ 10:30

[S16_1_06(学生講演)]

アニオン交換膜型水電解におけるNi系触媒の表面酸化膜評価

〇鈴木 鮎実[1]、鈴木 晃洋[1]、葛目 陽義[1] (1. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター)

10:30 ~ 10:45

[S16_1_07(一般講演)]

アルカリ性電解液におけるRu修飾Pt単結晶基本指数面上の水素発生反応

〇久米田 友明[1]、坂牛 健[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

10:45 ~ 11:00

[S16_1_08(学生講演)]

電位サイクル負荷下におけるIrO_2単結晶薄膜モデル電極の安定性

〇岡山 雄飛[1]、吉永 智翔[2]、楢木 奈緒美[1]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] (1. 東北大学大学院環境科学研究科、2. 東北大学工学部)

©公益社団法人電気化学会

ラマン分光法による水電解反応中の Ni 金属界面動態の解明

○鈴木晃洋 [1]，葛目陽義 [1]（山梨大学 [1]）

Raman spectroscopic study of Ni-metal interface dynamics during water electrolysis reactions

Akihiro Suzuki,[1] Akiyoshi Kuzume [1] (University of Yamanashi [1])

１．目的

持続可能な社会の確立において、水素需要の大幅な増加が予想されることから、水素供給には環境負荷を低減する観点で水電解反応の利用が望ましい。アニオン交換膜型水電解（AEMWE）は、再生可能エネルギー由来の変動電源に追従可能であること、MEA 構造に起因する高電解能、さらに Ni や Fe 等の比較的安価な卑金属系電極触媒が利用可能であるといった利点を有しており、近年注目を集めている。

塩基条件下における水素発生反応（HER）の触媒活性は、酸性条件下におけるものと比較して著しく低い。これは主に、塩基条件下では水の解離効率が低い（$H_2O + M + e^- \rightarrow M\text{–}H + OH^-$）ため、すなわち Volmer step が律速段階となることに起因し、結果として過電圧の上昇および HER 速度の低下を引き起こす。したがって、塩基条件下での水電解には高いエネルギー消費が伴い、水素製造コストの増加につながるため、電極触媒の開発にあたっては HER 速度の向上が求められる。

Ni 触媒表面への微量の水酸化ニッケル添加により、塩基条件下での HER 速度が向上することが報告されている [(1)]。これは、水酸化ニッケルが水の解離反応の活性部位を提供し、Volmer step を促進するためである。しかし、Ni は容易に酸化され、酸化ニッケルや水酸化ニッケルが生成される。さらに、水酸化ニッケルには結晶構造や格子定数、さらには HER 活性が異なる α-$Ni(OH)_2$ と β-$Ni(OH)_2$ が存在し、水酸化ニッケルを含んだ Ni 触媒の定性分析を複雑化させる要因となる。

したがって、塩基条件下における水酸化ニッケルが HER 活性に与える影響を明らかにするためには、Ni 触媒の表面酸化状態を適切に制御し、高感度なその場分析手法を用いる必要がある。これまでの研究では、無機シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法（SHINERS）を用いて、電気化学反応中の Ni 表面酸化物をその場で観察することに成功している [(2)]。本研究では、電気化学測定と SHINERS を組み合わせ、酸化還元に伴う電位依存性の Ni 表面酸化物のその場観察を行い、Ni 表面酸化物と HER 活性との相関を明らかにすることを目的とした。

２．実験

電気化学測定および in situ SHINERS 測定は、Ar 飽和状態の 0.1 mol L^{-1} KOH 電解質中において室温で実施した。対極には白金線を使用し、参照電極としては、RHE を採用した。作用電極には Ni ディスク電極を用い、その表面に増強素子としてジルコニアシェル被覆金ナノ粒子を担持させた。さらに、自作の電気化学 Raman セルを用いて、電気化学条件下における SHINERS 測定を行った。ラマン測定には、堀場製作所製の顕微レーザラマン分光装置 LabRAM HR Evolution を使用し、励起波長 632.8 nm のレーザーを採用した。

３．結果および考察

電気化学測定と in situ SHINERS 法により、金属 Ni と α-$Ni(OH)_2$ 間の酸化還元、α-$Ni(OH)_2$ から β-$Ni(OH)_2$ への相転移、β-$Ni(OH)_2$ から β / γ-Ni(O)OH への酸化過程など、異なる電位範囲における表面の詳細な特徴を捉えた。電気化学的と in situ SHINERS 法を組み合わせた解析法により平坦な Ni 電極での、水素発生反応の間の電位スキャン中に形成される 2 つの水酸化ニッケルと HER 活性との相関を提案することができた。さらに、水素発生反応に最適な水酸化ニッケルの比率についても議論を行う。

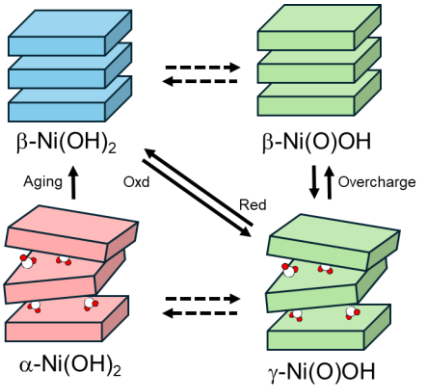


Fig1. Proposed version of the Bode reaction scheme for the redox of Ni surfaces, as confirmed by in situ Raman measurements.

(1) *Science* **334**, 6060, 1256-1260 (2011).
(2) 鈴木晃洋，葛目陽義（山梨大学）電気化学会第 91 回大会（2024）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン交換膜型水電解における Ni 系触媒の表面酸化膜評価

○鈴木 鮎実[1]、鈴木 晃洋[1]、葛目 陽義[1] (1. 山梨大学クリーンエネルギー研究センター)

Characterization of Surface Oxide of Ni Catalyst in Anion Exchange Membrane Water Electrolyzer

Ayumi Suzuki,[1] Akihiro suzuki,[1] and Akiyoshi Kuzume[1] (Yamanashi Univ.[1])

1．目的

再生可能エネルギー発電システムが普及する中、電気エネルギーの出力変動という問題を克服するために、効率的なエネルギー貯蔵デバイスが必要とされている。特に、水の電気分解により貯蔵可能な水素と酸素を生成する水電解は、大規模なエネルギー貯蔵のための最も有望なアプローチの 1 つである。Ni ベースの触媒は、低コスト・高効率であるという観点から、アルカリ水電解、アニオン交換膜型水電解における HER と OER の触媒として広く研究されている。しかし、アルカリ環境における Ni 触媒の反応活性とそれらの表面吸着種との学術的な相関関係は不明である。

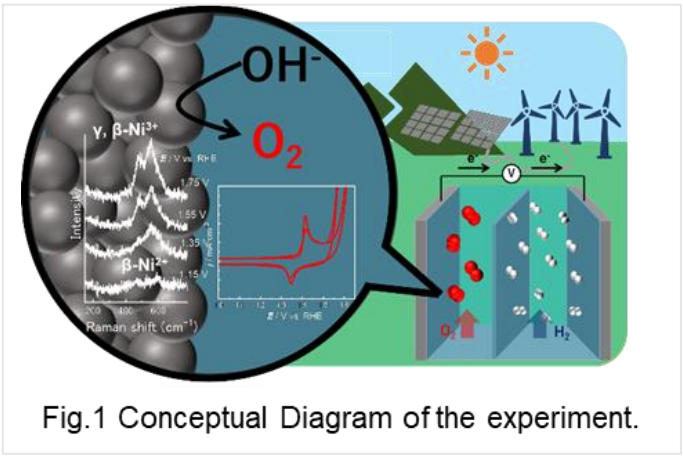


Fig.1 Conceptual Diagram of the experiment.

そこで、本研究では、実用 OER 用 NiOx 触媒を用いて、表面吸着種 $Ni(OH)_2$ から NiOOH への変化を電気化学 in situ ラマン分光と DFT 計算で追跡し、触媒の酸化状態と活性の相関、反応のメカニズムを学理的に理解することを目的とした。

2．実験

実用 NiOx 触媒は火炎熱分解法[1]により合成した。また、調製したままの触媒（NiOx aspre.）と水素 4 %存在下で 500℃ 1 時間焼成還元した触媒（NiOx 500℃）を使用し、酸化層の厚さによる影響を調査した。電気化学測定は純水に懸濁させた Ni 触媒溶液を GC 電極上に滴下乾燥させて測定した。電解質水溶液は 1 M KOH 水溶液を Ar で飽和させて溶存 O_2, H_2 の影響を低減した。In situ Raman 測定は、表面選択的超高感度ラマン分光法である SHINERS 法により行った。耐アルカリ性増強素子のジルコニア被覆 Au ナノ粒子を合成し Ni 触媒の上から滴下乾燥して使用した。Raman 測定は照射光 632.8 nm のレーザを用いて共焦点顕微レーザラマン分光測定装置（堀場製作所）で計測した。

3．結果および考察

本研究室では、耐アルカリ性を示すジルコニアでシェル被覆した増強素子を開発し、Ni 作用電極表面における電気化学 in situ SHINERS 法での測定に成功した。本研究では、実用の Ni 触媒が OER の電極電位によって、徐々に β-$Ni(OH)_2$、β-NiOOH、γ-NiOOH などに変換する表面過程を電気化学、分光学双方で詳細に捉えた。本講演では、実用触媒 NiOx の酸化状態と活性の相関、反応のメカニズムを学理的に解析し、議論する。ナノ構造金属酸化物材料の構造と活性の関係に関する新しい知見により、水電解用の高効率 OER 電気触媒の開発の指針を提供することを目指す。

参考文献
1. G. Shi et al. *ACS Catal.* **2022**, 12, 14209

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ性電解液における Ru 修飾 Pt 単結晶基本指数面上の水素発生反応

○久米田友明，坂牛健（物質・材料研究機構）

Hydrogen Evolution Reaction on the Low-Index Planes of Pt Single-Crystal Electrodes Modified with Ru in Alkaline Media

Tomoaki Kumeda and Ken Sakaushi (National Institute for Materials Science)

１．目的

グリーン水素製造のための持続可能な水電解技術の開発が求められている．とりわけ、アノードおよびカソード用電極触媒の低コスト化、高活性化および高耐久化の並立は喫緊の課題である．近年では，機械学習を用いることで高性能な多元素系触媒を効率的に探索することが可能になっている[1]．一方で，電極触媒技術のさらなる進展に向けて，複雑化する触媒構造とその反応機構を理解することもまた必要不可欠である．そこで本研究では，水素発生反応(HER)に高活性な Pt-Ru 系電極触媒の活性化機構の解明を目的とした．

Pt-Ru 系電極触媒はその高いメタノール酸化特性により長年研究されてきたが，近年ではアルカリ電解液中の HER においても高い触媒性能を有する点で注目されている．例として，Pt 多結晶電極表面に Ru を電析させることで Ru 被覆率に比例して HER 活性が増加することが知られている[2]．さらに，Pt(553)単結晶電極のステップサイトに Ru を修飾することで HER 活性が 65 倍に増加することが報告されている[3]. Ru 修飾に伴う HER 活性化機構として，Ru によって Pt 基板に与えられる歪みや電子構造の変化，または Ru のオキソ親和性(Oxophilicity)による水の解離(*H_2O → *H + *OH)の促進が考えられている．しかし，いずれも第一原理計算に基づいた議論であり，実験的な裏付けが求められている．まず本研究では，Pt 単結晶基本指数面 Pt(111), Pt(100), Pt(110)を用いてアルカリ電解液中における HER 活性を評価し，Ru 修飾による HER 活性化効果に Pt 基板構造への依存性が見られるかを調査した．そして，その場赤外分光法により観測された電極/電解液界面の水分子の構造から Ru による活性化機構の起源を解明した．

２．実験

Pt 単結晶電極は Clavilier 法により作製した[4]. 清浄な Pt 単結晶表面を Ru 水溶液(0.1 M $HClO_4$ + 0.01 M $RuCl_3$)に 3 分間浸漬することで Ru 修飾 Pt 単結晶電極を作製した．作用極および対極には Pt 線および可逆水素電極(RHE)，電解液には 0.1 M KOH 水溶液を使用した．HER 測定は H_2 飽和電解液中で回転電極法により行った．赤外分光測定は反射吸収法(IRAS)で行い，赤外窓として CaF_2 プリズムを使用した．

３．結果および考察

Fig. 1 に HER の電流−電位曲線を示す. Ru 修飾前における HER 活性序列は Pt(111) ≤ Pt(100) < Pt(110)であった．Ru 修飾によりすべての単結晶面で活性の向上が見られた．Ru 修飾後は Ru/Pt(100) < Ru/Pt(110) < Ru/Pt(111)の活性序列となり，Ru による活性化効果が Pt 基板の表面構造に依存することが明らかとなった．−0.05 V_{RHE} における電流密度では，Ru 修飾によって Pt(100)では 23 倍，Pt(110)では 6.6 倍増加したのに対し，Pt(111)では約 130 倍の増加が見られた．赤外分光測定では 3700−2700 cm^{-1} に現れる H_2O の O−H 伸縮振動を評価した．Ru 修飾前において Pt(111)では水の吸着層が形成されるが，Pt(110)では OH_{ad} が安定して存在する．一方 Ru 修飾後では，Pt(111)の吸着水構造が乱され，Pt(110)と類似した OH_{ad} と H_2O の強い水素結合構造が示唆された．一方で，Pt(110)では Ru 修飾による界面水構造の変化は見られなかった．したがって，Pt(111)における顕著な活性化効果は界面水構造の変化が起因していると考えられる．

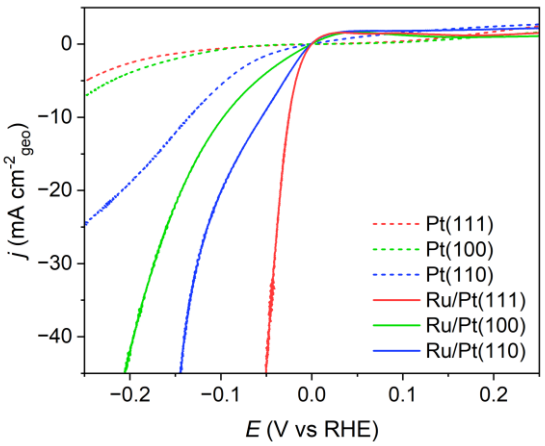


Fig. 1. Linear sweep voltammograms of pristine and Ru-modified Pt(111), Pt(100), and Pt(110) electrodes in H_2-saturated 0.1 M KOH at 0.01 V s^{-1}.

(1) K. Sakaushi, W. Hoisang, and R. Tamura, *ACS Cent. Sci.* **9**, 2216 (2023).
(2) S. Zhu, X. Qin, F. Xiao, S. Yang, Y. Xu, et al., *Nat. Catal.* **4**, 711 (2021).
(3) I. T. McCrum and M. T. M. Koper, *Nat. Energy* **5**, 891 (2020).
(4) J. Clavilier, R. Faure, G. Guinet, and R. Durand, *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電位サイクル負荷下における IrO_2 単結晶薄膜モデル電極の安定性

○岡山雄飛[1]、吉永智翔[1]、楢木奈桜美[1]、轟直人[1]、和田山智正[1]（東北大[1]）

Electrochemical stability of IrO_2 single-crystal thin-film electrode under potential cycle loading
Yuto Okayama,[1] Tomohiro Yoshinaga,[1] Naomi Naraki,[1] Naoto Todoroki,[1] and Toshimasa wadayama[2] (Tohoku Univ.[1])

1．目的

水素製造法の一つとして固体高分子型水電解(PEMWE)が注目されている。PEMWE のアノードでは酸素発生反応(OER)が進行するが、その触媒材料としてイリジウム酸化物(IrO_2)が電気伝導性や活性の高さから実用されている。しかし、PEMWE の広範な普及に向けては希少かつ高価な Ir の使用量削減が急務である。IrO_2 の OER 活性は最表面原子配に依存する[1]ことが知られているが、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーを利用する際の電力変動が IrO_2 アノードの表面劣化挙動に及ぼす影響は未解明である。本研究では、アークプラズマ堆積(APD)法により TiO_2 単結晶基板上に IrO_2 単結晶薄膜モデル電極を作製し、電位サイクル負荷時の電気化学的構造安定性に及ぼす電位サイクル範囲と表面原子配列の影響を調査した。

2．実験

ルチル型 $TiO_2(hkl)$ (hkl = 110, 100) 単結晶基板表面上に、ターゲットとして Ir を用い 0.5 Pa の O_2 分圧下、基板温度 500 ℃で反応性 APD を行って IrO_2 薄膜を作製した。得られた薄膜を作用極とし、N_2 脱気 0.1 M $HClO_4$ 溶液中で各種の電気化学測定を行なった。電位サイクル負荷条件として、0~1.8 V もしくは 1.2~1.8 V 間の三角波電位サイクルを 2000 回負荷し、所定のサイクル数毎にリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を用いて評価した OER 活性推移から表面構造安定性を評価した。構造解析には薄膜 X 線回折(in plain-XRD)を、表面化学状態解析には X 線光電子分光法 (XPS)をそれぞれ用いた。

3．結果および考察

APD した IrO_2 薄膜は TiO_2 基板表面に配向成長していることを In-plain XRD 解析結果に基づいて推定した。図 1(a) に APD 作製した IrO_2(110), (b) に IrO_2(100)単結晶モデル電極について、OER 電流密度の推移を電位サイクル負荷条件と表面方位毎にまとめた。IrO_2(110)に対して 0~1.8V の電位サイクルを負荷すると、サイクル数の増加に伴い OER 活性が低下し、2000 サイクル時の OER 活性は初期の約 40％にまで低下した。一方、1.2~1.8V のサイクル負荷サイクル負荷条件では、初期活性から逆に上昇する傾向が見られた。これに対して IrO_2(100)の場合、0~1.8V および 1.2~1.8V の電位サイクル負荷条件ともサイクル数の増加に伴い活性は低下し、2000 サイクル後の活性はそれぞれ初期の約 45%, 60％と評価された。また電位サイクル負荷後に XPS の Ir4f バンドから Ir の酸化数を評価すると、サイクル数に依存した変化はほとんど認められない。一方、1.2~1.8V 電位サイクル負荷により活性が上昇した IrO_2(110)については、2000 サイクル後の O1s バンド（図 2）は、同じ電位サイクル数を負荷した IrO_2(100)に比較して青線で分離された吸着 H_2O 種に起因する成分がより強い。以上から、IrO_2 表面の電気化学的安定性はその最表面原子配列および電位サイクルの下限電位に相関があり、負荷過程で変化する IrO_2 の表面化学結合状態（酸化数）や最表面近傍に生成する化学種が影響しているものと推察される。

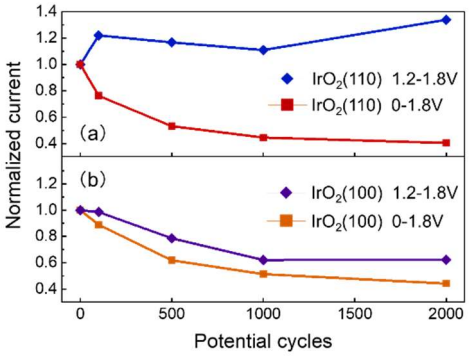


図 1 (a)IrO_2(110), (b)IrO_2(100)電極の OER 活性推移

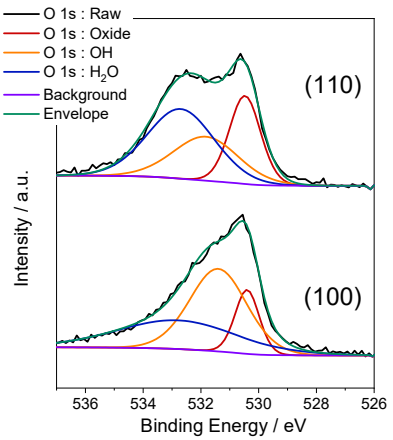


図 2 1.2~1.8V サイクル後の O1s の化学状態

(1) Soonho Kwon *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **146**, 17 (2024).

本研究の一部は科研費基盤研究（B）および岩谷科学技術特別研究助成の支援を受けて実施されました。関係者各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 11:45 S16(11号館1113)

セッション3(一般講演・学生講演)

座長:轟 直人(東北大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

11:00 ~ 11:15

[S16_1_09(一般講演)]

NiFe酸素発生触媒電極における*in-situ* Raman振動分光イメージング計測

土本 兼廣[1]、米山 伸二[1]、板谷 昌輝[2]、〇福島 知宏[2,3]、村越 敬[2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院、3. JSTさきがけ)

11:15 ~ 11:30

[S16_1_10(学生講演)]

異種金属を修飾したNi単結晶電極の酸素発生反応

〇加藤 篤英[1]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大院工)

11:30 ~ 11:45

[S16_1_11(一般講演)]

アルカリ水電解利用に向けた液相法により調製したNi系電極の電気化学特性評価

〇南本 大穂[1]、富樫 礼[1]、石躍 咲衣[1]、水畑 穣[1] (1. 神戸大学)

©公益社団法人電気化学会

Ni Fe 酸素発生触媒電極における *in-situ* Raman 振動分光イメージング計測

土本 兼廣[1]、米山 伸二[1]、板谷 昌輝[2]、○福島 知宏、村越 敬[2]
（北大院総化[1]、北大院理[2]、JST さきがけ[2]）

In-situ Raman Spectroscopic Imaging Analysis of Oxygen Evolution Reaction from NiFe Electrodes
Kenko Tsuchimoto,[1] Shinji Yoneyama,[1] Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[2] and Kei Murakoshi[1]
(Hokkaido Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

効率的な水素製造に向けて水電解反応が着目されており、水素発生反応 (HER) と酸素発生反応 (OER) が水電解反応の素反応として存在する。OER はプロトン共役電子移動を伴う 4 電子移動反応であり、多くの中間体が存在する。一般に HER と比較して OER の過電圧が高く、反応機構の解明が課題となっている。特に Fe がドープされた Ni 電極がアルカリ条件において OER 活性を示すことが知られているが、その活性サイトの実体は定かではない。Raman 分光法を用いた中間体観測により、多電子移動の素過程を追跡することが可能となる。[1] 本研究では Ni に Fe がドープされた Ni Fe 電極の OER 挙動を電気化学電位制御下での Raman イメージング計測により解析したので報告する。

２．実験

FTO 基板上に Ni を 40 nm 電子線蒸着することで Ni / FTO 電極を作製した。 10 mM また 100 mM $Fe(NO_3)_3$ 水溶液を用いて、Ni / FTO 電極上に還元析出させることで NiFe10 および NiFe100 の電極を作製した。調整した電極基板を作用極、 Pt を対極、 Ag / AgCl を参照極として、3 極式電気化学セルを構築した。電解質水溶液には 0.3 M NaOH + 0.7 M $NaClO_4$ (pH = 13) を用いて *in-situ* Raman イメージング計測を行った。

３．結果および考察

電気化学電位の上昇に伴い、480 cm^{-1} 、 560 cm^{-1} および 1000 cm^{-1} から 1100 cm^{-1} の領域に Raman 信号が観測され、それぞれ OER 中間体である Ni-OH 伸縮および Ni-OOH 伸縮および NiO-O に帰属された。[1] Ni、NiFe10 および NiFe100 電極においても同様に OER 中間体に帰属されるピークが観測され、Fe ドーピングの有無にかかわらず Ni の OER 中間体が存在することが確認された (Figure 1)。

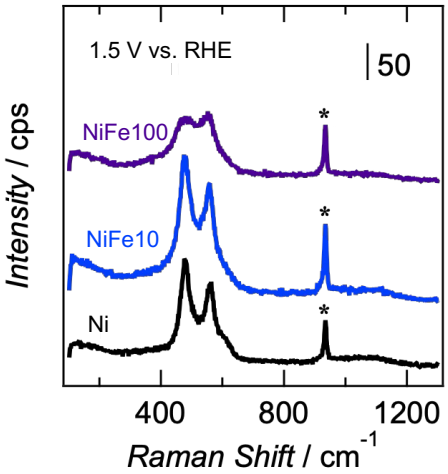


Figure 1. Raman spectra of Ni Fe-based electrodes in 0.3 M NaOH + 0.7 M $NaClO_4$ electrolyte. Asterisk represents the Raman signal from perchlorate anion. Laser wavelength 633 nm. Laser intensity 1 mW. Exposure time 8 s. Objective lens ×100.

Ni Fe 電極は Ni 電極と比較して 50 mV 程度の過電圧の低減が確認され、Tafel 勾配も 75 mV/decade から 45 mV/decade へと改善が観測され、OER 活性の増大が観測された。さらに OER 活性の機械学習解析[2] を行ったところ、Fe ドーピングに伴い中間体のエネルギー分布が広範囲化することが確認され、反応経路の多重化が示唆された。Raman イメージング計測を行ったところ、酸化状態の進行した特異的な触媒サイトが観測された (Figure 2)。

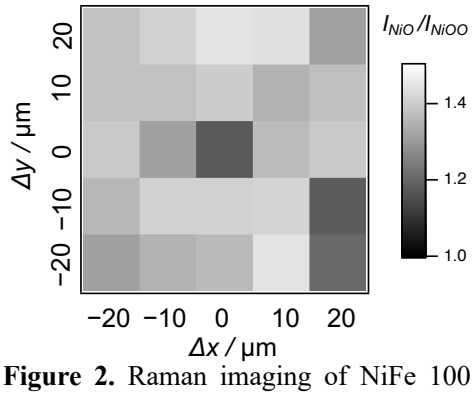


Figure 2. Raman imaging of NiFe 100 electrode in 0.3 M NaOH + 0.7 M $NaClO_4$ at 1.5 V vs. RHE. the intensity ratio between Ni-O and Ni-OOH

Fe がドーピングされることにより電極表面での組成不均一性が生じ、結果、機械学習で示唆された表面吸着エネルギーの広範囲化に伴う反応経路の多重化が生じた可能性がある。OER 触媒過程がエネルギー的に有利なサイトにより反応が進行することが明らかになった。以上の検討から Raman イメージング計測により、OER 触媒の特異活性サイトの特定が可能になった。

(1) T. Fukushima, K. Tsuchimoto, N. Oyamada, D. Sato, H. Minamimoto, K. Murakoshi., *J. Phys. Chem. C*, **2024**, *128*, *47*, 20156.
(2) T. Fukushima, M. Fukasawa, K. Murakoshi, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2023**, *14*, *30*, 6808.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

異種金属修飾した Ni 単結晶電極の酸素発生反応

○加藤　篤英，星　永宏，中村　将志（千葉大院工）

Oxygen Evolution Reaction on Single Crystal Ni Electrode Modified with Heterometals

Atsuhide Kato, Nagahiro Hoshi, and Masashi Nakamura (Chiba Univ.)

１．目的

化石燃料に代わるクリーンなエネルギー源として水素が注目されている．水素の製造方法の１つとしてアルカリ水溶液を用いたアルカリ水電解があり，水素を生成する際に CO_2 を排出しない．普及に向けてアルカリ水電解のエネルギー変換効率を向上させる必要がある．アルカリ水電解はアノードで酸素発生反応(OER)，カソードで水素発生反応(HER)が起こる．アルカリ水電解は OER の過電圧が高いため OER 高活性な電極触媒の開発が求められている．高温かつ高濃度のアルカリ溶液中において優れた耐腐食性を示す Ni はアルカリ水電解における電極触媒として最も研究されている金属の１つである．しかし，Ni 単体では十分な活性でないため，異種金属との合金化が進められている．なかでも Ni-Fe 合金や Ni-Fe-Co 合金は高い OER 活性を示すことが報告された [1]．OER が起こる電極電位では，Ni 表面は酸化されている。電極表面の酸化物形成は基板の表面原子配列に依存することが知られており，Ni 電極においても表面構造が OER 活性に影響することが予想される．また，表面構造を原子レベルで規整した単結晶電極を用いた研究は活性サイトの解明に重要である．

本研究では Ni 単結晶電極に Fe などの異種金属を電析および加熱合金化し，OER 活性を調査した．なかでも Ni 電極表面に Fe を合金化した FeNi/Ni(*hkl*)の OER 活性は，Ni 単体と比べ大幅に向上した．そこで，FeNi/Ni(*hkl*)にさらにもう 1 種類の金属を合金化し OER 活性を調査した．OER 活性が向上した FeNi/Ni(*hkl*)については，赤外反射吸収分光法(IRAS)を用いて表面に一酸化炭素(CO)を吸着させ，CO 分子の伸縮振動をプローブとして Fe 合金化による表面状態の観測を行った．

２．実験

Ni 単結晶は誘導加熱炉を用いて Ar(95%) + H_2 (5%)雰囲気中において作成した．背面反射ラウエ法を用いて面方位後に機械研磨し Ni(111)，Ni(110)および Ni(100)電極を作製した．Ni 単結晶電極は測定前に H_3PO_4 : H_2SO_4 : H_2O = 60 : 10 : 30(vol %)を用いて電解研磨した．異種金属の修飾は，金属塩を含む KCl 溶液中で電析を行い，電気量から析出量を算出した．析出量は Ni 表面原子数に対する修飾金属の吸着量を ML(monolayer)と定義する．合金化は Ar + H_2 雰囲気中で 10 分間加熱を行った．OER 活性評価は Ar 飽和した 0.1 M KOH 中において voltammogram を測定し 1.8 V(RHE)における電流密度で評価した．耐久性の測定は 1.6 ~1.8 V(RHE)を 40 サイクルさせて評価した．また，IRAS 測定では Fe 合金化した FeNi/Ni(*hkl*)に CO を吸着させ，電位差法により CO 伸縮振動を測定した．

３．結果および考察

Fig. 1 に各 Ni 基本指数面の OER 活性値を示す。Ni 基本指数面での活性序列は Ni(100) > Ni(110) > Ni(111)となった。Fe 修飾した Ni 基本指数面では Ni(110)で最大の OER 活性を示した. 活性序列は Ni(110) > Ni(111) > Ni(100)となり表面構造依存性がみられた．また，Ni(110)に Fe を修飾し加熱合金化し，OER 活性の Fe 修飾量および加熱温度依存性を調査した。Ni(110)に 10 ML 修飾し 550 K で合金化させた FeNi/Ni(110)が最大活性となり，Ni(110)と比べ約 5 倍の活性向上を示した．Ni(110)に Sn, Mn, Co および Cr を 10 ML 電析させ加熱合金化した後, さらに Fe を 10 ML 電析させ 550 K で合金化した電極も OER 活性が向上した．

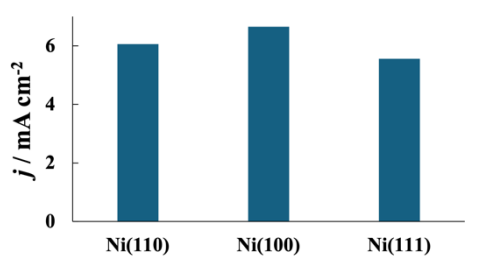


Fig. 1 0.1 M KOHにおけるNi基本指数面のOER活性値

FeNi/Ni(111)表面に吸着した CO の IRAS 測定では，on top サイトと bridge サイトに吸着した CO バンドを観測した。比較のため行った Ni(111)と比べると CO のバンド強度に変化はなく，合金表面には Ni が露出していると考えられる．また，Fe の合金化によりバンド波数が低波数にシフトした．この低波数シフトは表面 Ni から CO($2\pi^*$)軌道へのバックドネーションの増加のためであり，Fe 合金化により Fe から Ni への電子供与増加を示唆している．この電子供与が OER 活性を向上させる一因であると考えられる．

(1) M. Bates, Q. Jia, and H. Doan, *ACS Catal.* **6**, 155 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ水電解利用に向けた液相法により調製した Ni 系電極の電気化学特性評価

○南本大穂[1]，富樫礼[1]，石躍咲衣[1]，水畑穣[1,2]（神戸大[1]，ヤゲウォ大[2]）

Evaluations of Electrochemical Properties of Ni-Based Electrodes Prepared by Liquid Phase Deposition Method for Alkaline Water Electrolysis Applications

Hiro Minamimoto,[1] Rei Togashi,[1] Sae Ishiodori,[1] and Minoru Mizuhata[1,2] (Kobe Univ.,[1] Jagiellonian Univ.[2])

１．目的

次世代のエネルギー源として期待される水素を環境負荷なしに製造が可能な水電解技術の高効率化が求められている。水電解においては、特にアノード反応である酸素発生反応(OER)の低過電圧化が重要である。OER は 4 電子移動反応であり速度論的に不利となるため、OER の素過程を競争的に進行させる電極調製が求められる。既存の高活性 OER 電極は、Ir や Ru といった貴金属電極であるため、非金属代替触媒が求められており特に Ni 系が有望視されている。これまでに当研究グループでは、液相析出 (LPD)法による金属酸化物薄膜の合成を報告しており、最近では LPD 法による Ni、および Ni 合金系薄膜の合成法の確立に取り組み、かつそれらをアルカリ水電解用の OER 電極触媒への応用を目指している[1,2]。本研究では、実際に液相析出法を用いて調製した OER 触媒に関して、それらの実駆動レベルでの電気化学挙動に関して調査するとともに、その界面構造、およびアルカリ水電解において問題となる逆電流発生が界面に与える影響について調査した。

２．実験

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ に 28 wt.%アンモニア水を加え、得られた β-$Ni(OH)_2$ 沈殿をろ過、洗浄した。これを 10 M のフッ化水素酸に溶解させた後に pH を調整した。これを Ni 母液として、H_3BO_3 を 0.1 mol L^{-1}、もしくは $Al(NO_3)_3$ を 2.0 mol L^{-1} の水溶液をそれぞれ所定の Ni 濃度の母液に加え、50 ℃，24 h の条件で LPD 反応を行った。基板は Ni foam とし、上記方法により Ni foam 表面にそれぞれ α-$Ni(OH)_2$ 薄膜や Ni-Al 系層状腹水酸化物(LDH)を被覆した。得られた電極を電極式の水電解用セルに導入し、OER 活性を、サイクリックボルタンメトリー(CV)やクロノポテンショメトリーによって評価した。その際白金メッシュを対極、セパレーターを Zirfon 膜とし、測定は 80 ℃の 6.0 mol L^{-1} の KOH 水溶液中で行った。

３．結果および考察

図には、α-$Ni(OH)_2$ を被覆した Ni-foam と Ni-foam を用いて取得した CV 測定結果である。α-$Ni(OH)_2$ の被覆により OER の過電圧が減少していることが確認された。この OER の過電圧の低下は、Ni-Al LDH を被覆した際にはより顕著に観測された。次に、α-$Ni(OH)_2$ を作製する際の母液の pH をそれぞれ 6.8、7.4 として電極を作製した。その結果、pH を 6.8 とした母液を用いて合成したものに関しては、高い OER を示す一方、7.4 とした場合は OER の活性が著しく低下することを見出した。この結果を議論するために軟 X 線吸収により評価した結果、表面のフッ化物形成がその活性の起源であることが明らかになった。以上の検証に加えて、単セルを用いてアルカリ水電解の電圧印可のオンオフに伴いセル間に発生する逆電流と呼ばれる電流が電極表面に及ぼす影響を評価した。その結果、合成条件の溶液条件や合金材料の組成に依存して、逆電流発生に伴い観測される挙動が変化することを確認した。以上の検証により、室温溶液プロセスである電極材料調製手法により作製した Ni 系電極を実用レベルで使用する際の基礎的な電極特性がに関する知見が得られた。

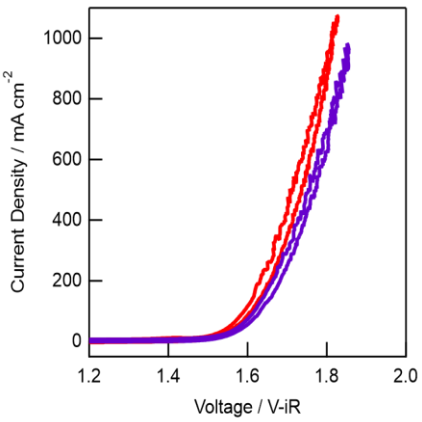


Fig. Cyclic voltammogram of Ni foam electrodes with (red) and without (black) α-$Ni(OH)_2$ obtained in 6 M KOH aq. The potential scan rate was 1 mV / sec.

(1) T. Okayama, H. Minamimoto, and M. Mizuhata, *Electrochemistry*, **91,** 067005 (2023).
(2) T. Watanabe and H. Minamimoto *et al*., *Sustainable Energy Fuels*, **8**, 4813 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 S16(11号館1113)

セッション4(一般講演・学生講演)

座長:今西 哲士(大阪大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

13:00 ~ 13:15

[S16_1_12(学生講演)]

COをプローブとしたin-situ SEIRASによる光電極からPt助触媒表面への励起キャリア移動観測

〇義永 悠人[1]、芦村 秀[1]、小中 玲弥[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

13:15 ~ 13:30

[S16_1_13(学生講演)]

SEIRAS測定用の無電解Ptめっき電極作製条件の最適化

〇神林 要太[1]、白仁田 沙代子[1]、梅田 実[1]、大澤 雅俊[1,2] (1. 長岡技術科学大学、2. 北海道大学)

13:30 ~ 13:45

[S16_1_14(一般講演)]

微分電気化学質量分析法を用いた芳香族炭化水素の電解水素付加反応のその場解析

〇脇坂 暢[1]、田中 優成[1]、井上 光浩[2]、阿部 孝之[2] (1. 富山県立大学、2. 富山大学)

13:45 ~ 14:00

[S16_1_15(学生講演)]

Pt単結晶電極上におけるToluene還元反応の活性サイト評価

〇田中 駿乃介[1]、竹下 彩乃[2]、三須 義竜[2]、三好 康太[2]、高野 香織[2]、松岡 孝司[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大院工、2. ENEOS)

©公益社団法人電気化学会

CO をプローブとした in-situ SEIRAS による光電極から Pt 助触媒表面への励起キャリア移動観測

○義永 悠人[1]，芦村 秀[1]，小中 玲弥[1]，吉田 真明[1]（山口大[1]）

Observation of excited carrier transfer from the photoelectrode to the Pt catalyst surface using in-situ SEIRAS using adsorbed CO as a probe.

Yuto Yoshinaga,[1] Shu Ashimura,[1] Reiya Konaka,[1]and Masaaki Yoshida[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

近年、二酸化炭素を排出しないクリーンなエネルギーとして水素が注目を集めており、水素製造法の一つとして水分解光電極が期待されている。水分解光電極は光を吸収すると、励起電子・正孔を生成し、電圧の印加によって生じたバンドベンディングに沿って励起正孔が助触媒へ移動し、水を酸化することで酸素を生成する。一方で、励起電子は対極に移動し、プロトンを還元して水素を生成する。しかし、これまで様々な高活性光電極が開発されているものの、光電極から助触媒表面への励起キャリア移動に関する知見は十分に得られておらず、その観測が望まれている。そこで本研究では、全反射型表面増強赤外分光(ATR-SEIRAS[1,2])法を用いて、TiO_2 光電極上の Pt 助触媒に吸着した CO 伸縮振動を測定し、その振動数シフトから Pt 助触媒表面への励起キャリア移動を観測することを目的にした。

２．実験

3 元 RF マグネトロンスパッタ装置を用いて Si プリズム上に Cu をスパッタした。その上に TiO_2 粉末を焼結させ、さらに同装置で Pt をスパッタして Pt/TiO_2 光電極を作製した。続いて、0.1 M Na_2SO_4 水溶液中での Pt/TiO_2 光電極の活性試験を行い、モデル光電極としての機能を確認した。最後に、CO 飽和化の 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中で電極電位を操作しながら SEIRAS 測定を行い、暗中と紫外光照射下における Pt 助触媒上の吸着 CO の振動数変化を観測した[3]。

３．結果および考察

初めに 0.1 M Na_2SO_4 水溶液中で Pt/TiO_2 光電極の活性試験を行ったところ、0.3 V vs.RHE より高電位において水の酸化による酸化電流が観測された。また TiO_2 光電極と比べて Pt/TiO_2 光電極のほうが大きな酸化電流が流れたことから、電圧印加によって生じたバンドベンディングに沿って励起正孔が Pt 助触媒へ移動し、効率的に電荷の分離が起きたことが示唆された。

次に、非活性電位で Pt/TiO_2 光電極の SEIRAS 測定を行ったところ、暗中でも紫外光照射下でも吸着 CO のピークトップ位置は変わらなかった。これは光励起した正孔と電子が TiO_2 光電極内で再結合したためだと考えられる。これより非活性電位では、励起正孔が Pt 助触媒へ移動しないことが示唆された。さらに活性電位で SEIRAS 測定を行うと、暗中で見られた吸着 CO のピークトップは紫外光を照射することで高振動数側にシフトした。これは、紫外光照射によって生成した励起正孔が Pt/TiO_2 界面のバンドベンディングに沿って Pt 助触媒へ移動し、Pt 助触媒の局所電位を高電位側にシフトさせたためだと考えられる(Fig. 1)。

これにより、本研究では in-situ SEIRAS 測定によって TiO_2 光電極から Pt 助触媒上への励起正孔移動の観測に成功した。さらに、励起正孔移動による Pt 助触媒の高電位側への局所電位変化が、Pt 助触媒上での水分解反応に寄与していることが示唆された。

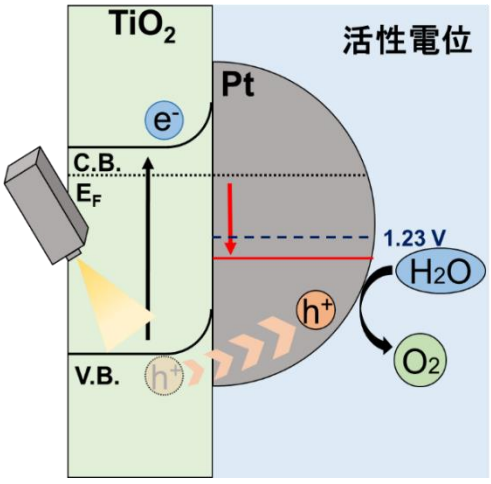


Fig. 1 Pt/TiO_2 光電極内の励起キャリア移動

(1) M. Osawa, *Near-Field Optics and Surface Plasmon Polaritons*. 163 (2006).
(2) M. Osawa, and T. Uchida, *Review of Polarography.* 62, 93 (2016).
(3) M. Yoshida et., *J. AmChem. Soc.* 131, 13218 (2009).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SEIRAS 測定用の無電解 Pt めっき電極作製条件の最適化

○神林要太[1]，白仁田沙代子[1]，梅田実[1]，大澤雅俊[1,2]（長岡技科大[1]，北大[2]）

Optimization of electroless Pt plating electrode fabrication conditions for SEIRAS measurements
Youta Kanbayashi,[1] Sayoko Shironita,[1] Minoru Umeda,[1] and Masatoshi Osawa[1,2] (Nagaoka Univ. of Technol.,[1] Hokkaido Univ.[2])

１．目的

本研究グループでは、表面増強赤外吸収分光法(SEIRAS)を用いて、触媒上での CO_2還元反応過程の解明を目指している(1)。そのためには、触媒となる Pt 電極を無電解めっき法で作製する必要がある。一般的に、無電解 Pt めっきの手法は確立されているが、そのまま SEIRAS に適用できるとは限らない。市販のめっき液には、安定性や平滑性、めっき速度などの要件を満たすために各種の添加剤が含まれるが、SEIRAS 用のめっきでは必ずしも必要ではない。そのため、できるだけシンプルなめっき液とめっき条件の確立が求められる。本研究グループでは、これまで使用していた市販の無電解 Pt めっき液が販売中止となったことを受け、新たに最適な Pt めっき電極作製条件を探索し、最適な Pt 錯体種を見出した(2)。しかし、無電解めっき電極の作製において重要なパラメータであるめっき温度とめっき時間の条件は確立していなかった。そこで本研究では、めっき温度とめっき時間をパラメータとして設定し、各条件で作製した Pt 電極の特性を電気化学測定および分光測定によって評価した。最終的に、SEIRAS に適した無電解 Pt めっき電極の最適な作製プロセスを確立することを目的とした。

２．実験

Si プリズムに $Pt[IV](NH_3)_6(OH)_4$ と N_2H_4 で作製しためっき液を用いて各条件(めっき温度 58℃, 60℃, 62℃, 64℃, めっき時間 3 min, 4 min, 5 min, 6 min, 7.5 min)で Pt めっき電極を作製した。作製した Pt めっき電極の抵抗測定はテスターを用いて測定点の間隔を約 1 cm 程度離して測定した。

評価には 3 極分光電気化学セルを用いた。作用極には作製した Pt めっき電極、対極には Pt 箔、参照極には $Ag|Ag_2SO_4$ 電極、電解液には 0.5 mol dm^{-3} の H_2SO_4 を用いた。評価方法は電極表面をクリーニングした後に、保持電位 0.40 V vs. RHE で CO バブリングを行い、CO 飽和になった時点(約 5-10 min)で SEIRAS 測定を行い、観測された CO Linear (CO_L=2080 cm^{-1})の伸縮振動を比較することで行った。

３．結果および考察

めっき温度 58℃と 64℃における CO_L のピーク強度は全て小さく、比較対象から除外したため、Fig. 1 にはめっき温度 60℃および 62℃におけるめっき時間と CO_L のピーク強度の関係を示す。両めっき温度ともめっき時間 5 min の時に CO_L のピーク強度が最大値を示し、他のめっき時間と比較しても明らかに高いピーク強度を示している。めっき時間が 5 min より短い場合、めっき膜の抵抗値が 20 Ω を超えており、Pt が一様にめっきされていないため CO_L の吸着量が少ないと予想される。一方、めっき時間が 5 min より長い場合は、めっき膜の抵抗値が 4.3 Ω 以下であった。これは、Pt めっき膜が厚く平滑な膜となっており、表面積が減少し、吸着できるサイトが少なく、吸着 CO_L の量が少ないと考えられる。そのため、増強効果が低下し、観測される CO_L のピーク強度が小さいと考えられる。全ての CO_L のピーク強度を比較すると、現時点ではめっき時間 5 min、めっき温度 62℃の組み合わせが最もピーク強度が大きく、再現性も得られているため、SEIRA 活性を示す Pt めっき電極を安定的に作製できる最適条件であると言える。

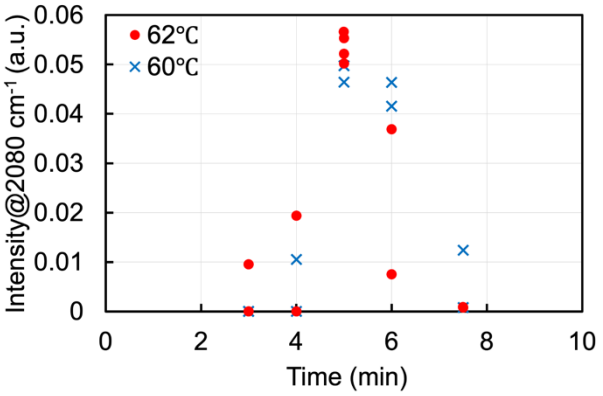


Fig. 1　めっき時間と CO_L のピーク強度の関係
(めっき温度:60℃および 62℃)

(1) M. Umeda, Y. Niitsuma, T. Horikawa, S. Matsuda, and M. Osawa, *ACS Appl. Energy Mater*. **3**, 1119-1127 (2020).
(2) 所大智，張同言，白仁田沙代子，大澤雅俊，梅田実, 2022 年電気化学秋季大会, 1K18 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

微分電気化学質量分析法を用いた芳香族炭化水素の電解水素付加反応のその場解析

○脇坂　暢[1]，田中優成[1]，井上光浩[2]，阿部孝之[2]（富山県大[1]，富山大[2]）

In-situ Study of Electrochemical Hydrogenation Reaction of Aromatic Hydrocarbon by Differential Electrochemical Mass Spectroscopy

Mitsuru Wakiaska,[1] Yusei Tanaka,[1] Mitsuhiro Inoue,[2] and Takayuki Abe[2] (Toyama Pref. Univ.,[1] Toyama Univ.[2])

１．目的

微分電気化学質量分析計(DEMS)は電気化学反応による生成物をリアルタイムで分析することが可能な装置であり，電解反応の機構解析に極めて有効である．通常 DEMS では電解セル内に発生した気体分子をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)膜を透過させてリアルタイムで質量分析計による分析を行う．本研究では，芳香族有機分子とその水素化物といった比較的大きな有機分子を測定可能にする DEMS 装置の開発を目指した．開発した DEMS 装置の評価には，水溶液中におけるトルエン(TOL)からメチルシクロヘキサン(MCH)への電解水素付加反[1]をモデル反応として用いた．

２．実験

通常の PTFE 膜では，TOL や MCH などの有機分子は透過できないため，0.1 μm の細孔を持つ PTFE ろ膜を取込口に用いた．また，生成した微量の TOL 分子をタイムラグなく質量分析器に取り込むため， PTFE ろ膜の表面に Pt-Ru 合金触媒を RF スパッタにより直接成膜した．スパッタ条件を最適化することにより，組成比 1:1 の Pt-Ru 触媒を PTFE ろ膜の細孔を塞ぐことなく 700 nm まで製膜することができた．Fig. 1 に作製した DEMS 装置の外観写真を示す．対極と参照極には，Pt 網とダブルジャンクション Ag/AgCl をそれぞれ用いた．作用極の集電には Ti 板を用いた．電解質溶液には TOL 飽和 1 M H_2SO_4 水溶液を用いた．質量分析には四重極質量分析計を用い，エミッション電流 0.1 mA，2 次電子倍増管の印加電圧を 1000 V とした．TOL と MCH の検出は，それぞれ m/z 値 91 と 83 で行った．

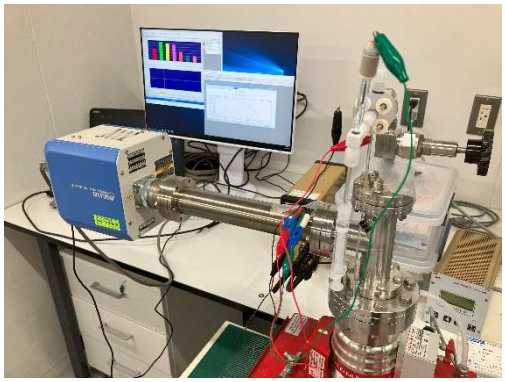


Fig. 1. A photo of the constructed DEMS system.

３．結果および考察

Fig.2 は，0 から-210 mV vs Ag/AgCl の間を 1 mVs^{-1} で電位サイクルを行った時の電流および H_2，TOL，MCH の MS シグナル強度を時間に対してプロットしたものである．-160 mV 付近から還元電流が増加するとともに TOL のシグナル強度が急激に減少し，MCH が増加する様子が明らかとなった．他方，H_2 は水中の拡散速度が MCH より大きいのにも関わらず，MCH に遅れて H_2 の MS シグナルが増加した．これらのことから，少なくとも MCH の初期生成は，TOL が H_2 と反応したのではなく，H^+と 6 電子反応したためといえる．電位を折り返すと MCH が減少するとともに TOL が回復する様子が見受けられた．TOL/MCH の平衡電位は+160 mV vs RHE であるので，この TOL のシグナル回復は沖合からの TOL の拡散によるものと考えられる．

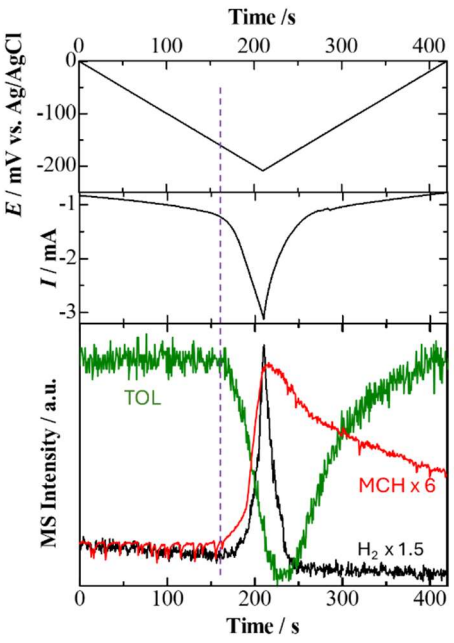


Fig. 2. Time courses of electrode potential, current and MS intensities of H_2, TOL and MCH during a potential cycle in TOL-saturated 1 M H_2SO_4

本研究の成果の一部は富山大学研究推進機構水素同位体科学研究センターの一般共同研究によって得られたものである（HRC2024-04）．

(1) M. Wakisaka and M. Kunitake, *Electrochem. Commun.*, 64, 5 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt 単結晶電極上における Toluene 還元反応の活性サイト評価

○田中駿乃介[1]，竹下彩乃[2]，三須義竜[2]，三好康太[2]，高野香織[2]，松岡孝司[2]，星永宏[1]，中村将志[1]
（千葉大院工[1]，ENEOS[2]）

Evaluation of Active Sites for the Toluene Reduction Reaction on Single Crystal Pt Electrodes
Syunnosuke Tanaka,[1] Ayano Takeshita,[2] Yoshitatsu Misu,[2] Kota Miyoshi,[2] Kaori Takano,[2] Koji Matsuoka,[2] Nagahiro Hoshi,[1] and Masashi Nakamura[1] (Chiba Univ.,[1] ENEOS[2])

１．目的

炭素循環社会に向けた新たなエネルギーキャリアとして水素が注目されているが，水素の貯蔵や輸送には課題がある．液体有機水素キャリア(LOHC：liquid organic hydrogen carrier)はキャリアとなる有機化合物の選択肢の幅が広く，安価に簡便な操作で水素貯蔵・運搬ができる．近年新たな技術として直接 MCH (: methylcyclohexane)電解合成が注目されている．再生可能エネルギーなどと組み合わせて toluene と水の電解により水素分子を経由することなく toluene に直接水素付加でき，製造コストを大幅に低減できる．Toluene 電解還元反応(TRR :toluene reduction reaction)は Pt などの貴金属触媒で活性が高く，Matsuoka らの研究によると PtRu 合金の微粒子の TRR が高活性であることが示されている[1]．Ru に toluene が吸着し，Pt 上の水素が付加する反応機構が提案されているが，電極表面上の詳細な TRR の反応機構は不明である．本研究では toluene が吸着した Pt 単結晶電極の酸性溶液中における TRR 活性の評価手法の確立および Pt 電極上における TRR 活性サイトの評価を行った．

２．実験

火炎溶融法(Clavilier 法)により Pt 単結晶を作製し[2]，背面反射ラウエ法を用いて配向を決定した．単結晶は H_2-O_2 炎でアニール，Ar 雰囲気下で冷却した．電気化学測定には回転ディスク電極を用いた．表面構造を 0.05 M H_2SO_4 中の CV(: cyclic voltammetry)により確認した．

Pt 単結晶への toluene の吸着は 2 mM toluene + 0.05 M H_2SO_4 溶液中において 0.05～0.9 V(RHE)の電位サイクルにより吸着させた．TRR 活性評価は以下の手順で行った．初めに toluene 吸着した Pt 単結晶を Ar 飽和した 0.05 M H_2SO_4 中で CV 測定し，Fig. 1 に示すように水素脱離および硫酸イオン吸着電気量の減少量から toluene 被覆率を求めた．次に任意の toluene 還元電位に 0.2 s 保持した後の CV から toluene 被覆率を求め，その減少率から TRR を評価した．還元物の特定には赤外反射吸収分光法(IRAS: infrared reflection absorption spectroscopy)測定を用いた．

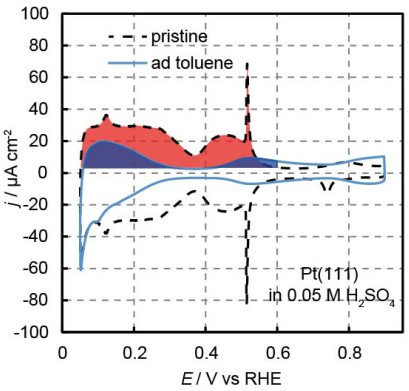


Fig. 1 CVs of pristine and toluene adsorbed Pt(111) in 0.05 M H_2SO_4.

３．結果および考察

Toluene 吸着した Pt(*hkl*)に 0 V および−0.05 V(RHE)を 0.2 s 間印加することで toluene 被覆率の減少率を測定した．Fig. 2 に各電位における toluene 被覆率の減少率を示す．TRR の活性序列は，どちらの還元電位においても Pt(111) < Pt(110) < Pt(100) となった．0.1 V(RHE)より低電位において toluene 被覆率が減少しており，TRR は水素発生反応(HER：hydrogen evolution reaction)と同時に起こることを確認した．TRR の反応種となる水素原子は HER の中間体である overpotential 析出水素である可能性が示唆される[3]．当日は IRAS なども用いて生成物についての議論も行う．

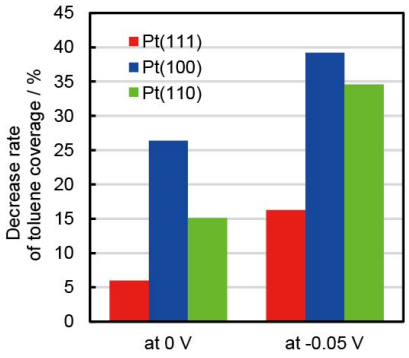


Fig. 2 Decrease rate on toluene adsorbed on Pt(*hkl*) at 0 and −0.05 V(RHE) for 0.2 s.

(1) K. Matsuoka et al., *J. Power Sources* **343**, 156 (2017).
(2) J. Clavilier et al., *J. Electroanal. Chem.* **107**, 205 (1980).
(3) M. Nakamura et al., *Surf. Sci.* **605**, 1462 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 S16(11号館1113)

セッション5(一般講演・学生講演)

座長:脇坂 暢(富山県立大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

14:00 ~ 14:15

[S16_1_16(学生講演)]

Ru修飾したPt単結晶電極およびPt修飾したRu単結晶電極におけるToluene還元反応

〇菅谷 哲司[1]、田中 駿乃介[1]、竹下 彩乃[2]、三須 義竜[2]、三好 康太[2]、高野 香織[2]、松岡 孝司[2]、星 永宏[1]、中村 将志[1] (1. 千葉大院工、2. ENEOS)

14:15 ~ 14:30

[S16_1_17(一般講演)]

イオン液体中におけるAu(111)上でのBi UPD反応のイオン液体組成依存性

〇田村 和久[1] (1. 日本原子力研究開発機構)

14:30 ~ 14:45

[S16_1_18(学生講演)]

ポーラスシリカ細孔中におけるイオン液体挙動と電位応答性

〇相武 旺佑[1]、藤平 佳伸、小田 奈緒子、福井 賢一[1]、今西 哲士[1] (1. 大阪大学)

14:45 ~ 15:00

[S16_1_19(学生講演)]

Au電極面上に形成したナノディンプル構造内におけるイオン液体の電位応答挙動

〇吉田 龍[1]、宇野 弘樹[1]、福井 賢一[1]、今西 哲士[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

Ru 修飾した Pt 単結晶電極および Pt 修飾した Ru 単結晶電極における Toluene 還元反応

○菅谷哲司[1]，田中駿乃介[1],竹下彩乃[2],三須義竜[2],三好康太[2],高野香織[2],松岡孝司[2],星永宏[1],中村将志[1]
（千葉大[1]，ENEOS[2]）

Toluene Reduction Reaction on Single Crystal Pt Electrode Modified with Ru and Single Crystal Ru Electrode Modified with Pt

Satoshi Sugaya,[1] Syunnosuke Tanaka,[1] Ayano Takeshita,[2] Yoshitatsu Misu,[2] Kota Miyoshi,[2] Kaori Takano,[2] Koji Matuoka,[2] Nagahiro Hoshi,[1] Nakamura Masashi[1] (Chiba Univ.,[1] ENEOS[2])

１．目的

炭素循環社会の実現に向けて再生可能エネルギーの利用が拡大している．しかし再生可能エネルギーは発電量が不安定であり，エネルギーを安定に貯蔵・運搬する技術が求められている．なかでも水素はクリーンなエネルギーとして有望であり，水素キャリアとして methylcyclohexane(MCH)が期待されている．MCH は toluene に水素付加することで生成することができ，水素含有量が多く常温・常圧で液体，化学的にも安定である．また，輸送や精製・分離に既存の石油インフラを活用でき，設備コストを大幅に低減できる利点もある．MCH は，電気化学的に toluene 還元反応（TRR）により生成され，toluene と水から直接水素付加できる．TRR の電極触媒として PtRu 合金担持カーボンが高い活性を示すことが報告されている[1]．一方でコストや資源量の観点から Pt や Ru の触媒使用量削減が求められている．高活性化に向けて PtRu 合金表面における TRR の活性サイトや反応メカニズムの理解が必要である．そこで本研究では，TRR 活性の向上が期待できる Ru 修飾した Pt 単結晶電極および Pt 修飾した Ru 単結晶電極を用いて，電気化学測定から TRR の活性サイトについて調査した．

２．実験

火炎溶融法(Clavilier 法)により Pt 単結晶を作製し[2]，背面反射ラウエ法を用いて面方位を決定した．アニールにより表面原子配列を規制した Pt 基本指数面を 10^{-6} M Ru^{3+} + 0.5 M H_2SO_4 溶液中において電位範囲 0.06 V~0.35 V(RHE)で 100 サイクルし Ru を電析した[3]．一方，Pt 修飾は Ru(0001)を 10^{-3} ~ 10^{-2}M Pt^{4+} + H_2SO_4 溶液で 1.5 ~ 2.0 min 浸漬することで行った[4]．また修飾前後の Pt 表面上の水素吸脱着電気量を比較することで Ru または Pt の析出量を見積もった．はじめに 0.2 M toluene + 0.5 M H_2SO_4 溶液中で 0.1 V〜0.4 V(RHE)の電位サイクルにより単結晶表面に toluene を吸着させた．Toluene は，還元電位である−0.05 V(RHE)を 0.2 s 印加することにより，MCH へ還元され脱離すると考えられる．そこで TRR 活性は，−0.05 V 印加前後のサイクリックボルタモグラム(CV)における Pt 表面上の水素吸脱着電気量を求め toluene の還元脱離量から評価した．この −0.05 V 印加と CV を 5 回繰り返した．

３．結果および考察

Pt 単結晶では，−0.05 V(RHE)印加後に Pt(110) および Pt(100) において，toluene 被覆率が大きく減少し，TRR 活性が高いことがわかった．次に，Pt(100)に Ru を修飾し TRR 活性を評価した結果を Fig. 1 に示す．Ru 修飾した Pt(100)の toluene 被覆率は約 10 %減少したが，−0.05 V(RHE)印加により toluene 被覆率が大きく減少し TRR 活性が高いことがわかった．Ru 修飾した Pt(110)および Pt(111)においても toluene 被覆率は減少したが，TRR 活性は大きく向上しなかった．Ru(0001)においても同様な測定を行ったところ，Ru 上に toluene が吸着しにくく，TRR も起こりにくいことがわかった．また Pt 修飾をした Ru(0001)では，Pt 修飾量が多いほど toluene 被覆率と減少率が増大した．よって，TRR には Pt サイトが必要であると考えられる．

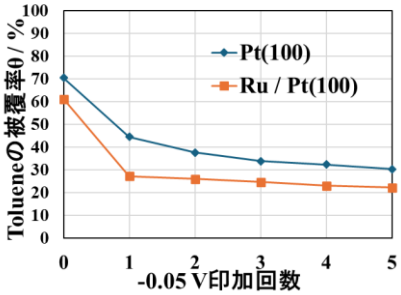


Fig. 1 Dependence of toluene coverage on Pt(100) on potential cycle to −0.05 V(RHE).

(1) K. Matsuoka, *et al*., *J. Power Sources*, **343**, 156 (2017).
(2) J. Clavilier, *et al*., *J. Electroanal. Chem*., **107**, 205 (1980).
(3) I. T. Mccrum and M. T. M. Koper, *Nat. Energy*, **5,** 892(2020).
(4) S. R. Brankovic, *et al*., *J. Electroanal. Chem*. **503**, 103 (2001).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体中における Au(111)上での Bi UPD 反応のイオン液体組成依存性

○田村和久（原子力機構）

Analysis of Bi UPD reactions in ionic liquids

Kazuhisa Tamura (Japan Atomic Energy Agency)

１．目的

電位窓の広いイオン液体をメッキ液の電解液に用いると、従来よりも多彩なメッキが可能になるが、イオン液体中での電析反応を調べると、水溶液中のそれと大きく異なることがわかってきた。電析反応の 1 つであるアンダーポテンシャル電析(UPD)反応については、水溶液中では起こるがイオン液体中では起こらない場合があること、電流電位曲線(CV)が水溶液中とイオン液体で異なることがあることも分かっている。UPD 反応の理解は、バルク電析反応と比較して容易かつ、電析反応を理解する上で重要である。そこで、本研究では、イオン液体中での UPD 反応を、電気化学測定、可視光反射率測定、表面 X 線散乱法を用いて調べた。1-butyl-3-methylimidazorium をカチオンとして、異なるアニオンを持つ 4 つのイオン液体を用い、アニオン種の違いが UPD 反応にどのように影響するかという観点からイオン液体中での Bi の UPD 反応を解析することを試みた。

２．実験

電解液には、10 mM $BiCl_3$ を含む 1-butyl-3-methylimidazorium tetrafluoroborate ([BMIM]BF_4)、[BMIM] dicyanamide ([BMIM]DCA)、[BMIM]bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([BMIM]TFSA) および [BMIM] hexafluorophosphate ([BMIM]PF_6)を用いた。実験前に、全ての電解液は真空中 80℃で 24 時間脱水を行った。作用極には Au(111)単結晶電極を用いた。参照極、対極には Pt 線を用いた。全ての電極は、大気中でフレームアニールしてグローブボックスに導入した。電気化学セルは、アルゴン置換のグローブボックス中で組み立てた。可視光反射率測定では、光源には He-Ne レーザーを用いた。表面 X 線散乱実験は、SPring-8 BL22XU で行った。X 線のエネルギーは 30 keV とした。全ての測定は大気中で行い、測定中は電気化学セルに超高純度窒素を導入し、雰囲気制御を行った。

３．結果および考察

10 mM $BiCl_3$ を含む各イオン液体中で測定した CV を分類すると、電流ピークの個数により、複数ピークが観測されるタイプと単一のピークが観測されるタイプに分けられる。[BMIM]BF_4、[BMIM]TFSA、[BMIM]PF_6 は複数タイプ、[BMIM]DCA は単一タイプである。これら CV の差の要因について、まずイオン液体と電極表面との相互作用の大きさおよび UPD Bi 層の構造の観点から検討を行った。イオン液体と電極表面との相互作用の大きさは、$BiCl_3$ を含まないニートなイオン液体中で、Au(111)単結晶電極表面に(p × √3)構造が形成されるかどうかから見積ることとした。UPD Bi 層の構造は UPD 反応過程で Bi-(2 × 2)構造が形成されるかどうかを調べた。図 1 に、各イオン液体中で測定した、Au(111)表面からの表面 X 線回折パターンを示す。q = 0 のピークは(1 × 1)構造に起因する。Au(111)表面の再構成構造である(p × √3)が形成されていれば、q = 0 ピークは小さくなると共に、q > 0 にピークが観測される。図 1 の結果は、(p × √3)構造に再構成するのは[BMIM]BF_4 のみで、[BMIM]PF_6 および[BMIM]DCA については(p × √3)構造はできないことを示している。[BMIM]TFSA については、(1 × 1)構造が安定であることを示している。これらの結果と CV の特徴を分類との関係を検討したが、相関関係は見られなかった。一方で、イオン液体のドナー数との関係を検討すると、CV の分類との相関が良く見られ、$BiCl_3$ の溶媒和が UPD 反応に大きく影響を与えることがわかった。

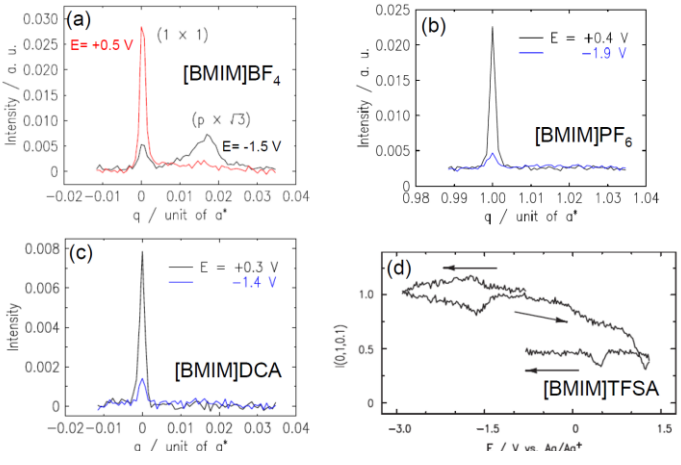


図 1 各イオン液体中での各電位における(01)反射付近の表面 X 線回折パターン

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ポーラスシリカ細孔中におけるイオン液体挙動と電位応答性

○相武旺佑[1]，藤平佳伸，小田奈緒子、福井賢一[1]、今西哲士[1]（大阪大[1]）

Behavior of ionic liquids at porous silica electrodes and their potential response
Ohsuke Aimu,[1] Yoshinobu Fuzihira, Naoko Oda, Ken-ichi Fukui,[1] and Akihito Imanishi[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

イオン液体(IL)は難燃性、耐電圧性など電解液として優れた特長から種々の電気化学デバイスへの応用が期待されている。これらデバイスの多くでは、実効表面積を増加させるためにナノ細孔構造をもつ電極が使用されているが、数 nm サイズの空間内に閉じ込められたイオン液体の振る舞いには未解明な点が多い。本研究では、数 nm 径のナノ細孔を持つポーラスシリカ基板を電極とし、Au^{3+}イオンを溶かしたイオン液体電解液中での電位応答挙動を調べることにより、ナノ細孔内におけるイオン液体および Au^{3+}イオンの挙動を調べた。

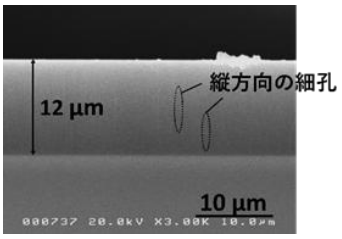


Fig. 1. 多孔質電極における細孔の SEM 断面像

２．実験

電気化学エッチング法を用いて、直径が 6 nm、深さが 12 μm のナノ細孔をもつポーラスシリコン電極を作製した（Fig. 1.）。作製した電極の内壁を、プロピオール酸で有機分子修飾した(以下、ROH 修飾と呼ぶ)。作製したポーラスシリコン電極を Au^{3+}イオンを溶かしたイオン液体 BMI-TFSA((1-butyl-3-methylimidazolium bis(trisfluoromethanesulfonyl)amide)中に入れ、330 K で数時間超音波処理することで細孔内にイオン液体溶液を含浸させた。この電極を作用極、調製したイオン液体溶液を電解液として、交流電気化学インピーダンス法 (EIS)を用いて細孔内におけるイオン液体溶液の電位応答挙動を調べた。細孔内の化学組成や構造は SEM, EDX 等を用いて調べた。

３．結果および考察

Fig. 2.に、Au^{3+}/BMI-TFSA 溶液中、内壁を ROH 修飾したポーラスシリカ電極（細孔径：6 nm）を用いた際の、電気二重層キャパシタスの印可電位依存性を示す（正側から負側にかけて連続的に測定）。比較のため、同様に表面を ROH 修飾した平坦 Si 電極の結果も示す。PZC (potential of zero charge)電位は平坦電極では－0.4 V、多孔質電極では－0.5 V であった。両電極共に、PZC 付近で小さなピークを示し、正電位側ではさらに大きなキャパシタンスを示す様子が観察された。正電位側の大きなキャパシタンスは、この電位範囲で強固な局所構造をとっていることを示唆している。２つの電極の結果を比較してみると、多孔質電極では平坦電極と比べて、負方向掃引時に、キャパシタンスが大きく減少する電位が負側にシフトしており、細孔内で形成された局所構造が平坦電極界面の局所構造と比べて強固で崩れにくい様子が推測される。詳しい考察の結果、こうした強固な局所構造の形成には、Au^{3+}イオンと $TFSI^-$アニオンおよび、細孔内壁の OH 基と $TFSI^-$アニオンの２種の相互作用が寄与していることが分かった（Fig. 3）。一方で、同じ電位領域において、細孔内においては、Au^{3+}イオンの拡散係数が大きく増加するのに対し、平坦界面では増加は観察されなかった。これは、細孔内におけるより強固な局所構造が、Au^{3+}イオンの速い拡散を誘起していることを示唆している。しかし、一般に強固な構造をもつ液体は高粘度を示すことを考慮すると、従来の Stokes-Einstein 式ではこの現象は説明出来ない。一方、我々がこれまで提唱してきたホッピングモデル[1]を用いれば、強固な構造ではホッピングサイト間の拡散ポテンシャルが小さくなる可能性があり、説明が可能である。プロピオール酸メチルで細孔内壁を修飾した電極に関しても同様に実験も行い、内壁とイオンとの相互作用に関して検討を行った。

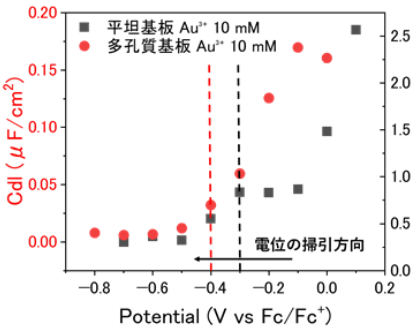


Fig. 2. Au^{3+}/BMI-TFSA 中における平坦および多孔質電極のキャパシタンス

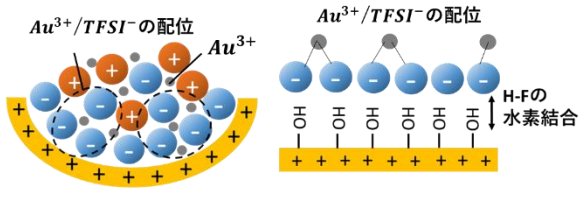


Fig. 3. R-OH 修飾された電極細孔内における細孔内モデル

(1) A. Imanishi, *Chem. Rec.* e202300110 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Au 電極面上に形成したナノディンプル構造内におけるイオン液体の電位応答挙動

○吉田龍 [1]，宇野弘樹 [1]，福井賢一 [1],今西哲士 [1]，(大阪大 [1])

Potential dependence of ionic liquid behavior on nanodimpled Au electrode surface

Ryo Yoshida,[1] Hiroki Uno,[1] Ken-ichi Fukui,[1] Akihito Imanishi[1] (Osaka Univ.,[1])

１．目的

イオン液体は難燃性、耐電圧性などの特長をもち、次世代の電解液として様々な電気化学デバイスへの応用が期待されている。これらのデバイスの多くでは、様々な理由から表面構造をもつ電極が使用されているが、界面におけるイオン液体の電気化学的挙動が、表面の構造化によってどのような影響を受けるかについては、未だ十分に理解されていない。これまで我々は、Au 電極表面に規則的なディンプル状ナノ構造を構築し、その構造が電気二重層形成やイオン液体分子の電位に対する応答に与える影響について調べてきた。今回は、電位掃引範囲や測定方法など、実験条件を変更した上で、ディンプルサイズ等が界面電位応答に与える影響について調べた。

２．実験

鏡面研磨した Si プリズム上に Au を無電解メッキし、ポリスチレンナノビーズを等間隔に並べ、その隙間に Au を電析した後、ビーズのみをアセトンで溶かすことによって周期的なナノディンプル構造をもつ Au 電極を作製した。(Fig.1)これらを作用電極として 3 極系セル(対極:Pt 擬参照極: Pt)を組み、種々のイオン液体を電解液として、窒素条件下でインピーダンス測定法(EIS)や電気化学 ATR-IR 法などを用いて電気化学挙動を調べた。

３．結果および考察

イオン液体 BMI-TFSA(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trisfluoromethanesulfonyl)amide)中、100, 175 nm の曲率半径のディンプルをもつ Au 電極界面におけるキャパシタンスの電位依存性 Fig.2(a)に示す。いずれの電極においてもヒステリシスが観察され、負方向掃引にのみピークが 2 つ観測された。こうした特定の電位におけるキャパシタンスの増大は、電極界面におけるイオン液体構造の変化に起因すると考えられる。Fig.2(b)に、曲率半径 r=100 nm ナノディンプル電極界面における BMI^+のイミダゾリウム環の CH 伸縮振動、および $TFSA^-$の CF_3 の伸縮振動吸収強度の電位依存性を示す。正側のキャパシタンスピークに対応する電位範囲では、$TFSA^-$の強度がゆっくりと減少すると同時に、BMI^+の強度が増加している。これは、電極最近接層よりも外側の層において、BMI^+と $TFSI^-$の交換が起きると同時に、より薄い溶媒和層が形成されていることを示唆し、これにより同電位範囲でキャパシタンスピークが観察されたものと思われる(Fig.3(a))。一方、負側のキャパシタンスピークに対応する電位では、$TFSA^-$のプロットに変曲点が見られ、$TFSA^-$の減少速度が急激に増加したことを意味する。これは、第 1 層目のアニオン層が離脱し、カチオン層に変わり始めたことを意味するが[1]、この電位は PZC(Potential of Zero Charge)よりも負側に位置する。つまり、この変曲点付近では、電極が負電荷を持っているにもかかわらず、$TFSA^-$が第 1 層に残ったまま、上層のカチオン層が近づいていると推測される。これにより、イオン液体層の圧縮が起こり、キャパシタンスの増大が見られたものと思われる(Fi.3(b))。一方、これら 2 つのキャパシタンスピークはディンプルサイズが小さくなるにつれて、より幅が狭く小さくなっていく様子が観察された。このことは、界面付近におけるイオン液体層の構造や電位応答挙動が、ディンプルの曲率半径に依存していることを示唆している。

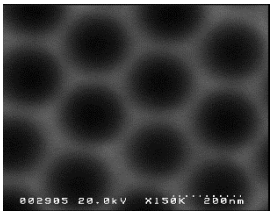


Fig.1 曲率半径 r=100 nm のナノ構造化電極の SEM 像

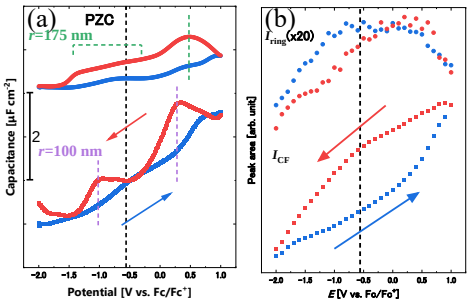


Fig.2 種々の電極を用いた *C-E* 曲線(a)と r=100 nm ナノ構造化電極における IR スペクトルの各吸収帯強度の電位依存性(b).

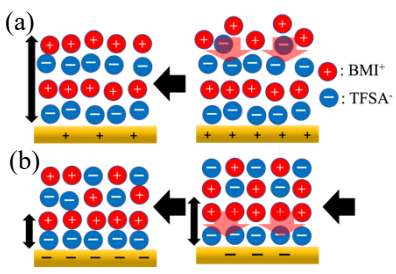


Fig.3 正電位側(a)および PZC 付近(b)におけるイオン液体層の変化の様子

(1) K. Motobayashi *et al.*, *J. Ele. Chem.*, **800**, 126-133 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:15 S16(11号館1113)

セッション6(一般講演・学生講演)

座長:加藤 優(北海道大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

15:15 ~ 15:30

[S16_1_20(一般講演)]

ルテニウム三核クラスターと種々の架橋配位子によるナノ構造形成

井上 碧[1]、阿部 正明[2]、〇吉本 惣一郎[1] (1. 熊本大学、2. 兵庫県立大学)

15:30 ~ 15:45

[S16_1_21(学生講演)]

トリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体の２次元単分子膜の形成とその液中AFM観察

〇豊島 啓太[1]、岡 大輝[2]、平田 海斗[3]、福間 剛士[2]、吉本 惣一郎[1] (1. 熊本大学、2. 金沢大学、3. 名古屋大学)

15:45 ~ 16:00

[S16_1_22(学生講演)]

テトラアルキルアンモニウムカチオン水溶液中でのCO_2電解によるC_{2+}生成とその反応メカニズム解析

〇栗原 諒[1]、名木田 海都[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学)

16:00 ~ 16:15

[S16_1_23(学生講演)]

触媒層の粒子間空隙がガス状CO_2電解反応の電流密度に与える影響

〇井上 明哲[1]、中曽根 空[1]、吉田 遼太郎[1]、中畑 祥子[1]、原田 隆史[1]、中西 周次[1]、神谷 和秀[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

ルテニウム三核クラスターと種々の架橋配位子によるナノ構造形成

井上　碧[1]，阿部正明[2]，○吉本惣一郎[1]（熊本大学[1]，兵庫県立大学[2]）

Formation of Nano-structures Consisting of Ruthenium Trinuclear Clusters and Various Coordination Ligands
Aoi Inoue,[1] Masaaki Abe,[2] Soichiro Yoshimoto[1] (Kumamoto Univ.,[1] Univ. Hyogo [2])

１．目的　金属錯体やπ共役系化合物の自己組織化を分子スケールで制御・理解することは，新しい機能性材料やデバイスの開発に不可欠である．特に金属三核クラスターは，一つの錯体の中に複数の同一金属イオンを含み，その形状と軸配位子の選択により金属錯体二次元シートのビルディングブロックとしての利用が期待されている[1]．本研究では，ルテニウムイオンの三核クラスターである $Ru_3O(EtCOO)_6(CO)(THF)_2$: **1** に着目した．Fig. 1 に示すように，**1** をコアとして 1,4-Di(4-pyridyl)benzene : **2**，4,4'-Di(4-pyridyl)biphenyl：**3**，1,3,5-Tri(4-pyridyl)benzene：**4** との軸配位子交換を利用したナノ構造形成を目指して，高配向パイロリティックグラファイト（HOPG）基板上に形成される二次元薄膜の原子間力顕微鏡（AFM）観察を中心に検討した．

２．実験　**1**，**2**，**3**，**4** の粉末をそれぞれ MeOH と THF に溶解し，0.78 μM の溶液を調製した．これらを HOPG 上に所定量キャスト，乾燥させて薄膜を作製し，その薄膜を AFM を用いて大気下で観察した．次に，**1** と **2**、**1** と **3**、**1** と **4** の溶液を同じ溶媒同士等量混合し，60° C で 1 時間温浴を行った後，同様に薄膜を作製し AFM 観察した．また，混合前後，温浴前後でそれぞれ紫外可視（UV-vis）吸収スペクトル測定，サイクリックボルタンメトリー（CV）測定及びマススペクトル(MALDI-TOFMS)測定を行った．

３．結果および考察　**1** と **2** の MeOH 混合溶液を室温でキャストして作製した薄膜の AFM 像では，高低差が異なる 2 つのストライプ状のドメインが観察され，それぞれ **1** と **2** の単独ドメイン形成の AFM 像で得られた構造の高さと一致した．また，混合後 UV-vis 吸収スペクトルには新たな吸収ピークが観測されないことから，**1** と **2** は配位子交換していないと推測した．一方，混合溶液を 1 時間 60°C に加温したところ，ストライプ状のドメインはほとんど観察されず，新たに環状体が形成された．吸収スペクトルには新しい吸収帯が現れ，**1** 由来の吸収帯が減少した．CV からは加温前後で劇的な変化が観測され，電気二重層領域の電流が 100 倍程度大きくなった．0.6 V 付近にはブロードなレドックスも観測され，加温後の AFM 像や吸収スペクトルの変化を裏付けている．これらのことから，混合溶液を加温したことで **1** の THF 配位子が **2** へと置換され，**1** と **2** からなる環状構造が形成されたと考えられる．一方、THF 溶液でも同様の操作を行ったところ，MeOH 溶液とは異なる構造が観測され，特に加温後は一次元ワイヤ構造が優先的に形成された（Fig. 2a）．この一次元ワイヤ構造も，UV-vis 吸収スペクトルや CV の結果より，配位子交換が起きていることが裏付けられ，分子集合体形成に及ぼす溶媒の相違が確認された．MS 測定の結果からは，どちらの混合溶液中においても複数の配位錯体の形成が予想され，溶媒による分子構造の違いは溶液中の配位子交換状態に依存すると考えられる[2]．また，配位子 **3** についても検討したところ，**2** を用いた結果に比べサイズの大きい構造が形成され，温浴後の THF 溶液では数マイクロメートルの一次元ワイヤ構造が観察された（Fig. 2b）．ボルタモグラムでも，より大きな電流密度やピークセパレーションが観測され，分子集合体形成に及ぼす配位子の長さ依存性も確認された．

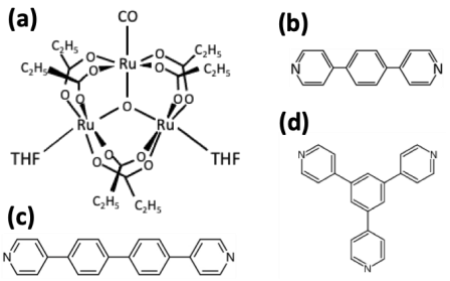


Fig. 1. Chemical structures of (a) **1**, (b) **2**, (c) **3**, and (d) **4**.

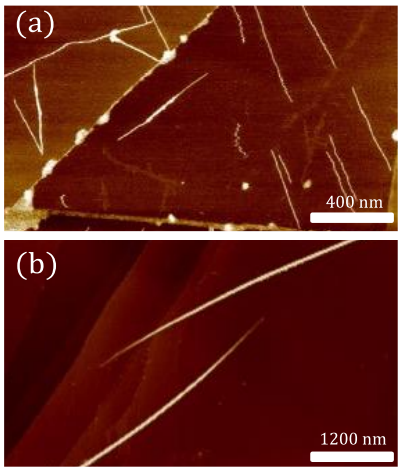


Fig. 2. AFM images of the adlayers on HOPG prepared by casting a mixed THF solution of (a) **1** + **2** and (b) **1** + **3** after heating at 60°C for 1h.

参考文献

(1) M. Abe *et al., Dalton Trans*. **2011**, *40*, 2289.
(2) Inoue *et al*., *Langmuir* **2024**, *40*, 16921.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

トリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体の２次元単分子膜の形成とその液中 AFM 観察

○豊島 啓太[1]，岡 大輝[2]，平田 海斗[3]，福間 剛士[2]，吉本 惣一郎[1]（熊本大[1]，金沢大[2]，名古屋大[3]）

AFM Observation of 2D Adlayers Formation of Porphyrin Derivatives with Trimethylammonium Groups at Solid-Liquid Interface

Keita Toyoshima,[1] Daiki Oka,[2] Kaito Hirata,[3] Takeshi Fukuma,[2] and Soichiro Yoshimoto[1]
(Kumamoto Univ.,[1] Kanazawa Univ.,[2] Nagoya Univ.[3])

１．目的　トリメチルアンモニウムイオンを末端官能基に有するカチオン性有機分子は，硫酸水素イオンや塩化物イオン共存下では溶液のままで安定であるが過塩素酸イオン共存下でのみ沈殿生成する現象が見出されている．トリメチルアンモニウムイオンと ClO_4^- の強い静電相互作用によるイオン結晶生成であることが示唆される [1]が，その形成メカニズムは十分には理解されていない．本研究では，本現象の詳細な解明と一般性の理解を目指し，Fig. 1 に示すトリメチルアンモニウム基を有するポルフィリン誘導体 **1**（*meso*-Tetra(4-*N*,*N*,*N*-trimethylanilinium)porphine tetrachloride）に着目し，過塩素酸中にて高配向パイロリティックグラファイト（HOPG）上に薄膜を形成し，周波数変調型原子間力顕微鏡（FM-AFM）を用いて構造解析をおこなった．

２．実験　実験毎に劈開した清浄な HOPG 基板上の 0.05 M $HClO_4$ の液滴に 5 μM の **1** の水溶液を所定量投入して沈殿生成させた．1 時間後，0.05 M $HClO_4$ で数回洗浄し，0.05 M $HClO_4$ 中で FM-AFM 観察をおこなった．

３．結果および考察　**1** の溶液中における紫外可視（UV-vis）吸収スペクトル測定により，**1** の水溶液では 410 nm 付近にポルフィリン骨格の Soret 帯に起因する吸収ピークが観測された．一方，0.1 M $HClO_4$ 中へ **1** を投入すると直ちに懸濁，そして沈殿生成し，Soret 帯由来の吸収が減少したため，以前の報告 [1]と同様にトリメチルアンモニウムイオンと ClO_4^- の強い静電相互作用によるイオン結晶生成と考えられる．この結晶構造を解析するため，AFM 観察によりサイズや形状を評価した．Fig. 2a に示すラージスケールでは，**1** はテラス上に複数のドメイン形成されている様子が観察され，しばしばドメイン境界がわからない程の単一のドメインが形成された．ドメイン部分を拡大観察した高解像 AFM 像では，分子像が観察された（Fig. 2b）．規則正しくタイル状に配列したスポットが観察された．中心には **1** のポルフィリン環が明るく観察された．また一辺が約 1.6 nm の正方形の単位格子であり，この構造はすでに報告されているヨウ素修飾 Au(100)上の **1** の吸着構造とよく一致した [2]．中心に鉄イオンが配位した系についても調査を進めており，この場合も同様の単位格子を形成している様子が観察された．トリメチルアンモニウム基を有する別の分子の場合 [1]も考慮すると，これらの結果はトリメチルアンモニウムイオンと ClO_4^- が形成するイオン結晶とその分子膜形成は，カチオン性分子構造に依存しており，分子の精密なデザインにより表面設計とその特性制御への展開が期待される．現在，電気化学 AFM による構造の電位依存性に関する調査を進めている．

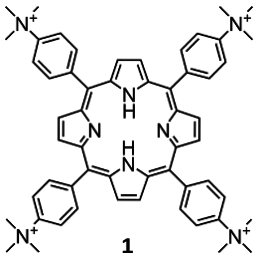


Fig. 1. Chemical structure of porphyrin derivative **1**.

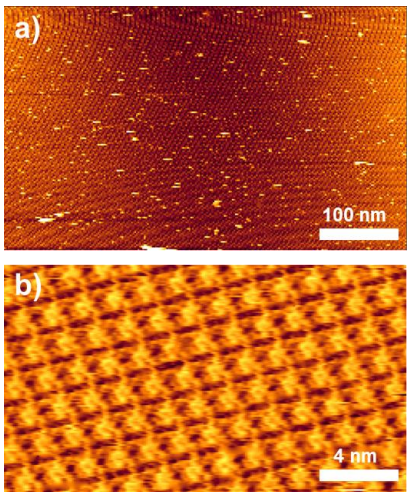


Fig. 2. Typical FM-AFM images of the precipitate adlayers of **1** formed on HOPG in 0.05 M $HClO_4$.

(1) 第 61 回化学関連支部合同九州大会，講演予稿集 **2024**, 119.
(2) K. Tomasz *et al*., *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 1773.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

テトラアルキルアンモニウムカチオン水溶液中での CO_2 電解による C_{2+} 生成とその反応メカニズム解析

○栗原諒[1]，名木田海都[1]，原田隆史[1]，中西周次[1]，神谷和秀[1]（大阪大学[1]）

Electrochemical CO_2 reduction to multicarbon products in aqueous electrolytes with tetraalkylammonium cations

Ryo Kurihara,[1] Kaito Nagita,[1] Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhide Kamiya[1] (Osaka Univ.[1])

1．目的

カーボンニュートラルの実現に向けて電気化学による CO_2 の還元資源化(CO_2RR)、特に、C_2 以上の有機化合物(C_{2+}化合物)を高効率に生成できる電解系の開発が強く求められている。従来の CO_2RR では、$KHCO_3$ や KOH などのアルカリカチオンを含む水溶液が電解質として用いられてきた[1]。しかし、アルカリカチオンは多孔質電極内部で炭酸塩として析出し、電解系の耐久性を大幅に低下させるという課題がある[2]。この問題を克服するためのアプローチとして、第四級アンモニウムカチオンに代表される有機カチオンを電解質として用いる反応系の構築が注目されている。特に、有機カチオンをアイオノマーとして触媒層に固定し、アルカリカチオンを用いずに電解を行うことで、塩の析出を防ぐことが可能となる。しかし、アルカリカチオンを有機カチオンに置き換えた場合の C_{2+} 生成への影響は未だ明らかになっていない。そこで本研究では、種々のテトラアルキルアンモニウムカチオンを含む水溶液中で CO_2RR を行い、高電流密度条件下における有機カチオンの C_{2+} 生成への影響を体系的に評価した(Fig. 1)。さらに、カチオン種が電気二重層に及ぼす影響について、有限要素法シミュレーションを用いて検討した。

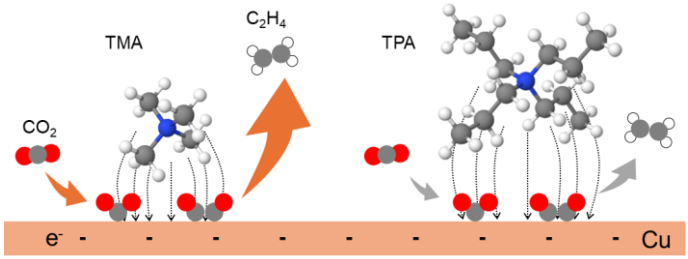


Fig. 1. Schematic illustration of CO_2RR in aqueous tetraalkylammonium cation electrolytes.

2．実験

銅ナノ粒子をガス拡散電極に担持した電極を用いてガス状 CO_2 電解を行った。電解液としてアルキル基の長さの異なるテトラアルキルアンモニウムカチオンを含む水溶液を用いた。また、Poisson—Nernst—Planck モデルによる有限要素法シミュレーションにより電気二重層近傍の局所的な電場強度を算出した。

3．結果および考察

Fig. 2 に種々のテトラアルキルアンモニウムカチオンを含む水溶液中での CO_2 電解によるエチレンの部分電流密度を示す。カチオンのサイズが小さいほどエチレンの生成速度が向上することが確認された。テトラメチルアンモニウム (TMA)を用いた場合部分電流密度は最大で-390 mA/cm^2 に達したのに対し、テトラエチルアンモニウム (TEA)では-93.4 mA/cm^2、テトラプロピルアンモニウム (TPA)では-24.6 mA/cm^2 にとどまった。有限要素法シミュレーションの結果、テトラアルキルアンモニウムカチオンは電気二重層近傍の電場強度に影響を及ぼし、水和半径が小さいカチオンを用いた場合に電気二重層内により強い電場が形成されることが示された。この電気二重層内の電場強度の変化が反応中間体の安定化に寄与したと考えられる。発表では、実験における詳細なデータとともにシミュレーションによるメカニズム解析の詳細な結果についても紹介する。

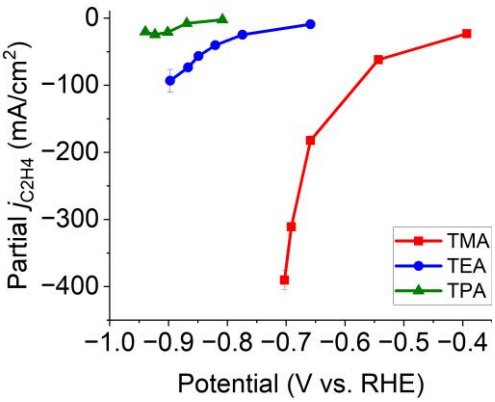


Fig. 2. Potential dependence of partial current density for ethylene. (1.0 M tetraalkylammonium hydroxide)

(1) H. Liu, J. Liu, B. Yang, *ACS Catal.*, **11**, 19, 12336-12343 (2021).
(2) S. Kato, S. Ito, S. Nakahata, R. Kurihara, T. Harada, S. Nakanishi, K. Kamiya, *ChemSusChem*, **17**, e202401013 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

触媒層の粒子間空隙がガス状 CO_2 電解反応の電流密度に与える影響

○井上明哲[1]，中曽根空[1]，吉田遼太郎[1]，中畑祥子[1]，原田隆史[1]，中西周次[1]，神谷和秀[1]（大阪大学[1]）

Effect of Interparticle Spacing in Catalyst Layers on the Current Density of Gaseous CO_2 Reduction Reactions

Asato Inoue,[1] Sora Nakasone,[1] Ryotaro Yoshida,[1] Shoko Nakahata,[1] Takashi Harada,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhide Kamiya[1] (Osaka Univ.[1])

1．目的

カーボンニュートラルの実現を目指し、再生可能エネルギー由来の電力を用いた CO_2 の電解還元が大きな注目を集めている．その社会実装に向けては、付加価値の高い化合物を高速かつ高選択的に合成することが重要である．近年は、ガス拡散電極(GDE, Gas Diffusion Electrode)を用いたガス状 CO_2 の直接電解によって電流密度を向上させる取り組みが活発になりつつある[1]．一方で、その CO_2 変換の反応場は気体状 CO_2/電解液/触媒からなる三相界面であり、その構造の複雑さゆえに電流密度と選択性の両立に向けた指針は十分に確立されていない．我々は適切な触媒層厚みを有する電極を作製することで三相界面の面積を拡大し、1 A/cm^2 を超える超高電流密度条件において高選択的に C_{2+}化合物(C_2H_4, C_2H_5OH, n-C_3H_7OH, CH_3COOH)を合成することに成功している[2]．しかしながら、高速かつ高選択的な C_{2+}合成を実現するための触媒種や電極構造の必要条件については、未解明な点が多く残されている．本研究では、種々の銅ナノ粒子触媒を用いて電極を作製し、それぞれの触媒および電極の物理化学的特性と CO_2 電解活性の相関関係を検証することで高速・高選択 C_{2+} 合成の実現に向けた重要な因子を抽出し、三相界面の設計指針を確立することを目指した．

2．実験

酸化状態や粒子径等が異なる 7 種の市販銅ナノ粒子触媒を GDE に担持し、作用極を作製した．定電流密度での電解を 30 分間おこない、ガスクロマトグラフィーおよび ^{1}H NMR を用いて生成物の定量をおこなった．それぞれの電極における C_{2+}生成電流密度の最大値(j_{C2+_Max})と各種物理化学的特性の相関関係を検証することで、j_{C2+_Max} の決定因子を抽出した．

3．結果および考察

Figure (a)には触媒および電極の各種物理化学的特性と j_{C2+_Max} との相関関係を表すヒートマップを示した．これより、j_{C2+_Max} の値は触媒の酸化数や粒子径に大きく依存しない一方で、触媒層の粒子間空隙サイズに強く依存し、小さな粒子間空隙を有する触媒層では j_{C2+_Max} の値が大きくなることが確認された(Figure (b))．ヤングラプラスの式に基づく毛管圧力差の計算により、粒子間空隙サイズに依存した反応界面の描像を考察した．小さな粒子間空隙を有する場合、触媒層内への電解液の過度な浸透が抑制され、ガス状 CO_2 が効率良く供給されることで三相界面が広く構築されたのに対し、大きな粒子間空隙を有する場合は電解液が浸透しやすいことで触媒層が水没し、三相界面の面積が小さくなったと考えられる[3]．適切な触媒層厚みならびに粒子間空隙サイズを有する電極では、C_{2+}化合物生成のファラデー効率が 80.1%、C_{2+}生成電流密度が 2.00 A/cm^2 に到達した．本発表では電流密度に依存した生成物選択性の詳細に加え、粒子間空隙サイズに依存した三相界面の描像に関しても議論をおこなう．

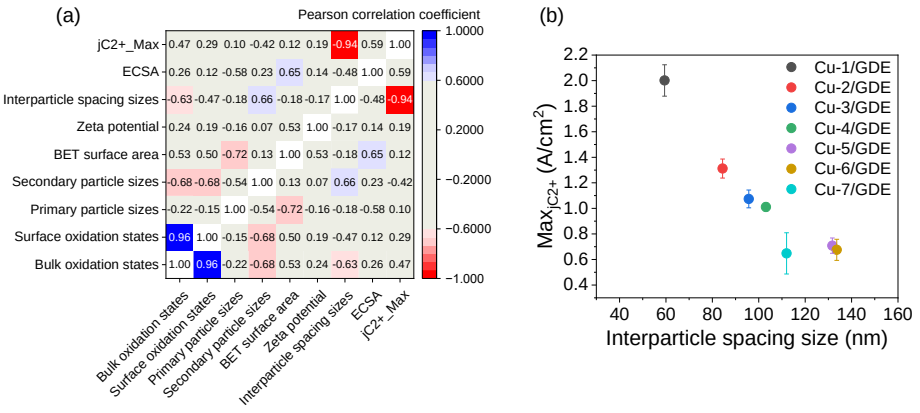


Figure (a)触媒/電極の各種物理化学特性と j_{C2+_Max} の相関関係 (b)触媒層の粒子間空隙サイズに依存した j_{C2+_Max}

(1) C. T. Dinh, *et al.*, Science **360**, 783-787 (2018). (2) A. Inoue, *et al.*, EES Catalysis **1**, 9-16 (2023).
(3) A. Inoue[+], S. Nakasone[+], *et al.*, *in revision* ([+]: equally first authors).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:15 S16(11号館1113)

セッション7(一般講演・学生講演)

座長:吉本 惣一郎(熊本大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

16:15 ~ 16:30

[S16_1_24(学生講演)]

スパッタリングを用いたCu-Ag合金触媒担持ガス拡散電極の作製とそのCO_2還元活性

〇山田 拓哉[1]、岩瀬 和至[1]、轟 直人[2]、本間 格[1] (1. 東北大多元研、2. 東北大院環境)

16:30 ~ 16:45

[S16_1_25(学生講演)]

4元合金ナノ粒子電極触媒の亜酸化窒素還元活性

〇鈴木 幸四郎[1]、河村 弥季[1]、加藤 優[2]、八木 一三[2] (1. 北海道大学 大学院環境科学院、2. 北海道大学 大学院地球環境科学研究院)

16:45 ~ 17:00

[S16_1_26(学生講演)]

High Turnover Frequency in the Electrocatalytic Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen on a Binuclear Copper Complex

〇馬 正威[1]、加藤 優[2]、八木 一三[2] (1. 北海道大学 大学院環境科学院、2. 北海道大学 大学院地球環境科学研究院)

17:00 ~ 17:15

[S16_1_27(一般講演)]

亜酸化銅電極を用いた硝酸イオン還元における露出結晶面の影響

〇高嶋 敏宏[1]、持田 匠[1]、菅又 魁人[1]、入江 寛[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

スパッタリングを用いた Cu-Ag 合金触媒担持ガス拡散電極の作製とその CO_2 還元活性

○山田拓哉[1]，岩瀬和至[1]，轟直人[1]，本間格[1]（東北大[1]）

Fabrication of Cu-Ag alloy catalyst-supported Gas Diffusion Electrodes by sputtering and their CO_2 reduction activity

Takuya Yamada,[1] Kazuyuki Iwase,[1] Naoto Todoroki,[1] and Itaru Honma[1]
(Tohoku Univ.[1])

1．目的

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO_2RR: CO_2 reduction reaction)は、電気エネルギーを用いて CO_2 を再資源化する手法として注目されている。しかし CO_2RR の社会実装には、反応の電流密度(反応速度)及び生成物選択性の向上が不可欠である。銅(Cu)触媒は CO_2RR により炭化水素を一定以上の電流効率(≥10 %)で生成しうる唯一の触媒として注目されている。しかしながら多様な化合物を生成するため生成物選択性の向上が課題である。本研究では CO_2RR における炭化水素生成の重要な中間体である CO を生成する銀(Ag)触媒を Cu と合金化することで逐次反応が起こることを期待し[1]、炭化水素生成効率の向上を目指した。Cu と Ag は固溶限界が低いが、二元素同時スパッタリングは固溶限界を超えた準安定相を形成できると報告されている[2]。そこで本研究では、二元素同時スパッタにより広い濃度領域で Cu/Ag 合金触媒を合成し、CO_2RR 選択性への組成の影響を評価した。

2．実験

Cu と Ag の単体金属及び合金のターゲットを用いて、RF スパッタリングにより Cu/Ag 合金をガス拡散電極(GDE)上にスパッタリングすることで Cu/Ag 担持 GDE(Cu/Ag-GDE)を作製した。元素組成比はそれぞれのターゲットに加える出力の大きさにより制御した。CO_2RR 活性は、電解液に 1 M の $KHCO_3$ を用い、定電流測定により評価した。サンプル名は Cu:Ag の組成比 x:y で表記した。

3．結果および考察

Fig.1 に X 線回折(XRD)パターンを示す。Cu:Ag=100:0 では Cu(111)面の回折に帰属されるピークが 43.5° 付近に見られるが、Ag の組成比を増加させると低角側へシフトした。この時の格子定数の変化から Cu:Ag=92:8 では約 4 at%の Ag が Cu へ固溶していると考えられ、一般的な熱力学的固溶限を超えた準安定相が形成されていると考えられる[3]。Fig.2 に Cu K 端の X 線吸収微細構造解析(XAFS)の線形フィッティングの結果を示す。Cu/Ag-GDE 中の Cu 種の構成比は、100:0 では金属 Cu が 82 %、Cu_2O が 15 %であったが、60:40 では金属 Cu が 72 %、Cu_2O が 25 %となり、Ag の組成比が増加すると Cu_2O が増加する傾向が見られた。元素組成が CO_2RR 選択性へ与える影響を 300 mA cm^{-2} で評価したところ、Cu 触媒で典型的に見られる種々の生成物が検出された(Fig.3)。特に、エチレン(C_2H_4)のファラデー効率(FE)は 100:0 の 22.4 %に対して、94:6 では 28.7 %へ増加し、さらに H_2 生成の FE が減少した。またそれ以上 Ag の組成を増加させると、C_2H_4 が減少し CH_4 生成の FE が 23.1 %まで増加した。以上のように、Ag の少ない濃度領域では C_2H_4 の生成選択性が向上し、さらに Ag の組成比を増加させると CH_4 の生成効率が増加した。組成比の変化により Cu(I)の割合が増加したことがこの選択性の変化の要因の一つとして考えられる[4]。当日は電極の構造・電子状態解析の結果及び CO_2RR 特性の詳細についても議論する。

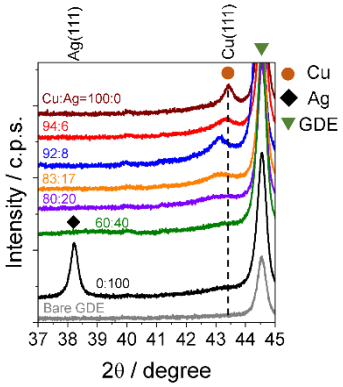


Fig. 1. Cu(111)面付近を拡大した XRD パターン

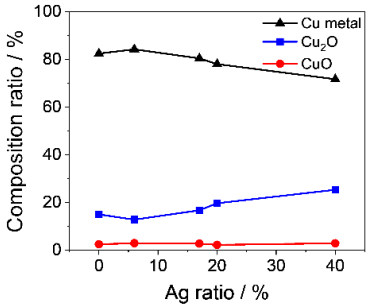


Fig. 2. Cu K 端の XAFS の線形結合フィッティングにより求めた Cu 種の割合の Ag 組成比依存性。

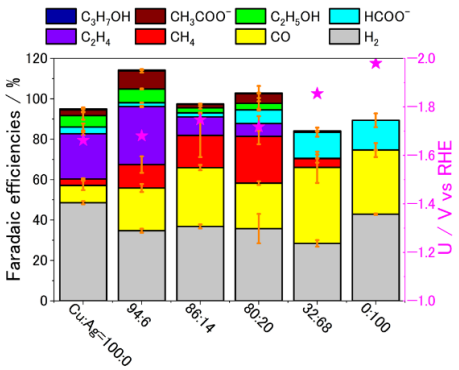


Fig. 3. Cu/Ag 触媒の 300 mA cm^{-2} における CO_2RR 活性

(1) J. Huang. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 2490−2499 (2019). (2) E. Iwamura, *et al.*, *J. Japan Inst. Metals*, **59**, 673-678 (1995). (3) P. Subramanian, *et al.*, *J. Phase Equilib.*, **14**, 62-75, (1993). (4) Tsu-Chin C. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 2857-2867 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

4 元合金ナノ粒子電極触媒の亜酸化窒素還元活性

○鈴木幸四郎 [1]，河村弥季 [1]，加藤優 [2]，八木一三 [2]
（北海道大学 大学院環境科学院 [1]，北海道大学 大学院地球環境科学研究院 [2]）

Nitrous oxide reduction activity of four-element alloy nanoparticle electrocatalysts
Koshiro Suzuki,[1] Mitsuki Kawamura,[1] Masaru Kato,[2] and Ichizo Yagi,[2]
(Graduate School of Env. Science Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Env. Earth Science Hokkaido Univ.[2])

１．目的

亜酸化窒素 (N_2O) は，温室効果ガスとして CO_2の約 300 倍の温室効果を有し，その濃度は増加傾向にある[1]．電気化学的な N_2O 還元反応 (N_2ORR) は環境負荷の少ない手法として注目されており，PtPdSn の 3 元素[2]および Rh を加えた 4 元素[3]を含む電極触媒は，高い触媒活性を示すことが報告されている．このような多元合金触媒の開発により，貴金属の組み合わせによる触媒性能の向上が可能であることが示唆されている．一方で, N_2ORR 高活性化には電極表面への N_2O と水素の吸着競合の抑制が課題とされている．Sn は貴金属表面への水素吸着を抑制し，N_2ORR 活性を向上させる[2]ことが示されているが，Sn の代わりに N_2O 還元活性が報告されている Cu や Zn[4] などの非貴金属元素の添加による活性への影響は明らかになっていない．

本研究では, PtPdRh ナノ粒子触媒に Sn，Zn または Cu を添加した 4 元合金ナノ粒子触媒を新たに合成し，電気化学測定を行い，それらの電気化学測定を実施することで，構成金属元素による N_2ORR 触媒活性の変化を検討した．

２．実験

Pt，Pd，Rh 錯体を金属源として，oleylamine に溶解させ，溶媒中に分散させた borane-morpholine 錯体を還元剤として添加し，Ar 雰囲気下，90℃で加熱攪拌した．その後，180℃まで昇温し，4 元素目の金属前駆体 ($SnCl_2・2H_2O$, $Zn(acac)_2$ または $CuCl_2・2H_2O$) を分散させた oleylamine を加え，更に加熱撹拌することで 4 元金属触媒を合成した[2,3]．得られた触媒を，炭素担体 (Vulcan XC-72R) 上に担持させ，炭素担持 4 元金属触媒 (**PtPdRhM/C, M = Sn, Cu, Zn**) を得た．N_2O 還元活性評価として，Ar，N_2O 雰囲気下の 0.1 M $HClO_4$ 水溶液中でサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を行った．特性評価として，透過型電子顕微鏡 (TEM) を用いた触媒形状の観察と，ICP 発光分光分析装置 (ICP-OES) を用いた触媒中の金属量定量を行いった. また, N_2O 雰囲気下でのクロノアンペロメトリー測定とガスクロマトグラフィーを用いた生成物分析によりファラデー効率を求め，生成物選択性の電位依存性を調べた．

３．結果および考察

TEM 観察の結果，すべての触媒が炭素担体上に均一にナノ粒子として分散担持されていることを確認した (Fig. 1)．**PtPdRhZn** ナノ粒子の平均粒径は 2.4±0.4 nm であり，他の触媒と同様にカーボン担体表面に高分散で担持されていることが確認された．N_2O 雰囲気下で測定した CV 曲線から N_2ORR 電流密度を比較した結果，**PtPdRhZn/C** が最も高い N_2ORR 活性を示した．

一方，**PtPdRh/C** は 0～0.3 V vs. RHE の範囲の一定電位での測定において N_2 ファラデー効率は 27.8～41.5%を示した．一方, **PtPdRhZn/C** では 79 %に達しこの結果から, Zn 添加が窒素生成選択性の向上に有効であることが示された．

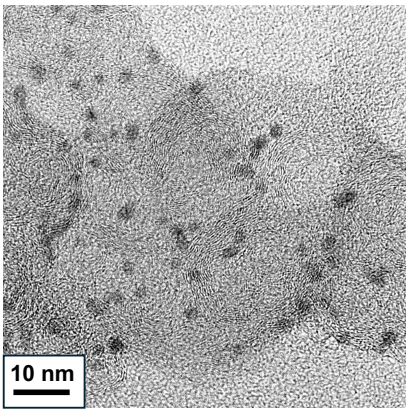


Fig. 1 **PtPdRhZn/C** の TEM 像

(1) H. Denka, I. Denka, and M. Denka, *Nature,* **586**, 248-256 (2020).
(2) A.C. Sarker *et al*., *Catal. Sci. Technol.,* **14**, 4137- 4141 (2024).
(3) 河村弥季，シャルカー オビナッシュチャンドロ，加藤優，八木一三，化学系学協会北海道支部冬季研究発表会, (2024).
(4) A. Kudo *et al., Appl. Surf. Sci.,* **121/122,** 538-542 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

High Turnover Frequency in the Electrocatalytic Reduction of Nitrous Oxide to Dinitrogen at a Binuclear Copper Complex of 3,5-Diamino-1,2,4-Triazole

Zhengwei Ma,[1] Masaru Kato,[1,2] and Ichizo Yagi[1,2] (Graduate School of Environmental Science, Hokkaido Univ.,[1] Faculty of Environmental Earth Science, Hokkaido Univ.[2])

１．目的

Excess anthropogenic N_2O disrupts natural denitrification, leading to rising atmospheric levels and severe environmental consequences.[1] Although its atmospheric concentration is much lower than that of CO_2, N_2O has a global warming potential approximately 300 times higher on a per-mass basis, making its mitigation crucial.[2] While thermal N_2O decomposition methods typically require high temperatures above 300ºC, resulting in high energy costs, electrocatalytic N_2O reduction (e-N_2ORR) is driven under ambient conditions. As e-N_2ORR electrocatalysts, Pd-containing electrocatalysts such as PtPdSn nanoparticles[3] have been mainly studied, where expensive noble metals are used. In this work, we employed non-noble metal electrocatalyst, copper complex of 3,5-diamino-1,2,4-triazole (Hdatrz) supported on a carbon black of Ketjenblack (CuHdatrz/KB) as the electrocatalyst for the e-N_2ORR, inspired by the active site of nitrous oxide reductases. This low-cost, high-efficiency electrocatalyst has the potential for large-scale application in industrial and agricultural sectors, mitigating the impact of N_2O on the climate.

２．実験

CuHdatrz/KB was prepared according to a previously established method.[4] Ketjenblack, $CuSO_4{\cdot}5H_2O$, and Hdatrz were dispersed in Milli-Q water under ultrasonication, followed by continuous stirring at room temperature overnight. The product was collected via vacuum filtration and subsequently dried under vacuum to yield CuHdatrz/KB. A ligand of Hdatrz links the two Cu ions, as illustrated in **Figure 1**. Electrochemical measurements were conducted mainly in a Britton-Robinson buffered aqueous solution at pH 13 to evaluate the e-N_2ORR activity and selectivity of CuHdatrz/KB under N_2O. *In situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS) was used to investigate changes in the oxidation state and binuclear core structure under electrochemical conditions. Additionally, pH-dependent onset potential analysis and density functional theory (DFT) calculations were performed to gain insight into the catalytic mechanism.

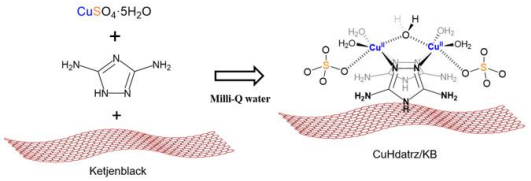


Figure 1. The synthesis process of CuHdatrz/KB

３．結果および考察

CuHdatrz/KB achieved a Faradaic efficiency (FE) of 100% with a turnover frequency (TOF) of 110 h^{-1} at -0.3 V vs. RHE at pH 13. Even at -0.5 V vs. RHE, the FE remained as high as 85%, with the TOF reaching 405 h^{-1}, surpassing previously reported molecular electrocatalysts[5-8] for the e-N_2ORR and highlighting the high catalytic activity of CuHdatrz/KB. *In situ* XAS of CuHdatrz/KB revealed that the Cu(II) ions are reduced to the Cu(I) ions during the reaction maintaining its binuclear copper core structure. The e-N_2ORR activity of CuHdatrz/KB exhibits a pH dependence, showing distinct behavior in strongly alkaline (pH 10-13) and weakly alkaline (pH 7-10) conditions. This pH dependence is attributed to structural changes in CuHdatrz at pH 10-13, as confirmed by the *in situ* XAS results. DFT calculations suggest that the structural change is driven by the deprotonation of H_2O molecules coordinated to the Cu(I) ions, which affects the electronic structure and catalytic performance of the active site. These findings demonstrate that the multinuclear copper sites in CuHdatrz/KB play a crucial role in efficient e-N_2ORR, supporting the feasibility of mimicking nitrous oxide reductases with Cu-based molecular catalysts.

(1) M. Hu, Z. Yu, T. J. Griffis, W. H. Yang, J. Mohn, D. B. Millet, J. M. Baker, and D. Wang, *Environ. Sci. Technol.*, **58**, 9701 (2024).
(2) D. Uraguchi, Y. Ueki, and T. Ooi, *Science.*, **326**, 120 (2009).
(3) A.C. Sarker, M. Kato, M. Kawamura, T. Watanabe, and I. Yagi, *Catal. Sci. Technol.,***14**, 4137 (2024).
(4) M. Kato, K. Kimijima, M. Shibata, H. Notsu, K. Ogino, K. Inokuma, N. Ohta, H. Uehara, Y. Uemura, N. Oyaizu, T. Ohba, S. Takakusagi, K. Asakura, and I. Yagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 8638 (2015).
(5) R. Zeng, M. Feller, Y. Ben-David, and D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 5720 (2017).
(6) P. Jurt, A. S. Abels, J. J. Gamboa-Carballo, I. Fernández, G. Le Corre, M. Aebli, M. G. Baker, F. Eiler, F. Müller, M. Wörle, R. Verel, S. Gauthier, M. Trincado, T. L. Gianetti, and H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 25372 (2021).
(7) R. Deeba, F. Molton, S. Chardon-Noblat, and C. Costentin, *ACS Catal.*, **11**, 6099 (2021).
(8) J. L. Martinez, J. E. Schneider, S. W. Anferov, and J. S. Anderson, *ACS Catal.*, **13**, 12673 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

亜酸化銅電極を用いた硝酸イオン還元における露出結晶面の影響

○高嶋敏宏 [1]，持田　匠 [1]，菅又魁人 [1]，入江　寛 [1]（山梨大 [1]）

Impact of Cu_2O Electrode Surface Orientation on Nitrate Reduction Performance
Toshihiro Takashima,[1] Takumi Mochida,[1] Kaito Sugamata,[1] and Hiroshi Irie[1] (Univ. of Yamanashi[1])

１．目的

アンモニアは様々な化学工業製品の原料に用いられ、近年はカーボンフリーなエネルギーキャリアとしての活用も注目される重要な化合物である。一方で、現在のアンモニアの生産の大半を占めるハーバー・ボッシュ法は高温高圧を要することからエネルギー消費と二酸化炭素の排出が多く、温和な条件で再生可能エネルギー由来の電力を利用してアンモニアを製造できる電気化学的な手法はクリーンな代替手段として期待されている。しかしながら、硝酸イオンからのアンモニア生成は多くの中間体を経由するために反応の駆動に必要な過電圧が一般的に大きく、生成物の制御も必要とされる。これに対し、既往の研究から銅電極は硝酸還元反応に対して比較的高い活性を持つことが知られ、その活性や生成物選択性は表面に露出した結晶面によって変化する [1]。また、近年には酸化銅や酸化銅を一度経由したのちに還元し生成した銅電極がより優れた活性を示すことが報告されている。そこで本研究では、(100)面および(111)面が露出した亜酸化銅電極をそれぞれ作製し、結晶面方位が硝酸還元活性や生成物選択性に及ぼす影響を及ぼすか明らかにすることを目的として検討を行った。

２．実験

電解研磨した銅基板を用いて電析により面方位制御された亜酸化銅電極を作製した。具体的には、(100)面が表面に現れた試料については硝酸銅水溶液中にて± 10 mA の電流を 1 分おきに流す操作を 100 サイクル行うことにより作製し、(111)面が露出した試料については硫酸銅と乳酸を含む水溶液中にて 60℃で定電位還元することで作製した。作製した電極はいずれも+ 0.3 から－0.8 V まで掃引する CV により銅へと還元し、CV 波形が安定した後に硝酸還元測定に使用した。

３．結果および考察

Fig. 1(a), (b)に示すように、作製した電極はそれぞれ特徴的な表面形状を有し、EBSD 測定および CV 測定での OH 吸着ピークの観測結果により、結晶面方位が(100)面および(111)面に帰属できることを確認した。

次に、これらの電極を用いて硝酸ナトリウム水溶液中にて CV 測定を行ったところ、(111)面の電極を用いた場合の方が約 0.1 V ほど正の電位から還元電流が流れ始め、電流密度も(100)面の電極よりも高い値が観測された。一方で、硝酸イオンをアンモニアへ還元する際の中間体である亜硝酸イオンを含む電解液中では(100)面の電極の方が高い還元活性を示すことが明らかとなった。

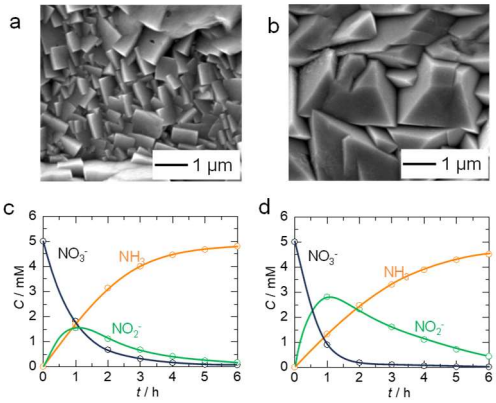


Fig. 1 SEM images of Cu_2O (a) (100) and (b) (111) electrodes. Time courses of NO_3^-, NO_2^- and NH_3 concentrations during electrolysis at −0.2 V over Cu_2O (c) (100) and (d) (111) electrodes.

続いて、-0.2 V の定電位にて硝酸イオンの電解還元を行うと、Fig. 1(c), (d)に示すように(111)面の電極の方が硝酸イオン濃度が速やかに減少する一方で、アンモニア濃度の上昇速度は(100)面の電極の方が大きい結果となった。また、特に(111)面の電極では電解中の亜硝酸イオンの蓄積が顕著であった。以上の結果より、アンモニア生成の生成速度およびファラデー効率ともに(100)面の電極の方が優れたアンモニア生成能を示した。同様な結果は+0.1 V から -0.4 V までの異なる電位でも共通して見られたことから、これらの傾向は亜酸化銅電極の面方位に由来するものであると考えられ、亜酸化銅の面構造が硝酸イオン還元の活性および生成物選択性に影響があることを見出した。

(1) E. Perez-Gallent, M. C. Figueiredo, I. Katsounaros, M. T. M. Koper, *Electrochim. Acta* **227**, 77 (2017).
(2) N. Zhou, Z. Wang, N. Zhang, D. Bao, H. Zhong, X. Zhang, *ACS Catal* **13**, 7529 (2023).
(3) T. Takashima, T. Mochida, K. Sugamata, T. Yamagishi, H. Irie, *Chem. Asian J.* e202401796 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 13:45 S18(11号館1112)

特別講演１

座長:佐藤 縁(産業技術総合研究所)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

13:00 ~ 13:45

[S18_1_01(特別講演)]

長期エネルギー貯蔵システム（LDES）を取り巻く市場環境

〇土谷 大[1] (1. McKinsey & Company)

©公益社団法人電気化学会

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 13:45 ~ 14:30 S18(11号館1112)

特別講演2

座長:佐藤 縁(産業技術総合研究所)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

13:45 ~ 14:30

[S18_1_02(特別講演)]

液化空気エネルギー貯蔵設備(LAES)のご紹介

〇中村 駿介[1] (1. 住友重機械工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

液化空気エネルギー貯蔵設備 LAES について

○中村駿介，長尾亙（住友重機械工業株式会社）

Liquid Air Energy Storage

Shunsuke Nakamura, Wataru Nagao (Sumitomo Heavy Industries, Ltd)

１．背景

再生可能エネルギー主電源化社会において、エネルギー貯蔵設備には次のような役割が期待される。まず、再エネ余剰電力の貯蔵・利用である。発電量が季節や時間帯により変動する太陽光・風力由来の電力を最大限に活用するため、需要を上回って発電される余剰電力を貯蔵し、電力需要の高まる時間帯に再度電力として電力系統へ送電するものである。次に、天候の変化や設備トラブル等により発生する予想外の需給ギャップに対する、電力供給側の調整力としての役割である。さらに、今後火力発電所の退出がより進んだ場合、これまで火力発電所が担っていた慣性力供与や電圧維持といった役割も期待されるだろう。

２．LAES の概要

2020 年より当社が取り組む液化空気エネルギー貯蔵設備(Liquid Air Energy Storage(LAES))は、大気中の空気を取り込み圧縮・冷却により液化空気を製造・貯蔵し、必要な際にタービン発電機を駆動して電力を供出するエネルギー貯蔵設備である。

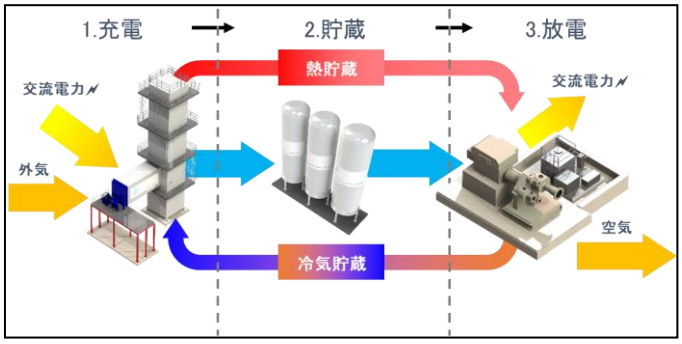


Fig.1 LAES の概略イメージ

LAES は次に示す特長を有する。第一に、放電出力・継続時間の設計自由度が高い点である。回転機械と液化空気・熱貯蔵タンクの設計はそれぞれ独立して行われるため、放電出力・放電継続時間を自由に選定することができる。また、数十 MW から 100MW を超える大容量仕様に対応可能である。第二に、立地選定の制約が少ない点である。エネルギー貯蔵設備としては、揚水発電所や地下空間利用型 CAES と比較して適地選定が容易であり、タンク等の設備輸送がしやすい立地であることが唯一の制約として挙げられるだろう。第三に、LAES は同期型発電機を持つため、一般的な火力発電所と同様に、電力系統の周波数や電圧の維持に貢献できる点である。現在、本技術の開発元である HighView Enterprises が英国で計画を進める案件では、フライホイールを発電機と組み合わせることによる慣性力の供出量増大も計画に含まれている。第四に、外部の温冷廃熱利用により初期コスト削減・充放電効率向上を見込める点である。併設する他設備からの冷・温廃熱を利用し、空気液化プロセスや放電プロセスをより効率的に行うことができる。

３．LAES の商用化

当社は現在、LAES の商用実証機の建設を進めている。設備容量として 5MW の放電出力と 4 時間分の貯蔵能力を有し、外部冷熱としての LNG 冷熱を利用する世界初の LAES である。2025 年の運開後、卸電力市場、需給調整市場、容量市場での取引を通じた、技術確立と運用ノウハウの習得を目指している。

本実証機では、広島ガス株式会社殿とパートナーを組んだ。実証機は広島ガス株式会社殿の廿日市工場内に建設され、LNG の冷熱を LAES に取り込み、効率的な充放電運用を可能とする仕様とした。今後は、本実証機の技術をベースに、国内外で商用機の計画を進めていく予定である。



Fig.2 商用実証機の外観

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 14:30 ~ 15:15 S18(11号館1112)

特別講演3

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

14:30 ~ 15:15

[S18_1_03(特別講演)]

LDES用途で活躍するレドックスフロー電池

〇寒野 毅[1] (1. 住友電気工業株式会社)

©公益社団法人電気化学会

LDES 用途で活躍するレドックスフロー電池

○寒野　毅

Redox Flow Battery Systems for LDES applications
Takashi KANNO (Sumitomo Electric Industries, Ltd)

１．目的

世界的に各産業分野において脱炭素社会を目指した取り組みが行われている。エネルギー分野においても2050 年カーボンニュートラルに向け、風力発電や太陽光発電等の再生可能エネルギー（再エネ）の導入が急速に拡大している。各国において再エネが主力電源となりつつあるが、再エネは気象等により発電量が大きく変動するため、電力系統に接続する長時間かつ大容量のエネルギー貯蔵システム（LDES）の必要性が高まりつつあり、海外では長時間（8～10 時間以上）の多種多様なエネルギー貯蔵技術が開発されている。様々なLDES 技術の内、蓄電池は昨今の蓄電池の品質向上、交直変換装置や制御技術の進歩により、高速かつ高精度に出力制御が可能であることから電力系統品質を担保する調整力としても期待されており、更には自然災害に対するレジリエンス向上を目的としたマイクログリッド電源としても注目されている。中でもレドックスフロー電池は、単に長時間の再エネの調整力だけでなく、配電用途、電力市場運用やマイクログリッド電源といったマルチユース運用が可能であり、これら運用を組み合わせることによる総合的な経済性向上が期待されている。本報告では長時間用途かつマルチユース運用に好適なレドックスフロー電池の適用事例について報告する。

２．レドックスフロー電池の特長

レドックスフロー電池は、タンクに貯液した電解液（活物質）を、充放電反応を行うセルスタックに循環して成立する蓄電池である。充放電反応は電解液中のイオンの価数変化だけであり、電極自体が反応するわけではない。この原理上、充放電サイクル数、使用する充電深度の範囲、および充放電パターンが電解液や電極の劣化促進要因とならないという利点を有す。実際には電解液が硫酸溶液であるため、酸化耐性の観点からの電池部材の劣化はあるものの、適切な材料選定により 20 年間寿命の製品を設計することができる。またタンクのサイズを大きくして電解液量を増やすことで柔軟に長時間容量の設計も可能である。これらの特長および設計自由度の高さから、レドックスフロー電池は様々な用途に対応するマルチユース運用が可能なLDES として貢献できると考えている。

３．LDES とマルチユース化の適用事例



図1　レドックスフロー電池設備（1MW×8時間）

図 1 は 2024 年、新潟県柏崎市の地域電力会社に納入した 1MW×8 時間のレドックスフロー電池設備である。本設備は 8 時間容量と長時間の蓄電が可能であり、地域新電力の所有する再生可能エネルギーの効率的活用 （再エネ自己調達率の向上）、および卸電力市場との電力売買による電力の安価調達と安定供給を導入目的としている。また、2017 年には米国カルフォルニア州の電力会社に 2MW×4 時間のレドックスフロー電池を設置、配電網に接続し、ピークシェービングや電圧制御といった系統安定化の実証、あるいはエネルギー市場や周波数調整目的のアンシラリーサービス市場といった電力卸売市場での運用実証を行った。ここでは停電時に、一部の配電網を電力系統から解列してマイクログリッドを形成し、自立電源として実際の需要家に給電できることも確認、レドックスフロー電池設備がマルチユース運用に適していることを実証できた。なお、本実証は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業「北米加州における蓄電池の送電・配電併用運転実証事業」（JPNP93050）により得られたものである。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 15:15 ~ 16:00 S18(11号館1112)

特別講演4

座長:三田 裕一(一般財団法人電力中央研究所)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

15:15 ~ 16:00

[S18_1_04(特別講演)]

普及が急がれる我が国の蓄電システムの動向と課題

〇田中 晃司[1] (1. 東京電力エナジーパートナー(株))

©公益社団法人電気化学会

普及が急がれる我が国の蓄電システムの動向と課題

○田中晃司（東京電力エナジーパートナー）

Trends and issues in energy storage systems that are urgently introduced in Japan

Koji Tanaka (TEPCO Energy Partner, Inc.)

１．概要

我が国では，「安定供給の確保」「電気料金の抑制」「需要家の選択肢や事業機会の拡大」と「Ｓ＋３Ｅ」(Safety＋Energy Security・Economic Efficiency・Environment)の同時達成を目指し，広く需要側電力資源も含めた電力市場の構築が進められてきた。一方，全世界的なカーボンニュートラル実現に向けた動きや度重なる地震・風水害などを踏まえたレジリエンス向上，さらに世界的なエネルギー供給の不安定化等を受け，電力システムの制度や電力系統の運用が複雑化してきている。このような状況の中，国内外で加速する系統用蓄電池システム等の導入状況や散見される火災事故の概要を踏まえつつ，長期エネルギー貯蔵システム（LDES）を含めた最近の定置型蓄電システム導入における主な課題・対応の方向性等について紹介する。

２．国内外における系統用蓄電システムの導入実態

カーボンニュートラル実現に向けて再生可能エネルギーが拡大する中で，再エネの最大活用と電力の安定供給のためには蓄電システムが不可欠である。国内外における導入状況を IEC レポートから見ると下図のとおり系統用／再エネ併設用の大規模蓄電池システムは米国・中国・欧州にて急拡大しているのに対して，日本では普及が低迷している。

一方，導入が進むにつれて海外ではリチウムイオン電池等での火災事故が数多く発生しており，負傷者が出るなど社会問題化している。また最近，日本においても同様の火災事故が発生している。

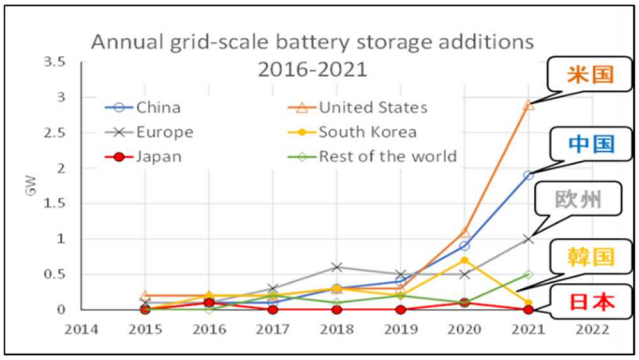


図 1．世界における系統用蓄電池の導入状況
（IEA レポート「Annual grid-scale battery storage additions, 2017-2022 - Charts」より作成）

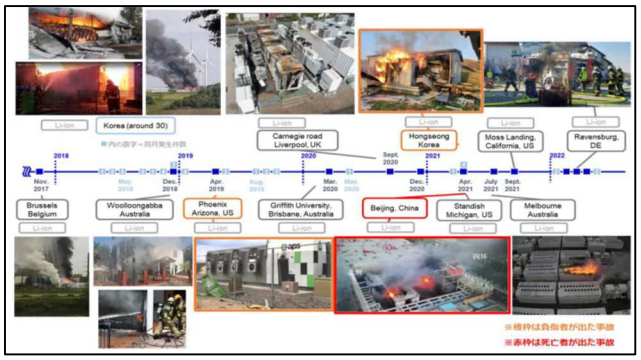


図 2．最近の蓄電池システムにおける火災事故

３．主な課題と健全な普及に向けた対応の方向性

このような状況の中で日本でも導入を急ぐべき系統用／再エネ併設用蓄電システム等に対する補助金事業が強化され，多くの事業者が応札に殺到するなど今後着実に増大していくことが期待される。ただし現時点では，電力市場が 2024 年度に出揃ったばかりでまだ実績が少なかったり，再生可能エネルギーを含めた電源価格や各種電力市場における報酬価格の予測が立て難かったりして蓄電事業の収益性がなかなか見通せない実態がある。このため事業者によっては出来るだけ事業収支を上げるためにより安価な蓄電池を採用したり，導入以降の運用・保守面等の検討不足が懸念されるなど，蓄電システムの健全な普及に向けて規律面を含めた対応が急がれている。これらの点について以下の観点から概要を紹介する。

(1) 国の「定置用蓄電システム普及拡大検討会」における整理状況
(2) 最近の国内外における蓄電池火災の事例概要
(3) 定置用蓄電池の健全な普及を目指した最近の動向
(4) その他の普及拡大に向けた検討例

以　上

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 16:15 S18(11号館1112)

休憩

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

16:00 ~ 16:15
[1S18-1600-1add]
休憩

©公益社団法人電気化学会

S18(11号館1112) | 電力貯蔵技術の新しい展開

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:15 S18(11号館1112)

一般講演

座長:石飛 宏和(明治大学)、森内 清晃(住友電気工業株式会社)

主催：エネルギー会議（電力貯蔵技術研究会）

16:15 ~ 16:30

[S18_1_05(一般講演)]

アントラキノン系レドックスフロー電池における側鎖の置換基効果

〇岡澤 厚[1]、川口 桃佳[1]、川合 航右[1]、大久保 將史[1] (1. 早稲田大学)

16:30 ~ 16:45

[S18_1_06(一般講演)]

溶媒・対イオンの組み合わせが鉄系熱再生型フロー電池の起電力に及ぼす影響

〇松井 陽平[1]、前田 有輝[1]、河瀬 誠[1] (1. 一般財団法人　電力中央研究所)

16:45 ~ 17:00

[S18_1_07(一般講演)]

フロー電池負極電解液用の鉄錯体活物質の提案

〇宮川 成人[1]、石飛 宏和[2] (1. （株）村田製作所、2. 明治大学)

17:00 ~ 17:15

[S18_1_08(一般講演)]

大気圧プラズマグラフト重合により作製したイオン交換膜の物性およびレドックスフロー電池特性

〇石飛 宏和[1]、小幡 隆亮[2]、杉浦 響也[3]、大橋 秀伯[3]、中川 紳好[2] (1. 明治大学、2. 群馬大学、3. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

アントラキノン系レドックスフロー電池における側鎖の置換基効果

○岡澤　厚[1]，川口桃佳[1]，川合航右[1]，大久保将史[1]（早大[1]）

Substitution Effect of Side Chain Groups on Anthraquinone-Type Redox Flow Batteries

Atsushi Okazawa,[1] Momoka Kawaguchi,[1] Kosuke Kawai,[1] and Masashi Okubo[1] (Waseda Univ.[1])

１．目的

電力系統用の定置型蓄電システムとして大量導入が期待されるレドックスフロー電池（RFB）は、現在市販されているバナジウム系では資源制約があるため、活物質の代替が課題となっている。近年、有機活物質を用いた RFB の研究が進んでおり、負極活物質に用いられるアントラキノン誘導体はバナジウムに匹敵する溶解度（~2 mol L^{-1}）も可能で、水中で安定な 2 電子酸化還元反応を示すため、既存の充放電容量を超える活物質として着目されている。しかし、未だバナジウムの代替には至っておらず、より高いエネルギー密度と高いサイクル安定性が求められる。本研究では、溶解度およびサイクル特性の良い既報のアントラフラビン酸誘導体 **1Me**[1] を参考に、エーテル結合部位に対する立体保護を強化した **1Et** および **1Pr** を開発し（Fig. 1）、RFB 負極液として用いたときの電池特性に対する置換基効果の影響を調べた。

２．実験

活物質は既報と同様に、アントラフラビン酸から 2 段階で合成し、核磁気共鳴分光および高分解能質量分析によって同定した。溶解度の測定は 6 mol L^{-1} KOH 中で行い、検量線を用いた紫外可視吸収分光（UV-Vis）法で求めた。酸化還元電位は、1 mol L^{-1} KCl 支持電解質を含む 0.01 mol L^{-1} KOH 水溶液中で、サイクリックボルタンメトリー（CV）法で測定した。各活物質の融点は、示差走査熱量（DSC）測定により求めた。活物質の充放電サイクル特性は、H 型セルを用いて 5 mmol L^{-1} の濃度で、作用極側に 0.8 mA の定電流（1C の充放電レート）を流し 140 サイクル充放電を行うことで求めた。

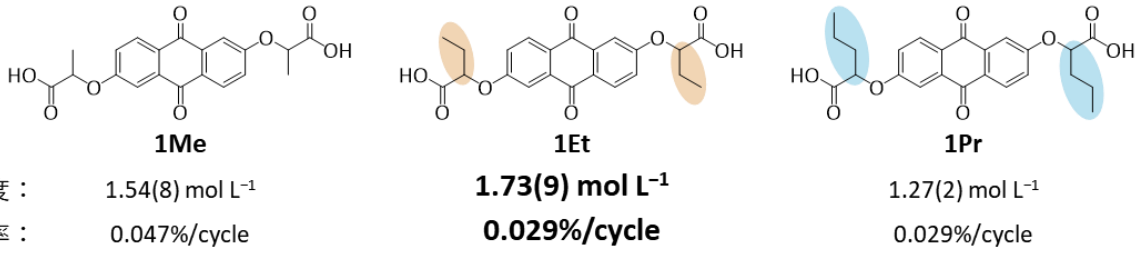


Fig. 1. Comparison of solubilities and capacity fade rates for anthraquinone derivatives.

３．結果および考察

CV 測定から **1Et** および **1Pr** は、既報の **1Me** と同様、−0.66 V（vs Ag/AgCl）に 2 電子由来の酸化還元波を示した。強塩基条件（6 mol L^{-1} KOH 水溶液）における溶解度を調べた結果、**1Et** は 1.73 mol L^{-1} となり、既存の **1Me**（1.54 mol L^{-1}）より高い値を示した。疎水的なアルキル側鎖の伸長にもかかわらず、**1Et** で高い溶解度を示した要因は，側鎖部分の回転の自由度が増えることで溶解エントロピーが増加し，溶解ギブズエネルギーが負に大きくなったためだと考えられる。一方で、分枝側鎖をさらに伸ばした **1Pr** の溶解度は 1.27 mol L^{-1} であり、疎水部分が増えることにより溶解度が低下したと考えられる。また、**1Pr** が高い融点を示すことから、結晶における疎水基同士の分子間相互作用の増加によって、結晶状態が安定化したことも溶解度低下の原因と考えられる。

3 種類のアントラフラビン酸誘導体について、負極活物質としての安定性を比較するため H 型セルを用いて定電流充放電測定を行った。**1Me** では 140 サイクルで 93.4%の容量維持率を示したのに対して、**1Et** および **1Pr** ではいずれも 95.8%と向上した（容量減少率：**1Me**（0.047%/cycle）、**1Et**, **1Pr**（0.029%/cycle））。これは、エーテル結合への水酸化物イオンによる求核攻撃を嵩高い分枝側鎖が抑制した効果であると考えられる。

謝辞：この成果の一部は、NEDO（国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構）の委託業務（JPNP14004）の結果得られたものです。深く感謝申し上げます。

(1) E. F. Kerr, Z. Tang, T. Y. George, S. Jin, E. M. Fell, K. Amini, Y. Jing, M. Wu, R. G. Gordon, M. J. Aziz, *ACS Energy Lett.* 8, 600 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

溶媒・対イオンの組み合わせが鉄系熱再生型フロー電池の起電力に及ぼす影響

○松井陽平[1]，前田有輝[1]，河瀬　誠[1]（電中研[1]）

Effect of Solvent and Counterion Combination on Cell Voltage of Iron-based Thermally Regenerative Flow Battery

Yohei Matsui,[1] Yuki Maeda,[1] and Makoto Kawase[1] (CRIEPI[1])

1．目的

産業廃熱などの低品位な熱を有効利用する発電技術として、熱を電気化学的プロセスによって電気に変換する技術が複数報告されている[1]。その中で、熱再生型フロー電池は、電気の代わりに熱を使って放電後の電解液を再生することができ、比較的高い出力密度を有する点で注目されている。著者らは、活物質の溶媒和自由エネルギー変化によって動作する、鉄系活物質を用いた新たな熱再生型フロー電池（溶媒和差フロー電池（Solvation Difference Flow Battery, SDFB））を考案した[2-4]。SDFB の概念図を図 1 に示す。活物質は$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$、溶媒は水と有機溶媒 A（添加溶媒）の混合物であり、正極と負極で A の量が異なる。A の量の違いによって活物質の溶媒和状態に差異が生じ、系の溶媒和自由エネルギーが小さくなる方向に放電反応が進行する。放電後は、負極電解液を A の沸点以上に加熱し、A を分離して正極電解液に移送することで、正極/負極電解液をそれぞれ反対側の電極の電解液として再生できる。既報[4]では、A としてアセトン、$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$の対イオン B^+として NH_4^+を用いているが、高性能化に向けて起電力の向上が求められている。SDFB の起電力は活物質の溶媒和状態によって変化することから、電解液組成の最適化することで向上が期待できる。本研究では、活物質を$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$とし、添加溶媒と対イオンが SDFB の起電力に及ぼす影響について検討した。

2．実験

$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$の溶解性を高めるため、対イオンの候補として Li^+を新たに加えた。また、添加溶媒として水よりも沸点が低い 6 種類の有機溶媒を候補とした。これらの添加溶媒を$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$水溶液に添加した時の電位変化量を評価した。これにより大きな起電力が期待できる添加溶媒・対イオンの組み合わせを検討した。

3．結果および考察

得られた電位変化量を図 2 に示す。添加溶媒を増加させることで電位変化量（すなわち起電力）が増加するが、添加量が過剰になると電解液が 2 液相に分離し、それ以上は電位が変化しなかった。電解液が相分離する添加量は対イオン・添加溶媒の組み合わせによって異なり、対イオンを Li^+、添加溶媒をグライムとすることで従来の組み合わせ（NH_4^+、アセトン）と比較して特に電位変化量が向上することがわかった。

(1) A. Battistel and P. Peljo, *Curr. Opin. Electrochem.* **30**, 100853 (2021).
(2) Y. Matsui et al., *Sci. Rep.* **12**, 3739 (2022).
(3) Y. Matsui et al., *Sustain. Energy Fuels* **7**, 3832-3841 (2023).
(4) Y. Matsui et al., *J. Electrochem. Soc.* 171, 050504 (2024).

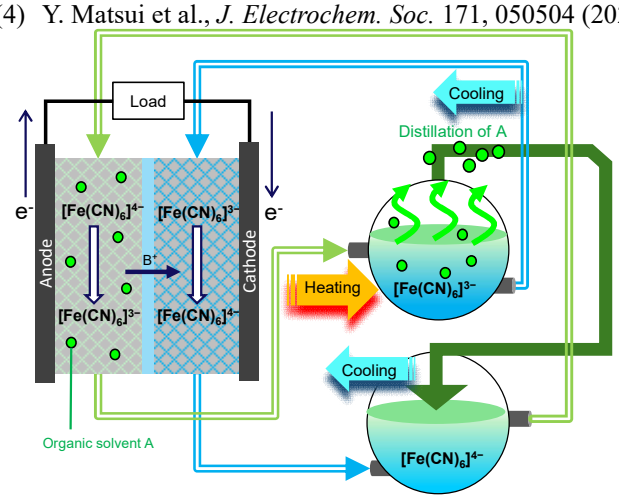


Fig.1. Concept of SDFB.

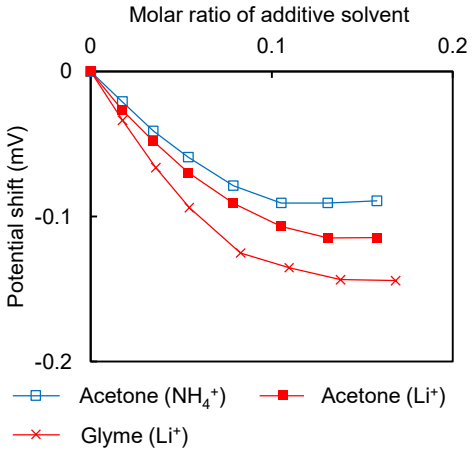


Fig.2. Effect of additive solvent and counterion on potential shift of $[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フロー電池負極電解液用の鉄錯体活物質の提案

○宮川成人[1]，石飛宏和[2]（村田製作所[1]，明治大[2]）

Proposal for Iron Complex Active Material for Negative Electrolyte in Flow Batteries

Naruto Miyakawa,[1] and Hirokazu Ishitobi[2] (Murata Manufacturing Co., Ltd.[1], Meiji Univ.[2])

１．目的

再生エネルギーの導入量が増加するにつれ、今後大規模蓄電技術がますます重要になってくる。大規模蓄電技術の１つにレドックスフロー電池（RFB）が挙げられ、既にバナジウム電解液を用いたバナジウム RFB が商業化に成功している。一方、さらなる低コスト大規模蓄電を目指して、様々な活物質を用いた RFB の研究がなされている [1]。その１つに鉄錯体を用いた RFB が挙げられ、鉄錯体だけを用いた「全鉄錯体 RFB」も報告されている [2]。さらに中性水溶液中で動作する全鉄錯体 RFB も報告されているが [3,4]、中性水溶液条件で十分に低いレドックス電位を持つ鉄錯体は見出されておらず、大きな起電力で動作する全鉄錯体 RFB は実現されていなかった。そこで今回、全鉄錯体 RFB の高電圧化を目指し、これまでに報告されている負極用鉄錯体よりも低いレドックス電位を持つ鉄錯体活物質の開発を目指した。

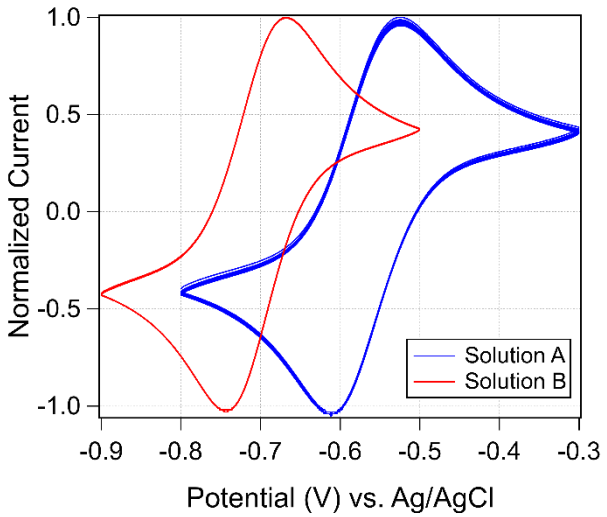


Fig. 1. Cyclic Voltammogram of Solution A and B.

２．実験

負極電解液用の鉄錯体のレファレンスとして文献 3 で検討されている ethylenediamine-N,N′ -bis(2-hydroxyphenylacetic acid) (略称 : EDDHA)を合成して $FeCl_2$ 水溶液と混合させることで 10 mM の Fe(EDDHA)錯体水溶液（Solution A (pH8.5) ）を準備した。それとは別にフェノール誘導体をベースにポリフェノールキレート剤を合成して $FeCl_2$ 水溶液と混合させることで 10 mM の Fe(ポリフェノール)錯体水溶液（Solution B (pH8.5)）を準備した。Solution A、Solution B に共に支持塩として 500 mM の NaCl を添加した。両液に対してそれぞれ Ag/AgCl 参照電極、Pt 対電極、グラッシーカーボン作用極を挿入して 100 mV/sec の掃引速度でサイクリックボルタンメトリー（CV）試験を行った。測定サイクルは 20 cycle 行い、グラフ化する際は 1 cycle 目を無視した。

３．結果および考察

CV 試験から得られた酸化還元カーブをピーク電流値によって規格化した結果を Fig.1 に示した。Fig.1 から今回新たに合成した Fe(ポリフェノール)錯体はこれまでに報告されている Fe(EDDHA)錯体よりも 0.14 V 低いレドックス電位を有することがわかった。さらに Solution B に対して CV サイクルを 100 cycle 繰り返しても目立った酸化還元カーブの変化は見受けられなかった。このことから今回新たに合成した Fe(ポリフェノール)錯体は中性水溶液中でより高電位に動作する RFB の候補材になり得ると言える。

講演では今回合成した Fe(ポリフェノール)錯体電解液を用いた RFB の特性についても言及する予定。

(1) Z. Hou, *et al., Journal of Power Sources*, **601**, 234242 (2024).
(2) K. Gong, F. Xu, J. B. Grunewald, X. Ma, Y. Zhao, S. Gu, and Y. Yan, *ACS Energy Lett*. **1,** 89 (2016).
(3) P. Schröder, N. A. Aguayo, D. Obendorf, and T. Bechtold, *Electrochimica Acta*, **430**, 141042 (2022).
(4) G. S. Nambafu, A. M. Hollas, and S. Zhang, *et al*., *Nat. Commun.* **15**, 2566 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

大気圧プラズマグラフト重合により作製したイオン交換膜の物性およびレドックスフロー電池特性

○石飛宏和[1]，小幡隆亮[2]，杉浦響也[3]，大橋秀伯[3]，中川紳好[2]
（明治大[1]，群馬大[2]，農工大[3]）

Properties and characteristics in the redox flow battery of the ion exchange membrane prepared by the atmospheric pressure plasma-induced graft polymerization

Hirokazu Ishitobi,[1] Ryusuke Obata,[2] Naruya Sugiura,[3] Hidenori Ohashi,[3] Nobuyoshi Nakagawa[2]
(Meiji Univ.,[1] Gunma Univ.,[2] Tokyo Univ. Agri. Tech.[3])

１．目的

レドックスフロー電池(RFB)は，出力と容量を独立に設計できる等の利点から再生可能エネルギーの調整力用途の蓄電池として期待されている．既存の RFB 用途の隔膜である Nafion™ 等はオーム抵抗が比較的大きい課題，構造にフッ素が含まれる課題があった．近年，RFB 用の膜としてエチレンテトラフルオロエチレンにスルホ基とアミドキシム基を導入した膜[1]やポリベンズイミダゾールと MoS_2 の複合膜[2]などが提案されているが，オーム抵抗をさらに低減する必要性が残っていた．本研究では新しい RFB 用の隔膜としてポリエチレン (PE) 多孔基材にスルホン酸ポリマー (pAMPS) を大気圧プラズマグラフト重合したイオン交換膜 (PgP 膜) を作製した．作製した膜のイオン交換容量・バナジウムの透過係数・膜を組み込んだバナジウム RFB の高周波抵抗を評価し，作製膜の有用性を明らかにすることを研究目的とした．

２．実験

PE 多孔質膜基材に対して大気圧プラズマ処理を行い，窒素雰囲気において 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸(AMPS)のモノマー溶液中でグラフト重合して乾燥膜厚 30～40 μm の PgP 膜を作製した．PgP 膜と Nafion™ 117 膜についてイオン交換容量 (IEC) 測定とバナジウムのクロスオーバー測定を行った．IEC は膜材料を 1 M NaCl 水溶液中に 24 時間浸漬して H^+ と Na^+ をイオン交換させ，H^+ 量を 0.01 M NaOH 水溶液で滴定して求めた．バナジウムの透過係数は H 型セルの片方に 1 M $VOSO_4$ 溶液を，もう片方に 1 M $MgSO_4$ 水溶液を 100 mL 入れ，クロスオーバー量を分光測定で定量して求めた．膜厚方向のプロトン伝導率はフローセルに膜材料を 1～3 枚組み込み，厚さと高周波抵抗 (10 kHz) の関係の傾きから求めた．既報[3]と同様のフローセルに作製した膜とカーボンペーパー電極（MFK, 三菱ケミカル）を組み込んで，電池の高周波抵抗を実測し，電池の電流と電圧の関係を調べた．本研究では高周波抵抗はオーム抵抗に相当すると仮定する．

３．結果および考察

Table 1 に各膜材料の電気化学・物質輸送に関する物性を示す．PgP 膜は Nafion™ 膜の 4.8 倍の IEC を示した．PgP 膜は細孔内に pAMPS をグラフト重合することにより効率的にイオン交換基を付与できていたと考えられる．フローセルに膜材料を組み込んで 3 M 硫酸中でプロトン伝導率を評価したところ，PgP 膜は Nafion™ 膜の 62.0 倍のプロトン伝導率を示した．PgP 膜は 3 M 硫酸との接触時に pAMPS が膨潤し，Grotthuss 機構・Vehicle 機構の両面でプロトン伝導するために高いプロトン伝導率を示したと考えられる． PgP 膜のバナジウム RFB での高周波抵抗は Nafion™ 膜の 0.67 倍にとどまっているが，これはバナジウム RFB の高周波抵抗に膜のオーム抵抗以外のオーム抵抗（接触抵抗・溶液抵抗など）が含まれるためである．一方で膜の含水率が高いため，PgP 膜は Nafion 膜と比べて V^{4+} の透過係数が 72 倍となる欠点が明らかになった．正極活物質・負極活物質のクロスオーバーによる混成電位のため，PgP 膜を組み込んだバナジウム RFB の開回路電圧 (1.51 V) は Nafion™ 膜の開回路電圧 (1.65 V) と比べて低かった．

Table 1　各膜材料のイオン交換容量，プロトン伝導率，高周波抵抗，V^{4+} 透過係数．

Membrane	IEC [mmol g^{-1}]	Proton conductivity [mS cm^{-1}]	High-frequency resistance [Ω cm^2]	V^{4+} permeability [cm^2 min^{-1}]
Nafion 117	0.86	14.6	0.363	1.6×10^{-6}
PgP	4.1	905	0.243	1.2×10^{-4}

参考文献
(1) O. Nibel *et al*., *J. Electrochem. Soc.*, **163**, A2563 (2016)
(2) M. Di *et al*., *J. Membr. Sci.*, **623**, 119051 (2021)
(3) H. Ishitobi *et al*., *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 010536 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　3. 材料・デバイス

2025年3月18日(火) 9:15 ~ 10:15 G1234(講義棟0024)

セッション１（G3学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

主催：大会学術企画委員会

9:15 ~ 9:30

[G3_1_01(学生講演)]

セルロースナノファイバーを利用したフレキシブル全固体電池開発の検討

〇日野 海登[1]、東 翔太[1,2]、谷 遼太郎[3]、小沢 文智[1]、齋藤 守弘[1] (1. 成蹊大理工、2. 東京高専、3. 横河バイオフロンティア(株))

9:30 ~ 9:45

[G3_1_02(学生講演)]

Ga系液体金属複合化イオンゲルを用いた伸縮性$LiFePO_4$電極の調製

Preparation of stretchable $LiFePO_4$ electrodes consisting of Ga-based liquid metals and ion gels

〇深尾 優真[1]、藤本 ひかる[1]、神頭 萌果[1]、宇佐美 夏香[1]、渡邉 正義[2]、太田 裕貴[1]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国大院理工、2. 横浜国大IAS)

9:45 ~ 10:00

[G3_1_03(学生講演)]

人工抗体を有する電気化学標識を用いた細菌センシング

〇津田 新太郎[1]、中尾 彰宏[1]、板垣 賢広[1]、椎木 宏[1] (1. 大阪公立大学)

10:00 ~ 10:15

[G3_1_04(学生講演)]

プロトン導電性酸化グラフェン膜型反応器による一置換ベンゼンの重水素標識

〇高瀬 亜美[1]、山口 真奈[1]、Ahmad Sohail[1]、猪股 雄介[2]、木田 徹也[2] (1. 熊本大学大学院、2. 熊本大学)

©公益社団法人電気化学会

セルロースナノファイバーを利用したフレキシブル全固体電池開発の検討

○日野海登[1]，東 翔太[1,2]，谷 遼太郎[3]，小沢文智[1]，齋藤守弘[1]
（成蹊大[1]，東京高専[2]，横河バイオフロンティア（株）[3]）

Study on Development of Flexible All Solid-state Batteries Using Cellulose Nanofibers

Minato Hino,[1] Shota Azuma,[1,2] Ryotaro Tani,[3] Fumisato Ozawa,[1] and Morihiro Saito[1]
(Seikei Univ.,[1] Tokyo National Institute of Tech.[2] Yokogawa Bio Frontier Inc.[3])

１．目的

酸化物系固体電解質は大気下で有毒ガスが発生せず、硫化物系と比べて高い安全性を有している。しかし、イオン導電率が比較的低いことや柔軟性が乏しいことから電極 | 電解質間の界面抵抗が大きいことが課題の一つである。植物由来のセルロースナノファイバー(CNF)水溶液は高粘度で、酸化物系固体電解質に柔軟性を付与することが期待される。我々は、硫酸エステル化 CNF (S-CNF)が更に薄膜形成や導電材カーボンブラックの分散性にも優れ、固体電解質膜や塗布電極の作製にも有用であることを報告してきた。本研究では、S-CNF を用いて作製した固体電解質膜や $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}$(NMC532)塗工電極について、機械的特性や電気化学的特性をより詳細に評価し、イオン輸送メカニズムや電極性能について考察した。

２．実験

所望の配合比にて LiCGC^{TM}PW-01(OHARA 製)、S-CNF(横河バイオフロンティア製)、LiTFSI 塩を混合した水分散液を自転公転ミキサーで混合し、得られたスラリーを PET フィルムに塗布・真空乾燥後、剥離することで S-CNF 複合電解質膜を得た。イオン導電率σは膜試料を二枚のステンレス板に挟み、周波数 1 MHz～100 mHz、印加電圧 50 mV で交流インピーダンス法にて測定した。また、Ar 雰囲気グローブボックス内で Li | Li 対称セルを作製し、25℃で電圧範囲–2.0～2.0 V、電流密度 0.50 mA cm^{-2}、制限容量 0.50 mAh cm^{-2} の定電流モードで Li 溶解析出試験を行った。一方、塗工電極は NMC532 : KB : S-CNF(aq) = 55 : 1 : 44 の混合比でスラリーを調製し、Al 箔上に塗布・真空乾燥して得た。Li 負極と 1.0 M $LiPF_6$/EC+DEC(1:1, v/v%)電解液を用いてコイン型ハーフセルを作製し、定電流モードで充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1(a)に、S-CNF 添加量の異なる電解質膜のイオン導電率σを示す。図より、30 wt%まではσ値が上昇し、最大値 6.8 μS cm^{-1} を示した。走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ(**Fig. 2**)、S-CNF の増加に伴い膜内の空隙が減少しており、S-CNF の高いバインダーとしての効果が発揮されているものと考えられる。一方、75wt%ではσ値は低下し、過剰な S-CNF により却ってイオン導電パスを阻害しているものと推測される。次に、イオン導電率の向上のため LiTFSI 塩の割合を増加すると(**Fig. 1(b)**)、σ値は更に 1.0 mmol g^{-1} 添加で 68 μS cm^{-1} まで上昇し、LICGC 圧粉体の 7 割近くの値に達した。一方、折り曲げ試験を行うと LiCGC 圧粉体では割れが生じたが、S-CNF 複合電解質膜では四つ折りにしても問題ない柔軟性を示し、膜厚も 28 μm まで薄膜化できたことから S-CNF の高い成膜性が示された。**Fig. 3** に、全固体電池の作製に先駆けて、S-CNF バインダーを用いた NMC532 正極ハーフセルの充放電試験の結果を示す。0.1 C では 140 mAh g^{-1} 以上の放電容量を維持し、サイクル特性も極めて良好である。当日は、レート特性や交流インピーダンス測定の結果も含めて議論する。

(1) 日野海登、齋藤守弘ら、第 65 回電池討論会要旨集, 3G02 (2024).

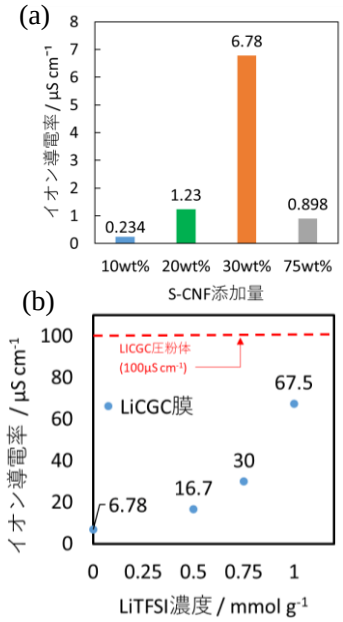


Fig. 1. Ionic conductivity of S-CNF composite electrolyte membranes with (a) LiCGC : *x* wt% S-CNF(aq) = 70 : 30 and (b) LiCGC : 30 wt% S-CNF(aq) : *y* mmol g^{-1} LiTFSI = 40 : 17 : 43) at 30ºC.

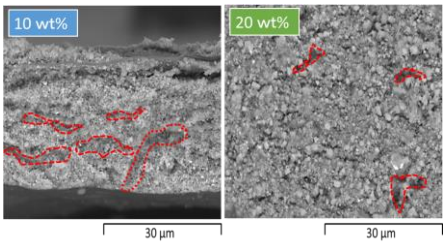


Fig. 2. SEM cross-section images of 10 and 30 wt% S-CNF composite membrane. Red marks showed vacant spaces.

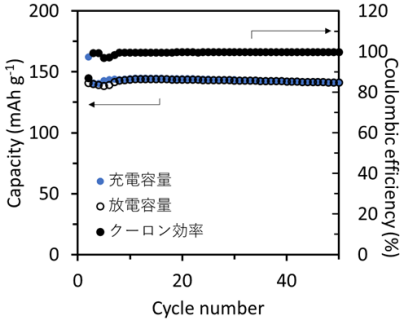


Fig. 3. Cycle performance of NMC532 half-cell using S-CNF binder at 30ºC.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液体金属複合化イオンゲルを用いた伸縮性 $LiFePO_4$ 電極の調製

○深尾優真[1]，藤本ひかる[1]，神頭萌果，宇佐美夏香，太田裕貴，渡邉正義[2]，上野和英[1,2]（横浜国大学院工[1]，横浜国大 IAS[2]）

1．目的

液体金属は室温以下に融点をもつ金属であり、金属特有の高い熱伝導性、高い電子伝導性、優れた流動性を有する。代表的な液体金属としては水銀が挙げられるが、毒性を有するために材料応用には安全性の問題があった。Ga 系合金の中には融点が常温以下の液体金属となり人体へも無害なものがある。我々はこの Ga 系液体金属が有する高い変形自由度をゲル材料中に取り込むことにより、高い電子伝導性を示す伸縮材料の検討を行っている。

イオン液体は、難燃性、難揮発性、熱的・化学的安定性、高イオン伝導性などの特徴を有する。三次元網目状高分子がイオン液体によって膨潤したイオンゲルはイオン液体特有の特徴を有するのみでなく、自己支持性や伸縮性を有している。[1] 最近、我々は Ga-In 液体金属を柔軟性や伸縮性を持つイオンゲルに複合化することで、電子-イオン混合伝導性を示し、柔軟で伸縮可能な導電性材料メタルゲルが得られることを報告している。[2] 本研究では、このメタルゲルにリチウムイオン電池の電極活物質を更に複合化し、ストレッチャブル電池の伸縮性電極として利用することを目指している。しかし、Ga-In は 2.7 V vs. Li/Li^+付近で腐食が起こることからリチウムイオン電池の正極材料への利用には制限がありストレッチャブル正極の作製には至っていない。そこで本研究では、これまで用いてきた Ga-In を他の Ga 系液体金属へ変更し、更に電解液への添加剤を検討することで、液体金属の酸化分解抑制とストレッチャブル正極の作製を目的とした。

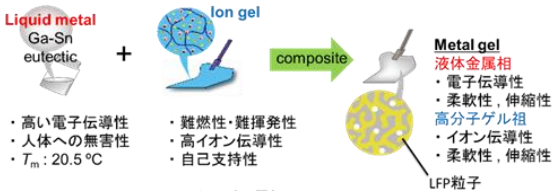


Fig.1 液体金属とイオンゲルを複合化したメタルゲル

2．実験

Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(PVDF-HFP)を *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)に溶解させ、液体金属、電解液 0.5 M Lithium bis (trifluoromethanesulfonyl)amide / *N*-methyl-*N*-propyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(Li[TFSA]/[P13][TFSA])、Ag 粉末、$LiFePO_4$(LFP)を加えて自転公転式ミキサーで混合し、溶媒を PTFA シャーレ上にキャストし乾燥させることでメタルゲル電極を得た。得られたメタルゲル電極について機械特性、電気化学特性を行うことで評価した。また、上記の電解液に添加剤を溶解させたメタルゲルも同様に評価した。

3．結果および考察

Fig.2 に添加剤を溶解させずに作製した $LiFePO_4$ メタルゲル電極と Li 金属電極を用いたセルの充放電試験の結果を示す。充電時に 3.1 V vs. Li/Li^+ 付近において $LiFePO_4$ の理論容量を大きく超える容量が得られた。一方で放電時はほとんど容量が得られなかった。この結果から充電時には液体金属の酸化分解が著しく起こっていると考えられる。当日は添加剤による Ga 系液体金属の腐食抑制の検討結果とイオン液体電解液に添加剤を溶解させることによる $LiFePO_4$ メタルゲルと機械特性、電気化学特性も併せて報告する。

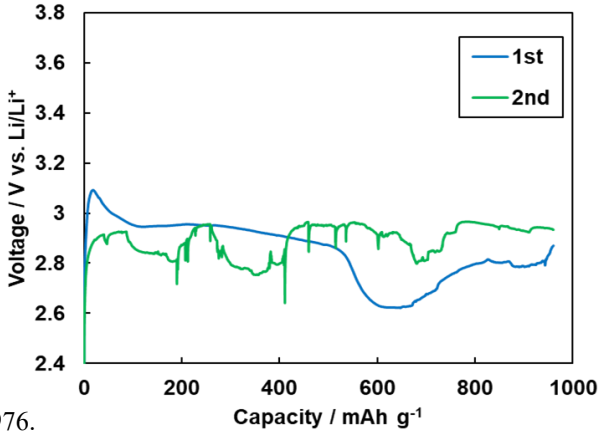


Fig. 2 Charge and discharge curves of metalgel electrode at 30 °C. Current density is 0.23 mA cm^{-2} and voltage rang is 2.5~3.7 V vs. Li/Li^+

(1) M. A. B. H. Susan, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*,**2005**, 127, 4976.
(2) J. Asada, *et al.*, *Macromol. Chem. Phys.*, **2022**, 223, 2100319.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

人工抗体を有する電気化学標識を用いた細菌センシング

○津田 新太郎[1]・中尾 彰宏[1]・板垣 賢広[1]・山本 陽二郎[1]・椎木 弘[1]（阪公大院工[1]）

Bacterial Sensing by Electrochemical Labeling with Artificial Antibodies

Shintaro Tsuda,[1] Akihiro Nakao,[1] Satohiro Itagaki,[1] Youjiro Yamamoto,[1] and Hiroshi Shiigi[1]
(Osaka Metropolitan Univ.[1])

１．目的

特徴的な電気化学的性質を持つ金属ナノ粒子を細菌細胞の標識として利用するには，ナノ粒子表面を化学修飾して標的細菌との特異結合部位を形成する必要がある。分子インプリントは，標的物質に親和性のある官能基を有するモノマーを用いて重合したポリマーをマトリクスとして，標的物質に相補的な空孔を形成する技術である。形成された空孔は，分子の形状や化学的な親和性に基づいた分子認識が可能であるため，人工抗体として機能する。この技術を用いて人工抗体をナノ粒子表面に形成することで，標的に特異的なナノ構造体が作製できる。また，*N*-イソプロピルアクリルアミド（NIPAm）をモノマーとして用いると，温度変化により標的との特異結合の制御が可能になる。本研究ではナノ構造体の温度応答性を評価するとともに，電気化学標識として用いる新しい細菌センシングの可能性について検討した。

２．実験

銀ナノ粒子（粒径約 10 nm）と，大腸菌 O26 リポ多糖を含む溶液に NIPAm をはじめとした数種のモノマーを混合し，酸化剤として過硫酸アンモニウムを加え，298 K で撹拌してラジカル重合した。構造体分散液の昇温に伴う吸光度変化から，NIPAm 共重合体に由来する温度応答性を UV-Vis スペクトル測定で評価した。ナノ構造体をグラッシーカーボン（GC）電極に滴下・乾燥した。この GC 電極を作用極，Ag|AgCl（3 M KCl）を参照極，Pt コイルを対極とした電極系を構成し，リン酸緩衝生理食塩水でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った。

３．結果および考察

銀ナノ構造体は，283 K で淡黄色の分散液として得られた。293 K から 323 K まで分散液を昇温すると，スペクトルのバックグランドが増大し，吸光度は増大した。降温すると吸光度が減少し，可逆的な下限臨界溶液温度挙動を示した。透過型電子顕微鏡（TEM）観察では，銀ナノ粒子がポリマー層に覆われた構造が形成されていることが確認された（Fig.1）。また，モノマー量の増大に伴い，構造体におけるポリマー層の膜厚が増大した。ナノ構造体の CV では，膜厚が大きくなるほどの銀ナノ粒子の酸化溶解反応に起因する電流（at 0.14 V vs. Ag|AgCl）が小さくなった（Fig.2）。膜厚 64 nm では電流応答が見られなかった。膜厚 5 nm のナノ構造体を標識した大腸菌 O26 には電流応答が見られなかったが，膜厚 17 nm のナノ構造体を標識した大腸菌 O26 には 0.14 V に銀ナノ粒子に起因する明確な電流応答が見られ，標識細菌 10^2〜10^6 cells に対して良好な相関がみられた。このようなことから，ポリマー層の膜厚が厚すぎると構造体の絶縁性が増すため電流応答が得られず，薄すぎると人工抗体が十分に形成されないものと推察された。

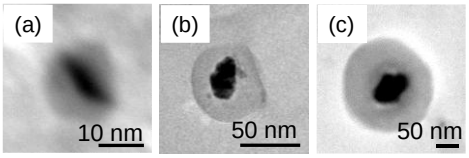


Fig. 1. TEM images of the nanostructure with polymer-thickness, (a) 2, (b) 17, and (c) 64 nm.

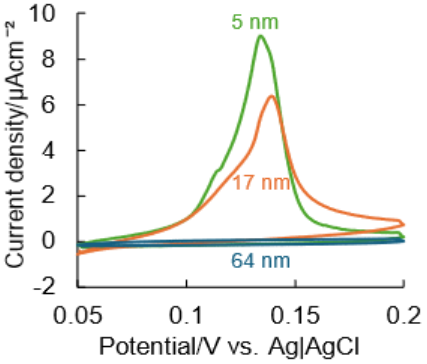


Fig. 2. CVs of the nanostructure with different film thicknesses.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

プロトン導電性酸化グラフェン膜型反応器による一置換ベンゼンの重水素標識

○高瀬亜美[1]，山口真奈[1]，Ahmad Sohail[2]，猪股雄介[2]，木田徹也[2]（熊本大院[1]，熊本大[2]）

Deuterium-Labeling of Monosubstituted Benzenes with a Proton Conducting Graphene Oxide Membrane Reactor
Ami Takase,[1] Mana Yamaguchi,[1] Ahmad Sohail,[1] Yusuke Inomata,[2] and Tetsuya Kida[2] (Kumamoto Grad. Sch.,[1] Kumamoto Univ.[2])

1．背景

近年、化合物中の水素 (H) を重水素 (D) に置換することで安定性を向上させた重水素標識化合物が、薬物代謝を遅らせることや検出が容易であることから、医薬品やトレーサに応用可能であるとして注目されている。しかし、この重水素標識化合物は、高温高圧条件下での合成を要するため高価であるなどの課題を有している。そこで固体電解質膜として、炭素系ナノシート材料であり、原料が安価である酸化グラフェン (GO) に着目した。GO はプロトン導電体であり、先行研究において室温で D^+を伝導することも確認されている。したがって GO は重水素標識における H-D 交換膜として応用可能であると考えられ、GO を固体電解質膜とした低温条件下でも重水素標識が可能なプロセスが期待される (Fig 1)。そこで、本研究ではプロトン導電性が向上すると報告されている、Ce^{4+}及び 2-hydroxyethanesulfonic acid を添加した sGO-Ce^{4+}膜[1]を用いた電気化学メンブレンリアクターによる有機化合物の重水素化を試みた。

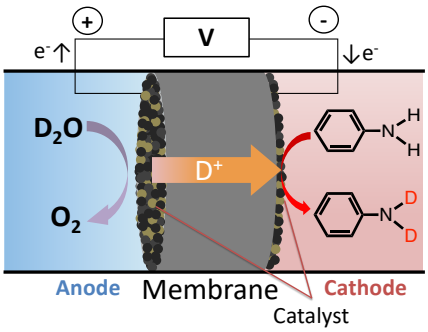


Fig.1 Deuteration process using GO membrane as a proton conductor

2．実験

Tour's 法によるグラファイトの酸化、剥離により、GO 分散液を合成した。この分散液に $Ce(SO_4)\cdot 4H_2O$ を 0.003 mmol と、2-hydroxyethanesulfonic acid を 0.005mmol 添加し、2 時間攪拌した後、減圧濾過を行うことで sGO-Ce^{4+}膜を作製した。作製した GO 膜、Ce^{4+}-GO 膜及び sGO-Ce^{4+}膜に対し、XRD、FT-IR 測定を行い、特性を評価した。また、プロトン導電率及びプロトン輸率を測定することで電気化学的な特性評価を行った。更に、この sGO-Ce^{4+}膜を用いた反応器を設計し（Fig. 1)、重水素源として重水を用いた電気化学的重水素標識を一置換ベンゼン（アニリン・ベンジルアミン）に対して行った。実験条件として、100 mA の定電流を印加し、室温・大気圧下で 24 時間反応を行った。得られた生成物は、^{1}HNMR 及び ^{2}HNMR 測定により化合物の重水素化を確認し、得られた生成物の同定及び重水素転化率の算出を行った。

3．結果および考察

XRD と FT-IR 測定から、GO が合成されたことを確認した。更に Ce^{4+}及び 2-hydroxyethanesulfonic acid 添加後の特性評価から GO の層間距離が広がり、Ce^{4+}及び 2-hydroxyethanesulfonic acid が GO の層間に挿入されたことが示唆された。プロトン輸率測定において、プロトン輸率が 1 に近い値であったことから、GO 膜における電荷キャリアーがプロトンであることが確認された。またプロトン導電率測定により、Ce^{4+}の導入及び 2-hydroxyethanesulfonic acid の添加によるプロトン導電率の大幅な向上が確認された。sGO-Ce^{4+}膜を用いてアニリンの重水素標識化を行ったところ、^{1}HNMR 及び ^{2}HNMR 測定からアニリンのアミノ基のプロトンピークの積分値が減少し、新たな重水素ピークが検出されたことから、アニリンのアミノ基の重水素化に成功した事が示唆された (Fig. 2)。また同様にベンジルアミンの重水素化においても、ベンジル基の重水素化が確認された。

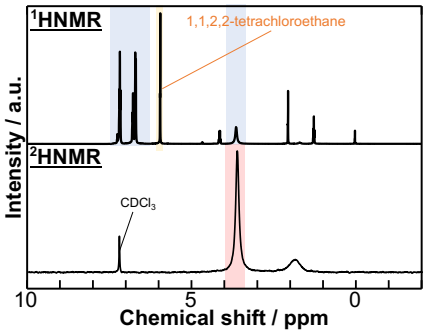


Fig. 2 The results of 1HNMR and 2HNMR after reaction.

参考論文

1) Hamidah, N. L. Shintani, M. Ahmad Fauzi, A. S. Putri, G. K. Kitamura, S. Hatakeyama, K. Sasaki, M. Quitain, A. T.; Kida, T. *ACS Appl. Nano Mater.* **3** (5), 4292–4304 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 10:15 ~ 11:00 G1234(講義棟0024)

セッション２（G1学生講演）

座長:石原 顕光(横浜国立大学)

主催：大会学術企画委員会

10:15 ~ 10:30

[G1_1_01(学生講演)]

酸化性溶液中における鉄の腐食電位の自発的振動現象

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

10:30 ~ 10:45

[G1_1_02(学生講演)]

電気化学的手法を用いたアルカリ度センサの開発

〇北澤 啓[1]、岡崎 慎司[1] (1. 横浜国立大学)

10:45 ~ 11:00

[G1_1_03(学生講演)]

$CaCl_2$-$ZnCl_2$二元系水和物融液中の水の挙動に関する定量的研究

〇徐 竟超[1]、松浪 温人[1]、南本 大穂[1]、牧 秀志[1]、水畑 穣[1] (1. 神戸大学)

©公益社団法人電気化学会

酸化性溶液中における鉄の腐食電位の自発的振動現象

○佐藤　凌[1]，久下　晃雅[1]，向山　義治[1]（東京電機大[1]）

Corrosion potential oscillation of iron in oxidizing solution
Ryo Sato,[1] Terumasa Kuge,[1] and Yoshiharu Mukouyama[1] (Tokyo Denki University[1])

１．目的

鉄は，単体，合金として様々な分野で利用されているが，腐食されやすいという欠点があり，腐食に関する様々な研究がなされている。例えば，鉄を希硝酸中に入れると気体を発生しながら溶解する。一方，濃硝酸中では鉄の表面が不働態被膜で覆われ溶解が起こらない。ここで，濃硝酸に少量の水を添加すると，不働態被膜の形成とその破壊が交互に繰り返されながら鉄の溶解が進行することが知られている[1,2]。また，電解液を過酸化水素を含むリン酸水溶液としても，腐食電位の自発的な振動現象が発現する[3]。一般に振動現象は正と負のフィードバック機構の働きにより発現することから，腐食振動の発現は腐食反応系がフィードバック機構を備えていることを意味し，非線形ダイナミクスの観点から興味深い。また，腐食電位振動は，金属の活性溶解と不働態化が交互に起こるため，振動に関する理解を深めることは，腐食の抑制をするのに重要である。そこで，本研究では，酸化性溶液中における鉄の腐食電位の振動現象の発生機構を明らかにすることを目的とした。

２．実験

電気化学測定は三電極方式を用いた。作用極には鉄線（長さ 7 mm，直径 0.50 mm, 純度 99.5%），基準電極には水銀/硫酸水銀電極，対極には炭素棒を用いた。ただし，電位は標準水素電極（SHE）基準に換算した。電解液は 0.5 M リン酸と過酸化水素（濃度は 0.5～3.0 M）の混合溶液とした。

３．結果および考察

電気化学測定の結果を Fig. 1 に示す。電位が 0.4 V より高い場合，鉄が不働態化しているために電流がほとんど流れない（Fig. 1a）。0.4 V より低い場合，還元電流が観測される。これは，鉄電極上での過酸化水素の還元反応（1 式）によるものと考えられる。

$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O \qquad (1)$$

0.4 V 付近において電流の振動が発現する。これは，鉄の不働態化と活性溶解（2 式）が交互に進行しているためと考えられる。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad (2)$$

電流規制下では，0 ~ -5 mA において電位振動が発現する（Fig. 1b）。この振動も反応 1 と 2 が交互に進行するために発現する。
Fig. 1c に腐食電位の経時変化を示す。電位は 0.6 V 付近から徐々に低下し，0.45Ｖ付近に到達すると-0.1Ｖ付近まで急激に低下する。この電位の変化に，負性微分抵抗による正のフィードバック機構が働いていると考えられる。そこで，本研究では，各種電気化学測定を進め，負性微分抵抗の発現要因を明らかにした。また，電解液を硫酸と過酸化水素の混合溶液としても腐食電位振動が発現することを見出した。これらの結果より，反応 1 と 2 に基づき振動の発現機構を説明できることが分かった。

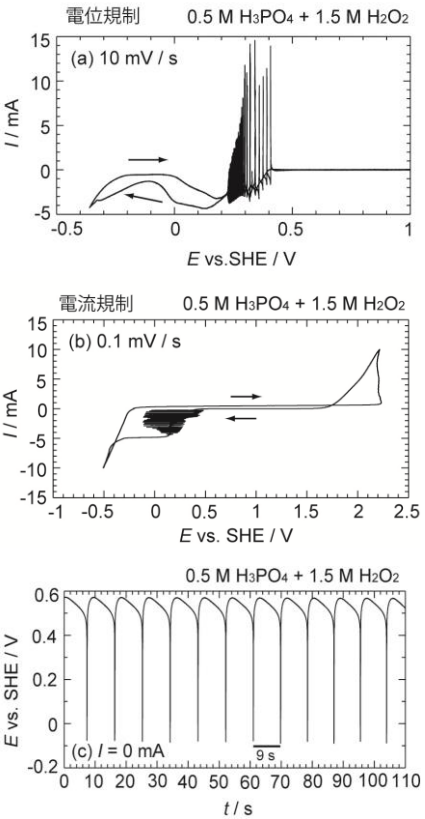


Fig. 1 Current (*I*)-potential (*E*) curves for a Fe-wire electrode in 0.5 M H_3PO_4 + 1.5 M H_2O_2 solution , measured under (a) potential-controlled conditions and (b) current-controlled conditions. (c) Time course of corrosion potential of the Fe electrode.

４．参考文献

[1] 石渡信吾，清水郁人，渡介辺慎 ，*日本物理学会講演概要集*，**56.1.2**，265 (2001).
[2] 佐藤凌，久下晃雅，中西周次，向山義治，*Journal of The Electrochemical Society*, **170** (2023) 08505.
[3] 石原 顕光，朝倉 祝治，*Zairyo-to-Kankyo*，**42**，564-568 (1993).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気化学的手法を用いた無試薬式アルカリ度測定の可能性

○北澤啓，岡崎慎司（横浜国立大学）

Reagent-Free Alkalinity Measurement Using Electrochemical Methods
Kei Kitazawa, Shinji Okazaki (Yokohama National University)

1．目的

従来，アルカリ度は容量滴定により測定されてきたが，近年，水電解による電量滴定法が検討されてきた．2004 年には微細な電極で H^+を生成し，近傍に微細な pH センサを設置して微小体積の滴定を検知する"フラッシュ滴定"と呼ばれる手法が研究されている [1]．ここにクロノポテンショメトリーの理論式である Sand の式を応用すると，アルカリ成分濃度 C_B とフラッシュ滴定時間 τ の間に次式(1)の関係が成り立つことが報告されている [2]．ここで i は電流密度，F はファラデー定数，D_B は塩基の拡散係数である．

$$C_B = \frac{2i}{F}\sqrt{\frac{\tau}{\pi D_B}} \quad (1)$$

本研究では，pH 感応性のあるアンチモン電極を作用極に用いることで，H^+を生成しながら電極近傍の pH 変化を直接測定する応用を検討した．

2．実験

試験溶液としては，Na_2CO_3 水溶液を用いた．また，測定に十分な導電度を確保するため，溶液には K_2SO_4 を加えた．測定は，100 mL ビーカーに 40 mL 程度溶液を入れ，作用極として白金電極，アンチモン電極，対極としてステンレス電極，参照極として銀／塩化銀電極を用いてファラデーケージの中に三電極系の測定環境を作り，ポテンショ／ガルバノスタットを用いて電位測定を行った．電流制御は，0 mA/cm^2 で 60 s，-1 mA/cm^2 で 20 s（カソード反応），0 mA/cm^2 で 60 s，1 mA/cm^2 で 20 s（アノード反応）の 160 秒間を 1 サイクルとし，1 測定につき 5 サイクル測定した．電位の測定間隔は 0.01 s とした．また，容量滴定を行い P アルカリ度及び T アルカリ度を測定し，測定されたアルカリ度と濃度で検量線を作成した．

3．結果および考察

容量滴定においては，実験に用いた Na_2CO_3 溶液の濃度範囲で T アルカリ度が濃度に対して良い線形性を示すことが確認された．アルカリ度の異なる各溶液中で得られた，白金電極及びアンチモン電極でのクロノポテンショグラムから計算される dE/dt vs. t のグラフを Fig. 1, Fig. 2 に示す．白金電極ではアルカリ度の異なる溶液中での測定であってもピークの位置が概ね重なっており，滴定終点時間の違いが認められないことが分かる．一方，アンチモン電極ではアルカリ度が高いほどピーク時間 τ が遅くなるという式(1)より得られる結果と一致する傾向が観察された．アンチモン電極について，Fig. 2 のピーク時間から τ を求め，τ から計算したアルカリ度と容量滴定により求めた T アルカリ度の比較結果を Fig. 3 に示す．CP により測定されたアルカリ度は，1000 mg-$CaCO_3$/L 付近で最も容量滴定による測定結果と近く，低濃度になるにつれ容量滴定よりも大きい値に，高濃度になるにつれ容量滴定よりも小さい値になり，差が大きくなった．この要因として，前者は滴定時間が短いため，電流印加時の急激な H^+の増加の影響が考えられ，後者は滴定時間が長いため，自然対流の影響が考えられる．

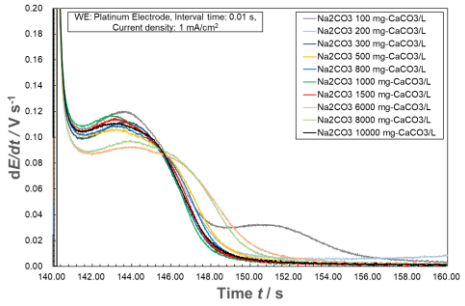


Fig. 1. Time derivative of the chronopotentiogram at a platinum electrode

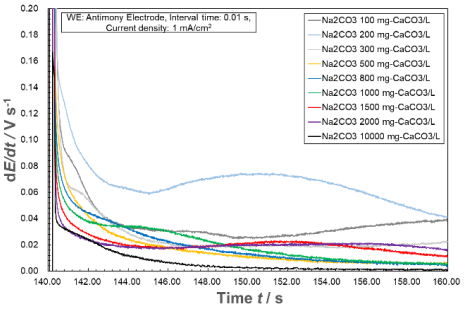


Fig. 2. Time derivative of the chronopotentiogram at an antimony electrode

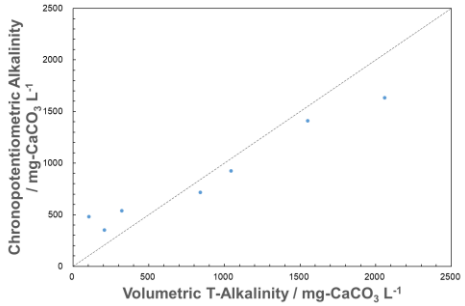


Fig. 3 Comparison of chronopotentiometric alkalinity and volumetric T-alkalinity

(1) X. Wen, J. Herdan, S. West, D. Kinkade, N. Vilissova, and M. Anderson, *J. AOAC Int.* **87**, 1208-1217 (2004).
(2) E. M. Briggs, S. Sandoval, A. Erten, Y. Takeshita, A. C. Kummel, and T. R. Martz, *ACS Sens.*, **2**, 1302-1309 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$CaCl_2$-$ZnCl_2$ 二元系水和物溶融体中の水の挙動に関する定量的研究

○徐 竟超[1]，松浪 温人[1]，南本 大穂[1]，牧 秀志[1]，水畑 穣[1]（神戸大学[1]）

Quantitative Study on The Behavior of Water in $CaCl_2$-$ZnCl_2$ Binary Hydrate Melt
Jingchao Xu,[1] Haruto Matsunami,[1] Hiro Minamimoto,[1] Hideshi Maki,[1] and Minoru Mizuhata,[1] (Kobe Univ.,[1])

１．目的

希薄水溶液と異なり、水和物溶融体の中、溶媒である水分子がほぼ全部イオンと水和し、溶存種間の相互作用がより複雑になることが知られている。溶存種間の相互作用を明らかにして水和物溶融体の物性を理解するため、今まで分子内振動に基づく赤外分光法やラマン分光法は溶存種間の相互作用に関する研究に使われてきた。しかしながら、水分子の赤外光吸収が強く、マイクロオーダーの光路長を要するため、試料を定量測定しにくい。また、ラマン分光法は散乱光の分布に関する定量的解析を行うことは困難である。これに対し、近赤外分光法は分子の非調和振動により、分子振動の倍音および結合音の観測ができ、より良い定量性を持ち、イオンの添加による水分子間の相互作用変化を簡単に観測できる。

我々は、これまで近赤外分光法の定量性を検証した上で、定量 ^{1}H NMR の結果とあわせ、水分子の実測値と理論値との差のアニオン依存性に関する研究を行ってきた[1]。その考察を踏まえ、今回、$CaCl_2{\cdot}6H_2O$ と $ZnCl_2{\cdot}6H_2O$ を混合することによる物性値変化と関連付け、起こされた競争的な溶存種間相互作用における水分子の挙動を定量的に検討した。

２．実験

MilliQ で所定量の $CaCl_2{\cdot}2H_2O$、$ZnCl_2$ 溶かし、$CaCl_2{\cdot}6H_2O$ と $ZnCl_2{\cdot}6H_2O$ をそれぞれ作った。$CaCl_2{\cdot}6H_2O$ と $ZnCl_2{\cdot}6H_2O$ をモル比で混合することで $(Ca_{1-x}Zn_x)Cl_2{\cdot}6H_2O$ を作製した。測定対象とする混合水和物溶融体を 1 mm の光路長を持つ石英セルを用い、UV-Vis-NIR 分光器 V7200 (日本分光)により、NIR スペクトルを測定した。得られた近赤外スペクトルについて 1200-1800 nm を中心に解析した。波形は Gauss 関数でフィットし、波形解析を行い、混合比による水分子の挙動を定量的に評価した。ベースラインで補正したピークの積分を積分し、ピークの積分面積を水分子の積分吸光度にした。得られた積分吸光度により参照物であるバルク水と比較し、各混合物中の単位体積当たりの水の検出量を算出した。さらに、混合物の物性評価として、30 ℃で密度、粘度、電気伝導率、pH を測定した。

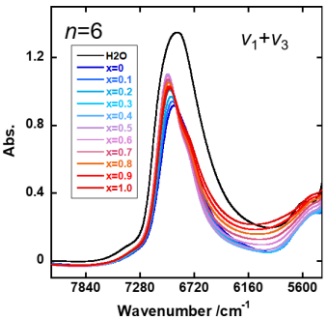


Fig.1 NIR of H_2O at different $CaCl_2$-$ZnCl_2$ ·$6H_2O$ mixing ratios, showing the combination modes of symmetric and asymmetric stretching vibrations of OH

３．結果および考察

Fig.1 に示す 6800 cm^{-1} 付近にある水分子の OH 対称伸縮振動 ν_1 と逆対称伸縮振動 ν_3 との結合音の吸収は Zn^{2+}の割合の増加とともに 7000cm^{-1} 付近の水素結合少ない水分子を代表するピークの吸収強度が先に増え、x> 0.5 になってから減少される傾向が示された。一方、6000 cm^{-1} 付近水のクラスター構造に関するピークの吸収強度が先に減少してから増大する結果が得られた。これにより、Zn^{2+}の割合を増やすと、混合物中の水分子間の水素結合が先に破壊され、x >0.5 になると、水素結合が新しく形成されたことが示唆された。Fig. 2 に示すように混合物溶融体の中の水分子の検出量が理論値より低下し、Zn^{2+}を増やしていくと、x< 0.5 の場合、水分子の検出量が理論値に近づき、x> 0.5 になると、検出量が理論値と離れる結果が得られた。先行研究により、近赤外測定から得られた水溶液中の水分子の検出量低下は水分子がイオンとの相互作用により OH 伸縮振動に関する結合音の生成が抑制されたと考えた。[1] このため、Zn^{2+}錯体に関するラマン測定の結果と H のケミカルシフトの結果を併せ、先行研究の考察を踏まえると、x< 0.5 の場合、Zn^{2+}は優先に Cl^-と錯体形成するため、Ca^{2+}-Cl^-のイオン対が解体される。Ca^{2+}より安定な水和構造を維持するため、さらなる水分子と水和し、混合物中の水分子間水素結合が更に破壊された。そして Cl-は Zn^{2+}との錯体形成により、水分子との相互作用が弱まり、検出できる水分子が多くなり、検出量が理論値に近づくと考えられた。一方、x> 0.5 になると、水分子が Zn^{2+}と多く配位し、強い Zn-O 結合により、OH 結合が弱まり、混合物の加水分解反応が促進され、生成された H^+が水分子とクラスター構造を形成し、水素結合が新たに生成した。また、加水分解による OH 結合の減少および Zn-O 結合による OH 結合の弱まったため、水分子の近赤外検出量がさらに理論値より離れていく結果が得られた。

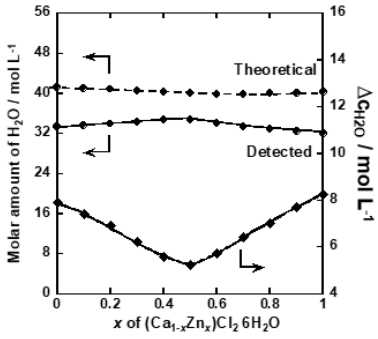


Fig. 2 Comparison of the number of water molecules obtained by quantitative analysis of the near-infrared spectra with the number of water molecules calculated.

(1) J. Xu, Y. Koh, S. Takayose, H. Maki, and M. Mizuhata, *Electrochemistry*, in press.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 11:00 ~ 12:00 G1234(講義棟0024)

セッション３（G1学生講演）

座長:岡崎 慎司(横浜国立大学)

主催：大会学術企画委員会

11:00 ~ 11:15

[G1_1_04(学生講演)]

白金サブナノ粒子のサイズ制御と担体設計による高活性酸素還元触媒の開発

〇小林 真由[1]、中村　拓篤[1]、森合 達也[1]、今岡　享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 東京科学大・化生研)

11:15 ~ 11:30

[G1_1_05(学生講演)]

貴金属サブナノ粒子の酸素還元活性と合金化効果

〇中村 拓篤[1]、小林 真由[1]、森合 達也[1]、今岡 享稔[1]、山元 公寿[1] (1. 科学大化生研)

11:30 ~ 11:45

[G1_1_06(学生講演)]

Zr酸化物薄膜への窒素添加が酸性溶液中の酸素還元反応の電気化学特性に与える影響

〇鍵野 甲一良[1]、片平 響[2]、永井 崇昭[3]、松澤 幸一[4]、門田 隆二[3]、石原 顕光[3] (1. 横浜国大 理工学部、2. 横浜国大 大学院理工学府、3. 横浜国大IAS、4. 横浜国大院工)

11:45 ~ 12:00

[G1_1_07(学生講演)]

回転電極法により得られる酸性溶液中の白金上での酸素還元電流－電位曲線の触媒過程を考慮した解析法の検討

〇吉田 駿平[1]、松澤 幸一[1]、永井 崇昭[1]、門田 隆二[1]、横山 悠子[2]、加納 健司[2]、石原 顕光[1] (1. 横浜国立大学、2. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

白金サブナノ粒子のサイズ制御と担体設計による高活性酸素還元触媒の開発

○小林真由[1]，中村拓篤[1]，森合達也[1]，今岡享稔[1]，山元公寿[1] (東京科学大・化生研[1])

Development of highly active oxygen reduction catalysts by size control of platinum sub-nanoparticles and support design

Mayu Kobayashi,[1] Takuto Nakamura,[1] Tatsuya Moriai,[1] Takane Imaoka,[1] Kimihisa Yamamoto[1]
(Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo[1])

1．目的

燃料電池に用いられている酸素還元反応(ORR)用触媒は，高価な貴金属を用いるため，より少量でも高活性を示す触媒の開発が現在望まれている.これに対するアプローチとして，我々は粒径約 1nm サイズの極微小なサブナノ粒子に着目している．サブナノ粒子は，バルクやナノ粒子と異なり，核数によって反応性が大きく変化するという特異的な性質を示し，触媒などの分野での応用が期待されている．当研究室では、独自に合成した鋳型高分子「デンドリマー」を用いて，様々な核数を精密に制御したサブナノ粒子の合成に成功している[1]).

本研究では，白金原子から成るサブナノ粒子を合成し，ORR 触媒として応用することを目指した．更に，化学的耐久性の高い酸化物担体に担持させ，活性評価することを目指した．

2．実験

鋳型であるデンドリマー溶液(CH_3CN:$CHCl_3$=1:1, 1.0 μM)中に，目的の当量の $PtBr_4$ 溶液(CH_3CN, 3.0 mM)を加えて錯形成を行った後，Pt に対して過剰量の還元剤($NaBH_4$)を加えて化学還元を行うことで，サブナノ粒子を合成した．これらのサブナノ粒子を分散した担体溶液に加えることで触媒を合成した．合成した触媒は走査型透過電子顕微鏡(STEM)によって観察を行った．

サブナノ触媒の ORR 活性は，全ての触媒の担持量を揃えた上で触媒インク(触媒，超純水，IPA，Nafion)を作製し，インクを Pt RRDE 上にキャストしたあと O_2 飽和の KOH(0.1 M)電解液中で回転数を 400 から 3200 rpm まで増加させて LSV 測定を行った．

3．結果および考察

STEM 観察の結果，Pt_{12}，Pt_{28}，Pt_{60} の平均粒径はサブナノサイズかつ，核数の増加に伴い増加傾向が見られ，粒径を制御したサブナノ粒子合成に成功したことが確認できた(Fig. 1).

また LSV 測定で同回転数(1600 rpm)で比較したところ，Pt_{28}，Pt_{60} の開始電位は市販触媒(TEC10E50E)よりも高電位側であることが確認された(Fig. 2)．更に 0.8 V で質量活性を算出すると，Pt_{28}，Pt_{60} は市販を上回る活性値であった(Fig. 3)．この結果となった理由として，DFT 計算によって各触媒の d-バンドセンターを求めたところ，Pt_{28}，Pt_{60} は Pt_{12} よりも低い結果となり，酸素分子の解離吸着が起きやすいことが一因と考えられる．

また，マグネリ相チタニアやニオブドープチタニアなどの酸化物担体を用いた Pt 触媒の ORR 活性評価も行ったので、発表する．

(1) K. Yamamoto *et al.*, *Nature Chem.* **2009**, *1*, 397-402.

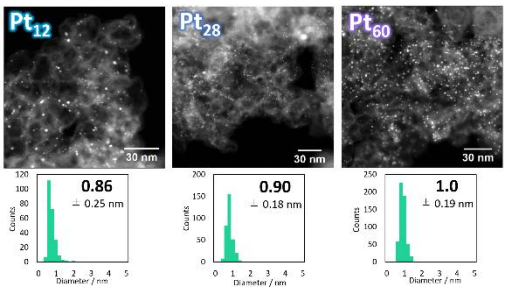


Fig. 1. STEM images and the diameter histogram of Pt_{12}, Pt_{28}, Pt_{60} on carbon.

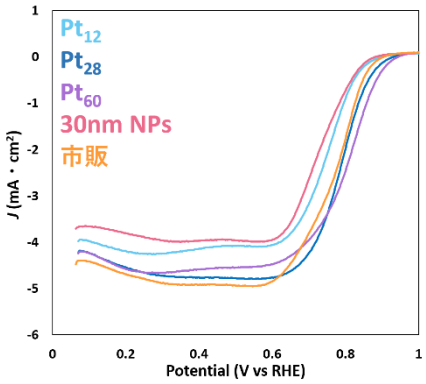


Fig. 2. Comparing of ORR activity of Pt_{12}, Pt_{28}, Pt_{60}, Pt NPs (30 nm), commercial in 0.1 M KOH (1600 rpm).

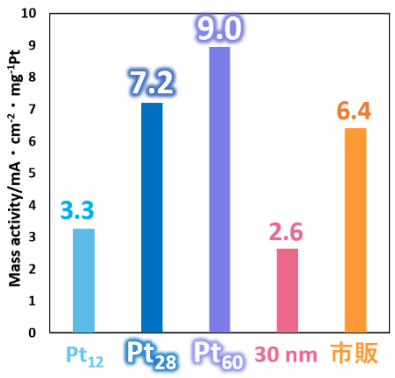


Fig. 3. Mass activity of Pt_{12}, Pt_{28}, Pt_{60}, Pt NPs (30 nm), commercial in 0.1 M KOH (0.8 V, 1600 rpm).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

貴金属サブナノ粒子の酸素還元活性と合金化効果

○中村拓篤[1]，小林真由[1]，森合達也[1]，今岡享稔[1]，山元公寿[1]（科学大化生研[1]）

Oxygen reduction activity and alloying effect of precious metal sub-nanoparticles
Takuto Nakamura,[1] Mayu Kobayashi,[1] Tatsuya Moriai,[1] Takane Imaoka[1] and Kimihisa Yamamoto[1] (Lab. for Chemistry and Life Science, Science Tokyo[1])

1．目的

粒径が 1 nm 程の金属サブナノ粒子は比表面積の増加や量子サイズ効果が顕著に現れ，高い触媒活性を示す．当研究室ではデンドリマーを鋳型に用い，サブナノ粒子を原子数精度で合成する手法を確立してきた (Fig. 1)．白金 (Pt) サブナノ粒子は酸素還元反応 (ORR) において市販のナノ粒子よりも高い触媒活性が報告されている[1]．また，サブナノ粒子は構成原子数が少ないことから有意な結晶構造を持たないため，様々な金属種を合金化させることができる．本研究では Pt を基軸として様々な合金サブナノ粒子を合成し，ORR 触媒活性の向上を目的とした．

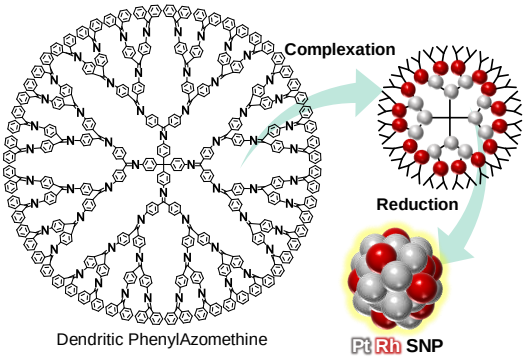


Fig. 1 Illustration for synthesis of sub-nano particles using dendritic phenylazomethine.

2．実験

第 4 世代フェニルアゾメチンデンドリマー (DPA-G4) を鋳型に用いた金属サブナノ粒子の合成を行った．DPA-G4 に Pt 塩を 12 当量，Rh 塩を 16 当量錯形成させたのちに $NaBH_4$ を用いて還元し，導電性カーボン (Ketjen Black) の分散液にすぐさま加えて担持させた．カーボンに担持されたサブナノ粒子を走査型透過電子顕微鏡 (STEM) によって粒子の平均粒径を評価し，EDS 分析から粒子の構成原子を同定した．さらに XPS から金属サブナノ粒子の化学状態を評価した．

合成されたサブナノ粒子の電気化学触媒としての性能を調査するため，ORR 触媒活性を評価した．RRDE 電極上に金属サブナノ粒子が担持されたカーボンの分散液をキャストして乾燥させたのち，O_2 飽和 0.1 M KOH 水溶液を電解液として対流ボルタモグラムを測定した．

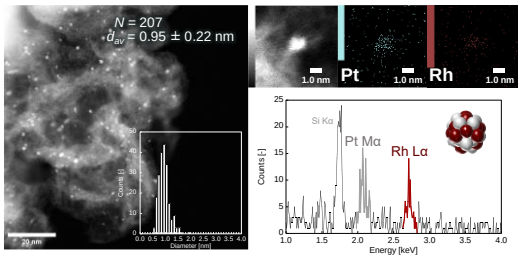


Fig. 2 STEM image (inset: size distribution) and EDS analysis of $Pt_{12}Rh_{16}$ sub-nano particles.

3．結果および考察

STEM 観察の結果から，平均粒径が約 0．95 nm のサブナノ粒子が確認された．また，EDS 分析から同一粒子内に Pt と Rh が混在していることが示された (Fig. 2)．また XPS から Pt-Rh 合金サブナノ粒子は Pt が 0 価であり，Rh は 0 価と III 価であることがわかった (Fig. 3)．以上より，$Pt_{12}Rh_{16}$ 合金サブナノ粒子の合成に成功した．

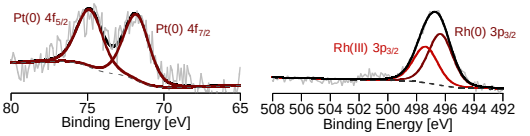


Fig. 3 XPS spectra of $Pt_{12}Rh_{16}$ sub-nano particles.

合成した $Pt_{12}Rh_{16}$ 合金サブナノ粒子の対流ボルタモグラムを測定したところ，O_2 溶存下で還元反応由来の電流が観測され，Koutecký–Levich プロットから 4 電子還元の進行が確認された．また，$Pt_{12}Rh_{16}$ の質量活性を算出したところ，市販の Pt 触媒や Pt_{28} サブナノ粒子を超える活性が見出された (Fig. 4)．DFT 計算などから合金化により，粒子の電子状態が変化し，O_2 との吸着特性の変化が高活性化要因であると支持された．

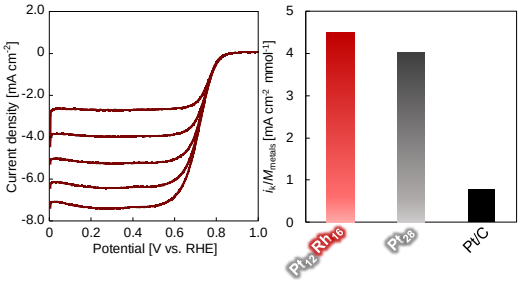


Fig. 4 LSV curves of $Pt_{12}Rh_{16}$ (left) and mass activity of each catalyst (right).

(1) K. Yamamoto *et al.*, *Acc. Chem. Res.*,**2017**, 47, 4, 1127-1136.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Zr 酸窒化物への窒素添加が酸性溶液中の酸素還元反応の電気化学特性に与える影響

○鍵野 甲一良，片平 響，永井 崇昭，松澤 幸一，門田 隆二，石原 顕光（横浜国大）

Effect of nitrogen addiction to Zr oxide thin films on electrochemical properties of oxygen reduction reaction in acidic solution

Koichiro Kagino, Katahira Hibiki, Takaaki Nagai, Koichi Matsuzawa, Ryuji Monden, Akimitsu Ishihara
(Yokohama Natl. Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池では、酸素還元反応(ORR)の触媒には、Pt 系触媒が用いられているが、高コストかつ安定性が低い。当グループでは低コストかつ安定な Zr 酸化物に注目して実験を行ってきた。ORR 活性向上には、電子伝導性の向上、活性サイトの形成が重要である。当グループの先行研究では、ZrO_2 に対する窒素添加および、4 %H_2/Ar 雰囲気下での還元熱処理によって電子伝導性が向上し、酸素空孔が形成されることによって活性サイトが増加することが確認されている[1]。しかし、還元熱処理がもたらす本質的な効果については十分に理解されていない。そこで本研究では、電子移動が律速にならない薄膜モデル電極を、アークプラズマ蒸着法(APD)を用いて作成し、成膜後の還元雰囲気による熱処理が、ORR 活性に与える影響を、酸性溶液及びアルカリ溶液を用いて検討した。

２．実験

基板は鏡面研磨した GC 板を用いた。Zr をターゲットとしてアークプラズマ蒸着法を用いて、室温(RT)で成膜を行った。コンデンサ容量を 1800 μF、電圧を 100 V、成膜雰囲気は N_2:25 sccm+O_2:25 sccm とし、ショット数を 2, 3, 4, 5, 10 に変えて平均膜厚を変化させた。還元熱処理は 800 ℃、4 % H_2/Ar 雰囲気で 1 h 保持した。電気化学測定は 30 ± 0.5 ℃の 0.1 M KOH 溶液あるいは 0.5 M H_2SO_4 溶液として、対極に GC 板を、参照極に RHE を用いた三電極式セルで行った。

３．結果および考察

Fig.1 および 2 に、還元熱処理が膜厚と幾何面積基準の酸素還元電流密度の絶対値$|i_{ORR}|$の関係に与える影響を示した。Fig.1 はアルカリ溶液中であり、0.65 V の時の値を、Fig.2 は酸性溶液中であり、0.20 V の際の値を用いた。図中の青および緑のプロットは還元熱処理をしていないもの(以下、RT)を示し、赤およびオレンジのプロットは還元熱処理を行ったもの(以下、HT)を示す。Fig.1 において、RT では成膜していない GC 基板が最も高活性であった。これは GC 表面の官能基が活性サイトとして機能しているためであり、RT では、その官能基が被覆されるにつれ活性が低下する。HT では、GC 表面の官能基が除去され、低活性となったが、成膜後の熱処理により、酸窒化物形成の可能性が考えられ、触媒上に活性点が被覆されていくことで活性が向上したと考えられる。このことからアルカリ溶液中では、成膜後の熱処理により活性サイトが形成されるといえる。一方、酸性溶液中では、Fig. 2 に示すように、RT , 800 ℃ともに膜厚の増加に伴い一度活性が向上してから低下する挙動を示した。アルカリ溶液の場合と異なり、還元熱処理の影響はあまり見られない。異なる挙動を示すことから、アルカリ溶液と酸性溶液で ORR の活性サイトが異なると推定される。

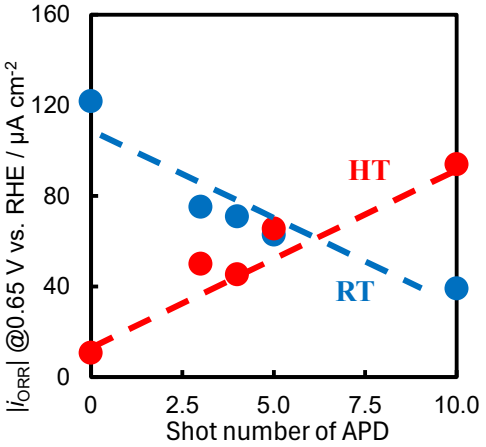


Fig.1 Effect of reductive heat treatment on relationship between number of APD shots and $|i_{ORR}|$ in alkaline solution.

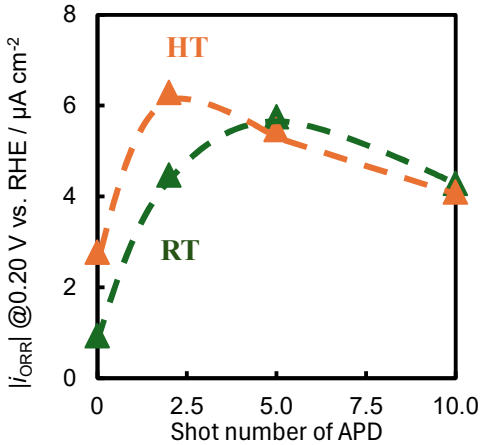


Fig.2 Effect of reductive heat treatment on relationship between number of APD shots and $|i_{ORR}|$ in acidic solution.

参考文献

(1) 片平, 松澤, 渡辺, 永井, 門田, 石原, 2023 年　電気化学秋季大会要旨 S11_02_06 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

回転電極法により得られる酸性溶液中の白金上での酸素還元電流－電位曲線の触媒過程を考慮した解析法の検討

○吉田駿平[1]，松澤幸一[1]，永井崇昭[1]，門田隆二[1]，横山悠子[2]，
加納健司[2]，石原顕光[1] (1.横浜国立大学, 2.京都大学)

Analysis of Oxygen Reduction Current-Potential Curve on Pt in Acidic Solution Obtained by Rotating Electrode Method Considering Catalytic Processes

Shumpei Yoshida[1], Koichi Matsuzawa[1], Takaaki Nagai[1], Ryuji Monden[1] Yuko Yokoyama[2], Kenji Kano[2], and Akimitsu Ishihara[1] (1.Yokohama National University, 2.Kyoto University)

1．目的

本研究では固体高分子形燃料電池における酸素還元反応(ORR)の電極触媒研究で広く用いられている回転ディスク電極(RDE)を使った触媒能の解析方法に着目した。RDE により得られた結果は、Koutecký-Levich 式などを用いて拡散律速限界電流と電子移動反応電流に切り分けた解析が行われている[1]。しかし、この考え方は酸素分子の触媒表面への吸着という触媒過程が考慮されておらず、触媒の特徴を十分反映しているとは言えない。そこで、定常状態かつ逐次反応において酸素吸着の触媒過程を考慮したモデルを立て電流-電位曲線にフィッティングを行うことで、触媒活性を評価する方法を提案した[2]。本論文では、多結晶 Pt ディスク電極を用いて複数の酸性溶液中で RDE を実施し、得られた電流-電位曲線に対してフィッティングで触媒過程と電子移動過程による触媒特性の評価を行った。

2．実験

電解液として0.1 M $HClO_4$、0.05 M H_2SO_4及び0.5 M H_2SO_4の三種類を用いた。電極は回転電極を使用し、作用極として多結晶 Pt ディスク電極を、参照極には可逆水素電極(RHE)を用いた。まず電解液を窒素ガスで脱気し、Pt 電極表面の清浄化のために 0.05 V から 1.2 V(vs. RHE)で掃引速度 150 mV s^{-1} で 150cycle の CV を行った。続いて酸素ガスで 30 分間バブリングを行った後、0.3 V から 1.2 V までアノード掃引で 10 mV s^{-1} の LSV を、900 , 1600, 2500, 3600, 4900 rpm の回転数で測定した。

得られた電流-電位曲線にフィッティング解析を実施した。パラメーターとして電子移動律速過程の活性、触媒過程の速度を含んだ活性、触媒過程と電子移動過程の相対的活性を示すk_c/k_e°の三つを用いた。k_cは触媒反応の擬一次反応速度定数、k_e°は標準電子移動速度定数ある。これらを Marquardt-Levenberg 法を用いた最小二乗法で、数値として算出した。

3．結果および考察

Fig. 1 に理論的に求まる拡散律速限界電流$i_{d,red}$と、0.1 M $HClO_4$中での 0.3 V における実測電流値i_sをプロットした。触媒反応速度が十分に大きければ、i_sは$i_{d,red}$に一致する。しかしいずれの電解質でも高回転になるほどi_sの$i_{d,red}$からのずれが大きくなる。これは高回転ほど$i_{d,red}$の値が大きくなることで触媒律速限界電流$i_{c,red}$との差が小さくなり、低回転では観察されなかった触媒過程が見えるようになったといえる。

Fig. 2 に各電解液の$i_{c,red}$と、触媒過程と電子移動過程の相対的活性を示すk_c/k_e°を棒グラフで示した。k_c/k_e°が大きいほど、電子移動速度に比べ触媒反応速度が大きいことを意味する。0.1 M $HClO_4$及び0.05 M H_2SO_4と比べ 0.5 M H_2SO_4の場合、k_c/k_e°は 50 以上と見積もられた。一方、$i_{c,red}$にこれほどの差はないので、0.5 M H_2SO_4の電子移動反応速度が、他の溶液に比べて大幅に遅いことを意味している。硫酸水素イオンや硫酸イオンは Pt 表面に特異吸着することが良く知られているが、それらが電子移動を行うサイトに吸着し、電子移動反応速度を低下させたと推定される。

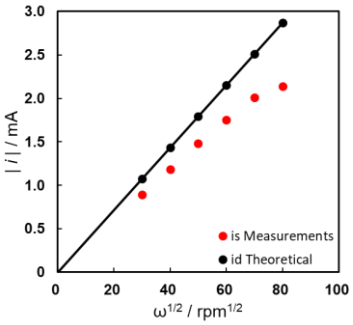


Fig.1 Levich plots of $i_{d,red}$ and i_s in 0.1 M perchloric acid at 0.3 V.

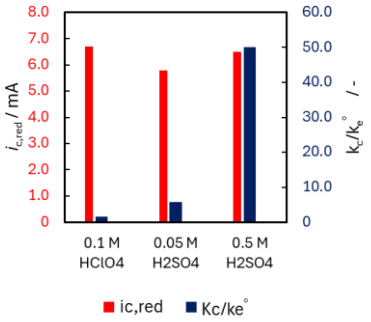


Fig.2 Reaction rate ratios of catalytic and electron transfer process and limiting currents of catalytic process.

4. 参考文献

[1] S.u, Y. Kim, D. Higgins, and M. Yusaf, *Electrochim. Acta*, **255**, 99-108 (2017).
[2] Y. Yokoyama, M. Yamamoto, K. Miyazaki, T. Abe, and K. Kano, *Electrochemistry*, **90**, 103002 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 13:00 ~ 14:00 G1234(講義棟0024)

セッション４（G1一般講演）

座長:水畑 穣(神戸大学)

主催：大会学術企画委員会

13:00 ~ 13:15

[G1_1_08(一般講演)]

新規な電気化学インピーダンス図示法の提案と特徴の検討

〇城間 純[1]、倉谷 健太郎[1] (1. 産業技術総合研究所)

13:15 ~ 13:30

[G1_1_09(一般講演)]

4電極式セルによる細孔内イオン輸送挙動評価法と合剤電極の電子伝導度との関係

〇片倉 誠士[1]、竹内 圭祐[1]、福塚 友和[1] (1. 名古屋大学)

13:30 ~ 13:45

[G1_1_10(一般講演)]

液液分配を用いた一電子還元状態におけるビオロゲン化合物の疎水性評価

〇中西 瑳与子[1]、宋和 慶盛[1]、北隅 優希[1]、白井 理[1] (1. 京都大学大学院農学研究科)

13:45 ~ 14:00

[G1_1_11(一般講演)]

電極触媒反応ネットワークの寿命に関する理論解析

〇小松 弘和[1]、大岡 英史[2]、中村 龍平[2]、望月 敦史[3] (1. 近畿大学 工学部、2. 理化学研究所 環境資源科学研究センター、3. 京都大学 医生物学研究所)

©公益社団法人電気化学会

新規な電気化学インピーダンス図示法の提案と特徴の検討

○城間 純[1]，倉谷 健太郎[1]（産総研[1]）

New Graphing Method for Electrochemical Impedance Spectroscopy

Zyun Siroma,[1] and Kentaro Kuratani [1] (AIST [1])

１．目的

電気化学インピーダンス（EIS）解析において、測定値（Z）は等価回路モデルを想定し解釈することが一般的である。従って、等価回路の構造を推測しやすい図示法が EIS 解析に有用であり、「円弧」「垂直線」「45°線」といった特徴的な図形が得られる Nyquist 図が広く用いられている。ただし Nyquist 図には周波数情報がない。従って、例えば図形的に同じような円弧が観察されても周波数情報も参照しないと類似性が確認できない。このような Nyquist 図の短所を補うため、周波数が明示されている Bode 図もしばしば併用される。Bode 図にはインピーダンス値の周波数依存性（例えば Warburg 素子では $|Z| \propto f^{-1/2}$ など）がプロットの傾きとして読み取れるという利点もある。ただしこの特徴は絶対値が充分大きい領域でしか現れず、EIS において議論の対象になるような Nyquist 図での細かい円弧挙動などはあまり読み取れない。また、例えば等価回路で直列抵抗の大きさが異なる以外は同等であるデータを比較した場合、Nyquist 図であれば単に図形が並行移動するだけであるのに対し、Bode 図では曲線の形も変化してしまい、Bode 図の有用性を損ねている。

そこで我々は、Bode 図の亜種として、Nyquist 図における軌跡の性質を記述する、周波数変化に対する Z 値の変化を利用した指標を作り、これを周波数に対してプロットする新規な図示法を提案した[1,2]（以降「微分値 Bode 図」とする）。本発表では EIS 解析で登場する可能性のある各種等価回路のインピーダンス計算値を微分値 Bode 図で図示し、EIS 解析で活用可能な本図示法の特徴を検討した。

２．計算

微分値のみを用いた指標の図示であれば、Nyquist 図上での並行移動に対して不変である性質を持たせることができる。従って、Nyquist 図上での図形的特徴の情報をなるべく失わないよう指標をうまく選べば、Nyquist 図よりも利便性が高い図示法になる可能性もある。そのような指標を検討した結果、従来 Bode 図との類似性を持たせる意図から、従来 Bode 図の $\log|Z|$ 曲線の置き換えとして、$M = \log(|dZ| / d\log f)$ という量を採用した。この値は Nyquist 図上の軌跡の動く速さに対応しており、M を $\log f$ に対してプロットすると $|Z| \propto f^n$ であれば傾き n の直線を描くという従来 Bode 図と同じ性質を持つ。一方、従来 Bode 図の θ (= arg Z) 曲線の置き換えとしては、$\theta_{local} = \arg(dZ / d\log f)$ すなわち Nyquist 図上での接線の方向を採用した。このように、軌跡の動く速さ（M 値）と向き（θ_{local} 値）を指標として採用することで、本提案の「微分値 Bode 図」は Nyquist 図の持つ情報のほぼすべて（絶対的な位置以外）を抽出できるものと考えられる。

３．結果および考察

基本的な回路要素を盛り込んだ等価回路（挿入図）のインピーダンス計算値の Nyquist 図と「微分値 Bode 図」の M 曲線をそれぞれ Fig. 1、Fig. 2 に示す。C、L 素子の M 値がそれぞれ傾き–1、+1 の直線を描くとともに、RC 並列回路は Nyquist 図の円弧頂点で M 値もピークを作った。ピーク高さは円弧の大きさと対応しており、この関係を理論的に確認した。

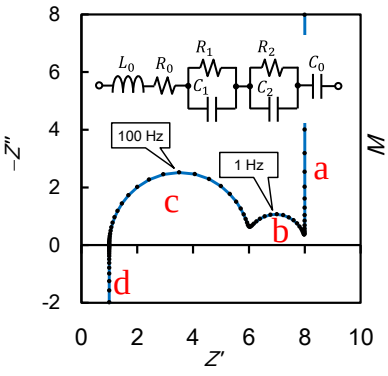


Fig. 1. Nyquist plot of Z values of a typical circuit.

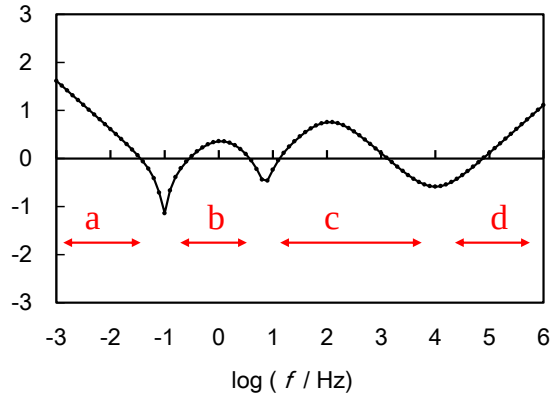


Fig. 2. M-curve calculated from Z values shown in Fig. 1.

謝辞

本研究は JST SICORP (JPMJSC2103), EU Horizon 2020 (ID: 101022738)に基づく日-EU 共同研究で実施された。

(1) Z. Siroma, and K. Kuratani, *Electrochim. Acta*, **509**, 145305 (2025).
(2) 城間純、倉谷健太郎、特開 2024-126137.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

４電極式セルによる細孔内イオン輸送挙動評価法と合剤電極の電子伝導度との関係

○片倉誠士，竹内圭祐，福塚友和（名大院工）

Influence of electron conductivity of composite electrodes on the evaluation of ionic transport in pores by four-electrode method.

Seiji Katakura, Keisuke Takeuchi, and Tomokazu Fukutsuka (Nagoya Univ.)

１．目的

合剤電極は電極活物質粒子に導電剤粒子や結着剤を混錬して作製される多孔性電極であり、リチウムイオン電池電極などに用いられている。合剤電極の空隙には電解質溶液が浸入するため、細孔内のイオン輸送を介して電極／電解質界面でのイオン輸送が進行する。イオンの運動領域は電極の空隙内であること、粒子によってイオン輸送経路の迂回が生じることを考慮し、見かけ上の電極内イオン伝導度は、$\sigma_{\mathrm{eff}} = \frac{\varepsilon}{\tau}\sigma_{\mathrm{bulk}}$ （ε：空隙率、τ：屈曲率、σ_{bulk}：バルクイオン伝導度）で表されるのが一般的である。屈曲率は直線距離と迂回時の距離の比であり、直観的には理解しやすいが、実測することは困難である。屈曲の無いポーラスアルミナ多孔性隔膜を用いた測定においてはσ_{bulk}が変化することが示唆されている [1]。屈曲度を決定できない測定系では、 τが変化することで上式が成立しており、実際にはεやτ以外に考慮すべき要素があると考えられる。

多孔性電極のσ_{eff}は対称セルによる評価が一般的である。対称セルでは同一の電極 2 枚を対向させ、交流インピーダンス測定を行う。ナイキストプロットには 45 度の直線領域が現れ、伝送線モデルに基づいて解釈すると 45 度の直線領域の実軸長さがイオン輸送抵抗の 1/3 と定まる。この場合、2 枚の電極が同一であるという実験上の仮定や、微小領域に区切った場合のイオン輸送抵抗、電子抵抗、電気二重層容量が一様であるという伝送線モデル内の仮定が成り立っていることが前提となる。我々は対称セルとは異なる評価法として、多孔性電極を隔膜として用いた 4 電極式セルによる手法を提案している。4 電極式セルでは、イオン輸送抵抗を円弧として得るため、一様である仮定がなくとも解析できると考えている。電極材料に導電剤を添加して作製した合剤電極では電子伝導性が不均一に分布すると考えられるため、4 電極式セルによる評価が有効であると考え、チタン酸リチウム（LTO）合剤電極を用いて交流インピーダンス測定を行った。

２．実験

LTO、PVdF（バインダー）、アセチレンブラック（導電剤）を混合し合剤電極を作製した。合剤電極を隔膜、各電極をリチウム金属とした 4 電極式セルを用いて交流インピーダンス測定を行った。また、表面積の影響を調べるため、絶縁体であるアルミナ粒子を導電剤の代わりに添加した合剤電極の測定も行った。

３．結果および考察

LTO とバインダーのみの合剤電極では、ナイキストプロットにはこれまで報告してきた電解液イオン輸送抵抗に起因する円弧 [1] が発現しなかった。一方、導電剤ありの電極では円弧が発現した。円弧は抵抗と容量成分が並列に存在することで現れるため、導電剤によって容量成分が発現したことが分かった。一方、アルミナ粒子を添加した電極では、円弧が発現しなかった。このことから、容量成分の発現には低電子抵抗が必要であることが分かった。つまり、低電子抵抗では電極内の電子移動経路が存在するため、電子移動を介して電気二重層容量の成分が接続されたと考えている。

発現した電解液イオン輸送に起因する円弧は複数の円弧から構成されていた（Fig. 1）。円弧の 1 つは細孔内イオン輸送の抵抗、もう 1 つは電解液バルクから細孔に突入する際の抵抗であると考え、等価回路を構築した。等価回路によれば、円弧をそれぞれの抵抗として分離して評価可能であること、低周波数側の円弧が細孔内イオン輸送に由来することが示された。すなわち、4 電極式セルでのイオン輸送評価で合剤内のイオン移動抵抗の評価が可能である可能性が示唆された。

謝辞：本研究の一部は科研費基盤（B22H02177）の助成により実施した。関係各位に感謝します。

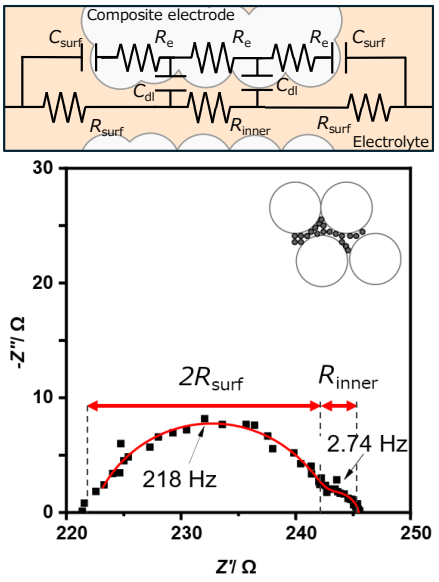


Fig. 1 Equivalent circuit of ion transport of composite electrode and Nyquist plot of LTO electrode with conductive agent.

(1) T. Fukutsuka et al., *Electrochim Acta*, **199**, 380 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液液分配を用いた一電子還元状態におけるビオロゲン化合物の疎水性評価

○中西瑳与子[1]，宋和慶盛[1]，北隅優希[1]，白井理[1]（京大院農[1]）

Evaluation of the hydrophobicity of viologens in one-electron reduced state by liquid-liquid extraction

Sayoko Nakanishi,[1] Keisei Sowa,[1] Yuki Kitazumi,[1] and Osamu Shirai.[1] (Kyoto Univ. [1])

１．目的

ビオロゲン化合物は酸化型(V^{2+})，1 電子還元型(V^{+})，2 電子還元型(V)の 3 つの酸化還元状態を持ち，溶液反応性および電極反応性に優れているため，電子移動メディエータとして幅広く用いられている．その一例として，電極と微生物の代謝反応を共役させた微生物電極への応用が挙げられる．微生物電極ではメディエータが微生物の細胞膜を透過している．化合物の生体膜透過にはその疎水性が強く関係すると予想されており，メディエータ化合物の酸化型および還元型それぞれの疎水性評価は微生物電極の特性を理解する上で重要である．V^{2+}の疎水性は水|1,2-ジクロロエタン(DCE)界面を横切るイオン移動ボルタンメトリによって既に見積もられている[1]．しかしながら，溶液中で V^{+}を生成しイオン移動ボルタンメトリを実施したが，明瞭なイオン透過電流は記録されなかった．そこで本研究では，液-液分配を用いることで不安定な V^{+}の疎水性評価を試みた．

２．実験

硫酸メチルビオロゲン，塩化エチルビオロゲン，塩化プロピルビオロゲン，および塩化ブチルビオロゲンの水溶液とテトラアルキルアンモニウムテトラキス[3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル]ホウ酸(TAATFPB) の DCE 溶液を調製した．ビオロゲン水溶液は嫌気雰囲気下で亜ジチオン酸ナトリウムと水素化ホウ素ナトリウムの混合水溶液にて還元し，V^{+}の水溶液とした．5 mL の V^{+}溶液と 5 mL の TAATFPB 溶液を密閉し，十分に撹拌した後，2 相が分離するまで静置した．分離後，分配した V^{+}に由来する水相と DCE 相の吸収スペクトルを測定した．テトラアルキルアンモニウムイオン(TAA^{+})のアルキル鎖長を 1～8 および 10 と変化させながら，水相と DCE 相の吸光度の比を測定することで V^{+}のイオン移動の式量電位(E^0)を計算した．

３．結果および考察

実験から求めた V^{+}の E^0 と V^{2+}の E^0 の文献値[1]を Fig. 1 に示した．アルキル鎖の炭素数が 1 増えるごとに V^{+}の E^0 は −48±8 mV ずつ，V^{2+}の E^0 は −17 mV ずつ変化した．いずれもアルキル鎖が長いほど E^0 が負，すなわち疎水的であることが分かる．同じアルキル鎖を持つ V^{+}と V^{2+}の E^0 を比較すると，V^{+}の E^0 が V^{2+}の E^0 より負にシフトしており，還元によってイオンの疎水性が増強したことが分かる．

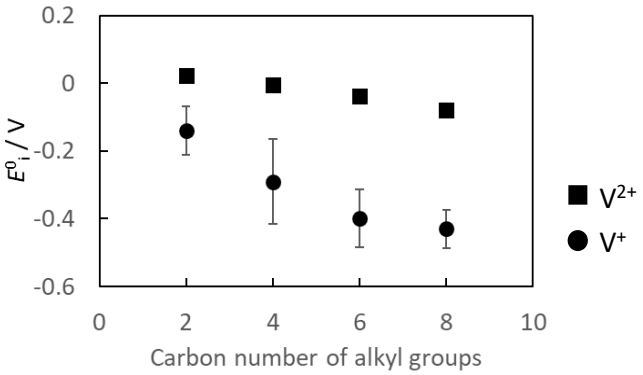


Fig.1 Relationship between the ion-transfer potential of viologens and their carbon number of alkyl groups.

また，各イオンの E^0 から V^{+}および V^{2+}の水相から DCE 相への移行の Gibbs エネルギー($\Delta G^0_{W\to DCE}$)を推定した．$\Delta G^0_{W\to DCE}$はイオンによる溶媒分子の排除と溶媒和エネルギーを反映する．どちらもアルキル鎖長が長いほど$\Delta G^0_{W\to DCE}$は負になり，DCE 相へ移行しやすくなることがわかる．アルキル鎖の炭素数が 1 増えるごとに V^{+}の$\Delta G^0_{W\to DCE}$は約 −4.7±0.8 kJ mol^{-1}，V^{2+}の$\Delta G^0_{W\to DCE}$は約 −3.2 kJ mol^{-1} ずつ変化する．ビオロゲン化合物による溶媒の排除体積は酸化還元により変化しないと予想されるが，$\Delta G^0_{W\to DCE}$のアルキル鎖長依存性は V^{+}と V^{2+}で異なった．これは酸化還元状態によるアルキル鎖の表面状態の違いを反映したものと考えられる．V^{2+}から V^{+}に還元され電荷数が減少したことで，アルキル基の表面電場が弱くなり，極性分子である水との相互作用が弱まり，非極性分子である DCE との親和性が高まったことによると考えられる．

(1) J. Hanzlík, Z. Samec, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **52,** 830 (1987).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極触媒反応ネットワークの寿命に関する理論解析

○小松弘和[1]，大岡英史[2]，中村龍平[2,3]，望月敦史[4]（近大[1]，理研[2]，東京科学大[3]，京大[4]）

Theoretical Analysis on the Lifetime of Electrocatalytic Reaction Networks
Hirokazu Komatsu,[1] Hideshi Ooka,[2] Ryuhei Nakamura,[2,3] Atsushi Mochizuki[4]
(Kindai Uni.,[1] Riken CSRS,[2] Science Tokyo,[3] Kyoto Uni.[4])

１．目的

再生可能エネルギー技術を推進するためには，安定な電極触媒の開発が必要不可欠であるが，加速試験に基づき，実際の運用環境における電極触媒の寿命を予測することは困難である．本研究では，電極触媒の劣化メカニズムを表現する数理モデルを提案し，電極触媒の寿命を理論的に予測することを目的とする．

２．数理モデル

電極触媒の劣化メカニズムを表現すると考えられる散逸反応を伴う化学反応ネットワークを提案する（Fig.1）． ここで，$X_1,X_2,\ldots,X_n$ は，n 個の反応中間体である．Fig.1 の反応ネットワークは，触媒反応そのものは $X_1\rightarrow X_2\rightarrow\ldots\rightarrow X_n\rightarrow X_1$ のサイクル構造で与えられる.また，X_n は X_1 に戻るだけでなく，溶出など，触媒サイクルから逸脱する可能性を考慮する．

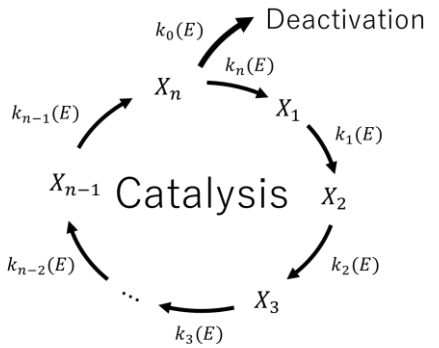


Fig.1 Generalized Electrocatalytic Reaction Network

変数 $x_1,x_2,\ldots,x_n$ を $X_1,X_2,\ldots,X_n$ のモル濃度とし，Fig.1 の反応が全て素反応であると仮定すると，次式で記述される微分方程式モデルを得る：

$$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix}x_1\\x_2\\\vdots\\x_n\end{bmatrix}=\begin{bmatrix}-k_1(E) & 0 & 0 & k_n(E)\\ k_1(E) & -k_2(E) & 0 & 0\\ \vdots & \ddots & \ddots & \vdots\\ 0 & 0 & k_{n-1}(E) & -(k_0(E)+k_n(E))\end{bmatrix}\begin{bmatrix}x_1\\x_2\\\vdots\\x_n\end{bmatrix}$$

ただし，$k_0(E)$, $k_1(E)$, …, $k_n(E)$は速度定数であり，バトラー・ヴォルマーの式に従う電位依存性を持つとする：

$$k_i(E)=k_i^0\exp\left(\frac{\alpha_i F(E-E_{eq})}{RT}\right),\ i=0,1,\ldots,n$$

ここで，α_i ,k_i^0,E_{eq},F,R,T は既知の定数であり，電子移行係数 α_i が反応の電位依存性を決定する．着目する反応が酸化反応であり、α_i が正であると仮定する。

この微分方程式を理論的に解析することで，電位 E と触媒寿命の関係性を考察する．

３．結果・考察

通常，電極触媒は過電圧が大きいほど速く分解する．しかし，発表者らは，電位が正ほど，電極触媒の安定性が向上しうるパラメーター領域を見出した．具体的には，電位依存性 α_i が次の条件(i),(ii)：

(i) $\alpha_0<\alpha_n$
(ii) 少なくとも一つの $i=1,\ldots,n-1$ に対して，$\alpha_n>\alpha_i+\alpha_0$

を満たすとき， 電位を正に掃引しても触媒劣化が加速せず， むしろ安定化することが理論的に予測された．これは大電流密度における水電解など，新規材料開発の可能性を大きく拡張し得る知見と考えられる．

(1) H. Ooka, M. E. Wintzer, H. Komatsu, T. Suda, K. Adachi, A. Li, S. Kong, D. Hashizume, A. Mochizuki, and R. Nakamura, Microkinetic Model to Rationalize the Lifetime of Electrocatalysis: Trade-off between Activity and Stability, J. Phys. Chem. Lett., 2024, 15, 10079 – 10085.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月18日(火) 14:00 ~ 15:00 G1234(講義棟0024)

セッション５（G1一般講演）

座長:片倉 誠士(名古屋大学)

主催：大会学術企画委員会

14:00 ~ 14:15

[G1_1_12(一般講演)]

有限要素シミュレーションによるCO_2電解に与える影響の基礎的検討

〇野稲 啓二[1]、向山 義治[2]、定塚 哲也[1]、松田 敏彦[1] (1. 株式会社KRI、2. 東京電機大学)

14:15 ~ 14:30

[G1_1_13(一般講演)]

イオン液体塩橋を具有する電池のポテンショメトリーによる酢酸の p*K*a 測定

〇垣内 隆[1,2]、青山 稜[1]、安茂 千晴[1]、久保本 猛[1]、片桐 幸輔[1]、山本 雅博[1] (1. 甲南大学、2. pH計測科学ラボラトリー)

14:30 ~ 14:45

[G1_1_14(一般講演)]

近赤外および核磁気共鳴分光法における各種リチウム塩中のホフマイスター系列に沿った非検出水分子のアニオン種依存性

〇水畑 穣[1]、徐 竟超[1]、高 瑛徹[1]、高寄 慎也[1]、牧 秀志[1]、南本 大穂[1] (1. 神戸大学)

14:45 ~ 15:00

[G1_1_15(一般講演)]

モンテカルロ法とニューラルネットワーク力場によるLTOの電位プロファイルシミュレーションと電気化学反応の熱力学

〇清林 哲[1]、多田 幸平[2]、尾崎 弘幸[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

有限要素シミュレーションによる CO_2 電解に与える影響の基礎的検討

○野稲啓二[1]，向山義治[2]，定塚哲也[1]，松田敏彦[1]（株式会社 KRI[1]，東京電機大[2]）

Basic Investigation of CO_2 Reduction Reaction Using Finite Element Modeling Simulation
Keiji Noine,[1] Yoshiharu Mukouyama,[2] Tetsuya Jozuka,[1] and Toshihiko Matsuda[1] (KRI Inc.,[1] Tokyo Denki Univ.[2])

1．目的

再生可能エネルギーを用いた CO_2 電解還元（CO_2RR）が近年注目を集めており，実用化に向けて電解生成物の選択性・エネルギー効率の向上が求められている．CO_2 電解において触媒とその電位だけでなくこれらを取りまく溶媒やイオンの種類・濃度などに影響されることが報告されているが，これらの要素の直接計測は困難である．このためシミュレーションによる反応場解析が CO_2 電解開発に必要となると考えられる．本研究では有限要素シミュレーションを用いた解析とその結果の妥当性について検証した．

2．実験

検証する CO_2 電解のモデルとして CO_2 含有アルカリ水溶液を用いた電気化学システム[1]を選択した．このシステムでは PEM と Interposer 界面で CO_3^{2-} イオンから中和した CO_2 のみが触媒層で電解により還元されるために，CO_2 の中和状態がファラデー効率に反映されやすく検証に適していると考えられる(Fig. 1)．有限要素法によるシミュレーション（COMSOL Multiphysics）にて Nernst-Planck 式からセル内部の CO_2 の中和状態や pH 分布などを計算した．

銀ナノ粒子をガス拡散電極(GDE)に塗布しカソードとした．PEM と GDE の間に Interposer として混合セルロースエステル膜フィルター（厚み：270 μm）を用いた．カソードに 1.5M K_2CO_3 *aq* をフローし CO_2 電解還元した．

3．結果および考察

Fig. 2 に CO_2RR のファラデー効率と電流密度依存性を示す．100 - 350 mA/cm^2 の範囲で CO_2 の還元生成物である CO が得られ，電流により PEM から Interposer に供給される H^+ が K_2CO_3 を CO_2 へ中和したと考えられる．Fig. 1 に Interposer 中の pH 分布シミュレーション結果を示す．PEM 表面に近付くに従い pH は低下する傾向が得られたが 300 mA/cm^2 未満では CO_2 が発生する pH 6 付近まで低下しない結果となった．この結果の差を検証するため，シミュレーションから pH 分布に影響を与える因子を調査したところ，Interposer と触媒層における空隙率の影響が大きいことが確認された．電解セル内では気泡により有効的な空隙率が変化している可能性が示唆された．気泡と pH 低下の評価のため，透明電解セルを作製し通電中の観察を行った．その結果，100mA/cm^2 通電による PEM と Interposer 界面での気泡の増加と蓄積が確認され，十分に pH 低下していると考えられる．本発表では気泡の蓄積状態や電解への影響についても議論する．

(1) G. Lee, A. S. Rasouli, E. Sargent, et al., *Joule* **7**, 1277 (2023).

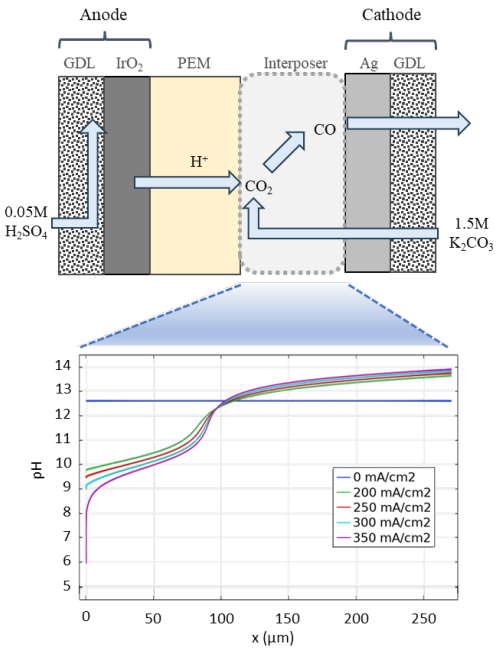


Fig. 1. Schematic illustration of CO_2RR cell and simulated pH distribution in interposer.

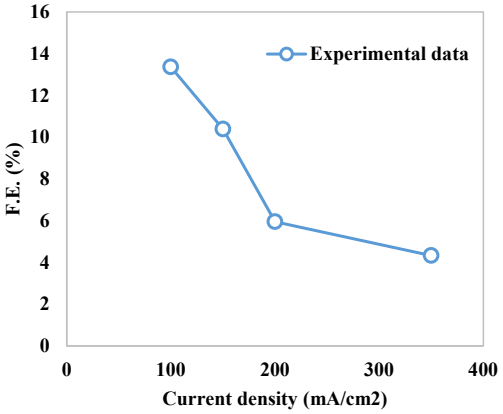


Fig. 2. The corresponding faradaic efficiencies of CO_2 reduction product (CO) vs. current density.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体塩橋を具有する電池のポテンショメトリーによる酢酸の p*K*a 測定

○垣内 隆[1,2], 青山 稜[1], 安茂 千晴[1],久保本 猛[1], 片桐 幸輔[1], 山本 雅博[1]
（甲南大理工[1], pH 計測科学ラボ[2]）

Determination of the p*K*a of acetic acid based on the potentiometry of electrochemical cell equipped with ionic liquid salt bridge
Takashi Kakiuchi[1,2], Ryo Aoyama[1], Chiharu Anmo[1], Takeru Kubomoto[1], Kosuke Katagiri[1], and Masahiro Yamamoto[1]
(Konan Univ.[1], pH Sci. Tech. Lab.[2])

１．目的　水溶液中の酢酸の p*K*a は、基本的な物理化学的定数である。実験的には、熱測定、イオン電導率測定、電位差測定によって、繰り返し測定されてきた。それら測定値の中で、液間電位差がないと仮定した、いわゆる Harned 電池の電位差測定から Harned と Ehlers が 1932 年に報告した値[1]、25 ℃では *K*a = 1.754 x 10^{-5} (p*K*a =4.756)、が今なお信頼できるとされている[2]。しかし、Harned 電池には、液絡は存在することは明らかである[3,4]。我々は、イオン液体塩橋(ILSB)を用いて Harned 電池を明示的に左右に分割することにより、水素イオンの単独イオン活量を測定できることを示してきた[4,5]。本研究では、ILSB を持つ電池を用いて酢酸の p*K*a を決めることを目指した。

２．実験　ILSB 用のイオン液体として、tributyl(2-methoxyethy)phosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl)amide を用いた。電池、Ag | AgCl | 0.01 M NaCl | ILSB | 酢酸水溶液、$H_2(g)$ | Pt を H 型ガラスセルに構築し、25.0 ℃の恒温槽に浸して、端子間電圧をエレクトロメーターで測定した。ILSB 両側の溶液濃度を滴定により精度よく求めることに留意した。

３．結果と考察　酢酸仕込濃度 $c^0_{CH3COOH}$ を 1 mmol dm^{-3} から 0.7 mol dm^{-3} まで変化させて得られた実験結果を Fig.1 に示す。各仕込濃度につき３～５回の平均値が△印、誤差棒は 95%信頼区間である。破線は、水素イオン活量係数が Debye-Hückel 理論の極限則(DHLL)で表されると仮定して計算した理論曲線(上から下に p*K*a = 4.5, 4.6, 4.7, 4.756, 4.8, 4.9, 5.0)である。$c^0_{CH3COOH}$ が 0.2 mol dm^{-3} 以下では、実験値は、p*K*a = 4.756 の理論曲線より下側にあり、p*K*a = 4.8 のそれに近い。DHLL の適用性がより確かな低 $c^0_{CH3COOH}$ 域であることから、酢酸の 25℃における解離は Harned ら *K*a 値より一割程度小さいことは確かだと思われる。

文献
1. H, S. Harned, R. W. Ehlers, *J. Am. Chem. Soc.*, **64,** 1350 (1932); 2. R. N. Goldberg et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **34**, 231 (2002); 3. D. A. MacInnes, *The Principles of Electrochemistry*, Dover (1961); 4. H. Sakaida, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 13222 (2011), 5. T. Kakiuchi et al., *J. Electroanal. Chem.* , **909**, 116036 (2022).

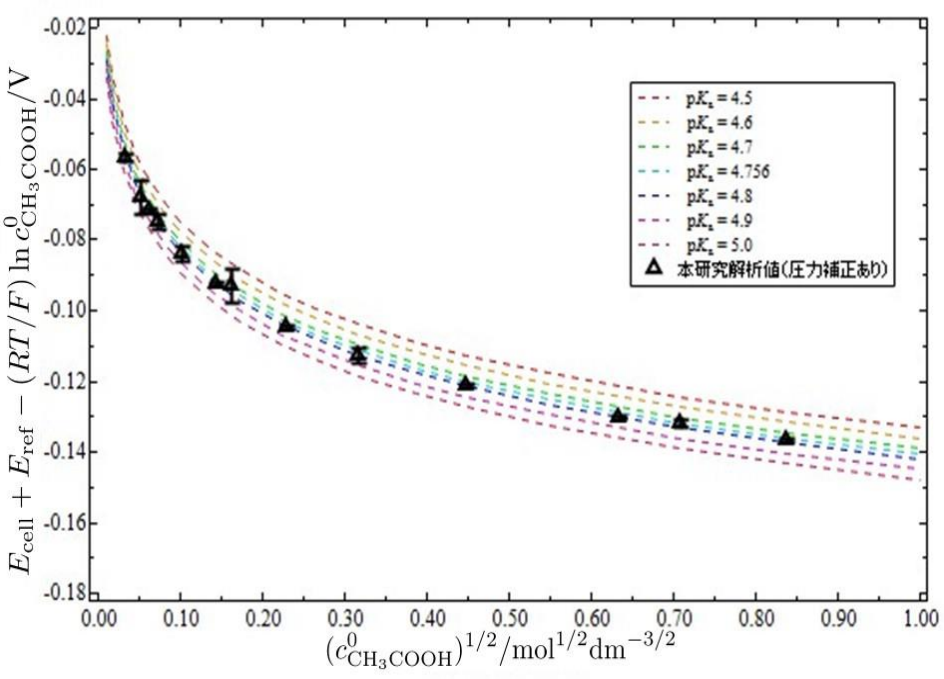


Figure 1 Change of $E_{cell} + E_{ref} - (RT/F)\ln c^0_{CH3COOH}$ with $(c^0_{CH3COOH})^{1/2}$

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

近赤外および核磁気共鳴分光法における各種リチウム塩中のホフマイスター系列に沿った非検出水分子のアニオン種依存性

○水畑 穣[1]，徐 竟超[1]，高 瑛徹[1]，高寄 慎也[1]，牧 秀志[1]，南本 大穂[1]，（神戸大[1]）

Anion Species Dependence of Undetected Water Molecules along the Hofmeister Series in Various Lithium Electrolytes Using Near-infrared and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

Minoru Mizuhata,[1] Jingchao Xu,[1] Youngchol Koh[1], Shiya Takayose[1], Hideshi Maki[1], and Hiro Minamimoto[1] (Kobe Univ.,[1])

１．目的

水溶液中の溶存種間の相互作用を調べるため、分子内振動に基づく赤外分光法、ラマン分光法が古くから使われてきた。しかしながら、水分子の赤外光の強く吸収により、液膜程度の光路長が必要となるため、厳密な定量測定がしにくい。ラマン分光法は散乱光に基づく分光法であるため、溶液構造の定量解析が困難である。従来活用してきた定量 ^{1}H NMR により、水分子の実測値と理論値との差の濃度依存性から、溶液構造に関する研究を行ってきたが ^{1}、H NMR の測定時間スケールは水分子のプロトン交換速度より長いため、水分子の運動が平均化され、異なる水素結合を持つ水分子をそれぞれ検出できない。

本研究では、近赤外分光法の定量性を検証した上で種々のリチウム塩水溶液を対象とし定量 ^{1}H NMR と関連付け、水分子の検出量と水素結合変化のアニオン種依存性を定量的に議論した。近赤外分光法においては水分子の OH 振動に関する結合音の分子間相互作用によるバンドシフトが観察されやすく、イオンの添加による水分子の挙動を定量に検討した。

２．実験

LiX (X= TFSA$^-$, ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-, 1/2SO_4^{2-})の飽和水溶液を ICP 発光分光分析法で濃度決定してから希釈し、各濃度の水溶液を作った。調製した水溶液を光路長が 1 mm の石英セルを用い、UV-VIS-NIR 分光器 V7200(日本分光)により 1200-1800 nm 範囲で近赤外スペクトルを測定した。得られた近赤外スペクトルについて波長分布から等間隔の波数分布に換算し解析した。ベースラインを除いたピーク面積を水分子の積分吸光度にした。得られた積分吸光度により参照試料である純水と比較し、各混合物中の単位体積当たりの水の検出量を算出した。波形解析は Gauss 関数による非線形最小二乗法により行い、水分子の水素結合を定量的に評価した。

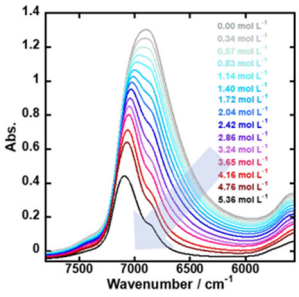


Fig.1 NIR spectra of combination tone, ν_1+ν_3 of H_2O in aqueous LiTFSA solution.

３．結果および考察

Fig. 1 に示す LiTFSA の 6800 cm^{-1} 付近の水分子の OH 対称伸縮振動 ν_1 と逆対称伸縮振動 ν_3 との結合音の吸収ピークから Fig. 2 のように各水溶液中の水分子の近赤外検出量が得られた。検出量が溶液中に実際仕込んだ水分子量より低下し、溶液濃度の増加につれ、検出量と理論値との差が大きくなる。また、近赤外と定量 ^{1}H NMR との両方の定量結果は顕著なアニオン種依存性が示され、未検出の水分子量は TFSA$^-$ < ClO_4^- < Cl^- < NO_3^- < SO_4^{2-}の順番となり、この順番は Hofmeister 系列にほぼ一致することが示唆された。Hofmeister 系列はイオンと水分子との相互作用の強さを表すことが報告されたため、[2] 先行研究 [1,3] を踏まえ、定量 ^{1}H NMR についてイオンや固体と強く相互作用する水分子のダイナミックスが影響され、運動性低下により NMR に検出できなくなったと考えていた。一方、近赤外分光法による検出量の低下に関しては水分子がイオンとの相互作用による OH 伸縮振動の結合音生成が抑制されたと考えられる。アニオンの電荷密度や親水性により、水分子受けた相互作用の範囲や、強さが異なるため、未検出の水分子の量もそれぞれ異なっていると考えている。更に、波形解析により、TFSA$^-$, ClO_4^-, Cl^-, NO_3^-を添加することで低波数側の水素結合が多く形成される水分子に関するピークの強度が減少され、高波数側の水素結合が少ない水分子のピーク強度が増大されたことが示された。一方、SO_4^{2-}については水分子の検出量が大幅低下したが、スペクトルの形状に顕著な変化がないことにより、イオンと相互作用する水分子が近赤外分光法では検出できなくなったことが示唆される。

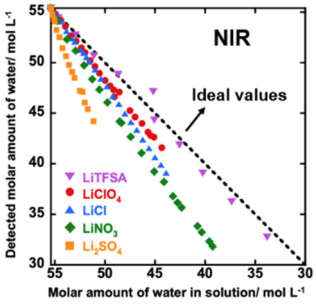


Fig.2 The relationship between the detected molar amount of water and the molar amount of water in Li electrolyte solution by NIR spectra.

(J. Xu et al, *Electrochemistry*, [DOI: 10.5796/electrochemistry.25-00001])

1．H. Maki, R. Sogawa, M. Fukui, S. Deki, and M. Mizuhata, *Electrochemistry*, **87**, 139 (2019).
2．F. Hofmeister, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.,* **24**, 247 (1888).
3．B. Grünberg, T. Emmler, and E. Gedat, *J. Chem. Europe*., **10**, 5689 (2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

モンテカルロ法とニューラルネットワーク力場による LTO の電位プロファイル シミュレーションと電気化学反応の熱力学

清林　哲[1]、多田　幸平[2]、尾崎　弘幸[1]([1] 産総研、[2] 大阪大学)

Potential profile simulation of LTO by Monte-Carlo scheme combined with neural network force field

Tetsu Kiyobayashi[1], Kohei Tada[2], Hiroyuki Ozaki[1] ([1]AIST, Osaka Univ.[2])

【緒言】　我々は以前に、チタン酸リチウム ($LiTi_2O_4$, LTO) をモデル系として電気化学反応の熱力学を理解するために、大正準モンテカルロ (GCMC) 法によるパラメータ物理と密度汎関数理論 (DFT) によって GCMC のエネルギーパラメータを決定するという手法を提案した [1]。LTO は僅か 3 つのパラメータという単純な GCMC モデルでうまく電位プロファイルを再現できたため、DFT のエネルギー計算では 98 個の構造モデルで充分正確にパラメータが決められた。しかし、より一般の電極材料ではもっと多くのパラメータが必要で、より多くの構造モデルを DFT 計算しなければならないと推測される。本研究では、系を単純な LTO としたまま、DFT の $10^{3\text{-}4}$ 倍の速度を有するとされるニューラルネットワーク (NN) 力場を用いたエネルギー計算で、果たして DFT 計算と同程度の精度の電位プロファイルシミュレーションが行えるのか検討した。

【方法】　LTO 中で Li の挿入脱離がおこるサイトは 8a と 16c である。GCMC は先行研究 [1] から変更はなく、8a サイトでの Li ポテンシャルエネルギー (ϵ_{8a})、8a と 16c のエネルギー差 ($\Delta\epsilon \equiv \epsilon_{16c} - \epsilon_{8a}$)、隣接する 8a と 16c に Li が入った時の反撥エネルギー (J) の 3 つのパラメータでモデル化される。これらのうち、電気化学反応の熱力学を最も特徴づけるのは $\Delta\epsilon$ で、これが熱エネルギー $3kT$ よりも大きいと、その温度で Li 挿入脱離は一次相転移 (二相共存型)、小さいと二次相転移 (固溶相型) となること、すなわち臨界点の存在が [1] で示されている。室温 (T/K = 300) ではこの臨界値は $\Delta\epsilon_c$/meV = 75 となる。

使用する NN 力場は、LTO 中の Li+ 配置に対する構造安定性に関する DFT 計算とのベンチマークをもとに決定した [2]。電極材料に対して高精度とされる CHGNET と、表面化学反応に対して高精度であるとされる PFP(preferred potential) を採用した。CHGNET は分散力補正を加えることで精度が向上することがベンチマーク計算より明らかとなったため、強化学習は行わず、D3 法に基づく分散力補正を加えて使用した。構造モデルは $Li_NTi_{128}O_{256}$ で、8a と 16c のサイト数は夫々 64 と 128 である。Li の量を $64 \le N \le 128$ の間で振った様々な構造を 98 個作成して各計算手法で全エネルギー E_{tot} を計算した。以下の式で ϵ_{8a}、Δ、J をパラメータとして線形多重回帰を行った。

$$E_{tot} - NE_{Li} = NE_{8a} + N_{16c}\Delta\epsilon + N_{rep}J + \text{const}$$

ここで E_{Li} は金属 Li(対極に相当) 原子 1 個のエネルギー、N_{16c} は 16c にある Li の数、N_{rep} は隣接する 8a と 16c にある Li の組の数である。各計算手法から得られたパラメータを用いて GCMC による電位プロファイルをシミュレーションした。

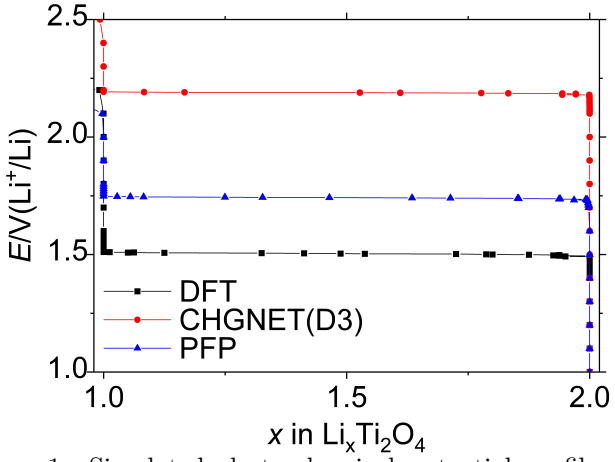


Figure 1: Simulated electrochemical potential profile of $LiTi_2O_4$ (LTO) based on the grand canonical Monte-Carlo methods, for which the energetic parameters were determined through the total energy calculated by the density functional theory (DFT), CHGNET with dispersion force correction (CHGNET(D3)), and Preferred potential (PFP).

【結果と考察】　Fig. 1に DFT による「正しい」と想定する $LiTi_2O_4$ の結果を、分散力補正を行った CHGNET と PFP による結果とを比較する。NN 力場によって決めたパラメータによる電位プラトーの位置は DFT によるそれとは異なっているが、一次相転移に特徴的な水平な形状は再現している。実際、8a と 16c のエネルギー差 $\Delta\epsilon$ は DFT、CHGNET(D3)、PFP の順に 450、241、289meV であり、上記の室温における臨界値 75meV を超えている。一方、図には示していないが、分散力補正を行っていない CHGNET やほかの NN 力場では、$\Delta\epsilon$ が臨界値以下になって高次転移的な傾斜プラトーになったり、さらには 8a と 16c の反撥項 J が非常に小さくなって、8a と 16c の全てが 0V(Li/Li+) 以上で Li に占有される、という極めて現実離れした結果になる。また、構造最適化を行わない方が寧ろ DFT に近い結果をもたらす傾向があるようだ。なお、よく知られている $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ の電位プラトーは実験的に 1.55V(Li/li+) であるが、ここで扱った $LiTi_2O_4$ のプラトーはそれより低いとされており、PFP によるプラトーが 1.55V(Li/Li+) に近いのは偶然であると思われる。

[1] H. Ozaki, K. Tada and T. Kiyobayashi, “Monte-Carlo simulation combined with density functional theory to investigate the equilibrium thermodynamics of electrode materials: lithium titanates as model compounds,” Phys. Chem. Chem. Phys., 21 (2019) 15551–15559, doi:10.1039/c9cp02107h.
[2] 多田幸平, 尾崎弘幸, 清林哲, 第８５回応用物理学会秋季学術講演会, 2025.9.17, 17p-P04-1.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　4. その他

2025年3月18日(火) 15:00 ~ 15:45 G1234(講義棟0024)

セッション６（G4一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

主催：大会学術企画委員会

15:00 ~ 15:15

[G4_1_01(一般講演)]

リチウムイオン電池における負極—電解質界面の解析

〇井本 文裕[1]、GAVARTIN Jacob[2]、森里 嗣生[1] (1. シュレーディンガー株式会社、2. Schrödinger Inc.)

15:15 ~ 15:30

[G4_1_02(一般講演)]

CeO_2表面における電場誘起プロトン伝導の機械学習分子動力学シミュレーション

〇久間 馨[1]、ヴァラデスウェルタ ヘラルド[1]、古山 通久[1] (1. 信州大学)

15:30 ~ 15:45

[G4_1_03(一般講演)]

アノード溶解により調整したAuイオンを用いたナノ粒子の合成と機能化

〇小澤 真一郎[1]、北郷 萌[1]、松本 龍征[1]、竹﨑 陽也[1] (1. 防衛大学校)

©公益社団法人電気化学会

リチウムイオン電池における負極―電解質界面の解析

○井本文裕[1]，森里嗣生[1]，GAVARTIN Jacob[2]（シュレーディンガー(株)[1]，Schrödinger, Inc.[2]）

Computational analysis of anode/electrolyte interfaces in lithium-ion batteries

Fumihiro Imoto,[1] Tsuguo Morisato,[1] and Jacob Gavartin[2] (Schrödinger K. K.[1], Schrödinger, Inc.[2])

１．目的

リチウムイオン電池（Lithium Ion Battery: LIB）は 1990 年代前半の商用化以降、電子機器を中心に広く使用され、既に電気自動車用電池としても市販されている。従来の液系電解質には安全性や低エネルギー密度などの欠点があり、近年では不燃性固体電解質と Li 負極を利用した全固体電池が注目されている。ところが全固体電池には、（１）Li 負極からの電子移動による固体電解質の還元劣化、（２）Li 負極からの Li デンドライト成長といった問題点がある。そこで、固体電解質の還元劣化と Li デンドライト成長を防ぐために、Li 負極上に BN などの保護膜（人工 SEI）を形成することが試みられており、界面状態の制御が重要である。

本研究では、固体電解質について、負極－保護膜界面および保護膜－電解質界面の(a) 安定構造、(b) 電子状態、(c) Li が界面を拡散する障壁を理論的に解析する。

２．計算方法

Li 負極保護膜として ZnO、BN、LiCl に注目し、(a) Li 負極と保護膜の界面、(b) 保護膜と $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)電解質の界面について、安定構造・全エネルギー・電子状態・Li が界面を拡散する障壁を理論的に解析した。安定構造と全エネルギー計算については、(a) Li(001)面と保護膜、(b)保護膜と LATP(012)面の間の回転角を変化させ、複数のスーパーセル構造を作成し、機械学習力場によりハイスループットな構造探索を行った。界面の電子状態および Li 拡散障壁の計算には、第一原理計算コード Quantum ESPRESSO を利用した。

３．結果および考察

LiCl/LATP 界面は絶縁体となり、LiCl は電子移動を防ぐことが確認された。また、Li(001)/LiCl(001)界面の Li 拡散障壁は 0.25eV と低く、界面で Li が拡散しやすいため、Li デンドライト成長が最も抑制されると考えられる。界面構造の探索結果と電子状態については、当日、詳細を報告する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CeO_2 表面における電場誘起プロトン伝導の機械学習分子動力学シミュレーション

○久間 馨[1]、ヴァラデスウェルタ ヘラルド[1]、古山 通久[1] (1. 信州大学)

Molecular dynamics simulation of surface proton conduction induced by an external electric field using machine learning potentials

Kaoru Hisama,[1] Gerardo Valadez Huerta,[1] and Michihisa Koyama[1] (Shinshu Univ.[1])

1．目的

外部電場を用いて固体触媒の活性を向上させる、電場触媒反応場が次世代の触媒化学の技術として注目される。一例として、水蒸気雰囲気下の Pd/CeO_2 触媒に電場を印加した場合に、200 ℃程度の比較的低温においてもメタンの水素転換を進行させることができるという報告がなされている[1]。この反応においては、電流のキャリアとなったプロトン(H^+)が反応に寄与することで、メタンの解離吸着が促進されていると考えられる。しかし、電場に存在によってどのように水の電離とプロトン伝導が誘起されるのか，そのメカニズムは未解明である。他方、このような電場下のイオンダイナミクスを計算化学でシミュレーションする場合、第一原理計算では計算コストが大きすぎ、古典力場では化学反応を高精度に記述することが難しい。その上、固体中での外部電場による影響をモデル化することが困難である。本研究では、電場下の分子動力学(MD)シミュレーションを行うことで、担体表面上の水分解とプロトン伝導状態の解明を目的とする。様々な材料に対して第一原理計算の結果を高速に再現できる汎用ニューラルネットワークポテンシャルである Preferred Potential (PFP)[2] を用い、加えて PFP の Bader 電荷推定出力を静電場と連成させることで電場下イオン伝導の MD を実現する手法[3] を適用し、CeO_2 上の電場下プロトン伝導の解析を行いその達成を図る。

2．計算手法

– CeO_2 (111) 4×4 5 層のスラブに対して中心層を固定したモデルに対して表面に水を吸着させた初期状態から、電場なしで 0.1 ns の MD 計算をした後、x 方向に電場を印加した MD 計算を 0.5 ns 行った。原子間ポテンシャルには PFP (v4.0.0)を用いた。このポテンシャルでは PBE–PAW を用いた第一原理計算を学習済みであり、D3 分散力補正を付加している。

3．結果および考察

– 200 ℃における H_2O 1 分子の吸着状態をシミュレーションすると、水分子と CeO_2 表面上の酸素がプロトンを受け渡すホッピングと、電場下において OH^- が電場と逆向きに流れるヴィークル伝導が観察された[Fig. 1 (a)]。H_2O 16 分子を吸着させた場合、電場が弱い場合には水素原子は電場方向に流れ、電場が強い場合には酸素原子とともに電場と逆向きに駆動されていることがわかる[Fig. 1 (b)]。このことは、ホッピングとヴィークル双方が伝導に寄与しており、電場が強くなるに従いヴィークル伝導が活性化することを意味する。この結果から、H_2O の OH^- とプロトンへの分解と電場を介した伝導が、電場触媒反応において CeO_2 上のプロトンを供給していることが示唆される。

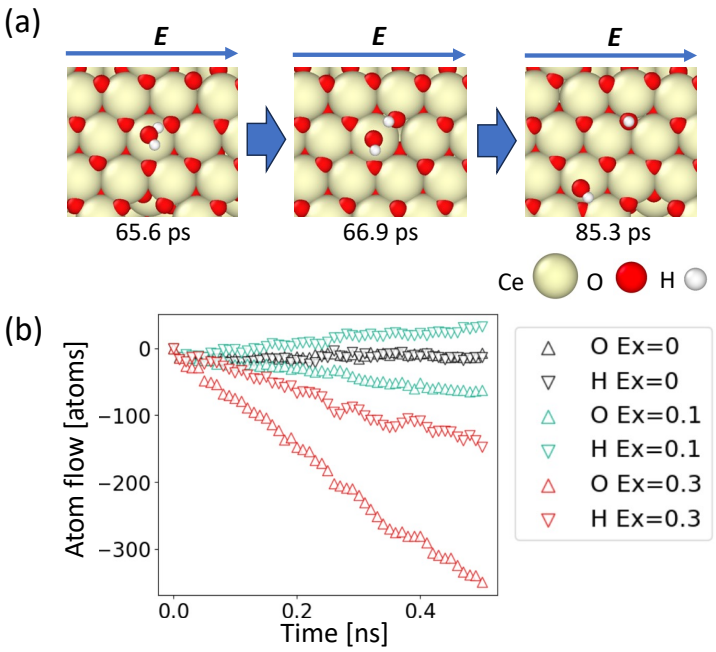


Fig. 1 (a) Snapshots during the MD simulation of the single H_2O adsorbed CeO_2 (111) surface with electric field E=0.3 V/Å along x direction (denoted with a light-blue arrow) at 200 °C. (b) accumulated flow of each atom along x direction along the electric field as a function of time during the MD simulation of the 16 H_2O adsorbed CeO_2 (111) 4×4 surface at 200 °C.

(1) M. Manabe et al., *Sci. Rep.* **6**, 38007 (2016). (2) S. Takamoto et al., *Nat. Commun.* **13**, 2991 (2022). (3) K. Hisama et al., *Comput. Mater. Sci*. **218**, 111955 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アノード溶解により調整した Au イオンを用いたナノ粒子の合成と機能化

○小澤真一郎[1]，北郷　萌[1]，松本龍征[1]，竹﨑陽也[1]（防衛大[1]）

Synthesis and Functionalization of Nanoparticles with Au Ions Prepared by Anodic Dissolution
Shinichiro Ozawa,[1] Moe Hokugo,[1] Ryusei Matsumoto,[1] and Haruya Takezaki[1] (National Defense Academy[1])

１．目的

電解質として無機塩（Na_2SiO_3，Na_2CO_3，Na_2SO_3 など）を溶解した電解質溶液を、同じ材料（Au, Ag, Si など）の電極を陽極と陰極としたビーカーに充填し、電極間に 2 A、10～30 V 印加し、数時間通電したところ、電極材料に由来するナノ粒子生成を確認し報告した[1)]。液中通電法で生成する Au ナノ粒子は、その粒子径を制御することができれば、様々な分野で有用なナノ材料として応用できる可能性がある。本研究では、液中通電法のイオン化過程を模して、３電極セルに電解質溶液 1.0 mole/L NaCl を充填し、電解電位+1.3 V(vs. Ag/AgCl)でアノード溶解反応により Au を電解質溶液中にイオン化($AuCl_4^-$)した。この Au イオンを原料とし、さまざまな還元剤（チオール化合物、アミノ酸）を用いることにより、生成する Au ナノ粒子の機能化について検討を行った。

２．実験

本実験は、参照電極(Ag/AgCl sat. KCl)、作用極(Au ディスク: 直径 2 mm)、対極(Pt ワイヤー)により構成した電解セルを用い、1.0 mole/L NaCl 電解質溶液を満たして電極電位を+1.3 V に設定したクロノアンペロメトリーにより、Au のアノード溶解を行なった。還元剤としてアスコルビン酸ナトリウム、1-ドデカンチオール($CH_3(CH_2)_{10}SH$)、11-メルカプトウンデカノール($HO(CH_2)_{11}SH$)、11-メルカプトウンデカン酸$HOOC(CH_2)_{10}SH$、L-システイン(L-Cys), L-ヒスチジン(L-His), L-メチオニン(L-Met), L-グルタミン(L-Gln), L-セリン(L-Ser),を所定濃度に調整した水溶液を使用した。アノード溶解により調整した$AuCl_4^-$含む電解質溶液 3 ml に、これら還元剤溶液を 1~5 ml 加えて Au ナノ粒子の生成を観察した。

３．結果および考察

調整した Au イオン溶液に 0.01 mole/L L の L-Cys , L-His, L-Met, L-Gln, L-Ser 1~5 ml を添加したところ、すべてのアミノ酸で沈殿が生成された(Fig.1)。これらの沈殿の XRD を測定したところ、Au 結晶由来の XRD パターンを確認した(Fig.2 (a))。唯一の例外として、Au イオン溶液に添加する Cys を増加(3~5 ml)すると、赤褐色とは異なる白色沈殿が生成した。この白色沈殿の XRD パターンは、Au 結晶粒子ではない層構造由来のピークを確認した(Fig.2 (b))。Cys の添加により生じる白色沈殿は、Au ナノ粒子とは異なる新たな$(Cys)_n$-Au の化合物(白色沈殿)が生成したと考えられる。これは溶液の pH 変化によって、Cys の官能基-NH_2 と-COOH の静電的相互作用が変化することによって、いくつかの凝集形態をとることが示唆された。続いて沈殿を再分散させ UV-vis スペクトルを測定したところ、添加するアミノ酸の種類、濃度によって 500~600 nm に異なる波長にピークを観測した。これは Au プラズモン由来の吸収と考えられ、合成した Au ナノ粒子は 60～100 nm と推測された。また、FE-SEM 像から、L-His の沈殿には数 100 nm の穴が開いており、その表面に粒子が付着していた。同様に、L-Met では柱状の表面に粒子が付着しているが確認できた。詳細は不明だが、アミノ酸によって合成する Au ナノ粒子の形態が異なることもわかった。今回使用したアミノ酸の L-Cys 以外は、還元能を持つチオール基(-SH)を側鎖に持たないため、アミノ酸自身の酸化反応により Au イオンが還元され、アミノ酸自身は分解する反応が進行していると考えられる。

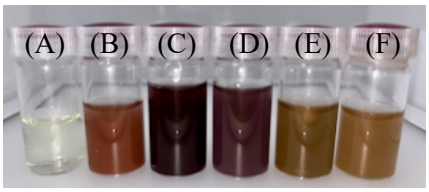


Fig.1 Photographs of gold nanoparticle samples with various amino acids.
From left to right: (A)gold ion ($AuCl_4^-$) solution (raw solution), (B)L-Cys, (C)L-His, (D) L-Met, (E) L-Gln and (F) L-Ser.

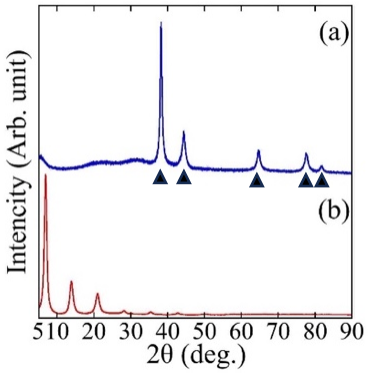


Fig.2　XRD pattern
(a) added 1 ml of Cys (b) added 3 ml of Cys
▲ is Au peaks (JCPDS file: 04-0784)

(1) Y. Okamoto, K, Kimura, H. Nakatsugawa, H. Miyazaki: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **65**, 548 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　4. その他

2025年3月18日(火) 16:00 ~ 16:15 G1234(講義棟0024)

セッション7（G4学生講演）

座長:上野 和英(横浜国立大)

主催：大会学術企画委員会

16:00 ~ 16:15

[G4_1_04(学生講演)]

水素ガス循環型燃料電池による軽水素濃縮

〇名合 虎之介[1]、上田 幹人[1]、松島 永佳[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

水素ガス循環型燃料電池による軽水素濃縮

○名合虎之介，上田幹人，松島永佳，（北大院工）

Protium enrichment by polymer electrolyte fuel cell with hydrogen gas recirculation

Toranosuke Nago, and Mikito Ueda, Hisayoshi Matsushima (Hokkaido Univ.)

１．目的

水素には質量数 1 の軽水素(H)に加え、質量数 2 の重水素(D)、質量数 3 のトリチウム(T)の同位体がある。D や T は、材料・エネルギー分野や医療分野でのニーズが高まっている。またフランスで建設されている実証核融合炉 ITER では、PEM 形水電解を用いた水素同位体分離工場の併設も計画されている。水素同位体分離において、既存手法では低い分離性能や膨大なエネルギーを要することから、新たな技術が必要とされている。そこで我々は、水素同位体の分離と発電を同時に行える固体高分子形燃料電池(PEFC)に着目し研究している[1]。以前はセルに水素ガス循環系を施し、連続的なプロセスを用いた水素同位体分離について報告した[2]。そこで本発表は、様々な H 濃度の水素ガスに対して回分式プロセスを用いた水素同位体分離について報告する。

２．実験

PEFC は JARI セル(幾何学面積:1 cm^2)とし、触媒には Pt/C(担持量:0.3 mg/cm^2)を両電極に使った。タンクに H_2 と D_2 の水素混合ガスを種々の割合(H/D＝0.1, 1.0, 10)で貯蔵し、アノードに供給した。セルのアノードから排出された未反応ガスは再度タンクに戻し、水素ガスが系内を循環するシステムとした。カソードには、加湿した O_2 ガス(328 K)を供給した。セル温度を 343 K に設定し、可変抵抗器を用いて PEFC を定出力電流(0.25 A/cm^2)で運転させた。水素ガス中の H 濃度を、四重極型質量分析計で分析した。

３．結果および考察

Fig.1 に、タンク中の水素ガス残量に応じたガス中の H 濃度の変化を示す。各データはそれぞれ発電初期の H/D で区別され、赤、青、緑の実線はそれぞれ H/D=10, 1.0, 0.1 の実測値に対応する。点線はそのシミュレーション結果である。どの線もタンク中の水素ガス残量の減少と共に H 濃度が上昇し、最大で約 97 %になった。また発電初期の H/D 割合が低いほど、H 濃度が大きく上昇した。その割合が小さいほど、シミュレーション結果とのずれが生じた。これは、水蒸気が関係した同位体交換反応によると考える。以下は同位体交換反応の反応式である。

$$HD(g) + H_2O(v) \rightarrow H_2(g) + HDO(v)$$

式中の g はガス、v は水蒸気を意味する。すなわち、水素ガス分子中の D と水蒸気分子中の H が、白金表面で入れ替わったと思われる。従って、H/D が低くなるほど上記の平衡反応が右にシフトする。

水蒸気が水素ガス中の H 濃度に与える影響を調べるため、その経時変化を計測した(Fig. 2)。ここでは発電を行わず、セルに一定の流量で水素混合ガス(H/D=0.1)を供給し、5 時間後に水蒸気を供給した。水蒸気供給前は H 濃度が約 12 %であったが、水蒸気供給後は H 濃度が約 25 %に上昇した。この結果は Fig. 1 の結果と一致した。

参考文献

(1) K. Furusawa, T. Nago, M. Ueda, H. Matsushima, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 36248 (2022).
(2) T. Nago, K. Furusawa, M. Ueda, H. Matsushima, *Int. J. Hydrog. Energy*, **50**, 1598 (2024).

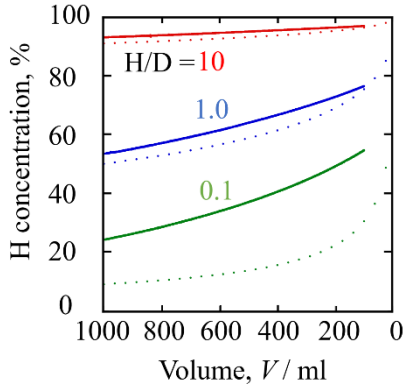


Fig.1 Dependence of H concentration in gas and remaining gas volume for each component.

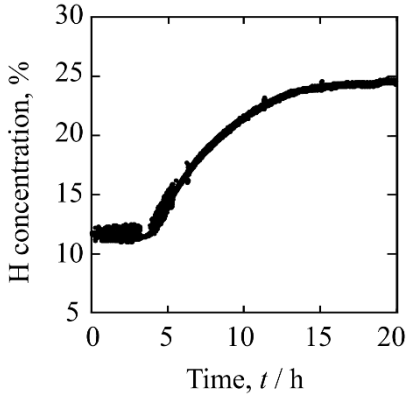


Fig.2 Time variation of H concentration in anode gas.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　2. 電気化学応用

2025年3月18日(火) 16:15 ~ 17:00 G1234(講義棟0024)

セッション８（G2一般講演）

座長:上野 和英(横浜国立大)

主催：大会学術企画委員会

16:15 ~ 16:30

[G2_1_01(一般講演)]

バイポテンショスタット型クーロメトリー法による遊離残留塩素と結合残留塩素の同時分析

〇藤田 昌司[1]、高木 靖浩[1]、末田 將嚴[1]、有田 京夏[1]、鏡畑 衣里[1] (1. (株)イーシーフロンティア)

16:30 ~ 16:45

[G2_1_02(一般講演)]

多環芳香族炭化水素のラジカルアニオンを用いたPTFE表面の表面処理後の銅の無電解めっき

〇石松 亮一[1]、長島 新[1]、河嶋 渉吾[1] (1. 福井大学)

16:45 ~ 17:00

[G2_1_03(一般講演)]

アニオン種とｐHを変えた粘土分散液の導電性

〇伊藤 智博[1]、佐々木 渉太[1]、秋葉 章太[1]、立花 和宏[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

バイポテンショスタット型クーロメトリー法による遊離残留塩素と結合残留塩素の同時分析

〇藤田昌司, 高木靖浩, 末田將嚴, 有田京夏, 鏡畑衣里(イーシーフロンティア)

Simultaneous analysis of free and combined residual chlorine using bipotentiostat coulometry

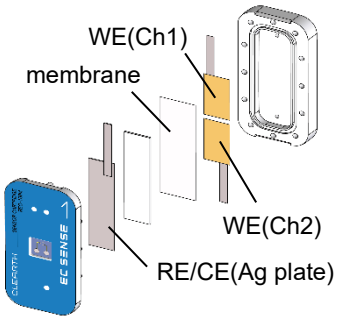
Masashi Fujita, Yasuhiro Takagi, Masayoshi Sueda, Kyoka Arita, Eri Kagamihata (EC frontier Co., LTD.)

1. 目的

次亜塩素酸 Na は殺菌目的で使用され、消費し残存した総残留塩素は、遊離塩素と窒素化合物と結合した結合塩素に分類される。殺菌力としては結合塩素より遊離塩素の方が高いため、遊離塩素濃度を正確に把握することは水質維持の観点から極めて重要である。また、人工透析患者に使用される透析用水は地下水が多く使用され、土壌に含まれるアンモニアと消毒用の遊離塩素が反応し結合塩素が生成すると、溶血が発生する恐れがあるため、日常的に結合塩素濃度が測定されている。我々は作用極に金メッキメッシュ電極を、対極と参照極に銀板を使用した独自のカートリッジ型センサーを開発し、全電解法であるクーロメトリック法と組み合わせ面倒な検量線の校正が不要、無試薬で連続測定が可能な装置開発を行い実用化と普及活動を行っている。今回 1 つのセンサーに対し、対極と参照極および作用極が 2 枚で構成されたバイポテンショ型センサーを試作し、遊離塩素および結合塩素濃度の同時測定について検討した。

2. 実験

作用極には 15×29mm の Ti メッシュに金メッキ処理を施したものを 2 枚、対極と参照極には 15×60mm の銀板を用いた。銀板には塩化物イオンを含侵させたろ紙を押し付け、2 電極間には陽イオン交換膜を配置し、作用極のメッシュ部にのみサンプル溶液が流れる構造とした。このセンサーにポンプで 0.5ml/min の流速でサンプル溶液を連続送液し、遊離塩素と結合塩素の反応電位の違いを利用して、遊離塩素と結合塩素の同時検出について検討した。



Exploded view of cartridge sensor

3. 結果および考察

次亜塩素酸 Na は pH によって存在形態が異なり、主に pH6 では次亜塩素酸、pH9 で次亜塩素酸イオンとして存在する。Ch1 のみを利用し遊離塩素と結合塩素それぞれの 5ppm 濃度での LSV 応答結果を図 1 に示す。pH6(次亜塩素酸)では遊離塩素は、+0.6V で還元電流はほぼ一定となり、理論計算からも全電解していることがわかった。結合塩素は+0.35V 付近でほぼ全電解に達した。同様に pH9(次亜塩素酸イオン)では遊離塩素は+0.5V、結合塩素は+0.15V でほぼ全電解に達した。次に、Ch1 と Ch2 に異なる電位印加し、Ch1 で遊離塩素、Ch2 で結合塩素の分離定量について検討したのでその詳細を報告する。

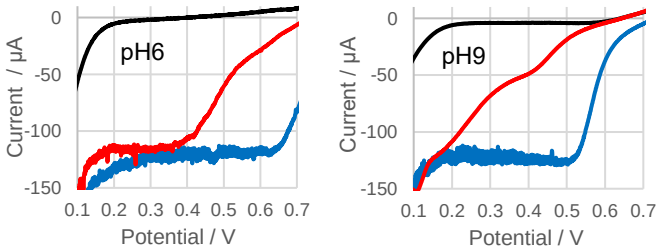


Fig1. LSV of free(Blue) and combined chlorine(Red) at different pH

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多環芳香族炭化水素のラジカルアニオンを用いた PTFE 表面の表面処理後の銅の無電解めっき

○石松 亮一[1]，長島 新[1]，河嶋 渉吾[1]（福井大工[1]）

Electroless copper plating on the surface of PTFE treated with radical anions of polycyclic aromatic hydrocarbons

Ryoichi Ishimatsu,[1] Arata Nagashima,[1] and Shogo Kawashima[1] (Univ. of Fukui[1])

１．緒言

ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の表面の接着性を向上させるため，一般的に，金属ナトリウムを含む溶液を用いた還元処理が行われる．この手法では，電子ドナーである金属ナトリウムにより，PTFE 表面のフッ素が還元脱離し，表面処理が進む．最近，われわれは，負に大きな還元電位（E°）をもつ多環芳香族炭化水素（R）のラジカルアニオン（$R^{\cdot-}$）を用いて，PTFE の表面処理が可能であることを示した[1,2]．今回は，いくつかの $R^{\cdot-}$で還元処理した PTFE 表面における水との接触角の測定結果や，表面処理した PTFE に無電解銅めっき処理を施し，その表面観察を行った結果について報告する．

２．実験

多環芳香族炭化水素として，ビフェニル，*p*-ターフェニル，アントラセ，ナフタレ，ピレン（Py）を用いた．PTFE の処理には，H 型の電解セル（全容量 8 mL）を用いた．作用極にはグラッシーカーボン rod，対極には Pt コイル，参照極には Ag 線を用い，10 mM の R と 0.1 M の支持電解質を含むジメチルホルムアミド（DMF）溶液を用いた．還元槽に，10×20×1.5 mm の PTFE シートを投入し，溶液を攪拌しながら，それぞれの R の E°より 0.2 V 程度負に大きな定電圧を一定時間印加した．硫酸銅，ロッシェル塩（錯化剤），ホルムアルデヒド（還元剤），水酸化ナトリウム（pH 調製剤）を含む水溶液に，還元処理した PTFE シートを浸漬させ 40℃で数時間放置することにより無電解銅めっきを行った．

３．結果および考察

未処理の場合の PTFE と水との接触角は 110° 程度であったが，10 分間の処理では用いた全ての R で，接触角は 55° 程度まで減少した（図 1）．処理時間をより短くすると，水との接触角に E°依存性が観測された．R の還元電位と処理速度の関係から，PTFE のフッ素の還元電位は−2.4 V vs Fc/Fc$^+$程度であることが示唆された．還元処理後の PTFE は黒く変色し，光沢が見られた．XPS 測定を行ったところ，$R^{\cdot-}$による処理によって F_{1s} 軌道に由来するピークが消失していたことが分かり，この測定からも還元脱離反応が進んだことが確認された．

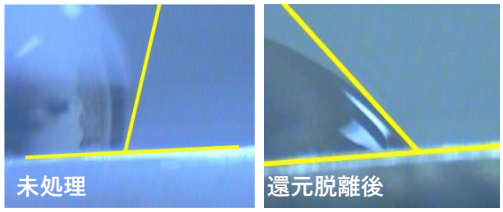


図 1. 未処理（左）と還元脱離後（右）の PTFE 表面と水との接触角の様子．

Py（E°=−2.50 V vs Fc/Fc$^+$）のラジカルアニオン（$Py^{\cdot-}$）で処理した PTFE 表面に無電解銅めっきを施した．Py の DMF への溶解度は高く，また $Py^{\cdot-}$は比較的安定であるので，還元脱離処理を行いやすかったからである．未処理の PTFE 表面には銅めっきはほとんど形成されなかったのに対し，還元脱離処理した PTFE 表面には銅めっき層が均一に形成した．光学顕微鏡で表面観察を行ったところ，数十μm 程度の銅の微粒子が銅めっき層を形成していることが分かった．

(1) 石松亮一，河嶋 渉吾，第 84 回分析化学討論会講演要旨集（2024）．
(2) 石松亮一，河嶋 渉吾，山本 陽二郎，椎木 弘，分析化学第 73 回年会講演要旨集（2024）．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン種とｐH を変えた粘土分散液の導電性

○伊藤 智博[1]、佐々木 渉太[1]、秋葉 章太[1]、立花 和宏[1] (山形大[1])

Conductive property clay dispersions with different anion species and pH
Tomohiro Ito,[1] Shota Sasaki,[1] Shota Akiba,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

田邊らの研究によると粘土分散液の導電率は、粘土の比表面積に比例すると述べられている。粘土分散液の導電性は，粘土粒子表面の OH 基が関与していると予想される．粘土分散液の pH と導電率について研究されていない。一般に，強塩基に強酸を 1:1 の体積比で混合し、中和反応により、塩基成分が半分の濃度になると pH は 0.3 低下する。このときの酸溶液の濃度を C_{50} とする。本研究では，粘土分散液の pH を変化させて粘土分散液の導電性について調べることを目的とした。

２．実験

粘土分散液として、4wt%のスチーブンサイト水分散液(ST)、ヘクトライト水分散液(Hec)、サポナイト水分散液(SA)、モンモリロナイト水分散液(KP-F),OH 基フッ素化したフルオロスチーブンサイト水分散液(ST-F),フルオロヘクトライト水分散液(SWN-F)を調製した。酸性溶液として、0.2～200 mM の塩酸(HCl)、硝酸、酢酸(AcOH)水溶液を調製した。それぞれの粘土分散液と酸性溶液を 1:1 の体積比で混合し、酸混合粘土分散液を調製した。pH メータ（HORIBA, pH-33B）と導電率計(HORIBA, EC-33B)を用いて、それぞれの酸混合粘土分散液の pH と導電率 k を測定した。pH の濃度変化から直線近似し、0mM の酸溶液の pH を求め、pH が 0.3 低下した酸溶液の濃度 C_{50} を求めた。導電率が急激に上昇した酸溶液の濃度を C_{te} として求めた。

３．結果および考察

Fig.1 に酸混合粘土分散液の pH と導電率を示す。スチーブンサイト水分散液に塩酸を混合した混合粘土分散液(ST+HCl)の pH は、0.05mM の塩酸濃度で 10.8, 1mM で 10.6 となり、C_{50} は 3mM であった。ST+HCl の導電率は、塩酸濃度が 0.05～10mM で 2.6mS/cm と一定で、20mM から上昇し始めた。25mM を超えると粘土分散液が白濁し、ゲル化した。スチーブンサイト水分散液に酢酸を混合した混合粘土分散液(ST+AcOH)の C_{50} と C_{te} は、それぞれ 3mM と 10mM であった。モンモリロナイト水分散液に塩酸を混合した混合粘土分散液(KP-F+HCl)の C_{50} と C_{te} は、それぞれ 0.3mM と 5mM であった。Fig.2 に粘土の異なる酸混合粘土分散液の C_{50} と比表面積 S_m を示す。スチーブンサイト、ヘクトライト、モンモリロナイト水分散液の C_{50} は、比表面積 S_m に対して比例した。SA,SWN-F,ST-F の水分散液は比表面積 S_m に対して、相関はなかった。

粘土粒子の表面の OH 基を F に置換していない粘土分散液の C_{50} が比表面積に比例していることから、粘土粒子の表面で、中和反応をしている可能性が高いと考えられる。ゲル化前の粘土分散液は、酸性溶液の影響を受けないことから粘土分散液によって導電性を示す。ゲル化により導電率が増加したことから、分散液中の加えた酸性溶液による導電性が増加したと思われる。粘土分散液の導電性は，粘土粒子表面の OH 基によるものではない。

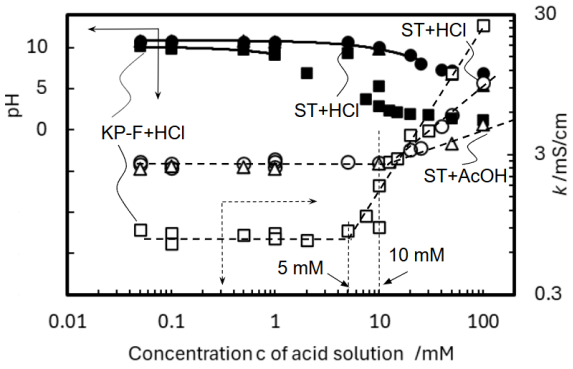


Fig.1. pH and conductivity k against of acid solution concentration c in acid-mixed clay dispersion

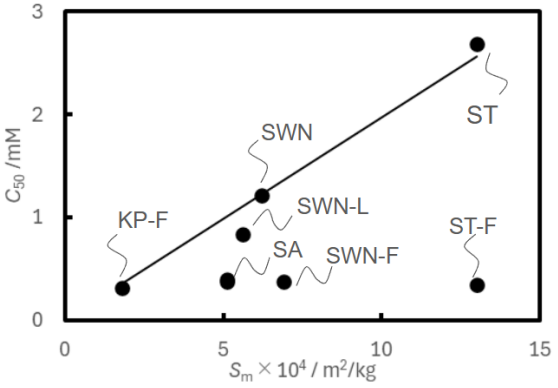


Fig.2. Relationship between specific surface area S_m and C_{50} of acid-mixed clay dispersions

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　2. 電気化学応用

2025年3月18日(火) 17:00 ~ 18:00 G1234(講義棟0024)

セッション９（G2学生講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

主催：大会学術企画委員会

17:00 ~ 17:15

[G2_1_04(学生講演)]

粘土分散液による炭素粒子間接触抵抗のインピーダンスによる評価

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

17:15 ~ 17:30

[G2_1_05(学生講演)]

CO_2雰囲気下でのキノン類の電気化学特性における支持電解質の検討

〇阿部 有紗[1]、藤澤 拓真[1]、渡邉 正義[1,2]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

17:30 ~ 17:45

[G2_1_06(学生講演)]

原子サイズ金/ポリアニリン誘導体複合材料の作製とその電極触媒特性評価

〇岡本 奎祐[1]、栗岡 智行[1]、Tso-Fu Mark Chang[1]、曽根 正人[1] (1. 東京科学大学　総合研究院)

17:45 ~ 18:00

[G2_1_07(学生講演)]

リチウム空気電池の正極反応機構の解明に向けた正極生成物のオペランド追跡

〇前田 和乃[1]、青木 誠[1]、Dilixiati Dilinigeer[1]、寄田 明日美[1]、近藤 敏啓[1] (1. お茶大院)

©公益社団法人電気化学会

粘土分散液による炭素粒子間接触抵抗のインピーダンスによる評価

○秋葉章太[1], 髙橋俊亮[1], 岡村陸矢[1], 伊藤智博[1], 立花和宏[1]（山形大[1]）

Evaluation of Contact Resistance Between Carbon Particles by Impedance Using Clay Dispersion
Shota Akiba,[1] Shunsuke Takahashi,[1] Rikuya Okamura,[1] Tomohiro Ito,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

電池の正極活物質は、イオン化合物で導電性に乏しいため、導電助剤として合材に添加される。しかしながら、炭素材料の炭素材料粒子間の接触抵抗については、十分な知見があるとは言えない。そこで、粘土分散液のエネルギーデバイスの応用を考える上で、粘土分散液の存在が炭素材料粒子間の接触抵抗にどのような影響を及ぼすのか調査することを目的とする。

２．実験

炭素材料としてアセチレンブラック(AB)とカーボンナノチューブ(CNT)を準備した。粘土分散液として2wt%のサポナイト(SA)、スチーブンサイト(ST)、ヘクトライト(SWN)の水分散液を準備した。炭素材料と粘土分散液を、泡とり練太郎(ARE-310)で混合し、炭素導電材スラリーを作製した。その炭素導電材スラリーをアクリルパイプに充填し、アルミニウム棒を集電体とし、LCR メーター（HIOKI:IM3590）で、100Hz から 200kHz までの周波数のインピーダンスを測定した。

３．結果および考察

粘土分散液を使うことで、炭素導電材スラリーの流動性が増加し、レオロジー特性が改善した。

Fig.1 に炭素導電材スラリーのインピーダンスの周波数特性を示す。周波数 100Hz において、粘土を含有していない炭素導電材スラリーのインピーダンスの絶対値$|Z|$は 24Ω、位相角 θ は 0°であった。それに対して粘土を含有する炭素導電材スラリーのインピーダンスの絶対値$|Z|$は 30Ω であり、粘土を含有した方がインピーダンスは大きかった。周波数をあげていくと、粘土を含有していない炭素導電材スラリーでは 1kHz ぐらいから、粘土を含有する炭素導電材スラリーでは 10kHz ぐらいから、インピーダンスが減少し、100kHz 以上では 6Ω に漸近した。インピーダンスの減少に伴い、位相角が変化し、極小値が-30°であった。Fig.2 に示すようにインピーダンスの標準偏差は、粘土の粒度分布の幅とおおむね相関があった。また、粘土粒子のキュムラント径に対して接触抵抗の逆数はおおむね直線的に増加した。

粘土分散液を使った方が炭素材料の分散性が向上したことから炭素導電助剤の間に粘土粒子が存在し、導電助剤と粘土粒子の接触によって、導電経路の一部が寸断したことでインピーダンスが増加したと考えられる。

静電容量が発現した周波数が 10kHz 以上と高いことから、イオンによる電気二重層に起因するとは考えづらい。よって粘土分散液による静電容量成分の出現は、炭素材料粒子間の空間電荷層形成に関連すると思われる。

このように粘土粒子を存在させて、インピーダンスを評価することで、炭素粒子間の接触抵抗の理解が深まることがわかった。

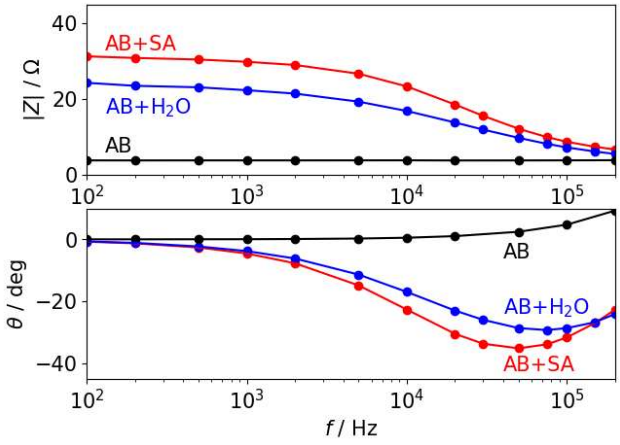


Fig.1 The impedance of the carbon slurry

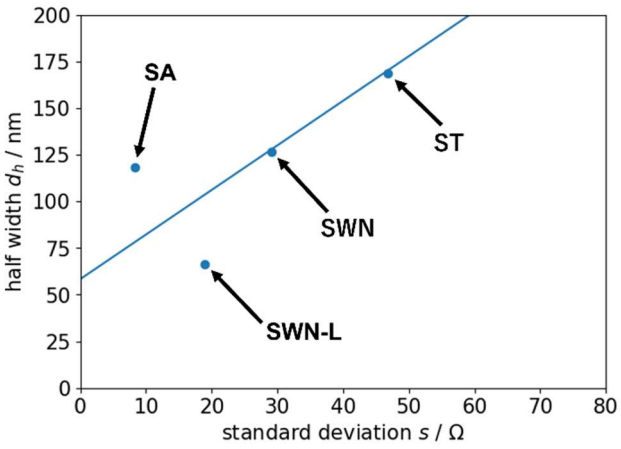


Fig.2 The relationship between the half width and standard deviation

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2雰囲気下でのキノン類の電気化学特性における支持電解質の検討

○阿部 有紗[1]，藤澤 拓真[1]，渡邉 正義[2]，上野 和英[1,2]
（横浜国立大学[1]，横浜国立大学先端科学高等研究院[2]）

Effects of Supporting Electrolytes on Electrochemical Properties of Quinones under CO_2 atmosphere
Arisa Abe,[1] Takuma Fujisawa,[1] Masayoshi Watanabe[2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ.[2])

１．目的

地球温暖化の抑制のために温室効果ガスの大半を占める CO_2の排出量削減が求められている。排出されたCO_2を回収し再利用するカーボンリサイクルを推進するうえで、工場の排ガスなどから CO_2 を分離回収する技術が求められている。この技術のうち、常温・常圧で比較的温和な条件下でも駆動できる手法として電気化学的な手法が注目されている[1]。

CO_2吸収剤の中でもキノン類は、還元体が高い求核性を持ちキノン 1 分子に対し 2 当量の CO_2を吸収・分離できるため注目されている。キノンの還元・酸化反応は、CO_2の有無によって異なることが知られており、Ar 雰囲気下では、2 段階の 1 電子還元を受けるのに対し、CO_2存在下では 1 段階の 2 電子反応を起こすことが報告されている[2]。

実際に工場などから廃棄される産業ガスには、CO_2だけでなく、酸素(O_2)や他の産業ガス(SOx, NOx)が混在していると考えられる。特に O_2 の存在は、O_2 の還元によりラジカル種が発生し、電子の利用効率の低下や電解液に悪影響を与えるという課題が残る。そのため、O_2 還元が起こる電位よりも貴な電位での電気化学的 CO_2 分離が可能なデバイスの設計が求められている。既報では、水素結合性分子を導入することでキノン還元体との相互作用による安定化が起こり、キノンの還元電位が貴にシフトすることが報告されている[3]。本研究では、より貴な電位における高効率な CO_2 吸収・分離を目的とし、水素結合性を有する様々な支持電解質を用い、キノンの電気化学特性に及ぼす影響を調査した。

２．実験

キノンには、1,4-naphthoquinone (NQ)を用いた。支持電解質は非プロトン性イオン液体[P13][TFSA]、イミダゾリウムカチオンに OH 基を有する[C_2OHmim][TFSA]、プロトン性イオン液体である[C_3imH][TFSA]、[$EtNH_3$][NO_3]の 4 種を、Dimethyl sulfoxide(DMSO)に溶解させて用いた。この電解液を Ar 雰囲気下、CO_2雰囲気下でそれぞれサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。測定には 3 極式セルを用い、作用極にグラッシーカーボン、対極に Pt コイル、参照極に Ag/Ag^+を使用した。

３．結果および考察

Fig. (a)に[P13][TFSA]を支持電解質として用いた際の、Ar 雰囲気下と CO_2雰囲気下での NQ の CV 測定結果を示す。また、OH 基を有する[C_2OHmim][TFSA]と、[P13][TFSA]の CO_2 雰囲気下におけるボルタモグラムの比較を **Fig. (b)**に示した。

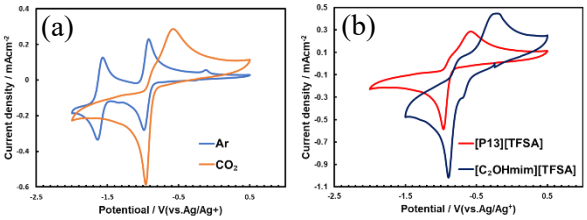


Fig. Cyclic voltammograms of 5 mM NQ containing (a) 1 M [P13][TFSA]/DMSO under Ar and CO_2, (b) 1 M [P13][TFSA] and [C_2OHmim][TFSA]/DMSO under CO_2.

Fig. (a)の Ar 雰囲気下では NQ はキノン類特有の 2 段階で可逆なレドックス挙動を示す一方で、CO_2 雰囲気下では、1 段階に変化し還元電流値が増加した。この結果から NQ の酸化還元反応に伴った CO_2 吸収・脱離挙動を確認した。次に、[C_2OHmim][TFSA]を用いることで[P13][TFSA]を支持電解質として用いた場合と比べ、還元電位が約 120 mV 貴にシフトした。これは、キノン還元体-CO_2 付加体と、支持電解質の OH 基との間で水素結合による安定化が起こり、還元電位が貴にシフトしたと説明できる。当日は他の支持電解質に用いた結果から、種々の電解質におけるキノンの CO_2 吸収能と還元電位との関係についても報告する。

(1) S. Voskian, *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 3530 (2019).
(2) T. A. Hatton, *et al.*, *ACS Sus. Chem. Eng.*, **3**, 1399 (2015).
(3) J. M. Barlow and J. Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, **144**, 14161 (2022).
(4) F. Simeon, and, T. A. Hatton, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 1389-1399 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

原子サイズ金/ポリアニリン誘導体複合材料の作製とその電極触媒特性評価

○岡本奎祐，栗岡智行，Tso-Fu Mark Chang，曽根正人（東京科学大学）

１．目的

電気化学反応は環境調和型の化学反応であり、特にアルコールの電気化学酸化はセンサーや燃料電池などで広く応用される。貴金属である金（Au）はアルコールの電解酸化に対して触媒特性を示すことが知られており、原子レベルのサイズで形成された Au クラスターは量子サイズ効果によってより優れた触媒活性と選択性を示すことが明らかになっている [1]。我々は、導電性高分子（CP）であるポリアニリン（PANI）電極を担体に用いた原子レベル Au 電析に成功しており、その電極が低級アルコールの電解酸化に対して特異な触媒活性を示すことを見出した [2]。Au と CP の複合材料における相乗効果を考慮すると、CP の化学構造は主鎖のπ共役系の電子密度やモルフォロジーに影響を与えるため、触媒性能に影響を及ぼすと期待される。一方で、原子 Au 電析を適用可能な CP は PANI に限定されてきた。そこで本研究では、原子 Au 電析の適用範囲の拡張を目的として、PANI 誘導体であるポリ(*o*-トルイジン) (POT) およびポリ(*o*-メトキシアニリン) (POMA) に着目し、これらの誘導体の原子 Au 電析法への適用可能性を検討する。また、原子レベル Au クラスター修飾された各材料の電極触媒特性評価を行った。

２．実験

PANI、POT および POMA の電析は、研磨した白金（Pt）ディスク作用電極（WE）、Pt ワイヤー対電極（CE）、および Ag/AgCl 参照電極（RE）を用いて、対応するモノマーを 0.1 M 含む 2 M HBF_4 の電解液中で行った。図 1 に、原子サイズの Au 電析プロセスを示す [2]。0.1 M の $HClO_4$(aq) 中で印加電位を −0.2 V から +0.8 V に掃引し、PANI 誘導体の電気化学ドーピングをした。この時、ドーパントとして ClO_4^-が導入される。この ClO_4^- を金源である $AuCl_4^-$ に置換し、+0.8 V 印加電位を維持しながら、過剰量の $AuCl_4^-$ を除去する。最後に、印加電位を +0.8 V から −0.2 V に掃引することで、ドープ状態の PANI 誘導体の脱ドープと $AuCl_4^-$ の還元による原子サイズ Au の電析が進行する。このプロセスを *N* 回繰り返すことで、Au_N/PANI 誘導体電極を作製した。原子サイズ Au 修飾された PANI、POT および POMA をそれぞれ Au_N/PANI、Au_N/POT、Au_N/POMA と、本研究では呼称する。*N*（*N* = 0, 1, 2, 3）は原子サイズ Au 電析を実施したサイクル数を表す。Au_N/PANI 誘導体電極の電極触媒特性は、0.5 M の低級アルコール (メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール) を含む 1 M KOH(aq) 中における、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定で評価した。

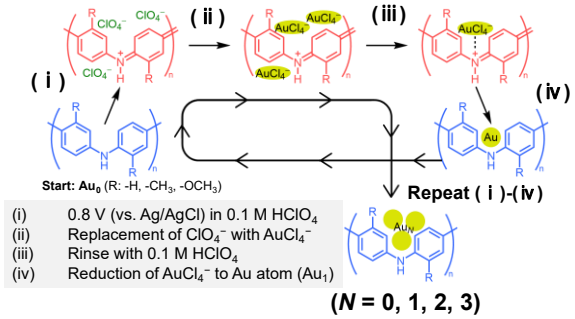


図 1 ：原子サイズの金電析プロセスの概要図

３．結果および考察

図 2 に Au_N/PANI、Au_N/POT、Au_N/POMA（*N* = 0, 1, 2, 3）を作用電極として、エタノールの CV 測定を行った時の結果を示す。どの電極においても、Au の堆積により、エタノールの電解酸化に起因する酸化電流ピークを −0.2 V 付近に与えた。また、*N* = 2 の場合、最も電流応答が良く、*N* = 1, 3 では酸化電流値の減少を確認した。これは、量子サイズ効果により、HOMO-LUMO ギャップエネルギーが支配的になったと考えられる。以上より、PANI 誘導体においても原子サイズ Au の電析が可能であることを見出した。他の低級アルコールに対する CV 結果や詳細な議論は当日報告する。

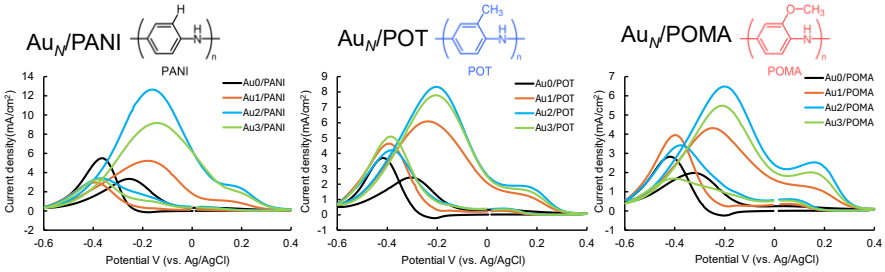


図 2：Au_N/PANI, Au_N/POT, Au_N/POMA (*N* = 0, 1, 2, 3)を作用電極として用いた、0.5 M エタノールを含む 1 M KOH(aq)中での CV 測定

(1) Yang, X. F. et al., *Acc. Chem. Res*. **46**, 8 (2014).
(2) P. Chakraborty et al., *IEEE. Sens. J*. **20**, 21 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム空気電池の正極反応機構の解明に向けた正極生成物のオペランド追跡

○前田和乃[1]，青木誠[1]，Dilinigeer Dilixiati[1]，寄田明日美[1]，近藤敏啓[1]（お茶大院[1]）

Cathode Reaction Analyses of Lithium-Air Battery Based on Operando XRD Profiles

Kazuno Maeda,[1] Makoto Aoki,[1] Dilinigeer Dilixiati,[1] Asumi Yorita,[1] Toshihiro Kondo[1] (Ochanomizu Univ.[1])

１．目的　リチウム空気電池は従来のリチウムイオン電池の 10 倍以上のエネルギー密度を持つため、次世代の二次電池として実用化が期待されている。しかし、放電時に正極で析出する過酸化リチウムの絶縁性による充電過電圧の上昇と、それによる充放電サイクルの低さが課題となっている。その課題解決のためには、放電時にどのような過酸化リチウムができるかを知る必要がある。本研究ではオペランド XRD により、放電中のいつ何ができるのか、それらが充電中のいつ溶けるのかをその場追跡し、正極反応を解明することを目的とした[1]。

２．実験　オペランド XRD 測定用のセルを独自に設計・構築し、正極として Ketjen Black 自立膜、セパレータとしてポリオレフィン薄膜、負極として Li 箔をセットした。電解液には、電解質として 0.5 M $LiNO_3$、0.5 M LiTFSI および 0.2 M LiBr を含むテトラグライム溶液を用いた。酸素ガスを通気しながら、一定時間開回路状態を保った後に、–0.4 mA/cm^2 の定電流モードで放電、定電流モードと電位掃引モードで充電しながら、オペランド XRD 測定した。

３．結果および考察　Fig. 1 に、放電時、充電時それぞれのオペランド XRD プロファイルを示す。放電中に過酸化リチウムの(100)および(101)反射に帰属されるピークが観測され、充電時にそれらのピークが消失することから、結晶性の過酸化リチウムが析出、溶解していることがわかった。4 mAh/cm^2 放電させた試料のプロファイルをリートベルト解析したところ、試料中の Li と O の比が 2 : 2 ではなく、Li の 1 部が欠損した $Li_{2-x}O_2$ であることがわかった。この $Li_{2-x}O_2$ が放電中に電析する過程と充電中に溶解する過程を詳しく解析するため、充放電中のセル電圧、$Li_{2-x}O_2$ の Li 欠損率を表す x の値、回折ピーク強度の充放電電気量依存性を調べた（Fig. 2）。放電過程において $Li_{2-x}O_2$ の電析量は電気量に対して比例関係を示し、過酸化リチウムが一定の割合で析出したことがわかった。x 値は 1 から徐々に減少し、4 mAh/cm^2 放電したところで、約 0.5 となった。すなわち、析出物の組成は $Li_{1.5}O_2$ である。一方、充電過程においては、定電流モードと電位掃引モードの両方で三段階に分けられた。セル電圧が 3.5 V 以下の第一ステージでは、x 値、ピーク強度ともにほぼ一定であり、この間析出した結晶性の $Li_{1.5}O_2$ は溶けないことがわかった。セル電圧が 3.5 V 付近の第二ステージでは、x 値は増加して 1 で一定となり、回折ピーク強度は電気量に比例して減少した。したがって、析出した $Li_{1.5}O_2$ は徐々に Li が抜けていき、LiO_2 となった後に溶解することがわかった。セル電圧が 3.8 V 以上の第三ステージでは、$Li_{2-x}O_2$ に相当する回折ピークは観測できず、このステージでは他の副生成物が解けることが示唆された。

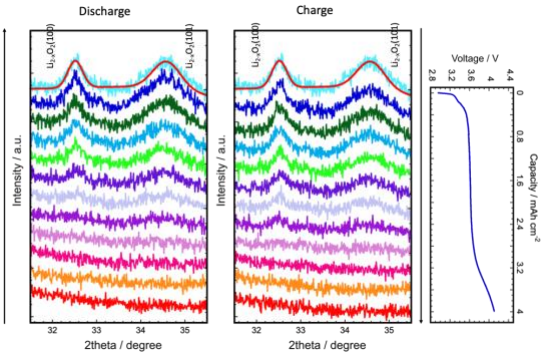


Fig. 1　XRD profiles during discharge/charge.

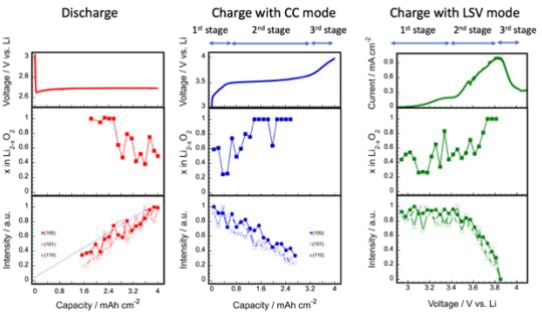


Fig. 2　Capacity dependences of cell voltage, peak intensity and x value.

以上の結果に加え、充電時の各ステージの間隔の放電容量依存性より、放電時には非結晶性 Li_2O_2、結晶性 $Li_{2-x}O_2$、および副生成物が、同時に析出していくのに対し、充電時には、それらが順番に溶解していくことが明らかになった。

参考文献
(1) M. Aoki, D. Dilixiati, M. Ushijima, S. Yamada, and T. Kondo, *J. Phys. Chem. C* **127**, 15051 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026) | 記念講演

2025年3月19日(水) 13:30 ~ 14:15 各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026)

編集委員会企画講演

座長:水畑 穣(神戸大学)

13:30 ~ 14:15

[EC_2_01(編集委員会企画講演)]

オープンアクセス、オープンサイエンス時代の日本の学術誌と学会の展望

〇林 和弘[1] (1. 文部科学省科学技術・学術政策研究所)

©公益社団法人電気化学会

オープンアクセス、オープンサイエンス時代の日本の学術誌と学会の展望

○林　和弘（文部科学省科学技術・学術政策研究所）

Prospects for Japanese journals and academic societies in the era of open access and open science

Kazuhiro Hayashi (National Institute of Science and Technology Policy, MEXT)

---

1. 学術ジャーナルの電子化とその変容 [1)]

学術ジャーナルは、17 世紀の創刊以来、360 年以上にわたって科学情報の発信源として機能してきた。電子化が進み、現在では電子ジャーナルが主流となっている。この変化により、オープンアクセス（OA）運動が広がり、日本でも 2025 年からの義務化が始まった。この背景には、科学のあり方そのものを変革するオープンサイエンスの潮流があり、COVID-19 の出現、データ科学、そして AI の進展によりその変容が加速している。[2)] 従来の学術ジャーナルの枠組みも根本的に変わりつつあり、ICT 技術を活用した新たな情報流通の形が模索されている。

2. 電子ジャーナルの現状

電子ジャーナルの基本機能（PDF や HTML での全文提供、全文検索、引用文献のリンクなど）は安定しているが、ビジネスモデルには課題が多い。特に、日本の学協会が発行するジャーナルは、購読費モデル、オープンアクセスモデル、会誌モデルなどの間で収益確保に苦慮している。加えて、日本発の学術情報の国際的なプレゼンスは低く、海外の大手出版社によって発行されている場合も多い。

3. 学術ジャーナルの「ゲーム・チェンジ」

電子ジャーナルの登場により、出版や査読のプロセスが大きく変化している。プレプリントサーバーの普及により、査読前の原稿公開が一般化し、研究助成機関が独自の出版プラットフォームを持つことで、研究者が出版社を介さずに論文を公開することが可能になっている。また、査読プロセスの透明化やオープン査読が進み、研究成果の公開方法そのものが変わりつつある。この動きは AI 記述の進展によって、さらなる飛躍と変革をもたらし、新たな問題も浮き彫りにしている。

4. 日本の電子ジャーナルの課題

海外出版社とは組まない、J-STAGE を中心とした日本の電子ジャーナルが国際標準に適応するためには、以下の課題への対応が急務である。

1. **オープンアクセスと著作権・ライセンスの明確化**
2. **XML 化と機械可読性の向上　（読者は AI など機械に）**
3. **研究データの公開とデータポリシーの策定**
4. **海外出版社・プラットフォームとの提携を検討する場合の対等なパートナーシップ**

5. デジタルトランスフォーメーションへの対応

学術情報流通の変革は、従来の電子化を超えた「デジタルトランスフォーメーション」の段階に入っている。日本の学協会は、この変革に主体的に対応する必要があるが、個々の学協会が対応するのは困難であり、学術誌に関する機能を集約した「包括的学術誌コンソーシアム」の設立など、組織横断的な取り組みが求められている。

6. 結論

電子ジャーナルの役割は変化し続けており、日本の学協会はオープンサイエンス時代に適応するための根本的な変革を求められている。当面は、現在の電子ジャーナルサービスを維持しつつ、著作権・ライセンスの整備、機械可読性の向上、データポリシーの策定、国際的なプレゼンスの確立を進めることが不可欠である。

1）林 和弘, 日本の学術電子ジャーナルの現状・課題とオープンサイエンスの進展を踏まえた展望, 情報の科学と技術, 2019, 69 巻, 11 号, p. 492-496, 公開日 2019/11/01, Online ISSN 2189-8278, Print ISSN 0913-3801, https://doi.org/10.18919/jkg.69.11_492

2）Hayashi, Kazuhiro. "Current Hybrid Perspective towards Open Science Paradigm" *Chemistry International*, vol. 46, no. 1, 2024, pp. 8-11. https://doi.org/10.1515/ci-2024-0103

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026) | 記念講演

2025年3月19日(水) 14:30 ~ 16:45 各賞表彰・受賞講演・記念講演(講義棟0026)

各賞表彰・受賞講演・記念講演

座長:雨澤 浩史(東北大学)

14:30 ~ 15:15
[2AW02-03-1add]
授賞式・表彰

15:15 ~ 15:20
[2AW02-03-2add]
休憩

15:20 ~ 16:00
[AW_2_01(学会賞受賞講演)]
カーボンニュートラルを目指した人工光合成型光触媒の開発
〇工藤 昭彦[1] (1. 東京理科大学)

16:00 ~ 16:05
[2AW02-03-4add]
休憩

16:05 ~ 16:45
[AW_2_02(加藤記念講演)]
蓄電池における電極設計の考え方：材料科学、電気化学、粉体工学、化学工学の融合
〇金村 聖志[1] (1. 東京都立大学)

©公益社団法人電気化学会

カーボンニュートラルを目指した人工光合成型光触媒の開発

工藤昭彦（東理大理，東理大カーボンバリュー）

Development of Photocatalysts for Artificial Synthesis aiming at Carbon Neutrality

Akihiko Kudo (Tokyo Univ. Science)

はじめに

目地球規模での資源・エネルギー・環境問題の解決やカーボンニュートラル社会の実現を達成するためには，グリーン水素製造法および CO_2 の資源化技術（CCU）の確立が不可欠である。その理想的な将来技術として，粉末光触媒を用いた水分解や CO_2 還元が注目されている。粉末光触媒を用いた低コストなグリーン水素製造が実用化されれば，学術的・社会的インパクトは計り知れないものとなる。演者らは，独自の光触媒設計指針に基づき数多くの水分解系光触媒を開発してきた。さらに，独自に開発した光触媒と助触媒を用いて，水を電子源とした CO_2 の高選択的還元反応を世界に先駆けて達成した。以下に，具体的な研究成果を紹介する。

1. 高い量子収率を示す金属酸化物光触媒の開発

水分解に対して 57%の量子収率を示すタンタル酸ナトリウム光触媒(NiO/$NaTaO_3$:La)を開発した。この光触媒は，基板に塗ってある光触媒の粉を水に浸けて光をあてるだけで，水分解（$H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$）により生成する水素と酸素の泡が目視できるほどの高活性を示す。当時，粉末光触媒では高効率な水分解は不可能であるという見方に対して，この光触媒は，簡便なシステムとして「光触媒の粉と水」だけでも高効率な水分解が可能であることを実証した。

2. 独自の設計指針による可視光応答性金属酸化物および硫化物光触媒の開発

遷移金属ドーピング，価電子帯制御，および固溶体形成といった独自のバンドエンジニアリング・クリスタルエンジニアリングを駆使して，多様な可視光応答性金属酸化物・硫化物光触媒を開発してきた。たとえば，代表的なドーピング型光触媒として，$SrTiO_3$:Rh があげられる。遷移金属ドーピングによる可視光応答化は望ましくないというそれまでの常識に対して，適当なホストとドーパント・共ドーパントを選択すれば，可視光応答性を発現できることを実証した。また，価電子帯制御の代表例として，2.4eV のバンドギャップを持つ $BiVO_4$ 光触媒があげられる。この $BiVO_4$ 光触媒は，常温常圧付近でのソフト溶液プロセスにより簡便に合成できる。この光触媒は，水の酸化による酸素生成のための粉末光触媒および光アノード材料として，世界中で研究の対象となっている。

3. 単一粒子型および Z スキーム型可視光水分解光触媒系の開発

可視光水分解に活性を示す $SrTiO_3$:Rh,Sb，$SrTiO_3$:Ir,Sb,Al，$SrTiO_3$:Ru,Sb,Al，$SrTiO_3$:Cr,Al などの単一粒子型金属酸化物光触媒の開発に成功した。この中でも，$SrTiO_3$:Ir,Sb,Al や $SrTiO_3$:Ru,Sb,Al 光触媒は，600nm 以上の可視光に応答し水を分解することができる。これらの光触媒は化学的に安定な金属酸化物という点が特徴であり，可視光応答性単一粒子型水分解光触媒としては世界最高レベルの性能を示す。Z スキーム型可視光水分解光触媒として，$SrTiO_3$:Rh，$BiVO_4$，および種々の電子伝達剤を組み合わせた多様な光触媒系を開発してきた。また，電子伝達剤を用いない接触型やコンポジット型 Z スキーム系も見いだしてきた。

4. 水を電子源とした二酸化炭素還元に高活性な光触媒の開発

光触媒を用いた CO_2 還元において，人工光合成の観点から水を電子源とし，酸素を生成することは極めて重要な課題である。アルカリ土類をドーピングした $NaTaO_3$ や $BaLa_4Ti_4O_{15}$ 光触媒に Ag 助触媒を担持することにより，CO_2 還元による CO 生成が 90%以上の選択性で進行することを見いだした。水溶液中の反応であるにも関わらず，H_2 生成よりも CO 生成が主還元生成物として得られたことは特筆すべきことである。これは，水溶液中で，水を電子源として酸素生成を伴いながら高選択的に CO_2 を還元した初めての光触媒系である。さらに，Ag の代わりに Rh-Ru や Pd-Ni 複合助触媒を用いると，メタン，エタン，プロパンなどの炭化水素も生成することを明らかにした。一方，Z スキーム型光触媒系として，CO_2 還元光触媒として$(CuGa)_{0.5}ZnS_2$，O_2 生成光触媒として $BiVO_4$，電子伝達剤として還元型酸化グラフェン(RGO)を用いることにより，光触媒を懸濁させた水溶液中において水を電子源とした CO_2 還元が可視光照射下で進行することを見いだした。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

蓄電池における電極設計の考え方：材料科学、電気化学、粉体工学、化学工学の融合

○金村聖志[1,2]（都立大学[1]，NIMS[2]）

Concenpt of Porous Electrode Design for Rechargeable Batteries: Material Science, Electrochemistry, Powder Technology, and Chemical Engineering

Kiyoshi Kanamura,[1,2]

１．目的

リチウムイオン電池の電極は多孔質電極である。他の電池も多くは多孔質電極を使用する。この多孔質電極の基本的な挙動を正確に把握することは簡単ではない。これまでは、経験的に、あるいは多くの実験結果を基にその挙動を把握して、その中から最適な解を導いてきた。電池研究の根幹をなす方法論である。本発表では、多孔質電極の設計がどうあるべきなのかについて、いくつかの測定例から誘導される知見を基に考察することで、本来の多孔質電極のありようについて議論する。

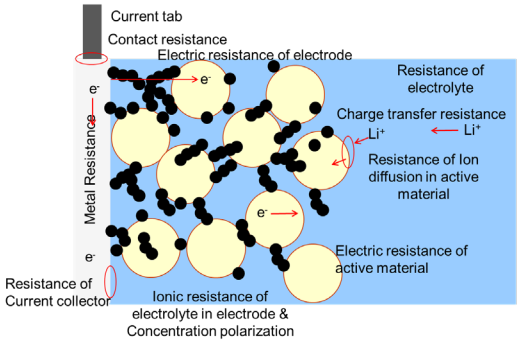


Fig. 1 Schematic illustration of various resistances for porous electrode reaction consisting of various elemental processes.

２．実験

リチウムイオン電池の電極内部での素過程を Fig. 1 にまとめた。いくつかの素過程が存在する。これら全ての現象がスムーズに進行するように電極構造を設計する必要がある。本発表では、単粒子測定による電気化学的パラメーターの導出とその結果を基にした集電のあり方と多孔質電極内部の電子伝導マトリクスについて考察する。もう一つの測定として、多孔質電極内部のイオン伝導度の測定を、4 端子セルを使用して行い、その結果を基に多孔質電極内部でのイオン伝導マトリクスについて考察する。(1)

３．結果および考察

単粒子測定を用いて、黒鉛や Si や $Li_4Ti_5O_{12}$ などの負極活物質粒子とリチウム含有遷移金属酸化物（$LiCoO_2$, $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (x+y+z=1), $LiMn_2O_4$, V_2O_5）あるいはリチウム含有遷移金属リン酸塩（$LiFePO_4$, $LiMnPO_4$）などの正極活物質粒子の放電・充電レート特性を測定すると、多孔質電極では不可能な高 C レートまで充放電が可能であることが分かった。このことは粒子物性に関連するパラメーター以外が電極のレート特性を支配していることを示している。さらに、注視するべき点は、単粒子測手においては、活物質粒子（5 ~ 15 μm）と集電体であるマイクロ電極は 1 点で接触していることである。活物質に導電パスが一つだけ形成されていれば十分に活物質は機能することになる。この点は集電用に使用する炭素導電助剤に対する考え方に大きく影響する。電極反応を律速する過程を考えると、多孔質電極内部での Li^+イオンの拡散過程が律速段階として挙げられる。ただし、電極が非常に薄くほぼ 1 粒子の厚みの場合には、活物質粒子自体の物性が大きく影響する。20 μm あるいはそれ以上の厚みを有する電極の場合、多孔質電極内部に存在する電解液中の Li^+イオン移動が反応律速になると考えられる。また、活物質と電解液の界面で生じる電荷移動反応も大きな影響与える。この電極内部でのイオン伝導度は 4 端子法を用いて測定することができ、これにより電極内部でのイオン移動経路の屈曲度や多孔度などの影響を定量的に考察することができる。屈曲度は、少なくとも 1 以上の値となる。言い方を変えれば Li^+イオンの移動距離は電極厚みの 1.5 倍や 2 倍になると言える。イオン移動による抵抗は距離の 2 乗に比例するため、大きな物質輸送抵抗となる。したがって、多孔質電極内部の構造をどのように設計するべきかを議論することが大変重要である。例えば、導電助剤やバインダーの存在は、極力少なくすることが必要である。4 %のバインダーと導電助剤を電極が含む場合、15 %程度の細孔は反応に直接寄与しない不活性な材料で占有されることになる。その結果、電極内部に含有される電解液量も減少し、電極のレート特性をさらに低下させることになる。今後、EV や ESS 用の電池以外に、ドローンなどの新しい応用に適合する電池の開発において、その開発指針を得るためには多孔質電極の設計理論をより明確にしていくことが必要である。NIMS においては、COI-NEXT 共創の場プロジェクトにおいて、蓄電池研究開発のための拠点（ABC 拠点）を形成しこの問題解決に対応している。実電極の作製には、粉体工学、化学工学の力も必要でありこの点についても述べる。

(1) Kiyoshi Kanamura, et. Al., Electrochemistry, **84**, 759-765 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月19日(水) 9:15 ~ 10:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:北野　翔(北海道大額)

主催：分子機能電極研究会

9:15 ~ 9:30

[S2_2_01(学生講演)]

Pt-希土類合金の合成と酸素還元反応への適用

〇平山 勇哉[1]、渡邉 和貴[1]、吉水 大志[1]、郡司 孝雄[1] (1. 北九州市立大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_2_02(一般講演)]

新規白金-希土類合金ナノ粒子電極触媒の創出と酸素還元反応特性

〇邨次 智[1]、森山 拓海[1]、唯 美津木[1] (1. 名古屋大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_2_03(学生講演)]

ハイブリッド薄膜電析におけるEosinYの酸素還元触媒機構

〇中村 天彰[1]、池田 康太[1]、森永 遼音[1]、原田 祐弥[1]、吉田 司[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

Pt-希土類合金の合成と酸素還元反応への適用

○平山　勇哉[1]，渡邉　和貴[1]，吉水　大志[1]，郡司　貴雄[1]（北九州大[1]）

Synthesis of Pt-rare earth alloy and application to oxygen reduction reaction
Yuya Hirayama,[1] Kazuki Watanabe,[1] Taishi Yoshimizu,[1] and Takao Gunji[1] (The University of Kitakyushu.[1])

1．目的

燃料電池における酸素還元反応(ORR)は単体金属の中で最も活性が高い Pt 触媒を用いた場合においても 250 mV 程度の過電圧が必要である。Pt の触媒活性の向上を目的として今まで Pt と Co や Ni などの遷移金属(*T*)を合金化させた Pt-*T* 合金触媒の研究が行われてきた(1)。このような背景の中で最近、Pt と希土類金属を複合化した触媒(Pt-*RE*)が発見され、これらは非常に高い触媒活性を有していることが予測されている。さらに、Pt-*T* 触媒と比較して Pt-*RE* 触媒は負の生成エンタルピーを示し、溶解に対して有利な熱力学的安定性を持つことも発見された(2)。しかしながら、Pt-*RE* の合金化は希土類金属元素の高い酸素親和力や極めて低い酸化還元電位(-1.90 ~ -2.38 V vs. SHE)のために非常に困難である。

そこで、本研究ではまず、Pt と希土類金属の合金(Pt-*RE* : *RE* = Y, La, Ce, Pr, Nd, Yb)化を目指し、合成方法を検討した。さらに、合金化に成功した触媒について ORR 活性を調査した。

2．実験

カーボン上に約 3 nm で Pt ナノ粒子が高分散担持した市販触媒 (Pt/C)を出発材料とした。まず、Pt/C 粉末と希土類金属 (Y, La, Ce, Pr, Nd, Yb)元素の前駆体をそれぞれ量り取り、Pt/C 粉末は 100 mL 丸底ナスフラスコ中でテトラヒドロフラン(THF)に分散させた。その後、別容器で THF に溶解させた希土類金属前駆体を Pt/C 分散液にゆっくり滴下した。分散溶液を 15 分間超音波処理し、50 ℃の温浴に入れ加温した後、還元剤である水素化トリエチルホウ素リチウムを 4 mL 加え 6 時間反応させた。生成物は遠心分離で回収、洗浄、乾燥させ、アルゴン雰囲気下 800 ℃で焼成した。ORR は 3 極セルを用い、回転電極を使って酸素飽和した 0.1 M $HClO_4$ 溶液で電気化学測定をすることで評価した。

3．結果および考察

Figure 1 に Pt/C および合成した試料の粉末 XRD の測定結果を示す。Pt-Pr, Pt-Ce, Pt-Nd においては Pt に特徴的な面心立方構造の回折ピークは観察されず、六方晶 $CaCu_5$ 構造に由来する回折ピークが得られた。このことから、これらの触媒は合金化しているだけではなく金属間化合物(規則合金)化していることが示唆された。また、電子顕微鏡観察でも触媒はナノ粒子でカーボン単体に分散していることも確認している。Figure 2 には Pt/C と合成した試料の ORR の質量活性(MA)と表面比活性(SA)を算出した結果を示している。本研究で合成に成功した Pt-*RE* は Pt/C と比較して非常に高い ORR 活性を示した。これは、Pt 格子に希土類原子が付加されたことにより圧縮ひずみが生じ、Pt 表面の d-バンドが広がり低指数ファセットから高指数ファセットに移行したからだと考えられる。

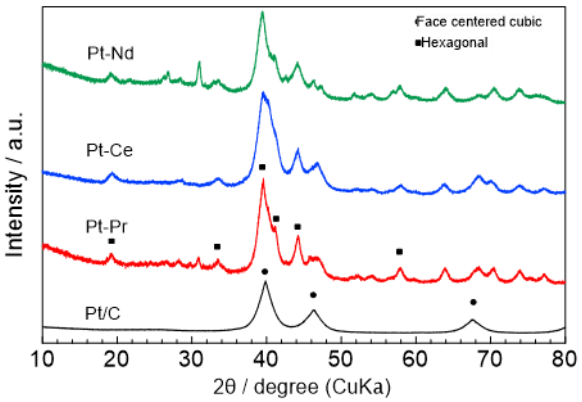


Figure 1. Pt/C および合成した触媒(Pt-*RE*: *RE* = Ce, Pr, Nd,)の粉末 XRD プロファイル(●面心立方および■六方晶構造)

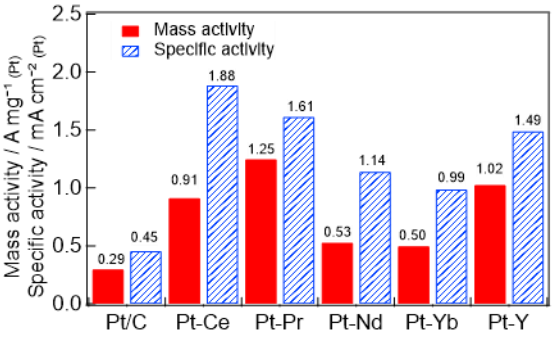


Figure 2. Pt/C および合成した触媒(Pt-*RE* : *RE* = Y, Ce, Pr, Nd, Yb)の ORR の 0.9 V (vs. RHE)における質量活性(MA)および表面比活性(SA)の比較

References
(1) Stamenkovic et al. *ACS Catal*. 2021, **2**, 891.
(2) Greeley et al. *Nat. Chem.* 2009, **1**, 552

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

新規白金-希土類合金ナノ粒子電極触媒の創出と酸素還元反応特性

○邨次　智[1]，森山拓海[1]，唯　美津木[1,2]（名大院理[1]，名大物国セ[2]）

Preparation and Electrochemical Oxygen Reduction Reaction Performances of a Platinum-Lanthanide Alloy Nanoparticle Electrocatalyst

Satoshi Muratsugu,[1] Takumi Moriyama,[1] and Mizuki Tada[1,2] (Dept. Chem. Nagoya Univ.,[1] RCMS, Nagoya Univ.[2])

１．目的

白金 (Pt) -希土類 (Ln) 合金は合金特有の結晶構造により高酸素還元反応 (ORR) 活性と高耐久性を有する ORR 電極触媒として期待されている[1]が，Ln の高い酸素親和性により Ln 酸化物が容易に共生成し，粒径のばらつきが大きい Pt-Ln 合金触媒の報告が多い．[2] 本研究では，酸素種を含まない Pt/Ln 有機金属錯体と多孔性中空球炭素担体 (HMCS)[3] を用いて，Ln 酸化物の生成を抑制し，狭い粒径分布をもつ Pt-Ln 合金ナノ粒子触媒を調製した．[4] Ln には高い ORR 活性が期待されるガドリニウム (Gd) を選択した．調製した Pt-Gd 合金ナノ粒子触媒が Gd 非含有 Pt ナノ粒子触媒と比較して高い ORR 活性・耐久性を発現することを見出した．[4]

２．実験

配位子に酸素原子を含まない Pt，Gd 有機金属錯体である，(1,5-cyclooctadiene)dimethylplatinum(II) ($Pt(cod)Me_2$) 及び *tris*(tetramethylcyclopentadienyl)gadolinium(III) ($GdCp^s_3$) を HMCS (1.14×10^3 m^2g^{-1}) に担持し，禁水・禁酸素下で加熱還元することで Pt-Gd 合金ナノ粒子触媒 (**Pt_2Gd/HMCS**) を調製した (**Fig. 1(A)**)．比較対象として，Gd 非含有の Pt ナノ粒子触媒 (**Pt/HMCS**) も同様の手法で調製した．調製した **Pt_2Gd/HMCS**，**Pt/HMCS** は粉末 XRD，TEM/HAADF-STEM-EDS，XAFS，XPS によりその構造を評価したとともに，回転リング電極 (RDE) 法により ORR 初期活性 (電気化学的比表面積 (ECSA)，比質量活性 (MSA)，比表面積活性 (SSA))，並びに加速劣化試験 (ADT) に対しての ORR 耐久性を評価した．

３．結果および考察

調製した **Pt_2Gd/HMCS** の粉末 XRD では Pt_2Gd 合金に帰属される回折線が観測され，HAADF-STEM では Pt_2Gd 合金の(311)，(222)面に帰属される面間隔が観測されたことから，Pt_2Gd 合金ナノ粒子の生成が確認された (**Fig. 1 (B)**)．HAADF-STEM-EDS より Pt 及び Gd の分布が 1 粒子内で同一であったことから，Gd が相分離せずに合金を形成していることが推定され，XRD，Pt L_{III}-edge XAFS，Gd 4d XPS による構造解析と併せて，**Pt_2Gd/HMCS** では Gd 酸化物の生成が抑制され，HMCS 内に Pt_2Gd 合金ナノ粒子が主生成物として得られたことを確認した．TEM より Pt_2Gd 合金ナノ粒子の粒径分布は 5.9 ± 1.7 nm と見積もられた (**Fig. 1 (A)**)．

Pt_2Gd/HMCS は **Pt/HMCS** と比較して，ORR 初期活性 (MSA，SSA) が大幅に向上しており，高い ORR 初期活性を有することがわかった (**Fig. 1(C)**)．さらに，60,000 サイクルまでの ADT に対しての ORR 耐久性を，**Pt_2Gd/HMCS**，**Pt/HMCS** 及び市販のカーボン担持 Pt ナノ粒子触媒 (Pt/C) と比較して評価したところ，**Pt_2Gd/HMCS** では ECSA の低下率が大幅に向上し，且つ MSA の減少が抑制されることがわかった (**Fig. 1(C)**)．高い ORR 活性・耐久性発現の要因として，HMCS 細孔内の合金ナノ粒子の凝集が抑制されたため，及び Pt_2Gd をコアに，Pt をシェルに持つコア・シェル型のナノ粒子が初期活性化で生成し，これが ADT 中も維持されているため，と推定した．

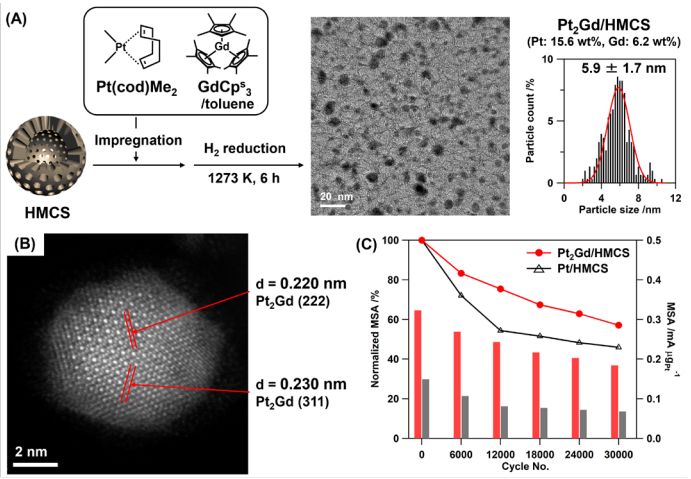


Fig. 1. (A) Preparation scheme, TEM image and particle size distribution of **Pt_2Gd/HMCS**. (B) A HAADF-STEM image of one Pt_2Gd alloy nanoparticle on **Pt_2Gd/HMCS**. (C) Changes in MSAs for ADT cycles (up to 30,000) on **Pt_2Gd/HMCS** and **Pt/HMCS**.

(1) M. Escudero-Escribano *et al. Science* **2016**, *35*, 73. (2) Y. Hu *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 953. (3) X. -K. Wan *et al. Dalton Trans.* **2021**, *50*, 6811. (4) T. Moriyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, *147*, 1262.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハイブリッド薄膜電析における EosinY の酸素還元触媒機構

○中村天彰，池田康太，森永遼音，原田祐弥，吉田司（山形大学）

Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis of Eosin Y in Electrodeposition of ZnO
Tensho Nakamura, Kota Ikeda, Haruto Morinaga, Yuya Harada, Tsukasa Yoshida (Yamagata Univ.)

1．目的

酸素還元反応(ORR)を利用した亜鉛塩水溶液からの酸化亜鉛(ZnO)カソード析出は，低温で高結晶性の薄膜を与える [1]．ここに EosinY などの有機色素を添加すると，構造制御剤(SDA)として作用し，多孔質かつ高結晶性の ZnO/Eosin Y(EY)ハイブリッド薄膜が得られ，色素増感太陽電池の光電極として高い性能を発揮した [2]．EosinY は ORR 触媒として作用し，ZnO 析出を促進させる．ZnO 析出の総括反応は $Zn^{2+}+1/2\ O_2+2e^-\rightarrow ZnO$ であるが，それは $O_2+2H_2O+4e^-\rightarrow 4OH^-$(4 電子反応)，$O_2+2H_2O+2e^-\rightarrow 2OH^-+H_2O_2$ (2 電子反応)および生成した H_2O_2 の還元 $H_2O_2+2e^-\rightarrow 2OH^-$の ORR によるによる塩基生成に基づく．ZnO 電析中の ORR については，回転リングディスク電極(RRDE)を用いた解析によって，4 電子反応や生成した過酸化水素の還元が抑制され，2 電子還元が支配的であることが判明している [3]．本研究では，RRDE を用いて ZnO/EY ハイブリッド薄膜電析時の ORR 解析を行い，EY の ORR 触媒モデルの構築を行った．

2．実験

作用極に Au ディスク，Pt リングの RRDE，対極に白金線，参照極に Ag/AgCl を用い，リングの電位を H_2O_2 の酸化が予想される+0.75 V vs. Ag/AgCl，ディスク電位を，EY が酸化体(EY^{2-})，および還元体(EY^{4-})として析出することが予想される-0.6 および-1.0 V vs. Ag/AgCl とした定電位電解時の定常電流を測定した．酸素飽和した 0.1 M KCl および $ZnCl_2$ を 5 mM 含む電解液に，0 から 100 μM となるように EY を添加し，ZnO/EY ハイブリッド薄膜電析時の ORR について調査した．

3．結果および考察

Eosin Y 添加量の増加に伴い，-0.6 V および-1.0 V での測定では，いずれもディスク電流(I_D)が増大し，一定以上で増加が鈍化する傾向が見られた．また，リング電流(I_R)は電位により異なる挙動を示し，-0.6 V では I_R も増大し，H_2O_2 の生成を伴う 2 電子還元が促進された．一方，-1.0 V では I_R が減少し，H_2O_2 の還元が進行していることが示された．

これらの結果から，電析電位ごとに EY の ORR 触媒作用を説明するモデルを構築し，定量解析を行った．-0.6 V では，I_D が濃度依存性に鈍化傾向が見られたことから，EY が ZnO 表面に単分子層で飽和する Langmuir 型吸着を仮定した．このモデルに基づき，EY 酸化体が ORR 触媒点として機能していると考え，被覆率(θ)を導入した速度定数モデルを適用した．その結果，EY 酸化体上での 2 電子還元の速度定数($k_{2\ cat}$)が ZnO 上と比較して約 550 倍に増大し，2 電子還元を選択的に促進していることが明らかとなった．

一方，-1.0V では，ディスク電流の増大とリング電流の減少から，EY 還元体による H_2O_2 還元を介したレドックスメディエーションが関与していると考えた．メディエーション電流(I_{med})を考慮したモデル解析の結果，還元体 EY 自体の ORR 触媒効果は小さく，主にメディエーションによる H_2O_2 還元が電流増強の主因であった．

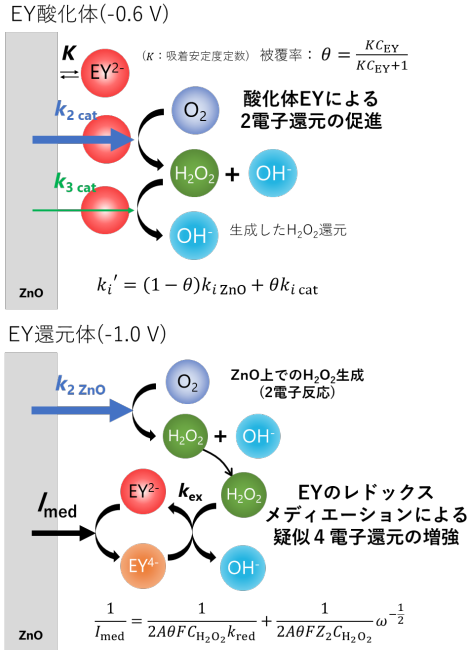


Fig. 1 EY 酸化体(-0.6 V)および還元体(-1.0 V)条件下での ORR 触媒モデル

以上より，酸化体・還元体いずれか一方が存在する条件では，それぞれ構築した触媒モデルで定量的に説明できた．また，両者が混在すると考えられる電位領域については，EY の被覆率変化やレドックスメディエーションを考慮した物質収支モデルを構築し，電位依存性を反映した EY 触媒モデルについて議論する．

(1) A.Goux, T. Pauporté, D. Lincot, *Electrochim. Acta*, **51**, 3168 (2006).
(2) T. Yoshida, J. Zhang, D. Komatsu, S. Sawatani, H. Minoura, T. Pauporté, D. Lincot, T. Oekermann, D. Schlettwein, H. Tada, D. Wöhrle, K. Funabiki, M. Matsui, H. Miura, H. Yanagi, *Adv. Funct. Mater.*, **19**, 17 (2009).
(3) T. Nakamura, K. Ikeda, H. Morinaga, T. Yoshida, Electrochemistry, **92**, 107001 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:神谷 和秀(大阪大学)

主催：分子機能電極研究会

10:00 ~ 10:15

[S2_2_04(学生講演)]

金属フタロシアニン重縮合オリゴマー修飾カーボンブラックの作製とその酸素還元触媒機能

〇福島 良菜[1]、角 克哉[1]、西山 勝彦[2] (1. 熊本大学大学院自然科学教育部、2. 熊本大学大学院先端科学研究部)

10:15 ~ 10:30

[S2_2_05(一般講演)]

フラクタル構造を有する高比表面積ニッケル薄膜の電解析出と水素発生触媒機能

〇原田 祐弥[1]、Hua Qi[2]、Harris Lauren[2]、吉田 司[1]、Gewirth Andrew[2] (1. 山形大学、2. イリノイ大学アーバナシャンペーン校)

10:30 ~ 10:45

[S2_2_06(学生講演)]

ニッケル電析膜の表面形態制御と水電解触媒活性評価

〇森永 遼音[1]、原田 祐弥[1]、中村 天彰[1]、吉田 司[1] (1. 山形大学)

10:45 ~ 11:00

[S2_2_07(一般講演)]

Ir/WS2触媒の複合界面に生成したチオ硫酸種による水素発生反応の促進

〇北野 翔[1]、田鎖 玲子[1]、岩井 愛[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

金属フタロシアニン重縮合オリゴマー修飾カーボンブラックの作製とその酸素還元触媒機能

○福島良菜[1]，角克哉[1]，西山勝彦[2]（熊本大学大学院自然科学教育部[1]，熊本大学大学院先端科学研究部[2]）

Preparation of metal phthalocyanine polycondensation oligomer-modified carbon black and its oxygen reduction catalytic function

Rana Fukushima,[1] Katsuya Sumi,[1] and Katsuhiko Nishiyama[2] (Graduate School of Science and Technology, Kumamoto Univ.,[1] Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto Univ.[2])

１．目的

燃料電池触媒として現在使用されている白金の代替触媒として遷移金属-窒素-炭素(M-N-C)が注目されている。その中でも、π共役系であり、分子内に M-N_4 構造を有する金属フタロシアニン (MPc) の触媒機能が期待されている。また、OH 基を持つ芳香族と三級アミンを重縮合させることで、シリカナノ粒子にも被覆可能であることが報告されている[1]。本研究では、MPc 分子をナノカーボン上でオリゴマー化し、規則的に配列させることで Pc 分子の凝集を防ぎ、酸素還元反応 (ORR) 活性を向上させることを目的とした。

２．実験

末端に OH 基を有する $MPc(OH)_4$ (M=Co,Fe) を文献 2) に従って合成した。$MPc(OH)_4$ とトリメチルトリアジン (TA) をナノカーボン上で One-pot 重縮合し、Glassy carbon 電極上にキャストすることにより修飾電極を作製した (Fig.1)。ナノカーボンとしては ECP-600JD (KB) を用いた。作製した電極における ORR をサイクリックボルタンメトリー (CV) によって評価した。

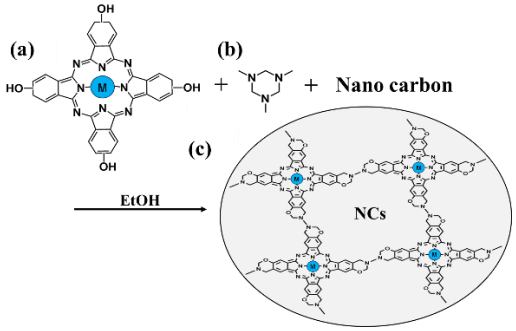


Fig. 1. Chemical structures of (a) $MPc(OH)_4$ and (b) TA. (c) Expected oligomer structure on nano carbon prepared from $MPc(OH)_4$ and TA.

３．結果および考察

Fig.2 に、未修飾の KB および $CoPc(OH)_4$、$CoPc(OH)_4$ オリゴマー、$FePc(OH)_4$、$FePc(OH)_4$ オリゴマー修飾 KB 上での ORR の CV から得られたピーク電流密度 (左軸) および半波電位 (右軸) を示した。$CoPc(OH)_4$ はオリゴマー化によりピーク電流密度が 3.04 mA/cm^2 から 2.93 mA/cm^2 へと約 4%減少したが、半波電位 ($E_{1/2}$) は 0.79 V (vs. RHE) から 0.81 V (vs. RHE) へと 0.02 V (vs. RHE) 高電位側にシフトした。また、$FePc(OH)_4$ は、オリゴマー化によりピーク電流密度が 5.00 mA/cm^2 から 6.29 mA/cm^2 へと約 26%増加し、$E_{1/2}$ は 0.79 V (vs. RHE) から 0.82 V (vs. RHE) へと 0.03 V (vs. RHE) 高電位側にシフトした。さらに、回転電極を用いて反応電子数を算出したところ、$CoPc(OH)_4$ はオリゴマー化前後で n=2.54 から n=2.62、$FePc(OH)_4$ は n=3.35 から n=3.87 といずれも増加し、効率的な ORR 経路である 4 電子反応に近づく結果を示した。以上の結果から、MPc はオリゴマー化によって ORR 活性が向上することが示された。分子の凝集を防ぐ効果により、MPc の活性部位がナノカーボン上により均一に分散され、効率的な ORR を促進したと考えられる。

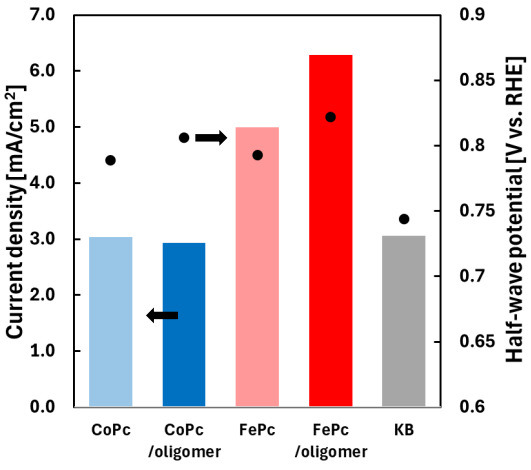


Fig. 2. Current density and half-wave potential obtained from CVs of ORR at bare, $CoPc(OH)_4$, $CoPc(OH)_4$ oligomer, $FePc(OH)_4$, and $FePc(OH)_4$ oligomer-modified KB.

(1) H. Noguchi *et al.*, Chem. *Lett.* **2017**, *46*, 1466.
(2) Clifford C. Leznoff *et al.*, *Can. J. Chem.* **1994**, *72*, 1990.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フラクタル構造を有する高比表面積ニッケル薄膜の電解析出と水素発生触媒機能

○原田 祐弥[1]，Hua Qi[2]，Harris Lauren[2]，吉田 司[1]，Gewirth Andrew[2]
（山形大[1]，イリノイ大アーバナシャンペーン校[2]）

Electrodeposition of Fractal-Structured Nickel and Its Electrocatalysis for the Hydrogen Evolution Reaction

Yuya Harada,[1] Qi Hua,[2] Lauren Harris,[2] Tsukasa Yoshida,[1] and Andrew Gewirth[2]
(Yamagata Univ.,[1] Univ. of Illinois Urbana-Champaign[2])

１．目的

実用化に近い水電解として，アルカリ型水電解(AWE)とプロトン交換膜水電解が挙げられる．AWE は後者よりも金属の腐食性が低い環境であることから，電極やセル材料に遷移金属を利用可能となる．一方で，液体電解液を利用する構造であることから，電解槽が大型化してしまうという課題がある．よって電極触媒としては，単位投影面積当たりの電解電流値を向上させることが重要な要素である．先行研究において，電析浴に 3,5 ジアミノ 1,2,4-トリアゾール(DAT)を添加することで，メソポーラスなニッケル(Ni)薄膜の電解析出を実現し，高比表面積化による酸素発生反応の過電圧低減を報告している [1]．Ni はカソード反応の電極触媒としても利用可能な元素であるため，本研究ではこの高比表面積 Ni 電解析出薄膜の水素発生触媒機能の評価を行った [2]．

２．実験

電析浴には，0.1 M H_2SO_4 によって pH3 に調整した 0.5 M $NiSO_4$・6 H_2O-0.4 M H_3BO_4 水溶液を用いた．DAT 添加時には 4 mM 相当を電析浴に溶解させた．電析基板の Ni 箔(Alfa Aesar, 膜厚 0.025 mm, 純度 99%)を作用極，Ag/AgCl を参照極，カーボン棒を対極として利用し，2 室式の電気化学セル中で-4 mA/cm^2 の定電流電解を行った．電析時の電荷量の範囲は Q を 1-14 C/cm^{-2} で行い，各サンプルは Ni-DAT (Q C)と記述した．ECSA は Ni の 2 価から 3 価への酸化ピークの電荷量を用いて評価し，平滑な Ni 箔の基準値として，各サンプルの ECSA を決定した．触媒性能の評価は．アルゴン雰囲気下の 1 M KOH 電解液中において行い，得られた分極曲線は *IR* 補正を施した．

３．結果および考察

既報のとおり，DAT 添加の電解浴で電析した薄膜は黒色を呈した．その表面形態を確認すると，数十 nm の 1 次粒子が結着し，枝分かれした構造をとっていることが確認された．また 4 C/cm^2 以下の電析膜では数百 nm-1 μm の細孔が確認されたが，それ以上の電析膜では 10-20 nm の細孔になり，緻密な薄膜成長へと移り替わることが確認された(Fig. 1a). ECSA は電析量とともに増大しており，この細孔内は電気化学的に活性であることが確認された(Fig. 1a)． nm から μm スケールにおいて，類似な枝分かれ構造が確認できることから自己相似性を有し，電析量と ECSA にスケーリング則が満たされることから，フラクタルな薄膜成長をしていると言える．最大の 14 C/cm^2 電析時には平滑な膜の約 117 倍の ECSA を有する．ECSA 増大に対応して，HER の過電圧が低減し，Ni-DAT(14 C)における分極曲線の -10 mAcm^{-2} 基準の過電圧は 66 mV を達成した(Fig. 1b)．単純な ECSA の増大だけではなく，単位 ECSA 当たりの活性増強も確認された．-10 mA/cm^2 での 100 時間電解におけるでもこの構造を維持し，アルカリ中における HER 電極触媒として堅牢な薄膜であることを示している．

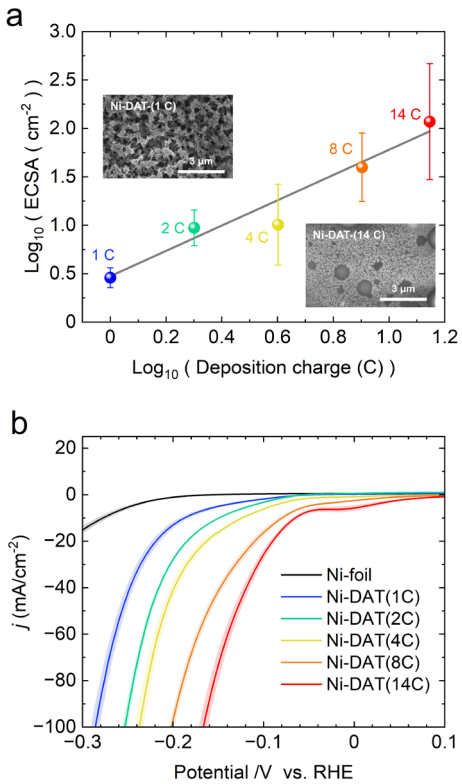


Fig. 1 (a) Relationship between deposition charge and ECSA values determined from the Ni(II)/Ni(III) oxidation charge. (b) Linear sweep voltammograms recorded in 1 M KOH under Ar flow at 5 mV/s (*IR*-corrected) for Ni foil and Ni-DAT samples. Error bars represent the standard deviation from three independent experiments.

(1) H. Thao et. al., *ACS Catal.* **86**, 22, 11290-11297
(2) Y. Harada et. al., *ChemElectrochem.* 2024, **11**, 9, e202400005 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ニッケル電析膜の表面形態制御と水電解触媒活性評価

○森永遼音[1]，原田祐弥[1]，中村天彰[1]，吉田司[1]（山形大学[1]）

Surface Morphology Control of Electrodeposited Nickel and Evaluation of Water Electrolysis Catalytic Activity

Haruto Morinaga,[1] Yuya Harada,[1] Tensho Nakamura,[1]and Tsukasa Yoshida[1] (Yamagata Univ.[1])

1．目的

太陽光発電等の余剰電力による水電解とグリーン水素製造が喫緊の課題となっている。アルカリ水電解装置では、水素発生反応(HER)と酸素発生反応(OER)を担う陰極、陽極にニッケル(Ni)が用いられており、反応過電圧の低減と安定性の向上が課題となっている。原田らは Ni メッキ浴に 3,5-ジアミノ-1,2,4-トリアゾール(DAT)を添加することで、フラクタルな多孔質構造を有する Ni 薄膜を得て、HER 過電圧を大幅に低減出来ることを報じた[1]。本研究では DAT とその類縁体(Fig. 1)を添加した浴からの Ni 電析膜の表面形態や比表面積、電極触媒性能を比較し相違点を考察した。

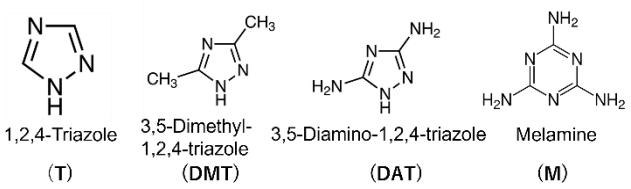


Fig.1 Chemical structures of organic additives for Ni electrodeposition.

2．実験

H_2SO_4 で pH 3 に調整した 0.5 M $NiSO_4$, 0.4 M H_3BO_3 浴に各添加剤（DAT, DMT, T, M)を 4 mM 加え、Ni foil を電極として −4 mA cm^{-2} の定電流電析した。膜厚さはクーロン量により制御し、n C の試料についてそれぞれ Ni−(添加剤)−nC の様に表記する。 1 M KOH 中 10 mV/s 電位掃引の分極曲線から HER,OER 活性を評価した。

3．結果および考察

各有機添加剤は Ni 表面に吸着し、その電析を阻害する。反応過電圧が増大し、阻害効果は DAT ＞ M ＞ DMT ＞ T の順に大きいことが分かった。競合する水素気泡発生反応により Ni 膜が多孔質化し、SEM 像からは DAT で著しく多孔質化し、他の添加剤によっても微細な粒子が球状に集積した様な形態に変化した。

各電析膜の 1 M KOH 中での OER 分極曲線を Ni foil のそれと比較した(Fig. 2)。+1.3 V 付近の顕著なアノード波は、

$Ni(OH)_2 + e^- \rightarrow NiOOH$

に由来し Ni−DAT や Ni−M に顕著である。基板となる Ni foil と各試料についてこのピーク面積比から電気化学活性表面積(ECSA)の比を見積もると、DAT, M, DMT, T は Ni foil 基板に対して 136, 45, 2.2, 0.7 倍となり、Ni 電析阻害効果の序列に一致したが、T では逆に若干 ECSA が低下した。OER 活性の序列はこれに一致しており、100 mA cm^{-2} 過電圧が Ni foil の 530 mV に対して DAT, M, DMT で 330, 410, 480 mV にそれぞれ低下したが、T では逆に増大した。すなわち、OER 活性は ECSA の序列に従っており、これを拡大することが重要であると推察される。

一方でカソード側の HER 分極曲線(Fig. 3)を見ると、Ni−DAT の触媒活性が顕著に高く、次いで Ni−M で−100 mA cm^{-2} 反応過電圧が 195, 347 mV、Ni−DMT と Ni−T がほぼ同程度で 400 mV といずれも Ni foil の 460 mV よりも小さくなった。電極の多孔質化の効果に加えて、有機添加剤が表面に吸着することでプロトンへの電子移動速度を増大する効果があるため、未修飾の Ni foil よりも高い HER 活性を示したものと思われる。すなわち、今回用いた有機添加剤は多孔質 Ni を得るための構造制御剤としての役割のみではなく、恐らくは水分子からのプロトン引き抜きを容易にする働きをすることで HER 活性を向上させる協奏的反応場の形成に役立っていると推測された。

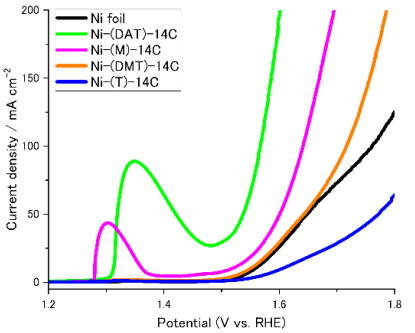


Fig. 2 Anodic linear sweep voltammogram in 1M KOH of Ni organic thin films

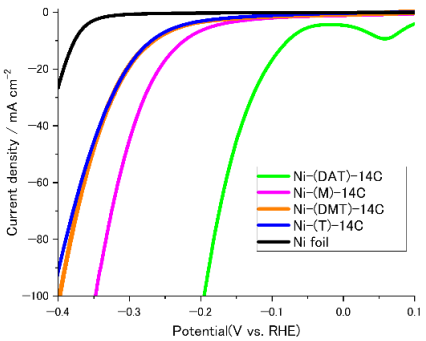


Fig. 3 Cathodic linear sweep voltammogram in 1M KOH of Ni organic thin films

[1] Harada, Y., et al., *ChemElectroChem*, **11**, 9, e202400005 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ir/WS_2 触媒の複合界面に生成したチオ硫酸種による水素発生反応の促進

○北野　翔，田鎖　玲子，岩井　愛，伏見　公志，幅崎　浩樹（北海道大）

Promotion of Hydrogen Evolution Reaction by Thiosulfate Species Formed at Heterointerfaces of Ir/WS_2 Catalyst

Sho Kitano, Reiko Tagusari, Mana Iwai, Koji Fushimi, and Hiroki Habazaki (Hokkiado Univ.)

１．目的

再生可能エネルギー技術の中でも，水電解はクリーンな水素製造法として有望であることから，高活性触媒の開発が求められている．近年，金属硫化物，リン化物，窒化物などの化合物が水素発生反応(HER)において高い活性を示すことが報告されている．これらの触媒材料において，従来は活性サイトである金属種のみが活性を決定すると考えられていたが，触媒を構成する典型元素も吸着サイトとして反応に寄与することが明らかになってきた．他方，複合材料におけるヘテロ界面が，高活性触媒開発の新たなアプローチとして注目されている．ヘテロ構造により，単一材料では実現できない様々な特性を創出することが可能となる．層状材料である WS_2 や MoS_2 は，硫黄を含むヘテロ界面の形成に適しており，新たなヘテロ構造を有する複合触媒の開発が期待される．本研究では，硫黄元素の特性に着目し，WS_2 単層ナノシートと Ir クラスターを組み合わせた複合触媒を合成すると共に HER への適用を行った．Ir クラスターと WS_2 界面に生成したチオ硫酸種が HER 活性に与える影響を，in situ XAFS により解析した．

２．実験

既報に従って，WS_2 をワンポット加熱法により合成した[1]．Ir クラスターは，$IrCl_3・3H_2O$ をエチレングリコール/H_2O 混合溶媒中において，140℃ で液相還元することにより分散液の状態で合成した．得られた WS_2 粉末をアセチルアセトンに分散させて Ir クラスター分散液と混合した後，純水を加えることで Ir クラスターと WS_2 を複合した触媒（Ir/WS_2）を合成した．また，比較のために同様の手法にて Ir クラスターを市販のグラフェンと複合した触媒（Ir/G）を合成した．試料をグラッシーカーボン回転電極上に塗布，乾燥させて作用電極とし，Ar 飽和の 0.5 mol dm^{-3} H_2SO_4 水溶液(酸性)，1.0 mol dm^{-3} リン酸緩衝水溶液(中性)および 1.0 mol dm^{-3} KOH 水溶液(アルカリ性)を用いてリニアスイープボルタメトリーにより HER 活性評価を行った．参照電極には Ag/AgCl 電極および Hg/HgO 電極，対極には Pt 線を用いた． 1.0 mol dm^{-3} リン酸緩衝水溶液を用いて，Ir/WS_2 の in situ XAFS 測定を九州シンクロトロン光研究センター BL06 にて行った．

３．結果および考察

STEM 観察より，Ir/WS_2 は単層 WS_2 ナノシート上に Ir ナノ粒子が高分散に担持された複合触媒であることが明らかになった．XAFS 測定より，構成元素の価数は Ir が 0 価，W が 4 価であることがわかった．S K 端スペクトルでは，S^{2-}のピークに加えて S^{6+}のピークが見られ，部分的にチオ硫酸種が生じていることが明らかになった．合成した触媒を HER に適用したところ，いずれの液性においても WS_2 単独ではほぼ活性がみられなかったのに対し，Ir/WS_2 は良好な活性を示したことから，Ir/WS_2 の活性サイトは Ir クラスターであると考えられる．Ir/G と活性を比較すると，酸性条件において Ir/WS_2 は Ir/G とほぼ同様の活性を示したのに対し，中性およびアルカリ性条件下においては Ir/WS_2 が遥かに高い活性を示した．H^+が基質である酸性 HER とは異なり，中性およびアルカリ性 HER においては H_2O が基質であることから，Ir/WS_2 において OH 結合の解離が促進されたと考えられる．Ir/WS_2 の in-situ XAFS 測定を行ったところ，-0.05 V vs RHE において Ir L_3 端, W L_3 端のスペクトルは低エネルギー側にシフトしたことから，HER 中の Ir, W は還元的な電子状態に変化していることがわかった．一方で，S K 端のスペクトルにおいては，OCP 条件と比較すると-0.05 V vs RHE において S^{2-}ピーク強度の減少と S^{6+}ピーク強度の増加が見られ，反応後はピーク強度が戻ることがわかった (Fig. 1)．この結果は，HER の卑な電位印加条件にも関わらず，チオ硫酸種の電子状態が酸化的に変化したことを示しており，H_2O に電子が引き寄せられていることを示唆している．すなわち，チオ硫酸種の S^{6+}と H_2O の O，および Ir クラスターと H_2O の H の相互作用によって O-H 結合の解離が促進され，Ir/WS_2 の優れた HER 活性が発現したと考えられる．

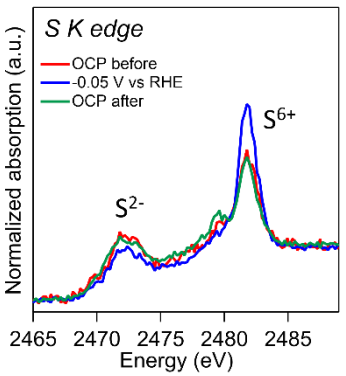


Fig. 1 In-situ S K-edge XAFS spectra of the Ir/WS_2.

(1) Y. Pang *et al.*, *Adv. Mater.* **31**, 1905540 (2019)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 12:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極の新展開(4)

座長:松本 太(神奈川大学)

主催：分子機能電極研究会

11:00 ~ 12:00

[S2_2_08(受賞講演)]

活性酸素の高濃度生成反応の発見および曝露プロセスの確立と
Radical Vapor Reactorの実用化

〇春山 哲也[1] (1. 九州工業大学)

©公益社団法人電気化学会

活性酸素の高濃度生成反応の発見および曝露プロセスの確立と Radical Vapor Reactor の実用化

○春山哲也（九工大）

Development of "Radical Vapor Reactor" based on Plasma/Liquid (P/L) reaction that enables reactive oxygen production in high-concentration.

Tetsuya Haruyama (Kyushu Institute of Technology)

活性酸素類のなかでも、ヒドロキシラジカルは活性酸素の中で最も強い酸化力を持つことが知られている。その酸化力を、産業プロセスに利用できれば、現在は酸・塩基による化学処理で行われている様々なプロセスを、化学物質不使用（ケミカルフリー）プロセスに変革することが出来得る。しかし、活性酸素の *in vitro* 生成法は酵素反応によって水溶液中で pmol 濃度のスーパーオキシドアニオン（$O_2^{\cdot -}$）を生成できる方法が知られているが、酸素ラジカルを高濃度で生成し、且つそれを対象に高濃度曝露できる方法は無かった。著者は、酸素と水の反応（気液反応）による高濃度の活性酸素生成反応を企図し研究に取り組み、相界面反応（Plasma/Liquid (P/L) reaction）を見出した。相界面反応は、活性化気体を水によって常温・常圧・無触媒で還元する反応である。酸素と水の相界面反応では、ヒドロキシラジカルなどの活性酸素が生成でき [1-5]、窒素と水の相界面反応ではアンモニアが合成できる [6-9]（反応条件により水素（H_2）・一酸化窒素（NO）を副生成させることもできる）。本講演では、高濃度ヒドロキシラジカル等の活性酸素種の相界面反応による生成反応と、その反応に基づいて行ったプロセス装置「Radical Vapor Reactor」の開発・実用化とそのプロセス方途例を概説する。

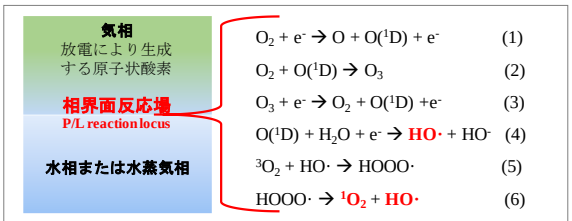


図 1　Radical Vapor Reactor 内の反応場・暴露場で進行する相界面反応による活性酸素生成 [1]

酸素が還元されることで、様々な活性酸素種が生成し、最終的に水まで還元される。著者はそのことに着目し、酸素を水によって還元することで特定の活性酸素を高濃度に生成できるのではないかと考え、図 1 に示す反応を明らかにした。電磁波照射または放電（電子衝突）により酸素（O_2）を解離させて生成した原子状酸素（O）と励起酸素（$O(^1D)$）およびオゾン（O_3）から成る気相と、水相（水蒸気相）との二相界面を形成すると、その界面が「相界面反応場」となって各反応が進行する。水により酸素が還元されてヒドロキシラジカル（· OH）が生成する反応（図 1　反応式 5）と、ヒドロキシラジカル（· OH）と三重項酸素の反応により一重項酸素（$^1O_2$）とヒドロキシラジカル（· OH）が再生成する反応（図 2 反応式 5, 6）を著者らが見出し、且つこの反応を安定に進行させ、生成した酸素ラジカルを対象物に曝露できる反応系を構築し実証したことによって、世界初の活性酸素生成・暴露プロセス装置である Radical Vapor Reactor の開発（製品化）に成功した [1,2]。講演では、相界面反応による高濃度酸素ラジカル生成と、相界面反応をプロセス技術化した Radical Vapor Reactor による材料改質 [3]、高度殺菌 [4,5]、有機物分解 [6]等の応用例も概説する。

1. Keishi Matsuo, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, *et al.,* Dispersed-phase interfaces between mist water particles and oxygen plasma efficiently produce singlet oxygen ($^1O_2$) and hydroxyl radical (·OH). ***Electrochemistry***, **83**, 721–724 (2015)
2. Radical Vapor Reactor の販売元（荏原実業株式会社）技術紹介 WEB ページ：https://www.ejooo.com/products/212/
3. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama, *et al*., Sustainable process for functional group introduction onto HOPG by exposing ·OH and $^1O_2$ using a radical vapor reactor (RVR) without any chemical reagent. ***Colloids and Surfaces*** *A*, **522**, 328-334 (2017)
4. Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama, *et al*., Efficient sterilization using reactive oxygen species generated by a radical vapor reactor. ***Process Biochemistry***, **54**, 140-143 (2017)
5. Aki Kawano, Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama, Wataru Ariyoshi, *et al*., Reactive Oxygen Species Penetrate Persister Cell Membranes of Escherichia coli for Effective Cell Killing. ***Front. Cell. Infect. Microbiol.***, **10**, 496 (2020)
6. Ryota Yamasaki, Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama, *et al.*, Green Surface Cleaning in a Radical Vapor Reactor to Remove Organic Fouling on a Substrate. ***Electrochemistry***, **86**(6), 355-362 (2018)
7. Tetsuya Haruyama, *et al*, Non-catalyzed One-step Synthesis of Ammonia from Atmospheric Air and Water. ***Green Chemistry***, **18**, 4536-4541 (2016)
8. Tatsuya Sakakura, Yoshiyuki Takatsuji, Tetsuya Haruyama, *et al*., Excitation of H_2O at the plasma/water interface by UV irradiation for the elevation of ammonia production. ***Green Chemistry***, **20**, 627–633 (2018)
9. Souma Yoshida, Naoya Murakami, Yoshiyuki Takatsuji, and Tetsuya Haruyama, Elucidation of the behavior of oxygen remaining in water molecules after hydrogen atom abstraction in the Plasma/Liquid (P/L) interfacial reaction: Improvement in the selectivity of ammonia synthesis and parallel production of hydrogen gas. ***Green Chemistry***, **25**, 579-588 (2023)
10. Souma Yoshida, Yoshiyuki Takatsuji and Tetsuya Haruyama, Green ammonia synthesis technology that does not require H_2 gas: Reaction technology and prospects for ammonia synthesis using H_2O as a direct hydrogen source. ***Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry***, **50**, 100980 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:30 S3(講義棟0035)

セッション８（一般講演・学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)、亀山 達矢(名古屋大学)

主催：光電気化学研究懇談会

9:00 ~ 9:15

[S3_2_01(一般講演)]

新additive構造設計とadditiveによる錫系ペロブスカイト太陽電池の効率向上

〇早瀬 修二[1]、Liang Wang[1] (1. 電気通信大学)

9:15 ~ 9:30

[S3_2_02(学生講演)]

Understanding The Formation of $AgBiS_2$ NCs to Boost Performance of Optoelectronic and Energy Storage Devices

〇Mawaddah Fidya[1]、Suhendar Dadan[1]、Tanaka Yuta[1]、Bisri Satria [1] (1. 東京農工大学)

9:30 ~ 9:45

[S3_2_03(学生講演)]

色素増感太陽電池における酸化状態色素の還元に対する色素の側鎖構造の影響

〇河上 修大[1]、小林 竜成[1]、西井 良典[1]、森 正悟[1] (1. 信州大学)

9:45 ~ 10:00

[S3_2_04(学生講演)]

電解重合法による異種ポリチオフェン階層構造膜の作製と有機薄膜太陽電池への応用

〇神戸 健吾[1]、奥 健夫[2]、秋山 毅[2] (1. 滋賀県立大学大学院、2. 滋賀県立大学)

10:00 ~ 10:15

[S3_2_05(学生講演)]

二重シェル構造形成によるAg_3AuS_2@InS_x@ZnS量子ドットの近赤外発光特性の改善

〇林 陽奈子[1]、長谷川 万里子[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、佐藤 弘規[2]、大嶋 優輔[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院、2. 田中貴金属工業株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S3_2_06(一般講演)]

真空蒸着による配向分極薄膜の作製と有機半導体デバイスへの応用

〇田中 正樹[1]、杉本 鈴奈[1]、中村 暢文[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

新 additive 構造設計と additive による錫系ペロブスカイト太陽電池の効率向上

Liang Wang, ○早瀬修二, (電通大　iPERC)

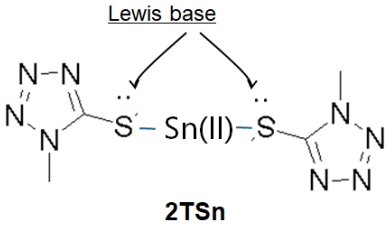
Enhancement of efficiency of lead-free tin perovskite solar cells

Liang Wang, Shuzi Hayase (i-PERC, The University of Electro Communications)

１．目的 ハロゲン化錫ペロブスカイト太陽電池は鉛フリーペロブスカイト太陽電池として注目を集めている。欠陥のない理想構造を有する両者の有効質量、励起子束縛エネルギーは同じ程度であり、優れた ambipolar な電子物性が期待できる。前者は太陽電池として最も優れたバンドギャップを有しており、ハロゲン化鉛ペロブスカイトよりも高い光電変換効率が期待できる。しかし現状では前者は後者よりも結晶欠陥密度が多いため、発電効率はハロゲン化鉛ペロブスカイト太陽電池よりも低い。本報告では結晶欠陥密度を低下させる additive の構造を検討した。

２．実験

設計した additive の構造(2TSn)及び作製した太陽電池の構造を図１、２に示す。太陽電池は常法に従って作製した。



2TSn

図１　新しく合成した additive

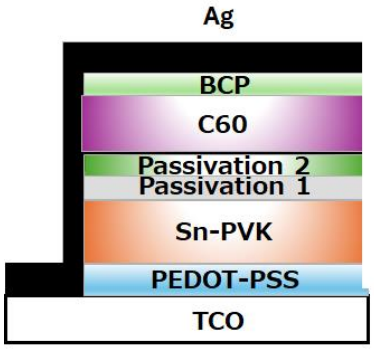


図２　太陽電池の構造
Sn-PVK 構造:
$Cs_{0.02}(FA_{0.9DEA}0.1)_{0.98})_{0.98}EDA_{0.01}SnI_3$
これに 2TSn を添加した。
Passivation 1: Ethylenediamine
Passivation 2: PCBM:P3HT:ICBA(1 1:1:3)

３．結果および考察

ハロゲン化錫ペロブスカイトには結晶格子の欠損(vacancy)、置換(antisite)、挿入(Interstitial)などの欠陥が存在する。これらの欠陥準位が計算上、伝導帯準位と価電子帯準位の間に存在し、かつその欠陥生成エネルギーが小さいか負の場合に、それらの欠陥は電荷再結合サイトとなり太陽電池性能を大きく低下させる。ハロゲン化錫ペロブスカイトに特徴的な欠陥は錫（二価）イオンが酸化されて生成する錫（四価）イオンである。錫（四価）イオンが生成すると自己ドーピングによりハロゲン化錫ペロブスカイト中のホール濃度が上昇し太陽電池特性を低下させる。また島崎ら、村岡らはハロゲン化錫系ペロブスカイトの欠陥準位とその生成エネルギーを調べ、錫イオンの欠陥、ヨウ化物イオンの格子間挿入などの p 型格子欠陥が重大な効率低下をもたらすとの計算結果を報告している 1,2)。また Sn（二価）イオンが量論比よりも若干多いほうが格子欠陥生成エネルギーが高いと予想された。p 型欠陥を補償する構造として不対電子対を有する N, S 元素含有 Lewis 塩基化合物が有効と推定された。そこで、Sn（二価）イオンを含み､還元性を有する Lewis 塩基として図１に示す 2TSn を合成した。2TSn を添加した錫ペロブスカイトインクを用いて図２に示す太陽電池を作製し、添加前後の太陽電池特性を比較した。2TSn を添加する前のペロブスカイトインクを用いて太陽電池を作製したところ、効率は 12.86 %(Jsc:23.84 mA/cm^2, Voc:0.76 V, FF:0.71)であったが、添加後のペロブスカイトインクで太陽電池を作製したところ、効率は 15.33 %(Jsc:25.72 mA/cm^2, Voc:0.84 V, FF:0.74)に向上した 3)。XPS 測定によって、添加後に錫（四価）イオン濃度が低減していること、空間電荷制限電流法による測定によってハロゲン化錫ペロブスカイト層の電荷トラップ密度が低下していることが確認された。本研究により、錫（二価）イオンを含む Lewis 塩基がハロゲン化錫ペロブスカイト層の電荷トラップ密度を低減するために有効であるという高効率化指針を得た。

(1) Takumi Naito, Makito Takagi, Masanori Tachikawa, Koichi Yamashita, and Tomomi Shimazaki, J. Phys. Chem. Lett. 2023, 14, 29, 6695–6701.
(2) Mai Otake, Suzune Omori, Sana Kogure, Masanori Kaneko, Koichi Yamashita, Azusa Muraoka, J. Comput. Chem. Jpn., 2024, 23, 40–43.
(3) Liang Wang, Huan Bi, Jiaqi Liu, Yuyao Wei, Zheng Zhang, Mengmeng Chen, Ajay Kumar Baranwal, Gaurav Kapil, Takeshi Kitamura, Shuzhang Yang, Qingqing Miao, Qing Shen, Tingli Ma, Shuzi Hayase, ACS Energy Lett. 2024, 9, 12, 6238–6244.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

エネルギー貯蔵デバイスの性能を向上させる $AgBiS_2$ ナノクリスタルの形成を理解する

○フィディヤ アザロ ヌル マワダ(M2), 前森大明, ダダン スヘンダール, 田中雄大, ビスリ サトリア ズルカルナエン (東京農工大学)

Understanding The Formation of $AgBiS_2$ NCs to Boost Performance of Energy Storage Devices

Fidya Azahro Nur Mawaddah (M2), Maemori Hiroaki, Dadan Suhendar, Tanaka Yuta, Satria Zulkarnaen Bisri (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.)

1. Motivation

Colloidal nanocrystals (NCs) gained attention as a promising class of materials for next-generation energy storage devices due to their tunable optoelectronic properties, high surface-to-volume ratio, and scalable synthesis [1]. Most of the well-developed NCs are Pb, Cd, and Hg-based compounds, raising concern for their potential toxicity, especially in several economies that have placed restrictions on their use. $AgBiS_2$ is one of the alternatives for environmentally friendly materials. In 2016, it showed potential for solar cell devices and is still in the long development journey [2]. $AgBiS_2$ is known to have a cubic crystal form, similar to PbS. However, there are two structures from the viewpoint of its primitive cells: schapbachite-$AgBiS_2$ ($Fm\bar{3}m$) and matildite-$AgBiS_2$ ($P\bar{3}m1$). Several theoretical studies reported the immense features of matildite-$AgBiS_2$ even though most experimental studies obtained synthesized products having schapbachite-$AgBiS_2$ NCs. Furthermore, the entire field is having difficulties controlling the crystal size, shape, and arrangement, which is correlated to stability and charge carrier dynamics [3]. The lack of understanding of this material makes the development grounded, especially in the formation mechanism of $AgBiS_2$ NCs particularly the transition from binary phases (e.g., Ag_2S) to the desired ternary phase. In this work, we systematically investigate the synthesis process to understand the formation of $AgBiS_2$ NCs to boost their performance in supercapacitors and other energy storage devices.

2. Method

We synthesized the $AgBiS_2$ NCs via a one-pot synthesis procedure with varying degrees of reaction temperature and the ratio of the precursors [4]. This synthesis is achieved through a simple setup inside an inert glove box. The utilization of a cold solvent to abruptly stop the reaction can achieve a high degree of homogeneity in the nanocrystal's diameter.

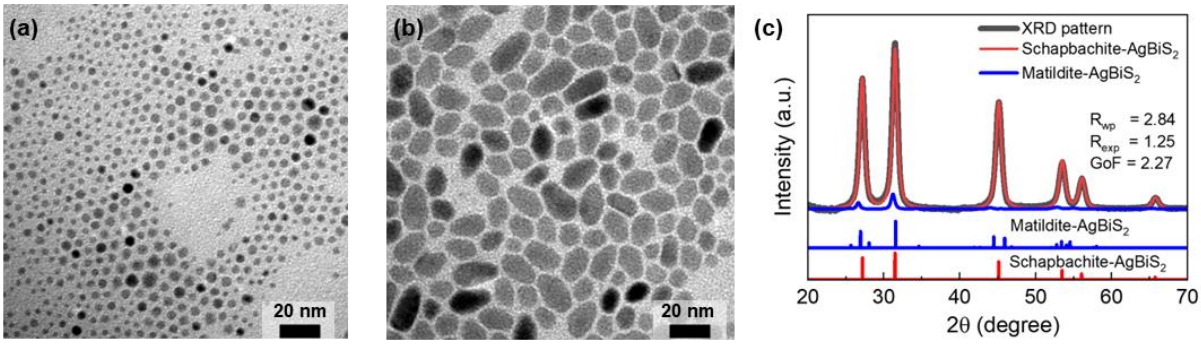


Figure 1. TEM image of low-temperature synthesis (a), high-temperature synthesis (b), and (c) Rietveld refinement of high-temperature synthesized products.

3. Results and discussion

The morphology of products obtained at low and high temperatures shows distinct features (Figure 1(a) and (b), respectively). A profound investigation of crystal structure analysis is performed to clarify the crystal structure and understand the formation of $AgBiS_2$ NCs that head to obtaining a new phase diagram in nanocrystal form. Different species are obtained due to the influence of reaction kinetics, bismuth reactivity, and temperature threshold. Rietveld refinement confirmed a pure $AgBiS_2$ exists in high-temperature synthesized products (Figure 1(c)), while in the low-temperature synthesized products, a binary compound of Ag_2S is more dominant. This finding opens the pathway to obtaining $AgBiS_2$ NCs in a systematical approach that can have a strong implication for developing device applications, including energy storage devices (supercapacitor electrodes).

[1] M. A. Irham, S. Z. Bisri, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces,* 16, 19, 24889–24898 (2024)
[2] M. Bernechea et al., *Nat. Photonics*, 521-525 (2016).
[3] F. A. N. Mawaddah and S.Z. Bisri. *Nanomaterials*, 14, 1328 (2024).
[4] R. Miranti, S.Z. Bisri et al., *J. Phys. Chem. C*, 126, 11, 5323 (2022)

We acknowledge support from Dr. Retno Miranti (RIKEN-CEMS) and Dr. Ricky Dwi Septianto (RIKEN-CEMS) for their valuable input, technical support from R. Nakaba, and Prof. K. Noguchi (TUAT) for the TEM and XRD access.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

色素増感太陽電池における酸化状態色素の還元に対する色素の側鎖構造の影響

○河上修大[1]，小林竜成[1]，西井良典[1]，森正悟[1]（信州大[1]）

1．目的

色素増感太陽電池（DSSC）における重要な課題の一つに低いエネルギー変換効率が挙げられる。DSSC の変換効率向上のためには、酸化還元種による酸化状態色素の還元速度の促進と TiO_2 中の電子による酸化状態色素への再結合の抑制が求められており、そのためにはこれらの電荷移動反応メカニズムの解明が必要である。再結合反応について、色素の再配向エネルギー（λ）の制御を通じて再結合速度の抑制を試みた報告がいくつか存在する。例えば色素分子の長さを変える事で λ を制御し、再結合速度を遅くする事ができるという報告[1]や、色素が溶媒にさらされる面積を小さくする事で λ を制御でき、再結合速度を遅くする事ができるという報告[2]がある。一方で色素の側鎖構造の観点で λ を制御できる事を示した報告はまだ無い。今後、色素の側鎖構造による λ の制御方法を示す事ができれば、電荷移動反応のための色素設計に対して新たな指針を与える事ができる。本研究では新規合成された 2 種の異なる側鎖構造を有する色素を用いて、側鎖構造が電荷再結合反応に与える影響を λ の観点から明らかにする事を目的とした。

2．実験

スライドガラス上に成形した TiO_2 膜に、新しく合成された 2 種類の色素「RK-1」と「RK-3」（Fig.1）を様々な吸着密度で担持した。今回使用した 2 色素について、RK-3 は RK-1 と違い左右に剛直でかさ高い置換基を有しているが、その他の構造は同じである。作製したセルに溶媒としてアセトニトリル（AN、Peker 因子 0.52）を封入したセルと、比較のためにシクロヘキサン（CH、Peker 因子 0.00）を封入したセルを作製し、これらのサンプルに対して過渡吸収測定法（TAM）を用いて再結合速度を評価した。TAM では、パルスレーザーの照射によって生成された酸化状態色素が半減するまでの時間（半減時間、$t_{1/2}$）によって再結合速度の評価を行った。また、先行研究[2]で色素の吸着密度が低い場合には再結合速度が溶媒の Peker 因子の影響を受ける事がわかっている。そのため本研究では、色素構造が再結合速度へ与える影響を明確化するために各条件での吸着密度を測定し、同じ吸着密度における再結合速度を比較した。

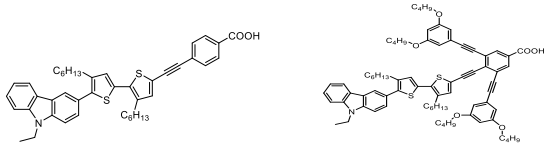


Fig. 1 今回使用した RK-1(左)と RK-3(右)

3．結果および考察

Fig.2 は TAM によって測定された $t_{1/2}$ を吸着密度に対してプロットしたものである。まず、AN 封入下での両色素の最大吸着密度における $t_{1/2}$ を比較すると、違いはほぼ見られなかった。一方で低密度吸着条件（200 μ mol cm^{-3}）における AN 封入下での両者の $t_{1/2}$ を比較すると、RK-1 は RK-3 に比べて $t_{1/2}$ が 10~20 倍長くなる事が確認された。低密度条件下における再結合速度の Peker 因子依存性を考慮すると、RK-3 の方が溶媒和しにくいためこの違いが生じたと考えた。そこで、この仮説を立証するために、200 μ mol cm^{-3} において Peker 因子が 0.00 の CH を封入して同様の実験を行ったところ、RK-1 の $t_{1/2}$ は AN 封入下の $t_{1/2}$ の 1/10 であった一方で、RK-3 の $t_{1/2}$ は AN 封入下の $t_{1/2}$ の 1/3 であった。この結果から、低密度条件では RK-1 は RK-3 に比べてより溶媒の影響を受けている事が示された。

以上の結果から、RK-3 が持つ様な剛直でかさ高い置換基導入により、周囲の溶媒の接近をブロックすることで電荷移動反応に伴う λ を制御することができる事が示された。

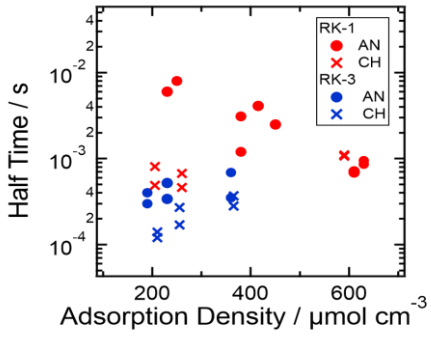


Fig.2 RK-1 と RK-3 に対する過渡吸収測定の結果.赤色は RK-1,青色は RK-3,丸型は AN 封入下,クロス型は CH 封入下のデータを示す.

1) Bangle et al, J Am Chem Soc 2020 142 (2),674-679
2) Narita et al, J Phys Chem C 2024 128 (14),6114-6118

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解重合法による異種ポリチオフェン階層構造膜の作製と有機薄膜太陽電池への応用

○神戸健吾[1]，奥健夫[2]，秋山毅[2]（滋賀県大院[1]，滋賀県大[2]）

Fabrication of Hierarchical Structured Films Composed of Two Types of Polythiophene by Electrochemical Polymerization and Their Application in Organic Thin-Film Solar Cells

Kengo Kanbe,[1] Takeo Oku,[2] and Tsuyoshi Akiyama[2] (Univ. of Shiga Pref. Grad. Sch.,[1] Univ. of Shiga Pref.[2])

１．目的

導電性高分子は，有機薄膜太陽電池等、有機電子材料として幅広く利用されている。導電性高分子の作製方法の中でも電解重合法は、目的とする導電性高分子のモノマーを含む溶液を用い、溶液中のモノマーが電極表面で電気的に重合されることで不溶性の導電性高分子膜が得られる手法である[1]。この方法を用いれば、導電性高分子膜の積層が容易であるとともに、膜厚の制御にも適しており、種々の応用が期待できる。我々は、インジウムスズ酸化物透明電極（ITO）上に積層したポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)（polyEDOT）/ポリ(2,2'-ビチオフェン)（polyBiTh）階層構造薄膜の電解重合による作製と光半電池としての機能を報告している[2]。ITO/polyEDOT/polyBiTh は、犠牲的電子受容体の存在下で光電流を生じる。このとき、polyBiTh は光励起ドナーとして機能し、polyEDOT はポリ BiTh から ITO への電子移動を抑制する。本研究では、このアプローチを拡張し、二極式の有機薄膜太陽電池を作製し評価を行った。この際、光励起ドナー層としての polyBiTh の膜厚を制御することにより光電変換特性へ与える影響について明らかにすることを目的とした。

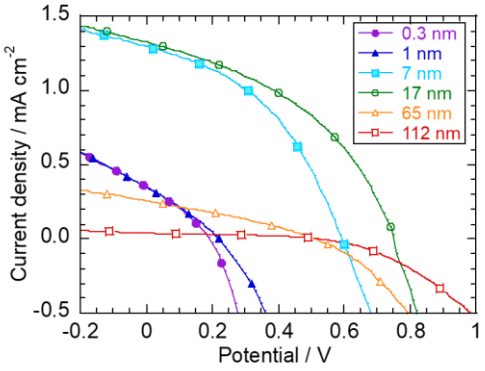


Fig. 1. *J-V* characteristics of ITO/polyEDOT/polyBiTh(s)/PCBM/Al at different polyBiTh film thicknesses

２．実験

polyEDOT 薄膜は、ITO 電極上に電解重合により製膜した。電解液は、エチレンジオキシチオフェン、 p-スチレンスルホン酸ナトリウム，超純水から調製した。電極には，ITO 電極とニッケル板を用いた。電解重合中は溶液を連続的に撹拌し常温にて行った。電位は 0〜+2 V の間を 1 回走査した。ITO 電極を溶液から取り出して超純水で洗浄し，窒素ガスで乾燥させた後，ホットプレートを用いてアニールし ITO 電極上に polyEDOT 膜を得た（ITO/polyEDOT）。polyBiTh 薄膜は、電解重合により polyEDOT 薄膜上に製膜した。電解液は，ビチオフェン，nBu_4NPF_6，CH_2Cl_2 を混合して得た。対極にはニッケル板、参照極には銀線を用い、電解重合中は溶液を連続的に撹拌した。電位は 0〜+2 V の間を 1 回走査した。この際、膜厚制御のため掃引速度を 0.005〜1.0 V s^{-1} で制御した。電極を溶液から取り出して CH_2Cl_2 で洗浄し，窒素ガスで乾燥させた後，ホットプレートを用いて 150℃で 10 分間アニールし ITO/polyEDOT 電極上に polyBiTh 膜を得た（ITO/polyEDOT/polyBiTh(s), s = 0.005〜1.0 V s^{-1} ）。次にフラーレン誘導体 PCBM のクロロベンゼン溶液をスピンコートにて ITO/polyEDOT/polyBiTh(s)上に成膜した。最後に対極として Al の蒸着を行い、有機薄膜太陽電池(ITO/polyEDOT/polyBiTh(s)/PCBM/Al)を得、太陽電池特性を評価した。

３．結果および考察

作製した ITO/polyEDOT/polyBiTh(s)/PCBM/Al は光電変換能を有していることが確認できた。光電変換効率の波長の依存性を評価したところ、電解重合 polyBiTh 膜の吸収波長域で光電流が確認されたことから、光励起層は polyBiTh であることが示唆された。次に polyBiTh 層膜厚による光電変換特性の評価として測定した *J-V* カーブを Fig. 1 に示す。polyBiTh 層の厚み 17 nm が最も高い変換効率であり、この際の開放電圧 V_{oc} は 0.74 V であった。これは polyBiTh 層が厚い膜では抵抗の増加が顕著に光電変換効率を減じ、薄い膜では吸光度は相対的に減少する一方、抵抗は低下し、総合的に光電変換効率が向上したものと考える。これらのことにより電解重合による階層型ポリチオフェン膜の有機薄膜太陽電池利用の可能性が示された。

(1) J. Roncali, Chem. Rev., 92, 711 (1992).
(2) Y. Kumagawa, T. Akiyama, Y. Nishimura, K. Goto, A. Suzuki and T. Oku, Bull. Chem. Soc. Jpn., 89, 700 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二重シェル構造形成による Ag_3AuS_2@InS_x@ZnS 量子ドットの近赤外発光特性の改善

○林陽奈子[1]，長谷川万里子[1]，秋吉一孝[1]，亀山達矢[1]，佐藤弘規[2]，大嶋優輔[2]，鳥本司[1]
（名大院工[1]，田中貴金属工業株式会社[2]）

Enhanced Near-infrared Emission of Ag_3AuS_2@InS_x@ZnS Quantum Dots via Double-shell Layer Coating
Hinako Hayashi,[1]Mariko Hasegawa,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Hiroki Sato,[2] Shunsuke Ohshima,[2] and Tsukasa Torimoto[2] (Nagoya Univ.,[1]TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.[2])

１．目的

サイズが約 10 nm 以下の半導体ナノ結晶からなる量子ドット（QD）は、量子サイズ効果によって粒子サイズに依存する特異な光化学特性を示す。中でも近赤外光で発光する量子ドットは、生体イメージングプローブへの応用を目指して活発に研究されている。特に低毒性元素で構成される銀カルコゲナイド半導体は、エネルギーギャップが狭く、金属ドーピングや粒子サイズ制御によって発光波長を近赤外光領域で幅広く変調できることから注目を集めている材料である。当研究室では、これまでに Ag_2S 量子ドットに Au をドープすることで、790 nm に発光ピークを持つ Ag–Au–S 量子ドットの新規合成に成功した[1]。本研究では、Ag–Au–S 量子ドットを In_2S_3 や ZnS などのワイドバンドギャップ半導体で表面被覆することにより、発光（PL）特性の向上を試みた。さらに、量子ドット表面を親水性にして水溶液中で均一に分散させ、バイオイメージングへの応用に十分な発光特性が維持できるか否かを評価した。

２．実験

Ag–Au–S 量子ドットは、クロロジメチルスルフィド金、酢酸銀、およびチオ尿素をオレイルアミンと 1-ドデカンチオールの混合溶媒中で熱分解して合成した。得られた量子ドットに酢酸インジウムとチオ尿素を加えてオレイルアミン中で加熱することで、表面を InS_x シェルにより被覆し、コア/シェル構造 Ag–Au–S@InS_x 量子ドットを作製した。さらに、この粒子表面を ZnS シェルで被覆するために、量子ドットを含むオレイルアミン中でステアリン酸亜鉛とチオアセトアミドを熱分解し、コア/シェル/シェル構造をもつ Ag–Au–S@InS_x@ZnS 量子ドットを得た。最後に、3-メルカプトプロピオン酸と水酸化テトラメチルアンモニウムの存在下、エタノール中で量子ドットを加熱することにより、量子ドットの表面配位子を 3-メルカプトプロピオン酸（MPA）で置換した。

３．結果および考察

コアとして用いた Ag–Au–S 量子ドットは、平均粒径 2.1 nm の球状粒子であった（図 1a）。この粒子表面を硫化インジウムと硫化亜鉛によって二重にシェル被覆した。得られた Ag–Au–S@InS_x@ZnS 量子ドットの HAADF-STEM 像を、図 1b に示す。平均サイズは 5.2 nm となり、約 1.6 nm の二重シェルが析出したことがわかった。シェル形成後も量子ドットの吸収スペクトルはほとんど変化せず、その吸収端波長は約 760 nm であった。

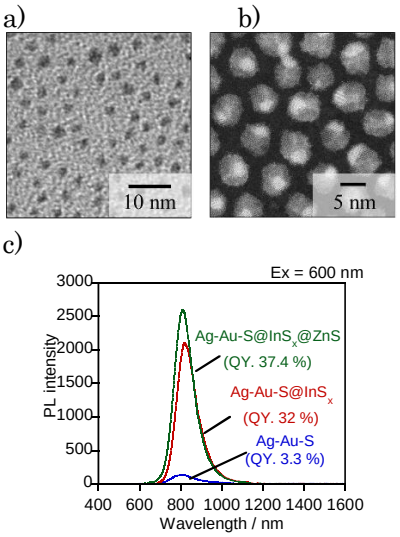


図 1 (a) Ag–Au–S 量子ドットの TEM 像、(b) Ag–Au–S@InS_x@ZnS 量子ドットの HAADF-STEM 像、(c)異なるシェル層をもつ Ag–Au–S 量子ドットの PL スペクトル。

図 1c に得られた量子ドットの PL スペクトルを示す。コアとして用いた Ag–Au–S 量子ドットは、790 nm に PL ピークを示し、その発光量子収率（PL QY）は 3.3 %であった。InS_x シェル層で表面被覆すると、Ag–Au–S@InS_x 量子ドットの PL ピークは 820 nm にレッドシフトし、PLQY は大きく増大して 32 %となった。量子ドットの PL 寿命は、InS_x シェル被覆によって 346 ns から 8500 ns へと 20 倍以上長くなり、Ag–Au–S コア表面の非放射再結合サイトが除去されたことがわかった。一方、Ag–Au–S@InS_x@ZnS 量子ドットの PL 寿命は、Ag–Au–S@InS_x とほぼ同じであったが、PLQY が 37 %に増加した。このことから、ZnS シェル被覆によって Type-I ヘテロ接合が形成され、励起子が Ag–Au–S コアに効果的に閉じ込められたことが示唆される。さらに親水性配位子の MPA で表面修飾すると、Ag–Au–S@InS_x@ZnS 量子ドットは水溶液中に均一に分散し、820 nm に PL ピークを示した。PL QY は 24 %に低下したが、バイオイメージングへの応用に十分に高いレベルを維持した。

(1) K. Akiyoshi et al., The 90th ECSJ Annual Meeting（Sendai）, 1P02, 2023.3.27-29.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

真空蒸着による配向分極薄膜の作製と有機半導体デバイスへの応用

○田中 正樹[1]、杉本 鈴奈[1]、中村 暢文[1] (1. 農工大)

Vacuum deposited thin films with orientation polarization and their application to organic semiconductor devices

Masaki Tanaka,[1] Rena Sugimoto,[1] and Nobuhumi Nakamura[1] (Tokyo Univ. Agri. Tech.[1])

1．目的

有機発光ダイオード（OLED）は、真空蒸着により成膜されるアモルファス有機薄膜の積層構造であり、分子配向制御のためには、蒸着過程における分子間相互作用の精密制御が必要である。筆者等はこれまでの研究で、分極率が低い官能基を分子内に導入することで非対称な分子間相互作用を生じさせ、基板に対して垂直方向への分子配向を制御できることを明らかにした。先行研究では、分極率が低い官能基としてフッ化アルキル基を極性分子骨格に導入し、膜厚方向の配向分極を有する真空蒸着薄膜の作製に成功している[1]。配向分極薄膜の表面に生じる表面電位（SP）は膜厚に比例して増大し、SP の膜厚に対する増加率（SP slope）は約 100 mV nm^{-1} 程度であった。本研究では、さらに大きな SP slope を示す強分極薄膜作製のために、極性分子の設計改良を行った。また、真空蒸着により形成可能な自発分極薄膜を OLED 内の有機薄膜ヘテロ界面に対して、界面分極層として導入し、OLED 特性への影響を評価した。

2．実験

SP slope の大きさは、極性分子の双極子の大きさ（PDM）、その配向度および薄膜内の分子密度の積により与えられる。本研究では大きな PDM を有する高配向分子の開発を志向して、ヘキサフルオロプロピル（6F）基およびフタルイミド骨格を有する極性分子を設計し、5-6 Debye 程度の PDM を有する極性分子を得た（Fig. 1）。洗浄した ITO 付きガラス基板上に化合物を真空蒸着し、ケルビンプローブを用いて薄膜の SP を測定した。成膜-SP 測定間は、薄膜を大気暴露せず真空一貫条件下で評価した。分子の構造最適化および PDM の見積もりは DFT 計算（Gaussian16 B3LYP/6-31G(d)）により行った。

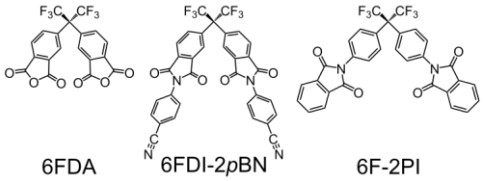


Fig. 1. Chemical structures of polar molecules.

3．結果および考察

Fig. 2 に 6FDA および 6FDI-2*p*BN 蒸着薄膜の SP を示す。6FDA の SP は膜厚にほとんど依存せず SP slope~0 であったのに対して、6FDI-2*p*BN は膜厚に比例して増大する正の SP を示した。6F 基は電子求引性官能基だが、フタル酸無水物／フタルイミドおよびシアノ基の強い電子求引性により、6FDA／6FDI-2*p*BN 分子内の 6F 基は正に分極する。6FDI-2*p*BN 薄膜は正の SP を示したことから、6F 基が蒸着薄膜内で平均的に表面側に配向したことが示唆される。6FDI-2*p*BN 薄膜の SP slope は+218 mV nm^{-1} であり、大きな SP slope を有する自発分極薄膜の形成に成功した。また、同様に 6F およびフタルイミド骨格からなる 6F-2PI は分子内で PDM の方向が 6FDI-2*p*BN とは反転し、負の SP を示した。

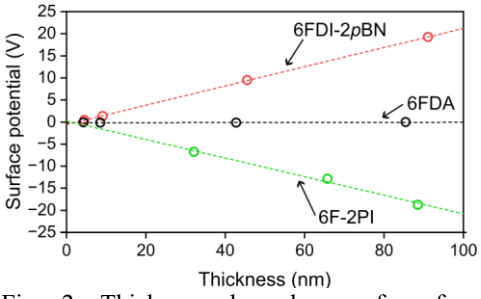


Fig. 2. Thickness dependence of surface potentials of vacuum-deposited films.

一般的な OLED 構造における正孔輸送層（NPD）/励起子ブロック層（mCBP）の界面に分極薄膜を挿入し、正孔注入に与える影響を評価した。分極層を挿入しない当該ヘテロ界面には 0.7 eV 程度の HOMO 準位差があり、比較的大きな正孔注入障壁として作用する。正および負の SP を示す極性分子 6FDI-2*p*BN および 6F-2PI をヘテロ界面に 2 nm 挿入し、界面分極層を形成した。Fig. 3 に各 OLED の電流密度-輝度-電圧特性を示す。正の SP を示す 6FDI-2*p*BN を挿入した場合、駆動電圧、発光開始電圧ともに増大した。反対に、負の SP を示す 6F-2PI を挿入した OLED では、電流-電圧特性が改善した。これらの結果から、順構造 OLED において、負の界面分極層が有機/有機ヘテロ界面の正孔注入を改善できることを明らかにした[2]。

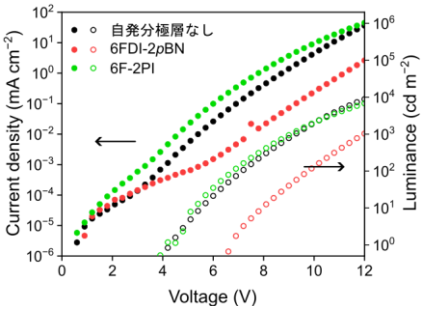


Fig. 3. Current density-luminance-voltage characteristics of OLEDs.

引用文献 (1) M. Tanaka et al., *Nat. Mater.* **21**, 819-825 (2022).
(2) M. Tanaka, *Nat. Commun.* **15**, 9297 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月19日(水) 10:45 ~ 11:30 S3(講義棟0035)

セッション９（一般講演・学生講演）

座長:天野 史章(東京都立大学)

主催：光電気化学研究懇談会

10:45 ~ 11:00

[S3_2_07(学生講演)]

MnドープしたAg-Ga-Zn-S量子ドットの化学合成とその発光特性の組成依存性

〇坂井 智哉[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達矢[1]、上松 太郎[2]、鳥本 司[1] (1. 名古屋大学大学院工学研究科、2. 大阪大学大学院工学研究科)

11:00 ~ 11:15

[S3_2_08(学生講演)]

ペロブスカイト構造を有する$BaZrS_3$ナノ粒子の液相合成法の開発

〇平井 功太[1]、浅井 健一郎[1]、上松 太郎[1]、木本 祥紀[2]、加藤 拓也[2]、中村 浩昭[2]、蟹江 澄志[3]、松原 正樹[3] (1. 大阪大学、2. 出光興産株式会社、3. 東北大学)

11:15 ~ 11:30

[S3_2_09(一般講演)]

$AgIn_xGa_{1-x}S_2$量子ドットにおけるGaS_yシェル形成反応の制御と前駆錯体の検討

〇上松 太郎[1]、佐伯 優衣[1]、市川 聡[1]、鳥本 司[2]、桑畑 進[1] (1. 大阪大学、2. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

Mn ドープした Ag-Ga-Zn-S 量子ドットの化学合成とその発光特性の組成依存性

○坂井智哉[1]，秋吉一孝[1]，亀山達矢[1]，上松太郎[2]，，鳥本 司[1]（名古屋大院工[1]，大阪大院工[2]）

Synthesis of Mn-doped Ag-Ga-Zn-S Quantum Dots and Their Composition-dependent Photoluminescence Properties

Tomoya Sakai,[1] Kazutaka Akiyoshi,[1] Tatsuya Kameyama,[1] Taro Uematsu,[2] and Tsukasa Torimoto[1]
(Nagoya Univ.,[1] Osaka Univ.[2])

１．目的

半導体量子ドットは、量子サイズ効果によってサイズに依存した特異な光学特性を示すことから、新規光機能材料の開発を目指して活発な研究対象となっている。しかし多くの研究は、CdSe、CdTe や PbS などの高毒性元素を含む二元半導体量子ドットを用いたものであり、広範囲な実用化は困難なものであった。これを解決するために低毒性元素からなる多元半導体量子ドットの開発が、現在、盛んに行われている。これまでに私たちは I–III–VI 族半導体に着目し、$Ag(In,Ga)S_2$ 量子ドットの精密組成制御によって欠陥準位を除去することで発光ピーク幅を先鋭化でき、さらに粒子中の Ga/In 比の増加とともに発光ピーク波長が短波長シフトすることを報告した(1)。一方、多元半導体である Ag-In-Ga-Zn-S 量子ドットに Mn^{2+}をドープすると、量子ドット由来の発光が消光し、Mn^{2+}からの強い発光が現れることが報告されている(2)。本研究では、蛍光イメージング機能と MRI 機能を備えたデュアルモードイメージング材料としての応用を目指し、Mn^{2+}ドープ Ag-Ga-Zn-S 量子ドットの液相合成と、その発光特性の組成依存性を評価した。

２．実験

ジエチルジチオカルバミン酸銀、ジエチルジチオカルバミン酸ガリウム、ガリウムアセチルアセトナート、ジエチルジチオカルバミン酸亜鉛を、オレイルアミン／1-ドデカンチオール混合溶媒中、300℃で 10 分間加熱して Ag-Ga-Zn-S 量子ドットを作製した。また、これら前駆体にさらに酢酸マンガンを少量加えて 300℃で 10 分間加熱することで、Mn^{2+}ドープした量子ドット（Mn:Ag-Ga-Zn-S）を得た。さらに、Mn 仕込み濃度を Mn/全金属比で 0 %から 4.4%まで変化させて合成することで、Mn:Ag-Ga-Zn-S 量子ドットにおける発光特性の Mn 含有量依存性を評価した。

３．結果および考察

得られた量子ドットの吸収および発光スペクトルを Fig. 1a に示す。0.57% Mn ドープしても量子ドットの吸収端波長は変化せず、約 470 nm で一定であった。しかし、発光スペクトルは大きく変化し、Ag-Ga-Zn-S 量子ドットでは、480 nm 付近に単一のバンド端発光ピークを示したが、Mn:Ag-Ga-Zn-S 量子ドットでは、480 nm 付近のホスト由来の発光に加えて 670 nm 付近に強い発光ピークが現れた。670 nm の発光ピークは、量子ドット内部にドープされた Mn^{2+}の d-d 遷移に由来する。

Mn:Ag-Ga-Zn-S 量子ドットの発光特性に及ぼす Mn 濃度の影響を評価するため、Mn の仕込み濃度を Mn/全金属比で 0 %から 4.4 %まで変化させた。得られた量子ドットの発光スペクトルを Fig. 1b に示す。Mn 含有量の増加に伴い、480 nm の発光ピークは減少し、Mn 由来の 670 nm 発光は増大した。Mn ドープ率 1.1%で発光量子収率が最大となり、49 %に達した。Mn 由来発光の増大は、Mn^{2+}イオンの *d* 電子と励起子間の波動関数の重なりが増加し、ホストと Mn^{2+}イオン間のエネルギー移動が促進されたためと考えられる。一方で、Mn 含有量が最適値を超えると、Mn 由来の発光が逆に減少した。このことは、粒子中の格子歪みが増加して新たな欠陥準位が形成されたことを示唆する。

以上のように、Ag-Ga-Zn-S 量子ドットに Mn^{2+}ドープすることによって、2 つの発光ピークを持つ Mn:Ag-Ga-Zn-S 量子ドットの作製に成功した。この量子ドットは、さらに Mn^{2+}に由来する磁気特性を持つと考えられ、MRI 増感試薬への応用が期待される。

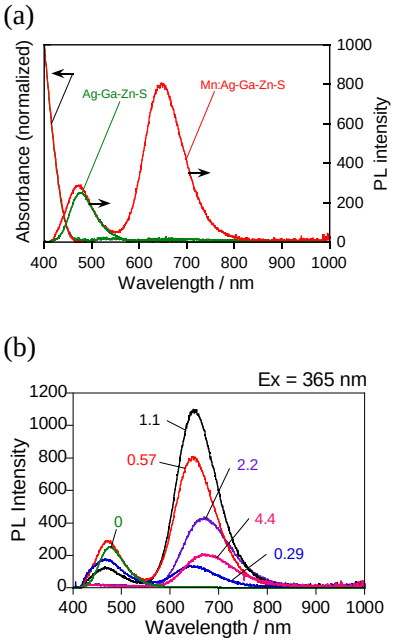


Fig. 1 (a) Absorption and PL spectra of Ag-Ga-Zn-S QDs and Mn:Ag-Ga-Zn-S (0.57% Mn) QDs. (b) PL spectra of Mn:Ag-Ga-Zn-S QDs at different Mn concentrations.

(1) T. Kameyama, *et al.*, *ACS Applied. Mater. Interfaces* **2018**, *10*, 42844-42855. (2) P. Galiyeva, *et al.*, *ACS Omega* **2021**, *6*, 33100-33110.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペロブスカイト構造を有する $BaZrS_3$ ナノ粒子の液相合成法の開発

○平井　功太[1]，浅井　健一郎[1]，木本　祥紀[2]，加藤　拓也[2]，中村　浩昭[2]，蟹江　澄志[3]，松原　正樹[3]，上松　太郎[1]（大阪大[1]，出光興産[2]，東北大[3]）

Liquid-phase synthesis of $BaZrS_3$ nanoparticles with perovskite structure

Kota Hirai,[1] Kenichiro Asai,[1] Yoshinori Kimoto,[2] Takuya Kato,[2] Hiroaki Nakamura,[2] Kiyoshi Kanie,[3] Masaki Matsubara[3], Taro Uematsu[1] (Osaka Univ.,[1] Idemitsu Kosan,[2] Tohoku Univ.[3])

１．目的

近年、金属ハライドペロブスカイト構造を有する半導体に関心が集まっている。我々は、同じペロブスカイト構造を有し、低毒性で安価な原料で構成されるカルコゲナイドペロブスカイトの 1 つである硫化バリウムジルコニウム ($BaZrS_3$) に注目し、ナノ粒子化と量子ドットとしての機能化を目指している。しかし、バリウムやジルコニウムが関係する反応の制御の難しさから、量子サイズ効果が現れる 10 nm 以下の $BaZrS_3$ 粒子を合成する方法は報告されていない。本研究では、硫黄源であるジチオカルバメート錯体の分解がルイス酸触媒によって促進されることに着目し、核生成過程のコントロールによって $BaZrS_3$ ナノ粒子の合成を試みたところ、小粒径化と発光特性の変化が観測された。

２．実験

硫黄源として金属硫化物を効率的に生成するジイソブチルジチオカルバメート（DTC）を選択し、Zr および Ba 錯体として導入した。高沸点炭化水素化合物であるポリ−α−オレフィン（PAO）中で Zr および Ba の DTC 錯体の混合物を加熱し、330 °C に達した時点で、DTC 錯体の分解を開始する作用のあるオレイルアミン（OLA）を注入し、$BaZrS_3$ 粒子を合成した。また、注入する OLA にルイス酸触媒である塩化ジルコニウム（$ZrCl_4$）を少量添加することで 10 nm 以下で単分散な $BaZrS_3$ 粒子を合成した。

３．結果および考察

Figure 1(a) はルイス酸触媒を用いることなく、ホットインジェクション法を用いて合成した $BaZrS_3$ 粒子の TEM 像である。平均粒径は 25.5±4.4 nm であり、目的である 10 nm 以下の単分散な粒子の合成には至らなかった。Figure 1(b) は DTC との反応試薬である OLA 注入時に、0.075 mmol の $ZrCl_4$ を添加して合成した $BaZrS_3$ 粒子の TEM 像である。平均粒径は 4.9±0.8 nm であり、Figure 1(a) に示すナノ粒子と比較すると、明かに粒径が小さく、単分散な粒子を合成することに成功した。DTC 錯体の分解は、ブレンステッド酸によって促進されることが報告されており [1]、今回の結果から、ルイス酸でも同様の効果を得られることが示された。一方、サイズが小さいほど表面酸化の影響を受けやすく、アモルファス化が顕著なサンプルも存在した。

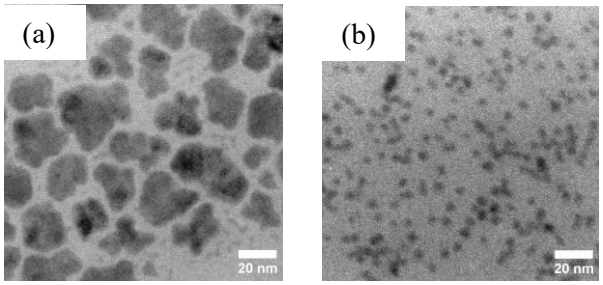


Figure 1. TEM images of $BaZrS_3$ nanoparticles synthesized in the absen.ce (a) and presence (b) of $ZrCl_4$.

Figure 2 は、$ZrCl_4$ の存在下で合成したナノ粒子の室温および液体窒素下での PL スペクトルの比較である。$BaZrS_3$ は 1.8 eV (680 nm) 付近にバンドギャップを持つことが知られているが、室温下での発光は 420 nm をピークにブロードであり、表面酸化により生じるバンドギャップの大きな $BaZrO_3$ との酸硫化物形成を示唆していた。そこで、組成分布が存在する中、非輻射再結合の影響を抑制し、多くの粒子からの発光を得ることを目的として液体窒素温度で PL スペクトルを測定したところ、$BaZrS_3$ のバンドギャップに近い長波長側の発光成分の増加を確認した。

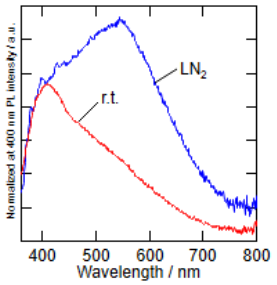


Figure 2. PL spectra of $BaZrS_3$ nanoparticles at room temperature (red, r.t.) and under liquid nitrogen temperature (blue, LN_2).

(1) *N. Hollingsworth*.et al., *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 6281

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ 量子ドットにおける GaS_y シェル形成反応の制御と前駆錯体の検討

○上松太郎[1]，佐伯優衣[1]，市川 聡[1]，鳥本 司[2]，桑畑 進[1]（大阪大[1]，名古屋大[2]）

Control of GaS_y shell formation reaction on $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ quantum dots via molecular precursor design

Taro Uematsu,[1] Yui Saeki,[1] Satoshi Ichikawa,[1] Tsukasa Torimoto,[2] and Susumu Kuwabata[1]
(Osaka Univ,[1] Nagoya Univ.[2])

1．目的

カドミウムを使用しない多元系量子ドットの一つである硫化銀インジウムガリウム ($AgIn_xGa_{1-x}S_2$) 量子ドットは，硫化ガリウム (GaS_y) をコーティングすることで単色性の高い緑色発光を示す．これまで，我々のグループは 4 成分からなる量子ドットコアの選択的合成に取り組み，硫化インジウムや硫化ガリウムが核発生しない程度に加熱したインジウム，ガリウム，硫黄含有錯体中に，酢酸銀を添加するという方法により，黒色の硫化銀 (Ag_2S) を経て橙色の $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コアを選択的に合成する 1 バッチ反応の開発に成功した[1]．続く GaS_y コーティングは，ガリウムと硫黄を含むジエチルジチオカルバミン酸ガリウム ($Ga(DEtDTC)_3$) と $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コアを加熱し，最終段階で塩化ガリウム ($GaCl_3$) を添加するという方法によって実施しており，$GaCl_3$ は Lewis 酸として，$Ga(DEtDTC)_3$ の GaS_y への変換を補助する役割を担っていると考えてきた．$AgIn_xGa_{1-x}S_2$/ GaS_y コア/シェル量子ドットはスペクトル半値幅 30 nm の優れた緑色蛍光体であるものの，量子ドットに期待される光耐久性を持たないことが課題であり，硫化銀や銀の析出と見られる現象も見られた．このたび，STEM 観察や EDS マッピングによる原因特定とともに，シェルの厚膜化に向けて反応条件の検討を行ったところ，EDS マッピングに成功し，耐久性不足の原因の一旦が明らかになったため，報告を行う．

2．実験

既報に従って $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア量子ドットを合成した．$Ga(DEtDTC)_3$ に代わり，カルバミン酸の窒素上に*n*-ブチル基を有する $Ga(DBuDTC)_3$ を合成し，これを $GaCl_3$ とともにオレイルアミンに溶解した．加熱した $AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア量子ドットに $Ga(DBuDTC)_3$ と $GaCl_3$ の混合溶液を滴下することで，従来よりも厚い GaS_y シェルを形成した．STEM 観察や EDS マッピングは有機物の影響を特に受けやすく，TEM 試料の調製は通常と異なる方法で実施した．量子ドット溶液をガラスフィルターに吸着させ，アセトンで加熱しながら何度か洗浄した．その後，トルエン中に溶解させ，TEM グリッドに滴下した後，5×10^{-4} Pa の環境下，電気ヒーターで 80 °C にて一晩加熱した．

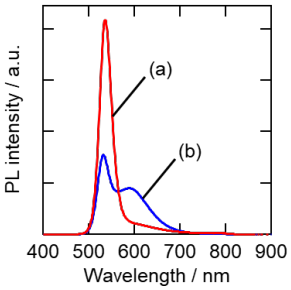


Fig. 1. PL spectra of core/shell QDs synthesized by slow injection of (a) a standard and (b) a diluted shell material.

3．結果および考察

Figure 1 は，$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア量子ドット溶液に $Ga(DBuDTC)_3$ を含む溶液を滴下して得られたコア/シェル量子ドットの発光 (PL) スペクトルである．量子ドットのコア/シェル化は，新たに注入する原料がコア量子ドット状に吸着するほど高率よく進行することが知られている．スペクトル幅の広い欠陥発光抑制の度合いが，滴下する試薬の濃度に応じて大幅に変化したことから，この錯体の分解生成物は，$AgIn_xGa_{1-x}S_2$ コア量子ドットにそれほど強くは吸着しないことが明らかになった．これらの事実からも推測されるように，ガリウム源および硫黄源をゆっくりと加えることにより，GaS_y ナノ粒子の自己核発生を起こさずにシェル形成することに成功し，従来の合成 (7 nm) で得られたものよりも大きい 9 nm の粒径が得られた．

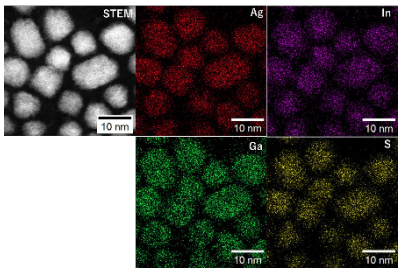


Fig. 2. STEM and EDS images of core/shell QDs.

続いて，このサンプルを実験項に記載した方法で処理したところ，粒子形状に影響がない状態で STEM 観察および EDS マッピングに成功した (Fig. 2)．ところが，GaS_y シェルを形成する実験手順に反し，銀が粒子の外縁部にまで拡散することで，硫化ガリウムと見なせる部分がごくわずかであることが明らかになった．講演では，光耐久性に関して構造の観点から議論を行う．

(1) T. Uematsu, T. Hirano, S. Kuwabata et al., *Chem. Mater.*, **35**, 1094 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月19日(水) 11:30 ~ 12:00 S3(講義棟0035)

セッション１０（受賞講演）

座長:鳥本 司(名古屋大学)

主催：光電気化学研究懇談会

11:30 ~ 12:00

[S3_2_10(受賞講演)]

【Honda-Fujishima Prize受賞講演】

可視～近赤外光に応答する半導体粉末光触媒・光電極の開発

〇影島 洋介[1] (1. 信州大学)

©公益社団法人電気化学会

可視～近赤外光に応答する半導体粉末光触媒・光電極の開発

○影島洋介（信州大）

Development of Particulate Semiconductor Photocatalysts and Photoelectrodes Responsive to Visible and Near-Infrared Light

Yosuke Kageshima (Shinshu Univ.)

1．目的

光触媒的・光電気化学的な水分解反応は，太陽光エネルギーを貯蔵・輸送に有利な水素の形態に変換可能な，有望な人工光合成系の一つとして注目されている．太陽光スペクトルの大部分は可視～赤外光から成るため，エネルギーの低い長波長域までの光を有効に利用可能なナローギャップ光触媒材料の開発は，高いエネルギー変換効率を実現するための重要な研究課題である．著者はこれまでに，可視～近赤外領域までの極めて長波長の光を高効率に利用可能な光触媒粉末材料の開発や分析，及びそれらを利用した新規光電気化学デバイスの開発に取り組んできた．本発表ではその中でも特に，1000 nm 前後の近赤外光までに応答する新材料である，$Cu_2Sn_xGe_{1-x}S_3$ (CTGS) 粉末光触媒の開発について紹介する．

2．実験

固相合成法 (SSR)，硫化法，またはフラックス法によって CTGS 結晶微粒子を合成した．得られた粉末は粒子転写法によって光電極の形態に加工した．光電極表面は，KCN 水溶液を用いたエッチングの後，CdS 層及び Pt 助触媒をそれぞれ化学浴堆積法及び光電着法によって修飾した．中性のリン酸緩衝液(1 M KPi; KH_2PO_4/K_2HPO_4 = 1，pH = 7 に調整)を電解液として，疑似太陽光を光源として用いた．

3．結果および考察

CTGS 粉末の吸収端波長は Sn 組成の増加に伴ってレッドシフトし，800–1500 nm 程度の近赤外光までを吸収可能であった [1]．こうしたバンド構造の変化は，主に伝導帯下端準位のシフトに起因することを明らかにした (Fig. 1a)．加えて，わずかに Cu 不足条件で合成することで，水素生成活性を向上可能であることも報告している．また，錯体重合法によって合成した微粒子酸化物前駆体の硫化や [2]，フラックス結晶成長を利用することで [3]，SSR に比べて高品質な CTGS 結晶微粒子を合成可能であることを報告している (Fig. 1b)．特にフラックス法によって合成した場合，0 V vs. 可逆水素電極 (RHE) における光電流は約−9 mA cm^{-2} に，波長 600 nm における外部量子効率は約 45%に達した (Fig. 1c)．これは，同一組成の SSR 試料の約 3 倍に相当する．フラックス合成では，CTGS 結晶表面での Cu 不足二次相の形成が促進され，これにより CdS 修飾層と均一な界面を形成できるようになったことで，大幅な特性向上につながったことを明らかにした [4]．

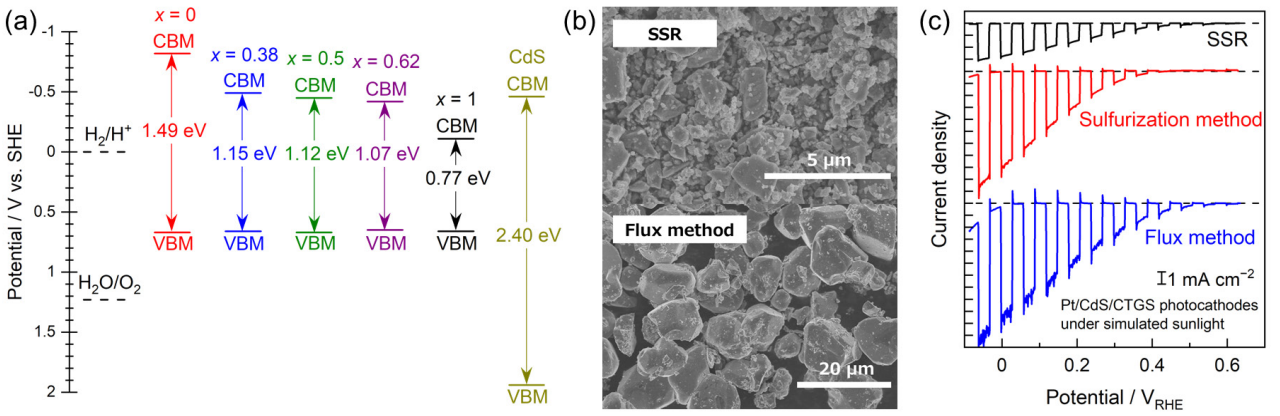


Fig. 1. (a) Band-edge potentials for CTGS particles with different compositions (x = Sn/(Sn+Ge)) and CdS, (b) SEM images of CTGS synthesized via SSR and flux method, and (c) current-potential curves of CTGS photocathodes prepared through various synthesis routes.

(1) Y. Kageshima, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 5698 (2021). (2) Y. Kageshima, *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 13108 (2023). (3) Y. Kageshima, *et al.*, *Sustainable Energy Fuels* **7**, 5342 (2023). (4) Y. Kageshima, *et al.*, *submitted*.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月19日(水) 10:15 ~ 11:15 S4(11号館1111)

セッション８（学生・一般講演４）

座長:清水 章弘(大阪大学)

主催：有機電子移動化学研究会

10:15 ~ 10:30

[S4_2_01(学生講演)]

Electrochemical aromatic C–H iodination of polystyrene

〇王 思懿[1]、谷口 晃平[1]、佐藤 宏亮[1]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学)

10:30 ~ 10:45

[S4_2_02(学生講演)]

電解発生酸を用いた含フッ素共有結合性有機構造体薄膜の作製と結晶化制御

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

10:45 ~ 11:00

[S4_2_03(学生講演)]

流動電位に基づく無給電電解反応プロセスを用いたフラン誘導体の電子触媒的分子変換の検討

〇三小田 洋之[1]、岩井 優[1]、佐藤 宏亮[1]、長谷川 丈二[2]、稲木 信介[1] (1. 東京科学大学、2. 名古屋大学)

11:00 ~ 11:15

[S4_2_04(学生講演)]

パークロロエチレンによる汚染地下水の浄化を志向した脱塩素化触媒ビタミンB_{12}による電解処理技術の開発

〇佐々木 海斗[1]、三原 洋一[2]、伊藤 浩[2]、善如寺 唯[2]、今井 那大[2]、嶌越 恒[1] (1. 九州大学、2. 東急建設(株))

©公益社団法人電気化学会

Electrochemical Aromatic C–H Iodination of Polystyrene

○王思懿[1]，谷口晃平[1]，佐藤宏亮[1]，稲木信介[1]（東京科学大[1]）

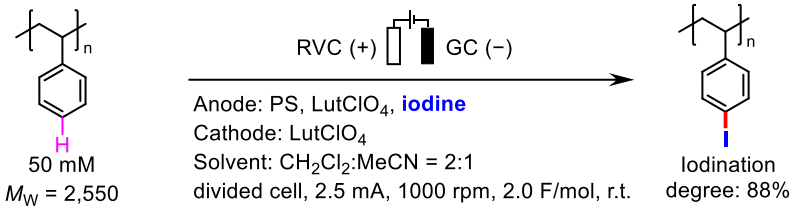
Electrochemical Aromatic C–H Iodination of Polystyrene
Siyi Wang,[1] Kohei Taniguchi,[1] Kosuke Sato[1] and Shinsuke Inagi[1] (Science Tokyo[1])

1. Purpose

Polystyrene (PS), a widely used commodity polymer, often causes environmental pollution due to its single-use lifecycle and natural degradation challenge, necessitating its recycling strategies, especially up-cycling to other useful materials. Among the conversion products, aromatic halogenated PS is attractive for its potentials capable to further transformation[1]. Extensive efforts have been devoted to the halogenation of PS; however, selective aromatic halogenation still has limitations, such as harsh reaction conditions, undesirable side reactions or the reliance on expensive Au catalysts[2]. Therefore, a mild, cost-effective synthetic method for halogenated PS with high selectivity is still desirable. In this study, we have explored an electrochemical halogenation method, and successfully converted PS to iodinated PS (IPS) with 88% of iodination degree. Notable features of this strategy include: a) high functionalization degree without degradation of substrate; c) the use of current as clean and cheap oxidant, enabling mild conditions; d) great application value from successful conversion of PS with various molecular weight ranges, as well as real-life waste to IPS.

2. Experiments

IPS was synthesized in a divided cell with reticulated vitreous carbon (RVC) as the working electrode and glassy carbon (GC) as the counter electrode. Both chambers contained a mixed solvent of dichloromethane (CH_2Cl_2) and acetonitrile (MeCN), with $LutClO_4$ as electrolyte. On the anode side, commercially available PS (M_w = 2,550) was dissolved in solvent with just iodine as additive, while no additional reagents were added in cathodic chamber. After constant current electrolysis at 2.5 mA, the mixture was stirred for 10 minutes, followed by solvent removal through vacuum evaporation. The remaining precipitate was dissolved in CH_2Cl_2 and added dropwise to cold methanol, achieving purification through re-precipitation. Then, the obtained polymer was dried by vacuum heating, and its structure was characterized by MS, XPS, IR and NMR. The iodination degree was determined by ^{1}H NMR and organic element analysis, with yield calculation based on the same data.



Scheme 1. Electrochemical iodination of PS.

3. Results and discussion

Initially, electrolysis was carried out under the conditions in Scheme 1. After electrolysis, structure analyses of the product confirmed successful iodine substitution into the *para*-position of the PS aromatic ring, based on the NMR charts. To enhance the degree of functionalization, both reagents and electrolytic parameters were optimized, achieving an iodination degree of 88% with 80% yield. In this presentation, we will provide a comprehensive report on the characterization results, conditions optimization, substrate scope, and mechanism analysis. We found that the electrochemical iodination method was practicable in a broad PS scope.

To preliminarily explore the reaction mechanism, cyclic voltammetry (CV) experiments were performed, and the results are shown in Figure 1. Iodine exhibited clear oxidation behavior regardless of the presence of PS (Figure 1, blue and blackline). In contrast, no oxidative peak was observed for pure PS solution, indicating the inert property of PS in electrolysis. These results suggest that the applied current acts to activate iodine, converting it into its cationic equivalent, and possibly leading to the formation of IPS through an electrophilic substitution process.

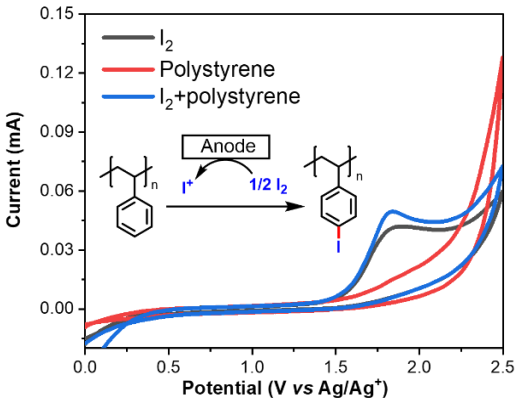


Figure 1. Cyclic voltammograms of iodine (black line), PS (red line) and their mixture (blue line).

(1) A. Baralle, J. Lalevée, *Macromolecules*, **52**, 3448 (2019). (2) B. Dou, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 10422 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電解発生酸を用いた含フッ素共有結合性有機構造体薄膜の作製と結晶化制御

○今村　賢登[1]，佐藤　宏亮[1]，稲木　信介[1]（東京科学大[1]）

Fabrication and Crystallization of Fluorine-containing Covalent Organic Framework Films Using Electrogenerated Acid

Kento Imamura,[1] Kosuke Sato,[1] and Shinsuke Inagi[1] (Institute of Science Tokyo[1])

1．目的

共有結合性有機構造体(COF)は、高い安定性と大きな比表面積から機能性有機多孔質材料として近年注目されている。中でも、骨格内にフッ素基を含む COF は、C–F 結合に基づく特異な極性の細孔表面や撥水性から、分離材料や電極材料への応用が期待されている。しかし、一般的な COF 合成は溶液中でのバルク合成が主流であり、応用に向けて薄膜などへの成型加工には課題がある。当研究室では、電解発生酸(EGA)を利用することで、イミン結合性の COF の形成と基板への選択的な集積に成功した[(1)]。本研究では、上記の EGA を利用した COF の電解合成法を拡張し、含フッ素アルデヒドとアミンモノマーによる、均一かつ結晶性の高い含フッ素 COF 薄膜合成手法の開拓を目的とした(Fig. 1)。

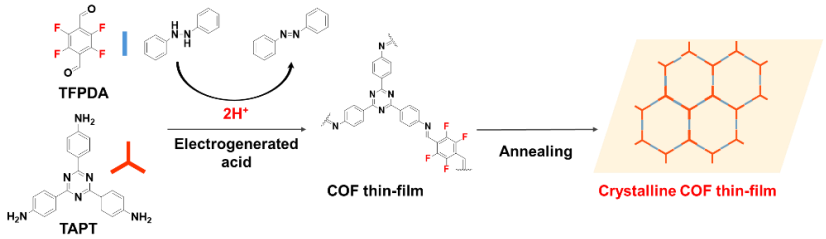


Fig.1 Proposed fabrication method for controllable crystalline COF films

2．実験

モノマーの 4,4’,4”-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)trianiline (TAPT) (10 mM)と 2,3,5,6-tetrafluoroterephthalaldehyde (TFPDA) (15 mM)、EGA 源として 1,2-diphenylhydrazine (DPH) (20 mM)、および支持電解質として tetrabutylammonium tetrafluoroborate ($TBABF_4$)をジメチルホルムアミド(DMF)に溶解させて電解液を調製した。作用電極として ITO/ガラス基板(10 mm × 10 mm)、対極として白金板(20 mm × 20 mm)、参照電極として Ag/Ag^+ を備えた 3 電極セルを用いて、定電位電解を行ったところ、TAPT-TFPDA COF 薄膜が基板上に得られた。さらに、薄膜作製後に *o*-dichlorobenzene/1-buthanol の混合溶媒と酢酸触媒の存在下、気相中で 145°C 18 時間のアニーリングを施すことで、結晶性の向上を図った。また、得られた COF 修飾 ITO 電極の特性も評価した。

3．結果および考察

0.45 V vs. Ag/Ag^+、60 秒の定電位電解により作製した薄膜（1 cm^2）は、平均膜厚 1.17 μm、表面粗さ Ra 79 nm であり、均一な膜が得られた。一方、GI-XRD 測定ではブロードな回折のみが観測され、低結晶性であることが示唆された。そこで、この薄膜に酸存在下での気相アニール処理を施した結果、面内・面外両方向に回折ピークが確認され、高結晶性および配向性を示すことが分かった(Fig. 2a)。また、結晶化後の薄膜は、平均膜厚 0.80 μm、表面粗さ Ra 63 nm と、均一性を維持していた。さらに、この高結晶性 COF 修飾 ITO ガラス基板を作用極として、100 mM $TBABF_4$/DMF 中でサイクリックボルタンメトリー測定を行った。その結果、高結晶性 COF は −1.0 V から +1.3 V の範囲で安定であり（Fig. 2b)、負方向掃引において −1.6 V および −1.3 V でそれぞれ還元・酸化ピークが観測された。また、酸化還元時に薄膜の色が変化し、還元によりオレンジ色から黒色へ、酸化により再びオレンジ色へと戻る様子が観察された（Fig. 2c)。この結果は、本薄膜がエレクトロクロミック特性を有しており、高い結晶性がその発現に重要であることを示唆している。本発表では、この COF 薄膜のエレクトロクロミック特性に加え、電解センサーへの応用についても報告する。

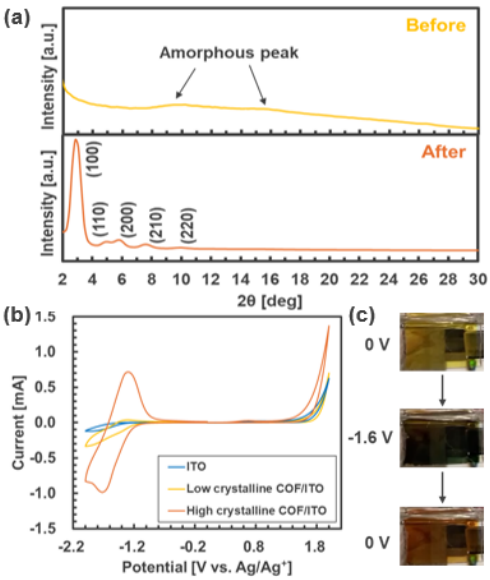


Fig.2 (a) GI-XRD profile of COF/ITO before/after annealing. (b) Cyclic voltammograms of ITO, low crystalline COF/ITO, high crystalline COF/ITO. (c) The electrochromic behavior of the crystalline COF films.

(1) T. Shirokura, S. Inagi, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*, e202307343.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

流動電位に基づく無給電電解反応プロセスを用いた フラン誘導体の電子触媒的分子変換の検討

○三小田洋之[1]，岩井優[1]，佐藤宏亮[1]，長谷川丈二[1]，稲木信介[2]（東京科学大[1]，名古屋大[2]）

Investigation on electrochemically initiated chain reactions of furan derivatives using an electricity-free electrochemical process based on streaming potential

Hiroyuki Sankoda,[1] Suguru Iwai,[1] Kosuke Sato,[1] George Hasegawa,[2] and Shinsuke Inagi[1]
(Science Tokyo,[1] Nagoya Univ.[2])

1．目的

低電解質濃度条件下で、外部電場により駆動するバイポーラ電極を用いる電解合成法は、使用する電解質の量を大幅に削減できることから、環境調和型合成法として注目されている[1]。当研究室では、希薄電解液がマイクロ流路を流れている系に生じる流動電位を用いたバイポーラ電極の駆動に成功し、芳香族モノマーの電解重合を報告している[2]。本電解系は、低電解質濃度かつ外部給電不要で進行するために低環境負荷であるという利点がある一方、適用できる反応は電解重合に限られており、収率が低いという問題がある。そこで本研究では、この電解系の適用範囲の拡大に向けて、フラン誘導体を原料とする電子触媒的分子変換反応[3]に着目し、流動電位駆動バイポーラ電解法により達成することを目的とした。

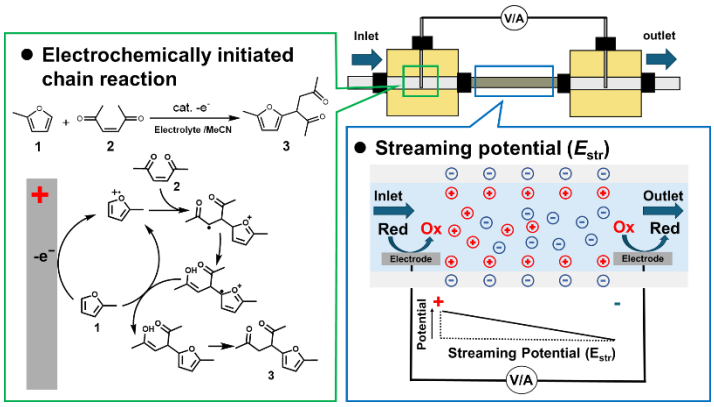


Figure 1. Principle of streaming potential (E_{str}) and the target electrochemically initiated chain reaction.

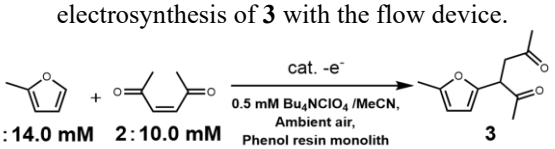
2．実験

Figure 1 に示す無給電バイポーラ電極系を構築し、電極間をフェノール樹脂モノリスが充填された PEEK 製チューブで接続したフローセルを用いた。基質 **1** および **2** を含むアセトニトリル電解液を送液し、発生する流動電位や短絡電流を測定した。電極間を接続して所定の時間送液することでバイポーラ電極を駆動し、**1** の電解酸化から始まる電子触媒的分子変換による化合物 **3** の合成を検討した。

3．結果および考察

流動電位測定の結果、流速を変化させることで本系では電極間に 3.4–16.0 V の電位が発生することが確認された。反応の酸化還元電位を考慮すると、これは反応の駆動に十分な値であると考えられる。本条件で、作用極と対極に直径 6 mm の白金線とカーボンフェルトとを用いて化合物 **3** の電解合成を試みたところ、目的物の生成を確認した。続いて溶液の送液速度を最適化することで、収率 0.73%、電流効率は 476%までそれぞれ向上した（**Table 1** Entry 1, 3）。また、Pt 板を用いて電極面積を拡大したセルを検討したところ、収率 0.77%、電流効率 555%まで向上した（**Table 1** Entry 5,6）。

Table 1. Streaming potential measurements and electrosynthesis of **3** with the flow device.



Entry	Electrode	Flow rate [ml/min]	E_{str} [V]	Yield [a] [%]	Current efficiency [%]
1	Pt wire+CF	0.25	3.4	0.39	476
2	Pt wire+CF	0.50	7.6	0.45	216
3	Pt wire+CF	0.75	11.9	0.73	268
4	Pt wire+CF	1.00	16.0	0.60	172
5	Pt plate+CF	0.25	4.9	0.41	555
6	Pt Plate+CF	0.50	11.7	0.77	347

(1) S. Inagi, *Acc. Chem. Res*. **52**, 2598 (2019).
(2) S. Inagi, *et al. Commun. Chem*. **5**, 66 (2022).
(3) R. Chen, *et al. Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 7534 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

パークロロエチレンによる汚染地下水の浄化を志向した脱塩素化触媒ビタミン B_{12} による電解処理技術の開発

○佐々木 海斗[1], 三原 洋一[2], 伊藤 浩[2], 善如寺 唯[2], 今井 那大[2], 嶌越 恒[1]（九州大学[1], 東急建設 (株)[2]）

Development of electrochemical degradation system by B_{12} for the PCE remediation in contaminated groundwater

Kaito Sasaki,[1] Yoichi Mihara,[2], Hiroshi Ito[2], Yui Zennyoji[2], Nao Imai[2] and Hisashi Shimakoshi[1]
(Kyushu Univ.,[1] Tokyu Construction Co., Ltd.[2])

１．目的

パークロロエチレン (PCE)はドライクリーニングや金属基板の洗浄溶媒等で用いられる一方、工場跡地で地下水汚染を引き起こす環境負荷物質でもあるため、その分解除去技術の開発は重要である。しかし既存の技術 (生物学的手法 [1]、化学的手法 [2])による汚染地下水浄化システムは分解処理に数ヶ月と長い時間を要し、大量の化学薬品を必要とするため環境への二次汚染が懸念される。そこで本研究では生分解性かつ無毒な脱塩素化触媒ビタミン B_{12} による電解システムを構築し、環境にやさしく高速に PCE を脱塩素化できるオンサイト汚染地下水浄化システムの開発を目指す [3]。具体的には、ビタミン B_{12} の側鎖にプロピル基を化学修飾した脂溶性 B_{12} と導電性高分子のナフィオンを複合化することで作製した脂溶性 B_{12}/ナフィオン修飾電極を陰極に用いた定電流電解を実施する (図1)。

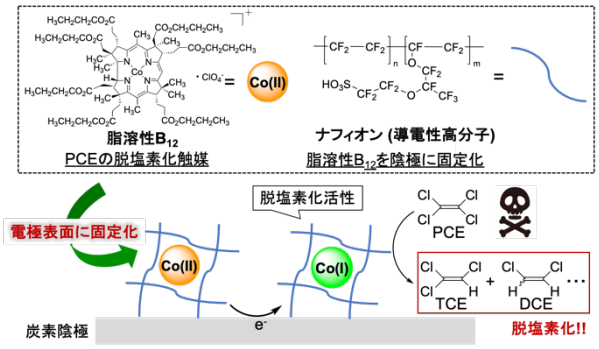


図1. 脂溶性B_{12}/ナフィオン修飾電極を用いたPCEの電解脱塩素化反応

２．実験

研磨紙とアルミナスラリーで研磨した炭素板 (40 mm × 100 mm × 2 mm)表面に脂溶性 B_{12} ナフィオン分散液 (組成：エタノール 1.26 mL、水 0.64 mL、5%ナフィオン分散液 0.1 mL、脂溶性 B_{12} 7.14 mg)を塗布してスピンコートにより炭素板表面に脂溶性 B_{12} ナフィオン薄膜 (12.1 μm)を形成し、脂溶性 B_{12}/ナフィオン修飾電極を作製した。本修飾電極のキャラクタリゼーションは SEM-EDX、サイクリックボルタモグラム (CV)、3D レーザー顕微鏡測定で行った。また、PCE の脱塩素化反応は 0.1 M 硫酸ナトリウム、0.1 M 水酸化ナトリウム、0.17 mM PCE が含まれた水溶液 1 L に対して前述の脂溶性 B_{12}/ナフィオン修飾電極を陰極に、また修飾電極と同様の大きさの炭素板を陽極に設置して 20 mA (0.25 mA/cm^2)の定電流電解により実施した。

３．結果および考察

SEM-EDX を用いた脂溶性 B_{12}/ナフィオン修飾電極の元素マッピングにより、脂溶性 B_{12} に由来する Co 原子、またナフィオンに由来する F、S、O 原子の観測に成功し、炭素板表面における脂溶性 B_{12} ナフィオン膜の担持を確認した。また、CV 測定では-0.75 V 付近に脂溶性 B_{12} の Co(II)/Co(I)に由来するレドックスピークが出現し、ナフィオン膜中の脂溶性 B_{12} が電気化学応答を示した。一方、0.9 mM PCE 水溶液における CV 測定では対応するレドックスピークは不可逆となり、電流値の増大が確認された。これは脂溶性 B_{12} の Co(I)種と PCE の反応に由来するものと考えられ、水中の PCE を脱塩素できることが示唆された。修飾電極を用いた 24 時間の定電流電解による PCE の脱塩素化反応では、脱塩素化体のトリクロロエチレンが 48%、ジクロロエチレンが 19%の収率で生成し、総脱塩素化収率は 67%であった。一方、脂溶性 B_{12} 未修飾電極の利用や天然 B_{12} (親水性)を水溶液に溶解した均一系電解システムでの総脱塩素化収率はそれぞれ 33%、37%となり、脱塩素化効率が低下した。この結果より、B_{12} の必要性およびそれを電極表面に固定化する有用性が示された。

参考文献

(1) D. L. Freedman, J. M. Gossett, *Appl. Environ. Microbiol*. **1989**, *55*, 2144-2151.
(2) S. W. Leung, R. J. Watts, G. C. Miller, *J. Environ. Qual*. **1992**, *21*, 377-381.
(3) K. Sasaki, K. Shichijo, Y. Mihara, H. Ito, Y. Zennyoji, N.Imai, H. Shimakoshi, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2025**, *in press.*

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S4(11号館1111) | 有機電子移動化学の最前線

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S4(11号館1111)

セッション９（特別講演４）

座長:嶌越 恒(九州大学)

主催：有機電子移動化学研究会

11:15 ~ 12:00

[S4_2_05(特別講演)]

フラビン触媒のレドックス機能を活用した酸素酸化反応の開発

〇飯田 拡基[1] (1. 島根大学)

©公益社団法人電気化学会

フラビン触媒のレドックス機能を活用した酸素酸化反応の開発

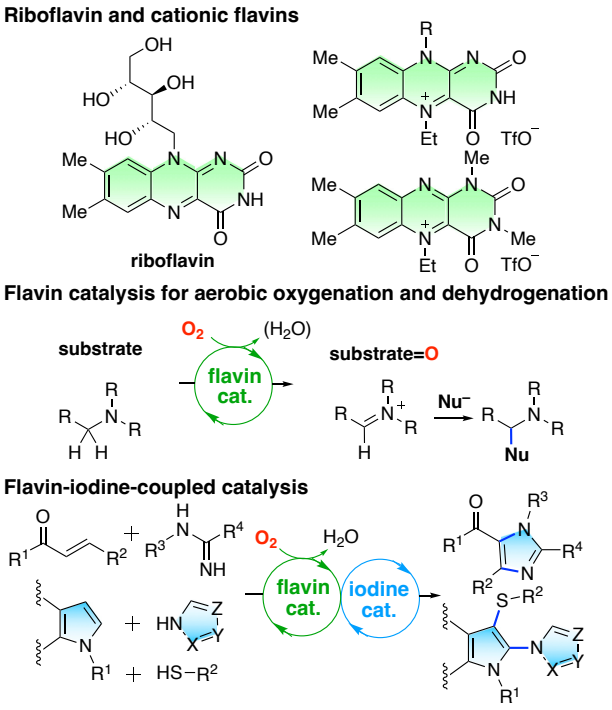
○飯田拡基（島根大）

Development of Aerobic Oxidations Using Redox Catalysis of Flavins

Hiroki Iida (Shimane Univ.)

１．はじめに

リボフラビン(ビタミン B_2)は、生体内の酸化還元酵素や光受容体の機能中心として働く天然の機能性有機分子である。フラビン化合物は、その π 共役系に由来する特異なレドックス能を示し、分子状酸素へと電子を移して温和に活性化させることができる。酸化反応は、化学工業プロセスの３割を占めると言われる重要な反応であるが、高価で原子効率の悪い酸化剤を要求することが多く、環境負荷の低減が課題であった。我々は単純なフラビン化合物を有機レドックス触媒として用いることで、原子効率の低い従来型酸化反応を、空気や分子状酸素で駆動するグリーンな手法に変換できると考え研究を行っている。



２．分子状酸素のみで駆動する酸化手法の開発

フラビン触媒は、補酵素 NAD(P)H から電子を受け取って酸素酸化を行うフラビン含有モノオキシゲナーゼ(FMO)の酵素機能を模倣する目的で開発された[1]。そのため、従来法では化学量論量以上の還元剤（電子源）を添加する必要があった。我々は、原子効率の低下を招く化学還元剤が不要となる酸素酸化反応系の開発を試みた[2]。その結果、電解とフラビン触媒を組み合わせることで、カソードよりフラビン触媒に電子を供給し、穏和な酸素酸化を進行させることに成功した。本手法を用いると、ナイロンの合成原料であるアジピン酸を、持続可能な木質材料由来のケトンから効率よく合成できる。また、従来の FMO 模倣型の酸素添加反応ではなく、異なるアプローチによる酸化反応系の開発も進めている。例えば、フラビン触媒を基質の C-H 結合活性化と電子授受に用いることで、分子状酸素のみで駆動するピリジルメタン類の酸素添加反応を開発した。さらに、フラビン酵素の一種であるオキシダーゼの機能を模倣した脱水素型酸化反応の開発も行なっている。

３．フラビン—ヨウ素触媒による脱水素型交差クロスカップリング反応の開発

ヨウ素は古くから酸化剤として有機合成反応に用いられてきた。近年、*t*BuOOH や H_2O_2 などの酸化剤存在下で触媒量のヨウ素を用いる脱水素型交差カップリング(CDC)が数多く報告されている。我々はヨウ素触媒をフラビン触媒と連動させ、触媒間で電子授受を行うことにより、分子状酸素のみによって駆動する CDC 反応を開発した。その結果、原子効率の良い C-S, C-N, C-C 結合反応が進行し、インドールやイミダゾピリジンなどの有用な含窒素複素環化合物をグリーンに合成することに成功している[3]。

(1) (a) H. Iida, Y. Imada, S.-I. Murahashi, *Org. Biomol. Chem.* **13**, 7599 (2015). (b) 飯田拡基, 有機合成化学協会誌 **80**, 27 (2022).
(2) (a) T. Mizushima, M. Oka, Y. Imada, H. Iida, *Adv. Synth. Catal.* **364**, 2443 (2022). (b) T. Fukuda, H. Miyake, S. Abe, F. Yagishita, H. Iida, *Adv. Synth. Catal.* **367**, e202400854 (2025). (c) M. Oka, D. Katsube, T. Tsuji, H. Iida, *Org. Lett.* **22**, 9244 (2020). (d) H. Miyake, H. Iida, *Adv. Synth. Catal.* **366**, 402 (2024).
(3) (a) T. Ishikawa, M. Kimura, T. Kumoi, H. Iida, *ACS Catal.* **7**, 4986 (2017). (b) R. Ohkado, T. Ishikawa, H. Iida, *Green Chem.* **20**, 984 (2018). (c) H. Okai, K. Tanimoto, R. Ohkado, H. Iida, *Org. Lett.* **22**, 8002 (2020). (d) K. Tanimoto, H. Okai, M. Oka, R. Ohkado, H. Iida, *Org. Lett.* **23**, 2084 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 11:15 S5(講義棟0031)

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」

座長:舟橋 久景(広島大学)、長峯 邦明(山形大学)

主催：生物工学研究会

9:00 ~ 9:30

[S5_2_01(特別講演)]

微生物の電気化学的応用を目指した細胞膜透過モデルの開発

〇北隅 優希[1] (1. 京都大学)

9:30 ~ 10:00

[S5_2_02(特別講演)]

生物模倣分子触媒の開発と環境発電・センシング

〇阿部 博弥[1] (1. 東北大学)

10:00 ~ 10:30

[S5_2_03(特別講演)]

ナノ繊維摩擦帯電発電とそのバイオセンシングへの応用

〇坂元 博昭[1]、Duo Hao[1]、Wang Haitao[2] (1. 福井大学、2. 名古屋大学)

10:30 ~ 11:00

[S5_2_04(特別講演)]

ピロロキノリンキノン依存性脱水素酵素の機能と電気化学

〇武田 康太[1] (1. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

11:00 ~ 11:15

[S5_2_05(一般講演)]

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」総合討論

〇長峯 邦明[1]、舟橋 久景[2] (1. 山形大学、2. 広島大学)

©公益社団法人電気化学会

微生物の電気化学的応用を目指した細胞膜透過モデルの開発

○北隅優希[1]（京大院農[1]）

Modeling the membrane transport of mediator compounds for microbial electrodes
Yuki Kitazumi[1] (Kyoto Univ.,[1])

１．緒言

微生物は細胞膜で内外の環境を仕切り，内部で様々な酸化還元反応を組み合わせ，生命活動に必要なエネルギーを生み出している．微生物の代謝に伴う酸化還元反応と電極反応を共役させた系が微生物電極である．通常の微生物は電極と電子授受する機能を持たないため，一般的な微生物電極ではメディエータと呼ばれる低分子酸化還元物質を添加することで電極と微生物間の電子移動を実現する．細胞内外の反応を共役させることから，微生物電極におけるメディエータは酸化型(Mox)と還元型(Mred)のいずれも細胞膜を透過する必要がある．そして単純な構造をもつメディエータでは酸化還元反応によって電荷数が変わるため，Mox あるいは Mred の少なくとも一方は電荷をもつ．すなわち，イオンの膜透過に関する理解を深めることが微生物電極の挙動を理解する上で重要といえる．

ここで厄介なことは，イオン輸送の一般式である Nernst-Plank 式が一般解を持たないことである．また，イオンの膜透過は水|膜|水の三相二界面系におけるイオン輸送として単純化できるが，実験的に膜内部の条件を制御できない点も問題を複雑にする．本講演ではイオンの膜透過をより具体的に表現可能な数値計算モデルの開発ついて紹介する．

２．モデル

計算資源の制約から，現状では一次元のモデルのみがシミュレーション可能である．モデルには，細胞膜の主要な構成要素である脂質二分子を参考に厚さ 5 nm で比誘電率(ε_r=2)の領域と，細胞内外の水溶液に相当する ε_r = 78 の領域を定義する．系中に存在するすべてのイオン種 i を対象としてイオンの濃度分布から電荷分布を計算し，Poisson 式より電位分布を決定する．それと同時に，すべてのイオンの電気化学ポテンシャル($\tilde{\mu}_i$)分布を計算し，イオンが$\tilde{\mu}_i$の勾配に従って輸送されるものとする．また，膜と水溶液中では水から膜への移行 Gibbs エネルギー($\Delta G^{\circ}_{i,\mathrm{W}\to\mathrm{M}}$)に相当する分だけイオンの標準化学ポテンシャル($\mu^{\circ}_i$)に差があるものとする．$\tilde{\mu}_i$の分布における不連続性を緩和するため，水と膜の境界ではμ°_iと ε_rが線形に変化する遷移領域を仮定する．

膜内における拡散係数と水から膜への$\Delta G^{\circ}_{i,\mathrm{W}\to\mathrm{M}}$に関しては，液液界面における測定データを参照して計算に用いた．また，同様の式を極座標で表現することで微生物をモデル化した．微生物電極をモデル化する場合には，微生物内部における Mox の還元反応と，外部水溶液のバルク領域における Mred の酸化反応について検討した．メディエータの電荷数は酸化還元に関与する電子数分だけ変化するものとした．

なお，わずかな電荷分離でも大きな電位勾配を引き起こすためこのモデルは非常に不安定である．安定した計算のために膜内および膜近傍を 4 pm 刻みに分割してシミュレーションを行った．

３．結果および考察

平衡条件における水|膜|水系におけるイオンの濃度分布を計算したところ，一般的な傾向は液液抽出の場合と同様に，膜内におけるあるイオンの濃度はそれ自身の疎水性に加え，系中に共存する対イオンの疎水性の影響を受ける．一方で，厚さ 5 nm の膜内では電気二重層が重なり電気的中性を厳密に満たす必要がないことが明らかになった．

次いで，膜透過について検討を行った．透過係数は膜への分配係数と膜内における拡散係数の積で表現されることから，疎水性の増強によりイオンの膜内濃度が増大することは膜透過にとって有利である．一方で，イオンの疎水性が過度に増強されると膜内に濃縮してしまい，水相中の濃度低下を招くために膜透過にとって不利となる．どの程度の疎水性が細胞膜透過に適しているかを明らかにするため，1 価のカチオンの$\Delta G^{\circ}_{i,\mathrm{W}\to\mathrm{M}}$をさまざまに変更しながら，それ以外に K^+と Cl^-のみが存在するという条件での膜透過をシミュレートした．すると，$\Delta G^{\circ}_{i,\mathrm{W}\to\mathrm{M}}$が 0 付近で透過速度が最大となり，$\Delta G^{\circ}_{i,\mathrm{W}\to\mathrm{M}}$が大きく負あるいは正の場合には透過速度が小さくなった．これは，先に述べた，膜中に濃縮して出てこない，あるいは膜に侵入できないため透過できないという状況に相当している．

微生物電極の Mox と Mred についても傾向は変わらず，それぞれの$\Delta G^{\circ}_{i,\mathrm{W}\to\mathrm{M}}$をともに 0 に近づけることが膜透過という観点でのメディエータ設計の指針となる．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

生物模倣分子触媒の開発と環境発電・センシング

○阿部 博弥[1]（[1.] 東北大学）

Development of Biomimetic Molecular Catalysts for Environmental Power Generation and Sensing

Hiroya Abe,[1]

１．目的

微生物燃料電池（MFC）は、土壌や廃水中の有機物をバイオ電気に変換するための、持続可能なエネルギーデバイスとして注目されている。MFC の出力密度を向上させるため、多くの研究が進められており、その中でも特に有効な手法の一つが、カソードにおける過分極の低減である。最大限の発電効率を達成するためには、アノードで生成された電子がすべてカソードでの酸素還元反応に利用されることが重要である。従来、カソードの酸素還元反応用電極触媒には白金族金属（PGM）が多く用いられてきた。しかし、PGM は高コストであり、埋蔵量に限りがあるため、大規模な応用を制限している。我々は FeN_4 というマクロ環構造を有するフタロシアニン骨格に注目し、湿式プロセスによる簡便な炭素担体への修飾が可能な分子触媒を開発してきた。分子触媒電極は、800° C 以上の高温焼成を必要とする従来の炭素担持金属合金触媒とは異なり、200° C 以下の低温で合成が可能である。低温合成による分子分散型電極触媒は、加熱に伴うエネルギーコストを削減し、大量生産を容易にするため、経済的な利点がある。本研究では、鉄フタロシアニン（FePc）の誘導体である鉄アザフタロシアニン（FeAzPc）を導入することで、新規分子電極触媒を開発した。[1] 我々の先行研究では、FeAzPc は特にアルカリ性条件下で FePc 類縁体の中でも優れた性能を示すことが確認されている。[2] また、MFC の実験中の温度を継続的にモニタリングすることが可能な、低電力の間欠駆動型 IoT デバイスを用いた温度センシング技術を導入した。以上のような、土壌由来の環境発電およびセンシングを可能にするデバイスについて紹介する。

２．実験

酸素還元反応に対する FeAzPc-CNT（カーボンナノチューブ）の電気化学的な触媒活性は、回転リングディスク電極（RRDE）を用いて評価した。発電評価として、この電極触媒を MFC の空気カソード（直径 1 cm^2）に組み込んだ。アノードは 1 × 3 cm^2 のの炭素電極を使用し、事前に土壌由来微生物培養液にて浸漬および培養した。一定時間経過後、抵抗を変えて電圧を計測することで発電特性を評価した。比較として、白金炭素電極および FePc を CNT 上に修飾した FePc-CNT を用いた。また、MFC のカソードおよびアノードを低消費電力 Bluetooth を搭載した IoT デバイス（旭化成エレクトロニクス株式会社）に接続し、温度の無線センシングを行った。

３．結果および考察

RRDE 測定では、FeAzPc-CNT の酸素還元反応のオンセット電位および半波電位がそれぞれ 0.86 および 0.61 V vs. RHE と FePc-CNT 電極（0.82 および 0.58 V vs. Ag/AgCl）よりも高い値を示した。また白金電極の半波電位は 0.64 V vs. Ag/AgCl であり、FeAzPc-CNT はそれに匹敵する性能を示した。MFC の評価では、FeAzPc-CNT カソードが 1.54 W/m^2 の電力密度と 10.2 A/m^2 の電流密度を達成し、Pt/C よりも優れた性能を示した（Figure 1）。さらに、COD 除去効率は 72 時間で 80%以上に達し、FeAzPc-CNT が高いエネルギー回収効率を持つことが明らかになった。また、IoT デバイスを用いた環境センシングの結果、MFC の運転中に約 10 秒ごとに温度および電圧データが取得されることが確認された。これらの結果から、FeAzPc-CNT はコスト削減と高効率を両立した MFC 向け触媒として有望であり、さらに土壌由来エネルギーを使ったリアルタイム環境センシングが有効であることが明らかにした。発表では、現在の取り組みや今後の展望を含め紹介する。

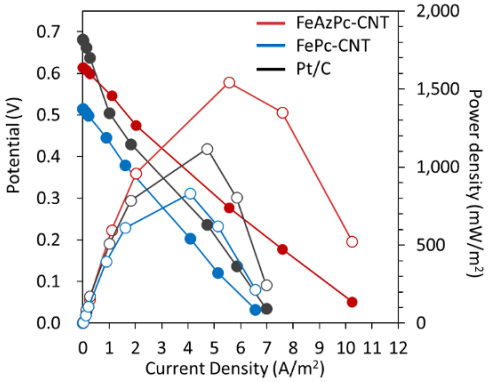


Figure 1. 微生物燃料電池発電特性

(1) EO Nyangau *et al*., *Bioresource Technology Reports* 23, 101565, 2023
(2) H. Abe *et al*. *NPG Asia Materials* 11 (1), 57, 2019

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナノ繊維摩擦帯電発電とそのバイオセンシングへの応用

○坂元博昭[1]，Duo Hao[1]，Wang Haitao[2]（福井大学[1]，名古屋大学[2]）
Teriboelectric nanogenerator (TENG) and its application for biosensing
Hiroaki Sakamoto,[1] Duo Hao,[1] and Wang Haitao[2] (Univ. Fukui,[1] Nagoya Univ.[2])

１．目的

近年、Mi バンド、Google メガネなどの一連の製品の登場により、ウェアラブル電子デバイスに強い関心が集まっている。摩擦帯電と静電誘導のカップリング効果に依存する摩擦静電発電機(triboelectric nanogenerator, TENG)は、ウェアラブル向けの持続可能なグリーンエネルギー供給に取り組むための効果的な方法の一つとして期待されている。TENG の原理として、2 つの摩擦材料層間の接触により、摩擦材料の摩擦電荷から形成する静電電場に誘導された電極にある自由電子は、接触と分離の動きが繰り返される間、外部回路を通って両電極間を往復して流れるようになる(Fig. 1)。従来のウェアラブル TENG はフィルムの柔軟性に基づいて提案されてきた。本研究では、エレクトロスピニング法によって作製されたナノファイバーを、ウェアラブルエネルギーハーベスターとして応用することを企図した。超高接触表面積の高発電材料及び電極材料、いずれもナノファイバー材料を用いた。電極材料は、通気性に優れているだけでなく、抗菌・滅菌機能も備えた銀ナノワイヤーを用いた。さらに、本発電技術により得られた電力を利用した自己発電型バイオセンサへの可能性についても検証を行った。

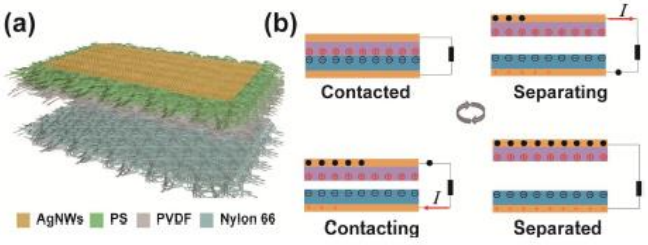


Fig. 1. (a)Schematic diagram illustration for the all-fibrous materials based-TENG (AF-TENG). (b)Working mechanism diagram for AF-TENG.

２．実験

エレクトロスピニング法により、摩擦ポジティブ材料（ナイロン繊維）と摩擦ネガティブ材料（PVDF 繊維）を作製した。ポリオール法により銀ナノワイヤーを作製して(長さ 100 μ m，直径 50nm)、摩擦材料の電極として吸引濾過により、摩擦材料層(PVDF/nylon66)と一体化させた。リニアモーターによって駆動され（1～5HZ, 10~100N）、オシロスコープとデータコレクターを接続し、出力電圧と電流を評価した。

３．結果および考察

全繊維材料から構成されるエネルギーハーベスターの作製に成功し(SEM 画像 Fig. 2(c))、その出力を電気テストデバイスで定量的にテストした。SEM 画像から、それぞれのファイバーがきれいにナノサイズで紡糸できていることが確認した。更に、PS は、出力を向上させることができる効果として“電荷キャプチャー層”を挿入することにより電気出力の向上を確認した(Fig. 2(a) and (b))。リニアモーターを駆動した場合、約 200V の高電圧を発生することを確認した。指でタッピングすると、15V の電圧を得た。また、126 個市販 led は点灯させることにも成功した。コンデンサーに充電によって、電子デバイスを駆動できることを確認した。同時に、オンタイムでの力検測センサーとしての応用も検証した。本デバイス(AF-TENG)はスマートウェアに向けた可能性を示した。

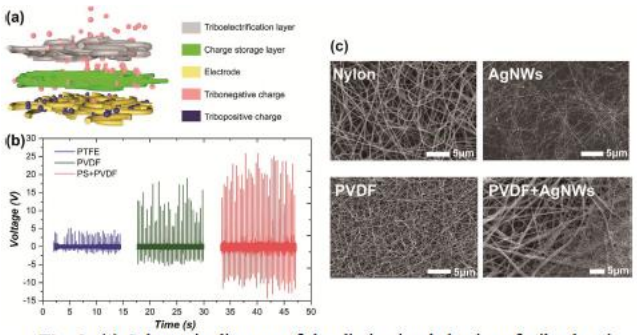


Fig. 2. (a) Schematic diagram of the dissipation behavior of triboelectric charge in fibers and PS as the charge-storage layer in AF-TENG. (b) The output performance of PTFE film, PVDF electrospun nanofibers mat and PVDF electrospun nanofibers mat/PS electrospun nanofibers mat as the tribonegative material layer, respectively. (c) SEM images of all fibrous materials.

(1) H. Wang, H. Sakamoto, *et. al.*, *Nano Energy*, **90**, 106515 (2021)
(2) S. Shima, H. Sakamoto, *et. al.*, *Nano Energy*, **112**, 108503 (2023)
(3) T. Komatsu, H. Sakamoto, *et. al.*, *Bioelectrochemistry*, **163**, 108878 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ピロロキノリンキノン依存性脱水素酵素の機能と電気化学

○武田 康太（産総研）

Function and electrochemistry of pyrroloquinoline quinone-dependent dehydrogenase
Kota Takeda (AIST)

１．目的

酵素電極は酵素の分子認識機能と触媒活性を付与した機能電極で，電極触媒として様々な種類の酸化還元酵素が用いられてきた．そのうちの一つに，ピロロキノリンキノン（PQQ）を補酵素とする脱水素酵素がある．アルコールや糖を基質とするものが多く，基質特異性が寛容であるのが特徴である．本発表では，演者らが発見した糸状菌由来 PQQ 依存性脱水素酵素の機能と，その直接電子移動(DET)型の酵素電極反応に関する成果を中心に紹介する．

２．実験

目的遺伝子を *Pichia pastoris* により組換え発現し，精製した組換えタンパク質の機能と構造について明らかとした．多孔質構造を有する金ナノ粒子修飾電極に 2-メルカプトエタノールによる SAM 膜を形成させ，タンパク質溶液に浸漬することで酵素を電極上に物理的に固定化した．作製した電極を作用極，対極に Pt 線，参照極に Ag/AgCl (3M NaCl)電極を用いて電気化学測定を行い，本酵素電極の直接電子移動反応について調べた．

３．結果および考察

Coprinopsis cinerea のゲノム中から，FAD 依存性セロビオース脱水素酵素様のシトクロムドメインに，糖質結合ドメインと，既知の PQQ 依存性酵素のアミノ酸配列と非常に低い相同性を有するドメインから構成されるユニークな遺伝子配列を見出した[1]．組換えタンパク質は PQQ に対する解離定数が 1.1 nM と強い結合能を有していた．速度論的解析により、組換えタンパク質が逆いす形配座の立体配置をとるピラノースを酸化することが示されたので，ピラノース脱水素酵素(*Cc*PDH)と名付けた[2]. PQQ ドメインの立体構造は, 6 枚羽根から構成されるβプロペラ構造で，活性中心には PQQ および結合残基が確認された[3]．以上より，*Cc*PDH が真核生物由来で初となる PQQ 依存性酵素であることを証明できた．セルロースへの強い吸着能があり,分子内のシトクロムドメインを介してセルロース酸化分解酵素への電子供与能を示すことから，植物細胞壁分解に関与する菌体外酸化還元酵素であると思われる[4]．

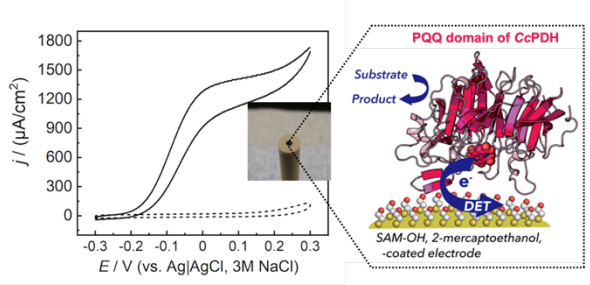


Fig.1 CVs of the PQQ domain on SAM-OH and AuNPs modified electrode in the absence (broken line) and presence (solid line) of 100 mM L-fucose. Scan rate = 5 mV/s.

*Cc*PDH の DET 型酵素電極反応は炭素電極を酵素溶液に浸漬するだけで簡便に実現できた．分子内の heme *b* の酸化還元反応に由来するピーク電流が観測され，基質の L-フコースの酸化触媒電流が得られた[5]．さらに，*Cc*PDH の PQQ ドメインのみの酵素(シトクロムドメインと糖質結合ドメインを欠損させた変異体)の DET 型反応に成功した[6]．通常，酵素内に 2 つ以上の酸化還元部位をもつ酵素が DET を示すが，これは触媒中心の PQQ から DET が観測された例として大変興味深い．多孔質構造を有する金ナノ粒子修飾電極を用いることで最大で 1.6 mA/cm^2 の触媒電流値が得られる(Fig. 1)．酵素電極の耐久性も多結晶金電極と比較して大きく向上した．PQQ からの DET により過電圧を最小限にすることができ，これによりアスコルビン酸等の電気化学的夾雑物質の影響を受けないバイオセンサーを提示することができた[7]．基質非存在下では PQQ の 2 段階 1 電子反応に由来する 2 対の酸化還元波が観測された．各 pH における酸化還元電位を決定し，酵素内 PQQ の p*K*a を明らかにした[8]．全長酵素を固定化した金ナノ粒子修飾電極の DET では，酵素内の PQQ とヘムのそれぞれの電極までの距離に依存して, DET の経路が切り替わることが示された．

(1) H. Matumura et al., *PLoS ONE* **9**, e104851 **(**2014). (2) K. Takeda et al., *PLoS ONE* **10**, e0115722 (2015). (3) K. Takeda et al., *Appl. Environ. Microbiol.,* **85**, e01692-19 (2019). (4) K. Takeda et al., *Curr. Opin. Chem. Biol.,* **49**, 113 (2019). (5) K. Takeda et al., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **477**, 369 (2016). (6) K. Takeda et al., *Electrochim. Acta*, **359** 136982 (2020). (7) K. Takeda et al., *Biosens. Bioelectron.*, **174**, 112831 (2021). (8) K Takeda et al., *ACS Catalysis* **14**, 12242-12250 (2024). (9) K Takeda et al., *Electrochemistry* **92**, 022011-022011 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」総合討論

○長峯邦明[1]，舟橋久景[2]（山形大[1]，広島大[2]）

Discussion on the special session “Opening up a new future with life science and electrochemistry”

Kuniaki Nagamine,[1] and Hisakage Funabashi[2] (Yamagata Univ.,[1] Hiroshima Univ.[2])

今回の生物工学研究会主催の特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」では，「生命科学と電気化学」をテーマにご活躍中の若手研究者 4 名をお招きし，ご講演頂きます。各先生方には最新の研究状況や将来ビジョンをご紹介頂き，当該分野の未来像を考察する場としたいと考えています。総合討論では，ご講演内容に関する質疑応答に加え，「生命科学と電気化学」に関わる研究の最先端動向とともに将来展開について討論したいと思います。

特別企画　ご講演者

北隅優希先生（京都大学）
「微生物の電気化学的応用を目指した細胞膜透過モデルの開発」

阿部博弥先生（東北大学）
「生物模倣分子触媒の開発と環境発電・センシング」

坂元博昭先生（福井大学）
「ナノ繊維摩擦帯電発電とそのバイオセンシングへの応用」

武田康太先生（産業技術総合研究所）
「ピロロキノリンキノン依存性脱水素酵素の機能と電気化学」

企画担当者
長峯 邦明（山形大）
舟橋 久景（広島大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S5(講義棟0031)

温故知新セミナー

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

主催：生物工学研究会

11:15 ~ 11:45

[S5_2_06(特別講演)]

イオン液体と生物工学研究

〇大野 弘幸[1] (1. 東京農工大学)

11:45 ~ 12:00

[S5_2_07(一般講演)]

温故知新セミナー 企画趣旨説明と質疑応答

〇藤田 恭子[1] (1. 東京薬科大学)

©公益社団法人電気化学会

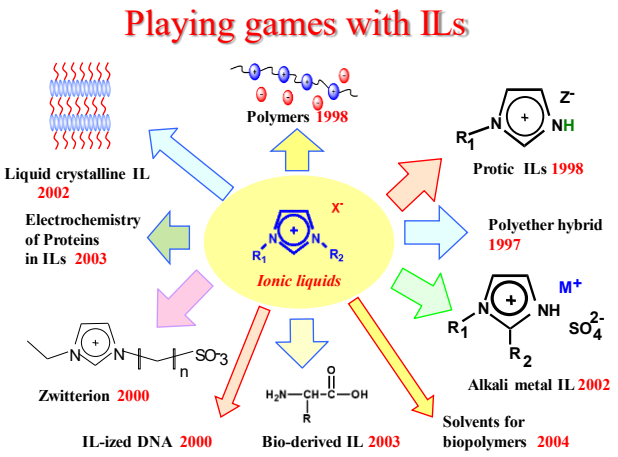
イオン液体と生物工学研究

○大野弘幸（東京農工大）

Ionic Liquids for Bioengineering Studies
Hiroyuki Ohno (Tokyo Univ. Agric. & Technol.)

温故知新シリーズの講演依頼を受けたので、これまで楽しんできたイオン液体に関する研究を紹介したい。特に生物工学分野との関わりについて、いくつかの例を紹介しながら将来展望まで述べてみたい。

「イオン液体とは」という書き出しがほぼ不要になってきたこの頃だが、我々がイオン液体の研究を始めた 30 年ほど前は、「液体の塩」と言うものは容易に理解されなかった。「塩は固体に決まっている」と言うのが当時の「常識」で、私もそう思っていた。それでもイオン液体の大きな可能性と広い展望に魅せられ、片っ端から有機塩を合成しては特徴を整理して行った。1998 年には高分子化したイオン液体を報告しているが、「せっかく液体になった塩をまた固体に戻して何か良いことがあるのか？」と揶揄されたこともあった。それでも様々なイオン液体を報告してきた。2000 年にはイオン液体を構成するカチオンとアニオンを共有結合で結んだ zwitterion 型の塩を報告した。電位勾配下でも泳動しない塩という触れ込みだったが、今日では機能材料として幅広く展開されている。2003 年にはアミノ酸に代表されるような生体由来物質をイオン液体にした。これらは興味深い物性を示すとともに、医薬品の体内への輸送方法の新しい展開につながっている。アミノ酸イオン液体の研究から見つかった面白い現象として、水との相溶性が温度によって大きく変わり、しかも加熱すると相分離すると言う LCST 型の相転移がある。これをもとにして物質の相間移動の制御などを試みた。また、このイオン液体を高分子化し、ゲルにすると、温度に応じて水を吸脱着するケミカルポンプとなる。これで海水から純水を吸い上げるシステムを作ろうとしたが、海水中の塩濃度が高いため、完成には至っていない。



構成イオンを適切に選択すれば極性の高いイオン液体も作れるので、セルロースを非加熱で溶かすことができるイオン液体を 2008 年に報告した。さらにバイオマスを処理して、セルロースとリグニンを分離することにもつながった。タンパク質などの生体物質を溶かすには、セルロースを溶かす時のように単に水素結合を切断し、高分子鎖をバラバラにすれば良いという訳には行かない。そこで登場してきたのが、「水和イオン液体」である。コリン・リン酸塩は生物の細胞膜を構成するリン脂質の極性部を構成するイオンである。これに少量の水を混ぜたものは、まさに細胞膜表面に類似した環境である。従って、この水和イオン液体と呼ぶものは、細胞膜表面の環境をバルクで再現できるユニークな系である。当然、タンパク質などの生体物質との親和性も良いと期待され、事実、変性させずにタンパク質などを溶解できる。さらには、変性してしまったものを再構成する能力もあり、液体シャペロンと呼べるような能力も見出されている。

ここで紹介したように、イオン液体と言うわくわくするような物質群に出会い、周辺領域の研究を進め、学生たちと共に苦しみ、共に喜んできた。“イオン液体で何ができるか？”という特定領域のテーマそのものを研究室が一丸となって推進してきたが、本来の目的とは異なる方向にも面白い課題がたくさん見つかった。基礎研究の面白さの一つに、想定外の結果をどう扱うかと言うものがあるが、これこそが実験系の研究の醍醐味と言っても過言ではない。ここで紹介したもの以外にも面白い研究をいろいろとやってきた。興味のある方は別紙 [1] に紹介したので参照されたい。

我々の研究のほとんどは学生やスタッフのアイディアが出発点である。ここに心からの感謝の意を表したい。国内外からのゲストとの懇談から得られたヒントをもとに展開した研究もある。懇談は脳の活性化につながる。そして、ワインはその触媒となる。

(1) 大野弘幸、個性のある研究をすることの難しさ、https:// www.ilra.jp/docs/circular/circular15_00.html

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

特別企画　温故知新セミナー企画趣旨説明と質疑応答

〇藤田　恭子（東薬大）

Special session for “developing new ideas based on study of the past”

Kyoko Fujita (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

生物工学研究会では先輩方が行ってこられた研究展開や発想などを勉強し、温故知新を実践しながら研究の将来を考える場として、温故知新セミナーを開催しております。本年度は、東京農工大学 名誉教授・特別招聘教授、日本学術振興会 学術システム研究センター所長の大野 弘幸 先生にご講演をお願いいたしました。

大野先生は、イオン伝導性高分子やイオン液体を生体分子の機能創出場として、生物燃料電池開発やバイオマス利用など革新的な研究を進めてこられました。新分野への展開など、イオン伝導材料の科学を押し広げてきた先生に、後輩研究者へ向けた刺激的なメッセージをお願いしております。研究や学会、教育の在り方などについても参加者のみなさまと意見交換をしたいと思っております。是非、学生のみなさま、若い研究者の方々に積極的にご参加いただき、活発にご発言くださいますようお願い申し上げます。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S6(講義棟0012)

（セッション８）学生講演・一般講演

座長:山本 貴之(京都大学)

主催：溶融塩委員会

10:00 ~ 10:15

[S6_2_01(学生講演)]

低粘性ホスホニウムイオン液体電解質中におけるLIB負極特性の評価

〇縄手 祥希[1]、木田 澪[1]、松本 充央[1]、井上 陽太郎[2]、吉井 一記[3]、片倉 勝己[1]、綱島 克彦[4]、山田 裕久[1] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪産業技術研究所、3. 産業技術総合研究所、4. 和歌山工業高等専門学校)

10:15 ~ 10:30

[S6_2_02(一般講演)]

環状ウレア骨格を側鎖に持つホスホニウム型イオン液体の合成と物理化学的特性

〇菊地 聖也[1]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[2] (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 奈良工業高等専門学校)

10:30 ~ 10:45

[S6_2_03(一般講演)]

イオン液体の液液二相系の界面構造研究

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

10:45 ~ 11:00

[S6_2_04(一般講演)]

Sn電析進行下におけるイオン液体／電極界面構造の表面増強赤外観測

〇本林 健太[1]、間瀬 智大[1]、池田 勝佳[1] (1. 名古屋工業大学)

©公益社団法人電気化学会

低粘性ホスホニウムイオン液体電解質中における LIB 負極特性の評価

○縄手祥希[1]，木田澪[1]，松本充央[1]，井上陽太郎[2]，吉井一記[3]，片倉勝己[1]，
綱島克彦[4]，山田裕久[1]（奈良高専[1]，大阪技術研[2]，産総研[3]，和歌山高専[4]）

Effect of Phosphonium Cation Structure in Electrolytes for LIB on Discharge Characteristics of the Negative Electrode
Shoki Nawate,[1] Rei Kida,[1] Mitsuhiro Matsumoto,[1] Yohtaro Inoue,[2] Kazuki Yoshii,[3] Katsumi Katakura,[1]
Katsuhiko Tsuashima,[4] and Hirohisa Yamada[1] (NIT. Nara College,[1] ORIST,[2] AIST,[3] NIT, Wakayama College[4])

1．目的

イオン液体 (Ionic Liquids : ILs)は難燃性，難揮発性，広い電位窓といった優れた特性を持つため，代替電解質として有望な材料である．しかし，ILs は一般的に粘性が高く，リチウムイオンの伝導率が低くなってしまうことが懸念されている．我々は，同じアルキル鎖構造を持つ四級アンモニウム ILs よりも粘度が低く，イオン伝導性に優れる四級ホスホニウム ILs (P-ILs) に着目した．さらに非対称部位にエーテル基を導入した P-ILs は，アルキル基のみからなる P-ILs よりも高いイオン伝導率を示す[1]．また，エーテル基を持つ P-ILs を電解質とした LCO 正極ハーフセルは，イオン伝導率が向上し，高い放電レート特性を示す[2]．

一方，Graphite 負極は作動電位が低いため，多くの電解液は分解してしまう．P-ILs は低電位側に広い電位窓を持つ[3]ため，安定した充放電が期待できる．本研究では，P-ILs を電解質とする Graphite 負極ハーフセルを作成し，放電レート特性に影響を及ぼす因子を明らかにすることを目的とする．

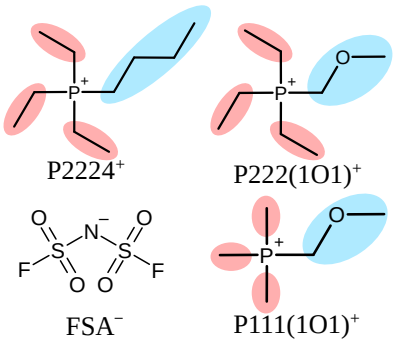


Fig. 1. Structural illustration of ILs investigated in this work.

2．実験

Bis(fluorosulfonyl)amide (FSA$^-$)をアニオンとした P-ILs [カチオン : P$_{XXXY}^+$ (置換基 X = 1, 2, Y = 4, 1O1 : 数字はアルキル炭素数 (Fig. 1))]に，LiFSA を 1 M となるよう添加した．ラミネートセルは Li 金属を対極とし，Graphite/Li ハーフセルを作成した．放電レート試験では，25 ℃条件下，充電時の下限電圧を 0 V， 放電時の上限電圧を 1.5 V とし，0.1 C で 3 サイクル充放電を行った後，充電レートを 0.1 C で固定，放電レートを 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3 C と順に上げて測定をした．

3．結果および考察

Fig. 2 に，[Li$^+$]=1 M の P2224-FSA，P222(1O1)-FSA，P111(1O1)-FSA を電解質とした Graphite/Li ハーフセルにおける放電レート試験の結果を示す．エーテル構造を含む P222(1O1)-FSA の放電容量は，2 C 以上の高レート条件下で P2224-FSA よりも高い放電容量を示した．さらに，小さなカチオンからなる P111(1O1)-FSA は，3 C においても容量を維持する優れた放電レート特性を示した．これらの結果より，既報の Li/LCO セルで得られた放電レート特性[2]と同様に，[Li$^+$]=1 M P-ILs のバルク中のイオン伝導率 σ (P2224-FSA: σ = 2.32 mS cm^{-1}, P222(1O1)-FSA: σ = 5.92 mS cm^{-1}, P111(1O1)-FSA: σ = 7.28 mS cm^{-1} (25 ℃))がレート特性に主に影響を及ぼしているものと考えられる．

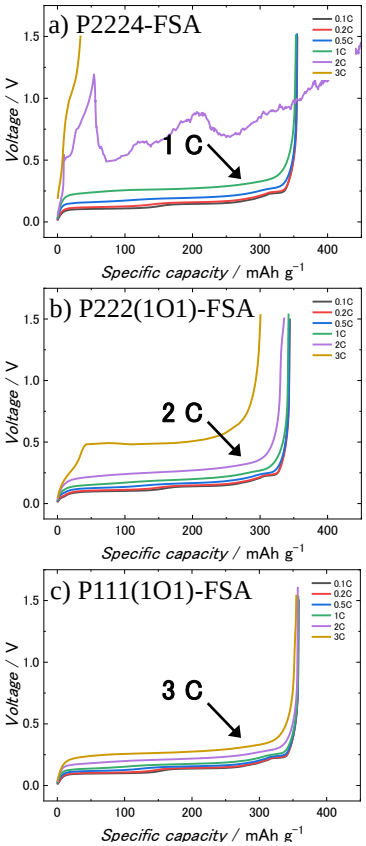


Fig. 2. Discharge curves in Graphite/Li half-cells with [Li$^+$]=1 M P-IL electrolytes .

(1) K. Tsunashima et al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178–181 (2011).
(2) M. Matsumoto et al., *Electrochim. Acta*, **497**, 144496 (2024).
(3) K. Tsunashima et al., *Electrochem. Commun.*, **39**, 30–33 (2014).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP24K01617 の助成を受けたものです．この成果の一部は，国立高専機構が実施する GEAR 5.0（未来技術の社会実装教育の高度化）事業の支援を受け推進しました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

環状ウレア骨格を側鎖に持つホスホニウム型イオン液体の合成と物理化学的特性

○菊地聖也[1]，綱島克彦[1]，山田裕久[2]（和歌山高専[1]，奈良高専[2]）

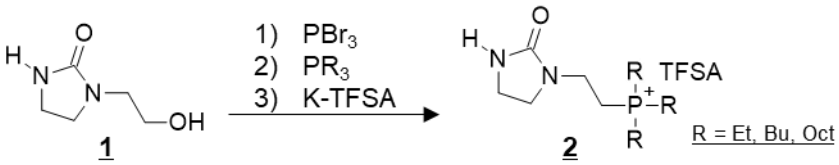
Synthesis and physicochemical properties of cyclic urea-introduced phosphonium ionic liquids
Seiya Kikuchi,[1] Katsuhiko Tsunashima,[1] and Hirohisa Yamada[2] (National College of Technology, Wakayama College,[1] Nara College[2])

１．目的

イオン液体は 100 ℃以下の融点をもつ有機塩で、構成するカチオンとアニオンの組み合わせと置換基の組み合わせにより特性をチューンすることができる [1]．当研究室ではホスホニウムをカチオンとしたイオン液体を報告してきた [2]．ホスホニウム型は対応するアンモニウム型と比較して高い熱安定性、低融点、低粘度、広い電位窓の特徴を持つ．一方でカチオンの側鎖にウレア骨格有するイオン液体が報告されているが、環状ウレアを側鎖にもつイオン液体の輸送特性の報告例はほとんどない [3-5]．今回新規で環状ウレア骨格を側鎖に有するホスホニウム型イオン液体を合成し、その輸送特性を確認する．

２．実験

1-(2-Hydroxyethyl)-2-imidazolidinone **1** を原料に目的の側鎖に環状ウレア骨格を持つホスホニウム型イオン液体 **2** を合成し、得られたイオン液体の 25 ℃における粘度と導電率を測定した．また各イオン液体のウレア骨格の N-H の伸縮振動を赤外吸収スペクトルより確認し、その水素結合の状態を確認した．



Scheme 1. Synthesis of ILs.

３．結果および考察

合成した各イオン液体の 25 ℃の粘度、導電率および N-H の伸縮振動の波数を Table 1 に示す．環状ウレア以外の側鎖長（アルキル鎖長）が短いエチル基＞ブチル基＞オクチル基の順で導電率は増大した．一方で粘度はアルキル鎖長の長さに関わらずにブチル基＞オクチル基＞エチル基の順で高くなった．Walden 則において電解質の粘度と導電率は反比例の関係にあるが、今回の各イオン液体を比較したところ粘度と導電率にその関係性は見られなかったことから、それぞれのイオン液体は異なる会合状態であることが示唆された [6]．オクチル基のイオン液体の N-H 伸縮振動は 3250 cm^{-1} に確認されたが、ブチル基とエチル基は 3272 cm^{-1}、3296 cm^{-1} とオクチル基より高波数側で確認された．アミド骨格における *cis* 型の水素結合（2 量体形成）と *trans* 型の水素結合（一鎖状に結合）では *cis* 型が低波数側に N-H の伸縮振動が現れる．このことからオクチル基のイオン液体は *cis* 型で水素結合による 2 量体を形成している割合が多いと考えられ、またブチル基とエチル基をもつイオン液体は *trans* 型で水素結合しカチオンが一鎖状に繋がっていると考えられる (Fig. 1)．これら会合状態により粘度によらない輸送特性を示したと推察される．本発表では各物理特性の温度依存性、Walden プロット、ウレア骨格のプロトンをメチル基に置換したイオン液体を加えて詳細に報告する．

Table 1. Viscosity, conductivity, and IR spectra of ILs at 25 °C.

R	η [mPa s]	σ [mS cm^{-1}]	ν_{NH} [cm^{-1}]
Et	1708	0.137	3296
Bu	9374	0.019	3272
Oct	4687	0.011	3250

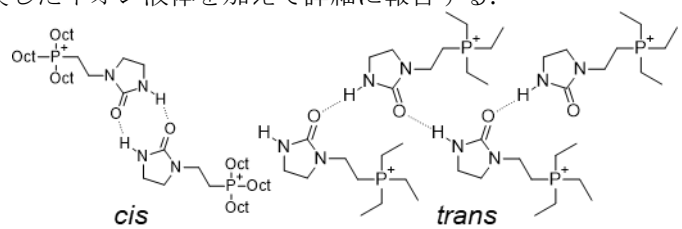


Fig. 1. *cis* and *trans* hydrogen bonds of amides.

(1) D.R. MacFarlane, M. Forsyth, P.C. Howlett, J.M. Pringle, J. Sun, G. Annt, W. Neil, and E.I. Izgorodina, *Acc. Chem. Res.* **40**, 1165 (2007). (2) K. Tsunashima, and M. Sugiya, *Electrochem. Commun.* **9**, 2353 (2007). (3) K. Chatterjee, A. D. Pathak, A. Lakma, C. S. Sharma, K. K. Sahu, and A. K. Singh, *Scientific Reports* **10**, 9606 (2020). (4) M. Liu, L. Liang, X. Li, X. Gaoa and J. Sun, *Green Chem.* **18**, 2851 (2016). (5) Y. Jeong, Y. Park and J. Ryu, *Molecules* **24**, 3349 (2019). (6) C. A. Angell, Y. Ansaria and Z. Zhaoa, *Faraday Discuss.* **154**, 9 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イオン液体の液液二相系の界面構造研究

○岩橋崇[1]，Kim Doseok[2]，大内幸雄[1]（東京科学大[1]，Sogang 大[2]）

Liquid/liquid Interface Structure of Two-phase Systems of Ionic Liquids
Takashi Iwahashi,[1] Doseok Kim,[2] and Yukio Ouchi[1] (Science Tokyo,[1] Sogang Univ.[2])

1．目的

常温で液相を呈する塩であるイオン液体には，親水性・疎水性溶媒双方とも混和しない化合物群が存在する．ゆえに，イオン液体は水を溶媒として用いた水系の液液二相系だけでなく，水を用いない非水系の液液二相系を形成可能である．近年，二相系の液/液界面を電気化学反応場として利用することで，多様な金属種にて特徴的なナノ構造体を合成できることが報告された[1,2]．液液二相系における金属ナノ構造の形成性は，イオン液体の液/液界面の特徴的な微視的構造が寄与する可能性が指摘されるが，不明な点が多い．本研究は，界面敏感な赤外-可視和周波発生振動分光（IR-visible sum-frequency generation vibrational spectroscopy; IV-SFG）をイオン液体の液/液界面に適用し，水系・非水系双方の液液二相系の微視的界面構造を検討した．

2．実験

液/液界面を形成するイオン液体には[C$_n$mim][TFSA]（Fig. 1; n = 4 − 12），分子液体には代表的は疎水性溶媒の CCl_4，ならびに水（重水）を用いた．分子液体/[C$_n$mim][TFSA]界面の SFG 測定では，Fig. 2 のような分光測定用液体セルを用いた[3]．赤外光を透過する 45° 直角プリズム（BaF_2）の面上にイオン液体薄膜を塗布し，液体セルに設置した後にセル内を分子液体で満たすことで分子液体/[C$_n$mim][TFSA]界面を形成した．SFG 測定時はイオン液体薄膜側から可視光（532nm）と波長可変赤外光を照射し，発生した和周波光を光電子増倍管にて検出した．

3．結果および考察

図 3 にイオン液体[C$_8$mim][TFSA]の空気界面，CCl_4 界面および水界面における[TFSA]$^-$アニオンの SFG スペクトルを示す．空気界面における 1140 cm^{-1} の顕著なピークが SO_2 対称伸縮振動（SO_2-ss），1240 cm^{-1} の小さなピークが CF_3 対称伸縮振動（CF_3-ss）に帰属される．続いて，CCl_4 界面の SFG スペクトルでは空気界面と同様に，SO_2-ss モード由来の顕著なピークが観測された．空気界面において[TFSA]$^-$アニオンは SO_2 基をイオン液体相に向けて極性配向することから，このスペクトル形状の類似性は，CCl_4 界面においても[TFSA]$^-$アニオンが SO_2 基をイオン液体相に向けて極性配向することを示唆する[3]．一方，水界面の SFG スペクトルでは空気・CCl_4 界面と大きく異なり，1180 cm^{-1} を中心とした幅広なピークが観測された．これは水素結合した SO_2 基由来の SO_2-ss モードに帰属され，水界面では[TFSA]$^-$アニオンが SO_2 基を水相に向けて極性配向することを示唆する．以上の結果から，イオン液体の液/液界面では接触する分子液体種に依存して，イオン配向が大きく変化することが示唆された．当日は液/液界面のカチオン配向や，イオン配向のアルキル鎖長依存性についても詳しく議論する．

(1) I. Koya et al., *Langmuir* **37**, 9553 (2021).
(2) N. Yoshida et al., *Electrochem. Commun.* **156**, 107575 (2023).
(3) T. Iwahashi et al., *J. Chem. Phys.* **162**, 014705 (2025).

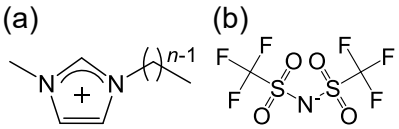


Fig. 1. Structures of (a) [C$_n$mim]$^+$ and (b) [TFSA]$^-$.

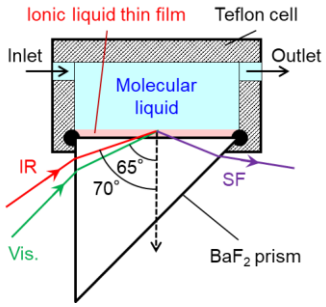


Fig. 2. Schematic of liquid cell for SFG measurement.

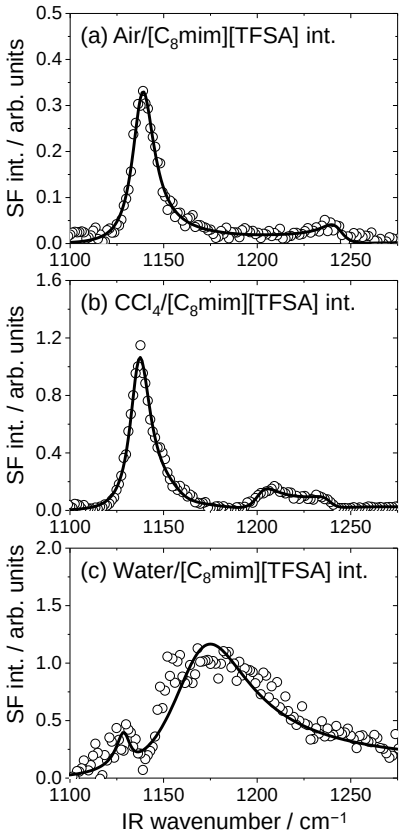


Fig. 3. SFG spectra at the interfaces of [C$_8$mim][TFSA] with (a) air, (b) CCl_4 and (c) water.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Sn 電析進行下におけるイオン液体／電極界面構造の表面増強赤外観測

○本林健太，間瀬智大，池田勝佳（名工大院工）

In-situ Surface-enhanced Infrared Observation of Ionic Liquid/Electrode Interfaces under Sn Electrodeposition
Kenta Motobayashi, Tomohiro Mase, and Katsuyoshi Ikeda (Nagoya Inst. Tech.)

１．目的

イオン液体は、その難揮発性・難燃性・広い電位窓から、金属電析などの電気化学プロセスにおける安全な電解液として注目されている。イオン液体中の金属電析では、Co, Ni, Fe など多くの金属種で、イオン液体に特有な大きな過電圧が報告されている。その一方で、Sn, Pb, Ag などの金属種では、過電圧が 0 に近い可逆な反応が報告されている[1]。同じイオン液体でも金属種によって大きく傾向が異なる原因は、未だ不明である。大きな過電圧は、イオン液体が電極界面で形成する正負のイオンが交互積層した構造に由来していることが、当研究室の過去の研究により示されている。コバルト電析について、表面第一層目がアニオン層である構造に反応が阻性されており、一層目がアニオンからカチオンに入れ替わるのに活性化障壁が必要であることが、電析の過電圧の原因であると考えられる[2]。このメカニズムは、金属種によらず適用できるように見えるが、可逆な電析が起こる金属の存在を説明できない。そこで、イオン液体中の電析および過電圧発生メカニズムの体系的な理解を目指して、可逆な電析が起こる代表例である Sn 電析を対象として、反応進行下におけるイオン液体／電極界面の構造変化を、表面増強赤外吸収分光法（SEIRAS）によってその場観測し、コバルト電析との比較を行った。

２．実験

SEIRAS は、適度に粗い金属薄膜が示すアンテナ効果を利用して、界面数 nm 程度の領域に対する選択的な振動分光を行う手法である。SEIRAS 活性な薄膜作用極を無電解めっきにより Si ウェハー型の ATR 素子表面上に製膜し、Pt 対極、Ag/Ag^+参照極を用いて、ポテンショスタットを用いて電位制御しながら分光測定を行った。イオン液体には[C3mpyr][TFSA]を用い、事前に真空加熱乾燥を行った上で、グローブボックス中で分光電気化学セルに封入した上で、SEIRAS 測定を行った。

３．結果および考察

$Sn(TFSA)_2$ を 0.1 M 添加した[C3mpyr][TFSA]に対して、電位掃引しながら測定した SEIRAS および CV の結果を Fig.に示す。CV からは既報[1]通りの可逆な Sn 析出溶解が確認できる。負方向の電位掃引に対するアニオン及びカチオンの SEIRAS 信号強度は、-0.6 V を境に減少／増加に転じており、表面第一層目のアニオンからカチオンへ交代したと解釈できる。この電位は、Sn 還元の立ち上がり電位と一致した。

電析開始電位と一層目イオンの交代電位の一致は、過電圧が大きい金属である Co 電析の場合[2]と共通している。両者で異なるのは、入れ替わり電位である。Neat の場合は-1.5 V, $Co(TFSA)_2$溶液では-1.0 V, $Sn(TFSA)_2$溶液では-0.6 V となった。つまり、金属塩の投入による界面イオンの入れ替わり電位のシフトの大きさの差が、電析過電圧の大きさを決めることがわかった。その原因については、金属イオンの配位状態の違いにあるのではと考え、SEIRA スペクトル中における TFSA アニオンの骨格振動モードに着目した。その結果、Sn 溶液の方が Co 溶液に比べて電極界面で aggregate 状態の金属イオンの比率が大きいことがわかった。この aggregate が界面における電荷秩序構造を乱すことが、界面第一層を入れ替わりやすくし、電析過電圧を小さくしている原因だと考えられる。

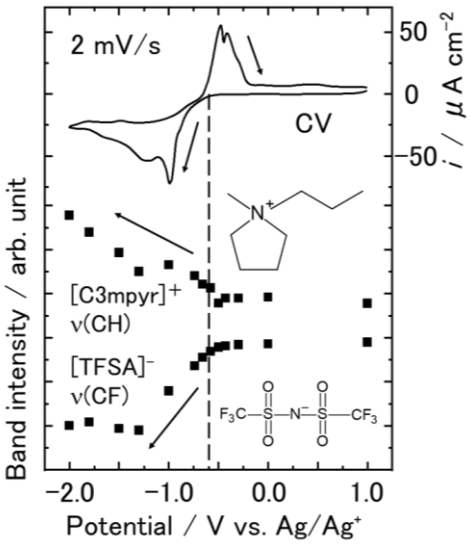


Fig. CV and SEIRAS band intensities of 0.1 M $Sn(TFSA)_2$ solution of [C3mpyr] [TFSA] on an Au electrode.

(1) N. Tachikawa et al., *Electrochim. Acta* **53**, 6530 (2008).
(2) K. Motobayashi et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 8697 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S6(講義棟0012) | 溶融塩およびイオン液体の化学・技術の新展開

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 11:30 S6(講義棟0012)

（セッション９）特別講演

座長:上田 幹人(北海道大学)

主催：溶融塩委員会

11:00 ~ 11:30

[S6_2_05(特別講演)]

溶融塩電解を利用した新規金属製錬とカーボンニュートラル技術

〇朱 鴻民[1] (1. 東北大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

溶融塩電解を利用した新規金属製錬とカーボンニュートラル技術

○朱　鴻民[1]，竹田　修[1]（東北大学[1]）

New metallurgical and carbon neutral technology using molten salt electrolysis

Hongmin ZHU[1] and Osamu Takeda[1] (Tohoku University.[1])

鉄、アルミニウム、チタンの鉱石原料はいれも酸化物であり、その鉱石原料から金属に製錬する過程において、エネルギーを消費するとともに、CO_2を大量に排出している。それら金属材料の製錬過程および総合利用について、カーボンフットプリントを削減することが求められている。

酸化物原料からの金属製錬過程の総括反応は(1)式のように表現できる。

$$MO_x + x\,C\ (\text{or } x/2\ C) \rightarrow M + x\,CO\ (\text{or } x/2\ CO_2) \qquad (1)$$

鉄の場合は高炉（溶鉱炉）で鉄鉱石から炭素（コークス）を用いて直接的に金属鉄（銑鉄）に還元されている。もっとも単純で、高効率、低コストで生産されているのが容易に想像できる。

$$Fe_2O_3 + 1.5C \rightarrow 2Fe + 1.5\,CO_2 \qquad (2)$$

アルミニウムの場合、溶融塩電気分解で酸化物（Al_2O_3）から直接金属（Al）に生産されている。電解に伴う全体反応（電池反応）は反応式(3)のように示すことができる。酸化物から金属に変換するには鉄の場合と同じく、一つの工程しか経ていない。しかし、このプロセスは高温の溶融塩電気分解であるため、多くの電力が消費されている。

$$Al_2O_3 + 1.5\,C \rightarrow 2\,Al + 1.5\,CO_2 \qquad (3)$$

一方、チタンの場合、鉱石原料イルメナイト（ilmenite, $FeTiO_3$）から金属チタンまで、図1で示す四つの化学反応を伴う工程を経て生産されている。その中では、原料の$FeTiO_3$とCおよび最終製品のTi、Feと副生成物COのほかに、カラーで示したTiO_2, Cl_2, $TiCl_4$、Mg及び$MgCl_2$の五つの中間生成物を介している。鉄、アルミニウムの製錬プロセスと比べて、チタンの製錬プロセスが、大変複雑な工程を経ているのが歴然である。また、エネルギー消費も高く、生産効率も低い。このチタン製錬過程について、抜本的にプロセスの簡素化、効率化が求められる。特に溶融塩電解を経由したもので、上記の化学反応過程をできるだけ削減する新規プロセスが開発され、期待される。その中で、有望視されているのは式(9)、(10)の反応式で示されるTiO_2の直接電解と中間体Ti_2COを経由する電解技術である。

$$FeTiO_3 + C \rightarrow TiO_2 + Fe + CO \qquad (4)\quad \text{carbon reduction}$$

$$2C + TiO_2 + 2Cl_2 \rightarrow TiCl_4 + 2CO \qquad (5)\quad \text{chlorination}$$

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow 2MgCl_2 + Ti \qquad (6)\quad \text{magnesium reduction}$$

$$2MgCl_2 \rightarrow 2Mg + 2Cl_2 \qquad (7)\quad \text{electrolysis}$$

$$FeTiO_3 + 3C \rightarrow Ti + Fe + 3CO \qquad (8)\quad \text{overall reaction}$$

Fig.1 The chemical reactions in the current process of titanium production from ilmenite ($FeTiO_3$).

$$TiO_2 + 2\,C \rightarrow Ti + 2\,CO \qquad (9)$$

$$Ti_2CO \rightarrow 2\,Ti + 2\,CO \qquad (10)$$

アルミニウムの製錬技術はチタンと比べてはるかに効率が高いが、電解を経由しているため多くのエネルギーが消費されている。アルミニウム金属の循環、再利用はカーボンフットプリント削減の最善策である。そのために現在ダウングレード利用ではなく、アップグレード、さらに高純度化できるリサイクル技術が期待される。

$$\text{Al-M (scrap)} \rightarrow Al + M\ (\text{alloying element}) \qquad (11)$$

鉄については、電解、水素還元などの新しい製錬プロセスも検討が行われているが、総合的なカーボンフットプリントは現在の高炉熱還元より低く抑えることは難しい。更なるカーボンニュートラルのアプローチは製錬過程で発生したCO_2の回収、再利用になる。そのため、溶融塩電解でCO_2を直接CH_4のようなC-H化合物に合成することが期待される。

$$CO_2 + 2\,H_2O \rightarrow CH_4 + 2\,O_2 \qquad (12)$$

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S7(講義棟0013)

セッション9

座長:八代 圭司(島根大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

9:00 ~ 9:15

[S7_2_01(一般講演)]

水により加速される固相反応

〇戸田 健司[1] (1. 新潟大学)

9:15 ~ 9:30

[S7_2_02(一般講演)]

臭化タリウム（I）の電気化学的な分極挙動に対する電圧印加条件の影響

〇田代 啓悟[1]、杉浦 楓太[1]、冨田 靖正[1] (1. 静岡大)

9:30 ~ 9:45

[S7_2_03(一般講演)]

固体酸化物形燃料電池の集電層が出力密度や分極抵抗に及ぼす影響

〇鷲見 裕史[1]、島田 寛之[1]、山口 祐貴[1]、藤岡 正弥[1]、百相 瑞貴[1]、佐藤 一永[2]、山口 実奈[2]、Riyan Budiman[2]、川田 達也[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 東北大学)

9:45 ~ 10:00

[S7_2_04(学生講演)]

固体電解質と半導体の固固界面における電気二重層効果の評価

〇柴田 馨[1,2]、武井 俊朗[1]、並木 航[1]、西岡 大貴[1]、寺部 一弥[1]、土屋 敬志[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

水により加速される固相反応

○戸田健司（新潟大）

Solid-state reactions accelerated by water

Kenji Toda (Niigata Univ.)

１．目的

我々は WASSR (Water-Assisted Solid-State Reaction) 法という新規な低温合成法を開発した. 秤量した原料に対して目的生成物の 10 wt%に相当する水を加えて混合するだけで固相反応が加速される．原料は難溶性でも良く，溶解－析出を伴う一般的な溶液法とは異なるプロセスである．WASSR 法は合成温度が低温 (25～220°C) であることから，粒子成長が大幅に抑制されている．本研究では，WASSR 法の反応メカニズムと合成された試料のキャラクタリゼーションを行った.

２．実験

秤量した原料に対して目的生成物の 10 wt%に相当する水（これは水蒸気でも良い）を加えて混合した後に,、(a) 25°C で静置，(b) 水蒸気雰囲気下において 25°C～80°C で加熱または，(c) 密閉容器を用いて加熱するいずれかの処理を行うのみである.

３．結果および考察

表 1 に WASSR 法を用いて合成した機能性セラミックス材料の例を示す．特定の元素を含むセラミックスだけでなく，多くの実用材料に展開できること，および酸化物のみならず非酸化物系も合成可能であった.

Table 1. Functional ceramics successfully synthesized by the WASSR method.

functional ceramics	raw materials	obtained materials	condition
phosphor	$Y_2O_3 + V_2O_5 + Eu_2O_3$	$\mathbf{YVO_4:Eu^{3+}}$	80°C, 24 h
	$KF + SiO_2$ (amorphous) + NH_4F + K_2MnF_6	$\mathbf{K_2SiF_6:Mn^{4+}}$	200°C, 6 h
	$CsCl + CaCl_2 + EuCl_3 \cdot 6H_2O$	$\mathbf{CsCaCl_3:Eu^{2+}}$	220°C, 24 h
Li battery cathode	$LiOH \cdot H_2O + Co(OH)_2$	$\mathbf{LiCoO_2}$	80°C, 48 h
	$Li_2CO_3 + Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O + NH_4H_2PO_4$	$\mathbf{LiMnPO_4}$	150°C, 24 h
	$Li_2CO_3 + Fe(C_2O_4) \cdot 2H_2O + (NH_4)_2HPO_4$	$\mathbf{LiFePO_4}$	200°C, 24 h
photocatalyst	$Ag_2O + NH_4H_2PO_4$	$\mathbf{Ag_3PO_4}$	25°C, 1 min
	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + V_2O_5$	$\mathbf{BiVO_4}$	80°C, 48 h
	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + MoO_3$	$\mathbf{Bi_2MoO_6}$	220°C, 24 h
ferroelectric	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O + TiO_2$ (anatase)	$\mathbf{BaTiO_3}$	80°C, 24 h

WASSR 法の進行には原料の固体酸－塩基強度の差が大きいことが重要であり, 原料の接触界面では急激な発熱が発生していることがわかった．その結果として，生成物はナノサイズでありながら高い結晶性を持っている.

謝辞

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

(1) T. Kaneko, S-W. Kim, A. Toda, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda, M. Sato, J. Koide, M. Toda, Y. Kudo, T. Masaki, and D. H. Yoon, *Sci. Adv. Mater.*, **7**, 1502 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

臭化タリウム（I）の電気化学的な分極挙動に対する電圧印加条件の影響

○田代 啓悟[1]，杉浦 楓太[1]，冨田 靖正[1]（静岡大[1]）

Dependence of electrochemical polarization mode of thallium(I) bromide on the voltage application conditions

Keigo Tashiro,[1] Futa Sugiura,[1] and Yasumasa Tomita[1] (Shizuoka Univ.)

１．目的

ガンマ（γ）線分光法は，原子核固有のγ線を検出することで核種を同定するだけでなく，その元素量分布を測定できる優れた高感度分光技術である．ただし，γ線は生体に対して非常に毒性を持つため，適切に遮蔽されているかを高感度でモニタリングする必要がある．γ線検出は一般に電圧印加環境下で実施され，γ線検出に使用される物質には，密度が高いことや全電子数の数が多い，すなわち原子番号が大きいことが求められる[1]．臭化タリウム（I）（TlBr）は上記２つの要素を満たす優れたγ線検出物質であると期待されている．しかし，TlBr はイオン性であるため電圧印加時に分極し，検出精度が低下する懸念がある．TlBr を実用的なγ線検出材料とするためには，電圧印加時の分極を抑制することが不可欠である．本研究では，電圧印加時の TlBr の分極を理解し，その分極挙動の情報を元に合理的に分極を抑制する手法の確立を目指した．

２．実験

電気化学セルに 0.2 g の TlBr を加え，2000 kg cm^{-2} で 1 時間加圧し，厚さ 0.2 mm の TlBr ペレットを作製した．その後，セルをポテンショスタットに接続し，電圧を印加した．電圧印加前後の化学種は X 線光電子分光法（XPS）および X 線回折（XRD）により同定した．また，電圧印加後の TlBr ペレットと 5 倍量の臭化カリウムを粉砕混合したのちに，拡散反射紫外可視（UV-Vis）分光光度法によりサンプルの吸収率（1–R）を追跡した．

３．結果および考察

電圧印加後の TlBr ペレットの UV-Vis スペクトルを測定したところ，450～550 nm に新たな吸収が出現し，新規化学種の生成が示唆された．電圧印加前後の Tl 4f および Br 3d 軌道の XPS スペクトルを取得したところ，電圧印加後には 3 価のタリウムイオン（Tl^{3+}）と金属タリウム（Tl^{0}）が生成していることが示された．また，同時に異なる結合エネルギーを持つ臭化物イオン（Br’）のピークも出現した．Tl^{3+}と Br’の存在量を定量したところ，Tl^{3+}は全タリウム量の 4.2%，Br’は全臭素量の 18.4%を占めており，Tl^{3+}に対して Br’は約 4 倍多く存在することが分かった．これは混合原子価の $Tl^{I}Tl^{III}Br_4$（Tl_2Br_4）中の Tl^{3+}が臭素と 4 配位していることと一致する．電圧印加後の TlBr ペレットの陽極面および陰極面をそれぞれ XRD で分析したところ，陰極側に Tl^{0} 由来，陽極側に Tl_2Br_4 由来の回折ピークがそれぞれ出現し， XPS の結果と一致した．よって，電圧印加後に UV-Vis スペクトルで確認された新たな吸収は，これら 2 種の化学種に由来するとともに，臭化物イオン（Br^{-}）と 1 価のタリウムイオン（Tl^{+}）がそれぞれ陽極側，陰極側へ電気泳動的に移動した後に酸化還元されていると示唆された．これを実証するために，**Figure 1a** に示すようなシーケンスにより電圧を印加した結果，電気量ベクトルが大きく 0 から離れる時（Samples 2,4），480 nm の吸収が大きくなり，その後の逆電位印加により減少した（**Figures 1b,c**）．この結果を元に，TlBr ペレットにパルス電位を印加したところ，パルス幅が 0.5 分の時に 480 nm の吸収率は小さくなり，効果的に TlBr の分極を抑制することに成功した．

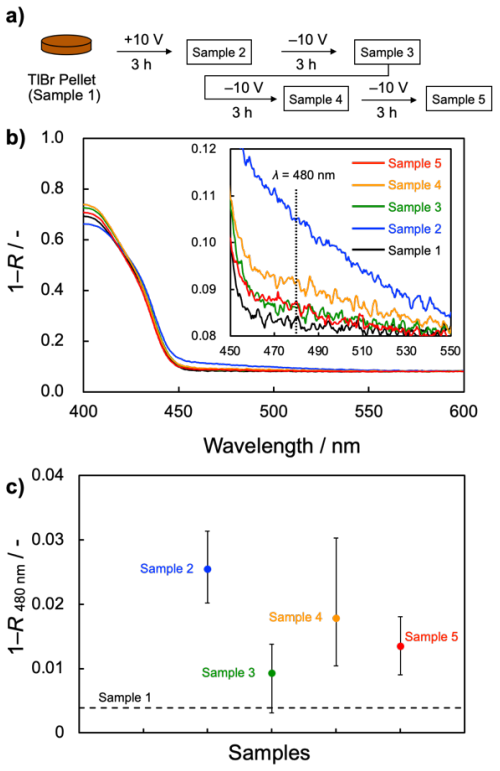


Figure 1. **a**) The protocol of sequential voltage applications. **b**) Absorption spectra of TlBr pellets after each voltage application step. **c**) Tendency of 1–R at 480 nm after each process.

(1) H. Wei and J. Huang *Nat. Commun.* **10**, 1066 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体酸化物形燃料電池の集電層が出力密度や分極抵抗に及ぼす影響

○鷲見 裕史[1]，島田 寛之[1]，山口 祐貴[1]，藤岡 正弥[1]，百相 瑞貴[1]，
佐藤 一永[2]，山口 実奈[2]，Riyan A. Budiman[2]，川田 達也[2]（産総研[1]，東北大[2]）

Effect of Current Collecting Layers on Power Density and Polarization Resistance of Solid Oxide Fuel Cells
Hirofumi Sumi,[1] Hiroyuki Shimada,[1] Yuki Yamaguchi,[1] Masaya Fujioka,[1] Mizuki Momai,[1] Kazuhisa Sato,[2]
Mina Yamaguchi,[2] Riyan A. Budiman,[2] and Tatsuya Kawada[2] (AIST,[1] Tohoku Univ.[2])

1. 目的

固体酸化物形燃料電池(SOFC)の研究開発において，直径 20～30 mm 程度のコインセルを用いて，出力密度や電極分極抵抗の評価などが行われている．以前，燃料極支持平板 SOFC において，空気極面積を大きくすると，評価治具内のガスの流れ方によってはガス拡散に伴う分極抵抗が増大し，結果として出力密度が低下することを報告した[1]．一方，Pt メッシュなどの集電体と電極との接触抵抗を低減するために，Pt, Au, Ag ペーストなどが集電層として用いられることもあるが，出力密度や分極抵抗に対する影響については，十分に整理されていない．本研究では，集電体と空気極の間の集電層の有無や種類が電気化学特性に及ぼす影響について詳しく調べた．

2. 実験

焼成後に厚さ 0.6 mm, 直径 22 mm となる Ni-$(Sc_2O_3)_{0.10}(CeO_2)_{0.01}(ZrO_2)_{0.89}$ (ScSZ)燃料極多孔質基板を作製し，その上に厚さ 6 μm の ScSZ 薄膜電解質および厚さ 1 μm の $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{1.95}$ (GDC)中間層，厚さ 20 μm，直径 6 mm の $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)空気極を形成した．集電体として Pt メッシュを燃料極および空気極の上に貼付し，集電体と空気極の間に Pt, Au, Ag ペーストを塗布した．そして，上下のアルミナ製二重管にコインセルを挟み，燃料側を内径 16 mm のガラスリングでシールした．内管から 97 %H_2-3 %H_2O および 10, 21, 40, 100 %O_2-N_2 をそれぞれ燃料極および空気極へ供給し，外管からガスを排出して 600, 700, 800 ºC にて電気化学評価を行った．

3. 結果および考察

Fig. 1 は，800 ºC，21 %O_2 におけるコインセルの電流－電圧(*i-V*)，出力特性である．集電層を塗布すると，開回路電圧(OCV)近傍での *i-V* 曲線の傾きが小さくなった．これは，接触抵抗低減に伴うオーム損の減少によるものである．最大出力密度(p_{max})は，OCV 近傍での抵抗がほとんど変わらないにも関わらず Ag＜Au＜Pt の順に大きくなった(Fig. 2)．これは，高電流密度での *i-V* 曲線の傾きが異なるためであり，集電層の電気抵抗が高いほどジュール熱に伴う温度上昇によって，見かけの p_{max} が向上したと考えられる．Fig. 3 は，700 ºC におけるインピーダンスの緩和時間分布(DRT)解析から算出した酸素還元反応の伴う分極抵抗 R_{c2} の酸素分圧(p_{O2})依存性である．R_{c2} は，Ag＜Pt＜No＜Au の順に大きくなった．試験後のセル断面を SEM-EDS で観察したところ，多量の Ag と少量の Pt がそれぞれ空気極／中間層界面に析出しており，これらが R_{c2} 低減の要因になったと考えられる．一方，今回用いた Au 集電層は R_{c2} とともにガス拡散抵抗も増大しており，ガス拡散を阻害していることが分かった．

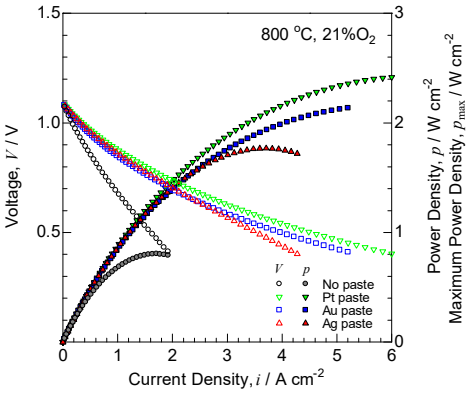


Fig. 1. Current-voltage, power characteristics for anode-supported SOFCs with and without the current collecting layers.

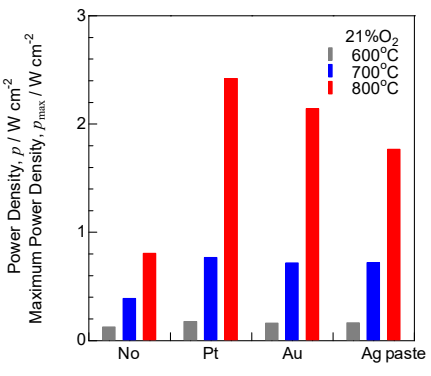


Fig. 2. Maximum power density for anode-supported SOFCs with and without the current collecting layers.

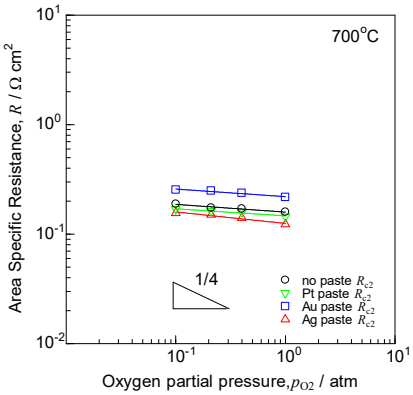


Fig. 3. Polarization resistance of ORR for anode-supported SOFCs with and without the current collecting layers.

(1) H. Sumi, H. Shimada, Y. Yamaguchi, K. Nomura, and K. Sato, *Electrochim. Acta*, **443**, 141965 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質と半導体の固固界面における電気二重層効果の評価

○柴田 馨[1,2]，武井 俊朗[1]，並木 航[1]，西岡 大貴[1]，寺部 一弥[1]，土屋 敬志[1,2]（NIMS[1]，東理大[2]）

Evaluating electric double layer effects at solid electrolyte interfaces

Kaoru Shibata[1,2], Toshiaki Takei[1], Wataru Namiki[1], Daiki Nishioka[1], Kazuya Terabe[1], and Takashi Tsuchiya[1,2]
(NIMS.,[1] TUS.[2])

1. 目的

全固体電池は、高いエネルギー密度と安全性を備えているとされるが、その普及の大きな障害の一つがリチウム固体電解質と電極の界面抵抗の増大による出力低下である。この界面抵抗の要因の一つとして、リチウムイオン(Li^+)濃度の変化によって引き起こされる電気二重層効果による影響が考えられている。電気二重層効果とは、電解質中の荷電イオンが電極界面に蓄積し、正または負の電荷層を形成する現象であり、それに対する逆電荷が電極側に分布することで、界面近傍に電荷分布が生じる。この現象は液体電解質系においては広く研究されているが、混合イオン/電子伝導を示す可能性のある固体電解質系では、複数の電荷キャリアが関与するため、その影響を明確にすることが難しい。

本研究室では、固体電解質表面の電気二重層電荷をホール測定によって評価する新しい手法を提案した。この手法は、電界効果トランジスタ(FET)の機構を活用し、化学的に不活性な水素終端ダイヤモンドの特性を利用するものである[1,2]。このデバイスではFETの誘電体層としてリチウム系固体電解質を使用し、Li^+と反応せずイオンの挿入・脱離を伴わないダイヤモンドをチャネルとして用いる。この構造によって、固体電解質の電気二重層効果によって誘起される電荷がダイヤモンド表面の電子キャリア密度の変化として検出可能となる。しかし、水素終端ダイヤモンドはスパッタ成膜時のプラズマ照射や高温熱処理によって水素終端が損傷するため、使用できる電解質や成膜方法に制約があった。

2. 実験

本研究では、高い不活性を有するSiCにp型ドーパントであるAlをドープしたのち、エッチングによって厚さ18 nmのチャネルを作製し、全固体電池に広く使用される固体電解質としてRFスパッタ法を用いて室温でLi_3PO_4を成膜することでFETを作製した(Fig.1.)[3]。SiC表面へのLi_3PO_4薄膜のスパッタ成膜の前後で顕著な抵抗増加が認められないことから、スパッタによるSiCへのダメージはほとんどないことを確認した。

3. 結果および考察

本研究では、p型ドープSiCをチャネル材料とするFETを作製し、様々なゲート電圧下でのチャネル抵抗、キャリア移動度、キャリア密度の変化をホール測定により評価した。作製したデバイスはゲート電圧を変化させることでSiC/ Li_3PO_4薄膜界面近傍の電気二重層の状態が変化しチャネル抵抗が変化する。例えば正のゲート電圧を印加したときにはLi^+イオンが電解質中をSiCチャネル方向に移動し、SiCチャネル界面に正電荷が高密度に蓄積する。その結果、SiC チャネル表面で多数キャリアである正孔の空乏が起こることでチャネル抵抗が増加する。ゲート電圧を0Vから3Vの範囲で変化させながらホール測定を行った結果、正のゲート電圧を増すに従いキャリア密度、および移動度の低下が観察された(Fig.2.)。キャリア密度の低下は先述の電気二重層効果、移動度の低下はSiCチャネル近傍の電界の影響によって合理的に説明でき、SiC/ Li_3PO_4薄膜界面近傍の電気二重層の変化に対応すると思われる。当日は、複数の半導体チャネルを用いたホール測定の結果とともに、電気二重層評価に必要な半導体、電解質の選択について議論する。本研究はJST 革新的GX技術創出事業(GteX)、JPMJGX23S2の支援を受けて実施された。

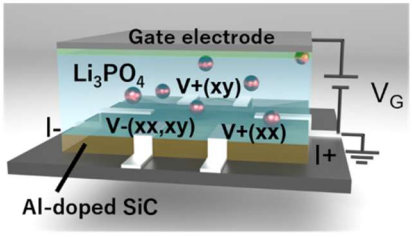


Fig.1.Schematic image of FET[3].

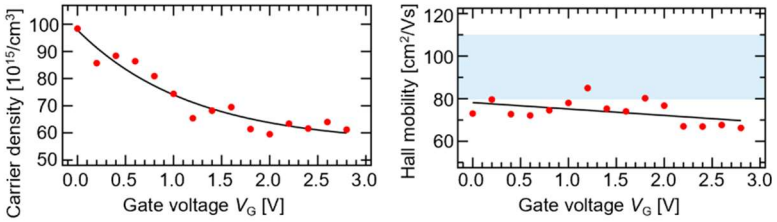


Fig.2.Carrier density(left) and Hall mobility(right) for Al-doped SiC EDLT determined by Hall measurement[3].

[1] T, Tsuchiya. et al. *Commun. Chem*. **4**, 117 (2021).[2] M, Takayanagi. et al. *Mater. Today Phys*. **31**, 101006 (2023).
[3] K, Shibata. et al. *Jpn. J. Appl. Phys*. **64**, 02SP04 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S7(講義棟0013)

セッション10

座長:折笠 有基(立命館大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

10:00 ~ 10:15

[S7_2_05(学生講演)]

全固体Mgイオン電池の正極面接合性の向上に向けたOIPCの適用とメカニズム解明

〇佐藤 崇裕[1]、野口 瑞希[1]、藤田 正博[2]、直井 和子[4]、直井 勝彦[1,3]、岩間 悦郎[1,3] (1. 東京農工大学、2. 上智大学、3. 次世代キャパシタ研究センター、4. (有)ケー・アンド・ダブル)

10:15 ~ 10:30

[S7_2_06(学生講演)]

Li-Y-B-Zr-O系ガラスおよびガラスセラミックスのリチウムイオン伝導性評価

〇柴田 姫芽[1]、藤井 雄太[2]、三浦 章[2]、忠永 清治[2] (1. 北海道大学大学院 総合化学院、2. 北海道大学大学院 工学院)

10:30 ~ 10:45

[S7_2_07(学生講演)]

ハロゲン化物系固体電解質の元素置換と電気化学特性への影響

〇末吉 雄翼[1] (1. 静岡大学大学院)

10:45 ~ 11:00

[S7_2_08(学生講演)]

ハロゲン化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の特性評価

〇北川 樹[1] (1. 静岡大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

全固体 Mg イオン電池の正極面接合性の向上に向けた OIPC の適用とメカニズム解明

○佐藤崇裕[1]，野口瑞希[1]，藤田正博[2]，直井和子[3]，直井勝彦[1,4]，岩間悦郎[1,4]
（東京農工大[1]，上智大[2]，（有）ケー・アンド・ダブル[3]，次世代キャパシタ研究センター[4]）

Application of OIPC to Improve Cathode Matching of All-Solid-State Mg^{2+} Batteries and Elucidation of the Mechanism

Takahiro Sato,[1] Mizuki Noguchi,[1] Masahiro Fujita,[2] Wako Naoi,[3] Katsuhiko Naoi,[1,4] and Etsuro Iwama[1,4]
(Tokyo Univ. of Agri. And Tech.,[1] Sophia Univ.,[2] K&W Inc.,[3] Advanced Capacitor Research Chenter[4])

.

1．目的

近年 Li イオン電池 (LIB) の需要が拡大する一方、原材料の資源偏在性等からポスト LIB が注目されている。特に Mg イオン電池 (MIB) は資源が豊富であり、高エネルギー密度化が期待できる。我々は超遠心ナノハイブリッド技術：UC 処理により $FePO_4$ をケッチェンブラック (KB) と複合化した UC-$FePO_4$/KB を正極材料に用いて、Mg 系で高速な充放電を実現している[1,2]。UC-$FePO_4$/KB は高い反応電位 (1.9 V *vs.* Mg/Mg^{2+}) と熱安定性を有し、高安全な電池の作製が可能である。さらに、有機溶媒の使用による発火等の危険性から、難燃性の固体電解質の適用により高い安全性が得られる。しかし、固体電解質は低いイオン伝導性と、電極-電解質間の低い界面接合性が課題であり、ナノ電極材料の UC-$FePO_4$/KB では界面接合性が特に重要である。本研究では、高イオン伝導性と柔軟性を持つ柔粘性イオン結晶 (OIPC) を固体電解質に用いて、イオン伝導性及び界面接合性の向上と、正極への可逆な Mg^{2+}の脱挿入を目指した。

2．実験

OIPC として N-エチル-N-メチルピロリジニウムビス(フルオロスルホニル)アミド ($P_{12}FSA$)、Mg 塩としてマグネシウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ($Mg(TFSA)_2$) を用いて OIPC 複合体を作製した。作製した電解質のイオン伝導度を EIS から評価した。また、正極に UC-$FePO_4$/KB[1,2]、対極に活性炭 (AC) を用いたセルを構築し、充放電試験を行った。その後、in-situ XAFS 測定により Fe の価数変化を観察し $FePO_4$ への Mg^{2+}の脱挿入を確認した。また、XRD によって UC-$FePO_4$/KB と OIPC の相互作用と OIPC の結晶配列の関係性を評価し、AFM により正極表面での OIPC の形態を確認した。

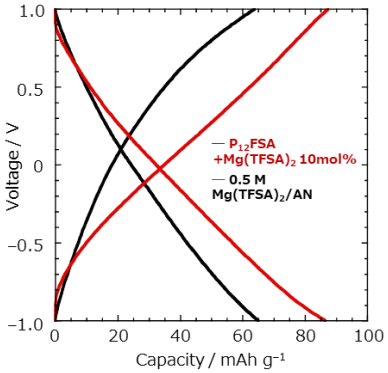


Fig. 1. Charge/discharge curve of OIPC and organic solvent (25℃, 1C).

3．結果および考察

$P_{12}FSA$ に対し $Mg(TFSA)_2$ を添加した結果、$Mg(TFSA)_2$ 20 mol%以降は液化した。10 mol%では固体状態で 1.0 mS cm^{-1} 以上のイオン伝導度を示し、固体電解質の実用化ラインを上回った。Fig. 1 より、室温で、$Mg(TFSA)_2$ 10 mol%を添加した OIPC (2.4 mS cm^{-1}) を用いたセルはアセトニトリル (AN) を用いた有機溶媒系 (32.3 mS cm^{-1})と同等の容量を発現した。in-situ XAFS 測定より充放電過程で Fe の価数変化が見られ、Mg^{2+}の $FePO_4$ への可逆な脱挿入が確認できた。Fig. 2 より、XRD 測定では KB と混合した OIPC のピークの半値幅が最も広がっており、KB との混合で OIPC 同士の相互作用が弱まり結晶配列の秩序が乱れた[3]と考察した。AFM より、電極表面に塗布した OIPC は局所的なヤング率の低下が見られ、OIPC の軟化により電極と良好な界面を形成したと推測した。以上より、OIPC-KB 界面において OIPC 同士の相互作用が弱まり軟化したことで、電極-電解質で良好な界面を形成し室温での可逆な充放電を実現したと考察した。

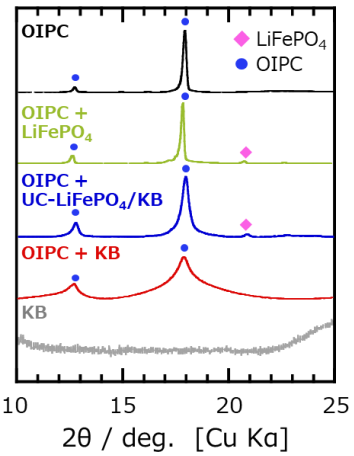


Fig. 2. XRD patterns of OIPC and its mixture with LFP, UC-LFP/KB, and KB.

(1) K. Naoi *et al., Energy Environ. Sci.,* **9,** 2143-2151 (2016).
(2) Y.Orikasa *et al*., Chem. Mater., **32**(3), 1011–1021 (2020).
(3) Y. Zhou *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 2225–2234 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li-Y-B-Zr-O 系ガラスおよびガラスセラミックスのリチウムイオン伝導性評価

○柴田 姫芽，藤井 雄太，三浦 章，忠永 清治（北海道大学）

Synthesis and evaluation of lithium-ion conductivity of Li_2O-Y_2O_3-B_2O_3 glasses and glass-ceramics

Hime Shibata, Yuta Fujii, Akira Miura, and Kiyoharu Tadanaga
(Hokkaido Univ.)

１．目的

全固体リチウム二次電池は次世代のエネルギー貯蔵デバイスとして期待されており、その機能性や安全性、信頼性の更なる向上を目指して活発に研究が行われている。現在、全固体型エネルギーデバイスの固体電解質としては硫化物系材料が高イオン伝導性を示すことで注目を集めているが、安全性の観点から酸化物系材料が望ましく、そのイオン伝導性向上に向けた研究が盛んに行われている。これまでに、奥村らは $Li_6Y(BO_3)_3$ 結晶に Zr 及び Ce をドープすることによってイオン伝導度が向上し、最大で 1.7×10^{-5} S cm^{-1} @R.T.のイオン伝導度を示すことを報告した[1]。一方、ガラス材料は粒界、異方性がなく、イオン伝導に適した開放構造をもつことから高いイオン伝導性が期待できる。また、ガラスは過冷却液体が凍結された状態であるため、加熱することよって準安定結晶相が析出しやすい。この準安定結晶は高いイオン伝導性を示す傾向があることが報告されている。そこで本研究では、高リチウムイオン伝導性材料の開発を目的として、Li-Y-B-Zr-O 系 (Li_2O-Y_2O_3-B_2O_3 系)ガラスおよびガラスセラミックスを作製し、そのリチウムイオン伝導性を評価した。

２．実験

原料粉末(Li_2CO_3,Y_2O_3,H_3BO_3)を乳鉢混合したのちアルミナるつぼに入れ、1100 ºC で 1 時間の溶融を行った。これをプレス急冷することによってガラスを作製した。また、得られたガラス試料を 450～560 ºC で 12 時間再加熱し、ガラスセラミックス試料を作製した。Y サイトへの Zr ドープについても検討した。作製したガラスセラミックスは XRD および交流インピーダンス測定により評価した。

３．結果および考察

Li_2O-Y_2O_3-B_2O_3 ガラスは、$Li_6Y(BO_3)_3$ に対応する組成($6Li_2O\cdot Y_2O_3\cdot 3B_2O_3$)とその周辺組成でガラス形成可能であることがわかった。$6Li_2O\cdot Y_2O_3\cdot 3B_2O_3$ ガラスのイオン伝導度は室温で 2.6×10^{-7} S cm^{-1} であった。ZrO_2 を添加したガラス($5.95Li_2O\cdot 0.95Y_2O_3\cdot 0.05ZrO_2\cdot 3B_2O_3$)も同程度のイオン伝導度を示した。図 1 に、作製したガラスを再加熱して得られたガラスセラミックスの XRD パターンを示す。これより、基本骨格が $Li_6Y(BO_3)_3$ と一致する結晶が得られることが分かった。図 2 に交流インピーダンス測定によって得られたガラスセラミックスのナイキストプロットを示す。Li-Y-B-O 系（LYB）に比べて、Zr をドープした試料（LYZB）は小さな抵抗を示すことが分かった。再加熱温度 560 ºC の試料では、450 ºC の試料に比べて抵抗の値が小さくなっており、室温でのバルクイオン伝導度は 9.5×10^{-7} S cm^{-1} であった。また、キャリアイオンである Li イオン濃度を高くすることでイオン伝導度が増大し、$6.45Li_2O\cdot 0.45Y_2O_3\cdot 0.05ZrO_2\cdot 3B_2O_3$ 組成のガラスを結晶化させたガラスセラミックスは、3.6×10^{-6} S cm^{-1} のバルクイオン伝導度を示すことがわかった。

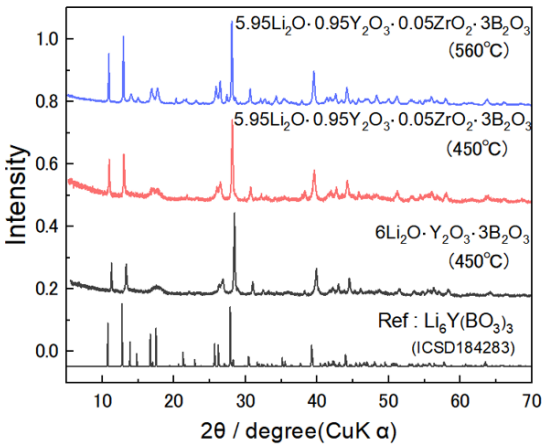


図1. 再加熱後のXRDパターン

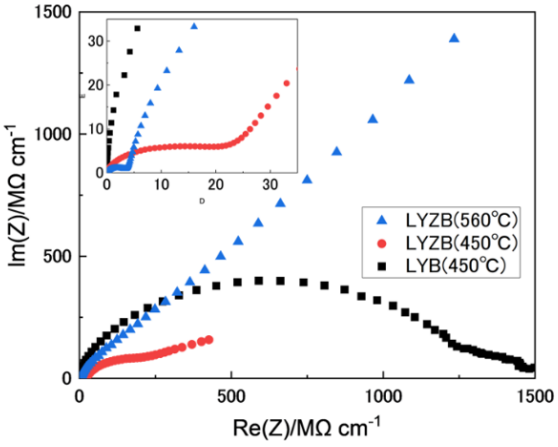


図2. 再加熱後のナイキストプロット

参考文献

(1) T. Okumura, *RSC Adv.*, **11**, 16530-16536 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハロゲン化物系固体電解質の元素置換と電気化学特性

○末吉 雄翼，冨田 靖正（静岡大）

Element Substitution and Electrochemical Properties of Halide Solid Electrolytes

Yusuke Sueyoshi,[1] and Yasumasa Tomita[1] (Shizuoka Univ.)

１．目的

現在，電気自動車や小型デバイスが急激に普及したことによって，それらに用いられる二次電池の需要も著しく高まっている．リチウムイオン二次電池（LIB）は高いエネルギー密度を有しているため，広く使用されている優れた二次電池であるものの，現行の多くの LIB の電解質には可燃性の有機電解液が用いられており，安全性に懸念がある．そこで電解質を不燃性の無機固体材料に置き換えた全固体電池の研究が進められている．代表的な固体電解質材料の中でも，ハロゲン化物系固体電解質はリチウムイオン（Li^+）との静電相互作用の強さが適度であるため [1]，高い Li^+伝導性を示すと期待されている．代表的なハロゲン化物系固体電解質であるリチウムインジウム塩化物（Li_3InCl_6 ; LIC）は特に優れた Li^+伝導性を示す。しかし，Li 負極との接触により In が還元されるなど，耐還元性が低いため，電池の動作に向けて保護層の導入が必要となる。そこで，LIC よりも Li^+伝導性は低いが耐還元性が高いリチウムマグネシウム塩化物（Li_2MgCl_4）に注目した．イオン結晶性の固体電解質に異なるイオン半径の元素をドープすることで結晶中に構造の乱れが生じ Li^+伝導度が向上することが報告されており [2]，本研究では Li_2MgCl_4 の塩素の一部を臭素に置換することで同様の効果による Li^+伝導度の向上を目指した．

２．実験

原料の塩化リチウム，塩化マグネシウム，臭化リチウム，および臭化マグネシウムを秤量し，乳鉢で 20 分間粉砕した．その後，遊星ボールミルを用いてさらに 24 時間粉砕混合することでミリング後試料を得た。得られたミリング後試料を Ar 雰囲気中，300 ° C で 9 時間加熱することでアニール試料を得た．得られた試料を $Li_2MgCl_{4-x}Br_x$（$x = 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 2.25, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00$）と表記する。試料の結晶構造は X 線回折（XRD）測定， Li^+伝導度は交流インピーダンス測定で評価した．最も高い Li^+伝導度が得られた試料に対し，NiMnCo (NMC111) 正極合材/固体電解質/$Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) 負極合材という構成でフルセルを組み，100 ℃の環境下で CV，充放電測定を行って Li^+の移動や充放電の様子を観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に各臭素置換量の $Li_2MgCl_{4-x}Br_x$ を用いた際の Li^+伝導度を示す．ミリング試料においては，臭素を含まない Li_2MgCl_4 の Li^+伝導度が 4.2 × 10^{-7} S cm^{-1} であった。臭素の置換量が増加するにつれて Li^+伝導度は増加し，塩素の半数が臭素に置換された $x = 2.00$ の試料において Li^+伝導度が最大となり，さらに臭素の置換量が増加するにつれて Li^+伝導度は減少した. $Li_2MgCl_2Br_2$ の Li^+伝導度は 1.0 × 10^{-5} S cm^{-1} であり、Li_2MgCl_4 の約 25 倍高い Li^+伝導度が得られた．アニール試料についてもミリング試料と同様に変化し $x = 2.00$ の条件で Li^+伝導度が最大となったが，いずれの条件でもミリング試料より Li^+伝導度が低下した．各臭素置換量の $Li_2MgCl_{4-x}Br_x$ に対して XRD 解析を行い，そこから Williamson-Hall plot によって格子歪みを求めたところ，$x = 0.50$ から臭素の置換量が増えるにつれて歪みが増加し，$x = 2.00$ の条件で歪みが最大となり，その後は $x = 3.50$ に至るまで臭素の置換量増加に伴い歪みが減少した．したがって，$Li_2MgCl_2Br_2$ の高い Li^+伝導度は臭素の部分的な置換により結晶内に構造的欠陥が形成され，Li^+の拡散経路が広がったためであると考えられる．最も Li^+伝導度の高い $x = 2.00$ の試料に対して CV 測定を行ったところ，酸化還元ピークが見られた．また，フルセルの充放電測定では 36.3 mAh/g の放電容量が得られた．

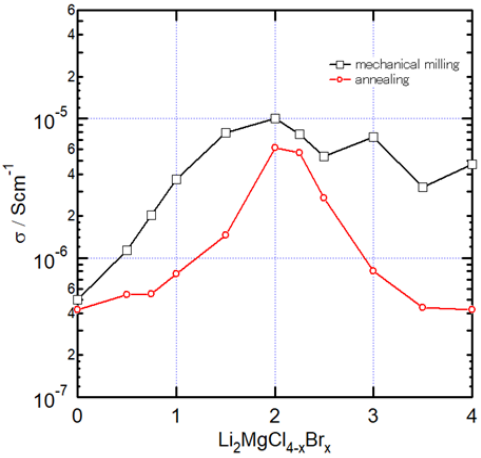


Fig.1 Dependence of Li^+ conductivity on the substitution ratio of Cl to Br in Li_2MgCl_4

(1) F. Jin, L. Fadillar, H. Q. Nguyen, T. M. Sandvik, Y. Liu, A. García-Martin, E. Salagre, E. G. Michel, D. Stoian, K. Marshall, W. Van Beek, G. Redhammer, M. M. Ud Din, and D. Rettenwander, *Chem. Mater*. **36**, 6017 (2024).
(2) B. He l m, N. Minafia, B. Wankmiller, M. T. Agne, C. Li, A. Senyushyn, M. R. Hensen, and W. G. Zeier, *Chem. Mater*. **34**, 5558 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハロゲン化物系固体電解質を用いた全固体リチウムイオン二次電池の特性評価

○北川 樹[1]，田代 啓悟[1]，冨田 靖正[1]（静岡大[1]）

Characterization of all-solid-state lithium-ion secondary batteries using halide-based solid electrolytes

Itsuki Kitagawa,[1] Keigo Tashiro[1] and Yasumasa Tomita[1] (Shizuoka Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）は高容量な電力貯蔵媒体であるため，電子デバイスや電気自動車などに幅広く使用されており，その需要は年々高まっている．現在さらなる LIB の高容量化が求められており，その戦略の 1 つとして正極を厚膜化することにより電池体積当たりの正極活物質の量を増加させる手法がある．一方で，現行の LIB には可燃性の有機電解液が使われており，発火の恐れがあることから安全性が懸念される．そこで電解質の有機電解液を不燃性の固体に代用することで安全性を高めた全固体電池が精力的に開発されている．しかしながら，正極層に浸透できる有機電解液を用いた場合は理論容量に近い実容量が得られるのに対し，固体電解質は正極層内部へ自発的に浸透することができないため，正極層－電解質層界面から距離が離れるほど正極活物質内の Li^+が電池反応に使用され難くなり，全固体電池では厚膜化した際の電池の実容量が理論電池容量から大きく減少してしまう [1]．厚膜化による高容量化は全固体電池においても必要であることから，本研究では，全固体リチウムイオン二次電池において，正極活物質と固体電解質の混合物からなる正極合剤（正極層）の厚さが理論容量に対する実容量にどのように影響するかを調査し，高容量化に向けた正極合剤の作製条件を検討した．

２．実験

塩化リチウム（LiCl）と塩化インジウム（$InCl_3$）を 3：1 のモル比で秤量し，乳鉢を用いて 20 分間混合した．さらに遊星ボールミルを用いて 650 rpm で 1 時間粉砕混合した後，200℃で 72 時間焼成することで，ハロゲン化物系固体電解質であるリチウムインジウム塩化物（Li_3InCl_6；LIC）を得た．可逆容量が 150～190 mAh g^{-1} ほどである正極活物質のニッケル，マンガン，コバルトの三元系酸化物（$LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$；NMC111），LIC, 導電助剤であるカーボンナノファイバー（CNF）の 3 種を乳鉢を用いて混合することで正極合材を得た．この際，NMC111，LIC，CNF の重量比は 45：45：10 に統一した（正極合材の可逆容量：67.5～85.5 mAh g^{-1}）．最後に，“Li /硫化物保護層/ LIC /正極合材”の構成となるように各材料をセルに充填し，1000 kg cm^{-2} で加圧することで全固体電池を作製した．作製した電池の性能は，サイクリックボルタンメトリー（CV）および充放電測定により評価した．なお，試料合成，電池作製については，すべてアルゴンガス置換されたグローブボックス内で行った．

３．結果および考察

上述の正極合材において，正極容量が 1，2，3，4 mAh となるように秤量し，正極層の厚さが異なる電池を作製した．各々の電池に対し，0.1 C，2.8～4.3 V の条件で充放電測定を行ったところ，1 Ah の理論容量で作製した電池では，約 150 mAh/g の放電容量を得た（**Figure 1a**）．また，正極層の厚さの増加に伴い活物質重量当たりの充放電容量が徐々に減少することが分かった．これは，厚膜化により電解質層との距離が大きい活物質粒子の割合が増加したためであると考えられる．また，これらの正極層の厚さが異なる電池において，得られた放電容量（実容量）は，正極層の厚さが増加するにつれて，非線形的に増加した。それと時に，正極の理論放電容量に対する実容量の減少度合いが大きくなった（**Figure 1b**）．これらは，正極層が厚くなることで，Li^+が正極層内部を移動する距離が大きくなり，その結果，電解質層から遠い活物質粒子における充放電反応が十分に進行せず実容量が低下したことが示唆される．

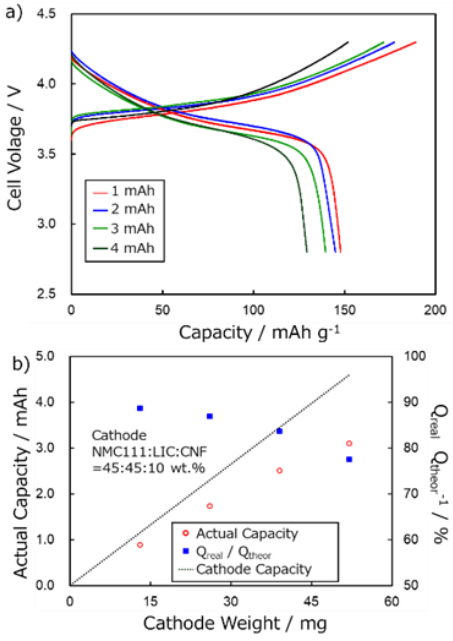


Figure 1. a) Charge/discharge curves of cell with each theoretical capacity. b) Actual capacity as a percentage of the positive electrode weight.

(1) S. Yu, S. Kim, J. H. Nam, and W. I. Cho, *J. Appl. Electrochem.*, 43, 253–262 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 11:30 S7(講義棟0013)

セッション11

座長:山本 健太郎(奈良女子大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

11:00 ~ 11:15

[S7_2_09(学生講演)]

コンポジット正極活物質の全固体電池への応用

〇加藤 壮太郎[1] (1. 静岡大学大学院)

11:15 ~ 11:30

[S7_2_10(一般講演)]

対称構造を持つ酸化物系全固体電池の充放電特性に対する等方圧の影響

渡邉 龍[1]、室井 愛斗[1]、渡邉 海斗[1]、〇井口 史匡[1] (1. 日本大学)

©公益社団法人電気化学会

コンポジット正極活物質の全固体電池への応用

○加藤　壮太郎[1]，田代　啓悟[1]，冨田　靖正[1]（静岡大[1]）

Composite cathode active materials for all solid-state batteries

Sotaro Kato,[1] Keigo Tashiro,[1] and Yasumasa Tomita[1] (Shizuoka Univ.[1])

1. 目的

リチウムイオン電池（LIB）は，その高エネルギー密度と優れたサイクル特性により，スマートフォンをはじめとする様々な小型デバイスに広く使用されてきた．近年では，電気自動車などへの適用を目指した LIB の高エネルギー密度化も盛んに進められている．LIB のエネルギー密度は，正極活物質に大きく依存することから，新規正極活物質の開発が広く行われてきた．一方で，従来の液系 LIB で用いられている有機電解液は発火や爆発のリスクがあり安全性に懸念がある．ゆえに，電解質に固体を利用する全固体 LIB の開発が注目されており，全固体 LIB にも適用可能な正極活物質の開発も重要視されている．当研究室は NiO の Ni^{2+}の一部が Li^{+}に，O^{2-}の一部が F^{-}に置換されたコンポジット正極活物質（LiF–NiO）が液系 LIB で 216 mAh g^{-1}の高い容量を示すことを報告している[1]．ここで正極物質は高いイオン伝導性を持ち合わせていないため，高い電池性能を示すためには電解質が正極層内部へと浸透する必要がある．しかし液系電池とは異なり，全固体電池では正極活物質層内に電解質が自発的に浸透することは困難であり，正極活物質への Li^{+}の脱離挿入を促進するために，正極活物質と固体電解質を混合した正極合材を作製する必要がある．そこで本研究では，この LiF–NiO 正極活物質とリチウムインジウム塩化物（Li_3InCl_6：LIC）電解質を用いて，全固体電池のエネルギー密度の向上を目指した最適な正極合材の作製方法を検討した．

2. 実験

モル比が 1:1 となるように秤量した LiF と NiO を 650 rpm，72 時間の条件で遊星ボールミルにより混合粉砕し，LiF–NiO を合成した．得られた LiF–NiO に導電助剤であるカーボンナノファイバーを加え，乳鉢で 10 分間混合した．その後，LIC を追加し，さらに 10 分間乳鉢で混合することで LiF–NiO 正極合材を作製した．この際，使用する LIC の粉砕条件や，正極合材中の LiF–NiO の比率を変更した．

正極に作製した LiF–NiO 合材，負極に金属リチウム，固体電解質に LIC，負極と電解質界面の保護層に $Li_6PS_5Cl_{0.5}Br_{0.5}$ を用いて全固体電池を作製した．0.1C のレートで 5 サイクル充放電測定を行い，作製した全固体電池の電気化学特性を評価した．

3. 結果および考察

正極合材に混合する LIC に対して，粉砕を行わずに作製した合材を Sample 1，乳鉢で 10 分間粉砕して作製した合材を Sample 2，300 rpm で 30 分間遊星ボールミルによる粉砕を行い作製した合材を Sample 3 とする．これらの合材を用いて作製した電池の充放電測定を行ったところ，全ての電池で 5 サイクルの可逆的な充放電が観測され，LiF–NiO が全固体電池の正極活物質として機能することが確認された．第 1 サイクルにおける放電曲線を Figure 1 に示す．Sample 1 の最大放電容量は 118 mAh g^{-1}であり，理論容量である 266 mAh g^{-1}の約 45 %程度であった．また，Sample 2，Sample 3 はそれぞれ 140 mAh g^{-1}，146 mAh g^{-1}の放電容量を示し，どちらも Sample 1 と比較して，20 mAh g^{-1}以上の容量増加を確認した．この結果は，粉砕により正極合材に用いる LIC の粒子径を小さくすることで，LiF–NiO との接触面積が増加し，正極合材内部の活物質粒子ー電解質粒子間において、Li^{+}が効率化的に移動できるようになったことを示唆している．

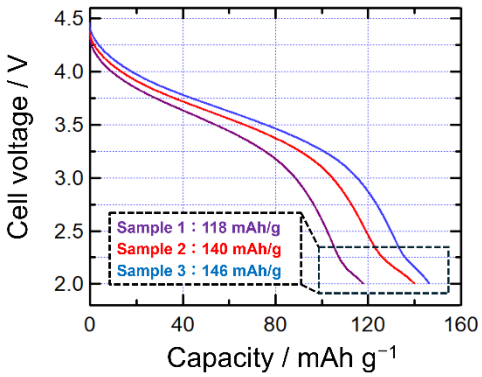


Figure 1 . Discharge curves at the first cycle in charge/discharge measurements for Sample 1, Sample 2, and Sample 3.

(1) Y. Tomita, H. Nasu, Y. Izumi, J. Arai, S. Otsuka, Y. Yamane, K. Yamada, Y. Kohno, and K. Kobayashi, *J. Power Source* **329**, 406 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

対称構造を持つ酸化物系全固体電池の充放電特性に対する等方圧の影響

渡邉 龍，室井 愛斗，渡邉 海斗，○井口 史匡（日本大学）

Influence of isostatic pressure on charge/discharge properties in oxide-based ASSLiB with a symmetric structure

Ryu Watanabe, Manato Muroi, Kaito Watanabe and Fumitada Iguchi (Nihon Univ.)

１．目的

脆性材料で構成された酸化物系全固体電池には塑性を示す硫化物系全固体電池と異なり，充放電時における活物質の体積変化が弾性ひずみ，残留応力として蓄積される．この残留応力は，セルの活物質含有量，電極，電解質厚さ等で変わるが，$LiCoO_2$ のような比較的体積変化が小さい活物質でも最大で 1GPa を超える場合もある [1]．活物質の化学ポテンシャルやリチウムイオン導電体の導電率は，外力により変化する [2,3]．例えば，$La_{0.52}Li_{0.35}TiO_{2.96}$ は 1.2 GPa の等方圧を加えることで 50％程度導電率が減少する．そのため，この大きな残留応力が化学ポテンシャルや導電率の分布をセル内に作り出し充放電特性に影響を与えることは十分考えられるが，実際の酸化物系全固体電池において，残留応力が充放電特性に与える影響を実験的に評価した例は無い．酸化物系残固体電池自体を作製することが困難であることも原因とは思われるが，充放電時にセル内の残留応力がどう変化するかを，特に充放電により基本となる格子体積が変化する活物質において難しいことも一因である．そこで本研究においては残留応力の値自体を議論するのでは無く，外力を加えることである残留応力の状態から外力により応力状態が変化し，それにより充放電特性がどのように変化するかを評価し，その情報を持って，残留応力の影響を評価できないか検討した．検討の対象として，商用販売されており，均等な性能を持つセルを複数個入手可能な TDK 社製 CeraCharge を用いた．

２．実験

CeraCharge は端子電圧 1.5V で 100μAh の容量を示し正極と負極に同じ活物質を用いた対称型構造で表面実装型デバイス 4532M と同サイズ（4.5×3.2×厚さ 1.0mm^3）の大きさの低容量セルである．本セルにひずみゲージを貼り付け，充放電時のひずみを計測し，それに基づいて残留応力の評価を行った．またセルに窒化ホウ素を圧力媒体として等方圧を加えることが可能な粉体プレスを用いて 180MPa まで等方圧を加え，インピーダンス，充放電特性の変化を計測した．

３．結果および考察

セルは端子電圧 1.5V までの充電により，表面は 2 方向にそれぞれ 200με の伸張性のひずみ，厚さ方向には 100με の収縮性のひずみを示し，体積は 300με 膨張する結果となった．CeraCharge の電解質は $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$，正極，負極活物質は $Li_3V_2(PO_4)_3$ であり，充電により正極と負極はそれぞれ $Li_{2.5}V_2(PO_4)_3$，$Li_{3.5}V_2(PO_4)_3$ となり，その際の体積変化は-6.7×10^3με, $+7.9\times10^3$με となる．その差は 1.2×10^3με であり CeraCharge は充電により体積膨張，放電により体積収縮することを示しており，活物質量はセル体積に対しおよそ 30% 程度を占めていることを考えると比較的一致した結果となる．これらの結果は端子電圧 1.5Ｖまで充電すると電解質には 200με程度の伸張性の平面ひずみが，正極活物質には 6×10^3με程度の伸張性の体積ひずみ，負極活物質には-7×10^3με程度の圧縮性の体積ひずみが加わっていると考えられる．

このようなセルに対し，定電流で充電中に等方圧を加えると端子電圧が 100MPa 当たり 1.5mV 増加した．端子電圧 1.5Ｖの状態で開回路起電力測定を行ったところ 100MPa あたり 1mV 端子電圧が増加した．また端子電圧 0V の状態でインピーダンス計測を行ったところ 100MPa 当たり 2%の電池反応を代表する成分のインピーダンス増加が観察された．等方圧により電解質，正極，負極活物質は等しく圧縮され電解質の抵抗は増加する．また電池反応自体は体積が増加するため，等方圧により電池反応が進行しにくくなると考えられるため，定性的に実験結果と一致したものであった．

謝辞

本研究は科学研究費補助金 基盤研究 B（21H02023）において実施されました。

参考文献

(1) H. Yamada, *et al.*, *Small.*, 2301904 (2023).
(2) Y. Kimura, *et al.*, *Electrochemistry*, **89**, 355 (2021).
(3) Y. Inaguma, *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society*, **142**, L8 (1995).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S7(講義棟0013) | 固体化学の基礎と応用－固体材料の合成・物性・反応性

2025年3月19日(水) 11:30 ~ 12:00 S7(講義棟0013)

特別講演

座長:高村 仁(東北大学)

主催：固体化学の新しい指針を探る研究会

11:30 ~ 12:00

[S7_2_11(特別講演)]

固体電子論的設計指針に基づく蓄電デバイス材料の高性能化

〇山本 健太郎[1] (1. 奈良女子大学)

©公益社団法人電気化学会

固体電子論的設計指針に基づく蓄電デバイス材料の高性能化

○山本健太郎（奈良女子大）

Improving the Performance of Energy Storage Materials Based on Solid-State Electronic Design Guidelines

Kentaro Yamamoto (Nara Women's Univ.)

１．背景

固体電気化学デバイスにおける電極反応は、電極材料内でのイオン移動に伴う電荷補償から構成されている場合が多い。この反応過程を制御するためには、電極バルクの電子構造を理解した上で材料設計を進める必要がある。講演者は、放射光 X 線を用いた高度解析技術を駆使して、リチウムイオン二次電池における正極材料の特異的な電子状態の解明を行なってきた。さらにそこから得られた電子論的な正極材料の設計指針を用いて、全固体フッ化物イオン二次電池用の高性能な正極材料を創生した。

２．リチウムイオン二次電池用正極材料におけるアニオン電荷補償機構の解明

リチウムイオン二次電池に代表される蓄電デバイスの電極容量は、キャリアイオンの移動に伴う電極材料の電荷補償量によって規定されるため、その電子構造を解明・制御することが重要である。これまで正極材料の電子構造の解明・制御に関する研究は、遷移金属カチオンを中心として精力的に行われてきたが、遷移金属カチオンの制御に基づいた正極材料の開発には限界が見えつつあった。このような背景に対し、講演者は正極材料内の遷移金属カチオンではなく、アニオンの電荷補償機構に着目し、*operando* 軟・硬 X 線吸収分光法を用いることで、その機構解明を行なった。その結果、リチウムイオンの挿入／脱離時にアニオンである酸化物イオンの電荷補償が起こるリチウム過剰系酸化物正極材料は、遷移金属カチオンと酸化物イオンとの共有結合性またはイオン結合性のいずれかが極端に強い場合に、酸化物イオンが可逆的に電荷補償に寄与できることを見出した[1]。これらの得られた知見に基づき、リチウム過剰系酸化物正極中の遷移金属カチオンならびにアニオンを制御し、酸化物イオンの電荷補償を安定化することで、その高容量化に成功した[2,3]。

３．全固体フッ化物イオン二次電池用インターカレーション型正極材料の高性能化

1 価のアニオンであるフッ化物イオンをキャリアとして用いる全固体フッ化物イオン二次電池は、多電子反応を利用することで理論的にはリチウムイオン二次電池を超えるエネルギー密度が見込める蓄電デバイスとして期待されている。典型的な正極材料としてコンバージョン反応を利用する Cu/CuF_2 などの金属／金属フッ化物が開発されてきた。しかし、金属／金属フッ化物を用いた場合、充放電時における大きな体積変化のため、出力特性やサイクル特性が乏しくなるという課題が存在する。講演者はコンバージョン反応を利用する金属／金属フッ化物系正極に比べて、トポタクティックなフッ化物イオンの挿入／脱離反応を利用するインターカレーション型正極材料が優れたサイクル特性、入出力特性を示すことを見出してきた[4,5]。しかし、これらの材料はそれ自体の式量が大きいことから、可逆的に使用可能な容量が小さくなるという問題点があった。そこで著者は、リチウムイオン二次電池におけるリチウム過剰系酸化物正極と同様に遷移金属カチオンのレドックスと酸化物イオンのレドックスを活用することで、全固体フッ化物イオン二次電池におけるインターカレーション型正極材料の高容量化を図った。その結果、Ruddlesden-Popper 型ペロブスカイト構造を有する $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7-\delta}F_2$ が過剰なフッ化物イオンの挿入／脱離が可能であり、約 200 mAh g^{-1} の高い可逆容量を示すことを見出した。軟 X 線吸収分光法や共鳴非弾性 X 線散乱法などの解析手法を用いることで、この容量は遷移金属カチオンである Mn のレドックスに加えて、$La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_{7-\delta}F_2$ の構造内での可逆的な分子状の酸素の形成（酸化物イオンのレドックス）に伴う過剰なフッ化物イオンの挿入に起因することを明らかにした[6]。

(1) K. Yamamoto, Y. Zhou, Y. Uchimoto *et al.*, *Chem. Mater.* **32**, 139 (2020). (2) A. Watanabe, K. Yamamoto, Y. Uchimoto *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 4162 (2020). (3) A. Watanabe, K. Yamamoto, Y. Uchimoto *et al.*, *Solid State Ionics* **357**, 115459 (2020). (4) D. Zhang, K. Yamamoto, Y. Uchimoto *et al.*, *Adv. Energy Mater.* **11**, 2102285 (2021). (5) Y. Wang, K. Yamamoto, Y. Uchimoto *et al.*, *Chem. Mater.* **34**, 609 (2022). (6) H. Miki, K. Yamamoto, Y. Uchimoto *et al. J. Am. Soc. Chem.* **146**, 3844 (2024).

謝辞:これまでご指導いただいた内本喜晴教授を始めとする先生方、研究に貢献頂いた学生諸氏、研究支援を頂いた関係各位に感謝の意を表します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S8-1(13号館1341)

セッション9（学生講演・一般講演）

座長:忠永 清治(北海道大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-1_2_01(学生講演)]

High-Temperature All-Solid-State Metal Fluoride Cathodes for Lithium Metal Batteries

〇ハチャトリアン シャント[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安倍 武志[1] (1. 京都大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-1_2_02(一般講演)]

全固体LIBにおけるハイニッケルNCM正極の結晶構造変化が電池特性におよぼす影響

〇大北 一成[1]、荻原 航[1]、黄　嵩凱[1]、松村 安行[1] (1. 技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター)

9:30 ~ 9:45

[S8-1_2_03(一般講演)]

オペランド透過電子顕微鏡法による$LiNiO_2$–Li_2MnO_3–Li_2SO_4系アモルファスベース正極の充放電メカニズム解析

〇野村 優貴[1]、平岡 大幹[2]、本橋 宏大[2]、作田 敦[2]、林 晃敏[2]、山本 和生[1]、平山 司[1] (1. 一般財団法人ファインセラミックスセンター、2. 大阪公立大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-1_2_04(学生講演)]

放射光X線回折を用いた酸化物正極/硫化物電解質界面反応の解析

〇李 炎釗[1]、渡邊 健太[1]、清水 啓祐[2]、田村 和久[3]、鈴木 耕太[2]、菅野 了次[2]、平山 雅章[1,2] (1. 東京科学大学　物質理工学院、2. 東京科学大学　科学技術創成研究院、3. 国立研究開発法人日本原子力研究開発機構)

©公益社団法人電気化学会

リチウム金属電池用の高温全固体金属フッ化物正極

○ハチャトリアン・シャント[1]（D2）、辻本尚大[1]、宮原雄太[1]、宮崎晃平[1]、武志安部[1]（京大工学研究科 [1]）

High-Temperature All-Solid-State Metal Fluoride Cathodes for Lithium Metal Batteries

Schanth Hacatrjan[1], Shota Tsujimoto[1], Yuta Miyahara[1], Kohei Miyazaki[1], Abe Takeshi[1]（Kyoto University, Graduate School of Engineering[1]）

1. **Objective:** The rapid electrification of the energy grid and the growing demand for electromobility are driving the need for high-energy-density batteries. Compared to intercalation cathodes, conversion electrodes offer significantly higher specific energy densities due to their multi-electron reaction and favorable stoichiometry. Among the promising conversion cathode materials, transition metal fluorides (TMF) stand out for their high theoretical energy densities and voltages. While iron fluorides (FeF_2, FeF_3) have been extensively studied, copper fluoride (CuF_2) remains relatively unexplored despite its high energy potential (3.55V, 528 mAh g^{-1}). This is largely due to severe capacity degradation caused by Cu species dissolution, Cu metal aggregation, and significant volume expansion during cycling when employed with a liquid electrolyte.[1] To address these challenges, we propose using a composite fluoride-halide-based solid-state electrolyte.[2] This electrolyte, composed of lithium alumina fluorite (Li_3AlF_6) and lithium sulfate (Li_2SO_4), is designed to mitigate Cu species dissolution and prevent Cu particle agglomeration. Additionally, as a chalcophile element, Cu could possibly form CuS in the Li_2SO_4-rich environment, potentially enhancing cathode performance.

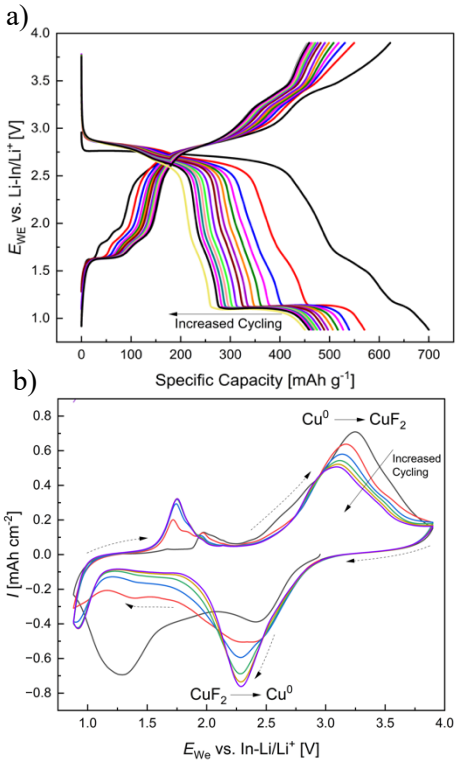


Figure 1: (a) Galvanostatic cycling of CuF_2:LAFS:VGCF at 20 mA g^{-1}. (b) Cyclic voltammetry of CuF_2:LAFS:VGCF at a scan rate of 0.1 mV s^{-1}.

2. **Experimental Methods:** The composite solid-state electrolyte (LAFS) was synthesized following the method described by Reona et al. [2], using ball milling to combine lithium aluminum fluorite (Li_3AlF_6 (LAF), SOLVAY GmbH) and lithium sulfate (Li_2SO_4, 99%, Nacalai Tesque Inc.).For the composite cathode, CuF_2 (99%, Strem Chemicals Inc.), LAFS, and VGCF were ball-milled together in a weight ratio of 36:55:9. Electrochemical tests were conducted in a custom-designed all-solid-state cell with an active cell area of 1 cm^2. A MACOR® sleeve was used as a guide and stainless steel/ copper foil as current collectors for the cathode and anode respectively. All tests were performed at 140 °C. Chemical analysis was carried out using XRD, XPS, and XAFS.
3. **Results & Discussion:** The initial primary discharge of the composite CuF_2 cathode (Figure 1a) exhibited a specific discharge capacity of approximately 700 mAh g^{-1}, surpassing the theoretical capacity of CuF_2 (528 mAh g^{-1}). With continued cycling, the high-voltage plateau gradually shrank, while the low-voltage plateau expanded, accompanied by a noticeable slowing of capacity degradation. Since the voltage profile below 2 V resembled that of CuS, a reference CuS cathode was prepared for comparison. The discharge plateaus were found to align closely. Further cyclic voltammetry (CV) analysis (Figure 1b) revealed the characteristic reduction of CuF_2 to Cu and LiF at ~2.25 V, along with an additional reduction peak at 0.9 V, likely corresponding to the reduction of CuS to Li_2S and Cu. The oxidation peaks at 1.6 V and 3.0 V were consistent with the reformation of CuS and CuF_2, respectively. XAFS analysis was conducted on the pristine composite cathode, as well as at various discharge and charge stages. The results confirmed the successful formation of metallic Cu and its subsequent reoxidation to CuF_2. Further studies will be necessary to clarify the cathode evolution during cycling.

(1) F. Omenya, N.J.Zagarella, J. Rana, H. Zhang, C. Siu, M.S.Stanley, *Applied Energy Materials*, **2**, 7, (2019)
(2) R. Miyazaki, S. Ozaki, E. Yagi, Y. Sato, Y. Kobayashi, T. Yoshida, Y. Katsuda, *Applied Energy Materials*, **5**, 12 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

全固体 LIB におけるハイニッケル NCM 正極の結晶構造変化が電池特性におよぼす影響

○大北 一成，松村 安行，黄 嵩凱，荻原 航
（技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター）

Effect of Crystal Structure Change of High Nickel NCM Cathode on Battery Characteristics of All-Solid-State LIBs

Kazunari Okita, Yasuyuki Matsumura, Willy Shun kai Bong, Wataru Ogihara
(Consortium Lithium Ion Battery Technology and Evaluation Research Center)

1．目的

今までの研究で $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$（NCM523）活物質表面を $LiNbO_3$ で被覆することにより，界面抵抗を効果的に低減し，耐久性が向上するとともに，急速充電特性も改善することを明らかにしてきた [1,2]．エネルギー密度向上のため，Ni 比率が高い $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$（NCM811）を用いた場合，電池設計及び充放電電圧を NCM811 にとって最適にすることで，良好な耐久性を有する全固体電池 LIB が得られた．しかしながら，充電負荷特性に関しては NCM523 に対して劣っていたことから要因解明に取り組んだ．

2．実験

NCM811 の表面に $LiNbO_3$ を被覆した活物質，アルジロダイト型硫化物固体電解質（三井金属鉱業製，以下 SE），導電助剤，バインダから構成される正極と球形化天然黒鉛，SE，バインダから構成される負極とを SE 層を介して積層したのち加圧接合し，ラミネート封止することによりセルを作製した．得られたセルを 20 MPa で拘束して，25℃で 4.2V, 0.1C CCCV までの充電時において，所定の電圧にて，電気化学インピーダンスとラミネートセルの透過 X 線回折を測定した．

3．結果および考察

正極活物質が異なる 2 種類のセルについて充電負荷特性を Fig.1 に示した．NCM811 を用いたセルは 25℃における充電負荷特性が NCM523 を用いたセルと比較して劣っており，6C 充電時の容量は 40%低下する．初充放電曲線を dQ/dV 解析をしたところ，NCM811 は充電時のピーク変化が大きく，NCM の結晶構造変化や界面での酸化還元反応が NCM523 より大きいと推測した．そこで，NCM811 を用いたセルの初充電曲線を dQ/dV 解析し，確認された各ピークの電圧について充電し，それぞれの電圧において，電気化学インピーダンス測定し，電荷移動抵抗（Rct）を求めた．初充電時における各充電容量での Rct を Fig.2 に示した．NCM811 を用いたセルの Rct は充電初期で極めて大きい値であったが，充電進行で低下し，その後満充電に近づくと再び高抵抗化した．一方で，NCM523 を用いたセルは充電初期で比較的大きな抵抗であったが，その後充電の進行に伴い低下した．

NCM811 の抵抗増加要因を調べるため，各電圧で各セルを XRD 測定した結果，充電進行に伴って *c* 軸格子定数が減少していたことから，結晶格子体積の低下が示唆された．当日は，高抵抗および充電負荷特性の悪化要因について NCM の格子定数と交流インピーダンスの変化の関係を考察した結果を報告する．

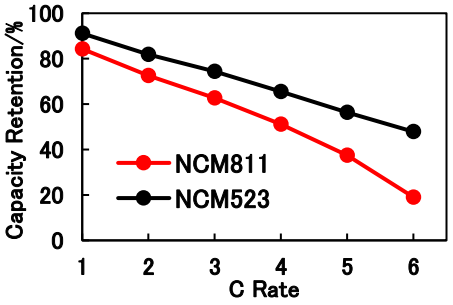


Fig.1. Load characteristics of ASSB with NCM cathode in charging.

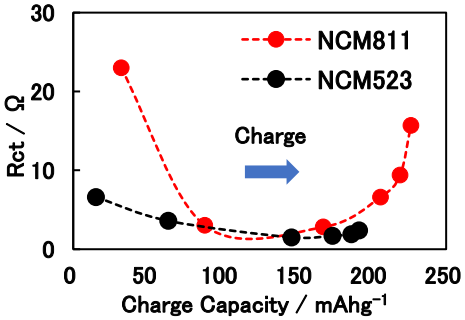


Fig.2. Charge-transfer resistance of ASSB with NCM cathode.

(1) W.S.K. Bong, et. al., *J. Power Sources*, 577 (2023) 233259.
(2) W.S.K. Bong, et. al. and K. Kawamoto, *ECS Adv.* 3 (2024) 020503.

謝辞
本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）「次世代全固体蓄電池材料の評価・基盤技術開発事業（SOLiD-Next, JPNP23005）」の委託を受けて行われた．関係各位に深甚な謝意を表す．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オペランド透過電子顕微鏡法による $LiNiO_2$–Li_2MnO_3–Li_2SO_4 系アモルファスベース正極の充放電メカニズム解析

○野村優貴[1]，平岡大幹[2]，本橋宏大[2]，作田敦[2]，林晃敏[2]，山本和生[1]，平山司[1]
（ファインセラミックスセンター[1]，大阪公立大学[2]）

Charge−discharge mechanism analysis of amorphous-based $LiNiO_2$–Li_2MnO_3–Li_2SO_4 positive electrode material using operando transmission electron microscopy

Yuki Nomura,[1] Daiki Hiraoka,[1] Kota Motohashi,[2] Atsushi Sakuda,[2] Akitoshi Hayashi,[2] Kazuo Yamamoto,[1] Tsukasa Hirayama (Japan Fine Ceramics Center,[1] Osaka Metropolitan University.[2])

１．目的

次世代蓄電池として全固体Liイオン電池が注目されているが、電解液を固体電解質に置き換えただけでは、電池のエネルギー密度は向上しない。高容量な全固体電池を実現するためには、高容量な正極活物質の開発が必要である。大阪公立大学の研究グループはこれまで、イオン伝導性、電子伝導性、成形性に優れたアモルファスベース正極活物質を作製し、全固体電池に適用してきた[1–3]。特に、$LiNiO_2$–Li_2MnO_3–Li_2SO_4 系アモルファス正極は高い放電容量を示すことから有望な材料系である。しかしながら、アモルファスベース正極材料は、ナノ粒子とアモルファスマトリックスの複合材料であり、ナノスケールの構造と電気化学反応分布の関係が不明であるなど、充放電挙動に未解明な点がある。そこで本研究では、ナノスケールの空間分解能を有するオペランド透過電子顕微鏡法[4,5]を用いて $LiNiO_2$–Li_2MnO_3–Li_2SO_4 アモルファス正極の充放電反応メカニズムを解析し、更なる改善に向けた材料設計指針を得ることを目的として研究を行った。

２．実験

$LiNiO_2$ と Li_2MnO_3 を 75:25 (mol%)で混合し、遊星ボールミルを用いてメカノケミカル処理を行った。その後、900 ℃で 10 時間焼結し、$Li_{1.11}Ni_{0.67}Mn_{0.22}O_2$ を得た。次に、$Li_{1.11}Ni_{0.67}Mn_{0.22}O_2$ と Li_2SO_4 を 80:20 (mol%)で混合し、メカノケミカル処理を行うことで $80Li_{1.11}Ni_{0.67}Mn_{0.22}O_2 \cdot 20Li_2SO_4$ を得た。得られた活物質と $70Li_2S \cdot 30P_2S_5$ ガラスセラミックスおよび In-Li 合金薄膜を用いて圧粉型の全固体電池セルを作製した。集束イオンビーム加工装置を用いて正極層近傍を 100 nm 程度に薄片化し、その後、電圧印加端子を有する試料ホルダーを用いて透過電子顕微鏡に試料を挿入した。透過電子顕微鏡内で電池を充放電させながら、Li-K 端, Ni-L 端, Mn-K 端, O-K 端の電子エネルギー損失スペクトルを解析することで、ナノスケールで Li, Ni, Mn, O の分布と電子状態の変化を解析した。透過電子顕微鏡観察の加速電圧は 300 kV、プローブ電流量は約 70 pA であった。

３．結果および考察

$80Li_{1.11}Ni_{0.67}Mn_{0.22}O_2 \cdot 20Li_2SO_4$ の充放電にともなう膨張収縮過程と Li 分布の変化を同一視野で STEM-EELS 観察したところ、活物質内部や界面に顕著な割れや剥離が発生しておらず、しなやかに体積変化することが明らかとなった(図 1)。これは、アモルファスベース正極の特徴である高い柔軟性が材料劣化を抑制した結果である。さらに、充放電前後の Li 分布を同一視野で比較した結果、ナノ粒子とアモルファスマトリックスの両方から Li イオンが脱離/挿入していることも明らかとなった。正極活物質全体から均一に柔軟性をもって体積変化することが本材料の高いサイクル安定性に繋がっていると考えられる。講演では、Ni, Mn, O の電子状態（価数）の変化から、電荷補償メカニズムを解析した結果についても報告する。

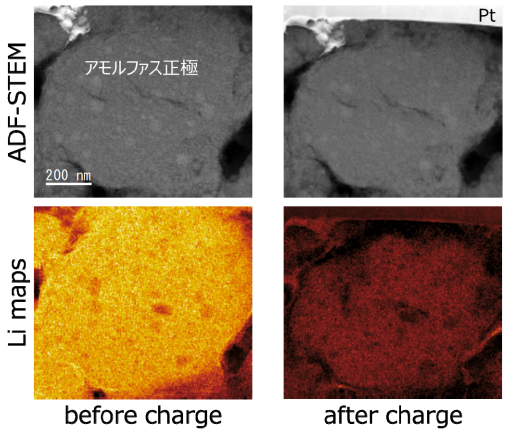


Figure 1. Change in the ADF-STEM images and Li distribution in amorphous $80Li_{1.11}Ni_{0.67}Mn_{0.22}O_2 \cdot 20Li_2SO_4$ positive electrode material.

(1) K. Nagao, *et al.*, *Sci. Adv.* **6**, eaax7236 (2020).
(2) T. Hakari, *et al.*, *J. Power Sources* **562**, 232739 (2023).
(3) D. Hiraoka, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* **8**, 403–411 (2024).
(4) Y. Nomura, *et al.*, *ACS Energy Lett.* **5**, 2098–2105 (2020).
(5) Y. Nomura, *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **11**, 23243–23248 (2023).

本研究は、科研費(19H05814, 23K13837, 23H00241, 23H01858)・防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度(JPJ004596)・風戸研究奨励会の研究助成受けて実施されました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

放射光 X 線回折を用いた酸化物正極/硫化物電解質界面反応の解析

○李 炎釗[1]，渡邊 健太[1]，清水 啓祐[2]，田村 和久[3]，鈴木 耕太[2]，菅野 了次[2]，平山 雅章[1,2]
（東京科学大学 物質理工学院[1]，東京科学大学 科学技術創成研究院[2]，国立研究開発法人日本原子力研究開発機構[3]）
Analysis of Interfacial Reactions in Oxide Cathode/Sulfide Electrolyte using Synchrotron X-Ray Diffraction
Yanzhao Li,[1] Kenta Watanabe,[1] Keisuke Shimizu[2], Kazuhisa Tamura[3], Kota Suzuki[2], Ryoji Kanno[2], Masaaki Hirayama[1,2](School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo[1], Institute of Innovative Research, Institute of Science Tokyo[2], Japan Atomic Energy Agency[3])

１．目的

全固体電池は、高エネルギー密度および優れた安全性等の特性から次世代の蓄電技術として期待されている。特に硫化物系電解質は、高いイオン伝導性を有し、実用化の観点から注目されているが、正極/電解質界面における反応速度論的特性の理解は依然として不足している。液系電池では、電極反応は主に拡散律速あるいは電荷移動律速のメカニズムに基づいて理解され、イオンの（脱）溶媒和や電極表面での電荷移動が律速因子となり、それらを最適化することで電池特性の向上が図られてきた[1]。一方、全固体電池では、固体/固体界面でのイオン輸送が主要な律速段階となるため、液系電池とは異なる速度論的制約が存在する。しかし、従来の研究では、界面反応の熱力学的安定性や副生成物の形成メカニズムが主に議論されてきたのに対し、反応速度やその律速要因については十分な理解が得られていない。本研究では、緻密に接合する界面を有する薄膜電池を用いて、酸化物修飾した正極/硫化物界面における反応速度論を解析することで、高導電界面の設計指針を与えることを目的とする。

２．実験

$SrRuO_3$(SRO)集電体、$LiCoO_2$(LCO)正極の順番で、$SrTiO_3$(100)単結晶基板上に RF マグネトロンスパッタリング法でエピタキシャル成長させた。電極上に、パルスレーザー堆積法（PLD）で $LiNbO_3$(LNO)修飾層と固体電解質 Li_3PS_4(LPS)を積層した。Li_3PS_4 と Li 金属の直接接触による副反応を防ぐために、Li 金属に対して安定な酸化物電解質 Li_3PO_4(LPO)を RF マグネトロンスパッタリング法で Li_3PS_4 の上に積層した。最後に負極 Li を真空蒸着法で堆積し、薄膜電池を作製した。電位ステップ法で、LCO の六方晶 O3-I相と O3-II相との二相共存反応を、相転移が始まる電位(3.899 V)から過電圧 η を変えることで、LCO の二相共存における相転移反応次数と速度定数をそれぞれ電気量変化率と結晶構造変化率から求めた。

３．結果および考察

Fig.1 に充電時過電圧 η = 20 mV(3.899 ~ 3.919 V)の場合、電気量変化および LCO 003 の回折強度変化から求めた構造変化、それぞれから計算した相変化率を基に算出した Avrami プロットを示す。電気量変化から算出した相変化率 f を用いた Avrami プロット(a)から、相転移反応時数を表す傾き n が 0.9881 であり、1 に非常に近い値となったため、電気化学応答から LCO の O3-I相から O3-II相への相転移が 1 次反応であり、核生成より核成長が速いことが示唆された。切片から相転移速度定数が 0.01667 になることがわかった。一方、回折強度のルートから算出した構造変化率$\sqrt{I}$ を用いた Avrami プロット(b)から、傾き n が 0.4664 であり、電気量変化率から求めた n と大きな差を示した。見かけ上の電気化学応答から 1 次反応のように相転移しながら、二相が共存するように見えるが、実際の結晶構造変化が別の方式で進行する可能性がある。固体/固体界面における電気化学応答と構造変化は必ずしも一致しない可能性が示唆された。

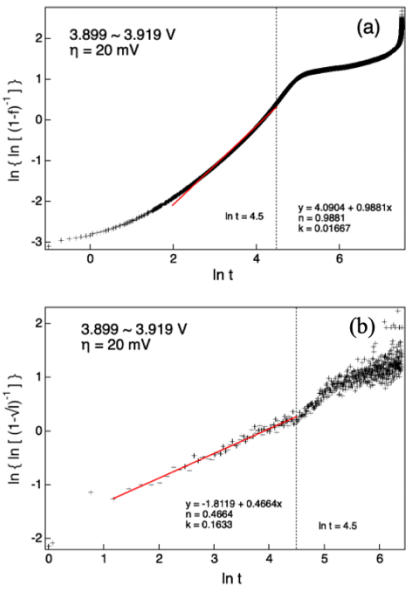


Fig.1 Avrami plot from (a)variation in capacity (b) change of structures

(1) K. Ariyoshi, *Electrochemistry,* **92(3)**, 037007(2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:45 S8-1(13号館1341)

セッション10（学生講演・一般講演）

座長:野村 優貴(ファインセラミックスセンター)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-1_2_05(学生講演)]

全固体リチウム二次電池用硫化リチウム正極材料の開発

〇水谷 英紀[1]、藤井 雄太[2]、忠永 清治[2]、石原 悠[3]、樋口 弘幸[3]、関口 真弘[3] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院工学研究院、3. 出光興産株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S8-1_2_06(一般講演)]

高速・高精度性能予測モデルとAIによる3D電池自動最適化

〇宮本 開任[1] (1. 株式会社豊田中央研究所)

10:30 ~ 10:45

[S8-1_2_07(一般講演)]

先端計測を基にした電池性能シミュレーション技術の研究開発

〇西川 慶[1]、万代 俊彦[1]、永峰 政幸[1]、金村 聖志[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 東京都立大学)

©公益社団法人電気化学会

全固体リチウム二次電池用硫化リチウム正極材料の開発

○水谷英紀[1]，藤井雄太[2]，忠永清治[2]，石原 悠[3]，樋口弘幸[3]，関口真弘[3]
（北大院総合化学[1]，北大院工[2]，出光興産株式会社[3]）

Development of Lithium Sulfide Cathode Material for All-Solid-State Lithium Secondary Batteries
Hideki Mizutani[1], Yuta Fujii[2], Kiyoharu Tadanaga[2], Yu Ishihara[3], Hiroyuki Higuchi[3], Masahiro Sekiguchi[3]
(Grad School Chem. Sci. Eng., Hokkaido Univ.[1] Fac. Eng., Hokkaido Univ.[2] Idemitsu Kosan Co., Ltd.[3])

１．目的

現在、脱炭素社会の実現に向け電気自動車の開発が盛んに行われており、積載用バッテリーとして全固体電池に注目が集まっている。Li_2S は、現行のリチウムイオン二次電池正極として知られる $LiCoO_2$ (274 mAh g^{-1}) の約 4 倍に相当する理論容量 (1167 mAh g^{-1}) を有しており、電池の高容量化が期待できる。また、Li を含まない負極との組み合わせが可能であることから、全固体電池の正極材として有望視されている。しかし、Li_2S は高価格であることに加えて、電子伝導性が低いため、正極材として使用するには炭素などの導電材料との複合化が必要である。本研究では、Li_2S 源に比較的安価な Li_2SO_4、炭素源にバイオマスとして有効利用が注目されている Lignin を活用し、炭素熱還元によって Li_2S-C 複合体の合成を試みた。得られた Li_2S-C 複合体を使用した全固体電池を作製して、その充放電特性を調べた。

２．実験

$Li_2SO_4 \cdot H_2O$ と Lignin(脱アルカリ)をボールミルによって複合化し、混合粉を得た。得られた混合粉を N_2 ガスフロー下で、720 °C で 3 時間加熱して、Li_2S-C 複合体を合成した。Li_2S-C 複合体:アセチレンブラック:Li_3PS_4 glass (重量比=25:25:50 wt%) を、ボールミルを用いて複合化し、Li_2S-C 複合正極を作製した。一軸加圧成形で全固体電池 (Li-In/Li_3PS_4/Li_2S-C 複合正極) を作製し、充放電測定を行った。

３．結果および考察

合成した Li_2S-C 複合体の XRD パターンを図 1 に示す。一部不純物として NaLiS や Li_2O のピークが含まれていたが、主相として Li_2S のピークが確認された。炭素に基づく回折ピークは観察されなかったが、元素分析により生成物中に炭素の存在が確認されたことから、Li_2S-C 複合体を合成できたことがわかった。図 2 に、Li_2S-C 複合正極を使用した全固体電池の充放電曲線を示す。容量は複合正極重量あたりで算出した。作製した電池は充放電挙動を示し、合成した Li_2S-C 複合体が正極として動作することを確認した。

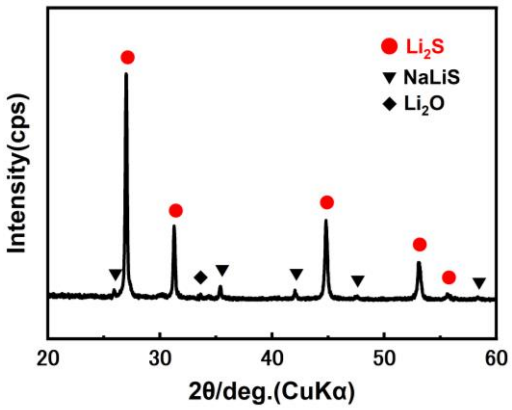


図 1. XRD パターン

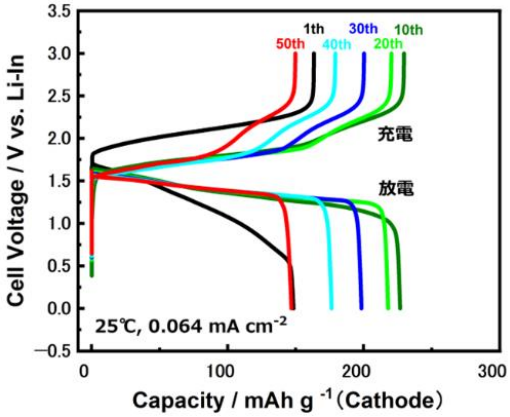


図 2. 充放電曲線

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高速・高精度性能予測モデルと AI による 3D 電池自動最適化

○宮本開任[1]（豊田中研[1]）

Optimization of 3D Batteries Using Quick and Accurate Performance Prediction Models and AI

Kaito Miyamoto,[1] (Toyota Central R&D Labs., Inc.[1])

１．目的

IoT (Internet of things)社会の拡大に伴い、デバイスの小型化が求められている。デバイスの小型化を実現するためには、オフグリッドで動作させるための高性能なマイクロ電池が必須となる。そのような電池は限られたスペースに設置されるため、特に高い面積エネルギー密度が要求されている。その要求に応えるために、三次元的な構造を持つ電極で構成された三次元(3D)電池が有望視されている。しかし、IoT デバイスは多様であり、そのデバイスによって電池に対する要求性能が異なることから、デバイスごとに電極構造の最適化が必要となる。そこで、高速・高精度な性能予測モデルと AI を連携した 3D 電池自動最適化技術を開発した[1-4]。

２．実験

本技術は、格子状に要素分割された電池セル内の正・負極の位置を AI で決定する自動構造生成法[3]と 3D 電池の面積エネルギー密度を高精度予測する回帰モデル[4]で構成される。今回は、標準的な電極材料の組み合わせである $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$(NMC532)/Graphite(GR)とした場合の 3D 電極構造を設計することでその有用性を実証した(Fig. 1)。マイクロ電池の標準的なサイズである 3000 μm×600 μm×3000 μm の空間に 60 μm×60 μm×3000 μm の直方体型の多孔体電極を敷き詰めることで 3D 電池構造を生成した(例えば、Fig. 1**A**)。回帰モデルについてはランダムに生成した 100 個の構造に対する面積エネルギー密度データを利用して作製した。なお、モデル作製に利用した面積エネルギー密度は連続体モデルを用いた放電シミュレーションにより評価した[5]。

３．結果および考察

本手法によって生成された電池構造のエネルギーを Fig. 1**B** にプロットした。ここで、1C 電流は 3.16 mA/cm^2 である。この図から、5 種類の構造がパレート解として得られた。その代表的な構造を、正極を $LMO(LiMn_2O_4)$ とした場合の最適構造と併せて Fig. 1**C** に示した。この図から明らかなように最適構造は材料系によって異なることが分かった。また、正・負極材料が NMC532 と GR であった場合は、最適構造(NMC532/GR(OPT))は LMO/GR に対する最適構造(LMO/GR(OPT))と比較して 40%エネルギー密度が高かった。この結果は、エネルギー密度を最大化するためには、電極構造の最適化が重要であることを示唆している。

(1) K. Miyamoto et al., *iScience* **23**, 101317 (2020).
(2) K. Miyamoto et al., *Cell Rep. Phys. Sci.*, **2**, 100504 (2021).
(3) K. Miyamoto et al., *J. Power Sources*, **536**, 231473 (2022).
(4) K. Miyamoto, *ACS Phys. Chem. Au*, **4**, 546 (2024).
(5) M. Doyle et al., *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1890 (1996).

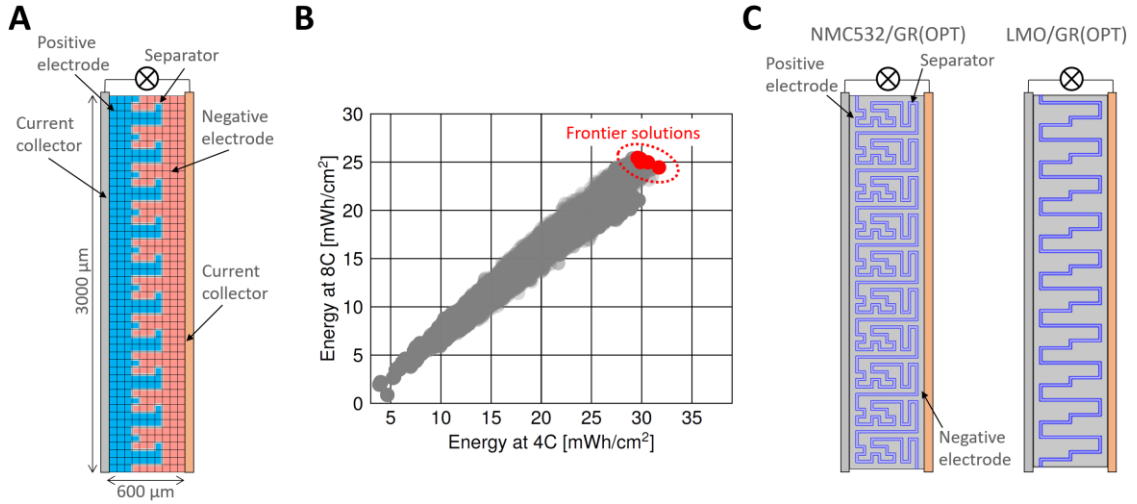


Fig. 1: Optimization of 3D batteries. **(A)** Battery size and resolution of the 3D battery optimization. Here, the entire system is discretized into square elements. **(B)** Performance of all generated 3D batteries (33,000 geometries) and identification of frontier solutions. **(C)** Comparison of optimal geometries for NMC532/GR and LMO/GR systems.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

先端計測を基にした電池性能シミュレーション技術の研究開発

○西川慶[1]，万代俊彦[1]，永峰政幸[1]，金村聖志[1,2]（物材機構[1]，都立大[2]）

Development of battery simulation protocol based on advanced characterization technique

Kei Nishikawa,[1] Toshihiko Mandai,[1] Masayuki Nagamine[1] and Kiyoshi Kanamura[1,2] (National Institute for Materials Science[1], Tokyo Metropolitan University[2])

１．目的

リチウムイオン電池をはじめとする二次電池は、モビリティーや定置用の蓄電デバイスとして、世界中で研究開発競争が激化している。電池の研究開発現場においては、経験に培われた試作・評価が多く、研究開発に長期間を要する原因となっている。例えば、電極塗工に最適なスラリーの作製においては、固形分比、混錬条件、粘度など様々なパラメータが存在し、おおよその当たりをつける際には経験則が重要な因子となり、そこからの最適化が実験的に行われている。本研究では、電池の研究開発を少しでも加速化するために、科学的な知見、理論に基づいた電池性能シミュレーション技術の構築を目指している。これまでに、プラズマ FIB を用いたリチウムイオン電池電極の実３次元構造の取得、ならびにその実構造を基にした物質輸送パラメータ（空隙率、屈曲度）の推定、単粒子測定法を活用した活物質の電気化学パラメータの DOD 依存性などを報告してきた。本発表では、これら先端計測から得られたパラメータを利用した電極性能シミュレーションや、３次元構造を模擬したモデルの活用などについて検討を行ったので、その内容について報告する。

２．実験

実電極の3次元構造を取得するために、プラズマFIB-SEM(Helios 5 Hydra UX, Thermo Fischer Scientific)を利用した。50 nm ピッチ、300 μm の幅で加工、画像取得を行った。NCM 正極、グラファイト負極を検討対象電極として採用した。画像解析には AVIZO（Thermo Fischer Scientific）を利用し、電極中の空隙率、屈曲度などを得た。活物質の評価には単粒子測定法を利用した。活物質１粒子の電気化学測定により、活物質が本来有する電気化学パラメータ（固相中のリチウムイオン拡散係数や、交換電流密度）を取得した。

電極性能シミュレーションには COMSOL Multiphysics(COMSOL Inc.)を利用した。まずは我々が取得した各種パラメーターの影響について検討することに主眼を置き、計算時間の短縮化のために１次元モデルを採用し、計算を実施した。

３．結果および考察

FIB 加工には、Xe プラズマイオンビームを利用した。電極幅約 300 μm 、奥行き方向にも 200 ～300 μm の領域について加工を行い、それらの断面画像を結合させて 3 次元構造を再構築した。電極断面は正確には電極活物質、導電助剤、バインダー、空隙の 4 つのドメインが存在するが、ここでは簡単のため、「電極活物質＋導電助剤＋バインダー」と「空隙」の 2 値化による画像解析を行い、空隙を電解液が満たし、電極中のイオン伝導を担うと仮定した。また、電解液によるイオン伝導パスに関して、屈曲率を一つの評価パラメータとした。電極活物質粒子の評価には単粒子測定法を用い、固相内のリチウムイオン拡散係数、交換電流密度を求めた。このほかの物性値（電解液中イオンの拡散係数、輸率など）は、文献値を参照しつつ、文献値のないものに関しては実測も行った。

上記のようにして、得られた電極パラメーター、材料パラメータを用いて、COMSOL による充放電シミュレーションを行った。発表では、実験によって得られた放電曲線とシミュレーションによって得られたものとの比較検討について報告する。

謝辞

本研究は、JST 共創の場形成支援プログラム 先進蓄電池研究開発拠点 JPMJPF2016 の支援を受けたものである。

(1) X. Lu, X. Zhang, C. Tan, T. M. M. Heenan, M. Lagnoni, K. O'Regan, S. Daemi, A. Bertei, H. G. Jones, G. Hinds, J. Park, E. Kendrick, D. J. L. Brett, and P. R. Shearing, *Energy & Environ. Sci.,* **14**, 5929 (2021).
(2) G. Inoue and M. Kawase, *J. Power Sources*, **342**, 476 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:45 ~ 11:30 S8-1(13号館1341)

セッション11（学生講演）

座長:内田 悟史(産業技術総合研究所)

主催：電池技術委員会

10:45 ~ 11:00

[S8-1_2_08(学生講演)]

高周波数電気化学インピーダンス測定を可能にする治具の開発

〇藤井 雅人[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、志村 重輔[1,2] (1. 東京理科大学、2. 株式会社村田製作所)

11:00 ~ 11:15

[S8-1_2_09(学生講演)]

有限要素法による三電極式セル内の電極の位置ずれがインピーダンススペクトルに与える影響の評価

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

11:15 ~ 11:30

[S8-1_2_10(学生講演)]

周波数領域の複素インピーダンス値を用いた*k*近傍法によるリチウムイオン二次電池の異常検知

〇神田 悠汰[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]、志村 重輔[1,2] (1. 東京理科大学、2. 株式会社村田製作所)

©公益社団法人電気化学会

高周波数電気化学インピーダンス測定を可能にする治具の開発

○藤井雅人[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]，志村重輔[1,2]（東京理科大[1]，村田製作所[2]）

Development of Measurement System for High-Frequency Electrochemical Impedance Spectroscopy

Masato Fujii,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] Masayuki Itagaki,[1] and Jusuke Shimura[1,2]
(Tokyo University of Science,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

近年，1 MHz を超える高周波数帯域に着目した高周波数電気化学インピーダンススペクトル（HF-EIS）の研究が活発に行われている．例えば，中島らはリチウムイオン電池の初回 10 サイクルの充放電において HF-EIS が複雑に変化することを報告しており[1]，石垣らは表皮効果の影響が大きい HF-EIS の特徴を用いて，電極表面に析出する金属リチウムを検出できることを報告している[2]．しかし，HF-EIS 測定を行うにあたり，いくつか解決すべき点がある．まず，市販の多くの FRA 付きポテンショ／ガルバノスタットの測定上限周波数が 1 MHz 程度であるため，インピーダンスアナライザやネットワークアナライザなどの，電気化学分野では一般的でない装置を使用しなければならない．また，これらの装置で起電力を持つ試料の測定をするには，直流成分を遮断するカップリングコンデンサを配線の途中に挿入する必要がある．さらに，配線の誘導性リアクタンスを試料のバルク抵抗 R_s よりも低くする必要がある．本研究では，市販のインピーダンスアナライザ装置を用いて 2032 サイズのコインセルの HF-EIS 測定を行う治具を試作し，測定上の課題抽出を行った．

２．実験

①測定治具の設計・製作　コインセル試料をインピーダンスアナライザ装置で測定する治具（プリント基板）を設計し製作した．指針として，まず，プラス側の電流配線と電圧配線の経路にそれぞれ 330 μF，1 μF のカップリングコンデンサを挿入した．また，配線のインダクタンスを下げるため，配線の距離を極力短く，太くし，また往路配線と復路配線との距離を近くした（Fig. 1）．

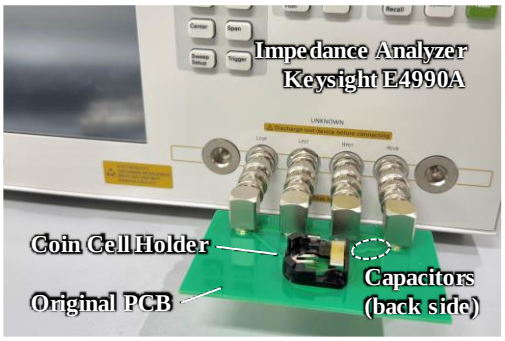


Fig. 1. Original jig for HF-EIS measurement

②HF-EIS 測定　インピーダンスアナライザ装置は Keysight E4990A を使用し，測定条件は，周波数掃引範囲 20 Hz～120 MHz，電圧振幅 10 mV とした．治具に何も装着しない状態，空のコインセルケース（内部に何も入れずにかしめたもの）を装着した状態，短絡した空のコインセルケース（上下面をリード線で繋いだもの）を装着した状態の 3 つの状態で測定を行った．

３．結果および考察

測定結果を Fig. 2 に示す．治具に何も装着しない状態での実測値（●）は 166 fF のキャパシタの計算値（実線）とほぼ一致した．すなわち治具を含む本測定システムの浮遊容量が約 166 fF であることが分かった．空のコインセルの実測値（□）は 8.47 pF のキャパシタの計算値（一点鎖線）とほぼ一致した．すなわちコインセル単体での静電容量が，システムの浮遊容量との差分の 8.42 pF 程度であることが分かった．短絡したコインセルの実測値（△）は 191 mΩ の抵抗と 28.2 nH のインダクタからなる *RL* 直列回路の計算値（破線）とほぼ一致した．

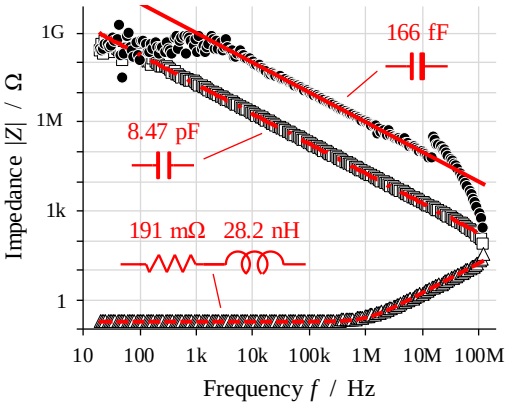


Fig. 2. Bode plot (black: measured, red: calcd.)

参考として別途作製したコインセルのリチウムイオン電 1.9 Ω であった．HF-EIS ではナイキストプロットにおける R_s 交点よりも原点に近い側を議論する必要があり，すなわち概ねこの 1.9 Ω という値よりも小さなインピーダンス値を精度よく測定できなければならない．今回試作した治具は，短絡したコインセルのインピーダンス値が 10.7 MHz にて 1.9 Ω を超えたことから，精度よく HF-EIS 測定ができる上限周波数は 10.7 MHz までだったと言える．周波数帯囲の拡大について当日詳しく報告する．

(1) 中島稔，山本典央，田中喜樹，第 63 回電池討論会要旨集, 2022, 3C17.
(2) M. Ishigaki, K. Ishikawa, T. Usuki, H. Kondo, S. Komagata and T. Sasaki, *Nature Communications* **14**, 2023, 7275.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

有限要素法による三電極式セル内の電極の位置ずれが インピーダンススペクトルに与える影響の評価

○狩谷圭人[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]（東京理科大学[1]）

Evaluation of the Effect of Impedance Spectra on Electrode Misalignment in Three-Electrode Cells Using Finite Element Method
Keito Kariya,[1] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki (Tokyo University of Science[1])

１．目的

これまで，三電極式セルを用いた電気化学インピーダンス測定で信頼性のあるインピーダンススペクトル結果を得るためには，参照極の位置や形状など，セル構造を考慮する必要があると言われている[1]．しかし，電池セルの最適な参照極の挿入位置は未だ確立されておらず，信頼性のあるインピーダンスを得るためには様々なセル構造における最適な参照極位置を検討することが重要である．現実的に 2 枚の電極を完全にずれなく重ねることは難しいため，本研究では，有限要素法で 2 枚の平板電極が非対称に重なっている場合を仮定し，参照極の体積および配置位置によって各電極のインピーダンスがどのように変化するのかを評価した．

２．実験

有限要素法は解析対象を簡単な等価モデルに置き換え，そのモデルを有限のメッシュに分割し，各メッシュの節点で物理現象を表す支配方程式の解を求めることで複雑な物理現象を解析する方法である．ここでは，計算例の一部を紹介する．COMSOL Multiphysics Ver.6.2 を用いて，2D モデルで同面積の平板電極がずれているセルモデルを作製した（Fig. 1）．参照極は体積を持たないポイントと仮定し，電極外に配置したときを仮定した．ずれの長さ x [mm]と，セパレータの厚さ d [mm]との比は $\frac{x}{d}$ = 0，1，10 倍とした．ここで，電極が完全に正対しているときを 0 倍とし，1 倍での x は 20×10^{-3} mm，10 倍では 20×10^{-2} mm に相当する．負極は接地させ，正極には交流電位信号を流すよう設定した．正極および負極と電解液界面には電荷移動抵抗と電気二重層容量を設定した．計算方法は MATLABR2019b（Math Works 社）を用いて 1 MHz ～ 0.1 Hz の周波数範囲で正極に流れた応答電流と各電極で計算された電位をフーリエ変換し，その電位を応答電流で割ることでインピーダンスを計算した．

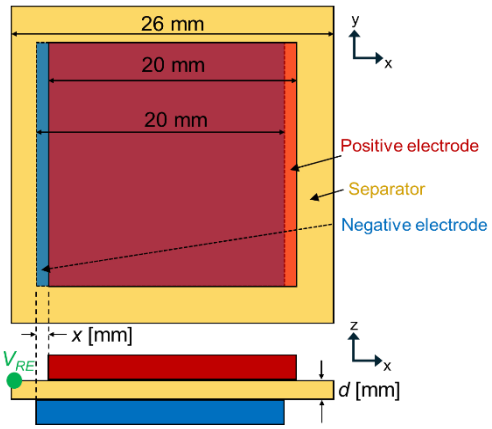
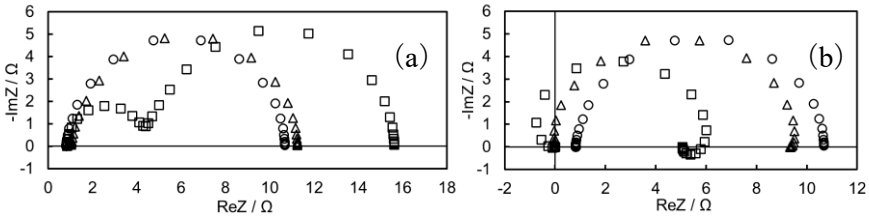


Fig. 1. 2D シミュレーションモデル，
セル上部から見た図（上）
セル真横から見た図（下）
（ $\frac{x}{d}$ = 0, 1, 10 倍，$d = 20\times10^{-3}$ mm）

３．結果

Fig. 2 に各電極のインピーダンス計算結果を示す．ずれの長さ d [mm]が大きくなるにつれて，(a) 正極のインピーダンスは大きく，(b) 負極のインピーダンスは小さくなり，ずれがインピーダンス結果に影響を与えることが分かった．これは，ずれの長さ d [mm]が大きくなるほど，参照極で求まる電位が電極中央の電位と異なるからであると考えられる（Fig. 3）．そのため，参照極側に突出した電極のインピーダンスは小さくなり，ずれが大きくなるにつれて正確なインピーダンスを求められない可能性がある．より詳しい考察や，他の条件での結果の詳細などは当日報告する．



○： 0 倍　△ : 1 倍　□ : 10 倍

Fig. 2. インピーダンス計算結果，(a) 正極 (b) 負極

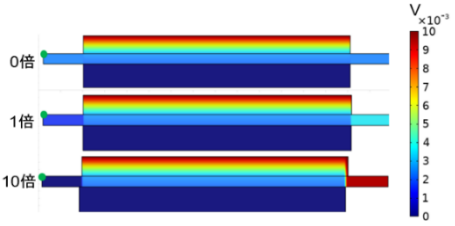


Fig. 3. 電位分布図

４．参考文献

(1) J. Costard et al, *J. Electrochem. Soc.* **164**, A80-A87 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

周波数領域の複素インピーダンス値を用いた *k* 近傍法によるリチウムイオン二次電池の異常検知

○神田悠汰[1]，渡辺日香里[1]，四反田功[1]，板垣昌幸[1]，志村重輔[1,2]（東京理科大学[1]，村田製作所[2]）

Anomaly Detection of Lithium-Ion Batteries Using *k*-Nearest Neighbor Method with Complex Impedance Values in the Frequency Domain

Yuta Kanda[1], Hikari Watanabe[1], Isao Shitanda[1], Masayuki Itagaki[1], and Jusuke Shimura[1,2]
(Tokyo University of Science[1], Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

１．目的

現在 EV の普及が世界的に加速しているが，電池材料の資源を有効活用する観点から，中古電池のリユースやリパーパスに対する関心が今後さらに高まると考えられる．これまで我々は，中古電池の診断に活用できる技術として，リユースやリパーパスには適さない，挙動が他と異なるセルやモジュールを効率的に特定するための様々な異常検知手法を開発し，その成果を報告してきた（Table 1）．例えば，EIS の等価回路フィッティングによって得られたインピーダンスパラメータを用いた，マハラノビス・タグチ法による異常検知で，45 ℃で 25 日間保存された電池が常温保存されたものと明確に異なることを示すことに成功した [1]．また，新品電池を様々な SoC にして取得したインピーダンスパラメータのデータセットを用いた，*k* 近傍法による異常検知で，被検電池の SoC が不明の場合でも正確に良品と不良品を判定できることを示した [2]．これはつまり，診断のために SoC を調整する（例えば満充電などをする）手間を削減できるということである．今回我々は，さらに作業効率を高められる方法として，EIS のナイキストプロットそのもの，すなわち周波数領域の全ての複素インピーダンス値をそのまま用いた異常検知を試みた．

Table 1. Anomaly detection technologies for batteries developed by our group.

	Data of batteries used for anomaly detection	
	Impedance parameters (L, R_S, R_{CT}, p_{CPE}, T_{CPE}, σ, …)	Complex impedance values in FD (Re$Z(\omega_1)$, Im$Z(\omega_1)$, Re$Z(\omega_2)$, Im$Z(\omega_2)$, …)
Based on normal distribution	Mahalanobis-Taguchi method-based approach[1]	
Without assuming normal distribution (e.g., when treating all different SoC as normal)	*k*-nearest neighbor method-based approach[2]	**This Work**

２．実験

①測定試料　村田製作所製リチウムイオン二次電池 US18650FTC1（正極：LFP，負極：Gr）を用いた．新品電池を 22 本用意し，うち 4 本はそれぞれ 60 ℃，70 ℃，80 ℃，90 ℃の恒温槽に入れて 25 日間保存することによって劣化させた．

②電気化学測定　ポテンショ／ガルバノスタット Bio Logic SP-240 を使い，SoC 10%から 100%までの 10 水準に調整し，電圧振幅 5 mV，対数掃引 1 桁 5 点，周波数範囲 100 mHz~100 kHz の 31 周波数におけるインピーダンス測定を行った．測定結果は，実部虚部合わせて計 62 個の成分を持つデータベクトルとした．

③データ解析　新品電池から取得したデータベクトルを正常データ，劣化電池から取得したデータベクトルを異常データとみなして，*k* 近傍法を用いた異常検知法 [2] の性能評価を行った．

３．結果および考察

性能評価の結果，偽陽性数や偽陰性数は少なく，再現率（劣化電池のうち確かに異常だと検出できた割合）は 95%，適合率（異常検出されたデータのうち確かに劣化電池由来だった割合）は 90%という結果が得られた．適合率 95%ということは，SoC が不明の状態であっても，本法による分析で 95%の精度で劣化電池を特定できることを意味している．この精度は，例えば一次スクリーニングとして用いる場合には十分だと考えられる．近年，畳み込みニューラルネットワークベースの異常検知手法の進展の目覚ましいが，それらの計算負荷の高い手法を敢えて用いなくても，本法で十分実用的な性能が得られることが分かった．当日は，62 次元という高次元ならではの特徴的な挙動や問題点についても議論する．

(1) J. Shimura, D. Takata, H. Watanabe, I. Shitanda, and M. Itagaki, *Electrochimica Acta* **479**(1), 2024, 143890.
(2) 高田大輔, 志村重輔, 林沙織, 渡辺日香里, 四反田功, 板垣昌幸, 第 64 回電池討論会要旨集, 2023, 1C15.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S8-2(13号館1331)

セッション9（一般講演・学生講演）

座長:小林 陽(東電ホールディングス)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-2_2_01(一般講演)]

低温作動させたリチウムイオン電池の劣化による発熱特性変化

〇岡垣 淳[1]、上田 克[2]、西嶋 駿[2]、河原 洋平[2]、柴田 強[1]、岡田 賢[1]、齋藤 喜康[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 株式会社日立製作所)

9:15 ~ 9:30

[S8-2_2_02(一般講演)]

リチウムイオン電池の内部短絡に影響する金属異物特徴量の検討

〇尼崎 新平[1]、加賀 祐介[1]、的場 吉毅[2] (1. 株式会社　日立製作所、2. 株式会社　日立ハイテク)

9:30 ~ 9:45

[S8-2_2_03(一般講演)]

銅集電体の表面状態がLi析出溶解反応に及ぼす影響

〇津田 絵里香[1]、村岸 建吾[1]、吉井 一記[2]、栄部 比夏里[2,3]、松本 啓佑[1]、前吉 雄太[2] (1. メック株式会社、2. 産業技術総合研究所、3. 九州大学　先導物質化学研究所)

9:45 ~ 10:00

[S8-2_2_04(学生講演)]

多孔層ポリイミド被覆Cu集電体を用いたリチウム金属の析出溶解特性の改善

〇石川 琢翔[1]、柳下 崇[1]、棟方 裕一[1] (1. 都立大都市環境)

©公益社団法人電気化学会

低温作動させたリチウムイオン電池の劣化による発熱特性変化

○岡垣　淳[1]，上田　克[2]，西嶋　駿[2]，河原洋平[2]，柴田　強[3]，岡田　賢[3]，齋藤喜康[1]
（産総研　省エネルギー研究部門[1]，（株）日立製作所[2]，産総研　安全科学研究部門[3]）

Thermal analysis of degraded battery cycled at low temperature
Jun Okagaki,[1] Suguru Ueda,[2] Shun Nishijima,[2] Yohei Kawahara,[2] Tsuyoshi Shibata,[3] Ken Okada,[3] and Yoshiyasu Saito[1]
(AIST IECO,[1] Hitachi Ltd.,[2] AIST RISS [3])

1．目的

電気自動車用から定置用への転用等，中古のリチウムイオン電池（LIB）の有効活用が検討されている．その際、中古電池の性能だけでなく，安全性をどのように診断するかが重要な課題となっている．本研究では、低温作動による劣化が電池の安全性に及ぼす影響を評価するために，市販のリチウムイオン電池を用いて昇温時の発熱を測定した．

2．実験

正極に三元系正極材料，負極に黒鉛を用いた公称容量 2100 mAh の市販の円筒型 LIB（KEEP POWER，IMR18650 HN1821）を 0°C にて 3CA 充電－1CA 放電あるいは 50°Cにて 1.5CA 充電－1CA 放電でサイクル試験を行った．0°Cでサイクル試験した電池は 25 サイクルごとに 25°Cにおいて 1CA にて充放電し，容量を確認した．同様に 50°Cでサイクル試験した電池は 100 サイクルごとに 25°Cで容量を確認した．サイクル試験後の電池は SOC を 100%に調整し，双子型熱量計（SETARAM，C80-22）を用いて 30°Cから 130°Cまで 0.025°C/min の昇温速度で昇温し，熱測定した．更に，熱測定によって発生した気体を GC-MS により分析した．また，熱測定後の電池を解体し，電極を XRD，ラマン分光，SEM-EDS 等により分析し，劣化の影響が見られる発熱の原因について考察した．

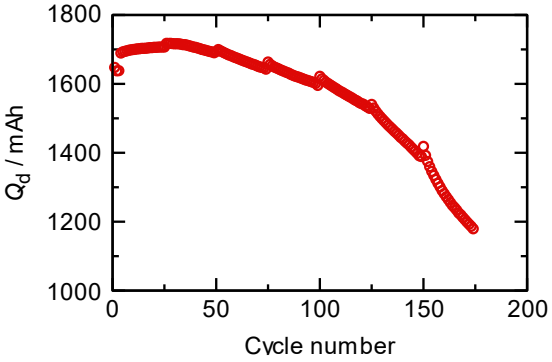


Fig. 1. The cycle performance of battery with 3 CA charge and 1 CA discharge at 0°C.

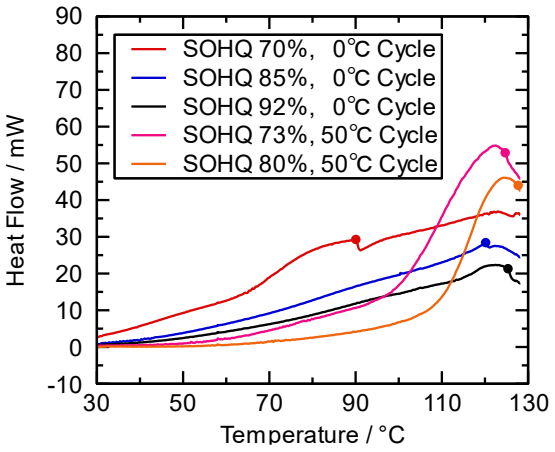


Fig. 2. The result of thermal analysis of batteries with 70%, 85%, and 92% SOHQ degraded at 0 °C and 73% and 80% SOHQ degraded at 50 °C. The points correspond to the onset temperature of the pressure rise in the sample holder.

3．結果および考察

0°Cにおけるサイクル試験の結果の一例を Fig. 1 に示す．放電容量 Q_d のサイクル変化には試料によって多少のばらつきが見られたが，いずでも途中から容量低下が加速する傾向が見られた．サイクル試験前後の 25°Cにおける容量の比（SOHQ）において，SOHQ70，85，90%の劣化度となるようサイクル数を調整し，熱測定用の電池を用意した．同様に，50°Cにおけるサイクル試験で SOHQ73%と 80%の電池を得た．これらの電池を熱測定した結果を Fig. 2 に示す．ここでは負極活物質中のリチウムに起因すると推察される発熱を差し引いており[1]，主に劣化によって増加した発熱を表している．0°Cでサイクル試験した電池において，SOHQ85%と 90%では温度が上がるごとに発熱量が一様に増加していた．更に，SOHQ70%では 70°C付近から新規な発熱が重畳するとともに，安全弁の開放温度が大幅に低下した．また 50°Cでサイクル試験した電池では 100°C以降で急激に発熱し，0°Cでサイクル試験した電池とは異なる挙動を示した．高温での電池の発熱挙動は単純に劣化度で決まるのではなく，電池がさらされた温度環境にも影響されることが示唆される．当日は各種分析結果も交えて，低温で劣化した電池において観測された過剰な発熱の要因を考察する．

(1) Y. Zheng et al., *J. Energy Chem.*, **69**, 593 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウムイオン電池の内部短絡に影響する金属異物特徴量の検討

○尼崎新平[1]，加賀祐介[1]，的場吉毅[2]（日立製作所[1]，日立ハイテク[2]）

Characteristics of Impurity Particle that Cause Internal Short Circuit in Lithium-ion Batteries
Shimpei Amasaki[1], Yusuke Kaga[1], and Yoshiki Matoba[2] (Hitachi, Ltd.[1], Hitachi High-Tech Co.[2])

１．目的

リチウムイオン電池(LiB)内部に金属異物が混入した場合、充電時に正極側で溶解して負極側から再析出することで正負極間に導電パスを形成し、内部短絡による電池性能の低下を引き起こすと報告されている[1-2]。LiB の更なる品質向上に向けて適切に金属異物の管理・対策を行うには、金属異物の種類・サイズ・形状など異物特徴量が内部短絡の形成に与える影響を把握する必要がある。そこで本研究では、サイズ選別(20～100μm)した単一粒子を金属異物として LiB に混入させて内部短絡を再現した。予め計測した金属異物の X 線データと対応付けて短絡挙動の解析を行い、内部短絡に影響する異物特徴量を検討した結果を報告する。

２．実験

正極には $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 活物質、ポリフッ化ビニリデンバインダ、導電助剤の混合物を用いた。意図的に内部短絡を発生させるため、形状が異なる単一の Cu または Fe 粒子を金属異物として正極に混入させた。正極に混入させた金属異物のサイズは、X 線インライン異物検査システム(日立ハイテク社製)[3] で計測した透過 X 線データから求め、球相当径を算出した。金属異物を混入させた正極と、膜厚 30μm のポリオレフィン系セパレータ、黒鉛系負極を積層し、$LiPF_6$ を含むカーボネート系電解液を注液して、容量 14mAh のラミネートセルを作製した。短絡挙動を評価するため、4.2V まで充電したセルを室温で保管し、セル電圧の時間変化から電圧低下率を算出した。試験後に短絡したセルを解体し、セパレータに形成された金属析出物の断面を走査型電子顕微鏡(SEM, TM4000II, 日立ハイテク社製)で観察し、金属析出物の形態を評価した。

３．結果および　考察

Fig. 1 に単一の金属粒子を混入させた LiB セルの電圧低下率を示す。横軸は金属異物サイズを球相当径に換算した値、縦軸はセル電圧の時間変化から求めた電圧低下率である。本実験では、異物混入のないセルの電圧低下率(1mV/h 程度)を超えた場合に、短絡したと判断した。内部短絡を引き起こす最小異物径は、Fig. 1(a)不定形 Cu 粒子が約 30μm、(b)球状 Cu 粒子が約 40μm、(c)不定形 Fe 粒子が約 50μm となり、異物形状や元素が短絡に影響した。本結果を考察するため、短絡セルのセパレータに形成された金属析出物を観察した。Fig. 2 に金属析出物の断面 SEM 像を示す。SEM 画像中央部の帯状の層がセパレータ断面であり、高輝度部分が金属析出物である。Fig. 2(a)不定形 Cu 粒子を混入したセルはデンドライト状、(b)球状 Cu 粒子を混入したセルは(a)より緻密な形態、(c)不定形 Fe 粒子を混入したセルは逆山状の析出形態であった。Fig.1(a)~(c)で内部短絡を引き起こす最小異物径が増大した要因は、異物形状や元素により析出形態が異なりセパレータ貫通に必要な金属量が増加したためと推定した。当日は、異物形状や元素によって析出形態が異なる要因を電気化学的に検討した結果と併せて報告する。

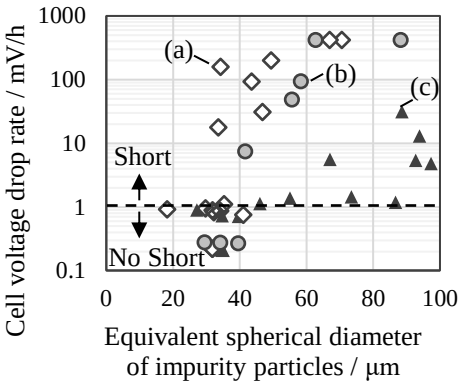


Fig. 1. Cell voltage drop rate of LiBs with cathode including (a)irregular form Cu particle, (b)sphere Cu particle, (c)irregular form Fe particle, as one impurity particle.

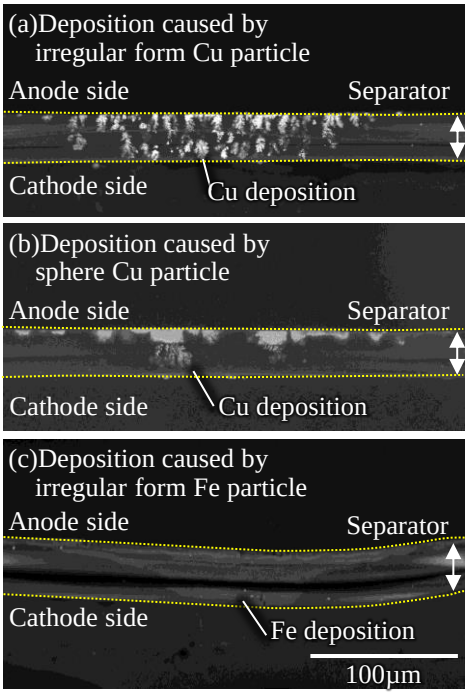


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of metal deposition in the separator.

(1)Y. Sun, *et al.*, eTransportation 13, 100183 (2022).
(2)村田ら，電気化学会第 81 回大会講演要旨集, p390 (2014)
(3)篠原ら，日立評論 vol.104 No.02 228-233 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅集電体の表面状態が Li 析出溶解反応に及ぼす影響

○津田絵里香 [1]，村岸建吾 [1]，吉井一記 [2]，栄部比夏里 [2,3]，松本啓佑 [1]，前吉雄太 [2]（メック株式会社 [1]，産業技術総合研究所 [2]，九州大学 [3]）

Effect of surface treatment of Cu current collectors on Li plating/stripping reactions
Erika Tsuda,[1] Kengo Muragishi, [1] Kazuki Yoshii,[2] Hikari Sakaebe,[2,3] Keisuke Matsumoto,[1] and Yuta Maeyoshi[2] (MEC,[1] AIST, [2] Kyushu Univ. [3])

１．目的

Li 金属は、高い容量 (3860 mAh g^{-1}) と低い酸化還元電位 (−3.04V vs. SHE) を有するため、蓄電池の高エネルギー密度化に貢献する究極の負極材料である。しかし、充放電反応に対応する Li 析出溶解反応の効率が低く、サイクル寿命が短いことが問題となっている。この問題の解決に向けて、様々な電解質や電極/電解質界面制御技術が研究開発されているが、実用化には更なる効率の向上が必要である [1,2]。一般的に、Li 析出溶解の反応場として銅集電体が用いられている。銅集電体には酸化を防止するため等の表面処理が施されているが、その表面処理が Li 析出溶解反応に及ぼす影響は明らかとなっていない。本研究では、銅集電体の有機系および無機系の表面処理が Li 析出溶解効率や Li 析出形態に及ぼす影響を調査した。

２．実験

有機系または無機系の表面処理が施された銅箔を用いて Li/Cu セルを作製し、Li 析出溶解試験を行った。電流密度を 0.5 mA cm^{-2}、析出容量を 5.0 mAh cm^{-2}、溶解のカットオフ電圧を 1.0 V とした。電解液には 1 M $LiPF_6$/ethylene carbonate (EC):dimethyl carbonate (DMC) (3:7 v:v)、セパレータにはポリプロピレン微多孔膜を用いた。銅箔に析出した Li の形態を走査電子顕微鏡 (SEM) で観察した。銅箔の表面を X 線光電子分光法 (XPS) により解析した。

３．結果および考察

銅箔表面の XPS 解析より、有機系の表面処理では主に C が、無機系の表面処理では Zn、Cr が検出された。Fig. 1a に有機系または無機系の表面処理が施された銅箔を作用極とした Li 析出溶解試験の結果を示す。本研究では、銅箔の表面処理の効果を明確化するために汎用カーボネート系電解液を用いた。無機系表面処理が施された銅箔では、有機系表面処理の銅箔と比べて、高い Li 析出溶解効率 (74.7%) が発現した。無機系表面処理の銅箔では、Li 核形成過電圧の低下が見られた (Fig. 1b)。これは無機系表面処理剤成分である Zn と Li の合金化反応によるものだと推察される [3]。各銅箔に析出した Li の形態を SEM 観察したところ、有機系と無機系の表面処理で Li 析出形態に大きな差異は認められなかった。以上より、有機系表面処理の銅箔では、表面処理剤成分の還元分解反応が進行し、Li 析出溶解効率が低下したと考えられる。当日は、表面処理剤を除去した銅箔や Li 塩高濃度系電解液を適用した評価結果も併せて議論する。

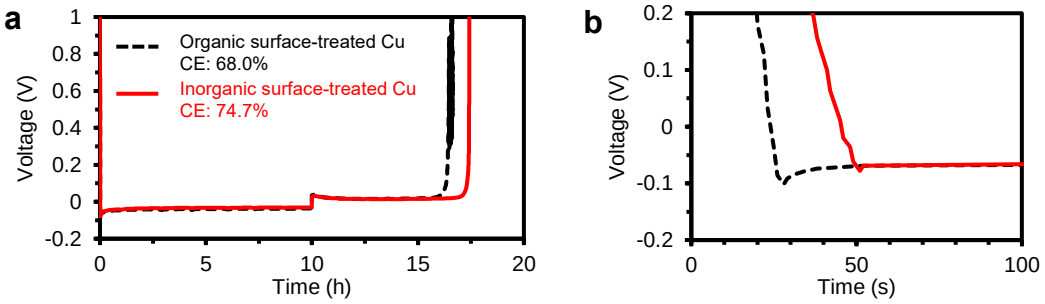


Fig. 1. (a) Voltage profiles of Li plating/stripping in Li/Cu cells using organic and inorganic surface-treated Cu foil with 1 M $LiPF_6$/EC:DMC (3:7 v:v) electrolyte at a current density of 0.5 mA cm^{-2} and a plating capacity of 5.0 mAh cm^{-2}. (b) Magnified view of Li nucleation process.

(1) G. M. Hobold *et al.*, *Nat. Energy* **6**, 951 (2021).
(2) Y. Maeyoshi *et al., ACS Appl. Polym. Mater.* **7** (3), 1629–1638 (2025).
(3) K. Yan *et al.*, *Nat. Energy* **1**, 16010 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔層ポリイミド被覆 Cu 集電体を用いたリチウム金属の析出溶解特性の改善

○石川琢翔，柳下 崇，棟方裕一（都立大都市環境）

Application of Porous Polyimide-coated Cu Current Collectors for Improvement of Deposition / Dissolution Reversibility of Lithium Metal

Takuto Ishikawa, Takashi Yanagishita, and Hirokazu Munakata (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的

電気自動車やドローンなどのモビリティティ用途の動力源に用いられる電池には航続可能距離に直結することから高いエネルギー密度が求められる。リチウム金属二次電池はこの要望を満たす電池として近年注目を集めている。中でも、負極側を銅箔とし、正極に含有されるリチウムの析出溶解で充放電を行うアノードフリーと呼ばれる電池構成は、特に優れたエネルギー密度を実現可能である。しかし、リチウムの析出溶解反応は可逆性に乏しく、その主な要因として不均一な反応の進行が挙げられる。この不均一性はデンドライトと呼ばれる形状でのリチウム析出を引き起こし、電池の内部短絡を招くため大変危険である。また、平滑な析出溶解を実現できても、充放電に伴う体積変化が大きいため、応力が生じて電池の劣化が加速される問題がある [1]。本研究ではこれら二つの課題を同時に解決することを目的に、ナノ・マイクロ構造が制御された規則的な多孔構造を集電箔へ付与する検討を行った。

２．実験

粒径 300 nm の単分散球状シリカ粒子を N,N-dimethylacetamide (DMAc) に分散し、ここにポリイミドの前駆体であるポリアミック酸の DMAc 溶液をシリカ：ポリイミド = 74：26 の体積比となるように添加した。この混合液を 30 μm 厚の銅箔上に塗工・乾燥したものを 320 ℃の Ar 雰囲気中で 1 時間処理した。その後 10 wt%フッ酸水溶液に浸漬してシリカ粒子を除去し、多孔質ポリイミド層付き銅箔を得た。この銅箔を作用極あるいは負極とし、ハーフセルおよびフルセルでリチウム金属の析出溶解試験を行った。ハーフセル試験では対極に 600 μm 厚のリチウム金属を用いた。一方、フルセル試験では正極に $LiFePO_4$ 塗工電極を用いて、リチウム金属の析出溶解(充放電)反応に及ぼす多孔質ポリイミド層の効果を検証した。また、比較のため、未修飾銅箔を用いて同様の試験を行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に未修飾および多孔質ポリイミド層を付与した銅箔上でのリチウム金属の析出過程を示す。未修飾銅箔上では、析出初期において全面が銀白色へ変化し、核形成が均一に起こる様子が認められた。しかし、その後の成長過程は不均一であり、局所的にリチウム金属の析出が進行した。いわゆるデンドライトと呼ばれる樹枝状の形態でリチウム金属が不均一に析出した。一方、多孔質ポリイミド層を付与した銅箔上では、核形成の様子は同様であったが、その後の成長が全面で均一に進行し、デンドライトの形成は認められなかった。本結果は、規則配列したポリイミド多孔質層によってリチウム析出の電流分布が均一化されたことに起因すると推察される。加えて、ポリイミド多孔質層の孔サイズがデンドライトの大きさに比べて十分に小さいことも効果的に働いたと考えられる。当日は充放電試験の結果も含めて多孔層の効果をより詳細に議論する。

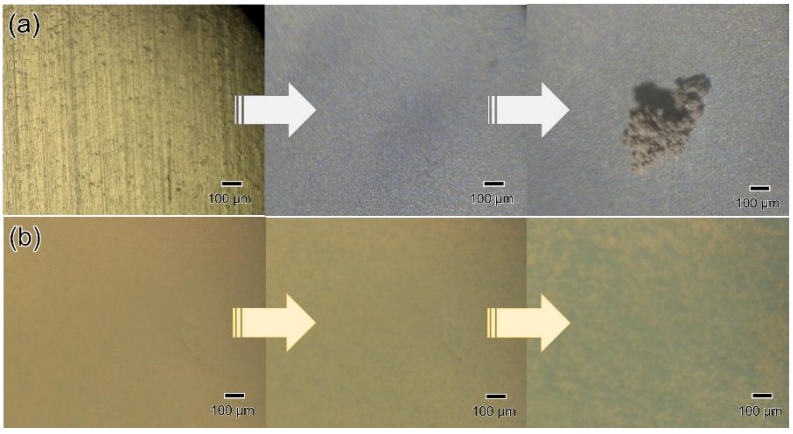


Fig. 1 Comparison of lithium metal deposition behavior on (a) bare and (b) porous polyimide coated Cu current collectors in ethylene carbonate/diethyl carbonate/dimethyl carbonate = 1/1/1 including 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ at 5 mA cm^{-2}.

参考文献

1) K. Qin et al., adv. Funct. Mater. 2021, 31, 2009694.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:45 S8-2(13号館1331)

セッション10（一般講演・学生講演）

座長:棟方 裕一(東京都立大学)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-2_2_05(一般講演)]

カーボネート系電解液を用いたアノードフリー電池のための添加剤の検討

〇吉田 瑠那[1]、内田 悟史[1] (1. 産業技術総合研究所)

10:15 ~ 10:30

[S8-2_2_06(学生講演)]

Ionic Liquid Additives Enhance the Deposition and Dissolution Efficiency of Lithium Metal Negative Electrode

〇Qiu Jie[1]、Wang Di[1]、Hwang Jinkwang[1]、Matsumoto Kazuhiko[1] (1. 京都大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-2_2_07(学生講演)]

Development of a facile evaluation method for the reversibility of lithium metal deposition/dissolution process

〇鄭 乃夫[1]、王 帝[2]、黄 珍光[2]、松本 一彦[2] (1. 京都大学工学部物理工学科、2. 京都大学大学院エネルギー科学研究科)

©公益社団法人電気化学会

カーボネート系電解液を用いたアノードフリー電池のための添加剤の検討

○吉田瑠那，内田悟史（産総研）

A novel additive for carbonate-electrolyte-based anode-free batteries

Luna Yoshida, Satoshi Uchida (AIST)

１．目的

アノードフリー電池は，電池構築時に負極活物質を組み込まず，集電箔のみを設置するため，エネルギー密度を最大化できる利点がある．現行の 4 V 級リチウムイオン電池用正極をアノードフリー電池に適用する場合，電解液は高い酸化耐性を有し，かつ広く流通している 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC 等のカーボネート系電解液が望ましい．一方，カーボネート系電解液は金属 Li 上で不安定な SEI を形成し，これが Li デンドライトやデッド Li の生成に繋がる．そのため，カーボネート系電解液の適用は，金属 Li の析出・溶解を伴うアノードフリー電池のクーロン効率を大幅に低下させる [1]．本研究では，1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC を適用したアノードフリー電池の安定作動を可能にする新規電解液添加剤として Tetrakis(trimethylsiloxy)titanium（TMST）を検討し，その電池特性および Li の析出・溶解に与える影響について分析を実施した．

２．実験

1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC (= 3:7, v/v) に対して 1 wt.%となるように TMST を添加し，これを電解液として使用した．正極は LCO，AB，PVdF を 96 : 1.5 : 2.5 の重量比で混合し，これを Al 集電箔上に塗布することで作製した．正極の活物質目付量は，金属 Li の溶解析出効率が 100%であると仮定した場合の可逆容量が約 2 mAh cm^{-2} となるようにした。作製した正極および電解液，ポリプロピレン系微多孔膜，Cu 箔を用いて 2032 型コインセル（LCO/Cu セル）を構築し、定電流充放電試験を実施した．電流密度は 0.2 mA cm^{-2}，電圧範囲は 3.0 – 4.2 V，試験温度は 30°C に設定した．1 サイクル目の満充電時および完全放電時においてコインセルを解体し，Li が析出した Cu (Li/Cu) 箔を取り出した．DMC を用いて Li/Cu 箔を洗浄，風乾させた後，析出した Li の形態を SEM で観察した．

３．結果および考察

Fig. 1 に 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC および 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC + 1 wt.% TMST を電解液とした LCO/Cu セルの充放電曲線を示す．TMST を添加しない場合，分極の増大を伴って容量が急激に低下するのに対し，TMST を添加することで初回クーロン効率は 85.5%から 91.1%に向上し，15 サイクル目における容量維持率は 18.4% から 81.3% に改善した．Fig. 2 に 1st 満充電時における Li/Cu 箔の写真と SEM 像を示す．TMST を添加しない場合 (Fig. 1a)，析出した Li は黒ずんでおり，またその形態は細かいものが多く見られた．これに対して TMST 添加系では (Fig. 1b)，析出した Li は金属光沢を有し，添加しない場合と比較して平板状に大きく成長する傾向が見られた．さらに，ここには掲載していないが，1st 完全放電時における Li/Cu 箔を SEM で観察すると，TMST を添加しない場合，Cu 箔上に繊維状の物質が確認され，これは残留 Li もしくは析出した Li を覆っていた SEI であると考えられる．一方，TMST 添加系では上記の物質はほとんど確認されなかった．以上のことから，TMST の添加により，Li の析出・溶解の可逆性を向上させ，またカーボネート系電解液の過剰な分解を抑制することで高電圧アノードフリー電池の実現の可能性を示すことができた．

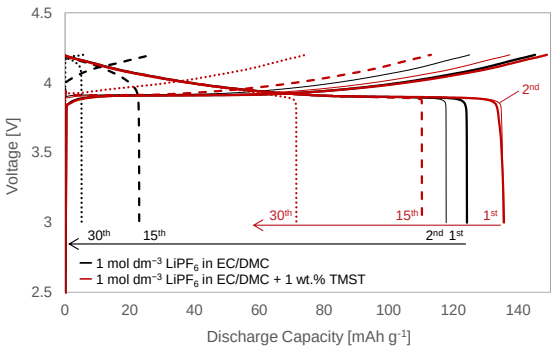


Fig. 1 Charge–discharge curves of LCO/Cu cell with each electrolyte.

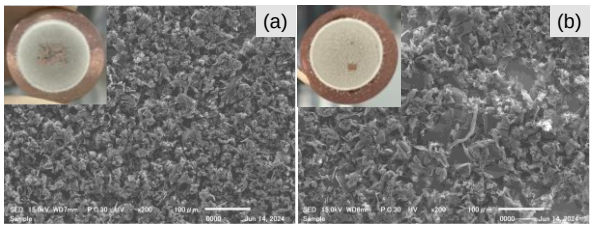


Fig. 2 Photographs and corresponding SEM images of deposited Li/Cu foil taken out from LCO/Cu cell with (a) 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC and (b) 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$ in EC/DMC + 1 wt.% TMST.

(1) J. Qian et al., *Adv. Funct. Mater.* **26**, 7094 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ionic Liquid Additives Enhance the Deposition and Dissolution Efficiency of Lithium Metal Negative Electrode

○Jie Qiu, Di Wang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto (Kyoto Univ.)

１．目的

The low redox potential of lithium metal negative electrode (−3.04 V vs. SHE) offers a high theoretical energy density but also leads to uncontrolled electrolyte decomposition, limiting both the cycle life and safety of lithium metal batteries. Recent strategies to enhance the reversibility of lithium metal negative electrodes utilize the use of (localized) high-concentration electrolytes which form solid electrolyte interphase (SEI) based on inorganic species by regulating solvation structures[1]. While this approach effectively suppresses dendrite growth and improves Coulombic efficiency during the deposition and dissolution process of lithium metal, it faces challenges, including increased viscosity, reduced conductivity, and high costs due to the large amounts of lithium salts and diluents required[2]. To address these issues, a small amount of ammonium ionic liquid [DEME][FSA] ([DEME]$^+$: *N*, *N*-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-methoxyethyl)ammonium, [FSA]$^-$: bis(fluorosulfonyl)amide) is proposed as an additive in a 1 mol dm^{-3} Li[FSA]/DME (1,2-dimethoxyethane) electrolyte. This additive improves the cycling efficiency and deposition morphology of lithium metal negative electrodes, leading to a longer cycle life in the Li/$LiFePO_4$ (LFP) full cells.

２．実験

The 1 mol dm^{-3} LiFSA/DME was used as the blank control electrolytes, compared to the one containing 0.2 mol dm^{-3} [DEME][FSA] additive. The Li/Cu cells were employed to evaluate the Coulombic efficiency of the Li metal electrode during cycling process. The effects of the additive on the morphology of deposited lithium were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The Li/LFP full cells were assembled to further verify the impact of the additive on full cell performance. Following an initial activation cycle, the cells were cycled within 2.5-4.0 V at rates of 0.2C (1C = 170 mAh g^{-1}) for charge and 0.5C for discharge.

３．結果および考察

Figure 1 compares the cycling performance of the Li/Cu cells with and without [DEME][FSA] additive. The Li deposition/dissolution efficiency of the Li/Cu cell using the blank electrolyte is lower and less stable than the cell with 0.2 M [DEME][FSA] that displayed more stable cycling capabilities. The Coulombic efficiencies of the latter reach approximately 99% within a few cycles. The morphology of deposited lithium was characterized by SEM. Lithium deposits more uniformly, forming a dense and bulk form with the [DEME][FSA] additive. In contrast, the deposit in the blank electrolyte is less uniform, exhibiting significant dendritic growth.

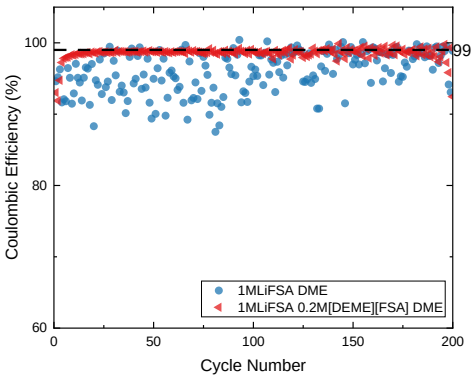


Fig. 1 Cycling performance of the Li/Cu cells with and without [DEME][FSA] additive. Current: 1 mA cm^{-2}, capacity: 1 mAh cm^{-2}.

Figure 2 further demonstrates the effectiveness of [DEME][FSA] as an additive in lithium metal batteries, particularly in terms of the long-term cycling stability of the Li/LFP full cells, compared to the blank electrolyte. With an N/P ratio of 4.9, full cells containing the [DEME][FSA] additive were able to stably cycle over 300 cycles, achieving capacity retention of 93.5% (vs. the 1st discharge capacity). In contrast, the cell without the additive experiences a considerable capacity decay after 250 cycles due to the depletion of the lithium negative electrode during cycling.

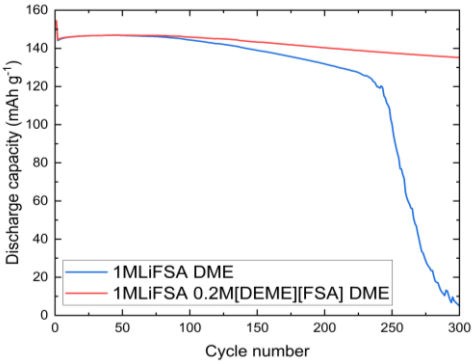


Fig. 2 Cycle test of the Li/LFP full cells with or without the addition of [DEME][FSA]. (1 C = 170 mA g^{-1}).

In conclusion, the comparative evaluation underscores [DEME][FSA] as an effective additive for enhancing the reversibility of lithium metal negative electrodes in promoting uniform deposition and mitigating dendritic growth. The additive markedly improves cycling stability and capacity retention in the Li/LFP full cells with significantly extended cycle life.

(1) S. Chen, J. Zheng, D. Mei, K.S. Han, M.H. Engelhard, W. Zhao, W. Xu, J. Liu, J.-G. Zhang, *Adv. Mater.*, 2018, **30**, 1706102.
(2) Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, A. Yamada, *Nat. Energy*, 2019, **4**, 269-280.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム金属析出・溶解過程の可逆性の簡易評価手法の開発

◯鄭乃夫, 王帝, 黄珍光, 松本一彦（京都大）

Development of a facile evaluation method for the reversibility of lithium metal deposition/dissolution process

Naifu Zheng, Di Wang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto (Kyoto Univ.)

１．目的

Lithium deposition/dissolution efficiency is a key factor in the development of Li metal batteries. Current methods for evaluating this efficiency using Li/Cu cells fail to accurately reflect the practical reversibility of Li metal electrodes because the surface environments and affinities for Li metal deposition and dissolution are different between Cu metal and Li metal electrodes. In addition, the deposition/dissolution efficiency cannot be properly assessed in Li/Li cells, since the Li electrode in Li/Li cells has a preloaded Li metal.[1] This study aims to develop a more accurate and facile method for quantitatively evaluating the efficiency of Li metal deposition/dissolution in Li/Li cells by analyzing voltage profile during cycling.

２．実験

The electrochemical experiments were conducted to evaluate Li deposition/dissolution efficiency using Li/Cu and Li/Li cells in coin cell configuration with 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1 v/v) and 2 M LiFSA in DME electrolytes. In Li/Cu cell tests, Li metal was deposited onto a Cu electrode and the dissolution process was considered complete when the voltage reached 1 V. The Coulombic efficiency was calculated as the ratio of the deposition time to the dissolution time. In Li/Li cell tests, Li metal was deposited onto a Li electrode, and the changes in voltage profile during Li dissolution process were monitored and analyzed to assess the efficiency. A three-electrode Li/Li symmetric cell with a Li metal reference electrode was used to record the potential profiles of both the working and counter electrodes. A Li/r-Li (r-Li: a restricted amount of Li metal) cell test was performed in the same as for the Li/Li cell by restricting the amount of Li metal in one electrode.

３．結果および考察

Figure 1 demonstrates the voltage profile during Li metal dissolution in the Li/Li cell. The profile clearly demonstrates the maximum peak when the electrode reaction mode transits from the dissolution of the deposited Li metal to that of the bulk Li (substrate), allowing for a quantitative assessment of Li deposition/dissolution efficiency.[2]

This method also demonstrates strong validation for evaluating Li consumption levels. A three-electrode cell test confirms that the observed voltage peak originates from the working electrode associated with a change in Li dissolution pattern (Figure 2). Moreover, this method also validated the evaluation of average Li deposition/dissolution efficiency in long-term cycles by extrapolating the efficiencies during early cycles using the Li/r-Li cell (r-Li: a restricted amount of Li metal).

This method enables early-cycle predictions of battery cyclability and can be applied to assess strategies for improving Li metal batteries, such as electrolyte engineering and SEI construction.

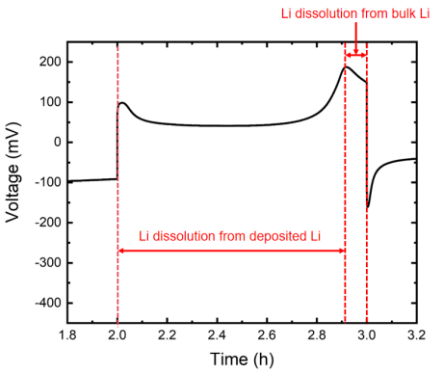


Fig.1. The voltage profile of the Li/Li cell during the first dissolution process with the 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1 v/v) electrolyte.

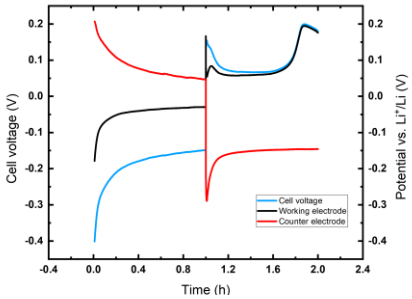


Fig.2. The first cycle cell voltage and potential profile of the Li metal electrode in the three-electrode cell during Li metal deposition/dissolution test with the 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC (1:1 v/v) electrolyte.

(1) Z. J. Cao, B. Li, S. B. Yang, *Adv. Mater*. **31**, (2019). 1901310.
(2) K. N. Wood, E. Kazyak, A. F. Chadwick, K. H. Chen, J. G. Zhang, K. Thornton, N. P. Dasgupta, *ACS Cent. Sci*. **2** (2016) 790−801.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:45 ~ 11:30 S8-2(13号館1331)

セッション11（一般講演・学生講演）

座長:渡邊 稔樹(京都大学)

主催：電池技術委員会

10:45 ~ 11:00

[S8-2_2_08(一般講演)]

リチウム金属の溶解析出反応における不均質性因子の検証

〇鈴木 克俊[1]、川建 裕[1]、Yong Che[1] (1. Enpower Japan株式会社)

11:00 ~ 11:15

[S8-2_2_09(一般講演)]

オペランドNMR計測用高品質セルの開発とデンドライト観測

〇後藤 和馬[1]、田上 修[1]、岡橋 亜希子[1]、福島 響生[1] (1. 北陸先端科学技術大学院大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-2_2_10(学生講演)]

二種類の電解液を用いたリチウム金属負極パウチセルにおける拘束圧の影響

〇辨﨑 佑希[1]、奈良 洋希[1]、門間 聰之[1] (1. 早稲田大学)

©公益社団法人電気化学会

リチウム金属の溶解析出反応における不均質性因子の検証

〇鈴木 克俊，川建 裕，Yong Che（Enpower Japan 株式会社）

Verification of heterogeneity factors in the dissolution and precipitation reactions of lithium metal

Katsutoshi Suzuki, Yutaka Kawatate, Yong Che (Enpower Japan Corp.)

１．目的

リチウム金属２次電池では充放電を繰り返すことにより、負極界面に抵抗の大きなデッドリチウム層が成長し、性能を悪化させることが分かっており、実用化に向けて改善が必要である。充電時にリチウムイオンが負極上で針状に析出・成長し、セパレータの目詰まりや短絡を引き起こす課題が知られている。電解液中に添加剤を加えることで、負極表面に固体電解質界面層（SEI）が形成され、針状のリチウム成長を抑制する効果があることが確認されている。しかし、均質でない SEI が形成された場合、界面抵抗の小さな部分にリチウムイオンの移動が集中し、局所的な SEI の堆積が進行する可能性がある[1),2)]。本研究では、この現象が界面の不均質性に起因すると仮定し、その要因の一つとして電解液の存在状態に着目した。我々はこれまで、負極とセパレータの間に電解液保持層を配置する手法を報告[3)]してきたが、今回はさらに、難溶性の電解質粒子を担持した電解液保持層を用いて、リチウムイオン濃度を均質化する手法について検討した。

２．実験

正極には正極活物質 NCM811 を含む合剤電極、セパレータには多孔質ポリオレフィン膜（厚さ 15μm、空隙率 55-60%）または、多孔質ポリオレフィン膜と不織布（空隙率 55-60%）を使用した。電解液には、1M $LiPF_6$/炭酸エチレン（EC）/炭酸ジメチル（DMC）を含む電解液 A と、電解液 A に添加剤 X を加えた電解液 B を使用し、負極にはリチウム金属箔を用いて 2032 型コインセルを作製した。電解液保持層として使用する不織布は、多孔質ポリオレフィン膜とリチウム金属箔の間に配置した（Fig.1）。さらに、難溶性の電解質粒子を不織布繊維上に担持させたものを配置したセルを作製した（Fig.2）。充放電評価は、カットオフ電圧 3.0－4.25V で、充電レートは CC-CV 方式で 0.2C（0.05C でカット）、放電レートは CC 方式で 0.5C で実施した。サイクル試験後、SOC100%のコインセルをアルゴングローブボックス内で解体し、リチウム負極表面を DMC で洗浄後、乾燥させた。その後、走査電子顕微鏡（SEM）でリチウム負極表面及び断面（イオンミリング法）を観察し、二次電子像を取得した。

３．結果および考察

電解液 A を用いて電解液保持層なしのサイクル試験を行った結果、短絡が発生。負極表面の SEM 観察では 0.1μm 径の針状リチウムが束となって存在していることを確認。一方、電解液 B では短絡が抑制され、サイクル特性が向上するものの、負極表面の SEM 観察では突起状 SEI が確認され、凹凸のある不均質な界面となっていることを確認。SEI 形成過程においても、負極界面の電解液の不均質性に起因し、リチウムイオン濃度の偏りが起こっているものと推察される。

次に、電解液保持層を配置した状態で電解液 B についてサイクル試験を行った結果、突起状 SEI 生成が抑制され、サイクル特性の向上効果を確認。電解液保持層を配置することで、界面に存在する電解液が潤沢となり、添加剤による SEI 形成過程が均質化されたためと推察される。また、電解液保持層に難溶解性の電解質粒子を担持させた結果、更なるサイクル特性の向上を確認。電解液保持層のみを配置した場合よりも負極界面におけるリチウムイオン濃度の均質化が促進された可能性がある。

本発表では、サイクル特性（放電容量維持率、サイクル寿命、放電曲線、抵抗分析）などの結果と併せて、SEM 観察により得られた構造の違いについて詳細な解析を進め、電解液保持層に担持した電解質粒子の作用について考察し、報告する。

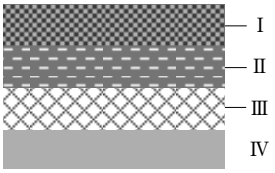


Fig. 1.
I : Cathode
II : Porous Polyolefin Membrane
III : Nonwoven fabric
IV : Anode

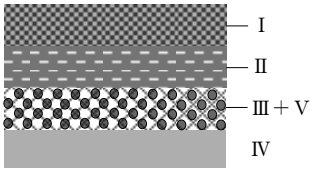


Fig. 2.
I : Cathode
II : Porous Polyolefin Membrane
III : Nonwoven fabric
IV : Anode
V : Electrolyte particles

1) Adv, Sci., 2016, 3, 1500213.
2) eTransportation, 204, 20, 100330.
3) 鈴木, 第 65 回電池討論会, 2D13(2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オペランド NMR 計測用高品質セルの開発とデンドライト観測

○後藤和馬[1]，田上 修[1]，岡橋亜希子[1]，福島響生[1]（北陸先端大[1]）

Development of High-Quality Cells for *operando* NMR Analysis and Observation of Metal Dendrite

Kazuma Gotoh[1], Osamu Tagami[1], Akiko Okahashi[1] and Hibiki Fukushima[1] (JAIST[1])

１．目的

リチウム核やナトリウム核の固体核磁気共鳴（NMR）は，電池中のリチウム，ナトリウムの状態を直接観測できる分析手法である．特にデンドライト（金属）リチウム，ナトリウムではイオン性のリチウム，ナトリウムに比較して伝導電子によるナイトシフトによりピークが高周波数側に大きくシフトするため，NMR は炭素負極内の擬金属クラスターやデンドライトを明瞭に区別できる．我々はこれまでリチウムイオン電池（LIB），ナトリウムイオン電池（NIB）を直接観測するオペランド NMR 計測手法を発展させてきており，黒鉛負極，ハードカーボン負極における過充電時の擬金属クラスター生成，デンドライト生成過程の観測に成功している[1]．しかしこれまでの測定セルは電極面積の小ささに起因する NMR 信号強度の不足，全固体電池等への適用時の電極の加圧不足などの課題があった．さらに NMR の照射電磁波や共鳴信号の透過のためセル外装に用いている樹脂（PEEK）が微量の水分を透過するため，徐々に電池内部に大気中の水分が浸透し，電池が比較的早く（1 日～数日以内に）劣化することから正確な長期的評価ができないという大きな問題があった．本研究では従来より電極面積を拡大し，内部電極および電解質の加圧を可能としたセル外装(a)を開発し，負極に炭素材料（ハードカーボン;HC）を用いた全固体 LIB の評価を行った．また水分浸透問題を解決するために PEEK ではなく完全非磁性セラミック胴体および金属電極版からなる新たなセル外装(b)を設計作製し，当該セルを用いて黒鉛負極の溶液 LIB を作製し充放電挙動を観測した．

２．実験

Ar 雰囲気中で HC：固体電解質（Li_6PS_5Cl）：導電助剤を重量比 10：6：1 で混合し負極合剤を作製した．2.1 GPa で加圧し固体電解質と負極合剤のペレットを作製した後，固体電解質／負極合剤ペレット，対極（金属 Li）を開発したオペランド NMR 計測用セル(a)に入れて組み立てた（Cell(a)）．作製したセルについて，固体 NMR 装置（Bruker AVANCEIII500 及び電流印加回路付特殊プローブ）を用いて充放電，もしくは過放電（overlithiation）を行いながら，同時に ^{7}Li NMR の信号取り込みを実行した．

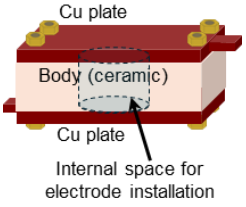


Fig. 1 Conceptual exterior view of the Cell(b).

また非磁性セラミック及び金属電極板からなるセル外装(b)(Fig. 1)を用い，負極（球晶黒鉛シート），セパレーター（GF），対極（金属 Li）を組み合わせ，1M $LiPF_6$ EC/DEC(1:1)電解液を 60μL 添加し密閉したハーフセルを作製した（Cell(b)）．当該セルを 0.1 C で 5 サイクル定電流充放電させその充放電挙動を観測した．また 5 サイクル後のセルをそのまま NMR プローブ内に挿入し，^{7}Li NMR 観測を行った．

３．結果および考察

Fig. 2に0.1 Cで充放電を行ったCell(a)の充放電プロファイル及び対応するオペランド^{7}Li NMRスペクトルを示す．Dischargeによる電位低下，0 Vでの維持，その後のChargeによる電位上昇に連動して，擬金属Liクラスターに帰属できる^{7}Li NMRピークの生成（50 ppm），シフト（→102→0 ppm），消失（0 ppm）の一連の過程を観測し，硫化物系全固体電池中のHC負極における擬金属リチウムクラスター形成，消失過程を直接観測できた．また過放電（overlithiation）実験によりデンドライト生成過程を観測できた．

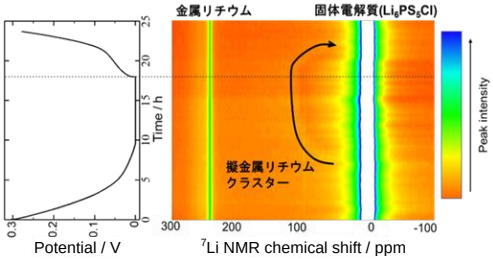


Fig. 2 Discharge and charge profile of the Cell(a) and corresponding *operando* ^{7}Li NMR spectra.

Cell(b)の充放電試験の結果，当該セルでは5サイクル後もセルの放電容量は全く劣化せず初回放電容量（323 mAh g^{-1}）を維持できており，この新規作製外装を用いたセルを大気中で約5日間充放電させてもほとんど劣化なく動作することが分かった（Fig. 3）．また5サイクル後0 Vに放電した当該セルの^{7}Li NMRでは明瞭なLiC_6の信号（44 ppm）を高感度に観測できた．当該セルにより，電池のサイクルによる劣化過程が正確に評価可能な *operando* NMR測定技術を確立した．

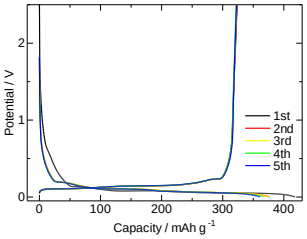


Fig. 3 Discharge and charge profiles of the first five cycles of the Cell(b).

(1) K. Gotoh et al., *J. Mater. Chem. A* **8**, 14472 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二種類の電解液を用いたリチウム金属負極パウチセルにおける拘束圧の影響

○辨﨑 佑希[1]，奈良洋希[2]，門間聰之[1]（早大[1]，早大 理工総合研[2]）

Effect of pressure on two types of lithium metal anode pouch cells with different electrolytes

Yuki Benzaki,[1]Hiroki Nara,[2] and Toshiyuki Momma[1] (Waseda Univ.,[1] Waseda Res. Inst. for Sci. and Eng.[2])

１．目的

リチウム金属負極は，高い理論容量 (3861 mAh g^{-1}) ，卑な酸化還元電位 (−3.04 V vs. SHE) の利点を持つため，次世代の負極材料として永く研究がされている．一方で，リチウム金属は充電反応においてデンドライト析出が発生し，それに伴い内部短絡やデッドリチウムが生成される．それにより，サイクル寿命やクーロン効率の低下などの課題があるため実用化が妨げられている．

一方で，リチウム金属負極の研究ではコインセルの検討が主流であり，パウチセルなどへの電極表面積を大きくした系ではコインセルと同様の性能が得られないことがある．そこで本検討では，パウチセルに対して圧力を定量的に印加することの出来る治具を作製し，実用に近いセルにおけるリチウム金属負極への拘束圧による影響を評価することを目的とする．

２．実験

パウチセルに拘束圧を印加するための治具を作製し，ボルトを締めるトルク値を制御することで，パウチセルに対する拘束圧を定量的に変化させながら充放電試験を行った．内部パウチセルは，作用極にリチウム金属負極を使用し，電解液として汎用的に広く用いられている 1M $LiPF_6$ (Lithium Hexafluorophosphate) in Ethylene carbonate (EC)/ Diethyl carbonate (DEC) (1/1,v/v)を使用したものと，硫黄正極に対して良い CEI[(1)]を形成し良好なサイクル特性が得られる，1 M Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiTFSI) in fluoroethylene carbonate (FEC)/Hydrofluoroether (HFE) (1/1, v/v)を用いたパウチセルの二種類を作製した．充放電試験条件は，EC/DEC では，電流密度 2 mA・cm^{-2},カットオフ容量 10 mAh・cm^{-2} で行い，FEC/HFE では，電流密度 0.5 mA・cm^{-2},カットオフ容量 5 mAh・cm^{-2} で行った．

３．結果および考察

Fig.1 に FEC/HFE 電解液における拘束圧を変化させた際のリチウム金属負極対称パウチセルの連続充放電試験結果を示す．この結果から拘束圧を 0.6 N・m まで印加することで，対称セルにおけるサイクル特性が向上することが確認された．加えて，Fig. 2 のように拘束圧を加えていないリチウムと比較すると析出形態が変化し，リチウム金属負極のラフネスが軽減されたことが示唆された．Fig. 1 の連続充放電試験において，充放電試験を行いながら交流インピーダンス測定を行い，SEI の抵抗及び容量について評価したところ，拘束圧を印加することで，高周波側 SEI 半円由来のインピーダンスが減少するという結果が得られた．これらの傾向は EC/DEC を使用したパウチセルでも見られ，拘束圧によって，パウチセルにおいても既報[(2)]同様のサイクル特性の改善が見られ，この良好化原因として高周波側 SEI が関連している可能性がある．

当日は，これら二種類の電解液における圧力を印加した際のリチウム金属負極の充放電挙動の差異及び類似点から，拘束圧という物理的パラメータがリチウム金属の酸化還元にどのような影響を与えているのかという部分を評価する．

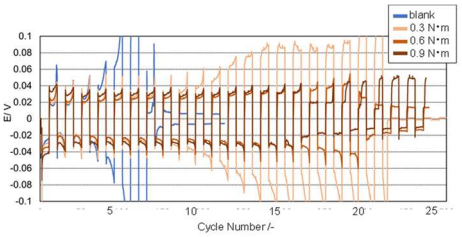


Fig. 1. Charge discharge curve of lithium metal in FEC/HFE based electrolyte

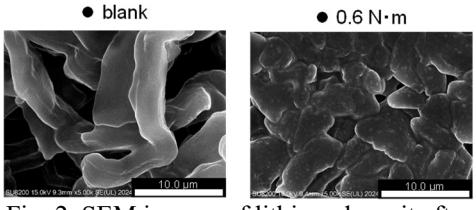


Fig. 2. SEM images of lithium deposit after 5 cycles in FEC/HFE based electrolyte

謝辞

本研究は，JST 革新的 GX 技術創出事業(JPMJGX23S0)の支援を受けました．関係者各位に深く感謝申し上げます．

(1) Yuya Torii *et al,. J. Phys. Chem. C*, **127**, 15069 (2023)
(2) Wei Liu *et al,. Adv. Energy Mater.* **14** 2302261 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S8-3(13号館1321)

セッション9（学生講演）

座長:大久保 將史(早稲田大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-3_2_01(学生講演)]

Effects of Ca-doping on air stability and electrode performance of P2 type $Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$

〇マハパトラ モナリシャ[1]、守谷 洸大[1]、Gossage Zachary T.[1]、Lee Changhee[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (1. Tokyo University Of Science)

9:15 ~ 9:30

[S8-3_2_02(学生講演)]

O3-Na$[Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}]O_2$の合成方法の違いがNa電池正極特性に及ぼす影響

〇鳥海 翔[1]、守谷 洸大[1]、李 昌熹[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-3_2_03(学生講演)]

ナトリウムイオン電池用O3型層状酸化物の電気化学特性に影響する各種因子の検討

〇笠井 翔太[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-3_2_04(学生講演)]

Na_xCoO_2結晶多形の合成と実用判断に向けた電池特性比較

〇竹村 美香[1]、守谷 洸大[1]、鳥海 翔[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

Effects of Ca-doping on Air Stability and Electrode Performance of P2 Type $Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$

Monalisha Mahapatra,[1] Kodai Moriya,[1] Zachary Gossage,[1] Changhee Lee,[1] Shinichi Kamakura,[1] and Shinichi Komaba[1]
（Tokyo University of Science[1]）

1. Introduction

Na-ion batteries (NIBs) are considered as a promising energy source alongside Li-ion batteries owing to their low-cost, abundant and widely available resources. For the positive electrode, P2-type layered transition metal oxides (*i.e.* P2-Na_xTMO_2, TM = transition metal) have garnered significant interest for their excellent rate capability and cycling performance. Our group reported P2-type $Na_{2/3}[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ (P2-NFM) as a promising positive electrode for NIBs, showing a high reversible capacity of 190 mAh g^{-1}. However, improving its stability in air and moisture remains an important challenge for its practical use.[1] Particularly, P2-Na_xTMO_2 often undergo structural transformations by reacting with air, *e.g.* CO_2 and H_2O, which increases battery manufacturing costs due to the need for a strictly controlled atmosphere. To overcome this problem, we have been exploring partial replacement of Na^+ ions with electrochemically inactive Ca^{2+} ions to enhance the structural stability by forming strong Ca^{2+}-O^{2-} bonds.[2] In this study, we synthesized P2-$Na_{2/3-2x}Ca_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ with varied Ca doping amount and investigated the effect of Ca substitution on its air/moisture stability and electrode performance in NIBs.

2. Experimental

The P2-type $Na_{2/3-2x}Ca_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ (x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.05) samples were synthesized through the solidstate method. Stoichiometric amounts of Na_2CO_3 (with excess 5 %), $Ca(OH)_2$, Fe_2O_3, and Mn_2O_3 were ball-milled, immediately followed by quenching inside an argon filled glovebox.[1] For testing air and water exposure, the synthesized materials were stored under a moist atmosphere or submersed directly in deionized water, dried under vacuum at 100 °C for 24 hours. For galvanostatic cycling, the working electrodes were prepared by mixing the synthesized layered oxides with acetylene black and polyvinylidene fluoride binder in a weght ratio of 80:10:10 wt% in N-methyl-2-pyrrolidone to make a slurry, then spread on Al foil. Na metal was used as the counter electrode, and commercial 1.0 mol dm^{-3} $NaPF_6$ in propylene carbonate solution was used as the electrolyte.

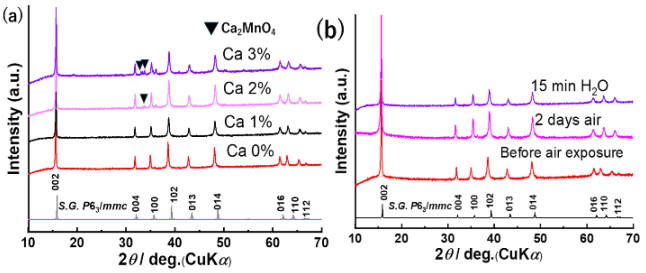


Fig.1. XRD patterns of (a) the synthesized P2-NFM powders with various amounts of Ca doping and (b) the 1% Ca-doped P2-NFM after exposure to water and air.

3. Results and Discussion

As shown in Fig. 1a, the X-ray diffraction (XRD) patterns of the synthesized P2-$Na_{2/3-2x}Ca_xFe_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ powders were well-indexed to P2-type layered oxide structure with a $P6_3/mmc$ space group. For 1% Ca-doped samples, no impurity peaks were observed, indicating uniform incorporation of Ca into the Na layer. With increasing the concentration of doped Ca, the P2-type crystal structure was retained, though minor impurities such as Ca_2MnO_4 appeared. After exposing undoped P2-NFM to air for 2 days, hydrated peaks and other impurities emerged along with a shift in the 002 peak, indicating Na^+ ion extraction. However, in the 1% Ca-doped sample, no hydrate peaks were observed after air exposure (Fig. 1b), suggesting that Ca^{2+} ion doping stabilizes the structure and prevents reaction with the air.

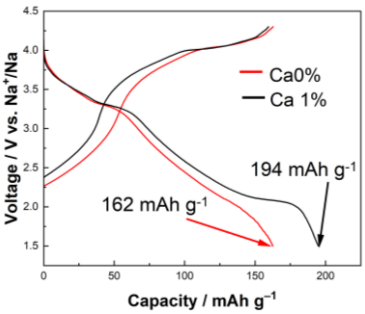


Fig. 2. Galvanostatic charge-discharge curves of undoped and 1% Ca-doped P2-NFM after air exposure for 2 days.

The galvanostatic charge-discharge curves of the materials after air exposure further demonstrated the improved stability with the 1% Ca-doped sample exhibiting a higher reversible capacity of 194mAh g^{-1}, compared to 162 mAh g^{-1} for undoped P2-NFM (Fig. 2). Furthermore, the 1% Ca-doped material exhibited a better C- rate performance, and similar improvements were observed with the 2% Ca-doped samples which we will discuss in our presentation.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba, et al., *Nat. Mater.* **11**, 512 (2012)
(2) Tae-Yeon Yu, et al., *J. Mater. Chem. A* **8**, 13776 (2020).
(3) M.Matsuzaki, S. Komaba, et al., *Batter. Supercaps* **7**, e202400009 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

O3-Na[$Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}$]O_2 の合成方法の違いが Na 電池正極特性に及ぼす影響

○鳥海　翔[1]，守谷　洸大[1]，李　昌熹[1]，熊倉　真一[1]，駒場　慎一[1]（東京理科大学[1]）

Influence of Synthesis Methods on the Electrode Performance of O3-Na[$Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}$]O_2 for Na-ion Batteries

Sho Toriumi,[1] Kodai Moriya,[1] Changhee Lee,[1] Shinichi Kumakura,[1] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. of Sci.[1])

1．目的

次世代二次電池である Na イオン電池の正極材料として，層状酸化物 (Na_xTMO_2; TM = 遷移金属) が注目されている．我々は高容量かつ長期サイクル安定性を両立する O3 型 Na[$Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}$]O_2 (NaMFN)をはじめ，多様な組成や構造を持つ電極材料を見出してきた[1]．LIB 用の $LiNiO_2$ 正極の諸特性が，合成方法で大きく変わるように，NIB でも近年，合成方法の工夫により Na イオン電池用の層状酸化物正極の電池特性を向上させる試みに注目が集まっているが[2]，上述したような多くの構成元素を含む系について検討した例は少ない．本研究では，NaMFN をさまざまな原料調製および焼成プロセスを用いて合成し，合成方法が NaMFN 正極の電気化学特性に及ぼす影響を調査した．

2．実験

NaMFN は，以下の 3 種類の合成経路を用いた固相反応により合成した．まず，単段階合成 (NaMFN) では，Na_2CO_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, $Ni(OH)_2$ をボールミルで破砕混合後，空気中 800 ºC で 24 時間焼成することで直接層状酸化物を得た．次に，多段階合成 (MS-NaMFN) では，Na_2CO_3 以外の遷移金属酸化物をボールミルで破砕混合後，空気中 1000 ºC で 5 時間焼成することで酸化物前駆体を合成し，その後 Na 源と混合・再焼成する手法を採用した．さらに，スプレードライを用いた多段階合成 (MS-NaMFN-SD) では，遷移金属酢酸塩を用いたスプレードライ法により酸化物前駆体を合成し，Na 源と混合後に焼成する手法を採用した．得られた試料の評価には，放射光 X 線回折 (SXRD) 分析，走査電子顕微鏡 (SEM) 観察，定電流充放電試験などを用いた．電気化学評価は，合成試料を含む合剤電極を作用極とし，Na 金属を対極，1 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / propylene carbonate を電解液とするコインセルで実施した．

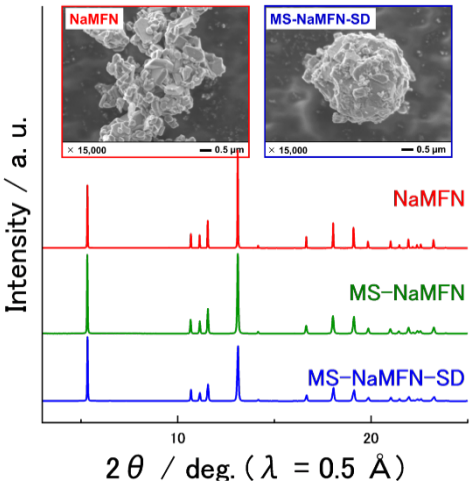


Fig. 1. SXRD patterns and SEM images of O3-Na[$Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}$]O_2 by different synthesis methods.

3．結果および考察

得られた試料の SXRD 図形および SEM 像を Fig. 1 に示す．すべての回折線は六方晶系の空間群 $R\bar{3}m$ で帰属でき，いずれも O3 型構造の層状酸化物であった．それぞれの粒子形態を比較すると，NaMFN や MS-NaMFN は粒径数百 nm の一次粒子が不規則に凝集した二次粒子を形成する一方で，MS-NaMFN-SD は 2~3 μm 程度の球状二次粒子を形成することが分かる．これは，スプレードライ法を用いた原料調製により，整形された二次粒子を有する層状酸化物の合成が可能であることを示唆している．

電圧範囲 2.0 – 4.0 V (vs. Na) での充放電測定による放電容量の推移を Fig. 2 に示す．いずれの試料も初回の放電容量は約 137 mAh g^{-1} と同等であった一方，100 サイクル後の容量維持率は NaMFN, MS-NaMFN, MS-NaMFN-SD でそれぞれ 66.6%, 75.0%, 84.3%であり，スプレードライ法を用いた前駆体調製と多段階焼成合成によりサイクル特性が改善することが分かった．講演では，これらの材料のレート特性や充放電中の構造変化などについて詳しく議論する．

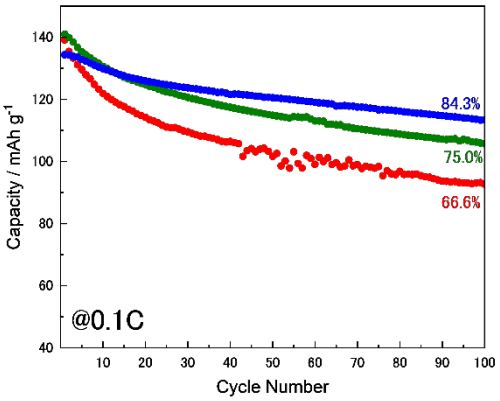


Fig. 2. Cycle performance of O3-Na[$Mn_{0.3}Fe_{0.4}Ni_{0.3}$]O_2.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba *et al*, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, 5 A3131 (2013).
(2) A. Manthiram *et al, Adv. Funct. Mater.*, **35**, 6 2420706 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナトリウムイオン電池用 O3 型層状酸化物の電気化学特性に影響する因子の検討

○笠井翔太，宇賀田洋介，藪内直明（横浜国立大）

Factors Affecting Electrochemical Properties of Ni, Mn-based O3-type Layered Oxides for Sodium-ion Batteries

Shota Kasai, Yosuke Ugata, and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

1．目的

リチウムイオン電池は高いエネルギー密度を有する蓄電池として広く用いられている。しかし、リチウム資源の産出国は南米などの国に偏っていることから、リチウム原料の価格は不安定である。そこで、リチウムの代わりに資源が豊富なナトリウムをキャリアイオンとするナトリウムイオン電池が注目を集めている。これまでにナトリウムイオン蓄電池用正極材料として様々なナトリウム含有層状酸化物が報告されてきた。本研究では、層状酸化物系材料の中でも O3 型層状酸化物に着目し、$NaNiO_2$,[1] $NaMnO_2$,[2] 及び $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$[3] の 3 種類の正極材料を合成し、これらの材料の電気化学特性に与える因子について系統的に比較検討を行った。

2．実験

$NaNiO_2$ は NaOH と NiO を乳鉢と乳棒を用いて混合後ペレットに成形し、酸素雰囲気で焼成することで得た。$NaMnO_2$ は Na_2CO_3 と Mn_2O_3 を湿式ボールミルで混合後ペレットに成形し、Ar 雰囲気下での焼成により合成した。$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ は Na_2CO_3、NiO、Mn_2O_3 を湿式ボールミルで混合後ペレットに成形し、空気中で焼成することで得た。それぞれの試料の結晶構造は粉末 X 線回折測定を用いて解析した。また、二極式電気化学セルを用いた定電流充放電試験により、合成した試料の電気化学特性を評価した。

3．結果および考察

Figure 1 にそれぞれの試料の X 線回折図形を示す。$NaNiO_2$ と $NaMnO_2$ は遷移金属層が歪んだ O'3 型の層状構造であることがわかった。これは、Ni^{3+}, Mn^{3+}が共に Jahn-Teller 活性なイオンであることに起因している。一方、Jahn-Teller 不活性な Ni^{2+}, Mn^{4+}からなる $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ は、遷移金属層内に歪みのない O3 型の層状構造をとることが確認された。Figure 2 にそれぞれの試料の定電流充放電試験の結果を示す。4.5 V まで充電を行った場合、$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$, $NaMnO_2$, 及び $NaNiO_2$ の初回放電容量はそれぞれ 175，145, 及び 150 mA h g^{-1} であることがわかった。また、いずれの試料においても大きな不可逆容量が確認された。これは充電時に電極活物質の不可逆な結晶構造変化や電解液の分解が一因と考えられる。一方、上限電圧を低下させると、$NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ と $NaNiO_2$ では可逆性が大きく向上することが確認された。しかし、$NaMnO_2$ では上限電圧を低下させることによる可逆性の向上は確認されなかった。当日はこれらの結果を踏まえ、各試料の充放電時の結晶構造変化や電気化学特性について詳細に議論するとともに、充放電の可逆性に影響する因子と可逆性向上に向けた検討についても報告する。

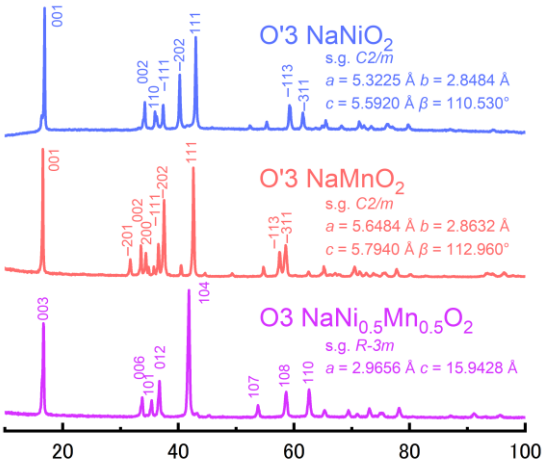


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of $NaNiO_2$, $NaMnO_2$, and $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$.

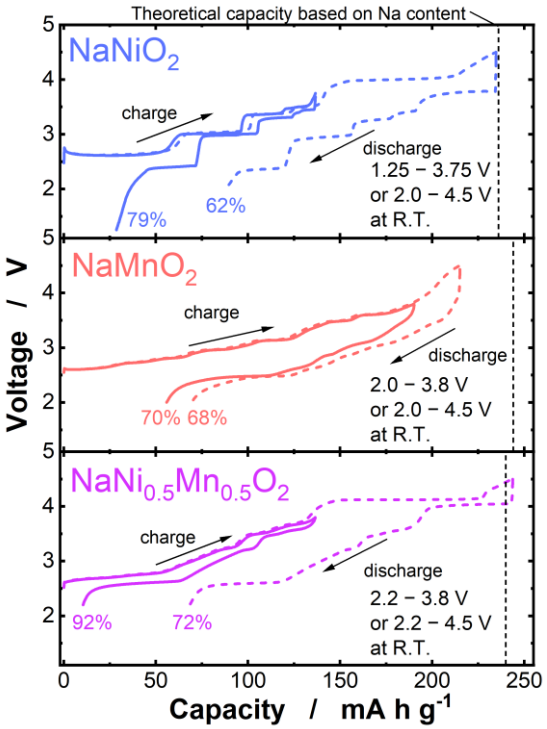


Fig. 2. Comparison of charge/discharge curves of $NaNiO_2$, $NaMnO_2$, and $NaNi_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ at a rate of 10 mAg^{-1} with different cut-off voltages.

(1) P. Vassilaras *et al.*, and G. Ceder, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A207 (2013)., (2) X. Ma *et al.*, G. Ceder, *J. Electrochem, Soc.*, **158**, A1307 (2011)., (3) S. Komaba, N. Yabuuchi *et al.*, *Inorg. Chem.*, **51**, 6211 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na_xCoO_2 結晶多形の合成と実用判断に向けた電池特性比較

○竹村 美香[1]、守谷 洸大[1]、鳥海 翔[1]、熊倉 真一[1]、駒場 慎一[1] (東京理科大学[1])

Synthetic process and comparative study of practical performance of layered Na_xCoO_2 polymorphs

Mika Takemura,[1] Kodai Moriya,[1] Sho Toriumi,[1] Shinichi Kumakura,[1] Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. Sci.[1])

1．目的

次世代 Na イオン電池の正極材料として、多様な組成や多形が合成可能な層状酸化物 Na_xTMO_2 (TM = 遷移金属)が注目されている。一般に、Na/TM 原子比 = 1 の O3 型と、Na/TM = 2/3 の Na 欠損組成を持つ P2 型の層状構造が広く研究されている[1]。有望電極材料の探索において、活物質･導電剤･結着剤を一定の重量比で作製した電極を用いた実験比較が一般的である。しかし、この手法では Na 欠損組成の放電容量が大きく見積もられるなど、定量的な比較が難しい。また、O3 型と P2 型は異なる粒子形態を持ち[2]、これも電極特性に大きく影響を及ぼす。そこで本研究では、O3 型および P2 型 Na_xCoO_2 をモデル材料として合成条件の最適化を行った。粒子形態の揃った O3 型および P2 型材料の電気化学特性を比較することで、多形間のサイクル特性や Na 拡散性を議論する。

2．実験

Na_xCoO_2 は固相法により合成した。O3 型と P2 型ともに NaOH と Co_3O_4 を原料に用いて合成した。得られた試料は、XRD、SEM、粒度分布測定、定電流充放電試験から評価した。電気化学測定にはコイン型セルを使用し、活物質、導電助剤 (AB) 、結着剤 (PVdF) を一定割合で混合して Al 箔に塗布した合剤電極を作用極とし、Na 金属を対極としたハーフセルで評価した。

3．結果および考察

P2/O3-Na_xCoO_2 の焼成温度、時間および雰囲気を調整し、粒径制御を試みた結果を Fig. 1 に示す。大気下 750 ˚C で焼成すると、全ての回折線が空間群 $P6_3/mmc$ で帰属可能な P2-$Na_{2/3}CoO_2$ が得られ、同様に O_2 雰囲気下 500 ˚C で焼成すると空間群 $R\bar{3}m$ で帰属可能な O3-$NaCoO_2$ が得られた。二つの試料は、同等の結晶性と粒度分布となった。P2/O3 で比較するために、従来の重量比で作製した P2-$Na_{2/3}CoO_2$、O3-$NaCoO_2$ の合剤電極に加え、活物質 (P2- $Na_{2/3}CoO_2$, O3-$NaCoO_2$) の物質量を等しくした上で，AB と PVdF を同量加えた合剤電極 P2-$Na_{2/3}CoO_2$-mod を作製した。それぞれの 2 サイクル目の充放電試験の結果を Fig. 2 に示す。P2-$Na_{2/3}CoO_2$-mod では 129.1 mAh g^{-1} の容量が得られ、完全放電時の重量比を揃えることができた。発表では、合成条件の最適化を含め、電極合剤の条件を調整して得られた O3 型および P2 型のサイクル特性を比較し、加えて Na 拡散挙動の違いについても議論を行う。

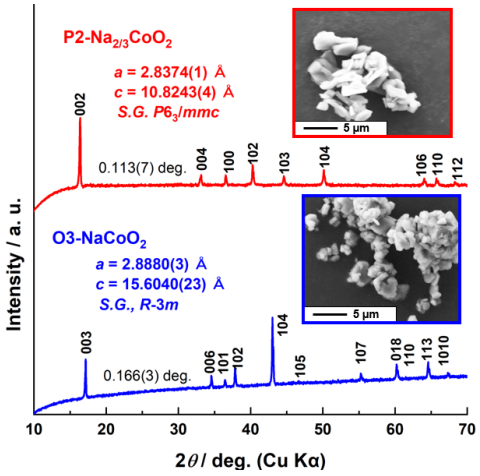


Fig. 1 XRD patterns and SEM images of Na_xCoO_2

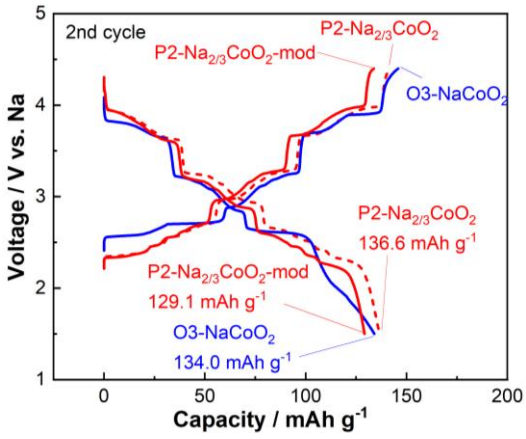


Fig. 2 Charge/discharge curve for the 2nd cycle of Na_xCoO_2.

(1) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al.*, *Nat. Mater.*, **11**, 512 (2012).
(2) Y. Lei, G. Ceder, *et al.*, *Chem. Mater.*, **26**, 18, 5288 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S8-3(13号館1321)

セッション10（学生講演・一般講演）

座長:藪内 直明(横浜国立大学)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-3_2_05(一般講演)]

Na欠損型層状酸化物正極に用いるNa_2CO_3犠牲塩と水系バインダーの複合効果

〇李 昌熹[1]、清水 優好[1]、多々良 涼一[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

10:15 ~ 10:30

[S8-3_2_06(一般講演)]

Mn系酸フッ化物混合正極の多電子大容量化

〇岡田 重人[1]、藤原 誠子[1]、伊藤 正人[1] (1. 九州大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-3_2_07(学生講演)]

Operando Mn–およびBi–XAFSによる水和二酸化マンガン正極の充放電メカニズム解析

〇小笹 亮平[1]、池澤 篤憲[1]、陶山 博司[2]、松永 朋也[2]、井上 俊彦[2]、岡島 武義[1]、荒井 創[1] (1. 東京科学大学、2. トヨタ自動車株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S8-3_2_08(一般講演)]

アミド結合の特性を活かした長寿命でリサイクルに適した有機二次電池材料の開発

〇福間 早紀[1]、佐野 光[1]、山内 萌瑛[2]、安田 佳祐[2]、安藤 尚功[1]、八尾 勝[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 神戸高専)

©公益社団法人電気化学会

Na 欠損型層状酸化物正極に用いる Na_2CO_3 犠牲塩と水系バインダーの複合効果

○李昌熹 [1]，清水優好 [1]，多々良涼一 [1]，保坂知宙 [1]，駒場慎一 [1]（東京理科大学 [1]）

Synergistic Effects of Na_2CO_3 Sacrificial Salt and Water-Soluble Binder for Na-Deficient Layered Oxide Cathodes

Changhee Lee,[1] Masayoshi Shimizu,[1] Ryoichi Tatara,[1] Tomooki Hosaka,[1] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. of Sci.[1])

1．目的

近年, 低コストで資源制限のない次世代二次電池として, ナトリウムイオン電池が注目されている. 特に, ナトリウム欠損型である P2 型層状酸化物は，高い放電容量と作動電圧を示すことから，有望な正極材料として研究されている [1]．しかし，P2 型酸化物の Na 初期組成が 0.67 と欠損しているため，Na を含まない負極と組み合わせた実用電池の構築のためには，不足分の Na を補填する必要がある．当研究室では，その手段の一つとして，電気化学的に酸化分解する固体犠牲塩を正極に導入するプレソディエーション法について検討してきた [2]．本研究では，水に対して安定な P2 型 $Na_{2/3}Ni_{1/3}Mn_{2/3}O_2$ (P2-NiMn) 正極において [3]，Na_2CO_3 犠牲塩と水系バインダーの同時導入による複合効果を調べ，Na_2CO_3 分解効率の向上を図るとともに，水系バインダー系における犠牲塩の添加が P2-NiMn 正極の電池特性に及ぼす影響について調査した．

2．実験

正極には Na_2CO_3 : P2-NiMn 活物質 : Acetylene black : Carboxymethyl cellulose (CMC) を 70 : 10 : 10 : 10 の重量比で作製した合材電極を用いた．比較のため，非水系 Polyvinylidene difluoride (PVdF) バインダーを用いた電極も同様の組成で作製した．負極には金属 Na または難黒鉛化性炭素を使用し，電解液には 1.0 mol dm^{-3} (M) $NaPF_6$/ethylene carbonate (EC) + propylene carbonate (PC) (1:1 by vol.%)を採用した．これにより，コインセルおよび Operando 質量分析セルを作製し，電気化学特性の評価と反応メカニズムの分析を行った．

3．結果および考察

図 1 は, Na_2CO_3 犠牲塩の添加有無による P2-NiMn 正極の充放電挙動を示している．図 1a の PVdF バインダーを用いた電極の結果では，添加剤を含まない電極と比較して，10 wt.% Na_2CO_3 の添加により充電容量が約 43.4 mAh g^{-1} 増加した一方で，図 1b の CMC バインダーを用いた電極では，約 66.2 mAh g^{-1} の容量増加を示した．これにより，Na_2CO_3 犠牲塩は水系プロセスで作製した CMC バインダー電極でより効果的に分解することが分かった．

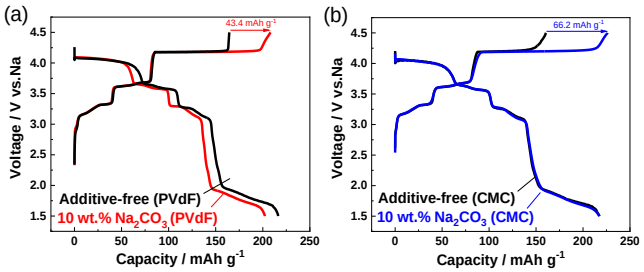


Fig. 1. Charge/discharge curves of (a) PVdF-based electrode and (b) CMC-based electrode with/without 10 wt.% Na_2CO_3 in 1 M $NaPF_6$/EC+PC (1:1 by vol.%).

図 2 には，各種構造分析結果に基づいて解明した Na_2CO_3 犠牲塩と水系バインダーの複合効果の機構を模式図として示している．電極作製過程において，水溶性の Na_2CO_3 と CMC は水系スラリー中でイオン結合や水素結合を形成する．その後，乾燥過程では徐々に水の量が減少するため，本来であれば速やかに Na_2CO_3 の再結晶化が生じるはずである．しかし，スラリー中の CMC 濃度の増加により，高粘性のゲルへと変化することで，Na_2CO_3 の再結晶化が速度論的に鈍化する．以上のことから，ナノサイズかつ低結晶性の Na_2CO_3 粒子が形成されるため, 微細化した Na_2CO_3 粒子は合材電極内に均一に分散し，導電助剤との電気的接触が改善されることで，分解効率が向上すると考えられる．当日は，Operando 質量分析およびフルセルの挙動を踏まえ，Na_2CO_3 犠牲塩と水系バインダーの複合効果についてより詳細に議論する予定である．

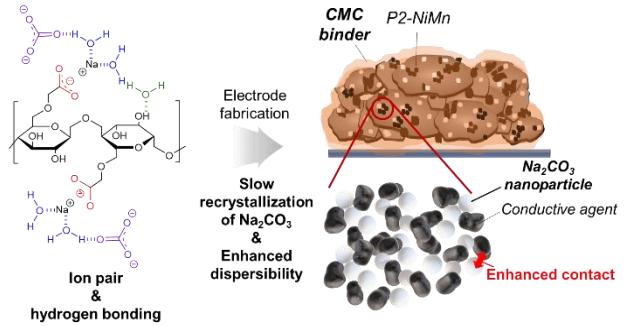


Fig. 2. Schematic illustration for the synergistic effects of water-soluble sacrificial salt and aqueous CMC binder.

(1) K. Kubota, S. Kumakura, *et.al.*, and S. Komaba, *Adv. Energy Mater.* **8**, 1703415 (2018).
(2) M. Matsuzaki, R. Tatara, *et.al.*, and S. Komaba, *Batter. Supercaps* **7**, e202400009 (2024).
(3) Y. Yoda, K. Kubota, *et. al.*, and S. Komaba, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 10986 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Mn 系酸フッ化物混合正極の多電子大容量化

○岡田重人[1]，藤原誠子[1]，伊藤正人[1]（九大[1]）

Capacity Enhancement by Multi-redox Reaction in Mn-based Oxyfluoride Composite Cathode
Shigeto Okada,[1] Seiko Fujiwara,[1] and Masato Ito[1] (Kyushu Univ.,[1])

１．目的

従来、Li イオン電池用正極の主流だった $LiMO_2$ 型二次元層状酸化物正極に対し、ファンデルワールスギャップを持たない不規則岩塩型酸化物においても正極反応が可能であることが見出されている。ここでは、より高電圧が期待できる酸フッ化物の中でも環境負荷の小さな $A_xMnO_{1+x-y}F_y$ 不規則岩塩型正極(A＝Li、Na)に注目し、Li もしくは Na 犠牲塩と Mn 塩の混合正極にて Mn 多段レドックスを検討した結果を報告する。

２．実験

混合正極の調製は、室温にてメカニカルミリング法を用いて行った。Ar 雰囲気において、LiF や Li_2O 等の犠牲塩と MnF_2 や MnO、Mn_2O_3 等の Mn 塩を様々なモル比で雰囲気制御容器に密閉し、これを 600 rpm で 12 時間混合後、さらにアセチレンブラック（AB）を 2 回に分けて追加混合した。電極ペレットは、混合活物質 : AB : PTFE バインダー ＝ 70 : 25 : 5（重量比）で混合し、ディスク状に成形した。得られた試料の正極特性は、電解液に 1 M $LiPF_6$ in EC : DMC ＝ 1 : 1 in vol.、負極に Li 金属を用い、また NaF 等の犠牲塩を用いた際には、電解液に 1 M $NaClO_4$ in PC、負極に Na 金属を用いて 2032 コインタイプセルにて評価した。

３．結果および考察

$Li_xMO_{1+x-y}F_y$ 不規則岩塩型正極において 1 電子以上の大容量が報告されている系に、Li_2VO_2F[1]、Li_2MoO_2F[2]、Li_2MnO_2F[3]がある。中でも $Li_2Mn^{3+}O_2F$ では 1 電子理論容量 218 mAh/g を凌ぐ可逆容量が得られており、Mn^{3+}/Mn^{4+}に加え、O^{2-}/O^{n-}酸素レドックスの寄与が報告されている [3]。本研究では、構造不安定化が免れない酸素レドックスに頼らず、Mn の多段レドックスだけで大容量化を目指すべく、Mn^{2+}/Mn^{3+} 1 段レドックスの LiMnOF から、$Mn^{2.5+}/Mn^{4+}$ 1 . 5 段レドックスの $Li_2MnO_{1.5}F_{1.5}$、さらには Mn^{2+}/Mn^{4+} 2 段レドックスが期待される Li_2MnOF_2 組成の混合正極を調整し、その結果 Table 1 に示すように $Li_2MnO_{1.5}F_{1.5}$ にてその 1 電子理論容量 221 mAh/g を超える 280 mAh/g もの放電容量を得た。さらにこれらの Na カウンターパートとなる一連の $Na_xMO_{1+x-y}F_y$ 不規則岩塩型正極についても同様に混合正極を調整し、その結果 Table 2 に示すように Na_2MnOF_2 組成の混合正極にて 1.36 電子関与相当の 235 mAh/g の放電容量を得た。このエネルギー密度は約 600 Wh/kg と既報 Na イオン電池用正極の中でも極めて大きな値を示した。

Table 1 Mechanical milling reaction formula and its cathode properties of $Li_xMnO_{1+x-y}F_y$ disordered rocksalt cathodes.

Redox	Composition	MM rection formula	Theoretical capacity	Practical capacity	Voltage range	Current density
Mn^{2+}/Mn^{3+}	LiMnOF	LiF+MnO	277 mAh/g (1e)	236 mAh/g (0.85e)	1.5 - 4.8 V	0.2 mA/cm^2
$Mn^{2.5+}/Mn^{4+}$	$Li_2MnO_{1.5}F_{1.5}$	$3Li_2O+2LiF+Mn_2O_3+2MnF_2$	331 mAh/g (1.5e)	189 mAh/g (0.86e)		
		$Li_2O+6LiF+Mn_2O_3+2MnO$		280 mAh/g (1.27e)		
Mn^{2+}/Mn^{4+}	Li_2MnOF_2	2LiF+MnO	436 mAh/g (2e)	211 mAh/g (0.97e)		
		Li_2O+MnF_2		134 mAh/g (0.61e)		

Table 2 Mechanical milling reaction formula and its cathode properties of $Na_xMnO_{1+x-y}F_y$ disordered rocksalt cathodes.

Redox	Composition	MM rection formula	Theoretical capacity	Practical capacity	Voltage range	Current density
Mn^{2+}/Mn^{3+}	NaMnOF	NaF+MnO	237 mAh/g (1e)	198 mAh/g (0.84e)	1.3 - 4.5 V	0.2 mA/cm^2
$Mn^{2.5+}/Mn^{4+}$	$Na_2MnO_{1.5}F_{1.5}$	$3Na_2O+2NaF+Mn_2O_3+2MnF_2$	262 mAh/g (1.5e)	221 mAh/g (1.27e)		
		Na_2O+6 NaF+Mn_2O_3+2MnO		193 mAh/g (1.10e)		
Mn^{2+}/Mn^{4+}	Na_2MnOF_2	2NaF+MnO	346 mAh/g (2e)	235 mAh/g (1.36e)		
		Na_2O+MnF_2		139 mAh/g (0.80e)		

(1) R. Chen, S. Ren, X. Mu, E. Maawad, S. Zander, R. Hempelmann, H. Hahn, *ChemElectroChem*, **3**, 892 (2016).
(2) N. Takeda, *et al.*, *J. Power Sources*, **367**, 122 (2017).
(3) A. Kanno, *et al.*, *ACS Energy Lett.*, **8**, 2753 (2023).

謝辞　九大先導研栄部比夏里教授、猪石篤准教授には電池作成と特性評価に際し、ご協力いただきました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Operando Mn-および Bi-XAFS による水和二酸化マンガン正極の充放電メカニズム解析

○小笹亮平 [1]，池澤篤憲 [1]，陶山博司 [2]，松永朋也 [2]，井上俊彦 [2]，岡島武義 [1]，荒井創 [1]
（東京科学大学 [1]，トヨタ自動車株式会社 [2]）

Analysis of charge and discharge mechanism of physically Bi_2O_3 modified layered hydrated manganese dioxide as positive electrodes by in-situ measurement.

Ryohei Kosasa,[1] Atsunori Ikezawa,[1] Hiroshi Suyama,[2] Tomoya Matsunaga,[2] Toshihiko Inoue,[2] Takeyoshi Okajima,[1] and Hajime Arai[1] (Institute of Science Tokyo.,[1] Toyota Motor Corporation.[2])

1．目的

近年、アルカリ電解液中で電気化学不活性化が抑制された二酸化マンガン正極の開発が注目されており [1, 2]、Bi_2O_3 や Cu などの異種金属を二酸化マンガン正極に修飾することが改善指針として検討されている。しかし、検討されている二酸化マンガン正極は結晶性が低いため、反応機構が明らかになっておらず、さらなる改良の障害となっている。したがって、二酸化マンガン正極のさらなる長寿命化・高容量化のためには、充放電反応機構の解明が必要であると我々は考えた。

本報告では、ソフト化学法により合成した高い結晶性の層状水和二酸化マンガンに対して、Bi_2O_3 を電極中に混合した、Bi_2O_3 物理修飾層状水和二酸化マンガン電極（PM-Bi-birnessite）を作製し、新たに実施したその場 X 線吸収微細構造測定（operando XAFS）と、既知のその場 X 線回折測定（operando XRD）による充放電メカニズム解析を試みた。

2．実験

活物質はソフト化学法により合成した birnessite を用いた。電極スラリーは birnessite : Bi_2O_3 : デンカブラック（Li250）= 60 : 12 : 28 の割合で作製した合剤と、SBR バインダーとを 95 : 5（wt%）の比率で混ぜ、作製した。このスラリーを発泡ニッケル集電体に塗工し、PM-Bi-birnessite 電極を得た。実施した operando 測定には自作した三電極式セルを用意し、operando XRD は実験室内の装置で、operando XAFS は SPring-8 の BL14B2 で実施した。

3．結果および考察

Fig. 1 に示す 1 サイクル目の放電過程における Mn の XANES プロファイルから、放電に伴いスペクトルが低エネルギー側へとシフトした事が確認された。XRD プロファイルで birnessite および中間相の phase A から $Mn(OH)_2$ と思われる最終放電相へ相変化する –0.35 V の電位平坦部まで（DOD = 80%）は、Mn のスペクトルのシフトが進行する事が示唆された。一方で、Mn 由来の相変化が見られない–0.6 V の電位平坦部では Mn のスペクトルのシフトが進行せず、代わりに Bi のスペクトルのシフトが観測された。また、birnessite に類似した中間相である phase A の価数は約 3.1 価と見積もられ、phase A は 3 価のマンガン種の新規相であると推測された。

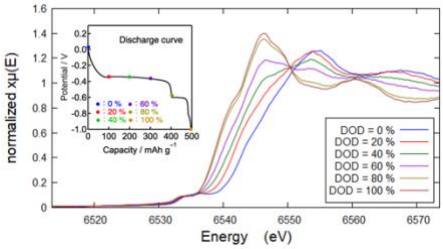


Fig. 1 Operando Mn-XANES during 1st discharge.

Fig. 2 に示す 1 サイクル目の充電過程における Mn の XANES プロファイルから、ドープした Bi が再度酸化された後の–0.2 V の電位平坦部（SOC = 15%）から反応終了まで、Mn のスペクトルが高エネルギー側へとシフトした事が確認された。またこの充電過程で観測される $Mn(OH)_2$ に類似した中間相 phase B の価数が約 2.9 価と見積もられ、この phase B は最終放電相から H^+ が脱離した、3 価のβ-MnOOH に近い相であると推測された。

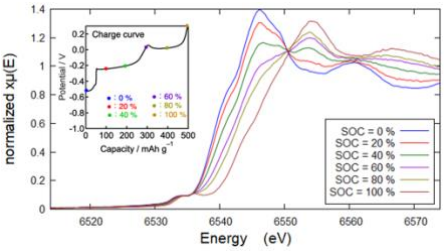


Fig. 2 Operando Mn-XANES during 1st charge.

(1) G.G. Yadav et al., *Nat Commun.* **8**, 14424 (2017).
(2) A. M. Bruck, J. W. Gallaway et al., *J. Electrochem Soc.*, 167, 110514 (2020).

謝辞
本研究の operando XAFS 測定は、SPring-8 利用研究課題 (No.2024B1942)において、SPring-8 ビームライン BL14B2 で実施された。関係各位に謝意を表する。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミド結合の特性を活かした長寿命でリサイクルに適した有機二次電池材料の開発

○福間早紀[1]，佐野光[1]，山内萌瑛[2]，安田佳祐[2]，安藤尚功[1]，八尾勝[1]（産総研[1]，神戸高専[2]）

Development of long-life and recyclable organic secondary battery materials carrying amide bonds
Saki Fukuma,[1] Hikaru Sano,[1] Moe Yamauchi,[2] Keisuke Yasuda,[2] Hisanori Ando,[1] and Masaru Yao[1] (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),[1] Kobe City College of Technology (KCCT)[2])

１．目的

カーボンニュートラル社会の実現のため，持続可能な二次電池の活用が重要である．二次電池の性能としては，従来求められてきた高エネルギー密度と長寿命に加え，近年ではリサイクル性や環境低負荷，熱安定性の向上も求められており，これらの要望を満たしうる候補として我々は有機二次電池に取り組んでいる．有機二次電池は，高容量が期待される一方，電解液への溶解などの影響で寿命特性に課題があるが，我々は，オリゴマー化が長寿命化に有効であることを見出している．さらに，リサイクル性を考慮して，加水分解が可能なアミド結合に着目し，アントラキノン（AQ）をアミド結合で結んだ二量体や三量体（Fig. 1）では，確かに寿命が改善すること，また加水分解で単量体に戻ることを明らかにした[1]. 本研究では, 活物質をさらに多量化することによって，寿命特性の一層の向上を目指し，合成・評価を行った．

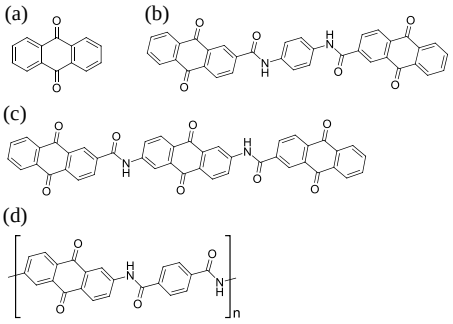


Fig. 1. Chemical structures of (a) AQ monomer, (b) AQ amide dimer, (c) AQ amide trimer, and (d) AQ amide polymer.

２．実験

有機活物質として2,6-diamino-AQ と terephthaloyl dichloride を塩基存在下で 140℃一晩加熱混合し，重合を行った．得られた有機活物質，導電助材，結着材を重量比 4 : 5 : 1 で混合し，合材電極を作製した．SUS メッシュに圧着した合材電極を正極，Li 金属箔を負極，1 mol L^{-1} LiTFSI / diglyme を電解液に用いてコイン型セルを構築し，電流密度 20 mA g^{-1}, 電圧範囲 1.5 V から 3.0 V で充放電試験を行った．エネルギー分散型分光法（EDX）を用いてサイクル試験前後の電極の組成変化を評価した．充電前の活物質について，X 線光電子分光法（XPS）を用いて化学状態解析を行い，重合度について調べた．

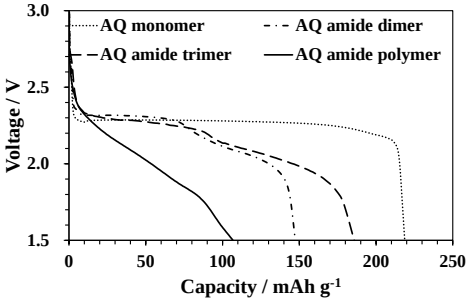


Fig. 2. Initial discharge curves of the electrodes using AQ monomer, dimer, trimer, and synthesized polymer at the current density of 20 mA g^{-1}.

３．結果および考察

AQ 単量体，二量体，三量体[1]，および今回合成した重合体（Fig. 1）を用いたリチウム二次電池の初回充放電曲線を Fig. 2，サイクル特性の比較を Fig. 3 に示す．AQ（理論容量 : 258 mAh g^{-1}）を用いた電極は，初回放電容量が理論値の 79%と高い値を示したが，2 サイクル目以降の容量低下は大きく，100 サイクル後の容量維持率は 11%であった．サイクル試験後，セパレータに着色が見られたことから，活物質の電解液への溶出が容量低下の原因であると推察される．一方，二量化および三量化することで，サイクル維持特性が向上した。重合体（理論容量 : 146 mAh g^{-1}）では，初回放電容量は理論値の 73%であったが，100 サイクル経過後も容量維持率は 82%と高く，アミド結合を用いた多量体化により，活物質のサイクル特性がより向上することを明らかにした．

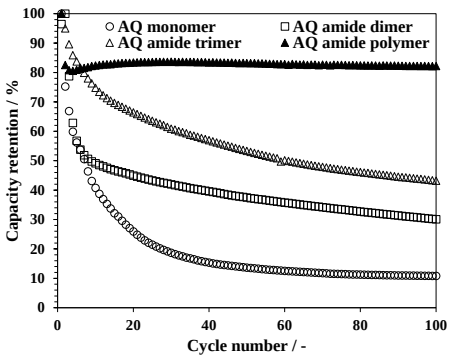


Fig. 3. Cycle performance of the cells using AQ monomer, dimer, trimer, and synthesized polymer.

参考文献

(1) M. Yao et al., *Polymers*, **15**, 4395 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月19日(水) 11:00 ~ 12:00 S8-3(13号館1321)

セッション11（学生講演・一般講演・特別講演）

座長:安部 武志(京都大学)

主催：電池技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S8-3_2_09(学生講演)]

リチウムイオン電池用正極用フッ化物コート材料の開発と適用

〇中西 健太[1]、奈須 滉[1]、松井 雅樹[1]、小林 弘明[1] (1. 北海道大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-3_2_10(一般講演)]

5V級スピネル型リチウムニッケルマンガン酸化物の化学組成と充放電挙動

〇鈴木 藍[1]、岡 秀亮[1]、牧村 嘉也[1] (1. 株式会社豊田中央研究所)

11:30 ~ 12:00

[S8-3_2_11(特別講演)]

次世代リチウムイオン電池用シリコン負極の開発

〇稲葉 稔[1] (1. 同志社大学)

©公益社団法人電気化学会

リチウムイオン電池正極用フッ化物コート材料の開発と適用

◯中西健太，小林弘明，奈須滉，松井雅樹

Application of fluoride coating materials for high voltage lithium-ion battery
Kenta Nakanishi, Hiroaki Kobayashi, Akira Nasu, Masaki Matsui
(Hokkaido Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池において、エネルギー密度を向上させるために作動電圧を昇圧させることは有効な手段である。しかし、高電圧動作条件では電解液の電気化学的不安定さから正極/電解質界面での電解液の分解反応や、正極活物質の構造破壊が起こるなどの問題点がある。このような副反応を防ぐには正極表面安定性の高いリチウムイオン伝導材料でコートすることが一つの手段として挙げられる。さまざまなコート剤の中で、Li_xMF_6 (M=Al, Ga, Y, Si, Zr, Ti, Ge, In, Bi, Si, Sn : x = 2 or 3)は高い熱力学的安定性、高い酸化耐性、十分なリチウムイオン伝導度を有し、コート剤として有望であることが計算科学により明らかになっている[1]。本研究では様々な Li_xMF_6 の物性評価と正極コートへの適用について検討した。

２．実験

Li_xMF_6 の合成は出発原料として$(NH_4)_xMF_6$ と LiCl を用い、水溶液混合後に蒸発乾固させ、Ar 下で 300 ℃、12 時間焼成することで合成した。正極コートは合成した Li_xMF_6 と $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$(NMC)を水に分散させ、加熱処理を行ない、得られた固体を Ar 下で 400 ℃、12 時間焼成した。コートされた NMC、アセチレンブラック、および PVDF を重量比 85:10:5 で混合し、アルミ箔上に塗布することで正極を作製した。作製した正極、リチウム金属を負極、1 M $LiPF_6$ in EC:DEC(体積比 1:1)の電解液を用いて、コインセルを構築した。コート剤の解析は粉末 X 線回折(XRD)を用い、コート正極の特性評価として SEM-EDS、電極 XRD、充放電測定、交流インピーダンス測定を行なった。

３．結果および考察

Figure1 に種々の Li_xMF_6 を用い NMC に対して 1wt%でコートした正極の 2.4 - 4.6 V で充放電を繰り返した際の放電容量の推移を示す。未コートである Bare-NMC は 100 サイクル目の容量維持率は 59%であるのに対し、Li_3AlF_6 でコートした NMC は 75%と容量維持率が向上した。一方でその他の材料においては Bare-NMC よりも 100 サイクル目の容量が少ないことが明らかになった。容量維持率は減少していないことから、高抵抗成分が被覆されたため導電性が低下し RI 抵抗が増大したことが原因だと考えられる。 Figure2 に充放電前の Bare-NMC、および 100 サイクル後の Li_3AlF_6、Li_2SiF_6 でコートした NMC の電極の XRD パターンを示す。Li_2SiF_6 でコートした NMC は 003 ピーク強度が弱くなっている一方、Li_3AlF_6 でコートした NMC は 100 サイクル後でも 003 ピークが維持されていることから、NMC の層状構造が保たれていることが明らかになった。Li_3AlF_6 の高い熱力学的な安定性から NMC と副反応を起こさずに良好なコート層を形成し、電解質の分解および NMC の構造の崩壊を防いでいるためだと考えられる。

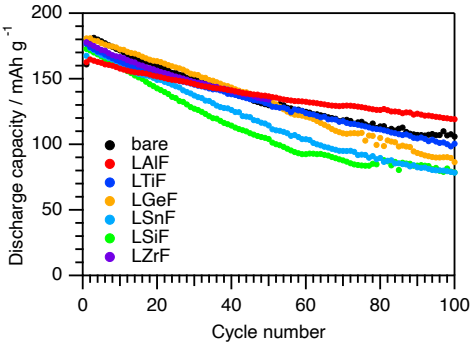


Figure 2. Cycle performance

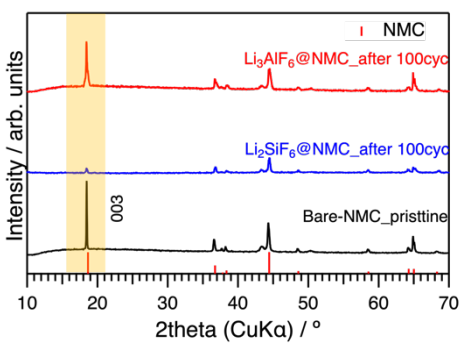


Figure 1. XRD patterns

参考文献
1. B. Liu *et al., ACS Sustainable Chem. Eng.*, 948(2020) **8**

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

5V 級スピネル型リチウムニッケルマンガン酸化物の化学組成と充放電挙動

○鈴木 藍[1]，岡 秀亮[1]，牧村 嘉也[1]（豊田中央研究所[1]）

Deviations of Ni-Mn Ratio in Spinel-Related $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ and Their Effects on Electrochemical Behavior

Ai Suzuki,[1] Hideaki Oka,[1] and Yoshinari Makimura[1] (TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.[1])

１．目的

リチウムイオン二次電池には多くの金属資源が用いられており、電池の需要増大に伴い今後これらの資源が大量に必要になると予想されている。なかでも負極集電体の Cu、正極内の Co は環境負荷と供給リスクの観点から電池から削減、除去していきたい。これまで電池の Co フリー化と高性能化を両立させる Li-Mn 系酸化物の検討を行ってきた[1-3]。系統的な検討を通して負極電位上昇による集電体の Al 箔化と、電池性能を維持・向上させるため正極電位上昇を志向し、Mn 活用の一環として強固な三次元骨格をもつスピネル型 $LiNi_{1/2}Mn_{3/2}O_4$ 類縁材料(LNMO)に着目した[4]。共沈合成技術を構築することで要求性能に応じた粒子形態制御と組成制御を進めており、本発表では LNMO の化学組成と充放電挙動の関係について述べる。負極に $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ (LTO)を用いた小型ラミネートセルの結果を併せて示し、高性能化の方策について考察を加える。

２．実験

NiMn 複合水酸化物は共沈合成法を用いて作製した。反応槽にアンモニア水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、硫酸 Ni、Mn 水溶液を滴下することで複合水酸化物を得た。それを Li 原料と混合し、900℃12 時間焼成後 700℃で 48 時間加熱することで LNMO を得た。充放電試験は平板二極式セル(日本トムセル) $LiPF_6$ /カーボネート系電解液を用いて行い、LTO を負極に用いた 10 mAh 級の小型ラミネートセルを作製し、充放電評価を実施した。

３．結果および考察

共沈合成の際の反応槽の pH とアンモニア濃度を種々変化させて複合水酸化物を作製した。図 1 に粒子形態の一例を示す。1 μm 未満の微粒子から 20 μm の比較的大きな粒子まで作製するプロセスを構築した。この中で、化学組成の詳細検討に適した複合水酸化物として図 1(b)の 3um の条件を選定し、Ni/Mn 比率を変えて作製した水酸化物から LNMO を合成した。図 2 に示すように、化学量論組成に近くわずかに Ni 割合の高い試料よりも、低 Ni 試料の方が低抵抗で安定した充放電挙動を示すことが分かった。この LNMO を正極、LTO を負極に用いて小型ラミネートセルを作製したところ、図 3 に示すように安定した充放電挙動を示すことが確認できた。本報では粒子形態制御と化学組成の考え方、さらなる性能向上に向けた方策について述べる。

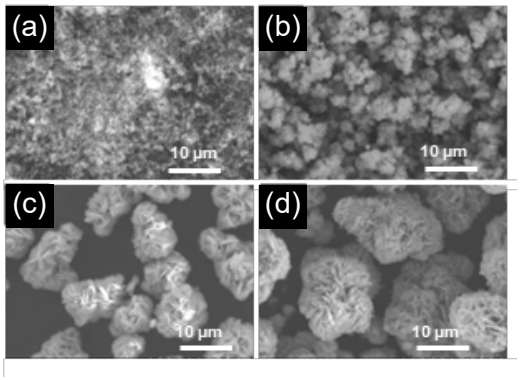


Fig. 1 SEM images of nickel manganese hydroxides with controlled particle sizes of (a) <1, (b) 3, (c) 10, and (d) 20 μm prepared by a co-precipitation method.

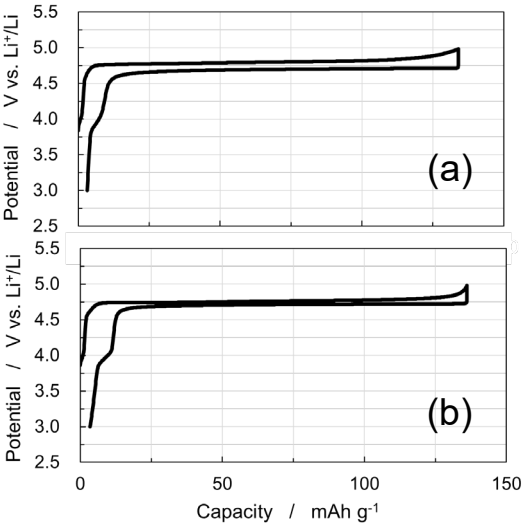


Fig. 2 Voltage profile in the third cycle of a lithium cell of (a) $LiNi_{0.502}Mn_{1.498}O_4$ or (b) $LiNi_{0.485}Mn_{1.515}O_4$ at 25°C.

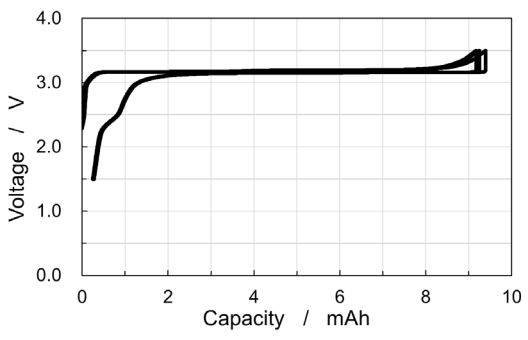


Fig. 3 Voltage profiles of a laminated full cell of $LiNi_{0.485}Mn_{1.515}O_4$ with $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ at 25°C.

参考文献

1) Mahara, Y. *et al*., *J. Power Sources*, **497**, 229788 (2021).
2) Mahara, Y. *et al*., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 24321-24331 (2022).
3) Mahara, Y. *et al*., *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2301843 (2023).
4) Makimura, Y. *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.,* **5**, 12239-12251 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

次世代リチウムイオン電池用シリコン負極の開発

○稲葉　稔（同志社大理工）

Development of Silicon Nanoflake Anode for The Next Generation Lithium-ion Batteries

Minoru Inaba (Doshisha Univ.)

リチウムイオン電池は、車載用蓄電池としての普及に向け更なるエネルギー密度の向上が求められている。シリコン負極は次世代リチウムイオン電池用高容量負極材料として注目されている。Si 負極の大きな課題であったサイクル特性に関して、我々は厚み方向をナノサイズに構造制御した鱗片状 Si (LeafPowder® Si, Si-LP) により解決可能であることを示した[1]。Si-LP 負極は EC を主成分とした汎用電解液でも FEC のような皮膜形成剤を添加することにより容易に 500 サイクル程度のサイクルが可能であるが、実用化に向けてはサイクル後に電極が激しく膨張（200 サイクルで約 10 倍）するという問題が残されており、その原因として（１）リチウム合金／脱合金化反応に伴う活物質自身の膨張、（２）電解液の分解生成物の電極内部への蓄積の寄与が考えられている。（１）の要因に対しては容量制限、カーボンとのコンポジット、部分酸化 SiO-LP などの検討を進めてきたが、十分な電極膨張抑制には至っていない。そこで、現在（２）の還元に対して安定性の高い濃厚 LiFSI／グライム電解液の使用により電極膨張の抑制を検討している。

Fig. 1 に各種グライムの LiFSI 飽和電解液(HCE)を用いたときの SiO-LP (O/Si = 0.68)のサイクル特性を示す。FEC のような皮膜形成剤を添加せずとも、1000 サイクル程度の安定な充放電が可能であった。G1～G4 まで 500 サイクルまではほとんど変化がみられないが、500 サイクル以降はわずかに差が現れ、G2 が最も高い容量維持率(75%)を与えた。これはグライムの高い還元安定性と LiFSI の還元によって良好な SEI が得られるためと考えている。

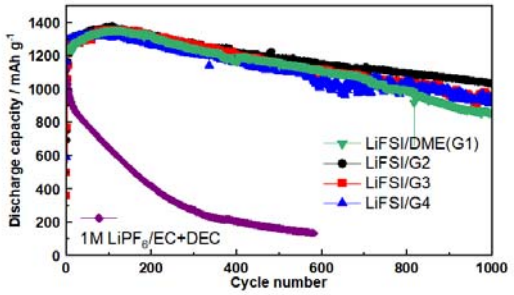


Fig. 1 Charge-discharge curves of SiO-LP in LiFSI-saturated glyme electrolytes.

濃厚溶液は粘度が高く、またリチウム塩も多量に用いなければならないため、実用的にはフッ素系溶媒で希釈した局所的濃厚電解液(LHCE)として用いることが望ましい。そこで、LiFSI/G2 濃厚電解液を 1,1,2,2-tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropyl ether (HFE), 1H,1H,5H-octafluoropentyl-1,1,2,2-tetrafluoroethyl ether (OTE), (Trifluoromethoxy)benzene (TFMB), Benzotrifluoride (BZTF)で 1:1(vol)希釈した LHCE 中での特性を評価した。いずれも良好なサイクル特性が得られたが、1000 サイクル後の容量維持率は OTE > G2(HCE) > HFE > TFMB > BZTF となり、希釈剤としてはフッ素化エーテルが優れていた。特性の最も良かった OTE を用いて、さらに希釈を試みたところ G2:OTE = 1:1 から 1:6 までの希釈が可能であった。500 サイクルまで、いずれも HCE と遜色ないサイクル特性を示したが、レート特性は 1:4 希釈の LHCE が優れていた。サイクル後の電極膨張の様子を Fig. 2 に示す。EC 系電解液と比較して、HCE および LHCE ともに大幅に膨張が抑制されていることが示され、溶媒分解を抑えることで電極膨張の抑制が可能となることが示された。

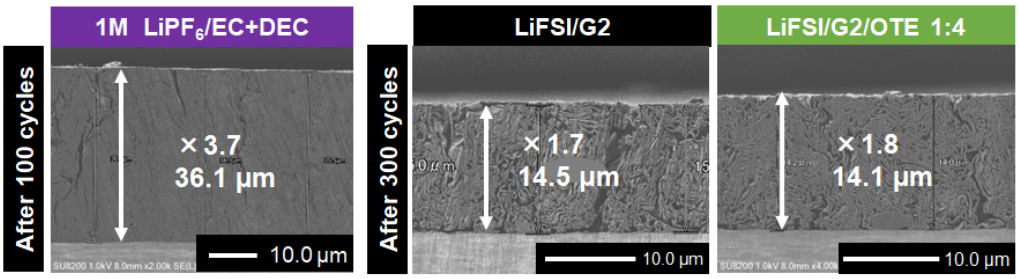


Fig. 2 Cross-sections of SiO-LP in 1 M $LiPF_6$/EC+DEC(1:2), 6.03 M LiFSI/G2, and 1.54 M LiFSI/G2/OTE(1:4) after cycling.

[1] M. Inaba et al., Electrochemistry, 85(10), 623–629 (2017); [2] M. Haruta et al., Electrochim. Acta, 267, 94 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:15 S9-1(講義棟0023)

セッション6(一般・学生講演)

座長:竹口 竜弥(岩手大学)

主催：燃料電池研究会

9:00 ~ 9:15

[S9-1_2_01(一般講演)]

メソポーラスカーボン担持触媒とイオノマーから構成されるPEFCカソード触媒に関する考察

〇大門 英夫[1]、黒田　薫仁[1]、山田　康平[1]、眞鍋　準[1]、金　珉暎[1]、岡　佑樹[1]、土井　貴之[1]、井上 秀男[2]、稲葉 稔[1] (1. 同志社大学、2. 石福金属興業)

9:15 ~ 9:30

[S9-1_2_02(学生講演)]

Ni@Pt担持メソポーラスカーボン触媒の開発

〇石垣 匠[1]、滝本 大裕[1] (1. 琉球大学)

9:30 ~ 9:45

[S9-1_2_03(学生講演)]

PEFCの高性能化に向けたカーボンメソ細孔構造効果の検討

〇古村 洸太[1]、土井 大樹[1]、Yasir Hutapea[1]、林 灯[1] (1. 九州大学)

9:45 ~ 10:00

[S9-1_2_04(一般講演)]

Pt/MPC触媒へのホスホニウム塩含浸効果の検討

〇山田 裕久[1]、音成 岬[1]、綱島　克彦[2]、森永 隆志[3]、井上 陽太郎[4] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 鶴岡工業高等専門学校、4. 大阪技術研)

10:00 ~ 10:15

[S9-1_2_05(学生講演)]

マリモカーボンを用いたMEA作製におけるホットプレスの圧力条件と発電性能

〇高村 康平[1]、佐野 桃歌[1]、郡司 浩之[1]、江口 美佳[1] (1. 茨城大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

メソポーラスカーボン担持触媒とイオノマーから構成される PEFC カソード触媒に関する考察

○大門英夫[1]，黒田薫仁[1]，山田康平[1]，眞鍋 準[1]，岡 佑樹[1]，金 珉暎[1]，
土井貴之[1]，井上秀男[2]，稲葉 稔[1]（同志社大[1]，石福金属興業[2]）

Study on PEFC Cathode Catalyst Layer Composed of Mesoporous Carbon Supported Catalyst and Ionomer

Hideo Daimon[1], Nobuhito Kuroda[1], Kohei Yamada[1], Jun Manabe[1], Yuki Oka[1], Minyoung Kim[1], Takayuki Doi[1], Hideo Inoue[2], and Minoru Inaba[1] ([1]Doshisha Univ., [2]ISHIFUKU Metal Industry)

１．目的

2035 年以降の HD-FCEVs に搭載される PEFC には極めて高い電池特性が求められており[1]，その電池特性を達成するには Pt 触媒の ORR 活性向上に加え，過電圧を抑えたカソード触媒層の設計が必要である．我々は 2020 年より，高い比表面積と内表面積を有するメソポーラスカーボン(MPC)担体に担持した Pt と Pt 系触媒に関する検討を進めている[2, 3]．本報告では一次粒径 800 nm の MPC 担体を用いて Pt 触媒を合成し，高い相対湿度・高電流密度領域の物質拡散性に与えるイオノマーの存在状態について考察した．

２．実験

MPC 担体に東洋炭素製の CNovel MH-18®(800 nm 粉砕品，中心メソ孔径 4 nm，全表面積 1,338 m^2/g，内面積 1,253 m^2/g)を使用し，含浸・熱還元法で Pt/MPC 触媒を合成した．5 g の MPC 担体に Pt 前駆体である $Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ の硝酸水溶液を金属 Pt として 5 g 相当を含浸し(Pt 担持率 50 wt.%)，得られた乾固物を N_2 雰囲気下，熱還元して Pt/MPC 触媒を合成した．触媒のキャラクタリゼーションを TG, XRD, SEM, TEM および CV で行い，ORR 活性を RDE 法で評価した．カソード Pt 目付量 0.1 mg/cm^2 で MEA を作製し(イオノマー: Nafion® DE2020，高分子膜: Nafion® NR211 25 μm, GDL: SIGRACET 22BB)，面積 1 cm^2 の直線流路 JARI セルを用い，セル温度 80℃ で H_2/air を 418 NmL/min.-988 NmL/min. (出口圧力 1.5 気圧)で供給し，電池特性を評価した．

３．結果および考察

TG 測定から Pt/MPC 触媒の Pt 担持率は 50.1 wt.%，XRD 回折の Pt(220)面に Scherrer 式を適用して算出した Pt 粒径は 2.5 nm であった．ハーフセル評価から Pt/MPC 触媒の ECSA は 96 m^2/g，0.9 V *vs*. RHE での ORR 質量活性は 731 A/g であった．図 1 に，相対湿度(RH)を 75%から 95%に高めた Pt/MPC 触媒の I-V 特性を示す．RH の増加により電流密度 1.0 A/cm^2 以上で拡散過電圧が上昇し，電池電圧が低下した．図 2 に，Pt/MPC カソード触媒層の断面 SEM 像を示す．MPC 担体の一次粒径が 800 nm と大きいため，カソード触媒層には大きさ数百 nm の空隙が多数存在した．一次粒径が 800 nm の MPC 担体が接している箇所にイオノマーが堆積すれば，高 RH 環境や多くの生成水が発生する高電流密度領域で空隙が閉塞し，物質拡散性が低下したことが考えられる．

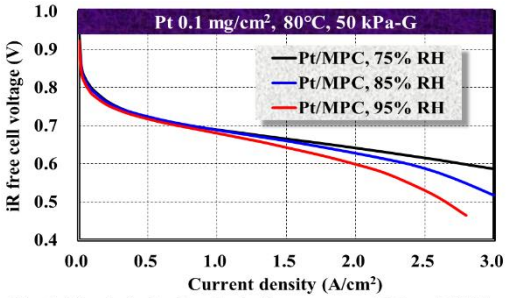


Fig. 1. H_2-air fuel cell polarization curves of 1.0 cm^2 MEAs.

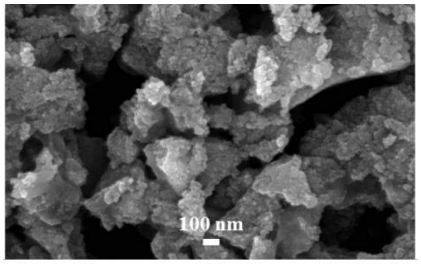


Fig. 2. Cross-sectional SEM image of Pt/MPC (800 nm) cathode catalyst layer.

図 3 に，Pt 触媒を担持していない炭素担体を添加して Pt/MPC 触媒インクを作製し，その I-V 特性を評価した結果を示す．炭素担体を添加した Pt/MPC 触媒では，75% RH での I-V 特性に悪影響を与えることなく，95% RH の高湿度環境で拡散過電圧の上昇が抑えられ，電池電圧が大きく増加した(黒破線から赤破線)．Pt/MPC 触媒に炭素担体を添加したカソード触媒層では，図 2 の SEM 像で示した空隙が炭素担体で埋められていた．添加した炭素担体により MPC 担体が接触した箇所に堆積したイオノマーが吸収され，高湿度・高電流密度領域で空隙が閉塞せず，物質拡散性が維持されたと考えられた．

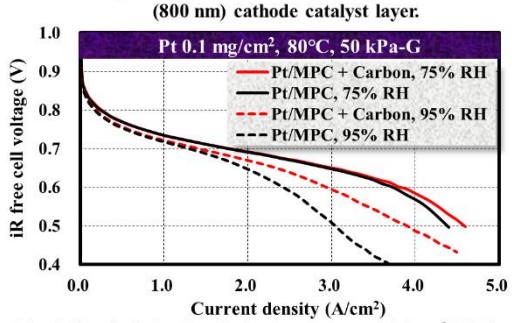


Fig. 3. H_2-air fuel cell polarization curves of 1.0 cm^2 MEAs.

研究の一部は NEDO の支援を受けて行われた．

(1) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ，https://www.nedo.go.jp/content/800020390.pdf, 2025 年 2 月. (2) 大門他，第 62 回電池討論会, 1C-12, 神奈川, 2021 年 11 月. (3) 大門他，第 63 回電池討論会, 1F-05, 福岡, 2022 年 11 月.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Ni@Pt 担持メソポーラスカーボン触媒の開発

○石垣 匠，滝本大裕（琉球大）

Synthesis of 2D-Ni@Pt supported mesoporous carbon electrocatalyst

Takumi Ishigaki and Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

固体高分子形燃料電池の本格普及を目指して，カソード触媒のさらなる活性向上が求められている．現行の 3 nm-Pt ナノ粒子触媒は，Pt 利用率が 40%程度と低い．我々は，Pt ナノシート担持触媒が高活性と高耐久であることを明らかにしている [1]．しかし，シート形態が物質拡散を阻害しているため，ナノシート担持から脱却した触媒構造を開発する必要がある．我々は，二次元状 NiO がメソポーラスカーボン（MPC）担体に担持した触媒の開発（2D-NiO/MPC）について報告した [2]．本研究では，2D-NiO/MPC を還元して 2D-Ni/MPC を合成し，Ni 表面に Pt シェルを形成させた 2D-Ni@Pt/MPC 触媒の創製を検討した．

２．実験

2-メトキシエタノール中に MPC（CNovel®）と $Ni(acac)_2$ を分散させ，3 日間攪拌後，ソルボサーマル法（180 °C, 10 時間）を行い，2D-NiO/MPC を得た．その後，水素ガスによる気相還元を経て，2D-Ni/MPC 作製した．次に，既報を参考 [3] にして，エチレングリコールにヘキサクロロ白金(VI)酸六水和物と 2D-Ni/MPC，KOH を加え，加熱（160 °C, 6 時間）し，2D-Ni@Pt/MPC を得た．比較サンプルとして，Pt ナノ粒子担持カーボン（Pt/C, TEC10E50E）を用いた．

３．結果および考察

2D-NiO/MPC の還元処理後，X 線回折パターン（XRD）から Ni に帰属できるピークが観察され，2D-Ni/MPC を調製できたことがわかった．2D-Ni@Pt/MPC の合金化を XRD と誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS），電気化学測定から調査した．XRD では，TEC10E50E の Pt(220)に対応する 2D-Ni@Pt/MPC のピークが，高角度側にシフトした．また，ICP-MS から，Pt 置換析出前後の Ni 担持率が 8.3 wt%から 3.2 wt%に減少し，Pt は 17.5 wt%であった（組成比は $Pt_{1.63}Ni$）．さらに，サイクリックボルタモグラムから，2D-Ni@Pt/MPC の Pt-OH 酸化還元波が TEC10E50E と比較して，高電位側に観察された．以上から，Ni と Pt が合金化し，2D-Ni@Pt/MPC を合成できたと判断した．Figure 1 に 2D-Ni@Pt/MPC の ECSA および ORR 活性の結果を示す．2D-Ni@Pt/MPC の ECSA は 35 $m^2 g_{\text{-Pt}}^{-1}$ で，TEC10E50E の約半分程度であった．ORR 活性を評価したところ，2D-Ni@Pt/MPC の面積比活性は 705 μA cm^{-2} で，TEC10E50E の 2.3 倍であった．面積比活性の向上は，粒子サイズ効果，および合金化による電子状態の変化に起因すると考えられる．2D-Ni@Pt/MPC の質量活性は，244 A $g_{\text{-Pt}}^{-1}$ であり，TEC10E50E と同程度であった．

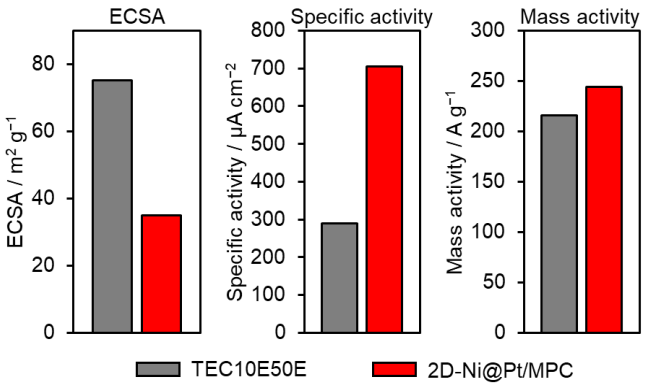


Fig. 1. ECSA and ORR activity of 2D-Ni@Pt/MPC and TEC10E50E (0.1 M $HClO_4$ (25 °C)).

【謝辞】本研究の一部は，JST 創発的研究支援事業（JPMJFR235V）の支援を受けたものです．

1 D. Takimoto, S. Toma, Y. Suda, T. Shirokura, Y. Tokura, K. Fukuda, M. Matsumoto, H. Imai, W. Sugimoto, *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 1.
2 D. Takimoto, S. Hideshima, W. Sugimoto, *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 8059.
3 R. Chattot, T. Asset, P. Bordet, J. Drnec, L. Dubau, F. Maillard, *ACS Catal.* **2017**, *7*, 398.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC の高性能化に向けたカーボンメソ細孔構造の効果の検討

○古村 洸太[1]，土井 大樹[2]，HUTAPEA, Yasir Arafat[3]，林 灯[3]（九州大 工学部機械工学科[1]，工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，エネルギー研究教育機構[3]）

Investigation on the Effect of Carbon Mesoporous Structure for Improving PEFC Performance

Kota Furumura,[1] Hiroki Doi,[2] Yasir Arafat Hutapea[3] and Akari Hayashi[3] (Kyushu Univ. Department of Mechanical Engineering,[1] Department of Hydrogen Energy Systems,[2] Q-PIT[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は、大型・商用モビリティである HDV への適応が検討され、さらなる高電流密度領域での性能向上に向けては、電極触媒層のカソード側が特に重要である。また、近年第 2 世代の MIRAI にメソポーラスカーボン（MC）担体が用いられ、Pt 粒子とナフィオンイオノマーの直接接触の抑制や Pt の粒子成長の抑制効果などから注目されている。しかし、メソポーラスカーボンには課題もあり、特に、細孔内の Pt へのプロトン抵抗を低減できるメカニズムについては通常の細孔内の酸素輸送の考えでは説明することは難しい。このような背景の中、本研究ではメソ細孔構造効果の理解を深めるために、当研究室で開発した MC 担体[1]を用いて、メソ細孔比表面積の定量的な評価と、IV 性能との相関性を調査することを目的とした。

２．実験

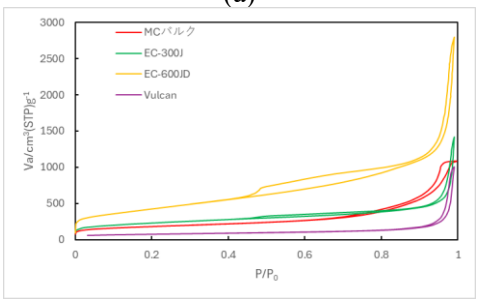
MC 担体においては、界面活性剤である Pluronic F127、カーボン前駆体としてフロログリシノール二水和物、ホルムアルデヒドおよびオルト酢酸トリエチルを溶媒中で混合・撹拌し、ポリビニルアルコール(PVA)を加え焼成を行うことで作製した。MC 担体の比較対象として、市販の Ketjen Black, Vulcan を用いた。メソ細孔評価においては、窒素吸着測定を行い、解析法の一つである α_s 法を用いてメソ細孔比表面積を算出した。MC を担体とする Pt/MC 触媒の合成については、Pt 前駆体をジニトロジアミン白金(Ⅱ)硝酸溶液、$Pt(NO_2)_2(NH_3)_2$ として、アルコール還元法を用いた。各種触媒の IV 性能評価は、PEFC 評価解析プラットフォーム（FC・Platform）にて行い、IV 性能とメソ細孔比表面積との相関性を検討した。また、MC に対し、メソ細孔の連通性を向上するために空気焼成+窒素焼成を行った効果についてもメソ細孔比表面積の観点から検討した。加えて、メソ細孔に Pt 担持やナフィオンイオノマー吸着を行った場合のメソ細孔の変化についても調査した。

３．結果および考察

これまでに 45%Pt/MC は、TEC1050E や TEC10V30E と比較して、高電流密度領域では IV 性能が高いことを報告している。拡散過電圧が低減できている要因がメソ細孔よるものであると考え、各種担体の窒素吸着測定を行った。図 1 に窒素吸着等温線および BJH 細孔分布を示している。なお、EC-300J および EC-600JD が KB である。メソ細孔比表面積について算出した結果、それぞれのメソ細孔比表面積は単位を m^2/g として、Vulcan が 180, EC-300J が 280, EC-600JD が 580, MC が 290 となった。しかし、Vulcan および KB では、図 1 に示すように高相対圧におけるヒステリシスが見られ、粒子間細孔の影響を受けていると思われる。粒子そのものには Vulcan はメソ細孔を持たず、KB は比較的小さなメソ細孔が多く有することがわかる。一方、比較的大きなメソ細孔を MC が多く有することから、このことが拡散過電圧を低減できる理由の一つである可能性が示唆された。

その他、MC の後処理条件（焼成条件）、Pt 担持や、ナフィオンイオノマー導入がメソ細孔構造に与える影響について検討したので報告する。

(a)



(b)

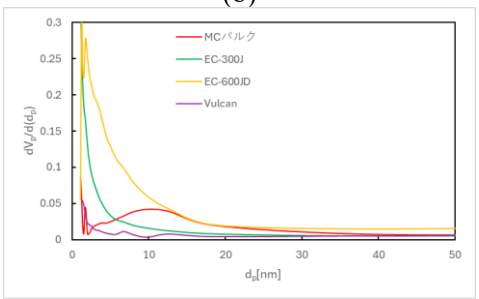


Fig. 1. (a) N_2 sorption isotherms and (b) corresponding BJH plots of MC bulk, KB (EC-300J,EC-600JD) and Vulcan.

参考文献 (1) Hiroki Doi et al., 2024 ECS Trans. 114 289.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt/MPC 触媒へのホスホニウム塩含浸効果の検討

○山田 裕久[1]、音成 岬[1]、綱島 克彦[2]、森永 隆志[3]、井上 陽太郎[4]
（奈良工業高等専門学校[1]、和歌山工業高等専門学校[2]、鶴岡工業高等専門学校[3]、大阪技術研[4]）

Effect of Phosphonium Salt Impregnation on Pt/MPC Catalysts for ORR
Hirohisa YAMADA[1], Misaki NESHIGE[1], Katsuhiko TSUNASHIMA[2], Takashi MORINAGA[3], Yohtaro INOUE[4]
(NIT Nara College[1], Wakayama College[2], Tsuruoka College[3], and ORIST[4])

１．目的

近年，不均一系触媒の選択性を向上させる新しい方法として，Solid Catalysts with Ionic Liquid Layer (SCILL)という概念が注目され[1–2]，様々な不均一触媒系への適用が試行されてきた．一般的な薄膜コーティングでは通常，触媒活性を低下させるが，イオン液体層を被覆すると固体触媒表面の選択性と安定性を大幅に向上させることができる．最近では，二酸化炭素還元反応や酸素発生反応などクリーンなエネルギー変換技術分野でも注目されている[3]．燃料電池分野では Snyder らによってナノポーラス構造を持つ PtNi 合金ナノ粒子の細孔内に，超強塩基由来のカチオンと高い疎水性アニオンからなる[HMTBD][BETI]([7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene, MTBD] [bis(perfluoroethylsulfonyl)imide, BETI])[4]を含浸することで，酸素還元反応(ORR)の触媒活性が飛躍的に向上することが見いだされた．これまで，イオン液体に求められる性質として疎水性や高い酸素溶解度，ORR に必要なプロトン伝導サイトを持つことが重要であるとされている．一方で，これまでの報告ではΔpK_aの制約により，MTBD やイミダゾリウム系などの限られたイオン液体を中心に検討されており，カチオン構造の影響について十分に議論されていないのが現状である．そこで本研究では，電気化学安定性が高く，3 次元的に空間制御が可能である 4 級ホスホニウムイオン液体を SCILL 用イオン液体骨格として窒素原子を含む官能基を導入した時の酸素還元活性について評価した．

２．実験

イオン液体を修飾した Pt/C 触媒上での ORR 活性について回転ディスク電極(RDE)法を用いて解析した．イオン液体として疎水性ホスホニウムイオン液体 $PXXXY^+$-$TFSA^-$ (X= Ethyl, Butyl, Phenyl, Y= 2-Amino benzyl, 2-Ethyl-adenine, 3-Propyl-guanamine)を用いた．中実カーボン(Vulcan XC-72R® (Cabot 社製))およびメソポーラスカーボン(MPC, CNovel (東洋炭素性))を担体とする Pt/C 触媒をイオン液体含浸後，ヘキサノール分散媒に超音波分散させた懸濁液を作製し，キャスト法でグラッシーカーボン(GC)ディスク電極上に 14.1 μg_{Pt} cm^{-2} となるように塗布した．イオン塩/液体層の平均厚みはカーボン担体の BET 表面積に対して修飾するイオン液体の体積(固体の場合は P444(12)TFSA 重量の等量)より算出した．対極には Pt 線，参照極には可逆水素電極(RHE)，電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用いた．電位範囲を 0.05 – 1.2 V (vs. RHE)，電位走査速度を 50 mV s^{-1} として Ar 雰囲気下で CV を行った．ORR の質量比活性(MA)および表面積比活性(SA)は，酸素雰囲気下で電位走査範囲を 0.05 – 1.0 V (vs. RHE)とし，貴な方向に 10 mV s^{-1} の走査速度で対流ボルタンメトリーを実施し，Koutecký–Levich 式の簡易式より活性支配電流 I_k よりそれぞれ算出した．

３．結果および考察

Fig. 1 にそれぞれの官能基を導入し，Pt/Vulcan 触媒を修飾した際の ORR 測定結果を示す．いずれのイオン液体を修飾した場合でも ORR 電流の on-set が高電位方向にシフトしており，活性向上効果を確認した．中でもフェニル基を母骨格として 2-Amino benzyl 基を導入したイオン塩が最も高い 2.3 倍の質量活性を示し，Pppp(abz) > P222(3-guanamine) > P444(abz) > P444(2-adenine)の順に活性が向上した.当日は本材料を MPC 担体に用いた際の評価結果と合わせて報告する予定である．

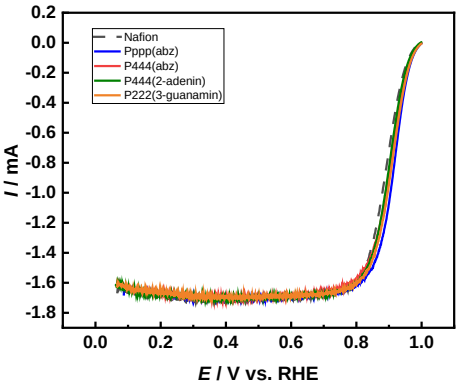


Fig. 1 Linear sweep voltammograms for ORR on phoshonium ionic liquid modified Pt/Vulcan catalysts.

References

1. U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, and A. Jess, *Chem. Eng. Technol.*, **30**, 985 (2007).
2. G. R. Zhang and B. J. M. Etzold, *Adv. Funct. Mater.*, **31**, 2010977 (2021).
3. S. Ji, T. Li, Z. D. Gao, Y. Y. Song, and J. J. Xu, *Chem. Commun.*, **54**, 8765 (2018).
4. J. Snyder, T. Fujita, M. W. Chen, and J. Erlebacher, *Nat. Mater.*, **9**, 904 (2010).

【謝辞】 本研究は国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の助成事業の委託を受けて実施した．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マリモカーボンを用いた MEA 作製におけるホットプレスの圧力条件と発電性能

○髙村康平[1]，佐野桃歌[1]，郡司浩之[1]，江口美佳[1]（茨城大[1]）

Hot pressing pressure conditions and power generation performance in MEA preparation with Marimo carbon

Kohei Takamura[1]，Momoka Sano[1]，Hiroyuki Gunji[1] and Mika Eguchi[1] (Ibaraki Univ.[1])

１．目的

本研究では，固体高分子形燃料電池(PEFC)用触媒担体として，マリモカーボン(MC)を用いた。MC は，酸化ダイヤモンドを核とし，カーボンナノフィラメント(CNF)の炭素繊維が放射状に成長した球状構造を持つ。MC の CNF 間には，空隙が多数存在する。この空隙は，燃料ガスの拡散性および生成水の排水性を向上させることが期待できる[1]。PEFC の膜電極接合体(MEA)は，ホットプレスにより触媒層を電解質膜に転写することで作製される。MEA 作製の際のプレス圧力により，MC の繊維間空隙および電解質膜―触媒層の接触面積が変化し，その結果，燃料ガスの拡散性，生成水の排水性および導電性に影響する可能性がある。そこで本研究では，MC を用いた MEA 作製におけるプレス圧力と発電性能の関係について調べた。

２．実験

Ni 担持酸化ダイヤモンド(Ni/O-dia.)を回転数 5 rpm の回転式反応炉で，流量 400 ccm の CH_4 ガスと 550°C，3 時間で接触させ，MC を合成した。MC への Pt の担持は，液相法で行った[2]。MC を含む懸濁液中で，Pt イオンを $NaBH_4$ で還元することで Pt 担持 MC(Pt/MC)を調製した。Pt/MC に Nafion 分散液を添加し，触媒インクを調製した。触媒インクをテフロンシートにスプレーで塗布し，触媒層を作製した。触媒層の面積は 25 cm^2，Pt 量は 0.2 mg_{Pt} cm^{-2} とした。触媒層を 155°C，10 分のホットプレスでテフロンシートから Nafion 膜に転写させ，MEA を作製した。プレス圧力は 400，460，520 N cm^{-2} とした。発電試験は，セル温度 80°C で行われた。アノードには，水素ガスを相対湿度 88%RH で供給した。カソードには，空気を相対湿度 42～100%RH で供給した。

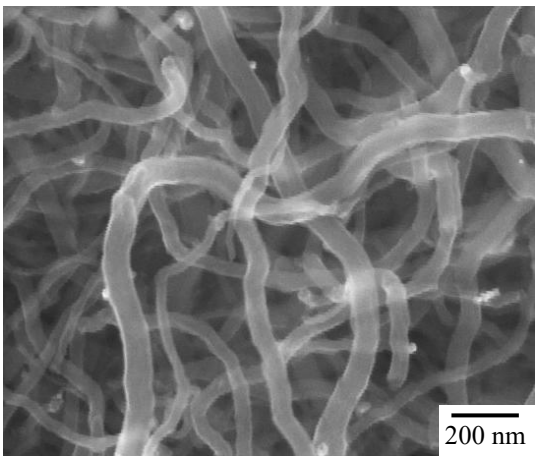


Fig. 1 MC の CNF の SEM 像

３．結果および考察

MC の CNF の SEM 像を Fig. 1 に示す。MC には，繊維径 50～100 nm の CNF が多数観測された。CNF の繊維間には，数百 nm の空隙がみられた。カソード相対湿度 42%RH における発電試験の結果を Fig. 2 に示す。プレス圧力 460 N cm^{-2} で最も高い発電性能であった。プレス圧力 400 N cm^{-2} の発電性能では，圧力不足により，電解質膜―触媒層の接触面積が小さくなり，導電性が低下したと考えられる。プレス圧力 520 N cm^{-2} の発電性能では，過剰圧力が MC の繊維間空隙を縮小させ，燃料ガス拡散性が低下したと考えられる。カソードの相対湿度は，このプレス圧力と発電性能の関係を変化させた。これは，プレス圧力による MC の繊維間空隙の縮小が，Nafion の湿潤およびセル内部の水の蓄積を増加させたためと考えられる。

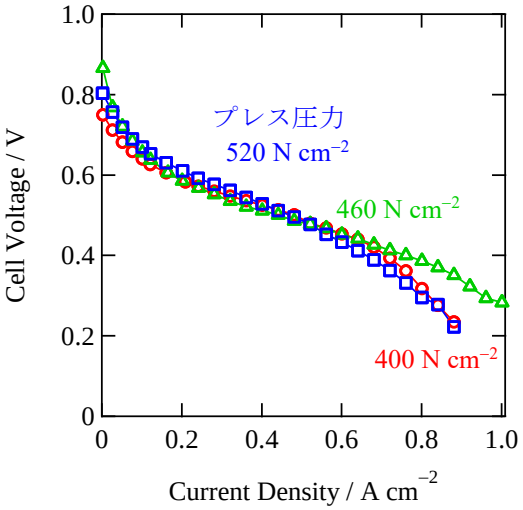


Fig. 2 発電性能（相対湿度：42%RH）

(1) K. Takamura, et.al., *Int. J. Hydrog. Energy*, **77**, 472(2024).
(2) M. Eguchi, et.al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **52**, 06GD06(2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月19日(水) 10:15 ~ 11:45 S9-1(講義棟0023)

セッション5(一般・学生講演)

座長:林 灯(九州大学)

主催：燃料電池研究会

10:15 ~ 10:30

[S9-1_2_06(学生講演)]

PEFC用Ti_4O_7-C担体担持カソード触媒のORR活性における熱処理条件の最適化

〇住山 瑠基[1]、竹口 竜也[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

10:30 ~ 10:45

[S9-1_2_07(学生講演)]

固体高分子形燃料電池におけるTi_4O_7-C担体担持カソード触媒のPt担持量の最適化

〇片桐 和音[1]、竹口 竜弥[1]、GARAVDORJ BATNYAGT[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

10:45 ~ 11:00

[S9-1_2_08(学生講演)]

PEFCカーボンフリー触媒担持体のためのSbドープSnO_2導電性ナノ粒子の電気化学測定における特異なピークの発生メカニズムの解明

〇吉山 祐一[1]、福田 剛士[2]、福室 直樹[2]、伊藤 省吾[2] (1. 兵庫県立大学　工学部　機械・材料工学科、2. 兵庫県立大学　大学院工学研究科)

11:00 ~ 11:15

[S9-1_2_09(学生講演)]

PEFCのカーボンフリー触媒担持体に向けた導電性SnO_2の共沈-水熱合成

〇福田 剛士[1]、吉山 祐一[2]、福室 直樹[1]、伊藤 省吾[1] (1. 兵庫県立大学　大学院工学研究科、2. 兵庫県立大学　工学部　機械･材料工学科)

11:15 ~ 11:30

[S9-1_2_10(一般講演)]

モデル電極法による白金ナノシートのカソード触媒活性評価

〇都倉 勇貴[1,2]、滝本 大裕[3]、杉本 渉[1,2,4] (1. 信州大学 アクア・リジェネレーション機構、2. 信州大学 繊維学部、3. 琉球大学 理学部、4. 信州大学 先鋭材料研究所)

11:30 ~ 11:45

[S9-1_2_11(学生講演)]

表面に異種元素蒸着を施したTi酸化物系薄膜が持つ酸性溶液中での半導体特性の基礎検討

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

©公益社団法人電気化学会

PEFC 用 Ti_4O_7-C 担体担持カソード触媒の ORR 活性における熱処理条件の最適化

○住山瑠基 [1]，竹口竜弥 [1]，Garavdorj Batnyagt[1]，脇田英延 [1]，宇井幸一 [1]（岩大院理工 [1]）

Optimization of Heat Treatment Conditions on ORR Activity of Ti_4O_7-C Supported Cathode Catalysts for PEFC.
Ryuki Sumiyama,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] Batnyagt Garavdorj,[1] Hidenobu Wakita,[1] and Koichi Ui[1] (Iwate Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は高効率かつ低環境負荷であるため、自動車、携帯機器などの電源として、研究開発されている。PEFC のアノードおよびカソードには、Pt/C 触媒が使用されているが、炭素担体の耐久性が低く、過酷な条件下では炭素担体の劣化によって、Pt 粒子が凝集するという問題があり、触媒の Pt 粒子と金属酸化物間の強い金属-担体相互作用（SMSI）が解決手段の一つである。[1, 2)] 前駆体が安定でかつ、安価な $TiOSO_4$ から炭素熱還元法で調製できる Ti_4O_7-C を用いた Pt 触媒は高い SMSI が観測されており、市販触媒と同等の酸素還元反応（ORR）活性、高い耐久性を示している。[3, 4)] 本研究では、SMSI 効果に関わる還元条件に着目し、Ti_4O_7-C 担体担持カソード触媒の還元温度および時間を変更した Pt/Ti_4O_7-C@200、300、400、500 および mild Pt/Ti_4O_7-C@200、300、400、500 を調製し、その ORR 活性および耐久性を評価した。

２．実験

蒸留水 200 mL に Ti_4O_7-C、ジニトロジアンミン白金（II）硝酸溶液、エタノールを加えて、加熱撹拌（80 ℃, 500 rpm, 16 h）を行った後、N_2 雰囲気下で乾燥（80 ℃, 10 h）し、He 熱処理（300 ℃, 4 h）、H_2/Ar 還元（200, 300, 400, 500 ℃, 1 h）を経て、Pt/Ti_4O_7-C@200、300、400、および 500（20 wt%）を調製した。また、H_2/Ar 還元条件（200, 300, 400, 500 ℃, 15 min）を変更した mild Pt/Ti_4O_7-C@200、300、400、および 500（20 wt%）を調製した。試料の同定には、エネルギー分散型蛍光 X 線分析（XRF）、粉末 X 線回折（XRD）測定、透過型電子顕微鏡（TEM）観察を用いた。電気化学的測定には、電流-電圧（*I-V*）特性試験および加速耐久試験（ADT）を実施した。

３．結果および考察

XRF より、各触媒の Pt 担持率は約 20 wt%であった。XRD パターンより、各触媒において、Pt（111）面に対応する回折線と Ti_4O_7-C 由来の回折線が検出された。また、Pt/Ti_4O_7-C@500、mild Pt/Ti_4O_7-C@500 において、ルチル形 TiO_2（110）面に対応する回折線が検出された。これらのことから、Pt 粒子が Ti_4O_7-C 担体に担持されており、還元温度 500 ℃で Ti_4O_7 が TiO_2 へと酸化することが考えられる。TEM 像より、Ti_4O_7-C 担体上に Pt 粒子が均一に分散されていることが観察された。また、還元温度が増加するほど、平均粒子径が大きくなることが観察された。Figure 1 に mild Pt/Ti_4O_7-C 触媒と市販 Pt/C 触媒（TEC10E40E）の ADT（10000 サイクル）後における *I-V* 曲線を示す。mild Pt/Ti_4O_7-C@300 は市販 Pt/C 触媒よりも 0.2 A cm^{-2} におけるセル電圧が高く、優れた ORR 活性と耐久性を示した。これは mild Pt/Ti_4O_7-C@300 の小さい粒子径と SMSI 効果によって、担体の劣化による Pt 粒子の凝集が抑えられたためであると考えられる。

以上より、Ti_4O_7-C 担体担持カソード触媒の中で、mild Pt/Ti_4O_7-C@300 が PEFC の長期運転に適していることが明らかとなった。

本研究の一部は NEDO の助成を受けたものです。

(1) X. Yuan, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8(41)**, 27654 (2016).
(2) E. Lee, et al., *ACS Catal.*, **10(20)**, 12080 (2020).
(3) C. Mitsuharu, et al., *Chem. Commun.*, **57**, 12772 (2021).
(4) C. Mitsuharu, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **934**, 117308 (2023).

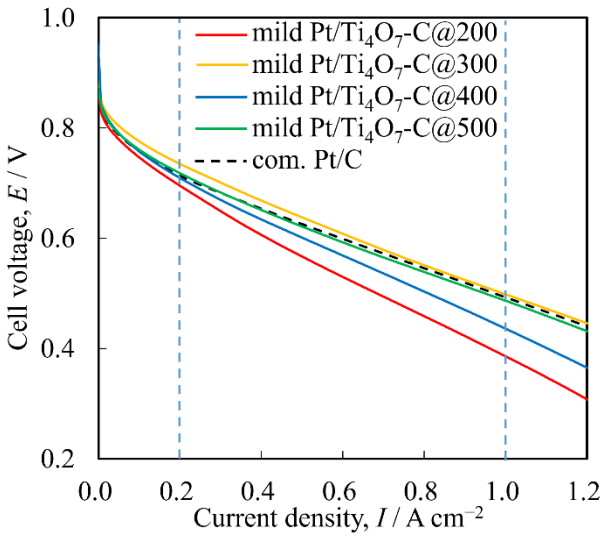


Fig. 1. *I-V* curves of mild Pt/Ti_4O_7-C and commercial Pt/C after ADT.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC カソード用 Ti_4O_7-C 担体触媒の Pt 担持量の最適化

○片桐和音 [1]，竹口竜弥 [1]，脇田英信 [1], Garavdorj Batnyagt[1]，宇井幸一 [1]（岩手大学 [1]）

Optimization of Pt loading amount on Ti_4O_7-C supported catalysts for PEFC cathode.

Kazune Katagiri,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] Hidenobu Wakita,[1] Garavdorj Batnyagt,[1] and Koichi Ui[1](Iwate Univ.[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は豊富な資源である酸素と水素を利用して水と電気エネルギーに変換するため、環境負荷が低く、エネルギー効率が高いことから、自動車、家庭、および携帯機器用電源として注目されている [1, 2]。金属酸化物を担体として用いたカソード用触媒には、強力な金属-担体間相互作用(SMSI)を有しており、前駆体は安定で、かつ安価な $TiOSO_4$ から炭素熱還元法で Ti_4O_7-C を調製可能である [3]。Ti_4O_7-C を担体として用いた Pt 触媒は SMSI が報告されており、優れた酸素還元反応(ORR)活性及び耐久性を示している [3]。本研究では、Ti_4O_7-C を用いたカソード用触媒の電気化学的特性を評価するために、Pt/Ti_4O_7-C を異なる Pt 担持率で調製し、その電気化学的特性から、Pt/Ti_4O_7-C の Pt 担持量の最適化を目指した。

2．実験

蒸留水 200 mL に Ti_4O_7-C、$Pt(NO_2)_2(NH_2)_2$ 溶液、エタノールを加えて、加熱撹拌(80 ℃, 500 rpm, 16 h)を行った後、N_2 雰囲気下で乾燥(80 ℃, 10 h)し、He 熱処理(300 ℃, 4 h)、H_2/Ar 還元(200 ℃, 1 h)を経て、Pt/Ti_4O_7-C を仕込み比(10, 15, 20, 25 wt%)で調製した(実数値はそれぞれ 7, 14, 19, 20 wt%)。比較触媒として蒸留水 200 mL に炭素担体のケッチェンブラック(ECP600JD)、$Pt(NO_2)_2(NH_2)_2$ 溶液を加えて、加熱撹拌(95 ℃, 300 rpm, 10 h)を行い、Pt/C(20 wt%)を調製した。試料の同定は、エネルギー分散型蛍光 X 線分析(XRF)装置、粉末 X 線回折測定(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM）観察を用いた。電気化学的測定には、電流密度-電圧(*I-V*)特性試験、加速耐久試験(ADT)を実施し、セル性能を評価した。サイクリックボルタンメトリー(CV)およびリニアスイープボルタンメトリー(LSV)を実施し、電気化学的表面積(ECSA)および質量活性(MA)を評価した。

3．結果および考察

XRF より、Ti_4O_7-C は比表面積が小さいため、Pt が担持しにくいことが示唆された。また、Pt 担持率において仕込み比が 20wt%より大きくなると Pt が Ti_4O_7-C に担持しきらず、Pt 担持率の著しい減少につながることが示された。XRD パターンより、全ての調製した Pt/Ti_4O_7-C 触媒において Pt(111)面に対応する回折線と Ti_4O_7-C 由来の回折線が検出された。このことより、Pt が担体に担持されており、触媒調製中における Ti_4O_7 が酸化されていないことが示唆された。TEM 像より、Ti_4O_7-C 上に Pt 粒子が均一に分散されていることが観察された。また、Pt 担持率が増加するほど、粒子径が増加することが観察された。Figure. 1 に ADT 後の各触媒の *I-V* 特性を示す。ADT より、Pt/Ti_4O_7-C 中で、耐久性が高く、0.2 A cm^{-2} でのセル電圧が最大なものは 20 wt%であった。CV、LSV では、調製した触媒の中で Pt/Ti_4O_7-C 20 wt%が最も優れた ECSA、MA を示した。

以上より、Pt/Ti_4O_7-C の Pt 担持率において、Pt の過剰な担持は Pt 粒子の凝集を引き起こし、耐久性、ECSA、および MA の減少につながることが考えられる。また、Pt の Ti_4O_7-C 担体に対する最適な担持率は仕込み比において 20 wt%であることが示唆された。

本研究は NEDO の助成を受けたものです。

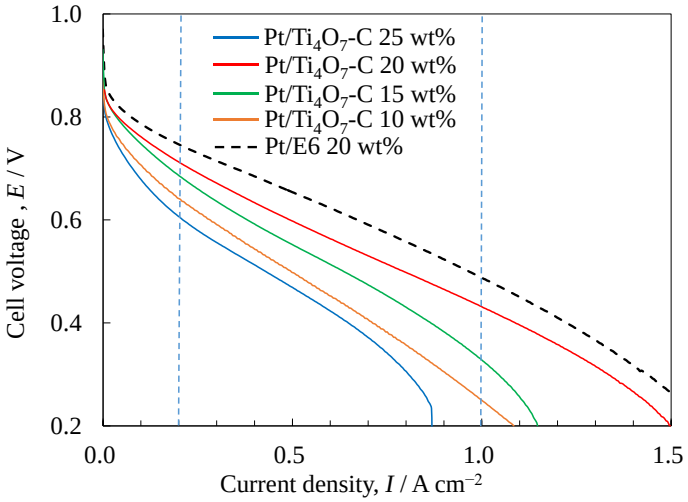


Fig. 1. *I-V* curves of prepared Pt/Ti_4O_7-C samples and commercial catalysts after 10000 cycles.

(1) R. Borup, *et al.*, *Chem. Rev*. **107**, 3904 (2007).
(2) S. Maiti, *et al.*, *Energy Environ. Sci*. **14**, 3717(2021).
(3) C. Mitsuharu., et al., *Chem. Commun*. **57**, 12772 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC カーボンフリー触媒担持体のための Sb ドープ SnO_2 導電性ナノ粒子の電気化学測定における特異なピークの発生メカニズムの解明

○吉山祐一[1]，福田剛士[2]，福室直樹[2]，伊藤省吾[2]（兵庫県立大[1]，兵庫県立大 大学院[2]）

Elucidation of the Mechanism of Unique Peak generation during Electrochemical Measurements in Sb-Doped SnO_2 Conducting Nanoparticles for Carbon-Free ORR Catalyst supports for PEFC

Yuichi Yoshiyama,[1] Takeshi Fukuda,[2] Naoki Fukumuro[2] and Seigo Ito[2]
(Univ. of Hyogo,[1] University of Hyogo Graduate School[2])

１．目的

水素エネルギー社会実現の為，固体高分子形燃料電池（polymer electrolyte fuel cell : PEFC）の幅広い実用化の為，触媒として使用されている白金担持カーボンのさらなる耐久性向上が求められている．主な劣化の要因はカーボンによるものとされており，その代替材料として，SnO_2 などの金属酸化物を用いる研究が広く行われてきた[1,2]．我々は，オゾン援用法と水熱合成法を組み合わせた新規合成方法を開発し，キュービックに結晶化した Sb ドープ SnO_2 ナノ粒子が良好な導電性と耐久性を示すことを報告した[3]．その際，Sb ドープ SnO_2 を担体として用いた ORR 触媒（Pt/Sb_SnO_2）のサイクリックボルタンメトリー（CV）測定において，0.7 V 付近に特徴的なピークを観察した（Fig.1a）．今後の実用化に向けて，この触媒に観測される特異なピークの発生要因を明らかにすることが重要と考えられる．本研究では，Pt/Sb_SnO_2 において運転中に生じている変化とその耐久性を調べるために，異なる条件下での電気化学測定を行った．

２．実験

触媒として，Sb を 5%ドープした SnO_2 に，ポリオール法を用いて Pt を担持したものを使用した（Pt/Sb_SnO_2）[3]．回転ディスク電極（Rotating Disk Electrode : RDE）に 10 μL の触媒インクを乗せ，300 rpm で 40 分乾燥させたあと，電気炉内で 60℃，20 分間加熱した．電解液は N_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液を用い，三電極セルとポテンショスタットおよび回転電極装置を使用して CV 測定は 50 サイクルを 1 セットとする電圧掃引（スキャン速度 50 mV/s，0.05～1.2 V vs. RHE）を行なった．耐久性試験は担持体の劣化を促進する電位サイクル（起動停止模擬，スキャン速度 500 mV/s，1.0～1.5 V vs. RHE）にて 155 万サイクル行った．また，触媒観察のために，TEM・EDX 観察及び XPS 測定を行なった．

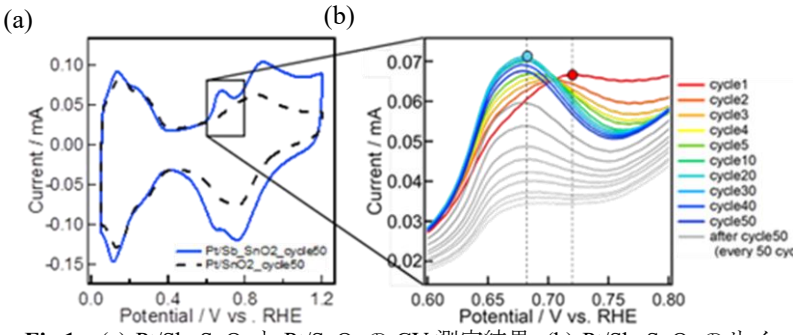


Fig.1 (a) Pt/Sb_SnO_2 と Pt/SnO_2 の CV 測定結果，(b) Pt/Sb_SnO_2 のサイクリックボルタモグラム中に見られる 0.68V と 0.72V のピーク

３．結果および考察

この測定で見られるピーク（Fig.1a）は Sb 存在下でのみ観察されるため，ピークは Sb の酸化に起因すると考えられる．本研究では，CV 測定の進行に伴い，本ピークの半波電位が低電位側にシフトしていることが判明した（Fig.1b）．最終的に，このピークはさらに CV 測定を続けることにより，大きく低減した．

種々の測定結果から，本触媒に電位サイクルを掃引することで Pt と Sb が一度溶解し，その後触媒担持材料の表面に再度堆積している可能性が示唆された．当初の予想ではドープ材の Sb が脱離する事で導電性が低下し，触媒の性能が著しく低下すると考えていた．しかし耐久性試験（起動停止模擬電圧変動プロトコル）を行なった結果より，触媒粒子表面に再堆積した Pt と Sb が触媒性能に寄与し続けている事が示唆された．学会発表ではその詳細を報告する．

(1) 柿沼克良 他，*自動車技術会論文集*, **2019**, 50-1, 84-89
(2) 内田誠 他，*粉砕*, **2013**, 56, 3-11
(3) T. Fukuda, *et al., Crystals*, **2024**, 14, 462

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC のカーボンフリー触媒担持体に向けた導電性 SnO_2 の共沈-水熱合成

○福田剛士 [1]，吉山祐一 [1]，福室直樹 [1]，伊藤省吾 [1]（兵庫県立大学　大学院工学研究科 [1]）

Coprecipitation-hydrothermal synthesis of conductive SnO_2 for carbon-free catalyst support of PEFC

Takeshi Fukuda,[1] Yuichi Yoshiyama,[1] Naoki Fukumuro,[1] and Seigo Ito[1] (Graduate school of engineering, University of Hyogo[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池（polymer electrolyte fuel cell : PEFC）のカソード触媒の耐久性を向上するため，カーボン担持体の代わりに酸化スズ（SnO_2）などのセラミックス材料を用いる研究が盛んに行われている．とりわけアンチモン（Sb）をドープした SnO_2（Sb-SnO_2）は，他のセラミックス材料と比較して高い導電性を持つため注目されている [1,2]．Sb-SnO_2 を使用した Pt 触媒（Pt/Sb-SnO_2）の実用化および大規模普及に向けて，Pt/Sb-SnO_2 の更なる酸素還元活性向上は不可欠である．また工業的な観点から，Sb-SnO_2 の低コストで簡便な大量生産方法を検討することは重要である．そこで本研究では，工業的な合成法として従来より使用されており，なおかつラボスケールで Sb-SnO_2 の合成法として使用されている共沈法および水熱法に着目した．それらを組み合わせた新規合成方法（共沈-水熱合成法）を開発し，作製した Sb-SnO_2 および Pt/Sb-SnO_2 について評価を行った．

2．実験

フッ化スズおよび塩化アンチモンを蒸留水に混合し，水酸化テトラメチルアンモニウムを加えて pH を調整した後，室温で約 3 日間攪拌した．エバポレーターで濃縮した反応溶液をオートクレーブに移し，水熱処理を行うことで Sb-SnO_2 を合成した．Pt は，塩化白金酸を用いたポリオール法により担持した．触媒性能は，回転ディスク電極および三電極セルを用いたハーフセル試験によって行われた．窒素飽和化でのサイクリックボルタンメトリー（CV）および酸素飽和化でのリニアスイープボルタンメトリー（LSV）により ECSA および MA を取得して評価した．耐久性試験は起動停止プロトコル（1.0-1.5 V, 2 s）を使用し，1,000 サイクルごとの ECSA を取得して評価した．

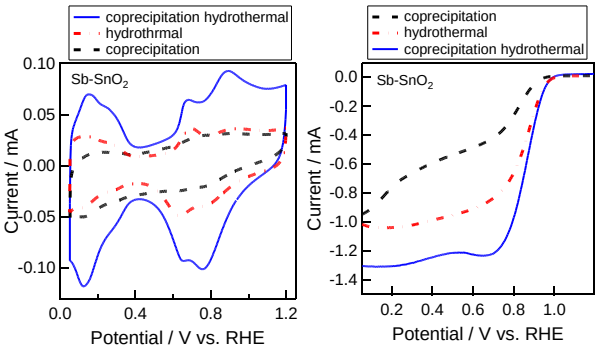


図 1　共沈法，水熱法および共沈-水熱法で合成した SnO_2 触媒の CV・LSV 測定結果

3．結果および考察

共沈-水熱合成法 SnO_2 を使用した触媒の性能を，シンプルな共沈法および水熱法で合成した SnO_2 触媒と比較した．CV および LSV の測定結果を図 1 に示す．共沈-水熱合成法で合成した SnO_2 は，CV において Pt 触媒に由来するピークが明確に現れ，LSV ではオンセット電位がより高電位側へシフトした．共沈処理による Sb ドープと，水熱処理による結晶性の向上により，Sb-SnO_2 の導電性を確認した．

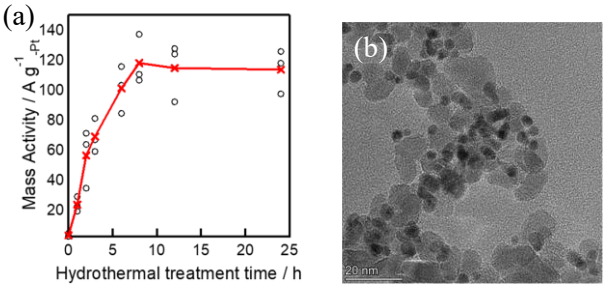


図 2　(a)水熱処理時間による Mass Activity の変化，(b)水熱処理 8 時間で合成した Pt/Sb-SnO_2 の TEM 画像

本研究で作製した Pt/Sb-SnO_2 の更なる酸素還元活性向上を実現するため，水熱処理時間の検討を行った．水熱処理時間による Mass Activity の変化を図 2(a)に示す．Mass Activity は水熱処理時間の増加とともに大きく向上し，8 時間でピークに達した後，ゆるやかに減少した．水熱処理 8 時間で合成した Pt/Sb-SnO_2 の TEM 像を図 2(b)に示す．粒子径約 10 nm の高結晶化した Sb-SnO_2 が再現性良く合成されており，これが触媒活性向上に寄与していると考えられる．

参考文献

(1) K.Kakinuma, *et al*., Electrochim. Acta., **2013** 110, 316-324. (2) T. Fukuda, S. Ito, *et al., Crystal*, **2024**, 14, 462.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

モデル電極法による白金ナノシートのカソード触媒活性評価

○都倉勇貴[1,2]，滝本大裕[3]，杉本　渉[1,2,4]
（信州大 ARG 機構[1]，信州大繊維学部[2]，琉球大理学部[3]，信州大先鋭材料研[4]）

Model electrode study of Pt nanosheet cathode catalysts
Yuki Tokura,[1,2] Daisuke Takimoto,[3] and Wataru Sugimoto[1,2,4] (Institute for Aqua Regeneration, Shinshu University,[1] Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,[2] Faculty of Science, University of the Ryukyus,[3] Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University[4])

１．目的

固体高分子形燃料電池の普及に向けて，カソード触媒の活性および耐久性のさらなる向上が求められる．我々は，層状白金酸の剥離から得た酸化白金ナノシート(PtO_x(ns))をケッチェンブラック(KB)に担持し，還元することで，酸素還元反応に対して，3 nm の白金ナノ粒子触媒に比べて 1.7 倍の活性を示す触媒の調製に成功した[1]．しかしながら PtO_x(ns)を KB に担持した際，PtO_x(ns)が球状の KB に沿って湾曲し，部分的に積層する様子が見られた．これを還元すると湾曲・積層した部分が粒子化するため，白金ナノシート(Pt(ns))の白金利用率は理論表面積に対して 60%程度となった．本研究では，平坦なグラッシーカーボン(GC)電極表面に，PtO_x(ns)を単層の状態で被覆・還元処理し，ナノシートの湾曲・積層や，担体の形態の影響を排除した Pt(ns)担持モデル電極の作製を検討した．また，得た Pt(ns)担持モデル電極における，Pt(ns)の構造や電気化学特性を検討した．

２．実験

酸化白金と炭酸カリウムを混合・焼成し，層状白金酸カリウムを合成した．酸処理後，テトラブチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で振とうし，PtO_x(ns)コロイドを得た．GC の回転ディスク電極を用いて，モデル電極を作製した．GC 電極を 2wt%ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロリド）水溶液に 10 分間浸漬し，超純水で洗浄した．その後，0.05 g L^{-1} もしくは 0.10 g L^{-1} に濃度を調製した PtO_x(ns)コロイドに 30 分間浸漬し，超純水で洗浄・乾燥させた．これに電気化学的な還元，もしくは気相還元を経て，Pt(ns)モデル電極を得た．電気化学的な還元は，0.1 M $HClO_4$ 中において，0.05 V vs. RHE で 10 分間印加した．気相還元は，水素雰囲気下で 100℃，2 時間の条件で熱処理した．電気化学測定の電解液には 0.1 M $HClO_4$ を用いた．

３．結果および考察

GC 電極を 0.05 g L^{-1} の PtO_x(ns)コロイドに浸漬して作製したモデル電極の表面を観察すると，PtO_x(ns)が一枚ずつ独立して被覆された(Fig. 1(a))．この被覆率を算出するとおよそ 15%だった．一方，0.10 g L^{-1} の PtO_x(ns)コロイドに浸漬して作製したモデル電極表面では，被覆率は 40%と大きくなったものの，PtO_x(ns)の再積層による凝集体が部分的に形成してしまった(Fig. 1(b))．水素雰囲気下での熱処理後，独立して被覆された PtO_x(ns)はシート形態を維持した状態で還元されており，その厚みは 0.5±0.2 nm となった．これは平均して白金原子 1.9 層厚に相当する．得たモデル電極のサイクリックボルタモグラムにおける水素吸脱着波形は、Pt (110)面や(100)面由来のピークが小さく、単結晶 Pt(111)の水素吸脱着波形に近いことから、Pt(ns)は安定な(111)面を多く露出した構造であることを示唆した。平均 1.9 原子層厚の Pt(ns)が 1 枚ずつ被覆されていると仮定し，被覆率から電極上の白金量を算出して，各モデル電極における Pt(ns)の電気化学有効表面積(ECSA)を算出した．GC 電極を 0.05 g L^{-1} の PtO_x(ns)コロイドに浸漬して作製したモデル電極の ECSA は 140 m^2 (g-Pt)$^{-1}$ となり，ECSA が 110 m^2 (g-Pt)$^{-1}$ だった Pt(ns)担持 KB 触媒より大きくなった．これは，平坦な GC 上に湾曲・積層を抑制した PtO_x(ns)を形成し，還元処理後にナノシートが粒子化することを抑制できたためである．一方，0.10 g L^{-1} のコロイドに浸漬して作製したモデル電極の ECSA は 50 m^2 g^{-1} となり，ナノシートの積層・凝集体が形成すると，ECSA は極端に小さくなることがわかった．

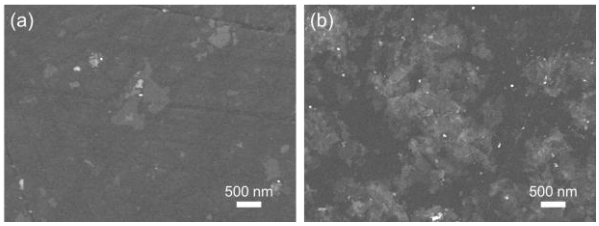


Fig. 1 FE-SEM images of model electrode surface coated using (a) 0.05 and (b) 0.10 g L^{-1} PtO_x(ns) colloidal solution.

(1) D. Takimoto, S. Toma, Y. Suda, T. Shirokura, Y. Tokura, K. Fukuda, M. Matsumoto, H. Imai and W. Sugimoto, *Nat. Commun.* **14**, 19 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

表面に異種元素蒸着を施した Ti 酸化物系薄膜が持つ酸性溶液中での半導体特性の基礎検討

○田中智之[1]，永井崇昭[2]，松澤幸一[3]，門田隆二[2]，石原顕光[2]
（横浜国大院理工[1]，横浜国大 IAS[2]，横浜国大院工[3]）

Semiconductor properties of Ti oxide-based thin films with different elements deposited on surface in acidic solutions

Tomoyuki Tanaka, Takaaki Nagai, Koichi Matsuzawa, Ryuji Monden, and Akimitsu Ishihara
（Yokohama National Univ.）

１．目的

固体高分子形燃料電池は，高エネルギー効率で次世代エネルギー源として注目されている．しかし，現行カソードには高価な Pt が使用されており，価格や酸性溶液中における化学的な安定性に課題がある．そのため，安価であり，Pt に匹敵する ORR 活性を示す代替材料が求められている．当グループでは，これまでに 4 族酸化物に着目しカソード触媒の研究を行ってきた．4 族酸化物は豊富な資源量と高い化学的な安定性を持つため，貴金属触媒の担体としても有望である(1)．しかし，4 族酸化物は本質的に n 型半導体特性を示し，ショットキー障壁の形成により，比較的貴な電位において，導電性に乏しい傾向にある．そのため，酸化物触媒や貴金属触媒担体の設計には、半導体特性の理解とそれによる制限の打破は必須である．本研究では，ナノレベルで膜厚を制御した Ti 酸化物系薄膜上への異種元素の蒸着を施した薄膜モデル電極を作製し，異種元素の蒸着および蒸着量の違いが半導体特性へ及ぼす影響について検討した．

２．実験

先ず，鏡面研磨および真空プラズマ処理を行ったグラッシーカーボン（GC）板を基板とし，原子層堆積（ALD）法にて，前駆体に Tetrakis（dimethyl amido）titanium（IV）を，酸化剤に水蒸気を用いて，成膜温度 180 ºC で, 200 cycle 行い 10 nm の TiO_2 を成膜した(TiO_2(10 nm)/GC と表記)．次に，アークプラズマ蒸着法（APD）により，TiO_2 薄膜表面へ異種元素として C，Au，Pt ターゲットを用いて，放電電圧 100 V，放電容量 1800 μF，室温条件下で，1−10 ショット蒸着し薄膜モデル電極を作製した．電気化学測定は，三電極式セルを用いて，30±0.5 ºC において行った．対極に GC ロッドを，参照極に可逆水素電極（RHE）を，電解質に 0.5 M H_2SO_4 を使用した．Flat band potential（E_{fb}）は，N_2 雰囲気中，-0.2 V−1.2 V，1 kHz で Mott-Schottky plot より求めた．Cyclic Voltammetry は，N_2 雰囲気中，-0.6−1.2 V，50 mV s^{-1} の条件下において実施した．

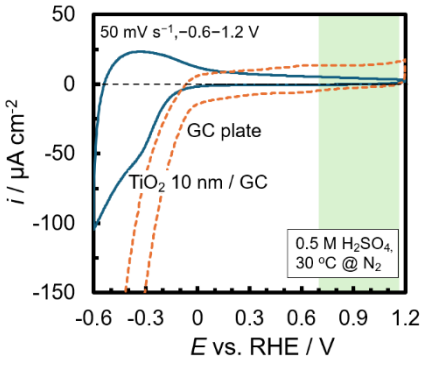


Fig. 1 Cyclic voltammograms of TiO_2 (10 nm) / GC plate and GC plate between -0.6−1.2 V at 50 mV s^{-1} under N_2.

３．結果および考察

Fig. 1 に基板の GC 板と TiO_2(10 nm)/GC の Cyclic voltammogram を比較した．TiO_2(10 nm)/GC の E_{fb} が 0 V 付近であるため，高電位になるとショットキー障壁が形成され電流値が GC 板よりも小さくなることがわかる．これが n 型半導体特性による制限である．

Fig. 2 に TiO_2(10 nm)/GC 電極上へ APD により異種元素として C，Au，Pt を蒸着した電極における APD のショット数と E_{fb} の関係を示す．1 ショット目では C の E_{fb} はわずかに高電位側にシフトしたが，Pt と Au はむしろ低下し，Pt の方がより低かった．しかし Pt の E_{fb} は 3 ショット以上では大きく高電位側にシフトした。Au の E_{fb} はショット数の増加とともに若干低下した．Mott-Schottky plot の挙動より，C の E_{fb} は 5 ショットまで上昇するがそれ以上で半導体特性を示さなかった．以上のことから，貴金属元素（Pt，Au）は，C と比較し，高ショット数においても TiO_2 の n 型半導体特性を打破できないことがわかった.また，蒸着量の変化に対する E_{fb} の推移は貴金属元素の種類によって，大きく異なることが明らかとなった．

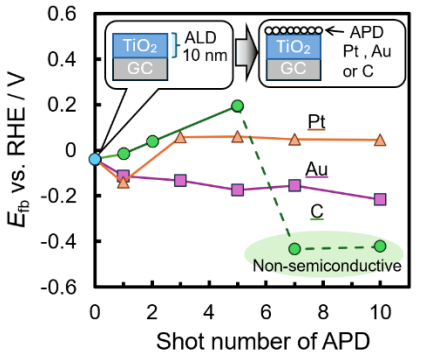


Fig. 2 Relationship between number of APD shots and flat band potentials of samples deposited with C, Au and Pt.

(1) H. Chamgordani, M. Taghiabadi, and H. Gharibi, *Int. J. Hydrog. Energy*. 88, 120−131 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 9:15 ~ 10:00 S10(11号館1112)

セッション1（学生講演）

座長:沖田 尚久(東京農工大学)

主催：キャパシタ技術委員会

9:15 ~ 9:30

[S10_2_01(学生講演)]

ポーラスアルミナの細孔径と多孔度が導電性高分子固体コンデンサの耐電圧に及ぼす影響

〇安部 匠[1]、Quintero David[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. 北海道大学)

9:30 ~ 9:45

[S10_2_02(学生講演)]

正極多孔質炭素材料の細孔構造の違いがアルミニウムイオン・ハイブリッドキャパシタ特性に与える影響

〇陳 逸楓[1]、鈴木 弘朗[1]、福元 就[1]、中野 知佑[2]、西川 亘[1]、梅澤 成之[3]、林 靖彦[1] (1. 岡山大学大学院環境生命自然科学、2. 岡山大学総合技術部、3. 星和電機株式会社)

9:45 ~ 10:00

[S10_2_03(学生講演)]

擬似容量の向上を狙った有機固体分子の電極開発

〇仲宗根 魁哉[1]、滝本 大裕[2] (1. 琉球大学 大学院　理工学研究科、2. 琉球大学　理学部)

©公益社団法人電気化学会

ポーラスアルミナの細孔径と多孔度が導電性高分子固体コンデンサの耐電圧に及ぼす影響

○安部 匠[1]，David Quintero[1]，岩井 愛[1]，北野 翔[1]，伏見 公志[1]，幅崎 浩樹[1]（北海道大[1]）

Effect of pore size and porosity of porous alumina on the breakdown voltage of conductive polymer solid capacitors

Takumi Ambe,[1] David Quintero,[1] Mana Iwai,[1] Sho Kitano,[1] Koji Fushimi,[1] Hiroki Habazaki[1] (Hokkaido Univ.[1])

１．目的

導電性高分子固体コンデンサは，高静電容量，低等価直列抵抗に伴う高リプル電流，および高熱安定性などの特性を持ち，パワーエレクトロニクスシステムへの応用が期待されている。しかし，耐電圧が低いため，その用途は限られている。誘電体アルミナ層上にナノボイドが分散した高抵抗層を導入すると，絶縁破壊電圧が大幅に向上することが最近報告された[1]。本研究では，誘電体アルミナ層上に様々な細孔径と多孔度をもつポーラスアルミナ層を形成し，絶縁破壊電圧を高めるための高抵抗層に求められる要素を明らかにすることを目的とした。

２．実験

試料として純度 99.99 wt%のアルミニウム板を用いた。電解研磨した後，20℃の 1.0 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中で 5, 10, 15 V，0℃の 0.3 mol dm^{-3} 硫酸水溶液中で 20, 25 V でアノード酸化し，細孔径と多孔度の異なるポーラスアルミナを形成した。また，25 V でアノード酸化した試料のうち，さらに細孔径を広げるために 30℃の 5 wt%リン酸水溶液に浸漬（ポアワイドニング）したものを用意した。次に 20℃の 0.002 mol dm^{-3} ホウ酸アンモニウム水溶液中で 650 V までアノード酸化することにより，ポーラスアルミナ層底部に誘電体アルミナ層を形成した。最後に，固形分濃度 1 wt%の PEDOT:PSS 水分散液を塗布した。作製した試料は交流インピーダンス法により静電容量を測定し，1 V s^{-1} で電圧を印加しながら電流測定することで絶縁破壊電圧を求めた。

３．結果および考察

アノード酸化電圧とポーラスアルミナの細孔径および多孔度の関係を Fig. 1 (a)に示す。アノード酸化電圧の低下とともに細孔径は小さく，多孔度は増大する。ポアワイドニング時間と細孔径および多孔度の関係を Fig.1 (b)に示す。ポアワイドニング処理を行うと，細孔径が大きくなるとともに多孔度も増大する。Fig. 2 に細孔径に対する静電容量の関係を示す。静電容量は細孔径に依存しないことから，細孔径に関わらず，導電性高分子が細孔内に浸透していることが示唆される。Fig. 3 に絶縁破壊電圧と多孔度の影響の関係を示す。このとき，ホウ酸アンモニウム水溶液のみでアノード酸化したポーラスアルミナ層の無い試料の多孔度を 1 とした。絶縁破壊電圧は多孔度の低下とともに高くなる。一方，細孔径と絶縁破壊電圧の間には明らかな相関関係は見られなかった。従って，絶縁破壊電圧を高めるには，多孔度の制御が重要であることがわかった。

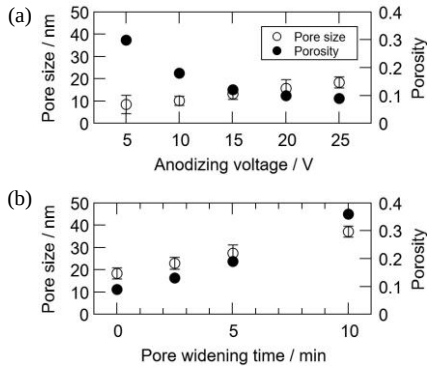


Fig. 1 Changes in pore size and porosity with (a) anodizing voltage, (b) pore widening time.

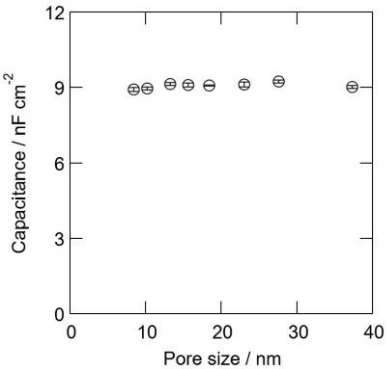


Fig. 2 Relationship between pore size and capacitance.

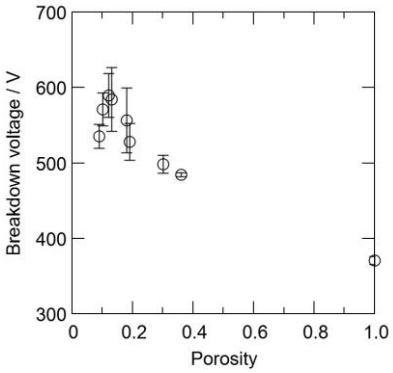


Fig. 3 Relationship between porosity and breakdown voltage.

【謝辞】本研究は，文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777 の助成を受けたものです。

(1) D. Quintero et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 1737-1748 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

正極多孔質炭素材料の細孔構造の違いが アルミニウムイオン・ハイブリッドキャパシタ特性に与える影響

○陳逸楓(D1, pemm96vp@s.okayama-u.ac.jp)[1]，鈴木弘朗[1]，福元就[1]，中野知佑[2]，西川亘[1]，梅澤成之[3]，林靖彦[1]（岡大院環境生命自然[1]，岡大総合技術部[2]，星和電機(株)[3]）

Effect of Different Pore Structures of Cathode Porous Carbon Materials on Properties of Aluminum Ion Hybrid Capacitor

Yifeng Chen,[1] Hiroo Suzuki,[1] Shu Fukumoto, [1] Chiyu Nakano, [2] Takeshi Nishikawa, [1] Shigeyuki Umezawa, [3] and Yasuhiko Hayashi [1] (Okayama Univ.,[1,2] Seiwa Electric MFG. CO., Ltd.[3])

1．目的

金属 Al の理論重量容量は，金属 Li（3862 mAh/g）に次いで 2980 mAh/g という非常に大きな値を有している．さらに，金属 Al の理論体積容量は 8046 mAh/cm^3 で，全金属の中でトップである．注目すべきは，Al 元素自体が地殻中に最も多く存在するということである．黒鉛は Al イオン電池の正極として使用され，充放電メカニズムは他の金属化合物と異なり，$AlCl_4^-$が黒鉛層間に可逆的にインターカレーション及び脱インターカレーションされる [1]．本研究では，正極に多孔質炭素（PC）を用いた場合のキャパシタ特性への影響を検討した．

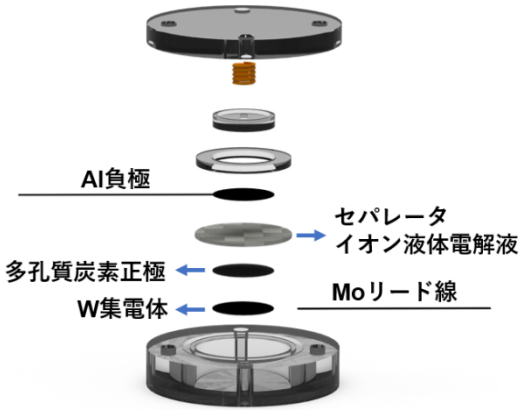


Fig. 1. Assembly of porous carbon/aluminium polytetrafluoroethylene cells.

2．実験

3 mL の N-メチル-2-ピロリドン（NMP）を 75 mg のポリフッ化ビニリデン（PVDF）に加え，混合物を 30 分間超音波処理して PVDF を NMP に完全に溶解させた．次に，2～5 mL の NMP（特定の PC に依存）を 600 mg の PC と 75 mg のアセチレンブラック（AB）に加え，混合物を 30 分間超音波処理して分散させた．その後，PVDF 溶液を PC−AB 混合物に注ぎ，25℃で 12 時間マグネチックスターラーで撹拌して電極スラリーを作製した．得られたスラリーをタングステン基板上に塗布し，25 ℃で 12 時間風乾した後，25 ℃で 12 時間真空乾燥し，最後に 120 ℃で 12 時間真空乾燥して PC 正極を作製した．金属 Al 負極，作製した PC 正極を使用して図 1 に示すコイン型セルを組立評価した．

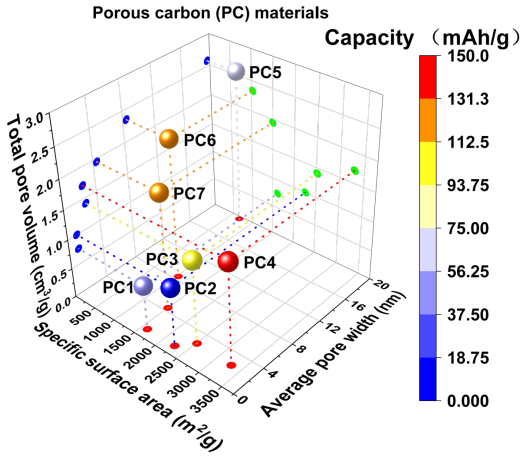


Fig. 2. Discharge capability and pore structure characteristics of porous carbon/aluminium cells.

3．結果および考察

平均細孔径が 1.09 nm から 19.6 nm，比表面積が 709 m^2/g から 3299 m^2/g の特性を有する PC 正極の充放電容量を測定した（図 2）．まず，PC1 と PC2 の平均細孔径が同じであるが，比表面積が増加するにつれて，容量は減少した．これは，細孔が小さすぎイオンを吸着できないことを示唆している．PC3 は PC2 と比較すると，比表面積が同程度であるが，平均細孔径が増加するにつれて容量は増加し，イオンが細孔に吸着できることを示唆している．PC4 は PC3 と比較すると，平均細孔径が同程度であるが，比表面積が増加するにつれて容量は増加した．これは，適切な細孔径であれば，比表面積を増加すると容量が向上できることを示唆している．さらに，平均細孔径が 4 nm より大きい場合（PC5−7），容量は比表面積に概ね比例する．単位比表面積当たりの容量値は平均細孔径 8 nm 付近で最大となった（PC6）．放電容量は表面積に依存し，今回使用した材料の中では，単位比表面積当たりの容量値は低いものの，比表面積が最も大きい PC4 が最も高い容量を示した．さらに，拡散抵抗などのキャパシタとしての電気特性は，平均細孔径が 2 nm 程度の PC3，PC4 が最も優れていることが分かった．

(1) M. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B. Hwang, and H. Dai, *Nature.* **520**, 324-328 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

擬似容量の向上を狙った有機固体分子の電極開発

○仲宗根 魁哉、滝本 大裕 (琉球大学)

Improvement of capacity and rate performance using organic crystal

Kaiya Nakasone and Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

１．目的

我々は，活性炭(AC)の 1 nm 未満のミクロ孔にキノン誘導体を吸着させることで，物質拡散律速の反応系が電荷移動律速の反応系に変化することを明らかにした [1]．これは，AC の 1 nm 未満のミクロ孔へキノン誘導体が強く吸着した時に発現する特有の現象であり，1 nm 以上のミクロ孔や AC の外表面では得られない現象である [2]．キャパシタ用電極材料への応用を考えると，蓄電容量と反応可逆性の両立が求められ，1 nm 以上の細孔サイズでも同様の現象を導き出せる電極材料が必要と考えられる．そこで本研究は，電解液中で固体様にふるまう難水溶性分子を用い，分子の溶出を抑制した電極を開発することでキノン誘導体の利用効率を改善し，擬似容量の向上を狙った．

２．実験

Anthraquinone (AQ)を 10 mM となるように，N,N–Dimethylformamide に溶解した．その後，AC (MSP-20; KOH 賦活活性炭)を 2 g L^{-1} となる分散させ， 混合・吸引ろ過することで電極材料を調製した (AQ/AC)．AQ/AC で分散液 (2 g L^{-1})を作製し，グラッシーカーボン電極に 20 μg となるようにキャストし電極を作製した．電気化学測定は，対極に Pt メッシュ，参照極に Ag/AgCl (KCl sat.)を使用し，0.5 M H_2SO_4 中 (298 K)で行った．さらに，AQ/AC のサイクル特性を評価するために，50 mV s^{-1} で 1000 サイクル電気化学測定を行い，サイクルごとの蓄電容量を調査した．

３．結果および考察

吸着等温線より，AQ/AC中のAQの最大担持量は19 wt.%であることがわかった．Figure 1aにAQ/ACの複合電極におけるサイクリックボルタモグラムを示す．AQ由来のRedoxピークを0.1 V vs. RHEに確認できた．AQ/ACのRedoxピーク電位差 (ΔE_p)は12 mVであった．Redoxピーク電流値が走査速度に比例したことから，吸着系で反応が進行していることを明らかにした．AQの利用効率を評価するために，AQ/ACにおけるAQ由来の擬似容量を算出した(Figure 1b)．AQ/ACにおけるAQ由来の擬似容量は926 C/$g_{\text{-AQ}}$を示し，AQ利用効率は100%であった(理論容量 = 926 C/$g_{\text{-AQ}}$)．さらに，AQ/ACの1000サイクル後における容量保持率は100%を示し，優れたサイクル特性を示した．これらの結果は，AQが固体様にふるまうことで電極から溶出しなかったことに起因すると考えられる．さらに，AQ/ACの走査速度に対する容量保持率は71 %であり，ACの容量保持率と同程度の値を示した．これは，AQが電極と電解質から電子・プロトン授受速度が電気二重層の形成に匹敵する高速な応答であることを示している．以上の結果から，電解液中で固体様にふるまう分子を用いることで，分子の溶出を抑制でき，その結果として蓄電容量と反応可逆性を両立した電極材料の開発に成功した．

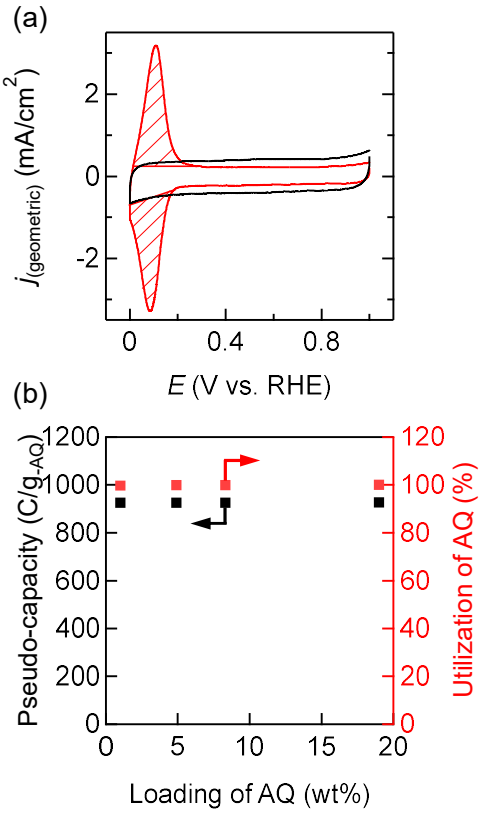


Figure 1. (a) Cyclic voltammograms of AC (black) and AQ/AC (red) at a scan rate of 5 mV s^{-1} in de-aerated 0.5 M H_2SO_4 (298 K). (b) Change in pseudo-capacity (black) and utilization (red) of AQ in AQ/AC.

References

1. D. Takimoto, K. Suzuki, R. Futamura, T. Iiyama, S. Hideshima and W. Sugimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 31131 (2022).
2. D. Takimoto, K. Suzuki, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **91**, 23 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:30 S10(11号館1112)

セッション2（学生講演）

座長:岩井 愛(北海道大学)

主催：キャパシタ技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S10_2_04(学生講演)]

高性能スーパーキャパシタのためのハイブリッドナノチューブネットワークの生成

〇前森 大明[1]、ダダン スヘンダー[1]、ビスリ サトリア[1] (1. 東京農工大学)

10:15 ~ 10:30

[S10_2_05(学生講演)]

ナトリウムイオンキャパシタ用$Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$/MWCNT(0≤x≤1)複合体の超高速正極特性

〇鵜飼 明莉[1]、沖田 尚久[1]、原田 雄太[1]、冨田 茉依[1]、中川 正也[1]、岩崎 祐人[1]、岩間 悦郎[1,3]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1,3] (1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル、3. 次世代キャパシタ研究センター)

©公益社団法人電気化学会

高性能スーパーキャパシタのためのハイブリッドナノチューブネットワークの生成

○前森 大明[1]，スヘンダー ダダン[1]，ビスリ サトリア ズルカルナエン[1]（東京農工大学[1]）

Fabrication of Hybrid Polymer-Wrapped Single-Walled Carbon Nanotubes Network for High Performance Super Capacitor

Hiroaki MAEMORI,[1] Dadan Suhendar,[1] and Satria Zulkarnaen BISRI[1] (Tokyo Univ. Agri. & Tech[1])

1．目的

近年、表面化学や材料工学の発展により、スーパーキャパシタの発展は目覚ましい。特に、ナノチューブ[1]や量子ドット[2,3]などのナノ材料を用いることで、フレキシブル化などを含め性能は跳ね上がると言える。しかしながら、スーパーキャパシタの弱点かつであるエネルギー密度の低さは、本来の応用範囲を狭める原因となっている。

そこで我々は、エネルギー密度を向上すべく、電極に単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を用いたデバイスの研究を行った。SWCNT は普通、金属部分と半導体部分が混在しており、これは電気伝導のばらつきや電荷移送の効率が低くなる原因となってしまう[4]。よって共役ポリマーにより金属部分および半導体部分に分離、自立型ネットワークを作成した[4]。さらにこの発表では、SWCNT の表面積-体積比の低さを解消するべく、表面積-体積比の高い量子ドットと組み合わせることにより、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)および量子ドットそれぞれの欠点を補ったより高い性能を持つスーパーキャパシタの性能評価について紹介する。

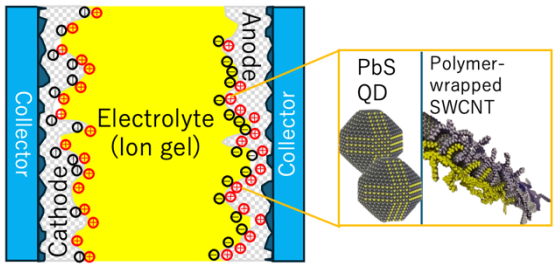


図 1. EDLC の概略図。自立したナノチューブネットワークの上に量子ドットを付加している。

2．実験

我々は共役ポリマーとして Poly(9,9-di-n-octylfluorenyl-2,7-diyl (PFO)を使用して SWCNT の分離を行い、フィルタリングペーパーによって濾過、自立型ネットワークを作成した。その後、この自立型ネットワークにコロイド量子ドットを別に作成し、自立型ネットワークのみのデバイス、そしてコロイド量子ドットを付加したものそれぞれにおいて、別々に測定した。SWCNT および PbS 量子ドットはそれぞれアンバイポーラ性があるため、フルセル電気二重層スーパーキャパシタ(EDLC)デバイスとして作成し、さらに電解質には[EMIM][BF_4]ベースのイオンゲルを使用した。デバイスの性能評価には、サイクリックボルタンメトリー測定、定電流充放電測定、および電気化学インピーダンス法を用いた。

3．結果および考察

CV 測定は-2V から 2V の間で、0.01V/s から 2.0V/s の間で実行し、SWCNT 単体時および量子ドット付加時双方で 4V の間で安定であった。また、量子ドット付加時の方が電流密度、キャパシタンスが高く、特にスキャンレートが 0.1V/s の時、量子ドットを付加したものの単位面積あたりのキャパシタンスは最高で 11.2mF/cm^2 を記録した。自立型 SWCNT ネットワーク単体での GCD 測定は 100μA で実行し、6000 サイクルの間、擬似容量的な挙動は曲線上で確認されず、安定であることが確認された。

これらのことから、SWCNT の分離、および量子ドット付加時の性能向上はカーボンナノチューブおよびコロイド量子ドットを電極として使用するスーパーキャパシタの研究の目安となり得、将来的なスーパーキャパシタの研究に有望である。

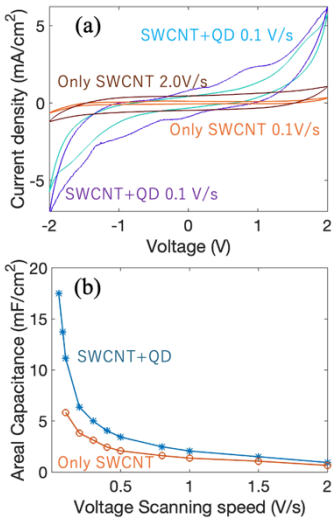


図 2. SWCNT ネットワークのみのデバイスと、量子ドットを付加したデバイスの性能測定結果–

(1) Zhang, J., Gao, et al. Advanced Functional Materials, 2418734 (2025)
(2) R. D. Septianto, SZ. Bisri, et al. NPG Asia Materials, 12,33 (2020).
(3) Irham, M, SZ. Bisri, et al. ACS Applied Materials & Interfaces 2948 (2024).
(4) W. Gomulya, SZ. Bisri, et al. Advanced Materials, 25, 2948 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナトリウムイオンキャパシタ用 $Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$/MWCNT(0≤x≤1)複合体の超高速正極特性

○鵜飼明莉[1]，沖田尚久[1]，原田雄太[1]，冨田茉依[1]，中川正也[1]，岩崎祐人[1]，岩間悦郎[1,3]，直井和子[2]，直井勝彦[1,3]（東京農工大学[1]，（有）ケー・アンド・ダブル[2]，次世代キャパシタ研究センター[3]）

Ultra-fast cathode characteristics of $Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$/MWCNT(0≤x≤1) composite for sodium ion capacitors
Akari Ukai,[1] Naohisa Okita,[1] Yuta Harada,[1] Mai Tomita,[1] Masaya Nakagawa,[1] Yuto Iwasaki,[1] Etsuro Iwama,[1,3] Wako Naoi,[2] and Katsuhiko Naoi[1,3]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] K&W Inc.,[2] Advanced Capacitor Research Center[3])

1．目的

現行のリチウムを用いた蓄電デバイスは、リチウムの資源性や産出国の偏在という観点から、持続可能性に課題を有する．そのため、資源が豊富なナトリウムを用いた蓄電デバイスが注目を集めている．ナトリウムイオンはリチウムイオンよりもストークス半径が小さいため、高いイオン伝導性を有し、高出力特性が期待される．本研究では、高エネルギー密度かつ高出力な次世代ナトリウムイオンキャパシタの正極材料としてリン酸バナジウムナトリウム[$Na_3V_2(PO_4)_3$]を選択した．$Na_3V_2(PO_4)_3$ は、リン酸結合による高い熱安定性や高い反応電位、Na superionic conductor(NASICON)構造による高いイオン拡散性を有し、高エネルギー密度化や高出力化の実現が期待される材料である．[1-3] 一方で、低い電子伝導性という課題がある．そこで本研究では、$Na_3V_2(PO_4)_3$ の高出力化に向けて、研究室独自技術の超遠心ナノハイブリッド処理(UC 処理)[4] を用い、多層カーボンナノチューブ(MWCNT)との複合化による電子移動パスの構築、$Na_3V_2(PO_4)_3$ のナノ粒子化によるナトリウムイオン拡散経路の短縮を試みた．さらに、$Na_3V_2(PO_4)_3$ のリン酸イオンの一部を硫酸イオンに置換することにより、ナトリウムイオン拡散性および電子伝導性の向上を試みた．得られた複合体の正極特性を評価し、性能向上メカニズムの解明を試みた．

2．実験

$Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$/MWCNT (70/30, wt.%, x=0, 0.15)複合体を UC 処理および窒素雰囲気下における高温短時間焼成により合成した．得られた複合体と PVDF (90/10, wt.%)を混合し、アルミ箔上に塗布して電極を作製した．電気化学評価は電解液に 1M $NaPF_6$ / EC:DEC (1:1,vol.%)を用いて、対極に活性炭(AC)を用いた 2 極式ラミネートセルにて行った．

3．結果および考察

充放電レート試験において、1,000C (充放電時間: 3.6 秒)の高速充放電条件下で、$Na_3V_2(PO_4)_3$/MWCNT 複合体は 37.6 mAh g^{-1}、$Na_{2.85}V_2(PO_4)_{2.85}(SO_4)_{0.15}$/MWCNT 複合体は 98.2 mAh g^{-1} の放電容量を発現した(Fig.1)．また、充放電サイクル試験において、300C (充放電時間: 12 秒)の高速充放電条件下で、10 万サイクル後の容量維持率は、$Na_3V_2(PO_4)_3$/MWCNT 複合体が 59.8%、$Na_{2.85}V_2(PO_4)_{2.85}(SO_4)_{0.15}$/MWCNT 複合体が 70.7%を示した(Fig.2)．特に、$Na_{2.85}V_2(PO_4)_{2.85}(SO_4)_{0.15}$/MWCNT 複合体では $Na_3V_2(PO_4)_3$/MWCNT 複合体および既往の報告例を超える高出力化および高容量化を実現した．さらに、TEM 観察の結果、両複合体ともに、100 nm 程度の $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粒子の周囲に MWCNT が存在し複合体を形成することが確認された．また、$Na_{2.85}V_2(PO_4)_{2.85}(SO_4)_{0.15}$/MWCNT 複合体では、5 nm 程度の $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粒子が MWCNT 上に存在していることが確認された．以上のような複合体構造により、電子伝導性が向上し、ナトリウムイオンキャパシタとして適用可能な高速充放電特性を実現したと考えられた．

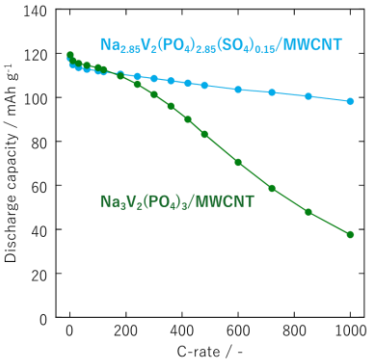


Fig. 1. Rate performances for AC//$Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$ cells.

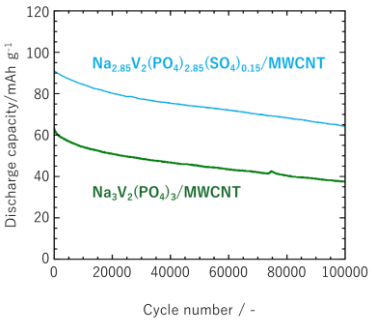


Fig. 2. Cycle performances for AC//$Na_{3-x}V_2(PO_4)_{3-x}(SO_4)_x$ cells.

(1) K. Kubota *et al.*, *Chem. Rec.*, **431**, 459-479 (2018).
(2) S. Li *et al.*, *J. Power Sources*, **366**, 249-258 (2017).
(3) L. Zhao *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 35963-35971 (2018).
(4) K. Naoi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9363 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 S10(11号館1112)

セッション3（特別講演）

座長:杉本 渉(信州大学)

主催：キャパシタ技術委員会

10:30 ~ 11:15

[S10_2_06(特別講演)]

Designs of Pseudocapacitive Materials for Water Desalination and Ion Recovery

○Chi-Chang Hu[1] (1. 国立清華大学（台湾）)

©公益社団法人電気化学会

Designs of Pseudocapacitive Materials for Water Desalination and Ion Recovery

Chi-Chang Hu*, Yi-Heng Tu, Yu-Hsiang Yang, and Hung-Yi Huang
Department of Chemical Engineering, National Tsing Hua University, Hsin-Chu 300044, Taiwan

1. Introduction

Electrochemical deionization (ECDI) systems are attractive desalination devices that achieve relatively high salt adsorption capacity (SAC) with acceptable energy consumption, which can replace or be a promising complement to other desalination techniques. The ion-removing mechanisms of the ECDI system can be divided into two distinct categories: (1) formation of the electric double-layer (EDL) on the electrode surface to store ions and (2) using Faradaic reactions by charge compensation, ion intercalation, surface redox binding, and conversion reactions (FDI). Based on these mechanisms, three dissimilar types of materials, EDL, pseudocapacitive, and battery materials can be categorized.

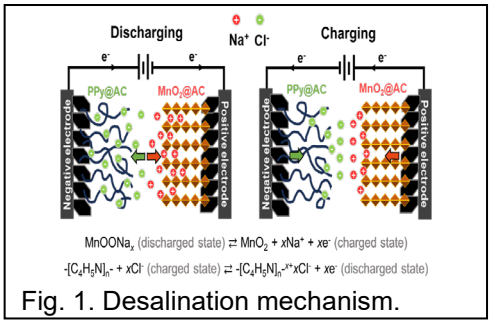


Fig. 1. Desalination mechanism.

In general, the FDI systems exhibit higher SAC in comparison with the pure EDL systems. In addition, Faradaic materials with the unique “memory effect” and high reversibility generally exhibit high salt-removal capacity and rate which are beneficial to the practical application. Thus, faradaic deionization (FDI) is recognized as a next-generation desalination technology compared to capacitive deionization (CDI). Leveraging the diverse range of Faradaic materials and their high efficiency in deionization, FDI offers several advantages, including low energy consumption, environmental friendliness, ease of operation, and the potential for membrane-free design.[1]

2. Experimental

A three-electrode system consisting of a RuO_2-coated titanium foil as the working electrode, a Pt wire as the counter electrode, and Ag/AgCl as the reference electrode was employed to deposit two electroactive materials. The exposed surface area of the electrode for deposition is 8 cm*4 cm. A 0.1 M manganese acetate bath was prepared to fabricate the MnO_x deposit on a RuO_2-coated titanium foil at a current density of 2.3 mA cm^{-2} for 10 min. Another 0.1 M pyrrole solution with 0.1 M $LiClO_4$ was employed to electrochemically polymerize a PPy film on a RuO_2-coated titanium foil under a current density of 5 mA cm^{-2} for 20 min. The MnOx electrode was dried in an 80°C oven overnight while the PPy electrode was preserved in DI water. The total weights of MnOx and PPy on two electrodes were approximately 28.8 mg and 96 mg, respectively.

3. Results and Discussion

The "memory effect," proposed by Professor Hu in 2019,[2] is a concept that exists only in FDI systems utilizing Faradaic materials in both the positive and negative electrodes. This concept offers a new design approach towards membrane-less and membrane-free FDI systems. Compared to the CDI systems, the memory effect allows Faradaic materials to retain their redox states even after the interruption of the external power supply. As a result, the purified water can be collected without re-contamination in the membrane-free FDI systems. To harness the memory effect, the electrode materials on both the positive and negative sides of the deionization system must facilitate ion removal through the Faradaic charge transfer processes rather than relying on the EDL responses. Ions captured by the EDL process will be spontaneously released back into the solution when the applied electric field is interrupted. In contrast, the Faradaic processes on electrodes can store energy, forming a battery or pseudocapacitor that retains its charge even when the cell voltage is interrupted (i.e., under the open circuit condition). In other words, this extremely low self-discharge characteristic of Faradaic materials in a battery or pseudocapacitor is defined as the "memory effect" of an FDI system.[3,4] The deeper understanding of the memory effect allows us to realize that in FDI systems using Faradaic materials, the integration of the memory effect concept with the high charge storage capacity of Faradaic materials can effectively eliminate the need for ion-exchange membranes.

(1) C.-C. Hu, et al., Desalination 498 (2021) 114807.
(2) C.-C. Hu, et al., Electrochemistry Communications 104 (2019) 106486.
(3) C.-C. Hu, et al., Desalination 545 (2023) 116160.
(4) C.-C. Hu, et al., Chemical Engineering Journal 457 (2023) 141373.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S10(11号館1112)

セッション4（受賞講演）

座長:石川 正司(関西大学)

主催：キャパシタ技術委員会

11:15 ~ 12:00

[S10_2_07(受賞講演)]

エネルギー貯蔵と変換を指向した低次元材料の創製およびナノ空間電極反応場の開拓

〇滝本 大裕[1] (1. 琉球大学)

©公益社団法人電気化学会

エネルギー貯蔵と変換を指向した低次元材料の創製およびナノ空間電極反応場の開拓

〇滝本大裕（琉球大）

Synthesis of layered materials and development of nanoconfinement effects toward energy storage applications

Daisuke Takimoto (University of the Ryukyus)

環境・エネルギー問題の解決を目指し，エネルギーの貯蔵と変換を効率良く行う必要があると考えられており，発表者は低次元化合物の電極材料に着目した研究内容に取り組んできた．とくに，層状化合物やナノシートの創製，酸化物ナノシートの電荷蓄積サイトの解明に加え，ナノシートを基軸とした多孔質電極の開発に取り組んできた．近年では，カーボンナノ空間が特異的な反応場であることを発見し，原理理解に対する研究内容に取り組んできた．本発表では，これらの成果について報告する．

１．層状酸化物および酸化物ナノシートの創製と電極材料への応用

表面ファラデー反応によって電荷蓄積する『層状化合物・ナノシート』に着目し，層状化合物の創製および電荷蓄積機構に関して取り組んだ．固相反応法で得られる層状酸化イリジウムに対し，イオン交換や層はく離反応により，酸化イリジウムナノシートを合成できた[1]．酸化イリジウムナノシートは，高電位でも安定であり，エネルギー密度を高められる電極材料であることを明らかにした．さらに，ナノシートの面方向サイズを小さくすることで静電容量が向上した．このことから，ナノシートのエッジが酸化還元活性サイトであることを明らかにした[2]．とくに，イリジウムの価数変化に伴うファラデー容量の寄与が大きいことを見出した．さらなるエネルギー密度の向上を目指し，電位耐性が高い層状酸化マンガンに数 mol%のイリジウムをドープした新規二元系層状化合物の合成についても報告した[3]．イリジウムドープ量に依存して，マンガンの酸化還元反応に対する可逆性が高まることを明らかにした．ホスト層のマンガンがイリジウムで置換されたことにより，電子的相互作用が影響している可能性を見出した．これらの成果に加え，金属ナノシート電極の開発に加え，ナノシートを軸とした三次元構造体の合成についても報告している[4,5]．

２．ナノ空間反応場の発見と原理理解に関する研究

有機化合物のファラデー反応を利用した電極材料開発にも取り組み，多孔質炭素材料のマイクロポアである『二次元カーボンナノ空間』を電極反応場とする材料開発に着目し，有機化合物の電極反応速度が大きくなることを明らかにしてきた．一般的には有機化合物の物質拡散が律速となるが，ナノ空間反応場では吸着系の挙動を示すため，電極反応速度が向上することを明らかにした[6]．X 線散乱測定と分子シミュレーションの結果から，電極反応速度の増大は有機化合物がカーボンナノ空間内で強く吸着していることに起因する可能性を見出した．このような反応場では，充放電曲線がキャパシティブな挙動に変化し，レート特性が極めて優れていることも明らかにし，有機化合物の電極反応速度が遅いという課題を解決できた．また，カーボンナノ空間内と空間外に存在する有機化合物の電極反応機構について b 値解析で評価し，カーボンナノ空間内の有機物化合物の反応機構を明らかにした[7]．さらに，このような現象は 1 nm 未満のカーボンナノ空間でのみ得られることを明らかにした[8]．

参考文献

1. D. Takimoto, K. Fukuda, S. Miyasaka, T. Ishida, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Shimizu and W. Sugimoto, *Electrocatalysis*, **8**, 144 (2017).
2. D. Takimoto, Y. Ayato, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **85**, 779 (2017).
3. R. Saito, H. Tanaka, K. Teshima, D. Takimoto, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **61**, 4566 (2022).
4. D. Takimoto, S. Hideshima and W. Sugimoto, *ACS Appl. Nano Mater.*, **4**, 8059 (2021).
5. D. Takimoto, S. Toma, Y. Suda, T. Shirokura, Y. Tokura, K. Fukuda, M. Matsumoto, H. Imai and W. Sugimoto, *Nat. Commun.*, **14**, 19 (2023).
6. D. Takimoto, K. Suzuki, R. Futamura, T. Iiyama, S. Hideshima and W. Sugimoto, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 31131 (2022).
7. D. Takimoto, K. Suzuki, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **91**, 047005 (2023).
8. D. Takimoto, K. Suzuki, S. Hideshima and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **91**, 077006 (2023).

謝辞　これまでご指導頂きました信州大学の杉本　渉先生をはじめとする先生方，各研究室メンバーおよび共同研究者の皆様に深く御礼申し上げます．本研究の一部は，科研費や JST，NEDO，電気化学会若手・中堅研究費助成，民間研究助成の支援を受けて行われたものであり，関係各位に深く感謝致します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月19日(水) 9:00 ~ 10:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション8（一般講演）

座長:永井 つかさ(産業技術総合研究所)

主催：電解科学技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S11_2_01(一般講演)]

Exploring the Effects of Voltage Ripples on Alkaline Water Electrolysis Performance

〇Ashraf Abdelhaleem[1]、Yoshiyuki Kuroda[1,2]、Noriko Kawakami[3]、Manabu Souda[3]、shigenori Mitsushima[1,2] (1. 横浜国立大学先端科学研究所、2. 横浜国立大学大学院 理工学府、3. 株式会社 TMEIC)

9:15 ~ 9:30

[S11_2_02(一般講演)]

パイロクロア酸化物触媒の異なる基材上での酸素発生挙動

〇岡崎 礼[1]、太田 寛人[1]、盛満 正嗣[1] (1. 学校法人　同志社大学)

9:30 ~ 9:45

[S11_2_03(一般講演)]

FeNi合金アノードへの電位サイクル処理によるナノ構造触媒層形成

〇轟 直人[1]、藤原 義行[2] (1. 東北大学、2. (株)プロテリアル)

9:45 ~ 10:00

[S11_2_04(一般講演)]

PEM型水電解を用いた陰極の重水濃度制御による濃縮効率改善

〇矢野 雅大[1]、久保 真治[1]、保田 諭[1] (1. 日本原子力研究開発機構)

©公益社団法人電気化学会

Exploring the Effects of Voltage Ripples on Alkaline Water Electrolysis Performance

Ashraf Abdelhaleem[1], Yoshiyuki Kuroda[1], Noriko Kawakami[2], Manabu Souda[2], Shigenori Mitsushima[1](Yokohama Natl. Univ.,[1] TMEIC Corp.[2])

Green hydrogen, produced via renewable-powered water electrolysis, is crucial for industrial decarbonization and renewable energy storage. Reducing its cost depends on advancing electrolyzer technology and integrating it with variable sources like wind and solar. These sources require sophisticated power electronics and integration strategies to maintain efficiency and reliability. Achieving this synergy is essential for lowering hydrogen production costs and accelerating the transition to sustainable energy.

The impact of power quality on water electrolyzer performance, particularly ripples from AC/DC and DC/DC converters, is a growing research focus. With intermittent renewables like solar and wind, power converters help stabilize output but introduce ripples that may affect electrolyzer performance. Understanding ripple effects on electrolyzers is crucial for developing reliable and cost-effective green hydrogen.

A 4-cell alkaline water electrolyzer (27.8 cm² electrode area) was tested under voltage ripples (100–4000 Hz) to assess industrial performance. Stack voltage and current were monitored via a multichannel oscilloscope. Using 7 M KOH at 80°C, reactors (0.083, 0.33, and 3.3 mH) were connected in series to mimic AC/DC and DC/DC converter behavior. A square wave voltage (8.8–0 V) was applied, adjusting the duty cycle for current densities of 0.3–0.6 A cm^{-2}. Experiments were conducted with a 0.33 mH reactor inserted.

Figure 1(a) illustrates that increasing the average current requires a corresponding increase in the duty cycle of the voltage source signal. Interestingly, the duty cycle needed to reach a specific average current remained almost constant across different frequencies, showing minimal variation due to frequency changes. Figure 1(b) shows the transient and average stack voltage plotted against the transient and average electrolysis current at current densities of 0.4 and 0.6 A cm−2. It demonstrates that at lower frequencies, especially under partial load conditions, both stack voltage and current fluctuated significantly. As the frequency increased, these fluctuations were notably reduced, indicating a stabilization effect at higher frequencies. Moreover, the figure highlights that the average values of stack voltage and electrolysis current were largely unaffected by ripple characteristics. Figure 1(c) presents a detailed analysis of the peak-to-peak ripple amplitude of the current as it changes with different load currents across various ripple frequencies. This figure emphasizes the relationship between ripple frequency, load conditions, and the resulting current fluctuations. It shows that ripple amplitudes were more pronounced at lower frequencies, especially under partial load, but as the frequency increased, the amplitudes decreased. At frequencies up to 4000 Hz, ripple effects were almost eliminated, demonstrating the effectiveness of high-frequency operation in reducing ripple size. Figure 1(d) shows that the electrolyzer consistently maintained a high current efficiency of approximately 98%, unaffected by variations in ripple frequency and amplitude.

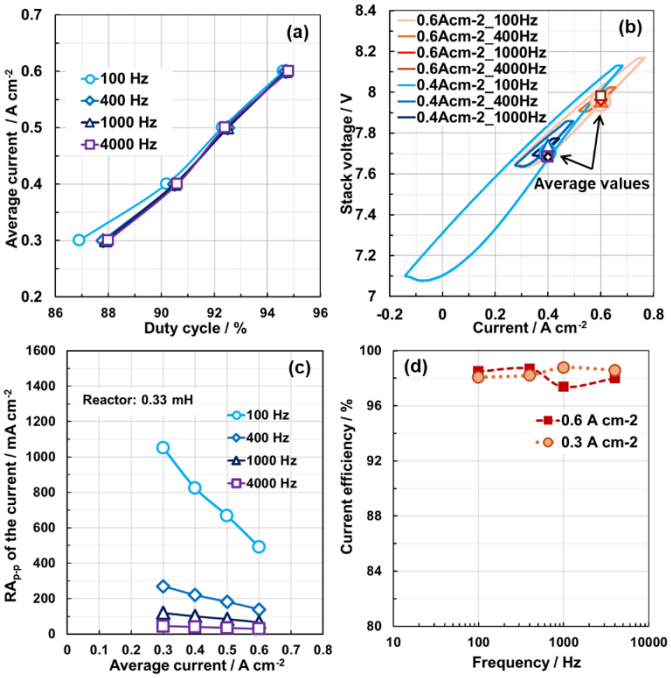


Figure 1: For a reactor of 0.33 mH inductance and V_{min} = 0, (a) The average current versus the duty cycle, (b) Transient stack voltage versus the instantaneous electrolysis current, (c) The peak-to-peak amplitude of electrolysis current ripples versus average current, (d) The current efficiency of the stack, when operated at transient current of average value of 0.3 A and 0.6 A cm^{-2}, versus ripples frequency.

This result is particularly promising, as it demonstrates the electrolyzers' ability to sustain excellent performance despite power quality fluctuations, ensuring reliable operation in real-world applications. The study confirms that the electrolyzer maintained a high current efficiency of approximately 98%, irrespective of ripple characteristics. While high-frequency operation effectively reduces ripple amplitudes, even under partial load conditions, this finding suggests the potential for designing cost-efficient power electronics with a reduced need for extensive ripple suppression. This advancement could enhance the economic feasibility and operational efficiency of green hydrogen production technologies, supporting the broader adoption of sustainable energy solutions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

パイロクロア酸化物触媒の異なる基材上での酸素発生挙動

○岡崎　礼，太田寛人，盛満正嗣（同志社大）

Oxygen Evolution Behaviors on Pyrochlore Oxide Catalysts Loaded on Different Substrates

Aya Okazaki, Hiroto Ohta, and Masatsugu Morimitsu (Doshisha Univ.)

１．目的

アルカリ水電解(AWE)は水素製造法の一つであり，電解質に高濃度の KOH 水溶液を用いるために，現状では使用可能な陽極材料が Ni 系に限定されている．また，その酸素過電圧は 300mV 以上と大きいことや，再エネ電力を利用する際に電解を停止すると，逆電流によって Ni 系陽極が劣化する問題も指摘されている [1]．一方，水素コストの将来目標を達成するためには電解電圧を削減する必要があり，Ni 系陽極よりもより高活性で耐久性を有する陽極材料の開発が求められている．そこで，当研究室では A サイトにビスマス，B サイトにルテニウムを配置したパイロクロア酸化物（以下, BRO 系酸化物）を開発し，アルカリ水溶液からの OER と ORR に高い触媒活性を有することを報告した [2,3]．本研究ではこの触媒を担持する基材に Ti、Ni、SUS304 を用いた場合の初期特性を回転円盤電極法で評価した結果を報告する．

２．実験

BRO 系酸化物は，既報 [3]と同様に，金属塩水溶液に NaOH を添加して得た前駆体を熱処理して合成した．得られた酸化物ナノ粒子と蒸留水のみで懸濁液を調製し，これを Ti, Ni, SUS304 の各ディスク（φ4mm×4mm）上に滴下し，自然乾燥させて担持した．この触媒担持ディスクを回転円盤電極装置に装着し，対極に白金板，参照極に Hg/HgO を用いて測定した．なお，触媒を担持していないディスクも比較のため用いた．電解液は 0.1mol/L の KOH 水溶液で，25℃での CV または LSV で分極特性や電気二重層の充電電流等を評価した．電位は IR 補正を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に Ti，Ni，SUS304 の各ディスクのみで測定した CV を示した．Ti では Hg/HgO 基準で浸漬電位から少なくとも 0.6V までの電位域で酸化波や還元波は見られなかったが，Ni では 0.3V～0.55V に Ni(II)/Ni(III)の酸化還元波が見られた．SUS304 でもこれとほぼ同じ電位域で酸化還元波が見られたが，Ni よりも電流密度は小さかった．SUS304 は Fe と Cr が Ni よりも優先して溶出すると報告されているが [4], Fig.1 でも 0.55V 付近から急激に電流が増加した．なお，Ti では CV サイクルによる変化はなかったが，Ni と SUS では 5 サイクル連続して測定した CV で, サイクル数とともに Ni(II)/Ni(III)の酸化ピークの電流密度は減少した．次に，MBRO を担持した Ti または SUS304 を電極として得られた CV を Fig. 2 に示した．この図のように基材によらず分極曲線は一致した．この際，SUS304 単独で見られた酸化還元波は MBRO 担持後は観察されなかった．本発表では MBRO を Ni 上に担持した結果も併せて基材の影響の有無を検討した結果を報告する．

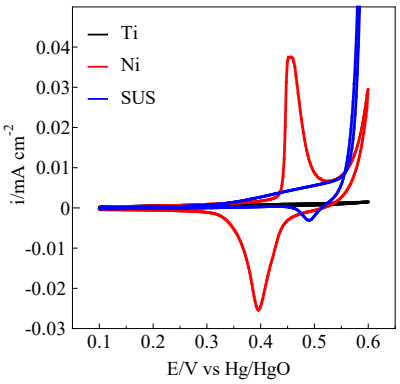


Fig. 1 CVs of Ti, Ni, or SUS304 in 0.1 mol/L KOH at 25 ºC. 1 mV/s, 1600 rpm.

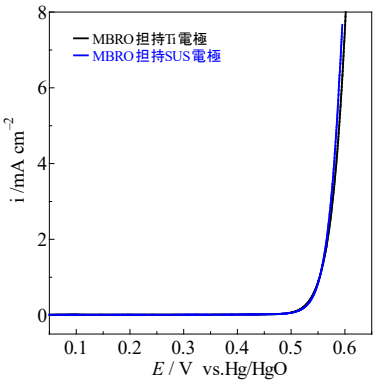


Fig. 2 CVs of catalyst loaded Ti or SUS304 in 0.1 mol/L KOH at 25 ºC. 1 mV/s, 1600 rpm.

参考文献

1) 光島，五百蔵，黒田，長澤，内山，折笠，井上，樋口，安東，中嶋，三角，内本，電気化学，**90**, 136 (2022).
2) 盛満正嗣，ポストリチウムイオン二次電池開発，pp. 171-177，NTS (2023).
3) 盛満正嗣，特許第 6736123 号 (2020); 盛満正嗣，特許第 6799346 号 (2020) .
4) N. Todoroki, T. Wadayama, *International J. Hydrogen Energy*, **47**, 32753 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

FeNi 合金アノードへの電位サイクル処理によるナノ構造触媒層形成

○轟直人[1]，藤原義行[2]（東北大[1]，(株)プロテリアル[2]）

Nanostructured Catalyst Layer Generation on FeNi Alloy Anodes via Potential Cycle Treatment

Naoto Todoroki,[1] Yoshiyuki Fujihara[2] (Tohoku Univ.,[1] Proterial, Ltd.[2])

１．目的

アルカリ水電解のアノード材料としてステンレス鋼が注目されている．その中でもオーステナイト鋼は合金化元素として Ni や Cr などを含有し，化学的もしくは電気化学的表面処理により鋼表面に Ni や Fe を金属元素成分とする水酸化物や酸化物の触媒層を形成し，高い酸素発生反応(OER)活性を示す．表面処理による触媒層形成は鋼表面の腐食反応を利用したものであり，特定の範囲での電位サイクル処理が高活性触媒層の形成に有効であることがわかっている[1)]．近年ではステンレス鋼に加え，種々の Fe 含有 Ni 基合金のアノード特性が調査されている[2)]が，表面処理により合金表面に生成する触媒層の構造，組成，活性に及ぼす合金組成の影響は明らかになっていない．

本研究では，FeNi 合金をアノードとして用い，電位サイクル処理により合金表面に生成するナノ構造触媒の組織・組成・OER 活性に及ぼす合金組成の影響を調査した．

２．実験

鏡面研磨した FeNi 合金（Ni=14-79 at.%），純 Ni，純 Fe（12 mm*12 mm*t=0.2 mm）を作用極として，7M KOH 中，室温で PTFE 製の 3 電極式セルを用い電気化学測定を行なった．触媒層形成のため，0.5-1.8 V (vs. RHE), 1 V/s, 20,000 サイクルの条件で三角波の電位サイクル処理を施し，処理前後にサイクリックボルタモグラム(CV)，リニアスイープボルタモグラム(LSV)を測定し，サイクル処理前後の OER 特性の変化を評価した．CV, LSV は交流インピーダンス測定から見積もった溶液抵抗により iR 補正を行なった．触媒層の構造は，X 線光電子分光(XPS)分析，断面組織の透過型電子顕微鏡(TEM)観察により評価した．

３．結果および考察

Fig.1(a)に電位サイクル処理前後の OER 過電圧を示す．FeNi 合金の OER 過電圧は初期，処理後ともに明確な組成依存性を示しており，出発基板の合金組成が 40-50 at.%付近で最も過電圧が低くなった．また，ほとんどの組成で処理後に過電圧が数十 mV 程度低下した．(b)に示すように，電位サイクル処理後には FeNi 合金上に多孔質の繊維状触媒層が形成されており，これが過電圧低下に寄与していると考えられる．また，XPS で測定した表面組成から，出発基板中の Ni 組成が増加するほど触媒層中の Ni 組成が増加しており,触媒層中の金属元素組成が基材組成に著しく依存することがわかる．講演ではサイクル処理後の金属溶出量，触媒層厚みなどを踏まえ，FeNi 合金の水電解アノード特性を議論する．

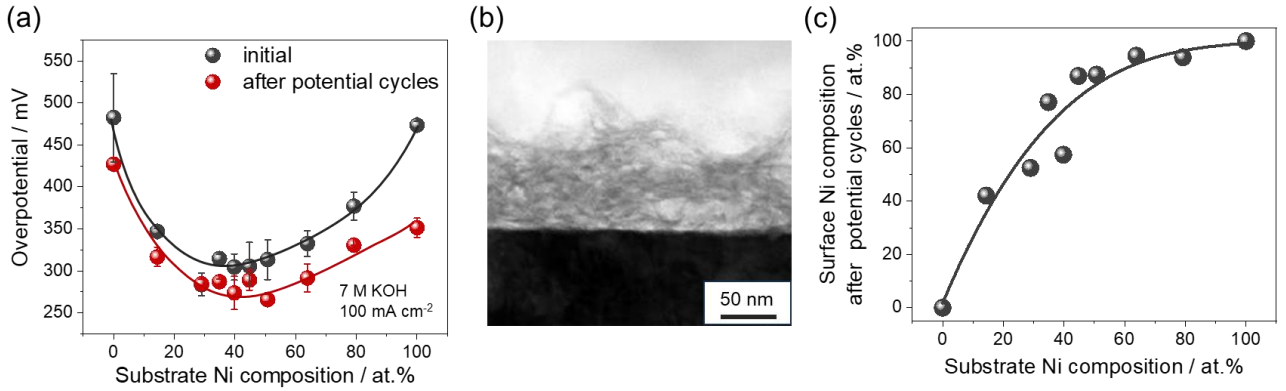


Fig.1 (a) OER overpotentials at 100 mA/cm^2. (b) Cross-sectional TEM image of FeNi alloy (Ni = 51 at.%) after potential cycles. (c) Relation between surface and substrate Ni compositions after potential cycles.

参考文献

(1) N. Todoroki and T. Wadayama, *J. Power Sources*, **613**, 234854 (2024).
(2) L. Magnier, G. Cossard, V. Martin, C. Pascal, V. Roche, E. Sibert, I. Shchedrina, R. Bousquet, V. Parry and M. Chatenet, *Nat. Mater.*, **23**, 252 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEM 型水電解を用いた陰極の重水濃度制御による濃縮効率改善

〇矢野 雅大，久保 真治，保田 諭（原子力機構）
Improvement of concentration efficiency by controlling cathode heavy water concentration using PEM-type water electrolysis
Masahiro Yano, Shinji Kubo, and Satoshi Yasuda (JAEA)

１．目的

医療や産業で利用拡大が続く重水の高濃縮化技術の一つである、固体高分子電解質膜(PEM)を用いた PEM 型水電解が注目されている。PEM 型水電解では、陽極にある原料水を電解すると原料水の一部が電気浸透流により PEM を透過して陰極側へ移行し、陰極で発生する水素同位体ガスとの間で起きる水－水素化学交換反応($HD + H_2O \rightleftarrows H_2 + HDO$, $K = 3.6$ (25℃))が起きる。これにより、ガス中の D が陰極側から排出される水中に移行し、この水を陽極に戻すことで重水が濃縮される[1-3]。

しかし、一般的なアルカリ電解と比べて PEM 型水電解の重水濃縮能は小さく、さらなる濃縮能向上の技術開発が求められる。我々は上記の化学交換反応に着目し、重水濃縮能向上に関するシステム開発を進めてきた。従来の PEM 型水電解では、電気浸透流により PEM を透過して陰極側に移行した原料水を化学交換反応に利用する(Fig.1(1a))。この電解過程において濃縮初期と同等の重水濃度の原料水を陰極からも供給すると、陰極で起きる化学交換反応の HDO 濃度が低下し、HDO 濃度が増加する反応に平衡をシフトさせることができる。本研究では、上記の平衡反応を人為的に制御するシステムを構築し、重水濃縮能の向上を検証した。

２．実験

原料水を加水する位置の異なる従来の水電解(Fig.1(a))と本研究で開発した水電解システム(Fig.1(b))を用いて、重水濃縮能の比較検証を行った。電極サイズが 2.5cm サイズの陽極(IrO_2/TiO_2 : $1.0mg_{Ir}/cm2$)と陰極(Pt/C : $0.5mg_{Pt}/cm^2$)、Nafion 膜(NRE212)からなる CCM を用いた。原料水には 10%の重水(H : D = 9 : 1)を用い、13.2 A で 4 時間電解する間の重水濃度と分離係数の推移を評価した。重水濃度は FT-IR 計測の O-H と O-D の伸縮振動ピーク面積の比から算出した。分離係数αは排出される水素同位体ガスの分圧を四重極質量分析計を用いて計測し、$\alpha = ([H]/[D])_{gas}/([H]/[D])_{Anode}$ の式から算出した。濃縮される原料水は 7.24 ml とし、電解中は電解速度と等しい 74 µl/min で加水して一定水量の維持を行った。

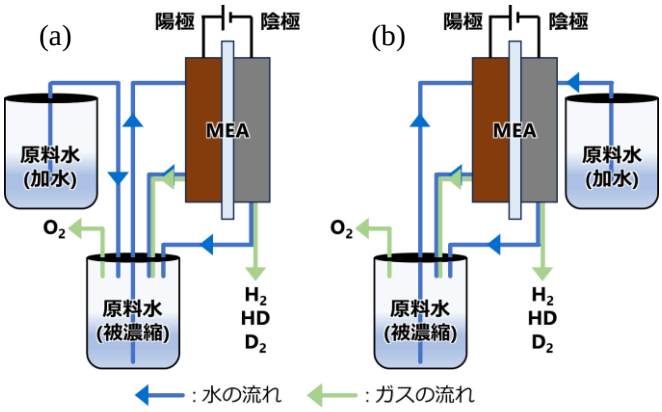


Fig.1 Schematic diagram of (a) conventional and (b) cathode concentration controlling heavy water enrichment system.

３．結果および考察

Fig.2 に重水濃度と分離係数の推移を示す。従来システムと本提案のシステムいずれも電解時間と共に重水の濃度が高くなるが、濃度の低い水が加水されるため、いずれも重水濃度が飽和する傾向が示された。最終的な濃縮率は本提案のシステムの方が約 31%高い。H-D の分離係数は常に本提案のシステムの方が高く、平均では 14%向上していることが明らかとなった。これらの結果から、陰極の重水濃度を制御するで、重水の濃縮効率を向上させることが可能であることを明らかにした。

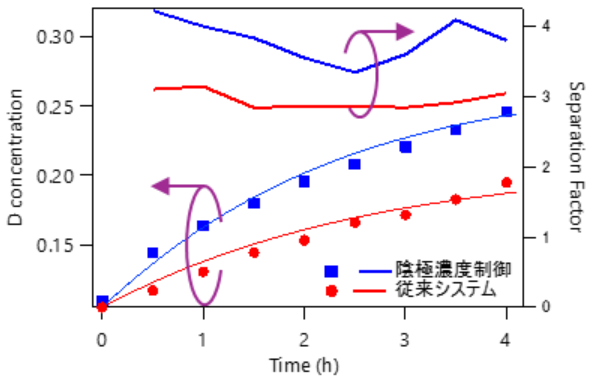


Fig.2 D concentration changes and separation factors during electrolysis using traditional and cathode concentration controlling systems.

[1] H. Sato *et al.*, Int. J. Hydrogen Energy **46** (2021) 33689.
[2] K. A.-Suyama *et al.*, RSC Adv. **12** (2022) 24821.
[3] N. Zeng *et al.*, Sep. Purif. Technol. **310** (2023) 123148.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 11:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション9（一般講演）

座長:轟 直人(東北大学)

主催：電解科学技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S11_2_05(一般講演)]

SUS製PTLを用いたPEM形水電解セルの電解質膜劣化挙動の解析

〇中野 陽介[1]、箕浦 歩夢[1]、長谷川 直博[1]、池本 祥[1]、多田 千代子[1]、熊谷 昌信[1] (1. JFEテクノリサーチ株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S11_2_06(一般講演)]

固体高分子形水電解のIr触媒一体型拡散電極における電解特性の微構造依存性

〇安武 昌浩[1]、野田 志云[2]、松田 潤子[2,3]、西原 正通[2,3]、佐々木 一成[1,2,3] (1. 九州大学　工学府　水素エネルギーシステム専攻、2. 九州大学　水素エネルギー国際研究センター、3. 九州大学　次世代燃料電池産学連携研究センター)

10:30 ~ 10:45

[S11_2_07(一般講演)]

フリースタンディングPt/SWCNT電極触媒の開発と水電解性能評価

〇濱﨑 祐樹[1]、ADAVAN KILIYANKIL VIPIN[2]、坂田 一郎[3,4]、古月 文志[4,5] (1. 九州電力（株）、2. LiH Corp.、3. 東大工、4. 東大未来ビジョン、5. 信大工)

10:45 ~ 11:00

[S11_2_08(一般講演)]

Hg-UPDによる酸化イリジウム触媒の活性評価

〇永井 つかさ[1]、五百蔵 勉[1] (1. 産業技術総合研究所)

©公益社団法人電気化学会

SUS 製 PTL を用いた PEM 形水電解セルの電解質膜劣化挙動の解析

○中野　陽介[1]，箕浦　歩夢[1], 長谷川　直博[1], 池本 祥[1], 多田　千代子[1], 熊谷　昌信[1]
（JFE テクノリサーチ(株)[1]）

Analysis of electrolyte membrane deterioration of PEM water electrolyzer with SUS PTL

Yosuke Nakano,[1] Ayumu Minoura, [1] Naohiro Hasegawa,[1] Sachi Ikemoto,[1] Chiyoko Tada,[1] and Masanobu Kumagai[1]

(JFE Techno-Research Corp.[1])

１．目的

固体高分子膜(PEM)形水電解セルの多孔質輸送層(PTL)として Ti 繊維体がアノード側に，カーボンペーパーがカソード側に用いられるが，後者は機械的強度が比較的低いため締結圧によって多孔質構造が損なわれ，セル性能を低下させる懸念がある [(1)]．本報告では高い機械的強度を持つステンレス(SUS)繊維体をカソード側 PTL に用いて光島らが提案している劣化加速試験[(2)]を実施した．イオンクロマトグラフィー(IC)による排水中の F^-分析，蛍光 X 線分析装置による触媒層付き膜(CCM)上のコンタミ成分の分析により，SUS 製 PTL とカーボン製 PTL を組込んだセル性能を比較し，電解質膜劣化要因を推定した．

２．実験

PEM に Nafion^{TM}(N117；DuPont)，カソード触媒に Pt 担持カーボン(TEC10E50E；田中貴金属工業)，アノード触媒に IrO_x（SA-100；田中貴金属工業）を用いた電極面積 4 cm^2 の CCM を実験に使用した．アノード側 PTL に Pt めっき Ti 繊維体(2GDL06N-030 S, ベカルト東綱メタルファイバー)，カソード側に撥水カーボンペーパー(TGP-H-060，東レ)または SUS304 繊維体(2SUS304-10N-030 S, ベカルト東綱メタルファイバー) を組込んだ水電解セルにより光島らが提案している劣化加速試験[(2)]を 1 万サイクル行い，試験前後に電流-電圧(*i-V*)特性も測定した．また，劣化加速試験中にアノード側およびカソード側の排水を採取し，試験後に排水中の F^-濃度を IC 装置(IC-2010；東ソー)で，Fe 濃度を誘導結合プラズマ質量分析装置(Agilent 8800; Agilent Technologies)で定量した．次いで，セルを解体して取り出した CCM のカソード側を微小部 X 線顕微鏡装置(XGT-9000；堀場製作所)で測定して Fe のマッピング画像を取得した．

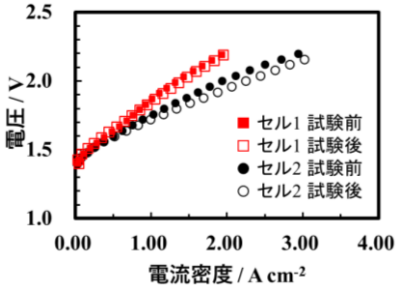


Fig.1 *i-V* 測定結果

３．結果および考察

SUS 製 PTL を組込んだセル(セル 1)の *i-V* 特性はカーボン製 PTL を用いたセル(セル 2)より劣っていた(Fig.1)．これは，セパレータ/PTL の接触抵抗の違いによるものと推察された．

劣化加速試験中，セル 1 の排水中の F^-濃度はセル 2 の排水と比べて高値を示したため(Fig.2 a)，SUS 製 PTL によって電解質膜の劣化が促進されることが分かった．また，セル 1 の排水から Fe が検出されたことから PTL 基材の一部の溶出が確認された(Fig.2 b)．さらに，セル 1 の CCM カソード側のほぼ全面に Fe が検出されたことから(Fig.3)，PTL 基材中の Fe が CCM に移着しており，フェントン反応によって電解質膜の劣化が加速されていると推察された[(3)]．

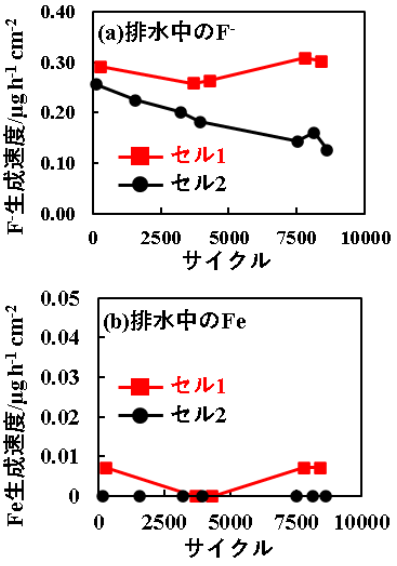


Fig.2 カソード側セル排水への F^-, Fe の溶出速度

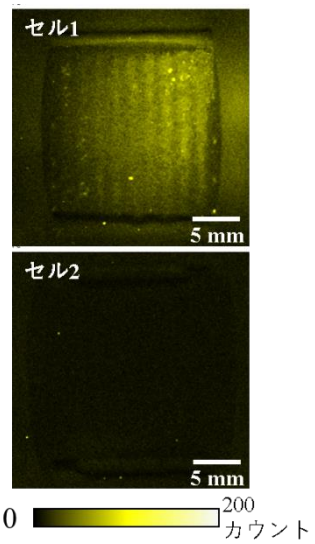


Fig.3 CCM カソード側の Fe マッピング画像

４．参考文献

(1)箕浦ら, *材料と環境*. **73**, 61 (2024).
(2)光島ら, *電気化学*. **90**, 136 (2022).
(3) A. Pozio *et al.*, *ELECTR ACT*. **48**, 1543 (2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形水電解の Ir 触媒一体型拡散電極における電解特性の微構造依存性

○安武　昌浩[1]，野田 志云[2]，松田 潤子[2,3]，西原　正通[2,3]，佐々木　一成[1,2,3]
（九州大学[1]）

Microstructure Dependence of Electrolysis Characteristics in Catalyst-integrated PTL for Polymer Electrolyte Membrane Water Electrolysis

Masahiro Yasutake[1], Zhiyun Noda[2], Junko Matsuda[2,3], Masamichi Nishihara[2,3], Kazunari Sasaki[1,2,3]
(Kyushu University[1])

１．目的

固体高分子形（PEM）水電解における貴金属材料の使用は，その大規模普及を阻む要因となっている[1]．特に，アノード側で使用されるイリジウム（Ir）触媒と拡散層（PTL）への白金（Pt）コーティングの低減は，PEM 水電解槽のコスト削減において重要な課題である．本研究グループでは PTL を構成する Ti 材料表面を処理し，高表面積化した後に Ir をコーティングすることで，酸素発生反応に寄与する Ir 触媒を PTL に組み込んだ Ir 触媒一体型拡散電極（Ir-PTL）を開発してきた[2,3,4]．この Ir-PTL では，コーティングした Ir が酸素発生反応の触媒としても，導電コーティングとしても機能するため，PTL への Pt コートフリーの PEM 水電解セル構造を実現できる可能性がある．本発表では PTL 構造が Ir-PTL の水電解特性に与える影響について評価した．

２．実験

触媒担体，PTL を兼ねる Ti シートは繊維焼結体と粉末焼結体を用いた．Ti 繊維焼結体（ベカルトジャパン株式会社）を構成する Ti 繊維の直径は約 20 μm で，空隙率が 70，60，50%のものを用いた．Ti 粉末焼結体（東邦チタニウム株式会社）を構成する Ti 粉末は直径約 10-20 μm で空隙率は 40%であった．Ti シートの表面積を向上させるために 60 °C, 1 M の水酸化ナトリウム溶液中で 1 時間撹拌，室温下 0.01 M の硝酸中で 30 分間，純水中で 10 分間それぞれ超音波洗浄した．その後，5%H_2-N_2 雰囲気下，400°C で 30 分間の条件で熱処理を施した[2]．触媒と導電コーティングの役割を担うイリジウムは Ti シート上にアークプラズマ蒸着法を用いて担持させることによって Ir-PTL を作製した．Ir-PTL への Ir 担持量は 0.172 mg cm^{-2} とした．Pt/C カソードの電極触媒の分散液は Pt/C, 99.5%エタノール，超純水，5%Nafion からなる溶液を超音波ホモジナイザーで分散させて調製した．カソードの電極触媒の分散液は，電解質膜 (Nafion 212, E. I. du Pont de Nemours and Co., USA) 上にスプレー印刷装置 (C-3 J, Nordson Co., USA) を用いて塗布した．アノード側は電極触媒としても PTL としても機能する Ir-PTL が用いた．カソード側の PTL にはカーボンペーパー (TGP-H-060, 東レ株式会社) が用いた．I-V 特性は各電圧で 5 分間電圧を保持し，最後の 3 分間の電流密度値を平均して評価した．

３．結果および考察

各種 PTL を用いた Ir-PTL の I-V 特性を図 1 に示す．比較的高い空隙率を有する PTL を用いた場合，I-V 特性は低い性能を示した．空隙率の低い PTL を用いることで水電解セルの I-V 特性は向上し，特に最も空隙率の低い PTLp が最高の性能を示した．特に高電流密度領域において各 PTL 間の I-V 特性の差が顕著であった．また各 PTL を用いた場合の活性化過電圧はほぼ同等であったが，物質輸送過電圧およびオーミック過電圧は空隙率の増加に伴い増大する傾向を示した．このような過電圧の増大は，高電流密度領域における酸素生成が触媒層，電解質膜への水供給を阻害し，反応物の枯渇および電解質の含水率低下を引き起こしたことに起因すると考えられる．

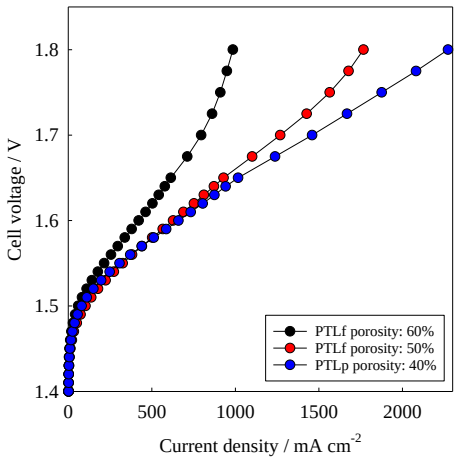


図 1　種々の PTL を用いた場合の I-V 特性（PTLf; Ti 繊維焼結体，PTLp: Ti 粉末焼結体）

(1) The International Renewable Energy Agency, *Green Hydrogen Cost Reduction*, (2020).
(2) M. Yasutake et al., *ECS Trans.*, **92**, 833-843 (2019).
(3) M. Yasutake et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 124523 (2020).
(4) M. Yasutake et al., *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 124507 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フリースタンディング Pt/SWCNT 電極触媒の開発と水電解性能評価

○濱﨑祐樹[1]，Vipin Adavan Kiliyankil[2]，坂田一郎[3, 4]，古月文志[4, 5]（九州電力(株)[1]，LiH Corp.[2]，東大工[3]，東大未来ビジョン[4]，信大工[5]）

Development of Free-Standing Pt/SWCNT Electrocatalysts and Evaluation of Water Electrolysis Performance
Yuki Hamasaki,[1] Vipin Adavan Kiliyankil,[2] Ichiro Sakata[3,4] and Bunshi Fugetsu[4,5] (Kyushu Electric Power Co.,Inc.,[1] LiH corp.[2,] UTokyo Engineering[3,] UTokyo-IFI,[4] Shinshu univ.[5])

１．目的

カーボンニュートラルな社会に向けて水素エネルギーへの注目度が増している．固体高分子形 (PEM)水電解は変動応答性や高い電流密度などの特徴から再生可能エネルギーとの組み合わせによる水素製造に期待されている．しかしながら、PEM 水電解の電極触媒には Pt や Ir などの高価な金属触媒が多く使用されていることが課題である．本研究では、単層カーボンナノチューブ (SWCNT)を触媒担持体及びテンプレートとして使用することで低金属使用量でありながら触媒活性と耐久性を向上させる電極触媒の開発を試みた．更に、高電流密度での水素発生反応に寄与する電極触媒形状についても検討した[1]．

２．実験

SWCNT (OCSiAl 製)とコール酸ナトリウムとポリビニルピロリドン、セルロース、イオン交換水を混合し、ビーズミルで処理することで SWCNT 分散液を得た.SWCNT 分散液と TEMPO-CNF 水溶液を混合し、基板上に塗布、乾燥することで自立膜を得た．その後、アルコールや水、硝酸で洗浄することでコール酸ナトリウムなどの添加剤と SWCNT の不純物である残存金属触媒を除去した．次に、900 度の窒素雰囲気化、二酸化炭素雰囲気化で焼成することでフリースタンディングな SWCNT 膜を作製した．Pt 担持として、Ar ビームによるスパッタを実施した．スパッタリング時間を調整することで SWCNT 膜上の Pt 厚さが異なる Pt/SWCNT (約 1 nm、4 nm、10 nm、および 20 nm)を作製した．構造解析として、SEM や TEM、XPS、Raman 分光測定などを実施した．電気化学測定としては、回転電極を用いた三電極セルによるサイクリックボルタンメトリーや単セルによる性能評価を実施した．

３．結果および考察

Fig. 1 に Pt/SWCNT の電子顕微鏡観察の結果を示した．XRD やラマン分光法測定の結果と併せると、Pt/SWCNT の構造的特徴は、テンプレートである SWCNT のメッシュ構造を維持していること、Pt がほぼ均一に SWCNT を被覆していること、ナノスケールレベルで多くの Pt エッジサイトを有していることが分かった．

Fig.2 に各 Pt 厚みを有する Pt/SWCNT を使用したハーフセルでの LSV カーブを示す (レファレンスとして市販の Pt/C を使用)．いずれの Pt 厚みの場合でも Pt/C を遥かに上回る水素発生活性を示した．各サンプルの Tafel 勾配を算出した結果、それぞれほぼ同等の結果であった (Pt/C: 30.5 mV/Dec, Pt(20nm)/SWCNT: 23.5 mV/Dec, Pt(10nm)/SWCNT: 24.1 mV/Dec, Pt(4nm)/SWCNT: 25.1 mV/Dec, Pt(1nm)/SWCNT: 30.3 mV/Dec,)．このことから水素発生反応の反応メカニズムを考察する上で、Tafel 領域 (低い電流密度領域)で表される反応メカニズムだけでは不十分であることが考えられる．

当日は、詳細な構造解析や単セル試験結果なども報告しつつ、ナノスケールで制御された Pt エッジサイトを起点として推定される水素発生反応メカニズムについても議論する．

(1) V. A. Kiliyankil *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **12**, 28731-28743 (2024).

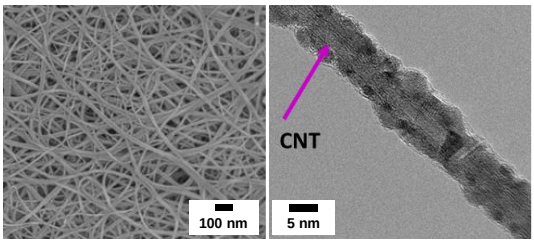


Fig 1 SEM and TEM image of Pt/SECNT

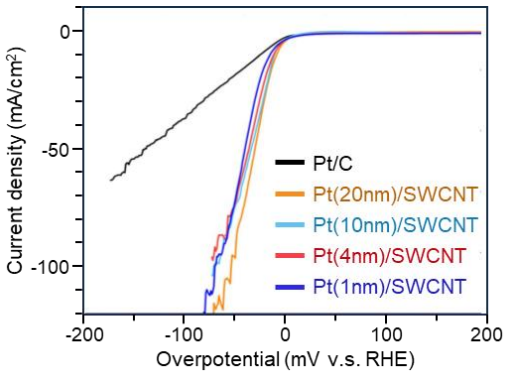


Fig 2 HER polarization curves acquired by linear sweep voltammetry with a scan rate of 10 mV/s,

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Hg-UPD による酸化イリジウム触媒の活性評価

○永井つかさ，五百蔵勉（産総研）

Activity Evaluation of Iridium Oxide Catalysts Using the Mercury Under Potential Deposition

Tsukasa Nagai, and Tsutomu Ioroi (AIST)

１．目的

水電解のアノードに用いられる酸化イリジウム触媒の活性・耐久性を評価するため，触媒の電気化学的表面積（ECSA）算出法の確立が必要である．水銀のアンダーポテンシャル析出（Hg-UPD）による ECSA 評価は Ir[1]及び IrOx[2]を直接定量できると報告されている一方，Hg-UPD に関する基礎的な知見が不足しており，再現性に課題があった．これまでに我々は，電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）法を用いて IrOx モデル電極上に Hg が UPD 析出することを直接確認し [3]，アノーディックスキャンでの UPD ピークから実触媒（Ir black 及び IrOx）の活性面積評価が可能であることを報告している [4]．本研究では，比表面積および結晶構造が異なる複数の酸化イリジウム触媒について Hg-UPD 測定を行うとともに，触媒の OER 初期活性評価も併せて行った．

２．実験

複数の酸化イリジウム触媒（IrOx もしくは IrO_2）とカーボンブラックを超純水，Nafion，IPA もしくはエタノールを含む混合溶液に分散し，GC 電極（幾何面積 0.0707 cm^2）に塗布することで電極とした．電解液（0.1 M $HClO_4$）に Hg 濃度が 1-3 mM となるように $Hg(NO_3)_2$ を加えた．触媒の OER 初期活性評価は，Hg-UPD 測定と同じ条件で作製した電極を用いてブランク溶液中で行った．いずれの測定においても電解液には Ar を導入し，対極には Pt 線，参照極には RHE を用いた．

３．結果および考察

IrOx および IrO_2 の Hg^{2+}含有溶液中における CV 測定の結果，Ir 触媒の結晶構造や BET 比表面積によらず同様の電位で Hg 電析および Hg-UPD のピークを確認した．各触媒のアノーディックスキャンでの UPD ピークの積分値から算出した Ir 単位重量あたりの Hg-UPD に係る電気量（$Q_{Hg\text{-}UPD}$, C g_{Ir}^{-1}）は Hg^{2+}濃度および走査速度によらず同程度であり，いずれも再現よく測定可能であった．

図 1(a)に各 Ir 触媒の 1 mM Hg^{2+}含有溶液中における $Q_{Hg\text{-}UPD}$ の平均値を示す．BET 比表面積が同程度の触媒では，ルチル型構造の IrO_2 よりもアモルファス構造の IrOx において $Q_{Hg\text{-}UPD}$ が大きく，IrOx の活性点が多いことが示唆された．また，IrOx で最も比表面積が小さい IrOx-3 は $Q_{Hg\text{-}UPD}$ も小さい一方，比表面積が大きく異なる IrOx-1 と IrOx-2 で $Q_{Hg\text{-}UPD}$ の違いは見られなかった．

各 Ir 触媒の MA（図 1(b)）は $Q_{Hg\text{-}UPD}$ の傾向とおおよそ一致しているが，$Q_{Hg\text{-}UPD}$ 当たりの質量活性（MA / $Q_{Hg\text{-}UPD}$）にも触媒による差異が見られることから，本評価法によって活性点の数と活性点あたりの触媒活性を切り分けて議論することが可能となった．発表では，電解セル評価前後の Ir 触媒についても本手法による触媒活性評価を検討したので紹介する．

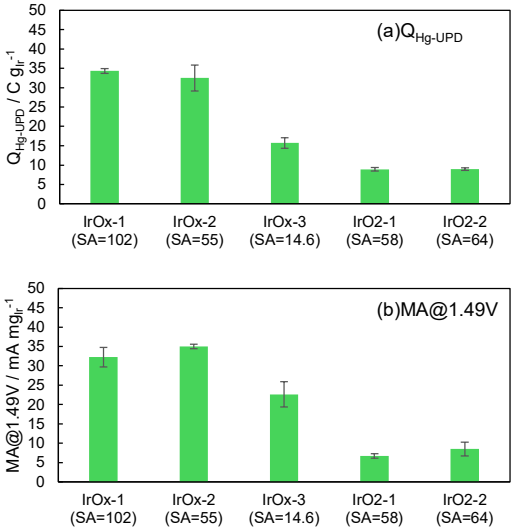


Figure 1 (a) $Q_{Hg\text{-}UPD}$ evaluated from the anodic peak of Hg-UPD of Ir oxide-carbon on GC in Hg^{2+} containing 0.1 M $HClO_4$ at 25°C.
(b) Iridium MA at 1.49 V of Ir oxide catalysts. The specific surface area (SA, m^2 g^{-1}) of each catalyst is also shown in figure.

(1) S.P. Kounaves, J. Buffle, *J. Electrochem. Soc.* 133, 2495 (1986).
(2) S.M. Alia, K.E. Hurst, S.S. Kocha, B.S. Pivovar, *J. Electrochem. Soc.* 163, F3051 (2016).
(3) T.Nagai, Z. Siroma, T. Akita, T. Ioroi, *Electroanalysis*, 37, e202400154 (2025).
(4) 永井，五百蔵，電気化学会第 91 回大会（S11-2-05）．

謝辞 この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP20003）の結果得られたものです．関係各位に感謝致します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 11:45 S11(新1号館グリーンホール)

セッション10（受賞講演）

座長:盛満 正嗣(同志社大学)

主催：電解科学技術委員会

11:15 ~ 11:45

[S11_2_09(受賞講演)]

電解法を用いた固体高分子形燃料電池からの白金族金属回収技術

〇金村 祥平[1]、柳生 基茂[1] (1. 東芝エネルギーシステムズ株式会社)

©公益社団法人電気化学会

電解法を用いた固体高分子形燃料電池からの白金族金属回収技術

○金村祥平[1]，柳生基茂[1]（東芝エネルギーシステムズ株式会社[1]）

Electrochemical Dissolution of PGM Catalyst for PEFC Recycle
Shohei Kanamura[1] and Motoshige Yagyu[1] (Toshiba Energy Systems & Solutions Corp.)

1．緒言

燃料電池は発電時に温室効果を有する二酸化炭素(CO_2)を排出しないため、カーボンニュートラル社会において大きな役割を果たすと期待されている。様々な種類がある燃料電池のうち、白金 (Pt)、ルテニウム(Ru)等の白金族金属(PGM)を電極触媒に用い、100℃以下で作動する固体高分子形燃料電池(PEFC)は家庭用燃料電池用途として 2009 年から販売が開始されている。また、PEFC は燃料電池自動車や大型・商用モビリティ向け動力としても期待されており、導入台数も増えると予想されるが、10～20 年後には導入台数と同数の廃棄 PEFC が必ず発生する。PEFC には高価な PGM が用いられているため、廃棄 PEFC からこれら PGM を適切にリサイクル可能な手法を現段階で開発、確立しておく必要がある。廃棄 PEFC からの PGM 回収は一般的に図 1 に示すように、①PEFC の解体および電極触媒が塗布された膜電極接合体(MEA)の取り出し、②MEA の焼却、③王水による焼却残渣からの PGM 溶解、④PGM の分離精製、を経て行われている。これらプロセスは技術的に確立され実用化もなされているが、焼却時に CO_2 やフッ素系排ガスが発生すること、PGM 溶解で用いた王水等の廃液処理が必要であることから環境負荷が高い問題がある。そこで我々は、電気エネルギーを使って種々の反応を進めることができる電気化学プロセスに着目し、PEFC から PGM をより簡便かつ低環境負荷で回収でき、プロセスの大幅な合理化が可能な技術開発に取り組んだ。

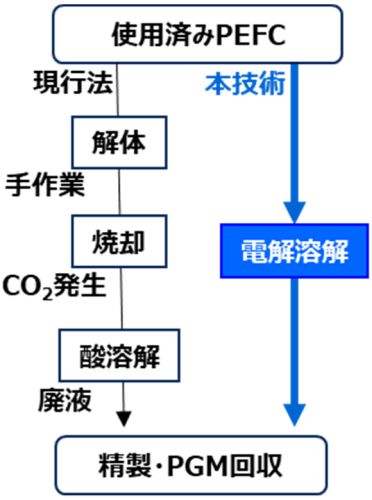


図1. PEFCからのPGM回収フロー

2．実機 PEFC からの PGM 溶解技術の開発

まず我々は、PEFC で用いられている MEA から電解を用いて Pt、Ru を溶解回収する技術を開発した[1]。電極触媒に用いられている Pt や Ru は電気化学的に極めて安定であり、通常の電解ではほとんど溶解させることができないが、1M HCl 中で MEA を作用極とした酸化電解、還元電解を交互に繰り返すことで大部分の Pt、Ru を溶解可能なことを確認した[2]。しかし、市場に流通している PEFC は複数枚の MEA を積層したセルスタックの状態で使用されている。このため、電解法を PEFC からの PGM 回収に適用するためにはセルスタックを都度解体して MEA を取り出し、MEA を電極としたセルを準備する必要があった。そこで我々は、全ての PEFC が有しているガス導入ラインに HCl を注入しながら電解することで、PEFC 筐体そのものを PGM 溶解反応装置として利用する技術を開発した[3]。700W の実機 PEFC に 1M HCl を注入し、印加電圧の極性を周期的に反転させながら電解試験を行うことで、Pt 溶解率 86.8wt%、Ru 溶解率 88.4wt%が得られ、PEFC を解体することなく大部分の PGM を溶解回収することに成功した[4]。現在は PGM 溶解率の更なる向上を図るため、電解条件の改善を行うと同時に、PGM 溶解装置の検討や廃棄 PEFC 回収ルートの模索なども行っている。

3．結言

一般的に廃棄物処理やリサイクル技術は製品開発、販売からタイムラグがあるため後回しにされることが多い。来るべきサーキュラーエコノミー社会に向けてメーカが積極的に早い段階からリサイクルに関与することで社会的責任を果たせるよう、本技術の社会実装を目指し開発を続けていく。

(1) 特許第 6109769 号
(2) S. Kanamura, M. Yagyu, *Mater. Trans.*, **57**(11), 1972 (2016).
(3) 特許第 6652518 号
(4) S. Kanamura. M. Yagyu, *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 124505 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月19日(水) 9:30 ~ 10:30 S13(講義棟0032)

セッション05一般

座長:末松 昂一

主催：化学センサ研究会

9:30 ~ 9:45

[S13_2_01(一般講演)]

金属酸化物系検知極を用いるジルコニアセンサのCO検知特性

〇上田 太郎[1]、Son Chaewon[1]、川嶌 謙太郎[1]、山本 吉弘[2]、井澤 邦之[2]、清水 康博[1]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学、2. フィガロ技研株式会社)

9:45 ~ 10:00

[S13_2_02(一般講演)]

多孔質SnO_2-In_2O_3複合粒子への貴金属添加がセンサ応答に及ぼす影響－Ⅰ

〇上田 太郎[1]、稲尾 元気[1]、藤田 晃貴[1]、渡来 壮一朗[1]、川嶌 謙太郎[1]、清水 康博[1]、兵頭 健生[1] (1. 長崎大学)

10:00 ~ 10:15

[S13_2_03(一般講演)]

半導体式センサアレイによる魚肉ニオイの分類

〇伊藤 敏雄[1]、崔 弼圭[1]、増田 佳丈[1]、吉岡 武也[2]、緒方 由美[2]、菅原 智明[2] (1. 産業技術総合研究所、2. 北海道立工業技術センター)

10:15 ~ 10:30

[S13_2_04(一般講演)]

小型センサ装置による食品の香りの簡易評価法研究について

〇藤岡 宏樹[1]、工藤 喜福[1]、田中 福代[1] (1. 農業・食品産業技術総合研究機構)

©公益社団法人電気化学会

金属酸化物系検知極を用いるジルコニアセンサの CO 検知特性

○上田太郎[1]，Son Chaewon[1]，川嶌謙太郎[1]，山本吉弘[2]，
井澤邦之[2]，清水康博[1]，兵頭健生[1]（長崎大学[1]，フィガロ技研[2]）

CO Sensing Properties of Zirconia-Based Sensors Using Metal Oxide-Based Sensing Electrodes
Taro Ueda,[1] Son Chaewon[1], Kentaro Kawashima[1], Yoshihiro Yamamoto[2], Kuniyuki Izawa[2],
Yasuhiro Shimizu[1], and Takeo Hyodo[1] (Nagasaki Univ.,[1] Figaro Engineering Inc.[2])

１．目的

一酸化炭素 (CO) は人体に悪影響を及ぼすが，無色・無臭の気体であり，人間がその発生に気づくことは困難である．そのため，高性能な CO センサの開発が求められている．種々の方式の CO センサが開発・研究されているなかで，安定化ジルコニア (YSZ) に Au を添加した $ZnCr_2O_4$ を検知極 (SE) に用いる固体電解質ガスセンサが CO に良好な起電力応答を示す報告に着目した [1]．このセンサで生じる起電力は混成電位であり，応答値は CO 濃度の対数と直線関係を示すことが報告されている．そこで，CO 酸化電流を測定する電流検出方式として動作させることができれば，CO 濃度に対してリニアな応答特性を示し，CO の定量検知特性が向上すると考えた．本研究では，$ZnCr_2O_4$ に添加する貴金属の種類と量を変化させた検知極を作製し，これらの CO に対する起電力応答を評価することで，高性能な検知極を開発することを目的とした．

２．実験

$ZnCr_2O_4$ 粉末（高純度化学研究所製）にナノ Au コロイド溶液（粒子径：5–10 nm，田中貴金属製）を添加し，メノウ乳鉢で混合・乾燥することで，*m* wt%の Au を添加した粉末を得た（*m*Au-$ZnCr_2O_4$ (*m*: 0.5, 1, 5) と表記）．また，*1*Au-$ZnCr_2O_4$ にナノ Pt コロイド溶液（粒子径：1–4 nm，田中貴金属製）を添加し混合・乾燥することで，1 wt%の Pt を添加した粉末も得た（*1*Pt-*1*Au-$ZnCr_2O_4$ と表記）．作製した粉末は α-テルピネオールを加えて混練し，YSZ 基板上に SE としてスクリーン印刷した．その後，基板裏面に対極 (CE) として Pt ペーストを印刷したのち，大気中で 1050°C で 2 h 熱処理することでセンサ素子を得た．センサ応答特性は，550°C で，流量 100 $cm^3\ min^{-1}$ となるように合成空気に CO (10–300 ppm) を導入した際の起電力 (E) を測定することで評価した．応答値 (ΔE) は，CO 雰囲気中での起電力 (E_{CO}) と合成空気中での起電力 (E_{air}) の差と定義した．CO 応答に関わる電極反応を解析するため，既報を参考に，ベースガス，CO 雰囲気中の平衡電位での複素インピーダンス測定（振幅：±50 mV，周波数範囲：200 kHz–0.1 Hz）を行った [2]．

３．結果および考察

作製したセンサの検知極の断面を電子顕微鏡（反射電子像）で観察したところ，いずれも直径がサブミクロンの $ZnCr_2O_4$ 粒子で構成されていること，*1*Au-$ZnCr_2O_4$ 検知極の Au 粒子径は直径が数十 nm であること，Au の添加量が増加してもこの直径にはほとんど変化がなく分散性に優れていることがわかった．また，*1*Au-$ZnCr_2O_4$ 粉末に Pt を分散させると貴金属（Au あるいは Pt）の粒子径が百 nm 程度に増加することが確認できた．別途，検知極の膜厚はおおよそ 20 μm であることも確認した．

これらセンサの CO 応答特性を評価したところ，$ZnCr_2O_4$ センサは，ガスを合成空気から CO に切り替えても起電力がほとんど変化しなかったが，Au を $ZnCr_2O_4$ に 0.5 wt%添加した場合は起電力が負に変化し，Au の添加量 (m) の増加とともにより大きく変化した．*m*Au-$ZnCr_2O_4$ センサの ΔE は CO 濃度の増加とともに上昇する傾向を示したが，n が 0.5 および 1 の場合には，CO 濃度が 50 ppm を超えるとほとんど増加しなくなった．*1*Pt-*1*Au-$ZnCr_2O_4$ センサの ΔE は，*1*Au-$ZnCr_2O_4$ センサと比較して 50 ppm 以下の場合は小さく，100 ppm 以上の場合は大きかった．検討したなかで，*5*Au-$ZnCr_2O_4$ センサの ΔE は，100 ppm 以下の CO に対して濃度の対数に対してほぼ直線的に大きく増加した．

混成電位による起電力変化は，3 相界面（TPBs, SE/YSZ/gas）における CO の電気化学的酸化反応と酸素の電気化学的な還元反応が同時に進行して生じる．そこで，インピーダンス測定を行い，Au の添加により CO 応答値が向上した理由を考察した．合成空気中に CO (300 ppm) を導入すると，*5*Au-$ZnCr_2O_4$センサの TPBs における電荷移動抵抗 (R_{ct}) は低下した．一方，*0.5*Au-$ZnCr_2O_4$センサの TPBs における R_{ct} は，合成空気中と CO 中でほぼ同じ値を示した．詳細は当日報告する．

（参考文献）
(1) Fujio et al., *Langmuir*, **28**, 1638–1645 (2011).
(2) Ueda et al. *Sens. Actuators B*, **422**, 136580 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多孔質 SnO_2-In_2O_3 複合粒子への貴金属添加がセンサ応答に及ぼす影響－ I

○上田太郎，稲尾元気，藤田晃貴，渡来壮一朗，
川嶌謙太郎，清水康博，兵頭健生（長崎大学）

Effects of Noble-Metal Addition on the Sensing Response of Porous SnO_2-In_2O_3 Composite Particles – I

Taro Ueda, Genki Inao, Koki Fujita, Soichiro Torai, Kentaro Kawashima,
Yasuhiro Shimizu, and Takeo Hyodo (Nagasaki Univ.)

１．目的

揮発性有機化合物 (VOCs) は，頭痛，めまいなどに代表されるシックハウス症候群の原因物質の 1 つであるため，極微量の残留 VOCs をその場で検知できる技術が必要とされる．半導体ガスセンサは，ガス感応膜に吸着した酸素と VOCs が反応することで，酸素に束縛された電子がガス感応膜中に戻り，抵抗が減少することで応答する．また，ガス感応膜の細孔構造や組成の制御により，VOCs への応答は改善できると考えられる．私たちは，多孔質化した酸化スズ (pr-SnO_2) に酸化インジウム (In_2O_3) を複合化し，2 wt%の貴金属 (M: Au, Pt) を添加することで VOCs 応答が大きく改善することを報告した．本研究では，pr-*33*In_2O_3-SnO_2 粒子への貴金属の添加が VOCs の酸化活性に与える影響を評価し，アセトン応答の向上に寄与する因子を明らかにすることを目的とした．

２．実験

貴金属原料（塩化白金酸あるいは塩化金酸）および硝酸インジウムを添加した四塩化スズ水溶液とポリメチルメタクリレート微粒子（直径 : 約 70 nm）の懸濁液を所定の割合で混合することで，前駆体溶液を得た．これらの溶液を超音波噴霧 (2.4 MHz) により霧状にして電気炉内（炉心温度: 1,100°C）へ導入し熱分解することで，2 wt%の貴金属 (M: Au, Pt) を添加した pr-*33*In_2O_3-SnO_2 粉末 (pr-*2*M-(*33*In_2O_3-SnO_2), In_2O_3 含有量: 33 wt%)[1] を調製した．

作製した粉末 (0.08 g) を粒状（粒径: 250–850 μm）に成形し固定床流通式反応器に取り付け，VOCs（x: アセトン (ace)，トルエン (tol)，エタノール (eth)（濃度: 100 ppm，流量: 20 cm^3 min^{-1}，空間速度: 5,233 h^{-1}，乾燥空気希釈)）を流しながら，30–400°C における出口側の各種ガスをガスクロマトグラフと水素炎イオン化検出器より定性・定量分析することで酸化活性を評価した．活性の大きさを示す指標として，入口側の VOC 濃度と比較して算出した転化率，VOCs が完全燃焼した際の CO_2 濃度と比較して算出した CO_2 収率が 50%に達する温度を用い，それぞれ T_{50}(cv,x) および T_{50}(CO_2,x) と表記した．

３．結果および考察

作製した粉末の VOC 酸化活性は，転化率および CO_2 収率ともに温度の上昇に伴い増加した．また，貴金属を添加することでより低温でも大きな活性を示し，Pt 添加が最も効果的であった．pr-*33*In_2O_3-SnO_2 粉末のアセトン転化の開始温度および 100%転化温度はそれぞれ 130°C および 300°C であったが，pr-*2*Pt-*33*In_2O_3-SnO_2 粉末ではそれぞれ 30°C および 200°C と大きく低温化した．CO_2 酸化の開始温度および CO_2 への完全酸化温度についても，Pt 添加により最も大きく低温化した．VOCs に対するセンサ応答の序列は，pr-*2*Pt-(*33*In_2O_3-SnO_2) > pr-2Au-(*33*In_2O_3-SnO_2) > pr-*33*In_2O_3-SnO_2 であった．したがって，Pt 添加により VOC 酸化活性が向上したことがセンサ応答値の向上に寄与したと考えられる．

各酸化物粉末の転化率が 50%に達する温度 (T_{50}(cv,x)) および CO_2 収率が 50%に到達した温度 (T_{50}(CO_2,x)) を計算した。いずれの粉末についても，T_{50}(cv,x) の序列は，トルエン＞アセトン＞エタノールであり，エタノールは最も転化しやすいガスであった．一方で，T_{50}(CO_2,x) はトルエンが最も低い温度を示した．特に，pr-*2*Pt-(*33*In_2O_3-SnO_2) 粉末の T_{50}(CO_2,tol) は 106°C と，アセトン (x: ace, 140°C) やエタノール (x: eth, 157°C) よりも低いため，トルエンは CO_2 に完全酸化しやすいガスであることがわかった．また，T_{50}(cv,x) と T_{50}(CO_2,x) との間の温度差はアセトンおよびエタノールのほうがトルエンよりも大きいことがわかった．そのため，トルエンは転化しにくいが，一度酸化が始まると完全酸化しやすく，アセトンやエタノールは酸化物表面に吸着したのち部分分解生成物を経由して完全酸化に至ると推察される．実際に，エタノールではアセトアルデヒドの生成が確認された．VOCs の酸化活性とセンサ応答特性の関連性は，当日報告する．

（参考文献）

(1) S. Torai, T. Ueda, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Chemical Sensors*, **39(A)**, 4–6 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

半導体式センサアレイによる魚肉ニオイの分類

○伊藤敏雄[1]，崔弼圭[1]，増田佳丈[1]，吉岡武也[2]，緒方由美[2]，菅原智明[2]
（産総研[1]，北海道立工業技術センター[2]）

Discrimination method for fish odors using semiconductor gas sensor array

Toshio Itoh,[1] Pil Gyu Choi,[1] Yoshitake Masuda,[1] Takeya Yoshioka,[2] Yumi Ogata,[2] and Tomoaki Sugawara[2]
(AIST, [1] Hokkaido Industrial Technology Center[2])

1. 緒言

魚肉の鮮度は、その指標として、ATP 関連化合物（核酸関連物質）の比から求められる K 値があり、高速液体クロマトグラフ法を用いた試験方法が日本農林規格（JAS）として制定されている[1]。この手法は、分析装置とその装置を熟知したオペレーターが必要である。そのため、JAS の試験方法に定められた正確な分析法に加え、その場で迅速に使える簡便なスクリーニング方法の提供も期待されている。このスクリーニング方法の一つとして、センサアレイでニオイから鮮度を判定する方法の可能性について検討した。複数の半導体式センサによるセンサアレイと、得られたセンサシグナルを解析する多変量解析や機械学習を組み合わせることで、ニオイの分類および識別を行うことができる。本研究では、魚肉の鮮度を非破壊でかつその場で計測できるようにするため、そのニオイに着目し、センサアレイで計測する方法について検討した。魚肉のニオイをその鮮度毎に模倣して作製した模擬 VOC 混合ガスを用意し、これら模擬 VOC 混合ガスを分類できるかどうか、センサシグナルの解析方法を含めて検討した。更に、このデータを訓練データとして、実際の魚肉の鮮度の計測を試みた。また、ガスバッグや清浄空気を用いた方法では用途に制約が生じるため、活性炭とシリカゲルを用いて室内空気をキャリアガスとしてニオイを判定する方法についても紹介する。

2. 実験手順

養殖ブリのニオイを吸着材 Tenax TA が充填された吸着管にサンプリングし、GC/MS にて分析して、ニオイを構成する成分と濃度比を明らかにした。魚肉の状態より、「入荷直後」、「生食の目安」（0℃, 5 日間）、「加熱調理の目安」（0℃, 11 日間）、「腐敗」（30℃, 1 日間）と定めた。GC/MS 分析結果に基づいて、4 種の魚肉の状態のニオイを模擬した指標ガスを調製した。半導体式センサは同族のガスに対する応答が類似するため、族別に濃度を集計して、各族の代表的な成分でその族の全ての濃度を担う方法で調製した。

センサアレイには、8 種の試作センサを用いた。4 種の指標ガスに対して、センサアレイにて複数回計測した。指標ガスに対するデータセットのうち、一部をテストデータ、残りを訓練データとして、訓練データを用いてニューラルネットワーク（ANN）或いは畳み込みニューラルネットワーク（CNN）で学習し、テストデータを正しく判定できるかどうか検討した。次に、一般のスーパーマーケットで販売されていた養殖ブリ刺身の①購入直後と②購入直後のニオイ計測時に一時的に室温に置いてから家庭用冷蔵庫で 1 日保管したものを用意した。センサアレイにて計測し、指標ガスに対するデータセットを訓練データにして、鮮度状態を判定した。活性炭とシリカゲルを用いた室内空気をキャリアガスにする検討においては、センサアレイの上流にガスを通すことのできるニオイ試料室を、3 方バルブを用いて複数個接続し、更にその上流に活性炭・シリカゲルを詰めた管を接続した。ニオイのある海産物をニオイ試料室に入れた。3 方バルブを用いてセンサアレイに暴露するニオイを切り替えた。

3. 結果と考察

ANN と CNN では、計算方法の観点から、センサシグナルの取得区間が異なる。ANN、CNN 共に、計算に用いるデータはセンサ応答値 Ra/Rg とした（ニオイガスを導入していないときの抵抗値(Ra)、導入したときの抵抗値(Rg)）。ANN では、指標ガス導入区間の最終点の応答値のみ用いた。CNN では、指標ガスの導入直前から電気抵抗値が復元していく区間の 4 分間の区間の応答値を用いた。指標ガスのデータセットをテストデータと訓練データに分けた解析では、ANN よりも CNN の方が精度は良い結果が得られたため、抵抗値の復元区間の情報が分類に有効であることが分かった。養殖ブリ刺身の判定を行ったところ、①は「入荷直後」、②は「加熱調理の目安」と判定することができた。活性炭とシリカゲルを用いて浄化した室内空気をキャリアガスにする検討では、3 方バルブでセンサアレイに暴露するニオイを切り替えたところほぼ瞬時に正しいニオイに判定することができた。

謝辞

本研究の一部は、イノベーション創出強化研究推進事業（生研支援センター R3～5 年度）、および、オープンイノベーション研究・実用化推進事業（同 R6～10 年度）の支援を受け実施した。

(1) 日本農林規格 JAS0023 「魚類の鮮度（K 値）試験方法－高速液体クロマトグラフ法」 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

小型センサ装置による食品の香りの簡易評価法研究について

○藤岡宏樹[1]，工藤喜福[1]，田中福代[1]（農研機構[1]）

Research on a simple evaluation method for food aroma using a small sensor device

Kouki Fujioka,[1] Yoshitomi Kudo,[1] and Fukuyo Tanaka[1] (NARO[1])

１．目的

食品の香りの評価は主として人の嗅覚による官能評価によって行われているが，嗅覚の順応や疲労，体調に依存するなどの課題がある．我々は官能評価をサポートする方法として，小型センサ装置による食品の香りの簡易評価法の研究を進めており，これまでに農産物の香りを下方から測定する方法[1]や食品に内包された香りを切断法で評価する方法[2]を考案してきた．

香りを下方から測定する方法では，サンプルを置く台の下から揮発成分を吸引してセンサで測定する手法を取り入れており，サンプルを置くだけで非破壊で香りを測定できる機構となっている．同法によって６種類のチーズ（プロセスチーズ５種類・ナチュラルチーズ１種類）を測定した結果からは，センサ値と香りに関連する官能評価値（喫食前・喫食中・喫食後の香りの強さ）との間に相関が得られており[1]，チーズの香りの簡便な評価法として利用可能であることが示唆されている．

一方で，食品の香りを非破壊で測定する際の課題として，食品表面からの揮発成分しか測定できないことが挙げられる．表面の揮発成分と内包される揮発成分が同等，あるいは相関する場合にはセンサ値等から官能評価値を予測することも可能ではあるが，これらが大きく異なる場合には難しい．食品の中には，噛むことによって香りが広がるものも多く，このような香りを評価するためには口腔モデルを利用した咀嚼装置等を用いる必要がある．

そこで我々は，食品に内包された香りを簡便に測定する方法として，ステンレスの刃による切断を用いた評価法を考案した[2]．同法では，切断によって食品内に含まれる香りを容器内に放出させると同時に測定を行うため，簡易な装置でありながら比較的再現性良く測定することができる．また，センサ値を切断した長さで除することによって，切断長あたりの香りの強さ（**In**tensity **p**er **u**nit **l**eng**th** : Inpulth）として，単位を揃えた状態で複数サンプルの比較を行うことが可能である[2]．これまでの研究では，陳皮（カンキツの皮を乾燥させたもの）の香りの強さや香気成分の含量等について評価・比較した結果を報告した[2]．本発表では，同法の他の食品への適用拡大を目的として，チョコレートへの Inpulth の応用例について報告する．

２．実験

試料として市販のチョコレート A（高さ 5 mm）を 5 種類の大きさで用意し，以下の方法（既報論文[2]と同様の方法）で揮発成分に対するセンサ強度を測定した．センサ強度の計測には半導体センサ装置（ハンディーにおいモニターOMX-SRM，神栄テクノロジー株式会社）を用い，試料を切断する装置として錠剤カッター（株式会社サンクラフト）の上部の蓋に穴をあけたものを用いた．試料切断時に容器内の揮発成分を経時的に測定し，センサ強度の最大値を得た．また，この値と切断前のセンサ値との差分（差分強度）を計算し，切断長あたりの強度（Inpulth）を求めた．

３．結果および考察

大きさの異なるチョコレート A を測定した結果を Fig. 1 に示す．切断長とセンサ強度には相関が認められ，切断長が長いほど差分強度は大きくなった（r = 0.94）．また，切断長（mm）あたりの差分強度（Inpulth）は 0.83～1.23 であり平均値は 0.98 であった．このように，同一製品由来であれば大きさが異なっていても Inpulth の値は一定の範囲に収束することから，Inpulth の平均値を用いることで，種類の異なるチョコレート間で香りの比較が可能であると考えられた．

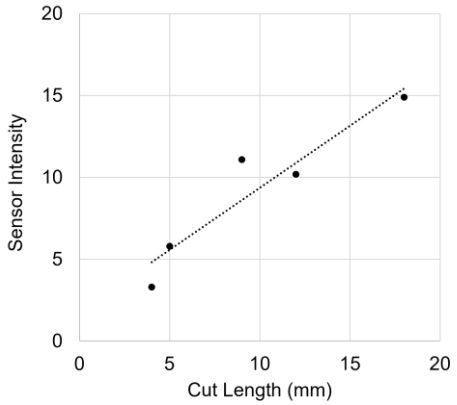


Fig. 1. Correlation between sensor intensity and cut length of chocolate

(1) K. Fujioka, *Sensors.* **21**(24), 8368 (2021).
(2) 工藤喜福，田中福代，藤岡宏樹，*薬学雑誌.* **144**(11), 1019 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 S13(講義棟0032)

特別講演01

座長:清水 陽一(九州工業大学)

主催：化学センサ研究会

10:30 ~ 11:15

[S13_2_05(特別講演)]

ガス源探索ロボット研究の最前線：乱れの大きな屋外環境への対応

〇石田 寛[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

ガス源探索ロボット研究の最前線：乱れの大きな屋外環境への対応

○石田　寛[1]（東京農工大院工[1]）

Frontiers in Robotic Gas-Source Localization Research: Coping with Large Fluctuations in Outdoor Environments

Hiroshi Ishida[1] (Tokyo Univ. Agric. Tech.[1])

1．目的

匂い・ガスの発生源を探索するロボットが開発されれば，ガス漏れ箇所の早期特定や環境汚染物質の漏洩源探索など，様々な応用が期待される[1]．本稿では，埋立地におけるメタン発生箇所の探索を想定して筆者らが行っている研究を紹介する．埋めたゴミの生物分解により生成されるメタンは，温室効果が高く，爆発の危険もあり，その発生箇所の探索が求められている．

2．方法

1990 年代に始まった初期のガス源探索ロボットには，性フェロモンのプルームをたどるオス蛾の行動モデルが採用された[1]．オス蛾は，触角でフェロモンを検知すると，風上に向けて進路を変える．フェロモンは風に運ばれてくるため，風上に向かえば放出源であるメス蛾に近づくことができる．しかし，屋外では風向や風速が目まぐるしく変化し，風向が 180 度反転することもある．ロボットがガス分布を風上にたどっている途中で風向が反転すると，ガス源からガスが運ばれてこなくなり，ガス分布をたどることもできなくなってしまう．

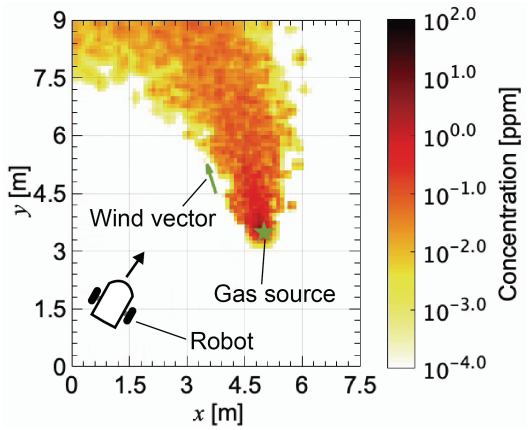


Fig. 1. Gas distribution simulated using the wind data measured in an outdoor environment.

そこで，粒子フィルタを用いてガス源位置を推定する[2,3]．探索領域内に仮想的な粒子を散らばせ，その粒子に与えられる重みを観測されたセンサデータに応じて更新する．個々の仮想粒子は，ガス源位置の候補を表す．また，重みは尤度を表し，得られたセンサデータから，その仮想粒子の位置がガス源である可能性が高いと判断された際に大きな値をとる．観測結果に応じて重みを更新しつつ粒子の削除と生成を繰り返すと，粒子が次第にガス源位置付近に収束し，ガス源位置の推定結果が得られる．

3．結果および考察

屋外環境で形成されるガスの分布をシミュレーションにより求めた結果を図 1 に示す．縦 18 m，横 15 m のシミュレーション領域を用意し，ガスを含んだ空気の塊がガス源の位置から次々と放出されたと仮定した．その空気塊が風に運ばれながら少しずつランダムに広がっていく様子を計算で求めている[4]．屋外環境の大きな風向変動を再現するため，実際に屋外で測定した風向風速の時系列データを用いて計算を行った[5]．

このシミュレーション結果を利用して，時間と共に変動するガス濃度分布の中でロボットを動かしたと仮定し，ロボットに搭載したガスセンサと風向風速計の応答を求め，粒子フィルタによりガス源位置を推定するシミュレーションを行った[6]．ガスが検出された場合には，その時点のロボットの位置から風上の方向にガス源が存在する可能性が高い．そこで，風上方向に位置する仮想粒子の重みを増やす．領域の風下側半分をスキャンするようにロボットを移動させ，その経路上で観測されたセンサデータに基づいてガス源位置を推定するシミュレーションを 100 回行ったところ，ガス源位置の平均推定誤差は 3.1 m となった．アルゴリズムのわずかな変更により結果が大きく改善しており，今後もシミュレーションを活用して改良を進めていくことを計画している．本研究は JSPS 科研費（22H04952）の支援を受けて行った．ここに謝意を表す．

(1) T. Jin, Q.-H. Meng, H. Ishida, *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, **16**, 938 (2021).
(2) J.-G. Li, Q.-H. Meng, Y. Wang, M. Zeng, *Auton. Robot.*, **30**, 281 (2011).
(3) P. P. Neumann, V. H. Bennetts, A. J. Lilienthal, M. Bartholmai, J. H. Schiller, *Adv. Robot.*, **27**, 725 (2013).
(4) J. A. Farrell, J. Murlis, X. Long, W. Li, R. T. Cardé, *Environ. Fluid Mech.*, **2**, 143 (2002).
(5) M. Sakaue, Y. Takahashi, H. Matsukura, H. Ishida, *Proc. ISOEN*, 8063 (2022).
(6) T. Haratsu, M. Sakaue, H. Matsukura, P. P. Neumann, H. Ishida, *Lect. Notes Netw. Syst.*, **590**, 105 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S13(講義棟0032) | 化学センサの新展開

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 S13(講義棟0032)

特別講演02

座長:木田 徹也

主催：化学センサ研究会

11:15 ~ 12:00

[S13_2_06(特別講演)]

ウエアラブル医療のためのバイオ蛍光ガス計測及びイメージング

〇三林 浩二[1] (1. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

ウエアラブル医療のためのバイオ蛍光ガス計測及びイメージング

○三林浩二 [1,2]（東京科学大・総合研究院 [1]，東京科学大院・医歯学総合研究科 [2]）

Biofluorometric gas sensing and imaging for wearable medicine

Kohji Mitsubayashi[1,2] (IIR, Science Tokyo[1] Grad. Sch. Med. Dent. Sci., Science Tokyo[2])

１．目的

ウエアラブルデバイスが広く社会に用いられており，医療ニーズも高まっている．一方，疾病・代謝由来の多様な揮発性マーカー成分が呼気や経皮ガスとして放出されており，ウエアラブル計測の可能性が指摘されている．本研究は，ウエアラブル医療への応用が期待される皮膚ガスについて，まず経皮ガス用イメージング装置を開発し飲酒後の経皮エタノールガスのイメージングによる経皮ガスの蒸泄動態を理解すると共に，新たなウエアラブル計測装置を構築し，血液 VOCs の非侵襲バイオ計測の可能性を示すことを目的とする．

２．実験

経皮ガスの蒸泄動態を解析するため，バイオ蛍光式の経皮ガスイメージング装置を開発し [1]，対象ガスとして飲酒後の経皮エタノール（EtOH）ガスについて皮膚からの蒸泄動態のイメージング解析を行った．バイオ蛍光ガスイメージング装置では，アルコール脱水素酵素（ADH）を認識酵素とし，ADH が EtOH の酸化触媒反応にて還元型 NADH を生成することから，この蛍光を検出し EtOH ガスをイメージングすることとした．開発したガスイメージング装置を飲酒後の経皮 EtOH ガスのリアルタイム動画像化に適用し，異なる皮膚部位によるガス濃度分布を解析・比較することで，経皮ガスの蒸泄動態を解析し、経皮計測に適した部位を検討した．

次に，上述の解析結果をもとに外耳部での経皮ガス連続モニタリングについて，ヘッドホン形状のバイオ蛍光ガスセンサ開発し [2,3]，まず飲酒後の経皮エタノールガス計測について ADH 固定化膜を用い評価を行い，次に脂質代謝マーカーであるアセトンガスの経皮ガス計測について二級アルコール脱水素酵素（S-ADH）固定化膜を用い評価し，血液 VOCs の経皮バイオ計測の可能性を調べた．

３．結果および考察

ガスイメージング実験では，予め補酵素 NAD+溶液を湿潤した ADH メッシュに標準 EtOH ガスを負荷し，酵素反応による NADH の生成を蛍光動画像として連続的に撮像した．予備実験にて、皮膚ガスのような低流速（1.0 mL/min）にてガス動画像化を行った結果，ガス負荷に伴う均一な蛍光強度が観察され，EtOH ガス（10 ppb-v～100 ppm-v）のイメージング計測が可能であった．次に，本装置にて飲酒時の経皮 EtOH ガスの動画像化を行ったところ，手掌部からの経皮 EtOH ガスの動画像化が可能で，本装置にて手掌部からの経皮 EtOH ガスの蒸泄動態を撮像することができた（図１）．さらに様々な皮膚部位に本装置を適用したところ，発汗の影響が少ない「外耳部」にて安定かつ連続した経皮ガスのイメージングが可能であった．

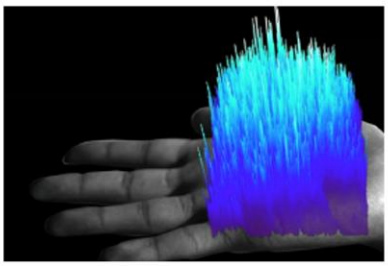


Fig. 1. Biofluorometric image of palm EtOH vapor.

上述の結果に基づき，ヘッドホン形状のバイオ蛍光ガスセンサを構築し，飲酒に伴う外耳道由来の EtOH ガス濃度の経時変化を調べたところ，飲酒後数分から EtOH ガス濃度は上昇し，ピーク値を示した後，代謝による漸次減少が観察された．なお，同時に計測した呼気計測の結果と同様な経時変化が確認され，濃度比（約 1/600）においても矛盾しない結果が得られた．またアセトン用のバイオ蛍光ガスセンサ（図２）を被験者に装着したところ，本センサにて外耳道アセトンを安定かつ連続計測が可能で，呼気アセトン濃度と比較したところ，両者には高い相関(r=0.95, n=10）が確認された．

以上，外耳道による経皮ガスの安定した連続計測が可能で，新たなウエアラブル・バイオ計測の可能性が示された．

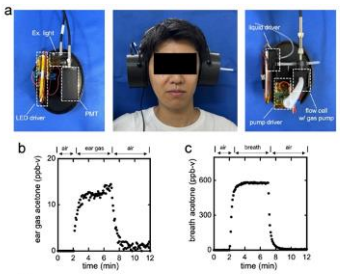


Fig. 2. (a) Headset gas sensor for acetone, Comparison of responses between (b) ear canal air and (c) exhaled breath.

(1) K. Iitani, K. Toma, T. Arakawa, and K. Mitsubayashi, *ACS Sens.*, **5**, 338-345 (2020).
(2) Toma K, Suzuki S, Arakawa T, Iwasaki Y, Mitsubayashi K, *Sci. Reports*, **11**, 10415 (2021).
(3) G. Zhang, K. Ichikawa , K. Iitani , Y. Iwasaki, K. Mitsubayashi, *Sensors and Actuators: B,* **427,** 137220 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月19日(水) 10:00 ~ 10:30 S16(11号館1113)

セッション1(一般講演)

座長:吉田 真明(山口大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

10:00 ~ 10:15

[S16_2_01(一般講演)]

RuO_2ナノシートおよびTiO_2ナノシートからなるバイレイヤーモデル電極における酸素還元活性

新美 愛里紗[1]、丸山 隆浩[1]、〇才田 隆広[1] (1. 名城大学)

10:15 ~ 10:30

[S16_2_02(一般講演)]

深さ分解分光法によるCo系酸素生成触媒層の活性分布解析

小宮 大輝[1]、〇小畑 圭亮[1]、高鍋 和広[1] (1. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

RuO_2ナノシートおよびTiO_2ナノシートからなるバイレイヤーモデル電極における酸素還元活性

新美愛里紗[1]，丸山隆浩[1]，○才田隆広[1]（名城大[1]）

Oxygen Reduction Activity at a Bilayer Model Electrode Composed of RuO_2 and TiO_2 Nanosheets

Arisa Niimi, Takahiro Maruyama, Takahiro, Saida (Meijo Univ.)

1．目的

一般に，貴金属ナノ粒子と遷移金属酸化物の接触界面では，Strong metal-support interaction（SMSI）と呼ばれる強い相互作用が働くことが知られており，触媒の安定性や活性に影響を与える[1]．SMSIの効果については，酸化物担体から貴金属粒子への電子供与が生じるため，貴金属ナノ粒子が還元状態を維持し易いことに起因する安定性や活性の向上が期待されている．しかし，詳細な検討もなく触媒安定性や活性が変化した際に，“SMSIによる．”と記載されている場合も多い．これまでの研究の多くは，バルク体の触媒担体の上に貴金属ナノ粒子を担持した触媒が殆どである．当然であるが，貴金属ナノ粒子に対して酸化物が豊富に存在する状況では，SMSIが発現した際に貴金属ナノ粒子上に酸化物被膜が形成されやすい状態とも言える．この時に，貴金属ナノ粒子を覆うには不十分な量の酸化物しか存在しないと仮定した場合，貴金属ナノ粒子および酸化物の電子状態が大きく変化し，触媒活性に大きな影響を与えると予想される．そこで本研究では，貴金属層および酸化物層をそれぞれ 2 nm 以下の超薄膜とした際に生じる SMSI の効果について酸素還元反応（ORR）を利用して評価した．具体的には，貴金属層には酸化ルテニウムナノシート（RuO_2ns）を還元した金属 Ru 層，酸化物層として酸化チタンナノシート（TiO_2ns）を用いてバイレイヤー構造のモデル電極を作製し，検討を行った．

2．実験

既報に従い TiO_2ns と RuO_2ns をそれぞれ合成した．グラッシーカーボン基板上に TiO_2ns，RuO_2ns の順に Layer by Layer 法により積層した．得られたモデル電極を RuO_2ns/TiO_2ns と表記する．その後，作製したモデル電極を 10%H_2/Ar ガス流通下で 3 時間の加熱処理を行った．本研究では，RuO_2ns が完全に金属の Ru ナノシートとなる 300ºC と，TiO_2ns が還元処理される 600ºC を還元処理温度として採用した．還元処理後のモデル電極を Red300-RuO_2ns/TiO_2ns および Red600-RuO_2ns/TiO_2ns と表記する．また，比較試料として TiO_2ns および RuO_2ns だけのモデル電極，それらを 300ºC および 600ºC にて還元処理を行った Red300-TiO_2ns，Red300-RuO_2ns，Red600-TiO_2ns および Red600-RuO_2ns の作製も行った．各モデル電極の ORR 活性は，マルチステップクロノアンペロメトリーを実施し，ORR 電流が流れ始めた電位（E_{ORR}）とした．

3．結果および考察

AFM 像から，TiO_2ns および RuO_2ns ともに約 1.3 nm の厚さであり，概ね単層剥離していることを確認した．また，バイレイヤー構造とした場合の厚さが約 2.6 nm であることから，予定通り RuO_2ns/TiO_2ns 積層膜の作製に成功したと考えられる．加えて，還元処理前後において形態が変化しないことも確認した．各モデル電極における Ti の価数は，Red300-TiO_2ns 以外のモデル電極において 4 価であった．対して，Red300-TiO_2ns では 3 価が主体であった．一方で，Ru の価数は，還元処理により主に金属である 0 価に起因するピークが観察された．

図 1 に各モデル電極において計測した ORR 電流を示す．還元処理を行うと，単味の Ru 系モデル電極に比べて ORR 活性が低下する傾向が確認された．また，電気化学測定後の Ru 量を調査すると，TiO_2ns 層が存在すると，Ru の溶出量が増加する傾向にあった．このため，TiO_2ns と RuO_2ns からなるバイレイヤー構造体には，SISM が発現していると予想されるが，その相互作用の効果は ORR に対して有益ではないことが判明した．

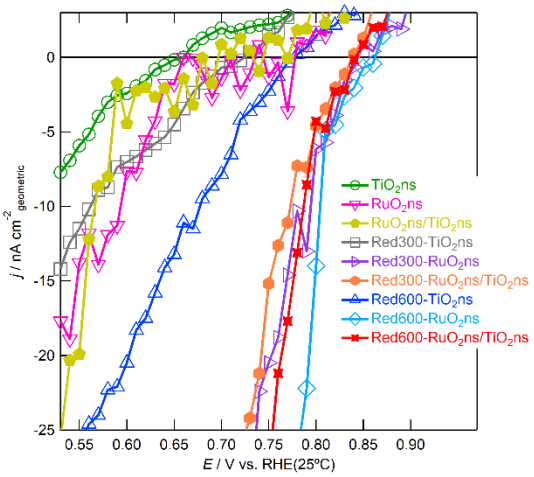


Fig. 1 ORR currents of each model electrode.

(1) S. J. Tauster, *Acc. Chem. Res,* **11**, 388-393(1987).

本研究は JSPS 科研費 JP22K04834, JP18K14328 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

深さ分解分光法による Co 系酸素生成触媒層の活性分布解析

小宮大輝[1]，○小畑圭亮[1]，高鍋和広[1]（東京大[1]）

Activity distribution in Co based oxygen evolution catalyst layers clarified through depth-resolved spectroscopies

Hiroki Komiya,[1] Keisuke Obata,[1] and Kazuhiro Takanabe[1] (Tokyo Univ.,[1])

１．目的

Co や Ni などの遷移金属(水)酸化物の酸素生成(OER)電極触媒層は，膜厚を増加させると，単位面積当たりの電流密度が増加し，水や OH^-，酸素が触媒層を拡散することで，厚み方向にも活性を有する Bulk active な材料と言われている[1,2]．しかし，厚みを増加すると触媒重量当たりの活性が低下し，触媒層の膜抵抗による損失の可能性などが示唆されている．本研究では，オペランド斜入射 X 線吸収分光(GI-XAS)，Ar イオンエッチングを伴う ex-situ X 線光電子分光(XPS)により，Co 系 OER 触媒層バルク及び表面近傍の酸化状態を比較し，触媒層内の損失メカニズムを明らかにすることを目的とした[3]．

２．実験

Co 系 OER 触媒は 10 mM $CoSO_4$ 溶液を電着液とし，−50 μA cm^{-2} の還元析出により Ti 基板上に形成した(CoO_x/Ti)．電着時間を変えることで Co 担持量を変化させた．活性評価は 1 M KOH を電解液とし，3 電極セルでのクロノポテンショメトリー(1~20 mA cm^{-2})にて行った．交流インピーダンス法の高周波切片から作用極-参照極間の溶液抵抗を見積り，iR 補正を行った．Co の K 吸収端のオペランド GI-XAS 測定では，カプトン窓を有するセル底面に電極を配置し，0.1 M KOH を電解液とした．Co-K 吸収端よりも高いエネルギーにて Co 蛍光 X 線強度の入射角依存性(−2.5~1.5°)を測定した後に，2 種類の X 線入射角で蛍光法による XAS 測定を行った．酸素生成活性評価後のサンプルに対して Ar イオンエッチングを行いながら，XPS 測定を行った．

３．結果および考察

まず，作製した CoO_x/Ti 電極を 1 M KOH 中で OER 活性評価を行ったところ，電流密度は向上する一方、Co 重量で規格化した活性(Mass activity)は低下し(Fig. 1a)，先行文献[1]と合致する傾向が得られた．Mass activity 減少の起源を探るため，Co 担持量 10, 50 μg cm^{-2} の薄膜，厚膜試料について，さらなる解析を行った．断面 TEM 観察から薄膜試料は 20 nm，厚膜は 80 nm の膜厚を有していた．オペランド GI-XAS を行ったところ，薄膜試料では，バルク，表面近傍ともに均一に酸化している一方で，厚膜試料では表面近傍のみが酸化され，バルク領域では Co 金属に由来するスペクトルが得られた(Fig. 1b)．厚膜試料の ex-situ XPS 測定においても表面近傍では Co^{2+}, Co^{3+}に由来するピークが見られる一方で，20 nm 程度 Ar イオンエッチングを施すと Co 金属に由来するピークが現れ，オペランド GI-XAS と同様の傾向が得られた．これらの結果から薄膜では均一な酸化により高い Mass activity が得られる一方で，厚膜では導電パスとしてのみ機能する Co 金属がバルクに残存することで Mass activity が低下すると考えられる．当日は，バルク中の Co 金属の由来，導電性基板や電着方法の影響についても議論する．

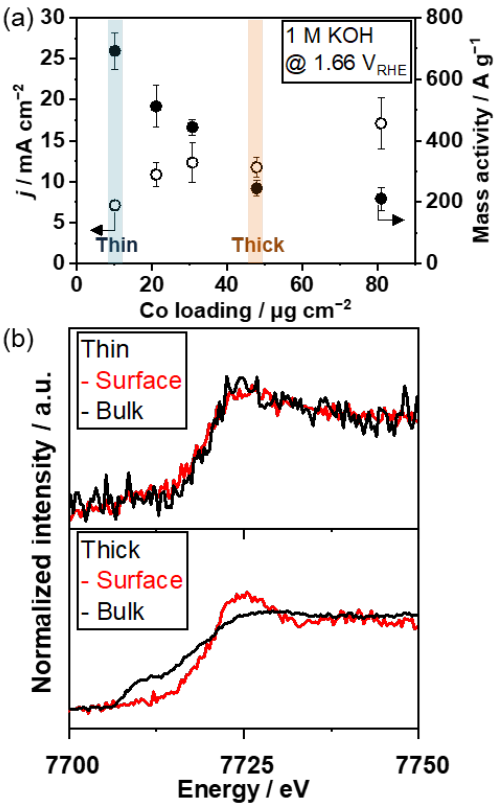


Fig. 1. (a) Geometric current densities at 1.66 V vs. RHE and the corresponding Co mass activity as a function of the Co loading using CoO_x/Ti in 1 M KOH. (b) Co-K edge operando grazing incident X-ray absorption spectroscopies on thin and thick CoO_x/Ti in 0.1 M KOH at 1.6 V vs. RHE.

(1) C. G. Morales-Guio, L. Liardet and X. Hu, *J. Am. Chem. Soc.,* 138, 8946 (2016).
(2) K. Klingan, F. Ringleb, I. Zaharieva, J. Heidkamp, P. Chernev, D.Gonzalez-Flores, M. Risch, A. Fischer and H. Dau, *ChemSusChem*, 7, 1301 (2014).
(3) H. Komiya, K. Obata, O. Sekizawa, K. Nitta, K. Xu, M. Wada and K. Takanabe, *Angew. Chem. Int. Ed.,* DOI:10.1002/anie.202501579.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 S16(11号館1113)

セッション2(学生講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

10:30 ~ 10:45

[S16_2_03(学生講演)]

電解質カチオンにより高活性化された炭酸ニッケル水分解触媒のオペランドX線吸収分光観測

〇揚 悠[1]、宮城 望[1]、高木 裕司[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

10:45 ~ 11:00

[S16_2_04(学生講演)]

コバルトOER触媒における吸着リン酸イオンと活性向上の相関解明に向けたオペランドXAFS測定とDFT計算

〇高木 裕司[1]、宮城 望[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

11:00 ~ 11:15

[S16_2_05(学生講演)]

中性付近の電解質溶液で機能するNi・Fe水電解触媒のオペランドXAFS測定

〇堀 健太[1]、山嵜 真瑚[1]、吉田 真明[1] (1. 山口大学)

©公益社団法人電気化学会

電解質カチオンにより高活性化された炭酸ニッケル水分解触媒のオペランド X 線吸収分光観測

○揚悠[1]，宮城望[1]，高木裕司[1]，吉田真明[1]（山口大[1]）

Enhancement of High Activity in Nickel Carbonate Water-Splitting Catalysts through Electrolyte Cations

Yu Age,[1] Nozomu Miyagi,[1] Yuji Takaki,[1] and Masaaki Yoshida[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

近年、カーボンニュートラルの実現に向けて，再生可能エネルギーを利用した水の電気分解による水素製造が注目されている．しかし，水の電気分解において，酸素生成反応の過電圧が高く，水分解反応全体の律速段階となるため，より高効率な酸素生成触媒の開発が課題とされている．その中でも，炭酸ニッケル触媒が水分解触媒として高い効率を示すことが報告されているが，炭酸ニッケル触媒に対するカチオン種の影響についてはまだ解明されていない[1,2,3]．そこで本研究では，電解質カチオン種が炭酸ニッケル触媒に与える影響を調べることを目的とし，異なる電解質カチオン種の溶液に起因する炭酸ニッケル触媒の活性変化を測定した．また、本発表では，触媒活性の発生起源を解明するために，Spring-8 などの放射光施設を利用して，オペランド XAFS 測定を行い，電解質カチオン種が炭酸ニッケル触媒へ与える影響について調べた．

２．実験

pH 9.0，0.1 M 条件下における炭酸リチウム水溶液，炭酸ナトリウム水溶液，炭酸カリウム水溶液，炭酸セシウム水溶液を用意し，0.4 mM の硝酸ニッケルを含むそれぞれの水溶液から炭酸ニッケル触媒（Ni-C_i）を電析させた．次に，水溶液をニッケルフリーのものに交換し，電気化学測定を行うことにより，触媒活性を調べた．さらに，SPring-8 BL01B1，KEK-PF BL-9A，BL-16A にてオペランド XAFS 測定を行い，触媒の動作中における触媒の各元素の化学状態を分析した．

３．結果および考察

まず，電解質カチオン種を含んだ炭酸ニッケル触媒(Ni-C_i)触媒の電気化学活性試験をそれぞれ行ったところ，Li^+，Na^+を含んだ溶液よりも，K^+，Cs^+を含んだ溶液の方が高活性を示した．そこで、オペランド XAFS 測定を利用して Ni-C_i 触媒の Ni-K 端を測定したところ，4 種類それぞれの電解質カチオン種溶液において，非活性電位では $Ni(OH)_2$ 構造，活性電位では γ-NiOOH 構造をとることが分かった．

以上の結果から，Ni-C_i 触媒内のニッケルは，電解質カチオン種に関係なく非活性電位において $Ni(OH)_2$ 構造，活性電位において，γ-NiOOH 構造をとることが示された．したがって，電解質カチオン種の変化によって Ni-C_i 触媒中の Ni に対して大きな影響があるわけではなく，触媒の周囲の環境がカチオン種との相互作用を受けることにより，触媒層間が変化することが考察された．発表では，Ni-C_i 触媒の周囲の環境についても議論していく予定である．

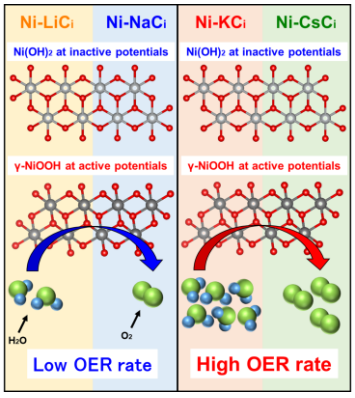


Fig. 1. 触媒の反応モデル図 1.

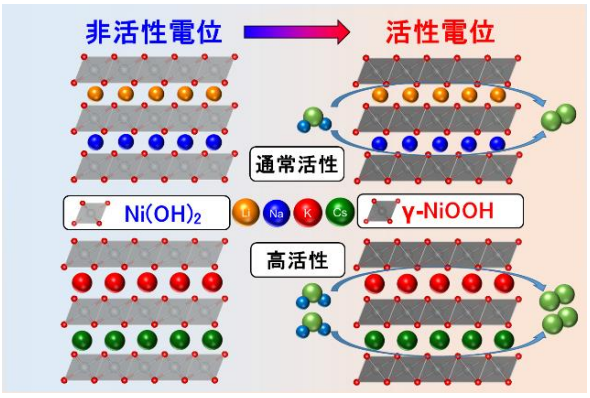


Fig. 2. 触媒の反応モデル図 2.

(1) X. Sun et al., *Sustain. Energ. Fuels*, **1**, 1287 (2017).
(2) J. D. Michael et al., *J. Phys. Chem. C*, **119**, 11475 (2015).
(3) Dr. Amanda C. Garcia et al., *Angew. Chem. Int.* **58**, 12999 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

コバルト OER 触媒における吸着リン酸イオンと活性向上の相関解明に向けたオペランド XAFS 測定と DFT 計算

○高木裕司[1]，宮城望[1]，吉田真明[1]（山口大[1]）

Operando XAFS measurements and DFT calculations Aiming to Clarify the Correlation between Adsorbed Phosphate Ions and Activity Enhancement in Cobalt OER Catalysts

Yuji Takaki,[1] Nozomu Miyagi,[1] and Masaaki Yoshida[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

近年，水素社会の実現に向けて，再生可能エネルギーを用いた水の電気分解による水素製造が注目されている．しかし，水電解には，酸素生成反応(OER)の高い過電圧によって反応全体の効率が制限される，という課題が存在する．そのため，水素収率の向上を目指して，対反応である OER を効率的に進行させる触媒が必要とされている．これまで，中性付近の温和な条件において高活性を示す電極触媒が数多く開発されており，その一つに，Co^{2+}を含むリン酸カリウム溶液中で電析させたコバルト酸化物(Co-P_i)触媒が報告されている [1]．そして，コバルト酸化物触媒の活性状態や反応メカニズムに関して広範に研究が行われているものの [2]，リン酸イオンの詳細な役割については未解明である．そこで本研究では，触媒の表面に吸着したリン酸イオンが持つ機能に着目し，触媒活性との更なる相関解明を目指して，電気化学測定，オペランド XAFS 測定，DFT 計算を実施した．

２．実験

Co^{2+}を含むリン酸カリウム(KP_i)及び硝酸カリウム(KN_i)溶液中において，電析法により二種類のコバルト酸化物(Co-P_i 及び Co-N_i)触媒を調製した．そして，電極電位を印加した状態で，Co^{2+}を含まない KP_i 及び KN_i 溶液に連続的に交換し，各触媒に対して電気化学活性試験を行った．続いて，放射光施設 KEK-PF BL9A, BL16A, SPring-8 BL01B1，UVSOR BL3U において，触媒を構成する Co，O，P を対象としたオペランド XAFS 測定を実施した．さらに，DFT 計算パッケージの VASP を使用してモデル計算を行い，コバルト酸化物の表面におけるリン酸イオン及び硝酸イオンの吸着状態を推定すると共に，次式によって各アニオンの吸着エネルギー$E_{(ads)}$を算出した．なお，交換相関汎関数は PBE を使用した．

$$E_{(ads)} = E_{(slab+anion)} - E_{(slab)} - E_{(anion)}$$

３．結果および考察

まず，回転ディスク電極を用いた電気化学活性試験を行うと，Co-N_i 触媒は KN_i 溶液下で活性を示さなかったが，KP_i 溶液に交換することによって活性化した．一方，Co-P_i 触媒は KN_i 溶液に交換後もある程度の活性を維持した．次に，オペランド Co-K 端 XAFS 測定を行うと，各触媒は CoOOH 構造のクラスターをとることが分かり，Co-N_i 触媒では KN_i 溶液から KP_i 溶液に交換した際に，スペクトルがわずかに高酸化側にシフトすることが観測された．また，非活性電位及び活性電位において，Co-P_i 触媒に対してオペランド P-K 端及び O-K 端 XAFS 測定を行うと，リン酸イオンの吸着挙動及び高酸化数状態のコバルトの形成を示す電子状態の変化が観測された．以上の結果から，リン酸イオンがコバルト酸化物触媒の表面に吸着することによって，水分解反応の活性サイトとして機能する Co(IV)を生成及び安定化することが示唆された．そして，DFT 計算によって，コバルト酸化物の表面における各アニオンの吸着状態を推定し，吸着エネルギーを算出した結果，単座と二座いずれも安定構造として取り得ることが分かり，硝酸イオンよりもリン酸イオンの方が強く吸着することが示された．発表では，各吸着アニオンがコバルト酸化物に及ぼす電荷状態等の変化について議論することを予定している．

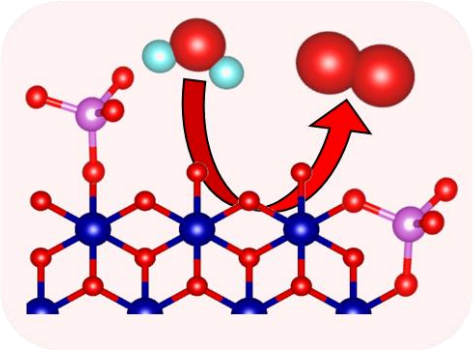


Fig.1. コバルト OER 触媒の反応モデル

(1) M. W. Kanan, D. G. Nocera, *Science*, **321**, 1072 (2008).
(2) C. Pasquini, S. Liu, P. Chernev, et al., *Anal. Bioanal. Chem.*, **413**, 5395 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

中性付近の電解質溶液で機能する Ni・Fe 水電解触媒のオペランド XAFS 測定

○堀健太[1]，山嵜 真瑚[1]，吉田 真明[1]（山口大[1]）

Operando XAFS of Ni・Fe Catalysts for Water Electrolysis Operating in Near-Neutral Electrolyte Solutions.
Kenta Hori,[1] Shingo Yamasaki,[1] and Masaaki Yoshida[1] (Yamaguchi Univ.[1])

１．目的

地球温暖化により様々な悪影響や災害が引き起こされることが指摘されている。そのため温暖化の原因とされている二酸化炭素などの排出量を削減し、脱炭素社会を実現することが求められている。脱炭素社会実現に向けて注目されている技術として、再生可能エネルギーを活用した水電解による水素製造が注目されている。しかし、効率的な水素製造に向けて解決が必要とされる課題が存在しており、その一つとして、水電解時における酸素生成反応(OER)の大きな過電圧による反応効率の低下が挙げられる。そのため、現在効率的な反応を可能とする OER 用触媒の研究が盛んに行われている。その中でも Ni・Fe 触媒はアルカリ条件下において低い過電圧で動作する触媒として多数報告されている(1)(2)。そこで本研究では、比較的中性に近い領域で機能する Ni・Fe 触媒の開発と研究を行った。さらに、開発した触媒の活性試験や触媒が作動している状態で測定を行うオペランド XAFS 測定を始めとする各種分析を通じて、触媒特性や触媒活性の解明を目指した。

２．実験

触媒は先行研究(1)を参考に電解質溶液(炭酸溶液 pH 9.0)に Ni 及び Fe の試薬を加えて、電析法により調製を行った。調製された触媒の活性試験として、Ni・Fe 触媒調製時と同じ物質量(2.0 mM)を Ni と Fe の単体の試薬を使用して、触媒調製を試みたものと同時に電析した触媒との活性を比較した。触媒動作中の触媒を観測することを目的として、オペランド XAFS 測定を Ni-K 端、Fe-K 端において測定した。オペランド XAFS により得られた結果から活性電位と非活性電位における触媒の局所構造の解析などを行った。さらに電解質溶液と触媒の関係を調べるため、炭酸溶液中での触媒調製を行い、得られた触媒に対して電解質中に含まれる炭素を対象とした C-K 端 XAFS 測定を実施した。最後に触媒評価として SEM などの各種測定を行った。

３．結果および考察

結果として調製された Ni・Fe 触媒は、それぞれ単体で触媒調製を試みたものと比較して定電位で行った活性試験において高い活性を示した。次にオペランド XAFS 測定を調製された Ni・Fe 触媒に対して行った。Ni-K 端を対象に行った結果活性電位では γ-NiOOH 構造、非活性電位では、$Ni(OH)_2$構造をとることがわかった。さらに Fe-K 端の測定を行った結果、Fe-K 端において Ni と同様の活性電位では γ-NiOOH 構造、非活性電 $Ni(OH)_2$ 構造に近い構造を結果としてそれぞれ示した。電解質中の元素を対象として測定した C-K 端 XAFS の結果から触媒に対して電解質イオンの吸着が確認された。以上のことから今回調製された触媒は炭酸溶液中で機能する触媒として Ni 単体で調製した触媒に比べて高い活性を示すこが確認された。この高活性の要因としてオペランド XAFS 測定から Ni の構造中の一部が Fe に置き換わって触媒が存在しており、その結果触媒が単体に比べて高い活性を持つことが要因であることが示唆された。さらに、本発表では C-K 端 XAFS から得られた結果から電解質イオンと触媒活性の関係について議論を行うことを予定している。

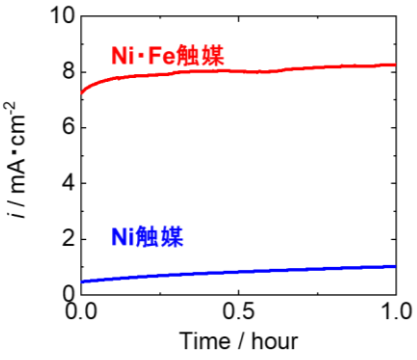


Fig. 1.　活性試験結果

(1) Z. Chen et al., *ACS Catal.*, **6**, 6987, (2016).
(2) A. T. Bell et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 1305, (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S16(11号館1113) | ナノスケール界面・表面の構造とダイナミクス

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 11:45 S16(11号館1113)

セッション3(特別講演)

座長:星 永宏(千葉大学)

主催：ナノ界面・表面研究懇談会

11:15 ~ 11:45

[S16_2_06(特別講演)]

軟X線吸収分光を用いた電気化学反応中の電極表面のリアルタイム・オペランド観察

〇雨宮 健太[1] (1. 高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

軟 X 線吸収分光を用いた電気化学反応中の電極表面のリアルタイム・オペランド観察

○雨宮健太 [1]，阪田薫穂 [1]（KEK 物構研 [1]）

Real-time *Operando* Observation of Electrode Surface during Electrochemical Reaction by means of Soft X-ray Absorption Spectroscopy

Kenta Amemiya[1] and Kaoruho Sakata[1] (KEK-IMSS[1])

１．目的

水の電気分解をはじめとする様々な電気化学反応において，電解液と接する電極表面がどのような状態にあり，それが反応中にどのように変化するか，また，表面にどのような中間体が生成するかを直接観察することは，反応機構を明らかにするうえで極めて重要である。放射光を用いた X 線吸収分光法は，様々な元素に対して化学状態を分析できる有用な手法だが，電気化学反応に関わる元素の中でも，酸素などのいわゆる軽元素を測定するには，比較的エネルギーの低い「軟 X 線」を用いる必要がある。軟 X 線は透過能が低く，通常は真空中で扱う必要があるため，固液界面の観察には大きな困難が伴う。さらに，通常の軟 X 線吸収分光法は，光子エネルギーを一点一点変えながら測定を行うため，一つのスペクトルを得るのに数分程度の時間がかかり，反応のリアルタイム観察は困難であった。そこで我々は，一定のエネルギー範囲の吸収スペクトルを一度に測定できる波長分散軟 X 線吸収分光法を開発し [1]，これを独自の電気化学反応セルと組み合わせることで，電気化学反応のリアルタイム・オペランド観察を行った [2-4]。

２．実験

測定のセットアップを Fig. 1 に示す。Si_3N_4 薄膜 (厚さ 200 nm) に薄膜電極 (厚さ 10 nm 程度) および電極触媒 (厚さ数 nm の薄膜，もしくは直径数 nm の粒子) を成膜，もしくは塗布し，これを電気化学セルの窓部分に貼り付けることで，ビームライン側の真空と電解液 (大気圧) を仕切っている。この部分に，波長分散した (上下方向の位置によって波長が連続的に変化する) 軟 X 線を Si_3N_4 側 (真空側) から照射し，軟 X 線の吸収強度に比例して放出される蛍光 X 線を，同じく Si_3N_4 側から検出する。この際に，球面鏡 2 枚からなる結像光学系を用いて，異なる位置 (波長=光子エネルギーに対応) からの蛍光 X 線を検出器上の異なる位置に集光することで，10 eV 程度のエネルギー範囲の軟 X 線吸収スペクトルを一度に測定できる。電位を掃引しながらスペクトル測定を繰り返すことで，電気化学反応中の電極表面のリアルタイム・オペランド観察を行う。

３．結果および考察

測定の一例として，酸素発生反応の電極触媒である CoOx (厚さ 3 nm) に対して，電位を掃引しながら測定した酸素 K 吸収端 X 線吸収スペクトルを Fig. 2 に示す [2]。電位の変化によって，529 eV および 531 eV 付近の吸収強度が変化しており，これらを解析することによって反応中間体に関する情報を得ることができる。当日は，主に酸素発生反応について，いくつかの触媒試料を用いて行った実験と解析の結果を紹介する。

(1) K. Amemiya *et al.*, *Rev. Sci. Instrum.* **91**, 093104 (2020).
(2) K. Sakata and K. Amemiya, *Electrochem. Comm.*, **157**, 107627 (2023).
(3) K. Sakata and K. Amemiya, *Electrochem. Comm.*, **165**, 107771 (2024).
(4) K. Sakata *et al.*, *Electrochim. Acta*, **507**, 145066 (2024).

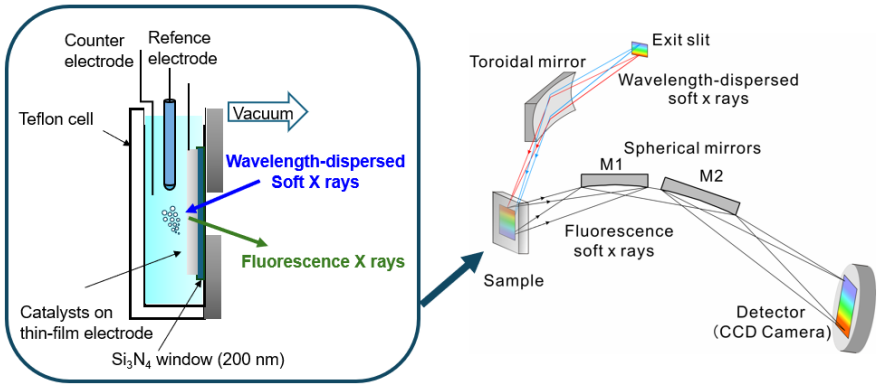


Fig. 1. Experimental setup for the wavelength-dispersive soft X-ray absorption spectroscopy with an electrochemical cell.

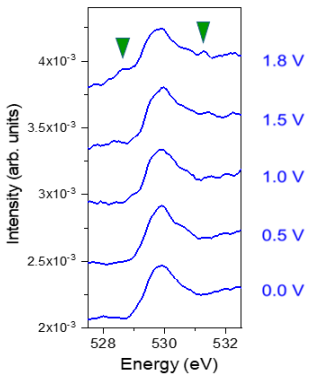


Fig. 2. Oxygen K-edge X-ray absorption spectra for CoOx at different electrode potentials.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　1. 電気化学基礎

2025年3月19日(水) 9:45 ~ 10:30 G1234(講義棟0024)

セッション１０（G1一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

主催：大会学術企画委員会

9:45 ~ 10:00

[G1_2_01(一般講演)]

黒鉛MHD電極を用いた一価イオン空孔対消滅による過剰熱測定

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

10:00 ~ 10:15

[G1_2_02(一般講演)]

水素化パラジウムMHD電極を用いた一価イオン空孔対消滅による過剰熱測定

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

10:15 ~ 10:30

[G1_2_03(一般講演)]

油滴トレーサーによる高磁場下での超流動性イオン空孔層の光学的測定

〇押切 剛伸[1]、三浦 誠[2]、森本 良一[3]、杉山 敦史[4]、三浦 美紀[5]、高橋 弘紀[6]、山内 悠輔[7,8,9]、青柿 良一[10] (1. 山形県立産業技術短期大学校、2. 東北職業能力開発大学校、3. 埼玉県産業技術総合センター、4. 吉野電化工業株式会社、5. ポリテクセンター君津、6. 東北大学金属材料研究所、7. クィーンズランド大学、8. 名古屋大学大学院、9. JST ERATO、10. 職業能力開発総合大学校)

©公益社団法人電気化学会

黒鉛 MHD 電極を用いた一価イオン空孔対消滅による過剰熱測定

○三浦 誠[1]，押切剛伸[2]，杉山敦史[3]，森本良一[4]，高橋弘紀[5]，浅沼美紀[6]，山内悠輔[7,8,9]，青柿良一[10]
（東北能開大[1]，山形産技短大[2]，吉野電化工業[3]，埼玉県産業技術総合センター[4]，東北大金研[5]，
ポリテクセンター君津[6]，JST ERATO[7]，Univ. of Queensland[8]，名古屋大学[9]，職業大[10]）

Measurement of Excess Heat Production from the Pair Annihilation of a Single Charge Ionic Vacancies by a Graphite-MHD electrode

Makoto Miura,[1] Yoshinobu Oshikiri,[2] Atsushi Sugiyama,[3] Ryoichi Morimoto,[4] Kohki Takahashi,[5] Miki Asanuma,[6] Yusuke Yamauchi,[7,8,9] Ryoichi Aogaki[10]
(Tohoku Polytechnic College,[1] Yamagata College of Industry and Technology,[2] Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[3] Saitama Industrial Technology Center,[4] IMR, Tohoku Univ.,[5] Polytechnic Center Kimitsu,[6] JST ERATO,[7] The Univ. of Queensland,[8] Nagoya Univ.,[9] Polytechnic Univ.[10])

１．目的　イオン空孔は電極反応の電子移動における運動量と電荷保存則から分極電荷をもった荷電粒子として生成する [1]．同じ符号のイオン空孔の衝突からは荷電ナノバブルが生成するが，符号の異なるイオン空孔の衝突では対消滅により内蔵する溶媒和エネルギーの放出により過剰熱が生じる [2-4]．ここでは MHD 電極の使用により高磁場でのローレンツ力を用いた異符号空孔の衝突で生じる過剰熱量を測定することで，黒鉛炭素電極によるイオン空孔反応への触媒活性をフェリ・フェロ酸化還元反応（FF 反応）を用いて検討した．

２．理論と実験結果　図 1 に示すように，溶媒和したマイナスとプラスのイオン空孔は分極した溶媒分子に囲まれた 0.1 nm 程度の真空の空孔核で構成される．Pt 電極上の FF 反応では次のようにマイナス一価とプラス一価のイオン空孔V_-とV_+が作られる．

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + V_- \quad \text{（Pt カソード反応）} \quad (1)$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + V_+ \quad \text{（Pt アノード反応）} \quad (2)$$

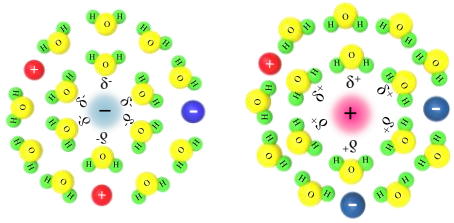
生成したイオン空孔は，Lorentz 力を用いて衝突させることで次式に従って対消滅して内蔵する溶媒和エネルギーを過剰熱として放出する．

$$V_- + V_+ \rightarrow \text{Null} + \gamma_{col} Q_{ann} \quad 22.4\ \text{kJ mol}^{-1}\text{（測定平均値）} \quad (3)$$

ここで$\gamma_{col} Q_{ann}$は測定される熱量で，γ_{col}は衝突効率，Q_{ann}は空孔核の理論溶媒和エネルギーである．Q_{ann}はイオン空孔の溶媒和エネルギーから理論値として 112 kJ mol^{-1} が求まり，γ_{col}も気体分子運動論による理論計算から最大値として 0.143 が求まるので，測定過剰熱の理論最大値は 16.0 kJ mol^{-1} となる．実測値は平均値 22.4 kJ mol^{-1} が求まっている．しかしながら生成直後の胚空孔の段階で空孔核が融合して二価空孔V_{2-}とV_{2+}が作られれば，反応は二価空孔の対消滅となり生成する過剰熱は飛躍的に増加する．そこでイオン空孔核融合に触媒活性がある黒鉛 MHD 電極を用いて過剰熱測定を行った．即ち，黒鉛-黒鉛 MHD 電極と片方を Pt 極に変えた Pt-黒鉛 MHD 電極（図 2）により 10 T または 15 T の磁場中で FF 反応を行わせた．Pt 極上で一価空孔が生成し，黒鉛極上で二価空孔が生成するのであれば，前者は Cu-Cu MHD 電極による銅の酸化還元反応（Cu reaction）の場合と同じであり，後者は Pt-Pt MHD 電極による水電解（water electrolysis）の場合と同じである．図 3 に示すように，Pt-黒鉛 MHD 電極からは 324 kJmol^{-1}，黒鉛-黒鉛 MHD 電極からは 424 kJmol^{-1} の過剰熱が得られた．比較のために水電解と銅酸化還元反応の測定結果も示す．良い相関がみられることから，黒鉛電極上では一価から二価空孔への空孔核融合が起こることが結論できる．

謝辞　本研究の一部は，東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用研究課題（202312-HMKPC-0029）および物質・材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた．

(1) R. Aogaki et al, *Sci. Rep.*, **6**, 28927 (2016). doi/org/10.1038/srep28927
(2) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **7**, 45511 (2017). doi.org/10.1038/srep45511
(3) M. Miura et al, *Sci. Rep.*, **9**, 13695 (2019). doi.org/10.1038/s41598-019-49310-x
(4) M. Miura et al, *Sci. Rep.*,14, 1424 (2024). doi.org/10.1038/s41598-024-51834-w



(a)　(b)

Fig. 1. Ionic vacancy.
(a) negative vacancy;
(b) positive vacancy.

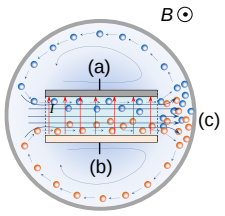


Fig. 2. Pair collision of ionic vacancies with opposite signs. (a), graphite-cathode; (b), Pt-anode; (c), inner wall of the vessel.

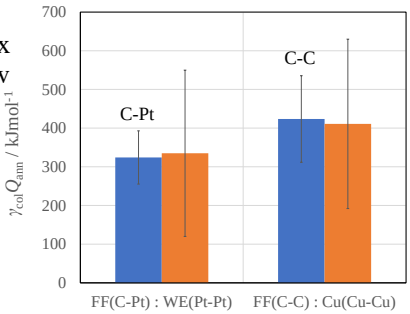


Fig. 3. Measured excess heats.
C-Pt ■; FF-reaction (C-Pt MHDE)
■; water electrolysis (Pt-Pt MHDE)
C-C ■; FF-reaction (C-C MHDE)
■;Cu reaction (Cu-Cu MHDE)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水素化パラジウム MHD 電極を用いた一価イオン空孔対消滅による過剰熱測定

○杉山敦史[1]，三浦 誠[2]，押切剛伸[3]，森本良一[4]，浅沼美紀[5]，逢坂哲彌[6]，高橋弘紀[7]，山内悠輔[8,9,10]，青柿良一[11]
（吉野電化工業㈱[1]，東北能開大[2]，山形県産技短大[3]，埼玉県産業技術総合センター[4]，ポリテクセンター君津[5]，
早稲田大[6]，東北大金研[7]，クイーンズランド大[8]，JST-ERATO[9]，名古屋大[10]，職業大[11]）

Measurement of Excess Heat Production from the Pair Annihilation of Single-Charge Ionic Vacancies by a Hydrogenated Pd-MHD Electrode

Atsushi Sugiyama,[1] Makoto Miura,[2] Yoshinobu Oshikiri,[3] Ryoichi Morimoto,[4] Miki Asanuma,[5] Tetsuya Osaka,[6] Kohki Takahashi,[7] Yusuke Yamauchi,[8,9,10], and Ryoichi Aogaki[11]
(Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[1] Tohoku Polytechnic College,[2] Yamagata College of Industry and Technology,[3] Saitama Industrial Technology Center,[4] Polytechnic Center Kimitsu,[5] IMR, Tohoku Univ.,[7] The Univ. of Queensland,[8] JST-ERATO,[9] Nagoya Univ., [10] Polytechnic Univ.[11])

1. 目的 Fleishmann らの「常温核融合」提唱 [1] にかかわる騒動から 30 年以上が経過しているが,その機構は相変わらず不明のままである. そこで, この現象は電解で生成した符号の異なるイオン空孔の対消滅による過剰熱生成により起こるとの立場から, 水素化パラジウム（水素化 Pd）カソードと白金（Pt）アノードからなる水素化 Pd-Pt MHD 電極を用いて, フェリシアンイオン・フェロシアンイオン酸化還元反応（FF 反応）により生成する異符号イオン空孔をローレンツ力により衝突させることで, 過剰熱測定を行った.

2. 理論 溶媒和したマイナスとプラスのイオン空孔それぞれは, 分極した溶媒分子に囲まれた 0.1 nm 程度の真空の空孔核で構成される. Pt 電極上の FF 反応では次のように-1 価と+1 価のイオン空孔V_-とV_+が作られる [2].

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + V_- \quad \text{(Pt カソード反応)} \quad (1)$$

$$[Fe(CN)_6]^{4-} - e^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + V_+ \quad \text{(Pt アノード反応)} \quad (2)$$

磁場を用いて, 生成した正負のイオン空孔を衝突させると, 次式にしたがって対消滅が起こり, 内蔵する溶媒和エネルギーを過剰熱として放出する.

$$V_- + V_+ \rightarrow \text{Null} + \gamma_{\text{col}} Q_{\text{ann}} \quad (3)$$

ここで$\gamma_{\text{col}} Q_{\text{ann}}$は測定される熱量で, γ_{col}は衝突効率, Q_{ann}は空孔核の理論溶媒和エネルギーを示す. Q_{ann}はイオン空孔の溶媒和エネルギーから理論値として 112 kJ mol^{-1} が求まる. γ_{col}は気体分子運動論による理論計算から最大値 0.143 が求まり, 測定過剰熱の理論最大値は 16.0 kJ mol^{-1} となる.

一方, Pd 極は図 1 に示す結晶構造をとり, 「水素核融合」のアイデアを生み出したように, 容易に水素原子を吸蔵して水素化物を作る. 生成直後の胚イオン空孔も水素原子同様に Pd 極に吸収されるが, 水素化 Pd 中では水分子の代わりに水素原子が分極することでイオン空孔の電荷を形成すると考えられる. したがって水素濃度がゼロもしくは低すぎる場合は, 胚空孔は安定に存在できずに崩壊することになる.

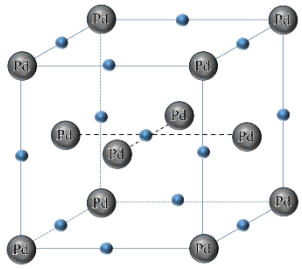


Fig.1 Crystal structure of Pd and absorption of H in the interstitials. Blue circles: hydrogen.

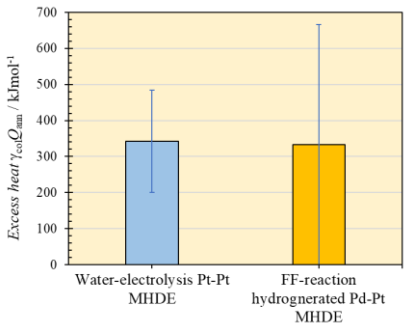


Fig.2 Excess heat ($\gamma_{\text{col}} Q_{\text{ann}}$) measured using with several MHDE types.

2. 実験 Pd 極による水電解により Pd 水素化を行った. 水素化の割合は定電流電解による電気量をもとに Pd 原子に対する H 原子のモル比 H/Pd で表した. 実験直前に水素化処理を行い測定に供した. 10 T または 15 T 磁場中の FF 反応で生じる電解溶液流動（MHD 流れ）でイオン空孔を衝突させる循環型 MHD 電極（電解水素化 Pd カソード, Pt アノード）を用いた. 過剰熱は, 電流掃引時の温度上昇とセル電圧変化をモニタリングし, 過剰熱とジュール熱を分離可能なジュール熱容量法により計測した [2].

3. 結果 図 2 に測定結果を示す. ゼロから始まって水素化率が低い場合には過剰熱は測定されない. これは分極可能な水素原子が不足するために, Pd カソードで生じた-1 価空孔は吸収された Pd 中で直ちに崩壊する結果, 対消滅ができなくなるためである. 一方, 水素化処理を行った場合（H/Pd=0.72）では Pt 極での FF 反応の 10 倍以上の過剰熱（平均値 333 kJmol^{-1}）が測定された. この結果は比較のために載せた Pt-Pt MHD 極による水電解の結果と良い相関を示す. Pt 極の水電解では 2 個の水素原子還元に伴ってカソードから生成する 2 個の-1 価空孔とアノードからは酸素酸化により生成する 1 個の+2 価空孔の対消滅により過剰熱が得られる. したがって, この実験結果は水素化 Pd カソードに吸蔵された 2 個の-1価胚空孔が融合して 1 個の-2 価胚空孔に変化すると考えられる. 即ち, 水素化 Pd 極内では H-H 反応ではなく, V_--V_-反応の核融合が起こると結論される.

(1) M. Fleishmann, S. Pons, *J. Electroanal. Chem. Inter. Electrochem.*, **261**, 301 (1989).
(2) A. Sugiyama, et al, *Sci. Rep*., **10**, 20072 (2020). doi.org/10.1038/s41598-020-76611-3

謝辞 東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用（C）磁場を用いた環境・省エネルギー材料開発に関する研究（202312-HMKPC-0029）の支援を受けた.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

油滴トレーサーによる高磁場下での超流動性イオン空孔層の光学的測定

○押切剛伸[1]，三浦 誠[2]，森本良一[3]，杉山敦史[4]，三浦美紀[5]，高橋弘紀[6]，山内悠輔[7,8,9]，青柿良一[10]
(山形産技短大[1]，東北能開大[2]，埼玉県総合技術研究センター[3]，吉野電化工業[4]，ポリテクセンター君津[5]，
東北大金研[6]，JST-ERATO[7]，クィーンズランド大学[8]，名古屋大学大学院工学研究科[9]，職業大[10])

Optical Measurement of the Super Fluidity of an Ionic Vacancy Layer by Oil-Drop Tracers under a High Magnetic Field
Y. Oshikiri,[1] M. Miura,[2] R. Morimoto,[3] A. Sugiyama,[4] M. Miura,[5] K. Takahashi,[6] Y. Yamauchi,[7,8,9] R. Aogaki[10]
(Yamagata College of Industry & Technology,[1] Tohoku Polytechnic College,[2] Saitama Industrial Technology Center,[3]
Yoshino Denka Kogyo, Inc.,[4] Polytechnic Center Kimitsu,[5] IMR, Tohoku Univ.,[6] JST-ERATO,[7]
The Univ. of Queensland,[8] Nagoya Univ. Graduate School of Engineering,[9] Polytechnic Univ.[10])

１．目的　電極反応とともに生成するイオン空孔は分極電荷を持ち,等エントロピー粒子として溶媒中を真空中の気体分子のように自由に移動することができる.そのため垂直磁場中の電極表面上に形成されるイオン空孔層は摩擦のない超流動性を示すと考えられる.ここでは油滴トレーサーを用いてイオン空孔層の巨視的運動に光学的測定を行った結果を報告する.

２．理論　電極反応とともにイオン空孔が生成する実験的証拠としては，垂直磁場中に置かれた円盤電極上に現れる垂直 magnetohydrodynamic（MHD）流れ（VMHDF）と呼ばれる巨視的な渦流内で観察されるマイクロバブルクラスターがある．図１に銅のアノード溶解において観察された例を示す[1]．同様のマイクロバブルクラスターをトレーサーとすることで，垂直 MHD 流れの回転速度と磁場の関係が明らかにされ，イオン空孔からナノバブルを経由してマイクロバブルが形成される過程が明らかになった．垂直磁場の下で電極反応を行うと，ローレンツ力により電極上の溶液は竜巻状の巨視的回転を始める．ここで図２に示すような電極周囲を取り囲む鞘のない場合を考えると，電極表面上に摩擦がある場合は、電極に近づくにつれて回転速度が減少するために，電極表面近傍では遠心力が減少して電極中心に向かう向心力が優勢になり，電極表面に電極中心に向かう二次的な流れが生じる．この流れにより溶液は上方にゆっくりと持ち上げられ，上昇するらせん運動が生じることになる．つむじ風の例で分かるように，この様ならせん運動は摩擦面で回転する流体一般にみられる現象である．一方，電極面がイオン空孔層により摩擦ゼロになっている場合は，摩擦による回転速度の減少がないために，遠心力と向心力が釣り合い二次的流れは生じない．その結果，溶液は上昇流を伴わないあたかも CD プレーヤーのような水平回転運動を続ける．図２にはそのような場合の流れの様子が描かれている．したがって，この上向き運動の有無を観察することで，イオン空孔層が粘性ゼロ状態にあることの巨視的な実験的証拠が得られる．この回転運動の検証には上下方向に自己運動しない溶液と比重が一致する油滴トレーサーを用いる．図３にはその結果の一例を示す.

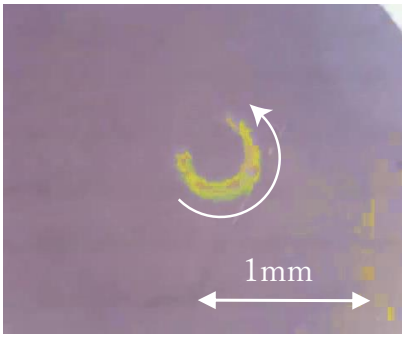


Fig. 1 Microbubble clusters in Cu anodic dissolution. [1]

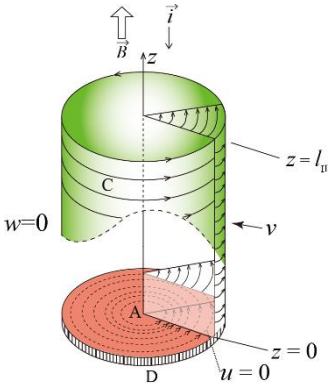


Fig. 2 VMHDF on the electrode without a sheath.

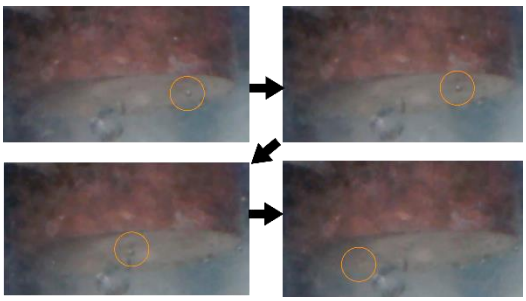


Fig. 3 motion of oil-drop tracer

謝辞　東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センター共同利用一般研究課題（202312-HMKPC-0029）および物質材料研究機構強磁場共用ステーションの支援を受けた.

(1)　Y. Oshikiri, et al., *Electrochemistry*, **83**, 549 (2015). doi.org/10.5796/electrochemistry.83.549

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　3. 材料・デバイス

2025年3月19日(水) 10:30 ~ 11:15 G1234(講義棟0024)

セッション１１（G3一般講演）

座長:三浦 誠(東北職業能力開発大学校)

主催：大会学術企画委員会

10:30 ~ 10:45

[G3_2_01(一般講演)]

ナノ構造電極を配置したオペランド電気化学反応表面増強ラマン分光マイクロチップ

〇山口 明啓[1]、三枝 峻也[2]、納谷 昌之[3]、福岡 隆夫[4]、田畑 美幸[5]、住友 弘ニ[2] (1. 東洋大学、2. 兵庫県立大学、3. 慶應義塾大学、4. 京都大学、5. 東京農工大学)

10:45 ~ 11:00

[G3_2_02(一般講演)]

NMRによるMnO_2正極における反応メカニズム解析

〇DORAI ARUNKUMAR[1]、HELLAR NITHYA[1]、岡田 昌樹[2]、武川 令治[1]、小俣 孝久[1]、河村 純一[1] (1. 東北大学、2. 京都大学)

11:00 ~ 11:15

[G3_2_03(一般講演)]

固体電解質などへの交流インピーダンス測定法の適用

〇中島 稔[1]、山本 典央[2]、高見 剛[3] (1. 株式会社クオルテック、2. 滋賀県工業技術総合センター、3. 追手門学院大学)

©公益社団法人電気化学会

ナノ構造電極を配置したオペランド電気化学反応表面増強ラマン分光マイクロチップ

○山口明啓[1]，三枝峻也[2]，納谷昌之[3]，福岡隆夫[4]，田畑美幸[5]，住友弘二[2]
（東洋大[1]，兵庫県大[2]，慶應大[3]，京大[4]，東京農工大[5]）

Microchip for operando surface-enhanced Raman spectroscopy using nanostructured electrode during electrochemical reaction

Akinobu Yamaguchi,[1] Shunya Saegusa,[2] Masayuki Naya,[3] Takao Fukuoka,[4] Miyuki Tabata,[5] and Koji Sumitomo[2]
(Toyo Univ.,[1] Univ. Hyogo,[2] Keio Univ.,[3] Kyoto Univ.,[4] Tokyo Univ. Agriculture Technol.[5])

１．目的

固液界面での電気化学反応は、古くから注目されている現象であり、科学的に明らかにするべき物理・化学機構の宝庫である。近年、科学だけではなく応用分野でも注目されている二次電池での電極／液体界面での反応や触媒反応は、まさに界面近傍でのナノ・マイクロ空間で起きる非平衡化学反応ダイナミクスが強く関与した現象であると言える。

本研究では、上記の課題に定量的かつ系統的な実験プラットフォームを提供し、誰でも簡単に計測や実験が行えるようなシステムを構築することを目的としてマイクロチップを作製した。電気化学反応を強く励起しつつ、界面近傍での化学反応ダイナミミクスをラベルフリーで計測するために表面増強ラマン散乱(Surface Enhanced Raman Scattering: SERS)分光法を実装するために、貴金属ナノ構造電極をマイクロ井戸内に配置したマイクロ化学チップを構築した。作製したマイクロ化学チップの性能試験を行うために、酢酸銅水溶液での電気化学反応モニターを実施した結果を報告する。

２．実験

ガラス基板にアルミニウムをマグネトロンスパッタにて成膜し、その後、Fig. 1 のように沸騰した純粋に浸漬させることで、ベーマイト化し、ガラス基板上に針状結晶を形成した。この針状結晶をテンプレートとして、金をマグネトロンスパッタで成膜することで、金豆構造(GNF)を形成した。メタルマスクによるパターニングを組み合わせることで、[1)]電気化学反応用の電極に GNF 構造を形成し、Ag/AgCl 参照電極・対極・GNF 作用極として電気化学反応セルをガラス基板上に作製した。

顕微ラマン分光システム(ニコン FN-1 顕微鏡にラマン分光器を装備したシステム)に作製したマイクロ化学電気化学セルを配置し，電気化学反応を測定しながら，同時に顕微ラマン分光測定を行った．測定は室温・大気中にて行った．

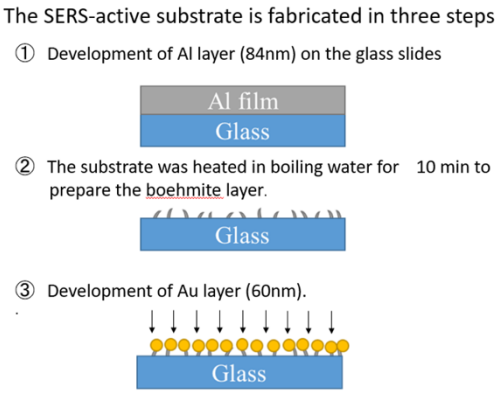


Fig. 1. Schematic of fabrication of GNF substrate.

３．結果および考察

最初に，10 mM の酢酸銅水溶液を作製したマイクロ化学電気化学システムに導入して，サイクリックボルタンメトリを計測しながら，GNF 実装作用電極表面での SERS 測定を行った．銅イオンの酸化・還元によって，GNF 電極表面で銅酸化物の析出が起こることがわかった．次に，GNF 作用電極に予め，メルカプト安息香酸を SAM 膜として塗布してから，はじめの実験と同じ 10 mM の酢酸銅水溶液を導入して電気化学反応を行うと，銅酸化物の析出とメルカプト安息香酸分子の脱着・吸着に関する SERS スペクトルの変化が計測できることがわかった．

４．結論

GNF 構造電極を実装したマイクロ化学電気化学セルの作製に成功した．今後，開発したシステムを用いて様々な反応系に関する研究開発が進められると期待できる．

参考文献

(1) 三枝峻也，田中拓，納谷昌之，福岡隆夫，天野壮，内海裕一，山口明啓，”金ナノフェーブ型 SERS 活性ナノ構造体とマイクロ流体デバイスの統合”，電気学会論文誌 E **143**, 120 – 125 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

NMR による MnO_2 正極における反応メカニズム解析

*DORAI ARUNKUMAR[1], HELLAR NITHYA[1], 岡田 昌樹[2], 武川 玲治[1], 小俣 孝久[1], 河村 純一[3]

([1] 東北大学　多元研, [2] 京都大学・成長戦略本部, [3] 東北大学)

Analysis of reaction mechanism in MnO_2 cathode by using NMR

*DORAI ARUNKUMAR[1], HELLAR NITHYA[1], OKADA MASAKI[2], TAKEKAWA REIJI[1], OMATA TAKAHISA[1], KAWAMURA JUNICHI[3]

[1]Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai – 9808577, Miyagi. Japan

[2]Office of Institutional Advancement and Communications, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

[1]Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai – 9808577, Miyagi. Japan

E-mail:dorai.arunkumar.c7@tohoku.ac.jp

1. Introduction

Rechargeable batteries suitable for large scale applications such as electric grid and electric vehicles are the need of the hour. Among those batteries under consideration for these applications, batteries based on Zinc ion chemistry are promising energy storage devices. MnO_2 is widely utilized as cathode material due to its high theoretical capacity of 616 mAh/g (two electron transfer) and its suitability to employ a simple aqueous electrolyte system [1]. On the other hand, despite the advantage of MnO_2 electrode one of the problems is the dissolution of manganese during cycling leading to loss of active material, therefore decreased lifetime. Hence it is important to evaluate the reaction mechanism leading to the metal ion dissolution process in aqueous Zn-MnO_2 battery. In the present work ^{1}H nuclear magnetic resonance imaging (MRI) technique which is an effective technique to visualize the dissolution of active materials into the electrolyte [2] is used to indirectly detect the dissolution/elution of manganese ions into the electrolyte and to understand the reaction mechanism.

2. Experimental

^{1}H NMR and T_1 relaxation time measurements were carried out using Bruker Avance 400 NMR spectrometer equipped with a diff60 nmr probe. For the MRI measurements, ^{1}H mini-imaging probe was used. The two dimensional ^{1}H MRI images were acquired using multi slice multi echo pulse sequence. The Zn/β-MnO_2 cell was assembled in a home-made cell suitable for in-situ MRI measurements. 2m $ZnCl_2$ aqueous electrolyte was prepared by dissolving appropriate amount of Zinc Chloride (Sigma Aldrich, 99.999%) in deionized water (Sigma Aldrich). Galvanostatic discharge charge measurements were carried out using Toho Giken PS-08 potentiostat/galvanostat equipment at a rate of 0.1 $mAcm^{-2}$ in the potential range 1.9 – 0.9 V vs Zn.

3. Results and Discussion

Figure 1a shows the discharge profile for a Zn/MnO_2 cell and in-situ MRI images (Fig. 1b) acquired at intermediate potentials mentioned in Fig.1a correspondingly. The initial MRI image acquired at open circuit voltage (Fig. 1b (A)) shows an evenly distributed signal. An increase in the MRI signal intensity is observed throughout the cell (Fig. 1b (B)) during the initial stages of discharge. As the discharge proceeds, we can see the MRI signal disappearing near the MnO_2 cathode (Fig. 1b (C-D)), which is due to the dissolution of Mn^{2+} ions into the electrolyte during discharging. Further from the ^{1}H NMR spectra and the T_1 relaxation time measurements the reaction and dissolution mechanism in MnO_2 will be discussed in detail.

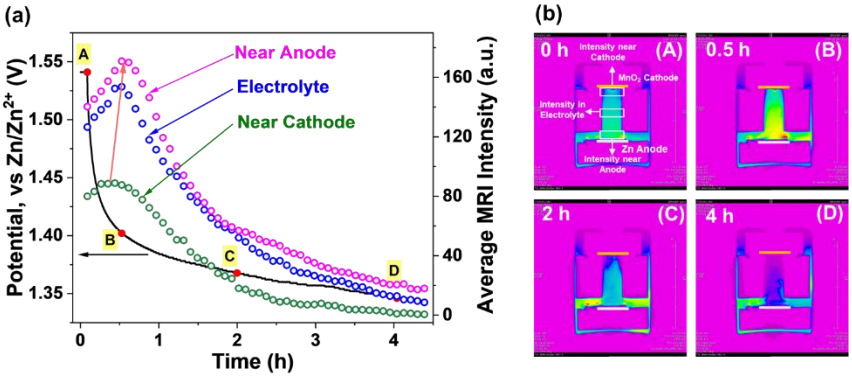


Fig. 1 (a) charge-discharge profile of Zn/MnO_2 cell and (b) in-situ MRI images acquired at intermediate potentials

References

1) Takakazu Yamamoto and Takayuki Shoji, Inorganica Chimica Acta, 117 (1986) L27-28.
2) Dorai Arunkumar, Kawamura Junichi and Omata Takahisa, Electrochemistry Communications 141 (2022) 107360

Acknowledgement

This work is based on results obtained from the RISING3 project and JPNP21006, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体電解質などへの交流インピーダンス測定法の適用

○中島　稔[1]，山本典央[2]，高見　剛[3]（株式会社クオルテック[1]，滋賀県工業技術総合センター[2]，追手門学院大学[3]）

AC impedance measurements applied to solid electrolytes etc.
Minoru Nakajima,[1] Norio Yamamoto,[2] and Tsuyoshi Takami[3] (Qualtec Co., Ltd.,[1] Industrial Research Center of Shiga Prefecture,[2] Otemon Gakuin University[3])

1．目的

固体電解質の高精度な交流インピーダンス測定実現のための研究開発を実施し，①広い周波数帯域(10 mHz～100 MHz)を網羅する 2 台のインピーダンスアナライザ専用機[1,2]，②広い測定温度域(-50 ℃～300 ℃以上)およびガス置換などの測定雰囲気制御可能な測定治具[1]，③高精度測定のための適正な帰還電流経路を有する測定治具[3]，④試料サイズはケースバイケースだが，試料両端全面への電極形成[4]，⑤起電力を有する電池では DC ブロックの活用[5]などを技術公開してきた．昨年は,再度試料サイズに着目した酸化物系固体電解質の実験結果などを公開した[6]．今回は別の酸化物系固体電解質を用いた交流インピーダンス測定結果などの報告を行う．



Fig.1. AC impedance measurement system, Japan Patent Number (2020) 6675679.

2．実験

2 種類の市販酸化物系固体電解質 LATPO($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}P_3O_{12}$) および LAGPO($Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}P_3O_{12}$) の 3 サイズの焼結体(ϕ 10 mm×1 mm^t，ϕ 10 mm×3 mm^t，ϕ 5 mm×3 mm^t)を試料とした。交流インピーダンス測定システム(Fig.1)を用いて，10 mHz～100 MHz(KeysightE4990A; 100 MHz→100 Hz, Solartron1260A; 10 MHz→10 mHz)，25 ℃～300 ℃(25 ℃, 50 ℃, 100 ℃, 150 ℃, 200 ℃, 250 ℃, 300 ℃)，Ar ガス置換雰囲気にて交流インピーダンス測定を実施した．また，イオン伝導度算出可能な測定データに関してはアレニウスプロットも作成した．

3．結果および考察

25℃で測定した Nyquist 線図の典型例を Fig.2～4 に示す．Fig.2 は LATPO(ϕ 10 mm×3 mm^t)の例だが，バルク成分(物質自体の物性)と粒界成分(焼結性の良否)が分離できずにほぼ粒界成分のみである．焼結性の悪さを示唆している．これに対して LAGPO では，Fig.3(ϕ 10 mm×1 mm^t)および Fig.4(ϕ 10 mm×3 mm^t)のいずれの例でもバルク成分と粒界成分が分離できている．厚い(3 mm^t)方が粒界成分・電極成分の分離が良好である．

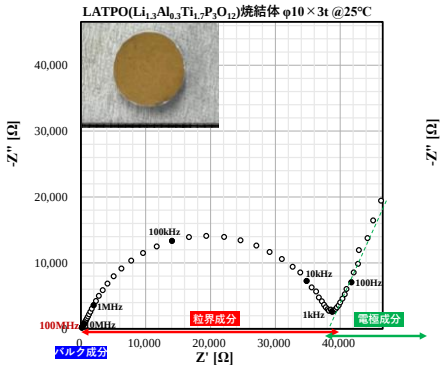


Fig.2.Nyquist plot of LATPO(φ10×3t) @25℃. The bulk component and the grain boundary component can NOT be resolved.

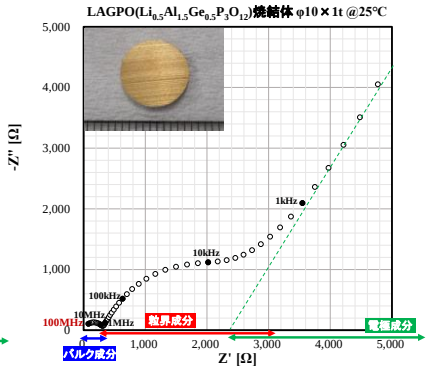


Fig.3.Nyquist plot of LAGPO(φ10×1t) @25℃. The bulk component and the grain boundary component can be resolved.

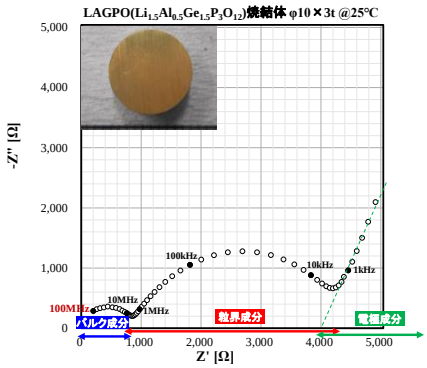


Fig.4.Nyquist plot of LAGPO(φ10×3t) @25℃. The bulk component and the grain boundary component can be resolved.

(1) M. Nakajima, N. Yamamoto and M. Hirano, The 56th Battery Symposium in Japan, 2F01(2015).
(2) M. Nakajima and N. Yamamoto, The 62nd Battery Symposium in Japan, 3E20(2021).
(3) M. Nakajima and N. Yamamoto, The 60th Battery Symposium in Japan, 3F07(2019).
(4) N. Yamamoto and M. Nakajima, The 61st Battery Symposium in Japan, 2E16(2020).
(5) M. Nakajima and N. Yamamoto, The 63rd Battery Symposium in Japan, 3C17(2022).
(6) M. Nakajima, N. Yamamoto, Y. Taniguchi and M. Takahashi, The 65th Battery Symposium in Japan, 2F19(2024).

※本研究の一部は，追手門学院大学の共創的研究奨励費制度「広帯域電気伝導計測によるイオン伝導の理解と制御」の支援を受けて行われた．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

G1234(講義棟0024) | 一般学術講演　3. 材料・デバイス

2025年3月19日(水) 11:15 ~ 12:00 G1234(講義棟0024)

セッション１２（G3一般講演）

座長:向山 義治(東京電機大学)

主催：大会学術企画委員会

11:15 ~ 11:30

[G3_2_04(一般講演)]

亜硝酸リチウム支持塩電解質による非水系リチウム空気電池の性能向上

〇東 翔太[1]、佐野 美月[2]、佐藤 遥菜[2]、小沢 文智[2]、齋藤 守弘[2]、野村 晃敬[3] (1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大理工、3. 物質・材料研究機構)

11:30 ~ 11:45

[G3_2_05(一般講演)]

銅ナノワイヤから作製した銅不織布を電極としたグルコースの検出

〇薦田 康夫[1]、柴田 泰宏[1]、梶田 浩之[1] (1. 三井金属鉱業株式会社)

11:45 ~ 12:00

[G3_2_06(一般講演)]

脱アルミニウム処理を施したベータ型ゼオライト表面でのプロトン伝導を用いた純水の電気分解

〇田代 啓悟[1]、斉藤 大成[2]、後藤 光次郎[2]、下田 周平[3]、津野地 直[4]、鳥屋尾 隆[3]、清水 研一[3]、松本 広重[5]、里川 重夫[2] (1. 静岡大、2. 成蹊大、3. 北大、4. 広島大、5. 九大)

©公益社団法人電気化学会

亜硝酸リチウム支持塩電解質による非水系リチウム空気電池の性能向上

○東 翔太[1]，佐野美月[2]，佐藤遥菜[2]，小沢文智[2]，齋藤守弘[2]，野村晃敬[3]
（東京高専[1]，成蹊大[2]，NIMS[3]）

Improvement of Cell Performance for Non-aqueous Li-air Battery by Using Nitrite Salt Electrolyte Solutions
Shota Azuma,[1] Mizuki Sano,[2] Haruna Sato,[2] Fumisato Ozawa,[2] Morihiro Saito,[2] and Akihiro Nomura,[3]
(National Institute of Tech.,[1] Seikei University[2], NIMS[3])

１．目的

次世代電池である Li 空気二次電池(LAB)の実用化に向けた課題の一つは、放電生成物 Li_2O_2 の難分解性に起因する大きな充電過電圧とそれによる電池部材の劣化である。$LiNO_3$ 塩電解液は Li 負極表面に Li_2O 保護層を形成して Li デンドライト生成を抑制し、またこの際に生成する NO_2^-はレドックスメディエータ(RM)として機能し充電過電圧を効果的に抑制する。しかし、生成する NO_2^-量は限定的であり、RM 効果の持続性も短い。[1] 本研究では、$LiNO_3$ の代わりに $LiNO_2$ を添加し、更に電解液溶媒を従来のエーテル系からアミド系に変えることで双方の効果の増大を図った。[2] その結果、LAB のサイクル寿命の延伸に成功したので報告する。

２．実験

まず、$LiNO_3$ 及び $LiNO_2$ の支持塩を Tetraglyme (TEG)または *N*-methylpyrrolidone (NMP)に溶解し、1.0 M 濃度の $LiNO_3$/NMP 及び $LiNO_2$ 電解液を調製した。得られた電解液は 25、30、35、40ºC で粘度およびイオン導電率測定を行った。Ketjen Black (KB)-PVdF/NMP スラリーをカーボンペーパーに塗工し、乾燥固着させて空気極(KB 重量: 1 mg cm^{-2})を作製した。LAB 試験セルは、Li 箔負極、セパレータ、空気極の順に重ねて入れ、電解液を添加して作製した。放充電試験は 30ºC にて純 O_2 ガスフロー下、電流密度 0.2 mA cm^{-2}、制限容量 0.5 mAh cm^{-2}、電圧範囲 2.0-4.5 V で定電流モードにて行った。

３．結果および考察

Fig. 1 に、得られた電解液のワルデンプロット(横軸：粘度の逆数、縦軸：モル伝導率)を示す。誘電率の低い TEG 溶媒(誘電率(ε_r) = 9)では、$LiNO_3$、$LiNO_2$ 塩電解液ともにプロットが理想直線から大きく下に逸脱しており、これらの Li 塩の解離度が低いことがわかる。一方、高誘電率を有する NMP 溶媒(ε_r = 32)ではプロットが理想線に近く、これらの Li 塩の解離が促進されていることがわかる。また、NMP 溶媒(1.6 mPa·s)は TEG(3.3 mPa·s)に比べ低粘度であることから解離した Li^+やアニオンの拡散性も向上し、モル伝導率も大幅に上昇していることが推測される。**Fig. 2** に、各電解液を用いた LAB 試験セルの初回放充電曲線を示す。NMP 溶媒電解液では TEG の場合に対し放電と充電のいずれも過電圧が低減され、特に $LiNO_2$ 塩電解液では RM 効果による充電過電圧の低減が顕著である。すなわち、NMP 溶媒による Li 塩の解離の促進と、拡散性の向上が空気極への NO_2^-供給を増大させ、RM 効果をより有効に機能させているものと考えられる。結果として、放電時のセル電圧を 2V 以上に維持できるサイクル数が、従来の $LiNO_3$/TEG 電解液では 13 サイクルであるのに対し、$LiNO_2$/NMP 電解液では 37 サイクルまで延伸することに成功した。当日は、これらの効果について Li 負極側も含めてより詳細に議論する。

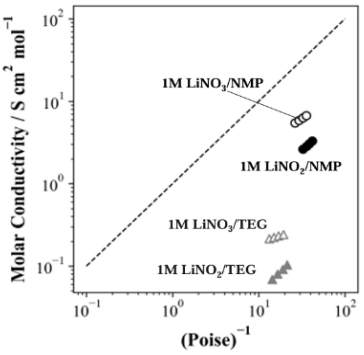


Fig. 1. Walden plots of LAB electrolyte solutions. The dashed line represents the ideal line for a fully dissociated 1.0 M KCl aqueous solution.

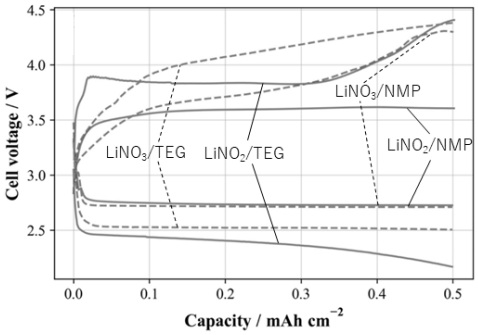


Fig. 2. 1st discharge/charge curves of LAB cells using different electrolyte solutions at 30ºC.

参考文献

(1) Y. Hayashi, M. Saito et al., *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 020542 (2020).
(2) S. Azuma, M. Saito, A. Nomura et al., *Electrochim. Acta*, **489**, 144261 (2024).

謝辞

本研究は、JKA 機械振興補助事業(2024M-380)、NIMS 連携拠点推進制度、JST A-STEP トライアウト(JPMJTM22AQ)の支援を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅ナノワイヤから作製した銅不織布を電極としたグルコースの検出

○薦田康夫・柴田泰宏・梶田浩之（三井金属鉱業）

Glucose detection using copper non-woven fabrics made from copper nanowires as electrodes.
Yasuo Komoda, Yasuhiro Shibata, and Hiroyuki Kajita (Mitsui Mining & Smelting Co. LTD)

１．目的

銅の多孔体はその表面積が大きいことより、電極や放熱材、接点材への応用が検討されている。多孔体の構造としては多様なものが考えられるが、主にはスポンジ態のものと、繊維状のものが束なった不織布態のものがある。今回、我々は銅ナノワイヤを簡便な方法で、長さを制御して合成する方法を見出した。そこでこの方法で得た銅ナノワイヤを用い、表面積が大きく、空隙率の高い新規の銅不織布を作製した。この銅不織布の電極としての性能を評価するために、水溶液に含まれる微量グルコースを電気化学測定法で検出する試験を行った。

２．実験

電極とする銅不織布は以下のように作製した。平均太さが約 1μm の銅ナノワイヤをイソプロピルアルコールに分散させ（図 1)、このスラリーを 100×100mm の鋳型に流し込み、銅ナノワイヤを静沈させた。約 1 時間後、上澄みを除去し、残る溶媒は減圧して除去した。その後、鋳型から取り出し、2%水素-98%窒素雰囲気下 350℃で還元処理を施した（図 2)。厚みは約 1mm で空隙率は約 97%であった。また、水銀ポロシメトリで測定した銅不織布のピークトップ細孔径は 14μm で、比表面積は 0.5m^2/g であった。グルコース検出用の電極として、10×50mm の大きさで切り出した。比較として同サイズの市販の銅多孔も準備した。グルコースの検出は、グルコースの酸化電流を測定した。図 3 のように作用極に銅不織布電極、もしくは比較用の電極を 10mm□の面積で溶液に浸るように治具を使ってセットし、対極には白金線を用いた。電解液には 0.1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を用いた。実験直前に調製したグルコース水溶液を所定量この電解液に滴下した。測定の前には作用極に 50mV/s で 0～1.0V(vs NHE)の電位を走引する操作を繰り返し、銅の表面に酸化銅を形成させた。次に作用極の電位が 0.75V(vs NHE)になるように電位をかけ、流れる電流値をグルコースの酸化電流値とした。

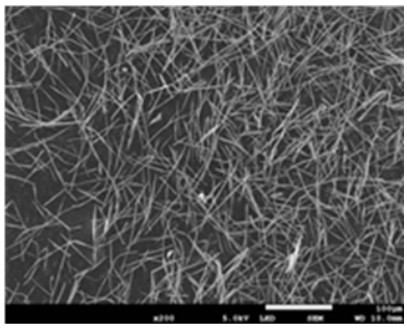


図1. 銅ナノワイヤ



図2. 銅不織布外観（100mm□）

３．結果および考察

銅不織布をグルコースの電気化学的検出電極として用い、銅箔や銅メッシュ、市販の銅多孔体等と比較した結果、銅不織布は銅箔や銅メッシュ、市販の銅多孔体よりも大きな検出電流を得た。しかしながら電流量は比表面積値の違いほど差はみられなかった。また、銅不織布電極とその他の電極とのグルコースの検出電流量の違いは、電解液の攪拌の強弱に大きく依存していた。電極の比表面積の違い以上に、液供給の効果の違いが表れていると考えられた。

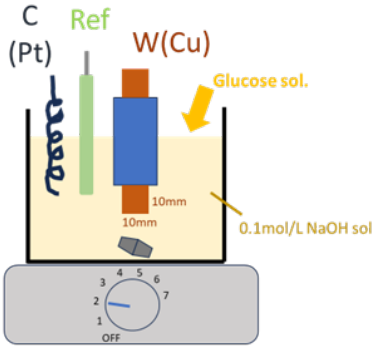


図3. 電気化学セル

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

脱アルミニウム処理を施したベータ型ゼオライト表面でのプロトン伝導を用いた純水の電気分解

○田代　啓悟[1]，斉藤　大成[2]，後藤　光次郎[2]，下田　周平[3]，津野地　直[4]，鳥屋尾　隆[3]，清水　研一[3,5]，松本　広重[5]，里川　重夫[2]（静岡大[1]，成蹊大[2]，北大[3]，広島大[4]，九大[5]）

Electrolysis of Pure Water Resulting from Proton Conduction over Surface of Dealuminated Beta-type Zeolite
Keigo Tashiro,[1] Taisei Saito,[2] Kojiro Goto,[2] Shuhei Shimoda,[3] Takashi Toyao,[3] Nao Tsunoji,[4] Ken-ichi Shimizu,[3,5] Hiroshige Matsumoto,[5] and Shigeo Satokawa[2]
(Shizuoka Univ.,[1] Seikei Univ.,[2] Hokkaido Univ.,[3] Hiroshima Univ.,[4] Kyushu Univ.[5])

1．目的

空気中や排気ガス中の二酸化炭素（CO_2）を回収し，触媒反応を通して液体炭化水素へ変換するカーボンリサイクルは，脱炭素社会を実現するための戦略の 1 つである．CO_2 を液体炭化水素へ変換する触媒反応では，CO_2 とともに水素も原料として供給される必要がある．したがって、カーボンリサイクルの実現性には，水素製造プロセスの寄与も著しい．しかし，現行の水素は石油由来，いわゆるグレー水素と呼称されるものであり，水素製造の際に余分な CO_2 が排出される．ゆえに，グレー水素を自然エネルギー由来の水素（グリーン水素）に代替する必要がある．水の電気分解（水電解）はグリーン水素を製造する有望な手法である．特に，プロトン伝導性固体を電解質に使用した電解セル（PCSEC）は高純度の水素を製造できると期待されている．一方で，現在使用されている電解質は強酸性ポリマーであるため，電極触媒には貴金属が使用される．PCSEC をさらに普及させるためには，卑金属を電極触媒に使用することが好ましく，それには中性領域で効率的にプロトンを伝導する電解質が必要である．本研究では，ベータ型ゼオライトを電解質部位に使用するとともに，脱アルミニウム処理による表面の親疎水性の変化が，プロトン伝導度に与える影響を調査した．

2．実験

アルミニウムに対するケイ素の原子比（Si/Al）が 17.8 である市販のベータ型ゼオライト（**H-Beta-17.8**）を 2.0 M の塩酸水溶液に分散させ，90 °C かつ 600 rpm で 10，20，30，40，50 および 60 分間撹拌することで脱アルミニウム処理を施した．脱アルミニウム後のゼオライトを **H-Beta-da-*x*** と定義する．ここで，*x* は Si/Al であり，誘導結合プラズマ光学発光分析（ICP-OES）により決定した．それぞれのゼオライトを角柱状に成形し，電気化学インピーダンス法によりゼオライト表面でのプロトン伝導度を追跡した．

3．結果および考察

H-Beta-17.8 および脱アルミニウム処理により得られた **H-Beta-da-*x***（*x* = 60.3，66.6，72.4，79.3，80.5，84.7）のプロトン伝導度を測定したところ，脱アルミニウム処理を施したゼオライト全てで **H-Beta-17.8** よりも高いプロトン伝導度が得られた（**Figure 1**）．高温領域ではプロトン伝導度の Si/Al 依存性が顕著となり，**H-Beta-da-60.3** および **H-Beta-da-66.6** で特に高いプロトン伝導度が得られた．水蒸気の暴露実験，水蒸気吸着実験，およびニューラルネットワークポテンシャル計算から，アルミニウムが残留した Si/Al が低いゼオライトほど水が吸着しやすくなることが示された．同時に，脱アルミニウム処理を施すことで表面に生じるシラノールネスト（$(–SiOH)_4$）が水の吸着サイトと疎水表面に生じる水の水素結合ネットワークの形成の支柱となっていることがわかった．これらの結果より，真のプロトン伝導体は表面に形成された水の水素結合ネットワーク構造であることも明らかとなり，水の吸着とネットワーク形成に適度な親疎水表面を持つ **H-Beta-da-60.3** のようなゼオライトが高いプロトン伝導度を示すと結論づけられた[1]．また，これらのゼオライトを用いて作製した PSCEC を用いて純水を電解することに成功し，その性能はゼオライトのプロトン伝導度と正の直線関係にあることが見出された．

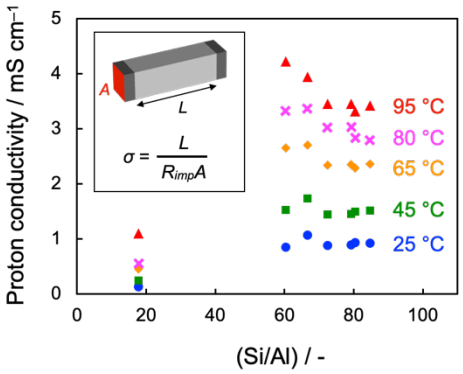


Figure 1. The Effect of Si/Al of the zeolite on the proton conductivities over the zeolite surface at 25, 45, 65, 80, and 95 °C.

(1) K. Tashiro, T. Saito, K. Goto, J. Masuda, T. Miyakage, S. Shimoda, T. Toyao, N. Tsunoji, K. Shimizu, H. Matsumoto, S. Satokawa, *ChemCatChem* **16**, e202301297 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 9:30 S1(講義棟0032)

特別講演1

座長:藤井 健太(山口大)

主催：溶液化学懇談会

9:00 ~ 9:30

[S1_3_01(特別講演)]

溶液構造に着目した二次電池用電解液の設計

〇山田 裕貴[1] (1. 大阪大学)

©公益社団法人電気化学会

溶液構造に着目した二次電池用電解液の設計

○山田裕貴（阪大産研）

Design of battery electrolytes based on liquid structures

Yuki Yamada (SANKEN, Osaka Univ.)

１．目的

電解液は二次電池の性能・性質を決める重要な材料である．正極・負極間のイオンの輸送を担うだけでなく，電気化学反応場となる電極/電解液界面（主に SEI や CEI などの界面層）の性質を決定する重要な役割を担っており，充放電反応の可逆性や速度に直結する．これまで，塩と溶媒の組み合わせに着目した二次元的な電解液設計がなされてきた．それに対し，近年注目されているのが，溶液構造に着目した電解液設計である．溶液構造，つまり溶媒和状態やイオン会合状態が，電解液の電位窓や電極反応の可逆性・速度に強く影響する．例えば，リチウム系電池における高濃度電解液，局所高濃度電解液，弱溶媒和電解液など，リチウムイオンと対アニオンによるイオン会合状態が支配的となる電解液群では，共通して高い負極側（還元側）安定性を発現する [1]．本講演では，イオン会合と負極側安定性の関係について，(1) SEI 形成 [2,3] に加え，(2) リチウム電極電位（E_{Li}）[4,5] に着目して議論する．

２．実験

$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)をさまざまな有機溶媒に溶解することで電解液を調製した．ラマン分光測定により，溶液構造を解析した．E_{Li} はフェロセン/フェロセニウムイオンの酸化還元電位を基準として評価した．対象電解液に 1 mmol dm^{-3} (mM)のフェロセンを溶解し，作用極を白金，参照極・対極をリチウム金属とした 3 極式セルを用いて CV を行った．負極反応として，リチウムの析出溶解反応，および黒鉛へのリチウムイオン挿入脱離反応を調べた．それぞれ，Cu|Li および黒鉛|Li ハーフセルを用いて定電流充放電測定を行った．

３．結果および考察

さまざまな LiFSI 電解液のラマン分光測定を行った結果，高濃度または弱溶媒和の条件で Li^+ と FSI^- のイオン会合が進行し，contact ion pair (CIP)や aggregate (AGG)が形成する傾向が認められた．これらの電解液を用いて，リチウム金属および黒鉛の充放電測定を行った結果，イオン会合の形成に伴い充放電可逆性が向上する傾向が確認された．この要因の 1 つとして，FSI アニオン由来の SEI 形成が挙げられる．FSI^- が Li^+ とイオン会合することによりその LUMO が低下し，より高電位で還元され SEI を形成する [2,3]．この機構は世界的に受け入れられているものの，SEI のアニオン由来成分と充放電可逆性を定量的に結び付けた研究はない．一方，これらの電解液を用いて E_{Li} を測定した結果，イオン会合の程度を示すラマンスペクトルの FSI^- の振動ピーク位置（700-800 cm^{-1}）との間に明確な相関性が認められた [4,5]．イオン会合の形成に対応して E_{Li} が上昇する．更に，E_{Li} とリチウム金属および黒鉛の充放電可逆性の関係を調べた結果，E_{Li} の上昇により可逆性が向上する傾向が見いだされた．この結果は，SEI 形成に加えて E_{Li} の上昇がリチウム系電極反応の可逆性を支配していることを示唆している．理論的に，E_{Li} は電解液の Li^+ 化学ポテンシャル（μ_{Li+}）によって決定される．したがって，溶液構造，ひいては Li^+ 化学ポテンシャルに着目した電解液設計が今後の二次電池開発において重要である．

謝辞

本研究は，科研費学術変革領域研究(B)「活イオン液体の科学」(23H03824, 23H03827)において実施された．

参考文献

(1) Y. Yamada, J. Wang, S. Ko, E. Watanabe, A. Yamada, *Nat. Energy*, 4, 269 (2019).
(2) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 5039 (2014).
(3) K. Sodeyama, Y. Yamada, K. Aikawa, A. Yamada, Y. Tateyama, *J. Phys. Chem. C*, 118, 14091 (2014).
(4) S. Ko, T. Obukata, T. Shimada, N. Takenaka, M. Nakayama, A. Yamada, Y. Yamada, *Nat. Energy*, **7**, 1217 (2022).
(5) A. Pradhan, S. Nishimura, Y. Kondo, T. Kaneko, Y. Katayama, K. Sodeyama, Y. Yamada, *Faraday Discuss.*, 253, 314 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 10:15 S1(講義棟0032)

特別講演2

座長:韓 智海(新潟大学)

主催：溶液化学懇談会

9:30 ~ 10:00

[S1_3_02(特別講演)]

水和イオン液体中の水分子の特性と生体分子溶媒としての可能性

〇藤田 恭子[1] (1. 東京薬科大学)

10:00 ~ 10:15

[3S102-02-2add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

水和イオン液体中の水分子の特性と生体分子溶媒としての可能性

○藤田　恭子（東薬大）

Water Molecules in Hydrated Ionic Liquids and Their Potential as Solvents for Biomolecules

Kyoko Fujita (Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

１．目的

一般的なイオン液体と生体分子の親和性は低いが、構造を選択して溶媒特性をチューニングしたイオン液体にわずかな量の水分子を添加した”水和イオン液体“を場とすることで、生体分子の高次構造を保持した安定溶解が可能となる [1]。さらに、水和イオン液体中に溶解することで、生体分子の安定性の向上や凝集タンパク質の溶解、リフォールディング誘起などについて報告してきた。このような生体分子の溶媒として機能する水和イオン液体中の水分子の状態と特徴について、各種解析法を用いて検討を行った。また、チューニングを行った水和イオン液体中において、核酸アプタマーと標的分子の結合反応の電気化学検出について紹介する。

２．実験

水和イオン液体中の水分子の解析を行うため、各種イオン液体を用いて 1 イオンペアに対する水分子数を変化させながら、示差走査熱量（DSC）測定、水分活性測定、核磁気共鳴測定、赤外分光法、ラマン分光法などを用いて、その特性について評価を行った [2,3]。血液凝固因子であるトロンビンとトロンビンに結合する DNA アプタマーである 15TBA をターゲットとし､金電極上に 15TBA からなる自己集積単分子膜を形成した。フェリシアン化カリウムを溶解した水和イオン液体中でトロンビンを添加による電極応答変化を観測した。

３．結果および考察

各種タンパク質や核酸など高次構造を保持して安定溶解するコリニウムリン酸二水素（[ch][dhp]）の構造を基にして、カチオンやアニオンを変化させた各種イオン液体を合成し､添加する水分子の量を調整しながら DSC 測定を行った｡その結果、[ch][dhp]の場合には 1 イオンペアに対して 7 分子の水が存在する条件で、低温からの昇温過程において水の再結晶化に基づくコールドクリスタリゼーション(CC)と呼ばれる吸熱ピークが観測された（Fig.1）｡CC は、他の分子と相互作用している束縛水のうち、その相互作用が弱い中間水に基づくとされている。中間水の存在は生体持適合性を示す高分子表面で観測されており、CC の有無が生体適合性を判断する一つの指標としても提案されている [4]。[ch][dhp]の類似構造からなる水和イオン液体中でも特定の含水率で CC が観測された。一方、類似の構造であっても、アニオン構造によって CC は観測されなかった。CC が観測された水和[ch][dhp]に 15TBA を溶解し、構造確認を行った結果、水溶液中と同様の四重鎖構造を形成していることを確認した。そこで 15TBA からなる SAM 電極を作成し、水和イオン液体中でトロンビン添加による電極応答変化を観測した。その結果、15TBA とトロンビンの特異的な結合を電極応答変化として検出可能であることを確認した。

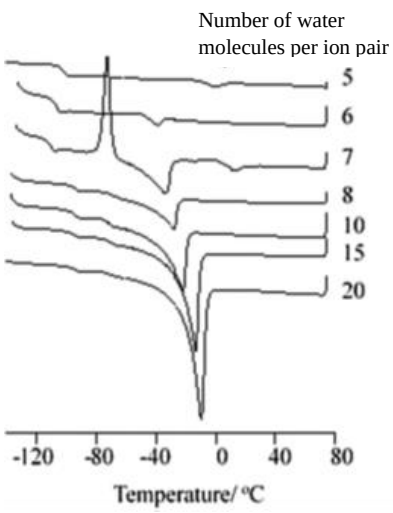


Fig. 1 DSC chart of hydrated IL according to the number of water molecules per ion pair.

(1) K. Fujita, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, M. Yoshizawa-Fujita, K. Murata, N. Nakamura, H. Ohno, *J. Biomacromolecules,* 8, 2080 (2007).
(2) Y. Nikawa, S. Tsuzuki, H. Ohno, K. Fujita, *Aust. J. Chem.*, 72, 392 (2019).
(3) N. R. Inbaraj, S. Song, R. Chang, K. Fujita, T. Hayashi, *Langmuir, 39*, 2558 (2023).
(4) M. Tanaka, T. Hayashi, and S. Morita, *Polymer J.*, 45, 701 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:15 ~ 11:15 S1(講義棟0032)

一般講演・学生講演1

座長:山田 裕貴(大阪大学)

主催：溶液化学懇談会

10:15 ~ 10:30

[S1_3_03(一般講演)]

水分子の振動強結合状態における水素結合ネットワーク構造

〇板谷 昌輝[1]、福島 知宏[1,2]、村越 敬[1] (1. 北大院理、2. JST-さきがけ)

10:30 ~ 10:45

[S1_3_04(学生講演)]

金属イオン錯形成により架橋する新規TetraPEGイオンゲルの電解質特性

〇木村 功佳[1]、澤山 沙希[2]、藤井 健太[2] (1. 山口大学、2. 山口大院創成)

10:45 ~ 11:00

[S1_3_05(学生講演)]

アミド類やカルバミド類と$AlCl_3$混合物の相挙動

〇永峯 秀星[1]、大谷 恵理香[2]、韓 智海[2]、神崎 亮[3]、牧 秀志[4]、 北田 敦[5]、邑瀬 邦明[6]、梅林 泰宏[2] (1. 新潟大学、2. 新潟大院自然、3. 鹿児島大院理工、4. 神戸大院工、5. 東京大院工、6. 京都大院工)

11:00 ~ 11:15

[3S103-05-4add]

休憩

©公益社団法人電気化学会

水分子の振動強結合状態における水素結合ネットワーク構造

○板谷 昌輝[1]，福島 知宏[1,2]，村越 敬[1]（北大院理[1]，JST-さきがけ[2]）

Hydrogen Bonding Structures under Vibrational Strong Coupling of Water Molecules
Masaki Itatani,[1] Tomohiro Fukushima,[1,2] and Kei Murakoshi[2] (Hokkaido Univ.,[1] JST-PRESTO[2])

１．目的

水系の電気化学において、水は溶媒としてだけではなく、一定の条件下では反応物としても振る舞う普遍的な物質である。従って、それらの物性を理解し新たな制御手法を提案することは、電解質水溶液／電極界面における電子移動系の高効率化につながる可能性がある。このような背景の中、近年、真空場共振器モードと特定の分子振動モードとの量子光学的な相互作用により生じる、振動強結合が注目を浴びている。共振器内の水分子が振動強結合状態を形成することによって、水素結合状態の変調を示すことが示唆されているが[1]、平衡状態の水が有する水素結合ネットワークの秩序性を、振動強結合に考慮した例はない。本研究では、温度変化を伴う *in-situ* FT-IR 分光計測により、種々の電解質溶液で構成された FP 共振器内で形成される水分子の振動強結合状態における水和構造の影響を検証した。

２．実験

CaF_2 基板上に Ti 2 nm、Au 8 nm、SiO_2 20 nm を蒸着し、鏡面を対向させることにより Fabry-Perot (FP) 型共振器を作製した。鏡間に超純水または種々の電解質溶液を入れ、恒温水循環による温度制御 (10~50 ˚C) を行いながら *in-situ* FT-IR 分光計測を行った。

３．結果および考察

温度に対するセルの安定性を確認すべく、まず金属蒸着なしの CaF_2 基板を用いて FT-IR 分光計測を行った (Figure (a), (b))。温度増加に伴い、OH 伸縮振動ピークに含まれる水分子の局所クラスター構造の違いに帰属される 3 種類の水素結合ネットワーク種のうち、水素結合による束縛が少なく自由度の高い水分子 (MW, IW) の割合が増加し、構造水 (NW) は減少した。それらの組成変化は温度に対して可逆的であった。一方で金属蒸着鏡を用いた FP 共振器内では (Figure (c))、H_2O 分子の OH 振動モード ($\omega_{OH\ str.}$) と共振器モード (ω_{cavity}) の強結合により、$\omega_{OH\ str.}$ (3400 cm^{-1}) 付近に上肢及び下肢ポラリトン (UP と LP) からなるピーク分裂 (Ω_R) が観測された。共振器モードと温度変化に依存して得られた LP のスペクトルについて、ピーク分解による組成解析を行ったところ、従来の NW と同様の温度応答性を示す波数成分と、NW もさらに低波数の新たなモード二つが観測された。この結果は H_2O の振動強結合状態において、NW よりも秩序性の高い H_2O 分子集団構造が存在することを示唆している。

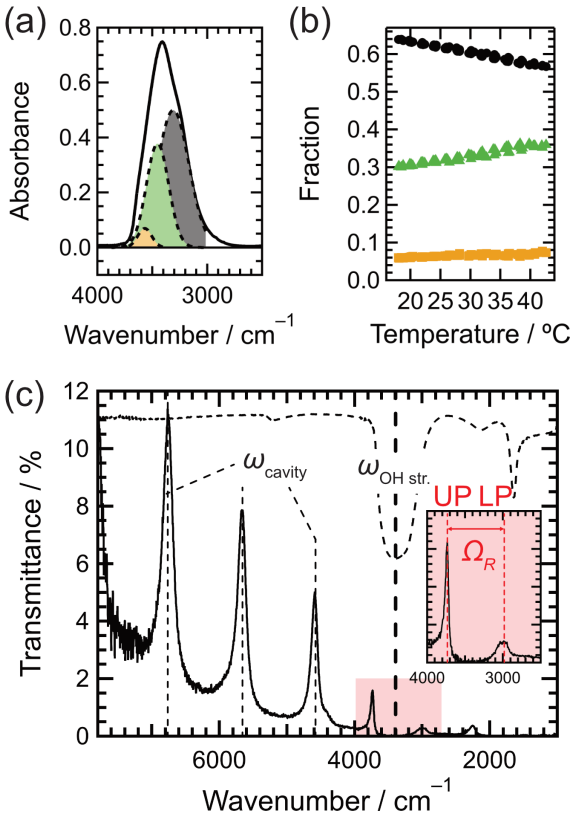


Figure. (a) IR spectrum of OH stretching vibrational mode of H_2O including deconvoluted compositions into network water (NW, gray), intermediate water (IW, green), and multimer water (MW, yellow). (b) Variation of composition fraction of NW (black), IW (green), and MW (yellow) against temperature. (c) IR transmittance spectrum of H_2O in Fabry-Perot cavity. Zoomed red region shows split peaks into upper and lower polaritons (UP and LP).

[1] T. Fukushima, S. Yoshimitsu, and K. Murakoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **144**(27), 12177 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

金属イオン錯形成により架橋する新規 TetraPEG イオンゲルの電解質特性

○木村功佳 [1]，澤山沙希 [2]，藤井健太 [2]（山口大工 [2]、山口大院創成 [1]）

TetraPEG network-based ion gel electrolytes cross-linked via a metal-ion complexation in ionic liquids.
Kimura Yoshika,[1] Saki Sawayama,[1] and Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.[1])

1. 諸言

高分子ネットワークとイオン液体（IL）を組み合わせたイオンゲルは、不燃性や高いイオン伝導性を併せ持つ新規ソフトマテリアルであり、蓄電デバイス用固体電解質を中心に世界的に研究が進められている。当研究グループではこれまでに、4 分岐型ポリエチレングリコール（TetraPEG）の末端交差反応（AB 型）により得られる均一 TetraPEG 網目と IL 電解液からなる化学架橋型イオンゲルを報告しており、Li イオン電池用ゲル電解質としての応用研究を進めてきた[1]。本研究では、高分子末端にキレート配位子を修飾した新規 TetraPEG マクロマーを合成し、金属イオンとの錯形成反応によりゲル化する配位結合型イオンゲルの開発を行った。

2. 実験

ジメチルスルホキシド溶液（KOH 含有）中において TetraPEG-OH と 4′-chloro-2,2′:6′,2″-terpyridine（tpy）を反応させ（333 K, 48 h）、キレート配位子を末端修飾した TetraPEG-tpy を合成した。1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([C_2mIm][TFSA])に TetraPEG-tpy および M(TFSA)$_2$ (M = Ni, Co, Zn)をそれぞれ溶解し、これら 2 液を直接混合することで配位結合型 TetraPEG イオンゲル [TetraPEG-tpy(M^{2+}) ion gel]を合成した。末端 tpy と M(TFSA)$_2$ のモル比は 2:1 に固定した。ゲル化の際、ゲル化時間（すなわち、M-tpy 間の錯形成反応）を調節する添加剤として HTFSA を適量加えた。得られたイオンゲルに対して、力学特性（粘弾性測定、引張り試験）およびイオン伝導度測定を行い、ゲル電解質としての基礎特性を評価した。

3. 結果と考察

TetraPEG-tpy(Ni^{2+})イオンゲルに対して粘弾性測定（高分子濃度依存性）を行なったところ、測定した周波数範囲（0.1 – 100 Hz）において貯蔵弾性率 G'は損失弾性率 G''を上回っており、低周波数側における G'の減衰は観測されず一定値を示した。この結果は、測定した時間スケールにおいて高分子網目の構造緩和、すなわち、Ni^{2+}-tpy 錯体の構造緩和が起こらず、一般的な化学架橋型ゲルと同等のイオンゲルであることを示唆している。高分子濃度の増加に伴い、G'（剪断弾性率）は直線的に増加し、引張り試験から得られたヤング率（縦弾性率）も同様の傾向を示した。化学架橋型 TetraPEG イオンゲル（5 wt%, 反応率 >95%）と比較したところ、配位結合型イオンゲルの G'値は 48 %程度低い値を示しており、この違いは、(1) AB 型の末端交差架橋では起こらないループ鎖を形成すること、または、(2) 共有結合と配位結合では結合強度が大きく異なることに起因している。力学特性に及ぼす金属イオン種依存性を調べたところ、弾性率は Ni^{2+}>Co^{2+}>Zn^{2+}の序列となり、これらは水溶液中の M^{2+}-tpy 錯形成（モノ錯体）反応の反応自由エネルギー（ΔG_1）に対して良い直線関係を示した（Fig. 1）。これは、ゲルの弾性率と錯形成エネルギー（主に、配位結合形成によるエンタルピー変化）が強く相関することを示している。TetraPEG-tpy(Ni^{2+})イオンゲルに対してイオン伝導度の温度依存性を測定したところ、高分子濃度の増加に伴いイオン伝導度は低下したものの、対応する高分子溶液系に匹敵するイオン伝導性を示した（Fig. 2）。

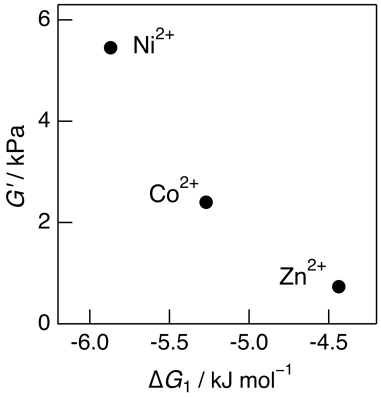


Fig. 1 Storage (G') moduli plotted against the Gibbs free energies for M^{2+}-tpy complex formation reaction (in aqueous system) obtained for 5 wt% TetraPEG-tpy(M^{2+}) ion gels with Ni(II), Co(II), and Zn(II) ions.

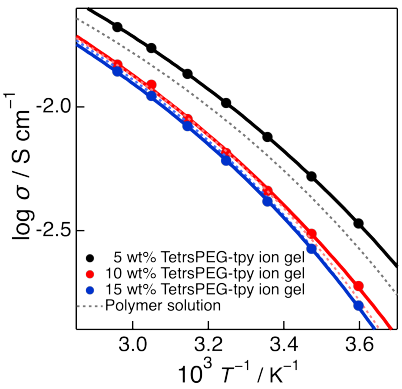


Fig. 2 Temperature dependence of ionic conductivity for 5 wt% (black), 10 wt% (red), and 15 wt% (blue) TetraPEG-tpy(Ni^{2+}) ion gels, together with the corresponding PEG/IL solutions (broken gray lines).

[1] Matsuura et al., *ACS Appl. Polym. Mater.*, 2, 1276–1282 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アミド類やカルバミド類と $AlCl_3$ 混合物の相挙動

○永峯秀星[1]，大谷恵理香[2]，韓智海[2]，神崎亮[3]，牧秀志[4]，北田敦[5]，邑瀬邦明[6]，梅林泰宏[2]
（新潟大[1]，新潟大院自然[2]，鹿児島大院理工[3]，神戸大院工[4]，東京大院工[5]，京都大院工[6]）

Phase behavior of $AlCl_3$ mixtures with amides and carbamides
Shusei Nagamine,[1] Erika Otani,[2] Han Jihae,[2] Ryo Kanzaki,[3] Hideshi Maki,[4] Atsushi Kitada,[5] Kuniaki Murase,[6] Yasuhiro Umebayashi[2] (Niigata Univ.,[1] Graduate School of science and technology, Niigata univ,.[2] Graduate School of science and engineering, Kagoshima univ,.[3] Graduate School of engineering, Kobe univ, [4] Graduate School of engineering, Tokyo univ,.[5] Graduate School of engineering, Kyoto univ,.[6])

１．目的

次世代の室温アルミニウム電析プロセスの実現に向けて、様々な非水系電解質が検討されている。アセトアミド (AA) や尿素 (Ur) に $AlCl_3$ が過剰量溶存する二成分混合物は室温で液体状態を示し、Al 電析が室温で起きる[1]。これらの混合物は溶媒和イオン液体 (SIL) または深共融溶媒 (DES) と呼ばれているが、その物理化学的性質、特に相図や Al^{3+}の溶存状態については不明である。本研究では、これらの混合物が室温で液体であること、また、室温 Al 電析の分子論的起源を明らかにすることを目指し、アミド類やカルバミド類と $AlCl_3$ 混合物の相挙動を調べ、^{27}Al NMR スペシエーション分析を行った。

２．実験

アミド類はアセトアミド (AA)、トリフルオロアセトアミド (TFAA)を、カルバミド類は尿素 (Ur)、1,3-ジメチル尿素 (DMUr)、エチレン尿素 (EUr)を用いた。熱重量測定 (TG) は Rigaku TG-DTA8122 Thermo plus EVO2、示差走査熱量測定 (DSC)は Rigaku DSC vesta Thermo plus EVO2 を用いた。両測定とも昇温速度は 5 K/min、Ar 雰囲気下で行った。また、^{27}Al NMR は Bruker 400 MHz を用いて測定した。

３．結果および考察

Fig.1 に $AlCl_3$-AA 混合物の相図を示す。$AlCl_3$ モル分率、x_{AlCl3} = 0 から 0.4 の組成では融解・凝固が観測されたものの、0.5 < x_{AlCl3} < 0.55 の組成では、AA の融解・凝固とともにガラス転移が観測された。x_{AlCl3} = 0.55 以上では、AA の融解・凝固が観測されず、ガラス転移のみが観測された。この二成分混合系のガラス転移点 T_g と理想的な融点 T_m^{ideal} の差 ΔT の最大値は、アミド類 AA と TFAA で、それぞれ 206 と 241 ℃であった。一方、カルバミド類 Ur および DMUr、EUr では、それぞれ 218 および 235、234 ℃であった。これは DES である塩化コリン-尿素の ΔT = 172 ℃[2]よりも大きい。$AlCl_3$ とアミド類、カルバミド類の混合物は、特定の組成範囲において結晶化しにくく、ガラス転移のみを示し、SIL や DES とは異なると考えられる。われわれは、これら混合物をガラス形成液体電解質 (GLE)[3]と呼ぶべき新たな液体群と考えている。

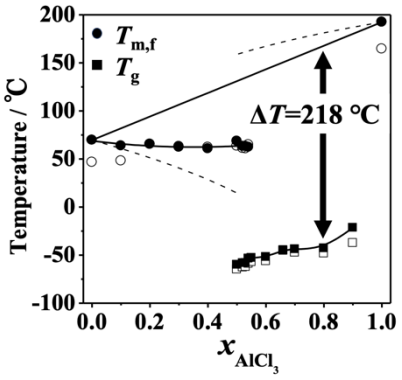


Fig.1. Phase diagram of $AlCl_3$-AA mixtures.

また、濃厚溶液に関する凝固点降下の拡張式は、以下の式で表される。

$$\Delta T_m = \frac{\Delta_m H - 2RT_m \cdot \ln a_{sol} - \sqrt{2\Delta C_p T_m{}^2 R \cdot \ln a_{sol} + (\Delta_m H)^2}}{2\left(\frac{\Delta_m H}{T_m} + \frac{\Delta C_p}{2} - R \cdot \ln a_{sol}\right)} \cdot x_{salt}$$

ここで、T_m および $\Delta_m H$、R、x_{salt}、a_{sol}、ΔC_p は、それぞれ、純溶媒の融点および融解エンタルピー、気体定数、溶質のモル分率、溶媒の活量、純溶媒の固体と液体の熱容量差である。Fig.1 の破線は、上記の式から溶媒の活量係数 f を 1 として求めた際の融点である。現在、溶媒の ΔC_p および f の測定を進めており、これらのパラメータを用いることで新たな DES、GLE 探索の指標となると考えられる。

(1) Lia *et al.*, *Electrochimica Acta,* **2015,**180, 811–814.
(2) Abbott *et al*., *Chem Comm*, **2003**, 70-71.1
(3) Umebayashi *et. al*., *Faraday Discuss*., **2024**, 253, 42-54.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:15 ~ 12:00 S1(講義棟0032)

一般講演・学生講演2

座長:藤田 恭子(東京薬科大学)

主催：溶液化学懇談会

11:15 ~ 11:30

[S1_3_06(学生講演)]

積層2Dナノ層間内溶媒分子の誘電率の実験的推定

〇宇都宮 友彦[1,2]、Qing Su[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学大学院工学研究科、2. 大阪大学産業科学研究所)

11:30 ~ 11:45

[S1_3_07(学生講演)]

Li[N(FSO_2)$_2$] -炭酸フルオロエチレンのイオン輸送特性とRaman分光法スペシエーション

〇佐藤 陽菜[1]、大谷 恵理香[2]、番田 和樹[2]、永峯 秀星[1]、韓 智海[2]、獨古 薫[3]、梅林 泰宏[2] (1. 新潟大理、2. 新潟大院自然、3. 横浜国大院工)

11:45 ~ 12:00

[S1_3_08(一般講演)]

リチウム塩-スルホランのガラス形成液体電解質におけるイオン輸送特性と双極子再配向ダイナミクス

〇韓 智海[1]、大谷 恵理香[1]、獨古 薫[2]、梅林 泰宏[1] (1. 新潟大学、2. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

積層 2D ナノ層間内溶媒分子の誘電率の実験的推定

○宇都宮友彦[1,2]，Qing Su[1,2]，近藤靖幸[1,2]，片山祐[1,2]，山田裕貴[1,2]（阪大院工[1]，阪大産研[2]）

Experimental estimation of the dielectric constant of confined water molecule within 2D nanolayer

Tomohiko Utsunomiya[1,2], Qing Su[1,2], Yasuyuki Kondo[1,2], Yu Katayama[1,2], Yuki Yamada[1,2]
(Graduate school of Engineering, Osaka Univ.[1], SANKEN, Osaka Univ.[2])

１．目的

近年, グラファイトと6方晶窒化ホウ素(hBN)の結晶で囲まれたナノサイズ空間内[1]や２D炭窒化物(MXene)ナノシートのスリット内[2]に閉じ込められた水分子の誘電率が極小値を示すと報告された．しかし，理論的な裏付けに留まっており，実験結果に基づいた多角的な立証が望まれる．一方，我々が合成に成功した層状マンガン酸化物（MnO_2）は，層間のナノ空間に水分子と金属錯体を共収容できる．加えて，収容した金属錯体は外部回路との電子の授受が可能であり，錯体の電気化学反応を評価できる．そこで本研究では，層状マンガン酸化物のナノ層間に水分子とレドックス活性を有する$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$を共収容した．$[Ru(NH_3)_6]^{3/2+}$のレドックス反応に関する外圏型電子移動反応速度を計測し，交換電流密度を算出した．また，バルク電解液中とナノ空間中での交換電流密度を比較することで極狭空間内水分子の誘電率の間接的な推定を試みた．

２．実験

硫酸マンガンとテトラブチルアンモニウムクロリド（TBA^+Cl^-）の混合液を用いて層間種が TBA^+の層状マンガン酸化物（TBA^+/MnO_2）を FTO 上に電析した．その後，電析試料をイオン交換液に浸し，層間に金属錯体を収容した層状マンガン酸化物（$[Ru(NH_3)_6]^{3+}/MnO_2$）を合成した．X 線結晶構造解析（XRD）により層状構造の形成を評価した．サイクリックボルタンメトリー（CV）により TBA^+/MnO_2 と $[Ru(NH_3)_6]^{3+}/MnO_2$ を対象に 0.3 M TBACl 中で層間種の反応に伴う電流値を計測した. 加えて市販の GC 電極上に MnO_2 を電析させ、$[Ru(NH_3)_6]^{3/2+}$のレドックス反応を電解液（0.3 M TBACl +2 mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$）中で評価した．

３．結果および考察

XRD にて層状構造特有の等間隔の回折ピークがイオン交換前後で観察され, MnO_2 が層状構造を有することを確認した（Fig.1 (a)）. イオン交換に伴い MnO_2 の 001 面に対応するピークが高角度側にシフトし, Bragg の式から層間距離が 0.81 nm から 0.28 nm へと縮小していた．これは層間種が嵩高い TBA^+から$[Ru(NH_3)_6]^{3+}$へ交換されたことを示唆している．

CV により，先行研究と合致する$[Ru(NH_3)_6]^{3/2+}$のレドックス反応に関する電流ピークを MnO_2 表面で観測した[3]（Fig.1 (b)）．一方，TBA^+/MnO_2 試料では電流ピークが観測されず, MnO_2 自体のレドックス反応, ならびに TBA^+の分解反応は当該電位範囲で進行しないことが明らかとなった．$[Ru(NH_3)_6]^{3+}/MnO_2$ 試料では，TBA^+/MnO_2 試料では観測されなかった酸化還元電流が観測された．この結果はナノ層間内の$[Ru(NH_3)_6]^{3/2+}$のレドックス反応を捕捉したことを示唆する．MnO_2 表面での CV と比較して，明確な電流ピークは観測されず，定常状態（拡散層厚み一定）に近い挙動となった. これは, 層間内で反応が進行することを支持するものである．

当日はバルクと層間環境でのレドックス反応を比較し，その違いについて議論する．

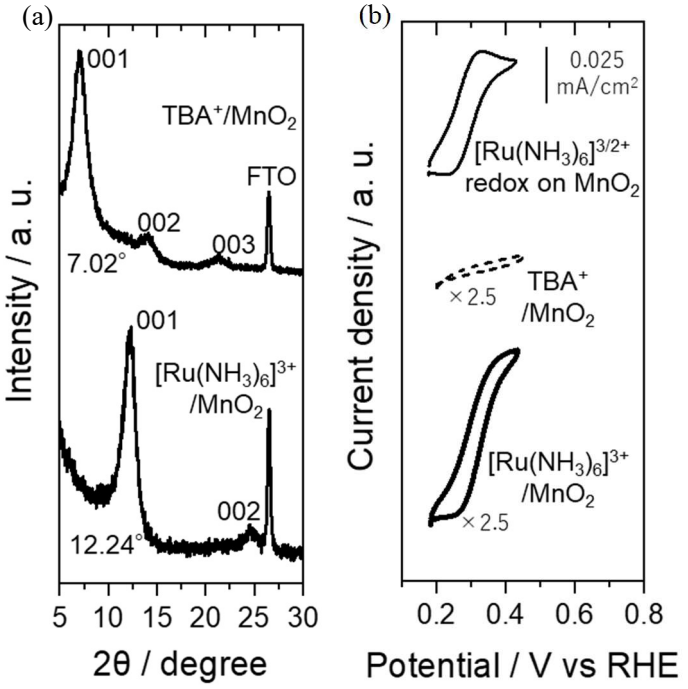


Fig.1 (a) XRD spectra of cation-inserted MnO_2 catalysts. (b) CV curves of MnO_2 in 0.3 M TBACl + 2 mM $[Ru(NH_3)_6]Cl_3$, TBA^+/MnO_2 and $[Ru(NH_3)_6]^{3+}/MnO_2$ in 0.3 M TBACl at a scan rate of 10 mV s^{-1}.

参考文献

1, Fumagalli, L. *et al. Science*. 2018, 6395, 1339–1342.
2, Akira, S. *et al. Nat. Commun*. 2019, 10, 850.
3, Kiran, B. *et al. J. Phys. Chem. C.* 2015, 119, 12464−12472.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li[N(FSO$_2$)$_2$] -炭酸フルオロエチレンのイオン輸送特性と Raman 分光法スペシエーション

○佐藤陽菜 [1]，大谷恵理香 [1]，番田和樹 [1]，永峯秀星 [1]，韓智海 [1]，獨古薫 [2]，梅林泰宏 [1]
（新潟大 [1]，横浜大 [2]）

Ion Transport Properties and Speciation by Raman Spectroscopy for Li[N(FSO$_2$)$_2$]-Fluoroethylene Carbonate

Hina Sato,[1] Erika Otani,[1] Kazuki Banda,[1] Shusei Nagamine,[1] Jihae Han,[1] Kaoru Dokko[2], and Yasuhiro Umebayashi[1]
(Niigata Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

リチウム-硫黄 (Li-S) 電池は、理論容量密度が 1672 mAhg^{-1} と大きく、現行リチウムイオン電池の 5〜6 倍の高いエネルギー密度が期待されている。しかし、多硫化物（PS）の溶出およびリチウム負極におけるデンドライト生成による劣化が課題となっている。近年、石川らにより炭酸フルオロエチレン (FEC) と 1,1,2,2-テトラフルオロエチル 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルエーテル (HFE) の混合溶媒に Li[N(CF$_3$SO$_2$)$_2$] (LiTFSA)を溶解させた電解液は、正極における安定な固体電解質界面 (SEI) 皮膜を形成し、PS 溶出を抑制されることが示唆された [1]。われわれは、LiTFSA-FEC 溶液のリチウム塩のモル分率、x_{Li} が 0.2 以上で高い Li$^+$ 輸率を示し、時空スケールの大きい会合体が高い Li$^+$輸率に寄与することを明らかにした。一方、LiTFSA の類縁体である Li[N(FSO$_2$)$_2$] (LiFSA)を用いた電解液は粘性が低く [2]、高いイオン伝導性および高速電極反応を示すことが知られている [3]。本研究では、LiFSA-FEC 溶液のイオン輸送特性を調べ、Raman 分光法を用いてリチウムイオンのスペシエーションを研究した。

２．実験

イオン導電率は HORIBA DS-51 を用いて測定した。粘性率および密度は Anton Paar Stabinger SVM3001 を用いて測定した。自己拡散係数は JEOL ECX-400 を用いてパルス磁場勾配 (PFG)-NMR 法により測定した。Raman スペクトルは RMP-510 (JASCO) を用いて測定した。

３．結果および考察

LiFSA-FEC 溶液のリチウム塩モル分率 x_{Li} が 0.1 < xLi < 0.3 で、融点・凝固点に起因するピークは現れず、ガラス転移点のみ観測され、ガラス形成液体電解質 [4] である。x_{Li} = 0.05 から 0.35 の組成範囲、-5 から ~ 70 ℃における LiFSA-FEC 溶液のイオン導電率と粘性率は、低温になるに連れて Walden プロット上の理想 Walden 線に近づき、イオン伝導の Arrhenius 活性化エネルギーは、粘性のそれよりも小さかった。すなわち、LiTFSA-FEC 溶液と同様に高 LIFSA 濃度での高い Li$^+$輸率が示唆される。Fig.1 は自己拡散係数から求めた LiFSA-FEC 溶液の Li$^+$輸率を示す。比較のため LiTFSA-FEC 溶液の結果も示している。LiTFSA 系は x_{Li} = 0.1 以上の組成で Li$^+$輸率が 0.5 以上であり、LiFSA 系に比べ、低リチウム塩濃度で高 Li$^+$輸率を示した。

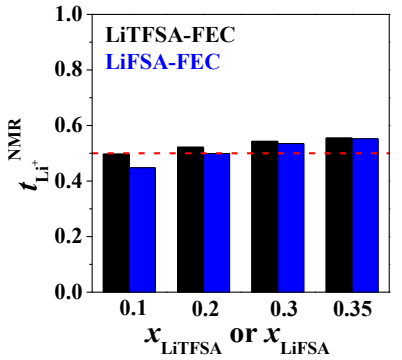


Fig.1. Lithium-ion transference number for LiTFSA-FEC and LiFSA-FEC solutions.

Raman スペクトルについて相補的最小二乗解析 (CLSA) によるスペシエーションを行った。溶媒由来の Raman バンドは 2 成分、陰イオン由来の Raman バンドは 3 成分の化学種で説明でき、それぞれの個別 Raman 散乱因子と生成分布関数を得た。得られた平均陰イオン結合数によれば、TFSA 系に比べ、FSA 系はイオン対や会合体が生成しにくい。また、分子軌道計算による FSA$^-$と TFSA$^-$の Guttman ドナー数は、それぞれ、8.6 と 6.2 であり、実験を支持した。LiFSA-FEC 系も、LiTFSA-FEC 系と同様に会合体が高 Li$^+$輸率に寄与することが示唆された。

(1) Y. Torii and M. Ishikawa *et al., J. Phys. Chem. C*, **2023**, 127, 15069-15077.
(2) H. Matsumoto *et al., J. Power Sources*. **2006**, 160 (2), 1308−1313.
(3) Y. Yamada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136, 13, 5039–5046.
(4) Y. Umebayashi *et al.*, *Faraday discussions* **2024**, accepted.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム塩-スルホランのガラス形成液体電解質におけるイオン輸送特性と双極子再配向ダイナミクス

○韓 智海[1]，大谷 恵理香[1]，獨古 薫[2]，梅林 泰宏[1]（新潟大学[1]，横浜国立大学[2]）

Ion transport properties and dipole reorientation dynamics in glass-forming liquid electrolytes of lithium salt-sulfolane

Jihae Han[1], Kaoru Dokko[2], Yasuhiro Umebayashi[1] (Niigata Univ.,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

次世代リチウムイオン電池の高容量化には、高イオン伝導性および高 Li^+輸率を示す電解液が求められる。獨古らは、スルホラン (SL: テトラヒドロチオフェン 1,1-ジオキシド) を溶媒とした超濃厚リチウム塩電解質溶液で Li^+ の拡散が最も速いことを見出した[1]。この高速 Li^+ 輸送のメカニズムについては未だ明らかになっていない。我々は、SL の Li^+に対する溶媒和力を弱めた 1, 3-プロパンスルトン (PS) と種々のリチウム塩との混合物が、SL 系と同様に高速 Li^+輸送を示すことを見出した。また、LiTFSA (TFSA: $(CF_3SO_2)_2N^-$)と PS や SL との混合物が広い組成・温度範囲で融解・凝固せず、ガラス転移のみ示すことを見出し、これらをガラス形成液体電解質と呼ぶことを提案している[2]。本研究では $LiBF_4$, $LiClO_4$ および LiTFSA と SL の混合物における Li^+輸送について分子レベルで考察するため、Raman 分光測定によりスペシエーション解析と誘電緩和分光 (DRS) による双極子再配向ダイナミクスを調べた。

２．実験

Raman 分光は、JASCO NRS-4500 および RMP-510 を用いて測定を行った。DRS スペクトルは Agilent 85070E-050/-020 を Keysight PNA-L N5234B、Rohde &Schwarz ZNC3 ベクトルネットワークアナライザおよび Agilent E4991A と組み合わせた同軸プローブ法より測定した。DRS は双極子再配向を緩和として観測し、複素誘電率として得られる。

３．結果および考察

$LiBF_4$, $LiClO_4$ および LiTFSA と SL の混合物について DRS 測定を行った。遊離の SL に帰属される緩和は 5 GHz 付近に現れ、リチウム塩濃度の増加に伴い、その緩和強度は減少した。一方、低周波数側に新たな緩和が現れ、リチウム塩濃度の増加に伴い緩和強度が増加した。低周波数側の緩和の緩和強度は、LiTFSA 系で最も小さく、$LiBF_4$ 系で最も大きかった。この緩和の帰属を行うため、DRS と Raman 分光の 2D 相関解析を行った。低周波数側に新たに現れた緩和は、接触イオン対 (CIP) や会合体 (AGG) に帰属される Raman バンドと強い相関を示し、この緩和は CIP/AGG に起因すると考えられる。緩和強度が大きいほど CIP/AGG を多く生成されていることを示しており、3 つの系を比較すると LiTFSA 系が最も CIP/AGG を生成しにくく、$LiBF_4$ 系が最も生成しやすいことが示唆された。さらに、DRS スペクトルを Debye 緩和の重ね合わせとして解析したところ、遊離 SL に加え、2 つの緩和を考慮すると実験をよく再現できた。また、DRS と Raman 分光の 2D 相関解析により遊離 SL のすぐ低周波数側に現れた緩和は Li^+に溶媒和した溶媒、または、溶媒和イオン対 (SSIP) に、最も低周波数側に現れた緩和は CIP/AGG に帰属できる。

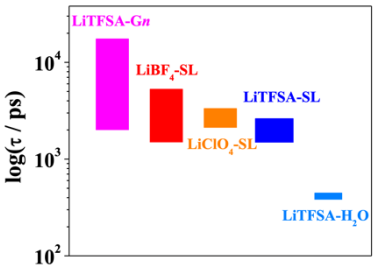


Fig. 1. Lowest frequency relaxation times of sulfolane-based lithium salt electrolyte solutions compared with glyme–Li salt solvate ionic liquids and Li salt aqueous concentrated electrolyte solutions.

Fig.1 に種々のリチウム塩電解質溶液について、最も低周波数側で現れる緩和の緩和時間を示す。グライム系溶媒和イオン液体では、溶媒交換を介して Li^+ が伝導するドミノ式 Li^+ 輸送が起こり、最も遅いタイムスケールの緩和がこの Li^+ 伝導に寄与すると考えられている[3]。時空スケールの小さい AGG を形成する LiTFSA-H_2O では、他の系と比べ緩和時間が速い。SL 系では時空間スケールの大きい AGG が形成されており、グライム系 SIL と同程度のタイムスケールを示す。この AGG が特異的 Li^+ 伝導に寄与すると考えられる。

(1) K. Dokko *et. al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2018, 122, 10736−10745.
(2) Y. Umebayashi *et. al.*, *Faraday Discuss.*, 2024.
(3) N. Arai *et. al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2019, 123, 50, 30228−30233.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S1(講義棟0032) | 溶液化学の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:30 ~ 14:00 S1(講義棟0032)

特別講演3

座長:梅林 泰宏(新潟大学)

主催：溶液化学懇談会

13:30 ~ 14:00

[S1_3_09(特別講演)]

同位体置換試料を用いた中性子回折実験による複雑な溶液の構造解析

〇亀田 恭男[1] (1. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

同位体置換試料を用いた中性子回折実験による複雑な溶液の構造解析

○亀田恭男（山形大）

Structure of Complicated Solutions Studied by Neutron Diffraction with Isotopic Substitution Method
Yasuo Kameda (Yamagata Univ.)

１．目的

溶液の物理化学的特性は、溶液中における分子あるいはイオン間に働く分子間相互作用により特徴付けられる。分子間相互作用には大きな多様性が存在し、これが溶液の様々な特性発現の要因となっている。分子間相互作用の特徴は溶液中における分子間構造、即ち分子間距離や分子間配向構造に直接反映されている。溶液中の分子間構造を調べる方法として X 線回折や中性子回折実験がある。しかし、単一の回折実験から得られる構造情報は、溶液全体にわたる平均構造に過ぎない。複数種類の原子、イオンを含む複雑な溶液中における分子間構造を明らかにするには、原子対毎の分子間構造である部分構造因子を求める必要がある。同じ元素でも同位体により中性子の散乱能率が異なる事を利用した中性子回折実験を用いれば、複雑な溶液構造から注目する原子（イオン）周囲の構造情報を抽出する事が可能である。^{6}Li/^{7}Li 同位体置換試料を用いた中性子回折実験による濃厚な電解質溶液の構造解析手順について検討する。

２．実験

^{6}Li/^{7}Li 同位体分率のみが異なり、濃度その他の条件は全く同一とした２つの試料について中性子回折実験を行う。溶液構造に関する情報を含む分子間干渉項 $i(Q)$は、溶液に含まれる全ての部分構造因子 $a_{ij}(Q)$の和により表される。

$$i(Q) = \Sigma(2-\delta_{ij})c_i c_j b_i b_j [a_{ij}(Q)-1] \qquad (1)$$

ここで δ_{ij} はクロネッカーのデルタ記号、c_i および b_i は i 原子の原子数および中性子干渉性散乱長を各々表す。^{6}Li と ^{7}Li 濃縮試料について観測された分子間干渉項の差を取ると、Li に関係する部分構造因子の合計のみが残り、Li に関係しない原子対の寄与は相殺される。

$$\Delta_{Li}(Q) = i(Q)(^{6}\mathrm{Li}) - i(Q)(^{7}\mathrm{Li}) = \Sigma 2 c_{Li} c_j (b_{6Li}-b_{7Li}) b_j [a_{Lij}(Q)-1] + c_{Li}^{2}(b_{6Li}^{2}-b_{7Li}^{2})[a_{LiLi}(Q)-1] \qquad (2)$$

差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$を Fourier 変換すれば、Li 周囲の原子分布を表す分布関数 $G_{Li}(r)$を得る事ができ、複雑な溶液構造の中から Li 周囲の構造情報のみを選択的に得る事が可能となる。Li^{+}を含む電解質溶液の場合、試料に含まれる原子数を考慮すると、$\Delta_{Li}(Q)$には Li^{+}…溶媒分子および Li^{+}…陰イオン間構造の情報が主に含まれる。

３．結果および考察

構造解析の一例として、20 mol% LiTFSA-DMSO-d_6 溶液について観測された差分干渉項 $\Delta_{Li}(Q)$および Li^{+}周囲の原子分布を表す分布関数 $G_{Li}(r)$を Fig. 1 に示す。$\Delta_{Li}(Q)$には ^{6}Li/^{7}Li 同位体置換による Li の散乱長の差に対応した干渉項の差が明瞭に観測された。$\Delta_{Li}(Q)$の Fourier 変換により求めた Li^{+}周囲の分布関数 $G_{Li}(r)$には $r \approx 2$ Å に鋭い第 1 ピークが観測された。このピークは Li^{+}の第 1 配位圏に存在する DMSO 分子の O 原子に帰属される。$G_{Li}(r)$の $3 \le r \le 5$ Å に見られる第 2 ピークには、O 原子以外の DMSO 内原子の寄与が含まれていると考えられる。最近接 Li^{+}…DMSO 分子間配向構造に関する知見を得るために、観測された $\Delta_{Li}(Q)$に対する最小二乗法解析を行った。その結果、Li^{+}には 4.1±0.2 個の DMSO 分子が O 原子を Li^{+}に向ける形で配位しており、Li^{+}…O 距離は 1.96±0.03 Å、結合角∠Li^{+}…O=S は 138±15° である事が明らかになった。この溶液中では DMSO 分子は全て Li^{+}に配位しており、Li^{+}に配位していない DMSO 分子は存在していない事が分かった。また、Li^{+}…$TFSA^{-}$接触イオン対生成は見られなかった。これ等の分子間構造の情報は、Li-O_2 電池電解質溶液の性能最適化のための重要な指針になるものと期待される。

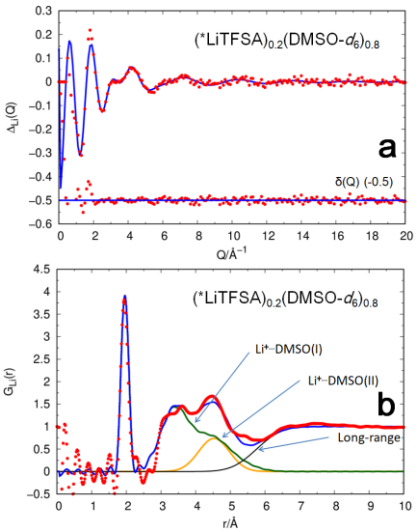


Fig. 1 (a) Difference interference term, $\Delta_{Li}(Q)$ and (b) distribution function around Li^{+}, $G_{Li}(r)$, observed for 20 mol% *LiTFSA-DMSO-d_6 solutions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:郡司 貴雄(北九州市立大学)

主催：分子機能電極研究会

9:00 ~ 9:15

[S2_3_01(学生講演)]

イオン輸送制御を利用したダイヤモンド電極による半永久的CO_2還元

〇荒木 沙李[1,2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学、2. 住友重機械工業株式会社)

9:15 ~ 9:30

[S2_3_02(一般講演)]

銅-アンチモンめっき電極による二酸化炭素の電解還元

〇高辻 義行[1]、多田 優希[1]、春山 哲也[1] (1. 九州工業大学)

9:30 ~ 9:45

[S2_3_03(学生講演)]

光陽極とダイヤモンド陰極によるCO_2の太陽光アシスト電解

〇岩井 豪輝[1]、Fiorani Andrea[1]、寺島 千晶[2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学 、2. 東京理科大学)

9:45 ~ 10:00

[S2_3_04(学生講演)]

ビスマスめっき電極による二酸化炭素の電解還元特性

〇大石 朋幸[1]、髙辻 義行[1]、春山 哲也[1] (1. 九州工業大学)

©公益社団法人電気化学会

イオン輸送制御を利用したダイヤモンド電極による半永久的 CO_2 還元

○荒木沙李[12]，栄長泰明[1]，（慶應義塾大[1]，住友重機械工業[2]）

Semi-permanent Continuous Formic Acid Production from CO_2 by Controlling Ion Transport Using Boron-doped Diamond Electrodes

Sari Araki,[1,2] Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.,[1] Sumitomo Heavy Industries, Ltd.[2])

１．目的

ホウ素ドープダイヤモンド（BDD）電極は，電位窓が広く，高い水素過電圧をもつため，二酸化炭素の電気化学還元において競合反応となる水素生成を抑制し，目標生成物の高い選択性を実現することが可能である．[1] しかし,技術の実用化に向け，長期的な電解による溶液中のイオン輸送が与える影響について調べ，安定的な有価物生成を実現する条件を見出すことが不可欠である．そこで本研究では，長時間の電解における電解液成分の変化をモニタリングし，現象の確認と反応への影響を調査することで，長期安定電解技術の確立を目的とする．

２．実験

2 室型フローセルの作用極に 0.1%BDD 電極，対極に Pt 電極，参照極は Ag/AgCl を用いて定電流(4mA/cm^2)の条件で CO_2 電解試験を実施した．また，陽極の電解液として 0.25M K_2SO_4 水溶液，陰極の電解液として 0.5M KCl 水溶液を用いた．溶液のサンプリングを適宜実施し，両極液の K^+濃度と pH をモニタリングした．

３．結果および考察

125 時間にわたる CO_2 電解試験の結果，電解開始から 85%以上を維持していたギ酸生成ファラデー効率が，100 時間以降著しく低下した(*Figure 1a*)．陰極液の pH は 60 時間付近まで緩やかに上昇傾向にあったが，60 時間以降は降下し 100 時間以降は酸性(pH=5 以下)となっていた(*Figure 1b*)．このとき，両極電解液中の K^+の挙動は，電解開始から 60 時間付近まで陽極液から陰極液へ継続して移動し，60 時間に達すると陽極液中の K^+は 0.5wt%以下まで減少し，陰極液への移動を停止した(*Figure 1c*)．つまり，陰極液中の H^+が還元反応で消費される一方で，電荷補償のため陽極液中の K^+が 0.5wt%以下となるまで K^+が陽極液から陰極液へ移動している．そして，以降は電荷を補償できる陽イオンとして，H^+が陽極液から陰極液へ移動することで，陰極液の pH が酸性側へシフトしたと考えられる．そして，この陰極液の H^+濃度上昇は競合反応である水素生成を引き起こしギ酸のファラデー効率を低下させたと結論付けられる．

そこで，陽極液中の H^+含有量を電荷補償による移動量に合わせて継続的に供給したところ，陽極液から陰極液への H^+輸送を抑制し，100 時間以上にわたる高効率ギ酸生成を実現した．また，規定濃度以上のギ酸濃度に到達した陰極液を半回分式に入れ替える連続運転試験を実施したところ,53 日間にわたりギ酸生成ファラデー効率 80%以上を維持し，長期安定電解を達成した．その際のギ酸濃度は最大 8.8wt%に到達した．今後，CO_2 の電気化学還元におけるイオン交換膜とイオン輸送の関係を明らかにし，さらなる高濃度ギ酸生成技術に繋げることで当技術の実用化に貢献する．

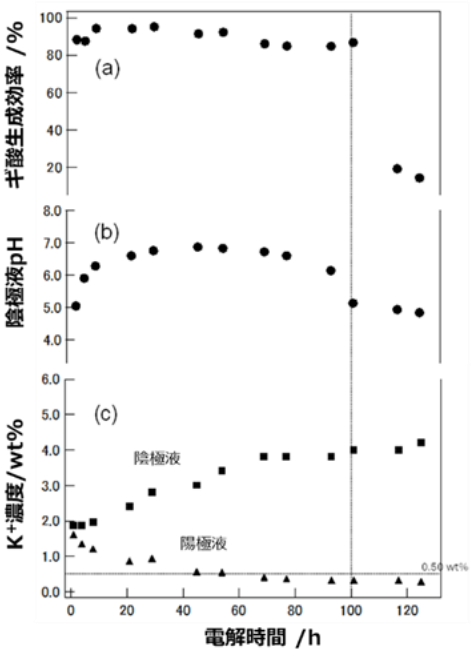


Figure 1. (a) 長期還元試験時のギ酸生成効率 (b) 陰極液pH (c) K^+濃度

(1) K. Natsui, H. Iwakawa, N. Ikemiya, K. Nakata, Y. Einaga, Angew. Chem. Int. Ed. 57, 2639 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

銅-アンチモンめっき電極による二酸化炭素の電解還元

○高辻義行[1]，多田優希[1]，春山哲也[1]（九工大[1]）

Electrochemical Reduction of Carbon dioxide under Copper-Antimony Plated electrodes
Yoshiyuki Takatsuji,[1] Yuki Tada,[1] and Tetsuya Haruyama[1] (Kyutech[1])

１．目的

近年、地球温暖化の主因である大気中の二酸化炭素（CO_2）を削減し、持続可能な社会を実現するための技術開発が求められている。その中でも、CO_2 を電解還元によって有用な化学物質へと変換する技術は、電流効率が高く、触媒材料を工夫することで反応選択性を制御できる点で注目を集めている。CO_2 電解還元反応（CO_2RR）の選択性は、電極表面における CO_2 やその反応中間体と金属触媒との相互作用に大きく依存することが知られており、特に金属の組成や表面状態が反応経路を大きく左右する。本研究では、銅-アンチモン（Cu-Sb）合金をめっき法によって調製し、CO_2RR における触媒特性を評価することを目的とする。Cu は、CO_2RR において炭化水素類の生成を促進する触媒として知られている。一方、Sb 単体は CO_2RR における触媒特性をほとんど示さないが、Cu との合金化により電子状態や表面構造が変化し、新たな触媒機能が発現する可能性がある。Sb を添加することで Cu 表面の電子密度が変化し、反応中間体との相互作用が制御されることで、CO_2RR の反応選択性に影響を与えることが期待される。合金を形成することによる触媒特性の変化は、金属単体では得られない新しい電子状態や表面構造を生み出すため、反応中間体との相互作用を制御する有効な手法である。さらに、めっき法を用いることで、合金の組成や表面形態を比較的簡便に制御できる点が利点として挙げられる。本研究では、Cu-Sb 合金めっき電極の組成や表面形態を詳細に分析し、それらが CO_2RR の反応選択性に与える影響を明らかにする。また、Cu と Sb の比率を変化させることで、最適な組成条件を探索し、CO_2 電解還元の選択的生成を促進する電極設計の指針を示すことを目指す。

２．実験

電極調製

Cu-Sb 電極は、0.4 M の $K_4O_7P_2$溶液を基礎とし、金属濃度を 0.2 M に固定しためっき浴を調製することで作製した。めっき浴は、$SbCl_3$と $CuCl_2・2H_2O$ の比率を調整することで異なる組成の電極を得られるようにし、それぞれの電極を CuxSb(100-x)として表記した。電気めっきは、2 電極系セルを用いて実施した。陽極にはステンレス鋼板を、陰極には銅板を用い、電流密度を 6.0 mA/cm²および 12 mA/cm²に設定して 5 分間印加した。めっき処理後、試料は超純水で洗浄した後、窒素ガス（N_2）により乾燥させた。

CO_2 電解還元

CO_2電解還元は、三電極系の二室型電解槽を用いて実施した。作用極には CuxSb(100-x)電極を使用し、対極には Pt 板、参照極には Ag/AgCl を採用した。電位は RHE 基準に換算して評価を行った。電解液には、CO_2を 30 分以上バブリングさせて十分に溶解させた 0.1 M $KHCO_3$水溶液を用いた。また、陽イオン交換膜としてナフィオン膜を使用した。電解還元中も CO_2を 5 mL/min の流量で供給し、反応条件を維持した。各比率の電極について、設定した電位で 30 分間の CO_2電解還元を行い、反応後に回収したガスおよび溶液をガスクロマトグラフィーと陰イオンクロマトグラフィーにより分析した。

３．結果および考察

-0.8 V vs. RHE における Cu-Sb 電極の CO_2電解還元の結果を比較した。めっき電流密度 12 mA/cm²の電極では、Sb の添加によって CO が主生成物となり、特に $Cu_{95}Sb_5$ 電極で FE_{CO} が最大 65%に達した。一方、めっき電流密度 6 mA/cm²の電極ではすべて H_2が主生成物となった。さらに、$Cu_{95}Sb_5$ 電極について、各定電位での CO_2電解還元の結果を調べた。12 mA/cm²の場合、印加する還元電位が大きくになるにつれて CO のファラデー効率（FE_{CO}）は減少し、-1.4 V vs. RHE において FE_{CH_4}が最大 25.6%となった。一方、6 mA/cm²では H_2が主生成物であり、印加する還元電位が大きくになるにつれて H_2の生成が減少し、HCOOH の生成が増加した。これらのことから、Sb の添加量によって、CO_2RR 生成物の選択性が変化している。電極の Sb 存在率によって、CO と HCOOH の選択性が変化し、特に 12 mA/cm² で調製した $Cu_{95}Sb_5$ 電極においては、- 0.8 V vs. RHE において高い CO 生成選択性が得られていることから、CO_2RR の触媒電極として期待される。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光陽極とダイヤモンド陰極による CO_2 の太陽光アシスト電解

○岩井豪輝[1]，Fiorani Andrea[1]，寺島千晶[2]，栄長泰明[1]（慶大[1]，東理大[2]）

Solar light-assisted electrochemical CO_2 reduction on a boron-doped diamond cathode
Goki Iwai,[1] Andrea Fiorani,[1] Chiaki Terashima[2] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.,[1] Tokyo Univ. of Sci.[2])

1．目的

CO_2 資源化として電解還元法が着目されている。陰極にホウ素ドープダイヤモンド (BDD) を用いることで、高いファラデー効率での HCOOH 生成が報告されている [1]。さらに、陰極に BDD、陽極に光触媒である酸化チタンナノチューブ (TiO_2 NT) を用いることで、光エネルギーを併用し、CO_2 の電解還元に必要な電気エネルギー量を 47% 削減することができた [2]。但し、利用できる光エネルギーの波長域は紫外光域に限られている。そこで、光陽極のバンドギャップを縮小し、利用可能な光の波長域の拡大することを目指し、BDD 陰極とバンドギャップの小さい α-Fe_2O_3 光陽極を用いて CO_2 還元を行った。

2．実験

$FeCl_3$•$6H_2O$ 水溶液中で FTO (F-doped Tin Oxide) 基板を 100°C で 6 時間加熱した後、溶液から取り出し、800°C で 20 分間熱処理を行うことで α-Fe_2O_3 光電極を作製した [3]。作製した電極の光電流特性を光照射下におけるサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定により評価した。陰極を BDD、陽極を α-Fe_2O_3 とし、二室型フローセルを用いて α-Fe_2O_3 に光照射 (擬似太陽光、光強度: 100 mW cm^{-2}) を行いながら、CO_2 の定電圧電解還元を行った (2.0 V ~ 2.5 V)。生成物は高速液体クロマトグラフィー (HPLC) により定量した。

3．結果および考察

擬似太陽光照射時の CV 測定では、α-Fe_2O_3 を光電極として用いることで、電流値が従来の TiO_2 NT を用いた場合と比べ約 9 倍向上した (***Figure 1a***)。α-Fe_2O_3 陽極を光電極として用い、BDD による CO_2 の電解還元を実施した結果、従来では CO_2 還元反応が進行しなかった低電圧な 2.2 V 域においても HCOOH 生成のファラデー効率は 62% に達した (***Figure 1b***)。反応に投入した電気エネルギー量から生成した HCOOH に変換された化学エネルギー量への電気-化学エネルギー変換効率 (ECE 変換効率) は最大 43% に達した (***Figure 1c***)。反応に投入した光エネルギー量及び電気エネルギー量から生成した HCOOH に変換された化学エネルギー量への変換効率 (PAE 変換効率) は最大で 0.37% に達した。本システムでは、太陽光を用いた BDD による CO_2 還元を実現することができた一方で、光陽極上で起こる光電気化学的水の酸化反応の効率が悪い為、PAE 変換効率向上には更なる改善の余地が残った。金属触媒を担持した高活性な光陽極を用いることで更なる効率向上が期待される。

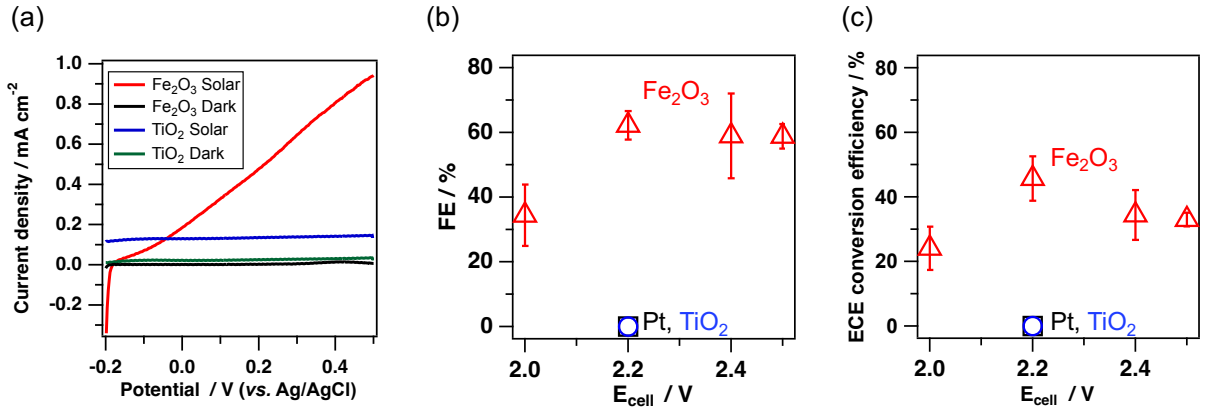


Figure 1. (a) 光照射時のCV測定 (b) ギ酸生成のファラデー効率 (c) 電気-化学エネルギー変換効率 (ECE)

(1) K. Natsui, H. Iwakawa, N. Ikemiya, K. Nakata, Y. Einaga, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 2639.
(2) G. Iwai, A. Fiorani, J. Du, Y. Einaga, *Energy Adv.* **2023**, 2, 733.
(3) Y. Ling, G. Wang, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang, Y. Li, *Nano Lett.* **2011**, 11, 2119.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ビスマスめっき電極による二酸化炭素の電解還元特性

○大石朋幸[1]，髙辻義行[1]，春山哲也[1]（九工大[1]）

Electrochemical CO_2 Reduction Characteristics Using Bismuth-Plated Electrodes

Oishi Tomoyuki[1], Takatsuji Yoshiyuki[1], and Haruyama Tetsuya[1]（Kyutech[1]）

１．目的

近年二酸化炭素（CO_2）の排出量の増加が世界的な課題となっており、地球温暖化防止の観点からCO_2の排出量の削減が求められている。CO_2の削減方法として回収したCO_2を有効利用する Carbon dioxide Capture and Utilization（CCU）の研究が進められている。CCU の方法の一つであるCO_2の電解還元は有用な資源へと変換することができるため、持続可能な社会の形成に貢献することが期待されている。

二酸化炭素電解還元反応（CO_2RR）は用いる電極の金属種によって CO_2の吸着状態や選択性が様々であるため、還元生成物が異なることが知られている[1]。その中でも Bi は高いファラデー効率での CO_2RR が報告されており[2]、その触媒作成の際にめっきを用いるものが多い。しかし様々な条件のめっきが存在する Bi においてめっき条件と CO_2RR との関係は明らかになっていないことも多い。本研究では様々なめっき条件で調製した Bi 電極において表面分析と CO_2RR の生成物分析からめっき条件と CO_2RR との関係を明らかにするのが目的である。

２．実験

2-1. 電極

めっき浴 A と B を用意した。またすべてのめっきにおいて基材は Cu 板を用いた。この用いた Cu 板はめっきを行う前に 1M の塩酸に浸しその後窒素噴射により乾燥させる処理を行っている。めっき浴 A は 1 M の硝酸 100 ml に対して 0.97 g の $Bi(NO_3)_3・5H_2O$ を溶解させることで作成を行った。めっき浴 A の pH は 0.04 であった。まためっきは 2 電極系と 3 電極系で行い、参照極に Ag/AgCl、対極に Pt を用いた。めっきは 2 電極系では-2mA/cm^2 の定電流で、3 電極系では-50mV vs, Ag/AgCl の定電位で 1200、2400、4800 秒間行った。めっき浴 B では EDTA、ピロリン酸カリウムはそれぞれ 0.04 M、塩化ビスマスを 0.02 M 入れて加熱を行い、アンモニア水を 20 ml 加えて作成を行った。めっき浴 B の pH は 10 から 11 の間であった。めっき浴 B でのめっきは 3 電極系で行い、参照極に Ag/AgCl、対極に Pt を用いた。めっきは-600mV vs, Ag/AgCl の定電位で 1200、2400、4800 秒間行った。

2-2. CO_2電解還元

標準的な H 型セルを用いてすべての実験において-0.8V vs, Reversible Hydrogen Electrode [RHE]の印加電位でCO_2流量 7.5 ml/min において 30 分間の電解還元を行った。また生成物分析にはイオンクロマトグラフィーとガスクロマトグラフィーを用いた。

2-3. 表面分析

FE-SEM(JSM-7800F, JEOL)と XRD(SmartLab, リガク)を用いて還元前と還元後の電極の表面分析を行った。

３．結果および考察

めっき浴 A を用いて定電流、定電位で調製された電極においてはめっきに用いた電気量とギ酸生成の選択性に大きな相関性が見られ、めっきに用いた電気量が大きいほどギ酸生成の選択性が向上し、水素発生が小さくなった。まためっき浴 B を用いて調製された電極においてはめっきに用いた電気量とギ酸生成の選択性に大きな相関性が見られなかった。また同一電位の還元時における電流密度と電気量がめっき浴 A を用いて調製された電極と比べて小さくなった。

めっき浴 A、B で調製された電極表面の XRD 分析において、めっき浴 A において定電流で調製された電極ではめっき浴 A と B の定電位で調製された電極と比べて Bi(104)、Bi(110)の大きなピークが見られた。この結晶面の違いによって活性が異なって還元時の電流密度とギ酸のファラデー効率が異なると考えられる。

(1) Yoshio Hori, Katsuhei Kikuchi, Shin Suzuki. PRODUCTION OF CO AND CH_4 IN ELECTROCHEMICAL REDUCTION OF CO_2 AT METAL ELECTRODES IN AQUEOUS HYDROGENCARBONATE SOLUTION. *Chemistry Letters.* 1985. 14. 11. 1695-1698

(2) Ma Wenxiu, Bu Jun, Liu, Zhenpeng, Yan Chen, Yao Yuan, Chang Ninghui, Zhang Hepeng, Wang Tao, Zhang Jian. Monoclinic Scheelite Bismuth Vanadate Derived Bismuthene Nanosheets with Rapid Kinetics for Electrochemically Reducing Carbon Dioxide to Formate. *Advanced Functional Materials*. 2021. 31. 4. 2006704

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:高辻 義行(九州工業大学)

主催：分子機能電極研究会

10:00 ~ 10:15

[S2_3_05(学生講演)]

ダイヤモンド電極を用いたCO_2とNO_3^- の同時還元による有用物質の合成

〇梨本 咲彩[1]、Fiorani Andrea[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶応義塾大学)

10:15 ~ 10:30

[S2_3_06(学生講演)]

Cu_2O/アミノ酸ハイブリッド粒子による電気化学的CO_2還元

〇入澤 瑞希[1]、津田 勇希[2]、竹市 信彦[2]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学院、2. 産業技術総合研究所)

10:30 ~ 10:45

[S2_3_07(学生講演)]

ダイヤモンド電極を用いたCO_2を原料とする両極フロー電解による合成プロセスの開発

〇岡村 綾也[1]、稲葉 任哉[1]、 高木 海[1]、上塚 洋[2,3]、関 蘇軍[2]、寺島 千晶[1,2] (1. 東京理科大学、2. 東京理科大学研究推進機構総合研究院、3. 旭ダイヤモンド工業株式会社)

10:45 ~ 11:00

[S2_3_08(学生講演)]

BDDを用いた一室型リアクターによるCOの効率的生成

〇清水 優希[1]、Fiorani Andrea[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

ダイヤモンド電極を用いた CO_2 と NO_3^- の同時還元による有用物質の合成

○梨本咲彩 [1]，Fiorani Andrea[1]，栄長泰明 [1]（慶應義塾大学 [1]）

Electrosynthesis of valuable chemicals by co-reduction of CO_2 and NO_3^- using boron-doped diamond electrodes

Saaya Nashimoto,[1] Fiorani Andrea,[1] and Yasuaki Einaga[2] (Keio Univ.[1])

１．目的

近年、CO_2や NO_3^- の排出が問題となっており、これらの有用物質への変換が求められている。その一つとして、常温常圧下で反応を進行でき、環境に良く変換を行える電気化学的な方法がある。一方、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極は、物理・化学的に安定であり、電位窓が広く、メタルフリーであるという利点をもつ上、CO_2 還元 [1] と NO_3^- 還元 [2] をいずれも高効率で実現できる。これらの還元を BDD 電極上で同時に行うことで C-N 結合を持つ新たな物質が合成できることが期待される。そこで、本研究では BDD 電極を用いた CO_2 と NO_3^- の同時還元による有用物質の合成とその効率的生成を目的とした。

２．実験

二室型フローセル(流速 100 mL/min)を用いた定電位電解(1h)を作用極に BDD 電極、対極に酸化イリジウム電極、参照極に Ag/AgCl (sat.KCl)を用いて行った。陰極液は、CO_2 還元では 0.1 M $NaClO_4$ (sat.CO_2)、NO_3^- 還元では $NaNO_3$、同時還元では 0.1 M $NaClO_4$ + 0.05 M $NaNO_3$ (sat.CO_2)とした。更に、BDD のホウ素ドープ量の検討、緩衝液を用いた pH の検討、電解質濃度の検討を行った。生成物の分析は GC、HPLC、LC-MS/MS、および吸光光度計により行った。

３．結果および考察

はじめに、0.1 M $NaClO_4$ (sat.CO_2)を電解質に用いた CO_2 還元では CO のファラデー効率が-1.9 V で最大となり 37%で得られた。また、0.05 M $NaNO_3$を電解質に用いた NO_3^- 還元では NH_3 のファラデー効率が-1.8 V で最大となり 35%で得られた。これらの CO_2 還元と NO_3^- 還元が同条件で近い電位で進んだことから同時還元による新たな物質の生成が期待された。そして、実際に電解質を 0.1 M $NaClO_4$ + 0.05 M $NaNO_3$ (sat.CO_2)とした同時還元で、-1.9 V において尿素 $CO(NH_2)_2$ がファラデー効率 8.1%で得られた(Fig1)。ここでは、CO_2 還元が CO に還元される際の中間体と NO_3^- が NH_3 に還元される際の中間体の反応により尿素が生成したと考えられるが、本研究での同時還元後の系中には NH_3 が多く、CO が少なかったことから、CO_2 還元が律速になっていたと考えられる。そこで CO_2 還元の促進を期待して、諸々の条件検討を行った。はじめに、電解質である $NaClO_4$ 濃度を 0、0.1、0.5、1 M と変更し行った。0.5 M で尿素の生成効率が最大となり、これは、カチオン濃度の増加により反応中間体が安定化されたためと考えられる。次に $NaClO_4$ 濃度を 0.5 M とし、$NaNO_3$ 濃度を 0、0.02、0.05、0.1 M と変更したところ、0.05 M $NaNO_3$ を用いたときに尿素のファラデー効率が 13%と最大になった（Fig2）。$NaNO_3$ 濃度を増やした際に選択性が向上したのは、反応し得る中間体が増加したためであり、0.05 M よりも高い濃度で選択性が低下したのは、NO_3^- 還元による NO_2^- 生成が優先されたためと考えられる。

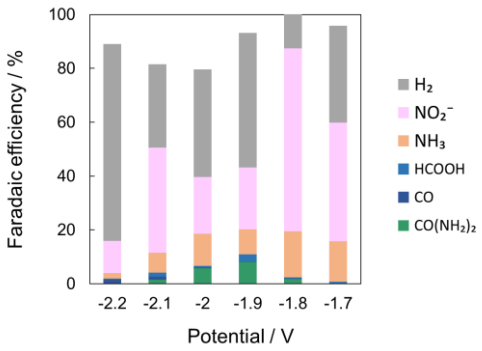


Fig1. FE depending on applied potential

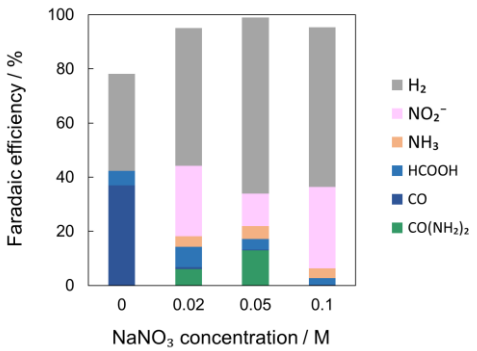


Fig2. FE depending on $NaNO_3$ concentration

(1) J. Du, A. Fiorani, Y. Einaga, *Diam Relat Mater.* **2023**, *135*, 109902.
(2) S. Kuramochi, A. Fiorani, Y. Einaga, *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2024**, *12*, 33.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cu_2O/アミノ酸ハイブリッド粒子による電気化学的 CO_2 還元

○入澤 瑞希[1]、津田 勇希[2]、竹市 信彦[2]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学院、2. 産業技術総合研究所)

Electrochemical CO_2 Reduction Using Cu_2O/Amino Acid Hybrid Particles

Mizuki Irizawa[1], Yuki Tsuda[2], Nobuhiko Takeichi[2] and Takao Gunji[1] (The University of Kitakyushu[1], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology [2])

1．目的

電気化学的 CO_2 還元反応(CO_2 電解)は、カーボンニュートラル社会の実現に向けて CO_2 の有効利用技術として注目されている。効率的な CO_2 電解の為に、様々な触媒の研究開発が成されてきた。数ある金属触媒の中で Cu は唯一炭化水素やアルコールを CO_2 から直接生成可能なため、特に注目されてきた。しかし、CO_2 電解過電圧の高さや生成物の選択性の低さが課題となっている。これらの課題を解決する為に、有機分子の触媒への利用が検討されており、反応中間体の吸着力の制御により C_{2+}生成物の選択性が向上したことが報告されている。[1] そこで本研究では、現行化学工業で相当量利用されているエチレン(C_2H_4)を生成することが可能な Cu 系触媒である Cu_2O [2]の粒子に、アミノ酸を導入することによって C_2H_4 選択性の向上を目指した。Cu_2O/アミノ酸ハイブリッド粒子は、化学反応の促進と高純度な生成物の合成を可能とするマイクロ波水熱合成により得た。得られた粒子の物性、CO_2 電解活性および電解還元生成物の選択性を評価した。

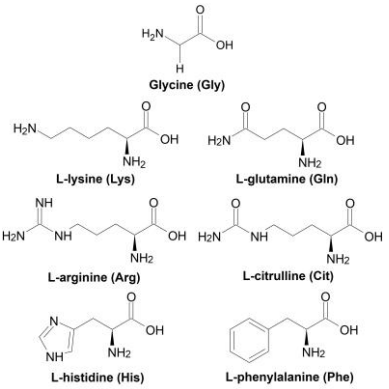


図 1. 本研究で使用したアミノ酸の構造式

2．実験

超純水に酢酸銅(II)、グルコースをそれぞれ 0.2, 0.1 M に調製し溶解させ、そこに 7 種のそれぞれのアミノ酸(**図 1**)を 0, 2.0, 5.0, 10.0, 20.0 mM になるように調製し添加した。この水溶液に 130 ℃で 10 分間マイクロ波を照射することで沈殿物を得た。得られた沈殿物を水とエタノール 3 回ずつ遠心分離器で洗浄し、真空乾燥させ目的物を得た。合成したそれぞれの粒子について XRD、FE-SEM、XPS、HAADF-STEM による評価を行った。また、合成した粒子と 5 %ナフィオン分散液を 1:8 の重量比でメタノールに混合・分散させスラリーとし、60~90 ℃のホットプレート上でマイクロポーラス層(MPL)付カーボンペーパーにスラリーを滴下塗布することで電極を作製した(幾何面積 1 cm^2)。CO_2 電解試験には H 型セルを使用し、対極に Pt、参照極に Ag/AgCl、電解液に CO_2 を飽和させた 0.5 M $KHCO_3$ 水溶液を用いた。作製した電極に対し-2.0 V vs. Ag/AgCl (-1.27 V vs. RHE)で、電気量として 3.0 C 定電位電解を行った。得られた生成物は GC-MS、GC-TCD で定量し、CO_2 電解気相生成物のファラデー効率(FE)を算出した。

3．結果および考察

いずれのアミノ酸を添加して合成した粒子においても Cu_2O に帰属される XRD パターンを確認した。アミノ酸添加によるピークのシフト等は確認されなかったが、唯一 His を添加した粒子において大幅なピーク強度の低下とブロード化を確認した。これに伴い粒子形態も大幅に変化しており、無添加の Cu_2O は八面体状の粒子であったのに対し、His 添加 Cu_2O は球状粒子へと変化し、粒子サイズも小さくなった。Cu_2O 粒子へのアミノ酸の導入は、N1s XPS スペクトルにより確認した。また、HAADF-STEM-EDS によってアミノ酸由来の N 原子が粒子の表面に分布していることを確認した。

アミノ酸添加濃度を 5.0 mM として合成した Cu_2O/アミノ酸ハイブリッド粒子で電極を作製し、CO_2 電解試験を実施した。得られた CO_2 電解気相生成物の FE を図 2 に示す。アミノ酸無添加の Cu_2O(None)の C_2H_4 への FE は 17.5 %であったのに対し、His 導入 Cu_2O では 36.0 %まで向上した。一方で、Lys 導入 Cu_2O については 15.4 %に低下した。このように、適当なアミノ酸種を Cu_2O 粒子に導入する事で、反応中間体の吸着度が変化し、C_2H_4 への FE を向上することが示唆された。また、His 導入 Cu_2O において、His の導入量の増加に応じた C_2H_4 への FE の向上と、一定濃度以上の高濃度導入による低下を確認しており、電極上に過導入された His は CO_2 電解反応を阻害すると理解できる。

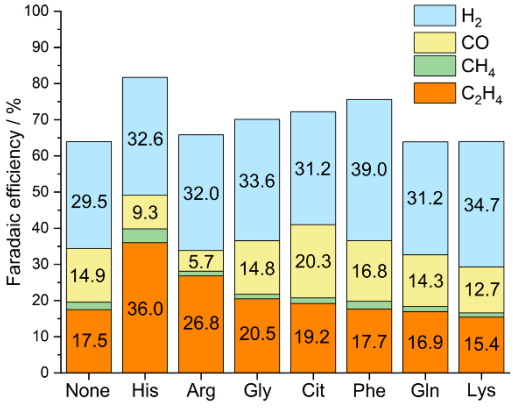


図 2. Cu_2O/アミノ酸粒子による CO_2 電解気相生成物の FE

[1] P. Chen et al., *Mater. Today. Chem.,* 2023, 27, 101328.
[2] D. Xiao et al., *Chem. Eng. Journal*., 2023, 452, 139358.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ダイヤモンド電極を用いた CO_2 を原料とする両極フロー電解による合成プロセスの開発

○岡村 綾也[1]，稲葉 任哉[1]，高木 海[1]，上塚 洋[2,3]，関 蘇軍[2]，寺島 千晶[1,2]
（東理大院創域理工[1]，東理大総研[2]，旭ダイヤモンド工業株式会社[3]）

Development of a synthesis process by bipolar flow electrolysis with diamond electrodes using CO_2 as a raw material
Ryoya Okamura,[1,2] Toya Inaba,[1] Kai Takagi,[1] Hiroshi Uetsuka,[2,3] Sujun Guan,[2] Chiaki Terashima[1,2]
(Graduate School of Science and Technology, Tokyo University of Science,[1] Research Center for Space System Innovation, Tokyo University of Science,[2] Asahi Diamond Industrial Co., Ltd.[3])

１．目的

電解カルボキシル化反応は，安価な材料と地球温暖化の一因である CO_2 を原料として利用することで，高付加価値な化合物である α-ヒドロキシ酸を合成することができる有機電解合成の手法である[1]．しかし，有機溶剤の使用及び高電圧印加による電極の劣化や腐食防止のため，安定な貴金属電極が必要であった[2]．そこで，先行研究においては，広い電位窓，高い耐久性，耐食性を有するホウ素ドープダイヤモンド（BDD）電極を用いた電解合成が着目され，従来の白金電極よりも高い合成収率を示したことが報告された[3]．しかし，実用化できるほどの十分な量を合成できておらず，高効率化の手法である両極電解合成も副反応により非常に不安定な状態であった．

本研究は，BDD 電極を用いた両極フロー電解プロセスの開発による，高効率で安定したカルボン酸合成手法の確立を目的とする．

２．実験

BDD 電極はマイクロ波プラズマ化学気相成長法（CVD 法）を用いて作製し，電極の安定性や初期条件の統一のため，UV オゾン処理により酸素終端化させた．先行研究と同様にバッチ式で，1-フェニルエタノール（0.01 M）を用いた電解酸化及び CO_2 の雰囲気下で，アセトフェノン（0.01 M）を用いた電解還元を実施し，二段階でアトロラクチン酸を合成した．また 1-フェニルエタノール（0.01 M）及び電子担体（メディエーター）を用いて，直接又は間接電解による両極電解合成を実施した．さらに，同様の BDD 電極を用いてワンパスのフロー電解セルを作製し電解合成を実施した．合成したアトロラクチン酸の収率は HPLC を用いて算出した．

３．結果および考察

バッチ式での電解合成の結果を図 1 に示す．二段階による合成では電解酸化でのアセトフェノンの収率が 44.0%，電解還元でのアトロラクチン酸の収率が 36.1%で，全体として 15.9%のアトロラクチン酸を得た．両極電解合成においては，BDD 電極では間接電解のみでの 29.4%のアトロラクチン酸を得ることができた．これは BDD のような安定な陽極を用いた際，陰極で生成したカルボキシラートイオンが陽極で分解されてしまうためであると考えられる．

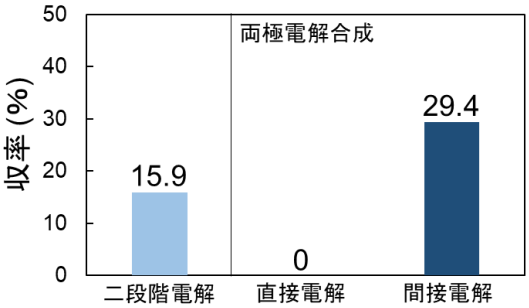


図 1：バッチ式におけるアトロラクチン酸収率

また，作製したフローセルを用いた電解により合成した結果を図 2 に示す．電解還元のみでの生成物は 42%とバッチ式の結果である 36.1%より高い収率となった．また両極電解合成においては，直接電解においても目的物の合成が確認できた．間接電解においては，フロー式での条件が最適化ではないため，収率が図 1 のバッチ式と比べて低下しているが，バッチ式とは異なり合成が安定して確認できる結果となった．今後は，電解の進行に伴って生じる副反応を抑制するための電子担体の量や電流密度を最適化する必要がある．

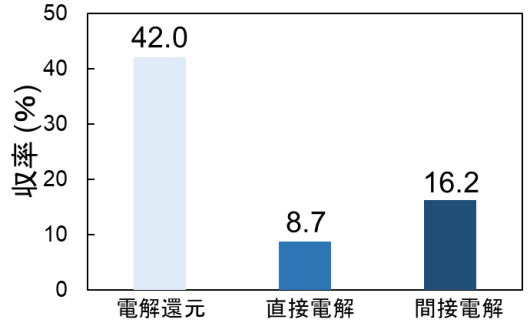


図 2：フロー式におけるアトロラクチン酸収率

(1) H. Senboku, & A. Katayama, *Curr. Opin. Green Sustain. Chem*. **3**, 50-54 (2017).
(2) J. J. Medvedev, X. V. Medvedeva, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng*. **7**, 19631-19639 (2019).
(3) Y. M. Hunge, T. Inaba, et al., *Electrochimica Acta*. **509**, 145310 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

BDD を用いた一室型リアクターによる CO の効率的生成

○清水 優希，Fiorani Andrea，栄長 泰明（慶應義塾大）

Production of Carbon Monoxide in One-Chamber Reactor Using Boron-Doped Diamond Electrodes

Yuki Shimizu, Andrea Fiorani, and Yasuaki Einaga (Keio Univ.)

1．目的

CO_2 を還元することで得られる CO には多様な用途があり工業的な利用価値があることから、CO_2 の電気化学的還元による CO 生成のさらなる研究が求められている [1,2]。また、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)は耐久性が高く、CO_2 還元に適した電極として知られている [2]。BDD を作用極に用いた CO_2 還元による CO 生成には、従来、イオン交換膜を用いて陰極液と陽極液を隔てる二室型フローリアクターが用いられてきたが [2]、イオン交換膜の耐久性や系の煩雑さなどに問題がある。そこで本研究では、イオン交換膜を必要としない一室型フローリアクターを用いた CO_2 の陰極還元による CO 生成を目指す。

2．実験

電解における作用極は 1%BDD (電極面積:12.6 cm^2)、参照極は Ag/AgCl とし、一室型フローリアクターを用いた 1 時間の定電位電解における最適な電位および対極、電解液の検討を行った。電位検討は−1.8 V (*vs.* Ag/AgCl) から−2.1 V の 4 電位について行い、対極には Pt を用いた。対極検討では電位を−1.9 V として Pt、IrO_2、BDD (1%、0.1%)、ステンレスについて行い、電解液はいずれも 0.1 M $KClO_4$ 水溶液 50 mL を用いた。電解液検討では対極を Pt、電位を−1.9 V としてそれぞれ 0.1 M の $KClO_4$、$NaClO_4$、K_2SO_4 水溶液 (50 mL) について行った。

3．結果および考察

まず、一室型フローリアクターにおける電位検討の結果、−1.9 V において CO のファラデー効率が 51.7%と最も高くなった。また、この電位での二室型フローリアクターにおける結果である 40.2%よりも優れていた (Figure 1)。次に対極検討を行った結果、Pt を用いた時と IrO_2 を用いた時に CO のファラデー効率が、ともに 51%と高くなった (Figure 2)。また、対極に BDD を用いた時に対極電位が高くなり、CO のファラデー効率および総ファラデー効率がいずれも 20%程度低下したことから、対極での CO の酸化反応が生じたと考えられる。さらに、電解液検討の結果から、0.1 M $KClO_4$ 水溶液を用いた時に CO 生成のファラデー効率が 51.7%と高くなり、副反応である水素発生が抑制された。これらの結果から、一室型フローリアクターにおける CO 生成において、最適な電位は−1.9 V、対極は Pt および IrO_2、電解液は 0.1 M $KClO_4$ 水溶液であるという結果が得られた。

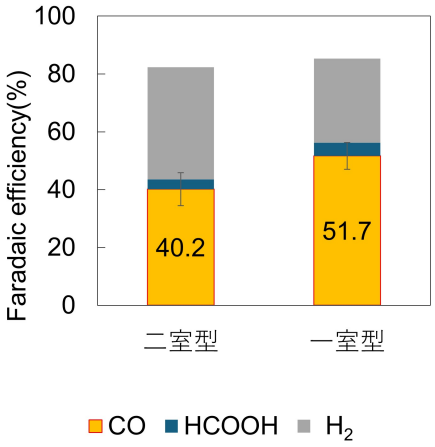


Figure 1. 一室型と二室型でのファラデー効率

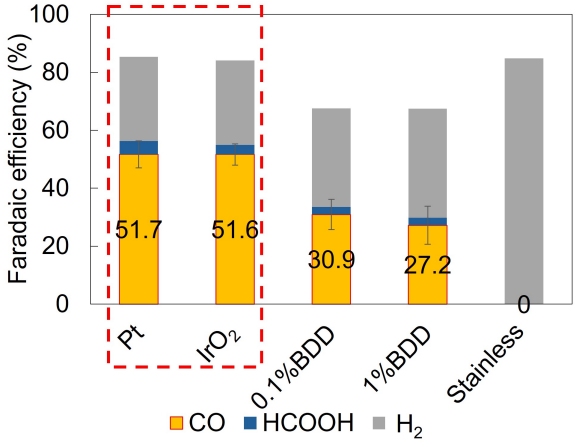


Figure 2. それぞれの対極におけるファラデー効率

(1) D. U. Nielsen, X. M. Hu, K. Daasbjerg, T. Skrydstrup, *Nat. Catal.* **1**, 244 (2018).
(2) M. Tomisaki, S. Kasahara, K. Natsui, N. Ikemiya, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 7414 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S2(講義棟0022) | 分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S2(講義棟0022)

分子機能電極－界面電子移動制御とその応用

座長:寺島 千晶(東京理科大学)

主催：分子機能電極研究会

11:00 ~ 11:15

[S2_3_09(学生講演)]

異種金属ドープ銅ナノ粒子におけるCO_2電解還元でのC-C結合生成メカニズムの第一原理解析

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

11:15 ~ 11:30

[S2_3_10(学生講演)]

直接ギ酸形燃料電池に向けた金属修飾ダイヤモンド電極の創製

〇柴野 滉平[1]、村田 道生[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

11:30 ~ 11:45

[S2_3_11(一般講演)]

単層グラフェン表面に形成した支持膜の生体関連電気化学種の透過性：膜孔形成物質のグラミシジンの影響評価法への応用

片岡 直輝[1]、大嶋 梓[2]、一山 巽[1]、鹿間 祐希[1]、山口 真澄[2]、〇上野 祐子[1] (1. 中大院理工、2. NTT物性基礎研・BMC)

11:45 ~ 12:00

[S2_3_12(一般講演)]

ダイヤモンド電極を用いた薄層リアクターにおける電気化学挙動

〇大竹 敦[1]、淺井 夏菜[1]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

異種金属ドープ銅ナノ粒子における CO_2 電解還元での C-C 結合生成メカニズムの第一原理解析

○入江葉月 [1]，名木田海都 [1]，大橋圭太郎 [1]，中西周次 [1]，神谷和秀 [1]（大阪大 [1]）

First-Principles Study of Electrochemical CO_2 Reduction to Multi-Carbon Products on Foreign-Metal-Doped Copper Catalysts

Hazuki Irie,[1] Kaito Nagita,[1] Keitaro Ohashi,[1] Shuji Nakanishi,[1] and Kazuhide Kamiya[1] (Osaka Univ.[1])

1．目的

CO_2 電解は，次世代のクリーンな燃料・化学原料の製造法として大きな注目を集めている．金属銅は，C_2 以上の有機化合物(C_{2+}化合物)を高い効率で再現よく生成する唯一の電極触媒として広く研究されてきた [1]．銅触媒上での C-C 結合生成メカニズムに関する理論的研究は数多く行われてきたが，その多くは結合の生成や解離といった分子骨格の組み換えに焦点を当てたものであった．しかし，C-C 結合生成反応が CO_2 電解の中間生成物である CO の二量化によって進行することを考慮すると，分子骨格の組み換えだけでなく，触媒表面での拡散や吸脱着も C-C 結合生成に影響を与える重要な因子となりうる(Figure 1)．このような背景を踏まえ，本研究では，モデル触媒として異種金属をドープした銅を用い，触媒表面における C-C 結合生成のメカニズムを，CO の分子移動まで考慮して第一原理計算により網羅的に解析した．さらに，計算結果と実験で得られた電解活性を比較し，それらの相関を詳しく検討した．

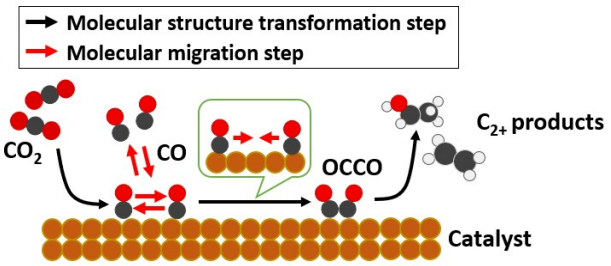


Figure 1. A schematic illustration of C-C bond formation in gaseous CO_2 electrolysis

2．実験

第一原理計算には Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)を用いた．交換相関汎関数には GGA-RPBE 法を，電子構造計算には PAW 法をそれぞれ採用し，分散力の補正には DFT-D3 を適用した．波動関数のエネルギーカットオフは 600Ry に設定し，k 点メッシュは 4×4×1 の逆格子空間をサンプリングした．活性化エネルギーの算出には Climbing image-nudged elastic band (CI-NEB)法，溶媒の安定構造の探索には Minima-hopping 法を用いた．

3．結果および考察

Figure 2 に, CO 分子が触媒表面の銅サイトから隣接する銅サイトへ移動する際の活性化エネルギーを示す．異種金属をドープしていない銅触媒表面では，銅原子上に吸着した CO 分子が隣接する銅原子上へ移動する際のエネルギー障壁は 0.1 eV であった．一方で，鉄ドープ銅及び亜鉛ドープ銅触媒表面で同様の計算を実行したところ, 活性化エネルギーはそれぞれ 1.13, 0.07 eV であった．この結果は，鉄をドープすると CO の移動が抑制される一方，亜鉛をドープすると CO の移動が促進されることを示している．この計算化学による解析で得られた CO の移動のしやすさは, 実験で観測された C_{2+}選択性の傾向と一致していた．これらの結果は，CO 分子の拡散性が C_{2+}化合物の選択性を左右する重要な要因の一つであることを示唆している．発表では，原子間の結合組み換え過程を含む C-C 結合生成に関与する素反応について，第一原理計算に基づく解析結果も併せて報告する．

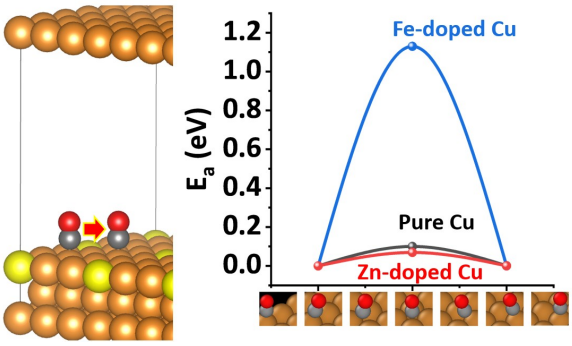


Figure 2. Kinetic barriers for the CO molecule migration from one Cu atom to a neighboring Cu atom on foreign-metal-doped Cu catalysts.

(1) Y. Hori, K. Kikuchi, A. Murata and S. Suzuki, *Chemistry Letters.* **15**, 897-898 (1986).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

直接ギ酸形燃料電池に向けた金属修飾ダイヤモンド電極の創製

○柴野滉平[1]，村田道生[1]，栄長泰明[1]（慶大[1]）

Fabrication of Metal-Modified Diamond Electrodes for Direct Formic Acid Fuel Cells

Kohei Shibano,[1] Michio Murata,[1] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

近年，安全性の高いギ酸を直接電極に供給して発電を行う「直接ギ酸形燃料電池（Direct Formic Acid Fuel Cell: DFAFC）」が注目され始めている[1]．しかし，その開発は途上にあり，なかでも，DFAFC 特有のギ酸酸化反応が起こる負極材料の最適化は重要である．現状，負極材料には，活性表面積の増大や貴金属使用量の低減といった観点から，白金などのギ酸酸化触媒を微粒子として炭素支持体に担持した電極が広く研究されており，触媒の活性と支持体の耐久性の向上が求められている．そこで本研究では，DFAFC の高出力化に向けて，支持体に物理・化学的耐久性の高いホウ素ドープダイヤモンド（Boron-Doped Diamond: BDD）を用い，その表面に白金をはじめとする金属微粒子触媒を担持することで，ギ酸酸化に高い活性を示す電極の作製を試みた．

２．実験

まず，BDD 電極を用いた 1 mM H_2PtCl_6 + 0.5 M H_2SO_4 水溶液の定電位電解（−0.2 V *vs.* Ag/AgCl, 2.4 C）により，白金修飾 BDD（Pt/BDD）電極を作製した．次いで，この Pt/BDD 電極を用いた 1 mM $HAuCl_4$ + 0.5 M H_2SO_4 水溶液の定電位電解（−0.2 V *vs.* Ag/AgCl, 1.8 C）および 1 mM $PdCl_2$ + 0.5 M H_2SO_4 水溶液の定電位電解（−0.2 V *vs.* Ag/AgCl, 1.2 C）により，それぞれ白金–金修飾 BDD（PtAu/BDD）電極および白金–パラジウム修飾 BDD（PtPd/BDD）電極を作製した．これらの電極は，4 M HCOOH + 0.5 M H_2SO_4 水溶液中でのリニアスイープボルタンメトリーにより，ギ酸の酸化特性を評価した．また，それぞれの電極を負極に用いた DFAFC の出力の測定を行った．DFAFC には，Nafion 膜で仕切られた二室型フローセルを用い，負極に 4 M HCOOH + 0.5 M H_2SO_4 水溶液，正極である白金に 2 M H_2O_2 + 0.5 M H_2SO_4 水溶液がそれぞれ供給される系とした．

３．結果および考察

未修飾の BDD（Bare BDD）電極を用いたギ酸水溶液中でのリニアスイープボルタンメトリーでは，酸化還元ピークは確認されなかった一方で，Pt/BDD 電極を用いた場合，0.3 V *vs.* Ag/AgCl および 0.8 V *vs.* Ag/AgCl 付近にそれぞれピークを観測した（Fig）．0.3 V *vs.* Ag/AgCl 付近のピークは，ギ酸の直接酸化反応，0.8 V *vs.* Ag/AgCl 付近のピークは，ギ酸の脱水反応で生じた触媒被毒種の一酸化炭素の酸化反応にそれぞれ由来する[2]．これらの酸化ピークについて，PtAu/BDD 電極を用いた場合には，Pt/BDD 電極を用いた場合と比べて，前者のピーク電流値はおよそ 8 倍に上昇し，後者のピーク電流値はおよそ 4 分の 1 に低下した．これは，白金と金の二元化により，一酸化炭素の被毒が抑制され，ギ酸の直接酸化反応が優位に進行したためであると考えられる．一方，PtPd/BDD 電極を用いた場合，ギ酸の直接酸化ピーク電流値は約 57 倍まで上昇し，一酸化炭素の酸化ピークは消失した．さらに，ギ酸の酸化開始電位は卑にシフトしており，一酸化炭素の被毒が抑制されたことで，ギ酸酸化反応における過電圧が低減したと考えられる．すなわち，パラジウムは大幅な活性の向上をもたらすことが示された．また，それぞれの電極を負極とした DFAFC では，PtPd/BDD 電極を使用した際に最も大きな出力密度（1.02 mW cm^{-2}）が得られた．

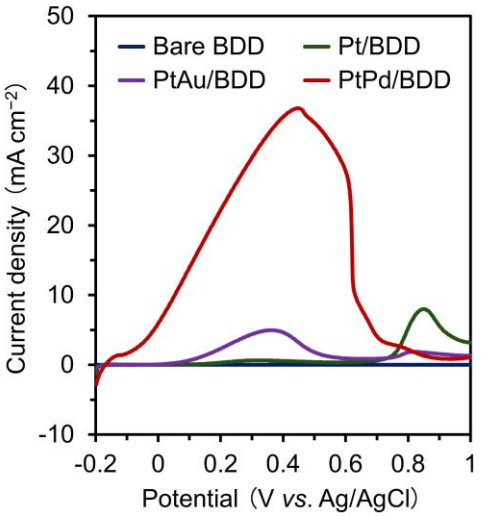


Fig. Linear sweep voltammograms of formic acid oxidation on BDD electrodes modified with Pt-based catalysts.

(1) C. Rice, S. Ha, R. I. Masel, P. Waszczuk, A. Wieckowski, and T. Barnard, *J. Power Sources* **111**, 83 (2002).
(2) A. M. Mohammad, I. M. Al-Akraa, M. S. El-Deab, *Int. J. Hydrog. Energy* **43**, 139 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

単層グラフェン表面に形成した支持膜の生体関連電気化学種の透過性 : 膜孔形成物質のグラミシジンの影響評価法への応用

片岡直輝[1]，大嶋梓[2]，一山巽[1]，鹿間祐希[1]，山口真澄[2]，○上野祐子[1] (中大院理工[1]、NTT 物性基礎研・BMC[2])

Permeability of biological electrochemical species of supported lipid bilayer formed on monolayer graphene : application of pore formation detection by gramicidin

Naoki Kataoka,[1] Azusa Oshima,[2] Tatsumi Ichiyama,[1] Yuki Shikama,[1] Masumi Yamaguchi,[2] and Yuko Ueno[1]
(Chuo Univ.,[1] NTT Basic Research Laboratories·BMC[2])

１．目的

我々は 2 次元材料である単層グラフェン(MG)と人工脂質二分子膜(支持膜)を組み合わせることで、新規電気化学バイオセンサが実現可能と着想した。しかし MG は疎水性であるため、親水的な支持膜の接地面として機能するのは困難である。そこでこれまでに、親水性高分子であるポリ-L-リシン臭化水素酸塩(PL)を MG 表面に修飾した基板（PL/MG）を作製し、この表面に安定した支持膜を形成可能なことを見出した[1]。本研究では、PL/MG 基板の MG を電極として用い、表面に形成した支持膜の生体関連電気化学種の透過性を調べることで支持膜の損傷評価を行うことを目的とした。具体的には、膜孔形成物質のひとつであるグラミシジン D (GrD)を支持膜に作用させ、電気化学種の透過性が変化するかをサイクリックボルタンメトリー(CV)および電気化学インピーダンス分光法(EIS)により調べた。

２．実験

PL/MG 電極は以下の方法で作製した。既報の方法により市販の MG をガラス基板に転写した後[2]、1-ピレンブタン酸スクシンイミジルエステルの *N*,*N*-ジメチルホルムアミド(DMF)溶液（5 mM）を滴下し、室温、DMF 飽和蒸気下で 1 時間静置した後、DMF で十分に洗浄した。次に PL 水溶液（2.5wt%）を滴下し、室温、飽和水蒸気下で 1 時間静置した後、純水で十分に洗浄した。電気化学測定用の試料溶液は、アスコルビン酸ナトリウム(AA)水溶液(1 mM PBS, pH = 7.4)を使用した。支持膜への膜孔形成物質の影響評価は、GrD エタノール溶液(1 mg/mL)を上述の AA 水溶液に終濃度が 1 mg/L となるように添加し、10 分静置した後に測定を開始した。CV 測定はスキャン速度(0.05 V/s)の条件で行い、EIS 測定は周波数範囲を 0.5 Hz － 50 kHz の範囲で行った。参照電極に Ag/AgCl 電極、対極に Pt 電極(23 cm)、作用電極に MG 電極、PL/MG 電極、支持膜形成した PL/MG 電極のいずれか使用した。

３．結果および考察

MG 電極、PL/MG 電極とベシクル融合法により支持膜形成した PL/MG 電極を用いて AA の CV 測定を行ったところ、MG 電極、PL/MG 電極で 0.9 V 付近に観測された AA の酸化ピークが支持膜形成した PL/MG 電極を用いた場合に観測されなかった。また EIS 測定においては、PL/MG 電極と比較して、支持膜形成した PL/MG 電極における AA 酸化反応の電荷移動抵抗が約 43 倍増大した。以上から絶縁体である支持膜が PL/MG 電極表面を十分に被覆していることを確認した。次に支持膜形成した PL/MG 電極を用いて、GrD 溶液添加前後の EIS 測定を行った(Fig.1)。GrD 添加前と比較して、AA 酸化反応の電荷移動抵抗は約 0.84 倍に減少した。以上から、PL/MG 基板表面に形成した支持膜の AA 透過性を測定することで、GrD による支持膜の損傷を追跡できる可能性を示した。

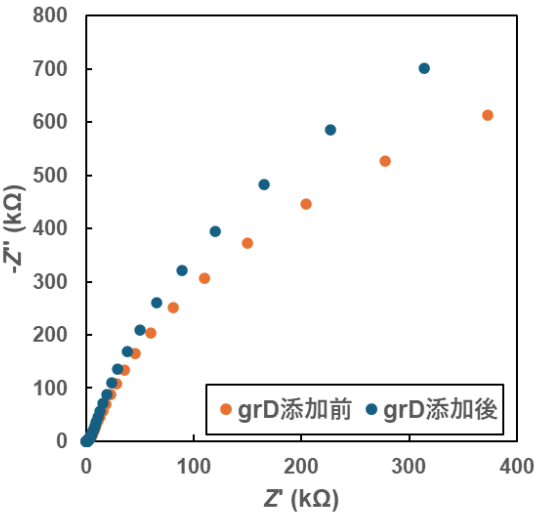


Fig. 1 Nyquist plot of EIS measurements on the PL/MG electrode during AA oxidation reaction, before (orange) and after (blue) the addition of GrD solution.

(1) N. Karaoka et al., The 10th International Symposium on Surface Science (ISSS-10) (2024).
(2) Y. Ueno et al., *Sens. Mater.* **31**, 1157 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ダイヤモンド電極を用いた薄層リアクターにおける電気化学挙動

○大竹敦[1]，淺井夏菜[1]，栄長泰明[1]　（慶應大[1]）

Electrochemical Behavior in Thin-Layer Reactor using Boron-Doped Diamond Electrodes

Atsushi Otake,[1] Kana Asai,[1] and Yasuaki Einaga[1] (Keio Univ.[1])

1．目的

電極反応において、拡散層での物質輸送は反応速度、すなわち電流値に大きな影響を与える。微小電極・くし形電極・薄層リアクター等では、この拡散輸送を制御することで定常電流が得られることが報告されている[1-3]。中でも薄層リアクターは、バルクサイズの電極を用いて簡便に作成できるという利点があり、電極間距離が近接するほど定常電流値が増幅するという報告があるが、その増幅メカニズムは十分に解明されていなかった[3]。そこで本研究では、ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極の小バックグラウンド電流、広い電位窓という特性を活用し、薄層リアクターでの物質輸送と電極反応メカニズムの解明を目的とした。具体的には、2 枚の BDD 電極を対向させて作製した薄層リアクターを用いて電気化学測定を行い、その反応メカニズム、酸化還元種の濃度プロファイルについて議論した。

2．実験

作用極および対極を BDD 電極として、電極間に 50μm, 80 μm, 100 μm, 200 μm, 500 μm および 14 mm のスペーサーを挟むことで、リアクターを作製した。これらのリアクターを用いて、フェロシアン化カリウム溶液中での CV 測定を行った。さらに、その CV 中の対極電位の測定も行った。

3．結果および考察

フェロシアン化カリウム溶液中での CV 測定の結果、電極間距離 200 μm 以下の薄層リアクターにおいて、定常電流が観測された(Figure 1)。また、電極間距離が小さくなるほど電流増幅が見られ、この定常電流値は先行研究に基づく計算値よりも大幅に大きいことが確認された (Figure 2) 。この結果より先行研究の濃度プロファイル(Figure 3A)[3] よりも電極近傍での濃度勾配が大きい新規プロファイル(Figure 3B)を考案した。また、反応中の対極電位を測定により、対極では作用極の逆反応でフェロシアン化カリウムが再生していることが示唆された。 以上より酸化反応の場合、薄層リアクターでは、①陽極での還元種の消費と酸化種の生成、②陰極での還元種の再生、③陽極への還元種の再供給　という三段階の特異的なサイクルにより定常電流の増幅が見られたと考えられる。また、薄層リアクターでは、このサイクルの寄与により、より低濃度の酸化還元種の検出が可能であることを明らかにした。

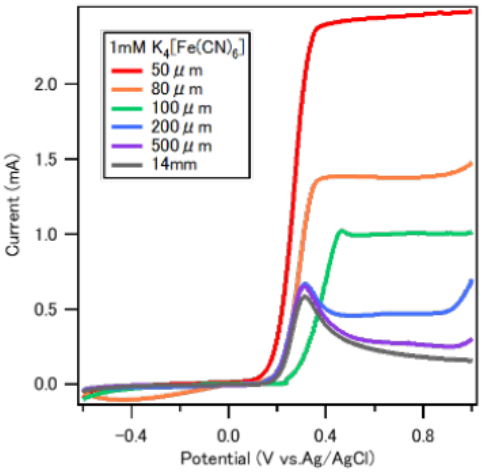


Fig. 1. Cyclic voltammograms of 1mM $K_4[Fe(CN)_6]$ in thin-layer reactors

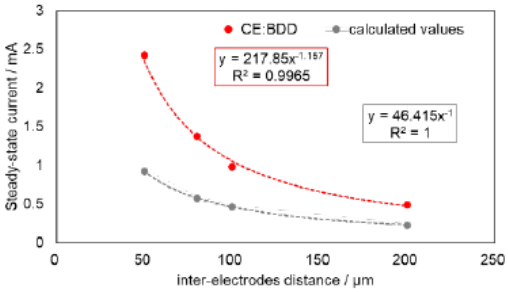


Fig. 2. Relationship between steady-state current and inter-electrode distance

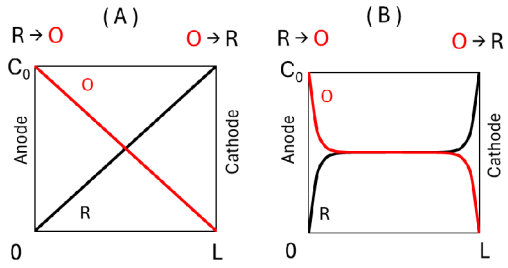


Fig. 3. Concentration profiles in thin-layer reactor: (A) Conventional model, (B) Proposed model

(1) Montenegro, M. I., Queiros, M. A. & Daschbach, J. L. *Microelectrodes : Theory and Applications*. (Kluwer Academic, Dordrecht ; Boston, 1991).
(2) Tomčík, P. Microelectrode Arrays with Overlapped Diffusion Layers as Electroanalytical Detectors: Theory and Basic Applications. *Sensors.* **13**, 13659–13684 (2013).
(3) Larry B. Anderson & Charles N. Reilley. THIN-LAYER ELECTROCHEMISTRY : STEADY-STATE METHODES OF STUDYING RATE PROCESSES. *J. Electroanalysis Chemistry.* **10**, 295-305 (1965).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S3(講義棟0035) | 光電気化学とエネルギー変換

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 11:00 S3(講義棟0035)

セッション１１（一般講演・学生講演）

座長:影島 洋介(信州大学)

主催：光電気化学研究懇談会

9:30 ~ 9:45

[S3_3_01(学生講演)]

光触媒を用いたグルコース分解によるメタン生成

〇上坂 侑正[1]、川勝 葵央[1]、臼杵 翔[1]、中田 一弥[1] (1. 東京農工大学)

9:45 ~ 10:00

[S3_3_02(学生講演)]

磁性酸化物を助触媒としたTiO$_2$光触媒のH$_2$O$_2$生成

〇平山 廉[1]、高山 直人[1]、入澤 瑞希[1]、鈴木 拓[1]、郡司 貴雄[1] (1. 北九州市立大学)

10:00 ~ 10:15

[S3_3_03(学生講演)]

AgCo助触媒を担持したTiO$_2$光触媒によるCO$_2$光還元

〇前田 早嬉[1]、川田 稀士[1,2]、井口 翔之[1]、浪花 晋平[1]、西本 大夢[2]、寺村 謙太郎[1,3] (1. 京都大学、2. 住友金属鉱山 、3. 京都大学福井謙一記念研究センター)

10:15 ~ 10:30

[S3_3_04(学生講演)]

コアシェル型Ag@Cr助触媒を担持したZnTa$_2$O$_6$の水を電子源とするCO$_2$光還元

〇川田 稀士[1,2]、井口 翔之[1]、浪花 晋平[1]、西本 大夢[2]、寺村 謙太郎[1,3] (1. 京都大学、2. 住友金属鉱山（株）、3. 京都大学福井健一記念研究センター)

10:30 ~ 10:45

[S3_3_05(一般講演)]

高性能光触媒による水素発生のためのデンドライト型ナノシリカチタニア

スバギョ リキ[2]、アニンディカ ガルセリナ　リズキ[2]、ウタミ ディアナ　イナス[2]、サリフディン ワヒド　シディック[3]、チャン レイ[4]、ジョビタ ステラ[2]、アグスティナ カウィヤトゥル　リバ[2]、ミジャン ヌルル　アシキン[5]、ゼトラ ユルフィ[2]、バフルジ ハスリザ [3]、スヘンダー ダダン[1]、マワダ フィディア　アッザロ　ヌル[1]、プラセティヨコ ディディック [2]、〇ビスリ サトリア[1]、アラメル アラメル[6]、クスマワティ ユリ [2] (1. 東京農工大学、2. スラバヤ工科大学、3. ブルネイ・ダルサラーム大学、4. シンガポール国立大学、5. マレーシア国民大学、6. ナノセンター・インドネシア)

10:45 ~ 11:00

[S3_3_06(一般講演)]

光エッチングによるCdS-Pt光触媒形態の最適化

〇長川 遥輝[1]、立間 徹[2] (1. 茨城大学、2. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

光触媒を用いたグルコース分解による CH_4 生成

○上坂侑正[1]，川勝葵央[1]，臼杵翔[1]，中田一弥[1]（農工大 BASE[1]）

Production of Methane by Photocatalytic Degradation of Glucose
Yuma Uesaka,[1] Kio Kawakatsu,[1] Sho Usuki,[1] Kazuya Nakata[1] (Tokyo University of Agriculture and Technology[1])

1．目的

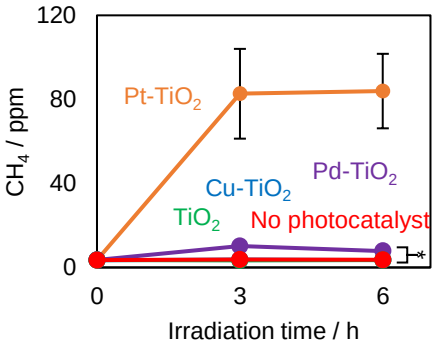
メタンは，燃料や合成ガスなどの化学原料として工業的に極めて重要な化合物である．しかし，現在のメタン供給は主に天然ガスの精製に依存しており，化石資源の枯渇が進む中，その持続可能性に対する懸念が高まっている．本研究では，持続可能なメタン生成プロセスの構築を目的とし，再生可能資源として注目されているバイオマス由来化合物のグルコースを原料とした光触媒反応について検討を行った．光触媒には環境負荷が低く，化学的安定性に優れた TiO_2 を基材として用いた．また，TiO_2 は単体でも光触媒活性を示すが，本研究では光触媒活性を向上させるために金属助触媒の担持に着目した．具体的には，金属助触媒/TiO_2 界面でショットキー障壁を形成し，電子の捕捉に有利であることが報告されている Pt，Pd，Cu の 3 種の遷移金属を担持した TiO_2 を用い，グルコース分解による CH_4 の生成量を比較検討した．さらに，光触媒を用いたグルコース分解による CH_4 生成のメカニズムについて考察した．

2．実験

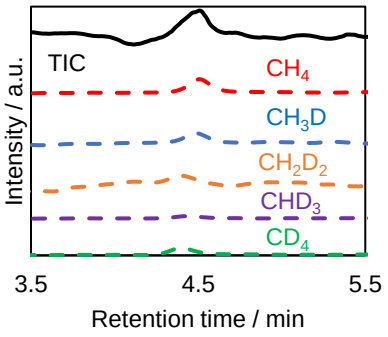
光触媒を用いたグルコース分解を行うために，光源として 300 W HgXe ランプを使用し，照射強度は 50 mW cm^{-2} に設定した．反応溶液として 25 mmol L^{-1} のグルコース水溶液を用いた．光触媒表面への金属の担持は光析出法により行った．光照射開始から 0，3，6 時間後に反応容器内の気相を採取し，ガスクロマトグラフィーにて定性・定量分析を行った．また，液相成分の分析のため，照射開始から 0，6 時間後に反応溶液を採取し，高速液体クロマトグラフィーにより定性・定量分析を行った．

3．結果および考察

Fig．1 に光照射下における各光触媒を用いた際の CH_4 の生成量の経時変化を示す．光照射開始から 6 時間後において，Pt-TiO_2 および Pd-TiO_2 を用いた場合，それぞれ 83.96 ppm，7.82 ppm の CH_4 の生成が確認できた．一方，Cu-TiO_2 および TiO_2 を用いた場合，CH_4 の生成は確認できなかった．この結果から，光触媒を用いた CH_4 生成において TiO_2 への Pt 担持が顕著な活性向上をもたらすことが明らかとなった．また，Pt-TiO_2 および Pd-TiO_2 を用いた場合では，CH_4 の他に H_2 の生成も確認でき，Pd-TiO_2 の方が生成量が多かった．一般的に Pt-TiO_2 は Pd-TiO_2 よりも H_2 生成に有利であることが報告されているが，本研究では Pd-TiO_2 がより多くの H_2 を生成した．この理由を考察するために，Pt-TiO_2, Pd-TiO_2 存在下での H_2 の分解について調査した．その結果，各触媒の H_2 の分解量に有意な差は見られなかった．このことから，光触媒による CH_4 および H_2 生成は主に金属助触媒表面で進行する還元反応であり，Pt では主に CH_4 生成が進行し，Pd では H_2 生成が優先される反応選択性の違いが存在することが示唆された．さらに，光触媒によるメタン生成の反応経路をより詳細に検討するために，グルコース重水溶液を用いた実験を行い，生成したメタンの質量分析を実施した（Fig．2）．その結果，質量数 16，17，18，19，20 のメタンが検出され，光触媒反応における H^+ の供給源が水分解とグルコース分解の両方に由来することが明らかとなった．



Fig．1．Amount of produced CH_4 (n=3, *: $p<0.05$).



Fig．2．Mass spectra of methane produced by photocatalytic degradation of glucose in D_2O solution.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

磁性酸化物を助触媒とした TiO_2 光触媒の H_2O_2 生成

○平山 廉[1]，高山 直人[1]，入澤 瑞希[1]，鈴木 拓[1]，郡司 貴雄（北九大[1]）

Photocatalytic Production of Hydrogen Peroxide with Ferrite Co-Catalyst on TiO_2
Ren Hirayama,[1] Naohito Takayama,[1] Mizuki Irizawa,[1] Takuya Suzuki,[1] and Takao Gunji[1] (The University of Kitakyushu.[1])

１．目的

H_2O_2 は多機能で保存が容易で環境に優しい酸化物であるため、環境浄化や温室効果ガスを出さないエネルギーとして注目が集まっている。しかし、現在の H_2O_2 生産プロセスは問題点が多いため、代替プロセスとして光触媒が注目されている[1]。

本研究では光触媒反応による H_2O_2 生成活性を大幅に向上させることを目的として、ORR に対して優れた電極触媒性能が報告されている $CoFe_2O_4$(以降、COFO と略称)[2]と $CuFe_2O_4$(以降、CUFO と略称)[3]を助触媒として取り上げ、光触媒活性評価を行った。

２．実験

助触媒として使用する COFO と CUFO は共沈法を用いて合成した。COFO は塩化鉄と塩化コバルトをモル比が Fe/Co=1.285 になるようにイオン交換水 40 mL に溶解し、1 mol/L のアンモニア水溶液を用いて pH が 10 になるように滴定を行った。得られた溶液を 80 ℃で 2 時間熱攪拌を行った。遠心分離機で沈殿を分離、回収し、1 晩乾燥させ、前駆体粉末を得た。前駆体粉末を乳鉢で粉砕し、電気炉に入れ、600 ℃で 12 時間焼成を行い、目的試料を得た。CUFO は塩化鉄と塩化銅をモル比が Fe/Cu=2 になるようにイオン交換水 40 mL に溶解し、0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH が 9 になるように滴定を行った。滴定後、80 ℃で 2 時間加熱攪拌を行った。加熱した溶液は遠心分離機を用いて、洗浄用のドライゾールで 4 回洗浄を行い、沈殿を分離、回収し、前駆体粉末を得た。前駆体粉末を乳鉢で粉砕し、電気炉に入れ、770 ℃で 12 時間焼成を行い、目的物質を得た。

合成した試料の XRD、FE-SEM、TEM 測定による物性評価、ORR、EIS 測定による電気化学測定を行った。さらに、疑似太陽光照射下で酢酸を分解し、発生した CO_2 量をガスクロマトグラフィーで測定し、光照射後に含まれる H_2O_2 濃度の測定を、UV を利用したヨードメトリー法で測定を行った。作成した試料と市販の TiO_2(P25)を酢酸溶液中で拡散させ、超音波攪拌を行い、混合試料を作成した。

３．結果および考察

共沈法を用い、逆スピネル構造の COFO および CUFO の合成を行った。XRD や SEM-EDS などのキャラクタリゼーションから、目的物が得られたことを確認した。Fig.1 は酢酸分解を行った 2 時間後の溶液中に含まれている過酸化水素濃度の比較図である。単体の TiO_2 の H_2O_2 生成量と比べると、COFO/TiO_2 混合試料は単体の TiO_2 の約 3 倍の H_2O_2 生成量を、CUFO/TiO_2 混合試料は単体の約 16 倍の H_2O_2 生成量が得られた。これらの結果からフェライト構造中の Cu が光触媒反応、特に H_2O_2 生成反応に大きく寄与していることが分かった。また、ORR 測定の結果、還元側の COFO、CUFO が酸素還元反応を促進していることも確認している。これは高効率で空気中の酸素が助触媒上で還元反応したことに起因していると考えられ、酢酸を用いた H_2O_2 生成反応の結果をよく支持している。学会では、これらのデータが得られた要因を電気化学インピーダンス分光法などで調査した結果についても詳しく発表する予定である。

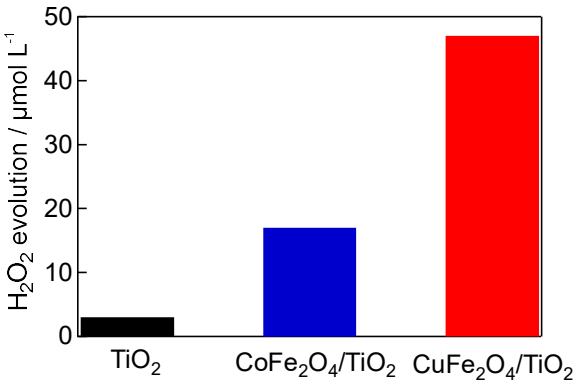


Figure1. Hydrogen peroxide concentration in acetic acid solution after 2 hours of light irradiation. TiO_2 (black), $CoFe_2O_4/TiO_2$ (blue), $CuFe_2O_4/TiO_2$ (red).

(1) H. Zhou, B. Li, J. Liu, W. Yang, W. Wang, X. Hu and S. Wang, *Process Saf. Environ. Prot.*, 2024, **183**, 355-364
(2) Z. Zhang, M. Yan, Z. Xiong, S. Wang and C. Li, *J. Energy Storage*, 2024, **101**, 113668
(3) S. Tian, Y. Tu, J. Chen, G. Shao, Z. Zhou and Z. Ren, *Sep. Purif*, 2021, **279**, 119727

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

AgCo 助触媒を担持した TiO_2 光触媒による CO_2 光還元

○前田 早嬉[1]，川田 稀士[1,2]，井口 翔之[1]，浪花 晋平[1]，西本 大夢[2]，寺村 謙太郎[1,3]
（京都大学[1]，住友金属鉱山[2]，京都大学福井謙一記念研究センター[3]）

1．目的

近年，光触媒を用いた CO_2 光還元に大きな注目が集まっており，CO_2 光還元を選択的に進行させるために，Ag 助触媒の担持が有効であることが知られている．我々は，Ag 助触媒の担持方法として超音波還元法（USR 法）を用いると，シングルナノサイズの Ag ナノ粒子助触媒を担持することができ，CO_2 光還元活性が向上することを報告した．[1] また，正孔による酸化反応の助触媒として Co を共担持させると，高い CO 選択性を維持したまま CO 生成速度が大幅に向上することを見出した．[2] 本研究では，USR 法により様々な TiO_2 に Ag と Co 助触媒を共担持した光触媒（$AgCo/TiO_2$）を作製し，2-プロパノール（2-PrOH）を正孔捕捉剤に用いて水中での CO_2 光還元活性を評価した．

2．実験

TiO_2 は，触媒学会から提供された参照触媒である JRC-TIO-2，JRC-TIO-4(2)，JRC-TIO-9，JRC-TIO-13，JRC-TIO-16，および，ST-01 を用いた．2-PrOH に各種 TiO_2，Ag_2O，$Co(OH)_2$ を分散させ，2 h 超音波を照射して (26 kHz，50 W) AgCo 助触媒を担持した．

CO_2 光還元活性は，CO_2 流通型回分式反応装置を用いて評価した．光触媒 0.2 g を 2-PrOH (0.1 M) と $NaHCO_3$ (0.1 M) の混合水溶液 200 mL に分散させ，流量 30 mL min^{-1} の CO_2 流通下で反応管外部から光照射を行った．光源には 300 W Xe ランプ（全光照射）を用い，生成ガスの分析にはオンラインの TCD-GC 及び FID-GC を用いた．また反応溶液中に生成したアセトンを FID-GC を用いて定量した．

3．結果および考察

Fig. 1 に，助触媒を担持していない TiO_2，Ag/TiO_2，Co/TiO_2，$AgCo/TiO_2$ の CO_2 光還元活性を示す．助触媒を担持しない場合には活性を示さなかった．また，Co のみもしくは Ag のみを担持した場合，H_2 と CO がわずかに生成したが，CO 生成速度および CO 選択性は低い値であった．一方，Ag と Co 助触媒を共担持させると，Ag のみを担持した時と比較して CO 生成速度が 4 倍以上に向上し，CO 選択性はほぼ 100 % であった．このことから，Ag と Co 助触媒の共担持が TiO_2 の CO_2 光還元活性を向上させることが明らかである．また，活性評価前後の反応溶液を分析した結果，2-PrOH の 2 電子酸化生成物であるアセトンが生成することを見出した．アセトンの生成量は，CO と H_2 の生成量の合計とほぼ同じであり，反応で消費された励起電子数と正孔数の比がほぼ 1 であったことから，2-PrOH が正孔捕捉剤として機能し，CO_2 光還元が進行していることが示唆された．

Fig. 2 に各種 $AgCo/TiO_2$ 光触媒の CO_2 光還元活性を示す．用いる TiO_2 の種類によって CO_2 光還元活性には違いが見られ，中でも JRC-TIO-4(2) を用いた場合に，最も高い CO 生成速度を示した．また，このときの CO 選択性はほぼ 100 % であった．発表では，各種キャラクタリゼーションをもとに，CO_2 光還元活性の違いをもたらす要因について議論する．

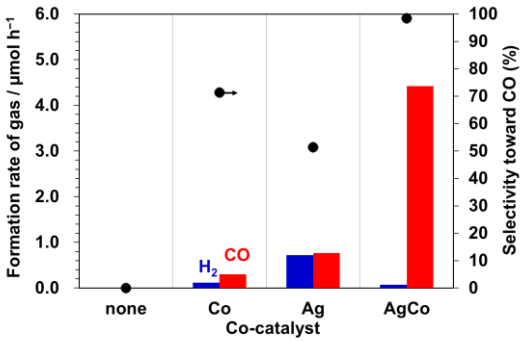


Fig. 1. Photocatalytic activity of TiO_2, Co/TiO_2, Ag/TiO_2 and $AgCo/TiO_2$ for the conversion of CO_2 using 2-PrOH as a hole scavenger.

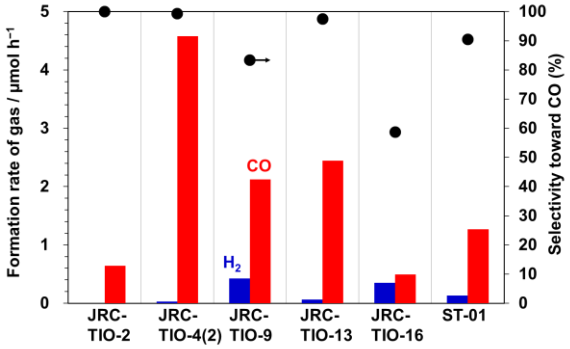


Fig. 2. Photocatalytic activity of various $AgCo/TiO_2$ for the conversion of CO_2 using 2-PrOH as a hole scavenger.

1) K. Kawata, S. Iguchi, S. Naniwa, T. Tanaka, M. Nishimoto, and K. Teramura, *Catal. Sci. Technol.*, **14**, 6207 (2024).
2) S. Wang, K. Teramura, T. Hisatomi, K. Domen, H. Asakura, S. Hosokawa, and T. Tanaka, *Chem. Sci.*, **12**, 4940 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

コアシェル型 Ag@Cr 助触媒を担持した $ZnTa_2O_6$ の水を電子源とする CO_2 光還元

○川田稀士[1,2]，井口翔之[1]，浪花晋平[1]，西本大夢[2]，寺村謙太郎[1,3]
（京都大[1]，住友金属鉱山[2]，京大福井健一記念研究セ）

Photocatalytic conversion of CO_2 with H_2O over $ZnTa_2O_6$ modified with core-shell structured Ag@Cr-cocatalyst

Kio Kawata,[1,2] Shoji Iguchi,[1] Shimpei Naniwa,[1] Masamu Nishimoto,[2] and Kentaro Teramura[1,3]
(Kyoto Univ.,[1] Sumitomo Metal Mining[2], Kyoto Univ., Fukui Institute for Fundamental Chemistry[3])

１．目的

近年，光触媒を用いた H_2O を電子源とする CO_2 光還元に大きな注目が集まっている．競合する H_2 生成を抑え，選択的に CO_2 光還元を進行させるには Ag 助触媒の担持が有効であることが知られている．我々は最近，Ag 助触媒の担持方法として超音波還元法（USR 法）を用いた場合に，シングルナノサイズの Ag ナノ粒子を $ZnTa_2O_6$ 半導体光触媒に担持することができ，従来の他の手法で担持した場合に比べ高い CO_2 光還元活性が発現することを報告した[1]．しかし，CO 生成速度は 70 μmol h^{-1} 程度であり，さらなる活性向上が求められる．助触媒粒子の表面を Cr 種でコートすると，水分解による H_2 生成反応や H_2O を電子源とする CO_2 光還元の活性が向上することが報告されている[2,3]．本研究では，USR 法により担持した Ag 助触媒へ Cr 種をコートした Ag コア Cr シェルのコアシェル型 Ag@Cr 助触媒を $ZnTa_2O_6$ に担持し，H_2O を電子源とした CO_2 光還元活性を評価した．

２．実験

$ZnTa_2O_6$ は ZnO と Ta_2O_5 を原料とする固相法で合成した．また合成した $ZnTa_2O_6$ と Ag_2O を加えたエタノール溶液に，周波数 28 kHz と 45 kHz の 2 周波切替発振モードで 3 時間超音波照射をし，Ag 助触媒を担持した ($Ag/ZnTa_2O_6$)[1]．さらに，純水に $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ を加え，その反応溶液に $Ag/ZnTa_2O_6$ を分散させ，Ar 流通下で，400 W 高圧水銀灯を用いて光照射を行い，Cr コートを施した ($Ag@Cr/ZnTa_2O_6$)．H_2O を電子源とする CO_2 光還元活性は，CO_2 流通型回分式反応装置を用いて評価した．光源には 400 W 高圧水銀灯を用い，光触媒 0.5 g を 0.1 M の $NaHCO_3$ 水溶液 1.0 L に分散させ，30 mL min^{-1} の CO_2 流通下で反応管内部から光照射を行った．生成ガスの分析には TCD-GC 及びメタナイザー付きの FID-GC を用いた．

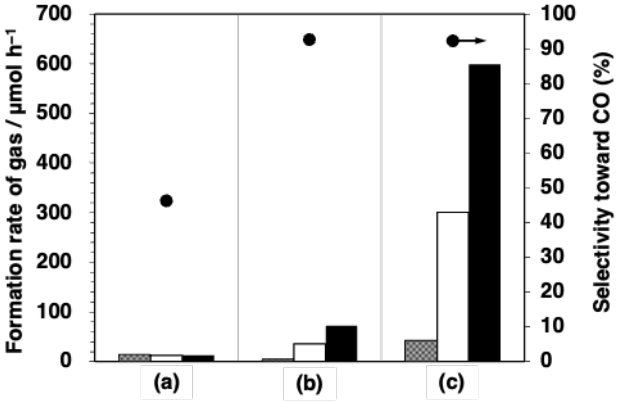


Fig. 1 Formation rates of H_2 (gray), O_2 (white), and CO (black), and selectivity toward CO evolution (black ●) in the photocatalytic conversion of CO_2 by H_2O over (a) bare $ZnTa_2O_6$, (b) $Ag/ZnTa_2O_6$, (c) $Ag@Cr/ZnTa_2O_6$.

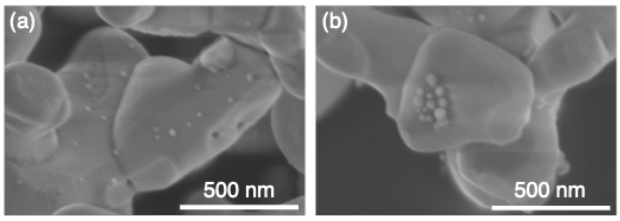


Fig. 2 SEM images of $Ag@Cr/ZnTa_2O_6$; (a) before and (b) after photocatalytic reactions.

３．結果および考察

Fig. 1 に，$ZnTa_2O_6$，$Ag/ZnTa_2O_6$，ならびに $Ag@Cr/ZnTa_2O_6$ の光触媒活性を示す．Ag@Cr 助触媒を担持すると，CO 生成速度 (600 μmol h^{-1}) と CO への選択率 (92 %) の両面で非常に優れた活性を示すことを見出した．とりわけ，CO 生成速度が $ZnTa_2O_6$ や $Ag/ZnTa_2O_6$ に比べ，それぞれ 50 倍ならびに 8.5 倍に向上した．透過電子顕微鏡 (TEM) による観察や X 線吸収分光 (XAS) 測定の結果，メタリックな Ag 粒子の周りに，$Cr(OH)_3$ の層が形成されていることを明らかにした．また，走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて光触媒反応前後の $Ag@Cr/ZnTa_2O_6$ を観察した結果，光触媒反応中に Ag 粒子が $ZnTa_2O_6$ の露出した特定の部位に集まっていく「再配置」が観察された (Fig. 2)．以上より，Ag 助触媒粒子への Cr コートに加えて，Ag 助触媒粒子の再配置を誘起する $ZnTa_2O_6$ の特異な表面構造が，高活性をもたらした要因であると考えている[4]．

(1) K. Kawata, S. Iguchi, S. Naniwa, T. Tanaka, M. Nishimoto, and K. Teramura, *Catal. Sci. Technol.* **14**, 6207 (2024).
(2) M. Qureshi, T. Shinagawa, N. Tsiapis, and K. Takanabe, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **5**, 8079 (2017).
(3) R. Pang, K. Teramura, H. Tatsumi, H. Asakura, S. Hosokawa, and T. Tanaka, *Chem. Commun.* **54**, 1053 (2018).
(4) K. Kawata, S. Iguchi, S. Naniwa, M. Nishimoto, and K. Teramura, *ACS Catal.* accepted (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高性能光触媒による水素発生のためのデンドライト型ナノシリカチタニア

スバギョ リキ[2]、アニンディカ ガルセリナ リズキ[2]、ウタミ ディアナ イナス[2]、サリフディン ワヒドシディック[3]、チャン レイ[4]、ジョビタ ステラ[2]、アグスティナ カウィヤトゥル リバ[2]、ミジャン ヌルル アシキン[5]、ゼトラ ユルフィ[2]、バフルジ ハスリザ[3]、スヘンダー ダダン[1]、マワダ フィディア アッザロ ヌル[1]、プラセティヨコ ディディック[2]、**○ビスリ サトリア**[1]、アラメル アラメル[6]、クスマワティ ユリ[2]（1. 東京農工大学、2. スラバヤ工科大学、3. ブルネイ・ダルサラーム大学、4. シンガポール国立大学、5. マレーシア国民大学、6. ナノセンター・インドネシア）

Dendritic nanosilica titania for high-performance photocatalytic hydrogen evolution

R. Subagyo, G. R. Anindika, D. I. Utami, W. S. Sarifuddin, L. Zhang, S. Jovita, K. R. Agustina, N. A. Mijan, Y. Zetra, H. Bahruji, D. Suhendar, F. A. N. Mawaddah, D. Prasetyoko, **Satria Z. Bisri,** Arramel, Y. Kusumawati* (Tokyo University of Agriculture and Technology,[1] Institut Teknologi Sepuluh Nopember[2], Universiti Brunei Darussalam[3], National University of Singapore[4], Universiti Kebangsaan Malaysia[5], Nano Center Indonesia[6])

1．目的

クリーンで再生可能なエネルギー源を開発するための様々な選択肢の中で、グリーン水素（H_2）は、太陽光照射下で光触媒システムを介して効果的に水を分解することを条件として、非常に有望なクリーンエネルギーキャリアとして浮上している。二酸化チタン（TiO_2）は、その堅牢性と費用対効果で知られているが、限られた表面積や、最適ではない電荷分離などの課題に直面している。シリカ骨格、特に樹枝状繊維構造は、アクセス可能な大きな孔と豊富な表面サイトを提供することにより、これらの欠点を緩和することができる。ここでは、TiO_2の異なる結晶相、すなわちアナターゼ、ルチル、および混合ルチル-アナターゼが、共触媒なしでH_2発生を促進する樹枝状繊維状ナノシリカ-チタニア（DFNST）の光触媒性能にどのように影響するかを探る。

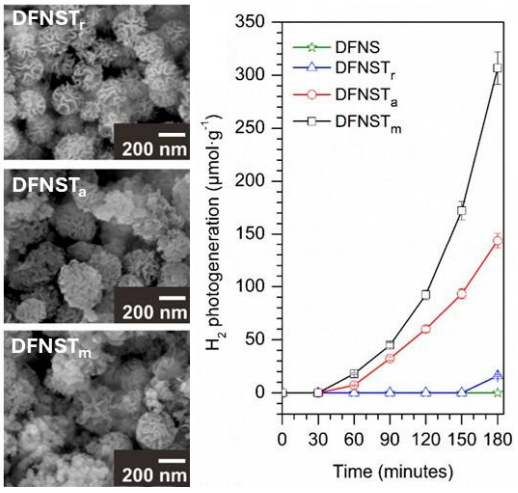


図 1.. さまざまなチタン酸化物結晶相を含む樹枝状（デンドリティック）ナノシリカ–チタニアの走査型電子顕微鏡画像と、それに伴う光触媒の水素生成性能。(1)

2．実験

DFNST コンポジットは、シード-マイクロエマルション結晶化に基づく低温還流戦略によって合成された。セチルトリメチルアンモニウムブロミド（CTAB）が構造指示剤として機能し、テトラエチルオルソシリケート（TEOS）を導入する前に、1-ブタノールとシクロヘキサン中に尿素とともに溶解させた。アナターゼ、ルチル、または混合相の TiO_2シードがこの段階で組み込まれ、チタニアが開発中のシリカマトリックス全体に統合されるようにした。熱処理、遠心分離、焼成の後、得られた材料は、TiO_2で埋め込まれた樹枝状の繊維状シリカ骨格を特徴とし、電荷キャリアの再結合を緩和しながら表面活性サイトを強化するように設計された。包括的な特性評価は、これらの構造的属性を確認した。X線回折は TiO_2相を示し、電子顕微鏡と Brunauer-Emmett-Teller（BET）分析は、表面積が向上したメソポーラスネットワークを明らかにした。X 線光電子分光法は、電子輸送と再結合抑制に重要な、強い Si-O-Ti 結合をさらに証明した。その後、紫外可視拡散反射分光法とフォトルミネッセンスを用いた光学的研究により、バンドギャップエネルギーとキャリアダイナミクスが測定され、相構造、欠陥状態、界面効果の相互作用が光触媒による水素生成に関連していることがわかった。

3．結果および考察

実験データは、ルチル単独（DFNSTr）を含む DFNST は最小限の利点しか与えなかったが、アナターゼ（DFNSTa）および最も顕著なルチル-アナターゼ混合（DFNSTm）との複合体は、可視光下での H_2発生率を劇的に改善した。最高性能は DFNSTm によって達成され、これは大きな表面積、有益なバンドアライメント、効率的な電荷分離のためのヘテロ相接合に起因する。メソポーラス骨格と強化された親水性によって補完されたこれらの特徴は、高い水吸着と再結合の減少をもたらし、光触媒による水分解を加速させた。この研究により、DFNST 複合材料における慎重に調整された結晶相と強固な界面結合の重要性が強調され、これらの設計原理が将来のグリーン水素技術に広く応用できることが示唆された。

(1) R. Subagyo, S.Z. Bisri, Arramel, Y. Kusumawati, et al., *ACS Applied Energy Materials,* 8, 1598-1608 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

光エッチングによる CdS-Pt 光触媒形態の最適化

○長川遥輝[1]，立間　徹[2]（茨城大[1]，東大[2]）

Morphology Optimization of CdS-Pt Photocatalysts by a Photoetching Process

Haruki Nagakawa[1] and Tetsu Tatsuma[2] (Ibaraki Univ.,[1] The Univ. of Tokyo[2])

1．目的

硫化カドミウム(CdS)は可視光吸収に適したバンドギャップと，水の還元による水素生成に適した伝導帯下端電位を持つ．しかし，光触媒反応中に光腐食を起こしやすいという欠点もある．これは，励起電子よりも正孔の消費が遅い場合に進行しやすい．本研究では，この光腐食反応を利用して，光触媒粒子の形態を自動的に最適化する「光エッチングプロセス」の確立を試みた（Fig. 1）．

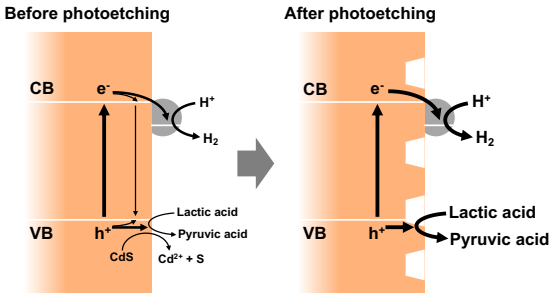


Fig.1.　Photocatalytic reaction before and after the photoetching.

2．実験

最初に，液相法で得られた zincblende CdS を，NaCl と $CaCl_2$ の混合溶融塩中，600 ºC での熱処理により高結晶性の wurtzite CdS (Fig. 2a)を作製した[1]．得られた CdS 粒子に，electron trap deposition (ETD)法により Pt 助触媒を担持した[2]．電子ドナーとしての乳酸存在下，不活性ガスを通気した溶液中で，CdS に 30 分間可視光照射すると(430 nm, 48.9 mW cm^{-2})，粒子表面の硫化物イオン欠陥部に電子がトラップされ，Cd 金属として析出する．ここに$[PtCl_6]^{2-}$を添加すると，ガルバニック置換($2Cd + Pt^{4+} \rightarrow Pt + 2Cd^{2+}$)が進行し，Pt のナノ粒子が析出する(Fig. 2b)．こうして得た Pt 担持 CdS を CdS-Pt(ETD)と表記する．CdS-Pt(ETD)の光エッチングは，不活性ガスを通気した乳酸溶液中で，60 分間可視光照射することで行った(430 nm, 6.2 or 48.9 mW cm^{-2})．

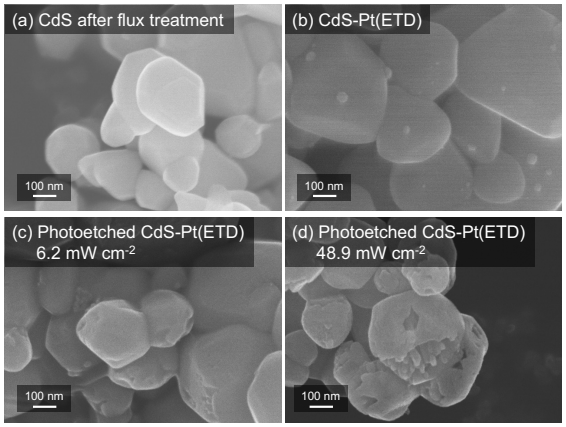


Fig. 2.　SEM images of (a) CdS after flux treatment, CdS-Pt(ETD) (b) before light irradiation, after 60 min light irradiation with (c) 6.2 mW cm^{-2} and (d) 48.9 mW cm^{-2}.

3．結果および考察

CdS-Pt(ETD)に乳酸存在下で 60 分光照射すると，CdS 粒子の形態変化が確認され，光強度が高い方が顕著にエッチングされていた(Figs. 2c and 2d)．この光エッチングは，正孔による乳酸の酸化が，CdS の光励起による電子－正孔対の生成や励起電子による水の還元より遅い(すなわち律速段階である)場合に，余った正孔により CdS 自身が酸化されることで起こる．そのため，光強度が高く電子－正孔対の生成が速い条件において，エッチングはより進行しやすくなる．CdS-Pt(ETD)がエッチングされ pore が形成されると，CdS 粒子 1 つあたりの体積が減少し，光吸収量も減少する．しかし CdS 懸濁液中の粒子濃度が十分高ければ，照射したすべての光子が吸収されるため，系全体としての外部量子収率は低下しない．むしろ，粒子内部で励起されたキャリアが粒子表面に到達するまでの距離が短くなり，再結合頻度が低下するため，内部量子収率，ひいては外部量子収率も上昇すると期待される．

そこで，光エッチングした CdS-Pt(ETD)の水素生成活性を，アルカリ性溶液中で評価した．CdS 光触媒は，高濃度のアルカリ性水溶液中において，最表面が酸化され，光腐食が抑制される[3]．電子ドナーとして isopropanol を含んだ NaOH 水溶液中では，CdS-Pt(ETD)による光触媒水素生成の速度は，光エッチング処理によって 5.6 倍上昇し，86.1 ± 7.9% (n = 3)の高い外部量子収率が得られた．また，ICP-AES で反応後の水溶液を分析した結果，CdS の光腐食による Cd イオンの溶出は確認されなかった．以上より，「光エッチングプロセス」によって乳酸の酸化反応と他の光触媒反応過程との速度バランスを最適化し，量子収率と安定性を向上できることが明らかになった．

(1) H. Nagakawa, and T. Tatsuma, *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 14652 (2022).
(2) H. Nagakawa, and T. Tatsuma, *J. Phys. Chem. C* **127**, 20337 (2023).
(3) H. Nagakawa, *Phys. Status Solidi A* **221**, 2400213 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学６

座長:中村 暢文(東京農工大学)

主催：生物工学研究会

9:00 ~ 9:15

[S5_3_01(学生講演)]

メチル化DNAが鎖置換能を持つDNAポリメラーゼのDNA伸長効率に与える影響とそれを利用した電極上でのメチル化DNA検出

〇富澤 美月[1]、渡邉 貴和子[1]、塚越 かおり[1]、池袋 一典[1] (1. 東京農工大学大学院)

9:15 ~ 9:30

[S5_3_02(学生講演)]

レオ・インピーダンス測定を用いた温度応答性高分子ゲルの挙動評価

〇常木 美那[1]、山縣 義文[1,2]、宮本 圭介[2]、高田 主岳[3]、Loew Noya[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. アントンパール・ジャパン、3. 名古屋工業大学)

9:30 ~ 9:45

[S5_3_03(学生講演)]

水系バインダー・多孔質炭素・乳酸酸化酵素を用いた酵素インクの開発

〇大守 麻尋[1]、清水 一郎[1]、花崎 充[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. レゾナック)

9:45 ~ 10:00

[S5_3_04(学生講演)]

PEDOT/PSSを用いた自己駆動型乳酸センサの開発

〇金澤 菜々葉[1]、Loew Noya[1]、松久 直司[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. 東京大学)

©公益社団法人電気化学会

メチル化 DNA が鎖置換能を持つ DNA ポリメラーゼの DNA 伸長効率に与える影響とそれを利用した電極上でのメチル化 DNA 検出

○富澤美月[1]、渡邉貴和子[1]、塚越かおり[1]、池袋一典[1]（東農工大院[1]）

The effect of DNA methylation on the DNA elongation efficiency of strand-displacement DNA polymerase and the detection of DNA methylation on an electrode using this effect.

Mizuki Tomizawa,[1] Kiwako Watanabe,[1] Kaori Tsukakoshi,[1] and Kazunori Ikebukuro [1]
(Tokyo Univ. of Agriculture and Technology[1])

１．目的

DNA のメチル化は遺伝子発現の制御に関与しており、異常なメチル化は先天性疾患、がん、精神疾患など様々な疾患と関連がある。現在広く用いられているメチル化 DNA 検出手法である Bisulfite sequencing 法は、検査に手間、時間、コストがかかることが課題である。そこで本研究では迅速かつ簡便なメチル化 DNA 検出手法の開発を目指した。

二本鎖 DNA (dsDNA) の解離のしやすさは DNA のメチル化に影響を受けることが知られている [1]。そこで、鎖置換能を持つ DNA ポリメラーゼの DNA 伸長効率は DNA のメチル化の影響を受けると仮説を立てた。鎖置換能とは DNA の伸長時に dsDNA を剥がしながら新たな DNA 鎖を合成する能力であり、この仮説を検証するため鎖置換能を持つ DNA ポリメラーゼを用いる DNA 増幅手法である Loop-mediated isothermal amplification (LAMP) 法を用いた [2]。まず LAMP 法による DNA 伸長を、dsDNA に結合することで蛍光を発する SYBR Green I による蛍光強度として検出した。その後、装置の小型化が可能であり迅速かつ簡便な検出法として応用することのできる電気化学測定手法の構築を目指し、人工電子メディエーターとして dsDNA に結合できるメチレンブルー (MB) を用いて LAMP 反応による dsDNA の伸長を検出した。

２．実験

前立腺がん関連遺伝子である Androgen receptor (AR) のプロモーター領域のメチル化が大きく異なることが知られている LNCaP 及び Du145 細胞からゲノム DNA を抽出し、1 pM に調製した。AR プロモーター領域を増幅できるよう設計したプライマー及び LAMP 反応試薬を加え、65℃で 0, 30, 40, 50 分間 LAMP 反応させた。その後 80℃で 5 分間インキュベートし LAMP 反応を停止させた。

蛍光強度測定においては、LAMP 反応産物を SYBR Green I と混合し、励起光 494 nm、蛍光 521 nm の蛍光強度を測定した。電気化学測定においては、LAMP 反応産物に MB を加え、Square Wave Voltammetry (SWV) により測定した。MB は遊離状態で電流を生じ、dsDNA に結合することで電流値が低下する。そのため dsDNA の伸長により電流値が低下する様子が見られる (Fig.)。

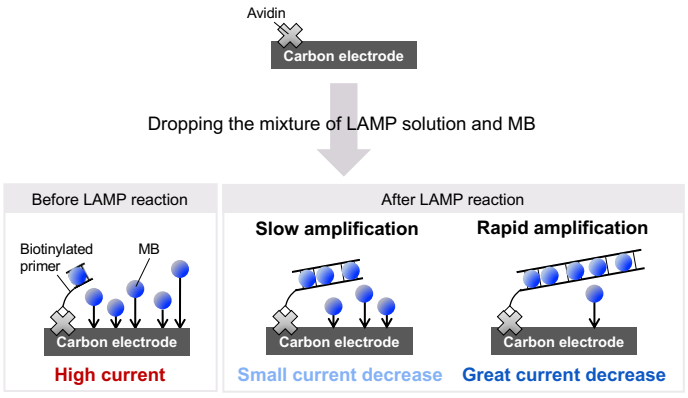


Fig. LAMP 反応産物の電気化学測定の模式図

３．結果および考察

LAMP 反応産物の蛍光強度測定の結果、LAMP 反応 40 分の時点で高メチル化ゲノム DNA は低メチル化ゲノム DNA に比べて蛍光強度が増加し、ゲノム DNA が高メチル化されていると LAMP 反応が速く進むことが示唆される結果が得られた。これはメチル化によって dsDNA が解離しやすくなることで、DNA ポリメラーゼによる鎖置換が速く進むためであると考えられる。続いて SWV 測定の結果、蛍光強度測定の結果と同様に LAMP 反応 40 分の時点で高メチル化 DNA では低メチル化 DNA よりも電流値が低下し、つまり高メチル化ゲノム DNA は LAMP 反応がより速く進むことが確認できた。この手法により細胞からゲノム DNA を抽出後、1 時間以内でのメチル化 DNA 検出手法の構築を達成した。

(1) A. Furukawa, E. Walinda, K. Arita, and K. Sugase, *Nucleic Acids Res.* **49**, 2 (2020).
(2) T. Notomi, H. Okayama, H. Masubuchi, T. Yonekawa, K. Watanabe, N. Amino, and T. Hase, *Nucleic Acids Res.* **28**, 12 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

レオ・インピーダンス測定を用いた温度応答性高分子ゲルの挙動評価

○常木 美那[1]，山縣 義文[1,2]，宮本 圭介[2]，高田 主岳[3]，Loew Noya[1]，渡辺 日香里[1]，
四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]（東京理科大[1]，アントンパール・ジャパン[2]，名古屋工業大[3]）

Evaluation of Thermo-responsive Polymer Gels by Rheo-Impedance Measurement
Haruna Tsunegi,[1] Yoshifumi Yamagata,[1,2] Keisuke Miamoto,[2] Kazutake Takada,[3] Noya Loew,[1] Hikari Watanabe,[1]
Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] Anton Paar Japan K. K.,[2] Nagoya Institute of Technology[3])

1．目的

温度応答性ハイドロゲルである PNIPAM(ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド))ゲルは，下限臨界溶液温度(LCST)があり[1]，親水性から疎水性への相転移を示す[2]．これに伴い，架橋密度や弾性率が変化することが明らかになっている．しかし，電気化学的な観点ではこの挙動について研究されていない．したがって本研究では，PNIPAM ゲルの相転移前後におけるゲル内の電気伝導メカニズムについてレオ・インピーダンス測定によって評価した．さらに小角 X 線散乱法(SAXS)を用いて相転移前後のインピーダンススペクトルと架橋密度の関係を検証した．

2．実験

PNIPAM ゲルは，モノマーに *N*-イソプロピルアクリルアミド，架橋剤にメチレンビスアクリルアミドを用いた．重量比はモノマー：架橋剤＝5：0.25 とし，重合開始剤の過硫酸アンモニウム 0.41 g と重合加速剤 *N*, *N*, *N*', *N*'-テトラメチルエチレンジアミン 700 µL を 100 mL の純水に溶解させて，シャーレに注いでゲルを合成した．レオメーター(Anton Paar MCR 102)を用いた測定（図 1）において，温度は 20 °C→50 °C→20 °C(70 sec で 1 °C，計 75 min)で変化させた．せん断ひずみは 1%，振動は 1 Hz，試料厚さは 1.5 mm とした．ポテンシオスタットの測定条件は，初期電位 0 V，周波数範囲 7 MHz～100 mHz，振幅 10 mV，測定点数は一桁 5 点として *in-situ* インピーダンス測定を行った．

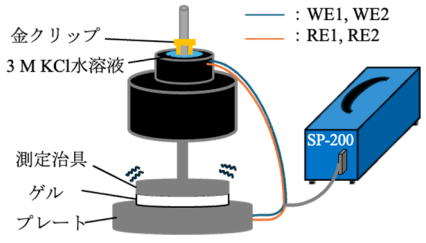


図 1 レオ・インピーダンス測定装置図

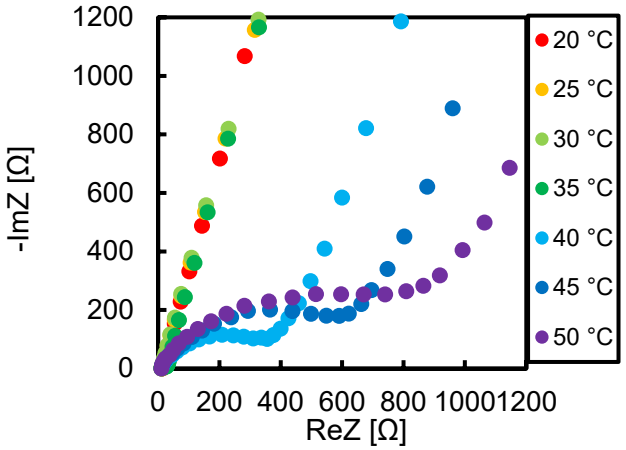


図 2 加熱過程におけるナイキストプロット

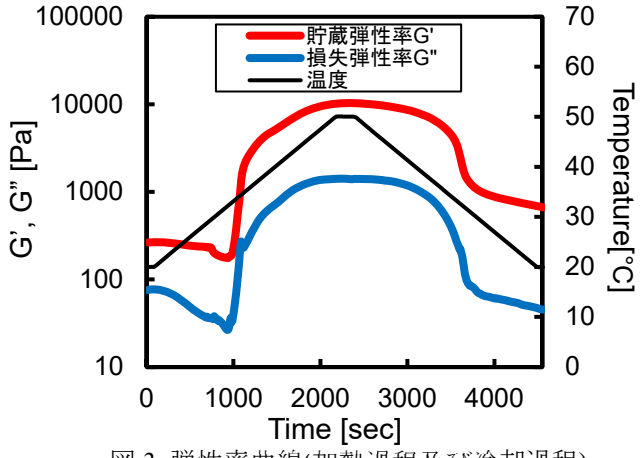


図 3 弾性率曲線(加熱過程及び冷却過程)

3．結果および考察

図 2 に加熱過程において，5 °C ごとに区切ったナイキストプロットを示す．LCST より低温側では容量性半円の一部が現れた．40 °C(LCST 以降)から高周波数側に新たに容量性半円が出現することがわかった．高周波数側の容量性半円を等価回路モデルによってカーブフィッティングして算出した比誘電率は，水の誘電率に近い値であった．インピーダンスと同時に測定した弾性率曲線(図 3)より，LCST 付近で相転移してゲルが疎水的になったため，弾性率が増加していることが確認できた．SAXS 測定においては，相転移することで，親水的な箇所と疎水的な箇所が局在化して存在していることがわかった．以上の結果より，LCST 以降から容量性半円が新たに出現した理由は，ゲルが疎水的になるにつれて，ゲル内部に水が局在する箇所ができて，電気伝導しない部分が生じて，キャパシタのように電荷を貯蓄するようになったためであると推察された．容量性半円が温度と共に大きくなるのは，相転移が進むにつれ徐々に疎水部が増えていくためであると考えられた．

(1) Y. Qiu, K. Park, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **64** (2012) 49-60. (2) A. Kumar, et al., *Prog. Polym. Sci.* **32** (2007) 1205-1237.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水系バインダー・多孔質炭素・乳酸酸化酵素を用いた酵素インクの開発

○大守 麻尋[1]，清水 一郎[1]，花崎 充[2]，渡辺 日香里[1]，四反田 功[1]，板垣 昌幸[1]
（東京理科大学[1]，レゾナック[2]）

Development of Enzyme Ink using Aqueous Binder, Porous Carbon, and Lactate Oxidase

Mahiro Omori,[1] Ichiro Shimizu,[1] Mitsuru Hanasaki,[2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science[1], RESONAC[2])

１．目的

汗中に含まれる乳酸から発電可能である乳酸バイオ燃料電池が注目されている．Shitanda らはこれまでに，キトサン-ゲニピンをバインダーとして用いた酵素インクについて報告してきた [1]．Gluocose Oxidase と 1,2-Naphtoquinone を多孔質炭素である MgO 鋳型炭素およびキトサン-ゲニピンと混合することでインクを調製した．調製したインクをスクリーン印刷することで，バイオアノードを作製し，電気化学評価を行い，インク中で酵素活性が保持されていることを示した．一方で，先行研究においては，印刷性に課題があった．そこで本研究では，新たな水系バインダー，MgO 鋳型炭素および乳酸酸化酵素(LOx)を用いて酵素インクの作製を行った．酵素インクを用いてスクリーン印刷によりバイオアノードの作製を行った．作製したバイオアノードをサイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリーによって評価した．また，Bilirubin Oxidase を用いた酵素インクについても検討し，両者を組み合わせたバイオ電池を作製評価した．本要旨では，バイオアノードのサイクリックボルタモグラムの結果とバイオ燃料電池の単セルの出力評価の結果について述べる．

２．実験

バインダーには，ポリゾール LB-100（Resonac 社製）を用いた．LOx と Sodium 1,2-Naphthoquinone-4-sulfonate を 10 mmol dm^{-3} リン酸緩衝液(pH 7.0)に溶解させて，自転公転ミキサーで攪拌を行った．攪拌後，セチルメチルセルロース(2%)を含む水溶液を加えて，再度自転公転ミキサーで攪拌を行った．攪拌後，多孔質炭素である MgOC を加えて，再度自転公転ミキサーで攪拌を行った。その後，ポリゾールを加え，さらに攪拌を行って，酵素インクを作製した．ポリゾールを加え，さらに攪拌を行って，酵素インクを作製した．酵素インクを，はっ水加工した和紙にスクリーン印刷することでバイオアノードを作製した．バイオカソードは，酵素を BOD として上記と同様の手順で作製した．電極の性能は，サイクリックボルタンメトリーおよびクロノアンペロメトリーにより評価した．測定は，100 mmol dm^{-3} の乳酸を含むリン酸緩衝液中(pH 7.0)にて三電極系で行った．バイオ燃料電池の性能は，リニアスイープボルタンメトリーにより評価した．測定は，100 mmol dm^{-3} の乳酸を含むリン酸緩衝液中(pH 7.0)にて二電極系で行った．

３．結果および考察

図 1 にバイオアノードのサイクリックボルタモグラムを示す．サイクリックボルタモグラムの乳酸存在下で触媒酸化電流の増加が確認された．0.1 V 付近にピークが現れた．これは Sodium 1,2-Naphthoquinone-4-sulfonate の酸化反応によるピークである．また，0 V 付近で Sodium 1,2-Naphthoquinone-4-sulfonate の還元反応によるピークが観察された．次に，0.2 V および 0.4 V 付近で，電極に吸着している LOx の活性中心から遊離した FMN のレドックスによるピークがみられた．0.2 V 付近で$FMN \rightleftharpoons FMN^{+} + e^{-}$の酸化還元反応が起こり，0.4V 付近で$FMN^{+} \leftrightarrows FMN^{2+} + e^{-}$酸化還元反応が起きていると考えられる．-0.2V 付近で見られるピークは遊離している FMN の酸化還元反応によるピークだと考えられる．一部活性中心の FMN の遊離は見られたが，明瞭な触媒酸化電流がみられたことから乳酸酸化酵素を用いた酵素インクの作製に成功した．図 2 に単セルの電流と出力密度曲線を示す．開回路起電圧は 0.63 V，最大出力密度は 134 μW cm^{-2} となった．

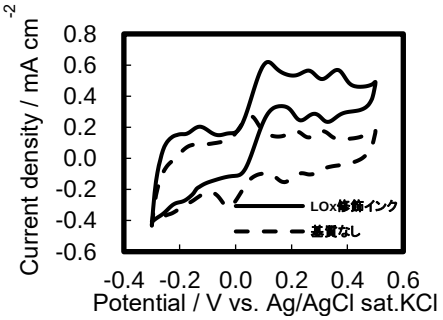


Fig. 1 バイオアノードのサイクリックボルタモグラム

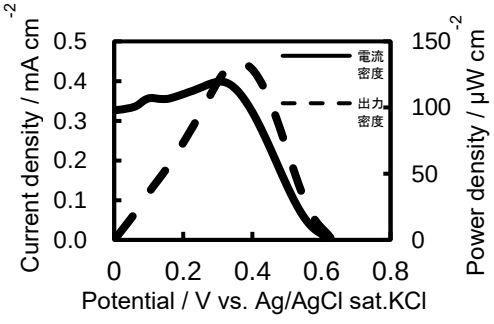


Fig. 2 単セルの電流・出力密度曲線

４．参考文献

(1) I.Shitanda et al., *RSC Adv.,* **11**, 833 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEDOT/PSS を用いた自己駆動型乳酸センサの開発

○金澤 菜々葉[1]，Loew Noya[1]，松久 直司[2]， 渡辺 日香里[1]， 四反田 功[1]， 板垣 昌幸[1]
（東京理科大学[1]，東京大学[2]）

Development of Self-powered Lactate Sensor using PEDOT/PSS
Nanaha Kanazawa,[1] Noya Loew,[1] Naoji Matsuhisa,[2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] The University of Tokyo[2])

１．目的

乳酸オキシダーゼ（LOx）を用いたバイオ燃料電池と無線伝送装置を組み合わせた自己駆動型乳酸センサが報告されている [1]．汗を燃料としてバイオ燃料電池が駆動すると，無線伝送デバイスにより乳酸濃度に応じた電流値を確認したことが報告されている．一方で無線伝送機を用いたモニタリングでは，測定対象者が意識する必要がないというメリットがあるが，無線伝送機を人数分用意する必要がある．そこで本研究では，エレクトロクロミック素子を組み合わせた，従来よりも簡便な乳酸モニタリングデバイスの開発を行った．エレクトロクロミック素子としては，導電性高分子であり伸縮性がある PEDOT/PSS に着目した [2]．PEDOT/PSS 膜を紙基板型バイオ燃料電池と組み合わせることにより，発電した電力に応じて色調が変化することで，着装者が色調を確認する必要があるが，より簡易で安価な乳酸濃度がモニタリング可能となる．

２．実験

バイオ燃料電池についてはリード部にはカーボンインク，反応部にはグラフト重合法によりエポキシ基を導入した [3]多孔質炭素を用いて作製したインクを撥水加工した和紙にスクリーン印刷して，電極を作製した．作製した電極にチオニンを滴下した後，架橋剤を添加した LOx を滴下しアノードとし，カソードにはビリルビンオキシダーゼ(BOD)を滴下した．PEDOT/PSS 膜についてはジメチルスルホキシド，界面活性剤である FS30 と混合した後，スピンコーターにより ITO ガラス上に成膜し 150℃で 30 分間乾燥させた．紫外可視分光光度計のセル内に作製した PEDOT/PSS 電極を固定し 200 mmol dm^{-3} 硫酸ナトリウム水溶液を加えた．この PEDOT/PSS 電極と単セルのバイオ燃料電池を図 1 の模式図に示す通りに接続した．バイオ燃料電池を 0, 1, 5, 10 mmol dm^{-3} の乳酸を含むリン酸緩衝液(pH7.0)中で発電させながら，紫外可視分光光度計によって PEDOT/PSS 膜の 680 nm における吸光度を測定した．

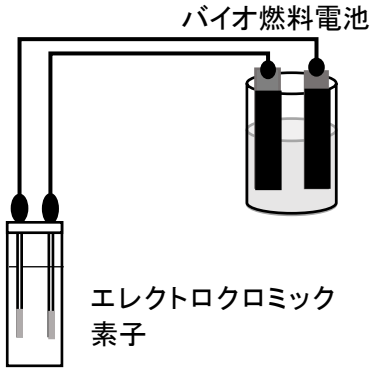


図 1 測定系の模式図

３．結果および考察

バイオ燃料電池の単セルの出力を 100 mmol dm^{-3} の乳酸を含むリン酸緩衝液中(pH7.0)で，二電極系にてリニアスイープボルタンメトリーにより測定したところ，最大出力密度 128 μW cm^{-2} が得られた．また，クロノアンペロメトリーにより，電圧を印加しながら PEDOT/PSS 膜の吸光度を測定したところ，印加電圧の変化に伴い吸光度が変化することが確認された．図 2 にバイオ燃料電池と PEDOT/PSS 膜を接続した際に 0,1,5,10 mmol dm^{-3} の各乳酸濃度における 680 nm での PEDOT/PSS 膜の吸光度を示す．バイオ燃料電池の乳酸の濃度変化によって，PEDOT/PSS 膜の吸光度が変化することが確認された．以上の結果より，PEDOT/PSS の色調がバイオ燃料電池の出力に伴って変化するデバイスの開発に成功した．

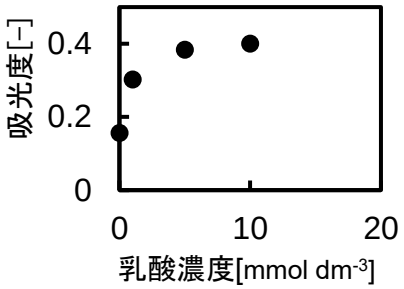


図 2 波長 680nm における乳酸濃度ごとの吸光度

現在フルスクリーン印刷によるデバイスの作製を行っている．詳細は当日報告する．

４．参考文献

(1) Shitanda, I. et al., *JOURNAL OF POWER SOURCES, **489***, 229533 (2021).
(2) Matsuhisa, N. et al., *NATURE,* **600**, 246 (2021).
(3) Shitanda, I. et al., *BULLETIN OF THE CHEMICAL SOCIETY OF JAPAN* **93**, 32 (2020)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学７

座長:四反田 功(東京理科大学)

主催：生物工学研究会

10:00 ~ 10:15

[S5_3_05(学生講演)]

ダイヤモンドマイクロ電極を用いたドーパミンの選択的*in vivo*測定

〇大河内 利奈[1]、緒方 元気[1]、藤田 雅代[2]、井手 聡一郎[2]、池田 和隆[2]、栄長 泰明[1] (1. 慶應義塾大学、2. 東京都医学総合研究所)

10:15 ~ 10:30

[S5_3_06(学生講演)]

機械学習を使用したグルコースバイオセンサーの時間におけるドリフトの予測

〇Kiefer Pauline Marie Stéphanie[1,2]、Varoquaux Nelle[2]、Aymard Chloé[2]、Julliard Sacha[2]、Tsujimura Seiya[1]、Zebda Abdelkader[2] (1. University of Tsukuba、2. TIMC, Université Grenoble Alpes, France)

10:30 ~ 10:45

[S5_3_07(学生講演)]

メディエータ型クレアチニン検出バイオ電極における酸素影響の低減

〇平岡 真奈[1]、村田 賢一[2]、中村 暢文[2] (1. 東京農工大学・工、2. 東京農工大学院・工)

10:45 ~ 11:00

[S5_3_08(一般講演)]

生体イオントロニクスデバイスの研究と開発－8

〇西澤 松彦[1]、鳥取 聡一郎[1]、大崎 脩仁[1] (1. 東北大学)

©公益社団法人電気化学会

ダイヤモンドマイクロ電極を用いたドーパミンの選択的 *in vivo* 測定

○大河内 利奈[1]，緒方 元気[1]，藤田 雅代[2]，井手 聡一郎[2]，池田 和隆[2]，栄長 泰明[1]
（慶應大[1]，都医学研[2]）

In vivo Detection of Dopamine Using Diamond Microelectrodes
Rina Okochi,[1] Genki Ogata,[1] Fujita Masayo,[2] Soichiro Ide,[2] Kazutaka Ikeda,[2] and Yasuaki Einaga[1]
(Keio Univ.,[1] TMIMS[2])

１．目的

神経伝達物質はシナプス間での神経細胞同士の情報伝達を媒介しており，中でもドーパミン（DA）は行動・気分・学習などといった脳機能の重要な役割を果たしている[1]．そのため，生きた動物の脳内にて DA の濃度をリアルタイムで計測することは，関連する生理的変化や疾患の理解・治療法の開発に重要である．一方，ホウ素ドープダイヤモンド（BDD）電極は，耐久性・感度・生体適合性に優れ，生体計測にも期待されている．しかしながら，化学構造の似た DA と NA の電気化学測定による識別は困難である．さらに NA の他にも，DA の競合物質としてチロシン，L-ドーパ，アドレナリン，セロトニンなどが挙げられる．そこで本研究では BDD マイクロ電極を用い，まず DA を分離検出する方法を *in vitro* 測定にて見出した．次に，麻酔下マウスの脳にて DA の選択的な *in vivo* 測定を試みた．

２．実験

作用電極に水素終端化処理済みの BDD マイクロ電極，対極に白金線，参照電極に銀塩化銀を用い，サイクリックボルタンメトリー（CV）およびマルチステップアンペロメトリー（MSA）を用いて，リン酸緩衝生理食塩水（PBS）にて DA の選択的測定法の検討および最適化を行った．*In vivo* 測定では，麻酔下マウス脳内の線条体に BDD マイクロ電極を刺入し，対極に白金，参照電極に銀塩化銀を用いて，CV および MSA 測定を行った．また，DA 誘導薬としてメタンフェタミン（METH）を投与した．そして，ドーパミン欠乏（Dopamine deficient, DD）マウスについても，野生型マウスと同様の *in vivo* 測定を実施した．

３．結果および考察

PBS に溶解した DA，および DA 競合物質の各単独溶液中での CV 測定により，DA の選択的検出には+0.2 V 以下の電位での酸化が必要であることを見出した．そこで，酸化電位+0.2 V での MSA 測定を DA，チロシン，L-ドーパ，ノルアドレナリ, アドレナリン, セロトニン混合溶液中にて実施し，選択的な DA 検出の可能性が示唆された．また，10～1000 nM の濃度範囲にて線形の検量線が得られた．この結果を踏まえ，同様のプロトコルにて野生型マウスと DD マウスにて *in vivo* 測定を実施した．野生型マウスでは METH 投与後（**図 1(a)**）に，DA 放出に伴う電流値の上昇が観測された．しかしながら，DD マウスへの METH 投与は，ノルアドレナリン放出増大に作用するにも関わらず，電流値の上昇は見られなかった（**図 1(b)**）．以上より，+0.2 V を組み込んだ MSA 測定により，BDD マイクロ電極による高感度かつ選択的な脳内 DA 測定方法を見出した．本手法は，脳機能の理解および脳病態のメカニズムの解明に貢献すると期待される．

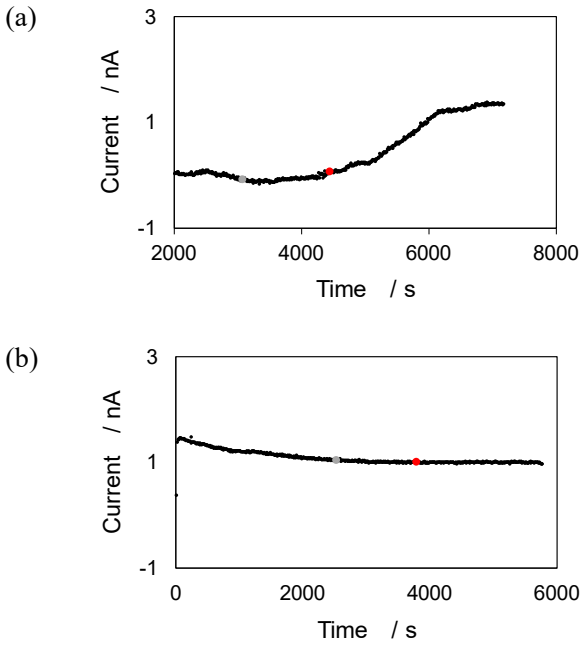


図 1　MSA 測定時の電流値経時変化
(a) 野生型マウス (b) DD マウス
灰色点にて METH 0 mg/kg，赤色点にて 2 mg/kg を投与．

(1) 神崎洋治, シンギュラリティ, 創元社, 2018.

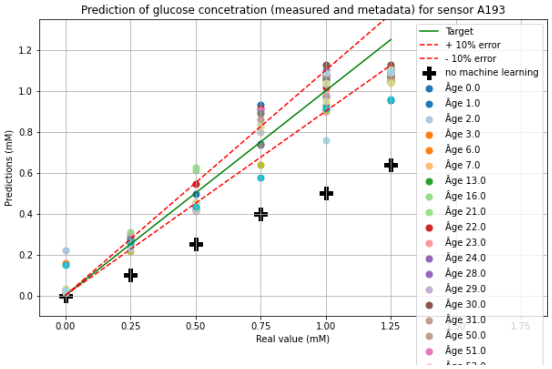
Copyright © The Electrochemical Society of Japan

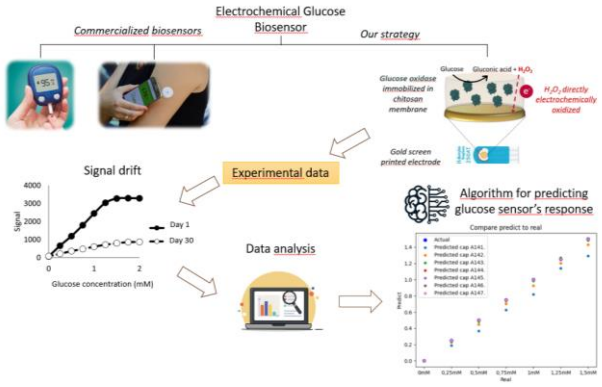
PREDICTION OF GLUCOSE ELECTRCHEMICAL ENZYMATIC BIOSENSOR'S SENSITIVITY USING MACHINE LEARNING

Pauline Kiefer[1,2], Chloé Aymard[1], Seiya tsujimura[2], Nelle Varoquaux[1], Abdelkader Zebda[1]

[1]TIMC (Translational Innovation in Medicine and Complexity), UMR 5525 CNRS, UGA, VetagroSup, Faculté de Médecine de Grenoble, Pavillon Taillefer, 38706 La Tronche
[2] Division of Material Science, Faculty of Pure and Applied Science, University of Tsukuba, 1-1-1, Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 305-5358, Japan

Glucose monitoring is essential for effective diabetes management, helping to prevent serious health complications [1,2]. This monitoring is primarily achieved through Continuous Glucose Monitoring Systems, which use enzymatic electrochemical biosensing technology. However, current enzymatic detection methods have limitations. They are invasive, relying on microneedle-based biosensors to detect glucose in interstitial fluid, they have a short lifespan due to the drift of enzymatic electrochemical sensors over time. Our focus is on developing a non-invasive glucose detection method using electrochemical enzymatic sensors combined with machine learning algorithms. Specifically, we coupled a new enzyme immobilization strategy (Entrapment and Crosslinking [1,3]) with machine learning methods (Random Forest [4] and neural networks, including Recurrent Neural Networks) to predict and correct sensor drift over time. In this study, we made predictions on first-generation sensors. These predictions were based on series of three replicates (two, three or six different series) of enzymatic electrochemical sensors. Two type of machine learning tests were carried out on each sensor replicate. The first training used all the measurement except the one of the last day. The test evaluated the algorithm on the last day measurement of one sensor. It observes how the algorithm's prediction evolves on a known and aging sensor. As we can see on the figure, there is a comparison between real value (blue points on the diagonal) and predicted ones, we can see that the prediction is almost accurate. The second train use several sensors and the test is on a complete sensor (which is an unknown unit to the program) to assess reproducibility between sensors manufactured under the same conditions. Currently, the maximum error is 15% with the first test, and 35% with the second. As a comparison, without machine learning, the error is more than 50%. In conclusion, this project has already yielded promising results, opening up new possibilities for using machine learning in the field of enzymatic electrochemical biosensors.





[1] Investigation of GOx Stability in a Chitosan Matrix: Applications for Enzymatic Electrodes, Ayman Chmayssem, Ibrahim Shalayel, Stéphane Marinesco and Abdelkader Zebda, Sensors 2023, 23, 465. https://doi.org/10.3390/s23010465
[2] ReviewnGlucose Biosensors: 40 Years of Advances and Challenges, Joseph Wang, Electroanalysis 2001, 13, No. 12, 1040-0397/01/1208–0983
[3] Electrochemical Glucose Biosensors, Joseph Wang, Chem. Rev. 2008, 108, 814-82510.1021/cr068123a
[4] Advancing Biosensors with Machine Learning, Feiyun Cui, Yun Yue, Yi Zhang, Ziming Zhang, and H. Susan Zhou, https://dx.doi.org/10.1021/acssensors.0c01424

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

メディエータ型クレアチニン検出バイオ電極における酸素影響の低減

○平岡真奈，村田賢一，中村暢文（東京農工大）

Reducing the Effect of Oxygen on Mediator-Type Creatinine Detection Bioelectrodes
Mana Hiraoka, Kenichi Murata, and Nobuhumi Nakamura (Tokyo Univ. Agri. and Technol.)

１．目的

クレアチニンは筋収縮のエネルギー源であるクレアチンの代謝物であり、腎機能や筋機能の評価および尿中成分濃度の補正に用いられる。クレアチニンの簡便で特異的な測定法として、酵素を用いたアンペロメトリックバイオセンサの実用化が期待されている。本研究室では、3 酵素：Creatininase（CRN）, Creatinase（CN）, Sarcosine Oxidase（SOx）を用いたバイオ電極の構築に取り組んでいる。これまでに SOx の電子伝達メディエータとして $Fe(CN)^{3-/4-}$を用いた反応系を用いて（Fig. 1）、クレアチニン濃度に依存した電極応答の観測に成功している[1]。

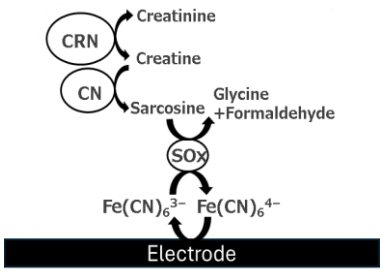


Fig. 1 Reaction scheme of creatinine biosensor.

本研究の目的は、作製したバイオ電極に対する酸素影響の調査と、その低減である。SOx は酸素を電子受容体とするため、酸素の影響を受けると報告がある[2]。SOx と $Fe(CN)_6^{3-/4-}$の固定層として、poly-L-lysine（PLL）と poly-L-glutamic acid（PGA）からなるポリイオンコンプレックス（PIC）膜を用い、$Fe(CN)_6^{3-/4-}$脱離防止のため Nafion で被膜して電極を作製した。この SOx と $Fe(CN)_6^{3-/4-}$固定電極の酸素の影響について調べた。

２．実験

SOx 固定電極は、10 mg/mL SOx、PGA（25 mM as a monomer unit, average Mw 70,000-150,000）と PLL（100 mM as a monomer unit, average Mw 12,000）等量混合溶液をグラッシーカーボン電極（GCE）上にキャストし、室温で約 1 時間乾燥させた。メディエータ固定化のために、この電極を 20 μM $K_4[Fe(CN)_6]$を含む 50 mM リン酸緩衝液中に約 30 分間浸漬し、その後 5％ Nafion 溶液をキャストし被膜を行った。SOx 固定電極に対する酸素影響の評価には、サイクリックボルタンメトリー（CV）法を用い、N_2バブリングで脱気を行った 100 mM サルコシン溶液と、酸素を含む同溶液を用いて触媒電流値の比較を行った。

３．結果および考察

SOx 固定電極を作用極として、脱気した 100 mM サルコシン溶液中で CV 測定を行ったところ、サルコシンの酸化に伴う酸化触媒電流が観測された(Fig. 2, (b) blue line)。電極応答は、少なくとも 10 サイクルの計測において電流値を維持した。カチオンリッチに調整した PLL/PGA からなる PIC 膜に、酸性タンパクである SOx と負電荷を持つ $Fe(CN)_6^{4-}$が静電的に固定化されており、さらに負電荷を持つ Nafion による被膜によって脱離が抑制されていると考えられる。

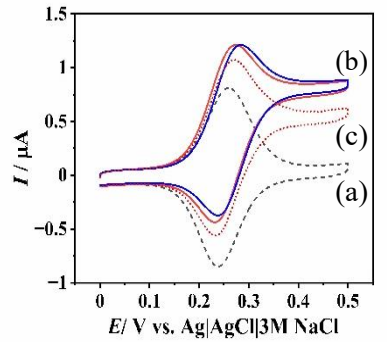


Fig. 2 CVs for Nafion/ $Fe(CN)6^{3-/4-}$/PGA-SOx-PLL/GCE with 5% Nafion in (a) 50 mM phosphate buffer, (b) with 100 mM sarcosine (blue line) and with 100 mM sarcosine + O_2 (red line), and (c) with 100 mM sarcosine + O_2 in the stirred state.

酸素を含むサルコシン溶液中の測定においても、上記の脱気条件の結果と一致する結果となった(Fig. 2, (b) red line)。これは、今回の CV 測定条件であれば、酸素の影響は軽微なことを示すものである。電極上においては電子受容体となる $Fe(CN)_6^{3-}$が酸素より高濃度で存在すること、Nafion が酸素透過性を下げていることなどが可能性として考えられる。

一方で、溶液を攪拌すると、電流値は低下する結果となった（Fig. 2, (c)）。以上の結果から、今回作製した SOx 固定電極は、比較的酸素の影響を受けにくいと考えられるものの、さらに酸素の影響を低減する検討を行い、報告する予定である。

(1) M. Hiraoka, K. Murata, and N. Nakamura, *第 34 回 日本 MRS 年次大会*「尿中クレアチニン検出のためのバイオ電極の作製」
(2) F. Toyama, H. Kimura, Y. Zhang, and Y. Nishiya, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **88**, 630 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

生体イオントロニクスデバイスの研究と開発－8

デュアルモード経皮イオントフォレシスの実現

○西澤 松彦[1]、鳥取 聡一郎[1]、大崎 脩仁[1]（[1] 東北大学）

Dual-Mode Iontophoresis

Matsuhiko Nishizawa,[1] Soichiro Tottori,[1] Shuto Osaki[1] (Tohoku Univ.,[1])

1．目的

超高齢化や多発する自然災害、そしてコロナ禍を通して、患者が自立したセルフケア（各自で行う診断・治療）の必要性が高まり、頻繁な通院を減らし、累積治療費を軽減するセルフメディケーション（自己服薬）の充実が求められている。経口服薬には、胃での分解、肝臓での代謝を回避して血流で全身に送達される非効率性、および副反応リスクの問題がある。それに対して、経皮薬物送達システムは、患部もしくは患部周辺の血管へ効率よく薬物を送達できるため、セルフメディケーションを拡充するために注目が高まっている。

角質層バリアを突破して 500Da より大きな中型・大型の薬物を投与する方法としてマイクロニードルの利用が大きく発展しようとしている。1mm 以下の短細針が配列し、その表面に薬剤を塗布する、もしくは溶解性の針に薬剤を練り込むなどの方法が有効である。しかし、薬物量が限られ、自然浸透（拡散現象）に頼っていて低速である。

我々は、油水相分離を利用した独自の方法でエポキシ樹脂によるポーラスマイクロニードル（PMN）を実現し[1]、この流路内壁へのグラフト重合によってマイナス電荷を有するポリマーの薄膜（2nm 程度）を形成することに成功した[2,3]。この電荷固定 PMN には、電流値に比例する流速で電気浸透流が発生することを明らかにした。これを経皮投薬に応用し、酵素によるバイオ発電で薬剤を浸透させることにも成功している。今回、細孔内壁にアニオン/カチオン性高分子をグラフト重合して電気浸透流の方向を揃えると、アノード/カソード両極からの浸透促進が実現し[4,5]、カソードでの吸引（従来のジレンマ）の解消による一体化デバイスが実現したので報告する。

2．実験と結果

PMN は、Glycidyl Methacrylate (GMA) と架橋剤から成るモノマー溶液と、Poly(ethylene glycol) と溶媒から成るポロジェン溶液を混合し、PDMS モールドを用いて作製した。(3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride (APTAC カチオン) と 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid sodium salt (AMPS アニオン) の電荷モノマー溶液に浸漬し，熱重合によって PMN の細孔内壁にグラフト重合させた。Dextran と RhodaminB の実験から、分子サイズや分子の電荷によらず電気浸透流（EOF）によって浸透方向を制御できることが示された。

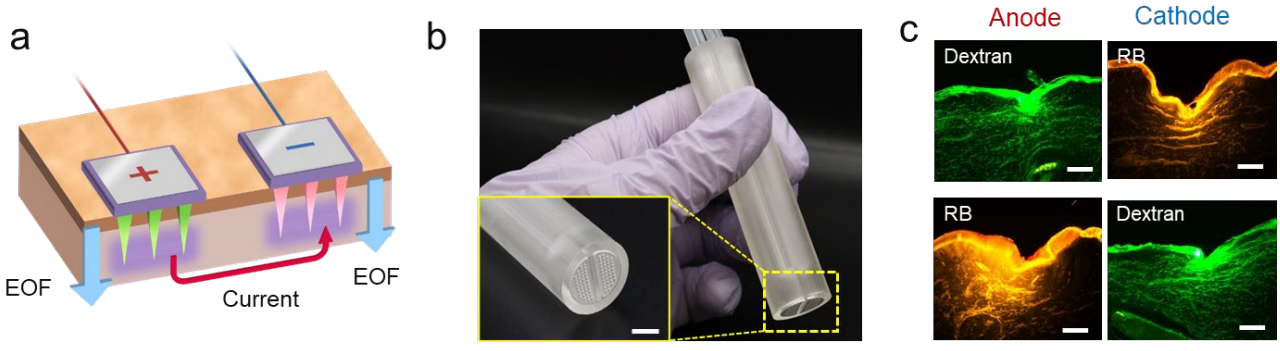


Fig. 1 (1) 電気浸透流の方向を揃えたデュアルモードの経皮浸透 (2) スタンプ型デバイス (3) Dextran と Rhodamin の浸透(±0.5mA/cm^2)。

[1] Kusama et al., Nature Communications, 12 (2021) 658.
[2] Abe et al., Advanced NanoBiomedical Research, 2, 2100066, (2022).
[3] Terui et al., Journal of Power Sources, 546 (2022) 231945.
[4] Wang et al., Advanced Healthcare Materials, 13 (2024) 2401181.
[5] Wang et al., Materials Today Bio, 31 (2025) 101504.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:30 S5(講義棟0031)

進歩賞（佐野賞）受賞講演

座長:舟橋 久景(広島大学)

主催：生物工学研究会

11:00 ~ 11:30

[S5_3_09(受賞講演)]

直接電子移動型酵素電極反応に関する生物電気化学的研究とその応用

〇宋和 慶盛[1] (1. 京都大学大学院農学研究科)

©公益社団法人電気化学会

直接電子移動型酵素電極反応に関する生物電気化学的研究とその応用

○宋和 慶盛[1]（京都大学[1]）

Bioelectrochemical Research on Direct Electron Transfer-type Bioelectrocatalysis and its Applications

Keisei Sowa,[1] (Kyoto Univ.[1])

１．目的

酵素反応と電極反応が共役した酵素電極反応は，生物電気化学的デバイスの基盤技術として着目されている．特に，酵素が直接的に電子移動する“直接電子移動型酵素電極反応（DET 型反応）”は，電子伝達メディエータが不要であるため，エネルギー変換効率の向上や副反応リスクの低減，設計自由度の改善が可能となり，第三世代型バイオセンサや次世代型バイオ燃料電池，バイオリアクタなどへの展開が期待されている．

酢酸菌 *Gluconobacter japnonicus* 由来のフルクトース脱水素酵素（FDH）は，卓越した DET 型活性を有し，モデル酵素として長年研究されてきた．FDH はヘテロトリマー構造の膜結合型タンパク質であり，L サブユニット内のフラビンアデニンジヌクレオチド（FAD）活性部位でフルクトースを酸化し，その電子を C サブユニット内の 3 つの heme *c* に伝達する．FDH と類似の構造を持つ膜結合型キノヘム／メタロヘム／フラボヘムタンパク質として，*G. oxydans* 由来のアルコール脱水素酵素（ADH）やアルデヒド脱水素酵素（ALDH），*Burkholderia cepacia* 由来のグルコース脱水素酵素（GDH）なども DET 型酵素として知られている．本酵素群はすべて膜結合型タンパク質であるため，界面活性剤を用いた可溶化及び精製が必須であった．そのため，X 線結晶構造解析法による立体構造解析は，良質な結晶を取得する段階で難航し，本酵素群の全体構造は長年の間不明であった．このような背景から，本酵素群の DET 型反応機構は，酵素工学と電気化学の観点から主に研究が進められ，酸化還元コファクターやアミノ酸残基の立体配置を考慮した解析は困難であった．また，メタノール資化性菌 *Methylorubrum extorquens* AM1 由来のギ酸脱水素酵素（FoDH1）は，CO_2/ギ酸および NAD^+/NADH の酸化還元対の相互変換を触媒する DET 型酵素である．本酵素は酸素耐性を持つ稀有な酵素であるため，CO_2 のバイオ資源化や NADH 補酵素再生バイオリアクタを実現する切り札として注目されているが，FoDH1 も立体構造は解明されておらず，その DET 型反応機構は不明な点が多く存在していた．

２．実験

クライオ電子顕微鏡観察（Cryo-EM）技術を活用し，FDH，ADH，ALDH，FoDH1 の立体構造解析を実施した．また，構造解析結果から酵素内電子移動経路を速度論的に解析した．さらに，酵素工学的手法で変異体を作製し，電気化学的に特性評価することで，DET 型反応における電極反応部位の決定や，基質認識および酵素－電極間電子移動の促進を担うアミノ酸残基の特定などを試みた．

３．結果および考察

Cryo-EM により FDH の立体構造（分解能 3.6, 2.5 Å，PDB: 7W2J, 8JEJ）を解明した[1,2]．本成果は，DET 型反応可能な膜結合型キノヘモ／メタロヘモ／フラボヘモタンパク質において，世界初の全体構造解明例である．本結果から，フルクトース由来の電子は，FAD→3Fe4S→ヘム 3*c*→ヘム 2*c*→ヘム 1*c*→ユビキノンの経路で膜内の呼吸鎖へ電子伝達されることが分かった．また，静電相互作用に着目し，酵素および電極表面の静電状態を制御することで，ヘム 2*c* が電極反応部位であると結論付けた．さらに，ヘム 2*c* 周辺の芳香族アミノ酸残基に着目し，部位特異的変異導入法によって，Trp427 が酵素－電極間の長距離電子移動速度を 3 倍加速させていることを実証した[2]．他にも，FDH の基質認識に関わるアミノ酸残基の役割を生物電気化学的に実証し[3]，サブユニット C 領域を欠損した変異体による新規 DET 型反応も実現した[4]．

一方，ADH と ALDH の立体構造（分解能 2.5 Å，PDB: 8GY2，分解能 2.7 Å，PDB: 8GY3）の解明に成功した．両酵素を共修飾したアノードを構築し，エタノールから酢酸への二段階の高効率なカスケード反応を実現した[5]．他にも，FoDH1 に関しても立体構造（分解能 2.2 Å，PDB: 7VW6）を解明した．また，2 つの基質の DET 型反応において異なる電流－電圧曲線が得られたことから．本結果を理論的に解析し，FoDH1 は 2 つの電極反応部位と 3 つの電子移動経路を持つことを実証した[6]．さらに，FoDH1 の酵素発現系を構築し，高効率な NADH 補酵素再生系を志向した β サブユニット単独発現体（FoDH1B）を発現・精製させ，酵素のダウンサイジング効果によって DET 型ジアファラーゼ電極活性を大幅に改善した[7]．

(1) Y.Suzuki, *et al.*, *ChemRxiv*, https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2022-d7hl9 (2022)
(2) Y. Suzuki, *et al.*, *ACS Catalysis*, **13**, 13828 (2023), (3) E. Fukawa, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **490**, 144271 (2024)
(4) Y. Suzuki, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **502**, 144804 (2024), (5) T. Adachi, *et al.*, *ACS Catalysis*, **13**, 7955 (2023)
(6) T. Yoshikawa, *et al.*, *Chem. Commun.*, **58**, 6478 (2022), (7) T. Makizuka, *et al.*, *Electrochim. Acta*, **465**, 142954 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S5(講義棟0031) | 生命科学と電気化学

2025年3月20日(木) 11:30 ~ 11:45 S5(講義棟0031)

生命科学と電気化学

座長:長峯 邦明(山形大学)

主催：生物工学研究会

11:30 ~ 11:45

[S5_3_10(一般講演)]

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」企画趣旨説明

〇舟橋 久景[1]、長峯 邦明[2] (1. 広島大学、2. 山形大学)

©公益社団法人電気化学会

特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」企画趣旨説明

○舟橋久景[1]，長峯邦明[2]（広島大[1]，山形大[2]）

Discussion on the special session “Opening up a new future with life science and electrochemistry”

Hisakage Funabashi,[1] and Kuniaki Nagamine[2] (Hiroshima Univ.[1], Yamagata Univ.[2])

今回の生物工学研究会主催の特別企画「生命科学と電気化学で拓く未来」では，「生命科学と電気化学」をテーマにご活躍中の若手研究者 4 名をお招きし，ご講演頂く．ご講演後には，各先生方にご研究の将来ビジョンや当該分野全体の未来像についてお話を伺う．

今大会の企画趣旨説明では，特別企画だけでなく、本シンポジウム「S5. 生命科学と電気化学」の未来像について議論し，ベテランから次世代を担う若手の皆様まで多くの方と将来ビジョンを共有したい．

最後には本大会で行われた学生講演の中から優秀学生講演賞を選考し，表彰する予定である．

特別企画　ご講演者

北隅優希先生（京都大学）
「微生物の電気化学的応用を目指した細胞膜透過モデルの開発」

阿部博弥先生（東北大学）
「生物模倣分子触媒の開発と環境発電・センシング」

坂元博昭先生（福井大学）
「ナノ繊維摩擦帯電発電とそのバイオセンシングへの応用」

武田康太先生（産業技術総合研究所）
「ピロロキノリンキノン依存性脱水素酵素の機能と電気化学」

企画担当者
舟橋 久景（広島大）
長峯 邦明（山形大）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S8-1(13号館1341)

セッション12（学生講演・一般講演）

座長:関 志朗(工学院大)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-1_3_01(一般講演)]

高分子溶液電解質の水系電池への適用性

〇中田 明良[1]、井上 博史[1]、森田 昌行[2]、小久見 善八[2]、安部 武志[2] (1. 大阪公立大学、2. 京都大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-1_3_02(学生講演)]

ナトリウムイオン電池用添加剤としてのホウ酸塩およびリン酸塩の評価

〇鎌田 健太郎[1]、張 劭寧[1]、韓 断非[1]、新谷 航世[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学エネルギー科学研究科)

9:30 ~ 9:45

[S8-1_3_03(学生講演)]

SECMを用いた水系ナトリウムイオン電池電極表面の*in-situ*観察

〇澁谷 圭[1]、Zachary T. Gossage[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-1_3_04(一般講演)]

グリセロールと尿素を用いたナトリウムイオン電池用共晶電解液の開発

〇Zachary　T. Gossage[1]、古市 哲平[1]、伊藤 奈南子[1]、保坂 知宙[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

高分子溶液電解質の水系電池への適用性

○中田　明良[1]，井上　博史[1]，森田　昌行[2]，小久見　善八[2]，安部　武志[2]（大阪公立大[1]，京都大[2]）

Characters of polymer solution electrolytes for aqueous batteries
Akiyoshi Nakata,[1] Hiroshi Inoue,[1] Masayuki Morita,[2] Zempachi Ogumi,[2] and Takeshi Abe[2]
(Osaka Metropolitan Univ.,[1] Kyoto Univ.[2])

１．目的

水系電解質は豊富な資源量と再生利用性，人·環境に対して低負荷であることから循環型社会に無理なく適合する媒体と考えられる．また，近年の再生可能エネルギー，電動車の拡大を背景に，水系電解質の高い安全性，循環性が改めて見直されており，高いイオン伝導性からは大電流を可能とする水系電池の開発が期待されている．一方，水系電池では水そのものも活物質の一部として振る舞うため水の存在状態が電池反応に与える影響は無視できない．これらの制御指針の一つに混合溶媒や添加物を共存することによる水活量制御の考え方があげられる[1]．アクリル酸系化合物は水との親和性が非常に高く，また一般的に広い電位窓を示すことから水系電池に適したモデル添加物として考えることができる．本検討ではポリアクリル酸ナトリウムを溶存した高分子溶液電解質を用いて水活量制御を行い，電解質物性の評価ならびに実用水系電池として有力な亜鉛負極電池に与える影響について検討を行った．

２．実験

アクリル酸ナトリウムユニット（- $CH_2CH\ COO^-Na^+$ -）$_n$ を繰り返し構造とするポリアクリル酸ナトリウム（以下 PAA, Mw = 12,000）および同最小単位に相当するプロピオン酸ナトリウム（以下 SP）を用いた．これらを所定濃度で水酸化ナトリウム（NaOH）または水酸化カリウム（KOH）水溶液に溶解することにより 4 mol dm^{-3} (M) NaOH または 4 M KOH 溶液電解質を調製した．また亜鉛負極電池用途に各電解質に酸化亜鉛（ZnO）の飽和溶解処理を行った．Raman 測定には励起光に Ar^+イオンレーザー(λ = 514.5 nm)を用いて 180◦散乱光の分光評価を行った．

３．結果および考察

PAA および SP を ca.5～20 wt%溶存した各種溶液電解質の Raman 測定を行った．3000~3700 cm^{-1} 領域には H_2O の各種配位状態や水酸化物イオン OH^-に対応した複数の O-H 伸縮振動モードが観測される．図 1 には強度規格化後に同領域の一部を拡大したスペクトルを示している．最も強い ca.3400 cm^{-1} の強度を基準として，PAA 溶液電解質では濃度増加にともない ca. 3250 cm^{-1} のショルダー状ピークの増加傾向が観察された．一方，SP 溶液電解質では逆に相対強度が減少する傾向が観察された．水のクラスターモデルにおいて ca. 3400 cm^{-1} が 2 配位水（DA），ca.3250 cm^{-1} が 4 配位水（DDAA）に関与するものと評価されている[2]．このことから PAA 高分子鎖上に束縛された結合水間の水素結合ネットワークが発達することによって DDAA が増加したものと考えられる．一方，低分子である SP は分子運動によって DDAA の構造性を破壊しているものと考えられる．以上のような水の構造変化が認められることから，当日は上記溶液電解質の水系電池系に係る効果についても報告を行う．

この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託事業である RISING3（JPNP21006）において得られたものである．

(1) A. Nakata et al. *J. Electrochem. Soc.*, **163** (2), A50 (2016). 等
(2) Q. Sun, *Vib.Spectrosc.*, **51**, 213 (2009).

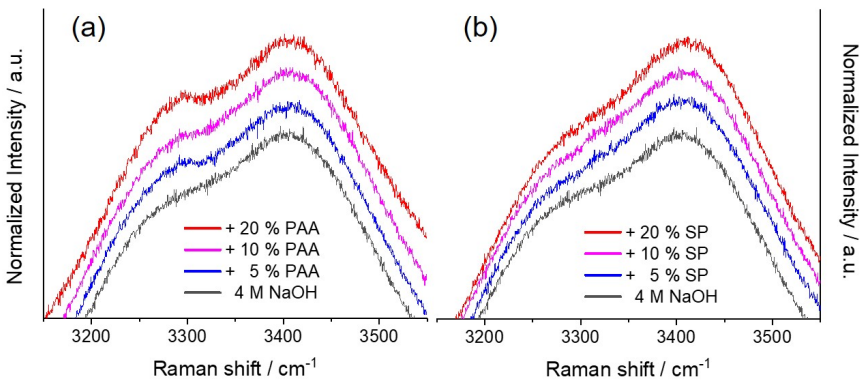


Fig. 1. Raman spectra for the O-H stretching vibration of H_2O in (a) PAA or (b) SP dissolved 4 M NaOH aqueous electrolytes.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ナトリウムイオン電池用添加剤としてのホウ酸塩およびリン酸塩の評価

○鎌田健太郎，張劭寧，韓斷非，新谷航世，黄珍光，松本一彦
（京都大）

Evaluation of borate and phosphate additives for sodium-ion batteries

Kentaro Kamada, Shaoning Zhang, Duanfei Han, Kosei Araya, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto
(Kyoto Univ.)

１．目的

ナトリウムイオン電池はその資源の豊富さから大型二次電池として注目を集めている。リチウムイオン電池の電解液に添加剤を添加することで電極表面に表面被膜を形成し、電池の作動を安定化させるなどの報告がある。一方、ナトリウムイオン電池ではいくらかの添加剤は知られているが、その詳細は不明である[1]。近年、オキサラート構造を有したホウ酸塩である Na[PF_2(ox)] (sodium difluoro(oxalato)borate, Na[DFOB]) や Na[$B(ox)_2$] (sodium bis(oxalato)borate, Na[BOB]) を添加することで、高い放電容量やサイクル特性を示した[2,3]。しかしこれらの添加剤について系統的な評価はなされておらず、さらにリン酸塩は学術的な報告がさらに少ない。そこで今回種々のホウ酸塩やリン酸塩を合成し、その添加剤としての性能を評価したので報告する。

２．実験

市販されていない添加剤は過去の報告を参考に合成し、NMR で同定した。1.0 M $NaPF_6$-EC/DMC (1:1, v:v) に種々の添加剤を 0.5 wt%溶解し電解液として用いた。添加剤中のアニオンの電気化学的安定性は密度汎関数法(PBE1PBE/aug-cc-pVTZ)によって評価した。また電気化学特性は 2032 型コインセルを用いて測定した。

３．結果および考察

Figure 1 に密度汎関数法で評価した電気化学窓を示す。無機アニオンと比較して、オキサラート構造を有するアニオンは還元耐性が低いことがわかった。**Figure 2** に添加剤有無によるリニアスイープボルタンメトリー (LSV)の変化を示す。$PF_2(ox)_2^-$が最も還元されやすく、$PO_2F_2^-$と PF_6^-の挙動はあまり違いがないことがわかった。この結果より、電極表面では $PF_2(ox)_2^-$によって優先的に SEI が形成されている可能性が考えられる。当日は添加剤の種類に基くハードカーボン負極の電気化学特性についても報告する。

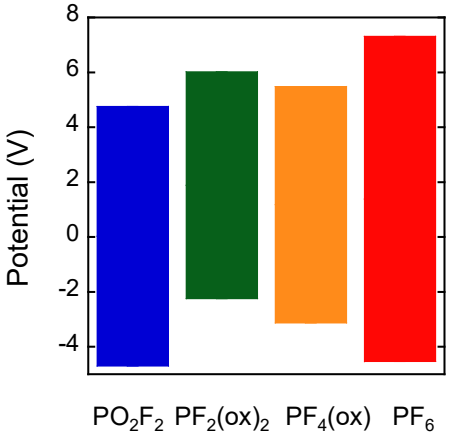


Figure 1. Calculated electrochemical windows of phosphate anions.

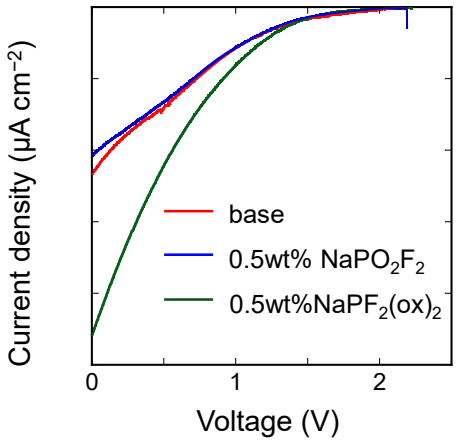


Figure 2. LSV measurement of a Na/Al cell with 1.0 M $NaPF_6$-EC/DMC with and without additives. Scan rate: 1 mV s^{-1}.

References
(1) H. Yang, J. Hwang, Y. Tonouchi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 3637 (2021).
(2) J. Chen, Z. G. Huang, C. Y. Wang, S. Porter, B. F. Wang, W. Lie, H. K. Liu, *Chem. Commun.*, **48**, 9809 (2015).
(3) R. Mogensen, S. Colbin, A. S. Menon, E. Björklund, R. Younesi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 4974 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

SECM を用いた水系ナトリウムイオン電池電極表面の *in-situ* 観察

○澁谷圭 [1]，Zachary T. Gossage[1]，駒場慎一 [1]（東京理科大）

In-situ Observation of Sodium Ion Battery's Electrode Surface via SECM

Kei Shibuya,[1] Zachary T. Gossage,[1] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo University of Science)

１．目的

電極・電解液界面におけるイオン輸送は、二次電池の充放電において必要不可欠なプロセスである [1]。充放電中の電極表面近傍の電解液中では、イオンの拡散やインサーション電極へのイオンの脱離・挿入速度によってイオンの濃度勾配が形成される。中でもアルカリイオンが活物質へ出入りする際の速度は電池性能への直接的な影響があるため、作動中の電池におけるイオン輸送速度を直接的に測定・評価する手法が重要となる。過去には、イオン輸送現象の観察に、水銀のアマルガム反応を利用した走査型電気化学顕微鏡 (SECM) が用いられた例がある [2]。ただし、測定できる濃度の上限が低く、電池用電解液に一般的に用いられる濃度には適用不可能という欠点を有する。また、アルカリイオンのアマルガム反応の酸化還元電位は比較的低いため、水系電解液などの電位窓の狭い電解液を用いた系では測定ができない。そこで、それら欠点を克服する新たな手法として、レドックスメディエーターとしてフェロ/フェリシアン化物イオンを用いた SECM が報告され、水系カリウムイオン電池電極近傍の濃度変化の測定が行われた [3]。本研究では、メディエーターを用いた新たな手法をナトリウムイオン電池へと適用し、高濃度水系電解液中の電極近傍でのナトリウムイオン濃度の測定を行った。

２．実験

種々の濃度の塩化ナトリウムとナトリウムビス(フルオロスルホニル)イミド (NaFSI) 水溶液に対して、10 mM となるようにフェロシアン化ナトリウムを加え、マイクロ電極を用いたサイクリックボルタンメトリーを行った。得られた CV のうち還元波のみを抽出して微分し、極値における電位よりフェロシアン化物イオンの酸化反応の半波長電位 $E_{1/2}$ を算出した。得られた $E_{1/2}$ より、Na^+イオン濃度の常用対数に対する $E_{1/2}$ をプロットした検量線を作成した。次に、Na イオン電池の負極として知られるペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物 (PTCDA) の合剤電極近傍に、アプローチカーブ法を用いてマイクロ電極を接近させ、電極表面 10 μm 以内に配置した。続けて、ポテンシャルステップにより PTCDA 電極の充放電を行い、表面における Na イオン濃度の変化を観察した。

３．結果および考察

種々の濃度の NaCl 水溶液中の、フェロシアン化物イオンのレドックス反応の $E_{1/2}$ を Fig. 1 に示す。併せて、NaFSI 水溶液の結果についても示す。NaCl 水溶液中の Na イオンについては 1.25～2.5 M の範囲で高い直線性が得られた。NaFSI 水溶液についても高い直線性が得られたものの、水溶液の pH が低くメディエーターの化学的な分解が起こったことから、以降の実験では NaCl 水溶液を用いた。アニオン種によって検量線の傾きに差が現れたことから、Na^+イオンとフェロシアン化物イオンの相互作用がアニオン種の影響を受けることが示唆された。次に、Fig. 2 に作動中の PTCDA 合剤電極への通電電気量と、電極表面で測定した $E_{1/2}$ の変化を示す。-600 mV 付近で PTCDA への Na イオン挿入による還元電流が最大となり，$E_{1/2}$ のシフトも最大となった。Fig. 1 と合わせて考えると，電極近傍の Na イオン濃度が約 1.0 M 低下したことを示している。講演では、サイクル時の $E_{1/2}$ シフトの変化や、電極内の異なる測定点における $E_{1/2}$ シフトの比較・検討を合わせて議論する。

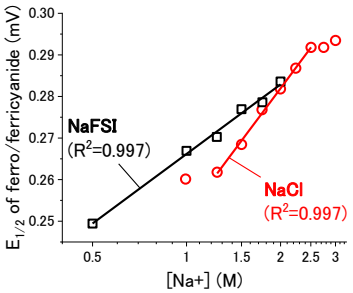


Fig. 1. $E_{1/2}$ changes extracted from NaCl and NaFSI.

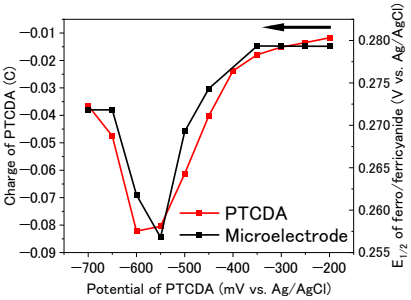


Fig. 2. Response of PTCDA and $E_{1/2}$ while cycling the composite electrode.

(1) J. B. Goodenough *et al., Chem. Mater.*, **22 (3)**, 587 (2010).
(2) Z. T. Gossage *et al., Chem. Sci.,* **10 (46)**, 10759 (2019).
(3) Z. T. Gossage *et al., ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 33379 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

グリセロールと尿素を用いたナトリウムイオン電池用共晶電解液の開発

○Zachary T. Gossage[1]，古市哲平[1]，伊藤奈南子[1]，保坂知宙[1]，駒場慎一[1]
（東京理科大学[1]）

Development of Eutectic Electrolyte Using Glycerol and Urea for Sodium Ion Batteries

Zachary T. Gossage,[1] Teppei Furuichi[1], Nanako Ito[1], Tomooki Hosaka,[1] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science[1])

１．目的

近年、高電圧リチウムイオン電池 (LIB) やナトリウムイオン電池 (SIB) 用に、安全で不燃性の電解液の開発が盛んに行われている(1)。LIB と SIB は可燃性のカーボネート系溶媒を使用するため、新たな溶媒への置き換えが検討されている(2)。本研究は、SIB 用に尿素とグリセロールを用いた高濃度共晶電解液を開発した。両者は低コストで毒性が低く、カーボネート系溶媒に比べて温度安定性が良好である。さらに最近、我々は尿素の電池への応用が報告したが(2)、グリセロール系共晶電解液は尿素よりも広い液相範囲を持ち、より低い融点を持つと考えられる。グリセロールとフルオロスルホニル塩（NaFSA など）を混合すると、混合物は水素結合ドナーや水素結合アクセプター性の相互作用により融点が-60℃まで低下した。さらに、尿素とグリセロールを混合することで、電気化学的安定性がより向上した。NaFSA を用いた電解液に焦点を当て、SIB の負極と正極による充放電試験の結果を議論する。

２．実験

NaFSA を、グリセロールまたはグリセロールと尿素の混合物と室温で混合し共晶電解液を調製した。電解液の温度安定性は示差走査熱量測定 (DSC) を使用して測定した。リニアスイープボルタンメトリー (LSV) は、作用極として Al (cathodic side) または Pt 箔 (anodic side) を使用した 3 極セルを用い、0.5 mV/s で行った。さらに Na 金属を数日間浸漬することによって、各電解液と Na 金属の界面安定性を評価した。また正極または負極活物質:導電性カーボン:PVDF (80:10:10 wt%) から成るスラリーを Ti 箔上に塗布した合材電極（作用極）、ガラス繊維セパレーター、活性炭対極を使用してハーフセルを作製し、定電流充放電試験を行った。

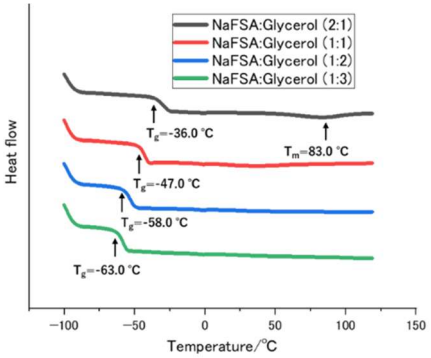


Fig.1. DSC measurements of the eutectic electrolytes.

３．結果および考察

Fig. 1 に示すように、グリセロールを用いて調製した共晶電解液は、グリセロール (17.8 °C) や NaFSA (112 °C) と比較して融点が大幅に低下し、グリセロールのモル比が増加すると、共晶電解液のガラス転移点 (T_g) は -63 °C に達した。同様に尿素系の深共晶電解液の T_g が-50 °C であることが報告されている(2)。共晶組成が粘度とイオン導電度に与える影響を検討したところ、NaFSA の濃度が非常に高い NaFSA:Glycerol (2:1) では、グリセロール溶媒が飽和し、DSC 測定において融点 T_m が 83 °C で確認された。

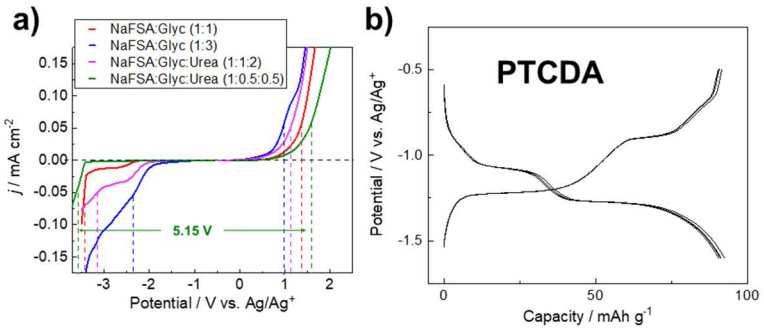


Fig.2. (a) LSV in our eutectic electrolytes. (b) Charge-discharge curves of PTCDA in NaFSA:Glycerol (1:1),.

Fig. 2a に示すように、NaFSA 濃度が電解液の電位窓に影響し、NaFSA 濃度が高いほど電位窓が広くなった。グリセロールと尿素に高濃度の NaFSA を溶解したときに、>5 V の電位窓が得られ、最も高い電気化学的安定性を示した。共晶電解質を使用した PTCDA 電極の充放電曲線を Fig. 2b に示す。PTCDI の充放電プロファイルは他の Na 電解液と同様であるものの、-2 V vs. Ag/Ag$^+$付近で不安定になる傾向がある。現在、共晶電解質のさらなる改良を試みており、フルセル実証に向けた正極材料の評価を行っている。

(1) Kalhoff, J., et al. *ChemSusChem*, **8(13)**, 2154 (2015).
(2) Ito, N.; Hosaka, T.; Tatara, R.; Gossage, Z.T.; Komaba, S. *Electrochemistry - in press* (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S8-1(13号館1341)

セッション13（学生講演）

座長:多々良 涼一(横浜国立大)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-1_3_05(学生講演)]

高電圧作動Naイオン電池に向けたエーテル系分子固定型希薄電解液の基礎物性評価

〇横山 祥希[1]、渡邉 正義[2]、関 志朗[1] (1. 工学院大院工、2. 横浜国大　先端科学高等研究院)

10:15 ~ 10:30

[S8-1_3_06(学生講演)]

Na系電解液と汎用Li系電解液の物性及び輸送特性の系統比較

〇角渕 圭一郎[1]、増井 梨乃[1]、横山 祥希[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-1_3_07(学生講演)]

オペランドラマン分光測定によるLiイオン電池の反応速度と電解液構造の相関評価

〇田口 龍義[1]、伊藤 綺那[1]、荒木 萌依[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-1_3_08(学生講演)]

非対称および混合リチウムフルオロスルホニルアミド塩を用いた深共晶電解液の調製と電気化学的特性の調査

〇古市 哲平[1]、伊藤 奈南子[1]、保坂 知宙[1]、ザッカリータイソン ガセッジ[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

高電圧作動 Na イオン電池に向けたエーテル系分子固定型希薄電解液の基礎物性評価

○横山 祥希[1]，渡邉 正義[2]，関 志朗[1]
（工学院大院工[1]，横浜国大 先端科学高等研究院[2]）

Evaluation of Basic Physical Properties of Ether-based Molecular Anchoring Diluent Electrolyte for High-voltage Sodium-ion Battery

Yoshiki Yokoyama,[1] Masayoshi Watanabe,[2] and Shiro Seki[1]
(Graduate School of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Kogakuin University,[1] Institute of Advanced Sciences, Yokohama National Univ..[2])

１．目的

資源制約のない次世代型電池の一つとして、Na イオン電池（SIB）の実用化が期待される。SIB 用の電解液として、エーテル系電解質は Hard Carbon 負極に対して溶媒共挿入機構を発現し、高いレート特性と優れたサイクル安定性を示すことから、注目を集めている(1)。しかし、エーテル系電解質に含まれる遊離エーテルは酸化安定性が低く、高電位正極の利用を妨げる要因となっている。近年、Cui らは、酸化耐性に優れるハイドロフルオロエーテル（HFE）をエーテル系電解質（1M）に添加した分子固定型希薄電解液を用いることで、NMC811 正極において 4.7 V 以上の広い電気化学安定性を実現できることを見出した。この効果は、遊離エーテル溶媒と HFE の間に水素結合が形成されることで、遊離エーテル溶媒の酸化安定性が向上するためと考えられる(2)。本発表では、SIB 用分子固定型希薄電解液のバルク物性および電気化学特性について報告する。

２．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックス中にて，Na 塩($NaN(SO_2F)_2$、$NaPF_6$)とエーテル溶媒(G1、G2)と 1,1,2,2-Tetrafluoroethyl 2,2,3,3-tetrafluoropropylether (TTE)を任意のモル比で混合し、Na Salt + 9 ether + *n*TTE　(*n* = 0 ~ 18)を調製した．調製した電解液のバルク物性や溶液構造を粘度密度測定、ラマン分光測定で評価した。電極作製では正極活物質として $Na_{0.96}Ca_{0.02}[Fe_{0.41}Ni_{0.28}Mn_{0.31}]O_2$ (CFNM)、負極に活物質として Hard Carbon(HC)を用いた。正極の面容量が 2.4 mAh/cm^2 になるように作製し、N/P 比が 1.1 となるように其々の電極を組み合わせて、2023 型コインセルで[HC|CFNM]フルセルを作製した。充放電試験は 25℃の温度下で作動電圧 1.0 ～ 4.0 V で行い、3 cycle 目までは *C*/24 で行い、その後のサイクルは *C*/3 で行った。

３．結果および考察

Fig.1 に、$NaPF_6$+9G2+*n*TTE の 298 K における粘度を示す。すべての G1 系および G2 系の電解液において、特定の組成範囲で粘度が極大値を示す傾向が見られた。この傾向は、遊離のエーテル溶媒と TTE の分子間相互作用が特定の組成で最も強くなり、その組成を超えて TTE を添加すると相互作用が希釈され、粘度が低下するためと考えられる。また、Fig.2 に $NaPF_6$+9G2+*n*TTE (*n* = 0、7、18) の電解液を使用した $Na_{0.96}Ca_{0.02}[Fe_{0.41}Ni_{0.28}Mn_{0.31}]O_2$/HC の充放電曲線を示す。初期クーロン効率(ICE)はそれぞれ 95.5、90.2、89.7 であり、従来のエステル系電解液と比べて非常に高い値を示している。一方で ICE は TTE 濃度増加に伴い低下し、これは TTE の不可逆的な還元分解反応によるものだと考えらえる。

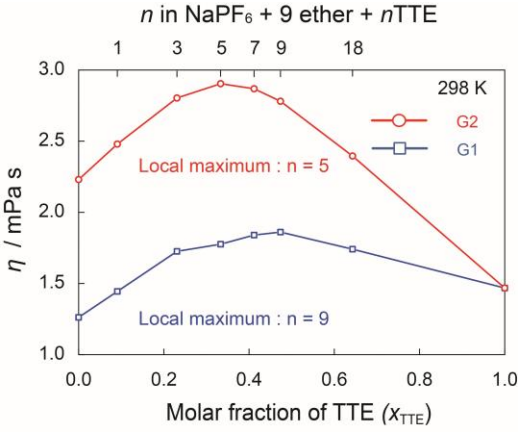


Figure 1. Viscosity of $NaPF_6$ +9 ether (G1 or G2) + *n*TTE at 298 K.

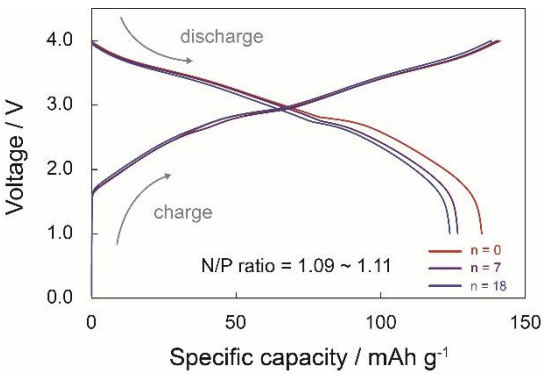


Figure 2. Voltage profiles of 1st cycle of CFNM/HC full cell at 298 K.

(1) R. Cui, *et al*, *Energy Storage Mater.* **2024**, *71*, 103627.
(2) Z. Cui, *et al*, *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 2033.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na 系電解液と汎用 Li 系電解液の物性及び輸送特性の系統比較

○角渕 圭一郎，増井 梨乃，横山 祥希，関 志朗（工学院大）

Systematic Comparison of the Physical Properties and Transport Characteristics of Na-Based and Conventional Li-Based Liquid Electrolytes

Keiichiro Sumibuchi, Rino Masui, Yoshiki Yokoyama, and Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

１．目的

近年、低炭素化社会の実現に向けて Li イオン電池(LIB)の需要が増加している。しかし Li 元素はクラーク数が低く、地域偏在性があるため供給が不安定である[1]。そこでキャリヤイオン種に資源制約の少ない Na イオン電池(SIB)が注目されている。本研究では電極間におけるイオン輸送の役割を担う Na 系電解液に着目するが、水溶液中では Na^+は Li^+よりもストークス半径が小さく、拡散が促進されることが報告されている一方、有機溶媒中での Li^+と Na^+の拡散を直接比較した報告例は極めて少ない[2]。また、Na^+は核四極子モーメントが大きく緩和時間が極めて短くなることから、NMR を用いた自己拡散係数(D)の測定は困難であった[2]。本研究では、Na 系電解液中の各核種の D を測定し、粘度(η)や密度(ρ)等の基礎的物性と併せた輸送特性評価により、Li 系電解液との系統比較を行うことを目的とした。

２．実験

全ての電解液調製は不活性 Ar 雰囲気下のグローブボックス内で行った。電解質塩に $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)、$NaN(SO_2F)_2$ (NaFSA)を、また溶媒に高誘電率・主溶媒の Ethylene Carbonate (EC)と低誘電率・副溶媒の Ethyl methyl carbonate (EMC)を用いて、LiFSA、NaFSA の 1.0 mol kg^{-1} 電解液（①LiFSA-EC:EMC=3:7、②NaFSA-EC:EMC=3:7）、及び LiFSA と NaFSA を等モル（0.5 mol kg^{-1} ずつ）混合した混合塩の 1.0 mol kg^{-1} 電解液（③$Na_{0.5}Li_{0.5}$FSA-EC、④$Na_{0.5}Li_{0.5}$FSA-EC:EMC=3:7）の調製を其々行った。輸送特性評価として、スタビンガー型粘度・密度計を用いて温度範囲 10~50 ℃での電解液の粘度(η)・密度(ρ)測定を行った。また、電解液中の各構成物質（カチオン・アニオン・溶媒）の個別の輸送特性を評価するため、電解液中における 30 ℃での各核種（^{1}H, ^{7}Li, ^{19}F, ^{23}Na）の自己拡散係数(D)を、パルス磁場勾配(PFG)-NMR を用いて測定を行った。その際には LiFSA と NaFSA を等モルずつ溶解させた電解液を用いて、同一電解液下での Li 及び Na の D を測定することで比較を行った。

３．結果および考察

Fig.1 に 30℃における電解液(①～④)の η と D の関係を示す。EC・EMC の双方を含む電解液(③)では $D_{Na+}>D_{Li+}$となった。これは EC のみからなる溶媒環境下ではカチオンが EC と配位した際のストークス半径が $Li^+>Na^+$となることが原因と考えられる。また、EMC を添加した電解液(①②④)の中で電解液(①)が最も η が高いにも関わらず、最も高い D_{cation} を示した。この結果は、ストークス・アインシュタインの式に基づき、カチオンのストークス半径の変化が粘性以上に影響していることが原因であると考えられる。Fig.2 に EMC を添加した電解液(①②④)の D_{EMC}/D_{EC} と、D_{Na+}及び D_{Li+}の関係を示す。D_{EMC}/D_{EC} の値が大きいほど、カチオンと配位していない遊離 EMC の割合が多いことを示すと考えられる。電解液(①)の D_{EMC}/D_{EC} は最も大きな値を示したが、これは Li^+が EMC とは十分に配位していないことを示唆しており、Li^+と配位していない遊離 EMC の拡散が促進されたことが原因であると考えられる。当日は、各濃度における電解液の過剰密度(E_ρ)やラマン分光測定による溶液構造解析から考察した結果も併せて報告する。

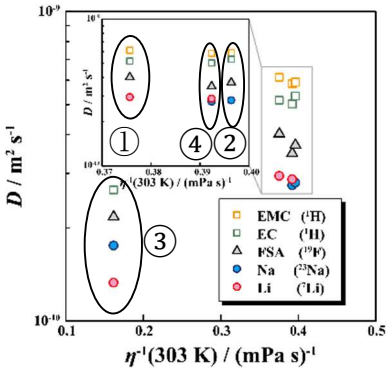


Fig.1 Relationship between the self-diffusion coefficient the inverse of viscosity in each electrolyte at 303 K.

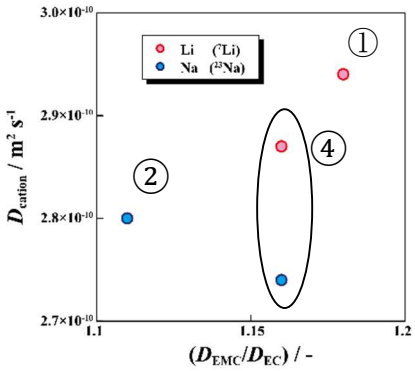


Fig.2 The self-diffusion coefficient of the cation with respect to the diffusion coefficient ratio of EC and EMC at 303 K.

(1) N. Yabuuchi, *et.al., Chem. Rev.*, **114**, 11636 (2014).
(2) K. Hayamizu, *et.al., RSC Advances*, **33**, 20252−20257 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オペランドラマン分光測定による Li イオン電池の反応速度と電解液構造の相関評価

○田口 龍義、伊藤 綺那、荒木 萌依、関 志朗（工学院大）

Correlation Evaluation of Reaction Rate and Electrolyte Structure in Li-ion Batteries by *Operando* Raman Spectroscopy

Ryuki Taguchi, Ayana Ito, Moe Araki, and Shiro Seki (Kogakuin Univ.)

１．目的

近年、低炭素社会に向けた再生可能エネルギーの普及が進んでおり、作動電圧及び入出力特性の向上による Li イオン電池の高性能化が求められている。充放電反応下で電解液中の電極部分では酸化還元反応が起こり、電解質ではイオン伝導が行われている。充電過程では正極($LiCoO_2$)から Li^+が脱離し、電解液を介して負極(C_6)へ挿入され、放電過程ではその逆反応が生じる。Li イオン電池の高性能化には Li^+輸送過程の解明が重要である。電極反応に伴い、電解液中では Li^+の溶媒和/脱溶媒和や分解反応等が起こり、Li^+輸率が 1 を下回る場合には濃度分極が生じる。(1) 更に、Li^+輸送特性は充放電反応速度にも影響する。本研究では充放電反応下における電解液中の Li^+輸送過程を濃度変化として評価可能なオペランドラマン分光測定に着目した。本発表では LiFSA/EC 系電解液を特殊ガラス管セルに導入した[$LiCoO_2$ | 1.0 mol kg^{-1}-LiFSA/EC | C_6]フルセルを作製し、充放電反応速度が Li^+輸送過程における濃度変化に与える影響を評価することを目的とした。

２．実験

濃度変化の指標として、LiFSA/EC 電解液の塩濃度を変化 (c_{Li} [mol kg^{-1}] = 0.50、0.75、1.00、1.25、1.50)させ、電解液のみをガラス管に封入し、ラマン分光測定 (NRS-4500、Jasco)を実施し、c_{Li} の検量線を作製した。次に電極材料（正極：$LiCoO_2$、負極：C_6）を混錬し、ペースト状にした各電極を塗布・プレス・乾燥した。作製した電極を Ar 雰囲気のグローブボックス内で、ガラス管に 1.0 mol kg^{-1}-LiFSA/EC 電解液とともに封入し、 [$LiCoO_2$ | 1.0 mol kg^{-1}-LiFSA/EC | C_6] フルセルを作製した。セルはポテンショスタットに接続し、充放電試験を行った。また、定電流印加中に正極側、負極側、電解質中央における規定 SOC 毎のラマンスペクトルを取得した。このとき、充放電レートは *C*/2、1 *C* とし、各測定点におけるスペクトルから電解液の溶媒和構造の変化を調べた。

３．結果および考察

電解液の Li 塩濃度別ラマンスペクトルを Fig. 1. (a)に示す。各組成で 900 cm^{-1} 付近に EC の O-C-O 結合に由来するピーク(2)が確認され、溶媒和した EC (Bound-EC)と脱溶媒和した EC (Free-EC)におけるピーク強度の変化がそれぞれ 894 cm^{-1}、904 cm^{-1} で観測された。カーブフィッティングによるピーク分離を行った結果、Li 塩濃度の増大に伴い、Free-EC の面積比減少および Bound-EC の面積比増大が確認された。これにより、オペランドラマン分光測定における電解液の構造変化の指標となることが確認できた。測定結果より検量線を作製し、フルセルでの定電流充放電試験における濃度の経時変化を推定した。放電時における SOC 毎のラマン分光測定により推定された電解液の濃度変化を Fig. 1. (b)に示す。SOC の低下に伴い、正極付近の濃度低下および負極付近の濃度上昇が確認された。また、充放電レートが高くなると濃度勾配はより明確に観測された。これは、反応速度の上昇により、電解液内の Li^+拡散による影響が相対的に低下したためと考えられる。充放電反応に伴い、電極界面では Li^+の挿入/脱離が生じ、それに対応して電解液中の濃度は上昇/低下すると考えられる。本測定結果は想定される反応メカニズムと一致することからも、本手法は充放電反応下における電解液中のイオン輸送特性を評価する手法として有効であると期待された。

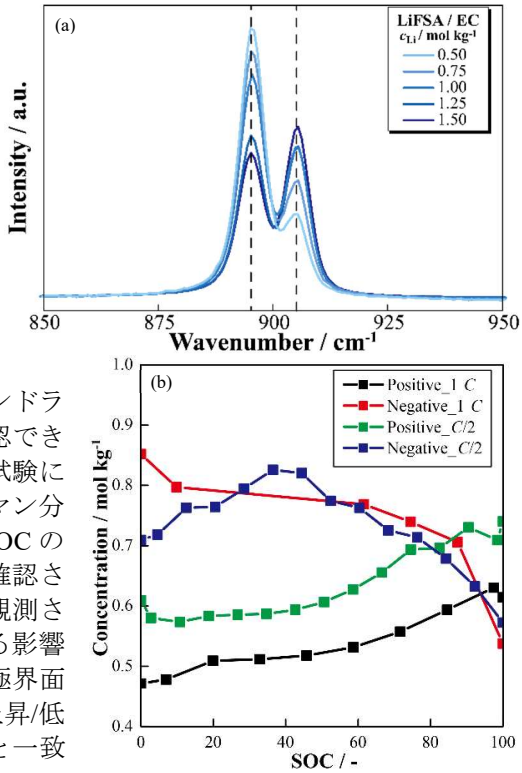


Fig. 1. (a) Raman spectra of LiFSA/EC electrolyte at different concentrations. (b) Concentration changes of the electrolyte during the first discharge cycle as estimated by Raman spectroscopy.

(1) Xu. K. *Chem. Rev.,* **104**, 4319 (2004).
(2) B. Klassen, *et al., J. Phys. Chem. B,* **102**, 4795 (1998).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

非対称および混合リチウムフルオロスルホニルアミド塩を用いた深共晶電解液の調製と電気化学的特性の調査

○古市哲平[1]，伊藤奈南子[1]，保坂知宙[1]，ザッカリー タイソン ガセッジ[1]，駒場慎一[1]（東京理科大[1]）

Preparation and electrochemical investigation of deep eutectic electrolytes containing asymmetric or binary lithium fluorosulfonylamide salts

Teppei Furuichi,[1] Nanako Ito,[1] Tomooki Hosaka[1], Zachary Tyson Gossage[1] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Science [1])

1．目的

深共晶電解液 (DEE) とは、水素結合、ルイス酸塩基などの分子間相互作用により純物質よりも大幅に低い（室温以下の）融点を示すイオン伝導性混合物のことである。高融点物質の液相温度範囲が大幅に広がるため、新たな機能性電解液として注目を集めている[1]。当研究室ではリチウムビス(フルオロスルホニル)アミド (LiFSA) とメチル尿素を含む DEE を開発しリチウムイオン電池への適用を報告している[2]。本研究では、リチウム塩のアニオンの違いによる DEE の特性への影響を比較するために、LiFSA とリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (LiTFSA) の混合塩、非対称構造アニオンを持つリチウム(フルオロスルホニル)(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (LiFTFSA) をそれぞれ尿素と混合して、新たな DEE を調製し、溶液物性とリチウムイオン電池への適合性を調査した。

2．実験

LiFSA と LiTFSA のモル比 6:4 の混合物（$LiFSA_{0.6}TFSA_{0.4}$）および LiFTFSA のそれぞれに対して、Li 塩:尿素 = 1:1.5, 1:2.5, 1:4 (mol/mol) で混合し、室温で撹拌して DEE を調製した。各 DEE の酸化耐性を作用極に Pt 箔を用いて、還元耐性は作用極に Al 箔を用いた三極式セルにおいてボルタンメトリーにより評価した。さらに負極活物質である $Li_4Ti_5O_{12}$ を Ti 箔に塗布した合材電極の定電流充放電試験を行った。

3．結果および考察

調製した混合物は $LiFSA_{0.6}TFSA_{0.4}$:尿素 (1:2.5) – (1:4) 、LiFTFSA:尿素 (1:1.5) – (1:4) の組成で透明で均一な液体となり、イオン伝導性を示す DEE となった。既報の LiFSA:尿素 (1:3.8) – (1:4.2)[2] に比べ、室温で液相となる組成範囲が広がった。各電解液のボルタモグラムを Fig. 1 に示す。すべての電解液は良好な耐還元性を示し、Al 箔の Li 合金化・脱合金化反応が確認できた。LiFTFSA:尿素 (1:1.5) 電解液中では合金化反応に起因する可逆容量が小さく、アニオン種やその濃度が反応速度に影響を与えることが示唆された。また、$LiFSA_{0.6}TFSA_{0.4}$:尿素 (1:2.5) が最も良好な酸化耐性を示した。これらの電解液中で $Li_4Ti_5O_{12}$ 負極の充放電を行った結果、特に $LiFSA_{0.6}TFSA_{0.4}$:尿素 (1:4) 電解液中において、50 サイクル後の容量維持率が 90%前後と高いサイクル安定性を示し、また平均クーロン効率は 85%以上を示した (Fig. 2)。講演では正極の電気化学特性、DEE の熱安定性や溶液構造などについても併せて議論する。

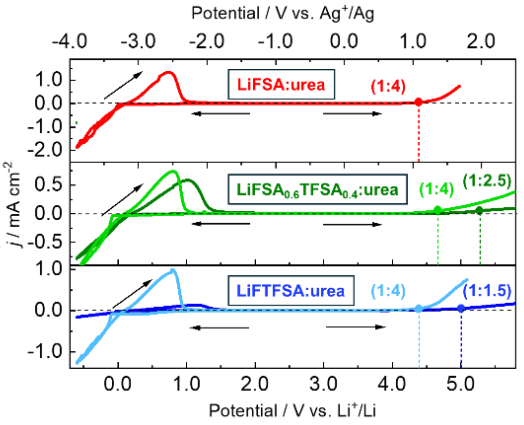


Figure 1. Voltammetry on Al (cathode side) or Pt (anodic side) foil in different deep eutectic electrolytes.

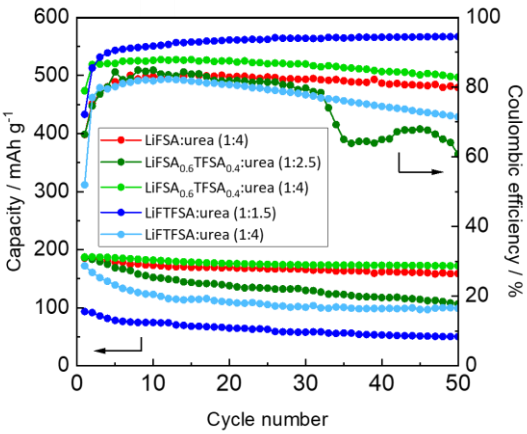


Figure 2. Variations in reversible capacity and Coulombic efficiency in AC||LTO filled with DEEs at 25 ˚C.

(1) E. L. Smith, K. S. Ryder *et al.*, *Chem. Rev.*, **21**, 11060–11082 (2014).
(2) N. Ito, T. Hosaka, S. Komaba, *et al.*, *Electrochemistry*, **93**, 2, 027018 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S8-1(13号館1341)

セッション14（学生講演）

座長:藤井 健太(山口大)

主催：電池技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S8-1_3_09(学生講演)]

炭酸エステル系濃厚電解液中における界面リチウムイオン移動反応速度の解析

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

11:15 ~ 11:30

[S8-1_3_10(学生講演)]

難燃性スルホン系濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池の作動温度範囲の拡張

〇和田 楽士[1]、宇賀田 洋介[1]、宮﨑 柊兵[1]、多々良 涼一[1]、獨古 薫[1] (1. 横浜国立大学大学院)

11:30 ~ 11:45

[S8-1_3_11(学生講演)]

フルオロエチレンカーボネート系電解液中におけるリチウムおよび銅負極のサイクル特性
Cycle Performance of Lithium and Copper Anodes in fluoroethylene carbonate-based Electrolytes

〇戸塚 祐次郎[1]、トマス モーガン[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] (1. 慶應義塾大学)

11:45 ~ 12:00

[S8-1_3_12(学生講演)]

ビス(フルオロスルホニル)アミド系イオン液体電解液中におけるリチウムおよび銅負極のサイクル特性
Cycle Performance of Lithium and Copper Anodes in Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquid Electrolytes

〇張 静怡[1]、トマス モーガン・レスリー[1]、芹澤 信幸[1]、片山 靖[1] (1. 慶應義塾大学)

©公益社団法人電気化学会

炭酸エステル系濃厚電解液中における界面リチウムイオン移動反応速度の解析

○竹下　幸佑[1]，宇賀田　洋介[1,2]，多々良　涼一[1,2]，獨古　薫[1,2]（横浜国立大学[1]，横浜国大 IAS[2]）

Interfacial Li-Ion Transfer Reaction Kinetics in Carbonate-based Concentrated Electrolytes

Kousuke Takeshita,[1] Yosuke Ugata,[1,2] Ryoichi Tatara,[1,2] and Kaoru Dokko[1,2] (Department of Chemistry and Life Science[1] and Institute of Advanced Sciences[2], Yokohama National Univ.)

１．目的

リチウムイオン電池の充放電反応は、正極/負極間を電解質を介して Li^+が移動することで進行する。特に電極/電解質界面での電荷移動反応は脱溶媒和、吸着、活物質への挿入など複数の過程から構成されているため複雑であり、かつ活性化障壁が大きい[1]。一方で、溶媒に対して Li 塩を過剰に加えた濃厚電解液は優れた熱的・電気化学的安定性を持つことから近年注目されている[2]。しかし、濃厚電解液はフリー溶媒の減少による粘性上昇や、対アニオンとのイオン対形成など特異的な物理化学的特性を示すため、電荷移動反応を支配する因子については詳細が明らかになっていない。本研究では活物質のみを担持した薄膜電極をモデル電極として、種々の Li 塩濃度で調製した炭酸エステル系電解液との界面電荷移動抵抗(R_{ct})を解析することで、速度論パラメータの濃度依存性について調査したので報告する。

２．実験

電解液として $LiN(SO_2CF_3)_2$ (LiTFSA)、propylene carbonate (PC)を[LiTFSA]/[PC] = 1/n (n = 3, 4, 6, 10, 50)のモル比で調製した。$LiMn_2O_4$ 薄膜電極は PVP ゾルゲル法によって作製した[3]。交流インピーダンス測定は、$LiMn_2O_4$ 薄膜電極を作用極、Li 金属を対極及び参照極に用いた三極式セルにて行った。各電解液中での Li 金属の電位は濃淡電池を用いて測定した。

３．結果および考察

Fig. 1a に[LiTFSA]/[PC] = 1/n (n = 3, 4, 6, 10, 50)電解液と $LiMn_2O_4$ 薄膜電極界面における R_{ct} の Li 塩濃度依存性を示す。LiTFSA の添加に伴い R_{ct} は減少し、中間濃度である 1.5 mol dm^{-3} にて極小値 36.9 Ω cm^2 を示した後、増加に転じた。$LiMn_2O_4$ の Li^+挿入脱離反応においても Sumi-Marcus 理論が成り立つと仮定すれば、界面電荷移動反応速度は Li^+の活量(塩濃度)や溶媒和構造、電解液の粘度に依存する[4]。そこで、活量と粘度の影響を詳細に検討するため、各濃度での活量と粘度の値を 1 mol dm^{-3} LiTFSA/PC 電解液における値で規格化した**(Fig. 1b)**。活量比は濃淡電池による起電力測定と Nernst の式により求めた。塩濃度が上昇すると活量は顕著に上昇する一方で、粘度の逆数で定義した流動性は低下した。これらの結果から、炭酸エステル系電解液中で Li 塩濃度を増加させた場合、活量と流動性がトレードオフの関係を示すため、$LiMn_2O_4$ 薄膜電極における R_{ct} は中間濃度にて極小値を示すと考えられる[5]。発表当日は、R_{ct} の温度依存性から見積もられる電荷移動反応の見かけの活性化エネルギーや、Lewis 塩基性が異なるアニオンを用いた電解液の調査結果についても報告する。

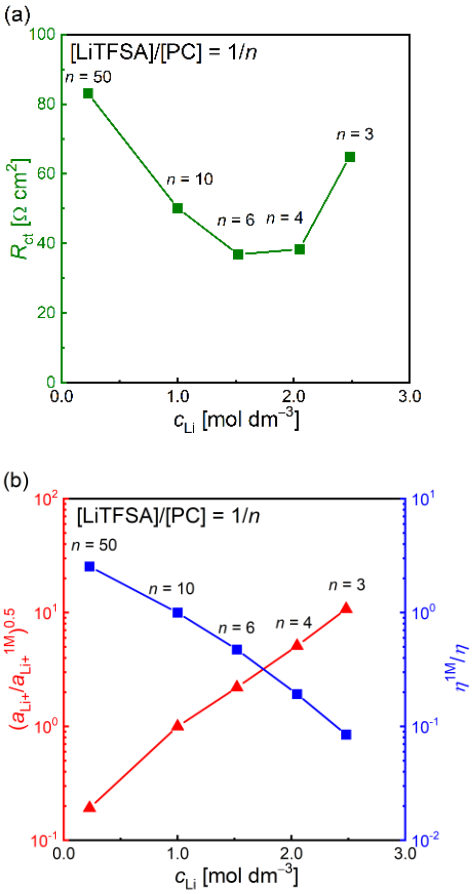


Fig. 1. Li salt concentration dependence of (a) R_{ct} on a $LiMn_2O_4$ thin film electrode at 3.9 V_{Li}. (b) Li^+ activity $(a_{Li+}/a_{Li+}^{1M})^{0.5}$ and fluidity (η^{1M}/η) in LiTFSA/PC electrolytes at 30 °C.

(1) Y. Kondo *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 22706–22718 (2022).
(2) Y. Yamada and A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2406–A2423 (2015).
(3) Y. H. Rho *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A107–A111 (2003).
(4) H. Sumi and R.A. Marcus, *J. Chem. Phys*. **84**, 4894–4914 (1986).
(5) Z. Zhou *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **172**, 020501 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

難燃性スルホン系濃厚電解液を用いたリチウムイオン電池の作動温度範囲の拡張

○和田　楽士[1]，宇賀田　洋介[1,2]，宮﨑　柊兵[1]，多々良　涼一[1,2]，獨古　薫[1,2]（横浜国大[1]，横浜国大 IAS[2]）

Widening the operational temperature range of lithium batteries using flame-retardant sulfone-based highly concentrated electrolytes

Gakuto Wada,[1] Yosuke Ugata, [1,2] Shuhei Miyazaki,[1] Ryoichi Tatara,[1,2] and Kaoru Dokko,[1,2] (Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science.[2])

１．目的

一般的なリチウムイオン電池にはカーボネート系溶媒に約 1 mol dm^{-3} の $LiPF_6$ を溶解させた電解液が用いられているが、作動温度範囲の狭さが課題である．従来の電解液に代わるものとして、高濃度電解液（HCEs）が注目を集めている[1]．　その中でも、リチウムビス（フルオロスルホニル）アミド（LiFSA）を含むスルホラン（SL）系の HCE は優れた難燃性や高温での低い蒸気圧、および良好な酸化安定性を有することが報告されている．　さらにスルホン系 HCE 中では特異なリチウムイオンの輸送メカニズムによって、リチウムイオン輸率が向上し、LIB に適用した際に良好なレート特性を発現する[2]．しかし、LiFSA と SL は HCE 中で高融点の安定な溶媒和物を形成するため低温での利用が阻害される．当研究室では LiFSA、SL およびジメチルスルホン（DMS）からなる三元系電解液において、液相温度範囲が大幅に広がることを報告している[3]．本研究では LiFSA/SL/DMS 電解液の基礎物性と広い温度範囲における LIB への応用可能性を調査した．

２．実験

Ar 雰囲気グローブボックス内で LiFSA、SL、DMS を [LiFSA]/[SL]/[DMS] = 1/1.5/1.5（2.9 M LiFSA in SL/DMS）となるよう調製した．2.9 M LiFSA in SL/DMS または 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DMC（1/1 v/v）を用いて Li 対称セルを作製し、交流インピーダンス法と直流分極法によってリチウムイオン輸率を測定した．白金黒対称セルと交流インピーダンス法により各電解液のイオン伝導率を測定した．正極に $LiCoO_2$ 合材電極、負極にリチウム金属を用いたセルを作製し、放電レート試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に 2.9 M LiFSA in SL/DMS または 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DMC の、−20 °C、30 °C、60 °C におけるリチウムイオン輸率を示す．2.9 M LiFSA in SL/DMS は 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DMC より高いリチウムイオン輸率となった．これは、先述したスルホン系 HCE に特異的なリチウムイオンの輸送によるものだと考えられる．また、温度が高いほどリチウムイオン輸率は高くなった。これは、高温であるほどリチウムイオンとアニオンの会合が強くなり溶媒とともに輸送されるリチウムイオンの割合が少なくなるからだと考えられる[4]．Fig. 2 に各電解液の−20 °C におけるイオン伝導率と種々の電流密度における放電曲線を示す．2.9 M LiFSA in SL/DMS は 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DMC に比べてイオン伝導率が 1/20 未満であるにもかかわらず 0.75 mA cm^{-2} 以下の電流密度において同等の放電容量を発現した．これは、2.9 M LiFSA in SL/DMS が高いリチウムイオン輸率を持つことにより濃度過電圧が抑制されたからだと考えられる[5]．

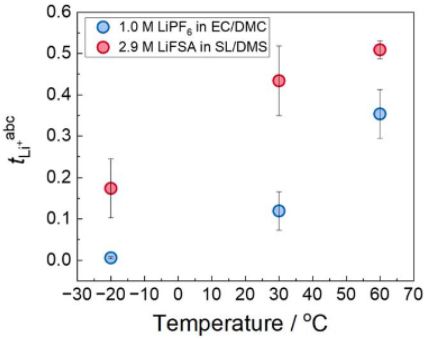


Figure 1. Temperature dependence of Li^+ ion transference number in 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DMC and 2.9 M LiFSA in SL/DMS electrolytes.

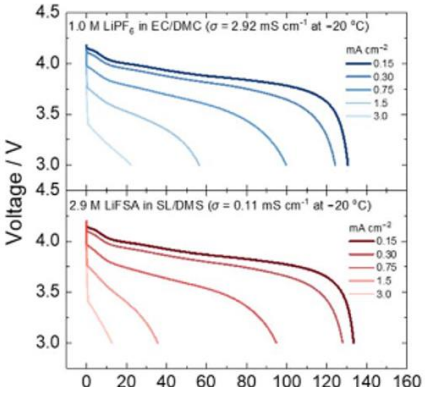


Figure 2. Ionic conductivity and discharge curves of Li/$LiCoO_2$ cells with 1.0 M $LiPF_6$ in EC/DMC and LiFSA in SL/DMS electrolytes measured at various current density at − 20 °C.

(1) Y. Yamada *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2406-A2423 (2015).
(2) K. Dokko *et al.*, *J. Phys. Chem. B* **122**, 10736-10745 (2021).
(3) Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 10024-10034 (2022).
(4) Y. Ugata *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 19084-19090 (2022).
(5) Y. Ugata *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **171**, 100508 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フルオロエチレンカーボネート系電解液中における リチウムおよび銅負極のサイクル特性

○戸塚祐次郎[1]，トマス モーガン・レスリー[1]，芹澤信幸[1]，片山　靖[1]（慶大[1]）

Cycle Performance of Lithium and Copper Anodes in Fluoroethylene Carbonate-based Electrolytes
Yujiro Totsuka[1], Morgan L. Thomas[1], Nobuyuki Serizawa[1], and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

Fluoroethylene carbonate（FEC）は有機電解液中において良好な solid-electrolyte interphase（SEI）を形成するとされており，FEC と配位能が低い溶媒である 1, 1, 2, 2-Tetrafluoroethyl 2, 2, 3, 3-tetrafluoropropyl ether（HFE）の混合溶媒に lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（LiTFSA）を溶解した電解液は，次世代二次電池の一つであるリチウム硫黄電池の電解液として検討されている [1]．本研究では，ethylene carbonate（EC）と diethyl carbonate（DEC）との混合溶媒（EC+DEC 1:1 vol%）および FEC と HFE との混合溶媒（FEC+HFE 1:1 vol%）に Li 塩として $LiPF_6$ および LiTFSA を溶解した電解液中における Li および Cu 負極上での Li の析出溶解反応について検討した．

２．実験

1 M $LiPF_6$/EC+DEC (1:1 vol)，1 M LiTFSA/EC+DEC (1:1 vol)，1 M $LiPF_6$/FEC+HFE (1:1 vol) および 1 M LiTFSA/FEC+HFE (1:1 vol)の 4 種類の電解液を調製し，負極に Cu および Li 箔，正極に $LiFePO_4$（LFP）合剤電極（2.2 mAh cm^{-2}）を用いた 2032 型コインセルを作製し，0.5 mA cm^{-2} の電流密度で定電流充放電試験を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 および 2 にそれぞれ Li および Cu 箔を負極に用いた場合の放電容量のサイクル依存性を示す．負極に Li 箔を用いた場合（Fig. 1）では約 50 サイクルまでは Li 塩の種類によらず FEC+HFE の方が EC+DEC よりも大きな放電容量が得られ，50 サイクルを過ぎると LiTFSA の方が $LiPF_6$ よりも大きな容量が維持された．負極に Cu 箔を用いた場合（Fig. 2）においても，Li 箔を用いた場合と同様の傾向となったが，FEC+HFE の方が EC+DEC よりも放電容量の減少が緩やかだった．Li 箔の場合，充放電を繰り返すことによって，Li 箔上に電気的に孤立した dead Li が生成することによって放電容量が減少したと考えられる．一方，Cu 箔の場合は，dead Li の生成に加えて，Li と電解液との反応によって析出した Li が消費されることで放電容量が減少したと考えられる．いずれの負極においても FEC+HFE の方が EC+DEC よりもクーロン効率が高いことから，FEC+HFE の方が Li との反応を抑制する SEI が形成しやすいことが示唆された．また，ferrocene を用いたレドックスプローブ法より [2]，LiTFSA を用いた場合，負極表面全体を覆う均一な SEI が形成することが示唆され，LiTFSA を用いた方がクーロン効率が高く，dead Li が生成しにくいことが示唆された．当日はリチウム塩によって異なる性質の SEI が形成され，それが Li の析出形態に与える影響についても報告する．

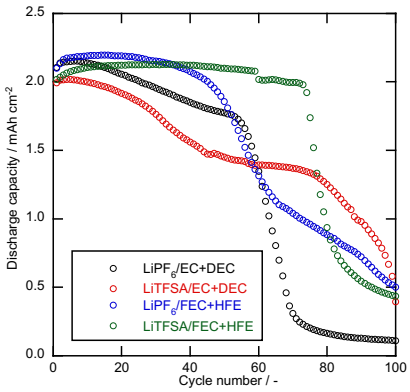


Fig. 1. Cycle dependence of the discharge capacity of Li|LFP coin cells using 1 M $LiPF_6$/EC+DEC, 1 M LiTFSA/EC+DEC, 1 M $LiPF_6$/FEC+HFE, and 1 M LiTFSA/FEC+HFE at 25°C. Current density: 0.5 mA cm^{-2}.

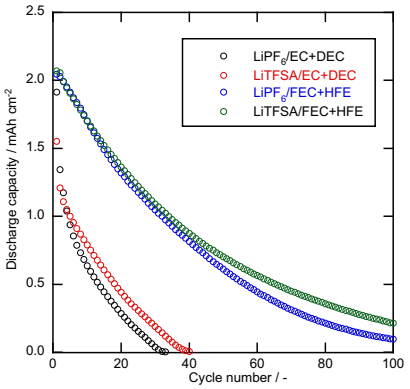


Fig. 2. Cycle dependence of the discharge capacity of Cu|LFP coin cells using 1 M $LiPF_6$/EC+DEC, 1 M LiTFSA/EC+DEC, 1 M $LiPF_6$/FEC+HFE, and 1 M LiTFSA/FEC+HFE at 25°C. Current density: 0.5 mA cm^{-2}.

謝辞

本研究は，JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX），JPMJGX23S0 の支援を受けて実施された．関係各位に謝意を表す．

参考文献

(1) M. Ishikawa *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 15069 (2023).
(2) S. Okazaki et al., *Electrochemistry*, **92**, 043006 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ビス（フルオロスルホニル）アミド系イオン液体電解液中における リチウムおよび銅負極のサイクル特性

○張　静怡[1]，トマス モーガン・レスリー[1]，芹澤　信幸[1]，片山　靖[1]（慶大[1]）

Cycle Performance of Lithium and Copper Anodes in Bis(fluorosulfonyl)amide Ionic Liquid Electrolytes

JingYi Zhang,[1] Morgan L. Thomas,[1] Nobuyuki Serizawa,[1] and Yasushi Katayama[1] (Keio Univ.[1])

１．目的

高濃度のリチウム塩を溶解した bis(fluorosulfonyl)amide（FSA^-）系イオン液体電解液中では，Li 電極表面に低抵抗な solid-electrolyte interphase（SEI）が形成され，Li の析出溶解反応の可逆性が向上し，さらに，高電流密度で Li 負極の充放電が可能であることが報告されている [1-3]．本研究では，異なる濃度の LiFSA を溶解した MOEMPFSA（$MOEMP^+$: 1-methoxyethyl-1-methylpyrrolidinium）を電解液に用い，Cu|$LiFePO_4$（LFP）および Li|LFP の 2023 型コイン型セルの充放電サイクル試験および析出したリチウムの形態観察などを行い，Li 析出溶解反応について検討した．

２．実験

LiFSA および MOEMPFSA のモル比が 1:1 および 2:3 の電解液を調製した．Cu|LFP および Li|LFP コイン型セルを作製し，0.2, 0.5 および 1.0 mA cm^{-2} の電流密度で充放電サイクル試験を行った．析出した Li を，大気非曝露で走査型電子顕微鏡（SEM）による表面観察および冷却 Ar イオンミリングにて断面加工し，断面の SEM 観察を行った．さらに，X 線光電子分光法（XPS）にて形成された SEI について Ar ガスクラスターイオンビーム（GCIB）エッチングによる深さ方向分析を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 にモル比 2:3 および 1:1 の LiFSA-MOEMPFSA 電解液を用いた Cu|LFP セルの異なる電流密度における放電容量のサイクル数依存性を示す. 100 サイクル後の残存容量に大きな差は見られなかったが, LiFSA 濃度が高いほど，より大きな容量を維持できた．また，同じ組成の電解液では，0.5 mA cm^{-2} の電流密度で充放電する方がより大きな容量が維持できた．

Li の析出形態や SEI の組成は Li 負極の析出・溶解挙動やサイクル特性に大きな影響を与えることが報告される [4]．Fig. 2 に，モル比 2:3 および 1:1 の LiFSA-MOEMPFSA 電解液を用いた Cu|LFP セルにて 0.5 mA cm^{-2} で 1 回析出した Li 表面の XPS スペクトルを示す．イオン液体の構成イオンに帰属できるピークに加えて 685 eV 付近に LiF に帰属できるピークが検出されたことより，電解液中に分散した LiF 粒子が存在することが示唆された．また，モル比 2:3 の LiFSA-MOEMPFSA 電解液では，528 eV 付近に Li_2O に帰属できるピークが検出され，SEI の成分が電解液組成に依存することが示唆された．

講演では Li の析出形態および SEI の Ar-GCIB を用いた深さ方向分析について報告する．

本研究は, JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX)，JPMJGX23S0 の支援を受けて実施された．また，MOEMPCl は日清紡ホールディングスより提供された．関係各位に謝意を表す．

(1) H. Yoon et al., *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A1629 (2013).
(2) M. Ishikawa et al., *J. Power Sources.*, **162**, 658 (2006).
(3) R. Furuya et al., *J. Electrochem. Soc.*, **168**, 100516 (2021).
(4) S.-H. Park et al., *J. Mater. Chem. A*, **9**, 14656 (2023).

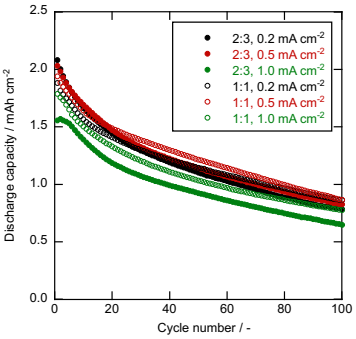


Fig. 1. Cycle dependence of the discharge capacity of a Cu|LFP coin-type cell using LiFSA-MOEMPFSA (2:3 and 1:1 in molar ratios) at 298 K. Current density: 0.2, 0.5, and 1.0 mA cm^{-2}.

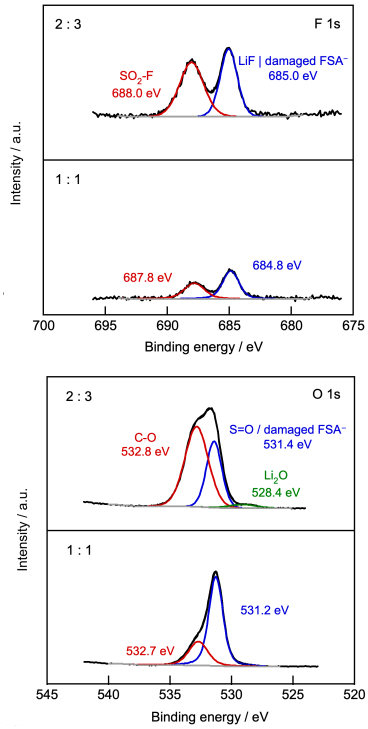


Fig. 2. F 1s and O 1s spectra of Li deposited on a Cu electrode in LiFSA-MOEMPFSA (2:3 and 1:1 in molar ratio) at 298 K. Current density: 0.5 mA cm^{-2}.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S8-1(13号館1341)

セッション15（学生講演・一般講演）

座長:上野 和英(横浜国立大)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S8-1_3_13(一般講演)]

第一原理分子動力学法による電子準位を用いたLiイオン電池用高濃度電解液の電位窓の計算

〇春山 潤[1]、金子 智昭[4]、袖山 慶太郎[5]、山田 裕貴[3]、小林 玄器[1,2] (1. 理化学研究所、2. 早稲田大学、3. 大阪大学、4. 高度情報科学技術研究機構、5. 物質・材料研究機構)

13:15 ~ 13:30

[S8-1_3_14(学生講演)]

デバイ・ヒュッケル理論代替熱力学モデルに基づく電極電位計算手法の開発

〇小山田 陽[1]、竹中 規雄[1]、高 晟齊[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-1_3_15(学生講演)]

Manipulating Potential Diagram for Better Lithium-metal Batteries

〇方 忠[1]、Ko Seongjae[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学大学院)

13:45 ~ 14:00

[S8-1_3_16(学生講演)]

非極性溶媒を希釈剤とした局所高濃度電解液の開発

〇大野 哲平[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

第一原理分子動力学法による電子準位を用いた Li イオン電池高濃度電解液の電位窓の計算

○春山潤[1]，金子智昭[2]，袖山慶太郎[3]，山田裕貴[4]，小林玄器[1,5]
（理化学研究所[1]，高度情報科学技術研究機構[2]，物質・材料研究機構[3]，大阪大学[4]，早稲田大学[5]）

Electrochemical Windows of High Concentrate Li-Salt Liquid Electrolytes by Electron Levels from First-Principles Molecular Dynamics Simulations

Jun Haruyama,[1] Tomoaki Kaneko,[2] Keitaro Sodeyama,[3] Yuki Yamada,[4] and Genki Kobayashi[1,5]
(RIKEN,[1] RIST,[2] NIMS,[3] Osaka Univ.,[4] Waseda Univ.[5])

１．目的

Li イオン電池(LIB)はそのエネルギー密度の高さからモバイルバッテリーに使用され，さらに電気自動車に搭載するための研究開発が行われている．LIB の改良点として Li 過剰系を含めた高電位正極・Si や Li 負極を用いた高容量負極・高温における容量損失の低減などが課題であり，これらを克服するために電解液の性能向上が必須となる．近年報告された有機溶媒を用いた高濃度電解液はその酸化還元耐性の高さから有力な次世代電解液の候補である．[1,2] しかしながら，Li 塩電解液を高濃度化した際の性能向上メカニズムについては議論の余地があり，その電気化学的な理解を進めることは高性能電解液探索において重要となる．本研究では第一原理分子動力学計算の電子準位近似から得られる高濃度電解液の電位窓を求め，実験で報告されている酸化還元耐性の変化と比較して議論し，高濃度電解液の微視的な理解を深めることを目的とする．

２．実験（計算方法）

電位窓の計算方法として Ceder らがイオン液体について提案した第一原理分子動力学(FPMD)計算中の電子準位を近似的に電位窓と見なす方法[3] (簡易電位窓と呼ぶ)を採用した．溶液中の電子準位を比較するために先行研究では溶液外の真空準位を基準として用いるが，アセトニトリル(AN)など揮発性の高い溶媒では溶液界面を形成することが困難となる．本研究では溶液内にフェロセン分子(Fc)[4] を導入することで，その分子準位を基準レベルとした．扱う溶液は LIB 応用が期待される AN・炭酸ジメチル(DMC)溶媒と Li^+, $TFSI^-$, FSI^-電解質イオンの組み合わせとした．[1,2] FPMD の計算セルは溶液密度が実験の測定値と等しくかつ分子数が 25–50 個程度とした．電子準位の値は温度 300 K で熱平衡化後の FPMD 中の時間平均を用いた．イオン液体($P13^+$, $BMIM^+$, $TFSI^-$，構造は図 1 参照)についても本方法による簡易電位窓を求め，真空準位基準の結果と比較した．

３．結果および考察

図 1 に今回得られた電位窓を示す．まずイオン液体については(Fe 3d 軌道と真空準位の補正を行う必要があるが) Ceder らの報告値を再現し本方法の妥当性が検証された．次に DMC 溶液について，純溶媒は低電位側に広い窓を持ち，高濃度化に連れて窓端が高電位側にシフトした．これは高電位耐性の増加を意味し，高電位正極 LIB セルで報告された DMC 高濃度溶液の容量維持率の改善傾向[2] と整合的である．さらに AN 溶液について，純溶媒は高電位側に広い窓を持ち,電解質イオンの導入で電位窓の高電位端が大きく低電位側にシフトする．これは $TFSI^-$・FSI^-由来の電子軌道が占有準位上部に現れるためである．また $TFSI^-$・FSI^-について比較するとほぼ違いは見られないが，若干 FSI^-が高電位側に広い窓端を示した．最後に DMC, AN 溶液のいずれも高濃度化による低電位耐性の向上[1] は簡易電位窓からは予測されなかった．この理由として電子準位近似では再配向自由エネルギーを含まないため計算精度に問題があること，電解液性能向上のメカニズムとして速度論的な議論が必要な可能性などが考えられる．発表ではさらに Fc 基準レベルが溶液ごとにどの程度変化しうるか内殻電子の軌道レベルをもとに議論する予定である．

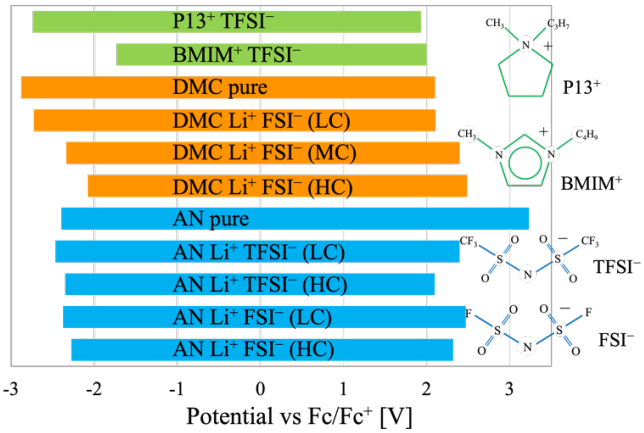


Fig. 1. Calculated electrochemical windows. LC, MC, and HC represent low, moderate, and high concentrate electrolytes.

謝辞 本研究は JST 革新的 GX 技術創出事業(GteX, JPMJGX23S3)の支援を受け実施した．

(1) Y. Yamada, K. Furukawa, K. Sodeyama, K. Kikuchi, M. Yaegashi, Y. Tateyama, and A. Yamada, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 5039 (2014).
(2) J. Wang, Y. Yamada, K. Sodeyama, C. H. Chiang, Y. Tateyama, and A. Yamada, *Nat. Commun.* **7**, 12032 (2016).
(3) S. P. Ong, O. Andreussi, Y. Wu, N. Marzari, and G. Ceder, *Chem. Mater.* **23**, 2979 (2011).
(4) S. Ko, T. Obukata, T. Shimada, N. Takenaka, M. Nakayama, A. Yamada, and Y. Yamada, *Nat. Energy* **7**, 1217 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

デバイ・ヒュッケル理論代替熱力学モデルに基づく電極電位計算手法の開発

○小山田 陽[1]、竹中 規雄[1]、高 晟齊[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (東京大学[1])

Thermodynamics alternative to Debye-Hückel theory

Hinata Koyamada[1], Norio Takenaka[1], Seongjae Ko[1], Atsushi Kitada[1] and Atsuo Yamada[1] (Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo[1])

1．目的

電極電位の理論的解釈として、超希薄系に対しては静電相互作用を近似的に扱った、デバイ・ヒュッケル理論[1]が存在するものの、実用上重要となる濃厚領域に対しては適切なモデルが存在しない。本研究では、分子動力学（MD）計算を用い、電極電位（部分モルギブスエネルギー）を構成する 3 つの物理化学的成分である、静電相互作用エネルギー（液相マーデルングエネルギー[2]）、ファンデルワールス相互作用エネルギー、エントロピーをそれぞれ算出し、それらの総和として電極電位を定量的に解析する手法を確立した。

2．実験・計算

Li 金属塩（$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSI)）とプロピレンカーボネート（PC）溶媒を混合し、質量モル濃度 1.2 - 6.5 mol kg^{-1} の電解液を作製した。これらの電解液に内部標準物質としてフェロセン（Fc）を 1 mM 程度溶かした後、Pt|Li|Li の三電極セルを用い、サイクリックボルタンメトリーを行うことで、各電解液における Li 電極電位を見積もった。また、誘起分極可能モデルを用いた MD 計算により、系内の Li^+イオンに対する液相マーデルングエネルギー、ファンデルワールス相互作用エネルギーおよびエントロピーの時空間平均を算出した。

3．結果および考察

MD 計算に基づいて、系内の Li^+に対する液相マーデルングエネルギー（ΔH_{LM}, 赤）、ファンデルワールス相互作用エネルギー（ΔH_{vdW}, 緑）、エントロピー（$-T\Delta S$, 紫）を算出し、それらの総和として電極電位（$\Delta E_{Li/Li+}$, 青）を算出した（図 1 左式参照）。その結果として得られた、電解液濃度 m_{Li+}の変化に伴う、最低濃度基準での電位シフト計算値（青）と実験値（黒）のプロットを図 1 中央に示す。本手法に基づく電位シフト計算値（青）は、実験値（黒）と極めて良く一致した。さらに、最高濃度における実験値、および計算値への各成分の寄与を棒グラフに示した（図 1 右）。電位シフト計算値（+0.28 V, 青）の主要成分は、液相マーデルングエネルギー（+0.25 V, 赤）であり、一方でファンデルワールス相互作用エネルギー（−0.004 V, 緑）やエントロピー（+0.03 V, 紫）の寄与は微小であった。本計算結果は、当初の予想通り、電極電位シフトの支配的因子が、カチオンとその周囲の溶媒/イオンとの静電相互作用（液相マーデルングポテンシャル）であることを明確に示している。本計算手法の、LiFSI/PC 以外の電解液系に対する一般性の検証は当日議論する。

$$\Delta E_{Li/Li^+} = \frac{\Delta G^m_{Li^+}}{F} = \frac{\Delta H_{LM}}{} + \frac{\Delta H_{vdW}}{F} - \frac{T\Delta S}{}$$

$$= \frac{\Delta}{F}\left\{\frac{1}{N_{Li+}}\left\langle\sum_i \frac{q_{Li+}q_i}{4\pi\varepsilon_0 r_i}\right\rangle + \left(-\frac{1}{N_{Li+}}\left\langle\sum_i \frac{q_{Li+}}{4\pi\varepsilon_0 r_i^3}\boldsymbol{r}_i\cdot\boldsymbol{\mu}_i\right\rangle\right)\right\}$$

$$+\frac{\Delta}{F}\left\{\frac{\sqrt{\varepsilon_{Li+}\varepsilon_i}}{N_{Li+}}\left[\left(\frac{\sigma_{Li+}+\sigma_i}{2r_i}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{Li+}+\sigma_i}{2r_i}\right)^{6}\right]\right\}$$

$$-\frac{T\Delta}{F}\left\{\frac{5}{2}k + kln\left[\left(\frac{2\pi mkt}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\frac{V}{f_{tra}N}Z\right] + \frac{\gamma(3y-4)}{(1-y)^2}k + klnQ_{tra} + \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial lnQ_{tra}}{\partial T}\right)_{N,V} - \frac{R\rho}{2}\int_0^\infty 4\pi r^2(g(r_i)\,lng(r_i) - g(r_i) + 1)dr\right\}$$

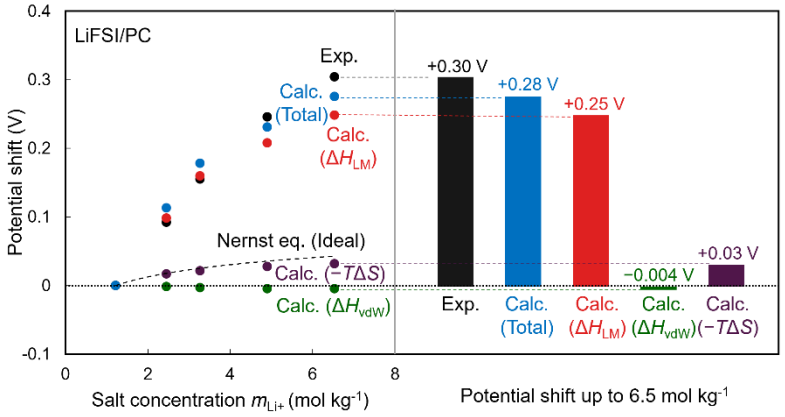


Fig. 1. Experimental (black) and calculated potential shifts obtained from the formula on the left for the LiFSI/PC electrolyte as a function of salt concentration m_{Li+} from the baseline of 1.2 mol kg^{-1}. Contributions to the potential shift from ΔH_{LM} (red), ΔH_{vdW} (green), and $-T\Delta S$ (purple) are shown in the right panel at the maximum of 6.5 mol kg^{-1}.

1) P. Debye, E.Hückel, *Phys*. Z., **24**, 185 (1923).
2) N. Takenaka, S. Ko, A. Kitada, A. Yamada, *Nat. Commun*., **15**, 1319 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Manipulating Potential Diagram for Better Lithium-metal Batteries

○方 忠[1]，Ko Seongjae[1]，山田 淳夫[1]（東大院工[1]）

Manipulating Potential Diagram for Better Lithium-metal Batteries
Zhong Fang,[1] Seongjae Ko,[1] and Atsuo Yamada [1] (UTokyo-Engineering[1])

1. Introduction

Li-metal anodes have attracted attention due to their high theoretical capacity (3860 mAh g^{-1}) and low redox potential (−3.04 V *vs* SHE). However, their strong reducing nature leads to severe electrolyte decomposition, which degrades battery performance. Recently, our group reported a strategic breakthrough to address this critical issue: inducing an upshift of the Li/Li^+ redox potential ($E_{Li/Li+}$) through tailored electrolytes [1-3]. Specifically, the introduction of high salt concentrations or weakly solvating solvents/diluents destabilizes the electrostatic potential (liquid Madelung potential) of Li^+ by altering its ligand environment from strongly interacting solvents to weaker solvents and/or anions. This results in an $E_{Li/Li+}$ upshift exceeding 0.6 V, reducing both the thermodynamic drive for electrolyte reduction and the kinetic burden on the solid electrolyte interphase. In this study, we highlight the importance of optimizing the full-cell potential diagram and electrolyte energetics to improve the cycling stability of Li-metal batteries. Notably, an excessive $E_{Li/Li+}$ upshift is an often-overlooked battery failure mechanism, as all Li^+-related reaction potentials shift by the same magnitude as the $E_{Li/Li+}$ change, thereby accelerating electrolyte oxidation at the cathode (Figure 1).

2. Experimental

Model electrolyte of 1 mol L^{-1} (M) LiFSI ($LiN(SO_2F)_2$) in tetrahydrofuran (THF) with toluene as a diluent were prepared. The solution structure was analyzed using Raman spectroscopy. Electrode potential shifts were evaluated via cyclic voltammetry using a Pt | Li | Li three-electrode cell using ferrocene (Fc/Fc^+) as an internal reference.

3. Results and Discussion

The Raman analysis of the prepared 1 M LiFSI/THF:toluene (n:n) electrolytes showed an increase in ion-pair formation with higher toluene (diluent) content. As previously well studied, the ligand exchange from strongly interacting solvents (THF) to weakly interacting, bulky, electron-delocalized anions (FSI^-) induces an upward shift of $E_{Li/Li+}$ by destabilizing the liquid Madelung potential. The beneficial effect of the upshifted $E_{Li/Li+}$ in mitigating electrolyte reduction at the anode was demonstrated through galvanostatic Li plating/stripping tests. The highest Coulombic efficiency was obtained with 1 M LiFSI/THF:toluene (3:7, n:n) (−3.13 V *vs* Fc/Fc^+), providing a 270 mV higher $E_{Li/Li+}$ than that of 1 M LiFSI/THF:toluene (9:1, n:n) (−3.40 V *vs* Fc/Fc^+).

It is widely recognized that adding diluents improves electrolyte oxidation stability by decreasing free solvents and facilitating the formation of Li^+-coordinated solvents with higher HOMO energy levels [4-5]. However, our experiments revealed a critical dilemma: a large $E_{Li/Li+}$ upshift pushes cathode reaction potentials beyond the electrolyte's operating potential window, resulting in severe electrolyte decomposition at the cathode and ultimately triggering battery failure. This tradeoff was demonstrated by both electrochemical floating tests using a three-electrode cell ($LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ | Li | Li) and galvanostatic charge/discharge tests of Li | $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$ full cells, both of which exhibited intensified electrolyte oxidation as $E_{Li/Li+}$ upshifted. On the day of the presentation, we will discuss several strategies and a practical pathway for achieving highly stable Li-metal batteries, focusing on the full utilization of electrolytes with a large $E_{Li/Li+}$ upshift to minimize electrolyte decomposition at both anode and cathode.

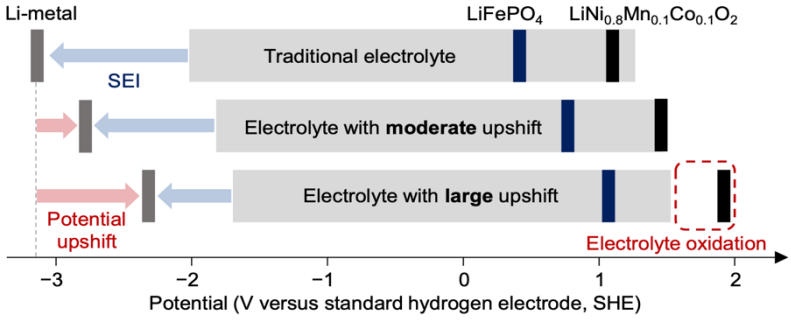


Figure 1. Potential diagrams of Li-metal batteries with diverse electrolytes. A parallel shift in cathode reaction potentials by the same magnitude as the $E_{Li/Li+}$ shift is an overlooked battery degradation mode.

(1) S. Ko et al., A. Yamada, Y. Yamada, *Nat. Energy* **7**, 1217 (2022).
(2) S. Ko et al., A. Yamada, *Nat. Sustain.* **6**, 1705 (2023).
(3) N. Takenaka, S. Ko, A. Kitada, A. Yamada, *Nat. Commun.* **15**, 1319 (2024).
(4) H. Moon et al., K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* **118**, 20246 (2014).
(5) R. Tatara, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *ChemElectroChem* **6**, 4444 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

非極性溶媒を希釈剤とした局所高濃度電解液の開発

○大野 哲平[1], 宇賀田 洋介[1], 藪内 直明[1]（横浜国立大学[1]）

Development of localized high-concentration electrolytes with apolar diluents

Teppei Ohno,[1] Yosuke Ugata,[1] and Naoaki Yabuuchi[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

次世代蓄電池の開発には、正負極材料の性能を最大限に引き出すための電解液設計が重要である。当研究室では高容量正極材料、$Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O_2$ (LTVO)などの正極材料に高濃度電解液を用いることで、V イオンの溶解が抑制され優れた電気化学特性が得られることを報告している。[1,2] しかし、高濃度電解液はリチウム塩濃度が 1 mol dm^{-3} 程度の従来電解液と比較して高密度かつ高粘度であるといった課題を有している。本研究では、低密度かつ非極性溶媒であるヘキサン(Hx)を希釈剤として用いることで、高濃度電解液の溶液構造を維持したまま、密度や粘度の低減を目指し、新たな局所高濃度電解液の開発を行った。

2．実験

LTVO は Li_2CO_3, TiO_2 (anatase), V_2O_3 を湿式ボールミルによって混合および乾燥し、ペレットに成型後、Ar 雰囲気下で 700 °C で 3 h の焼成を行った。その後、粒子の微細化を目的として 450 rpm 6 h でボールミル処理を行った。得られた試料の電気化学特性は、高濃度電解液として LiFSA:DMC = 1:1.1、局所高濃度電解液として LiFSA:Butyl Butyrate (BB):Hexane (Hx) = 1:1.9:2 を使用し、対極に Li-In 合金を用いた二極式セルを作製し評価を行った。

3．結果および考察

Figure 1 には、エステル系溶媒である Methyl acetate (MA) および Butyl butyrate (BB)の分子構造、$LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA)塩とエステルとヘキサンのモル比が[LiFSA]/[MA or BB]/[Hx] = 1:1.9:2 となるよう調製した電解液を示す。MA を溶媒としたとき、Hx と完全に混和せず、相分離することが確認された。一方、BB を用いることで高濃度電解液と Hx が完全に混和することが確認された。これは、長鎖のアルキル基を有する BB と非極性溶媒である Hx との間に働くファンデルワールス相互作用が大きいためである。Fig. 2 には [LiFSA]/[BB]/[Hx] = 1 :1.9 :n (n = 0, 1, 2)の 30 °C におけるイオン伝導度および粘度を示す。電解液の粘度は Hx の混合量を増加させることで大幅に減少していることが確認された。一方で、イオン伝導度はわずかに増加していることが確認された。これは、非極性の Hx の添加に伴いキャリア密度は低下するものの、粘度の低下によりイオンの移動度が増加したためと考えられる。Fig. 3 には高濃度電解液である 5.5 M LiFSA in DMC と局所高濃度電解液 [LiFSA]/[BB]/[Hx] = 1 :1.9 :2 を用いた Li-In/LTVO セルの定電流充放電曲線を示す。局所高濃度電解液を使用することで、高濃度電解液と同様に高い放電容量を示し、分極増加の抑制とサイクル特性の向上が認められた。当日は、局所高濃度電解液の詳細な電気化学特性の評価に加え、異なる電解液溶媒の検討についても報告する。

(1) I. Konuma *et al.*, and N. Yabuuchi, *Nat. Mater.*, **22**, 225 (2023).
(2) Y. Ugata and N. Yabuuchi, *Trends Chem.*, **5**, 672 (2023).

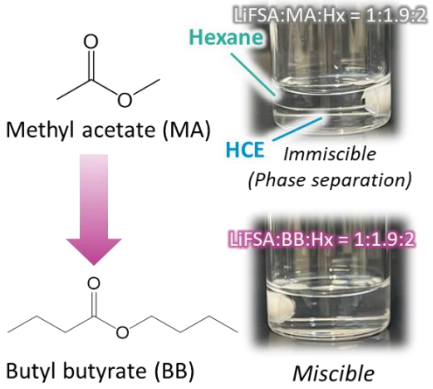


Fig 1. Chemical formulae and photographs of [LiFSA]/[[MA]/[Hx] = 1:1.9:2 and [LiFSA]/[[BB]/[Hx] = 1:1.9:2 mixtures.

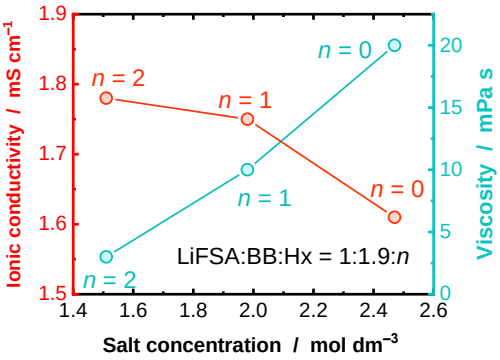


Fig 2. Ionic conductivity and viscosity of [LiFSA]/[[BB]/[Hx] = 1:1.9:n electrolyte solutions at 30 °C.

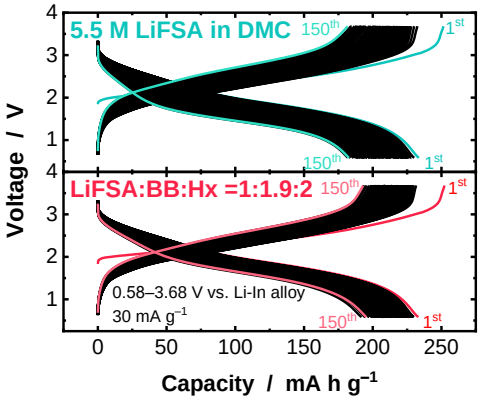


Fig 3. Galvanostatic charge/discharge curves of $Li_{8/7}Ti_{2/7}V_{4/7}O_2$ electrodes with [LiFSA]/[DMC] = 1:1.1 and [LiFSA]/[[BB]/[Hx] = 1:1.9:2 electrolyte solutions.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S8-1(13号館1341)

セッション16（学生講演・一般講演）

座長:韓 智海(新潟大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S8-1_3_17(学生講演)]

LiFSA/鎖状サルファイト電解液に特有なLiイオン溶媒和構造と電極反応速度論

〇山下 実紗[1]、澤山 沙希[1]、藤井 健太[1] (1. 山口大院創成)

14:15 ~ 14:30

[S8-1_3_18(一般講演)]

全原子 MD シミュレーションによるLiFSA型フッ素化アセテート電解液の界面構造特性

〇澤山 沙希[1]、松上 優[2]、藤井 健太[1] (1. 山口大院創成、2. 熊本高専)

14:30 ~ 14:45

[S8-1_3_19(学生講演)]

多成分系電解液／電極界面におけるリチウムイオン移動反応の解析

〇平岡 虹[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科)

14:45 ~ 15:00

[S8-1_3_20(学生講演)]

環構造最適化による新規リン酸エステル溶媒(FDPO)の設計とLIBの高性能化

〇竹内 一輝[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、吉村 洋輝[1,2]、橘田 晃宜[3]、前吉 雄太[3]、西川 慶[4]、袖山 慶太郎[4]、岡 弘樹[5]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科、3. 産業技術総合研究所、4. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS)、5. 東北大学多元物質科学研究所)

©公益社団法人電気化学会

LiFSA/鎖状サルファイト電解液に特有な Li イオン溶媒和構造と電極反応速度論

○山下実紗[1]，澤山沙希[1]，藤井健太[1]（山口大院創成[1]）

Solvation structure and electrode reaction kinetics in sulfite-based LiFSA electrolytes
Misa Yamashita,[1] Saki Sawayama,[1] and Kenta Fujii[1] (Yamaguchi Univ.[1])

1．目的

Li イオン電池（LIB）は、正極/負極に対する Li イオンの挿入/脱離反応により充放電を行う蓄電デバイスであり、その電解液には環状および鎖状カーボネートからなる混合溶媒に Li 塩（< 1 M）を溶解した有機電解液が用いられてきた。当研究グループではこれまでに、カーボネート溶媒と類似の構造を有するサルファイト溶媒[1]に着目し、環状の Ethylene sulfite（ES）および Lithium bis(fluorosulfonyl)amide（LiFSA）からなる LIB 電解液の溶液構造解析および電極反応特性を報告しており、(1) グラファイト負極に対して良好かつ可逆的な充放電特性を示すこと、(2) その電極反応速度は Li 塩濃度、すなわち、電解液中の Li イオンの溶媒和状態に強く依存することを見出している[2]。そこで本研究では、鎖状サルファイト溶媒の 1 つである Dimethyl sulfite（DMS）を主溶媒とする希薄～超濃厚 LiFSA 電解液に対して、電気化学特性および溶液構造を分子レベルで決定した。特に、超濃厚化と溶媒形状（環状/鎖状）の違いによる溶媒和効果が電極反応速度論に及ぼす影響について議論した。

2．実験

種々の Li 塩濃度（c_{Li} = 0 ～ 4.9 M）に調製した LiFSA/DMS 溶液を電解液として三極式メタルセル（試験極：グラファイト、対極・参照極：Li 箔）を構築し、サイクリックボルタンメトリー（CV）および交流インピーダンススペクトルの温度依存性実験を行った。また、Raman スペクトルの c_{Li} 依存性を定量的に解析することで、Li イオンの平均溶媒和数, n_{DMS} を決定した。

3．結果および考察

LiFSA/DMS 電解液（c_{Li} = 1.0, 4.9 M）に対して CV 測定を行ったところ、Li イオンの挿入/脱離反応（0 V vs. Li/Li$^+$）に対応する良好な電流応答が確認された。交流インピーダンス測定により算出した電荷移動抵抗（R_{ct}）の温度依存性から、Li 挿入反応の活性化エネルギー（E_a）を決定したところ、c_{Li} = 1.0 M では E_a = 22.0 ± 1.2 kJ mol^{-1} となり、対応する LiFSA/ES 電解液（E_a = 47.7 ± 2.5 kJ mol^{-1}）よりも電極反応が速度論的に有利であることがわかった（Fig.1）。一方で、c_{Li} = 4.9 M では E_a = 37.0 ± 1.8 kJ mol^{-1} となり、対応する LiFSA/ES 電解液（E_a = 34.6 ± 2.0 kJ mol^{-1}）と同等の値を示した。

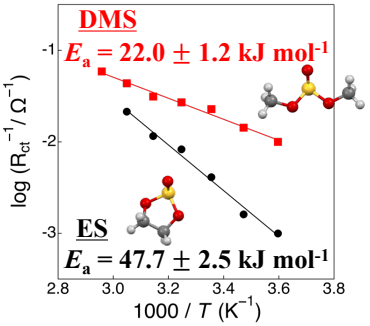


Fig.1 Determination of E_a values for the graphite electrode reaction in 1.0 M LiFSA/DMS (red) and LiFSA/ES (black) electrolytes.

Raman スペクトルの c_{Li} 依存性を測定したところ、バルク中の遊離 DMS に由来するピーク強度（580 cm^{-1}）が減少し、代わりに、Li イオンに溶媒和した DMS（bound DMS）に由来するピーク（590 cm^{-1}）が増加した（Fig.2）。得られたスペクトルを定量的に解析したところ、希薄領域における平均溶媒和数は n_{DMS} = 2.9 ± 0.3 と決定でき、Li イオンで見られる一般的な溶媒和数（n ~ 4）よりも小さくなることがわかった。これは、溶媒和圏内の DMS 分子がコンフォメーション変化することで、単座配位と二座配位が混在した[Li(mono-DMS)$_2$(bi-DMS)$_1$]+錯体を形成することを示唆している。一方、濃厚領域（c_{Li} > 2.0 M）では、n_{DMS} は c_{Li} 増加とともに直線的に減少し、最高濃度 c_{Li} = 4.9 M では n_{DMS} = 1.3 となった。これは、DMS 分子と FSA アニオンが競合配位した Li イオン多核錯体の形成を示唆しており、濃厚 LiFSA/ES 電解液中の溶液構造とよく一致することが明らかとなった。電極反応速度論と溶液構造の相関関係についての詳細は、当日議論する。

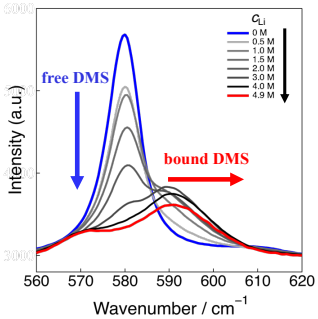


Fig.2 c_{Li} dependence of the Raman spectra obtained for LiFSA/DMS electrolytes.

(1) Ping *et al.*, *J. Power Sources.*, **196**, 776-783 (2011).
(2) Suzuki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 27321-27327 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

全原子 MD シミュレーションによる LiFSA 型フッ素化アセテート電解液の界面構造特性

○澤山沙希(sawa-s@yamaguchi-u.ac.jp)[1]，松上優[2]，藤井健太[1]（山口大院創成[1]，熊本高専[2]）

All-atom MD simulation study on the electrode/electrolyte interface structures with LiFSA/fluorinated acetate electrolytes

Saki Sawayama,[1] Masaru Matsugami,[2] and Kenta Fujii,[1] (Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University[1], and Faculty of Liberal Studies, National Institute of Technology, Kumamoto College[2])

１．目的

数ナノ領域の電極/電解液界面は充放電特性を規定する不均一反応場であり、Li イオンの挿入/脱離反応では、電極界面における Li イオンの脱溶媒和が電極反応を速度論的に支配している[1]。近年では、電極界面の *in-situ* 分光測定等による溶媒和/脱溶媒和化学種の実験的観測等[2]、電場がかかった界面近傍の研究手法が進展しているものの、電極近傍の成分密度分布や Li イオンの溶媒和数・脱溶媒和数など、分子レベルでの構造情報は未だ報告例が少ない。本研究では、フッ素化アセテート溶媒に LiFSA 塩を溶解した希薄および超濃厚電解液をモデル系として、全原子 MD シミュレーションを用いて電極界面構造の電場依存性および塩濃度依存性を定量的に評価し、電極反応メカニズムを分子レベルで議論した。

２．実験

1.0 M および 3.2 M LiFSA/TFEAc 電解液（FSA: bis(fluorosulfonyl)amide, Li:TFEAc = 1:7.6 および 1:2, by mol）に対してグラファイト負極に対する交流インピーダンススペクトルの温度依存性（@0.1 V vs. Li/Li$^+$）を測定し、電極反応の活性化エネルギー（E_a）を決定した（対極・参照極：Li）。また、グラフェンをモデル電極として電極/電解液界面の構造解析に特化した全原子 MD シミュレーションを実施した（電極電荷 q の発生に固定電荷法[3]を使用）。q 値変化に伴う電極近傍構造（~10 Å）に対して、電解液の構成成分（Li$^+$, FSA$^-$, TFEAc）の密度分布関数$\rho(r)$および二体相関関数（$g_{\mathrm{Li+\text{-}Ofsa}}(r)$、$g_{\mathrm{Li+\text{-}Otfeac}}(r)$）を評価し、それらの q および Li 塩濃依存性を議論した。

３．結果および考察

LiFSA/TFEAc 電解液に対して電荷移動反応の活性化エネルギー（E_a）を決定したところ、c_{Li} = 1.0 M では E_a = 45.9 kJ mol^{-1}、c_{Li} = 3.2 M では E_a = 19.9 kJ mol^{-1}[4]となり、濃厚化に伴い E_a 値が大幅に低下した。これは、濃厚電解液中に溶存する Li イオンの挿入反応が速度論的に極めて有利であることを示唆している。グラフェン電極/超濃厚 TFEAc 電解液（c_{Li} = 3.2 M）に対して MD シミュレーションを行ない、電極からの距離 r の関数として密度分布関数$\rho(r)$を評価したところ（**Fig. 1**）、q = 0（分極なし）では、電極最近傍に TFEAc および FSA$^-$が、次いで二層目に Li$^+$が配置する界面構造を形成した。この二重層構造は q 値に強く依存し、q 値を負に増加させると FSA$^-$由来のピーク強度が著しく減少すると同時に、Li$^+$由来の第一ピークが低 r 側（電極側）にシフトし、中性溶媒である TFEAc のピーク強度は増大した。これら結果は、(1)負極と FSA$^-$間に生じた静電反発が脱配位の駆動力となり、電極近傍のアニオン濃度（free FSA および Li$^+$に配位した bound FSA の両方）が大きく低下すること、(2)これに伴い、Li イオンが電極最近傍に移動し、第一層目を占有しはじめることを示唆している。また、(3)中性分子である TFEAc は q 値の影響を受けず、イオン移動により生じる空隙を埋めるために成分濃度の増加が起こると考えられる。界面構造の c_{Li} 依存については、当日詳細に議論する。

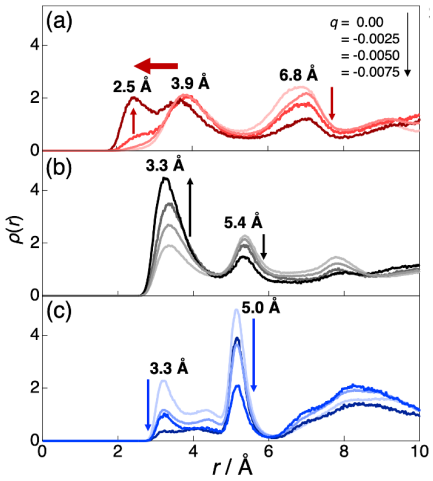


Fig. 1 $\rho(r)$ functions for (a) Li$^+$, (b) TFEAc, and (c) FSA$^-$ near the electrode/electrolyte interface in 3.2 M LiFSA/TFEAc electrolyte by MD simulations.

1) Abe et al., *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120 (2004). 2) Motobayashi et al., *Electrochem. Sci. Adv.*, 1 (2021).
3) Wang et al., *J. Chem. Phys.*, **141**, 184102 (2014). 4) Sawayama et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **6**, 989 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多成分系電解液/電極界面におけるリチウムイオン移動反応の解析

○平岡 虹[1,2]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2]
（1．大阪大学産業科学研究所、2．大阪大学大学院工学研究科）

Analysis of lithium-ion transport process at electrolyte/electrode interface in multiple component electrolyte

Kou Hiraoka[1,2], Yasuyuki Kondo[1,2], Yu Katayama[1,2], and Yuki Yamada[1,2]
(SANKEN, Osaka Univ.[1], Graduate School of Engineering, Osaka Univ.[1,2])

1．目的

リチウムイオン電池(LIB)の電極/電解液界面における電荷移動抵抗(R_{ct})の低減は，電池のレート性能や低温特性の向上において重要な課題である[1]．近年，電解液溶媒等を多成分化することにより電解液の凝固点の低下やイオン伝導度の向上等を引き起こし，レート性能[2]あるいは低温特性[3]を向上可能なことが報告されている．しかし，電解液多成分化の R_{ct} への影響の詳細は不明である．多くの従来電解液系では，界面リチウムイオン移動における律速段階は脱溶媒和過程と考えられ，電解液中で最も強配位な溶媒が界面イオン移動の活性化エネルギー(E_a)に大きな影響を与えるとされている[1,4]が，多成分化の E_a への影響も未解明である．本研究では，炭酸エチレン(Ethylene Carbonate(EC))を含む多成分系電解液あるいは 2 成分系電解液中における界面リチウムイオン移動の E_a を比較検討し，多成分化による界面イオン移動速度への影響の解明を目指した．

2．実験

EC を含む 2 成分系溶媒(EC:Dimethyl Carbonate(DMC) = 1:4 (by vol.))[4] あるいは多成分系溶媒(EC:DMC:Diethyl Carbonate(DEC): Ethyl Methyl Carbonate(EMC): Ethyl 2,2,2-Trifluoroethyl Carbonate(FEMC) = 1:1:1:1:1 (by vol.))に，Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) を 1 mol dm^{-3} (M)の塩濃度で溶解させ電解液を調製した．次に，各電解液と 3 電極式セル(作用極：ゾルゲル法により作製した $LiCoO_2$(LCO)/Pt 薄膜電極[5]，対極・参照極：Li 箔)を用い，電気化学インピーダンス法(EIS)により R_{ct} を算出し，その温度依存性から界面イオン移動の E_a を算出した．EIS は交流振幅 5 mV，周波数範囲 100 kHz~100 mHz，温度範囲 0～25℃の条件で測定した．

3．結果と考察

Fig. 1a に示すように，2 溶媒系電解液((1 M LiFSI/EC:DMC = 1:4 (by vol.))および多成分系電解液(1 M LiFSI/EC:DMC:DEC:EMC:FEMC (1:1:1:1:1 by vol.))中において，電位依存性を有する半円弧成分が 3.85 V および 4.0 V (vs. Li/Li$^+$)で 1 つ見られたことから、それを LCO 電極の R_{ct} 由来の半円弧と帰属した．2 溶媒系電解液を用いて 4.0 V で見られた円弧の直径の温度依存性から界面イオン移動の E_a を算出したところ，Fig. 1b のように，先行研究の EC 存在下の値と近い 50 kJ mol^{-1} 前後[4]の値が得られた．一方，多成分系電解液を用いた場合，界面イオン移動の E_a が 36 kJ mol^{-1} 程度となり 15 kJ mol^{-1} 程の低減が見られた．これらの結果から，電解液の多成分化は界面リチウムイオン移動の E_a を低下させることが示唆された．

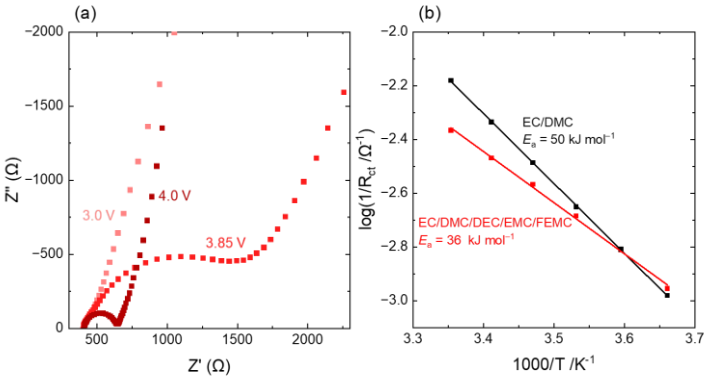


Fig.1 (a) Nyquist plots of LCO thin-film electrodes in 1 M LiFSI/EC:DMC:DEC:EMC:FEMC(1:1:1:1:1(by vol)).
(b) Arrehnius plots of 1/R_{ct} for LCO thin-film electrodes in 1 M LiFSI/EC:DMC (1:4 (by vol)) and 1 M LiFSI/EC:DMC:DEC:EMC:FEMC (1:1:1:1:1 (by vol)).

(1) Y. Kondo, T. Abe, Y. Yamada, *ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2022** 14 ,22706–22718.
(2) S. C. Kim *et al*., *Nat. Energy*, **2023** 8, 814–826.
(3) Z. Wei *et al*., *CCS Chem*., **2020** 2, 1245–1255.
(4) Y. Yamada *et al*., *J. Phys. Chem. C,* **2009** 113, 14528–14532.
(5) Y. H. Rho, K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.,* **2004** 151, A1406.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

環構造最適化による新規リン酸エステル溶媒(FDPO)の設計と LIB の高性能化

○竹内 一輝[1,2]，近藤 靖幸[1,2]，片山 祐[1,2]，吉村 洋輝[1,2]，橘田 晃宜[3]，前吉 雄太[3]，西川 慶[4]，
袖山 慶太郎[4]，岡 弘樹[5]，山田 裕貴[1,2]（阪大産研[1]，阪大院工[2]，産総研[3]，NIMS[4]，東北大多元研[5]）

Design of novel phosphate ester solvents (FDPO) with optimized ring structure and improvement of LIB performance
Kazuki Takeuchi,[1,2] Yasuyuki Kondo,[1,2] Yu Katayama,[1,2] Hiroki Yoshimura,[1,2] Mitsunori Kitta,[3] Yuta Maeyoshi,[3] Kei Nishikawa,[4] Keitaro Sodeyama,[4] Kouki Oka,[5] and Yuki Yamada[1,2] (SANKEN, Osaka Univ.,[1] Engineering, Osaka Univ.,[2] AIST,[3] NIMS,[4] IMRAM, Tohoku Univ.[5])

１．目的

広範囲の温度条件(–40～70ºC)で動作する高エネルギー密度リチウムイオン電池(LIB)の開発が望まれる．Ethylene carbonate (EC)は黒鉛の剥離や電解液の還元分解を抑制する不働態被膜(solid electrolyte interphase, SEI)を負極上に形成する能力を持ち，LIB 用電解液の主溶媒として使用されてきた．一方 EC は可燃性であることや，高温・高電圧作動時に電解液が酸化・還元分解するといった問題があり，LIB の作動上限温度を 55ºC，上限電圧を 4.2 V に限定する一つの要因となっている．これまで(i)SEI 形成能、(ii)難燃性、(iii)高温安定性、(iv)高電圧安定性を兼ね備えた代替溶媒が存在しなかった為，高温・高電圧下で LIB の安定かつ安全な動作を実現することは困難であった．本研究では SEI 形成能を持つ EC の 構造をベースに，難燃剤となるリン酸エステル構造及び SEI 特性や電池の高温耐性向上に有効な $LiPO_2F_2$ 塩と同様の P-F 結合を導入した(Fig. 1)．加えて，化学的・熱的安定性の向上を目的として，5 員環構造からより安定な 6 員環構造に変更することにより，(i)～(iv)の能力を兼ね備えた多機能溶媒 2-fluoro-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide (FDPO)を新たに設計し，FDPO 含有電解液を用いた電池性能を評価した．

２．実験

$LiPF_6$ と，主溶媒として FDPO，共溶媒として低粘性・難燃性な methyl 2,2,2-trifluoroethyl carbonate (FEMC)を 1:3:5 のモル比で混合することにより新規電解液を調製した．電池性能は黒鉛|Li および $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ (NCM111) |Li 構成の CR2032 型コインセルの充放電測定により評価した．

３．結果および考察

Energy density analysis (EDA)の結果，5 員環→6 員環とすることで溶媒の全エネルギーが低下することが確認された．また，FDPO の 80ºC，24 時間保持試験では一切分解が認められず，大過剰の水への FDPO 添加試験においても加水分解は極めて少量であった．70ºC における黒鉛|Li ハーフセルのサイクル試験結果を Fig. 2 に示す．従来電解液 (1 M $LiPF_6$/EC:DMC) を用いた場合，150 サイクル後の可逆容量は，59 mAh g^{-1} まで劣化したのに対し FDPO 含有電解液を用いた場合,335 mAh g^{-1} の容量を維持した．また，FDPO 含有電解液系では 10 サイクル以降において 99.5 % 以上の高いクーロン効率を維持した．次に，NCM111|Li ハーフセルを用いカットオフ電圧 4.5 V での充放電サイクル試験を実施した．200 サイクル後の容量維持率は，従来電解液では 59.2 %であったのに対し，FDPO 含有電解液では 98.6 % を示した．これらは正/負極上に FDPO 溶媒が安定な不働態被膜(CEI/SEI) を形成したことによると考えられる．以上の結果より FDPO 溶媒は高温・高電圧環境下での LIB の安定な充放電を可能にすることを明らかにした。

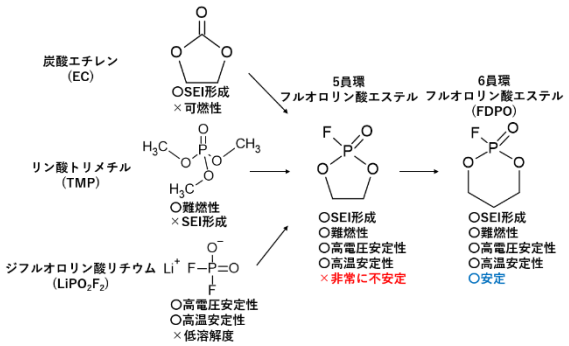


Fig. 1. An overview of the design strategy of 2-fluoro-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide (FDPO).

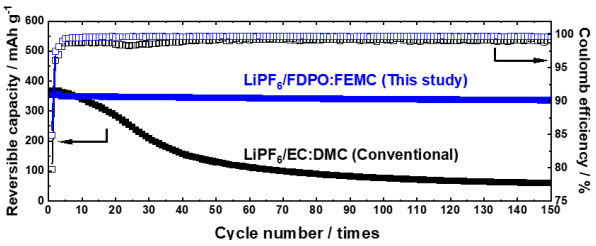


Fig. 2. Cycling performance of graphite|Li half cells with FDPO-based and conventional electrolytes at 70°C.

謝辞

本研究は，JST GteX (JPMJGX23S3)による支援を受けて実施された。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-1(13号館1341) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 16:00 S8-1(13号館1341)

セッション17（学生講演・一般講演）

座長:山田 裕貴(大阪大学)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S8-1_3_21(学生講演)]

LiFSA/SN電解液-$LiCoO_2$正極界面に着目した定量的な研究

〇和田 朋子[1]、鄭 瑞杰[2]、西尾 和記[2]、小林 成[1]、中山 亮[1]、清水 亮太[1]、守谷 誠[3]、一杉 太郎[1,2] (1. 東大院理、2. 科学大物質理工、3. 静岡大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-1_3_22(一般講演)]

重合性イオン液体電解液による黒鉛負極SEI形成が充放電サイクルに及ぼす影響

〇柿部 剛史[1]、平井 大智[1]、松田 聡[1]、中村 龍哉[1]、岸 肇[1] (1. 兵庫県立大学　大学院)

15:30 ~ 15:45

[S8-1_3_23(学生講演)]

深過冷却化Li溶融塩を用いたLi系二次電池充放電特性

〇須藤 拓[1]、後藤 高志[1]、宇賀田 洋介[1,2]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国大先端科学高等研究院)

15:45 ~ 16:00

[S8-1_3_24(学生講演)]

深過冷却化Li溶融塩の粘着特性の調査とバインダーフリー電極への適応

〇庭村 兆治[1]、須藤 拓[1]、宇賀田 洋介[1,2]、上野 和英[1,2] (1. 横浜国立大学、2. 横浜国立大学先端科学高等研究院)

©公益社団法人電気化学会

LiFSA/SN 電解液-$LiCoO_2$ 正極界面に着目した定量的な研究

○和田朋子[1]，鄭瑞杰[2]，西尾和記[2]，小林成[1]，中山亮[1]，清水亮太[1]，守谷誠[3]，一杉太郎[1,2]
（東大院理[1]，科学大物質理工[2]，静岡大学[3]）

Quantitative Study Focusing on the Interface between LiFSA/SN Electrolyte and $LiCoO_2$ Positive Electrode
Tomoko Wada,[1] Ruijie Zheng,[2] Kazunori Nishio,[2] Shigeru Kobayashi,[1] Ryo Nakayama,[1] Ryota Shimizu,[1] Makoto Moriya,[3] and Taro Hitosugi[1,2] (The Univ.Tokyo,[1] Science Tokyo[2], Shizuoka Univ.[3])

１．目的

全固体 Li 電池のさらなる高性能化に向けて、電池部材同士を良好に接触させて電池の内部抵抗を低減させる新たな固体電解質材料が求められている。そのような材料のうち、有機物特有の柔らかさを示す分子結晶固体電解質が注目されている[1]。これまで、我々はエピタキシャル薄膜を正極として活用し、分子結晶固体電解質－電極間における界面抵抗の定量的な研究を進めてきた[2,3]。そして、LiFSA とスクシノニトリル(SN)からなる $Li(FSA)(SN)_2$ 分子結晶に対し、加圧や加熱によって電極上に LiFSA と SN を含む液体が生成することを見出した。しかし、この液体の組成や分子構造、および液体が電池動作に及ぼす影響は明らかではない。そこで、本研究は、LiFSA/SN 系の液体電解質と $LiCoO_2$ 正極のモデル界面を形成し、電池特性の定量的な研究を行った。そして、充放電を繰り返すと LiFSA/SN-$LiCoO_2$ 界面抵抗が 8.5 倍増大し、電池性能が劣化することを見出した。さらに、LiFSA/SN-$LiCoO_2$ 界面に緩衝層として Li_3PO_4 を導入すると、界面抵抗の増大を抑制して電池性能が改善することを見出したので報告する。

２．実験

Figure 1(a)に作製した電気化学三極セルの模式図を示す。作用極は以下の手順で作製した。まず、Al_2O_3(0001)基板上に、DC マグネトロンスパッタリング法で Pt(111)集電体薄膜(70 nm)を堆積した。その上に、RF マグネトロンスパッタリング法により $LiCoO_2$ 薄膜(70 nm)を堆積した。緩衝層となる Li_3PO_4 薄膜(100 nm)は、PLD 法(ArF エキシマレーザー)で $LiCoO_2$ 上に堆積した。次に、液体の LiFSA/SN 系電解質を作製するために、LiFSA と SN を 1:0.8 のモル比で混合・攪拌した(24h, 80°C)[4]。対極・参照極として Li 金属箔を利用した。電池特性はサイクリックボルタンメトリー(CV)法で評価した(掃引速度 1 mV s^{-1}, 30°C)。交流インピーダンス法により LiFSA/SN-$LiCoO_2$ 界面抵抗を定量的に評価した(30°C)。三極セルの作製から電池特性評価まで一貫して大気曝露せずに Ar 雰囲気下で行った。

３．結果および考察

Figure 1(b)に Li_3PO_4 を導入していない場合の CV 曲線を示す。初回サイクルで~3.9 V Li^+/Li で観測された酸化還元ピークにおける電位差が 30 サイクル後に増大した。よって、電池の内部抵抗が増大している。この電池性能の劣化は LiFSA/SN-$LiCoO_2$ 界面抵抗が 8.5 倍増大したことに起因している(初回サイクル後: 2.7×10^2 Ωcm^2, 30 サイクル後: 2.3×10^3 Ωcm^2)。一方で、Li_3PO_4 緩衝層を導入すると、30 サイクル後においても初回サイクルと同じ~3.9 V Li^+/Li で酸化還元電流ピークが観測された(Fig. 1(c))。これは、電池内部抵抗に変化がないことを示している。実際、界面抵抗は CV サイクル後において同等の値を示した。(初回サイクル後: 3.8×10^2 Ωcm^2, 30 サイクル後: 3.9×10^2 Ωcm^2)。以上から、LiFSA/SN- $LiCoO_2$ 界面に Li_3PO_4 緩衝層を導入することで電気化学的に安定化し、電池性能を改善できることを明らかにした。

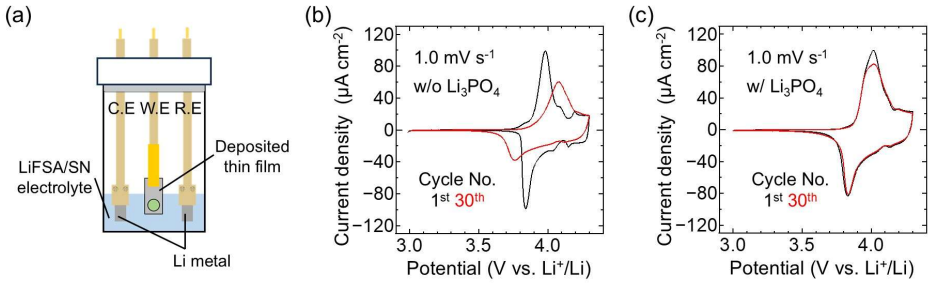


Figure 1 (a) Schematic of the electrochemical three-electrode cell. CE, WE, and RE stand for Counter Electrode, Working Electrode, and Reference Electrode. Cyclic voltammetry curves for batteries (b) without and (c) with a Li_3PO_4 buffer layer.

(1) P. Prakash *et al., Nat Mater.* 2023, **22**, 627–635 (2) K. Tanaka *et al., Nano Lett.* 2020, **20**, 8200-8204.
(3) Y. Watanabe *et al., APL Mater.* 2025, **13**.1 (4) Y. Ugata *et al., Phys. Chem. Chem. Phys.* 2019, **21**, 9759-9768

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

重合性イオン液体電解液による黒鉛負極 SEI 形成が充放電サイクルに及ぼす影響

○柿部 剛史[1]，平井 大智[1]，松田 聡[1]，中村 龍哉[1]，岸 肇[1]（1．兵庫県立大学）

The Influence of SEI Formation on Graphite Anodes Using Polymerizable Ionic Liquid Electrolytes on Charge-Discharge Cycling

Takeshi Kakibe,*[,1] Daichi Hirai,[1] Satoshi Matsuda,[1] Tatsuya Nakamura[1] and Hajime Kishi[1] (University of Hyogo[1])

1．目的

近年，高エネルギー密度，長寿命といった特性からリチウムイオン電池(LIB)の用途が拡大している．現行の LIB の電解質には有機溶媒が用いられているが，揮発性・可燃性により安全性に課題がある．我々はこれまでに難燃性，かつ難揮発性であるイオン液体(IL)に注目し，イミダゾリウム系 IL に分岐鎖官能基を修飾することで高い還元安定性を付与した構造設計を行ってきた(1)．本研究では充電時における安定な固体電解質界面(SEI)の形成を目的として重合性官能基を有する IL を含む電解液を調製し，黒鉛負極表面での SEI の形成とサイクル特性の関係を評価した。

2．実験

1-ethyl-3-isopropylimidazolium ([EP_{iso}Im]) ， 1-allyl-3-isopropyl-imidazolium ([AP_{iso}Im]), 1-vinyl-3-isopropylimidazolium ([VP_{iso}Im]) をカチオンとし，アニオンが bis(fluoromethanesulfonyl)amide (FSA) からなるイオン液体を合成した．これらの IL に対して LiFSA を IL : LiFSA = 1 : 0.5 (by mol)となるように添加して電解液を調製した．正極に黒鉛合剤電極，負極に Li 金属を用いたハーフセルを作製し，30 °C における充放電測定を行なった．

3．結果および考察

Fig. 1 に各 IL 電解液を用いて作製した電池セルの初回充放電結果を示す．重合可能な官能基を有する[AP_{iso}Im][FSA]，および[VP_{iso}Im][FSA]を用いた系では 1.4V 付近での電解液の分解に伴う容量増加に加え、 [AP_{iso}Im][FSA]系では 0.5V，[VP_{iso}Im][FSA]系では 1.2V 付近に新たな電位平坦がみられた．これは[AP_{iso}Im]，[VP_{iso}Im]カチオンが電極表面で電気化学的に重合したためであると考えられる(2)．Fig. 2 に各セルの充放電容量のサイクル依存性を示す．充放電速度は 0.1C～0.5C まで変化させて測定を行った．[AP_{iso}Im][FSA]系，および[VP_{iso}Im][FSA]系では 100 サイクル後も安定した充放電を示した．これは黒鉛電極表面でイオン液体が柔軟性の高い高分子膜として形成し，充放電に伴う黒鉛負極の体積変化においても SEI が安定化したためであると考えられる．一方で，その容量値は [EP_{iso}Im][FSA]系と比較すると低い値を示した．これは重合膜の形成により界面抵抗が増加し，過電圧を生じたためであると考えられる．[AP_{iso}Im][FSA]系は 95%以上，[VP_{iso}Im][FSA]系は 99.7%以上の高いクーロン効率を示し，電解液に重合性 IL を用いることでサイクル特性、クーロン効率を向上させることができた．

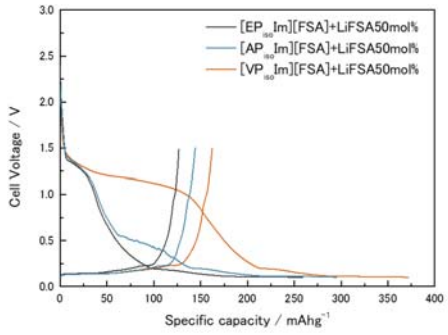


Fig. 1 First Charge–discharge curves of Li/IL–LiFSA mixture electrolyte/C_6 cell: (-) [EP_{iso}Im][FSA]; (-) [AP_{iso}Im][FSA]; (-) [VP_{iso}Im][FSA] based electrolyte. Charge/discharge rate: 0.1C (0.1–1.5V, constant current mode).

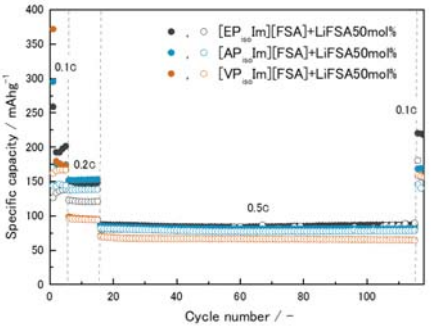


Fig. 2 Cycle performances of C6 negative electrode in [EP_{iso}Im][FSA] (●, ○), [AP_{iso}Im][FSA] (●, ○) and [VP_{iso}Im][FSA] (●, ○) based electrolyte. Charge/ discharge rate: 0.1~0.5C (0.1–1.5V, constant current mode).

(1) T.Kakibe, et al,. *Electrochem*., **90(3)**, 037006 (2022).
(2) J.Reiter, et al., *Electrochimica Acta*, **71**, 22-26 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

深過冷却化 Li 溶融塩を用いた Li 系二次電池充放電特性

○須藤 拓[1]，後藤 高志[1]，宇賀田 洋介[1,2]，上野 和英[1,2]
（横浜国大院理工[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2]）

Investigating the Adaptability of Polymer-assisted Deeply Supercooled Li-salt for Lithium Secondary Batteries
Taku Sudoh,[1] Takashi Goto,[1] Yosuke Ugata,[1,2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Graduate School of Engineering Science, Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ.[2])

1．目的

Li 系二次電池の充放電特性の高性能化には、高イオン伝導率(σ)に加え、高 Li イオン輸率(t_{Li})を達成する電解液の創製が必要不可欠である[1]。そのような背景から、高 σ 且つt_{Li}~1である固体電解質[2]を用いた全固体電池に注目が集まっているが、依然として、電解質-電極界面間の界面設計には課題が残る。一方、界面設計に有利な液系電解質において、t_{Li}~1を実現する最もシンプルな手法は、溶媒を含まず、アニオンブロッキング条件下で Li 塩の濃度勾配を生じ得ない「溶融 Li 塩」の利用が挙げられる[3,4]。しかしながら、Li 塩は融点と結晶性がともに高く、室温付近では容易に結晶化してしまう課題があった。この課題に対し、我々は、Li イオンへの配位性を有する高分子を微量に Li 塩に添加することで、顕著な結晶化抑制が起こり、室温で長期に安定な過冷却液体(深過冷却 Li 塩: Li-Deeply Supercooled Salt (Li-DSS))が得られることを見出し、報告してきた。

本研究では、Li-DSS の充放電特性を評価するべく、課題であった室温付近における低いイオン伝導率の向上を試みた。これまでの検討によって、Li-DSS が Coupling system (構造緩和時間とイオン伝導の緩和時間が相関する系)であることがわかっていたため、調製に用いる Li 塩を 1 種類から 2 種類に変化させ、ガラス転移温度(T_g)の低下を試みた。得られたサンプルについてイオン輸送特性を調査したので報告する。

2．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックスにて、Lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide (Li[FTA])に Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (Li[FSA])を等モル混合した複塩(Li[(FTA)$_{0.5}$(FSA)$_{0.5}$])に poly(methyl methacrylate) (PMMA, M_n~ 48000) を共溶媒: Acetonitrile を用いてそれぞれ均一になるまで混合し、真空乾燥によって共溶媒を除去することで、添加した高分子のモノマーユニットに対する Li 塩濃度が 90 mol%の Li-DSS を調製した。このサンプルについて 30 ~ 120 ℃ の温度範囲でイオン伝導率測定を行い、単塩の Li-DSS ならびに Li[FTA]単体のイオン伝導率との結果を比較した。

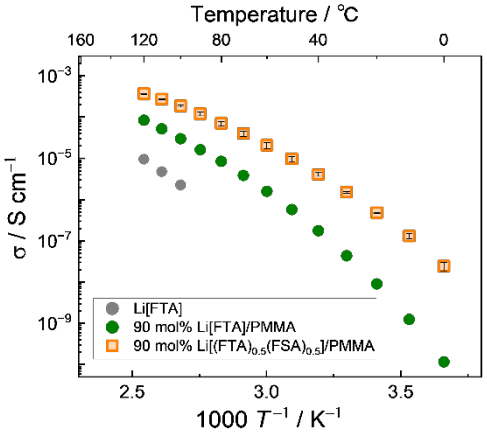


Fig. Temperature dependence of ionic conductivity (σ)

3．結果および考察

イオン伝導率(σ)の測定結果を Fig.に示す。Li[FTA]は融点付近で結晶化してしまい、80 °C 以下でのイオン伝導は確認できなかったが、高分子を添加した Li-DSS は単塩・複塩ともに低温でも安定な深過冷却化によって液体状態を保持し、イオン伝導を発現した。特に、複塩化した 90mol% Li[(FTA)$_{0.5}$(FSA)$_{0.5}$]/PMMA は、T_gが−46.1 °C まで低下し、狙い通り Li[FTA]/PMMA よりも高い σ を発現した。加えて、複塩化によって電池試験に十分な σ を獲得した 90mol% Li[(FTA)$_{0.5}$(FSA)$_{0.5}$]/PMMA について電気化学安定性を調査したところ、4.0 V 級正極に適用可能なことが判明した。従って当日は$LiCoO_2$電極を用いたレート試験の結果についてより詳細に報告する。

1) K. M. Diederichsen *et al.*, *ACS Energy Lett.*, 2017, **2**, 2563.
2) Y. Kato *et al.*, *Nat. Energy*, 2016, **1**, 16030.
3) K. Kubota *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 18829.
4) K. Shigenobu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2023, **25**, 6970.
5) M. A. B. H. Susan *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4976.
6) P. R. Couchman *et al.*, *Macromolecules*, 1978, **11**, 117.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

深過冷却化 Li 溶融塩の粘着特性の調査とバインダーフリー電極への適応

○庭村 兆治[1]，須藤 拓[1]，宇賀田 洋介[1,2]，上野 和英[1,2]
(横浜国立大学[1]，横浜国大先端科学高等研究院[2])

Investigation of Adhesion Properties of Deeply Supercooled Li-salt and Adaptation to Binder-Free Electrodes
Choji Niwamura,[1] Taku Sudoh,[1] Yosuke Ugata,[1,2] and Kazuhide Ueno[1,2] (Yokohama National Univ.,[1] Institute of Advanced Science Yokohama National Univ.[2])

１．目的

近年、地球温暖化の原因である CO_2 の排出削減に向けて、電気自動車や定置型蓄電池の更なる普及拡大が求められている。例えば、電気自動車の性能として重要視されているものの一つに一充電走行距離が挙げられるが、その値は十分であるとは言えず、車載用電池の高エネルギー密度化が必要不可欠となっている[1]。

エネルギー密度を向上させるための代表的な手法として、電極の厚膜化が挙げられる。これにより、電池全体における電極活物質の占める割合を減らせるため、エネルギー密度が向上する[2]。しかし、厚膜化した電極が剥離してしまわないようにするためには、絶縁性であるバインダーを多量に使用する必要があり、電池内部の抵抗増加を引き起こす。また、厚膜電極内では電解質のイオン輸送性能が電池性能に大きく影響を与えるため、高い Li^+輸率を有するような電解質の開発も社会実装においては、必須の課題といえる[3]。

当研究室では 、高い Li^+輸率を示す新規液系電解質として、高分子の微量添加に伴う、結晶化抑制を利用した室温でも長期に安定な過冷却液体: 深化冷却 Li 塩(Li-Deeply Supercooled Salt; Li-DSS)を報告してきた。この Li-DSS は高い粘着性を持つことが確認されていたが、その詳細な検討については行われていなかった。

以上の背景から、本研究では、Li-DSS の粘着性能を明らかにすることで、イオン導電性を有した粘着材料の開発ならびに、導電性接着剤として厚膜電極への適用可能性を調査することを主題とした。

２．実験

Ar 雰囲気下のグローブボックスにて、Lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)amide (LiFTA) に Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSA) を等モル混合し、複塩 ($Li[(FTA)_{0.5}(FSA)_{0.5}]$) を得た。この複塩に poly(methylmethacrylate) (PMMA, M_n~ 48000) を高分子モノマーユニットに対するLi塩濃度が 90 mol%になるように添加したのち、共溶媒 Acetonitrileを用いて溶解させ均一になるまで混合した。混合物から真空乾燥により共溶媒を除去することで、Li-DSSを調製した。

調製した Li-DSS について、引っ張り試験機を用いた 90 度剥離試験を行い Li-DSS の粘着強度を測定した。まず、金属箔（集電体）との接着性能を明らかにしたかったため、被着材として銅箔を用いた。加えて、比較として、現在正極用バインダーとして広く利用されている Poly(Vinylidene DiFluoride) (PVDF)のほか、Poly(vinyl pyrrolidone) (PVP)や poly(vinyl alcohol) (PVA)などで構成される市販の高分子系接着剤における接着/粘着強度についても調査を行った。

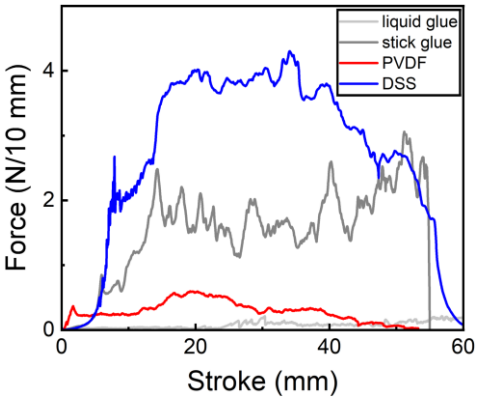


Fig. 銅箔に対する接着/粘着強度の比較

３．結果および考察

Fig. に示す 90 度剥離試験の結果から Li-DSS は PVDF や高分子系接着剤と比較して、銅箔に対して高い粘着性を有しており、金属箔と電極材料との接着に用いられる可能性が示された。さらに、被着材を金属箔以外に変更して同様の比較を行ったところ、金属に対して特別な接着強度を示す可能性も示唆された。これは、Li-DSS 内に存在する Li^+と金属上の自由電子とのクーロン相互作用によるものであることが示唆された[4]。

当日は、他の非着材との接着挙動の結果の他、動的弾性率のマスターカーブを作成することで粘着剤の指標の一つである Dahlquist criterion を用いた評価を行い、より詳細な粘着性能の評価を行う。また、実際に正極材料と集電体の接着に Li-DSS を用い、絶縁性バインダーフリー正極への適応可能性についても報告する。

1) Y. Yao *et al.*, *EES Batteries*, 2025, **1**, 9.
2) J. Wu *et al.*, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2101275.
3) S. Li *et al.*, *Batteries & Supercaps*, 2022, **5**, e202100409.
4) M. J. Voegtle *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 2021, **125**, 274.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S8-2(13号館1331)

セッション12（一般講演・学生講演）

座長:李 昌熹(東京理科大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-2_3_01(学生講演)]

リチウム金属のファセット選択的析出

〇藤田 瑞生[1]、丁 炯[3]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、森 茂生[3]、松井 雅樹[1,2] (1. 北海道大学大学院　総合化学院、2. 北海道大学大学院　理学研究院、3. 大阪公立大学　工学研究科)

9:15 ~ 9:30

[S8-2_3_02(学生講演)]

熱力学的なPhase-Field解析によるLi金属界面形態のデンドライト析出への影響

〇加藤 慶高[1]、伊藤 暖[1]、奈良 洋希[1]、門間 聡之[1] (1. 早稲田大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-2_3_03(一般講演)]

operando CT測定法を用いたリチウムイオン電池充放電時の黒鉛負極の反応分布、Li析出解析

〇渡邊 稔樹[1]、劉 暁宇[1]、石 現[1]、近藤 史也[2]、藤井 祐則[2]、木下 肇[2]、内本 喜晴[1] (1. 京都大学、2. 株式会社KRI)

9:45 ~ 10:00

[S8-2_3_04(学生講演)]

ペリレン骨格を有するカーボン前駆体を用いて表面改質した黒鉛材料の負極特性

〇高 新莉[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1,2] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部)

©公益社団法人電気化学会

リチウム金属のファセット選択的析出

○藤田 瑞生[1]、丁 炯[3]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、森 茂生[3]、松井 雅樹[1,2]
(1. 北海道大学大学院　総合化学院、2. 北海道大学大学院　理学研究院、3. 大阪公立大学　工学研究科)

Facet selective electrodeposition of lithium metal
Mizuki Fujita[1], Ding Jiong[3], Akira Nasu[1, 2], Hiroaki Kobayashi[1,2], Shigeo Mori[3], Masaki Matsui[1, 2]

１．緒言

Li イオン電池よりもエネルギー密度が高い電池の候補として、アノードフリーリチウム金属電池が挙げられる。本電池では、充電時に正極から輸送された Li イオンが集電体基板上に Li 金属として直接析出することから、Li 金属の析出時の形態が電池の寿命や安全性に大きな影響を与える。Li 金属の析出形態には、形成される SEI 被膜や印加する電流密度が影響することが報告されている[1]。

先行研究[1]において、SEI被膜が集電体基板表面を不均一に被覆していることが原因で電流集中が引き起こされ、ウィスカー状に析出することが報告されている。一方、Yuan[2]らは、1000 mA cm^{-2}という大電流下でのLi金属の析出挙動の観測しており、(110)面がファセット面として成長し、菱形十二面体の析出物が得られることを報告している。この特異なファセット面をもつ結晶成長は、SEIの生成よりも速いLi金属の析出に由来していると考えられ、SEIの有無により析出形態が大きく変化することを示唆している。

我々の研究グループでは、還元安定性の高い$LiBH_4$のTHF溶液中を用いることでSEI被膜の生成が抑制されることを報告しており[3]、本電解液中では表面形態の大きく異なるリチウム金属が析出することが期待できる。本研究では、SEI被膜の影響が抑制された電解液中でのLi金属結晶の析出形態について調査を行った。

２．実験

− 電気化学測定には、作用極に Ni 箔、対極に Li 金属箔、電解液に 2 mol dm^{-3} $LiBH_4$/THF 溶液を用いた二極式セルを使用した。Li 金属の電析は定電流電解で行い、電流密度 50 mA cm^{-2}、電析量 1 C cm^{-2} とした。電析後の基板は DME(1, 2–ジメトキシエタン)で洗浄し、析出物の表面形態の観察は SEM を用いて行った。また、電子回折図形により、析出物の結晶配向を調査した。

３．結果および考察

− 定電流電解によって析出した Li 金属の SEM 像を Fig.1 に示す。析出物はウィスカー状でも菱形十二面体でもなく、立方体に類似した晶壁を示す粒子が観測された。これは、本電解液中では結晶成長過程が先行研究[1], [2]とは異なることを示唆するものである。この結晶の外形について、理論計算から報告されている Li 金属の Wulff 図形[4]を考慮すると、Li 金属の(100)面がファセット面として成長したことを示唆するものである。発表では、析出物の結晶配向についても言及する。

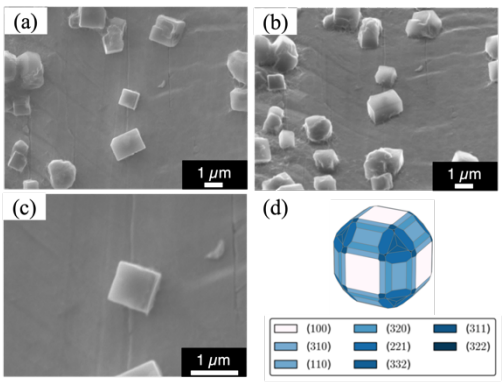


Fig. 1 (a), SEM image of deposited Li metal. (b), image of (a) tilted at 45° of (a). (c), magnification of (a). (d), Schematic diagram of the Wulff structure of Li[4].

[1] K.Nishikawa et al., *J. Electrochem. Soc.*, **157(11)**, A1212–A1217, 2010
[2] Xintong Yuan et al., Nature, **620**, 86–91, 2023
[3] Hidetoshi Sonoki et al., *J. Electrochem. Soc.*, **166(15)**, A3593–A3598, 2019.
[4] R Tran *et al.*, *Sci. Data*, **3**, 160080, 2016
[5] Hiroko Kuwata et al., *J. Electrochem. Soc.*, **165 (7)**, A1486–A1491, 2018.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

フェーズフィールド法による Li 金属界面近傍のセパレータ位置が Li デンドライト成長に及ぼす影響

〇加藤慶高(B4, yshitk10@akane.waseda.jp)[1], 伊藤暖(D2, danito@fuji.waseda.jp)1, 奈良洋希 [1], 門間聰之 [1]
（早稲田大 [1]）

Effect of Separator Position near Li Metal Interface on Li Dendrite growth by Phase-Field Method
Yoshitaka Kato[1], Dan Ito[1], Hiroki Nara[1], and Toshiyuki Momma[1] (Waseda Univ[1].)

1. 目的

急速に高まる社会のクリーンエネルギーシフトから、リチウムイオン電池(LIB)のさらなる高エネルギー密度化が注目されている。特に Li 金属は高理論容量(3860 mAh/g)を示すため、有望な負極材料として注目されている。一方、不均一な Li 析出による内部短絡が安全上の懸念であり [1]、Li 金属負極の実用化の妨げとなっている。実験系の Li 金属界面からの Li デンドライト析出の直接観測は未だ困難であるため、Li 金属/電解液界面構造が Li デンドライト析出反応機構に及ぼす影響について、系統的な理解が求められる。

本研究では、メソスケールの計算化学手法である Phase-Field(PF)計算を用い、初期の Li 金属/電解液界面構造が Li 析出機構に及ぼす影響を検討する。さらに、界面近傍の Li^+流束の不均一性が及ぼす影響を理解するべく、Li 金属/セパレータ界面構造が Li 析出機構に及ぼす影響を検討する。

2. 計算モデルと計算手法

二次元正方モデル内に、Li 金属:電解液 =1:49 で、初期の Li 金属/電解液界面の凹凸を考慮し、複数の Li^0 核(半径 0.50、1.5 μm)を構築した(Fig. 1a-c)。電解液領域内にセパレータが 6 割を占めるモデルを構築した(Fig. 1d、e)。セパレータ領域を Li 金属に対し垂直方向に短冊状に、Li 金属との距離を 1、0.25 μm とした。

Li^0 の規格化濃度を秩序変数$C_{Li^0} := \xi(\boldsymbol{r}, t)$として用い、以下の自由エネルギー汎関数$(G)$ [2]を用いた。

$$G = \int \sum_{i \in \{Li^0, Li^+, e^-\}} \{f_{chem,i}(C_i) + f_{grad,i}(C_i) + f_{elec,i}(C_i, \phi)\} dV \quad (1)$$

C_iは$i \in \{Li^0, Li^+, e^-\}$の規格化濃度である。Allen-Chan 方程式に Butler-Volmer 式を組み合わせ、$\xi(\boldsymbol{r},t)$の時間発展方程式を解いた。メッシュ間隔は 0.050 μm(500 × 500 グリッド点)とし、$C_{Li^+, e^-}(\boldsymbol{r}, t)$ を Nernst-Planck 式、静電ポテンシャル$\phi(\boldsymbol{r}, t)$を Poisson 式により求める。x 軸方向に周期境界条件、y 軸方向にディリクレ条件を用いた。計算で用いた経験パラメータは当日の発表で詳細する。

Li 析出反応機構の違いを熱力学的に解析するため、化学的自由エネルギー$G_{chem,i} := \int f_{chem,i}\, dV$、勾配エネルギー$G_{grad,i} := \int f_{grad,i}\, dV$、静電エネルギー$G_{elec,i} := \int f_{elec,i}\, dV$に分割し、時系列データを解析した。

3. 計算結果および考察

まず、セパレータ領域の影響を無視するため、初期の Li 金属/電解液界面構造(Fig. 1a-c)が Li 析出の速さに及ぼす影響を検討する。初期界面構造に凹凸があると、その高さに関わらず、Li 析出速度が速くなることがわかる(Fig. 2a)。即ち、Li 金属界面の粗さを除くことで、Li 析出を抑制できるということになる。

次に、セパレータを考慮したモデルにおいて、Li 金属とセパレータ間の距離が 0.25 μm の界面構造では、C_{Li^+}分布が均一に広がることがわかる(Fig. 1d)。一方、Li 金属とセパレータ間の距離が 1.0 μm の界面構造では、C_{Li^+}分布が不均一に広がる(Fig. 1e)。即ち、Li 金属とセパレータ間の距離が、Li 析出の空間的分布を制御することが示される。

以上の違いを理解するため、異なる Li 金属とセパレータ間の距離を持つモデルについて、e^-のG_{chem}の時間変化を求めた(Fig. 2b)。Li 金属とセパレータ間の距離が 0.25 μm の界面構造では、顕著に減少することがわかる。当日の発表では、上述の自由エネルギーの観点より Li 析出機構の考察を議論する。

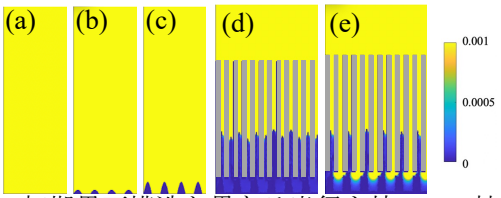


Fig. 1 初期界面構造と異なる半径を持つ Li 核の大きさ((a)Li^0 核なし、(b)半径 0.50 μm、(c)半径 1.5 μm)。500 sec 後のC_{Li^+}分布。Li 金属とセパレータ間の距離(d)0.25 μm、(e)1 μm。灰色領域はセパレータ領域。

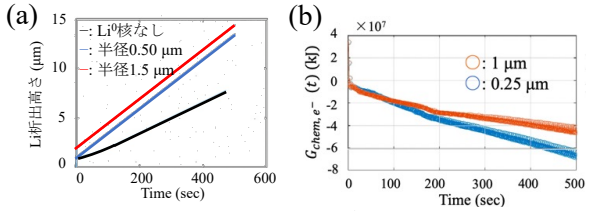


Fig. 2 (a)異なる初期界面構造の違い(Fig. 1a-c)と Li 析出高さ。(b)Li 金属とセパレータ間の距離 1 μm(red)、0.25 μm(blue)における e^-のG_{chem}。

参考文献
1) Z. Li, *et al., Chem. Eng. J.* **2024**, *485*, 149821.
2) L. Chen, *et al., J. Power. Sources*. **2015**, *300*, 376385.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

operando CT 測定法を用いたリチウムイオン電池充放電時の黒鉛負極の反応分布、Li 析出解析

○渡邊 稔樹[1]、劉 暁宇[1]、石 現[1]、近藤 史也[2]、藤井 祐則[2]、木下 肇[2]、内本 喜晴[1]
（京都大学[1]、株式会社 KRI[2]）

Reaction Distribution and Li Deposition Analysis of Graphite Anode during Charging and Discharging of Lithium-ion Batteries using *operando* Computed Tomography

Toshiki Watanabe,[1] Xiaoyu Liu,[1] Xian Shi,[1] Fumiya Kondo,[2] Masanori Fujii,[2] Hajime Kinoshita,[2] Yoshiharu Uchimoto[1]
(Kyoto Univ.,[1] KRI, Inc.[2])

１．目的

リチウムイオン電池は優れたサイクル特性や高いエネルギー密度などのメリットにより、今まで日常生活に広く応用されている。近年電気自動車の発展に伴い、リチウムイオン電池に対する要求も高まっている。リチウムイオン電池の急速充電は、電気自動車などの普及に欠かせない要素である。しかし、急速充電時には負極内に反応分布が生じ、黒鉛の一部にしかリチウムが充填されず、さらに金属 Li を析出させ容量低下や安全性に影響を与える[1]。そのため、充電時における反応分布や金属リチウム析出について理解することは、急速充電を可能にするうえで非常に重要である。そこで本研究では、充放電中の黒鉛負極内の 3 次元構造を *operando* X 線 Computed Tomography (CT) 法を用いて測定し、その結果から反応分布、リチウム析出について議論する。

２．実験

黒鉛負極を作用極、リチウム金属を対極とし、1 M $LiPF_6$/EC:MEC = 3:7（VC 1%）電解液を用いたラミネートセルを作成した。黒鉛負極側の反応分布およびリチウム析出を観察するために、1 C レート（1.0 C = 372 mA）で SOC100%までの容量カット充電を行い、充電しながら SOC10%（6 min）おきに *operando* X 線 CT 測定を行った。*operando* X 線 CT 測定は、SPring-8 BL20XU にて結像型光学系を用いたナノ CT、位相コントラスト法で 30 keV の X 線エネルギーを用いて行った。

３．結果および考察

Figure 1 に *operando* X 線 CT により計測された異なる SOC での黒鉛負極の断面像を示す。充電が進行するにつれて、黒鉛へ Li^+イオンが挿入され、膨張することによって、電極全体が膨張していることがわかる。また、SOC100%においては、電解液側の負極表面にリチウムデンドライトが析出している様子も観察された。放射光 X 線を用いた位相コントラスト法によって、黒鉛、電解液、およびリチウム金属を明確に区別し、計測することが可能となった。電解液と比較して析出リチウムの方が軽く X 線吸収量が小さいため、相対的に電解液部分よりも視野内で暗く見えている。

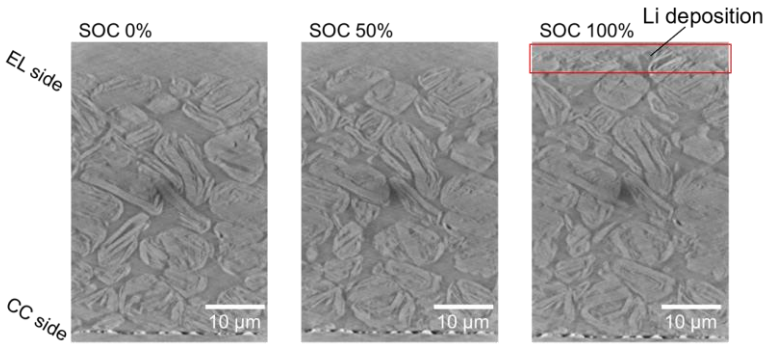


Figure 1. Cross-sectional images taken by *operando* X-ray nano CT at each state of charge (SOC).

当日の発表では、*operando* X 線 CT により観察された黒鉛負極内における反応分布について、デジタル画像相関法を用いてより詳細に解析を行った結果について発表を行う。また、充電後期に観察されたリチウムデンドライト析出についても詳細な議論を行う。

(1) W. Cai, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 13007-13012 (2021).

謝辞
本研究は、KRI 萌芽研究の支援を受けて行われたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ペリレン骨格を有するカーボン前駆体を用いて表面改質した黒鉛材料の負極特性

○高　新莉[1]，辻本　尚大[1]，坂本　遼[2]，宮原　雄人[1]，宮崎　晃平[1]，安部　武志[1,2]
（京大院工[1]，京大成長戦略本部[2]）

Electrochemical Properties of Graphite Negative Electrodes Surface-Modified with a Perylene-Based Carbon Precursor
Gao Xinli,[1] Shota Tsujimoto,[1] Ryo Sakamoto,[2] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] IAC, Kyoto Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池（LIB）は高エネルギー密度・長寿命などの特長を有し，電気自動車（EV）や蓄電システムなどに広く利用されている．負極材料として一般的に用いられる黒鉛は，高い比容量と優れたサイクル特性を有するが，急速充電時には界面抵抗によって充電効率を制限される．特に，電極／電解液界面における電荷移動抵抗は，負極性能のさらなる向上において重要な課題となっている．

本研究では，新たな表面改質としてペリレン-3,4,9,10-テトラカルボン酸二無水物（PTCDA）を用いたコーティングを提案し，黒鉛負極の界面特性およびリチウムイオン伝導特性への影響を検討した．

２．実験

負極活物質には，表面改質を施した天然黒鉛（SNO15，SEC カーボン製）を用いた．試料の作製において，天然黒鉛を低温部に， PTCDA を高温部に配置し，アルゴン雰囲気中で 530 ℃で 4 時間焼成することで表面改質を行った．作製した試料の構造評価にはラマン分光測定を用いた．黒鉛合剤電極は，天然黒鉛とポリフッ化ビニリデン（PVDF）の重量比 9:1 で調製した．リチウム金属を対極とする二極式セルを構築し，1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/エチレンカーボネート(EC)＋ジエチルカーボネート(DEC)（体積比 1:1）を電解液として用いた．電気化学測定として，0.1C (1C = 372 mA g^{-1})での定電流充放電試験を実施し，充放電特性を調べた．また，急速充電特性の評価のため，0.1C から 5C までの異なるレート条件下（電圧範囲：0.005～3 V）で充放電測定を行った．

３．結果および考察

ラマン測定の結果，コート層の主要なピーク位置は PTCDA と良い一致を示した[1]．初回サイクルにおけるクーロン効率は，表面修飾により 91.3%から 88.1%へと低下した．コーティング前後の黒鉛負極の微分容量曲線（dQ/dV）を Fig. 1(a)に示す．0.6～0.8 V に観測される還元ピークは，電解液の不可逆的な還元分解に対応し，クーロン効率低下と一致した．天然黒鉛負極では，0.75 V に EC の分解に由来するピークが見られた．一方，PTCDA コーティング黒鉛負極では，不可逆的な還元ピークが 0.68 V および 0.73 V に分裂し，電解液の不可逆分解と SEI 膜形成過程に影響を与える可能性が示唆された．続いて，0.1C から 5C までの異なる電流密度におけるリチウムイオン脱離容量（放電容量）を Fig. 1(b)に示す．修飾されていない黒鉛負極の放電容量は，0.5C では理論容量の 75 %を占めていたが，高レート条件下では急激に低下し，1C では 24%に減少した．一方，PTCDA コーティング黒鉛負極では，1C においても 54%を維持し，レート性能の向上が確認された．これより，PTCDA コーティングが高レート条件下での性能に寄与することが分かった．この結果は HOPG モデル電極における電気化学測定の結果とも一致し，コーティングが表面の電荷移動抵抗を低減する可能性が示唆された．コーティングが黒鉛のリチウムイオン界面輸送に及ぼす影響については，当日発表する予定である．

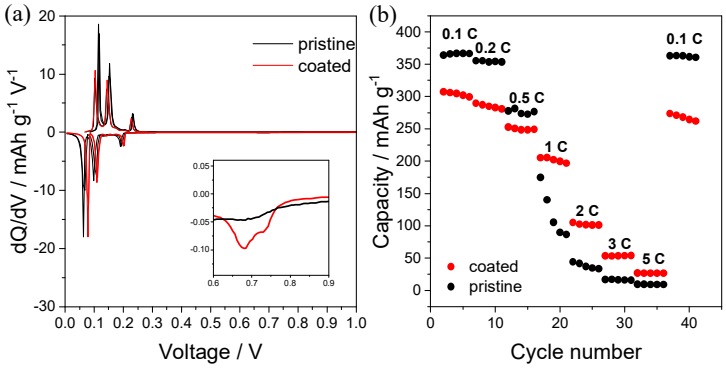


Fig. 1(a) The differential capacity plots (dQ/dV versus cell potential) and rate capability of the pristine and coated graphite electrodes in $LiClO_4$/EC+DEC.

(1) N.U. Zhanpeisov, S. Nisho, and H. Fukumura, *Int. J. Quantum Chem.*, **105**, 4 (2005).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S8-2(13号館1331)

セッション13（学生講演）

座長:松井 雅樹(北海道大学)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-2_3_05(学生講演)]

希薄電極法を用いた黒鉛負極の電気化学評価

〇佐々木 彩芽[1]、藤井 勇生[1]、高石 玲奈[2]、三崎 皇雄[2]、松山 貴志[2]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社)

10:15 ~ 10:30

[S8-2_3_06(学生講演)]

グルコン酸亜鉛由来ハードカーボンの合成条件の検討と電気化学的Na吸蔵特性

〇六平 尚輝[1]、藤井 勇生[1]、保坂 知宙[1]、豊田 泰弘[2]、後藤 和馬[2]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学、2. 北陸先端科学技術大学院大学)

10:30 ~ 10:45

[S8-2_3_07(学生講演)]

リグニン由来ハードカーボンの合成とナトリウム電池特性

〇小泉 碧透[1]、藤井 勇生[1]、李 昌熹[1]、Zacchary T. Gossage[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-2_3_08(学生講演)]

固相-固相界面電気二重層の形成における活性炭が及ぼす影響の解明

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

©公益社団法人電気化学会

希薄電極法を用いた黒鉛負極の電気化学評価

○佐々木彩芽 [1]，藤井勇生 [1]，高石玲奈 [2]，三崎皇雄 [2]，松山貴志 [2]，駒場慎一 [1]
（東京理科大学 [1]，日本エイアンドエル株式会社 [2]）

Electrochemical evaluation of graphite electrode using the diluted electrode method
Ayame Sasaki,[1] Yuki Fujii,[1] Rena Takaishi,[2] Kimio Misaki,[2] Takashi Matsuyama [2] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. Sci.,[1] NIPPON A&L Inc.[2])

1．目的

リチウム黒鉛層間化合物（Li-GIC）はリチウムイオン電池の負極として 500 C 以上の出力も可能であることが単粒子試験で報告されている [1]．しかし合剤電極中では電極厚み方向の濃度過電圧や粒子間の接触抵抗があるため，そのような高入出力性能の実現は難しい．速度論的解析も合剤電極では複雑化するが，活物質粉末の一部を Al_2O_3 のような電気化学的に不活性な粒子に置き換える希薄電極法により，電極構造を維持したまま単粒子状態に近しいシンプルな電気化学挙動が取得できる [2,3]．本研究では合剤電極中における黒鉛の電気化学的リチウム挿入脱離をリチウムの固相拡散距離および比表面積の観点から解析することを目的とし，異なる粒子径の黒鉛を用いた希薄黒鉛電極が示すリチウム挿入脱離速度を系統的に評価した．

2．実験

異なる粒子径の鱗片状天然黒鉛（SNO シリーズ，SEC カーボン）を活物質とし，Al_2O_3 粉末を希釈剤に用いた．黒鉛，Al_2O_3（富士フィルム和光純薬），カルボキシメチルセルロース（ダイセル）を体積比が x : (95−x) : 5 となるよう混合し，単層カーボンナノチューブ分散液（Lamfil，楠本化成）を添加してスラリーを調製した．乾燥後の厚みが一定となるようにスラリーを銅箔に塗布し，合剤電極を作製した．黒鉛の体積比を電極の黒鉛濃度[vol%]と定義する．半電池の試験極は合剤電極とし，対極にはリチウム金属箔，電解液には 1 M の $LiPF_6$ を含む炭酸エチレンと炭酸ジメチルの混合溶液（1:1 v/v）を用いた．定電流充放電試験は 0.002−1.0 V の電圧範囲において，充電（Li 挿入）を 37.2 mA g^{-1} から最大 18,600 mA g^{-1} で行った．放電（Li 脱離）は 37.2 mA g^{-1} で固定した．

3．結果および考察

平均粒子径が 3 μm の黒鉛を 95 vol. %，10 vol. %含む電極の定電流充電曲線を Fig. 1 に示す．曲線の色の違いは電流密度の違いである．低電流密度では Li-GIC のステージ構造形成による階段状の充放電曲線が得られ，黒鉛濃度 によらず LiC_6 の理論容量に近い可逆容量が得られた．電流密度の上昇に伴い分極が増加し，曲線形状がなだらかになると同時に容量が減少した．Fig. 2 に各電流密度における可逆容量を 37.2 mA g^{-1} での値を基準とした規格化容量に換算して示す．未希釈電極（95 vol%）は粒子径によらず 372 mA g^{-1} で容量が 50 %以下 に減少した．一方で希薄電極（10 vol%）では黒鉛の粒子径が小さいほど高電流密度における規格化容量が高く，固相拡散距離の短縮により充放電速度が上がるという予想と一致した．電極を希釈したことで合剤特有の抵抗が減少し，黒鉛粒子が本来有する入出力特性に近づいたと言える．発表では電気化学インピーダンスなどの結果も交え，黒鉛粒子形状に関する希薄黒鉛電極のリチウム挿入脱離挙動を系統的に評価した結果を述べる．

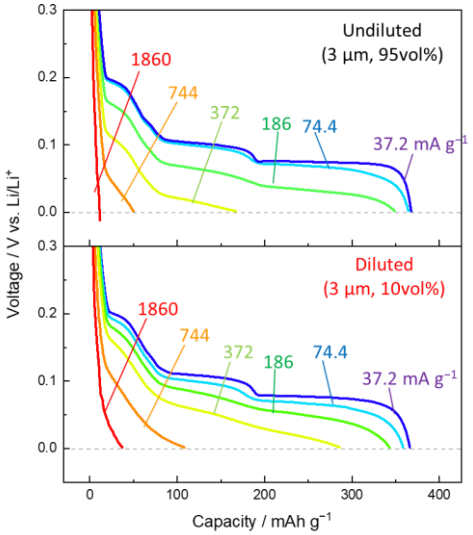


Fig. 1. Voltage profiles of undiluted and diluted graphite-electrodes during lithium intercalation at various current densities.

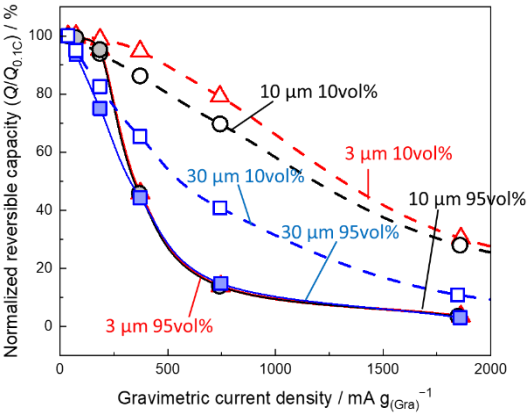


Fig. 2. Normalized reversible capacity of graphite electrodes as a function of current density.

(1) K. Dokko, K. Kanamura et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 8646 (2010).
(2) Z. Gossage, Y. Fujii, S. Komaba et al., *Chem. Sci.* **15** (2024).
(3) K. Ariyoshi et al., *J. Power Sources* **509** (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

グルコン酸亜鉛由来ハードカーボンの合成条件の検討と電気化学的 Na 貯蔵特性

○六平尚輝[1]，藤井勇生[1]，保坂知宙[1]，豊田泰弘[2]，後藤和馬[2]，駒場慎一[1]
（東京理科大学[1]，北陸先端科学技術大学院大学[2]）

Investigation of synthesis conditions for hard carbon derived from zinc gluconate and its electrochemical sodium storage properties

Naoki Rokuhira,[1] Yuki Fujii,[1] Tomooki Hosaka[1], Yasuhiro Toyoda[2], Kazuma Gotoh[2], and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo Univ. of Sci.[1], JAIST[2])

１．目的

グルコン酸亜鉛を主原料として合成した ZnO 鋳型ハードカーボン（HC）は Na クラスターが形成されるナノ細孔に起因して 400 mAh g^{-1} を超える可逆容量を示すことを理科大グループが報告した[1]．一方で JAIST グループは，HC の合成原料にリン酸を添加することで Na クラスターの形成に起因する容量が増加することを最近見出した[2]．本研究では ZnO 鋳型とリン酸添加の相乗効果によるさらなる大容量化を目指し，リン酸を添加したグルコン酸亜鉛から HC を合成し，微細構造と電気化学特性を評価した．

２．実験

リン酸を添加したグルコン酸亜鉛水溶液を凍結乾燥し，原料粉末とした．グルコン酸亜鉛とリン酸の混合はモル比で 30:1，20:1，15:1，10:1 および 5:1 とした．原料粉末を 600 °C の仮焼成，塩酸洗浄，1400 °C の加熱処理により HC を合成した．各 HC はグルコン酸亜鉛とリン酸の混合比で表記し，リン酸未添加で合成した HC を Control と表記する．電気化学特性は HC，導電助剤，バインダーを 85:10:5 wt%で混合した合剤電極を試験極とするハーフセルを用い，定電流充放電試験により評価した．

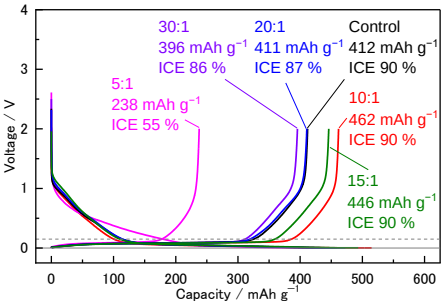


Fig.1 First galvanostatic charge-discharge curves of HCs synthesized from Zn-gluconate contents H_3PO_4 with various mole ratio.

３．結果および考察

合成した HC の初回充放電曲線を Fig. 1 に示す．いずれの電極も HC に特徴的な電圧カーブを示し，0.15 V 以下で電位平坦部が現れた．30:1 から 10:1 にかけてリン酸の混合比の増加に伴い可逆容量が増加し，10:1 の可逆容量は Control に比べ 50 mAh g^{-1} 増加した．5:1 では，可逆容量と初回クーロン効率（ICE）が大幅に低下した．各 HC の Na 放出時のプラトー容量と小角 X 線散乱から見積もった細孔径を Fig. 2 に示す．30:1 から 10:1 にかけてグルコン酸亜鉛とリン酸の混合比に対して平均細孔径の増減はプラトー容量の増減と同様に推移した．これはリン酸添加が ZnO 鋳型の粒子成長や炭素網面の積層構造に作用し，HC 中のナノ細孔が増加したことを示唆している．一方で 5:1 では 10:1 よりも細孔径とプラトー容量が共に減少した．5:1 は ICE も低いため，過剰量のリン酸が ZnO 鋳型量の減少や酸素官能基の増加を引き起こしたと思われる．グルコン酸亜鉛へのリン酸の適量添加が容量増加に有効であることが明らかとなった．発表ではリン酸が合成過程における ZnO 粒子や炭素構造に与えた影響の考察も交えて議論する．

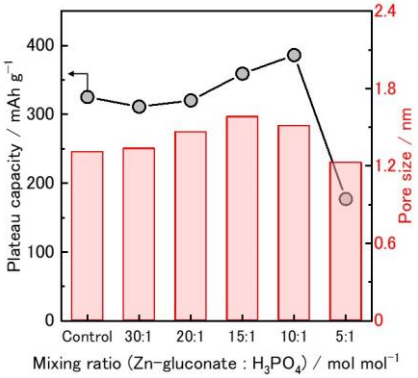


Fig.2 Relationships between plateau capacity and pore size of HCs as functions of mixing ratio of Zn-gluconate and H_3PO_4.

(1) D.Igarashi, S. Komaba *et al.*, *Adv. Energy Mater.,* **13**, 2302647 (2023).
(2) H. Ando, K. Gotoh *et al.*, *Carbon Trends,* **16**, 100387 (2024).

【謝辞】　本研究の一部は JST-GteX の支援により実施した．関係各位に謝意を表します．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リグニン由来ハードカーボンの合成とナトリウム電池特性

○小泉 碧透[1]，藤井 勇生[1]，李 昌熹[1]，Zachary T. Gossage[1]，駒場 慎一[1] (東京理科大[1])

Synthesis and Electrode Performance of Hard Carbon Derived from Lignin for Na-ion Batteries

Aoto Koizumi,[1] Yuki Fujii,[1] Changhee Lee,[1] Zachary T. Gossage,[1] Shinichi Komaba[1] (Tokyo Univ. Sci.[1])

1．目的

ハードカーボン（HC）はナトリウムイオン電池負極の有力候補だが，材料価格はリチウムイオン電池用黒鉛の 2 倍以上あり，原料や合成条件の検討による低コスト化が必須である．[1] 低価格原料としてバイオマスが広く検討されており，本研究室はその中でもリグニン含有バイオマスから合成した HC の Na 貯蔵能が優れることを報告した．[2] さらにリグニンは多量の炭素六員環をもつため熱分解後の炭素化収率が高い．我々の先行研究でもリグニン由来 HC として仕込み量の 30%を超える高収率を達成したが，初回クーロン効率（ICE）が 80%程度と低いことが課題として残った．本研究では高収率かつ高 ICE を示すリグニン由来 HC の合成を目的とし，焼成温度および加熱容器が HC の構造と電気化学特性に与える影響を調査した．

2．実験

市販試薬のリグニン（関東化学）を Ar 雰囲気下 250 または 600°C で 10 時間の仮焼成を施して前駆体を得た後，前駆体粉末を塩酸とイオン交換水の順で洗浄し，真空乾燥した試料を Ar 雰囲気下 1400°C で 1 時間本焼成した．加熱容器には黒鉛るつぼまたはアルミナボートを用いた．以降，黒鉛るつぼの場合は温度の後ろに‘G’，アルミナボートの場合は‘A’を付けて HC を表記する．上記の条件で前処理温度と加熱容器が異なる 4 種類のリグニン由来 HC（250G−1400G，250A−1400A，600G−1400G，600A−1400A）を合成した．HC と結着剤（ポリアクリル酸ナトリウム）を重量比 95 : 5 で混合し，Al 集電箔上に塗布した．φ10 に打ち抜いた電極を試験極とし，対極に Na 箔，電解液に 1 mol dm^{-3} $NaPF_6$ / EC:DEC (1:1 v/v)を用いたコインセル中で定電流充放電を行った．

3．結果および考察

合成した HC の収率は 30－35wt%であり，スクロースの約 10wt%と比較して高い値となった．HC の初回充放電曲線を **Figure 1** に示す．250G−1400G，250A−1400A，600G−1400G，600A−1400A の初回可逆容量はそれぞれ 343，302，346，315 mAh g^{-1}，ICE は 91.8，86.6，86.8，80.3%であり，黒鉛るつぼの使用によって Na 挿入脱離反応の可逆性が向上した．HC 内のナノ細孔への Na 挿入脱離反応電位を比較するために，2 サイクル目の dQ/dV 曲線を **Figure 2** に示す．600°C 仮焼成の場合は，加熱容器によらず 50 mV に Na 挿入ピークが現れている．一方で 250°C 仮焼成の場合は，黒鉛るつぼの使用により 60－80 mV で新たな容量が得られ，Na 挿入ピーク電位が上昇した．これらの違いは仮焼成温度と加熱容器の選択により，HC のモルフォロジーや炭素マトリックスがもつ細孔構造に変化が生じ，Na 挿入脱離の可逆性が変化することを示唆している．講演では小角 X 線散乱測定や電子顕微鏡観察で得られた結果も交え，HC の構造と電気化学特性との関係性を議論する．

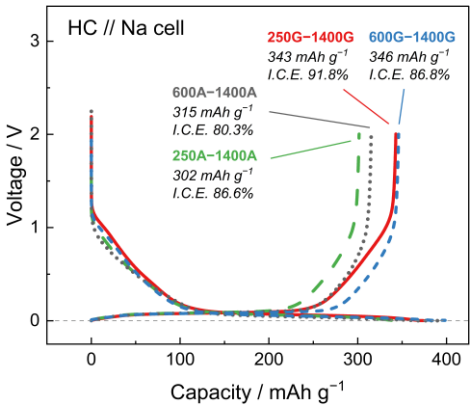


Figure 1. Initial charge-discharge curves of lignin derived HCs in Na cell.

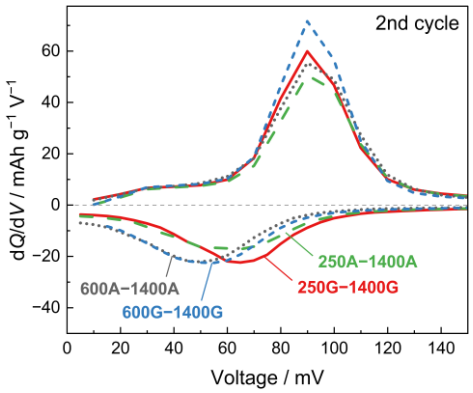


Figure 2. dQ/dV curves of (de)sodiation process of HC electrodes at 2nd cycle.

(1) C. Vaalma, S. Passerini *et al.*, *Nat. Rev. Mater.*, **3**, 18013 (2018).
(2) M. Dahbi, S. Komaba *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 9917 (2017).

【謝辞】本研究の一部は JST-GteX の支援によって実施した．関係各位に謝意を表す．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固相-固相界面電気二重層の形成における活性炭が及ぼす影響の解明

○喜田大地[1]，出口三奈子[1]，石川正司[1]（関西大[1]）

Influence of Activated Carbon on Formation of Solid-Solid Interphase Electric Double Layer

Taichi Kida,[1] Minako Deguchi,[1] and Masashi Ishikawa[1] (Kansai Univ.,[1])

１．目的

近年、電子機器の高性能化、再生可能エネルギーの普及に伴って蓄電デバイスの需要が急増している。現在、蓄電デバイスとして主に利用されているのはリチウムイオン電池 (LIB) であるが、さらなるエネルギー密度向上が求められている。そこで、我々は、負極材料として活性炭を用いた新規な作動原理を提案する。活性炭を負極材料とした場合、充放電試験において通常の電気二重層では説明できない高い比容量を示す[1]。当研究室の先行研究では、この電荷貯蔵機構が固相-固相界面 電気二重層 (SS-EDL)[2] の形成によるものであることを報告した[3]。ここで固相とは、固体電解質界面層 (SEI) と電極のことを指す。SEI により脱溶媒和されたリチウムイオンが電極と SEI の界面で電気二重層を形成することで高容量の発現に寄与していると考えられる (Fig.1)。SS-EDL において、電極と SEI の界面の状態は性能を左右する重要な要因である。また、これは活物質である活性炭に影響されることが推測される。本研究では、メソ孔の細孔を持つ活性炭とミクロ孔の細孔を持つ活性炭の物性評価、電気化学評価、SEI の分析を行うことで、活性炭の特徴が電気化学特性へ与える影響について調査した。

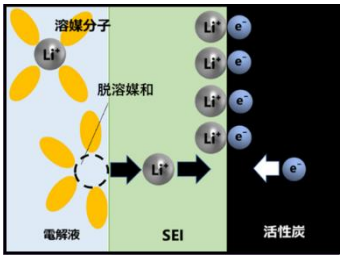


Fig.1. Schematic diagram of solid-solid electric double layer.

２．実験

メソ孔活性炭 (CNovel® MJ(4)010-00) またはミクロ孔活性炭 (YP50F)、導電助剤 (acetylene black)、分散剤 (carboxymethyl cellulose)、バインダー (styrene–butadiene rubber) を 78 : 11 : 6 : 5 の重量比で混合し、エッチドアルミニウム箔に塗工することで 2 種類の合材電極を作製した。また、溶媒として vinylene carbonate (VC)、電解質として lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI) を用いて、1 mol dm^{-3} (M) になるように電解液を調製した。この電解液を用いて、作用極に作製したそれぞれの合材電極、対極にリチウム金属、セパレーターとしてポリプロピレン微多孔膜を適用した負極ハーフセルを構築した。これらのセルを用いて電流密度 300 mA g^{-1} で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.2 に各活性炭の細孔径分布を示す。この結果から、メソ孔活性炭は約 6 nm、ミクロ孔活性炭は約 0.6 nm の細孔ピークを有し、比表面積はそれぞれ 1100 m^2 g^{-1}、1600 m^2 g^{-1} であった。SS-EDL は一般的な電気二重層と同じく、電極表面に吸着するキャリアの量に容量が比例すると考えられる。そのため、比表面積の高いミクロ孔活性炭はメソ孔活性炭の容量を上回ると予測される。Fig.3 に各活性炭電極を用いた定電流充放電試験の結果を示す。初回充電時の不可逆容量は電解液分解による SEI の形成を示す。SEI の形成により、SS-EDL のための固相と固相の界面が生じ、それ以降の充放電ではメソ孔活性炭において約 465 mAh g^{-1} の高容量が確認された。しかしながら、ミクロ孔活性炭では約 72.8 mAh g^{-1} という低い容量を示した。ミクロ孔活性炭では比表面積がメソ孔活性炭よりも高いにかかわらず、容量は増加せず大きく減少する興味深い結果となった。発表では、この電気化学特性の違いの要因について物性評価、電気化学評価、SEI の分析を行うことにより議論する。

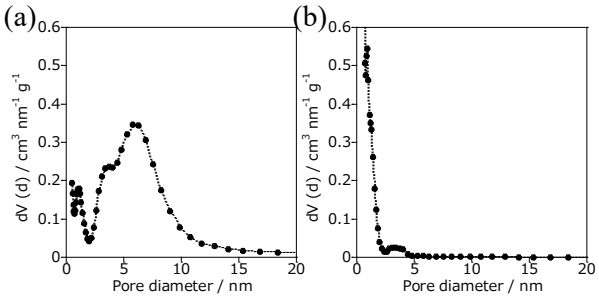


Fig.2. pore size distribution of (a) mesoporous and (b) microporous activated carbon.

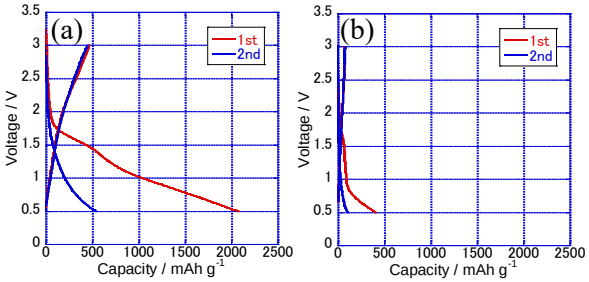


Fig.3. Charge–discharge curves of (a) mesoporous and (b) microporous activated carbon.

(1) 大林祐介 他, 第 11 回 JACI / GSC シンポジウム, B-16 (2023)
(2) Y. Z. Wang et al., *Advanced Energy Materials*., **9**, 1803715 (2019)
(3) 喜田大地 他, 第 65 回電池討論会, 1C05 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S8-2(13号館1331)

セッション14（一般講演・学生講演）

座長:道見 康弘(鳥取大学)

主催：電池技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S8-2_3_09(学生講演)]

水溶液中における層状鉄・チタン酸化物負極材料の電気化学特性

〇石永 陽香[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-2_3_10(学生講演)]

ρ-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$電極への電気化学的リチウムイオンインターカレーション特性

〇徳永 昂陽[1]、西村 真一[1]、北田 敦[1]、山田 淳夫[1] (1. 東京大学)

11:30 ~ 11:45

[S8-2_3_11(一般講演)]

オペランド透過電子顕微鏡法によるTi-Nb-O系負極内部のLiイオン拡散の可視化

〇平岡 紘次[1]、野村 優貴[1]、高橋 誠治[1]、山本 和生[1] (1. 一般財団法人ファインセラミックスセンター)

11:45 ~ 12:00

[S8-2_3_12(学生講演)]

アルカリ金属イオン挿入・脱離に伴う$Y_2Ti_2O_5S_2$の構造変化の追跡

〇高田 奈緒人[1]、奈須 滉[1,2]、小林 弘明[1,2]、松井 雅樹[1,2] (1. 北海道大学大学院総合化学院、2. 北海道大学大学院理学研究院)

©公益社団法人電気化学会

プロトン系インサーション材料と電解液に関する基礎研究

○石永陽香[1]，宇賀田洋介[1]，藪内直明[1]（横浜国立大学[1]）

Basic Research on Proton Insertion Materials and Electrolyte Solutions
Haruka Ishinaga,[1] Yosuke Ugata,[1] and Naoaki Yabuuchi[1] (Yokohama National Univ.[1])

1．目的

リチウムイオン電池はエネルギー密度が高く幅広く利用されているが、資源価格の変動と供給の安定性といった観点で課題が残っている。そこで、リチウムイオン蓄電池を補完するエネルギー貯蔵技術として、プロトンを電荷キャリアに用いるプロトン電池が注目されている。プロトンのほかにナトリウムなどをキャリアイオンとする蓄電池もあるが、プロトンはそれらのキャリアイオンよりもイオン半径が小さく、高いイオン電導度を示すため電池の高出力化が期待できる。またリチウムイオン電池は可燃性の有機電解液を用いているが、プロトン電池は不燃性の水系電解液を用いることで安全性の向上や電池製造コストの低下も期待できる。現行のプロトン電池としてニッケル水素蓄電池が存在するが、正極と負極材料ともに比較的高価なニッケルが用いられており、さらなる低コスト化の実現に向けた課題となっている。そこで、本研究では、地殻上に豊富に存在するチタンを用いた電極材料の各種水溶液中での電気化学特性について検討を行った。

2．実験

チタン系層状酸化物である $H_2Ti_3O_7$ は Rutile 型 TiO_2 を 10 M NaOH 水溶液中に浸漬させ、170 °C で 20 時間水熱処理後、純水で洗浄することで得た。[1] 参照極に用いた NiOOH は $Ni(OH)_2$ を次亜塩素酸ナトリウム水溶液で化学酸化することで得た。電極活物質として $H_2Ti_3O_7$、導電助剤としてアセチレンブラックを用い、バインダーとして poly(vinyl alcohol) (PVA)と aramid 樹脂を用いて調製したスラリーを集電箔上に塗布することで合剤電極を作製した。[2] 合剤電極を作用極、対極に $Ni(OH)_2$ 電極、NiOOH 電極を参照極に用いた三極式電気化学セルを用い、サイクリックボルタンメトリーを行った。電解液に 3 M KOH 水溶液と 1 M クエン酸緩衝液[3] を用いた。

3．結果および考察

Figure 1 に示す X 線回折図形より、合成した $H_2Ti_3O_7$ は空間群 *C*2*m* に帰属される層状構造であることがわかった。また、SEM 像より、繊維状物質が凝集した形態となっていることが確認された。3 M KOH 水溶液中および 1 M クエン酸緩衝液中における $H_2Ti_3O_7$ のサイクリックボルタモグラムを Fig. 2 に示す。3 M KOH 水溶液では電解液の不可逆な還元分解に由来する還元電流のみ観測されたが、1 M クエン酸緩衝液では $H_2Ti_3O_7$ の可逆的な酸化還元電流が確認できた。これは、緩衝液においては水素発生が抑制され、[3] その結果、$H_2Ti_3O_7$ にプロトンが挿入可能となること示す結果である。

当日は pH の異なる電解液における $Ni(OH)_2$ や水素吸蔵合金についての電気化学特性についても報告し、より高電圧のプロトン電池の実現の可能性について詳細に議論する。

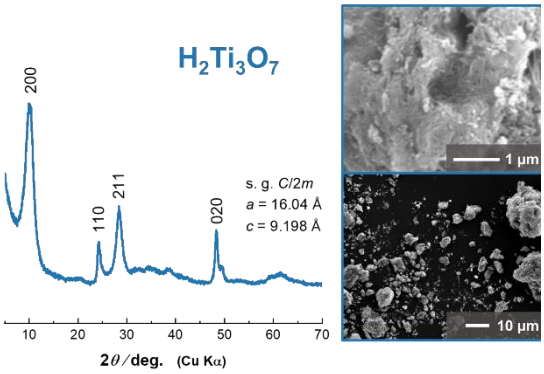


Fig. 1. XRD pattern and SEM images of the layered titanium oxide, $H_2Ti_3O_7$.

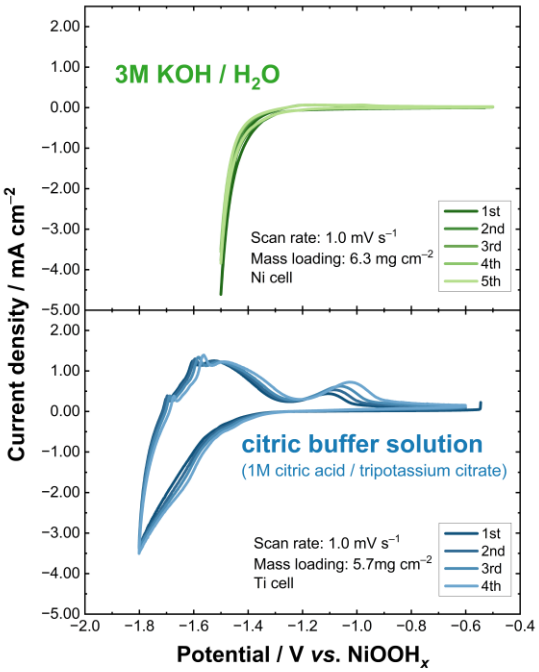


Fig. 2. Cyclic voltammograms of $H_2Ti_3O_7$ in 3 M KOH aqueous solution and citric buffer solution (1 M citric acid/tripotassium citrate).

(1) C.C. Tsai and H. Teng, *Chem. Mater.*, **18**, 367 (2006).
(2) S. Zafar, S. Furuhata, Y. Ugata, and N. Yabuuchi, submitted.
(3) M. Shimizu *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 17677 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ρ-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$ 電極への電気化学的リチウムイオンインターカレーション特性

○徳永昂陽[1]，西村真一[1]，北田敦[1]，山田淳夫[1]（東大[1]）

Electrochemical Li^+ intercalation properties of ρ-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$ electrode
Koyo Tokunaga,[1] Shin-ichi Nishimura,[1] Atsushi Kitada,[1] and Atsuo Yamada[1] (UTokyo[1])

１．目的

大規模エネルギー貯蔵システムの確立に向けて、安全かつ低コストな元素を使用した新規インターカレーション化合物に基づく電極材料の開発が求められている。Ti^{4+}/Ti^{3+}の酸化還元反応は二次電池用電極材料に広く利用されており、スピネル型 $Li_4Ti_5O_{12}$ や NASICON 型 $LiTi_2(PO_4)_3$ は Li^+インターカレーション材料の代表例である。リン酸チタン化合物は多様な三次元骨格を有し、ゲストイオンのインターカレーション反応を示すことが期待され、イオン交換体や電極材料として α-$Ti(HPO_4)_2$･H_2O、γ-$Ti(H_2PO_4)(PO_4)$･$2H_2O$、π-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$ など多数の化合物が報告されている。本研究ではこれまで電極特性が調べられていない ρ-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$ [1](以下 ρ-TiP)に着目した。本物質は電気化学的に活性なイオン(Ti)の比率が $LiTi_2(PO_4)_3$ よりも高く、リン酸に含まれない酸化物イオンが Ti 配位環境に含まれるため、Ti リン酸塩骨格構造の中でも π-$Ti_2O(PO_4)_2$･$2H_2O$ と並んで高いエネルギー密度が期待される。本研究では ρ-TiP 電極の電気化学的 Li インターカレーション特性について報告する。

２．実験

ρ-TiP は H_3PO_4 と $Ti(SO_4)_2$ の水熱反応により合成した。ρ-TiP の結晶構造は粉末 X 線回折（XRD）にて評価した。ρ-TiP : Super P : PVdF = 7 : 2 : 1 の割合で合剤電極を作成し、二極式コインセルにて電気化学測定を行った。電池の構成は、非水系では ρ-TiP|1 M $LiPF_6$ in EC/DMC (1:1, v/v)|Li、水系では ρ-TiP |1 m LiTFSI in H_2O or $Li(TFSI)_{0.7}(BETI)_{0.3}$･$2H_2O$|$LiFePO_4$ とした。

３．結果および考察

非水系電解液（1 M $LiPF_6$ in EC/DMC (1:1, v/v)を使用した際の定電流充放電測定において、ρ-TiP は 2.4 V vs. Li/Li^+に電位平坦部を示し、約 70 mAh g^{-1} の可逆容量を示した（Fig. 1）。この反応電位は、代表的なリン酸チタン化合物である $LiTi_2(PO_4)_3$ の 2.5 V と同程度であり、この電気化学反応は Ti^{4+}/Ti^{3+}に由来するものと考えられる。観測された可逆容量は Ti の 1 電子還元を仮定した容量（159 mAh g^{-1}）の約半分に相当する。

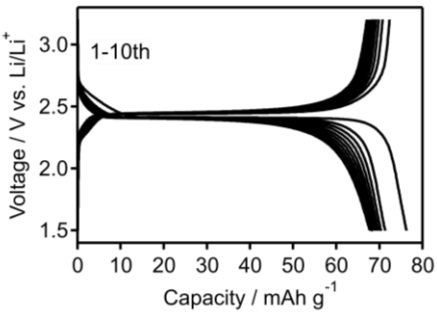


Fig. 1. Galvanostatic charge-discharge curves of ρ-TiP.

電気化学反応に伴う ρ-TiP のバルク構造変化を *ex-situ* XRD により評価した。Fig. 2 に示す通り、反応に伴い新規の反射が出現するとともに母相の反射が減衰する挙動が見られ、逆反応では対応する逆方向の変化が観測されたことから、二相分離型の機構により反応が進行すると考えられる。

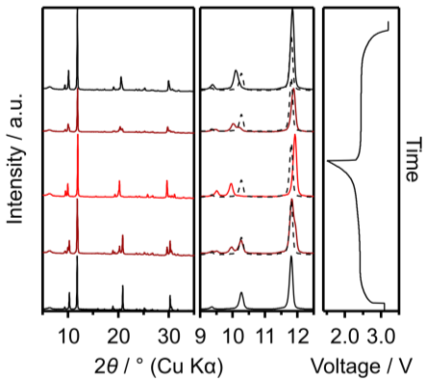


Fig. 2. *Ex-situ* XRD patterns of ρ-TiP electrode during the charge-discharge reaction.

水系電解液として希釈系と濃厚系の水系電解液を使用して充放電測定を行った。希釈系電解液(1 m LiTFSI in H_2O)を使用した場合には充放電曲線が顕著な劣化を示した。一方、濃厚系電解液($Li(TFSI)_{0.7}(BETI)_{0.3}$･$2H_2O$)を使用した場合、充放電曲線は非水系電解液と同様の電圧曲線を示し、充放電容量の劣化が抑制されることが明らかとなった。

(1) Bortun, A. I., Khainakov, S. A., Bortun, L. N., Poojary, D. M., Rodriguez, J., Garcia, J. R., Clearfield, A., *Chem. Mater.* **9**, 8, 1805‑1811 (1997).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

オペランド透過電子顕微鏡法による Ti-Nb-O 系負極内部の Li イオン拡散の可視化

○平岡 紘次，野村 優貴，高橋 誠治，山本 和生（一般財団法人ファインセラミックスセンター）

Visualizing Li-ion Diffusion Inside Ti-Nb-O Negative Electrode by *Operando* Transmission Electron Microscopy

Koji Hiraoka, Yuki Nomura, Seiji Takahashi, and Kazuo Yamamoto (Japan Fine Ceramics Center)

１．目的

全固体電池の高エネルギー密度化や長寿命化に向けて、高容量かつ充放電中の体積変化の小さい負極活物質が望まれている。Wadsley–Roth 相を形成する Ti-Nb-O 系酸化物の $TiNb_2O_7$ (TNO)は高速充放電が可能であり、$Li_4Ti_5O_{12}$ の約 3 倍である約 387 mAh g^{-1} の理論容量と約 1.5 V vs. Li/Li^+の反応電位を示す(1)。しかし、TNO の充放電反応機構には不明な点が多く、複雑な相転移やそれに伴う Li 拡散係数の変化が議論されている。さらに、TNO を用いたバルク型全固体電池の電気化学特性も未解明である。本研究では、基礎的な電気化学特性の評価とともに、Li の拡散挙動の理解を目的に、TNO 粒子内の Li イオン分布の変化をオペランド走査透過電子顕微鏡法（STEM）によって直接観察した。

２．実験

本研究では、硫化物系固体電解質に $70Li_2S \cdot 30P_2O_5$（LPS）、対極に In-Li 合金、および作用極に TNO（粒径：約 5 μm 以下）を用いて圧粉成形により全固体電池を作製した。オペランド STEM 観察用試料は、TNO 単体の電極層を用いた全固体電池の一部を集束イオンビーム装置で薄片化（厚み：100-200 nm）して作製した。集電体を取り付けた後、TEM 装置内で観察用試料を充放電させながら、電子エネルギー損失分光法（EELS）により、TNO 粒子内の Li 分布の変化をその場観察した。STEM には日本電子製の JEM-ARM-300F2 (GrandARM2)を使用し、300 kV は加速電圧とした。

３．結果および考察

Fig. 1 (a)に薄片化した全固体電池の STEM 像を示す。観察対象の TNO は約 3 μm の粒径で、粒子下部の LPS との接触界面が Li イオンの伝導経路である。Fig. 1 (b)-(d)は初期状態、SOC 100%（SOC: state-of-charge）、および SOC 0%（1 サイクル後）における Li 分布変化を示す。SOC 100%において、Li 分布は均一であり、粒子内部の反応分布は小さい。白矢印で示す領域で、Li 挿入に伴う空隙の拡大と新たな空隙の発生が観察され、これは結晶格子の膨張を反映している。空隙は SOC 0%でも拡大し、Li 脱離により TNO 粒子が収縮したことで、空隙の拡大が加速したと推測される。当日は全固体電池の電気化学特性や Li 分布の変化の SOC 依存性および温度依存性なども併せて議論する。

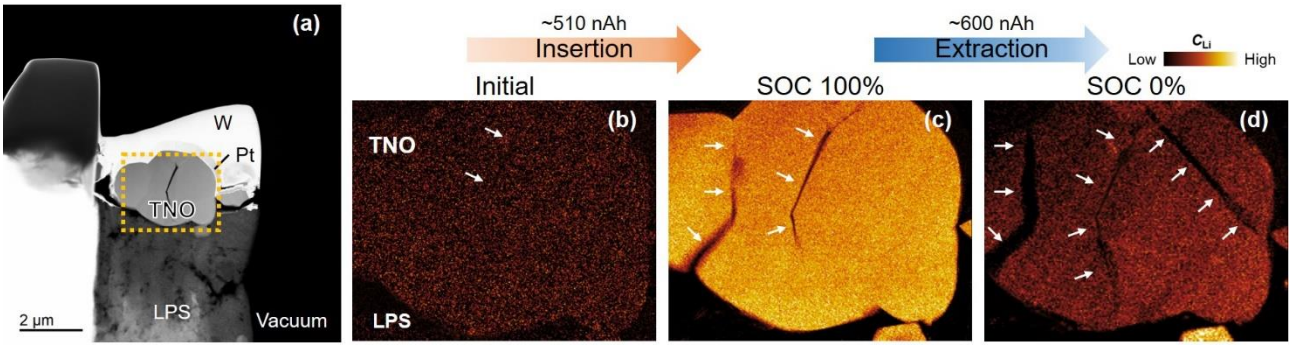


Fig. 1 ADF-STEM image (a), change of the Li distribution at initial (b), SOC 100% (c), and SOC 0% (d) in *operando* STEM-EELS observation for the TNO particles.

(1) K. Griffith, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 16706 (2019).

本研究の一部は、JST 革新的 GX 技術創出事業 (GteX)、JPMJGX23S2、日本学術振興会（JSPS） 科学研究費助成事業 (24K23112)のご支援を受けたものです。透過電子顕微鏡は、防衛装備庁 安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596)によって導入された設備を使用しました。関係各位に深く感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルカリ金属イオン挿入・脱離に伴う $Y_2Ti_2O_5S_2$ の構造変化の追跡

○高田 奈緒人(D2)[1]，奈須 滉[1,2]，小林 弘明[1,2]，松井 雅樹[1,2]
（北海道大学大学院総合化学院[1]，北海道大学大学院理学研究院[2]）

Tracing structural changes in $Y_2Ti_2O_5S_2$ by alkali metal ion intercalation and deintercalation

Naoto Takada[1], Akira Nasu[1, 2], Hiroaki Kobayashi[1, 2], Masaki Matsui[1, 2]
(Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University [1]
Department of Chemistry, Hokkaido University [2])

１．目的

長寿命かつ高エネルギー密度を達成するために、リチウムイオン電池の負極活物質は充放電時に大きな構造変化を伴わず、リチウムイオン拡散経路および電子伝導性を兼ね備える必要がある。我々のグループでは、これらの特性を満たす可能性がある活物質として Ruddlesden-Popper 型構造を有する酸硫化物の $Y_2Ti_2O_5S_2$（Fig.1）に着目している。酸硫化物は酸素の結合に由来する剛直な骨格構造を有する一方で、硫黄原子とリチウムとの相互作用が低いため、硫黄近傍の高速なイオン伝導経路の形成や遷移金属と硫黄の軌道の混成により高い電子伝導性が期待できる。Ruddlesden-Popper 型構造は八面体ユニット（TiO_5S ユニット）が頂点共有で積み重なった剛直な構造であり、層間もしくは一部欠損した A サイトにアルカリ金属イオンの挿入が期待できる。実際に $Y_2Ti_2O_5S_2$ への電気化学的 Li^+ 挿入・脱離は報告されている[1]。加えて Clarke らによって、$Y_2Ti_2O_5S_2$ にリチウムイオンが化学的に挿入した場合、A サイト近傍の酸素による平面四配位サイトをリチウムイオンが占有することが報告されている。[2] しかしながら、電気化学的な挿入・脱離の際のリチウムイオンの伝導経路やその際のホスト構造の変化は明らかになっていない。本研究では $Y_2Ti_2O_5S_2$ の電気化学的な挿入・脱離に基づく構造変化を追跡した。

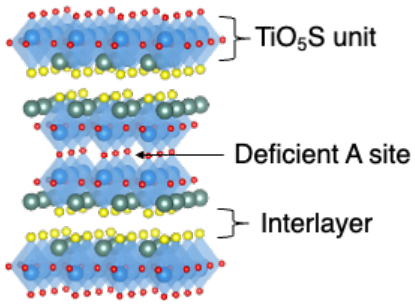


Fig. 1. The crystal structure of $Y_2Ti_2O_5S_2$.

２．実験

$Y_2Ti_2O_5S_2$ 粉末は固相法により合成した。出発原料として Y_2O_3、TiO_2 および TiS_2 を用いて、1:1:1(モル比)となるように秤量し、乳鉢混合した。この粉末を真空封管し、1100°C で 96 時間焼成した。得られた $Y_2Ti_2O_5S_2$ にアセチレンブラックおよび PVdF を 85:10:5（重量比）で混合し、Cu 箔に塗布し、合剤電極を作製した。作製した合剤電極を作用極に、Li 金属を対極に、電解液に 1 M $LiPF_6$/EC: DEC (1:1 体積比)を用いて二極式セルを構築し充放電試験を行った。セルは充電および放電の各段階で解体し、XRD 測定により構造を評価した。

３．結果および考察

Fig. 2 は、*dQ/dV* および XRD より算出した格子定数の変化を示す。挿入側 0.9 V におけるピークは SEI の形成電位と一致した。[3] したがって、活物質へのリチウムイオン挿入・脱離は右図のように①–④に示す 4 段階であることを観測した。格子定数の変化について、②–④の挿入範囲で顕著であった。この領域において *c* 軸の長さは減少した。一方、*a* 軸の長さは増加傾向であった。とりわけ④の挿入では *a* 軸と *b* 軸の長さが異なり、初期の正方晶から直方晶に相転移することがわかった。さらに④以降では *a* 軸と *b* 軸の長さが一致し、直方晶から正方晶に再度相転移することがわかった。さらに脱離側でも同じ挙動が見られ、可逆的な相転移であることがわかった。

(1) H. Oki *et. al*., *Solid State Ionics*, **276** (2015) 80–83.
(2) S. J. Clarke *et al*., *J. Am. Chem. Soc*., **126** (2004) 1980–1991.
(3) Y. K. Choia, *et al*., *Microchem. J*. **64**(2000), 227–233.

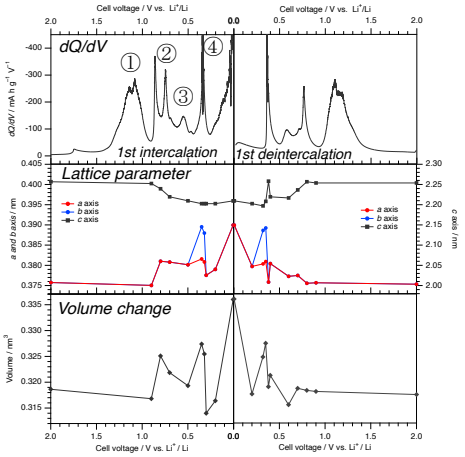


Fig. 2. The structural changes with *dQ/dV* plots at 1st Li^+ intercalation/deintercalation.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S8-2(13号館1331)

セッション15（一般講演・学生講演）

座長:春田 正和(近畿大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S8-2_3_13(一般講演)]

高出力型Cation-Disordered Li_3VO_4負極の創製と結晶構造解析：PDF解析を用いたOrder/Disorder性の定量分析法

〇松村 圭祐[1]、Rozier Patrick[2]、岩間 悦郎[1]、尾原 幸治[3]、折笠 有基[4]、直井 和子[5]、Simon Patrice[2]、直井 勝彦[1] (1. 東京農工大学、2. Université Toulouse 3 – Paul Sabatier、3. 島根大学、4. 立命館大学、5. 有限会社ケー・アンド・ダブル)

13:15 ~ 13:30

[S8-2_3_14(学生講演)]

高出力かつ高容量なMg^{2+}電池用負極材料バナジン酸リチウムLi_3VO_4の創製

〇山口 瑛士[1]、松村 圭祐[1]、直井 和子[2]、岩間 悦郎[1]、直井 勝彦[1] (1. 東京農工大学大学院、2. 有限会社ケー・アンド・ダブル)

13:30 ~ 13:45

[S8-2_3_15(学生講演)]

Naイオン電池の電解質設計に適した評価手法の構築

〇平原 広大[1]、横山 祥希[1]、関 志朗[1] (1. 工学院大学)

13:45 ~ 14:00

[S8-2_3_16(一般講演)]

PとBi-Sb固溶体からなるコンポジット電極の電気化学的カリウム吸蔵－放出特性

〇道見 康弘[1,3]、薄井 洋行[1,3]、山嵜 夢希斗[2,3]、山本 貴之[4]、野平 俊之[4]、坂口 裕樹[1,3] (1. 鳥取大院工、2. 鳥取大院持続性科学、3. 鳥取大GSC研究センター、4. 京大エネ研)

©公益社団法人電気化学会

高出力型 Cation-Disordered Li_3VO_4 負極の創製と結晶構造解析：PDF 解析を用いた Order/Disorder 性の定量分析法

○松村圭祐 [1], Patrick Rozier[2], 岩間悦郎 [1], 尾原幸治 [3], 折笠有基 [4], 直井和子 [5], Patrice Simon[2], 直井勝彦 [1]
(東京農工大学 [1], Université Toulouse 3 [2], 島根大学 [3], 立命館大学 [4], 有限会社 K&W [5])

Comprehensive Investigation of Crystal Structure of Cation-Disordered Li_3VO_4 : PDF-Based Analysis for Order/Disorder Quantification

Keisuke Matsumura,[1] Patrick Rozier,[2] Etsuro Iwama,[1] Koji Ohara,[3] Yuki Orikasa,[4] Wako Naoi,[5] Patrice Simon,[2] and Katsuhiko Naoi[1] (Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] Univ. Toulouse 3,[2] Shimane Univ.,[3] Ritsumeikan Univ.,[4] K&W Inc.[5])

1．目的

Li_3VO_4 (LVO)負極は，高い理論容量（394mAh g^{-1}）と Li 金属析出電位に対してのマージンと高セル電圧を両立可能な最適な反応電位（0.3～1.3 V *vs.* Li/Li^+）を有し，ハイパワーリチウムイオン電池やハイブリッドスーパーキャパシタの負極として有望視されている．当研究室ではこれまでに，LVO 結晶中のカチオン配列のみを無秩序化させることで（cation-disorder 化），結晶中の拡散係数が約 100 倍に向上し，高レート特性を実現できることを見出した [1]．しかしながら，LVO を含め，cation-disorder 材料の結晶構造解析は非常に困難であり，その Order/Disorder 度合いを定量的に評価し，電気化学特性との相関を解明する方法論は確立されていない．本研究では，メカノケミカル法を用いることで cation-disordered LVO の単体合成に世界で初めて成功し，処理時間に対する詳細な結晶構造変化と電気化学的特性を定量的に評価することで，高速充放電特性向上のメカニズムの解明を目指した．[2]

2．実験

高結晶性の LVO 粉末を，遊星ボールミルを用いて 600 rpm で 12，24，36 時間処理し，粉末サンプルを作製した．得られた粉末の結晶構造は，X-ray diffraction (XRD) および Pair-Distribution Function (PDF)解析を用いて，cation-disorder 化の進行に伴う長距離秩序と短距離秩序の変化を評価した．また， 高解像度 TEM 観察により結晶格子の乱れと局所構造の変化を観察した．電気化学特性の評価は，2032 型コインセルを用いて行い，定電流充放電試験による， レート特性の評価，および，Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) により見かけの Li^+拡散係数を求め，cation-disorder 化の効果を検証した．

3．結果および考察

XRD 測定の結果, ボールミル処理時間の増加に伴い Li-V の配列性に関する回折ピークの減少が確認された．PDF 解析では，短距離領域 (~8 Å) では元々の cation-order 構造と同じ周期構造が保持される一方で，中長距離領域 (~30 Å) ではピークが減衰・消失していることが確認された．これは，局所的には cation-order 構造が保持されていることを示唆する．得られた PDF プロファイルをフィッティングした結果，ボールミル処理時間の増加と共に，局所的な cation-order 構造の保たれる距離が短くなっていくことが確認された．TEM 観察の結果，cation-disordered LVO には約 1 nm 間隔で Anti-phase Domain Boundary (APDB) が存在し，結晶格子が細かくズレて繋がっていることが分かった．(Summarized in Fig. 1)

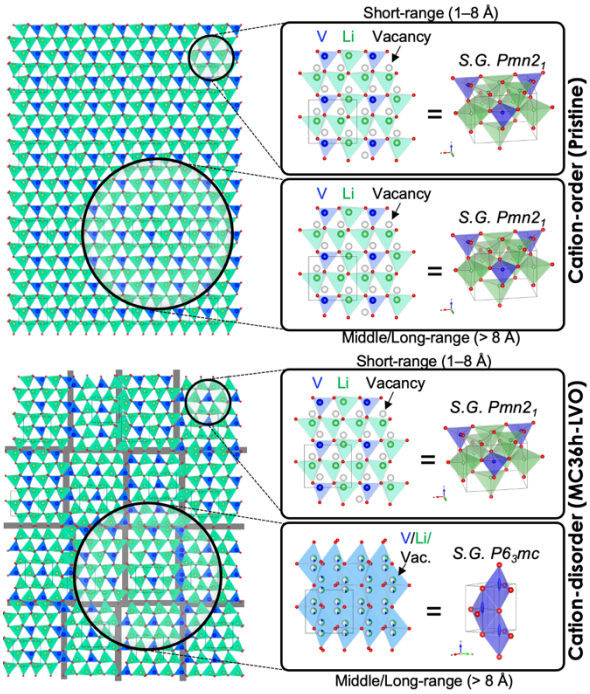


Fig. 1. Schematic illustration for detailed crystal structure of cation-ordered/disordered LVO, showing numerous APDB forms misaligned local cation-ordered domain within the cation-disordered LVO crystal.

電気化学特性について，cation-disordered LVO は 50C-rate で 70%の容量保持率を示し，未処理試料の 27%と比較して大幅に向上した. GITT により見積もられた Li^+拡散係数は disorder 化により約 100 倍向上しており，多量の APDB が結晶に導入されることで Li^+拡散経路が多様化し，高速充放電が可能となったと示唆された．

Reference

(1) P. Rozier, E. Iwama, K. Matsumura, W. Naoi, Y. Orikasa, P. Simon, K. Naoi *et al.*, *Chem. Mater.*, **30**, 4926 (2018).
(2) K. Matsumura, P. Rozier, E. Iwama, K. Ohara, Y. Orikasa, W. Naoi, P. Simon, K. Naoi *et al.*, *Small.*, **49**, 2405259 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高出力かつ高容量なマグネシウムイオン電池用負極材料 バナジン酸リチウム Li_3VO_4 の創製

○ 山口瑛士[1]，岩間悦郎[1,2]，松村圭祐[1,2]，直井和子[3]，直井勝彦[1,2]
（東京農工大学[1]，東京農工大学次世代キャパシタ研究センター[2]，(有)ケー・アンド・ダブル[3]）

Enhanced Electrochemical Performance of Lithium Vanadate as an Anode Material for Magnesium Ion Batteries
Akito Yamaguchi,[1] Etsuro Iwama,[1,2] Keisuke Matsumura,[1,2] Wako Naoi,[3] and Katsuhiko Naoi[1,2]
(Tokyo Univ. of Agri. and Tech.,[1] Advanced Capacitor Research Center,[2] K&W Inc.[3])

１．目的

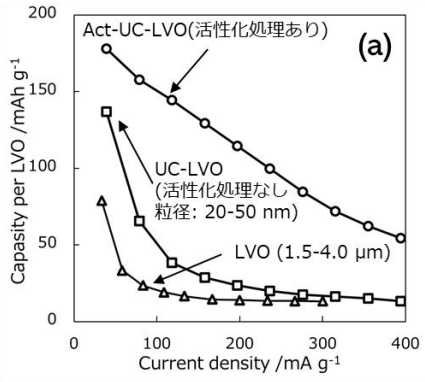
マグネシウムイオン電池(MIB)は低コスト性や高い安全性，高い体積エネルギー密度が期待され，リチウムイオン電池(LIB)に代わる二次電池として注目されている．バナジン酸リチウム(Li_3VO_4 : LVO)は2電子反応由来の高い理論容量が特徴の負極で，MIB において可逆な充放電が報告されている[1]．一方で，充放電レートが 0.05C と極めて低速であることが課題であり，これは Mg^{2+}の強いクーロン相互作用により電極固体内での拡散が制限されることが原因の 1 つである．当研究室では，超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理)を用いて nano-LVO/多層カーボンナノチューブ(MWCNT)複合体を合成し，LIB において 50C の高レートでの充電を達成している．また，LIB における充放電の過程でカチオン配列が乱雑化(Cation-disorder 化)することで Li^+拡散が高速になり、活性化 LVO となることを報告している[2]．そこで本研究では，UC 処理を用いた LVO ナノ粒子の合成と，LVO 電極の活性化処理の 2 つのアプローチによる MIB におけるレート特性向上効果を検証した．

２．実験

Li_3VO_4/MWCNT 複合体(60/40 wt.%)を一般的な固相焼成法(LVO)と，UC 処理及び窒素雰囲気下における焼成(UC-LVO)により合成した．得られた複合体と PVdF(90/10 wt.%)を混合し，Al 箔上に塗布して電極を作製した．得られた UC-LVO 電極を，電解液に 1 M $LiPF_6$/EC+DEC(1/1, v/v)，対極に Li 金属を用いたラミネートセルにおいて 0.5C，30 サイクルの充放電を行い，セル解体後に電極を洗浄し，活性化させた LVO(Act-UC-LVO)電極を作製した．作製した 3 種類の電極の電気化学評価は電解液に 0.5 M $Mg(ClO_4)_2$/AN，対極に活性炭を用いたラミネートセルで行った．

３．結果および考察

Fig. 1 (a)に示すように，Act-UC-LVO, UC-LVO, LVO の順にレート特性が向上することが確認された．定電流間欠滴定法による測定から見かけ上の Mg^{2+}拡散係数を算出したところ，レート特性と同様の順に優れた拡散係数を示すことが確認された．以上より，レート特性の向上要因が Mg^{2+}拡散性の向上によるものだと示唆され，LVO のナノ粒子化と活性化の双方のアプローチがそれぞれ Mg^{2+}拡散性向上へ寄与したと考えた．
また，Act-UC-LVO は 200 サイクル後の容量維持率が 81.7%と，UC-LVO と比較してサイクル特性が著しく向上した．30 サイクル後の電極表面の SEM 観察を行ったところ，Act -UC-LVO は MWCNT 上に LVO 粒子が高分散に担持されている状態で，Pristine からの違いが大きく見られなかった一方で，UC-LVO では表面を多量の堆積物が覆う様子が確認された (Fig. 1 (b))．また，XPS 測定からは Act -UC-LVO 電極表面には，UC-LVO と同様な $Mg(ClO_4)_2$ 由来の生成物に加え，$LiPF_6$ 由来の生成物のピークも確認された．以上より，Act -UC-LVO では，LIB における反応時に表面を SEI が覆うことで，MIB での反応時に生成物の堆積が阻害され，サイクル劣化が抑制されたと考えた．



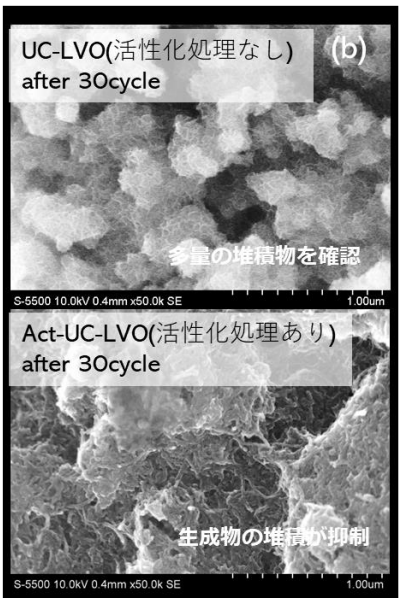


Fig. 1 (a) Rate performance and (b) SEM images for LVO, UC-LVO, and Act-UC-LVO

(1) J. Zeng *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2017, **247**(1), 265-270.
(2) E. Iwama *et al.*, *The Electrochemical Society*, 2016, **230**(7), 1025.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Na イオン電池の電解質設計に適した評価手法の構築

○平原 広大[1]，横山 祥希[1]，関 志朗[1]（工学院大[1]）

Development of an evaluation method for designing electrolytes suitable for Na-ion batteries

Kota Hirahara,[1] Yoshiki Yokoyama,[1] and Shiro Seki[1] (Kogakuin Univ.[1])

１．目的

近年、Li イオン電池の資源制約による課題を解決する次世代二次電池として、Na イオン電池が期待されている[1]。本系の電池特性評価では、対極に Na 金属を使用したハーフセル試験を採用することが多いとされる。しかし、Na 金属は化学的に高い反応性を有し、電解質との間で目的以外の反応が生じる可能性があるため、ハーフセルを用いた評価手法では電極や電解質の特性を正しく評価できない可能性がある[2]。そこで本研究では、化学的に安定な物質である $Na_3V_2(PO_4)_3$(NVP)に着目した。NVP を対極として過剰量用いることで、Na 金属を用いない[NVP|作用極]セルを作製し、充放電試験を行った。また、過剰量の NVP 電極を用いたセルでは一般に用いられる電圧規制による測定条件が適用できない懸念があったため、これについても検討した。

２．実験

電極の作製は大気雰囲気下で行った。作用極であるハードカーボン（HC）電極は、HC : AB : CMC : SBR = 91 : 5 : 2 : 2 (wt%)の比率で、対極である NVP 電極は、NVP : AB : SWCNT : VT-475 : PVDF = 92 : 3.5 : 0.5 : 1.75 : 2.25 (wt%) の比率となるようにそれぞれ調整した。また、過剰量の NVP 電極を作製するために、NVP 電極と HC 電極の面積容量比が 1.6 ~ 1.8 となるように各電極の重量を調整した。作製した電極と、1.0 mol kg^{-1} で調製した $NaPF_6$ /G2 電解液を 2032 型コインセルに封入し、[NVP|HC]セルを作製した。これを用いて定電流充放電試験を行い、充放電特性を評価した。

３．結果および考察

Fig. 1．(a)に、過剰量の NVP 電極を対極、HC 電極を作用極としたセルの充放電曲線を示す。この充放電曲線は、対極に Na 金属を用いた[Na|HC]ハーフセルにより得られる HC 電極の充放電曲線を上下逆転させた形状を示した。また、初期充電容量は 537 mAh g^{-1} と、Ⓐに示される HC の理論容量(約 330 mAh g^{-1})と比較して約 1.6 倍と極めて高い値を示した。この高い容量は、Ⓑに示されるカットオフ電圧(3.5 V)に達するまでに過剰な電気量を要した結果、HC 電極表面に Na 金属が析出したことが原因と結論付けた。

そこで、HC 電極のみの充放電特性を正しく評価するために測定条件を検討した。その結果、Fig. 1. (a)のⒶに示される HC の理論容量付近においてわずかに Na の核生成/成長の影響と考えられる電圧降下が確認されたため、充電時に 3 mV 以上の電圧降下が生じた場合にもカットオフが行われるよう、測定条件を設定した。Fig. 1．(b)に、この測定条件下での充放電曲線を示す。Fig. 1. (b)より初期充電容量は 363 mAh g^{-1} が示され、Ⓐに示される HC の理論容量に近い値が得られた。また、この充放電曲線の末端部を拡大すると上限電圧である 3.45 V に到達することなく充電が終了していることが確認された。以上より、対極に過剰量の NVP 電極を用いることで Na 金属対極を用いずにセルを作製し、作用極(HC)のみの充放電特性を評価する手法を確立できたと考えた。また、対極に Na 金属、または過剰量の NVP 電極を用い、添加剤を添加したハーフセルを作製し、定電流充放電試験を行った。発表当日は、これらの充放電特性の比較結果についても報告する。

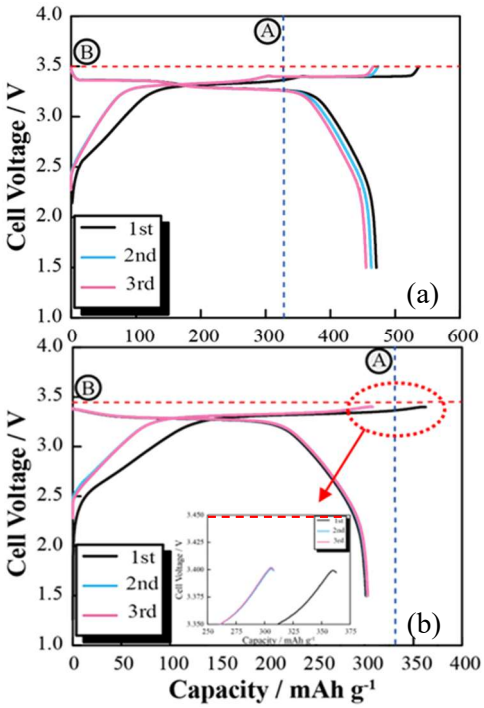


Fig.1 . Charge-discharge curve of the HC/NVP half-cell.
(a) Under conventional measurement conditions.
(b) Under the new measurement conditions.

(1) N. Yabuuchi, *et. al*., *Chem. Rev*., **114**, 11637 (2014).
(2) C. Müller, *et. al., Batteries & Supercaps*, **6**, 1 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

P と Bi-Sb 固溶体からなるコンポジット電極の電気化学的カリウム吸蔵－放出特性

○道見康弘 [1,3]，薄井洋行 [1,3]，山嵜夢希斗 [2,3]，山本貴之 [4]，野平俊之 [4]，坂口裕樹 [1,3]
（鳥取大院工 [1]，鳥取大持続性科学 [2]，鳥取大 GSC 研究センター[3]，京大エネ研 [4]）

Electrochemical Potassiation and Depotassiation of Composite Electrodes Consisting of Bi-Sb and P
Yasuhiro Domi,[1,3] Hiroyuki Usui,[1,3] Yukito Yamasaki,[2,3] Takayuki Yamamoto,[4] Toshiyuki Nohira,[4] and Hiroki Sakaguchi[1,3] (Graduate School of Engineering, Tottori Univ.,[1] Graduate School of Sustainability Science, Tottori Univ.,[2] Center for Research on GSC, Tottori Univ.,[3] Institute of Advanced Energy, Kyoto Univ.[4])

１．目的

アンチモン (Sb)は 660 mA h g^{-1} の高い理論容量を有することからカリウムイオン電池用負極活物質として大変魅力的であるが，カリウム (K)吸蔵－放出にともなう大きな体積変化に起因して乏しいサイクル安定性しか示さない [1]．他方，Bi-Sb 合金は全率固溶体であるため組成を変えることにより目的に応じた特性を得られるという利点がある．これまでに $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ 電極が優れたサイクル性能を発揮することを見出してきたが，それでも長期サイクル後には充放電時の体積変化で生じるひずみにより活物質層が崩壊し可逆容量が減衰してしまった．本研究では K 活性なリン (P)を第三元素としてコンポジット化させ $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ の利用率を低減させることによりこの問題の改善を図った．

２．実験

Bi と Sb の粉末をボールとともに容器に入れメカニカルアロイング処理を施し $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ を得た後に，P を加えて混合処理を行った．この試料 (70 wt.%)を acetylene black (15 wt.%)，carboxymethyl cellulose (10 wt.%)および styrene-butadiene rubber (5 wt.%)とともに混合して調製したスラリーを銅箔集電体上に塗工，乾燥させることにより合剤電極を作製した．この電極を試験極，K 金属箔を対極に用いて 2032 型二極式コインセルを構築した．イオン液体電解液には *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA)に potassium bis(fluorosulfonyl)amide (KFSA)を濃度 1 mol dm^{-3} となるように溶解させたものを使用した [2]．定電流充放電試験は電位幅 0.005－2.000 V vs. K^+/K，温度 303 K，電流密度 200 mA g^{-1} で放電 (K^+放出)容量を 400 mA h g^{-1} に規制して実施した．

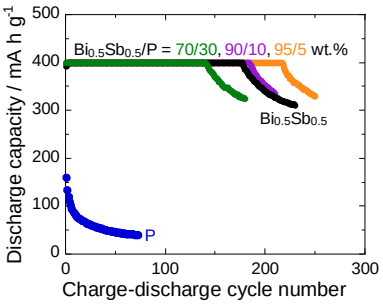


Fig. 1 Charge–discharge cycle life of $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P and $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ electrodes with a discharge capacity limitation of 400 mA h g^{-1}.

３．結果および考察

Fig. 1 は $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P コンポジット電極のサイクル寿命を示す. $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ 単独電極の放電容量は 170 サイクル程で減衰してしまった．他方，$Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P 電極では P の添加量とともに寿命が伸長し $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P (95/5 wt.%)電極は $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ 電極の約 1.2 倍の寿命を示した．第三元素が狙い通りに機能しているかを確かめるためにサイクリックボルタンメトリー (CV)により P が K^+を吸蔵－放出しているかを調べた (Fig. 2)．$Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P 電極の CV 曲線において $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ の K^+吸蔵－放出に加えて P の K^+放出に由来する酸化ピークが 0.3 V 付近に確認できた．また，放電曲線の詳細な解析に基づいて $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ の利用率を算出したところ，P をコンポジット化させることにより約 10%低減できたことがわかった．したがって，期待通り P が容量の一部を担い $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$ の利用率を低減させられたため，$Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P 電極のサイクル寿命が向上したと判断した．

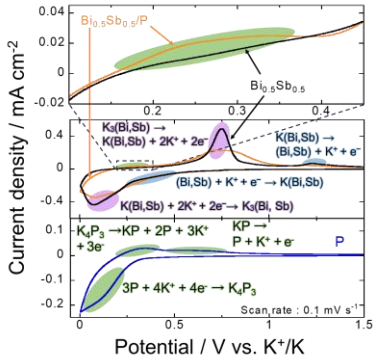


Fig. 2 Cyclic voltammograms of $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$/P, $Bi_{0.5}Sb_{0.5}$, and P electrodes.

本研究の一部は京大 ZE 研究拠点共同研究 (ZE2022A−07, ZE2023A−21, ZE2024A−14)の助成を受けて実施したものであり，関係各位に感謝する．

参考文献

(1) V. Gabaudan, R. Berthelot, L. Stievano, and L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C* **122**, 18266 (2018).
(2) T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira, *J. Phys. Chem. C* **121**, 18450 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S8-2(13号館1331)

セッション16（学生講演）

座長:岩間 悦郎(東京農工大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S8-2_3_17(学生講演)]

リチウムイオン電池Ge負極における金属添加効果の体系的調査と負極寿命向上原因の解明

〇野沢 公暉[1]、末益 崇[1]、都甲 薫[1] (1. 筑波大学)

14:15 ~ 14:30

[S8-2_3_18(学生講演)]

Si薄膜の基板密着性制御によるLiイオン電池負極特性の向上

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

14:30 ~ 14:45

[S8-2_3_19(学生講演)]

LiF人工被膜を形成したSi負極の60°Cにおけるサイクル特性

〇園田 真由[1]、春田 正和[1] (1. 近畿大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S8-2_3_20(学生講演)]

In situ 赤外分光測定によるシリコン系負極上におけるSEI形成プロセスの解明

〇鳥井 克将[1,2]、Pradhan Anusha[1]、近藤 靖幸[1,2]、片山 祐[1,2]、山田 裕貴[1,2] (1. 大阪大学産業科学研究所、2. 大阪大学大学院工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

リチウムイオン電池 Ge 負極における金属添加効果の体系的調査と負極寿命向上原因の解明

○野沢公暉[1]，末益崇[1]，都甲薫[1]（[1]筑波大）

Systematic Analysis of Metal Additive Effects on Ge Anodes in Lithium-Ion Batteries and Mechanisms Behind Enhanced Anode Longevity

Koki Nozawa[1], Takashi Suemasu[1], and Kaoru Toko[1] ([1]Univ. of Tsukuba)

1. 目的

高い比容量と優れたリチウム拡散速度を有する Ge は、次世代負極材料として注目されている [1]。しかし、体積膨張に起因した膜へのダメージによる容量維持率の低さが課題であった。その背景のもと、これまで Ge への金属元素 M の添加による特性向上が幾つか報告されてきた [2]。

本研究では負極特性の報告例がこれまで全くない Yb_xGe_{1-x} に対して負極特性を調査するとともに、劇的な特性向上効果を発見した。加えて M 添加による負極特性への影響を体系的に調査し、M の原子サイズ増大に伴い、負極寿命を延長させる現象を確認するとともに、その原因解明を行った。

2. 実験

Mo 基板上に M（Al, Ag, Cu, Ni, Ta, W, Yb）と Ge を混ぜた M_xGe_{1-x} 層（500 nm 厚）をスパッタ堆積した。その後、金属 Li と対向させ、電解液に 1M $LiPF_6$ in EC/DEC（1:1 v/v）を用いた二極式セルを作製し、充放電試験（500 mA g^{-1}）を行った。$Ge_{1-x}M_x$ 負極の組成は EDX を用いて評価した。充放電による $Ge_{1-x}M_x$ 負極へのダメージ評価のために、充放電後の SEM 像を取得した。また、Ge 薄膜の機械的特性評価のためにナノインデンテーション測定を行った。

3. 結果および考察

Yb_xGe_{1-x} 負極に対する充放電試験から、初期容量は、x < 3%程度まではほぼ一定であるものの、x > 10%において減少する傾向がみられる（Fig. 1）。負極寿命について、Ge は 60 サイクル程度までしか寿命が持たない一方で、Yb 添加により 150-240 サイクル程度まで安定な負極特性を示す。

充放電による負極ダメージ評価のために Yb_xGe_{1-x} 負極の充放電後の SEM 像を取得した（Fig. 2）。低倍率の像から、Yb の組成増加に伴って負極の形状が長方形へ変形する様子がみられる。高倍率の像からは Yb 組成の変化に応じて、それぞれ特有の微細なナノ構造が形成されていることが見て取れる。これら形状の変化は Yb の添加による Ge 薄膜の機械的強度の変化によるものと推察している。

続いて、x を 3%程度に固定したうえで、M の種類変調による $M_{0.03}Ge_{0.97}$ 負極特性への影響を検証した（Fig. 3(a)）。Fig. 3(b)から、$M_{0.03}Ge_{0.97}$ 負極の初期容量は 1.3 Ah g^{-1} 程度で M の種類によらず変化しない一方、M の原子サイズが大きいほど M_xGe_{1-x} 負極が長寿命化する傾向が確認された。Fig.3(c),(d)から $M_{0.03}Ge_{0.97}$ のヤング率は M によらず同程度であったが、硬さについては M の原子サイズが大きいほど柔らかくなる傾向が確認された。負極の硬さが負極寿命の延長に繋がることを示唆する初めての成果である。

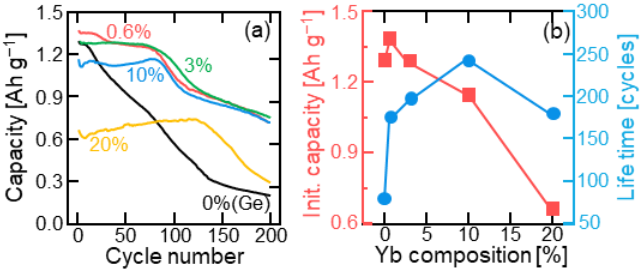


Fig. 1 (a) Cycle number dependence of the discharge capacities of the Yb_xGe_{1-x} anode for x = 0-0.2. (b) Yb composition dependence of initial capacity and life time.

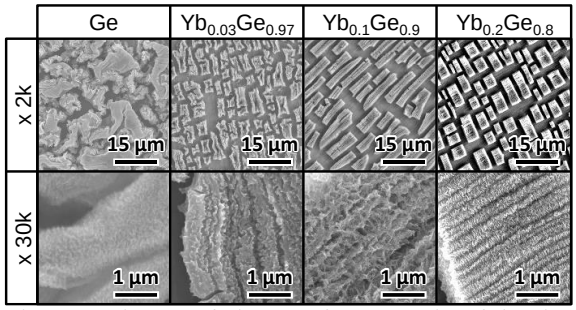


Fig. 2 SEM images of Yb_xGe_{1-x} after 100 cycles of charging and discharging.

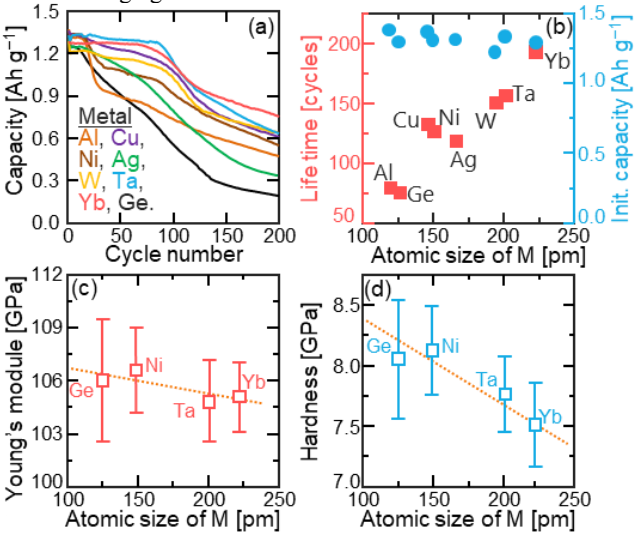


Fig. 3 (a) Cycle number dependence of the discharge capacities of the M_xGe_{1-x} anode. (b)-(d) Atomic size dependence of (b)initial capacity and life time, (c) Young's modules and (d) hardness of $M_{0.03}Ge_{0.97}$ anode.

(1) X. Li *et al.*, *ACS Nano* **9**, 1858 (2015). (2) K. Wang *et al.*, *J. Coll. Int. Sci.* **571**, 387 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Si 薄膜の基板密着性制御による Li イオン電池負極特性の向上

○江藤葉 [1]，野沢公暉 [1]，伊藤玲音 [1]，末益崇 [1]，都甲薫 [1]（[1]筑波大）

Improvement of lithium-ion battery anode properties by controlling substrate adhesion of Si thin films

Yo Eto[1], Koki Nozawa[1], Reno Ito[1], Takashi Suemasu[1], and Kaoru Toko[1] ([1]Univ. of Tsukuba)

1．目的

高い比容量を持つ Si はグラファイトに代わる有望な二次電池負極材料であり、全固体薄膜電池への応用も期待されている [1]。しかし、充放電過程における Si 薄膜の膨張収縮に起因した特性劣化が課題となり、そのダメージ緩和に向けたナノ構造化が盛んに研究されてきた [2,3]。本研究では、新たに Si／基板界面に着眼し、金属基板の種類が Si 薄膜の負極特性に与える影響を調査した。

2．実験

金属基板（Cu, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, W）上に Si（250 nm 厚）をスパッタ堆積した（Figs. 1(a), (b)）。二次電池負極特性評価のため、金属基板上 Si 膜を金属 Li と対向させ、電解液に 1 M $LiPF_6$ in EC/DEC（1:1 v/v）を用いた二極式セルを作製し（Fig. 1(c)）、充放電試験を行った。更に試料様態評価のため、充放電後のセルを分解し、SEM、EDX により試料の表面様態を観察した。

3．結果および考察

初めに各試料の充放電特性を測定した（Figs. 2(a), (b)）。グラフから、金属基板種によってプラトー電位に変化はなく、Si と Li の充放電反応に対して基板は影響しないことが判る。一方で、サイクル特性から、負極特性に対する基板種依存性が確認された（Fig. 2(c)）。

金属基板種による Si 負極特性変化の原因を考察するため、充放電前後の Si 負極に対し、SEM･EDX 像を取得した（Fig. 3）。SEM･EDX 像から、金属基板種によって充放電後の Si 膜の表面様態に差が生じていることが判る。

ここで、負極特性や充放電後の負極表面様態が金属基板に依存することから、Si と基板の密着強度が負極特性に影響を与えると考えた。また、密着強度は材料間の電気陰性度差に関係する。そこで、Si 膜と金属基板の密着性をスクラッチ試験により定量的に評価するとともに Si との電気陰性度差の関数として示した（Fig. 4）。グラフから、Si と金属基板の電気陰性度差が大きいほど Si の臨界剥離荷重値、及び 100 サイクル目の放電容量が高くなることが判る。本成果は、負極材料と金属基板の密着強度が負極特性へ影響することを示す初めての報告であり、薄膜電池の特性向上に寄与する成果である。

[1] X. Su *et al.*, Adv. Ener. Mater., **4**, 1300882 (2014).
[2] K. Nozawa *et al.*, ACS Appl. Nano Mater., **5**, 17264 (2022).
[3] X. Zuo *et al.*, Nano Energy, **31**, 113 (2017).

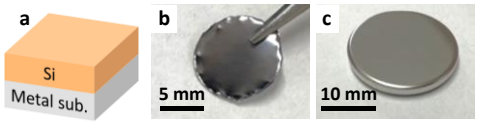


Fig. 1 (a) Schematic of samples. Photograph of (b) the Mo substrate sample and (c) the coin cell battery.

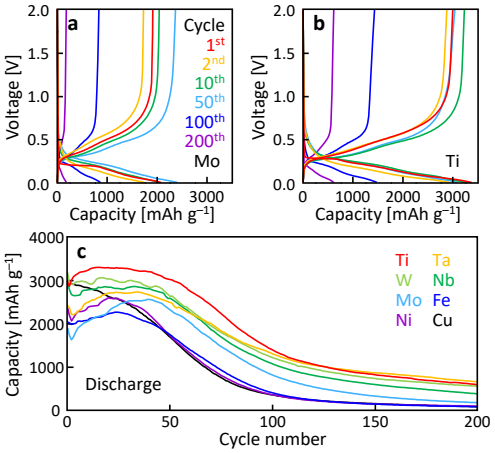


Fig. 2 Electrochemical characteristics of the Si anode in a coin-type cell. Galvanostatic charge-discharge cycles of (a) Mo substrate and (b) Ti substrate samples measured at a rate of 1C. (c) Cycle number dependence of the discharge capacities determined by the charge-discharge measurement.

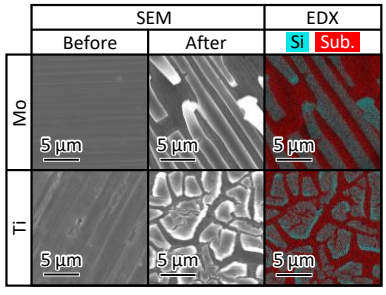


Fig. 3 SEM and EDX images of the sample surface before and after 10 cycles of charge-discharge at a current density of 1C.

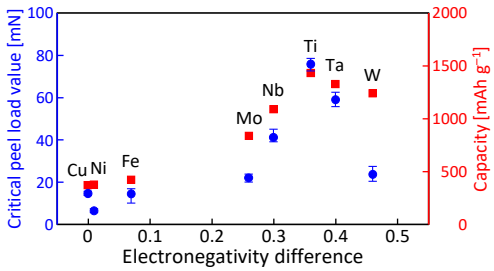


Fig. 4 Critical peel load value and discharge capacity after 100 cycles for each metal sample corresponding to the electronegativity difference with Si.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LiF 人工被膜を形成した Si 負極の 60°C におけるサイクル特性

○園田真由，春田正和（近大）

Cycle performance of Si negative electrodes with LiF coating as an artificial SEI at 60°C

Mayu Sonoda, Masakazu Haruta (Kindai Univ.)

１．目的

近年、環境意識の高まりにより電気自動車(EV)の普及が進んでいる。EV 開発の鍵を握っているのがバッテリーである。特に航続距離の延伸に対するニーズが大きく、車載用リチウムイオン電池(LIB)の大容量化が必要である。また、高温下では LIB の劣化が加速するため、高温耐久性も求められる。本研究では Si 負極に人工被膜を形成することで LIB の大容量化と長寿命化を目指す。薄膜技術を用いて Si 電極表面に組成を制御した被膜層を形成し、サイクル特性に与える影響を調べた。負極特性改善に有効と知られているフルオロエチレンカーボネート(FEC)などの添加剤を用いると、フッ化リチウム(LiF)を多く含んだ SEI 被膜が形成されることが報告されている。[1-3] そこで、人工被膜として膜厚を変化させた LiF 被膜を形成し、高温(60°C)での電解液分解抑制の効果を調べた。

２．実験

Si 薄膜(100 nm)を銅箔上に RF マグネトロンスパッタにより成膜した。その後、Si 薄膜表面に LiF 被膜層を同チャンバー内にて連続製膜した。その後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で 13 mmϕに打ち抜いた Si 薄膜電極を作用極とし、Li 金属を対極に用いてコイン型二極セルを作製した。電解液には 1 M の $LiPF_6$ を溶解させたエチレンカーボネート/ジエチルカーボネート混合溶液を用いた。なお、Si 薄膜および LiF 被膜の作製からセル組みのすべての工程は大気非暴露で行った。作製したセルは、30°C および 60°C の恒温槽内でそれぞれ充放電試験を行った。5 サイクル後のセルをグローブボックス内で解体し、ジメチルカーボネートで洗浄後に X 線光電子分光(XPS)分析を行った。

３．結果および考察

LiF 被膜の有無による Si 負極のサイクル特性の比較を Fig. 1 に示す。30°C において、Si 負極の放電容量はサイクル経過により減少し、50 サイクル後の容量維持率(5 サイクル目基準)は 19%であった。一方、LiF を被覆すると容量維持率が 84%に増加し、大幅に寿命特性が向上した。また、平均のクーロン効率が 96.3%から 98.3%に増加した。60°C では Si 負極の放電容量は 30°C の場合より急激に劣化し、容量維持率は 10%であった。平均クーロン効率は 95.2%であり、30°C よりも電解液分解が進行していることが示唆された。LiF を被覆すると容量維持率は 65%に、クーロン効率は 96.6%に増加し、高温においても LiF 被覆により特性が向上した。

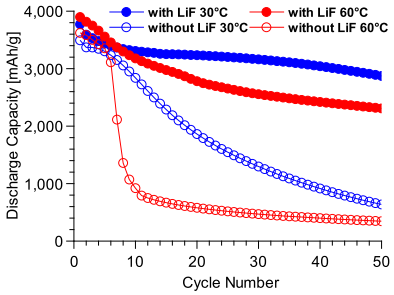


Fig. 1 Cycle performance of Si negative electrodes with and without LiF layers at 30°C and 60°C.

Fig. 2 に 60°C で 5 サイクル後における Si 電極の C 1s XPS スペクトルを示す。LiF 被覆なし Si 負極において CO, CO_3 結合に由来するピークがみられ、電解液の分解生成物が被膜として堆積していることが示された。LiF 被覆 Si 電極ではこれらピークが小さくなっており、LiF 被覆による電解液分解の抑制が示された。一方で、LiF 被覆した場合でも $LiPF_6$ の分解は十分に防げておらず、$LiPF_6$ の熱安定性が低いことが要因として考えられる。

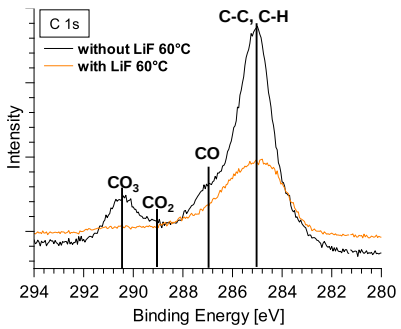


Fig. 2 C 1s XPS spectra for Si negative electrodes with and without LiF after 5 cycles at 60°C.

謝辞

本研究は JST 革新的 GX 技術創出事業(GteX, JPMJGX23S3)、および科学研究補助金(No.22H01967)の助成を受けて実施された。

参考文献

(1) M. Haruta et al., Electrochimica Acta 267 (2018) 94.; (2) M. Haruta et al., J. Electrochem. Soc. 165 (2018) A1874.; (3) M. Haruta et al., Nanoscale 19 (2018) 17257.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

In situ 赤外分光測定によるシリコン系負極上における SEI 形成プロセスの解明

○鳥井 克将 [1,2]，Pradhan Anusha[1]，近藤 靖幸 [1,2]，片山 祐 [1,2]，山田 裕貴 [1,2]
（阪大産研 [1]，阪大院工 [2]）

In Situ Infrared Spectroscopy Study on the SEI Formation Mechanism on Silicon-Based Anodes

Katsumasa Torii,[1,2] Anusha Pradhan,[1] Yasuyuki Kondo,[1,2] Yu Katayama,[1,2] Yuki Yamada[1,2]
(SANKEN, Osaka Univ.[1], Graduate School of Engineering, Osaka Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池(LIB)の高エネルギー密度化の要求に応えるため，現行の黒鉛負極と比べ約 5 ~ 10 倍の理論容量を持つシリコン(Si)系負極が近年検討されている．しかしその実用化に際しては，Si 系負極の体積膨張に起因する Solid Electrolyte Interphase(SEI)層の破壊により，継続的に電解液が分解されることに起因する，低いサイクル安定性が問題である [1]．炭酸フルオロエチレン(FEC)は Si 系負極において SEI を安定化する有効な添加剤として知られている [2,3] ものの，その SEI 形成プロセスは未解明の部分が多い．そこで本研究では，*In situ* 減衰全反射赤外分光法(ATR-IR)を用いて FEC 添加電解液中における Si 系負極上の表面反応をリアルタイムで観測し，SEI 形成過程を解明することを目的とした．

２．実験

1 M $LiPF_6$/炭酸エチレン(EC)-炭酸ジメチル(DMC)(1:1 v/v)，および 1 M $LiPF_6$/DMC に FEC を添加した電解液を用い，Si 板を作用極，Li 箔を対極・参照極とした *In situ* ATR-IR セルを組み立てた．サイクリックボルタンメトリー(CV)測定を 0.1 mV s^{-1} の掃引速度，1.5～0.01 V vs. Li/Li^+の電圧範囲で行いながら，*In situ* ATR-IR による表面反応解析を実施した．参照スペクトルには CV 開始時のスペクトルを用い，CV 測定の経過に伴う Si 電極上での反応に伴うスペクトルの変化を解析した．

３．結果および考察

1 M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1 v/v)もしくは 1 M $LiPF_6$/DMC＋10wt% FEC 中での CV 測定と同時に行った *in situ* ATR-IR 測定の結果を Fig. 1 に示す．強い吸収強度を有し，分子構造変化に敏感である C=O 結合領域(1900～1600 cm^{-1})を解析したところ，FEC を添加した 1 M $LiPF_6$ DMC +10wt% FEC の系でのみ，約 2.4 V 以下の電位で 1809 cm^{-1} にピークが見られた．これは FEC の還元分解により生成するポリカーボネート成分に帰属される [2]．その後，作用極の電位を還元方向に掃引し，電位が~0.55 V 以下となると，1 M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1 v/v)の系では 1669 cm^{-1} に，1 M $LiPF_6$/DMC +10wt% FEC の系では 1673 cm^{-1} にいずれも ROCOOLi 成分と考えられるピークが観測された．一方，このピークの増大の程度には違いが見られ，1 M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1 v/v)の系では急激にピークが増大したのに対し，1 M $LiPF_6$/DMC +10wt% FEC ではピークの増大が緩やかであった.以上より，~2.4 V より生成する FEC 由来の分解物が，更なる電解液成分の分解を抑制していることが示唆された．

当日は他の電解液系での結果も比較に用い，FEC 添加電解液中における Si 系負極上での SEI 形成過程について詳細に議論する．

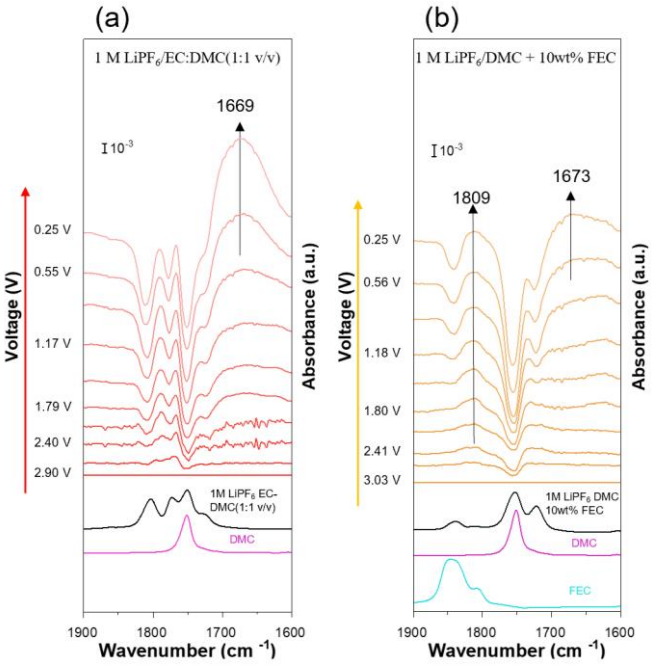


Fig. 1 *In situ* ATR-IR spectra of Si electrodes in (a) 1 M $LiPF_6$/EC:DMC(1:1 v/v) and (b) 1 M $LiPF_6$/DMC +10wt% FEC obtained simultaneously with CV. ATR-IR spectra of electrolyte (1/50 scale) and solvents (1/80 scale) are also shown.

参考文献

(1) Y. Sun *et al*., *Nat. Energy*, **1**, 16071 (2016).
(2) V. Etacheri *et al*., *Langmuir*, **28**, 965-976 (2011).
(3) K. Uta Schwenke *et al*., *J. Electrochem. Soc.*, **166**, A2035 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-2(13号館1331) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 16:00 S8-2(13号館1331)

セッション17（学生講演）

座長:平山 雅章(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S8-2_3_21(学生講演)]

窒化ケイ素製容器とボールを用いて高エネルギーボールミルにより作製したSD-SiC/Cを負極材としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇中西 健人[1]、武田 知也[1]、林 優良[1]、清水 吉大[2]、白井 健士郎[2]、今井 崇人[2]、大柳 満之[2] (1. 龍谷大学大学院、2. 龍谷大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-2_3_22(学生講演)]

ステンレス製の容器とボールを用いた高エネルギーボールミルにより作製したSD-SiC/C/Feを負極活物質としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

〇武田 知也[1]、中西 健人[1]、林 優良[1]、清水 吉大[2]、白井 健士郎[2]、今井 崇人[2]、大柳 満之[2] (1. 龍谷大学大学院、2. 龍谷大学)

15:45 ~ 16:00

[S8-2_3_24(学生講演)]

廃棄物由来シリコン微粒子の粒度分布によるリチウム二次電池特性の変化

〇岡田 和寛[1]、齊藤 丈靖[1]、河野 伸一[1]、村岡 美紀子[1]、岡本 尚樹[1]、林 優佑[2]、金谷 弥生[2]、肥後 徹[2] (1. 大阪公立大学、2. 日新化成)

©公益社団法人電気化学会

窒化ケイ素製容器とボールを用いて高エネルギーボールミルにより作製した SD-SiC/C を負極材としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

○中西健人[1]，武田知也[1]，林 優良[1]，清水吉大[1]，白井健士郎[1]，今井崇人[1]，大柳満之[1]（龍谷大[1]）

Charge-discharge behavior of lithium-ion half-cell with SD-SiC/C as anode material prepared by high-energy ball milling using silicon nitride vial and balls

Kento Nakaniahi,[1] Tomoya Takeda,[1] Yura Harashi,[1] Yoshihiro Shimizu,[1] Kenshiro Sirai,[1] Takahito Imai,[1] and Manshi Ohyanagi [1](Ryukoku Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン二次電池の活物質として、理論比容量が 372mAh/g である黒鉛材に替わる高比容量の負極材の開発が盛んに行われている[1]。Si は、その代表例として期待されており、リチウム化前後での膨張・収縮を吸収するための検討が精力的になされている。一方、閃亜鉛鉱構造を有する InSb では 5.6%という低い膨張率が報告されており、同じ構造の β-SiC についても、理論比容量は 1336 mAh/g と従来の負極材よりも高く、多くの研究が報告されている[2-3]。しかし、β-SiC は、半導体特性を持つが導電体ではないので、ナノ粒子の周辺に導電性の炭素材が必要と考えられる。本研究では、β-SiC と同様に四面体、八面体サイトがあるので Li^+ イオンのホストとして期待できる積層不規則構造(Stacking-sequence disordered: SD)を持つ SiC を高エネルギーボールミルにより合成し、SD-SiC ナノ粒子を導電性炭素が覆うように活物質を作製した。ここでは、SD-SiC/C の混合比を変えることによる比容量とサイクル特性に与える影響について調べる。その結果、すべての SD-SiC が、Li^+ イオンのホストとして作用しているわけではないことが示唆された。

２．実験

天然黒鉛とシリコンとアセチレンブラックを用い、高エネルギーボールミルにより過剰炭素を含む積層不規則構造型 SiC(SD-SiC)を合成した。合成した SD-SiC は、結着剤と増粘剤を重量比 85:7.5:7.5 になるように混合し、銅集電体に塗工を行い、電極の作製を行った。電池試験用ハーフセルの作製は負極に SD-SiC/C、対極に Li 箔、電解液に 1 M LiFP6/(EC:DEC)=(50:50 vol%)を用いた。電気化学的評価として、ポテンショガルバノスタットを用いて充放電試験を行った。

３．結果および考察

Fig.1 は(a)SD-SiC=100 wt%、(b)SD-SiC:C=50:50 wt%、(c)MG-Graphite の充放電曲線である。(a)での SD-SiC は理論比容量の約 3.6%しか吸蔵しておらず、凝集した SD-SiC のほとんどは Li^+ イオンのホストとして機能しなかったと考えられる。SD-SiC の凝集を回避するために過剰 C を 50 wt%を含んだ(b) SD-SiC:C=50:50 wt%では、354 mAh/g-(SiC+C)の放電比容量を確認できた。次にその時の SD-SiC の Li^+ イオンのホストとしての稼働率を調べた。Fig.1(c)のように 100 mA/g-C での MG-Graphite の充放電容量は、529 mAh/g と測定された。SD-SiC:C=50:50 wt%において、まず構成成分である MG-Graphite が 100%の充放電が行われると仮定すると、もう一方の SD-SiC に割り振られる放電比容量は、理論放電量の 15.3%(179 mAh/g)と計算された。但し、この値は炭素成分の充放電量に依存する。

過剰 C を含む SD-SiC の稼働率がどのように変化するかを調べるために、SD-SiC:C=10:90 wt%～90:10 wt%の 1 サイクル目の SD-SiC/C の放電比容量（実線）と SD-SiC/C 中の C に対応する電流密度で測定した MG-Graphite の容量（mAh/C-fraction-g）（破線）とともに Fig.2 に示した。Fig.2 における両矢印が、SD-SiC に割り当てられる容量となる。SD-SiC が、10wt%の時に Li^+ イオンのホストとして稼働率は、100%と計算された。

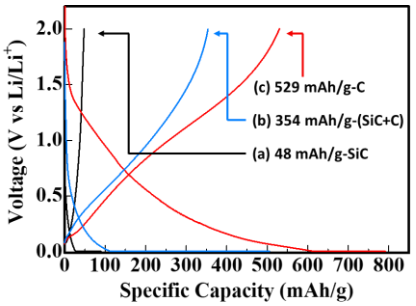


Fig.1 Charge-discharge curve of (a)SD-SiC:C=100 wt%, (b)SD-SiC:C=50:50 wt%,(c)MG-Graphite.

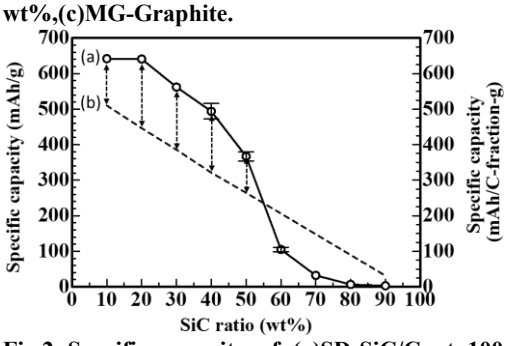


Fig.2 Specific capacity of (a)SD-SiC/C at 100 mA/g-SiC and (b) the capacity / C- fraction-g of MG-graphite at current densities corresponded for C in SD-SiC/C in each SiC composition.

(1)A. Ramar, K. Sanjana, et al, *Chemical. Eng. J* **491** (2024)151921
(2)J.T. Vaughey, et al, *Electrochem. Solid-State Lett*. **3** (2000) 13–16.
(3)R. Nandan et al.. *ACS Appl Energy Mater* **7** (2024)2088-2100,

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ステンレス製の容器とボールを用いた高エネルギーボールミルにより作製した SD-SiC/C/Fe を負極活物質としたリチウムイオンハーフセルの充放電挙動

○武田知也[1]，中西健人[1]，林 優良[1]，清水吉大[1]，白井健士郎[1]，今井崇人[1]，大柳満之[1]（龍谷大[1]）

Charge-discharge behavior of Li-ion battery with SD-SiC/C/Fe as the anode active material prepared by high energy ball milling using stainless vials and balls.

Tomoya Tekeda,[1] Kento Nakanishi,[1] Yura Hayashi,[1] Yoshihiro Shimizu,[1] Kenshiro Shirai,[1] Takahito Imai,[1] and Manshi Ohyanagi[1] (Ryukoku Univ.[1])

１．目的

リチウムイオン電池の負極材料には黒鉛が用いられているが、放電比容量が 372 mAh/g と限られるため、より比容量の大きい活物質の開発が求められている。Si はその候補の代表例であり、Li^+イオンのホストとして作用した場合、負極において例えば $Li_{15}Si_4$ のような化合物を形成する。この場合、放電比容量は高く 3579 mAh/g と報告されているが [1]、Si は 4 倍にも及ぶ体積膨張を起こし、サイクル特性に課題がある。一方、閃亜鉛鉱構造を有する InSb では、Li^+イオンのインターカレーションにより 5.6%という低い膨張率が報告されている [2]。閃亜鉛鉱構造における四面体サイトや八面体サイトのすべてが Li^+イオンのホストとして作用した場合、同じ構造の β-SiC の理論比容量は 1336 mAh/g と計算できる。我々のグループでは、窒化ケイ素製の容器とボールを用いた高エネルギーボールミルにより、積層不規則構造(stacking-sequence disordered：SD)を示す SiC/C 粉末を作製し、負極材としてリチウムイオンハーフセルの充放電挙動を調べてきた。本研究では、実用的な観点から窒化ケイ素製に替えてステンレス製の容器とボールを用いて SD-SiC/C を合成した。仕込み量より多くの粉体が回収されたため、ステンレス媒体の試料内への混入が示唆された。これをリチウムイオンハーフセルの負極活物質として用い充放電挙動を観測した結果、放電比容量はステンレス媒体の混入により増加したので報告する。

２．実験

黒鉛(G), Fe/G(33.3/66.7 wt%)粉末を活物質として、また Si, C(G) , AB をステンレス製の容器とボールを用いて高エネルギーボールミル処理することで Fe 成分を含む SD-SiC/C(:SD-SiC+C+Fe)粉末を作製し活物質として用いた。活物質、バインダー、増粘剤が(85.0:7.5:7.5 及び 92:4:4 wt%)となるように調整し、蒸留水を溶媒として負電極用スラリーを Cu 集電体に被覆し、真空乾燥(80 ℃, 12 hrs)を行い電極の作製を行った。作製した電極を作用電極に、対極に市販の Li 箔を用いてリチウムイオンハーフセルを作製し充放電試験を行った。

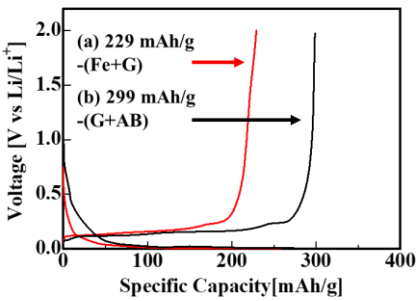


Fig.1 Charge-discharge curves of (a) Fe:G = 33.3:66.7 wt%, (b) G.

３．結果および考察

Fig.1 は、(a) Fe/黒鉛(Fe/G)粉末、(b)黒鉛(G)の充放電曲線である。(a)は 229 mAh/g-(Fe+G)、(b)は 299 mAh/g-(G+AB)の放電比容量が観測された。その結果、各活物質の放電比容量を案分すると、Fe/G 中の黒鉛は 325 mAh/g、Fe/G 中の Fe は 37 mAh/g の放電比容量をもつと計算される。Fe は、単体では Li^+イオンのホストとして作用しないと考えられているので、Fe と SEI などの界面で、Job-sharing 効果が影響したかもしれない。一方、SD-SiC:C = 40:60 wt%における初期放電容量は、活物質をステンレス製の容器で作製した鉄系成分を含む系と、窒化ケイ素製の容器で作製した鉄系成分を含まない系で、それぞれ 628 mAh/g-(SD-SiC+C+Fe)及び 492 mAh/g-(SD-SiC+C)となった。前者では、鉄系成分が 16%程度活物質に混入することにより、活物質周辺の電子伝導性が促進され、Li^+の放電反応が起こり易くなるため、放電比容量が増加したと考えられる。Fig.2 に 5 サイクル後の容量保持率を示した。前者は(a)85.2%、後者は(b) 88.8%の容量保持率が確認された。

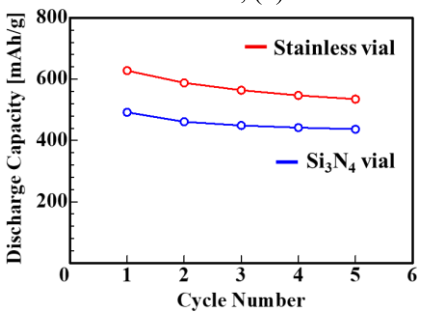


Fig.2 Charge-discharge curves of SD-SiC:C = 40:60 wt%, (a) SD-SiC/C/Fe prepared by Stainless vial and ball (b) SD-SiC/C prepared by Si_3N_4 vial and ball.

(1) G. Chuanhai et al. *Journal of Energy Storage,* 41, 102930 (2021)
(2) J.T. Vaughey, J. O'Hara, M.M. Thackeray, Electrochem. Solid-State Lett. 3 (2000) 13–16

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

廃棄物由来シリコン微粒子の粒度分布によるリチウム二次電池特性の変化

○岡田和寛[1]，齊藤丈靖[1]，河野伸一[1]，村岡美紀子[1]，岡本尚樹[1]，林優佑[2]，金谷弥生[2]，肥後徹[2]（大阪公立大[1]，日新化成[2]）

Size distribution control of Waste Si particles as Anode Materials for Li Ion Battery to Improve Cycle Time
Kazuhiro Okada[1],Takeyasu Saito[1],Shin'ichi Kawano[1],Mikiko Muraoka[1],Naoki Okamoto[1],Yusuke Hayashi[2],Yayoi Kanetani[2],Toru Higo[2](Osaka Metropolitan Univ.[1],Nisshin Kasei Co.,Ltd.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池(LIB)は様々な分野での重要性が年々増し、安全性、寿命、エネルギー密度などの改善が進んでいる. 現在、LIB の負極材料として代表的なものにハードカーボンがあるが、理論容量(370 mAh/g)の面で、重量比容量を増大させる要求から新規材料の検討が進んでいる。シリコン(Si)は高い理論容量(4200 mAh/g)、低い作動電位(0.5 V vs. Li/Li$^+$)という利点があり、ハードカーボンに代わる LIB 用負極材料として注目されている[1-3]. しかし、Si は Li との合金化の際に大きく体積膨張（～約 4 倍）するため、負極材と集電体の界面で剥離するなど、サイクル寿命に難点がある. Si 粒子を 1 μm から 100 nm 程度まで微細化すると、充放電時の体積膨張による破壊が抑制されるなど、ナノサイズ化、多孔質化などによるサイクル寿命の改善などの報告がある[4-6]が、コストや大量生産に課題がある.

近年、大量の太陽電池の廃棄やシリコンウェハ製造における廃棄 Si 粒子（～年間 10 数トン）の処理が課題である. 廃棄 Si 粒子はミクロンからサブミクロンの粒径分布であり、水素発生原料としての活用などが報告されている. しかし、廃棄物であるが故に、粒径や表面状態が一定ではなく、廃棄 Si 粒子の再資源化に対して、どのような因子を制御すべきかはよく分かってない. 本研究は、Si 粒子の形態・組成・構造や粉砕による微粉化が物性や充放電特性に与える影響を調べることが目的である.

２．実験

平均粒径 600 nm 程度の Si 原料粉をマルチビーズショッカーにより湿式粉砕した。粉砕時には、30%EtOH によりサンプルホルダーを 0℃に冷却しながら、回転数 2700 rpm で 1 分粉砕、1 分休止を 10,20 サイクル行うことで平均粒径 200～500 nm の Si ナノ粒子を得た. Si 原粉、及び粉砕後の Si 粒子は、動的光散乱法(DLS)、X 線回折装置(XRD)、X 線光電子分光法(XPS)、および走査型電子顕微鏡(SEM)により、粒度分布、結晶構造、表面の化学結合状態と表面形態をそれぞれ評価した. Si 原粉、および粉砕後の Si 粉末 1.87 g、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）0.1675 g、アセチレンブラック 0.0425g、N-メチルピロリドン(NMP) 2.5g をめのう乳鉢で混合し、ペーストを作製した. アプリケーターを使用し、作製したペーストを膜厚が 20 μm 程度になるように銅箔に塗布した後、150℃の減圧乾燥により 24 時間焼成した. Si ペースト電極を負極、リチウム金属を正極、LiPF6 in EC/DMC(1:1 v/v%)を電解液として二極式ハーフセルを作製し、電流密度 10 μA/cm^2、cut-off 電位 0.005 ~ 2.5 V として充放電サイクル試験を行った. また、充放電前、充放電後の負極は SEM、および XRD によって表面形態、結晶構造を評価した.

３．結果および考察

DLS による測定では、粉砕後は粒度分布が平均粒径 600 nm から、10 サイクル粉砕では平均粒径 400 nm、20 サイクル粉砕では平均粒径 250 nm 程度に変化しており、粉砕による微粒子化が確認できた. XRD、XPS、SEM による測定、観察からも、粉砕による Si 原粉の微細化やその影響を確認した.

粉砕なし、10 サイクル粉砕、20 サイクル粉砕した Si 粉末をそれぞれ負極に用いた場合の充放電サイクル試験結果を図 1 に示す。特に、1-2 サイクル間における放電容量の劣化が、粉砕なしでは約 60%であるのに対して、10 サイクル、20 サイクル粉砕では 90%程度に抑えられており、微細化の効果が確認された.

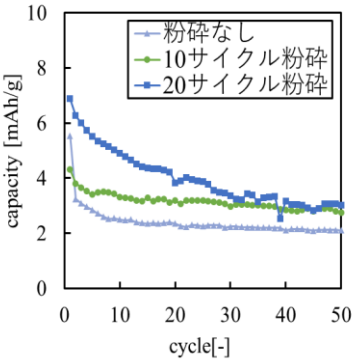


図1　Si 粒子の微細化によるサイクル特性の変化

(1) B. Zhang, *et al., J. Power Sources*, Vol. 196, 5719-5724 (2011).
(2) H. Wu, *et al., Nano Lett.*, Vol.12, 904-909 (2012)
(3) J.R. Szczech, *et al., Energy Environ. Sci.*, Vol.4, 56-72 (2011)
(4) X.H. Liu, *et al., ACS Nano.*, Vol.6 No.2, 1522-1531 (2012)
(5) J. Yang, *et al., Solid State Ionics*, Vol.90, 281-287 (1996)
(6) H. Kim, *et al., Angew. Chem. Int. ed.*, Vol.47, 10151-10154 (2008)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S8-3(13号館1321)

セッション12（学生講演）

座長:大石 昌嗣(徳島大学)

主催：電池技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S8-3_3_01(学生講演)]

LiFePO$_4$の脱リチウム化手法における種々の酸化剤の影響

〇山﨑 慧太[1]、野崎 史恭[1]、井上 馨太[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学)

9:15 ~ 9:30

[S8-3_3_02(学生講演)]

持続可能な手法で作製したヘテロサイト型FePO$_4$の金属電池用正極への応用

〇野崎 史恭[1]、黄 珍光[1]、松本 一彦[1] (1. 京都大学)

9:30 ~ 9:45

[S8-3_3_03(学生講演)]

コロイド状リン酸鉄リチウムの合成とリチウムイオン電池用正極活物質としての評価

〇中村 心[1]、桑畑 進[1]、上松 太郎[1] (1. 大阪大学)

9:45 ~ 10:00

[S8-3_3_04(学生講演)]

リチウム電池合材中の炭素導電助剤粉体の静電容量

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

©公益社団法人電気化学会

$LiFePO_4$ の脱リチウム化手法における種々の酸化剤の影響

○山﨑慧太，野崎史恭，井上馨太，黄珍光，松本一彦（京都大）

The Effect of Various Oxidizing Agents on the Delithiation Methods of $LiFePO_4$.

Keita Yamasaki, Fumiyasu Nozaki, Keita Inoue, Jinkwang Hwang, and Kazuhiko Matsumoto (Kyoto Univ.)

1．目的

ヘテロサイト型 $FePO_4$ は，トリフィライト型 $LiFePO_4$ を脱リチウム化することで得られる化合物であるが，ナトリウムイオンの脱挿入も可能であることから，ナトリウムイオン電池の正極材料としての利用が可能である．$LiFePO_4$ の脱リチウムは，化学的酸化によって行うことができるが，使用する酸化剤の種類がナトリウムイオン電池用正極材料の性能に及ぼす影響についてはこれまで研究されていない．そこで本研究では，過去に報告されている水系で使用可能な酸化剤を用いて $LiFePO_4$ の脱リチウム化を行い [1,2]，得られたヘテロサイト型 $FePO_4$ をナトリウムイオン電池の正極材料としての性能を評価した．

2．実験

先行研究 [3] に従って合成した $LiFePO_4$/C を O_2 及び $Na_2S_2O_8$ を用いて脱リチウム化した．O_2 を用いた脱リチウム化 [1] は，反応容器内において $LiFePO_4$/C と酢酸水溶液を混合しながら酸素ガスを導入し，常温で 72 h 反応させた．$Na_2S_2O_8$ を用いた脱リチウム [2] は，反応容器内にて $LiFePO_4$/C と $Na_2S_2O_8$ 水溶液を混合しながら常温で 24 h 反応させた．得られた二種類の試料はそれぞれ，X 線回折 (XRD) 測定による相の同定および電子顕微鏡 (SEM) による表面観察を行い，BET 法を用いて比表面積を測定した．また，正極には $FePO_4$/C，負極には金属 Na，電解液には 1 mol dm^{-3} $Na[PF_6]$-EC/DMC (1:1 v/v) + 3 wt% FEC を用いて 2032 型コインセルを作製し，作動温度 25 °C，作動電圧範囲 2.0–3.8 V で充放電試験を行った．

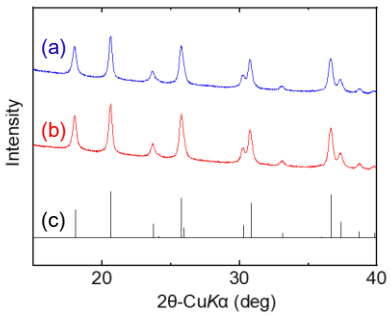


Fig. 1 XRD patterns of (a) $FePO_4$/C oxidized by O_2, (b) $FePO_4$/C oxidized by $Na_2S_2O_8$, and (c) simulated $FePO_4$[4].

3．結果および考察

各酸化剤によって脱リチウムされた粉末の XRD 測定の結果を Fig. 1 に示す．反応後の試料はどちらも単相のヘテロサイト型 $FePO_4$ であり [4]、いずれの酸化剤においても脱リチウム化が可能であることが確認された．また，SEM 観察の結果から，酸化剤の種類による粉末の表面形状への影響は無いことが分かった．比表面積測定では，$Na_2S_2O_8$ で脱リチウム化を行った試料の方が O_2 で脱リチウム化を行った試料よりも比表面積が小さいことが分かった．Na/$FePO_4$ セルについて，各試料の 25 °C における 10 mA g^{-1} 及び 300 mA g^{-1} の定電流充放電で得られた充放電曲線を Fig. 2 に示す．10 mA g^{-1} の定電流充放電ではどちらの脱リチウム化手法においても同程度の放電容量が得られたが，O_2 で脱リチウム化を行った試料の方が大きな分極を示した．一方で 300 mA g^{-1} の定電流充放電では，O_2 で脱リチウム化を行った試料の方がより分極が小さく，大きな放電容量を示した．以上から，脱リチウムに用いる酸化剤の種類がヘテロサイト型 $FePO_4$ のナトリウムイオン電池の正極材料としての性能に影響を及ぼすことが分かった．

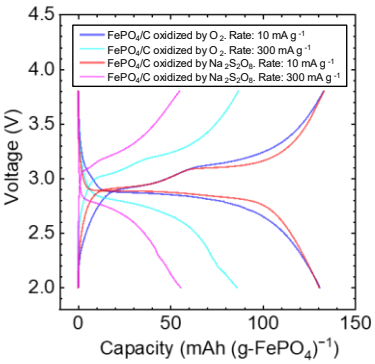


Fig. 2 Charge–discharge curves of Na/$FePO_4$ cell at 25 °C.

(1) F. Nozaki, S. Zhang, M. H. Petersen, J. Hwang, J. H. Chang, J. M. Garciá-Lastra, and K. Matsumoto, *Energy Environ. Sci.,* **18,** 1408 (2025).
(2) C. Berlanga, I. Monterrubio, M. Armand, T. Rojo, M. Galceran, and M. Casas-Cabanas, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 725 (2020).
(3) H. C. Kang, D. K. Jun, B. Jin, E. M. Jin, K. H. Park, H. B. Gu, and K. W. Kim, *J. Power Sources*, **179**, 340 (2008).
(4) A. S. Andersson, B. Kalska, L. Häggström, and J. O. Thomas, *Solid State Ionics,* **130**, 41 (2000).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

持続可能な手法で作製したヘテロサイト型 $FePO_4$ の金属電池用正極への応用

○野崎史恭，黄珍光，松本一彦（京都大）

Application of Sustainably Produced Heterosite $FePO_4$ as a Positive Electrode for Metal Batteries

Fumiyasu Nozaki, Jinkwang Hwang, and Kazuhiko Matsumoto (Kyoto Univ.)

1．目的

金属電池は，従来の炭素系負極材料よりも理論容量の大きい金属リチウムまたは金属ナトリウムを負極に使用することによって，リチウムイオン電池やナトリウムイオン電池よりも高いエネルギー密度を実現可能な次世代二次電池として期待されている．通常，正極材料には放電(Li(Na)挿入)状態の材料が用いられるが，充電(Li(Na)脱離)状態の材料を用いて金属電池を作製することも可能である．本研究では，使用済み $LiFePO_4$ 電極のリサイクルへの応用を想定し，トリフィライト型 $LiFePO_4$ を，Fig. 1 に示すように，酸素ガスを用いた持続可能な手法により脱リチウム化することで得たヘテロサイト型 $FePO_4$ を，リチウム金属電池およびナトリウム金属電池用の正極として利用した．

2．実験

カーボンコートされた市販の $LiFePO_4$ 粉末($LiFePO_4$/C)および酢酸水溶液を反応容器内で混合した後，容器内に酸素ガスを導入することで $LiFePO_4$/C を脱リチウム化し，$FePO_4$/C を作製した [1]．また，反応後の溶液から酢酸リチウムを回収し，$LiFePO_4$/C の再合成の原料に用いた．得られた粉末は，X 線回折(XRD)によって相を同定した．$FePO_4$/C 正極および，金属リチウム負極または金属ナトリウム負極を用いて，Fig. 2 に示すような金属電池のフルセルを作製し，作動温度 25 ℃で充放電試験を行った．電解液は，それぞれ 2 mol dm^{-3} Li[FSA]-DME (DME: 1, 2-dimethoxyethane)および 1 mol dm^{-3} $Na[PF_6]$-DME を用いた．

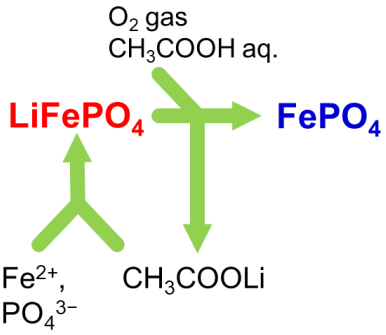


Fig. 1 Schematic illustration of sustainable $FePO_4$ preparation route using O_2 gas.

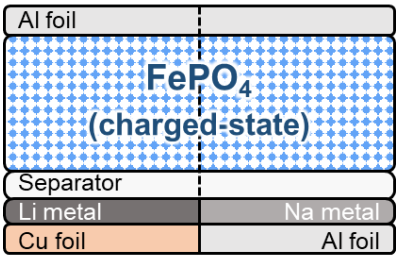


Fig. 2 Schematic illustration of the charged-state Li or Na metal battery configuration in this study.

3．結果および考察

脱リチウム化反応前後の粉末の XRD 測定の結果から，反応後の試料は単相のヘテロサイト型 $FePO_4$ であることが確認された．また，脱リチウム化反応後の水溶液から回収した酢酸リチウムを原料に用いて $LiFePO_4$/C の再合成を実施し，XRD によってその相が $LiFePO_4$ と同定された [1, 2]．これにより，リチウム資源の循環が実現され，持続可能な $FePO_4$ の作製の可能性が示された．

得られた $FePO_4$/C を正極に用いて，初期のセル構成が充電状態となるリチウム金属電池(Li/$FePO_4$)およびナトリウム金属電池(Na/$FePO_4$)を作製した．充放電試験の結果，リチウム系およびナトリウム系いずれの場合においても，比較的安定なサイクル特性が得られた．このサイクル安定性は，サイクルに伴うアルカリ金属の不可逆的な消費を，負極側の余剰な金属が補ったことなどに起因する [3]．また，本研究で作製した Na/$FePO_4$ セルは，従来のポリアニオン系材料を正極に用いたナトリウム金属フリー(アノードフリー)電池に匹敵するエネルギー密度を達成した [1]．

(1) F. Nozaki, S. Zhang, M. H. Petersen, J. Hwang, J. Chang, J. M. García-Lastra, and K. Matsumoto, *Energy Environ. Sci.*, **18**, 1408 (2025).
(2) A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, and J. O. Thomas, *Solid State Ionics*, **130**, 41 (2000).
(3) J. Xiao, Q. Li, Y. Bi, M. Cai, B. Dunn, T. Glossmann, J. Liu, T. Osaka, R. Sugiura, B. Wu, J. Yang, J. Zhang, and M. S. Whittingham, *Nat. Energy*, **5**, 561 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

コロイド状リン酸鉄リチウムの合成とリチウムイオン電池用正極活物質としての評価

○中村　心[1]，上松　太郎[1]，桑畑　進[1]（大阪大[1]）

Colloidal Synthesis of Lithium Iron Phosphate and Its Evaluation as a Cathode Active Material for Lithium-Ion Batteries

Shin Nakamura,[1] Taro Uematsu,[1] and Susumu Kuwabata[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

反応電位や容量の面で魅力的であるが、イオン伝導性や電子伝導性の低い電池活物質候補を利用する方法の一つに、活物質のナノ粒子化が挙げられる。本研究は、ナノ粒子化が電池性能に与える効果を検証するため、リチウムイオン電池の正極活物質として広く実用化されているリン酸鉄リチウム（LFP）を対象とし、高沸点の配位性有機溶媒中にて 100 nm 以下の LFP ナノ粒子のコロイド合成を行った。LFP の理論重量容量は 170 mAh/g であるが、電子導電性、イオン導電性が低く、高速充放電において過電圧の影響により電池容量が小さくなる。これを避ける方法として、カーボンコートをはじめとした導電性を付与する方法が行われている。本研究では、合成後にそのような処理を行わず、ナノ粒子自体の活物質としての評価を行った。導電助剤、バインダーならびにこれらとの混合処理を同一条件とし、バルク LFP 粒子と LFP ナノ粒子の正極特性評価を行った。LFP ナノ粒子は、バルク LFP 粒子に比べ、高速充放電時に過電圧が減少し、サイクル性能が向上することが確認された。これらの研究を行う中、比表面積の大きなナノ粒子の合成後の取り扱いには一定の慎重さが求められることも明らかになり、有機配位子の導入についても検証を行った。以上のようにして合成した LFP 粒子を用いて、粒径の違いが、電池特性にどのような影響を与えるのかを調査するため、10 nm ～100 nm の範囲の粒径を有するナノ粒子の、正極活物質としての評価を行った。

２．実験

酢酸リチウム 、リン酸二水素アンモニウム、酢酸鉄(II)を含むテトラエチレングリコール溶液をアルゴン下、300 °C で 60 分間加熱した。遠心分離によりナノ粒子を回収し、脱水アセトンで 3 回洗浄した。これを 80 °C で真空乾燥し、30 nm のリン酸鉄リチウムナノ粒子を得た。表面修飾剤を使用する場合には、ペンタン-2-酸やオレイン酸を反応容器に添加し、同様の手順で合成した。100 nm の板状リン酸鉄リチウムは、鉄源を鉄(III)アセチルアセトナートに変更し、300 °C に達した時点で還元剤であるボラン-*tert*-ブチルアンモニウムの懸濁液をゆっくりと約 10 分間で注入した後、60 分間の加熱を行い合成した。リン酸鉄リチウムナノ粒子、多層カーボンナノチューブ、ポリフッ化ビニリデンを 70 : 20 : 10 の重量比で混合し、合剤電極を作製した後、リチウム金属を用いたハーフセルを作製して評価した。

３．結果および考察

0.5 C レート (85 mAh/g) での充放電試験においては、バルク LFP 粒子、LFP ナノ粒子ともに良好な容量およびサイクル特性を示した。一方、5 C レート (850 mAh/g) の充放電試験を行ったところ、バルク LFP を用いた正極は過電圧の増加が著しく、それにともなって容量が低下した。また、サイクルを経るごとに容量が低下し、電池内部で不可逆な変化が起こっていることを示していた (Fig.1a)。一方、LFP ナノ粒子を用いた正極は、5 C レート充放電時の過電圧がバルク LFP のケースよりも抑制されており、充分な充放電容量を示した。50 サイクル経過後も初期容量を完全に維持しており、優れた耐久性を示した (Fig.1b)。これらの結果は、ナノ粒子化による Li 拡散距離の短縮や、導電助剤と活物質の接触の強化によって電極内の電位分布が小さくなり、不可逆的な分解をともなう反応が生じにくくなったことを示唆している。

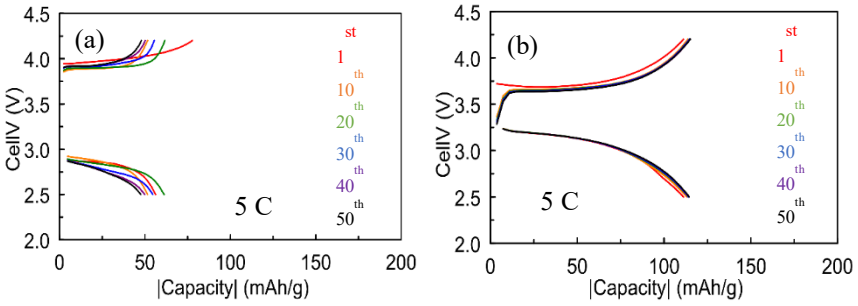


Fig. 1 (a) Bulk-sized lithium iron phosphate, and (b) 30 nm lithium iron phosphate used as cathode active materials, with metallic Li as the counter electrode: cell voltage-capacity graph.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウム電池合材中の炭素導電助剤粉体の静電容量

○髙橋俊亮[1]，岡村陸矢[1]，秋葉章太[1]，伊藤智博[1]，立花和宏[1]（山形大[1]）

Capacitance of Carbon Conducting Auxiliary Powder in Lithium Battery Composites
Shunsuke Takahashi,[1] Rikuya Okamura,[1] Shota Akiba,[1] Tomohiro Ito,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

１．目的

リチウム電池の正極合材におけるアセチレンブラック（以下 AB と略す）やカーボンナノチューブ（以下 CNT と略す）などの導電助剤は、活物質間に導電経路を形成する[1]。炭素材料は、電子構造によって導電性を持つが、粉体粒子間の導電経路については十分に議論がされているとは言えない。本研究は、電解液に浸した導電助剤粉末のインピーダンスと電気二重層キャパシタ（以下 EDLC と略す）のセルの内部抵抗の比較を目的とする。

２．実験

電解液には、1mol/L の硝酸リチウム水溶液（以下 1M $LiNO_3$ aq.と略す）を用いた。導電助剤粉体には、AB と CNT、その混合比を 9:1 と 1:1 と 1:9 にしたものを用いた。導電助剤粉体と 1M $LiNO_3$ aq.と市販の洗濯洗剤を混合させ、粉体を塊のような粘度の高いスラリーに調製した。アルミニウム棒とアクリルパイプを組み合わせて、セルを作成した。直径 6mm のアルミニウム棒材を長さ 100mm に切断し、集電棒とした。内径 7mm のアクリルパイプを 100mm に切断し、集電棒 2 本と合わせてセルとした。このセルに、スラリーを詰めて、LCR メーター（日置電機　IM3590）を用いて、周波数 1kHz でインピーダンスを測定した。濡らした粉体の間に 1M $LiNO_3$ aq.で濡らしたキムワイプを挟み、EDLC の形にした EDLC セルを組んだ。

EDLC セルのサイクリックボルタモグラム（CV）を取るため、ポテンショスタット（北斗電工　HA-151）と、ファンクションジェネレーター（北斗電工　HB-111）と XY レコーダー（理化電機　RW-21T）を用いた。印加速度は 100mV/s で、2V から-2V まで印加し、CV を得た。得られた CV からカーブフィッティングにより、内部抵抗と静電容量を算出した。

３．結果および考察

Fig.1 に、インピーダンスと EDLC の内部抵抗の関係を示す。粉体のインピーダンスが高いほど、EDLC の内部抵抗が高くなった。

Fig.2 に､粉体の混合比ごとの EDLC の CV を示す｡全ての炭素材料において CV の形は木の葉形を示した。AB のみのときは電流が大きく 2V で 6mA を示し、幅が最も広かった。一方、CNT のみのときは電流が小さく 2V の電圧で 3mA であり、幅が狭かった。混合粉体の時は電流がほぼ同じで 2V で 4mA であり、粉体の混合比が 9:1、1:9、1:1 の順番で幅が広くなった。

電解液に浸した導電助剤粉末において、AB に比べて CNT を使った方が粉体のインピーダンスも EDLC の内部抵抗も高く、かつ、静電容量も低いことから、CNT は抵抗が高く、接触面積も小さいと思われる。

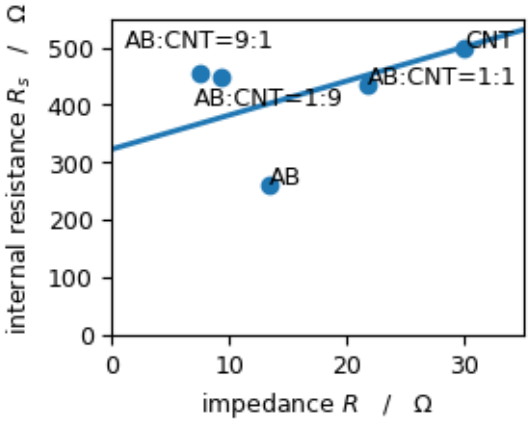


Fig.1 Relationship between impedance and internal resistance of EDLC

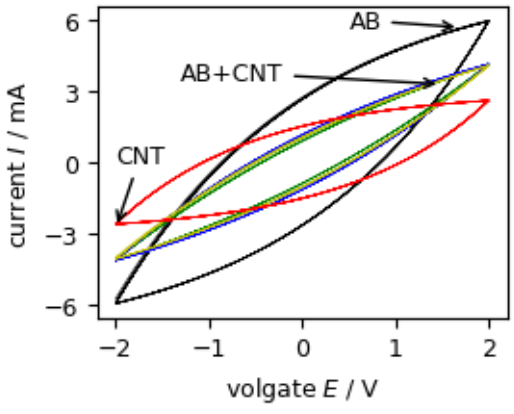


Fig.2　Cyclic voltammetry of EDLC

(1) 和田徹也；粉砕，第 55 巻，p.58-62（2012）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S8-3(13号館1321)

セッション13（学生講演・一般講演）

座長:是津 信行(信州大)

主催：電池技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S8-3_3_05(学生講演)]

電極の電子抵抗と電池の内部抵抗の関係に活物質の種類が及ぼす影響

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

10:15 ~ 10:30

[S8-3_3_06(一般講演)]

リチウムイオン電池電極の製膜条件が粒子構造形成に及ぼす影響

〇筒井 学[2,3]、由良 健翔[1]、北村 研太[1]、森 隆昌[1] (1. 法政大学、2. 法政大学大学院、3. 日産自動車株式会社)

10:30 ~ 10:45

[S8-3_3_07(一般講演)]

電極活物質材料評価のための電気化学インピーダンス解析法の開発

〇藤原 優衣[1]、藤村 陽大[2]、藪内 直明[2] (1. 一般財団法人　電力中央研究所、2. 横浜国立大学)

10:45 ~ 11:00

[S8-3_3_08(一般講演)]

リチウムイオン電池のレート特性向上を目的とした正極添加材料の研究

〇笹岡 千夏[1]、片山 真吾[1]、平原 太陽[1]、檜垣 祐介[2]、寺西 貴志[2,3]、近藤 真矢[2]、岸本 昭[2] (1. 新日本電工株式会社、2. 岡山大学、3. 東京科学大学)

©公益社団法人電気化学会

電極の電子抵抗と電池の内部抵抗の関係に活物質の種類が及ぼす影響

○岡村 陸矢[1]，髙橋 俊亮[1]，揚妻 伊吹[1]，伊藤 智博[1]，立花 和宏[1] (山形大[1])

Effect of the kind of active material on the relationship between the electronic resistance of the electrode and the internal resistance of the battery.

Rikuya Okamura,[1] Shunsuke Takahashi,[1] Ibuki Agetsuma,[1] Tomohiro Ito,[1] and Kazuhiro Tachibana[1] (Yamagata Univ.[1])

1．目的

寺園によると、リチウムイオン電池は、過度の温度上昇により、電池反応とは異なる異常反応（熱分解反応）が発生するとされている[1]。電池の発熱は、その内部抵抗に起因する。よって電池の温度上昇を抑えるには、電池の内部抵抗の低減が必要である。しかし電極の電子抵抗や電池の内部抵抗に活物質がどのような影響を及ぼしているかを調べた論文が少ない。

そこで本研究では電極の電子抵抗低減が電池の内部抵抗にどのように影響するのか明らかにすることを目的とする。

2．実験

正極活物質としてニッケルコバルトアルミニウム酸リチウム（以下、NCA と略す）、コバルト酸リチウム（以下、LCO と略す）、マンガン酸リチウム（以下、LMO と略す）の 3 種類を準備し合材電極を作成した。

この合材電極を使用して、電子短絡させたセルを作成し、電解液として 4M の硝酸アンモニウム水溶液を使用して、含浸前後の電極の電子抵抗 R_e を、LCR メーター(HIOKI:IM3590)を使用して評価した。

また、これらの合材電極を、溶液抵抗の影響が少ない微小電極となるよう、S=0.0028〔cm^2〕の穴をあけたアクリル板でマスキングし、電解液として 1M の硝酸リチウム水溶液を使い、微小電極セル（電池）を組み立てた。この微小電極セル（電池）にガルバノスタット(北斗電工:HB-151B)を使用して、定電流ステップ波形を 2 段階印加し、その応答クロノポテンショグラムから、電流 I と電圧 E の関係を読み取り、電池の内部抵抗 R_i を推定した。

3．結果および考察

Fig.1 に電子抵抗評価用セルの電極の電子抵抗 R_e を示す。4M の硝酸アンモニウム水溶液に含浸した後の LCO を使用した電極の電子抵抗 R_e は 29Ω、LMO の電子抵抗 R_e は 11Ω、NCA の電子抵抗 R_e は 9Ω であった。

Fig.2 に微小電極セル（電池）の電圧−電流直線を示す。LCO を使用した電池の内部抵抗 R_i は 28kΩ、LMO の内部抵抗 R_i は 21kΩ、NCA の内部抵抗 R_i は 19kΩ であった。

Fig.1 と Fig.2 の結果から、電子抵抗評価用セルの含浸後の電子抵抗 R_e と微小電極セルの内部抵抗 R_i はどちらも LCO>LMO>NCA となった。よって、電池の内部抵抗 R_i の大きさは異なる活物質を使用した電極の含浸後の電子抵抗 R_e の大きさと相関があった。また、電子抵抗評価用セルの含浸前の電子抵抗 Re とは相関がなかった。

よって、電極の電子抵抗 Re は含浸後の値での検討が最適であり、電極・電池両方の観点から見ても、活物質は NCA を使用することが、リチウムイオン電池の内部抵抗低減につながると思われる。

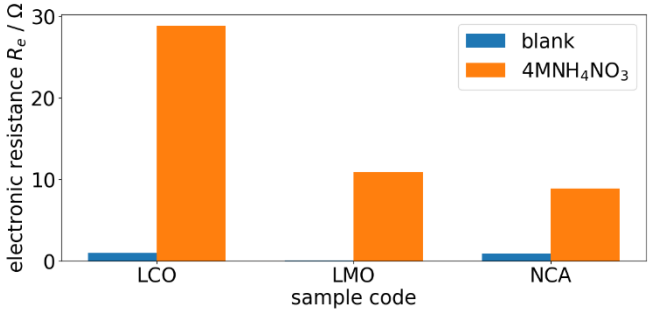


Fig.1 Electronic resistance of electrodes of cells for electronic resistance evaluation

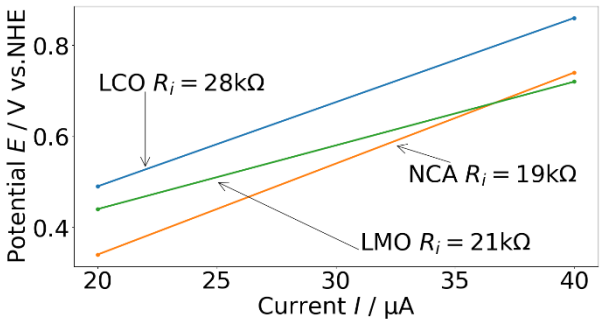


Fig.2 Voltage-current line of microelectrode cell (battery)

(1) 寺園淳； 廃棄物資源循環学会誌，第 33 巻，P.214-228 (2022)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウムイオン電池電極の製膜条件が粒子構造形成に及ぼす影響

○筒井　学[2,3]，由良　健翔[1]，北村　研太[1]，森　隆昌[1]（法政大[1]，法政大院[2]，日産自動車[3]）

Effect of Sheet Forming Conditions on the Particles Structure Formation of Lithium-ion Battery Electrode
Gaku Tsutsui,[2,3] Kento Yura,[1] Kenta Kitamura,[1] and Takamasa Mori[1]
(Hosei Univ.[1], Hosei Univ. (Graduate School)[2], Nissan Motor Co., Ltd.[3])

１．目的

リチウムイオン電池電極の粒子構造を正しく制御・評価することは電池性能向上のために重要である．湿式プロセスによる電極製造においては，原料スラリーの混合・分散工程のみならず，塗工・乾燥工程などの製膜条件により粒子構造が変化することが報告されている[1), 2)]．したがって，電極の粒子構造をスラリーの段階で正しく予測するためには，塗工・乾燥工程における粒子集合状態の変化まで考慮する必要があると考える．これまで我々は，塗工を模擬したせん断印加場およびせん断印加後静置した際の粒子構造形成過程について評価した結果を報告してきた．一方，その後の乾燥工程における温度条件が粒子構造形成に及ぼす影響は未だ調査できていない．そこで本研究では，異なる温度条件においてせん断停止後のスラリー特性が時間経過とともにどのように変化するのかを評価した．さらにスラリーから作製した電極の電気抵抗を測定し，スラリー特性との関係について検討した．

２．実験

活物質として $LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$，導電助剤としてアセチレンブラック，バインダーとしてポリフッ化ビニリデン，溶媒として 1-メチル-2-ピロリドンを混合し，自転公転攪拌機(自転 800 rpm，公転 2000 rpm)で 5 分間撹拌した．調製したスラリーの見かけ粘度をせん断速度 333 s^{-1} でそれぞれ 3 min 測定するとともに，回転粘度計のパラレルプレートを電極として電圧振幅±0.101 V, 周波数 4 Hz-8 MHz, 電極間距離 300 μm の条件で，スラリーのインピーダンスをせん断印加直前から停止後 5min までの間，1 min 間隔で測定した．その際，回転粘度計下部プレートのペルチェ素子温度制御システムを用い，せん断印加中は 25℃，印加後は異なる温度条件（25-80 ℃）に設定し，インピーダンスを測定した．また，ブレード高さを 300 μm，塗工速度 6.0 m/min で電極膜を成形し，ホットプレートを用い異なる温度条件（25-80 ℃）で乾燥させた．その後，得られた電極膜の体積抵抗率を測定した．

３．結果および考察

Fig.1 に異なる乾燥温度で作製した電極の体積抵抗率を示す．Fig.1 より，乾燥温度が高くなるほど電極の体積抵抗率は小さくなる傾向が見られた．塗工時のせん断印加により解砕された粒子が構造形成をする過程で乾燥温度が高いほど粒子の衝突頻度が高く，より密な構造を形成したと推察される．Fig.2 に静置温度の異なるスラリーのインピーダンス測定により得られた Cole-Cole プロットをフィッティングし，算出したスラリー抵抗（せん断停止 1 min 後）と同温度で乾燥した電極の体積抵抗率の関係を示す．Fig.2 より，せん断停止 1min 後のスラリー抵抗と電極の体積抵抗率には良い相関があり，スラリー評価によって電極特性の予測が可能であることがわかった．

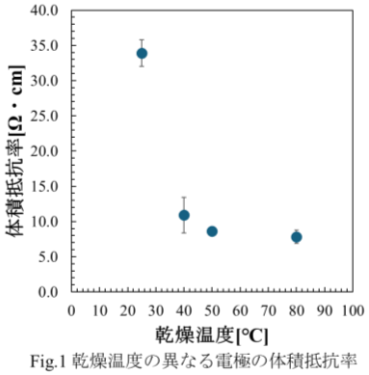


Fig.1 乾燥温度の異なる電極の体積抵抗率

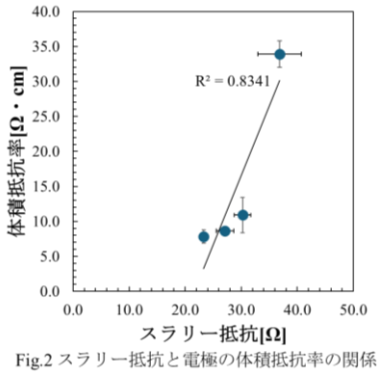


Fig.2 スラリー抵抗と電極の体積抵抗率の関係

(1) R. M. Saraka et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 11681−11689 (2020).
(2) Y. Komoda et al., *J. Power Sources*, **568**, 1-9 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電極活物質材料評価のための電気化学インピーダンス解析法の開発

○藤原　優衣[1]，藤村 陽大[2]，藪内 直明[2]（一般財団法人　電力中央研究所[1]，横浜国立大学[2]）

Development of a Method for Analyzing Electrochemical Impedance Spectroscopy for Evaluation of Electrode Active Materials

Yui Fujihara,[1] Hinata Fujimura,[1] and Naoaki Yabuuchi[2]
(Central Research Institute of Electric Power Industry,[1] Yokohama National Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン電池のさらなる高性能化を目指した新規活物質材料開発により、さまざまな新しいインターカレーション材料が開発されている。インターカレーション材料において、活物質固体内での高い Li 拡散性は大きな反応速度とそれによる急速充放電の実現のために重要となる。したがって、こうした材料開発では、Li の活物質固体内拡散係数の評価は重要である。

電極反応における活物質固体内の Li 拡散係数の評価方法は、直流印加時の電圧挙動から拡散係数を求める電流パルス緩和法や、交流印加時の電流・電圧の関係から拡散係数を求める電気化学インピーダンス法（EIS）等がある。中でも、EIS は、時定数の異なる過程を分離しやすいため、拡散係数の正確な算出に非常に有効である。EIS では、低周波数領域の挙動を下記の(1)式でフィッティングし、拡散長に当たる活物質の粒子半径 δ を与えることで固体内拡散係数 D の値を算出することが可能である。

$$Z_W = R_w \cdot \frac{1}{F\sqrt{j\omega D}} \cdot \frac{1}{\coth\sqrt{\frac{j\omega}{D}}\delta - \frac{1}{\delta}\sqrt{\frac{D}{j\omega}}} \quad (1)$$

ただし、R_w は定数、j は虚数単位、ω は角周波数、F はファラデー定数である。しかし、実際の活物質材料の粒子半径は広い分布を持つことが多く、粒子径がばらついた活物質を用いた電極のインピーダンスフィッティングおよび正確な拡散係数の算出は困難であった。複数の粒子径をもつ活物質による電極のインピーダンスをフィッティングするためのモデルは提案されてきたが [1]、より複雑なモデルはパラメータ数が多くなるため、フィッティングを用いた物理量の算出および評価は困難であった。

本研究は、不均一な粒子径をもつ活物質による電極のインピーダンスを解析し、拡散係数を正確に評価する方法を開発したものである。従来の Fig. 1(a)の等価回路を Fig. 1(b)のように拡張した上で、粒度分布測定の結果を与えることで、精度よいフィッティングを可能にし、拡散係数を求めることができることを確認した。

２．実験

研究室合成品である不均一な粒度分布を持つ $LiNiO_2$ に対して [2]、$LiNiO_2$: AB: PVDF = 8:1:1 の割合で電極合剤を作製し、活物質粒子 1 層から成る可能な限り薄い塗布電極を作製した。作製した塗布電極を用いて、Lithium Bis(fluorosulfonyl)imide in dimethyl carbonate（5.5 M）の電解液によりハーフセルを作製した。電圧 4.5V – 2.5 V, 50 mA/g で 1 サイクル充放電したのち、4.2 V にて 1 mA/g の電流値まで定電圧充電を行い、同様のハーフセル 2 個を用いて対称セルを作製した。対称セルにて、振幅 10 mV、周波数範囲 200 kHz – 100 μHz にてインピーダンスを測定した。また、使用した $LiNiO_2$ に対してレーザー式粒度分布計で粒度分布測定を行った。

３．結果および考察

粒度分布データにおける粒子半径を基に Fig. 1(b)のように Warburg インピーダンスを並列化し、各 Warburg インピーダンスの重みづけの係数として各粒子半径の頻度（粒子表面積による）を与えたモデルを作製した。このモデルを用いて対称セルのインピーダンスをフィッティングした結果を Fig. 2 に示す。平均粒子径の値を用いて従来の Fig. 1(a)のモデルでフィッティングを行った結果と比べて、フィッティング曲線が実験値の特徴によく一致した。また、開発したモデルによる拡散係数は 1.05×10^{-9} cm^2/s と求められ、平均粒子径を用いて従来モデルで算出した拡散係数（6.7684×10^{-10} cm^2/s）よりやや大きい結果となった。当日は本手法の有効性検証および劣化サイクル試験前後の拡散係数の変化を求め、Ni 系正極材料の劣化機構について考察した内容についても発表する。

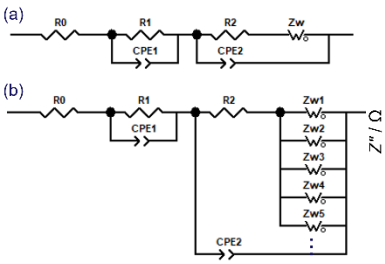


Fig. 1. Models used for impedance fittings of electrodes of lithium-ion batteries; (a) the conventional and (b) developed models.

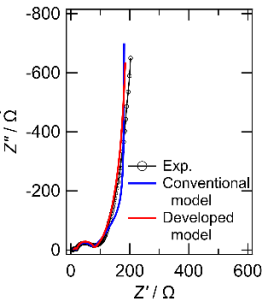


Fig. 2. Experimental impedance plots and fitting curves.

(1) T. Osaka et al., J Power Sources, 205, 483 (2012).
(2) 藤村ら、第 50 回 固体イオニクス討論会 1A-7 (2024).

謝辞　本研究は JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）(JPMJGX23S3) の助成を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

リチウムイオン電池のレート特性向上を目的とした正極添加材料の研究

○笹岡千夏[1]，片山真吾[1]，平原太陽[1]，檜垣祐介[2]，寺西貴志[2,3]，近藤真矢[2]，岸本昭[2]
（新日本電工(株)[1]，岡山大学[2]，東京科学大学[3]）

Research on cathode additives for improving the rate performance of lithium-ion batteries.
Chinatsu Sasaoka,[1] Shingo Katayama,[1] Hikaru Hirabaru,[1] Yusuke Higaki,[2] Takashi Teranishi,[2,3] Shinya Kondo[2] and Akira Kishimoto[2] (Nippon Denko Co., Ltd.,[1] Okayama Univ.,[2] Institute of Science Tokyo[3])

1．目的

リチウムイオン電池のレート特性は、高速放電や高負荷環境下での性能における重要な特性の一つである。レート特性は電池の内部抵抗に依存し、中でも電解質－電極間の電荷移動抵抗の影響が大きい。よって、この電荷移動抵抗を小さくすることが、レート特性向上の有効な手段である。我々は、電荷移動抵抗を低減させる手段の一つとして、溶媒和 Li の吸着および脱溶媒和を促進させる添加材の設計に着目した。正電荷を持つ Li イオンと、Li に溶媒和している溶媒分子の負に分極した部分を、それぞれ静電引力で吸着できる添加材を設計できれば、脱溶媒和が促進すると考えた。このためには、正と負にそれぞれ分極した吸着点を持つ添加材を設計すれば、その添加材表面で脱溶媒和が促進され、電荷移動抵抗を低減できレート特性の向上が期待できる。このような添加材としては、Li イオンと溶媒和している溶媒分子の結合距離が添加材表面の正負吸着点間の距離と同じであるほど、溶媒和 Li を吸着して脱溶媒和させ易いと考えた。

以上のような添加材の設計仮説に基づいて、我々は、正負に分極した吸着点を持ち、その距離を調整可能な添加材として、蛍石型構造の$(M,Zr)O_x$に着目し、その合成を行った。本材料は 3 価のカチオン M^{3+}と Zr^{4+}の複合酸化物であり、M^{3+}が負に分極する塩基点 δ^-を形成し、電荷補償により形成される酸素空孔 Vo が正に分極する酸点 δ^+になる。また、$(M,Zr)O_x$は M^{3+}のイオン半径によって酸点および塩基点の距離を調整することが可能である。我々はこれまでに、コバルト酸リチウム（LCO）正極表面に$(M,Zr)O_x$ を添加材として導入することで、脱溶媒和が促進されることを明らかにし、その吸着活性は添加材の静電引力と静電斥力の兼ね合いによって決定されることを見出してきた。[1] 本研究では、酸点および塩基点の観点から $(M,Zr)O_x$ を添加した時のレート特性の評価を行ったので、その結果について報告する。

2．実験

添加材$(Y,Zr)O_x$（M = Y）の酸点および塩基点は、昇温脱離法（TPD）によって評価した。$(M,Zr)O_x$の添加効果を評価するため、LCO に対し被覆率 2.2%となるように$(M,Zr)O_x$を添加し、正極活物質とした。得られた活物質を用いて、対極に金属 Li、電解液を 1 mol/L $LiPF_6$（EC:DEC=3:7v/v）としてコインセルを作製し、放電レートを変化させながら、そのレート特性を評価した。

3．結果および考察

Fig. 1 に、$(Y,Zr)O_x$ と ZrO_2 の TPD 測定の結果を示す。ZrO_2 に対し Y^{3+}を一部置換することで Vo が形成され、酸点および塩基点の数が増加したことが確認された。また、いずれのサイトも高温側に脱離ピークが出現し、強い酸点および塩基点が形成されていることが分かった。これらの添加材を LCO に添加して、その放電容量を測定したところ、Fig. 2 に示すように、$(Y,Zr)O_x$ 添加品が高レートでも高い容量を示した。これは、強い酸点および塩基点を持つ$(Y,Zr)O_x$ が溶媒和 Li を吸着し、脱溶媒和を促進させたことを示唆している。

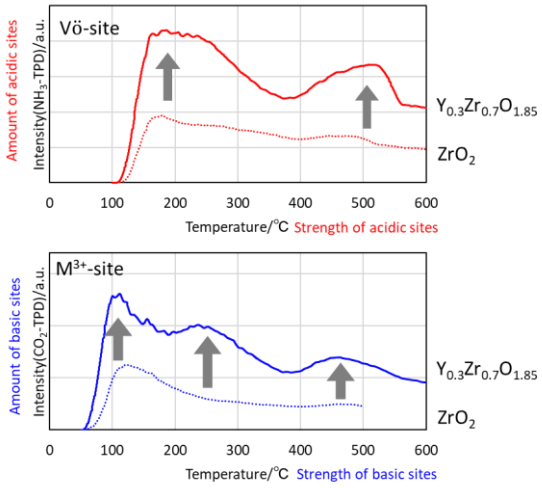


Fig. 1 TPD curves of $(Y,Zr)O_x$ and ZrO_2.

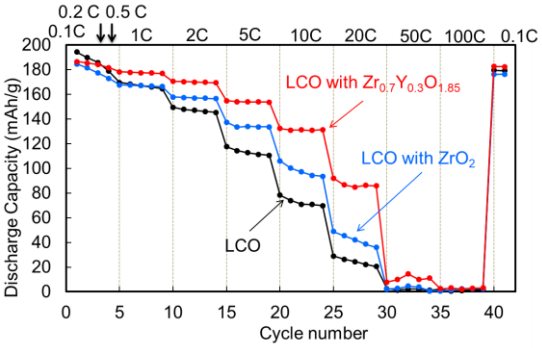


Fig. 2 Discharge capacities of LCO with additive vs. cycle number.

(1) 檜垣他, セラミックス基礎科学討論会, 1B-12, (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S8-3(13号館1321)

セッション14（学生講演・受賞講演）

座長:荒井 創(東京科学大学)

主催：電池技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S8-3_3_09(学生講演)]

Li_2TiO_3含有による$LiCoO_2$電極の高容量発現

〇小川 征輝[1]、三善 有紗[1]、荒地 良典[1]、中村 龍哉[2] (1. 関西大学、2. 兵庫県立大学)

11:15 ~ 11:30

[S8-3_3_10(学生講演)]

$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$正極用SAR系バインダーの開発と電気化学特性評価

〇イン ロ[1]、中本 康介[1]、李 昌熹[1]、Zachary T. Gossage[1]、高石 玲奈[2]、三崎 皇雄[2]、松山 貴志[2]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学、2. 日本エイアンドエル株式会社)

11:30 ~ 12:00

[S8-3_3_11(受賞講演)]

インサーション材料の高機能化と蓄電池応用

〇藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

©公益社団法人電気化学会

Li_2TiO_3 含有による $LiCoO_2$ 電極の高容量発現

○小川征輝[1]，三善有紗[1]，荒地良典[1]，中村龍哉[2]（関西大学[1]，兵庫県立大学[2]）

An enhancement of $LiCoO_2$ electrode reaction by including powdery Li_2TiO_3
Masaki Ogawa,[1] Arisa Sanzen,[1] Yoshinori Arachi,[1] and Tatsuya Nakamura[2]
(Kansai Univ.,[1] University of Hyogo.[2])

1．目的

正極材料 $LiCoO_2$(LCO)の改良に向けた取り組みが広く行われている．活物質表面をごく少量の金属酸化物コーティングによってサイクル特性向上等が知られている．最近，我々は LCO 粉末に層状岩塩型構造有する $LiAlO_2$(α-LAO)粉末を 30wt%混合によって，LCO 1 g 当たりの容量が 10%程度の増加およびレート特性向上することを見出している[1]．しかし，このような多量の電子絶縁体が含まれるにも関わらず，LCO の高容量発現の詳細な原因が不明である．そこで，本研究ではα-LAO と異なる含有酸化物として層状構造を有し，かつ，電子絶縁体 Li_2TiO_3(LTO)に着目した．また，LTO は熱的安定性に優れており，α-LAO と異なり不可逆な転移が起こりにくい安定な物質である．本発表では，この LTO 含有 LCO 電極の反応促進効果の検討結果を報告する．

2．実験

固相法により LTO を調製した．出発原料を $LiOH・H_2O$, TiO_2(アナターゼ)とし，粉砕混合後，700℃ 12 h の仮焼を行った．次に，再び粉砕混合し，900℃ 24 h の本焼を行った．電池評価には定電流充放電測定を行った．正極材料は，活物質:アセチレンブラック:ポチフッ化ビニリデンを質量比 88:6:6 で作成したペレット電極と 86:7:7 で作成したシート電極を用いた．活物質は，bear-LCO と，LTO 含有 LCO を検討した．LTO 含有系は LCO と LTO を所定の質量比で秤量し，それらを振動ミルにて 2500 rpm, 5 min で混合した．負極は Li 金属，電解質は 1 $MLiPF_6$/EC:DMC(3:7v/v%)を称した．CR2032 型コインセルを用い，測定温度は 25℃，定電流値は C/20, Cut-off 電圧は 2.0~4.2 V とした．

3．結果および考察

LCO 粉末に LTO 粉末を混合した LTO 共存系にて電池特性評価を行った．Fig.1 に LCO 単独系，LTO 単独系，LTO 共存系における定電流充放電曲線を示す．LTO 単独系はほとんど容量を示さず，電気化学的に不活性であった．しかし，この LTO を LCO と混合することにより，9.1%の容量増加を示した．LCO の充放電曲線の特徴を維持していることから，充放電は LCO 由来のものであることが分かる．次に，LTO 共存系のレート特性を検討した．Fig.2 に LCO 単独系，LTO 共存系，α-LAO 共存系の各 C レートにおける初回放電容量に対する放電容量維持率を示す．LTO 共存系は LCO 単独系と比べレートの増加とともに高い放電容量維持率を示し，LTO 共存系はα-LAO 共存系よりも優れたレート特性を示した．一方，LTO 重量を含めた LTO 共存系の比放電容量は LCO 単独系のそれに比べて 1 $mAcm^{-2}$ を超える電流密度にて上回った．以上より，LTO はα-LAO と同様，LCO 電極の反応促進効果があることが明らかとなった．また，LTO はα-LAO よりも高容量，優れたレート特性を示したことから，LTO の電極反応促進効果はα-LAO よりも高いことが分かった．当日はこのような LCO の高容量発現効果について発表を行う．

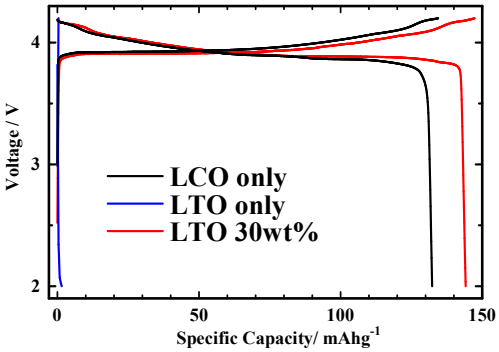


Fig.1 Charge-discharge curves of LCO and LTO, LCO including 30wt% LTO.

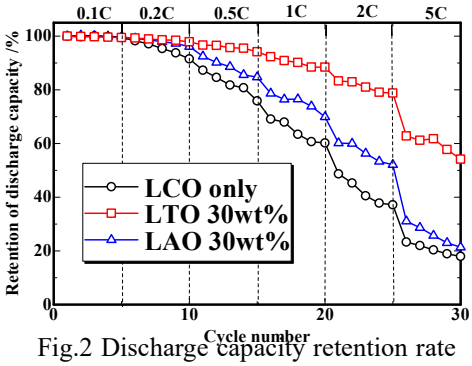


Fig.2 Discharge capacity retention rate relative to initial discharge capacity in each cycle at 0.1-2C rate in LCO(○) and LCO including 30wt% LTO(□), LCO including 30wt% α-LAO(△).

(1) 三善有紗ら，第 64 回電池討論会，講演番号 1D05(2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ 正極用 SAR 系バインダーの開発と電気化学特性評価

○尹 璐[1], 中本 康介[1], 李 昌熹[1], Zachary T. Gossage[1], 高石 玲奈[2], 三崎 皇雄[2], 松山 貴志[2], 駒場 慎一[1]
（東京理科大学[1], 日本エイアンドエル株式会社[2]）

Development of SAR-based binder for the $LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ composite electrode and its electrochemical property

Lu Yin,[1] Kosuke Nakamoto,[1] Changhee Lee,[1] Gossage T. Zachary,[1] Rena Takaishi,[2] Kimio Misaki,[2] Takashi Matsuyama,[2] and Shinichi Komaba[1] (Tokyo University of Science,[1] NIPPON A&L INC.[2])

1．目的

リチウムイオン電池のバインダーとして一般に用いられているポリフッ化ビニリデン(PVdF)は，可燃性や毒性のある有機溶剤に溶解させる必要があるため，水性バインダーへの転換が強く求められている．我々は，アクリルゴムラテックスを独自に合成し，カルボキシメチルセルロースナトリウム(CMC)との二元系バインダーを水に分散・溶解させることで，高電位正極においても電解液の分解が抑制され，良好な充放電特性を発現することを報告してきた[1)-3)]．本研究では，新たにスチレンーアクリルゴム(SAR)系バインダーを作製し，$LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O_2$ (NMC622)正極の電池特性の改善を目指すとともに，その電気化学特性に与える影響について調査した．

2．実験

本研究で合成した SAR のうち，スチレンーアクリルゴムのスチレン部位をメタクリル酸メチル(MMA)に置換した．アクリル酸エステルとしてアクリル酸ブチル(BA)を導入したものを $SAR_{B(MMA)}$，アクリル酸 2-エチルヘキシル(2EHA)を導入したものを $SAR_{2EH(MMA)}$と表し，これらの 2 種類をラテックスバインダーとして用いた．NMC622:AB:SAR:CMC=80:10:0.5:1.5 (m/m) の割合で水と混合し，NMC622 電極を作製した．対極に Li 金属を，電解液には 1.0 mol dm^{-3} $LiPF_6$ EC/DMC (1:1, v/v) 溶液を使用して 2032 型コインセルを作製した．電圧範囲は 3.0 – 4.6 V (vs. Li/Li^+)で 27.6 mA g^{-1} (0.1 C)にて定電流充放電試験を行った．レート試験は電流密度を 0.1C から 2C まで 5 サイクル毎に増加させて特性を評価した．

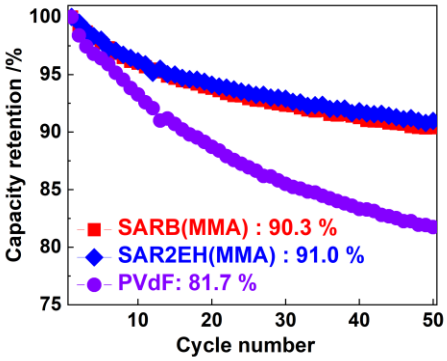


Fig. 1. Capacity retention of NMC622 electrodes cycled in 3.0 – 4.6 V with different binders.

3．結果および考察

Fig. 1 に各種 SAR および PVdF バインダーを用いた NMC622 電極の充放電試験結果を示す．上限電圧を 4.6 V と高電圧に設定したため，サイクルに伴って容量が徐々に減少した．50 サイクル後の容量維持率は，PVdF バインダーを用いた電極と比較して SAR 系バインダーの電極が高い維持率を示した。Fig. 2 にはレート試験の結果を示す．電流密度上限の 2C (552 mA g^{-1}) で比較すると，PVdF では 40 mAh g^{-1} 未満の容量しか得られないのに対し，SAR 系バインダーはより高容量であった．これらの結果は，電解液分解によって生じる正極活物質の表面被膜成分がバインダー間で異なり，不動態被膜として作用したためであると考えられる[4)-6)]．講演ではバインダーの物性や表面分析の結果等を交えて議論を行う．

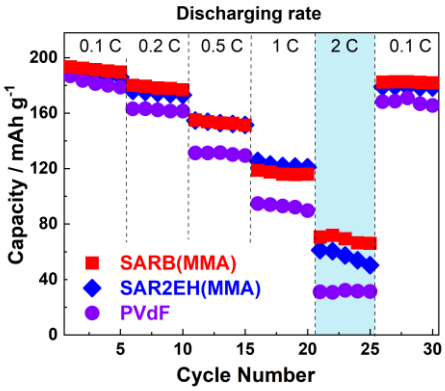


Fig. 2. Rate capability of NMC622 electrodes cycled in 3.0 – 4.6 V with different binders.

(1) S. Hitomi, *et al*., *ChemElectroChem*, **6**, A5070 (2019).
(2) L. Yin, *et al*., *Electrochemistry*, **91**, 077005 (2023).
(3) L. Yin, *et al*., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 67577 (2024).
(4) H. Isozumi, *et al*., *J. Power Sources*, **468**, 228332 (2020).
(5) H. Isozumi, *et al*., *ACS Appl. Energy Mater.*, **3**, 7978 (2020).
(6) R. Tatara, *et al*., *ChemElectroChem*, **8**, 4345 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

インサーション材料の高機能化と蓄電池応用

○藪内直明（横国大）

New Functionality of Insertion Materials and Its Battery Applications

Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

１．研究背景

化石燃料依存からの脱却実現へ向けて、高効率でエネルギーの貯蔵が可能となる蓄電池の高性能化・低コスト化の両立が求められている。また、資源純輸入国である我が国では国内で供給可能な再生可能エネルギーのさらなる活用が必要不可欠である。従来の蓄電池技術はエネルギー密度が低く、また、寿命も数年程度であったが、1991 年に日本で誕生した Li イオン蓄電池は従来電池と比較して高電圧作動が可能であり、各種電子機器の進化を支える電源として利用されてきた。携帯電子機器用 Li イオン蓄電池の正極材料として Li イオン含有層状酸化物である $LiCoO_2$ が用いられてきたが、Co は資源が偏在しており価格が高いため、Co 代替材料の開発は電池の低コスト化実現における大きな課題であった。これまでに講演者は、種々の電極材料について高度計測を活用した充放電反応機構と材料劣化機構解析などを進め、包括的なインサーション材料の学理構築、先駆的インサーション材料開発、及び、その蓄電池応用を進めてきた。本講演ではこのような取り組みについての詳細を報告する。

2. 研究概要

2000 年頃に小槻らにより Co の使用量を大きく削減した三元系材料 ($LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$) が開発され、現在、高性能電気自動車では、三元系材料をベースとしてさらに Ni 含有容量を増やした Ni リッチ材料 (例えば、$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$) が正極材料として利用されている。Co フリー材料開発の実現は長い間にわたって困難であるとされていたが、近年、講演者らは Co フリーでありながら高性能な純 Ni 層状材料について報告している。[1] 理想的な結晶構造を有する化学量論組成の $LiNiO_2$ では充放電サイクル時の Ni イオンの移動と材料表面の不安定化に由来した劣化を生じるが、非化学量論組成で 5% 程度のアンチサイト欠陥を有する $Li_{0.975}Ni_{1.025}O_2$ では Li サイトに Ni イオンが存在することから、充電時の層間距離の膨張・収縮、及び、Ni イオンの移動と表面の不安定化が抑制され、実用的な電池でも利用可能な高いエネルギー密度と優れたサイクル特性の両立が実現可能である。

さらなる材料コストの低減に向けて、Co だけではなく Ni フリー材料も必要とされている。近年、層状材料ではなく、カチオン不規則配列岩塩型の材料が多く報告されているが、このような材料では界面濃度を増加させる材料設計により、イオン・電子伝導性の向上が可能となり、Mn ベース構成でありながら Ni 系材料を超えるエネルギー密度が得られることを報告している。[2, 3] しかし、これら材料は準安定相であり、材料合成にはメカニカルミルのような手法が必要であり、大量合成が困難であるという課題も有していた。そこで、$LiMnO_2$ を研究対象として再設定し、種々の結晶多形について詳細に反応機構の解析を行った結果、2 種類の異なる層状構造が交互積層した材料において、充放電時の相変化が促進され、イオン輸送特性も優れた材料となることを発見した。このようなナノ構造を制御した $LiMnO_2$ では、代表的な低コスト材料である $LiFePO_4$ のエネルギー密度を大きく上回り、Ni 系層状材料に匹敵する値 (~800 W h kg^{-1}) と優れた急速充電特性が実現可能であることを明らかにした。[4] 同材料は一般的な固相焼成法で合成可能であるため、リチウムイオン電池の将来的な高性能化と低コスト化両立実現に繋がると期待できる。

上述したような岩塩型材料の中でも特異的な相変化挙動を示すのが V イオンから構成された材料である。岩塩型構造は三次元骨格であるため、材料の膨張・収縮も等方的に生じるため、異方的な体積変化を示す層状材料とは異なる相変化挙動を示す。また、充放電時に V イオンが移動するという特徴を有するため、”充電時の格子収縮” と ”V イオンの移動と静電反発による格子膨張” とが打ち消し合い、その結果、体積変化を生じない特異的な組成が存在することを見出している。同材料と高いイオン伝導度を有する硫化物系固体電解質を組み合わせた全固体電池は、界面構造が安定であり長寿命の全固体電池として作動可能である。[5] また、実用的な全固体電池の実現において求められている低拘束圧条件下でも、同材料を用いた全固体電池が安定に充放電可能であることも確認している。

今後、リチウムイオン電池の利用は世界中でさらに増えることが想定されるが、蓄電池の効率的なリサイクル手法確立が求められている。電池材料開発においてもエネルギー密度だけではなく、リサイクルに適した電池・電池材料開発が必要であり、その実現無しでは真の意味でのカーボンフットプリント削減は不可能であるといえる。

(1) I. Konuma, T. Aida *et al*., and N. Yabuuchi, *Energy Storage Materials*, **66**, 103200 (2024).
(2) A. Kanno, K. Nakura, T. Ohta *et al*., and N. Yabuuchi, *ACS Energy Letters*, **8**, 2753 (2023).
(3) Z. Yanjia, B.D.L. Campéon *et al*., and N. Yabuuchi, *Advanced Energy Materials*, **14**, 2304074 (2024).
(4) Y. Miyaoka, M. Nakayama, K. Ohara *et al*., and N. Yabuuchi, *ACS Central Science*, **10**, 1718 (2024).
(5) I. Konuma, T. Miyuki, K. Ohara *et al*., and N. Yabuuchi, *Nature Materials*, **22**, 225 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S8-3(13号館1321)

セッション15（学生講演・一般講演）

座長:北村 尚斗(東京理科大学)

主催：電池技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S8-3_3_12(学生講演)]

3d遷移金属3種混合リチウム過剰系正極材料の結晶PDF解析

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

13:15 ~ 13:30

[S8-3_3_13(一般講演)]

Electrolyte adsorption on NCM cathodes via neural network potential approach

〇タボロシ アティラ[1]、古山 通久[1]、是津 信行[1] (1. 信州大学)

13:30 ~ 13:45

[S8-3_3_14(学生講演)]

RFマグネトロンスパッタリング法によるLi_2MnO_3薄膜の合成と電気化学特性

〇山中 一輝[1]、李 炎釗[1]、渡邊 健太[1]、清水 啓佑[1]、鈴木 耕太[1]、菅野 了次[1]、平山 雅章[1] (1. 東京科学大学)

13:45 ~ 14:00

[S8-3_3_15(学生講演)]

Non-Destructive Estimation of State-of-Health in Lithium-Ion Batteries through Evaluation of Cathode Contact Resistances

〇PLATHONG PEERADA[1]、辻本 尚大[1]、宮原 雄人[1]、宮崎 晃平[1]、坂本 遼[2]、安部 武志[1,2] (1. 京都大学大学院工学研究科、2. 京都大学産官学連携本部)

©公益社団法人電気化学会

3d 遷移金属 3 種混合リチウム過剰系正極材料の結晶 PDF 解析

○中塚海斗[1]，濱本楽[1]，乙倉悠人[1]，廣井慧[2]，尾原幸治[2]，大石昌嗣[1]（徳島大学[1]，島根大学[2]）

Crystal PDF Analysis of 3d-Transition-Metal Triple Mixed Lithium-rich Layered Oxides
Kaito Nakatsuka,[1] Raku Hamamoto,[1] Yuto Otokura[1], Satoshi Hiroi[2], Koji Ohara[2], Masatsugu Oishi[1] (Tokushima Univ.,[1] Shimane Univ.[2])

１．目的

リチウムイオン二次電池(Lithium-ion battery, LIB)は高エネルギー密度の二次電池であることからスマートフォンなどのポータブルデバイスや電気自動車(Electric vehicle, EV)に使用されており，現代の生活において必要不可欠である．しかしEV はガソリン車に比べ航続距離が短いという問題があり，充放電容量の向上が求められている．従来の正極材料である $LiCoO_2$ は層状構造を有する六方晶系材料(空間群$R\bar{3}m$)であり充放電時の Li^+の脱離挿入時に結晶構造を保ったまま充放電を繰り返す[1]．一方 Li_2MnO_3 などの Li 過剰系層状酸化物正極材料(Lithium-rich layered oxide, LLO)は初期充放電により結晶構造が乱れ，低結晶構造にて従来の正極材料よりも高い容量を発現している．しかしサイクル特性が低く，充放電サイクルに伴い乱れた立方晶スピネル相と未反応の Li_2MnO_3 相が生成されることが報告されたが[2]，いまだ不明な点が多い．そこで本研究では高容量である Li_2MnO_3 とサイクル特性の良い $LiMeO_2$ (Me = Ni, Co, Mn)を 3:7 で混合した LLO 電極(3-7 系 LLO)について，主に非晶質材料の構造解析に用いられる二体分布関数(Pair distribution function, PDF)解析を用いて充放電サイクルによる構造変化を解明したので報告する．

２．実験

3-7 系 LLO で Co が多量の $Li_{1.12}Ni_{0.06}Co_{0.50}Mn_{0.32}O_2$ (Co-rich LLO)を合成した．Co-rich LLO は Ni 源として $Ni(NO_3)$-$6H_2O$（和光純薬工業，98.0%），Co 源として $Co(NO_3)$-$6H_2O$（和光純薬工業，99.5%），Mn 源として $Mn(NO_3)$-$6H_2O$（和光純薬工業，99.9%），$NaHCO_3$（キシダ化学，99.5%）を共沈法により前駆体を作製し，得られた前駆体と Li 源である LiOH-H_2O（和光純薬工業，100%）を固相法により合成した．得られた正極活物質粉末を用いて合材電極を作製し，セルを作製した．充放電装置（SD8，明電北斗）を用い，室温にて，電流値 20 mA/g，カットオフ電位を 2-4.8 V で充放電評価を行った．充放電後のセルを Ar 雰囲気で解体し正極粉末をキャピラリーに封入した．これらの試料を X 線全散乱測定（SmartLab 9 kW，リガク）し，散乱データ $I(q)$を取得し，バックグラウンドデータを差し引くことで構造因子 $S(q)$を得た．構造因子 $S(q)$をフーリエ変換し，相関距離での原子の存在確率を示す $G(r)$を算出した．得られた $S(q)$と $G(r)$を用いて結晶 PDF 解析ソフトにて構造情報の精密化を行った．

３．結果および考察

Co-rich LLO の充放電結果は初期放電容量 211 mAh/g，20 サイクル放電容量は 151 mAh/g であり，初期容量は高いがサイクル劣化が大きかった．全散乱測定にて Co-rich LLO の充電前材料(pristine)，1 サイクル半充電(1c-half)，1 サイクル充電後(1c)，1 サイクル放電後(1d)，20 サイクル充電後(20c)，20 サイクル放電後(20d)の散乱データを得た．図 1 に Co-rich LLO の pristine，1c-half，1c，1d の $G(r)$プロファイルを示す．Pristine から 1c-half で $G(r)$のピーク強度が弱まり，1c-half から 1c でさらに弱まった．1c から 1d でピーク強度は大きくなったが，pristine よりも小さく 1 サイクルの充放電前後では結晶構造が変化したことが読み取れる．得られた PDF データを用いて結晶 PDF 解析を行った．Pristine は $LiMeO_2$ (空間群$R\bar{3}m$)と Li_2MnO_3(空間群$C2/m$)の 2 相共存モデル，その他は $Li_{1.12}MeO_2$ (空間群$R\bar{3}m$)単相の構造モデルで解析を行った．結晶 PDF 解析結果から Co-rich LLO の Li 層八面体サイトと Li 層四面体サイトの遷移金属占有率を得た．充電時に遷移金属層の遷移金属が Li 層八面体サイトと四面体サイトに移動し，放電時に元の遷移金属層に戻ることが確認された．しかし 20 サイクルでは放電後も Li 層四面体サイトに遷移金属が残り，サイクル劣化の要因の一つと考えられる．

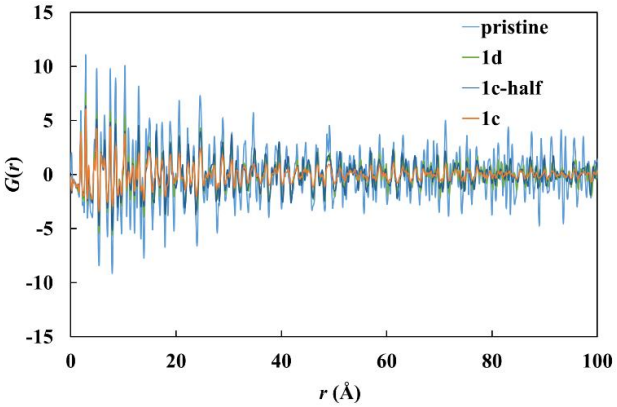


Fig. 1 $G(r)$ profiles of the LLO electrode

(1) J. B. Goodenough, Y. Kim Chem. Mater. 22 (3) (2010) 587-603.
(2) M. Oishi, K. Ohara, et al. J. Phys. Chem. C, 124, (2020) 24081-24089.

謝辞：本研究の一部は（独）日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金(23H02068)基盤研究（B）の助成を受けて行ったものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Electrolyte adsorption on NCM cathodes via neural network potential approach

○タボロシ　アティラ[1]，古山　通久[1]，是津　信行[1]（信州大学[1]）

Electrolyte adsorption on NCM cathodes via neural network potential approach
Attila Taborosi,[1] Michihisa Koyama,[1] and Nobuyuki Zettsu[1] (Shinshu Univ.[1])

１．目的

Understanding electrolyte adsorption on lithium-ion battery (LIB) cathodes is essential for optimizing cathode electrolyte interface (CEI) and enhancing battery performance. $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (NCM) cathodes exhibit different surface properties depending on their composition and synthetic conditions, influencing CEI formation and long-term stability. The interactions at the atomic level between the electrolyte components and the cathode surface are critical in determining the stability and functionality of the CEI. However, traditional computational methods such as density functional theory (DFT) are limited in their ability to efficiently explore the complex energy landscape of these interactions. We investigated the adsorption of ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) on various NCM surfaces to identify key trends in adsorption behavior that contribute to the formation of stable CEI using universal neural network potential (UNNP)[1].

２．計算

The DFT calculations were performed using the GGA functional of PBE implemented in Vienna Ab initio Simulation Package (VASP) software. The UNNP called Preferred Potential (PFP) was adopted as an alternative method implemented in Matlantis software. The surface models were constructed as 5x2x1 supercells of the bulk with 10 layers for surface energy and 6 layers for adsorption simulations. During the geometry optimization, the top three layers were relaxed, while the rest of the model was fixed. The (104), (003), (012) and (101) surface planes each with different terminations were considered. In total, 36 different surface combinations were created, and their surface energies were determined and compared using the two methods (DFT and UNNP) and different NCM types (523, 622, 811). The EC and DMC adsorption studies were carried out on the previously determined most preferable surfaces with $Li_{1.0}$, $Li_{0.9}$ and $F_{0.2}$ compositions using only UNNP method. The 21 initial adsorption configurations for both EC and DMC were examined for each NCM types, on four different surface types. The theoretical infrared (IR) spectra were determined using the UNNP method along the charges of different atoms (C, H, and O) in the EC and DMC molecules to determine their dipole moments and calculate the vibrational modes and infrared intensities.

３．結果および考察

We explored the most energetically favorable surface planes and terminations of different NCM cathodes using DFT and UNNP methods. The (104) and (003) planes exhibited the lowest surface energies, making them the most stable configurations. The coordination environment of the transition metals (TM) on these surfaces played a significant role, with the (104) and (003) planes exhibiting five or six coordinates, while the (012) and (101) planes featured three of four coordinates. The surface energy of (104) decrease, while (003) increased with an increase in the number of Ni ions in the TM layer. EC and DMC adsorption exhibited distinct behaviors depending on the NCM types and surface terminations, affecting the CEI formation. DMC preferred the $H_{DMC}\cdots O$ interaction, while EC preferred the $O_{EC}\cdots TM/Li$ interactions (Fig. 1). Among the NCM types, NCM622 exhibited the stronger adsorption energies, whereas NCM523 and NCM811 displayer weaker adsorption. Delithiation led to a slight increase in adsorption energy for EC and DMC, however the configurations remained unchanged. Fluorination modified surface reactivity, increasing binding affinities and altering interaction behavior. Overall, these findings suggest that the Ni content in the TM layer and surface modification such as fluorination can affect the CEI properties.

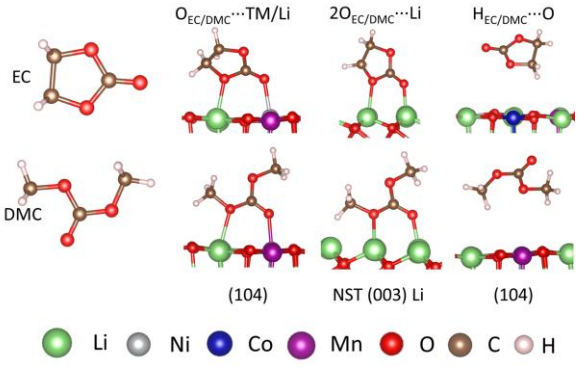


Fig 1. The key representative adsorption structures of EC/DMC for the (104) and (003) surface planes

(1) A. Taborosi, H. Shiiba, M. Koyama, and N. Zettsu, *ACS Omega* **9**, 41, 42116-42126 (2024).

This work was supported by JST, CREST Grant Number JPMJCR21B3, Japan.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

RF マグネトロンスパッタリング法による Li_2MnO_3 薄膜の合成と電気化学特性

○山中 一輝，李 炎釗，渡邊 健太，清水 啓祐，鈴木 耕太，菅野 了次，平山 雅章（東京科学大）

Synthesis and Electrochemical characterization of Li_2MnO_3 films by RF magnetron sputtering

Kazuki Yamanaka, Ri Enchyou, and Kenta Watanabe, Keisuke Shimizu, Kota Suzuki, Ryoji Kanno and Masaaki Hirayama (Science Tokyo)

１．目的

リチウム過剰層状岩塩型酸化物は，初期サイクル時に充放電活性相に相転移し，300 $mAhg^{-1}$ 以上の容量を有するリチウムイオン電池(LIB)正極である [1]．液系 LIB では有機電解液界面での安定性に課題があるが，全固体 LIB の固体電解質界面ではサイクル安定性に優れる [2]．固体固体界面での活性化や活性相の構造安定性についての理解は十分でない．薄膜電極は，化学組成に加えて結晶面や界面積が規定できることから，正極/電解質界面現象の解析に適した反応場を提供する．本研究では，RF マグネトロンスパッタリング法で Li_2MnO_3 正極のエピタキシャル膜を合成することを目的とした．Li_2MnO_3 のエピタキシャル成長条件を探索し，組成，構造および Li_2MnO_3 正極/Li_3PO_4 電解質/Li 負極からなる薄膜電池の充放電特性を評価した．得られた結果から，Li_2MnO_3 膜の組成・構造と充放電活性の関連を調べた．

２．実験

$SrTiO_3$(100)単結晶基板上に RF マグネトロンスパッタリング（RF-MS）法で，集電体 $SrRuO_3$ 膜を 504 °C で 48-60 nm 堆積させたのち，正極 Li_2MnO_3 膜を 504-650 °C で 4 時間積層した．RF 出力，チャンバー雰囲気は共に，70 W，0.76 Pa，$Ar/O_2 = 7.0$ に設定した．作製した薄膜の配向性を X 線回折（XRD），形態を X 線反射率（XRR），原子間力顕微鏡（AFM），組成を誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS）で調べた．Li_2MnO_3 膜上に RF-MS 法により，電解質 Li_3PO_4 膜を 100 W, 0.35 Pa, 酸素フロー無しで 1.2 µm 堆積させた後，負極 Li 膜を抵抗加熱蒸着法により 1.0-1.5 µm 積層させることで薄膜電池を作製した．作製した薄膜電池の電気化学特性を定電流充放電法で調べた．

３．結果および考察

XRD 図形から基板面直方向に 20-2，面内<110>方向に 020, 060, 202, <100>方向に 131 に指数づけ可能な反射が観測され，Li_2MnO_3 膜のエピタキシャル成長を確認した．成膜温度が高いほど 020 反射の半値幅が小さく，結晶性が向上した一方で，*ortho*-$LiMnO_2$ に帰属可能な反射が観測された．高温下で Mn^{4+}が還元したと考えられる．AFM 像と XRR 解析から，*ortho*-$LiMnO_2$ が生成すると膜の緻密性が低下した．ICP-MS 測定から，基板温度が低く，スパッタリングターゲットの総使用時間が長いほど，Li/Mn mol 比が増大する傾向が見られた．高温下の Li 欠損，ターゲット表面組成ズレ，Li と Mn のスパッタリング率の違い [3] により，薄膜組成が変化する可能性が示唆された. 得られた Li_2MnO_3(20–2)膜で作製した Li/Li_3PO_4/Li_2MnO_3/$SrRuO_3$/$SrTiO_3$ 電池は，異なる初期活性化速度，最大放電容量，出力レート特性を示した．Fig. 1 に Li_2MnO_3 膜の合成温度，最大放電容量，活性化速度，0.5 C に対する 20 C の容量維持率をまとめる．活性化速度は式(1)で定義した．活性化が速い Li_2MnO_3 膜ほど最大放電容量が大きい一方，レート特性に乏しいことがわかった．さらに，合成温度が高いほど，活性化が速く，最大放電容量が大きい傾向が見られた．合成条件で Li_2MnO_3 膜の初期構造が変化し，活性相の充放電特性に影響した．容量，反応速度，サイクル安定性に優れる Li_2MnO_3 系正極材料を形態の影響を排除して探索できる可能性を示した．今後，薄膜の構造・組成を制御し，充放電特性に優れる活性相を見い出した上で，電気化学および構造解析から反応機構を明らかにしたい．

$$\text{活性化速度} = \frac{(\text{2nd サイクル放電容量})-(\text{初回放電容量})}{(\text{最大放電容量})-(\text{初回放電容量})} \quad (1)$$

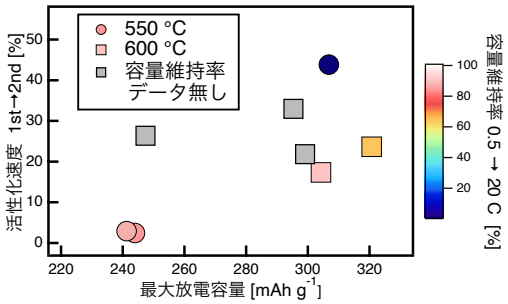


Fig. 1 Scatter plots which show the correlation between various charge-discharge characteristics of the batteries fabricated so far at different temperatures.

(1) S. Taminato et al, *Chem. Commun.*, 51, 1673 (2015)
(2) K.Hikima et al, *Chem. Lett.*, 48, 192 (2019)
(3) 金原粲, 薄膜の基本技術 第 3 版, 東京大学出版会, 2008, 73-120

謝辞
本研究は，JST 革新的 GX 技術創出事業（GteX）JPMJGX23S5 の支援を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Non-Destructive Estimation of State-of-Health in Lithium-Ion Batteries through Evaluation of Cathode Contact Resistances

○Plathong Peerada[1]，辻本 尚大[1]，宮原 雄人[1]，宮崎 晃平[1]，坂本 遼[2]，安部 武志[1,2]
(京都大学大学院工学研究科[1]，京都大学成長戦略本部[2])

Non-Destructive Estimation of State-of-Health in Lithium-Ion Batteries through Evaluation of Cathode Contact Resistances
Peerada Plathong,[1] Shota Tsujimoto,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki,[1] Ryo Sakamoto,[2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ.,[1] IAC, Kyoto Univ.)

1．Introduction

State-of-health (SOH) indicates a level of degradation at a current condition of the battery cell, which is useful for safety and suitable application of lithium-ion batteries (LIBs). Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) to determine internal resistances of the LIBs is a promising non-destructive method that can estimate SOH, although their relationship is sometimes quite complicated.[1] Among internal resistances, the contact resistance, which appears on the interface between the bulk electrode material and the current collector, is sometimes regarded as a main part of the internal resistance especially in the case of high-power LIBs.[2] The contact resistance is therefore expected to be a potential SOH indicator of LIBs. In this work, EIS of degraded LIBs was conducted to monitor changes of internal resistances. By focusing on the cathode contact resistance, which was a large part of the full cell impedance, the relationship between SOH and the cathode contact resistance, and impact of electrolyte additives were investigated.

2．Experimental

Laminated LIBs comprising of $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523) and graphite with nominal capacity of 380 mAh were used. The electrolyte was 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/ethylene carbonate–diethyl carbonate (3:7 by volume) containing vinylene carbonate–fluoroethylene carbonate (VC–FEC, 1 wt% each), or without the additives.

The accelerated degradation test was conducted by repeating the following three steps: (1) Two low-rate charge–discharge cycles were performed at a current density of 76 mA at 25 ℃ in the voltage range of 2.7–4.2V. (2) EIS was carried out in the frequency range from 1 MHz to 1 mHz. (3) One hundred high-rate charge–discharge cycles were performed at a current density of 760 mA at 60 ℃ in the voltage range of 2.7–4.2V. After the 1022 cycles in total, the LIB cells were disassembled and the harvested NCM and graphite electrodes were used to fabricate the coin-cell type symmetric cells for EIS measurement to identify internal resistances of each electrode.

3．Results and discussion

The low-rate discharge capacities roughly dropped to around 80% of their initial value after 1022 cycles. Compared to the LIB cells without additives, those with VC–FEC exhibited better high-rate and low-rate durability.

Nyquist plots of the full cells with VC–FEC (Fig. 1, left) had two semicircles. The semicircle at lower frequency, which was dependent upon temperature and voltage, was corresponded to charge transfer resistance.[3] The high-frequency semicircle, which exhibited little dependence on temperature and voltage, was assigned to the contact resistance in the NCM electrode because a similar semicircle was obtained from the result of the NCM symmetric cells.

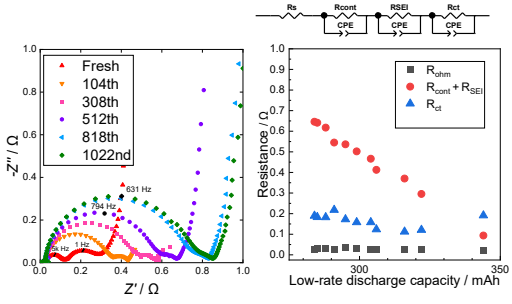


Fig. 1. (Left) Nyquist plots of the full cell with VC–FEC additives for overall 1022 cycles. (Right) Equivalent circuit of the full cell and evolution of internal resistances.

With the increment of charge–discharge cycles, the high-frequency semicircle of the full cell (Fig. 1, left) was increased. A linear correlation (Fig. 1, right) was found between the high-frequency semicircle and the low-rate discharge capacity, suggesting that the SOH could be parameterized by the high-frequency semicircle. The slope of the linear correlation for the cell without the additives became steeper, indicating that suitable additive could suppress the increase of the contact resistance at the cathode. Further discussion regarding the effect of electrolyte additives on degradation behaviors will be discussed in the meeting.

(1) A. Guha and A. Patra, *IEEE Trans. Transp. Electrif.* **4**, 135–146 (2017).
(2) J. E. Vogel *et al., J. Electrochem. Soc.* **169**, 080508 (2022).
(3) A. S. Keefe *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **166**, A3272–A3279 (2019).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S8-3(13号館1321)

セッション16（学生講演・一般講演）

座長:宇賀田 洋介(横浜国立大学)

主催：電池技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S8-3_3_16(一般講演)]

Mn系正極材の耐久性向上とNCM811混合正極の安全性向上

〇鈴木 直人[1]、荒川 太地[1]、谷口 諄[1]、森下 正典[2] (1. 東ソー株式会社、2. 山形大学　次世代電池研究室)

14:15 ~ 14:30

[S8-3_3_17(一般講演)]

層状酸化物正極のサイクル劣化機構の解明における数理統計的アプローチ

〇川合 航右[1]、村上 諒[2]、南田 充朝[1]、永田 賢二[2]、吉川 英樹[2]、大久保 將史[1] (1. 早稲田大学、2. 物質・材料研究機構)

14:30 ~ 14:45

[S8-3_3_18(学生講演)]

LIB正極材料0.5Li_2MnO_3-0.5$Li(Mn_{10/24-x}Nb_xNi_{7/24}Co_{7/24})O_2$の電極特性と平均・局所・電子構造の関係

〇佐藤 聡彦[1]、石橋 千晶[1]、北村 尚斗[1]、井手本 康[1] (1. 東京理科大学大学院)

14:45 ~ 15:00

[S8-3_3_19(学生講演)]

Li過剰系正極材料$Li[Li,Ni,Mn]O_2$の電極特性

〇四宮 心[1]、中島 駿[1]、熊倉 真一[1]、Zacchary T. Gossage[1]、駒場 慎一[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

Mn 系正極材の耐久性向上と NCM811 混合正極の安全性向上

○鈴木直人[1]，荒川太地[1]，谷口諄[1]，森下正典[2]（東ソー株式会社[1]，山形大学[2]）

Improvement of durability and safety of NCM811 mixed cathode of Mn based cathode materials
Naoto Suzuki,[1] Taichi Arakawa,[1] Jun Taniguchi,[1] and Masanori Morishita[2] (Tosoh Corp.,[1] Yamagata Univ.[2])

１．目的

再生可能エネルギー及び電気自動車の更なる普及のため、リチウムイオン電池用正極材の Co 及び Ni 使用量低減が望まれている。Mn 系正極材は資源量が豊富で比較的高電圧である利点があるが、Mn 溶出に起因する耐久性に課題がある。本研究では、スピネル型マンガン酸リチウムを中心として、Mn 溶出抑制により耐久性向上を図るとともに、NCM811 との混合正極の安全性向上について検討した。

２．実験

Mn_3O_4(東ソー製)、Li_2CO_3 及び $Al(OH)_3$ を乾式で固相混合した後、焼成してスピネル型マンガン酸リチウム($Li_{1.07}Mn_{1.83}Al_{0.10}O_4$、以下 LMO)を合成した。得られた LMO にホスホン酸塩系キレート剤(3wt%)を添加し、キレート剤添加 LMO を得た。また、市販 $LiMn_{0.6}Fe_{0.4}PO_4$(LMFP)についてもキレート剤添加(2wt%)LMFP を調製した。得られた正極材を用いて 20mAh 単層ラミネートセル(正極：LMO/AB/PVdF=94/3/3、負極：人造黒鉛/PVdF=95/5、電解液：1M $LiPF_6$ EC-DEC(1:2 v/v%)＋VC 1%)を作製し、60℃で 200 サイクル充放電試験を行った(定電流値：1C、カットオフ電圧：3.0-4.2V)。比較として市販 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523)及び市販 $LiFePO_4$(LFP)の評価も行った。負極上 Mn 析出量を定量するため、充放電サイクル試験後のラミネートセルを Ar 雰囲気グローブボックス中で解体し負極を DMC で洗浄・風乾後、負極合剤を集電体(Cu)から剥離して塩酸・過酸化水素で Mn を抽出し、ICP で定量した。また、負極上の SEI 厚さを半定量するため、上記充放電サイクル試験後の負極について Ar スパッタリングによる深さ方向の ESCA 測定を行った。また、電解液中 HF 量確認のモデル試験として、LMO 及び NCM523 粉末 1g を上記電解液 15mL に浸漬して 85℃で 8 日間保存した後、電解液中の HF 量をイオンクロマトグラフにより定量し、正極材放電容量で規格化した。安全性評価は、キレート剤添加 LMO と市販 NCM811 の混合正極(LMO 30%混合)を用いて上記と同様の構成で 2Ah 積層ラミネートセルを作製し、過充電試験(10V)及び釘差し試験(4.2V 充電状態)を行った。

３．結果および考察

充放電サイクル試験の結果、サイクル維持率は市販 LMO の 80%に対しキレート剤添加 LMO は 87%と市販 NCM523 とほぼ同等まで向上した。ガス発生によるセルの膨れは認められなかった。また、負極上 Mn 析出量は市販 LMO の 810μg/g-黒鉛に対しキレート剤添加 LMO は 230μg/g-黒鉛と NCM523 同等まで低減した。負極上の SEI 厚さは市販 LMO に対してキレート剤添加 LMO は約 60%と見積もられ、NCM523 と同程度であった。よって、キレート剤添加による充放電サイクル特性向上の原因は、負極 Mn 析出量が減少し、負極上 SEI の過剰生成が抑制されたためと推定された。また、LMFP(正極：LMFP/AB/PVdF=88/7/5、カットオフ電圧：2.5-4.2V)も、キレート剤添加により 60℃、100 サイクル維持率が 89%から 92%に向上した。モデル試験による電解液中 HF 量は、市販 LMO の 9.1ppm に対しキレート剤添加 LMO は 2.1ppm で NCM523 と同程度であった。よって、キレート剤による負極上 Mn 析出量減少の一因は電解液中 HF の低減と考えられた。

安全性評価については、過充電試験において NCM811 単独正極では膨れが見られたが、LMO 30%混合正極では外見上の変化は認められなかった。また、釘差し試験において NCM811 単独正極では破裂・発火が生じたが、LMO 30%混合正極では外見上の変化は認められず、LMO 混合により安全性が向上した。

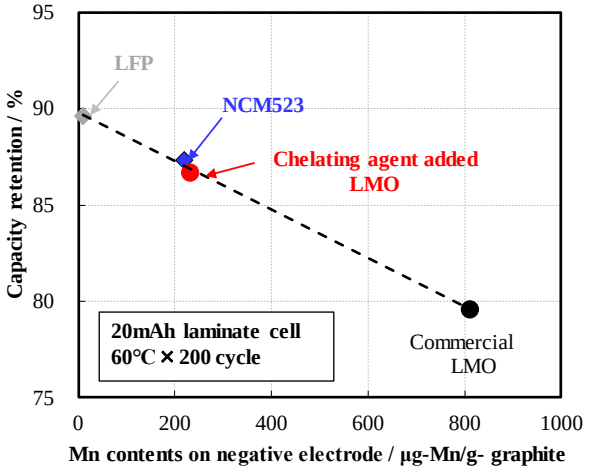


Fig.1. Relation between anode Mn deposition and cycle capacity retention.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

層状酸化物正極のサイクル劣化機構の解明における数理統計的アプローチ

○川合航右[1]，村上諒[2]，南田充朝[1]，永田賢二[2]，吉川英樹[2]，大久保將史[1]（早大[1]，NIMS[2]）

Mathematical and statistical approach to clarifying cycle degradation mechanism of layered oxide cathodes

Kosuke Kawai,[1] Ryo Murakami,[2] Atsusa Minamida,[1] Kenji Nagata,[2] Hideki Yoshikawa,[2] Masashi Okubo [1]
(Waseda Univ.,[1] National Institute for Materials Science[2])

１．目的

電気自動車の市場拡大に伴い、リチウムイオン電池（LIB）の長寿命化が求められている。LIB のサイクル劣化の要因として、電解液の酸化還元分解によって生じる被膜抵抗の増加[1]、Li^+挿入/脱離に伴う電極材料の体積変化に起因する粒子割れ[2]および遷移金属の移動[3]など、電極の表面から内部まで様々な機構が報告されている。本研究では、数理統計的手法を用いることで異なる一次元データから一律に特徴量を抽出し、電極材料の性能低下に対する各一次元データの説明性を相対的に評価する手法を提案する。代表的な LIB 正極である層状岩塩型 $LiMO_2$ を題材に、充放電サイクル後の電極の粉末 X 線回折（XRD）パターンおよび X 線光電子分光（XPS）スペクトルに対して同手法を適用した。

２．実験

$Ni_{0.7}Mn_{0.3}(OH)_2$ および $LiOH\cdot H_2O$ を混合し、酸素雰囲気下 1123 K で 10 時間焼成することで、$LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 粉末を得た。$LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 電極を作用極、Li 金属を対極、1 mol/L $LiPF_6$ ethylene carbonate/diethyl carbonate (1:1 v/v%)を電解液として用いたコインセルを作成し、定電流充放電測定を行った。カットオフ電位は 4.3 および 4.5 V (vs Li/Li^+) とした。充放電前および 1, 10, 20, 50, 10, 200 回の充放電サイクルを行った後のコインセルをアルゴン雰囲気グローブボックス内で解体し、取り出した電極箔の表面を diethyl carbonate で洗浄することで、ex situ 分析用試料を用意した。XRD パターンをあいちシンクロトロン光センター（λ = 0.8 Å, BL5S2）、XPS スペクトルを物質・材料研究機構（Al Kα 線, PHI Quantes）において測定した。各充放電サイクル数に対応する放電容量を目的変数、対応する XRD パターンおよびそれらの平均の差分を特徴量とした部分的最小二乗（PLS）回帰を行った。XPS サーベイスペクトル（0–1380 eV）に対して、同様に PLS 回帰を行った。得られた基底の係数を特徴量、放電容量を目的変数として、特徴量選択を伴うベイズ線形回帰[4]を行った。

３．結果および考察

定電流充放電測定の結果、200 サイクル後の容量維持率は 4.3 および 4.5 V カットオフ時でそれぞれ 90%および 76%となった（Fig. 1）。PLS 回帰により得られた 3 つの基底を用いて放電容量の実測値を予測したところ、XRD パターンを用いた場合、根平均二乗誤差は 4.3 および 4.5 V カットオフ時でそれぞれ 3.1 および 3.7 mAh/g となった。一方、XPS サーベイスペクトルではそれぞれ 0.75 および 0.81 mAh/g となった。XRD パターンおよび XPS サーベイスペクトルに対応する基底 3 個の係数をカットオフ電圧ごとにまとめ、特徴量選択を伴うベイズ線形回帰を行った結果、4.3 V カットオフ時には XPS サーベイスペクトルの第 1 および第 2 基底、4.5 V カットオフ時には XPS サーベイスペクトルの第 1 基底の係数が放電容量と強く相関することが分かった。したがって、XRD パターンと比べて XPS サーベイスペクトルの方が、今回用いた $LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 電極の劣化に対して高い説明性を有することが示唆された。さらに、放電容量に対する説明性が最も高い基底スペクトルを確認したところ、C 1s および F 1s ピーク領域における強度の増減、また O 1s ピーク領域におけるピークシフトが見られた。以上より、今回用いた $LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 電極の劣化の主要因は、(i) 電解液の酸化分解による高抵抗被膜の生成、(ii) $LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ 粒子の表面における酸素の化学状態変化であることが示唆された。

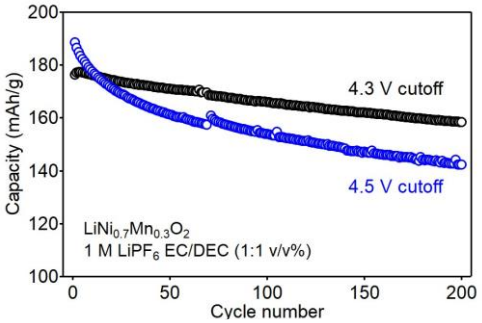


Fig. 1 Cycle performance of $LiNi_{0.7}Mn_{0.3}O_2$ cathode in 1 mol/L $LiPF_6$ EC/DEC (1:1 v/v%) with cutoff voltages of 4.3 and 4.5 V.

(1) H.-H. Ryu, *et al.*, *Chem. Mater.* 30, 1155–1163 (2018).
(2) P. Yan, *et al.*, *Nat. Commun.* 8, 14101 (2017).
(3) Y. Haijun, *et al.*, *Energy & Environ. Sci.* 3, 1068–1078 (2014).
(4) K. Nagata, *et al.*, *IPSJ Online Trans.* 8, 25–32 (2015).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

LIB 正極材料 $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24-x}Nb_xNi_{7/24}Co_{7/24})O_2$ の電極特性と平均・局所・電子構造の関係

○佐藤　聡彦，石橋　千晶，北村　尚斗，井手本　康（東京理科大学）

Electrode properties and average/local/electronic structure of positive electrode material $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24-x}Nb_xNi_{7/24}Co_{7/24})O_2$ for lithium ion batteries

Toshihiko Sato, Chiaki Ishibashi, Naoto Kitamura, and Yasushi Idemoto (Tokyo Univ. Science)

１．目的

多くの小型機器などに用いられているリチウムイオン電池は、大型用途への応用のため、より高いエネルギー密度の達成が期待されている。Li_2MnO_3-$Li(Mn,Co,Ni)O_2$ 系固溶体は高エネルギー密度を示し、高容量を示すことから正極材料として注目されているが、問題点として初期充電時において酸素脱離による不可逆容量が生じること、低レート特性が報告されている。また、当研究室の先行研究により、$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24}Co_{7/24}Ni_{7/24})O_2$ の組成が優れたサイクル特性を示すことを明らかにしている [1)]。本研究では、上記の問題点の改善と更なる高容量化、安定性の向上を目的として、この系に Nb 置換を行った $0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24-x}Nb_xNi_{7/24}Co_{7/24})O_2$ (x=0.05)を新たに合成し、Nb 置換した試料の電池特性の評価および放射光 X 線・中性子回折測定による結晶・電子構造、さらには XAFS による電子・局所構造の検討を行い、Nb 置換の効果を検討することを目的とした。

２．実験

$0.5Li_2MnO_3$-$0.5Li(Mn_{10/24-x}Nb_xNi_{7/24}Co_{7/24})O_2$ (x=0, 0.05)を共沈法および固相法で合成した。得られた試料の相を同定するため粉末 X 線回析測定を行い、ICP 測定により金属組成を決定した。また、SEM と粒度分布測定により粒子形態を評価した。電気化学測定として、HS セルを用いて充放電サイクル試験(2.5~4.8 V vs. Li/Li^+, 0.1C)により電池特性の検討を行った。合成した試料と充放電試験後の電極について放射光 X 線回折測定(BL19B2, SPring-8)及び、中性子回折測定(iMATERIA, J-PARC)から Rietveld 法(RIETAN-FP,Z-Rietveld)を用いて平均構造解析を行い、電池特性との相関関係について検討した。さらに XAFS(BL14B2, SPring-8)による電子・局所構造の解析を行った。

３．結果および考察

x=0, 0.05 について合成を行った。粉末 X 線回折測定によって得られたピークはすべて、単結晶 *C*2/*m* で帰属できた。また、ICP 測定により Nb の組成は目的組成よりも小さい値であったが、他の組成は制御されていることが確認できた。充放電試験結果より(図 1)、x=0 と比較して、x=0.05 は初回放電容量が 240 mAh/g まで増加し、サイクル特性も向上する傾向が見られた。電池特性と結晶構造の関係を明らかにするため、放射光 x 線回折を用いて、x=0,0.05 の 5 回充放電前後において Rietveld 解析を用いて平均構造を決定した。その結果、5 回充放電前後において占有率の比較を行ったところ、x=0 では Li 層の Li の 4h サイトは減少し、Li 層の Ni の 2c サイトは減少、Ni の 4h サイトは増加が見られた。一方 x=0.05 では Li 層の Li の 4h サイトは増加、Li 層の Ni の 2c サイトは減少が抑制され、Ni の 4h サイトは増加が抑制された。このことから容量・サイクル特性の向上につながったと考えられる。さらに金属-酸素間の結合長と結合角により算出した歪みパラメータを比較した結果、Nb 置換後、充放電前後において歪みの増加が抑制され、サイクル特性の向上につながったと考えられる。また、中性子回折測定により、合成した試料と充放電試験後の電極について結晶構造を詳しく検討した。さらには XAFS により充放電前後においての遷移金属の価数変化、歪みの変化についても検討を行った。その結果、XANES では 5 回充放電前後において価数変化は特に見られなかった。また、EXAFS では Nb 置換後に歪みが抑制されていることがわかり、サイクル特性の向上につながったのではないかと考えられる。

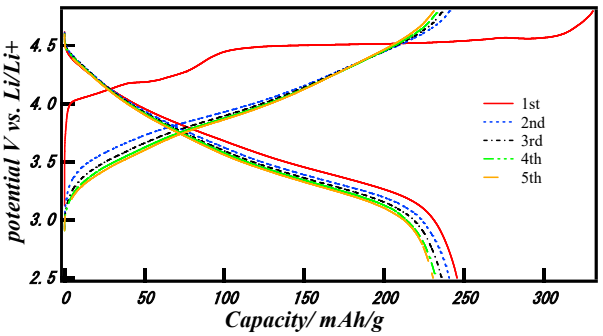


図 1 Nb 置換体(x=0.05)の充放電曲線

1) 桐林夢徳，石田直哉，北村尚斗，井手本康，*第 59 回電池討論会要旨集*, 1C13 (2018).
2) Y. Idemoto et.al. *ACS Applied Energy Materials,* **6**, 8327-8335 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li 過剰系正極材料 Li[Li,Ni,Mn]O_2 の電極特性

○四宮心 [1]，中島駿 [1]，熊倉真一 [1], Zachary T. Gossage[1]，駒場慎一 [1]（東京理科大 [1]）

Electrochemical properties of Li-rich cathode material of Li[Li,Ni,Mn]O_2
Shin Shinomiya,[1] Shun Nakajima,[1] Shinichi Kumakura,[1] Zachary T. Gossage,[1] and Shinichi Komaba[1]
(Tokyo University of Science[1])

1．目的

リチウムイオン二次電池用正極材料として層状酸化物 $LiMeO_2$ (Me = Al, Mn, Co, Ni)が広く使われており，更なるエネルギー密度の向上が求められている．Li 過剰系層状酸化物は，遷移金属サイトを Li が占有し，遷移金属イオンの酸化還元に加えて格子酸素の酸化還元反応も寄与することで，高い可逆容量を示すことが知られている [1, 2]．本材料系は Me 金属種や構成比，Li/Me 比といった組成の違いで，電気化学特性が大きく変化することが知られている [3]．本研究ではコバルトフリー組成である $Li[Li_x(Ni_yMn_{1-y})_{1-x}]O_2$ 材料群、特に $y = 0.38$ に着目し(Fig. 1)，組成および粒子形態も考慮した合成条件の最適化を行った．また，それらが電気化学特性に与える影響を調査し，系統的な比較を行うことで，電池特性を高めるうえで重要となる材料特性の抽出を試みた．

2．実験

目的物の $Li[Li_x(Ni_{0.38}Mn_{0.62})_{1-x}]O_2$ は固相法により合成した．原料の $(Ni_{0.38}Mn_{0.62})(OH)_2$ と Li_2CO_3 を混合したのちペレット成形し，空気中 920 °C で 10 時間の焼成後，室温まで徐冷することで合成した．得られた試料は，放射光 XRD, SEM , ICP-AES，電気化学測定により評価した．電気化学測定はコイン型セルを用いて行い，作用極には活物質，導電助剤および結着剤を 8 : 1 : 1 の重量比で混合し，Al 箔に塗布した合剤電極，対極には Li 金属箔，電解液には 1 mol dm^{-3} $LiPF_6$/炭酸エチレン(EC)：炭酸ジメチル(DMC) (= 1 : 1 v/v)を使用した．

3．結果および考察

得られた試料(以降 NMO-x と表記，x は仕込みの Li 過剰量)の放射光 X 線回折図形を Fig. 2 に示す．回折線は菱面体晶系の空間群 R-3m に帰属可能であり，2θ = 7 度付近には Li 過剰系に特徴的な超格子構造に由来するピークが確認された [2]．また，Li 過剰量に対して系統的な格子定数の変化と超格子ピーク強度の増加が見られ，目的とする単相試料群が得られたことを確認した．初回充放電曲線を Fig. 3 に示す．いずれの試料も 4.6 V 付近にアニオンレドックス由来の電位平坦部が見られ，NMO-0.20 が最も大きな初回放電容量を示した．$x \geqq 0.26$ の試料において容量が減少したのは，アニオンレドックスの反応速度の遅さに起因すると考えられる．発表では，構造解析結果と，異なる Ni/Mn 比間での系統比較も併せて議論する．

(1) K. Luo, P. G. Bruce, *et al*., *Nature Chem.*, **8**, 684-691 (2016).
(2) N. Yabuuchi, S. Komaba, *et al*., *J. Am. Chem. Soc*., **133**, 4404-4419 (2011).
(3) J. Li, J. R. Dahn, *et al*., *Chem. Mater*., **26**, 7059-7066 (2014).

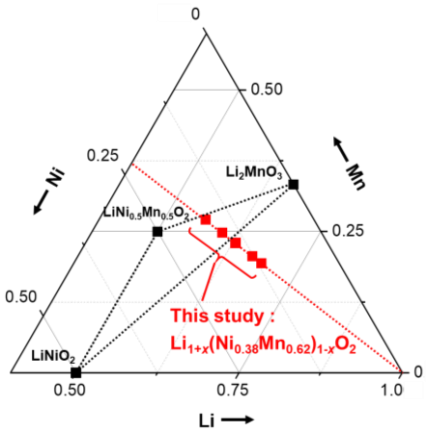


Fig. 1. Phase diagram with red points indicating the compositions synthesized in this study

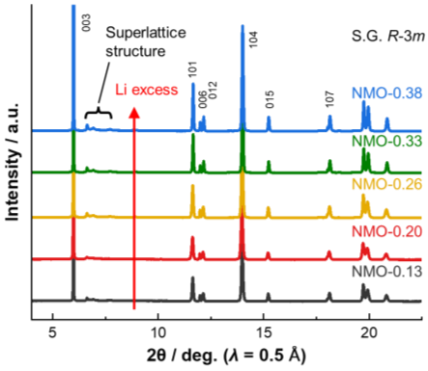


Fig. 2. SXRD patterns of Li-rich oxides of $Li[Li_x(Ni_{0.38}Mn_{0.62})_{1-x}]O_2$.

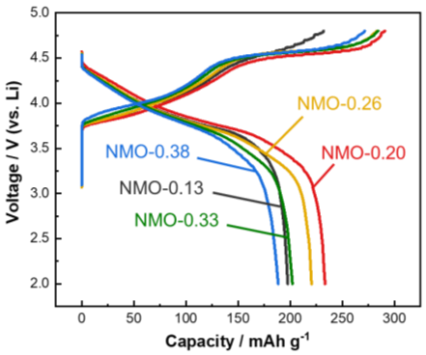


Fig. 3. Charge and discharge curves of $Li[Li_x(Ni_{0.38}Mn_{0.62})_{1-x}]O_2$ in Li cell.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S8-3(13号館1321) | 電池の新しい展開

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 15:45 S8-3(13号館1321)

セッション17（学生講演）

座長:荒地 良典(関西大学)

主催：電池技術委員会

15:00 ~ 15:15

[S8-3_3_20(学生講演)]

ニオブを含有させたコバルトフリー高耐久ニッケル系層状材料

〇浜崎 由茉[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

15:15 ~ 15:30

[S8-3_3_21(学生講演)]

Li過剰モリブデン酸化物の電気化学特性と影響する各種因子の検討

〇見上 耀介[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1] (1. 横浜国立大学)

15:30 ~ 15:45

[S8-3_3_22(学生講演)]

高性能リチウムイオン電池用Mn系正極材料の電気化学特性に影響する因子の検討

〇元木 千波矢[1]、宇賀田 洋介[1]、藪内 直明[1]、繁田 徳彦[2] (1. 横浜国立大学、2. ビー・エム・ダブリュー株式会社)

©公益社団法人電気化学会

ニオブを含有させたコバルトフリー高耐久ニッケル系層状材料

○浜崎由茉，宇賀田洋介，藪内直明（横浜国立大学）

Cobalt-free Durable Nickel-based Layered Materials with Niobium Ions

Yuma Hamasaki, Yosuke Ugata, and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

１．目的

現在実用化されているリチウムイオン電池には三元系正極材 (NMC) 等が広く用いられているが、Co 資源の偏在や高エネルギー密度化の観点から、Ni のみから構成された $LiNiO_2$ が三元系正極材の代替として期待されている。しかし、充電時に遷移金属層にある Ni イオンの隣接する Li 層の四面体サイトへの移動に起因する材料表面の不安定化により、電解液の分解と Li イオンの再挿入が妨げられ、高電圧領域での容量劣化が進行する。[1] 一方、Nb の添加により $LiNiO_2$ のサイクル特性が向上されることが報告されている。[2] 本研究では $LiNiO_2$ への Nb 添加によるサイクル特性の向上とそのメカニズムの解明に向けた検討を行った。

２．実験

$Ni(OH)_2$ と Nb_2O_5 を湿式ボールミルによって混合した後、$LiOH \cdot H_2O$ を加えて乳鉢と乳棒を用いて混合し、ペレットに成型後、O_2 雰囲気下で 650 ºC 12 h 焼成して $LiNi_{1-x}Nb_xO_2$ を得た。得られた試料を X 線回折測定 (XRD) と走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した。得られた試料を用いて、負極に Li 金属、電解液に 5.5 M $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA) in dimethyl carbonate (DMC)[3] とアラミド塗工ポリオレフィンセパレーターを使用した二極式セルを作製し、電気化学特性を評価した。

３．結果および考察

Figure 1 に化学両論組成の $LiNiO_2$ および Nb を添加した $LiNi_{0.99}Nb_{0.01}O_2$ と $LiNi_{0.96}Nb_{0.04}O_2$ の X 線回折図形と SEM 像を示す。いずれの試料も α-$NaFeO_2$ 型の層状構造を有することが確認された。また、Nb の添加量を増加させることで 104 回折線に対する 003 回折線の強度比が増加しており、カチオンミキシングが進行し、アンチサイト欠陥が増加していることが確認された。また、SEM 観察により、Nb 添加によって一次粒子径が小さくなっていることがわかった。次に、Fig. 2 に各試料の充放電曲線を示す。Nb 添加により最大放電容量の増加と容量維持率の向上がみられた。これらの結果は、一次粒子径の減少による活物質中の Li イオン移動距離の減少、およびアンチサイト欠陥の存在による Ni イオンの隣接する四面体サイトへの移動抑制に起因すると考えられる。[4] 当日はこれらの結果に加えて、Nb 添加による $LiNiO_2$ の充電時の結晶構造変化について詳細に議論する。

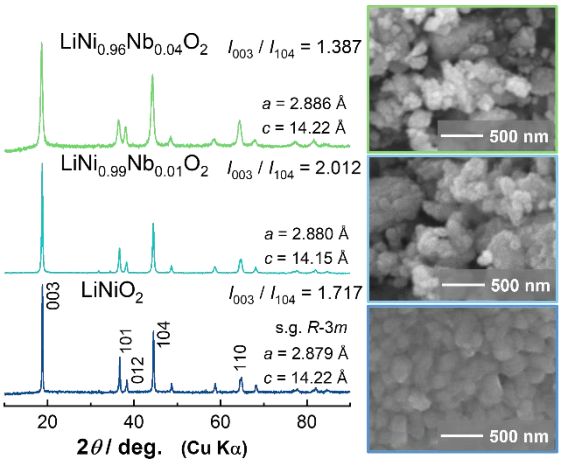


Fig. 1. XRD patterns and SEM images of $LiNi_{1-x}Nb_xO_2$ (x = 0, 0.01, and 0.04)

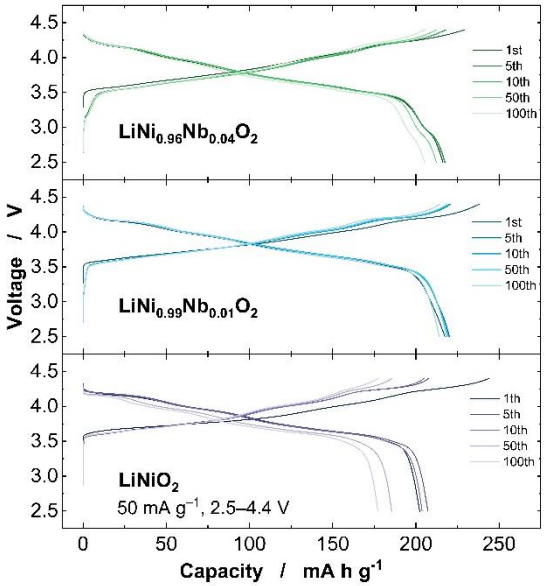


Fig. 2. Charge/discharge curves of $LiNi_{1-x}Nb_xO_2$ cycled with 5.5 M LiFSA in DMC electrolyte at room temperature at a rate of 50 mA g^{-1}.

(1) N. Ikeda *et al*., and N. Yabuuchi, *J Mater Chem*. A, **9**, 15963 (2021).
(2) Qi Hao *et al*., *J. Electroanal. Chem.*, **907**, 116034 (2022).
(3) J. Wang *et al*., and A. Yamada, *Nat. Commun.*, **7**, 12032 (2016).
(4) I. Konuma *et al*., and N. Yabuuchi, *Energy Stor. Mater.*, **66**, 103200 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Li 過剰モリブデン酸化物の電気化学特性に影響する各種因子の検討

○見上 耀介，宇賀田 洋介，藪内 直明（横浜国大）

Factors affecting electrochemical properties of Li-rich molybdenum oxides

Yosuke Mikami, Yosuke Ugata, and Naoaki Yabuuchi (Yokohama National Univ.)

1．目的

リチウムイオン電池の高エネルギー密度化に向けて、高容量の正極材料が求められている。本研究では、リチウム過剰系正極材料である Li_2MoO_3 に着目した。Li_2MoO_3 は Mo^{4+}/Mo^{6+} の 2 電子酸化還元反応により、300 mA h g^{-1} を超える高い可逆容量が期待される。本研究では、前駆体にアセチレンブラック(AB) を少量添加しアルゴン雰囲気下で焼成を行い[1]、固相法により得られた Li_2MoO_3 の電気化学特性と影響する因子について議論する。

2．実験

Li_2MoO_3 は Li_2CO_3, MoO_2, AB を原料としてエタノールを加えた湿式ボールミルによって混合し、ペレットに成形した後アルゴン雰囲気下で 700 ºC 12 h 焼成を行い合成した。その後、粒子の微細化を目的として 600 rpm 36 h でメカニカルミルを、300 rpm 12 h で炭素複合化を行った。得られた試料の結晶構造は粉末 X 線回折測定を用いて解析し、粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて確認した。電気化学特性は電解液に 1 M $LiPF_6$ in ethylene carbonate (EC)/dimethyl carbonate (DMC) または 5.5 M $LiN(SO_2F)_2$ (LiFSA) in DMC、対極に Li 金属を用いた二極式電気化学セルを作製し評価を行った。

3．結果および考察

Figure 1 に 700 ºC 12 h で焼成した Li_2MoO_3、さらにメカニカルミルおよび炭素複合化を行った試料の X 線回折図形と SEM 像を示す。焼成後の Li_2MoO_3 は α -$NaFeO_2$ 型の層状構造であり、メカニカルミルにより粒子が 100 nm 程度にまで微細化され、低結晶性の不規則岩塩型構造となることがわかる。Fig. 2 には各試料の定電流充放電試験を異なる電解液で行った結果を示す。メカニカルミルと炭素複合化処理を行った試料では大幅な容量増加が認められ 300 mA h g^{-1} 程度の高い放電容量が得られた。しかしながら、サイクルを重ねるごとに容量は大きく減少し、これは Li_2MoO_3 中の Mo イオンが電解液に溶出するためだと考えられる。[2] 一方、Fig. 3 にはサイクル後の Li 負極について Mo の存在の有無を XPS により調べた結果を示す。Fig. 3 から濃厚電解液を使用[3,4]することで、従来の電解液と比較して Mo の電解液への溶出が抑制できることがわかった。当日は Li_2MoO_3 のより詳細な電気化学特性と充放電反応機構について議論を行う。

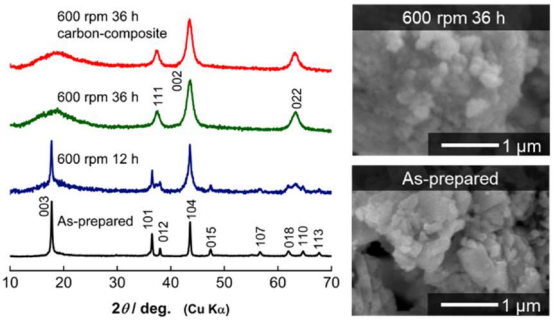


Fig. 1. XRD patterns and SEM images of as-prepared and mechanically milled Li_2MoO_3.

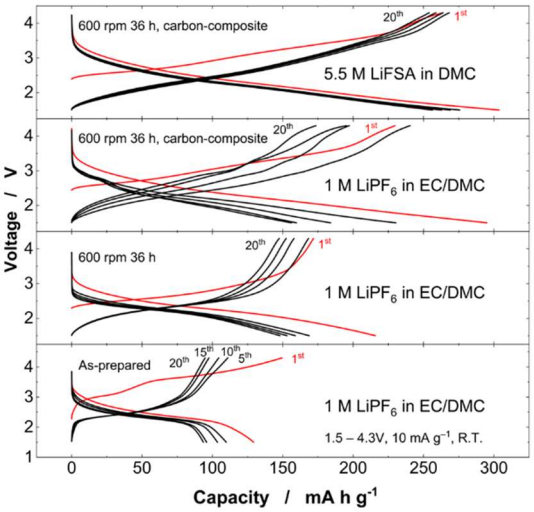


Fig. 2. Charge and discharge curves of as-prepared and mechanically milled Li_2MoO_3.

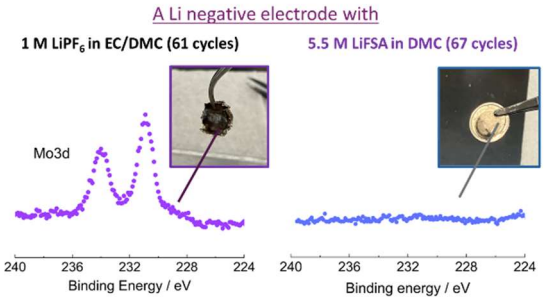


Fig. 3. XPS spectra of Li electrodes cycled with Li_2MoO_3 in different electrolyte solutions.

(1) S. Kumakura *et al*., and S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys*, **18**, 28556 (2016).
(2) A. Savina, V. Saiutina *et al*., and A. Abakumov, *Inorg. Chem.*, **61**, 5637 (2022).
(3) J. Wang *et al*., and A.Yamada, *Nat. Commun.*, **7**, 12032 (2016).
(4) I. Konuma *et al*., and N. Yabuuchi, *Nat. Mater.*, **22**, 225 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高性能リチウムイオン電池用 Mn 系正極材料の電気化学特性に影響する因子の検討

○元木 千波矢[1]，宇賀田 洋介[1]，藪内 直明[1]，繁田 徳彦[2]
（横浜国大[1]，ビー・エム・ダブリュー株式会社[2]）

Factors Affecting Electrochemical Properties of Mn-based Positive Electrode Materials for Advanced Lithium-ion Batteries

Motoki Chihaya,[1] Yosuke Ugata,[1] Naoaki Yabuuchi,[1] and Tokuhiko Handa[2]
(Yokohama National Univ.[1] and BMW Japan Corp.[2])

１．目的

電気自動車の更なる普及に向けて、低コストと高エネルギー密度を両立するリチウムイオン蓄電池用正極材料が求められている。本研究では、資源が豊富な Mn から構成された $LiMnO_2$ 電極材料に再注目した。$LiMnO_2$ の熱力学安定相は斜方晶系のジグザグ層状構造となることが知られているが、高温で焼成した試料では粒子サイズが大きく成長し、電気化学特性が悪いことが知られていた。[1] 当研究室ではこれまでに、$LiOH \cdot H_2O$ と Mn_2O_3 を前駆体に用い、比較的低温条件で短時間焼成することで、斜方晶構造中に熱力学的準安定相の単斜晶ドメインが存在する $LiMnO_2$ の合成に成功している。[1] 特異的なナノ構造を有する $LiMnO_2$ は単斜晶ドメインの存在により、相変化が早く進行するという特徴を有している。さらに、比表面積も大きいためニッケル系層状材料に匹敵する高いエネルギー密度を示す材料となることがわかっている。[1] しかし、充放電中の Mn の溶出とそれに伴うサイクル特性の低下が、材料の実用化を妨げる課題として知られていた。本研究では、ナノ構造を制御した $LiMnO_2$ の Mn の溶出を抑制し、電気化学特性を向上させることを目的とし、Mn の溶解挙動に影響する各種因子について検討を行ったので報告する。

２．実験

$LiMnO_2$ は原料に $LiOH \cdot H_2O$ と Mn_2O_3 を用いて、固相焼成法によって合成した。[1] 得られた試料の結晶構造はX線回折測定 (XRD) によって、粒子形態は走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。各種の異なるバインダーを用いて合剤電極を作製した。試料の電気化学特性評価は二極式電気化学セルを用いて電解液に 1 M $LiPF_6$ in EC/DMC、負極にリチウム金属を使用し、2.2 – 4.8 V の電圧範囲で定電流充放電試験を行った。

３．結果および考察

Figure 1 に異なるバインダーを用いて作製した $LiMnO_2$ 合剤電極の定電流充放電試験の結果を示す。検討したバインダーの中では PAN を PVA にグラフト重合することで得られる PVA-g-PAN[2] が最も大きな可逆容量を 30 サイクル後にも示すことが確認された。これは PVA-g-PAN が優れた炭素材料の分散性を有すること起因するためと考えられる。また、$LiMnO_2$ では大気中での安定性が高いという特徴も有しており、SBR/CMC といった水系バインダーも利用も可能である。PVdF や PAN といった他の NMP を溶剤として利用するバインダーと比較して、可逆容量が若干少ないものの、水系バインダーでも安定して動作することが確認された。一方で、バインダーによらずサイクルに伴う容量減少が確認されており、バインダーの選択だけでは Mn の溶出の抑制が困難であることを示唆する結果である。当日はこれらの結果をもとに、表面被覆などの影響について紹介し、次世代の低コスト・高エネルギー密度を両立する Mn 系電池材料の可能性について詳細に議論する。

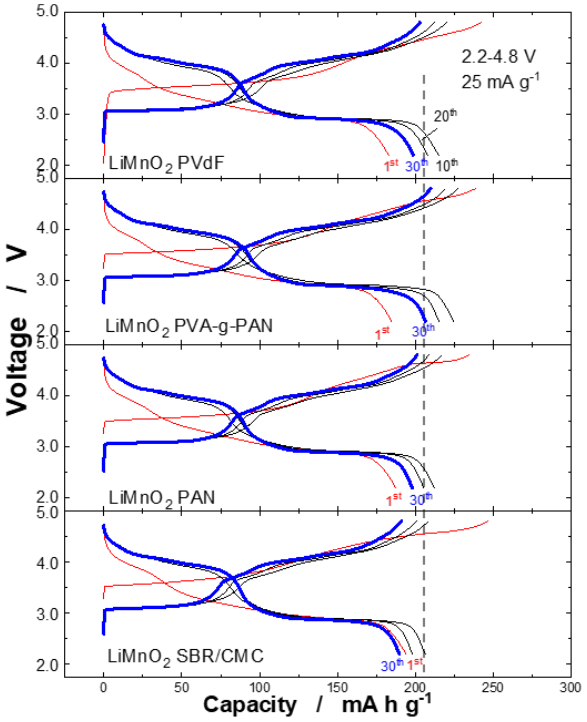


Fig. 1. Galvanostatic charge/discharge curves of nanostructured $LiMnO_2$ with different binders at a rate of 25 mA g^{-1} in Li cells.

参考文献

(1) Y. Miyaoka *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS. Cent. Sci.*, **10**, 1718 (2024).
(2) B. D. L. Campeon, *et al.*, and N. Yabuuchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **16**, 3396 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:30 S9-1(講義棟0023)

セッション7(一般・学生講演)

座長:折笠 有基(立命館大学)

主催：燃料電池研究会

9:00 ~ 9:15

[S9-1_3_01(一般講演)]

Pt/Cr-Mn-Fe-Co-Ni(111)表面系の合金組成が酸素還元反応特性に及ぼす影響

〇千田 祥大[1]、和田山 智正[2]、五百蔵 勉[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 東北大学大学院)

9:15 ~ 9:30

[S9-1_3_02(学生講演)]

Pt/CrMnCoNiX/Pt(111)表面系の酸素還元反応特性

〇梅原 新[1]、千田 洋大[2]、轟 直人[1]、和田山 智正[1] (1. 東北大学環境科学研究科、2. 産業技術総合研究所)

9:30 ~ 9:45

[S9-1_3_03(学生講演)]

PEFCカソード用PtCoNi/C触媒の組成条件における酸素還元反応特性評価

獅子内 智香[1]、〇山田 雄登[1]、竹口 竜弥[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

9:45 ~ 10:00

[S9-1_3_04(学生講演)]

高比表面積炭素担体に担持させたPtNiナノワイヤー触媒の電気化学特性評価

〇佐藤 応介[1]、竹口 竜弥[1]、Garavdorj Batnyagt[1]、脇田 英延[1]、宇井 幸一[1] (1. 岩手大学)

10:00 ~ 10:15

[S9-1_3_05(学生講演)]

固体高分子形燃料電用のPtCo触媒への第3成分添加効果の研究

〇林 裕大[1]、佐波 呼治郎[2]、野田 志云[3]、安武 昌浩[1,2,4]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、松田 潤子[3,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学工学部機械工学科、2. 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学大学院工学研究院機械工学部門、5. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター)

10:15 ~ 10:30

[S9-1_3_06(一般講演)]

ネットワーク構造を有する規則メソポーラスカーボン担持白金触媒の構造とORR特性

〇宮尾 敏広[1]、西野 華子[1]、山崎 博子[1]、佐藤 智子[1]、田本 加代子[1]、斉藤 圭亮[3]、小泉 直人[3]、干川 康人[2]、内田 誠[1]、飯山 明裕[1] (1. 山梨大学、2. 東海カーボン（株）、3. 日揮ユニバーサル（株）)

©公益社団法人電気化学会

Pt/Cr-Mn-Fe-Co-Ni(111)表面系の合金組成が酸素還元反応特性に及ぼす影響

○千田 祥大[1]、和田山 智正[2]、五百蔵 勉[1]（産総研[1]，東北大学[2]）

Influence of alloy composition on the oxygen reduction reaction properties of Pt/Cr-Mn-Fe-Co-Ni/Pt(111) surfaces

Yoshihiro Chida,[1] Toshimasa Wadayama,[2] and Tsutomu Ioroi[1] (AIST[1], Tohoku Univ.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソード触媒において、Pt 合金触媒の構成元素種数を増加(ハイエントロピー合金(HEA)化)することで触媒特性を向上させる手法が注目されており、我々も Pt(111)基板上に Cr-Mn-Fe-Co-Ni (Cantor 合金)層と表面 Pt 層を逐次堆積して物理構築した Pt/Cantor 合金/Pt(111)表面系の酸素還元反応(ORR)特性(初期活性・耐久性)が Pt/Co/Pt(111)表面系よりも優れることを見出した[1]。これまで我々は、十分な量の合金化元素を堆積することで材料特性を適切に比較するため、モデル触媒表面系として表面 Pt 層を 4 ML(ML：原子層、1 ML=0.3 nm)、合金化元素層を 10 ML 堆積する膜厚構成を採用してきた。一方で、最近は触媒粒子を小型化する触媒開発方針が主流となっており、モデル触媒においても堆積膜厚が小さい(堆積層の構成原子数が少ない)場合の構成元素種ごとの表面元素分布や ORR 特性を評価することが、Pt 合金系触媒の表面設計指針を明確にするうえで重要であると考えた。そこで本研究では、表面 Pt 層および Cantor 合金層の堆積膜厚を変更した Pt/Cantor 合金/Pt(111)モデル積層表面系を作製し、表面近傍の合金組成と ORR 特性の関係について検討した。

２．実験

超高真空(UHV; $<10^{-7}$ Pa)中で表面清浄化した Pt(111)基板に、アークプラズマ堆積法を用いて合金化元素(Cantor 合金・Co)層および Pt 層を基板温度室温で逐次堆積し、直後に 773K に昇温して 30 分間真空熱処理を施した。各堆積層の膜厚は Fig. 1 に示す通り、粒径 3~4 nm 程度の合金粒子について 3 種類の合金組成(Pt 組成比約 40%, 70%, 90%)を想定したモデル構造として設定した。得られた試料は Pt および合金化元素の堆積膜厚をそれぞれ *X*, *Y* (ML)として Pt $_X$ /Cantor or Co $_Y$ /Pt(111)@773K と表記する。試料表面の合金組成分析には X 線光電子分光法(XPS)を用いた。ORR 活性は O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$ 溶液中でのリニアスイープボルタンメトリー(LSV)から算出した 0.9 V(vs. RHE)の活性化支配電流で、電位サイクル負荷特性(ORR 耐久性)は 0.6 - 1.0 V(vs. RHE)の電位サイクルを 5,000 サイクル負荷施した際の活性推移から評価した。

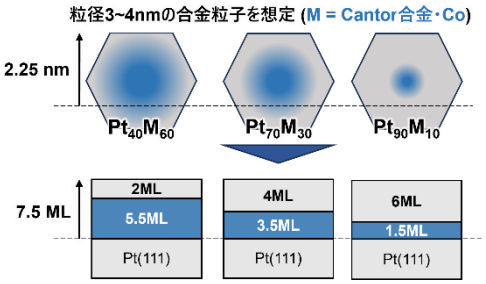


Fig. 1 Pt $_X$ /Cantor or Co $_Y$ /Pt(111)@773K の断面模式図(堆積膜厚)

３．結果および考察

Fig. 2 に Pt $_{4ML}$/Cantor $_{3.5ML}$/Pt(111) (青)および Pt $_{4ML}$/Co $_{3.5ML}$/Pt(111) (赤)の各表面に 5,000 電位サイクル(PC)負荷を施した際の活性推移をそれぞれ示す。両試料の初期活性は同等である一方、5,000 サイクル後の活性は Pt-Cantor 合金系が Pt-Co 系を下回った。Pt と Cr を含む多元系合金を合金化すると、Cr が表面近傍に濃縮することで ORR 活性が顕著に低下することがある[2]。実際、Cantor 合金から Cr, Mn の構成比率を減じた $Cr_1Mn_1Fe_3Co_3Ni_2$ CCA(Compositionally complex alloy)を合金化元素に用いて同様の合成条件で作製した Pt $_{4ML}$/CCA $_{3.5ML}$/Pt(111) (緑)の ORR 特性を評価すると、5,000 サイクル後に 3 試料中で最も高い活性を示した。この結果は、Pt-HEA 系触媒において、触媒全体の合金組成に応じた合金化元素の構成元素種と構成比率の最適化が重要であることを示唆している。講演では、異なる堆積膜厚および合金組成で作製した試料に加え、近年注目されている有機物表面修飾を施した試料の ORR 特性ついても議論する。

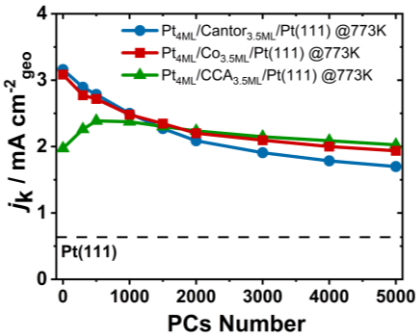


Fig. 2 Pt $_{4ML}$/Cantor $_{3.5ML}$/Pt(111)(青), Pt $_{4ML}$/Co $_{3.5ML}$/Pt(111)(赤), Pt $_{4ML}$/CCA $_{3.5ML}$/Pt(111)(緑)の ORR 活性推移

(1) Y.Chida *et al.*, *Nat. Commun.*, **14**, 4492 (2023).
(2) Y.Chida *et al.*, *Electrochem. Commun.*, **159**, 107657 (2024).

謝辞：本研究は NEDO の支援を受けて実施されました。関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt/CrMnCoNiX/Pt(111)表面系の酸素還元反応特性

○梅原新[1]，千田祥大[2]，轟直人[1],和田山智正[1]（東北大[1]，産総研[2]）

Oxygen Reduction Reaction of Pt/CrMnCoNiX/Pt(111) Surfaces
Umehara Arata,[1] Chida Yoshihiro,[2] Todoroki Naoto,[1] Wadayama Toshimasa,[1](Tohoku Univ.[1], AIST.[2])

１．目的

固体高分子形燃料電池(PEFC)のカソードでは酸素還元反応(ORR)が進行する。この場合の ORR は 4 電子還元であり速度が極めて遅く、炭素担体上に担持した白金や白金基合金ナノ粒子 Pt(-Co)/C が触媒として用いられている。Pt-Co/C のような合金ナノ粒子触媒は、初期活性が高いものの構造安定性に課題があり、耐久性向上を目指した材料探索が行われている。ハイエントロピー合金(HEA)は 5 元素以上の異種金属を等組成に近い割合で含む単一固溶体であり、熱力学的に安定である。当研究室では、超高真空中で Pt 単結晶基板上に CrMnFeCoNi(Cantor 合金)と Pt を逐次堆積した Pt/CrMnFeCoNi/Pt(*hkl*)(*hkl* = 111, 110, 100)積層表面系の ORR 特性を検討し、同様の方法で作製した Pt/Co/Pt(*hkl*)と比較して高い ORR 初期活性と電位サイクル負荷耐性を示すことを明らかにした[1]。しかし、Cantor 合金構成元素中の Fe は電解質膜劣化の一因となり得る[2]。本研究では、Cantor 合金中の Fe を白金族元素 X(X=Ru,Pd,Ir)で代替した Pt/CrMnCoNiX/Pt(111)表面系作製し、その ORR 特性を検討したのでその結果について報告する。

２．実験

Pt(111)基板表面を超高真空(UHV; $<10^{-7}$ Pa)中で清浄化後、約 10 原子層(ML, 1 ML=0.3 nm)厚相当の CrMnCoNiX (X = Ru, Pd, Ir)層をアークプラズマ堆積(APD)法を用いて基板温度室温で堆積し、773K に昇温して 30 分間真空熱処理を施した。室温まで降温後、Pt を 4 ML 厚相当堆積し、さらに所定の温度で 30 分間真空熱処理して Pt/CrMnCoNiX/Pt(111)とした。ORR 活性は、O_2 飽和 0.1 M $HClO_4$溶液中で取得したリニアスイープボルタンメトリー(LSV)から 0.9 V(vs. RHE)の活性化支配電流に基づいて、耐久性は 0.6-1.0 V(vs. RHE)の電位サイクルを 5,000 サイクル負荷した際の活性推移からそれぞれ評価した。

３．結果および考察

Pt 堆積後の熱処理温度を 623K として作製した Pt/CrMnCoNiX/Pt(111)の電位サイクル負荷過程における ORR 活性推移を図 1 に比較して示した。Ru 代替(青)では 100 サイクル負荷時に最も高い活性を示すものの、サイクル負荷の進行に伴って ORR 活性が急激に低下する。一方 Ir 代替(茶)の場合、サイクル負荷過程を通じて最も活性が低い。従って、初期および 5000 サイクル負荷後の活性から総合的に判断すると、Pd 代替(緑)がこの熱処理条件では最も高い ORR 特性を示すことがわかる。図 2 には、Pt/CrMnCoNiPd/Pt(111)の ORR 活性推移を Pt 堆積後の熱処理温度で整理した結果をまとめた。その結果、熱処理温度を 673K(橙色)とすると最も高い ORR 特性が得られることが分かった。

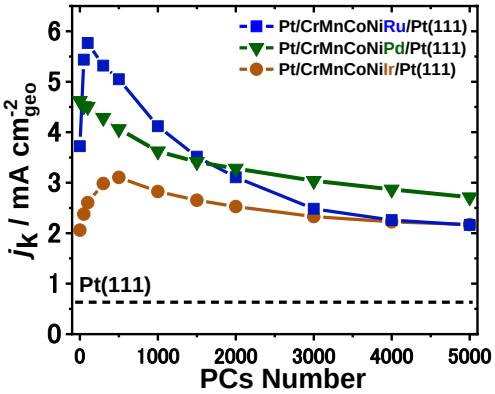


図 1 Pt/CrMnCoNiX(X=Ru,Pd,Ir)/Pt(111) 表面系の ORR 活性推移

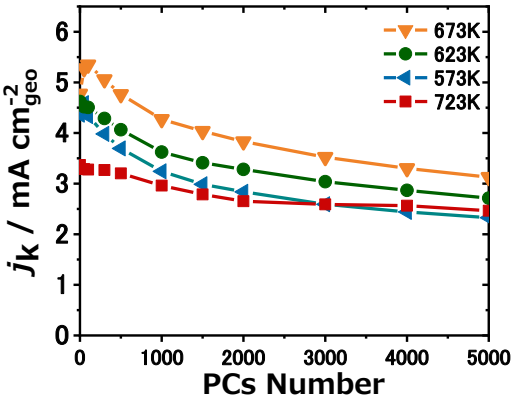


図 2 Pt 堆積後熱処理温度を変えて作製した Pt/CrMnCoNiPd/Pt(111)表面系の ORR 活性推移

1 Y.Chida *et al., Nat. Commun.*, **14**, 4492 (2023).
2 R. Jia *et al. J., Power Sources.*, **196**, 3803-3809 (2011).

本研究は、NEDO の委託により実施されました。 関係各位に感謝致します。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEFC カソード用 PtCoNi/C 触媒の組成条件における酸素還元反応特性評価

獅子内智香 [1]，○山田雄登 [1]，竹口竜弥 [1]，Garavdorj Batnyagt[1]，脇田英延 [1]，宇井幸一 [1]（岩手大 [1]）

Evaluation of oxygen reduction reaction characteristics of PtCoNi/C catalysts for PEFC cathode under composition conditions

Tomoka Shishinai,[1] Yuto Yamada,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] Batnyagt Garavdorj,[1] Hidenobu Wakita,[1] and Koichi Ui[1] (Iwate Univ.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，環境負荷が低く，エネルギー変換効率が高いことから，自動車や家庭用の電源として期待されている．しかし，カソード反応である酸素還元反応（ORR）速度が遅く，触媒として大量の Pt を用いる必要があるため，普及には至っていない [1]．したがって，少量の Pt で高活性と耐久性を持つ電極触媒の開発が重要である．Pt と卑金属の合金化は ORR 活性の性能向上を示しつつ，Pt 使用量を減少させる方法として注目されている [2]．さらに，Pt 三元系合金の構築は電子効果と相乗効果の増加に起因し，ORR 活性の向上につながることが報告されている [3]．しかし，Pt 系合金は卑金属の溶出のため，酸性条件下での耐久性が低いことが報告されている [4]. そこで本研究では，Pt : M（M = Co, Ni）の組成を調整した PtCoNi/C 三元合金触媒を合成し，ORR 特性を検討した．

２．実験

$Pt(NH_3)_2(NO_2)_2$ と $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を Pt: Co : Ni = X : 1 : 1（atomic ratio，X = 2，4，6）の割合で炭素溶液に混合した．熱処理は 700 ℃，H_2/Ar 雰囲気下で 2 h 行った．次に，1.0 mol dm^{-3} HNO_3 を用いて，80 ℃で 12 h の酸処理を行った．乾燥後，合成した触媒を H_2/Ar 雰囲気下，500 ℃で熱処理を行い，PtCoNi/C-AT を得た．比較する触媒として，市販 PtCo/C 触媒(Pt = 47.0 wt.%)を用いた．物性を評価するために XRD，XRF，TEM 観察を行った．電気化学測定には，サイクリックボルタンメトリー（CV）とリニアスイープボルタンメトリー（LSV）を用いた。合成した触媒から膜電極接合体（MEA）を作製し，H_2-O_2，H_2-Air 下でそれぞれ電流密度-電圧（*I-V*）特性試験を行った．

３．結果および考察

XRD パターンより，合成したすべての触媒において，Pt(111)面に対応するピークが検出された。このピークは市販 Pt/C 触媒に比べ，広角度側にシフトした．これより，Pt，Co，Ni の合金化が示唆された（以下，XRF で得られた組成から，合成した触媒をそれぞれ $Pt_2Co_{0.30}Ni_{0.28}$，$Pt_4Co_{0.37}Ni_{0.34}$，$Pt_6Co_{0.42}Ni_{0.38}$ と表記する）． XRF より，合成したすべての触媒の卑金属の割合は仕込み比と比較して小さかった．これより，酸処理によって表面の卑金属が洗い流されたことが示唆された．TEM 像より，合成した触媒の平均粒子径は>3 nm であり，市販 PtCo/C 触媒と比較して小さい粒子径が得られた。また，ナノ粒子が炭素担体上に均一に分散していることが観察された．CV より，合成したすべての触媒は市販触媒に比べ，ECSA の値が大きかった．これは粒子径が小さく，均一に分散していたためであることが示唆された．LSV より，市販 PtCo/C 触媒と比較して，合成したすべての触媒の質量活性の向上が示された．これは Pt，Co，Ni の最適な合金化に起因することが示唆された．Figure. 1 に $Pt_2Co_{0.30}Ni_{0.28}$/C と市販 PtCo/C 触媒の H_2-Air 雰囲気下の *I-V* 特性を示す。 *I-V* 特性より，H_2-O_2，H_2-Air 下のそれぞれで $Pt_2Co_{0.30}Ni_{0.28}$/C は市販 PtCo/C 触媒と比較してカソード触媒としてセル性能が向上した．以上より，組成の異なる PtCoNi/C 三元合金触媒を合成し，ORR 特性を評価したところ $Pt_2Co_{0.30}Ni_{0.28}$/C がカソード電極触媒として有望であることが分かった．

本研究は NEDO の助成の一部を受けたものです。

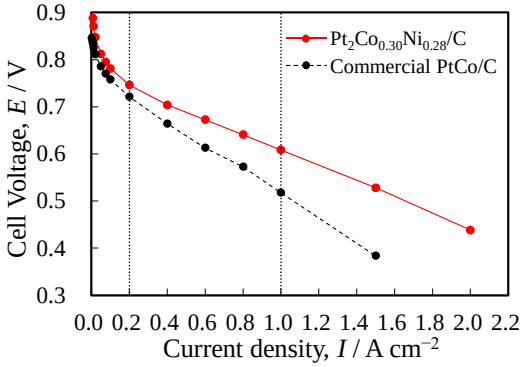


Fig. 1. *I-V* curves (H_2-Air) of $Pt_2Co_{0.30}Ni_{0.28}$/C sample and commercial catalysts at 80 ℃.

(1) B. C. H. Steele, et. al., *Nature* **414**, 345 (2001).
(2) W. Yan, et. al., *ACS Appl. Energy Mater.* **5**, 13791 (2022).
(3) S. Yang, et. al., *Energy Fuels* **37**, 5478 (2023).
(4) P. A. Heizmann, et. al., *RSC. Adv.* **13**, 4601 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高比表面積炭素担体に担持させた PtNi ナノワイヤー触媒の電気化学特性評価

○佐藤応介 [1]，竹口竜弥 [1]，脇田英信 [1], Garavdorj Batnyagt[1]，宇井幸一 [1]（岩手大学 [1]）

Electrochemical characterization evalution of PtNi nanowire catalysts supported on high specific surface area carbon materials

Osuke Sato,[1] Tatsuya Takeguchi,[1] Hidenobu Wakita,[1] Garavdorj Batnyagt,[1] and Koichi Ui[1](Iwate Univ.,[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は環境負荷が低く、エネルギー変換効率が高いなどの利点があり、自動車用電源として利用されている。しかし、その利便性にもかかわらず、普及には至っていない。その理由の一つがコストの高さである。一般に PEFC の電極触媒には高価な Pt が用いられており、少量の Pt で十分な活性と高耐久性を示す触媒の開発が求められている。これまで、カソード用触媒には従来 Pt ナノ粒子が用いられており、PEFC の運転中に Pt 粒子が溶出したり、凝集したりするなどの問題があった。近年、ナノワイヤー（NW）構造の Pt 合金触媒は、凝集しにくく、耐久性が高いことで注目されている [1]。Pt 合金触媒において、炭素担体の比表面積が触媒活性に影響を与えることが分かっているが、Pt 合金 NW 触媒において、炭素担体の影響は膜-電極接合体(MEA)条件下で十分に検討されていない [2]。本研究では、4 種類の PtNi NW を異なる炭素担体に担持させた各触媒において、酸素還元反応（ORR）活性および耐久性の向上を検討した。

２．実験

$Pt(acac)_2$、$Ni(acac)_2$、グルコース、$Mo(CO)_6$、CTAC、炭素担体(XC-72R Vulcan , KB-ECP300J , KB-ECP600JD , OSAB)をオレイルアミン(OAm)に分散させ、170 ℃で 6 h 加熱攪拌した。シクロヘキサン、エタノールを 5:1 で混合した溶液で洗浄をした。熱処理は H_2/Ar 雰囲気中で、400 ℃で行い、熱処理後、0.1 M 過塩素酸で 80 ℃、12 h 酸処理した。調製した触媒をそれぞれ PtNi NW/Vulcan、PtNi NW/ECP300、PtNi NW/ECP600、PtNi NW/OSAB として表した。キャラクタリゼーションとして、TEM 観察、XRD、XRF、TG 測定を行った。電気化学測定には、CV および LSV 測定を行った。調製した触媒を用いて、膜-電極接合体（MEA）を作製し、電流密度-電圧（*I-V*）特性試験を行った。調製触媒の耐久性を評価するため、加速耐久試験（ADT）も実施した。比較として、市販 PtCo/ECP300J(Pt : 47.1 wt%)を使用した。

３．結果および考察

XRD パターンより、各 PtNi NW 触媒の Pt (111)面に起因するピークは広角側にシフトしており、Pt と Ni 合金化が示唆された。TEM 像より、各 PtNi NW 触媒では、NW 状の粒子が存在しており、各ナノワイヤー触媒の中で、PtNi NW/ECP600 の直径が最も小さく、均一に分散されていた。CV より、PtNi NW/ECP600 触媒の ECSA は各触媒の中で最も高かった。これは ECP600JD 炭素担体は高比表面積な炭素担体であるため、NW が広範囲に分散し、Pt の有効利用率が向上したためと考えられる。LSV より、触媒の質量活性(MA)を算出したところ、PtNi NW/ECP600 が最も高く、ORR 活性の向上が観測された。Figure.1 に各触媒の *I-V* 特性を示す。1.0 Acm^{-2} でのセル電圧において、各触媒の中で PtNi NW/ECP600 が最も高かった。最も高比表面積の炭素担体に担持させることにより、ナノワイヤー触媒の活性点を保持できたことが要因であると考えられる。ADT 前後の *I-V* 特性では、PtNi NW/ECP600 触媒のセル電圧の低下率は他の NW 触媒や市販触媒よりも低く、優れた耐久性を示した。これは炭素担体の比表面積が大きいほど、NW が分散することで凝集が抑制されるためと考えられる。

以上より、高比表面積の炭素担体である ECP600JD に NW を担持させることにより、NW 形状触媒の ORR 活性や耐久性が向上することが明らかとなった。

本研究は NEDO の助成の一部を受けたものです。

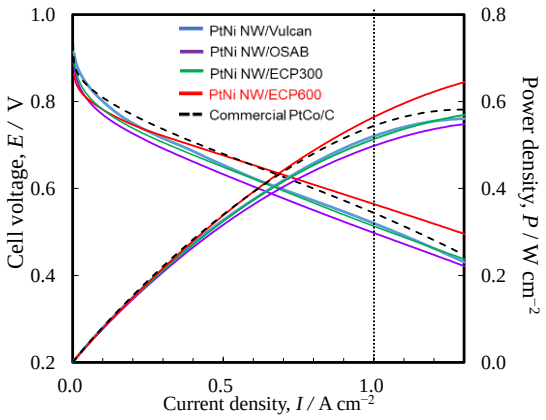


Fig. 1. *I-V* curves of PtNi NW/C samples and commercial PtCo/C catalyst .

(1) X. Wang, *et.al., Nano Lett.,* **16**,1467 (2016).
(2) Y. C. Park, *et al., J. Power Sources,* **315**,179 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形燃料電池用の PtCo 触媒への第３成分添加効果の研究

○林 裕大[1]，佐波 呼治朗[2]，野田 志云[3]，安武 昌浩[1,2,4]，立川 雄也[1-5]，松田 潤子[3,5]，佐々木 一成[1-5]（九州大学工学部機械工学科[1]，九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，九州大学水素エネルギー国際研究センター[3]，九州大学大学院工学研究院機械工学部門[4]，九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター[5]）

A study on effects of third element addition to PEFC PtCo-based electrocatalysts

Yudai Hayashi[1], Kojiro Sanami[1], Zhiyun Noda[3], Masahiro Yasutake[1,2,4], Yuya Tatikawa[1-5], Junko Matsuda[3,5], and Kazunari Sasaki[1-5] (Kyushu University, Department of Mechanical Engineering, School of Engineering[1], Department of Hydrogen Energy Systems, Graduate School of Engineering[2], International Research Center for Hydrogen Energy[3], Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering[4], Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC)[5])

１．目的

燃料電池自動車における触媒劣化は，主に起動停止に伴うカーボン担体の酸化腐食と，負荷変動に伴う Pt 粒子の溶解・再析出が主な原因とされている．当研究グループではこれまでに PtCo 合金に第三成分として Ta を添加した PtTaCo 触媒を開発し，カーボンの酸化腐食や Pt 粒子の溶解・再析出を抑制できることが確認された [1]．しかし，同様のコンセプトの触媒は他の元素種でも実現の可能性がある．そこで，本研究では Ta と同様にカソード環境下において安定で，かつ安価で入手しやすい Nb を用いた PtNbCo 触媒を調製し，性能を電気化学的に評価する．そのうえで組成比を系統的に変更し，Nb 添加による触媒活性・耐久性への影響を評価することを目的とする．

２．実験

Fig.1 に示すように，本研究では触媒粒子の担持にアセチルアセトナート(acac)法 [2] を用い，担体にはケッチェンブラック(KB)を用いた．熱処理は Pt と Co の合金化を促進するために，800℃での熱処理を 30 分行った．Nb には Ta と同様に，熱処理の際に合金粒子の移動・凝集を伴う粒成長を抑制する効果があると期待される．そのため，更なる合金化の促進を目的として，Nb 比率の高い $Pt_3Nb_2Co_1$/KB 触媒のみ 800℃での熱処理を 2 時間行った．調製した触媒についてハーフセル電気化学測定を行い，触媒活性・耐久性を評価した．

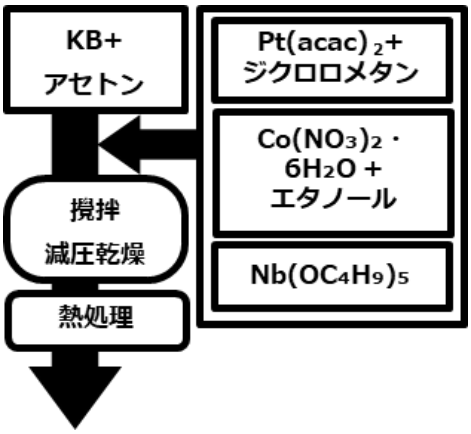


Fig. 1　acac 法による電極触媒調製手順

３．結果および考察

Fig. 2 に負荷変動サイクル試験における ECSA の相対変化を示す．1 万サイクルまでは PtCo 触媒のほうが劣化が遅かったが，1 万サイクル以降は Nb 添加によりどの比率の触媒においても劣化の進行が遅くなっていることが確認できた．そのため，Nb には触媒粒子の粒成長を抑制し，1 万サイクル以降の負荷変動耐久性を向上させる効果があると言える．今後は Nb の添加量を最適化することで、耐久性の向上とともに触媒活性のさらなる向上を目指す．

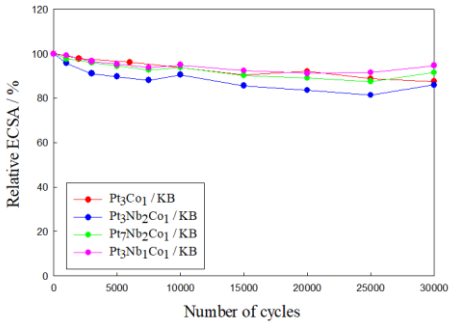


Fig. 2　3 万サイクルまでの負荷変動耐久試験における ECSA の変化

謝辞

本研究の一部は NEDO 技術開発機構「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産学官連携研究開発事業（JPNP20003）」の支援を受けて実施されました．関係各位に感謝します．

参考文献

(1) K. Sanami et al., *ECS Trans*., **114**, 85 (2024).
(2) A. Hayashi et al., *Electrochim. Acta*, **53,** 6117 (2008).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ネットワーク構造を有する規則メソポーラスカーボン担持白金触媒の構造と ORR 特性

○宮尾敏広[1]，西野華子[1]，山崎博子[1]，佐藤智子[1]，田本加代子[1]，斉藤圭亮[2]，小泉直人[2]，千川康人[2]，
内田　誠[1]，飯山明裕[1]（山梨大[1]，日揮ユニバーサル[2]，東海カーボン[3]）

Structure and Catalytic Properties for ORR of Pt-Supported on Ordered Mesoporous Carbon with a Network Structure
Toshihiro Miyao,[1] Hanako Nishino,[1] Hiroko Yamazaki,[1] Satoko Sato,[1] Kayoko Tamoto,[1] Keisuke Saito,[2] Naoto Koizumi,[2] Yasuto Hoshikawa,[3] Makoto Uchida,[1] and Akihiro Iiyama[1]
(Yamanashi Univ.,[1] Nikki Universal,[2] Tokai Carbon[3])

1．目的

我々はこれまでネットワーク構造を有する規則メソポーラスカーボン（nw-OMC）担持 Pt 触媒を開発し，市販の Pt/CB 触媒と比較して高い ORR 活性を示すことを報告した．本講演では，ネットワーク状 OMC 担体のナノ孔・一次孔・二次孔で形成される高階層構造が触媒層構造や I-V 特性に与える影響について，および担持 Pt の分散性や担持位置などの微細構造が触媒特性におよぼす影響等について議論する．

2．実験

トリブロック共重合体 Pluronic F127 を鋳型剤に用い，フェノールおよびホルムアルデヒドをカーボン源としてアルカリ条件下重合し，炭素化後 1000～1600 ℃でアニール処理することによりネットワーク状 OMC（nw-OMC）担体粉末を得た．Pt はコロイド法等により担持した．RDE 評価では触媒は静電スプレー法により GC ディスクに塗工し，0.1M 過塩素酸中，25 ℃で測定した．CCM はパルススワールスプレー法および転写法により作製し，電解質膜には Nafion NRE212，アノードには TEC10E50E，MEA 評価は JARI セル（電極面積 1cm^2）を用いた．反応前後の触媒は STEM，TEM および CCM 断面 SEM 観察等により分析した．

3．結果および考察

これまでの検討から，開発したネットワーク状 OMC（nw-OMC）は，一次粒子径約 80 nm の OMC ナノ粒子がネットワーク構造を形成し，100～数 100 nm の発達した一次孔・二次孔構造を形成することを報告した．またその OMC ナノ粒子表面には直径約 5 nm のナノ孔が平均 9 nm の間隔で規則的に配列しており，担持した Pt の 6～7 割がナノ孔内に選択的に担持されていることを報告した．さらに室温における RDE 評価では，市販の Pt/CB（TEC10E50E）と比較して高い ORR 質量活性と負荷変動耐久性を示すことも明らかとした．

今回は，nw-OMC の一次粒子径の縮小と Pt のさらなる高分散担持，および触媒層構造を検討した MEA 評価に関して報告する．Fig. 1 に一次粒子径を縮小した OMC に対し，改良した Pt 担持法で調製した Pt/nw-OMC の SEM 像を示す．OMC の平均一次粒子径は 50 nm 以下であり発達したネットワーク構造を形成している．また担持 Pt の一次粒子径は 2.5 nm となり従来の 4 nm と比較して高分散化に成功した．室温における RDE 評価では 0.9 V における質量活性は 475 A g^{-1} と市販 Pt/CB の 2 倍以上の値を示した．

一方，nw-OMC 担持触媒はその発達したネットワーク構造から触媒層形成時に嵩高い構造を形成し易く，インク調製時の凝集にも課題が有った．そこでインク調製時の解砕および混合条件を種々検討したところ，形成した触媒層の均一性と触媒層／膜界面の密着性が大幅に改善した．IV 特性を市販 Pt/CB と比較すると，全領域で優れた特性を示すと共に，高電密領域までの試験に対しても顕著な濃度過電圧の低下を示した．

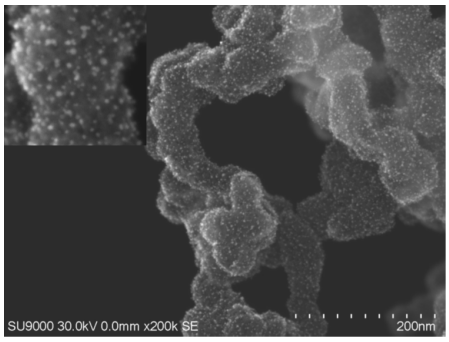


Fig. 1. SEM image of Pt/nw-OMC catalyst

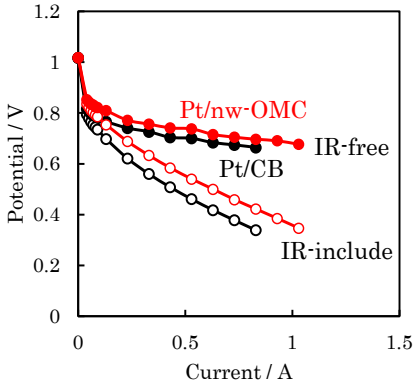


Fig. 2. *I-V* curves at 80 ℃, 30%RH

謝辞：本研究は NEDO ECCEED30'-FC プロジェクトのもと行われました．関係各位に感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 10:30 ~ 11:45 S9-1(講義棟0023)

セッション8(一般・学生講演)

座長:中村 将志(千葉大学)

主催：燃料電池研究会

10:30 ~ 10:45

[S9-1_3_07(一般講演)]

燃料欠乏状態下で高酸化耐性を有する固体高分子形燃料電池アノードのためのIrO_2系酸素発生反応触媒の第一原理計算による検討

○尾澤 伸樹[1]、久保 百司[1] (1. 東北大学)

10:45 ~ 11:00

[S9-1_3_08(学生講演)]

時間分解蛍光X線分光法によるCeO_2ラジカルクエンチャーの電解質膜への発電中溶解挙動の解析

○花原 瑠希也[1]、石黒 雄大[1]、森田 薫子[1]、鐘 承超[1]、下田 景士[1]、岡崎 健一[1]、関澤 央輝[2]、新田 清文[2]、折笠 有基[1] (1. 立命館大学、2. JASRI)

11:00 ~ 11:15

[S9-1_3_09(一般講演)]

セル由来被毒物による白金触媒の被毒とMEA性能の関係

○古関 智樹[1]、片山 翔太[1]、朝岡 賢彦[1] (1. 技術研究組合 FC-Cubic)

11:15 ~ 11:30

[S9-1_3_10(学生講演)]

静電噴霧法で形成したセグメント化触媒層による固体高分子形燃料電池の発電特性

○荒井 輝[1]、吉田 英司[1]、片山 昇[1] (1. 東京理科大学)

11:30 ~ 11:45

[S9-1_3_11(学生講演)]

2D-Visualization of Oxygen Partial Pressure inside a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) during the Operation at Higher Temperatures using Back Pressure

○クリストファー シュライバー[1]、犬飼 潤治[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

燃料欠乏状態下で高酸化耐性を有する固体高分子形燃料電池アノードのための IrO_2 系酸素発生反応触媒の第一原理計算による検討

○尾澤伸樹，久保百司（東北大）

First-Principles Study of IrO_2-based Oxygen Evolution Reaction Catalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cell Anode with High Oxidation Tolerance under Fuel Starvation.

Nobuki Ozawa and Momoji Kubo (Tohoku Univ.)

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）のアノードにおいて，燃料詰まりにより水素燃料が欠乏すると高電位状態が引き起こされ，燃料中の水分子により Pt ナノ粒子触媒が酸化される劣化が起こる．このような水による酸化劣化を防ぐために，水を酸素に変えて除去する，酸素発生反応（OER）を起こす IrO_2 が助触媒として用いられている．しかし，Ir は貴金属元素であるため，Ir 使用量低減を目的とした高 ORE 活性を有する助触媒の開発が求められている．そこで本研究では，高 ORE 活性を有する触媒材料を理論的に提案するため，Ni 及び Ce が固溶した IrO_2 上において H_2O から O_2 が生成する反応の活性化エネルギーを第一原理計算を用いて計算した．

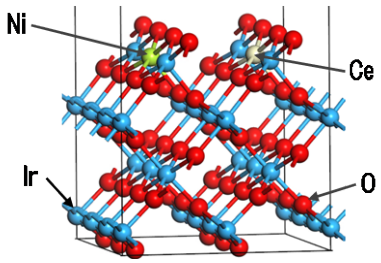


Fig. 1 Ni 及び Ce が固溶した IrO_2(100)モデル

２．計算方法

本研究では密度汎関数理論に基づく第一原理計算プログラム DMol[3] を使用した．IrO_2 表面モデルとして Rutile 型の IrO_2(100)を採用した．また，Ni 及び Ce が固溶した IrO_2 表面モデルは IrO_2(100)の Ir 原子を Ni 原子及び Ce 原子に置換することでモデル化した (Fig. 1).

３．結果および考察

Ni 及び Ce 固溶が IrO_2 の OER 活性に与える影響を検討するため，IrO_2(100)，Ce 固溶 IrO_2(100)，Ni と Ce が固溶した IrO_2(100)上における H_2O から O_2 が生成する反応の活性化エネルギーを計算した．ここで，Ping らによって H_2O の OER の素反応過程は(i) $H_2O^* \rightarrow OH^* + H^*$，(ii) $OH^* \rightarrow O^* + H^*$，(iii) $H_2O^* + 2O^* \rightarrow HO_2^* + OH^*$，(iv) $HO_2^* \rightarrow O_2^* + H^*$，(v) $O_2^* \rightarrow O_2$（*は表面吸着状態を表す）のように提案されている [1]．そこで，IrO_2(100)，Ce 固溶 IrO_2(100)，Ni と Ce が固溶した IrO_2(100)上に対して，(i)-(v)の反応過程に対する活性化エネルギーを計算した．それぞれの表面における律速段階と対応する活性化エネルギーを Table 1 に示す．Table 1 より，IrO_2(100)上では(v)の O_2^*の脱離が律速となり，活性化エネルギーは 15.57 kcal/mol となった．一方で，Ce 固溶 IrO_2(100)上では(v)の O_2^*の脱離に対する活性化エネルギーは 3.54 kcal/mol となり，Ce 固溶によって O_2^*の脱離の活性化エネルギーが減少した．そのため，律速段階が(ii)の OH^*の解離反応に変化し，その反応過程の活性化エネルギーは 12.01 kcal/mol となった．さらに，Ce と Ni が固溶した IrO_2(100)においては，(ii)の OH^*の解離反応が律速となり，活性化エネルギーは 8.80 kcal/mol となった．これは，Ni 固溶によって Ce 固溶 IrO_2(100)上における OH^*の解離反応が促進されていることを示す．また Table 1 より計算した中では Ni と Ce が固溶した IrO_2(100)が最も低い OER の活性化エネルギーを示した．以上より，Ni 及び Ce が同時に固溶した IrO_2 は，IrO_2 よりも高い OER 活性が期待できることを第一原理計算により示した．

Table 1 IrO_2(100)，Ce 固溶 IrO_2(100)，Ni と Ce が固溶した IrO_2(100)上における酸素発生反応の律速段階と活性化エネルギー．単位は kcal/mol．*は表面吸着状態．

	律速段階	活性化エネルギー
IrO_2(100)	(v) O_2^*の脱離	15.57
Ce 固溶 IrO_2(100)	(ii) OH^*の解離	12.01
Ni と Ce が固溶した IrO_2(100)	(ii) OH^*の解離	8.80

４．謝辞

本研究は，新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の支援によって実施されたことを記し，ここに感謝の意を表する．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

時間分解蛍光 X 線分光法による CeO_2 ラジカルクエンチャーの電解質膜への発電中溶解挙動の解析

○花原瑠希也[1]，石黒雄大[1]，森田薫子[1]，鐘承超[1]，下田景士[1]，岡崎健一[1]，
関澤央輝[2]，新田清文[2]，折笠有基[1]（立命館大[1]，JASRI[2]）

Time-resolved XRF Analysis on Dissolution of CeO_2 Radical Quencher into Electrolyte Membrane during Power Generation

Rukiya Hanahara[1] Yuta Ishiguro,[1] Kaoruko Morita[1], Chengchao Zhong[1] Keiji Shimoda[1], Kenichi Okazaki[1], Oki Sekizawa[2], Kiyohumi Nitta[2], Yuki Orikasa[1] (Ritsumeikan Univ.[1], JASRI[2])

1．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）における電解質膜劣化の一因は、化学劣化である。ガスクロスオーバーによって生成する過酸化水素と不純物の反応によってヒドロキシラジカルが発生し、これが化学結合を切断することで電解質膜が分解する。劣化抑制の手段としてセリウムイオンをラジカルクエンチャーとして電解質膜に添加している。ラジカル種とセリウムイオンの酸化還元反応によってラジカル種が除去される。しかし、PEFC 運転下では、燃料電池内でセリウムイオンが移動することが知られており、不足した部位から膜劣化が進行する可能性がある。そのため、酸化セリウム（CeO_2）をマイクロポーラス層（MPL）に混合させ、CeO_2 の溶解により膜内にセリウムイオンを供給する手法が報告されている [1]。一方で、我々が知る限り、CeO_2 が電解質膜中へ溶解する際の湿度や電流の影響については報告がない。本研究では、高エネルギーマイクロ集光 X 線を用いた時間分解蛍光 X 線分析法（XRF）により、燃料電池運転中における CeO_2 が電解質膜へ溶解・拡散する挙動の過渡状態を計測し、CeO_2 溶解現象の速度論的解析を試みた。

2．実験

電解質膜（Nafion™ NR-211）のアノード側表面に、ナフィオン分散液と混合した CeO_2 を塗布した試料と、Pt 担持カーボンが塗布されたガス拡散層を用いて MEA を作製した。XRF 測定は SPring-8 BL37XU にて実施した。X 線エネルギーを 45 KeV に分光し、K-B ミラーによってサブマイクロメートルに集光した。MEA 内のセリウム分布を検出するため、セルを掃引し Ge 半導体検出器を用いて Ce-Kα の蛍光強度を計測した。セル温度は 80℃、相対湿度 50%の H_2 ガスを両極に供給し、開回路状態と 1 A/cm^2 通電状態のそれぞれで膜直方向の位置分解 XRF 測定を連続的に行い、電解質膜へのセリウム溶解・拡散挙動の変化を解析した。

3．結果および考察

Fig. 1 に 1 A/cm^2 通電下における Ce-Kα 線強度の経時変化を示す。横軸は膜直方向の位置を表しており、左側がアノード側、右側がカソード側である。縦軸は Ce-Kα 線強度を表している。280 μm 付近のピークが初期に塗布された CeO_2 である。この強度が通電にともない徐々に減少していることから、CeO_2 が溶解することを示している。また、カソード側でも強度が増加していることから、通電により溶解したセリウムイオンがカソード側に移動していることがわかる。溶解したアノード・電解質膜界面のセリウムイオンが、通電によりカソード側に移動し、CeO_2 の溶解を促進していると考えられる。

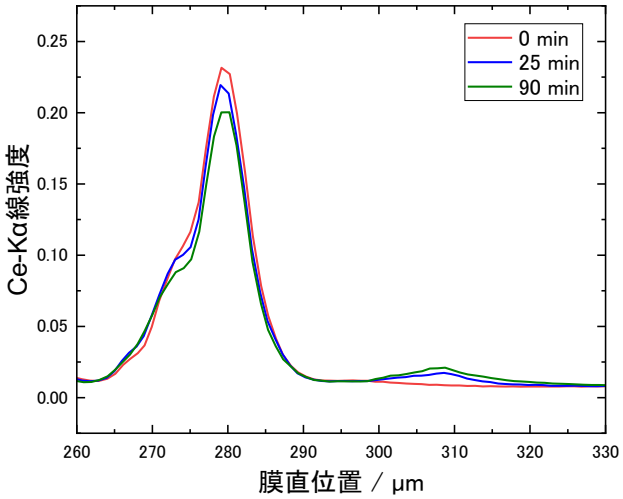


Fig. 1 セル温度: 80℃, RH50%, H_2 ガス流入, 1 A/cm^2 通電状態における Ce-Kα 線強度の経時変化

(1) P. Wang, C. Cai, J. Tan and M. Pan, *Int. J. Hydrogen Energy*, 46, 34867 (2021).
(2) V. Ehlinger, A. Crothers, A. Kusoglu, and A. Weber, *J. Physics: Energy*, 2, 044006 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

セル由来被毒物による白金触媒の被毒と MEA 性能の関係

○古関 智樹[1]，片山 翔太[1]，朝岡 賢彦[1]（技術研究組合 FC-Cubic[1]）

Effect of catalyst poisoning caused by contaminants from cell fabrication on MEA performance

Tomoki Furuseki,[1] Shota Katayama,[1] and Takahiko Asaoka [1] (FC-Cubic TRA.[1])

１．目的

固体高分子形燃料電池 (PEFC)は製造直後の発電性能が低く、長時間の慣らし運転（エージング）によって性能を向上させる必要がある。初期の発電性能が低い要因の一つとして、セル製造工程で添加、混入、生成される化学種による白金触媒の被毒が挙げられる[1]。発電性能を低下させる化学種を特定し、効率的にその被毒を解消できる条件を明らかにできれば、エージング時間の短縮につながる。本研究では、顕著な性能低下を引き起こす化学種の分子構造的特徴を見出すことを目的とし、種々の構造のモデル物質を添加した MEA の発電特性と触媒被毒との関係を検討した。

２．実験

実験に使用した MEA は、電解質膜に Nafion®-Membrane NRE-211、アノード触媒、カソード触媒にはそれぞれ田中貴金属工業製の TEC10EA50E (担持量 0.1 mg_{Pt} cm^{-2})、TEC10E50E (担持量 0.2 mg_{Pt} cm^{-2})を用いて作製した。GDL には撥水処理を施した TGP-H-060（東レ）を用いた。MEA 作製プロセスに由来する被毒物質を発電試験（前処理）によって除去した後に、規定濃度の想定被毒物の水溶液に MEA を浸漬することで被毒物添加 MEA を作製した。

３．結果および考察

結果の一例として、1-プロパノール、アクリル酸、安息香酸(各 10 mM)を前処理後の MEA に添加した際の CV 波形と IV 特性を Fig. 1、Fig. 2 にそれぞれ示す。1-プロパノールを被毒させたサンプルでは、CV、IV 特性共に被毒の影響は小さかった。また、アクリル酸を添加したサンプルでは、CV 形状の変化、発電性能の低下が見られる。水素吸脱着の電気量から算出される低電位での ECSA の変化はわずかであるが、高電位での白金酸化物形成が顕著に抑制されている。さらに、安息香酸を添加したサンプルでは水素吸脱着、白金酸化物形成の電流がともに小さくなっており、発電性能においても大幅な低下が見られた。これらの特徴はアクリル酸、安息香酸それぞれの吸着電位を反映しているものと思われる。アクリル酸に含まれるカルボキシラート($-COO^-$)は、0.2 V 以上で白金に吸着することがハーフセルを用いた先行研究から知られており、低電位では白金から脱離している[2]。また、安息香酸に含まれるフェニル基は、今回の電位範囲内(0.05~0.9 V)では脱離しないことが知られている[3]。これらのことから、添加する被毒物によっては低電位での ECSA が IV 特性を決定づける被毒物の吸着量の指標にはならないと言える。発表では、上記以外の不純物による触媒被毒が MEA 性能に及ぼす影響や各種不純物が有する官能基などの構造因子と被毒の関係について報告する。

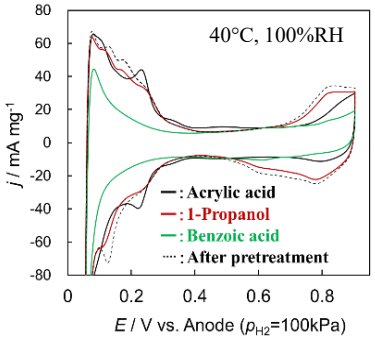


Fig. 1. Cyclic voltammogram of the poisoned MEAs.

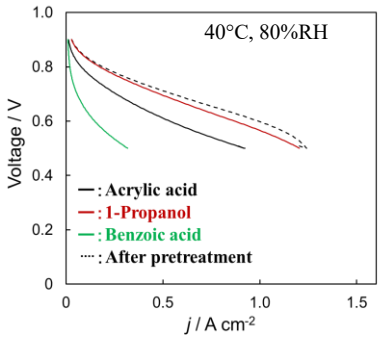


Fig. 2. Cell performance of the poisoned MEAs.

謝辞

本研究成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)の委託業務(JPNP20003)の結果得られたものです。関係各位に感謝いたします。

(1) K. Kodama et. al. *Energy Fuels.* (2025), DOI: https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c05738.
(2) H. Cho et. al. *J. Electrochem. Soc.,* **162** (4), F427-F435(2015).
(3) F. Montilla et. al. *Langmuir*, **19**, 10241-10246(2003).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

静電噴霧法で形成したセグメント化触媒層による固体高分子形燃料電池の発電特性

○荒井輝[1]，吉田英司[1]，片山昇[1]（東京理科大学[1]）

Characteristics of polymer electrolyte fuel cells with a segmented catalyst layer formed by electrospray deposition

Hikaru Arai,[1] Eiji Yoshida,[1] and Noboru Katayama[1] (Tokyo University of Science[1])

1．目的

固体高分子形燃料電池の発電特性は，電気化学反応が生じる触媒層の特性に依存する．触媒層は白金担持カーボンとアイオノマーから構成され，カーボンは電子の，アイオノマーはプロトンの輸送を担う．特に高電流で動作する際，カソード触媒層内で酸素などの反応物の分布に偏りが生じることが知られている．この反応物の不均一性を解消し，性能を向上させるために，触媒層の組成を領域ごとに分ける構造が提案されている[1]（図 1）．触媒層は固体高分子膜とガス拡散層（GDL）に挟まれ，その外側に導体のセパレータが配置される．セパレータにはガス流路が刻まれており，ガスの通る部分はチャネルと呼ばれ，GDL と接触する部分はリブと呼ばれる．一般的に使用される触媒層は，場所によらずアイオノマー量が一定である（図 1. (a)）．しかし，この一般的な構造では，特に高電流で発電する際にチャネル下の電解質膜近傍に反応が集中する傾向がある．そのため，酸素が不足するリブ下ではガス拡散を改善するためにアイオノマー量を減らし，酸素が十分存在するチャネル下ではプロトン伝導を改善するためにアイオノマーを増加させることが有効であると予想される．これにより，反応する領域が広がり性能の向上が期待される．

本研究では，アイオノマーの量をリブ側とチャネル側で変化させたセグメント化触媒層（図 1. (b)）を静電噴霧法によって実現し，電気化学的特性を評価することを目的とする．

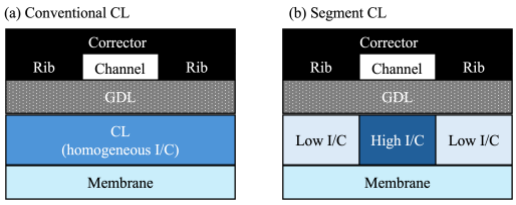


図 1．触媒層の断面図
(a) 従来構造 (b) セグメント化構造

2．実験

白金担持カーボン，アイオノマー分散液，1-プロパノール，分散剤（ポリビニルピロリドン）から触媒インクを作成し，超音波ホモジナイザーで 30 分攪拌した．静電噴霧法を用いて 5 cm^2 のカーボンペーパーに触媒インクを塗布し，カソード触媒層を形成した．ここで，セグメント化触媒層のアイオノマー・カーボン比（I/C 比）は，リブ下を 1.55，チャネル下を 0.60 とした．セグメント化触媒層との性能比較のために，従来構造の触媒層を I/C 比 0.60，1.00，1.55 の 3 種類で形成した．これらは全て白金量 0.3 mg/cm^2 とした．アノード触媒層は I/C 比 1.00，白金量 0.3 mg/cm^2 として，含浸法で作成した．アノード触媒層とカソード触媒層で固体高分子膜を挟み，130 ℃，0.7 MPa で 3 分間ホットプレスをして膜電極接合体（MEA）を作成した．この MEA を単セルに組み込み，1 A で 14 時間以上保持するコンディショニング運転をした．その後セル温度 65 ℃，供給ガスの相対湿度 100%の条件で IV 特性を取得した．ここでアノードには水素を流量 100 sccm で供給し，カソードには空気を流量 200 sccm で供給した状態で測定を実施した．

3．結果および考察

測定した IV 特性とそこから計算した IP 特性を図 2 に示す．従来の単層触媒層の中では I/C 比 1.00 が最も性能が高く，次に 0.60，1.55 と続いた．そのため，単層触媒層においては最適なアイオノマー量があり，それは 1.00 に近いことが示された．しかし，I/C 比 1.00 よりも性能の低い 0.60 と 1.55 を組み合わせたセグメント化触媒層（I/C = 1.55/0.60）では，単層 I/C 比 1.00 を超える性能が見られた．これは，I/C 比 0.60 と 1.55 のガス拡散特性およびプロトン伝導特性を組み合わせることで，より適切な触媒層構造を形成できたことを示唆している．

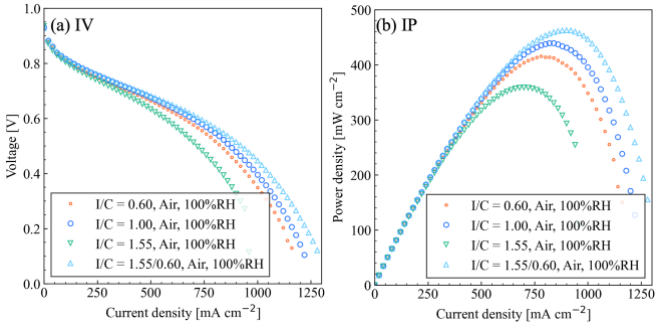


図 2．単セルでの発電特性 (a) IV 特性 (b) IP 特性

(1) F. C. Cetinbas, S. G. Advani, and A. K. Prasad, *Journal of Power Sources*, ***270***, 594–602. (2014)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

2D-Visualization of Oxygen Partial Pressure inside a Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC) during the Operation at Higher Temperatures using Back Pressure

○シュライバー クリストファー[1], 犬飼潤治[2] (山梨大学大学院[1], 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター[2])

Christopher Schreiber[1] and Junji Inukai[2] (Graduate School of University of Yamanashi[1], Clean Energy Research Center, University of Yamanashi[2])

1. Purpose

Hydrogen technologies, especially the Polymer Electrolyte Fuel Cell (PEFC), are promising alternative power sources, due to their low to non-carbon emission, high power density, high efficiency and fast start-up. Despite their high potential and expected major impact on the economy of the future, there are still challenges to overcome before PEFCs can be globally commercialized. Fuel cells operated above 100°C are expected to be used in the mobile sector, especially in heavy-duty vehicles in the near future, due to their use of smaller and lighter radiators among other advantages. However, an increase in performance, stability, and durability, while reducing the cost at the same time is necessary. The performance, durability and stability of a fuel cell are related to the distribution of physical and chemical parameters, such as oxygen partial pressure ($p(O_2)$). During the operation of the fuel cell, the distributions of those parameters are inhomogeneous[1] and suboptimal. Back Pressure could be a variable that could improve those factors. Therefore, we used an in-house developed 2-dimensional non-destructive real-time/space visualization system to achieve an understanding of the $p(O_2)$ inside the fuel cell during operation at higher temperatures using Back Pressure.

2. Experimental

The PEFC used for this experiment had an active area of 4 cm^2 and used 10 straight gas flow channels with a width and depth of 1 mm (Fig. 1a). Before assembling, an oxygen sensitive dye (PtTFPP, Fig. 1c) was sprayed onto the GDL of the cathode side. PtTFPP has absorption peaks 400, 530, and 540 and an emission peak at 650 nm. The emission peak is quenched by oxygen partial pressure, the emission intensity degreasing monotonically with increasing oxygen partial pressure. The laser used in this experiment had a wavelength of 407 nm and the emitted light was captured by a CCD camera (Fig. 1b).[2] Visualizations were carried out at 80, 100, 110 and 120 °C at a constant humidifier temperature of 74.6 °C, which equals 80, 36.8, 25,9 and 18.5% RH respectively at increasing current densities. Prior the visualization calibrations, and performance tests in form of IV and CV were carried out for each temperature. The gas flow rate during the experiments was set to 100 mL/min Air/H_2 at cathode and anode

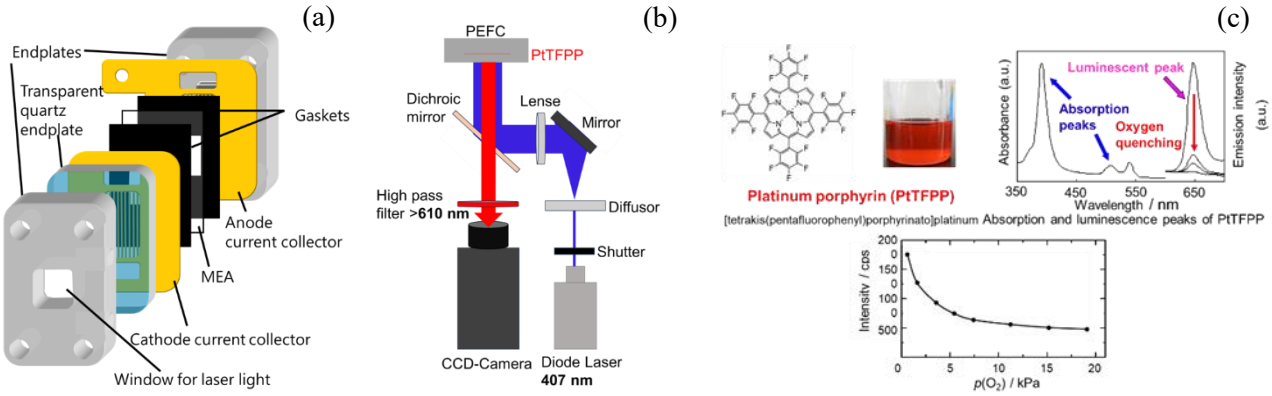


Fig. 1 (a) Used PEFC, (b) 2D-Visualization system, (c) PtTFPP dye used for $p(O_2)$ monitoring

3. Results and Discussion

When applying back pressure during the visualization, both the oxygen partial pressure as well as the cell voltage fluctuated periodically from high $p(O_2)$ to low $p(O_2)$ alongside the gas flow channels and from high cell voltages to low cell voltages respectively. This newly found phenomena was possibly caused by accumulated water formed from the cell reaction. The back pressure increased the $p(O_2)$ at the catalyst layer (CL) and reaction proceeded forming water, which led to increased water vapor pressure, reducing the oxygen partial pressure at the CL causing the high $p(O_2)$ at the gas flow channel. This circle was repeating causing the fluctuations.

[1] Y. Kakizawa, C. L. Schreiber, et al., *J. Power Sources,* 483, 229193 (2021).
[2] Y. Kakizawa et al., *J. Surf. Finish. Society Japan*, 72, 230-237 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 13:45 S9-1(講義棟0023)

セッション9(学生講演)

座長:内田 誠(山梨大学)

主催：燃料電池研究会

13:00 ~ 13:15

[S9-1_3_12(学生講演)]

PEFCの高性能化に向けた触媒層多孔構造形成からの検討

〇田嶋 健人[1]、坂口 翔哉[1]、Yasir Hutapea[1]、林 灯[1] (1. 九州大学)

13:15 ~ 13:30

[S9-1_3_13(学生講演)]

固体高分子形燃料電池への高濃度酸素供給の効果とそのシステム設計

〇岡田 憲[1]、鈴木 崇史[2]、宮本 亮[2]、野田 志伝[3]、安武 昌浩[1,4]、立川 雄也[1,5]、佐々木 一成[1,5] (1. 九州大学工学部機械工学科 、2. 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、4. 九州大学大学院工学研究院機械工学部門、5. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター)

13:30 ~ 13:45

[S9-1_3_14(学生講演)]

多様な流路形状を有するPEFCの性能比較と性能予測シミュレーションの検討

〇松本 倭[1]、吉川 誠[2]、安武 昌浩[1,2,3]、西原 正通[4,5]、立川 雄也[1,2,3,4,5]、佐々木 一成[1,2,3,4,5] (1. 九州大学工学部機械工学科、2. 九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻、3. 九州大学大学院工学研究院機械工学部門、4. 九州大学水素エネルギー国際研究センター、5. 九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター)

©公益社団法人電気化学会

PEFC の高性能化に向けた触媒層多孔構造形成からの検討

○田嶋健人 [1]，坂口翔哉 [2]，HUTAPEA Yasir Arafat [3]，林灯 [2-3]（九州大 工学部機械工学科 [1]，
工学府水素エネルギーシステム専攻 [2]，エネルギー研究教育機構 [3]）

Development of Porous Catalyst Layers for Improving PEFC Performance

Kento Tashima,[1] Shoya Sakaguchi,[2] Yasir Arafat Hutapea,[3] Akari Hayashi[2,3] (Kyushu Univ. Department of Mechanical Engineering,[1] Department of Hydrogen Energy Systems,[2] Q-PIT[3])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は燃料電池自動車として市販化されているが, HDV への適応に向け，さらなる高性能化が必要である. PEFC の発電性能を決める電極触媒層はカーボン担体が骨格を形成し，近年メソポーラスカーボン（MC）担体が第 2 世代トヨタ MIRAI に使用されたことで着目されている．また，アイオノマーの存在が重要であり，アイオノマーの分散溶媒，分散方法も発電性能に大きく影響する．そこで，本研究ではアイオノマーの分散方法に着目し，より高性能な触媒層の設計につなげることを目的としている．

２．実験

触媒として標準触媒 TEC10E50E(I/C=0.72, 0.83)と当研究室で作製した 45%Pt/MC(I/C=1.0)を用い，超音波ホモジナイザーとボールミルを用いた 2 つの分散方法により触媒分散液を作製した． Pt/MC はカーボン前駆体であるフロログロシノール， ホルムアルデヒドと 界面活性剤の自己組織化を利用することで合成し， その後 Pt 前駆体としてジニトロジアンミン白金（II）を用いてアルコール還元することで作製した. [1] 2 種の分散方法で作製した触媒分散液を Nafion 212 膜上に 0.3 mg Pt /cm² となるように 1 cm² 角でスプレー印刷し MEA を作製した．アノード側には TEC10E50E を用いて, カソード側に TEC10E50E または Pt/MC を用いて作製した. MEA の IV 性能評価および各種過電圧分離，FIB-SEM による三次元構造評価を行った． また， MC 担体を用いたカソード関しては当研究室で提案したプロトン抵抗測定システムを用いて， 2 種の分散方法によって作製されたサンプル層のプロトン抵抗評価を行った.

３．結果および考察

2 種の分散方法で作製した TEC10E50E カソードからなる MEA では， I/C=0.72 時にはほとんど IV 性能の差が見られなかったが， I/C=0.83 に増加させた場合ではボールミル分散により作製した MEA において電流密度 700 mA/cm² 以降での濃度過電圧が低減された． 電流密度 1200 mA/cm²において約 0.08 V 低減できた． また， カソード側について， FIB-SEM 加工による三次元再構築および細孔径解析を行った結果，20 nm 以上の細孔径の割合が増加した． ボールミル分散を行うことでアイオノマーが高分散され，多孔構造が発達したため濃度過電圧が低減したと考えられる．そして，I/C が増加するとより効果的であることが示唆された.

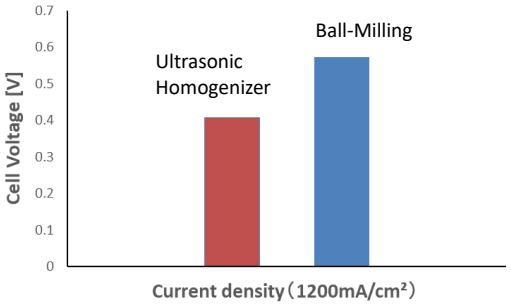


Fig. 1. Cell voltage at 1200 mA/cm of MEAs with 45%Pt/MC (I/C=1.0) cathode made by different methods.

Pt/MC (I/C=1.0)をカソードとした MEA については， 超音波分散では本来の発電性能を発現できず，I/C が小さい場合に比べて IV 性能が低下する結果となった. 濃度過電圧だけでなく, オーミック過電圧も増加した. ボールミル分散でカソードを作製すると, 1200 mA/cm² でのオーミック過電圧が 0.147 V から 0.090 V に, 濃度過電圧も 0.194 V から 0.096 V へと大きく低減された． その結果, 図 1 に示すように, 電流密度 1200 mA/cm² でのセル電圧が 0.407 V から 0.572 V に向上された. さらに， 触媒層を模擬した MC 担体(I/C=1.0)からなるサンプル層を用いてプロトン抵抗評価を行った. ボールミル分散を行ったサンプルと超音波分散を行ったサンプルを比較すると, プロトン抵抗が 0.195 Ω･cm² から 0.128 Ω･cm² に低減され， ボールミル分散によりナフィオンの分散性が向上することで, 触媒層内のプロトン伝導性が向上することが示唆された． これらのことから， I/C が高いカソードを作製する場合は, ナフィオンアイオノマーの高分散が難しいため， ボールミル分散がより効果的に働き，得られる MEA の IV 性能が向上できると考えられる.

参考文献

(1) Hiroki Doi et al., 2024 ECS Trans. 114 289.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固体高分子形燃料電池への高濃度酸素供給の効果とそのシステム設計に関する研究

○岡田憲[1]，鈴木 崇史[2]，宮本 亮[2]，野田 志云[3]，安武 昌浩[1-4]，立川 雄也[1-5]，佐々木 一成[1-5]
（九州大学，工学部機械工学科[1]，大学院工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，水素エネルギー国際研究センター[3]，大学院工学研究院機械工学部門[4]，次世代燃料電池産学連携研究センター[5]）

Effects of High Concentration Oxygen Supply on Polymer Electrolyte Fuel Cell System Performance

Ken Okada,[1] Takashi Suzuki,[2] Ryo Miyamoto,[2] Zhiyun Noda,[3] Masahiro Yusutake,[1,4] Yuya Tachikawa,[1,5] and Kazunari Sasaki[1,5] (Kyushu Univ., Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering,[1] Department of Hydrogen Energy Systems, Graduate School of Engineering,[2] International Research Center for Hydrogen Energy,[3] Faculty of Engineering, Department of Mechanical Engineering,[4] Next-Generation Fuel Cell Research Center (NEXT-FC)[5])

１．目的

固体高分子形水電解セル（PEMWE）を用いた水電解では通常，水素の製造の際に副生物として酸素が排気される．この酸素は宇宙用途などを除き通常は使用されないが高濃度酸素を固体高分子形燃料電池（PEFC）に供給すれば，セルの性能が向上することが知られている．電力を効率よく貯蔵・供給できるエネルギーマネジメントシステムは定置用やモビリティ用途において重要であり，そのポテンシャルを明らかにすることが重要である．本研究では，水電解と燃料電池を並列に組み合わせ，電力を用いて製造した水素を貯蔵し，その水素で発電するシステムを念頭に，水電解時に発生する酸素を貯蔵し，燃料電池運転時に高濃度酸素として供給するシステムの設計とその性能向上効果について検討を行う．本研究では，酸素供給がシステム全体に及ぼす影響を実験と計算をそれぞれ用いて評価し，性能の向上効果を明らかにすることを目指す．

２．実験および計算

本研究では酸素濃度の上昇によるセル性能の向上効果を確認するため，酸素濃度を変更した条件下で電気化学測定を行い，I-V 特性を取得した．次に，化学工学的な熱物質収支計算が可能な商用ソフトである Aspen Plus を用いて，PEFC と PEMWE の並列に組み合わせたシステムを構築し，定常状態でのエネルギー収支を計算した．セルの I-V 特性[1]とシミュレーション結果を用いて，システム総合効率を算出し，評価を行った．ここでシステム総合効率は，水電解で貯蔵した水素を発電で全て使い切るまでの運用時間あたりの効率とした．

３．結果および考察

Fig.1 に示す電気化学測定の結果より，酸素濃度の上昇に伴い I-V 特性が向上し，セル性能が向上したことが確認できた．また，I-V 特性の結果に基づいて電気の出力を計算した結果，酸素濃度 100%の条件では，20%の条件と比べ，最高出力が 40%増加した．最高出力を得る電流密度も高濃度化に伴い上昇しており，酸素供給による高出力化の効果が明らかとなった．また効率の面では，PEFC のカソードガスを再利用する再循環機構を設け酸素を余すことなく利用した場合において，高電流域での効率向上効果が示された．これは，酸素貯蔵に要する動力分の損失による効率低下よりも，酸素供給に伴う性能向上による効率向上の寄与が大きかったためである．よって，システム設計次第では効率の面においても酸素供給の効果が得られることが明らかとなった．

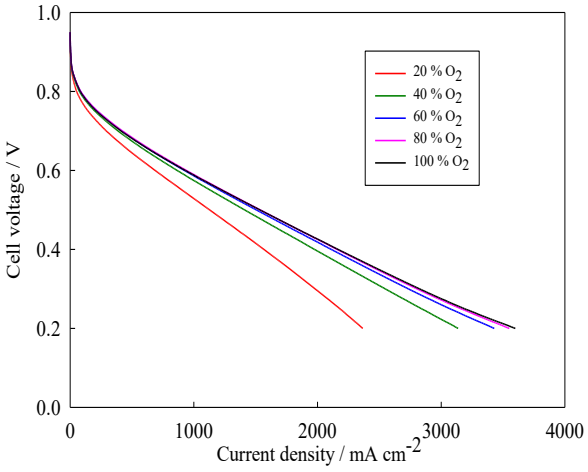


Fig. 1 I-V characteristics of PEFC in oxygen concentration variation test

(1) M. Yasutake et al., *J. Electrochem. Soc.*, **170**, 124507 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多様な流路形状を有する PEFC の性能比較と性能予測シミュレーションの検討

○松本 倭[1]，吉川 誠[2]，安武 昌浩[1-3]，西原 正通[4,5]，立川 雄也[1-5]，佐々木 一成[1-5]
（九州大学工学部機械工学科[1]，九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻[2]，九州大学大学院工学研究院機械工学部門[3]，九州大学水素エネルギー国際研究センター[4]，九州大学次世代燃料電池産学連携研究センター[5]）

A study on PEFC cell performance measured and simulated with different flow-channel structures

Yamato Matsumoto,[1] Makoto Yoshikawa,[2] Masahiro Yasutake,[1-3] Masamichi Nishihara,[4,5] Yuya Tachikawa,[1-5] and Kazunari Sasaki[1-5] (Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, Kyushu Univ.;[1] Department of Hydrogen Energy Systems, Graduate School of Engineering, Kyushu Univ.;[2] Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Kyushu Univ.;[3] International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu Univ.;[4] Next-Generation Fuel Cell Research Center (Next-FC), Kyushu Univ.[5])

１．目的

固体高分子形燃料電池（PEFC）は，近年高出力が要求される商用車への適用検討が進み，濃度過電圧などの低減が重要である．これまでに様々な流路を有するセルの性能が測定・比較され，生成水の挙動が可視化されたが，セル性能の向上・低下要因については，多くの流路内・GDL 内の流体力学的メカニズムが提案されており，比較することは難しい[1]．そこで本研究では，多様な流路を有するセルの性能を，同一の作動条件による実験結果や，その温度/加湿度依存性，一貫性のあるパラメータを用いた計算結果をもとに系統的に比較し，最適流路設計に活かすことを目的とした．

２．手法

実験では，1 本サーペンタイン形，20 本パラレル形，3D ファインメッシュ流路を有する 1cm×1cm 電極の JARI セルを用い，80°C，80%RH を基準条件として性能を測定した．温度のみを基準条件から 90°C，60°C に変更して温度依存性を，加湿度のみを基準条件から 100%RH，60%RH に変更して加湿度依存性を取得した．計算では，COMSOL Multiphysics を使用し，気液二相流を考慮し，実験値や文献値をもとに決定したパラメータを用いて，流路形状のみが異なるシミュレーションを行った．

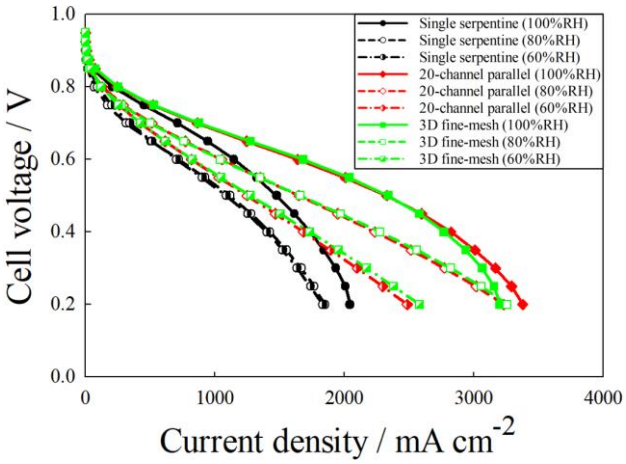


Figure 1. Current-voltage characteristics of the cells with 3 types of flow-field patterns and different humidity, measured at 80°C.

３．結果および考察

例として，Figure 1 に各流路を有するセルの性能比較の基準条件における結果（破線）および加湿度依存性（実線，一点鎖線）を示す．パラレル形および 3D ファインメッシュ流路で相対的に高い性能を得られた．これは，流路の溝部分の割合が高く，より細かい流路であることから，1cm×1cm セルで電極反応場がより均一になり，セルの高性能化に繋がったと考えられる． Figure 2 に計算で得られた液体水飽和度の分布を示す．リブ下では液体水の割合が大きく，フラッディングが起きやすい環境にあることが分かる．今後，計算の精度と収束性の向上，計算で最適化された流路を有するセルでの性能評価を行う予定である．

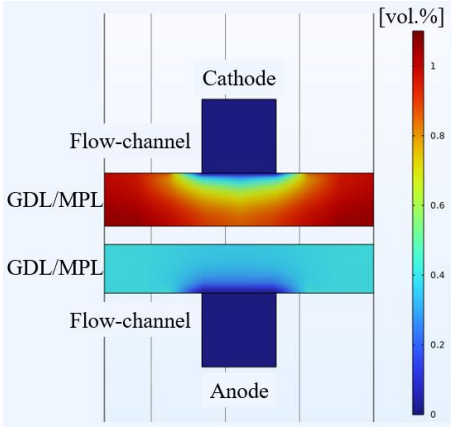


Figure 2. Liquid water saturation under flow-channels with GDL/MPL at 0.7 V.

謝辞

本研究の一部は，NEDO 技術開発機構の支援を受け実施されました．関係各位に感謝します．

(1) A. P. Manso, F. F. Marzo, J. Barranco, X. Garikano, and M. G. Mujika, *Int. J. Hydrog. Energy*, **37** (20), 15256-15287 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S9-1(講義棟0023) | 燃料電池の展開―材料からシステムまで（AFC、PEFC(アルカリ膜型、DMFC等を含む)、PAFC）

2025年3月20日(木) 13:45 ~ 14:30 S9-1(講義棟0023)

セッション10(特別講演)

座長:柿沼 克良(山梨大学)

主催：燃料電池研究会

13:45 ~ 14:30

[S9-1_3_15(特別講演)]

PEFC触媒層内の物質輸送抵抗要因の解明

〇井上 元[1] (1. 九州大学)

©公益社団法人電気化学会

PEFC 触媒層内の物質輸送抵抗要因の解明

○井上元[1]（九州大[1]）

Investigation of Mass Transport Resistance in PEFC Catalyst Layer

Gen Inoue,[1] (Kyushu Univ.[1])

１．目的

カーボンニュートラル化を推進するためには，水素利活用デバイスである固体高分子形燃料電池（PEFC）の更なる性能向上が不可欠である．特に高電流密度化が鍵であり，そのためには PEFC カソード触媒層内の物質輸送抵抗の低減が重要であり，マルチスケールの現象として要因を理解する必要がある．本講演では，各種計測・計算技術による抵抗要因解明に関する取組を紹介し，材料開発やプロセス開発への展開も述べる．

２．計算

触媒層の物質輸送特性理解として数値シミュレーションが有効である．これまで当研究室では触媒層内の反応輸送解析モデルとして，担体直径 20 nm 相当に粗視化するマルチブロック法を用いた計算手法を報告している [1]．炭素担体の凝集体構造を再現し [2]，さらにアイオノマーの被覆形態も再現し [3]，FIB-SEM 等で観察される実際の触媒層構造を計算系として対象としている．それに対して，酸素，水蒸気，プロトン，電子の輸送と酸素還元速度式を連成させた計算モデルを考案している．酸素輸送については，担体間二次細孔内の輸送（分子拡散抵抗，クヌッセン拡散抵抗），Pt 触媒近傍でのアイオノマー層への酸素の溶解・拡散抵抗， Pt 界面での液水やスルホ基吸着に依存した界面抵抗を組み込み，また多孔担体を用いる場合は数 nm 径の一次細孔内の相状態（含水状態か否か，アイオノマーの浸入など）を想定した上でその拡散抵抗を考慮した．またプロトン伝導はアイオノマー連結性に依存した有効伝導度も算出している．

３．結果および考察

Fig.1 に本計算モデルの流れ（a:担体形状，Pt 分布，アイオノマー被覆の再現），担持量が異なる場合の出力特性（b,c：酸素分圧違い）とその過電圧要因(d)を示す．Fig.1(b)と(c)の実験値と計算値の一致より，本モデルの妥当性を確認している．Pt 担持量の減少に伴い，界面抵抗が増加する．一方で触媒層厚の減少によりアイオノマープロトン伝導の過電圧が減少する．また各条件により触媒層内部の反応分布も変化する．これらが抵抗要因の理解に繋がり，新規材料開発の一助になり得る．なおこれらの抵抗は独立ではない．例えばアイオノマー被覆性の異なる材料を適用した場合，プロトン伝導性だけへの影響ではなく，インク中の粒子分散性を左右し，その結果触媒層内の凝集粒子形態や，二次細孔構造の変化ももたらす．またアイオノマーが細孔連結性を阻害する場合もある [4]．これら複合問題において定量的に要因推定を行うために，インク調整条件の影響等も検討している．その他各種材料を対象にした結果も論じる．

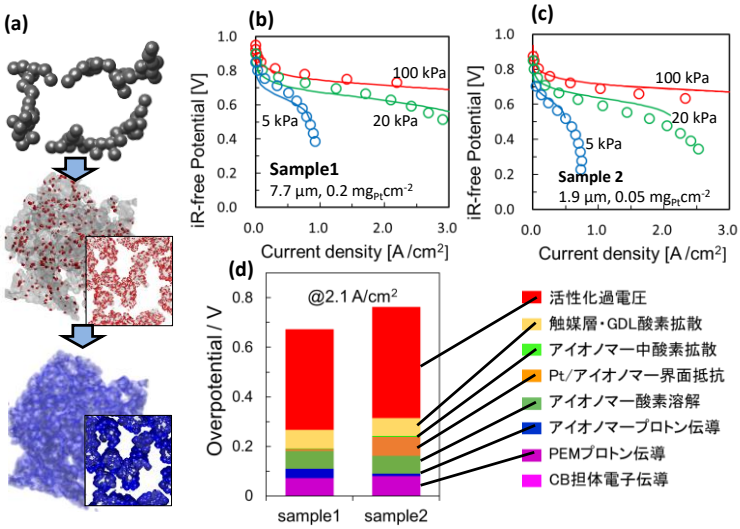


Fig.1 Development of simulated catalyst layer (a), current density – voltage curve (b: high Pt loading, c: low Pt loading), breakdown of overvoltage (d)

謝辞

本研究は NEDO の助成により行われ，各種測定は FC-Cubic の支援により行われた．ここに謝意を表する．

(1) G.Inoue, K.Park, M.So, N.Kimura, and Y.Tsuge, *Int. J. Hydrogen Energy* **47**, 12665 (2022).
(2) G.Inoue, T. Ohnishi, M.So, K.Park, M.Ono, and Y.Tsuge, *J. Power Sources* 439, 227060 (2019).
(3) M.So, K.Park, T.Ohnishi, M.Ono, Y.Tsuge, and G.Inoue, *Int. J. Hydrogen Energy* **44**, 32170 (2019).
(4) G.Inoue and M. Kawase, *J. Power Sources* 327, 1 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 10:15 S10(11号館1112)

セッション5（特別講演）

座長:白石 壮志(群馬大学)

主催：キャパシタ技術委員会

9:30 ~ 10:15

[S10_3_01(特別講演)]

水素燃料電池ドローンにおけるキャパシタの有効性について

〇貝應 大介[1] (1. 株式会社ロボデックス)

©公益社団法人電気化学会

水素燃料電池ドローンにおけるキャパシタの有効性について

株式会社ロボデックス　代表取締役　貝應大介

RoboDEX Inc.
DAISUKE KAIO　C.E.O.

1．目的

ドローンの長時間飛行を可能とさせるために燃料電池から電力を供給させると瞬間出力が不足し、機体制御が不十分となる。補助電力としてリチウムポリマー電池に加えリチウムキャパシタを利用することで安定した飛行が可能となることを実証した。

2．実験

ドローンの電力供給をしている燃料電池と ESC・モーター間にキャパシタをつなぎ、しきい値設定による放電、充電を自動制御する。

①離陸時の瞬間出力を補い安定した離陸が可能なことをログデータから検証する。

②突風などへの対応として急激な姿勢制御に対しての反応速度を検証する。また同時に安定飛行時の余剰電力のタイミングで充電を行い安定飛行の弊害を検証する。



図 1　キャパシタを搭載した燃料電池ドローンの外観

3．結果および考察

ドローンの安定飛行に不可欠な瞬間電力への対応が不十分な燃料電池において、容量は小さくても瞬発力のある放電が可能なキャパシタで瞬間電力（C レート）を補うことで安定して飛行が可能であることが実証された。また、燃料電池へのダメージも軽減されると思われます。

今後は、どのようなタイミングでの充放電が最適なのかを実飛行を基に検証が必要であり、最小限のキャパシタ容量で最大限の効果を得るための重要なパラメータとなる。不用意に大容量のキャパシタを搭載するとドローンの重量が増しキャパシタの恩恵を上回るリスク増になってしまう。この現象を回避するためには、適切なタイミングでの放電と充電を見極めることが重要で、最終的には飛行特性に合わせ AI などでの制御が求められる。また、ドローンという特殊な用途によるキャパシタ利用のため環境性能が非常に重要となり、地上付近の飛行と上空では温度差は大きく、瞬時に対応できなければならないため特に高性能なキャパシタが求められる。今回は試作品ではあるが小型高性能キャパシタを利用して要望される瞬間出力に十分な性能を評価できたが、重量に課題が残った。

この技術が確立され、製品として軽量で制御しやすいキャパシタができることで、水素燃料電池のみならず、既存のリチウム系バッテリーのドローンや空飛ぶ車でも十分に高性能化、高安定化が実現されると思われる。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 10:15 ~ 11:00 S10(11号館1112)

セッション6（一般講演）

座長:滝本 大裕(琉球大学)

主催：キャパシタ技術委員会

10:15 ~ 10:30

[S10_3_02(一般講演)]

厚膜グラフェン電極シートを用いた大容量スーパーキャパシタ

〇張 坤[1]、森川 峻志[2]、舒 敏[1]、肖 龍[1]、岡田 昇[1]、羽藤 之規[1]、尾崎 幸樹[2]、小原 英樹[2]、唐 捷[1] (1. 株式会社 マテリアルイノベーションつくば、2. 大同メタル工業株式会社)

10:30 ~ 10:45

[S10_3_03(一般講演)]

グラフェン厚膜電極シートの作製及び最適密度の検討

〇森川 峻志[1]、張 坤[2]、尾崎 幸樹[1]、小原 英樹[1]、舒 敏[2]、肖 龍[2]、岡田 昇[2]、羽藤 之規[2]、唐 捷[2] (1. 大同メタル工業株式会社、2. 株式会社マテリアルイノベーションつくば)

10:45 ~ 11:00

[S10_3_04(一般講演)]

パイロコートにより低抵抗化した活性炭を電極に用いたEDLCの低温特性

〇恩田 潔[1]、石井 陽祐[2]、川崎 晋司[2] (1. 株式会社ＴＹＫ　炭素材料研究所、2. 名工大・院工)

©公益社団法人電気化学会

厚膜グラフェン電極シートを用いた大容量スーパーキャパシタ

○張　坤[1]，森川 峻志[2]，舒　敏[1]，肖　龍[1]，岡田　昇[1]，羽藤　之規[1]，尾崎 幸樹[2]，小原 英樹[2]，唐 捷(tang.jie@mitsukuba.com)[1] (株式会社マテリアルイノベーションつくば[1]，大同メタル工業株式会社[2])

High-Capacity Supercapacitor with Thick Graphene Electrode Sheets
Kun Zhang,[1] Takashi Morikawa,[2] Min Shu,[1] Long Xiao,[1] Noboru Okada,[1] Yukinori Hato,[1] Koki Ozaki,[2] Hideki Obara,[2] and Jie Tang[1] (Materials Innovation Tsukuba, Inc.,[1] Daido Metal Co., Ltd.[2])

１．目的

グラフェンは現代社会における蓄電デバイスの急速な発展に伴い、ますます注目されている材料です。二次元の炭素ナノ材料であるグラフェンは、大きな比表面積、高い電気伝導性、高い機械的強度、優れた化学的安定性を持ち、スーパーキャパシタの電極材料として最も有望とされています[1,2]。一方、単層のグラフェンに注目すると、一般のナノ材料と同様にハンドリング上の問題に遭遇する。単層のグラフェンが集まると、層間の再スタック（再積層）によってグラフェン固有の特性を引き出せなくなるからである。我々は製作したグラフェンが再スタックしないよう、層間のスペーサーとしてカーボンナノチューブを用いる独自方法を発明し、グラフェンとカーボンナノチューブとから成る新規のCNT／グラフェン複合材料「Gmit®」を開発した。本研究では、蓄電デバイスの容量更に向上するために、新しい厚膜・高密度のグラフェン電極の作製方法を用いて高性能デバイスの開発に挑戦した。本手法を用いることによりセルの充填率が向上し、高エネルギー密度が確認できた。

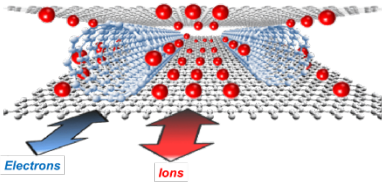


Fig. 1. Schematic diagram of CNT/graphene structure.

２．実験

本研究で開発したCNT/グラフェン複合材料「Gmit®」電極膜作製方法により、片面厚さ130 μm、密度0.70 g/cm³の厚膜電極を作製した。広い電気化学窓と高い導電性を持つイオン液体電解液を用いて、ラミネートセルを作製した。電気化学測定システムを使用して、サイクリックボルタンメトリー（CV）、充放電曲線、および電気化学インピーダンススペクトロスコピー（EIS）で評価した。充放電測定は、定電流充放電機を使用して0.2 A/gの充放電電流密度で実施した。

３．結果および考察

CNT/グラフェン複合材料「Gmit®」電極膜を用いて、グラフェンスーパーキャパシタの設計、試作し、様々な条件検討し、高性能を達成した（図2）。図2に示すように、厚膜グラフェン電極および薄膜グラフェン電極の重量比静電容量は、それぞれ194 F /g（重量エネルギー密度90 Wh/kg、体積エネルギー密度63 Wh/L）および183 F/g（重量エネルギー密度85 Wh/kg、体積エネルギー密度55 Wh/ L）だった。グラフェン電極シートを用いたことより、大容量スーパーキャパシタ蓄電デバイスの性能が飛躍的に向上したことが示めされた。また、イオンの移動度と電極膜微細構造の関連性を含めて、電気化学的挙動を詳しく解析した。

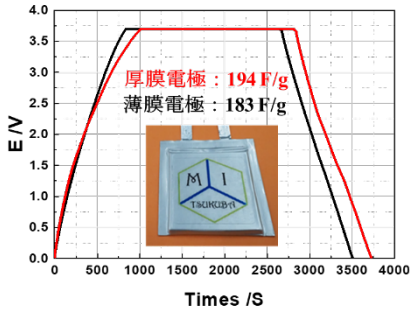


Fig.2. Charge and discharge curves of laminate cells with different electrodes at constant current density of 0.2 A/g. The inset is the photo of a laminate cell with thick graphene electrodes.

作製したラミネートセルの構成から算出した充填率を用いて大型セルを設計したところ、20Wh/kg のエネルギー密度が得られた。これは、薄膜グラフェン電極を用いた場合の約 3 倍となり、高エネルギー密度化が達成できた。以上より、厚膜グラフェン電極シートを用いた大容量で急速充放電に優れ安全性高い長寿命蓄電デバイスの目途を得た。

(1) Q. Cheng, J. Tang, J. Ma, H. Zhang, N. Shinya and L.-C. Qin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 17615 (2011).
(2) J. Li, J. Tang, J. Yuan, K. Zhang, Q. Shao, Y. Sun and L.-C. Qin, *Electrochim. Acta* **258**, 1053 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

グラフェン厚膜電極シートの作製及び最適密度の検討

○森川 峻志[1]、張　坤[2]、尾崎 幸樹[1]、小原 英樹[1]、舒　敏[2]、肖　龍[2]、岡田 昇[2]、羽藤 之規[2]、唐　捷[2]
（大同メタル工業株式会社[1]、 株式会社マテリアルイノベーションつくば[2]）

Preparation of Thick Graphene electrode sheet and Investigation of Optimal Density for EDL

Takashi Morikawa[1], Kun Zhang[2], Koki Ozaki[1], Hideki Obara[1], Min Shu[2], Long Xiao[2], Noboru Okada[2], Yukinori Hato[2], Jie Tang[2] (Daido Metal Co., Ltd.[1], Materials Innovation Tsukuba Co., Ltd.[2])

１．目的

グラフェンは、sp2 炭素原子が六角形に結合した二次元網目構造を有するシート状物質である。炭素原子 1 個分の厚さのグラフェンは比表面積が極めて大きく、更に高導電性及び高強度で耐熱性も優れる。そのため、キャパシタやリチウムイオン電池のようなエネルギー密度が高い蓄電デバイスでは、高容量化、耐電圧性向上、エネルギー密度・出力密度の更なる向上などを目的として、各種グラフェンを用いた電極が提案されている。しかし、溶液中のグラフェンの分散を制御することが難しいため、コーティング法を使用して蓄電デバイス用の電極シートを高密度化・厚膜化することは困難である。そこで大同メタル工業とマテリアルイノベーションつくばの共同研究では、グラフェン材料を用いた厚膜・高密度の電極作製を試みた。さらに、蓄電デバイスとして最適なグラフェン電極の密度を探索したため、結果を報告する。

本研究では数あるグラフェン材料の中で、グラフェンの層間にスペーサーとしてカーボンナノチューブを導入したグラフェン/CNT 複合材料を電極材料として用いた。カーボンナノチューブの導入により、グラフェンの層間に電解液イオンが流入するため、エネルギー密度の飛躍的な向上が期待できる。

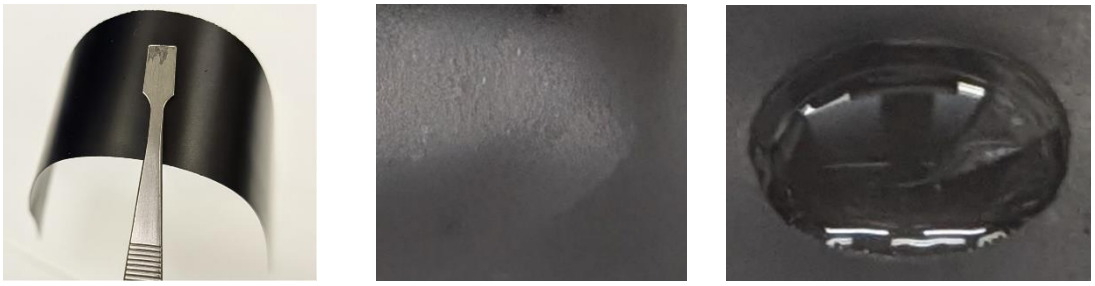


図 グラフェン電極シート及び、濡れ性評価結果(左：0.7g/cm^3 右：1.0g/cm^3)

２．評価方法

マテリアルイノベーションつくばが開発したグラフェン/CNT 複合材料及び、結着材として PTFE、導電助剤としてケッチェンブラックを用いて、グラフェン電極シートを作製した。グラフェン電極シートは、密度 0.7g/cm^3 と、密度 1.0g/cm^3 の 2 種類を用意した。電解液として EMI-BF4 を用いて充放電試験を実施し、上記電極シートの比容量を測定した。また、SEM 観察、接触角計による濡れ性評価により、電極密度によって比容量に差が生じる理由を考察した。

３．評価結果および考察

厚膜(膜厚 130μm 以上)、高密度(0.7g/cm^3 以上)のグラフェン電極シートを作製することができた。また、密度の異なる 2 種類の電極の充放電試験を実施した結果、密度 0.7g/cm^3 の電極の方が、密度 1.0g/cm^3 のものよりも比容量が大きかった。密度が大きくなる程電極最表面の組織が緻密することが確認でき、電解液の浸透性が比容量の差に影響していると考えられる。今後は、グラフェン電極の大型化の検討を実施予定である。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

パイロコートにより低抵抗化した活性炭を電極に用いた EDLC の低温特性

○恩田　潔[1]，石井陽祐[2]，川崎晋司[2]（(株)TYK　炭素材料研究所[1]，名工大・院工[2]）

Performance of Electric Double Layer Capacitor (EDLC) at Low Temperature using Low Resistance Activated Carbon Electrode made by Pyrocarbon Coating

Kiyoshi Onda,[1] Yosuke Ishii[2] and Shinji Kawasaki[2] (TYK Corporation,[1] Nagoya Inst.Tech.[2])

１．目的

電気二重層キャパシタ（以下、EDLC）は、電極と電解液界面の電気二重層に物理現象のみで蓄電することができる。そのため化学反応を利用した蓄電デバイスと異なり極低温での動作が期待できる。これまで極低温で EDLC を動作する研究が多く行われているが、活性炭の電気抵抗に関するものはほとんど見られていない。我々は独自の熱分解カーボンコーティング（以下、パイロコート）により活性炭粉末を低抵抗化させることができ、その EDLC 特性について報告してきた[1)]。本研究では、パイロコートにより低抵抗化した活性炭電極で作製した EDLC の特性の低温での特性について報告する。

２．実験

パイロコートは既報に従って行った[1)]。活性炭にはアルカリ賦活の活性炭（活性炭Ａ：Ｄ50=9μm）と薬品賦活の活性炭（活性炭Ｂ：Ｄ50＝40μm）を使用した。活性炭粉末のキャラクタリゼーションは、N_2吸着による細孔分布測定、粒度分布測定を行った。活性炭電極は、活性炭と AB、CMC、SBR を 80：10：4：6 の比で混合し Al 箔上に塗布・乾燥することで作製した。EDLC は、活性炭電極、１M TEMA・BF_4／PC、セルロース系セパレータでコインセルを作製した。EDLC の評価は、25℃でレート特性を 0～2.5Ｖ、12.5～5000 mA/g の条件で定電流充放電を行い、電気化学インピーダンス測定は 10mV、100kHz～10mHz の範囲で行った。低温特性は-40℃～-70℃で電流密度 25,80,500mA/g で充放電試験を行って評価した。また、-40℃におけるインピーダンスを評価した。

３．結果および考察

どちらの活性炭もパイロコートにより比表面積が変化し、活性炭Ａでは 1,710m^2/g から 1,580m^2/g に、活性炭Ｂでは 1,560m^2/g から 1,110m^2/g に減少した。粒径は大きな変化は見られなかった。作製した EDLC の−70℃における充放電曲線を図１に示す。ミクロ孔の多い活性炭Ａでは大きく容量が減少し充放電曲線も湾曲しているのが分かる。一方、メソ孔が多い活性炭Ｂでは IR ドロップが大きくなっているもののキャパシタ的な挙動が見られる。極低温では電解液の粘度上昇などによりイオンの拡散が抑制される。そのためミクロ孔の多い活性炭Ａでは大きく容量が減少したものと考えられる。メソ孔の多い活性炭Ｂでは粘度上昇の影響を受けにくいために容量減少幅が小さくなったと考えられる。活性炭Ｂにパイロコートしたものは IR ドロップが抑制され直線的な充放電曲線を示している。これはパイロコートによって活性炭の抵抗が低くなった影響と考えられる。なお、レート特性及びインピーダンスの測定結果については当日報告する。

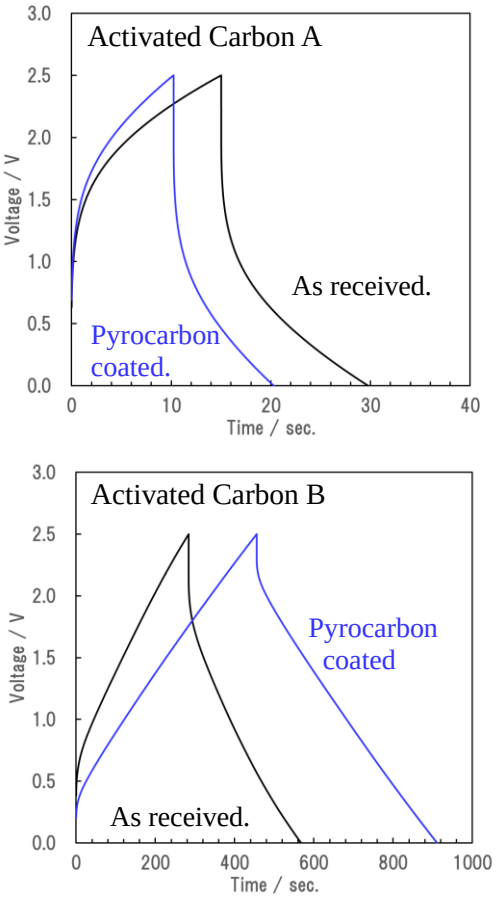


Fig.1 Charge-Discharge curves of 80mA/g at -70°C of Activated Carbon A and B with or without Pyrocarbon coating.

(1) 恩田，石井，川崎，第５１回炭素材料学会年会, 3D03(2024).

謝辞

本研究は岐阜県の令和６年度伴走支援型イノベーション創出推進事業費補助金の助成を受けて行われました。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:45 S10(11号館1112)

セッション7（特別講演）

座長:大久保 將史(早稲田大学)

主催：キャパシタ技術委員会

11:00 ~ 11:45

[S10_3_05(特別講演)]

高配向カーボンナノチューブ・シートおよびZn系金属有機構造体を電極とするスーパーキャパシタの作製と電気的特性

〇林 靖彦[1] (1. 岡山大学)

©公益社団法人電気化学会

高配向カーボンナノチューブ・シートおよび Zn 系金属有機構造体を電極とするスーパーキャパシタの作製と電気的特性

○林靖彦[1]，梅澤成之[2]（岡山大[1]，星和電機[2]）

Fabrication and Electrical Properties of Supercapacitors with Highly Aligned Carbon Nanotube Sheets and Zn-based Metal Organic Frameworks as Electrodes

Yasuhiko Hayashi,[1] and Shigeyuki Umezawa[2] (Okayama Univ.,[1] Seiwa Electric MFG. CO., Ltd.[2])

１．目的

フレキシブル・高配向カーボンナノチューブ（CNT）シートおよび Zn 系金属有機構造体（MOF）を基材とする電極からなる，スーパーキャパシタ（SC）の作製および電気的特性について報告する[1,2].

２．実験

【CNT 電極を用いた SC】熱化学気相合成法で基板上に長尺・高密度 CNT を合成し，この基板から CNT をシート状に一方向に引き出しボビンに巻き付け，積層させることで自立したフレキシブル・高配向 CNT シート（厚みは 3.0~6.3 μm，密度は約 625 mg/cm^3）を作製した．高導電性の CNT シートは，集電体としての機能も有している．配向角度が 0 deg.，45 deg.，90 deg.となるように CNT シートを切り抜き SC の電極とし，アルゴン雰囲気のグローブボックスの中で，ポリイミドテープ，銅テープ（測定用リード線），CNT シート，電解液（LIPASTE-P/EAF1N），セパレータ(TF4050)，用いて SC を組み立てた(Fig. 1)．その後，CNT シートの物性評価，SC の電気化学測定，サイクル・折り曲げ試験を実施した．

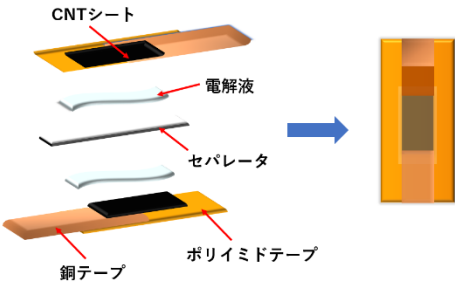


Fig. 1. Structure of flexible SC with CNT sheet electrode.

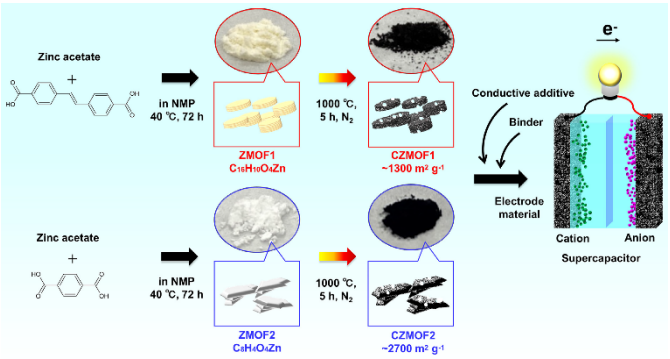


Fig. 2. Schematic of the synthesis of Zn-based MOF-derived porous CZMOFs.

【2 種類のポーラス CZMOF 電極を用いた SCs】ZMOF1 : N-メチル-2-ピロリドン（NMP）に酢酸亜鉛（A），および 4,4-スチルベンジカルボン酸（B）を溶解した 2 種類の溶液を混合・放置して合成された沈殿物を乾燥処理して ZMOF1（C16H10O4Z）粉末を作製した．ZMOF2 : 溶液（A），および NMP にテレフタル酸（C）を溶解した 2 種類の溶液を用いて，ZMOF1 と同様の工程で ZMOF2（C8H4O4Zn）粉末を作製した．粉末は窒素雰囲気下 1000 ºC で 5 時間炭化処理し，CZMOF1 および CZMOF2 を作製した．これらを活物質，デンカブラック・導電助剤，テトラフルオロエチレン・バインダーを質量比 8 : 1 : 1 で混合しシート形成後円盤電極を作製し，SC を組み立てた（Fig. 2）．その後，電極材料の評価，電気化学測定を行った．

３．結果および考察

【CNT 電極を用いた SC】5 万回の折り曲げサイクル後も 99.9%以上の静電容量を維持し，極めて高い耐久性を示した．さらに，電流の流れ方向に対する CNT シートの配向角度（θ）が，SC の性能を決定する上で極めて重要であることが分かった．CNT シートが電流の流れ方向に配向した SC（θ=0 deg.）は，他の CNT シート配向の SC（θ=45 deg.および 90 deg.）よりも高いスキャンレートと堅牢性を示した．

【CZMOF 電極を用いた SCs】CZMOF2 の比表面積は～2700 m^2 g^{-1} で，CZMOF1 の比表面積（～1300 m^2 g^{-1}）よりはるかに大きく，水性電解質（H_2SO_4）を用いた SC を作製し，電流密度 1000 mAg^{-1} で 221 Fg^{-1} の比静電容量を得た．CZMOF2 の高い静電容量は，炭化処理の際の細孔生成に起因しており，炭化温度 1000 ºC までは ZnO 還元と Zn 昇華の過程で細孔が形成され，1000 ºC 以上では，高い O/C 比が細孔生成に不可欠であることが分かった．

(1) K. Komatsubara, H. Suzuki, H. Inoue, M. Kishibuchi, S. Takahashi, T. Marui, S. Umezawa, T. Nakagawa, Kyohei Nasu, Mitsuaki Maetani, Y. Tanaka, M. Yamada, T. Nishikawa, Y. Yamashita, M. Hada, and Y. Hayashi, *ACS Appl. Nano Mater.* **5**, 1521 (2022).
(2) S. Umezawa, T. Douura, K. Yoshikawa, D. Tanaka, V. Stolojan, S. R. P. Silva, M. Yoneda, K. Gotoh, and Y. Hayashi, *Energy Environ. Mater.* **6**, e12320 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 13:15 ~ 14:00 S10(11号館1112)

セッション8（特別講演）

座長:幅崎 浩樹(北海道大学)

主催：キャパシタ技術委員会

13:15 ~ 14:00

[S10_3_06(特別講演)]

原子膜材料が拓くキャパシタ技術

〇長田 実[1] (1. 名古屋大学)

©公益社団法人電気化学会

原子膜材料が拓くキャパシタ技術

○長田　実[1]（名大未来研[1]）

Capacitor Technology Based on Two-Dimensional Nanosheets

Minoru Osada[1] (Nagoya Univ.[1])

誘電体キャパシタは，優れた蓄電技術として 2000 年初頭より研究されてきたが，近年の高性能蓄電デバイス開発の高まりを受け，ここ数年活性化している．これまでは高容量特性を有する高誘電体セラミックス，高耐電圧特性を有するポリマー系を中心に研究が行われてきたが，両材料系共，リチウム二次電池に対して 2–3 桁低いエネルギー密度（数十 J/cm^3）が限界であった．こうした問題を解決する手法として，強誘電体，反強誘電体の有する分極ヒステシリス特性を利用し，高エネルギー密度化する試みが報告されている．特に，Pb 系強誘電体薄膜については，従来材料の 10 倍となる 100–150 J/cm^3 の高エネルギー密度が実現し，ここ数年で有力誌（*Nature, Science* 誌）での論文が急増するなど，世界中で研究競争が激化している．しかしながら，Pb 系強誘電体は，蓄電–放電効率が低い，有毒な鉛含有という環境面からの懸念などの課題を抱えている．また，従来の強誘電体の多くは，薄膜化に伴い誘電特性が著しく低下する「サイズ効果」という本質的問題があり，これがさらなる高エネルギー密度化の最大のネックとなっている．

我々の研究グループでは，従来の誘電体研究とは一線を画し，酸化物原子膜「２次元ナノシート」を基軸とする誘電材料・デバイスの開発を進めている（図１）．単結晶性原子膜であるナノシートを適用すると，誘電体膜の高品質化と極薄膜化を同時に実現でき，さらにナノシート特有の巨大誘電率，高耐電圧絶縁性，高耐熱性などの特異物性の活用による蓄電性能の飛躍的向上が期待される．実現すれば画期的であり，従来の誘電体キャパシタの課題を一掃し，新しい蓄電技術への道筋が拓かれるものと期待される．こうした研究の一環として，蓄電デバイスに好適な高誘電率（> 800）と高耐電圧（> 4 MV/cm）を併せ持つ新規ナノシートの開発を進め，ペロブスカイトナノシート（$Ca_2Na_{m-3}Nb_mO_{3m+1}$; m= 3–6）（ε_r = 210–470）を発見し，誘電特性の自在な制御とともに，膜厚 10nm 以下の超薄膜領域で最高の誘電率を有する高性能誘電体素子の開発に成功した[1,2]．さらに，ペロブスカイトナノシートを誘電体キャパシタに応用することで，現行材料を凌駕する高いエネルギー密度（174–272 J/cm^3）とともに，短い充電時間（数秒），高い出力密度，長寿命，高温安定性などの優れた特性を併せ持つ誘電体キャパシタの開発に成功している[3]．

本講演では，誘電体キャパシタの研究動向とともに，我々が開発したナノシートキャパシタの特徴，魅力について紹介したい．

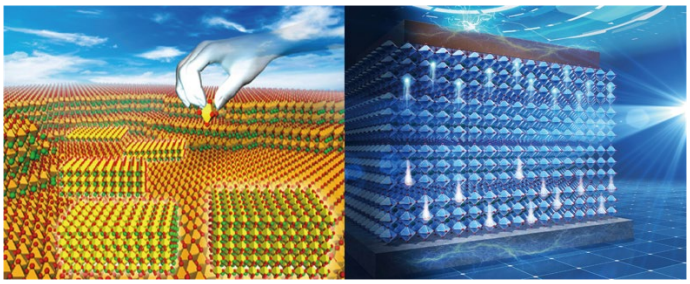


図１．ペロブスカイトナノシートの原子層制御とキャパシタ応用．

(1) B-W. Li, M. Osada, Y-H. Kim, Y. Ebina, K. Akatsuka, and T. Sasaki, *J. Am. Chem. Soc*., **139**, 10868 (2017).
(2) M.-S. Khan, H.-J. Kim, Y.-H. Kim, Y. Ebina, W. Sugimoto, T. Sasaki, and M Osada, *Small*, **16**, 2003485 (2020).
(3) H.-J. Kim, S. Morita, B.-K. Nam, Y. Shi, T. Taniguchi, E. Yamamoto, M. Kobayashi, Y. Ebina, T. Sasaki, and M. Osada, *Nano Lett.*, **23**, 3788 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S10(11号館1112) | キャパシタ技術の新しい展開

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:00 S10(11号館1112)

セッション9（一般講演）

座長:荻原 信宏(豊田中央研究所)

主催：キャパシタ技術委員会

14:00 ~ 14:15

[S10_3_07(一般講演)]

Effect of the grain orientation on the dielectric properties of aluminum solid polymer conductive capacitors

〇きんてろ だびっど[1]、安部 匠[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、伏見 公志[1]、幅崎 浩樹[1] (1. Hokkaido University)

14:15 ~ 14:30

[S10_3_08(一般講演)]

シームレス活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタのセル内ガス圧力変化挙動

〇白石 壮志[1]、内海 貴仁[1]、畠山 義清[1]、塚田 豪彦[2] (1. 群馬大学、2. アイオン株式会社)

14:30 ~ 14:45

[S10_3_09(一般講演)]

イリジウム固溶酸化マンガンナノシートの示す疑似容量性

〇村松 佳祐[1]、齋藤 亮太[1]、杉本 渉[1] (1. 信州大学)

14:45 ~ 15:00

[S10_3_10(一般講演)]

粘土水分散液の水系キャパシタ用ゲル電解質としての可能性

〇田邉 悠[1]、中嶋 道也[1]、篠木 進[1]、伊藤 智博[2]、立花 和宏[2] (1. クニミネ工業株式会社、2. 山形大学大学院理工学研究科)

©公益社団法人電気化学会

Influence of the grain orientation on the dielectric properties of aluminum solid polymer conductive capacitors

David Quintero,[1] Takumi Ambe[2], Mana Iwai[1], Sho Kitano[1], Koji Fushimi[1], Hiroki Habazaki[1]
[1] Hokkaido University, Graduate School of Chemical Sciences and Engineering.
[2] Hokkaido University, School of Engineering.

The dielectric layer in aluminum capacitors is formed through anodization, which can produce either an amorphous or crystalline structure depending on the growth conditions. Crystalline alumina is obtained by immersing an aluminum substrate in boiling water to form a hydrous oxide layer, followed by anodization in borate solutions at elevated temperatures [1]. Crystalline coatings are preferred over amorphous layers due to their superior dielectric properties [2]. The crystallization process entails the transformation from an amorphous to a crystalline structure, resulting in the formation of a dense oxide accompanied by shrinkage and tensile stress, which can adversely affect the capacitor's dielectric properties. However, the underlying mechanisms behind their origin in the anodic layer and their impact on the dielectric properties of aluminum solid conductive polymer capacitors remain unclear in the literature. This study investigates the impact of minor alloying elements and the grain orientation on the formation and distribution of defects and voids within the anodic layer, as well as their evolution following a homogenization treatment. Furthermore, the study examined the correlation between these structural characteristics and the dielectric properties using a model flat aluminum capacitor with a PEDOT:PSS conductive polymer cathode.

High purity 4N aluminum was used as substrate. Two conditions were evaluated: the as-received state and a heat-treated state. The heat treatment involved heating the aluminum to 540 °C for 3 hours and rapid cooling through water quenching. The surface was prepared by electropolishing in a 60% $HClO_4$-ethanol solution at 20 V at a temperature ≤ 10 ˚C. The dielectric alumina films were formed as follows. First, the electropolished aluminum sheet was immersed in hot water (95°C) for 10 min to form a pseudo-boehmite layer. Then, anodizing was conducted at 700 V in boric acid at 85°C for 10 min to form a γ'-alumina film as a dielectric layer. The PEDOT:PSS conductive polymer was coated on the anodized aluminum using an aqueous dispersion solution of ~1% concentration. The capacitance was examined by AC impedance spectroscopy, and the breakdown voltage was measured by voltage sweep at a rate of 1 V s^{-1}.

Electron backscatter diffraction (EBSD) results reveal that the grain orientation in the as-received condition is preferentially in the (1 0 1) plane, while the (0 0 1) plane becomes the preferential grain orientation in the heat-treated state. The homogenization heat treatment produced a defect-free surface after electropolishing, with a larger grain size compared to the as-received condition. In the as-received state, grain boundaries partially dissolved, and localized corrosion was observed, attributed to the presence of Fe-enriched nanoparticles, as confirmed by EDS analysis. The anodic layer formed in the heat-treated state exhibits a surface free of defects, whereas the anodic coating in the as-received condition reveals the formation of flaws in the anodic coating surface. Cross-sectional SEM analysis revealed that the anodic layer exhibited a coating thickness of approximately 680 nm in both conditions, corresponding to a formation ratio of 0.98 $nm \cdot V^{-1}$. Impedance analysis demonstrated ideal capacitive behavior, with a capacitance value of ~10.80 $nF \cdot cm^{-2}$. The leakage current and breakdown voltage of the solid capacitors were assessed through current-voltage (I-V) measurements performed using a voltage sweep rate of 1 $V \cdot s^{-1}$. While both conditions exhibited low leakage current, notable differences were observed in the breakdown potential. In the as-received condition, the breakdown potential was approximately 592V ± 18, whereas, in the heat-treated condition, it increased to approximately 729V ± 33, reaching the same value as the anodizing potential (700 V). Minor alloying elements play a crucial role in the formation of defects or flaws during the anodic formation. Fe exhibits limited solubility in Al, and the presence of Fe-enriched precipitates induced micro-galvanic corrosion during the electropolishing process, resulting in defect formation within the crystalline alumina films during anodization. This issue was mitigated through a homogenization heat treatment at 540°C, followed by water quenching. The increased solubility of Fe above 500°C, combined with rapid solidification in water, facilitated its incorporation into the supersaturated solid solution, enabling the formation of defect-free crystalline anodic coatings. Consequently, the dielectric breakdown voltage corresponded to the anodizing potential. A comparative analysis conducted on 5N aluminum, which contains an extremely low Fe content, under identical anodizing conditions revealed that grain orientation has a minimal influence on the breakdown potential. In contrast, minor alloying elements played a critical role in the formation of the anodic layer and the distribution of defects and voids.

This work was supported by the MEXT-Program for Creation of Innovative Core Technology for Power Electronics Grant Number JPJ009777.

References

(1) Uchi, H.; Kanno, T.; Alwitt, R. S. J Electrochem Soc 2001, 148 (1), B17.
(2) Matsuya, H.; Quintero, D.; Kitano, S.; Habazaki, H. Journal of Solid-State Science and Technology 2023, 12 (7), 073002.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

シームレス活性炭電極を用いた電気二重層キャパシタのセル内ガス圧力変化挙動

○白石壮志[1]，内海貴仁[1]，畠山義清[1]，塚田豪彦[2] (群馬大院理工[1]，アイオン(株)[2])

Gas Pressure Change in Electric Double Layer Capacitor Using Seamless Activated Carbon Electrode

Soshi Shiraishi,[1] Takahito Utsumi,[1] Yoshikiyo Hatakeyama,[1] and Hidehiko Tsukada[2] (Gunma Univ.,[1] AION Co., Ltd.[2])

1．目的

電気二重層キャパシタ(EDLC)はエネルギー密度の観点からは充電電圧が高いことが望ましいが、高電圧の充電に伴って電気分解が発生し、キャパシタが劣化する課題がある。当研究室では優れた高電圧充電耐性を示すシームレス活性炭電極を開発した[1]。これは多孔質カーボンモノリス電極の一種であり、強固な電気的ネットワークが特徴となっている。しかし、シームレス活性炭電極自体には電気分解を抑制する効果はなく、高電圧充電耐性の更なる改善のためには電解生成物(析出物・分解ガス)の低減が必要である。したがって、充放電中のキャパシタ電圧とガス発生の関係を明らかにすることは非常に重要となる。

本研究ではシームレス活性炭電極を用いた EDLC の充放電電圧とガス発生の関係を明らかにすることを目的として、圧力測定器と質量分析器(MS)の両方を用いて発生ガス分析を行った。

2．実験

シームレス活性炭は既報に従い調製した[1]。シームレス活性炭（比表面積 1680 $m^2\ g^{-1}$）と EDLC 用有機系電解液（5-アゾニアスピロ[4,4]ノナンテトラフルオロボレート/プロピレンカーボネート溶液:$SBPBF_4$/PC）を用いて圧力センサー付き分析用二極式密閉セルを組み立てた(**Fig. 1**)。このセルに対して 70 ℃で定電流・定電圧法（80 mA g^{-1}, 0–3.5 V, 3.5 V で 1 h, 0 V で 1 h 保持）による充放電サイクル試験を行い、試験中のセル内部圧力を測定した。

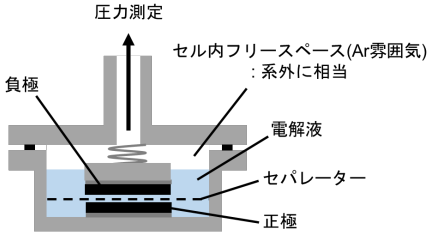


Fig. 1 圧力測定用二極式密閉セルの概略図

3．結果および考察

Fig. 2 に充放電サイクル中のセル電圧・電流とセル内圧力（セル内系外圧力）を示した。(b)はセル内圧力、(c)は(b)から算出したセル内圧力変化速度である。充放電サイクルに伴いセル内圧力が上昇した。この圧力上昇は MS 分析とガスクロマトグラフィーによると主に CO_2 発生によるものであった。CO_2 は PC 系電解液を用いた EDLC の高電圧充電に伴う分解ガス成分であることが知られている[2]。電圧と圧力の関係に注目すると CO_2 発生に伴う圧力上昇は充電時だけに観察されるのではなく、むしろ充電から放電への切替直後に圧力が急激に上昇することがわかる。一方、放電から充電切替後しばらくは圧力が減少した。これらの結果から、電気分解によって生成した CO_2 の多くが放電の開始をトリガーにして系外に排出され、逆に充電の開始がトリガーとなって系外の CO_2 が系内（電極と電解液）に取り込まれることが示唆された。

このような充放電に伴う可逆的な圧力増減は EDLC の高電圧充電によって発生した CO_2 に限定した現象であるのか、あるいは EDLC 内に存在する気体の普遍的な性質によるものであるのか、検証した結果について当日報告する。

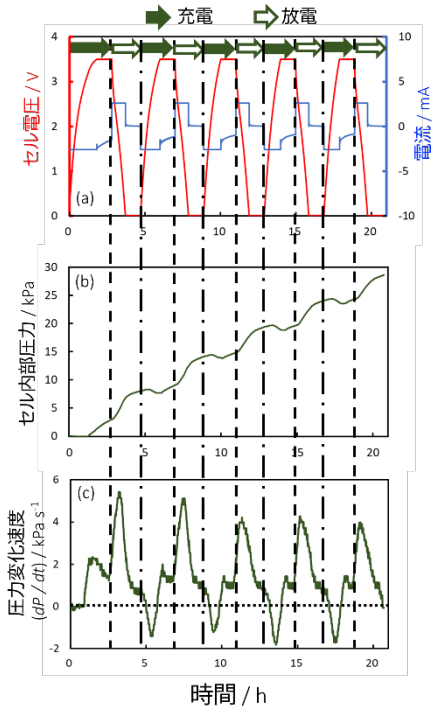


Fig. 2 充放電サイクル中の(a)セル電圧・電流と(b,c)セル内圧力変化

(1) T. Tagaya, et al., *J Electrochem. Soc.*, **167**, 060523(2020).
(2) S. Ishimoto et al., *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A563-A571 (2009).

謝辞　本研究の一部は科研費（24K08577）による援助を受けたものです。関係各位に感謝いたします。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

イリジウム固溶酸化マンガンナノシートの示す疑似容量性

○村松佳祐[1]，齋藤亮太[1]，杉本　渉[1]（信州大[1]）

Pseudocapacitive Behavior of Iridium-Doped Manganese Oxide Nanosheets

Keisuke Muramatsu,[1] Ryota Saito,[1] and Wataru Sugimoto[1] (Shinshu Univ.[1])

1．目的

中性電解液中で可逆的な酸化還元反応を示す酸化マンガンは，疑似容量性を示す高容量なキャパシタ用電極材料として有望である．中でも層状構造を有するバーネサイト型酸化マンガンは，層内空間においてキャパシティブな電荷蓄積挙動[1]を示すことに加え，剥離により一枚のMnO_6八面体層に相当するナノシートへと変換可能[2]であり，多くの結晶表面を電荷蓄積に寄与させられる魅力的な物質と言える．電気伝導性や酸化還元反応性といった層状酸化マンガンそのものの蓄電性能を向上させる内因的アプローチとして，酸化物骨格内のマンガンサイトへの異種金属の置換が有効である．以前我々は，マンガンサイトをイリジウムで置換したイリジウム固溶層状酸化マンガン（$(Mn,Ir)O_2$）を合成し，イリジウムドープに伴う中性電解液中での比静電容量の増加やレドックス反応の可逆性の向上を見出した[3]．本研究では，$(Mn,Ir)O_2$の剥離によりイリジウム固溶酸化マンガンナノシート（$(Mn,Ir)O_2$(ns)）を作製し，中性電解液中での電荷蓄積性能を評価した．

2．実験

既報[3]に従い$(Mn,Ir)O_2$を合成した．剥離過程における結晶性の低下を避けるため，既報[4]を参考に$(NH_4)_2S_2O_8$水溶液を用いた酸処理と二種類の第四級アンモニウムヒドロキシドを用いた剥離により，$(Mn,Ir)O_2$(ns)を得た．ナノシートのみをキャストした薄膜電極では導通が取れなかったため，$(Mn,Ir)O_2$(ns)とアセチレンブラック(AB)を混合した懸濁液（重量比：$(Mn,Ir)O_2$(ns) : AB = 1 : 4）をグラッシーカーボン電極上にキャスト後乾燥し，これを作用極とした(200 μg cm^{-2})．Ag/AgCl 電極を参照極とした三電極式のサイクリックボルタンメトリーにより，複合電極の電気化学特性を評価した(2–500 mV s^{-1}, 0.6–1.2 V vs. RHE, 1.0 M Li_2SO_4 (25°C))．

3．結果および考察

Si 基板上にキャストした$(Mn,Ir)O_2$(ns)の AFM より，横方向サイズ数百 nm，厚み約 0.9 nm の単層ナノシートが観察された(Fig. 1(a))．組成分析より，剥離前後でイリジウムのドープ量は変化せず，Ir/Mn = 0.05 であった．また，イリジウムドープのない MnO_2(ns)コロイドは茶色を示す一方で，$(Mn,Ir)O_2$(ns)コロイドは暗緑色を示した．UV-Vis スペクトルより，MnO_2(ns)コロイドの極大吸収波長は 380 nm であったのに対し，$(Mn,Ir)O_2$(ns)コロイドは 372 nm となった．これらの結果は，酸化物骨格中にイリジウムがドープされた状態で剥離が進行したことを示唆している．

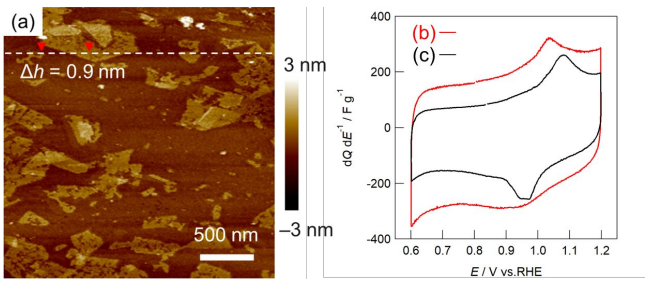


Figure 1. (a) AFM image of $(Mn,Ir)O_2$(ns). Cyclic voltammograms of the (b) $(Mn,Ir)O_2$(ns)-AB composite film and (c) MnO_2(ns)-AB composite film at v = 2 mV s^{-1}.

$(Mn,Ir)O_2$(ns)-AB 複合電極は MnO_2(ns)-AB 複合電極よりも大きな二重層容量とブロード化したレドックスピークを示し(Fig. 1(b), (c))，比静電容量はそれぞれ 226 F g^{-1} と 140 F g^{-1} であった(v = 2 mV s^{-1})．電荷蓄積に寄与した結晶表面の増加を意味しており，イリジウムドープに伴いナノシートの導電性が改善し，シート間の接触抵抗が低減したことに起因すると考えられる．また$(Mn,Ir)O_2$(ns)-AB 複合電極の Mn の酸化ピークが約 40 mV 低電位側にシフトしており，前駆体の$(Mn,Ir)O_2$で見られた特徴と一致した[3]．一連の電気化学測定前後の容量低下も小さいことから，$(Mn,Ir)O_2$(ns)ではMn^{4+}/Mn^{3+}の酸化還元反応が促進されている可能性がある．

(1) S. Boyd, K. Ganeshan, W.-Y. Tsai, T. Wu, S. Saeed, D. Jiang, N. Balke, A. C. T. Duin, and V. Augustyn, *Nat. Mater.* **20**, 1689 (2021).
(2) Y. Omomo, T. Sasaki, Wang, and M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3568 (2003).
(3) R. Saito, H. Tanaka, K. Teshima, D. Takimoto, S. Hideshima, and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.* **61**, 4566 (2022).
(4) Z. Liu, R. Ma, Y. Ebina, K. Takada, and T. Sasaki, *Chem. Mater.* **19**, 6504 (2007).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

粘土水分散液の水系キャパシタ用ゲル電解質としての可能性

○田邉 悠[1]、中嶋 道也[1]、篠木 進[1]、伊藤 智博[2]、立花 和宏[2]（クニミネ工業株式会社[1]，山形大学大学院理工学研究科[2]）

Possibility of clay aqueous dispersion as gel electrolyte for aqueous capacitors
Haruka Tanabe,[1] Michiya Nakashima,[1] Susumu Shinoki,[1] Tomohiro Ito[2]and Kazuhiro Tachibana[2] (KUNIMINE INDS.,[1] Yamagata Univ.[2])

１．目的

電解液には水系と有機系のものがあり、水系は耐電圧が低くエネルギー密度で劣るが、内部抵抗が低く毒性が少ないため安全性と環境性能に優れる。一方、有機系は耐電圧が高くエネルギー密度で優れるが、内部抵抗が高く毒性が強い。水系電解液は安全性から定置型蓄電デバイス用途での活用が期待されているが、低温環境下での凍結リスクが課題となる。水系電解液の特性を維持しつつ、低温凍結状態でもキャパシタとして駆動が可能である、温度特性に優れた粘土ゲルの半固体電解質としての可能性を紹介する。

２．実験

2M 炭酸ナトリウム水溶液を粘土なしの電解液とした。一方、蒸留水に合成粘土の一種であるヘクトライト粉末（商品名スメクトン-SWN、クニミネ工業（株）製）を 30wt%加えたゲル状の分散体を、粘土ありのゲル電解液とした。ポリプロピレン製カップに、各電解液を容積の 50%まで充填した。そこに、2 本のガラス状カーボンディスク電極（GC 電極、直径 3 mm）を、電極間距離 1cm として差し込み固定し、セルとした。

定電流充放電法により、各セルにおける静電容量を測定した。測定温度は、常温 20℃、凍結条件として-20℃とした。ガルバノスタット（HOKUTO DENKO、HA-151）を用いて、各セルに対し+1.4 μA/cm^2 の電流密度で 0 V から 0.9 V まで充電を行い、電圧が 0.9V に達したところで、電流密度を-1.4 μA/cm^2 として 0 V まで放電を行い、放電にかかった 時間を計測し、静電容量（μF/cm^2）を算出した。

また、常温で測定した静電容量を「C_{rt}」、凍結状態で測定した静電容量を「C_{fz}」としたときの、容量比を、式(1)より算出した。

$$容量比（\%）＝（C_{rt}/C_{fz}）\times 100 \quad ・・・式(1)$$

３．結果および考察

図 1 に各セルでの-20℃凍結状態での充放電プロファイルと表 1 にそれぞれの条件での静電容量のまとめを示す。粘土なしの電解液を用いたセルでは室温時に高い静電容量を示すのに対し、凍結時には充電時に瞬時に 10V 以上の電圧を示し、オーバーロードとなり、静電容量は確認されなかった。これに対し、粘土ありの電解液を用いたセルでは、室温時だけではなく、凍結時においても十分な静電容量を有することが示された。粘土ありでは凍結/室温時の容量比で、91%と高い値を示した。

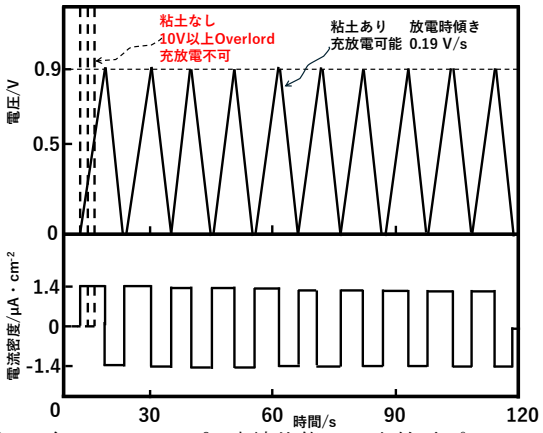


図 1. 各セルでの-20℃凍結状態での充放電プロファイル

表 1. それぞれの条件での静電容量のまとめ

	粘土あり	粘土なし
C_{rt}（常温）/μF/cm^2	8.0	14
C_{fz}（凍結）/μF/cm^2	7.3	0
容量比/%	91	0

粘土鉱物の表面には0℃以下でも凍らない不凍水が存在することが知られている [1]。つまり粘土ゲルには、自由に動ける通常の水分子のほかに粘土粒子表面に吸着している不凍水が存在することになる。凍結の際は、自由に動ける通常の水分子は、氷の状態になるため、粘土水分散液の外観は凍ったように見える。しかし、電極に接触している粘土粒子表面に吸着し配位された不凍水は、可動状態にあるため、それが電荷の移動を担うことで、電気エネルギーが蓄えられ、外観では凍っているように見えても電解液として粘土ゲルを用いることで、電極と粘土ゲルとの界面で電気二重層キャパシタ並みの静電容量が観察されたと考える。

(1) 赤川 敏.雪氷.66 巻 2 号.pp.149-161(2004).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション11（学生講演）

座長:菅原 勇貴(東京科学大学)

主催：電解科学技術委員会

9:00 ~ 9:15

[S11_3_01(学生講演)]

薄膜電極による$Li_{1-x}CoO_2$のモデル化と酸素発生触媒活性評価

〇淺野 顕之[1]、宮原 雄人[1]、辻本 尚大[1]、坂本 遼[2]、宮崎 晃平[1]、安部 武志[1] (1. 京都大学院、2. 京都大学成長戦略本部)

9:15 ~ 9:30

[S11_3_02(学生講演)]

アニオン交換膜水電解におけるアノード過電圧への電極濡れ性の影響評価

〇大塚 翔太[1]、石田 政義[1]、舘野 拓之[2]、伊藤 博[2] (1. 筑波大学、2. 産業技術総合研究所)

9:30 ~ 9:45

[S11_3_03(学生講演)]

アニオン膜型水電解セルにおけるカソード白金触媒担持量低減の効果

〇八代醍 匠[1]、名取 宗一郎[2]、岩瀧 敏男[3]、柿沼 克良[3,4]、宮武 健治[3,4,5]、内田 誠[3] (1. 山梨大学 工学部 応用化学科、2. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、3. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、4. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、5. 早稲田大学 理工学術院)

9:45 ~ 10:00

[S11_3_04(学生講演)]

アニオン膜型水電解セルにおける非貴金属系アノード触媒の検討

〇名取 宗一郎[1]、岩瀧 敏男[2]、浅川 孝之[2]、史 国玉[2]、柿沼 克良[2,3]、宮武 健治[2,3,4]、内田 誠[2] (1. 山梨大学 大学院 医工農学総合教育部、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、4. 早稲田大学 理工学術院)

©公益社団法人電気化学会

薄膜電極による $Li_{1-x}CoO_2$ のモデル化と酸素発生触媒活性評価

○淺野顕之[1]，宮原雄人[1]，宮崎晃平[1]，辻本尚大[1]，坂本遼[2]，安部武志[1,2]
（京大院工[1]，京大成長戦略本部[2]）

Modeling of $Li_{1-x}CoO_2$ using thin films and Oxygen Evolution Activities in Alkaline Media
Kenshi Asano,[1] Yuto Miyahara,[1] Kohei Miyazaki[1], Shota Tsujimoto[1], Ryo Sakamoto[2] and Takeshi Abe[1,2]
(Graduate School of Engineering, Kyoto Univ. ,[1] IAC, Kyoto Univ.[2])

1．目的

次世代エネルギーキャリアとして注目を集めている水素の電気化学的な製造方法としてアニオン交換膜型水電解装置が挙げられ，アルカリ水溶液中で高い OER 活性を示す触媒の開発が精力的に行われている．$LiCoO_2$（LCO）を脱リチウム化した $Li_{1-x}CoO_2$（De-LCO）はアルカリ水溶液中において高い OER 活性を示すことが知られている[1]．一方，高活性化の要因として，電気化学的表面積（ECSA）の増加[1]やエッジサイトにおける比活性の向上[2]など種々の主張があり，統一的な見解は得られていない．

脱リチウム化前後における LCO の詳細な解析を行うには，バインダーや導電助剤を含まず，触媒面積の規格化が可能な測定環境を構築する必要がある．そこで本研究では，パルスレーザー堆積（PLD）法を用いてベーサル配向 LCO 薄膜モデル電極を作製し，脱リチウム化前後における ECSA および表面形態の変化を追跡することで，OER 活性向上機構について解明することを目的とした．

2．実験

$LiCoO_2$ 薄膜は PLD 法を用いて白金基板上に成膜した．脱リチウム化は 1 mol dm^{-3} $LiClO_4$/Propylene Carbonate 電解液中で行い，$Li_{1-x}CoO_2$ の脱リチウム量が $x \approx 0, 0.40, 0.55$ に相当する 3.85，4.05，4.2 V（vs. Li^+/Li）で 10 h 定電位保持することで行った（以後，$Li_{1-x}CoO_2$_3.85，4.05，4.2 V で表記）．

触媒活性評価として，LCO もしくは De-LCO 薄膜を作用極，白金メッシュを対極，水銀／酸化水銀電極（Hg/HgO）を参照極，O_2 飽和 0.1 mol dm^{-3} KOH 水溶液を電解液とした三極式セルを構築し，サイクリックボルタンメトリー（CV）を行った．走査範囲は 0.2 V から 0.8 V（vs. Hg/HgO），走査速度は 10 mV s^{-1}、サイクル数は 10 とした．また，LCO および $Li_{1-x}CoO_2$_3.85 V は–0.05 から+0.05V，$Li_{1-x}CoO_2$_4.05，4.2 V は+0.25 から+0.35 V における CV の走査速度依存性からキャパシタンスの算出を行い，これを Capacitance-derived ECSA と定義した．

3．結果および考察

X 線回折測定の結果，得られた薄膜は *c* 軸配向を有していることを確認した．10 サイクル目における LCO および $Li_{1-x}CoO_2$ 薄膜のリニアスイープボルタモグラム（LSV）を Fig. 1 に示す．脱リチウム化が進行した $Li_{1-x}CoO_2$_4.05，4.2 V について，OER 活性は LCO と同程度もしくは低下しており，多結晶粉末を使用した既報[1]とは異なる傾向を示した．本薄膜は *c* 軸配向を有しており，主にベーサル面が電解液と接触していると考えられる．したがって，ベーサル面の OER 活性は脱リチウム量にほとんど依存しないことが明らかになった．実際，この結果は，脱リチウム化によって高活性化するのはエッジ面で，ベーサル面の活性は高くないことを理論計算によって主張している報告[2]と矛盾しない．一方で，$Li_{1-x}CoO_2$_4.05，4.2 V の Capacitance-derived ECSA は大きく増加し，多結晶粉末と同傾向の変化が観測された．この傾向は，ベーサル面の OER 活性が脱リチウム量に依存しない傾向と全く異なっており，Capacitance-derived ECSA が適用不可能である可能性が示唆された．当日は，原子間力顕微鏡を用いた表面観察や OER メカニズムの詳細に関して報告する予定である．

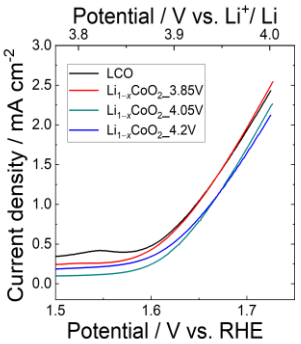


Fig. 1. LSV of $LiCoO_2$ and de-lithiated $LiCoO_2$ in O_2-sat'd 0.1 mol dm^{-3} KOH.

(1) Z. Lu, H. Wang, D. Kong, K. Yan, P. Hsu, G. Zheng, H. Yao, Z. Liang, X. Sun, and Y. Cui, *Nat. Commun.* **5**, 4345 (2014).
(2) Z. Lu, G. Chen, Y. Li, H. Wang, J. Xie, L. Liao, C. Liu, Y. Liu, T. Liu, T. Wu, Y. Li, A. C. Luntz, M. Bajdich, and Y. Cui., *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 6270–6276 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン交換膜水電解におけるアノード過電圧への電極濡れ性の影響評価

○大塚翔太[1]，石田政義[1]，舘野拓之[2]，伊藤博[2]（筑波大学[1]，産業技術総合研究所[2]）

Evaluation of the Effect of Electrode Wettability on Anode Overpotential in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis

Shota Otsuka[1], Masayoshi Ishida[1], Hiroyuki Tateno[2], and Hiroshi Ito[2] (University of Tsukuba[1], National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)[2])

１．目的

アニオン交換膜(AEM)水電解は，低コストかつ高性能を実現しうる水電解槽として注目されている．電解液をアノード側にのみ循環させるカソードドライ運転を行うことにより，カソード側の水素精製ラインの簡素化という利点が生まれる一方で，高電流密度域における濃度過電圧の増大が課題となる[1]．アノードにおいては水の供給と酸素気泡の発生が同時進行するため，円滑な気泡の除去がアノード過電圧低減に必須となる．故に，アノードの構成要素であるアノード多孔質輸送層(PTL)およびアノード触媒層の濡れ性がアノードの濃度過電圧に及ぼす影響について検討した．

２．実験

本研究では両電極で生じる過電圧を分離・定量化する必要があるため，3 電極式セルである横浜国大設計の YNU セル（1 cm^2）を用い，水電解試験を行った． AEM にはトクヤマ A201 を用い，セル温度は 50 ℃とし，大気圧で運転した．電解液には 1 wt.% KOH 水溶液を用い，20 mL/min でアノード側のみに循環させた．本測定には参照電極として Ag/AgCl 電極を用いたが，事前に Ag/AgCl 電極および可逆水素電極(RHE)を用いた場合のアノード-参照電極間の電位差を測定し，両者の差をもって RHE 基準で過電圧を分離した．両電極は触媒を PTL に塗布する Catalyst Coated Substrate(CCS)法により作製した．カソードには，PTL としてカーボンペーパー(Toray090)，触媒として PtRu/C を用い，バインダーとして PTFE を 5wt.%添加した．アノードには触媒として CuCoOx を用い，バインダーとして PTFE を 5wt.%添加した．アノード PTL には，未加工のものと PTFE 担持による撥水加工を施したニッケル発泡体(Ni-foam)およびニッケル繊維焼結体(Ni-felt)を用い，4 種類の PTL を用いたアノードを作製し比較した．アノード PTL の濡れ性は気液透過試験により評価し，水電解試験の結果と組み合わせることで，アノード PTL の濡れ性とアノード過電圧の関係性を評価した．

３．結果および考察

図 1，2 に 4 種類のアノード PTL の接触角およびアノード過電圧の比較結果を示す．Ni-foam および Ni-felt の撥水加工は未加工よりも接触角は大きくなり，撥水性が強まっていることが確認できる．Ni-foam の場合，撥水加工済サンプルは未加工よりも高電流密度域においてアノードの濃度過電圧が増加しており，酸素気泡の排出性悪化の影響と考えられるが，その差は限定的であると言える．一方で Ni-felt の場合，撥水加工した場合は，比較的電流密度の小さい領域から不安定な挙動を示し，高電流密度域でアノード過電圧が増大した．Ni-felt の撥水加工では酸素気泡の排出性が著しく悪化することで気泡の滞留が生じている可能性があり，アノード過電圧曲線における山と谷は滞留の発生と解消によるものであると考えられる．以上より，アノードの PTL の撥水性が強まることでアノードの濃度過電圧が増加する傾向があると言えるが，PTL の構造によりその挙動に違いが生じることが明らかになった．

さらに，アノード触媒層についてもバインダーの種類や添加量を変更することで，濡れ性に変化を与え，その影響を検証した．

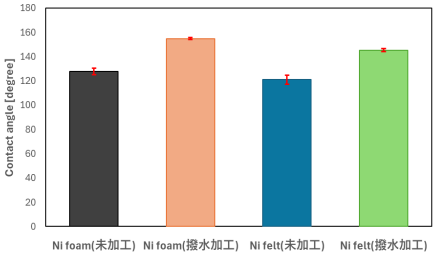


図 1　アノード PTL の接触角

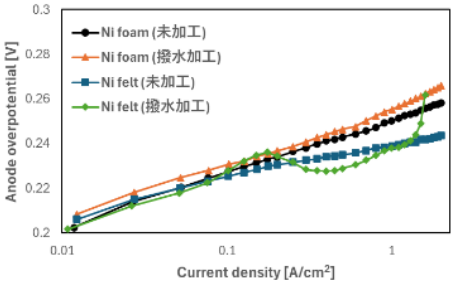


図 2　各種アノード PTL における アノード過電圧の比較

(1) R. Wang, M. Ohashi, M. Ishida, H. Ito, International Journal of Hydrogen Energy, Vol 47, Issue 97, (2022), pp. 40835-40848.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン膜型水電解セルにおけるカソード白金触媒担持量低減の効果

○八代醍　匠[1]，名取　宗一郎[1]，岩瀧 敏男[2]，柿沼 克良[2,3]，宮武 健治[2,3,4]，
内田 誠[2]（山梨大[1]，山梨大 水素・燃電ナノ研[2]，山梨大 クリエネ研[3]，早大 理工[4]）

Effect of Reducing Cathode Platinum Catalyst Loading in Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Cells
Takumi Yashirodai,[1] Soichiro Natori,[1] Toshiro Iwataki,[2] Katsuyoshi Kakinuma,[2,3] Kenji Miyatake,[2,3,4] and Makoto Uchida[2]
(Univ. of Yamanashi,[1] Hydrogen and Fuel Cell Nanomater. Ctr., Univ. of Yamanashi,[2] Clean Energy Res. Ctr., Univ. of Yamanashi,[3] Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ.[4])

1．目的

水素は再生可能エネルギーを含む多種多様なエネルギー源から製造でき,近年世界各国でカーボンニュートラル達成に必要なエネルギーキャリアとして位置づけられている.水素を製造する方法として水電解が注目されており,本研究で着目したアニオン交換膜型水電解(Anion Exchange Membrane Water Electrolysis：AEMWE)は,系内がアルカリ性であることから非貴金属が使用可能であり,膜電極接合体(Membrane Electrode Assembly：MEA)を有することから抵抗損失が小さく高電流密度化が可能である.[1] しかし,多くの高性能AEMWE は両極に貴金属触媒が用いられている.そこで本研究では,低コスト化を踏まえた MEA 構成のさらなる改良を研究目的とし,カソード白金触媒担持量の削減に注目した.

2．実験

触媒塗布膜はアノードには $Ni_{0.80}Fe_{0.20}O_X$ 触媒と溶媒(水/メタノール)およびアニオン伝導高分子である QPAF-4[2] (IEC=1.5 meq. g^{-1})バインダー溶液を加えて混合したインクを,カソードには Pt/C 触媒(TEC10E50E, TANAKA Kikinzoku)と溶媒(水/メタノール)および QPAF-4(IEC=2.0 meq. g^{-1}) バインダー溶液を加えて混合したインクをパルススワールスプレー法で QPAF-4(IEC=1.5 meq. g^{-1}, 膜厚：50 μm)電解質膜に塗布することで作製した.触媒担持量はアノードが 2.00 $mg_{cat.}$ cm^{-2},カソードが 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 1.00 mg_{Pt} cm^{-2} となるよう作製した.多孔質輸送層(PTL)はアノードに Ni メッシュ(Bekaert),カソードにマイクロポーラ層(MPL)を有する SGL 22BB(SGL carbon, Inc.)と MPL を有さない TGP-H-120(Toray Industries, Inc.)の 2 種類を用いた.作製したセルの水電解性能は,セル温度 80 ℃,1 M KOH aq.をアノードのみに供給して評価した.

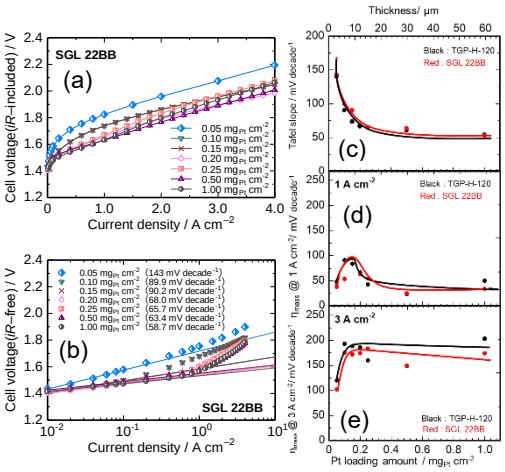


Fig. 1 Performance of cells at 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.50, 1.00 mg_{Pt} cm^{-2}. (a) Polarization curves, (b) iR-free Tafel plots, (c) Tafel slope, (d) Deviation from Tafel slope at 1 A cm^{-2}, (e) Deviation from Tafel slope at 3 A cm^{-2}.

3．結果および考察

初期 I-V 試験から得られた結果を Fig. 1 に示す.Fig. 1(a)より,白金触媒担持量 0.20～1.00 mg_{Pt} cm^{-2} で同等の電解性能を示した.Fig. 1(b) (c)より 0.20 mg_{Pt} cm^{-2}(厚さ：約 10 μm)以下での Tafel スロープの増大が確認された.カソードの反応領域を水供給が容易な膜近傍とすると,膜から約 10 μm までに存在している白金が有効に機能していると考えられた.Fig. 1(b) (e)より 3 A cm^{-2} における電解電圧と Tafel 直線との差で示される物質移動過電圧(η_{mass})は 0.10 mg_{Pt} cm^{-2} 以上は同等の値を示した.これより水素発生に必要な水の拡散過電圧や発生水素ガスや OH^-の拡散過電圧が約 5 μm 以上では同等であると考えられた.また,Fig. 1 (e)より,疎水性 MPL を導入した PTL の方が η_{mass} が低いことがわかった.この結果より疎水性 MPL は,カソード触媒層内の水保持量を向上させ,水の供給を向上し,アイオノマーの OH^-拡散過電圧と発生水素ガスの排出性を改善することが示唆された.ただし,Fig.1(d)の 1 A cm^{-2} における 0.20 mg_{Pt} cm^{-2}(約 10 μm)以下の η_{mass} は,触媒層の厚みが減少するにもかかわらず増大が見られた.その要因は不明である.今後,さらなる低貴金属化を目指して反応領域における触媒層の機能や MPL の効果を解明する.

謝辞：この成果の一部は,国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP20003)の支援を受けたものです.関係各位に感謝申し上げます.

(1) A. W. Tricker, J. K. Lee, J. R. Shin, N. Danilovic, A. Z. Weber, and X. Peng, *J. Power Sources* **567**, 232967 (2023).
(2) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asakawa, J. Miyake, J. Inukai, and K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A* **5**, 24804 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン膜型水電解セルにおける非貴金属系アノード触媒の検討

○名取　宗一郎[1]，岩瀧　敏男[2]，浅川　孝之[2]，史　国玉[2]，柿沼　克良[2,3]，宮武　健治[2,3,4]，内田　誠[2]
（山梨大院[1]，山梨大 水素・燃電ナノ研[2]，山梨大 クリエネ研[3]，早大 理工[4]）

Investigation of Non-precious Metal Anode Catalysts for Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Cells
Soichiro Natori,[1] Toshio Iwataki,[2] Takayuki Asakawa,[2] Guoyu Shi,[2] Katsuyoshi Kakinuma,[2,3] Kenji Miyatake,[2,3,4] and Makoto Uchida[2]
(Univ. of Yamanashi,[1] Hydrogen and Fuel Cell Nanomater. Ctr., Univ. of Yamanashi,[2] Clean Energy Res. Ctr., Univ. of Yamanashi,[3] Dept. of Appl. Chem., Waseda Univ.[4])

１．目的

アニオン膜型水電解(AEMWEs)は系内がアルカリ性であるため非貴金属の使用が可能であり，プロトン膜型水電解(PEMWEs)と同様な膜電極接合体(MEAs)構造からなる特徴を有している．そのため，AEMWEs はアルカリ水電解(AWEs)と同様な低コスト化と，PEMWEs と同様な高電流密度化のポテンシャルを有している [1].実用化も期待され，電解液の供給方式や電流密度に関する運転条件など,俯瞰的な検討も必要になりつつある．

本研究では山梨大学で開発された非貴金属 $Ni_{0.80}Fe_{0.20}O_X$ 触媒(Fig. 1)をアノードに，同じく山梨大学で開発された部分フッ素炭化水素系アニオン伝導電解質 QPAF-4(Fig. 2)を電解質膜及びバインダーに用いて MEA を作製し，電解液の供給方式をはじめとするセル評価を行った [2,3].

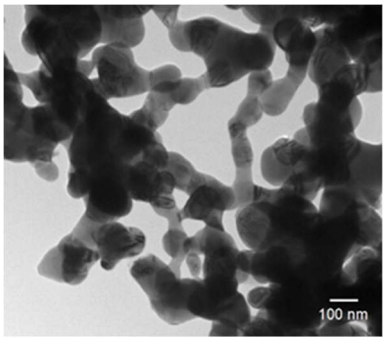


Fig. 1 TEM image of $Ni_{0.80}Fe_{0.20}O_X$ catalyst[2].

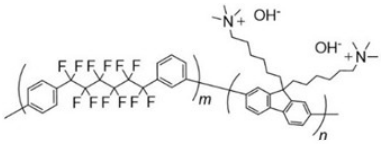


Fig. 2 Chemical structure of QPAF-4[3].

２．実験

アノード触媒塗布膜(CCM)は，$Ni_{0.80}Fe_{0.20}O_X$ 触媒と溶媒(水/メタノール)および QPAF-4(IEC=1.5 meq. g^{-1})バインダー溶液を混合したインクをパルススワールスプレー(PSS)法により，QPAF-4(IEC=1.5 meq. g^{-1}, 50 μm thick)電解質膜に塗布することで作製した．カソード CCM は，Pt/CB 触媒(TEC10E50E, TANAKA Kikinzoku)と溶媒(水/メタノール)および QPAF-4(IEC=2.0 meq. g^{-1})バインダー溶液を加えて混合したインクを PSS 法により，アノード CCM の裏面に塗布することで作製した．QPAF-4 バインダーとアノード触媒の重量比(I/C)は 0.15，QPAF-4 バインダーとカソード触媒中のカーボンの I/C は 0.6 とした．アノードおよびカソード多孔質輸送層(PTL)には，Ni メッシュ(1Ni06-020, Bekaert)とカーボンペーパー(TGP-H-120, Toray Industries, Inc.)をそれぞれ用いた．水電解性能は NEDO 事業で横浜国立大学にて開発されたセル(電極面積 1 cm^2)を使用し，セル温度 80 ℃，1 M KOH aq.供給下で評価した．

３．結果および考察

Fig. 3 に電解液の両極への供給(両側供給)およびアノード側のみの供給(片側供給)における電流密度 10 A cm^{-2} までの分極曲線とミリオームメータでの抵抗値(@10 kHz)を示す．両側供給ではセル電圧と抵抗値に顕著な上昇は見られなかったが，アノード片側供給では 3 A cm^{-2} 以上の電流密度領域でセル電圧と抵抗値に顕著な上昇が見られた．これらの結果から，アノードへの片側供給時において､アノードから膜を介したカソードへの水供給が 3 A cm^{-2} 以上で限界となった可能性が考えられ，膜の水透過量の増大と水保持に適したカソード触媒層の設計が重要と示唆される．

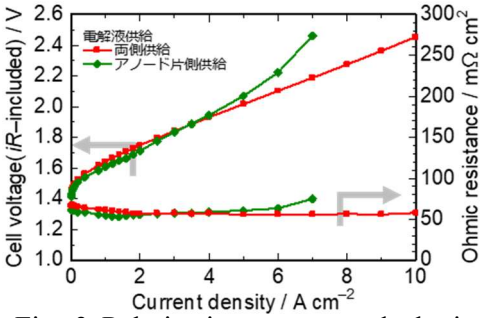


Fig. 3 Polarization curves and ohmic resistances under supplying electrolyte to both electrodes and only to anode.

謝辞：この成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業(JPNP20003)の支援を受けたものです．関係各位に感謝申し上げます．

(1) N. Du, C. Roy, R. Peach, M. Turnbull, S. Thiele, and C. Bock, *Chem. Rev.* **122**, 11830 (2022).
(2) G. Shi, C. Arata, D. A. Tryk, T. Tano, M. Yamaguchi, A. Iiyama, M. Uchida, K. Iida, S. Watanabe, and K. Kakinuma, *ACS Omega* **8**, 13068 (2023).
(3) H. Ono, T. Kimura, A. Takano, K. Asakawa, J. Miyake, J. Inukai, and K. Miyatake, *J. Mater. Chem. A* **5**, 24804 (2017).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション12（一般講演）

座長:宮崎 晃平(京都大学)

主催：電解科学技術委員会

10:00 ~ 10:15

[S11_3_05(一般講演)]

非貴金属触媒及び炭化水素系電解質膜を用いたAEM水電解セルの運転条件の影響調査

〇渡来 壮一朗[1]、佐藤 圭[1]、平方 聡樹[1]、柿沼 克良[2,3]、宮武 健治[2,3,4]、内田 誠[2]、大神田 貴治[1] (1. 富士電機株式会社、2. 山梨大学 水素・燃料電池ナノ材料研究センター、3. 山梨大学 クリーンエネルギー研究センター、4. 早稲田大学 理工学術院)

10:15 ~ 10:30

[S11_3_06(一般講演)]

水電解アノード反応におけるニッケル系リン酸化物触媒の安定性挙動

〇菅原 勇貴[1]、中瀬 雄登[1]、Anilkumar Gopinathan M[1,2]、鎌田 慶吾[1]、山口 猛央[1] (1. 東京科学大学、2. Noritake Co. Ltd.)

10:30 ~ 10:45

[S11_3_07(一般講演)]

アニオン交換膜型水電解の純水作動条件下での電極性能

〇藤原 直子[1]、五百蔵 勉[1]、伊藤 博[1] (1. 産業技術総合研究所)

10:45 ~ 11:00

[S11_3_08(一般講演)]

ハイスループット実験ロボットによる塩水電解用アノード開発

〇小寺 正徳[1]、籔内 真[2]、高松 大郊[2]、渡辺 康一[2]、佐山 和弘[1] (1. 産業技術総合研究所、2. 日立製作所)

©公益社団法人電気化学会

非貴金属触媒及び炭化水素系電解質膜を用いた AEM 水電解セルの運転条件の影響調査

○渡来壮一朗[1]，佐藤圭[1]，平方聡樹[1]，柿沼克良[2]，宮武健治[2,3,4]，内田誠[2]，大神田貴治[1]
（富士電機[1]，山梨大 水素・燃電ナノ研[2]，山梨大 クリエネ研[3]，早大 理工[4]）

Investigation of the Effect of Operating Conditions on Anion Exchange Membrane Water Electrolysis Cells Employing a Non-Precious Metal Catalyst and a Hydrocarbon-Based Electrolyte Membrane
Soichiro Torai,[1] Kei Sato,[1] Satoki Hirakata,[1] Katsuyoshi Kakinuma,[2] Kenji Miyatake,[2,3,4] Makoto Uchida,[2] and Takaharu Ohkanda[1]
(Fuji Electric Co., Ltd.,[1] Hydrogen and Fuel Cell Nanomater. Ctr., Univ. of Yamanashi,[2] Clean Energy Res. Ctr., Univ. of Yamanashi,[3] Dept. Appl. Chem., Waseda Univ.[4])

1．目的

アニオン交換膜水電解(AEMWEs)は，アルカリ環境下で動作するため，非貴金属触媒が使用可能である．またプロトン交換膜水電解(PEMWEs)と同様に膜電極接合体(MEAs)構造を取ることができ，低コスト化と小型化が期待される．

現状，AEMWEs の多くは 1.0 mol L^{-1} 程度の KOH 水溶液を電解液として通流することで高い電解特性を示すが，耐久性向上の観点から電解液を低濃度化することが求められる．一方，低濃度化により反応に寄与する水酸化物(OH^-)イオンの量が減少し，電解特性が低下する懸念がある．そこで本研究では，電解液濃度が水電解特性に与える影響について評価した結果を報告する．

2．実験

アノードは触媒塗布膜(CCM)とし，NiFeOx 触媒と溶媒（水/メタノール）および炭化水素系電解質 QPAF-4 のアイオノマー（IEC＝2.0 meq. g^{-1}，タカハタプレシジョン）を混合した触媒インクをパルススワールスプレー(PSS)法により，QPAF-4 の電解質膜(IEC = 1.5 meq. g^{-1})に塗布することで作製した．カソードはガス拡散電極(GDE)とし，Pt/CB 触媒（TEC10E50E，田中貴金属）と溶媒（水/メタノール）および QPAF-4 アイオノマー(IEC = 2.0 meq. g^{-1})を混合した触媒インクを PSS 法によりガス拡散層（TGP-H-120，東レ）に塗布することで作製した. QPAF-4 アイオノマーとアノード触媒の質量比(I/C)は 0.15, QPAF-4 アイオノマーとカソード触媒中のカーボンの I/C は 0.6 とした．アノードの GDL には Ni メッシュ（1Ni06-0.20，ベカルトジャパン）を用いた．水電解性能は電極面積 25 cm^2 の水電解セルを使用し，セル温度 80°C，KOH 水溶液（濃度：1.0×10^{-3}，1.0×10^{-2}，1.8×10^{-1}，1.0 mol L^{-1}）をアノード側に供給して評価した．

3．結果および考察

Fig. 1 の I-V 曲線が示すように，KOH 水溶液の濃度低下に伴い，高電流密度領域で電解特性が低下した．Fig. 2 にターフェルプロットを示す．KOH 水溶液の濃度低下とともに，0.1A cm^{-2} 以上の電流密度領域ではセル電圧が上昇しており，拡散過電圧が増加していることが分かった．低濃度化に伴い主にアノードにおける触媒表面への OH^- 供給律速が発生すると示唆された．

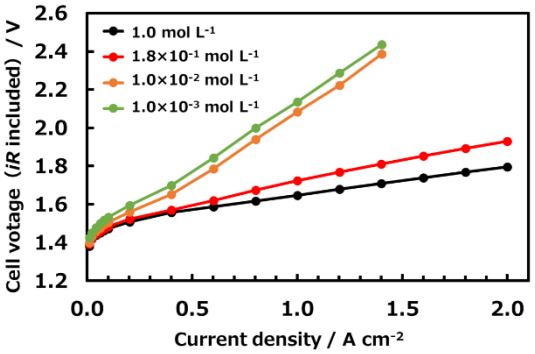


Fig. 1 Comparison of polarization curves of water electrolysis cells operating in each KOH concentrations.

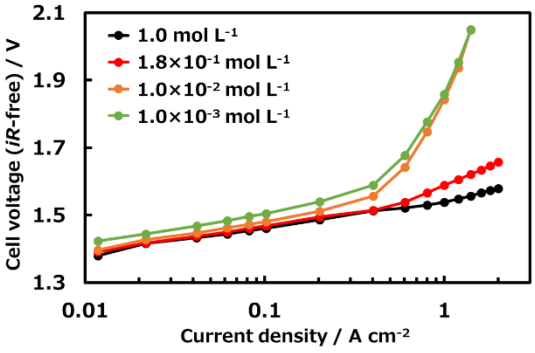


Fig. 2 Comparison of tafel plots of water electrolysis cells operating in each KOH concentrations.

謝辞：この成果の一部は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の助成(JPNP20003)を受けたものです．関係各位に感謝申し上げます．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解アノード反応におけるニッケル系リン酸化物触媒の安定性挙動

○菅原勇貴[1]，中瀬 雄登[1]，Anilkumar Gopinathan M[1,2]，鎌田 慶吾[1]，山口 猛央[1]（東京科学大学[1]，Noritake Co. Ltd.[2]）

Stability Behavior of Nickel-based Phosphates Catalysts in Anode Reactions of Water Electrolysis

Yuuki Sugawara,[1] Yuto Nakase,[1] Gopinathan M Anilkumar,[1,2] Keigo Kamata,[1] and Takeo Yamaguchi[1]
(Science Tokyo,[1] Noritake Co. Ltd.[2])

1．目的

アニオン交換膜形水電解は設備コストが低くかつ高効率性を実現しうる水素製造技術として注目されている [1]．当技術の高効率化のためには，アノードの酸素発生反応(OER)に対し優れた活性を示す安価な電極触媒が求められる．最近我々は，アルカリ中で OER に対し極めて高い表面比活性を示すニッケル系リン酸化物触媒を見出した [2]．当触媒は，既往の卑金属結晶粒子型 OER 触媒の中で最高の表面比活性を示し，さらに酸化イリジウムも超えた．そして DFT 計算により，活性サイトのニッケルの高エネルギーの d 軌道のために反応中間体の吸着が促進されることが，ニッケル系リン酸化物の OER 活性向上の要因であることが示された．しかし水電解技術の社会実装には，触媒の活性だけでなく長期間にわたる安定性も求められる．本研究では電極反応中の相変化を異なる電位と pH で調査し，当触媒を安定して使用可能な条件について議論する．

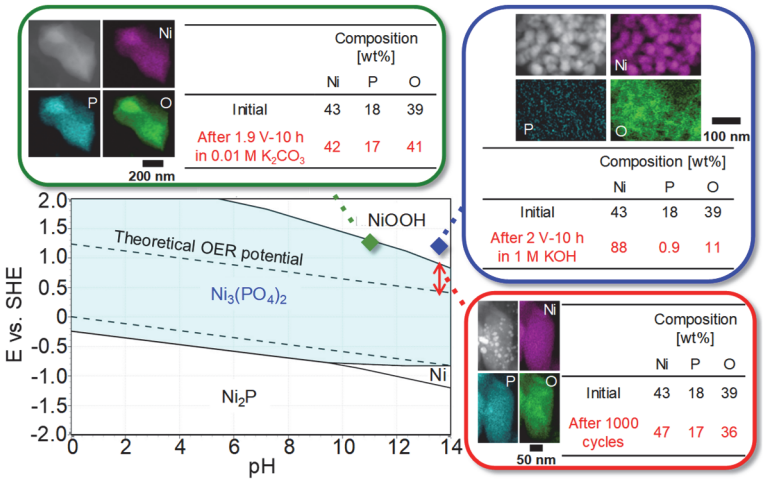


Fig. 1 Pourbaix diagram of the Ni–P–H_2O system and STEM-EDX images of $Ni_3(PO_4)_2$ after each durability test.

2．実験

酢酸ニッケル，リン酸二水素アンモニウム，リンゴ酸を原料としたゾルゲル法でニッケル系リン酸化物を合成した．合成したニッケル系リン酸化物を用いて回転ディスク電極を作製し，電解液を 1 M KOH と 0.01 M K_2CO_3 での 2 通りで電位範囲を変更して耐久性試験を実施した．試験後の触媒を電極から回収し，Raman 測定および STEM-EDX 測定を行った．さらに各 pH および電位で最も安定な相について洞察を得るため，Ni–P–H_2O 系の Pourbaix ダイアグラムを HSC Chemistry 10 でシミュレーションした．

3．結果および考察

合成したニッケル系リン酸化物 $Ni_3(PO_4)_2$の耐久性を1 M KOH 中で1.2–1.7 V vs. RHE 間の電位サイクルで評価したところ，1000サイクル後も OER 電流値は低下せず，Fig. 1に示すように元素組成は維持されていた．さらに Raman スペクトルも変化せず，よって $Ni_3(PO_4)_2$の相は維持されたと判断される．当電位サイクルの電位範囲をシミュレーションで得られた Fig. 1の Pourbaix ダイアグラムに表示したところ（↔）$Ni_3(PO_4)_2$が最も安定とされる領域に収まっていた．次にリンを含まない NiOOH が最安定となる領域（◆）である1 M KOH 中 2 .0 V vs. RHE のクロノアンペロメトリー試験を実施したところ，電流値は大きく低下した．回収した触媒は Fig. 1のようにリンがほとんど溶出してニッケルのみが残っていた．また Raman スペクトルも大きく変化していた．つまり，高電位では $Ni_3(PO_4)_2$は不安定で相を維持できないことが判明した．最後に，より低 pH で $Ni_3(PO_4)_2$が最安定とされる領域（◆）である0.01 M K_2CO_3中 1.9 V vs. RHE でクロノアンペロメトリー試験を実施したところ，元素組成・Raman スペクトル共に変化しなかった[2]．従って，低濃度アルカリ供給でアニオン交換膜形水電解を実施することで，ニッケル系リン酸化物触媒を使用することが可能と明らかになった．

4．謝辞

この成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託業務(JPNP14021, 20003)の結果得られたものです．

(1) Y. Sugawara et al., *Chem. Rec.*, in press (2025) DOI: 10.1002/tcr.202400246; (2) Y. Sugawara et al., *Nanoscale Adv.*, **7**, 456 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アニオン交換膜型水電解の純水作動条件下での電極性能

○藤原直子[1]，五百蔵 勉[1]，伊藤 博[2]
（産総研 電池技術研究部門[1]，産総研 再生可能エネルギー研究センター[2]）

Performance of Anion-Exchange Membrane Water Electrolysis under Pure Water-Fed Conditions

Naoko Fujiwara,[1] Tsutomu Ioroi,[1] and Hiroshi Ito[2]
(AIST Research Institute of Electrochemical Energy,[1] AIST Renewable Energy Research Center[2])

1．目的

アニオン交換膜（AEM）型水電解は，貴金属電極を使用せずに高電流密度運転が可能なことから，低コストで高効率な水素製造方法として期待されている[1]． AEM 型水電解もプロトン交換膜（PEM）型水電解と同様に純水を供給して作動するのが理想であるが，実用レベルの電解性能を得るためにアルカリ電解液を供給して作動させることが多いのが実情である[2]．本研究では，市販の膜材料を使用した AEM 型水電解の現状性能を把握することを目的として，種々の電極触媒を使用した AEM 型水電解の純水作動下における電解性能と耐久性について検討した．

2．実験

硝酸塩を出発原料とするクエン酸法により種々の酸化物触媒 $NiCo_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Ca_2FeCoO_5 を作製し，アノード触媒として使用した．カソード触媒には Pt/C 触媒（田中貴金属 TEC10V50E）を使用した．これらの電極触媒をイオノマー（Versogen 社 PiperION® A）と混合して PiperION® A40 膜（Versogen 社）の両面に塗布，乾燥し，それぞれアノード，カソードとした．アノード側に Ni メッシュ，カソード側にカーボンペーパー（東レ TGP-H-90）を取り付けて電解セルを構成し，アノード側から純水を供給してセル温度 50℃で定電流試験を行った．

3．結果および考察

アノード触媒として $NiCo_2O_4$, $NiFe_2O_4$, Ca_2FeCoO_5 を使用した AEM 型水電解セルに，アノード側から純水を一定流速で供給した時の電流密度－電圧性能を Fig. 1 に示す．比較のため，アノード触媒に $NiCo_2O_4$ を使用したセルに 0.2 M，1 M KOH 水溶液を供給した時の性能を合わせて示した．純水供給時の電解性能はアルカリ電解液を供給した場合に比べて乏しいが，アノードに使用する酸化物触媒によって顕著な差が見られた．電流密度 0.2 A cm^{-2} に保持した時のセル電圧の時間変化は Fig. 2 の通りである．アノード触媒が $NiCo_2O_4$ の場合，時間とともにセル電圧が上昇してアノード側に循環した純水中に触媒が脱落している様子が確認された．一方，Ca_2FeCoO_5 の場合にはセル電圧は 100 時間以上安定で触媒が脱落する様子も見られなかった．ブラウンミュラーライト型酸化物 Ca_2FeCoO_5 は酸素発生に対する優れた活性を有することが報告されており[3]，純水作動の AEM 型水電解においてその活性を利用することでアノード過電圧が低減し，アノード作製時にバインダーとして使用したイオノマーの劣化が抑制されたと考えている．

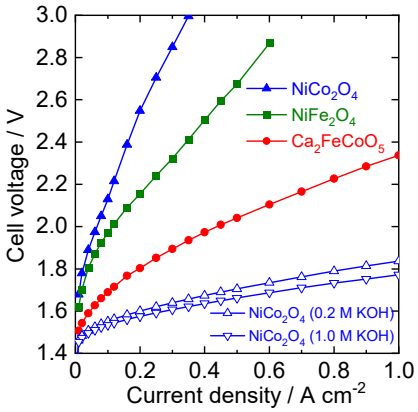


Fig. 1 Cell voltage versus current density plots using different anodes with pure water supply at 50°C, (and with 0.2M and 1.0M KOH supply for comparison).

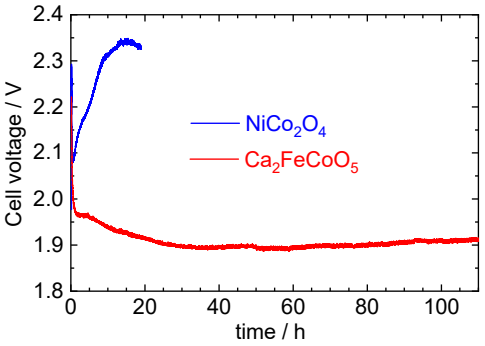


Fig. 2 Cell voltage at 0.2 A cm^{-2} using different anodes with pure water supply at 50°C.

(1) N. Du, C. Roy, R. Peach, et al., *Chem. Rev.* **122**, 11830 (2022).
(2) J. Liu, Z. Kang, D. Li, et al., *J. Electrochem. Soc.* **168**, 054522 (2021).
(3) E. Tsuji, T. Motohashi, H. Noda, et al., *ChemSusChem* **10**, 2864 (2017).

本研究の一部は JSPS 科研費 JP22K05305 の助成を受けたものです．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ハイスループット実験ロボットによる塩水電解用アノード開発

小寺 正徳[1]、籔内 真[2]、高松 大郊[2]、渡辺 康一[2]、佐山 和弘[1]（1. 産総研、2. 日立製作所）

Development of anode materials for brine electrolysis using high-throughput experiment system

Masanori Kodera,[1] Shin Yabuuchi,[2] Daikoh Takamatsu,[2]
Koichi Watanabe,[2] and Kazuhiro Sayama[1] (AIST[1], Hitachi, Ltd.[2])

１．目的

深刻化する地球温暖化問題に対応するために、2050 年までにゼロエミッション社会を実現することが必要であると考えられるが、そのためには新しい技術を早期に社会実装していく必要がある。再生可能エネルギーを利用した水電解による水素製造はクリーンな水素製造方法として注目を集めているが、全世界的な普及には至っておらずさらなる高効率化、低コスト化が必要である。また海水を直接利用することができれば淡水資源の乏しい地域においても活用可能になると考えられるが、生成物として酸素の代わりに次亜塩素酸（塩素）が生成する可能性があるため選択性を制御する必要があるなど実用化に向けた課題は多い。

開発期間の大幅な短縮のためにはハイスループット実験と機械学習の組み合わせによる研究開発がますます重要になると考えられ[1]、発表者らは電気化学測定に特化したハイスループット実験装置を開発した。4 種類の金属イオン（Co、Mn、Fe、Ni）を含む複合電極触媒の高速全探索およびベイズ最適化を援用した高速組成最適化について報告している[2]。

本発表では開発したハイスループット実験装置を用いた高速組成探索において探索空間を拡張し、最大 6 種類の金属元素を含む電極触媒探索を行った結果について報告する。

２．実験

以下の一連の実験操作はハイスループット実験装置を用いることで人の介在なしに自動で行った。種々の金属イオン（Co、Mn、Fe、Ni、Cr 等）を含むジメチルヘキサン酸塩溶液を任意の比率で混合した後 FTO 基板上に塗布しホットプレート上で乾燥した。その後 773 K で 30 min 焼成することで電極を作製した。得られた電極を 0.5 M NaCl 水溶液に pH 緩衝剤として 0.02 M リン酸緩衝溶液を混合した溶液中にて種々の電気化学測定を行った。電解後の溶液を一部分取し DPD 溶液を用いて呈色し吸光度を測定することで酸素生成に対するファラデー効率を算出した。

３．結果および考察

ハイスループット実験装置を用いることで一度に最大で 88 個の試料を作製・評価可能であり、本発表では 599 組成 870 個の試料を作製し評価した。Fig. 1 に種々の電極組成を有する 6 元系電極触媒の酸素生成に対するファラデー効率を示す。6 元系の結果を 3 次元で表示するために t-SNE によって次元を圧縮している。その結果螺旋構造を有するひも状のプロットが得られた。次元圧縮する際に目的変数を含め、さらに標準化を省略したことで X 軸はファラデー効率に強く相関した次元圧縮が行われ、可読性が改善したと考えられる。

発表では、高次元空間の効果的な作図方法及び組成探索結果の詳細について発表する。

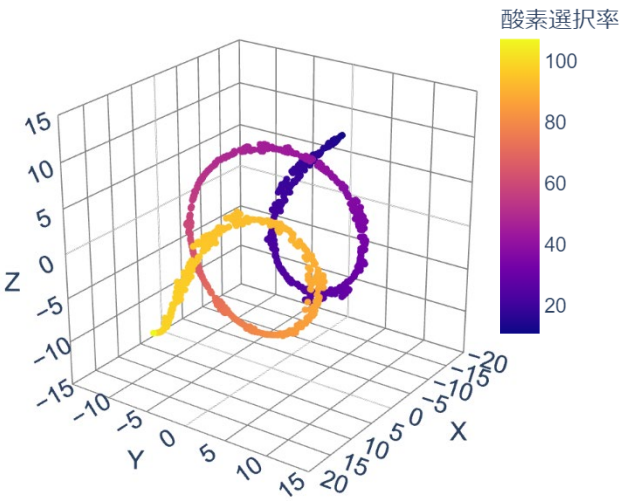


Fig. 1. Faraday efficiency for O_2 production using complex electrocatalysts prepared and measured by the developed high-throughput experiment system.

1 N. J. Szymanski, B. Rendy, Y. Fei, R. E. Kumar, T. He, D. Milsted, M. J. McDermott, M. Gallant, E. D. Cubuk, A. Merchant, H. Kim, A. Jain, C. J. Bartel, K. Persson, Y. Zeng, G. Ceder, *Nature* **2023**, *624*, 86.

2 M. Kodera, K. Sayama, *Digit. Discov.* **2023**, *2*, 1683.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション13（一般講演）

座長:藤原 直子(産業技術総合研究所)

主催：電解科学技術委員会

11:00 ~ 11:15

[S11_3_09(一般講演)]

ハイスループット実験と第一原理計算データを用いた機械学習によるアノード電極触媒開発

〇平井 格郎[1]、小寺 正徳[2]、中村 圭吾[1]、岡本 政邦[1]、深谷 直人[1]、高松 大郊[1]、籔内 真[1]、佐山 和弘[2]、渡辺 康一[1] (1. 株式会社日立製作所、2. 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[S11_3_10(一般講演)]

水を実質的なプロトン源として利用したリチウム媒介型アンモニア電解合成の基礎検討

〇中野 拓真[1,2,3]、鈴木 光太郎[2,3]、近藤 靖幸[2,3]、片山 祐[2,3]、山田 裕貴[2,3] (1. TDK株式会社、2. 大阪大学産業科学研究所、3. 大阪大学大学院工学研究科)

11:30 ~ 11:45

[S11_3_11(一般講演)]

Pt/C電極触媒を有する膜電極接合体を用いたCO還元によるCH_4生成

〇松田 翔風[1]、田中 美沙[2]、梅田 実[2] (1. 弘前大学、2. 長岡技術科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S11_3_12(一般講演)]

固/気界面形成による高エチレン選択性実現へ向けたCO_2電解還元用セルの開発

半田 幸太郎[1]、〇田巻 孝敬[1] (1. 鹿児島大学大学院)

©公益社団法人電気化学会

ハイスループット実験と第一原理計算データを用いた機械学習によるアノード電極触媒開発

○平井格郎[1]，小寺正徳[2]，中村圭吾[1]，岡本政邦[1]，深谷直人[1]，高松大郊[1]，籔内真[1]，佐山和弘[2]，渡辺康一[1]
((株)日立製作所[1]，産業技術総合研究所[2])

Anode Electrode Catalyst Development with High-throughput Screening and Machine Learning based on First-principles Calculation

Kakuro Hirai,[1] Masanori Kodera,[2] Keigo Nakamura,[1] Masakuni Okamoto,[1] Naoto Fukatani,[1] Daiko Takamatsu,[1] Shin Yabuuchi,[1] Kazuhiro Sayama,[2] and Koichi Watanabe[1] (Hitachi, Ltd.,[1] AIST[2])

１．目的

電極触媒の効率的な開発のため，ロボティクスによるハイスループット実験と機械学習を組み合わせたマテリアルズ・インフォマティクス(MI)が注目されている．触媒特性の推定精度を向上するためには安定したデータセットの取得に加え，機械学習モデルの説明変数として触媒の物理化学的特性を反映する記述子を用いることが効果的とされる[1,2]．我々のグループは電気化学実験システムを新規に構築し，塩水電解による次亜塩素酸(HClO)生成を評価系としてシステムの高速性と安定性を示した[3]．本研究では密度汎関数法(DFT)により反応中間体の吸着エネルギーを導出し，取得した触媒特性との相関及び吸着エネルギーを記述子とした回帰モデルによる内挿性および外挿性を評価した．

２．実験

構築した実験システムにて，組成比を 10%間隔で網羅的に調整し Co/Mn/Fe/Ni から成るアノード電極触媒を 230 パターン作製した．同システムにて H 型セルを用い 0.5 M NaCl 溶液中で定電流電解を実施し，電解液中の HClO を定量することでファラデー効率(FE)を導出し機械学習の目的変数とした．また説明変数として MI のオープンソースである Xenonpy に含まれる元素の物性値に加え，DFT によって導出した各元素の金属スラブ(100)面に対する分子の吸着エネルギーを用いた．分子種は HClO 生成に関連する*Cl や競合する酸素発生に関連する*OH, *O などを設定した．外挿性評価では特定の 1 元素を含まないデータを学習データとし，内挿性評価では全元素の組成 100%のデータと組成比が 50%の 2 元系データの計 10 パターンを学習データとした．これらデータ群と 2 種類の記述子に対し回帰分析を実施した．

３．結果および考察

導出した吸着エネルギーのうち，酸素発生の初期中間体である*OH が R = 0.79 で FE と最も強く相関し，*OH が吸着しやすいほど HClO の生成量が低下することが示された．次に線形カーネルサポートベクタマシンによる回帰分析の結果について述べる．Fig. 1(a)に外挿性評価における回帰精度を示す．元素の物性値を記述子としたモデルでは精度が得られなかったのに対し，吸着エネルギーのモデルでは Ni 以外 $R^2 \geqq 0.55$ となり一定の外挿性を示した．また Fig. 1(b)の内挿性評価では，両記述子にて $R^2 = 0.77$ となった．Fig. 2 に 3 元素系の FE 及び内挿性評価で作成した吸着エネルギーモデルの平均絶対パーセント誤差(MAPE)を示す．Mn の組成比が低い領域で FE が高く，当該領域の MAPE が 20%以下となったことから少量の学習データで FE が高い組成を推定できる可能性が示された．一方で Mn と Ni を含む触媒において特異的に MAPE が高い領域が存在し，本研究で使用した吸着エネルギーのみでは反映できない特徴量が存在すると推定される．講演では各学習モデルにおける記述子の重要度や元素の物性値と吸着エネルギーの関連などを含め，本分析の妥当性について考察する．

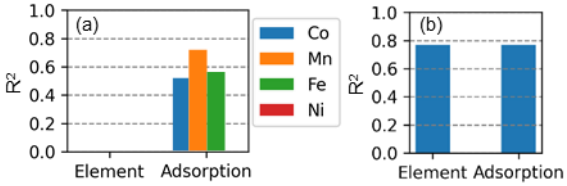


Fig. 1. R^2 of the regression model. (a) Extrapolation (b) Interpolation

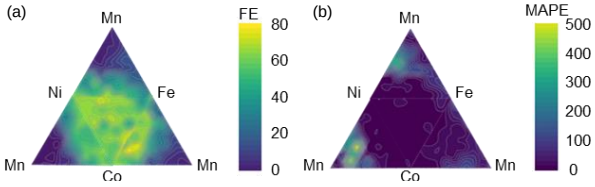


Fig. 2. (a) Measurement FE and (b) MAPE of interpolation evaluation for three element system.

(1) J. Liu et al., *Adv. Funct. Mater.,* **32**, 2110748 (2022).
(2) A. Badreldin et al., *Adv. Funct. Mater.,* **34**, 2312425 (2023).
(3) M. Kodera et al., *Digit. Discov.,* **2**, 1683 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水を実質的なプロトン源として利用したリチウム媒介型アンモニア電解合成の基礎検討

○中野　拓真[1,2]，鈴木　光太郎[2]，近藤　靖幸[2]，片山　祐[2]，山田　裕貴[2]（ＴＤＫ㈱[1]，阪大産研[2]）
Lithium-mediated Ammonia Electrosynthesis with Water as an Effective Proton Source
Takuma Nakano[1,2], Kotaro Suzuki[2], Yasuyuki Kondo[2], Yu Katayama[2], Yuki Yamada[2] (TDK Corporation[1], SANKEN, Univ. of Osaka[2])

１．目的

脱炭素社会の実装に伴い，再生可能エネルギーによる分散型アンモニア(NH_3)合成が期待されている．中でもリチウム媒介型窒素還元反応（Li-NRR）[1]は，高い NH_3 ファラデー効率(FE_{NH3})，生成速度を示すことから近年盛んに研究が進められている．既報では 100%に迫る高い FE_{NH3} を示す例もある一方[2]，使用するプロトン源としてエタノール，水素を用いた検討が中心である[2,3]．分散型 NH_3 電解合成においては，入手性，CO_2 排出抑制の観点からプロトン源として水の利用が好ましいものの，水素発生反応，金属リチウムの水酸化反応等との競合により，窒化リチウムへのプロトン供与反応が阻害されるため，水を直接プロトン源とした報告は未だない[4]．本研究では，アルコキシド等により水のプロトンを媒介し NH_3 生成に利用するプロトン媒介サイクル(Fig. 1)を新規に立案し，その基礎検討を行った．

２．実験

NH_3 電解合成はアルゴングローブボックス中で三極式電気化学セルを用いて行った．銅箔を作用極，50%脱リチウム化したリン酸鉄リチウム(LFP)/Al シートを参照極(RE)，LFP 厚膜合剤電極を対極とした．電解液には 4 mol kg^{-1} Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide/Tetrahydrofuran 溶液を用い，プロトン媒介体として 40 mmol L^{-1} エタノール(EtOH)もしくはリチウムエトキシド(EtOLi)，プロトン源として 70 mmol L^{-1} (約 1000 ppm)の水を添加した．電解液中に 10 mL min^{-1} の窒素ガスを通気し，–3.6 V *vs.* LFP RE で 20 C の定電位電解を行った．生成した NH_3 の内，電解液中の液相成分およびガストラップ中に捕集された気相成分，それぞれに対しイオンクロマトグラフ法による定量分析を行った．得られた生成物の量と電解に使用した電気量から FE_{NH3} を評価した．

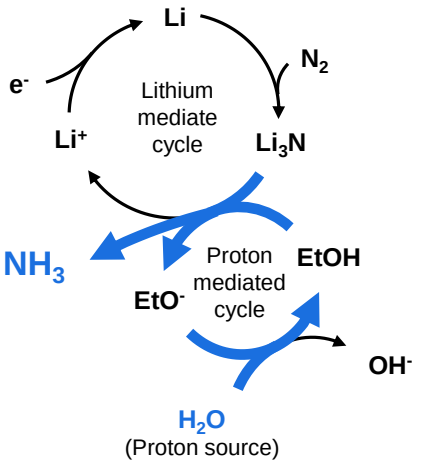


Fig. 1. Proposed reaction mechanism of proton mediated cycle in Li-NRR.

３．結果および考察

プロトン媒介体の添加有無，種類（EtOH または EtOLi）を変化させた際の，FE_{NH3} を Fig. 2 に示す．既報[4]同様，プロトン媒介体を添加せず，プロトン源として水のみを含む場合は NH_3 の生成はほとんど確認されなかった．プロトン媒介体として EtOH を添加した場合，FE_{NH3} は劇的に向上し 45%近い値を示した．EtOH の代わりに NH_3 生成に寄与するプロトンを持たない EtOLi を添加した場合においても，同等の FE_{NH3} を示すことが確認された．以上の結果から，EtO^-は水のプロトンを媒介し NH_3 生成に利用する働きを持ち，実質的に水をプロトン源とした NH_3 生成の進行を強く示唆する結果を得た．当日は，電極-電解液界面の組成解析やプロトン媒介サイクル実証のための追加検討結果も併せて報告する．

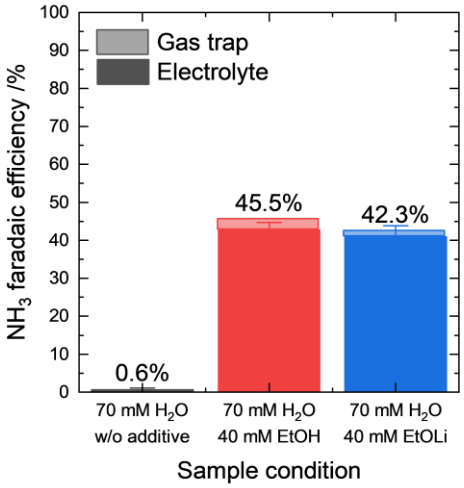


Fig. 2. NH_3 faradaic efficiency of the electrolytes without proton mediator additive or with EtOH or EtOLi.

(1) A. Tsuneto *et al., Chem. Lett.*, **22**, 851, (1993).
(2) H. L. Du *et al., Nature*, **609**, 722, (2022).
(3) S. Li *et al., Nature*, vol. **629**, 92, (2024).
(4) H.-L. Du *et al., Energy Environ. Sci.*, **16**, 1082, (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体を用いた CO 還元による CH_4 生成

○松田翔風[1]，田中美沙[2]，梅田実[2]（弘前大学[1]，長岡技術科学大学[2]）

Electroreduction of CO to CH_4 at Pt/C Catalyst in a Membrane Electrode Assembly
Shofu Matsuda[1], Misa Tanaka[2], and Minoru Umeda[2] (Hirosaki Univ.,[1] Nagaoka Univ. Technol.[2])

１．目的

我々は Pt/C 電極触媒を有する膜電極接合体（MEA）を組み込んだ固体高分子形セルを使用し、供給する CO_2 濃度を約 4 vol.%に制御することで理論電極電位近傍での CO_2 還元による選択的 CH_4 生成を達成し[1]、そのファラデー効率は 59.8%にまで高効率化することに成功している[2]。また、この CO_2 還元による CH_4 生成は CO_2→吸着 CO（CO_{ads}）→CH_4 の 2 段階反応で起こると考えられており[1]、その後段反応は Pt 上の表面吸着種の電気化学的制御とガスインジェクションを組み合わせる実験から CO_{ads} と H^+（および H_2）が反応する Eley-Rideal 型の機構で進行することは否定され[3]、CO_{ads} と吸着 H が反応する Langmuir-Hinshelwood 型の機構で進行する[1]ことがより確からしいと考察されている。つまり後段反応に着目すれば、CO の直接還元による CH_4 生成が実現される可能性が考えられるが、それを検証した先行研究は無い。そこで本検討では、その可能性を実証することを目的に、Pt/C を用いて MEA を作製し、供給する CO 濃度が CO 還元（CH_4 生成）に与える影響の調査ならびに CH_4 生成反応を高効率連続化する電位条件の探索を行った。

２．実験

カソード（作用極）とアノード（対極）に Nafion イオノマーを有する Pt/C（46.2 wt.% Pt）、電解質膜として Nafion117 膜を用い MEA を作製後、可逆水素電極（RHE）とともに固体高分子形セルに組み込んだ。見かけの電極面積は 9 cm^2、Pt 量は 1 mg cm^{-2} である。セル温度を 40℃に設定し、対極に加湿 H_2、作用極に加湿 Ar/CO 混合ガスを流量 50 cm^3 min^{-1} でそれぞれ供給した。電気化学測定と同時に質量分析（in-line MS）測定を行い生成物を評価した。Fig. 1 に本実験系の模式図を示す。

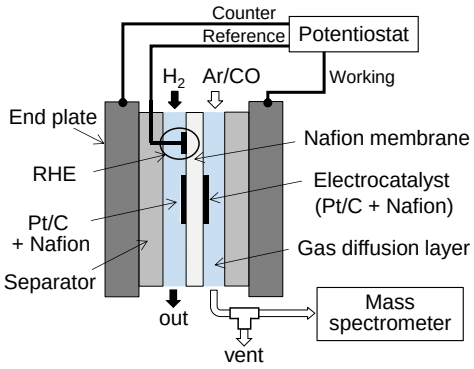


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup in this study.

３．結果および考察

CO 濃度 2 ppm 供給下で 0.3 V から 0.06 V vs. RHE の範囲で作用極の電極電位を 2 min ごとに卑方向に 13 段階ステップさせた際の、各電位保持下の電流のクーロン量および *m/z* 2 (for H_2) と 15 (for CH_4) の MS シグナルを Fig. 2 に示す。0.24 V vs. RHE よりも卑側の電位保持時に *m/z* 15 が検出された一方で、*m/z* 2 は 0.1 V vs. RHE 以下で保持した時のみ検出されており、理論電極電位（$E^o_{CO|CH4}$ = 0.260 V vs. SHE）を考慮しても、H_2 発生より貴電位で CH_4 が生成されることがわかる。また、この CO 還元による CH_4 生成は供給する CO 濃度を ppm オーダーにすることで初めて観察され、これは先行研究[1,2]の CO_2 濃度（vol.%オーダー）と比べると非常に低い。vol.%オーダーで CO を供給した際は CO_{ads} が過剰に形成してしまい CH_4 が生成しなかったと考えられる。*m/z* 15 の検出強度は 0.12 V vs. RHE のときに最大になることが観察され、0.12 V vs. RHE に保持している間は *m/z* 15 が減衰せず検出され続けた。電流のクーロン量と *m/z* 15 のシグナル強度から 0.12 V vs. RHE での CH_4 生成のファラデー効率を算出したところ 6.9%となり、これは CO_2 還元由来の CO_{ads} から CH_4 が生成する結果と類似する。総じて本研究により、低過電圧で CO を還元し CH_4 を高効率連続生成させることに成功した。

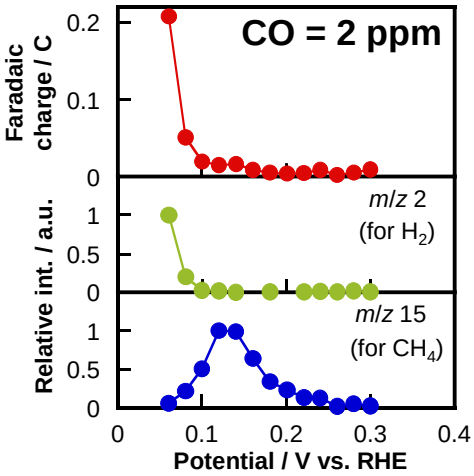


Fig. 2. Potential dependances of faradaic charge and relative intensity of *m/z* 2 and 15 signals when performing 13-levels potential step under 2 ppm CO feeding.

(1) M. Umeda, S. Matsuda et al., *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 1119 (2020).
(2) S. Matsuda, M. Umeda et al., *ChemElectroChem* **9**, e202200837 (2022).
(3) 松田他，電気化学会第 90 回大会, 1M07 (2023).

謝辞：本研究は JSPS 科研費 JP20H00282 と JP21K14713、池谷科学技術振興財団、加藤科学振興会の助成を受けた。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

固/気界面形成による高エチレン選択性実現へ向けた CO_2 電解還元用セルの開発

半田 幸太郎[1]，○田巻 孝敬[1]（鹿大[1]）

Formation of solid/gas interface in electrochemical CO_2 reduction cell for high ethylene selectivity

Kotaro Handa,[1] Takanori Tamaki[1] (Kagoshima Univ.[1])

1．目的

化石資源への依存を低減するためには、現在、化石資源から製造されている化学製品を非化石資源から製造する必要がある。近年の海外における再生可能エネルギー由来の電力価格の急激な低下を受け、電気エネルギーを利用してCO_2を直接化学製品の原料へ変換するCO_2の電気化学還元(CO_2電解)に着目する。CO_2電解に関する既往の研究では銅を触媒に用いることで2電子を超える還元が起こり、化学製品の原料として重要なエチレンも生成することが報告されている[1]。高エチレン選択性を得るためには、銅のナノ構造制御に加えて、触媒近傍の反応場も重要となる。

当研究室ではこれまでに、カーボンペーパーへ銅を電析した電極において、電極厚さ方向の銅の析出厚さを制御し、銅を電極全体に渡り均一に被覆した電極では水素生成が支配的となる一方で、銅を表面のみに被覆した電極でエチレンが生成すること[2]や、アニオン伝導性ポリマーを被覆した銅平板電極において、ポリマーの官能基量が低い場合に高エチレン選択性が得られること[3]を示した。数値モデルによる計算の結果、いずれの場合も反応場近傍のpHおよびCO_2濃度がエチレン選択性に重要であることが示されている。反応場近傍のCO_2濃度を増加させるためには、図1に示すように従来の液体電解質中のイオンおよびCO_2の物質移動に代わり、アニオン伝導性ポリマーにより銅を被覆した固/気界面を形成し、CO_2を気相で供給することが有効と考えられる。本研究では、カーボンペーパーへ銅を電析した電極へアニオン伝導性ポリマーを被覆し、電解に用いるセルや電解条件が電解性能へ与える影響を評価した。

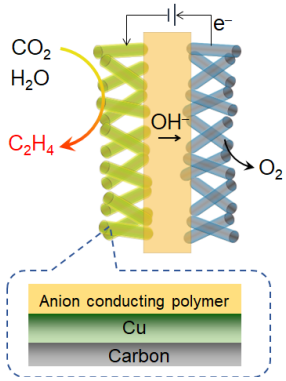


図1．CO_2電解における銅析出カーボン電極へのアニオン伝導性ポリマー被覆による固/気界面形成の概念図

2．実験

カーボンペーパーへの銅の電析は既報[2]に従い行った。アニオン伝導性ポリマーとして、Poly(vinylbenzyl trimethylammonium chloride-*co*-styrene)を合成し、銅電析カーボンペーパーへ被覆した。CO_2電解性能の評価はガス拡散電極(GDE)型セル、および膜電極接合体(MEA)型セルにより行った。MEA型セルでは電解質膜にSustainion、酸素発生極(アノード)にNi焼結体を用いた。

3．結果および考察

CO_2還元電極の一方へガスを供給し、他方は電解液と接触させた構造により、固/液/気界面が形成されるGDE型セルによる評価では、ポリマー被覆によりポリマー未被覆の場合と比較してCO_2電解生成物の選択性が増加した一方で、水素生成が大半となった。水素生成の要因を検証するために、気/液界面の位置について評価した。銅を電極厚さ方向で表面のみに析出させ、ポリマーを被覆していない電極を用いて、銅の析出面を気相、液相に各々向けてCO_2電解試験を行った。CO_2電解生成物は、銅の析出面を気相側へ向けたときの方が液相側へ向けたときより多く得られた。この系ではポリマーを被覆していないため、気/液界面が液相側に存在する場合、銅の析出面を気相側に向けた電解試験において、触媒となる銅表面に反応場が形成されないと考えられることから、気/液界面は気相寄りに存在し、電極の大半へ液体が浸潤していることで水素生成が支配的となっていることが考えられた。

液体電解質による影響を低減するためにアニオン伝導性電解質膜を用いたMEA型セルによる評価を行った。MEA型セルではGDE型セルより高いエチレン/水素比が得られ、CO_2還元電極における液相の減少により、エチレン生成が促進したことが示された。

謝辞：本研究の一部は、JST 創発的研究支援事業、JPMJFR2278の支援を受けたものである。関係各位に感謝申し上げます。

(1) Y. Hori et al., *Chem. Lett.*, 15, 897 (1986)
(2) T. Tamaki, N. Matsuyama et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 18861 (2024)
(3) 柴田 崇仁，田巻 孝敬 他，電気化学会第90回大会 3M02 (2023)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S11(新1号館グリーンホール) | 電解技術の新展開

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S11(新1号館グリーンホール)

セッション14（一般講演）

座長:松田 翔風(弘前大学)

主催：電解科学技術委員会

13:00 ~ 13:15

[S11_3_13(一般講演)]

大気CO_2吸収液のCO_2高活量化を支える電気透析プロセス開発

〇西村 友作[1]、猪飼 正道[1]、安藤 千和[1]、岡村 和政[2]、濱口 豪[1]、岩崎 正興[1] (1. 株式会社 豊田中央研究所、2. トヨタ自動車株式会社)

13:15 ~ 13:30

[S11_3_14(一般講演)]

ガス拡散電極を用いたCO_2還元反応におけるCu触媒の形態変化とナノ構造解析

〇深谷 直人[1]、高松 大郊[1]、平井 格郎[1]、高橋 宏昌[1]、籔内 真[1]、渡辺 康一[1]、神谷 和秀[2]、中西 周次[2] (1. 株式会社日立製作所、2. 大阪大学)

13:30 ~ 13:45

[S11_3_15(一般講演)]

CO_2電解還元に向けた錯体様Cu(I)触媒の開発と評価

〇熊谷 啓[1]、嶺岸 耕[1]、江部 広治[1]、杉山 正和[1] (1. 東京大学)

13:45 ~ 14:00

[S11_3_16(一般講演)]

CO2電解反応中の同視野その場XRD-XAS測定技術の開発

〇渡辺 剛[1]、吉川 聡一[2]、幸林 竜也[2]、山添 誠司[2]、本間 徹生[1] (1. (財) 高輝度光科学研究センター、2. 東京都立大学)

©公益社団法人電気化学会

大気 CO_2 吸収液の CO_2 高活量化を支える電気透析プロセス開発

○西村友作[1]，猪飼正道[1]，安藤千和[1]，岡村和政[2]，濱口 豪[1]，岩崎正興[1]（豊田中研[1]，トヨタ自動車[2]）

Development of an electrodialysis process to directly boost CO_2 activity in atmospheric CO_2-capturing alkaline solution

Yusaku F. Nishimura,[1] Masamichi Ikai,[1] Chika Ando,[1] Kazumasa Okamura,[2]
Tsuyoshi Hamaguchi,[1] and Masaoki Iwasaki[1] (Toyota Central R&D Labs., Inc.,[1] Toyota Motor Corp.[2])

1．目的

炭素循環型社会形成を推進する上で，大気中に存在する希薄な CO_2 を含炭素有価物に変換する高効率化学プロセスが望まれる．我々はアルカリ水溶液で大気中 CO_2 を吸収し，その大気 CO_2 吸収液を直接電解還元することで CO を生成する電解プロセスに着目し開発を進めている[1]．現在の課題は含炭素有価物 CO の高効率生成であり，電解プロセスの電流効率向上および電圧低減が求められる．高活量 CO_2 を含む電解液(CO_2 飽和 $KHCO_3$ 水溶液等)を直接電解還元する場合，適切な電極触媒の利用により，含炭素有価物生成に係る電流効率は 90%以上となることが知られている[2]．大気 CO_2 吸収液中に含まれる炭酸イオン種(CO_3^{2-}および HCO_3^-)を高活量 CO_2 に変換できるプロセスがあれば，これを電解プロセスの前に挿入することで含炭素有価物生成に係る電流効率を向上できると期待される．CO_2 高活量化技術として，我々は大気 CO_2 吸収液からアルカリ金属イオンを引き抜き，代わりに H^+を添加する電気透析プロセスに着目した．本講演では，上記電気透析プロセスの動作機構とともに，電気透析に係るエネルギー消費量の低減に向けた取り組みについて発表する．

2．実験

Fig. 1 に電気透析セルの模式図を示す．カチオン交換膜(CEM，ケマーズ社 Nafion N115)で挟まれた通液室に大気 CO_2 吸収模擬液(K^+濃度 0.136 M，溶存無機炭素(DIC)濃度 0.100 M)を 1 mL/min で供給し，CEM と接する 2 極間への通電により Fig. 1 に示すカチオン輸送(電気透析反応)を誘起した．これにより通液室の K^+が H^+に置換され，CO_2 生成反応(たとえば $HCO_3^- + H^+ \rightarrow H_2O + CO_2$)が進行することで CO_2 活量が増加する．

カソードに 250 nm Pt 薄膜を堆積したカーボンペーパ(東レ製 TGP-H-060)を用いた．アノード触媒に IrO_2 ナノ粒子(田中貴金属製)を用い，CEM に対して直接堆積した(担持密度 1.31 mg-IrO_2/cm^2)．各極の幾何学的面積を 2.5 cm × 2.5 cm とした．後段の電解装置による溶存 CO_2 消費を想定し，カソード室には K^+濃度 0.100 M，DIC 濃度 0.0671 M の水溶液を 1 mL/min で供給した．アノード室には室温(298 K)で加湿した Ar ガスを 30 mL/min で供給した．定電流電解は電気化学測定装置(BioLogic 社 SP-240)を用い 2 極式で実施した．電気透析反応の進行度 P およびカチオン輸送の電流効率 η を，電気透析セル通過前後の大気 CO_2 吸収模擬液中 K^+濃度変化量から算出した．K^+濃度はイオンクロマトグラフ(Thermo Fischer Scientific 社 ICS-5000+)で評価した．

3．結果および考察

Fig. 2 に電気透析性能に及ぼす支持塩 K_2SO_4 添加(0.050 M)の影響について調べた結果を示す(点線は CO_2 飽和 $KHCO_3$ 水溶液に対応する電気透析反応進行度 P を表す)．Fig. 2a から，支持塩添加の有無によらず，電流の増加により P 値が増加することがわかる．電流の増加により，Fig. 1 に示すカチオン輸送を促進できることを意味する．Fig. 2b および Fig. 2c に η および電圧の P 依存性を示す．Fig. 2b から，P の増加に伴って η は僅かに減少するものの $\eta \approx 80\%$を示すことがわかる．Fig. 2c から，P の増加に伴って電圧が上昇すること，支持塩の添加により電圧を低減できることわかる．後者は支持塩の添加によりイオン伝導抵抗が低減するためと考えられる．講演では，支持塩添加の影響のほかに，電気透析性能に及ぼすカソード室，通液室での送液速度の影響，アノード室に供給するガス組成の影響についても議論する予定である．

(1) Y. Sakamoto, Y. Nishimura, Y. Mizutani, S. Mizuno, R. Hishinuma, K. Okamura, Y. Takeda, and M. Iwasaki, *Carbon Capture Sci. Technol.* **12**, 100225 (2024). (2) E. R. Cave *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 15856 (2017). (3) C. W. Bale and E. Bélisle, *Fact-Web suite of interactive programs*, www.factsage.com.

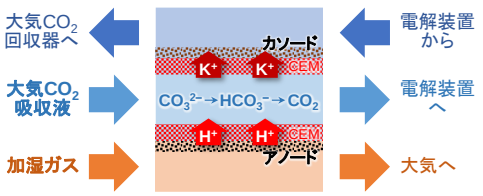


Fig. 1. Schematic representation of the electrodialysis process expected in this work.

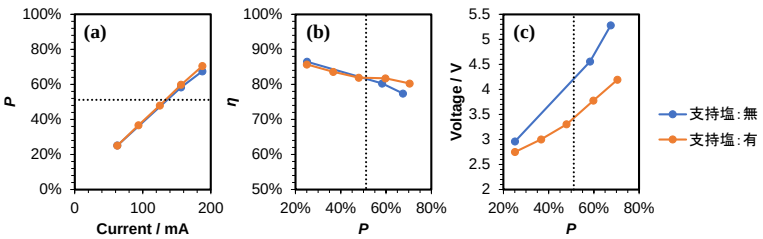


Fig. 2. (a) Current dependence of the degree of electrodialysis reaction progress, P. (b) Current efficiency, η, and (c) voltage displayed against P.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ガス拡散電極を用いた CO_2 還元反応における Cu 触媒の形態変化とナノ構造解析

○深谷直人[1]，高松大郊[1]，平井格郎[1]，高橋宏昌[1]，籔内真[1]，渡辺康一[1]（(株)日立製作所[1]）
神谷和秀[2]，中西周次[2]（大阪大学[2]）

Nano-Structural Analysis of Cu Catalysts after CO_2 Reduction Reaction Using Gas Diffusion Electrodes

Naoto Fukatani,[1] Daiko Takamatsu,[1] Kakuro Hirai,[1] Hiromasa Takahashi,[1] Shin Yabuuchi,[1] and Koichi Watanabe[1]
(Hitachi, Ltd.[1])
Kazuhide Kamiya[2] and Shuji Nakanishi[2] (Osaka University[2])

１．目的

持続可能な社会の実現に向けて，再生可能エネルギーを活用した電気化学反応によって CO_2 を有用化学品に変換する技術が注目されている．CO_2 を還元可能な単金属触媒のうち Cu は CO，H との適度な結合エネルギーを有するため，CO_2 還元触媒として利用することで C_2H_4 や C_2H_5OH 等の C_{2+}化合物が得られる[1]．近年 Cu を用いて CO_2 還元を行った際，その触媒形態が変化することが報告されており[2]，我々の研究グループではスパッタリング法により作製した Cu 担持ガス拡散電極(Cu-GDE)において，CO_2 還元反応中に Cu がマイクロポーラス層(MPL)中に拡散することを明らかにした[3]．触媒形態の変化は反応性や生成物選択性，耐久性にも影響することから，形態変化に寄与する要因とメカニズムの解明が期待されている．本研究では CO_2 還元反応後の触媒形態のナノ構造観察により，CO_2 還元反応条件と形態変化の関係を明らかにし，反応中の触媒形態変化メカニズムについて考察する．

２．実験

カーボン製 MPL 付ガス拡散層(GDL)上に，スパッタリング法により Cu を堆積して Cu(x nm)-GDE を作製した(x = 70, 300, 1000, 2000)．CO_2 電解は，Cu-GDE を作用極に，Pt メッシュを対極に，Ag/AgCl を参照極にした自作の 3 室型フローセルにて行った．CO_2 電解は定電流条件で一定時間行い，カソライトには 1M-KCl 水溶液，アノライトには飽和 $KHCO_3$ 水溶液を用いた．生成物は GC(TCD, FID)および HPLC にて定量した．CO_2 電解前後の Cu-GDE の微細構造・結晶性・触媒形態は STEM/SEM-EDX，XRD により評価した．

３．結果および考察

Fig. 1 に Cu(300 nm)-GDE において電解前，CO_2，Ar フロー下でそれぞれ電解を行った後の GDE 表面近傍の Cu 触媒の断面 STEM-EDX 像を示す．電解条件は電流密度 400 mA/cm^2，反応時間は 20 分とした．CO_2 フロー下での C2＋化合物のファラデー効率(FE)は 83%，Ar フロー下では H_2 のみ得られた．Fig. 1(a)，(b)から電解前の Cu は MPL 上に柱状に形成されていた．一方，Fig. 1(c)から CO_2 フロー下での電解後はこれまでの結果と同様に Cu が GDE 表面だけでなく MPL 中に拡散しており，またその形態が 50 nm 以下のナノ粒子として MPL 中に析出していることがわかった．触媒形態の反応時間依存性を調べると，MPL 上に積層された Cu が反応時間の増加に伴い 100 nm 超の粒状に形態変化し，反応時間 10 - 20 分の間にナノ粒子化し MPL 中に拡散した．ナノ粒子化と MPL への拡散は電流密度や反応時間に比例して進行しており，拡散深さは電解液の MPL 中へのフラッディング深さと相関があることもわかった．Fig. 1(d)から，Ar フロー下での電解後の Cu はすべて GDE 表面に留まっており，MPL 中への拡散は見られなかった．また Cu はデンドライトのような針状の形状であり，CO_2 電解後の Cu ナノ粒子とは異なる形態であった．これらの結果は CO_2，Ar フロー下での電解中に Cu が電解液中に溶解すること，また Cu が析出するメカニズムが異なることを示唆している．講演では様々な反応条件における反応後の Cu 形態観察結果をもとに，形態変化メカニズムについて考察する．

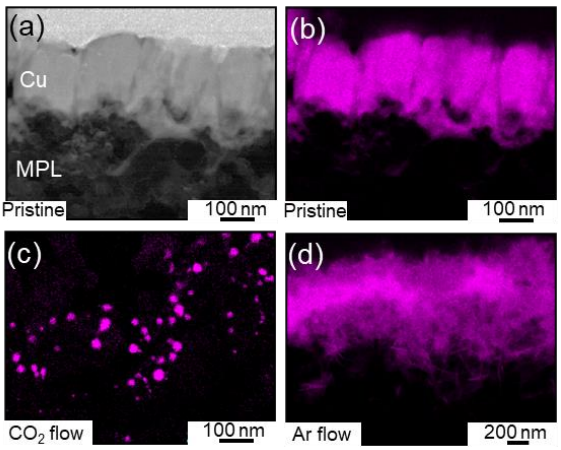


Fig. 1 (a) Cross-sectional STEM and (b) Cu mapping images of pristine Cu-GDE. Cu mapping images of Cu-GDE after the electrolysis with (c) CO_2 and (d) Ar flow.

(1) Y. Hori et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **85**, 2309 (1989).
(2) J. Vavra et al., *Nat. Catal.* **7**, 89-97 (2024).
(3) D. Takamatsu et al.，電気化学会第 91 回大会 S3-3-22 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2 電解還元に向けた錯体様 Cu(I)触媒の開発と評価

○熊谷　啓[1]，嶺岸　耕[1]，江部広治[1]，杉山正和[1]（東京大[1]）

Development and Evaluation of Cu(I) Catalysts with Complex-like Structure for Electrochemical Reduction of CO_2

Hiromu Kumagai,[1] Tsutomu Minegishi,[1] Hiroji Ebe,[1] and Masakazu Sugiyama[1] (Univ. of Tokyo.[1])

１．目的

カーボンニュートラル社会の実現に向けて，CO_2の排出を抑制し利活用する技術の必要性が高まっている．電力を用いてCO_2を資源化するCO_2電解還元は，CO_2と水のみから直接炭化水素などの有用化学物質を産生可能な技術として注目を集めている．Cuをベースとした触媒は，エチレンといった付加価値の高い多炭素生成物が得られることから注目され開発が進められている．活性サイトの直接的なデザインを狙い，錯体様の金属中心を有する配位高分子触媒が提案されている[1]が，配位構造を骨格とするため化学的な安定性には課題が残る．本研究では，Cu中心を有する錯体様の構造を安定に内包する固体状触媒の開発を目的とし，配位子が重合した骨格を有する有機－無機複合触媒の合成とその評価を行った．

２．実験

$CuCl_2$ を含んだ溶媒にメラミンを懸濁させ，これを 2 日間攪拌することで吸着・配位させた．これを前駆体とし，Ar 気流下にて熱処理することで有機骨格を熱重合させた Cu 配位固体触媒を得た．遊星ボールミルを用いて解砕した触媒粒子とナフィオン分散液を混合してインクとし，これをカーボンブラック層が塗布されたカーボンペーパー基材に対して塗布することでガス拡散電極を作製した．CO_2 電解還元は，参照極として可逆水素電極(RHE)，対極として Pt 電極を用いた 3 電極式電解セルにおいて，電極の触媒表面側に 1 M $KHCO_3$ 水溶液，裏面側に CO_2 をフローさせて行った．反応の気相生成物をオンラインマイクロ GC，液相生成物を液体クロマトグラフによって定量した．

３．結果および考察

熱処理により得られた触媒は前駆体であるメラミンと異なる結晶構造を有し，脱アンモニア縮合物であるメレムに類似する XRD パターンを示した．SEM 観察より触媒の形態は数 100 nm から数ミクロン程度の粒子状であった．TG-DTA による分析から含有する Cu の質量比は 19.3 wt%であり，EDX 分析から前駆体由来である Cl の減少と残存が確認された．XAFS による分析より触媒中の Cu は単核の状態を保っており，その価数は 1 価であることが示唆された．これらより，熱処理によって $Cu^{II}Cl_2$ が配位したメラミンの熱重合が進行し，Cu は凝集することなく錯体様構造を保ちながら，一部の Cl が脱離することで 1 価まで還元されたと考えられる．

この触媒を塗布したガス拡散電極を用いて気相 CO_2 電解を行った（Fig.1）．CO_2 還元生成物として C_2H_4, C_2H_5OH, CH_4, CO 等が得られ，4 時間の電解でのこれらを併せた CO_2 還元の選択性は 85%であり，C_2 以上の多炭素化合物生成のファラデー効率は 39%であった. In-situ XAFS 分析により，反応中において Cu-K 端の XANES スペクトルは大きな変化を示さなかったことから，本触媒が Cu 錯体様構造とその価数を維持したまま CO_2 電解反応を進行させることが示唆された．

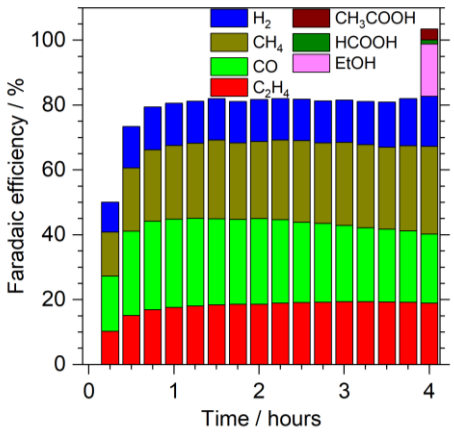


Fig. 1. Time courses of the Faradaic efficiencies for the electrochemical CO_2 reduction applying −300 mA cm^{-2} using Cu(I)-hybrid catalyst electrode.

謝辞

この成果は，国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の委託業務（JPNP18016）の結果得られたものです．

(1) Sargent, E, H. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 11378 (2018); Sakamoto, N.; Arai, T. et al., *ACS Catal.* **10**, 10412 (2020); Sakamoto, N.; Arai, T. et al., *J Cat.* **404**, 12 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

CO_2 電解反応中の同視野その場 XRD-XAS 測定技術の開発

○渡辺　剛[1]，吉川聡一[2]，幸林竜也[2]，山添誠司[2]，本間徹生[1]（JASRI[1]，東京都立大学[2]）

Development of in situ XRD-XAS measurement system for CO2 electroreduction reaction
Takeshi Watanabe,[1] Soichi Kikkawa,[1] Tatsuya Kobayashi,[1] Seiji Yamazoe,[1]and Tetsuo Honma[2]
(JASRI,[1] Tokyo Metropolitan Univ.[2])

1．目的

近年, CO_2 を電気化学的に有用な材料に変換する CO_2 電解技術が注目されている. CO_2 電解技術では CO_2 を効率よく還元できる電極触媒の開発が重要な課題とされている. 放射光を用いた X 線吸収分光（XAS）測定では，試料の配位状態や化学状態を高い時間分解能かつ元素選択的に検討できる．このため，多様な触媒の開発研究に XAS 測定は利用されている．最近では一度の実験で XAS 測定だけでなく，複数の実験を所望するユーザーが増えている．

このような背景のもと，我々は電気化学測定中の XAS 測定と X 線散乱測定が実施できる手法開発に取り組んできた[1]. 最近は XAS 測定と X 線回折(XRD)測定が同視野その場で実施できるような技術開発を行った. 同視野その場 XRD-XAS 測定を実現することで，電気化学処理中における触媒の配位，化学結合および結晶状態の同時評価が期待できる. 本講演では開発した同視野その場 XRD-XAS 測定システムを紹介した後に，CO_2 電解に用いる Cu 電極触媒の還元過程を本技術により検討した結果について紹介する．

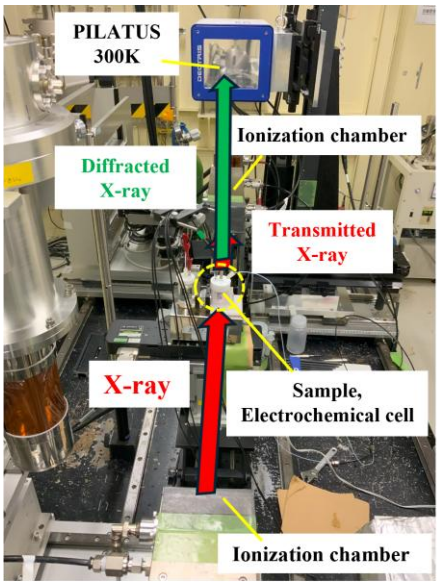


Fig.1. Photograph of XRD-XAS measurement system at SPring-8 BL14B2.

2．実験

同視野その場 XRD-XAS 測定技術の開発は SPring-8 BL14B2 で実施した．Fig. 1 には開発した XRD-XAS 測定の測定概要を示す．XRD 測定には二次元検出器 PILATUS 300K を採用しており，広い散乱パターンを一度に取得することが可能である. さらに 2 つのリニアステージを組み合わせることで所望の角度分解能で散乱プロファイルを取得することが可能である. 本実験では Cu-K 吸収端直前の 8.9 keV にて XRD 測定を行った.

一方で XAS 測定は，試料前後に設置したイオンチャンバーにより透過 XAS 測定を行った．測定した吸収端は Cu-K とし，測定端数領域は 12 A^{-1} である．実験では Cu 電極触媒の還元過程を追跡可能とする放射光実験用の電気化学セルを設置した.

3．結果および考察

Fig. 2(a)，(b)には Cu 電極触媒の還元過程における同視野 XRD-XAS 測定結果を示す. XRD 測定の結果からは，還元反応により CuO 由来の回折ピークが消失し、新たに Cu の回折ピークが観察された．一方で XAS 測定では，還元反応の進行に伴い吸収スペクトルが低エネルギー側へシフトしていることが確認された. これらの結果は，我々の測定システムが CO_2 電解反応中の評価に有効であることを示している.

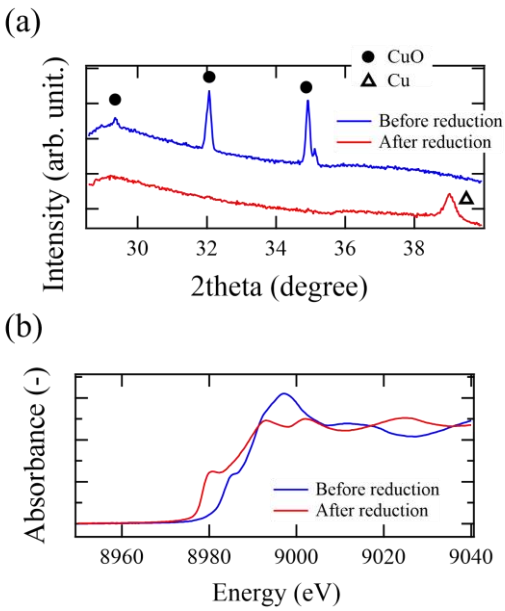


Fig.2. In situ (a) XRD profile and (b) XAS spectra of Cu electrode during reduction.

(1) T. Watanabe, T. Kawamoto, K. Suda, Chinapang Pondchanok, Yuji Hiraoka, Ichiro Hirosawa and J. Inukai, *ECS Transactions,* **98**, 477 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S12(講義棟0012)

学生講演

座長:土谷 博昭(大阪大学)

主催：腐食専門委員会

9:00 ~ 9:15

[S12_3_01(学生講演)]

3Dインピーダンス法による銀粒子担持シリコン電極における金属触媒エッチングの反応速度解析

〇纐纈 大幾[1]、加藤 慎也[1]、星 芳直[1] (1. 名古屋工業大学)

9:15 ~ 9:30

[S12_3_02(学生講演)]

液体金属とPEDOT/PSSを用いたストレッチャブルセンサーの作製および評価

〇藤原 菜摘[1]、Loew Noya[1]、松久 直司[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1] (1. 東京理科大学、2. 東京大学)

9:30 ~ 9:45

[S12_3_03(学生講演)]

硫酸浴Sn電解精錬におけるSnアノード組成が電解挙動に与える影響に関する研究　第二報

〇土屋 政人[1,2]、吉原 佐知雄[1]、中村 勝司[2] (1. 宇都宮大院、2. 千住金属工業)

9:45 ~ 10:00

[S12_3_04(学生講演)]

Fabrication of through-hole porous alumina with localized electrochemical anodizing uisng 3D prinitd SF-MDC

〇Ayalew Adane[1]、Sakairi Masatoshi[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

3D インピーダンス法による銀粒子担持シリコン電極における金属触媒エッチングの反応速度解析

〇纐纈大幾[1]，加藤慎也[1]，星芳直[1]（名工大[1]）

Reaction Rate Analysis of Metal-assisted Chemical Etching on Silicon Electrode with Deposited Silver Particles by 3D Impedance Spectroscopy

Daiki Koketsu,[1] Shinya Kato,[1] and Yoshinao Hoshi[1] (NITech[1])

１．目的

金属触媒エッチング（Metal-assisted chemical etching (MACE)）[1] は，酸化剤を含むフッ化水素酸（HF）に貴金属を触媒として担持したシリコン（Si）を浸漬することで，貴金属触媒の直下でエッチングの進行により規則的構造を有する多孔質シリコンを形成する手法である．銀(Ag)を触媒とした場合，Si 表面に堆積した銀粒子が基板に対して垂直にエッチングが進行し，規則的なシリコンナノワイヤー（SiNW）が形成される（Fig. 1）．この SiNW は，リチウムイオン二次電池の電極材料[2]や太陽電池の反射防止膜[3]への応用が期待されているが，MACE による SiNW の形成については不明な点が多い．本研究は Ag を貴金属触媒に用いた Si 電極の MACE に対して 3D インピーダンス法[4]を適用し，インピーダンスの時間変化とエッチング後の電極断面観察から見積もられるシリコンナノワイヤーの形態評価から，MACE の反応速度を解析した．

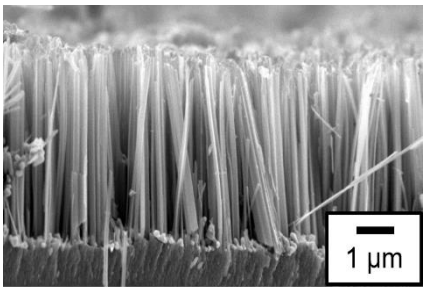


Fig. 1 Silicon nanowires (SiNW) fabricated by MACE.

２．実験

電気化学測定は三電極系によりおこなった．作用極に銀粒子を担持させたシリコン，対極に白金線，参照極にフッ化水素酸（HF）溶液中で安定な Peek 樹脂製の飽和 KCl 銀/塩化銀電極（SSE）を使用した．作用極に用いた Si 基板は n 型(100)面，抵抗率 0.001-0.005 Ω・cm である．電解液には，5.2 M の HF および 0.1 M の H_2O_2 の混合溶液を使用した．電気化学セルには，HF 溶液中で安定なポリプロピレン製のセルを使用した．3D インピーダンスの測定は，測定周波数を 100 kHz ~ 100 mHz，対数掃引 1 桁 5 点で測定し，直流 0 A において入力電位振幅を 10 mV とした．エッチング後の電極断面は SEM により観察し，各エッチング時間における SiNW の形態を評価した．

３．結果および考察

MACE における銀粒子担持シリコン電極の 3D インピーダンスを Fig. 2 に示す．測定時間の経過とともに，インピーダンスの値が変化することが確認できる．この 3D インピーダンスから任意の時間における瞬間のインピーダンスを決定し，電荷移動抵抗（R_{ct}）を算出した．R_{ct} は時間経過ともない増加することが明らかとなった．R_{ct} の経時変化と任意の時間における電極の断面観察から見積もられた SiNW の長さを比較すると，各々の値において相関があることから，3D インピーダンス法により Ag 粒子を担持した Si 電極の MACE における SiNW の形成速度を評価可能であることが示唆された．

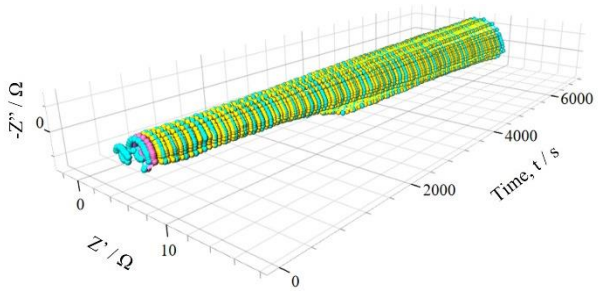


Fig. 2 3D impedance of silicon electrode with deposited silver particles during MACE.

(1) X. Li, P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett*, **77**, 2572 (2000).
(2) Haibin Li, Shinya Kato et al, *Nano Ex.*, **3**, 045010 (2023).
(3) Shinya Kato et al, *Appl. Sci*, 9, (2019).
(4) 星 芳直，四反田 功，板垣昌幸, *Electrochemistry*, **84**, 892 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

液体金属と PEDOT/PSS を用いたストレッチャブルセンサーの作製および評価

○藤原 菜摘[1]、Loew Noya[1]、松久 直司[2]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1]、板垣 昌幸[1]
(1. 東京理科大学、2. 東京大学)

Development of a Self-Powered Stretchable Sensor Combining Liquid Metal and PEDOT/PSS

Natsumi Fujiwara[1] Noya Loew,[1] Naoji Matsuhisa,[2] Hikari Watanabe,[1] Isao Shitanda,[1] and Masayuki Itagaki[1]
(Tokyo University of Science,[1] The University of Tokyo[2])

1．目的

従来の浸水センサーは外部電源が必要であり，柔軟性がないため取り付け場所に制限があった．そこで本研究では，曲面にも貼り付け可能とするため，柔軟性の高い材料である，液体金属(インジウム-ガリウム共晶，EGaIn)と導電性高分子(PEDOT/PSS)[1)]を組み合わせた新たなフレキシブルセンサーを作製した．液体金属と PEDOT/PSS のガルバニックカップルを形成し，自発的に発電が起こる仕組みを利用して，発電により得られた出力により無線伝送デバイスから発信が飛ぶことで浸水を検知できると考えた．ポリイミドおよびエラストマー素材に，印刷によりセンサーを形成して，出力評価を行った．

2．実験

EGaIn は，ガリウムを 70 ℃で液状になるまで加熱し，重量比 In : Ga = 24.5 : 75.5 で混合して 150 ℃で 2 時間撹拌することで作製した．液体金属の印刷にはメタルマスクの版を用いた．EGaIn は表面張力が大きくインクのように塗り広がらず，印刷に不向きである．そこで，まず EGaIn を酸化させ粘度を上げたもの(o-EGaIn)を塗布し，その上に EGaIn を塗布することで液体金属を印刷した[2)]．o-EGaIn は，作製した EGaIn を 30 g 分取し，瓶の蓋を開けた状態で自転公転ミキサーを用いて 2000 rpm で撹拌することで作製した．撹拌時間がそれぞれ 5，15 または 30 分 の o-EGaIn を用意し，印刷適性を比較した．伸縮性フィルム上に o-EGaIn，EGaIn の順に印刷したもの，PEDOT/PSS のスクリーン印刷用インクを ITO ガラス上に印刷したものを用意し，これらを 0.1 M Na_2SO_4 溶液に浸漬させ，リニアスイープボルタンメトリーにより出力評価を行った．

3．結果および考察

撹拌時間を変えた 3 種類の o-EGaIn の印刷適性の比較を行った．撹拌 3 分の場合，酸化させていない状態の液体金属とほぼ変わらず，表面張力の影響が大きく塗り広がらなかった．撹拌が 15 分の場合（図 1），インクのように塗り広がり印刷可能であった．撹拌が 30 分の場合は，固いペースト状になり印刷が不可能であった．よって 15 分撹拌した o-EGaIn で印刷を行うこととした．

PEDOT/PSS を ITO ガラス上に，液体金属を伸縮性フィルムにそれぞれ塗布して 0.1 M Na_2SO_4 溶液に浸漬させときの出力評価の結果を図 2 に示す．最大電流密度は 29.1 μA/cm^2，最大出力密度は 8.57 μW/cm^2 となった．この結果から液体金属と PEDOT/PSS を溶液に浸漬させることで液体金属は Ga の酸化，PEDOT/PSS については以下の反応[3)]に伴って発電が起こることを確認することができた．

$Ga \rightarrow Ga^{3+} + 3e^-$(アノード)

$PEDOT^{x+}/PSS^{y-} + xe^- + xH^+ \leftrightarrow PEDOT(H^+)_xPSS^{y-}$(カソード)

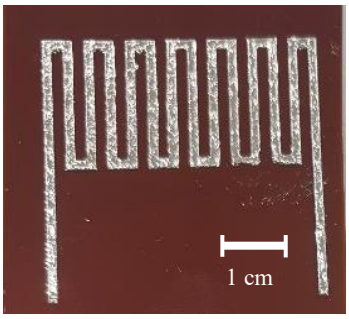


図 1 液体金属配線

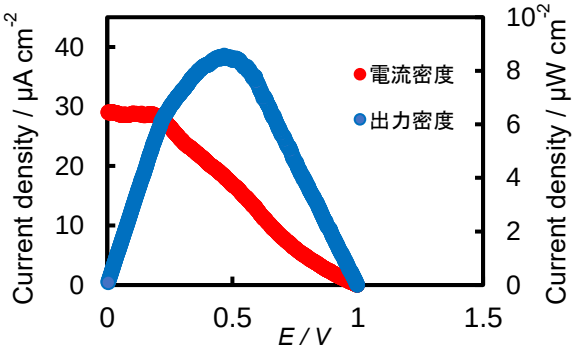


図 2 PEDOT/PSS を ITO ガラス上に塗布した場合の出力評価

1) Yin L, et al, Nature Electronics, **5**, 694 (2022).
2) Kaneko T, Wang Y-F, Hori M, Advanced Materials Technologies, **8**, 2300436 (2023).
3) 吉田 裕美 他，日本分析化学会, **69**, 723 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

硫酸浴 Sn 電解精錬における Sn アノード組成が 電解挙動に与える影響に関する研究　第二報

○土屋　政人[1,2]，吉原　佐知雄[1]，中村　勝司[2]（宇都宮大院[1]，千住金属工業[2]）

Study on the Influence of Sn Anode Composition on Electrolytic Behavior of Sn Electrolytic Refining in Sulfuric Acid Bath Second Report

Masato Tsuchiya,[1] Sachio Yoshihara,[1] and Katsuji Nakamura[2] (Graduate School of Regional Development and Creativity, Utsunomiya University,[1] Senju Metal Industry Co., Ltd.[2])

１．目的

電解精錬は、金属の精錬方法の一つであり、電解精錬の問題の一つとしてアノード極の不働態化が知られている。著者らは、アノード極の組成によって、アノードスライムの形状が異なり不働態化しやすさに影響が出ることを報告した[1,2]。断面観察によるアノードスライムの発生形状からアノード電極の不働態化現象について考察したが[2]、不働態化の難易の序列に関して完全に説明できていない。Cu 電解精錬における純銅アノードのアノード溶解挙動を交流インピーダンス法によって解析し、スライム層の有無による違いについて研究した例[3]が過去報告されている。そこで、交流インピーダンス法を Sn 電解精錬を想定した Sn 以外の元素を 1〜5 mass %程度含む低純度 Sn アノード電極に適用し、実験を行った。本発表では、電極組成毎の交流インピーダンス測定結果と電極の不働態化しやすさ・過去得られた断面結果[2]との関係について議論することを目的とした。

２．実験

電解液の組成は、既報[1]に従い、硫酸 70 g/L、ノイゲン EN-10 を 5 g/L（第一工業製薬）、酸化第一すず（SnO）25 g/L（関東化学　鹿 1 級）になるよう建浴した。まず作用極（アノード）の電流密度が 10 A/dm^2 になる電流値に設定し、1500 s のクロノポテンショメトリーを行った。その後、交流インピーダンス試験を実施した。交流インピーダンス試験は、自然電位（OCP）にて AC 振幅 10 mV の交流振幅を重畳させ測定、2 回連続で行った。開始周波数 100 kHz、終了周波数 10 mHz とした。各測定において、参照電極に Ag/AgCl 電極（飽和 KCl 溶液）、対極には 3N 純度の Sn 板を用いた。作用極には、4N 純度の Sn あるいは、Sn に Sb や Bi が含有したものを用いた。また作用極の測定面は、前処理として耐水研磨紙（♯2000 まで）で研磨した。

３．結果および考察

4N 純度 Sn と Sn 材中に Sb と Bi がそれぞれ約 1 mass%ずつ含有する材料(1Sb1Bi と呼ぶ)の交流インピーダンス試験(2 回目の)結果を図 1 に示す。目視でほとんどアノードスライムが発生しない 4N Sn 材と明確にアノードスライムが発生する 1Sb1Bi 材料では、ナイキスト線図に大きな違いがある。1Sb1Bi 材では、低周波数側に 45 度に近い直線の軌跡がみられ、ワールブルグインピーダンスによるものと考えられる。アノードスライムの存在がイオン拡散に影響を与えていることが示唆された。これらを解析することで、各組成で発生したアノードスライムの不働態化に与える影響を評価できると考えられる。また実際の電解精錬を想定すると、先行文献[3]のように定電流(あるいは定電位)が印加された状態にてインピーダンス測定をすることが望ましいが、ノイズのような挙動を示しており、今後の課題である。本発表では、その他組成の電極の交流インピーダンス試験結果や電極を分極させた際の交流インピーダンス試験についても報告予定である。

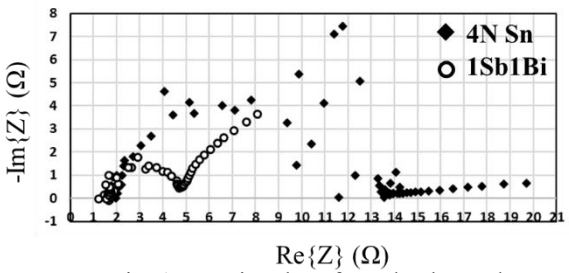


Fig. 1 Nyquist plot of anode electrode after chronopotentiometry

(1) M. Tsuchiya, S. Yoshihara, T. Shibata, K. Nakamura ; *Journal of The Japan Institute of Electronics Packaging*, **26**, 283 (2023) [in Japanese]
(2) M. Tsuchiya, S. Yoshihara, T. Shibata, K. Nakamura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **75**, 521 (2024) [in Japanese]
(3) Y. Takada and A. Fuwa ; *Shigen-to-Sozai*, **107**, 652 (1991) [in Japanese]

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Fabrication of through-hole porous alumina with localized electrochemical anodizing uisng 3D prinitd SF-MDC

Adane Adugna Ayalew and Masatoshi Sakairi (Hokkaido Univ.)

1. Introduction

Nowadays, the fabrication of porous anodic aluminum oxide (AAO) has been received vast attentions to numerous applications due to its self-order and regular arrangement in the nanopore structure[1]. Several conventional electrochemical fabrication techniques have been developed for the formation of anodic alumina layer[2,3]. However, the fabrication of self-ordered porous alumina using conventional anodizing methods requires a multi-process and exhibits slow oxide growth rate. In the previous study reported the formation of through-hole type porous-type AAO films is carried out through post-treatment procedures by applying wet-chemical etching for the removal of barrier oxide film[4]. However, the removal of the barrier oxide layer using wet chemical etching is difficult to control the pore morphology and pore diameter due to some factors such as electrolyte concentration and duration of chemical etching. Area-selective anodizing of Al with 3D-printed solution flow microdroplet cell (SF-MDC) is a recent maskless technology and environmentally friendly process for the fabrication of through-hole porous alumina. The through-hole-pore alumina fabricated using the SF-MDC technique is mainly done by controlling the scanning speed and number of back and-forth movements. In this research, a 3D-printed SF-MDC is proposed for localized electrochemical fabrication of through-hole type porous alumina.

2. Experimental

High-purity Al sheet (99.99 mass%, 20 mm x 30 mm, 300 μm in thickness) was used as a working electrode. The Al sheet was chemically polished in 10 mM NaOH solution for 300 s. The sheet was rinsed with distilled water and then purified water to ensure the removal of NaOH left on the surface. After alkaline polishing, the sheet was ultrasonically cleaned with both ethanol and highly purified water for 300 s each. The dried Al sheet was placed on a computer-controlled pulse XYZ stage. A 0.3 $kmolm^{-3}$ oxalic acid ($C_2H_2O_4$) solution was used as an anodizing electrolyte. The solution flow rate was controlled to 1.9 mL/s and the vacuum pump pressure was set at 85 kPa. The droplet of the solution was formed stably at the tip of the inner capillary, and the droplet can contact the surface of the substrate. A constant voltage in the range of 40 to 70 V was applied. Pt wire with 50 μm and 500 μm in diameter was used as a counter electrode. The fabricated top surface and cross-sections of anodized lines were observed by optical and scanning electron microscopes.

3. Result and discussions

The effect of anodizing voltage on pore formation and layer thickness of porous AAO was investigated. The anodizing was conducted at a scanning speed of 3.3 μms^{-1} and with six reptation numbers. The result showed that a small pore size was formed on the Al substrate at the lowest anodizing voltage of 40 V. Whereas the largest pore diameter was obtained at the highest anodizing voltage of 70 V. The dissolution degree of the barrier layer increases with increasing anodized voltage, which allows for larger pore formation. The result showed that the obtained average pore diameter, interpore distance, and porosity were regularly increased with increasing anodizing voltage. The thickness of the anodized line increased with increasing anodizing voltage. Through-hole porous AAO was fabricated by controlling the scanning speed to 1.6 μms^{-1} and the reptation number to eleven during the anodizing process. A nearly perfect hexagonal pore arrangement and honeycomb-like structures were observed in the anodized line. It was clearly observed that after the barrier oxide layer was dissolved and removed, the pores were completely opened in the bottom of the Al substrate. The pores consist of uniform and parallel tubular alumina lines. The distance of the consecutive neighboring pores and their pore diameters showed consistency and uniformity under the analyzed top area of the AAO lines. Therefor, self-ordered through-hole porous AAO was successfully fabricated in oxalic acid electrolyte at room temperature without chemical etching.

References

(1) S. Liu, J. Tian, & W. Zhang, *Nanotech.,* **32**, 222001 (2021).
(2) A.A. Ayalew, X. Han, & M. Sakairi, *Additive Manufacturing,* **77***,* 103796 (2023).
(3) M. Bilal and M. Sakairi, *J. Adv. Res.,* **26**, 43-51 (2020).
(4) A.A. Ayalew, X. Han, Y. Govindaraj, & M. Sakairi, *J. Electrochem*. Soc.,**171**, 083505 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 10:15 ~ 11:00 S12(講義棟0012)

特別講演1

座長:星 芳直(名古屋工業大学)

主催：腐食専門委員会

10:15 ~ 11:00

[S12_3_05(特別講演)]

各種金属材料の水溶液腐食に及ぼ金属カチオンと温度の影響

〇坂入 正敏[1] (1. 北海道大学)

©公益社団法人電気化学会

各種金属材料の水溶液腐食に及ぼす金属カチオンと温度の影響

○坂入正敏（北大院工）

Effect of Metal Cations and Temperature on Aqueous Corrosion Behavior of Metals

Masatoshi Sakairi (Hokkaido Univ.)

１．緒言

人類の生活可能な環境において，熱力学的に金属は不安定であるため自発的に酸化（腐食）する。しかし，多くの金属材料は，環境との界面に存在する不働態皮膜（厚さ数 nm）の高い保護性により，腐食速度が実用において問題無いほど遅くなるため長期間使用できる。不働態皮膜の保護性は，環境の pH や Cl^-のような攻撃性のアニオン濃度，温度により大きく変化する。そのため，金属カチオンや低温域の金属材料の腐食に関する研究はそれほど多くなかった。しかし，近年の研究からこれらの腐食因子も重要であることが明らかとなってきた。講演では，金属材料の腐食に及ぼす金属カチオンと温度の影響に関する著者らの研究について紹介する。

２．金属カチオンの影響

今世紀の初め頃まで，金属カチオンに着目した腐食の研究は殆どなかった。初めて著者らが金属カチオンに着目したのは，淡水環境におけるアルミニウム合金の腐食挙動が合金で異なる理由の調査からであった。淡水は微量であるが，多くの金属カチオンが含まれているため，腐食を評価する標準溶液の探索からこの研究を開始した。その結果，金属カチオンの種類により腐食速度が大幅に異なること，カチオンの硬さがある程度指標になることを明らかにした[(1)]。この研究以降，アルミニウム合金以外の金属材料についても網羅的に研究を進め[(2–10)]，金属カチオンによる防食機構や腐食抑制剤との相乗効果について報告してきた[(11-13)]。

３．温度の影響

北海道のような積雪・寒冷地の冬季は，融雪剤を考慮しなければ金属構造物の腐食はほぼ起こらないと考える研究者が多かった。しかし，雪の下に放置した金属製品が腐食することは日常生活で感じていた。e-Asia プロジェクトによるアジア各地での曝露試験から，積雪・寒冷地の腐食速度は温度から予想されるより高いことが報告された[(14)]。著者らも冬季に札幌市で曝露試験を実施し，雪の下は腐食環境として厳しいことを報告した[(15,16)]。その理由を調査するため，厚さを制御した水膜下[(17,18)]や低温溶液中[(19, 20)]における電気化学測定を実施し，氷点下においても酸素の還元電流は変化しないことを明らかにした。

参考文献

(1) K. Otani, M. Sakairi, T. Kikuchi and A. Kaneko, *Zairyo-to-Kankyo*, **59**, 330 (2010).
(2) K. Otani, M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki, and D. Nagasawa, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **18**, 325 (2014).
(3) M. Sakairi, R. Sasaki, A. Kaneko, Y. Seki, and D. Nagasawa, *Electrochimica Acta*, **131**, 123 (2014).
(4) K. Otani and M. Sakairi, *Corrosion Science*, **111**, 302 (2016).
(5) Md. S. Islam, K. Otani, M. Sakairi, *Corrosion Science*, **131**, 17 (2018).
(6) Md. S. Islam, K. Otani and M. Sakairi, *ISIJ International*, **58**, 1616 (2018).
(7) Md. S. Islam, K. Otani, and M. Sakairi, *Corrosion Science*, **140**, 8 (2018).
(8) L. Li, M. Sakairi, Md. S. Islam, and A. Kaneko, *Materials Transaction*, **64**, 540-548 (2023).
(9) X. Liu, M. Sakairi, and Q. Q. Liao, *Corrosion Review*, **41**, 73 (2023).
(10) X. Liu, Y. Govindaraj, and M. Sakairi, *Corrosion*, **80**, 1024 (2024).
(11) Md. S. Islam, M. Sakairi, Akira Kaneko, and Md. S. Hossain, *Materials Transaction*, **65**, 389 (2024).
(12) K. Otani, Md. S. Islam, and M. Sakairi, *Journal of the Electrochemical Society*, **164**, C498 (2017).
(13) 大谷恭平，坂入正敏，兼子　彬，長澤大介，*軽金属学会*, **68**, 1 (2018).
(14) T. Shinohara, A. Tahara, and T. Dara, *Proc. of the 5th Asian Materials Data Symposium, Publication House for Science and Technology*, Hanoi, 85 (2016).
(15) 衣笠潤一郎，坂入正敏，*材料と環境*, **72**, 1 (2023).
(16) 衣笠潤一郎，坂入正敏，*材料と環境*, **73**, 97 (2024).
(17) 坂入正敏，坂木亮太，*材料と環境*, **66**, 401 (2017).
(18) 坂入正敏，谷口雅也，*鉄と鋼*, **107**, 1029 (2021).
(29) 沈　童，坂入正敏，*材料と環境*, **71**, 138 (2022).
(20) T. Shen and M. Sakairi, *Electrochimca Acta*, **450**, 142220 (2023) .

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:45 S12(講義棟0012)

特別講演2

座長:板垣 昌幸(東京理科大学)

主催：腐食専門委員会

11:00 ~ 11:45

[S12_3_06(特別講演)]

マグネシウム合金の水酸／炭酸アパタイト被覆と腐食評価

〇廣本 祥子[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

マグネシウム合金の水酸／炭酸アパタイト被覆と腐食評価

○廣本 祥子[1]（NIMS[1]）

Hydroxy/Carbonate Apatite Coating of Magnesium Alloys and Corrosion Evaluation

Sachiko Hiromoto[1] (NIMS,[1])

１．目的

生体内環境で腐食溶解する Mg 合金は，Mg が生体必須元素であることから，血管拡張ステントや骨ネジなどの医療用デバイスのための生体内溶解性金属材料として注目されている．一方，生体埋入直後の腐食速度が大きいために，強度の早期低下や腐食生成物の水素ガスによる空洞形成が課題となり，実用化が進んでいない[1]．Mg 合金の初期腐食を抑制し，周囲組織との早期接合を促進するために，様々な被膜が開発されている．我々は，骨の主成分である水酸アパタイト（HAp）および炭酸アパタイト（CAp）を，水溶液中で被覆する方法を開発した[2,3]．HAp は生体内環境で安定であり，CAp は破骨細胞の作用で溶解・吸収され，その吸収性は炭酸含有率に依存するという特徴がある．そこで，HAp および炭酸含有率の異なる CAp 被膜によって，Mg 合金デバイスの腐食速度を制御することを目指している．

アパタイト被覆 Mg 合金の腐食速度や腐食形態は，アパタイト被膜の組成や構造だけでなく，合金組成や埋入部位によって異なると考えられる．アパタイト被覆による Mg 合金の腐食速度の任意制御には，アパタイト被覆 Mg 合金の腐食挙動や生体組織との相互作用の理解が求められる．そこで，HAp および炭酸含有率の異なる CAp を被覆した Mg 合金の生体外での腐食試験および動物埋入試験を行った．

２．実験

HAp および CAp 被覆は，研磨した基材 Mg 合金ディスクやロッド等を処理溶液（Ca-EDTA-KH_2PO_4-NaOH-w/wo 炭酸塩）に 60℃～90℃で 1 h～2 h 浸漬して行った．被覆表面は XRD，FTIR，SEM により分析した．0.9% NaCl 溶液，疑似体液である Hanks 液または細胞培養液中で動電位分極試験およびインピーダンス試験を行った．また，HAp および CAp 被覆 Mg 合金表面で破骨細胞培養試験を行った．さらに，ロッド状試料のラット大腿骨埋入試験，およびプレート・スクリュー形状に加工した試料の家兎大腿骨埋入試験を行った．

３．結果および考察

純 Mg や Mg-4Y-3RE（WE43）合金など様々な Mg 合金に HAp および CAp を被覆することができた．また，基材 Mg 合金の組成に関わらず，処理溶液中の炭酸塩濃度によって CAp 被膜の炭酸含有率を変化させることができた[3,4]．CAp 被膜の厚さは炭酸含有率の増加に伴い減少した．インピーダンス試験では，HAp および CAp 被覆により純 Mg および WE43 の分極抵抗が顕著に増大し，アパタイト被覆により Mg／Mg 合金の耐食性が向上することが示された[5,6]．また，CAp 被膜の炭酸含有率の増加に伴い，Hanks 液中での分極抵抗は増加した．これらの結果より，炭酸含有率の高い CAp 被膜の方が緻密で耐食性が高いことが示唆された．

HAp および CAp 被覆 WE43 表面で破骨細胞を 14 日間培養したところ，HAp 被膜の形態は破骨細胞によって変化しなかったが，破骨細胞直下の CAp 被膜は薄くなり，き裂を生じていたことから，破骨細胞による CAp 被膜の溶解が示唆された[3]．一方，培養液中に溶出した Mg イオン濃度には，HAp 被覆と CAp 被覆 WE43 の間に有意差はみられなかった．これより，本実験の培養期間では，破骨細胞による CAp 被膜の溶解・吸収は，Mg 合金の腐食促進には繋がっていなかったと考えられる．

HAp および CAp 被覆 Mg 合金のラット大腿骨または家兎大腿骨埋入試験より，生体内においても HAp および CAp 被覆により基材 Mg 合金の腐食が抑制され，周囲骨との接合が促進されることが示された[7,8]．さらに，表面に新生骨が形成すると CAp 被膜は溶解・吸収されることが示唆された[8]．

(1) D. Zhao, F. Witte, F. Lu, J. Wang, J. Li, and L. Qin, *Biomaterials*, **112**, 287 (2017).
(2) S. Hiromoto et al., *Electrochim. Acta*, **54**, 7085 (2009).
(3) S. Hiromoto, S. Itoh, N. Noda, T. Yamazaki, H. Katayama, and T. Akashi, STAM, **21**, 346 (2020).
(4) K. Midorikawa, S. Hiromoto, and T. Yamamoto, *Ceram. Inter.*, **50**, 6784 (2024).
(5) S. Hiromoto, S. Itoh, K. Doi, H. Katayama, and T. Akashi, *Corros. Sci.*, **200**, 110222 (2022).
(6) 緑川壱丸，山本知之，廣本祥子，日本金属学会 2022 年秋期大会 (2022).
(7) S. Hiromoto, E. Nozoe, K. Hanada, et al., *Mater. Sci. Eng. C*, **122**, 111942 (2021).
(8) S. Hiromoto, E. Nozoe, K. Hanada, et al., *Biomed. Mater. Dev.* (in press).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S12(講義棟0012) | 社会基盤を支える腐食科学と表面処理技術

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:15 S12(講義棟0012)

一般講演

座長:伏見 公志(北海道大学)、板垣 昌幸(東京理科大学)

主催：腐食専門委員会

13:00 ~ 13:15

[S12_3_07(一般講演)]

Online ICP-OESとリアルタイムpH測定によるAl-Si系合金ろう付け接合部優先腐食機構の解析

〇伏見 公志[1]、高野 夏美[1]、岩井 愛[1]、北野 翔[1]、幅崎 浩樹[1]、中川 凌吾[2]、山本 大[2] (1. 北海道大学、2. UACJ)

13:15 ~ 13:30

[S12_3_08(一般講演)]

チオシアン酸イオンを含む酸性水溶液中における鋼上の水素発生反応機構の検討

〇多田 英司[1]、齊藤 聖佳[1]、小鯖 匠[1]、大井 梓[1] (1. 東京科学大学)

13:30 ~ 13:45

[S12_3_09(一般講演)]

高温濃厚電解液中でのTiおよびZrのアノード酸化

〇土谷 博昭[1]、馬塲 達大[1] (1. 大阪大学)

13:45 ~ 14:00

[S12_3_10(一般講演)]

交流インピーダンス法を用いた高耐食めっきの高速腐食判定評価

〇谷垣 剛司[1]、中野 善和[1] (1. 三菱電機株式会社　先端技術総合研究所)

14:00 ~ 14:15

[S12_3_11(一般講演)]

再生可能な銀の大気腐食センサー

〇板垣 昌幸[1]、縄本 花奈子[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1] (1. 東京理科大学)

©公益社団法人電気化学会

Online ICP-OES とリアルタイム pH 測定による Al-Si 系合金ろう付け接合部優先腐食機構の解析

○伏見公志 [1]，高野夏美 [1]，岩井愛 [1]，北野翔 [1]，幅崎浩樹 [1],中川凌吾 [2]，山本大 [2]（北大院工 [1], UACJ[2]）

Analysis of preferential corrosion mechanisms in Al-Si alloy brazed joints by Online ICP-OES and real-time pH measurement

Koji Fushimi,[1] Natsumi Takano,[1] Mana Iwai,[1] Sho Kitano,[1] Hiroki Habazaki,[1] Ryogo Nakagawa,[2] Dai Yamamoto[2]
(Hokkaido Univ.,[1] UACJ[2])

１．目的

アルミニウムおよびアルミニウム合金の場合，水酸化物皮膜あるいは酸化物皮膜により水溶液環境に直接金属面が露出しないことで防食されるが，さらなる防食効果を期待して腐食電位（孔食電位）よりも過度な卑電位に分極すると，以下のように表面近傍溶液のアルカリ性化が起こり，保護皮膜を介して Al は溶け出すことが知られる [1].

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^- \quad (1) \qquad O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (2)$$

熱交換機用アルミニウム合金のろう付け接合部(フィレット)において，犠牲陽極材 Al-1Zn に優先して被防食材(Al-10Si 系)の接合部が腐食することがある．この原因は上述において示したカソード分極に伴うアルカリ性化と考えられる [2]．今回は，腐食あるいは防食に対する犠牲材の影響を説明するメカニズムを検討し，同系におけるフィレットの優先腐食機構を明らかにすることを目的とした．

２．実験

フィレット面が表面に露出するように切断した Al-10Si フィレットと Al-1Zn 板をそれぞれ別のエポキシ樹脂に包埋後，4000 番の SiC 紙を用いて湿式研磨し，フロー型二電極式電気化学セルの試料電極と参照電極(どちらも電極面積 0.2 cm^2)に用いた。両電極の流路は塩橋を挟んで別とし，脱気した 0.1 M KCl 水溶液を 1 cm^3 min^{-1} にてフローした．参照電極に対する試料電極の電位差をゼロとし，二つのアルミニウム合金試料によるガルバニック対を電気化学的に形成した．さらに，ガルバニック電流を測定する間に試料電極および参照電極側を流れた溶液を直ちに ICP-OES（ARCOS, SPECTRO）に導入し，液中に含まれる Al 量をその場測定し，これを溶解速度に変換した．

３．結果および考察

Al-10Si フィレットと Al-1Zn とでガルバニック対を形成した際，Al-10Si に流れたガルバニック電流 i_{gal} と各電極の Al の溶解速度 v_{Al} を Fig. 1(a)および(b)に示す．Al-10Si 側には数 μA のカソード電流が流れ，表面の溶液はアルカリ性化していることが示唆されたものの，アノードである犠牲材においてカソードのフィレットより大きな溶解電流が観測された．よって，本系においてはフィレットの優先腐食は起こらないものと考えられる．

実際のろう付け加熱では，周囲の材料から Zn や Cu などの合金成分が拡散し,フィレットに含まれることがある．そこで，発表では Al-10Si-3Zn など他のフィレットについても Al-1Zn とガルバニックカップリングし，添加元素依存性を含めフィレット優先腐食機構を詳細に検討した結果を報告する．

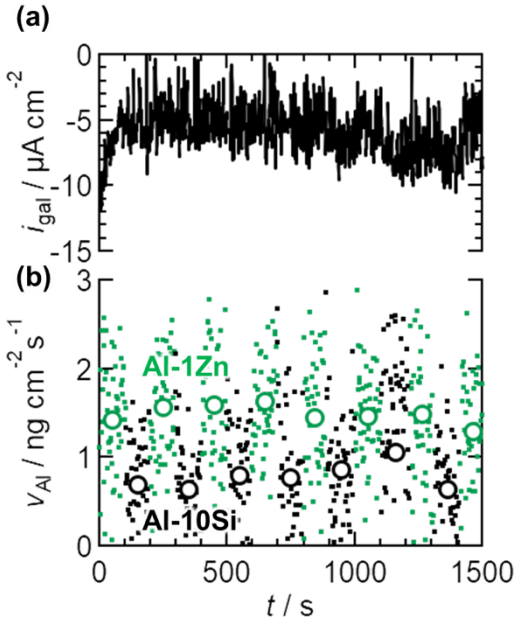


Fig. 1 (a)Al-10Si に流れたガルバニック電流 i_{gal} (b)各電極の Al の溶解速度 v_{Al}

(1) E. Nactigall, *Aluminium*, **33**, 95 (1957).
(2) 大谷良行，兒島洋一，材料と環境, **63**, 156 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

チオシアン酸イオンを含む酸性水溶液中における鋼上の水素発生反応機構の検討

○多田英司[1]，齊藤聖佳[1]，小鯖　匠[1]，大井　梓[1]（東京科学大[1]）

Investigation of hydrogen evolution reaction mechanism on steel in acidic aqueous solution containing thiocyanate ions

Eiji Tada,[1] Akiyoshi Saito,[1] Takumi Kosaba,[1] and Azusa Ooi[1] (Science Tokyo[1])

1．目的

石油や天然ガスの生産および輸送には，油井管やラインパイプと呼ばれる鋼材が用いられている．また，石油や天然ガス資源の採掘環境は，高温・高圧で，さらには硫化水素を含むサワーと呼ばれる非常に厳しい腐食環境となることがあり，この環境中では，鋼材の腐食にともなって生成した水素が鋼材中へ侵入されることによって水素脆性割れ（HE）を生じることが懸念される[1)]．特に，サワー環境においては，鋼材中への水素侵入量が増加することが知られている．そのため，多くの研究者が硫化水素やそれと化学的性質と同様とされる被毒剤を使って，鋼材中への水素侵入機構の検討や高強度鋼材の水素脆化感受性評価を実施しているが，水素発生機構への被毒剤の影響については，統一した結論，考察に至っておらず，未解明な点が多い．

そこで，本研究では，被毒剤として，チオシアン酸イオン（SCN^-）を取り上げ，酢酸緩衝液中における鋼上の水素発生反応に及ぼすSCN^-の影響に関して調査した．

2．実験

試料には，炭素鋼板を用いた．水素発生挙動を調査するために，3 電極式の電気化学セルで電気化学測定を実施した．対極には白金線，参照極には，銀–塩化銀電極（SSE）を用いた．試験溶液には，pH を 4～5 に調整した酢酸緩衝溶液に所定の濃度のチオシアン酸アンモニウム（NH_4SCN）を添加したものを用いた．また，試験溶液は Ar による脱気を実施した．分極曲線の測定では，腐食電位を計測した後，カソード方向に-1.2 V (SSE)まで，電位掃引速度 0.5 mV/s で分極した．

3．結果および考察

種々の pH の酢酸緩衝溶液に 2～200 mM の NH_4SCN を加えた溶液中において測定されたカソード分極曲線の結果から，いずれの pH においても，腐食電位近傍では，カソード電流が SCN^-濃度の増加によって減少することが確認された．また，水素発生反応のターフェル勾配については，SCN^-濃度や pH に対して大きな違いは見られず，Volmer 反応が律速段階としたときの理論値である-0.118 V/dec の値に近いことから，いずれの溶液条件でも，Volmer 反応が律速反応であることが示唆された．

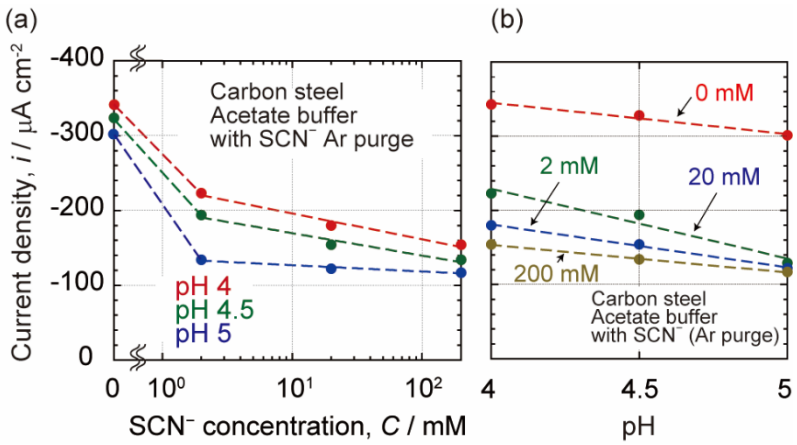


Fig. 1. Relationship between SCN^- concentration and current density, (a) and Relationship between pH and current density, (b).

Fig. 1 は，種々の pH およびSCN^-濃度の酢酸緩衝溶液で測定されたカソード分極曲線から，各 pH の水素発生反応に対する平衡電極電位から-300 mV カソード分極した電位におけるカソード電流値をSCN^-濃度および pH に対して整理したものである．図 1(a)および(b)より，SCN^-濃度の増加，pH の増加によって水素発生反応が抑制されることがわかった．発表では，電気化学インピーダンス測定の結果を含め，これらの原因について考察する．

(1) 松山晋作，遅れ破壊，日刊工業新聞社, (1989).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高温濃厚電解液中での Ti および Zr のアノード酸化

○土谷博昭[1]，馬塲達大[1]（阪大[1]）

Anodization of Ti and Zr in Highly Concentrated Electrolytes at Elevated Temperatures

Hiroaki Tsuchiya,[1] and Tatsuhiro Baba[1] (Osaka Univ.[1])

１．目的

フッ化物を含む電解液中でアノード酸化することにより、Ti および Zr 表面に直行細孔が規則配列したナノポーラス型またはナノチューブ型酸化皮膜が形成することが知られている(1-5)。形成した酸化皮膜は様々な分野での応用が検討されるなど、注目を集めている。電解液に加えたフッ化物イオンはアノード酸化中に皮膜内へ取り込まれ、電場により酸化皮膜/基板界面へと移動する。その際、同様に酸化皮膜内に存在する酸化物イオンよりもフッ化物イオンのほうが早く界面へ到達して、フッ化物濃化層を形成し、それが酸化皮膜と基板の密着性を低下させることが報告されている(6)。一方、硝酸アンモニウムおよび水を含むエチレングリコールを電解液を用いたアノード酸化において Ti および Ta 表面にナノポーラス型酸化皮膜が形成することが報告されるなど(7)、フッ化物非含有電解液を用いたアノード酸化による多孔質酸化皮膜の形成が注目されている。本研究では濃厚硫酸電解液中での Ti および Zr のアノード酸化挙動と皮膜形態を調査した。

２．実験

供試材には Ti 基板(純度 99.5%)および Zr 基板(純度 99.2%)を用いた。マイクロカッターで切り出した試験片に対して、過塩素酸、ブタノールおよびエタノールの混合溶液中で印加電圧を 11 V として電解研磨を行った。研磨後、アセトン、メタノールおよび脱イオン水の順に 5 分間ずつ超音波洗浄を行い、アノード酸化に供した。アノード酸化は白金を対極とした 2 電極セル内で実施し、電解液には濃度を 80%から 95 %に調整した硫酸を用いた。アノード酸化は電圧を 5 V から 80 V の範囲にて所定の時間、行った。またアノード酸化中の電解液の温度を 5℃から 100℃の範囲に調整した。アノード酸化後、試料表面を FE-SEM にて観察した。

３．結果および考察

90%硫酸電解液中で 20 V で行った Ti のアノード酸化では、電流は電圧印加直後に急激に減少し、その後時間の経過とともに一定値に減衰した。定常電流値は電解液温度とともに大きくなった。電解液温度が 40℃の場合、アノード酸化後の表面に多孔質構造は見られなかったが、60℃および 80℃では細孔がある程度、配列した多孔質構造を有する酸化被膜の形成が確認できた。また 100℃では多孔質構造を有する酸化皮膜が溶解し、基板表面にディンプルが認められた。そこで電解液温度を 80℃にして、アノード酸化電圧の影響を検討した。アノード酸化中の電流は印加電圧が 20 V、40 V では時間の経過とともに減衰したが、60 V では大きなスパイク状の電流振動が認められ、時間の経過とともに振動は小さくなり定常値へと収束した。80 V のアノード酸化では初期に大きな電流振動が見られたのち、電流値は急激に増大した。40 V でアノード酸化した場合、20V と同様に多孔質酸化皮膜が形成したが、電流振動が見られた 60 V で形成した酸化皮膜は細孔の配列が認められない、溶岩状ポーラス構造であった。80 V では多孔質構造は形成しなかった。Zr において、Ti と同様の条件では安定してアノード酸化を行うことができなかったため、温度を室温まで低下させてアノード酸化を実施した。その結果、形成した酸化皮膜にはクラックが認められるが、ナノチューブ状構造の形成を実現できることが明らかとなった。以上より、アノード酸化条件を最適化することによりフッ化物を含まない硫酸電解液中でのアノード酸化においても多孔質酸化皮膜が形成可能であることが分かった。

(1) H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **6**, 1131 (2004).
(2) J.M. Macák, H. Tsuchiya and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 2100 (2005).
(3) A. Ghicov, H. Tsuchiya, J.M. Macak and P. Schmuki, *Electrochem. Commun.* **7**, 505 (2005).
(4) H. Tsuchiya, J.M. Macak, L. Taveira and P. Schmuki, *Chem. Phys. Lett.* **410** (2005).
(5) J.M. Macak, H. Tsuchiya, L. Taveira, S. Aldabergerova and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7463 (2005).
(6) D. Yu, X. Zhu, Z. Xu, X. Zhong, Q. Gui, Y. Song, S. Zhang, X. Chen and D. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 8001 (2014).
(7) W. Wei, R. Kirchgeorg, K. Lee, S. So and P. Schmuki, *Phys. Status Solidi RRL* **5**, 394 (2011).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

交流インピーダンス法を用いた高耐食めっきの高速腐食判定評価

○谷垣剛司[1]，中野善和[1]（三菱電機株式会社[1]）

1．目的

耐食性能の評価には塩水噴霧試験(SST : Salt Spray Test)といった信頼性試験が知られている。しかしながら、塩水噴霧試験は、特に耐食性能の高い材料の場合に評価時間が数ヶ月と長期に及ぶ、また、断続的で定性的な経過状況の把握に留まるといった問題を有している。電気化学測定は、電位または電流を印加することで腐食を伴う酸化反応を加速させることができ、部材表面の腐食挙動を短時間で連続的かつ定量的に観測可能な手法として期待される。そこで、電気化学測定による高速腐食判定評価への適用可能性を検証した。

2．実験

実験は長時間の塩水噴霧試験で高い耐食性を有するめっきを検討し、ZnNi めっきを用いた。耐食性の違いが確認できるように仕様の異なる 4 種類の ZnNi めっきを用いた。塩水噴霧試験は JIS Z 2371 に準拠して行った。電気化学測定は Fig.1 のような電解セルを用い、作用極に ZnNi めっきサンプル、参照極に Ag/AgCl 飽和 KCl aq、対極に Pt を配した 3 電極法で行った。4 種類の ZnNi めっきサンプルは塩水噴霧試験を実施して外観変化を確認し、電気化学測定との相関を観察した。

本報告では、電気化学測定機器は、BioLogic 社製 VSP-300 を用い、LSV(Linear Sweep Voltammetry)測定と交流インピーダンス測定(PEIS, GEIS)を行った。

※PEIS: Potentio Electrochemical Impedance Spectroscopy
GEIS: Galvano Electrochemical Impedance Spectroscopy

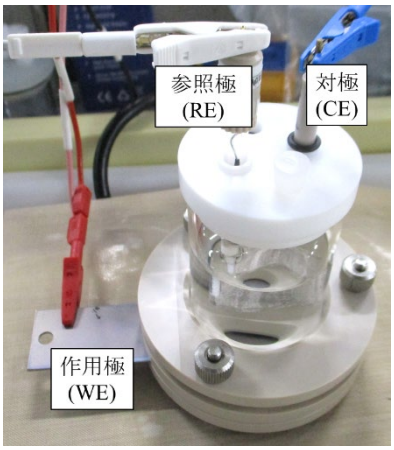


Fig.1 電気化学測定の様子

3．結果および考察

仕様の異なる 4 種類の ZnNi めっきについて塩水噴霧試験により腐食進展を観察し、取り出した時間毎に LSV 測定を実施して Tafel プロットを取得した。Tafel プロットの酸化還元電位を 0V として規格化し、+0.1V の塩水噴霧時間毎の電流値を比較すると、白錆発生により電流は低下し、赤錆発生により電流が上昇していた(Fig.2)。既に、めっき表面とインピーダンスの経時変化に相関があることが報告されており(1)、LSV 測定で得られた電流密度変化もインピーダンスで代用できないかと考えた。そこで、電位・電流を意図的に負荷しつつ、アノード反応させてインピーダンスの経時変化を測定した。結果、短時間経過後のインピーダンスと長時間経過後の塩水噴霧試験結果に相関を見出すことができた(Fig.3)。

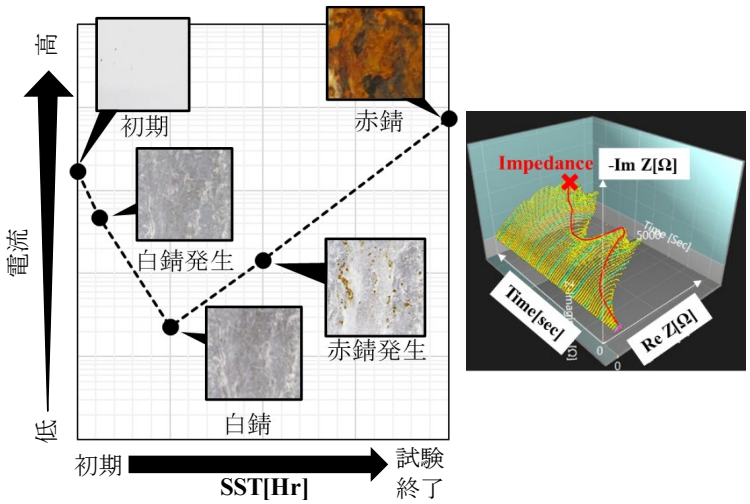


Fig.2 LSV 測定の電流値と SST の比較

	No.1	No.2	No.3	No.4
Impedance|Z| [Ω]	341	10125	10825	16759
SST前				
SST後				
	赤錆	白錆	白錆	腐食なし

Fig.3 交流インピーダンス測定結果(PEIS)

(1)星 芳直, 板垣 昌幸 表面技術 Vol.72 No.91 462-466 (2021)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

再生可能な銀の大気腐食センサー

○板垣 昌幸[1]、縄本 花奈子[1]、渡辺 日香里[1]、四反田 功[1] (1. 東京理科大学)

Renewable Atmospheric Corrosion Sensor of Silver

Masayuki Itagaki,[1] Kanako Nawamoto,[1] Hikari Watanabe,[1] and Isao Shitanda[2] (Tokyo University of Science[1])

電子機器の小型軽量化・高機能化に伴ってプリント配線基板の配線間隔は微細化し，軽微な大気腐食でも電子機器の故障につながる可能性がある．これらの腐食を防ぐためには電子機器内の結露や配線腐食をモニタリングするセンサーの開発が必要である．元田ら[1)]はFeとAgのガルバニック 対により結露と腐食速度をモニタリングするACMセンサーを開発した．ACMセンサーを海洋性大気環境に暴露することで，降雨，結露，乾燥期間のモニタリングすることができる．一方，発表者の研究室ではインピーダンス応答から結露を検出する櫛型パターンの腐食センサーを開発した[2)]．本腐食センサーはスクリーン印刷で作製するが，スクリーン印刷の利点として，数十μm オーダーの精密な配線パターンの印刷がおこなえること，用途に応じて様々なインクが使用できること，低コストであることが挙げられる．結露環境において本センサーの電気化学インピーダンスを測定すると，結露に伴い配線のインピーダンスに虚数成分が現れることを報告した[2)]．Aibaら[3)]は銅の配線腐食の定量的な評価が可能なセンサーをスクリーン印刷によって作製した．このセンサーは防食被覆を施した配線部を有し，被覆部の抵抗値を基準にセンサー出力としてのインピーダンスを規格化することで，定量的な腐食評価が可能である[3)]．本発表では，レジストメトリーを原理として銀配線の腐食速度を検出する印刷型腐食センサーの開発内容を説明する．腐食モニタリング後にゲル状電解質を塗布した対極をセンサー表面に張り付け，クロノポテンショメトリーにより腐食生成物を定性・定量を行う方法を開発した．さらに，クロノポテンショメトリーでのカソード電流により腐食生成物が還元して銀となるので，センサーの再生が行え，繰り返し使用することができる．

(1) 元田慎一, 鈴木揚之助, 篠原正, 兒島洋一, 辻川茂男, 押川渡, 糸村昌祐, 福島敏郎, 出雲茂人, 材料と環境, **43**, 550 (1994).
(2) I. Shitanda, A. Okumura, M. Itagaki, K. Watanabe, and Y. Asano, *Sensors and Actuators B*, **139,** 295 (2009).
(3) A. Aiba, N. Fujii, Y. Hoshi, I. Shitanda, and M. Itagaki, *J. Electrochem. Soc*., **165**, C743 (2018).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14(11号館1111) | マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 9:15 ~ 10:30 S14(11号館1111)

セッション１

座長:柳下 崇(東京都立大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

9:15 ~ 9:30

[S14_3_01(学生講演)]

酸化グラフェンを用いた室温での高品質グラフェン膜の合成

〇津川 樹[1]、谷口 貴章[2]、畠山 一翔[3]、川嵜 潤也[1]、鯉沼 陸央[3]、伊田 進太郎[3] (1. 熊本大学大学院、2. 国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS)、3. 熊本大学産業ナノマテリアル研究所（IINa))

9:30 ~ 9:45

[S14_3_02(学生講演)]

PEM/Ag界面での陽極溶解を利用したマイクロ・ナノパターン形成とSERS基板への応用

〇藤井 達也[1]、辻 淳喜[1]、箱崎 太志[2]、村田 順二[1] (1. 立命館大学大学院、2. 立命館大学)

9:45 ~ 10:00

[S14_3_03(学生講演)]

水電解カソード反応におけるNiP電極の触媒作用機構と溶媒効果の理論的解析

〇山野 桃果[1]、原 哲史[1]、國本 雅宏[1]、中井 浩巳[1]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大学)

10:00 ~ 10:15

[S14_3_04(学生講演)]

層状化合物から作製した酸化銅ナノ構造体の形態制御と電気化学特性評価

〇野村 裕希[1]、中川 広俊[1]、戸ヶ崎 徳大[1]、滝本 大裕[2]、秀島　翔[1] (1. 東京都市大学、2. 琉球大学)

10:15 ~ 10:30

[S14_3_05(学生講演)]

ターコイズ水素生成MWメタン直接分解により副生した固定化炭素の応用(2)

〇大原 颯太[1]、猪刈 日菜乃[1]、小田 蓮花[1]、佐藤 慮和[1]、宮越 昭彦[1]、安川 智之[2]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 兵庫県立大学)

©公益社団法人電気化学会

酸化グラフェンを用いた室温での高品質グラフェン膜の合成

○津川樹[1]，谷口貴章[2]，畠山一翔[1]，川嵜潤也[1]，鯉沼陸央[1]，伊田進太郎[1]（熊本大[1]，物質・材料研究機構[2]）

Synthesis of high-quality graphene films using graphene oxide at room temperature

Tatsuki Tsugawa,[1] Takaaki Taniguchi[2], Kazuto Hatakeyama[1], Junya Kawasaki[1], Michio Koinuma[1], and Shintaro Ida[1]
(Kumamoto Univ.[1], National Institute for Materials Science (NIMS)[2])

１．目的

酸化グラフェン（GO）を還元することで，良好な電気伝導性を有する還元型 GO（rGO）が得られるため，グラフェンを合成する手法として検討されてきた．しかしながら，これまでに報告されている還元手法は，非常に強力な還元剤を用いるか，700 ℃以上の高温処理による酸素原子の脱離が必要であり，適応できる基材に制限がある．さらに，従来の GO 表面にはナノ細孔が高密度に存在するため，還元処理後も電気伝導性は低いことが知られている．我々はこれらの課題を解決する新しい GO として，細孔フリーの GO（Pf-GO）の研究を行ってきた [1]． Pf-GO を精密に還元することができれば，理論的にはグラフェン内にナノ細孔が形成されないため，グラフェンに近い移動度が得られることが期待される．本研究では，Pf-GO を電気化学的に還元することで，通常の CVD グラフェンに匹敵するシート抵抗値を有する高品質グラフェン膜（ERGO）が得られることを明らかにした．本発表では，得られた ERGO 薄膜の透過率とシート抵抗値および電気化学還元のメカニズムについて報告する．

２．実験

Brodie 法により作製した酸化グラファイトを，pH 12.5 に調整した NH_3 溶液中で剥離し，Pf-GO 分散液を得た．比較のため，一般的な Hummers 法によって GO 分散液を作製した（HGO）．GO は Layer-by-Layer（LbL）法を用いて基材表面上に集積させた．基材にはポリエチレンテレフタラート（PET）を用い，カチオン溶液としてポリジアリルジメチルアンモニウム（PDDA），アニオン溶液として HGO と Pf-GO 分散液を準備した．初めに PET 基材をプラズマ処理によって表面の親水化処理を行った後，カチオン溶液に 5 分間浸漬させ，水洗浄および乾燥後，アニオン溶液に 5 分間浸漬させ，水洗浄と乾燥を繰り返し行い，LbL GO フィルムを作製した．電気化学還元には，対極としてガラス状カーボン（GC）電極，参照電極として銀/塩化銀電極，電解溶液として 0.005 M 硫酸を使用した．LbL GO フィルムに対し，-1.7 V（vs. Ag/AgCl）を 2400 秒間印加することで還元処理を行った．透過率は UV-vis，シート抵抗値を Keithley 2450 ソース測定ユニットで測定した．測定は各サンプル 5 点行い，平均値を測定値とした．

３．結果および考察

PDDA 溶液に浸漬させ正電荷を帯びた PET は，Pf-GO によって緻密に被覆された．これを 5 度繰り返した 5LbL GO フィルムを 0.005 M 硫酸中で-1.7 V の定電位で 2400 秒保持すると，GC 電極付近から一次界面にて逐次的に黒色に変化していく様子が見られた．Fig. 1 に 1-5LbL ERGO のシート抵抗値と 550 nm の波長を有する光透過率の相関図を示す．その結果，0.8-9 kΩ/sq.のシート抵抗値を有する ERGO フィルムは 76-95 %の高い透過率を示した．一方，従来の HGO の場合では，GC 付近のみで還元が見られたが，還元領域が広がっていくことはなかった，また還元された部分のシート抵抗値は約 300 kΩ/sq.と高いままであった．これは還元後も欠陥密度が大きいことが原因だと考えられる．これまで報告されている rGO の作製温度よりも圧倒的に低い室温下で還元処理を行うことができただけでなく，この時の 5LbL ERGO シート抵抗値は約 1 kΩ/sq.であり，優れた電気伝導性を示した．これらの結果は今後の GO の基礎および応用展開に向けて大きなインパクトを与えるものである．

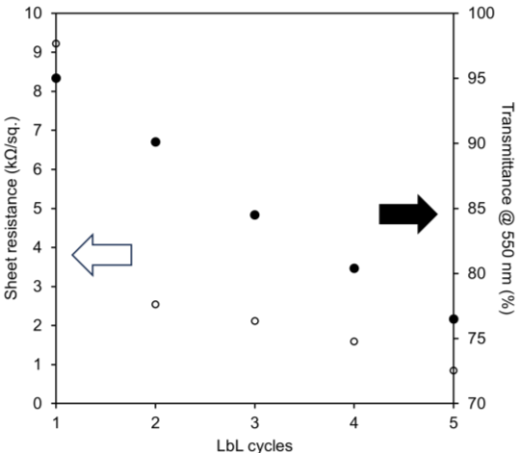


Fig. 1 1-5LbL ERGO の透過率とシート抵抗値

(1) T. Tsugawa, *et al., Small*, **2024**, 20, 2400707.
(2) T. Tsugawa, *et al., Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2195–2201.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEM/Ag 界面での陽極溶解を利用したマイクロ・ナノパターン形成と SERS 基板への応用

○藤井達也[1]，辻淳喜[1]，箱崎太志[2]，村田順二[1]（立命大院[1]，立命大[2]）

Micro-nanopatterning Using Anodic Dissolution at the PEM/Ag Interface and Its Application to SERS Substrates

Tatsuya Fujii,[1] Atsuki Tsuji,[1] Daishi Hakozaki,[2] and Junji Murata[1] (Ritsumeikan Univ.,[1,2])

１．目的

銀(Ag)のマイクロ/ナノ構造は，フレキシブルエレクトロニクス，生化学センサー，抗菌性表面として有望である．また，表面増強ラマン分光(Surface enhanced Raman Scattering; SERS)基板として優れた特性を持ち，検出感度が極めて高く，有害化学物質，薬物などの検出に応用される[1]．しかし，現在主流となるフォトリソグラフィやナノインプリントなどの微細加工技術は加工工程が多く，高価な設備を必要とし，薬液やレジストを大量に用いるため環境負荷が高いことが課題となっている．そこで，本研究では高分子電解質膜(Polymer Electrolyte Membrane; PEM)スタンプを用いた Ag の新規微細パターニング法を提案する．本加工法は，レジストや薬液を一切必要とせず，ダイレクトに微細パターンを作製できるため，加工効率の向上や環境負荷の低減が期待できる．また，Ag の微細パターンが分析物検出のための SERS 基板として応用可能か調査を行った．

２．実験

ポテンショスタットを用いて，Ag(アノード)/PEM スタンプ/Pt(カソード)からなる 2 電極電気化学システムの電解により加工を行う．本研究で用いる PEM は官能基にスルホン酸を持ち，強酸性である．PEM スタンプはホットエンボス法を用い，モールドの構造を PEM に転写することで作製した．また，Ag は電位-pH 線図から酸性領域で電圧を印加するとイオン化する．したがって，Ag と PEM スタンプを接触状態で電流を流すと，接触部で Ag が陽極溶解され微細パターンが形成される．作製した試料は走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)で観察を行った．SERS 測定は，試料を RhB 濃度 10^{-5} M 溶液に浸漬させ，大気乾燥させたものを SERS 基板として，レーザーラマン顕微鏡を用いて測定を行った．試料は，ポリエチレンテレフタレート(Polyethylene Terephthalate; PET)上に Ag を成膜し，微細加工を行ったものである．Ag の膜厚は約 100 nm である．

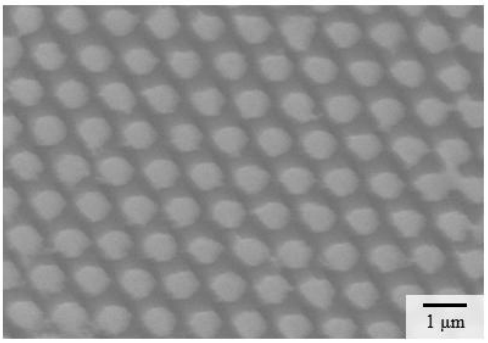


Fig.1 SEM images of a pillar pattern with a resolution of 0.5 μm.

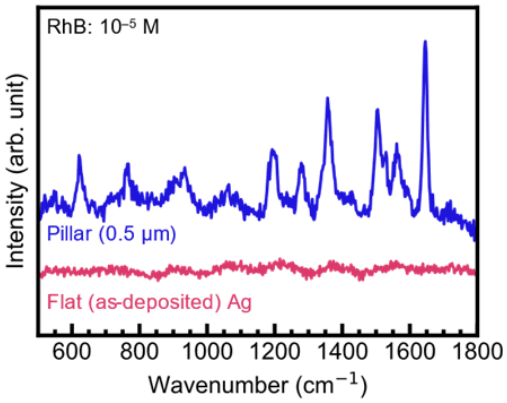


Fig.2 Raman spectra recorded on the pillar structure with a solution of 0.5 μm and the as-deposited Ag film on PET. RhB concentration: 10^{-5} M.

３．結果および考察

定電圧電解で微細パターンの作製を行った．加工条件は電圧 0.5 mV，電解時間 15 s，加工圧力 4.12 MPa とした．Fig.1 の SEM 像より，サブミクロンスケールの微細パターンが試料全面に作製できていることがわかった．基板までエッチングされており，短時間で高精度にパターニングできることが示された．次に，微細パターンを持つ PET 基板の SERS 特性を調査した．Fig.2 に示すように，PET に Ag を成膜した試料では，明確な SERS スペクトルは検出されなかった．一方で，0.5 μm の Pillar 構造を持つ PET 基板は 1200，1360，1645 cm^{-1} などの複数の明確な SERS スペクトルが測定された．したがって，PET 基板に作製した Ag の微細パターンが SERS 基板として応用できることが示された．

4．謝辞

本研究の一部は，JST 創発的研究支援事業(JPMJFR222P)と JSPS 科研費(23K17725，23H01320)の支援を受けて実施されました．

(1) J. Lee et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **6**, 12 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解カソード反応における NiP 電極の触媒作用機構と溶媒効果の理論的解析

○山野 桃果[1]，原 哲史[1]，國本 雅宏[2]，中井 浩巳[1]，本間 敬之[1,3]
(早大先進理工[1]、早大国際理工センター[2]、早大ナノライフ[3])

Theoretical analysis of catalytic mechanism and solvent effect of NiP electrode in water electrolysis cathodic reaction
Momoka Yamano,[1] Satoshi Hara,[1] Masahiro Kunimoto,[2] Hiromi Nakai,[1] and Takayuki Homma[1,3]
(Waseda Univ. Sch. Adv. Sci. Eng.,[1] Waseda Univ. Global Center Sci. Eng.,[2] Waseda Univ. Nano & Life.[3])

１．目的

水素は再生可能エネルギーの貯蔵・輸送手段として注目されており，その大規模製造手法として水電解プロセスが有望視されている．特にアニオン交換膜(AEM)型水電解は，穏やかなアルカリ条件で動作し，非白金族触媒を利用できるという利点がある．この特性により，Ni 合金をはじめとする多様な触媒材料の適用が可能となる．中でも非金属元素である P を含んだ NiP や NiFeP の合金は水素発生のカソード反応に対する触媒活性が比較的高く，さらなる性能向上に向け P の作用機構を理解することが重要となる．これまでにも理論計算を用いてそのような P の効果は種々検討されてきたが，溶媒種の相乗的な影響など未解決の課題が残されていた[(1)(2)]．本研究では，固液界面を取り入れた計算モデルを利用した第一原理計算により，水電解カソード反応に対する P の影響を理論的に解析した．

２．実験

本研究では，Ni(111)金属表面における P 原子の効果を解析した．計算には Quantum ESPRESSO を使用し，密度汎関数法および ESM-RISM 法を適用した．スラブには Ni(111) 3×3×4 を採用し，そこに P を配置した．また溶液が存在しない真空条件と RISM 法による溶液存在条件下での H 原子解離挙動を比較し，溶媒の効果を議論した．H_2O の解離エネルギーは，H_2O 解離前後のエネルギー差から算出した．溶液環境の再現には，5 つの H_2O 分子からなる界面層を RISM と組み合わせて用いた．さらに計算結果をもとに，P 原子の触媒活性への寄与を電子構造の観点から評価した．

３．結果および考察

表面上に配置した 5 つの H_2O 分子を構造最適化してエネルギーを算出した後，それら 5 つのうち 1 つの H_2O の H が脱離して表面に吸着した構造を最適化し，エネルギーを算出した．後者から前者を引いたエネルギー差を H_2O の水素解離エネルギーとし，その値が高いほど水素発生が有利であると考えた．P を含まない Ni 表面では-37.71 kJ/mol，P を含む合金表面では-55.34 kJ/mol の解離エネルギーが得られ，P の存在によって反応が促進されることが示唆された．

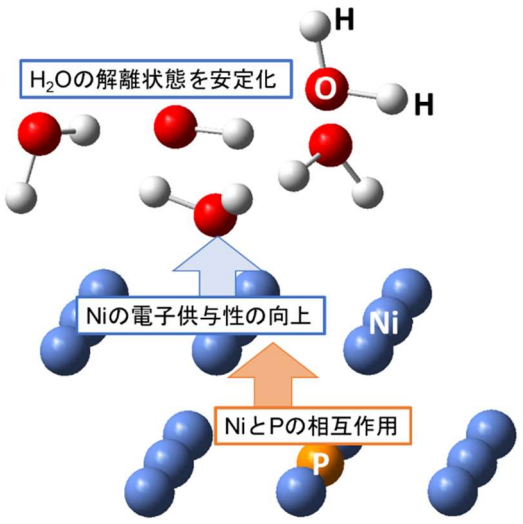


Fig.1 The effect mechanism of Phosphorus

水素解離後の H_2O 周囲の界面水分子層の構造を解析したところ，水素解離によって構造が変化し，H_2O 同士でネットワーク構造が形成されることが示唆された．さらに電子状態を解析したところ，H_2O 解離後の系を P が安定化させていた．この結果は，真空環境下で同様の計算を行った際の結果とは大きく異なるものであり，溶媒環境が P と協奏的に作用して H_2O の水素解離の活性を向上させる効果を有すると考えられた．以上をまとめると，一連のメカニズムは図 1 のように考えられる．Ni と P が相互作用し，Ni が H_2O 分子に電子を与えやすい状態へと変化すると同時に，H_2O 層のネットワークが柔軟に変化できる環境が与えられることで，H_2O の水素解離が促進され，ひいては水素発生の活性が高まると考えられる．

(1) Laursen, A. B., Wexler, R. B., Whitaker, M. J., et al., *ACS Catal.*, **8**, 5, 4408–4419 (2018).
(2) B.Sayan, K. Arvin, W Robert, R Andrew, *ACS Catal.*, **13**, 7, 4611−4621 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

層状化合物から作製した酸化銅ナノ構造体の形態制御と電気化学特性評価

○野村裕希[1]，中川広俊[1]，戸ヶ崎徳大[1]，滝本大裕[2]，秀島翔[1]（東京都市大[1]，琉球大[2]）

Electrochemical evaluation of copper oxide nanostructures electrodes obtained from layered compounds
Yuki Nomura,[1] Hirotoshi Nakagawa,[1] Norihiro Togasaki,[1] Daisuke Takimoto,[2] and Sho Hideshima[1]
(Tokyo City Univ.,[1] University of the Ryukyus[2])

1．目的

酸化銅は安価で化学的安定性があり、グルコース酸化における触媒作用があることから酵素を用いないグルコースセンサの電極材料として開発が進められている[1]。酸化銅の触媒活性は形態に強く依存することが報告されているが、電極に担持したときの形態が不明確なことや原料物質の化学組成が多岐にわたること[2]から、酸化銅の構造の違いがグルコース検出能に与える影響を系統的に評価できていないのが現状である。本研究では、層状化合物である層状酢酸水酸化銅（$Cu_2(OH)_3Ac$）に様々な電位を印加することで異なる形態の酸化銅を作製し、作製した酸化銅を担持したカーボンペーパー（CP）電極の電気化学的特性およびグルコース検出感度を比較した。酸化銅の構造がグルコース検出感度に与える影響を検討し、高感度な非酵素型グルコースセンサへの指針を得る。

2．実験

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ に超純水を加え、60℃で30時間静置し、$Cu_2(OH)_3Ac$ を得た。続いて1.5 mg/mL $Cu_2(OH)_3Ac$ 分散液（溶媒:メタノール:水=4:6）100 µL を CP に滴下した。その後 60 ℃、30 分で静置し、$Cu_2(OH)_3Ac$ 担持 CP 電極を得た。$Cu_2(OH)_3Ac$ 担持 CP 電極を作用極、Ag/AgCl 電極を参照電極、Pt 電極を対極、電解液を 0.1 M $KHCO_3$ を使用して、クロノアンペロメトリ（CA）を用いて電位を印加し、酸化銅担持 CP 電極を作製した。酸化銅担持 CP 電極を作用極、電解液はグルコースを含む 0.1 M NaOH 水溶液を使用した。走査範囲を 0 から 0.8 V、スキャン速度 50 mV/s の条件でサイクリックボルタンメトリ（CV）を行った。

3．結果および考察

出発物質となる $Cu_2(OH)_3Ac$ の構造と化学組成を走査電子顕微鏡（SEM）とエネルギー分散型蛍光 X 線分析装置（EDS）を用いて評価した。出発物質は層状の結晶構造を有し、Cu と O を含む水酸化銅であることが確認された。次に、$Cu_2(OH)_3Ac$ 担持 CP 電極に−1.6 V、−1.2 V、および−0.8 V vs. Ag/AgCl の電位を印加したところ、それぞれデンドライト状、ウィスカ―状、およびクラスター状の形態が SEM 観察より確認された。このことから層状化合物の $Cu_2(OH)_3Ac$ に負の電位を印加することで構造が変化し、様々な形態を持つ酸化銅ナノ構造体電極が得られることが明らかになった。さらに、作製した酸化銅担持 CP 電極について、0、0.5、1、3、5 mM のグルコースを含む水酸化ナトリウム水溶液中での電気化学特性を評価した（図 1）。グルコース濃度の上昇に伴って、酸化還元の電流が増加したことから、グルコース濃度を電気化学的信号から検出できることが確認された。本講演では、得られた酸化銅ナノ構造体の形態の違いがグルコース検出感度に与える影響について報告する。

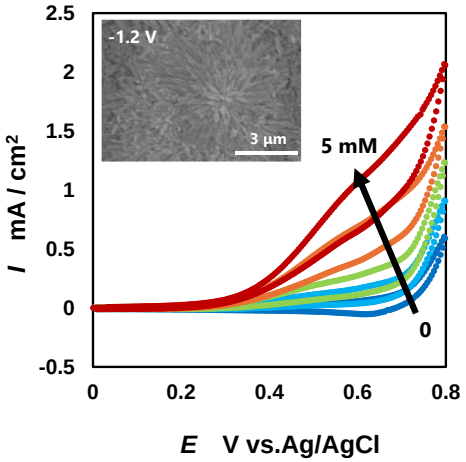


図 1. 酸化銅担持 CP 電極のグルコース含有水酸化ナトリウム溶液中でのサイクリックボルタモグラム。挿入図は電位−1.2 V を印加して作製した電極の電子顕微鏡像。

4．参考文献

(1) M. A. Kader et al., Mater. Today Chem., 37, 102003 (2024).
(2) B. Fan et al., ACS Appl. Nano Mater., 6, 1475-1486 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ターコイズ水素生成 MW メタン直接分解により副生した固定化炭素の応用(2)

○大原颯太[1]，猪刈日菜乃[1]，小田蓮花[1]，佐藤慮和[1]，宮越昭彦[1]，安川智之[2]，小寺史浩[1]
（国立高専機構 旭川高専[1]，兵庫県立大[2]）

Application of Fixed Carbon Produced MW-Assisted Catalytic Methane Decomposition
Sota Ohara,[1] Hinano Igari,[1] Hasuka Oda,[1] Nobukazu Sato,[1] Akihiko Miyakoshi,[1]
Tomoyuki Yasukawa,[2] Fumihiro Kodera[1] (Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,[1] Univ. of Hyogo[2])

1．目的

ターコイズ水素の製造において，副次生成する固定化炭素の有価物化が課題となっている．その中でも，電極材料としての応用が期待されており，表面改質等による高機能化・新機能発現が求められている．多種多様な電極の中でも太陽光に含まれる紫外可視光を利用する光応答性電極は，半世紀以上も前から国内外で精力的に研究がなされている．本研究では，マイクロ波メタン熱分解により生成した固定化炭素（金属と炭素のハイブリット材料である金属内包炭素微粒子(Ni@OLC)）に着目し，光応答に対する表面改質処理の効果について評価した．また，固定化炭素の光電極応答についても検討を実施した．

2．実験

評価用の固定化炭素は，既存の方法により作製した[1]．固定化炭素の表面改質手法として，化学エッチングを実施した[2]．光応答特性の評価は，JIS 法（JIS R1703-2）を参考にした．石英製の評価セルにメチレンブルー水溶液をはかり取り，固定化炭素を添加後，光照射を実施した．任意の照射時間毎に吸収スペクトルを測定し特性を評価した．また，固定化炭素を電極に加工し光電極応答についても検討した．電気化学測定は，３電極式セルを用い, 対極として螺旋白金線, 参照極として Ag/AgCl (3M-NaCl,BAS 製) を用いた. 作用極は，Ni@OLC : CB : PTFE を 85 : 10 : 5 で混合して電極に加工した．測定溶液は，高純度窒素をバブリングして脱気した 0.5M-H_2SO_4を選択した．

3．結果および考察

石英製セル中のメチレンブルー水溶液に表面改質の有無の固定化炭素を添加後，紫外光照射を 16 時間実施した．その分光測定の結果を Fig.1(a)(b)に示す．Fig.1 から，観測される吸収波形は，表面改質の有無に関係なく照射時間により変化した．約 600 nm に観察される吸収ピークは，照射時間に強く依存した．固定化炭素を電極に加工し光電極応答について検討した．光照射の有無における Ni@OLC 電極による 0.5M-H_2SO_4中のサイクリックボルタグラムを Fig.2 に示した．Fig.2 から，紫外光を照射することで，電極活性の著しい変化が確認された．

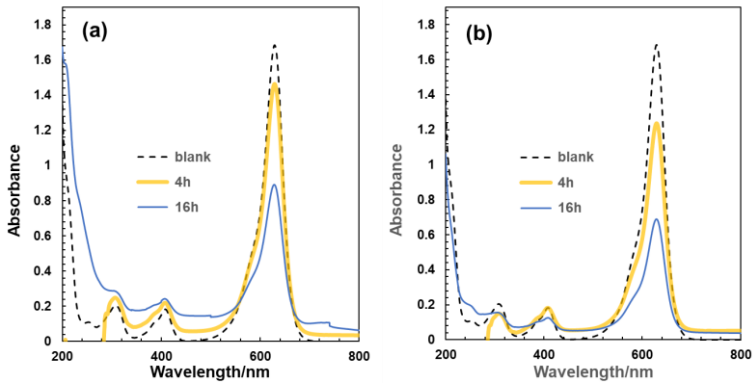


Fig.1 Absorption spectra of methylene blue in aqueous solutions containing (a) immobilized carbon, (b) Surface modified immobilized carbon when irradiated with UV light.

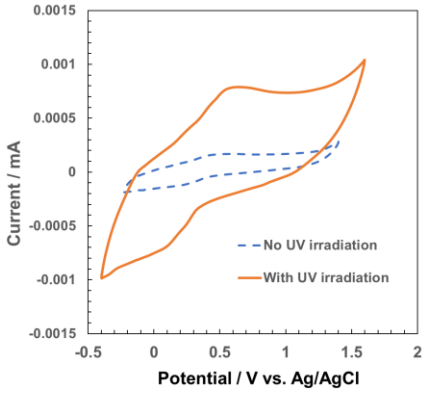


Fig.2 Cyclic voltammograms of immobilized carbon-filled electrodes in 0.5 M H_2SO_4 with and without UV irradiation.

(1) F. Kodera, H. Takada, H. Nishimura, Y. Akinaga, A. Miyakoshi, M. Umeda, *Electrochemistry*, **83**, 339 (2015).
(2) 大原颯太，宮越昭彦，安川智之，小寺史浩，電気化学会第 91 回大会, S14_3_01 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14(11号館1111) | マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 10:45 ~ 11:45 S14(11号館1111)

セッション２

座長:秀島 翔(東京都市大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

10:45 ~ 11:00

[S14_3_06(学生講演)]

アルミナダブルメンブレンフィルターの作製と細孔径制御

〇吉永 みのり[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

11:00 ~ 11:15

[S14_3_07(一般講演)]

酸化グラフェンの透過特性に対するナノシート内ナノ孔の効果

〇畠山 一翔[1]、津川 樹[1]、鯉沼 陸央[1]、伊田 進太郎[1] (1. 熊本大学)

11:15 ~ 11:30

[S14_3_08(学生講演)]

水電解アノード反応に対するNiFe合金の触媒作用機構と溶媒効果の理論的解析

〇原 哲史[1]、山野 桃果[1]、國本 雅宏[1]、中井 浩巳[1]、本間 敬之[1] (1. 早稲田大学)

11:30 ~ 11:45

[S14_3_09(学生講演)]

Alの陽極酸化プロセスに基づく濡れ性傾斜表面の形成と構造制御

〇内村 美咲[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大院都市環境)

©公益社団法人電気化学会

アルミナダブルメンブレンフィルターの作製と細孔径制御

○吉永みのり，柳下 崇（都立大院都市環境）

Fabrication of alumina double membrane filters with size-controlled pores

Minori Yoshinaga and Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

1. 目的　Al を酸性溶液中で陽極酸化することにより得られるポーラスアルミナは，サイズの均一な円柱状細孔が規則配列したナノホールアレイ構造を有することから，ウィルスや細菌をはじめ様々な微小物質を精密にろ過するためのメンブレンフィルターとして利用できる．また，作製条件を制御すれば細孔径の制御も可能であることから，細孔径の異なる 2 枚のポーラスアルミナを用いて，試料溶液から所望のサイズの微粒子のみを回収するためのメンブレンフィルターとしての利用も期待できる．私たちは，これまでに，Al 材の表面に形成したポーラスアルミナのナノ細孔から Al 地金を直接溶解除去する手法について検討を進めてきた[1]．陽極酸化によってポーラスアルミナを形成した後，試料の一部に高濃度硫酸を用いて再陽極酸化すると皮膜底部に溶解性の高いアルミナ層が形成される．得られた試料にエッチング処理を施すと，皮膜底部のアルミナ層のみ選択的に溶解除去できるため，ポーラスアルミナの一部を貫通孔化することができる．貫通したナノ細孔から Al 地金の溶解を行えば，試料の所望の位置にアルミナスルーホールメンブレンを形成することが可能となる．本プロセスを Al 板の両面に形成したポーラスアルミナに適用すれば，二枚のアルミナメンブレンフィルターからなる，ダブルメンブレンフィルターを作製することができる．本発表では，Al の陽極酸化プロセスによるダブルメンブレンフィルターの作製と構造制御について検討を行った結果を示す．

2. 実験　あらかじめ電解研磨処理を施した Al 板に対して酸性溶液中で二段階陽極酸化を行い，細孔が規則的に配列したポーラスアルミナを得た．電解液を中性浴に替え，マスキング処理を施した試料に対して再度陽極酸化することで，任意の場所にバリアー型のアルミナ皮膜を形成した．その後，電解液を高濃度硫酸浴に替え引き続き陽極酸化を行った．高濃度の硫酸浴中で形成されたアルミナ層には多量の硫酸アニオンが取り込まれているため，高い溶解性を示すことによりウェットエッチングによるアルミナ層の選択的溶解除去が可能である．皮膜底部に形成された溶解性の高いアルミナ層に対してエッチングを行い，各細孔の貫通孔化処理を行った．得られた試料をヨウ素メタノール溶液中に浸漬し，ポーラスアルミナのナノ細孔を介して Al 地金の選択溶解を試みた．

3. 結果および考察　Fig. 1 に，本検討で得られたダブルメンブレンフィルターの外観像，試料の表と裏に形成されたメンブレンの表面 SEM 像を示す．試料の外観像より，一部の Al 地金が溶解除去され，透明になっている様子が観察できる．得られたアルミナメンブレンフィルターの表面 SEM 像より，どちらも細孔中心間距離が 100 nm のポーラスアルミナが形成されており，その細孔径が異なっている様子が観察できる．Fig. 1 に示した試料の細孔径は，45 nm, 60 nm であった．得られたダブルメンブレンフィルターを用いて，直径 50 nm のポリスチレンのラテックス微粒子が懸濁した溶液を透過した結果，フィルター間のスペースにラテックス微粒子を回収できることが確認された．

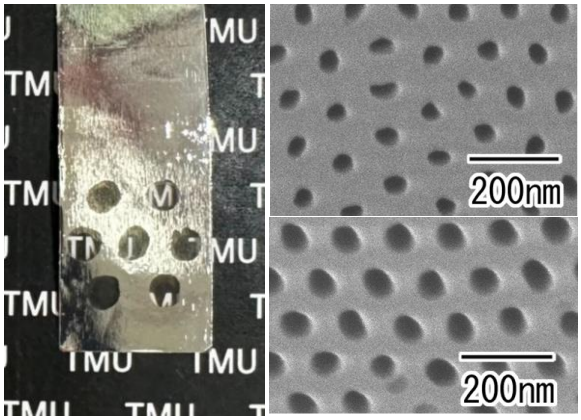


Fig. 1 得られたダブルメンブレンフィルターの外観像，および表面 SEM 像

本プロセスでは，残存した Al を後処理によりすべて陽極酸化してしまえば，アルミナのみからなるダブルメンブレンフィルターの作製を行うこともできる．Fig. 2 には，得られた試料の外観像および断面 SEM 像を示す．外観像から，フィルターを保持したまま，Al がすべて陽極酸化され，半透明になっている様子が観察できる．得られた試料は高い耐熱性を有するために，高温条件下で目的粒子を回収する用途にも応用できる．

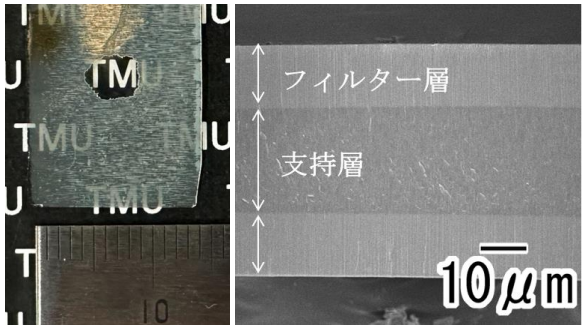


Fig. 2 アルミナのみからなるダブルメンブレンフィルターの外観像，および断面 SEM 像

[1] 吉永，柳下，電気化学会第 93 回大会, S14_3_13 (2024)

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

酸化グラフェンの透過特性に対するナノシート内ナノ孔の効果

○畠山 一翔，津川 樹，鯉沼 陸央，伊田 進太郎（熊本大）

Effect of Nanopores on the Permeation Properties of Graphene Oxide

Kazuto Hatakeyama, Tatsuki Tsugawa, Michio Koinuma, and Shintaro Ida (Kumamoto Univ.)

１．目的

酸化グラフェン（GO）は，溶液プロセスによるグラファイトの酸化，剥離により単層のナノシートを高収率で得ることができる．さらに，水に高分散することから，最も取り扱いが容易なナノシートの 1 つとされている．この GO を積層させた膜は，ナノシートが高度に配向性をもって積層した特異な膜構造から，これまでのバルク材料とは異なる機能性を発現してきた．特に，物質の透過特性については，高いプロトン透過特性 [1]，すぐれたガス選択性 [2]，脱塩特性 [3]，など多くの報告がある．しかし，GO の透過特性に対するメカニズム解明は，様々な主張が出されておりまとまっていない．1 つの原因として，GO はナノシート内に多くのナノ孔を持っており，透過特性に大きく関与しているとされているが，制御不能に生成されるため，議論を複雑にしていることが挙げられる．そこで本研究では，ナノ孔を持つ GO（pGO）と待たない GO（pfGO）を合成し，その透過特性を比較することでナノ孔の効果について議論した．

２．実験

Hummers 法により酸化したグラファイトを剥離することで pGO を合成した．また，Brodie 法により酸化したグラファイトを剥離することで pfGO を合成した [4]．合成した 2 種類の GO は，AFM，TEM，XPS，XRD，FT-IR 等の手法により構造を詳しく評価した．GO 積層膜は GO 分散液を吸引ろ過することで作製した．作製した積層膜を用いて，膜の積層方向に対する垂直方向（out-of-plane）と水平方向（in-plane）のプロトン透過特性について調べた．また，水蒸気および水素ガスの透過特性についても調査した．

３．結果および考察

AFM および XPS 測定から，pGO と pfGO のシートサイズおよび酸化度はほとんど同じであることが示された．一方で，高解像度 TEM および電子線回折の結果からは，pGO は多くのナノ孔を含む乱雑な構造を持つのに対し，pfGO はナノ孔を含まない規則性が高い構造を有することが示された．

続いて，透過特性について評価した．Fig. 1(a)，(b)は，pGO と pfGO から作製した自立膜の out-of-plane および in-plane のプロトン伝導度の測定結果である．In-plane のプロトン伝導は，pGO と pfGO との間に大きな差が見られなかった（Fig. 1(a)）．対して，out-of-plane のプロトン伝導は，最大で 10 万倍の差が生じた（Fig. 1(b)）．これは，out-of-plane のプロトン伝導では，ナノ孔を通ってプロトンが伝導していることを明確に示す [5]．pfGO の out-of-plane の透過特性については，水蒸気および水素ガスについても著しく低く，GO 膜では不可能とされていたバリア膜としての使用もできる程度であった．

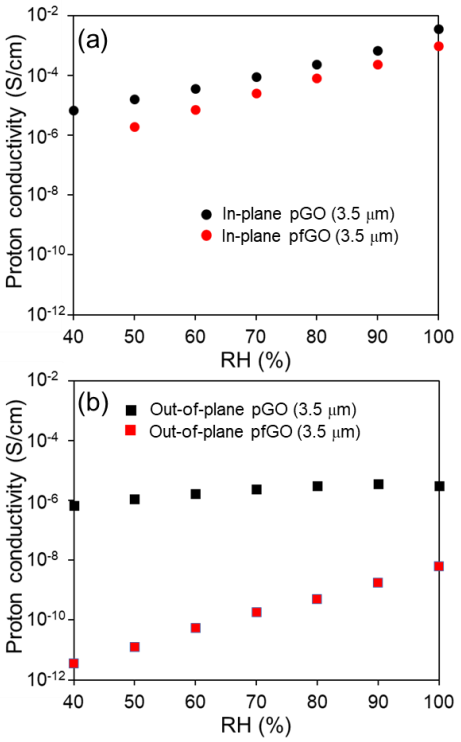


Fig. 1. (a) in-plane and (b) out-of-plane proton conductivities of nGO and nfGO.

(1) K. Hatakeyama, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 6997 (2014).
(2) R. K. Joshi, *et al.*, *Science* **343**, 752 (2014).
(3) J. Abraham, *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **12,** 546 (2017).
(4) T. Tsugawa, *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **94**, 2195 (2021).
(5) T. Tsugawa, *et al.*, *Small* **20**, 2400707 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

水電解アノード反応に対する NiFe 合金の触媒作用機構と溶媒効果の理論的解析

○原　哲史[1]，山野桃果[1]，國本　雅宏[2]，中井　浩巳[1]，本間　敬之[1,3]
（早大先進理工[1]、早大国際理工センター[2]、早大ナノライフ[3]）

Theoretical analysis of catalytic mechanism and solvent effect of NiFe alloys on water electrolysis anode reaction
Satoshi Hara,[1] Momoka Yamano,[1] Masahiro Kunimoto,[2] Hiromi Nakai,[1] and Takayuki Homma,[1,3] (Waseda Univ. Sch. Adv. Sci. Eng.,[1] Waseda Univ. Global Center Sci. Eng.,[2] Waseda Univ. Nano & Life.[3])

１．目的

水素は再生可能エネルギー利用の際の主要なエネルギーキャリアであり，水電解は環境負荷の低い水素製造プロセスとして研究開発が盛んに進められている．特に非白金族元素で構成され，酸素発生反応(OER)に対し高い活性を示す触媒の開発が必須であるが，中でも NiFe 合金はその有力な触媒の候補として着目されている [1]．NiFe の触媒活性発現機構に関しては第一原理計算を用いた理論的な解析が試みられているが，溶媒効果の考慮など固液界面のモデル化が容易でないため，電解液の影響を含めた触媒作用機構には不明な点が多かった．本検討では電解液を再現する方法として RISM 法を採用し，OER における NiFe 合金触媒の作用機構及びそれに対して溶液が与える影響について第一原理計算を用いて理論的に解析した．

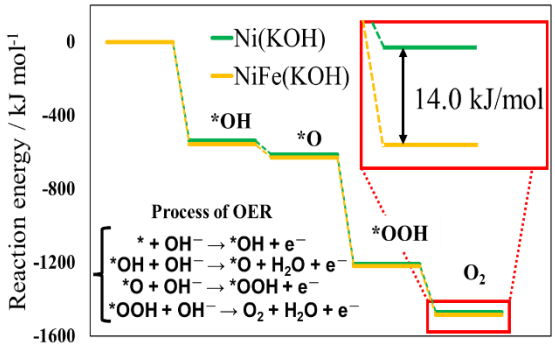
２．実験

NiFe 合金はアルカリ電解液を利用したプロセスに用いられるが，その動作条件下において NiFe 合金は NiFe-OOH として OER に寄与すると考えられている [2]．本検討では Ni-OOH および NiFe-OOH の(010)面を金属表面モデルとしてとして用いることで，特に Fe の作用の解析を試みた．また溶液としては，1mol/L KOH を始めとする高濃度アルカリ溶液を対象としており，これらの電解液は RISM 法を用いてモデル化する事で，アルカリ電解液を用いた固液界面を構成した．計算パッケージには Quantum ESPRESSO を使用し，擬-ポテンシャルは USPP，交換相関汎関数は PBE を使用した．

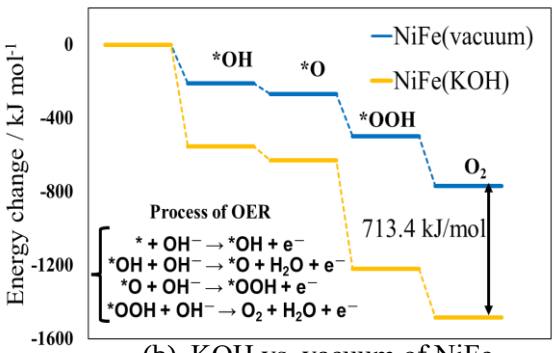
３．結果および考察

まず NiFe の触媒作用機構の解析を目的として，Ni および NiFe における 1 mol/L KOH 溶液中での OER におけるエネルギー変化を算出し比較した．OER の素過程は図 1 に従うものとした．その結果，NiFe における OER に伴うエネルギー変化量が大きくなり，Fe の効果が示唆された(図 1(a))．電子状態を詳しく解析したところ，Fe の存在によって，OH が有する電子と金属表面がもつ電子が相互作用しやすくなることが示唆され，このことが NiFe の触媒作用機構として重要と考えられる．

次に溶液環境の影響を検討のため，KOH 溶液が存在する固液界面での反応エネルギーを真空における場合と比較した．その結果，KOH 溶液環境でより反応性が高くなることが示唆された(図 1(b))．OH 基吸着時の KOH 溶液の溶液構造を確認したところ，吸着した OH 基の外側に OH^-が，その外側に K^+が多く分布していた．このことから，溶液由来の OH^-イオンが，金属表面に吸着している OH 基における H 原子と相互作用し，中間体の安定化に寄与する効果を持つと考えられる．これらの結果より，アルカリ金属イオンの存在する固液界面での OER に対する Fe と溶液イオンそれぞれの働きを考察することができた．



(a) Ni vs. NiFe in KOH



(b) KOH vs. vacuum of NiFe

Fig.1 Energy diagram of OER

(1) M. Gong, H. Dai, *Nano Research*, **8**, 23-29 (2014).
(2) P. M. Bodhankar et.al., *Journal of Materials Chemistry A*, **9**, 3180-3208 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Al の陽極酸化プロセスに基づく濡れ性傾斜表面の形成と構造制御

○内村美咲，柳下　崇（都立大院都市環境）

Fabrication and structural control of wettability gradient surfaces based on anodic oxidation process of Al

Misaki Uchimura, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　濡れ性が連続的に変化した濡れ性傾斜を有する表面に水滴を形成すると，濡れ性が低い部分から高い部分に向かって自発的に移動する様子が観察される．このような濡れ性傾斜に基づく水滴輸送表面は，分析チップや水滴捕集など，様々な応用が期待できる．私たちは，これまでに，Al の陽極酸化によって得られるポーラスアルミナの細孔径を連続的に変化させることで，濡れ性傾斜表面の形成が可能であり，得られたポーラスアルミナ表面で水滴が自発的に移動することを報告した [1,2]．また，細孔径が連続的に変化したポーラスアルミナをモールドとしたナノインプリントによって形成された，直径が連続的に変化したポリマーナノピラーアレイも濡れ性傾斜特性を示し，水滴を自発的に輸送する表面として利用できることを報告した [3]．ホールアレイ構造からなるポーラスアルミナと，反転構造であるナノピラーアレイにおいて，水滴輸送距離の比較を行った結果，ナノピラーアレイ表面の方がより輸送距離が長くなることが示された．これは，ホールアレイ構造に比べて，ナノピラーアレイ構造の方が，接触角ヒステリシスが低く，表面への水滴付着力が軽減されるためであると考えている．本研究では，更なる液滴輸送距離の拡大をはかるために，Al の陽極酸化に基づいて濡れ性傾斜特性を有するナノ・マイクロ階層構造の形成と液滴輸送表面への適用について検討を行った．本発表では，陽極酸化ポーラスアルミナにフォトリソグラフィーによるマイクロパターン形成を行うことによって階層構造の形成を行った結果について示す．

２．実験　本研究では，サイズの均一な細孔が理想配列したポーラスアルミナを出発構造として実験を行った．アニール処理と電解研磨を施した Al 板に突起パターンを有する Ni モールドを用いたテクスチャリング処理により，細孔発生の開始点として機能する 1 μm 周期の窪みパターンを形成した．得られた試料に二段階陽極酸化を行うことで，表面ラフネスの大きな理想配列ポーラスアルミナを作製した．作製した試料表面に光リソグラフィーによってマイクロスケールのレジストマスクを作製し，レジスト開口部のアルミナ層をエッチングにより溶解除去することにより，ナノ・マイクロ階層構造を有するポーラスアルミナを作製した．エッチング後の試料は，オクタデシルトリクロロシランを用いた疎水化処理を施し，濡れ性評価を行った．

３．結果および考察　図 1 には，マイクロ傾斜パターンを有するポーラスアルミナの表面 SEM 像を示す．同一試料内で開口部径が 80 μm から 1 μm に徐々に小さくなるようなマイクロ傾斜パターンを持つポーラスアルミナが得られている様子が観察された．図 2 には，マイクロ傾斜パターンを有するポーラスアルミナ上で，液滴の移動挙動を観察した結果を示す．開口部径の大きい部分に水滴を滴下すると，開口部径の小さな方向に向かって水滴が移動する様子が観察された．

[1] T. Yanagishita and Y. Boushi, Langmuir, 39, 862 (2023).
[2] Y. Boushi and T. Yanaigshita, Langmuir, 40, 5455 (2024).
[3] 内村，柳下，表面技術協会　第 150 回講演大会 13D-02 (2024)

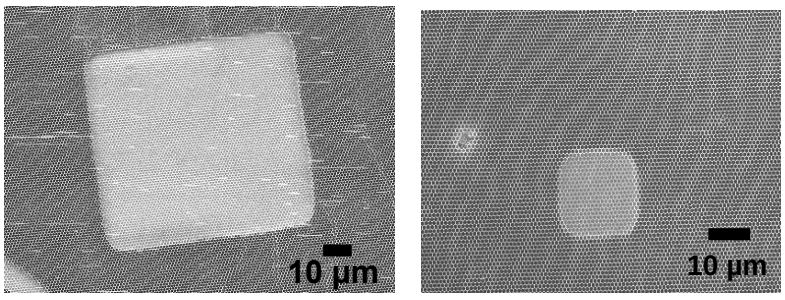


図 1 マイクロ傾斜を有するポーラスアルミナの表面 SEM 像
(左: 開口部径 70 μm, 右: 開口部径 15 μm)

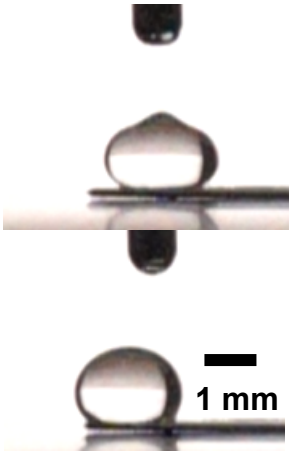


図 2 マイクロ傾斜パターンを有するポーラスアルミナにおける水滴移動挙動

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14(11号館1111) | マイクロ〜ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 13:30 S14(11号館1111)

セッション３（特別講演）

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

13:00 ~ 13:30

[S14_3_10(特別講演)]

サブミクロンギャップを有するガルバニアレーを用いた微量・微小な水の検知とセンサ応用

〇川喜多 仁[1] (1. (国研)物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

サブミクロンギャップを有するガルバニアレーを用いた微量・微小な水の検知とセンサ応用

○川喜多　仁（NIMS）

Detection of small amounts of water by using galvanic arrays with submicron gaps and its sensor applications

Jin Kawakita (NIMS)

絶縁性基板上にサブミクロン～ミクロンの間隔（ギャップ）で交互に並べた異種金属からなる細線同士を繋ぐように導電体が付着する際、自発的に流れる電流を計測することで、目に見えない程度の微量・微小な水の検知や定量が可能になる。

実施した例として、シリコンウェハー上にシリカ膜を形成した後、フォトリソグラフィーと金属成膜、リフトオフといった半導体加工プロセスで使われる技術を用い、金とアルミニウムからなる電極を対向櫛歯形状にて形成した。その際、電極間のギャップを **10 µm** 未満にすることで、目に見えない大きさの水滴を最小 **10** ミリ秒の検知時間で **S/N** 比 **100** 以上の感度で検知できた [1]。また、電極間のギャップを狭く（最小 **0.1 µm**）とすることで、電極間に凝集する吸着水分子による電流応答も得られた [2]。

また、電極周囲の環境と温度を制御しながら電流応答と光学顕微鏡が可能な実験系を用いた水滴の観察 [3,4] や深層学習による画像解析を用いた定量 [5]、表面分光分析や水晶振動子マイクロバランス（**QCM**）と組み合わせた吸着水分子の定量と電流値との相関付け [6] を行い、サブフェムトリットルから **5** 桁のダイナミックレンジにて水の定量を確認した [7]。さらに、金とアルミニウム両電極間における電流の発生機構の解明 [8,9] や材料構造の制御による増幅 [10,11] を行ってきた。

上記の動作原理をセンサとして応用するため、シリコンチップの樹脂モールド化などの実装技術の開発、チップからのアナログ電流を増幅し、デジタル化するデバイスの開発や小型化、無線や有線による通信、センサのデータを受信・保存・表示するシステムの構築やクラウドなどの **IoT** 化も行った。これらの開発を進める中で結露の極初期・早期に検知する応用やその性能の向上 [12,13]、人や植物からの蒸散計測および情報処理と組み合わせた生体状態の判定・予測技術へと展開している。これらの技術を社会実装する目的で国研発ベンチャーを設立し、工業・農業・ヘルスケア分野の開拓を進めている。

最近は、上述した動作原理や実験系の特徴を活かし、過冷却状態を含む水から氷への相転移現象や電気物性の研究 [14] に注力している。

(1) J. Kawakita, T. Chikyow, *ECS Trans.* **75** 51 (2017).
(2) Y. Kubota, V.L. Mishra, T. Ando, Y. Sakamoto, J. Kawakita, *Sensors and Actuators A* **303** 111838 (2020).
(3) E. Terada, M. Mekawy, Y. Sakamoto, J. Kawakita, *J. Electrochem. Soc.* **168** 047512 (2021).
(4) M. Mekawy, T. Hiroi, M. Tenjimbayashi, J. Kawakita, *Colloids and Surf. A* **653** 130009 (2022).
(5) M. Mekawy, E. Terada, S. Inoue, Y. Sakamoto, J. Kawakita, *ACS Omega*. **6** 30818 (2021).
(6) M. Mekawy, H. Noguchi, J. Kawakita, *J. Colloid and Interf. Sci.* **613** 311 (2022).
(7) M. Mekawy, E. Terada, J. Kawakita, *Chemosensors* **10** 300 (2022).
(8) R.G. Shrestha, N. Satoh, J. Kawakita, *J. Electrochem. Soc.* **167** 167510 (2020).
(9) R.G. Shrestha, J. Kawakita, *J. Electrochem. Soc.* **170** 087505 (2023).
(10) R.G. Shrestha, T. Ando, Y. Sakamoto, J. Kawakita, *Sensors* **19** 4500 (2019).
(11) R.G. Shrestha, J. Kawakita, *Sensors and Actuators A* **331** 113036 (2021).
(12) Y. Kubota, N. Satoh, M. Mekawy, Y. Sakamoto, J. Kawakita, *J. Electrochem. Soc.* **168** 06752 (2021).
(13) M. Mekawy, K. Iida, N. Satoh, Y. Sakamoto, J. Kawakita, Nanoscale and Microscale Thermophys. Engin. 1 (2023).
(14) M. Mekawy, K. Hirayama, Y. Sakamoto, J. Kawakita, *RSC Advances* **12** 34694 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S14(11号館1111) | マイクロ～ナノ構造材料・デバイス形成の最先端技術

2025年3月20日(木) 13:30 ~ 14:30 S14(11号館1111)

セッション４

座長:國本 雅宏(早稲田大学)

主催：ナノ・マイクロファブリケーション研究会

13:30 ~ 13:45

[S14_3_11(学生講演)]

Synthesis of Cu-Ag-Ge-S Quantum Dots with Tunable Near-Infrared Optical Properties and Their Photoelectrochemical Performance

〇Mu Yuning[1]、秋吉 一孝[1]、亀山 達也[1]、藤平 紀一[2]、鳥本 司[1] (1. Graduate School of Engineering, Nagoya University、2. Murata Manufacturing Co., Ltd.)

13:45 ~ 14:00

[S14_3_12(学生講演)]

高濃度硫酸を用いた二層陽極酸化によるアルミナメンブレン剥離条件の検討

〇黒岩 万祐乃[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大都市環境)

14:00 ~ 14:15

[S14_3_13(学生講演)]

PEM/電極間イオン輸送によるCuマイクロ・ナノ構造形成とその応用

〇辻 淳喜[1]、村田 順二[2]、西邨 功祐[2]、阪 僚太[2] (1. 立命館大学大学院、2. 立命館大学)

14:15 ~ 14:30

[S14_3_14(学生講演)]

大周期理想配列ポーラスアルミナの作製条件に関する検討

〇王 博満[1]、柳下 崇[1] (1. 都立大都市環境)

©公益社団法人電気化学会

Synthesis of Cu-Ag-Ge-S Quantum Dots with Tunable Near-Infrared Optical Properties and Their Photoelectrochemical Performance

Yuning Mu[1], Kazutaka Akiyoshi[1], Tatsuya Kameyama[1], Norikazu Fujihira[2], Tsukasa Torimoto[1]
(Graduate School of Engineering, Nagoya University,[1] Murata Manufacturing Co., Ltd.[2])

1. Introduction

Semiconductor quantum dots (QDs) have attracted significant attention for solar light conversion and optoelectronic applications due to their tunable optical properties and electronic structures. However, traditional binary QDs like CdSe and PbS contain toxic elements, limiting their practical use. To address this, environmentally friendly group I-IV-VI metal chalcogenide QDs, such as Cu_2GeS_3[1], Cu_2SnS_3[2], and Ag_8GeS_6[3], have been extensively studied for their low toxicity, broad optical absorption, and high carrier mobility. Despite these advantages, achieving precise control over their size and composition remains challenging. In this study, we synthesized Cu-Ag-Ge-S QDs via a facile solution-phase method, demonstrating tunable optical properties. We further explored strategies to tailor their energy structure and photoelectrochemical properties to evaluate their potential for practical applications.

2. Experimental

Cu-Ag-Ge-S quantum dots (QDs) were synthesized via a solution-phase reaction by combining $Ge(gly)_2(H_2O)_2$, $Cu(DDTC)_2$, and AgDDTC with thiourea in a mixed solvent of oleylamine and 1-dodecanethiol at 150°C for 20 min. The optical properties of the QDs were tuned by varying the precursor ratio of Cu/(Cu+Ag). For photoelectrochemical measurements, the QDs-coated ITO electrodes were obtained via spin coating, followed by cross-linking in an ethanol solution containing 1,2-ethanedithiol. To remove surface ligands, the electrode underwent heat treatment at 150°C for 30 min under reduced pressure. The photoelectrochemical measurements were carried out with use of an electrochemical cell system, comprising an Ag/AgCl reference electrode, a Pt counter electrode, and the QDs-coated ITO working electrode.

3. Results and discussion

The tunable optical and electronic properties of Cu-Ag-Ge-S QDs were achieved by varying the Cu/(Cu+Ag) ratio in the precursors. Regardless of the precursor ratio, spherical particles were formed. The absorption spectra (Fig. 1a) revealed that the absorption onset shifted from 620 nm to 1100 nm with a decrease in the Cu fraction, indicating a bandgap narrowing from 2.02 eV to 1.13 eV. This result demonstrates that adjusting the precursor ratio effectively modulated the energy structure of Cu-Ag-Ge-S QDs. Additionally, the QDs with Cu/(Cu+Ag) ≥ 0.7 displayed a broad peak in the near-infrared region (~1500 nm), attributed to localized surface plasmon resonance (LSPR). The intensity of the LSPR peak reduced with a decrease in the Cu/(Cu+Ag) precursor ratio, indicating the reduction of carrier density originating from Cu-related defect sites. The estimated electronic band structure of the QDs revealed that the valence band maximum level (VB) remained nearly unchanged but the conduction band minimum level (CB) shifted upward with an increase in the Cu fraction. This suggests that Cu-related states influenced the CB position, effectively widening the energy gap between VB and CB in the Cu-Ag-Ge-S QDs.

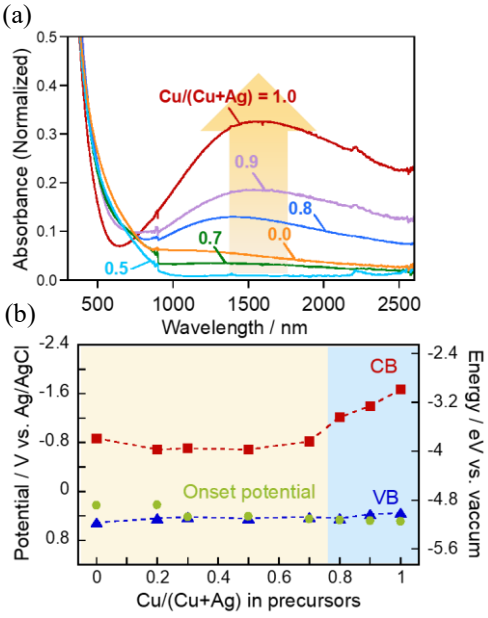


Fig. 1 (a) Absorption spectra and (b) the energy structure of Cu-Ag-Ge-S QDs with different compositions.

Photocurrent measurements were carried out under intermittent illumination, demonstrating that each type of the QDs exhibited a clear photoresponse. The onset potential, derived from the photocurrent-potential curve, is a key indicator of the material's electronic properties (Fig. 1b). Notably, the observed potential onset matched the VB of respective QDs, regardless of their chemical composition. This suggests a minimal presence of defect states within the bandgap, enabling efficient charge separation and transport.

[1] X. Jin, *et al*., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells,* **2017**, 160, 319. [2] S. Dias, *et al*., *Inorg. Chem.*, **2017**, 56, 2198.
[3] B. Zhou, *et al*., *Chem.–Eur. J.*, **2014**, 20, 12426.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

高濃度硫酸を用いた二層陽極酸化によるアルミナメンブレン剥離条件の検討

○黒岩 万祐乃，柳下 崇(都立大都市環境)

Investigation of two-layer anodization conditions using concentrated sulfuric acid for preparation of alumina membranes

Mayuno Kuroiwa, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的 陽極酸化ポーラスアルミナは，サイズの均一な細孔が高密度で配列したナノホールアレイ構造を有することから，精密なろ過を行うためのメンブレンフィルターとして有望な素材である．陽極酸化によってAl 材表面に形成したポーラスアルミナを，メンブレンフィルターとして利用するためには，アルミナ層を Al 地金から分離し．皮膜底部のアルミナ層を除去することによって各細孔の貫通化処理を行う必要がある．私たちは，これまでに，効率的にアルミナメンブレンの作製を行うための手法として高濃度硫酸を用いた二層陽極酸化について報告してきた［1]．陽極酸化によってき細孔が規則配列したポーラスアルミナを形成した後，電解液を高濃度硫酸浴に替え引き続き陽極酸化を行うと，皮膜の底部に著しく溶解性の高いアルミナ層を形成することができる．陽極酸化の後にエッチングを行えば，皮膜底部のみ優先的に溶解除去できるため，メンブレンの剥離とスルーホールを同時に実現することができる．しかし，これまでに報告した陽極酸化条件では，溶解性の高いアルミナ層の形成に 20 分かかるうえに，エッチングにも 15 分程度の時間を要していた．本報告では，これら，アルミナメンブレンの剥離工程にかかる時間の短縮が可能であるかどうかを調べるために，高濃度硫酸を用いた二層陽極酸化条件の検討を行った．また，得られた条件を大面積の試料に適用し，面積が手のひらサイズを超える大面積のアルミナメンブレンの作製について検討した．

２．実験 電解研磨を施した Al 板を，0.3M シュウ酸浴を用いて二段階陽極酸化を行い，細孔中心間距離が100nm の高規則性ポーラスアルミナを形成した．得られた試料に対して高濃度硫酸浴を用いた陽極酸化を行い，溶解性の高いアルミナ層を皮膜底部に形成した．この時，硫酸濃度や浴温が陽極酸化に与える影響を調べ，より短時間で安定に高濃度硫酸を用いた陽極酸化が可能となる条件を探索した．陽極酸化後の試料にエッチングを行うことによって，アルミナメンブレンの剥離を行った．また，剥離後の Al を利用して繰り返し高規則性アルミナメンブレンの作製が可能であるかどうかについても検討した．

３．結果および考察 図 1 には，14M 硫酸浴中で陽極酸化を行った際の時間電流密度曲線を示す．温度を 0，15，30 度と変化させて，陽極酸化を行った結果，温度が高くなるほど電流密度が高くなり，皮膜の成長レートが高くなる様子が確認された．同様の実験を硫酸濃度を変化させて検討した結果，14M 硫酸浴を用いて浴温を 30 度とした場合に，再現性良く短時間で高濃度硫酸陽極酸化層の形成が可能であることが確認された．大面積の資料に対しても適用可能かどうかを調べるために，Al 板の電解液に浸漬する面積を 180 mm×140 mm として同様の検討を行った．図２に得られたアルミナメンブレンの外観と SEM 写真を示すが，大面積の試料であってもクラックなくメンブレンの行うことが可能であった[2]．本手法で得られたアルミナメンブレンは，ろ過膜をはじめ様々な応用が期待できる．

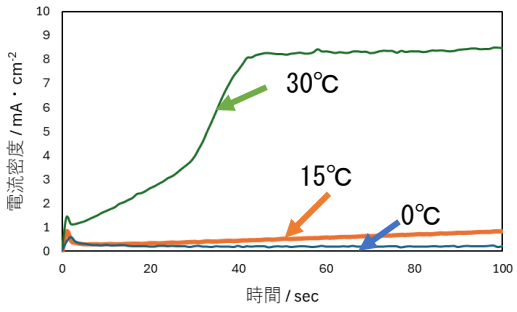


図１　14Ｍ 硫酸浴中での電流密度曲線

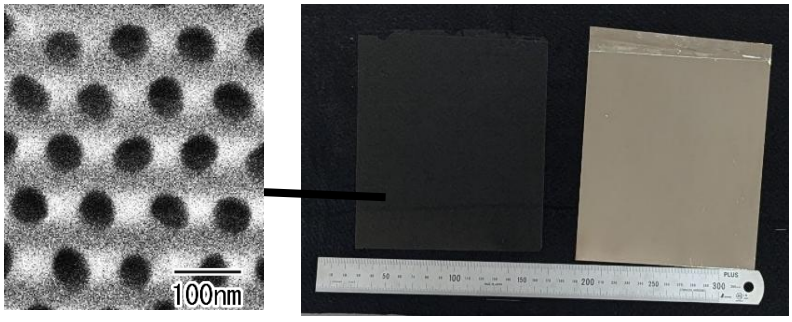


図２　作製したアルミナメンブレン外観と表面 SEM 像

[1] T. Yanagishita, H. Masuda, *Electrochim. Acta.* **184**, 80 (2015).
[2] M. Kuroiwa, T. Yanagishita, *J. Electrochem. Soc.*, **172**, 013506 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

PEM/電極間イオン輸送による Cu マイクロ・ナノ構造形成とその応用

○辻淳喜，西邨功佑，阪僚太，村田順二（立命大）

Formation of Cu Micro- and Nanostructures via Ion Transport between PEM and Electrode and Their Applications

Atsuki Tsuji, Kosuke Nishimura, Ryota Saka, and Junji Murata (Ritsumeikan Univ.)

１．目的

銅(Cu)の微細パターンは，金属配線をはじめ，メタサーフェス[1]やリチウムイオン電池の集電体[2]，透明導電膜[3]など，さまざまな分野で応用されている．従来，Cu の微細パターン形成には，半導体プロセスで主要となっているフォトリソグラフィなどが用いられてきた．しかし，これらの加工技術はプロセスが複雑であり，レジストや薬液も必要とするため，加工効率の低さや環境への負荷が課題となっている．また，ダイレクトなパターン形成技術として，電気化学的なアプローチに基づく加工技術もあるが，パターン分解能の低さや電解液による環境負荷などの課題がある．以前，我々は固体高分子電解質膜(Polymer electrolyte membrane; PEM)を用いた固相陽極溶解による Cu 微細パターン形成技術を実証した[4]．また，印加電圧値に応じてイオン化反応で生成される Cu イオンの価数が異なることを明らかにした[5]．本研究では，電極間における PEM 中の Cu イオン輸送メカニズムの解明および形成した Cu パターンの透明導電膜などへの応用を試みた．

２．実験

ポテンショスタットを用いて，Fig.1 の挿入図に示す Cu を作用電極，白金(Pt)を対極および参照電極とした Cu/PEM/Pt の 2 電極電気化学システムにより，クロノアンペロメトリー(Chronoamperometry; CA)を実施した．電解条件は，印加電圧 500 mV，電解時間 10 min とした．PEM には，表面に 0.5 μm スケールのピラー構造を有する PEM スタンプを用い，構造表面を Cu と接触させ，約 0.4 MPa の圧力で電極間に挟んだ．また，形成された Cu パターンは走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope; SEM)により観測した．PEM スタンプを純水および硫酸銅水溶液にそれぞれ浸漬し，得られた CA 曲線と形成された構造を比較した．なお，加工サンプルとして直径 20 mm，厚さ 5 mm の円盤状 Cu 試料を用い，全ての実験は常温常圧下で実施した．

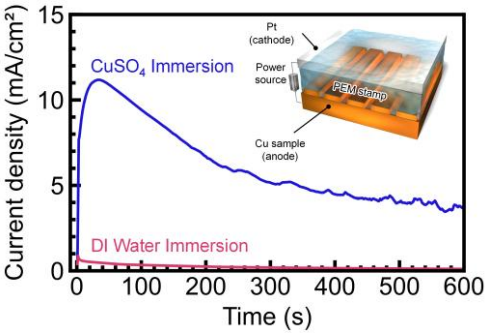


Fig. 1. Chronoamperometry (CA) curves of Cu surfaces treated at 500 mV. The inset shows a schematic illustration of the electrochemical system.

３．結果および考察

Fig.1 に示す CA 曲線から，PEM スタンプを硫酸銅水溶液に浸漬した場合，純水に浸漬した場合と比較して大幅な電流密度の上昇が確認された．これは，硫酸銅水溶液への浸漬により PEM 中に Cu^{2+}が蓄積され，Cu^{2+}の拡散速度が向上し[6]，PEM と電極間でのイオン輸送が促進されたためであると考えられる．また，Fig.2 に示すように，硫酸銅水溶液に浸漬した PEM スタンプを用いることにより，より深部まで Cu を溶解できることがわかり，高さのある Cu ピラー構造の形成が可能となった．

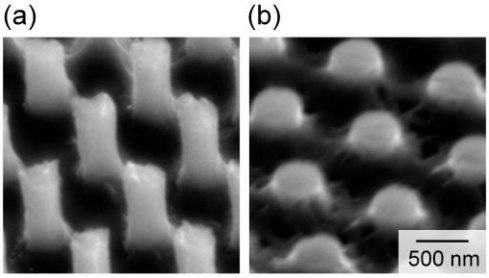


Fig. 2. SEM images of Cu surfaces with pillar structures treated at 500 mV using PEM stamps immersed in (a) $CuSO_4$ aqueous solution and (b) DI water.

４．謝辞

本研究の一部は JST 創発的研究支援事業 JPMJFR222P，科研費挑戦的研究（萌芽）23K17725，特別研究員奨励費 24KJ2153 の支援を受けて実施されました．

(1) K. Sato et al., *Nanophotonics* **12**, 2537 (2023).
(2) S.-H. Wang et al., *Adv. Mater.* **29**, 1703729 (2017).
(3) M.-G. Kang et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94**, 1179 (2010).
(4) A. Tsuji, E. Morimoto, M. Takizawa and J. Murata, *Adv. Mater. Interfaces*, **11**, 2300896 (2024).
(5) 辻淳喜，村田順二，電気化学会第 91 回大会，S14_3_03 (2024).
(6) K. Akamatsu et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 13896 (2021).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

大周期理想配列ポーラスアルミナの作製条件に関する検討

○王 博満，柳下 崇（都立大都市環境）

Fabrication of ideally ordered anodic porous alumina with large interpore distances

Boman Wang, Takashi Yanagishita (Tokyo Metropolitan Univ.)

１．目的　陽極酸化を行う Al 表面にあらかじめ窪みパターンの形成を行うと，各窪みが陽極酸化の初期において細孔発生の開始点として機能する．そのため，リソグラフィー技術によって作製したモールドを用いて窪み形成を行えば，細孔が理想配列したポーラスアルミナを得ることができる［1]．理想配列ポーラスアルミナは，その特異な幾何学構造から，フォトニック結晶や超精密分離膜をはじめ様々な応用が期待できる．理想配列ポーラスアルミナの作製において，試料表面で誘導された規則配列は陽極酸化の条件が適切でないと，深さ方向に保持することができずに不規則配列へと変化する．そのため，高アスペクト比の理想配列ポーラスアルミナを得るためには，陽極酸化条件の最適化が必須となる．これまでに，様々な細孔中心間距離の理想配列ポーラスアルミナの作製が報告されてきたが，1 μmを超える大周期の理想配列ポーラスアルミナの作製条件については十分な検討がなされていない．本研究では，細孔中心間距離が 1.5 μm を超える高アスペクト比理想配列ポーラスアルミナの作製条件の探索について検討を行った．

２．実験　あらかじめ電解研磨を施した Al 板の表面に，突起周期 1.5 μm の Ni モールドを用いたテクスチャリング処理により窪みパターンの形成を行った．テクスチャリングにはオイルプレス機を用い，200 度の加温条件下で行った．得られた Al 板に，テトラエチレングリコール（TEG）と水の混合液にクエン酸とリン酸を添加した電解液を用いて 600 V の条件下で短時間の陽極酸化を行ったのち，得られた酸化皮膜をクロム酸とリン酸の混合溶液中で溶解除去した．この操作を行うことで，テクスチャリング処理による窪みパターンの深さやサイズなど形状の不均一さが軽減され，Al 板全面に均一な形状の窪みが規則配列したパターンを得た．得られた Al 板に再度陽極酸化を行うことよって，細孔中心間距離が 1.5 μm の理想配列ポーラスアルミナを得た．この時に，電解液の組成を細かく変化させ，表面で誘導した規則的な細孔配列が深さ方向に保持可能な陽極酸化条件の探索を行った．得られた試料の構造は，SEM 観察で評価した．また，得られた陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列規則性は，画像処理ソフトを用いた解析により評価した．

３．結果および考察　図 1 には，陽極酸化条件がアルミナ皮膜底部の細孔規則性に及ぼす影響について検討を行った結果を示す．電解液に含まれる水と TEG の混合比を変化させた電解液を用いて，各条件下で膜厚 15 μm のポーラスアルミナを形成し，皮膜底部の細孔配列の比較を行った．TEG と水の混合比が大きくなるほど，細孔配列が乱れている様子が SEM 像から観察できる．また，最近接する細孔の割合が六方配列になる割合を TEG の体積濃度に対してプロットした結果，50%の時に最も高い値を示すことが分かった．六方配列を示す割合が高いほど細孔配列規則性が高いことから，水と TEG の混合比には適切な値があることが示された．

[1] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2770 (1997).

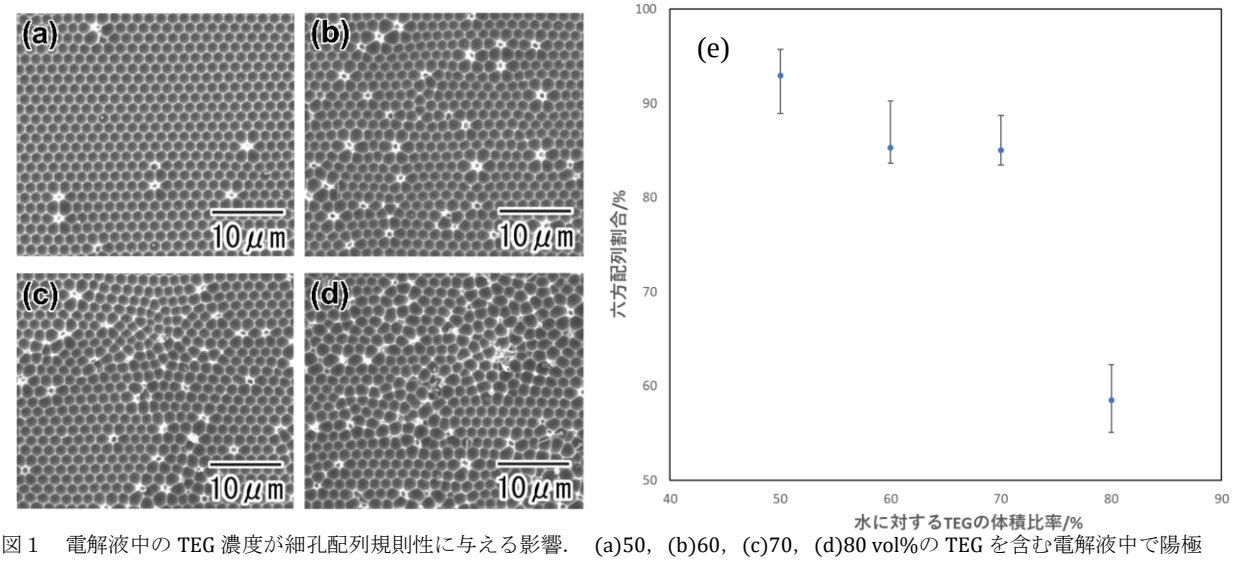


図 1　電解液中の TEG 濃度が細孔配列規則性に与える影響．(a)50，(b)60，(c)70，(d)80 vol%の TEG を含む電解液中で陽極酸化を行ったのち，酸化皮膜を溶解除去した後の Al 地金の表面 SEM 像．(e) TEG 濃度と六方配列割合の関係.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15(11号館1113) | クロモジェニック材料の新展開

2025年3月20日(木) 9:30 ~ 10:00 S15(11号館1113)

セッション１（特別講演）

座長:小林 範久(千葉大学)

主催：クロモジェニック研究会

9:30 ~ 10:00

[S15_3_01(特別講演)]

メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス

〇樋口 昌芳[1] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構)

©公益社団法人電気化学会

メタロ超分子ポリマーを用いたエレクトロクロミックデバイス

○樋口昌芳（NIMS）

Electrochromic Devices with Metallosupramolecular Polymers

Masayoshi Higuchi (NIMS)

１．目的

メタロ超分子ポリマー（MSP）は、金属イオンと有機配位子が錯形成により交互に繋がった構造を有する配位高分子であり、用いる金属や有機配位子の違いにより、様々な電子・光物性の発現が期待される。我々は、これまでに鉄やルテニウムなどの遷移金属イオンを含む MSP が、優れたエレクトロクロミック（EC）特性を示すことを見出してきた。一方、EC 調光ガラスは、太陽光の効率的な遮光と遮熱により、オフィスなどの室内空調の省エネに貢献すると期待されている。しかし従来の MSP の EC 特性は、主に可視領域に限定されていた。そこで本発表では、近赤外領域での EC 特性の実現に向けて、新たな MSP を設計・合成したので報告する。[1,2]

２．実験、結果および考察

鈴木－宮浦クロスカップリング反応を用いて、２つのビスターピリジン環の間にトリフェニルアミノ基（L_{TPA}）、及びテトラフェニルベンジディン（L_{TPB}）を有する新規配位子を合成した。得られた有機配位子と鉄またはルテニウムイオンを錯形成させることで、目的とする MSP（polyML$_{TPA}$、polyML$_{TPB}$、M は Fe または Ru）を合成した（Figure 1）。

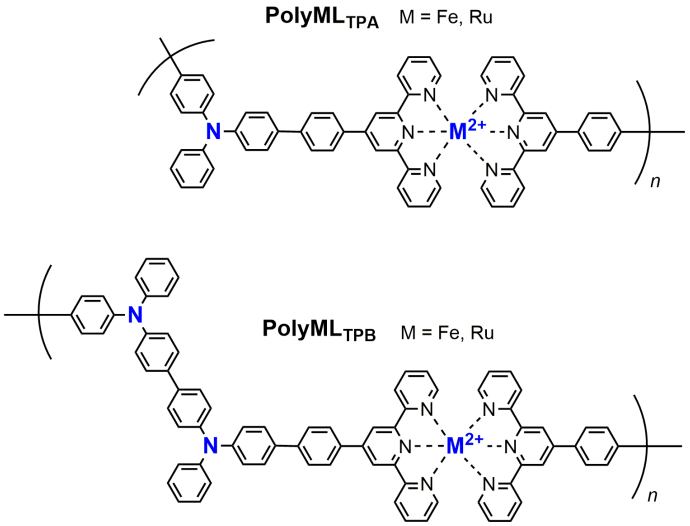


Figure 1. Metallosupramolecular polymers with triphenylamine groups.

得られた MSP のメタノール溶液では、吸収スペクトル測定において金属から有機配位子への電荷移動（MLCT）に基づく吸収が、いずれのポリマーにおいても 400 nm から 700 nm の可視領域に現れた。

一方、サイクリックボルタモグラムでは、polyML$_{TPA}$ では 2 対の可逆な酸化還元波が、polyML$_{TPB}$ では 3 対の可逆な酸化還元波が観測された。

ポリマーの薄膜を ITO 電極上に作製し、電解質溶液中で印加電圧を変えながら、*in situ* 吸収スペクトル測定を行ったところ、polyML$_{TPA}$ では、0.5 V vs. Ag/Ag$^+$付近の 1 つ目の酸化還元波より少し高い電位を印加すると、900 nm 付近の近赤外領域において新たな吸収が発現することを見出した。また、polyML$_{TPB}$ では、0.4V から 0.6V vs. Ag/Ag$^+$において現れる連続する 2 対の酸化還元波より少し高い電位を印加すると、1400 nm 付近の幅広い吸収の出現、続いて 800 nm 付近の吸収の出現が確認された。

更に、それら MSP を用いた近赤外 EC デバイスの作製にも成功した。以上の結果より、トリフェニルアミノ基の導入により、近赤外吸収の発現とその電気化学制御が可能であることを見出した。

Acknowledgment: this research was supported by the Mirai project (JPMJMI21I4) from the Japan Science and Technology Agency (JST) and the Environment Research and Technology Development Fund (JPMEERF20221M02) from Environmental Restoration and Conservation Agency (ERCA).

References:

(1) S. Mondal, D. C. Santra, Y. Ninomiya, T. Yoshida, M. Higuchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 58277 (2020).
(2) D. C. Santra, S. Mondal, B. Prusti, M. Higuchi, *ACS Appl. Opt. Mater.*, **2**, 1117 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15(11号館1113) | クロモジェニック材料の新展開

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S15(11号館1113)

セッション2（学生講演）

座長:樋口 昌芳(国立研究開発法人物質・材料研究機構)

主催：クロモジェニック研究会

10:00 ~ 10:15

[S15_3_02(学生講演)]

ビカルバゾリルの電気化学特性とエレクトロクロミズムの評価

〇伊藤 司[1]、田原 弘宣[1]、村上 裕人[1] (1. 長崎大学)

10:15 ~ 10:30

[S15_3_03(学生講演)]

白金触媒を用いた調光銀ミラーデバイスにおけるクエン酸添加剤の影響

〇景山 結衣[1]、青木 純[1] (1. 名古屋工業大学大学院)

10:30 ~ 10:45

[S15_3_04(学生講演)]

EDTA誘導体の銀ナノ粒子表面保護機能を用いた銀析出型ECの素子特性制御

〇宇治 駿[1]、梅谷 虎太郎[1]、Nikhil Bhoumik[2]、中村 一希[1]、Christopher Barile[2]、小林 範久[1] (1. 千葉大学、2. University of Nevada, Reno)

10:45 ~ 11:00

[S15_3_05(学生講演)]

透明電極上へ固定化したEu錯体の電気化学的価数変化に伴う発光色制御

〇藪田 龍人[1]、小林 範久[1]、中村 一希[1] (1. 千葉大学院　融合理工学府)

©公益社団法人電気化学会

ビカルバゾリルの電気化学特性とエレクトロクロミズムの評価

○伊藤司[1]，田原弘宣[1]，村上裕人[1]（長崎大[1]）

The electrochemical properties and electrochromism of bicarbazolyl
Tsukasa Ito,[1] Hironobu Tahara,[1] and Hiroto Murakami[2] (Nagasaki Univ.[1])

1．目的

カルバゾールは複素芳香族化合物の一種であり、光吸収や発光特性を持ち、酸化還元応答に伴う色変化（エレクトロクロミズム，EC）を示すことが知られている。特に、9-アルキルカルバゾールは、電位制御により 3 位同士が結合した二量体を形成することが報告されている[1]。しかし、その酸化還元特性やエレクトロクロミズムに関する詳細な研究は限られている。そこで本研究では、ビカルバゾリル誘導体の一例として、ビス(3,3'-(9-エチルカルバゾリル))（biCzEt）（図 1）を対象とし、その酸化還元反応の可逆性および EC 特性について調査を行った。

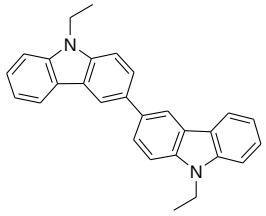


Fig.1 Molecular structure of (biCzEt).

2．実験

アセトニトリルを溶媒とし、biCzEt の吸収スペクトル、サイクリックボルタンメトリー（CV）、および電解吸収スペクトルを測定した。電気化学測定では、支持電解質として 0.2 M テトラブチルアンモニウムヘキサフルオロリン酸塩を添加し、参照電極には Ag|Ag$^+$電極を用いた。電解吸収スペクトルの測定において、biCzEt の濃度依存性が確認されたため、化学酸化試薬として $FeCl_3$を用い、biCzEt の 1 電子酸化体（biCzEt$^{\bullet+}$）を生成させ、biCzEt$^{\bullet+}$の吸収スペクトルの濃度依存性を調査した。

3．結果および考察

まず biCzEt の酸化還元応答を確認するために CV を測定した（Fig. 2）。その結果、biCzEt は+0.464 V vs $Fc^{0/+}$および+0.741 V vs $Fc^{0/+}$を式量酸化還元電位とする 2 段階の可逆的な 1 電子酸化還元応答を示した。この 2 段階の酸化還元応答は、モノマーである 9-エチルカルバゾール（CzEt）では観測されなかったものである。

次に、biCzEt の各酸化状態（biCzEt^0, biCzEt$^{\bullet+}$, biCzEt^{2+}）の吸収スペクトルを取得するため、電位制御下での電解吸収スペクトルを測定した（Fig. 3）。biCzEt^{0}は可視域および近赤外域に吸収を持たないが、biCzEt$^{\bullet+}$および biCzEt^{2+}は可視域から近赤外域にかけて光吸収を示した。特に biCzEt$^{\bullet+}$は主に近赤外域に強い吸収を持ち、一方で biCzEt^{2+}は主に可視域に強い吸収を示した。したがって、biCzEt の酸化状態を制御することで、可視域および近赤外域の光吸収を調整できる低分子の EC 材料として利用できる可能性がある。なお、Fig. 3 には示していないが、biCzEt$^{\bullet+}$の 810 nm および 1115 nm の光吸収の強度比が、biCzEt の濃度に依存することが分かった。一般に、π 共役有機ラジカルはラジカル同士でπ-ダイマーを形成しやすい[2]。biCzEt$^{\bullet+}$においても、π-ダイマーの形成を考慮する必要があると考えられる。

そこで、様々な濃度の biCzEt 溶液を調製し、過剰量の $FeCl_3$を添加することで、biCzEt$^{\bullet+}$の吸収スペクトルの濃度依存性を測定した（Fig. 4）。その結果、biCzEt$^{\bullet+}$濃度が 4 μM のとき、1115 nm に単一の吸収ピークが観測された。しかし、biCzEt$^{\bullet+}$の濃度を増加させると、810 nm に新たな吸収ピークが出現し、1115 nm の吸収に対する相対強度が増加した。このことから、1115 nm の吸収ピークは biCzEt$^{\bullet+}$単独の吸収帯に由来し、810 nm の吸収ピークは biCzEt$^{\bullet+}$同士のπ-ダイマーに帰属できると考えられる。講演では、DFT 計算の結果を含め、biCzEt の EC 特性について詳細に説明する。

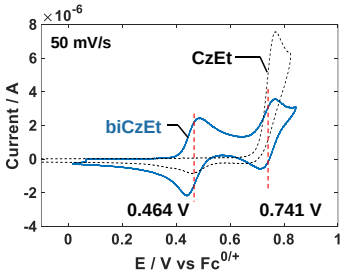


Fig.2 CVs of 500 μM biCzEt and 100 μM CzEt in acetonitrile.

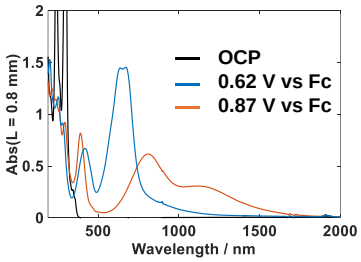


Fig.3 Absorption spectra of 400 μM biCzEt under bulk electrolysis conditions.

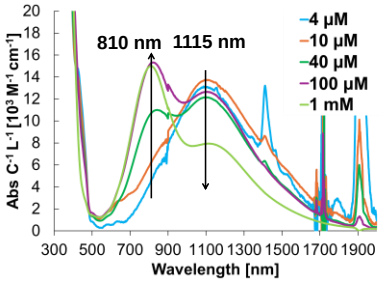


Fig.4 Absorption spectra of chemically-generated biCzEt$^{\bullet+}$ under various concentrations.

(1) M. Li, *Chem. Eur. J.*, **25**, 1142-1151 (2019); (2) J. Joseph et al., *Chem. Eur. J.*, **31**, 1-12 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

白金触媒を用いた調光銀ミラーデバイスにおけるクエン酸添加剤の影響

○景山結衣，青木　純（名工大院工）

Effect of citric acid additive on switchable silver mirror devices using platinum catalyst

Yui Kageyama, and Atsushi Aoki (Nagoya Institute of Technology)

１．目的

調光ガラスは着色状態と透明状態の切替により透過光を制御可能なデバイスであるが、着色時には光吸収により昇温し、内部空間に熱を放射してしまう。一方、鏡状態と透明状態を切り替える調光ミラーは、鏡面反射を利用するために熱の放射がなく、調光ガラスの代替として期待されている。当研究室では ITO 電極への可逆的な電解銀めっきに基づいた調光銀ミラーが実現されている。本系では平滑な Ag 鏡面薄膜を得るため下地に Pd 触媒を必要とする。本研究ではサイクル特性を向上させるため、Pd 触媒の代替として化学的により安定な Pt 触媒を用い、触媒の変更に伴い Ag 鏡面形成に必要であるクエン酸添加剤による影響を検討した。

２．実験

Pt 触媒は電解めっき法により堆積させた。ヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物、塩酸からなる Pt めっき浴を使用し、作用電極に ITO 基板、対極に白金コイル、参照電極に銀線を用いた三電極系で定電流を印加した。

二極デバイスは，Pt ストライクめっき ITO 作用電極と銀メッシュ対極の間にスペーサーを挟んで重ね合わせ、内部に銀めっき浴を注入して作製した。-4.0 mA/cm²を 10 s 間印加して銀めっきを行い、開回路(2 s)の後に+4.0 mA/cm²(9 s)、+0.300 V(10 s)と定電流と定電圧の両方を印加することで電解溶出させて駆動した。同時に、波長 500 nm における透過率変化を測定した。銀めっき浴はアセトニトリルとイオン液体(1-エチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド)の混合溶液中にクエン酸一水和物と硝酸銀を添加して調製した。また、めっきおよび溶出後の透過率測定や in situ 透過率変化測定、SEM 分析を行い、クエン酸添加剤の影響を検討した。

３．結果および考察

Fig.1(a)～(c)はクエン酸濃度(a)0M、(b)0.02 M、(c)0.04 M の Ag めっき浴を用いた際の、Ag めっき時の ITO 電極の写真である。クエン酸濃度が低い場合、Ag 鏡面の形成が不可能であることが分かる。Fig.1(d)～(f)は各条件の ITO 電極の SEM 像を示したものである。クエン酸濃度によって、析出する Ag の形態が変わっており、クエン酸濃度が高い場合に Ag の薄膜が形成できることが分かる。また、Fig.2 にクエン酸濃度を 0.04 M から増加させた際の、サイクル前後の透過率を示した。クエン酸 0.12M では、サイクル後でも高い光学コントラストを維持できることが明らかとなった。

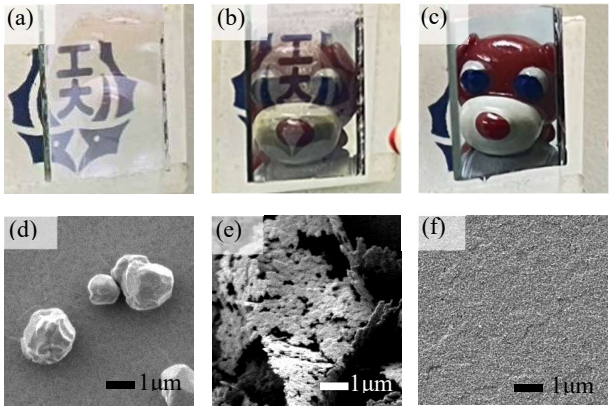


Fig.1. Photographs (a-c) and SEM images (d-f) of the Ag plated ITOs in citric acid conc. (a, d) 0M (b, e) 0.02M (c, f) 0.04M

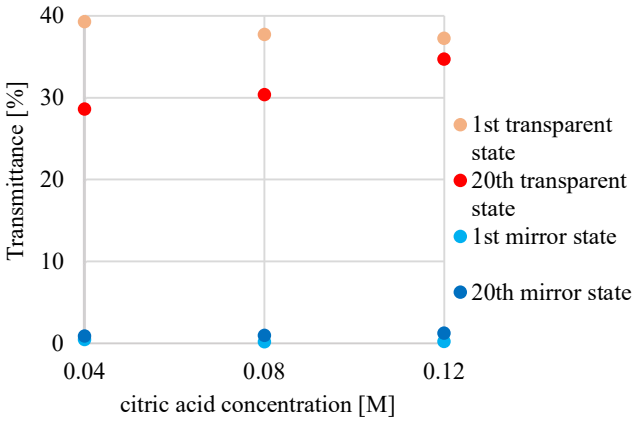


Fig. 2. Change in transmittance at 1st and 20th cycles with various citric acid conc. The data are obtained by 1000th cycles at 0.12M citric acid.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

EDTA 誘導体の銀ナノ粒子表面保護機能を用いた銀析出型 EC の素子特性制御

○宇治 駿[1]，梅谷 虎太郎[2]，Nikhil Bhoumik[3]，中村 一希[1]，Christopher Barile[3]，小林 範久[1]
（千葉大学大学院工学研究院[1]，千葉大学工学部[2]，University of Nevada, Reno, Department of Chemistry）

Coloration Control of Ag Deposition-based EC Using Capping Effect of EDTA Derivative for Ag Nanoparticles

Shun Uji,[1] Kotaro Umetani,[2] Nikhil C. Bhoumik,[3] Kazuki Nakamura,[1] Christopher J. Barile,[3] and Norihisa Kobayashi[1]
(Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.[1], Fac. Eng., Chiba Univ.[2], Dep. Chem., Univ. Nev., Reno[3])

1．目的

銀ナノ粒子（AgNPs）は，その析出形状や粒子サイズに応じた局在表面プラズモン共鳴（LSPR）帯を誘起することで，様々な有彩色を示すことが知られており，古くから盛んに研究が行われている．我々はこの発色特性をエレクトロクロミズム（EC）に応用することで，鏡や黒状態等の無彩色に加え，様々な有彩色を発現可能な銀析出型 EC 素子について報告してきた[1]．これまで，本 EC 素子中における有彩色は電析 AgNPs の析出密度や粒子同士の融着による LSPR 帯制御により発現してきた．しかし，AgNPs 同士の融着は，鏡面反射を誘起することで，明度や色純度低下の原因となる．そこで我々は，銀ナノ粒子の化学還元法において確立されている，粒子保護剤を利用した異方性粒子形態制御法に着目した[2]．本研究では，銀ナノ粒子の異方的成長を促すとされるエチレンジアミン四酢酸（EDTA）の誘導体である 1,3-Propanediamine-*N*,*N*,*N*′,*N*′-tetraacetic Acid（DPTA）を銀析出型 EC 電解液に導入することで，異方性粒子による新奇発色制御法の確立を目指した．

2．実験

二極銀析出型 EC 素子に用いたゲル電解液は，硝酸銀 50 mmol/L，塩化銅（Ⅱ）10 mmol/L，塩化リチウム 250 mmol/L，DPTA 5.0 mmol/L となるようにジメチルスルホキシドに溶解させた後，ホストポリマーとしてポリビニルブチラール（M_w = 5.5 × 10^4）を 10 wt.%の濃度で添加して調製した．以上の電解液 ITO 電極を 300 μm の電極間距離で挟み込むことで，二電極型 EC 素子を作製し，電気化学特性及び，発色特性評価を行った．

3．結果および考察

初めに DPTA を含む素子と含まない素子の EC 素子の電気化学特性を比較した．サイクリックボルタモグラム（Fig. 1(bottom)）と電圧掃引に伴う 600 nm の透過率変化（Fig. 1(top)）より，銀析出臨界電圧は，DPTA の有無にかかわらず−2.2 V であることがわかった．また DPTA の導入により，透過率が大幅に減少した．QCM を用いた銀析出挙動解析から，電気化学的に反応した DPTA の還元体から，銀イオンに対する電気化学メディエーション的電子移動の可能性が示唆された。それにより銀析出量が増加，透過率が大幅に減少したと考えられる．

続いて，定電圧印加時の光学特性について検討した．−3.5 V の定電圧を 50 秒間印加した際の DPTA を含む EC 素子と含まない EC 素子の透過・反射スペクトルと素子の写真を Fig. 2 に示す．電圧の印加により，どちらの素子も透過率は 0%近くまで減少した．また，DPTA を含む素子の最大反射率は 20%程度であり，EC 素子は黒状態を示した．対して，DPTA を含まない素子では，反射率は約 100%まで上昇，素子は鏡状態を発現した．これら光学状態の違いは，AgNPs の析出形態の差に起因していると考えられる．EC 電解液に導入した DPTA が AgNPs の析出形態に影響を及ぼし，従来，多孔質電極が必要であった黒色発色を平滑電極上に発現することに成功した．

(1) A. Tsuboi, *et. al.*, *Adv. Mater.* **25**, 3197 (2013).
(2) S. Mukherji, *et. al.*, *Phys. Sci. Rev.* **4**, 1 (2019).

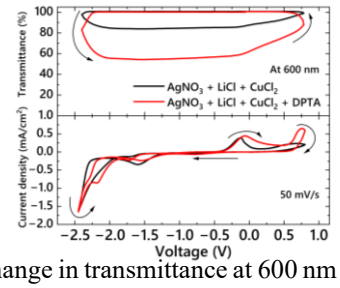


Fig. 1 Change in transmittance at 600 nm (top) and cyclic voltammograms (bottom) of the EC devices with DPTA (red) and without DPTA (black).

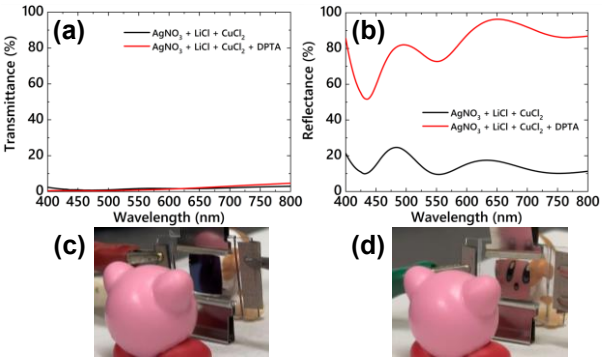


Fig. 2 Transmission (a) and reflection (b) spectra of the EC device after the voltage application (V = −3.5 V, t = 50 s). Photographs of the EC devices with DPTA (c) and without DPTA (d) after voltage application.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

透明電極上へ固定化した Eu 錯体の電気化学的価数変化に伴う発光色制御

○藪田龍人，小林範久，中村一希（千葉大学院　融合理工学府）

Emission colour control of Eu complexes immobilised on transparent electrodes with electrochemical valence change.
Ryoto Yabuta, Norihisa Kobayashi, and Kazuki Nakamura (Grad. Sch. Eng., Chiba Univ.)

１．目的

希土類錯体は、イオン種に特有のシャープな発光スペクトルや、長い励起寿命などの優れた発光特性を有する。中でも Eu イオンは、3 価および 2 価の両状態が他の希土類イオンに比べて比較的安定であり、価数により異なる発光性を有する。これまで、ポリエーテル溶媒中での Eu の電気化学的な価数変化による発光色の制御に成功した[1]が、Eu イオンの価数変化は、内殻の 4f 軌道における電子の授受であるため、外殻電子による遮蔽を受け、電極反応速度が遅く、反応電荷量を稼ぎにくいといった課題があった。そこで、本研究では、二電極型素子において作用極上に Eu 錯体を固定化することにより、電極と Eu 間の距離を縮め、電荷移動の効率を高めることで Eu^{3+}及び Eu^{2+}由来の発光のスイッチング特性の向上を目指した。

２．実験

ITO 電極を 1:1:5 (v/v)の H_2O_2/NH_4OH/H_2O 溶液に浸漬し、表面を親水化した。親水化した ITO 電極をシランカップリング剤（3-Aminopropyltriethoxysilane）が 1%（v/v）含まれているトルエン溶液に浸し、基板表面にシラン層を形成させた。この電極を配位子（2,2’-Bipyridine-4,4’-dicarboxylic acid）と DCC を含む DMF 溶液に浸させ、シランカップリング材と配位子とのアミド結合によって ITO 電極上に配位子を固定化させた。最後に、この修飾電極を $Eu(hfa)_3(H_2O)_2$ を含む MeOH 溶液に浸漬させ、ビピリジン部位と Eu イオンとの配位結合によって Eu 錯体を電極上へ固定化させた。作製した電極の表面状態については ATR 法により観測した。その後、Eu 錯体を固定化させた電極について吸収・発光特性を測定した。比較として、ポリエチレングリコール（MW = 400, PEO_{400}）に $Eu(hfa)_3(H_2O)_2$ を含む溶液を調整し、吸収スペクトルを測定した。

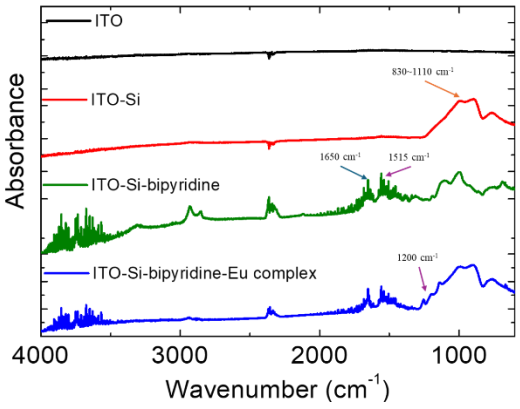


Fig. 1 IR spectra of ITO electrode (black), ITO-Si electrode (red), ITO-Si-bipyridine electrode (green) and ITO-Si-bipyridine-Eu complex electrode (blue).

３．結果および考察

Fig. 1 に、作製した各種電極の IR スペクトルを示す。ITO 電極以外の電極において、830–1110 cm^{-1} に Si–O 伸縮振動由来の吸収が観測された。また、配位子を固定化した電極では、1515 cm^{-1} 付近にアミド結合由来の N–H 変角振動、1650 cm^{-1} 付近に C=O 伸縮振動に起因する吸収が観測された。これにより、作製した電極上にアミド結合が形成されていることが示唆された。さらに、Eu 錯体を固定化した電極では、1200 cm^{-1} 付近に配位子の CF_3 基由来の吸収が確認され、電極上に Eu 錯体が固定化されていることが示唆された。

Fig. 2 に、Eu 錯体を固定化した電極の吸収および発光スペクトルを示す。本電極では、340 nm 付近に Eu 錯体に由来する吸収ピークが観測された。溶液中の Eu 錯体の吸収と比較すると、吸収ピークは長波長側へシフトしており、これは電極上に固定化した Eu 錯体の錯体定数の相互作用に起因するものと考えられる。また、発光スペクトルにおいて、615 nm 付近に Eu^{3+} の f–f 遷移に基づく赤色発光が観測された。この結果より、電極上に Eu 錯体が固定化されていることが発光スペクトルからも示唆された。発表では、Eu 錯体を固定化した電極の電気化学特性についても報告する。

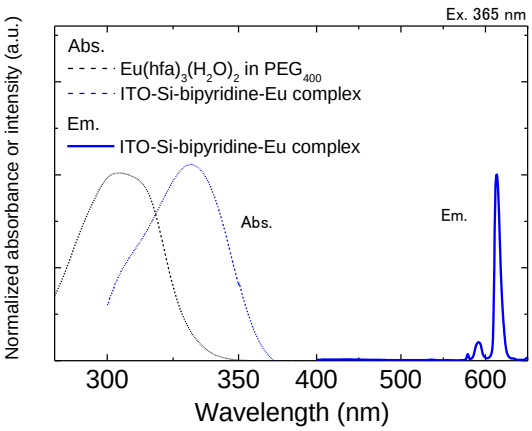


Fig. 2 The absorption and emission spectra of ITO-Si-bipyridine-Eu complex electrode (blue dot line and line) compared to the absorption spectrum of $Eu(hfa)_3 \cdot (H_2O)_2$ solution in PEG_{400} (black dot line).

1.　R. Yabuta, *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2023**, 25, 25979-25984.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S15(11号館1113) | クロモジェニック材料の新展開

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 11:45 S15(11号館1113)

セッション3（学生講演）

座長:渡邉 雄一(産業技術総合研究所)

主催：クロモジェニック研究会

11:00 ~ 11:15

[S15_3_06(学生講演)]

Synthesis of Ru-Zn based metallosupramolecular polymer with electrochromic and electrofluorochromic properties

〇ZHANG TINGWEI[1,2]、JENA Satya R. [1]、Higuchi Masayoshi[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 大阪大学)

11:15 ~ 11:30

[S15_3_07(学生講演)]

Development of a Novel 2D Image Analysis Method for Quantitative Evaluation of Electrochromic Device Properties

〇サルカル シファ[1,2]、Yoshida Takefumi[3]、Higuchi Masayoshi[1,2] (1. Osaka University、2. National Institute for Materials Science (NIMS)、3. Wakayama University)

11:30 ~ 11:45

[S15_3_08(学生講演)]

エレクトロクロミックポリマーの開発におけるデータサイエンスの導入

〇趙 愛瑋[1,2]、Santra Dines Chandra[1]、永田 賢二[1]、櫻井 惇也[1]、出村 雅彦[1]、樋口 昌芳[1,2] (1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構、2. 大阪大学大学院情報科学研究科)

©公益社団法人電気化学会

Synthesis of Ru-Zn Based Metallosupramolecular Polymer with Electrochromic and Electrofluorochromic Properties

○Tingwei Zhang,[1,2] Satya R. Jena,[1] Masayoshi Higuchi[1,2]（NIMS,[1] Osaka Univ.[2]）

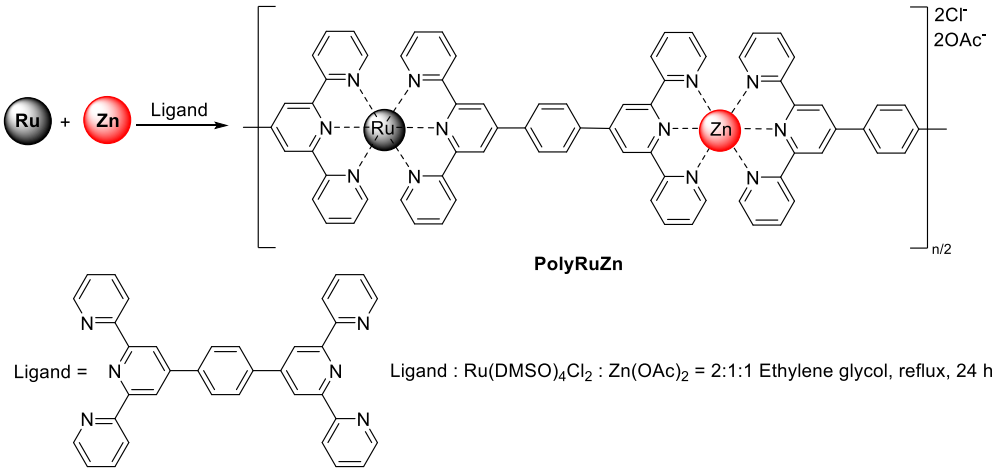
1. Introduction

Reversible electrochromic (EC) and electrofluorochromic (EFC) materials hold promise for smart windows, fluorescent devices, and energy-efficient applications. We reported synthesis of a Zn(II)-based MSP with EC/EFC properties, exhibiting 650 nm orange-red emission and 325 nm absorption in the neutral state, which quenched and turned green upon oxidation. [1] Building on this, we designed a Ru-Zn based MSP (**polyRuZn**) for advanced optoelectronic devices with EC/EFC switching.

2. Experiments and Discussion

PolyRuZn was synthesized through one pot polymerization of $Ru(DMSO)_4Cl_2$ and $Zn(OAc)_2$ with 4′,4‴-(1,4-Phenylene)bis(2,2′:6′,2″terpyridine) (Scheme 1). The structure was confirmed by NMR, AFM and XPS technique. The electrochemical properties were invesgated using thin films of **polyRuZn**, while the EC/EFC properties were tested using quasi-solid-state device (QSSD) based on **polyRuZn**.

PolyRuZn exhibited noticeable blue fluorescence when exhibited at a wavelength of 320 nm in its oxidized state and subsequently reverted to its original dark color upon reduction. Additionally, the device showed EC properties with fast coloring (0.66 s) and bleaching (0.8 s) switching times.



Scheme 1. Synthesis of **polyRuZn.**

3. Conclusion

We synthesized **PolyRuZn** that revealed both EC and EFC properties when incorporated into a QSSD. These results highlight **polyRuZn** as a functional material with promising applications in fluorescence-based device.

ACKNOWLEDGMENT: This research was supported by the Mirai project (JPMJMI21I4) from the Japan Science and Technology Agency (JST) and the Environment Research and Technology Development Fund (JPMEERF20221M02) from Environmental Restoration and Conservation Agency (ERCA).

(1) S. Mondal, D. Santra and M. Higuchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **15**, 42912–42919 (2023).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Development of a Novel 2D Image Analysis Method for Quantitative Evaluation of Electrochromic Device Properties

Shifa Sarkar,[1,2] Takefumi Yoshida,[3] Masayoshi Higuchi[1,2] (Osaka University,[1] National Institute for Materials Science (NIMS),[2] Wakayama University[3])

1. Purpose

The purpose of this research is to develop a new two-dimensional (2D) image analysis method by designing a user-friendly software tool that facilitates the extraction of quantitative data from images and videos, enabling the precise analysis of electrochromic behavior. This study aims to bridge the gap between traditional electrochemical and spectroscopic characterization techniques by introducing an image-based approach that provides a comprehensive assessment of electrochromic performance across the entire electrochromic active area of the device. This approach will enhance the understanding of fundamental electrochromic mechanisms by capturing spatial and temporal variations, including kinetics, pattern formation, uniformity, and overall spatial distribution of the coloration process. By developing robust quantitative metrics for electrochromic performance, this method will contribute to more accurate and reproducible evaluations, benefiting both academic research and industrial applications. Furthermore, the implementation of this technique in real-world scenarios, such as smart windows, displays, and other electrochromic technologies-will support advancements in energy efficiency, adaptive optics, and next-generation visual interfaces.

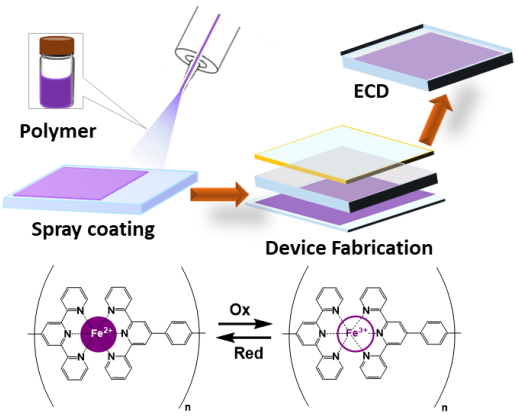


Fig.1: Fabrication & EC properties of ECD

2. Experiment

At first, a solid-state electrochromic device (ECD) was constructed using metallo-supramolecular polymer (polyFe) as the electrochromic active layer, while NiHCF (nickel hexacyanoferrate) functioned as the counter material layer. Both materials were spray-coated onto indium tin oxide (ITO) substrates, which acted as the working electrode (WE) and counter electrode (CE), respectively. The transparent gel electrolyte was formulated by blending polymethyl methacrylate (PMMA), propylene carbonate (PC), and lithium perchlorate ($LiClO_4$) in a weight ratio of 8:46:46. The device assembly involved placing the working electrode (WE) and counter electrode (CE) in a sandwich-like arrangement with the gel electrolyte layer positioned between them. This assembly was then annealed at 95 °C under 40% relative humidity (Fig.1). After fabrication, the electrochromic (EC) behavior of the device during cyclic operation was recorded on video. Images were taken out from the video, and region of EC active area was selected and then cropped the region for all images. The cropped images were transmuted to grayscale, and pixel data were extracted. To obtain average pixel values, neighboring pixels were combined, resulting in 8,536 segments. An investigation of the EC properties across the device was made possible by the development of the EC transition time vs. contrast plot using these segments.

3. Results and Discussion

The polyFe-based ECD exhibited a reversible color transition from purple to colorless at a low operating potential of 1.3 V. The color-changing pattern across the device was analyzed, revealing a non-uniform transition. The reaction time required to complete the oxidation from iron(II) state to iron(III) state at 90% contrast, ranged from 0.7 to 1.9 s and was visualized using a 2D heat map. Due to the observed non-uniform color change, the entire device was divided into five columns (columns 1 to 5), and the reaction time for each was mapped. The edge columns (1 and 5) exhibited similar electrochromic behavior with reaction times of 0.7–1.6 s and 0.8–1.7 s, respectively, on the other hand the central columns (2, 3, and 4) showed longer reaction times (1.1–1.9 s). Further analysis was conducted by selecting five additional regions-four corners and the central area of the device. The reaction time for the corner regions ranged between 1.4 and 1.5 s, whereas the central area exhibited the longest reaction time (1.7–1.9 s). To investigate the cause of this variation, the localized resistances of the ITO electrodes were analyzed using an RC circuit model with a stretched exponential equation for non-linear curve fitting.

ACKNOWLEDGMENT: this research was supported by the Mirai project (JPMJMI21I4) from the Japan Science and Technology Agency (JST) and the Environment Research and Technology Development Fund (JPMEERF20221M02) from Environmental Restoration and Conservation Agency (ERCA).

(1) Higuchi, M.; Sol. Energy Mater. Sol. Cells, **2019**, *200*, 110000. (2) Tripathi, R.; *Mater. Today Proc.* **2020**, *26*, 1245.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

エレクトロクロミックポリマーの開発におけるデータサイエンスの導入

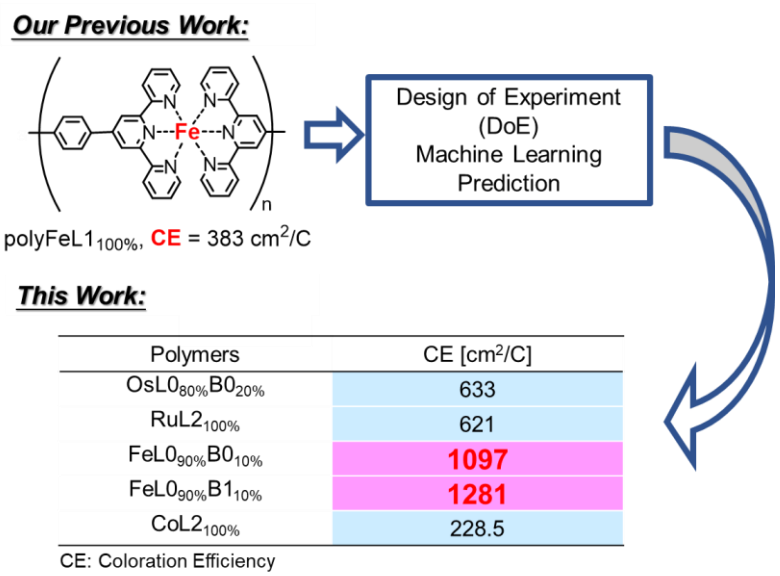
○趙 愛瑋[1,2]、Santra Dines Chandra[1]、永田 賢二[1]、櫻井 惇也[1]、出村 雅彦[1]、樋口 昌芳[1,2] (1. 物材機構、2. 阪大院情報)

Introduction of Data Science in the Development of Electrochromic Polymers

Aiwei Zhao[1,2], Dines Chandra Santra[1], Kenji Nagata[1], Junya Sakurai[1], Masahiko Demura[1], Masayoshi Higuchi[1,2]
([1] NIMS, [2]Graduate School of Information Science and Technology, Osaka University)

1. Research Proposal

Materials informatics has emerged as a powerful tool for developing functional materials, offering the potential to streamline polymer synthesis with tailored properties, thereby enhancing efficiency and specificity in material engineering.[1] Machine learning, a subset of artificial intelligence, employs algorithms to learn from data for predictions or decisions. Bayesian optimization, widely used in materials science, optimizes objective functions and is particularly useful in hyperparameter tuning for machine learning models.[2]



Polymers	CE [cm²/C]
$OsL0_{80\%}B0_{20\%}$	633
$RuL2_{100\%}$	621
$FeL0_{90\%}B0_{10\%}$	1097
$FeL0_{90\%}B1_{10\%}$	1281
$CoL2_{100\%}$	228.5

CE: Coloration Efficiency

Fig. 1 Workflow of the synthesize of new MSPs.

2. Experimental Method

In this study, we employed materials informatics to facilitate the discovery of electrochromic (EC) metallo-supramolecular polymers (MSPs). Initially, we selected four MSP components for evaluation. To systematically explore the potential combinations of these components, we utilized an orthogonal table, which allowed for an efficient and balanced assessment of various formulations.

Subsequently, we synthesized the selected MSP combinations based on the orthogonal array design. To predict and analyze the properties of the synthesized MSPs, we trained four categories of machine learning models: Tree-based models, Kernel-based models, Linear models and Neural network models.

Each model was trained using relevant datasets to effectively predict the EC properties of the MSPs. This integrative approach, combining experimental design with machine learning, enabled the efficient identification of MSPs with enhanced electrochromic performance.

3. Results

In this study, we achieved a notable coloration efficiency of 1281 cm²/C in our electrochromic (EC) metallo-supramolecular polymers (MSPs), significantly surpassing previous works.[3] Our statistics-based methodology proved effective in expediting the discovery and development of EC MSPs with superior properties, highlighting the potential of combining materials informatics with experimental techniques in advanced material research.

ACKNOWLEDGMENT: this research was supported by the Mirai project (JPMJMI21I4) from the Japan Science and Technology Agency (JST) and the Environment Research and Technology Development Fund (JPMEERF20221M02) from Environmental Restoration and Conservation Agency (ERCA).

(1) Jordan, M. I.; Mitchell, T. M. *Science*, **349**, 255 (2015). (2) Snoek, J.; Larochelle, H.; Adams, R. P. *Adv. Neural Inf. Process. Syst*. **25**, 2951 (2012). (3) Hu, C.; Sato, T.; Zhang, J.; Moriyama, S.; Higuchi, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **6**, 9118 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 9:00 ~ 10:00 S17(講義棟0013)

明日を開く技術・教育シンポジウムI

座長:田村 健治(東京都立産業技術高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

9:00 ~ 9:15

[S17_3_01(学生講演)]

含酸素脂環型ホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

〇川畑 慶悟[1]、菊地 聖也[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[3] (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 米子工業高等専門学校、3. 奈良工業高等専門学校)

9:15 ~ 9:30

[S17_3_02(学生講演)]

含エーテル酸素型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性と酸素原子の位置依存性

〇菖蒲奥 夏輝[1]、菊地 聖也[1]、土田 裕介[2]、綱島 克彦[1]、山田 裕久[3] (1. 和歌山工業高等専門学校、2. 米子工業高等専門学校、3. 奈良工業高等専門学校)

9:30 ~ 9:45

[S17_3_03(学生講演)]

アルコキシ型ホスホニウムカチオンからなる低粘度型カルボキシレートイオン液体の合成と物理化学特性

〇赤松 兵馬[1]、菊地 聖也[2]、土田 裕介[3]、綱島 克彦[2]、堀田 英克[2]、横引 明奈[2]、舟浴 佑典[2]、奥野 祥治[2]、山田 裕久[4]、谷 篤史[1] (1. 神戸大学、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 米子工業高等専門学校、4. 奈良工業高等専門学校)

9:45 ~ 10:00

[S17_3_04(学生講演)]

COSMO-RS法に基づくAu(III)の抽出平衡定数の予測

〇後本 真羽呂[1]、安田 琉那[1]、加見谷 瑠伽[1]、田原 凛[1]、西田 伊吹[1]、土田 裕介[1]、綱島 克彦[2] (1. 米子工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

含酸素脂環型ホスホニウムイオン液体の合成と物理化学特性

○川畑慶悟[1]，菊地聖也[1]，土田裕介[2]，綱島克彦[1]，山田裕久[3]（和歌山工業高等専門学校[1]，米子工業高等専門学校[2]，奈良工業高等専門学校[3]）

Synthesis and Physicochemical Properties of Oxygen-Containing Alicyclic Phosphonium Ionic Liquids
Keigo Kawabata,[1] Seiya Kikuchi,[1] Yusuke Tsuchida,[2] Tsunashima Katsuhiko,[1] and Hirohisa Yamada[3]
(National Institute of Technology, Wakayama College,[1] National Institute of Technology, Yonago College,[2] National Institute of Technology, Nara College[3])

１．目的

イオン液体は 100 ℃以下に融点を有する塩であり，難燃性，難揮発性，高い熱安定性，高いイオン伝導性などの特徴を有することから，エチレンカーボネートなどの引火性有機溶媒に代わる新たな電解質として注目されている．しがしながら，イオン液体は比較的高粘性であることが電解質の応用における課題となっている．その対策案としてイオン液体のカチオンの側鎖にエーテル酸素を導入することで低粘度化する試みがある．そこで当研究室では，ホスホニウムカチオンの非対称基にエーテル酸素を導入し，対応する無置換型イオン液体より低い粘度を示すことを明らかにしてきた.[1,2] エーテル酸素導入による効果については十分には解明されていないが，エーテル酸素により側鎖の自由回転性が向上することが低粘度化の要因であると考えられている．本研究では，エーテル酸素の自由回転性を制限した環状エーテル構造を含むホスホニウム型イオン液体 (Fig.1)の物理化学特性の評価を行い，エーテル酸素導入の効果を考察することとした.

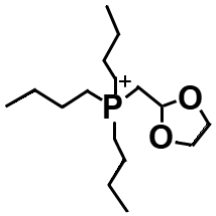


Fig.1 A structure of alicyclic phosphonium cation ($P^+444(1cyc1O2O)$) in this work.

２．実験

Tributylphosphine と 2-Bromomethyl-1,3-dioxolane を窒素雰囲気下で反応させ，中間体である((1,3-Dioxolan-2-yl)methyl)tributylphosphonium bromide (P444(1cyc1O2O)-Br)を得た. P444(1cyc1O2O)-Br とアニオン原料である Potassium bis(fluorosulfonyl)amide (K-FSA)をアニオン交換反応させることで含酸素脂環型イオン液体である((1,3-Dioxolan-2-yl)methyl)tributylphosphonium bis(fluoro-sulfonyl)amide (P444(1cyc1O2O)-FSA)を得た．同様の反応手順で，((1,3-Dioxolan-2-yl)methyl)tributylphosphonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (P444(1cyc1O2O)-TFSA)を合成し，これらの含酸素脂環型イオン液体について，加熱真空乾燥を十分に行った後，25 ~ 100 ℃の温度範囲で 5 ℃ずつ昇温し，粘度：η[mPa･s]，導電率：σ[mS･cm^{-1}]，密度：ρ[g･cm^{-3}]，について測定した. TG-DTA を用いて室温から 550 ℃の温度範囲で熱分解温度 $T_{dec.}$の測定を行った.

３．結果および考察

得られたイオン液体と既知のイオン液体の物性値を Table 1 に示す. P444(1cyc1O2O)-TFSA および P444(1cyc1O2O)-FSA の粘度，導電率，密度，熱分解温度はそれぞれ，281 mPa･s, 0.38 mS･cm^{-1}, 1.27 g･cm^{-3}, 337 ℃および 316 mPa･s, 0.54 mS･cm^{-1}, 1.21 g･cm^{-3}, 266 ℃であった．これらは，対応する無置換型のイオン液体と同等程度の値となった．また，エーテル酸素を含むホスホニウムイオン液体はいずれも高い密度を示す傾向にあることが分かった．これらの結果は，自由回転性の制限による影響を示唆するものと考えられる.

Table 1 Physicochemical properties of phosphonium ionic liquids.

Ionic Liquids	FW [g･mol^{-1}]	η [mPa･s]	σ [mS･cm^{-1}]	ρ [g･cm^{-3}]	$T_{dec.}$ [℃]
P444(1cyc1O2O)-TFSA	569.56	281	0.38	1.27	337
P444(1cyc1O2O)-FSA	469.53	316	0.54	1.21	266
P444(2O2O1)-TFSA	585.53	130	0.62	1.35	373
P444(2O2O1)-FSA	485.50	128	0.98	1.16	250
P4447-TFSA	569.65	255	0.39	1.17	356

η：Viscosity at 25 °C, σ：Conductivity at 25°C, ρ：Density at 25 °C, $T_{dec.}$：Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.

(1) K. Tsunashima, et al., Electrochem.Commun., **9**, 2353 (2007).
(2) K. Tsunashima, et al., Electrochem.Commun., **13**, 178 (200).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

含エーテル酸素型ホスホニウムイオン液体の物理化学特性と酸素原子の位置依存性

○菖蒲奥夏輝[1]，菊地聖也[1]，土田裕介[2]，綱島克彦[1]，山田裕久[3]（和歌山高専[1]，米子高専[2]，奈良高専[3]）

Physicochemical properties of ether oxygen-containing phosphonium ionic liquids and position dependence of oxygen atoms

Natsuki Shobuoku,[1] Seiya Kikuchi,[1] Yusuke Tsuchida,[2] Katsuhiko Tsunashima,[1] and Hirohisa Yamada[3]
(National Institute of Technology, Wakayama College,[1] Yonago College,[2] Nara College[3])

1．目的

イオン液体は，カチオンとアニオンのみから構成される室温で液体の塩であり，難燃性，難揮発性，高い熱安定，高いイオン電導性などの特徴を有する．中でもホスホニウムカチオン型イオン液体はアンモニウム型イオン液体に比べ，低粘度，高導電率および高熱安定性を示すことが知られている．これまでに，我々の研究グループはトリエチルホスフィン（P222）から誘導されるホスホニウムカチオンを主体とするイオン液体を開発してきた．[1] さらにカチオンのアルキル鎖にエーテル酸素を導入したホスホニウムカチオンを設計し，低粘度かつ高導電率を示すことも明らかにしてきた．[2,3] しかしながら，エーテル酸素導入の効果の発現機構については，現時点では十分に解明されていない．そこで本発表では，トリエチルペンチルホスホニウムカチオン（P2225）の *n*−ペンチル基の 1 つの炭素原子を酸素原子に置換したホスホニウムカチオンをデザインし，その酸素原子の位置が物理化学特性に及ぼす影響を調査した結果を報告する．

2．実験

P222 と 1-Bromo-3-methoxypropane（(3O1)-Br）を窒素雰囲気下で反応させ，中間体臭化物を得た．この臭化物とアニオン原料である Potassium bis(fluorosulfonyl)amide（K-FSA）をアニオン交換反応させ，目的のイオン液体（P222(3O1)-FSA）を得た．P222(2O2)-FSA および対応する bis(trifluoromethylsulfonyl)amide（TFSA）塩についても同様の方法で合成した．得られたイオン液体について，密度，粘度，導電率，熱分解温度の測定を行った．

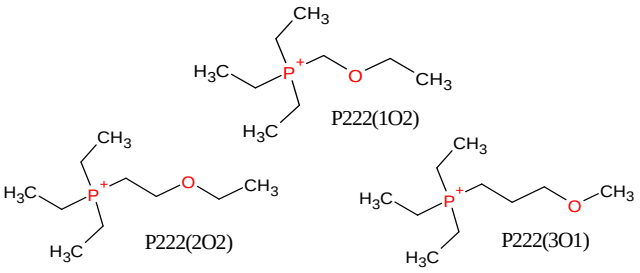


Fig. 1 Chemical structures of phosphonium cations containing an ether oxygen.

3．結果および考察

得られたイオン液体の物性値を Table 1 に示す．FSA および TFSA をアニオンとするイオン液体のいずれの場合も，酸素原子を導入することで炭素鎖のみの無置換型イオン液体よりも高密度，低粘度かつ高導電率を示すことがわかった．これは酸素原子が導入されたことにより，無置換の C-C 単結合よりも側鎖の柔軟性が増加することで流動性が向上したことによるものと考えられる．また，酸素原子の位置がカチオン中心に近いほど低密度，低粘度かつ高導電率を示した．この理由として，アルコキシ基の延長により回転領域が広がることによる効果と考えられる．

Table 1 Physicochemical properties of ether based ionic liquids.

Ionic Liquid	ρ [g/cm³]	η [mPa s]	σ [mS/cm]	T_{dec} [℃]
P2225-FSA[2)]	1.24	70	3.0	309
P222(1O2)-FSA	1.272	27	8.4	242
P222(2O2)-FSA	1.261	39	5.4	242
P222(3O1)-FSA	1.272	47	4.4	236
P2225-TFSA[1)]	1.32	88	1.7	380
P222(1O2)-TFSA	1.353	32	4.3	340
P222(2O2)-TFSA	1.344	45	3.3	348
P222(3O1)-TFSA	1.353	61	2.5	398

ρ. Density at 25 ° C, η. Viscosity at 25 ° C, σ. Conductivity at 25 °C, T dec. Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.

(1) K. Tsunashima, et al., *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).
(2) K. Tsunashima, et al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178 (2011).
(3) K. Tsunashima, et al., *Electrochem. Commun.*, **39**, 30 (2014).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

アルコキシ型ホスホニウムカチオンからなる 低粘度型カルボキシレートイオン液体の合成と物理化学特性

○赤松兵馬[1]，菊地聖也[2]，土田裕介[3]，綱島克彦[2]，堀田英克[2]，横引明奈[2]，舟浴佑典[2]，奥野祥治[2]，
山田裕久[4]，谷篤史[1]（神戸大[1]，和歌山高専[2]，米子高専[3]，奈良高専[4]）

Synthesis and physicochemical properties of low-viscosity carboxylate ionic liquids based on alkoxy phosphonium cations

Hyoma Akamatsu,[1] Seiya Kikuchi,[2] Yusuke Tsuchida,[3] Katsuhiko Tsunashima,[2] Hidekatsu Hotta,[2] Akina Yokobiki,[2] Yusuke Funasako,[2] Yoshiharu Okuno,[2] Hirohisa Yamada,[4] and Atsushi Tani[1]
(Kobe Univ.,[1] NIT Wakayama Col.,[2] NIT Yonago Col.,[3] NIT Nara Col.,[4])

1．目的

イオン液体とは融点が 100°C 以下の有機塩であり，種々の特異な特長を有する．昨今多種多様なイオン液体が報告されており，カルボキシレートイオン液体もまた数多く報告されている[1]．また，四級ホスホニウムカチオンからなるイオン液体は，対応するアンモニウム型イオン液体に比べて，高い輸送特性や熱安定性を有するという特長があるにもかかわらず，その報告例は少ない[2]．当研究グループはこれまでに低融点かつ高熱安定性を有するカルボキシレート型ホスホニウムイオン液体を報告してきたが，それらのイオン液体はその長いアルキル鎖により高粘度，低導電率となった[3]．そこで本研究では，ホスホニウムカチオンにアルコキシ基を導入し，その酸素原子由来の自由回転性により低粘度化を試みた．

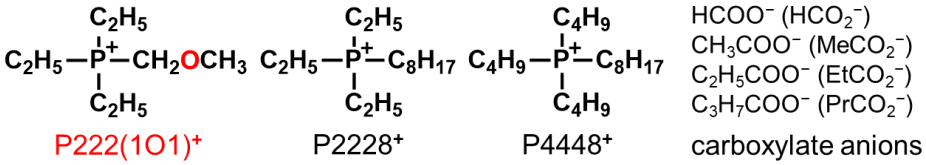


Fig. 1 Chemical structures of ionic components of ionic liquids.

2．実験

前駆体ハロゲン化物を溶解させた水溶液にアニオン交換樹脂 (Amberlite IRN78 OH, Alfa Aesar) を加え，穏やかに撹拌することにより，中間体水酸化物を得た．この水酸化物水溶液に等モルのカルボン酸（ギ酸，酢酸，プロピオン酸，酪酸）を加えて中和し，50°C で減圧脱水することにより，目的のカルボキシレート型ホスホニウム塩を得た．カルボキシレート型アンモニウム塩に関しても，同様の手順で合成を行った．得られたイオン液体の融点 (DSC)，密度 (振動式密度計)，粘度 (コーン・プレート型粘度計)，電気伝導率 (交流二極式)，熱分解温度 (TGA) 等の物性を測定した．

3．結果および考察

得られたホスホニウム塩の 25°C での物性値を Table 1 に示す．P222(1O1)$^+$からなるイオン液体のうち，プロピオン酸塩を除くホスホニウム塩が室温で液体となった．輸送特性についてみると，P222(1O1)$^+$からなるイオン液体は，P2228$^+$および P4448$^+$からなるイオン液体と比較して，低粘度かつ高導電率となり，本研究の目的である特性向上は達成された．熱分解温度について，P222(1O1)$^+$からなる塩は，他のホスホニウム塩よりも低熱安定性となる傾向が見られた．しかしながらアンモニウム塩 (ギ酸塩: 109°C, 酢酸塩: 100°C, プロピオン酸塩: 95°C, 酪酸塩: 78°C) と比較すると, 100°C 以上高い熱安定性となった．特にアンモニウム塩は 100°C 程度での加熱でも分解したことから，ホスホニウム塩の優れた特性が発揮されたといえる．

Table 1 Physicochemical properties of phosphonium carboxylates.

Carboxylate	T_m /°C	ρ / (g cm^{-3})	η / (mPa s)	σ / (mS cm^{-1})	T_{dec} /°C
P222(1O1)-HCO_2	8	1.06	84.7	3.8	223
P222(1O1)-$MeCO_2$	24	—	—	—	217
P222(1O1)-$EtCO_2$	—**	—	—	—	217
P222(1O1)-$PrCO_2$	13	1.01	114	1.1	216
P2228-HCO_2	−79*	0.961	431	0.30	196
P2228-$MeCO_2$	8	0.948	352	0.28	291
P4448-HCO_2	−79*	0.921	755	0.077	218
P4448-$MeCO_2$	−73*	0.917	544	0.087	279

T_m: Melting point, ρ: Density at 25°C, η: Viscosity at 25°C, σ: Conductivity at 25°C, T_{dec}: Thermal decomposition temperature at 10% weight loss.
*T_g: Glass transition temperature, **Not measured.

(1) M. Clough, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 20480 (2013).
(2) K. Tsunashima, et al, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).
(3) H. Akamatsu et al., *ECS Trans.*, **114**, 89 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

COSMO-RS 法に基づく Au(III)の抽出平衡定数の予測

○後本 真羽呂 [1]，安田 琉那 [1]，加見谷 瑠伽 [1]，田原 凛 [1]，西田 伊吹 [1]，土田 裕介 [1]，綱島 克彦 [2]
（米子高専 [1]，和歌山高専 [2]）

Prediction of Au (III) Extraction Equilibrium Constants Using the COSMO-RS Method
Mahalo Gomoto,[1] Runa Yasuda,[1] Ruka Kamitani,[1] Rin Tahara,[1] Ibuki Nishida, [1]
Yusuke Tsuchida,[1] and Katsuhiko Tsunashima[2]
(National Institute of Technology, Yonago College,[1] National Institute of Technology, Wakayama College [2])

１．目的

貴金属の多くは産出地が遍在しており、本邦では輸入に頼らざるを得ない状況が続いている。我が国には金属基板の廃棄物をはじめとする産業部品などからなる都市鉱山に潤沢な量が含まれていることが知られており、湿式精錬プロセスによって貴金属が回収されている。本研究では、湿式精錬ピロセスの中で多くを占める、溶媒抽出工程の最適化のための、新規抽出剤設計を目的としている。

本研究では、Au(III)を対象として、オニウム塩を溶媒抽出に適用した際の抽出特性の評価を行った。また、COSMO-RS 法に基づく各オニウム塩の分配係数(log K_d)より、見かけの抽出平衡定数(log K'_{ex})との関連を考察した。

２．実験

Au(III)の抽出剤として、オニウムカチオンを用いた。また、対アニオンには、有機溶媒への可溶性の担保のため、Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide(TFSA) を用いた。図 1 に検討したカチオンの構造を示す。

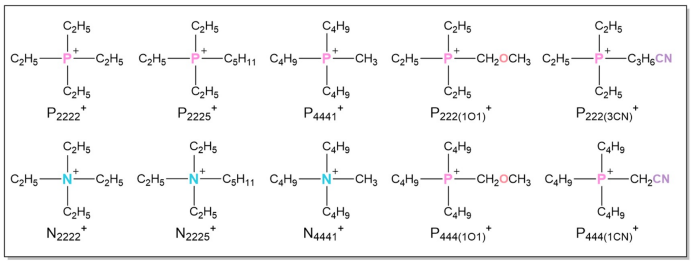


Fig. 1 Structures of onium cations with CN, O, or alkyl substituents, paired with TFSA anion.

1000 ppm(5.07×10^{-3} mol L^{-1})の Au(III)標準液を、精製処理を施さず、1 M HCl で 10 倍希釈し、100 ppm の抽出前水相とした。ジクロロエタン(DCE)に溶解させた 0.5-5 mM に調製したオニウム塩溶液を有機相とし、A/O = 1.0 の条件下で溶媒抽出を行った(289 K, 2000 rpm, 5 min)。10 分間の静置を行い、水相濃度($[Au(III)]_{aq}$)を原子吸光分析で決定した。また、物質収支から、抽出前の水相濃度と抽出後の水相濃度の差分を有機相濃度($[Au(III)]_{org}$)とし、分配比($D = [Au\ (III)]_{org} / [Au\ (III)]_{Aq}$)を求めた。

３．結果および考察

本研究で用いた種々のカチオンについて、log K'_{ex} を置換基ごとに比較すると、その大小関係はアルキル基 > エーテル基 > シアノ基となった。これは、既報 [1] から分かっている、相互作用エネルギーの大小関係と逆の関係であり、金属と抽出剤との相互作用が log K'_{ex} と有意に相関していないことを意味する。さらに、ホスホニウムカチオン同士の比較では、側鎖のアルキル鎖が大きい方が、高い抽出平衡定数を示し、抽出剤自身の持つ疎水性との関連が想起された。そこで、抽出剤の分配係数 (log K_d) と金属の log K'_{ex} との相関を定量的に調べるため、COSMO-RS 法で log K_d を算出し、得られた値を log K'_{ex} とともにプロットした（Fig. 2)。その結果、両者の間には良好な線形関係が認められた($R = 0.888$)。この結果は、カチオン性抽出剤による金の溶媒抽出において、会合体形成の相互作用よりも疎水性が重要であることを示唆している。

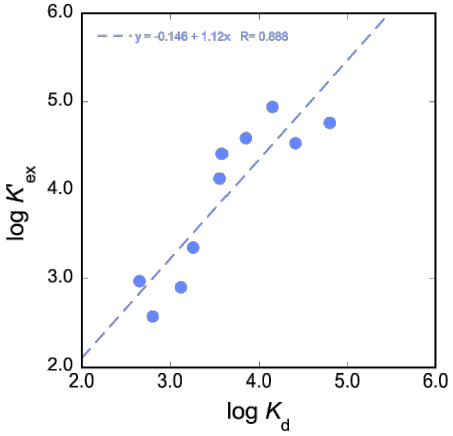


Fig. 2 Relationship between the logarithm of the distribution ratio of extractants (log K_d) calculated using the COSMO-RS method and the experimentally obtained apparent extraction equilibrium constant (log K'_{ex}).

(1) Y. Tsuchida, et al. *J. Mol. Liq.* **274(15)** (2019) 455-460.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 10:00 ~ 11:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムII

座長:小寺 史浩(旭川工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

10:00 ~ 10:15

[S17_3_05(一般講演)]

ファインバブル表面の分子被覆膜の吸脱着制御

〇田中 泰彦[1]、都市 悠人[1]、城野 祐生[1]、大河平 紀司[2]、相樂 隆正[3] (1. 佐世保工業高等専門学校、2. 有明工業高等専門学校、3. 長崎大学大学院)

10:15 ~ 10:30

[S17_3_06(一般講演)]

電気系学生を対象とした電気化学実験の開講

〇野田 達夫[1]、南 喬之[1] (1. 大阪公立大学工業高等専門学校)

10:30 ~ 10:45

[S17_3_07(一般講演)]

CuおよびNi基板上イミダゾリウム系イオン液体の接触角・滑落角測定

〇平井 信充[1]、今田 夢渚[1]、柏木 水晶[1] (1. 鈴鹿工業高等専門学校)

10:45 ~ 11:00

[S17_3_08(一般講演)]

正しい化学技術の普及・啓発を促す大学・短大・高専・専門学校における教科教育の現状と課題

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

©公益社団法人電気化学会

ファインバブル表面の分子被覆膜の吸脱着制御

○田中泰彦[1]，都市悠人[1]，城野祐生[1]，大河平紀司[2]，相樂隆正[3]
（佐世保高専[1]，有明高専[2]，長大院[3]）

Adsorption and Desorption Control of Molecular Coating Films on Fine Bubble Surface
Yasuhiko Tanaka,[1] Yuto Toichi,[1] Yuuki Johno,[1] Tadashi Okobira,[2] and Takamasa Sagara[3]
(NIT, Sasebo College,[1] NIT, Ariake College,[2] Nagasaki Univ.[3])

１．目的

直径 100 μm 以下の微細な気泡は，ファインバブルと呼ばれる。水中のファインバブルは，理論上，直径が小さくなるほど内部の圧力が高まり，バブル内部の気体が周囲の水に溶解しやすくなる。そのため，小さいバブルほど速やかに消滅すると考えられる。しかし，この理論に反し，液中に長時間存在し続ける事例が報告されている。例えば，有機分子がバブル表面を被覆することによる安定化や，バブル表面の負電荷同士の反発による収縮の抑制など，バブルの安定化機構に関する多くの研究が行われている[1]。私たちの研究グループでは，数あるファインバブルの安定化機構の中でも，分子吸着特性に基づくスキン説[2]と，疎水性物質表面へのバブル吸着に基づく動的平衡説[3]に着目し，ファインバブルの安定性および不安定性を化学的に制御する手法の探索を進めてきた。これまでに，バブル表面の分子吸着特性を利用し，水に不溶なイオンコンプレックス膜をファインバブル表面に形成することで，ファインバブルの安定化が可能であることを明らかにしている[4]。本研究では，この分子膜の脱着を誘発するトリガーを見出し，安定化された分子膜被覆ファインバブルを意図的に崩壊させる方法を検討した。

２．実験

ファインバブル含有水は，加圧溶解方式のバブル発生装置を用いて調製した。空気と水（水道水）の混合液を加圧条件（供給空気量：0.4 L/min，ポンプ出口圧力（一次圧）：0.25 MPa）に調整し，加圧溶解器内で空気を水に溶解させた。加圧溶解器の出口圧力（二次圧）を 0.19 MPa に設定し，空気を溶解した水を吐出口で減圧開放することで，水槽内にファインバブルを発生させた。調製したファインバブル含有水に，吸着分子として，まずジヘプチルビピリジニウム塩（$2C_7V^{2+}$），次にポリスチレンスルホン酸ナトリウム（PSS^-，30% 水溶液，平均分子量 70,000）を順に添加し，撹拌した。この操作により溶液が白濁することを目視で確認した。この白濁は，分子膜で被覆されたファインバブルが光を散乱することによるものである。得られた白濁溶液を，導電面を向かい合わせた 2 枚の酸化インジウムスズ（ITO）透明電極の間に，厚さ 0.05 mm のテフロンシートを挟んで保持し，電極に電圧を印加した際の電極近傍の様子についてデジタル顕微鏡で観察した。

３．結果および考察

Fig. 1 は，一方の ITO 電極を基準とし，もう一方の ITO 電極に 4 V を印加した後（Fig. 1(A)），さらに–4 V を印加した際（Fig. 1(B)）の顕微鏡観察画像である。まず, Fig. 1(A)に示される多数の球状構造体は，吸着分子により被覆された分子膜被覆ファインバブルである。これらの構造体の直径にはばらつきがあるものの，多くは概ね 2 μm 前後のサイズで観測された。分子膜の外側には，イオンコンプレックスを形成しなかった PSS^-の余剰負電荷が存在するため，ポジティブな電位側へと引き寄せられると考えられる。次に，電位を–4 V へと切り替えると，球状構造体は消失し，観測されなくなった。さらに，電位を再び 4 V に戻しても球状構造体は再形成されなかったことから，バブル表面に吸着・被覆していた $2C_7V^{2+}$が還元され，ゼロ電荷の中性体となったことでイオンコンプレックスが解除されたと考えられる。その結果，分子被覆膜がバブル表面から脱着したと推察される。

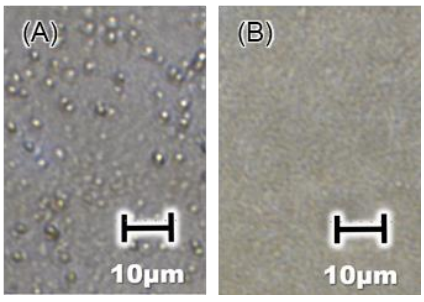


Fig. 1. Microscopic images of the fine bubbles coated with molecules at (A)4 V and (B)–4 V.

参考文献
(1) 安井久一，*混相流* **30**, 19 (2016). (2) D. E. Yount, *J. Acoust. Soc. Am.* **65**, 1429 (1979).
(3) M. P. Brenner, et al., *Phys. Rev. Lett.* **101**, 214505 (2008). (4) 田中泰彦ら，*混相流* **36**, 115 (2022).
謝辞　本研究は JSPS 科研費 22K03915 の助成を受けたものです。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

電気系学生を対象とした電気化学実験の開講

○野田達夫[1]，南 喬之[1]（阪公大高専[1]）

Opening electrochemical experiments for electrical engineering students
Tatsuo Noda[1] and Takayuki Minami[2] (Osaka Metro. Univ. College Tech.[1])

１．目的

発表者の所属機関は，2022 年 4 月から大阪公立大学工業高等専門学校へと校名を変更し，機械・電子情報系を中心とした新しいカリキュラムを開始した．発表者は環境物質化学コースからエレクトロニクスコースへ移籍し，その後，1 年生を対象に“電気×化学”をテーマとした電子回路実習[1)]を実施するなど，新たな科目を担当することとなった．エレクトロニクスコースでは，電気電子回路や制御に関する内容のみならず，電気電子材料や電気化学といった“化学”に関する内容もカリキュラムに組み込まれており，コース配属後の 2 年生以上の学生を対象に，電気化学に関する講義や実験の実施を予定している．発表者は，2024 年 4 月から 3 年生を対象に新たに開講する「エレクトロニクス実験 1」において，Bluetooth 通信が可能な小型のポテンショスタットを用いた電気化学実験を導入した. 昨年度に発表した電気化学バイオセンサ実験[2)]を含め，本発表では，電気・電子系の学生を対象とした電気化学実験の実践状況について報告する．

２．授業概要

「エレクトロニクス実験 1」は，第 3 学年エレクトロニクスコースの学生を対象にしている．学生は 10 名程度のグループに分かれて，電子回路やマイコンプログラミングなどの実験を順番に体験する．電気化学実験では，Table 1 に示す内容を 3 週にわたって実施した．全ての実験において，Go Direct® サイクリックボルタンメトリーシステム GDX-CVS と専用のスクリーン印刷電極を使用し，各自が持参したノートパソコンに接続して実験データの取得を行った．1 週目の実験では，GDX-CVS の使用方法の確認を中心に，2 週目の実験ではフェリシアン化カリウム水溶液のサイクリックボルタモグラムから拡散係数や酸化還元電位などを算出した．3 週目には，昨年度に発表した電気化学バイオセンサ実験[2)]を実施し，メディエータとしてプルシアンブルーを固定化した電極を作製した後，グルコースオキシダーゼとナフィオンを含む混合液を塗布・乾燥させることで，グルコースバイオセンサを作製した．実験に必要な溶液は全て教員が事前に調製を行い，学生は実験書を見ながら機器の操作を中心に実施した．

Table 1 電気化学実験の実施内容

時限	1 週目	2 週目	3 週目
3-4 限 10:45～12:20	測定器の使用方法の確認 内部抵抗を使用した測定	フェリシアン化カリウムの 拡散係数と酸化還元電位	プルシアンブルーの電析 （メディエータ固定化）
昼休み 12:20～13:05	—	—	酵素溶液の塗布，乾燥 （酵素膜の作製）
5-6 限 13:05-14:40	アセトアミノフェンの定量	実験データまとめ 報告書作成	グルコースバイオセンサ 酵素触媒電流の観察

３．実施結果

サイクリックボルタンメトリーなど電気化学測定に関する授業はまだ受講していない上，化学実験に不慣れな学生が多い中での実験であったが，学生は実験書を参照しながら手順を確認し，問題なく実施することができた．当日の発表では，学生が作成したレポートやアンケートの内容もあわせて報告する．

４．参考文献

1) 野田達夫，*分析化学*，**11**，458 (2023).
2) 野田達夫，*電気化学会第 91 回大会講演要旨集*，S-17_1_11 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

Cu および Ni 基板上イミダゾリウム系イオン液体の接触角・滑落角測定

○平井信充[1]，今田夢渚[1]，柏木水晶[1]（鈴鹿高専[1]）

Contact and Roll-off Angle Measurements of Imidazolium-Based Ionic Liquids on Cu and Ni Substrates
Nobumitsu Hirai,[1] Yuna Imada,[1] and Mizuki Kashiwagi[1] (National Institute of Technology (KOSEN), Suzuka College[1])

1．目的

近年，イオン液体の性質を利用して地球温暖化対策に向けた様々な試みが行われている．例えば，イオン液体は窒素や水素をほとんど吸収しないが，二酸化炭素などの酸性ガスを選択的に吸収するため，二酸化炭素を分離・回収する過程で利用できるガス吸収液体として期待されている[1]．また，水にイオン液体を添加することにより，水の電気分解による水素発生の効率を改善する試みも行われている[2]．更に，新たな表示装置として電解で発生した気泡による表示システムが考案されている[3]. これらのシステムでは, 水やイオン液体, 水-イオン液体混合溶液が電極上の気泡と接触しているため，気泡が電極から剥離する速度を制御することが, これらのプロセスの効率を向上させるために重要である．そこで本研究では，各種電極上における水中およびイオン液体中における気泡の濡れ挙動に関する知見を得るために，Cu および Ni 基板上における水，イオン液体，水-イオン液体混合溶液の液滴の表面張力，接触角，滑落角を測定したので報告する．

2．実験

濡れ性の測定には接触角計（協和界面科学製，DMo-501）を使用した．基板には Cu および Ni 板（ニラコ製）を用いた．イオン液体（東京化成工業製）は，1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate(以下 $EMImBF_4$)，1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate(以下 $BMImBF_4$)等を使用した．純水と純イオン液体のほか, 水とイオン液体の等量混合溶液も使用した. まず，水，イオン液体，水-イオン液体混合溶液の液滴（5 μl）の表面張力をそれぞれ 40 回測定した．次に，空気中のニッケル基板上の液滴（2 μl）の接触角を各 40 回測定した．さらに，液滴を乗せた基板を傾け，液滴が滑り始める角度である滑落角を各 40 回測定した．

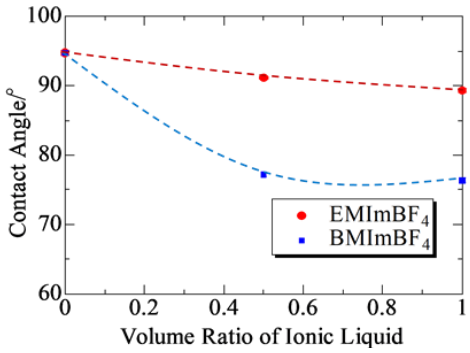


Fig. 1 Contact angle of water, ionic liquid, water-ionic liquid mixed solution on Ni.

3．結果および考察

Fig. 1 に純水，純イオン液体（$EMImBF_4$，$BMImBF_4$），水とイオン液体の等量混合溶液の Ni 板上接触角を示す．エラーバーは標準誤差を示している．図から，水とイオン液体の等量混合溶液の接触角は，純粋なイオン液体の接触角とほぼ同じであることがわかった．また，$BMImBF_4$ の接触角は $EMImBF_4$ よりも小さいことがわかった. Fig. 2 に Ni 板上滑落角を示す. Fig. 1 と同様, エラーバーは標準誤差を示している. 滑落角が小さい, つまり滑落しやすいのは，$EMImBF_4$ であることがわかる．なお，水-イオン液体等量混合溶液での接触角と滑落角を比較したとき，接触角では大きな差があったが，滑落角では殆ど差がないことがわかる．考察および Cu 板上の結果については当日報告する．

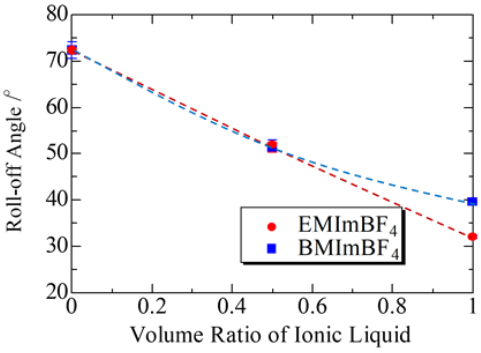


Fig. 2 Roll-off angle of water, ionic liquid, water-ionic liquid mixed solution on Ni.

(1) M. J. Muldoon, S. N. V. K. Aki, J. L. Anderson, J. K. Dixon and J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B.* **111**, 9001 (2007).
(2) 國方伸亮，山岸英樹，佐藤智,*富山県産業技術研究開発センター研究報告書*. **3**4, 33 (2020).
(3) 石井綾郁，椎尾一郎，*コンピュータソフトウェア*. **37**, 64 (2020).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

正しい化学技術の普及・啓発を促す大学・短大・高専・専門学校における教科教育の現状と課題

○田村健治[1]（都公大法・産技高専品川[1]）

Current Status and Issues of Subject Education at Universities, Junior Colleges, Technical Colleges, and Vocational Schools that Promote Dissemination and Enlightenment of Correct Chemical Technologies

Kenji Tamura[1] (Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology[1])

１．はじめに

理科離れ（恐らく理科教育離れ）に警鐘が鳴らされて、既にかなりの時間が経過した。理科嫌い・理科離れは小学校高学年から散見され、高等学校 1 年生相当で顕著化される事象であり、学校現場における教員側の正課指導（教科教育）および課外指導（クラブ活動等：導入教育）の内容と、これに対する児童・生徒側の興味・関心との乖離から起因される事象であると考えられる。小学校から発現されるこの事象は、高等学校から大学進学時の理工系学部離れにも影響を及ぼし、更には大学理工系学部からの就職先選択における製造業離れへとその影響の連鎖は留まらず、国家・社会・経済に対しても様々な変化と結果をもたらしている。

化学あるいは環境化学に関連する正しい技術の普及・啓発を指向した幅広い年齢層を対象とする様々な教育的催事を継続的に企画・運営・実践してきた[1]。地域連携を基盤とする社会貢献事業としての教育的催事は、小・中学生を対象とする導入教育、地域・社会を対象とする社会教育、一般・社会人を対象とする生涯教育、教員・技術者・企業を対象とする実務教育の各領域について教育指導を推進する催事である。本報では、次世代育成の根幹となる学校現場における正課（在学生を対象とする教科教育）について、いくつかの教育機関における事例の比較分析を行い、学校現場における化学教育（教科教育）の現状と課題について報告する。

２．比較対象とする教育機関の概要

教育機関により在学生の学習目的や想定される進路が異なるため、いくつかの教育機関毎に比較して分析を行った。比較対象とした教育機関は、著者の本務校における専任・兼担だけでなく、非常勤講師として兼任する大学 3・短期大学 1・高等専門学校 2（本務校含む）ならびに専修専門学校 2 とし、これらの現状について詳細な分析を行った。これらの内訳は、大学 3：私立大学 3（家政系、栄養系、教育系）、短期大学 1：私立短大 1（栄養系）、高等専門学校 2：国立高専 1（化学・バイオ系）と公立高専 1（機械・電気・情報・複合系）、専門学校 2：私立学校 2（環境・バイオ系、バイオ系）である。

これらの分析では、教育機関種別の差違だけでなく、専攻系統による差違・年齢による差違（特に新型コロナウイルス感染症による影響を受けた年代に起因する密接な相違点は顕著である）が見出された。

大学・短期大学においては、知識レベル・学習意欲・目的意識（進路・資格取得など）などに関する学生間の差違は比較的小さく、教科教育における障害は大きくない。ただし、自身の専攻分野に直結して必要とされる化学関連の知識と実際の事象や専門科目との関連が紐付いていない傾向が著しい。高等専門学校においては、学年進行に伴って学習意欲や目的意識の低下傾向が継続しており、学生間の差違が大きく、専攻分野によって教科教育における障害はやや大きくなっている。専修専門学校では、高等学校卒業生の他、日本語の理解度が不明な留学生、国内・海外での学位取得者、労働教育訓練給付制度を活用する就労経験者など学歴（学校歴・学習歴ともに）・年齢・国籍が多様であるため、教科教育には複雑な障害が包含されている。

３．おわりに

本報の分析結果を考慮して、今後の化学技術の普及・啓発事業に反映させたい。学校現場における正課（教科教育）・課外（導入教育）の指導ならびにその支援、さらに地域連携・社会貢献事業における教育的催事（導入・社会・生涯・実務教育）の企画・運営・実践への適用方法をブラッシュアップして理科嫌い・理科離れに密接する産業界への影響を好転させたい。正しい化学技術の普及・啓発は、次世代の理科嫌い・理科離れの減少と人類の日常生活に伴う環境負荷低減を具現化する社会構築に直結するものと強く確信する。

(1) (a) K. Tamura, Research aid by “*Tokyo Ohka Foundation for the Promotion of Science and Technology*” adopted continuously from 8th (2013) to 19th (2024). (b) K. Tamura, *Chemical Communication Award 2018 Jury Special Award* (Japan Union of Chemical Science and Technology). (c) K. Tamura, *86th Electrochem. Soc. Jpn., Ann. Mtg.* 1M08, Kyoto (2019). (d) K. Tamura, *91st Electrochem. Soc. Jpn.*, *Ann. Mtg.*, S17_1_12, Nagoya (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 11:00 ~ 12:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムIII

座長:野田 達夫(大阪府立大学工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

11:00 ~ 11:15

[S17_3_09(学生講演)]

全固体電池における正極シートの構成材料の検討と電池特性の比較

〇岩本 尚平[1]、野田 達夫[1]、乙山 美紗恵[2] (1. 大阪公立大学工業高等専門学校、2. 国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

11:15 ~ 11:30

[S17_3_10(学生講演)]

グリセリンセンサ向け電解処理パラジウム電極作製における電位掃引範囲の検討

〇新久保 帆那[1]、野田 達夫[1] (1. 大阪公立大学工業高等専門学校)

11:30 ~ 11:45

[S17_3_11(学生講演)]

ターコイズ水素に副生した固定化炭素の応用

〇大原 颯太[1]、高橋 朋矢[1]、小田 蓮花[1]、佐藤 慮和[1]、宮越 昭彦[1]、桑原 敬司[2]、小寺 史浩[1] (1. 国立高専機構　旭川高専、2. 長岡技術科学大学)

11:45 ~ 12:00

[S17_3_12(学生講演)]

ホスホニウムイオン液体を電解質としたNMC電極の高電圧作動特性の評価

〇木田 澪[1]、縄手 祥貴[1]、松本 充央[4]、井上 陽太郎[2]、綱島 克彦[3]、山田 裕久[1]、片倉 勝巳[1] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 大阪産業技術研究所、3. 和歌山工業高等専門学校、4. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

全固体電池における正極シートの構成材料の検討と電池特性の比較

○岩本 尚平[1]、野田 達夫[1]、乙山 美紗恵[2] (1. 阪公大高専 2. 産総研)

Comparison to Performance of All-Solid-State Batteries with Positive Electrode Sheets Comprising Different Component Materials

Shohei Iwamoto,[1] Tatsuo Noda,[1] and Misae Otoyama[2] (Osaka Metro. Univ. College Tech.,[1] AIST[2])

1．目的

難燃性の無機固体電解質を用いた全固体電池は，発火や液漏れ等の恐れがないため，車載用などの大型電源への応用が期待されている．さらに，全固体電池の早期実用化に向けて，量産化が可能なシート型電池の開発が求められている[1]．本研究では，全固体電池の高容量化に向け，正極シートの構成材料が電池特性にどのように影響を与えるのか，正極活物質，固体電解質，バインダー，溶媒の種類を変えて検討した．さらに，構造評価により，容量と電池内部構造との関係性についても考察した．

2．実験

正極活物質，固体電解質，導電助剤を軟膏容器に計り入れ，スパチュラで攪拌した．その後，バインダー溶液，溶媒を加え，自公転ミキサーで攪拌したのち，Al 集電箔上に塗布した．Table 1 の通り，各材料の組み合わせを変えて，正極シートを作製した． SEBS バインダーは，SBR よりも結着力が強く，バインダー量の低減が可能であるが，アニソールには溶解しなかったため，別の溶媒であるテトラリンを検討した．正極シート，固体電解質，Li-In 合金対極からなる全固体電池を一軸プレスにより構築し，電池評価を行った．構造評価として，作製した電池をイオンミリングにより断面研磨し，電子顕微鏡(SEM)観察を行った．

Table 1. Component materials for each positive electrode sheet.

No.	Positive electrode active material	Solid electrolyte	Binder	Solvent
1	NMC111	LPS	SBR (2.8 wt.%)	Anisole
2	NMC111	LPSCl	SBR (2.8 wt.%)	Anisole
3	NMC111	LPSCl	SEBS (0.9 wt.%)	Tetralin
4	NMC532	LPSCl	SBR (2.9 wt.%)	Anisole
5	NMC532	LPSCl	SEBS (0.9 wt.%)	Tetralin

NMC111: $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, NMC532: $LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O_2$, LPS: Li_3PS_4 glass, LPSCl: Li_6PS_5Cl, SBR: styrene-butadiene rubber, SEBS: Polystyrene-*block*-poly (ethylene-*ran*-butylene)-*block*-polystyrene

3．結果および考察

Fig.1 に，作製した電池の放電容量を示す．No.1 (LPS)と No.2 (LPSCl)を比較すると，No.2 のほうが，レート特性が高いことがわかった．これは，LPSCl のほうが LPS よりもイオン伝導度が高いためだと考えられる[2]．No.2 (SBR/アニソール)と，No.3 (SEBS/テトラリン)を比較すると， No.3 のほうが高い放電容量が得られた．これは，No.3 のほうが抵抗成分となるバインダー量が少ないからだと考えられる．さらに，正極シート断面の SEM 観察より，No.3 は各材料が凝集せずによく分散していることがわかり，No.3 のほうがより均一に充放電反応が進行しやすく，高容量が得られやすい構造であると考えられる．No.2 (NMC111)と No.4 (NMC532)を比較すると，No.4 のほうが 0.5, 1.0 C の高レート時以外では，高い放電容量が得られた．これは，NMC532 のほうが NMC111 よりも理論容量が高いためだと考えられる[3]．No.5 は，No.1~No.4 の比較で容量の高い組み合わせを選択しているが，No.3 と近い放電容量を示し，最も高いサイクル維持率が得られた．

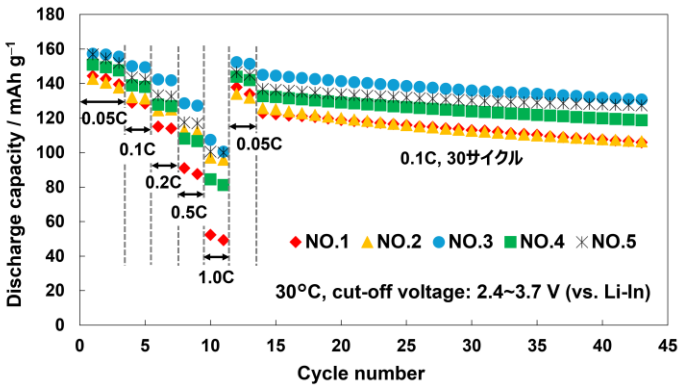


Fig. 1. Discharge capacities of each all-solid-state cell.

(1) A. Sakuda *et al.*, *J. Electrochem. Soc*. **164**, A2474 (2017).
(2) F. Zheng *et al.*, *J. Power Sources* **389,** 198 (2018).
(3) H.-J. Noh *et al.*, *J. Power Sources* **233,** 121 (2013).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

グリセリンセンサ向け電解処理パラジウム電極作製における電位掃引範囲の検討

○新久保帆那[1]，野田達夫[1]，（阪公大高専[1]）

Investigation of the potential sweep range in the fabrication of electrochemically treated palladium electrodes for glycerin sensors

Hanna Shinkubo,[1] and Tatsuo Noda[1] (Osaka Metro. Univ. College Tech.[1])

１．目的

グリセリンは，医療，食品，バイオ燃料産業において非常に重要な物質であり，その定量化手法の確立に対する関心が高まっている．その中でも，電気化学的な測定法はコストが低く，簡便で迅速であるため，グリセリンの定量法として注目されている．貴金属やその合金を電極触媒として使用することで，有機物の酸化に伴う電流を得ることができるのは広く知られているが，グリセリンの酸化では不完全な酸化生成物が電極に吸着することによって活性が低下してしまうという課題がある．当研究室では，パラジウム電極に電位掃引を何度も繰り返す電解処理を施すことで，グリセリンの酸化電流が増加することを発見しており，この電解処理パラジウム電極を用いたグリセリンセンサの開発を目指している．本研究では，電解処理での電位掃引範囲を変えることで電解処理にどのような影響を与えるか検証を行った．さらに，パラジウムをナノ粒子化した電極を作製し，電極表面積の増大による高感度化を試みた．

２．実験

パラジウム電極をダイヤモンド研磨剤，およびアルミナ研磨剤で表面が鏡面になるまで磨き，超純水中で超音波洗浄を行った．パラジウム電極を作用極，白金を対極，水銀-酸化水銀電極を参照極とし，10 mM グリセリンを含む水酸化ナトリウム水溶液中，温度 25 °C 一定の条件下，(a) –1.2 V から+1.2 V または(b) –0.6 V から+0.6 V の範囲での電位掃引を繰り返すことで電解処理を施した．作製した電解処理パラジウム電極は，グリセリンを含む電解液中，温度 25 °C 一定の条件下，–0.6 V から 0 V の範囲でのサイクリックボルタンメトリー測定を行い，グリセリンセンサとしての性能を評価した．

パラジウムナノ粒子電極は，ニッケル電極を上記パラジウム電極と同様に研磨と洗浄を行った後，さらに 4 M 塩酸中に 15 分間浸漬した．洗浄後，1.0 mM 塩化パラジウム(II)を含む 0.5 M 塩酸水溶液中に浸漬し，温度 40 °C 一定の条件下で攪拌しながら 2 分間パラジウムめっきを施して作製した．

３．結果および考察

パラジウム電極の電解処理において，(a) –1.2 V から +1.2 V および(b) –0.6 V から+0.6 V，どちらの電位範囲においても，–0.1 V 付近のグリセリン酸化電流を示す鋭いピークは電位掃引を繰り返すごとに大きくなり，20 周目のグリセリン酸化ピーク電流密度の値は，(b) –0.6 V から+0.6 V に比べて(a) –1.2 V から+1.2 V の方が大きな値となった．パラジウム電極では，おおよそ 0.7 V 以上で水の酸化，–0.9 V 以下で溶存酸素の還元による電流値の変化が見られることから，これらの反応が電極表面へと何らかの作用をもたらしたものと考えられる．Fig. 1 に電解処理後のパラジウム電極を用い，電位範囲を–0.6 V から 0 V に統一したサイクリックボルタモグラムを示す．電解処理の際と同様に，–0.1 V 付近のグリセリン酸化電流を示す鋭いピークが得られ，(a) –1.2 V から+1.2 V で電解処理を施したパラジウム電極では，(b) –0.6 V から+0.6 V で処理したものに比べて約 1.8 倍の酸化ピーク電流密度を得ることができた．当日の発表では，パラジウムナノ粒子電極への電解処理について，またグリセリンセンサとしての性能評価についても報告を行う予定である．

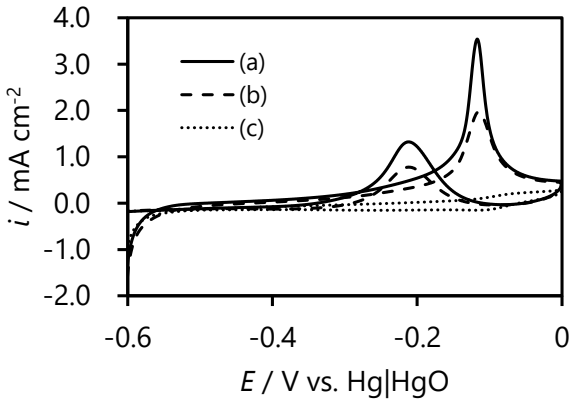


Fig. 1 Cyclic Voltammograms of the Pd Electrodes electrochemically treated from –1.2 V to +1.2 V (a), –0.6 V to +0.6 V (b), and the pristine Pd electrode (c).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ターコイズ水素に副生した固定化炭素の応用

○大原颯太[1]，高橋朋矢[1]，小田蓮花[1]，佐藤慮和[1]，宮越昭彦[1]，桑原敬司[2]，小寺史浩[1]
（国立高専機構 旭川高専[1]，長岡技科大[2]）

Application of Fixed Carbon Produced MW-Assisted Catalytic Methane Decomposition
Sota Ohara,[1] Tomoya Takahashi,[1] Hasuka Oda,[1] Nobukazu Sato,[1] Akihiko Miyakoshi,[1]
Takashi Kuwahara,[2] Fumihiro Kodera[1] (Nat. Inst. Tech., Asahikawa Coll.,[1] Nagaoka Univ. of Tech.[2])

１．目的

メタン熱分解は，触媒を用いた化学反応によりターコイズ水素を産生する．それと同時に副生する固定化炭素はその構造や特性から有効利用が期待されている．特にマイクロ波熱分解により生じる固定化炭素は，磁性金属を内包する粒子径数 μm～数十 nm の微粒子（金属内包炭素，M@OLC）である[1]．M@OLC は，表面積が大きく，炭素表面の修飾等も容易であり，磁力応答性から輸送・回収にも利点を持つ[2]．今回，我々は，マイクロ波メタン熱分解により多量に副生する固定化炭素の吸着能に着目した．ヨウ素吸着量は比表面積の値に近似しており炭素材料の性能評価に広く利用されている．そこで本研究では，活性炭試験方法（JIS）を参考にマイクロ波メタン熱分解により副生した未処理の固定化炭素のヨウ素吸着性能の評価を実施した．また，誘導加熱による影響についても評価を行った．

２．実験

評価用の固定化炭素は，既存の方法により合成した[1]．ヨウ素吸着性能は，JIS K 1474 に従って実施した．0.15 mol/L のヨウ化カリウムを含有した約 0.05 mol/L ヨウ素溶液に未処理の固定化炭素粉末の任意量を添加し，15 分間振り混ぜた後，遠心分離し，上澄み液を 0.1 mol/L チオ硫酸ナトリウム溶液で滴定し残留ヨウ素濃度を求めた．残留ヨウ素濃度から固定化炭素の吸着量を算出した．比較のために，活性炭，グラファイト粉末，カーボンナノチューブ粉末を選択した．また，誘導加熱試験は，市販の IH ヒーターを応用し評価を実施した．

３．結果および考察

炭素材料の種類と添加量を変化させて求めた残留ヨウ素および吸着量を Table 1 に示す．Table 1 から，活性炭は 188～276 mg/g，固定化炭素は 133～151 mg/g，カーボンナノチューブは 42～45 mg/g のヨウ素の吸着が認められた．グラファイトについては，1～2 mg/g と吸着はごく僅かであった．また，IH ヒーターによる誘導加熱の結果，グラファイトのみよりも磁性金属を内包する M@OLC は，発熱幅が大きいことが確認された．

Table 1　Amount of iodine adsorbed by various carbon materials

Carbon Materials (Adsorbent)	Addition (g)	Titration* (mL)	Residual Iodine (g/L)	Adsorption amount (mg/g)
Blank	−	9.77	12.39	−
Activated Carbon	0.5	2.33	2.95	188.83
Immobilized Carbon	0.5	4.52	5.73	133.25
Carbon Nanotube	0.5	8.02	10.18	42.89
Graphite	0.5	9.70	12.30	1.78
Activated Carbon	0.1	7.59	9.63	276.01
Immobilized Carbon	0.1	8.58	10.88	151.01
Carbon Nanotube	0.1	9.35	11.87	45.68
Graphite	0.1	9.76	12.38	1.27

* 0.1 mol/L $Na_2S_2O_3$

(1)　F. Kodera, M. Inoue, S. Nobuo, M. Umeda, A. Miyakoshi, *ChemistrySelect*, **6**, 9330 (2021).
(2) 大原 颯太, 宮越 昭彦, 桑原 敬司, 小寺 史浩, 電気化学会第 91 回大会, S17_1_04 (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

ホスホニウムイオン液体を電解質とした NMC 電極の高電圧作動特性の評価

○木田 澪[1]，縄手 祥希[1]，松本 充央[4]，井上 陽太郎[2]，綱島 克彦[3]，山田 裕久[1]，片倉 勝己[1] (奈良高専[1]，大阪技術研[2]，和歌山高専[3]，京都大[4])

Study on the High-Voltage Performance of NMC Electrodes Using Phosphonium Ionic Liquid Electrolyte

Ray kida,[1] Shoki Nawate,[1] Mitsuhiro Matsumoto,[4] Yohtaro Inoue,[2] Katsuhiko Tsunashima,[3] Hirohisa Yamada,[1] and Katsumi Katakura[1] (NIT, Nara College,[1] ORIST,[2] NIT, Wakayama College[3], Kyoto Univ.[4])

1．目的

EV 用電源として高い起電力をもつリチウムイオン二次電池(LIB)が注目されている．現行の LIB では，電解質としてカーボネート系有機溶媒が用いられているため，熱的安定性が低く，高温や高電圧での作動に課題がある．そこで，難燃性・難揮発性で広い電位窓を有するホスホニウムイオン液体[1,2]に着目した．これまでに，Li-$LiCoO_2$正極系において，ホスホニウムイオン液体のカチオンおよびアニオンが充放電特性に与える影響について検討してきた[3]．本研究では，$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$(NMC)正極を用いて，高電圧での作動においてホスホニウムイオン液体のカチオンおよびアニオンの構造が充放電特性に与える影響について検討した．

2．実験

四級ホスホニウム（P_{XXXY}^+）は対称部位のアルキル鎖炭素数を X，非対称部位のアルキル鎖炭素数を Y で表す．イオン液体は，カチオンには$P_{111(101)}^+$を使用し，カウンターアニオンとしてFSA^-，FTA^-，$TFSA^-$の 3 種類を用いた．使用したイオン液体は，40 ºC で 1 時間，その後 80 ºC で 3 時間の真空雰囲気下で加熱脱水を行った．脱水したイオン液体には，同じアニオンを持つ Li 塩(LiFSA, LiFTA, LiTFSA)を 1 mol dm^{-3} となるように添加した．電気化学測定には，二極式セルを用いて充放電試験を行った．正極に $Li[Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2]$(NMC)，負極にリチウム金属をそれぞれ用いた．カットオフ電圧は 4.8 V とし，充放電速度を 1/20 C (0.075 mA cm^{-2}) とした測定は 30 ºC で行った．

3．結果および考察

Fig. 1 に，3 種のアニオンを用いたホスホニウムイオン液体中での NMC 正極ハーフセルの充放電曲線を示す．いずれのアニオンを使用した場合でも，カットオフ電圧 4.8 V において約 200 mAh g^{-1} と高い放電容量が得られた．Fig. 2 にサイクル中の放電容量とクーロン効率を示す．1 サイクル目の放電容量は，FSA, FTA, TFSA の順に大きくなった．$P_{111(101)}^+$系イオン液体のイオン伝導度は FSA, FTA, TFSA の順に大きくなっていることから，オーム損の大きさに影響を受けているものと考えられる．一方，10 サイクル目の放電容量は，TFSA が 90 %, FTA が 88 %, FSA が 86 %であり，TFSA が最も高い容量維持率を示した．

発表では，カチオンの側鎖を変更した際の充放電試験，dQ/dV，評価ならびに XPS を用いた Cathode Electrolyte Interphase (CEI)の評価について報告する．

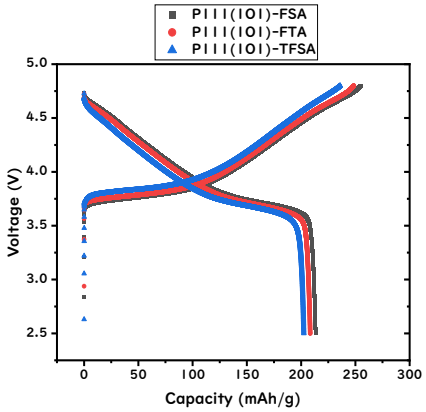


Fig. 1. Charge-Discharge Curves of Li/NMC cell operated at a rate of 1/20 C in voltages between 3.0 and 4.8 V at 30 ºC.

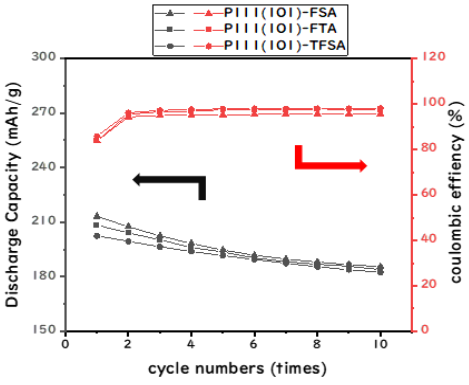


Fig. 2. Discharge Capacities and Coulombic Effienecies of Li/NMC cell operated at a rate of 1/20 C in voltages between 3.0 and 4.8 V at 30 ºC.

1) K. Tsunashima et al., *Electrochem. Commun.*, **13**, 178 (2011).
2) K. Tsunashima et al., *Electrochem. Commun.*, **39**, 30-33 (2014).
3) M. Matsumoto et al., *Electrochimica. Acta.*, **497**, 144496 (2024).

謝辞：本研究は JSPS 科研費　JP24K01617 の助成を受けたものです．この成果の一部は，国立高専機構が実施する GEAR 5.0（未来技術の社会実装教育の高度化）事業の支援を受け推進しました．

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 13:45 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウム IV

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

13:00 ~ 13:45

[S17_3_13(特別講演)]

プラズマ溶射生体適合HApコーティングの開発とその評価

〇武 成祥[1] (1. 小山工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

プラズマ溶射生体適合 HAp コーティングの開発とその評価

○武　成祥[1]（小山高専[1]）

Development of Biocompatible Plasma Spraying HAp Coatings and Evaluation

Seisho Take[1] (NIT(KOSEN), Oyama College[1])

１．目的

インプラント材料は高齢化へ進む現代社会にとって非常に重要な役割を果たしている。一方、人工骨や人工歯根に用いられている材料の殆どは金属や合金であり、その生体親和性は常に問われている。従って、金属材料の優れた機械特性を維持しながら表面に生体親和性コーティングを施す研究が行われてきた。本研究室では、長年にわたって最も実用的なプラズマ溶射ハイドロキシアパタイト（HAp）コーティングの研究開発に取り組み、作製条件、処理条件、耐久性、密着性および機能性を検討してきた。その結果について報告する。

２．プラズマ溶射 HAp コーティング

金属基 HAp コーティング作製に様々な技術が用いられている。ほかの技術（ゾルーゲル法、スパッタリング法、電気泳動法など）と比べプラズマ溶射法に多孔質なコーティング層、より良い密着性および厚い成膜などの利点がある。プラズマ溶射 HAp コーティングが多孔質であるため、体液などの軟組織がコーティング層内に浸透し、新しい骨や組織の形成ができ生体親和性と生体との強い結合ができる。一方、溶射時の高温により HAp の分解と結晶性の劣化、後処理により密着性の劣化の恐れが考えられる。

本研究グループでは、プラズマ溶射時の最適条件（HAp 粉体の前処理、下地のサンドブラスト処理、溶射電流、溶射ガンとの距離など）、溶射後処理（結晶性回復）の条件などを検討してきた。

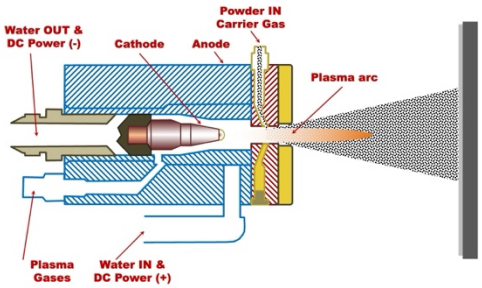


Fig.1 Schematic diagram of plasma spraying process.

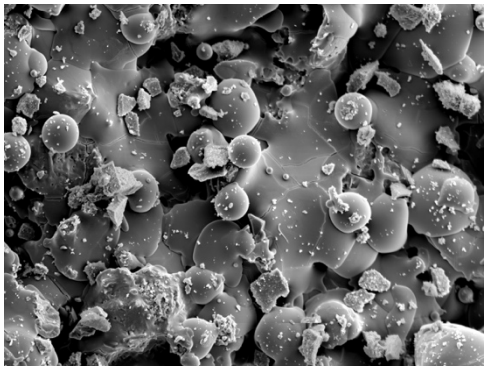


Fig.2 Surface morphology(x500) of HAp coating on titanium alloy (Ti-6A-

３．HAp コーティングの耐食性評価

人体内での使用を想定し Hank's 生理食塩水における長期的な浸漬実験を行った。浸漬している間に電気化学交流インピーダンス測定により腐食の抵抗の変化を定期的にモニタリングした。また、一定間隔で浸漬液をサンプリングし ICP 分析により HAp コーティングまたは金属下地からのイオン溶出状況を確認し耐久性また機能性の評価を行った。異なる条件下（例えば、異なる金属下地、プラズマ中間層の有無、Ti または Ti 合金下地の陽極酸化処理の有無など）で得られた HAp コーティングについて上記の測定を行った。

４．HAp コーティングの密着性と機能性

下地と良好な密着性を有することは優れたコーティングの必須条件である。本研究では HAp コーティングの下地との密着性を改善するため、下地表面のサンドブラスト処理、Ti プラズマ溶射中間層の導入、Ti または Ti 合金表面の多孔質陽極酸化被膜の形成などを検討しより良い密着性を持つ金属基 HAp コーティングの開発を検討してきた。これらの「中間層」の導入によりコーティングの耐食性（ステンレス下地の場合）と密着性が大きく改善された。また、生体親和性だけではなく亜鉛を HAp にドッピングすることによりコーティングに骨成長促進機能を持たせる試みを行った。酸化亜鉛を亜鉛源として HAp との高温焼結により亜鉛含有 HAp 粉体を作り出した。それを用い機能性生体適合プラズマ溶射亜鉛含有 HAp コーティングの作製に成功した。

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 13:45 ~ 14:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムV

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

13:45 ~ 14:00

[S17_3_14(一般講演)]

電子ブックによる英語教育の専門実験への取り組み

〇武 成祥[1]、飯島 道弘[1]、出川 強志[1]、西井 圭[1]、酒井 洋[1] (1. 小山工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

電子ブックによる英語教育の専門実験への取り組み

○武　成祥[1]，飯島道弘[1]，出川強志[1]，西井　圭[1]，酒井　洋[1]（小山高専[1]）

Development of Professional English Education with Participation of Students Using iPads

Seisho Take,[1] Michihiro Iijima,[1] Tsuyoshi Degawa,[1] Kei Nishii,[1]and Hiroshi Sakai[1] (NIT, Oyama College[1])

１．目的

グローバルエンジニア育成の一環として、私達は 2020 年から専門実験と英語教育を関連付ける新しい教育実践の検討・実施を行ってきた。その主な内容として、インタラクティブ e-Book の開発と実施、クイズ方式で実験関連器具・常用試薬の学習課題の作成と実施および最適な実践方法の検討が含まれている。過去 3 年間の蓄積を踏まえ、今年度にコンテンツの拡充・改良、タブレット端末を用いる学生の能動的、計画的な学習の定着などを実践してきた。その実施状況と今後の展開について報告する。

２．コンテンツの改良と拡充

この取り組みは小山高専物質工学科 1 年生の「化学基礎実験」の実験科目において実施されている。

◆　コンテンツの改良

実験器具関連 e-Book の音声ファイルの切り替え

従来の PC が生成した不自然な発音からより親しみを感じる人が発音した音声への切り替えを行った。

実験器具関連 e-Book およびクイズの改良修正

コンテンツの説明内容を精査し間違いや説明不足な箇所を改善した。また、学生および複数の科目担当教員からのフィードバックを随時反映し改良を行った。

◆　コンテンツの拡充

実験器具 e-Book の内容拡充

Fig.1 に示したように、従来の 1 個の実験器具関連の説明から 10 個から 20 個に増やした。また、余裕のある学生に対して化学知識関連クイズの Forms リンクを説明に埋め込んだ。

実験関連クイズの充実

受講学生は、通年で 18 テーマの化学実験テーマを行っている。各テーマに関する化学知識を問うクイズの数を増やしより適切な内容に改善した。

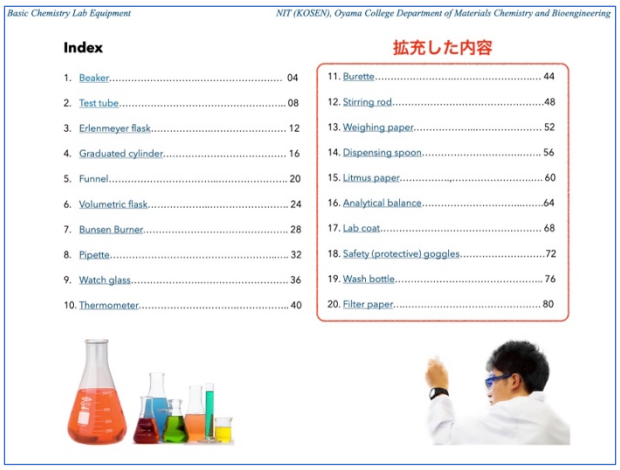


Fig.1 Index of interactive e-Book developed for Basic Chemistry Experiments subject.

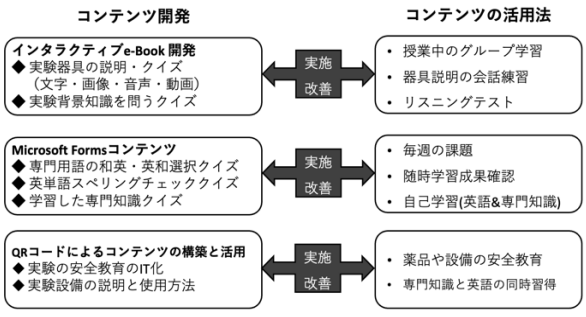


Fig.2 Flowchart of this project. QR code contents will be developed in 2025.

３．今年度の実施内容と総括

基本的に昨年度と同じような内容を実施したが、受講生に対して特に（１）この取り組みの意義と重要性、（２）各々の取り組みと科目成績との関連付け、（３）教員と学生での頻繁に行う意見交換（フィードバック）などに重点をおいた。その結果、受講学生のほとんどはこの取り組みを理解し化学実験の一部として認識するようになった。また、タブレット端末は一人一台ではなく、1 グループ 4 人で使用させた。その結果、学習効果はより向上していると確信した。

４．問題点と今後の展開

慣れたことによるモチベーションの低下が予想されるため、今後の改善課題と考えている。また、Fig.2 に示すように QR コードによる新しいコンテンツの開発も行う予定である。

※本取り組みは科研費基盤研究 C の課題である（課題番号：２４Ｋ０６２２５）

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 14:45 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムVI

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

14:00 ~ 14:45

[S17_3_15(特別講演)]

超高速・長寿命な次世代キャパシタ・ポストリチウム電池用のポリアニオン系ナノ正極材料の創製

〇沖田 尚久[1]、岩間 悦郎[1]、直井 和子[2]、直井 勝彦[1] (1. 東京農工大学、2. （有）ケー・アンド・ダブル)

©公益社団法人電気化学会

超高速・長寿命な次世代キャパシタ・ポストリチウム電池用のポリアニオン系ナノ正極材料の創製

○沖田 尚久[1], 岩間 悦郎[1], 直井 和子[2], 直井 勝彦[1]（東京農工大学[1],（有）ケー・アンド・ダブル[2]）

Ultrafast and Prolonged Polyanion Cathode materials for Next generation Energy Storage Devices
Naohisa Okita,[1] Etsuro Iwama,[1] Wako Naoi,[2] and Katsuhiko Naoi[1] (Tokyo Univ. of Agri. & Tech.,[1] K &W Inc.[2])

１．目的

AI 技術の進歩や気候変動対策を背景に，キャパシタおよびリチウムイオン二次電池の需要が急拡大している．これに伴い，高エネルギー密度・高速充放電特性・長寿命・高安全性を兼ね備えた次世代蓄電デバイスや，持続可能な元素戦略に基づくポストリチウムイオン電池の研究開発が活発に行われている．当研究グループでは，これらの蓄電デバイスに向けて，高速充放電特性と長期安定性を兼ね備えたポリアニオン系ナノ正極材料の創製を進めてきた．例えば，リン酸バナジウムリチウム($Li_3V_2(PO_4)_3$: LVP)[1]は，リン酸結合による高い熱安定性と反応電位，さらに Na superionic conductor(NASICON)構造に基づく優れたキャリアイオン拡散性を有し，高エネルギー密度化や高速化が期待される．しかし，電子伝導性の低さや微量のバナジウムの溶出による長期サイクル寿命の低下が課題であった．本研究では，これらの課題を克服するために，超遠心ナノハイブリッド技術(UC 処理)[2]を用いたナノ結晶/ナノカーボン複合体の形成および電子密度や表面構造の制御を行った．その結果，高速化を達成しつつ，サイクル寿命を 1 万回以上に延長し，次世代キャパシタ用正極材料としての適用可能性を示した [3]．さらに，本手法をマグネシウムイオン電池用ホスト材料へ展開し，困難であった室温下での高速充放電を実現した．これらの成果をもとに，ナノ材料の設計指針を提案する．

２．実験

LVP と多層カーボンナノチューブ(MWCNT)，ケッチェンブラック(KB)の複合体を，UC 処理および窒素雰囲気下における高温短時間焼成により作製した．電気化学評価は，リチウム系において 1 M $LiPF_6$/EC+DEC (1/1, v/v)，マグネシウム系において 0.5 M $Mg(TFSI)_2$+1 M SBPBF$_4$/DMC を電解液として使用した．対極にはリチウム金属を用いたハーフセル，$Li_4Ti_5O_{12}$(LTO)または活性炭(AC)を用いたフルセルで評価を行った．

３．結果および考察

作製した LVP/MWCNT 複合体では，50-200 nm の LVP ナノ結晶が MWCNT 上に高分散に担持していた．この構造により，優れた電子伝導性とリチウムイオン拡散経路が形成され，300C(充放電時間 12 秒)の高速充放電条件下で，96 mAh g^{-1} (理論容量の 73%)の高容量を発現した．また，バナジウムを Ti，Al，Mn などで部分置換することで，10,000 サイクル後の容量維持率を 88.6%に向上させることができた．その要因を放射光施設(SPring-8，Aich SR，J-Parc)での詳細な結晶構造解析により検討した結果，結晶内部では V-O 結合がイオン結合性から共有結合性へ変化し，結晶表面では高価数のバナジウムを含むアモルファス相が形成されていることを明らかにした(Fig.1)．この電子状態・化学結合状態の変化により，バナジウムの電解液への溶出が抑制され，LVP フルセルのサイクル特性が向上した．さらに，マグネシウムイオン電池用に適用した LVP/KB 複合体においても，LVP ナノ結晶が KB 上に高分散に直接担持される構造をとることで，室温下において充放電時間を 10 時間から 6 分へ短縮することが可能となった．

以上の結果から，ポリアニオン正極材料においてナノ結晶/ナノカーボン複合体を形成することが，リチウムおよびマグネシウムをキャリアイオンとする蓄電デバイスの高速・長寿命化に有効であることを示した．

1) M. Y. Saidi *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **5**, A149 (2002).
2) K. Naoi *et al.*, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 9363 (2012).
3) Y. Harada *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **12**(3) 1703 (2024).

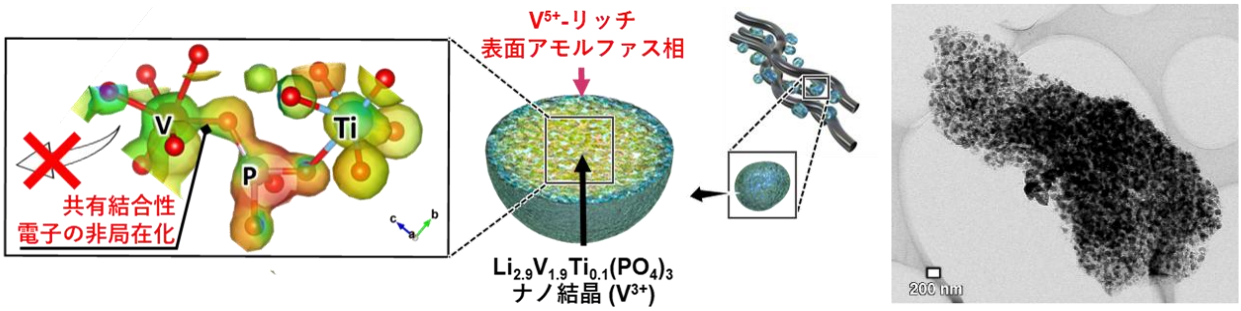


Fig. 1. Electron density map and nano-architecture of LVP/MWCNT.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 14:45 ~ 15:00 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムVII

座長:城石 英伸(東京工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

14:45 ~ 15:00

[S17_3_16(学生講演)]

非プロトン性イオン液体でのH^+活量の検討

〇石田 誠一郎[1]、松本 充央[4]、井上 陽太郎[3]、綱島 克彦[2]、片倉 勝己[1]、山田　裕久[1] (1. 奈良工業高等専門学校、2. 和歌山工業高等専門学校、3. 大阪産業技術研究所、4. 京都大学)

©公益社団法人電気化学会

非プロトン系イオン液体中での H^+活量の検討

○石田誠一郎[1]，　松本充央[4]，　井上陽太郎[3]，　片倉勝己[1]，　綱島克彦[2]，　山田裕久[1]
（奈良高専[1], 和歌山高専[2], 産技研[3], 京大[4]）

Studies on H^+ activity in non-protic phosphonium ionic liquids

Seiichiro Ishida[1], Mitsuhiro Matumoto[4], Yohtaro Inoue[3] ,Katsumi Katakura[1],Katsuhiko Tsunashima[2],
Hirohisa Yamada[1](Nara-Kosen[1],Wakayama-Kosen[2],ORIST[3],Kyoto-Univ[4])

１．目的

環境問題の一つである地球温暖化対策として、温室効果ガスの排出量を低減するエネルギーデバイスの一つである燃料電池が注目されている。特に、固体高分子型燃料電池（PEFC）は作動温度が 60～80 ℃と低く、負荷追従性に優れるうえ、高い出力密度を有するため、小型化・軽量化が可能である。これらの特徴から、PEFC は 定置用や車載用として実用化されており、今後も市場の拡大が期待されている。PEFC では電解質として固体高分子膜を使用し、アノードには水素、カソードには空気中の酸素を供給し、水素の燃焼反応を利用する。 PEFC の電極反応を迅速に進行させるために、電極触媒として Pt ナノ粒子担持カーボン（Pt/C）触媒が使用 される。特にカソードでは、酸素還元反応（ORR）の過電圧が高いため、大量の Pt/C 触媒が必要となる。 しかし、Pt は貴金属であるため、大型化に伴うコスト増加や白金触媒の劣化が課題となっており、Pt 使用量を低減しつつ、高活性かつ高耐久性を備えた触媒の開発が求められている[1]。そこで、本研究室では Pt/C 触 媒にイオン液体（ILs）を修飾することで活性を向上させた Pt/C-Solid Catalysts with Ionic Liquid Layers （Pt/C-SCILL） 触媒[2] に注目している。これまでの研究により、イオン液体中の H^+ 活量が ORR 活性に大 きな影響を与えることが明らかになった。そこで、本研究ではホスホニウム系イオン液体におけるカチオン 構造の違いが H^+ 活量に及ぼす影響について、イオン間相互作用を基に解明することを目的とする。

２．実験

イオン液体は真空雰囲気下、120 ℃で 24 時間脱水処理を行い、処理後は Ar 雰囲気下で保管した。HTFSA（東京化成）をイオン液体（ILs）に対して 0.5 および 1.0 mol/kg となるように混合した。 電気化学測定では、参照極としてダブルジャンクション可逆水素電極（電解質：1.0 mol/kg P444(12)-TFSA）、 作用極としてシングルジャンクション可逆水素電極（電解質：0.5 mol/kg ILs）を用い、2 つの RHE 間の自 然電位を計測した。また、溶媒和構造を同定するために、ラマン分光測定（励起波長：532 nm）を実施した。

３．結果および考察

0.5 mol/kg の P444R-TFSA (R = 1, 8, 12) について自然電位測定を行った結果、イオン液体（ILs）の phosphonium サイズによって H^+活量が大きく変化することが確認された。phosphonium サイズが大きい場合には H^+活量が小さく、逆に phosphonium サイズが小さい場合には H^+ 活量が大きくなる傾向が確認された。さらに、ILs アニオン（TFSA）の溶媒和は H^+の活量に大きく影響することが観測された。Fig. 1 に P444(12)-TFSA のラマン分光スペクトルの一例を示す。730 ～ 750 cm^{-1}付近には TFSA 由来のピークが観測される。H^+を加えていない試料では 743 cm^{-1}に 1 本のピーク（Peak_free）が見られるが、H^+を加えた試料には 767 cm^{-1}付近に新たなピーク（Peak_bound）がみられた。H^+の増加に伴い、Peak_free のラマン強度は減少し、Peak_bound のラマン強度は増加した。これは溶媒中に存在する H^+が増加することで、H^+に配位する溶媒和 TFSA が増加したためだと考えられる。今後、様々な ILs について溶媒和数を検討していく予定である。

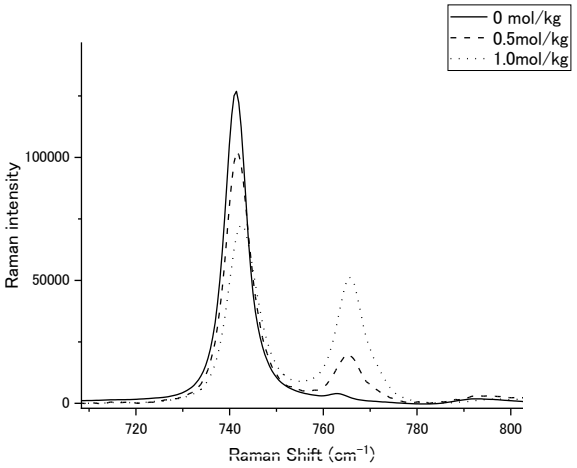


Fig.1 Raman spectra of HTFSA dissolved with P444(12)-TFSA.

[謝辞]本発表の一部は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の補助事業「JPNP20003」の支援を受けて実施されました。本研究の一部は、独立行政法人国立高等専門学校機構・未来技術の社会実装教育の高度化（GEAR5.0）防災・減災（エネルギー）「K-§MART による超スマート社会実装技術の開発を通じた次世代人財教育」の支援を受けて実施されました。

1)本間 琢也 電学誌 122 巻 1 号(2002)　2) Gui-Rong Zhang,et al., ACS Catal., 8,8244-8254

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 15:00 ~ 16:00 S17(講義棟0013)

Symposium for future technology and education VIII

座長:綱島 克彦(和歌山工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

15:00 ~ 15:15

[S17_3_17(学生講演)]

g-C_3N_4を炭素担体としたFe/N/C型非白金系酸素還元触媒

〇岡部 継[1]、岩﨑 楓馬[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

15:15 ~ 15:30

[S17_3_18(学生講演)]

セルロース系繊維を原料とした一段階熱処理によるFe/N/C型触媒担持カーボンペーパーの開発

〇関原 章史[1]、秋山 禅[1]、城石 英伸[1]、比留間 湧介[1]、齋藤 守弘[2]、岡田 達弘[3] (1. 東京工業高等専門学校、2. 成蹊大学、3. つくば燃料電池研究所)

15:30 ~ 15:45

[S17_3_19(学生講演)]

二段階熱処理法を用いたCo/N/C型非白金系酸素還元触媒の開発

〇石川 政千代[1]、岩﨑 楓馬[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

15:45 ~ 16:00

[S17_3_20(学生講演)]

マイクロウェーブ法と誘導加熱法を組み合わせたFe/N/C型非白金系酸素還元触媒の迅速省エネルギー調製法

〇小原 智也[1]、中村 浩士[1]、城石 英伸[1]、白石 美佳[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

©公益社団法人電気化学会

g-C_3N_4 を炭素担体とした Fe/N/C 型非白金系酸素還元触媒

○岡部 継[1]，岩﨑 楓馬[1]，城石 英伸[1]，白石 美佳[2]，蒲生西谷 美香[2]（東京高専[1]，東洋大学[2]）

Fe/N/C-type non-platinum oxygen reduction catalysts prepared with g-C_3N_4 as carbon supports
Kei Okabe,[1] Soma Iwasaki,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Mika Shiraishi,[2] and Mikka Nishitani-Gamo[2]
(National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Toyo University[2])

１．目的

水素社会における発電デバイスとして，固体高分子形燃料電池(PEFC)が期待されている．PEFC は低温で動作するため起動・停止が容易であるといった反面，電極触媒に高価で資源量の少ない白金が用いられており，その普及には非白金系酸素還元触媒の開発が必要となる．近年，g-C_3N_4 を炭素担体とした Fe/N/C 型非白金系酸素還元触媒が塩基性溶液下で高活性を示すことが報告された[1)]．本研究では，窒素源として 1,10-フェナントロリン，賦活化剤として酢酸亜鉛を用いた Fe/N/g-C_3N_4 触媒を調製し，酸性溶液下での酸素還元反応 (ORR) 活性を評価することを目的とした．

２．実験

メラミンをるつぼに入れ，電気炉を用いて 550℃で 4 時間熱処理を行い，g-C_3N_4 を合成した．g-C_3N_4，1,10-フェナントロリン，酢酸亜鉛二水和物，酢酸鉄(II)，塩酸ヒドロキシルアミンをメタノール-水 (1:1) 混合溶媒に懸濁し，24 時間加熱還流・撹拌を行い，触媒前駆体スラリーを得た．得られたスラリーをスプレードラム乾燥法[2)]で乾燥し，触媒前駆体を得た．熱処理は，石英ボートに触媒前駆体を乗せ，Ar 気流下 1050℃の熱処理をすることで触媒を得た．比較として炭素担体にケッチェンブラック (ECP-600JD，LION) を用いた触媒も調製した．

調製した触媒の ORR 活性は，0.1 M 硫酸中において回転リングディスク電極 (RRDE) 法を用いて評価した．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 2-プロパノール溶液を加え，ジルコニアボール (φ3.8 mm) を加えて超音波 (30 s)，振盪 (3 h)，超音波 (10 min) を照射することで調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン (GC) ディスク電極 (φ6 mm) の GC 電極上に 2.5 μL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて 0.1 M 硫酸中で酸素下，窒素下の順に RRDE 測定を行い，その後 CV 測定を行った．

３．結果および考察

Fig. 1 に RRDE 法によって得られた各触媒修飾電極の分極曲線及び四電子還元率 (%H_2O) を示す．担体に g-C_3N_4 を用いた触媒は，担体に KB を用いた触媒 (Fe/N/KB) と比較して，ORR の立ち上がり電位に変化はなかったが，半端電位は 0.1 V 向上した．また，四電子還元率は低下したため，Fe/N/KB と比べて二電子還元の活性点が多いと考えられるが，Nabae 法[3)]を行うことにより，反応メカニズムを分析する予定である．

比較として，酢酸亜鉛添加なしの触媒も調製した．詳細なキャラクタリゼーションについては当日報告する．

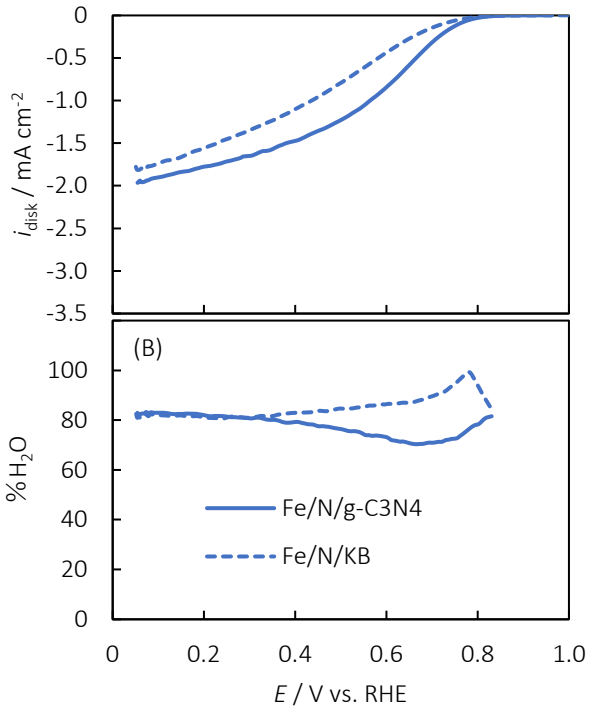


Fig. 1. (A) Polarization curves for oxygen reduction and (B) potential dependence of 4e$^-$ reduction efficiency (%H_2O) under 1 atm O_2 at 600 rpm. Scan rate was 5 mV s^{-1}.

1) Huimin Liu *et al.*, *J. Power Sources*, **608**, 234659 (2024).
2) 樫村 和明ら，電気化学会第 88 回大会講演要旨，(2021) 3T21.
3) A. Muthukrishnan *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 22515 (2016).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

セルロース系繊維を原料とした一段階熱処理による Fe/N/C 型触媒担持カーボンペーパーの開発

○関原 章史[1]，秋山 禅[1]，城石 英伸[1]，比留間 湧介[1]，齋藤 守弘[2]，岡田 達弘[3]
（東京工業高等専門学校[1]，成蹊大学[2]，つくば燃料電池研究所[3]）

Development of Fe/N/C catalyst-supported carbon paper by one-step heat treatment using cellulose-based fiber as a raw material
Akifumi Sekihara[1], Zen Akiyama[1], Hidenobu Shiroishi[1], Yusuke Hiruma[1], Morihiro Saito[2], Tatsuhiro Okada[3] (Tokyo National College of Technology[1], Seikei University[2], Tsukuba Fuel Cell Laboratory[3])

１．目的

近年セルロースナノファイバーなどの新素材が注目を集めている．京谷らの研究によりセルロース系の紙をメタンスルホン酸処理することによって形状を維持した高収率の炭素材料を得ることが報告された[1]．そこで本研究では，セルロース系繊維を原料とし，メタンスルホン酸および触媒原料溶液を同時に含浸させ，一段階の熱処理により Fe/N/C 型酸素還元触媒担持カーボンペーパーを簡便に作製することを目的とした．

２．実験

コットン生地（サンクラフト）を 2 cm×6 cm の矩形に切り出し，マイクロピペッターを用いて 1.0 mol/L メタンスルホン酸水溶液を滴下し，2 日間静置し乾燥させた．次に，1,10-フェナントロリン，酢酸亜鉛二水和物，酢酸鉄(II)を水を溶解し，24 時間加熱還流を行い，触媒前駆体溶液を調製した．そのうち 320 μL をコットン生地に滴下し，全体に均一に広がるまで（約 5 分）静置した．その後，真空乾燥機を用いて 60℃，30 分間乾燥させる操作を 2 回行った．乾燥後のコットン生地を炭素板で挟み，石英管内をアルゴンガスで 1 時間置換した後，管状炉を用いて室温から 70 分かけて 330℃まで昇温させ，50 分間加熱処理を行うことによって触媒担持カーボンペーパー (FeNC/CF-MSA)を得た．比較のためにメタンスルホン酸処理なしの触媒担持カーボンペーパー(FeNC/CF)も作製した．

触媒性能は，回転リングディスク電極 (RRDE) 法を用いて評価した．電極と触媒担持カーボンペーパーを結着させるために, Vulcan XC72 インク (5 wt%Nafion 溶液(Merck) 2 mL+Vulcan XC72R (Cabot) 0.2 g+Milli-Q 水 0.8 mL)を使用した．得られたインク 2 μL を，グラッシーカーボンディスク電極(6 mm φ)上にキャストし，その上に直径 6 mm の円形にくり抜いた触媒担持カーボンペーパーを乗せ，分銅を乗せて 30 分以上風乾し固定した．作用極に修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて 0.1 M 硫酸中で評価を行った．

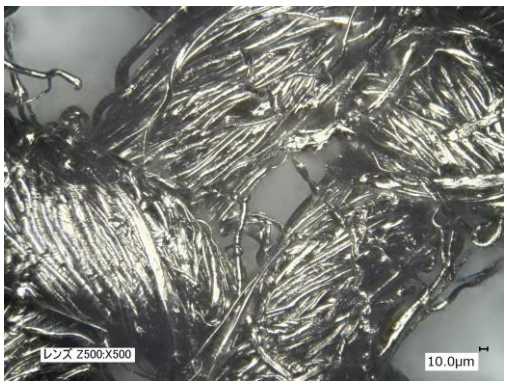


Fig. 1 Micrograph of FeNC/CF-MSA.

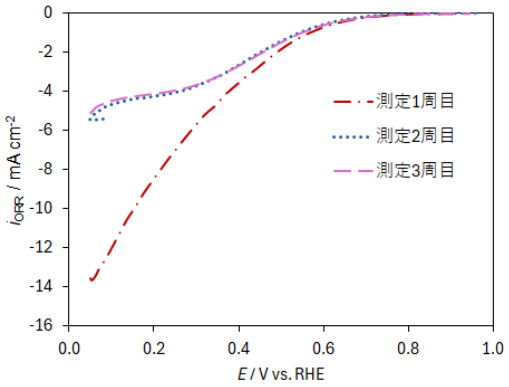


Fig. 2 Polarization curves for oxygen reduction under 1 atm O_2 at 600 rpm. Scan rate was 5 mV s^{-1}.

３．結果および考察

FeNC/CF-MSA は FeNC/CF と比較して，熱処理時の重量減少が小さく，繊維の形状も維持されることが示された (Fig. 1).

Fig. 2 に RRDE 法によって得られた分極曲線を示す．カーボンペーパーを貼り付けた電極を用いると，1 回めの掃引では，カーボンペーパー内に残っている気泡により，三相界面での反応が起こり，酸素還元電流が増大したものと考えられる．2 回め以降の掃引では，電流値が再現よく得られた．酸素還元反応の立ち上がり電位は，0.8 V 前後であり, KB に担持した触媒と比較して, 0.1 V 程度低かった．そのほかのキャラクタリゼーションについては当日報告する．

1) M. Kyotani and T. Okada, *Japan Tappi Journal*, **76(3)**, 68-83 (2022).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

二段階熱処理法を用いた Co/N/C 型非白金系酸素還元触媒の開発

○石川 政千代[1]，岩﨑 楓馬[1]，城石 英伸[1]，白石 美佳[2]，蒲生西谷 美香[2]
（東京高専[1]，東洋大学[2]）

Co/N/C-type non-platinum oxygen reduction catalysts prepared with two-step heat treatment method
Masachiyo Ishikawa,[1] Soma Iwasaki,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Mika Shiraishi,[2] and Mikka Nishitani-Gamo[2]
(National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Toyo University[2])

1．目的

水素社会における発電デバイスとして，固体高分子形燃料電池 (PEFC) が期待されている．PEFC は低温で動作するため起動・停止が容易であるといった反面，電極触媒に高価で資源量の少ない白金が用いられており，その普及には非白金系酸素還元触媒の開発が必要となる．我々は，二段階熱処理法によって調製した Fe/N/C 型非白金系酸素還元触媒が高い活性を有することを報告してきた [1]．本研究では，中心金属を鉄からコバルトに変更した Co/N/C 型や鉄とコバルトを混合した Fe/Co/N/C 型の非白金系酸素還元触媒を同様の方法を用いて調製し，中心金属による酸素還元反応 (ORR) 活性への影響について検討することを目的とした．

2．実験

Co/N/C 型触媒はケッチェンブラック (ECP-600JD, LION)，1,10-フェナントロリン無水和物，酢酸亜鉛二水和物，塩化コバルト(II)五水和物，塩酸ヒドロキシルアミンをメタノール-水混合溶媒に懸濁したものを，24 時間撹拌・加熱還流し，触媒前駆体スラリーとした．Fe/Co/N/C 型触媒は塩化コバルト(II)五水和物の添加量を半分にし，酢酸鉄(II)をモル比 1:1 となるように添加した．得られた触媒前駆体スラリーをエバポレーターで乾燥し，触媒前駆体を得た．熱処理は二段階で行った．一段階目は，触媒前駆体を SUS316 製密閉容器に入れ，Ar 置換後，電気炉を用いて 800℃で熱処理し，中間反応物を得た．二段階目は，石英ボートに中間反応物を乗せ，Ar 気流下 1050℃の熱処理をすることで触媒を得た．

調製した触媒の ORR 活性は，回転リングディスク電極 (RRDE) 法を用いて評価した．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 2-プロパノールを加え，ジルコニアボール (φ3.8 mm) を加えて超音波 (30 s)，振盪 (3 h)，超音波 (10 min) を照射することで調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン (GC) ディスク電極 (φ6 mm) の GC 電極上に 10 μL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に修飾電極，対極に GC 電極，参照極に標準水素電極 (RHE) を用いて 0.1 M 硫酸中で酸素下，窒素下の順に RRDE 測定を行い，その後 CV 測定を行った．

3．結果および考察

Fig. 1 に RRDE 法によって得られた各触媒修飾電極の分極曲線及び四電子還元率 (%H_2O) を示す．Co/N/C 型は Fe/N/C 型と比較して ORR 電流の立ち上がり電位に大きな差は見られないが，四電子還元率がやや低かった．一方で，Fe/Co/N/C 型は Fe/N/C 型と比較して立ち上がり電位が 0.080 V 向上するとともに，四電子還元率も 0.2 V～0.8 V において約 93%以上と Fe/N/C 型よりも向上した．したがって，二段階熱処理法において，鉄とコバルトを混合させることにより触媒活性が高くなることが示された．

詳細なキャラクタリゼーションについては当日報告する．

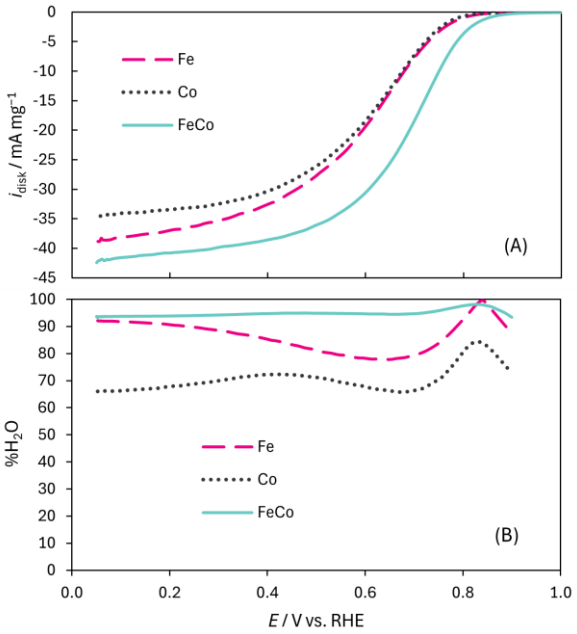


Fig. 1 (A) Polarization curves for oxygen reduction and (B) potential dependence of 4e$^-$ reduction efficiency (%H_2O) under 1 atm O_2 at 600 rpm. Scan rate was 5 mV s^{-1}

1) 和田 悠希ら，電気化学会第 90 回大会 (2023)，3S08.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロウェーブ法と誘導加熱法を組み合わせた Fe/N/C 型非白金系酸素還元触媒の迅速省エネルギー調製法

○小原智也[1]，中村浩士[1]，城石英伸[1]，白石美佳[2]，蒲生西谷美香[2]（東京高専[1]，東洋大学[2]）

Rapid Energy-Saving Preparation of Fe/N/C-Type non-Pt Oxygen Reduction Catalysts Using a Microwave and Induction Heating Method

Tomoya Ohara,[1] Hiroto Nakamura,[1] Hidenobu Shiroishi,[1] Mika Shiraishi,[2] and Mikka Nishitani-Gamo[2] (National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Toyo University[2])

１．緒言

Fe/N/C 型などの非白金系酸素還元触媒の調製には，多くの時間と電力が必要なことが課題となっている．当研究室では，マイクロウェーブ (MW) 法を非白金系酸素還元触媒の前駆体調製時の一部工程に使用することによって，調製時間を短縮し，消費電力の削減が達成できることを報告してきた[1]．しかし，炭素担体の賦活処理のために混合している亜鉛化合物が残存する問題があった．そのため本研究では，前駆体の熱処理工程において MW 法と誘導加熱 (IH) 法を組み合わせることによってその課題を解決することを目的とした．

２．実験

２．１．触媒調製

ケッチェンブラック (KB, ECP-600J, LION) および 1,10-フェナントロリン, 酢酸亜鉛二水和物, 酢酸鉄(II), Milli-Q 水，塩酸ヒドロキシルアミンを混合し，ホットスターラーを使用して 24 時間の加熱還流を行い，触媒前駆体スラリーを得た．得られたスラリーはエバポレーター，温風乾燥機を用いて乾燥させ，メノウ乳鉢で粉砕した．得られた触媒前駆体を 5 mL 石英試験管の底に約 30 mg を加え，それを KB+KCl 混合物の入った 25 mL 石英試験管内に入れた．25 mL 石英試験管にゴム栓をして石英試験管内を窒素置換し，2 分間の IH を行った．その後すぐに石英試験管の底部を覆うようにさらに石英管を配置し，500 W の MW 照射を 5 分間行った．その後 5 分間の空冷を行い再度 500 W，5 分間の MW 照射を行った．それらの IH，MW 照射，空冷の一連の操作を三度行うことで触媒 (Evap_IH_MWtre_5min_x3) を得た．比較のために従来法(二段階熱処理法) [2]で調製した触媒 (Ref_Evap) も評価した．触媒のキャラクタリゼーションは X 線光電子分光法(PHI X Tool, ULVAC-PHI)を用いて行った．

２．２．酸素還元活性評価

調製した触媒の ORR 活性は，0.1 M 硫酸中において回転リングディスク電極 (RRDE) 法により評価した．触媒インクは，濃度が 2.00 mg/mL となるように 2-PrOH を添加し，ジルコニアボール加えて十分に分散を行うことにより調製した．触媒インクを Pt リング-グラッシーカーボン (GC) ディスク電極 (φ 6 mm) の GC 電極上に 10 μL キャストし，温風乾燥した．その上から 0.1 wt%Nafion®-2-PrOH 溶液を 10 μL キャストし，温風乾燥することで触媒修飾電極を作製した．作用極に触媒修飾電極，対極に GC 電極，参照極に RHE を用いて評価を行った．

３．結果および考察

Fig. 2 に，RRDE 法によって得られた電流-電位曲線と四電子還元率 (%H_2O) を示す．熱処理工程へ IH 法および MW 法を適用した触媒の酸素還元電流の立ち上がり電位は 0.89 V vs. RHE(@100 μA mg^{-1})であり，Ref_Evap と比較して 0.02 V ほど高かった．また，熱処理工程に IH 法および MW 法を適用した場合，触媒調製時間を約 86%，消費エネルギーを約 85%削減できることが示された．

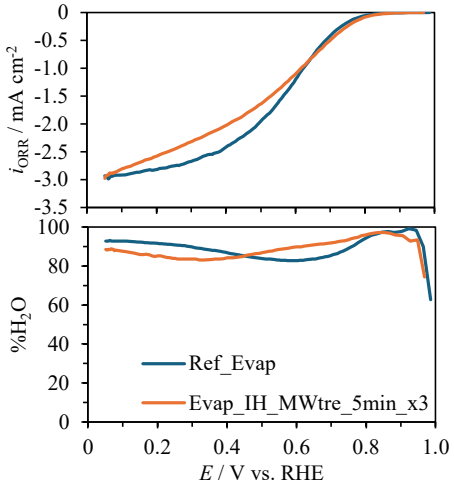


Fig. 1. (a) Polarization curves and (b) 4e$^-$ reduction efficiency during positive going scan for oxygen reduction with the modified electrodes in 0.1 M H_2SO_4 at 600 rpm. Scan rate was 5 mV s^{-1}

[1] 中村浩士ら，第 15 回新電極触媒シンポジウム&宿泊セミナー(2024)，P-05
[2] 小野　遼真ら，電気化学会第 86 回大会，(2019) 1M17.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S17(講義棟0013) | 明日をひらく技術・教育シンポジウム

2025年3月20日(木) 16:00 ~ 16:45 S17(講義棟0013)

明日をひらく技術・教育シンポジウムIX

座長:平井 信充(鈴鹿工業高等専門学校)

主催：技術教育研究懇談会

16:00 ~ 16:15

[S17_3_21(学生講演)]

カーボンペーパーに電析させたPrussian Blueの電気化学的特性

○尾居 結暖[1]、安田 雄俊[1]、城石 英伸[1] (1. 東京工業高等専門学校)

16:15 ~ 16:30

[S17_3_22(学生講演)]

三相界面セルを用いた低温常圧下でのアンモニア電解触媒のスクリーニング法の開発とPrussian blue類縁体への応用

○安田 雄俊[1]、尾居 結暖[1]、城石 英伸[1]、松本 遥[2]、蒲生西谷 美香[2] (1. 東京工業高等専門学校、2. 東洋大学)

16:30 ~ 16:45

[S17_3_23(学生講演)]

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

○奥﨑 翔[1]、比留間 湧介[1]、城石 英伸[1] (1. 東京工業高等専門学校)

©公益社団法人電気化学会

カーボンペーパーに電析させた Prussian Blue の電気化学的特性

○尾居　結暖[1]，安田　雄俊[1]，城石　英伸[1]（東京工業高等専門学校[1]）

Electrochemical properties of Prussian Blue electrodeposited on carbon paper
Yunon Oi,[1] Taketoshi Yasuda,[1] and Hidenobu Shiroishi[1] (National Institute of Technology, Tokyo College[1])

1．目的

地球温暖化問題の解決策として，水素社会の実現が期待されている．また，水素キャリアとしてアンモニアの利用が注目されている．ここで，プルシアンブルーは，光触媒やエネルギー貯蓄デバイス，電気化学的センサー，スーパーキャパシタの材料としての応用が期待されていることに加え，アンモニアの吸着能があることが報告されている[1]．しかしながら，市販のカーボンペーパーにプルシアンブルーを電析させても，カーボンペーパーとの接着性が弱くすぐに剥離してしまうことが問題であった．そこで本研究では，カーボンペーパーを前処理することにより，プルシアンブルーとカーボンペーパーの接着性を向上させ，修飾電極として安定的に使用できる条件を見出すとともに，電気化学的特性を研究した．

2．実験

カーボンペーパーの前処理は，Table 1 に示す方法で行った．また，電析は従来の 3 電極法によって行った．前処理したカーボンペーパー (TGP-H060，東レ) を作用極，Ag|AgCl 電極を参照極，Pt 線を対極，5 mM ベルリンブラウン ($K_3[Fe(CN)_6]$および $Fe(NO_3)_3$ aq の 1:1 混合溶液) - 0.2 M KNO_3 aq を電解液とし，Fig. 1 に示すように電極を配置した．電解セルに N_2 ガスを 100 mL/min で 25 分間フローさせ，掃引速度 15 mV/s，電位範囲−0.259～0.757 V で 20 cycle の電位掃引することによりプルシアンブルーの電解合成を行った．比較として，あらかじめ調製したプルシアンブルー溶液をカーボンペーパーにキャストした修飾電極も作製した．

Table 1 前処理方法とプルシアンブルーの接着性．

Sample	洗浄/表面処理 洗浄方法	溶媒	プルシアンブルー担持方法	接着性
1	なし		電析 (水)	×
2	なし		電析 (2-プロパノール+水)	×
3	超音波20分	アセトン	電析 (水)	×
4	超音波20分+浸漬1晩		電析 (水)	×
5	加熱1.5 h	濃硝酸	キャスト (水)	△
6	加熱20 h	濃硝酸	キャスト (水)	△
7	加熱1.5 h	濃硝酸：濃硫酸 (1:1)	電析 (水)	◎

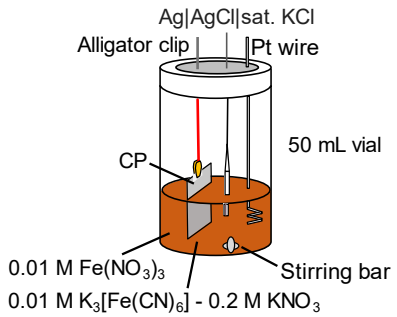


Fig. 1 電解に使用したセル．

3．結果および考察

Fig. 2 に，プルシアンブルー電解合成を行った際の CV を示す．プルシアンブルーからプルシアンホワイトの還元反応は

$$Fe^{III}_4[Fe^{II}(CN)_6]_3 + 4e^- + 4K^+ \longrightarrow K_4\,Fe^{II}_4\,[Fe^{II}(CN)_6]_3 \qquad (1)$$

と 4 電子還元反応であるため，可逆反応であればアノードピークとカソードピークの差は約 15 mV であるが，本系においては，約 250 mV と大きく，電析の進行に従って広がってくることが明らかとなった．プルシアンブルー電析膜へのカリウムイオンの移動が律速になっている可能性がある．

プルシアンブルー修飾電極の物理化学的パラメータや電気化学インピーダンス測定の結果については当日報告する．

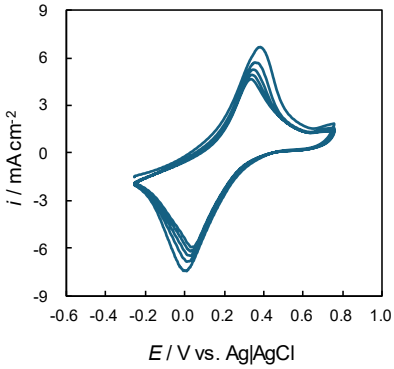


Fig. 2 カーボンペーパー (sample 7) 電極の 5 mM Berin Brown - 0.2 M KNO_3 溶液中の CV．スキャン速度: 15 mV/s.

参考文献

1) https://www.aist.go.jp/aist_e/list/latest_research/2019/20191002/en20191002.html，2025 年 2 月 14 日閲覧

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

三相界面セルを用いた低温常圧下でのアンモニア電解合成能のスクリーニング法の開発と Prussian blue 類縁体への応用

○安田　雄俊[1]，尾居　結暖[1]，城石　英伸[1]，松本　遥[2]，蒲生西谷　美香[2]
（東京工業高等専門学校[1]，東洋大学[2]）

Development of a screening method for ammonia electrosynthesis under ambient conditions using a three-phase interface cell and its application to prussian blue analogues

Taketoshi Yasuda ,[1] Yunon Oi,[1] Hidenobu Shiroishi, [1] Mika Shiraishi,[2] and Mikka Nishitani-Gamo[2] (National Institute of Technology, Tokyo College,[1] Toyo University[2])

１．目的

低温常圧下でのアンモニア電解合成は，不安定な自然エネルギーを利用し，水素キャリアを生成する手法として有用であるが，実用に足る触媒がないのが現状である．

プルシアンブルー (PB) は合成に使用する金属種を変えることで様々な類縁体を合成できるという特徴を持つ．また，その特徴的な構造から光触媒や電気化学的センサーとしての利用が期待されているほか，アンモニアの吸着性能があることが明らかになったが [1)]，低温常圧下において窒素還元能の評価を行ったという報告はない．そこで本研究では，PB およびその類縁体 (PBA) に着目し，三相界面を有するハーフセルを用いて，アンモニア電解合成能の評価を行った．なお，通常 PBA は PB と構造が同じものをいうが，本研究では，便宜上組成が近しいものも含めて類縁体と呼ぶ．

２．実験

触媒の調製： 混酸 (濃硝酸:濃硫酸=1:1) で処理したカーボンペーパー (TGP-H-060，東レ) に $K_3[Fe(CN)_6]$および，$FeSO_4$ または MCl_2 (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) 溶液を滴下しカーボンペーパー上で，PB または PBA を析出させることで触媒修飾カーボンペーパー (PB/CP または PBA/CP) を得た．触媒のキャラクタリゼーションは X 線回折 (SmartLab，リガク) により行った．また，前段階として同溶液をオークリッジ遠沈管で混合し，遠心分離により不要な塩を取り除き乾燥させること PBA の粉末を調製した．

電気化学測定： 修飾触媒カーボンペーパー上に κ-カラギーナン溶液をキャストし，上から Nafion®膜 (NR212, Dupont) をかぶせることにより膜電極接合体を作製し，三相界面を有するハーフセル [2)]に組み込んだ．電解液として 0.1 M Na_2HPO_4-0.02 M KH_2PO_4 を用い，カソードに N_2 ガスをフローさせ，CV 測定を行った．N_2 雰囲気下，矩形波 (電解電位(5 s), 0.1 V(1 s)) で実電解時間 1 h でアンモニア電解合成を行った．生成したアンモニアは 4 mM メタンスルホン酸水溶液で捕集し，陽イオンクロマトグラフィー (カラム: Shodex IC YS-50, 溶離液: 4 mM メタンスルホン酸水溶液) を用いて定量した．

３．結果および考察

Fig. 1 に，合成した粉末の XRD 測定結果を示す．粉末はメタルシアノフェラートの形態として得られた．PBA では通常，導入した金属種による結晶の膨張に起因するピークの低角度側へのシフトが観察されるが [3)]，今回得られたシアノフェラート形態では粉末では金属によるピークの差はみられなかった．

調製した触媒のアンモニア電解合成については当日報告する．

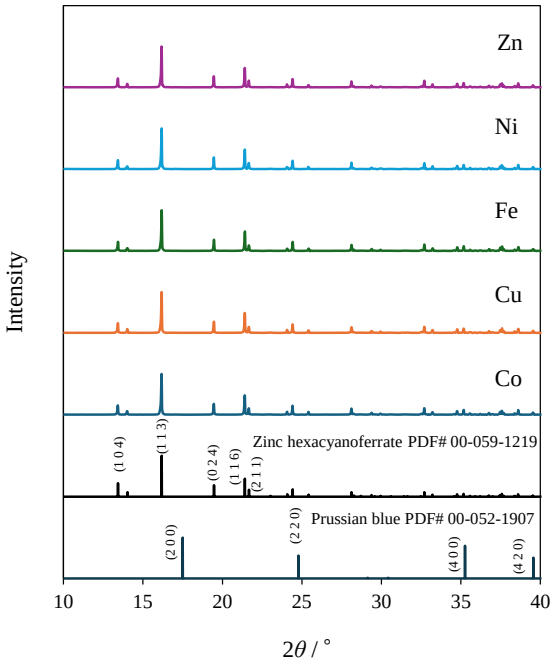


Fig. 1 XRD patterns of the PBA powders.

参考文献

1) https://www.aist.go.jp/aist_e/list/latest_research/2019/20191002/en20191002.html，2025 年 2 月 14 日閲覧
2) 安田　雄俊ら，2023 年度 日本太陽エネルギー学会講演論文集，講演番号 13.
3) Semin Eun *et al*., *Water Research*, **268**, 122700 (2025).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

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

○奥﨑　翔[1]，比留間　湧介[1]，城石　英伸[1]（東京工業高等専門学校[1]）

Development of simultaneous determination of hydrogen and carbon monoxide using deep neutral networks by the rotating ring-disk electrode method

Sho Okuzaki,[1] Yusuke Hiruma,[1] and Hidenobu Shiroishi[1] (National Institute of Technolegy, Tokyo College[1])

1．目的

電気化学的二酸化炭素還元反応(CO_2RR)は，カーボンリサイクルを実現するために重要な技術であるが，その実現には触媒開発の大幅な進展が不可欠である．CO_2RR では，水素発生反応が競争反応であり，現在，これらの生成物を安価でリアルタイムに定量分析できる方法がないのが現状であった．我々はこれまで，回転リングディスク電極（RRDE）法で得られたデータを，ディープニューラルネットワーク（DNN）の手法を用いることによって高精度で水素-アンモニアの同時定量が可能であることを報告してきた(1)．本研究では，RRDE 法を用いた CO_2RR のための触媒開発手法の確率を目的とし，既知の濃度の水素および一酸化炭素に対する Pt リング電極のサイクリックボルタモグラム（CV）応答から DNN を用いてそれぞれの濃度の定量を行うための最適条件の確立を目的とした．

2．実験

Pt リング-グラッシーカーボン（GC）ディスク電極（リング内径 7 mm，外径 9 mm，電極面積 25.13 mm^2）を作用極，RHE を参照極，GC-Au 電極を対極に接続し，リン酸緩衝液（pH2）中で RRDE 測定を行った．以降電位は RHE 電極に換算した値を示す．8 分間任意の分圧の 100 mL/min. H_2-Ar ガスおよび 100 mL/min. CO-Ar ガスで置換した後，ディスク電極を開回路とし，Pt リング電極の CV 測定（0.4~1.5 V，600 rpm，500 mV/s）を行った．なお各測定の前に 150 秒間 0.4 V で一酸化炭素を電極表面に吸着させた(2)．その後電解液中の一酸化炭素分圧および水素分圧を変化させ測定を行った．

得られた CV から濃度を予測するモデルを作成した．非線形最小二乗法，DNN を基にした濃度予測モデルを作成し両者の比較を行った．

3．結果および考察

水素および一酸化炭素雰囲気下で CV 測定を行った結果，以下 Fig. 1 に示すような結果となった．CV の各濃度におけるピーク比が線形的な関係でないことや，水素と一酸化炭素の CV への寄与が複雑なかたちで現れることから DNN による予測モデルが効果的であると考えられる．DNN を用いての予測結果については当日報告する．

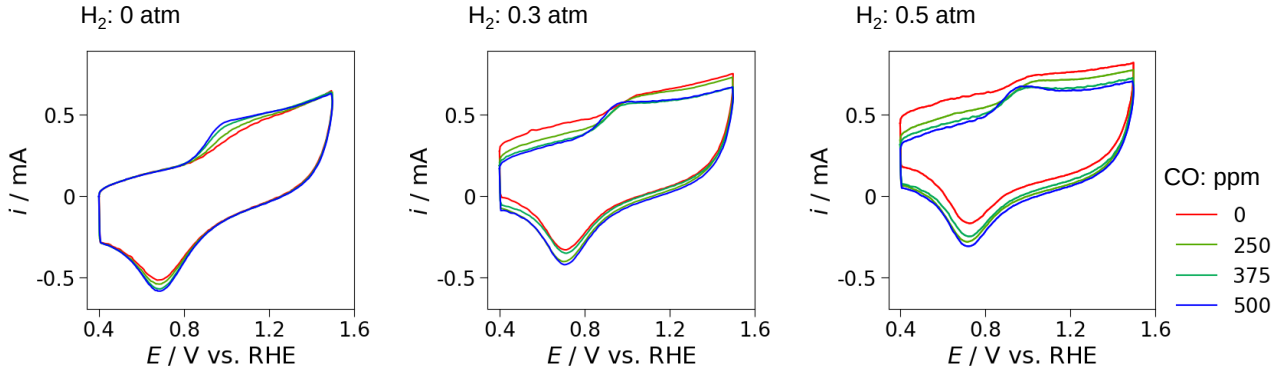


Fig. 1 CVs of Pt-ring electrode recorded under various CO and H_2 partial pressures. Scan rate is 500 mV/s. Rotation speed is 600 rpm.

(1) Y. Hiruma et. al, *J. Comput. Chem., Jpn., Int. Ed.*, DOI: 10.2477/jccjie.2024-0011.
(2) 高須芳雄ら，燃料電池の解析手法，化学同人（2005），p.120.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19(講義棟0024) | 電子材料及びナノ機能素子

2025年3月20日(木) 13:00 ~ 14:00 S19(講義棟0024)

最先端電子デバイスプロセス技術(1)

座長:小林 清輝(電子科学株式会社)

主催：電子材料委員会

13:00 ~ 13:30

[S19_3_01(特別講演)]

3D-NAND型メモリにおけるワードラインの低抵抗化技術

〇寺田 博[1] (1. 東京エレクトロン株式会社)

13:30 ~ 14:00

[S19_3_02(特別講演)]

多層グラフェンプロセスと配線・高周波デバイスへの応用

〇上野 和良[1] (1. 芝浦工業大学)

©公益社団法人電気化学会

3D-NAND 型メモリにおけるワードラインの低抵抗化技術

○寺田 博[1] 山口 克昌[2] 横井 翼[2] 鮫島 崇[2] 鈴木 啓介[2] 中村 源志[1] 永井 洋之[1]
（東京エレクトロン株式会社[1]，東京エレクトロンテクノロジーソリューションズ株式会社[2]）

Resistivity reduction of word lines of 3D-NAND memory
Hiroshi Terada,[1] Katsumasa Yamaguchi,[2] Tsubasa Yokoi,[2] Takashi Sameshima,[2] Keisuke Suzuki,[2] Genji Nakamura, [1] and Hiroyuki Nagai[1] (Tokyo Electron Ltd.,[1] Tokyo Electron Technology Solutions Ltd..[2])

１．目的

3D NAND フラッシュメモリのスケーリング進展に伴い、ワードラインの低抵抗化技術が求められている。一方で、その形成方法や形状、材料の点で特徴的なプロセスであり、関連する報告は限られてきた。本研究では、様々なワードライン材料・ライナー材料を有する微細配線構造の抵抗率を系統的に評価し、ワードラインの低抵抗化に向けた技術について議論する[1]。

２．実験

本研究では、実際のワードライン形成プロセスを模して高アスペクト比の細線構造を作製し、その実効的な配線抵抗率を測定した。Fig. 1(a)に素子の模式図を示す。試料面内方向に形成したスリットにメタルを埋め込むことで細線形状を形成している。Fig. 1(b)に実際の素子の断面 TEM 像を示す。線幅約 20 nm、横幅約 500 nm の高アスペクト比の細線が埋め込み性良く形成されていることが分かる。本研究では、従来、ワードライン/ライナーに用いられてきた W/TiN に加え、W/TiAlN, Liner-less W, Liner-less Mo 細線について様々な線幅の試料を作製し、系統的に抵抗率を測定した。

３．結果および考察

Fig. 2 に様々なワードライン/ライナー材料から成る配線の抵抗率の線幅依存性を示す。いずれの材料においても線幅縮小による抵抗率増大が観測されており、将来のスケーリングによって細線効果による抵抗率増大が無視できないことを示唆する結果である。材料間の抵抗率を比較すると、従来の W/TiN に比べ、ライナー材料を変更した W/TiAlN や Liner-less W で低抵抗率化が達成されている。TEM ED-Map の結果によると、W/TiN, W/TiAlN, Liner-less W の順に W の結晶粒径が大きくなっており、ライナー材料による結晶粒径の制御によってワードラインの抵抗低減を達成できると考えられる。また、新材料として期待される Mo[2] では W 系試料より低い抵抗率を実現しており、材料の優位性が示される結果となった。本発表では、さらに配線形状に由来する効果として、ワードライン中に生じるシームによる抵抗増大の影響とシームレス化による低抵抗化についても紹介する。

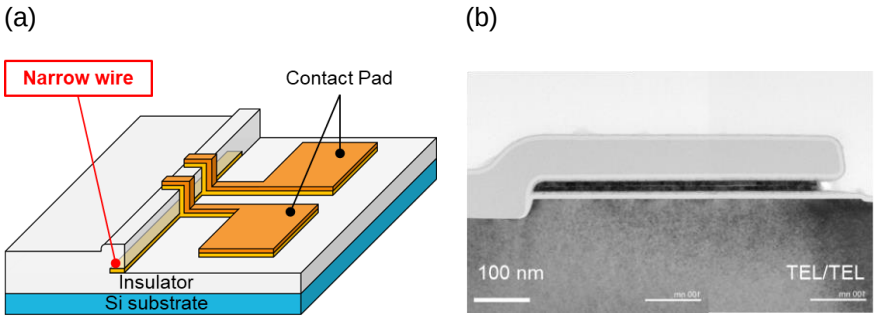


Fig. 1(a) 微細配線構造試料の模式図。(b) 微細配線の断面 TEM 像[1]
Reprinted with permission from IEEE.

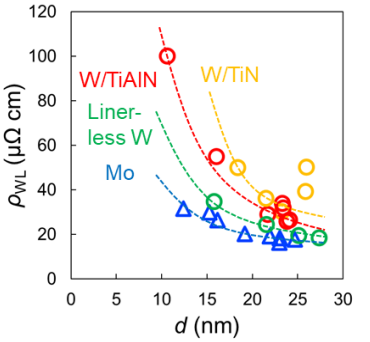


Fig. 2 様々な材料の配線抵抗率[1]

(1) H. Terada *et al.*, “Up to 57% Reduction in Effective Resistivity of Word Lines of 3D-NAND Memory by Grain-Size Control, Material Selection, and Seam Removal” 2024 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (2024).
(2) T. Fukushima *et al.*, 2024 IEEE Symposium on VLSI Technology and Circuits (2024).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

多層グラフェンプロセスと配線・高周波デバイスへの応用

○上野　和良[1]（芝浦工大[1]）

Multilayer Graphene Processes and Its Applications to Interconnects and High-Frequency Devices

Kazuyoshi Ueno[1] (Shibaura Inst. Tech.[1])

１．概要

多層グラフェン（MLG）は、集積回路配線の微細化に伴って、抵抗上昇や信頼性劣化の懸念がある銅配線に代わる配線材料として注目され、研究開発が行われてきた。一方で実用化に向けては、結晶性の良い MLG の低温成膜や、低抵抗化のためのドーピングプロセスの確立が課題である。また、配線以外への応用の一つとして、グラフェンが持つ大きな力学インダクタンス効果を応用したインダクタやアンテナなど高周波デバイスの小型化への応用も注目される。本講演では、著者のグループで行ってきた MLG 成膜やドーピングプロセスと、それらの配線キャップ膜への応用と、アンテナやインダクタへの応用に関する研究を紹介する [1]。

２．MLG プロセス

MLG の配線応用には、銅の代替と銅のキャップ膜やバリア膜への応用の二通りがある。前者の銅の代替には、結晶性の良い MLG 膜の低温成膜とドーピングのプロセスが必要である。後者のキャップ膜応用には、銅などの金属表面への低温成膜が必要である。また、高周波デバイス応用では、プロセス温度の制約は配線ほどはないが、散乱が少ない伝導の特徴を引き出す結晶性の良い MLG 膜とドーピングが必要である。

MLG の成膜には、ニッケル（Ni）などの触媒を使った CVD 法や固相析出法があるが、どちらも結晶性の良い膜の形成には一般的に 800℃以上の高温が望ましく、400℃以下の低温プロセスで十分な結晶性の膜を得ることが難しい。我々のグループでは Ni 触媒とエタノール原料を用いて、900℃で G/D 比 20 以上のデバイス適用可能な結晶性の MLG 膜を得られた。また結晶性は低いが 400℃以下で Ni 上にナノカーボン（NC）膜を形成できる。MLG へのドーピングでは、グラフェン層間に臭素（Br）、三塩化鉄（$FeCl_3$）、五塩化モリブデン（$MoCl_5$）などの分子を挿入するインターカレーションドーピングが有望であり、安定性に優れる $MoCl_5$ を用いて約 11μΩ ㎝の抵抗率と大気中 40 週保管でのドーピングの安定性が得られた。

３．MLG の配線および高周波デバイスへの応用

上記の MLG プロセスを応用して、次世代配線材料候補のニッケルアルミニウム（NiAl）の表面酸化防止のための NC キャップ膜の形成と、インタカレーションドープ MLG を用いたパッチアンテナを試作を行った [2,3]。キャップ膜応用では、400℃以下の低温での成膜が必要であるが、未処理の NiAl 表面上には堆積できなかったため、2nm の薄い Ni フラッシュ層を NiAl 上に堆積し、CVD 条件を最適化することで、Fig.1 に示すように均一な NC キャップ膜を形成でき、Fig. 2 に示すように 400℃までの大気中アニールにおいて表面酸化による抵抗上昇を抑えられた。アンテナ応用では、900℃の熱 CVD で形成した G/D 比 40 の結晶性の良い MLG に $MoCl_5$ インタカレーションを行った MLG（I-MLG）と触媒 Ni の積層構造を用いて、Fig. 3 に示す 18GHz のパッチアンテナを作製した。I-MLG/Ni 積層構造では、共振周波数のシフトから、銅を用いたアンテナに比較してパッチ面積を 1/3 に低減できる可能性が得られた。

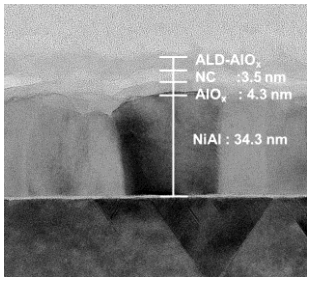


Fig. 1. Cross-sectional TEM photo of NC-capped NiAl. [2]

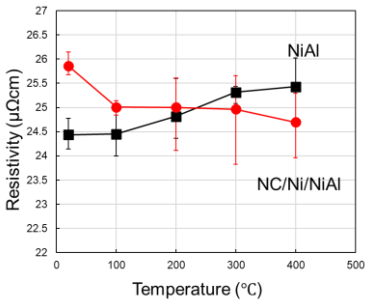


Fig. 2. Comparison of resistivity change for NiAl film between w/ and w/o NC-cap.

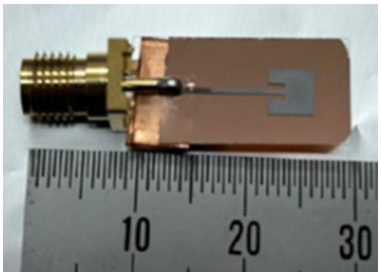


Fig. 3. Photo of fabricated I-MLG/Ni patch antenna. [3]

(1) K. Ueno, Jpn. J. Appl. Phys. **62** (2022) SA0802. (2) Y. Temmyo, J-P. Soulie, C. Adelmann, Zs. Tokei, K. Ueno, IEEE IITC 2024, 9-3.　(3) K. Ueno, K. Masukawa, S. Tanaka, SSDM 2024, C-1-02.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19(講義棟0024) | 電子材料及びナノ機能素子

2025年3月20日(木) 14:00 ~ 15:15 S19(講義棟0024)

最先端電子デバイスプロセス(2)

座長:近藤 敏彰(愛知工科大学)

主催：電子材料委員会

14:00 ~ 14:15

[S19_3_03(学生講演)]

Ti密着層を用いた固相析出法によるMLGパターンの形成と電気特性

〇西村 巧[1]、柏木 悠太郎[2]、上野 和良[1,2] (1. 芝浦工業大学大学院、2. 芝浦工業大学工学部)

14:15 ~ 14:30

[S19_3_04(学生講演)]

マイクロ流路を用いた無電解銅めっきのその場観察

〇佐野 浩士朗[1]、早瀬 仁則[1] (1. 東京理科大学)

14:30 ~ 14:45

[S19_3_05(学生講演)]

無電解めっきによる微細配線応用に向けたRu膜の形成と評価 (III)

〇濱村 尚伸[1]、石井 優子[1]、清水 智弘[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1] (1. 関西大学)

14:45 ~ 15:00

[S19_3_06(学生講演)]

GaAs基板上に形成した無電解Ni-Pめっき膜のストレス解析

〇西澤 弘一郎[1,2]、松本 歩[2]、日坂 隆行[1]、門岩 薫[1]、中村 勇[1]、佐久間 仁[1]、小島 善樹[1]、市川 聡[3]、福室 直樹[2]、八重 真治[2] (1. 三菱電機株式会社、2. 兵庫県立大学、3. 大阪大学超高圧電子顕微鏡センター)

15:00 ~ 15:15

[S19_3_07(学生講演)]

超臨界CO_2を用いたCuエッチングにおけるプロセス条件依存性の検討

〇榊原 潤紀[1]、近藤 英一[1] (1. 山梨大学)

©公益社団法人電気化学会

Ti 密着層を用いた固相析出法による MLG パターンの形成と電気特性

○西村 巧[1]，柏木 悠太郎[2]，上野 和良[1,2]（芝浦工大大学院[1]，工学部[2]）

Formation and electrical properties of MLG patterns by solid phase deposition with a Ti adhesion layer
Takumi Nishimura,[1] Yuichiro Kashiwagi,[2] and Kazuyoshi Ueno[1,2]
(Grad. Sch. Eng. Sci.[1], Coll. Eng.[2], Shibaura Inst. Tech.)

１．目的

現在、銅が導電材料として様々なデバイスに使用されているが、銅に代わる材料としてグラフェンが注目されている。グラフェンが層状に積層した多層グラフェン（MLG：multilayer graphene）は、抵抗率が低く、エレクトロマイグレーション信頼性が高いことから、銅に代わるナノ配線材料の候補として期待されている。MLG を作製する方法として固相析出法がある。固相析出法は MLG 膜を基板上に直接成膜できるため、転写の必要がなく膜質の劣化を防ぐことができる。我々は先にパターン加工した炭素（C）/ニッケル（Ni）積層膜を用いて MLG パターンを形成するパターン固相析出法を報告した[1]。しかし、C と SiO_2 との結合が弱いためか、成膜途中で MLG が剥離してしまうという問題があった。本研究では、チタン（Ti）密着層を基板と触媒 Ni 層の間に挿入することによる密着性向上法[2]を応用し、再現性の良い MLG パターン作製について検討した。また、作製した MLG 膜の析出形態、結晶性、電気特性を評価した。

２．実験

超音波洗浄器を用いて SiO_2/Si 基板をアセトン、IPA、純水の順で洗浄した後、リソグラフィにより、レジストのライン溝パターン（長さ 10mm、幅 5、10、20μm）を形成した。その後 Ti 層（2nm）、Ni 層（50nm）、C 層（50nm）をスパッタリングで成膜し、70℃に加熱したジメチルスルホキシドに入れライン以外の部分をリフトオフし除去した。その後、基板をランプ炉に入れ 700℃で 30 分アニールして MLG を析出させた。アニール後、余分な Ni 層を除去するためにエッチング溶液（HNO_3: HCl: H_2O＝1 : 1 : 3）に入れ Ni を除去した。形成した MLG の結晶性をラマン分光法、析出形態を SEM で評価した。その後、真空蒸着を用いて電極間距離を 10、25、50、75、100μm とし MLG パターン上にパラジウム（Pd）電極を形成し、電気特性を transmission line method（TLM 法）で評価した。

３．結果および考察

図 1 にパターン固相析出法により作製した MLG パターンの顕微鏡・SEM 写真、図 2 にラマンスペクトルを示す。成膜途中で剥離することなく MLG パターンを作製することができ、再現性も確認できた。ラマンスペクトルの波形より、MLG の特徴的なピークである D ピーク、G ピーク、2D ピークが見られることから、ライン状に形成した後でも MLG の存在を確認することができた。また、各 MLG 幅で測定した平均 G/D 比を比較しても全面に形成した MLG 膜の値 1.48 と大きな差が見られないことから、結晶性に影響を与えずにパターニングできたと考えられる。一方、MLG の表面に凹凸が存在し、パターニング前の MLG 膜より平坦性が劣化した。図 3 に電極間抵抗のグラフを示す。TLM 法により算出した MLG 膜の抵抗率は約 10^3μΩ・cm となり、報告されている抵抗率に近い値が得られた[3]。

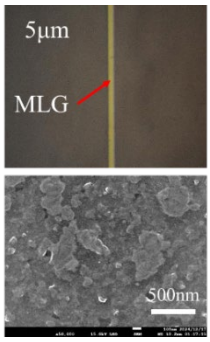


図 1. 5μm 幅 MLG パターンの顕微鏡・SEM 写真

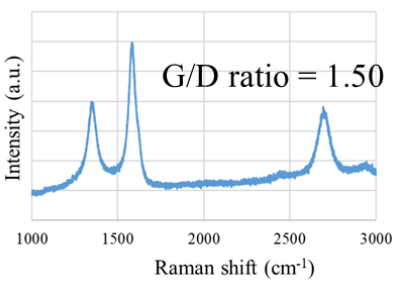


図 2. 5μm 幅 MLG パターンのラマンスペクトル

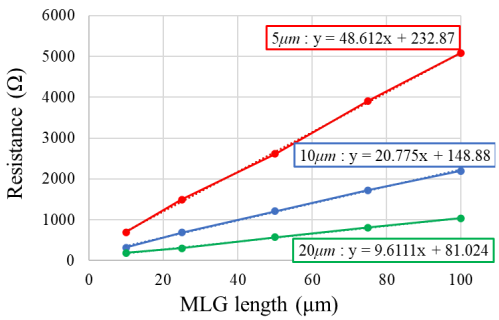


図 3. 電極間抵抗

(1) 小笹滉太，他，第 84 回応用物理学会秋季学術講演会（2023 年）19p-P01-24.
(2) T. Nishimura, et. al. ADMETA Plus 2023 (2023) P-29. (3) M. Sato, et. al. Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 04DB01 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

マイクロ流路を用いた無電解銅めっきのその場観察

○佐野　浩士朗[1]，早瀬　仁則[1]（東理大[1]）

In-situ observation of electroless copper plating using a microchannel

Koshiro Sano,[1] Masanori Hayase[1] (Tokyo Univ. Sci.[1])

１．目的

集積回路の高性能化に伴い，シリコン基板と外部回路を接続するパッケージ基板の配線にも高密度化が要求される．多層配線を有するパッケージ基板を製作する際には，無電解めっきによって銅のシード層を形成する．無電解めっきは，蒸着等の真空プロセスに比べ安価であるが，未だ不明な点が多い．今後，層間をつなぐ孔の小径化等の高度化が予想される中，無電解めっき理解の深化が必要である．本研究では，理解深化への第一歩として，物質輸送を制御した中での無電解めっきのオペランド観察を検討した．すなわち，マイクロ流路を用いて，一定速度の層流下でめっきを行いながら，めっき面のリアルタイム観察を試みた．

２．実験

本研究では，レイノルズ数を極めて小さく出来るマイクロ流路内でめっきを行い，マスキングテープを用いて Pd 触媒塗布部を限定して，めっき面の in-situ 観察を試みた．図１に，マイクロ流路の概要を示す．蓋となる透明基板にドライフィルムレジストを用いて凹部を形成し，マイクロ流路とした．流路を保持する治具を 40℃に昇温し，送液にはシリンジポンプを用いた．めっき液の平均流速 v を 0 mm/s～15 mm/s の範囲で変更し，それぞれ 30 分間送液後，5 分間停止した．この間のめっき進展を観察した．なお，1 分間ごとに 0.6 秒間めっき液の流量を大きくして，反応に伴う気泡を押し流して，観察部から除去した．なお，めっき液には上村工業製スルカップ PEA シリーズを用いた．

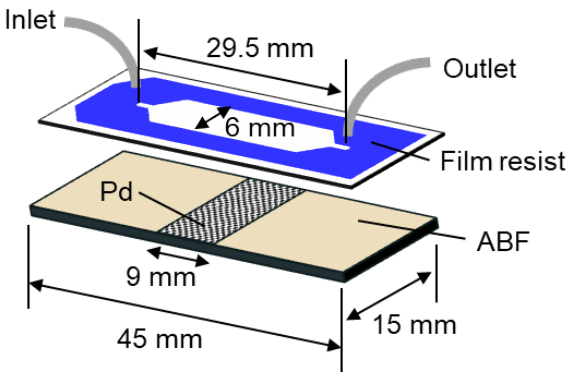


Fig.1 Schematic of the microfluidic device

３．結果および考察

めっき液の供給速度を変化させた際の様子を図 2 に示す．明確な銅光沢を示す堆積は，下流側から進展する傾向が見られた．ばらつきはあるものの，流速への依存は顕著であり，流速が速いほど，めっき進展が遅くなる傾向が見られた．この原因として，触媒塗布部が連続した導通のある電極となり，上流部と下流部とで，電極電位に差が生じる可能性を考えた．そこで，上流と下流の間に，スリット状の触媒不連続部を設けることで連続した電極形成を妨げ，挙動を観察した．図 3 に示す結果においても，下流側からのめっき進展が見られることから，電極電位分布が大きな影響を及ぼすことはないと考えられる．この結果から，2 価から 1 価に還元された銅イオンが即座に Cu にまで還元されずに，1 価から Cu に還元されるまでに下流に流されるために，下流側からめっきが観察されたと考えている．

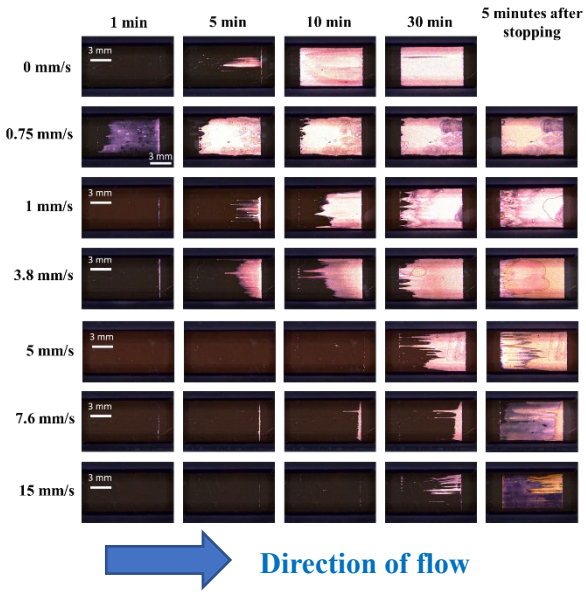


Fig.2 Dependence of plating progress on flow rate

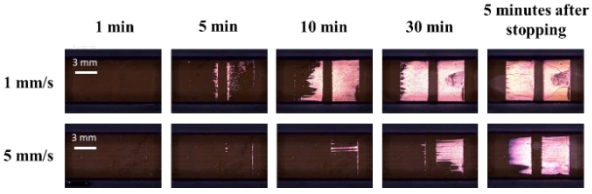


Fig.3 Results of plating experiments with discontinuous parts in the catalyst coating area

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

無電解めっきによる微細配線応用に向けたRu膜の形成と評価（Ⅲ）

○濱村尚伸，石井優子，清水智弘，伊藤健，新宮原正三，（関西大学）

Formation and evaluation of Ru film for fine wiring application by electroless deposition (Ⅲ)

Takanobu Hamamura, Yuko Ishi, Tomohiro Shimizu, Takeshi Ito and Shoso Shingubara (Kansai Univ.)

１．目的

現在、半導体の進捗に伴い、従来の配線材料であるCuは、線幅数十nmの領域において、側壁や粒界での電子散乱の顕在化により電気抵抗率が急激に増大してしまう。そこで、本研究では新たな配線材料として電気抵抗率が微細化の影響を受けにくいRuを検討している。また、配線形成方法において、CVDやALDが配線の埋め込みに用いられるが、アスペクト比の高いトレンチ部への埋め込みでは、シーム状のボイドが内部に残ってしまう。そこで、我々は、抑止剤添加による底部からのボトムアップ堆積の可能性がある、無電解めっき法を使ったRu膜堆積をおこなった。今回は錯化剤の違いによるRu膜質と熱処理温度による抵抗低減の相関を調べた。

２．実験

無電解Ruめっきを行うにあたって、下地として極薄CVD-Ru膜を用いた。試料基板は60℃から75℃の無電解Ruめっき浴に浸漬した。無電解Ruめっき浴の組成は金属塩 $RuCl_3 \cdot nH_2O$，還元剤 N_2H_4，であり、錯化剤 については2種類を比較した。すなわち、酒石酸と塩化アンモニウムの組合せ，あるいは こはく酸 である。浴のpH値は、KOHの添加により12.3に維持した。Ru薄膜の電気抵抗率は、四探針法を用いて室温で測定した。As depo時およびフォーミングガス熱処理（FG熱処理）にともなう結晶性の変化はXRDにより測定した。熱処理時間は30 min、フォーミングガスの組成は混合比 N_2:H_2=9:1である。

３．結果および考察

Fig.1にFG熱処理前後の錯化剤こはく酸使用の無電解Ruめっき膜のXRD θ-2θ スキャンの結果を示す。As depo時のRu膜は六方最密充填構造のRu(100)及びRu(101)のブロードピークを示し、微結晶であることが示唆された。400℃でのFG熱処理後では、これらのピーク強度が増してシャープになりRuの結晶粒成長が示唆された。それに伴い、Ru(002)と(102),(110),(103)のピークが明確に現れた。

Fig.2に四探針法を用いて測定したRu薄膜の電気抵抗率の温度依存性の比較である。こはく酸の場合、堆積温度75℃で、As depo時の電気抵抗率は160 $\mu\Omega$cmであった。400℃でのFG熱処理後の電気抵抗率は17 $\mu\Omega$cmであった。酒石酸と塩化アンモニアの組合せの場合、堆積温度60℃で、As depo時の電気抵抗率は160 $\mu\Omega$cmであった。400℃でのFG熱処理後の電気抵抗率は26 $\mu\Omega$cmであった。熱処理による電気抵抗率の低下は、こはく酸の場合に顕著であった。この電気抵抗率の低下は、FG熱処理により結晶粒が成長したためと考えられる。電気抵抗率低下挙動の違いは、Ru 膜中の錯化剤由来の不純物の取り込み量の相違によって、熱処理中の脱離ガス量が異なるためと考えられる。

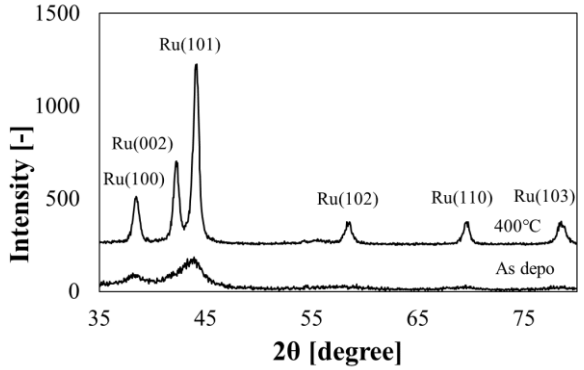


Fig.1 XRD θ-2θ scanning of electroless Ru film before and after the annealing at 400 ℃. Complexing agent was Succinic acid.

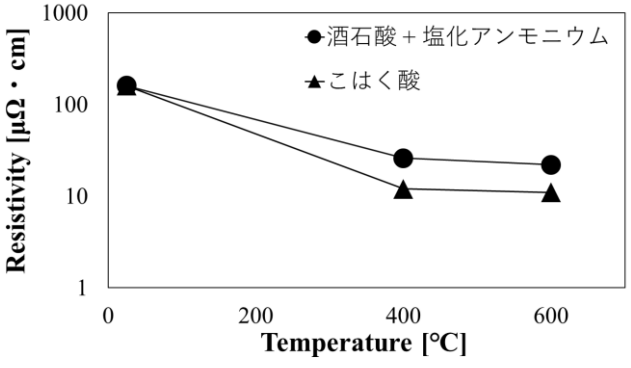


Fig.2 Temperature dependence of Ru resistivity. Annealing was performed in the forming gas. Complexing agents were succinic acid, and a mixture of tartaric acid and ammonia chloride.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

GaAs 基板上に形成した無電解 Ni-P めっき膜のストレス解析

○西澤弘一郎[1,2]，松本 歩[2]，日坂隆行[1]，門岩 薫[1]，中村 勇[1]，
佐久間 仁[1]，小島善樹[1]，市川 聡[3]，福室直樹[2]，八重真治[2]
(三菱電機[1]，兵庫県立大院工[2]，大阪大学超高圧電子顕微鏡センター[3])

Stress Analysis of Electroless Plating Ni-P Film Formed on GaAs Substrate
°Koichiro NISHIZAWA[1,2], Ayumu MATSUMOTO[2], Takayuki HISAKA[1], Kaoru KADOIWA[1], Yu NAKAMURA[1],
Satoshi ICHIKAWA[3], Hitoshi SAKUMA[1], Yoshiki KOJIMA[1], Naoki FUKUMURO[2], Shinji YAE[2]
(Mitsubishi Electric Corporation[1], Graduate School of Engineering, University of Hyogo[2],
Research Center for Ultra-High Voltage Electron Microscopy, Osaka University[3])

1．目的

GaAs 半導体デバイスは，表面にトランジスタを含む集積回路，裏面に接地電極を有し，表面と裏面は基板貫通穴(ビア)を経由して電気接続した構成をしている(図 1)．はんだなどでダイボンドして実装される裏面電極には Au めっき膜などが用いられ，そのシード層として，GaAs 基板との密着性が高くビア内のカバレッジ性も良い無電解 Ni-P めっき膜が用いられる．Ni-P 膜はストレスが高く，クラックやチッピングの原因となるウエハ反りを引き起こす．先の研究で我々は，ウエハプロセス中の熱履歴により界面に形成される反応層(Ni_3GaAs)がウエハ反りを引き起こすことを見出した[1,2]．今回は，Ni_3GaAs のストレス発生メカニズムを明らかにするため，Ni_3GaAs/GaAs 界面の透過電子顕微鏡(TEM)観察を行った．

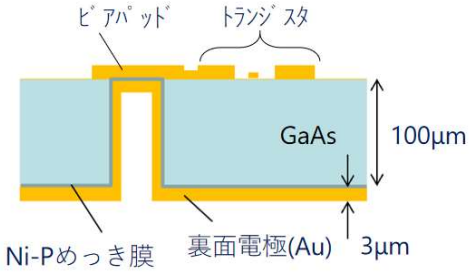


図 1. GaAs 半導体デバイス断面

2．実験

両面研磨された 625 μm 厚の 4 インチ GaAs 単結晶基板(001)の片面に，Ni-P めっき膜を厚さ 300 nm 形成したのち，240°C，1 時間の熱処理を行った．集束イオンビーム(FIB)により GaAs(001)面に沿って薄膜化した膜面試料の Ni_3GaAs/GaAs 界面の TEM 観察を行い，電子回折図形を取得した．

3．結果および考察

立方晶系の GaAs に対して六方晶系の Ni_3GaAs はエピタキシャル成長し，GaAs[111]に沿って Ni_3GaAs[0001]が成長する[2]．GaAs(001)上に形成した Ni_3GaAs は c 軸方向の異なる結晶が共存する双晶であることが分かっており[3]，GaAs[111]に等価な[-1-11], [-111], [1-11]の計 4 方向に c 軸が配向した結晶からなる．図 2 に Ni_3GaAs/GaAs 膜面試料の電子回折図形を示す．これは，結晶方位の異なる 4 種類の Ni_3GaAs の回折図形が重なったものであると考えられる．ここで，図 2 上に c 軸が右上向きの Ni_3GaAs を代表として 2-1-10 と 01-12 回折スポットを記載した．面間隔を測定すると，$d_{2\text{-}1\text{-}10} = d_{01\text{-}12} = 2.00$ Å であり，これは GaAs 結晶に整合する．回折図形は 90°×n 回転に対して相似であることから，c 軸の異なる方位を持つ 4 種類の結晶の面間隔は，それぞれ $d_{2\text{-}1\text{-}10} = d_{01\text{-}12} = 0.200$ nm で同じになる．文献値[4]は $d_{2\text{-}1\text{-}10} = 0.19360$ nm，$d_{01\text{-}12} = 0.20153$ nm であり、それぞれ 3.3 %伸張，0.8 %収縮していることがわかる．GaAs(001)上の Ni_3GaAs は 4 種類の結晶が共存しているため，全体として平均的に 1.3 %伸長すると考えられる．これは，ウエハの反り方向と一致している．このように，Ni_3GaAs/GaAs 界面の TEM 観察を行うことで，ウエハ反りの原因となる Ni_3GaAs の歪みが明らかになった．

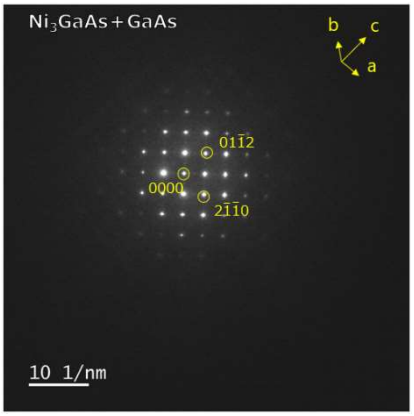


図 2. 膜面試料の電子回折図形（Ni_3GaAs/GaAs 界面）

(1) K. Nishizawa, A. Matsumoto, Y. Nakagawa, H. Sakuma, S. Goto, N. Fukumuro, S. Yae, *J. Electron. Mater.* **52**, 4080 (2023).
(2) K. Nishizawa, A. Matsumoto, Y. Nakagawa, H. Sakuma, Y. Kojima, N. Fukumuro, S. Yae, *Electrochemistry* **92**, 127004 (2024).
(3) A. Lahav, M. Eizenberg, Y. Komem, *J. Appl. Phys.* **60**, 991 (1986).
(4) JCPDS 00-047-1146 (Ni_3GaAs).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

超臨界 CO_2 を用いた Cu エッチングにおけるプロセス条件依存性の検討

○榊原　潤紀[1]，近藤　英一[1]（山梨大工[1]）

Process Condition Dependences in Cu Etching Using Supercritical CO_2

Junki Sakakibara,[1] Eiichi Kondoh,[1] (Univ. Yamanashi[1])

１．目的

近年集積回路材料に貴金属や磁性金属などの難エッチング材料が多く用いられている．微細化やデバイスの多様化に伴い，エッチング除去やドライエッチング後の残渣除去の難しさが問題となっている．そこで我々の研究グループでは超臨界 CO_2 を用いた金属エッチングに注目している．このエッチング法は酸化剤とともに錯化剤を添加して行うもので，反応生成物が CO_2 に溶解することを利用している．すでに Cu, Ni, Co, Fe 薄膜のエッチングに成功しているが[1]，この手法の適用可能性を議論する上で反応のメカニズムを明確にする必要がある．そこで本研究では本研究室でエッチング実績を重ねてきた Cu を使用し温度，酸素添加量や濃度依存性を速度論的に検討した．

２．実験

装置は既報[1]と同じフロー式超臨界処理装置を用いた．反応容器内には自作の PEEK 製ジグで挟み込んだ Cu 薄膜試料を封入した．反応容器を所定の温度まで加熱した後，液体 CO_2 を供給して 10 MPa まで昇圧し，アセトンに溶解した Hhfac (hexafluoroacetylacetone)を 10 分間送液することで処理を行った．O_2 は供給圧 0.125 MPa～1.0 MPa で反応容器に添加した．アセトン中のエッチャント濃度 (vol.%)は 0.125%～1.0%，設定温度は 200℃，250℃，280℃とした．処理前後の膜厚を蛍光 X 線分析(XRF)で測定し膜厚の差からエッチング量を求めた．得られたエッチング量からエッチング反応時の表面の様子やエッチングのプロセスを検討した．

３．結果および考察

各温度におけるエッチャント濃度とエッチング量の関係を Fig. 1 に示す．温度依存性と濃度依存性は明瞭で，温度，濃度ともにエッチング量と正の相関が見られた．O_2 供給圧についても同様の正相関が見られた．得た結果を Langmuir 吸着型の反応式

$$ER = \frac{kKC}{(1+KC)}$$

に当てはめた．ここで ER はエッチング速度，K は吸着平衡定数，k (nm/min)は膜厚換算の反応速度定数である．K は温度の上昇とともに増加しており，これはエッチャントが化学吸着に由来するためではないかと考える．k についても温度の上昇とともに増加し，律速の熱化学反応の存在を示していると考える．K と k の活性化（吸着）エネルギーはそれぞれ 16.4，8.30 (kJ/mol)であった．これらをもとに異なる温度条件でのエッチング結果を予想することが可能となりプロセスの最適条件の検討に利用できると考える．

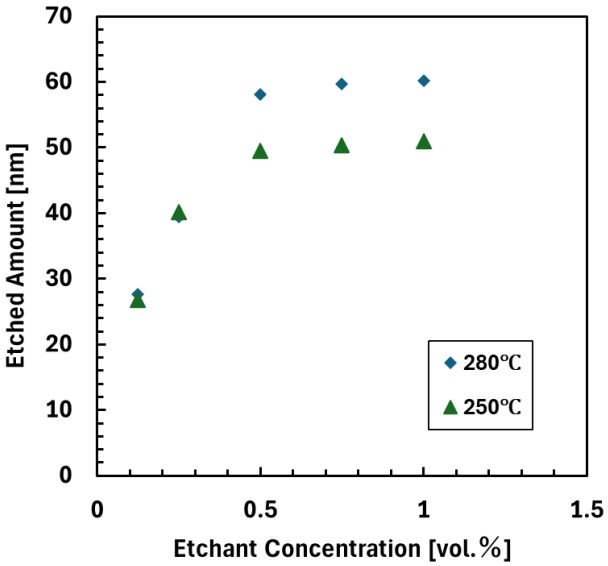


Fig. 1. Dependence of etching amount on etchant concentration

４．結言

本研究では超臨界 CO_2 を用いたエッチングについて温度，酸素添加量や濃度がエッチング量に及ぼす影響を検討し，速度論的解析を試みた．

今後の展望として，本研究で得られたパラメーターを活用しプロセスの最適条件についての検討やより良好なエッチング手法の検討を行いたいと考える．

(1) Md Rasadujjaman, Y. Nakamura, M. Watanabe, E. Kondoh, and M. R. Baklanov, Microelectr. Eng. 153 (2016) 5-10.

Copyright © The Electrochemical Society of Japan

S19(講義棟0024) | 電子材料及びナノ機能素子

2025年3月20日(木) 15:15 ~ 15:45 S19(講義棟0024)

最先端電子デバイスプロセス(3)

座長:近藤 英一(山梨大学)

主催：電子材料委員会

15:15 ~ 15:45

[S19_3_08(特別講演)]

電子材料分析のための表面分析法の紹介

〇飯島 善時[1] (1. 東京農工大学)

©公益社団法人電気化学会

電子材料分析のための表面分析法の紹介

○飯島善時（東京農工大学スマートコアファシリティー推進機構）

Application of Surface Analysis to Electronic Materials

Yoshitoki Iijima (Tokyo University of Agriculture and Technology)

１．はじめに

半導体など電子材料の表面分析は、半導体デバイスの性能や品質を確保する上で非常に重要である。主な表面分析技術として、1)走査形プローブ顕微鏡(SPM)、2)原子間力顕微鏡(AFM)、3)オージェ電子分光装置(AES)、4) X 線光電子分光装置(XPS)、5)二次イオン質量分析計(SIMS) が挙げられる。これらの分析・観察技術を用いることで、半導体・電子材料の表面の組成、構造、形状、物理的特性を正確に評価することができることから、デバイス等の故障解析だけでなく、次世代半導体デバイス開発を支えている．特にこられ表面分析技術のなかでも、XPS は非破壊で多くの元素の分析ができることから、電子材料の分析には欠かせない分析技術である.主な XPS の役割として、・**表面の組成分析**：表面不純物や汚染物質の存在の特定し、製造プロセスの品質管理.・**酸化層の評価**：デバイスの性能向上、酸化プロセスの最適化のための、ゲート酸化膜の厚さや化学結合状態の評価.・**接合界面の解析**：半導体デバイスの電気的特性や信頼性に直接影響を与える異なる材料間の接合界面の化学結合状態の解析.・**深さ方向プロファイルの測定**：ドーピングプロセスの最適化、性能評価のため、半導体材料にドープした不純物元素の深さ方向分布測定．このように XPS は半導体・電子材料の表面・界面の化学結合状態を高精度に解析できることから、デバイスの性能や信頼性を向上させる欠かせない分析法である.

２．ＸＰＳが抱える課題と解決技術

ナノメートルスケールの酸化膜厚測定に対し XPS での測定結果は XRR、中性子反射率法（NR）と比べ、高い精度を有しており、ゲート酸化膜評価に広く利用されている．一方①微量元素分析の困難さ、②測定時の試料損傷（特に深さプロファイル測定における Ar イオン照射による試料損傷)、さらに③得られたスペクトルの解析法、④測定時間の長さ、などが課題としてある．①の微量元素分析に対する技術としては、静電レンズ系、光電子検出器の改良による高感度化が、この技術では検出限界は数倍程度の改善にとどまる．これに対し、P/B を向上させる方法（バックグラウンドの少ないスペクトル取得）として全反射光電子分光法（TRXPS）がある．②の深さ方向分析時のイオン照射による試料損傷軽減方法として、ガスクラスターイオン照射（GCIB）が普及しているが、この方法では金属・無機物のエッチングが困難である．特に金属酸化物を試料損傷なくエッチングできる方法として水クラスターイオン照射（EDI）が開発されている．③，④に関しては現在 AI 等を活用した技術開発が行われているが、本講演では①、②を紹介する．

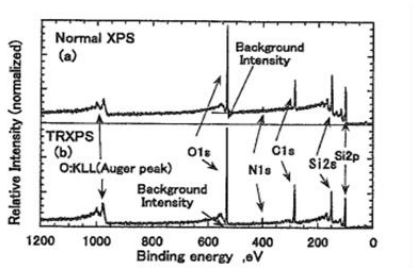


Fig.1 TRXPS and normal XPS wide scan spectra of a Si wafer.

３．全反射光電子分光法・クラスターイオンによるエッチング法

（１）全反射光電子分光法

全反射光電子分光法（TRXPS）は励起Ｘ線を臨界角以下で試料面に入射する光電子分光法で、Fig.1 に示すようにバックグラウンドが著しく低下したスペクトルの測定が可能である．バックグラウンドの低下に伴い、より浅い分析深さに存在する極微量元素（10^{10}～10^{11} atoms/cm^2）の定量・化学結合状態分析を行うことができる XPS 測定法である．

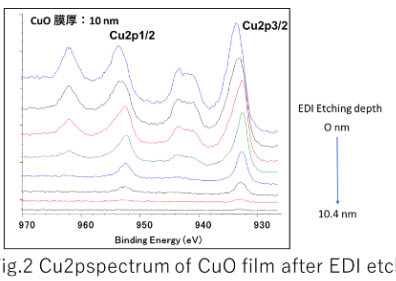


Fig.2 Cu2pspectrum of CuO film after EDI etching.

（２）クラスターイオンによりエッチング法

薄膜の深さ方向分析には一般に Ar 単原子イオンを用いたエッチング法が用いられているが、照射時の損傷（表面荒れ、損傷（還元）等）が発生する．これらの問題を解決する方法としてクラスターイオンが用いられている。特に Fig.2 に示すような巨大水クラスター照射では酸化物の還元が無く、薄膜の深さ方向分析を行うことができる．このように半導体材料等への XPS 分析技術は進歩してきている．

(1)Y.Iijima and T.Tazawa, *Spectrochemica.ACT,* B59,1273(2004).
(2) Y.Sakai, S. Ninomiya, and K. Hiraoka, *Surf.Interface Anal.,* **44**, 938 (2012).

Copyright © The Electrochemical Society of Japan